

# イントロダクトリートーク カルコパイライト系材料の高いポテンシャル

**佐藤勝昭**

JST さきがけ

「次世代デバイス」研究総括

農工大工

# 本シンポジウムのねらい

- カルコパイライト系材料を用いた太陽電池が実用化されて久しいが、この材料が持っているポテンシャルは更に高いと考えられる。
- これらの特徴を一度正しく系統的に再認識し、積極的に活用することで、更なる高効率太陽電池に限らず、多種多様なデバイスの提案が期待できる。
- 本シンポジウムでは、カルコパイライトの基礎物性や過去の研究成果を振り返りながら、最近話題になっている太陽電池のワイドギャップ化やタンデム化、イメージセンサ等の新しい応用例を紹介いただき、カルコパイライト系材料が持っている高いポテンシャルを明確化するとともに、デバイス応用に活用するアイデアについて議論する

# 内容

1. カルコパイライト系材料とは
2. 物性はこんなに面白い
3. 結晶の作り方・薄膜の作り方
4. PV以外にも広がる応用
5. 広い視点でカルコパイライトを見る

# 1. カルコパイライトとは？

- カルコパイライト(Chalcopyrite)とは金色の鉱物である黄銅鉱 $\text{CuFeS}_2$ の英名である。
- この物質は、 $\text{ZnS}$ に代表される閃亜鉛鉱(ZB)構造を2段重ねにして $\text{Zn}$ を $\text{Cu}$ と $\text{Fe}$ の2元素で秩序正しく置き換えた正方晶の結晶構造をとる反強磁性の半導体である。
- 構成元素は全て他の元素の四面体で取り囲まれており、原子同士は強い共有結合で結びついている。

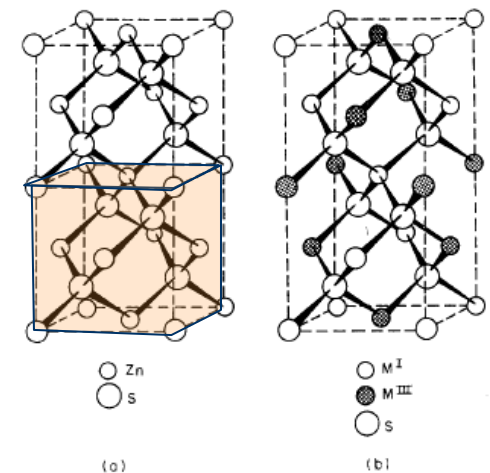
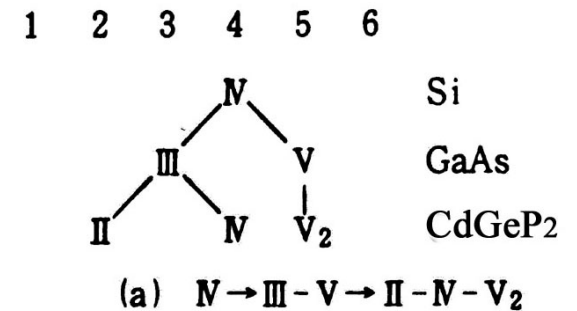


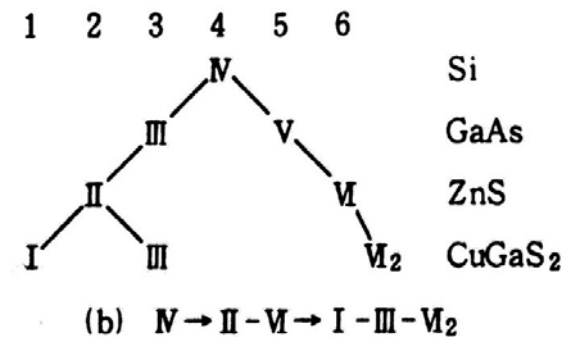
FIG. 2.1. The tetragonal chalcopyrite structure illustrated for the I-III-VI<sub>2</sub> compounds. Two cubic zincblende structures are illustrated on the left.

# カルコパイライト系半導体

- カルコパイライトの仲間には同じ結晶構造をもつ $ABC_2$ という組成式をもつ化合物があり、1960年代より応用上の関心を集めてきた。
- 図に示すように、 $ABC_2$ 型化合物半導体には、2系統のものがある。1つはIV族→III-V族→II-IV- $V_2$ 族という系列、もう1つはIV族→II-VI族→I-III- $VI_2$ 族という系列である。

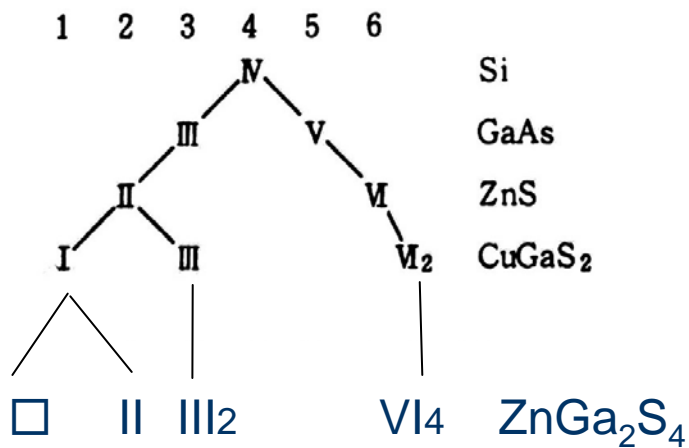


## II-IV- $V_2$ 族

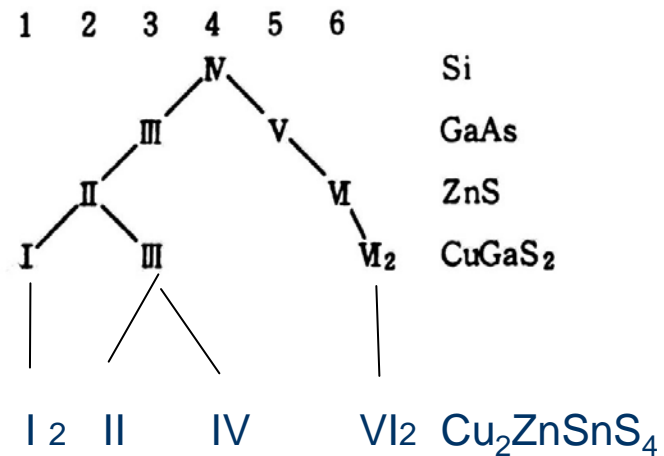


## I-III- $VI_2$ 族

# 多元化のさらなる流れ



Defect chalcopyrite  
ワイドギャップ材料  
として注目



InやSeを使わないPV材料  
として注目

7元化合物も知られている。  
組み合わせは無限大:新材料がかくれているかも

## 2. カルコパイライトの物性はこんなに面白い

- バンドギャップの広範なカバレッジ
- I-III-VI<sub>2</sub>族半導体の強い吸収
- Cu-III-VI<sub>2</sub>の価電子帯の特徴
- 正方晶による光学異方性・非線形光学
- 等価なのにイオン性が違う2つのカチオンサイト
- 遷移金属が導入されやすい
- II-IV-V<sub>2</sub>:Mnの室温強磁性

# バンドギャップの広範なカバレッジ

- バンドギャップは0.26～3.5eV の広い範囲に及び、格子定数も5.3～6.3 という幅を持つので、II-VI族やIII-V族基板にエピタキシャル薄膜を作製するときの材料選択の自由度が非常に広い。
- 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。一般にI-III-VI<sub>2</sub>族の方がII-IV-V<sub>2</sub>族よりイオン性が強く、バンドギャップも大きい。
- 移動度はI-III-VI<sub>2</sub>族よりII-IV-V<sub>2</sub>族の方が大きい。



# I-III-VI<sub>2</sub>族カルコパイライト半導体の物性

I-III-VI<sub>2</sub>族カルコパイライトの物性一覧

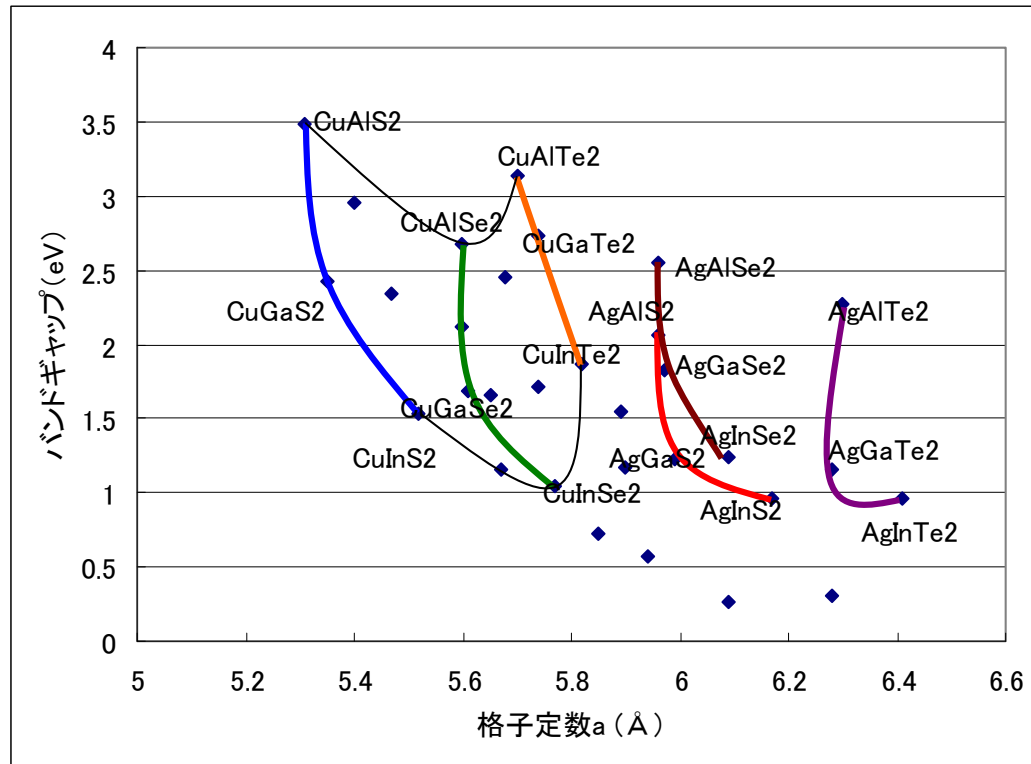
物質名	イオン度	禁制帯幅 (eV)	融点 (°C)	結晶パラメーター				移動度(cm <sup>2</sup> /V·s)		屈折率
				a [Å]	c [Å]	c/a	u	μ <sub>n</sub>	μ <sub>p</sub>	
CuAlS <sub>2</sub>	0.533	3.49	1302	5.31	10.42	1.961	0.27	2		2.48
CuAlSe <sub>2</sub>	0.512	2.67	1202	5.60	10.90	1.945	0.26	1		2.64
CuAlTe <sub>2</sub>	0.448	2.06	1137	5.96	11.78	1.975	0.25			2.99
CuGaS <sub>2</sub>	0.531	2.43	1280	5.35	10.47	1.958	0.25		15	2.49
CuGaSe <sub>2</sub>	0.483	1.68	1070	5.61	10.99	1.960	0.25	24	40	2.72
CuGaTe <sub>2</sub>	0.423	1.23	870	5.99	11.91	1.987	0.25		60	3.01
CuInS <sub>2</sub>	0.547	1.53	1050	5.52	11.06	2.005	0.20	90	15	2.53
CuInSe <sub>2</sub>	0.504	1.04	990	5.77	11.55	2.001	0.22	1150	50	2.70
CuInTe <sub>2</sub>	0.447	0.96	780	6.17	12.34	2.000	0.23	30	100	3.05
AgAlS <sub>2</sub>	0.597	3.13	1147	5.70	10.26	1.802	0.30			2.42
AgAlSe <sub>2</sub>	0.558	2.55	950	5.96	10.75	1.805	0.27			2.59
AgAlTe <sub>2</sub>	0.504	2.27	727	6.30	11.83	1.878	0.26			2.90
AgGaS <sub>2</sub>	0.575	2.73	1040	5.74	10.26	1.786	0.28			2.38
AgGaSe <sub>2</sub>	0.539	1.83	850	5.97	10.88	1.823	0.27			2.61
AgGaTe <sub>2</sub>	0.481	1.15	720	6.28	11.94	1.897	0.26			2.94
AgInS <sub>2</sub>	0.605	1.87	880	5.82	11.17	1.920	0.25	150	64	2.46
AgInSe <sub>2</sub>	0.563	1.24	773	6.09	11.67	1.916	0.25	750	75	2.64
AgInTe <sub>2</sub>	0.509	0.96	680	6.41	12.56	1.962	0.25		100	2.97

# II-IV-V<sub>2</sub>族カルコパイライト半導体の物性

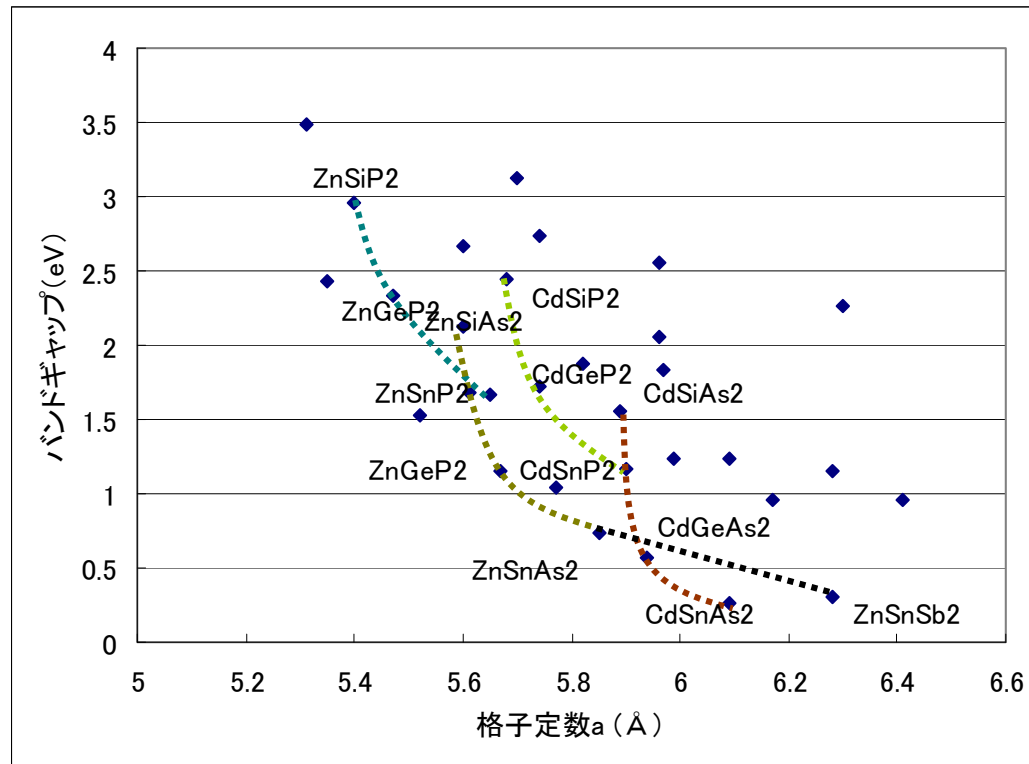
II-IV-V<sub>2</sub>族カルコパイライトの物性一覧

ZnSiP <sub>2</sub>	0.286	2.96	1370	5.40	10.44	1.933	0.27	260	11	2.95
ZnSiAs <sub>2</sub>	0.208	2.12	1096	5.60	10.88	1.94	0.27	40	170	3.22
ZnGeP <sub>2</sub>	0.204	2.34	1025	5.47	10.70	1.958	0.27		20	3.14
ZnGeAs <sub>2</sub>	0.130	1.15	850	5.67	11.15	1.967	0.26		23	3.38
ZnSnP <sub>2</sub>	0.194	1.66	930	5.65	10.30	2.00	0.24		55	3.21
ZnSnAs <sub>2</sub>	0.100	0.73	775	5.85	11.70	2.00	0.23		190	3.53
ZnSnSb <sub>2</sub>		0.3	407	6.28	12.55	2.00	0.23		70	
CdSiP <sub>2</sub>	0.332	2.45	1120	5.68	10.43	1.836	0.30	150	90	2.95
CdSiAs <sub>2</sub>	0.260	1.55	850	5.89	10.88	1.849	0.30		500	3.22
CdGeP <sub>2</sub>	0.271	1.72	790	5.74	10.78	1.877	0.28	1500	80	3.20
CdGeAs <sub>2</sub>	0.197	0.57	670	5.94	11.22	1.887	0.28	4000	1500	3.56
CdSnP <sub>2</sub>	0.292	1.17	570	5.90	11.51	1.951	0.27	2000	150	3.14
CdSnAs <sub>2</sub>	0.205	0.26	596	6.09	11.94	1.96	0.26	11000	190	3.46

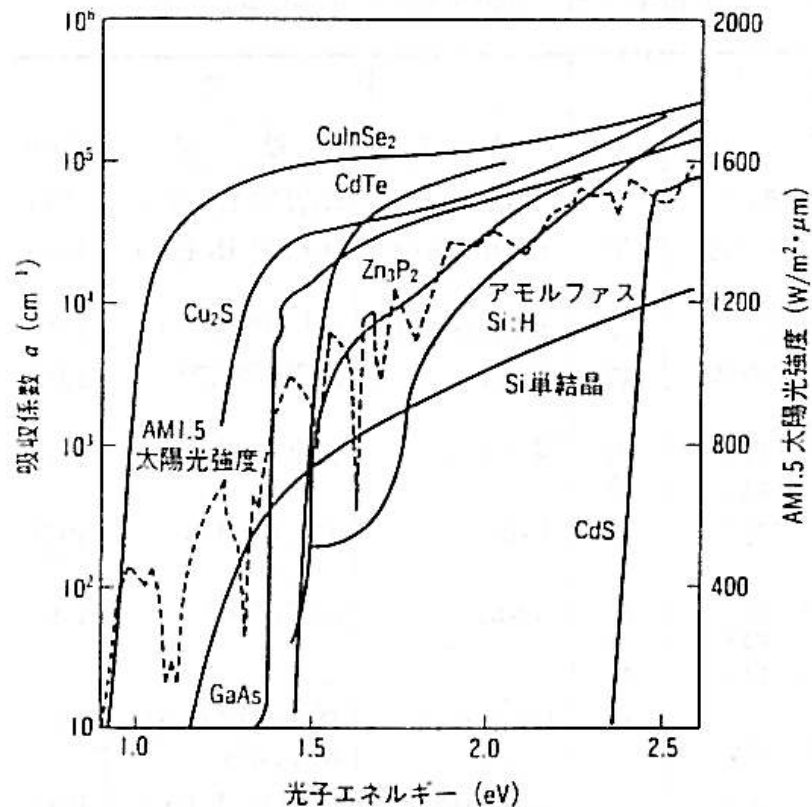
# I-III-VI<sub>2</sub>におけるバンドギャップvs格子定数



# II-IV-V<sub>2</sub>におけるバンドギャップvs格子定数



# I-III-VI<sub>2</sub>族半導体の高い吸収係数

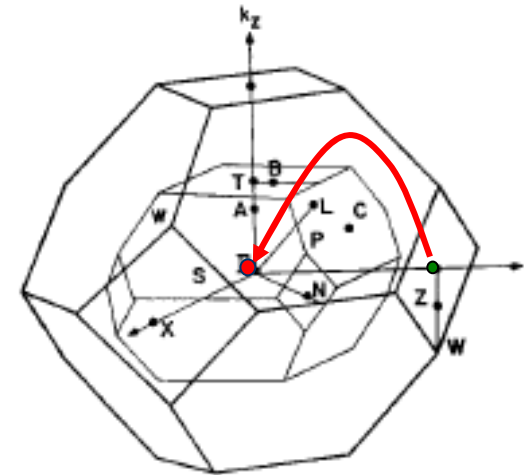


- CuInSe<sub>2</sub>の吸収係数は、吸収端直上の1.4eV付近で10<sup>5</sup>cm<sup>-1</sup>に達している。
- CuInSe<sub>2</sub>等は直接バンドギャップをもち、価電子帯がCu3dとSe4pの混成軌道からなるため状態密度が高く、この結果吸収係数も高いと考えられる。

図4 CuInSe<sub>2</sub>と他の半導体の吸収スペクトルの比較<sup>21)</sup>

# CuGaS<sub>2</sub>のバンド構造

- カルコパイライト構造のブリュアン域は、閃亜鉛鉱構造のブリュアン域に比べ、c軸方向が周期が2倍になったことに対応して大きさが1/2になるため、閃亜鉛鉱構造のZ点はカルコパイライトのΓ点に折り返される。
- これによって、この構造の半導体のバンドギャップはすべて直接遷移型となる。



Comparison of the Brillouin zones of the zincblende and chalcopyrite lattices.

# バンド構造

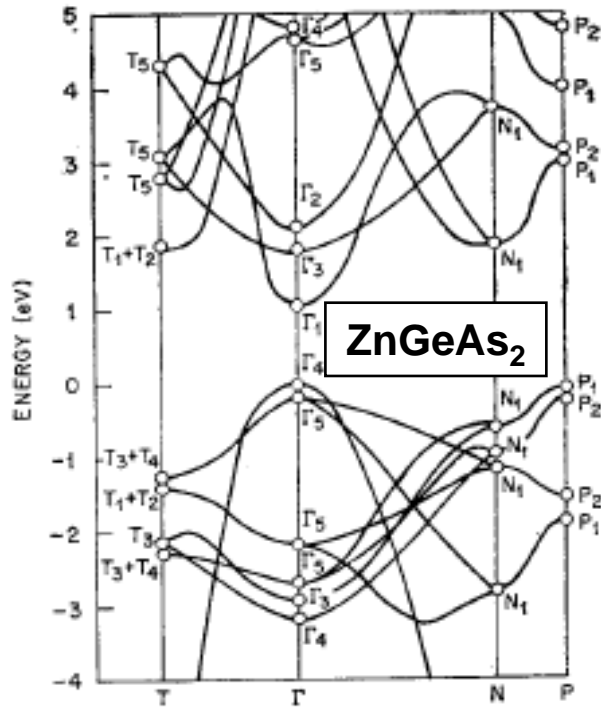


FIG. 3.2. Approximation to the band structure of  $\text{ZnGeAs}_2$  obtained by imbedding the band structure of GaAs into the chalcopyrite Brillouin zone. (Shileika, 1973.)

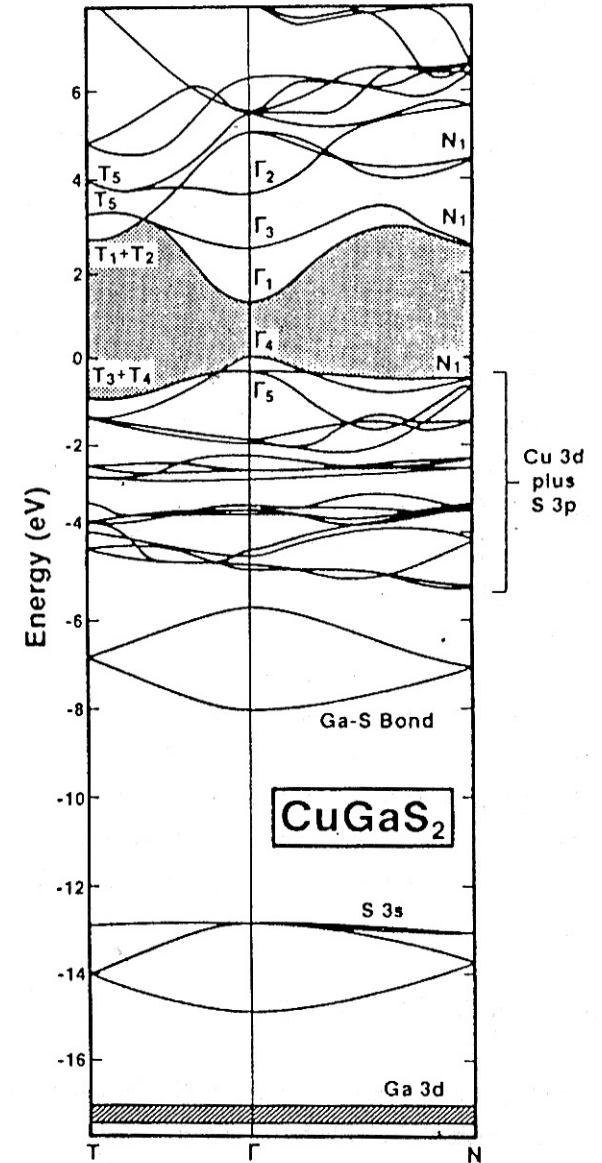
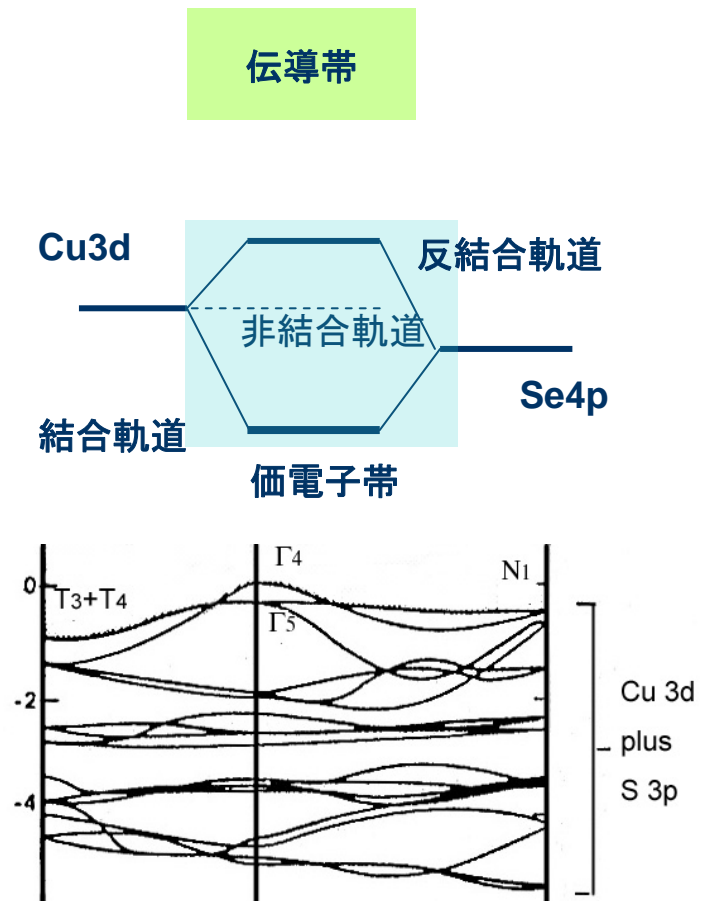


図-3  $\text{CuGaS}_2$ のエネルギーバンド構造 (Jaffe, Zunger (文献5)による)

# Cu-III-Se<sub>2</sub>族半導体の価電子帯の特殊性

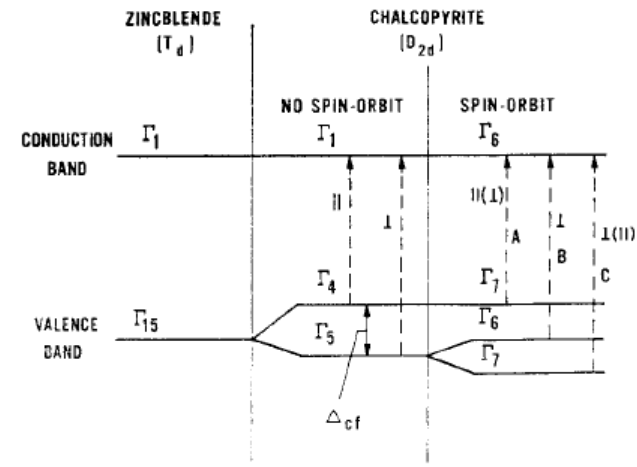
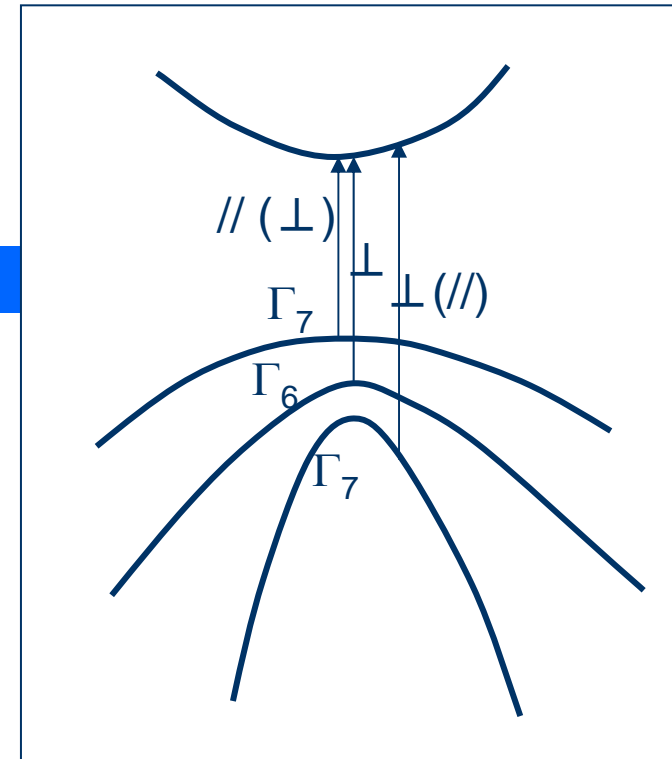
- 通常の化合物半導体、たとえばZnSの場合は、伝導帯の底はZnの3s,3pとSの3pとの反結合軌道であり、価電子帯の頂は結合軌道である。このため、空孔ができるとバンドギャップ内に非結合のダングリングボンドが生じ、深い準位を形成する。一方、CuInSe<sub>2</sub>では、価電子帯の頂は反結合軌道なので非結合軌道は価電子帯内にとどまりギャップ内に深い準位を作りにくい。



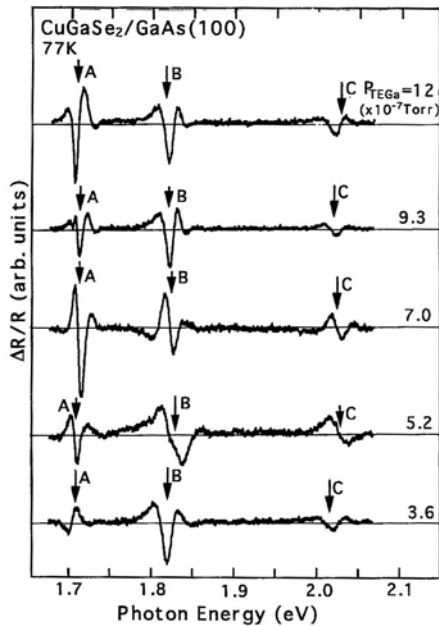


# 正方晶による光学異方性

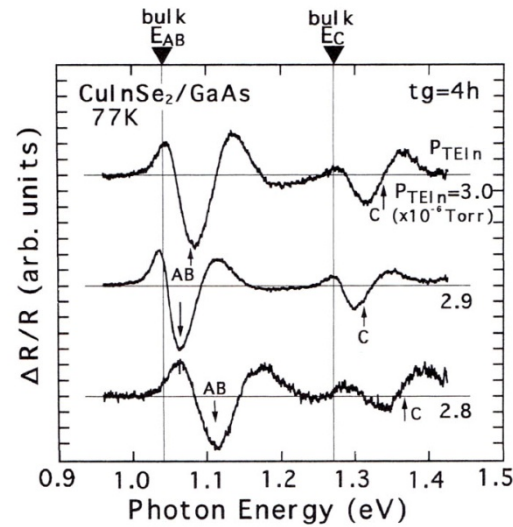
- 価電子帯は、正方晶ひずみとスピン軌道相互作用のために3本に分裂する。
- このため、 $E//c$ と $E \perp c$ の偏光に対しバンド間遷移の選択則が生じ、この結果、屈折率の異方性が生じる。



# 光学吸収端の異方性



S. Shirakata et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L531



S. Shirakata et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1997) L1033

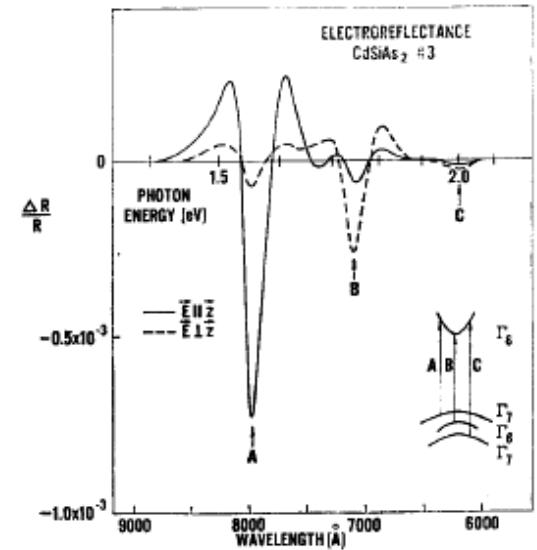
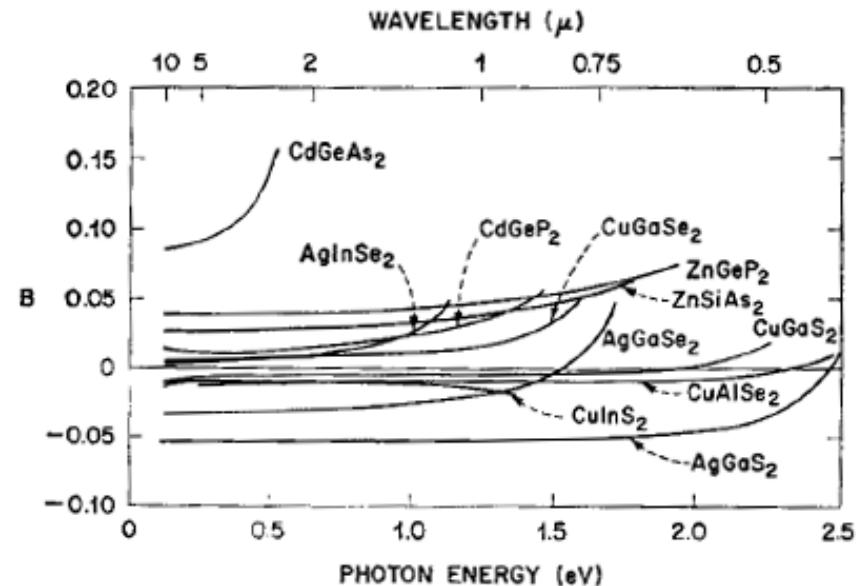


Fig. 3.6. Room-temperature electrolyte electroreflectance spectrum of a (112) platelet of  $\text{CdSiAs}_2$  near the direct energy gap. (Shay and Buehler, 1971 b.)

詳細は白方先生の講演をお聞き下さい

# カルコパイライト系半導体の複屈折

- 吸収端付近の消光係数スペクトルは $E//c$ と $E \perp c$ の偏光に対し異なる。
- このため、消光係数とクラマースクローニヒの関係で結びついている屈折率にも $E//c$ と $E \perp c$ によるちがいが生じる。



Room temperature birefringences ( $B \equiv n^e - n^o$ ) of several ternary compounds (for references see Table 6.2).

# 大きな非線形光学定数

- CdGeAs<sub>2</sub>およびCdGeP<sub>2</sub>の非線形光学定数 $d_{14}$ はGaAsのそれより大きい。また、 $d_{14}$ が小さいAgGaSe<sub>2</sub>においても、性能指数 $\delta_{14}$ を見ると、GaAsの2倍近い値をとる。
- 光学異方性と大きな非線形光学定数をもつため、赤外域のSHGやSFGなどの素子として応用された。

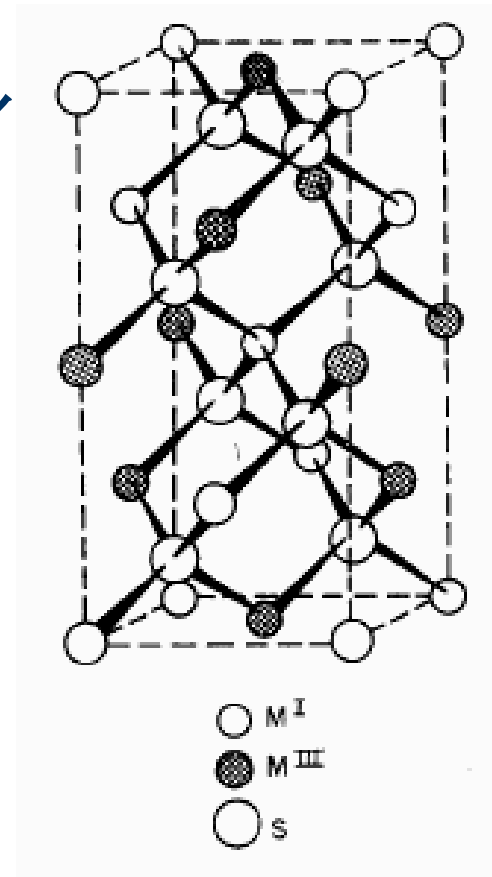
Crystal	$d_{14}/d_{14}(\text{GaAs})$	$\delta_{14}/\delta_{14}(\text{GaAs})$
CdGeAs <sub>2</sub>	2.62	1.58
CdGeP <sub>2</sub>	1.21	1.55
ZnGeP <sub>2</sub>	0.83	1.2
ZnSiAs <sub>2</sub>	0.81	0.96
CuInS <sub>2</sub>	0.079	0.46
CuGaS <sub>2</sub>	0.108	0.81
CuGaSe <sub>2</sub>	0.33	1.22
AgGaS <sub>2</sub>	0.134	1.37
AgGaSe <sub>2</sub>	0.368	1.86
AgInSe <sub>2</sub>	0.417	1.87

$$d_{14}(\text{GaAs})=215 \times 10^{-9} \text{cm/statVolt}=90.1 \times 10^{-12} \text{ m/V.}$$

$$\delta_{14} = d_{14}/\chi_1^2\chi_2,$$

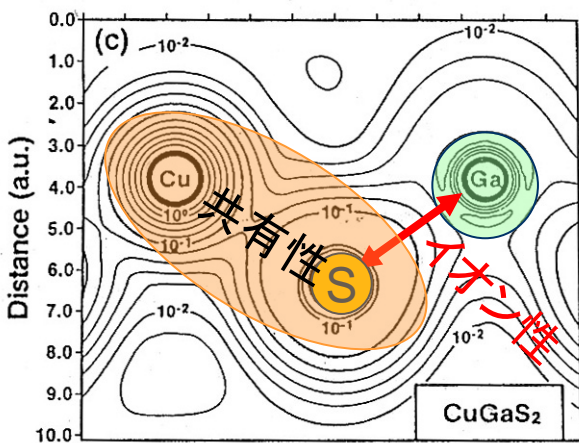
## 2つのカチオンサイト: 等価？ 不等価？

- 右図で赤い丸と青い丸は結晶学的には等価である。いずれも4つのカルコゲナイドイオンの四面体で囲まれている。
- しかし、第2隣接まで見ると両者は、かなり違った環境のもとにあることがわかる。



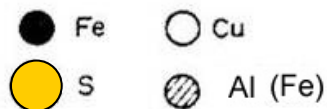
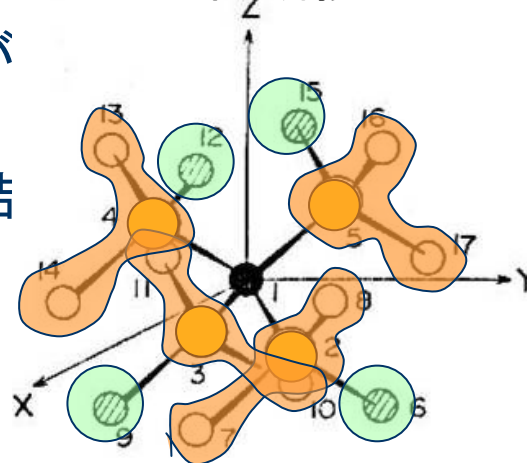
# CuGa(Al)S<sub>2</sub>におけるCuサイトとAl(Ga)サイト

- CuGa(Al)S<sub>2</sub>においてCuサイトの第2隣接はAlが8個、Cuが4個であるが、Ga(Al)の第2隣接はAlが4個、Cuが8個である。
- Cu-S結合は共有性、Ga(Al)-S結合はイオン性である。



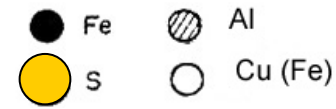
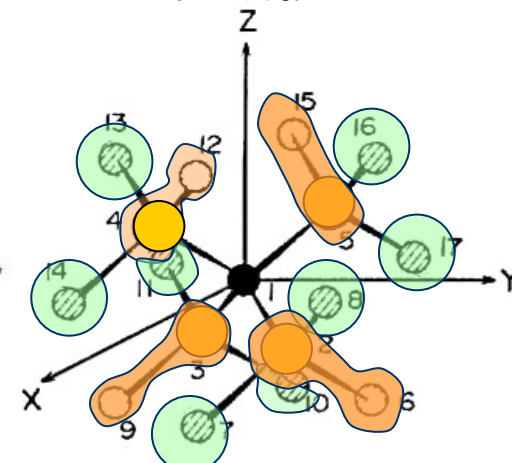
CuGaS<sub>2</sub>の価電子帯の電子密度分布

Alサイトを置換した  
Feの第2隣接



全体に共有結合的  
環境にある。

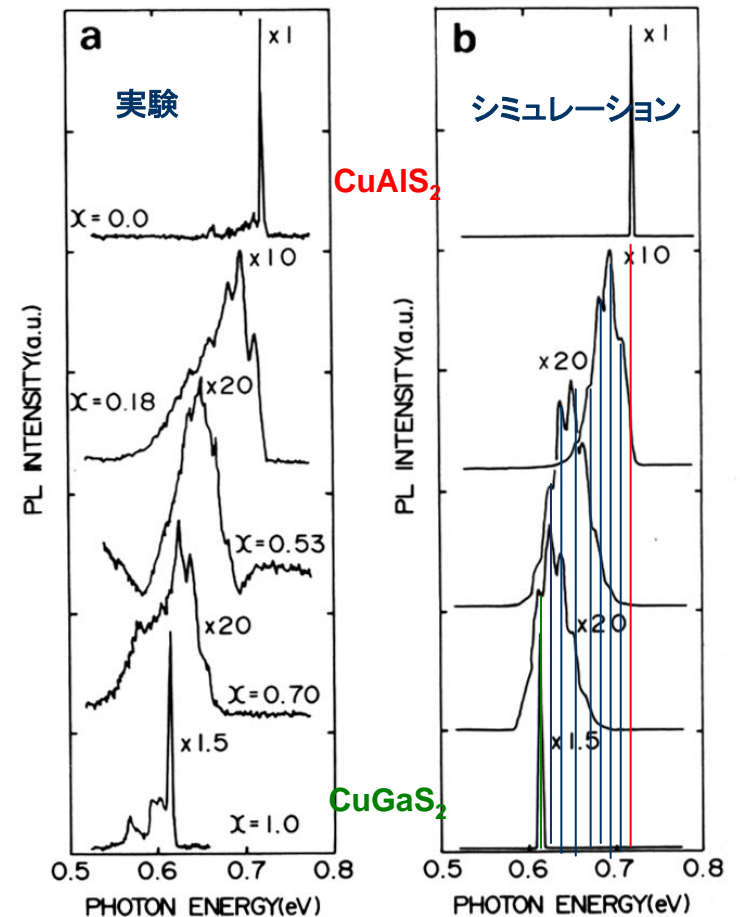
Cuサイトを置換した  
Feの第2隣接



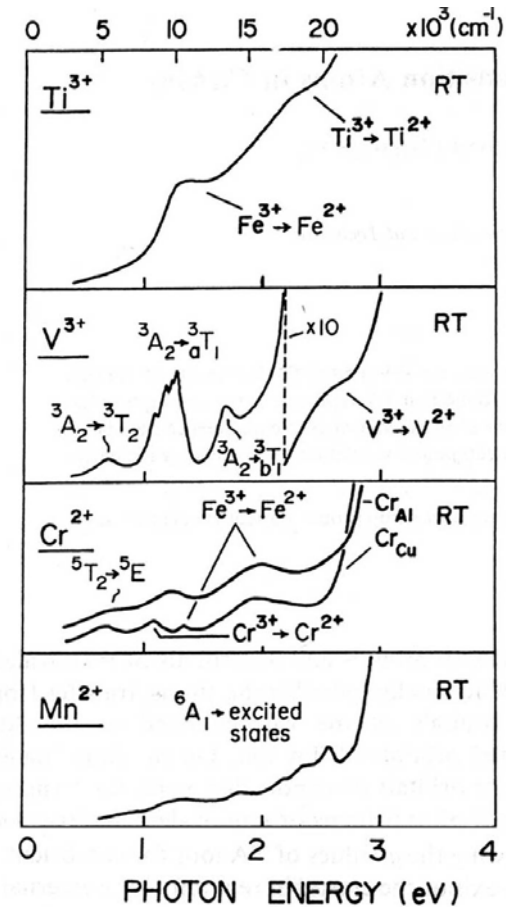
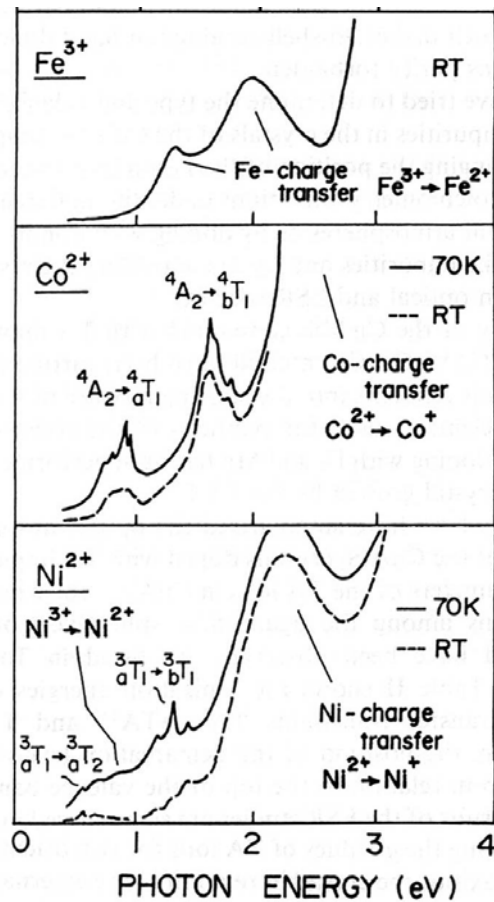
全体にイオン結合的  
環境にある。

# CuAl<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>S<sub>2</sub>:Feの鋭い赤外発光スペクトル

- CuAl<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>S<sub>2</sub>:Feにおいては、赤外域にFe<sup>3+</sup>のd-d遷移と見られる鋭い赤外発光線が見られる。
- FeがCuサイトを占め、8個の第2隣接の3属サイトがAl→Gaと順に占められていくと考えるとスペクトルを説明できる。
- Cuサイトを占めたFeは局在的環境を感じていると思われる。

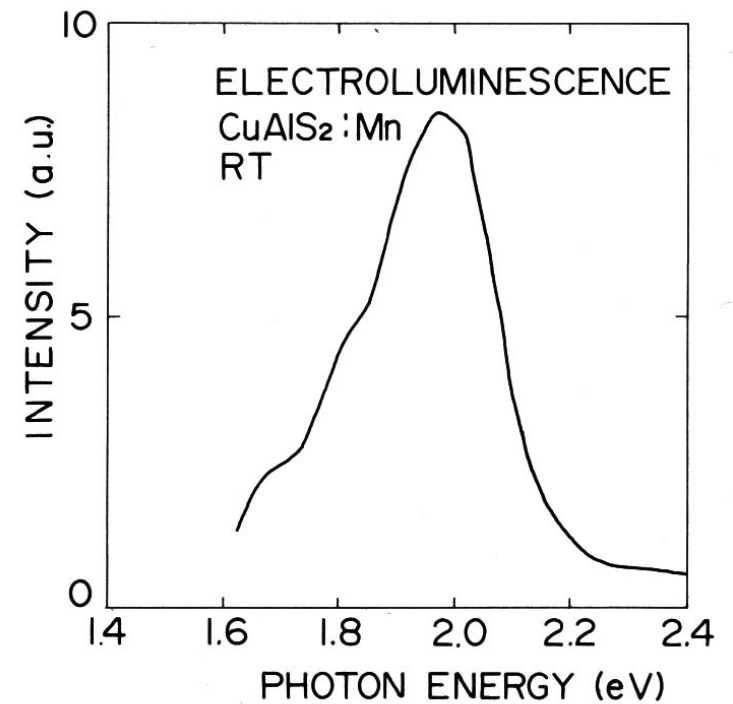
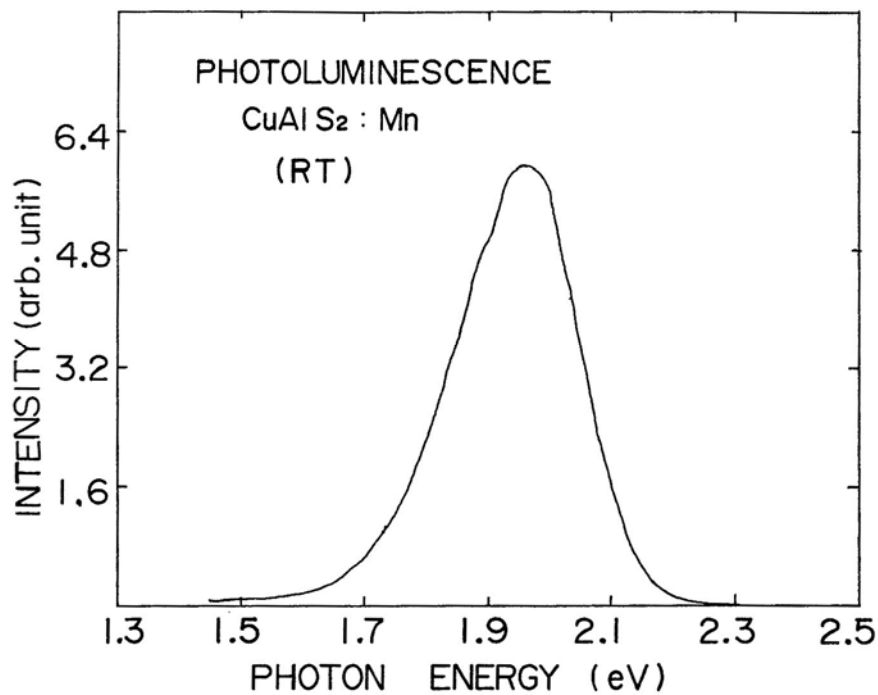


# 遷移元素が導入されやすい



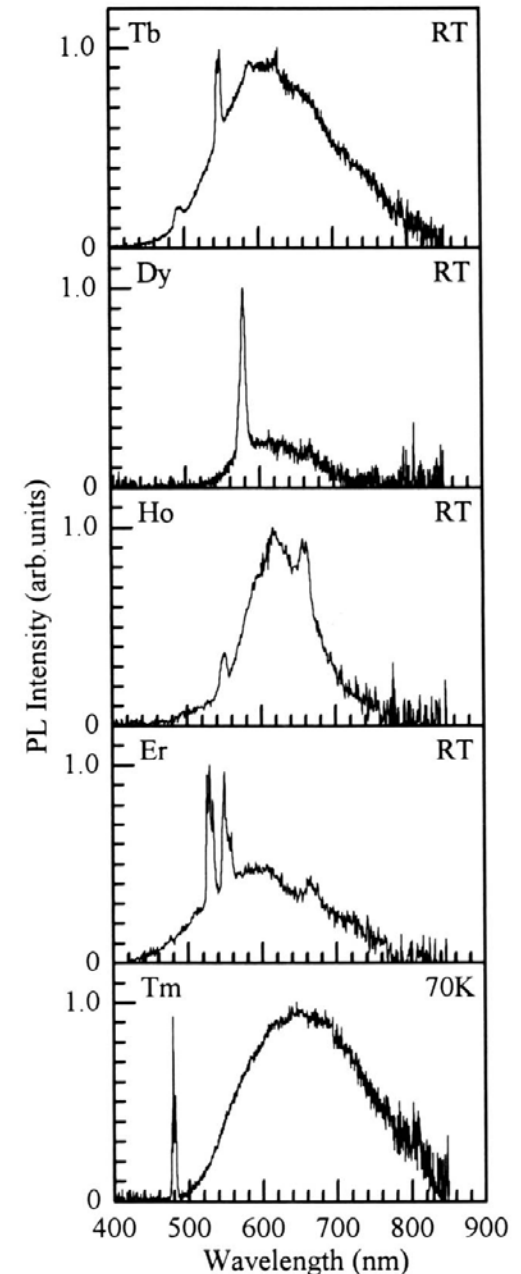


# 可視域で光る遷移元素はMnだけ



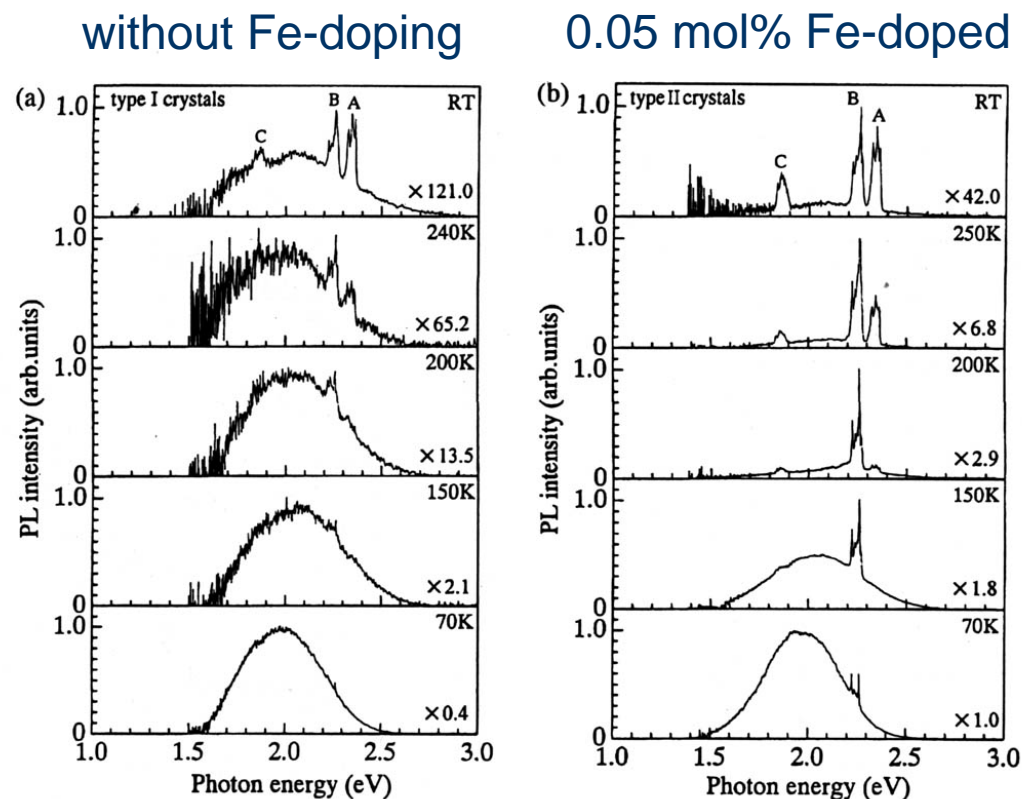
# 希土類だって入ります。

- 軽希土類(Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) を添加した  $\text{CuAlS}_2$  は黄色、時には青色・青紫色発光を示すが、無添加でも見られるSA発光である。
- 重希土類(Tb, Dy, Ho, Er, Tm)を添加した  $\text{CuAlS}_2$  は、黄色の発光に加えて鋭いf-f遷移による発光線を可視域に示す。Ybについては赤外発光が見られる。
- 3価希土類イオン( $\text{R}^{3+}$ )の共有結合半径が  $\text{Cu}^+$  のそれ(1.35 Å)より小さい重希土類のみが添加される。 $\text{R}^{3+}$  が  $\text{Cu}^+$  を置換したことによる電荷不均衡は、III属サイトの欠陥・不純物の導入で補償される。



# Feを添加してErを光らせる

- Er添加による黄色SA発光はFe添加で抑制され,Erによる緑色発光が増強される。
- 添加されたFeは $\text{Fe}^{2+}$ としてAlサイトを置換し、ErのCuサイト置換による電荷不均衡を補償する。



PL spectra for (a) type I (without intentional doping of Fe) and (b) type II (with 0.05 mol% Fe doped) single crystals of Er-doped  $\text{CuAlS}_2$  measured at different temperatures.

# Mn添加II-IV-V<sub>2</sub>の室温強磁性

- CdGeP<sub>2</sub>:Mn (Medvedkin, Sato et al.)
  - Jpn. J. Appl. Phys. **39** Part 2 [10A] (2000) L949-L951
- ZnGeP<sub>2</sub>:Mn (Cho et al.)
  - Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 257203
- ZnGeP<sub>2</sub>:Mn (Ishida, Fujimori et al.)
  - Phys. Rev. Lett. **91**[10](2003) 107202
- ZnSnAs<sub>2</sub>:Mn (Asubar, Uchitomi et al.)
  - J. Cryst. Growth **311** [3] (2009) 929
- ZnSiAs<sub>2</sub>:Mn (Koroleva et al.)
  - Phys. Solid State **51** (2009) 303
- ZnSiN<sub>2</sub>:M (M=Mn, Cr, V) (Rufinus)
  - J. Appl. Phys. **105** (2009) 07C509

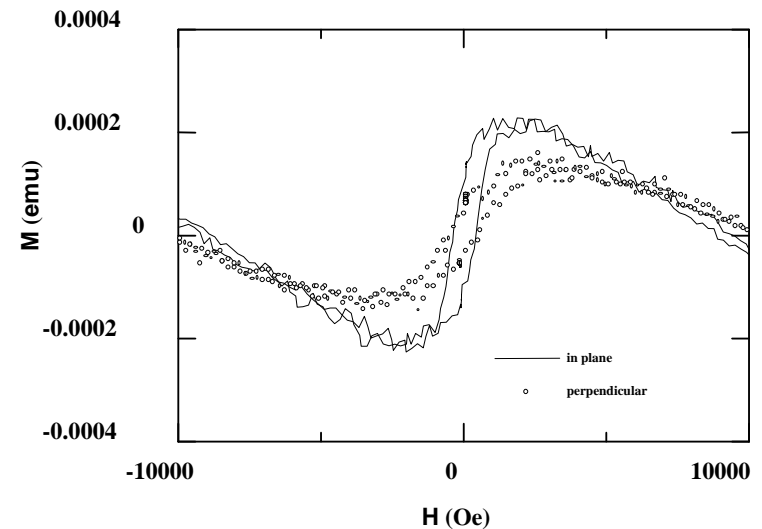


Fig. 26. Magnetization curve of the CdMnGeP<sub>2</sub> layer at 298 K.<sup>64)</sup>

### 3. 結晶の作り方、薄膜の作り方

- バルク単結晶成長
    - 融液成長
    - 溶液成長
    - THM
    - 気相化学輸送法
  - 単結晶薄膜エピ成長
    - LPE成長
    - ハライドVPE成長
    - MOVPE成長
    - MBE成長
  - 多結晶薄膜成長(CIGS)
    - 多元同時蒸着法
    - ICB法
    - 多段階蒸着法
    - スパッタ+セレン化法
    - スプレー法
    - 電析法
- 多様な成膜法が試みられ  
それなりに成功を収めている

# 擬二元平衡狀態圖

$\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$

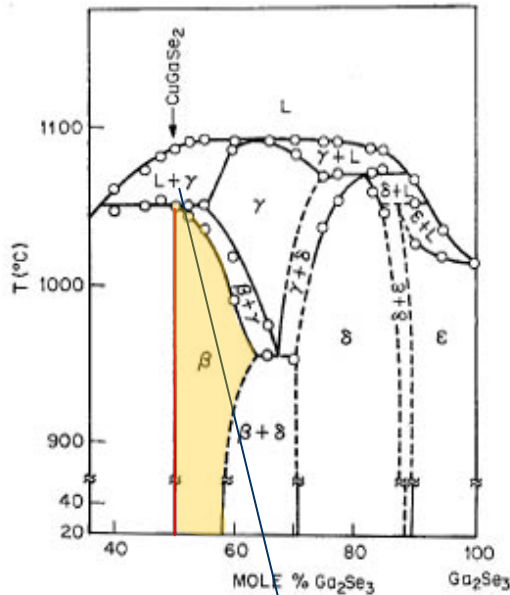


FIG. 2.11. The system  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  in the range 40-100 mol.%  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . (After Palatnik and Belova, 1967.)

包晶peritectic

$\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$

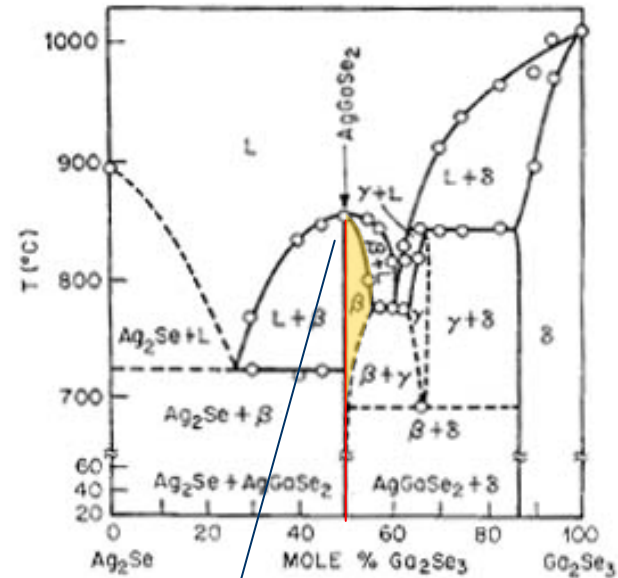
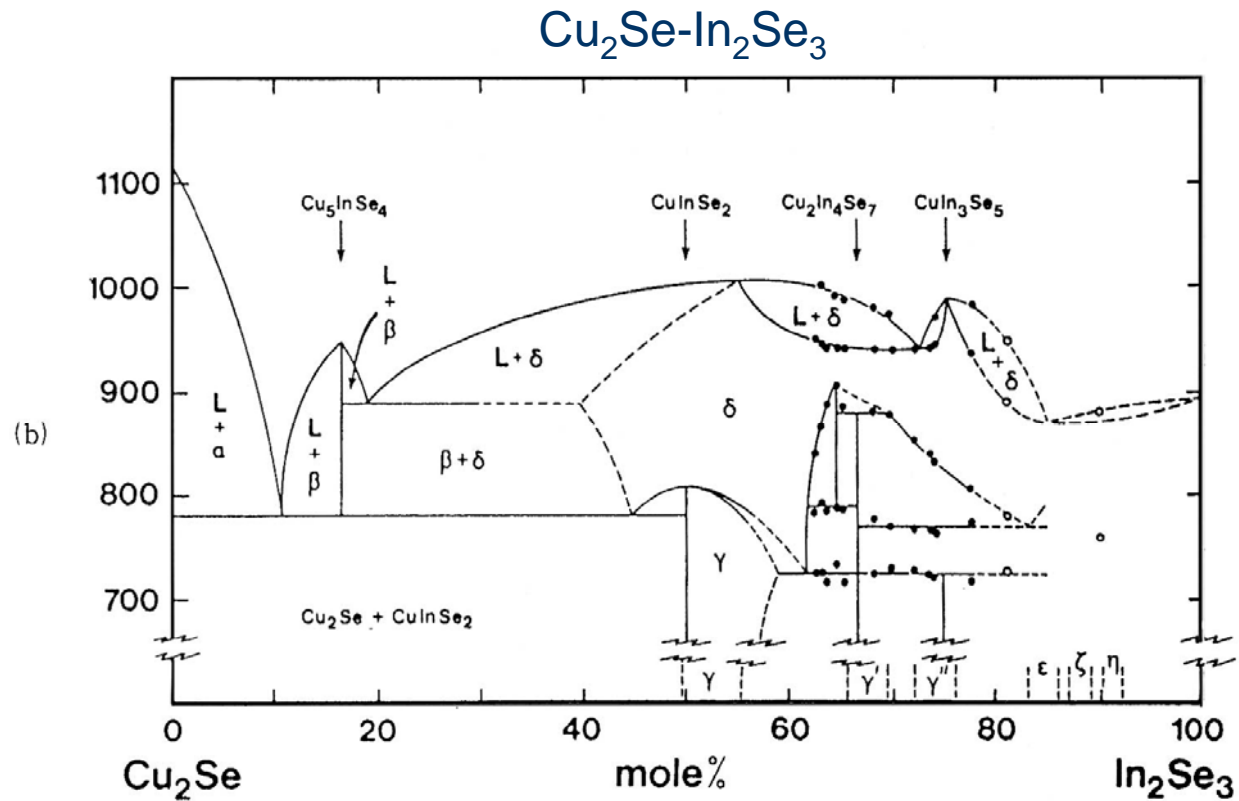


FIG. 2.12. The system  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . (After Palatnik and Belova, 1967.)

調和熔融congruent

# 擬二元相圖



包晶Peritectic phase diagram

## 4. PV以外にも広がる応用

- PV応用に関しては、本シンポジウムで多くの講演があるので、ここでは、PV以外の応用について述べる
- 発光材料として： $\text{CuAlS}_2\text{:Mn}$ 
  - Tanaka, Sato et al.: Red Electroluminescence of Mn-doped  $\text{CuAlS}_2$  Powder and Single Crystal; Jpn. J. Appl. Phys. **37** Part 1, [6A] (1998) 3350
  - Tsuji, Ohmi: Si Codoped  $\text{CuAlS}_2\text{:Mn}$  Red Phosphor for White LEDs; J. Light & Visual Env. **32** (2008) 135
- イメージセンサとして： $\text{CuInSe}_2$ 
  - Tanaka, Sato et al.: Photoconductive Imaging Using  $\text{CuInSe}_2$  Film; Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) Suppl. 32-3, pp. 113-115.
  - Miyazaki, Niki et al.: High sensitivity and wide bandwidth image sensor using  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  thin films; Thin Solid Films **517** [7] (2009) 2392



## 5. 広い視点でカルコパイライトを見る

- **いま一度非線形材料として**

- '70年代に蓄積された豊富なデータを活用して、最近注目されるTHz帯の光通信デバイスにもう一度焦点を当ててみてはどうか。
- Adomavicius et al.: Optoelectronic surface emitters of terahertz radiation from copper chalcogenides; Electron. Lett. **43** [25] (2007) 1458 - 1459

- **ナノ構造への挑戦**

PV応用やCdフリー蛍光標識のためカルコパイライトのナノ構造の研究に注目

- $\text{CuInS}_2$  ナノロッドの研究(Wakita et al.: Comp. Sci. Tech. 65/5 (2005) 765
- $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の研究(Gardner et al.: J. Nanoparticle Res. **10** [4] (2008) 633-641)
- $\text{CuInS}_2$  量子ドット on  $\text{TiO}_2$  (Feng et al.: Progress in Organic Coatings **64** [2-3] (2009) 268-273)
- $\text{CuInS}_2$  量子ドット 蛍光標識 (Uehara et al. J. Chem. Phys. 129 (2008) 134709)

## 6. おわりに

- カルコパイライトは、その構造から来る特異な物性を利用することにより、従来材料にない新たな応用分野を拓く可能性を秘めている。
- 従来から蓄積された豊富なデータを活かすとともに、現在ならではの材料技術・測定技術・異分野融合によって、これまでとは一歩違った研究展開に果敢に挑戦することが求められている。
- このシンポジウムがそのような議論を提供する場になることを願ってやまない。