

令和五年度 修士論文

遊星ボールミルを用いた  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  結晶の作製

指導教員 尾崎 俊二 准教授

群馬大学大学院理工学府 理工学専攻

電子情報・数理教育プログラム

海野 碧志

# 目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景および目的 .....	1
1.2 本論文の構成.....	2
参考文献.....	3
第2章 測定原理および解析方法 .....	4
2.1 X線回折法 .....	4
2.1.1 X線回折法とは .....	4
2.1.2 測定原理.....	4
2.1.3 ディフラクトメーター法 .....	5
2.2 光吸収測定 .....	6
2.2.1 光吸収測定とは .....	6
2.2.2 測定原理.....	6
2.2.3 実験系.....	7
参考文献.....	7
第3章 試料作製 .....	8
3.1 結晶作製方法 .....	8
3.2 遊星ボールミルによる結晶作製.....	8
3.2.1 遊星ボールミルによって作製した結晶粉末のアニール .....	9
3.3 垂直ブリッジマン法による結晶作製.....	10
3.3.1 石英管の処理とアンプルの真空封入方法.....	10
3.3.2 カーボンコート処理 .....	11
3.3.3 垂直ブリッジマン法による結晶成長.....	11
3.4 垂直ブリッジマン法で作製した結晶の鏡面研磨.....	13
3.4.1 鏡面研磨 .....	13
参考文献.....	13
第4章 $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ 結晶の評価 .....	14
4.1 X線回折(XRD)測定による結晶構造の評価.....	14
4.1.1 遊星ボールミルを用いて作製した結晶の XRD 測定による評価と考察 .....	14
4.1.2 回転時間における $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ 結晶の結晶性の比較と考察 .....	16
4.1.3 遊星ボールミルを用いて作製した結晶をアニール処理した試料の XRD 測定による評価と考察 .....	17
4.1.4 垂直ブリッジマン法によって育成した結晶の XRD 測定による評価と考察 .....	20
4.2 光吸収測定 .....	24
4.2.1 光吸収測定結果と考察 .....	24

参考文献.....	26
第 5 章 結論.....	27
研究業績.....	28
謝辞.....	29

# 第 1 章 序論

## 1.1 研究背景および目的<sup>1), 2), 3)</sup>

近年、自然エネルギーによる発電電力量が増加している。それに伴い太陽光発電の導入量も著しく増加している。太陽電池の材料としては Si が広く使用されているが、Si のバンドギャップエネルギーは 1.1 eV と小さい。また、間接遷移型半導体であるため、光吸収係数が小さく効率よく太陽光を吸収できないという問題が存在する。この問題を解決するために注目を集めているのがカルコパイライト構造の 3 元化合物半導体である  $\text{CuInSe}_2$ (CIS)系半導体や In の一部を Ga に置き換えた  $\text{Cu(In, Ga)Se}_2$ (CIGS)系半導体である。多元化合物半導体は Fig. 1.1 のアダマンティン系列に対応する元素を組み合わせることによって作製が可能である。CIS や CIGS にはバンドギャップエネルギーが可変であること、また、直接遷移型半導体であるため光吸収係数が大きいなどの利点がある。そのため CIS、CIGS 系半導体を用いた太陽電池は Si を用いたものより優れた変換効率をもつ太陽電池として期待されている。しかし、CIS、CIGS にはレアメタルである In 使用しているという問題がある。In は主に透明導電膜に利用されている機能材料であり、近年需要が急速に増加していることや中国などの一部の国からしか算出されないことから資源的な制約が今後起きることが懸念されている。レアメタルである In を Zn と Sn で置き換えたケステライト構造の 4 元化合物半導体である  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$  はバンドギャップエネルギーが 1.0 eV から 1.5 eV の範囲で可変であることから、盛んに研究されている。しかし、Cu を Ag で置き換えた、Ag 系である  $\text{Ag}_2\text{ZnSn(S, Se)}_4$  は光電変換用途での応用は報告されていない。 $\text{Ag}_2\text{ZnSn(S, Se)}_4$  は 4 元化合物半導体でありケステライト構造をとると言われている。また、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$  より広いバンドギャップエネルギーを持つと言われている。

本研究では、Fig. 1.2 に示すようなケステライト構造をとる  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  に注目した。 $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  は  $\text{AgInSe}_2$  の 3 族元素である In を 2 族の亜鉛(Zn)と 4 族の錫(Sn)で置き換えた I - II - IV - VI 族の 4 元化合物半導体である。 $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  半導体を太陽電池などのデバイスに応用するには基礎電子物性を明らかにすることが重要である。しかし、 $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  は 4 元化合物半導体であるため、結晶の作製が困難であり、研究報告が非常に少ない。そのため未だ明らかになっていない基礎物性も多くある。本研究では、垂直ブリッジマン法および遊星ボールミルを用いて  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  結晶の作製を目的とした。また、光吸収測定による光学的評価を行うことで、この半導体の基礎物性について明らかにすることを目的とした。

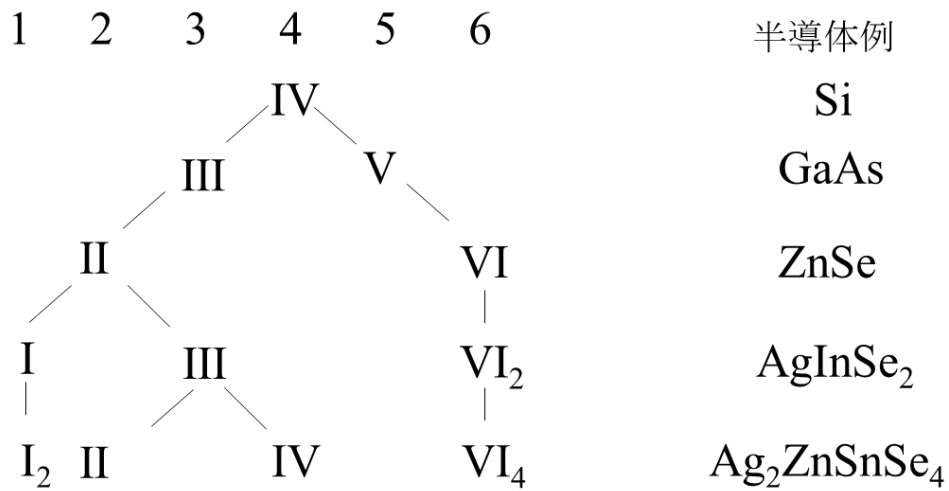


Fig. 1.1 アダマンティン系列

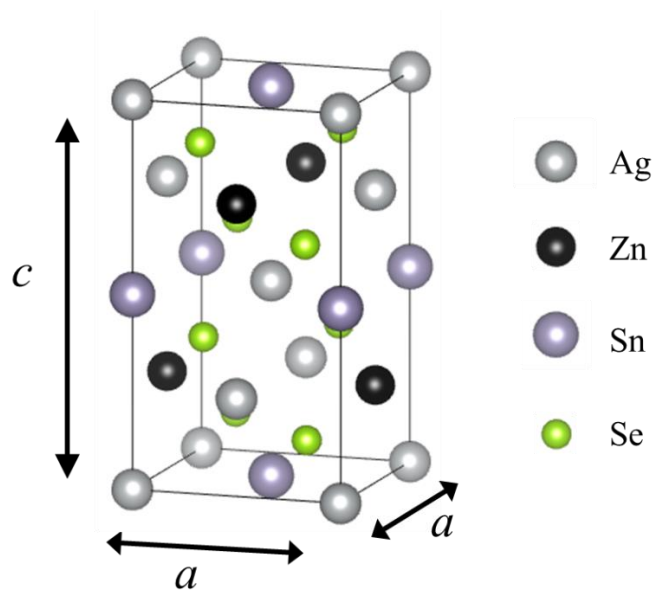


Fig. 1.2 ケステライト構造の例(Ag<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>)

## 1.2 本論文の構成

本論文は全5章で構成される。

第1章では研究背景と目的について述べた。

第2章では本研究で行った測定の原理と実験方法について述べた。

第3章ではAg<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>結晶作製方法について述べた。

第4章ではXRD測定と、光吸収測定の結果と解析結果について述べた。

第5章では本研究の結論について述べた。

#### 参考文献

- 1) W Gong, T Tabata, K Takei, M Morihama, T Maeda, and T Wada, Crystallographic and optical properties of  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{ZnSnS}_4$  and  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{ZnSnSe}_4$  solid solutions, *Phys Status Solidi C* **12**, 700-703 (2015).
- 2) 永島 崇弘, 修士学位論文  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の結晶成長とバンド構造の評価 (2017).
- 3) 南波 徹, 修士学位論文  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  半導体結晶の育成と光学特性及びバンド構造の評価 (2011).

## 第2章 測定原理および解析方法

### 2.1 X線回折法<sup>1)</sup>

#### 2.1.1 X線回折法とは

結晶は、原子または分子が規則的に配列して空間格子を形成している。その間隔は 2~3 Å 程度である。それに対して、典型的な X 線の波長は 1 Å 程であり結晶内の格子点間隔に比べて短い。そのため、結晶に X 線を照射すると結晶は三次元回折格子のようにふるまい X 線は散乱される。散乱された X 線は、位相がそろったときに干渉し、特定の方向で強め合う。この現象が X 線の回折であり、この回折現象を測定することで回折角の位置・強度が測定できる。これが X 線回折法である。回折角の位置・強度は結晶構造に特有であるため、測定した X 線回折パターンと既知物質の回折パターンを比較することで測定試料の同定が可能である。また、X 線回折パターンには格子定数や格子面の配列についての情報も含まれており、様々な分析が可能である。

#### 2.1.2 測定原理

Fig. 2.1 のように面間隔  $d$  の結晶格子内に波長  $\lambda$  の X 線が入射角  $\theta$  で入射したときを考える。格子面 P で反射した X 線と格子面 Q で反射した X 線は干渉し合い、P 面で反射した X 線と Q 面で反射した X 線の光路差  $CB+BD$  が波長の整数倍になるとき 2 つの格子面で反射した X 線の位相がそろい、互いに強め合う。すなわち、回折条件は、

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

となる。これをブラッグの回折条件といい、回折角  $\theta$  をブラッグ角、 $n$  を反射の次数という。

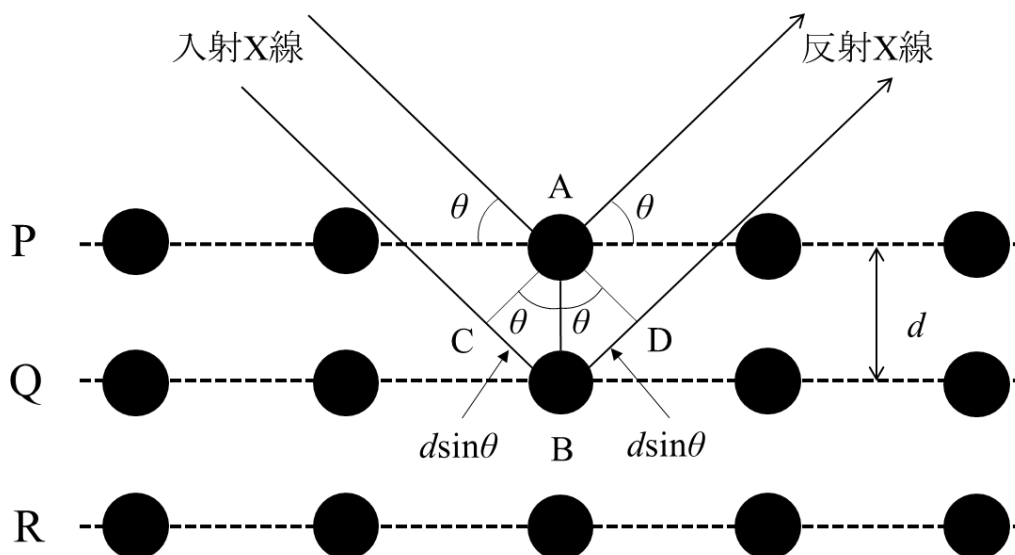


Fig. 2.1 原子の回折モデル

### 2.1.3 ディフракトメーター法

本研究では、結晶の格子面数や面間隔を求めることのできるディフракトメーター法を用いた。粉末や多結晶の測定の際に使用される。ディフракトメーターは回折角を正確に測ることができるゴニオメーター、スリット系、計数管とその計数回路、記録計から構成されている。Fig. 2.2 にディフракトメーターの光学系を示す。

ディフракトメーターの原理について説明する。粉末や多結晶の試料は結晶粒があらゆる方向を向いているため、入射角  $\theta$  で X 線を入射させたときブラッグの回折条件を満たす結晶粒が多数存在する。面間隔  $d$  の格子面を考えると回折線は入射方向を中心軸として反射角  $2\theta$  の円錐にそって出てくる。異なる面間隔の格子面に対しては、それぞれに対応した回折線が円錐状に放出される。つまり、入射 X 線に対して  $2\theta$  の方向に計数管をおき、試料と計数管を 1:2 の速度比で  $\theta$ - $2\theta$  回転させることによって回折図形を得ることができる。

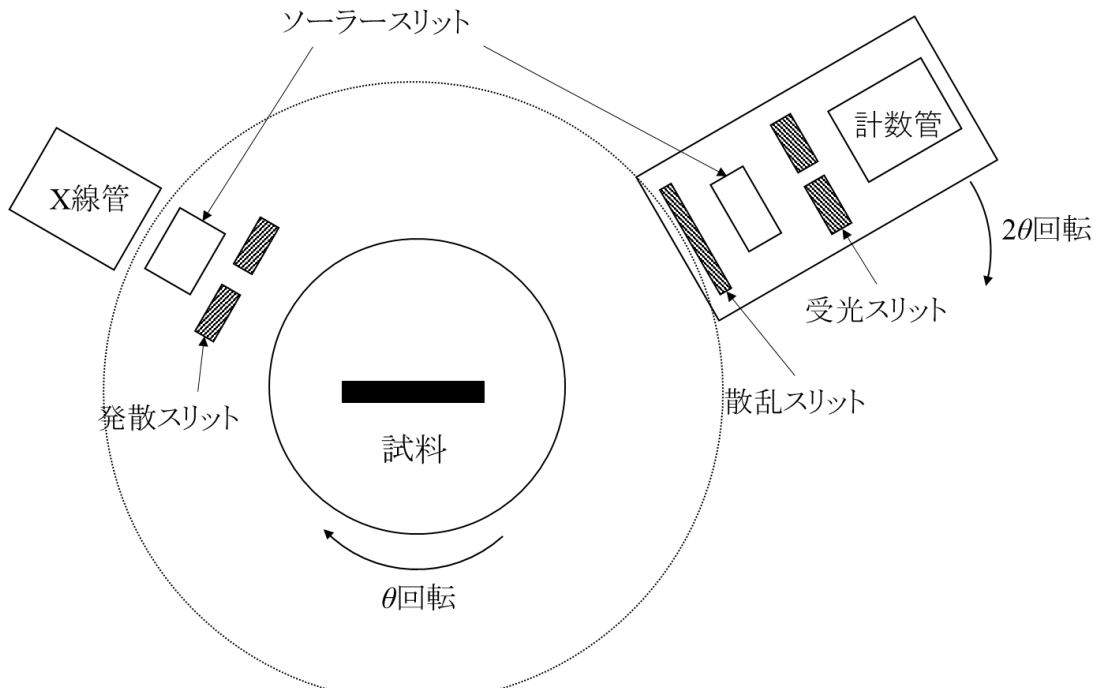


Fig.2.2 ディフракトメーターの光学系



## 2.2 光吸収測定<sup>1),2)</sup>

### 2.2.1 光吸収測定とは

ある特定の波長に対して、半導体がどのような吸収係数あるいは反射率を持つか測定することはその半導体を応用するに当たって重要かつ基本的な情報を提供する。また、光吸収スペクトルや反射スペクトルには半導体のエネルギー帯構造が強く反映されており、その測定により、エネルギー帯に対する多くの基本情報を得ることができる。そのため、新たな半導体材料が発見された際は、光吸収測定を行い、その解析を行うことで大まかなエネルギー構造を知ることが重要である。光学測定で半導体のバンドギャップエネルギーを求める際、基本的には吸収スペクトルの解析によって求められる。

### 2.2.2 測定原理

物質に光が照射されると、Fig. 2.3 に示すように一部の光は反射され残りの光は物質の内部に侵入していく。ある点  $x$  における光強度を  $I(x)$  とすると、 $x$  から  $x+dx$  進む間に吸収される量  $dI(x)$  は、 $x$  点における光強度  $I(x)$  と進む距離  $dx$  の積に比例するはずであるから、

$$dI(x) = -\alpha I(x) dx \quad (2.2)$$

と書ける。ここで、比例係数は  $\alpha$  は吸収係数という。これは光が単位長さ進む間に吸収される割合であり、単位は  $\text{cm}^{-1}$  である。 $x=0$  における光強度を  $I_0$  として積分すると、

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2.3)$$

となり、光強度は指数関数的に減少することがわかる。また、(2.3)式を  $\alpha$  について整理すると

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I(x)} \quad (2.4)$$

となる。 $I(x)$  は  $x$  点における光強度、 $x$  は物質の内部を進んだ距離、すなわち厚さであるから、厚さが既知である試料を用いて、透過光強度の測定を行い、次に、試料をセットせずに入射光強度  $I_0$  を測定することで光吸収係数  $\alpha$  を求めることが可能である。

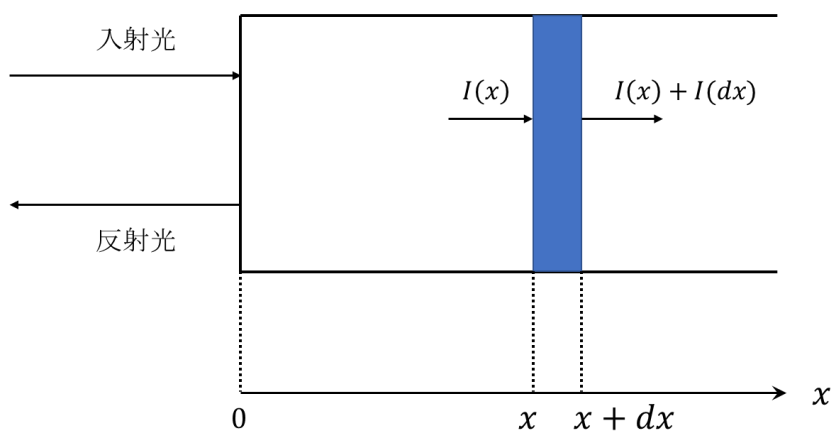


Fig. 2.3 入射した光の吸収

### 2.2.3 実験系

光吸収測定に用いた実験系を Fig. 2.4 に示す。光源にハロゲンランプ、受光器に近赤外光電子増倍管を用いた。レンズの位置を調整し試料に光が集光するように設置した。試料はクライオスタット内に設置し、低温部から 300K まで 10K ごとに温度変化させて測定を行った。

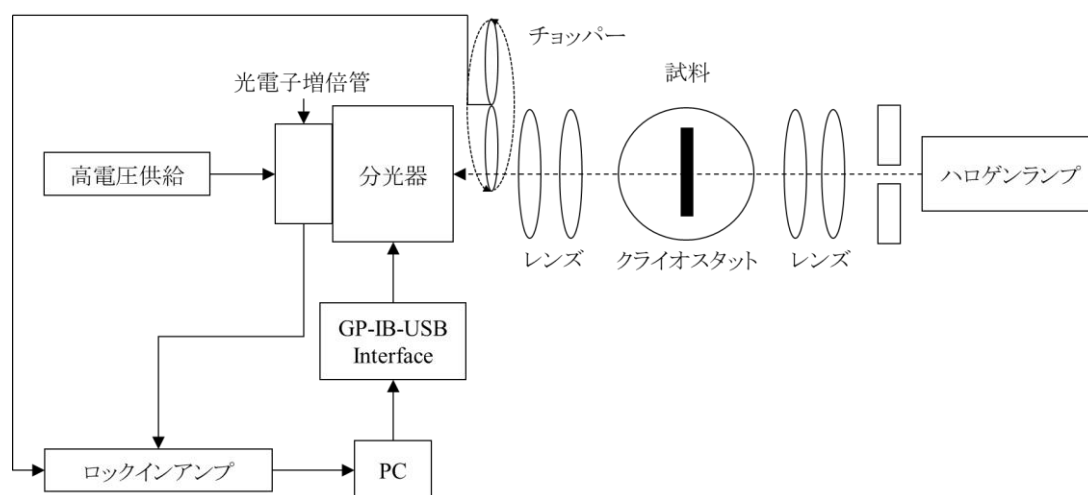


Fig. 2.4 光吸収測定の実験系

### 参考文献

- 1) 松澤 剛雄、高橋 清、斉藤幸喜 共著、新版電子物性、森北出版(2018).
- 2) 菅 滋正、櫛田 幸司、丸善 実験物理学講座 8 分光測定、丸善(1999).

## 第3章 試料作製

### 3.1 結晶作製方法

結晶の作製方法には様々な種類があり、主に液相法、気相法、固相法の3種類に分類できる。大きな結晶を育成するには、構成原子などの再配列のしやすさから液相法を用いることが有効である。液相法には融液法と溶液法があり、融液法は目的とする結晶とまったく同じ組成の液相からの育成法である。本研究では融液成長法の一つである垂直ブリッジマン法によってバルク結晶の成長を行った。また、遊星ボールミルという装置を用いて試料を粉砕・混合し、回転によって生じる大きな運動エネルギーによって起こる固相反応法での結晶の作製を行った。

### 3.2 遊星ボールミルによる結晶作製<sup>1)</sup>

遊星ボールミルとは、試料と粉砕ボールを入れた粉砕容器を自転させると共に公転させることで生じる大きな遠心力を利用して試料の粉砕・混合を行う装置である。遊星ボールミルによって試料を粉砕すると、遠心力や粉砕ボールの衝突によって生じる衝撃によって試料が活性化する。すると試料は他の試料と反応しやすくなる。その結果、試料が粉砕容器内で固相反応し粉末状態の結晶を作製することができる。本研究では遊星型ボールミルクラシックライン(PULVERISETTE 7 Classic Line ドイツ製 フリッチュ社)を使用し  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  結晶の作製を行った。Fig. 3.1 に遊星ボールミル装置の概略図と粉砕容器、粉砕ボールの様子を示す。

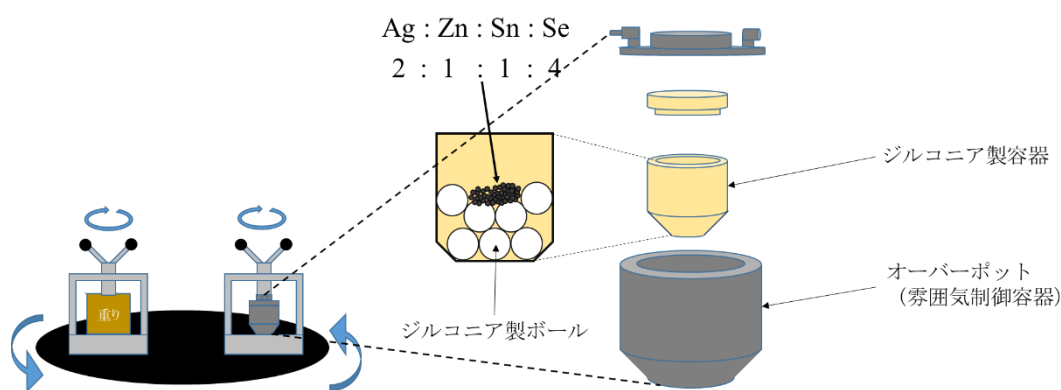


Fig. 3.1 遊星ボールミル概略図(左)、粉砕容器(右)

今回用いた遊星ボールミルは概略図を見て下のプレートが反時計回りに1周公転すると粉砕容器と重りは2周自転する。装置で設定できる回転数は公転の回転数であるため、実際の試料の回転数は設定回転数の倍である。結晶作製は以下の手順で行った。遊星ボールミルの操作条件をTable 3.1 に示す。

1. 化学量論的に Ag(純度: 5N)、Se(純度: 6N)、Zn 粉末(純度: 6N)、Sn 粉末(純度: 6N)を秤量した。
2. Ag をトリクロロエチレン、アセトン、メタノールでそれぞれ 15 分ずつ超音波洗浄した。
3. Ag を塩酸エタノール混液(塩酸:エタノール=1:9)で 30 秒間エッチングをしてエタノールでリンスした。
4. 試料をすべて混ぜ合わせた。
5. ジルコニア製の容器にジルコニア製のボール(ボール径 15mm)を入れ、その上から試料を入れ蓋をした。
6. 容器の外側にオーバーポット方式の雰囲気制御容器(ステンレス製&アルミ製)を取り付けた。
7. メスバルブに真空ポンプ接続し真空引きを行いながら、アルゴンガスをオスバルブ側から封入した。
8. アルゴンガス雰囲気下にある容器を遊星ボールミルにセットし、回転数と回転時間を設定して動かした。
9. 時間による変化を調べるために 1 回あたりの回転時間を 30 分で取り出し、都度 XRD 測定を行い、合計回転時間は 3 時間で操作した。

Table 3.1 遊星ボールミルの操作条件

回転数(公転)	800 rpm
1 回あたりの回転時間	30 min
回転時間合計	3 h

### 3.2.1 遊星ボールミルによって作製した結晶粉末のアニール

作製した粉末状態の  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  結晶を温度コントローラーで温度勾配が制御可能な横型管状電気炉内に入れアルゴンガス雰囲気下でアニール処理した。Fig. 3.2 に粉末状態の  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  結晶のアニールの様子を示す。アニールを行った条件は Table 3.2 に示す。

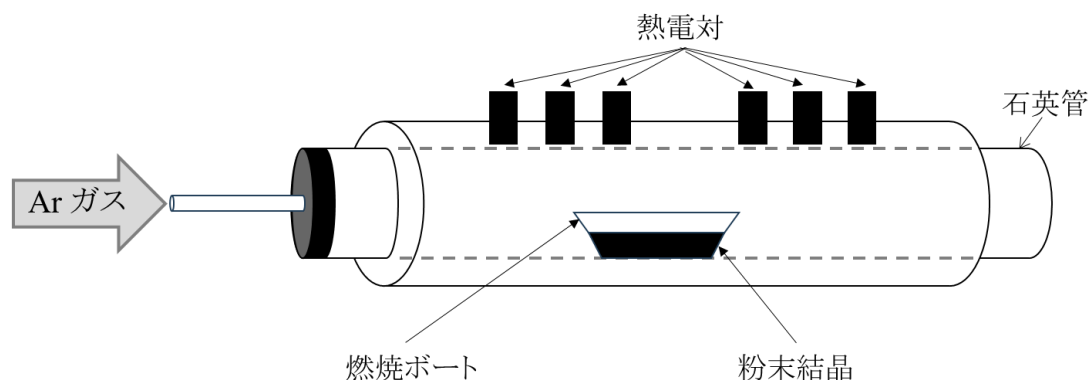


Fig. 3.2 粉末状 AZTSe 結晶のアニール

アニールは以下の手順で行った。

1. 横型管状電気炉内温度を温度コントローラーを用いて設定温度まで上昇させ、温度が安定するまで待機。
2. 粉末状  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  結晶を燃焼ボートに移した。
3. 横型管状電気炉をアルゴンガスボンベ、ドライ真空ポンプと接続した。
4. 横型管状電気炉内をドライ真空ポンプによって真空引きし、アルゴンガスを流し込むことで横型管状電気炉内をアルゴンガスで満たした。
5. アルゴンガスを流したまま、ドライ真空ポンプ側をオープンにし、そこから粉末状  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  結晶の入った燃焼ボートを設定温度で温度が安定している位置に設置し目標時間待機した。

Table 3.2 アニールの条件

温度	100 °C~600 °C (100°C間隔)
各温度アニール時間	10 min

### 3.3 垂直ブリッジマン法による結晶作製<sup>2),3)</sup>

#### 3.3.1 石英管の処理とアンプルの真空封入方法

試料作製に用いた石英管の処理方法とアンプルの封入方法について以下で述べる。

1. 全長 1.0 m、内径約 4.5 mm、肉厚約 1.7 mm の石英管を 1 本あたり約 25 cm になるようにガスバーナーにて焼き切った。
2. 両端が閉じている石英管の片側をダイヤモンドカッターを用いて切断した。
3. 加工した石英管をトリクロロエチレン、アセトン、メタノールでそれぞれ 15 分ずつ超音波洗浄した。
4. 石英管を王水(フッ酸:硝酸=3:1)で洗浄後、純水でリンスした。
5. フッ硝酸(塩酸:硝酸=1:9)でエッチングし、純水でリンスした。
6. 石英管と試料の反応を防ぐため、カーボンコート処理を行った。カーボンコート処理については 3.2.2 節で述べる。
7. カーボンコート処理で未反応の物質が生じるため、トリクロロエチレン、アセトン、メタノールでそれぞれ 15 分ずつ超音波超音波洗浄を行った。
8. 真空ポンプを用いて真空引きを行い、石英管内が  $3.0 \times 10^{-6}$  Torr 以下になったらガスバーナーでアニール処理を行った。
9. 以下の 2 つの試料を使用してバルク結晶の育成を試みた  
試料①アニール後 (500°C, 30 分)の粉末状  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  結晶  
試料②Ag(純度: 5N)、Zn(純度: 6N)、Sn(純度: 6N)、Se(純度: 6N)を化学量論的に秤量した。

10. 試料②Ag、Zn、Snをトリクロロエチレン、アセトン、メタノールでそれぞれ15分ずつ超音波洗浄した
11. Agを塩酸エタノール混液(塩酸:エタノール=1:9)でそれぞれ30秒間エッチングをしてエタノールでリンスした。
12. 各試料をアンブル内でバラバラに配置されるように石英管内に詰め、 $3.0 \times 10^{-6}$  Torrで真空封入をした。

### 3.3.2 カーボンコート処理

カーボンコート処理を以下の手順で行った。

1. カーボンコート処理をする石英管とロータリーポンプ、アセトンの入った石英管をゴム管と三方コックでつないだ。
2. 1000 °Cに設定した電気炉内にカーボンコートする石英管を壁面に接触しないように設置した。
3. 石英管に対して10秒ごとに三方コックを切り替えて、ロータリーポンプとアセトンが交互につながるようにした。
4. 3の処理を13分間行い石英管が黒く透けて見えなくなったことを確認した。

カーボンコート処理は石英管内がロータリーポンプによって真空にすることで、コックを切り替えたときに気化したアセトンが流れ込む。アセトンが電気炉内で熱分解されることでカーボンのみをコーティングすることができる。

### 3.3.3 垂直ブリッジマン法による結晶成長

本研究では3.3.1節の方法でアンブルに試料を真空封入したのち、垂直ブリッジマン法と呼ばれる結晶成長法で結晶成長を行った。垂直ブリッジマン法とは、温度勾配のある電気炉内にアンブルを垂直に吊るして、高温側から低温側に移動させることで、アンブル内で熔融した試料をバルク結晶に成長させる方法である。本研究ではこの結晶成長法を用いて結晶成長を行った。

Fig. 3.3, Fig. 3.4に垂直ブリッジマン法に用いた縦型電気炉の構造と温度勾配を示す。結晶成長に用いた電気炉はアルミナの炉心管の周りに、熱源となるカンタル線を巻いた電気炉である。電気炉は両端の温度が中央部と比較して極端に下がらないように、中央部より両端部の方が密にカンタル線が巻いてある。また、保温性を高めるために炉心管の下端には耐熱レンガで封じ、周りにはアルミナセメントで固めガラスウールで埋められている。

試料を粉末状にしてアンブル内に詰めて、真空封入したものを吊るすための取手を作り、縦型電気炉の底から20 cm程の位置にアンブルの先端が来るようにした。このとき、電気炉内の壁面にアンブルが当たらないようにした。試料②は、アンブル内の試料に十分に熱が伝わるように電気炉内の温度を48 hで全試料融点よりも高い1100 °Cまで上昇させたのち、全量熔融するように1100 °Cで24 h保持して熔融させた。試料①はAg<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>の融点がわからないためCuとAgが置換された化合物の融点などから推定した温度700 °Cまで上昇させた後、24時間保持して熔融させた。その後、ステッピングモーターのスイッチを入れ、1.0 cm/dayの速度で19日間アンブル

を降下させ、結晶を成長させた。ステッピングモーターによって最高温度で溶解した試料が、電気炉の低温側に移動する際にアンプルの下部から結晶成長しバルク結晶の作製が可能である。

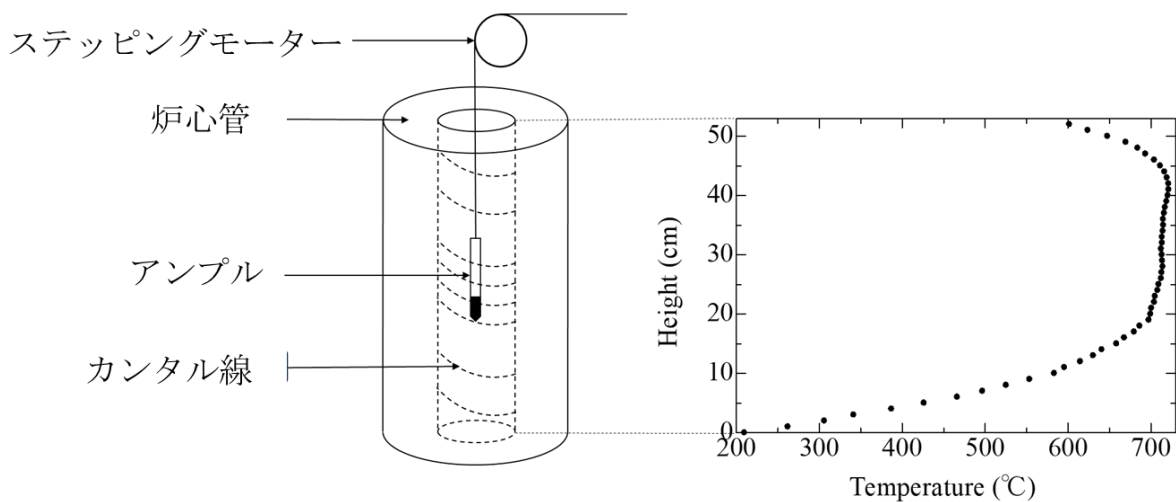


Fig. 3.3 試料①の結晶成長に用いた縦型電気炉とその温度勾配

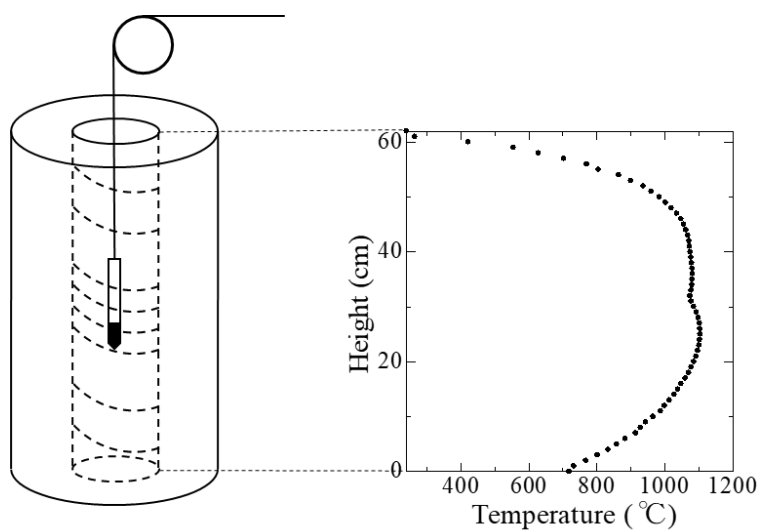


Fig. 3.4 試料②の結晶成長に用いた縦型電気炉とその温度勾配

### 3.4 垂直ブリッジマン法で作製した結晶の鏡面研磨

#### 3.4.1 鏡面研磨

作製した試料を光学測定に用いる際、測定機器は試料の表面状態に非常に敏感であり、表面に付着した不純物や表面酸化膜、試料表面に存在するマイクロな凹凸によって測定で得られるスペクトルに大きな影響を与える可能性がある。そこで試料表面をできる限りフラットな鏡面にするため鏡面研磨を行った。手順を以下に示す。

1. 作製した結晶をワイヤーソーにて切断した。
2. 耐水サンドペーパー(600番、1200番、1500番)を用いて表面を研磨した。
3. 研磨用パッド上にて 0.3  $\mu\text{m}$  アルミナパウダー( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )による研磨を行った。
4. 3と同様にして 0.1  $\mu\text{m}$  アルミナパウダーによる研磨を行った。
5. 研磨作業を行う際に試料を固定するために用いた樹脂、及びアルミナパウダーを除去するためにトリクロロエチレン、アセトン、メタノールの各溶液で 15 分間の洗浄を行った。

#### 参考文献

- 1) W Gong, T Tabata, K Takei, M Morihama, T Maeda, and T Wada, Crystallographic and optical properties of  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{ZnSnS}_4$  and  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{ZnSnSe}_4$  solid solutions Phys Status Solidi C **12**, 700-703 (2015).
- 2) 佐野 元昭、学士学位論文、 $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$  混晶半導体の育成とフォトルミネッセンスによる評価 (2019).
- 3) 河野 弘希、学士学位論文、 $\text{AgIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$  混晶半導体の結晶成長と光学的評価 (2021).



## 第4章 Ag<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> 結晶の評価

### 4.1 X線回折(XRD)測定による結晶構造の評価<sup>1),2)</sup>

#### 4.1.1 遊星ボールミルを用いて作製した結晶の XRD 測定による評価と考察

3章3.2節で述べた方法を用いて粉末状 Ag<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> 結晶を作製した。作製した Ag<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> 結晶の一部を用いて、X線回折(XRD)測定を行った。XRD 測定によって得られた回折ピークから格子定数  $a, c$  を求めた。格子定数  $a, c$  は、正方晶系における幾何学の関係式

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

と2章で述べたブラッグの回折条件の式(2.1)を用いて得られる式

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (4.2)$$

に測定結果のピークのブラッグ角  $\theta$  とミラー指数( $h, k, l$ )を代入して求めた。線回折装置の X 線は CuK $\alpha$ 1 という特性 X 線であり、波長  $\lambda$  は  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  を用いて計算した。Ag<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> は比較できる PDF データが存在しなかったため、上記で求めた値をパラメータとして構造可視化ソフトウェア VESTA(Visualization for Electronic and Structural analysis)を使用し回折パターンをシミュレーションした。シミュレーションによって得られた回折パターンは文献<sup>1)</sup>と一致していたため正しいものであると考えられる。

VESTA のシミュレーションで用いたパラメータについてまとめたものを Table4.1 に示す。

Table 4.1 VESTA で用いたシミュレーションのパラメータ

[Unit cell]							
System		Tetragonal					
Space Group		I-4(No.82)					
[Structure parameters]							
Atom	Site	x	y	z	Occ.	U	
Ag	2a	0	0	0	1	0.05	
Ag	2c	0	0.5	0.25	1	0.05	
Zn	2d	0	0.5	0.75	1	0.05	
Sn	2b	0	0	0.5	1	0.05	
Se	8h	0.244	0.244	0.127	1	0.05	
[X-ray]							
Radistion		Cu K $\alpha$					
No.of $\lambda$		2					
Wave length		K $\alpha$ 1:1.54056 K $\alpha$ 2:1.54432					
Relative intensity		K $\alpha$ 1:1 K $\alpha$ 2:05					

Fig. 4.1 に XRD 測定の結果(回転時間 30 分)と VESTA による回折パターンシミュレーションの比較を示す。

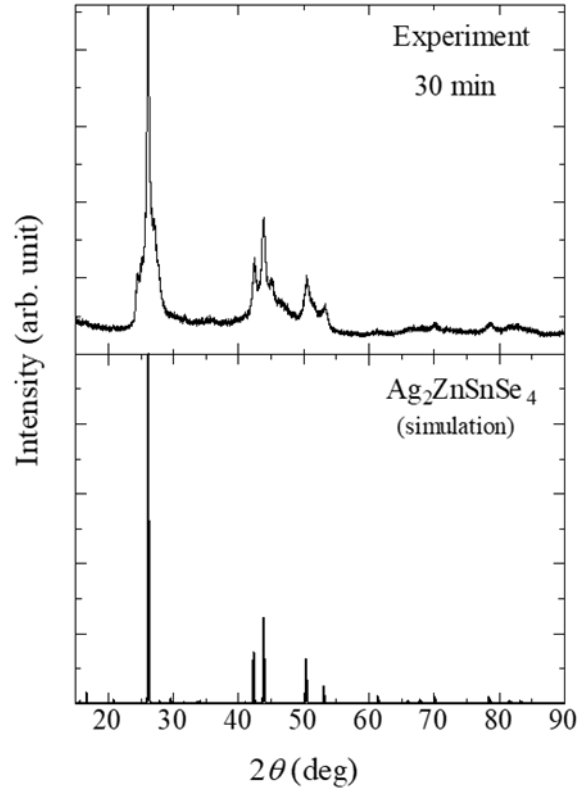


Fig. 4.1 XRD 測定結果(回転時間 30 分)と VESTA によるシミュレーション結果

Fig. 4.1 の XRD 測定結果とシミュレーション結果の比較を見ると、回折パターンがよく一致していることがわかる。また、XRD 測定結果から得られた格子定数は  $a=6.042 \text{ \AA}$ 、 $c=11.31 \text{ \AA}$  であり、文献値<sup>1)</sup>(  $a=6.036 \text{ \AA}$ 、 $c=11.30 \text{ \AA}$ )とほぼ同様の値であった。これらのことから、目的の結晶が作製できたと言える。シミュレーション結果以外のピークは見られなかったため、他の組成の結晶はできていないと考えられる。

#### 4.1.2 回転時間における $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ 結晶の結晶性の比較と考察

Fig. 4.2 に合計回転時間 3 時間まで 30 分ごとに取り出して XRD 測定を行った結果の比較を示す。

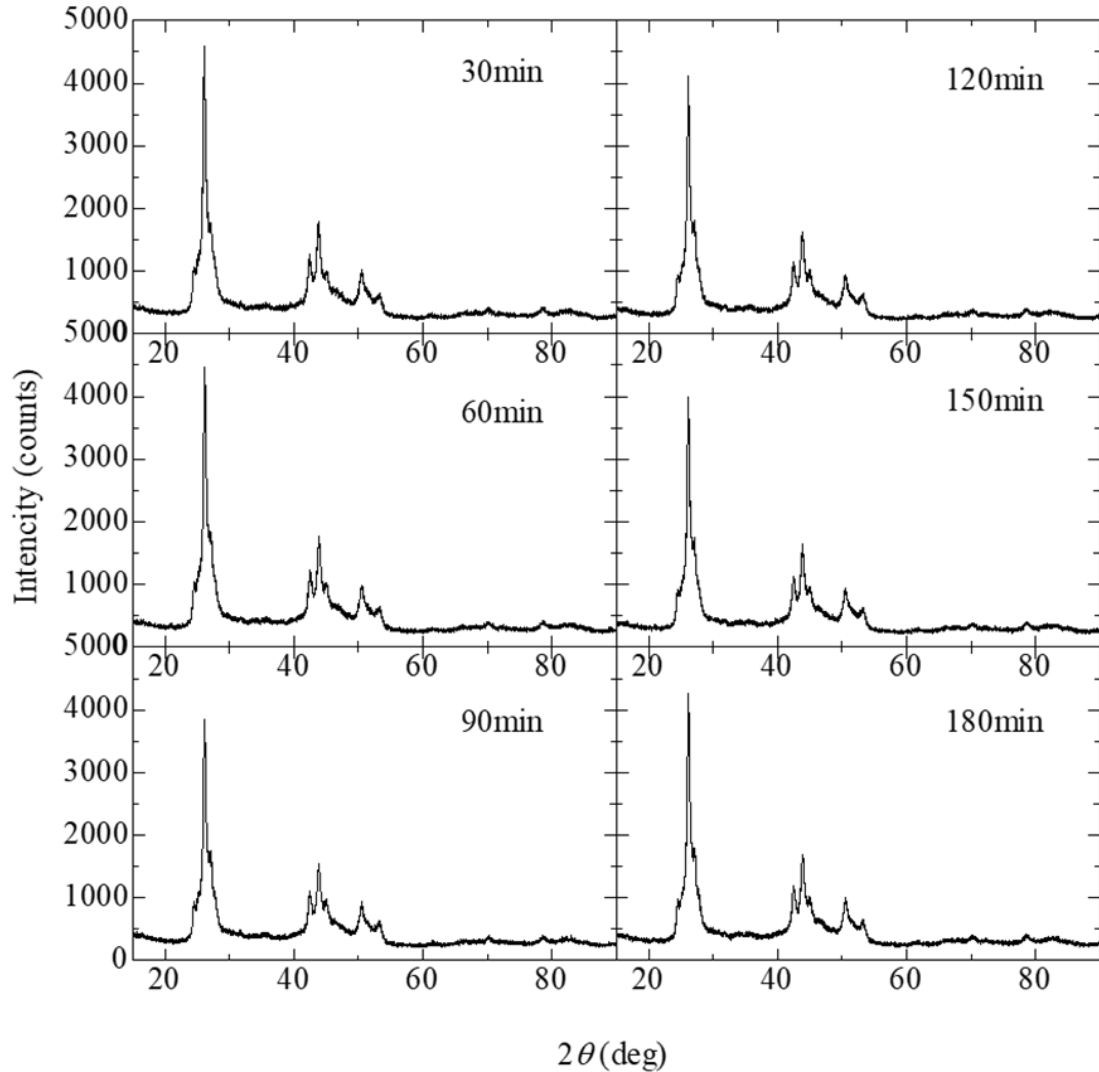


Fig. 4.2 回転時間 30 分ごとに測定した XRD 測定結果

Fig. 4.2 の時間ごとの XRD 測定結果の比較を見ると、回折ピーク的位置は変わらず、回折ピーク強度がわずかに変化していることがわかる。このことから、今回用いた遊星ボールミル装置及び回転数 800 rpm では回転時間は結晶性の向上にほとんど影響しないことがわかった。また、 $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  結晶は回転数 800 rpm で 30 分合成することで十分作製可能であることがわかった。

#### 4.1.3 遊星ボールミルを用いて作製した結晶をアニール処理した試料の XRD 測定による評価と考察

Fig. 4.3 にアニール前の XRD 測定結果と各温度におけるアニール後の XRD 測定結果、シミュレーション結果の比較を示す。

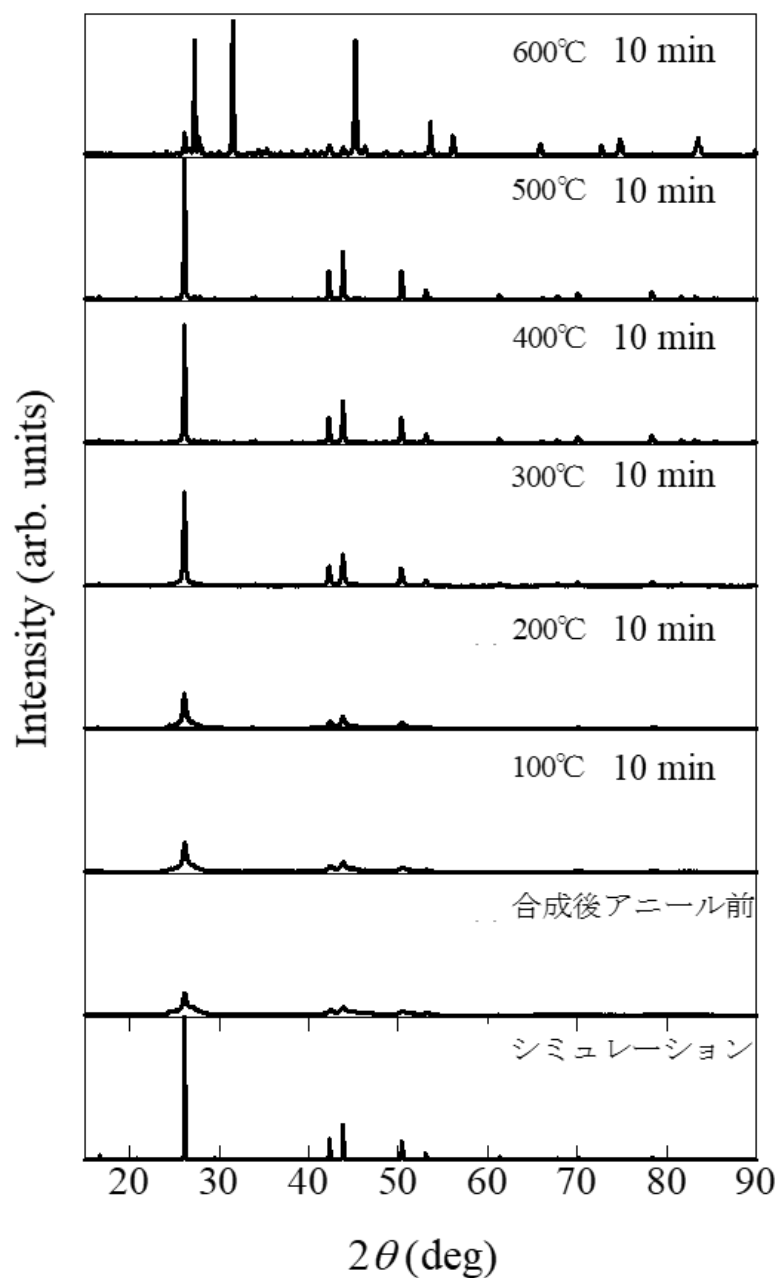


Fig. 4.3 アニール前後の XRD 測定結果と  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  シミュレーション結果

Fig. 4.3 を見ると温度の上昇に伴い回折ピーク強度が徐々に大きくなり、半値幅が小さくなっていることがわかる。これが示しているのは結晶性が向上しているということである。600 °Cでシミュレーションでは見られなかったピークが現れたため、 $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  結晶の結晶性の向上に適した温度は500 °Cであることがわかった。本研究では100 °Cごとにアニールを行ったため500 °C ~ 600 °Cの間にさらに適した温度があることが考えられる。600 °Cで現れたピークが何によるものか調べるために、材料(Ag, Zn, Sn, Se)から考えられる化合物のPDF データと比較した。Fig. 4.4 に比較したXRD 測定結果を示す。

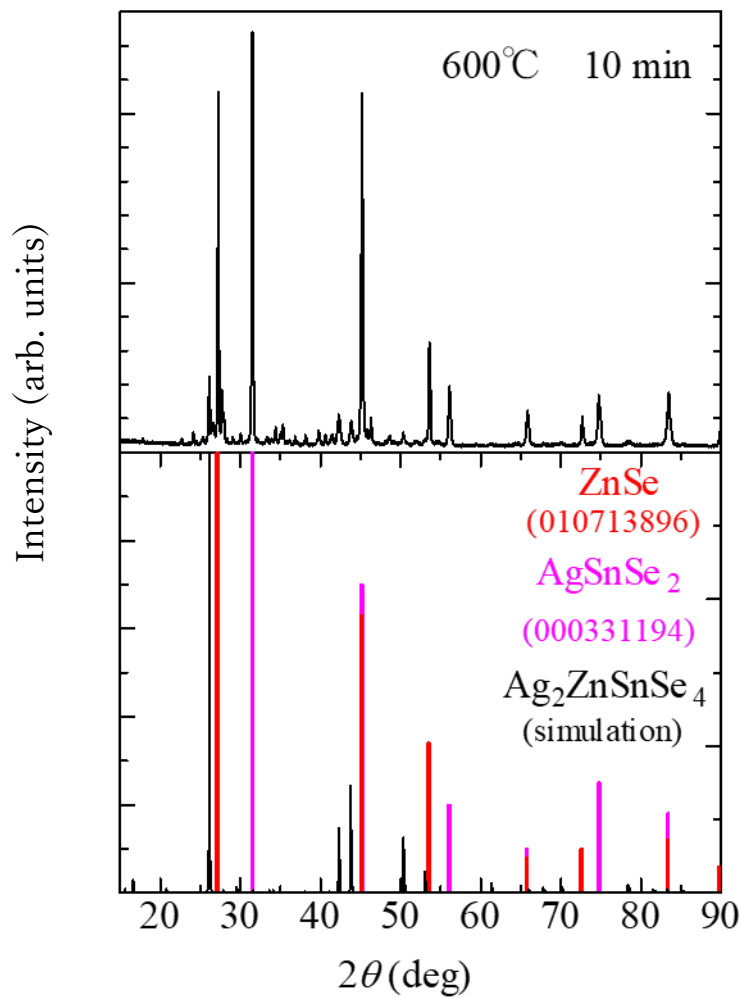


Fig. 4.4 600 °Cでアニール後のXRD測定結果とZnSe, AgSnSe<sub>2</sub>のPDFデータ、Ag<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>シミュレーション結果

Fig. 4.4 を見ると  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  のピーク強度が著しく落ち  $\text{ZnSe}$  と  $\text{AgSnSe}_2$  が生じていることがわかる。500 °C ~ 600 °C 間のある温度を超えると  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  が分解し、 $\text{ZnSe}$  や  $\text{AgSnSe}_2$  の化合物が生じることがわかった。

アニール後の XRD 測定結果が最もよかった 500 °C においてアニール時間を長くすることで結晶性のさらなる向上ができると考え、アニール時間を 30 分で測定した。Fig. 4.5 にアニール時間 10 分と 30 分の比較を示す。

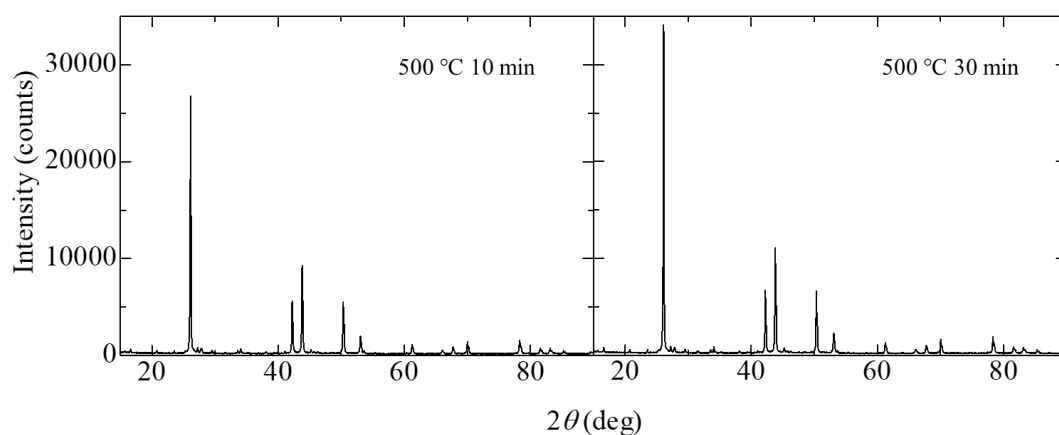


Fig. 4.5 アニール時間 10 分と 30 分の XRD 測定結果の比較

Fig. 4.5 を見るとすべての回折ピーク強度が上昇していることがわかる。アニール時間によるさらなる結晶性の向上が考えられる。また、回折ピーク強度が研究室で一般的に作製しているバルク結晶と同程度であるため、様々な方法で光学測定を試みたが結果は得られなかった。粉末での光学測定には拡散反射法などで測定する必要がある。

#### 4.1.4 垂直ブリッジマン法によって育成した結晶の XRD 測定による評価と考察

3 章 3.3 節で述べた方法を用いてバルク結晶を育成した。試料①、試料②を育成した結晶の一部を粉末にし、X 線回折(XRD)測定を行った。Fig. 4.6 に試料①の XRD 測定結果と試料①から育成したバルク結晶の XRD 測定結果を示す。

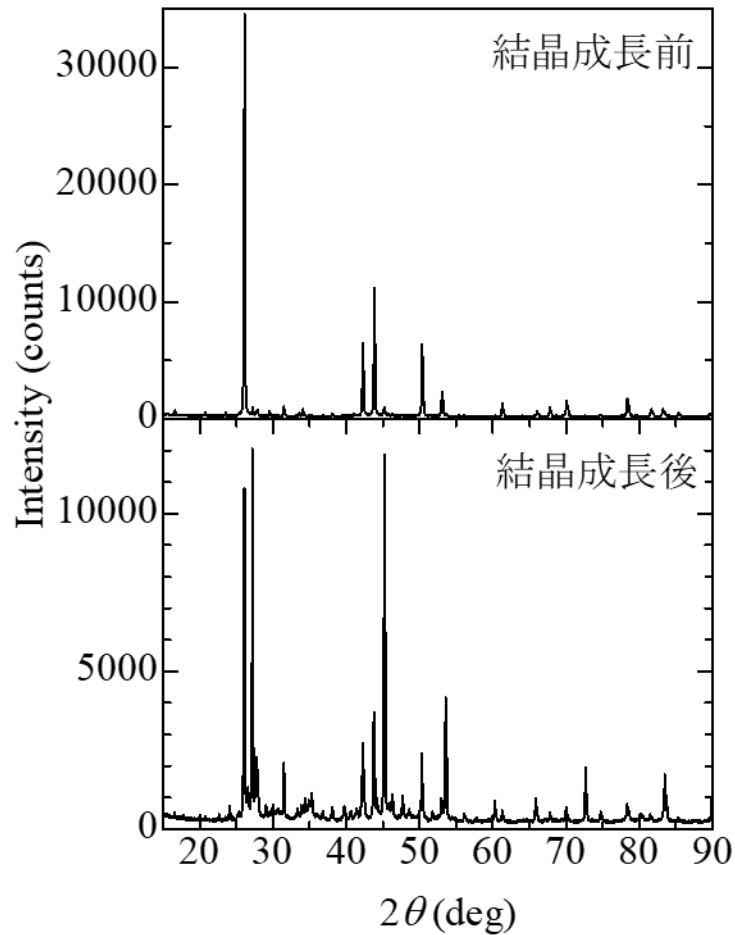


Fig. 4.6 試料①と試料①を用いて作製したバルク結晶の XRD 測定結果

Fig. 4.6 を見ると  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  の回折ピーク強度が下がり、別のピークが現れていることがわかる。このピークを材料(Ag, Zn, Sn, Se)から考えられる化合物の PDF データと比較した。Fig. 4.7 に比較した XRD 測定結果を示す。

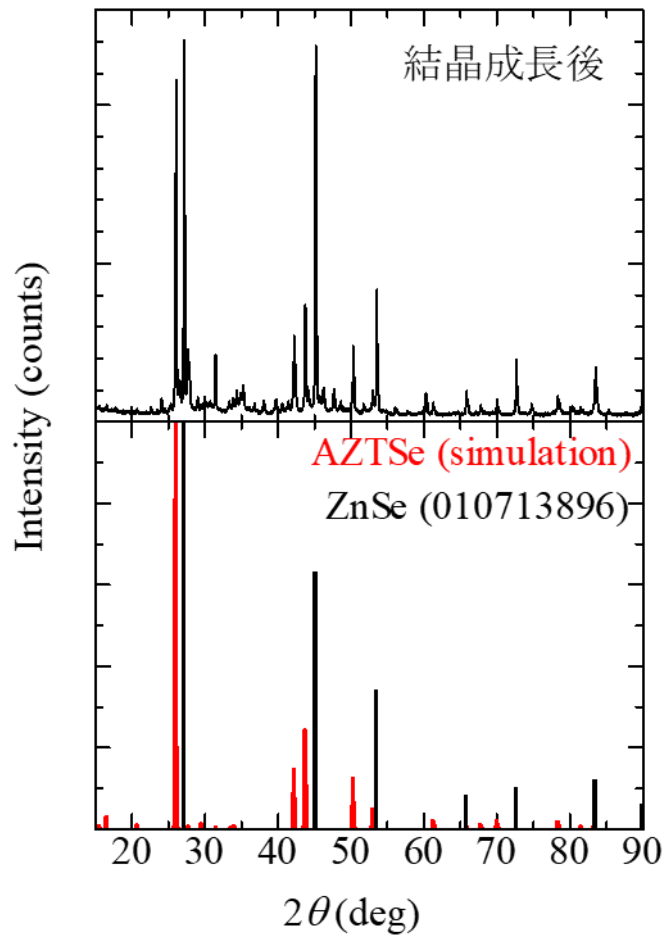


Fig. 4.7 試料①から作製したバルク結晶と ZnSe の PDF データ、  
Ag<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> のシミュレーション結果

Fig. 4.7 を見ると現れたピークは ZnSe であることがわかった。試料①用いたバルク結晶では結晶成長の際の温度が Ag<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> の正確な融点ではないことから融点を大幅に超えてしまったため ZnSe に分解してしまったことが考えられる。もしくは、Ag<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> が液相では状態が安定しないためより安定な ZnSe に分解した可能性も考えられる。



試料②から作製したバルク結晶の XRD 測定結果と  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  のシミュレーション結果、 $\text{ZnSe}$  の PDF データとの比較を Fig. 4.8 に示す。

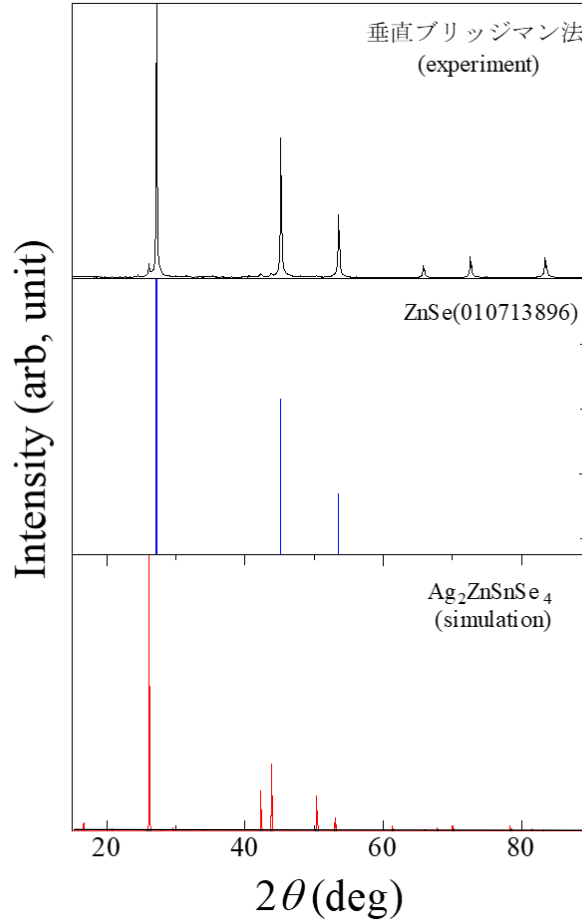


Fig. 4.8 試料②から作製したバルク結晶と  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  のシミュレーション結果、 $\text{ZnSe}$  の PDF データとの比較

Fig. 4.8 の回折ピークを比較すると  $\text{ZnSe}$  の PDF データと一致しており、シミュレーション結果とは一致していないことがわかる。しかし、垂直ブリッジマン法による結晶の測定結果のおよそ 26 度と 42 度、44 度に非常に小さいが、 $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  のシミュレーションと一致するピークが見られたため、拡大して評価した。Fig. 4.9 に拡大表示した測定結果とシミュレーション結果の比較を示す。

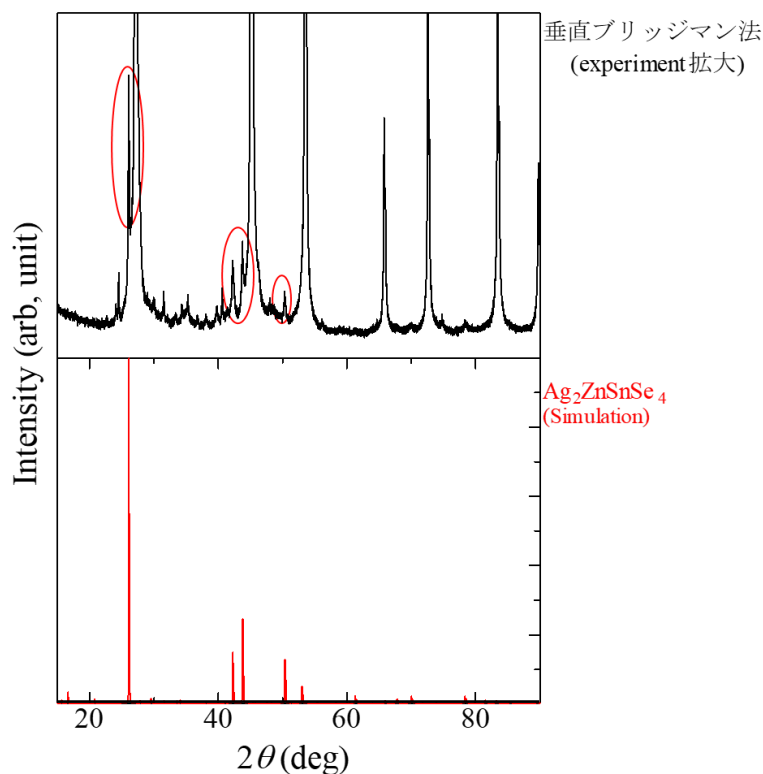


Fig. 4.9 拡大表示した測定結果とシミュレーション結果の比較

Fig. 4.9 の回折ピークを比較すると赤い枠線で囲んだ部分にシミュレーション結果と一致するピークが見られた。また、合成される別の化合物の PDF データと比較したがよく一致するものは見られなかった。しかし他にもピークは確認できるため大きなピークに隠れて見えないが何かしらの化合物が混在していると考えられる。

垂直ブリッジマン法によって育成した結晶は、主に  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  と  $\text{ZnSe}$  の混在した結晶であることがわかった。混在した原因として考えられることを以下に記す。

一般的には試料を石英管に入れる前にすり鉢を用いて均一な粉末にするが、今回用いた Ag、Zn、Sn はすり鉢では粉末にすることができなかつたため、粒径 1~2mm 程度の粒の状態のまま試料を石英管に入れアンブルを作製した。これにより、石英管内が均一な状態では無くなってしまった。または、先ほど述べた  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  が液相では安定しない可能性が考えられる。

試料①、試料②を用いて作製したバルク結晶はどちらも  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  単一の結晶が作製できなかった。光学測定に用いることができる状態の  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  バルク結晶を作製するためには融点を正確に知る必要がある。 $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  はバルク結晶の作製が非常に難しいことがわかつたため、光学測定には粉末状  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  結晶を真空蒸着することで得られる薄膜を使用する、もしくは粉末状態で測定する拡散反射法などの測定を行う必要があると考えられる。

## 4.2 光吸収測定<sup>1), 2), 4), 5)</sup>

### 4.2.1 光吸収測定結果と考察

測定には試料②を用いて作製したバルク結晶を用いた。測定条件を Table 4.1 に、光吸収測定結果を Fig. 4.10 に示す。Fig. 4.10 より 1.3 eV 付近に吸収が見られた。文献<sup>1)</sup>では  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  の  $E_g$  は約 1.3 eV とされており、ZnSe の  $E_g$  は約 2.7 eV であるためこの吸収は、 $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  による吸収だと考えられる。測定に用いた近赤外光電子増倍管の感度が約 1.3 eV までであるため、1.3 eV を超えたあたりから感度が落ち始め、低温部は感度落ちに引かれてスペクトルの形が変化している。測定範囲の大きい microHR を用いた測定を行ったが試料をクライオスタットに取り付ける際、試料に穴が開き光源の影響を強く受けたため、正確な結果が得られなかった。そのため、近赤外光電子増倍管による測定結果についてのみ述べる。

試料は 3 章 4 節で鏡面研磨したものを使用した。レーザー顕微鏡を用いて観察した厚さは 50  $\mu\text{m}$  程度であった。式 (2.4) より光吸収係数  $\alpha$  を求めた。Fig. 4.11 に  $\alpha^2$  の温度依存性を示す。

Table 4.1 光吸収測定条件

光源	ハロゲン光源 (10.6V, 3.79A)
受光器	近赤外光電子増倍管
分光器	iHR320
スリット幅	0.1 mm
グレーティング	600 本/mm
測定温度	31 K ~ 300 K
測定範囲	1.0 eV ~ 1.4 eV

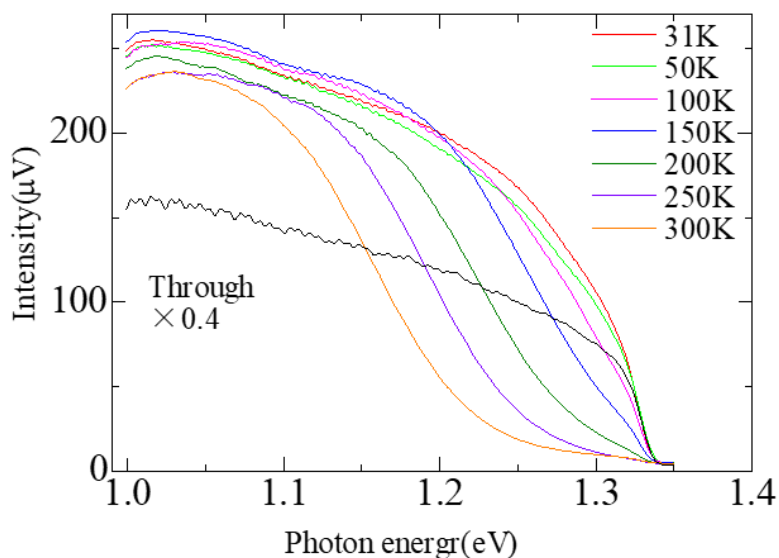


Fig. 4.10 光吸収測定結果

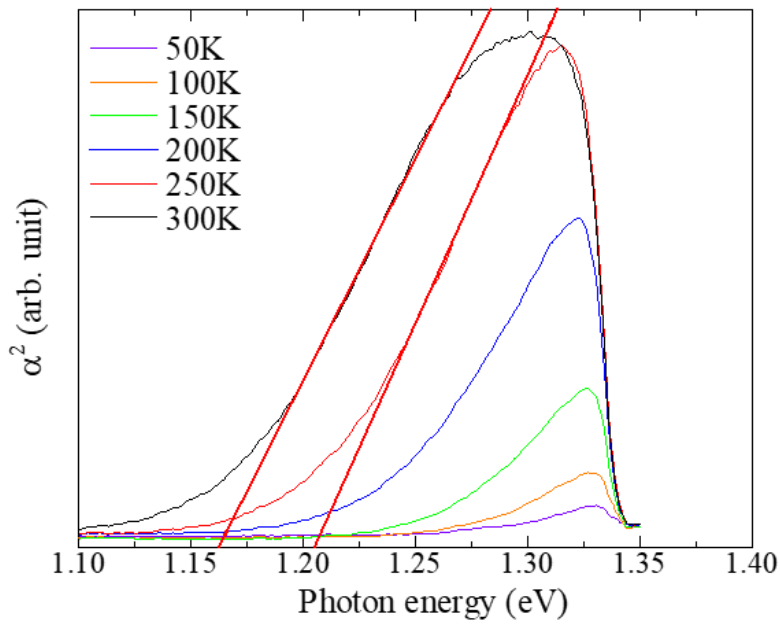


Fig. 4.11 光吸収係数  $\alpha$  の 2 乗の温度依存性

直接遷移型半導体の  $\alpha$  は  $(E - E_g)^{\frac{1}{2}}$  に比例することが知られている。そのため、 $\alpha^2$  は  $(E - E_g)$  に比例する。Fig. 4.11 の  $\alpha^2$  をプロットから直線を引くことでバンドギャップエネルギー  $E_g$  を求めた。直線を引く際、すべての、 $\alpha^2$  プロットを規格化した。求めた  $E_g$  を温度に対してプロットしたものを Fig. 4.12 に示す。

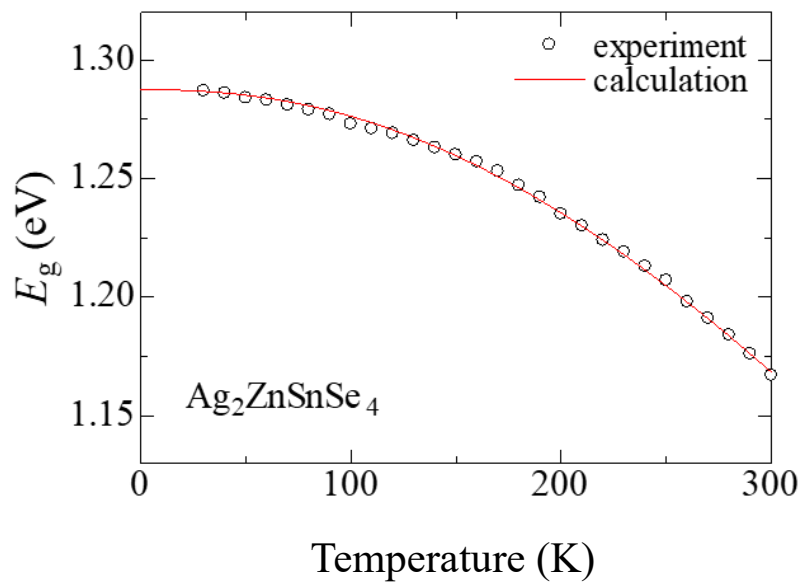


Fig. 4.12  $E_g$  の温度依存性

Fig. 4.10 より温度が上昇すると  $E_g$  が低エネルギー側にシフトしていくことがわかる。これは、一般的な半導体と同様の変化である。また、カルコパイライト構造に見られる特異な温度依存性<sup>2)</sup>は確認されなかった。高温になるにつれシフト量は増加していた。 $E_g$  のシフト量は約 0.12 eV であった。これは同じケステライト構造をとる CZTS や CZTSe のシフト量約 0.02 eV<sup>3),4)</sup>と比較すると非常に大きいため、 $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  のバンドギャップエネルギー  $E_g$  は温度変化による影響を受けやすいことがわかった。

Fig. 4.10 の  $E_g$  の変化は電子-格子相互作用によるものだと考えられるため、以下の Pässler の式でフィッティングを行った。

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha_p \theta_p}{2} \left[ \sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\theta_p}\right)^p} - 1 \right] \quad (4.3)$$

ここで、 $\alpha_p$  は、温度  $T$  を無限大にしたときの傾きの大きさ、 $\theta_p$  は平均格子温度に近似したもの、 $p$  はスペクトル全体の形状に関するものである。フィッティングに用いたパラメータを Table 4.2 に示す。

Table 4.2 Pässler 式のフィッティングパラメータ

$E_g(0)$ eV	$\alpha_p$ ( $10^{-4}$ eV/K)	$\theta_p$ (K)	$p$
1.287	9.0	400	2.8

測定結果がフィッティングによく載っているため、温度上昇にともない電子-格子相互作用による影響が大きくなり  $E_g$  が変化していると考えられる。

#### 参考文献

- 1) W Gong, T Tabata, K Takei, M Morihama, T Maeda, and T Wada, Crystallographic and optical properties of  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{ZnSnS}_4$  and  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{ZnSnSe}_4$  solid solutions, *Phys Status Solidi C* **12**, 700-703(2015).
- 2) 河野 弘希, 学士学位論文,  $\text{AgIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$  混晶半導体の結晶成長と光学的評価 (2021).
- 3) 永島 崇弘, 修士学位論文,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の結晶成長とバンド構造の評価(2017).
- 4) 南波 徹, 修士学位論文  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  半導体結晶の育成と光学特性及びバンド構造の評価 (2011).
- 5) R. Pässler, Parameter sets due to fittings of the temperature dependencies of fundamental bandgaps in semiconductors, *Phys. Stat. Sol. (b)* **216**,975(1999).

## 第 5 章 結論

本研究では、 $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  結晶を遊星ボールミルを用いた固相反応による方法と垂直ブリッジマン法による結晶成長法で作製し、X 線回折(XRD)測定による結晶構造の評価、垂直ブリッジマン法によって得られたバルク結晶の光吸収測定による光学的評価を行った。

第 2 章では、本研究で用いた測定の原理及び解析方法について述べた。

第 3 章では、遊星ボールミル及び垂直ブリッジマン法を用いた結晶成長について述べた。

第 4 章では、XRD 測定、光吸収測定の結果及び考察を述べた。

XRD 測定では、遊星ボールミルによって作製した結晶の測定結果と VESTA による回折ピークシミュレーション結果がよく一致したことから  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  結晶が作製できたことを確認した。回転数 800 rpm で 30 分以上合成することで  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  結晶が作製できることがわかった。結晶作製後回転時間を増加させても結晶性は向上せず 800 rpm においては結晶作製後の回転時間が結晶性には影響しないことがわかった。アニールによって結晶性が向上することがわかった。今回の条件ではアニール最適温度は  $500^\circ\text{C}$  であった。遊星ボールミルによって作製したバルク結晶、材料(Ag, Zn, Sn, Se)を用いて作製したバルク結晶は、どちらも  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  と ZnSe の混在した結晶であることがわかった。

光吸収測定では、光吸収スペクトルから光吸収係数  $\alpha$  を求め  $\alpha$  の 2 乗のプロットからバンドギャップエネルギー  $E_g$  を求めた。また、 $E_g$  の温度に対する変化のプロットから、 $E_g$  は温度上昇に伴い低エネルギー側にシフトすることを確認した。シフト量が Cu 系のケステライト構造をとる半導体結晶より大きく温度による影響を受けやすいことがわかった。

## 研究業績

海野碧志, 尾崎俊二「遊星ボールミルを用いた  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  結晶の作製」

第 84 回応用物理学会秋季学術講演会

23a-A305-6

## 謝辞

本研究を行うにあたり、数々の方々のご支援、ご協力をいただきましたことを心より感謝申し上げます。

ご多忙にもかかわらず、主査をして頂いた三浦健太准教授、副査をして頂いた神谷富裕教授に感謝申し上げます。

常日頃から丁寧にご指導、ご教授を賜った指導教員である尾崎俊二准教授に心より感謝致します。

本研究への様々なアドバイスや装置、試料の扱い方をご指導して下さいました佐野元昭先輩、牛越勇渡先輩、河野弘希先輩に深く感謝致します。

そして、尾崎研究室の皆様や両親をはじめとし、本研究をご支援して下さいった多くの方々に深く感謝いたします。