

ORIGINALS (1)

真空蒸着法による p-GaSe 薄膜

志 村 美知子・仲 本 隆 男・馬 場 宣 良

東京都立大学工学部工業化学科 〒158 東京都世田谷区深沢 2-1-1

(1986 年 5 月 21 日 受理)

p-GaSe Thin Films by the Vacuum Evaporation of Ga₂Se₃

Michiko SHIMURA, Takao NAKAMOTO and Nobuyoshi BABA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo
Metropolitan University

2-1-1, Fukasawa, Setagaya-ku, Tokyo 158

(Received May 21, 1986)

Thin films were obtained from the vacuum evaporation of Ga₂Se₃, and were investigated for their electric properties. The obtained results are: 1) The thin films consisted of hexagonal crystalline GaSe, when Ga₂Se₃ was vacuum evaporated on the substrate kept at temperature above 200°C. 2) The crystal line GaSe had a layered structure, its C axis being perpendicular to the substrate plane. 3) For the crystalline growth, Frank-van der Merwe's mechanism was almost matched. 4) The films behaved as p type semiconductors and their acceptor levels were estimated to locate at 0.41-0.44 eV above the valence band. 5) The resistivities of the films were decreased in accordance with increase of the hole mobility, when the substrates had been kept at higher temperature at the vacuum evaporation. 6) The fill factor was 0.32 for a p-n GaSe junction cell obtained by the vacuum evaporation.

1. 緒 言

化合物半導体は CdS に代表される II-VI 族か GaAs のような III-V 族化合物半導体が一般的に知られており III-VI 族についてはあまり検討されていない。GaSe は III-VI 族の一つで、六方晶の層状構造をなしている¹⁻³⁾。基礎吸収端は 620 nm にあり、バンドギャップは 2.0 eV⁴⁾であって太陽電池として高い起電力を期待することができる。その層状構造をインターカレーションに利用すれば、いわゆる二次電池や触媒への利用が期待される。

著者等は GaSe の太陽電池への利用を目的として大面積薄膜の作製を検討してきている。前報では真空蒸着による n 形 GaSe 蒸着膜の作製について述べた。それは p 形 GaSe 結晶粉末からの作製で、蒸着時に Se の一部が脱離することにより n 形化すると考えられた^{5,6)}。そこで本研究では、p 形 GaSe 蒸着膜の作製を目的として蒸着源に Ga₂Se₃ を用い、得られた膜の物性ならびに p-n 接合の特性について検討したので報告する。蒸着源の

Ga₂Se₃ は立方晶の zincblende 型で金属サイトがランダムに空いた状態にある (Fig. 1 (a))。一方、GaSe は先にも触れたように六方晶で one unit が Se-Ga-Ga-Se から成り (Fig. 1 (b))、unit 間の結合は van der Waals 力に基づいている¹⁻³⁾。層状構造により電気的ならびに光学的異方性が期待される。

2. 実験方法

1) GaSe 蒸着膜の作製

蒸着源として純度 99.999% の Ga₂Se₃ を用いアルミナルツボ中に入れ真空度約 3×10^{-5} torr の下で約 860°C にて約 15 min 間真空蒸着を行なった。蒸着基板のライドガラスはルツボの約 4 cm 上に設置した。基板温度は、タングステン線を巻きつけた石英板を接触させ電流を制御することによって、150°C (電流流さず) から 290°C の一定温度に保持した。基板加熱は蒸着終了と同時に停止した。

蒸着膜の厚さは顕微干涉計によって求めた。

2) 組成分析

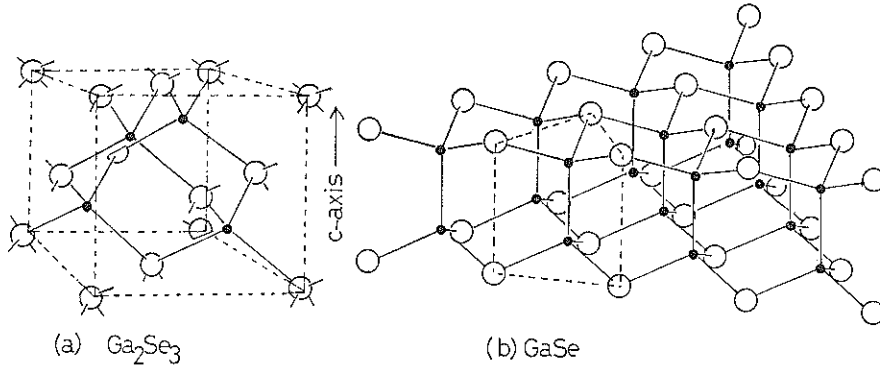


Fig. 1 Structure of Ga_2Se_3 and GaSe.

蒸着膜の組成はX線回折ならびに電子線回折法により調べた。X線回折は粉末反射回折法を用い、Coの $K\alpha$ 線にてカウント数 400 cps, scan speed は通常の場合は $1^\circ/1 \text{ min}$ とし格子定数の測定には $1^\circ/4 \text{ min}$ の条件にて測定した。電子線回折は、フッ酸浸漬によって基板剥離した蒸着膜を試料とし、波長 $0.0370 \text{ \AA}$ にて制限視野 $50 \mu\text{m}$ に関して透過回折する方法をとった。

3) 電気的性質の測定

表面抵抗の温度依存性を求めるには、蒸着膜上に一對の Au 電極を 2 mm 間隔で取りつけて (スパッタ法による) 試料とし、 10^{-2} torr に脱気した状態でエレクトロメータにより測定した。

抵抗率等は van der Pauw 法⁷⁾を用い室温、空気中にて測定した。

3. 結 果

3.1 蒸着膜の組成および構造

X線回折ならびに電子線回折結果から、蒸着膜の組成は基板温度とともに次のように変化することが見いだされた。

1) 150°C の場合

膜厚約 $1.5 \mu\text{m}$ の蒸着膜についてX線回折を行なったところ、回折ピークは得られずアモルファス構造と認められた (Fig. 2, a)。一方、透過電子線回折からは、やや不鮮明ながら3本の回折環が得られた (Fig. 3, a))。これらは面間隔がほぼ $3.16, 1.95, 1.66 \text{ \AA}$ であり、蒸着源の Ga_2Se_3 の (111), (220), (311) に近い (Table 1)。しかし他の視野からは六方晶 GaSe の (10.0), (10.8) による回折環が見いだされたので⁸⁾、基板温度 150°C で生

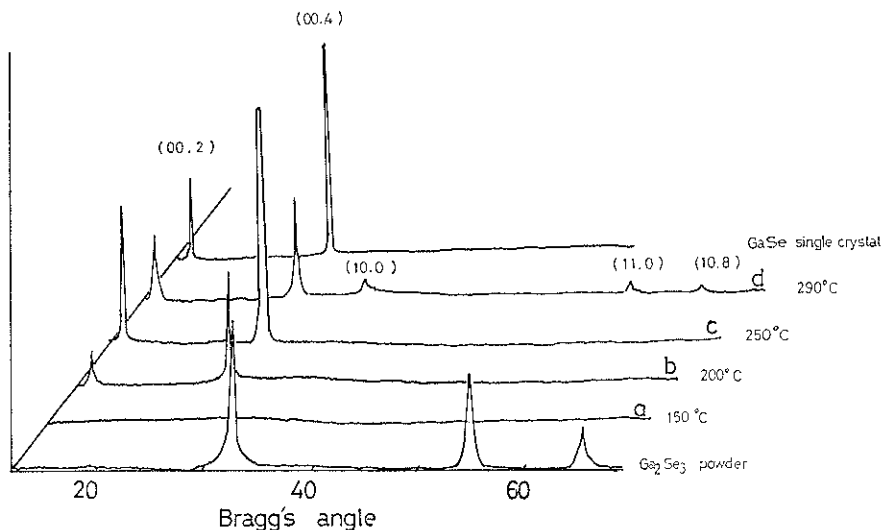


Fig. 2 X ray diffraction patterns of the films deposited on the substrate of various temperature at the evaporation of Ga_2Se_3 .

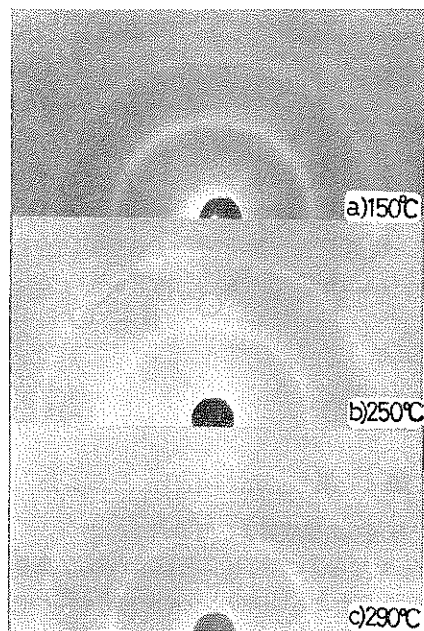


Fig. 3 Electron diffraction patterns of the films deposited on the substrate of various temperature at the evaporation of Ga_2Se_3 .

成する蒸着膜は Ga_2Se_3 と GaSe とから成ると考えられる。

2) 200 および 250°C の場合

Fig. 2, b および c に示すように, X線回折ピークが鋭く現われた。しかし $2\theta=70\sim10^\circ$ の間で回折の生じ

Table 1 Interplaner spacings (d) of GaSe and Ga_2Se_3 .

Hexagonal GaSe		Powdery Ga_2Se_3		
d (Å)	hkl	d (Å)	I/I_1	hkl
7.96	00.2	3.14	80	111
3.98	00.4	2.70	10	200
3.24	10.0	1.92	100	220
1.87	11.0	1.64	80	311
1.70	10.8	1.57	10	222
		1.35	40	400
		1.24	60	331
		1.21	10	420
		1.11	80	422
		1.05	60	511, 333
		0.96	40	440
		0.92	80	531
		0.90	10	600
		0.86	80	620

たのは 25.8 と 12.8° の 2 箇所だけで, これらは GaSe の (00.2) と (00.4) に一致した^{8,9)} (Table 1)。したがって蒸着膜中の結晶性物質は GaSe であり, その c 軸は基板に対して垂直で層状構造にあると考えられる。一方, 電子線回折からは GaSe の (10.0) と (11.0) の回折環のみが得られた (Fig. 3, b)。このことは一見X線回折結果と矛盾すると思われるが, そうではなく逆に GaSe が層状構造であることの裏付となっている。また (10.0), (11.0) の回折環がほぼ完全なリング状であることから, 結晶の a , b 軸の方向は定まらず任意であると考えられる。基板温度が 200°C と 250°C の相違は後に詳しく述べる様に GaSe 結晶の c 軸における格子定数に見られた。

3) 290°C の場合

X線回折結果は, 上記の回折ピークの他に新たに 63.3 , 56.7 , 36.3 , 32.0° にピークをわずかに示した。これらは GaSe の (10.8), (11.0), (10.0) と, それに $(\text{GaSe})\text{Ox}$ である。したがって基板温度が高くなると種々の結晶面が発達して GaSe 結晶は層状化しにくくなると推定される。また本実験の真空中では残留ガスによる酸化も無視できなくなっている。しかし電子線回折結果は, GaSe の (10.0), (11.0) の回折環のみを強く示して 250°C の場合との大きな差異は見られなかった。

基板温度と蒸着膜中の GaSe の格子定数との関係を見てみると, 200°C の場合は特に格子定数が大きいという結果が得られた。すなわち単結晶 GaSe の場合 c 軸の格子定数は $15.88\text{\AA}$ と測定されるが, 200°C については $16.50\text{\AA}$ となり $0.62\text{\AA}$ ほど大きくなっている。一方 250 ,

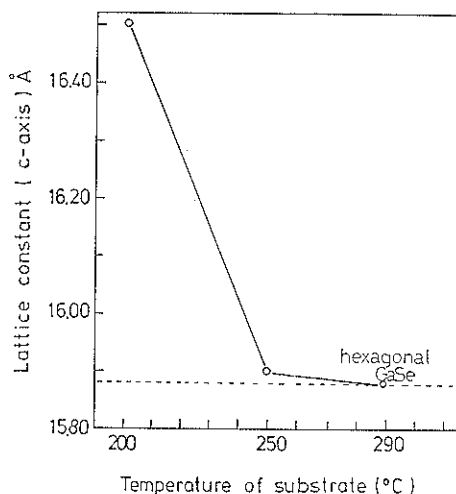


Fig. 4 Lattice constants of the GaSe films formed on the substrate of various temperature.

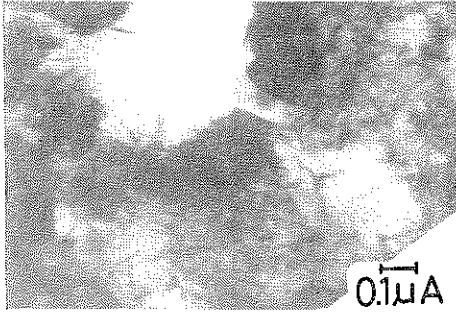


Fig. 5 Transmission electron microscopic observation of the GaSe film formed on the substrate of 290°C.

290°C の場合はそれぞれ 15.93, 15.88Å となり、単結晶に近い値となった (Fig. 4)。200°C の結果については、結晶化が不十分のため原子間の結合距離が長いことが原因しているとも、蒸着時に逃散する Se (次式) が格子中に混在していることが原因しているとも考えられる。

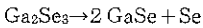


Fig. 5 は基板温度 290°C における蒸着膜の電子顕微鏡写真を示している。長さ約 0.1 μm の微細な針状結晶が観察される。

以上の結果を基に蒸着源の Ga_2Se_3 より GaSe の結晶性膜の成長過程を推察すると次のようになる。蒸着源の Ga_2Se_3 は真空蒸着の際に一部が GaSe と Se に解離しながら昇華する。基板が適度な温度に加熱されていると、蒸着膜は結晶化しながら成長する。それは GaSe としてであり、その c 軸は基板に対して垂直に選択配向する。しかし a, b 軸に関してはランダムである。したがって、一層ずつ成長するとする Frank-van der Merwe 型の機構が起きると考えることができる。

ここで、真空蒸着後に基板加熱を行なった結果について付記しよう。実験は、基板加熱をしない状態で生じたアモルファス膜を脱気した雰囲気において約 20 min 間種々の温度に加熱する方法をとった。その結果 200°C ではアモルファスのままであり、240°C 付近より結晶化が始まった。X線回折結果は GaSe の種々の結晶面の回折ピークを示し、基板加熱を蒸着時に行なった場合とは異なる結果を示した。これは、層状構造の GaSe 薄膜を得ようとする場合に注意すべき点である。すなわち、気相状態からの層状構造の結晶成長は容易であるが、アモルファス構造からのそれは難しい。

3.2 蒸着膜の電気的性質

1) 表面抵抗の温度依存性

Fig. 6 は蒸着膜の表面抵抗の温度依存性を示している。試料の蒸着膜の厚さが互いに異なるので抵抗値その

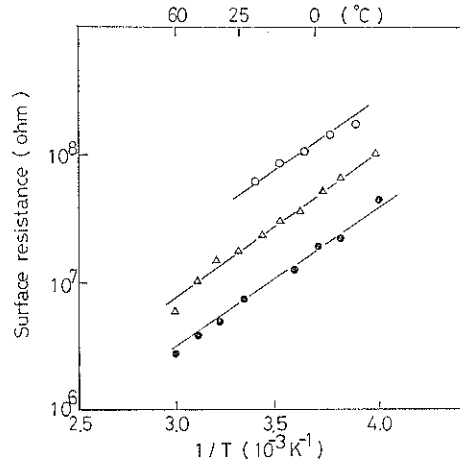


Fig. 6 Temperature dependence of surface resistance of the GaSe films formed on the substrate of 290°C—○—○—, 250°C—△—△—, and 240°C—●—●—.

ものを比較できないが、温度依存性を示す勾配はどの基板温度でもほぼ同じとなっている。これより次式に従い

$$R = R_0 \exp (\Delta E / 2KT)$$

キャリア生成の活性化エネルギーを求めると約 0.41~0.44 eV という値が得られた。この値は基礎吸収端より求められるバンドギャップの約 2.0 eV よりも小さく、キャリア生成が不純物単位のイオン化によることを示している。

そこで Seebeck 効果を利用して半導体の電導形を調べると、蒸着膜はすべて p 形的挙動を示した。したがって上記の値はアクセプター単位のイオン化エネルギーとみなされる。ところで p 形の GaSe 単結晶において不純物の Cu がアクセプターとなる場合には価電子帯の 0.12 eV 上に単位が作られる²⁾。約 0.41~0.44 eV の深い単位については今回明らかにすることはできないが、生成 GaSe が Ga_2Se_3 を出発物質としていること、格子定数が基板温度の低い 200°C では幾分大きな値となっていることから格子中の過剰 Se がアクセプター単位を形成していると推定される。

2) 抵抗率、移動度、キャリアー濃度

Table 2 は van der Pauw 法により測定した結果を示している。蒸着膜の厚さは顕微干涉計により求めた。基板温度 150, および 200°C のものは測定時の抵抗が高く van der Pauw 法による測定が適応しなかった。

求められた抵抗率は、基板温度 240, 250, 290°C に対しそれぞれ 1.7×10^5 , 1.9×10^4 , $9.8 \times 10^3 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ となり基板温度の上昇に伴い減少する傾向が見られた。一方、

Table 2 Electric properties of thin films by the evaporation of Ga₂Se₃.

Temp. of Substrate (°C)	Thickness (μm)	Resistivity (ohm cm)	Mobility (cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	Conc. of carrier (cm ⁻³)
150	1.5	—	—	—
200	2.0	—	—	—
240	4.5	1.7×10^5	2.8	1.2×10^{13}
250	1.75	1.9×10^4	30.9	1.0×10^{13}
290	1.25	9.8×10^3	21.2	3.0×10^{13}
Hexagonal GaSe		// 3.3×10^5	—	—
		⊥ 6.3×10^2	134	1.3×10^{14}

p形の GaSe 単結晶については、c軸に垂直な面では $6.30 \times 10^2 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ (van der Pauw 法により測定) となり、c軸に平行な面については $3.30 \times 10^5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ (単結晶より剝離した GaSe 箔の上下に一定面積の Au 電極を取りつけ通常の方法により測定) と測定された。蒸着膜における結果は結晶の c軸に垂直な面についての測定と見なされるから、GaSe 単結晶の $6.30 \times 10^2 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ と比較すべきである。するといずれの基板温度でもかなり高い値であることが判る。これは、蒸着膜が微細な針状晶 (Fig. 5 参照) によって構成されており、各結

晶間の van der Waals 力に関し抵抗成分を見積るとそれは総和としてはかなり大きなものになることによると考えられる。

移動度は、基板温度 240°C では $2.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 、[250 および 290°C ではそれぞれ 30.9, 21.2 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ と求められた。p形 GaSe 単結晶の値 (同様の方法による) は $134 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ と求められ、Blasi et al. の報告⁹⁾ (van der Pauw 法による) に近い。しかし多くの報告は GaSe のホール移動度に対しもっと小さな値を与えている^{4, 10-12)}。例えば Bude et al. によると $15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$

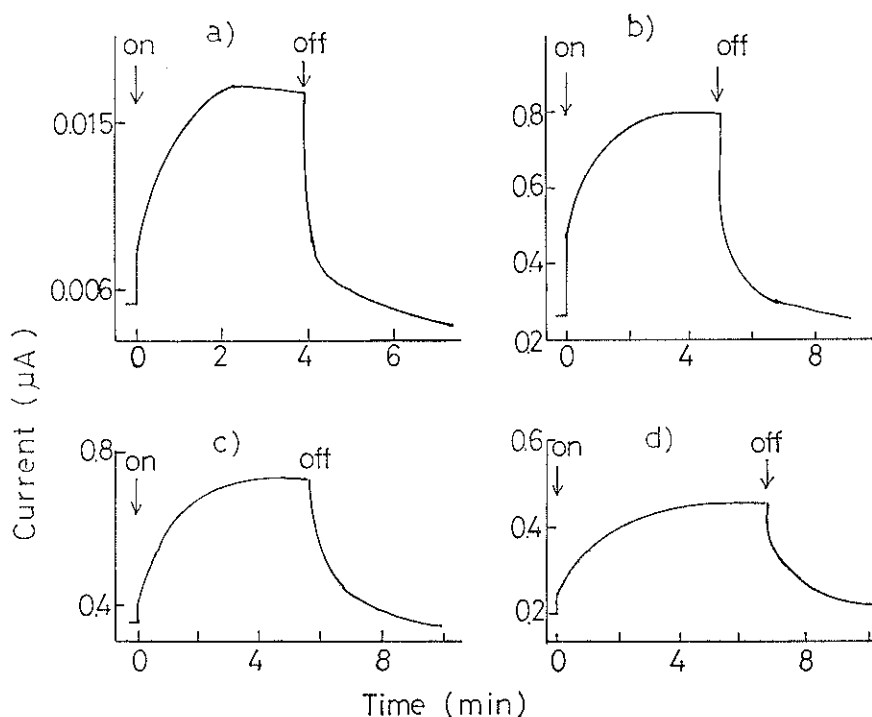


Fig. 7 Time profile of the photocurrent when the films formed on the substrate at the following temperature, were illuminated by 500 W xenon lamp (67.4 mW cm^{-2}). a) 150, b) 240, c) 250, d) 290°C

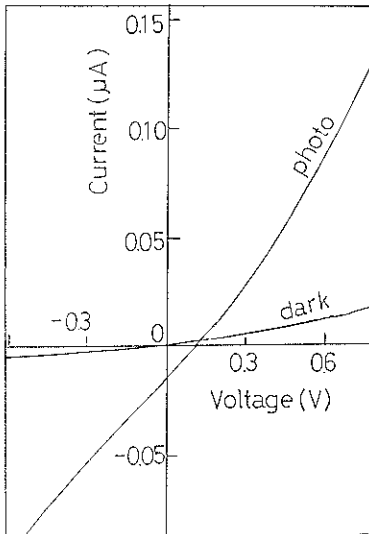


Fig. 8 V-I curves of a sandwich cell fabricated with ITO/p-GaSe (250°C)/n-GaSe (RT)/In. ITO side was illuminated with 500 W xenon lamp (67.4 mW cm^{-2}).

であり, Fielding et al. は $20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ (500 K にて) としている¹¹⁾。このように値がばらつくのは, GaSe の構造が層状で電氣的に異方性があるためで, 測定結晶面や測定方法が明記されていないと原則として比較できないことによっている。Manfredotti et al. は c 軸に垂直な場合と平行な場合に対しそれぞれ $40, 215 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ としている¹²⁾。

キャリアー濃度は, 基板温度 $240 \sim 290^\circ\text{C}$ についてお

およそ 10^{13} cm^{-3} と求められた。以上の結果から, 基板温度によって抵抗率が相違するのはホール移動度が基板温度によって異なることが原因していると考えられる。

3) 光導電効果

先の表面抵抗測定用の試料に対し定電圧 10 V を印加して暗状態および照射状態の電流値を測定した。照射光は 500 W キセノン灯の全波長, 光強度は $110 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ とした。その結果, 光電流は光照射と同時に素早く生ずる部分と, その後約 2 min を要してゆっくりと定常状態に達する部分とから構成されることが見いだされた (Fig. 7)。この挙動に関して基板温度による相違はほとんどなかった。恐らく, 蒸着膜中のトラップ準位とその濃度があまり変わらないことによるのであろう。

4) p-n 接合の特性

基板として ITO ガラスを使用し, 基板温度 250°C の状態で p 形 GaSe 蒸着膜を作製した。次に, 前報^{5,6)}にしたがって n 形 GaSe (蒸着源として GaSe を使用, 基板加熱はせずアモルファス構造のため高抵抗であるが, 蒸着時に基板加熱を行えば下地の p 形 GaSe との間で熱拡散が起きて組成が均一化してしまう) を積載し, p-n 接合とした。p-n 接合による整流特性は Fig. 8 のようになった。

光照射を行なうと (キセノン灯全波長), 開放電圧は光強度の対数に比例し, 次の理論式が適応する挙動を示した (Fig. 9)。

$$V_{oc} = kT/e \log (J_{sc}/J_s)$$

短絡光電流は, 測定した範囲では, 光強度に比例した。

Fig. 10 は, キセノン灯からの全波長光, 強度 67.4

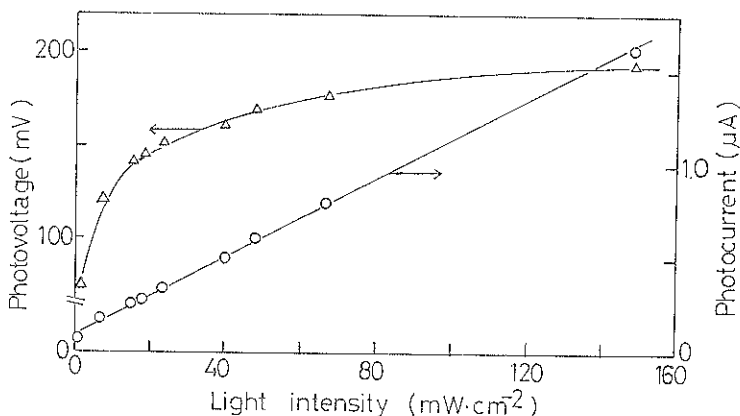


Fig. 9 Relation between light intensity and photovoltage and/or photocurrent at illumination of ITO side of a sandwich cell fabricated with ITO/p-GaSe (250°C)/n-GaSe/In.

* 上記のホール移動度の測定は, c 軸に平行な方向については transit-time 法を, c 軸に直角な方向については van der Pauw 法を用いている。しかしこの結果は, 他の研究者等による導電率の異方性効果⁴⁾ (c 軸に平行な場合の導電率は直角な場合の約 $1/500 \sim 1/1000$) より推定される挙動とは逆である。

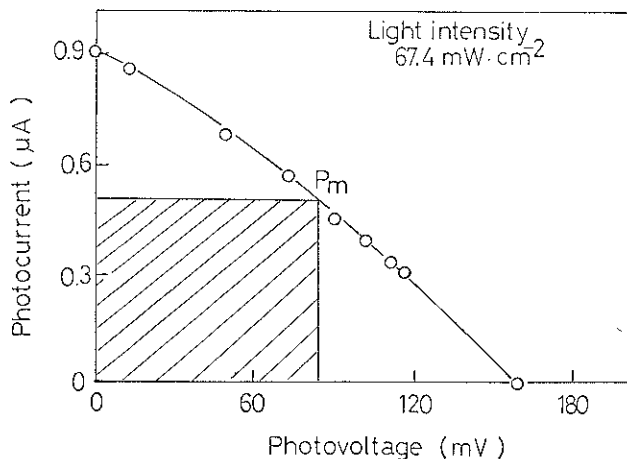


Fig. 10 Out-put behavior of a sandwich cell of ITO/p-GaSe (250°C)/n-GaSe/In.

mW cm を照射した時の I-V 特性を示している。フィルファクターは 0.32 である。さらに良い結果を得るにはセルの内部抵抗を下げる必要がある。それには p, n 双方の GaSe の抵抗率を下げる, すなわちキャリア移動度を高める必要がある。具体的には結晶を大きなものにする, 配向性は基板に対して c 軸が平行である必要がある。

4. ま と め

真空蒸着法による p 形 GaSe 薄膜の作製条件と薄膜の電氣的性質は次の通りである。

- 1) Zincblende 型の立方晶 GaSe から六方晶 GaSe 薄膜の生成は基板温度を 200°C 以上にて起こる。
- 2) GaSe の c 軸は基板に対し垂直に選択配向し層状構造を形成している。
- 3) 結晶成長様式は Frank-van der Merwe 型であると思われる。
- 4) 電導形は p 形であり, 抵抗率は基板温度の上昇とともに減少する。これは移動度の増大によると考えられる。
- 5) 真空蒸着法による GaSe の p-n 接合セルは, フィルファクターが 0.32 であり, 内部抵抗を下げるためにキャリア濃度および移動度を高める必要がある。

文 献

- 1) K. Schubert and E. Doerre: *Naturwiss.* **40**, 604 (1953).
- 2) G. Fischer and J.L. Brebner: *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1363 (1962).
- 3) Z.S. Basinski, D.B. Dove and E. Mooser: *Helvetica Phys. Acta* XXXIV, 373 (1961).
- 4) R.H. Bube and E.L. Lind: *Phys. Rev.* **115**, 1159 (1959).
- 5) 志村美知子, 金 雅克, 馬場英夫: *電気化学* **52**, 538 (1984).
- 6) 志村美知子, 伊藤 新, 馬場宣良: *電気化学合同秋季大会要旨集*, p. 152, 東京 (1984).
- 7) L.J. van der Pauw: *Philips Res. Rep.* **13**, 1 (1968).
- 8) H. Hashimoto and H. Suzuki: *J. J. Appl. Phys.* **21**, L 783 (1982).
- 9) C. De Blasi, S. Galassini, G. Mococchi, S. Mongelli, A. Rizzo and A. Tepore: *IL NUOVO CIMENTO* **2 D**, 1775 (1983).
- 10) D.A. Wright: *Electronic Eng.*, p. 659 (1959).
- 11) Fielding, Fischer and Mooser: *J. Phys. Chem. Solids* **8**, 434 (1959).
- 12) C. Manfredotti, R. Murri and A. Rizzo: *Phys. Rev. B*, **10**, 3387 (1974).