

平成 25 年度 修士学位論文

# AgGaS<sub>2</sub> 結晶の育成と光学特性評価

指導教員 尾崎 俊二 准教授

群馬大学大学院工学研究科

電気電子工学専攻

小野寺 翼

## 目次

第1章 序論 .....	4
1.1 研究の背景及び目的 .....	4
1.2 本論文の構成 .....	5
第2章 I-III-VI <sub>2</sub> 族半導体の基礎物性 .....	6
2.1 カルコパイライト型半導体の結晶構造 .....	6
2.2 I-III-VI <sub>2</sub> 族カルコパイライト型半導体の物性 .....	7
第3章 測定原理及び解析方法 .....	8
3.1 X線回折測定 .....	8
3.1.1 測定原理 .....	8
3.2 光吸収測定 .....	10
3.2.1 測定原理 .....	10
3.2.2 実験系 .....	13
3.3 フォトルミネッセンス (PL) 測定 .....	15
3.3.1 測定原理 .....	15
3.3.2 実験系 .....	17
3.4 フォトリフレクタンス (PR) 測定 .....	19
3.4.1 はじめに .....	19
3.4.2 測定原理 .....	19
3.4.3 実験系 .....	21
3.5 標準臨界点(SCP)モデル解析 .....	22
第4章 試料の作製 .....	24
4.1 結晶成長 .....	24
4.1.1 結晶成長法 .....	24
4.1.2 垂直ブリッジマン法による結晶成長 .....	24
4.2 試料の作製 .....	26
4.2.1 石英管の処理法及びアンプルの作製手順 .....	26
4.2.2 カーボンコートの手順 .....	26
4.2.3 結晶成長の手順 .....	27
4.3 試料の表面処理 .....	28
4.3.1 試料の表面状態と光学測定 .....	28
4.3.2 鏡面研磨 .....	28
第5章 AgGaS <sub>2</sub> 結晶の評価 .....	29
5.1 XRD 測定による試料評価 .....	29

5.2 光吸収測定結果 .....	30
5.2.1 結果及び考察 .....	30
5.3 フォトルミネッセンス(PL)測定 .....	33
5.3.1 結果及び考察 .....	33
5.4 フォトリフレクタンス(PR)測定 .....	36
5.4.1 結果及び考察 1 .....	36
5.4.2 結果及び考察 2 .....	40
5.5 第一原理バンド計算 .....	43
5.5.1 結果及び考察 .....	43
第 6 章 結論 .....	46
謝辞 .....	48

# 第 1 章 序論

---

## 1.1 研究の背景及び目的

現在、最も一般的に使われている半導体材料はIV族元素半導体のSi（シリコン）である。Siは単元素で半導体の振る舞いを示し、埋蔵量が多く、安価で、結晶成長で高純度の大型単結晶が得られることなどがその主な理由として挙げられる。それに対し、複数の元素からなる半導体がある。その例として、II-VI族半導体や、III-V族半導体があり、主に光物性を利用した機能性材料として研究されてきた。これらの半導体には、材料によって禁制帯幅が様々であることなど、Siにはない様々な特徴があり、高速電子デバイスやオプトエレクトロニクス分野で幅広く活用されている。III-V族半導体を例に挙げると、GaAsやInPは宇宙用太陽電池として実用化されている。そして、これらの半導体の延長上にあるのが、本研究で題材にした、3種類の元素で構成されたカルコパイライト型半導体である。

II-VI族半導体のII族をI族とIII族で置き換え、I-III-VI<sub>2</sub>族としたもの、あるいは、III-V族のIII族をII族とIV族に置き換え、II-IV-V<sub>2</sub>族としたものを、共にカルコパイライト型半導体と呼ぶ。<sup>1)</sup>カルコパイライト型半導体は、Siでは実現することのできない新しい機能を持つデバイスへの応用が期待されており、特にI-III-VI<sub>2</sub>族半導体は応用化が進んでいる。CuInSe<sub>2</sub>を例に挙げると、この材料は低コストで高効率な薄膜太陽電池への応用が期待され、研究件数も多く、製品化も進んでいる。<sup>2)</sup>

カルコパイライト型半導体は、新しい機能を持つデバイスへの応用という点から、近年関心を集めており、実用化に向けて物性研究も行われている。しかし、3種類の元素で構成された半導体ということで、結晶の育成が困難であるという理由から、報告者によって基礎的な物性定数の値が異なり、現状では全ての基礎物性が明らかになっているとは言えない。また、同じカルコパイライト型半導体でも、Cu系に比べてAg系は報告例も少なく、基礎物性において、まだ不明な点が多く存在しているため、物性の研究は未だに確立されたとは言えない。

本研究ではAgGaS<sub>2</sub>結晶を育成し、X線回析(XRD)測定、光吸収測定、フォトルミネッセンス(PL)測定、フォトリフレクタンス(PR)測定、第一原理バンド計算や状態密度(DOS)計算を行うことで、その光学特性を評価することを目的とした。

## 1.2 本論文の構成

本論文は全 6 章からなる。

第 1 章では研究背景及び目的について述べた。

第 2 章では I -III-VI<sub>2</sub> 族半導体の結晶構造及び基礎物性について述べた。

第 3 章では測定原理及び解析方法、実験系について述べた。

第 4 章では試料の作製について述べた。

第 5 章では AgGaS<sub>2</sub> の光学特性を評価した。

第 6 章では本研究の結論について述べた。

### 【参考文献】

- 1) 山本 信行, 新しい機能性半導体材料をめざして, アイピーシー出版部 (1989).
- 2) 山口 真史, M.A.グリーン, 大下 祥雄, 小島 信晃, 太陽電池の基礎と応用  
シリコンから有機・量子ナノまで, 丸善株式会社 (2010).

## 第2章 I-III-VI<sub>2</sub>族半導体の基礎物性

### 2.1 カルコパイライト型半導体の結晶構造

カルコパイライト型半導体とは、黄銅鉱 CuFeS<sub>2</sub> (Chalcopyrite) と同じ結晶構造を持つ3元化合物半導体の総称である。II-VI族、III-V族半導体から派生して、I-III-VI<sub>2</sub>族、II-IV-V<sub>2</sub>族半導体となっているが、結晶構造も閃亜鉛鉱構造の単位胞を *c* 軸方向に2段に重ねた様な超格子構造を持ち、結晶系は正方晶系になる。閃亜鉛鉱構造、カルコパイライト構造を Fig. 2.1 に示す。II-VI族、III-V族半導体から派生していることからわかるように、2種類の陽イオンを区別しなければそれらの半導体と同じ構造をとる。しかし、カルコパイライト構造ではアニオン (S) と結合する4つのカチオンは1価 (Ag)、3価 (Ga) というように全てが同じではなく、2種類の陽イオンが *c* 軸方向の交互に並んでいる。そして、陽イオンと陰イオンの原子間距離は異なるので、*c/a* の値が2からずれることにより、*c* 軸方向に歪みが生じ、異方性が生まれ、バンド構造も閃亜鉛鉱型半導体よりも複雑になる。カルコパイライト型構造はこの点が閃亜鉛鉱型構造と異なり、その結果、カルコパイライト型半導体特有の特性が表れる。<sup>1)</sup>

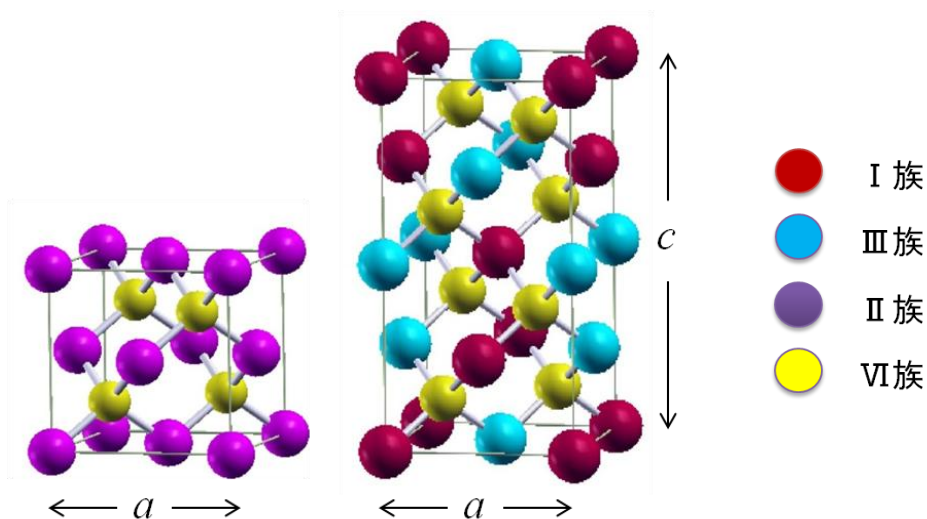


Fig. 2.1 閃亜鉛鉱構造 (左) 及びカルコパイライト構造 (右)

## 2.2 I-III-VI<sub>2</sub>族カルコパイライト型半導体の物性

カルコパイライト型半導体のうち、AgGaS<sub>2</sub>が属しているI-III-VI<sub>2</sub>族カルコパイライト型半導体の主な物性をTable 2.1に示す。

Table 2.1から、I-III-VI<sub>2</sub>族カルコパイライト型半導体のバンドギャップは0.96 ~ 3.49 eV、格子定数は5.31 ~ 6.41 Åという広い幅を持つ。また、II-IV-V<sub>2</sub>族カルコパイライト型半導体も、同じようにバンドギャップ、格子定数で広い幅を持つ。つまり、カルコパイライト型半導体は材料選択の自由度が広く、目的に適した物性の材料を選択できる。また、多くのものがp、n両伝導型を示すということも大きな特徴である。<sup>2)</sup>

物質名	$E_g$ (eV)	融点 (°C)	格子定数			移動度 (cm <sup>2</sup> /V・s)		屈折率
			$a$ [Å]	$c$ [Å]	$c/a$	$\mu_n$	$\mu_p$	
CuAlS <sub>2</sub>	3.49	1302	5.31	10.42	1.961	2		2.48
CuAlSe <sub>2</sub>	2.67	1202	5.60	10.90	1.945	1		2.64
CuAlTe <sub>2</sub>	2.06	1137	5.96	11.78	1.975			2.99
CuGaS <sub>2</sub>	2.43	1280	5.35	10.47	1.958		15	2.49
CuGaSe <sub>2</sub>	1.68	1070	5.61	10.99	1.960	24	40	2.72
CuGaTe <sub>2</sub>	1.23	870	5.99	11.91	1.987		60	3.01
CuInS <sub>2</sub>	1.53	1050	5.52	11.06	2.005	90	15	2.53
CuInSe <sub>2</sub>	1.04	990	5.77	11.55	2.001	1150	50	2.70
CuInTe <sub>2</sub>	0.96	780	6.17	12.34	2.000	30	100	3.05
AgAlS <sub>2</sub>	3.13	1147	5.70	10.26	1.802			2.42
AgAlSe <sub>2</sub>	2.55	950	5.96	10.75	1.805			2.59
AgAlTe <sub>2</sub>	2.27	727	6.30	11.83	1.878			2.90
AgGaS <sub>2</sub>	2.73	1040	5.74	10.26	1.786			2.38
AgGaSe <sub>2</sub>	1.83	850	5.97	10.88	1.823			2.61
AgGaTe <sub>2</sub>	1.15	720	6.28	11.94	1.897			2.94
AgInS <sub>2</sub>	1.87	880	5.82	11.17	1.920	150	64	2.46
AgInSe <sub>2</sub>	1.24	773	6.09	11.67	1.916	750	75	2.64
AgInTe <sub>2</sub>	0.96	680	6.41	12.56	1.962		100	2.97

Table 2.1 I-III-VI<sub>2</sub>族カルコパイライト型半導体の主な物性一覧<sup>2)</sup>

### 【参考文献】

- 1) 山本 信行, 新しい機能性半導体材料をめざして, アイピーシー出版部 (1989).
- 2) 佐藤 勝昭, セラミックス **26** No. 12 (1991).

## 第3章 測定原理及び解析方法

---

### 3.1 X線回折測定

#### 3.1.1 測定原理

結晶では原子または原子の集団が周期的に配列し空間格子をつくっている。その間隔は普通Åである。それと波長が同じ程度あるいはそれ以下のX線が入射すると、結晶格子が回折格子の役目をして、X線は特定の方向へ強く反射される。この現象を回折という。

結晶は原子の並んだ面が一定の間隔で重なっているものと見なされ、その間隔を $d$ とし、原子面に波長 $\lambda$ のX線が原子面と角 $\theta$ をなして入射する場合を考え、概略図をFig. 3.1に示す。まず一枚の原子面についてみると、反射角が入射角に等しければ各散乱波の位相はそろっており、波は互いに強め合う（鏡面反射）。次に異なった面により鏡面反射を受けた波の間の干渉を考えてみる。異なった面による散乱波は隣り合う面からの散乱波の光路差 $2d\sin\theta$ が波長の整数倍 $n\lambda$ に等しい、つまり $2d\sin\theta=n\lambda$ であれば位相がそろって強め合い、回折が起こる。これをブラッグの条件という（ $\theta$ :ブラッグ角、 $n$ :反射の次数）。

回折現象の研究には試料の状態（単結晶、多結晶あるいは非晶質）や使用するX線の性質などによる各種実験法が工夫されており、記録法で分ければ写真法と計数管法がある。本実験で用いたのは計数管法であるディフракトメーターで、光学系をFig. 3.2に示す。粉末状や多結晶のときには結晶粒はあらゆる方向を向いているため、特定の格子面に対して回折条件を満たしている結晶粒が多数ある。面間隔 $d$ の格子面について考えると、入射角と反射角のなす角 $\theta$ がブラッグ条件を満たしていれば回折線は入射線方向を中心軸として反射角 $2\theta$ の円錐に沿って出てくる。異なった面間隔の格子面に対してはそれぞれ別の円錐ができる。そこで入射X線と垂直に平板状フィルムを置くと写真法であるデバイシューラ法、フィルムの代わりに回転できる計数管を用いたものをディフракトメーターという。ディフракトメーターは写真法に比べ回折角、X線強度を正確に求めることができ、回折角を正確に測れるゴニオメーター（測角器）、スリット系、計数管とその計数回路、記録計などから構成される。<sup>1)</sup>



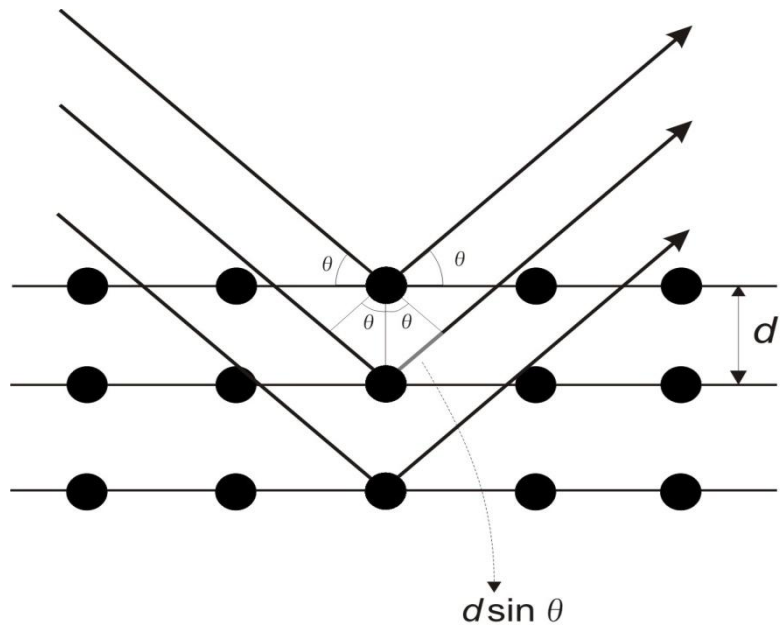


Fig. 3.1 ブラッグ面による X 線の反射

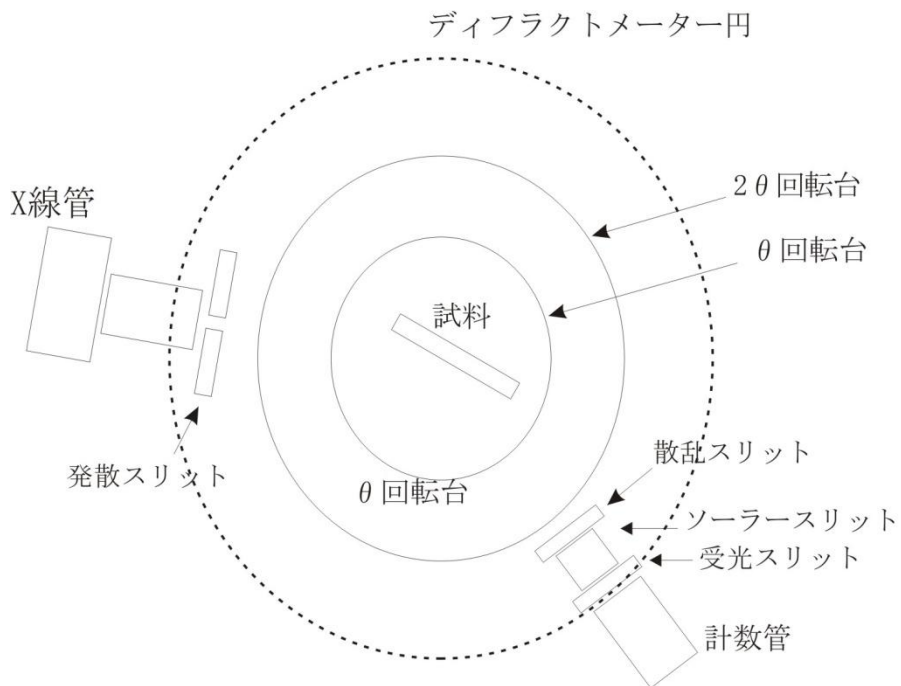


Fig. 3.2 ディフракトメーター

## 3.2 光吸収測定

### 3.2.1 測定原理

ある特定の波長（エネルギー）の光に対して、半導体がどのような吸収係数あるいは反射率を持つかを測定することは、その半導体を用いた光学系の設計などに基本的データを提供する。一方、光の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出来る。新しい半導体材料が製作された場合、最初に、X線回折などの結晶構造解析を行うとともに、光吸収スペクトルの解析を進めその大まかなエネルギー構造を知ることが重要である。この意味で吸収スペクトルおよび反射スペクトルの測定とその解析は光学特性評価のなかで最も基本的な技術である。<sup>2)</sup>

半導体の光吸収の機構にはいろいろな場合があるが、主な光吸収は価電子帯から伝導帯へ電子を励起するときの基礎吸収である。基礎吸収にはそれが起こり始める限界光子エネルギー、限界光波長があるが、この値を測定することにより、基礎吸収端エネルギーなどを求めることができる。<sup>3)</sup>

光が媒質中を進行したとき、光のエネルギーが吸収されて光の強さが減少していく割合を吸収係数という。物質中のある点における光の強度を  $I_0$  とし、その点から光が距離  $x$  だけ進んだ後の光強度  $I(x)$  とすると

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (3-1)$$

と書ける。この係数  $\alpha$  が吸収係数であり、通常  $\text{cm}^{-1}$  という単位であらわす。吸収係数は、物性研究の場合、光の波長（エネルギー）の関数として測定され、この吸収係数の波長（エネルギー）依存性を吸収スペクトルと呼ぶ。

光が真空中から物質に入射する場合、光の一部は物質中に侵入するが、残りは物質表面で反射される。反射率  $R$  は、入射光強度  $I_i$  と反射光強度  $I_r$  を用いて単純に

$$R = I_r / I_i \quad (3-2)$$

と定義される。

光（電磁波）は、物質の内部、外部を問わず電磁波の Maxwell 方程式により記述される。電場、磁場、電流などの観測にかかる巨視的物理量と、固体の微視的（原子的）性質の橋渡しをするのが誘電率と伝導率である。半導体の光学特性の把握には、これらの量と、吸収係数、反射率との関連を理解することが重要となる。

磁氣的効果を扱わないとすると、Maxwell の方程式は

$$\text{rot}\mathbf{E} = -\partial\mathbf{B}/\partial t \quad (3-3)$$

$$\text{rot}\mathbf{H} = \mathbf{J} + \partial\mathbf{D}/\partial t \quad (3-4)$$

$$\text{div}\mathbf{B} = 0 \quad (3-5)$$

$$\text{div}\mathbf{D} = \rho_e \quad (3-6)$$

で与えられる。ここで、 $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{B}$  はそれぞれ、電場、電束密度、磁場、磁束密度であ

り、 $\rho_e$ ,  $\mathbf{J}$ は、電荷密度、電流密度を表す。また、オームの法則を仮定すると

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (3-7)$$

が成立する。ここで $\sigma$ は電気伝導度である。(3-3)–(3-6)式から $\mathbf{E}$ に関する波動方程式

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\kappa_e}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 0 \quad (3-8)$$

が導かれる。ここで $\kappa_e$ は物質の比誘電率、 $\mu_0$ は真空の透磁率である。また $c$ は

$$c = \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \quad \varepsilon_0 : \text{真空の誘電率} \quad (3-9)$$

であり、真空中の光速に等しい。吸収係数、反射率に対するエネルギー分散を求めるために波動ベクトル $\mathbf{k}$ 、振動数 $\omega$ を持つ電界ベクトル波 $\mathbf{E}$ を考える。

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (3-10)$$

これを波動方程式(3-8)に入れると、

$$|\mathbf{k}(\omega)| = \frac{\omega}{c} \left( \kappa_e + \frac{i\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-11)$$

が得られ、ここで複素屈折率 $N$ を

$$N = \left( \kappa_e + \frac{i\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-12)$$

により導入する。

巨視的な測定により観測される光学的性質は、複素屈折率 $N$ を使って表される。また、複素誘電率 $\varepsilon$ は複素屈折率 $N$ と同じく扱われる物理量であり

$$\varepsilon \equiv N^2 \quad (3-13)$$

で表される。

複素屈折率を実数部 $n$ と虚数部 $k$ にわけ、 $z$ 方向に伝播する波を考え

$$N = n + ik \quad (3-14)$$

とおくと(3-10)は

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp \left[ i\omega \left( \frac{nz}{c} - t \right) \right] \cdot \exp \left( -\frac{k\omega z}{c} \right) \quad (3-15)$$

と書くことが出来る。これと(3-1)の比較から

$$\alpha = 2k\omega/c \quad (3-16)$$

と吸収係数は $k$ を用いて表すことが出来る。 $n$ を屈折率、 $k$ を消衰係数と呼ぶ。吸収係数 $\alpha$ を用いる代わりに、消衰係数 $k$ を用いる場合もある。

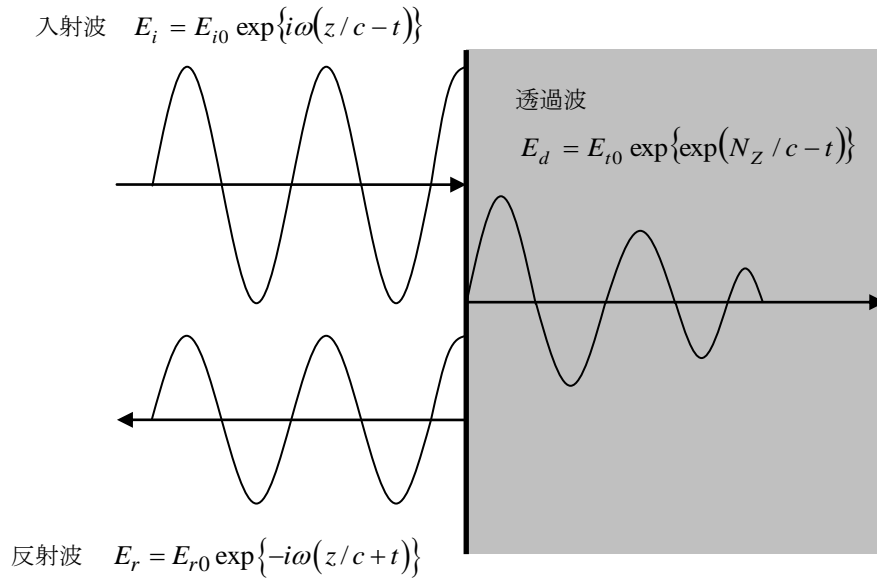


Fig. 3.3 垂直入射光の透過と反射

反射率も  $n$  と  $k$  を用いて表すことができ、Fig. 3.3 のように  $z$  方向に進む波が  $z=0$  に表面を持ち、 $z>0$  に存在する物質に垂直に入射したとすると、透過波  $E_t$  と反射波  $E_r$  の  $z=0$  における境界条件

$$E_t = E_i + E_r \quad (3-17)$$

$$\frac{dE_t}{dz} = \frac{dE_i}{dz} + \frac{dE_r}{dz} \quad (3-18)$$

より

$$\frac{E_r}{E_i} = \frac{1-N}{1+N} = \frac{n-1+ik}{n+1+ik} \quad (3-19)$$

を得ることが出来る。光強度は電場振動の二乗であるから、反射率  $R$  は

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3-20)$$

と複素屈折率を用いて書くことが出来る。

半導体の吸収係数を求める最も一般的な方法は、薄膜または非常に薄くした材料を透過する光の強さ、表面で反射する光の強さを直接測定する方法である。吸収係数  $\alpha$ 、厚さ  $d$  を持つ平行板結晶に光が垂直入射した場合の透過率  $T_m$ 、反射率  $R_m$  は、干渉を無視して

$$T_m = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (3-21)$$

$$R_m = R[1 + T_m \exp(-\alpha d)] \quad (3-22)$$

で与えられる。ここで  $R$  は(3-20)式で与えられる半無限の厚さを持つ試料の反射率である。

測定した透過率  $T_m$ 、反射率  $R_m$  から吸収係数を求めるには、(3-21)、(3-22)式を用いて計算式で逆算する方法がとられているが、 $R$  が反射率測定などにより求められている場合には(3-21)式より解析的に容易に求めることが出来る。<sup>2)</sup>

価電子帯の最大と伝導帯の最小の間の基礎吸収端の強度は価電子帯の最大及び伝導帯の最小がブリルアンゾーンの同じ点で生じるかどうかにより、同じ波数ベクトルのバンド間遷移は直接遷移と名づけられており、基礎吸収端が直接遷移であるものは直接吸収端を持つと言われる。そうでない場合、吸収端は間接遷移と言われる。

### 3.2.2 実験系

光吸収測定の実験系を Fig. 3.4 に、測定条件を Table 3.1 示す。光源にはハロゲンランプを用い、試料を透過した光は分光器を通して光電子増倍管で受光した。試料はクライオスタット内にセットし、測定温度を 30 ~ 300 K まで 10 K 刻みで変化させた。

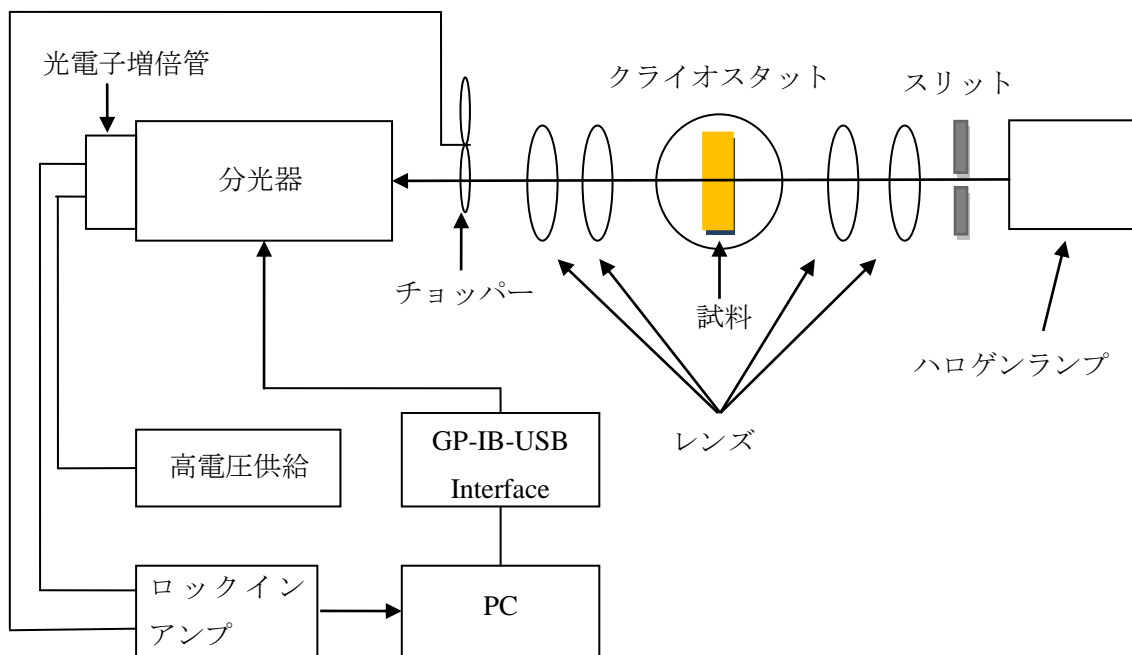


Fig. 3.4 光吸収測定の実験系

光源	ハロゲンランプ(PHL-150)
分光器	iHR320(HORIBA) Grating : 1200 grooves/mm, slit : 0.04 mm
受光器	光電子増倍管
測定温度	10 ~ 300 K
時定数	3 s
ステップ	1 meV
HV	-565 V

Table 3.1 光吸収測定条件

### 3.3 フォトルミネッセンス (PL) 測定

ルミネッセンスとは、外部から光、熱、紫外線などのエネルギーを吸収した物質がその逆過程として放出される放射、エネルギーを光放出の形で行う現象である。その過程は、系の励起による非平衡状態の実現→準安定状態へのエネルギーの移動→光の放出という3つの過程に分けて考えることができる。励起方法により、いくつかのルミネッセンスに分類されるが、フォトルミネッセンス法 (PL, Photo Luminescence) 法は光により励起を行うものを言う。PL 測定は電極などを必要としない非破壊評価法であり、試料の厚さや大きさにこだわらないため、手軽な評価手段として広く利用されている。<sup>2)</sup>

PL 測定にはいくつかの動機、目的があるが、半導体材料では主に材料の表面、界面、不純物、欠陥などに関する情報を得るために行われる。

#### 3.3.1 測定原理

フォトルミネッセンスの過程にはいくつか種類があるが、ここでは本研究で観測された自由励起子(FE)発光、束縛励起子(BE)発光、ドナーアクセプター対(DAP)発光についての模式図を Fig. 3.5 に示す。

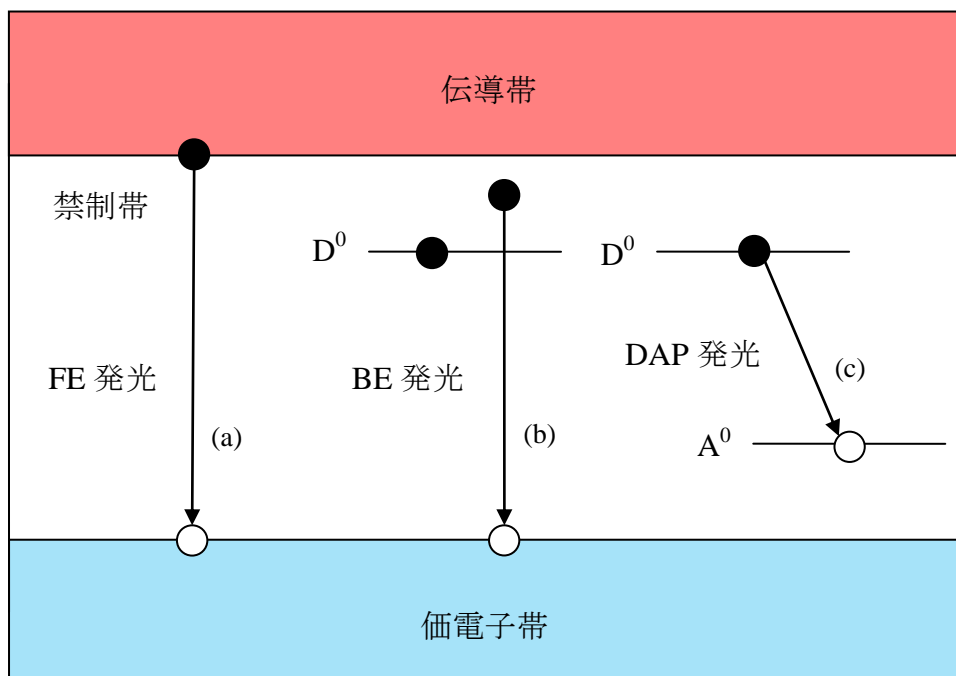


Fig. 3.5 FE 発光(a)、BE 発光(b)、DAP 発光(c)

Fig. 3.5 において、(a)の自由励起子(FE: Free Exciton)発光は伝導帯の電子と価電子帯の正孔がクーロン力により結合し、自由励起子となった状態での再結合過程であり、電子-正孔直接再結合の発光エネルギーよりも励起子形成エネルギー分だけ小さく、電子、正孔、励起子が運動エネルギーを持つので、それらを反映して発光帯形状  $I(h\nu)$  は高エネルギー側に裾を引く Maxwell-Boltzmann 分布である以下の式によって与えられる。

$$I(h\nu) = (h\nu - E_0)^{\frac{1}{2}} \exp\left\{-\left(h\nu - \frac{E_0}{kT}\right)\right\} \quad (3-23)$$

$E_0$  は運動エネルギーが 0 の場合の発光遷移エネルギーである。この発光はバンド端発光と呼ばれ、結晶固有の発光であり、結晶のライフタイムを反映しているため、その解析からライフタイムに影響を与えている結晶中の非発光センターや表面状態などを評価できる。

(b)の束縛励起子(BE)発光は不純物又は欠陥準位に励起子が捕らえられた状態において、励起子が再結合する際の発光である。このときの励起子を束縛励起子(BE: Bound Exciton)と呼ぶ。また、BE 発光は励起子が不純物に局在化されるため運動エネルギーはなく、発光スペクトルはシャープになる。特に浅い不純物による BE 発光は、低温で非常に鋭いピークとなるので、不純物の区別が容易に行えるため、不純物分析によく利用される。

(c)のドナーアクセプター対(DAP)発光はドナーに捕らえられた電子とアクセプターに捕らえられた正孔との再結合過程での発光である。DAP 発光において、空間的に距離  $r$  だけ離れたドナーとアクセプターを考えると、ドナーに電子が、アクセプターに正孔がある励起状態から電子と正孔が再結合し基底状態に移る際に放出する光のエネルギーは

$$h\nu = E_G - (E_D - E_A) + \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (3-24)$$

と与えられる。 $E_G, E_D, E_A$  はそれぞれ禁制帯幅エネルギー、ドナーイオン化（活性化）エネルギー、アクセプターイオン化（活性化）エネルギーであり、 $\epsilon$  は静的誘電率である。右辺第 3 項は基底状態のイオン化したドナー及びアクセプター間に働くクーロン力である。距離の大きいドナーアクセプター対については、ファンデルワールス力は無視できるものとし、隣り合う場合でもこの相互作用はかなり弱く、(3-24)式では考慮していない。結晶格子の中でドナーとアクセプターの占める位置が決まっていたとすると、 $r$  は連続した値を取り得ず、格子定数に関連したとびとびの値を取るようになるため、放出される光エネルギーも不連続となり、スペクトルは多くの輝線から構成される。

DAP 発光は必ず一連の輝線スペクトルとして現れる訳ではなく、通常のパラ発光では  $r$  が大きく、エネルギー差が分解できずに 1 本の広い半値幅を持つ発光スペクトルとして観測されることもある。しかし、DAP 発光にはいくつかの特徴があり、他の遷移機構による発光スペクトルと区別できる。DAP 発光の特徴をまとめると、以下のようになる。<sup>2)</sup>

- 1) 励起強度を増すと高エネルギー側にスペクトルがシフトする。また、お互いの距離  $r$  が大きいペアは遷移確率が小さく、励起光強度を上げて電子、正孔濃度を増しても遷



移頻度は増えずに飽和する。対して  $r$  の距離が小さいペアは電子、正孔濃度の増加とともに遷移頻度を上げ、高エネルギー側の発光が相対的にその強度を上げる。

- 2) 温度上昇に伴い、浅い準位からの電子、正孔のバンドへの熱的励起が生じて発光強度が下がる。
- 3) 濃度の増加とともに発光バンドは高エネルギー側へ移動する。ペアを形成する不純物濃度が増すと平均ペア間距離  $r$  が減少するため、バンドは高エネルギー側へと移動する。

### 3.3.2 実験系

PL 測定の実験系を Fig. 3.6 に、測定条件を Table 3.2 に示す。光源には波長 405 nm の半導体レーザーを使用した。試料表面より生じた光はレンズで集光され、分光器を通して光電子増倍管で受光した。

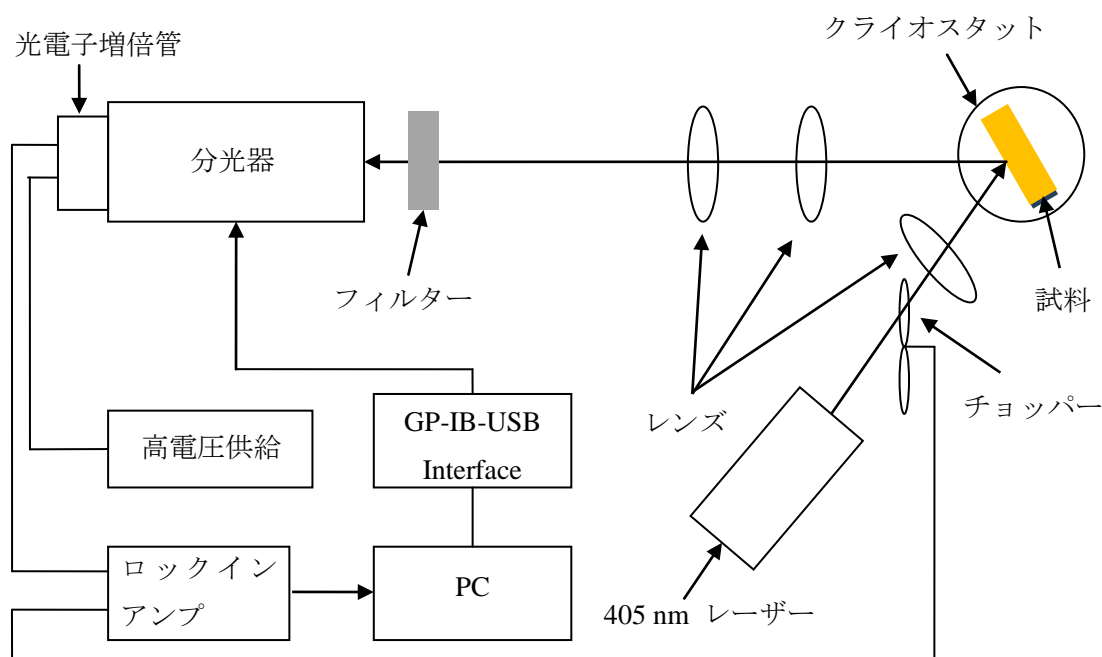


Fig. 3.6 PL 測定の実験系

光源	405 nm レーザー (iBEAM-SMART-405-S) 90mW
分光器	iHR320(HORIBA) Grating : 2400 grooves/mm, slit : 0.1 mm
受光器	光電子増倍管
測定温度	10 ~ 300 K
時定数	1 s
ステップ	0.4 meV
HV	-485 V

Table 3.2 PL 測定条件

## 3.4 フォトリフレクタンス (PR) 測定

### 3.4.1 はじめに

半導体において、そのバンド構造について詳細な情報を得るために電場変調分光法が用いられる。半導体に電場を印加すると、吸収端の低エネルギーシフトとおける吸収スペクトルの振動構造が観測される。この現象は電場誘起吸収端シフト(Franz-Keldysh 効果)と呼ばれている。<sup>4)</sup>

変調分光とは吸収・反射スペクトル測定より詳細な情報、あるいは一歩進んだ情報を得るための分光手法である。変調分光法には大きく分けて二通りの手法がある。一方は、試料に外場(摂動)を与え反射率や透過率を検出する方法であり、外場に対する電子状態の変化を観測することを目的としている。もう一方は、吸収や反射測定に用いる光自体を変調し、それに伴う光量の変化を検出する手法であり、吸収や反射測定よりも感度の良い測定を行うことを目的としている。フォトリフレクタンス(PR)測定は前者に当り、試料への周期的な外場として「光による電場」を与え、それに同期した光学定数の変化として試料の反射率の測定を行う方法である。非破壊・非接触による測定が行えるため、他の変調分光測定よりも安全に、簡易に実験を行えるメリットを持つが、変調として光を与えるための励起光により試料からのルミネッセンスが発生し、反射光と共に測定してしまう恐れがあるため、注意して行わなければならない。<sup>5)</sup>

### 3.4.2 測定原理

測定する物質の光学定数  $g$ (反射率や吸収係数)は変調パラメータ(電場や磁場、波長や光など) $x$ を  $\Delta x$  だけ変化させると

$$g(x + \Delta x) = g(x) + g'(x)\Delta x + \frac{1}{2}g''(x)\Delta x^2 + \dots \quad (3.25)$$

と変化する。ここで周期的な変調  $\Delta x(=\Delta x_0 \cos \omega t)$ を与えることにすると、 $g(x)$ は

$$g(x + \Delta x) = g(x) + g'(x)\Delta x_0 \cos \omega t + \frac{1}{2}g''(x)(\Delta x_0)^2(1 + \cos 2\omega t)/2 + \dots \quad (3.26)$$

となる。右辺第二項の振幅は  $\Delta x_0$  に比例し、第三項の振幅は  $\Delta x_0$  の二乗に比例する。第二項は  $\omega t$  の成分を持つため、印加した外場と同じ周波数  $\omega$  の成分の信号強度から、 $g'(x)$ の大きさを求めることが出来る。同様に、第三項に含まれる  $2\omega$  成分の信号強度から  $g''(x)$ の大きさが得られる。 $\omega$  の成分を  $1f$ 成分、 $2\omega$  の成分を  $2f$ 成分とすると、反転対称性のある系の場合、 $1f$ 成分は観測されず、 $2f$ 成分のみが観測される。

変調反射スペクトルの場合、反射率  $R$  の変化分  $\Delta R/R$  のスペクトルを測定するが、Kramers-Kronig(K-K)の関係式を用いることで複素振幅反射率( $\tilde{r}(\omega) = \sqrt{R(\omega)} \exp\{i\theta(\omega)\}$ )の位相  $\theta$  の変化分  $\Delta\theta$  を次式から求めることができる。この K-K の関係式は反射率から位相を求

める K-K の関係式の微分形に相当する。

$$\Delta\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\Delta R(\omega')}{R} \frac{1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' = \frac{1}{2\omega} \int_0^{\infty} \frac{d}{d\omega'} \left( \frac{\Delta R}{R} \right) \ln \left| \frac{\omega + \omega'}{\omega - \omega'} \right| d\omega' \quad (3-27)$$

(3-27)式中の  $P$  は積分の主値を示す。測定で求めた  $\Delta R/R$  と K-K の関係式から求めた  $\Delta\theta$  を用いて、複素誘電率  $\varepsilon(\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2)$  の変化分  $\Delta\varepsilon_1, \Delta\varepsilon_2$  を求めることができる。

$$\Delta\varepsilon_1 = \frac{1}{2} \alpha \left( \frac{\Delta R}{R} \right) - \beta \Delta\theta \quad (3-28)$$

$$\Delta\varepsilon_2 = \frac{1}{2} \beta \left( \frac{\Delta R}{R} \right) + \alpha \Delta\theta \quad (3-29)$$

ここで、 $\alpha$  および  $\beta$  は屈折率  $n$ 、消衰係数  $k$  を用いて

$$\alpha = n(n^2 - 3k^2 - 1) \quad (3-30)$$

$$\beta = k(3n^2 - k^2 - 1) \quad (3-31)$$

となる。

このようにして変調反射スペクトルから誘電率の変化分のスペクトルを求めることができる。<sup>6)</sup>

### 3.4.3 実験系

PR 測定の実験系を Fig. 3.7 に、測定条件を Table 3.3 に示す。光源にキセノンランプ、励起光に He-Cd レーザーを使用した。反射光はレンズで集光され、分光器を通して光電子増倍管で受光した。

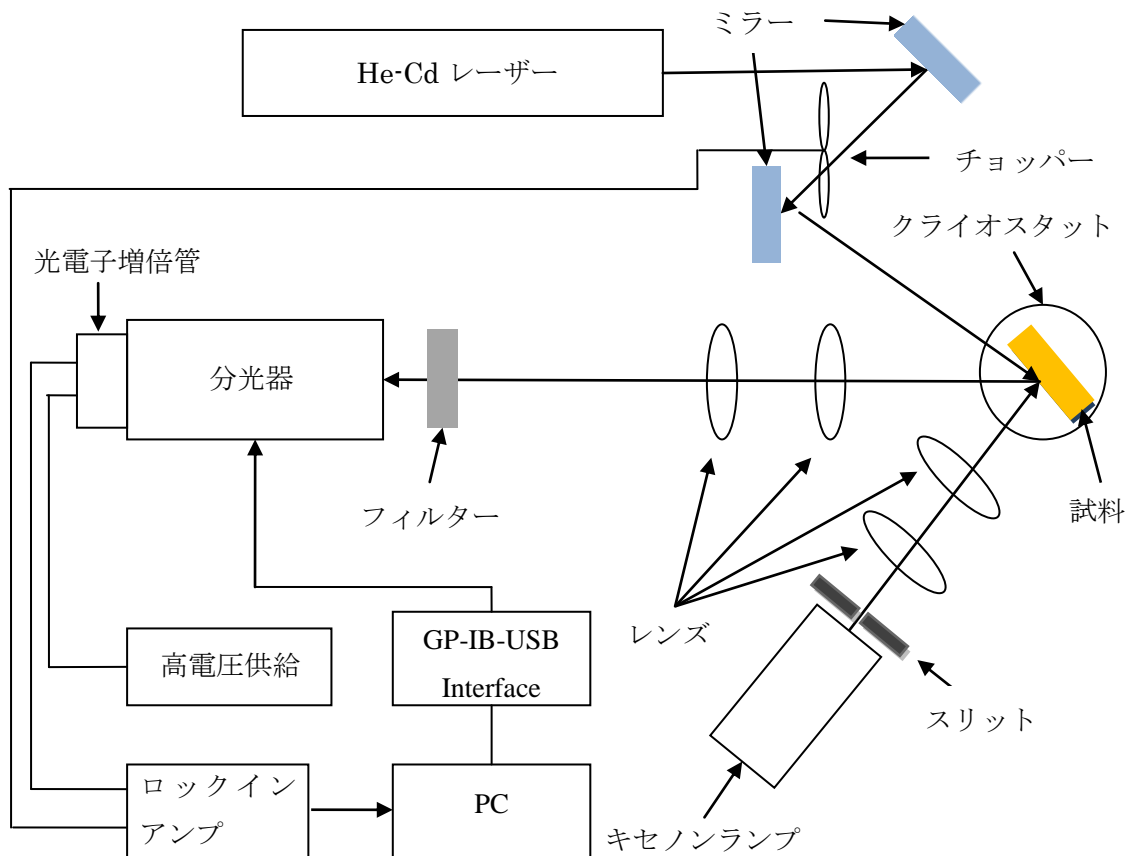


Fig. 3.7 PR 測定の実験系

光源	キセノンランプ 150 mW
励起光	He-Cd レーザー
分光器	iHR320(HORIBA) Grating : 1200 grooves/mm, slit : 1 mm
受光器	光電子増倍管
測定温度	10 ~ 300 K
時定数	10 s
ステップ	3 meV
フォトマル出力電圧	-0.5 V

Table 3.3 PR 測定条件

### 3.5 標準臨界点(SCP)モデル解析

標準臨界点(SCP: Standard Critical Point)モデルは D. E. Aspnes の提唱するモデルで、反射率の変化分( $\Delta R/R$ )における臨界点は以下の様に表される。<sup>7)</sup>

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left[ \sum_{j=1}^M C_j e^{i\theta_j} (E - E_{gj} + i\Gamma_j)^{-n_j} \right] \quad (3-32)$$

(3-32)式において各パラメータは以下の様になっている。

$M$  : スペクトルの数

$C_j$  : 強度

$\theta_j$  : 位相角

$E_{gj}$  : 臨界点エネルギー

$\Gamma_j$  : ブロードニングパラメータ

また、指数  $n$  を変化させることにより、臨界点の型は以下の様に決まる。

$n = 2$  : 励起子遷移

$n = 2.5$  : 2次元電子遷移

$n = 3$  : 3次元電子遷移

電場変調分光スペクトルは誘電率スペクトルの3階微分で表されることが知られている。<sup>8)</sup>

$$\varepsilon(E) = \sum_{j=1}^N \left[ C_j - A_j e^{i\phi_j} (E - E_{gj} + i\Gamma_j)^{n_j} \right] \quad (3-33)$$

$$\frac{d^3 \varepsilon(E)}{dE^3} = \begin{cases} -n(n-1)(n-2)A_j e^{i\phi_j} (E - E_{gj} + i\Gamma_j)^{n-3} & (n \neq 0) \\ -2A_j e^{i\phi_j} (E - E_{gj} + i\Gamma_j)^{-3} & (n = 0) \end{cases} \quad (3-34)$$

そのため、バンド端の特異点で特徴的なスペクトルを示すので、(3-34)式の実数部は(3-32)式で表すことができる。<sup>9)</sup>

### 【参考文献】

- 1) 宇佐美 晶, 100 例にみる半導体評価技術, 工業調査会 (1988).
- 2) 河東田 隆, 半導体評価技術, 産業図書 (1991).
- 3) E. Matatagui, A. G. Thompson, and M. Cardona, *Phys. Rev.* **176**, 950 (1968).
- 4) D. E. Aspnes, *Surface Science* **37**, 418 (1973).
- 5) M. Cardona, *Modulation spectroscopy*, Academic press (1969).
- 6) 岸田 英夫, 岡本 博, 光物性の基礎と応用 変調分光, オプトロニクス社 108 (2006).
- 7) 田島 道夫, フォトルミネッセンスの基礎と応用, 応用物理学会結晶工学分科会第 20 回講習会テキスト, 59 (1993).
- 8) P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **36**, 4821 (1987).
- 9) 堀越 義道, 修士学位論文 “AgInS<sub>2</sub> 結晶の育成と光学的評価” (2013).

## 第4章 試料の作製

---

### 4.1 結晶成長

#### 4.1.1 結晶成長法

結晶はいろいろな状態の物質から成長する。融液成長、気相成長、溶液成長などが主なものであり、それぞれ輸送過程や界面の性質に特徴がある。融液からの結晶成長には、分解融液しない液相からの育成を示すもので、単一成分や状態図上で単一の融点をもつ液相から大型結晶を育成する代表的な育成ルートである。<sup>1)</sup> 工業的なシリコン単結晶の引き上げ成長などもこれにあたる。この方法には、チョクラルスキー法（溶液引き上げ法）、ブリッジマン-ストックバーガー（Bridgman-Stockbarger）法、ゾーンメルト（帯溶液）移動法などが主である。

三元化合物の結晶成長とはいってもその作製方法は特別なものではなく、III-V族化合物やII-VI族化合物の作製に用いられている従来の方法がそのまま利用されており、

- (1) 融液からの固化による方法（自然冷却法、ブリッジマン法、チョクラルスキー法）
- (2) 溶液から析出させる方法（溶液成長法、ヒーター移動法（THM））
- (3) 気相による方法（ヨウ素による化学輸送法）

に分類することができる。また、(2) および (3) の応用としての液相エピタキシャル法および気相エピタキシャル法はこれらの化合物の薄膜の成長法として近年急速に多用されるようになってきている。<sup>2)</sup>

#### 4.1.2 垂直ブリッジマン法による結晶成長

$\text{AgGaS}_2$  は $\sim 51^\circ\text{C}$ （示差熱分析より、 $944^\circ\text{C}$ で発熱、 $995^\circ\text{C}$ で吸熱）という大きな過冷却度を持ち<sup>3)</sup>、それが自然核形成による単結晶成長を困難にしている。過冷却液体中では小さな結晶核があったとしても潰れてしまうからである。それを克服するために、これまで大きな温度勾配が用いられてきたが、転移を発生させる可能性がある。そこで、成長速度及び温度勾配を小さくすることで転移の可能性を低くすることができるが、成長速度が大きい方が核形成は容易になる。よって本研究では、大きな温度勾配を持つ電気炉を選択し、ステップモーターを用いてその温度勾配を最大限生かすことができる垂直ブリッジマン法を選択した。垂直ブリッジマン法とは、温度勾配のついた炉の中で、アンブル内で溶融した融液を徐々に下げることで単結晶を育成する方法である。

今回、結晶成長に用いた垂直ブリッジマン炉（電気炉）は、アルミナの炉心管を熱源として、その周りにカンタル線を巻いた電気炉である。この電気炉は、両端の温度が中央部に対して極端に下がらないように、炉心管にカンタル線を巻く際に、両端の部分が中央部に比べて密になるようにしてある。尚、このときに疎の部分と密の部分との巻き方の差が



極端にならないようにした。さらにこの炉は、対流によって上部の温度が高くないように、下部の方が密になるようカンタル線を巻いてある。

こうして巻いた炉心管の周りに、温度制御用の熱電対を石英管に入れて取り付け、保温性を高めるためにアルミナセメントを塗った。この周りをガラスウールで埋め、さらにこの周りを金属板でカバーしてある。温度制御には、温度コントローラを用いた。カンタル線の巻き方により設けた温度勾配により、アンブル内の融液に対流が起こり、攪拌が起こって良く混ざり合うようにしてある。電気炉の概略図と炉内の温度勾配を Fig. 4.1 に示す。

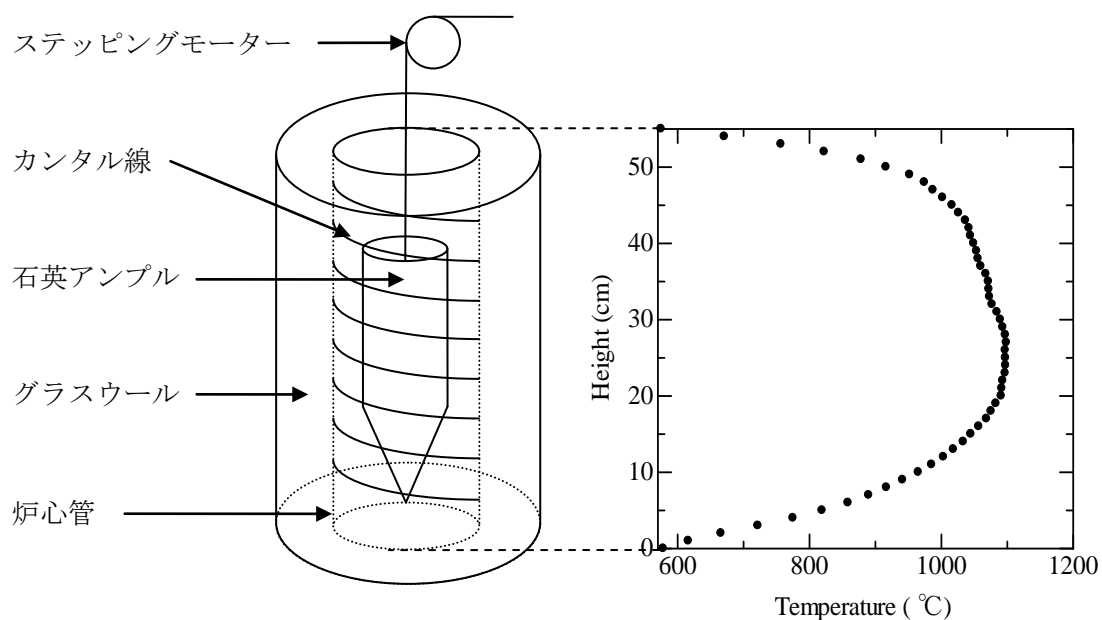


Fig. 4.1 垂直ブリッジマン炉の概略図と温度分布

## 4.2 試料の作製

### 4.2.1 石英管の処理法及びアンプルの作製手順

石英管の処理法は以下の通りである。

- (1) 内径約 4.5 mm、肉厚約 1.7 mm の石英管の先端を円錐状にガスバーナーで加工した。
- (2) 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、脱イオン水、メタノールの順番で各 15 分間超音波脱脂洗浄した。
- (3) 王水（塩酸：硝酸=3：1）で洗浄した。
- (4) 純水リンスを行った。
- (5) フッ硝酸（フッ酸：硝酸=1：9）でエッチングした。
- (6) 純水リンスを行った。
- (7) メタノールを用いて脱水した。
- (8) 空焼きを行った。
- (9) 石英管と試料との反応を防ぐために石英管内にカーボンコートを施した。詳細 4.2.2 節で述べる。
- (10) カーボンコートを施した後、未反応物質を除去するため、トリクロロエチレン、アセトン、メタノールによる超音波洗浄を行った。
- (11) 脱イオン水で洗い、十分乾燥させた。
- (12) ディフュージョンポンプ(DP)で真空引きをしながらガスバーナーで 20 分間アニールした。
- (13) 化学量論的に秤量した試料を有機溶媒にて洗浄した後に石英管内に入れ、 $\sim 2.7 \times 10^{-6}$  Torr で真空封入した。

### 4.2.2 カーボンコートの手順

以下の手順でカーボンコートを行った。

- (1) 三方コックを用いて一方をアンプル用の石英管に、一方をロータリーポンプに、もう一方をアセトンに入れた容器につないだ。
- (2) 1050°Cに設定した電気炉に石英アンプルを設置した。
- (3) 三方コックをポンプと石英アンプルがつながるようにして、石英管内を真空引きした。
- (4) 石英管内が真空に引けたら、アセトンの容器と石英管がつながるようにして三方コックをひねり、気化したアセトンを石英管内に飛ばした。
- (5) アセトンの揮発性により電気炉の熱で分解させることで、カーボンのみをコーティングした。
- (6) 中が透けて見えなくなる程度まで（特に試料を入れる先端部）石英アンプルをむらなくカーボンコートした。

### 4.2.3 結晶成長の手順

4.2.1, 4.2.2 で述べたような手順にて用意したアンプルを電気炉内に吊るし、硫黄の蒸気圧を考慮して 1 時間 20°C のペースで温度を上昇させた。それぞれの元素を十分に溶解させるために、それぞれの元素の融点よりやや高い温度で 12 時間以上保持させた。十分に攪拌させるために最高温度においても 24 時間この温度を保持した。そして、ステッピングモーターのスイッチを入れ、徐々にアンプルを降下させることで電気炉の温度勾配を利用し、試料の徐冷を行った。結晶成長のスピードは、~1.0 cm/day である。約 700°C の高さまで降下させたらステッピングモーターのスイッチを切り、電気炉のスイッチも切った。Fig. 4.2 に AgGaS<sub>2</sub> の結晶成長の温度設定を示す。尚、各元素の融点は、Ag : 960°C、Ga : 29°C、S : 115°C である。<sup>4)</sup>

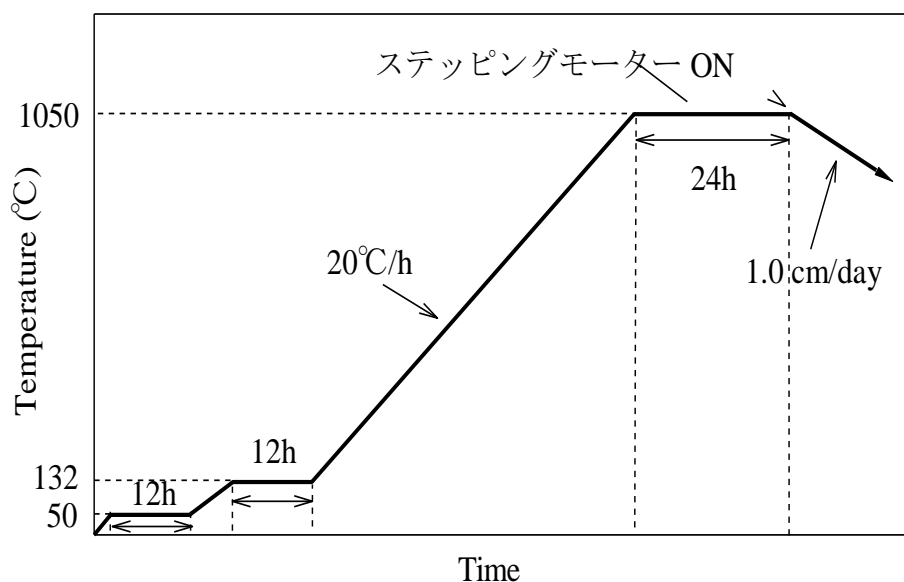


Fig. 4.2 結晶成長の温度設定

## 4.3 試料の表面処理

### 4.3.1 試料の表面状態と光学測定

作製した試料の評価に用いる測定装置は、試料の表面状態に非常に敏感であり、表面酸化膜やミクロな凹凸によってスペクトルに影響が出る。また、各光学測定においても、光の反射や透過を利用した測定であることから、フラットな試料の表面状態が要求される。そこで、試料に鏡面研磨を施した。詳細は 4.3.2 節で述べる。

### 4.3.2 鏡面研磨

鏡面研磨の手順を以下に示す。

- (1) 耐水性サンドペーパーにより粗研磨（600 → 1200 → 1500 番）を行い、表面をフラットにした。
- (2) 研磨用パッド上で 0.3  $\mu\text{m}$ 、0.1  $\mu\text{m}$ 、0.05  $\mu\text{m}$  アルミナパウダー ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) にて手研磨を行った。
- (3) 研磨作業のための試料を固定するのに用いた樹脂を超音波脱脂洗浄（トリクロロエチレン、アセトン、メタノール）により除去した。
- (4) 測定の前に、ブロム-メタノール(Br-M)混合液(ブロム：メタノール=1：250)を用いてエッチングを行った。

### 【参考文献】

- 1) 宮澤 信太郎, メルト成長のダイナミック, 共立出版 (2002).
- 2) 山本 信行, 新しい機能性半導体材料をめざして, アイピーシー出版部 (1989).
- 3) E. Niwa and K. Masumoto, *Journal of Crystal Growth* **192**, 356 (1998).
- 4) Z. Beijun, Z. Shifu, L. Zhenghui, Y. Fengliang, Z. Xinghua, and G. Deyou, *Chinese Science Bulletin* **46**, 23 (2001).

## 第5章 AgGaS<sub>2</sub>結晶の評価

### 5.1 XRD測定による試料評価

作製した試料の一部を粉末にして、XRD測定を行った。測定データとPDFデータを比較した結果をFig. 5.1に示す。観測された回折ピークがAgGaS<sub>2</sub>のPDFデータ<sup>1)</sup>と一致していることが分かる。また、他の物質の混在も見られなかった。よって、作製した試料はカルコパイライト構造のAgGaS<sub>2</sub>であることが分かった。

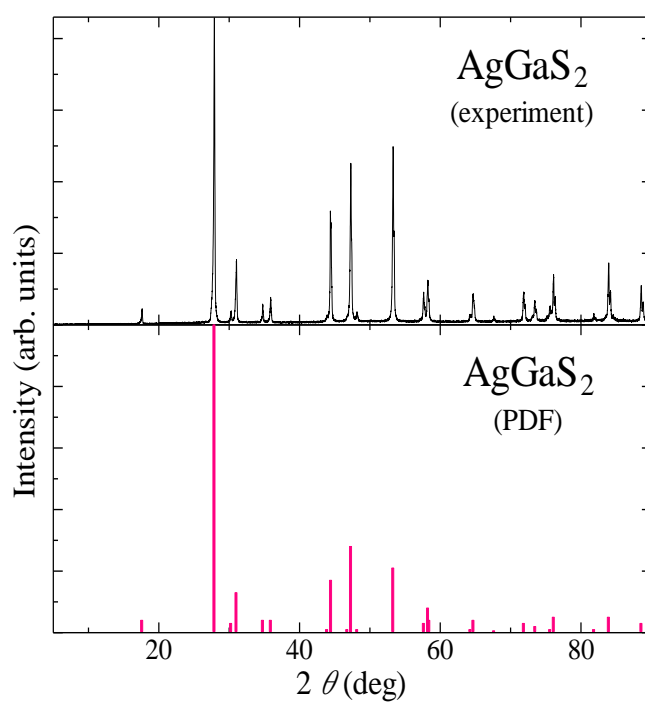


Fig. 5.1 AgGaS<sub>2</sub>のXRD測定結果とPDFデータの比較

## 5.2 光吸収測定結果

### 5.2.1 結果及び考察

光吸収測定に得られた結果から、(3-21)式により光吸収係数  $\alpha$  を求めた。計算に用いた反射率  $R$  は  $R \sim 0.23$  とした。計算結果を Fig. 5.2、Fig. 5.3 に示す。また、CCD カメラを用いて観測した透過光の偏光依存性を Fig. 5.4 に示す。偏光板の角度を  $15^\circ \sim 115^\circ$  まで  $10^\circ$  刻みで変えていき、 $c$  軸に対して垂直方向 ( $E \perp c$ ) 及び平行方向 ( $E \parallel c$ ) を調べた。 $E \parallel c$  の測定時に試料が破損してしまったため、 $E \perp c$  の結果のみ示した。また、測定機器の不調によりスルー測定を行えなかったため、 $\alpha$  は任意単位(arb. units)としている。

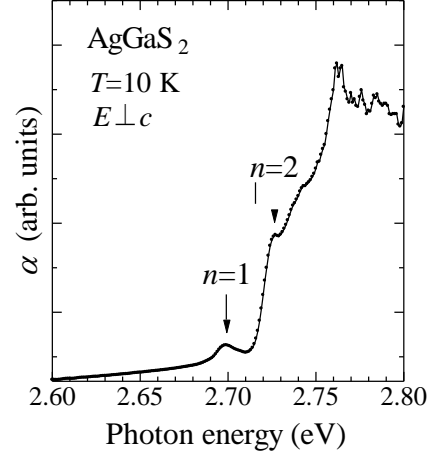


Fig. 5.2 10 Kにおける  $\alpha$  スペクトル

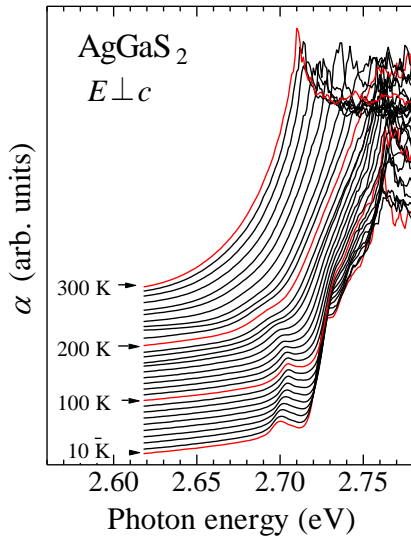


Fig. 5.3  $\alpha$  スペクトルの温度変化

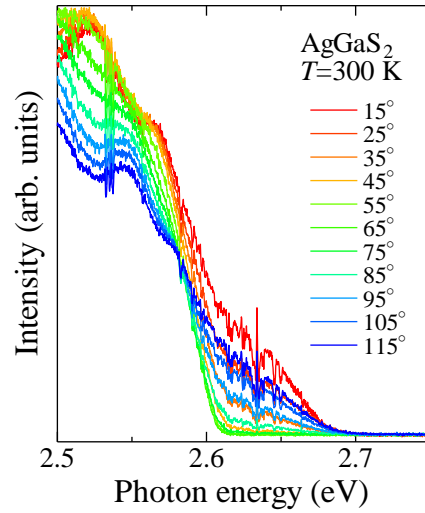


Fig. 5.4 透過光の偏光依存性( $T=300$  K)

Fig. 5.2 より、 $\sim 2.70$ 、 $2.73$  eV にピーク及びショルダーが観測された。これらはそれぞれエキシトンの  $n = 1, 2$  に相当するものであると考えられる。<sup>2,3)</sup> ここで、10 K における測定結果から  $\sim 2.70$  eV のピークエネルギーを  $E_1$  とし、 $\sim 2.73$  eV のピークエネルギーを  $E_2$  とすると、バンドギャップエネルギー  $E_g$  とエキシトン結合エネルギー  $R$  の関係は

$$E_n = E_g - \frac{R}{n^2} \quad (5-1)$$

で与えられる。 $n$  は量子数であり、本研究では  $n = 1, 2$  を考えているので、

$$E_1 = E_g - R \quad (5-2)$$

$$E_2 = E_g - \frac{R}{4} \quad (5-3)$$

となり、(5-2)、(5-3)式から

$$R = \frac{4}{3}(E_2 - E_1) \quad (5-4)$$

を導ける。<sup>2)</sup> 本研究の  $E_1 = 2.700$  eV、 $E_2 = 2.727$  eV を(5-4)式に代入すると、 $R = 36$  meV となった。報告例<sup>4)</sup>の 30 meV よりも多少大きな値となっているが、これは  $n = 1, 2$  のピークをはっきりと観測できなかったことが原因であると考えられ、測定試料の結晶性の向上や光軸の最適化により改善されると考えている。また、10 Kにおけるバンドギャップエネルギーは、 $E_g = 2.7375$  eV となった。

Fig. 5.3 より、 $n = 1$  のピークは温度上昇に伴い一度高エネルギー側へシフトし、更なる温度上昇に伴い低エネルギー側へシフトしていることが分かる。また、温度上昇に伴いエキシトンのピークはブロードになっていることが分かる。そこで、各温度について  $E_g$  を計算し、温度に対してプロットした。計算結果及び解析結果を Fig. 5.5 に示す。

Fig. 5.5 より、温度上昇に伴い  $E_g$  は ~ 90 K まで増加しているのが分かる。 $E_g$  の高エネルギー側へのシフト量は 5.3 meV であることが分かった。このような  $E_g$  の高エネルギー側へのシフトは、他の II-VI 族、III-V 族半導体では見受けられず、AgGaS<sub>2</sub> の  $E_g$  が特異な温度依存性を示していることが分かる。

バンドギャップエネルギーの温度変化である  $E_g(T)$  のフィッティングには、結晶格子の熱膨張による変化分 ( $\Delta E_{th}$ ) と、電子-格子相互作用による変化分 ( $\Delta E_{ph}$ ) の和がバンドギャップエネルギーの変化分 ( $\Delta E_g$ ) で与えられる(5-5)式を考察した。<sup>2)</sup>

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

$\Delta E_{th}$  及び  $\Delta E_{ph}$  を実験的に求めるのは難しいため、計算によって求めた。まず、 $\Delta E_{th}$  は静水圧変形ポテンシャル  $a_H$  と線熱膨張係数  $a_{th}$  を用いて(5-6)式で表すことができる。

$$\Delta E_{th}(T) = 3a_H \int_0^T a_{th}(T') dT' \quad (5-6)$$

$a_H$  の値には、 $a_H = -2.5^3)$  を用いた。 $a_{th}$  の値は確かなデータがないため、(5-7)式の経験的な準調和フィットにより求めた。

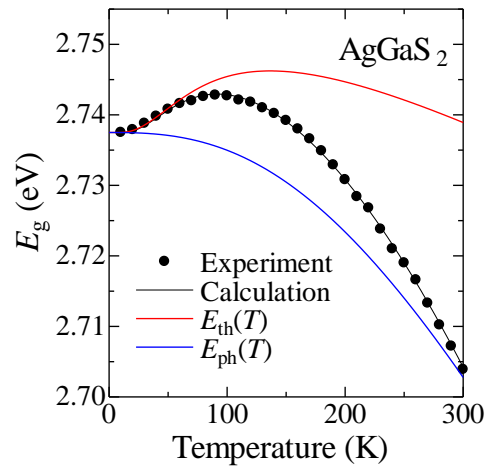


Fig. 5.5  $E_g(T)$ 解析結果

$$a_{th}(T) = \sum_{i=1}^3 X_i \frac{(\theta_i/T)^2 \exp(\theta_i/T)}{[\exp(\theta_i/T) - 1]^2} \quad (5-7)$$

$\Delta E_{ph}$  は(5-8)式に示す Pässler の式により求めた。<sup>5)</sup>

$$\Delta E_{ph}(T) = -\frac{\alpha_p \theta_p}{2} \left[ \sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\theta_p}\right)^p} - 1 \right] \quad (5-8)$$

$\alpha_p$  はバンドギャップ縮小係数  $\partial E_g(T)/\partial T$  において  $T \rightarrow \infty$  の役割を担い、 $\theta_p$  は平均格子温度とほぼ同等であり、 $p$  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 5.1 に示す。

$X_1$ [K <sup>-1</sup> ]	$-1.45 \times 10^{-5}$
$X_2$ [K <sup>-1</sup> ]	$3.65 \times 10^{-5}$
$X_3$ [K <sup>-1</sup> ]	$-9.8 \times 10^{-6}$
$\theta_1$ [K]	70
$\theta_2$ [K]	320
$\theta_3$ [K]	105
$\alpha_p$ [meV/K]	$3.4 \times 10^{-4}$
$\theta_p$ [K]	538
$p$	2.63

Table 5.1 フィッティングパラメータ



## 5.3 フォトルミネッセンス (PL) 測定

### 5.3.1 結果及び考察

10 Kにおける PL 測定結果を Fig. 5.6 に、ガウス関数によるバンド端発光スペクトルの解析結果を Fig. 5.7 に示す。

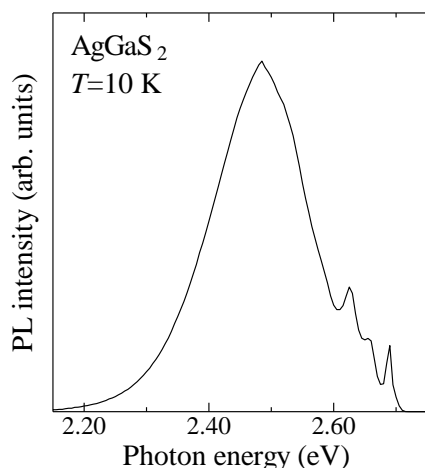


Fig. 5.6 PL 測定結果( $T=10$  K)

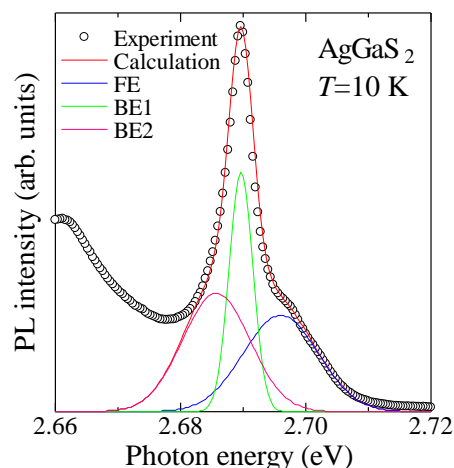


Fig. 5.7 PL スペクトルの解析結果

Fig. 5.6 より、2.40 ~ 2.60 eV にブロードなピークを、2.60 ~ 2.66 eV にピーク及びショルダーを、2.68 ~ 2.70 eV にシャープなピーク及びショルダーを観測した。~ 2.48 eV のブロードなピークは、Frenkel 欠陥対として生じた Ga 空孔と Ga 格子間原子からなる複合欠陥、または Schottky 欠陥として生じた Ga 空孔と何らかの不純物格子間原子複合欠陥に起因すると考えられる。<sup>6-9)</sup> また、~ 2.63 eV のピークはドナーアクセプター対による発光であると考えている。~ 2.48 eV 及び ~ 2.63 eV の発光は、結晶中の点欠陥に起因するものであることが報告されている。<sup>6, 10, 11)</sup> バンド端発光については、Fig. 5.7 のように(5-9)式に示すガウス関数によるフィッティングを行った。

$$I(E) = S e^{-\frac{(E - E_p)^2}{\Gamma^2}} \quad (5-9)$$

ここで、 $E_p$  は発光ピークのエネルギー値、 $S$  は強度パラメータ、 $\Gamma$  はブロードニングパラメータである。Fig. 5.6 より、~ 2.69 eV のシャープなピーク及び ~ 2.70 eV のショルダーは3つのスペクトルにより構成されていることが分かる。構成しているスペクトルを高エネルギー側から FE、BE1、BE2 とすると、~ 2.686 eV の BE2 は中性アクセプターに束縛された励起子による発光であることが知られており、文献<sup>6)</sup> より ~ 2.690 eV の BE1 は励起子ポラリトンであると考えられる。FE は、Fig. 5.8、Fig. 5.9 のような変化をすることから、自由励起子による発光であると考えている。<sup>12)</sup>

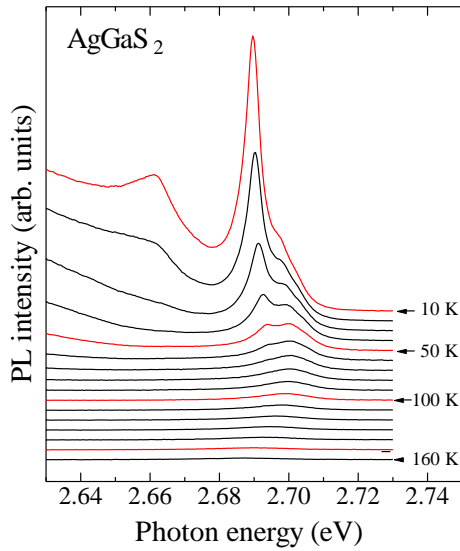


Fig. 5.8 PL スペクトルの温度変化

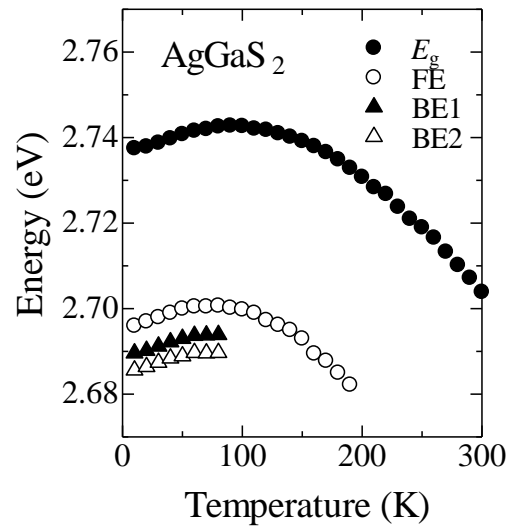


Fig. 5.9 FE、BE1、BE2 の温度変化

Fig. 5.8 から分かるように、BE1 及び BE2 のピークは温度上昇に伴い急激に強度が減少していることが分かる。また、Fig. 5.9 より、FE のピークエネルギーは温度上昇に伴い~ 80 K まで増加し、その後減少していることが分かる。BE1、BE2 は、80 K で見えなくなってしまったが、FE と同様に温度上昇に伴いピークエネルギーは増加している。また、FE、BE1、BE2 のピークエネルギーの温度変化は  $E_g$  の温度変化とほとんど同じであることが分かる。FE の高エネルギー側へのシフト量は 4.7 meV であり、BE1、BE2 のシフト量は共に 4.3 meV であった。PL スペクトルのガウス関数によるフィッティングに用いたパラメータを Table 5.2、5.3、5.4 に示す。

$T$ (K)	$E_p$ (eV)	$10^{-4} S$	$10^3 \Gamma$
10	2.6960	68.20	6.02
20	2.6970	56.00	6.02
30	2.6980	44.00	6.10
40	2.6990	35.20	6.20
50	2.7000	28.10	6.30
60	2.7005	20.70	6.40
70	2.7005	16.60	6.70
80	2.7007	12.90	6.70
90	2.6997	11.10	7.40
100	2.6991	8.80	7.80
110	2.6983	7.30	8.80
120	2.6966	7.00	9.60
130	2.6951	5.48	11.00
140	2.6933	4.67	15.00
150	2.6905	4.05	16.00
160	2.6880	3.68	18.00
170	2.6859	3.30	25.00
180	2.6839	3.00	28.00
190	2.6820	2.80	33.00

Table 5.2 FE フィットティングパラメータ

$T$ (K)	$E_p$ (eV)	$10^{-4} S$	$10^3 \Gamma$
10	2.6896	173.00	1.88
20	2.6902	100.00	1.88
30	2.6912	42.00	1.88
40	2.6922	15.50	1.88
50	2.6930	6.20	1.90
60	2.6937	1.10	1.90
70	2.6938	0.81	2.40
80	2.6939	0.80	2.40

Table 5.3 BE1 フィットティングパラメータ

$T$ (K)	$E_p$ (eV)	$10^{-4} S$	$10^3 \Gamma$
10	2.6856	87.20	5.60
20	2.6864	54.00	5.60
30	2.6874	31.00	5.70
40	2.6884	17.00	5.70
50	2.6889	8.40	5.80
60	2.6897	6.20	5.80
70	2.6896	2.80	6.40
80	2.6897	2.70	6.60

Table 5.4 BE2 フィットティングパラメータ

## 5.4 フォトリフレクタンス(PR)測定

### 5.4.1 結果及び考察 1

10 KにおけるPR測定結果及びSCPモデルを用いた解析結果を Fig. 5.10 に、各温度のPRスペクトルを Fig. 5.11 に示す。

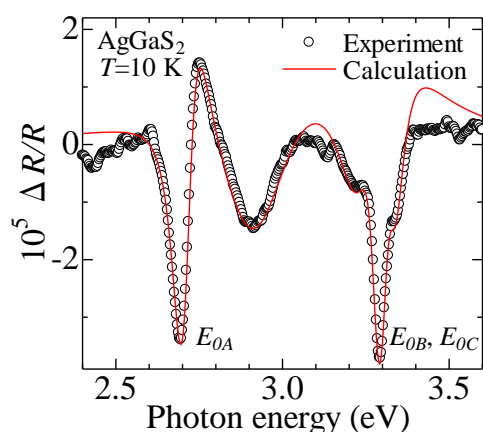


Fig. 5.10 PR 測定、解析結果 ( $T = 10$  K)

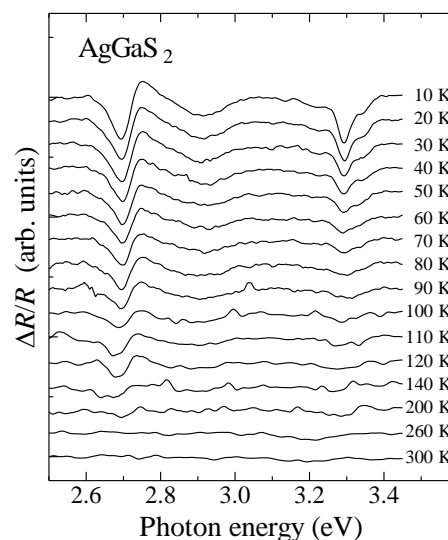


Fig. 5.11 PR スペクトルの温度変化

Fig. 5.10 より、 $\sim 2.70$  eV と  $\sim 3.30$  eV にシャープなピークが観測できていることが分かる。また、Fig. 5.11 から温度の上昇に伴い各ピークの強度は減少していることが分かる。 $\sim 2.70$  eV のピークを A バンドからの遷移、文献値<sup>13)</sup> の  $\sim 3.00$  eV とはずれがあるが  $\sim 3.30$  eV のピークを B、C バンドからの遷移と考え、SCP モデルを用いて解析を行った。しかし、100 K 以降は前の温度より強度が増加する、ノイズがひどくなる等の問題が発生した。原因としては測定中に光軸がずれてしまったことが考えられ、解析は 100 K までとしている。解析により求め

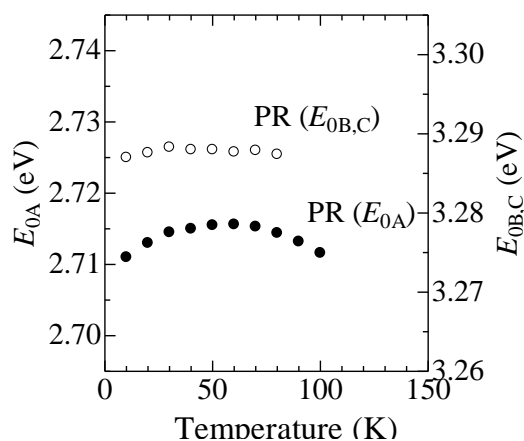


Fig. 5.12  $E_{0A}$ 、 $E_{0B,C}$  の温度変化

た A、B、C のそれぞれのバンドからの遷移  $E_{0A}$ 、 $E_{0B,C}$  の温度変化を Fig. 5.12 示す。Fig. 5.12 より、 $E_{0A}$  は温度の上昇に伴い  $\sim 60$  K まで高エネルギー側へシフトし、更なる温度上昇で低エネルギー側へシフトしていることが分かる。 $E_{0B,C}$  については、そのような特異な温度依存性は観測できなかった。また、 $E_{0A}$  の高エネルギー側へのシフト量は  $4.6$  meV であった。SCP モデル解析で使用したパラメータを Table 5.5, 5.6 に示す。なお、解析では  $E_{0A}$ 、 $E_{0B,C}$  の

他に  $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  を用いた。

$T$ (K)	$E_{0A}$ (eV)	$C$	$\Gamma$ (eV)	$\varphi$ (deg)
10	2.7110	105	0.051	54
20	2.7130	95	0.051	54
30	2.7145	92	0.051	54
40	2.7150	78	0.051	54
50	2.7155	73	0.051	54
60	2.7156	62	0.051	60
70	2.7153	58	0.051	60
80	2.7144	58	0.050	60
90	2.7132	44	0.050	60
100	2.7116	32	0.050	60

Table 5.5  $E_{0A}$  フィットティングパラメータ

$T$ (K)	$E_{0B,C}$ (eV)	$C$	$\Gamma$ (eV)	$\varphi$ (deg)
10	3.2870	135	0.050	320
20	3.2876	123	0.050	320
30	3.2883	90	0.050	320
40	3.2880	76	0.050	320
50	3.2880	60	0.050	320
60	3.2877	45	0.050	320
70	3.2877	35	0.050	320
80	3.2877	30	0.050	320
90	3.2877	22	0.050	320
100	3.2860	22	0.050	320

Table 5.6  $E_{0B,C}$  フィットティングパラメータ

$T$ (K)	$E_1$ (eV)	$C$	$\Gamma$ (eV)	$\varphi$ (deg)
10	2.9250	680	0.190	18
20	2.9360	580	0.180	27
30	2.9360	560	0.180	27
40	2.9580	500	0.180	40
50	2.9580	460	0.180	46
60	2.9580	430	0.180	46
70	2.9580	410	0.180	46
80	2.9580	400	0.180	50
90	2.9580	380	0.180	50
100	3.9580	380	0.180	60

Table 5.7  $E_1$  フィットティングパラメータ

$T$ (K)	$E_2$ (eV)	$C$	$\Gamma$ (eV)	$\varphi$ (deg)
10	3.2600	380	0.105	40
20	3.2600	360	0.105	40
30	3.2600	300	0.105	40
40	3.2600	250	0.105	40
50	3.2600	210	0.105	40
60	3.2600	170	0.105	40
70	3.2600	150	0.105	40
80	3.2600	150	0.105	40
90	3.2600	120	0.105	40
100	3.2600	120	0.105	40

Table 5.8  $E_2$  フィットティングパラメータ

$T$ (K)	$E_3$ (eV)	$C$	$\Gamma$ (eV)	$\varphi$ (deg)
10	3.3250	38	0.040	260
20	3.3270	38	0.040	267
30	3.3300	25	0.040	285
40	3.3300	23	0.040	285
50	3.3300	20	0.040	300
60	3.3300	14	0.040	315
70	3.3300	12	0.040	315
80	3.3300	11	0.040	315
90	3.3300	11	0.040	355
100	3.3300	8	0.040	355

Table 5.9  $E_3$  フィットティングパラメータ

## 5.4.2 結果及び考察 2

5.4.1 とは別の試料を用いて PR 測定を行った。測定には偏光板を用い、 $c$  軸に対して垂直方向に偏光した。測定結果を Fig. 5.13, 14 に示す。

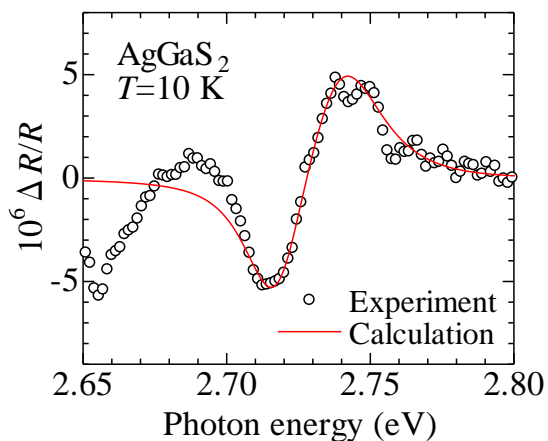


Fig. 5.13 PR 測定、解析結果 ( $E \perp c$ )

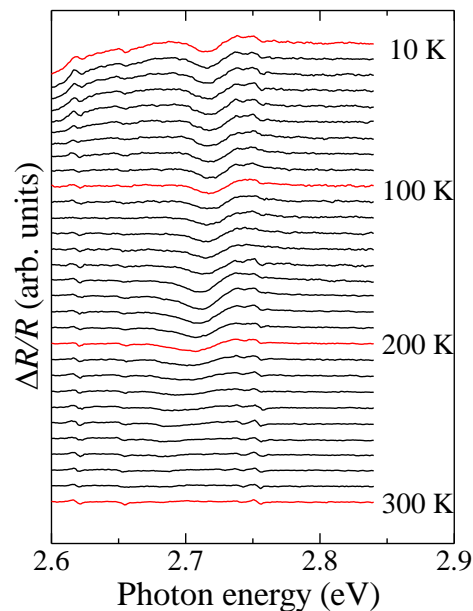


Fig. 5.14 PR 測定スペクトルの温度変化

Fig. 5.13 より、 $\sim 2.72$  eV に A バンドからの遷移と考えられる信号を観測した。Fig. 5.14 から、 $\sim 2.72$  eV のピークは  $\sim 260$  K まで観測できていることが分かる。各温度について SCP 解析を行った結果、 $E_{0A}$  は温度上昇に伴い僅かに高エネルギー側へシフトしていることが分かった。 $E_{0A}$  の温度変化を Fig. 5.15 に示す。 $E_{0A}$  は  $\sim 2$  meV 高エネルギー側へとシフトした。また、SCP 解析で用いたフィッティングパラメータを Table 5. 10, 11 に示す。なお、解析には  $E_{0A}$  の他に  $E_1$  を用いた。

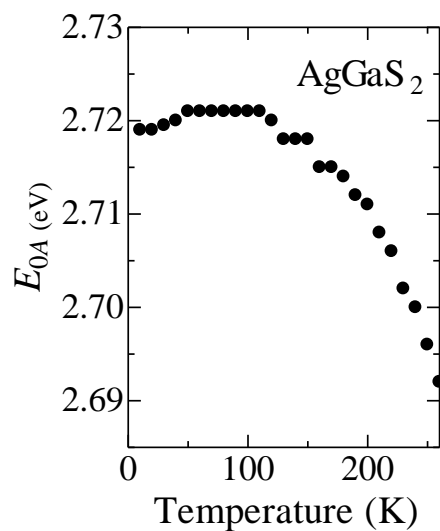


Fig. 5.15  $E_{0A}$  の温度変化



$T$ (K)	$E_{0A}$ (eV)	$C$	$\Gamma$ (eV)	$\varphi$ (deg)
10	2.7190	1.35	0.018	30
20	2.7190	1.00	0.015	30
30	2.7195	0.87	0.015	30
40	2.7200	0.87	0.015	30
50	2.7210	0.85	0.015	30
60	2.7210	0.85	0.015	30
70	2.7210	0.78	0.015	30
80	2.7210	0.78	0.015	30
90	2.7210	0.78	0.015	30
100	2.7210	0.78	0.015	30
110	2.7210	1.00	0.018	30
120	2.7200	1.10	0.018	30
130	2.7180	1.40	0.018	30
140	2.7180	1.90	0.018	30
150	2.7180	3.50	0.025	30
160	2.7150	4.30	0.025	30
170	2.7150	4.50	0.025	30
180	2.7140	3.90	0.025	30
190	2.7120	3.40	0.025	30
200	2.7110	4.00	0.030	30
210	2.7080	3.00	0.030	30
220	2.7060	2.50	0.030	30
230	2.7020	2.10	0.030	30
240	2.7000	1.90	0.030	30
250	2.6960	1.90	0.030	30
260	2.6920	1.60	0.030	30

Table 5.10  $E_{0A}$  フィットティングパラメータ

$T$ (K)	$E_1$ (eV)	$C$	$\Gamma$ (eV)	$\varphi$ (deg)
10	2.7370	2.20	0.023	140
20	2.7370	2.20	0.023	140
30	2.7370	2.20	0.023	140
40	2.7380	2.20	0.023	140
50	2.7380	2.20	0.023	140
60	2.7380	2.20	0.023	140
70	2.7400	2.20	0.023	140
80	2.7400	2.20	0.023	140
90	2.7400	2.20	0.023	140
100	2.7410	2.00	0.023	140
110	2.7410	1.80	0.023	140
120	2.7410	1.80	0.023	140
130	2.7410	1.60	0.023	140
140	2.7410	0.70	0.023	140
150	2.7410	0.70	0.023	140
160	2.7350	1.50	0.023	140
170	2.7350	1.70	0.023	140
180	2.7350	1.60	0.023	140
190	2.7350	1.00	0.023	140
200	2.7350	1.00	0.023	140
210	2.7350	0.80	0.023	140
220	2.7350	0.60	0.023	140
230	2.7350	0.30	0.023	140
240	2.7350	0.30	0.023	140
250	2.7350	0.30	0.023	140

Table 5.11  $E_1$  フィットティングパラメータ

## 5.5 第一原理バンド計算

### 5.5.1 結果及び考察

WIEN2k を用いて第一原理バンド計算を行った。WIEN2k とは密度汎関数法による計算プログラムである。<sup>14)</sup> この第一原理バンド計算では、バンドギャップエネルギーを過小評価してしまうため、伝導体を 1.764 eV 高エネルギー側へシフトしている。また、計算には AgGaS<sub>2</sub> の空間群 I-42d (122)、格子定数  $a = b = 5.755$ 、 $c \sim 10.278$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 、 $u = 0.282$  という値<sup>15)</sup> を使用した。計算結果を Fig. 5.16 に示す。

Fig. 5.16 より、 $\Gamma$  点における A、B バンドのエネルギー差は 308 meV、B、C バンドのエネルギー差は 21 meV となった。文献値<sup>13)</sup> の 28 meV と近い値となり、この計算結果は妥当であると考えられる。

WIEN2k により計算した状態密度(DOS)計算結果を Fig. 5.17-20 に示す。これより、0~5 eV のバンドは Ag の  $d$  電子と S の  $p$  電子の寄与が大きいことが分かる。これは、Ag の  $d$  電子と S の  $p$  電子の  $p$ - $d$  混成軌道によるもので、0~5 eV の DOS 計算結果が複雑になっている原因である。また、この  $p$ - $d$  混成軌道により、低温では寄与の強いバンドが押し上げられる。しかし、温度上昇に伴い結晶格子の  $c$  軸が縮まり  $a$  軸が膨張することで、Ag 原子と S 原子の距離が広がり、 $p$ - $d$  混成軌道の寄与が弱まる。すると、それまで押し上げられていた価電子帯が低エネルギー側へ移動する。つまり、バンドギャップエネルギーは増加する。そして更なる温度上昇により、電子-格子相互作用が強まるため、バンドギャップエネルギーは減少する。よって、これまでの光吸収測定、PL 測定、PR 測定で見られた特異な温度依存性は、この  $p$ - $d$  混成軌道が原因であると考えられる。-7 eV バンドは Ga の  $s$  電子と S の  $p$  電子の寄与が大きく、これらの  $s$ - $p$  混成軌道によるものと考えられる。-13 eV のバンドは S の  $s$  電子の寄与が大きく影響していることが分かる。-15 eV のバンドは Ga の  $d$  電子の寄与が大きいことが分かる。

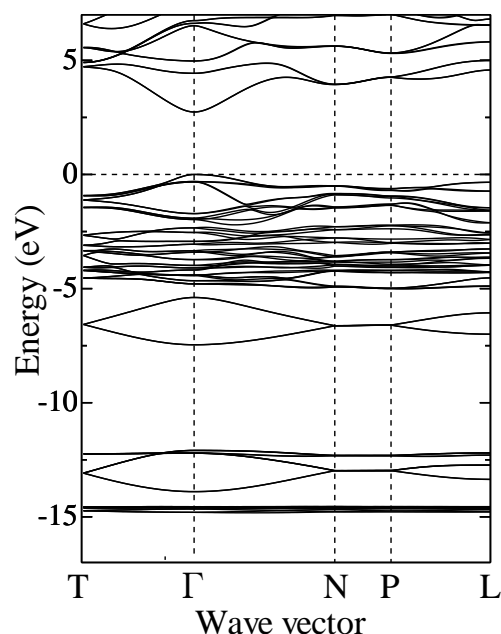


Fig. 5.16 バンド計算結果

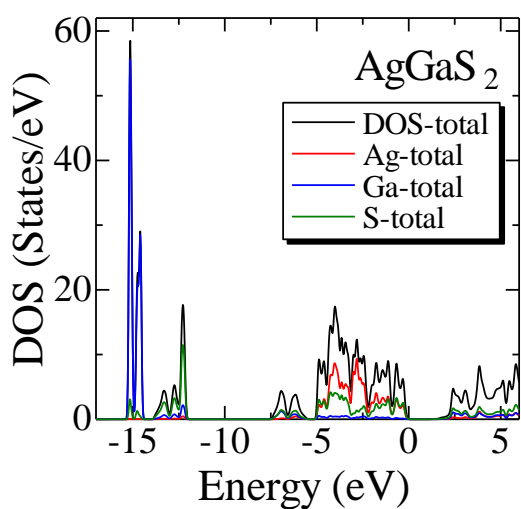


Fig. 5.17 AgGaS<sub>2</sub> の DOS 計算結果

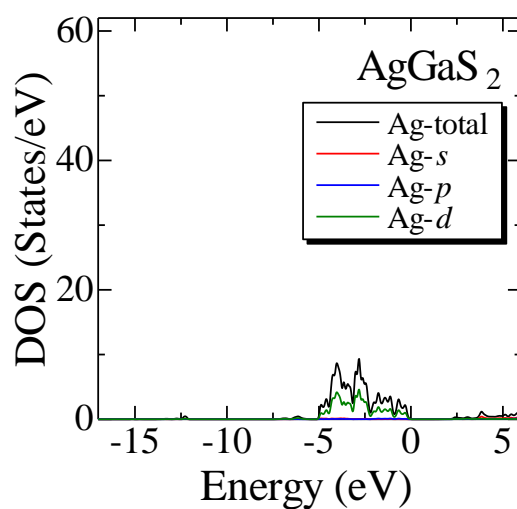


Fig. 5.18 Ag の DOS 計算結果

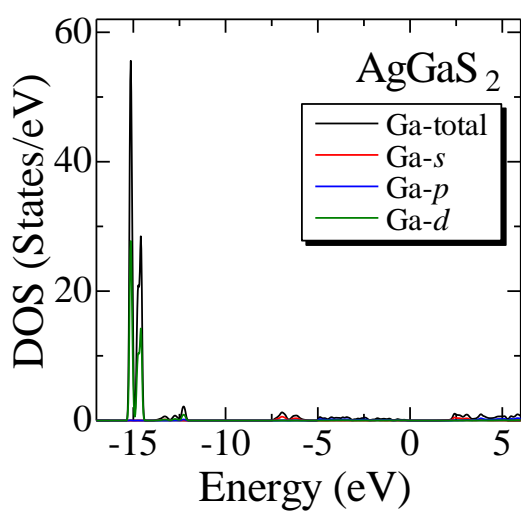


Fig. 5.19 Ga の DOS 計算結果

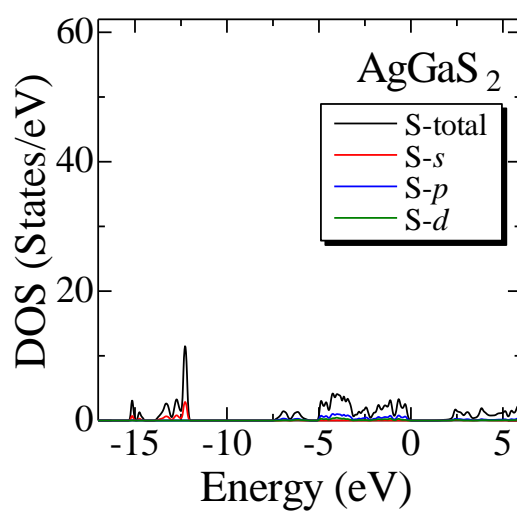


Fig. 5.20 S の DOS 計算結果

## 【参考文献】

- 1) S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **59**, 1625 (1973).
- 2) S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, Wiley (2005).
- 3) J. Nakahara, Y. Narita, K. Itoh, E. Niwa, K. Masumoto, and S. Yamamoto, *Phys. Stat. Sol.* **210**, 479 (1998).
- 4) I. -H. Choi and P. Y. Yu, *J. Phys. Chem. Solids.* **57**, 1695 (1996).
- 5) R. Pässler, *Phys. Stat. Sol. B* **216**, 975 (1999).
- 6) 丹羽 英二, 博士学位論文“ I -III-VI<sub>2</sub> 族カルコパイライト型化合物半導体 AgGaS<sub>2</sub> 単結晶の成長と評価に関する研究” (1999).
- 7) P. W. Yu and Y. S. Park, *J. Appl. Phys.* **45**, 823 (1974).
- 8) E. Niwa, K. Mochizuki, and K. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 612 (1993).
- 9) J. P. Noblanc, J. Loudette, G. Duraffourg, and D. S. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **20**, 257 (1972).
- 10) B. Tell and H. M. Kasper, *Phys. Rev. B* **4**, 4455 (1971).
- 11) J. P. Aicardi and G. Agüero, *Phys. Stat. Sol. (a)* **95**, 679 (1986).
- 12) P. C. Ricci, A. Anedda, R. Corpino, C. M. Carbonaro, M. Marceddu, I. M. Tiginyanu, and V. V. Ursaki, *J. Phys. Chem. Sol.* **66**, 1950 (2005).
- 13) B. Tell, J. L. Shay, and H. M. Kasper, *Phys. Rev. B* **6**, 3008 (1972).
- 14) P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz: WIEN2k, an Augmented Plane Wave—Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, TU Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- 15) J. L. Shay and J. H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors, Growth, Electronic Properties and Applications*, Pergamon Press, Oxford (1974).

## 第6章 結論

本研究では、カルコパイライト型半導体  $\text{AgGaS}_2$  結晶を垂直ブリッジマン法により育成し、X線回析 (XRD) 測定、光吸収測定、フォトルミネッセンス (PL) 測定、フォトリフレクタンス (PR) 測定を行うことで、その光学特性を評価することを目的とした。

XRD 測定では、作製した試料の一部を粉末にして測定を行った。測定結果は PDF データと良く一致し、他の物質の混在も見られなかったため、作製した試料はカルコパイライト構造の  $\text{AgGaS}_2$  結晶であることが分かった。

光吸収測定では、測定結果より光吸収係数  $\alpha$  を求めプロットを行った。その結果、 $\sim 2.700$ 、 $2.727$  eV にピーク及びショルダーが観測された。これらはそれぞれエキシトンの  $n = 1, 2$  に相当するものであると考え、これらの値を用い、エキシトン結合エネルギー  $R = 36$  meV、バンドギャップエネルギー  $E_g = 2.7375$  eV を求めた。また、バンドギャップエネルギーが  $\sim 90$  K まで増加するという特異な温度変化を示したため、結晶格子の熱膨張及び電子-格子相互作用によりフィッティングを行った。バンドギャップエネルギーの高エネルギー側へのシフト量は  $5.3$  meV であった。

PL 測定では、 $2.40 \sim 2.60$  eV にブロードなピークを、 $2.60 \sim 2.66$  eV にピーク及びショルダーを、 $2.68 \sim 2.70$  eV にシャープなピーク及びショルダーを観測した。 $\sim 2.48$  eV のブロードなピークは、Frenkel 欠陥対として生じた Ga 空孔と Ga 格子間原子からなる複合欠陥、または Schottky 欠陥として生じた Ga 空孔と何らかの不純物格子間原子複合欠陥に、 $\sim 2.63$  eV のピークはドナーアクセプター対に、 $\sim 2.48$  eV 及び  $\sim 2.63$  eV のピークは結晶中の点欠陥に起因する発光であると考えた。バンド端のシャープなピークについてガウス関数を用いて解析したところ、3つのスペクトルで構成されていることが分かり、 $\sim 2.686$  eV の BE2 は中性アクセプターに束縛された励起子、 $\sim 2.690$  eV の BE1 は励起子ポラリトン、 $\sim 2.696$  eV の FE は自由励起子による発光であると考えた。また、PL 測定でも光吸収測定と同様にピークエネルギーが高エネルギー側へとシフトする特異な温度依存性を観測した。ピークエネルギーの高エネルギー側へのシフト量は FE で  $4.7$  meV、BE1、BE2 で  $4.3$  meV であることが分かった。

PR 測定では、 $\sim 2.70$  eV と  $\sim 3.30$  eV にシャープなピークを観測し、 $\sim 2.70$  eV のピークを  $E_{0A}$ 、 $\sim 3.30$  eV のピークを  $E_{0B,C}$  と考えた。SCP モデルを用いて解析を行い、それぞれのエネルギーを温度に対してプロットしたところ、 $E_{0A}$  が光吸収測定、PL 測定と同様に特異な温度依存性を示していることが分かった。 $E_{0A}$  の高エネルギー側へのシフト量は  $4.6$  meV であった。

WIEN2k を用いて第一原理バンド計算を行った。 $\Gamma$  点における A、B バンドのエネルギー差は  $308$  meV、B、C バンドのエネルギー差は  $21$  meV となった。また、状態密度 (DOS) 計算を行い、バンド構造を解析した。その結果、Ag の  $d$  電子と S の  $p$  電子の  $p-d$  混成軌道が価電子帯のバンドを押し上げることが、これまでの測定で観測した特異な温度依存性を引き

起こしていることが分かった。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり常日頃から懇切丁寧に御指導、御教授をして頂きました尾崎俊二准教授に心から深く感謝致します。

伊藤和男准教授には修士学位論文の主査をして頂き、深く感謝致します。

宮崎卓幸准教授には、数々の有益な助言を頂き、また修士学位論文の副査をして頂いたことに深く感謝致します。

野口克也技術教員、尾池弘美技術教員には実験装置の整備、また装置の使い方、実験方法等を分かりやすく教えて頂きましたことに深く感謝致します。

本研究を進めるにあたりさまざまな御指導、御相談に乗って頂いた小倉貴之先輩、袴田勇人先輩、南波徹先輩、堀越義道先輩、両角浩一先輩に深く感謝いたします。

最後に、尾崎研の皆様をはじめ、多くの方々の御支援の下本研究を行うことができました。ここに記して心より深く感謝致します。