

		紹介教員氏名	若原 昭 浩
申請者氏名	山 本 幸 男		

論 文 要 旨 (博士)

論文題目	Chalcopyrite Thin Films Prepared by Vacuum Deposition Processes for Photovoltaic Device Application (真空堆積法によるカルコパイライト薄膜の形成と光起電力素子への応用)
------	---

(要旨 1, 200字程度)

太陽光発電システムを実用化するためには、低価格で高性能な太陽電池を開発することが重要である。中でもその将来性ゆえに急速に注目されているのがCuInSe<sub>2</sub>系カルコパイライト半導体である。しかしこれらの薄膜で光電変換素子として適したものを得ようとする場合、真空環境下での適切な作製方法は未だ確立されていない。本論文は3種の真空成膜法(RFスパッタ法、レーザーアブレーション法、共蒸着法)によってこれらCuInSe<sub>2</sub>系薄膜を作製し、その基礎特性を実験的に検討した結果について述べたものである。

最初に、高周波スパッタ法により、単結晶Si基板の上にCu(In,Ga)Se<sub>2</sub>薄膜を作製することを試みた。薄膜は作製時のSi基板の温度に依存することなく、ほぼ化学量論組成(ストイキオメリー)を保つことがわかった。またこの薄膜はSi基板の面方位にも関係せず、(112)面に強く配向したカルコパイライト構造となっていた。

次に共蒸着法を用いてCu(In,Ga)Se<sub>2</sub>薄膜を作製し、Se対金属の比(SMR)を制御パラメータとして導入した。その結果、1段階プロセスでは高品質薄膜を得るための最適SMR値が存在することが判明した。また3段階プロセスでは、Se量を増加させるにつれて(220/204)面への配向が顕著になることがわかった。加えて薄膜形成中に加わるNaの量が多くても少なくても、今度は(112)面への配向が強まることも判明した。

続いてRFスパッタ法によりCuGaSe<sub>2</sub>薄膜の作製を試みた。その際成膜コストを低減させる目的で2種の二元化合物(Cu<sub>2</sub>Se, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)粉末を混ぜて固めたターゲットを用いた。実験の結果、化合物の混合比を[Cu<sub>2</sub>Se]/[Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>]=4.5とした場合にストイキオメトリックなものが得られ、その結晶は(112)面に強く配向したカルコパイライト構造であった。また、この薄膜は10<sup>4</sup>cm<sup>-1</sup>以上の大きな光吸収係数を持ち、バンドギャップは1.7eVであった。

今度は、RFスパッタ法によりCuInS<sub>2</sub>薄膜の作製を試みた。用いたターゲットは2種の二元化合物(Cu<sub>2</sub>S, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)粉末を混ぜて固めたものである。実験の結果、化合物の混合比を[Cu<sub>2</sub>S]/[In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]=1.5とした場合にストイキオメトリックな薄膜が得られ、(112)面に強く配向したカルコパイライト構造となった。また、バンドギャップは1.52eVとなり、光吸収係数も10<sup>4</sup>cm<sup>-1</sup>以上を示した。

また、同じくRFスパッタ法を用いてCuIn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>薄膜の作製を試みた。その際、4種の二元化合物(Cu<sub>2</sub>Se, Cu<sub>2</sub>S, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)粉末を混ぜて固めたターゲットを用いた。その結果、混合比を変化させることによりCuInSe<sub>2</sub>からCuInS<sub>2</sub>までの薄膜の作製が可能であることがわかった。これにともなって(112)面への配向が強まり、結晶粒径も増大した。また、Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)Se<sub>2</sub>系に見られるようなbowing効果は観測されなかった。

次にXeClエキシマレーザーを用いたアブレーション法によりCuInSe<sub>2</sub>薄膜の作製を試みた。成膜速度は最大120Åにも達し、ターゲットの組成を正確に反映した組成の薄膜が形成された。同薄膜には強い(112)面への配向が見られ、結晶はきれいな柱状のものであった。また光吸収係数も10<sup>4</sup>cm<sup>-1</sup>以上の大きな値を示し、バンドギャップの値も1.01eVとなり他の研究例と比べても遜色がない。

最後にArFエキシマレーザーによるアブレーション法を用いて、4種類の二元化合物粉末を混合させて作ったターゲットからCuIn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>薄膜を作製した。その結果薄膜はすべて強い(112)面への配向を伴ったカルコパイライト構造を有し、バンドギャップは1.01eV(CuInSe<sub>2</sub>)から1.52eV(CuInS<sub>2</sub>)まで直線的に変化していた。また、混晶状態においては結晶粒のサイズが小さくなることもわかった。