

専攻		学籍番号		指導教官氏名
申請者氏名	山 口 利 幸			

## 論 文 要 旨

論文題目	Preparation and Fundamental Characteristics of $\text{CuInSe}_2$ and $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ Thin Films for Photovoltaic Device Applications
------	--

太陽光発電は、地球規模の環境問題を解決するための石油代替エネルギーとして大きく注目されている。この太陽光発電を実用化するためには、低価格で高効率の太陽電池を開発することが重要である。 $\text{CuInSe}_2$ や $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ は、種々の優れた特性を示すことから、急速に太陽電池用材料として有力な候補のひとつになってきている。しかしながら、太陽電池素子に適したこれらの薄膜の最適な作製方法は、現在までに確立していない。それ故、安全なプロセスを持ついくつかの方法でこれらの薄膜を作製し、その基礎特性を明確にすることは非常に重要である。このような観点から本研究は遂行された。

本論文は、高周波スパッタ法や有毒な $\text{H}_2\text{Se}$ ガスを使用しない熱的結晶化法により作製した $\text{CuInSe}_2$ や $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 薄膜の基礎特性ならびに、 $\text{CuInSe}_2$ 薄膜作製時の酸素導入効果を明らかにすることを目的とする。

第1章では、本研究の背景と目的ならびに本論文の各章の概要を述べる。

第2章では、Cu, In, Seを種々の比で混合させた粉末ターゲットを用いた高周波スパッタ法により $300-500^\circ\text{C}$ で $\text{CuInSe}_2$ を作製した。X線回折からのピークは、カルコパイライト構造 $\text{CuInSe}_2$ の面指数に対応付けられ、(112)回折線の半値幅は薄膜中のCu/In比の増加とともに減少した。X線光電子分光測定から、作製した薄膜の結合エネルギーは、単結晶 $\text{CuInSe}_2$ で報告されている値とよく一致した。伝導形や光学特性は、薄膜中のCu/In比によって変化した。

第3章では、 $\text{CuInSe}_2$ 薄膜作製のために、有毒な $\text{H}_2\text{Se}$ ガスを使用しない新しいプロセスが試みられた。試料は、基板加熱なしに化学両論組成の化合物から真空蒸着された後、フローあるいは加圧された $\text{N}_2$ 雰囲気中で熱処理することによって結晶化された。真空蒸着直後の薄膜は非晶質であったが、 $200-650^\circ\text{C}$ で $\text{N}_2$

雰囲気中で熱処理した後は、(112)面に強く配向したCuInSe<sub>2</sub>薄膜が得られた。(112)面への配向性は、フロー-N<sub>2</sub>中で熱処理した場合、400℃以上の熱処理温度の上昇とともに飛躍的に改善された。加圧N<sub>2</sub>中で熱処理された薄膜は、熱処理温度に依存せずほぼ化学両論組成を保っていたが、フロー-N<sub>2</sub>中で熱処理された薄膜では、熱処理温度の上昇とともにInとSeの不足が増加した。全ての薄膜はp型の伝導型を示し、フロー-N<sub>2</sub>および加圧N<sub>2</sub>中で熱処理された薄膜の抵抗率は、それぞれ $10^{-3} - 5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ および $10^{-1} - 10 \Omega \text{ cm}$ の範囲であった。全ての薄膜のバンドギャップは、熱処理条件に依存せず約1.0eVであった。

第4章では、CuInSe<sub>2</sub>太陽電池を作製後空気中で熱処理することにより効率が改善されることが知られていることから、高周波スパッタ法によりAr/O<sub>2</sub>雰囲気中で作製したCuInSe<sub>2</sub>薄膜の構造、電気特性および光学特性を明らかにした。成膜速度は、 $[O_2]/([Ar]+[O_2])$ 比の増加とともに急激に減少した。X線回折、オージェ電子分光測定(AES)およびX線光電子分光測定(XPS)より、 $[O_2]/([Ar]+[O_2]) \geq 3\%$ で作製した薄膜ではCuInSe<sub>2</sub>とIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が混在していることがわかった。また、これら薄膜の表面にはSeO<sub>2</sub>、CuOおよびIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も混在していた。ホットプローブ法による薄膜の伝導型は、n型を示した。 $[O_2]/([Ar]+[O_2])$ 比の増加とともに、抵抗率は減少し、バンドギャップは増加した。

第5章では、ノンドープ層の上に酸素ドーピング層から成るCuInSe<sub>2</sub>膜を真空蒸着後、熱処理により結晶化させた。X線光電子分光測定とX線回折測定の結果は、熱処理された膜の上部にはCuInSe<sub>2</sub>とIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が混在しているが、内部は単相のCuInSe<sub>2</sub>のみであることを示していた。混合相を除去するためにケミカルエッチングした後の膜の特性が調べられた。伝導型はすべてp型であった。抵抗率、光感度および活性化エネルギーは、熱処理温度の上昇とともに増加した。650℃で熱処理された膜のトラップ準位密度は $1.08 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であった。光吸収スペクトルで観測されたバンドギャップは約1.0eVであった。本プロセスを用いることにより、CuInSe<sub>2</sub>膜の特性を改善できる可能性がある。

第6章では、Cu、In、GaおよびSeを種々の比で化合した粉末ターゲットからの高周波スパッタ法により、 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 薄膜が $0 \leq x \leq 1$ のすべての範囲で作製された。X線回折測定から、これらの薄膜は $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ のカルコパイライト構造をもち、格子定数は薄膜中のIn量 $x$ に従って $\text{CuInSe}_2$ から $\text{CuGaSe}_2$ まで直線的に変化した。これら薄膜の(112)面への優先配向度 $f(112)$ が評価された。その値はすべて0.79以上であり、特に $\text{CuInSe}_2$ 薄膜では最高の0.96を得た。SEM観察から、薄膜の結晶粒径は $x$ の減少とともに小さくなった。XPS測定から、薄膜中のSe 3d, In 3d<sub>5/2</sub>, Cu 2p<sub>3/2</sub>およびGa 2p<sub>3/2</sub>の結合エネルギーは $x$ の減少とともに高エネルギー側にシフトし、僅かなボーイング効果が観測された。 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 薄膜 ( $x \neq 1$ ) の300Kにおける光吸収スペクトルで3つのエネルギーギャップが観測された。これらは、基礎吸収端および結晶場とスピン軌道分離によるバンドの分離に対応したものである。基礎遷移エネルギーはボーイング効果を示し、 $E_{g1}(x) = 1.674 - 0.803x + 0.130x^2$ の関係で表された。スピン軌道相互作用と結晶場パラメータは、それぞれ0.18-0.22eVおよび(-0.08)-(-0.10)eVと見積もられた。 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 薄膜に対する基礎遷移エネルギーの温度依存性が初めて明らかにされ、Varshniの実験式によって表すことができた。

第7章では、本研究で得られた主な知見を総括するとともに、今後の課題について言及した。