

CuGaS₂ および CuAlS₂ 結晶のフォトルミネッセンスとエネルギー準位*

本多 仁** 小黒 洋一*** 飯田 誠之**

Photoluminescence and relevant energy levels of CuGaS₂ and CuAlS₂ crystals.

Hitoshi HONDA, Yoichi OGURO, Seishi IIDA

Photoluminescence and related studies have been made of CuGaS₂ and CuAlS₂ crystals grown by iodine transport method. In the case of CuGaS₂, the luminescence which was not reported before have been found at 1.44 eV, having a half width of 0.25 eV at room temperature. Heat-treatments of the crystals under sulfur atmosphere induced changes in the photoconductivity excitation spectrum and in the low temperature photoluminescence spectrum. These changes are considered to be related to the removal of a donor level having a binding energy of 0.12 eV. In the case of CuAlS₂, the room temperature luminescence appears at 2.95 eV with half width of 0.15 eV and at 1.8 eV with broad half width of 0.5 eV. The spectral widths of these emissions are reduced at 77K. The higher energy emission at 77K showing shifts to higher energies with increasing excitation is considered to be due to donor-acceptor pair transitions. The higher energy emission at room temperature showing no spectral shift is assumed to be a bound-to-free transition involving the same donor. The relevant donor and acceptor binding energies are estimated to be 0.57 eV and 0.06 eV, respectively. The broad lower energy band has its own characteristic excitation band roughly mirrored in energy, and is considered to be a strongly phonon coupled localized energy state in the band gap.

1. はじめに

我々は緑色および青色の発光素子の開発を最終的な目標にして、バンドギャップが広くP形が得られる半導体であるI-III-IV族のCuGaS₂およびCuAlS₂に注目しており、すでにCuGaS₂の成長と緑色発光の性質については前号¹⁾に報告した。今回はこのCuGaS₂について新たに観測された赤色発光の特性、光電導の励起スペクトルおよびその熱処理に伴う変化などの結果について報告したい。また青色発光素子の開発につながるCuGaS₂よりバンドギャップの広い材料として、同じような三元化合物であるCuAlS₂ (室温で3.5 eV²⁾)についても結晶成長を行い、得られた結晶のas-grown状態でのルミネッセンスを中心とした特性についても調べたので、これについても報告する。後者のCuAlS₂のルミネッセンスは紫色と赤色領域のものが観測されたが、いずれも従来報告のないものである。

2. 結晶成長

結晶成長は前回の報告¹⁾と同様、ヨウ素化学輸送法により成長させた。ただし、CuGaS₂についてはヨウ素の量が18 mg/cm³であり、粉末側、析出側の温度が若干高くなった点が前回と異なっている。また、CuAlS₂については原料としてGa₂S₃の代わりにAl₂S₃ (99.9%, フルウチ化学)の粉末を使用している点がCuGaS₂の場合

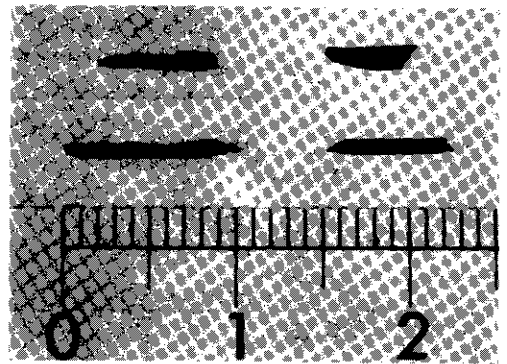


図1 ヨウ素化学輸送法により成長させたCuAlS₂結晶
最小目盛は1mm.

* 原稿受付 昭和57年4月12日

** 長岡技術科学大学 (長岡市富岡町字長峰1603-1)

*** 同, 現在東京芝浦電気光半導体技術部 (川崎市堀川町72)

と異なり, 成長時間は10日間で行なった.

得られた結晶は, CuGaS_2 は黄褐色であり, CuAlS_2 は暗青色であった. 図1に今回作成した CuAlS_2 結晶の写真を示す. 板状結晶が容易に得られる CuGaS_2 に比べ, CuAlS_2 は柱状のものが多く, 結晶の大きさ, 形状の点で十分な結晶が得られていない. XMA による分析から Cu, Al, S の各構成元素が入っていることを確認したが, 正しい化学量論比かどうかについては, まだ確認できていない. as-grown 結晶の室温での抵抗率は, 先ず $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (1 : 1) で室温で約 30 秒間エッチングし, In-Zn dot (Zn: 0.5 ~ 1%, ~250 μm) を押しつけ, その後窒素雰囲気中約 300°C の温度で約 5 分間の soldering により電極を付け測定した. as-grown CuAlS_2 結晶の抵抗率は $10^7 \sim 10^{10} \Omega\text{cm}$ の範囲であった. また今回作成した as-grown CuGaS_2 については前回¹⁾より若干高い抵抗率を示した.

3. 測定結果

3.1 CuGaS_2 結晶

(1) フォトルミネッセンス

測定は, 励起光源として CW Ar^+ レーザ (488 nm, 出力 3 mW) を使用した. 検出は, 光電子増倍管 (浜松テレビ, R943-02) およびフォトンカウンタ (浜松テレビ, C-767) を使用した. この点以外は前号¹⁾に報告した測定系と同様である. ただし, 光電子増倍管 (R943-02) を使用した場合の分光感度補正係数は現在のところ実測できないため, 他の光電子増倍管を使用した系で実測されている分光感度補正係数から分光器の分光透過率を求め, これに R943-02 の分光感度のカタログ値を掛け合わせたもので補正を施している.

図2に今回作成した黄褐色結晶で観測された今までに報告されていないと思われる赤色ルミネッセンススペクトルを示す. 室温での発光のピークは 860 nm (1.44 eV)

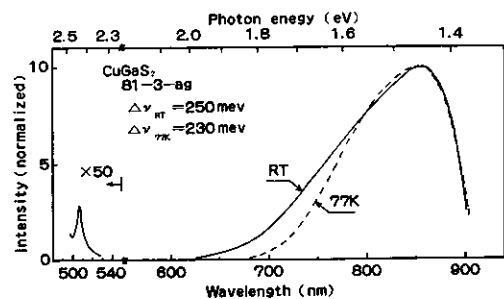


図2 Ar^+ laser (488 nm) 励起によるフォトルミネッセンススペクトル; $\Delta\nu$ は半値幅.

付近にあり, 発光の半値幅は約 250 meV である. また, 強い赤色発光と同時にバンド間遷移によると思われる緑色発光¹⁾も観測された. 77Kでの赤色発光の半値幅は室温に比べ減少し, 約 230 meV である.

また, 窒素レーザ励起による77Kにおけるフォトルミネッセンスの観測において, 514nm 付近にピークを持つ緑色発光を観測した. この緑色発光は, 700°C, 3.5気圧のイオウ雰囲気中の熱処理によって見えなくなる.

(2) 光伝導度スペクトル

直流光伝導度の測定は室温で行ない, 白色光電球 (8 V, 50 W) の光をプリズム分光器を通した後, レンズで集光して試料にあてて行なった. 光電流はエレクトロニック・ピコアンメータ (タケダ理研TR-684) により測

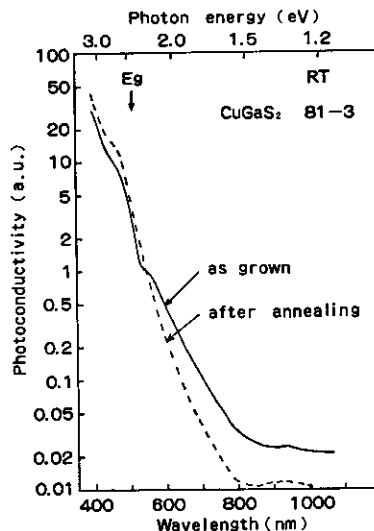


図3 光伝導度スペクトル; E_g は (B. Tell¹⁾ ちによる報告) バンドギャップエネルギー.

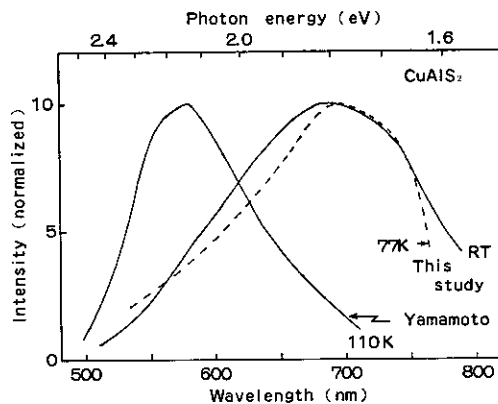


図4 水銀灯 (365nm) 励起によるフォトルミネッセンススペクトル, 山本の結果に関しては本文参照のこと.

定した。

図3に as-grown と先に述べた熱処理を行なった後での室温における光伝導度スペクトルを示す。このスペク

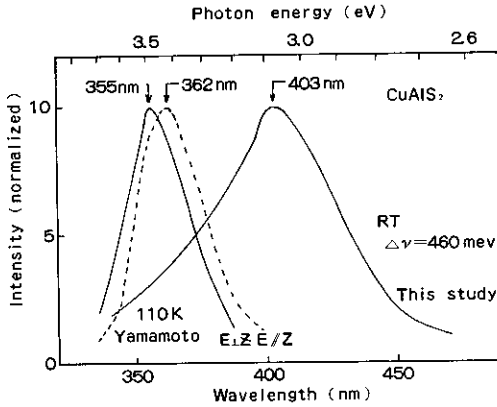


図5 赤色ルミネッセンスの励起スペクトル； 4μ は半値幅、山本の結果に関しては本文参照のこと。

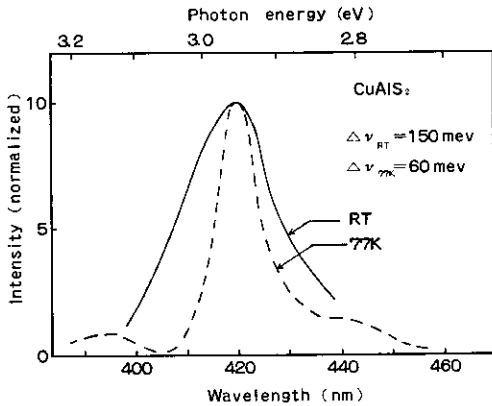


図6 水銀灯 (365 nm) 励起によるフォトルミネッセンススペクトル； 4μ は半値幅。

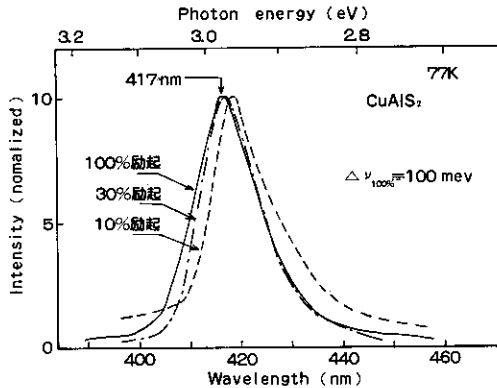


図7 窒素レーザー (337nm) 励起によるフォトルミネッセンススペクトル； 4μ は半値幅。

トルは黄褐色結晶のものであるが、暗緑色結晶を含め他の試料でもほぼ同様な傾向を示す。as-grown では 480 nm から 520 nm 付近の間で光伝導度が急激に減少し、530 nm 付近に肩が見られる。その後 800 nm 付近までゆるやかに減少し、930 nm 付近にはピークが見られる。熱処理後では 530 nm 付近の肩が見えなくなり、それより長波長側での傾向は as-grown のものと同じようになっている。

3.2 CuAlS₂ 結晶のフォトルミネッセンス

as-grown CuAlS₂ において、室温および 77K で紫色および赤色ルミネッセンスが観測された。

図4に水銀灯 (100 W) 365 nm 光励起による赤色ルミネッセンススペクトルを示す。発光のピークは、室温で 680 nm 付近にあり発光の半値幅は約 0.5 eV である。また、77K では発光のピークは室温とあまり変わらないが発光の半値幅は室温に比べ減少し約 0.42 eV である。

図5に赤色発光に対する励起スペクトルを示す。励起スペクトルの測定は、励起光源としてキセノンランプ (75 W) を使用しプリズム分光器を通した後、石英レンズで適当に絞り試料にあてた。検出は試料からの発光をレンズで集め赤色領域透過フィルタ (東芝 R-60, R-62) を通して、光電子増倍管 (S-20) に導いた。励起スペクトルは測定に使用した光源の分光分布特性を考慮したものである。励起スペクトルのピークは 403 nm (3.1 eV) 付近にあり、半値幅は約 0.46 eV である。

図6に水銀灯 (365nm 光) 励起による室温及び 77K で観測された紫色ルミネッセンススペクトルを示す。分光器の分解能は室温の場合 32 Å, 77K の場合 8 Å である。発光のピークは室温で約 421 nm, 77K で約 420 nm であり室温と低温とあまり変わらない。発光の半値幅は室温で約 150 meV (220 Å), 77K で約 60 meV (87 Å) であった。また 77K において 396 nm 付近と 440 nm 付近にピークをもつと思われる発光も観測された。

図7には、水銀灯よりはるかに強度の強い窒素パルスレーザー (337 nm) 励起により観測された紫色ルミネッセンススペクトルを示す。100% 励起のとき発光のピークは、417 nm 付近にあり発光の半値幅は約 110 meV である。また 10% 励起のときは発光のピークは 419 nm 付近にあり 100% 励起に比べ 2 nm 程長波長側にある。

5. 検 討

5.1 CuGaS₂ 結晶

(1) フォトルミネッセンス

CuGaS₂ に関して、今までに 680-720 nm 付近にピークを持ち低温で 0.5 eV 程度の幅を持つ赤色発光⁴⁾⁵⁾⁶⁾、Fe をドーピングして観測された非常に幅の狭い約 2 μm にピー

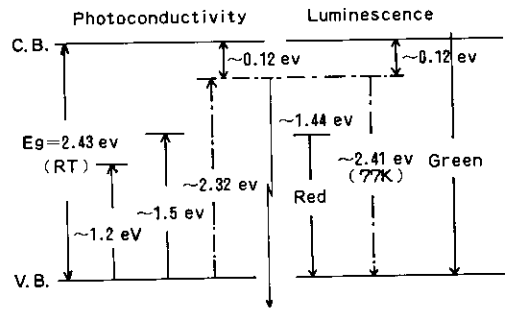
クを持つ赤外発光⁷⁾の報告がある。しかし、今回我々が観測した領域での報告はないようである。観測した発光は、77Kでは室温に比べ幅がわずかに狭くなり、ピークはわずかに高エネルギー側に移動している。この赤色発光に関して熱的な quenching を室温付近について測定した結果、約1eVの活性化エネルギーが観測された。この値は、室温でのバンドギャップと発光のピークエネルギーとの差にはほぼ等しいことから、この赤色発光は深いドナー準位と価電子帯間の遷移によるものと一応考えている。しかしながら、不明確な点もあることから今後さらに詳しく検討したいと考えている。

次に3.7(1)で述べた514 nm付近にピークを持つ発光に関して、このピークエネルギーは77Kと室温とのバンドギャップの変化分約0.1 eV⁸⁾を考慮すると、室温では約2.31 eVに相当する。これは光伝導度スペクトルで見られた肩の位置のエネルギー2.32 eVに近い。3.1(2)で述べたように光伝導度スペクトルで見られたこの肩は熱処理により見えなくなっており、as-grownでの発光が熱処理によって見られなくなったことと関連があるだろうと考えている。

(2) 光伝導度スペクトル

図3に示した光伝導度スペクトルには、幾つかの構造が見られる。480 nm付近より長波長側での光伝導度の急激な減少はバンド端(室温でのバンドギャップ: 2.43 eV, 図中矢印)に対応するものと考えられる。またその他に535 nm (2.32 eV) 付近の肩に対応する準位、さらに800 nm付近まで光伝導度がゆるやかに減少するバンドに対応する準位、および930 nm付近にピークを持つバンドに対応する深い準位が考えられる。結晶がP形⁹⁾であるので、観測された光伝導は価電子帯とそれぞれの準位間の遷移によるものと考えられる。as-grownと熱処理後の光伝導度スペクトルの大きな違いは、2.32 eV付近の肩が見えなくなったことである。従って、熱処理によってこの遷移に対応するドナー準位 ($E_D \approx 0.12$ eV) が減少したと考えられる。また、このドナー準位と熱処理によって見えなくなった緑色発光との関係については、5.1(1)で述べた。

図8にフォトルミネッセンスと光伝導度の測定結果から明らかになったCuGaS₂のエネルギーレベル図を示す。P形伝導性のCuGaS₂では、光伝導は価電子帯とドナー準位の間のもので考えられるので、光伝導度スペクトル(図3)の各バンドの立上りのエネルギーからそれぞれの準位を見積った。このレベル図は、前回¹⁾の結果も合せた現在までの結果をまとめた仮のもので今後さらに詳しい検討を加えて修正して行きたいと考えている。



このドナー準位は熱処理によりなくなる。

図8 CuGaS₂のフォトルミネッセンスおよび光伝導度励起スペクトルの観測をもとに描いたエネルギー準位モデル。

5.2 CuAlS₂ 結晶

(1) 結晶の色と電気的特性

W. N. Honeyman¹⁰⁾はヨウ素化学輸送法で成長させた結晶で結晶の厚みに依存して暗緑色または黒色を報告している。P. C. Donohue¹¹⁾らは、同じくヨウ素化学輸送法により成長させた結晶でAl過剰で成長させると無色になり、化学量論比またはAl不足で成長させると薄緑色になると報告している。また山本¹²⁾は、融液成長による多結晶において、Cu過剰で成長させると黒色の部分が多くなり、Al過剰で成長させると黄色の部分が多くなったと報告している。また、この多結晶をヨウ素化学輸送法により再び結晶成長させ、Cu過剰のものから暗青色、Al過剰のものから黄色の結晶を得ている。また、このとき多結晶を適正な混合比で、成長させたものは暗青色になったと報告している。我々が作成した結晶は暗青色であることから、Al不足ではないかとも考えられるが現在のところ明らかでない。結晶の抵抗率に関しては、P. C. Donohue¹¹⁾らは無色結晶で10²-10⁴ Ωcm、薄緑色結晶で10⁴-10⁶ Ωcm、黒色結晶で10⁶-10⁸ ΩcmのP形を報告している。この黒色結晶の値は我々の結果に近い。我々の作成した結晶についてP形かどうかについては、まだ確認していないので早急に確認したいと考えている。

(2) フォトルミネッセンス

a. 赤色ルミネッセンス

CuAlS₂に関して、赤色領域における発光には山本⁵⁾¹²⁾による580nm付近にピークをもつ橙色ルミネッセンスの報告がある。比較のため図4に我々の結果とともに示した。また、励起スペクトルについても山本⁵⁾による結果を比較のため図5に示した。山本による結果は励起スペクトルに偏光特性が見られるが、我々が作成した結晶では励起スペクトルに関して偏光は観測されなかった。発

光のピーク、励起スペクトルの相違から我々が観測した 680nm 付近にピークをもつ赤色発光は、これとは異なる発光であると考えられる。

我々が観測した赤色発光は、励起スペクトルの幅と発光スペクトルの幅がほぼ等しく、また低温でのルミネッセンスの幅が室温のときに比べ減少していることから、強くフォノンが結合したバンドギャップ内の局在中心による発光ではないかと考えられる。

b. 紫色ルミネッセンス

この領域での発光については、山本¹²⁾による 410 nm にピークを持つ発光を 77K で観測した報告がある。この発光と我々が観測した発光は 10 nm 程度ピークの位置が異なるが、発光の幅は同程度である。山本¹²⁾は CuAl_{1-x}Ga_xS₂ 系において、組成 x を変えたときの発光のピークエネルギーを観測し CuAlS₂ の 410 nm の発光のピークエネルギーが CuGaS₂ の 520 nm の edge emission のピークエネルギーに対し、直線的に結びつくことを示している。しかし、発光機構についての考察はされていない。我々は、図 7 に示したように 77K において、励起強度を変化させたときの発光のピークエネルギーの移動を観測した。すなわち、励起強度の増加に伴ない発光のピークは高エネルギー側に移動している。窒素レーザー励起の場合、励起密度は 100% 励起の例で、出力光の約半分を試料面に集光できたとして見積ると約 100 kW/cm² 程度となる。励起強度の弱い水銀灯励起の場合に比較すると、励起密度で 4~5 桁程度大きな励起強度となる。77K で窒素レーザー励起と水銀灯励起の場合の発光のピークエネルギーを比較すると窒素レーザー励起の場合の発光のピークエネルギーは高エネルギー側にある。この観測結果は窒素レーザーの励起強度を変えたときの発光のピークが移動する観測結果とも矛盾しない。このような発光の振舞いから 77K の場合の発光は、ドナー・アクセプタ対再結合¹²⁾ (以下 D-A 再結合と記す) によるものと推測される。また、発光の幅に関して、窒素レーザー励起の方

が水銀灯励起の場合に比較して広がっている事実も我々の推測を裏付けるものである。また、室温で観測された発光のピークエネルギーが 77K での発光のピークエネルギーとあまり変わらないこと、さらに室温で窒素レーザーの励起強度を変えた場合、発光のピークエネルギーの移動は認められなかったことを考え合わせると、室温における発光は 77K において発光に関与したドナーと自由ホールの再結合によるものと考えてもおかしくはない。これらの推測のもとに我々は次のようなモデルを考えたと。発光が D-A 再結合による輻射遷移の場合、光子エネルギーは次式で記述されることが知られている¹³⁾。

$$h\nu(r) = Eg - (EA + ED) + e^2/\epsilon r \quad (1)$$

ここで、 EA 、 ED はそれぞれアクセプタ、ドナーのイオン化エネルギー、 Eg はバンドギャップエネルギー、 e は単位電荷、 ϵ は誘電率、 r はドナーとアクセプタ間の距離を表わしている。

まず、バンドギャップエネルギーとしては、Bettini¹⁴⁾ が報告した室温および 78K における A エキシトンのエネルギー 3.49 eV (室温) および 3.55 eV (78K) にエキシトンの束縛エネルギーとして II-VI 族化合物半導体の analogy である II-VI 族化合物半導体のエキシトンの束縛エネルギー 30 meV¹⁵⁾ を加えたものを考えた。我々の結晶の透過率の測定結果¹⁶⁾ から、Bettini の結果の引用は、妥当性を失わないと考えている。ドナーのイオン化エネルギーは、室温でのバンドギャップエネルギーの値と発光のピークエネルギーの差をとり約 0.57 eV と見積られる。次にクローンエネルギーに関しては、77K で観測した窒素レーザー励起と水銀灯励起による発光のピークエネルギーの差をとると、約 25 meV となる。アクセプタのイオン化エネルギーは、77K におけるエネルギーギャップの値と、窒素レーザー励起による発光のピークエネルギー (約 2.97 eV) およびクローンエネルギー (約 25 meV) を用い、約 60 meV と見積られる。これらの結果をまとめた試験的な発光のモデルを図 9 に示す。

6. まとめ

ヨウ素化学輸送法により CuGaS₂ および CuAlS₂ を作成しルミネッセンスや関係する準位について検討した。

CuGaS₂ において従来報告のない赤色ルミネッセンス (1.44 eV, $\Delta\nu = 0.25$ eV) を観測した。また、光伝導スペクトルの測定から、700°C、3.5 気圧のイオウ雰囲気中の熱処理によりドナー準位 ($ED \approx 0.12$ eV) が減少することを見出した。

また、CuAlS₂ において従来報告のない赤色ルミネッセンス (1.8 eV, $\Delta\nu = 0.5$ eV) および紫色ルミネッセン

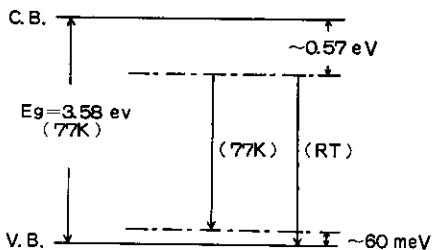


図9 CuAlS₂の紫色ルミネッセンスに関するエネルギー準位モデル。

ス (2.95 eV , $\Delta\nu=0.15\text{ eV}$) を観測した。この紫色ルミネッセンスは励起強度を変えると発光ピークが移動し、ドナー・アクセプタ対型再結合によるものと考えられる。そのとき関与するドナーのイオン化エネルギーとして 0.57 eV , アクセプタのイオン化エネルギーとして 0.06 eV を得た。また、赤色ルミネッセンスは、励起スペクトルの幅と発光スペクトルの幅がほぼ等しく、また低温での発光スペクトルの幅が室温に比べ減少していることから、強くフォノンが結合したバンドギャップ内の局在中心による発光であると考えられる。

今後の課題として、今回作成した CuAlS_2 結晶は CuGaS_2 結晶に比較して、大きさ、形状の点で十分ではないので、結晶の成長条件等を検討したいと考えている。as-grown 状態での抵抗率は高く、発光素子への応用を考えた場合、抵抗率を下げるが必要不可欠である。 CuAlS_2 も CuGaS_2 と同様、カルコゲン (イオウ) 雰囲気中で熱処理することにより低抵抗化が達成できることが知られている⁹⁾ ので、我々の結晶でも同様の試みを行いたいと考えている。また、抵抗率の低い p 形の CuGaS_2 および CuAlS_2 が得られたならば、低抵抗 n 形 ZnS 膜¹⁷⁾ とのヘテロ接合を形成してみたいと考えている。最後に、XMA による分析は本学分析センターの佐

藤さんをお願い致しました。

参考文献

- 1) 小黒洋一, 飯田誠之: 長岡技大研究報告第3号(1981)p.37
- 2) J. L. Shay, J. H. Wernick: "Ternary Chalcopyrite Semiconductors-Growth, Electronic Properties, and Applications," (Pergamon Press, New York 1975)
- 3) H. Nelkowski, K. Peterman: J. Lumin. 18/19 (1979) 389.
- 4) 田中省作ほか: 応用物理 46 (1977) 840.
- 5) N. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 1909.
- 6) H. J. Höbner et al.: J. Cryst. Growth 53 (1981) 451.
- 7) K. Sato, T. Teranishi: J. Phys. Soc. Japan 37 (1974) 415.
- 8) B. Tell et al.: Phys. Rev. B 4 (1971) 2463.
- 9) B. Tell et al.: J. Appl. Phys. 43 (1972) 2469.
- 10) W. N. Honeyman: J. Phys. Chem. Solids 30 (1969) 1935.
- 11) P. C. Donohue et al.: J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 829.
- 12) N. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. 19 Suppl. 19-3, (1980) 95.
- 13) D. G. Thomas et al.: Phys. Rev. 133 (1964) A 269.
- 14) M. Bettini: Solid State Commun. 13 (1973) 599.
- 15) M. Aven, J. S. Prener: "Physics and Chemistry of II-VI Compounds," Wiley, New York, (1967) 319.
- 16) 本多仁ほか: 未発表.
- 17) 鈴木聰ほか: 長岡技大研究報告第4号(1982) p. 41