

Title	I-III-VI <sub>2</sub> (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	<a href="https://doi.org/10.11501/3097471">https://doi.org/10.11501/3097471</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏 名	三宅 秀人
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 1 1 4 3 4 号
学位授与年月日	平成 6 年 4 月 2 1 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	I-III-VI <sub>2</sub> (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
論文審査委員	(主査) 教授 蒲生 健次 (副査) 教授 濱川 圭弘 教授 小林 猛 教授 奥山 雅則

## 論文内容の要旨

I-III-VI<sub>2</sub> 族カルコパイライト型半導体は、直接遷移型のバンドの構造を持つ。このうち、CuAlSe<sub>2</sub> 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 CuInSe<sub>2</sub> 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。

このような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。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、CuGaS<sub>2</sub> や CuAlSe<sub>2</sub> 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として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、これらの研究成果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を得る成長法であり、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 CuGaS<sub>2</sub> や CuGaSe<sub>2</sub>、および CuInSe<sub>2</sub> の溶液成長

に関する研究について述べた。まず、 $\text{CuGaS}_2 - \text{In}$ 、 $\text{CuGaSe}_2 - \text{In}$  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、その電気的・光学的特性を評価した。次に、種結晶を用いた THM 成長によって、歩留の向上と結晶方位の簡便な決定が可能であること、THM 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。 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2 - \text{In}$  系および、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2 - \text{In}$  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  $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_2$  結晶および  $\text{CuGa}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{Se}_2$  混晶のバルク単結晶の THM 法によって作製した。 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2 - \text{In}$  系では、 $1000^\circ\text{C}$ 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 を用い、CuI 溶媒による  $\text{CuGaS}_2$  と  $\text{CuGaSe}_2$  の溶液成長に関する研究について述べた。 $\text{CuGaS}_2 - \text{CuI}$  系および  $\text{CuGaSe}_2 - \text{CuI}$  系状態図を作成し、 $\text{CuGaS}_2$  および  $\text{CuGaSe}_2$  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 THM 法によって、 $\text{CuGaS}_2$  のバルク単結晶を成長する条件を決定した。

第6章では、ヨウ素輸送法による Al 系カルコパイライト型半導体混晶の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  $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  の混晶の成長を行い、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、発光に関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  $\text{CuAlS}_2$  および  $\text{CuAlSe}_2$  の気相エピタキシャル成長について述べた。基板結晶には、エピタキシャル層と同族の  $\text{CuGaS}_2$ 、 $\text{CuGaSe}_2$ 、および In 溶液の THM 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。

## 論文審査の結果の要旨

I-III-VI<sub>2</sub> 族カルコパイライト型半導体は、直接遷移型のバンド構造を持ち、青色発光素子や太陽電池など光エレクトロニクス素子用材料として注目されているが、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い。

本論文は、THM 法 (移動ヒーター法) を用いることによって、この半導体のバルク単結晶成長と、さらに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に成功した成果についてまとめたものである。エピタキシャル成長は、これまで GaP や GaAs 基板を用いて行われているが、異種基板上では熱膨張係数の違いや相互拡散による界面反応などの問題があり、同族基板上での成長が望まれていたものである。

In 溶媒によるカルコパイライト型三元半導体結晶  $\text{CuGaS}_2$ 、 $\text{CuGaSe}_2$ 、 $\text{CuInSe}_2$  および他のカルコパイライトや ZnS や ZnSe などの II-VI 族半導体とのヘテロエピタキシーに望まれる四元混晶  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 、 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 、および  $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  の溶液成長のため、まず、これまであまり知られていない In 溶液での状態図を作成し、溶解度ギャップの存在域を調べ、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に成功している。次に、種結晶をもちいて、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、THM 成長のゾーンの溶質をアニオン (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などを見出している。

る。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、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成長している。

In 溶媒として用いると、In を数%含む結晶となる。これまで、ヨウ素輸送法による気相成長では CuI が成長表面に生じ、この Cu 融液を介した成長が起こっていることが指摘されていたが、本論文では、これに着目して I の他には同じ構成元素である Cu のみを含む CuI を溶媒として用いることを試み、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持つ  $\text{CuGaS}_2$  と  $\text{CuGaSe}_2$  結晶を成長している。

$\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ 、 $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  および  $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  混晶は、II-VI 族と格子整合し、ヘテロ構造型短波長光デバイスとして期待できる。この混晶はこれまで得られていなかったが、ヨウ素輸送法により、これらの混晶が x の全域で成長可能であることを見出している。さらに、閉管式ヨウ素輸送法によるエピタキシャル成長によって、In 溶媒を用いて成長したバルク結晶上に平滑で良質のエピタキシャル膜を再現性良く成長する事に成功している。

これらの結果は、新しい光エレクトロニクス用の材料開発に重要な成果で、半導体工学の進歩に貢献するところ大であり、博士（工学）論文として価値あるものと認める。