Single crystal growth of CuInSe_2 by synthesis, solute diffusion method
合成溶質拡散法による CuInSe_2 単結晶の成長

Shin'ichiro AI and Akinori KATSUI

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

317 Nishino, Numazu, Shizuoka, 410-03 JAPAN

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

(Accepted for publication 16 November 1995)

Synthesis, Solute Diffusion (SSD) method using a CuIn solvent and a Se solute was studied for crystal growth of CuInSe_2 . Boules with a high volume fraction of a single-crystal portion of CuInSe_2 that crystallizes in the chalcopyrite structure are grown.

Key Words: CuInSe_2 , SSD, single crystals

I. INTRODUCTION

近年電力用太陽電池の新しい材料として研究が進められている CuInSe_2 などの三元化合物半導体の物性等は、良質なサンプルが得られないためにはっきりしないままになっている。本研究では CuInSe_2 の単結晶成長をⅢ-V族化合物半導体の合成で用いられた、合成溶質拡散法(SSD法)を適用して試みた。SSD法の特徴を次に述べる。

- 1) 元素から合成と結晶成長を同時に進めるため、純度が高められる。
- 2) 低温で結晶を成長できるため、るつぼからの不純物の混入や、格子欠陥の生成を抑えられる。
- 3) 化学量論比を三元素独立に制御できる。

また合成が気液界面で進むため、 CuInSe_2 の元素からの合成での大きな発熱によるアンプルの爆発が避けられ、¹ 大型の結晶を短時間で得る事も期待できる。

TABLE1. Growth parameters and lattice constants of grown crystals.

試料名	Se/Me	るつぼ直径	a 軸(Å)	c 軸(Å)
CIE1	1.05	16 mm	5.570	11.76
CIE2	1.00	15 mm	5.788	11.59
CIE3	1.20	15 mm	5.777	11.50
CIE4	1.00*	15 mm	5.801	11.41
CIE5	1.05	29 mm	5.785	11.69

* $\text{InSe}/\text{Se} = 0.05$ ($\text{InSe}+\text{Se}$)/Me = 1.05

II. EXPERIMENTS

まず二温度管状炉の上部に約 $42.9^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配、下部に約 470°C の一定温度部を設定した(Fig. 1)。実験では縦長の石英アンプルを用意し、底にセレン、中間部にるつぼを固定して銅とインジウムを入れ、真空封入したアンプルを先の二温度管状炉中で3rpmで回転させながら3mm/dayの引下げを行った。

得られたインゴットはダイヤモンドカッターで縦割りにし、ウェハを切り出した。結晶の評価は断面の目視と粉末X線回折で行った。これまでにそれぞれをCIE1からCIE5とする五試料を成長させた (Table 1)。

FIG. 1. Temperature profile in vertical furnace and ampoule for growth

FIG. 2. XRD pattern for crystal CIE1

III. RESULTS

CIE1からCIE5のいずれの結晶も CuInSe_2 の単相が得られた。セレン量を化学量論比の5mol%増しにしたCIE1ではインゴットの上半分以上がクラックフリーな単結晶となった。Figure 2にこれの粉末X線回折($\text{Cu K}\alpha$)パターンを示す。CIE1の格子定数はa軸が5.57 Å、c軸が11.76 Å、c軸とa軸の比が2.11である。他の試料についてもこれと同程度の結果が得られた。セレン量を化学量論組成としたCIE2ではCIE1ほど大きな単結晶部は得られなかったものの、いくつかの単結晶部が縦方向に成長していた。CIE3ではセレン量をCIE1よりさらに増し化学量論比の20mol%増しにした。その結果、成長先端部を除く上部2/3近くが単結晶として成長した。るつぼ壁面からストレイ結晶が観察されたが、これは結晶内部へは成長していなかった。また、インゴット下部を中心に原因不明のクラックが入っていた。以上のCIE1からCIE3では成長の最初にるつぼを1020°Cで3時間保持した後、るつぼ先端温度を920°Cに設定して成長した。以下のCIE4とCIE5では最初からるつぼ先端温度が920°Cに保たれた。またこの間のセレン温度もほぼ30°C低くした。化学量論比のセ

レンにInSeを5mol%加えたCIE4は大きな単結晶部が成長せず、かつCIE3より多くのクラックが入っていた。最後にCIE5であるがこれはCIE1と同様の条件でるつぼの大型化の影響を調べた。CIE4およびCIE5とも多結晶体に近かった。これは成長開始時の温度が低くなったためと考えられる。またCIE4とCIE5には、るつぼとのステッキングが生じていた。

IV. CONCLUSIONS

結果をまとめると以下のようなものである。

- SSD法は CuInSe_2 の合成法として有効である。
- 大型単結晶の成長法としても期待できる。
- 単結晶化には成長開始時のるつぼ先端温度を1000°C以上にする必要がある。
- 成長の間、セレン蒸気圧を印加しつつける事により、クラックの生成を抑えることができる。

REFERENCE

- ¹H. Matsushita, and T. Takizawa, Jpn. J. Appl. Phys, Vol.34, pt. 1, 4699 (1995)

'95 SAS Intelligent Symposium