

I-III-VI<sub>2</sub>族化合物半導体 CuInS<sub>2</sub>の異方性を持つ物性値の解析永岡 章<sup>1)</sup>・吉野 賢二<sup>2)</sup>・碓 哲雄<sup>3)</sup>Analysis of Anisotropic Properties of I-III-VI<sub>2</sub> Compound Semiconductor CuInS<sub>2</sub>

Akira NAGAOKA, Kenji YOSHINO, and Tetsuo IKARI

## Abstract

CuInS<sub>2</sub> single crystals were grown by a traveling heater method, which is one of the solution growth techniques. Temperature dependent X-ray diffraction of the CuInS<sub>2</sub> was carried out between 10 and 300 K. A lattice constant of *a*-axis decreased and that of *c*-axis increased with increasing temperature. A linear thermal expansion of *a*-axis calculated from the lattice constants showed negative value. It was assumed that decreasing the linear thermal expansion indicated one of the factors of increasing bandgap at low temperature.

**Keywords:** Chalcopyrite semiconductors, Traveling heater method, Linear thermal expansion, XRD

## 1. はじめに

I-III-VI<sub>2</sub>族カルコパイライト型半導体は、直接遷移型のバンド構造を有し、バンドギャップが元素の組み合わせを変えることで赤外から紫外領域までわたり、禁帯幅付近で大きな光吸収係数を持つことから、太陽電池等の光デバイスとして期待されている。現在 Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) を用いた薄膜多結晶太陽電池は実用化されており最高変換効率 19.9%も達成されている<sup>1)</sup>。また、AgInSe<sub>2</sub>や AgGaSe<sub>2</sub>は赤外域において高い透過率を持ち、非線形光学係数が高いため CO<sub>2</sub> レーザーに利用されている<sup>2,3)</sup>。一方で、I-III-VI<sub>2</sub>族カルコパイライト化合物は多元系であるが故に元素半導体である Si や Ge には無い特徴的な物性値を持っており、1970年代から本格的な研究が行われているが、現在も詳細な解明がされていない。例として、I-III-VI<sub>2</sub>族半導体に属する AgGaSe<sub>2</sub>は、低温側において線膨張係数が減少し、さらにバンドギャップも増大する<sup>4)</sup>。通常、半導体において Varshni の式で表されるように温度増加とともにバンドギャップは減少する<sup>5)</sup>。II-VI族、III-V族二元系半導体では、温度変化によるピークエネルギーの増加や線膨張の減少は観察されない。I-III-VI<sub>2</sub>族カルコパイライト化合物は、二元系化合物とは異なり、2種類のカチオンと 1種類のアニオンによってイオン結合だけでなく、共有結合の影響も受けることで、相互作用の影響も大

きくなっていく。そのため、特異な物性の解明が困難となる。本研究で注目した CuInS<sub>2</sub>は、フォトルミネッセンス(PL)測定<sup>6)</sup>、フォトリフレクタンス(PR)測定<sup>7)</sup>の低温側においてバンド端に関するピークエネルギーが増大するという報告がある。低温における線膨張の異方性がピークエネルギーの増大に影響していると考え、CuInS<sub>2</sub>の線膨張係数の温度変化からピークエネルギー増加の解明を行った。

基礎物性値の評価を行う上で格子欠陥の少ない良質な単結晶を用いて行うことが理想である。しかし、カルコパイライト型化合物は、融点以上において相転移によってカルコパイライト構造となる CuInSe<sub>2</sub><sup>8)</sup>や CuGaSe<sub>2</sub><sup>9)</sup>のように冷却中に組成のずれた固相と液相が反応することでカルコパイライト構造になる包晶反応を示す。このように融液成長から単相で良質な大型単結晶を成長させることは困難である。良質な単結晶成長が困難であることも、物性が解明されない原因となっていると考える。そこで、本研究において単結晶成長法に溶液成長の一つである移動ヒーター法(THM)を用いて単結晶成長を行った。

## 2. 実験方法

THM成長の種原料のために、まず CuInS<sub>2</sub>の多結晶インゴットを作製した。CuInS<sub>2</sub>の化学量論組成と一致するように Cu、In、Sの元素の規定量を石英アンブルに封入した。元素を詰めたアンブルは、高真空下で封入し、アンブルは

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科准教授

3) 電気電子工学科教授

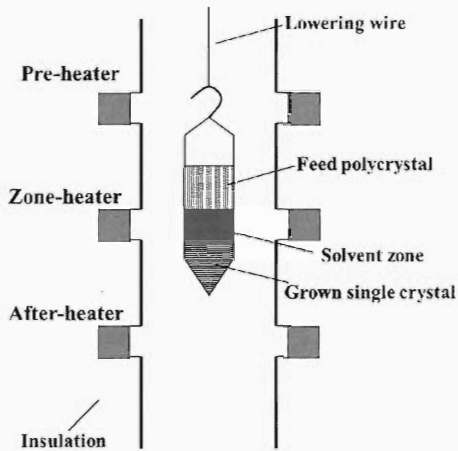


Fig. 1 THM 法の原理図。

垂直電気炉に入れ、1100℃まで上げ、24 時間保温した。多結晶インゴットは、直径 9 mm で 40 mm 程度の長さである。CuInS<sub>2</sub> の多結晶インゴットと溶媒の In を高真空下で石英アンブルに封入した。成長温度は 800℃、温度勾配は約 40 °C/cm とした。4-5 mm/day のスピードでアンブルを吊り上げて結晶成長を行った。Fig. 1 に THM 成長原理図を示す。

結晶の評価として X 線回折(XRD)、バンド端に関するピークエネルギーを求めるために PL 測定を行った。

XRD 測定では、測定温度を 10~300 K、加速電圧 40 kV、管電流 100 mA で、Cu ターゲットに衝突させて得られる K $\alpha$ 線 ( $\lambda=1.54050 \text{ \AA}$ ) を用いた。CuInS<sub>2</sub> 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 (1) を満たす<sup>10)</sup>。

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

各軸の線膨張係数は式(2)を用いて算出した。

$$\alpha_{a,c} = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dT} \quad (2)$$

ここでは $\alpha_a$ 、 $\alpha_c$ は各軸の線膨張係数、 $l_0$ は 300 K 時の  $a$ 、 $c$  軸の格子、 $dl/dT$  は格子定数の温度変化分である。

PL 測定では、測定温度を 8~300 K に設定し測定を行った。励起光源として Ar レーザー (514.5nm) を用いた。試料から出たルミネッセンスは、集光レンズによりシングルモノクロメーター ( $f=50 \text{ cm}$  日本分光 SS50) の入射スリットに結像され、光電子増倍管 (Hamamatsu R928) によって検出し、検出した光はデジタルマルチメーターによって変換され出力した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 THM 成長

成長温度 800 °C、溶媒として In を用いることで CuInS<sub>2</sub> 単結晶が得られた。得られた CuInS<sub>2</sub> 単結晶の粉末 XRD 測定を室温で行った。Fig. 2 に CuInS<sub>2</sub> の室温粉末 XRD スペクトルを示す。得られたスペクトルは、ICDD データの主要なピークである (112)ピーク=27.88°、(204)ピーク=46.30°、

(312)ピーク=54.99°と一致した。スペクトルから Cu-S 系、In-S 系の化合物の異相は観察されなかった。

#### 3.2 格子定数温度変化

Fig. 3に10~300 KにおけるCuInS<sub>2</sub>単結晶粉末のXRDスペクトルを示す。 $a$ 軸、 $c$ 軸の格子定数はそれぞれ、(204)、(312)面の高角側のXRDピークから算出された。Fig. 4に格子定数の温度変化を示す。温度増加とともに $a$ 軸は、減少し、 $c$ 軸は増加と対照的に変化した。ここで歪み率 $\eta = c/2a$ に注目する。カルコパイライト構造の歪み率は、I-VI結合とIII-VIが違うため $\eta < 1$ を示す。本研究において、温度増加に伴う $a$ 軸の減少によって、温度増加に従って $\eta > 1$ は増加していった。つまり、歪み率の観点からも結晶全体として $a$ 軸方向に縮んでいることを示している。

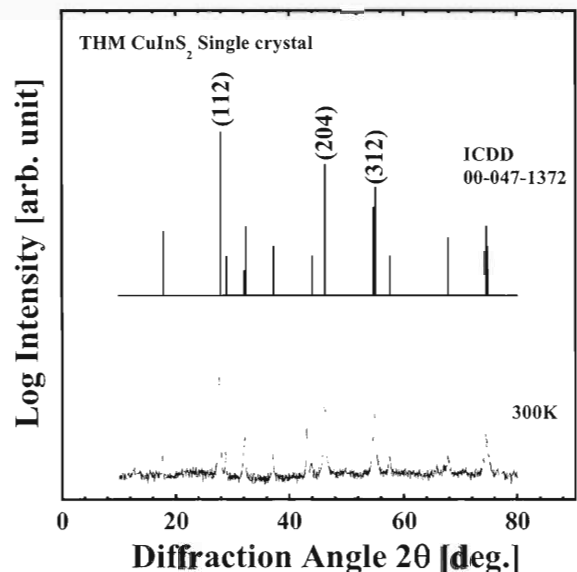


Fig. 2 室温XRDスペクトル。

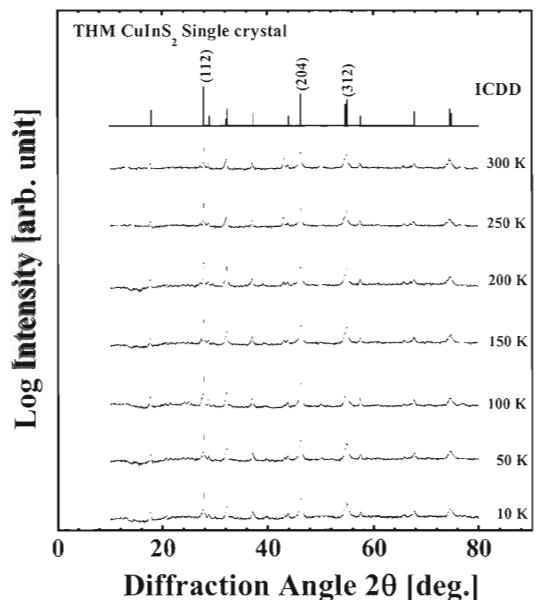


Fig. 3 XRD温度変化。

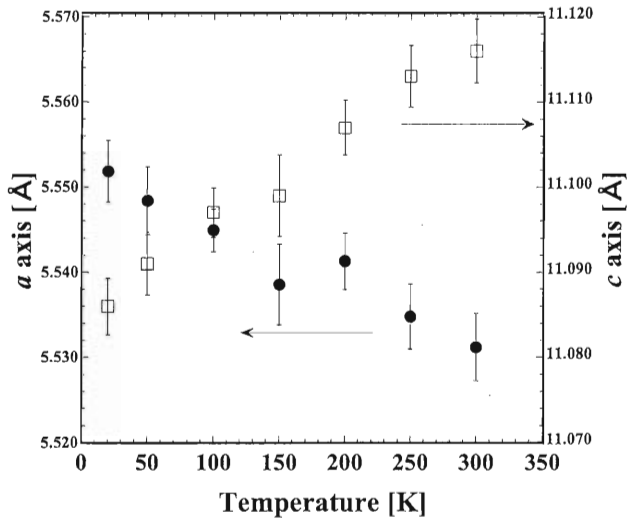


Fig. 4 格子定数温度変化.

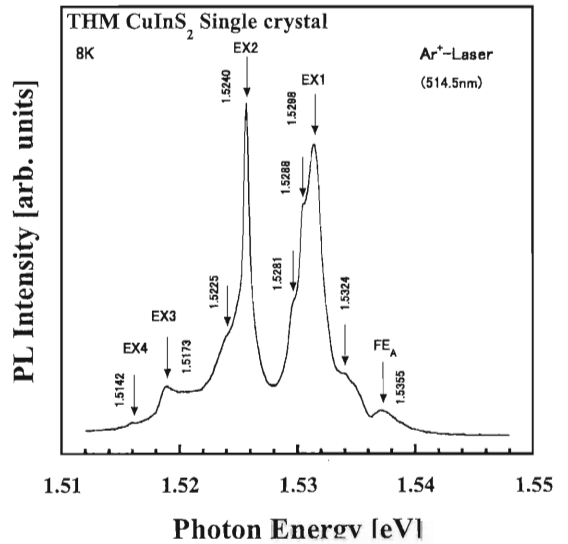


Fig. 6 8KにおけるPLスペクトル.

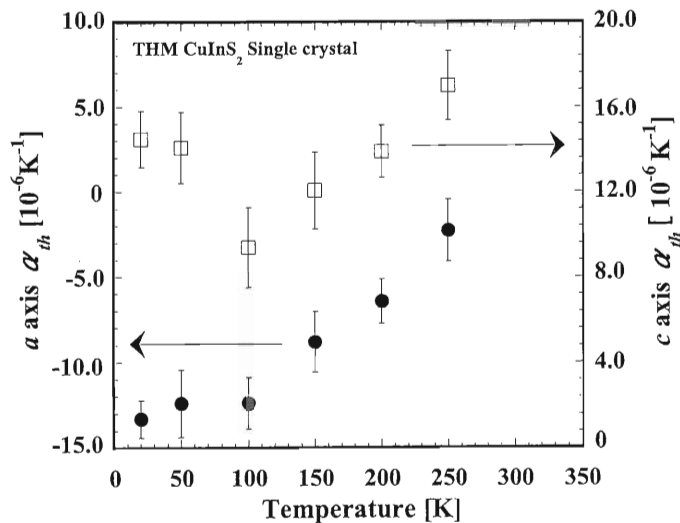


Fig. 5 各軸の線膨張係数温度変化.

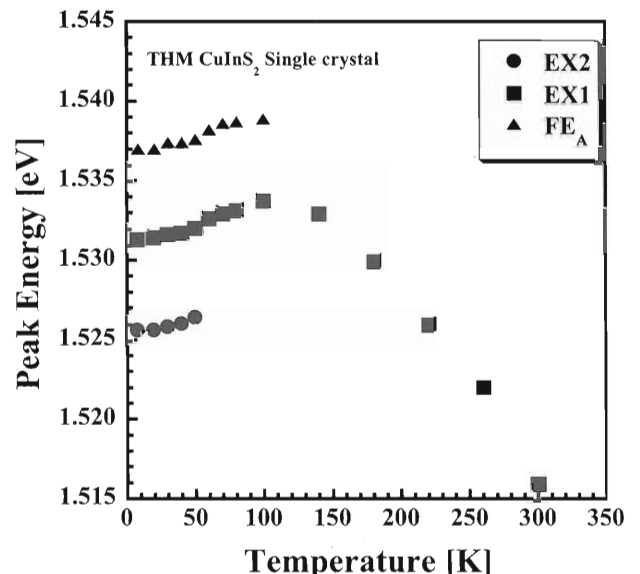


Fig. 7 ピークエネルギー温度変化.

### 3.3 線膨張係数温度変化

各軸の線膨張係数 $\alpha_{a,c}$ の温度変化をFig. 5に示す。 $\alpha_a$ は、全ての測定域において負の線膨張を示し、線形的に変化した。しかしながら、 $\alpha_c$ は100Kにおいて最小値をとり温度増加とともに増加した。

バンドギャップ $E_g$ の温度変化量 $\Delta E_g(T)$ は熱膨張に影響を受けており、式(3)のような関係にある<sup>11)</sup>。

$$E_g = E_g(0) + \Delta E_g(T) = E_g(0) + \Delta E_{ph}(T) + \Delta E_{th}(T) \quad (3)$$

ここで、 $\Delta E_{ph}(T)$ は電子-格子相互作用項、 $\Delta E_{th}(T)$ は線膨張の項である。このように線膨張は、バンドギャップの変化に作用することから線膨張係数からCuInS<sub>2</sub>の低温における特異なピークエネルギー変化へアプローチを行っている。カルコパイライト構造は、 $a=b \neq c$ の格子定数を持っているため、 $a$ 軸の影響が $c$ 軸の2倍であると考えられる。したがって、負の線膨張は $a$ 軸からの影響が大きい。類似し

た報告として、I-III-VI<sub>2</sub>カルコパイライト化合物のひとつであるAgGaSe<sub>2</sub>結晶は70K以下において負の線膨張を示す<sup>12)</sup>。この場合、 $c$ 軸が負の線膨張を示すことが影響している。興味深いことに、Cu系カルコパイライト化合物は、Ag系の $c$ 軸の負の線膨張と反対に $a$ 軸の負の線膨張を持つ。Cu-VIとAg-VIの結合の違いが負の線膨張範囲に影響していると考えられる。

### 3.4 PL 測定

CuInS<sub>2</sub>のPL温度測定を8~300 Kにおいて行った。Fig. 6に8KにおけるPLスペクトルを示す。8 Kにおいて、1.5355 eVに自由励起子発光(FE<sub>A</sub>)、1.5298 eV、1.5240 eV、1.5173 eV、1.5142 eVに束縛励起子(それぞれEX1~4とする)による発光が確認された。自由励起子発光が確認されたことより作製した試料の結晶性が良いことを裏付けした。ピークエネルギーの温度変化をFig. 7に示す。ピークエネルギーは、

温度増加とともに増加していき100 Kにおいて最大値を示した。

低温における特異なピークエネルギーの増加は、負の線膨張を持つことで格子間の距離が縮まり、電子の重なりが増える。結果としてバンドの幅が小さくなり、バンドギャップが大きくなるためピークエネルギーは増大すると考える。更に過去のカルコパイライト化合物の研究報告では、カチオンの $d$ 軌道とアニオンの $p$ 軌道の混成軌道が本研究のような異常なピークエネルギーの温度依存性に影響しているとの報告がある<sup>13-15)</sup>。

#### 4. 結論

CuInS<sub>2</sub>結晶の低温においてのバンド端に関するピークエネルギーの特異な振る舞いに注目し、CuInS<sub>2</sub>単結晶の線膨張係数からアプローチを行った。基礎物性の解析を行うためには、格子欠陥の少ない良質な単結晶を用いることが理想である。そこで、I-III-VI<sub>2</sub>族カルコパイライト化合物単結晶成長に有効なTHM成長を用いてCuInS<sub>2</sub>単結晶作製を行った。

Feedとなる多結晶と溶媒としてInを用いて、成長温度800°C、成長速度4~5mm/dayでCuInS<sub>2</sub>単結晶が得られた。XRD測定から異相は見られず、またICDDデータと一致を示した。更にPL測定から自由励起子発光が1.5355 eVで確認されたことより単相で良質なCuInS<sub>2</sub>単結晶であると判断した。

XRD温度変化測定より格子定数を算出した。温度増加とともに $a$ 軸の格子定数は減少、 $c$ 軸の格子定数は増加と対照的な変化をした。カルコパイライト構造の歪み率は、I-VI結合とIII-VIが異なるため $\eta < 1$ を示す。本研究において、温度増加に伴う $a$ 軸の減少によって、温度増加に従って $\eta > 1$ は増加していった。つまり、歪み率の観点からも結晶全体として $a$ 軸方向に縮んでいることを示している。

格子定数の温度変化から算出した $a$ 軸の線膨張係数は、負の値を示した。PL測定から得られたピークエネルギーは、 $T < 100$  Kにおいて温度増加とともに増大した。負の線膨張により格子間の距離が縮まり、電子の重なりが増える。結果としてバンドの幅が小さくなり、バンドギャップが大きくなるためピークエネルギーは増大すると考えた。

#### 参考文献

- 1) I. Repins, M. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. Perkins and R. Noufi, Prog. Photovol. Res. Appl. **16** (2008) 235.
- 2) P. G. Schunemann, S. D. Setzler and T. M. Pollak, J. Crystal Growth **211** (2000) 257.
- 3) G. W. Iseler, J. Cryst. Growth **41** (1977) 146.
- 4) S. Ozaki, M. Sasaki and S. Adachi: Phys. Status Solidi (a) **203** (2006) 2648.
- 5) Y. P. Varshni, Physica **34** (1967) 149.
- 6) M. V. Yakushev, A. V. Mudryi, Y. Feofanov, A. V. Ivaniukovich and I. V. Victorov, Thin Solid Films **511-512** (2006) 130.
- 7) S. Shirakata and H. Miyake, J. Phys. Chem. Solids **64** (2003) 2021.
- 8) H. Matsushita and T. Takizawa, J. Crystal Growth **179** (1997) 503.
- 9) J. C. Jr. Mikkelsen, J. Electron. Mater. **10** (1981) 541.
- 10) 山口高光: 粉末 X 線による材料分析, 講談社サイエンス, 1993.
- 11) T. Mishima, M. Miura, S. Ozaki and S. Adachi, J. Appl. Phys. **91** (2002) 4904.
- 12) I. V. Bodnar and N. S. Orlova, Inorg. Mater. **23** (1987) 975.
- 13) J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper and L. M. Schiavone, Phys. Rev. B **7** (1973) 4485.
- 14) P. W. Yu, W. J. Anderson and Y. S. Park, Solid State Commun. **13** (1973) 1883.
- 15) L. Artus and Y. Bertrand, Solid State Commun. **61** (1987) 733.