

ホットプレス法による AgInSe₂ バルク結晶の結晶成長

木下 綾¹⁾・白幡 泰浩²⁾・吉野 賢二³⁾・碓 哲雄⁴⁾

Crystal growth of AgInSe₂ bulk crystals grown by Hot-Press Method

Aya Kinoshita, Yasuhiro Shirahata, Kenji Yoshino, Tetsuo Ikari

Abstract

Undoped polycrystalline AgInSe₂ bulk crystals were successfully grown at low temperature (700 °C) using Hot-Press Method. The starting materials were stoichiometrically mixed Ag₂Se and In₂Se₃ powders. The size of all samples was 2 cm in diameter. The samples were evaluated X-ray diffraction, SEM, EPMA, Density measurement, Hall measurement and optical transmittance measurement. We obtained AgInSe₂ single phase at 700 °C. The grain size was approximately 80 nm and the presence of lattice defects such as Se atom in the Ag site and/or Se atom in the In site might lead to an enhancement in n-type electrical conductivity at 700 °C. The crystal at 700 °C had a resistivity of 0.16 Ωcm, a carrier concentration of $7.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and a mobility of $73 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ obtained by Hall measurement at RT. From optical transmittance measurement, the bandgap was estimated to be 1.204 eV at RT.

Key Words:

Chalcopyrite, AgInSe₂, Hot-Press, bulk crystal

1. はじめに

I-III-VI₂ 族カルコパイライト型化合物半導体は直接遷移型のバンド構造を持ち、禁制帯幅付近で大きな吸収係数をもつ。禁制帯幅は CuAlS₂ の 3.5 eV から CuInTe₂ の 0.8 eV と広い波長域をカバーしている¹⁾。また、カルコパイライト型化合物半導体は太陽電池としての期待が高く、中でも、Cu(InGa)Se₂ 多結晶薄膜をベースとした太陽電池では、19.5 %の変換効率が得られている²⁾。

一方、Ag-III-VI₂ 族カルコパイライト型化合物半導体

の中でも、AgInSe₂ は禁制帯幅 1.2 eV を持ち、光吸収係数は禁制帯幅付近で 10^5 cm^{-1} 程度と高く、太陽電池の吸収層として期待されている。現在のところ、AgInSe₂ と AgGaSe₂ の混晶である Ag(InGa)Se₂ 太陽電池の変換効率が 7.3 % という報告がある³⁾。AgInSe₂ の作成法には、薄膜では、MBE 法³⁾やフラッシュ蒸着法^{4,5)}、パルスレーザー堆積法⁶⁾などが報告されている。当研究室でも Matsuo らによって真空蒸着法による AgInSe₂ 薄膜の研究を行ってきた⁷⁾。しかし、バルク結晶ではブリッジマン法^{8,9)}や VGF 法^{10,11)}による作成法が報告されているものの、バルク結晶に関する報告例は少ない。そこで本研究では、ホットプレス法により AgInSe₂ バルク結晶の結晶成長を行った。ホットプレス法は低温、短時間で結晶成長が可能で、真空を必要としないなどの利点がある。これまでに、AgGaSe₂, AgInS₂, CuInS₂

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科学部生

3) 電気電子工学科准教授

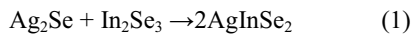
4) 電気電子工学科教授

バルク結晶をホットプレス法で作成し、良質なバルク結晶が得られている¹²⁻¹⁴⁾。

本研究では、太陽電池作製のための基礎物性を得るために、成長温度400 °Cから700 °Cと変化させAgInSe₂バルク結晶を作成し、評価した。結晶の評価として、X線回折(XRD)によって格子定数と粒径サイズを求め、電子プローブマイクロ分析(EPMA)より定量分析を行った。また、比重測定から密度を求めた。ホール測定、サーモプローブ分析より、伝導型、抵抗率、キャリア濃度、移動度を評価し、透過率測定より禁制帯幅を見積もった。

2. 実験方法

本研究では、粉末二元系材料のAg₂Se(99.99%, 高純度化学株式会社), In₂Se₃(99.99%, 高純度化学株式会社)を用いて、化学量論的組成比になるように混合した(式(1))。これを原料としてホットプレス法を用いてAgInSe₂バルク結晶を作成した。



本研究では、直径20 mmのカーボンダイスを用いて成長温度400 °Cから700 °C、圧力25 MPa、成長時間1時間でAgInSe₂バルク結晶を作成した。作成したAgInSe₂バルク結晶はカーボン紙で包まれているため、研磨をした後に評価を行った。

XRD測定では、加速電圧40 kV、管電流40 mAで、Cuターゲットに衝突させて得られるK α ₁線($\lambda=1.5406$ Å)を用いた。強度の強いK α ₁線を光源とし、K α ₂線は後に解析処理にて除去を行った。カルコパイライト型化合物半導体AgInSe₂は正方晶系であるので、面間隔 d 、面指数(hkl)、格子定数 a, c は式(2)を満たす。

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

粉末回折線の解析から粉末試料を構成する結晶のサイズを測定することができる。結晶が理想的な格子を形成していると仮定して、粒界の大きさ t をX線回折測定から、式(3)のSherrerの実験式を用いて求めた。

$$t = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad (3)$$

ここで、 B はピークの半値幅[rad]、 λ は入射X線の波長[Å]、 θ_B は回折角[rad]である。

EPMA分析では、作成した結晶の組成比を求めた。試料を 1.3×10^{-3} Pa以上の高真空な試料室にセットし、電子銃から20 kVで加速された電子ビームを電子レンズで絞って試料に照射し、試料からX線、反射電子、透過電子、二次電子を発生させる。これらの内、二次電子によりSEMにてCRT上に写し出された試料像を拡大し、約1 mm²部分に加速電子を当て、そこから発生するX線をAg, In, SeはL殻で測定し、装置内部の標準資料で補正した。これによりAg, In, Seの組成分布の測定を行った。

比重測定では、作成したAgInSe₂バルク結晶の結晶度合いを調べた。焼結が十分に行われていれば、試料中の成長時に形成された気孔が原子の拡散と共に減少し、試料の比重は単結晶の値とほぼ等しくなると考えられる。

簡易的に伝導型を知るために、サーモプローブ分析を行った。作成した試料にテストを押し当て、そのテストの片方の電極を温め、そのときの電圧を測定する。測定した2つの電圧が反転していることを確認する。ここで、陽極を温めてプラス、陰極を温めてマイナスが出ればn型、陽極を温めてマイナス、陰極を温めてプラスが出ればp型と判定した。

作成したAgInSe₂バルク結晶の電気的特性を調べるために室温でホール測定を行った。ホール測定には、Van der Pauw法を用いた。Van der Pauw法は4個のオーミック電極を設けて、抵抗率、キャリア濃度、移動度の測定ができる。本研究では真空蒸着法を用いて、Inをオーミック電極として作成した。

光が物質中を通過する割合は、反射と物質内での吸収に依存する。ある波長に対して吸収率 A 、反射率 R 、透過率 T とすると、

$$A+R+T=1 \quad (4)$$

という関係式が成り立つ。透過率 T は、試料厚さを x 、吸収係数を α とすると、

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha x) \quad (5)$$

で表すことができ、吸収係数 α は以下のように表される。

$$\alpha = -\frac{\ln\left\{\frac{T}{(1-R)^2}\right\}}{x} \quad (6)$$

さらに、禁制帯幅 E_g は光速 c 、プランク定数 h ($h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}=4.136 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$) として以下のように表される。

$$c(h\nu - E_g) = (\alpha h\nu)^2 = \left(\frac{h\nu}{x} \ln\left\{\frac{T}{(1-R)^2}\right\}\right)^2 \quad (7)$$

以上のように透過率と反射率を求めることによって禁制帯幅と吸収係数を算出する。

3. 実験結果

3.1 結晶成長

成長温度 400 °C から 700 °C、圧力 25 MPa、成長時間 1 時間で AgInSe₂ バルク結晶を作成した。作成した試料は、カーボンダイスの形状により直径 20 mm、厚さ約 2 mm の円柱形である。Fig. 1 は、作成した試料を表面研磨したものである。成長温度 400, 500 °C の試料では、表面が粗く、光沢が見られなかった。試料内部は加圧焼結の際にできる小さな気孔が肉眼で観察できる程度の大きさで観察できた。成長温度 600, 700 °C と高温になるにつれて表面は滑らかになり、光沢が見られた。また、試料内部の気孔は肉眼では観察できないくらい小さくなった。

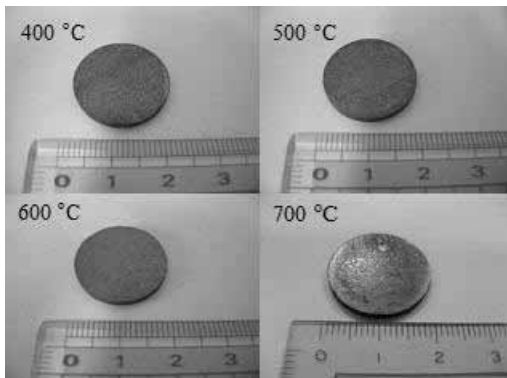


Fig. 1 Sample photographs (400~700 °C).

3.2 X線回折

Fig. 2 に XRD スペクトルを示す。参考として ICDD カードの AgInSe₂¹⁵⁾, Ag₂Se¹⁶⁾, In₂Se₃¹⁷⁾, AgIn₅Se₈¹⁸⁾ も同時に示す。評価した試料はすべて多結晶であった。成長温度 400 °C では AgInSe₂ のピークが小さく観察されたが、粉末二元系材料である Ag₂Se の(112), (121)面のピークや In₂Se₃ の(006)面のピークが観察された。また、AgIn₅Se₈ の(112), (202), (204)面のピークも観察された。二元系材料のピークが観察された理由として、Ag₂Se の融点は 880°C, In₂Se₃ の融点が 890 °C であることから¹⁹⁾、未反応な原料が残留したと考えられる。また AgIn₅Se₈ が観察された理由として、In の融点が 156.61 °C, Se の融点が 220.2 °C なので²⁰⁾、二元系材料から分解し、AgInSe₂ ができるよりも先に AgIn₅Se₈ ができたと考えられる。成長温度が増加すると、二元系材料のピーク強度が減少し、AgInSe₂ の(112)面のピーク強度が増加した。粉末二元系材料のピークは成長温度 600 °C で観察されなくなり、また AgIn₅Se₈ の(112), (202), (204)面のピークは成長温度 650 °C で観察されなくなった。成長温度 650, 700 °C で ICDD の AgInSe₂ のピークと一致した。

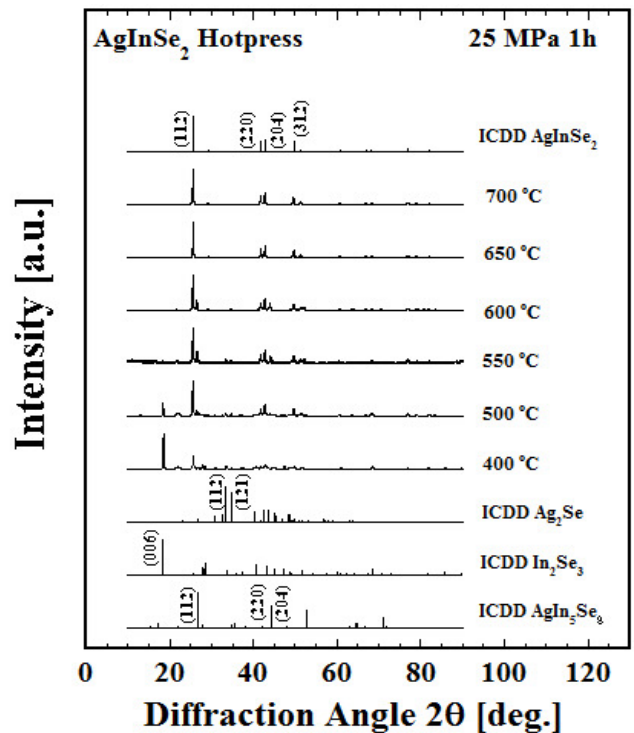


Fig. 2 XRD spectra of AgInSe₂ bulk crystals.

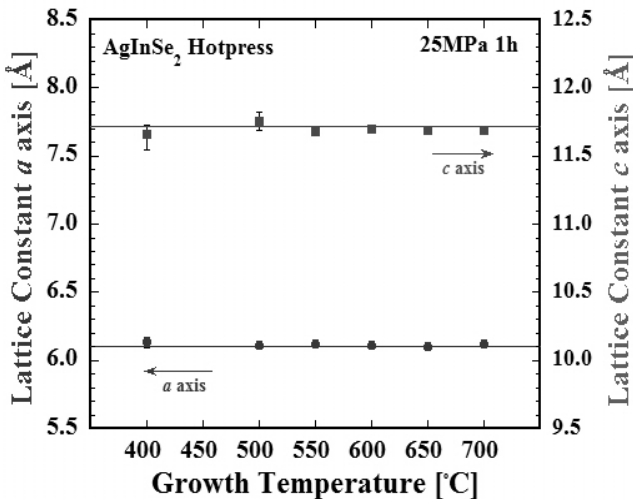


Fig. 3 Relationship between growth temperature and lattice constants.

Fig. 3にXRDスペクトルの回折位置より式(3)を用いて求めた格子定数を示す。ICDDカードより、 AgInSe_2 の格子定数は $a=6.104 \text{ \AA}$ 、 $c=11.714 \text{ \AA}$ である¹⁵⁾。成長温度400~550°Cで得られた値とICDDの値と比較して、多少のバラつきが見られた。これはXRDの結果より、二元系材料のピークや AgIn_5Se_8 の異相のピークが観察されたことから、 AgInSe_2 結晶の格子間に異相が存在していることにより、格子が大きくなったと考えられる。成長温度600~700°CでICDDカードの a 軸、 c 軸の値に近づいた。XRDの結果より、異相の減少によりICDDの値に近づいたと考えられる。同じカルコパイライト型構造を持つ CuInSe_2 の格子定数 c/a 比は $c/a>2$ であるが、 AgInSe_2 の c/a 比は $c/a<2$ となること²¹⁾がshayらの論文²¹⁾より報告されている。今回作成したすべての試料で $c/a<2$ となり、文献と一致した。XRDの結果より、ICDDのピークと一致した成長温度650、700°Cの c/a 比は1.91となり、水平ブリッジマン法で作成された AgInSe_2 と同じ値を得た⁹⁾。

Fig. 4に格子定数と同様にXRDスペクトルの回折位置より、式(4)を用いて粒径サイズを求めた。今回の計算では最も強度の強い(112)面を用いた。XRDスペクトルより、成長温度が増加するにしたがって、(112)面のピークの半値幅が狭くなっていることから、粒径は増大していることが分かる。成長温度400°Cでの粒

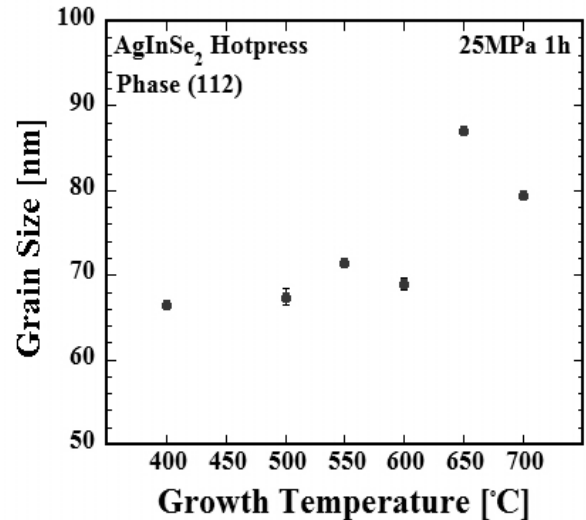


Fig. 4 Relationship between growth temperature and grain size.

径サイズは、最小の65 nmで、成長温度650°Cで最大の87 nmという結果になった。これは、焼結における緻密化機構において、出発粉体粒子の粒径を小さくすること、および焼結温度を増やすことは焼結を促進する上で非常に有効であるので、本実験でも成長温度が増加するにしたがって、粒径サイズが増大したと考えられる²²⁾。

3.3 電子プローブマイクロ分析 (EPMA)

Fig. 5にEPMAの結果を示す。図中の実線は化学量論的組成比の値を示す。成長温度増加にしたがって、Ag, In, Seの組成比は化学量論的組成比に近づいていった。成長温度400°Cから600°CでAgとInの割合が $[\text{Ag}]<[\text{In}]$ であった。これは、Inの割合がAgの割合に対してあまりにも多いときに、 AgIn_5Se_8 のようなOVC (Ordered Vacancy Compounds) が生成されやすいと考えられる。成長温度700°Cで最も化学量論的組成の値に近づいた。このときAg-poor, In-poor, Se-richであった。欠陥としては、Ag空孔(V_{Ag})、In空孔(V_{In})、格子間 $\text{Se}(\text{Se}_i)$ 、Agサイトの $\text{Se}(\text{Se}_{\text{Ag}})$ 、Inサイトの $\text{Se}(\text{Se}_{\text{In}})$ などが考えられるが、サーモプローブ測定、ホール測定の結果より、試料はn型の伝導型を示したことから、ドナー性欠陥の Se_{Ag} や Se_{In} がアクセプター欠陥よりも多いと考えられる。

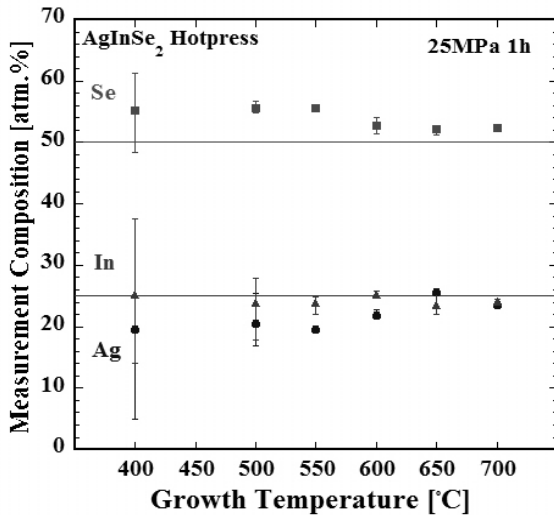


Fig. 5 Relationship between growth temperature and EPMA results.

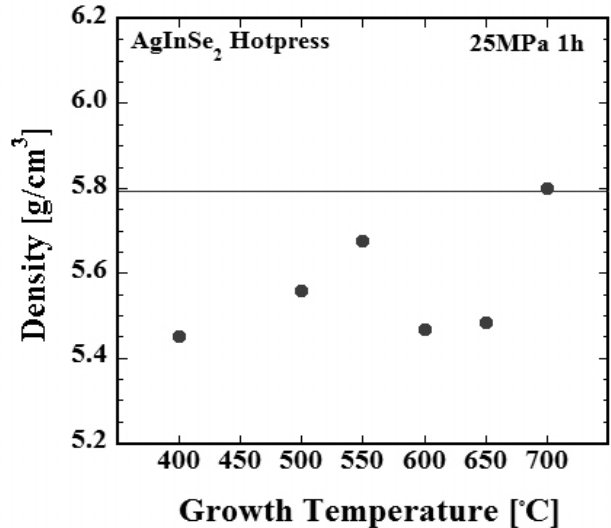


Fig. 6 Relationship between growth temperature and density of AgInSe₂ bulk crystals.

3.4 比重測定

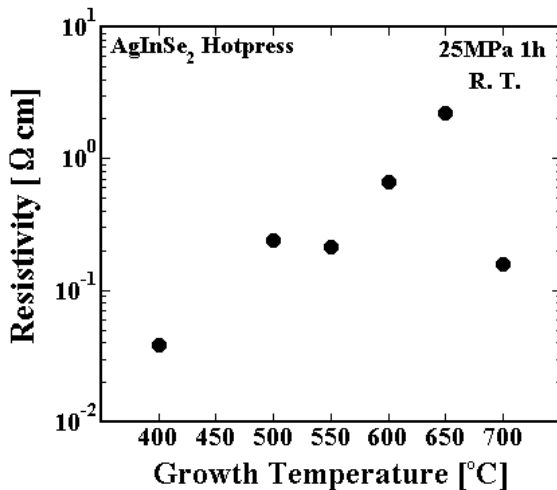
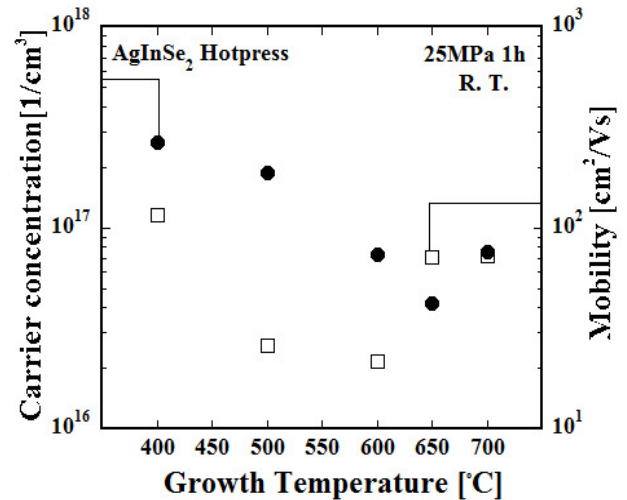
Fig. 6 に比重測定の結果を示す。文献によると、AgInSe₂の密度は5.792 g/cm³である¹⁵⁾。成長温度400 °Cから600 °Cでは文献値より小さな値を示した。これはFig. 15で示したように粉末二元系材料のAg₂Se、In₂Se₃のピーク、さらにはAgIn₃Se₈のピークが観察されたことから、結晶内に異相の存在が考えられる。成長温度650 °Cでの密度は5.48 g/cm³であり、AgInSe₂の文献値より小さな値を示した。しかし、この試料のXRDスペクトルでは異相が観察されなかった。同様にホットプレス法を用いてAg₂SeとIn₂Se₃のバルク結晶を作成したところ、Ag₂Seが8.1 g/cm³、In₂Se₃が5.5 g/cm³であったので、比重測定の結果より、異相の存在が考えられる。成長温度700 °Cでの密度は5.80 g/cm³であった。これは文献値とほぼ同じ値であった。Fig. 2のXRDスペクトルからも異相のピークが観察されなかったので、成長温度700 °CでAgInSe₂の単相が得られたと考えられる。

3.5 ホール測定

Fig. 7にホール測定における抵抗率の結果を示す。試料表面にオーミック電極としてInを蒸着法で作成した。全ての試料でオーミック特性が得られた。抵抗率は成長温度増加にしたがって増加傾向を示した。これは

XRDの結果より、成長温度400 °CでのXRDスペクトルで粉末二元系材料のピークや異相のピークが他の試料のXRDスペクトルに比べて多く観察されたことから、結晶中の異相が電気伝導のパスとなり、反映されたと考えられる。成長温度上昇にしたがって、異相が減少したことで抵抗率が増加したと考えられる。XRD, EPMA, 比重測定より、AgInSe₂の単相が確認された成長温度700 °Cでの抵抗率は0.16 Ωcmであった。本実験で得られた値は、抵抗率はVGF法で作成されたAgInSe₂バルク結晶¹⁰⁾や蒸着法で作成されたAgInSe₂薄膜⁷⁾と近い値を得た。しかし同じAgInSe₂薄膜でもMBE法で作成されたAgInSe₂薄膜と比べ、大きく値が異なった。これは、MBE法は超高真空下で薄膜作成を行うため不純物の取り込みが極めて少なく、高品質のものが得られることから、MBE法で作成されたAgInSe₂薄膜は抵抗率が大きいと考えられる²³⁾。

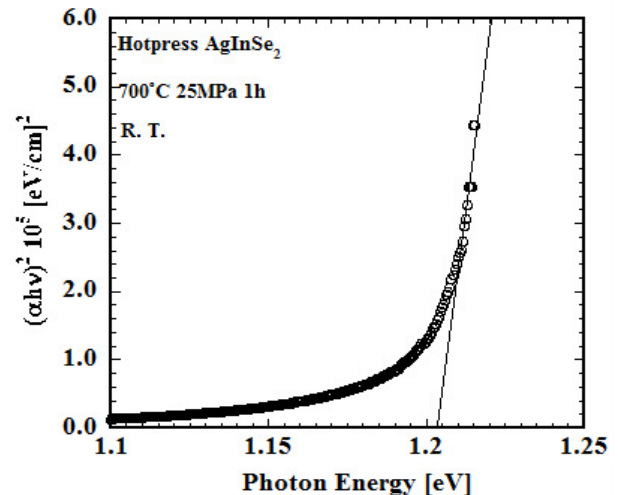
Fig. 8にキャリア濃度と移動度の結果を示す。キャリア濃度は成長温度増加にしたがって減少傾向を示した。キャリア濃度が減少した原因として、結晶中の異相によって生じたドナー性欠陥が減少したと考えられる。また、移動度は増加傾向を示した。移動度が増加した原因として、成長温度が上昇するにしたがって結晶性が良くなったことが原因だと考えられる。抵抗率のときと同様、成長温度700 °Cでのキャリア濃度は7.6×10¹⁶

Fig. 7 Resistivity of AgInSe₂ bulk crystals.Fig. 8 Carrier concentration and electron mobility of AgInSe₂ bulk crystals.

cm⁻³, 移動度は73 cm²/Vsであった。これらの値は、VGF法で作成されたAgInSe₂バルク結晶¹⁰と近い値であった。蒸着法で作成されたAgInSe₂薄膜では、キャリア濃度は2.5 × 10¹⁸ cm⁻³, 移動度は18 cm²/Vsと報告されている⁷。本実験で得られた値に比べ、キャリア濃度が高く、移動度が低い。これは、バルク結晶のダイス内部での拡散過程と薄膜の基板への堆積過程が異なるためと考えられる。また、ホール測定の結果、ホール係数は全ての試料で負の値を示したので、本実験で作成した試料は全てn型であった。サーモプローブ分析の結果でも、全ての試料でn型の伝導型を示した。ドナー性欠陥がアクセプター性欠陥よりも多く存在しているためn型の伝導型を示したと考えられる。AgInSe₂に関する論文^{3, 7, 8, 24}によると、サーモプローブ分析でn型を示したという報告があるが、本研究で作成した試料においても同様の結果が得られた。

3.6 透過率測定

Fig. 9に式(7)を用いて、XRDの結果よりAgInSe₂の単相が得られた成長温度700 °Cにおける、横軸をエネルギー、縦軸を $(\alpha h\nu)^2$ として禁制帯幅を算出したグラフを示す。この結果から室温での禁制帯幅は1.204 eVを得た。文献と比較して、バルク結晶の文献では1.216 eV⁸、1.225 eV²⁶、薄膜の文献では1.21 eV²⁷、1.25 eV²⁸と報告されている。本実験で得られた値は文献値と比べ、若干低い値となった。これはキャリア濃度や

Fig. 9 Relationship between photon energy ($h\nu$) and $(\alpha h\nu)^2$.

組成比の相違により、禁制帯幅が文献値よりも低い値となったと考えられる。

4. 結論

粉末二元系材料Ag₂Se、In₂Se₃を用いて、ホットプレス法により、AgInSe₂バルク結晶の作成を試みた。圧力25 MPa、成長温度1時間で、成長温度400 °Cから700 °Cと変化させた。

X線回折の結果より、全ての試料で多結晶であった。成長温度400 °Cでは、AgInSe₂のピークがわずかに観察

されたが、粉末二元系材料のピークやAgIn₅Se₈のピークが顕著に観察された。成長温度増加にしたがって、粉末二元系材料のピークは600 °Cで消え、AgIn₅Se₈のピークは650 °Cで消えた。成長温度650, 700 °CでICDDカードのAgInSe₂のピークと一致した。格子定数は、成長温度400~550 °Cで多少のバラつきが見られたが、成長温度600~700 °CでICDDカードの*a*軸, *c*軸の値に近づいた。粒径サイズは成長温度増加にしたがって増大し、成長温度700 °Cで80 nmが得られた。

電子プローブマイクロ分析の結果より、成長温度増加にしたがって、Ag, In, Seの組成比は化学量論的組成比に近づき、成長温度700 °Cのとき、最も近づいた。このとき、わずかにAg-poor, In-poor, Se-richであった。ホール測定、サーモプローブ分析の結果より、n型の伝導型を示したことから、Se_{Ag}やSe_{In}のドナー性欠陥が考えられる。

比重測定の結果より、成長温度400~650 °CではICDDカードの値よりも小さい値となった。650 °CのXRDスペクトルでは異相が観察されなかったが、比重測定の結果より、異相の存在が考えられる。成長温度700 °Cのとき、ICDDカードの値に最も近い5.80 g/cm²となり、X線回折の結果を含め、成長温度700 °CでAgInSe₂の単相が得られた。

ホール測定の結果より、成長温度増加にしたがって、抵抗率は増加、キャリア濃度は減少、移動度は増加傾向を示した。X線回折スペクトルより成長温度増加にしたがって、異相が減少していることから、欠陥が減少し、結晶性が良くなったことが考えられる。XRDの結果より単相が得られた成長温度700 °Cのとき、抵抗率は0.16 Ωcm, キャリア濃度は7.6×10¹⁶ cm⁻³, 移動度は73 cm²/Vsを得た。

透過率測定の結果より、XRDの結果から単相が得られた成長温度700 °Cの試料における禁制帯幅を見積もった結果、禁制帯幅は1.204 eVを得た。

参考文献

1) 山本 信行：新しい機能性半導体材料をめざして (アイビーシー出版部, 1989).

2) M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas and R. Noufi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **13** (2005) 209.
 3) K. Yamada, N. Hoshino and T. Nakada, *Sci. Technol. Advanced. Mater.* **7** (2006) 42.
 4) S. M. Patel and A. D. Patel, *Matter. Lett.* **2** (1983) 127.
 5) P. Paul Ramesh, O. Md. Hussain, S. Uthanna, B. S. Naida and P. J. Reddy, *Matter. Lett.* **34** (1998) 217.
 6) H. Mustafa, D. Hunter, A. K. Pradham, U. N. Roy, Y. Cui and A. Burger, *Thin Solid Films* **515** (2007) 7001.
 7) H. Matsuo, K. Yoshino and T. Ikari, *Phys. Stat. Sol. (c)* **3** (2006) 2644.
 8) S. Ozaki and S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 113526.
 9) I. V. Bodnar', *Inorg. Mater.* **40** (2004) 914.
 10) K. Yoshino, N. Mitani, M. Sugiyama, S. F. Chichibu, H. Komaki and T. Ikari, *Physica B* **302-303** (2001) 349.
 11) K. Yoshino, H. Komaki, K. Itani, S. F. Chichibu, Y. Akaki and T. Ikari, *J. Cryst. Growth* **236** (2002) 257.
 12) A. Kinoshita, H. Matsuo, K. Yoshino, T. Ikari and K. Kakimoto, *Phys. Stat. Sol. (c)* **3** (2006) 2093.
 13) K. Yoshino, H. Komaki, T. Kakeno, Y. Akaki and T. Ikari, *J. Phys. Chem. Solid.* **64** (2003) 1839.
 14) H. Komaki, K. Yoshino, S. Seto, M. Yoneta, Y. Akaki and T. Ikari, *J. Cryst. Growth* **236** (2002) 253.
 15) ICDD No. 00-035-1099.
 16) ICDD No. 00-024-1041.
 17) ICDD No. 00-034-0455.
 18) ICDD No. 00-036-1397.
 19) Otfried Madelung 編：Semiconductors-Basic Data (Springer).
 20) 国立天文台 編：理科年表 (丸善, 1999).
 21) J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper and L. M. Schiavone, *Phys. Rev. B* **7** (1973) 4485.
 22) 粉体工学会 編：粉体工学便覧 第2版 (日刊工業新聞, 1998).
 23) 権田俊一：分子線エピタキシー p. p. 15-16 (培風館, 1994).

- 24) M. C. S. Kumar and B. Pradeep, *Vacuum* **72** (2004) 369.
- 25) 権田俊一監修: 薄膜作製応用ハンドブック (株式会社エヌ・ティー・エス, 2003).
- 26) J. G. Albornoz, R. Sena and M. León, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 103515.
- 27) A. El-Korashy, M. A. Abdel-Rahim and H. El-Zahed, *Thin Solid Films* **338** (1999) 207.
- 28) A. H. Ammar, A. M. Farid and M. A. M. Seyam, *Vacuum* **66** (2002) 27.