

ホットプレス法により作製した CuInTe₂ の成長温度依存性

田代 龍一¹⁾・吉野 賢二²⁾・碓 哲雄³⁾

Growth and Characterization of CuInTe₂ Crystals Grown by Hot-press Method

Ryuichi TASHIRO, Kenji YOSHINO, Tetsuo IKARI

Abstract

Undoped CuInTe₂ crystals were grown by hot-press (HP) method at 400 ~ 700 °C for 1 h under high pressure (10 ~ 40 MPa). One of the advantages of the HP method is that a crystal growth is easy at low temperature. The sizes of the samples were 20 mm in diameter. All samples indicated chalcopyrite structures, nearly stoichiometry and p-type by means of X-ray diffraction, electron probe microanalysis and thermoprobe analysis, respectively. However, the sample grown at 400 °C had a secondary phase. According to increasing temperature, the sample did not have the secondary phase. A single phase CuInTe₂ crystal could be successfully obtained at 600 °C. This temperature was lower than the melting point.

Keywords: CuInTe₂, Hot-Press, Chalcopyrite

1. はじめに

Cu-III-VI₂ 族カルコパイライト型化合物半導体の中でも、CuInTe₂は禁制帯幅 1.04 eV を持ち、光吸収係数は 10⁵ cm⁻¹ 程度と大きく、容易に P 型の伝導型の得られるという特徴をもっており、太陽電池の吸収層として期待されている¹⁾。CuInTe₂の作製法は、薄膜では蒸着法^{2,3)}や PLD (Pulsed Laser Deposition)法⁴⁾による作製法が報告されている。また、バルク結晶ではブリッジマン法⁵⁾や THM(Traveling Heater Method)法⁶⁾、CVT(Cheical Vapor Transport)法¹⁾による作製法が報告されているものの、薄膜、バルク結晶ともに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 CuInTe₂バルク結晶の結晶成長を行った。

ホットプレス法は低温かつ短時間で結晶成長ができ、真空を必要としないなどの利点がある。これまでにホットプレス法を用いて、AgGaSe₂、AgInS₂、CuInS₂、AgInSe₂ バルク結晶を作製・評価してきた⁷⁻¹⁰⁾。

2. 実験方法

粉末二元系材料 Cu₂Te (99.9 %、高純度化学株式会社)、In₂Te₃ (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ぜ合わせた。これを原料として

- 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

HP法を用いてCuInTe₂ バルク結晶を作製した。



また、結晶の評価として、構造特性と結晶化度を X 線回折(XRD)法、組成分析を電子プローブマイクロ分析、密度を比重測定、電気的特性をホール測定により行った。

XRD 測定では、測定温度を室温、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 Kα線 (λ=1.54050 Å)を用いた。強度の強い Kα₁線を光源とし、Kα₂線は後に解析処理にて除去を行った。カルコパイライト半導体 CuInTe₂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¹¹⁾。

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

また粒径 *t* は、測定によって求めたピークの半値幅 *B* [rad]、入射角の波長λ、反射角θ [rad]との関係から下式で表される。

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

電子プローブマイクロ分析は試料を 1.3×10³ 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 (S-4100 型 日立走査型電子顕微鏡)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

Cu はK殻、In、Te 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Cu、In、Teの組成分布の測定を行った。

比重測定はアルキメデスの原理を利用している電子比重計MD-200(ミラージュ貿易株式会社)を用いて、CuInTe₂バルク結晶の比重の測定を行った。試料の比重、体積をそれぞれ X_0 、 V とすると、試料の空気中の重量は X_0V/g となる。ここで g は重力加速度である。次に試料を水中(比重 X)に沈め、水中での試料の重量 Y を測定する。試料は浮力を受けるので、 XVg だけ軽くなる。この原理を用いて比重の測定を行った。

ホール測定はEcopia社製HMS-3000SP Hall Effect Measurement Systemを使用した。まず、試料表面に目的のオーミック電極を作成するにあたり、スパッタ法を用いて、Auをオーミック電極として作成した。磁束密度を0.5 T、測定温度を300 Kとして測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 結晶成長

作製した試料をFig. 1に示す。カーボンダイスの形状より作製した試料は、直径20 mm、厚さは約2 mmの円柱状である。圧力を25MPaとして成長温度を400~700°Cと変化させて作製した。成長時間は1時間である。成長温度400°Cの試料は作製後の研磨において焼結体全体が崩壊していくほど、結晶がもろく、焼結があまり進行していないと思われる。

表面の状態については、成長温度400、500°Cの試料では表面は粗く、光沢が見られなかった。試料の表面、試料を割ったときの試料断面には、加圧焼結の際にできる小さな気孔が肉眼で確認できる程度の大きさで観察された。成長温度600°Cの試料では表面の粗さは改善され、光沢も観察されるようになった。試料内部の気孔は減少し、密になっていた。成長温度650、700°Cの試料では、試料表面はさらに滑らかになり、光沢も強く観察された。また、成長温度700°Cの試料ではカーボンダイス内で出発原料のIn₂Te₃(融点667°C¹²⁾と思われる試料の漏れが観察された。

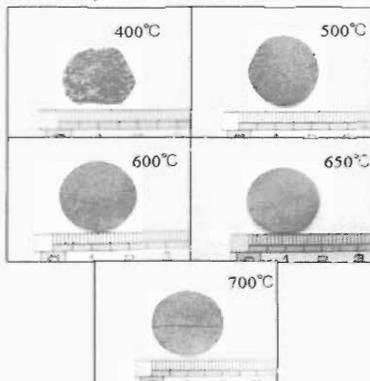


Fig. 1 Sample grown by Hot-Press method.

3.2 X線回折

Fig. 2に成長温度400°C~700°Cで作製したサンプルのXRD測定結果を示す。測定結果と一緒にICDDカードCuInTe₂¹³⁾、Cu₂In₄Te₇¹⁴⁾、Cu₂Te¹⁵⁾、In₂Te₃¹⁶⁾も示す。

Fig. 2に示す400~700°CのサンプルをICDDデータと照らし合わせたところ、400、500°Cで作成したサンプルは、CuInTe₂のピークを含んでおらず、Cu₂In₄Te₇のスペクトルが見られた。さらに、400°Cのサンプルには原料であるCu₂Teと一致するスペクトルが観察された。600~700°CのサンプルでCuInTe₂の単相が得られた。

これらの原因としては、成長温度400°Cで作成したサンプルでは温度が不十分であったため、原料が十分に拡散することなく残ってしまったと思われる。400、500°CのサンプルでCu₂In₄Te₇が得られた原因として、Palatnik等の論文¹⁷⁾中で、Cu₂In₄Te₇はCuInTe₂を昇温させた際にCuとInの秩序性が失われることで得られるOVC(Ordered Vacancy Compounds)相であると報告されている。そのような相が今回低い成長温度で得られた原因としては、結晶中での熱の拡散が不十分であったため結晶全体でCuInTe₂を十分に形成することができず、CuとInの秩序が乱れたことによりCu₂In₄Te₇が形成されたと思われる。

500°Cで作製したサンプルはCuInTe₂の相を含んでおらず600°Cで作製したサンプルは単相であったことから、500~600°Cの間に異相は減少し、CuInTe₂の成長が促進したと考えられる。

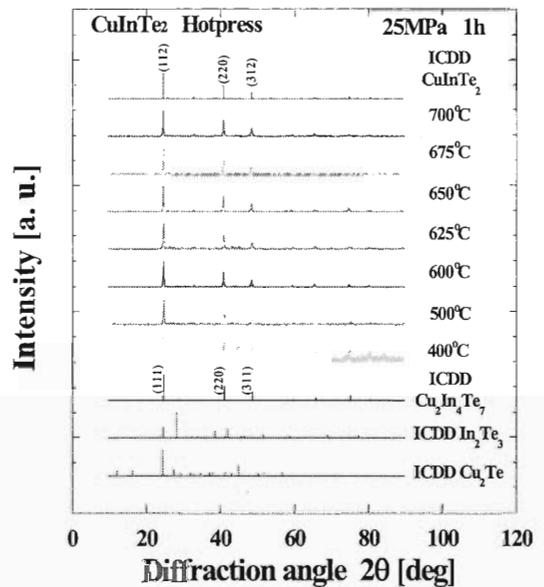


Fig. 2 X-ray diffraction patterns.

Fig. 3はCuInTe₂の面方位を基にXRDの測定結果から得られた格子定数をICDDカード¹³⁾と共に載せたもので、Fig. 4はCu₂In₄Te₇の面方位を基に、XRDの結果から得られた格子定数をICDDカード¹⁴⁾と共に載せたものである。

Fig. 2より求めた格子定数では成長温度が増加するに

したが、*a* 軸、*c* 軸共にCuInTe₂の格子定数の値に近づく傾向を示した。特に600°C付近からICDDカードに近似した値を示した。このことはX線回折の結果同様、成長温度が増加するにしたがい異相が減少し、600°Cから700°CのサンプルでCuInTe₂の単層が得られたことが起因していると思われる。

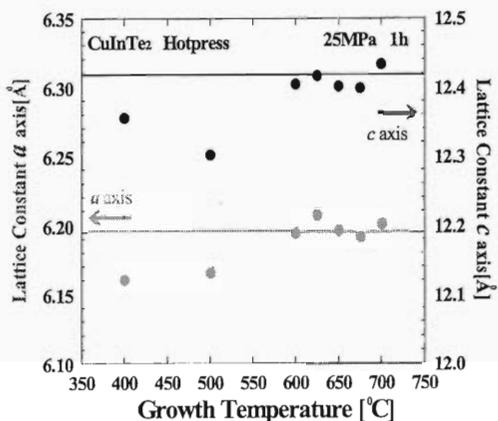


Fig. 3 Lattice Constant (CuInTe₂).

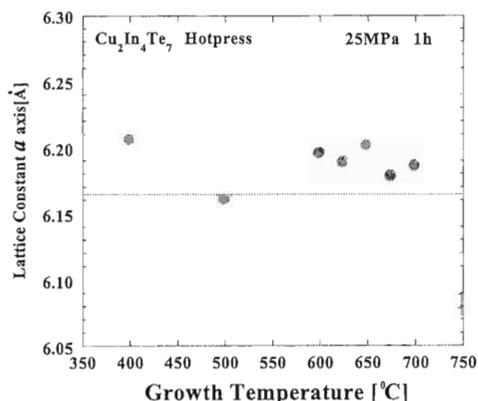


Fig. 4 Lattice Constant (Cu₂In₄Te₇).

X線回折の結果からシェラーの式によって求めた 112 面の粒径を Fig. 5 に示す。

粒径は(112)、(204)、(312)面とも全体として成長温度が増加するに伴い粒径は増加する傾向を示した。しかし、(112)面の650°Cから700°Cの成長温度の増加では粒径は減少傾向を示した。この原因としてはIn₂Te₃の融点が667°Cであること¹²⁾、Cu₂In₄Te₇への相転移が672°Cであること¹⁷⁾から、CuInTe₂の成長が減少し、Cu₂In₄Te₇の結晶成長へ相転移し始めたことによると思われる。よってX線回折ではCuInTe₂の(112)とCu₂In₄Te₇の(111)の回折角2θが近似した値であるため、CuInTe₂の成長が減少したと思われる650°Cから700°Cの間で粒径が縮小したと思われる。また、焼結を促進するという目的で焼結温度を増加させることは非常に有用である¹⁸⁾ため、600~650°Cの焼結温度ではCuInTe₂の焼結が促進されたため、温度を増加させることで結晶性が増したことにより粒径が増加したと思われる。

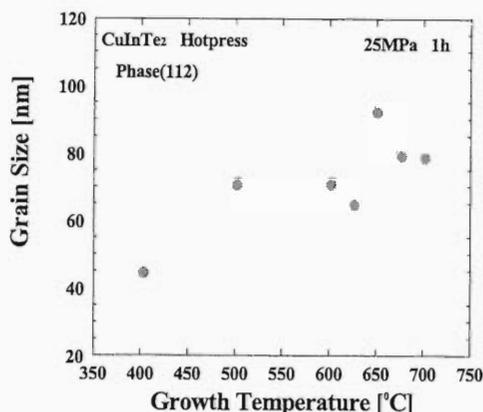


Fig. 5 Grain Size (112).

3.3 電子プローブマイクロ分析

Fig. 6 は作製したサンプルの EPMA の 3 箇所での測定結果を示したものである。Fig. 19 中では、400, 500°Cでの測定結果は全ての測定箇所でも Cu, In, Te の秩序性が乱れている。650, 700°Cのサンプルの測定では 3 箇所の測定である程度封入量と対応した秩序性が保たれた結果が得られた。

また、X線回折の結果から CuInTe₂の単層が得られたと思われる 600°C以上の成長温度で作製したサンプルで傾向的には Cu-poor In-rich Te-rich の結果が得られた。このことから、点欠陥として Cu 空孔(V_{Cu})、格子間 In(In_i)、格子間 Te(Te_i)、Cu に置換した In(In_{Cu})、Cu に置換した Te(Te_{Cu})などが考えられるが、これらの試料はサーモプローブ測定の結果より P 型であったため、アクセプタ性欠陥として V_{Cu}、Te_iがドナー性欠陥より多く含まれたと思われる。また、第一原理計算により Cu-poor の CuInSe₂、CuGaSe₂、CuAlSe₂の点欠陥の構成エネルギーを計算するとこれらの化合物では完全結晶よりも V_{Cu}の点欠陥を含んだ方が熱力学的に安定な状態になるため、自然に V_{Cu}は形成されるという報告がある^{19, 20)}。よって、本研究でもこれらと同様に 600°C以上の成長温度で作成したサンプルでは V_{Cu}が十分に形成されていると思われる。

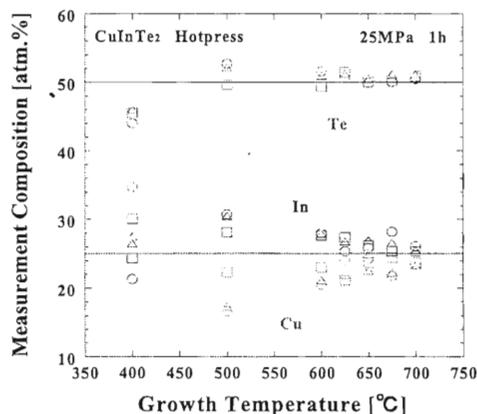


Fig. 6 EPMA の測定結果.

3.4 比重測定

比重測定の結果を Fig. 7 に示す。密度の測定結果では全体の傾向として焼結温度を増加させるにしたがい、密度も大きくなるという結果が得られた。この理由としては、出発粉体の粒径を小さくすること、および焼結温度の上昇は焼結を促進する上で非常に有用である¹⁸⁾ので、焼結温度を増加させると結晶全体に熱拡散は行き届きやすくなるため、成長温度と共に密度は増加したと思われる。

また、成長温度 650°C 以上での密度は若干の減少傾向を示した。これは粒径サイズと同様に、 In_2Te_3 の融点が 667°C であること¹²⁾、 $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$ への相転移が 672°C であること¹⁷⁾から、 CuInTe_2 の成長が衰退し、 $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$ へ相転移し始めたことによるとと思われる。

CuInTe_2 の密度は ICDD カード¹³⁾において 6.0430 g/cm³ で、 $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$ の密度は、Congiu 等の論文²¹⁾によると比重測定で行った場合 5.93g/cm³ である。今回作製したサンプルではすべてのサンプルで ICDD カードの CuInTe_2 に比べ小さい値が得られた。このことは Hot-Press 法は熱の拡散過程による格子振動の活発化を促した結晶成長法であるので、試料中で十分に気孔率を下げられるほどの焼結が進行しなかったことが原因であると思われる。

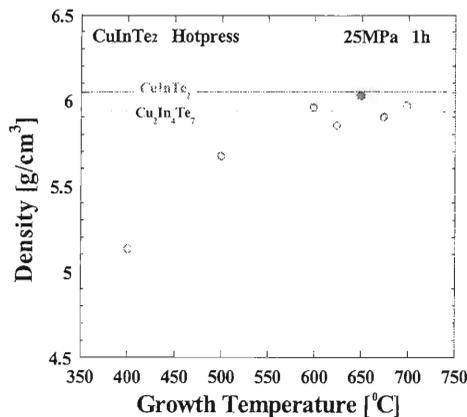


Fig. 7 密度の測定結果.

3.5 ホール測定

ホール測定によって求めたキャリア濃度、移動度、抵抗率を Figs. 8-10 に示す。

ホール測定では 400°C で作製したサンプル以外すべてのサンプルにおいて、金の電極でオーミック特性が得られ、成長温度 500°C の試料の伝導型は N 型、600~700°C での伝導型は P 型となった。

500~600°C の試料で N 型から P 型に変化した理由としては、X 線回折の結果から成長温度の増加により $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$ より CuInTe_2 の全体量が上回ったことに原因があると思われる。 $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$ は CuInTe_2 に比べ、本来 Cu が入るところに In が入った際に形成されるものだと考えられるので、結晶中でドナー性を示す In_{Cu} が多く形成された

ことで N 型が形成され、600°C 以上のサンプルでは結晶全体で $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$ に比べ CuInTe_2 の割合が増えたため、ドナー性欠陥数が減少しアクセプタ性欠陥数が上回った結果 P 型が得られたと思われる。

キャリア濃度、移動度、抵抗率は、500°C から 650°C における変化と 650°C から 700°C における変化に違いが見られる。このことから、温度増加に伴い 650°C 付近でドナー性欠陥 In_{Cu} が大幅に減少し、650°C 以上ではアクセプタ性欠陥 V_{Cu} , Te_i が増加したと思われる。また Congiu 等の論文²¹⁾によると、室温状態(300K)での CuInTe_2 の移動度は 100 cm²v⁻¹s⁻¹ であり、 $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$ の移動度は 0.1~1 cm²v⁻¹s⁻¹ であるという報告がある。このことから 600°C 付近から $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$ の成長が徐々に衰退し、 CuInTe_2 の成長が促進されたことが伺える。

ホール測定の結果より最も大きな移動度が得られた 650°C で結晶成長させたサンプルはキャリア濃度 2.26×10^{19} cm⁻³、移動度 77.3 cm²v⁻¹s⁻¹、抵抗率 3.57×10^{-3} Ω cm であった。参考として Prabukanthan 等による論文¹⁾の CVT 法により作製した CuInTe_2 バルク単結晶のキャリア濃度、移動度、抵抗率を示すと、キャリア濃度 2.33×10^{17} cm⁻³、移動度 106 cm²v⁻¹s⁻¹、抵抗率 3.00×10^{-2} Ω cm であった。参考文献と 650°C で作製したサンプルを比較してみると、参考文献に比べ今回 650°C で作製したサンプルのキャリア濃度は高く、移動度は低い。また、抵抗率は低い値をとっている。参考文献に比べ、キャリア濃度が高く、移動度が低くなった原因としては、今回得られたサンプルは多結晶であったため、CVT 法に比べ結晶中に多くの欠陥を含んだことによりキャリアが増加したと考えられる。これによりキャリア濃度が増加し、そのキャリアが散乱機構を示すことで移動度が減少したと思われる。

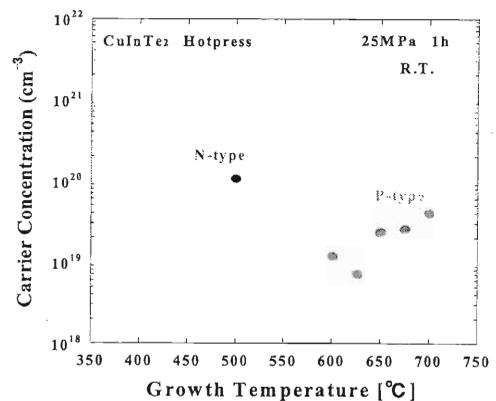


Fig. 8 キャリア濃度.

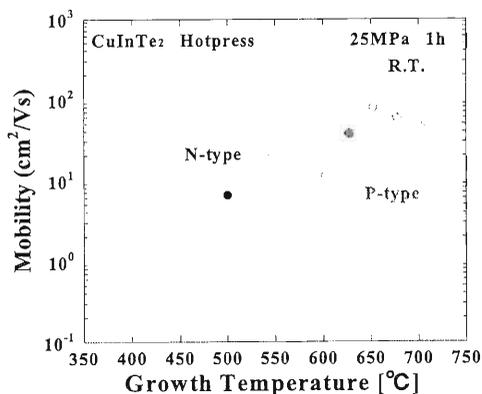


Fig. 9 移動度.

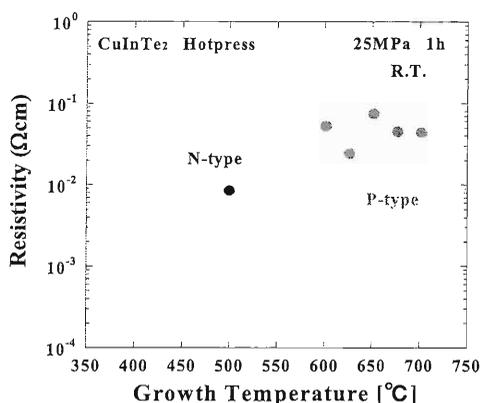


Fig. 10 抵抗率.

4. 結論

粉末二元系材料 Cu₂Te、In₂Te₃ を用いて、ホットプレス法により、CuInTe₂ バルク結晶の作製を試みた。圧力 25MPa、成長時間 1 時間で、成長温度 400°C から 700°C と変化させた。

作製した結晶は、成長温度 400, 500°C では表面が粗く、光沢が見られなかった。また、試料内部に小さな気孔が見られた。成長温度増加にしたがって試料の状態は変化し、成長温度 600°C では表面は滑らかになり、光沢がみられた。このとき、試料内部の気孔は見られなかった。

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、CuInTe₂ のピークは観察されず、粉末二元系材料 Cu₂Te のピークや Cu₂In₄Te₇ 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 500°C で消え、Cu₂In₄Te₇ のピークは 600°C で消えた。成長温度 600, 625, 650, 675, 700°C で ICDD カードの CuInTe₂ のピークと一致した。格子定数は、成長温度 400, 500°C で多少の相違が見られたが、成長温度 600~700°C で ICDD カードの *a* 軸、*c* 軸の値に近づいた。粒径は成長温度増加にしたがって増大し、単相が得られた成長温度 650°C で 92 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、Cu、In、Te の組成比は化学量論的組成比に近づき、成長温度 600°C 以上でより顕著に近づいた。このとき Cu-poor In-rich Te-rich の結果が得られた。ホール測定、サーモプローブ測定の結果より、P 型の伝導型を示したことから、V_{Cu}、Te_i のアクセプタ性欠陥がドナー性欠陥より豊富に含まれたと考えられる。

比重測定の結果より、成長温度の増加と共に密度は増加傾向を示した。しかし、650°C では若干減少する傾向があった。また、すべてのサンプルで CuInTe₂ の ICDD カードの値よりも小さい値となった。650°C 以上の成長温度で密度が減少した原因としては Cu₂In₄Te₇ へ相転移し始めたことによると思われる。成長温度 650°C のとき、ICDD カードの値に最も近い 6.02 g/cm³ となり、最も良質な CuInTe₂ の単相が得られた。

ホール測定の結果より、成長温度 500°C のサンプルでは N 型であり、600°C 以上のサンプルでは P 型が得られた。キャリア濃度、移動度、抵抗率は、500°C から 650°C における変化と 650°C から 700°C における変化に違いが見られる。このことから、温度増加に伴い 650°C 付近でドナー性欠陥 In_{Cu} が大幅に減少し、650°C 以上ではアクセプタ性の欠陥 V_{Cu}、Te_i が増加したと思われる。最も大きな移動度が得られた成長温度 650°C のサンプルは、キャリア濃度 2.26 × 10¹⁹ cm⁻³、移動度 77.3 cm²v⁻¹s⁻¹、抵抗率 3.57 × 10⁻³ Ω cm であった。

参考文献

- 1) P. Prabukanthan and R. Dhanasekaran, Mater. Res. Bull. **43** (2008) 1996.
- 2) V. Nadenau, T. Walter and H. W. Schock, J. Cryst. Growth **146** (1999) 251.
- 3) S. Roy, B. Bhattacharjee, S.N. Kundu, S. Chaudhuri and A. K. Pal, Mater. Chem. and Phys. **77** (2002) 36.
- 4) V. F. Gremenok, I. A. Victorov, I. V. Bodnar, A. E. Hill, R. D. Pilkington, R. D. Tomlinson and M. V. Yakushev, Mater. Lett. **35** (1988) 130.
- 5) A. Messous and B. Belhouki, J. Eng. and Appl. Sci. **2** (2007) 1403.
- 6) H. Miyake, K. Sugiyama, K. Hiramatsu, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 54.
- 7) A. Kinoshita, H. Matsuo, K. Yoshino, T. Ikari and K. Kakimoto, Phys. Stat. Sol. c **3** (2006) 2093.
- 8) K. Yoshino, H. Komaki, T. Kakeno, Y. Akaki and T. Ikari, J. Phys. Chem. Solid. **64** (2003) 1839.
- 9) H. Komaki, K. Yoshino, S. Seto, M. Yoneta, Y. Akaki and T. Ikari, J. Cryst. Growth **236** (2002) 253.
- 10) K. Yoshino, A. Kinoshita, Y. Shirahata, M. Oshima, K. Nomoto, T. Yoshitake, S. Ozeki and T. Ikari, J. Phys. **100** (2008) 042042.
- 11) 山口高光 粉末 X 線による材料分析 (講談社サイエンス 1993).
- 12) H. Inuzuka and S. Sugaïke, Proc. J. Acad. **30** (1954) 383.
- 13) ICDD No.00-034-1498.
- 14) ICDD No.00-026-0524.

- 15) ICDD No.00-053-0524.
- 16) ICDD No.00-017-0086.
- 17) L. S. Palatnik and E. I. Rogacheva, *Sov. Phys. Dokl.* **12** (1967) 503.
- 18) 粉体工学会：粉体工学便覧 第2版 p.207 (日刊工業新聞, 1998).
- 19) S. H. Wei, S. B. Zhang and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 3199.
- 20) T. Maeda and T. Wada, *J. Phys. Chem. Solids*, **66** (2005)1924.
- 21) A. Congiu, L. Garbato, P. Manca and S. Serici, *J. Electrochem. Soc.*, **119** (1972) 280.