光電気化学エネルギー変換への応用を目指した $CuGaSe_2$ バルク結晶の合成
Synthesis of $CuGaSe_2$ Bulk Crystals for Their Applications to Photoelectrochemical Energy Conversion

甲南大 [1]，宮崎大 [2]，京都大 [3]，大阪大 [4]　○藤田 わかば [1]，川口 誉人 [1]，竹内 麻奈人 [2]，
吉野 賢二 [2]，野瀬 嘉太郎 [3]，原田 隆史 [4]，池田 茂 [1]
Konan Univ. [1], Univ. of Miyazaki[2], Kyoto Univ.[3], Osaka Univ.[4] ○Wakaba Fujita[1], Takato Kawaguchi[1], Manato Takeuchi[2], Kenji Yoshino[2], Yoshitaro Nose[3], Takashi Harada[4], Shigeru Ikeda[1]
E-mail: s1563065@s.konan-u.ac.jp

【はじめに】カルコパイライト化合物の一つである $CuGaSe_2$ は、太陽光吸収に適したバンドギャップ（1.68 eV）と比較的浅い伝導帯下端エネルギーを有していることから、水の還元（水素発生）や CO_2 還元などの人工光合成型反応における光電極材料として注目されている[1]。光電極材料としての利用の分野では、$Cu(In,Ga)Se_2$ 太陽電池と同様に、導電性基板上に成膜された薄膜試料が従来用いられてきたが、われわれは、組成制御や物性評価が行いやすいバルク結晶をベースとして、光電極としての高機能化を図ることに着目した。ここでは、化学量論組成から Cu 不足側に組成制御した $CuGaSe_2$ バルク結晶の合成とそれらの物性評価を行った。

【実験】石英管中に Cu(4N)、Ga(6N)、Se(5N)の原料を真空封入し、垂直電気炉で 1150 °C まで昇温し、その温度で 10 時間保温した。 $CuGaSe_2$ は、その融液からの冷却中に組成のずれた固相と液相が反応することでカルコパイライト構造になる包晶反応を示すため[2]、Cu 組成比が制御された $CuGaSe_2$ 単相を完全に得ることは難しい。ここでは、1150 °C の融液から急冷する方法で異相混入の抑制を試みた。また、Cu 組成を制御するため、Cu/Ga の仕込み組成を 0.8～1.0 に変化させた。得られたバルク結晶の一部を粉末状にして X 線回折による構造評価を行い、得られたバルク結晶をスライス研磨して薄片化した試料を用いてホール効果測定により電気特性を評価した。

【結果・考察】図１に Cu/Ga 仕込み組成を変化させて得られたバルク結晶の XRD パターンを示す。いずれの仕込み組成の試料でも $CuGaSe_2$ を主生成物とする回折パターンが観察された。仕込み組成が化学量論組成の試料では、$CuGaSe_2$ に加えて CuSe と $CuGa_3Se_5$ に帰属される弱い回折ピークが見られた。CuSe は、Cu 不足側の仕込み組成とすることでほぼ消失した一方、そのような Cu 不足組成の試料では、$CuGa_5Se_8$ が別の不純物相として混在した。

Cu/Ga=1.0, 0.95, 0.9 の仕込み組成で得られた試料についてホール効果測定を行った結果、すべての試料が p 型半導体であることを示した。Cu/(In+Ga)=1.0 の仕込み組成で得られた試料では、CuSe 不純物相の存在に起因すると思われる非常に高いキャリア濃度を示した。Cu/(In+Ga)=0.95 の仕込み組成で得られた試料においてキャリア濃度は最低値（1.4×10^{18} cm^{-3}）を示し、比較的大きな移動度（61 $cm^2V^{-1}S^{-1}$）が得られた。一方、Cu/(In+Ga)=0.90 まで仕込み組成を Cu 不足にすると、キャリア濃度の増加と、移動度の低下した。キャリア補償となる n 型不純物相（$CuGa_3Se_5$、$CuGa_5Se_8$）の存在にも関わらずキャリア濃度が増加したのは、Cu/(In+Ga)=0.95 に比べて、過剰な Cu 空孔が形成したためと推察される。

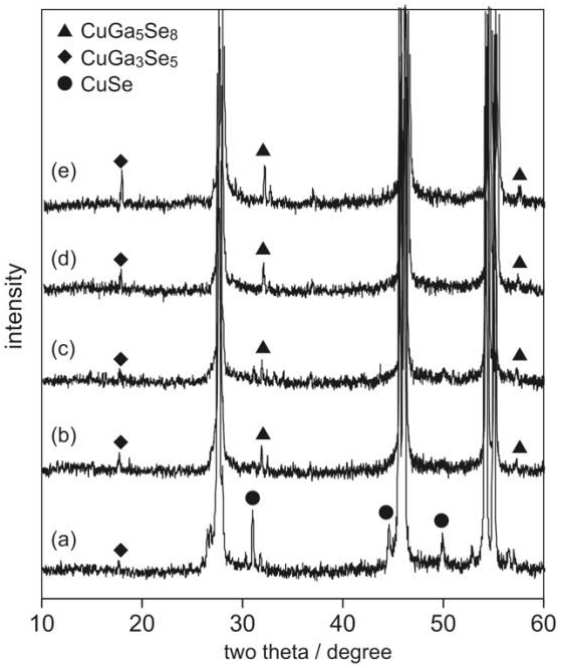

図１. 合成したバルク結晶の XRD パターン.Cu/Ga 仕込み組成比：(a)1.0, (b) 0.95, (c) 0.9, (d) 0.85, (e) 0.8.

【文献】

[1] K. Domen et. al, *JACS*, 135, 3733 (2013); [2] O. M. Strok et. al, *JPED*, **34**, 94 (2013).