

カルコパイライト型半導体 AgGaSe₂ 結晶の

禁制帯幅の温度依存性

永岡 章¹⁾・吉野賢二²⁾・碓哲雄³⁾Temperature Dependence of Bandgap Energy of AgGaSe₂ Crystals

Akira Nagaoka, Kenji Yoshino, Tetsuo Ikari

Abstract

AgGaSe₂ crystals were grown by Hot-Press method at 400~700°C under 25 MPa for 1 hour. We measured temperature dependent X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) of AgGaSe₂ crystal provided at 700°C. Using each lattice constants calculated by XRD, it was found that a liner thermal expansion decreased for T<70 K. Due to band gap energy E_g increased for T<70 K, the E_g coefficient dE_g/dT showed positive behavior. In the PL spectra, free exciton peaks showed to increase for T<70 K as well as the liner thermal expansion.

Key Words:

AgGaSe₂, Liner thermal expansion, Hot-Press, Chalcopyrite

1. はじめに

I-III-VI₂族化合物は、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示す。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¹⁻³⁾。また、光学特性に優れており、光学素子としても期待されている^{4,5)}。中でも、Cu(InGa)Se₂多結晶薄膜をベースとした太陽電池では、20.0%の変換効率が得られている⁶⁾。

AgGaSe₂は禁制帯幅1.8 eVを持ち、タンデム構造の短波長側の吸収セルとして利用することにより、変換効率の向上が期待できる。また、高抵抗であり、赤外域で高い透過率を持ち、吸収効率は禁制帯幅付近におい

て10⁵ cm⁻¹ほどと大きい⁷⁾。

しかしながら、AgGaSe₂については、知られていない物性値が多いのが現状である。また、バルク結晶の成長法としては、融液からの固化による方法（自然冷却法、ブリッジマン法、チョコラルスキー法）、溶液から析出させる方法（溶液成長法、ヒーター移動法）、気相による方法（ヨウ素による化学輸送法）などがある⁸⁻¹²⁾。一般に大型で良質な単結晶を得ることは二元系化合物の場合と比較して困難である。これらの成長法は結晶成長に時間を要し、良質な大面積のバルクを成長させることが難しい、コスト面などの問題がある。

本研究ではホットプレス（HP）法を用いてAgGaSe₂結晶成長を行い単層のサンプルを作成した。HP法は低温、短時間で成長ができ、真空を必要としないなどの利点がある。これまでに、CuInS₂、AgInS₂をHP法で作成し、良質なバルク結晶が得られている^{13,14)}。

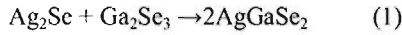
1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科准教授

3) 電気電子工学科教授

2. 実験方法

本研究では、AgGaSe₂ バルク結晶の結晶成長法としてホットプレス (HP) 法を選択した。粉末二元系材料の Ag₂Se (99.9 %up, 高純度化学株式会社), Ga₂Se₃ (99.9 %up, 高純度化学株式会社) を用い、化学量論組成になるように混合した。



また、結晶の評価として、構造特性と線膨張係数を X 線回折 (XRD) 法, バンドギャップエネルギーを求めるためにフォトルミネッセンス (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 α 線 ($\lambda=1.54050 \text{ \AA}$) 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。カルコパイライト半導体 AgGaSe₂ 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¹⁵⁾。

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

また、各軸の線膨張係数の算出方法として

$$\alpha_{a..c} = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dT} \quad (3)$$

を用いた。ここで α_a, α_c は各軸の線膨張係数, l_0 は 300 K 時の a, c 軸の格子定数, dl/dT は長さの温度変化分である¹⁶⁾。各軸の線膨張係数を用いて結晶全体の線膨張係数 α_{th} は,

$$\alpha_{th} = (\alpha_a + 2\alpha_c) / 3 \quad (4)$$

を使って算出した。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, 以下のような関係にある。

$$E_g = E_g(0) + \Delta E_{ph}(T) + \Delta E_{th}(T) \quad (5)$$

ここで, $\Delta E_{ph}(T)$ は電子-格子相互作用項, $\Delta E_{th}(T)$ は熱膨張の項である。 $\Delta E_{th}(T)$ は

$$\Delta E_{th}(T) = 3\alpha_H \int_0^T \alpha_{th}(T) dT \quad (6)$$

α_H は静水圧変形ポテンシャルである。 $\Delta E_{ph}(T)$ は,

$$\Delta E_{ph}(T) = \frac{\alpha_p \Theta_p}{2} \left[\sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\Theta_p}\right)^p} - 1 \right] \quad (7)$$

ただし, $\alpha_H = 0.25 \text{ meV/K}$, $\Theta_p = 440 \text{ K}$, $p = 3.2$ で表すことが出来る¹⁷⁾。

フォトルミネッセンス (PL) 測定では、測定温度を 10~110 K に設定し測定を行った。試料は 3 mm 角程度にカットした後、試料台に接着した。励起光源として Ar レーザー (488nm) 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

3.1 結晶成長

本研究では, HP 法を用いて AgGaSe₂ の作成を試みた。Fig. 1 に作成したサンプルの写真を示す。圧力を 25 MPa として成長温度を 400~700°C と変化させて作成した。成長時間は 1 時間である。400°C, 500°C では, 作成したサンプルは表面が粗く且つ脆いものであり, 表面に光沢は見られなかった。また, サンプルを割ったときのサンプル内部は, 加圧焼結の際に出来る気孔が肉眼で観察できる程度の大きさで観察された。600°C, 700°C と温度が高温になるにしたがって表面の形状は滑らかになり, 光沢が見られるようになった。サンプル内部の気孔は, 肉眼では観察できない程の大きさになり密になっていた。これらの結果より本研究で作成したサンプルは, 成長温度が低いと表面は粗く, また光沢が見られない。更にサンプル内部には肉眼で観察できる大きさの気孔が観察された。成長温度が増加すると, 表面は滑らかになり, 光沢が見られるようになった。サンプル内部の気孔は見られなくなり密になったと思われる。

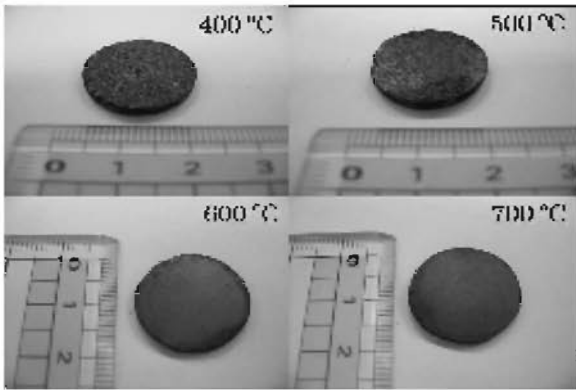


Fig. 1 Samples grown by Hot-Press method

3.2 X線回折

圧力 25 MPa, 成長温度 400°C から 700°C で作成した AgGaSe₂ バルク結晶の X 線回折スペクトルを Fig. 2 に示す。参考として AgGaSe₂¹⁸⁾ と原料である Ag₂Se¹⁹⁾ と Ga₂Se₃²⁰⁾ の JCPDS も示す。面方位の異なるピークが多数観察されたことから作成した AgGaSe₂ バルク結晶は多結晶である。400°C, 500°C と成長温度が低温で作成したサンプルは、原料である Ga₂Se₃ と Ag₂Se の相が強く観察される。しかし、原料の相は成長温度が増加するにしたがって減少し、代わって AgGaSe₂ の相が強く観察されるようになった。圧力 25 MPa, 成長温度 700°C では低温で見られた原料の相は観察されず、AgGaSe₂ の単層が得られた。このことから圧力 25 MPa, 成長温度 700°C, 成長時間 1 時間という成長条件で AgGaSe₂ バルク結晶の作成に成功した。

次に単層が得られた 700°C, 圧力 25 MPa で作成した AgGaSe₂ バルク結晶サンプルを用いて測定温度 10 K ~ 300 K まで変化させ XRD の温度変化測定を行った。Fig. 3 に XRD スペクトルを示す。(112) 面のピークは、測定温度が上昇するとともにピーク的位置が高角側にシフトし、(312) 面のピークは、温度上昇とともにピーク的位置が低角側にシフトしている。また、強度について注目すると、(204) 面のピーク強度は、温度上昇とともに強く観察されるようになった。Fig. 4 に XRD 温度変化の各スペクトルから計算して求めた格子定数を示す。*a* 軸の格子定数は、温度上昇とともに増加し、*c* 軸の格子定数は、温度上昇とともに減少傾向を示した。カルコパイライト型構造は、閃亜鉛構造を二つ積み重ねた構造をしているが、*c* 軸は、*a* 軸の二倍にはならな

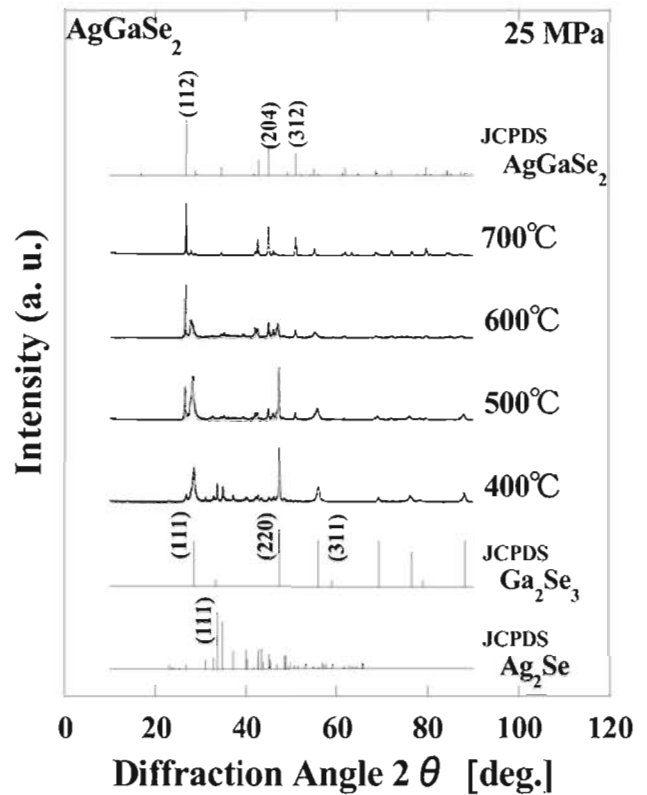
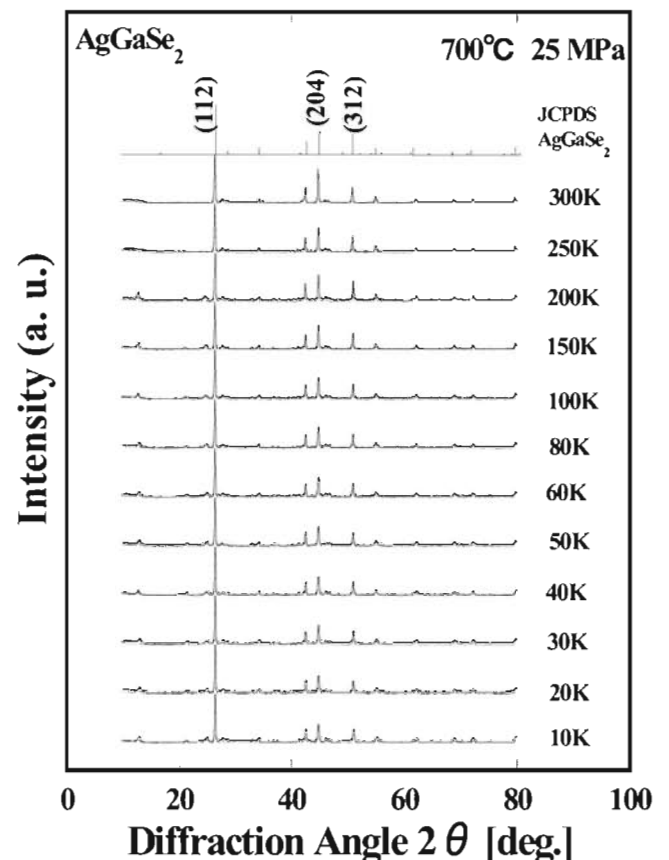
Fig. 2 AgGaSe₂ バルク結晶の XRD 測定

Fig. 3 XRD 温度変化測定

い。c軸を基準にとりc軸とa軸の比c/aを2から引くことによりc軸方向にどれだけ歪んでいるかという指標になる²¹⁾。これを歪み率 $\delta=2-c/a$ とする。歪み率をFig. 5に示す。歪み率は、温度上昇とともに大きくなっている。つまり、温度が高くなるにしたがってc軸方向の歪みが大きくなっていることを示している。これが、温度上昇とともにc軸方向が減少する傾向になる原因と考えられる。

3.3 線膨張係数

XRDの温度変化のピークより求めた格子定数の値より(3)式を用いてa軸、c軸それぞれの線膨張係数を求

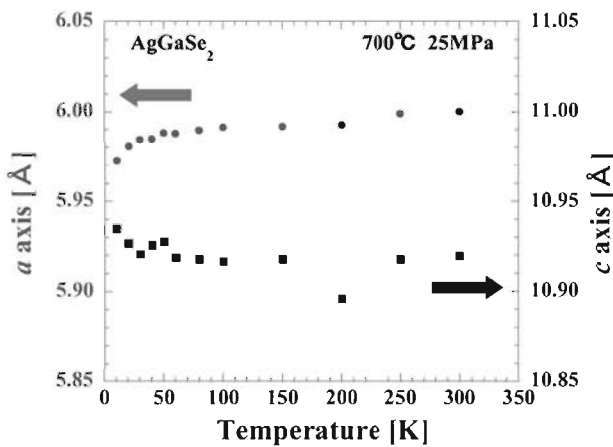


Fig. 4 各軸の格子定数

めた。300 K時の各軸の格子定数を基準に各温度での膨張係数を算出し、それらを用いて(4)式から全体の膨張係数を算出した。Fig. 6にa軸、c軸の線膨張係数、Fig. 7に全体の線膨張係数を示す。Fig. 7の全体の線膨張係数の点線のRef lineは以下の式で求められる。

$$\alpha_m(T) = \sum_{i=1}^3 X_i \frac{(\theta_i/T)^2 \exp(\theta_i/T)}{[\exp(\theta_i/T) - 1]^2} \quad (8)$$

$X_1=1.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ $\theta_1=80 \text{ K}$, $X_2=1.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ $\theta_2=200 \text{ K}$, $X_3=0.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ $\theta_3=900 \text{ K}$ で与えられる。またRef dateは測定値である^{22,23)}。丸のプロットは、本研究結果より算出した計算値であり、Fitting lineは、(8)式を用いて計算値プロットにフィッティングし、最適なFitting

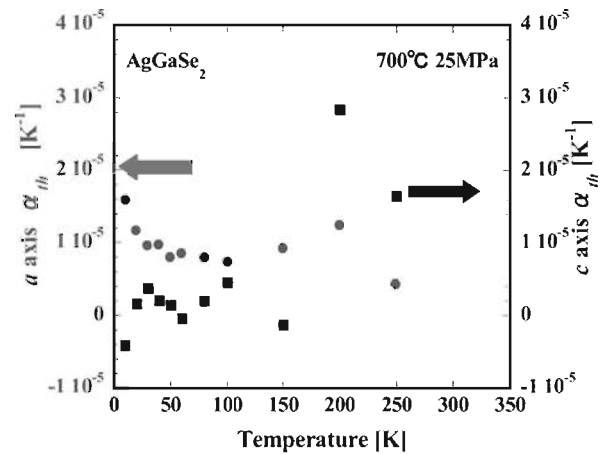


Fig. 6 各軸の線膨張係数

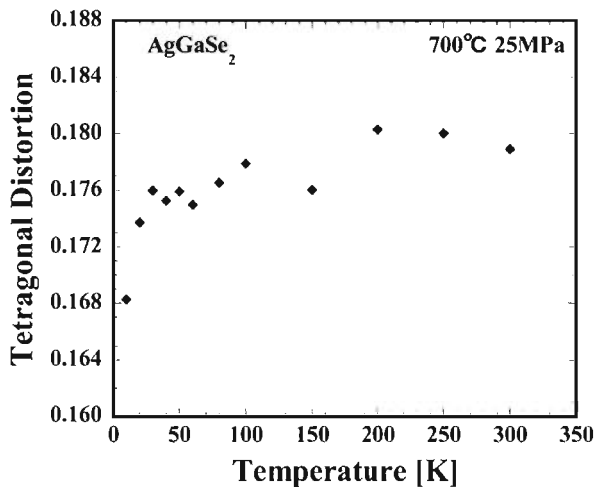


Fig. 5 c軸方向の歪み率

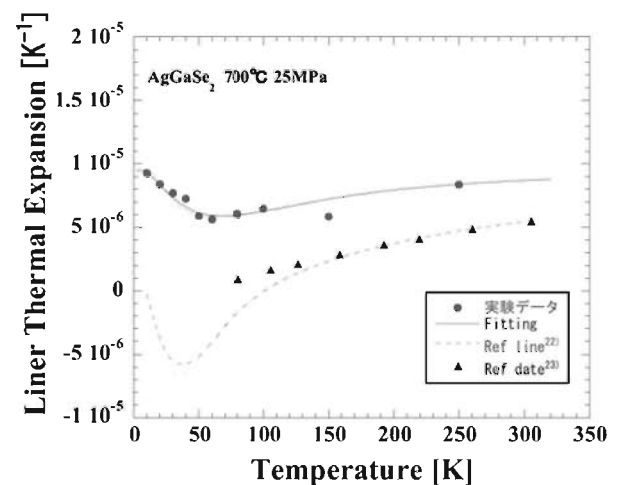


Fig. 7 線膨張係数

parameter X_i , θ_i を求めた。 c 軸の低温側 ($T < 70$ K) の線膨張係数に注目すると、Fig. 6 中の囲線内ではマイナスの線膨張係数値を示した。この c 軸の異方性は、Ag-III-VI₂系の特徴であると報告されている。次に Fig. 8 に線膨張係数 α_{th} を用いて (5) 式より求めたバンドギャップ E_g を示す。 $T < 70$ K の低温領域で E_g の増加が確認された。通常、半導体においてバンドギャップ E_g は温度増加とともに減少²⁴⁾、つまり温度変化分 dE_g/dT は負の値を示すが本研究においては低温側で E_g が増加したことで温度変化分 dE_g/dT は正の値を示した。

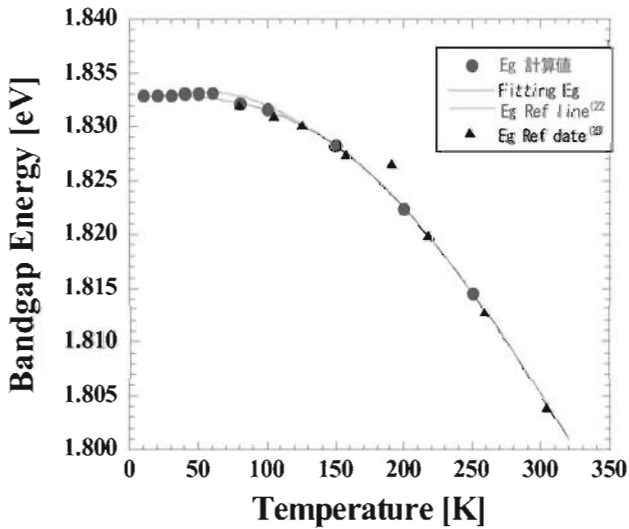


Fig. 8 線膨張係数より求めたバンドギャップ

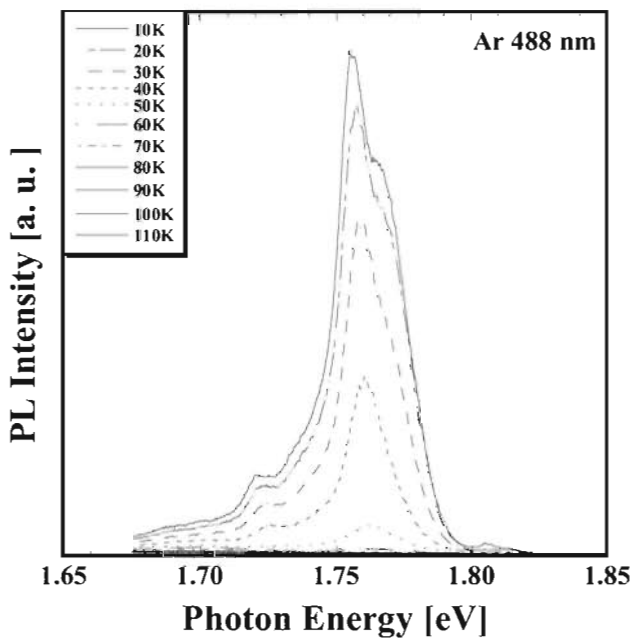


Fig. 9 温度変化による PL スペクトル

3.4 フォトルミネッセンス(PL)測定

本研究で作成したバルク結晶のバンド端を見積もるために PL 測定を行った。

Fig. 9 にサンプルの PL スペクトルを示す。測定は測定温度 10 K から 110 K までである。10 K においてバンド端付近に励起子に起因する発光が 2 つ観測された。1 つの発光は 1.813 eV で、これは文献と一致しており自由励起子発光であり、もう 1 つのピークは 1.803 eV で、ドナーに関する束縛励起子であると考えられる²⁵⁾。これは Se が結晶生成中に抜けやすいことより、Se 空孔が結晶中に多く存在していることが考えられるので Se 空孔が関係する束縛励起子に起因する発光であると思われる。自由励起子が観察されたことより作成したサンプルのバンドギャップを見積もった。AgGaSe₂ の励起子の結合エネルギー 20 meV²⁶⁾ を用いてこれらのサンプルのバンドギャップを 1.833 eV と見積もった。Fig. 10 に自由励起子発光のピークの温度変化を示す。 $T < 70$ K 以下でバンドギャップ同様に温度が高くなるにしたがって発光ピークが大きくなった。PL の温度変化測定においても、AgGaSe₂ バルク結晶の低温側 ($T < 70$ K) での特異な振る舞いを実験的に示された。

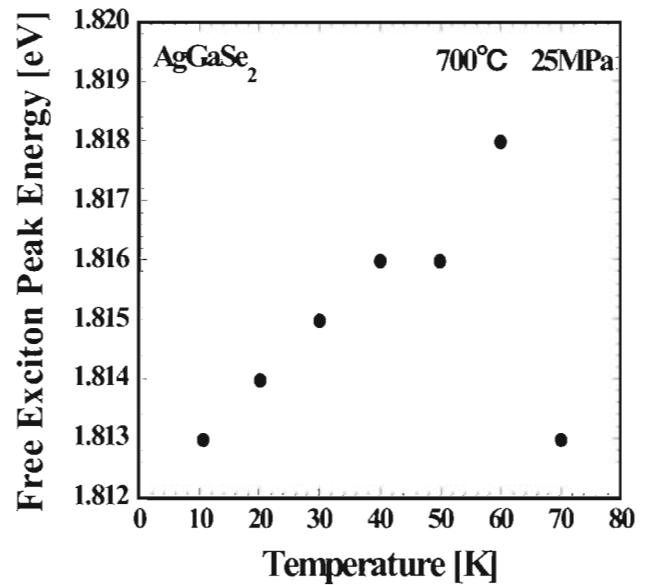


Fig. 10 自由励起子発光ピークの温度変化

4. 結論

本研究では、粉末二元系材料 Ag_2Se , Ga_2Se_3 を用いて、ホットプレス法により、 AgGaSe_2 バルク結晶の作成を試みた。作成したバルク結晶は、成長温度 400°C では、表面は粗く、且つ脆いものであった。また、サンプル内部には、小さな気孔が見られた。成長温度増加とともに、サンプルの状態は変化し、成長温度 700°C のとき表面が滑らかになり、光沢が見られるようになった。また、サンプル内部に気孔は見られなかった。

X 線回折の結果より、面方位の異なるピークが多数観察されたことから作成したサンプルは多結晶であった。成長温度が 400°C , 500°C の低温時では原料である Ag_2Se , Ga_2Se_3 の相が強く観察されたが、成長温度が増加するにしたがって観察されなくなり成長温度 700°C , 圧力 25 MPa で AgGaSe_2 の単層が得られた。

700°C , 圧力 25 MPa, 成長時間 1 時間で作成したサンプルを用いて、温度を 10 K から 300 K まで変化させ XRD の温度変化測定を行った。各温度での XRD スペクトルより各軸の格子定数を算出した。 a 軸の格子定数は温度増加とともに増加したが、 c 軸の格子定数は減少傾向を示した。これは、 c 軸方向の歪み率が温度上昇とともに大きくなっていることが原因だと考えられる。次に、各温度での格子定数より各軸の膨張係数を求め、そこから膨張係数 α_m を求めた。膨張係数は 70 K 以下では減少傾向を確認した。これは、70 K 以下では、 c 軸の膨張係数がマイナスの値を持つため、全体の膨張係数が減少したと考えられる。次に膨張係数 α_m からバンドギャップ E_g を算出した。70 K 以下で E_g の上昇が確認された。通常 E_g は温度増加とともに減少していくが、低温側では増加したため、温度変化量 dE_g/dT は正の値を持つことが実験的に示された。

PL 測定で温度変化より自由励起子に起因する発光が 1.813 eV に観察された。これより、 AgGaSe_2 の励起子の活性化エネルギー 20 meV を用いて、今回作成したサンプルのバンドギャップを 1.833 eV と見積もった。低温側での自由励起子による発光のピークは温度が高くなるにしたがって、線膨張係数から見積もったバンドギャップと同様に大きくなることも実験的に示された。

引用文献

- 1) N. Kuroishi, K. Mochizuki and K. Kimoto, IPAP Books **1** (2001) 51.
- 2) S. Shirakawa, IPAP Books **1** (2001) 204.
- 3) S. F. Chichibu, S. Shirakawa and H. Nakanishi, IPAP Books **1** (2001) 85.
- 4) R. S. Feigelson, R. K. Route, Opti. Eng. **26** (1987) 113.
- 5) H. Matsushima, O. Shino, S. Endo and T. Irie, Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 5556.
- 6) I. Repinsl, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi, Prog. Photovolt. Res. Appl. **16** (2008) 235.
- 7) Y. S. Murthy, B. S. Naidu and P. J. Reddy, Vacuum **41** (1990) 1448.
- 8) R. S. Feigelson and R. K. Route, J. Crystal Growth **104** (1990) 789.
- 9) K. M. Nigge, F. P. Baumgartner and E. Bucher, Sol. Energy Mater. and Sol. Cells **43** (1996) 335.
- 10) S. R. Sashital, J. Crystal Growth, **74** (1986) 203.
- 11) P. Krorczak and B. Staff, J. Crystal Growth, **24-25** (1974) 386.
- 12) E. Post and V. Kramer, J. Crystal Growth, **129** (1993) 485.
- 13) H. Komaki, K. Yoshino, S. Seto, M. Yoneta, Y. Akaki and T. Ikari, J. Crystal Growth **236** (2002) 253.
- 14) K. Yoshino, H. Komaki, T. Kakeno, Y. Akaki and T. Ikari, J. Phys. and Chem. Sol. **64** (2003) 1839.
- 15) 山口高光 粉末 X 線による材料分析 (講談社サイエンス 1993).
- 16) 青木昌治 基礎工業物理講座 6 (朝倉書店 2005).
- 17) 応用物理学会 多元系機能材料研究会 多元系機能材料研究会 20 周年記念誌 p.p.118 (新日本プリンティングサービス株式会社)
- 18) JCPDS No. 311240 (AgGaSe_2)
- 19) JCPDS No. 50724 (Ag_2Se)
- 20) JCPDS No. 241041 (Ga_2Se_3)
- 21) 山本信行、新しい機能性半導体をめざして p.42 (アイピーシー出版部 1998).
- 22) S. Ozaki, M. Sasaki and S. Adachi, Phys. Stat. Sol. (a)

- 203 (2006) 2648.
- 23) N. S. Orlova and I. V. Bodnar, *Inorg. Mater.* **23** (2001) 680.
- 24) 東辻浩夫、工学基礎 半導体工学 p.p.16-20 (培風館 2007).
- 25) U. N. Roy, *J. Appl. Phys.*, **98** (2005) 93523.
- 26) L. Artus, Y. Bertrand and C. Ance, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19** (1986) 593