

カルコパイライト型 3 元化合物半導体

(かるこばいらいとがたさんげんかごうぶつはんどうたい)

ternary chalcopyrite type compound semiconductors

II-VI 族化合物半導体において、II 属元素を規則的に Ib 属元素と III 属元素で置き換えると I-III-VI₂ 族と呼ばれる 3 元の化合物半導体を得られる。また、III-V 族化合物半導体において、III 属元素を規則的に IIb 属および IV 属元素で置き換えると II-IV-V₂ 族化合物半導体を得られる。結晶構造は、閃亜鉛鉱構造の単位胞を c 軸方向に 2 段重ねにしたような正方晶系の単位胞をもち、 c/a は理想値 2 から若干ずれている。単位胞に 4 分子 (16 原子) を含んでいる。空間群は $D_{2d}12$ である。この構造は、黄銅鉱 $CuFeS_2$ の構造と同じなので、黄銅鉱の英語名をとってカルコパイライト構造という。I-III-VI₂ において Ib 属元素としては、Cu, Ag が、III 属としては Al, Ga, In が、VI 属としては S, Se, Te が構成要素として知られている。これらの組み合わせにより、18 種類の化合物を得られる。同様に、II-IV-V₂ 族の構成要素としては、II 属として Zn, Cd が、IV 属としては Si, Ge, Sn が、V 属としては P, As, Sb が知られておりここでも 18 種類の化合物が考えられる。

I-III-VI₂ 族カルコパイライト化合物の中でもっとも大きなバンドギャップ 3.5 eV を示すのは $CuAlS_2$ である。格子定数は $a=0.531\text{nm}$, $c=1.042\text{nm}$ であり、 $c/a=1.961$ となっている。融点は 1340°C で、ワイドギャップ材料の中では比較的低い。しかし、融液からの単結晶の成長はむずかしく、通常ヨウ素を輸送媒体として用いた気相化学輸送法によって長さ 30mm, 幅 2mm 程度の単結晶が得られている。また、MOCVD 法によって GaAs 基板上に良質のエピタキシャル薄膜が得られている。無添加の $CuAlS_2$ 単結晶は青-紫色の領域に発光帯を示す。

I-III-VI₂ 族の中で最も良く研究されているのは $CuInSe_2$ である。この半導体のバンドギャップは 1.04eV で、格子定数は $a=0.577\text{nm}$, $c=1.155\text{nm}$, $c/a=2.001$ である。吸収端は直接遷移であり、Cu/In 比を制御すると p, i, n の伝導制御ができる。価電子帯の頂は、Cu の 3d 電子帯と Se の 5p 電子帯の反結合軌道であるため、状態密度が大きく、このため吸収端付近の吸収係数は既知の半導体の中で最も高く太陽電池材料として適している。通常 CIS と略称されている。太陽電池の構造は、Mo をコートした青板ガラスに CIS の多結晶薄膜を作製し、バッファ層として CdS を化学堆積法により成膜し、その上に ZnO などの透明電極を付けたものとなっている。開放電圧を上げるために、 $CuGaSe_2$ との混晶 $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (通称 CIGS) や、 $CuInS_2$ との混晶 $CuInSe_{2-x}S_x$ (通称 CISS) を用いる。CIGS 太陽電池の変換効率は 18% に及んでいる。多結晶薄膜の作製には CuIn 合金のセレン化、Cu, In, Se の 3 源蒸着、 Cu_2Se , In_2Se_3 の 2 源蒸着、電着、スプレー熱分解、ICB などの多様な成膜法が試みられている。

カルコパイライトの結晶構造は正方晶で点群は D_{2d} なので、光学的には 1 軸異方性を示し、中心対称が無く、旋光能をもつ。中心対称がないので 2 次の非線形光学効果が存在する。光学異方性があるので複屈折のため異常光線と正常光線の屈折率が異なり、試料の方位を調整して、位相整合をとることができるので、第二高調波発生 (SHG=second harmonic generation) に適している。 $AgGaS_2$ は赤外光用の SHG 材料として研究されている。