

電子・情報 工学専攻	学籍番号	933323
申請者氏名	田 中 徹	

指導教官氏名	吉 田 明 教授
--------	----------

## 論 文 要 旨(博士)

論文題目	カルコパイライト系半導体の構造・伝導度制御に関する研究
------	-----------------------------

## (要旨 1, 200字程度)

近年、地球温暖化や酸性雨などによる環境破壊、石油資源の枯渇化など、将来の地球環境・資源が深刻な問題となっている。新しいエネルギー源の確保が急務であり、クリーンで非枯渇な太陽エネルギーを利用した太陽光発電に大きな期待が寄せられている。カルコパイライト(Chalcopyrite)構造を持つCuInSe<sub>2</sub>系材料は、約1eVのバンドギャップをもつ直接遷移型半導体であり、吸収係数が既知の太陽電池用材料の中では最も大きいことから、将来有望な太陽電池用材料の一つとして期待されている。現在までに、多結晶Siとほぼ同レベルの18%以上の変換効率が報告されている。しかしながら、現時点においてCuInSe<sub>2</sub>の電気特性はCu/In比の制御によって行われており、キャリア濃度、少数キャリア拡散長等を独立に制御することは困難な状況にある。今後さらに高変換効率を実現するためには、通常の半導体で採用されている不純物ドーピングによる電気特性の制御技術を開発する必要がある。本研究においては、CuInSe<sub>2</sub>における不純物添加効果を解明することを目的とした。また、CuInSe<sub>2</sub>太陽電池は上記特長に加えて、宇宙用太陽電池への応用が有望視されているため、CuInSe<sub>2</sub>に電子線を照射し、その耐放射線性について検討を行い、宇宙空間での利用の可能性を論じた。

最初に、太陽電池効率向上への寄与が指摘されているNaの関与とCuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>の形成との関連を明らかにするため、CuInSe<sub>2</sub>、およびCu(In,Ga)Se<sub>2</sub>の成膜時にNaを意図的に添加し、その効果を評価した。その結果、Na添加量の増加に伴って、薄膜中のCu量が徐々に減少していき、結晶構造がカルコパイライト構造からOVC(ordered vacancy compound)構造に変化することが明らかとなった。このことから、Na添加によりCuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>、Cu(In<sub>0.6</sub>Ga<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3.5</sub>が形成されることが判明し、両者の関連が明らかになった。また、Naの添加量を変えることにより、薄膜の組成と結晶構造を自由に制御できることが分かった。

次に、他のアルカリ金属(K, Li)による効果、および前述のNaによるCuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>の形成過程を調べた。その結果、K添加ではNa添加と同様な変化が観測されたが、Li添加の場合はCu<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>InSe<sub>2</sub>が形成されることが明らかになった。アルカリ金属の種類により組成変化が異なる原因は、各元素の偏析および相分離の違いにより、Cuの取り込み量が異なるためと推察された。次に、CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>の形成過程の検討を行った。その結果、Cuの減少は成長表面におけるCu-Seの脱離反応によるものと推測され、これは成長膜への荷電粒子の入射により促進されていることが分かった。

上述の新しい組成制御法を活用し、未だ基礎物性が解明されていないCu(In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3.5</sub>薄膜を作製し、その基礎的特性の評価を行い、結晶構造、バンドギャップ等を明らかにした。

次に、CuInSe<sub>2</sub>単結晶薄膜にイオン注入を用いてMgを系統的に導入し、電気特性の制御を試みた。注入アニール後の伝導型はn型で、キャリア濃度は注入量の増加と共に直線的に増加した。よって、CuInSe<sub>2</sub>中でMgはドナーとして働くことが明らかとなり、その活性化エネルギーとして53meVが得られた。CuInSe<sub>2</sub>への不純物注入に関しては従来少数の報告があるが、キャリアの活性化率、活性化エネルギー等は全く明らかにされておらず、本研究により、初めて、不純物の導入効果について詳細な特性が明らかとなった。

最後に、CuInSe<sub>2</sub>単結晶薄膜に2MeVの電子線を照射し、その電気特性への影響を評価した。その結果、照射量が10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup>以下では、キャリア濃度、ホール移動度の両方とも、ほとんど変化しないことが分かった。照射量が10<sup>17</sup>cm<sup>-2</sup>を越えると、キャリア濃度、ホール移動度の両方が少しずつ減少し、キャリア消滅速度(Carrier removal rate)として1cm<sup>-1</sup>が得られた。この値はGaAsなどIII-V族化合物半導体に比べて小さな値であった。これらの結果をもとにCuInSe<sub>2</sub>太陽電池の耐放射線性について検討を行った。