



Title	I-III-VI ₂ (I=Cu ; III=Al, Ga, In ; VI=S, Se)族カルコパイライト型半導体の結晶成長の研究
Author(s)	三宅, 秀人
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3097471
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

I-III-V₂ (I = Cu; III = Al, Ga, In; V = S, Se) 族
カルコパイライト型半導体の結晶成長の研究

平成6年2月

三宅秀人

I-III-V₂ (I = Cu; III = Al, Ga, In; V = S, Se) 族
カルコパイライト型半導体の結晶成長の研究

三 宅 秀 人

三重大学 工学部

内 容 梗 概

I-III-VI₂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持つ。このうち、CuAlSe₂等の比較的大きな禁制帯幅をもつ化合物では、p型伝導が支配的であるため、通常n型伝導が得られやすいZnSe等のII-VI族半導体とのp-nヘテロ接合による短波長発光デバイス形成が期待されている。また、禁制帯幅の小さいCuInSe₂などは、pn両伝導型の結晶が作製可能であり、吸収係数が大きいことから、太陽電池用材料として非常に注目されている。

これらのデバイス応用をはじめ、詳細な物性研究のためにも良質のバルク単結晶は不可欠であるが、これまではAg系やIn系化合物を除けば、バルク単結晶は得られていなかった。そのため、CuGaS₂やCuAlSe₂等のエピタキシャル成長では、基板としてGaPやGaAsが用いられてきたが、エピタキシャル層と基板との熱膨張係数の違いや相互拡散の問題があり、同族基板上への成長が強く望まれている。

このようなカルコパイライト型半導体に関する研究・開発の動向の中で、著者は、この半導体のバルク単結晶成長をTHM法（移動ヒーター法）により可能にした。また、作製したバルク単結晶を基板に用いることによって、同族基板上へのエピタキシャル成長を実現した。本論文は、これらの研究をまとめたものであり、8章で構成されている。以下にその概要を示す。

第1章では、本研究の背景とカルコパイライト型半導体の結晶構造や諸特性などについて概説を行い、研究の目的と意義を明らかにした。

第2章では、まず、結晶成長を行う場合に不可欠なカルコパイライト型半導体の状態図について概説した。次に、本研究で用いた結晶成長法について述べた。カルコパイライト型半導体の大型バルク単結晶作製法としては、第3章から第5章で詳述する溶液成長法の一つであるTHM法が最適であると考えられる。このTHM法の溶媒の選択、成長法、および実験に用いた成長装置について説明した。また、ヨウ素輸送法は、比較的良質な光学特性を持つ結晶が得られる成長法であり、Al系混晶の成長（第6章）、および気相エピタキシャル成長（第7章）に適用した。このヨウ素輸送法によるカルコパイライト型半導体の結晶成長について説明した。また、研究で用いた主な評価法とその装置について述べた。

第3章では、In溶媒によるカルコパイライト型三元半導体結晶CuGaS₂、CuGaSe₂、およびCuInSe₂の溶液成長に関する研究について述べた。まず、CuGaS₂-In、CuGaSe₂-In溶液での状態図を作成し、溶解度ギャップの存在域（In溶液が二相に分離する温度域）を調べ、THM法によるバルク単結晶成長に適した温度を決定した。この結果をもとに、THM法によって

バルク単結晶の作製を行い、その電氣的・光学的特性を評価した。次に、種結晶を用いた T H M 成長によって、歩留まりの向上と結晶方位の簡便な決定が可能であること、T H M 成長の zone の溶質をアニオン(S、Se)過剰にすることによって、成長の低温化が可能であることを述べた。

第 4 章では、四元混晶 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 、および $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ の溶液成長に関する研究について述べた。 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ -In 系および $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ -In 系の状態図を作成し、液相の溶解度ギャップが存在することを示した。また、溶液の組成と成長結晶の組成との関係を明らかにした。この結果をもとに、ZnS および ZnSe にそれぞれ格子整合する $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ 混晶および $\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ 混晶のバルク単結晶を T H M 法によって作製した。 $\text{CuAl}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$ -In 系では、 1000°C 以下の溶液は二相に分離するが、溶質を Se 過剰にすることで、溶液が単一相となる温度の低下が可能であることを示した。

第 5 章では、溶媒として CuI を選択し、 CuGaS_2 と CuGaSe_2 の CuI 溶媒による溶液成長に関する研究について述べた。 CuGaS_2 -CuI 系および CuGaSe_2 -CuI 系の状態図を作成し、 CuGaS_2 および CuGaSe_2 の溶液成長を行った。得られた結晶は、ヨウ素輸送法によって得られるバルク結晶と同様に比較的良好な光学特性を示した。また、CuI を溶媒に用いた T H M 法によって、 CuGaS_2 のバルク単結晶が作製可能な CuI 溶液の条件を決定した。

第 6 章では、Al 系カルコパイライト型半導体混晶のヨウ素輸送法による結晶成長と評価について述べた。 $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 、 $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ および $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶の成長を行い、これらの混晶が x の全域で成長可能であることを示し、格子定数や禁制帯幅を求めた。また、フォトルミネセンス測定を行い、発光に關係する欠陥の同定を行った。

第 7 章では、閉管式ヨウ素輸送法を用いたカルコパイライト型半導体 CuAlS_2 および CuAlSe_2 の気相エピタキシャル成長について述べた。基板には、エピタキシャル層と同族の CuGaS_2 、 CuGaSe_2 、および In 溶媒の T H M 成長によって得られた混晶を用いた。まず、基板結晶とヨウ素との相平衡の実験および熱力学的計算を行い、CuI の凝縮が生じる臨界ヨウ素量を決定した。この結果をもとに、基板のクリーニングと成長との 2 過程で行う閉管式ヨウ素輸送法によるエピタキシャル成長の最適条件を決定した。また、基板クリーニング過程の前に、原料とヨウ素との平衡反応を行う過程を導入することによって (3 過程法)、平滑で良質のエピタキシャル膜を再現性良く成長可能にした。

第 8 章では、第 3 章から第 7 章の研究成果を総括し、本研究で得られた主要な結論について述べた。

目次

第1章 序論	1
1-1 本研究の背景	1
1-2 カルコパイライト型半導体の概説	3
1-3 本研究の目的	5
1-4 論文の構成	8
第2章 カルコパイライト型半導体の結晶成長法と評価法	11
2-1 緒言	11
2-2 カルコパイライト型半導体の状態図	12
2-3 溶液成長と溶媒の選択	13
2-4 THM法によるバルク単結晶成長と成長装置	15
2-5 ヨウ素輸送法による結晶成長	18
2-6 評価法	20
2-6-1 X線回折法	20
2-6-2 エネルギー分散型X線微量分析	21
2-6-3 フォトルミネセンス	21
2-6-4 光吸収の測定	22
2-7 結言	23
第3章 In溶媒によるカルコパイライト型三元半導体の溶液成長	24
3-1 緒言	24
3-2 原料の前処理と多結晶の作製	24
3-3 状態図と溶液成長	27
3-3-1 CuGaS ₂ -In系	27
3-3-2 CuGaSe ₂ -In系	33
3-4 THM法によるバルク単結晶成長	36
3-4-1 成長温度とTHM用アンプル	36
3-4-2 CuGaS ₂ のTHM成長と評価	37
3-4-3 CuGaSe ₂ のTHM成長と評価	40
3-4-4 CuInSe ₂ のTHM成長と評価	43

3-5	種結晶を用いたCuGaSe ₂ のT H M成長	47
3-5-1	種結晶と成長法	47
3-5-2	T H M成長	48
3-6	T H M成長の低温化	49
3-6-1	Cu-Ga-S-In系状態図	50
3-6-2	CuGaS ₂ のT H M成長の低温化	51
3-6-3	Cu-Ga-Se-In系等温状態図	53
3-6-4	CuGaSe ₂ のT H M成長の低温化	55
3-7	結言	56
第4章 In溶媒によるカルコパイライト型四元半導体混晶の溶液成長		58
4-1	緒言	58
4-2	状態図と溶液成長	59
4-2-1	CuGa _x In _{1-x} S ₂ -In系	59
4-2-2	CuGa _x In _{1-x} Se ₂ -In系	64
4-2-3	CuAl _x Ga _{1-x} Se ₂ -In系	66
4-3	T H M法によるバルク単結晶成長	69
4-3-1	CuGa _x In _{1-x} S ₂ (x=0.6)のT H M成長	69
4-3-2	CuGa _x In _{1-x} Se ₂ (x=0.7)のT H M成長	73
4-4	結言	75
第5章 CuI溶媒によるカルコパイライト型半導体の溶液成長		76
5-1	緒言	76
5-2	状態図と溶液成長	76
5-2-1	CuGaS ₂ -CuI系およびCuGaSe ₂ -CuI系状態図	76
5-2-2	溶液ブリッジマン法による成長と評価	77
5-3	T H M法によるCuGaS ₂ バルク単結晶成長と評価	80
5-3-1	T H M成長条件	80
5-3-2	CuGaS ₂ のT H M成長と評価	81
5-4	結言	85

第6章	ヨウ素輸送法によるカルコパイライト型半導体混晶の結晶成長と評価	86
6-1	緒言	86
6-2	ヨウ素輸送法による混晶の成長と評価	87
6-2-1	$\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 混晶の成長と評価	87
6-2-2	$\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶の成長と評価	89
6-2-3	$\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶の成長と評価	94
6-3	結言	98
第7章	カルコパイライト型半導体の気相エピタキシャル成長	99
7-1	緒言	99
7-2	2過程閉管式ヨウ素輸送法によるエピタキシャル成長	101
7-2-1	2過程エピタキシャル成長	101
7-2-2	$\text{CuGaS}_2\text{-I}_2$ 系および $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2\text{-I}_2$ 系の相平衡	102
7-2-3	$\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2\text{-I}_2$ 系の相平衡	105
7-2-4	CuAlS_2 のエピタキシャル成長	108
7-2-5	CuAlSe_2 のエピタキシャル成長	113
7-3	3過程閉管式ヨウ素輸送法によるエピタキシャル成長	117
7-3-1	CuGaSe_2 および CuAlSe_2 とヨウ素との反応の温度依存性	117
7-3-2	3過程エピタキシャル成長の成長条件	120
7-3-3	CuAlSe_2 のエピタキシャル成長	123
7-4	結言	127
第8章	結論	128
付録 A	アンプル先端での核発生の制御	132
B	Delta Lattice Parameter (DLP)モデル	134
C	$\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2\text{-I}_2$ の相平衡	136
謝辞		142
参考文献		143
研究業績目録		149

第1章 序論

1-1 本研究の背景

今日の半導体の主流はシリコンであるが、高速電子デバイスやオプトエレクトロニクス分野のデバイス用材料として、化合物半導体が注目されている。特に、光通信や衛星放送などの分野、また各種表示装置では、その主役は化合物半導体である。化合物半導体を用いた光デバイスの時代的要求は、半導体レーザーや発光ダイオードの短波長化にある。青色から紫外に至る波長領域をカバーする半導体レーザーの実現は、光ディスクメモリーの高密度化や高速化などの点で光情報関連分野で特に期待されているが、さらに光計測、光化学、医療、バイオ技術分野に及ぼす影響も多大である。また、青色発光ダイオードは、光の三原色の実現にとり不可欠である。現在最も多用されている半導体レーザーはⅢ-V族半導体混晶AlGaAs系で、780nmの光源が光ディスクメモリー用として主流になっている。また、既にAlGaInP四元混晶で670nmの製品も実用化されており、さらに630nmも試作レベルで実現されている。しかし、Ⅲ-V族半導体による限界は580~590nmであると考えられ、緑色より短波長用の材料としては、ZnS、ZnSe等のⅡ-VI族半導体を中心に研究が行われている。これらⅡ-VI族半導体における最大の研究課題は、低抵抗で安定なp型結晶の作製であり、1991年3M(米国)のグループによって、電流駆動による77Kでのレーザー発振が報告[1]されてからも、その状況に変わりはない。

一方、p型伝導が支配的であり、ZnSやZnSe等と同程度の禁制帯幅をもつ材料として、CuGaS₂等のカルコパイライト型半導体が1970年代初頭より注目されている。このカルコパイライト型半導体とは、黄銅鉱(chalcopyrite、CuFeS₂)にその名前が由来し、これと同型の結晶構造を有するⅠ-Ⅲ-VI₂族およびⅡ-Ⅳ-V₂族化合物群の総称である。Ⅰ-Ⅲ-VI₂族化合物は、1953年、Hahnらによって初めて合成され[2]、Goodmannらによって半導体としての性質を持つことが指摘された[3]。1970年代前半には、ベル研究所(米国)のShayらを中心に精力的に研究が行われ、結晶の作製や主な基礎物性の解明が行われた[4]。また、彼らによってⅡ-VI族半導体とのヘテロ接合形成が初めて試みられた。

Ⅰ-Ⅲ-VI₂族化合物は、全て直接遷移型のバンド構造をもち、オプトエレクトロニクス用として期待されてきたが、この20年間における応用面での進歩は、太陽電池用材料としてのCuInSe₂[5,6]とCO₂レーザー用の波長変換結晶としてのAgGaS₂およびAgGaSe₂[7,8]を除けばほとんど無く、Ⅱ-VI族半導体とのヘテロ接合を利用した発光デバイスに関しては皆無である。この最大の原因は、良質の単結晶が得られなかったことによることは明白である。1987年、HaraらはMOVPE法(Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy法、有機金属化合物気相エピタキシャル成長法)を用いてCuGaS₂のエピタキシャル成長を行い[9]、

光デバイス実現への第一歩を踏み出したが、当時は基板結晶として使用可能なカルコパイライト型半導体のバルク単結晶の作製は行われておらず、GaPが基板として用いられた。そのため、基板とエピタキシャル層との熱膨張係数の違いや相互拡散のため、デバイス形成に十分な良質の単結晶薄膜は得られなかった。

また、カルコパイライト型半導体の物性研究も継続的に行われているが、多くの化合物で、禁制帯幅や格子定数のような最も基礎的な物性定数についても報告者によって値が異なり、まして格子欠陥の活性化エネルギー等では、報告されている値のばらつきは一層大きい。この原因の一つには、II-VI族半導体と同様に、結晶の原子間結合にイオン性が加わり、元素半導体やIII-V族半導体に比べて凝集エネルギーが小さいため、欠陥生成エネルギーも小さく、高密度の欠陥が導入されやすくなることが挙げられる。また、構成元素数も3以上と多いため、真性欠陥に関しても多数の組み合わせが存在する[10]ことなど、本材料固有の問題ある。さらに、これと関係して良質で大型のバルク単結晶が作製されていないため、制御性良く物性研究を行うことが不可能であったことによる。

このようにカルコパイライト型半導体のデバイス応用と物性研究の両面において、良質で大型のバルク単結晶の作製は非常に重要である。カルコパイライト型半導体の結晶成長は、III-V族およびII-VI族半導体の成長法と基本的には同じ方法で行われてきた。AgGaS₂、AgGaSe₂[11, 12]、およびCuInSe₂[13, 14]は、GaAsやZnSeの成長で用いられているブリッジマン法によってバルク単結晶が作製され、また、物性測定用の比較的良質な結晶作製法として、CdSやZnSの成長に従来より用いられているヨウ素輸送法が多用されている。また、エピタキシャル成長についても、クロライドVPE法（Chloride Vapor Phase Epitaxy法、クロライド気相エピタキシャル成長法）[15, 16]やMOVPE法[9, 17]が行われており、MBE法（Molecular Beam Epitaxy法、分子線エピタキシャル成長法）[18]も試みられている。しかし、カルコパイライト型半導体の多くでは、詳細な状態図がほとんど分かっていないのが現状であり、また、I₂VI-III₂VI₃の擬二元系[19-25]として報告されている状態図においても、正確にカルコパイライト結晶の成長領域を示しているものはほとんどない。さらに、I族元素としてCuを含むカルコパイライト型半導体では、融点下で相転移を伴ったり、非調和融解であるため、融液成長法によって大型で良質のバルク単結晶を作製することは困難である。

以上のように、カルコパイライト型半導体、特にZnSやZnSeとのヘテロ接合形成が有望なCuGaS₂やCuGaSe₂等の良質なバルク単結晶作製の必要性は明白であるが、材料固有の結晶作製の困難さもあり、これまで多くの化合物のバルク単結晶作製は実現していなかった。本研究では、良質のバルク単結晶作製法として、適当な溶媒を用いることによって低温成長が可能な溶液法が最も適していると判断し、この方法による結晶成長を行った。溶液成長用の溶媒は、III-V族およびII-VI族半導体では、GaAsやGaSbでのGa、ZnTeでのTeのように構成元素を用いて成長可能な化合物が多いのに対し、カルコパイライト型半導体では、

In以外では低温成長が可能な構成元素の溶媒はほとんどない。In溶媒によるCuGaS₂等の溶液成長に関する先駆的研究は、Yamamotoらによって行われたが[26]、HsuらによるCuInS₂のTHM(Traveling Heater Method)成長[27]以外では、バルク単結晶の作製は成功していなかった。この原因は、溶液についての詳細な状態図の研究がなかったことによる。したがって、本研究では、まずInを溶媒として取り上げ、CuGaS₂およびCuGaSe₂等のIn溶液の状態図を作成し、結晶成長に適用した。バルク単結晶の作製には、溶液成長法のうち、組成均一で大型の単結晶成長に適するTHM法を用いた。また、CuI溶媒についても、良質な結晶の成長が期待できるため取り上げた。Alを含む化合物については、大型のバルク単結晶の作製は一般に困難であるため、同族のカルコパイライト型半導体を基板に用いてエピタキシャル成長を行った。

1-2 カルコパイライト型半導体の概説

I-III-VI₂族カルコパイライト(chalcopyrite)型化合物は、図1-1(a)に示す閃亜鉛鉱(zincblende)構造のII-VI族化合物のII族原子の半分をI族、他の半分をIII族原子に置き換えたカルコパイライト構造(図1-1(b))を持つ。したがって、その単位胞は閃亜鉛鉱構造の単位胞をc軸方向に2段に重ねた構造を持ち、結晶系は正方晶系となり、空間群はI $\bar{4}2d$ (点群 $\bar{4}2m$)に属する[4]。各原子の結合は四面体配位しているが、I-VI、III-VIの原子間距離の異なる二種の化学結合が存在するため、格子定数aとcの比は必ずしも2にはならない(表1-1 参照)。

結晶構造や構成原子の類似性から、カルコパイライト型化合物のバンド構造は、II-VI族やIII-V族化合物の閃亜鉛鉱構造を基準に考察される場合が多い[28-30]。カルコパイライト型構造の基本格子は、対応する閃亜鉛鉱構造の基本格子の4倍の体積をもつので、逆格子空間では1/4となり、ブリルアン帯も1/4となる。図1-2にカルコパイライト構造と閃亜鉛鉱構造の第一ブリルアン帯を示す(c/a=2)。カルコパイライト構造のブリルアン帯での各点は、閃亜鉛鉱構造のブリルアン帯の4つの点に対応している。例えば、カルコパ

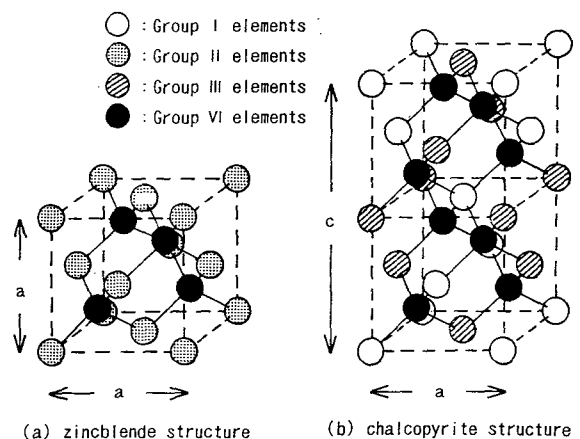


図1-1 化合物半導体の結晶構造。
(a)閃亜鉛鉱構造、(b)カルコパイライト構造。

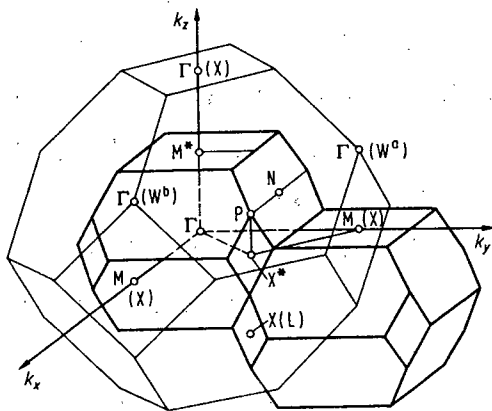


図1-2 カルコパイライト構造（太線）と閃亜鉛鉱構造（細線）の第一ブリルアン帯. 対称性を明白にするために、カルコパイライト構造のものは2つ示した。

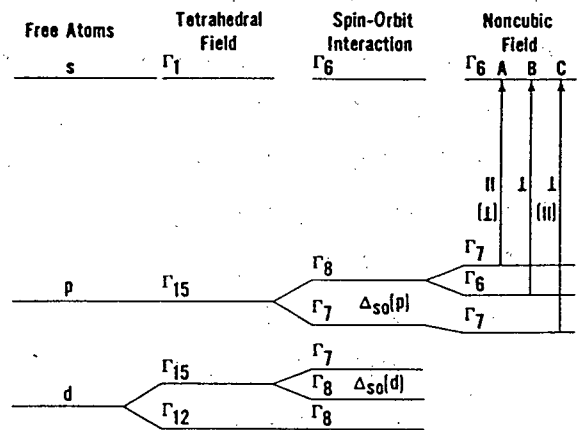


図1-3 I-III-VI₂族カルコパイライト型化合物のΓ点におけるバンド構造。

パイライト構造の $\Gamma(0,0,0)$ 点には、閃亜鉛鉱構造の $\Gamma(0,0,0)$ 、 $X(0,0,2\pi/a)$ 、 $W(0,2\pi/a,\pi/a)$ 、 $W(2\pi/a,0,\pi/a)$ が対応している（図1-2参照）。この対応と適合関係により、閃亜鉛鉱構造の伝導帯の Γ_1 と X_1 レベルは、カルコパイライト構造では Γ_1 と Γ_3 となり、さらにスピン軌道相互作用も考えれば Γ_6 と Γ_7 になる。また、閃亜鉛鉱構造の価電子帯の頂上 Γ_{15} は3重縮退レベルであるが、カルコパイライト構造では Γ_4 と Γ_5 に分離し、スピン軌道相互作用により Γ_7 、 Γ_6 、 Γ_7 と完全に縮退が解ける。このため、光吸収等の光学的特性は異方性を示す（ただし、本研究では、偏光を用いた測定を行っていないため、光吸収測定で求められる禁制帯幅は、伝導帯の底と分離した価電子帯の最高の準位との間の遷移（図1-3のA遷移）による。）。

I-III-VI₂族化合物では、 Γ_1 レベルが最低の伝導帯で、全て直接遷移型となる。閃亜鉛鉱構造では、価電子帯としてp軌道によるレベルだけを考えたが、I-III-VI₂族化合物では、CuあるいはAgのd軌道によるレベルの影響も考慮しなければならない（図1-3）。正方対称な結晶場の影響によって、p軌道による Γ_{15} は同じ対称性を持つd軌道による Γ_{15} の影響を受けると考えられ、この影響は価電子帯のバンドを押し上げるように働き、禁制帯幅を減少させる。また、p軌道とd軌道による Γ_{15} レベルのスピン相互作用による分離は逆の符号を示すため、p-d相互作用は価電子帯のスピン相互作用を小さくする[31]。例えば、報告されているCuGaS₂の禁制帯幅とスピン相互作用による分離エネルギーは2.5 eVと-0.017eVであるのに対し、ZnSでは3.8eVと0.086eVである[32]。このようにI-III-VI₂族化合物の禁制帯幅および価電子帯のスピン相互作用による分離は、p軌道とd軌道のレベル間の相互作用によって、アイソエレクトロニックなII-VI族化合物の値と比べて小さくなる。

表1-1に本研究に関連するI-III-VI₂族半導体の諸物性を示す。I-III-VI₂族カルコパイライト型半導体のうち、禁制帯幅の小さな化合物ではp-n両伝導型の結晶が得られるが、禁制帯幅の大きな化合物ではp型伝導のみである。また、I族としてCuを含む化合物では、アニオン(SまたはSe)雰囲気中でアニールを行うことによってp型の低抵抗となり、真空雰囲気でのアニールによっては高抵抗となる傾向がある[33]。

現段階では、カルコパイライト型半導体の多くの化合物の電気伝導は、結晶のストイキオメトリ比からのずれに起因する格子欠陥や材料に含まれている不純物によって支配されていると考えられる。CuGaS₂等では不純物添加による伝導度の制御も試みられているが、多くの補償欠陥が存在するため、再現性良く電気伝導を制御することは困難である[34, 35]。

表1-1 本研究関連のI-III-VI₂族化合物の諸物性[4, 32, 36].

化合物	禁制帯幅 (eV)	格子定数(Å)		密度 (g/cm ³)	融点 (°C)
		a	c/a		
CuAlS ₂	3.49	5.32	1.960	3.45	1300
CuAlSe ₂	2.72(77K)	5.60	1.948	4.69	1200
CuAlTe ₂	2.06	5.96	1.97	5.47	1140
CuGaS ₂	2.46	5.35	1.958	4.38	1250
CuGaSe ₂	1.68	5.61	1.962	5.57	1070
CuGaTe ₂	1.24	6.00	1.985	5.95	870
CuInS ₂	1.53	5.52	2.007	4.74	1090
CuInSe ₂	1.00	5.79	2.003	5.77	990
CuInTe ₂	1.06	6.17	2.00	6.10	780
AgAlS ₂	3.13	5.70	1.80	3.93	1150
AgAlSe ₂	2.55	5.96	1.85	4.99	950
AgAlTe ₂	2.27	6.30	1.88	6.15	730
AgGaS ₂	2.64	5.75	1.79	4.70	1050
AgGaSe ₂	1.80	5.98	1.82	5.70	860
AgGaTe ₂	1.32	6.29	1.90	6.08	680
AgInS ₂	1.87	5.82	1.92	4.97	880
AgInSe ₂	1.24	6.095	1.92	5.82	785
AgInTe ₂	0.95	6.43	1.96	6.05	690

1-3 本研究の目的

I-III-VI₂族カルコパイライト型半導体を用いたデバイス応用として、最も期待されているものは、禁制帯幅の大きい化合物では、II-VI族半導体とのp-nヘテロ接合による短波長発光デバイス形成であり、禁制帯幅の小さいCuInSe₂などでは、安定で高効率な太陽電池形成である。

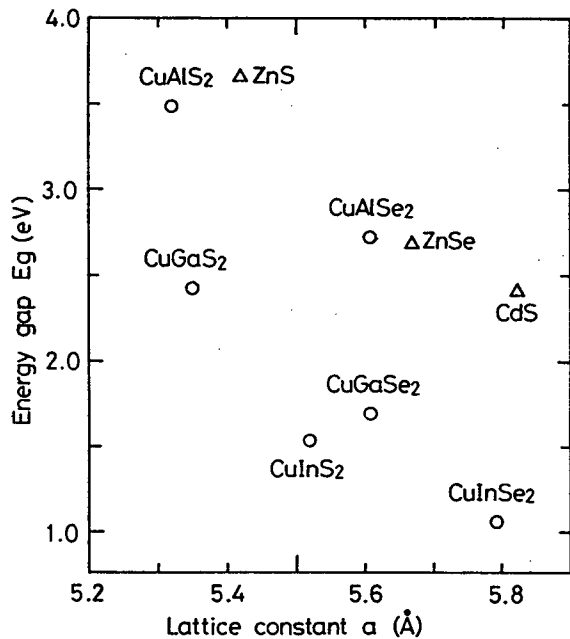


図 1-4 I-III-VI₂族カルコパイライト型半導体の格子定数と禁制帯幅の関係。関連するII-VI族半導体も含む。

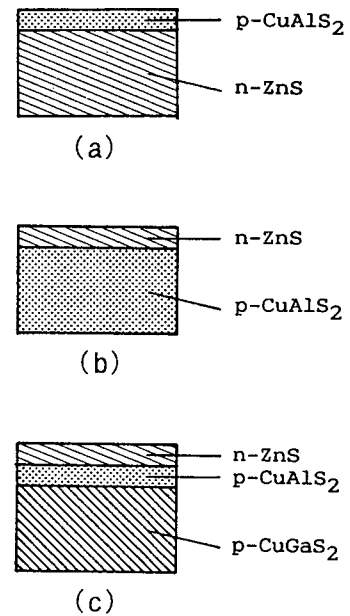


図 1-5 n-ZnSとp-CuAlS₂とのヘテロ接合形成法。

CuAlS₂およびCuAlSe₂等は、図1-4に示すようにZnSおよびZnSe等とそれぞれほぼ格子整合しているため、これらとのヘテロ接合によるデバイス形成が期待される。しかし、図1-5(a)に示すようなZnSおよびZnSeを基板に用いたカルコパイライト型半導体のエピタキシャル成長では、成長温度が約600°C以上と高くなるため、界面での構成原子の相互拡散により、基板やエピタキシャル層の特性が著しく変化するという問題がある。また、(b)のようなCuAlS₂およびCuAlSe₂を基板にする場合には、Alが高温で化学的に活性であるため、これらのバルク結晶の成長が難しい点が問題となる。そのため、(c)に示すように同族のCuGaS₂およびCuGaSe₂のバルク単結晶を基板として用いて、CuAlS₂およびCuAlSe₂をそれぞれエピタキシャル成長し、その上に比較的低温成長が可能なZnSおよびZnSeのエピタキシャル成長を行うデバイス形成法が有望であると考えられる。例えば、n-ZnSe/p-CuAlSe₂ヘテロ接合デバイスの形成では、CuGaSe₂バルク単結晶を基板としてCuAlSe₂のエピタキシャル成長をまず行う。この際には、少なくとも約600°Cの成長温度が必要となるが、基板とエピタキシャル層は同族半導体であるため、相互拡散が生じてもIII族原子間の置換により混晶が形成されるだけで、ドナーやアクセプタの導入はなく、特性に与える影響は比較的小さいと考えられる。また、そのエピタキシャル層上に成長を行うZnSeでは、約150°Cの低温でエピタキシャル成長が可能[37]で、相互拡散やそれによるCuAlSe₂エピタキシャル層の特性変化の抑制が期待できる。さらに、CuGa_{0.6}In_{0.4}S₂やCuGa_{0.7}In_{0.3}Se₂混晶

を基板に用いれば、 $n\text{-ZnS}/p\text{-CuAl}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2/p\text{-CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ や $n\text{-ZnSe}/p\text{-CuAl}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2/p\text{-CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ 等の格子整合型デバイス形成も可能となる(表1-2)。

一方、カルコパイライト型半導体の物性は、 CuGaS_2 や CuInSe_2 を中心に広く調べられているが、特性を決めている格子欠陥・不純物の種類やエネルギー準位の深さなどは、報告者により必ずしも一致しておらず、詳細は不明な点が多い。これは、カルコパイライト型半導体が多元系であるため、真性格子欠陥の種類が多く問題が複雑であること、また成長法の違い等により組成がばらつくこと等に起因している。したがって、詳細な物性の解明には、良質で大型のバルク単結晶を用いて、制御性よく格子欠陥や不純物を導入して実験を行うことが不可欠である。

このようにデバイス応用、物性研究の両面において、大型で良質のバルク単結晶を得ることは、極めて重要であり、かつ、バルク単結晶作製法の確立が、この化合物の研究開発の進展や実用化のために必要不可欠であることは疑いようもない。

表1-2 本研究の対象のカルコパイライト型半導体の主な特徴とその期待される応用の例。

化合物	主な特徴	期待される応用の例
CuAlS_2	禁制帯幅が大, p型	短波長発光デバイス用材料
CuAlSe_2	禁制帯幅が大, p型	短波長発光デバイス用材料
CuGaS_2	禁制帯幅が大, p型, CuAlS_2 とほぼ格子整合	短波長発光デバイス用材料, CuAlS_2 エピタキシャル成長用基板
CuGaSe_2	吸収係数が大, CuAlSe_2 とほぼ格子整合	太陽電池用材料, CuAlSe_2 エピタキシャル成長用基板
CuInS_2	吸収係数が大, pn両 伝導型結晶が作製可能	太陽電池用材料
CuInSe_2	吸収係数が大, pn両 伝導型結晶が作製可能	太陽電池用材料
$\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$	$x=0.6$ で ZnS と格子整合	短波長発光デバイス用材料
$\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$	$x=0.7$ で ZnSe と格子整合	短波長発光デバイス用材料
$\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$	x の全域で CuGaSe_2 と ほぼ格子整合	可視域(青~赤色)発光デバイス 用材料
$\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$	$x=0.6$ で ZnS と格子整合	格子整合型発光デバイス用基板
$\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$	$x=0.7$ で ZnSe と格子整合	太陽電池用材料, 格子整合型発光デバイス用基板

本研究の目的は、I-III-VI₂族カルコパイライト型半導体の大型で良質のバルク単結晶を作製する技術を確立するために必要な基礎的知見を得ること、また、CuAlS₂等のAl系化合物のエピタキシャル成長では、同族のCuGaS₂等のバルク単結晶を基板に用いる方法が有用であることを実証することである。

したがって、本研究では、I-III-VI₂族カルコパイライト型半導体のうち、I族Cu、III族Al, Ga, In, VI族S, Seを含む三元半導体と四元混晶を取り上げた。I-III-VI₂族カルコパイライト型半導体のうち、AgGaS₂等のAg系化合物は、単結晶が既に市販されているため、また、VI族としてTeを含む化合物は、ヘテロ接合形成に有望なn型で禁制帯幅の大きい半導体がないため、本研究の対象外とした。

1 - 4 論文の構成

本論文は、図1-6に示すように第1章序論、第2章から第7章の本論、および第8章の結論から構成されている。

第1章では、本研究の背景とカルコパイライト型半導体の結晶構造や諸特性などについて概説を行い、研究の目的を明確にした。

第2章では、カルコパイライト型半導体の結晶成長法と本研究に用いた評価法について述べる。まず、結晶成長を行う場合に不可欠なカルコパイライト型半導体の状態図について概説する。カルコパイライト型半導体の大型バルク単結晶作製法としては、溶液成長法が有用であり、特にTHM法は、固-液界面温度を一定に保った成長法であるため、本研究の多元系化合物やその混晶の成長には最適であると考えられる。このため、第3章から第5章のバルク単結晶成長には、THM法を用いた。このTHM法の溶媒の選択、成長法、および実験に用いた成長装置について述べる。つぎに、物性測定用の比較的良質な結晶が成長可能な方法で、第6章の混晶の成長、および第7章の気相エピタキシャル成長にも用いたヨウ素輸送法について説明する。また、研究で用いた主な評価法とその装置について述べる。

第3章および第4章は、In溶媒を用いた溶液成長を取り上げ、第3章では、カルコパイライト型三元半導体結晶CuGaS₂、CuGaSe₂、およびCuInSe₂の溶液成長、第4章では、四元混晶CuGa_xIn_{1-x}S₂、CuGa_xIn_{1-x}Se₂、およびCuAl_xGa_{1-x}Se₂の溶液成長についての研究をまとめる。まず、第3章では、CuGaS₂-In、CuGaSe₂-In溶液の状態図を作成し、In溶液の液相が二相に分離する温度域を調べ、THM法によるバルク単結晶成長に適した温度を決定した。この結果をもとに、THM法によってバルク単結晶の作製を行い、電気的・光学的特性を

評価した。また、種結晶を用いたT H M成長によって、歩留まりの向上と結晶方位の簡便な決定が可能であることを示す。つぎに、T H M成長のzoneの溶質をアニオン(S、Se)過剰にすることによって、成長温度の低温化が可能であることを述べる。第4章では、混晶のIn溶液の状態図を作成し、液相が二相に分離する温度域と、任意な組成の混晶を得るための溶液組成を決定した。この結果をもとに、ZnSおよびZnSeにそれぞれ格子整合する $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ 混晶、 $\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ 混晶のバルク単結晶をT H M法によって作製した。また、 $\text{CuAl}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$ のInを溶媒とする液相エピタキシャル成長の検討を行う。

第5章では、溶媒としてCuIを用いた CuGaS_2 と CuGaSe_2 の溶液成長について述べる。 CuGaS_2 および CuGaSe_2 のIn溶液からの成長結晶は、Inを含む混晶となるが、CuI溶媒での溶液成長では、混晶が形成されず、比較的良好な光学特性を示す結晶が得られた。CuI溶液中での状態図、溶液成長により得られた結晶の評価をまとめ、CuI溶媒のT H M法による CuGaS_2 のバルク単結晶成長について述べる。

第6章では、Al系カルコパイライト型半導体混晶のヨウ素輸送法による結晶成長と評価について述べる。Al系混晶は、溶液成長法ではバルク単結晶の作製が困難であるため、本研究では、ヨウ素輸送法を用いて $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 、 $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 、および $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ の結晶成長を行った。まず、これらの混晶がxの全域で成長可能であることを示し、格子定数、禁制帯幅等の物性定数や光学的特性を調べた。

第7章では、閉管式ヨウ素輸送法を用いたカルコパイライト型半導体 CuAlS_2 および CuAlSe_2 の気相エピタキシャル成長について述べる。基板には、エピタキシャル層と同族の CuGaS_2 、 CuGaSe_2 、およびIn溶媒のT H M成長によって得られた混晶を用いた。まず、基板結晶とヨウ素との相平衡の実験、および熱力学的計算を行い、CuIの凝縮が生じない条件を決定した。エピタキシャル成長は、基板クリーニングと成長とで行う2過程法と、これの問題点を改善し、基板クリーニングの前に原料とヨウ素との平衡反応を行う3過程法を用いた。

第8章では、本研究の研究成果を総括し、得られた結論をまとめる。

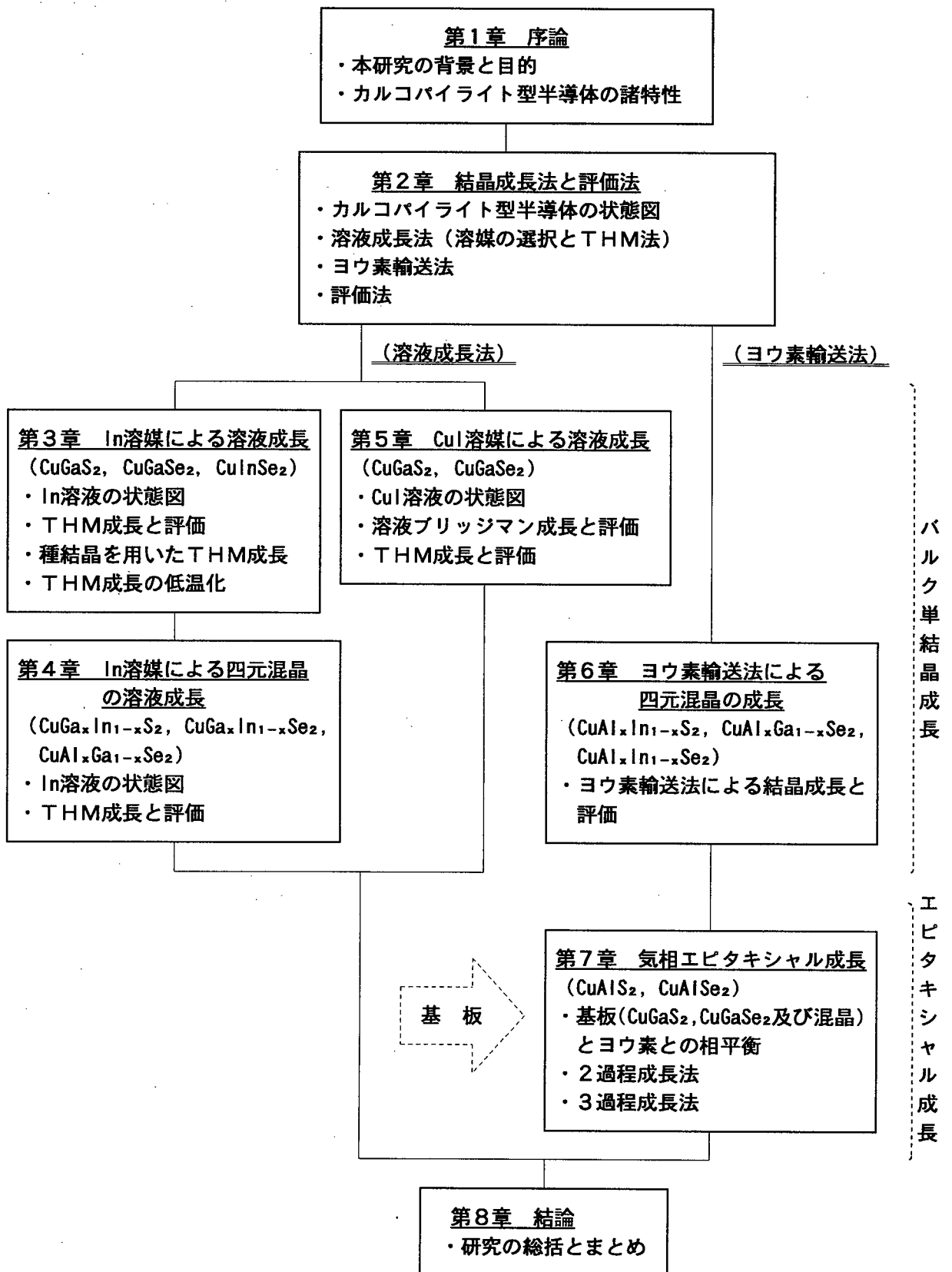


図 1 - 6 本論文の構成.

第2章 カルコパイライト型半導体の結晶成長法と評価法

2-1 緒言

1-3節で述べたように、デバイス応用、物性解明の両面において、大型で良質の結晶を得ることは極めて重要である。これまでI-III-VI₂族カルコパイライト型半導体の結晶成長は、主に融液成長法やヨウ素輸送法を用いて行われてきた。I-III-VI₂族化合物の多くは、融点が高く、融液成長法では、相転移を経て安定なカルコパイライト構造を持つ結晶が成長するため、格子欠陥の少ない単結晶の成長は一般に困難であり、また、ヨウ素輸送法は、大型の単結晶の作製に適した成長法ではない。したがって、溶液成長法を適用し、適当な溶媒を用いることによって、直接カルコパイライト結晶が得られる温度で成長を行うことが、有用であると考えられる。特に、THM法は、溶液の帯域(zone)を用いた成長法であるので、カルコパイライト型半導体の良質で大型のバルク単結晶成長法として最も適していると判断でき、本研究では、主にこの方法によってバルク単結晶成長を行った。

一方、III族の構成元素としてAlを含む化合物は、禁制帯幅が大きいため短波長領域の光デバイスへの応用が期待されているが、一般に溶液成長法によっては、バルク単結晶の作製は困難なものが多い。したがって、Al系化合物では、気相エピタキシャル成長法が有用であると考えられる。MBE法[18]では、硫黄などのVI族元素の蒸気圧が高いことや、多元系であるためストイキオメトリ比の制御が困難になることなどが予測される。このため、化学反応を利用したクロライドVPE法[15, 16]やMOVPE法[9, 17]などの気相成長法が候補として考えられる。しかし、クロライドVPE法では、石英製の反応管を用いた場合、AlCl₃(またはAlCl)が石英と反応をする可能性がある。これに対して、ヨウ素輸送法では、AlI₃(またはAlI)の石英との反応は比較的弱いため、物性測定を目的とするバルク結晶の成長に多用されており、比較的良質な結晶が成長可能である。したがって、このヨウ素輸送法を用いたエピタキシャル成長においては、良質な単結晶薄膜の成長が期待できる。

本章では、まず、結晶成長を行う場合に不可欠なI-III-VI₂族カルコパイライト型半導体の状態図を概説し、結晶成長の検討を行う。つぎに、バルク単結晶成長に用いたTHM法(第3~5章)に関して、溶媒の検討、THM法の原理と利点、成長装置、および成長条件等について述べる。また、Al系カルコパイライト型半導体混晶の成長(第6章)、および気相エピタキシャル成長(第7章)に適用したヨウ素輸送法についても概説する。さらに、研究に用いた評価法とその装置について述べる。

2-2 カルコパイライト型半導体の状態図

結晶成長を行う場合、状態図についての知見が必須である。カルコパイライト型半導体の多くのものについては、 $I_2VI-III_2VI_3$ の二元化合物間の擬二元系状態図[20-25]が報告されている。このうち、 $AgGaS_2$ や $AgGaSe_2$ では、ストイキオメトリ組成の融液から直接カルコパイライト相が成長可能であり[11, 12]、融液成長法によって大型の単結晶の成長が行われている。しかし、I族元素としてCuを含む化合物(Cu-III-VI₂族半導体)では、融点下でまず閃亜鉛鉱構造の固相が成長し、冷却を続けると相転移によってカルコパイライト相が形成されるか、融液と閃亜鉛鉱構造の固相との包晶反応によってカルコパイライト相が形成される[19]。

包晶反応による成長の例として、図2-1(a)に $CuGaSe_2$ の擬二元系状態図[20]を示す。カルコパイライト構造を持つ固相は、 $1030^{\circ}C$ 以下の温度で Ga_2Se_3 の濃度が50~60mol%の範囲で存在している。融液法によって成長を行う場合、 $CuGaSe_2$ のストイキオメトリの組成($Cu_2Se:Ga_2Se_3=50:50$)の融液より徐冷を行うと、初晶として閃亜鉛鉱型の固相が析出し、 $1030^{\circ}C$ でこの固相と融液との包晶反応によって、カルコパイライト相が生成する。このような包晶反応によって結晶が成長する場合、包晶点で多数の核が生じやすいため、融液成長法によって単結晶を得ることは非常に困難である。

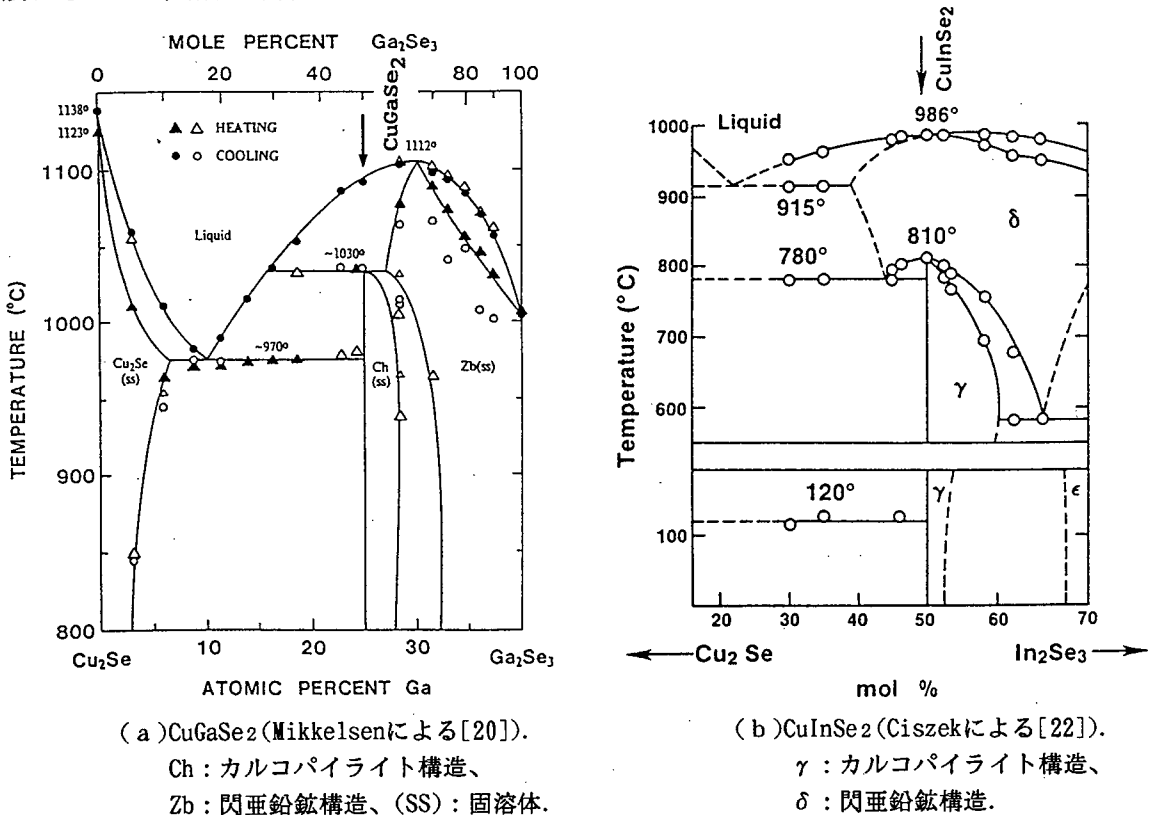


図2-1 I-III-VI₂族カルコパイライト型半導体の擬二元系状態図。

また、CuInSe₂は固相の相転移によって成長する[22]。図2-1(b)に示すように、融液からまず δ 相（閃亜鉛鉱構造）が成長し、約810°Cで固相の相転移によって γ 相（カルコパイライト構造）に変わる。CuInS₂についても同様の状態図[24]が報告されており、固相の相転移を経てカルコパイライト相が成長する。

CuGaS₂の状態図は、Koktaらによる報告[23]があるが、包晶反応や固相の相転移の有無など詳細は不明である。融液成長の報告もあるが、融点は約1250°Cの高温であり、また、得られる結晶はCuGaS₂のストイキオメトリからずれたCu過剰の結晶とGa過剰の結晶とに分かれる[38]。したがって、調和融解ではないと考えられる。

表2-1にCu-III-VI₂族カルコパイライト型半導体の融点とカルコパイライト相の成長過程をまとめる（ただし、CuInS₂については、HsuらによってT H M成長が行われ、バルク単結晶が得られている[27]ため、本研究では取り上げていない。）。このようにI族元素としてCuを含むカルコパイライト型半導体は、一般に融液からの成長は困難であり、相転移温度以下で成長を行うことが望ましい。したがって、大型のバルク単結晶を作製するためには、溶液成長法が適した方法であると考えられる。

表2-1 カルコパイライト型半導体の融点と成長過程。

化合物	融点(°C)	カルコパイライト相の成長過程	文献
CuGaS ₂	1250	非調和融解（相転移は不明）	[23]
CuGaSe ₂	1070	包晶反応（1030°C）	[20]
CuInS ₂	1090	固相相転移（ $\zeta \rightarrow \delta \rightarrow \gamma^*$, 980°C）	[24]
CuInSe ₂	986	固相相転移（ $\delta \rightarrow \gamma^*$, 810°C）	[22]

* ζ ：結晶構造不明、 δ ：閃亜鉛鉱構造、 γ ：カルコパイライト構造

2-3 溶液成長と溶媒の選択

カルコパイライト型半導体のバルク単結晶作製法として溶液成長法は有用である。表2-2にカルコパイライト型半導体の溶液成長および状態図の研究をまとめる。溶液成長を行う場合、溶媒の選択が重要となる。CuInS₂およびCuInSe₂の溶液成長用溶媒としては、構成元素であるInが、比較的大きな溶解度をもつこと、In溶液からこれらの化合物が成長可能であることより、最適であると考えられる。CuGaS₂およびCuGaSe₂の溶液成長用の金属

表 2-2 カルコパイライト型半導体の溶液成長および状態図の研究.

溶質	溶媒	成長結晶	文献
CuGaS ₂	Ga	(GaS)*	[23]
	In	CuGa _x In _{1-x} S ₂	[26], [39]
	Te	CuGaS ₂	[40]
	Sn	CuGaS ₂	[41], [42]
	Pb	CuGaS ₂	[42]
	CdCl ₂	CuGaS ₂ for X ^z >0.05	[43]
	CdI ₂	CuGaS ₂	[43]
CuGaSe ₂	Ga	(GaSe)*	[44]
	In	(Ga _x In _{1-x} Se for X ^z <0.3)*, CuGa _x In _{1-x} Se ₂ for X ^z >0.3	[45]
	Te	(Cu ₂ Ga ₄ (SeTe) ₇)**	[46]
	Sn	(SnSe-CuGaSe ₂ two-phase mixture)	[44]
	Pb	CuGaSe ₂	[44]
	Bi	CuGaSe ₂	[44]
CuInS ₂	In	CuInS ₂	[27], [47]
CuInSe ₂	In	CuInSe ₂	[48]
	Bi	CuInSe ₂	[49]

(注) ・ X^z : 溶液中の溶質(カルコパイライト型半導体)のモル比
 ・ ()中の化合物はカルコパイライト構造と異なる (* : 板状結晶、
 ** : 閃亜鉛鉱構造)

溶媒としては、Ga、In、Te、Bi、Pb、Sn等が検討されている。このうち、Ga溶液からの成長結晶はカルコパイライト相とはならないため、Gaは溶媒として適さない。In溶媒では、カルコパイライト結晶の成長が可能であり、また他の溶媒よりも大きな溶解度をもつ。さらに、CuGaS₂およびCuGaSe₂の成長結晶中へのInの混入は、Ⅲ族元素Gaとの置換による混晶が形成されるため、成長結晶の物性に与える影響は比較的小さいと考えられる。

以上の諸点を考慮して、本研究の第3章および第4章では、カルコパイライト型半導体CuGaS₂、CuGaSe₂、CuInSe₂、およびCuGa_xIn_{1-x}S₂、CuGa_xIn_{1-x}Se₂混晶の溶液成長用溶媒とし

てInを取り上げた。

In溶液からの成長では、 CuGaS_2 および CuGaSe_2 は、数% CuInS_2 および CuInSe_2 を含む混晶となる。Inを含まない純粹の CuGaS_2 および CuGaSe_2 結晶を得るため、溶液成長用溶媒として、ハロゲン化物のCuIを候補として考えた。ヨウ素輸送法によって作製される結晶は、比較的良質であることが知られているが、2-5節で詳述するように、ヨウ素量の多い場合のヨウ素輸送法では、CuI融液を介した成長機構も存在する。このことより、CuIを溶媒に用いた溶液成長によって、良質のカルコパイライト結晶が得られる可能性があると考え、第5章では、CuI溶媒による溶液成長を行った。なお、ハロゲン化物を溶媒としたカルコパイライト型半導体の溶液成長として、 CuGaS_2 に対しては CdCl_2 および CdI_2 を溶媒に用いた研究があり、それぞれ約 540°C 、約 390°C までの低温成長が可能であることが示されている[43]。しかし、これらのハロゲン化物は、吸湿性が大きいという欠点をもつ。これに対し、本研究で着目したCuIは、室温においてはかなり安定[50]であるため取り扱いが容易であり、さらにCuは構成元素であるという利点がある。

2-4 THM法によるバルク単結晶成長と成長装置

THM法は、帯域融液法と溶液成長法とを組み合わせた成長法である。THM法による単結晶成長は、C. C. HeinがSiに用いたのが最初であり[51]、II-VI族、III-V族等の化合物や混晶の成長に用いられている[52-56]。THM法の詳細については、Wolffらの報告[57]に詳しくまとめられている。

THM法の原理を図2-2(c)に示す。同図(a)は帯域融液法で、結晶の融点以上の温度のzone部でfeed多結晶Aの一部が融解し、zone下部で融液 A_L より結晶A'の成長が行われる。(b)は溶液成長法の一つで、アンプルを降下させることによって結晶成長を行う溶液ブリッジマン法である。はじめにfeed多結晶Aとその全体を溶解する溶媒Bをアンプル

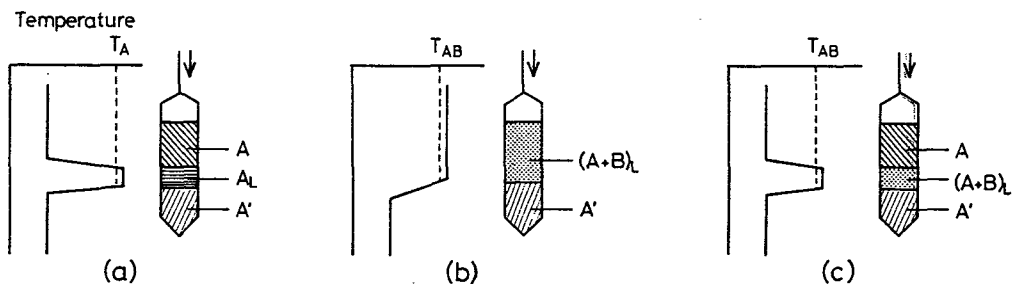


図2-2 アンブル降下によるバルク単結晶作製法。(a)帯域融液法。(b)溶液ブリッジマン法。(c)THM法。A:feed多結晶、A':成長結晶、B:溶媒で、添字Lは液相を表す。T_A:Aの融点、T_{AB}:(A+B)溶液の凝固点。

に入れ、溶液 $(A+B)_L$ を形成する。アンプルを降下することによって結晶 A' が成長するが、溶液の濃度は成長が進行するにしたがって減少するため、成長温度 T_{AB} も成長とともに変化する。THM法(図(c))は、(a)の帯域融液法のzone部を(b)のような溶液 $(A+B)_L$ によって形成する成長法である。アンプルが降下してzone溶液より結晶 A' が成長すると、その分だけzone上部でfeed多結晶 A が溶解するので、溶液の濃度や温度は一定に保たれる。THM法の利点を挙げると、

- 1)融液法に比べ低温成長であり、真性欠陥密度の低減が期待できる。
- 2)成長結晶に対して、溶媒は比較的少量でよいので、通常の溶液成長法に比べ、大型の結晶成長が可能である。
- 3)成長アンプルからの汚染の減少が可能である。
- 4)溶媒のゲッターリング効果が期待できる。
- 5)成長時の溶液の濃度や温度を常に一定に保つことができるため、均一な組成の結晶が成長可能であり、混晶のバルク成長に非常に有効である。

THM法によるカルコパイライト型半導体の単結晶成長は、1976年のMandelらにより報告された $CuGaSe_2$ の Cu_2Se 過剰の帯域成長法("zone growth"と彼らは報告している)があり、 Cu_2Se を溶媒と考えれば、これが最初の報告である[58]。しかし、得られた結晶は、最大グレインの大きさが $5 \times 7 \times 50 \text{mm}^3$ 程度の多結晶であり、成長温度も 1000°C 以上であった。HsuらはInを溶媒に用いて $CuInS_2$ の成長を行い、初めてバルク単結晶を作製した[27]。得られた結晶の大きさは、直径14mmで長さは不明である。

本研究では、2-3節で述べたように、Inを溶媒に用いて $CuGaSe_2$ 、 $CuGaS_2$ および $CuInSe_2$ のバルク単結晶を作製した(第3章)。また、混晶系 $CuGa_xIn_{1-x}S_2$ および $CuGa_xIn_{1-x}Se_2$ の成長においてもTHM法が有用であることを示した(第4章)。

図2-3にTHM用電気炉の模式図と温度分布の一例を、図2-4に実験に用いた装置の写真(中央が温度コントローラ、アンプル降下用モーターの制御部で、左右に2台の電気炉が取り付けられている。)を示す。THM炉は、主ヒーターの上下に補助ヒーターを持つ構造で、アンプル全体を高温に保った。これによって、成長中のzone溶液からVI族のSやSe、およびそれらの化合物がアンプル上部へ蒸着し、溶液がSやSe不足となることを抑制するとともに、成長結晶が急冷されることによって生じる歪みを緩和した。

実際の成長で単結晶を得るためには、核発生の制御、温度分布、および成長速度の最適化が重要である[59,60]。これらは、以下のような考察と予備実験にもとづき決定した。

THM法を含む溶液成長法では、温度を下げることによって溶液が飽和から過飽和状態となり、核発生が生じて結晶成長が行われるが、結晶核が1個だけ作られ、これが成長すれば単結晶となり、多数の核が生じて、それぞれが成長した場合、多結晶となる。本研究では、主に図2-3に示したアンプルのように種結晶を用いなくて成長を行った。このた

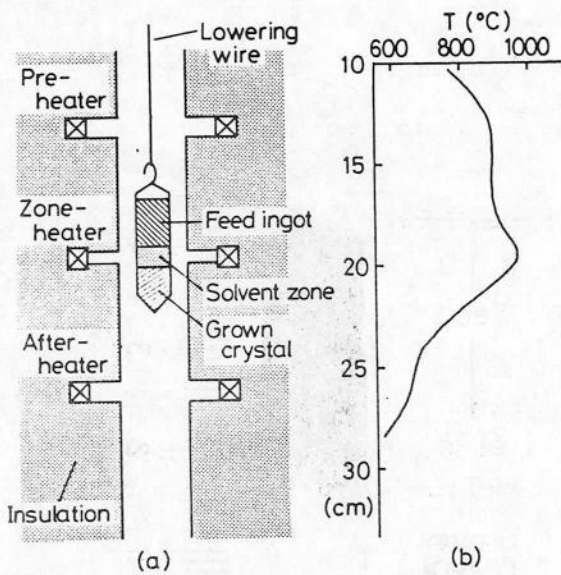


図 2-3 THM成長装置の模式図(a)と温度分布の例(b).

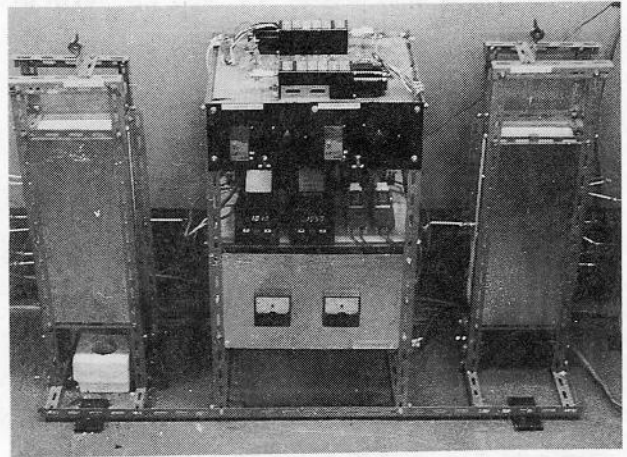


図 2-4 THM成長装置. 左右に2台THM電気炉を設置.

め、結晶核の発生およびその数の制御が非常に重要となる。付録Aに示すように、単結晶成長のための最適なアンプル先端の角度は、結晶の成長方向と結晶核の発生数に依存するが、これらは明らかとなっていない。多数の結晶核が発生する場合を考えると、アンプル先端の角度を小さくするか、またはネックングを行うことが必要となる[59]が、THM成長においては、アンプル先端の角度を小さくすると、zoneの幅が成長開始時と定常状態の成長時で異なるため好ましくないと考えられる。このため、本研究では、アンプル先端の角度は約 60° となるように石英管を加工した。ただし、3-5節で詳述するように、THM法により良質の単結晶を歩留まり良く作製するためには、種結晶を用いて成長を行う方法が有用であると考えられる。例えば、 CuGaSe_2 のIn溶媒によるTHM成長についての結果で比較すると、単結晶が得られる歩留まりは、種結晶を用いない場合が $1/4$ 以下であるのに対し、種結晶を用いると約 $1/2$ に向上した。

つぎに、定常的な成長過程を考える。結晶と溶液との界面付近では、溶液中の溶質濃度は、結晶の成長によって減少し、この減少した分は溶液中の溶質の拡散によって補われている。したがって、平衡状態における溶液の濃度勾配と温度勾配によって、溶液が過飽和となる領域が決定され、温度勾配が大きいほど過飽和領域は結晶との界面付近のみとなり、多数の核が発生することを防ぐことができる。本研究で用いたTHM炉では、コイル状に巻いたヒーター線（カンタルA1線）を一周巻く構造にすることによって発熱部を小さくし、温度勾配を大きくした。成長温度付近での勾配は、図2-3(b)に示すように $50\sim 80^\circ\text{C}/\text{cm}$ である。また、単結晶を歩留まり良く作製するためには、固-液界面の制御を行うことが非常に重要となる[61]。結晶の成長方向に対して固-液界面が凹の場合、アンプルの管壁付近で発生した核は、内側に向かって成長するため多結晶となりやすいが、凸の場合、

核は結晶の外側に向かって成長するため、単結晶が得られやすくなる。凸な固-液界面を保ちつつTHM成長を行うためには、電気炉の温度分布を考慮し、溶媒を適切な量に選ぶことが必要である。実験に用いた内径20mmのTHM炉では、内径10mmのアンプルを用いた場合、zone溶液の幅を10~15mmになるように炉の温度と溶媒の量を決定した。Inを溶媒として用いたCuGaSe₂のTHM成長における固-液界面の様子を図2-5に示す。

溶液成長法における成長速度は、固-液界面での結晶化の過程と溶質の拡散速度によって決まるが、一般に律速過程は后者であり、その速度は、融液成長に比べると約 10^{-2} 倍となる。AgGaS₂のブリッジマン法による単結晶成長において報告されている融液の実効的な冷却速度は50°C/hである[11]ことを考慮して、本研究では、実効的な冷却速度が1~3°C/hとなるように、4~8mm/dayでアンプルの降下を行った。

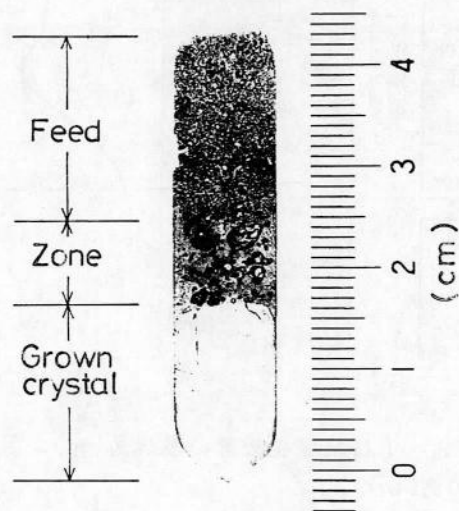


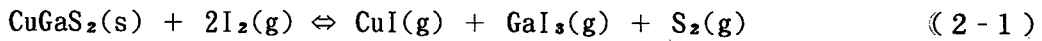
図2-5 THM成長のzone形状. CuGaSe₂のIn溶媒によるTHM成長(溶媒用In 1.0g、成長温度950°C)で、成長途中で急冷固化した。

2-5 ヨウ素輸送法による結晶成長

原料物質とハロゲン(Cl, Br, I)との化学反応を利用した化学気相輸送法は、ある程度の大きさを持った単結晶を簡便に得ることができる方法として、II-VI族半導体ZnSやCdS等の成長に用いられている。I-III-VI₂族カルコパイライト型半導体では、輸送媒体としてヨウ素を用いた閉管でのヨウ素輸送法が、HoneymanによってCuAlS₂およびCuAlSe₂の単結晶作製に応用された[62]。以後、この成長法は、他の化合物についても適用され、比較的良好な単結晶が作製可能であるため、基礎物性の評価用として多用されている。本研究では、溶液成長法では作製が困難なAlを含むカルコパイライト型半導体混晶の成長(第6章)や、気相エピタキシャル成長(第7章)にヨウ素輸送法を適用した。

ヨウ素輸送法によるカルコパイライト型半導体の結晶成長では、ヨウ素との反応によって、I族とIII族のヨウ化物ガスとVI族ガスが生成し、これらが輸送される。例えばCuGaS₂

では、全反応式はつぎのように表される。



実験に用いた二帯域電気炉の温度分布の一例を図2-6に示す。実際のヨウ素輸送法による結晶成長では、まず(I)のように成長側を原料側よりも高温にし、石英アンブル内の成長側のクリーニングと原料の合成(原料として、元素単体を用いた場合)を行う。その後(II)の温度分布のように原料側を高温に、成長側を低温にして結晶成長を行う。このとき、 CuGaS_2 の成長では、(2-1)式の反応は高温の原料側では右へ進んでCu、Gaのヨウ化物と S_2 のガスを生成する。これらは拡散により低温の成長側へ輸送され、ここで(2-1)式の反応が左向きに進み、 CuGaS_2 の結晶が成長する。遊離した I_2 は拡散によって高温側へ戻り、再び原料輸送に寄与する。

ヨウ素輸送法による成長機構として、Bismaらは、 CuGaS_2 および CuInS_2 についてVLS(Vapor-Liquid-Solid)成長の存在を報告している[63]。(2-1)式の反応における平衡状態において、ヨウ素量が少ないときは、気相中のI族、III族、VI族ガスの分圧は、カルコパイライト型化合物のストイキオメトリ割合を満足し、気相からの成長だけが行われている。しかし、ヨウ素量を増すと、蒸気圧の低いCuIが気相で飽和し、成長結晶の表面に融液として存在する。 CuGaS_2 等のヨウ素輸送法による結晶成長では、通常、CuIが飽和する量以上のヨウ素量で成長が行われており、CuI融液を介した成長(VLS成長)も生じている。なお、2-3節で述べたように、このCuI融液を介した成長機構に着目して、CuI溶媒による溶液成長を行った(第5章)。

ヨウ素輸送法によるカルコパイライト型半導体の結晶成長は、通常、高温の原料側800~900°C、低温の成長側700~650°Cで、ヨウ素量5~20mg/cm³の条件下で5~10日間行われるが、その最適条件は、化合物の種類や温度分布に大きく依存している。また、得られる結晶は、原料の輸送速度が大きい場合、平らな(11 $\bar{2}$)面を持つ板状結晶が得られやすく、輸送速度が小さい場合<111>または<110>方向に伸びた針状結晶となりやすい[63, 64]。

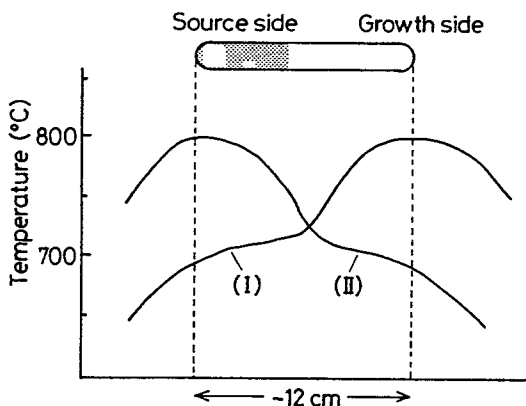


図2-6 ヨウ素輸送法用二帯域電気炉の温度分布。
(I)クリーニング過程、(II)結晶成長過程。

2-6 評価法

2-6-1 X線回折法

X線回折法は、結晶などの原子の配列、構造に関する情報を得るのに非常に有効な手段である。本研究においては、試料の格子定数の決定や面方位の確認、およびエピタキシャル成長の確認のためにこの方法を用いた。

カルコパイライト型半導体のような正方晶系の場合、ミラー指数 (hkl) を持つ格子面の面間隔 d は、格子定数 a 、 c に対し、

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

で与えられる。

カルコパイライト型半導体では、 c 軸方向の歪みのため一般に $c/a \neq 2$ であり (表 1-1 参照)、例えば (110) 面と (102) 面、(116) 面と (312) 面の面間隔はそれぞれ異なる。このため、回折スペクトルは特徴的なダブルットピークを示す。一例として、図 2-7 に CuAlSe_2 と CuGaSe_2 の粉末 X 線回折パターンを示す。(220) と (204)、(116) と (312) 等からの回折線がそれぞれダブルットピークとなっている。また、(103)、(200)、(004)、(211) 等の回折ピークは、 CuAlS_2 、 CuAlSe_2 、 CuGaS_2 等の結晶では検出されるが、 CuGaSe_2 ではほとんど認められない。

測定装置は理学電機製の RAD-2 で、Cu 管球 (40kV、150mA) の $K\alpha$ 線を用いた。

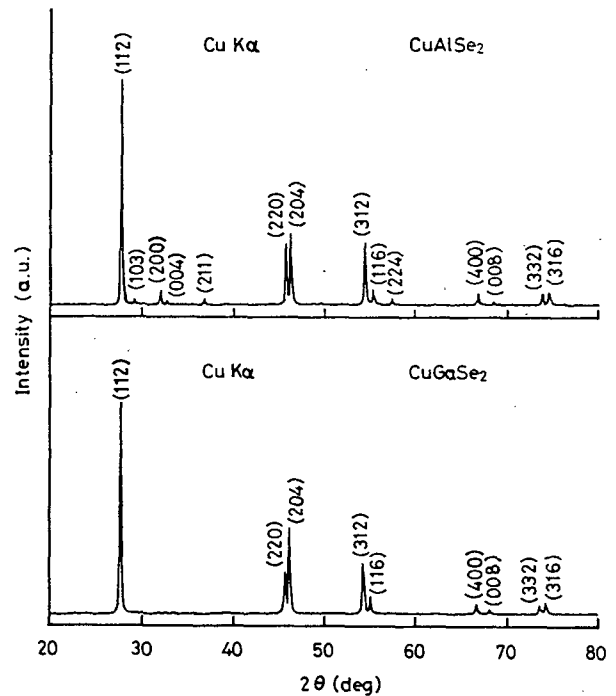


図 2-7 粉末 X 線回折パターンの例。
(a) CuAlSe_2 、(b) CuGaSe_2 。

2-6-2 エネルギー分散型X線微量分析

作製した結晶の組成分析には、走査型電子顕微鏡（SEM、日立製S-4000型）に組み込まれたエネルギー分散型X線微量分析（EDX、Kevex製Dry-Quantex型）を用いた。試料に電子線を照射すると原子内の電子が励起され、これが緩和する際に特性X線を放出する。特性X線は、原子の電子構造で決まるため各元素に固有であり、これを検出、解析することで試料に含まれる元素の種類、濃度を知ることができる。EDXは、特性X線そのエネルギーによって弁別し、試料中に含まれる元素の定性および定量分析を行うものである。

本研究では、電子線の加速電圧30kV、分析エネルギー範囲0~10keVの条件で分析を行った。定量分析では、検出した特性X線の強度をコンピュータによりZAF補正（Z：原子番号、A：吸収、F：蛍光）し、成分元素の組成を決定した。ただし、CuAlSe₂等のAlとSeの両方を含む試料では、各元素の特性X線のうち、AlのK α 線（1.49keV）とSeのL α 線（1.38keV）は、そのエネルギーが近接しているため分離が難しく定量分析の精度が著しく低下するため、特性X線の分析をエネルギー範囲0~20keVで行い、Seの定量にはK α 線（11.21keV）を用いた。Alの組成は、Cu：(Ⅲ族元素)：Seが1：1：2のストイキオメトリ比になっていることを仮定して、 $[Al] = [Cu] - [Al\text{以外のⅢ族}]$ として求めた。

エピタキシャル層の評価に際しては、(2-3)式で近似される特性X線の発生深さRを考慮しなければならない[65]。

$$R = \frac{1}{40} \frac{A}{\rho Z} (V_0^{1.7} - V_k^{1.7}) \quad (2-3)$$

ここで、 V_0 は加速電圧(kV)、 V_k は励起電圧(kV)、Aは試料の平均原子量、 ρ は密度(g/cm³)、Zは平均原子番号である。

(2-3)式によって、CuAlS₂およびCuAlSe₂結晶中の特性X線発生深さを計算すると、CuAlS₂では4~5 μ m（Cu-K線：4.4、Al-K線：4.8、S-K線：4.9 μ m）、CuAlSe₂では3~4 μ m（Cu-K線：3.5、Al-K線：3.9、Se-K線：3.2 μ m）である。第7章のエピタキシャル層は、通常5 μ m以上あることより、バルク結晶と同様の定量法によって組成を求めた。

2-6-3 フォトルミネセンス

半導体に光が照射された場合、その光のエネルギーが禁制帯幅E_gより大きければ光の吸収が起こり、電子-正孔対が発生する。このようにして発生したキャリアは、伝導帯-価電子帯間で直接に、または禁制帯中に存在するエネルギー準位を経て再結合し消滅するが、

その際遷移する準位間のエネルギー差に相当する波長の光を放出する。これをフォトルミネセンス (photoluminescence, PL) という。発光のエネルギーは各準位間のエネルギー差に等しいので、PLスペクトルを測定することにより、半導体中のエネルギー準位に関する情報を得ることができる。

本研究では、熱励起キャリアによる雑音を抑えるため液体窒素温度 (77K) で測定を行い、励起光源にはHe-Cdレーザー (442nm;20mW、325nm;5mW、Liconix製4214NB型) およびHe-Neレーザー (633nm;5mW、日本科学エンジニアリング製550P型) を用いた。試料からの発光は、回折格子型分光器 (日本分光製、SS-50型) で分光し、光電子増倍管で検出した。光電子増倍管は460~800nmの波長ではS-20型 (浜松ホトニクス製、R1509型) を、600~1200nmの波長ではS-1型 (浜松ホトニクス製、7102型、ドライアイスで冷却) を使用した。1200nm~1800nmの光の検出には、Ge検出器 (North Coast製、EO-817L型、液体窒素で冷却) を使用した。励起光は光チョッパーによって変調 (光電子増倍管の使用時は270Hz、Ge検出器の使用時は約38Hz) を行い、それと同期した検出信号をロックインアンプ (Stanford Research Systems製、SR530型) で増幅し、レコーダで記録した。測定系の感度の波長依存性等に対する補正は行わなかった。

2-6-4 光吸収の測定

直接許容遷移の吸収係数 α は、伝導帯と価電子帯の両方ともが放物線型であると仮定すると、吸収端付近では、

$$\alpha (h\nu) \propto \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (2-4)$$

となる[66]。これより、吸収係数は光エネルギーが禁制帯幅を越えて増大すると、ほぼその1/2乗に比例して増大するので、この関係を用いて禁制帯幅を求めることが可能である。ただし、不純物が多い試料では、バンド端の変形やエネルギーシフトがある点に注意を要する。

本研究では、結晶の光吸収測定を室温において行い、 α を求めた。光源には、タングステンランプを用い、他の光学系は2-6-3項のフォトルミネセンス測定系とほぼ同じである。 α は、最も簡単には(2-5)式で求められるが、試料内での多重反射を考慮すると(2-6)式で表される。

$$\alpha = - \frac{1}{d} \ln(T) \quad (2-5)$$

$$\alpha = - \frac{1}{d} \ln \left[\frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2}}{2TR^2} \right] \quad (2-6)$$

ここで、 d は試料の厚さ、 R は反射率、 T は透過率である。

実験に用いた結晶は、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚さで、両面を鏡面に研磨した。反射率は、一般に波長の関数であるが、 CuGaS_2 では0.18を、 CuInS_2 では0.19を、 CuGaSe_2 および $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ では0.21を用いた[4]。また、1-2節で述べたように、カルコパイライト型半導体では、バンド構造における価電子帯の結晶場分裂のため光学的異方性を示すが、本研究では、偏向依存性の測定を行っていないので、この分離を行っていない。

2-7 結言

Cu-III-VI_2 族半導体では、ストイキオメトリ組成の融液からは、包晶反応や固相の相転移を経てカルコパイライト相が成長する場合が多い。したがって、良質な単結晶の成長を行うためには、直接カルコパイライト相の成長が可能な低温での結晶成長法が適しており、これには溶液成長法やヨウ素輸送法が有用である。

溶液成長を行うためには、溶媒の選択が最も重要である。本研究では、 CuGaS_2 、 CuGaSe_2 、および CuInSe_2 等の成長用の溶媒としてInを選び、 CuGaS_2 と CuGaSe_2 では、CuIも検討した。溶液成長法のうちでもzoneを用いるTHM法は、組成均一で大型のバルク単結晶成長法として優れている。THM法をカルコパイライト型半導体の成長に適用するため、成長温度付近で急峻な温度勾配を持つ電気炉を製作した。単結晶成長が良好に行われるためには、成長時の固-液界面が成長方向に凸となることが重要であり、電気炉の温度や溶媒の量を適切に設定し、固-液界面が成長方向に凸であることを確認した。

また、Al系化合物では、ヨウ素輸送法による結晶成長法が有用であり、この方法をエピタキシャル成長に適用した。

第3章 In溶媒によるカルコパイライト型三元半導体の溶液成長

3-1 緒言

第2章で述べたように、カルコパイライト型半導体の大型のバルク単結晶成長法として、溶液成長法が有用であり、その金属溶媒としては、Inが最も適していると考えられる。しかし、CuAlS₂やCuAlSe₂の溶液成長は、Alが高温で化学的に活性となり石英管と反応するため、一般には困難である。したがって、大型のバルク単結晶の作製が期待されるCu-III-VI₂族カルコパイライト型三元半導体は、Te系を除くとCuGaS₂、CuGaSe₂、CuInS₂、およびCuInSe₂である。

カルコパイライト型半導体のIn溶媒による溶液成長は、S系化合物では1972年、CuGaS₂およびCuGa_xIn_{1-x}S₂の成長[26]に用いられたのが最初であり、1984年にCuInS₂ではT H M法によるバルク単結晶成長が報告[27]されている。これに対しSe系化合物では、In溶媒による溶液成長の報告はほとんどない。これは、CuInSe₂では、融液法のノーマルフリージング法[67]やブリッジマン法[13, 14]で単結晶の作製が可能であるためであり、また、CuGaSe₂では、低濃度のIn溶液からの成長結晶はIn(Ga)Se板状結晶であるため[45]、カルコパイライト相の結晶成長が不可能であると考えられていたためであろう。

In溶液の状態図の報告はS系、Se系とも少なく、詳細が不明なものが多い。例えば、CuInS₂-In系[47]やCuInSe₂-In系[49]では、低濃度の溶液中に液相が二相に分離する溶解度ギャップが存在することが知られているが、CuGaS₂-In系およびCuGaSe₂-In系においては、このような液相の溶解度ギャップの有無は確かめられていなかった。この溶解度ギャップは、溶液成長法において単結晶作製の障害となる。また、CuGaS₂およびCuGaSe₂のIn溶液からの成長結晶は、CuInS₂およびCuInSe₂との混晶となるが、この混晶比についての詳細な研究も行われていなかった。

本章では、CuGaS₂およびCuGaSe₂のIn溶液について状態図作成と溶液成長を行い、In溶媒でのT H M成長に適する温度を決定した。この結果をもとに、CuGaS₂、CuGaSe₂、およびCuInSe₂のバルク単結晶をT H M法により作製し、成長結晶の評価を行った。また、種結晶を用いたT H M成長や成長の低温化を検討した。

3-2 原料の前処理と多結晶の作製

原料の合成や結晶成長、凝固点等の測定に用いた透明石英管は、東芝セラミックス製またはG E製のものを使用した。石英管は、①王水（塩酸：硝酸=3:1）洗浄、②純水リンス、

③フッ硝酸（フッ酸：硝酸=1:9）エッチング、④純水リンス、⑤メタノール脱水、⑥空焼き、の前処理を行った。

CuGaS₂等のバルク単結晶の作製では、試料と石英アンプルとの密着防止、それぞれの熱膨張係数の違いによるアンプルの亀裂発生の防止、および残留酸素のゲッター作用のため、前処理を行った石英管の内壁にアセトンの熱分解によってカーボンコートを行った（カーボンコートは、Alを含む化合物の成長では、石英とAl（およびAlI₃等の化合物）との反応を抑制するためにも行った。）。

原料は、主に高純度の元素単体を使用した。その純度、前処理等は表3-1に示す通りである（表では、他の章で用いる材料についても含めて示した。）。

表3-1 原料の純度と前処理。

材料	購入先	純度	前処理
Cu	同和鉱業	6N	塩酸でエッチング*
	フルウチ化学	6N	
Al	同和鉱業	6N	塩酸：硝酸：弗酸=50:50:3でエッチング*
Ga	同和鉱業	6N	そのまま使用
In	同和鉱業	6N	希塩酸でエッチング*
S	フルウチ化学	6N	そのまま使用
Se	同和鉱業	6N	そのまま使用
	フルウチ化学	6N	
	三菱金属	5N	
I	フルウチ化学	5N	そのまま使用

*エッチング後は純水でリンスを行い、メタノールで脱水した。

T H M成長のfeed結晶等として使用したCuGaS₂、CuGaSe₂およびCuInSe₂多結晶は、以下の方法によって作製した。

CuGaS₂多結晶：原料は、ストイキオメトリ比のCu、Ga、S元素単体で、総重量は10~15gである。前処理を行った内径11.5mm、肉厚2mmの石英管にp-BN (pyrolytic Boron Nitride) ルツボ（最大内径9.8mm）を挿入し、この中に原料を入れ、10⁻⁶Torrで真空封入した。p-BNルツボは、CuGaS₂多結晶と石英管との密着の防止、熱膨張係数の違いにより生じるアンプルの亀裂発生防止、および石英の軟化により多結晶インゴットが変形するのを防ぐ

ため用いた。p-BNルツボを用いない場合には、内径9.5mm、肉厚2mmの石英管内壁をカーボンコートして使用した。

原料の合成を行う際、未反応の硫黄が存在するとアンプルの内圧が上昇し、700~800°Cでアンプルの破裂が生じる。このため、図3-1(a)に示すような二帯域の横型電気炉を用い、図3-1(b)に示す3過程の昇温によって前合成を行った。まず、(1)の昇温により、未反応の硫黄をアンプルの低温側(200°C以下)に輸送した(硫黄の沸点は445°Cで、アンプルの内圧は1/100気圧以下に保たれる。[68])。 (2)の昇温で、高温側では Cu_7S_4 、 Ga_2S_3 および CuGaS_2 等が生成される。(3)の昇温は、低温側の硫黄を徐々に高温側に輸送し、高温側での反応を促進するためである。未反応の硫黄がなくなったことを確認した後、アンプルを縦型電気炉に移し、1300°Cまで昇温後、10~24時間合成均一化を行った。その後、炉より取り出して急冷固化し、偏析を防いだ。

得られた多結晶インゴットを図3-2に示す。インゴットの外周部はオレンジ色であり、中央部は、黒色である。融液徐冷法によって作製した CuGaS_2 では、オレンジ色の結晶はGa過剰であり、黒色の結晶はCu過剰であるという報告[38]があるが、得られたインゴットのEDXによる組成分析と粉末X線回折による構造解析を行った結果では、共にカルコパイライト結晶であり、その組成にもほとんど差は認められなかった。色の異なる原因は不明

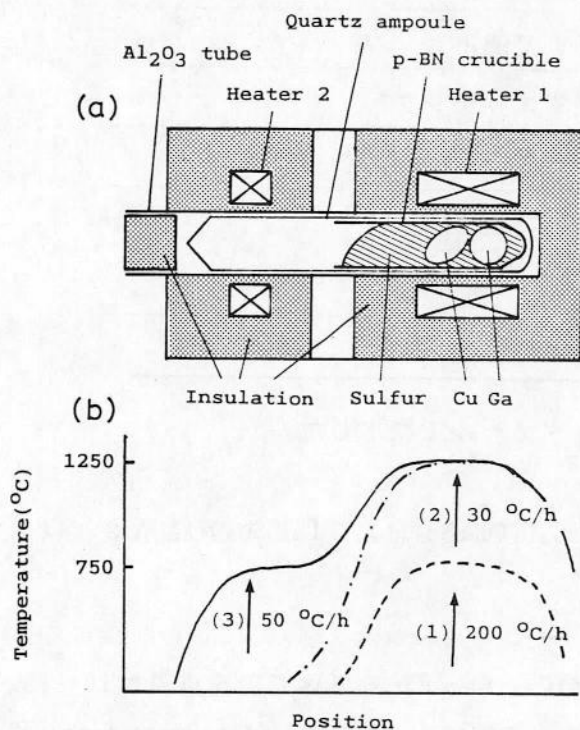


図3-1 CuGaS_2 多結晶合成用二帯域電気炉。(a)模式図、(b)昇温手順と温度分布。



図3-2 CuGaS_2 多結晶インゴット。(a)断面、(b)外観。インゴット外周部はオレンジ色の結晶であり、中心部は黒色の結晶である。

であるが、T H M成長に用いた場合、feed多結晶はインゴットの長さ方向に溶けて溶解されるため、問題とはならないと判断される。

CuGaSe₂多結晶：原料は、ストイキオメトリ比のCu、Ga、Se元素単体で、総重量は10～16gである。前処理を行った内径9.5mm、肉厚2mmの石英管の内壁をカーボンコートし、この中に原料を入れ、10⁻⁶Torrで真空封入した。

合成は縦型電気炉を用いた。100℃/hで1200℃まで昇温し、その温度で10～48時間合成均一化を行った。その後、急冷固化し多結晶インゴットを得た。インゴットの表面には空孔が認められた。

CuInSe₂多結晶：原料は、ストイキオメトリ比のCu、In、Se元素単体で、総重量は10～15gである。CuInSe₂多結晶は、CuGaSe₂と同様の方法で合成を行うことによって得られるが、この方法においては、InとSeが約220℃で激しく反応し、アンプルが爆発する場合があった。このため、まずCu:In=1:1の合金を約700℃で作製し、この合金とCuInSe₂のストイキオメトリ比となる量のSeとを真空封入したアンプルを、縦型電気炉中で1100℃まで100℃/hで昇温した。24時間合成均一化を行った後、急冷固化して多結晶インゴットを得た。

3 - 3 状態図と溶液成長

3 - 3 - 1 CuGaS₂-In系

CuGaS₂とInとの状態図は4成分系となるが、本研究では結晶成長における実用性を考慮し、CuGaS₂（またはそのストイキオメトリ割合の元素単体）を溶質、Inを溶媒とみなしたCuGaS₂-In擬二元系で状態図を示す。

CuGaS₂-In擬二元系の液相線（固相と平衡にある液相の温度（凝固点）と液相の組成の関係）の決定には、試料の融点または凝固点を透明電気炉を用いて測定する目視法により行った。以下にその実験の詳細を示す。

CuGaS₂のストイキオメトリ比のCu、Ga、Sと溶媒用Inとを秤量し、これらを前処理を行った石英アンプル中に（内径10mm、肉厚2mm、長さ80mm）10⁻⁶Torrで真空封入した。Cu、Ga、Sの総重量は約3gで、Inは溶液の濃度に対応して1～15gである。作製したアンプルを1200℃まで100℃/hで昇温し、24時間合成均一化を行った後、急冷固化して、目的とするIn溶液濃度の試料とした。この際、In溶液濃度が30mol%以上の場合には、未反応の硫黄によってアンプルの内圧が上昇し、爆発する危険があるため、3 - 2 節に述べたCuGaS₂多結

晶作製と同様の方法によって合成を行い、その後1200℃、24時間均一化を行った。これらの試料を透明電気炉中で、60℃/hで昇温および降温を繰り返し、試料の融点および凝固点を測定した。降温時における凝固点の測定では、過冷却効果によって核発生温度が著しく変化し、測定温度に誤差を生じるため、融点を固相と平衡にある液相の温度（凝固点）とした。

図3-3に実験によって得られたCuGaS₂-In擬二元系状態図を示す。液相線の測定値は、Höblerによる示差熱分析の結果[39]とほぼ一致しているが、In溶液濃度X²=50mol%付近で不連続に変化しており、この濃度前後で液相状態の変化（例えば低濃度側に溶解度ギャップが存在し、液相が二相に分離すること）や平衡にある固相の組成の変化が生じていることが示唆される。

このIn溶液からの析出固相を調べるため、徐冷法によって結晶成長を行った。成長は横型電気炉を用い、凝固点以上で十分に合成均一化させた後、凝固点下50℃まで4℃/hで降温した。その後急冷し、試料表面に成長した結晶の組成と構造をEDXと粉末X線回折に

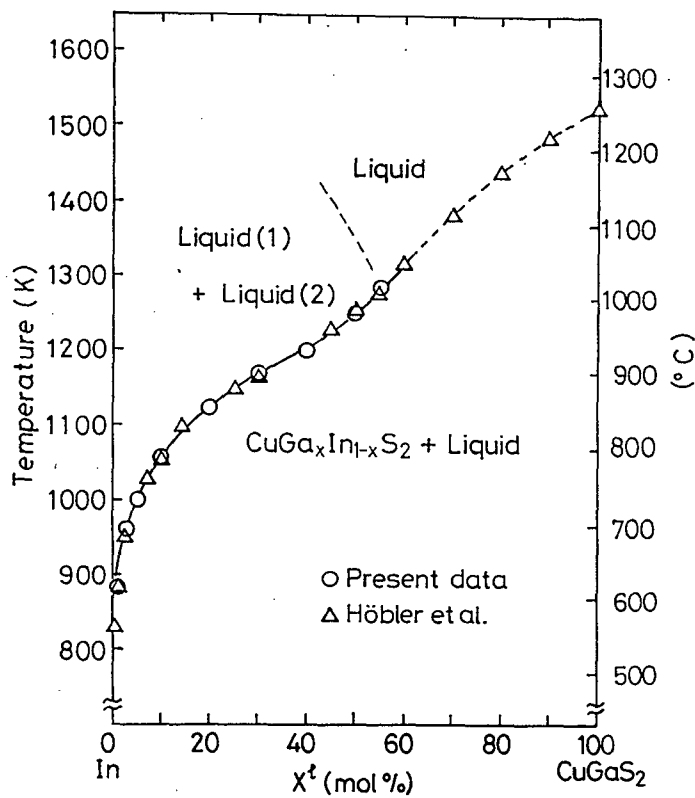


図3-3 CuGaS₂-In系擬二元状態図。
液相線○：目視法による測定値、△：Höblerらの報告値。1020℃以下のIn溶液は二相に分かれる（Liquid(1)+Liquid(2)）。X²≥3mol%のIn溶液からの成長結晶はCuGa_xIn_{1-x}S₂である。

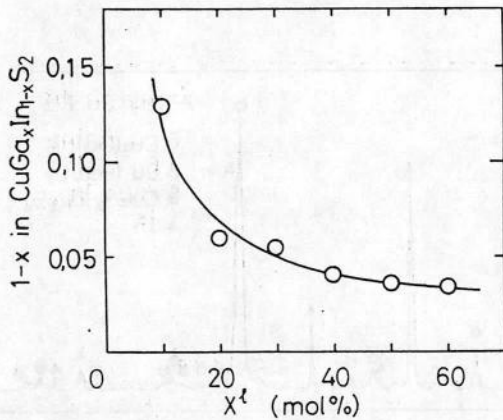


図 3-4 成長結晶中の CuInS_2 混晶比 $1-x$ と溶液濃度 X^I の関係.

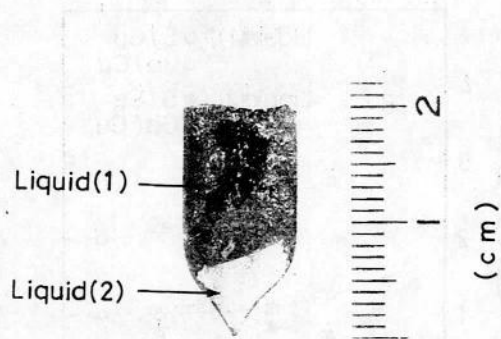


図 3-5 $X^I = 40\text{mol}\%$ のIn溶液を急冷固化した試料の断面写真.

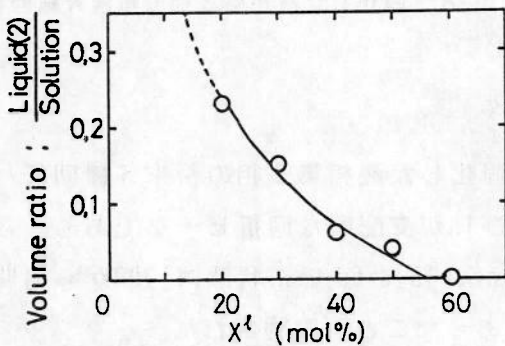


図 3-6 In溶液中に占める液相第2相の体積割合.

よって測定した。その結果、 $X^I \geq 3\text{mol}\%$ のIn溶液からの析出固相は、カルコパイライト相のみであるが、組成は CuInS_2 を含む混晶 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ であることがわかった。In溶液の濃度 X^I と混晶比 $1-x$ の関係を図3-4に示す。 $1-x$ は、 $X^I \geq 20\text{mol}\%$ の溶液からの成長結晶中では0.06以下であるが、 $X^I = 10\text{mol}\%$ では0.13と増大する。

液相状態の決定は、均一な温度分布を持つ縦型電気炉を用いた。電気炉中で十分に合成均一化された試料をその溶液の凝固点より約 10°C 高温で10時間保持した後、急冷固化し、試料の断面観察および組成分析によって、溶解度ギャップの有無を調べた。図3-5にその一例を示す。図は、 $X^I = 40\text{mol}\%$ のIn溶液をその凝固点から急冷固化したものの断面であるが、液相が二相に分かれていることが分かる。図に示すようにアンプル底部の液相（灰色の相）を第2相、その上部の液相（黒色の相）を第1相とする。In溶液中に占める液相第2相の体積割合を図3-6に示す。 $X^I \geq 20\text{mol}\%$ のIn溶液では、第2相の占める体積割合は減少しており、 $X^I \geq 60\text{mol}\%$ のIn溶液では、液相は第1相のみとなる。なお、溶媒のIn量の増加（ X^I の減少）とともに第1相も白色化し、 $X^I < 20\text{mol}\%$ のIn溶液では相の色による境界の識別が困難となったため、図では破線で示した。

液相第1相（Liquid(1)）および第2相（Liquid(2)）のEDXによる組成分析の結果を図3-7に示す。 $X^I \leq 50\text{mol}\%$ のIn溶液では、液相第2相は硫黄がストイキオメトリ値(S/Cu

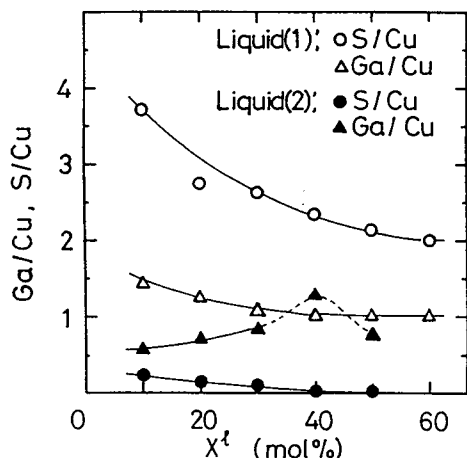


図 3-7 液相第 1 相 (Liquid(1)) と第 2 相 (Liquid(2)) の EDX による組成分析より求めた組成比 Ga/Cu、S/Cu。

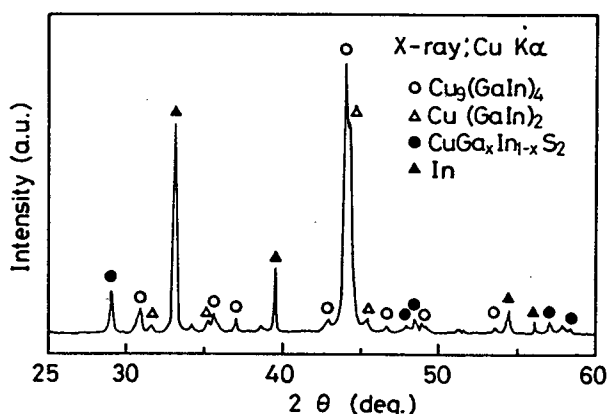


図 3-8 固化した液相第 2 相の粉末 X 線回折パターン。

= 2)より欠乏であり、第 1 相では過剰である。固化した液相第 2 相の粉末 X 線回折パターンを図 3-8 に示す。Cu₃(GaIn)₄、Cu(GaIn)₂および In が支配的な回折ピークである。これらの固相は急冷固化した際に析出したことが Cu-In 系 [69]、Cu-Ga 系状態図 [70] から明らかで、第 2 相はこの溶液の凝固点付近では液相であったことが確認された。

以上の結果より、CuGaS₂-In 系状態図は、図 3-3 に示したようにまとめられる。ストイキオメトリ比の CuGaS₂ が溶質の場合、X^I ≤ 55 mol% の In 溶液では溶解度ギャップが存在し、液相が二相に分かれるため、単結晶成長は、溶液が単一相である X^I ≥ 60 mol% の溶液を用いて行う必要がある。

求められた CuGaS₂-In 系状態図をもとに、CuGaS₂ の比較的大きなグレインを持つ結晶を得るため、ブリッジマン法を溶液成長に適用した溶液ブリッジマン法によって結晶成長を行った。ブリッジマン法は、Ⅲ-V 族やⅡ-VI 族半導体の単結晶成長に広く用いられている融液成長法であるが、2-2 節に述べたように、本研究の CuGaS₂ 等のカルコパイライト型半導体では、融液からの単結晶の作製は困難であるため、溶液成長にこの方法を適用した。

成長に用いた原料の組成を表 3-2 に示す。# 1、# 2 の In 溶液では、Cu、Ga、S の比は、CuGaS₂ のストイキオメトリ比を満足するが、# 3、# 4 の溶液では、硫黄が過剰である。X^I ≤ 55 mol% (凝固点 1020°C) の In 溶液では液相が二相に分離するが、カルコパイライト結晶は液相第 1 相から成長する。この液相第 1 相の組成は、図 3-7 に示すように硫黄が CuGaS₂ のストイキオメトリ比より過剰である (X^I = 40 mol% では、S/Cu = 2.4)。したがって、硫黄過剰の溶液では、液相は単一相となり、カルコパイライト結晶が成長可能であると考えられる。

溶液ブリッジマン成長の原料は、元素単体の Cu、Ga、S、In を使い、総重量 8~20g であ

る。成長用アンブルは、内径約10mm、厚さ2mmの石英管を用い、前処理とカーボンコートを行った後、原料を入れ、長さ約120mmで真空封入して作製した。昇温時に未反応の硫黄により石英アンブルの内圧が上昇し、爆発するのを防ぐため、図3-1の横型二帯域電気炉を用いて、アンブルの一端を600℃以下に保ちつつ、原料の入れられた他端を1200℃まで昇温し合成を行った。つぎに、このアンブルを縦型ブリッジマン炉に設置し、1200℃で20～30時間均一化を行った後、10mm/dayでアンブルを降下させ、5～7日間成長を行った。用いたブリッジマン炉の成長温度付近での温度勾配は、約70℃/cmである。

表3-2 溶液ブリッジマン成長の原料組成.

溶液	原料比 (原子比)				Ga (Ga+In)	溶液の 凝固点(℃)
	Cu	Ga	S	In		
# 1	1	1	2	1.5	0.4	930
# 2	1	1	2	0.67	0.6	1060
# 3	1	1	2.5	1.5	0.4	≥ 930
# 4	1	1	2.7	1.5	0.4	940

得られた結晶の断面を図3-9に示す。

(a)および(b)は、それぞれ# 1および# 4の溶液からの成長によって得られた結晶の一例である。各溶液での成長結果は以下のようにまとめられる。

1 : $X^S = 40\text{mol}\%$ の溶液は、図3-3に示すように、液相が(その凝固点付近で)二相に分かれており、アンブル底部には、液相第2相が存在する(図3-9(a))。カルコパイライト結晶は、液相第2相上の液相第1相から成長が開始されるため、成長インゴット底部には、まず液相第2相が固化した物質が存在し、その上に $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 結晶が認められた。結晶は液相第2相上の多数の核から成長するため、多結晶となったと考えられる。

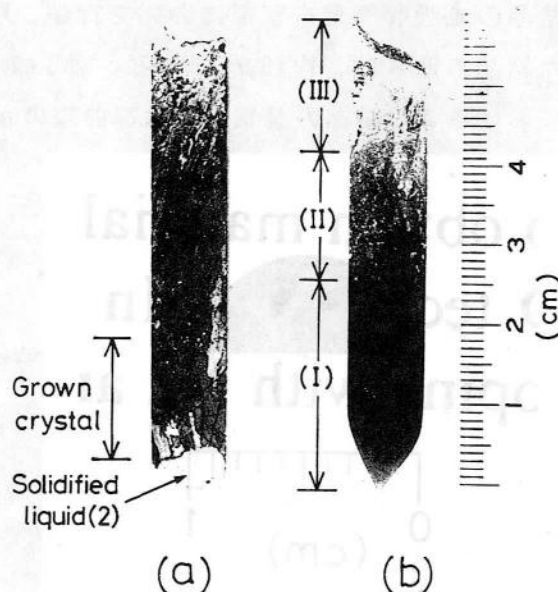


図3-9 溶液ブリッジマン法による成長結晶。成長開始時の溶液中のⅢ族原子比(Ga/(Ga+In))は0.4で一定である。(a)溶質はストイキオメトリ割合で成長、(b)溶質は硫黄過剰で成長。

2 : 得られた結晶は、先端より数mmまではグレインのない単結晶であったが、成長の進行に伴い、多数のインクルージョンを含む多結晶となっていた。これは、 $X^2 = 60\text{mol}\%$ の溶液は単一相であり、先端より結晶成長が可能であるが、成長の進行に伴い、溶液の濃度が減少すると液相は二相に分かれ、この液相第2相がインクルージョンとして結晶中に取り込まれたと考えられる。

3、# 4 : 得られた結晶は、図3-9(b)に示すように、3部分に大別される。先端部(I)は $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 単結晶で、# 3では10~12mmまで、# 4では20~25mmまでグレインのない単結晶であった。中央部(II)では $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 結晶とInS結晶が共存しており、終端部(III)はIn溶液の残りが固化したものであった。このように硫黄過剰のIn溶液を用いることによって、 1020°C 以下においても液相を単一相にし、単結晶成長が可能であることが分かった。

図3-10は、図3-9(b)の結晶を厚さ0.5mmのウェハーに切断したものである。結晶はオレンジ色であり、光学顕微鏡およびSEMによる観察を行ったがインクルージョンは認められなかった。先端部の結晶の粉末X線回折パターンを図3-11に示す。全ての回折ピークは、カルコパイライト結晶からのもので、異相を含まないことが確認された。回折角より格子定数を求めると、 $a = 5.362\text{Å}$ 、 $c = 10.518\text{Å}$ であり、 $c/a = 1.961$ であった。EDXによる組成分析を行った結果、混晶比 $1-x$ は、先端部(I)の全域で0.03~0.06でほぼ一様であり、ベガード則を用いて格子定数から求められる組成とほぼ一致していた。

結晶の光吸収測定を室温において行い、吸収係数 α を(2-7)式より求めた。実験に用いた結晶の厚さは、約 $10\mu\text{m}$ である。図3-12は、光子エネルギーと α^2 の関係を示す。室温におけるこの結晶の禁制帯幅は、曲線の $\alpha = 0$ への外挿から 2.41eV であった。

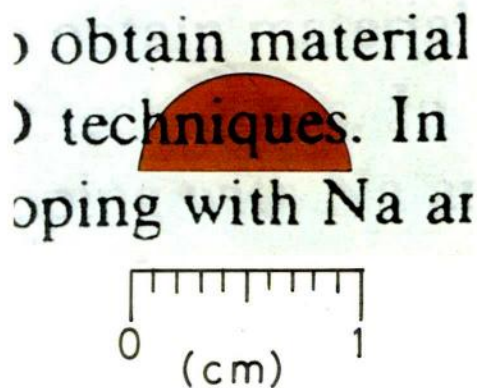


図3-10 溶液ブリッジマン法により作製した CuGaS_2 単結晶のウェハー。厚さ約0.5mm。

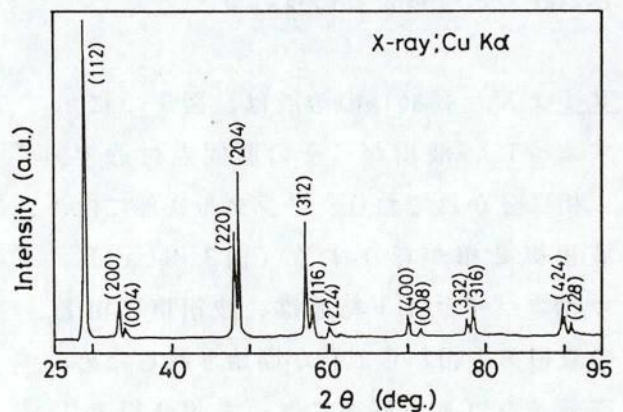


図3-11 溶液ブリッジマン成長により得た結晶の粉末X線回折パターン。# 4溶液からの成長インゴット(図3-9(b))の先端部結晶(I)についての測定。

以上の結果、In溶媒を用いてCuGaS₂単結晶を作製するためには、溶質がストイキオメトリ比のCuGaS₂の場合、1020°C以上で成長を行うことが必要である。また、成長によって得られる結晶は、CuInS₂を数%含む混晶である。1020°C以下の溶液から成長を行うと、液相第2相によって単結晶成長が阻害される。しかし、溶質を硫黄過剰にすることによって、1020°C以下でも液相は単一相となり、成長の低温化が可能である。溶質の硫黄過剰量については、3-6-1項で詳述する。

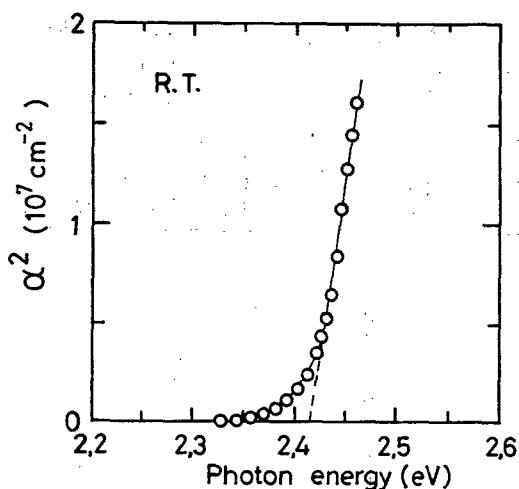


図3-1 2 溶液ブリッジマン成長により得た結晶の吸収係数 α の2乗と光子エネルギーの関係(室温). #4溶液からの成長インゴットの先端部結晶(1)についての測定.

3-3-2 CuGaSe₂-In系

CuGaSe₂-In擬二元系の液相線の決定および析出固相の同定は、3-3-1項のCuGaS₂-In系と同様の方法によって行った。図3-1 3にCuGaSe₂-In擬二元系状態図を示す。 X^L は、CuGaSe₂を溶質、Inを溶媒としたときの溶液の濃度を示している。液相線は、In溶液濃度 $X^L = 30\text{mol}\%$ 付近で不連続な変化を示している。 $X^L \leq 30$ および $> 30\text{mol}\%$ のそれぞれの液相か

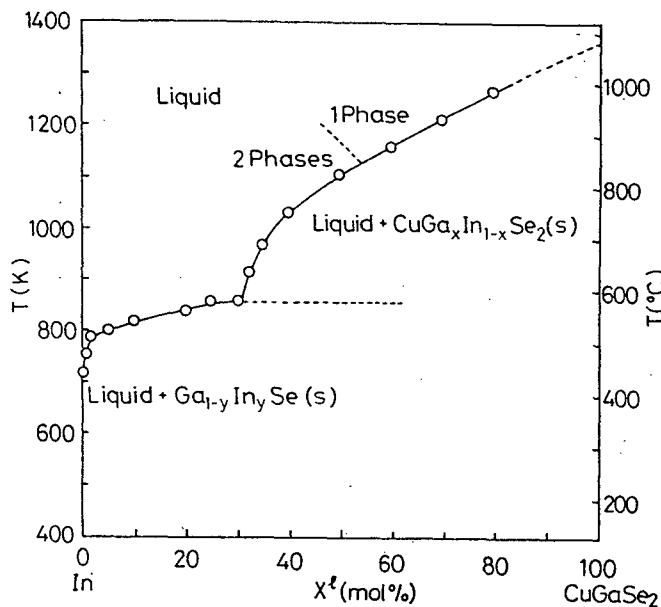


図3-1 3 CuGaSe₂-In擬二元系状態図. 850°C以下のIn溶液は二相に分かれる.

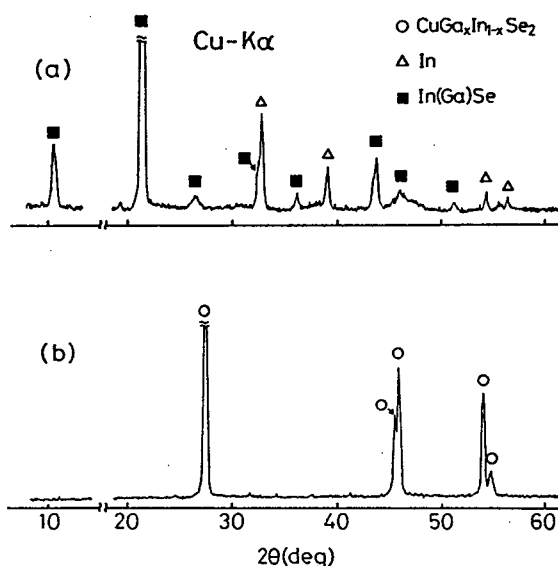


図3-14 析出固相の粉末X線回折パターン。
 (a) $X^{\text{Ga}} \leq 30\text{mol}\%$ 、In(Ga)Se板状結晶が析出。(b)
 $X^{\text{Ga}} > 30\text{mol}\%$ 、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶が析出。

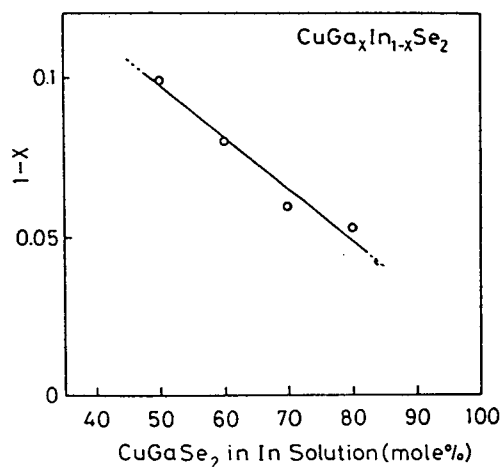


図3-15 CuGaSe_2 のIn溶液から成長する
 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 中のCuInSe₂混晶比 $1-x$ 。

ら析出する固相の粉末X線回折パターンを図3-14(a)、(b)に示す。(a)に示すように $X^{\text{Ga}} \leq 30\text{mol}\%$ 以下では、In(Ga)Se板状結晶 (InSe板状結晶のIn格子位置の一部をGaが置換した混晶 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}$)の回折ピークとIn溶媒の回折ピークのみであり、カルコパイライト結晶の成長は認められない。一方、(b)の $X^{\text{Ga}} > 30\text{mol}\%$ の溶液からはカルコパイライト結晶のみの成長が認められる。EDXによる組成分析を行った結果、成長結晶はCuInSe₂を数%含む混晶 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ であることが分かった。成長結晶 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ の混晶比 $1-x$ と溶液濃度の関係を調べるため、 $X^{\text{Ga}} = 50 \sim 80\text{mol}\%$ のIn溶液について溶液ブリッジマン法により結晶成長を行い、先端に成長した結晶の組成をEDXにより調べた。溶液ブリッジマン成長は、 $10 \sim 15^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配を持つブリッジマン炉で、アンプルを $2.2\text{mm}/\text{h}$ で降下させて行った。この際の実効的な降温速度は、 $2 \sim 3^\circ\text{C}/\text{h}$ である。ただし、後述するように $X^{\text{Ga}} = 50\text{mol}\%$ のIn溶液は二相に分離するが、これから成長した結晶の組成より混晶比を求めた。図3-15に示すように、溶液濃度が減少するに伴って $1-x$ は増加する。したがって、溶液ブリッジマン法等の通常の溶液成長法によって結晶成長を行う場合、成長の進行に伴って溶液濃度が減少するため、結晶の組成も変化すると考えられる。

液相状態の測定には、均一な温度分布を持つ縦型電気炉を用いた。溶媒用のInを 2.0g と3-2節の方法で作製した約 12g の CuGaSe_2 多結晶とを石英アンプルに真空封入し、これを温度設定を行った電気炉中に50時間保持した。これによって、Inは CuGaSe_2 多結晶をその温度の飽和溶液となるまで溶解する。その後、アンプルを急冷して溶液を固化させた。その断面観察および組成分析を行い、溶液の状態を調べた。

800°C で飽和させ、急冷固化した試料の断面を図3-16に示す。インゴットの上部は溶

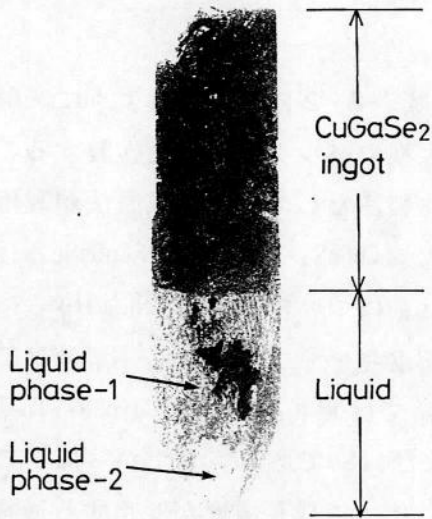


図3-16 800°CでのCuGaSe₂飽和In溶液を急冷固化した試料の断面写真.

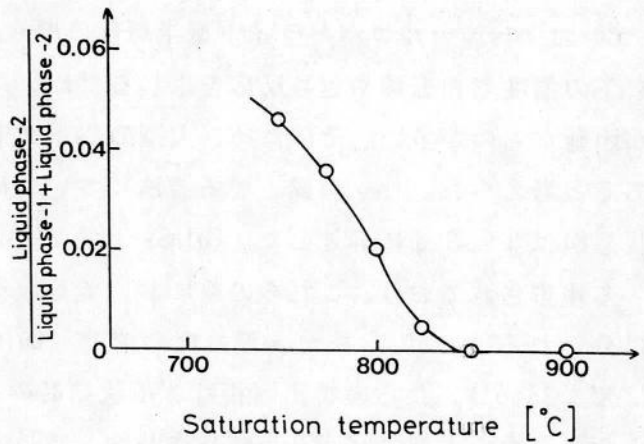


図3-17 溶液中にしめる液相第2相の体積割合. 850°C以上では液相は単一相となる.

解されなかった多結晶で、下部は飽和In溶液である。溶液部はCuGaSe₂-In系と同様に液相で溶解度ギャップが存在し、二相に分離していた。底部の溶液を液相第2相、その上部の液相を第1相とする。EDXにより組成分析を行った結果、液相第2相ではSeがほとんど検出されず、第1相ではCuGaSe₂のストイキオメトリ比よりもSe過剰であった。また、Cu-In系[69]およびCu-Ga系状態図[70]より、第2相は飽和温度で液相であることが確認された。

溶液中に占める液相第2相の体積割合を測定した結果を図3-17に示す。液相第2相は、飽和温度の上昇と共に減少し、850°C（溶液濃度 $X^s = 55\text{mol}\%$ ）で溶液は単一相となる。

以上の実験結果より、CuGaSe₂-In系状態図は、図3-13に示すようにまとめられる。 $X^s \leq 30\text{mol}\%$ 以下からの成長固相はGa_{1-y}In_ySe板状結晶であり、 $X^s > 30\text{mol}\%$ ではカルコパイライト混晶CuGa_xIn_{1-x}Se₂ ($1-x = 0.05 \sim 0.1$)が成長可能である。また、In溶液には溶解度ギャップが存在し、850°C以下で二相に分かれる。したがって、ストイキオメトリ比のCuGaSe₂を溶質に使い、In溶媒で溶液成長を行う場合、成長は850°C以上で行う必要がある。

3-4 THM法によるバルク単結晶成長

3-4-1 成長温度とTHM用アンブル

Cu-III-VI₂族カルコパイライト型半導体の融液成長では、2-2節に述べたように、融点以下の温度で相転移や包晶反応を生じるため、良質で大型のバルク単結晶を作製することが困難なものが多い。そのため、大型のバルク単結晶作製法として溶液成長法が有用であると考えられ、Inを溶媒とする方法について検討した。CuGaS₂-In系およびCuGaSe₂-In系状態図は3-3節に詳述した。CuInS₂-In系、CuInSe₂-In系については、Fearheileyらによって報告されており、これらの系においても液相に溶解度ギャップが存在し、溶液は二相に分かれる[47, 49]。また、低濃度の溶液（CuInS₂-In系ではX^{*} ≤ 44mol%、CuInSe₂-In系ではX^{*} ≤ 25mol%）からの析出固相は、板状結晶のInSおよびInSeである。したがって、これらの化合物の大型のバルク単結晶作製は、成長の進行に伴って成長温度が変化する通常の溶液成長法では困難である。しかし、THM法を適用すれば、成長温度はほぼ一定に保たれるので、成長温度を適切に選ぶことによって、良質なバルク単結晶が成長可能であると考えられる。

Inを溶媒として用いてカルコパイライト型半導体のTHM成長を行う場合、成長温度はカルコパイライト結晶が成長可能であり、かつIn溶液が単一相となる温度以上で、直接カルコパイライト相の結晶が得られる温度（相転移や包晶反応の温度以下）に選ぶことが重要である。In溶媒でのカルコパイライト型半導体の状態図を考慮すると、THM成長に適する温度域は、表3-3にまとめられる。

表3-3 カルコパイライト型半導体の相転移温度とIn溶媒でのTHM成長に適する温度域（溶質の組成がストイキオメトリ比の場合）。

化合物	Ch*相への 転移温度(°C)	In溶液における温度域(°C)		
		Ch結晶成長	溶解度ギャップ	THM成長
CuGaS ₂	?	> 680	≤ 1020	> 1020
CuGaSe ₂	1030	≥ 580	< 850	850~1030
CuInS ₂	980	≥ 633	< 720	720~980
CuInSe ₂	810	≥ 510	≤ 510	510~810

*Ch:カルコパイライト

T H M用アンプルは、先端の角度が約 60° なるように加工した内径10.5mmの石英管を用いた。前処理、カーボンコートを行った石英管に溶媒用Inとfeed用多結晶を入れ、 10^{-6} Torrで真空封入を行った。アンプルの長さは5~6cmである。

T H M成長では、アンプルの先端が電気炉のピーク温度の位置となるように設置し、所定の温度まで昇温した。その温度で12~24時間保持することによって、In溶媒によってfeed多結晶の一部を溶解させ、zoneの飽和In溶液を形成する。その後、4~8mm/dayでアンプルを降下させ、10~20日間成長を行った。T H M成長時における実際の温度分布は測定が困難であるため、アンプルを入れない状態で測定を行い、電気炉の中心軸上でのピーク温度を成長温度とした（電気炉のヒーター近くの内壁では、中心軸上よりも50~100°C高温である。）。

3-4-2 CuGaS₂のT H M成長と評価

CuGaS₂のT H M成長条件は以下の通りである。

- ・溶媒用In： 1.0~1.5g
- ・feed多結晶： 10~15g、直径9.5mm×長さ3~4cm
- ・成長温度： 1050~1065°C
- ・電気炉： 三帯域T H M炉、または二帯域T H M炉（下部補助ヒーターなし）
- ・アンプル降下速度： 4~8mm/day

T H M成長によって得られた結晶の一例の断面写真を図3-18に示す。インゴットの先端より約25mmまでグレインのない単結晶で、上部はzone溶液の残りが固化したものである。結晶が単結晶であることは、切断した状態での断面やウエハーの目視、および5%のブロム-メタノール液またはHCl + HNO₃ + H₂O (1:1:2)液によってステンエッチングを行ったウエハーの観察によって確認した。得られた単結晶の典型的な大きさは、直径10mm、長さ25~35mmである。

粉末X線回折測定を行った結果、

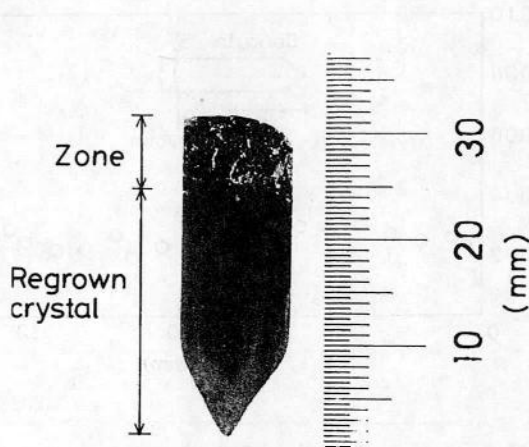


図3-18 CuGaS₂のIn溶媒T H M成長結晶の断面写真。

図3-11と同様のカルコパイライト相のみの回折パターンが観測された。回折角より求めた格子定数は、 $a=5.358 \text{ \AA}$ 、 $c=10.500 \text{ \AA}$ ($c/a=1.960$)で、 CuGaS_2 より若干大きく、これは3-3-1項に述べたように、In溶液からの成長結晶は $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 混晶となるためである。EDXによる組成分析の例を、格子定数と共に表3-4に示す。I族:III族:VI族のモル比が1:1:2であること、また、 CuInS_2 混晶比 $1-x$ は0.02~0.03であることが分かる。断面での成長方向に沿った混晶比 $1-x$ の分布を図3-19に示す。混晶比 $1-x$ は、結晶の先端から終端付近まで0.02~0.03でほぼ一定であった。

表3-4 THM成長結晶組成と格子定数.

試料	組成 (at.%)				格子定数 (\AA)	
	Cu	Ga	In	S	a	c
# 1	25.0	24.2	0.57	50.2	5.358	10.500
# 2	24.8	24.2	0.60	50.4	-	-

得られた単結晶を厚さ約0.5mmに切断したウエハーを図3-20に示す。結晶は、茶褐色または暗いオレンジ色である。色の違いが生じる原因は、微量の組成のずれや不純物の吸収等が考えられるが、詳細は明らかでない。

光吸収測定を厚さ約 $10 \mu\text{m}$ まで研磨した結晶を用いて室温で行った。光子エネルギーと α^2 の関係より、禁制帯幅は2.41~2.42eVであった。この値は、室温での CuGaS_2 の禁制帯幅2.46eV[71]よりも小さいが、これは成長結晶が CuInS_2 を含む混晶であることによる。

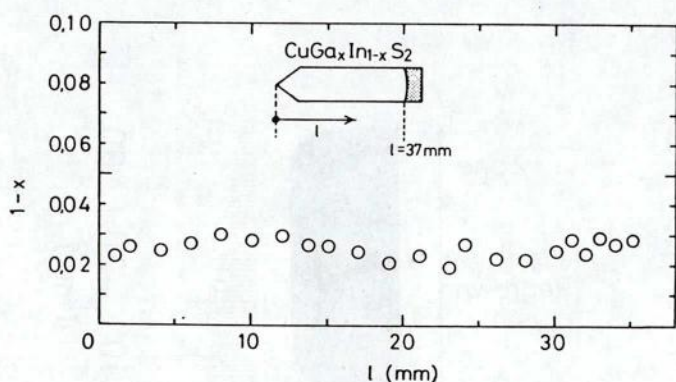


図3-19 成長軸(垂直断面内)に沿った $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 結晶中の CuInS_2 混晶比 $1-x$ 。混晶比 $1-x$ は単結晶のほぼ全長で0.02~0.03である。

tion of ingot which was grown at 820°C, but whose growth zone was fractured during the growth, and the interface between the growth zone and the zone was convex upward.

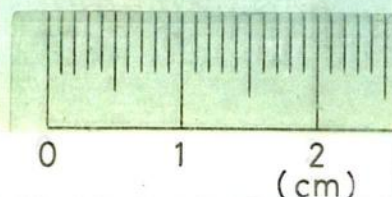


図3-20 THM成長 CuGaS_2 単結晶のウエハー。厚さは約0.5mm。

結晶の77KでのPLスペクトルの一例を図3-21に示す。図に示すようにスペクトルは、バンド端付近の発光帯A（ピークエネルギー 2.25eV）、深い準位からの半値幅の広い発光帯BおよびCに分離される。これらの発光帯の起源を調べるため、種々の雰囲気中でアニールを行い、PLスペクトルの変化を調べた。アニールは、800℃で24時間行った。結果を表3-5に示す。溶媒のInはⅢ族である

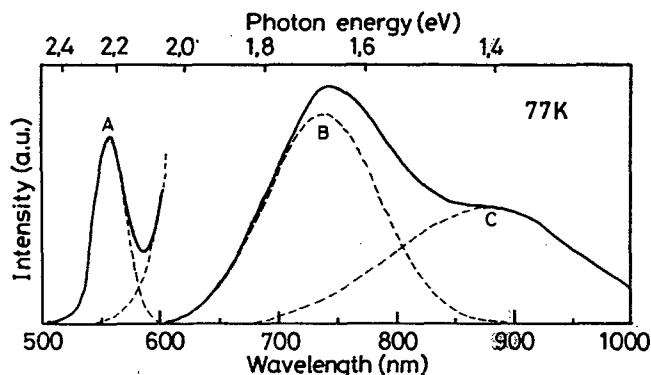


図3-21 THM成長CuGaS₂の77KにおけるPLスペクトル。

ることより、as-grown結晶は、Ⅲ族過剰と考えられる。また、Ga₂S₃は気相ではGa₂S+S₂となり、Cu₂Sは蒸気圧がGa₂SやS₂に比べ数桁以上低いことを考慮すると、発光帯AはS空孔（ドナー）が関係する可能性が大きい。Shirakataらは、発光帯Aと同様の発光（彼らは“C-BAND”と呼んでいる）をCu過剰の結晶で観測し、DA対によることを報告している[72]。これらのことより、発光帯Aは、S空孔によるドナーとS格子位置のGaによるアクセプタ間の発光であると推定される。発光帯Bは、as-grown結晶でもっとも支配的な発光帯である。これと同様の発光帯は、融液成長法により得られたGa過剰結晶でも観測されている[73, 74]。アニールの実験結果においてもGa₂S₃雰囲気中のアニール時では変化がなく、他の雰囲気では減少を示している。Ⅲ族(Ga)過剰結晶であること、S₂雰囲気のアニールによって若干減少することより、CuInSe₂についての報告[10]をもとに推定すると、発光帯BはS格子位置のGa（アクセプタ）が関係する発光帯である可能性が考えられる。発光帯Cは、S₂雰囲気中

表3-5 アニールによるPLスペクトルの変化。

雰囲気材料	発光帯 A	発光帯 B	発光帯 C
S ₂	×	↓	↑, -
Ga ₂ S ₃	×	-	-
Cu ₂ S	↑	×	×
Cu ₂ S+S ₂	↑	↓	↓
閉管真空	↑	↓	↓

- : 変化なし、× : 消失、↓ : 減少、↑ : 増加

のアニールによって増加または変化なしであり、S格子間原子の形成エネルギーが大きいことよりCu空孔が候補として挙げられるが、Cu空孔は浅いアクセプタとなるという報告[73,74]がある。また、発光帯Cは、常に発光帯Bと共に観測される。これらのことより、発光帯CはCu空孔と他の欠陥（例えばS格子位置のGa）との複合欠陥が関係する発光帯である可能性が大きい。

結晶の電気的特性を四端子法（二探針法）およびホール係数測定法（van der Pauw法による）によって調べた。測定は室温で行い、電極には真空蒸着によるAuを用いた。as-grown結晶では、抵抗率が $10^6 \Omega \text{ cm}$ 以上あり、ホール係数は測定不可能であった。結晶を表3-5の S_2 を含む雰囲気中（ Ga_2S_3 の場合を含む）でアニールを行った場合、抵抗率は $10^{-1} \sim 10 \Omega \text{ cm}$ に減少した。これらの試料は全てp型伝導性を示し、移動度は $10 \sim 15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア密度は $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。

3-4-3 CuGaSe₂のTHM成長と評価

CuGaSe₂のTHM成長条件は以下の通りである。

- ・溶媒用In： 1.0~2.0g
- ・feed多結晶： 10~16g、直径9.5mm×長さ3~4cm
- ・成長温度： 870~1000℃
- ・電気炉： 三帯域THM炉、または一帯域THM炉（主ヒーターのみ）
- ・アンプル降下速度： 4 mm/day

成長結晶の断面およびウエハーの一例を図3-22に示す。得られた単結晶の典型的な大きさは、直径10mm、長さ20~35mmである。ウエハーを1%のブロム-メタノール液でステンエッチングを行い、反射光の目視によって単結晶であることを確認した。また、図3-23は、比較のため、800℃でTHM成長を行った場合の結晶である（成長は途中まで行い、急冷した）。3-3-2項に述べたように800℃では、CuGaSe₂の飽和In溶液は二相に分離し、CuとⅢ族から成る液相第2相がアンプル底部に溜まり、単結

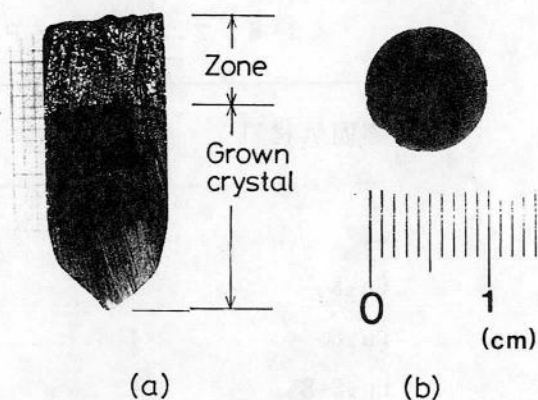


図3-22 In溶媒によるCuGaSe₂のTHM成長によって得られた結晶の断面とウエハー。

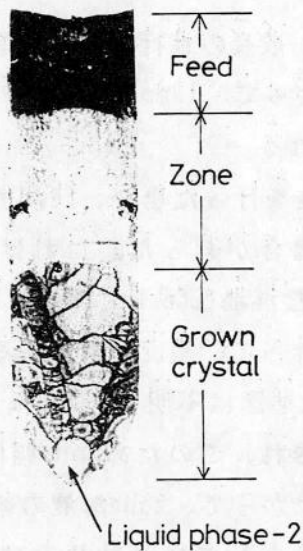


図3-23 成長温度800°CでCuGaSe₂のTHM成長を行った場合(途中で急冷固化)のインゴットの断面。底部の相は液相第2相が固化したものである。

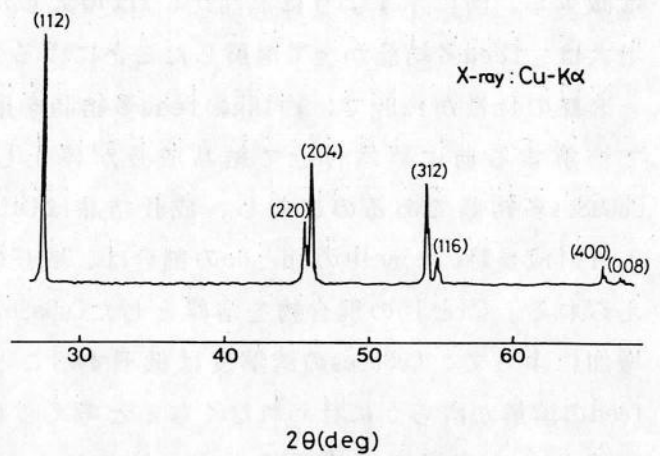


図3-24 CuGaSe₂のTHM成長結晶の粉末X線回折パターン。

晶成長の障害となる。図3-23の結晶底部の相は液相第2相が固化したもので、液相第2相上に発生した多数の核から成長が進行し、多結晶となったことが分かる。

850°C以上でTHM成長を行った結晶の粉末X線回折パターンを図3-24に示す。カルコパイライト構造を示す回折ピークのみが観測され、結晶がカルコパイライト結晶の単一相であることが確認された。結晶の組成分析をEDXによって行った結果、CuInSe₂を数%含む混晶CuGa_xIn_{1-x}Se₂であることが分かった。混晶比1-xを成長方向に沿って測定した結果を図3-25に示す。測定を行った結晶の成長温度は980°Cである。先端より約15mmまで混晶比1-xは、ほぼ0.04で一定であるが、結晶終端部では増大している。また、終端近くでは、液相第2相が固化したとみられる10μm~1mm程度の大きさのインクルージョンが認められた。この結果は以下のように説明される。まず、先端から約15mmまでは、zone溶液から結晶(CuGa_xIn_{1-x}Se₂)が成長すると共に、zone上部ではfeed多結晶(CuGaSe₂)が溶解し、成長はほぼ定常状態で進行したと考えられる。この結果、混晶比1-xは約0.04で一定となった。さらに成長が進行し、feed多結晶が全て溶解された後では、

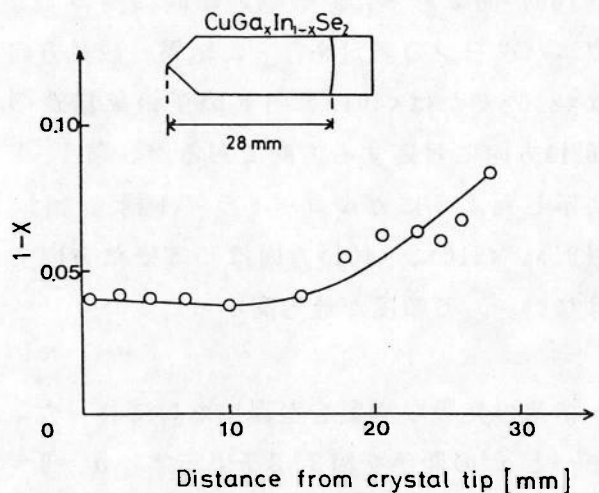


図3-25 成長軸(垂直断面内)に沿ったCuGa_xIn_{1-x}Se₂中のCuInSe₂混晶比1-x。先端より約15mmまで、混晶比1-xは約0.04で一定である。

成長は通常の溶液成長（溶液ブリッジマン成長）となり、成長の進行に伴って溶液の濃度は減少し、図に示すように混晶比 $1-x$ は増大した。したがって、18mm付近からの混晶比の増大は、feed多結晶が全て溶解したことによると考えられる。

溶媒のIn量が1.0gで、約16gのfeed多結晶を用いて成長を行った場合、feed多結晶を全て溶解する前に終端付近で結晶成長が停止している場合があった。これは、feedはCuGaSe₂多結晶であるのに対し、成長結晶はCuInSe₂を含む混晶CuGa_xIn_{1-x}Se₂であるので、T H M成長時のzone中のInとGaの割合は、成長の進行に伴ってGa濃度が増加するものと考えられる。GaとInの混合物を溶媒としたCuGaSe₂溶液の状態図は不明であるが、Ga濃度の増加によって、CuGaSe₂の溶解度は低下することが予測され、このためzone幅は減少し、feedの溶解が滑らかに行われなくなると考えられる。したがって、zone溶液の組成を一定に保ち、一定温度で成長を行うためには、feed多結晶として成長結晶と同じ割合のCuInSe₂を含む混晶を用いることが必要と考えられる。そこで、CuGa_{0.95}In_{0.05}Se₂多結晶をfeedに用いてT H M成長を行った。成長はfeed多結晶を全て溶解するまで進行しており、終端付近まで組成均一なバルク単結晶が得られた。

結晶の成長方向を背面ラウエ法を用いて測定した。成長方向と法線ベクトルが約30°の角度をなす面で、図3-26に示す四回対称のラウエパターンが観測された。四回対称のラウエパターンは、カルコパイライト結晶では、{100}面と{001}面で観測されるが、この面はX線ロックアップの測定より{100}面であった。数個の結晶についてラウエパターンの測定を行った結果、成長方向は<210>または<401>方向（閃亜鉛鉱構造の<021>方向に対応する方向であるが、図1-1に示したようにカルコパイライト構造では、<101>、<210>、<401>方向は、等価な方向ではない。）の頻度が最も高かった。

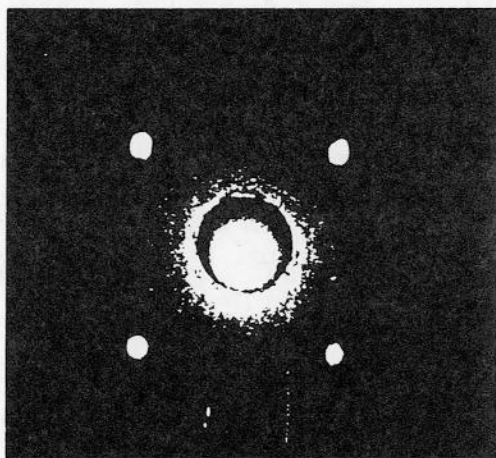


図3-26 背面ラウエパターンの例. {100}面.

結晶の光吸収測定を室温において行った。結晶の成長温度は870°Cである。光子エネルギーと α^2 の関係を図3-27に示す。 $\alpha = 0$ への外挿により禁制帯幅は1.59eVであった。この結晶の混晶比 $1-x$ は0.07であり、求められた禁制帯幅の値は、Baciewiczらによって報告されているCuGa_xIn_{1-x}Se₂の光導電率測定によるデータとよく一致している[75]。

77KにおけるP L測定を行った。as-grown結晶では、発光強度は非常に微弱で、観測される発光帯も試料ごとに異なっていた。600°Cで24時間、Se₂（飽和蒸気圧、0.3atm）雰囲気

気中でアニールを行った結晶では、バンド端付近（ピークエネルギーは約1.55eV）での発光が観測されるものが多かった。これはCu空孔に関係した発光であると考えられる[76]。しかし、この発光帯の起源に関しては、さらに詳細な実験が必要であると考えられる。

結晶の室温における抵抗率を四端子法により求めた。電極は、Auの真空蒸着によって形成した。870°Cで成長を行った結晶の抵抗率は、 $4 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ であった。この試料を600°Cで24時間、 Se_2 （飽和蒸気圧、0.3 atm）雰囲気中でアニールを行った。アニール後、抵抗率は約 $1 \Omega \text{ cm}$ まで減少した。

THM結晶は、zoneのIn溶液より成長するので、Ⅲ族過剰の条件下で成長が行われている。このため、Cu空孔によるアクセプ

タおよびSe空孔やCu格子位置のGaによるドナーなどが存在することが考えられる。as-grown結晶は高抵抗で、微弱なPLしか得られないことより考えると、多くのアクセプタやこれを補償するドナーが存在することが示唆される。また、 Se_2 雰囲気中のアニールでは、Cu空孔によるアクセプタの生成、または補償ドナーの減少が生じたと考えられる。

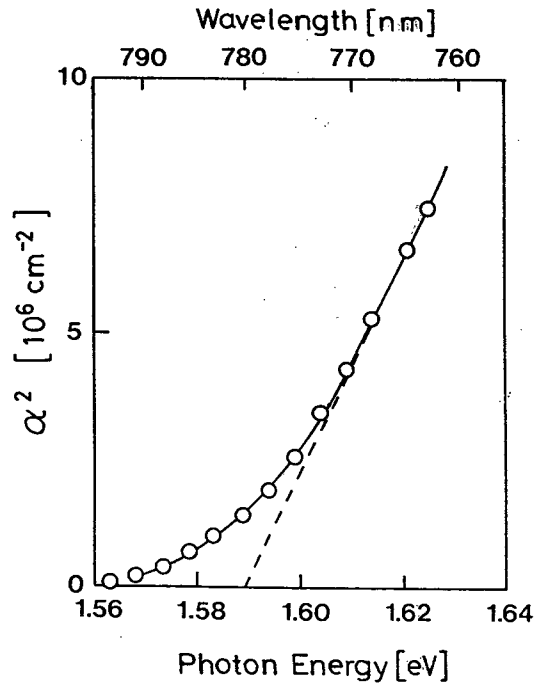


図3-2.7 吸収係数 α の2乗と光子エネルギーの関係(室温). 結晶の混晶比 $1-x$ は約0.07である.

3-4-4 CuInSe_2 のTHM成長と評価

CuInSe_2 のTHM成長条件は以下の通りである。

- ・溶媒用In： 1.0g
- ・feed多結晶： 10~15g、直径9.5mm×長さ3~4cm
- ・成長温度： 780°C
- ・電気炉： 三帯域THM炉
- ・アンプル降下速度： 4 mm/day

THM成長によって得られた CuInSe_2 単結晶の一例の断面写真を図3-2.8に示す。インゴットは、先端より約35mmまでグレインのない単結晶であり、終端部では、InSeとIn溶液

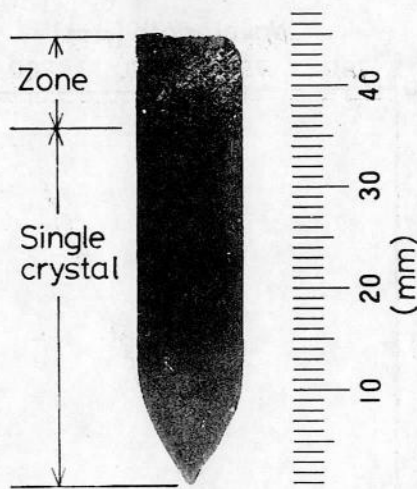


図3-28 In溶媒によるCuInSe₂のTHM成長によって得られた結晶の断面。成長温度は780°C。

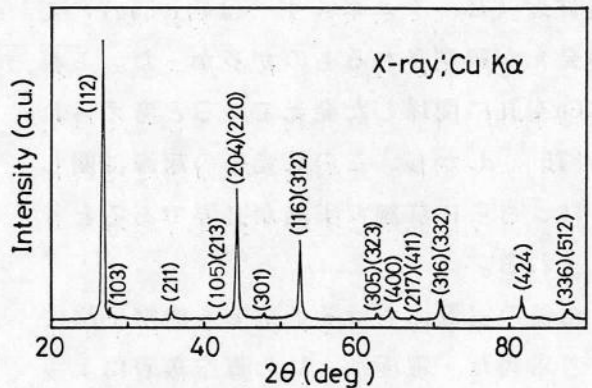


図3-29 THM成長CuInSe₂の粉末X線回折パターン。CuInSe₂では、 $c/a=2$ である。カルコパイライト構造の(103)や(211)等の回折は、閃亜鉛鉱構造では観測されない。

の残りが固化したものと混在していた。結晶の断面および切断したウエハーの観察によって、単結晶であることを調べた。また、ウエハーを20%のブロム-メタノール液でステンエッチングを行い、反射光の目視によっても単結晶であることを確認した。典型的な単結晶の大きさは、直径10mm、長さ30~35mmである。結晶の粉末X線回折パターンを図3-29に示す。CuInSe₂では、 $c/a=2$ であり、カルコパイライト構造を持つ結晶においても(220)と(204)、(116)と(312)等の回折はダブルットピークとならない。しかし、閃亜鉛鉱構造の結晶では、(103)や(211)等の回折ピークがないことより、得られた結晶はカルコパイライト構造を持つ単一相であると判断できる。回折角より格子定数を求めると、 $a=(c/2)=5.787\text{Å}$ であった。

図3-30に結晶の成長方向に沿ってEDXにより測定した組成分布を示す。測定値は1%程度の誤差を含んでいることを考慮すると、結晶全体でCuInSe₂のストイキオメトリ比を満たしていると判断できる。

結晶のホール係数測定をvan der Pauw法[77]によって行った。電極は、真空蒸着法によるAuと超音波ハンダ付けのInを用いた。as-grown結晶では、測定ウエハーの切り出す位置やインゴットに関係なく、全てn型伝導を示し、室温のキャリア密度および移動度は、それぞれ $10^{16}\sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$ および $250\sim 700\text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。

結晶を600°Cで24時間、Se₂(飽和蒸気圧、

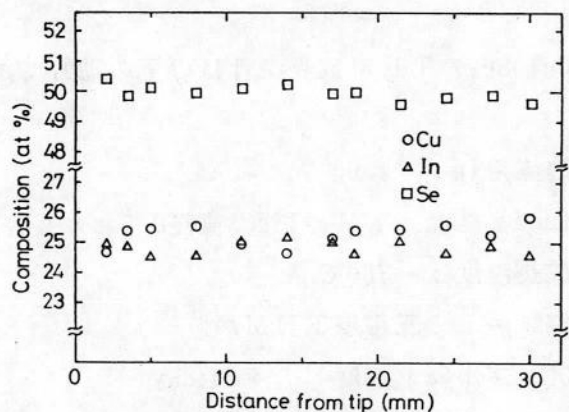


図3-30 成長軸(垂直断面内)に沿ってのEDX組成分析の結果。測定誤差は1%程度。

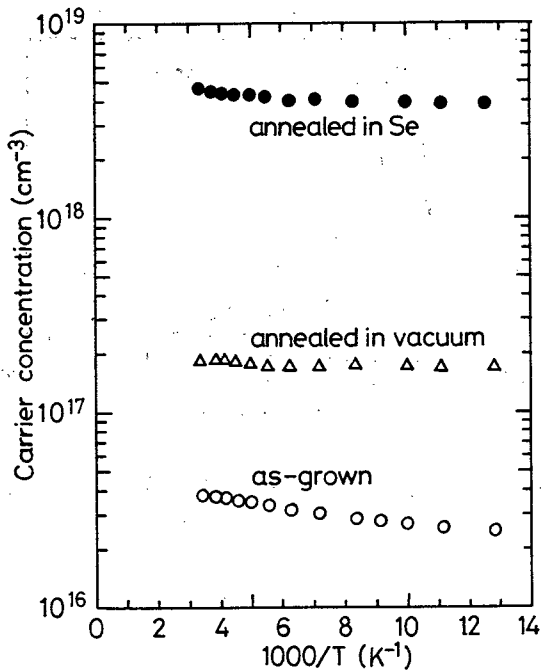


図 3-3 1 THM成長CuInSe₂のキャリア密度の温度依存性. as-grown結晶および真空アニール後の結晶はn型、Seアニール後の結晶はp型である.

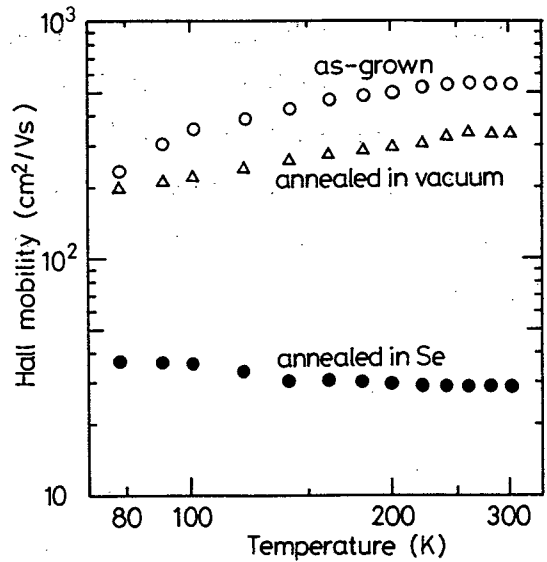


図 3-3 2 THM成長CuInSe₂中のキャリア移動度の温度依存性.

0.3atm)雰囲気中および真空雰囲気中でアニールを行った。図3-3 1、図3-3 2はキャリア密度および移動度の温度依存性の一例である。Seアニールによって結晶はp型伝導を示し、キャリア密度は 10^{18}cm^{-3} 以上となった。真空アニールを行った結晶はn型で、キャリア密度は 10^{17}cm^{-3} 程度であった。as-grownおよびアニール後の結晶ともキャリア密度の温度変化は僅かであり、このことは伝導に寄与しているn型結晶のドナーおよびp型結晶のアクセプタが浅い準位であることを示している。図3-3 2に示すas-grown結晶の移動度は、120K以下で $T^{3/2}$ に比例していることが分かる。これは、伝導がイオン化された不純物による散乱によって支配されていることを示している[78]。イオン化された不純物密度 N_I は(3-1)式のBrooks-Herringの式より求められる。

$$\mu = \frac{2^{7/2}(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2(k_B T)^{3/2}}{\pi^{3/2}e^3 m^{1/2} N_I \{\ln(1+\beta^2) - \beta^2/(1+\beta^2)\}} \quad (3-1)$$

$$\beta^2 = \frac{24m\epsilon\epsilon_0(k_B T)^2}{(e\hbar)^2 n}$$

ここで、 ϵ は比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 k_B はボルツマン定数、 e は電荷、 $\hbar = h/2\pi$

で h はプランク定数である。 m は結晶の有効質量、 n はキャリア密度である。

CuInSe_2 の比誘電率を 13.6 [10] とし、 $m = 0.09m_0$ (m_0 は自由電子の質量) と仮定すると、 $N_1 = 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ と求められる。測定によって求められたキャリア密度が 10^{17}cm^{-3} であることより、この結晶の浅いドナーは、アクセプタによって非常に強く補償されていると言える。

77K における PL スペクトルを図 3-33 に示す。(a) は as-grown 結晶、(b) および (c) は Se アニールおよび真空アニール後の結晶の PL スペクトルである。

それぞれの発光帯のピークエネルギーは、(a) 0.95eV、(b) 0.96eV、(c) 0.93eV である。 CuInSe_2 で報告されている欠陥の形成エネルギー [10, 79-85] を考慮すると、アクセプタとして Cu 空孔 (V_{Cu})、In 空孔 (V_{In}) および In 格子位置の Cu (Cu_{In}) が、ドナーとして Se 空孔 (V_{Se}) および Cu 格子位置の In (In_{Cu}) が考えられる。結晶は In 溶液から成長すること、 In_2Se および Se_2 の蒸気圧が CuInSe_2 で考えられる他の成分の蒸気圧より高いこと、as-grown 結晶および真空アニール後の結晶は n 型、Se アニール後の結晶は p 型であることを考えると、それぞれの発光の起源は図 3-34 のように推定される。なお、図 3-34 は、Rockett らの

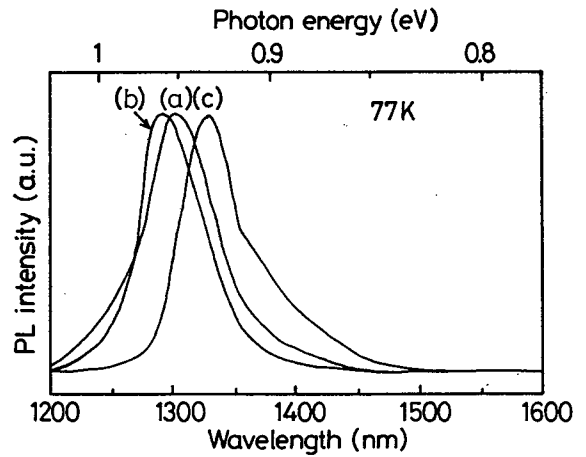


図 3-33 THM 成長 CuInSe_2 の 77K における PL スペクトル。(a) as-grown 結晶、ピークエネルギー 0.95eV。(b) Se アニール後、ピークエネルギー 0.96eV。(c) 真空アニール後、ピークエネルギー 0.93eV。

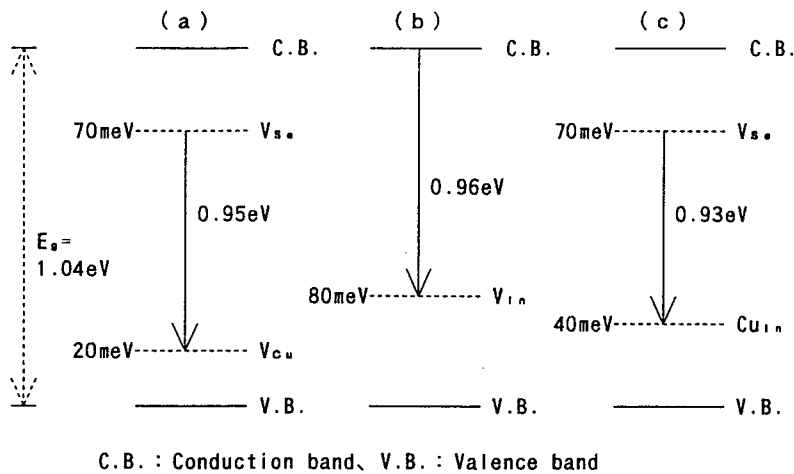


図 3-34 PL 発光帯の起源の推定。欠陥の活性化エネルギーは、Rockett らの報告 [79] による。(a) as-grown 結晶、(b) Se アニール後の結晶、(c) 真空アニール後の結晶。

報告[79]による欠陥の活性化エネルギーをもとに、上述したような単純欠陥のみを考えて発光の起源を推定したが、各格子欠陥の活性化エネルギーは、報告者によってばらつきが大きく、明らかになっていない。

3-5 種結晶を用いたCuGaSe₂のTHM成長

3-5-1 種結晶と成長法

3-4節に述べたTHM成長では、種結晶を用いず、自然核発生によって成長を行ったが、先端で複数個の核が発生し、それぞれが方位の異なるグレインとして成長する可能性がある。この場合、結晶は多結晶となる。成長途中に管壁で発生した核より成長するグレインは、2-4節に述べたように、成長結晶と溶液との固-液界面を成長方向に凸にすることによって結晶の外側へ成長するので、管壁で発生した核によって多結晶となる可能性は小さい。したがって、種結晶を用いることによって、単結晶が得られる歩留まりの向上が期待できる。本研究では、種結晶としてTHM成長によって得られたバルク単結晶を、長さ約10mmに切断して用いた。種結晶は、その成長方向がそのまま新しいTHM成長の成長軸になるようにした。これは、自然核発生により成長した結晶の成長軸方向が、最も成長速度が大きい方向の一つであると考えられるためである。図3-35(a)に種結晶の一例を示す。成長の連続性を確認するため、種結晶底面は{112}面に切断されている。面方位は背面ラウエ法によって決定した(図3-35(b))。

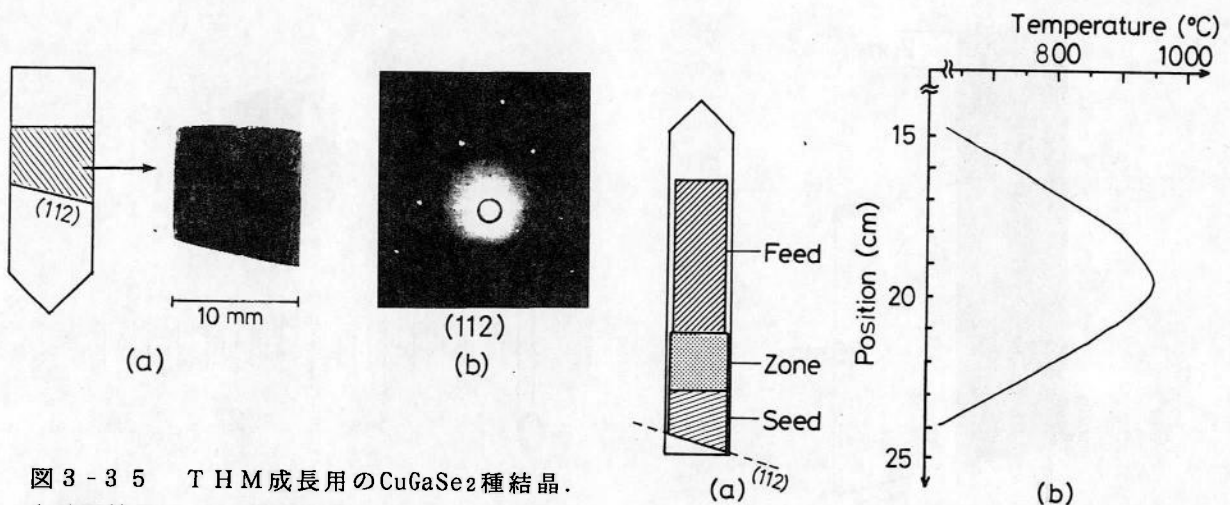


図3-35 THM成長用のCuGaSe₂種結晶。(a)種結晶は、In溶媒のTHM法によって得られた結晶を{112}面に切断して使用した。(b){112}面のラウエパターンの例。

図3-36 種結晶を用いた成長用のアンブル(a)と温度分布(b)。

種結晶を用いたT H M成長では、zone溶媒用のInが種結晶を全て溶解するのを防ぐため、zone用In溶液として予め調製固化したインゴットを用いた。zone用インゴットは、前処理をした内径10mmの石英管にInを1.0gと、900°Cで飽和In溶液となる量のCuGaSe₂多結晶（約4g）とを真空封入し、これを900°Cで合成均一化を行い、急冷固化して得た。

図3-36に種結晶を用いたT H M成長用アンブルおよび典型的な温度分布を示す。種結晶、zone用インゴット、feed多結晶を前処理をした石英アンブルに真空封入した。T H M炉の温度ピークが種結晶とzone用インゴットの境界にくるようにアンブルを設置し、室温より950°Cまで60°C/hで昇温した。この温度で24時間保持した後、5 mm/dayでアンブルを降下させた。zone用インゴットの合成温度900°Cと成長温度950°CとのIn溶媒中へのCuGaSe₂の飽和量の違いから、zoneは種結晶の一部を溶解して飽和溶液となり、その後、成長は種結晶より連続的に行われる。

3-5-2 T H M成長

得られた結晶の一例を図3-37に示す。この結晶は、図3-35の種結晶を用いて成長したものである。得られたインゴットの直径は10mm、長さは約38mmである。このうち、底部約7mmは種結晶、上部約5mmはzoneのIn溶液の残りが固化したものである。成長は種結晶より連続的に行われていることが分かる。成長結晶を終端部から9mmで種結晶底面と平行な面で切断したところ、この面ではクラックが認められたが、終端部より13mmで切断したAA'面ではクラックは認められなかった。図3-38(a)はAA'面で切断したウエハー

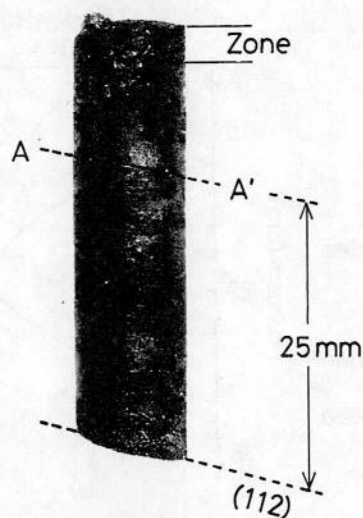


図3-37 種結晶を用いたT H M成長によって得られたインゴット。

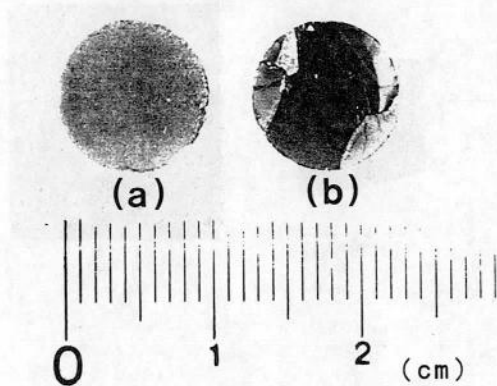


図3-38 T H M成長結晶のウエハーの写真。(a)単結晶のウエハー例(図3-37のAA'面で切断)。(b)多結晶のウエハー例。

で、(b)は多結晶のウェハーである。ウェハーは共に約20%のブロム-メタノール液でステンエッチングを行っている。(a)のウェハーからの反射光は一様で、単結晶であることが確認できた。このことからAA'面以下では、成長結晶が単結晶であると考えられる。

成長が種結晶から連続的に行われ、得られたインゴット(AA'面以下)が単結晶であることを確認するため、種結晶底面とAA'面のX線回折測定を行った。回折パターンを図3-39に示す。(a)種結晶底面および(b)AA'面とも(112)、(224)の回折ピークのみが認められ、AA'面も{112}面であり、成長が連続的に行われたことが確認できた。

成長結晶の断面およびウェハーのSEM

観察およびEDX分析を行ったが、種結晶と新たに成長した結晶との境界付近にクラックや組成の不連続はなく、また液相第2相等のインクルージョンも認められなかった。組成分析の結果、結晶は種結晶を用いない場合と同様に $\text{CuGa}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{Se}_2$ 混晶であった。

種結晶を用いないTHM成長では、単結晶が得られる歩留まりは1/4以下であるが、種結晶を用いた場合は、約半数で単結晶が得られた。したがって、種結晶を用いた成長法は単結晶作製法として非常に有効であるといえる。また、本研究では主に成長の連続性を確認するために、種結晶として底面が面方位の定まった結晶を用いたが、この成長法によって得られた結晶では、この底面を基準にすることによって簡便に面方位が決定できる。例えば、本研究のように底面が{112}面の種結晶を用いれば、ラウエ法等を用いなくても、平行に切断することによって容易に{112}面のウェハーを得ることができる。このように、種結晶を用いることによって、単結晶作製の歩留まり向上と簡便な面方位の決定が可能となった。

3-6 THM成長の低温化

結晶の良質化のためには成長をより低温で行い、熱歪や格子欠陥を低減することが考え

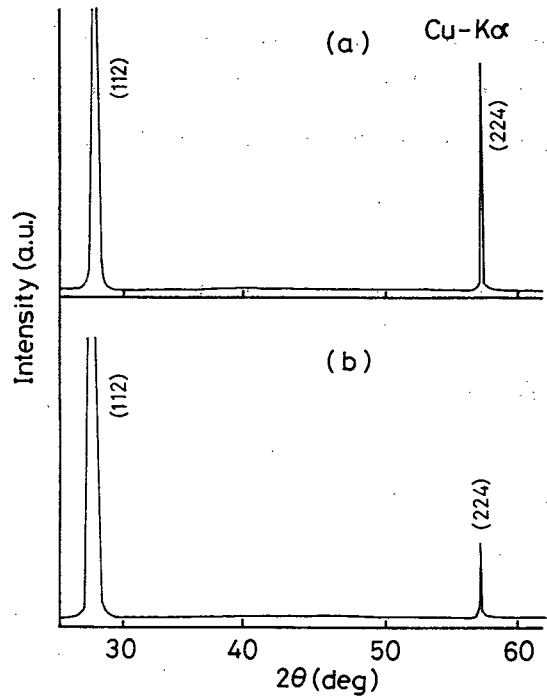


図3-39 X線回折パターン。(a)種結晶底面、(b)AA'面(図3-37参照)。

られる。しかし、3-3節に述べたように、ストイキオメトリ比のカルコパイライト型半導体を溶質とするIn溶液では、溶解度ギャップが存在し、液相が二相に分かれる温度域があるため、成長はかなり高温で行う必要があった。

本節では、CuGaS₂およびCuGaSe₂のIn溶媒によるTHM成長の低温化の研究について述べる。

3-6-1 Cu-Ga-S-In系状態図

CuGaS₂のIn溶液では、液相は1020℃以下では二相に分かれるため、THM成長はこの温度以上(3-4-2項では、成長温度は約1050℃)で行う必要がある。しかし、表3-2の溶液での溶液ブリッジマン成長の実験で述べたように、ストイキオメトリ比からずらせた硫黄過剰の溶質を用いれば、In溶液は単一相となり、約940℃でCuGaS₂バルク単結晶が作製可能であった。したがって、THM成長においてもzoneのIn溶液の溶質を硫黄過剰にすることによって、1000℃以下の低温で成長が可能となると考えられる。そこで、Cu-Ga-S-In系状態図を硫黄過剰領域について作成した。

まず、Gaとのモル比がCu=1~1.1、S=2~4、In=1.5となるように元素単体を秤量し、これを3-3-1項に述べた溶液ブリッジマン成長用溶液と同様の方法によって合成した。全ての溶液において、原料の総重量は約10gで、Ga:In=1:1.5 (Ga/(Ga+In)=0.4) で一定である。合成した溶液の凝固点の測定、液相状態の決定および成長固相の同定は、3-3-1項のCuGaS₂-In系状態図の作成時と同様の方法によって行った。

3-3-1項に述べたようにCu:Ga:S:In=1:1:2:1.5の溶液では、その凝固点付近で液相は二相に分かれているが、硫黄モル比(S/Cu)を2.4以上に過剰にすることによって、液相は単一相になった。図3-40(a)は、原料比がCu:Ga:S:In=1:1:2.4:1.5の溶液から成長する固相の粉末X線回折パターンである。結晶はカルコパイライト構造を持つ単一相で、表3-6に示すEDXによる組成分析の結果より、CuGa_{0.96}In_{0.94}S₂であることが確認できた。同様の粉末X線回折パターンは、溶液原料中のS/Cuが2.7~3.3からの試料でも観測され、固相のI族:III族:VI族の組成比は、1:1:2を満たしていた。したがって、Cu:Ga:S=1:1:2~3.3の溶質を含む溶液からの成長結晶は、カルコパイライト構造をも

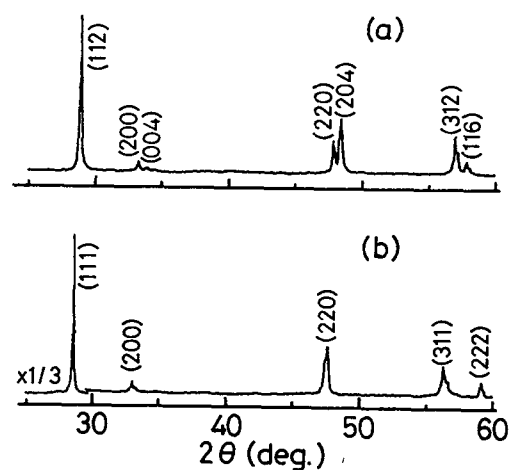


図3-40 硫黄過剰の溶質を含むIn溶液からの成長結晶の粉末X線回折パターン。(a)溶質組成比がCu:Ga:S=1:1:2.4のIn溶液からの成長結晶、(b)溶質組成比がCu:Ga:S=1:1:3.5のIn溶液からの成長結晶。

つCuGa_xIn_{1-x}S₂混晶であるといえる。S/Cuが3.5~4の溶液から成長する固相の粉末X線回折パターンでは、図3-40(b)に示すように、2θ = 48°および57°付近のダブルレットピークが認められず、カルコパイライト構造と異なる可能性が大きい。立方晶型であることを仮定し、図3-40(b)では指数付けを行った。CuInS₂の高温相[24]やCuGaS₂とGa₂S₃との混晶では、閃亜鉛鉱構造となることが報告[86]されているが、成長結晶の組成はこのどちらとも異なり、結晶構造は不明である。以上の結果より、Cu-Ga-S-In系状態図は、図3-41にまとめられる。

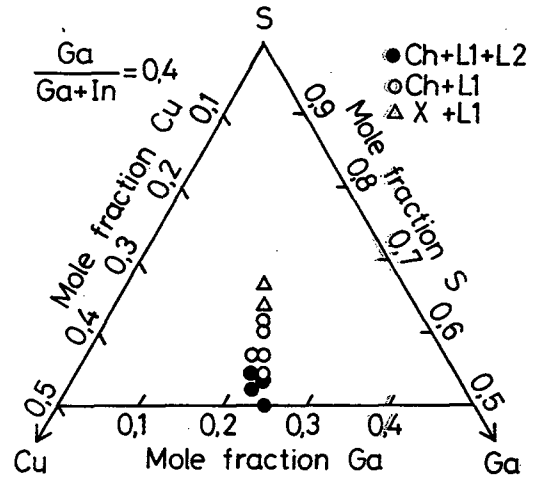


図3-41 Cu-Ga-In-S系状態図。硫黄比S/Cu = 2.4~3.3 (Sのモル分率 0.54~0.62、図の○印)では、In溶液は単一相でカルコパイライト結晶が成長可能である。

表3-6 溶液からの成長結晶の構造と組成および溶液の液相状態。

溶液原料(mol比) Cu: Ga: S: In	結晶* 構造	成長固相の組成比(at%)				凝固点 (°C)	液相 状態
		Cu	Ga	S	In		
1.0:1.0:2.0:1.5	Ch	25.7	24.0	49.2	1.0	930	2相
1.0:1.0:2.4:1.5	Ch	24.7	23.5	50.5	1.3	930	1相
1.0:1.0:2.7:1.5	Ch	25.4	23.7	49.9	1.2	940	1相
1.1:1.0:2.7:1.5	Ch	25.5	24.1	49.6	0.8		1相
1.0:1.0:3.0:1.5	Ch	26.7	22.2	47.8	3.3	945	1相
1.0:1.0:3.3:1.5	Ch	24.9	18.4	50.0	6.7		1相
1.0:1.0:3.5:1.5	X	23.7	17.5	45.5	13.3		1相
1.0:1.0:4.0:1.5	X	25.2	18.6	42.5	13.8		1相

*Ch: カルコパイライト構造、X: 結晶構造は不明

3-6-2 CuGaS₂のTHM成長の低温化

3-4-1項では、zone溶媒用Inとfeed用CuGaS₂多結晶のみアンプルに入れ、THM成長

を行った。この場合の溶質はストイキオメトリ比のCuGaS₂であり、成長は1020°C以上で行う必要があった。また、3-3-1項に述べたように、溶液ブリッジマン法で硫黄過剰の溶質を用いた場合、成長の進行に伴って溶液の濃度は低下し、溶質中の硫黄の過剰割合は増加するため、得られる結晶の組成、構造が変化する可能性がある。これに対し、T H M法では溶液の濃度変化はないので、ここではT H Mのzone溶液を硫黄過剰にすることによって成長の低温化を行った。

T H M用アンブルは、3-4-1項と同様の前処理、カーボンコートを行った内径10mmの石英管を用い、底部に溶媒用In (1.5~2g) と過剰分となる硫黄 (0.25~0.3g) を、つぎにfeed用CuGaS₂多結晶 (10~15g) を入れた後、10⁻⁶Torrで真空封入して作製した。このアンブルをT H M炉に設置し、ピーク温度950°Cまで60°C/hで昇温した。溶媒のInは、硫黄とfeed多結晶の一部を溶解し、硫黄過剰のzone溶液となる。溶液の温度は、930~950°Cであると考えられ、この場合、zone溶液の組成はCu:Ga:S:In=1:1:2.5:1.5となると見積もられる。成長はアンブルを4~8mm/dayで降下させて行った。

得られた結晶は、直径10mmで長さ25~35mmである。E D Xによる組成分析の結果、結晶はCuGa_xIn_{1-x}S₂混晶(1-x=0.04~0.06)であった。結晶を先端より10mm、20mm、25mmの位置で、厚さ0.5mmに切断したウエハーを図3-42に示す。ウエハーは、インゴット全体で暗橙色であった。室温での光吸収測定より求められた禁制帯幅は2.39~2.40eVで、1050°CでのT H M成長結晶の2.41eVより小さい。これは、低温での成長ほどCuInS₂の混晶比が大きくなることに対応している。

77KにおけるP Lスペクトルを図3-43に示す。1050°Cで成長を行った結晶のP Lスペクトルと比較すると、図3-21のBとCに分類される発光帯が観測されるが、発光帯Aは認められなかった。発光帯Aは、S空孔とS格子位置のGaに起因するD A対発光であると考えたが(3-4-2項のアニール実験による)、得られた結晶は硫黄過剰溶液より成長

section of ingot which was grown by T
ature of 820°C, but whose growth was
h grain was fractured during cooling
esses, and the interface between the growir
and the zone was convex upward.

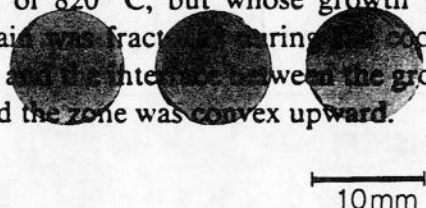


図3-42 950°CでのT H M成長によるCuGaS₂のウエハー例。先端より約10mm、20mm、25mmで切断した。厚さは約0.5mmである。

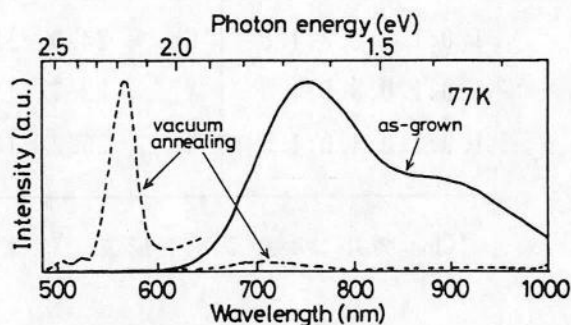


図3-43 950°CでのT H M成長によって得られた結晶の77KにおけるP Lスペクトル。

を行っているため、この発光帯が観測されなかったと考えられる。結晶を850°Cで24時間、 S_2 (1 atm) 雰囲気中と真空雰囲気中でアニールを行った。Sアニールでは、PLの変化は認められなかったが、真空アニールによって、約2.2eVにピークを持つ発光帯（発光帯Aに分類）が出現し、他の発光帯は減少または消失した。真空アニール後、Sアニールを行った試料では、再びas-grown結晶と同様のPLが観測された。これらの実験結果は、3-4-2項の発光帯の起源に関する考察と矛盾していない。

電気的特性は、1050°Cでの成長によって得られたものと同様に、as-grown結晶では $10^6 \Omega \text{ cm}$ 以上の高抵抗であり、Sアニールによって $1 \Omega \text{ cm}$ 以下となる。Sアニール後の試料のキャリア密度と移動度は、それぞれ 10^{18} cm^{-3} と約 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

3-6-3 Cu-Ga-Se-In系等温状態図

CuGaSe_2 のTHM成長の低温化を目的に、600~900°CでIn溶液中の溶質組成(Cu:Ga:Se)に対する液相の状態および析出固相の結晶構造を調べ、Cu-Ga-Se-In等温状態図を作成した。等温状態図作成には、均一な温度分布を持つ電気炉を用いた。溶質用多結晶は、その組成を CuGaSe_2 ストイキオメトリ比からずらして合成した(Cu=15~30mol%, Ga=17~28mol%, Se=47~58mol%)。合成方法は、3-2節の CuGaSe_2 多結晶の場合と同様である。

温度TにおけるCu-Ga-Se-In等温状態図の作成は、以下の手順により行った。溶質用多結晶と溶媒用Inとを真空封入したアンプルを電気炉中の均熱部に24時間保持し、Inが多結晶の一部を溶かすことにより溶液を飽和させた。その後、急冷固化し、試料断面の目視により液相の状態を決定した。また、溶液ブリッジマン法で固相を析出させ、結晶構造を決定した。

表3-7に溶液の飽和温度が900°Cと800°Cでの典型的な溶液からの成長結晶の構造と組成および溶液の液相状態を示す。また、図3-44は、結晶が(a)カルコパイライト構造、(b)閃亜鉛鉱構造である場合の回折

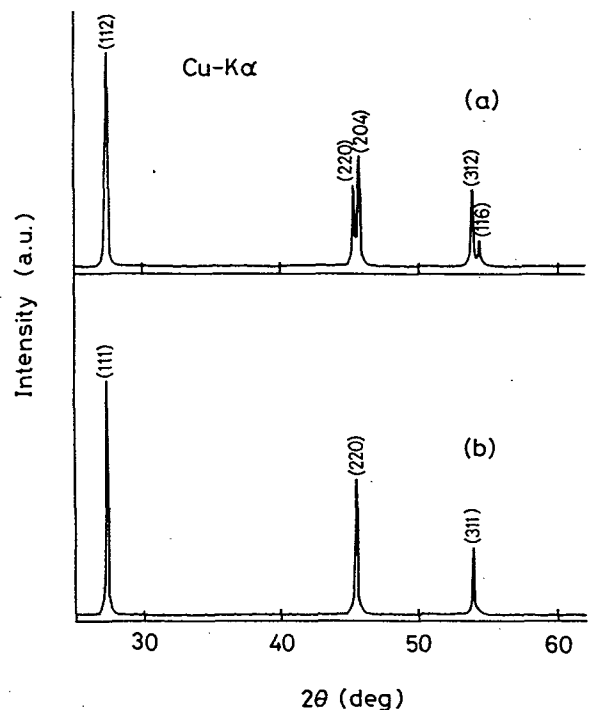


図3-44 Cu-Ga-Se-In系溶液からの成長結晶のX線回折パターン例。(a)カルコパイライト構造、(b)閃亜鉛鉱構造。

表 3-7 溶液からの成長結晶の構造と組成および溶液の液相状態の例.

溶液飽和 温度(°C)	溶質(mol比) Cu:Ga:Se	結晶* 構造	成長固相の組成比(at%)				液相 状態
			Cu	Ga	Se	In	
900	1: 1:2.0	Ch	24.5	24.1	50.4	1.0	1相
800	1: 1:2.0	Ch	24.8	23.1	50.4	1.7	2相
800	1: 1:2.4	Ch	25.6	23.0	49.4	2.0	1相
800	1: 1:2.7	Zb	9.3	15.4	54.5	20.8	1相

*Ch: カルコハイライト構造、Zb: 閃亜鉛鉱構造

パターンの例である。図(b)のように46°付近と54°付近の回折ピークがダブルットピークとならず、全ての回折ピークが立方晶型として指数付けできる場合、この結晶は、CuInSe₂の高温相[22]やCuGaSe₂とGa₂Se₃との混晶[20, 87]のように閃亜鉛鉱構造である可能性がある。結晶の組成がI-III-VI₂族、或いはI-III-VI₂族とIII₂-VI₃族の混晶として説明できる場合、この結晶は閃亜鉛鉱構造であると判断した。

図3-45(a)~(d)にT = 600~900°CにおけるCu-Ga-Se-In等温状態図(液相面)のCu-Ga-Se面への投影図を、そのストイキオメトリ値付近を拡大して示す。この図中の点の座標は、温度Tで飽和した溶液中の溶質Cu-Ga-Seの組成を表し、記号は、液相状態および平衡にある固相の結晶構造を示している。固相はカルコパイライト結晶であるが液相が二相に分かれる(Ch+L1+L2)ときを×印、液相が単一相で対応する固相の結晶構造がカルコパイライト型(Ch+L1)、閃亜鉛鉱型(Zb+L1)となるときの溶質組成をそれぞれ○、●印で表した。3-3-2項に述べたように、(a)T = 900°Cでは、溶質がストイキオメトリ比で液相は単一相となり、カルコパイライト結晶が成長可能である。(b)T = 800°Cでは、ストイキオメトリ組成の溶質では液相は二相であり、ストイキオメトリ比よりもSe過剰側で液相が単一相で、カルコパイライト結晶を析出する領域が存在する。しかし、さらにSeを過剰にすると、液相は単一相であるが、固相は閃亜鉛鉱構造の混晶[Cu(GaIn)Se₂]_z - [(GaIn)₂Se₃]_{1-z} (z=0.44~0.69)となる。(c)T = 700°Cでは、800°Cと同様にストイキオメトリ比で液相は二相に分かれる。また、カルコパイライト結晶を成長可能な組成領域は、800°Cの場合に比べて小さくなっている。(d)T = 600°Cでは、液相が単一相でカルコパイライト結晶を析出する領域は測定されず(存在しても、ごく狭い領域に限定される)、溶液の溶質組成を変化させても結晶成長が困難であることが分かった。

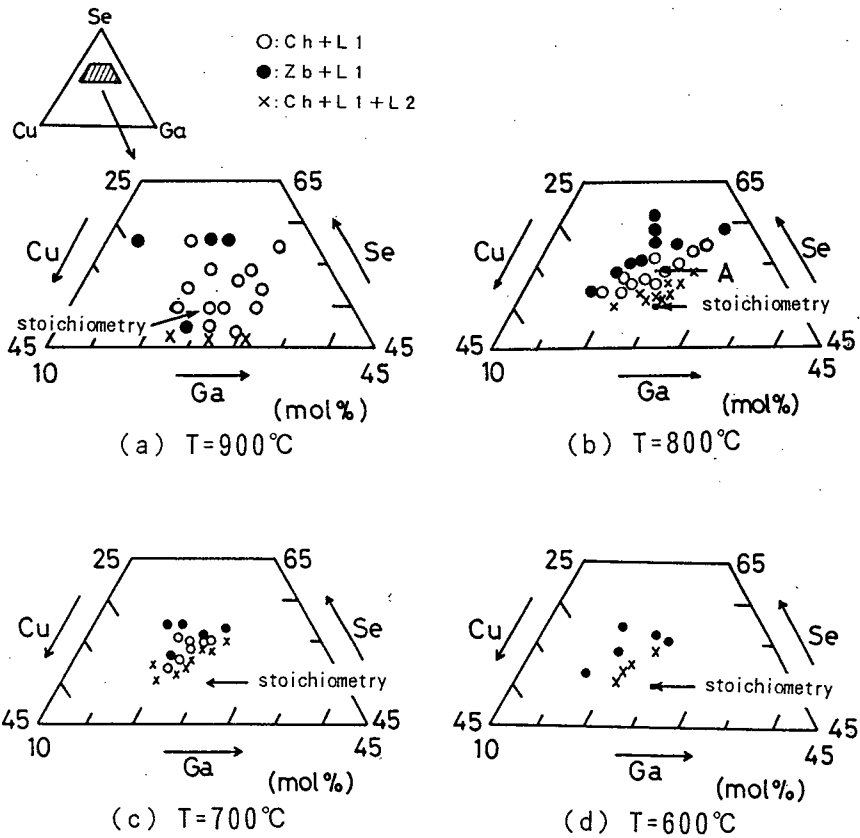


図3-45 Cu-Ga-Se-In等温状態図(液相面のCu-Ga-Se面への投影図)。
 (a)900°C、(b)800°C、(c)700°C、(d)600°C。

3-6-4 CuGaSe₂のTHM成長の低温化

3-6-3項の状態図より、温度700~800°Cでは、溶質組成を変化させればTHM法により、CuGaSe₂バルク単結晶が成長可能であると考えられる。図3-46にT=700~900°Cでの溶液が単一相で、カルコパイライト結晶が成長可能な溶質組成の領域を示す。THM成長は、800°Cにおいて液相が単一相で、固相としてカルコパイライト結晶を析出するようにzoneの溶質組成を調整して行った。

前処理を行った石英管に、溶質組成が図3-45(b)の点A (Cu:Ga:Se=1:1:2.4、Se

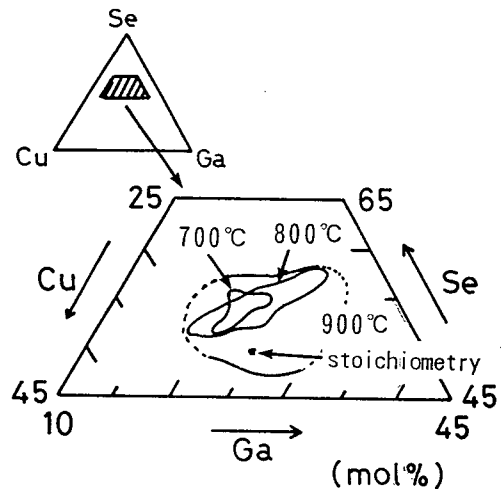


図3-46 700~900°CでのIn溶液が単一相であり、カルコパイライト結晶が成長可能な溶質組成(図3-45の中の○印領域)。

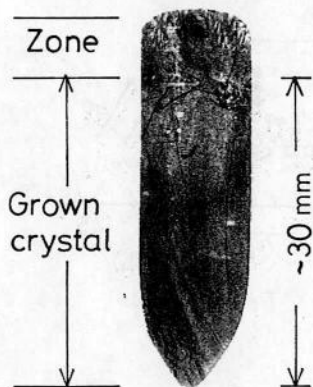


図3-47 800°CでのTHM成長によって得られたバルク単結晶の断面。

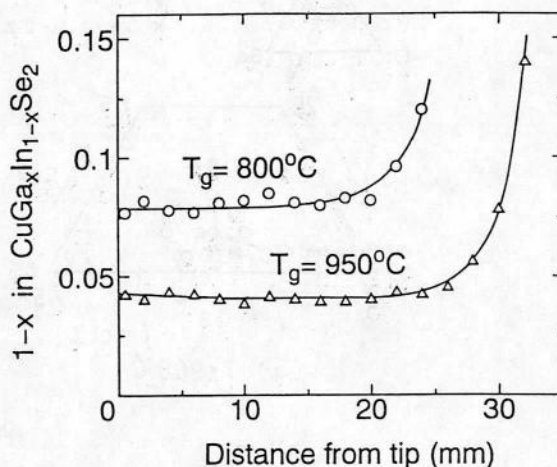


図3-48 成長温度 $T_g=800, 950^\circ\text{C}$ での結晶の成長軸（垂直断面内）に沿った CuInSe_2 混晶比 $1-x$ 分布。

濃度54.5mol%)となるように、溶媒用In (1.5g)とSe (約0.5g)、feed用 CuGaSe_2 多結晶 (10~16g)とを入れ、成長用アンブルを作製した。このアンブルをTHM炉に設置し、ピーク温度800°Cまで昇温した。成長はアンブルを4 mm/dayで降下させ、20日間行った。

成長結晶の一例の断面を図3-47に示す。結晶断面を目視により観察すると、クラックは認められず、結晶全体からの反射は一樣であることから、結晶は単結晶であると判断される。また、得られた結晶の粉末X線回折測定を行い、結晶がカルコパイライト構造を持つ単一相であることを確認した。

成長結晶の混晶比分布を調べるために、EDXによる組成分析を行った。図3-48に結果を示す。成長温度 $T_g=950^\circ\text{C}$ の結晶についても比較のため示した。横軸は成長方向に沿った結晶先端からの距離であり、縦軸は成長結晶 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 中の CuInSe_2 混晶比 $1-x$ である。 $T_g=800^\circ\text{C}$ の結晶の $1-x$ は、 $T_g=950^\circ\text{C}$ の結晶よりも大きい。これは主に成長温度が低いことから、zone溶液中の溶質濃度が低くなることに起因すると考えられる (図3-15 参照)。

3-7 結言

カルコパイライト型三元半導体 CuGaS_2 および CuGaSe_2 のIn溶液の状態図を作成し、液相の溶解度ギャップが存在することを明らかにした。また、In溶液の状態図を検討し、単結晶

成長に適する温度を決定した。この結果をもとに、In溶媒のT H M成長によって、CuGaS₂およびCuGaSe₂のバルク単結晶（直径10mm、長さ20～35mm）を初めて作製した。さらに、CuInSe₂のバルク単結晶成長においても、T H M法を適用することによって、固相の相転移点以下の低温での成長を可能にした。

以下に得られた結果を化合物別に示す。

CuGaS₂ : CuGaS₂のIn溶液は、1020℃以下では二相に分かれる。T H M成長は、この温度以上で行う必要があり、1050～1065℃で成長を行った。得られたバルク単結晶はCuGa_xIn_{1-x}S₂混晶であり、1-xは0.02～0.03で結晶全体で一様である。

T H M成長におけるzoneのIn溶液の溶質をCu:Ga:S=1:1:2.5に調製することにより、In溶液を単一相にして、950℃の成長でもバルク単結晶を作製可能にした。

as-grown結晶では10⁶Ω cm以上の高抵抗であるが、800℃でS₂雰囲気中のアニールを行うことによって、10Ω cm以下の低抵抗にできた。P Lスペクトルは、約700と900nmにピークを持つ深い準位からの発光が支配的である。

CuGaSe₂ : CuGaSe₂のIn溶液では、580℃以下の溶液からは、In(Ga)Se板状結晶が成長する。また、850℃以下では、溶液は二相に分かれる。CuGaSe₂のカルコパイライト結晶は、1030℃に包晶点を持つので、T H M成長に適する温度は、850～1030℃である。870～1000℃でのT H M成長によって、バルク単結晶を得た。結晶はCuGa_xIn_{1-x}Se₂混晶で、1-xは0.04～0.06である。

種結晶を用いてT H M成長を行い、単結晶成長の歩留まりの向上を計った。また、結晶の面方位を簡便に決定できることを示した。

700～800℃でもIn溶液が単一相で、カルコパイライト結晶が成長可能な溶質組成を決定した。T H M成長におけるzoneのIn溶液の溶質をCu:Ga:Se=1:1:2.4に調製することにより、800℃の成長でもバルク単結晶を作製可能にした。

as-grown結晶では10⁴Ω cm以上の高抵抗であるが、600℃でSe₂雰囲気中のアニールを行うことによって、約1Ω cmの低抵抗にできた。

CuInSe₂ : CuInSe₂バルク単結晶をIn溶媒のT H M法によって作製するためには、成長温度を溶液が単一相となる510℃以上で、810℃の相転移温度以下に選ぶ必要がある。直接カルコパイライト相の結晶が成長可能な780℃でT H M成長を行い、バルク単結晶を得た。

as-grown結晶はn型で、キャリア密度は10¹⁶～10¹⁷cm⁻³、移動度は250～700cm²/Vsであった。n型伝導は浅いドナーによるが、10¹⁸cm⁻³程度の補償欠陥（アクセプタ）が存在することを示した。

第4章 In溶媒によるカルコパイライト型四元半導体混晶の溶液成長

4-1 緒言

化合物半導体は混晶を形成することにより、格子定数や禁制帯幅などを変化させることが可能である。Ⅲ-V族半導体GaAsとGaPとの混晶GaAsPでは、1962年、77Kにおいて0.71 μm での可視光の発振[88]が報告されている。また、四元混晶InGaAsPは、InPと格子整合が可能であり、光通信用の半導体レーザー材料として広く利用されている[89]。

カルコパイライト型半導体の混晶においても、 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ などについて研究が盛んに行われている[90, 91]。 CuGaS_2 と CuInS_2 との混晶 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ [26, 92, 93]は、図4-1に示すように混晶比 $x=0.6$ のとき、n型伝導が支配的なⅡ-VI族半導体ZnS[94]とほぼ完全に格子整合する。また、他のカルコパイライト型混晶 $\text{CuAl}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ [95]および $\text{CuAlS}_{1.3}\text{Se}_{0.7}$ [93]とも格子整合が可能である。2-1節に述べたように、Ⅰ-Ⅲ-VI₂族とⅡ-VI族半導体のヘテロ接合の形成では、Ⅰ-Ⅲ-VI₂族半導体を基板とするデバイス形成法が有利であり、 $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ を基板に、p- $\text{CuAl}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ (またはp- $\text{CuAlS}_{1.3}\text{Se}_{0.7}$)、さらにn-ZnSをエピタキシャル成長させることで、格子整合型短波長光デバイスの作製が可能であると考えられる(図4-2)。同様に、 CuGaSe_2 と CuInSe_2 との混晶 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ [96, 97]は、混晶比 $x=0.7$ でZnSeと格子整合が可能であり、 $\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ を基板にp- $\text{CuAl}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ [98]、n-ZnSe[94]のエピタキシャル成長によるデバイスも期待される。この様なデバイスの実現には、エピタキシャル成長用基板として使用可能な大型のバルク単結晶を作製する技術の確立が必要不可欠である。

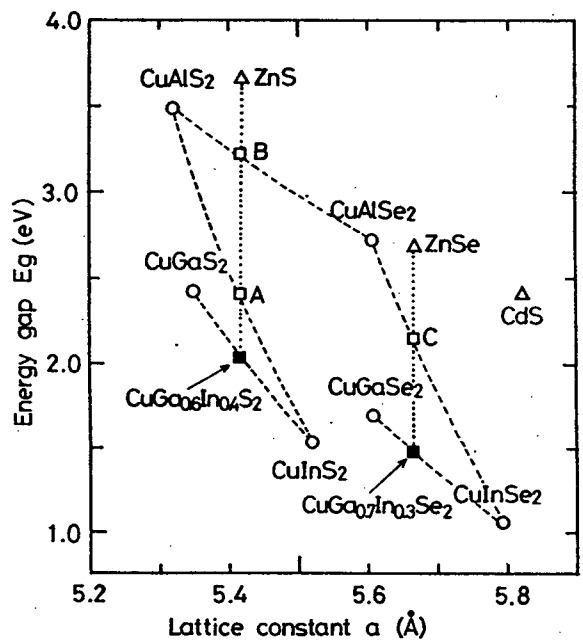


図4-1 カルコパイライト型半導体混晶の格子定数と禁制帯幅の関係。ZnSと $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ 、 $\text{CuAl}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ (図中A)および $\text{CuAlS}_{1.3}\text{Se}_{0.7}$ (図中B)は、格子整合が可能である。また、ZnSeと $\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ および $\text{CuAl}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ (図中C)は、格子整合が可能である。

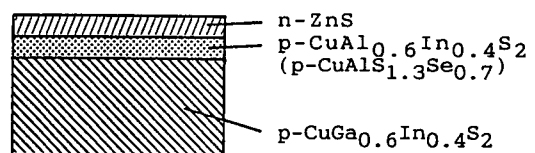


図4-2 ZnSとの格子整合型短波長光デバイス形成の例。

第3章で述べたように、カルコパイライト型三元半導体 CuGaS_2 、 CuGaSe_2 、 CuInS_2 、および CuInSe_2 のバルク単結晶は、In溶媒のTHM法によって作製可能となった。また、THM法は、帯域融液法と同様にzoneを用いた成長法であるため、偏析等を示す材料においても均一な組成を持つ結晶の作製が期待できるので、混晶半導体のバルク単結晶成長には特に適していると考えられる。したがって、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶のバルク単結晶成長についても、In溶媒のTHM法が有用であると考えられる。

一方、カルコパイライト型四元半導体混晶のうち $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ [99, 100]は、格子定数をほぼ一定に保ちつつ、混晶比 x を変えることで禁制帯幅を CuGaSe_2 の1.7eVから CuAlSe_2 の2.7eVまで変化させることが可能な材料である(第6章参照)。しかし、Alを含むこの混晶の大型バルク単結晶を作製することは困難であると予想され、エピタキシャル成長技術を用いることによるデバイス化が期待されている。

本章では、これら混晶のIn溶液について状態図を作成し、 $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ および $\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ 混晶のバルク単結晶をIn溶媒のTHM法により作製し、また、 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶の液相エピタキシャル成長の検討を行った。

4-2 状態図と溶液成長

4-2-1 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ -In系

CuGaS_2 -In擬二元系状態図については3-3-1項で述べた。 CuInS_2 についてはFearheileyらによって CuS_2 -In擬二元系として報告されている[47]。本項では、 $\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{S}_2$ ($0 \leq y \leq 1$)のIn溶液について状態図を作成し、溶質混晶比 y と溶液から析出する固相の混晶比 x の関係を調べた(なお、本論文中では CuGaS_2 - CuInS_2 混晶の混晶比を表す場合、固相(結晶)では x を用い、溶液中の溶質では y を用いて区別した。この表記法は、以後の4-2-2項、4-2-3項でも同様である。)

$\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{S}_2$ ($0 \leq y \leq 1$)-In系の液相線の決定や固相の析出とその同定法は、3-3-1項と同様の方法によって行った。すなわち、 $\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{S}_2$ を溶質とみなし、その混晶比 y および濃度が既知のIn溶液を予め調製し、それを急冷固化したものを用いて凝固点を測定し、溶液徐冷法で固相の析出を行った。溶質用の原料は、元素単体のCu、Ga、In、Sで、総重量約4gである。 $\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{S}_2$ -In系では、Inは溶質と溶媒の両方に含まれているが、溶液中の $\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{S}_2$ を溶質とみなし、他のInを溶媒とした。すなわち、溶液濃度 X を(4-1)式に示すように定義した。

$$X^I = \frac{[\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{S}_2]}{[\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{S}_2] + [\text{In}]} \times 100 \quad (\text{mol}\%) \quad (4-1)$$

ここで、 $[\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{S}_2]$ および $[\text{In}]$ は、それぞれ溶液中の $\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{S}_2$ 溶質および In 溶媒のモル数である。

実験によって作成された $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2\text{-In}$ 系状態図を図4-3に示す。 $y \geq 0.6$ 混晶系では、 $\text{CuGaS}_2\text{-In}$ 系と同様に、 $X^I \leq 50\text{mol}\%$ の溶液で液相は二相に分かれていた。液相第2相のEDXによる組成分析の結果を表4-1に示す。液相第2相は、この場合にも Cu が過剰で、硫黄は少量しか含まれていないことが確認された。 $y \leq 0.5$ の溶液では、この液相第2相は目視では確認されなかった。 y が小さくなるにつれて、溶液中の In の割合が増すので、第1相が白色(第2相と同色)に近づき、色による区別が困難なこと、また液相第1相の比重が増加し、第1相と第2相とが混在することも考えられる。Fearheileyらは CuInS_2 ($y=0$) の In 溶液の示差熱分析の結果から、 1000K 以下で溶液が二相に分かれることを報告している[47]。したがって、断面の目視による観

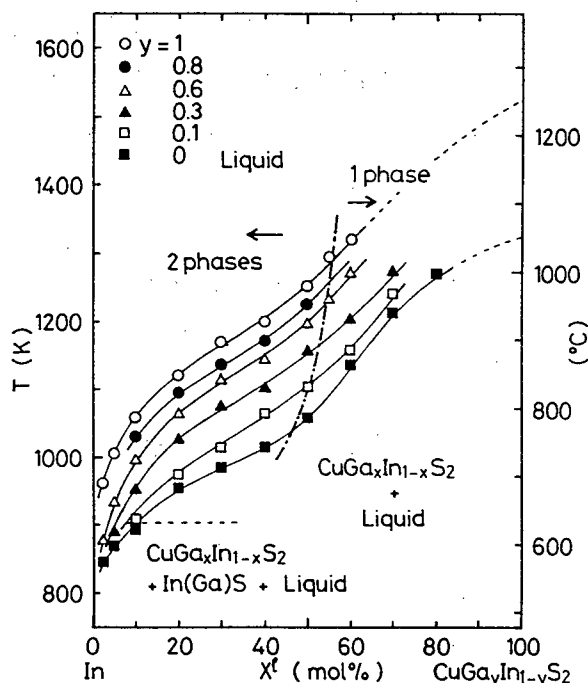


図4-3 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2\text{-In}$ 系状態図.

$$X^I = \frac{[\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{S}_2]}{[\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{S}_2] + [\text{In}]} \times 100 \quad (\text{mol}\%)$$

表4-1 液相第2相の組成.

溶質	X^I (mol%)	組成 (at.%)			
		Cu	Ga	In	S
CuGaS_2	30	36.4	29.6	30.3	3.7
$\text{CuGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{S}_2$	30	50.2	26.8	17.7	5.3
$\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$	30	44.9	16.6	33.9	4.6

測はできなかったが、 $y \leq 0.5$ のIn溶液についても溶解度ギャップが存在していると考えられる。図4-3の状態図における液相の溶解度ギャップの境界は、 CuGaS_2 -In系($y=1$)では $X^2=55\text{mol}\%$ 、 CuInS_2 -In系($y=0$)では $X^2=44\text{mol}\%$ (Fearheileyらの報告による)であることを考慮して決めた。

図4-4は、 $y=0$ のIn溶液からの析出固相の粉末X線回折パターンの例を示す。 $X^2 \geq 15\text{mol}\%$ では、 CuInS_2 カルコパイライト結晶のみの成長が認められるが、 $X^2 \leq 10\text{mol}\%$ の溶液からの析出固相では、InS板状結晶の回折ピークが認められる。回折パターンには、Inの回折ピークも含まれているが、結晶は溶液の表面に薄く成長するので、粉末X線回折用の試料には固化したIn溶媒が含まれ、このInによる回折が観測されると考えられる。 $y=0.1 \sim 1$ の溶質で、 $X^2 \geq 10\text{mol}\%$ の溶液からは、全ての溶液濃度で成長結晶は $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 混晶であった。 $X^2 < 10\text{mol}\%$ で、その成長温度が約900K以下の溶液からは、In(Ga)S板状結晶(InS板状結晶のInの一部がGaと置換された混晶で、その回折ピークはInSのピークよりも高角度側にシフトする)が認められた(図4-5)。Höblerらによる CuGaS_2 -In系の研究では、800K以下でInS(またはIn(Ga)S)が成長することが報告されており[39]、また、Fearheileyらは約900K以下でInSの成長を報告している。以上の実験結果および CuGaS_2 と CuInS_2 に関する報告を考慮すると、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ -In系では、約900K以上の溶液と平衡にある固相は、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ カルコパイライト結晶のみであるが、約900K以下では、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ とIn(Ga)Sとが共存すると考えられる(図4-3)。

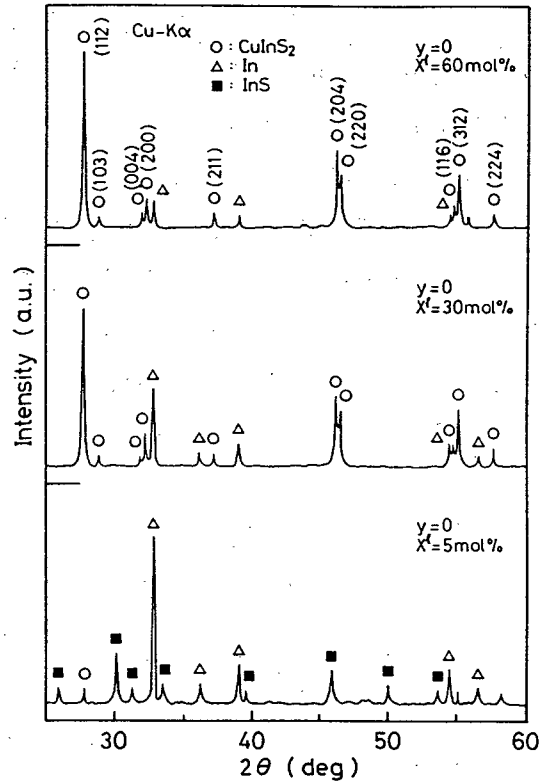


図4-4 $y=0$ (CuInS_2) のIn溶液から析出する固相の粉末X線回折パターン。

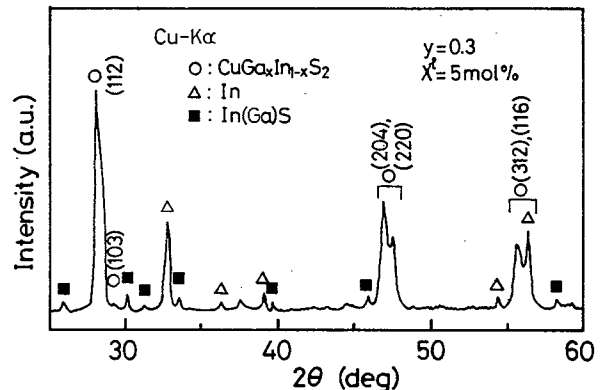


図4-5 $y=0.3$ 、 $X^2=5\text{mol}\%$ のIn溶液から析出する固相の粉末X線回折パターン。

In溶液中の溶質の混晶比 y と溶液からの析出固相の混晶比 x は、必ずしも一致するとは限らない。それらの関係を調べるため、液相が単一相となる領域に含まれる溶液濃度 $X^l = 60$ mol%のIn溶液から析出する固相の組成を調べた（固相線）。

固相線の決定には、溶液ブリッジマン法を用い、アンプル先端部に析出した固相の組成をEDXにより測定した。溶質の混晶比 y と析出固相の混晶比 x の関係を図4-6に示す。 $y=1$ は、 CuGaS_2 を溶質とする溶液からの成長結晶を示しているが、溶液濃度60mol%の場合、3-3-1項で述べたように、数% CuInS_2 を含む混晶である。他の溶質混晶比 ($y \leq 0.8$) では、 $x > y$ であり、固相中にGaがInよりも取り込まれやすいことが分かった。また、4-1節に述べたZnSと格子整合する $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ 混晶は、 $y=0.37$ の溶液で成長を行うことによって得られることが分かった。

溶液ブリッジマン成長により作製を行った $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 結晶 ($x=0 \sim 0.97$) の評価を行った。室温における抵抗率を四端子法によって測定した。電極には、真空蒸着によるAuまたはNiを用いた。得られた抵抗率は、 CuInS_2 では約 $10 \Omega \text{ cm}$ であったが、 $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ および $\text{CuGa}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{S}_2$ では $10^6 \Omega \text{ cm}$ 以上の高抵抗であった。

光吸収測定を行い、結晶の混晶比と禁制帯幅の関係を求めた。試料の厚さは約 $10 \mu\text{m}$ で、測定は室温で行った。吸収係数の計算には、(2-7)式を用い、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 混晶の反射率は、混晶比 x に比例すると仮定して $0.18 \sim 0.19$ とした[4]。図4-7に結晶の混晶比 x と禁制帯幅の関係を示す。図の曲線は、測定点を最小二乗法により2次式で近似を行ったものである。(4-2)式に禁制帯幅 E_g の近似式を示す。

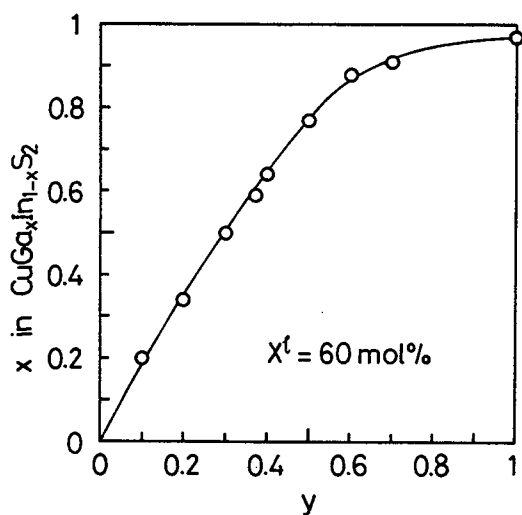


図4-6 $X^l = 60$ mol%のIn溶液での溶質混晶比 y と成長結晶中の混晶比 x の関係。

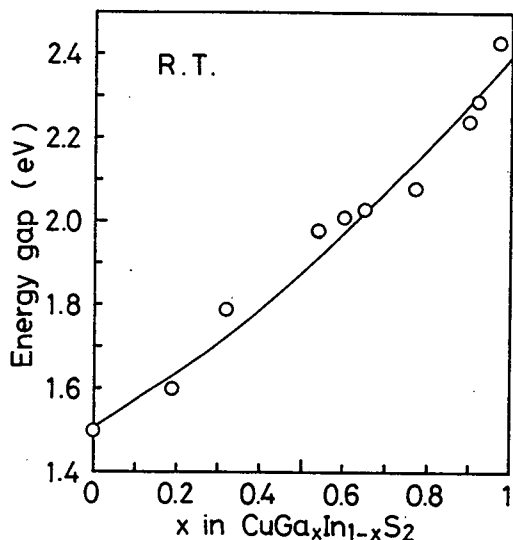


図4-7 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 結晶の混晶比 x と禁制帯幅 E_g の関係（室温）。

$$E_g(x) = 0.28x^2 + 0.61x + 1.51 \quad (\text{eV})$$

(4-2)

$\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ の禁制帯幅に関する報告は、MiyachiらとBodnarらのものがあるが、Miyachiらは、禁制帯幅の変化を1.53eVから2.37eVまで直線的に近似し[101]、Bodnarらは、 $E_g(x) = 0.20x^2 + 0.74x + 1.44$ (eV) と報告している[92]。

77KにおけるPLスペクトルの例を図4-8に示す。また、ヨウ素輸送法によって成長を行った $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ 、 CuGaS_2 ($x=1$)、および CuInS_2 ($x=0$)のPLスペクトルを図4-9に示す。ヨウ素輸送法による結晶成長は、2-5節に述べた方法によって行った。ヨウ素量は $10\text{mg}/\text{cm}^3$ である。各々のPLスペクトルには、1~2種の発光帯が含まれていることが分かった。PLの発光帯のピークエネルギーと結晶の混晶比との関係を図4-10に示す。図中の発光帯は4種類($L_1\sim L_4$)に分類された。これまでに $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 混晶のPLに関する報告はなく、また、 CuGaS_2 [73, 74, 102]および CuInS_2 [103-106]については、報告はあるもののそれらの発光の起源は明らかになっていない。図4-10の発光帯 $L_1\sim L_4$ の起源を調べるため、各試料を700°Cで24時間、 S_2 (1 atm)雰囲気中および真空中でアニールを行った。Sアニール後の試料では、 L_1 の発光帯の強度は減少し、 L_2 、 L_3 、および L_4 は変化がない

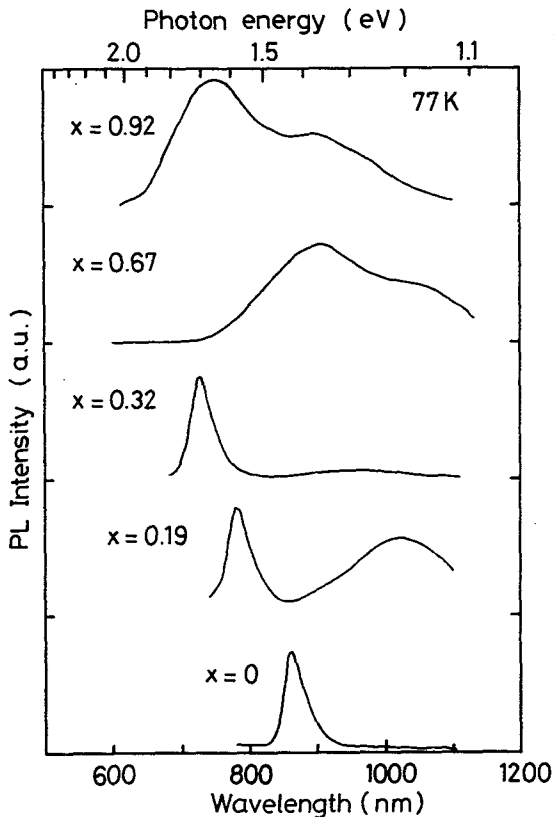


図4-8 溶液ブリッジマン成長によって得られた $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 混晶の77KにおけるPLスペクトル。

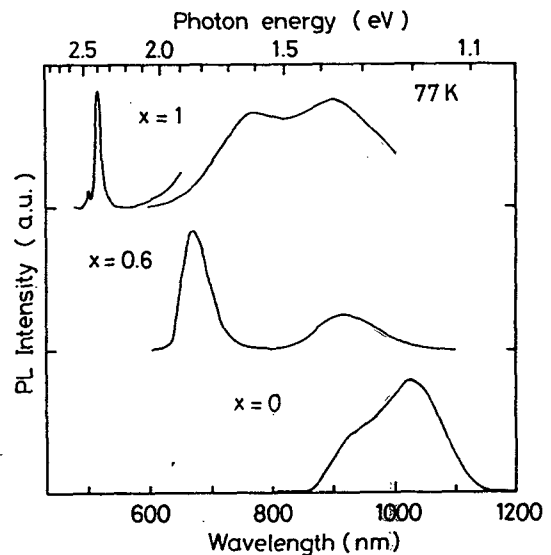


図4-9 ヨウ素輸送法によって作製した CuGaS_2 、 CuInS_2 、および $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ の77KにおけるPLスペクトル。

かまたは増加した。真空アニール後では、 L_1 は増加または変化なしで、 L_2 、 L_3 、および L_4 は僅かに減少し、 $\text{CuGa}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{S}_2$ では、約2.2eVにピークを持つ発光帯が観測された。したがって、3-4-2項で述べたように、 L_1 はS空孔とS格子位置のⅢ族原子（GaまたはIn）によるDA対発光である可能性が大きい。また、 L_2 、 L_3 、および L_4 は、S格子位置のⅢ族原子（GaまたはIn）、Cu格子位置のⅢ族原子等のアンチサイト欠陥が関係する複合欠陥の可能性が大きいと考えられるが、詳細は不明である。

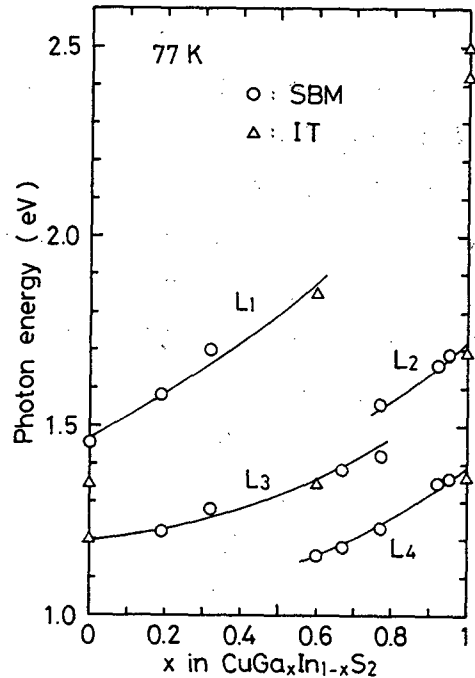


図4-10 図4-8, 9のPLスペクトルのピークエネルギーと混晶比との関係. SBM:溶液ブリッジマン法による成長結晶、IT:ヨウ素輸送法による成長結晶。

4-2-2 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ -In系

$\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$ -In系の状態図は、4-2-1項と同様の方法によって作成した。

得られた状態図を図4-11に示す。横軸は(4-3)式に示すように、 $\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$ を溶質とみなした時の溶液濃度である。

$$X^s = \frac{[\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2]}{[\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2] + [\text{In}]} \times 100 \quad (\text{mol}\%) \quad (4-3)$$

$y=0$ (CuInSe_2)での液相線は、Fearheileyらによる報告[47]とほぼ一致している。溶液の液相状態（単一相であるか、二相に分かれているか）は、この系では全て急冷固化した後の断面の目視によって判別可能であり、組成をEDXによって調べた。図4-11に示すように、 $y=0$ では $X^s \leq 30\text{mol}\%$ で、 $y=1$ では $X^s \leq 50\text{mol}\%$ でIn溶液は二相に分かれていた。また、 $X^s = 40\text{mol}\%$ の溶液で比較すると、 $y \geq 0.4$ では液相は二相に分かれているが、 $y \leq 0.2$ では溶液は単一相である。表4-2に第2相の組成分析の結果を示す。

表 4-2 液相第 2 相の組成.

溶質	X^L (mol%)	組成 (at.%)			
		Cu	Ga	In	Se
CuGaSe_2	40	59.8	32.7	6.7	0.8
$\text{CuGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Se}_2$	40	60.9	30.6	6.6	1.8
$\text{CuGa}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Se}_2$	40	59.7	24.9	8.4	7.0
$\text{CuGa}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{Se}_2$	40	62.3	23.1	4.8	9.8

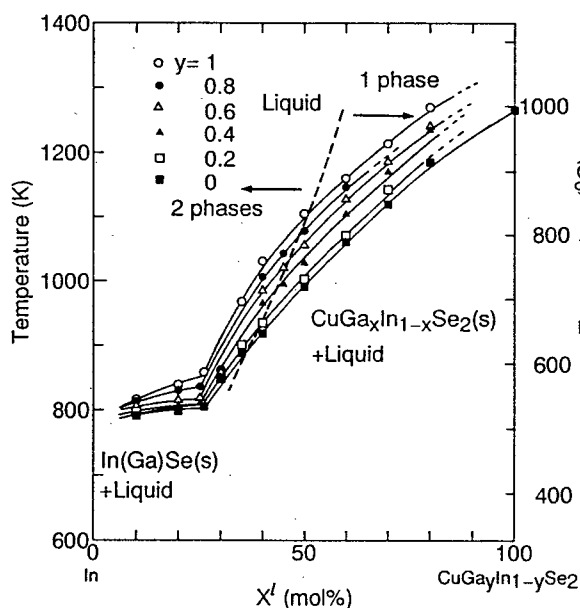


図 4-1 1 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ -In系状態図.

$$X^L = \frac{[\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2]}{[\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2] + [\text{In}]} \times 100 \text{ (mol\%)}$$

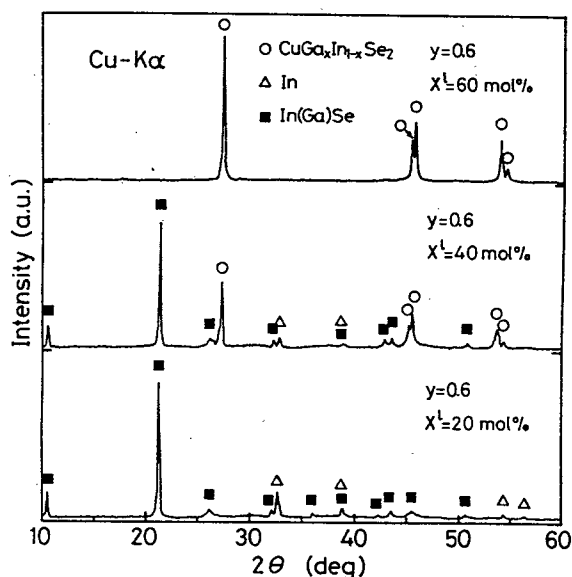


図 4-1 2 $y=0.6$ のIn溶液から析出する固相の粉末X線回折パターン.

図 4-1 2 に $y=0.6$ の In 溶液からの析出固相の粉末 X 線回折パターンの例を示す。 $X^L=60$ mol% の溶液から析出する固相は、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ カルコパイライト結晶のみであり、 $X^L=20$ mol% の溶液からは、 In(Ga)Se 板状結晶のみであった。 $X^L=40$ mol% の溶液からの析出固相では、両者の回折ピークが認められるが、この溶液で溶液ブリッジマン成長を行うと、先端には液相第 2 相の固化した相とカルコパイライト結晶の成長が認められ、この溶液からは、まず $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ が成長し、溶液濃度が減少するにともなって In(Ga)Se が成長したと考えられる。 $y=0.6$ 以外の In 溶液からの析出固相でも同様の結果であり、液相線の $X^L=30$ mol% 付近の不連続な変化は、固相の違いによるものである。したがって、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ -In 系

では、図4-11に示すように、溶液には溶解度ギャップが存在し、また、 $X^I < 30\text{mol}\%$ の溶液と平衡にある固相はIn(Ga)Se板状結晶であり、 $X^I \geq 30\text{mol}\%$ の溶液と平衡にある固相は、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ カルコパイライト結晶である。

In溶液中の溶質の混晶比 y と溶液からの析出固相の混晶比 x の関係（固相線）を、液相が単一相である領域に含まれる $X^I = 60\text{mol}\%$ のIn溶液について調べた。

固相線は、溶質の混晶比 y の溶液から、溶液ブリッジマン法を用いて結晶成長を行い、アンプル先端部に成長した結晶の組成を分析して決定した。溶質の混晶比 y と析出結晶の混晶比 x の関係を図4-13に示す。 $y=1$ は CuGaSe_2 を溶質とする溶液からの成長結晶を示し、数% CuInSe_2 を含む混晶である。

$\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ -In系と同様に、溶液濃度60mol%の場合、 $y \leq 0.8$ では $x > y$ であり、固相中にGaがInよりも取り込まれやすい。また、この $X^I = 60\text{mol}\%$ の溶液では、ZnSeと格子整合する $x=0.7$ の混晶は、 $y=0.45$ の溶液から成長し、その溶液の凝固点は、図4-11より約850°Cである。 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ の状態図はTinocoらによって報告[97]されているが、 $x=0.7$ の混晶では、カルコパイライト構造を持つ結晶は950°C以下で存在する。したがって、このIn溶液より成長を行えば、固相の相転移を経ることなくカルコパイライト構造の結晶が作製可能であると考えられる。

4-2-3 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ -In系

Alを含む化合物では、大型のバルク結晶を作製することは困難であることが予想される。このため、良質な CuAlSe_2 や $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶の成長法として、エピタキシャル成長技術は有用であると考えられる[17, 18]。本項では、Inを溶媒に用いて $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶の液相エピタキシャル成長を行うため、 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ -In系状態図を作成した。実験は溶質の混晶比 $y=0.3$ の溶液について調べた。

4-2-1項および4-2-2項では、溶質原料として元素単体を用いたが、Alは高温で石

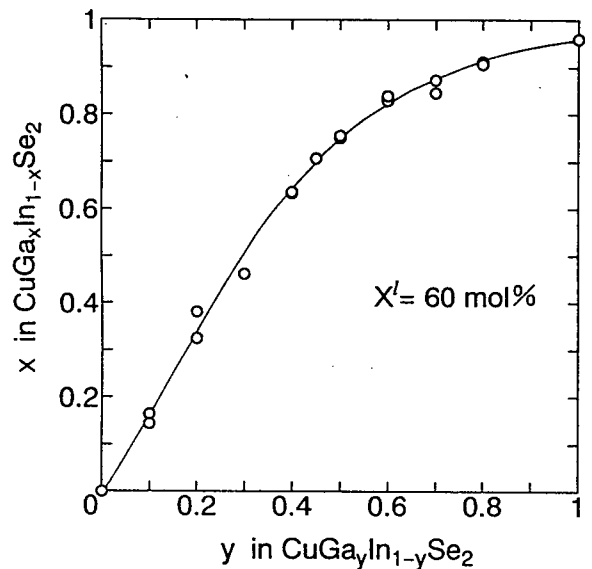


図4-13 $X^I = 60\text{mol}\%$ のIn溶液での溶質の混晶比 y と析出固相の混晶比 x の関係。 $X^I = 60\text{mol}\%$ では、 y の全域で液相は単一相である。

英と反応するため、 $\text{CuAl}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Se}_2$ の溶質原料は、予めヨウ素輸送法によって作製した CuAlSe_2 と3-2節で述べた方法で合成した CuGaSe_2 とを用いた。これらを総重量が約2gで $\text{CuAl}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Se}_2$ ($y=0.3$)となるように秤量し、これとInとをp-BNルツボ中に入れ、石英アンプルに真空封入した。このアンプルを約1200°Cまで昇温して、溶液原料を溶解し、合成均一化を行った。その後、急冷固化して溶質 $\text{CuAl}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$ を含むIn溶液のインゴットを作製した。このインゴットをp-BNルツボより取り出し、再び石英アンプルに真空封入して、3-3-1項と同様の方法を用いて凝固点の測定を行い、液相線を決定した。また、液相状態は、凝固点より約10°C高温から急冷固化を行い、断面の観察によって調べた。

急冷固化した溶液断面の観察の結果、この溶液は、1000°C以下の全域で二相に分かれていることが分かった。 CuGaSe_2 -In系においても、850°C以下では溶液は二相に分離していたが、溶質を CuGaSe_2 のストイキオメトリ比よりもSe過剰にすることによって、700°C以上の溶液で液相は単一相となり、カルコパイライト結晶が成長可能であった。そこで、溶質にSeを加え、溶液の液相状態および析出固相を調べた。状態図では、Se過剰の溶質を形式的に $\text{CuAl}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_{2+\alpha}$ と表した。すなわち、この溶質中の構成元素の比は、 $\text{Cu}:\text{Al}:\text{Ga}:\text{Se}=1:0.3:0.7:2+\alpha$ である。

得られた $\text{CuAl}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_{2+\alpha}$ -In系の液相線を図4-14に示す。横軸の X^{I} は(4-4)式で表される溶液濃度である。図中の液相線は、液相が単一相である溶液を実線で示し、二相に分かれる溶液を破線で示した。

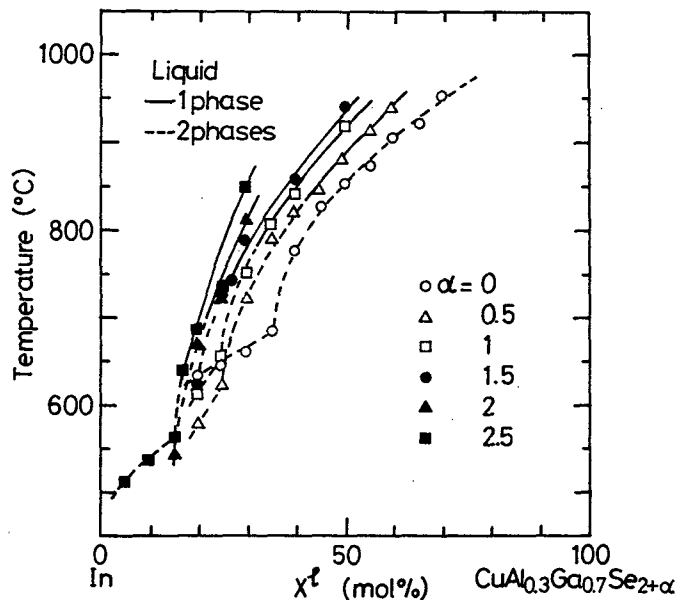


図4-14 $\text{CuAl}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_{2+\alpha}$ -In系状態図。Se過剰の溶質を形式的に $\text{CuAl}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_{2+\alpha}$ と表した(この溶質中の構成元素の比は、 $\text{Cu}:\text{Al}:\text{Ga}:\text{Se}=1:0.3:0.7:2+\alpha$ である)。

$$X^e = \frac{[\text{CuAl}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_{2+\alpha}]}{[\text{CuAl}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_{2+\alpha}] + [\text{In}]} \times 100 \quad (\text{mol}\%) \quad (4-4)$$

Se過剰量 $\alpha = 0$ では、図4-14に示すように1000°C以下のすべての溶液で液相が二相に分かれていたが、 $\alpha = 0.5$ では、約840°C以上の溶液は単一相となった。図4-15にSe過剰量 α に対する液相が単一相となる溶液の凝固点を示す。○印は、Se過剰量 α の溶液で、液相が単一相であることが確認された溶液の凝固点のうちの最低温のものを示し、×印は、液相が二相に分かれていた溶液の凝固点のうちの最高温のものを示す。したがって、溶液が単一相となる境界の凝固点は、この両者の間の温度である。図に示すように、Se過剰量の増加にともなって液相が単一相となる凝固点は低下し、Se過剰量 $\alpha = 2.5$ の溶液では、約650°C以上の溶液で単一相となった。

溶液からの析出固相は、溶液ブリッジマン法によって成長を行った結晶を用いて調べた。溶液ブリッジマン成長では、Alと石英との反応を防ぐため、内径8mm、長さ約30mmのカーボンルツボを使用した。一例として、 $\alpha = 2.5$ の溶液からの成長結晶についての結果を表4-3に示す（組成は、ルツボ先端部の結晶による）。 $\alpha = 2.5$ では、 $X^e \leq 15\text{mol}\%$ （凝固点560°C）の溶液は二相に分かれており、成長結晶はIn(AlGa)Se（InSeのInの一部がAlとGaで置換された混晶）であったが、 $X^e \geq 20\text{mol}\%$ の溶液では、液相は単一相でカルコパイライト構造を持つCu(AlGaIn)Se₂混晶の成長が認められた。同様に他のSe過剰量の溶液においても低温ではIn(AlGa)Se板状結晶の成長が認められたが、700°C以上では液相と平衡にある固相はカルコパイライト構造を持つCu(AlGaIn)Se₂混晶であった。

成長結晶の組成をEDXによって調べた。図4-16の横軸は成長温度で、縦軸は成長結晶中のⅢ族の構成元素のうちAlの割合を示す。この図中においても、実線は液相が単一相である溶液からの成長に、破線は液相が二相の溶液からの成長に対応している。図4-15で示したように、Se過剰量 α の増加にともなって液相が単一相となる温度は、

表4-3 CuAl_{0.3}Ga_{0.7}Se_{2+ α} ($\alpha = 2.5$)のIn溶液からの成長結晶。

X^e (mol%)	凝固点 (°C)	液相 状態	組成(at.%)					結晶* 構造
			Cu	Al	Ga	In	Se	
5	511	2相	0.3	0.0	4.4	52.8	42.6	Or
10	536	2相	0.3	17.8	7.6	23.5	50.8	Or
20	687	1相	24.4	7.3	11.4	6.1	50.8	Ch

*Ch: カルコパイライト構造、Or: 斜方晶系の板状構造

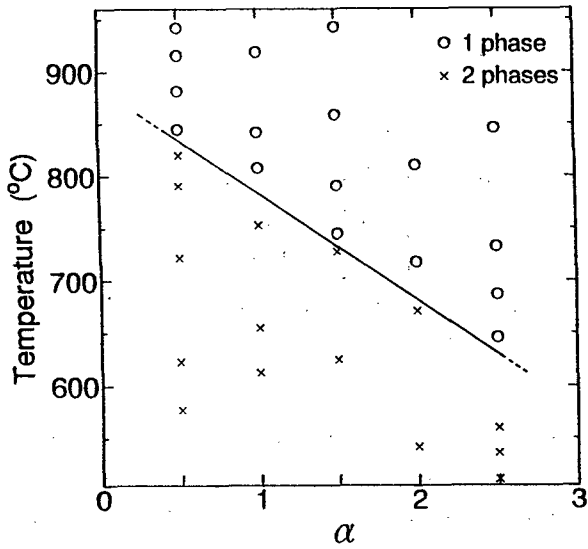


図4-15 $\text{CuAl}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_{2+\alpha}$ のIn溶液におけるSe過剰量と液相が単一相となる溶液の凝固点との関係。○：液相が単一相である溶液の凝固点、×：液相が二相に分かれる溶液の凝固点を示す。

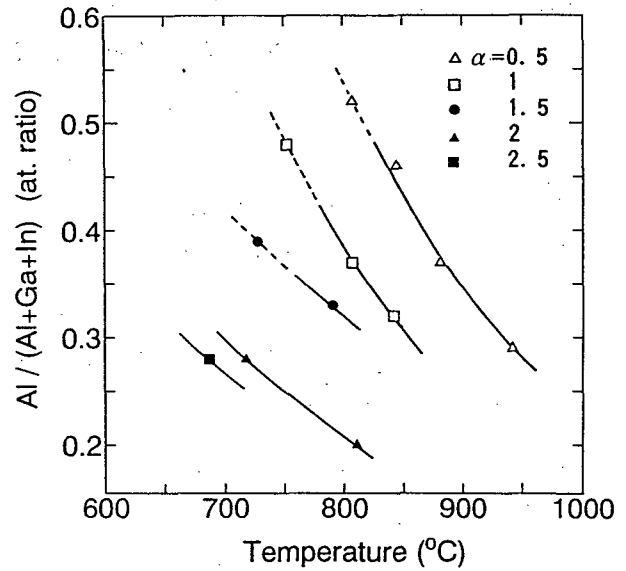


図4-16 $\text{CuAl}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_{2+\alpha}$ のIn溶液における成長温度と成長結晶中のAlのⅢ族中割合。成長結晶は $\text{Cu}(\text{AlGaIn})\text{Se}_2$ 混晶である。

低下が可能であるが、成長結晶中のAlの割合は、液相が単一相である溶液からの成長結晶について比較すると、 α の増加とともに減少することが分かった。

以上の実験によって得られた状態図をもとに、液相エピタキシャル成長への適用を検討した。良好な液相エピタキシャル成長を行うためには、溶液の液相が単一相であることが必要であり、基板とエピタキシャル成長層との相互拡散の影響等を抑制するためには、低温での成長が望まれる。Inを溶媒として用いた $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ の液相エピタキシャル成長においては、溶質のSeを過剰にすることによって約650°Cまで溶液は単一相にでき、カルコパイライト結晶が成長可能であった。しかし、成長結晶は、 $\text{Cu}(\text{AlGaIn})\text{Se}_2$ 五元混晶となり、成長温度の低下とともに、Ⅲ族中のAl割合が減少する問題があることが分かった。

4-3 THM法によるバルク単結晶成長

4-3-1 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ ($x=0.6$)のTHM成長

4-1節に述べたように、 $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ はn型伝導が支配的なⅡ-VI族半導体ZnSと格

子整合が可能であり、この結晶を基板に用いた格子整合型デバイス形成が期待されている。4-2-1項では、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ -In系状態図を作成し、混晶比 $x=0.6$ の結晶は、溶質混晶比 $y=0.37$ を含む濃度 $X^s=60\text{mol}\%$ のIn溶液で得られることを示した(図4-6)。溶液ブリッジマン法を用いてこの溶液から成長を行った場合、先端では $x=0.6$ の混晶が得られるが、成長の進行とともに y 、 X^s とも減少し、そのため成長結晶の混晶比も減少すると考えられる。

図4-17に示すように、feed多結晶の組成とzone溶液から成長する結晶の組成とを同一になるようにzone溶質を調製してTHM成長を行えば、zone溶液の濃度と溶質組成は一定に保たれ、均一な組成を持つ結晶の作製が可能となる[107]。したがって、THMのzone溶液を $y=0.37$ 、 $X^s=60\text{mol}\%$ となるように調製し、 $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ 多結晶をfeedとして用いることによって、組成均一な $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ 混晶の成長が可能であると考えられる。

以下に実験の詳細を示す。

feed用の $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ 多結晶の原料には元素単体のCu、Ga、In、Sを用い、総重量は約10gである。多結晶の合成は、3-2節で述べた CuGaS_2 多結晶の作製と同様の方法によって行った。

THM用のアンブルは、内径10.5mmの石英管を用いて、前処理、カーボンコートを行った後、その中に溶媒用Inを0.8~1gと溶質の一部としての CuInS_2 を約1.1g(または、 CuInS_2 のストイキオメトリ割合のCu、In、S)とを入れ、その上にfeed用 $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ 多結晶を入れて、 10^{-6}Torr で真空封入して作製した。THM炉は、図2-3に示した三帯域炉を用いた。作製したアンブルを先端がピーク温度の位置より約5mm下になるように設置して、炉を960~1010°C(ピーク温度)まで昇温し、24時間保持した。これによって、チャージした溶媒用Inが CuInS_2 の全部と $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ feed多結晶の一部を溶解し、zoneは溶質として $\text{CuGa}_{0.37}\text{In}_{0.63}\text{S}_2$ を含む $X^s=60\text{mol}\%$ のIn溶液になっているものと考えられる。この際のzone幅は約1cmである。その後、アンブルを約4mm/dayで降下させて10日間成長を行った。

数例のアンブルでは、成長後アンブル内の管壁上部に $\text{In}(\text{Ga})\text{S}$ の付着が認められ、成長結晶は先端より放射状にグレインのある多結晶となった。これは、成長開始時のアンブル上部の温度はzone部より150~200°C低いため、zone溶液中より蒸気圧の高い In_2S 、 Ga_2S 、 S_2 等[108, 109]が蒸発して上部に $\text{In}(\text{Ga})\text{S}$ として付着し、zone溶液では、溶質がストイキオ

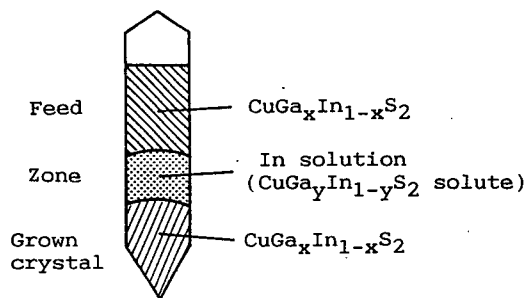


図4-17 混晶半導体のTHM成長. y :溶質混晶比、 x :成長結晶およびfeedの混晶比. 混晶半導体の成長では、一般には $x \neq y$ である。

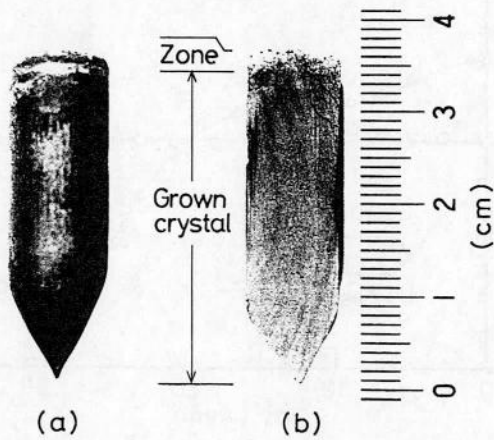


図4-18 TGM成長によって得られたバルク単結晶の例。(a)外観、(b)断面。

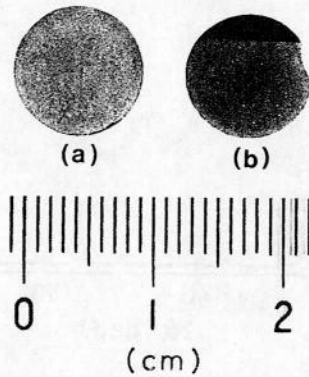


図4-19 TGM成長CuGa_{0.6}In_{0.4}S₂混晶のウエハーの例。(a)単結晶、(b)ツインを含む結晶。

メトリ比より硫黄が不足となり、この状態で成長が開始されたことによると考えられる。この硫黄の不足を補償するために、以後の成長では、0.1~0.3gの硫黄をIn溶媒と共にアンフル底部に入れた。なお、入れる硫黄の量は、上述のようなアンフル上部へのIn(Ga)S等の蒸着が生じなかった場合でも成長が良好に行われるように、溶質としてCuGa_{0.37}In_{0.63}S₂ ($2 \leq \beta \leq 2.4$)を含む $X^2 = 60\text{mol}\%$ の溶液で、CuGa_{0.6}In_{0.4}S₂混晶が成長可能であることを確認して決定した。

得られた単結晶の一例を図4-18に示す。インゴットは、先端より約30mmまでグレインのない単結晶である。図4-19は、結晶をウエハーに切断し、10%のブロム-メタノール液でステンエッチングを行った例である。目視によって光の反射を観測すると、ウエハー(a)では一様であり、グレインのない単結晶であることが確認された。ウエハー(b)はツインのある例である。

インゴット先端部の結晶の粉末X線回折パターンの例を図4-20に示す。また、中央部の結晶においても、同様の回折パターンが得られた。これらの結果より、結晶は、カルコパイライト構造を持つ単一相であることが確認された。回折角より求めた格子定数は、 $a=5.42\text{\AA}$ 、 $c=10.76\text{\AA}$ で、この結晶のa軸方向では、ZnSと格子整合可能であることが分かった(7章表7-1参照)。

結晶の組成分析をEDXによって行った。結晶は、先端から終端付近までCuGa_xIn_{1-x}S₂混晶であり、CuGaS₂の混晶比xを図4-21(a)に示す。この結晶の混晶比は、先端より25mmまで $x=0.6$ でほぼ均一であり、また、25mm以上では、xは減少していることが分かった。このことは、25mm付近まではzone溶液からの結晶の成長とfeed多結晶の溶解とのバランスが保たれていたこと、25mm付近でfeed多結晶を全て溶解し、ここより通常の溶液成長(溶液ブリッジマン成長)となり、成長の進行とともに溶質混晶比、溶液濃度とも減少したこ

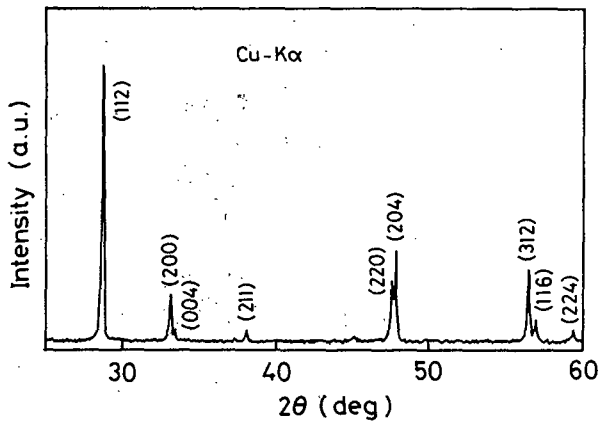


図 4-20 成長結晶の先端部および中央部の粉末 X 線回折パターン. 回折角より求めた格子定数は、 $a=5.42\text{Å}$ 、 $c=10.76\text{Å}$ である.

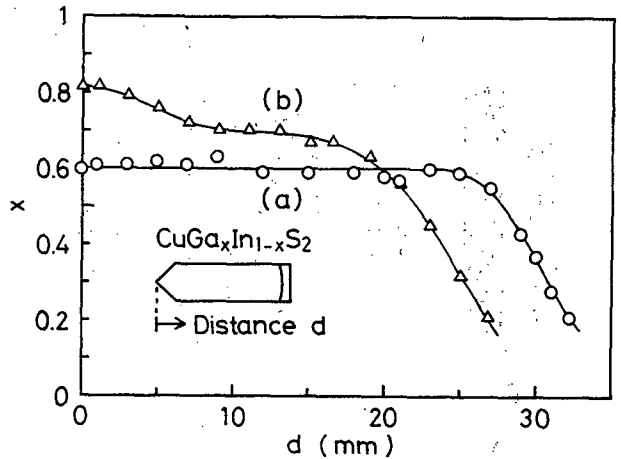


図 4-21 成長結晶 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ の成長軸 (垂直断面内) に沿っての混晶比 x の分布. (a) は、zone が $y=0.37$ 、 X^2 = 約 60 mol% の In 溶液となるように調製して成長を行った結晶、(b) は、溶媒用 In と feed 用 $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ 多結晶のみをアンブルに入れて成長を行った結晶.

とを示している。同図(b)は、比較のために行った THM 成長で得られた結晶の混晶比 x の分布で、3-4-2 項で述べた CuGaS_2 の THM 成長と同様に、溶媒用 In と feed 用 $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ 多結晶のみを真空封入したアンブルを用いた。この結晶の先端部では、 $x > 0.8$ であり、成長の進行とともに、 x は徐々に減少していた。この混晶比の変化は、以下のように説明される。この成長では、成長開始時の zone 溶液は、溶媒の In が $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ 多結晶を溶解して形成されるので、溶質混晶比 y は 0.6 である。図 4-6 に示したように、 $y=0.6$ の溶液からは $x=0.86$ の結晶が成長するため、(b) 結晶の先端部では、 $x > 0.8$ となった。成長の進行時には、zone からの成長結晶は $x > 0.6$ で、溶解される feed 多結晶の混晶比 x は 0.6 であるから、zone 溶液の y は減少し、それとともに成長結晶の x も減少したと考えられる。また、インゴットの中央部では、zone 溶液の y は 0.37 に近づき、結晶の成長と feed 多結晶の溶解とがバランスしているが、終端部では、(a) と同様に feed 多結晶が全て溶解し、 x は減少したと考えられる。

THM 成長によって得られたバルク単結晶をウェハーに切断し、その評価を行った。図 4-22 に

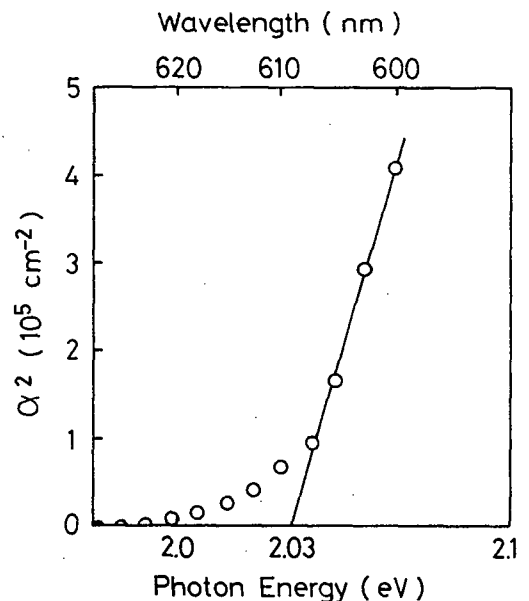


図 4-22 吸収係数 α の 2 乗と光子エネルギーとの関係 (室温). $\alpha^2=0$ への外挿により、禁制帯幅は 2.03eV である.

室温での光吸収測定によって得られた結晶の吸収係数 α の 2 乗と光子エネルギーとの関係を示す。測定した結晶の混晶比 x は約 0.6 で、厚さは約 $10\ \mu\text{m}$ である。図の $\alpha=0$ への外挿によって求められた禁制帯幅は 2.03eV であった。また、 77K での PL 測定によって観測された発光スペクトルは、図 4-8 中の $x=0.67$ の結晶（溶液ブリッジマン成長）のスペクトルと同様に、図 4-10 における L_3 、 L_4 に分類される深い準位からの発光帯が支配的であった。

結晶の抵抗率は、四端子法によって測定したが、as-grown 結晶では $10^6\ \Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗であった。 700°C で 24 時間、真空中でアニールを行った試料は、抵抗率に変化はなく高抵抗のままであったが、 $\text{S}_2(1\text{atm})$ 雰囲気中でのアニール後は、約 $1\ \Omega\text{cm}$ の低抵抗になった。

4-3-2 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2(x=0.7)$ の T H M 成長

$\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ 混晶は、 ZnSe と格子整合が可能である。4-2-2 項における状態図の研究より、 $\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ 混晶は、溶質混晶比 $y=0.45$ を含む濃度 $X^2=60\text{mol}\%$ の In 溶液から得られる（図 4-13）。したがって、T H M の zone 溶液を $y=0.45$ 、 $X^2=60\text{mol}\%$ となるよう調製し、 $\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ 多結晶を feed として用いることによって、組成均一な $\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ 混晶の成長が可能であると考えられる。実験の詳細は、4-3-1 項の $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2$ 混晶の T H M 成長と同様であるが、zone には、予め $y=0.45$ 、 $X^2=60\text{mol}\%$ の In 溶液を調製して固化したインゴットを用いた。溶媒用 In は約 1g で、feed 用 $\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ 多結晶は $13\sim 15\text{g}$ である。feed 多結晶は、3-2 節の CuInSe_2 多結晶と同様の方法によって作製した。T H M 炉は、三帯域の炉を用い、ピーク温度を 850°C に設定した。

成長によって得られたインゴットの一例の断面を図 4-23 に示す。先端部と終端の zone 溶液付近で、若干のクラックが認められたが、インゴットのほぼ全体ではグレインは認められなかった。EDX による組成分析の結果より求めた混晶比を図 4-24 に示す。得られた結晶の混晶比は、先端部では目的とする $x=0.7$ より若干大きい値であるが、約 30mm までほぼ均一な組成であることが分かった。 30mm 以降の混晶比の低下は、feed 多結晶が全て溶解し、通常の溶液成長となったことによると考えられる。

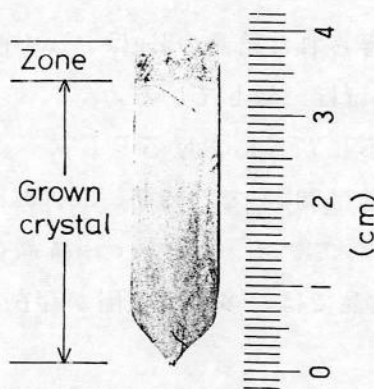


図 4-23 T H M 成長によって得られた $\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ 混晶のバルク単結晶の例。

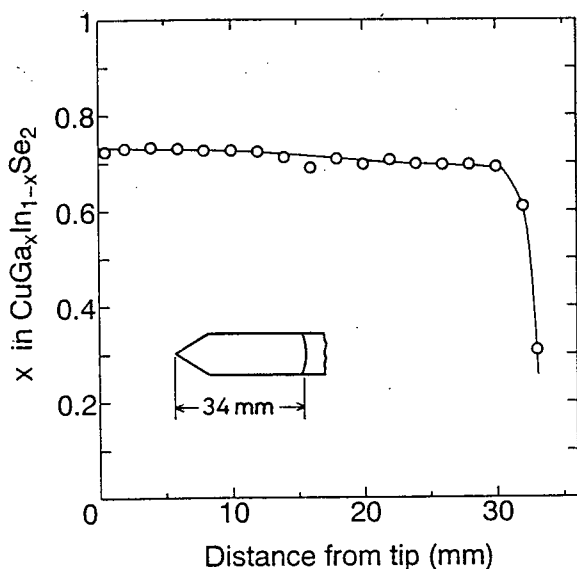


図 4-24 成長結晶 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ の成長軸（垂直断面内）に沿っての混晶比 x の分布. THM成長は、zoneが $y=0.45$ 、 $X^2=60\text{mol}\%$ の In 溶液となるように調製して行った.

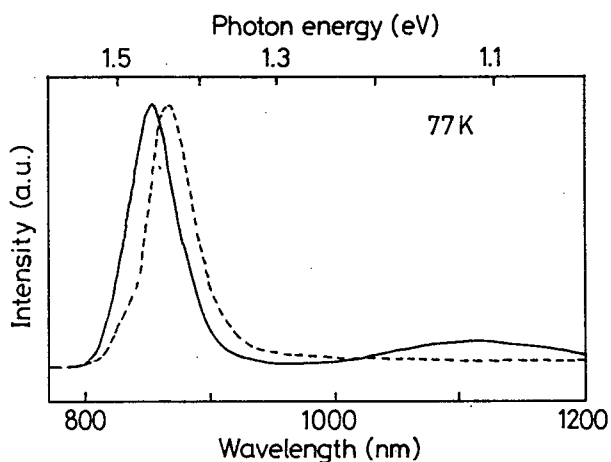


図 4-25 THM成長 $\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ の 77K における PL スペクトル. 実線は as-grown 結晶、破線は 600°C で 24 時間、Se 雰囲気中でアニールを行った結晶の PL スペクトル.

この混晶 ($x=0.72$) の光吸収測定により求められた室温での禁制帯幅 E_g は、 1.45eV であった。室温における CuGaSe_2 および CuInSe_2 の禁制帯幅は、それぞれ 1.68 、 1.00eV (表 1-1 参照) であるので、これらの値より 2 次式で近似を行うと、 E_g は (4-5) 式で表される。

$$E_g(x) = 0.25x^2 + 0.43x + 1.00 \quad (\text{eV}) \quad (4-5)$$

また、得られた結晶の E_g は、Yamaguchi らの RF スパッタによって作製した薄膜での報告 [110] とほぼ一致している。

図 4-25 に 77K における PL スペクトルを示す。実線は as-grown 結晶の PL スペクトルを、破線は 600°C で 24 時間、 $\text{Se}_2(0.3\text{atm})$ 雰囲気中でアニールを行った結晶の PL スペクトルを示している。as-grown 結晶の PL 強度は、Se アニール後の結晶の約 $1/20$ で、as-grown 結晶では、多量の欠陥が存在することが推定されるが、詳細は不明である。

4 - 4 結言

カルコパイライト型四元半導体混晶 $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ および $\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ は、n 型で禁制帯幅の大きい II-VI 族半導体 ZnS および ZnSe とそれぞれ格子整合が可能である。エピタキシャル成長用基板として有望なこれらの混晶のバルク単結晶を、以下のように T H M 法によって作製可能にした。

まず、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ -In 系、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ -In 系状態図を作成した。これらの混晶の In 溶液では、溶液濃度が約 50 mol% 以下では液相の溶解度ギャップが存在する場合があります、バルク単結晶成長に適さない。溶液が溶質混晶比の全域で単一相となる濃度 60 mol% で、溶質混晶比と成長結晶の混晶比の関係を明らかにした。この結果より、目的とする $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ 混晶は $\text{CuGa}_{0.37}\text{In}_{0.63}\text{S}_2$ を溶質とする溶液で、 $\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ 混晶は $\text{CuGa}_{0.45}\text{In}_{0.55}\text{Se}_2$ を溶質とする溶液で、成長を行うことによって得られることが分かった。

T H M 法は、zone を用いた成長法であるので偏析のある混晶の成長に特に適している。T H M の zone 溶液を $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ 、 $\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ 混晶が得られるように調製して成長を行うことにより、先端から終端付近まで、ほぼ均一で目的とする組成をもつバルク単結晶を得た。

カルコパイライト型四元半導体混晶 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ は、 ZnSe との p-n ヘテロ接合を用いた短波長光デバイスへの応用が期待される材料であり、In 溶媒による液相エピタキシャル成長を検討した。 $\text{CuAl}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$ -In 系状態図を作成し、この系の 1000°C 以下の In 溶液は、液相が二相に分離すること、溶質を Se 過剰にすることで約 650°C まで単一相にできることを示した。In 溶液からの成長結晶は、 $\text{Cu}(\text{AlGaIn})\text{Se}_2$ 五元混晶となり、Se 過剰量の増加にもなって、成長結晶中の Al の割合は減少した。

第5章 CuI溶媒によるカルコパイライト型半導体の溶液成長

5-1 緒言

3-4節では、Inを溶媒に用いてCuGaS₂およびCuGaSe₂のT H M成長を行い、バルク単結晶を作製した。得られた結晶は、先端から終端までほぼ均一な組成であったが、CuInS₂およびCuInSe₂を数%含むCuGa_xIn_{1-x}S₂およびCuGa_xIn_{1-x}Se₂混晶であった。混晶形成による格子定数や禁制帯幅の変化は比較的小さい。しかし、CuGaS₂-CuInS₂間およびCuGaSe₂-CuInSe₂間の熱力学的な固体の相互作用パラメータは大きいため[111, 112]、7-3節で述べるように、これら混晶とCuGaS₂およびCuGaSe₂との熱力学的特性は大きく異なる。このため、四元混晶を(ヨウ素輸送法を用いた)気相エピタキシャル成長用基板として使用した場合には、成長条件は三元化合物の場合より厳しくなる。したがって、混晶を形成せず、大型のバルク単結晶が作製可能な溶媒を検討する必要があると考えられる。

一方、ヨウ素輸送法により作製したカルコパイライト型三元半導体結晶は、混晶化の問題もなく、比較的良好的な光学特性を示す。Binsmaらは、CuGaS₂およびCuInS₂のヨウ素輸送法では、蒸気圧の低いCuIが成長結晶表面に融液として存在し、このCuI融液を介したV L S機構によっても結晶成長が生じることを指摘している[63]。このことは、CuIを溶媒に用いて、CuGaS₂等のカルコパイライト型半導体の溶液成長が可能であり、良質な結晶が得られる可能性があることを示唆している。

本章では、CuGa_xIn_{1-x}S₂やCuGa_xIn_{1-x}Se₂等の混晶を形成せず、良質なCuGaS₂およびCuGaSe₂バルク単結晶を作製するため、CuIを溶媒として選んだ。まず、CuGaS₂およびCuGaSe₂のCuI溶液の状態図を作成し、溶液成長を行った。また、T H M法についてもCuI溶媒による成長を検討し、CuGaS₂バルク単結晶の作製に適用した。

5-2 状態図と溶液成長

5-2-1 CuGaS₂-CuI系およびCuGaSe₂-CuI系状態図

状態図作成用の原料には、予め合成を行ったCuGaS₂またはCuGaSe₂多結晶とCuI多結晶とを用いた。CuGaS₂およびCuGaSe₂多結晶の作製法は、3-2節で述べた。CuI多結晶は、以下の方法によって作製した。まず、元素単体のCuとIをモル比1:1で総重量が約10~15gになるように秤量し、これを前処理を行った石英管(内径9mm、肉厚2mm)に10⁻⁶Torrで真空封入した(アンプル長は約10cm)。このアンプルを図3-1の二帯域電気炉に設置し、

高温側を700℃まで30℃/hで昇温し、原料の合成を行った。このとき、アンプルの他端は120℃以下に保った（ヨウ素の沸点は185℃で、120℃でのヨウ素の蒸気圧は約100 Torrである）。さらに、均一な温度分布を持つ電気炉中で700℃、24時間均一化を行い、その後急冷した。得られたインゴットは、粉末X線回折による測定によって、閃亜鉛鉱構造をもつCuI結晶（ γ -CuI）の単一相であることを確認した。

CuGaS₂-CuI系およびCuGaSe₂-CuI系の液相線は、1000℃以下では、3-3-1項と同様に予め濃度が既知のCuGaS₂またはCuGaSe₂のCuI溶液のインゴットを作製し、そのインゴットの融点を透明電気炉を用いて測定する方法によって決定した。また、CuGaS₂-CuI系の1000℃以上の液相線については、均一な温度分布を持つ縦型電気炉を用いて、インゴットの溶解を確認しながら徐々に昇温を行い、凝固点を決定した。

得られた液相線を図5-1に示す。横軸は、CuI溶液中のCuGaS₂またはCuGaSe₂の濃度である。測定を行った全ての溶液は、単一相であり、液相の溶解度ギャップは認められなかった。3-3節と同様に、溶液徐冷法および溶液ブリッジマン法を用いて結晶成長を行い、固相を粉末X線回折により調べた結果、30mol%以上の溶液からの成長結晶は、カルコパイライト結晶のみであったが、20mol%以下の溶液からは、 γ -CuIとCuGaS₂またはCuGaSe₂カルコパイライト結晶とが認められた。これは、CuGaS₂-CuI系およびCuGaSe₂-CuI系は、ともに共晶型であるため、5~10mol%の溶液からは、まずCuIが析出し、20mol%の溶液からは、まずカルコパイライト結晶が析出し、10~15mol%でCuIとカルコパイライト結晶の共晶が生じると考えられる。共晶点は約600℃（10~15mol%）である。

5-2-2 溶液ブリッジマン法による成長と評価

CuGaS₂およびCuGaSe₂は、CuI溶液より成長可能であることが確認された。これらの結晶のバルク単結晶を得るため、溶液ブリッジマン法を用いて成長を行った。

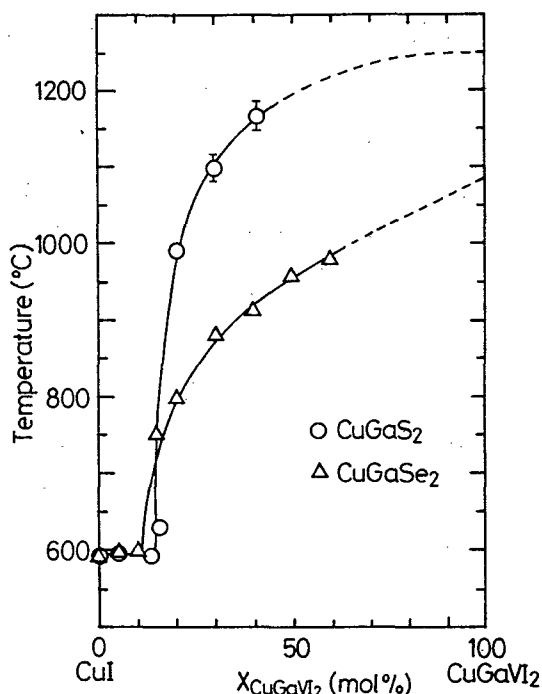


図5-1 CuGaS₂-CuI系およびCuGaSe₂-CuI系状態図。X_{CuGaVI2} (VI=S, Se)は、CuI溶液中のCuGaS₂およびCuGaSe₂の濃度を表す。

CuGaS₂の成長では、図5-1における濃度 $X_{\text{CuGaS}_2} = 30\text{mol}\%$ のCuI溶液を用いた。成長用アンブルは、前処理を行った石英管（内径 9 mm）にCuGaS₂多結晶（約 2 g）とCuI多結晶（約 4 g）とを10⁻⁶Torrで真空封入して作製した。1150°Cで24時間、合成均一化を行った後、5 mm/dayでアンブルを降下させ、10日間成長を行った。

得られたインゴットの一例を図5-2に示す。先端から10~12mmまで（図中（I））は単結晶であり、上部（図中（II））はCuI溶液の残りが固化したものである。結晶部を先端よりウエハーに切断したものを図5-3に示す。不透明部はインクルージョンで、成長の進行に伴って増加していることが分かる。また、透明な結晶部は、先端では黄緑色で、終端付近ではオレンジ色となるが、粉末X線回折によって、ともにCuGaS₂カルコパイライト結晶であることが確認された。結晶の組成分析をEDXによって行った。図5-4は、先端より6 mmでカットとしたウエハーのインクルージョンのSEM写真とインクルージョンを横切るA-A'線でのヨウ素のEDX線分析である。典型的なインクルージョンの大きさは、直径が10~50 μmであった。図5-3に示したウエハーの透明な結晶部とインクルージョンの組成分析の結果を表5-1に示す。結晶部はストイキオメトリ比のCuGaS₂であり、ヨウ素はほとんど含まれていないことが分かる。また、インクルージョンでは、CuとIの原子割合は、ほぼ1:1であった（ただし、CuI中のIの一部がSと置換されていると考えられる。）。

結晶中のインクルージョンを減少させるため、成長を3 mm/dayでも行った。得られた結晶中のインクルージョンの量は、5 mm/dayでの結晶に比べて減少が認められたが、成長の進行に伴って同様に増加していた。

77Kにおける先端部および終端部の結晶のPLスペクトルを図5-5に示す。(a)は、先端部の結晶のPLスペクトルで、2.50eVにピークを持つバンド端の発光と2.40eVにピークを持つ発光帯が観測された。これらの発光帯は、ヨウ素輸送法によって作製された結晶でも観測される発光帯であり、2.50eVは励起子発光である[74]と考えられる。また、2.40eVの発光帯は、DA対による発光帯であることが報告[73, 113]され、Shirakataらは、Cu過剰の結晶における発光は、格子間位置のCuとGa格子位置のCuとの複合欠陥が関係する発光

表5-1 CuI溶液からの成長結晶の組成と構造。

溶質	分析領域	組成 (at.%)					結晶構造*
		Cu	Ga	S	Se	I	
CuGaS ₂	透明結晶部	25.0	24.9	49.9	—	0.1	Ch(CuGaS ₂)
	インクルージョン	49.2	1.3	3.6	—	45.9	Zb(γ-CuI)
CuGaSe ₂	結晶部	24.9	24.8	—	49.7	0.6	Ch(CuGaSe ₂)

*Ch: カルコパイライト構造、Zb: 閃亜鉛鉱構造

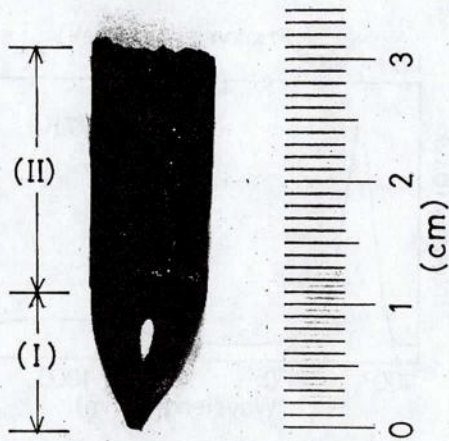


図5-2 CuI溶媒でのCuGaS₂の溶液ブリッジマン成長によって得られたインゴット。溶液ブリッジマン成長は、30mol%のCuGaS₂を含むCuI溶液より成長を行った。(I)CuGaS₂単結晶、(II)固化したCuI溶液の残り。

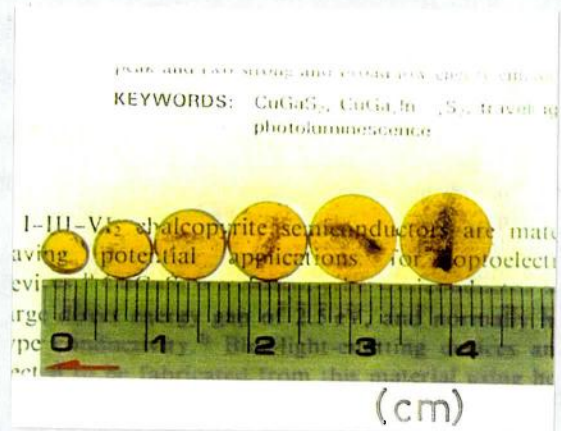


図5-3 溶液ブリッジマン成長によって得られたCuGaS₂単結晶より切断したウエハー。透明部分はCuGaS₂結晶、不透明部はCuIインクルージョン。

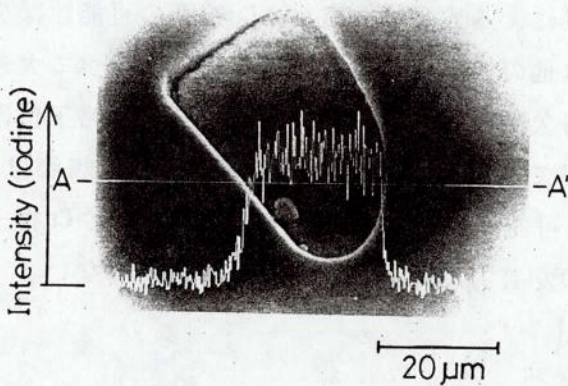


図5-4 ウエハー内のインクルージョンの一例のSEM写真。写真中のプロファイルは、A-A'線に沿ったヨウ素についてのEDX線分析である。

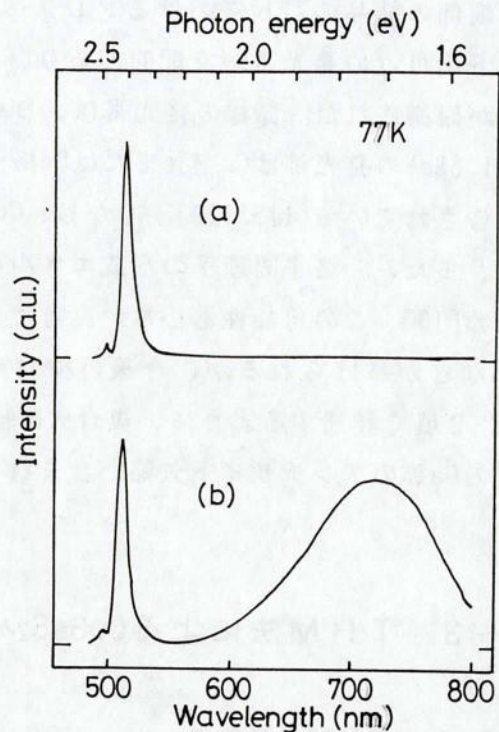


図5-5 CuI溶媒での溶液ブリッジマン成長によって得られたCuGaS₂の77KにおけるPLスペクトル。(a)先端部の結晶、(b)CuI溶液の残りに近い部分の結晶。光電子増倍管は、S-20型を使用。

である[114]と推定しているが、本結晶との対応は不明であり、検討が必要であると考えられる。(b)は、終端部のオレンジ結晶のPLスペクトルで、1.7eV付近にピークを持つ発光帯が観測された。この発光帯は、Ga過剰の結晶で報告[73, 74]されている発光帯と同種である可能性が大きい。

CuGaSe₂の溶液ブリッジマン成長は、濃度 $X_{\text{CuGaSe}_2} = 50\text{mol}\%$ のCuI溶液で行った。CuGaS₂の成長と同様にアンプルを作製し、CuGaSe₂とCuIの合成を約1000°Cで24時間行った後、8mm/dayでアンプルを降下させ、7日間成長を行った。

得られた結晶は、数mm³のグレインを持つ多結晶で、先端部ではインクルージョンを含まないCuGaSe₂結晶であった。表5-1に先端部の結晶の組成と構造を示す。

先端部の結晶の77KにおけるPLスペクトルを図5-6に示す。1.68eVにピークを持つバンド端付近の発光帯が支配的であり、さらに1.2eV付近にピークを持つ半値幅の広い発光帯が観測された。同様の発光帯は、ヨウ素輸送法で作製を行った結晶においても観測され、1.68eVの発光帯はCu空孔またはSe格子間原子（アクセプタ）と伝導帯間の遷移によると報告されている[115, 116]。しかし、CuI溶媒による成長であるためCu空孔の可能性は小さく、また、Se格子間原子の形成エネルギーは他の空孔等の単純な真性欠陥と比べて大きいため[10]、この可能性も小さい。考えられる欠陥としては、GaやSeの空孔、Ga格子位置のCuなどが挙げられるが、今後の検討が必要である。また、1.2eVの発光帯の起源は、6-2-2項で詳述するように、複合欠陥による可能性が大きく、Ga格子位置のCuやCu格子位置のGa等のアンチサイト欠陥が含まれるものが有力であるが、詳細は明らかでない。

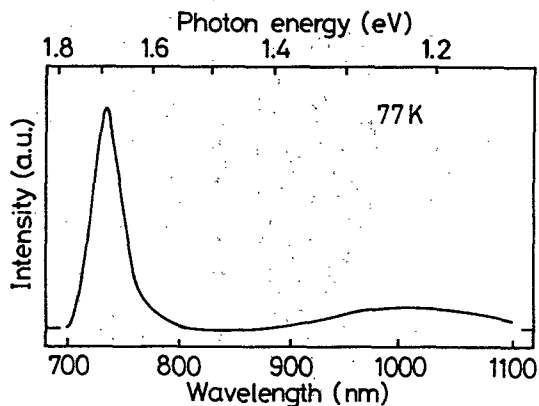


図5-6 CuI溶媒での溶液ブリッジマン成長によって得られたCuGaSe₂の77KにおけるPLスペクトル。光電子増倍管は、S-1型を使用。

5-3 THM法によるCuGaS₂バルク単結晶成長と評価

5-3-1 THM成長条件

CuI溶媒を用いて溶液ブリッジマン法によりCuGaS₂の成長を行った結果、得られたインゴットの先端部では、ヨウ素輸送法によって得られる結晶と同様の良好な光学特性を示す結晶が得られた。しかし、成長の進行に伴って溶液濃度が減少すると、多量のCuIインク

ルーションが結晶中に認められた。したがって、THM法を用いて、溶液ブリッジマン成長における初期の成長条件を保ちつつ成長を行えば、大型で良質のバルク単結晶が作製可能であると考えられる。この考察にもとづき、CuI溶媒を用いたTHM法によるバルク単結晶成長を行った。

5-2-2項で述べたCuGaS₂の溶液ブリッジマン成長は、図5-1に示したCuGaS₂-CuI系の状態図において、CuI溶液中のCuGaS₂のモル濃度が30mol%で開始した。したがって、THMのzoneのCuI溶液が、これとほぼ同条件となるようにTHM炉の成長温度(ピーク温度)を1100℃に設定した。THM炉は、図2-3に示したような三帯域炉を用いた。また、アンプルは内径10mmで、この中に溶媒用CuIを約1.6gとfeed用CuGaS₂多結晶(10~15g)とを入れ、長さが5~6cmとなるよう真空封入した。THM成長におけるアンプル降下速度も溶液ブリッジマン成長の場合とほぼ同じ5mm/dayで行った。

しかし、数例の成長を行った結果、この場合のTHM成長は良好に進行しておらず、アンプル上部に結晶が気相成長していることが確認された。これは、THM成長開始時のzone溶液部は約1100℃であるのに対し、アンプル上部ではこれより100~150℃低いため、CuI溶媒の分解したヨウ素が輸送媒体となって、気相成長を生じたと考えられる。実際に、THM成長開始時のアンプルを目視によって観察すると、紫または黒色の気体が存在していた。

溶媒のCuIが分解し、ヨウ素(I₂等)が生成されるのを抑制するため、溶質をストイキオメトリ比からずらせたCuI溶液を用いて、その気相状態を調べる予備実験を行った。CuI溶液中のCuGaS₂のモル濃度が30mol%となるようにCuIとCuGaS₂を秤量して、それに元素単体のCu、Ga、S₂、CuとGa、または、CuとS₂を加えたアンプルを作製し、1100℃で均一な温度分布を持つ電気炉中に10時間保持した。その後、このアンプルを電気炉から取り出し、その直後のアンプル中の気体の色を目視により調べた。CuGaS₂のみを溶質とするCuI溶液、および溶質に過剰にS₂のみを加えたCuI溶液のアンプル中では、上述のように溶液の上に紫から黒色の気体が認められ、CuまたはGaを過剰に加えた溶液では、薄い黄色の気体が認められた。これらのアンブルの上部のみを冷却し、存在する気体を凝縮させて、その組成を調べた結果、紫から黒色の気体はヨウ素、薄い黄色の気体はGaI₃であることが分かった。ただし、I₂は蒸気圧が高く腐食性であり、GaI₃は潮解性を有するため、EDXによる定量分析は困難であり、過剰量に対する気相の定量的な解析は、本研究では行っていない。

したがって、溶質をストイキオメトリ比よりCuまたはGa過剰にずらせたCuI溶液をTHMのzoneに用いることによって、気相成長の抑制が可能であると判断した。

5-3-2 CuGaS₂のTHM成長と評価

CuIを溶媒に用いて、以下に示す条件でCuGaS₂のTHM成長を行った。

- 溶媒用CuI： 約1.6g
- 溶質組成： Ga過剰 (Cu:Ga:S=1:1.15~1.3:2)
CuとS過剰 (Cu:Ga:S=1.2~1.6:1:2.1)
CuとGa過剰 (Cu:Ga:S=1.1~1.2:1.1~1.2:2)
(溶質組成はTHMのzoneで、CuI溶液中のCuGaS₂のモル濃度が30mol%となることを仮定した。)
- feed多結晶： 10~15g、直径9.5mm×長さ3~4cm
- 成長温度： 1100℃
- 電気炉： 三帯域THM炉
- アンプル降下速度： 約5 mm/day

THM成長によって得られた単結晶の断面の一例を図5-7に示す。また、この結晶のEDXによる組成分析の結果を図5-8に示す。結晶の先端より約25mmまでは、CuIのインクルージョンはほとんど認められなかったが、25mm以上の部分では、20~50μm大のCuIのインクルージョンが認められ、終端に付近ではその数は増加していた。25mm付近では、CuI溶液の濃度から考えると、未だfeed多結晶は全て溶解しておらず、THM成長は継続的に進行していると考えられ、インクルージョン増加の原因は不明である。なお、図5-8の組成は、インクルージョンが存在する終端部では、結晶部分の測定によるもの



図5-7 CuI溶媒を用いたTHM成長によって得られたCuGaS₂バルク単結晶。THMのzoneの溶質組成比は、Cu:Ga:S=1.1:1.2:2となるように調製した。

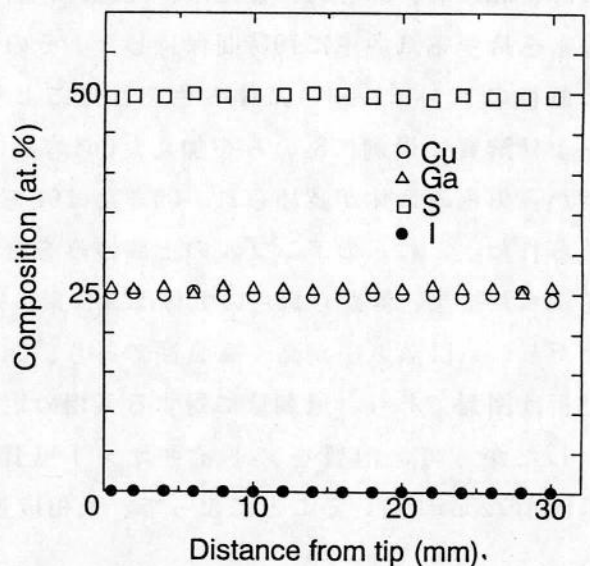


図5-8 EDXによる組成分析の結果。先端より25mm以上では、CuIインクルージョンが増加したが、図は結晶部の組成を示す。

を示した。図5-7の結晶は、CuとGa過剰の溶質を用いた成長によって得られたインゴットであるが、一般に前述の溶質組成で得られた結晶は、単結晶であるか、または数個のグレインからなる多結晶であり、先端から終端付近まで連続的に成長は進行していた。しかし、得られた結晶の色は、溶質の過剰条件で異なっていた。各過剰条件の溶質組成と、その溶質をzoneとするTHM成長によって得られた結晶のEDXによる組成分析の結果を表5-2に示す。結晶は、

Ga過剰条件(#1)では黄緑に近い色の場合が多く、CuとGa過剰条件(#3)では黄色が一般的であった。CuとS過剰条件では、 $S/Ga = 2.05 \sim 2.1$ で、 $Cu/Ga = 1.2 \sim 1.3$ では黄色の結晶が得られたが、 $Cu/Ga = 1.6$ (#2)ではオレンジ色の結晶であった(図5-9)。結晶の色の違いの原因を調べるため、#1~#3の結晶の光吸収測定を行った。結果を図5-10に示す。#1と#3の結晶では、吸収係数に大きな違いは認められなかったが、#2のオレンジ色の結晶では、バンド端付近での吸収係数が他の結晶のものよりも大きかった。これは、#2の結晶中に混入しているヨウ素等の不純物密度が、他の結晶よりも高いことによるものと考えられる。定量的な分析は行っていないが、CuIのインクルージョンの量についても、#2のオレンジ色の結晶で最も多かった。吸収係数 α の2乗と光子エネルギーの関係から、これらの結晶の禁制帯幅は2.46eVであった。この値はCuGaS₂の室温における禁制帯幅の報告値[71]とよく一致している。

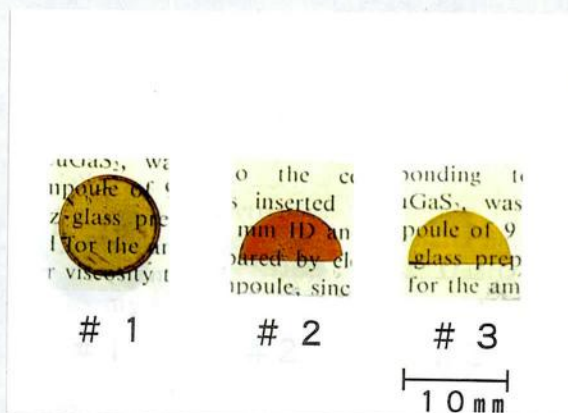


図5-9 CuI溶媒を用いたCuGaS₂のTHM成長によって得られた結晶のウェハー。#1のzone溶質組成比はCu:Ga:S=1:1.25:2、#2はCu:Ga:S=1.6:1:2.1、#3はCu:Ga:S=1.15:1.1:2である。

表5-2 THMのzone溶質の組成比と成長結晶の組成。

試料	溶質組成比			成長結晶組成(at.%)			
	Cu	Ga	S	Cu	Ga	S	I
#1	1	1.25	2	24.9	25.6	49.3	0.1
#2	1.6	1	2.1	25.1	25.2	49.7	0.1
#3	1.15	1.1	2	25.4	25.8	48.7	0.1

#1~#3の結晶の77KにおけるPLスペクトルを図5-11に示す。Ga過剰溶質による結晶(#1)では、2.50eVのバンド端の発光と2.40eVにピークを持つ発光帯が観測された。また、さらに1.7eV付近にピークを持つ半値幅の広い発光帯を持つスペクトルも観測され

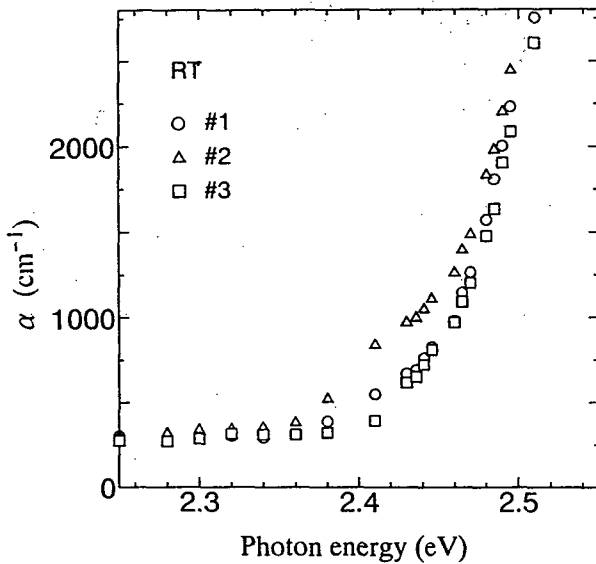


図5-10 図5-9の結晶の室温での光子エネルギーと吸収係数の関係.

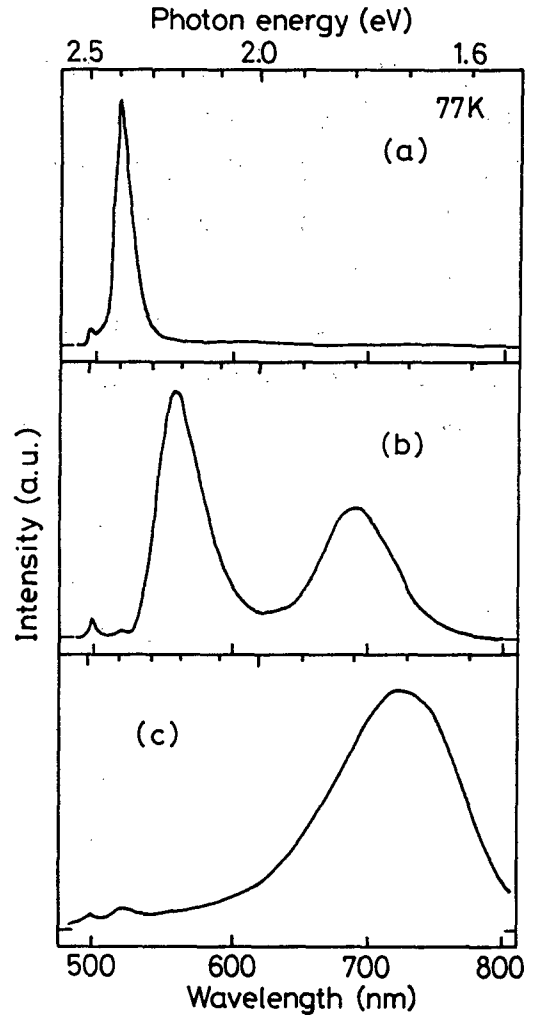


図5-11 CuI溶媒のTHM成長により得られたCuGaS₂の77KにおけるPLスペクトル。(a) #1結晶、(b)#2結晶、(c)#3結晶.

ることがあった。2.40eVの発光帯は図5-5(a)と同種の起源によると考えられる。また、1.7eV付近の発光帯はIn溶媒によるTHM結晶で観測される発光帯B(図3-21)と同種であると考えられる。CuとS過剰溶質による結晶(#2)では、バンド端の発光の他に2.2eV付近にピークを持つ発光帯が観測された。In溶媒のTHM結晶における発光帯Aは、これとほぼ同じピークエネルギーを持つが、発光帯AはS₂雰囲気中のアニールによって減少するのに対し、このCuI溶媒による結晶の発光帯は増加または変化なしである。さらに、上述のGa過剰溶質の結晶を700°Cで24時間、S₂(1atm)雰囲気中でアニールを行うと、#2によるPLスペクトルと同様のスペクトルが得られた。このことより、2.2eV付近の発光帯は、In溶媒のTHM結晶における発光帯Aとは異なる可能性が大きく、その起源は明らかでない。CuとGa過剰溶質による結晶(#3)では、2.40eVと1.7eV付近の発光帯が観測され、Ga過剰溶質によるものと同エネルギーの発光帯を含むスペクトルである。THMのzone溶液中では、CuIを溶媒として用いていることより考えて、CuGaS₂のストイキオメトリ比と比較すると、#1と#3の結晶ではCuとGaが過剰であり、#2の結晶では主にCuの

みか過剰であると考えられる。したがって、成長結晶中に導入された欠陥は、# 1 と # 3 では同種である可能性が大きい。また、# 2 の 2.2eV の発光帯は、Ga 空孔が関係する可能性が大きいと考えられる。

これらの結晶の抵抗率を四端子法によって測定した。as-grown 結晶は全て高抵抗で $10^7 \Omega \text{ cm}$ 以上であった。また、 800°C で 24 時間、 S_2 (1 atm) 雰囲気中および真空雰囲気中でアニールを行ったが、 S アニール後は約 $1 \Omega \text{ cm}$ の低抵抗になったが、真空アニールでは高抵抗のままであった。この結果は、成長における溶質組成の違いに無関係であった。 S アニール結晶のホール係数測定を室温で行った結果、移動度は $17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、キャリア密度は $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。

5 - 4 結言

CuGaS_2 および CuGaSe_2 の In 溶媒による溶液成長で得られる結晶は、In を含む混晶となるため、混晶を形成しない純粋な CuGaS_2 および CuGaSe_2 の成長用溶媒として、CuI を取り上げた。まず、 CuGaS_2 および CuGaSe_2 の CuI 溶液の状態図を作成した。これらの状態図は、ともに共晶型を示すこと、カルコパイライト結晶は、約 20 mol% 以上の溶液より成長可能であることを明らかにした。

CuGaS_2 溶質では 30 mol% 以上の CuI 溶液で、 CuGaSe_2 溶質では 50 mol% 以上の CuI 溶液で、溶液ブリッジマン成長を行った場合、得られたインゴットの先端部の結晶は、比較的良好な光学特性をもつことを示した。

CuI を溶媒に用いて CuGaS_2 の THM 成長を行った。zone の溶質に Ga、Cu と S、または、Cu と Ga を加えることによってバルク単結晶を成長可能にした。CuI 溶媒では、S のみ過剰な溶質による成長は困難であり、Cu 過剰溶質による結晶では、高密度の不純物または格子欠陥の導入が示唆された。また、最も良好な光学特性をもつ結晶は、Ga 過剰溶質による成長によって得られることを明らかにした。

第6章 ヨウ素輸送法によるカルコパイライト型半導体混晶の結晶成長と評価

6-1 緒言

カルコパイライト型半導体においても混晶を形成することで、格子定数や禁制帯幅を変化させることが可能であり、デバイス設計の自由度は大きく広がる[93]。例えば、四元混晶系では、4-1節に述べたように、 $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ を基板に、 $\text{p-CuAl}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ （または $\text{p-CuAlS}_{1.3}\text{Se}_{0.7}$ ）、さらに n-ZnS をエピタキシャル成長させた格子整合型短波長光デバイスの形成が期待でき、同様に、 $\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ を基板に、 $\text{p-CuAl}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ 、 n-ZnSe のエピタキシャル成長によるデバイス形成も考えられる。

第4章では、基板となる $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ および $\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$ 混晶のバルク単結晶をIn溶媒のTHM法によって作製した。 $\text{CuAl}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 混晶は、ヨウ素輸送法によって作製可能であることが報告されている[117]。しかし、 $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ および $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶については、 CuAlS_2 と CuInS_2 および CuAlSe_2 と CuInSe_2 の格子定数の差が大きいため、III-V族半導体の三元および四元混晶に用いられてるStringfellowのDLT (Delta Lattice Parameter) モデル[118] (付録B参照)によって計算される固相の相互作用パラメータは、他の混晶に比べて大きい(表6-1)。このため、溶解度ギャップの存在の有無、すなわちxの全域での混晶作製の可能性は不明であった。これらの混晶系がxの全域で成長可能であることが確かめられたのは、本研究と同時期であり、物性研究はほとんど行われていない[98, 119]。

表6-1 カルコパイライト型四元半導体混晶系の固相相互作用パラメータ Ω と溶解度ギャップによる分解の最大温度 T_c [111].

混晶系	格子定数a(Å)	Ω (cal/mol)	T_c (K)
$\text{CuAlS}_2\text{-CuGaS}_2$	5.320-5.346	36	9
$\text{CuAlS}_2\text{-CuInS}_2$	5.320-5.521	2114	532
$\text{CuGaS}_2\text{-CuInS}_2$	5.346-5.521	1585	399
$\text{CuAlSe}_2\text{-CuGaSe}_2$	5.605-5.609	0	0
$\text{CuAlSe}_2\text{-CuInSe}_2$	5.605-5.777	1240	321
$\text{CuGaSe}_2\text{-CuInSe}_2$	5.609-5.777	1180	297

一方、 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ は、格子定数をほぼ一定に保ちつつ、混晶比 x を変えることで禁制帯幅を CuGaSe_2 の1.7eVから CuAlSe_2 の2.7eVまで変化させることが可能な材料である[99, 100]。したがって、T H M成長によってバルク単結晶が作製可能な CuGaSe_2 基板の上に、 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶のエピタキシャル成長を行った場合、 x の全域でほぼ格子整合が可能であり、さらに $n\text{-ZnSe}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ のエピタキシャル成長を行うことによるデバイス形成が期待できる。

本章では、これらのカルコパイライト型半導体混晶をヨウ素輸送法で作製し、光学特性等を調べた。

6-2 ヨウ素輸送法による混晶の成長と評価

6-2-1 $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 混晶の成長と評価

結晶成長は、2-5節に述べたヨウ素輸送法によって行った。成長用アンブルは、前処理を行い、原料側約5cmをカーボンコートした内径10mmの石英管に、原料とヨウ素とを入れ、 10^{-6}Torr で真空封入して作製した。アンブルの長さは、約12cmである。なお、原料のⅢ族の原子割合 $[\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})]$ を y で、成長結晶の混晶比を x で表す。

条件の詳細は、以下の通りである。

- ・ $\text{CuAl}_y\text{In}_{1-y}\text{S}_2$ 用原料： 元素単体のCu、Al、In、Sをストイキオメトリ比で、
総重量は約1g
- ・ヨウ素量： $10\text{mg}/\text{cm}^3$
- ・クリーニング： 原料側 700°C 、成長側 800°C で24時間
- ・成長： 原料側 800°C 、成長側 650°C で6日間（144時間）

ただし、クリーニング過程における原料側の昇温は、未反応の硫黄によりアンブルが爆発するのを防ぐため、 $30\sim 60^\circ\text{C}/\text{h}$ で行った。また、成長後、原料側のみをまず冷却し、気相のヨウ素が成長結晶に付着するのを防いだ。さらに、成長結晶は、ヨウ化カリウムのメタノール溶液で洗浄を行った。

成長の結果、原料の $1/4\sim 1/3$ が輸送された。 $y=1$ (CuAlS_2)の結晶は、藍色または薄い緑色で、無色のものも得られた。 CuAlS_2 では、成長結晶の組成のずれによって結晶の色が異なり、Cu過剰またはストイキオメトリ組成の結晶は藍色で、Al過剰な結晶は無色に近くなると報告されている[120]。 $y=0.8$ では、暗い紺色または緑色の結晶が、 $y=0.6$ では、赤い結晶が多かった。 $y=0\sim 0.5$ では、黒色の結晶であった。また、 $y>0.4$ の結晶は、針

状結晶が多く、典型的な大きさは $1\text{mm} \times 5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ であった。 $y < 0.4$ の結晶では、板状結晶が多く、典型的な大きさは $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ であった。

成長結晶の組成をEDXによって分析を行った結果、混晶比 x は原料のⅢ族原子割合 y とほぼ等しいことが分かった。また、結晶内での組成のばらつきは、ほとんど認められなかったが、同一アンプル中での結晶ごとのばらつきは、 $y = 0.8$ での成長の場合が最も大きく、 x に0.1程度のばらつきを持つアンプルもあった。

粉末X線回折測定を行った結果、成長結晶は x の全域でカルコパイライト結晶のみであった（ただし、混晶の回折ピークの半値幅は、アンプル内の組成のばらつきのため、 CuAlS_2 や CuInS_2 の三元化合物の回折ピークに比べて大きかった。）。これらの結果より、 x の全域で混晶が成長可能であることが確認され、成長温度 650°C では、溶解度ギャップは存在しないと判断できる。回折角より求めた格子定数と混晶比の関係を図6-1に示す。格子定数は、混晶比 x に比例して変化しており、 $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 混晶の格子定数はベガード則に従うことが確認された。

結晶の光吸収測定を室温において行い、混晶比と禁制帯幅の関係を求めた。結果を図6-2に示す。結晶の厚さは $20 \sim 30 \mu\text{m}$ である。混晶比 x と禁制帯幅 E_g の関係を(6-1)式に示す。

$$E_g(x) = 0.38x^2 + 1.61x + 1.49 \quad (\text{eV}) \quad (6-1)$$

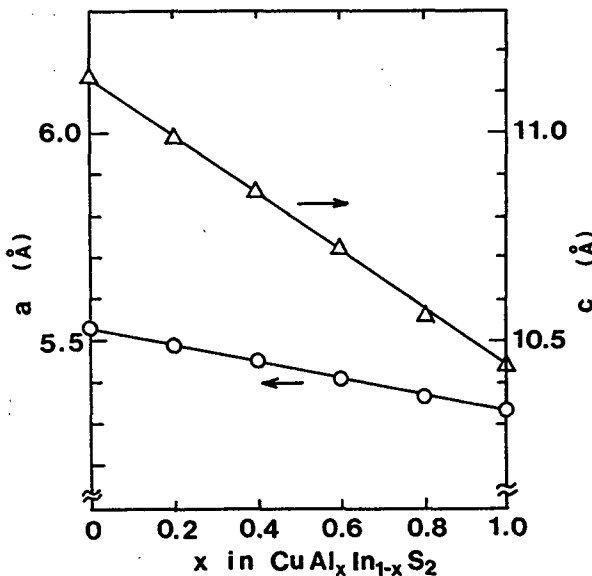


図6-1 $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ の混晶比 x と格子定数 a および c との関係。

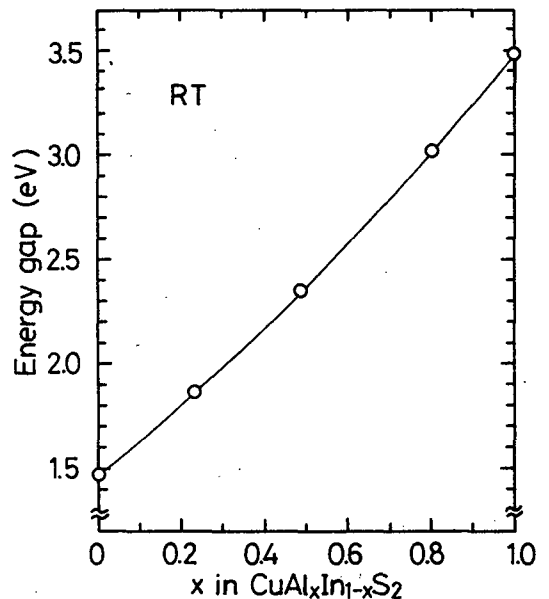


図6-2 $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ の混晶比 x と禁制帯幅 E_g との関係。

求められた禁制帯幅は、 CuAlS_2 で3.48eV、 CuInS_2 で1.49eVであり、混晶ではボーイングを示していた。Aksenovらもこの混晶系の禁制帯幅を求めているが[121]、各混晶での値は、本研究の値よりも小さい。例えば、 CuAlS_2 のエレクトロリフレクタンスによって求められている値は3.49eV[4]で、本研究の結果とは良く一致しているが、彼らの報告では3.34eVである。

以上の結果より、ZnSと格子整合が可能な混晶は $\text{CuAl}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$ であり、その室温における禁制帯幅は、約2.6eVであることが分かった。

以上の実験は、650°Cで成長を行った結晶によるものであるが、この混晶系における固相の溶解度ギャップの有無を調べるため、さらに低温での成長を試みた。原料には650°Cでの成長によって得られた混晶を用いた。その結果、成長温度が600°C以上では、xの全域で結晶の作製が可能であったが、550°C以下では、原料の混晶比に対応した混晶は得られず、CuやCuI等の析出が粉末X線回折測定によって認められた。CuIの融点が593°Cであることより考えて、反応や輸送が十分行われなかったことも予想されるが、550°Cが溶解度ギャップによる分解の最大温度 T_c であると仮定すれば、この系の相互作用パラメータは、約3300(cal/mol)となる。

6-2-2 $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶の成長と評価

成長は6-2-1項の $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ と同様の方法によって行った。本項においても原料のⅢ族の原子割合 $[\text{Al}/(\text{Al} + \text{In})]$ をyで、成長結晶の混晶比をxで表す。

条件の詳細は、以下の通りである。

- ・ $\text{CuAl}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$ 用原料： 元素単体のCu、Al、In、Seをストイキオメトリ比で、
総重量は約1g
- ・ ヨウ素量： 10mg/cm³
- ・ クリーニング： 原料側700°C、成長側800°Cで10時間
- ・ 成長： 原料側800°C、成長側700°Cで5日間（120時間）

得られた結晶は板状結晶が多かったが、y=0.6および0.8では、針状の結晶も得られた。典型的な結晶の大きさは、y=1 (CuAlSe_2) では約7mm×5mm×1mmであり、y=0.4では約4mm×2mm×0.5mmと小さくなった。また、輸送量は、yが大きい成長の方が高い傾向にあり、原料の1/5~1/3であった。ただし、y=0 (CuInSe_2) では、輸送量は原料の1/10以下で、結晶の大きさも約3mm×1mm×0.5mm以下であった。結晶の色は、y=1では黄色、y=0.8では赤色であり、y≤0.6では黒色であった。

E D Xによる組成分析の結果、混晶比 x は原料のⅢ族原子割合 y とほぼ等しいことが確認された。また、粉末X線回折測定によっても成長結晶は x の全域でカルコパイライト結晶のみであり、 x の全域で混晶が成長可能であることが確認された。回折角より求めた格子定数と混晶比の関係を図6-3に示す。CuAl $_x$ In $_{1-x}$ Se $_2$ 混晶についても、格子定数はベガード則に従うことが確認された。

77KにおけるPLスペクトルの例を図6-4に示す。測定にはS-1およびS-20型の光電子増倍管を用いたため、 $x < 0.2$ の試料では発光は観測されなかった（ヨウ素輸送法によって作製を行ったCuInSe $_2$ ($x = 0$)

では、Ge検出器を用いて測定を行うと、0.97eVにピークを持つ発光帯が観測された。各発光帯のピークエネルギーを発光スペクトルがガウス分布をしていると仮定して求め、図中の●で示した。混晶比 x と発光のピークエネルギーの関係を図6-5に示す。各混晶比のスペクトルで支配的なピークを●で示した。また、図中には、室温での光吸収測定によって求めた禁制帯幅 E_g を破線で示した。室温での禁制帯幅は、CuInSe $_2$ では1.00eV、CuAlSe $_2$ では2.55eVであり、(6-2)式で最小二乗近似された。この混晶系の禁制帯幅の測定は、Gebickiらも行っているが[98]、本研究の結果とほぼ等しい。

$$E_g(x) = 0.51x^2 + 1.03x + 1.00 \quad (\text{eV}) \quad (6-2)$$

77Kにおける禁制帯幅は、CuInSe $_2$ は1.04eV、CuAlSe $_2$ は2.72eVと報告されており[36]、CuAl $_x$ In $_{1-x}$ Se $_2$ 混晶では、破線より0.04~0.18eV大きいと考えられる。図6-4および図6-5で示した発光帯は3タイプに分類され、それぞれ発光帯A、B、Cとした。

これらの発光帯の起源を調べるため、750℃で表6-2の条件でアニールを行った。(6-3)式で示す反応を考えると、as-grown結晶では、化合物のストイキオメトリ雰囲気中、或いは、CuIの飽和蒸気圧が非常に小さいことを考慮すると、Ⅲ族原子(AlとIn)のヨウ化物とSeとが過剰の雰囲気中で成長が進行していたと考えられる。

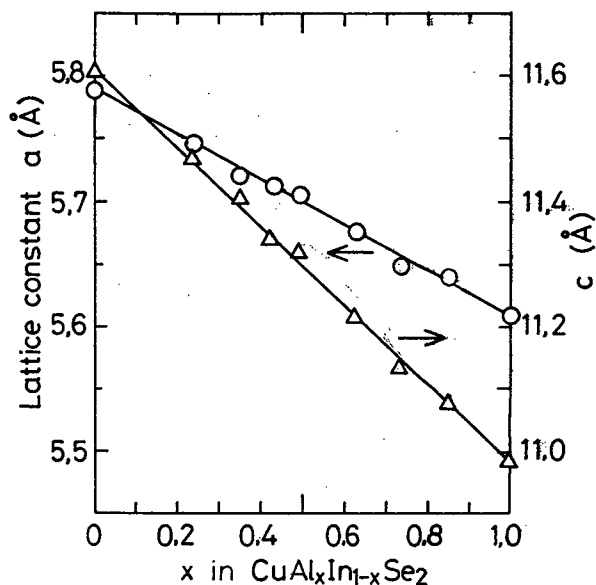
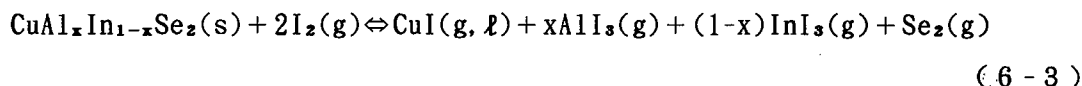


図6-3 CuAl $_x$ In $_{1-x}$ Se $_2$ の混晶比 x と格子定数 a および c との関係。

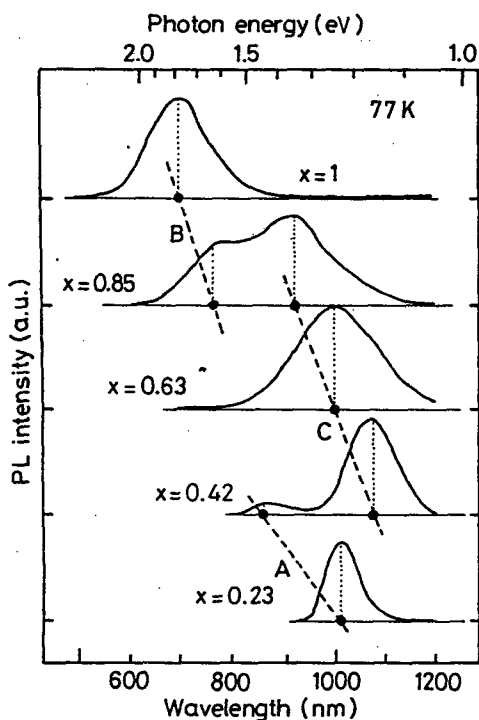


図6-4 77Kにおける $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ のPLスペクトル。光電子増倍管は、波長470~800nmではS-20型を、600~1200nmではS-1型を使用した。各発光帯のピークエネルギーは、図中の●で示した。

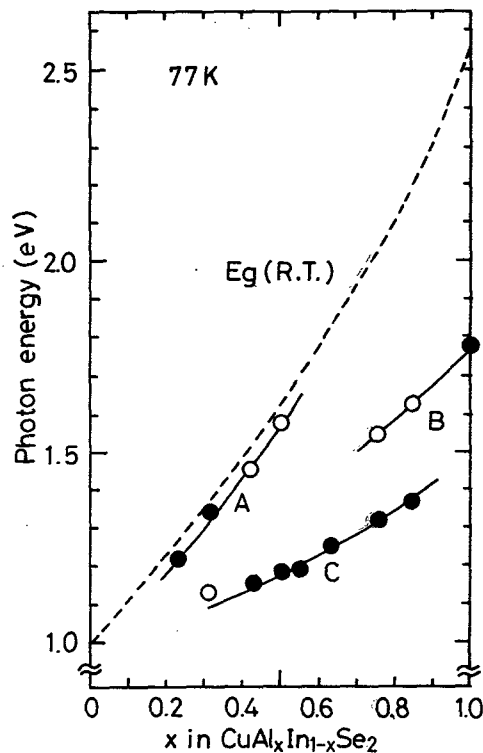


図6-5 図6-4の発光帯のピークエネルギーと混晶比xとの関係。各混晶比のPLスペクトルで支配的なピークを●で示した。図中の破線は、室温での光吸収測定によって求めた禁制帯幅である。

表6-2 PLスペクトルとアニール条件。

PL スペクトル	処理	条件	
		雰囲気	時間(h)
(a)	as-grown	—	—
(b)	Seアニール	Se_2 飽和蒸気圧 (約2atm)	24
(c)	ヨウ素アニール	ヨウ素量 $3\text{mg}/\text{cm}^3$ (約1atm)	24
(d)	真空アニール	10^{-5}Torr で排気しながら	12

図6-6および図6-7に、 CuAlSe_2 および $\text{CuAl}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ のアニール後のPLスペクトルを示す。アニール後のPLスペクトルで観測された発光帯のピークエネルギーと混晶比との関係を図6-8に示す。各アニールによるPLの変化は以下のようにまとめられる。

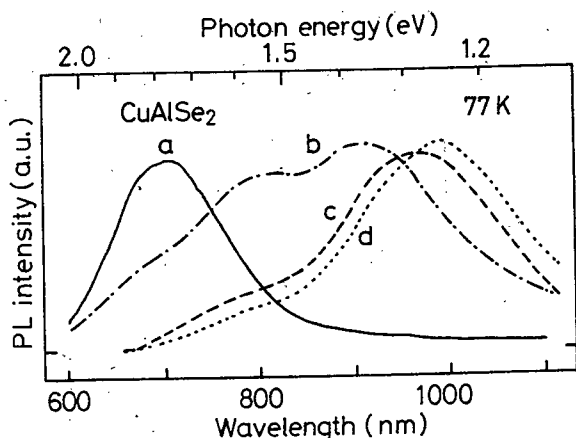


図 6-6 CuAlSe₂ 結晶のアニール後の 77 K における PL スペクトル。(アニール条件は、表 6-2)

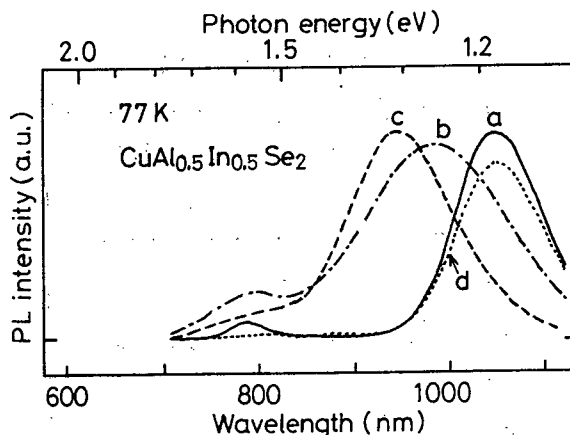


図 6-7 CuAl_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ 結晶のアニール後の 77 K における PL スペクトル。

真空アニール：発光帯 C および D は、増加または変化なしであるが、発光帯 A および B は、減少または消失した。

Seアニール：発光帯 A、B、C は、増加または変化なしである。発光帯 D は as-grown 結晶でも観測されないが、Seアニール後においても認められなかった。発光帯 A は $x > 0.6$ の結晶では認められない。CuAlSe₂ ($x=1$) バルク結晶においては、高エネルギーの発光の報告例はこれまでにないが [117, 122]、Chichibu らは、MOVPE 法によって作製した CuAlSe₂ 薄膜で、2.65 eV 付近にピークを持つ発光帯を報告している [123]。しかし、この発光帯が A に属するかは不明である。CuInSe₂ ($x=0$) では、Seアニール後の試料で 0.96~1.0 eV にピークを持つ発光帯が観測され、これは、Cu 空孔によるアクセプタと伝導帯間の遷移であると報告されている [80, 81]。したがって、発光帯 A はこれと同種である可能性が大きい。

図 6-6 における CuAlSe₂ の真空アニール後の試料を、さらに Seアニール (図 6-9 b') およびヨウ素アニール (図 6-9 c') を行い、PL スペクトルを観測した。as-grown 結晶で観測された発光帯 B は、真空アニールにより消失し、その後の Seアニールによって再び出現したが、ヨウ素アニールによっては認められなかった。Susaki らは CuAlSe₂ に認められる 1.8 eV 付近にピークを持つ発光帯 B は、Se 格子位置のヨウ素が関係した発光帯であると報告しているが [124]、MBE 法 [125] や MOVPE 法 [123, 126] によって作製した薄膜においてもこの発光帯は観測されること、また、本研究の結果から考えても CuAlSe₂ における 1.8 eV の発光帯には、ヨウ素が関係する可能性は小さい。発光帯 B は、エネルギーが小さく半値幅の広い発光帯であることを考慮すると、Cu または III 族原子 (Al, In) の空孔 (V_{Cu} , V_{III})、或いは、Cu または III 族格子位置の Se (Se_{Cu} , Se_{III}) が含まれる複合欠陥が関係した発光帯であると推定される。なお、図 6-9 (b') に示す Seアニール後の CuAlSe₂ の PL スペクトルは、図 6-6 (b) の Seアニール後

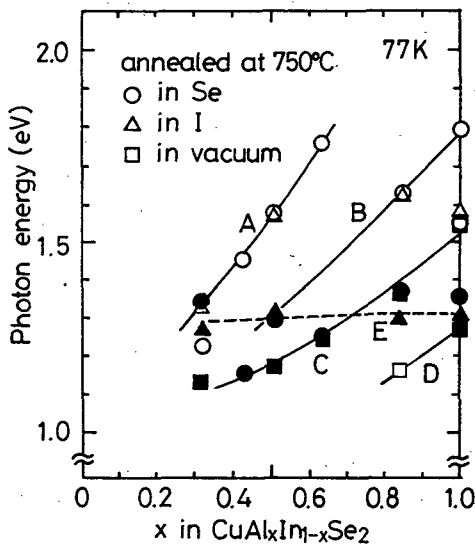


図 6-8 アニール後の PL 測定で観測された発光帯のピークエネルギーと混晶比 x との関係。各混晶比のアニール後の PL スペクトルで支配的なピークを●で示した。

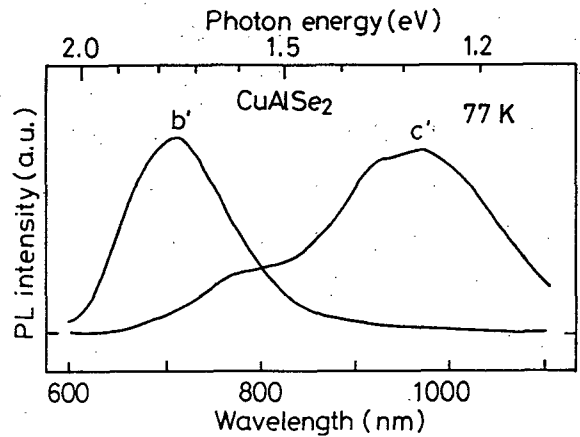


図 6-9 図 6-6 における CuAlSe_2 の真空アニールの試料をさらに Se アニール (b')、またはヨウ素アニール (c') をした試料の 77 K における PL スペクトル。

の PL スペクトルと異なり、図 6-4 の as-grown のものに近いが、図 6-9 (b') の試料は、真空アニールによって生じた Se の欠乏をその後の Se アニールによって補償し、ストイキオメトリに近い状態であると考えられる。さらに長時間または高温で Se アニールを行えば、図 6-9 (b') の試料は、図 6-6 (b) と同様のスペクトルを示すと考えられる。

発光帯 C は、 $0.4 \leq x \leq 0.85$ の as-grown および Se アニール後の試料で支配的であり、 CuAlSe_2 では、Se アニールおよびヨウ素アニールによって観測される。発光帯 D は、 $x \geq 0.85$ の真空アニール後の試料で観測されるが、 $x < 0.85$ 以下の試料では、光電子増倍管の感度が波長 1200 nm 以上では非常に小さいため、観測されなかったと考えられる。発光帯 C および D は、ともに深い準位が関係した発光帯であり、発光帯 B と同様に複合欠陥による可能性が大きい。発光帯 C に関係する欠陥としては、Ⅲ族格子位置の Cu、または Cu 格子位置のⅢ族原子によるものが有力であり、発光帯 D に関係する欠陥としては、Se 空孔によるものが最も可能性が高いと考えられる。

ヨウ素アニール： x に関係なく 1.3 eV 付近にピークを持つ発光帯が観測された（発光帯 E）。また、Susaki らは、 CuGaSe_2 をヨウ素雰囲気中でアニールを行った結晶で、1.33 eV 付近にピークを持つ発光帯を観測している [124]。このように発光帯 E は、ヨウ素輸送法で作製した結晶やヨウ素雰囲気中でアニールを行った結晶で観測される発光である。CuI の蒸気圧がⅢ族原子のヨウ化物や Se よりも非常に小さいこと、成長時に CuI 融液が成長結晶表面

に存在する可能性があること[24]を考慮すると、結晶表面に付着、或いは結晶中に取り込まれたCuIによる発光の可能性が大きいと考えられる(ただし、EDXによる組成分析では、ヨウ素は1 at.%未満であった。)。図6-10に5-2-1項で述べた方法で作製した γ -CuIの77KでのPLスペクトルを示す。励起光には、 $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ のPL測定と同様にHe-Cdレーザーの442nm線を用いた。 γ -CuIの禁制帯幅は3.1eV(4K)であり[32]、励起光エネルギーより大きく、CuIでの励起および発光機構は不明である。

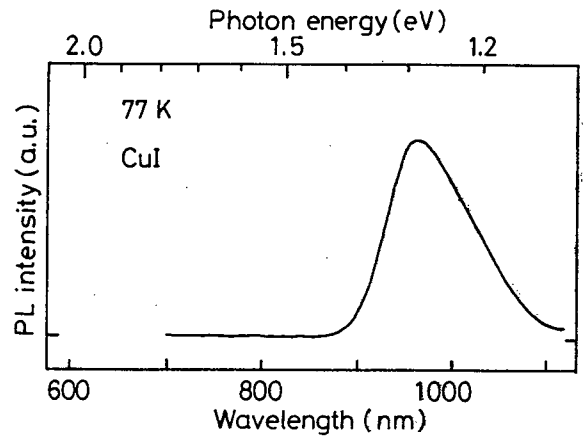


図6-10 77Kにおける γ -CuI結晶のPLスペクトル。励起光は、He-Cdレーザーの442nm線を用いた。

6-2-3 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶の成長と評価

6-2-1項および6-2-2項では、原料として元素単体を用いた。 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶は、Bodnarらによって初めて結晶成長が報告されたが、彼らの原料も元素単体であった[99, 100]。本項の $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶の成長では、さらに制御性よく成長を行い、組成均一で良質な結晶を得るため、予め合成を行った CuAlSe_2 および CuGaSe_2 を原料として用いた。 CuGaSe_2 の合成法は3-2節の方法によって行ったが、 CuAlSe_2 の合成についても、カーボン製のルツボを用いて、 CuGaSe_2 と同様の方法によって行った。なお、原料の化合物の混合割合 $[\text{CuAlSe}_2 / (\text{CuAlSe}_2 + \text{CuGaSe}_2)]$ を y とし、成長結晶の混晶比を x とする。

条件の詳細は、以下の通りである。

- ・ $\text{CuAl}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Se}_2$ 用原料： CuAlSe_2 および CuGaSe_2 多結晶、総重量は約1g
- ・ヨウ素量： $10\text{mg}/\text{cm}^3$
- ・クリーニング： 原料側 740°C 、成長側 830°C で10時間
- ・成長： 原料側 830°C 、成長側 700°C で10日間(240時間)

成長の結果、原料の約1/3が成長側へ輸送された。成長結晶の色は y の増加とともに黒→赤→オレンジ→黄に変化し、形状は $y=0\sim 0.5$ では板状結晶(典型的な大きさ: $5\text{mm}\times 5\text{mm}\times 1\text{mm}$)が支配的であり、 $y>0.5$ では針状結晶(典型的な大きさ: $5\text{mm}\times 2\text{mm}\times 1\text{mm}$)が支配的であった。EDXによる組成分析および粉末X線回折測定の結果、 y とほぼ等しい混晶比 x を持つ混晶が得られ、 y の全域で混晶はカルコパイライト結晶のみであった。また、格子定数は x の全域でほぼ等しいことが確認された。

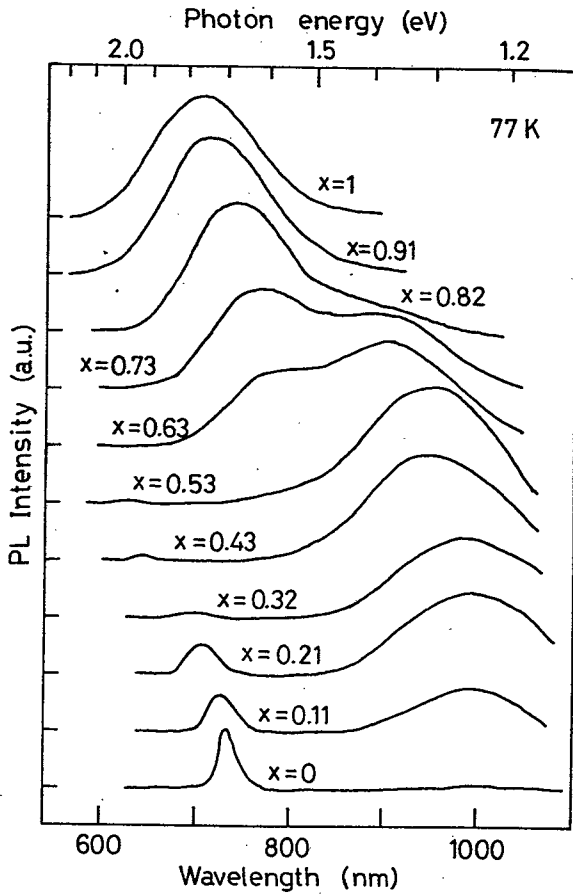


図6-11 77Kにおける $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶のPLスペクトル. 光電子増倍管は、S-1型を使用.

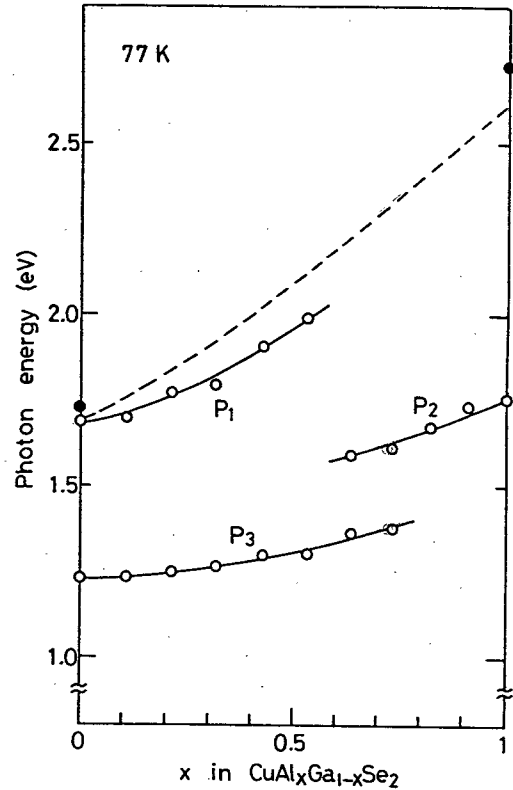


図6-12 図6-11の発光帯におけるピークエネルギーと混晶比 x との関係. この混晶系のPLスペクトルは、3種類の発光帯 P_1 、 P_2 、 P_3 に分類される. 図中の破線は、室温での光吸収測定より求めた禁制帯幅である.

成長結晶の77KにおけるPLスペクトルを図6-11に示す. 各々のスペクトルには1~2種の発光帯が含まれていることが分かる. 図6-12に図6-11のピークエネルギーと混晶比 x との関係を示す. この混晶系では3種類の発光帯が存在し、それぞれ x の増加とともに高エネルギー側へシフトしている. これらの発光帯を P_1 、 P_2 、 P_3 とする. また、図中の破線は室温における光吸収測定より求めた禁制帯幅を示している. 禁制帯幅 E_g と x の関係は(6-4)式で最小二乗近似される.

$$E_g(x) = 0.44x^2 + 0.50x + 1.71 \quad (\text{eV}) \quad (6-4)$$

77Kにおける禁制帯幅は、 CuGaSe_2 では1.73eV[115, 116]、 CuAlSe_2 では2.72eV[36]であり、図中に●で示した. Bodnarらは室温および77Kにおける禁制帯幅を報告しているが[100]、本研究の測定値や、 CuGaSe_2 および CuAlSe_2 の報告値より50~110meV小さく、彼らの結果は、不純物の吸収により低エネルギー側にシフトしていることが推測される.

CuAl_xIn_{1-x}Se₂ (x=1)の1.8eV付近にピークを持つ発光帯については、6-2-2項で述べたCuAl_xIn_{1-x}Se₂混晶系で実験および考察を行った。したがって、発光帯P₂はCuAl_xIn_{1-x}Se₂混晶系で観測される発光帯Bと同種の発光帯で、CuまたはⅢ族原子 (Al、Ga) の空孔 (V_{Cu}、V_Ⅲ)、或いは、CuまたはⅢ族格子位置のSe (Se_{Cu}、Se_Ⅲ) が含まれる複合欠陥が関係した発光帯であると推定される。

発光帯P₁およびP₃の起源を調べるため、CuGaSe₂のアニール実験を行った。アニールは、試料と雰囲気材料 (Se₂、I₂、CuI、GaI₃、Cu₂Se、Ga₂Se₃、Se₂+I₂、Se₂+CuI、Se₂+GaI₃) を入れ、内容積が3cm³となるように真空封入したアンプルを用いて、700°Cで24時間行った。また、試料のみを入れたアンプル (閉管真空) についても同様の実験を行った。典型的なPLスペクトルを図6-13に示す。(a)はas-grownのスペクトルで、(b)は〈閉管真空〉アニールのスペクトルであり、〈Se₂〉アニールによるものもこれと同様のスペクトルであった (記号〈 〉は、〈 〉中の雰囲気材料によるアニールを表す)。(c)は〈I₂〉アニールによるもので、I₂を含むアニール、〈CuI〉アニールおよび〈Cu₂Se〉アニールによるスペクトルはこれと同様であった。(d)は〈Se₂+GaI₃〉アニールのスペクトルで、〈Ga₂Se₃〉アニールもこれと同様であった。〈GaI₃〉アニール、〈Se₂+I₂〉アニールおよび〈Se₂+CuI〉アニールでは、再現性のあるスペクトルは得られなかった。

また、as-grown結晶、〈Se₂〉アニール結晶および〈閉管真空〉アニール結晶について、電気的測定を行った。全て結晶はp型で、移動度には有意差は認められなかったが、キャリア密度は、〈Se₂〉アニール結晶では、as-grown結晶との変化は認められなかったのに対して、〈閉管真空〉アニール結晶では、as-grown結晶の1/3~1/5に減少していた。したがって、as-grown結晶では、Se空孔やCu、Gaの格子間原子によるドナーが存在する可能性は低いと考えられる。

図6-13の発光帯をピークエネルギーによって分類すると、短波長側よりピークエネルギー約1.69eV、約1.59eV、約1.3eV、および約1.2eVの4種に分けられる。このうち、1.3eVの発光帯は、6-2-2項で述べたようにCuIの発光と考えられる。1.2eVの発光帯は、P₃に属するが、(b)のアニール後の結晶で支配的であり、as-grown結晶および(d)のアニール後の結晶では微弱である。したがって、Ga空孔やGa格子位置のCu等を含む複合欠陥が関係した発光帯である可能性が大きい。as-grown試料は低抵抗のp型であり、密度10¹⁸cm⁻³以上の浅いアクセプタを含む (図6-14)。この浅いアクセプタとして、カチオン (CuまたはGa) 空孔および格子間位置のSe等が報告されているが、格子間位置のSeの形成エネルギーが大きいこと、(d)のアニール後の結晶では認められないことより、カチオン空孔である可能性が大きい。MasséらはCuGaSe₂をSe₂、Ga、Ga+Se₂雰囲気中でのアニール実験を行い、〈Se₂〉アニールで1.66eV、〈Ga〉アニールで1.63eV、〈Ga+Se₂〉アニールで1.59eVにピークを持つ発光帯 (カソードルミネセンス) を観測している [76]。彼らは、1.66eVの発光帯はカチオン空孔によるアクセプタと伝導帯間の遷移、1.63eVの発光帯はSe空孔の

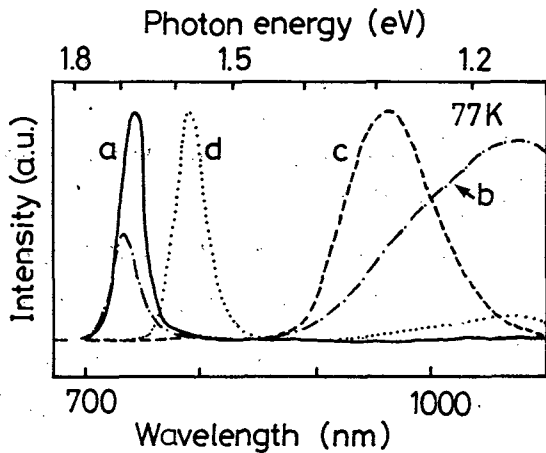


図6-13 CuGaSe₂のas-grown結晶および各種雰囲気中でアニールを行った結晶の77KにおけるPLスペクトル。(a): as-grown結晶、(b): <閉管真空>アニール結晶、(c): <I₂>アニール結晶、(d): <Se₂+GaI₃>アニール結晶。

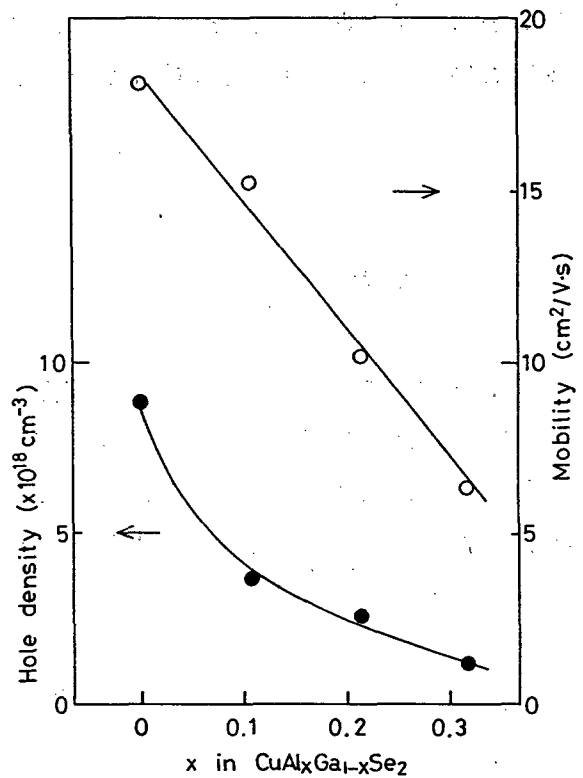


図6-14 CuAl_xGa_{1-x}Se₂混晶の室温でのキャリア密度と移動度. $x \leq 0.3$ の結晶は、全てp型である。

ドナーと価電子帯間の遷移、1.59eVの発光帯はDA対によると報告している。図6-13における1.69eVの発光帯は、P₁に属するが、Cu空孔によるアクセプタと伝導帯間の遷移によると考えると、1.59eVの発光帯は、Cu空孔のアクセプタと、Cu空孔にGaが入ることにより生じる(Cu格子位置のGa)ドナーとのDA対によると考えると矛盾なく説明される。したがって、この混晶系における発光帯P₁は、Cu空孔によるアクセプタと伝導帯間の遷移によると判断される。

成長結晶の室温でのキャリア密度および移動度をvan der Pauw法によるホール係数測定より求めた。電極はAuの真空蒸着により形成した。結果を図6-14に示す。 $x \leq 0.3$ の混晶では、全てp型伝導を示し、正孔密度および移動度はxの増加とともに減少した。正孔密度の減少は、浅いアクセプタをつくるCu空孔の減少、或いは、これを補償するドナーの増加によるものと思われる。この結果は、PLスペクトルにおいても、P₁の発光強度は、xの増加とともに減少していることとも対応している。また、移動度は $x \leq 0.3$ 以下では減少している。この原因として、正孔の有効質量の増加、合金散乱、および石英管との反応によって混入されるSiによる不純物散乱の増加が考えられる。また、 $x > 0.3$ の混晶では、良好なオーミック電極が得られなかったため、測定は不可能であった。CuAlSe₂の抵抗率を

四端子法により測定した結果、 $10^5 \Omega \text{ cm}$ 以上の高抵抗であった。CuAlSe₂では、Seアニール後においても $10^4 \Omega \text{ cm}$ 以上の抵抗率で、不純物等による補償欠陥が非常に多いと考えられる。

6 - 3 結言

カルコパイライト型四元半導体混晶CuAl_xIn_{1-x}S₂、CuAl_xIn_{1-x}Se₂、およびCuAl_xGa_{1-x}Se₂は、格子整合型の短波長光デバイス形成に非常に重要な材料である。

本章では、CuAl_xIn_{1-x}S₂およびCuAl_xIn_{1-x}Se₂混晶が、xの全域で作製可能であることを確認し、混晶比と格子定数および禁制帯幅の関係を求めた。これらの混晶では、格子定数はベガード則に従って直線的に変化し、禁制帯幅はボーイングを示す。CuAl_{0.6}In_{0.4}S₂は、ZnSと格子整合が可能であり、その禁制帯幅は約2.6eVである。また、CuAl_{0.7}In_{0.3}Se₂は、ZnSeと格子整合が可能であり、その禁制帯幅は約1.95eVである。

CuAl_xGa_{1-x}Se₂混晶の格子定数はxの全域でほぼ等しく、CuGaSe₂とCuAlSe₂の格子定数の差は0.2%以下である。また、禁制帯幅は緩やかなボーイングを示す。この系の $x \leq 0.3$ の混晶では、正孔密度、移動度はxの増加とともに減少することを示した。

77KでCuAl_xIn_{1-x}Se₂およびCuAl_xGa_{1-x}Se₂混晶のPL測定を行った結果、as-grown結晶では、ともに3種の発光帯が観測され、そのうち、バンド端付近の浅い準位が関係する発光帯は混晶比xの増加とともに減少し、 $x > 0.6$ 以上では観測されなかった。浅い準位の起源は、Cu空孔であることが推定された。また、ヨウ素輸送法によって作製した結晶やヨウ素雰囲気中でアニールを行った結晶では、1.3eVにピークを持つ発光帯が観測され、この発光はCuを含むカルコパイライト型半導体では、化合物によらず観測されることを示した。この起源には、CuIが関係する可能性が大きいことが分かった。

第7章 カルコパイライト型半導体の気相エピタキシャル成長

7-1 緒言

Al系カルコパイライト型半導体 CuAlS_2 および CuAlSe_2 は、直接遷移型で比較的大きい禁制帯幅を持ち、短波長光デバイスへの応用が期待されている材料である。これらの化合物では、通常知られている伝導型はp型のみであり、比較的格子定数が近く、n型伝導が比較的得られやすいII-VI族半導体 ZnS および ZnSe とのヘテロ接合形成がデバイス応用への有効な手段であると考えられている[4]。

CuAlS_2 および CuAlSe_2 は、一般にバルク単結晶の作製は困難であるため、デバイス化のためには、エピタキシャル成長技術の適用が必要であり、GaAsやGaPを基板として用いて、MBE法[18, 125, 129]やMOVPE法[17, 126, 130, 131]による成長が試みられてきた。しかし、その際の成長温度は600°C以上が必要となり、基板とエピタキシャル層間での相互拡散による特性の劣化や、熱膨張係数の違いによるクラック発生が問題となっている(表7-1参照)。したがって、1-3節に述べたように、 CuAlS_2 および CuAlSe_2 のエピタキシャル成長用基板としては、THM法によって作製可能である CuGaS_2 および CuGaSe_2 (第3章および第5章)が最も適していると考えられ、n-ZnS/p- CuAlS_2 /p- CuGaS_2 およびn-ZnSe/p- CuAlSe_2 /p- CuGaSe_2 構造が、デバイス形成の実現にとって有望である。

また、 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶は、6-2-3項で示したように、禁制帯幅は赤色(1.7eV)から青色(2.7eV)に対応しており、その格子定数はxの全域で CuGaSe_2 とほぼ等しいので、n-ZnS_{0.8}Se_{0.2}/p- $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ /p- CuGaSe_2 構造による発光デバイスは、可視域の全域をカバーし、格子整合型としての良好な特性が期待できる。

一方、 CuAlS_2 、 CuAlSe_2 、およびこれらを含む混晶系では、良質で大型のバルク単結晶の作製が困難であるため、物性の詳細が不明なものが多い。しかし、エピタキシャル成長法の適用によって、比較的良質な単結晶薄膜の作製が可能であると考えられるので、このエピタキシャル結晶を用いることにより、物性研究の進展が期待できる。例えば、 CuAlSe_2 については、ヨウ素輸送法によって作製したバルク結晶では、バンド端付近からの発光はこれまで観測されていないが、Chichibuらは減圧MOVPE法によって作製したエピタキシャル膜で、約2.7eVに励起子発光を観測している[123]。このようにデバイス応用、物性研究の両面において、良質で結晶性の良い単結晶薄膜のエピタキシャル成長技術の確立が望まれる。

本研究では、 CuGaS_2 を基板に用いて CuAlS_2 のエピタキシャル成長を、 CuGaSe_2 を基板に用いて CuAlSe_2 のエピタキシャル成長を行った。本研究のように同族のカルコパイライト型半導体を基板に用いたエピタキシャル成長については、 AgGaS_2 のホモエピタキシャル成長

表 7-1 室温における格子定数と
線熱膨張係数[36, 94, 132, 133].

化合物	格子定数 (Å)	線熱膨張係数 (10^{-6} K^{-1})
CuAlS ₂	a=5.32	a軸:10.1
	c=10.43	c軸:4.5
CuAlSe ₂	a=5.61	
	c=10.92	
CuGaS ₂	a=5.35	a軸:10.8
	c=10.46	c軸:4.5
CuGaSe ₂	a=5.61	a軸:11.8
	c=11.00	c軸:6.6

GaAs	5.65	5.57
GaP	5.45	5.81

ZnS*	5.42	6.53
ZnSe	5.67	6.9

*閃亜鉛鉱構造

の研究[134]が行われているのみであり、他に報告例はない。

エピタキシャル成長には、閉管式ヨウ素輸送法を用いた。閉管式ヨウ素輸送法は、2-5節に述べたように、カルコパイライト型半導体のバルク結晶の成長に多用されており、比較的良好な光学特性を示す結晶が得られている。また、バルク結晶の成長では、1~10 $\mu\text{m}/\text{h}$ の速度で成長が進行しており、エピタキシャル成長においても、大きな成長速度が期待できる。本章では、まず、通常バルク成長と同様に、基板表面のクリーニングと成長（狭義、原料の基板上への輸送過程）の2過程による閉管式ヨウ素輸送法によるエピタキシャル成長を行った。成長条件の最適化を行う過程で、輸送媒体であるヨウ素量が多いと基板表面にヨウ化銅(CuI)の融液が生じてエピタキシャル成長を阻害することが分かった。このため、基板上にCuI融液が生じない条件を見出し、これをエピタキシャル成長に適用した。さらに、再現性良く、良質のエピタキシャル結晶を得るため、成長のプロセスの改善を行った（3過程法）。

7-2 2過程閉管式ヨウ素輸送法によるエピタキシャル成長

7-2-1 2過程エピタキシャル成長

図7-1(a)にエピタキシャル成長用アンプルの一例として、 CuAlSe_2 の成長用アンプルの模式図を示す。作製手順は、以下の通りである。前処理、カーボンコート(原料側2~3cm)を行った内径10mmの石英管に、まず原料とヨウ素とを入れた。つぎに石英製のセパレータ、基板を順に入れ、アンプルの 10^{-6} Torrで真空封入した。原料は、 CuAlS_2 のエピタキシャル成長では、ヨウ素輸送法によって作製した CuAlS_2 結晶を用い、 CuAlSe_2 のエピタキシャル成長では、元素単体のCu、Al、Seを CuAlSe_2 のストイキオメトリ比で混合したもの、またはヨウ素輸送法で作製した CuAlSe_2 結晶を用いた。原料の総重量は、0.2~0.5gである。ヨウ素量は、 $0.1\sim 5\text{mg}/\text{cm}^3$ で、低ヨウ素量($< 1\text{mg}/\text{cm}^3$)の成長では、CuI(作製法は、5-2-1項で述べた方法による)をヨウ素源として用いたものもある。この場

合の原料Cu量には、CuI中のCu量を考慮した。基板は、ヨウ素輸送法によって作製した CuGaS_2 および CuGaSe_2 (IT基板)、またはIn溶媒のTHM法により得たバルク単結晶から切り出したウエハー(THM基板)である。ヨウ素輸送法で作製した CuGaS_2 および CuGaSe_2 は、平坦な(11 $\bar{2}$)面を持つ板状結晶であり、この面をエッチングを行って使用した。THM基板は、背面ラウエ法により面方位を決定したバルク単結晶から、約0.7mm厚さに切り出して鏡面に研磨をし、エッチングを行って用いた。結晶の面方位は、{112}(カルコパイライト型半導体の{112}面は、I-III族原子面(112)とVI族原子面(11 $\bar{2}$)の2通りがある)、(100)、および(110)面を用いた。カルコパイライト型半導体では、エッチング液に関する情報がほとんどなく、最適な鏡面エッチング液が知られていないため、本研究においては、結晶の表面状態を確認しながら、約1%のブロム-メタノール液でメカノケミカルエッチングを行った。 CuGaS_2 基板については、 $\text{HCl}:\text{HNO}_3=1\sim 3:1$ の酸を用いて数分間エッチングを行ったものもある。

エピタキシャル成長は、図7-1(b)のような温度分布を持つ二帯域電気炉を用いた。ま

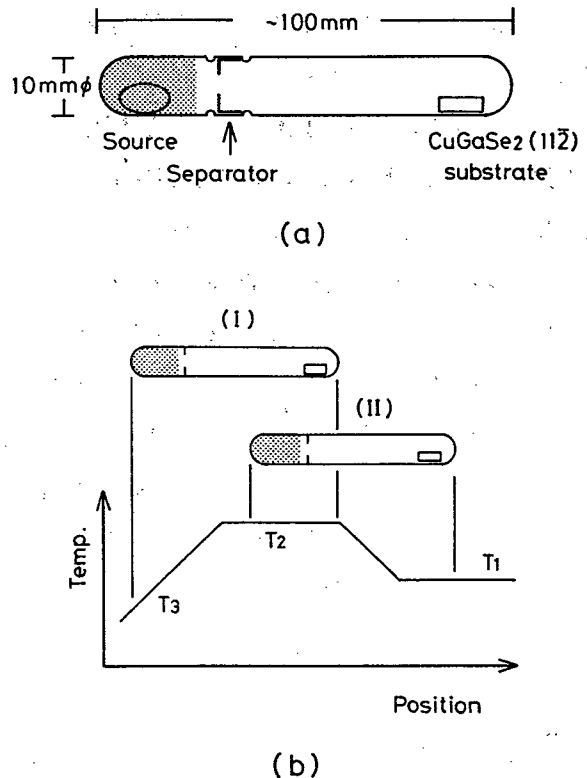


図7-1 2過程閉管式ヨウ素輸送法によるエピタキシャル成長。(a)成長用アンプル、(b)(I)基板クリーニング過程、(II)成長過程(狭義)。

ず、基板表面の汚れを除くため、(I)の位置にアンプルを置き、基板側を高温にして基板クリーニングを行い、つぎにアンプルを(II)の位置に移動させて成長(狭義)を行った。

一例として、原料温度750°C、基板温度650°C、ヨウ素量5 mg/cm³で24時間、CuAlSe₂のエピタキシャル成長を行った結晶の表面光学顕微鏡写真を図7-2に



図7-2 CuAlSe₂のエピタキシャル結晶の例。
T₁ = 750°C, T₂ = 650°C, I₂ = 5 mg/cm³.

示す。ヨウ素量1~5 mg/cm³でのエピタキシャル結晶の表面は、図に示すような凹凸が生じているものが多く、成長の再現性も良くなかった。また、EDXによる組成分析では、CuAlSe₂の成長が認められたが、成長後の基板質量は全て減少していた。したがって、表面の凹凸は、基板クリーニング過程または成長(狭義)の初期段階で、基板とヨウ素とが反応して表面が荒れたことによると考えられる。

CuAlS₂のエピタキシャル成長においても、原料側800°C、基板温度700°C、ヨウ素量1 mg/cm³で24時間成長を行った結晶では、表面には凹凸が生じ、質量も減少していた。

7-2-2 CuGaS₂-I₂系およびCuGa_xIn_{1-x}S₂-I₂系の相平衡

7-2-1項のエピタキシャル成長における基板表面の荒れは、基板クリーニング中、および成長開始直後のアンプル中の気相(ヨウ素)と固相(基板)とが平衡に達するまでの間に起こったものと考えられる。そこで、本項ではCuGaS₂(IT基板)およびCuGa_{0.96}In_{0.04}S₂(THM基板)とヨウ素との相平衡を調べた。

実験は、石英アンプル中にCuGaS₂基板とヨウ素とを真空封入して、一様温度分布を持つ電気炉中に保ち、基板の質量変化と表面の組成を調べた。基板には、IT基板とTHM基板とを用いた。

まず、相平衡に達するまでの時間を調べるために、時間に対する基板質量の変化を

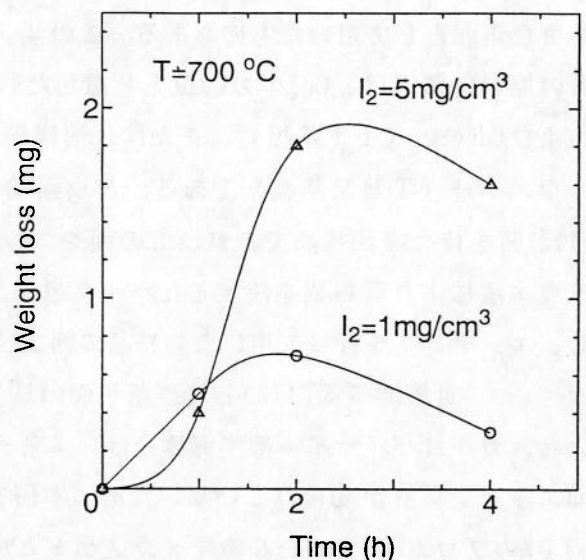


図7-3 ヨウ素とCuGa_{0.96}In_{0.04}S₂基板との反応での基板質量の変化。CuGa_{0.96}In_{0.04}S₂はTHM成長結晶。

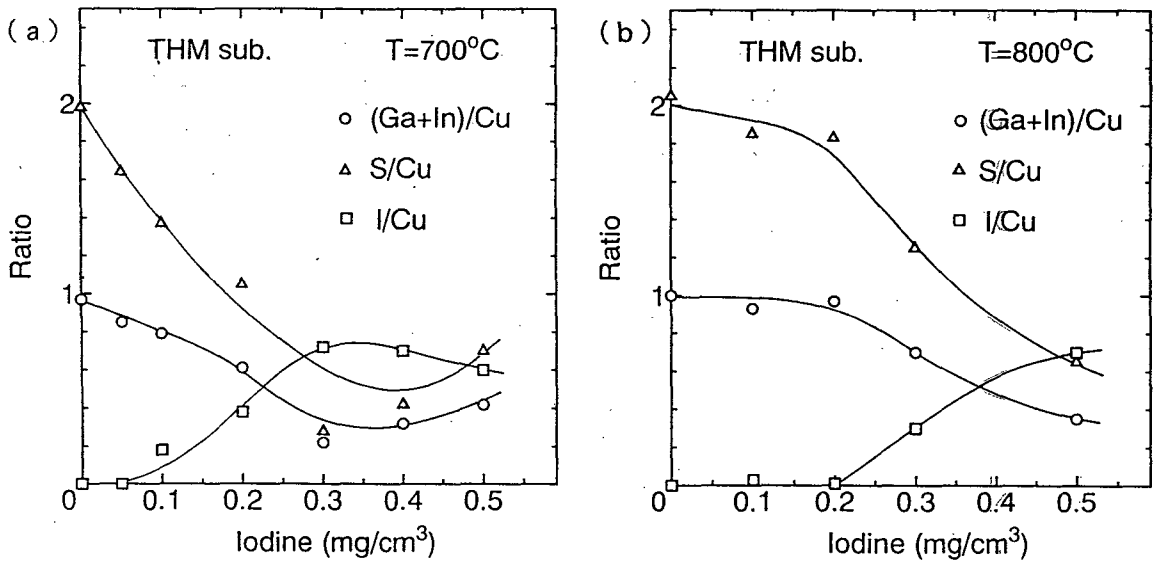
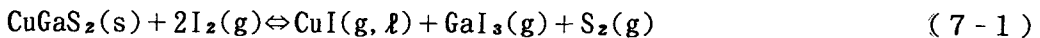


図7-4 ヨウ素と $\text{CuGa}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{S}_2$ THM基板との反応のヨウ素量依存性. (a) $T=700^\circ\text{C}$ 、(b) $T=800^\circ\text{C}$.

調べた。実験には、大きさがほぼ一定にできるTHM基板を用いた。結果を図7-3に示す。基板質量の減少量は、2時間以上では飽和していると判断し、以後の相平衡に関する実験では、電気炉中に保持する時間を2時間とした。

THM基板について、 700°C と 800°C で実験を行った。 $1\sim 10\text{mg}/\text{cm}^3$ のヨウ素量では、ヨウ素量の増加とともに基板質量の減少量は増えていた。基板表面の組成分析をEDXにより行った結果、ヨウ素量が $1\text{mg}/\text{cm}^3$ 以上では、表面のほぼ全面でCuIの付着が認められた。ヨウ素量が $0.5\text{mg}/\text{cm}^3$ 以下の場合の基板表面の組成比を図7-4に示す。(a) 700°C では、ヨウ素量が $0.1\text{mg}/\text{cm}^3$ 以上でヨウ素の組成比(I/Cu)が増加しており、これは、ヨウ素量 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3$ でCuIが気相で飽和し、凝縮を生じて基板上に付着したことを意味する。さらにヨウ素量を増やすとCuIの占める割合も増加し、 $0.3\text{mg}/\text{cm}^3$ では、ほぼ基板の全面がCuIに覆われていることが分かった。また、(b) 800°C では、 $0.2\text{mg}/\text{cm}^3$ 以上でCuIの付着が生じていた。

CuGaS_2 基板とヨウ素との平衡は(7-1)式で表される。また、(7-1)式の平衡において、平衡定数をKとすると、それぞれのガスの分圧の間には(7-2)式が成り立つ。



$$\frac{P(\text{CuI}) \cdot P(\text{GaI}_3) \cdot P(\text{S}_2)}{\{P(\text{I}_2)\}^2} = K \quad (7-2)$$

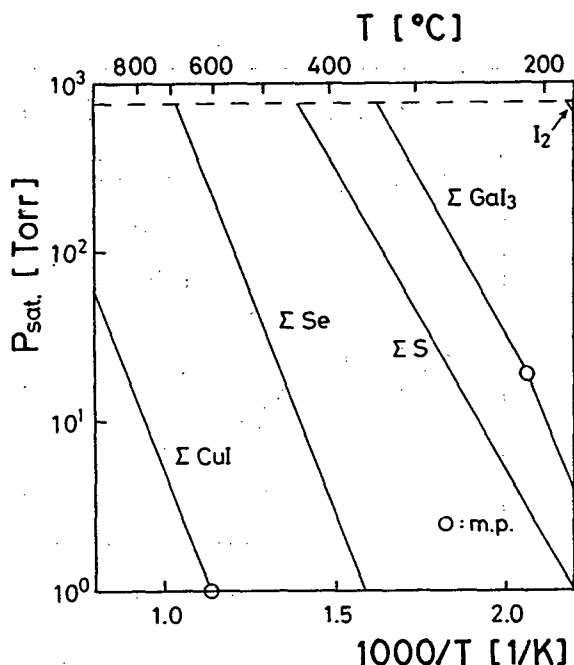


図7-5 飽和蒸気圧曲線. CuIに関するガス種では、CuIの他にCu₃I₃等も存在するが、図では、これらの合計の蒸気圧（CuI換算）を示している。他のガス種についても合計の蒸気圧である。

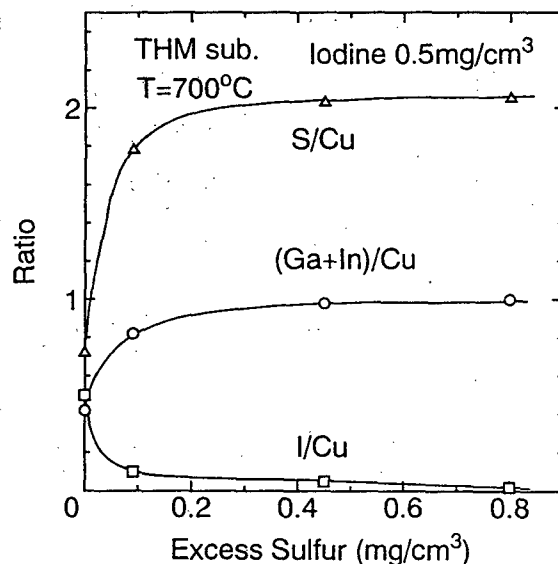


図7-6 S₂添加量に対する基板表面の組成変化. 700°Cでヨウ素量は0.5mg/cm³.

一定温度 T での平衡状態を考えると、 K は一定であるので、ヨウ素量を増加させると分母のヨウ素分圧が増すので、分子の各ガスの分圧は増加する。図7-5に(7-1)式の各ガス種とSeの蒸気圧曲線を示す[68, 135-138]。この系で最も蒸気圧の低いCuIの分圧が飽和蒸気圧に達すると、CuIの凝縮が起こる。図7-4で、CuIの付着が生じたヨウ素量の700°Cと800°Cとの違いは、CuIの飽和蒸気圧の違いにより説明される。

また、(7-2)式でヨウ素分圧が一定の条件のもとでは、S₂の分圧を増加することにより、CuIの分圧が減少可能であると考えられる。このことを確かめるため、アンプル中にS₂を添加して、前述と同様の相平衡実験を行った。基板にはTHM基板を用い、温度は700°Cである。また、ヨウ素量は0.5mg/cm³で一定としたが、図7-4に示したように、S₂の添加を行わない場合には、0.5mg/cm³のヨウ素量では基板にCuIが付着する。S₂添加量に対する基板表面の組成比を図7-6に示す。S₂添加量の増加に伴って、CuIの付着は減少し、S₂添加量が0.45mg/cm³以上では、CuIの付着は認められなくなった。以上のように、S₂添加によって、CuIの分圧が減少可能であることが確かめられた。

以上の実験はTHM基板によるが、IT基板についてもヨウ素との相平衡を調べた。図7-7に示すように、700°Cでは、0.5mg/cm³まではCuIの付着は認められず、1mg/cm³以上で付着が生じた。THM基板では0.1mg/cm³でCuIが付着したのに対し、IT基板では0.5mg/cm³以下ではCuIの付着は認められなかった。THM基板とIT基板とで、

CuIの付着が生じる臨界ヨウ素量が異なる原因は、T H M基板は、CuInS₂を含む混晶CuGa_{0.96}In_{0.04}S₂であるためであり、混晶化による影響は、CuGa_xIn_{1-x}Se₂-I₂系について、次項で詳述する。

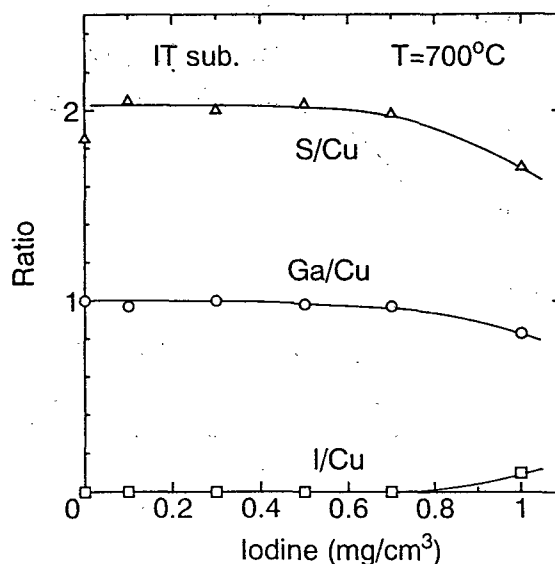


図7-7 700°Cにおけるヨウ素とCuGaS₂ I T基板との反応のヨウ素量依存性.

7-2-3 CuGa_xIn_{1-x}Se₂-I₂系の相平衡

3-4-3項で述べたように、Inを溶媒に用いてCuGaSe₂のT H M成長を行った場合、得られる結晶はCuGa_{0.96}In_{0.04}Se₂混晶である。この混晶(T H M基板)とヨウ素との相平衡についても7-2-2項と同様の実験を行った。時間に対する基板質量の変化を図7-8に示す。約2時間以上で基板質量の減少量は、ほぼ一定値となることより、約2時間でアンブル中の基板とヨウ素、およびそれらの反応生成物とが平衡に達していると判断される。このことから、相平衡を調べる実験では、CuGaS₂-I₂系と同様に、アンブルを電気炉中に保持する時間は2時間とした。

ヨウ素量と温度を変えたときの基板質量の変化を図7-9に示す。質量の減少量は、ヨウ素量が多いほど、また温度が高いほど多い。さらに、質量の減少量が多い基板では、結晶表面が荒れ、激しく凹凸が生じていた。

基板表面のEDXによる組成分析の結果を図7-10に示す。(a)は、700°Cの場合である。ヨウ素量が0.1mg/cm³以上でCuIの付着が生じ、0.2mg/cm³では、基板表面はCuIで覆われていた。また、800°C(図(b))でも、700°Cの場合と同様の傾向にあり、CuIの付着はヨウ素量が0.1mg/cm³で生じた。

7-2-2項で述べたS系T H M基板と同様に、Se系T H M基板についてもVI族のSe₂を添加することによって、CuIの分圧を低下させることが可能であると考えられる。そこで、アンブル中にSe₂を添加して、同様の実験を行った。ヨウ素量は、図7-10よりCuIが付着する条件で

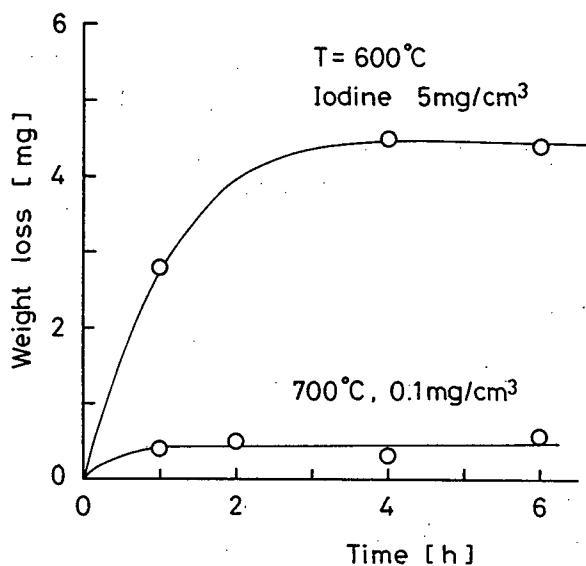


図7-8 ヨウ素と $\text{CuGa}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{Se}_2$ 基板との反応での基板質量の変化. $\text{CuGa}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{Se}_2$ はT H M成長結晶.

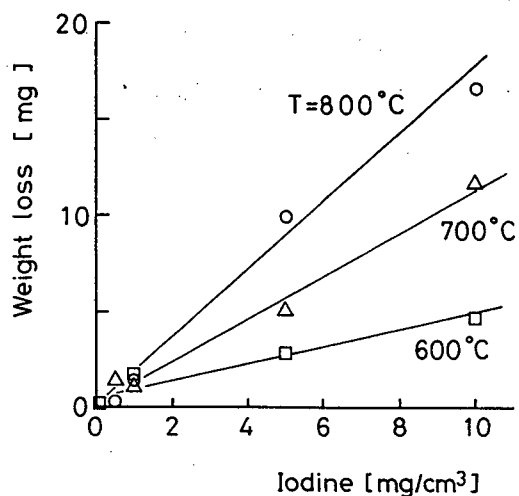


図7-9 ヨウ素量および温度と基板質量の減少量との関係.

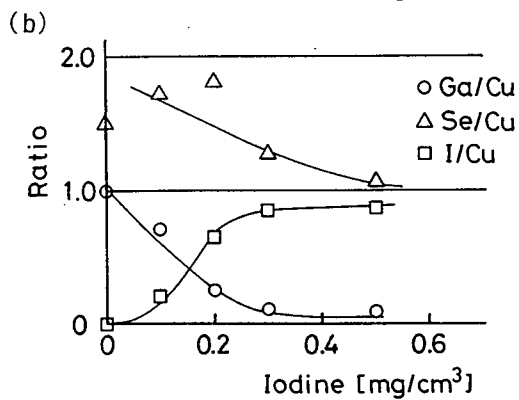
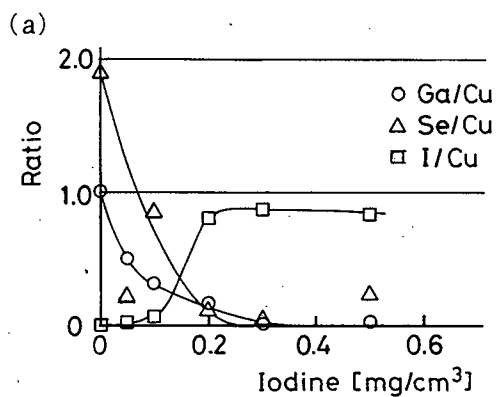


図7-10 ヨウ素と $\text{CuGa}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{Se}_2$ T H M基板との反応のヨウ素量依存性. (a) $T=700^\circ\text{C}$ 、(b) $T=800^\circ\text{C}$.

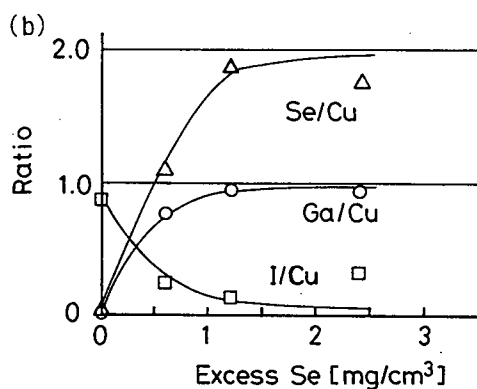
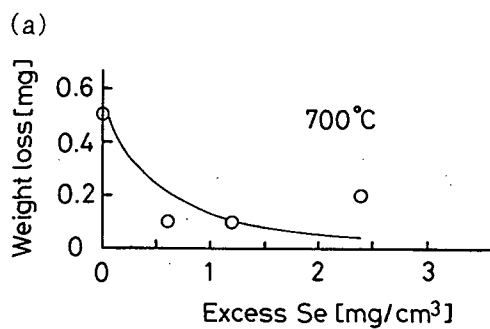


図7-11 Se_2 添加量に対する基板の質量変化と組成変化. 700°C でヨウ素量は $0.3\text{mg}/\text{cm}^3$.

ある $0.3\text{mg}/\text{cm}^3$ とした。図7-11に Se_2 添加量に対する基板質量の変化(a)と、表面組成の変化(b)を示す。 Se_2 を添加した場合には、添加をしない場合に比べて質量の減少量は少なく、表面組成はほぼストイキオメトリ比(1:1:2)が保たれていた。このことより、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2\text{-I}_2$ 系についても、 Se_2 を添加することによって、基板とヨウ素との反応を抑え、 CuI の分圧が減少可能であることが確認された。

CuGaSe_2 および $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶とヨウ素との相平衡の熱力学的計算を行った(付録C参照)。図7-12に CuGaSe_2 とヨウ素との相平衡におけるガス種の分圧を示す。系に導入されたヨウ素量は、 $1\text{mg}/\text{cm}^3$ を仮定した。計算の結果、このヨウ素量の場合、 834°C 以下では、 CuI は気相で飽和し、 CuI 融液が存在する。 700°C における CuGaSe_2 および CuInSe_2 と平衡にある CuI の分圧の計算結果を図7-13に示す。 700°C での CuI の飽和蒸気圧は、約 $1.3 \times 10^{-4}\text{atm}$ (約 0.1Torr)であることより考えると、 $\text{CuGaSe}_2\text{-I}_2$ 系における CuI 融液が生じる臨界ヨウ素量 C_1 の計算値は $0.5\text{mg}/\text{cm}^3$ であるが、 $\text{CuInSe}_2\text{-I}_2$ では $0.07\text{mg}/\text{cm}^3$ である。実際に、 CuGaSe_2 (IT基板)と $0.5\text{mg}/\text{cm}^3$ のヨウ素と相平衡実験を行い、表面の組成を調べた結果、 CuI の付着はほとんど認められなかった。また、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2\text{-I}_2$ 系における C_1 の計算値は、 $\text{CuGaSe}_2\text{-CuInSe}_2$ 間の固体の相互作用パラメータ Ω によって図7-14に示すように変化するが、 $\Omega = 4500\text{cal}/\text{mol}[112]$ のとき最もよく実験結果と一致する。

以上の熱力学的計算より、実験におけるIT基板(CuGaSe_2)とTHM基板($\text{CuGa}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{Se}_2$)との CuI 融液が生じる臨界ヨウ素量の違いは、THM基板は CuInSe_2 を含む混晶であることよると説明される。

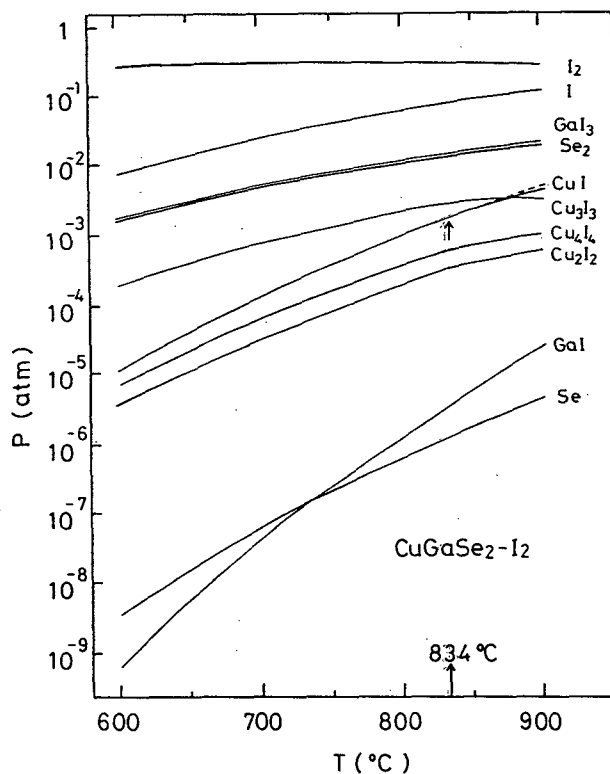


図7-12 CuGaSe_2 とヨウ素との相平衡時の熱力学的計算によるガス種の分圧(ヨウ素量は $1\text{mg}/\text{cm}^3$)。 834°C 以下では、 CuI の融液が存在する。

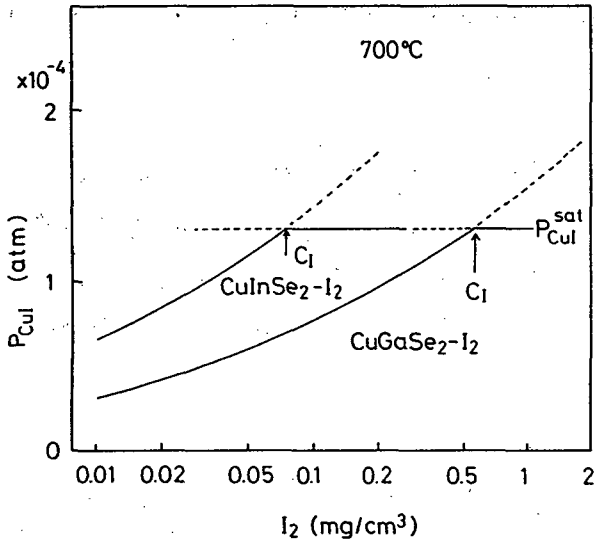


図 7-13 700°CにおいてCuGaSe₂またはCuInSe₂と平衡にあるCuIの分圧の熱力学的計算。C_Iは、CuI凝縮が生じる臨界ヨウ素量。

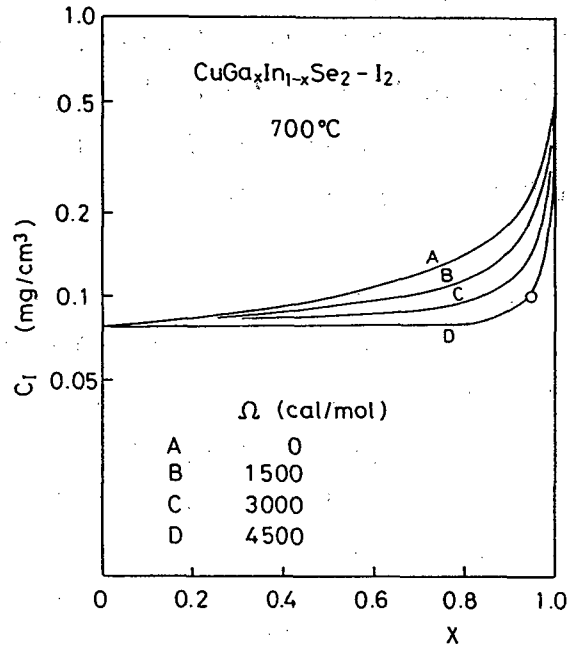


図 7-14 CuGa_xIn_{1-x}Se₂混晶とヨウ素との相平衡においてCuIの凝縮が生じる臨界ヨウ素量C_Iの熱力学的計算。ΩはCuGaSe₂とCuInSe₂との相互作用パラメータ。

7-2-4 CuAlS₂のエピタキシャル成長

エピタキシャル成長では、

- i) 基板表面の平滑さが保たれること
- ii) 基板上にCuI融液が存在しないこと
- iii) 十分な量の原料が輸送され、適当な成長速度が得られること

の三つの条件を満足するように、成長温度やヨウ素量を決定しなければならない。

7-2-2項で述べたCuGaS₂とヨウ素との相平衡に関する実験より、成長温度700°Cにおいて基板表面にCuI融液の付着が生じないヨウ素量は、IT基板では0.5mg/cm³以下であり、THM基板では0.1mg/cm³未満であった。しかし、ヨウ素は常温で昇華性が強いので、このような微量を正確にアンブル中に封入することは非常に困難である。また、ヨウ素はエピタキシャル成長時の原料輸送媒体であるが、同時に基板の分解作用も持つので、CuGaS₂基板がヨウ素雰囲気さらされることは好ましくない。そこで、未反応のヨウ素が基板と反応するのを防ぎ、また微量のヨウ素を再現性良くアンブル内に封入する方法として、ヨウ化物をヨウ素供給源として用いる方法が考えられる。ヨウ化物のうち、GaI₃は

潮解性を持つが、CuIは常温で比較的安定であり[50]、微量の取扱いも容易である。このことより、エピタキシャル成長用のヨウ素供給源としてCuIも用いた。

IT基板を用いた場合のCuAlS₂のエピタキシャル成長条件は以下の通りである。

- ・ヨウ素量： 0.1~0.5mg/cm³（ヨウ素源：元素単体I₂またはCuI）
- ・原料： ヨウ素輸送法により作製したCuAlS₂結晶
- ・クリーニング条件： 原料側600℃、基板側800℃で15分間
- ・成長条件： 原料側800℃、基板側700℃で24時間（一部は48時間）

IT基板を用いてエピタキシャル成長を行った結晶の光学顕微鏡による表面写真の例を図7-15に示す。(a)は、ヨウ素源としてCuIを使用し、ヨウ素量が0.3mg/cm³のエピタキシャル結晶である。最も一般的にみられた表面モフォロジーでは、特徴的な多角形の成長層が認められた。ヨウ素源に単体ヨウ素を用いた場合にも、同様の表面モフォロジーが多かった。これは、水平方向への成長速度に対して、気相から基板への原料の輸送量が多いため、表面の各所で離散的に核発生が起り、基板に対して水平方向よりも垂直方向への成長が支配的になったためと考えられる。(b)は、ヨウ素量が0.2mg/cm³の結晶で、ヨウ

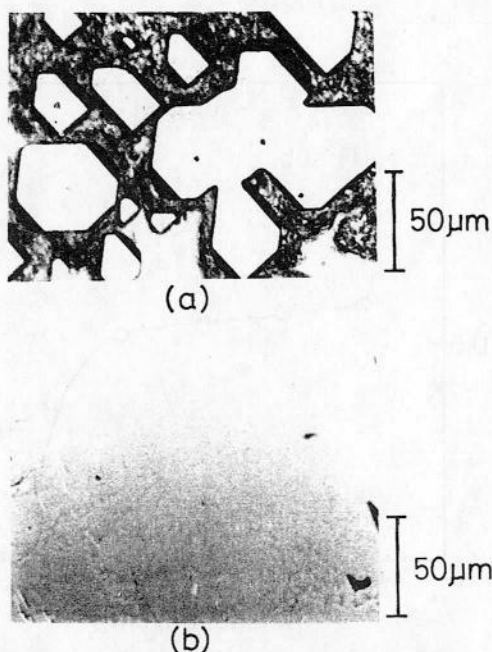


図7-15 CuAlS₂のエピタキシャル結晶。
(a) I₂ = 0.3mg/cm³. (b) I₂ = 0.2mg/cm³.

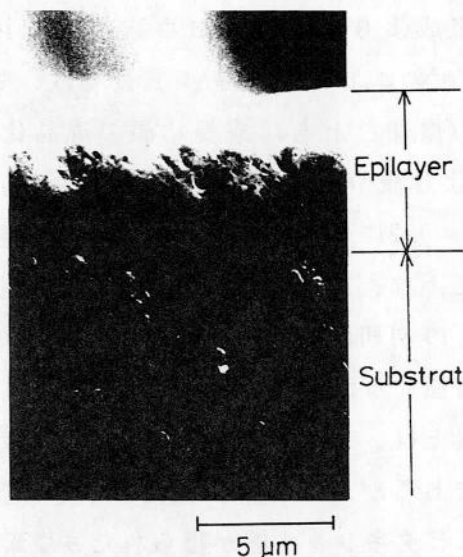


図7-16 CuAlS₂のエピタキシャル結晶(I₂ = 0.2mg/cm³)の断面SEM写真。エピタキシャル層は6~7 μm.

素源はCuIである。この条件では、比較的再現性良く、ほぼ表面の全体で平滑なエピタキシャル成長が可能であった。試料断面のSEM写真を図7-16に示す。エピタキシャル層の厚さは6~7 μm であった。しかし、同じ0.2 mg/cm^3 の量においても、ヨウ素源に元素単体のヨウ素を用いた場合には、成長の再現性は悪く、図7-15(a)の様な表面モフォロジーが多かった。これは、元素単体のヨウ素を用いた場合、クリーニング時および成長（狭義）の初期段階で、基板とヨウ素とが反応することによって、基板の表面に凹凸が生じることによると考えられる。

エピタキシャル結晶の表面の組成分析をEDXにより行った。結果の例を表7-2に示す。成長エピタキシャル層の組成比は、 $\text{Cu}:(\text{Al}+\text{Ga}):S=1:1:2$ であり、 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ 混晶であると考えられる。また、ヨウ素量が0.1~0.4 mg/cm^3 の場合、図7-15(a)に示される多角形部では、その混晶比 x は約0.5であったが、他の部分では、多角形部の混晶比より小さく、ほとんど成長が認められないものもあった。また、ヨウ素源として元素単体を使用した結晶では、組成にばらつきが多く、ストイキオメトリ比を満たさないものもあった。成長結晶が混晶となった原因としては、クリーニング時および成長の初期段階で、 CuGaS_2 基板とヨウ素とが反応して GaI_3 が気相中に生じ、これが他のガス種と反応して、Gaがエピタキシャル層に取り込まれること、また、基板とエピタキシャル層との相互拡散によることなどが考えられる。ヨウ素量と混晶比 x の関係を図7-17に示す。エピタキシャル結晶は、ヨウ素源にCuIを用いて成長を行ったもので、図7-15(a)のような多角形の成長が認められた場合には、図の混晶比は、多角形部の組成より求めた。ヨウ素量が0.1~0.4 mg/cm^3 のエピタキシャル成長では、ヨウ素量の増加とともに成長結晶の混晶比は $x=0.6$ より緩やかに減少するが、0.5 mg/cm^3 では $x=0.2$ に低下する。これはヨウ素量の増加により、基板クリーニング時や成長（狭義）の初期段階で、基板とヨウ素との反応が増加するためであると考えられる。

以上は、エピタキシャル成長時間が24時間であるが、24時間の成長によりほぼ平滑なエピタキシャル層が得られたヨウ素量0.2 mg/cm^3 で、48時間成長を行った。得られたエピタキシャル結晶の表面の組成分析の結果、混晶比 x はほぼ1.0であった（表7-2）。この結果は、以下のように説明される。

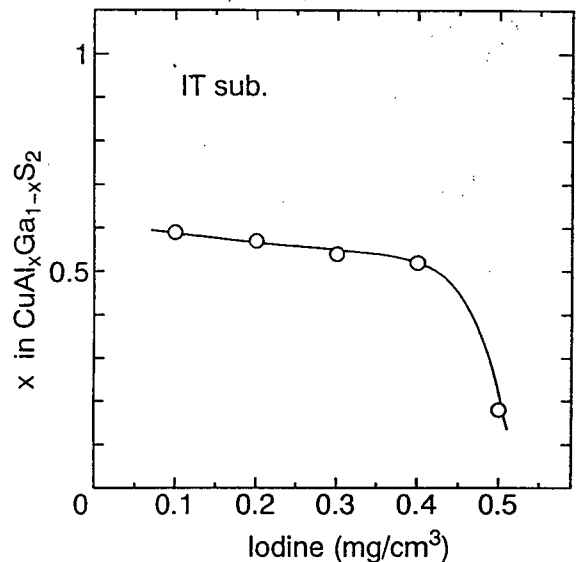


図7-17 エピタキシャル結晶の表面での混晶比 x とヨウ素量との関係。ヨウ素源はCuIで、成長は24時間。

表7-2 エピタキシャル結晶表面の組成分析.

No.	ヨウ素量 (mg/cm ³)	ヨウ素源	成長 時間(h)	組成 (at.%)					表面 状態
				Cu	Al	Ga	S	I	
1	0.3	CuI	24	23.6	12.9	11.3	52.2	0.1	多角形
				23.7	8.8	17.7	49.3	0.5	他部
2	0.2	CuI	24	25.1	13.5	10.3	51.0	0.1	平坦
3	0.2	I ₂	24	22.3	9.1	10.0	58.5	0.1	多角形
				25.2	2.1	23.7	48.9	0.1	他部
4	0.2	CuI	48	25.7	24.6	0.1	49.5	0.1	平坦

前述したように、基板クリーニング時および成長（狭義）の初期段階では、ヨウ素と基板との反応に気相中にCuI、GaI₃、Se₂等が生成すると考えられるが、ヨウ素量0.2mg/cm³では、基板の全面でエピタキシャル成長が均一に進行しているため、成長時間を長くすることによって気相中のGaI₃は徐々に減少すると考えられる。したがって、成長の後半では、原料CuAlS₂側から輸送されるガス種のみによってエピタキシャル成長が行われたと考えられる。また、基板とエピタキシャル層との相互拡散により、エピタキシャル層に導入されるGaについても、膜厚の増加によって、その濃度は低下すると考えられる。

THM基板を用いた場合のCuAlS₂のエピタキシャル成長条件は以下の通りである。基板の面方位は{112}である。

- ・ヨウ素量：0.1~0.3mg/cm³（ヨウ素源：CuI）
- ・原料：ヨウ素輸送法により作製したCuAlS₂結晶
- ・クリーニング条件：原料側600℃、基板側800℃で15分間
- ・成長条件：原料側800℃、基板側700℃で24時間

THM基板上にエピタキシャル成長を行った結晶の光学顕微鏡による表面の写真を図7-18に示す。ヨウ素量は0.1mg/cm³である。図に示すように、THM成長インゴットの先端側の面上に成長したエピタキシャル結晶では、表面に凹凸は認められるものの比較的平滑であった。EDXにより組成分析を行った結果、多角形部では混晶比xは約0.5であるが、その他の部分では約0.04でほとんど成長が行われていないことが分かった。また、この面における成長では、面内全体でCuIの付着は認められなかった。一方、インゴット

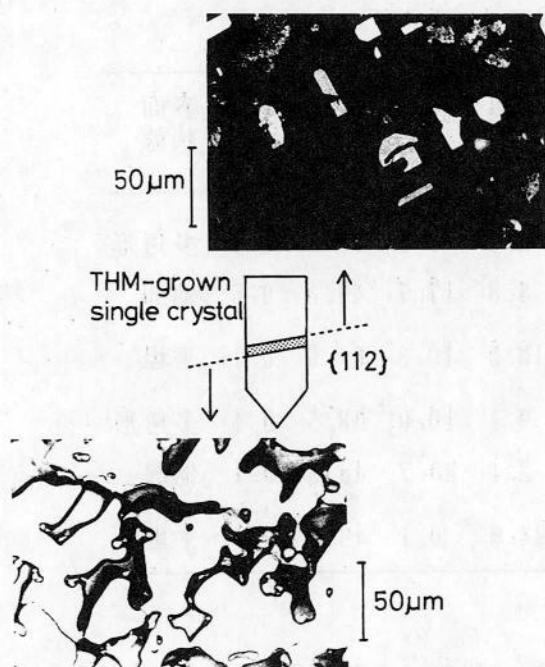


図7-18 THM基板上へのCuAlS₂のエピタキシャル結晶。ヨウ素量は0.1mg/cm³。

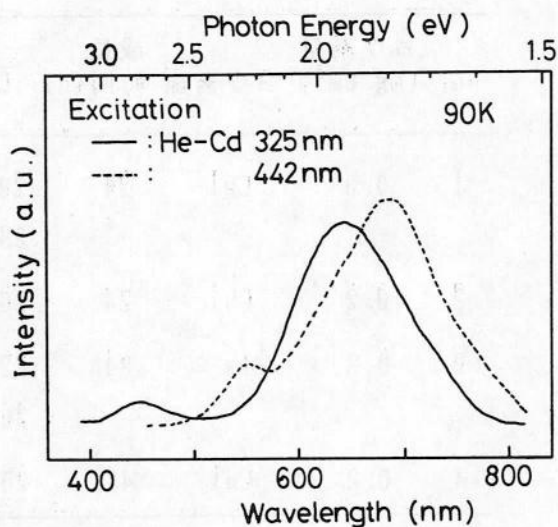


図7-19 48時間成長を行ったCuAlS₂エピタキシャル結晶の約90KにおけるPLスペクトル。励起光には、He-Cdレーザーの325nm線と442nm線を用いた。

の終端側の面上に成長したエピタキシャル結晶では、表面の凹凸は激しく、CuIの付着も認められた。

このエピタキシャル成長法によって、THM基板上に良好なエピタキシャル成長を行うためには、さらにヨウ素量を減少させる必要があるが、その場合、成長速度の低下や成長の再現性等の問題が生じると考えられる。したがって、THM基板上へのエピタキシャル成長では、比較的多いヨウ素量でも良好に成長が可能となるように、成長法を改善する必要がある。本研究では、7-3節で詳述するように、3過程法に成長法を改善し、THM基板上へのエピタキシャル成長を可能にした。

ヨウ素量0.2mg/cm³で48時間（表7-2のNo. 4）、エピタキシャル成長を行った結晶の90KにおけるPLスペクトルを図7-19に示す。励起光には、He-Cdレーザーの325nm線と442nm線を用いた。325nm線の光子エネルギーは、CuAlS₂の禁制帯幅より大きく、442nm線の光子エネルギーは、CuGaS₂の禁制帯幅よりも大きい、CuAlS₂の禁制帯幅よりも小さい。この2つの波長の励起光によって観測されるPLスペクトルを比較することで、エピタキシャル層からと基板からとの発光を識別し、エピタキシャル成長の確認を行った。325nm線の励起により観測される440nmと630nm付近にピークを持つ発光帯は、ヨウ素輸送法によって作製されたCuAlS₂バルク結晶において認められるもの[139]と同種であると思われる。442nm線の励起により観測されたPLスペクトルの550nm付近と700nm付近にピークを持つ発光帯は、3-4-2項で述べたCuGa_{0.96}In_{0.04}S₂からの発光と同種であると考えられる。

また、発光帯の半値幅の広がり、基板との界面付近のエピタキシャル結晶が混晶になっていることに対応していると判断される。したがって、325nm線の励起による発光は、CuAlSe₂からの発光であると考えられ、CuAlSe₂のエピタキシャル成長が確認できた。

7-2-5 CuAlSe₂のエピタキシャル成長

CuAlSe₂のエピタキシャル成長においても7-2-4項に記述した三条件を満足するように、成長温度やヨウ素量を定めることが必要である。CuGaSe₂-I₂系相平衡の実験および熱力学的計算の結果より、CuAlSe₂のエピタキシャル成長は、以下の条件で行った。

- ・ヨウ素量： 0.1~1mg/cm³ (ヨウ素源：元素単体I₂またはCuI)
- ・原料： ストイキオメトリ割合のCu、Al、Se元素単体 (Seの添加を行った場合は、ヨウ素輸送法により作製したCuAlSe₂結晶)
- ・クリーニング条件： 原料側700℃、基板750℃で2時間
- ・成長条件： 原料側750℃、基板側700℃で24時間

基板クリーニングの時間は、エピタキシャル成長用アンプルで、原料温度700℃、基板温度750℃で基板クリーニングを行い、その後アンプルを取り出して、基板クリーニング時間に対する基板の質量減少量、表面状態を調べて決定した。その結果、2時間の場合、基板質量の減少量は小さく(図7-20)、表面の平滑さが比較的良好に保たれていた。また、元素単体を原料に用いた場合でも、2時間の基板クリーニング時に、原料が充分合成されて、ほぼCuAlSe₂多結晶となっていることが確認できた。これらのことより、基板クリーニングは2時間とした。なお、ヨウ素源としてCuIを使用した場合には、元素単体のI₂を用いた場合より、基板表面の荒れや質量の減少が軽減されることが確認された。

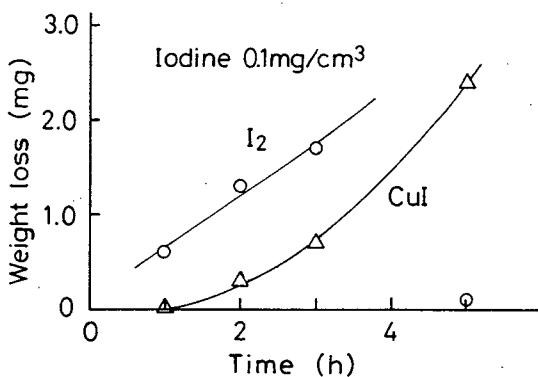


図7-20 クリーニング過程における基板質量の減少量. T₁=700℃、T₂=750℃、ヨウ素量0.1mg/cm³. ヨウ素源は、元素単体のI₂とCuI.

I T 基板の上に、CuI をヨウ素源としてエピタキシャル成長を行った結晶の表面光学顕微鏡写真の一例を図 7-21 に示す。(a) は、ヨウ素量が 0.5 mg/cm^3 で成長を行ったエピタキシャル結晶である。ヨウ素量 0.2 mg/cm^3 以上では、このような特徴的な多角形の成長層が認められる表面モフォロジーが最も一般的であった。(b) は、ヨウ素量が 0.1 mg/cm^3 で成長を行ったエピタキシャル結晶で、表面はほぼ平滑であり、単結晶薄膜の成長が認められた。この条件下では、比較的再現性良く、同様のエピタキシャル成長が行われ、エピタキシャル層の厚さは、顕微鏡による断面の観察や結晶質量の変化から、数 μm ~ 十数 μm であった (図 7-22)。同じヨウ素量が 0.1 mg/cm^3 のエピタキシャル成長でも、ヨウ素源として元素単体の I_2 を使用した場合には、(a) のような表面モフォロジーが多かった。また、T H M 結晶の $\{112\}$ 、 (100) 、および (110) 基板の上に、CuI をヨウ素源としてヨウ素量 0.1 mg/cm^3 でエピタキシャル成長を行ったが、7-2-5 項における T H M 基板 ($\text{CuGa}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{S}_2$) と同様に、平滑なエピタキシャル結晶を得ることはできなかった。この原因は、7-2-3 項で述べたように、T H M 基板は CuInSe_2 を含む混晶であるため、ヨウ素と基板とが反応しやすいことによると考えられる。

エピタキシャル結晶の表面組成を E D X によって分析した結果、成長層は、 CuAlS_2 エピタキシャル成長の場合と同様に、 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶となっていた。表 7-3 にその混晶比 x の例を示す。

ヨウ素量が 0.1 mg/cm^3 でヨウ素源として CuI を用いたエピタキシャル成長では、比較的平滑なエピタキシャル結晶が得られる場合が多く、その混晶比 x は、約 0.9 であった。しかし、このヨウ素量でのエピタキシャル結晶では、表面は平滑であるが混晶比が 0.5 以下のものもあった。成長速度が小さく、エピタキシャル層が薄い場合、E D X では CuGaSe_2 基板の特性 X 線を検出し、分析

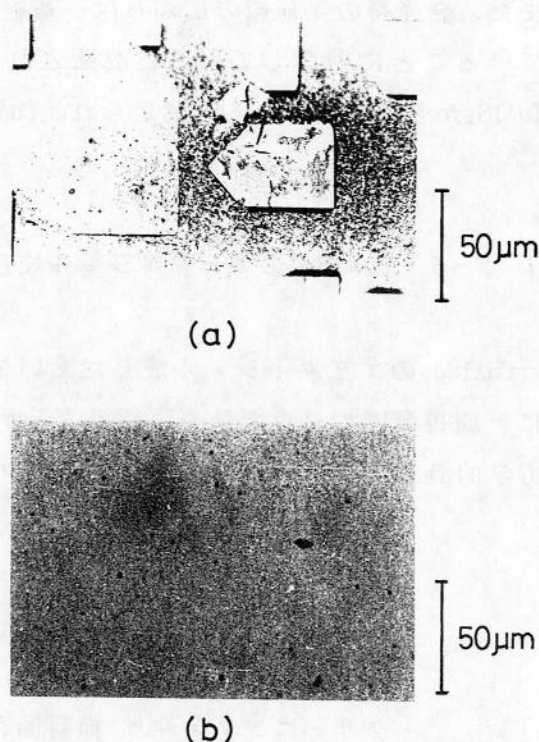


図 7-21 CuAlSe_2 エピタキシャル結晶の例。
 $T_1 = 750^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 700^\circ\text{C}$ で、ヨウ素源は CuI。
 ヨウ素量 (a) 0.5 mg/cm^3 、(b) 0.1 mg/cm^3 。

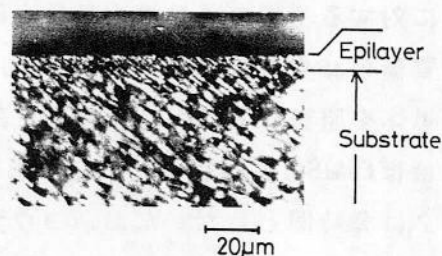


図 7-22 CuAlSe_2 エピタキシャル結晶の断面の光学顕微鏡写真。
 $T_1 = 750^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 700^\circ\text{C}$ 、ヨウ素量 0.1 mg/cm^3 で 12 時間成長。エピタキシャル層の厚さは、 $5 \sim 7 \mu\text{m}$ である。

表7-3 エピタキシャル層の組成.

No.	ヨウ素量 (mg/cm ³)	ヨウ素源	基板	表面状態	混晶比 x
1	0.1	CuI	I T	平滑	0.9
2	0.1	CuI	I T	多角形 他部	0.9 0.3
3	0.5	CuI	I T	多角形 他部	0.9 0.5
4	0.5	I ₂	I T	多角形 他部	0.6 0.4
5	0.1	CuI	T H M*	多角形 他部	0.6 0.3
6	0.3	CuI	T H M*	多角形 他部	0.8 0.3

*T H M基板 {112} 面

値では、xは小さく見積もられることや、基板とエピタキシャル層との相互拡散によることなどが考えられるが、詳細は不明である。ヨウ素量が0.2mg/cm³以上の成長では、ヨウ素源としてCuIを用いても多角形状のモフォロジーが一般的で、そこでの混晶比は、ヨウ素量が0.2~0.5mg/cm³の場合では0.8~0.9であり、0.5mg/cm³以上の場合では0.4~0.9とばらつきが多かった。ヨウ素量の増加に伴って、混晶比が減少する傾向はCuAlS₂のエピタキシャル成長の場合と同様であるが、これは、クリーニング時および成長の初期段階で、ヨウ素と基板とが反応して気相中に生じるGaI₃の増加によるためと考えられる。

7-2-3項の相平衡実験で示したように(図7-11参照)、Se₂を添加することによって、基板とヨウ素との反応は抑制が可能である。そこで、エピタキシャル成長についても、Se₂添加の効果を調べるため、エピタキシャル成長用アンブルにSe₂(2.4mg/cm³)を添加して成長を行った。原料は、ヨウ素輸送法により作製したCuAlSe₂で、ヨウ素量は、CuIをヨウ素源として0.2mg/cm³である。得られたエピタキシャル結晶の表面モフォロジーは、図7-21(b)と同様に、比較的平滑であった。しかし、結晶の質量増加量より見積もられる成長速度は、Se₂添加を行わなかったものより小さく、また、表面のEDXによる組成分析で求められた混晶比は約0.2と小さかった。同様のEDX分析値による混晶比の低下は、0.05~0.1mg/cm³の微量のヨウ素量で成長させた結晶においてもみられ、その原因の詳細は、上述したように不明である。

いくつかの試料についてX線回折測定を行い、エピタキシャル結晶の面方位を調べた。ヨウ素量 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3$ でIT基板上に成長させたエピタキシャル結晶では、図7-23に示すように、(112)および(224)の回折ピークのみが認められた。CuAlSe₂とCuGaSe₂の格子定数はほぼ等しいため、回折ピーク位置は非常に近接しており、明白な識別は困難であった。しかし、EDXによる組成分析の結果、CuAl_xGa_{1-x}Se₂の成長が認められていることから、(112)配向の単結晶膜が得られていると判断できる。

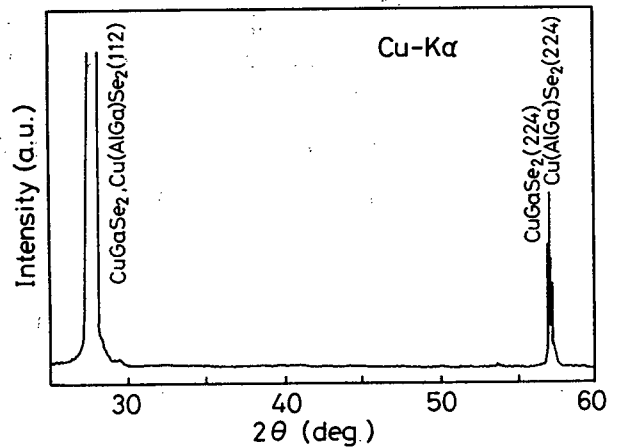


図7-23 エピタキシャル結晶のX線回折パターン。ヨウ素量 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3$ で、CuGaSe₂ IT基板(112)面上に成長。

ヨウ素量が $1\text{mg}/\text{cm}^3$ (ヨウ素源は元素単体)で成長を行ったエピタキシャル結晶の

77KにおけるPLスペクトルを図7-24に示す。He-Cdレーザーの442nm線(2.81eV)による励起(a)では710nm付近、He-Neレーザーの633nm線(1.96eV)による励起(b)では950nm付近にピークを持つ半値幅の広い発光帯がそれぞれ観測された。6-2-3項で述べたCuAl_xGa_{1-x}Se₂混晶系におけるPLスペクトル(図6-11)や、励起エネルギーと禁制帯幅の関係を考慮すると、(a)のPLスペクトルは、ヨウ素輸送法によって作製を行ったCuAlSe₂のas-grown結晶において見られる発光と同種であり、(b)のPLスペクトルは、CuGaSe₂のヨウ素雰囲気中でアニールを行った結晶で見られる発光(図6-13参照)と同種であると考えられる。エピタキシャル成長の過程では、CuGaSe₂基板は、クリーニング時および成長の初期段階で、ヨウ素雰囲気中に置かれていると考えられ、CuAlSe₂エピタキシャル層は、バルクのヨウ素輸送法と同様の機構によって成長したものと考えられる。したがって、図7-24(a)の発光はCuAlSe₂エピタキシャル層から、(b)の発光はCuGaSe₂基板からの発光であると判断できる。

CuIヨウ素源でヨウ素量 $0.5\text{mg}/\text{cm}^3$ を用いて成長させたエピタキシャル結晶のPLスペクトルを図7-25に示す。この結晶のPLスペクトルについても、図7-24と同様にCuAlSe₂とCuGaSe₂のPLスペクトルより説明される。すなわち、442nm線の励起による発光(a)は、図7-24(a)と同様の発光であると考えられ、633nm線の励起による発光(b)は、図6-13(a)で示されたCuGaSe₂の閉管真空アニールと同様の発光であると判断できる。また、この結晶の(a)では、基板からの発光も重なって観測されているが、これは、エピタキシャル層の厚さが薄いためであると考えられる。

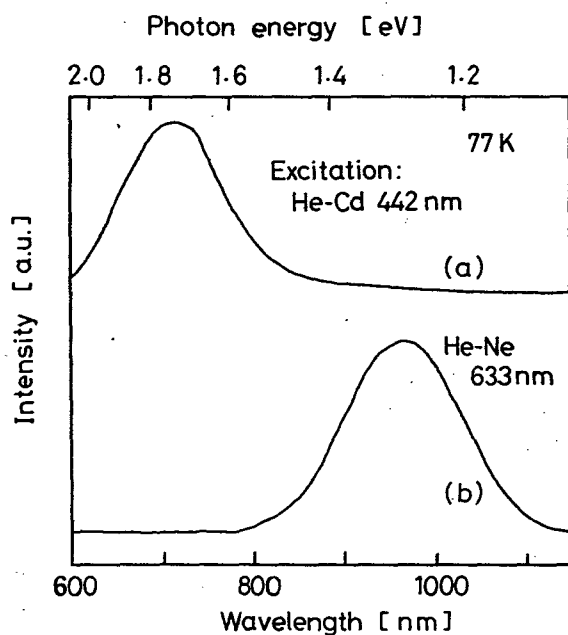


図7-24 ヨウ素量 1 mg/cm^3 で成長を行ったエピタキシャル結晶の77KにおけるPLスペクトル。励起光には、He-Cdレーザーの442nm線(a)およびHe-Neレーザーの633nm線(b)を用いた。

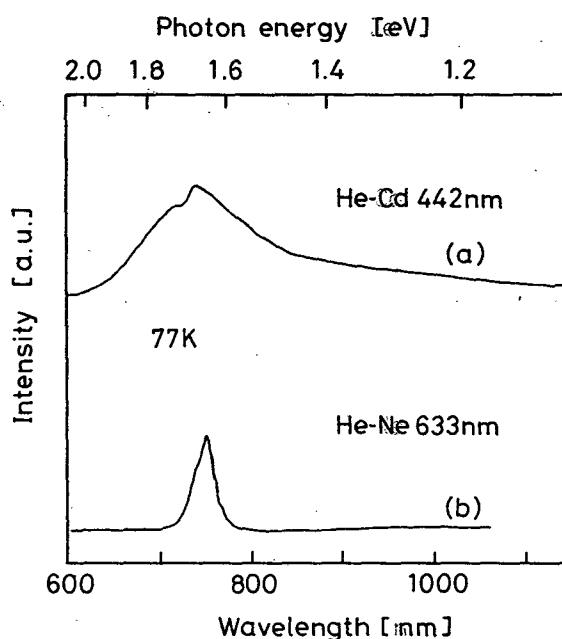


図7-25 ヨウ素量 0.5 mg/cm^3 で成長を行ったエピタキシャル結晶の77KにおけるPLスペクトル。励起光には、He-Cdレーザーの442nm線(a)およびHe-Neレーザーの633nm線(b)を用いた。

7-3 3 過程閉管式ヨウ素輸送法によるエピタキシャル成長

7-3-1 CuGaSe₂およびCuAlSe₂とヨウ素との反応の温度依存性

閉管式ヨウ素輸送法によるCuGaSe₂基板上へのCuAlSe₂のエピタキシャル成長では、ヨウ素は、基板または原料と反応し、CuI、GaI₃、AlI₃、Se₂等を生じる。7-2節に述べた成長法では、ヨウ素量が多いと蒸気圧の低いCuIは気相で飽和し、基板表面にCuI融液が生じるため、良好なエピタキシャル成長を行うことが不可能であった。このため、原料温度750°C、基板温度700°Cでエピタキシャル成長を行う場合、ヨウ素量は 0.5 mg/cm^3 以下でなければならなかった。

しかし、ヨウ素量が少ないと、成長速度の低下や成長の再現性などの問題がある。また、THM基板では、基板表面にCuI融液が生じるヨウ素の臨界量がさらに小さくなり、このため、7-2節の2過程法のエピタキシャル成長では、良質なエピタキシャル結晶は得られなかった。

一方、ヨウ素輸送法によるバルク結晶成長では、ヨウ素量は 10 mg/cm^3 程度で行われてい

るが、この場合には成長結晶は比較的良質であり、その表面は通常平滑で、CuIの付着もほとんど認められない。

エピタキシャル成長とバルク成長との成長過程の相違点について考えると、エピタキシャル成長において、基板の上にCuI融液が付着するのは、エピタキシャル成長過程の基板クリーニング過程であると予想される。すなわち、いったん成長が始まり定常状態に達した後では、バルク成長の場合でも、既に成長した結晶上にさらに成長することになり、エピタキシャル成長の場合に基板の上に成長するのと本質的には同じである。しかし、クリーニング時においては、エピタキシャル成長の場合にはアンプルの低温側に原料、高温側に基板があるのに対し、バルク成長の場合には高温側に基板がない。ヨウ素と原料または基板との反応を考えると、一般に温度が高いほど反応速度は大きいため、エピタキシャル成長のクリーニング時では、高温側の基板の方が低温側の原料よりもヨウ素との反応が大きいことが予想される。このため、エピタキシャル成長では、ヨウ素は基板と反応し、CuI融液が付着する可能性がある。また、バルク成長の場合には、クリーニング過程で高温側に基板がないため、ヨウ素は原料とのみ反応し、CuI融液は原料側に生成され、閉管内には、 AlI_3 、 Se_2 等のガス種が生成し、平衡に達している。その結果、成長（狭義）時には、気相中には過剰の未反応ヨウ素は存在せず、成長結晶と反応してCuI融液を生じる可能性は低いと考えられる。

以上の考察から、7-2節のエピタキシャル成長でヨウ素量が多い場合には、仕込みのヨウ素の大部分は、アンプルの最初の加熱段階であるクリーニング過程で、高温側にある基板と反応し、CuI融液を生成したと考えられる。このことを確かめるため、以下の実験を行った。

2枚のヨウ素輸送法で作製したCuGaSe₂基板とヨウ素 1 mg/cm²を真空封入し、図7-26のような温度分布を持つ電気炉に10分間置き、基板表面の観察と組成分析を行った。このとき、高温側の基板温度T₁は750°Cで一定とし、低温側の基板温度T₂は550~700°Cで変化させた。

基板表面のEDX組成分析の結果を図7-27に示す。横軸は低温側の基板温度T₂、縦軸はCuに対するモル比である。(a)

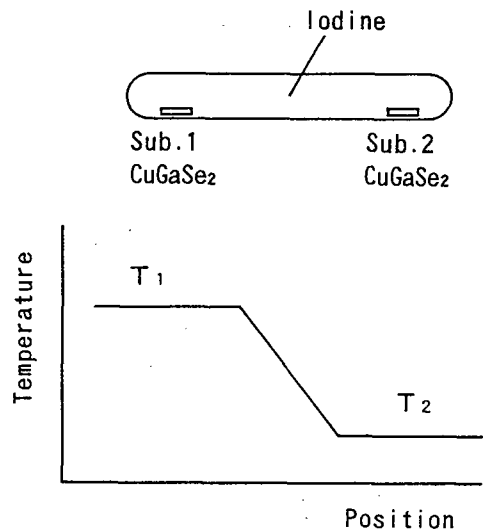


図7-26 閉管内で異なる温度に置かれた2個のCuGaSe₂基板とヨウ素との反応の温度依存性実験。

は、高温側のCuGaSe₂基板の組成である。低温側の温度T₂には無関係に、Cuに対するヨウ素の比はほぼ1で、基板表面の全体にCuIが付着していた。(b)は、低温側のCuGaSe₂基板の組成である。ヨウ素はほとんど認められず、CuGaSe₂のストイキオメトリ比が保たれていた。また、基板表面についても高温側では荒れていたが、低温側は鏡面が保たれていた。

同様の実験をT H M基板 (CuGa_{0.96}In_{0.04}Se₂混晶) についても行った。結果を図7-28に示す。高温側の基板(a)では、I T基板と同様にCuIが表面全体に付着していた。低温側の基板(b)では、T₂ = 700°Cの場合には部分的にCuIの付着が認められたが(その部分の組成を、図中の() 中で示す)、その他の部分では、ほぼ基板のストイキオメトリ比が

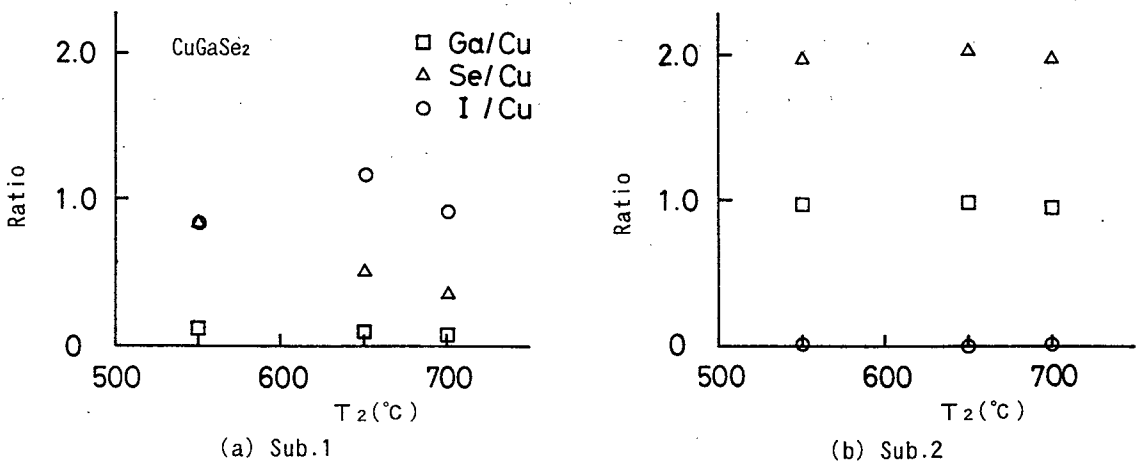


図7-27 閉管内で異なる温度に置かれたCuGaSe₂基板の組成のT₂依存性(T₁ = 750°C、T₂ = 550~700°C)、ヨウ素量1 mg/cm³で10分間。(a)高温側基板Sub.1、(b)低温側基板Sub.2.

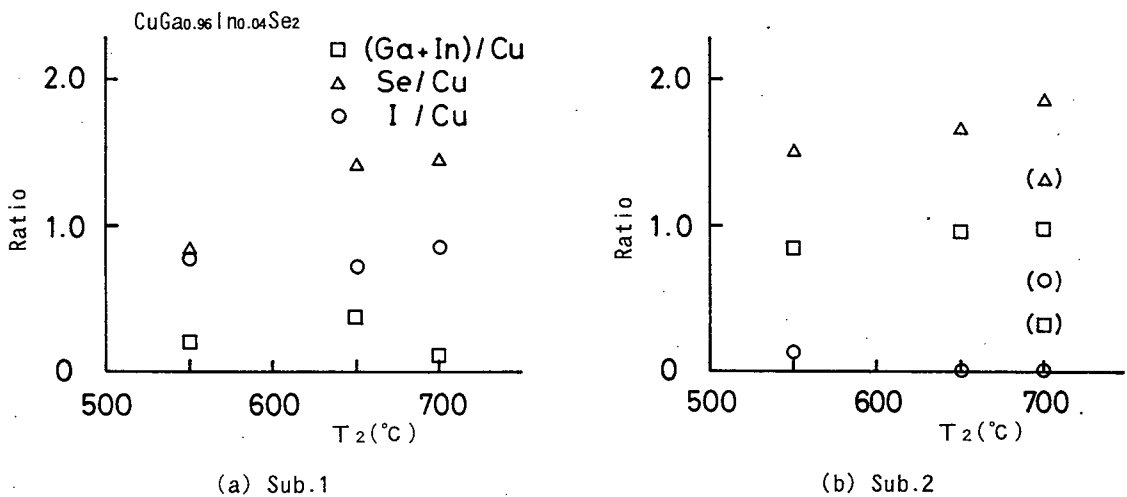


図7-28 閉管内で異なる温度に置かれたT H M基板 (CuGa_{0.96}In_{0.04}Se₂) 表面組成のT₂依存性(T₂ = 550~700°C、T₁ = 750°Cで一定)、ヨウ素量1 mg/cm³で10分間。(a)高温側基板Sub.1、(b)低温側基板Sub.2.

保たれていた。また、650℃以下では、ヨウ素はほとんど認められなかった。同様の実験を原料物質であるCuAlSe₂についても行った。この場合にもCuGaSe₂についての実験と同様に、高温側ではCuIの付着が認められたが、低温側ではCuIの付着は認められず、組成比はストイキオメトリ比であった。

以上の結果から、ヨウ素は高温側の基板または原料と反応し、高温側で過剰のヨウ素がCuI融液を生じることが確認された。そこで、実際の成長アンプルを用いて、高温(T₁)側に原料のCuAlSe₂を、低温(T₂)側にCuGaSe₂基板を置いて同様の実験を行った。原料温度T₁は750℃で一定とし、基板温度T₂を550~750℃とした。また、ヨウ素量は1 mg/cm³、アンプルを電気炉中に保持する時間は同様に10分間とした。

図7-29にCuGaSe₂基板の表面の組成分析結果より求めたCuに対するヨウ素のモル比を示す。CuI融液の付着は、基板温度が650℃以下では起こらないこと、すなわち、基板温度を原料温度よりも100℃以上低くすればCuIの付着が防げることが分かった。また、この後(基板側を高温にすることにより)基板クリーニングを行っても、基板表面にCuIの付着は生じず、表面はほぼ平滑であることが確認できた。

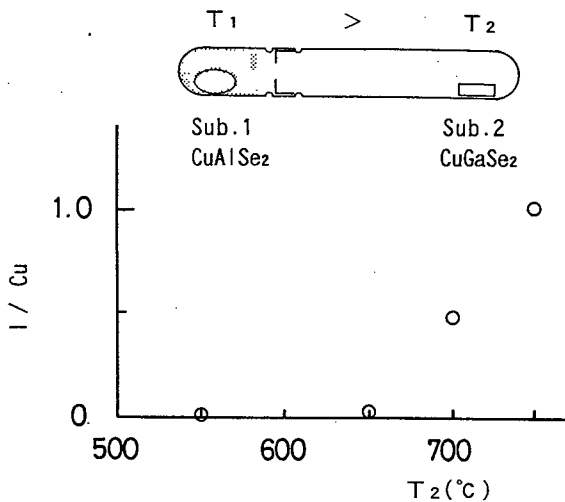


図7-29 閉管内で高温側(T₁=750℃)に原料のCuAlSe₂を置き、低温側(T₂=550~700℃)にCuGaSe₂基板を置いた場合のCuGaSe₂の表面組成のT₂依存性。ヨウ素量1 mg/cm³。

7-3-2 3 過程エピタキシャル成長の成長条件

比較的大きな成長速度で、再現性良く良好なエピタキシャル成長を行うためには、7-2節の2過程法よりもヨウ素量を多くする必要がある。7-3-1項の考察および実験結果より、ヨウ素量を増加させて成長を行う場合、基板上へのCuI融液の付着を防ぐためには、エピタキシャル成長過程の第1段階として、原料側を基板側よりも約100℃高くし、ヨウ素と原料とを反応させることが必要であることが分かった。したがって、エピタキシャル成長過程を

(A-1) 原料とヨウ素との平衡反応

(A-2) 基板クリーニング

の2段階の前処理と、

(B) 成長(狭義)

の3過程で行うように改善した。

前処理過程の第1段階として、原料とヨウ素との平衡反応(A-1)を行うことにより、ヨウ素量を多くしても基板上へのCuI融液の付着が抑えられる。しかし、原料温度よりも基板温度を低くした場合には、平衡反応と同時に原料が基板側へ輸送されて、基板上にCuAlSe₂の成長が行われることが予想され、エピタキシャル結晶の制御性や、基板クリーニング等に問題が生じる可能性がある。実際、原料温度750°C、基板温度650°Cで1時間原料の平衡反応を行った後、基板の断面をSEM観察した結果、2~3μmのCuAl_xGa_{1-x}Se₂の成長が認められた。

そこで、エピタキシャル成長用アンブルは図7-30に示す構造とし、以下に詳述するようにエピタキシャル成長を行った。なお、アンブルの作製手順は、7-2-1項とほぼ同様であるが、原料にはヨウ素輸送法で作製したCuAlSe₂結晶(約0.5g)を用いた。アンブル中には、この原料とヨウ素、セパレータ、平衡反応時の拡散原料ガス吸着用のCuAlSe₂結晶(図中CuAlSe₂(dummy))、基板ホルダーに設置したCuGaSe₂基板を順に入れた。

エピタキシャル成長は、三帯域電気炉を用いて行った(図7-31)。原料とヨウ素との平衡反応(A-1)は、基板上へのCuAlSe₂の成長をできるだけ少なくするため図(a)のような温度分布で行い、アンブル内の最も温度の低い部分に原料ガス吸着用のCuAlSe₂結晶を置いた。また、石英製の基板ホルダーを用い、平衡反応時には成長面を下にすることによって、成長面の汚染を防いだ(基板カバー)。この後、基板を反転して成長面を上にし、図(b)の温度分布の図中(A-2)の位置でクリーニングを10~30分行った後、アンブルを

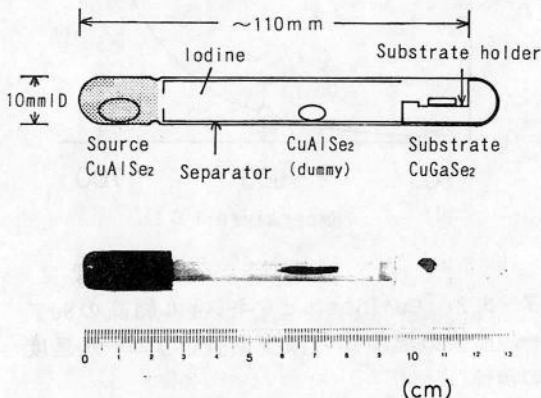


図7-30 3過程閉管式ヨウ素輸送法
エピタキシャル成長用アンブル。

図中(B)の位置に移動させて成長を行った。

平衡反応時の基板カバーの効果をも、原料温度750°C、基板温度650°Cで1時間平衡反応を行った基板表面のEDX組成分析を行うことにより調べた。カバーをしない場合には、表面でのAl組成は18.3 at.%で、基板表面に既に原料の輸送(成長)が認められたが、カバーをした場合には、基板の組成が保たれていることが確認できた。

また、成長(B)の基板温度は、成長時における気相中の原料元素の基板への拡散、成長層と基板との相互拡散の影響を抑制するため、良好にエピタキシャル層の形成が行われる温度範囲内で、より低温であることが望まれる。そこで、エピタキシャル層と基板との相互拡散の温度依存性を調べるため、基板温度700°Cで成長を行ったエピタキシャル結晶(エピタキシャル層の厚さは10~20μmで、表面の組成はCuAl_xGa_{1-x}Se₂で、混晶比xは0.9~1.0のものと約0.5のものを数個ずつ用いた。ただし、エピタキシャル層の深さ方向の混晶比分布は不明である。)を、Se₂(飽和蒸気圧)雰囲気中で温度を変えて24時間アニールを行い、その表面の組成分析により、混晶比xの変化を調べた。すなわち、アニール前後の混晶比xの減少量から、エピタキシャル層と基板との拡散の度合いを見積もった。

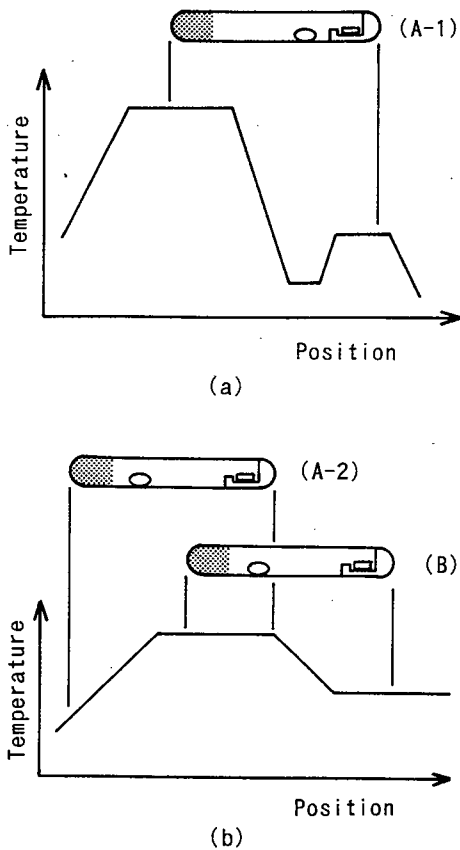


図7-3 1 3過程閉管式ヨウ素輸送法によるエピタキシャル成長。(A-1)原料とヨウ素との平衡反応過程、(A-2)基板クリーニング過程、(B)成長過程(狭義)。

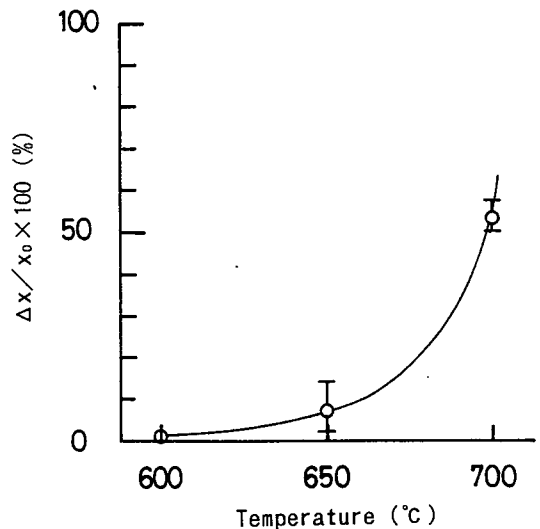


図7-3 2 CuAlSe₂エピタキシャル結晶のSeアニール前後の混晶比の減少割合とアニール温度との関係。

アニール温度に対する x の減少割合を図7-32に示す。650°C以下では、 x の減少割合は10%以下であり、600°Cでは、組成はほとんど変化がなかった。したがって、CuIの融点が595°Cであるを考慮して、実験の基板温度は610°Cとした。なお、原料側660°C、成長側610°Cで、ヨウ素輸送法によりCuAlSe₂バルク結晶は作製可能である。

以上の結果より、閉管式ヨウ素輸送法によるCuAlSe₂エピタキシャル成長は、以下のプロセスおよび条件が最適であると考えられる。

(A-1) 原料とヨウ素との平衡反応：

最適条件：原料側750°C、原料ガス吸着用結晶610°C、基板側650°Cで1時間
(基板は、成長面を下に石英ホルダー上に置くことにより表面をカバーし、CuAlSe₂等の成長を防ぐ)

(A-2) 基板クリーニング：

最適条件：原料側600°C、基板側660°Cで10~30分間

(B) 成長：

最適条件：原料温度660°C、基板温度610°Cで6~24時間

この際、原料にはCuAlSe₂多結晶を用い、ヨウ素量は1~5mg/cm³が適当であると考えられる。

7-3-3 CuAlSe₂のエピタキシャル成長

7-3-2項で決定された条件で、IT基板上にエピタキシャル成長を行った。IT基板は、バルク結晶の成長時に鏡面である(11 $\bar{2}$)面と、これの裏面の(112)面を研磨、エッチングしたものを用いた。

得られたエピタキシャル結晶の表面SEM写真の一例を図7-33に示す。(a)は、(11 $\bar{2}$)面上にヨウ素量5mg/cm³で12時間成長させた結晶で、表面はほぼ全体で平滑であった。この面上への成長では、ヨウ素量1~5mg/cm³で再現性良く、基板表面の全体で平滑なエピタキシャル成長が認められた。また、エピタキシャル結晶表面の組成分析をEDXにより行った結果、成長層はCuAlSe₂であることが分かった。(b)は、(112)面上にヨウ素量1mg/cm³で6時間成長させた結晶である。(112)面上へのエピタキシャル成長では、このような表面モフォロジーが一般的であり、平滑なエピタキシャル結晶は得られなかった。このエピタキシャル結晶の表面の組成分析を行った結果、凸の部分はCuAlSe₂、凹の部分はCuAl_{0.8}Ga_{0.2}Se₂混晶であり、全体でCuIの付着は認められなかった。(11 $\bar{2}$)面と(112)面に

おけるエピタキシャル結晶の表面状態の違いは、成長速度の面方位依存性によるものと考えられる。

エピタキシャル結晶の断面のSEM写真の一例を図7-34に示す。CuAlSe₂とCuGaSe₂のエッチング速度の違いを利用して、界面を明瞭にするため、試料は5~10%のブロム-メタノール液で約10秒間エッチングを行った。図7-34のエピタキシャル層の厚さは6~7μmであることが分かる。また、図中に、A-B線に沿ってGaの特性X線ピークのEDX線分析を行った結果も示す。Gaの分布は急峻に基板からエピタキシャル層へと変化しており、エピタキシャル層での強度は一様である。結晶表面の組成がCuAlSe₂であることより考えると、基板とエピタキシャル層間の相互拡散はごく少なく、この条件下では、良好にエピタキシャル成長が行われていると判断できる。

また、X線回折測定によりエピタキシャル層の成長面方位の確認を行った。その結果、(11 $\bar{2}$)、(112)基板上へのエピタキシャル結晶とも、図7-23と同様に(112)、(224)の回折ピークのみが認められ、成長がエピタキシャルに行われていることが確認できた。

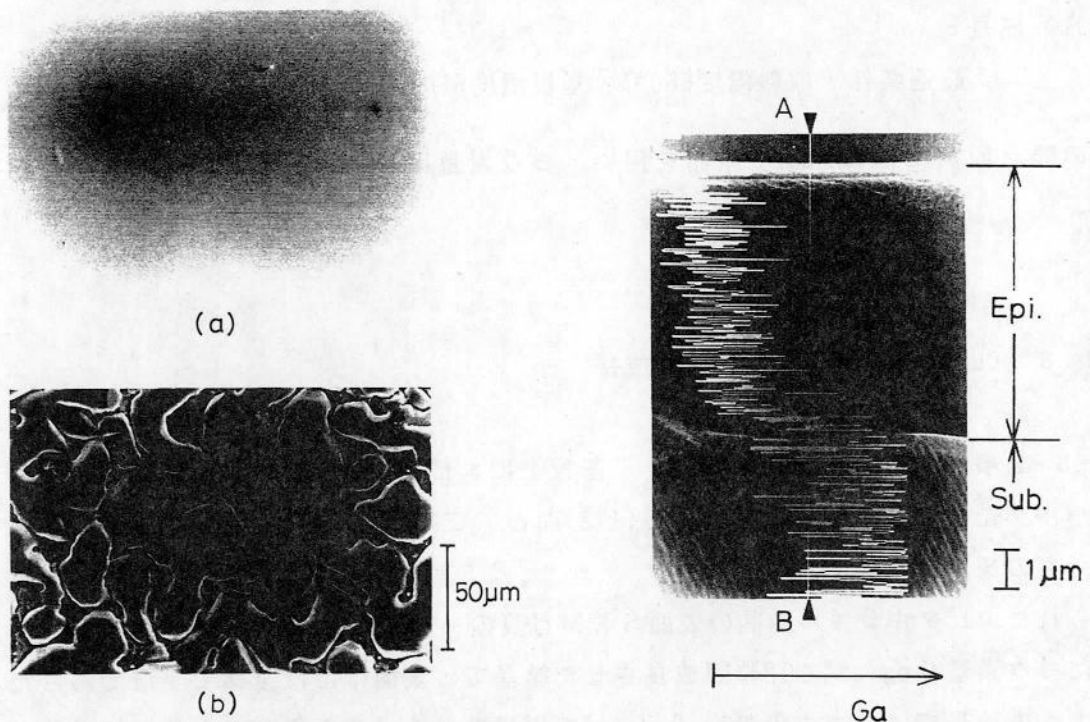


図7-33 エピタキシャル結晶の表面のSEM写真の例。(a)(11 $\bar{2}$)基板上にヨウ素量5mg/cm³で12時間成長を行ったエピタキシャル結晶、(b)(112)基板上にヨウ素量1mg/cm³で6時間成長を行ったエピタキシャル結晶。

図7-34 エピタキシャル結晶の断面のSEM写真とA-B線に沿ってのGa特性X線のEDX線分析。エピタキシャル層の厚さは6~7μmである。

エピタキシャル成長の面方位依存性を調べるため、T H Mバルク単結晶から切り出した(11 $\bar{2}$)、(112)、(100)、(110)基板を用いて成長を行った。なお、T H M結晶{112}の(11 $\bar{2}$)、(112)面は、5~10%のブロム-メタノール液でエッチングを行った後、その表面観察によって識別した。T H M基板はCuGa_{0.96}In_{0.04}Se₂混晶であるため、基板上にCuI融液の付着が生じるヨウ素の臨界量が小さく、7-2-5項で述べた2過程法では、エピタキシャル成長は困難であった。しかし、7-3-2項で述べたように、原料とヨウ素との平衡反応を行うことによって、基板へのCuI融液の付着を防ぐことが可能となり、良好なエピタキシャル成長を期待できる。

得られた結晶の表面SEM写真を図7-35に示す。(a)と(b)は、それぞれ(11 $\bar{2}$)面上と(112)面上のエピタキシャル結晶である。I T基板を用いた場合と同様に、(11 $\bar{2}$)面では基板表面全体で平滑な成長層が確認できた。また、(112)面では凹凸のある表面モフォロジーが一般的であったが、組成は凹部、凸部ともCuAlSe₂であった。(c)は、(100)基板上への成長で、成長層の表面は(b)と同様に凹凸があったが、全面でCuAlSe₂の成長が認められた。(d)は、(110)基板上への成長で、図のように配向性のある微結晶粒の成長が認められた。結晶の組成は、微結晶粒部分はCuAlSe₂で、その他の部分ではCuAl_{0.2}Ga_{0.8}Se₂であり、成長は局所的であることが分かった。このように成長層の表面状態は、基板の面方位に大きく依存しており、(11 $\bar{2}$)面の場合に最も平滑であった。

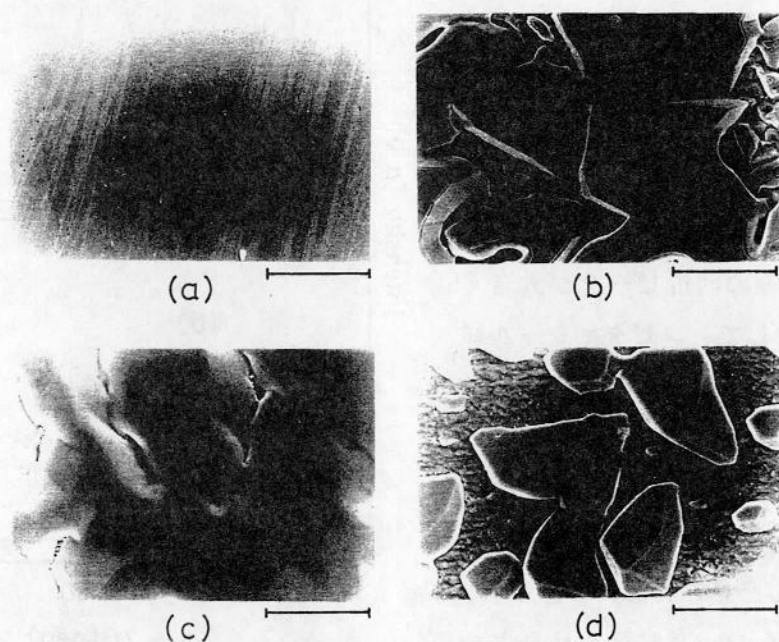


図7-35 T H M基板 (CuGa_{0.96}In_{0.04}Se₂) 上へのエピタキシャル結晶。ヨウ素量 1 mg/cm³。(a)(11 $\bar{2}$)面、(b)(112)面、(c)(100)面、(d)(110)面のT H M基板上へのエピタキシャル成長結晶。

表 7-4 THM基板へのエピタキシャル成長の成長速度と組成
(ヨウ素量 $1\text{mg}/\text{cm}^3$ 、12時間成長)。

面方位	組成	表面状態	成長速度($\mu\text{m}/\text{h}$)
(11 $\bar{2}$)	CuAlSe_2	平滑	0.4
(112)	CuAlSe_2	凹凸	2.5
(100)	CuAlSe_2	凹凸	0.8
(110)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CuAlSe}_2 \\ \text{CuAl}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2 \end{array} \right.$	凹凸	1.7

成長速度の面方位依存性を調べた結果を表7-4に示す。成長は全てヨウ素量 $1\text{mg}/\text{cm}^3$ で12時間行い、エピタキシャル結晶の断面のSEM観察により、成長層の厚さを求めた。成長速度は、大きい順に(112)>(110)>(100)>(11 $\bar{2}$)であり、最も成長速度の小さい(11 $\bar{2}$)面で再現性良く平滑なエピタキシャル結晶が得られることが分かった。

成長がエピタキシャルに行われていることをX線回折によって確認した。 CuGaSe_2 (11 $\bar{2}$)面上にエピタキシャル成長を行った結晶のX線回折パターンは、図7-23と同様に(112)、(224)の回折ピークのみが認められた。図7-36は、(100)面上に成長を行った結晶(図(a))とその基板(図(b))のX線回折パターンである。基板では、(400)のみの回折ピークが大きく認められるのに対して、エピタキシャル結晶では、(200)と(400)の回折ピークが認められる。図2-7に示した CuAlSe_2 と CuGaSe_2 の粉末X線回折パターンでは、(200)の回折ピークは、 CuAlSe_2 のみで観測され、 CuGaSe_2 にはほとんど見られないことから、図7-36の結晶は、 CuAlSe_2 がエピタキシャルに成長しているものと判断できる。

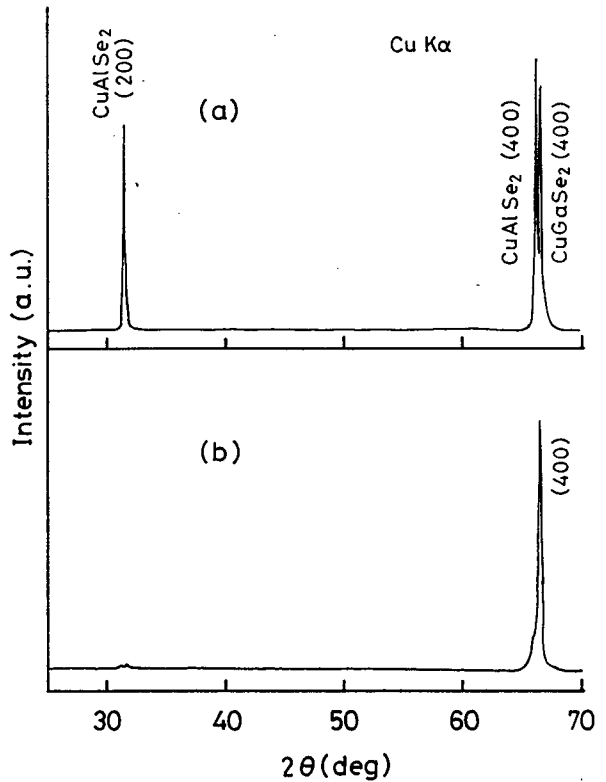


図 7-36 THMの(100)基板とその基板上にエピタキシャル成長を行った結晶のX線回折パターン。(a)エピタキシャル結晶、(b)基板。

7 - 4 結言

閉管式ヨウ素輸送法によるCuAlS₂およびCuAlSe₂のエピタキシャル成長に関する実験および熱力学計算を行い、以下の結果を得た。

CuAlS₂のエピタキシャル成長に関する研究

CuGaS₂-I₂系およびCuGa_{0.96}In_{0.04}S₂-I₂系の相平衡の実験を行い、700°CでのCuIの凝縮が生じる臨界ヨウ素量は、それぞれ1および0.1mg/cm³であることを明らかにした。また、S₂を添加することによって、このCuIの凝縮が生じる臨界ヨウ素量は、増加可能であることを示した。

基板クリーニングと成長(狭義)の2過程で行う閉管式ヨウ素輸送法によるCuAlS₂のエピタキシャル成長で、平滑なエピタキシャル結晶を得る条件は、基板がCuGaS₂(11 $\bar{2}$)面、原料温度800°C、基板温度700°C、CuIをヨウ素源としてヨウ素量0.2mg/cm³であることを明らかにした。この成長条件で24時間成長のエピタキシャル結晶は、CuAl_xGa_{1-x}S₂混晶(x=0.4~0.6)である。同条件で48時間成長を行うことにより、CuAlS₂エピタキシャル層を得た。

CuAlSe₂のエピタキシャル成長に関する研究

CuGa_{0.96}In_{0.04}Se₂-I₂系の相平衡の実験を行い、700°CでのCuIの凝縮が生じる臨界ヨウ素量は0.1mg/cm³であることを明らかにした。また、熱力学的計算によって、CuGaSe₂とCuGa_{0.96}In_{0.04}Se₂混晶では、CuIの凝縮が生じる臨界ヨウ素量が大きく異なることを示した。

2過程の閉管式ヨウ素輸送法によるCuAlSe₂のエピタキシャル成長で、平滑なエピタキシャル結晶を得る条件は、基板がCuGaSe₂(11 $\bar{2}$)面、原料温度750°C、基板温度700°C、CuIをヨウ素源としてヨウ素量0.1mg/cm³であることを明らかにした。この条件で24時間成長のエピタキシャル結晶は、CuAl_xGa_{1-x}Se₂混晶(x=0.9~1.0)である。

閉管内で異なる温度に置かれた2個のCuGaSe₂(またはCuAlSe₂)とヨウ素との反応を調べ、ヨウ素は高温側に置かれた結晶と反応しやすく、過剰なヨウ素はCuI融液として高温側の結晶上に付着すること示した。この結果より、2過程のエピタキシャル成長で、ヨウ素量が多い場合における基板上へのCuI融液の付着は、基板クリーニング過程で生じることを明らかにした。

エピタキシャル成長過程を、まず原料側の温度を基板側よりも高温にして原料と輸送媒体のヨウ素とを反応させ、その後、基板クリーニングと成長を行う3過程に改善した。3過程法では、ヨウ素量1~5mg/cm³で良好なエピタキシャル成長が可能であることを示した。また、THM基板(CuGa_{0.96}In_{0.04}Se₂)の(11 $\bar{2}$)面についても、良好なエピタキシャル成長を実現した。

エピタキシャル成長の最適条件は、3過程法により、基板が(11 $\bar{2}$)面、原料温度660°C、基板温度610°C、ヨウ素量1~5mg/cm³である。

第8章 結論

I-III-VI₂ (I = Cu, III = Al, Ga, In, VI = S, Se) 族カルコパイライト型半導体は、短波長光デバイスや太陽電池用材料として注目されている。この半導体のバルク単結晶成長法としては、T H M法が最適である。また、Al系カルコパイライト型半導体のエピタキシャル成長では、同族基板を用いた成長が有用である。これらのことより、本研究では、(1) T H M法によるバルク単結晶成長を目的とする溶液成長(第3章~第5章)、(2)エピタキシャル成長を中心とするヨウ素輸送法気相成長(第6章~第7章)、の二分野の研究を行った。

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

第3章では、カルコパイライト型三元半導体CuGaS₂、CuGaSe₂のIn溶液の状態図を作成し、単結晶成長に適する温度を決定した。この結果をもとに、In溶媒のT H M成長によって、CuGaS₂とCuGaSe₂のバルク単結晶を初めて作製した。また、T H M法を適用することによって、CuInSe₂のバルク単結晶を相転移点以下の低温で成長可能にした。

CuGaS₂ : CuGaS₂のIn溶液は、1020°C以下では二相に分かれる。このため、T H M成長は約1050°Cで行い、CuGa_xIn_{1-x}S₂(1-x = 0.02~0.03)バルク単結晶を得た。T H MのIn溶液の溶質をS過剰に調製することによって、結晶成長の低温化ができることを示し、950°CのT H M成長(zoneの溶質は、Cu:Ga:S = 1:1:2.5)で、バルク単結晶を得た。

CuGaSe₂ : CuGaSe₂のIn溶液では、580°C以下の溶液からはIn(Ga)Se板状結晶が成長する。また、850°C以下では溶液は二相に分かれる。CuGaSe₂は1030°Cに包晶点を持つので、T H M成長は870~1000°Cで行い、CuGa_xIn_{1-x}Se₂(1-x = 0.04~0.06)バルク単結晶を得た。また、種結晶を用いたT H M成長の有用性を示した。In溶液の溶質をSe過剰に調製することによって、結晶成長の低温化ができることを示し、800°CのT H M成長(zoneの溶質は、Cu:Ga:Se = 1:1:2.4)で、バルク単結晶を得た。

CuInSe₂ : CuInSe₂は、810°Cに相転移点を持つ。CuInSe₂のIn溶液は、510°C以下では二相に分かれる。T H M成長は、直接カルコパイライト結晶が成長できる780°Cで行い、バルク単結晶を得た。

第4章では、カルコパイライト型四元半導体混晶(CuGa_xIn_{1-x}S₂、CuGa_xIn_{1-x}Se₂、CuAl_xGa_{1-x}Se₂)のIn溶液の状態図を作成した。この状態図をもとに、T H Mのzone溶液を調製することにより、ZnSおよびZnSeとそれぞれ格子整合するCuGa_{0.6}In_{0.4}S₂およびCuGa_{0.7}In_{0.3}Se₂混晶の組成均一なバルク単結晶作製を可能にした。

CuGa_xIn_{1-x}S₂ : CuGa_xIn_{1-x}S₂のIn溶液では、溶解度ギャップが存在し、CuGaS₂(x=1)では溶液濃度が約55mol%以下、CuInS₂(x=0)では約44mol%以下で、液相が二相に分かれることを示した。CuGa_{0.6}In_{0.4}S₂混晶はCuGa_{0.37}In_{0.63}S₂を溶質とする60mol%のIn溶液から成長する。目的とするCuGa_{0.6}In_{0.4}S₂混晶が得られるようにT H Mのzone溶液を調製することにより、組成均一なバルク単結晶を得た。

CuGa_xIn_{1-x}Se₂ : CuGa_xIn_{1-x}Se₂のIn溶液では、溶解度ギャップが存在し、CuGaSe₂(x=1)では溶液濃度が約55mol%以下、CuInSe₂(x=0)では約30mol%以下で、液相が二相に分かれることを示した。CuGa_{0.7}In_{0.3}Se₂混晶はCuGa_{0.45}In_{0.55}Se₂を溶質とする60mol%のIn溶液から成長する。目的とするCuGa_{0.7}In_{0.3}Se₂混晶が得られるようにT H Mのzone溶液を調製することにより、組成均一なバルク単結晶を得た。

CuAl_xGa_{1-x}Se₂ : CuAl_{0.3}Ga_{0.7}Se₂-In系状態図を作成し、この系の1000℃以下のIn溶液では液相が二相に分かれること、溶質をSe過剰にすることで約650℃まで単一相にできることを示した。In溶液からの成長結晶はCu(AlGaIn)Se₂五元混晶となる。

第5章では、カルコパイライト型半導体(CuGaS₂、CuGaSe₂)の溶媒として、CuIを初めて取り上げ、そのCuI溶液の状態図作成、溶液成長を行った。また、CuGaS₂のT H M成長に適用し、比較的良好な光学特性をもつバルク単結晶を作製した。

CuGaS₂ : CuGaS₂溶質を30mol%以上含むCuI溶液より溶液ブリッジマン成長を行い、比較的良好な光学特性をもつバルク単結晶を得た。

CuI溶媒のT H M成長では、zoneの溶質(CuGaS₂)にCu+S、Ga、またはCu+Gaを過剰に加えることによって、バルク単結晶を成長可能にした。このうち、Gaを加えた結晶が、最も良好な光学特性を示すことを明らかにした。

CuGaSe₂ : CuGaSe₂溶質を50mol%以上含むCuI溶液より溶液ブリッジマン成長を行い、比較的良好な光学特性をもつ結晶を得た。

第6章では、ヨウ素輸送法によりAl系カルコパイライト型四元半導体混晶CuAl_xIn_{1-x}S₂、CuAl_xIn_{1-x}Se₂、CuAl_xGa_{1-x}Se₂が、xの全域で成長可能であることを確認し、その特性をPL測定等により評価した。

CuAl_xIn_{1-x}S₂ : 600℃以上では、CuAl_xIn_{1-x}S₂混晶は、xの全域で成長が可能であった。CuAl_{0.6}In_{0.4}S₂は、ZnSに格子整合が可能であり、その禁制帯幅は約2.6eVである。

CuAl_xIn_{1-x}Se₂ : 700℃では、CuAl_xIn_{1-x}Se₂混晶は、xの全域で成長が可能であった。CuAl_{0.7}In_{0.3}Se₂は、ZnSeに格子整合が可能であり、その禁制帯幅は約1.95eVである。

77Kで $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ のPL測定を行った結果、as-grown結晶で観測される発光帯は3種に分類できる。また、アニール後では5種の発光帯が観測される。

$\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$: $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶を x の全域で作製した。77Kで $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ のPL測定を行った結果、as-grown結晶で観測される発光帯は3種に分類できる。 $x \leq 0.3$ 以下の混晶では、正孔密度、移動度とも x の増加とともに減少した。

第7章では、閉管式ヨウ素輸送法により CuAlS_2 および CuAlSe_2 の気相エピタキシャル成長を行うため、ヨウ素と基板結晶(CuGaS_2 、 CuGaSe_2 およびこれらのInを含む混晶)との相平衡の実験および熱力学的計算を行い、CuIの凝縮が生じるヨウ素の臨界量を決定し、混晶では、熱力学特性が大きく異なることを明らかにした。基板クリーニングと成長(狭義)の2過程で行う閉管式ヨウ素輸送法のエピタキシャル成長で、平滑なエピタキシャル結晶を得る条件を決定した。また、まず原料側の温度を基板側よりも高温にして、原料と輸送媒体のヨウ素とを反応させ、その後、基板クリーニングと成長を行う3過程法が有用であることを明らかにし、その最適条件を決定した。

CuAlS_2 のエピタキシャル成長に関する研究 : $\text{CuGaS}_2\text{-I}_2$ 系および $\text{CuGa}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{S}_2\text{-I}_2$ 系の相平衡の実験を行い、700°CでのCuIの凝縮が生じる臨界ヨウ素量は、それぞれ1および0.1mg/cm³であることを明らかにした。また、S₂を添加することによって、このCuIの凝縮が生じる臨界ヨウ素量は、増加可能であることを示した。

基板クリーニングと成長(狭義)の2過程で行う閉管式ヨウ素輸送法による CuAlS_2 のエピタキシャル成長で、平滑なエピタキシャル結晶を得る条件は、基板が CuGaS_2 (11 $\bar{2}$)面、原料温度800°C、基板温度700°C、CuIをヨウ素源としてヨウ素量0.2mg/cm³であることを明らかにした。この成長条件で24時間成長のエピタキシャル結晶は、 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ 混晶($x=0.4\sim 0.6$)である。同条件で48時間成長を行うことにより、 CuAlS_2 エピタキシャル層を得た。

CuAlSe_2 のエピタキシャル成長に関する研究 : $\text{CuGa}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{Se}_2\text{-I}_2$ 系の相平衡の実験を行い、700°CでのCuIの凝縮が生じる臨界ヨウ素量は0.1mg/cm³であることを明らかにした。また、熱力学的計算によって、 CuGaSe_2 と $\text{CuGa}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{Se}_2$ 混晶では、CuIの凝縮が生じる臨界ヨウ素量が大きく異なることを示した。

2過程の閉管式ヨウ素輸送法による CuAlSe_2 のエピタキシャル成長で、平滑なエピタキシャル結晶を得る条件は、基板が CuGaSe_2 (11 $\bar{2}$)面、原料温度750°C、基板温度700°C、CuIをヨウ素源としてヨウ素量0.1mg/cm³であることを明らかにした。この条件で24時間成長のエピタキシャル結晶は、 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶($x=0.9\sim 1.0$)である。

閉管内で異なる温度に置かれた2個の CuGaSe_2 (または CuAlSe_2)結晶とヨウ素との

反応を調べ、ヨウ素は高温側に置かれた結晶と反応しやすく、過剰なヨウ素はCuI融液として高温側の結晶上に付着すること示した。

エピタキシャル成長過程を、まず原料側の温度を基板側よりも高温にして原料と輸送媒体のヨウ素とを反応させ、その後、基板クリーニングと成長を行う3過程に改善した。3過程法では、ヨウ素量 $1\sim 5\text{mg}/\text{cm}^2$ で良好なエピタキシャル成長が可能であることを示した。また、THM基板($\text{CuGa}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{Se}_2$)の(11 $\bar{2}$)面についても、良好なエピタキシャル成長を実現した。

以上のように、I-III-VI₂族カルコパイライト型半導体の単結晶成長にTHM法を適用し、初めてCuGaS₂およびCuGaSe₂のバルク単結晶作製に成功した。さらに、混晶系についても、THM法によって組成均一なバルク単結晶が作製可能であることを示した。

また、CuAlS₂およびCuAlSe₂のエピタキシャル成長を同族のCuGaS₂およびCuGaSe₂基板を用いて初めて行い、その有用性を実証した。

本研究のバルク単結晶の作製と、これを基板に利用したエピタキシャル成長の実現は、II-VI族半導体とのヘテロ接合を利用したn-ZnS/p-CuAlS₂/p-CuGaS₂やn-ZnS_{0.2}Se_{0.8}/p-CuAlSe₂/p-CuGaSe₂のようなデバイス形成への道を開くものである。

付録 A アンブル先端での核発生の制御

T H M法や溶液ブリッジマン法による結晶成長において、種結晶を用いないで成長を行った場合、アンブル先端での核発生の制御は非常に重要となる。

3-4-3項で述べるように、In溶媒によるCuGaSe₂のT H M成長によって得られた結晶では、成長方向は<210>または<401>方向（閃亜鉛鉱構造の<021>方向に対応する）である頻度が最も多く、以下の考察では、この方向の成長速度が最も大きいと仮定する。カルコパイライト構造では、図1-1に示したようにc軸方向の異方性のため、<210>と<401>方向は異なり、このうちの1つが成長方向であると考えられる。したがって、全空間では成長方向と等価な方向は8個存在し、単位立体角Ω当たり $8/(4\pi)$ 個となる。

図A-1に示すように、アンブル先端の角度を 2θ とすると、1個の結晶核の成長方向がアンブル内に入る割合 P_1 は、

$$P_1 = \int \{8/(4\pi)\} d\Omega = 4(1 - \cos\theta) \quad (A-1)$$

であり、 $\theta > \cos^{-1}(3/4)$ （約41.4°）では1以上となる。アンブル先端部に n 個の結晶核が発生した場合、アンブル内に成長方向を持つ核がこのうちの1個のみである確率、すなわち、成長核が1個となる確率 P_n は、 $0 \leq \theta < \cos^{-1}(3/4)$ では、

$$P_n = n \cdot P_1 (1 - P_1)^{n-1} \quad (A-2)$$

となる。 n が2以上の場合、 $\theta \geq \cos^{-1}(3/4)$ では、成長核は必ず2個以上となり、 $P_n = 0$ である。

結晶核発生の個数 n は、アンブルの形状や温度分布等の実験的パラメータに大きく依存するため、ここでは、その個数の分布がポアソン分布（A-3）式であると仮定する。

$$F_n = e^{-m} \frac{m^n}{n!} \quad (A-3)$$

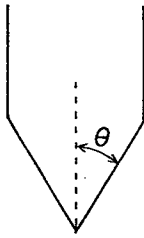
ここで、 m は n の期待値（平均値）である。過飽和溶液からの結晶成長について考えると、 $m > 1$ である。

したがって、ある角度（ 2θ ）を持つアンブル内に成長核が1個である確率は、

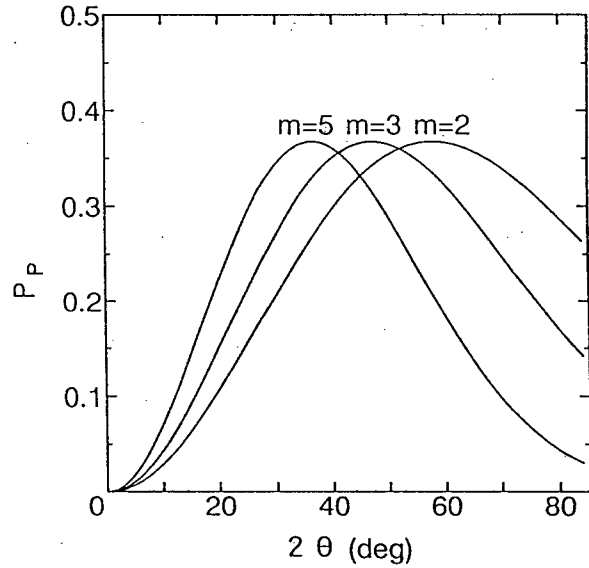
$$P_p = \sum_{n=0}^{\infty} P_n \cdot F_n$$

(A-4)

と表され、 θ に対しては図A-2のように求められる。これより、 $m=2$ では最適なアンブル先端の角度は約 60° であるが、 m が大きくなるにしたがって最適な角度は小さくなる。



図A-1 アンブル先端部。
先端部の角度は、 2θ 。



図A-2 成長核が1個である確率。成長方向は、 $\langle 210 \rangle$ または $\langle 401 \rangle$ 方向を、核発生の個数は、ポアソン分布（期待値 m ）を仮定した。

付録 B Delta Lattice Parameter (D L P)モデル

D L Pモデルおよび固相の相互作用パラメータについて概説する。

まず、A、B 2つの元素から組成 $A_x B_{1-x}$ の溶体が生成する場合を考える。



この反応に伴う自由エネルギーの変化を、混合の自由エネルギー ΔG_m で表せば、

$$\Delta G_m = x(\bar{G}_A - G_A^0) + (1-x)(\bar{G}_B - G_B^0) \quad (B-2)$$

となり、ここで、 \bar{G}_A 、 \bar{G}_B はモル比自由エネルギー、 G_A^0 、 G_B^0 は純粋な状態での各成分の自由エネルギーである。同様に、混合のエントロピー ΔS_m と混合のエンタルピー ΔH_m に対して、次式が成り立つ。

$$\Delta H_m = x(\bar{H}_A - H_A^0) + (1-x)(\bar{H}_B - H_B^0) \quad (B-3)$$

$$\Delta S_m = x(\bar{S}_A - S_A^0) + (1-x)(\bar{S}_B - S_B^0) \quad (B-4)$$

正則溶体近似では、上の各項は次式で表される。

$$\Delta G_m^R = RT \{x \ln(\alpha_A) + (1-x) \ln(\alpha_B)\} \quad (B-5)$$

$$\Delta H_m^R = x(1-x)\Omega_{A-B} \quad (B-6)$$

$$\Delta S_m^R = -R \{x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)\} \quad (B-7)$$

ここで、 α_A 、 α_B は溶体中でのA、Bの活動度であり、それぞれの活動度係数を γ_A 、 γ_B とすれば、

$$\alpha_A = \gamma_A x, \quad RT \ln(\gamma_A) = (1-x)^2 \Omega_{A-B}$$

$$\alpha_B = \gamma_B (1-x), \quad RT \ln(\gamma_B) = x^2 \Omega_{A-B}$$

である。 Ω_{A-B} は相互作用パラメータで、原子間の相互作用の性質、大きさを表す指標で

ある。理想溶体では、原子間に相互作用はないので $\Omega_{A-B} = 0$ である。

StringfellowはⅢ-V族三元化合物の混晶について、格子定数と結合エネルギーの関係から相互作用パラメータ Ω を計算している(DLPモデル)。この理論では、結晶の結合エネルギーがその格子定数と、次の関係にあることを経験的に仮定する。

$$H_{A-A} = -K a_A^{-2.5} \quad (\text{B-8})$$

ここで、 H_{A-A} はA-Aの結合エネルギー、 a_A は格子定数、 K は比例定数で、Ⅲ-V族化合物については $1.26 \times 10^7 \text{ cal/mol} \cdot \text{\AA}^{-2.5}$ が実験的に得られている。溶体 $A_x B_{1-x}$ については、

$$H_{A-B} = \frac{-K}{\{a_A x + a_B(1-x)\}^{2.5}} \quad (\text{B-9})$$

となる。溶体生成に伴うエンタルピー変化 ΔH_m は

$$\Delta H_m = H_{A-B} - x H_{A-A} - (1-x) H_{B-B} \quad (\text{B-10})$$

である。これに、(B-6)、(B-8)、(B-9)を代入し整理する。さらに、(B-5)から(B-7)で表される正則溶体近似では、溶解度ギャップが存在する臨界温度 T_c は $x=0.5$ の組成であることを考慮すると、近似的に

$$\Omega_{A-B} \approx 99K \frac{(a_A - a_B)^2}{(a_A + a_B)^{4.5}} \quad (\text{B-11})$$

$$T_c = \frac{\Omega_{A-B}}{2R} \quad (\text{B-12})$$

を得る。 Ω_{A-B} が正で大きい値であるほど、 T_c も正で高い温度となる。(B-6)からも分かるように、 Ω_{A-B} が正であるということは、混合によりエンタルピーが増加すること、すなわち、AB間に反発作用があることを意味する。

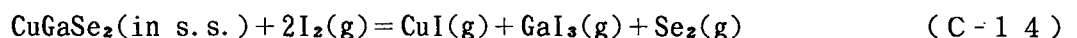
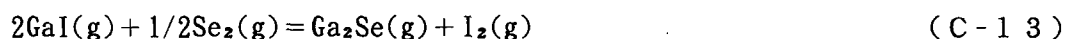
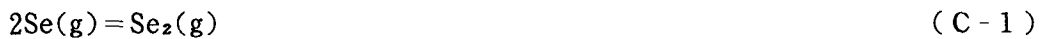
Gombiaらは、Neumannらのカルコパイライト型三元半導体についての報告より、(B-8)の比例定数 $K = 2.478 \times 10^7 \text{ cal/mol} \cdot \text{\AA}^{-2.5}$ として、表6-1の Ω を求めた。

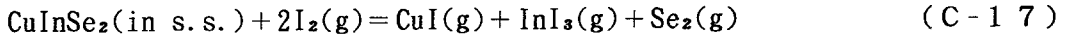
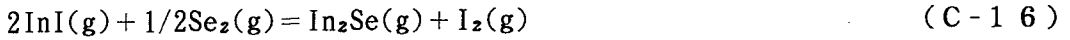
付録 C $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2\text{-I}_2$ の相平衡

$\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2\text{-I}_2$ の相平衡（体積および温度は一定）におけるガス種の分圧およびCuIの凝縮が生じる臨界ヨウ素量の計算方法を以下に示す。

(1) CuIの融液が系内に存在しない場合

十分な高温または低ヨウ素濃度条件で、CuIの分圧がその飽和蒸気圧以下であり、CuIの融液が系内に存在しない場合について以下に示す。この系の化学種として、 $\text{Se}(\text{g})$ 、 $\text{Se}_2(\text{g})$ 、 $\text{Se}_3(\text{g})$ 、 $\text{Se}_4(\text{g})$ 、 $\text{Se}_5(\text{g})$ 、 $\text{Se}_6(\text{g})$ 、 $\text{Se}_7(\text{g})$ 、 $\text{Se}_8(\text{g})$ 、 $\text{I}(\text{g})$ 、 $\text{I}_2(\text{g})$ 、 $\text{CuI}(\text{g})$ 、 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{g})$ 、 $\text{Cu}_3\text{I}_3(\text{g})$ 、 $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{g})$ 、 $\text{GaI}(\text{g})$ 、 $\text{GaI}_3(\text{g})$ 、 $\text{InI}(\text{g})$ 、 $\text{InI}_3(\text{g})$ 、 $\text{Ga}_2\text{Se}(\text{g})$ 、 $\text{In}_2\text{Se}(\text{g})$ および $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2(\text{s})$ を考える。これらの間には、以下の反応式が成り立つ。





ここで、 $\text{CuGaSe}_2(\text{in s. s.})$ および $\text{CuInSe}_2(\text{in s. s.})$ は、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 混晶中の CuGaSe_2 および CuInSe_2 である。

ある温度 T で、

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha} A_{\alpha} = \sum_{\beta} m_{\beta} B_{\beta} \quad (\text{C-18})$$

の反応におけるガスの分圧 $P(A_{\alpha})$ 、 $P(B_{\beta})$ の間では、この反応の平衡定数を K とすると、

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \frac{\prod_{\beta} [P(B_{\beta})^{m_{\beta}}]}{\prod_{\alpha} [P(A_{\alpha})^{n_{\alpha}}]} \quad (\text{C-19})$$

という関係が成り立つ。 R は気体定数である。熱力学の定義にしたがって、

$$\Delta G = \sum_{\beta} m_{\beta} G_{\beta} - \sum_{\alpha} n_{\alpha} G_{\alpha} \quad (\text{C-20})$$

となる。ここで、 Δ は生成物と反応物の標準状態における差を表す。また、各ガスの G_{α} 、 G_{β} は以下のように、

$$G = H - TS \quad (\text{C-21})$$

$$H = H_f^{\circ}(298.15) + \int_{298.15}^T C_p dT \quad (\text{C-22})$$

$$S = S_f^{\circ}(298.15) + \int_{298.15}^T (C_p/T) dT \quad (\text{C-23})$$

と書ける。ここで、 G はGibbsの自由エネルギー、 H はエンタルピー、 S はエントロピーである。また、 C_p は定圧条件の熱容量である。

$\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2\text{-I}_2$ 系の反応式(C-1)から(C-17)における $\Delta G^{\circ}(\text{C-1})$ の計算には、表C-1に示す熱力学データを用いた[141]。また、各ガスの分圧は、質量作用の法則によって(C-19)より求められる。

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{RT}\right)$$

(C-24)

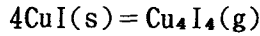
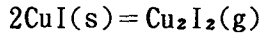
表C-1 CuGa_xIn_{1-x}Se₂-I₂の相平衡に関する熱力学データ (標準圧力:1atm) .

化学種	$\Delta H_f^\circ(298.15)$	$S_f^\circ(298.15)$	$C_p(T)$ (cal/K·mol)				温度 (K)
	(kcal/mol)	(cal/K·mol)	A	B×10 ³	C×10 ⁻⁵	D×10 ⁶	
Se(g)	56.25	42.21	5.13	0.36	-0.22		298- 2000
Se ₂ (g)	33.03	58.2	10.66	-0.63	-0.60		
Se ₃ (g)	42.1	75.27	13.9	0.73	-0.53		
Se ₄ (g)	43.8	90.61	19.86	0.008	-0.60		
Se ₅ (g)	33.0	92.08	25.79	0.021	-1.41		
Se ₆ (g)	32.3	103.6	31.77	0.016	-1.42		
Se ₇ (g)	34.4	116.2	37.71	0.027	-1.98		
Se ₈ (g)	37.0	127.0	43.68	0.022	-1.88		
I(g)	25.52	43.18	5.05	-0.17	-0.034	0.098	
I ₂ (g)	14.92	62.28	9.55	-1.20	-0.42	0.77	
CuI(g)	34.0	61.09	8.94	0.12	-0.24		298-1300
Cu ₃ I ₃ (g)	-4.0	111.0	31.83	-0.02	-0.86		
CuI(l)*	-	-	13.9	-0.97	22.08		
CuI(s)**	-	-	16.4				980-868
GaI(g)	6.91	61.6	8.76				298- 2000
GaI ₃ (g)	-34.01	91.1	19.5				
InI(g)	1.80	63.90	8.94	-0.002	-0.10		
InI ₃ (g)	-28.8	95.58	19.86	0.006	-0.42		
Ga ₂ Se(g)	23.0	75.4	13.88	0.014	-0.69		
In ₂ Se(g)	38.5	78.8	-				298-1340
CuGaSe ₂ (s)	-75.7	36.2	28.04	0.88	-4.0		
CuInSe ₂ (s)	-63.9	38.0	29.06	0.16	-4.0		

* : $\Delta H_f^\circ(868) = -16.79$ kcal/mol、 $H^\circ(868) = -3.19$ kcal/mol、
 $S^\circ(868) = 44.87$ cal/K·mol

** : $\Delta H_f^\circ(680) = -19.69$ kcal/mol、 $H^\circ(680) = -8.17$ kcal/mol、
 $S^\circ(680) = 38.68$ cal/K·mol

ただし、 Cu_2I_2 および Cu_4I_4 のCuIの融点(868K)以上における熱力学的データはないため、次のようにして ΔG を求める。すなわち、680~868Kにおける関係



が、868K以上でも成り立つものとする、Gibbsの自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} G_{\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{g})}(\text{T}) &= 2G_{\text{CuI(s)}}(\text{T}) - R T \ln P_{\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{g})}(\text{T}) \\ &= 1.37 + 148.35 \times 10^{-3} \text{T} - 32.8 \times 10^{-3} \text{T} \ln \text{T} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_{\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{g})}(\text{T}) &= 4G_{\text{CuI(s)}}(\text{T}) - R T \ln P_{\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{g})}(\text{T}) \\ &= -33.80 + 312.27 \times 10^{-3} \text{T} - 65.5 \times 10^{-3} \text{T} \ln \text{T} \end{aligned}$$

$$(680 < \text{T} < 865 \text{K})$$

となる。上式および以降のGibbsの自由エネルギーの単位は、kcal/molである。このことより、(C-9)、(C-11)の反応での ΔG は、

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{(\text{C-9})}(\text{T}) &= G_{\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{g})} - 2G_{\text{CuI(s)}} \\ &= -61.13 + 150.48 \times 10^{-3} \text{T} - 14.92 \times 10^{-3} \text{T} \ln \text{T} \\ &\quad + 0.12 \times 10^{-6} \text{T}^2 - 24 \text{T}^{-1} \\ &(\text{T} > 868 \text{K}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{(\text{C-11})}(\text{T}) &= G_{\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{g})} - 4G_{\text{CuI(s)}} \\ &= -158.79 + 316.54 \times 10^{-3} \text{T} - 29.84 \times 10^{-3} \text{T} \ln \text{T} \\ &\quad + 0.24 \times 10^{-6} \text{T}^2 - 48 \text{T}^{-1} \\ &(\text{T} > 868 \text{K}) \end{aligned}$$

となる。

In_2Se については、定圧条件の熱容量 C_p は不明であるため、文献[142]データの外挿によって、Gibbsの自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} G_{\text{In}_2\text{Se}(\text{g})}(\text{T}) &= -150.24 + 1227.8 \times 10^{-3} \text{T} - 182.07 \times 10^{-3} \text{T} \ln \text{T} \\ &\quad + 50.3 \times 10^{-6} \text{T}^2 + 33.45 \times 10^3 \text{T}^{-1} \end{aligned}$$

として、 $\Delta G_{(\text{C-16})}$ を求めた。

CuGa_xIn_{1-x}Se₂混晶について正則溶体近似が成り立つとすると、混晶中でのCuGaSe₂およびCuInSe₂の活動度は、

$$\gamma_a = \exp[\Omega(1-x)^2 / RT]$$

$$\gamma_b = \exp[\Omega x^2 / RT]$$

とそれぞれ書ける。ここで、 Ω は固体の相互作用パラメータであり、CuGa_xIn_{1-x}Se₂混晶では、1180~4500cal/molが報告されている。

ガス種においてもCuGa_xIn_{1-x}Se₂のストイキオメトリが満足されていると仮定すると、 $([Ga] + [In]) / [Se] = 1/2$ 、 $[Cu] / ([Ga] + [In]) = 1$ が成り立つ。ここで、 $[Cu]$ 、 $[Ga]$ 、 $[In]$ 、 $[Se]$ は、Cu、Ga、In、Seの系内の気相中での総原子濃度である。系内にチャージしたヨウ素をI₂⁰、そのモル濃度をn⁰_{I₂}とすると、 $P_{I_2^0} = RT n_{I_2^0}^0$ である。また、各ガス種の分圧について、

$$P_{GaI} + P_{GaI_3} + 2P_{Ga_2Se} + P_{InI} + P_{InI_3} + 2P_{In_2Se} \\ = \frac{1}{2} \left[\sum_{n=1}^8 n P_{Se_n} + P_{Ga_2Se} + P_{In_2Se} \right] \quad (C-25)$$

$$\sum_{n=1}^4 n P_{Cu_nIn} = P_{GaI} + P_{GaI_3} + 2P_{Ga_2Se} + P_{InI} + P_{InI_3} + 2P_{In_2Se} \quad (C-26)$$

$$P_I + 2P_{I_2} + \sum_{n=1}^4 n P_{Cu_nIn} + P_{GaI} + 3P_{GaI_3} + P_{InI} + 3P_{InI_3} = 2P_{I_2^0} \quad (C-27)$$

が成り立つ。(C-1)から(C-17)の反応における20種のガスの分圧は、(C-25)から(C-27)の条件のもとで、温度T、系にチャージするヨウ素濃度n⁰_{I₂}、固体の相互作用パラメータ Ω および混晶比xを与えることによって求められる。

(2) CuIの融液が系内に存在する場合

(1)で求められるCuIの分圧が、CuIの飽和蒸気圧より大きくなる場合、CuIの凝縮が生じ、CuIの融液が存在する。この場合、気相における構成元素の総原子濃度の関係、すなわち、 $[Ga] + [In] - [Cu] = [I^0] - [I]$ から、

$$\begin{aligned}
& P_{\text{GaI}} + P_{\text{GaI}_3} + 2P_{\text{Ga}_2\text{Se}} + P_{\text{InI}} + P_{\text{InI}_3} + 2P_{\text{In}_2\text{Se}} - \sum_{n=1}^4 n P_{\text{CuIn}_n} \\
& = 2P_{\text{I}_2}^0 - \left[P_{\text{I}} + 2P_{\text{I}_2} + \sum_{n=1}^4 n P_{\text{CuIn}_n} \right. \\
& \quad \left. + P_{\text{GaI}} + 3P_{\text{GaI}_3} + P_{\text{InI}} + 3P_{\text{InI}_3} \right]
\end{aligned}$$

と書ける。したがって、

$$\begin{aligned}
& 2P_{\text{GaI}} + 4P_{\text{GaI}_3} + 2P_{\text{Ga}_2\text{Se}} + 2P_{\text{InI}} + 4P_{\text{InI}_3} + 2P_{\text{In}_2\text{Se}} \\
& + P_{\text{I}} + P_{\text{I}_2} - 2P_{\text{I}_2}^0 = 0 \quad (\text{C-28})
\end{aligned}$$

が成り立つ。

CuIの飽和蒸気圧の計算では、GaIやInIのCuI融液への溶解は無視できると仮定する。すなわち、



であるとする、反応における ΔG^0 (C-29)は、表C-1より計算される。

したがって、各ガス種の分圧は(1)の場合の(C-26)と(C-27)の代わりに(C-28)と(C-29)を用いて求められる。

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、暖かい御配慮と懇切な御指導を賜りました大阪大学基礎工学部、蒲生健次教授に謹んで感謝の意を表します。同教授には、博士前期課程在学中、直接に研究の御指導を賜り、また、同課程修了後も公私にわたり暖かい御激励を賜りました。重ねて深く御礼申し上げます。

本論文の作成にあたり、御懇切な御検討と御教示を賜りました大阪大学基礎工学部、浜川圭弘教授、小林猛教授、奥山雅則教授に深く感謝致します。

大阪大学名誉教授、難波進先生、大阪大学基礎工学部、弓場愛彦先生には、博士前期課程において御指導を賜り、また、同課程修了後も暖かい御激励を賜りました。謹んで御礼申し上げます。

本論文は、三重大学工学部において行った研究をまとめたものであり、三重大学工学部、杉山耕一教授には、常に御懇切な御指導と暖かい御配慮を賜りました。心から御礼申し上げます。

また、公務の面の御援助と御激励を賜りました三重大学工学部、澤五郎教授、増田守男教授、遠藤民生助教授、飯田和生先生、日比正徳技官、ならびに電気電子工学科の教職員の方々に謹んで御礼申し上げます。

X線回折の実験では、三重大学工学部、山本治教授、武田保雄助教授、今西誠之先生の御協力を賜りました。厚く御礼申し上げます。

本研究の一部は、文部省科学研究費（平成3年度 奨励研究A、平成5年度 一般研究C（分担））、村田学術振興財団（平成元年度 研究助成（分担））、岡三加藤文化振興財団（平成2年度 研究助成）、池谷科学技術振興財団（平成4年度 研究助成）の助成を賜りました。ここに記して謝意を表します。

最後に、本研究の遂行にあたり、多大な御協力を頂きました(株)ニコン、濱村寛氏をはじめ、三重大学工学部、杉山研究室の大学院修士生の岩崎智氏（現 日本電装(株)）、加藤広夫氏（現 新日本製鐵(株)）、森晃一氏（現 オンキヨー(株)）、田嶋正俊氏（現 三菱重工業(株)）、林亨氏（現 マツダ(株)）、山田充孝氏（現 清水建設(株)）、小井良治氏（現 日本電装(株)）、また、修士学生の畑守樹氏、向井達哉氏、萩野谷哲夫氏、ならびに杉山研究室卒業生の諸氏に深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt and H. Cheng: Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 1272.
- [2] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. Meyer and G. Storger: Z. Anorg. Allg. Chem. **271** (1953) 153.
- [3] C. H. L. Goodman and R. W. Douglas: Physica **20** (1954) 1107.
- [4] J. L. Shay and J. H. Wernick: *Ternary Chalcopyrite Semiconductors, Growth, Electronic Properties, and Applications* (Pergamon Press, New York, 1975).
- [5] K. W. Mitchell, C. Eberspacher, J. H. Ermer, K. L. Pauls and D. N. Pier: IEEE Trans. Electron Devices **ED-37** (1990) 410.
- [6] L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, M. Ruckh, K. O. Velthaus and H. W. Schock: Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 597.
- [7] J. F. Lotspeich, R. R. Stephens and D. M. Henderson: IEEE J. Quantum Electron. **QE-18** (1982) 1253.
- [8] R. L. Byer, M. M. Choy, R. L. Herbst, D. S. Chemla and R. S. Feigelson: Appl. Phys. Lett. **24** (1974) 65.
- [9] K. Hara, T. Kojima and H. Kukimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1107.
- [10] S. M. Wasim: Solar Cells **16** (1986) 289.
- [11] R. S. Feigelson and R. K. Route: Opt. Eng. **26** (1987) 113.
- [12] R. S. Feigelson and R. K. Route: J. Crystal Growth **104** (1990) 789.
- [13] R. D. Tomlinson: Solar Cells **16** (1986) 17.
- [14] W. S. Weng, L. S. Yip, I. Shih and C. H. Champness: Can. J. Phys. **67** (1989) 294.
- [15] T. Matsumoto, H. Nakanishi and T. Ishida: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1263.
- [16] A. Yamauchi, H. Saito, H. Kinto and S. Iida: J. Crystal Growth **99** (1990) 752.
- [17] S. Chichibu, A. Iwai, S. Matsumoto and H. Higuchi: J. Crystal Growth **126** (1993) 635.
- [18] Y. Morita and T. Narusawa: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) L1379.
- [19] 山本信行、堀中博道: 応用物理 **61** (1992) 826.
- [20] J. C. Mikkelsen, Jr.: J. Electron. Mater. **10** (1981) 541.
- [21] L. S. Palatnik and E. I. Rogacheva: Sov. Phys. -Dokl. **12** (1967) 503.
- [22] T. F. Ciszek: J. Crystal Growth **70** (1984) 405.
- [23] M. Kokta, J. R. Carruthers, M. Grasso, H. M. Kasper and B. Tell: J. Electron. Mater. **5** (1976) 69.

- [24] J. J. M. Binsma, L. J. Giling and J. Bloem: *J. Crystal Growth* **50** (1980) 429.
- [25] J. C. Mikkelsen, Jr.: *Mater. Res. Bull.* **12** (1977) 497.
- [26] N. Yamamoto and T. Miyauchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **11** (1972) 1383.
- [27] H. J. Hsu, M. H. Yang, R. S. Tang, T. M. Hsu and H. L. Hwang: *J. Crystal Growth* **70** (1984) 427.
- [28] J. J. Hopfield: *J. Phys. & Chem. Solids* **15** (1960) 97.
- [29] 磯村滋宏: *応用物理* **43** (1974) 1184.
- [30] J. E. Jaffe and A. Zunger: *Phys. Rev.* **B29** (1984) 1882.
- [31] J. L. Shay and H. M. Kasper: *Phys. Rev. Lett.* **29** (1972) 1162.
- [32] O. Madelung ed.: *Semiconductors: Other than Group IV Elements and III-V Compounds* (Springer-Verlag, 1992).
- [33] B. Tell, J. L. Shay and H. M. Kasper: *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 2469.
- [34] J. L. Shay, P. M. Bridenbaugh and H. K. Kasper: *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 4491.
- [35] A. Ooe, N. Tsuboi and S. Iida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 2709.
- [36] O. Madelung ed.: *Landolt-Börnstein New Series III-17, Physics of Ternary Compounds* (Springer-Verlag, 1985).
- [37] H. Cheng, J. M. DePuydt, M. Hasse and J. E. Potts: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 848.
- [38] B. Tell, J. L. Shay and H. M. Kasper: *Phys. Rev.* **B4** (1971) 2463.
- [39] H. J. Höbner, G. Kühn and A. Tempel: *Kristall und Technik* **15** (1980) K45.
- [40] K. Hirakawa, H. Nakamura and M. Aoki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** (1985) 265.
- [41] R. H. Plovnick: *Mater. Res. Bull.* **10** (1975) 555.
- [42] H. J. Höbner, G. Kühn and A. Tempel: *J. Crystal Growth* **53** (1981) 451.
- [43] H. J. Höbner, G. Kühn, A. Tempel and H. Neumann: *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** (1981) 307.
- [44] H. Asai and K. Sugiyama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** (1981) 1401.
- [45] K. Sugiyama, A. Sawada, K. Ito, S. Iwasaki and T. Endo: *J. Crystal Growth* **84** (1987) 673.
- [46] K. Sugiyama and A. Sawada: *J. Cryst. Growth* **91** (1988) 527.
- [47] M. L. Fearheiley, N. Dietz, M. Birkholz and C. Höpfner: *J. Electron. Mater.* **20** (1991) 175.
- [48] H. Takenoshita, T. Nakau and I. Nakao: *Proc. 4th Int. Conf. Ternary & Multinary Compounds, Tokyo*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980) Suppl. 19-3, p. 33.
- [49] M. L. Fearheiley: *Solar Cells* **16** (1986) 91.
- [50] 大木道則、大沢利昭、田中元治、千原秀昭 編: "化学大事典" (東京化学同人, 1989).

- [51] C. C. Hein: U. S. Patent No. 2, 747971 (1956).
- [52] R. Triboulet: Rev. Physique Appl. **12** (1977) 123.
- [53] R. Triboulet, A. Lasbley, B. Toulouse and R. Granger: J. Crystal Growth **79** (1986) 695.
- [54] D. R. Mason and J. S. Cook: J. Appl. Phys. **32** (1961) 475.
- [55] J. D. Broder and G. A. Wolff: J. Electrochem. Soc. **110** (1963) 1150.
- [56] G. A. Wolff, H. E. LaBelle, Jr. and B. N. Das: Trans. Met. Soc. AIME **242** (1968) 436.
- [57] G. A. Wolff and A. I. Mlavsky: *Crystal Growth, Theory and Techniques* ed. C. H. L. Goodman (Plenum, London, 1974) Vol. 1, Chap. 3, p. 193.
- [58] L. Mandel, R. D. Tomlinson and M. J. Hampshire: J. Crystal Growth **36** (1976) 152.
- [59] 例えば、伊藤糾次、犬塚直夫: "結晶成長" (コロナ社, 1976).
- [60] 大川章哉: "結晶成長" (裳華房, 1977).
- [61] R. Schoenholz, R. Dian and R. Nitsche: J. Crystal Growth **72** (1985) 72.
- [62] W. N. Honeyman: J. Phys. & Chem. Solids **30** (1969) 1935.
- [63] J. J. M. Binsma, W. J. P. Van Enckevort and G. W. M. Staarink: J. Crystal Growth **61** (1983) 138.
- [64] I. V. Bodnar, I. T. Bodnar and A. A. Vaipolin: Crystal Res. and Technol. **19** (1984) 1553.
- [65] 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会 編: "マイクロビームアナリシス" (朝倉書店, 1990) p. 207.
- [66] J. I. Pankove: *Optical Processes in Semiconductors* (Dover, New York, 1971) Chap. 3, p. 34.
- [67] S. Endo, T. Irie and H. Nakanishi: Solar Cells **16** (1986) 1.
- [68] O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry, 5th ed.* (Pergamon, Oxford, 1989).
- [69] M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys, 2nd ed.* (McGraw-Hill, New York, 1958) p. 590.
- [70] M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys, 2nd ed.* (McGraw-Hill, New York, 1958) p. 582.
- [71] S. Kobayashi, N. Tsuboi and F. Kaneko: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 220.
- [72] S. Shirakata and S. Isomura: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1666.
- [73] G. Massé: J. Appl. Phys. **58** (1985) 930.
- [74] S. Shirakata, K. Murakami and S. Isomura: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) 1728.
- [75] R. Baciewicz, J. R. Durrant, T. F. Ciszek and S. K. Deb: *Proc. 7th Int. Conf. Ternary & Multinary Compounds, Colorado* (Materials Research Soc., Pittsburgh, PA, 1987) p. 155.

- [76] G. Massé and N. Lahlou and N. Yamamoto: J. Appl. Phys. 51 (1980) 4981.
- [77] K. J. van der Pauw: Philips Res. Repts 13 (1958) 1.
- [78] K. Seeger: *Semiconductor Physics, An Introduction, 5th ed.* (Springer-Verlag, 1991) p. 163.
- [79] A. Rockett and R. W. Birkmire: J. Appl. Phys. 70 (1991) R81.
- [80] P. Migliorato, J. L. Shay, H. M. Kasper and S. Wagner: J. Appl. Phys. 46 (1975) 1777.
- [81] P. W. Yu: J. Appl. Phys. 47 (1976) 677.
- [82] F. A. Abou-Elfotouh, D. J. Dunlavy, D. Cahen, R. Noufi, L. L. Kazmersk and K. J. Bachmann: Proc. Crystal Growth and Charact. 10 (1984) 365.
- [83] G. Massé and E. Redjai: J. Appl. Phys. 56 (1984) 1154.
- [84] P. Lang, H. Neff, M. Fearheiley and K. J. Bachmann: Phys. Rev. B31 (1985) 4074.
- [85] H. Neumann and R. D. Tomlinson: Solar Cells 28 (1990) 301.
- [86] E. K. Belova, V. K. Koshkin and L. S. Palatnik: Inorg. Mater. 3 (1967) 543.
- [87] L. S. Palatnik, E. K. Belova, L. V. Atroshchenko and Y. F. Komnik: Sov. Phys. -Crystallogr. 10 (1966) 395.
- [88] J. N. Holonyak and S. F. Bevacqua: Appl. Phys. Lett. 1 (1962) 82.
- [89] 例えば、永井治男、安達定雄、福井孝志: "Ⅲ-V族半導体混晶" (コロナ社, 1988).
- [90] K. Sato, K. Tanaka, K. Ishii and S. Matsuda: J. Crystal Growth 99 (1990) 772.
- [91] N. Yamamoto and T. Miyauchi: J. Phys. C3 Suppl. 36 (1975) 155.
- [92] I. V. Bodnar and A. I. Lukomskii: Phys. Stat. Sol. (a) 98 (1986) K165.
- [93] A. Shaikat: J. Phys. Chem. Solids 51 (1990) 1413.
- [94] S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed.* (John Wiley & Sons, New York, 1981).
- [95] C. Paorici, L. Zanotti, N. Romeo, G. Sberveglieri and L. Tarricone: Solar Energy Mater. 1 (1979) 3.
- [96] M. Robbins and V. H. Lambrecht, Jr.: Mater. Res. Bull. 8 (1973) 703.
- [97] T. Tinoco, C. Rincón, M. Quintero and G. S. Pérez: Phys. Stat. Sol. (a) 124 (1991) 427.
- [98] W. Gebicki, M. Igalson, W. Zajac and R. Trykozko: J. Phys. D: Appl. Phys. 23 (1990) 964.
- [99] I. V. Bodnar, A. A. Vaipolin and L. S. Unyarkha: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater. 21 (1985) 1656.
- [100] I. V. Bodnar, N. L. Gil and A. I. Lukomskii: Sov. Phys. Semicond. 17 (1983) 333.

- [101] T. Miyauchi, N. Yamamoto, Y. Hamakawa and T. Nishino: *Jpn. J. Appl. Phys.* **12** (1973) 606.
- [102] N. Yamamoto: *Proc. 4th Int. Conf. Ternary & Multinary Compounds, Tokyo*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980) Suppl. 19-3, p. 95.
- [103] M. P. Vecchi and J. Ramos: *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 2958.
- [104] G. Massé, N. Lahlou and C. Butti: *J. Phys. Chem. Solids* **42** (1981) 449.
- [105] P. Lange, H. Neff, M. L. Fearheiley and K. J. Bachmann: *J. Electron. Mater.* **14** (1985) 667.
- [106] H. Y. Ueng and H. L. Hwang: *J. Phys. Chem. Solids* **50** (1989) 1297.
- [107] P. Gille: *Crystal Res. & Technol.* **23** (1988) 481.
- [108] H. Neumann: *Crystal Res. & Technol.* **18** (1983) 483.
- [109] H. Neumann and G. Kuhn: *J. Less-Common Metals* **155** (1989) L13.
- [110] T. Yamaguchi, J. Matsufusa and A. Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L703.
- [111] E. Gombia, F. Leccabue, R. Panizzieri and C. Pelosi: *Prog. in Crystal Growth and Charact.* **10** (1984) 167.
- [112] K. Sugiyama: *J. Crystal Growth* **89** (1988) 579.
- [113] T. Miyazaki, S. Shirakata and S. Isomura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1850.
- [114] S. Shirakata, T. Miyazaki and S. Isomura: *Mater. Sci. Forum* **117-118** (1993) 489.
- [115] M. P. Vecchi, J. Ramos and W. Giriat: *Solid-State Electron.* **21** (1978) 1609.
- [116] J. Stankiewicz, W. Giriat, J. Ramos and M. P. Vecchi: *Solar Energy Mater.* **1** (1979) 369.
- [117] N. Yamamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **15** (1976) 1909.
- [118] G. B. Stringfellow: *J. Crystal Growth* **27** (1974) 21.
- [119] I. A. Aksenov, C. A. Grutso, L. A. Makovetskaya, G. P. Popelnyuk and V. A. Rubtsov: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Neorgan. Mater.* **24** (1988) 560.
- [120] P. C. Donohue, J. D. Bierlein, J. E. Hanlon and H. S. Jarrett: *J. Electrochem. Soc.* **121** (1974) 829.
- [121] I. A. Aksenov, A. I. Lukomskii and L. A. Makovetskaya: *Phys. Stat. Sol. (a)* **111** (1989) K109.
- [122] S. Chichibu, M. Shishikura, J. Ino and S. Matsumoto: *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 1648.
- [123] S. Chichibu, S. Shirakata, R. Sudo, M. Uchida, Y. Harada, S. Matsumoto, H. Higuchi and S. Isomura: *Proc. 9th Int. Conf. Ternary & Multinary Compounds, Yokohama*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) Suppl. 32-3, p. 139.

- [124] M. Susaki, T. Miyauchi, H. Horinaka and N. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **17** (1978) 1555.
- [125] Y. Morita and T. Narusawa: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L1238.
- [126] S. Chichibu, S. Shirakata, S. Isomura, S. Matsumoto and H. Higuchi: Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 3306.
- [127] M. Bettini: Solid State Commun. **13** (1975) 599.
- [128] G. B. Stringfellow: *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy, Theory and Practice* (Academic Press, San Diego, CA, 1989) p. 65.
- [129] H. Neumann: Crystal Res. Technol. **18** (1983) 665.
- [130] Y. Morita and T. Narusawa: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L1396.
- [131] K. Hara, T. Shinozaki, J. Yoshino and H. Kukimoto: J. Crystal Growth **93** (1988) 771.
- [132] T. Honda, H. Akita, S. Kitoh, K. Hara, J. Yoshino and H. Kukimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L563.
- [133] I. V. Bodnar and N. S. Orlova: Crystal Res. Technol. **21** (1986) 1091.
- [134] J. Y. Tsao: *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy* (Academic Press, San Diego, CA, 1993) p. 102.
- [135] S. R. Sashital and A. L. Gentile: J. Crystal Growth **69** (1984) 379.
- [136] R. C. Weast ed.: *CRC Handbook of Chem. and Phys. 59th ed. 1978-1979*, D-236.
- [137] H. Rau: J. Chem. Thermodynamics **6** (1974) 525.
- [138] ア・イ・イエヒーモフ、エリ・ペ・ペロルーコフ、イ・ヴェ・ワシリコワ、ヴェ・ベ・チェチェフ: "無機化合物の物性定数表", 遠藤敬一訳 (日ソ通信社, 1983).
- [139] T. E. Joyce and E. J. Rolinski: J. Phys. Chem. **76** (1972) 2310.
- [140] S. Shirakata, I. Aksenov, K. Sato and S. Isomura: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L1071.
- [141] K. Sugiyama, K. Mori, M. Tajima and H. Miyake: J. Crystal Growth **118** (1992) 41.
- [142] K. C. Mills: *Thermodynamic Data for Inorganic Sulfides, Selenides and Tellurides* (Butterworths, London, 1974).

研究業績目録

【1】 発表論文

本研究に関連する発表論文

- 1) K. Sugiyama, S. Iwasaki, T. Endo and H. Miyake;
"Photoluminescence of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ Crystals Grown by Chemical Vapor Transport", J. Appl. Phys., **65** (1989) 5212-5215.
- 2) K. Sugiyama, H. Kato and H. Miyake;
"Growth of CuGaSe_2 Single Crystals by the Traveling Heater Method", J. Crystal Growth, **98** (1989) 610-616.
- 3) H. Miyake and K. Sugiyama;
"Phase Diagram of the CuGaS_2 -In Pseudobinary System", Jpn. J. Appl. Phys., **29** (1990) L998-L1000.
- 4) H. Miyake and K. Sugiyama;
"Growth of Bulk CuGaS_2 Single Crystals Using Solution Bridgman Method", Jpn. J. Appl. Phys., **29** (1990) L1001-L1003.
- 5) H. Miyake and K. Sugiyama;
"Growth of CuGaS_2 Single Crystals by Traveling Heater Method", Jpn. J. Appl. Phys., **29** (1990) L1859-L1861.
- 6) H. Miyake and K. Sugiyama;
"Solution Growth of CuGaS_2 Single Crystals", Proc. 8th Int. Conf. Ternary & Multinary Compounds, Kishinev, eds. S. I. Radutsan and C. Schwab, (Shtiintsa Press, Kishinev, 1990) Vol. 1, pp. 117-120.
- 7) K. Sugiyama, K. Mori and H. Miyake;
"Epitaxial Growth of CuAlSe_2 on CuGaSe_2 Substrates", J. Crystal Growth, **113** (1991) 390-394.
- 8) K. Sugiyama, K. Mori, M. Tajima and H. Miyake;
"Thermodynamic Study of Equilibrium in the $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ - I_2 System", J. Crystal Growth, **118** (1992) 41-48.
- 9) H. Miyake and K. Sugiyama;
"Photoluminescence Characteristics of $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ Solid Solutions Grown by Iodine Transport Technique", J. Appl. Phys., **72** (1992) 3697-3701.

- 10) H. Miyake and K. Sugiyama;
"Seeded Growth of CuGaSe₂ Single Crystals Using Traveling Heater Method", J. Crystal Growth, **125** (1992) 381-383.
- 11) H. Miyake and K. Sugiyama;
"THM Growth and Properties of CuInSe₂ Single Crystals", J. Crystal Growth, **125** (1992) 548-552.
- 12) H. Miyake, M. Hata and K. Sugiyama;
"Solution Growth of CuGaS₂ and CuGaSe₂ Using CuI Solvent", J. Crystal Growth, **130** (1993) 383-388.
- 13) H. Miyake, T. Hayashi and K. Sugiyama;
"Preparation of CuGa_xIn_{1-x}S₂ Alloys from In Solutions", J. Crystal Growth, **134** (1993) 174-180.
- 14) H. Miyake and K. Sugiyama;
"Single Crystal Growth of Cu-III-VI₂ Semiconductors by THM", Proc. 9th Int. Conf. Ternary & Multinary Compounds, Yokohama, Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) Suppl. 32-3, 156-160.

その他の発表論文

- 1) H. Miyake, Y. Yuba, K. Gamo, S. Namba and T. Shiokawa;
"Defects Induced by Focused Ion Beam Implantation in GaAs", J. Vac. Sci. Technol., **B6** (1988) 1001-1005.
- 2) K. Gamo, H. Miyake, Y. Yuba, S. Namba, R. Mimura and R. Aihara;
"Defect Study in GaAs Bombarded by Low Energy Focused Ion Beams", J. Vac. Sci. Technol., **B6** (1988) 2124-2127.
- 3) H. Miyake, Y. Yuba, K. Gamo, S. Namba, R. Mimura and R. Aihara;
"Distribution Profiles and Annealing Characteristics of Defects in GaAs Induced by Low-energy FIB Irradiation", Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) L2037-L2039.
- 4) T. Endo, Y. Hirotsuki, E. Uchida, H. Miyake and K. Sugiyama;
"Deep Levels in Electron-Irradiated GaP at 10 MeV", Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) 1864-1870.
- 5) K. Sugiyama, K. Mori and H. Miyake;
"Study of Fluorination of CdTe Surfaces", Thin Solid Films, **198** (1991) 347-355.

【2】学会誌解説

- 1) 三宅 秀人、杉山 耕一；
"THM法によるカルコパイライト型半導体単結晶の作製”，
日本結晶成長学会誌，Vol.19（1992）pp.217-223.

【3】口頭発表

国際会議

- 1) H.Miyake, Y.Yuba, K.Gamo, S.Namba and T.Shiokawa;
"Defects Induced by Focused Ion Beam Implantation in GaAs",
Japan-U.S. Seminar on Focused Ion Beam Technology and Applications,
Osaka, Japan, Nov. (1988).
- 2) H.Miyake and K.Sugiyama;
"Solution Growth of CuGaS₂ Single Crystals", 8th International
Conference of Ternary & Multinary Compounds, Kishinev, USSR, Sep.
(1990).
- 3) H.Miyake and K.Sugiyama;
"Single Crystal Growth of Cu-III-VI₂ Semiconductors by THM" (invited),
9th International Conference of Ternary & Multinary Compounds,
Yokohama, Japan, Aug. (1993).

国内会議

- 1) 三宅 秀人、岩崎 智、遠藤 民生、杉山 耕一；
"ヨウ素輸送法によるCuAl_xIn_{1-x}S₂の結晶成長”
第49回応用物理学会学術講演会，富山大学，1988.10
- 2) 三宅 秀人、遠藤 民生、杉山 耕一；
"CuAl_xIn_{1-x}S₂の結晶成長と溶解度ギャップ”
第36回応用物理学会関係連合講演会，千葉大学，1989.3
- 3) 三宅 秀人、森 晃一、遠藤 民生、杉山 耕一；
"In溶媒によるCuGa_xIn_{1-x}S₂の溶液成長”
第50回応用物理学会学術講演会，福岡工業大学，1989.9

- 4) 三宅 秀人、杉山 耕一；
"CuGaS₂のバルク単結晶成長"
第37回応用物理学会関係連合講演会，東洋大学，1990.3
- 5) 三宅 秀人、杉山 耕一；
"CuGaS₂のT H M成長と評価"
第51回応用物理学会学術講演会，岩手大学，1990.9
- 6) 森 晃一、三宅 秀人、杉山 耕一；
"CuGaSe₂上へのCuAlSe₂の気相エピタキシャル成長"
第51回応用物理学会学術講演会，岩手大学，1990.9
- 7) 田嶋 正俊、三宅 秀人、杉山 耕一；
"CuGaSe₂のT H M成長の低温化"
第38回応用物理学会関係連合講演会，東海大学，1991.3
- 8) 三宅 秀人、豊田 健治、山田 充孝、杉山 耕一；
"ヨウ素輸送法によるCuAl_xIn_{1-x}Se₂の結晶成長とフォトルミネセンス"
第38回応用物理学会関係連合講演会，東海大学，1991.3
- 9) 山田 充孝、三宅 秀人、杉山 耕一；
"CuGaS₂上へのCuAlS₂の気相エピタキシャル成長"
第52回応用物理学会学術講演会，岡山理科大学，1991.10
- 10) 林 亨、三宅 秀人、杉山 耕一；
"CuGa_xIn_{1-x}S₂バルク単結晶のT H M成長"
第52回応用物理学会学術講演会，岡山理科大学，1991.10
- 11) 山田 充孝、三宅 秀人、杉山 耕一；
"CuAlS₂の気相エピタキシャル成長と評価"
第39回応用物理学会関係連合講演会，日本大学，1992.3
- 12) 田嶋 正俊、向井 達哉、三宅 秀人、杉山 耕一；
"Seed結晶を用いたCuGaSe₂のT H M成長"
第39回応用物理学会関係連合講演会，日本大学，1992.3
- 13) 畑 守樹、三宅 秀人、杉山 耕一；
"CuI溶媒によるCuGaX₂(X=S, Se)の溶液成長"
第53回応用物理学会学術講演会，関西大学，1992.9

- 14) 三宅 秀人、杉山 耕一；
"T H M法によるCuInSe₂のバルク単結晶成長"
第53回応用物理学会学術講演会，関西大学，1992.9
- 15) 小井 良治、三宅 秀人、杉山 耕一；
"CuGaSe₂上へのCuAlSe₂の気相エピタキシャル成長（Ⅱ）"
第53回応用物理学会学術講演会，関西大学，1992.9
- 16) 向井 達哉、三宅 秀人、杉山 耕一；
"Cu(AlGa)Se₂-In系の状態図"
第40回応用物理学会関係連合講演会，青山学院大学，1993.3
- 17) 畑 守樹、三宅 秀人、杉山 耕一；
"CuI溶媒を用いたCuGaS₂のT H M成長"
第54回応用物理学会学術講演会，北海道大学，1993.9
- 18) 北川 明芳、浜村 寛、三宅 秀人、杉山 耕一；
"ヨウ素輸送法によるCuGaS₂のエピタキシャル成長（開管法）"
第54回応用物理学会学術講演会，北海道大学，1993.9

研究会等

- 1) 杉山 耕一、三宅 秀人
"CuGaSe₂のT H M成長"
三元オプトエレクトロニクス材料コロキウム，東京農工大学，1988.11
- 2) 三宅 秀人、杉山 耕一
"CuGaS₂のバルク単結晶成長～溶液Bridgman成長法、T H M～"
三元及び多元化合物半導体の結晶成長と物性評価，東北大学金属材料研究所，
1990.6

