Crystal growth and characterization of Cu-based multinary compound semiconductors

Cuベース多元化合物半導体の結晶成長と評価

Takashi MAEDA, Keisuke SHIMIZU, Shin'ichiro AI, Hiroaki MATSUSHITA and Akinori KATSUI

Department of Material Science and Technology, School of High-Technology for Human Welfare, Tokai Univ.

317 Nishino, Numazu, Shizuoka, 410-03 JAPAN

Tel: 81-559-68-1211(ext.4406), FAX: 81-559-68-1155

(Accepted for publication 6 November 1997)

Among Cu-based multinary compounds, we have attempted to grow $\text{Cu}_2\text{-IV-Se}_3$ and Cu-III-IV-Se_4 compounds (III = Ga, In; IV = Ge, Sn). It is found that Cu_2GeSe_3 , Cu_2SnSe_3 , CuGaGeSe_4 and Se-rich CuInGeSe_4 are formed a single phase by melt growth, and these lattice constants are determined from powder X-ray diffraction. From the temperature dependence of electrical resistivities, thermal band gaps of Cu_2SnSe_3 and CuGaGeSe_4 are estimated to be 0.44 and 0.46 eV, respectively.

Keyword: Cu-based compound, single phase, crystal growth, band gap

I. INTRODUCTION

現在、発電用太陽電池としては、Si系(単結晶およびキャストのバルク型)のものが中心に実用化され、普及している。また、アモルファスSi系、II-VI族化合物(CdTe)系などの薄膜太陽電池材料をはじめ、様々な材料の研究・開発が進んでいる。しかし、大規模に実用化を進めるためには、変換効率、コスト、材料供給、量産技術など、様々な課題がある。これらの問題点を克服するために、Cu系多元化合物半導体が注目され、 CuInSe_2 (以下、CISと略称する)系などを中心に研究が盛んに行われており、変換効率も17%以上と飛躍的に上がってきている。

Cu系多元化合物半導体の利点として、以下のような点を挙げることができる。第一に材料が比較的安価に、かつ安定して供給することができる。第二に直接遷移型で、Si系など間接遷移型のものに比べて光素子に有効である。第三に吸収係数が大きいため、数 μm の厚さでも十分太陽光スペクトルを吸収することができる。本研究では、CIS系に次ぐ新しいCu系多元化合物半導体の光活性層材料として、 $\text{Cu}_2\text{-IV-VI}_3$ 、 Cu-III-IV-VI_4 に着目し、バルク特性の測定・系統的分類を行う。

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

最初に示差熱分析により得られた反応温度、

融点などを検討し、横型簡易炉を用いて二元化合物などの混合物から単相試料の作製を試みた。粉末X線回折測定で作製した試料の相を同定し、単相の試料において結晶系の決定、面指数付け、格子定数の計算を行った。単相作製法が確認された物質に関して、ブリッジマン法を用いて単結晶成長を行った。これらの単結晶において、光透過率、抵抗率、ホール効果測定を用いて評価した。これらの結果より、バンドギャップなどの物性定数を求め、光活性層材料としての検討・分類を行った。

III. RESULTS

Cu_2SnSe_3 、 Cu_2GeSe_3 、 CuGaGeSe_4 、 CuGaSnSe_4 、 CuInGeSe_4 、 CuInSnSe_4 に関して、それぞれの単相作製法の検討を行い、実際に作製した試料のX線回折パターン(Fig. 1)から、 Cu_2GeSe_3 、 Cu_2SnSe_3 、 CuGaGeSe_4 は単相であると同定された。 CuInGeSe_4 はSeを過剰にした試料において、単相形成が可能であることがわかった。また Cu_2SnSe_3 は立方晶系で、そのほかは正方晶系であり、図中(Fig. 1)に示すように、格子定数を決定できた。 CuGaSnSe_4 、 CuInSnSe_4 は、まだ単相形成することはできず、現在作製法の検討を行っている。

次に、単相が形成できたものに関しては、単結晶成長を試みた。その結果、 Cu_2SnSe_3 (縦型ブリッジマン法)、 CuGaGeSe_4 (横型ブリッジマン

法)は単結晶の成長を行うことができた。しかし、 Cu_2GeSe_3 、 CuInGeSe_4 に関してはマイクロクラックが多く、多結晶の状態であった。これらは、結晶作製条件(温度勾配、成長速度など)の再検討が必要である。

Cu_2SnSe_3 、 CuGaGeSe_4 単結晶試料で光透過率測定、抵抗率及びホール効果測定を行った。 Cu_2SnSe_3 、 CuGaGeSe_4 に関しては、2500 nmより短波長の光を照射しても透過が見られなかったことから、バンドギャップは0.5 eV以下であると考えられる。

また、これらの物質の抵抗率の温度依存についてFig. 2に示す。真性領域での抵抗率の温度依存性より求めたバンドギャップは、 Cu_2SnSe_3 が0.44 eV、 CuGaGeSe_4 が0.46 eVであり、光透過率測定の結果と一致していた。

IV. SUMMARY

本研究で得られた物性定数をTABLE 1に示す。 Cu_2SnSe_3 、 Cu_2GeSe_3 (報告値: $E_g \sim 0.25$ eV)¹⁾は、バンドギャップが太陽電池材料としては小さすぎるので、VI族をSeからSに置換するなどして、バンドギャップを広げる必要がある。 CuGaGeSe_4 は、かつて報告されている値($E_g \sim 1.35$ eV)²⁾よりバンドギャップが小さく、この不一致については、今後再検討すべきであろう。

REFERENCES

¹⁾S. Endo, I.Sudo and T.Irie, Jpn. J. Appl. phys. 10 (1971) 218.
²⁾D. K. Ghosh, P.S.Ghost and L.K.Samanta, Phys. Rev. B 41 (1990) 5126.

FIG. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{Cu}_2\text{-IV-Se}_3$ and Cu-III-IV-Se_4 compounds.

FIG. 2. Temperature dependence of electrical resistivities of Cu_2SnSe_3 and CuGaGeSe_4 compounds.

TABLE. 1 Some physical properties of $\text{Cu}_2\text{-IV-Se}_3$ and Cu-III-IV-Se_4 compounds.

Compounds	Melting Point (°C)	Crystal System	Lattice Constants (Å)		Conduction Type	Resistivity at R.T. (Ωcm)	Thermal Gap (eV)
			a	c			
Cu_2SnSe_3	695	Cubic	5.692	—	p	$\sim 10^{-3}$	0.44
Cu_2GeSe_3	768	Tetragonal	5.588	10.965	p	$10^{-2} \sim 10^{-1}$	—
CuGaGeSe_4	836	Tetragonal	5.576	10.878	p	$10^1 \sim 10^3$	0.46
CuGaSnSe_4	—	—	—	—	—	—	—
CuInGeSe_4	810*	Tetragonal	5.562*	11.114*	p	—	—
CuInSnSe_4	—	—	—	—	—	—	—

*values of CuInGeSe_4