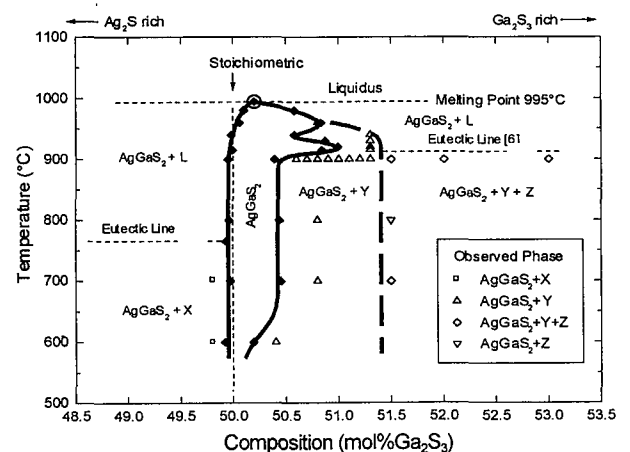


	に	わ	え	い	じ
氏 名	丹	羽	英	二	
授 与 学 位	博	士	(工	学)	
学位 授与 年月 日	平	成	11	年	7
学位授与の根拠法規	学	位	規	則	第
最 終 学 歴	昭	和	62	年	3
	弘	前	大	学	大
	学	院	理	学	研
	究	科	物	理	学
	専	攻	修	了	
学位 論文 題目	I	-III-VI ₂	族	カ	ル
	コ	パ	イ	ラ	イ
	ト	型	化	合	物
	半	導	体	AgGaS ₂	単
	結	晶	の	成	長
	と	評	価	に	関
	す	る	研	究	
論文 審査 委員	主	査	東	北	大
	学	教	授	一	色
	実	東	北	大	学
	教	授	石	田	清
	仁				
	東	北	大	学	教
	授	須	藤	建	

論文内容要旨

I-III-VI₂族化合物半導体AgGaS₂は、結晶格子のc軸とa軸の長さの比(c/a)が1.789と、大きく歪んだ正方晶カルコパイライト型結晶構造をもつ。そのためこの化合物は、一軸異方性に由来する大きな非線形光学定数および複屈折を有し、さらに従来の酸化物および有機化合物光学結晶ではカバーすることのできない0.5~12μmにわたる光透過領域を持つことから、非線形光学現象を利用した可視から赤外の光波長領域における新コヒーレント光源への応用が期待されている。そのような応用には、大型で良質な単結晶が必要とされる。しかし、従来のAgGaS₂単結晶成長に関する研究は大型化に重点が置かれ、高完全性および均質性などの高品質化に関する研究はほとんど行われていない。そのため、大型単結晶の育成は可能となったが、品質に問題があることが指摘されていた。そこで、本研究は、高品質であることに重点を置いた、大型AgGaS₂単結晶の製造方法の確立について検討を行った。その結果、薄片双晶などの巨視的欠陥を含まず、転位密度および点欠陥の少ない良質な単結晶を得ることに成功した。以下にそれらの成果を述べる。

まず、関連する状態図について検討を行った。従来、調和溶融組成と化学量論的組成の不一致が報じられながらも、その詳細は明らかになっていなかった。そこでAg₂S-Ga₂S₃擬二元系平衡状態図におけるAgGaS₂の単一固相安定領域についてX線回折の手法を用いて調べた結果、その詳細な領域を明らかにすることができた。その領域を第1図に示す。調和溶融組成は50.2%であり、また、この擬二元系上に存在しないGa過剰なY相((Ag,Ga)S化合物)がAgGaS₂との共存相としてこの状態図中に現れることを明らかにした。

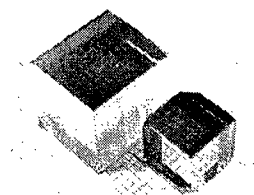


第1図 Ag₂S-Ga₂S₃擬二元系平衡状態図
X:Ag₉GaS₆, Y:(Ag,Ga)S, Z:Ag₂Ga₂₀S₃₁

次に、 AgGaS_2 の単結晶成長および得られた単結晶の結晶学的評価を行った。示差熱分析から見積もられる約 51°C という大きな過冷却度が自然核形成による AgGaS_2 の単結晶成長を困難にしている。その問題を克服するために従来行われてきた大きな温度勾配を用いる方法は、高密度転位を発生させる可能性がある。そこで、小さな温度勾配を用いて AgGaS_2 単結晶を成長させる方法を検討した。単結晶成長には自然核形成による垂直温度勾配凝固法 (VGF 法) を採用した。小さな温度勾配を用いた場合に顕著となり、結晶成長を困難にする過冷却の問題は、単一核形成を促す“くびれ”を成長管途中に設け、成長開始端から“くびれ”までの長さを過冷却領域よりも長くすれば解決できることを明らかにした。この方法を用いた結果、成長開始端からくびれまでの長さを約 70mm 以上とすることによって大型 ($20\text{mm}\phi\times 30\text{mm}$) で欠陥の少ない AgGaS_2 単結晶を再現性よく得ることができた。

単結晶中に下部組織などの欠陥は観察されなかったが、薄片双晶がしばしば含まれた。その数は、温度制御性の向上および成長管内壁の平滑化によって大きく低減した。さらに成長条件因子の最適化、特に、成長速度の増加とともに減少し、 $9.6\text{mm}/\text{hour}$ 以上の速さにおいて双晶の無い単結晶が得られた。これは、薄片双晶の数が冷却速度と温度勾配との関係によって決定される成長界面形状に依存し、その上凸化に対して減少するためと考えられる。また、as-grown 単結晶の転位密度は 10^6 個/cm のオーダーであった。転位密度は本研究で用いた条件範囲内において大きな変化を示さなかった。しかし一般に、小さい成長速度および温度勾配が低転位密度化に有効であることが知られている。以上の結果、双晶の無い低転移結晶を得るための最適成長条件として、約 $9.6\text{mm}/\text{hour}$ の成長速度および $0.68^\circ\text{C}/\text{mm}$ の温度勾配が得られた。

そのような新単結晶成長法を用いて、先に明らかにした $50.2\text{mol}\%\text{Ga}_2\text{S}_3$ の調和熔融組成から AgGaS_2 単結晶成長を行った結果、組成均一性に優れた単結晶を得ることができた。また、第1図に示したように、高温において Ga_2S_3 側に広がっている AgGaS_2 の単一固相安定領域が低温において狭くなることに起因して、 AgGaS_2 単結晶中に生じ、不透明の原因となる析出物の正体が、従来報告されてきた Z 相 ($\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ 化合物) ではなく、Y 相 ($(\text{Ag},\text{Ga})\text{S}$ 化合物) であることを明らかにした。この析出物は、調和熔融組成から成長した単結晶中に一様に分布するため、そのままではこの結晶を光学結晶として用いることができない。そこで従来報告されている析出物除去のための Ag_2S 共存等温熱処理を施した。その結果得られた単結晶の写真を第2図に示す。これらの赤外光透過率は約 75% と、従来の報告 (市販品) における約 70% を越える優れた値を示した。故に、作製した単結晶はこれまでよりも良質であると考えられる。また、この方法により得られる結晶は c 軸から約 35° 傾いた方向に成長する傾向を示した。このことは、非線形光学応用における位相整合角 (c 軸からの傾き) θ が大きな値 (場合によるが、 $90^\circ\geq\theta\geq 20^\circ$ など) をとることから、従来の c 軸成長結晶よりも有利であることを示唆している。すなわち、角度を合わせて切り出す際、切除損をより少なくして長い結晶を得ることが可能となる。以上、 50.2% の調和熔融組成から上記の最適条件を用いて低温度勾配自己核形成 VGF 法により単結晶成長を行うことによって、組成偏析が無く、薄片双晶を含まず、転位の少ない良質な AgGaS_2 大型単結晶が作製可能であることを明らかにした。

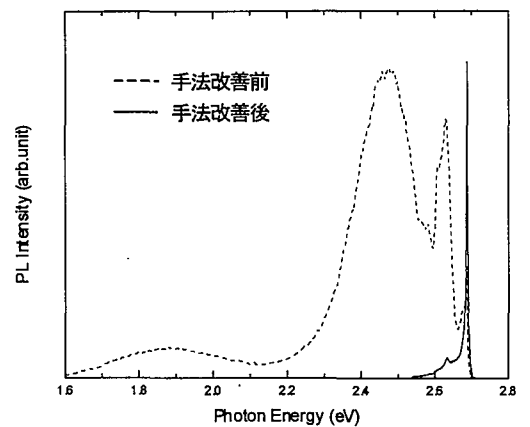


第2図 熱処理を施した後の単結晶

最後に、作製した単結晶に含まれる点欠陥の存在をフォトルミネッセンス (PL) などの測定によって明らかにし、その結晶性の評価を試みた。第3図に作製した単結晶の PL スペクトルを示す。成長条件の最適

化などにより良質化した単結晶の PL スペクトル (実線) は、主にバンド端近傍の非常に強い 2.687eV 発光および弱い 2.63eV 発光だけからなり、従来の報告において常に観測され、かつ、本研究初期 (手法改善前) に得られた結晶のスペクトル (破線) 中にも観測された低エネルギー側の 2.0eV および 2.47eV の幅広い発光帯は観測されなかった。このようなスペクトルから結晶性の評価を試みるために、各発光に関連する吸収、反射および励起 (PLE) スペクトル測定ならびにそれらスペクトルの温度依存性、励起光強度依存性および偏光依存性などの観測を行い、さらに異なる配合組成から成長させた単結晶ならびに各種構成元素における雰囲気処理を施した単結晶の PL スペクトル測定を行うことによって、これらの発光の起源を検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

中性アクセプターに束縛された励起子による発光といわれている 2.687eV 発光の高エネルギー側 2.694eV および 2.699eV の位置に弱い発光が観測され、それらは反射スペクトルの解析結果によりそれぞれ励起子ポラリトンの下肢および上肢からの発光であることがわかった。また、反射スペクトル中の異常構造から、AgGaS₂ のバンドギャップおよび結合エネルギーをそれぞれ 2.723eV および 29meV と見積もった。青色領域に観測された 2.63eV の発光は、そのピーク位置が励起光強度の増大に伴って高エネルギー側にシフトしたことから、ドナー・アクセプター (D-A) 対による発光であることがわかった。緑色領域に観測された 2.47eV 発光帯は、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からなる複合欠陥を起源とすると考えられる。さらにこの発光帯は、その欠陥が形成する約 100meV の深さのエネルギー準位を介して、中間的な電子格子相互作用により約 2.65eV のエネルギーで励起され、2.595eV をゼロフォノンとし、約 180meV のストークスシフトを伴う過程によって生じることがわかった。赤色領域に観測された 2.0eV 発光帯は Ga 過剰な状態で顕著となることから、Ga 格子間原子に関連すると考えられる。



第3図 PL スペクトル(2K)

すなわち、励起子発光の低エネルギー側に観測される 2.63eV、2.47eV および 2.0eV 発光帯は、結晶中の点欠陥に起因するものであることが明らかになった。良質な AgGaS₂ 単結晶を作製する過程で、双晶および転位などの欠陥の低減化を目的として、成長方法および条件などの改善を行った。このことが、低エネルギー発光帯の起源となる点欠陥を大きく低減させたと考えられる。この、2.0eV 発光帯とともに 2.47eV の発光帯がまったく観測されないスペクトルは、バルク単結晶に関してこれまでに報告がなく、本研究において初めて観測された。故に、本研究において確立した成長法により作製した AgGaS₂ 単結晶は、従来報告されてきた単結晶と比較して完全性が高く、不純物の少ない良質な単結晶であることが明らかとなった。

審査結果の要旨

I-III-VI₂族カルコパイライト型化合物半導体AgGaS₂は、大きい非線形光学定数と複屈折を示し、酸化物あるいは有機物非線形光学材料では実現できない0.5 μmから12 μmにわたる光透過領域を有することから、可視から赤外波長領域における新しいコヒーレント光源への応用が期待され、大型かつ高品位の単結晶が必要とされている。

本研究は、融液成長に不可欠な状態図の詳細を明らかにし、それを基に垂直温度勾配凝固法によって欠陥の少ない無双晶の高品位単結晶の成長を可能にすると共に、フォトルミネッセンスにおける発光の起源を明らかにしてもので全編5章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、従来不確定であった、Ag₂S-Ga₂S₃擬2元系状態図における調和熔融組成および単一固相安定領域を実験的に明確にすると共に、隣接化合物相に関する知見を得ている。

第3章では、前章で得られた状態図を基に、垂直温度勾配凝固法によって結晶成長を試み、高品位AgGaS₂単結晶の成長を可能にしている。欠陥導入を抑えるため凝固界面における温度勾配を小さくし、さらに、成長アンプル下部にキャピラリーを設けることによって過冷却の問題を解決し、成長パラメーターの最適化を図り、無双晶で組成的に均一かつ実用規模の高品位単結晶の成長に成功した。成長結晶の光透過率は従来のどの報告よりも優れており、転位密度 ($\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$) もAgGaS₂単結晶として初めて評価された。

第4章では、得られた単結晶のフォトルミネッセンス (PL) による評価を試みている。測定されたPLスペクトルには、従来必ず観測されていた2.0および2.47eVの発光が認められず、結晶が極めて高品位であることを示している。そのことをさらに明確にするために、各発光の起源を、励起スペクトル、反射および吸収スペクトルの解析等から明らかにした。励起子発光の詳細が明らかになり、さらにPLの偏光特性の角度依存性から4.27eV発光に関与する欠陥が会合欠陥であることを明らかにしている。

第5章は結論で、本研究で得られた成果を総括している。

以上要するに、本論文は高品位AgGaS₂単結晶の成長法および評価法を確立したもので、材料工学の発展に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。