

近接昇華法による Te 系カルコパイライト材料  
の作製と  $\text{AgGaTe}_2$  太陽電池の開発  
Preparation of Te-based Chalcopyrite Materials by  
the Closed Space Sublimation  
and Application to  $\text{AgGaTe}_2$  Solar Cells

2017 年 2 月

宇留野 彩  
Aya URUNO



近接昇華法による Te 系カルコパイライト材料  
の作製と  $\text{AgGaTe}_2$  太陽電池の開発  
Preparation of Te-based Chalcopyrite Materials by  
the Closed Space Sublimation  
and Application to  $\text{AgGaTe}_2$  Solar Cells

2017 年 2 月

早稲田大学大学院 先進理工学研究科  
電気・情報生命専攻 電子・光子材料学研究

宇留野 彩  
Aya URUNO





# 目次

第 1 章 序章.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 本論文の目的.....	11
1.3 本論文の構成.....	13
第 2 章 Te 系カルコパイライト材料の状態図に関する検討.....	17
2.1 2 成分系状態図.....	17
2.2 3 成分系状態図.....	31
2.3 $\text{Ag}_2\text{Te}$ - $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ 系擬 2 元系状態図の解析.....	37
第 3 章 近接昇華法による Te 系カルコパイライト材料作製における留意点....	49
第 4 章 Te 系カルコパイライト化合物薄膜の結晶成長.....	61
4.1 基板に用いた各種材料の原子配列.....	61
4.2 結晶性の良い $\text{AgGaTe}_2$ 薄膜の作製.....	66
4.3 結晶性の良い $\text{AgAlTe}_2$ 薄膜の作製.....	81
4.4 $\text{Ag}(\text{Ga,Al})\text{Te}_2$ の作製とバンドギャップ制御.....	92
第 5 章 2 段階近接昇華法による p- $\text{AgGaTe}_2$ /n-Si ヘテロ接合構造の作製.....	99
5.1 2 段階近接昇華法によるメルトバックエッチング問題の回避.....	99
5.2 $\text{AgGaTe}_2$ 膜の品質向上と PL 法による光学的特性評価.....	102
5.3 $\text{Ag}_2\text{Te}$ と $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ の供給量比制御による相変化.....	112

第 6 章	AgGaTe <sub>2</sub> の電気的特性の評価と AgGaTe <sub>2</sub> 太陽電池の実現.....	119
6.1	複素インピーダンス解析による AgGaTe <sub>2</sub> の電気的特性評価....	119
6.2	p-AgGaTe <sub>2</sub> /n-Si 構造太陽電池の作製と特性評価.....	124
6.3	n-ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> /p-AgGaTe <sub>2</sub> 構造太陽電池の作製と特性評価.....	128
第 7 章	結論.....	137
謝辞.....		143
参考文献.....		145
業績リスト.....		151

## 第1章 序章

### 1.1 研究背景

福島第一原子力発電所事故以降、環境問題やエネルギー問題の解決策として太陽光発電が注目を集めている。直接太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換できる太陽電池を利用した太陽光発電は、温室効果ガスの排出もなく、クリーンなエネルギー発電である。太陽電池は材料ごとに、アモルファスシリコン太陽電池、結晶シリコン太陽電池、III-V 族系化合物太陽電池、II-VI 族系化合物太陽電池、有機太陽電池などに分類される。図 1.1 に 2016 年 8 月時点までの種類別にみた太陽電池の変換効率(ラボスケール)の世界記録の推移[1]を示す。図 1.1 では、太陽電池の種類は 4 つに大別され、色分けされている。すなわち、III-V 族系化合物太陽電池が含まれる多接合型太陽電池(紫色)、結晶シリコン太陽電池(青色)、アモルファスシリコン太陽電池や II-VI 族系化合物太陽電池が含まれる薄膜太陽電池(緑色)、有機太陽電池などが含まれる次世代型太陽電池(橙色)に大別されている。

古くから研究開発が行われている結晶シリコン太陽電池は、インゴットの作製や pn 接合作製技術などが成熟しており長年の実績と信頼があるため、個人住宅や公共用施設に現在最も展開されている[2,3]。図 1.1 を見ればわかる通り、単接合での結晶シリコン太陽電池の変換効率は、2000 年以降、25%程度でほぼ横ばい状態となっている。結晶シリコン太陽電池の理論限界効率は約 28%[2-4]といわれていることから、これ以上の変換効率向上はあまり期待できない。結晶シリコン太陽電池の理論限界効率が低い理由の一つとして、結晶シリコンのバンドギャップが約 1.1 eV[4,5]しかないことが挙げられる。太陽光エネルギースペクトルから計算した太陽光を吸収するのに最適なバンドギャップの値は約 1.4

# Best Research-Cell Efficiencies

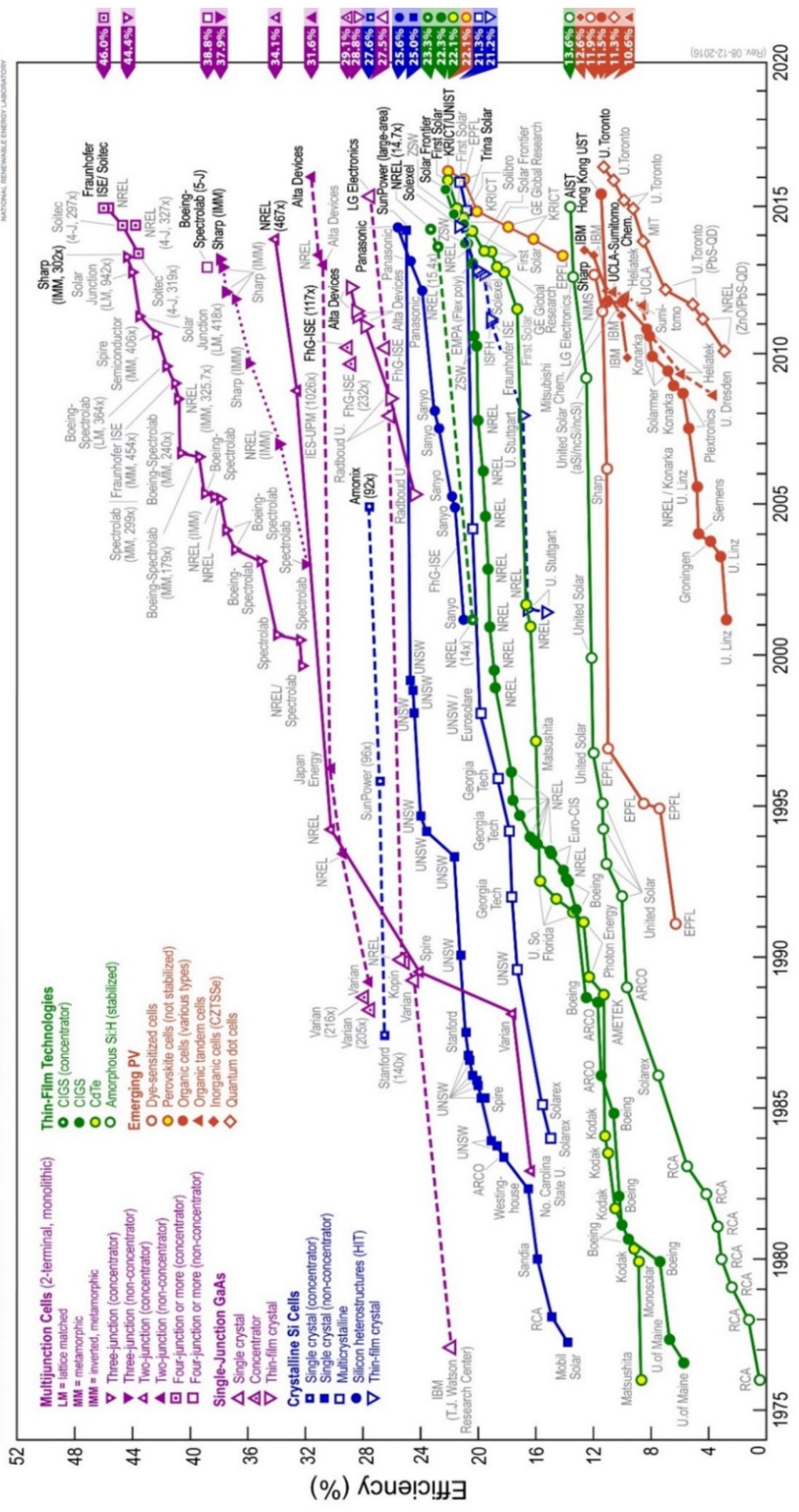


図1.1 太陽電池の変換効率推移 [1]

eV[2-4]である。近年、エネルギー幅の広い太陽光エネルギースペクトルと太陽電池材料の光吸収スペクトルとの整合をとるため、結晶シリコン太陽電池の上に、シリコンよりもワイドなバンドギャップ材料による太陽電池を接合した 2 接合(多接合)太陽電池の開発も行われている[6,7]。

F. Meillaud らは 2 接合太陽電池において、ボトムセルとトップセルのバンドギャップと理論限界効率の関係を計算で求めた[4]。その結果を図 1.2 に示す。縦軸はボトムセルのバンドギャップ、横軸はトップセルのバンドギャップを示している。図 1.2 をみると約 1.1 eV を持つ結晶シリコン太陽電池の上に接合するトップセルの吸収層のバンドギャップは約 1.7eV が適していることがわかる。

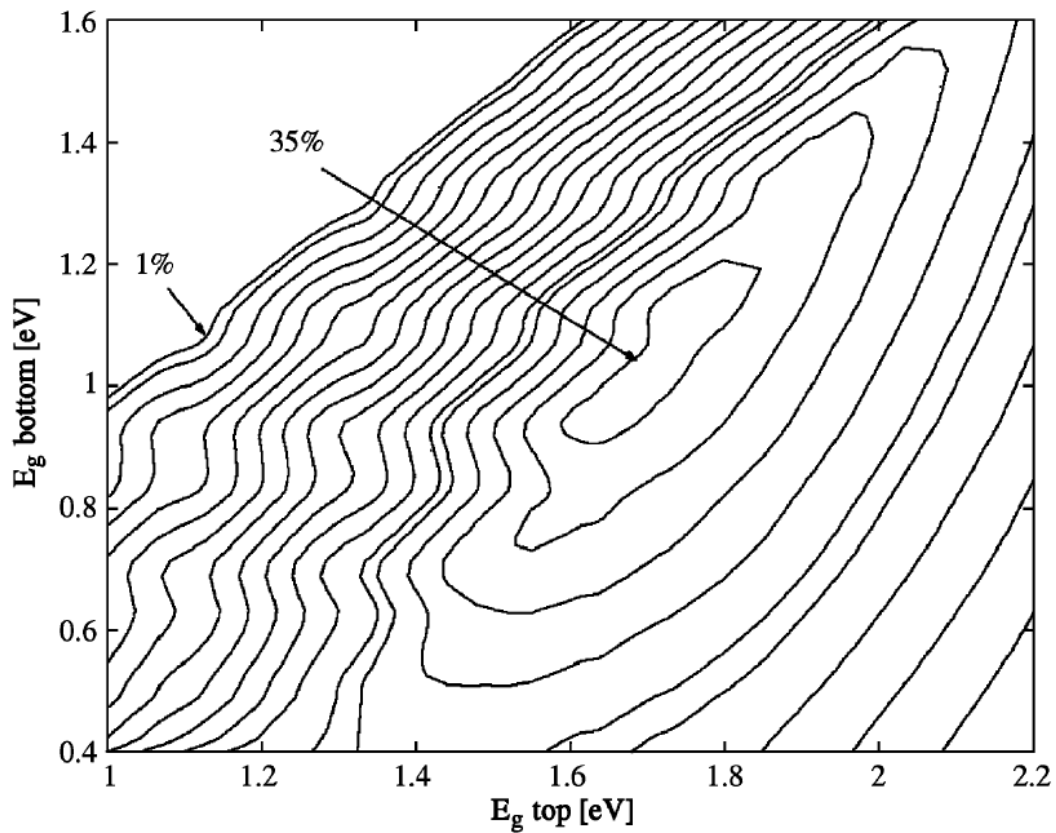


図 1.2 2 接合太陽電池における理論限界効率[4]

図 1.3 に、主な太陽電池材料の室温での光吸収係数[3]を示す。結晶シリコンは間接遷移型半導体であるため、他の太陽電池材料と比べて、光吸収係数が低い。そのため、シリコン太陽電池を作製する際には約 300  $\mu\text{m}$  ほどの厚みのウェハが必要である[2]。一方で、直接遷移型半導体を用いた III-V 族系化合物太陽電池(GaAs)、II-VI 族系化合物太陽電池(CuInSe<sub>2</sub>, CdTe)は、シリコンに比べ光吸収係数が大きい。特に CuInSe<sub>2</sub> は Si の約 100 倍も光吸収係数が大きく、これらの材料をもちいた場合、太陽電池の厚さは 3~6  $\mu\text{m}$  で十分と考えられる[2,3,8,9]。そのため、薄膜化が可能であり、ビルの形状に合わせて設置したりすることも可能となる。

主に GaAs や InP などの材料を用いる III-V 族系化合物太陽電池[10,11]は、高効率で放射線耐性に優れていることから、宇宙用太陽電池として開発がさかんに行われている[2,3]。更なる高効率化のため、現在は、波長感度帯域の広域化を実現した多接合型太陽電池が主流となっている。3 接合や 4 接合のセルで 40%

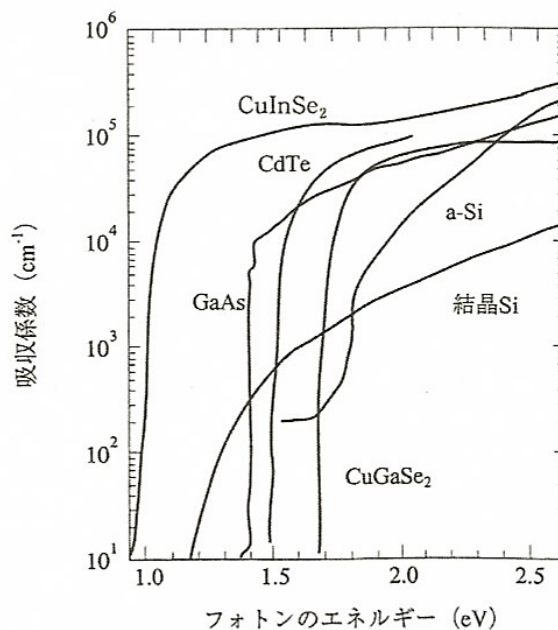


図 1.3 主な太陽電池材料の室温での光吸収係数[3]

近い変換効率を記録している[13]。高性能だが、製造コストが高く、地上用の太陽電池には向いていないといった特徴を持つ。

II-VI 族系化合物太陽電池は、II-VI 族化合物である CdTe やその派生である I-III-VI<sub>2</sub> 族化合物(CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>)などを材料に用いた太陽電池である[8,9,12,14-17]。簡易的な方法で作製することで、製造コストが低い太陽電池を実現しており、近年 Si 系太陽電池に代わる地上用の太陽電池として注目が集まっている。変換効率は 22%程度と結晶シリコン太陽電池に比べてやや低いものの、ここ数年をみると記録が伸び続けていることがわかり、今後も向上の可能性が示唆される。以下にその代表例である CdTe 太陽電池と CuInSe<sub>2</sub> 系太陽電池の特徴や構造などを示す。

CdTe 太陽電池は、アメリカや中国などで広く普及しており、世界トップシェアを誇る太陽電池のひとつである。CdTe の室温におけるバンドギャップは 1.45 eV[18]であるので、高効率太陽電池材料として大変期待できる。図 1.4 に代表的な CdTe 太陽電池の構造を示す。ガラス基板上に透明電極(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO))、バッファ層(CdS)、光吸収層(CdTe)、コンタクト層の順で形成されている[3]。この構造は、ガラス基板側から光を入射する構造となっており、これをスーパーストレート型と呼ぶ。この構造の太陽電池は表面がガラス基板となるため耐久性に優れており、雨風にさらされる家庭の屋根などの屋外に設置する太陽電池として活用することが出来る。それぞれの層の作製方法や必要な膜厚について述べる。透明電極(ITO)は、主にスパッタ法や化学気相堆積(CVD)法によって作製されており、膜厚は 0.5~1.5 μm である。n 型層である CdS は、溶液成長法やスパッタ法を用いて形成され、膜厚は 0.03~0.2 μm である。CdTe 層の膜厚は 2~5 μm 程度で、作製方法は近接昇華法が主流である[3,14,15]。

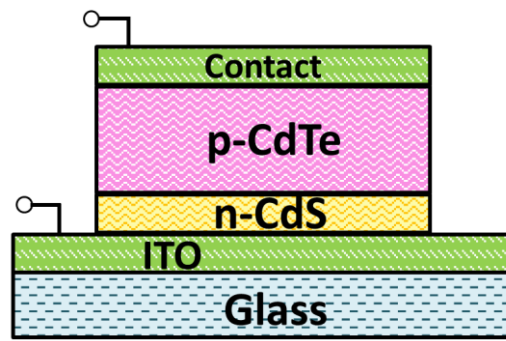


図 1.4 CdS/CdTe 太陽電池の主な構造[3]

近接昇華法とは物理的気相蒸着法の一つであり、原料と基板を数 mm という近距離で向かい合わせに配置し、原料と基板との温度差により薄膜を形成する方法である。装置自体が安価であること、原料使用効率が高いこと等の特長を有している。さらに、この方法を用いることにより比較的低温(350~550°C)で CdTe 薄膜を形成することができるため、基板として低コストであるソーダライムガラスを用いることも可能となる。製造コストや材料コストを抑えることができるため、近接昇華法で作製することで低コスト太陽電池を実現できる。

アメリカでは、世界的に見ても低コスト CdTe 太陽電池の商業化が進んでいる。特に 1999 年に創立された First solar 社は、2003 年時点で年間生産能力が 2MW となった。さらに、2009 年には 1GW を超え、世界の太陽電池生産企業の一つとなった。モジュールの変換効率も 2002 年の 7.5%から 2009 年には 11%と徐々に伸ばした。最近ではセルスケールで 22.1%の変換効率を記録(2016 年 4 月時点)し、CdTe 太陽電池の世界記録を保持している[1]。First solar 社では、CdTe の作製方法に関して近接昇華法を応用しており、ガラス基板を装置に搬入して 2 時間半程度で太陽電池モジュールが完成するといわれている。この効率的な生産ラインが更なる低コスト化を生み出している。

日本国内では松下電器産業株式会社[19]が 1980 年代に化合物太陽電池として



世界初の CdTe 太陽電池の商品化に成功したが、毒性のある Cd を利用していることが要因の一つとなり、20 年以上前に開発が中断された。一方 First Solar 社は太陽電池にした段階では CdTe は封止されているため、日常生活において Cd が外に漏れる可能性はほとんどないと主張している。さらに販売した CdTe 太陽電池を使用後に無償で引き取り、リサイクルする制度を導入し、Cd への危険性を回避する対策をとっている。しかし、生産された太陽電池のすべてが将来どのように破棄されるのかわからないため Cd の毒性への問題は解消された訳ではないと考えられる。

CuInSe<sub>2</sub> などの I-III-VI<sub>2</sub> 族化合物はカルコパイライト構造をとっており、その結晶構造を図 1.5 に示す。水色が I 族、黄色が III 族、緑色が VI 族の原子を示している。カルコパイライト構造は、閃亜鉛鉱構造を縦に 2 つ繋げたような構造になっている。表 1.1 に I-III-VI<sub>2</sub> 族化合物の格子定数の一覧を示す。表 1.1

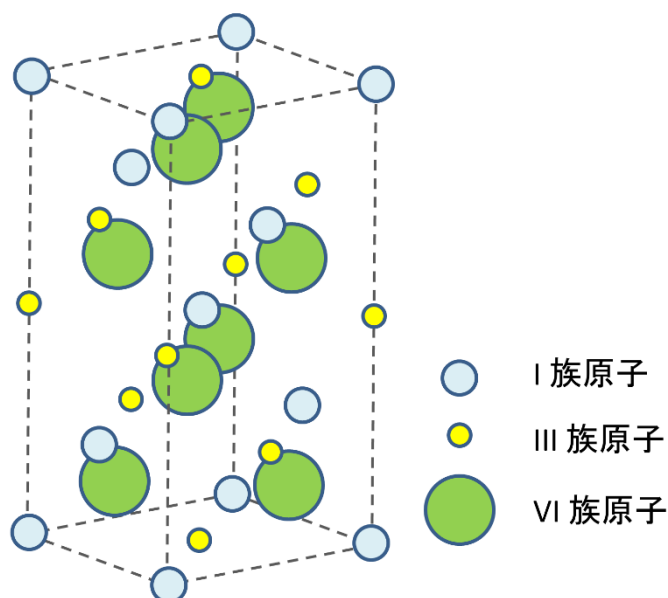


図 1.5 カルコパイライト結晶構造

表 1.1 各種カルコパイライト材料と格子定数の関係[20]

	$a[\text{\AA}]$	$c[\text{\AA}]$	$c/a$
CuAlSe <sub>2</sub>	5.61	10.90	1.95
CuAlTe <sub>2</sub>	5.96	11.78	1.98
CuGaS <sub>2</sub>	5.35	10.47	1.96
CuGaSe <sub>2</sub>	5.61	10.99	1.96
CuGaTe <sub>2</sub>	5.99	11.91	1.99
CuInS <sub>2</sub>	5.52	11.06	2.01
CuInSe <sub>2</sub>	5.77	11.55	2.00
CuInTe <sub>2</sub>	6.17	12.34	2.00
AgAlSe <sub>2</sub>	5.96	10.75	1.81
AgAlTe <sub>2</sub>	6.30	11.83	1.88
AgGaSe <sub>2</sub>	5.97	10.88	1.82
AgGaTe <sub>2</sub>	6.28	11.94	1.90
AgInSe <sub>2</sub>	6.09	11.67	1.92
AgInTe <sub>2</sub>	6.41	12.56	1.96

より、CuInSe<sub>2</sub>の格子定数は  $a = 5.77 \text{ \AA}$ 、 $c = 11.55 \text{ \AA}$  であり、 $c/a \approx 2$  となっている。CuInSe<sub>2</sub>の室温でのバンドギャップは  $1.04 \text{ eV}$ [20]であり、この値は太陽電池に適しているとされるバンドギャップに対して小さい。そのためバンドギャップが  $1.68 \text{ eV}$ [20]である CuGaSe<sub>2</sub>との混晶を用いることでバンドギャップ制御を行うことが現在の主流となっている。Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>太陽電池は、セルスケールで  $22.3\%$ の変換効率を記録(2016年4月時点)し、商品化も実現している。

図 1.6 に Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>太陽電池の基本的な構造を示す[2,3]。ガラス基板の上に裏面電極(Mo)、光吸収層(Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>)、バッファ層(CdS)、高抵抗バッファ層・透明導電膜(ZnO, ZnO:Al)、反射防止膜(MgF<sub>2</sub>)、コンタクト層を積み重ねた構造となっている。この構造は、ガラス基板と逆側から光を入射する構造となっ

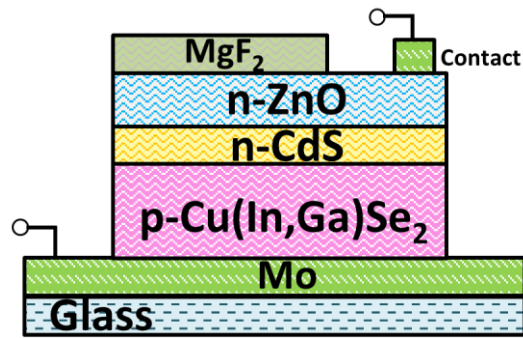


図 1.6 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 太陽電池の主な構造[3]

ており、サブストレート型と呼ぶ。Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 太陽電池においてスーパーストレート型を採用しない理由として、光吸収層の作製温度が高温であることが挙げられる。Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> の作製温度は一般的に 500~550°C と比較的高温である。そのため、スーパーストレート型で作製した場合、光吸収層堆積時に、バッファ層と Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 層の界面で相互拡散が起こってしまい、結果として良質な太陽電池を得ることは困難となる。このサブストレート型太陽電池は、耐久性に不安があるが、基板材料はガラスである必要がないため、基板の種類をガラスよりも薄くて軽いものを用いることで、簡易的に太陽電池の軽量化や薄型化が可能となるメリットを持つ。

それぞれの層の作製方法や必要な膜厚について述べる。裏面電極(Mo)は、主にスパッタ法を用いて形成される。Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 層は、同時蒸着法やセレン化法を用いて作製され、膜厚は 1.5~2.5 μm 程度である。CdS は、溶液成長法を用いて形成されることが多く、膜厚は 50 nm 程度である。高抵抗バッファ層/透明導電膜はスパッタ法を用いて形成されることが多く、膜厚は 0.5~1.5 μm である。

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 太陽電池も、毒性のある Se を用いているという問題がある。また一般的に Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 吸収層は多結晶膜を用いており、結晶性は良くない。結晶性を向上させられれば、電気的特性も向上し、変換効率がさらに向上できる

と考えられる。

以上のことから、より環境に配慮した新材料を用いた太陽電池の開発が急務である。本研究では CdTe の Cd を I-III 族に置き換えたカルコパイライト構造を持つ I-III-Te<sub>2</sub> 材料に着目した。作製方法は CdTe 太陽電池を低コストで作製することが可能な近接昇華法を採用し、低コストかつ環境に配慮した新しい太陽電池デバイスの開発を目指すこととした。蒸気圧が高く毒性のある Se を含んでいない Te 系カルコパイライト材料は、CuInSe<sub>2</sub> をはじめとする Se 系カルコパイライト材料に比べ、近接昇華法を適応させることが容易だと考えられる。材料の安全性の面に関しても秀でた材料であると考えられる。

## 1. 2 本論文の目的

表 1.2 に各種 Te 系カルコパイライト材料の室温におけるバンドギャップを示す[20-22]。表 1.2 に示すように、Te 系カルコパイライト材料のバンドギャップは 1~2 eV の間にあることがわかる。中でもバンドギャップが 1.32 eV である AgGaTe<sub>2</sub>(格子定数 :  $a = 6.29 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.94 \text{ \AA}$ ,  $c/a \cong 1.90$  [20])は、その値から太陽電池材料として適している。また、バンドギャップが 2.27 eV である AgAlTe<sub>2</sub>(格子定数 :  $a = 6.30 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.83 \text{ \AA}$ ,  $c/a \cong 1.88$  [20])との混晶はバンドギャップを 1.3eV から 2.3eV までの範囲で制御可能なため、太陽電池応用に最適な値(1.4eV)へ近づけることができる。また Si 太陽電池のトップセルとしても適した太陽電池にすることも可能となる。

本研究の目的は大きく 2 つに分かれる。1 つめは AgGaTe<sub>2</sub>、AgAlTe<sub>2</sub> を近接昇華法よって作製し、得られた知見をもとに Ag(Ga,Al)Te<sub>2</sub> 混晶作製を行うことである。特に界面特性はデバイス応用のために重要であると考えられるため、様々な基板の上に AgGaTe<sub>2</sub>、AgAlTe<sub>2</sub> を作製し配向性の相違について詳細に解明

表 1.2 各種 Te 系カルコパイライト材料とバンドギャップの関係[20-22]

	Eg [eV]
CuAlTe <sub>2</sub>	2.06
CuGaTe <sub>2</sub>	1.23
CuInTe <sub>2</sub>	1.06
AgAlTe <sub>2</sub>	2.27
AgGaTe <sub>2</sub>	1.32
AgInTe <sub>2</sub>	0.95

した。

2 つめの目的は、 $\text{AgGaTe}_2$  の太陽電池材料としての有望性を明らかにするため、 $\text{n-Si}$  基板の上に  $\text{AgGaTe}_2$  を堆積させた  $\text{pn}$  ヘテロ接合構造や、実際のデバイス構造に近い  $\text{n-ZnIn}_2\text{S}_4/\text{p-AgGaTe}_2$  太陽電池構造を作製し、太陽電池特性を評価することである。 $\text{pn}$  ヘテロ接合構造を作製する際、 $\text{Si}$  と  $\text{Ga}$  が反応し、 $\text{Si}$  基板が削られてしまう問題(メルトバックエッチング)を解決するため、2 段階近接昇華法という方法を新たに提案した。太陽電池構造は、 $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  太陽電池と同じくサブストレート型を用いた。これは  $\text{AgGaTe}_2$  の近接昇華法における成膜温度が  $800^\circ\text{C}$  程度と高温であることに起因している。

### 1. 3 本論文の構成

本論文は全7章から構成されている。以下に各章の概要を示す。

第1章「序章」では、研究背景としてカルコパイライト化合物の基礎物性を述べ、さらに CdTe や CuInSe<sub>2</sub> などの化合物薄膜太陽電池の研究現状を整理し、Te 系カルコパイライト材料の研究の意義や本博士論文の研究目的を明確にした。

第2章「Te 系カルコパイライト材料の状態図に関する検討」では、本研究の高品質薄膜作製において基本となるカルコパイライト材料の擬2元系状態図について論じた。状態図を理解することは、化合物や相の状態を予測するのに大変重要である。特に本研究のような3元化合物は構成元素の蒸気圧が異なるため、固溶体を制御することは難しい。本論文ではカルコパイライト材料の擬2元系状態図を理解し、カルコパイライト単相作製に向けて知見を得ることとした。

まず状態図の基礎となる合金の2成分系状態図や3成分系状態図について具体例を挙げて論述した。その後 Ag<sub>2</sub>Te-Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系擬2元系状態図の解析を行い、薄膜作製に資するカルコパイライト構造以外の生成物について整理した。また、CuInSe<sub>2</sub> の擬2元系状態図と比較し、AgGaTe<sub>2</sub> の結晶性に関する優位性についても検討している。

第3章「Te 系カルコパイライト材料の近接昇華法の作製における留意点」では、Te 系カルコパイライト作製における留意点について、各元素の蒸気圧曲線を比較しながら議論した。

CdTe の場合、Cd と Te の蒸気圧が比較的近いことから、近接昇華法を用いて

もストイキオメトリ制御が容易である。しかし、Te系カルコパイライトの場合、各元素の蒸気圧が大きく異なることから、ストイキオメトリ制御が困難であると推定される。本研究ではボートの密閉性や、原料組成比に着目することで、ストイキオメトリの保たれた結晶性の良い薄膜の作製を試みた。

第4章「Te系カルコパイライト化合物薄膜の結晶成長」では、 $\text{AgGaTe}_2$ 、 $\text{AgAlTe}_2$ 、 $\text{Ag}(\text{Ga},\text{Al})\text{Te}_2$ の近接昇華法による作製とそれぞれの薄膜の結晶性についてまとめた。

具体的にはサファイア基板上、Si基板上などの様々な基板上に  $\text{AgGaTe}_2$ 、 $\text{AgAlTe}_2$  薄膜を作製した。基板の種類や面方位を変化させることでカルコパイライト材料の配向を制御できるかについて検討した。その結果を基に、 $\text{Ag}(\text{Ga},\text{Al})\text{Te}_2$  作製も行った。特に、原料の  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ga})$  比を変化させることで、作製した膜内の  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ga})$  比が制御できるかについて検討した。

第5章「2段階近接昇華法による p- $\text{AgGaTe}_2$ /n-Si ヘテロ接合構造の作製」では、メルトバックエッチングの抑制と濡れ性の改善を実現した 2段階近接昇華法について論じた。その本質は、メルトバックエッチングの原因である Ga を含まない  $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層を Si 基板上に形成し、その後  $\text{Ag}_2\text{Te}$  と  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  を混ぜ合わせたものを原料として用いることで、 $\text{AgGaTe}_2$  を形成するものである。成膜条件の中でも特に  $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の膜厚や  $\text{Ag}_2\text{Te}$  と  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  のソース原料比について留意しながらサンプルを作製することで、Si との界面が急峻でありかつ高品質な  $\text{AgGaTe}_2$  単膜を得ることを試みた。さらに得られた膜の光学的特性評価も行った。



第6章「AgGaTe<sub>2</sub>の電気的特性の評価と太陽電池の実現」では、AgGaTe<sub>2</sub>太陽電池の開発を行い、AgGaTe<sub>2</sub>膜のp型光吸収層としての有望性を明らかにした。AgGaTe<sub>2</sub>膜の複素インピーダンス測定や、p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si構造の太陽電池デバイス特性について論じた。またZnO:Al/n-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/p-AgGaTe<sub>2</sub>/Mo太陽電池構造の作製も行い、将来的なデバイス応用のための知見を得ることも試みた。

第7章「結論」では本研究で得られた知見についてまとめた。



## 第2章 Te系カルコパイライト材料の状態図に関する検討

### 2.1 2成分系状態図

第1章でも述べた通り、本研究で用いるような  $\text{AgGaTe}_2$  は構成元素の蒸気圧が異なるため、固溶体を制御することは難しい。そこで本章では  $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$  系擬2元系状態図の解析を行うことで、 $\text{AgGaTe}_2$  の熱力学的特徴を探索し、また近接昇華法を用いて作製する際に得られる化合物や相の状態を予測することとした。 $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$  系擬2元系状態図のような複雑な状態図も、部分的にみることによって基本的な状態図の集合体として読み解くことが出来る。よって本節では水の1成分状態図について軽く触れ、状態図の基本的な見方を説明した後、状態図の基礎となる合金の2成分系状態図について、具体例とともに記していく[23,24]。

1つの系を構成するもとの物質を「成分」と呼ぶ。つまり水のみ系(図2.1)は1成分系、CuとZnの合金からなる系は2成分系となる。物質と状態の二つを考慮した場合、「相」と呼ばれる。実際に水は氷や水蒸気の状態があり、1成分系でも様々な相を持つ。1成分系の場合、圧力と温度の2つの状態変数により、状態図を描く。図2.1に水の状態図を示す。横軸が温度で縦軸が圧力である。図2.1で書かれたS, L, Gはそれぞれ固相, 液相, 気相を示している。

圧力が1 atm一定の場合について考える(図2.1で赤い点線で示した)。固相(氷)を熱すると、点Dに達し、点Dの温度で融解が起こり、液相(水)に変化する。このときすべて液相に変化するまで温度は一定となる。全部液相になった後、再び温度上昇し、点Eの温度で沸騰し始め、気相(水蒸気)となる。

2つ以上の相間が平衡状態にあることを「相平衡」という。相平衡に関する最

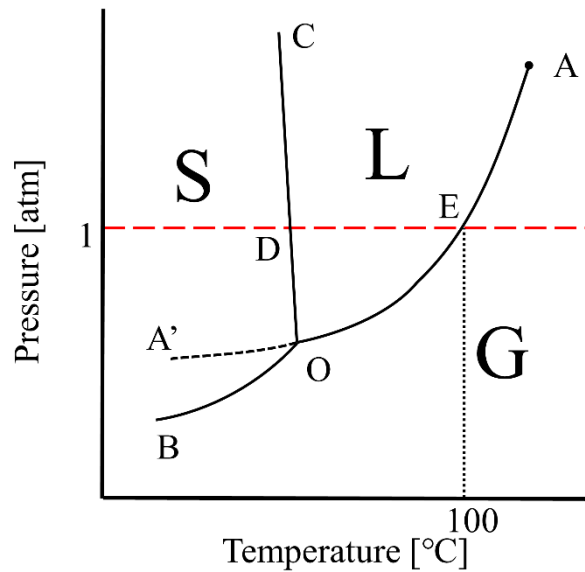


図 2.1 水の状態図

も一般的な法則が「相律」と呼ばれ、1874 年ごろに J. W. Gibbs によって提唱された。系の成分の数を  $C$ 、相の数を  $P$ 、系の自由度を  $F$  とした時、以下の式が成り立つ[23,24]。

$$F = C - P + 2 \quad (2.1)$$

図 2.1 のような水のみ系の場合、1 成分系であるので、 $C = 1$  となり、上式は、以下の式となる。

$$F = 3 - P \quad (2.2)$$

図 2.1 で S, L, G と示した領域は、それぞれ固相、液相、気相のみが存在し、 $P = 1$  なので、自由度  $F = 2$  となる。つまり温度と圧力の 2 つの変数を自由に変化させることができる。

曲線 OA 上では液相と気相、曲線 OB 上では固相と気相、曲線 OC 上では固相と液相が同時に共存している。この曲線はそれぞれ蒸気圧曲線、昇華曲線、融解曲線と呼ぶ。この曲線上では、 $P = 2$  となり、自由度  $F = 1$  となる。つまり、

温度と圧力どちらか一方が決まれば、他方も決まる。

点 O では、固相、液相、気相の 3 つの相が共存している。この点では自由度  $F=0$  となり、温度も圧力も物質に固有の定数となる。このような点は 3 重点と呼ばれる。

続いて状態図の基本である合金の 2 成分系状態図について述べる。2 成分系の場合は、(2.1)式において  $C=2$  あるため、以下の式のようになる。

$$F = 4 - P \quad (2.3)$$

上式より、2 成分系での自由度は最大で 3 となる。つまり、圧力と温度の他に、量比が状態変数として加わる。2 成分の場合片方の量比が決まれば、もう片方の量比も必然的に決まるため、量比の変数は 1 である。2 成分系では圧力、温度、量比の 3 つの変数が存在するため、3 次元の状態図となってしまう。一般的には、どれか 1 つを固定して、2 次元の状態図として表す。本節では、圧力を 1 atm 一定とし、縦軸を温度、横軸を濃度で描いた 2 成分状態図について取り扱う。よって、相と自由度の関係は系の自由度を  $F'$  として以下の式で表すことが出来る。

$$F' = 3 - P \quad (2.4)$$

完全な状態図はすべての相について示すが、簡略化のため 2 つの相について取り扱うことが多い。本論文では、その中でも広く研究が行われている固相-液相平衡の 2 成分系状態図について論じる。固相-液相平衡の 2 成分系状態図だけでも以下のように 5 通りに分類することができる[23]。

- ① 2 成分が液相ではあらゆる濃度で溶解し、固相では全く溶解しない場合
- ② 2 成分が液相ではあらゆる濃度で溶解し、固相では溶解することはない

が、化合物が存在する場合

③2成分が液相でも固相でもあらゆる濃度で溶け合う場合

④2成分が液相ではあらゆる濃度で溶け合い、固相では限られた範囲でのみ溶け合う場合

⑤2成分が液相では限られた範囲でのみ溶け合い、固相では全く溶け合わない場合

以下にそれぞれについての状態図の例と特徴を述べる。

①2成分が液相ではあらゆる濃度で溶け合い、固相では全く溶け合わない場合

具体例としては、Au-Si系[25], Ag-Si系[25], Al-Sn系[25], Al-Be系[25], Bi-

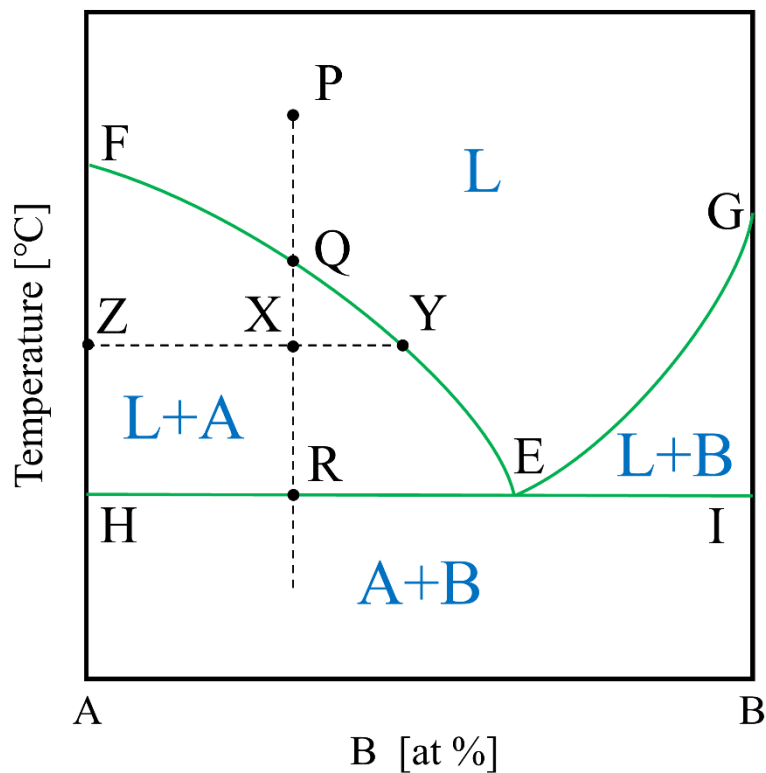


図 2.2 2成分が固相では全く溶け合わない場合の状態図 (共晶反応型)

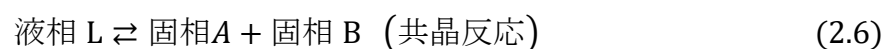
Cd系[25]が挙げられる。図 2.2 に状態図の概略図を示す。L は液相、A は物質 A の固相、B は物質 B の固相である。図 2.2 に示した L+A は液相と A の固相、L+B は液相と B の固相、A+B は A の固相と B の固相が溶け合わずに共存している領域を表す。液相を冷却したときに固相を晶出し始める温度を「凝固点」といい、物質 A のみの凝固点は点 F、物質 B のみの凝固点は点 G となる。曲線 EF と EG は各組成における凝固点を表しており、液相線と呼ばれる。

図 2.2 に示した点 X の位置は、液相 L と A の固相が共存している。この L と A の組成について考える。点 X を基準に引いた水平線が液相線と交わる点を Y、縦軸と交わる点を Z ととる。L と A の組成は、それぞれ点 Y と点 Z の位置で与えられる。

$$\frac{\text{液相Lの量}}{\text{Aの固相の量}} = \frac{\overline{XZ}}{\overline{XY}} \quad (2.5)$$

上記の関係を「てこの規則」といい、水平線 ZXY を連結線という。

点 P にある液相を考える。点 P を冷却していくと、点 Q の温度になった時に凝固が起き、A の固相を晶出する。さらに温度が下がると A の固相がさらに晶出し、残りの液相は B に富み、点 Q から点 E の組成へと変化する。点 R まで温度が下がると、A の固相と点 E の組成をもつ液相が共存する。そして、点 E の組成をもつ固相(A+B)が晶出する。点 E で晶出する固体を、「共晶」と呼ぶ。この共晶は一見すると一つの層に見えるが、A の結晶粒と B の結晶粒が交互に寄せ集まった微細な組織である。そして液相が完全になくなった時、A の固相と共晶が混ざったものができる。水平線 HEI を共晶線といい、点 E を共晶点と呼ぶ。以下に共晶反応の反応式を示す。



②2 成分が液相ではあらゆる濃度で溶け合い、固相では溶け合うことはないが、化合物が存在する場合

この場合は存在する化合物が安定で融点を持つ場合と、不安定で融点を持たない場合の 2 種類の状態図が存在する。

最初に存在する化合物が安定で融点を持つ場合について述べる。具体例として、Mg-Zn 系[25], Au-Sn 系[25], Mg-Sn 系[25], Mg-Si 系[25]が挙げられる。図 2.3 に状態図の概略図を示す。物質 A と物質 B から成る化合物を  $A_2B$  とした。化合物  $A_2B$  の融点、凝固点は極大点 M で示される。化合物  $A_2B$  と同じ組成をもつ液相 L が冷却された場合、点 M に達した時に  $A_2B$  の固相が晶出し、完全に固相となるまで点 M の温度下で一定となる。

図 2.3 の状態図は、図 2.2 で示した共晶反応型の状態図が 2 つ存在すると見

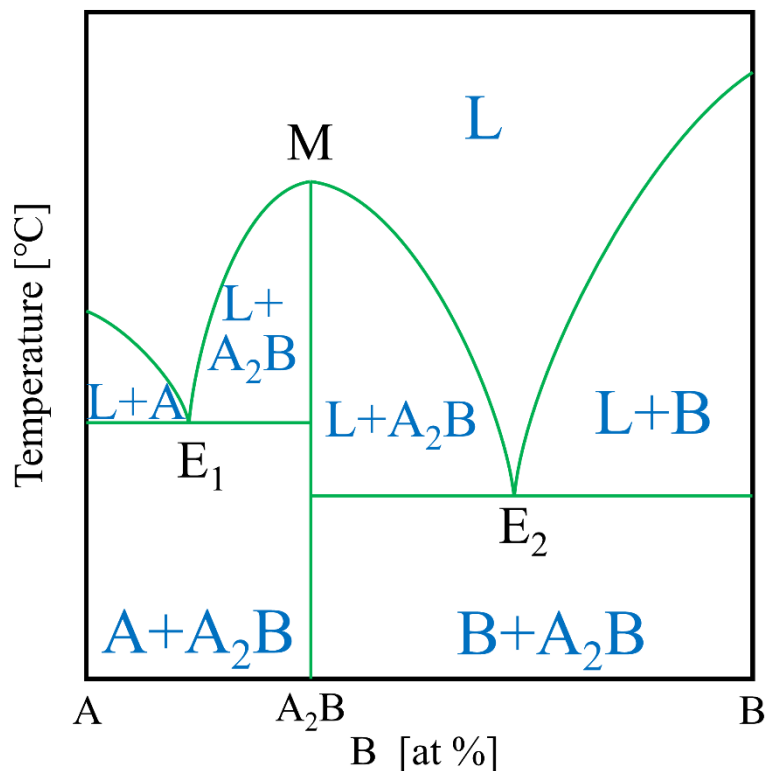


図 2.3 化合物が存在する場合の状態図（共晶反応型）



なすことが出来る。図 2.3 の点  $E_1$  と  $E_2$  がそれぞれ A と  $A_2B$ , B と  $A_2B$  の共晶点となっている。 $A_2B$  よりも A の割合が多い場合 A と  $A_2B$  の共晶が、B の割合が多い場合 B と  $A_2B$  の共晶がそれぞれ共晶点の温度で晶出する。

次に存在する化合物が不安定で融点を持たない場合について述べる。具体例として、Au-Bi 系[25], Au-Sb 系[25], K-Na 系[25]が挙げられる。図 2.4 に状態図の概略図を示す。物質 A と物質 B から成る化合物を  $AB_2$  とした。先ほどの状態図(図 2.3)と比べるとわかるように、化合物  $AB_2$  は融点(凝固点)が存在せず、代わりに水平線 PQR が存在する。水平線 PQR 上では、液相、 $AB_2$  の固相、B の固相の 3 相が共存しており、(2.4)式より自由度  $F = 0$  である。つまり、温度

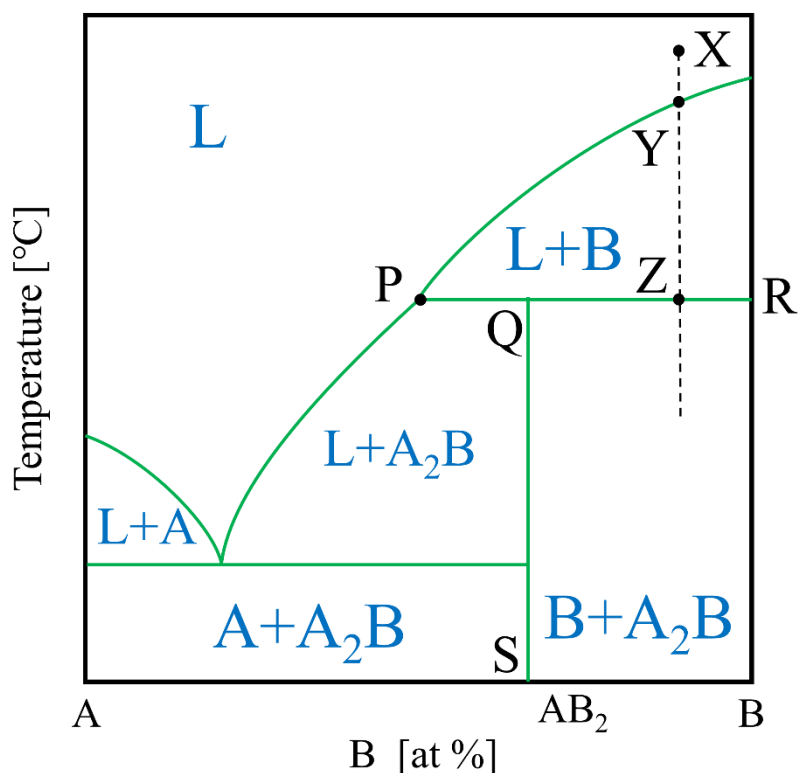
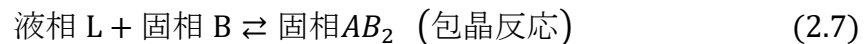


図 2.4 化合物が存在する場合の状態図 (包晶反応型)

も量比も決まっている。液相の組成は点 P で与えられる。この点 P を包晶点という。AB<sub>2</sub> 化合物のみを加熱し、温度が上がる(点 S→点 Q)と、点 Q に達した時、点 P の組成を持つ液相と B の固相に分解する。

点 X にある液相を考える。この液相を冷却していくと、点 Y の温度になった時に凝固が起き、B の固相を晶出する。さらに温度が下がると B の固相がさらに晶出し、残りの液相は A に富み、点 Y から点 P の組成へと変化する。点 Z まですべて温度が下がると、B の固相と点 P の組成をもつ液相が反応し、AB<sub>2</sub> の固相ができる。その際、先に晶出していた B の結晶を核として、その周りに AB<sub>2</sub> の結晶が生成される。このような結晶を包晶という。以下に包晶反応の反応式を示す。そして液相が完全になくなった時、AB<sub>2</sub> の固相と反応しきれなかった B の固相との混合物ができる。



### ③2 成分が液相でも固相でもあらゆる濃度で溶け合う場合

具体例として、Cu-Ni 系[3], Ag-Au 系[3], Ge-Si 系[3]が挙げられる。図 2.5 に状態図の概略図を示す。L は液相、S は物質 A と物質 B が混ざり合った固相であり、これを固溶体(solid solution)という。図 2.5 に示した上の曲線は B の濃度と凝固点の関係を、下の曲線は B の濃度と融点の関係を表し、それぞれ液相線、固相線と呼ばれる。L+S は液相と固相が共存している領域を表す。この領域は(4.2)式より自由度  $F=1$  である。よって、温度が決まれば、液相と固相の各組成も求めることができる。求め方は上記で示した、てこの規則を用いる。

点 P にある液相を考える。液相を冷却していくと、点 Q の温度になった時に凝固が起き、S の固溶体を晶出する。晶出する固溶体の組成は点 Q' で与えられる。さらに温度が下がると固溶体がさらに晶出し、残りの液相は B に富み、点

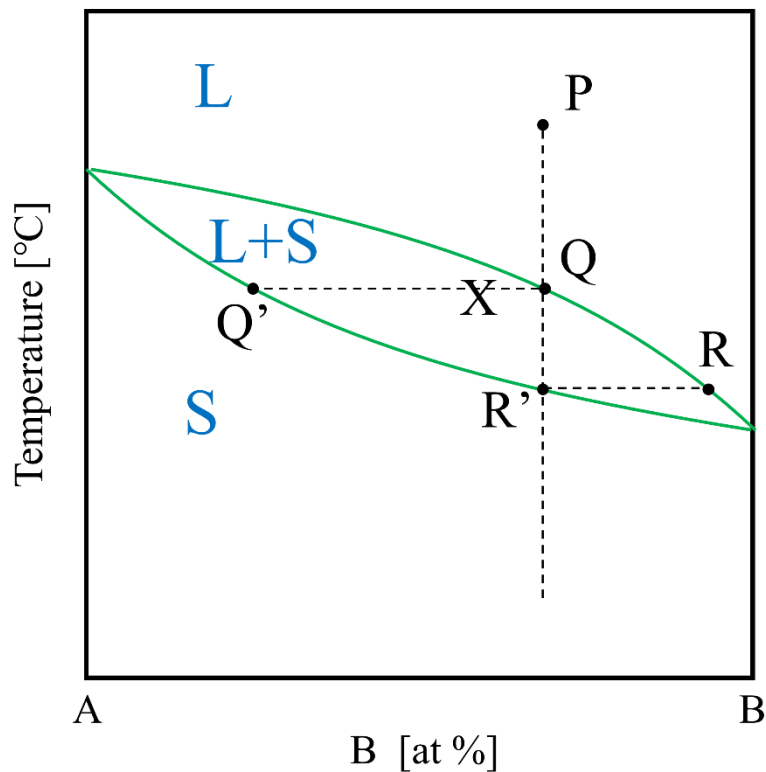


図 2.5 2 成分が液相でも固相でもあらゆる濃度で溶け合う場合の状態図

Q から点 R の組成へと変化する。一方で晶出する固溶体の組成は点 Q' から点 R' の組成へと変化する。点 R' の温度まで下がると、点 R の組成をもつ液相が全部凝固し、最終的には点 R' の組成を持つ固溶体のみとなる。

④ 2 成分が液相ではあらゆる濃度で溶け合い、固相では限られた範囲でのみ溶け合う場合

③のように固相があらゆる濃度で溶け合う場合は少なく、④のように多くは相互溶解度に限界がある。さらに相互融解度に限界がある場合において、共晶反応が起きる場合と包晶反応が起きる場合の 2 種類の状態図に分けることができる。

まず共晶反応が起きる場合について述べる。具体例として、Ag-Cu 系[25], Bi-

Sn系[25], Cd-In系[25]が挙げられる。図 2.6 に状態図の概略図を示す。Lは液相、 $\alpha$ はAに富む固溶体(物質Aに物質Bが少し溶けた固溶体)、 $\beta$ はBに富む固溶体(物質Bに物質Aが少し溶けた固溶体)である。図 2.6 を見るとわかるように、 $\alpha$ と $\beta$ が溶け合わずに共存している $\alpha + \beta$ の領域が存在する。曲線 EF, EGは液相線、曲線 FH, GIが固相線を表す。

水平線 HEI 上では、液相 L、 $\alpha$ の固溶体、 $\beta$ の固溶体の3相が共存しており、(2.4)式より自由度  $F=0$  である。つまり、温度も量比も決まっている。 $\alpha$ の固溶体、 $\beta$ の固溶体の組成はそれぞれ点 H, I で与えられ、液相の組成は点 E で与えられる。この点 E は共晶点でもある。点 E の組成をもつ液相が凝固すると、 $\alpha$ と $\beta$ の共晶のみが得られる。

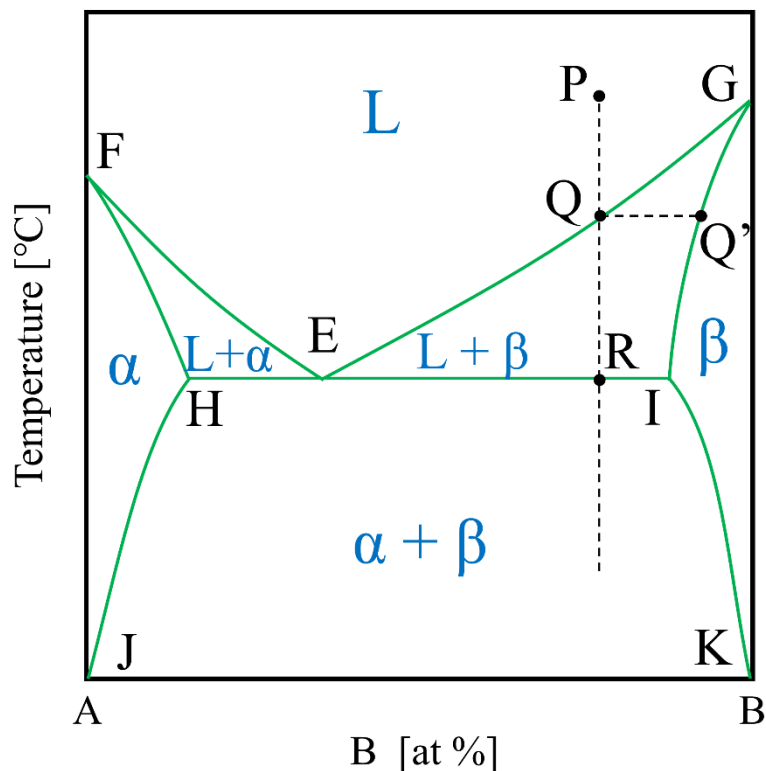


図 2.6 固相では限られた範囲でのみ溶け合う場合の状態図 (共晶反応型)

点 P にある液相を考える。液相を冷却していくと、点 Q の温度になった時に凝固が起き、 $\beta$  の固溶体を晶出する。晶出する固溶体  $\beta$  の組成は点 Q' で与えられる。さらに温度が下がると固溶体がさらに晶出し、残りの液相は A に富み、点 Q から点 E の組成へと変化する。一方で晶出した固溶体  $\beta$  の組成は点 Q' から点 I の組成へと変化する。点 R まで温度が下がると、点 E の組成をもつ  $\alpha$  と  $\beta$  の共晶が晶出する。そして液相が完全になくなった時、反応しきれなかった  $\beta$  の固相と共晶が混ざったものができる。さらに温度が下がると、 $\alpha$  と  $\beta$  の組成は曲線 HJ と IK にそって変化する（てこの規則）。

次に包晶反応が起きる場合について述べる。具体例として、Cd-Hg 系[25], Ag-

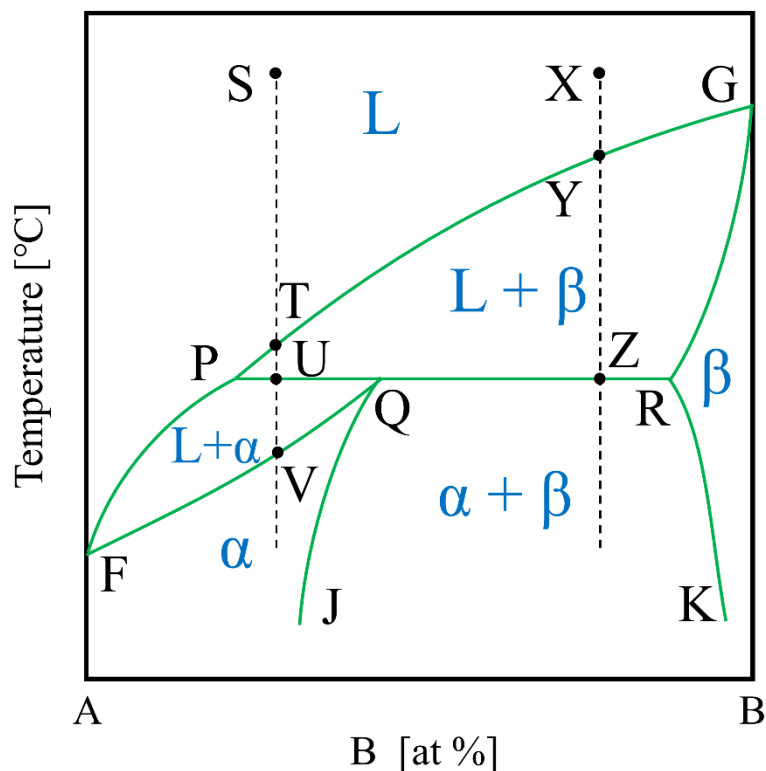
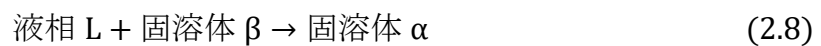


図 2.7 固相では限られた範囲でのみ溶解合う場合の状態図（包晶反応型）

Pt 系[25]が挙げられる。図 2.7 に状態図の概略図を示す。図 2.7 を見るとわかるように、PF, PG は液相線、曲線 FQ, GR が固相線を表す。水平線 PQR 上では、液相 L、 $\alpha$  の固溶体、 $\beta$  の固溶体の 3 相が共存しており、(2.4)式より自由度  $F=0$  である。つまり、温度も量比も決まっている。 $\alpha$  の固溶体、 $\beta$  の固溶体の組成はそれぞれ点 Q, R で与えられ、液相 L の組成は点 P で与えられる。この点 P は包晶点でもある。

点 X にある液相を考える。液相を冷却していくと、点 Y の温度になった時に凝固が起き、 $\beta$  の固溶体を晶出する。点 Z まで温度が下がると、以下の式のように液相と固溶体  $\beta$  が反応し、点 Q の組成をもつ固溶体  $\alpha$  ができる。



その際、先に晶出していた固溶体  $\beta$  の結晶を核として、その周りに固溶体  $\alpha$  が生成される包晶反応が起こる。そして液相が完全になくなった時、固溶体  $\alpha$  と、反応しきれなかった  $\beta$  の混合物ができる。さらに温度が下がると、 $\alpha$  と  $\beta$  の組成は曲線 QJ と RK にそって変化する。

また点 S にある液相も考える。液相を冷却していくと、点 T の温度になった時に凝固が起き、 $\beta$  の固溶体を晶出する。点 U まで温度が下がると、(2.8)式のように液相と固溶体  $\beta$  が反応し、固溶体  $\alpha$  ができる。しかしこの包晶反応により固溶体  $\beta$  はなくなり、反応しきれなかった液相 L と固溶体  $\alpha$  が共存する。点 V まで温度が下がると、すべて液相が凝固し、固溶体  $\alpha$  のみとなる。

以上のことをまとめると、線分 QR 上を通る包晶反応の場合、最終的に初晶である  $\beta$  相が残り、包晶が形成されるが、線分 PQ 上を通る包晶反応の場合、包晶反応により初晶である  $\beta$  相がなくなり、最終的に包晶はなくなってしまふ。

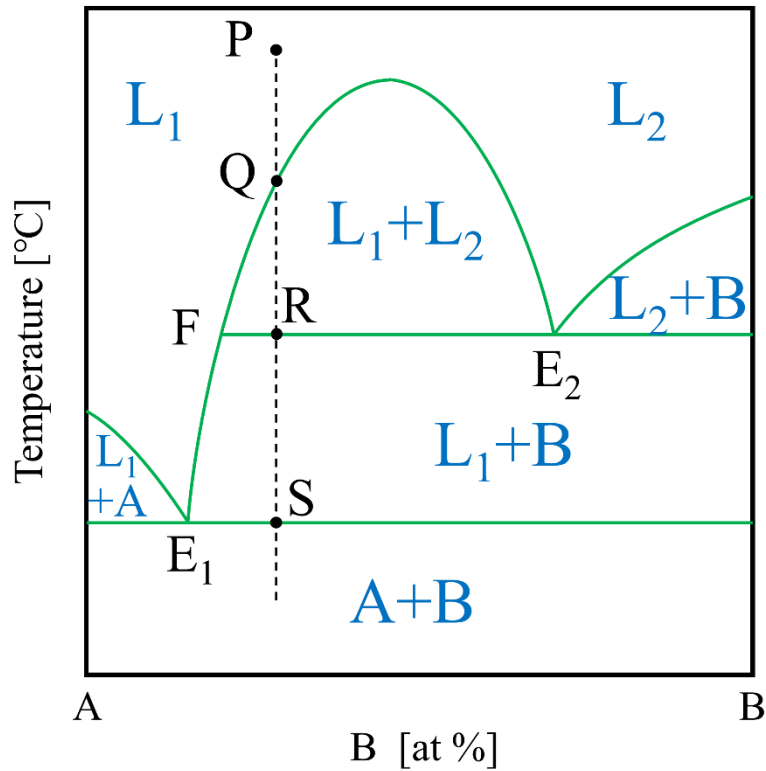


図 2.8 2 成分が液相では限られた範囲でのみ溶解合い、固相では全く溶解合わない場合の状態図

⑤2 成分が液相では限られた範囲でのみ溶解合い、固相では全く溶解合わない場合

具体例として、Pb-Zn 系[25], Bi-Zn 系[25], Cu-Pb 系[25]が挙げられる。図 2.8 に状態図の概略図を示す。L<sub>1</sub> は A に富む液相、L<sub>2</sub> は B に富む液相である。図 2.8 を見ると、上の水平線では、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、B が共存している。点 E<sub>2</sub> を偏晶点と呼び、点 E<sub>2</sub> の組成では、以下の式のような偏晶反応が起きる。液相 L<sub>1</sub> の組成は点 F で与えられる。



点 P にある液相を考える。液相を冷却していき点 Q の温度になった時に、溶液が 2 つに分離する。点 R まで達すると、(2.9)式のような反応が起こり、B の

固相が晶出する。Bに富む溶液  $L_2$  がなくなり、 $L_1$  と B が共存する。この反応中は温度が一定となる。その後  $L_1$  と B が共存しながら、点 S まで温度が下がる。この間液相から固相 B が少しずつ析出する。点 S に達した時、A と B の共晶が晶出する。最終的に固相 B と、A+B の共晶が混ざったものができる。点  $E_1$  は共晶点である。

以上の 7 通りの状態図が 2 成分系状態図の液相-固相平衡の基本的なパターンである。化合物の状態図は複雑だが、部分的にみると、前述した 7 つの合金状態図として読み解くことが出来る。よって本節の内容を踏まえたうえで、 $Ag_2Te-Ga_2Te_3$  系擬 2 元系状態図の解析を行った。その結果は 2.3 節で後述する。



## 2. 2 3成分系状態図

$\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$ 系擬2元系状態図の解析の前に、本節では一般的な3成分系状態図について詳しく述べる。その後、カルコパイライト材料の3成分系状態図についても触れ、擬2元系状態図の重要性について述べる。

本研究で用いるI-III-VI<sub>2</sub>族カルコパイライト材料は3元化合物であるため、I族原子とIII族原子、VI族原子の3つの成分で表さなければならない。相律について考えると、3成分系の場合は、(2.1)式において $C=3$ あるため、以下の式のようになる。

$$F = 5 - P \quad (2.10)$$

上式より、3成分系での自由度は最大で4となる。つまり、この系の状態変数は4つあり、圧力、温度、2つの成分の濃度が状態変数として加わる。3成分の場合、2成分の濃度がわかれば、残り1つの成分の濃度も必然的に求まる。しかし、全部の状態変数を加味すると、4次元の状態図となってしまい、図示するこ

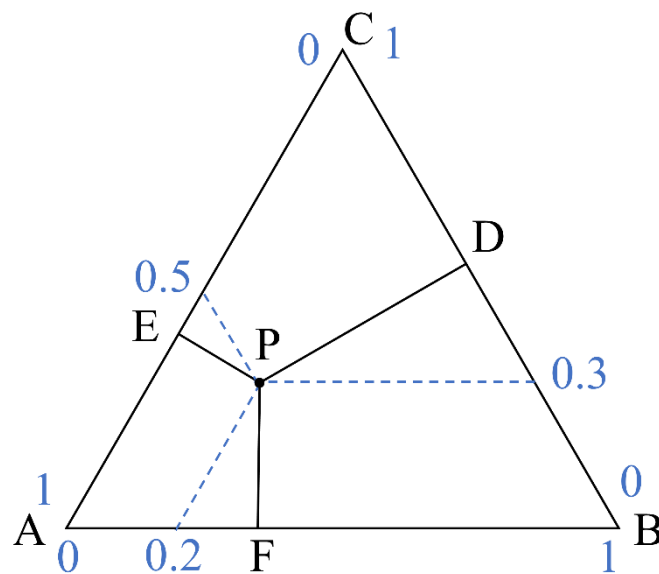


図 2.9 3成分系状態図概略図(等温断面状態図)

とができない。一般的には、圧力と温度を一定にし、3つの成分の濃度を変数とした図 2.9 のような三角座標で表す。このような状態図を温度が一定であることから、等温断面状態図と呼ぶ。三角形の各頂点は、各成分の濃度がそれぞれ 100%の座標位置となっている。図 2.9 に示した点 P の位置の A, B, C 成分の各モル分率を求めてみる。各成分のモル分率を  $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_C$  とすると、

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad (2.11)$$

となる。図 2.9 に示すように点 P から 3つの辺にそれぞれ垂線を下す。垂線の長さの和は必ず正三角形の高さと一致するので、今三角座標の高さを 1 とすると、以下の式が成立する[23,24]。

$$\overline{PD} + \overline{PE} + \overline{PF} = 1 \quad (2.12)$$

式(2.11), (2.12)より、各成分のモル分率は、 $x_A = \overline{PD}$ ,  $x_B = \overline{PE}$ ,  $x_C = \overline{PF}$  となる。

実際の三角座標は、図 2.9 で示した青い点線を用いて、各成分のモル分率を表すことが多い。今回の例では、点 P は、 $x_A = 0.5$ ,  $x_B = 0.2$ ,  $x_C = 0.3$  に相当する。

三角座標の具体的な見方を簡単に紹介する。C の量比が一定で、A と B の量

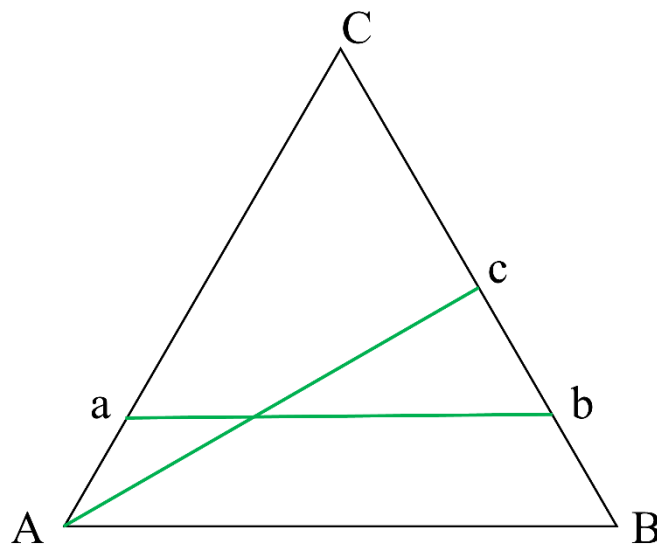


図 2.10 3成分系状態図の組成変化例

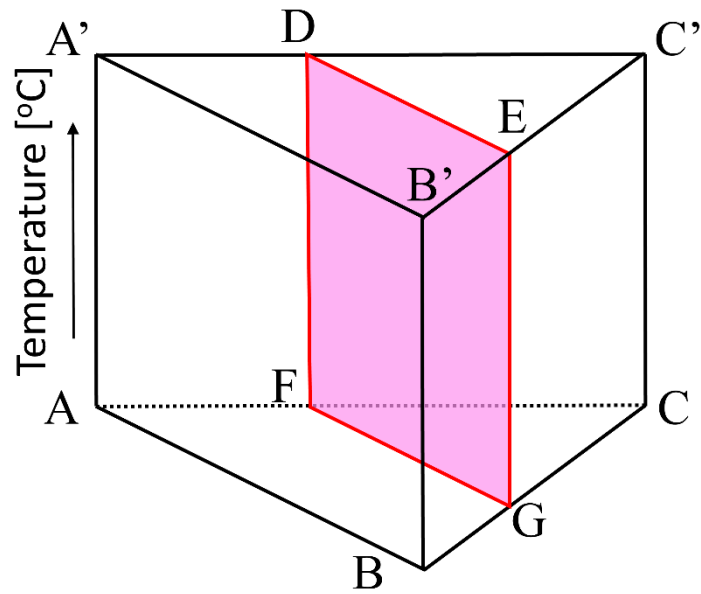


図 2.11 3成分系状態図概略図(立体図)

比を変化させた場合には、図 2.10 で示した線  $ab$  で表される。また、 $B$  と  $C$  の量比を一定とし、 $A$  の量比を変化させた場合、線  $Ac$  で表される。

各成分の濃度以外に温度を状態変数として加えた場合、図 2.11 のような三方柱の立体図となる。底面に平行な断面図は、図 2.9 のような等温断面状態図となる。また三方柱の側面(平面  $A'ABB'$ ,  $B'BCC'$ ,  $A'ACC'$ )は、2.1 節で述べたような 2 成分系状態図となる。

実際に様々なカルコパイライト材料で用いられる I 族原子と III 族原子、VI 族原子の 3 成分状態図について紹介する。

図 2.12 に Cu-In-Se の 3 成分系状態図を示す。T. Gödeche らは図 2.12 のように Cu-In-Se の 3 成分系状態図を 3 つの領域にわけて詳細に報告している[27-29]。その中で、 $\text{CuInSe}_2$  や  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  などの Cu-In-Se 系三元化合物は、図 2.12 に示す  $\text{In}_2\text{Se}_3$  と  $\text{Cu}_2\text{Se}$  を結ぶ連結線上に必ず存在することが知られているため[26]、T. Gödeche らはこの線上にある組成のサンプルを 70 個作製し調べた。そして図 2.13 に示すような 2 成分系状態図を作成した[27]。図 2.13 の状態図は横軸に Cu の原子%、縦軸に温度を表している。このように  $\text{In}_2\text{Se}_3$  と  $\text{Cu}_2\text{Se}$  を 1 つの成分として考えた場合の 2 成分系状態図を擬 2 元系状態図という。この状態図は、図 2.11 における赤い四角で囲まれた平面 DEGF に相当する。Cu-In-S 系三元化合物においても同様に、S. Kobayashi ら[30]や J. J. M. Binsma ら[31] が 3 成分状態図における  $\text{In}_2\text{S}_3$  と  $\text{Cu}_2\text{S}$  を結ぶ連結線上に Cu-In-S 系三元化合

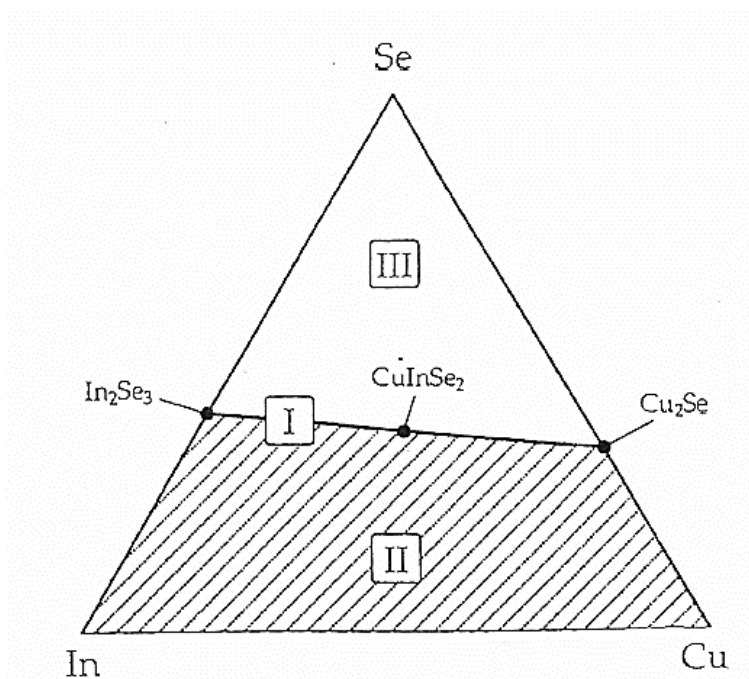


図 2.12 Cu-In-Se 系 3 成分系状態図[27]

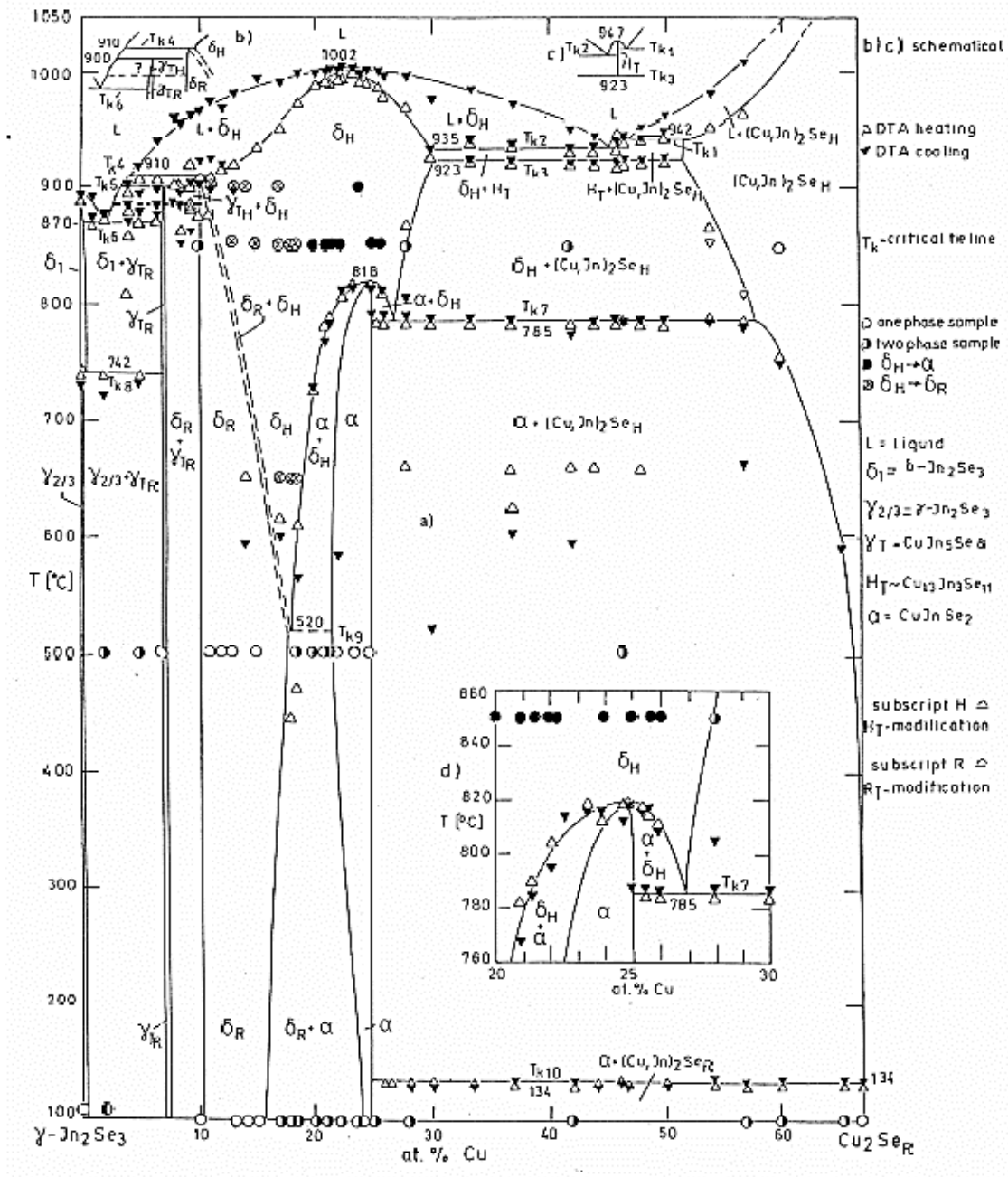


図 2.13  $\text{In}_2\text{Se}_3$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$  系擬 2 元系状態図[27]

物が存在することを述べている。Te カルコパイライト化合物に関する状態図の研究は Se 系のものに比べると少ないが、Ag-Ga-Te 系, Ag-In-Te 系, Cu-Ga-Te 系(923 K)などの文献は存在する[32-34]。図 2.14 に M. Guittard らが提唱して

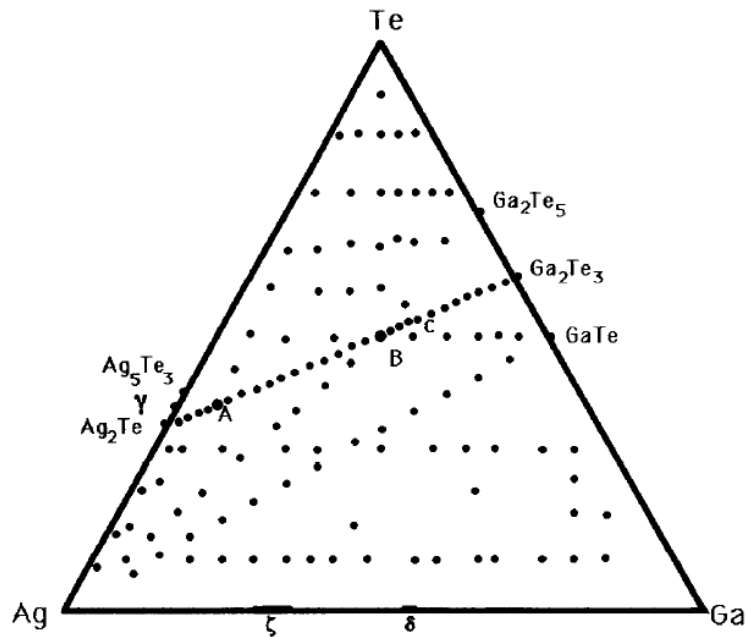


図 2.14 Ag-Ga-Te 系 3 成分系状態図[32]

いる Ag-Ga-Te 系 3 成分状態図[32]を示す。図の点 B は  $\text{AgGaTe}_2$  の領域を示す。こちらの 3 成分系状態図を見ても  $\text{AgGaTe}_2$  の領域は  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の連結線上に存在していることがわかる。つまり、 $\text{AgGaTe}_2$  のカルコパイライト相を作製するにあたり、Ag-Ga-Te 系 3 成分系状態図をすべて理解しなくても、 $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$  系擬 2 元系状態図のみを理解すればいいことがわかる。実際に  $\text{AgGaTe}_2$  以外の I-III-VI<sub>2</sub> 族カルコパイライト化合物において、I<sub>2</sub>VI-III<sub>2</sub>VI<sub>3</sub> 擬 2 元系状態図を解析しながら、作製している例は多く存在する[34-38]。

### 2. 3 Ag<sub>2</sub>Te-Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系擬2元系状態図の解析

本節では、実際に Ag<sub>2</sub>Te-Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の擬2元系状態図の解析を行った結果について述べる。具体的には AgGaTe<sub>2</sub> の熱力学的特徴についてと、近接昇華法を用いて作製する際に得られる化合物や相の状態を予測した結果についてである。解析の際には、2.1 節でまとめたような基本的な合金状態図を用いた。また 2.2 節で示した In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>Se 系擬2元系状態図と比較し、それとの相違についても示した。

図 2.15 に L. S. Palatnik らが提唱した Ag<sub>2</sub>Te-Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の擬2元系状態図[39,40]

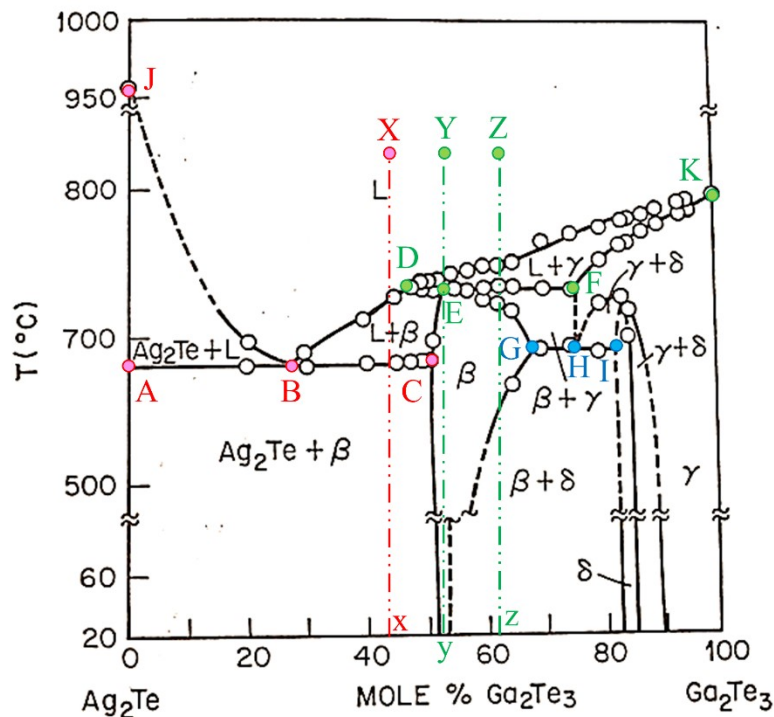


図 2.15 Ag<sub>2</sub>Te-Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系擬2元系状態図[35]

を示す。横軸は  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  のモル分率、縦軸は温度を表している。図中の L は液相、 $\beta$  は正方晶(カルコパイライト構造)(空間群:  $I\bar{4}2d(122)$ )である  $\text{AgGaTe}_2$  固相、 $\delta$  は斜方晶(空間群:  $Pbcn(60)$ )である  $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$  固相、 $\gamma$  は立方晶(空間群:  $F\bar{4}3m(216)$ )である  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  固相を示している、図 2.15 を見ると分かるように、化合物である  $\beta$  相や  $\delta$  相は、広い領域をもっている。このことは、これらの化合物を構成する組成比が、ストイキオメトリ以外でも存在することを示している。

まず  $\text{AgGaTe}_2$  の熱力学的特徴を探索するために、 $\beta$  相の領域に着目した。図 2.15 を見ると、 $\beta$  相の領域は室温から、 $730^\circ\text{C}$  付近まで存在していることがわかる。高温領域を詳しく見てみると、 $730^\circ\text{C}$  より温度が高くなると  $\beta$  相 +  $\gamma$  相が共存した領域や液相 L +  $\gamma$  相が共存した領域が存在しており、液相 L のみの領域とは接していなかった。このことは、 $\text{AgGaTe}_2$  には融点が存在しないということを示している。一方で、室温付近を詳しく見てみると、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が約 51~53 mol.% の組成範囲を持っており、固溶域がとても狭いことがわかった。このことから、 $\text{AgGaTe}_2$  はストイキオメトリにとっても近いものが作製しやすいということが明らかとなった。 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  のモル分率が 50 mol.% 以下の場合、 $\beta$  相の固溶域がほとんど存在せず、一方で、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  のモル分率が 50 mol.% 以上の場合、 $690^\circ\text{C}$  付近で  $\beta$  相の固溶域が約 50~70 mol.% と広がっていることもわかった。

次に、近接昇華法を用いて作製する際に得られる化合物や相の状態を予測するため、 $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$  系擬 2 元系状態図を 2.1 節で述べた 7 通りの状態図に当てはめながら詳しく解析した。図 2.15 の  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$  系擬 2 元系状態図を見ると、水平線が 3 つ存在する(水平線 ABC, 水平線 DEF, 水平線 GHI)ことがわかった。この 3 つの水平線上は、どれも 3 相が同時に存在しており、自由度  $F=$

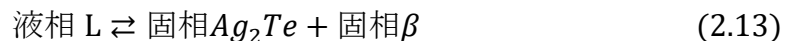


0 の領域である。本論文では、この 3 つの水平線付近の状態図について、2.1 節で述べた 7 通りの状態図に当てはめながら考察した。

#### ①水平線 ABC 付近の状態図

2.1 節で述べた 7 通りの 2 成分系状態図のうち①2 成分が液相ではあらゆる濃度で溶解し、固相では全く溶解しない場合の状態図(図 2.2)と一致する。図 2.2 の状態図において、物質 A は  $\text{Ag}_2\text{Te}$ 、物質 B は  $\beta$  相に対応する。物質 A に対応する  $\text{Ag}_2\text{Te}$  の融点(凝固点)は、点 J の温度に対応し、約  $950^\circ\text{C}$  であることがわかった。

図 2.15 の状態図において、曲線 BJ と BD は液相線であり、水平線 ABC は共晶線、点 B は共晶点である。水平線 ABC を通る時、以下の式のような共晶反応が起きることが明らかとなった。



水平線 ABC は、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が約 0~51 mol.%かつ  $670^\circ\text{C}$  付近に存在する。つまり、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が約 0~51 mol.%の場合において、約  $670^\circ\text{C}$  で上式のような共晶反応が起きることがわかった。

例として、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  のモル分率が  $x$  mol.% のとき、つまり共晶点(点 B)の組成よりも  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の割合が多い( $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  : 約 30~51 mol.%)ときにおける液相(点 X)を考える。液相を冷却していくと、曲線 BD と交わる温度に達し、 $\beta$  相を晶出する。この  $\beta$  相を初晶という。さらに温度が下がり、共晶線 ABC と交わる温度(約  $670^\circ\text{C}$ )に達したとき、式(2.13)のような共晶反応が起こる。図 2.16 に共晶反応前後の組織変化を図示したものを示す[24]。図 2.16 の左の図は、点 B の組成を持つ液相 L と点 C の組成を持つ  $\beta$  初晶( $\text{AgGaTe}_2$ )を示している。共晶反応が起

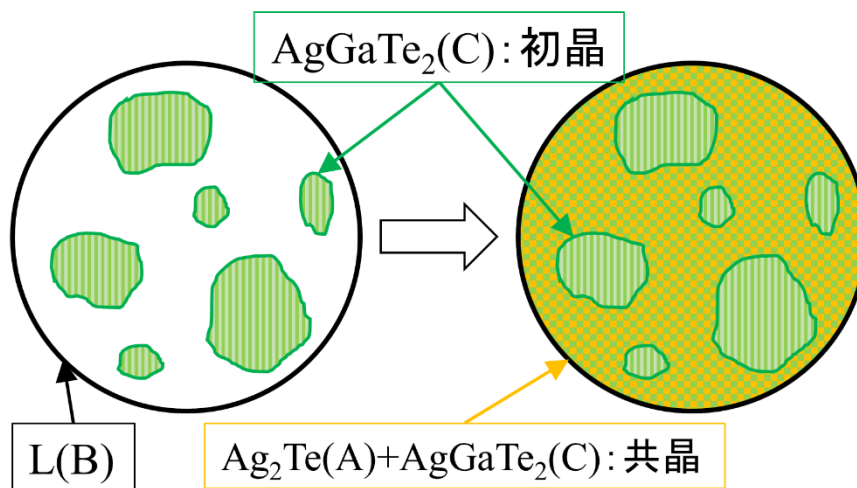


図 2.16  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ :  $x$  mol.%( $x = 30\sim 51$ )のときの共晶反応前後の組織変化  
((A), (B), (C)は各々の組成を表す)

こると右の図のようになり、液相 L が点 A の組成をもつ  $\text{Ag}_2\text{Te}$  と点 C の組成をもつ  $\beta$  相( $\text{AgGaTe}_2$ )の共晶に変化する。最終的に  $\text{AgGaTe}_2$  の初晶と  $\text{Ag}_2\text{Te}$  と  $\text{AgGaTe}_2$  の共晶ができる。

水平線 ABC 付近の状態図の解析から、 $\text{AgGaTe}_2$  を作製するにあたり、作製した膜の  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 51 mol.%以下であった場合、副生成物として、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  が形成されることが示された。さらに  $670^\circ\text{C}$ 以上で作製した膜の  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が約 30~51 mol.%の範囲にあった場合、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  は  $\text{AgGaTe}_2$  との共晶としてのみ晶出することも明らかとなった。

## ②水平線 DEF 付近の状態図

2.1 節で述べた 7 通りの 2 成分系状態図のうち④2 成分が液相ではあらゆる濃度で溶解し、固相では限られた範囲でのみ溶解合う場合の包晶反応型の状態図(図 2.7)と一致する。図 2.7 の状態図において、固溶体  $\alpha$  は  $\beta$  相( $\text{AgGaTe}_2$ )、固溶体  $\beta$  は  $\gamma$  相( $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ )に対応する。固溶体  $\beta$  に対応する  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の融点(凝固点)

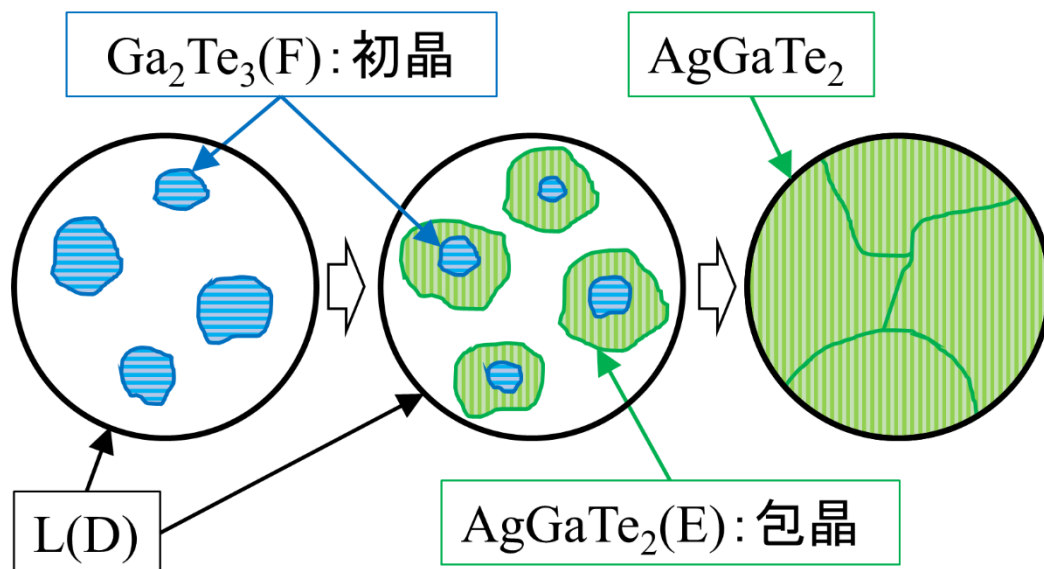
は、点 K の温度に対応し、約 790°Cであることがわかった。

図 2.15 の状態図において、曲線 BD と DK は液相線、曲線 CE と FK は固相線である。点 D は包晶点であり、水平線 DEF を通る時、以下の式のような包晶反応が起きることが明らかとなった。



水平線 DEF は、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が約 45~75 mol.%かつ 730°C付近に存在する。つまり、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が約 45~75 mol.%の場合において、約 730°Cで上式のような包晶反応が起きることがわかった。

例として、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  のモル分率が  $y$  mol.%のとき、つまり点 E 付近の組成 ( $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  : 約 51~53 mol.%)のときにおける液相(点 Y)を考える。液相を冷却していくと、曲線 DK と交わる温度に達し、 $\gamma$ 相を晶出する。この $\gamma$ 相を初晶という。さらに温度が下がり、水平線 DEF と交わる温度(約 730°C)に達したとき、式(2.14)のような包晶反応が起こる。図 2.17 に包晶反応過程の組織変化を図示



したものを示す[24]。図 2.17 の左の図は、点 D の組成を持つ液相 L と点 F の組

図 2.17  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ :  $y$  mol.%( $y = 51\sim 53$ )のときの包晶反応過程の組織変化 ((D), (E), (F)は各々の組成を表す)

成を持つ $\gamma$ 初晶( $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ )を示している。包晶反応が起こると、真ん中の図のように、先に晶出していた $\gamma$ 初晶の結晶を核として、その周りに $\beta$ 相( $\text{AgGaTe}_2$ )の包晶が生成される。 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ のモル分率が $y$  mol.% ( $y = 51\sim 53$ )の場合は、包晶反応により、液相 L と  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  初晶は完全になくなり、最終的に、右の図のような  $\text{AgGaTe}_2$  相のみの状態となる。

もう一つ例として、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ のモル分率が $z$  mol.%のとき、つまり点 E 付近の組成より  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の割合が多い( $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  : 約 53~70 mol.%)ときにおける液相(点 Z)を考える。液相を冷却していくと、 $y$  mol.%の時と同様に、曲線 DK と交わる温度に達し、 $\gamma$  初晶を晶出する。さらに温度が下がり、水平線 DEF と交わる温度(約 730°C)に達したとき、式(2.14)のような包晶反応が起こる。包晶反応により、先に晶出していた $\gamma$ 初晶の結晶を核として、その周りに $\beta$ 相( $\text{AgGaTe}_2$ )の包晶が生成される。包晶反応終了後、反応しきれなかった $\gamma$ 相  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ が核として

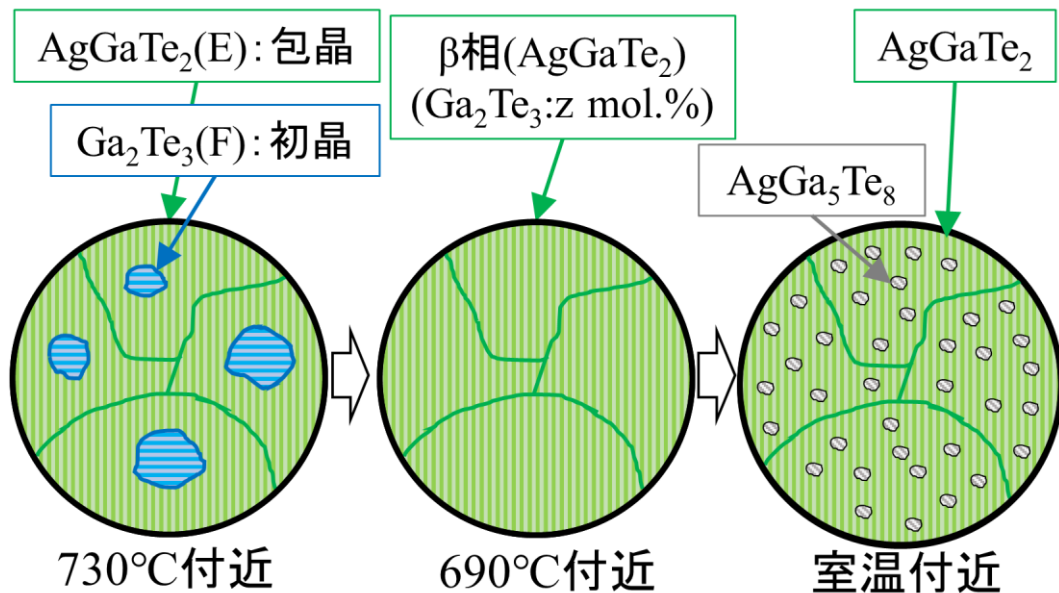


図 2.18  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ :  $z$  mol.%( $z = 53\sim 70$ )のときの包晶反応後の冷却過程の組織変化((E), (F)は各々の組成を表す)

残る。図 2.18 の左の図にその様子を示す。その後、690°C付近まで温度が下がると、 $\gamma$ 相( $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ )が $\beta$ 相( $\text{AgGaTe}_2$ )に相転移し、 $\beta$ 相( $\text{AgGaTe}_2$ )のみの相が形成される。さらに、室温まで下がると $\beta$ 相( $\text{AgGaTe}_2$ )の一部が $\delta$ 相( $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$ )に相転移する(図 2.18 参照)。

水平線 DEF 付近の状態図の解析から、作製温度が 730°C以上、作製した膜の  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 50~75 mol.%の範囲にあった場合、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  初晶を包むように、 $\text{AgGaTe}_2$  が包晶として晶出することがわかった。特に作製した膜の  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 53~70 mol.%の範囲にあった場合、690°C付近で  $\text{AgGaTe}_2$  のみを形成したとしても、冷却する過程で、副生成物として  $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$  が形成されてしまうことも明らかとなった。しかし、室温まで急冷させることができれば、熱的状态をクエンチすることができ、準安定状態となるため  $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$  への相転移が起こらず、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 53~70 mol.%の範囲であっても  $\text{AgGaTe}_2$  を得ることは可能であると考えられる。

### ③水平線 GHI 付近の状態図

2.1 節で述べた 7 通りの 2 成分系状態図のうち④2 成分が液相ではあらゆる濃度で溶解し、固相では限られた範囲でのみ溶解する場合の共晶反応型の状態図(図 2.6)と似ているが、液相-固相平衡ではなく、固相-固相平衡の 2 成分系状態図となる。図 2.6 の状態図において、液相 L は  $\gamma$  相( $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ )、固溶体  $\alpha$  は  $\beta$  相( $\text{AgGaTe}_2$ )、固溶体  $\beta$  は  $\delta$  相( $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$ )に対応する。原理的には共晶反応と同じであるが、すべて固相状態中で反応するため、共析反応と呼ぶ。以下に共析反応の反応式を示す。点 H を共析点と呼ぶ。



水平線 GHI は、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が約 70~82 mol.%かつ 680°C付近に存在する。つま

り、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が約 70~82 mol.% の場合において、約 680°C で上式のような共析反応が起きることがわかった。

水平線 GHI 付近の状態図の解析から、680°C 以上で作製した膜に関して、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 70~82 mol.% の範囲にあった場合、 $\gamma$  相 ( $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ ) を介して、 $\beta$  相 ( $\text{AgGaTe}_2$ ) と  $\delta$  相 ( $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$ ) との共晶が晶出されることがわかった。特に水平線 GH の範囲 ( $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  : 約 70~75 mol.%) においては、 $\beta$  相 ( $\text{AgGaTe}_2$ ) が包晶反応により晶出され、その後残った  $\gamma$  相 ( $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ ) が  $\beta$  相 ( $\text{AgGaTe}_2$ ) と  $\delta$  相 ( $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$ ) との共晶へと変化することが明らかとなった。

上記で示した 3 つの水平線 (ABC, DEF, GHI) について考察した結果を含め、 $\text{Ag}_2\text{Te}$ - $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  系擬 2 元系状態図についてまとめる。高温で作製した場合、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  比によってさまざまな反応が起き、得られる化合物や相の状態も変わる。表 2.1 に  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  比と得られる化合物や相の状態の関係をまとめた。第 3 章で詳しく述べるが、実際の近接昇華法では、基板は密閉されたボート内に存在するため、正確な作製温度はわからない。また各元素の蒸気圧が異なるため、原料の供給量も正確にはわからない。しかし、 $\text{Ag}_2\text{Te}$ - $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  系擬 2 元系状態図を理解し、得られた膜の表面状態や結晶性等を観察することで、作製した膜内の組成比を予測することができる(5.3 節参照)。

最後に、2.2 節で示した  $\text{In}_2\text{Se}_3$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$  系擬 2 元系状態図との比較も行った。図 2.13 の  $\text{In}_2\text{Se}_3$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$  系擬 2 元系状態図において、固溶域  $\alpha$  はカルコパイライト相の  $\text{CuInSe}_2$  である。つまり図 2.15 の  $\text{Ag}_2\text{Te}$ - $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の擬 2 元系状態図における  $\beta$  相の領域がこの  $\alpha$  相の領域に対応する。よって図 2.15 の  $\text{Ag}_2\text{Te}$ - $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の擬 2 元系状態図の  $\beta$  相と図 2.13 の  $\text{In}_2\text{Se}_3$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$  系擬 2 元系状態図の  $\alpha$  相を比

表 2.1 高温で作製した場合に得られる化合物や相の状態

Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> [mol.%]	室温での相の状態	起こりうる反応の種類
0~30	Ag <sub>2</sub> Te 初晶 + Ag <sub>2</sub> Te + AgGaTe <sub>2</sub> 共晶	共晶反応
30	Ag <sub>2</sub> Te + AgGaTe <sub>2</sub> 共晶	共晶反応
30~51	AgGaTe <sub>2</sub> 初晶 + Ag <sub>2</sub> Te + AgGaTe <sub>2</sub> 共晶	共晶反応
51~53	AgGaTe <sub>2</sub>	包晶反応
53~70	AgGaTe <sub>2</sub> + AgGa <sub>5</sub> Te <sub>8</sub>	包晶反応
70~75	AgGaTe <sub>2</sub> 初晶 + AgGaTe <sub>2</sub> + AgGa <sub>5</sub> Te <sub>8</sub> 共晶	包晶反応、共析反応
75	AgGaTe <sub>2</sub> + AgGa <sub>5</sub> Te <sub>8</sub> 共晶	共析反応
75~82	AgGa <sub>5</sub> Te <sub>8</sub> 初晶 + AgGaTe <sub>2</sub> + AgGa <sub>5</sub> Te <sub>8</sub> 共晶	共析反応
82~85	AgGa <sub>5</sub> Te <sub>8</sub>	
85~90	AgGa <sub>5</sub> Te <sub>8</sub> + Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	
90~100	Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	

較した。どちらも、室温での固溶域はとても狭いことがわかる。このことから、CuInSe<sub>2</sub>においても、AgGaTe<sub>2</sub>と同様にストイキオメトリにとっても近いものが作製しやすいということがわかった。すでに述べたようにβ相(AgGaTe<sub>2</sub>)は、包晶反応により形成される。しかし、In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>Se 系擬 2 元系状態図(図 2.13)から、α相(CuInSe<sub>2</sub>)は、818°Cでδ<sub>H</sub>相から相転移することで形成されることが予

測できる。このことから高温領域にすると  $\text{CuInSe}_2$  は相転移プロセスを必ず通過し、 $\text{AgGaTe}_2$  では通過しないという違いがあることが明らかとなった。これは、 $\text{AgGaTe}_2$  にとって大変有益なことであると考えられる。高温で  $\text{CuInSe}_2$  作製を行う場合、冷却過程で相転移が起きてしまうため、結晶性の良いものが得られにくい。一方  $\text{AgGaTe}_2$  の場合、高温で作製を行ったとしても、冷却過程で相転移が起きないため、結晶性の良い薄膜が得られやすい。結晶性の良い薄膜は電気的特性も良いことが推定されるため、太陽電池応用した際に変換効率が高くなることが期待できる。よって、 $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$  系擬 2 元系状態図と比較した結果、 $\text{CuInSe}_2$  よりも  $\text{AgGaTe}_2$  の方が結晶性の観点では、高効率太陽電池応用に適した材料であることが明らかとなった。

この高温領域での転移の種類は秩序無秩序型相転移であり、カチオンの秩序度で決まるものであることが知られている[31]。さらに J. J. M. Binsma らは、カルコパイライト構造の  $c$  軸と  $a$  軸の比が、この秩序無秩序型相転移に関係していることや、 $c/a$  の軸の比が 1.95 より小さい場合、この相転移が起こらない材料であることを明らかとした[31]。実際に  $\text{CuInSe}_2$  と  $\text{AgGaTe}_2$  の  $c/a$  はそれぞれ 2.00[20,31], 1.90[20,31]であり、上記の説と対応している。 $\text{AgAlTe}_2$  においても  $c/a$  は 1.88[20,31]であり、相転移が起きないことが想定される。これらのことから、 $\text{Ag}(\text{Ga,Al})\text{Te}_2$  においても、高温で作製を行うことで、冷却過程で相転移が起きないため、結晶性の良い薄膜が得られやすいという知見も得られた。

以上の  $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$  系擬 2 元系状態図解析から、本研究の対象となる  $\text{AgGaTe}_2$ ( $\beta$ 相)は、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  と  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  のモル比が約 51~53 mol.%で形成されることが明らかとなった。 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 51 mol.%以下の場合、 $\beta$ 相  $\text{AgGaTe}_2$  と同時に  $\text{Ag}_2\text{Te}$  が形成され(共晶反応)、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 53 mol.%以上の場合  $\text{AgGaTe}_2$  と同時に



$\text{AgGa}_5\text{Te}_8$  ( $\delta$  相)が形成されてしまうとの知見も得られた。この状態図を用いた解析結果は、第5章で述べる実験結果と対応していた。さらに  $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$  系擬2元系状態図と比較した結果、 $\text{AgGaTe}_2$  は高温領域での相転位がないことがわかった。 $\text{AgGaTe}_2$  は高温で作製することで、結晶性のとても良いものが得られやすいという知見も得られた。この知見については、第4章で実験結果と対応させて考察を行っている。



### 第3章 近接昇華法による Te 系カルコパイライト材料作製における留意点

本章では、まず本研究で用いた近接昇華装置の概要を述べ、本装置の留意点について記す。その後、構成元素の蒸気圧曲線を比較しながら、蒸気圧の高い Te が含まれた化合物作製における問題点について示す。本論文では、ボートの密閉性や、原料組成比に留意することで、その問題を解決した。その詳細について実験結果とともに記す。

最初に近接昇華装置の概要を述べる。図 3.1 に本研究で用いた近接昇華装置の概略図を示す。図 3.1 に示すように、約 30 mm×30 mm の大きさをもつグラファイト製ボートの底に原料を敷き詰め、基板と原料を近接に向かい合うように配置し、蓋をした。ボートは蓋をすることにより、内部を閉空間とし、原料の蒸気を閉じ込めやすくしている(後述参照)。ボートをガラス炉の中に設置し、油回転ポンプ(RP)により炉の中を約 0.1 Pa まで減圧した。ボートと蓋には熱電対

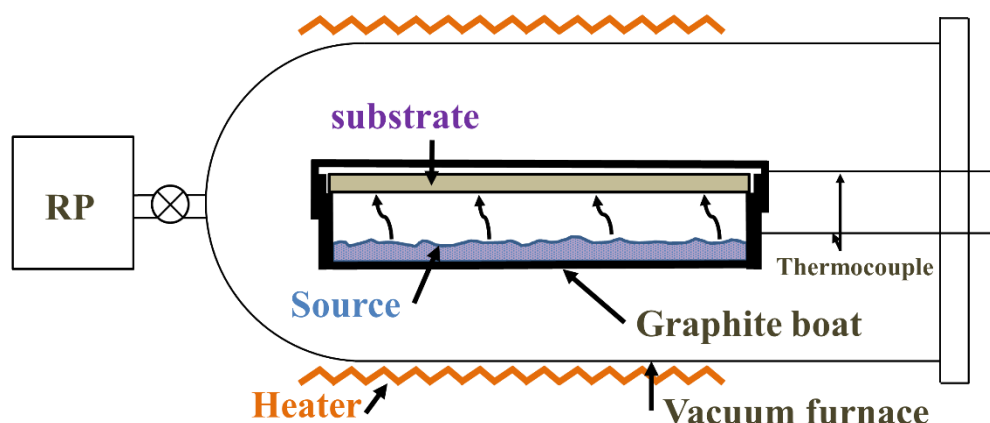


図 3.1 本研究で用いた近接昇華装置概略図

を 1 本ずつ差し込み、ポートと蓋の温度が読み取れるようにし、ポートと蓋の温度をそれぞれソース温度、基板温度と定義した。ガラス炉外部の上下に設置したヒーター線により、ポートの加熱を行った。温度調節器により基板温度は上のヒーター線で、ソース温度は下のヒーター線で制御した。

本研究で用いた温度プログラムを図 3.2 に示す。横軸は時間、縦軸は温度を表し、上の線(赤い線)がソース温度、下の線(青い線)が基板温度を表している。ソース温度、基板温度ともに、室温から設定温度まで加熱し、設定した時間(保持時間)アニールしたあと、自然冷却させている。第 1 章でも述べたが、近接昇華法は、図 3.2 で示した温度プログラムのように基板温度をソース温度よりも低く設定することで、その温度差により基板上に薄膜が形成される。

温度プログラムにおいて特筆すべき点は 3 つある。1 つめは室温から設定温度まで加熱する前に低温のアニール処理を導入している点である。これはポー

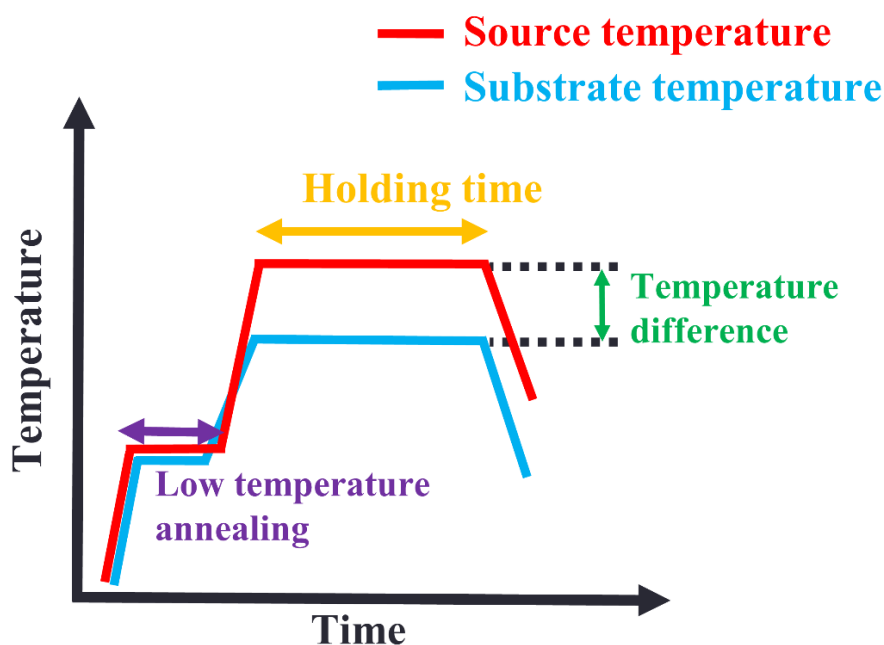


図 3.2 本研究で用いた温度プログラム

トなどに付着した大気中の成分を加熱し取り除くための工程である。

2 つめは、低温アニール処理後設定温度まで加熱する際、基板温度をソース温度よりも高く設定している点である。これは、基板が設定温度に到達する間、ソース温度との温度差を設けなくすることで、基板に目的以外の堆積物が付着することを防ぐためである。

3 つめは設定温度でアニールを行う際に、ソース温度と基板温度の温度差を出るだけ設けなくてはならないという点である。先ほども述べたが、この温度差により薄膜を形成するため、温度差がある程度ないと薄膜が形成されない。実際に温度差を変化させて作製した結果について述べる。図 3.3 に温度差を変化させて作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の X 線回折(XRD)スペクトルを示す。この時の基板は  $\text{Si}(111)$  であり、ソース温度は  $810^\circ\text{C}$  一定である。この XRD スペクトル見ると温度差が  $20^\circ\text{C}$  の時  $\text{AgGaTe}_2$  由来のピークは現れず、 $\text{AgGaTe}_2$  が作製できなかったことがわかる。実際に基板には堆積物は何もなかった。温度差を  $30^\circ\text{C}$  まで広げると、 $\text{AgGaTe}_2$  由来のピークが現れ、 $\text{AgGaTe}_2$  の作製に成功したことがわかる。よって、近接昇華法では温度差が重要なパラメーターであることが確認で

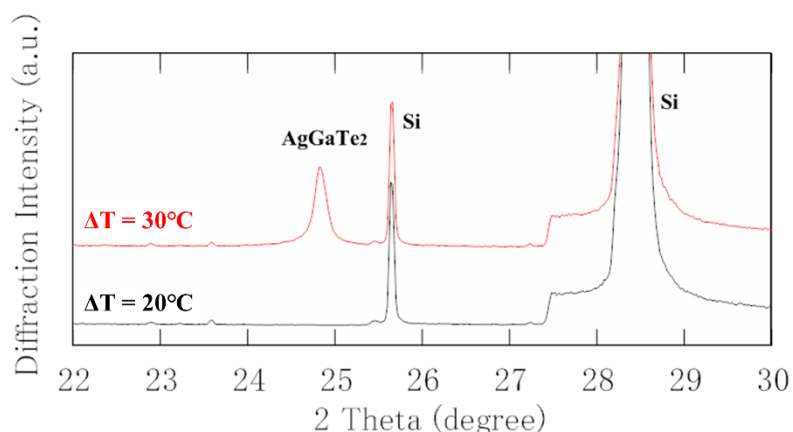


図 3.3 温度差を  $20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  と変化させて作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の XRD スペクトル (ソース温度 :  $810^\circ\text{C}$  一定)

き、本装置では 30°C以上の温度差がないと薄膜が形成できないことが明らかとなった。

Te 系カルコパイライト材料を近接昇華法により作製する際には、構成元素の蒸気圧が大変重要となる。図 3.4 に主な元素の蒸気圧曲線を示す。第 1 章でも述べたが、CdTe の場合、Cd と Te の蒸気圧が比較的近いことから、近接昇華法を用いてもストイキオメトリ制御が容易である。Se 系カルコパイライトや Te 系カルコパイライトの場合においては、図 3.4 をみると分かるように、構成元素の蒸気圧は大きく異なっている。特に I 族元素と III 族元素の蒸気圧差は小さいが、それに比べ VI 族元素の蒸気圧は非常に大きい。このことから、Se 系カルコパイライト材料と Te 系カルコパイライト材料のどちらも、ストイキオメトリ制御が困難であることが推定される。実際に近接昇華法を用いた研究のほとんどが CdTe の作製であり [14,15,41,42]、3 元以上の化合物を近接昇華法で作製している例は、CdSnTe<sub>2</sub>[43], HgCdTe[44]などしかない。

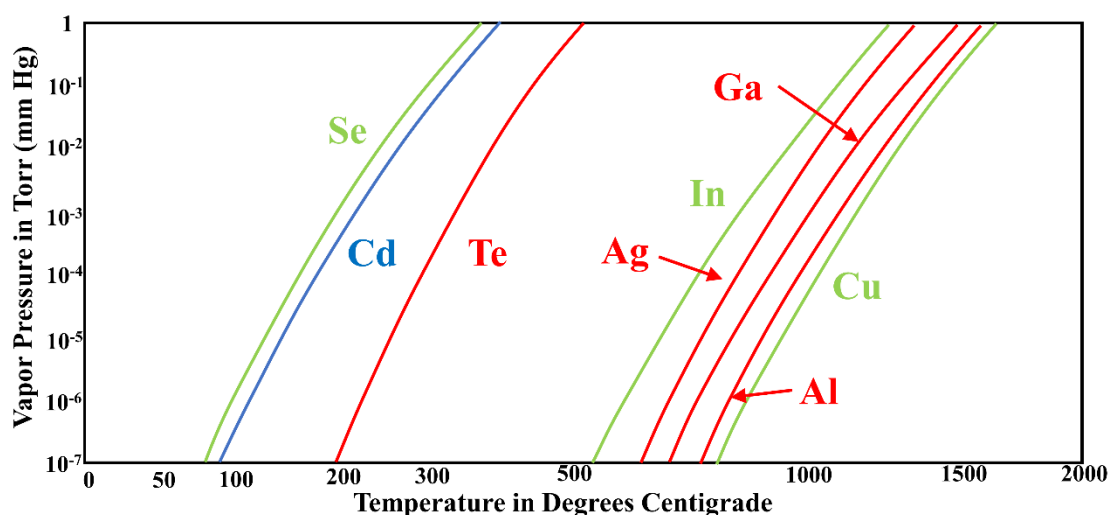


図 3.4 代表的な元素の蒸気圧曲線

第1章でも述べたが、Se系カルコパイライト材料を代表とする  $\text{CuInSe}_2$  と  $\text{AgGaTe}_2$  の各構成元素の蒸気圧を比較すると、Seの蒸気圧がTeの蒸気圧に比べて高いことが明らかである。つまり  $\text{CuInSe}_2$  の方が構成元素間の蒸気圧差が大きい。このことから、Te系カルコパイライト材料の方が、比較的近接昇華法への応用が容易であることがわかった。蒸気圧の点でも、Te系カルコパイライトの優位性が示された。しかし、近接昇華法によるTe系カルコパイライト材料作製においても、構成元素間の蒸気圧差が大きいという課題は明らかである。本研究では、ボートの密閉性と原料組成比に留意することで、構成元素間の蒸気圧差の問題を解決することに成功した。以下にその詳細を述べる。

#### ①ボートの密閉性における留意

一般的に行われている近接昇華法では前述の通り、蒸気圧の近い2つの元素からなる化合物を堆積させているため、基板と原料との距離を近接に配置はしているが、スペーサーで基板を支えているだけで、開放雰囲気中で堆積する機会が多い[41-45]。本研究で扱うような蒸気圧差の大きな構成元素からなる材料の場合は、蒸気を閉空間に閉じ込めることが有効だと考えた。ボートの密閉性の重要性について、実際に密閉性の低いボートと高いボートを用いて作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の実験結果を比較しながら述べる。

原料にストイキオメトリの保たれた  $\text{AgGaTe}_2$  を用い、密閉性の低いボートと高いボートを用いて  $\text{AgGaTe}_2$  膜を作製した。得られた膜の XRD スペクトル、走査型透過電子顕微鏡(STEM)により得られた断面 Z コントラスト像、及びその元素マッピング像を、それぞれ図 3.5, 3.6 に示す。

断面 STEM 像を観測するにあたり、集束イオンビーム(FIB)により、サンプルを加工した。その際 Ga イオンビームを用いて薄片サンプルを作製した。そのた

め、断面 STEM 観察用サンプルの表面には Ga イオンが残留してしまい、サンプルの全面から Ga 元素を検出する。ここでは、作製した膜中の Ga と区別するために、サンプル加工の際に生じたと考えられる Ga イオンの層は、図 3.5(d), 3.6(d)のようにオレンジ色の破線で囲んでいる。

図 3.5(a), 3.6(a)の Z コントラスト像は、STEM(暗視野観察像)によって、得られており、元素の質量の違いによるコントラストを観測している。密閉性の低い

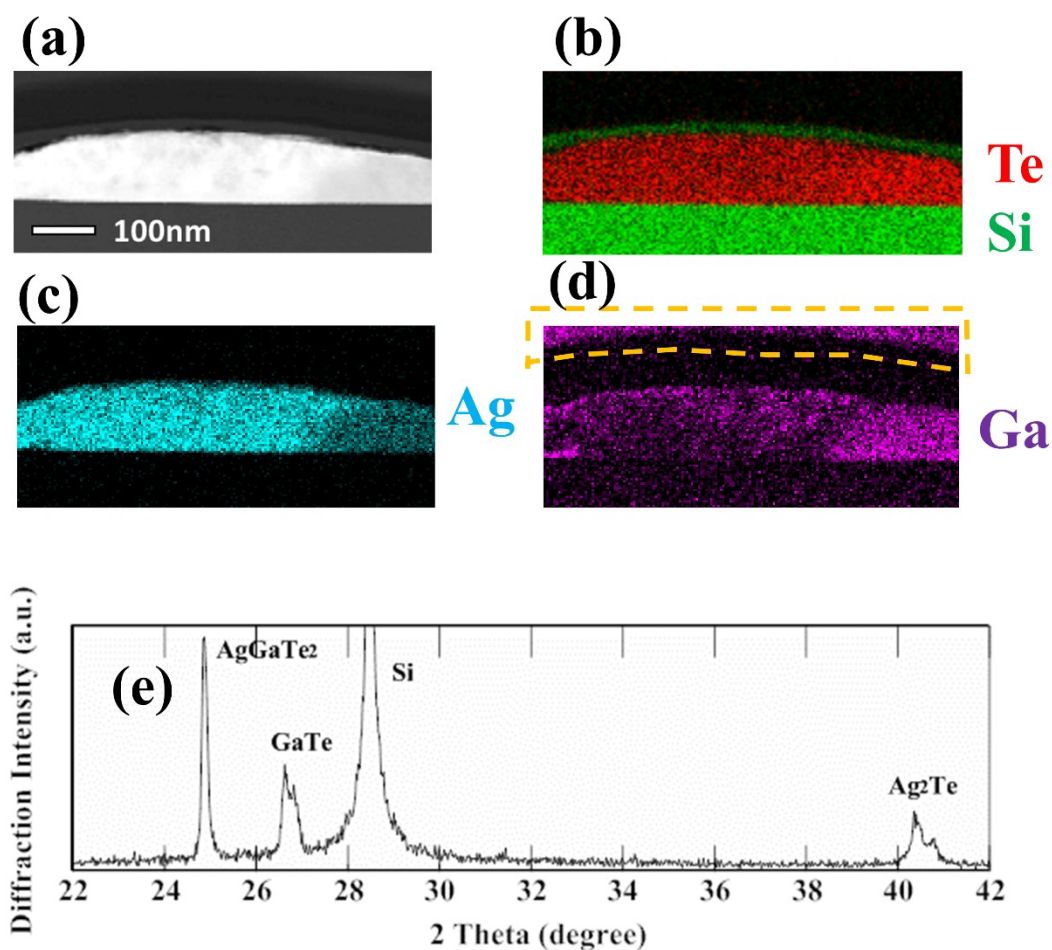


図 3.5 密閉性の低いポートを用いて作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の断面 STEM 像および元素マッピング像 ((a) Z コントラスト像, (b) Te 及び Si 分布, (c) Ag 分布, (d) Ga 分布) と (e) XRD スペクトル



ポートをを用いて作製した膜の Z コントラスト像(図 3.5(a))を見ると、本来均一であるべき膜内部にコントラストが生じており、作製した膜内の組成が不均一であることがわかった。元素マッピング像(図 3.5(b)-(d))を見ると、Te 元素の分布は比較的膜内で均一であったが、Ag や Ga 元素の分布は膜内で偏りがあることがわかった。この結果から、膜内で  $\text{AgGaTe}_2$  以外に Ag-Te 化合物や Ga-Te 化合物が形成されていることが示唆された。XRD スペクトル(図 3.5(e))からは、

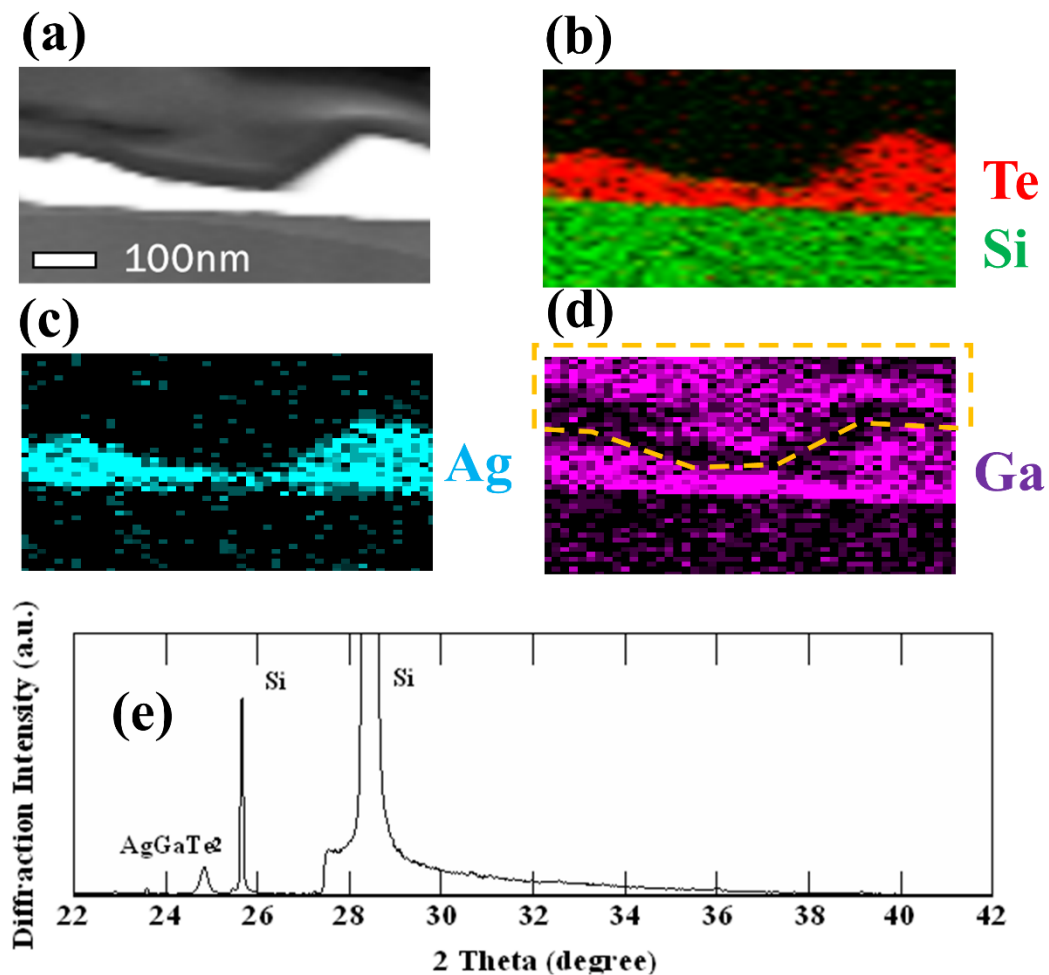
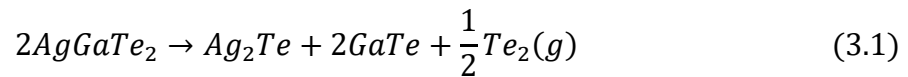


図 3.6 密閉性の高いポートをを用いて作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の  
断面 STEM 像および元素マッピング像  
(a) Z コントラスト像, (b) Te 及び Si 分布, (c) Ag 分布, (d) Ga 分布  
と(e)XRD スペクトル

AgGaTe<sub>2</sub> 由来のピークの他に GaTe や Ag<sub>2</sub>Te 由来のピークが現れ、Ag-Te 化合物や Ga-Te 化合物が現れたことは STEM の観測結果を対応していた。これらのことから、密閉性の低いボートを用いて作製した場合、AgGaTe<sub>2</sub> の他に GaTe や Ag<sub>2</sub>Te が形成されてしまうことが明らかとなった。第 2 章で記した Ag<sub>2</sub>Te-Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系擬 2 元系状態図の考察において、AgGaTe<sub>2</sub> 作製の際に生じる可能性のある不純物の候補は Ag<sub>2</sub>Te や AgGa<sub>5</sub>Te<sub>8</sub>、Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> などがあり、GaTe は候補の中には存在していなかった。このことから、密閉性の低いボートを用いて作製した膜では Te の蒸気がボートの外に漏れ、Te の供給量が少なくなり、以下のような分解反応が起きてしまったと考えられる。



密閉性の高いボートを用いて作製した膜の Z コントラスト像(図 3.6(a))を見ると、膜内での色むらは確認できず、膜内の組成が均一であることがわかった。元素マッピング像(図 3.6(b)-(d))を見ると、Ag, Ga, Te 元素の分布はどれも比較的膜内で均一であった。この結果から、膜内で Ag-Ga-Te 化合物が均一に形成されていることが示唆された。XRD スペクトル(図 3.6(e))からは、基板由来のピーク以外には AgGaTe<sub>2</sub> 由来のピークしか確認されず、STEM の観測結果と対応していた。これらのことから、密閉性の高いボートを用いて作製した場合、膜内の組成分布が均一な状態で AgGaTe<sub>2</sub> を堆積させることに成功した。

以上の結果から、近接昇華法による Te 系カルコパイライト材料の作製においては、原料と基板を密閉性の高いボート内に納めることに留意しなければならないことが明らかになった。3 元化合物であるカルコパイライト材料の近接昇華法による作製に初めて成功したことは、本研究の主要な成果の一つである。

## ②原料組成比における留意

①では、ボートの密閉性に留意すれば、構成元素間の蒸気圧差の問題を解決できることを示した。しかし本実験を通して、密閉性の高いボートを用いても、解決できない場合があることが明らかとなった。詳細は第5章で述べるが、2段階近接昇華法を用いて  $\text{AgGaTe}_2$  を作製する際には  $\text{Ag}_2\text{Te}$  膜の上に  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  膜を堆積させている。この  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  膜の作製の際に、密閉性の高いボートを用いるだけでは、Ga と Te の蒸気圧差の問題を解決できなかった。Te 原料を追加で加えることで、Ga と Te の原料組成比を制御し、ボート内部の Ga と Te の蒸気の量を制御することが重要だとわかった。原料組成比の重要性について、実際に様々な原料組成比を用いて作製した  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  膜の実験結果を示しながら述べる。

原料に  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  と Te の粉末を混ぜ合わせたものを用いて  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  膜を作製した。ボートは密閉性の高いボートを用いた。 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  と Te の混合比を変化させて作製した  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  膜の XRD スペクトルと、走査型電子顕微鏡(SEM)により得られた表面画像を図 3.7, 3.8 にそれぞれ示す。図 3.7 の XRD スペクトルを見ると、原料が  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  粉末のみの場合、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  由来のピークは現れず、GaTe 由来のピークが現れた。Te 粉末を混合した原料の場合には、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  由来のピークが現れ、Te 粉末の量を増やすと、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  由来のピーク強度が強くなった。また図 3.8 の表面 SEM 像をみると、原料が  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  粉末のみの場合、長方形の形をした結晶粒が見られた。Te 粉末を混合した原料の場合には、三角形の形をした結晶粒が見られ、Te 粉末の量を増やすと、結晶粒の大きさが大きくなった。この表面 SEM 像の結晶粒の形は、結晶構造に起因するものであると考えられる。GaTe と  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の結晶構造はそれぞれ単斜晶(空間群：C2/m(12))、立方晶(空間群：F-43m(216))である。

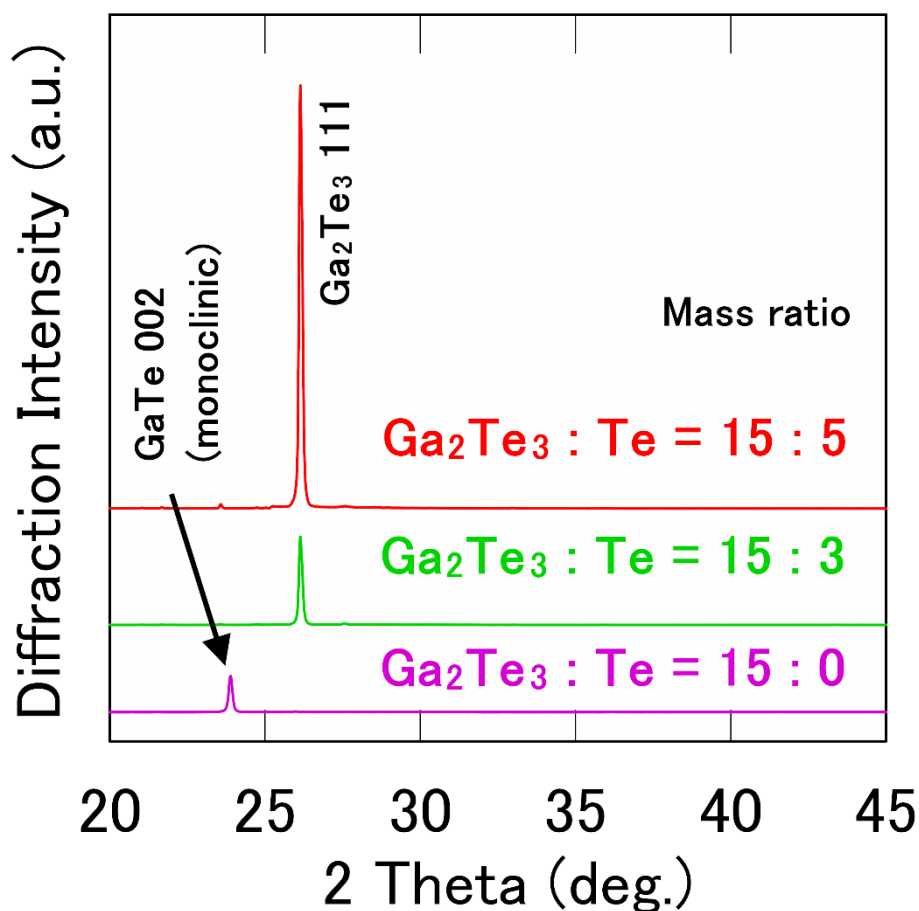


図 3.7 原料の  $\text{Ga}_2\text{Te}_3:\text{Te}$  質量比を変化させて作製した  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  膜の XRD スペクトル

以上の結果から、原料が  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  粉末のみの場合、密閉性の高いボートを用いても、ボートの隙間から  $\text{Te}$  の蒸気が漏れ、 $\text{Te}$  の供給量が少なくなり、 $\text{GaTe}$  が堆積してしまうことがわかった。 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の場合、 $\text{Te}$  のモル比が高いため、原料組成比も留意しなくてはならないと考えられる。そして、 $\text{Te}$  の粉末を混ぜ合わせ、 $\text{Ga}$  と  $\text{Te}$  の原料組成比を制御することによって、ボートの隙間から漏れてしまった  $\text{Te}$  の蒸気を補うことができ、ストイキオメトリの保たれた  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の作製に成功した。

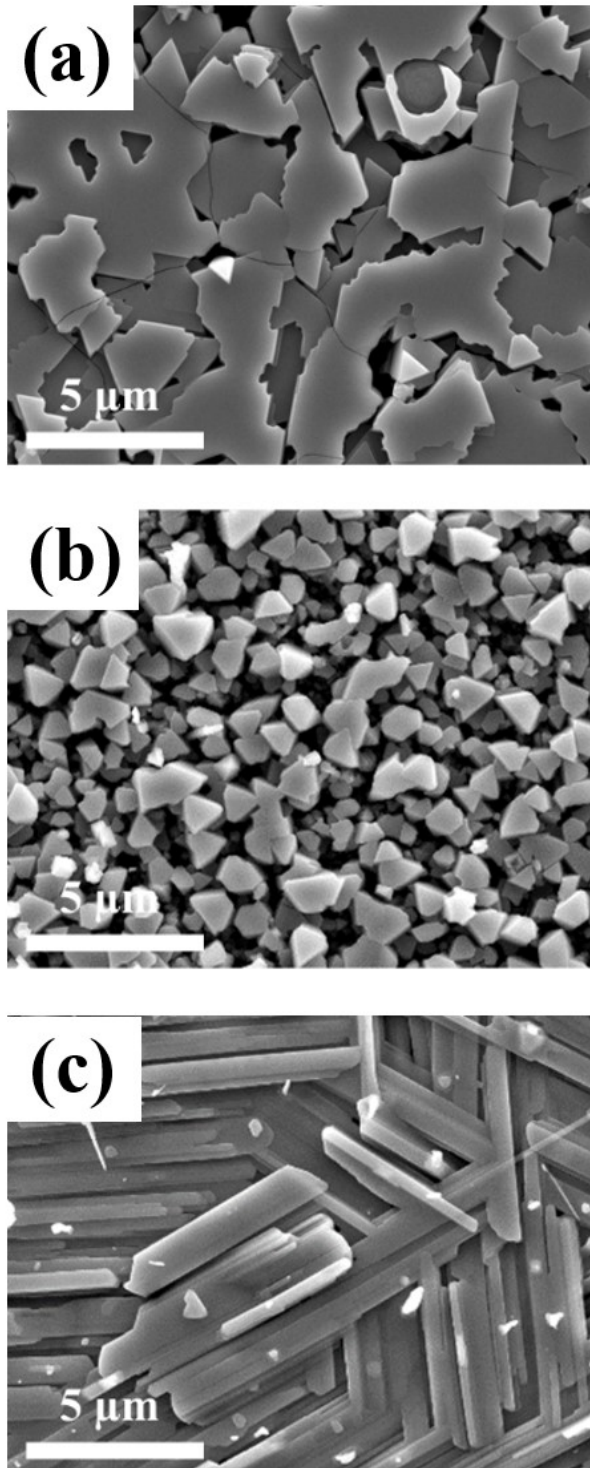


図 3.8 原料の  $\text{Ga}_2\text{Te}_3:\text{Te}$  質量比を変化させて作製した  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  膜の表面 SEM 像  
( $\text{Ga}_2\text{Te}_3:\text{Te}$  の質量比 : (a) 15:5, (b) 15:3, (c) 15:0)

本研究で用いる Te 系カルコパイライトは、構成元素の蒸気圧に違いがあった。特に Te の蒸気圧が他の I 族の III 族の元素の蒸気圧に比べて高かった。このことから、基板に供給される Te の量が少なくなり、ストイキオメトリの保たれた膜作製が困難であると予想された。この問題を解決し、ストイキオメトリの保たれた Te 系カルコパイライトを作製するためには、ボートの密閉性や原料組成比に留意する必要があることがわかった。つまり、密閉性の高いボートを用いることで、Te の蒸気をボートの内部に閉じ込めることに成功した。さらに  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  などの Te のモル比が高い膜を作製する場合、ボートの隙間から漏れてしまった Te の蒸気を、Ga と Te の原料組成比を制御することによって補えることも明らかにした。

## 第4章 Te系カルコパイライト化合物薄膜の結晶成長

### 4.1 基板に用いた各種材料の原子配列

本章では、 $\text{AgGaTe}_2$ 、 $\text{AgAlTe}_2$ 、 $\text{Ag}(\text{Ga,Al})\text{Te}_2$ の近接昇華法による作製に成功したこととそれぞれの薄膜の結晶性について記す。デバイス応用に向けて界面特性を評価することは非常に重要であると考えられる。そこで、 $\text{AgGaTe}_2$ と $\text{AgAlTe}_2$ に関しては、様々な基板上に薄膜作製を行い、配向性について詳細に評価した。その結果、基板の種類や面方位を変化させることでカルコパイライト材料の配向を制御できることが明らかになった。

本節では、4.2節と4.3節で説明する実験結果を理解する上で重要となる基板の種類や面方位についてまとめた。実際に用いた基板は、 $\text{Si}(111)$ 、サファイア  $a$ 面、 $c$ 面の3種類である。

表4.1に $\text{Si}$ とサファイア( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )の結晶構造についてまとめた。 $\text{Si}$ は空間群が

表 4.1  $\text{Si}$  とサファイアの結晶構造比較  
(サファイアの格子定数は六方晶近似)

	$\text{Si}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
結晶系	立方晶系	三方晶系
空間群	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (227)	$\text{R}\bar{3}\text{c}$ (167)
格子定数	$a = b = c = 5.43 \text{ \AA}$	$a = b = 4.76 \text{ \AA}$
		$c = 12.99 \text{ \AA}$
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = 90^\circ$
		$\gamma = 120^\circ$

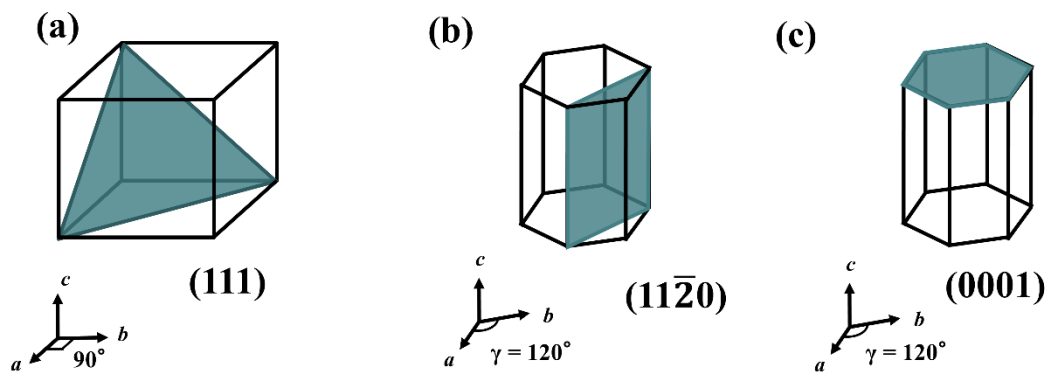


図 4.1 本研究で用いる各種基板の結晶模型  
 (a)Si(111) (b)サファイア  $a$  面 (c) サファイア  $c$  面

$Fd\bar{3}m$  (227)であるダイヤモンド構造をとる。格子定数は  $a = 5.43 \text{ \AA}$  である。また、サファイア( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )は空間群が  $R\bar{3}c$  (167)である三方晶系コランダム構造をとるが、六方晶系に近似されることが多い。六方晶系に近似したときの格子定数は  $a = b = 4.76 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.99 \text{ \AA}$  である。

図 4.1 に本研究で用いた各種基板の格子面を示す。図の青い色で表した格子面が本研究で用いた面である。以下にそれぞれの面の詳細な原子配列について説明する。

図 4.2 に Si(111)の原子配列を示す。図 4.2 に示すように Si(111)上では、1 個の Si 原子を中心に、 $60^\circ$  おきに均等な間隔で他の Si 原子が配列していた。図 4.2 のように、3 つの原子をとると正三角形となる。この正三角形の 1 辺は  $3.84 \text{ \AA}$  である。第 1 章でも述べたように、カルコパイライト構造は閃亜鉛鉱構造を縦に二つ繋げたような構造であり、最密面は(112)である。この(112)も図 4.2 と同じような配列となっており、3 つの原子をとると  $\text{AgGaTe}_2$  の場合、各辺が  $4.34 \text{ \AA}$ ,  $4.34 \text{ \AA}$ ,  $4.45 \text{ \AA}$  の 2 等辺三角形となる。Si(111)基板上  $\text{AgGaTe}_2$ (112)の格子不



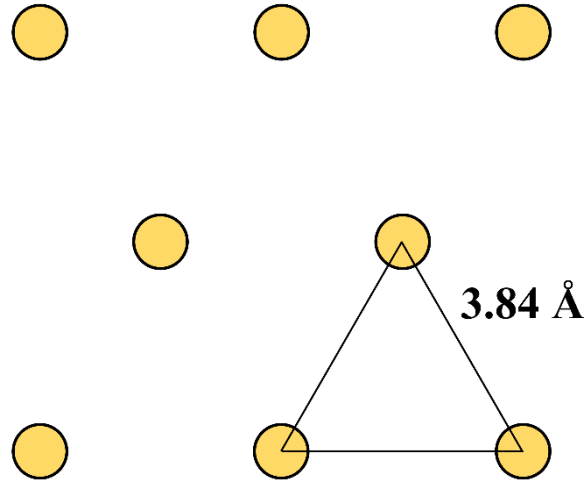


図 4.2 Si(111)の原子配列

整合率  $f$  を、この三角形の 1 辺の長さを用いて求めると、以下の式のようになる。

$$f[\%] = \frac{(a_{layer} - a_{sub})}{a_{sub}} = \frac{4.34 - 3.84}{3.84} = 13.0 [\%] \quad (4.1)$$

ここでは、 $a_{layer}$  の値を  $4.34 \text{ \AA}$  として計算した。13.0% という値は大変大きい値であるが、 $\text{AgGaTe}_2$  の最密面と似た原子配列を持っているため、 $\text{Si}(111)$  上に  $\text{AgGaTe}_2(112)$  は比較的配向しやすいと考えた。4.2 節で詳述するが、実際に  $\text{Si}(111)$  基板には  $\text{AgGaTe}_2(112)$  が配向した。

続いてサファイアの原子配列について述べる。図 4.3 と 4.4 にそれぞれサファイア  $a$  面と  $c$  面の原子配列を示す。サファイアの原子配列については Al 原子に着目し、Al 原子のみの配列を表示している。サファイア  $a$  面における Al 原子配列(図 4.3)を見ると、 $\text{Si}(111)$  の原子配列とは全く異なり、複雑な原子配列になっている。一方で、サファイア  $c$  面における Al 原子(図 4.4)は  $\text{Si}(111)$  と同様に、

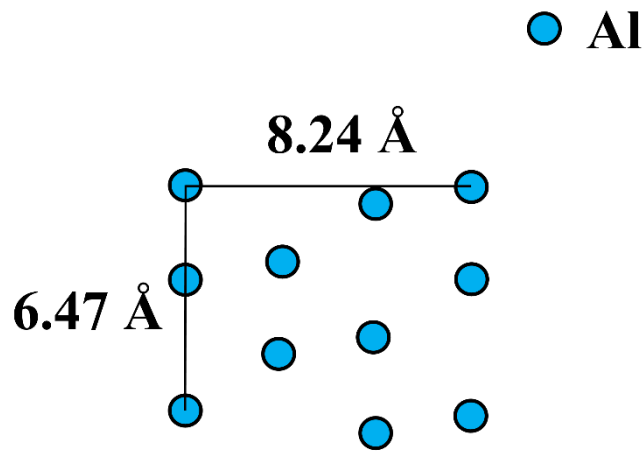


図 4.3 サファイア  $a$  面の原子配列

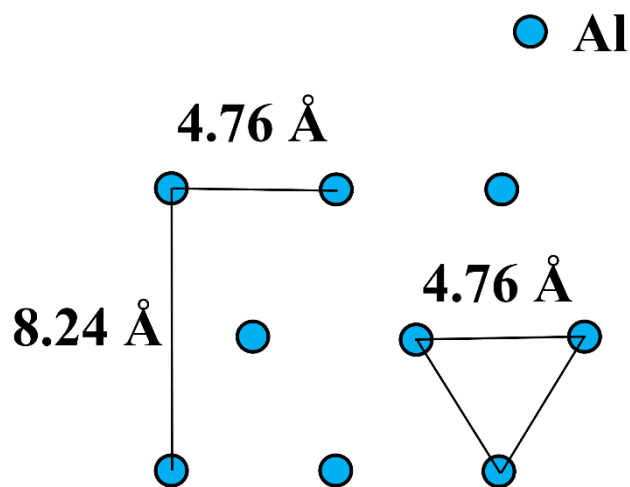


図 4.4 サファイア  $c$  面の原子配列

原子の間隔がすべて均等に配列している。サファイア  $c$  面においても、Si(111)と同様に 3 つの原子を図 4.4 のようにとると、正三角形となる。正三角形の 1 辺

は  $4.76 \text{ \AA}$  である。この値は Si(111)の値より、AgGaTe<sub>2</sub>(112)の値に近く、式(4.2)で示されるように、サファイア *c* 面基板上 AgGaTe<sub>2</sub>(112)の格子不整合は小さくなる。

$$f[\%] = \frac{(a_{\text{layer}} - a_{\text{sub}})}{a_{\text{sub}}} = \frac{4.34 - 4.76}{4.76} = 8.8 [\%] \quad (4.2)$$

このことから、Si(111)基板よりもサファイア *c* 面基板を用いた方が、AgGaTe<sub>2</sub>(112)に配向しやすいことが予測できる。しかし、4.2 節で詳述するように、実際にはサファイア *c* 面基板上には AgGaTe<sub>2</sub>(112)ではなく AgGaTe<sub>2</sub>(103)が強く配向するという結果になった。

次節以降ではこれら 3 種類の基板上に AgGaTe<sub>2</sub> や AgAlTe<sub>2</sub> を成長させ、本節で述べた基板の原子配列が AgGaTe<sub>2</sub> や AgAlTe<sub>2</sub> の結晶成長に与える影響について論じる。

#### 4. 2 結晶性の良い AgGaTe<sub>2</sub> 薄膜の作製

本節では、Si(111)、サファイア *a* 面、*c* 面基板上に作製した AgGaTe<sub>2</sub> について結晶性を比較した結果について記す。

最初に Si(111)基板を用いて AgGaTe<sub>2</sub> 薄膜の作製を行った。原料はパウダー状の AgGaTe<sub>2</sub>(4N, 豊島製作所)を用いた。Si 基板はまず有機洗浄(アセトンによる超音波洗浄を 3 分間、計 2 回行った後、純水で数回濯いだ)を行い、その後フッ化水素酸を用いて表面をエッチングした。サンプルを作製する際、ソース温度を 750~900°C と変化させ、ソースと基板の温度差は 30°C 一定とした。

作製したサンプルは XRD(Rigaku, Smart-Lab)の  $\theta$ 2 $\theta$  法を用いて評価した。さらに AgGaTe<sub>2</sub>/Si の界面領域を詳細に評価するために電界放出型透過型電子顕微鏡(FE-TEM)(JEOL, JEM-2100F)も用いた。また TEM 用サンプルの加工には FIB(JEOL, JIB-4000)を用いた。

図 4.5 にソース温度 810°C で作製したサンプルと出発原料の XRD スペクトルを示す。28.4°付近にあるピークは Si 111 の回折ピークである。27.5°付近にある

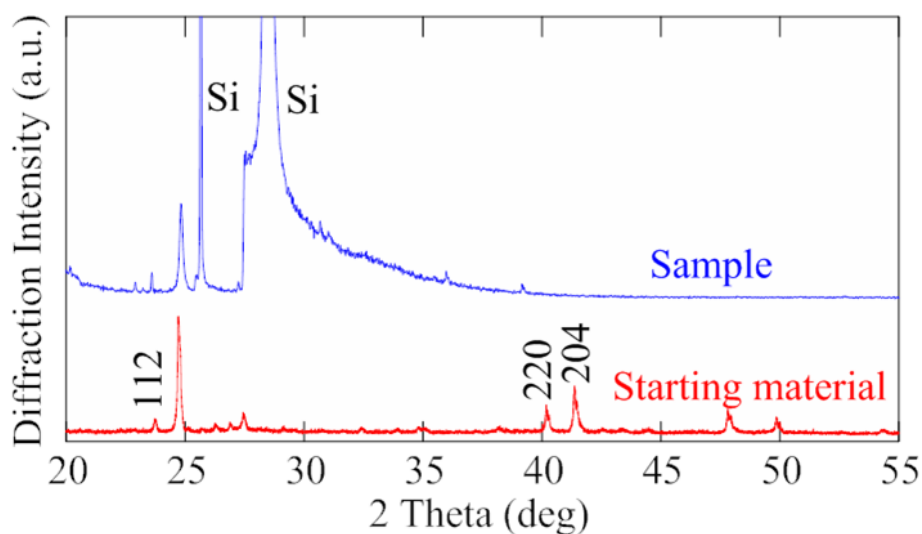


図 4.5 Si(111)基板上に作製した AgGaTe<sub>2</sub> と出発原料の XRD スペクトル

不連続なスペクトルは $K_{\beta}$ 線をカットするために用いたフィルタ(Ni)による吸収端である。図 4.5 に示した作製したサンプルの XRD スペクトルから、 $24.8^{\circ}$ 付近に  $\text{AgGaTe}_2$  由来のピークを確認することができた。 $\text{Ga-Te}$  や  $\text{Ag-Te}$  などの化合物由来のピークはほとんど見られなかった。このことより  $\text{Si}(111)$  基板上に成長した膜は  $\text{AgGaTe}_2$  であることがわかった。また  $\text{AgGaTe}_2$  112 の回折ピークのみが現れ、他の 220 や 204 の回折ピークが現れなかったことから、 $\text{Si}(111)$  上では  $\text{AgGaTe}_2(112)$  が配向しやすいという結果が得られた。

図 4.6 に FE-TEM により観測した  $\text{AgGaTe}_2(112)$  と  $\text{Si}(111)$  の界面領域での高分解画像を示す。図 4.6 を見ると、同じ方向に並んだ  $\text{AgGaTe}_2$  の格子縞を観察することができる。このことから、 $\text{Si}(111)$  基板上に成長させた  $\text{AgGaTe}_2(112)$  はとても配向性が高いということが明らかとなった。また、界面領域での回折像から、 $\text{AgGaTe}_2$  と  $\text{Si}$  との間の格子不整合率は約 12% であることがわかり、4.1 節

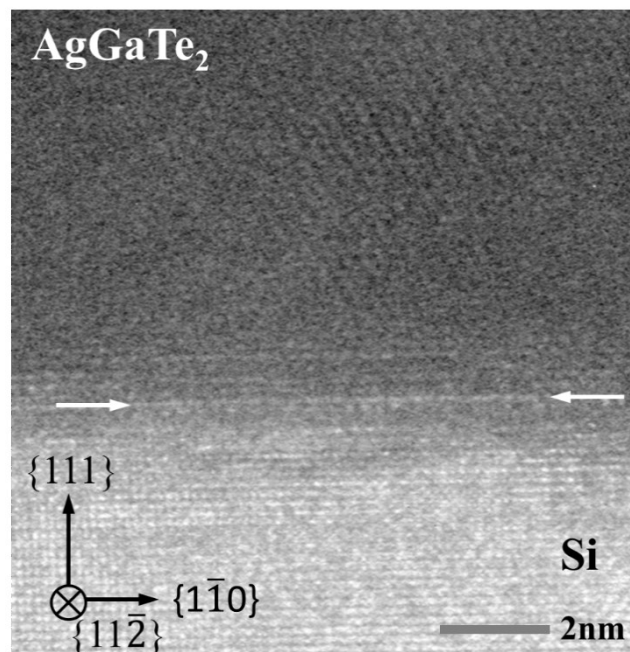


図 4.6  $\text{AgGaTe}_2/\text{Si}$  界面領域の格子像  
(界面を白い矢印で示し、図中のベクトルは  $\text{Si}$  の方向を表す)

で示した  $\text{AgGaTe}_2$  と  $\text{Si}$  との格子定数から計算した格子不整合率の値(13%)とほぼ一致した。

次にサファイア  $a$  面,  $c$  面基板を用いて  $\text{AgGaTe}_2$  薄膜の作製を行った。サファイア基板は有機洗浄(アセトンによる超音波洗浄を 3 分間、計 2 回行った後、純水で数回濯いだ)を行った。サンプルを作製する際、ソース温度を  $750\sim 900^\circ\text{C}$  まで変化させ、ソースと基板の温度差は  $40^\circ\text{C}$  一定と設定した。

作製したサンプルは XRD を用いて評価した。特にソース温度を変化させたことによる組成の違いを  $\theta$ - $2\theta$  法により調べ、基板面方位の違いによる  $\text{AgGaTe}_2$  の配向性の違いを極点図法により調べた。また、表面状態を走査型電子顕微鏡 (SEM)(JEOL, JSM-7001)により観測した。

最初にサファイア  $a$  面基板を用いて作製した  $\text{AgGaTe}_2$  の結晶性について述べる。図 4.7 にサファイア  $a$  面基板上にソース温度を変化させて作製した膜と出発原料の XRD スペクトルを示す。ソース温度が  $780^\circ\text{C}$  のとき、XRD スペクトルから  $\text{AgGaTe}_2$  由来のピークを確認することができた。Ga-Te や Ag-Te などの  $\text{AgGaTe}_2$  以外の化合物由来のピークは確認できなかった。このことより  $780^\circ\text{C}$  で成長した膜は  $\text{AgGaTe}_2$  であることが明らかとなった。また出発原料の XRD スペクトルは  $\text{AgGaTe}_2$  112 の回折ピークが強く現れたことに対し、 $780^\circ\text{C}$  で成長した膜の XRD スペクトルでは、 $\text{AgGaTe}_2$  103 と 220 の回折ピークが現れた。これはサファイア  $a$  面基板上に成長した  $\text{AgGaTe}_2$  膜が(103)と(110)に強く配向していることを表している。

ソース温度を  $840^\circ\text{C}$  まで上げると、得られた膜の XRD スペクトルはピークがほとんど現れなかった。堆積物は確認されたため、Ag と Ga と Te は堆積されているものの、結晶として存在していないことが推定された。

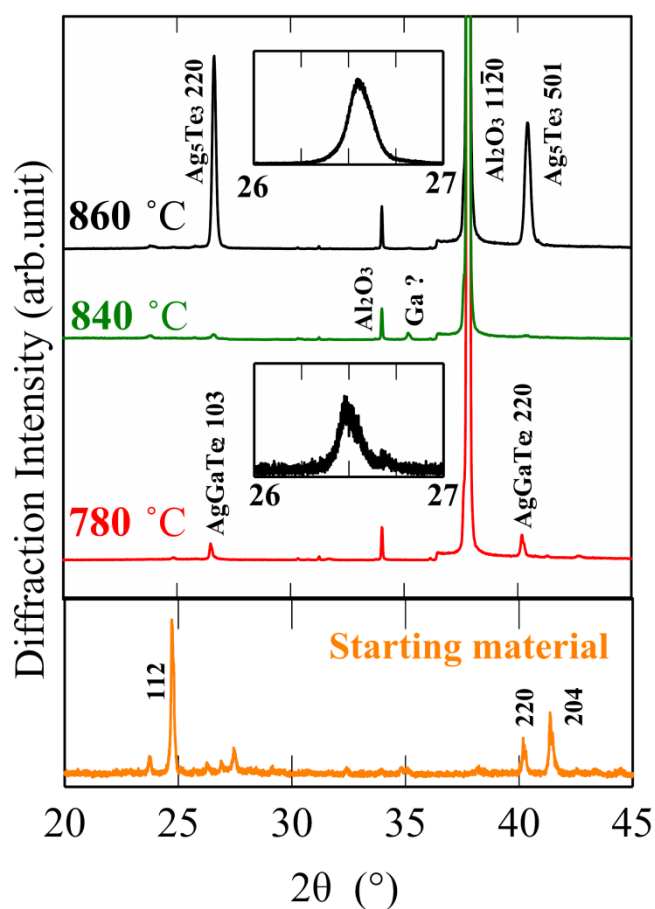


図 4.7 サファイア *a* 面上にソース温度 780°C, 840°C, 860°C で作製した膜と出発原料の XRD スペクトル (挿入図は 26°~27° の範囲を拡大したもの)

さらにソース温度を 860°C まで上げると、得られた膜の XRD スペクトルからは回折ピークを確認することができた。しかし、図 4.7 の挿入図をみると明らかのように、780°C で作製した膜の  $\text{AgGaTe}_2$  由来のピークとはピーク位置が異なっていた。これは、 $\text{AgGaTe}_2$  ではなく  $\text{Ag}_5\text{Te}_3$  由来のものであった。 $\text{Ag}_5\text{Te}_3$  が形成されてしまった理由としては、ソース温度や基板温度が高すぎたためだと考えられる。ソース温度が高いと、ボート内で  $\text{Te}$  の分圧が高くなり、 $\text{Te}$  がボートの隙間から漏れてしまう。そのため、原料自体が  $\text{Te-poor}$  になり、 $\text{Te-poor}$  の膜が基板上に形成される。さらに、基板温度も高温なため、形成された膜から  $\text{Ga}$

が分離・脱離してしまい、Ag-Te 化合物のみが残留し、結果として、Te-poor の Ag-Te 化合物が形成したと考えられる。

以上により、サファイア *a* 面基板上に AgGaTe<sub>2</sub> が成長しやすいソース温度は 780°C 程度であり、成長した AgGaTe<sub>2</sub> 膜は(103)と(110)に配向していることが分かった。前述した通り、Si(111)基板上にはソース温度 810°C で結晶性の良い膜が得られた。サファイア *a* 面基板との最適なソース温度が異なるのは、基板の原子配列の違いや、Si とサファイア基板の熱伝導率や厚さの違いなど様々な要因があると考えられる。

AgGaTe<sub>2</sub>(103)は一般的に配向されにくい面であるため、本当に(103)が配向しているのか極点図法により確認した。 $\theta$ 2 $\theta$  法ではサンプルに平行な面しか判断することができないが、極点図法を用いることにより、サンプル面内の詳細な情報(配向の種類や方位の関係)を評価することができる[46,47]。本研究では回折強度の大きい AgGaTe<sub>2</sub> 112 の回折角を用いることとし、(112)がサンプル面内のどの方向に存在するのかを調べた。

図 4.8 に AgGaTe<sub>2</sub>(103)のステレオ投影図を示す。図 4.8 から、もし成長した膜が AgGaTe<sub>2</sub>(103)に配向している場合、112 と  $\bar{1}\bar{1}2$  の信号は  $\chi = 36^\circ$  傾いた位置に、それぞれ  $\varphi = 150^\circ$  離れて現れることがわかる。また  $\bar{1}12$  と  $1\bar{1}2$  の信号は  $\chi = 78^\circ$  傾いた位置に現れる。図 4.9 に AgGaTe<sub>2</sub>(110)のステレオ投影図も示す。図 4.9 から、もし成長した膜が AgGaTe<sub>2</sub>(110)に配向している場合、112 と  $11\bar{2}$  の信号は  $\chi = 35^\circ$  傾いた位置に、それぞれ  $\varphi = 180^\circ$  離れて現れることがわかる。これらのステレオ投影図を基に、得られた極点図の解析を行うことで、(103)と(110)に配向しているかどうか判断できる。またステレオ投影図で示した信号のペアが複数存在した場合、配向した面の回転ドメインが存在することも明らかとな



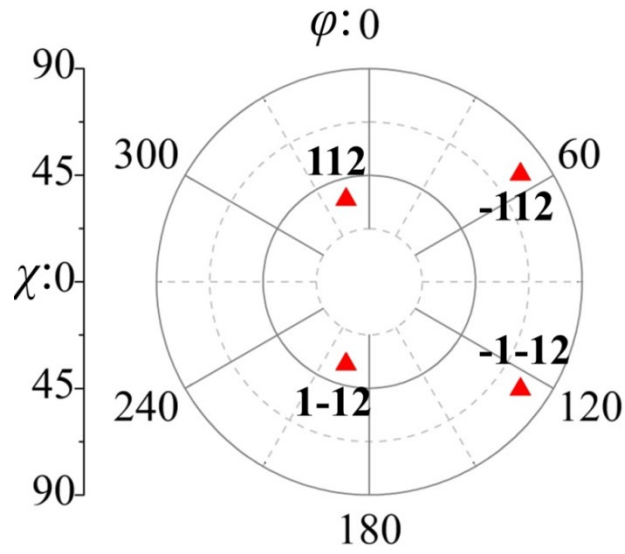


図 4.8  $\text{AgGaTe}_2(103)$ を中心としたステレオ投影図

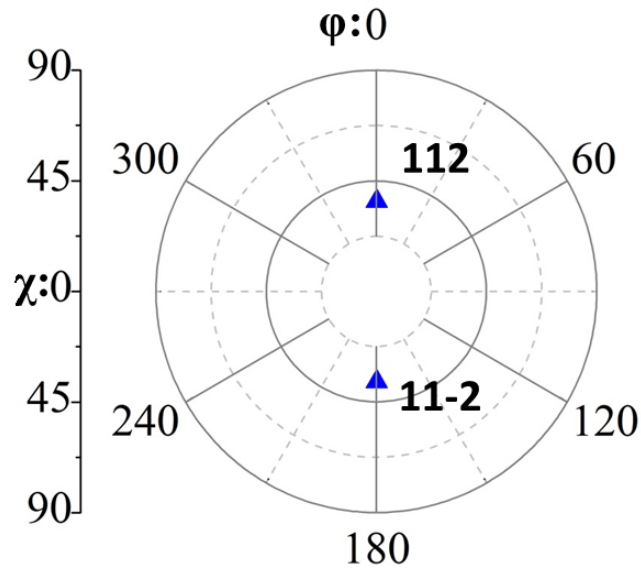


図 4.9  $\text{AgGaTe}_2(110)$ を中心としたステレオ投影図

る。

図 4.10(a)にサファイア  $a$  面に作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の極点図を示す。図中に存在する矢印は、サファイア  $a$  面基板の方向を表している。サファイア基板の

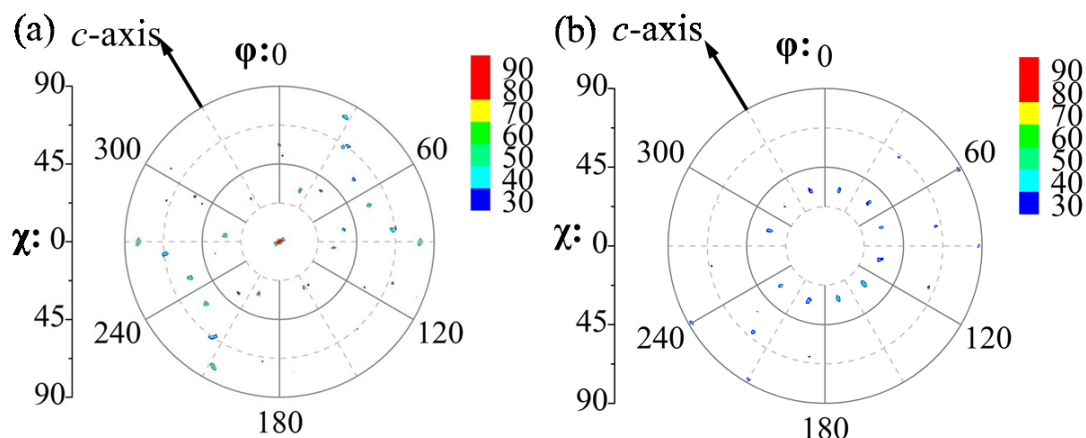


図 4.10 (a) サファイア  $a$  面基板の上に  $780^{\circ}\text{C}$  で作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の  $\text{AgGaTe}_2$  112 回折角極点図  
 (b) 信号をサファイア  $m$  面の方向に  $\chi = 90^{\circ}$  移動させた極点図

面内方向の位置関係を調べるため、 $\text{AgGaTe}_2$  112 の回折角での測定と同時にサファイア  $11\bar{2}0$  の回折角での測定も行った。その結果、 $\varphi = 330^{\circ}$  の方向が  $c$  軸の方向、 $\varphi = 60^{\circ}$  の方向が  $m$  軸の方向であることがわかった。また図 4.10(b)には、コンピューターシミュレーションを用いて、図 4.10(a)の極点図の信号をサファイア  $m$  面の方向( $\varphi = 240^{\circ}$  の方向)に  $\chi = 90^{\circ}$  動かした極点図も示す。この極点図に関する詳細は後で述べる。

図 4.10(a)の極点図を見ると、信号がスポット状に現れており、成長した膜の配向性がとても良いことがわかる。図 4.8 の  $\text{AgGaTe}_2(103)$  のステレオ投影図で示した  $\chi = 35^{\circ}$  と  $\chi = 78^{\circ}$  の 4 つの信号のセットが図 4.9(a)の極点図から、2 組確認できた。このことから成長した膜は  $\text{AgGaTe}_2(103)$  に配向していることが明らかになり、 $\theta 2\theta$  法の結果と一致していた。2 組は  $\varphi = 180^{\circ}$  ずれて確認できたことから、 $\text{AgGaTe}_2(103)$  は  $180^{\circ}$  回転した 2 つのドメインを持つことがわかった。

サファイア  $a$  面上の  $\text{AgGaTe}_2(103)$  の配向について 4.1 節で示した原子配列を用いて考えてみる。図 4.11 には、右側にサファイア  $a$  面、左側に  $\text{AgGaTe}_2(103)$

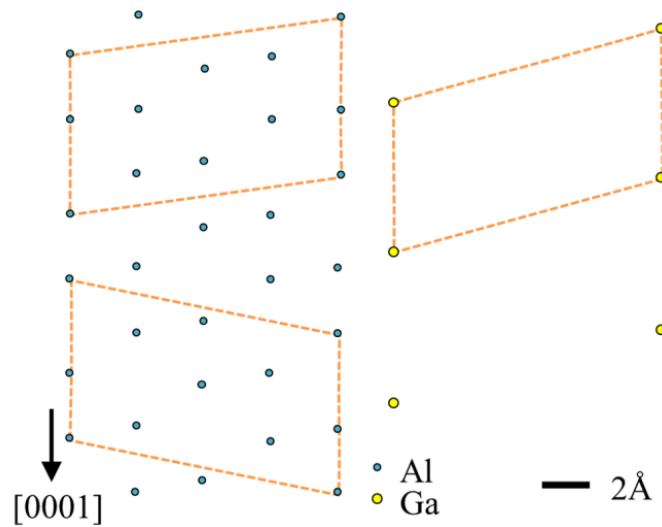


図 4.11 サファイア  $a$  面と  $\text{AgGaTe}_2(103)$  の原子配列

の原子配列を示す。青い丸が Al 原子、黄色い丸が Ga(Ag)原子を示す。カルコパイライト構造の場合、図 1.4 を見ると分かるように、VI 族の原子に対して、I 族と III 族が交互に配列している。よって  $\text{AgGaTe}_2(103)$  には、Ga 原子のみが配列した面と Ag 原子のみが配列した面が存在する。ここでは Ga のみが配列した面を示した。図 4.11 に示すようにオレンジ色の点線で囲まれた平行四辺形を考えると、図のように 2 通りの配列の仕方が考えられる。それぞれについて格子不整率は 3.5%と 4.2%となり、比較的小さい。このことから、サファイア  $a$  面基板上  $\text{AgGaTe}_2(103)$  は  $180^\circ$  回転した 2 種類のドメインから成ることが予測でき、この予測と極点図の結果が一致した。

図 4.9 の  $\text{AgGaTe}_2(110)$  のステレオ投影図で示した  $\chi = 35^\circ$  の 2 つの信号のペアが、図 4.9(a) の極点図から 3 組確認できた。このことから成長した膜は  $\text{AgGaTe}_2(110)$  にも配向していることが明らかになり、 $\theta$ - $2\theta$  法による観察結果と一致していた。

図 4.9(a) の極点図には、上記で示した (103) と (110) 由来の信号以外にもいくつ

か信号が存在する。まず、中心( $\chi, \varphi = (0, 0)$ )にある信号について述べる。この信号は(112)の結晶面が基板と水平に存在していることを示している。図 4.7 の XRD スペクトルから、僅かではあるが、AgGaTe<sub>2</sub> 112 の回折角である 24.8°付近にピークが確認できているため、成長した膜の中には(103)や(110)以外にも(112)に配向した AgGaTe<sub>2</sub> が僅かに存在していると考えている。

他にも( $\chi, \varphi = (90, 60)$ )もしくは、( $\chi, \varphi = (90, 240)$ )の位置を中心とした時に、中心から等間隔に信号がいくつか確認できる。この信号を詳細に調べるため、コンピュータシミュレーションにより、図 4.10(a)の極点図の信号をサファイア *m* 面の方向( $\varphi = 240^\circ$ の方向)に  $\chi = 90^\circ$ 動かした。その極点図を図 4.10(b)に示す。図 4.10(b)から、 $\chi = 35^\circ$ に信号が 12 個確認できる。これらは図 4.9 の AgGaTe<sub>2</sub>(110)のステレオ投影図で示した  $\chi = 35^\circ$ の 2 つの信号のペアが 6 組存在すると考えられる。つまり、AgGaTe<sub>2</sub>(110)由来の信号であると考えられる。このことよりサファイア *a* 面基板上に配向した AgGaTe<sub>2</sub> 膜は、サファイアの *m* 軸方向と AgGaTe<sub>2</sub>{110}方向が揃っていることがわかった。これらの結果から、図 4.13 に示すようにサファイア *a* 面基板上に配向した AgGaTe<sub>2</sub>(110)は、サファイアの *c* 軸方向と AgGaTe<sub>2</sub> の *c* 軸方向が揃っていることが明らかとなった。

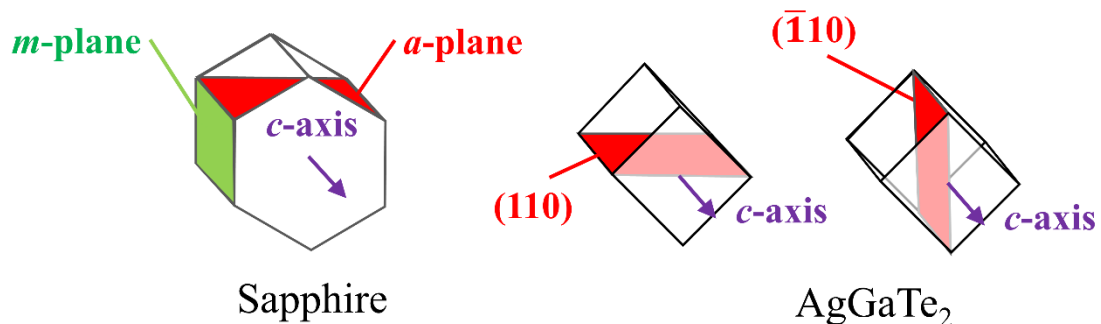


図 4.12 サファイア *a* 面と AgGaTe<sub>2</sub>(110)の関係

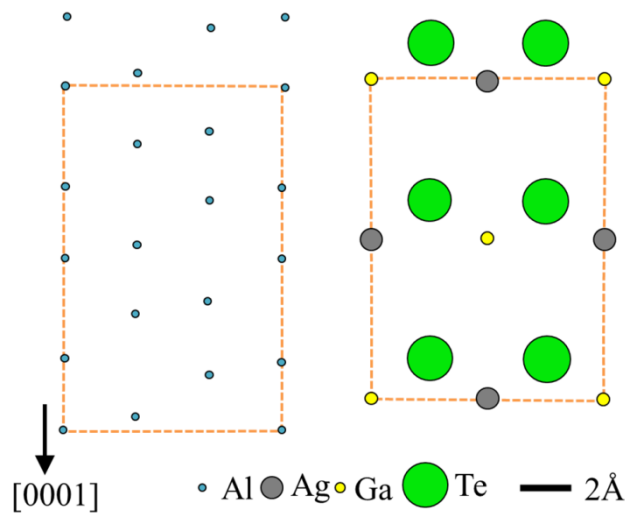


図 4.13 サファイア  $a$  面と  $\text{AgGaTe}_2(110)$  の原子配列

図 4.13 にサファイア  $a$  面と  $\text{AgGaTe}_2(110)$  の原子配列を示す。左側がファイア  $a$  面、右側が  $\text{AgGaTe}_2(110)$  を示し、それぞれ  $c$  軸の方向が揃っている。図 4.13 で示したオレンジ色の点線で囲まれた四角形が対応するように配向していると考えると、格子不整合率は 7.3% となり、比較的小さい。

以上の結果より、サファイア  $a$  面基板上では成長した  $\text{AgGaTe}_2$  膜は、(103) と (110) に強く配向した結晶性の良い膜であることが明らかになった。

次にサファイア  $c$  面基板を用いて作製した  $\text{AgGaTe}_2$  の結晶性について述べる。図 4.14 にサファイア  $c$  面基板上にソース温度を変化させて作製した膜の XRD スペクトルを示す。図 4.14 から明らかなように、ソース温度が低いとき ( $800^\circ\text{C}$ ) のみ  $\text{AgGaTe}_2$  由来のピークが現れ、ソース温度が高いとき ( $860^\circ\text{C}$ ) は  $\text{AgGaTe}_2$  ではなく  $\text{Ag}_5\text{Te}_3$  由来のピークが確認された。これらの傾向は、サファイア  $a$  面上に成長させた場合と同じであった。サファイア  $c$  面上に成長した膜の XRD スペクトルからも、 $\text{AgGaTe}_2$  103 と 220 の回折ピークが強く現れた。このことか

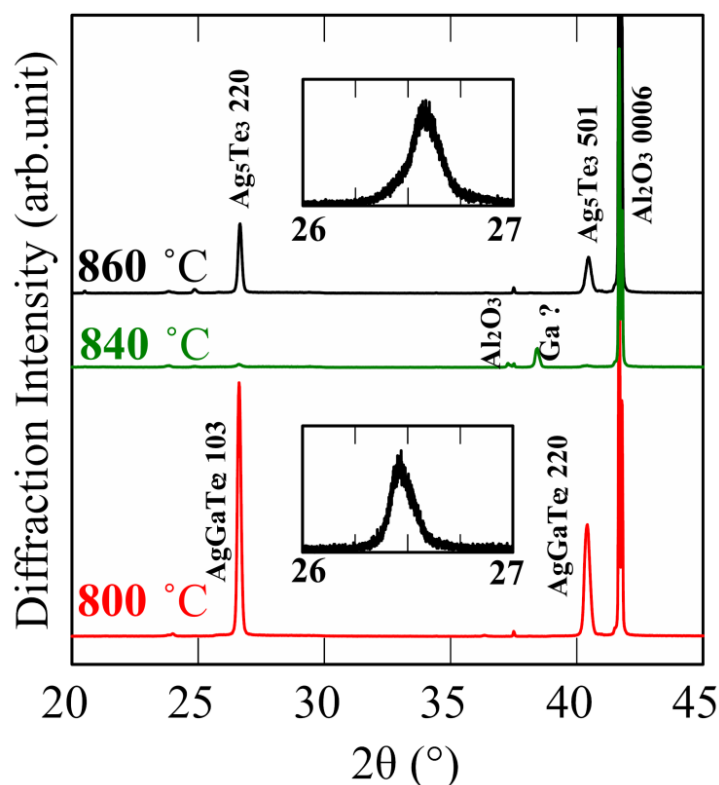


図 4.14 サファイア *c* 面上にソース温度 800°C, 840°C, 860°C で作製した膜の XRD スペクトル (挿入図は 26°~27° の範囲で拡大したもの)

ら、サファイア *c* 面基板の上に成長した  $\text{AgGaTe}_2$  膜も(103)と(110)に配向しているという結果が  $\theta$ - $2\theta$ 法からは得られた。また、サファイア *c* 面基板の上に  $\text{AgGaTe}_2$  が成長しやすいソース温度は 800°C 程度であることもわかり、サファイア *a* 面基板を用いた場合の最適なソース温度(780°C)と少し異なった。基板の原子配列や基板の厚さの違いが要因として挙げられる。

サファイア *c* 面上に成長させた  $\text{AgGaTe}_2$  膜に関しても、(103)に配向しているか確認するために極点図法を用いて解析を行った。図 4.15 にサファイア *c* 面基板上に作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の  $\text{AgGaTe}_2$  112 回折角による極点図を示す。図 4.15 に示した極点図において、 $\chi = 58^\circ$  付近にある強度が強い(赤色)3 つの信号はサファイア *c* 面基板由来のものである。それ以外の信号に着目すると、 $\chi = 35^\circ, 58^\circ,$

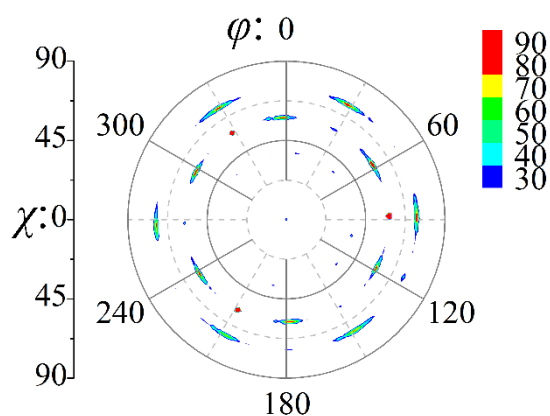


図 4.15 サファイア  $c$  面基板の上に  $800^{\circ}\text{C}$  で作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の  $\text{AgGaTe}_2$ 112 回折角極点図

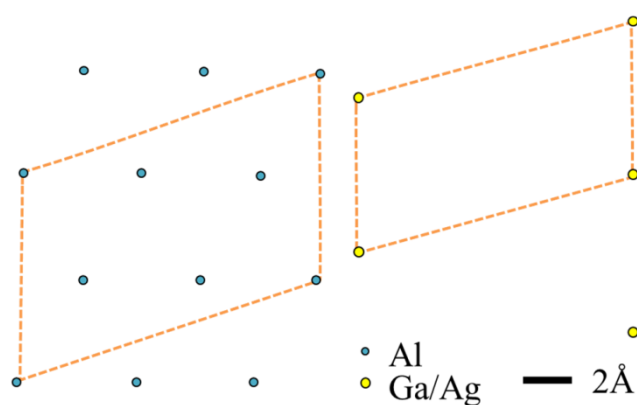


図 4.16 サファイア  $c$  面と  $\text{AgGaTe}_2$ (103)の原子配列

78°付近に複数信号が現れている。図 4.8 で示した  $\text{AgGaTe}_2$ (103)のステレオ投影図より、 $\chi = 35^{\circ}$ と  $\chi = 78^{\circ}$ の信号は  $\text{AgGaTe}_2$ (103)由来であることがわかった。 $\chi = 58^{\circ}$ の信号について調べたところ、 $\text{Ag}_5\text{Te}_3$ 由来の信号であった。これらの結果をまとめると、サファイア  $c$  面基板の上にソース温度  $800^{\circ}\text{C}$  で作製した膜を極点図法により測定した結果、 $\text{AgGaTe}_2$ (110)由来のピークは検出されず、 $\text{AgGaTe}_2$ (103)と  $\text{Ag}_5\text{Te}_3$ 由来の信号が検出されたことが明らかとなった。極点図法を用いて詳しく解析したことにより、サファイア  $c$  面基板の上に成長した

AgGaTe<sub>2</sub>膜は(103)に強く配向しており、(110)の配向性は弱いという結果が得られる。また Ag<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> も同時に形成されてしまったことがわかった。これは、サファイア *c* 面基板を用いた場合の最適なソース温度は 800°Cであり、高温だったことに起因していると考えられる。

サファイア *c* 面と AgGaTe<sub>2</sub>(103)の原子配列を図 4.16 に示す。左側がファイア *c* 面、右側が AgGaTe<sub>2</sub>(103)である。図 4.16 のようにオレンジ色の点線で囲まれた四角形が対応するように配向していると考え、格子不整合率は 7.7% となり、比較的小さい。

以上の結果より、サファイア *a* 面 *c* 面どちらの基板を用いた場合でも、AgGaTe<sub>2</sub> を作製することが出来た。サファイア *a* 面基板上と *c* 面基板上の AgGaTe<sub>2</sub> 膜の極点図(それぞれ図 4.10(a)と図 4.15)を比較すると、サファイア *a* 面上の方が *c* 面上のものよりも信号がスポット状に現れていた。このことから、サファイア *c* 面上よりもサファイア *a* 面基板上に成長させた膜の方が強く配向していることがわかった。前述の通り、サファイア *a* 面基板上 AgGaTe<sub>2</sub> (103)の格子不整合率は 3.5%, もしくは 4.2%であり、サファイア *c* 面基板上 AgGaTe<sub>2</sub> (103)の格子不整合率は 7.7%であった。格子不整合率からも、サファイア *c* 面基板上に結晶性の良い AgGaTe<sub>2</sub> 膜を成長させることは困難なことが確認された。

図 4.17 にサファイア *a* 面基板上 AgGaTe<sub>2</sub> の表面 SEM 像を示す。図の白い部分が成長した AgGaTe<sub>2</sub> であり、黒い部分が基板を示している。図 4.17 に示すように、AgGaTe<sub>2</sub> は基板を覆うように形成しておらず、結晶粒子が点在していることが明らかとなった。この結晶粒子は平坦な結晶面(ファセット)がきれいに現れており、とても配向性の強い結晶粒子であることがわかった。結晶粒子が点在し島状に形成されていた原因として、AgGaTe<sub>2</sub> の基板に対する濡れ性が関係し



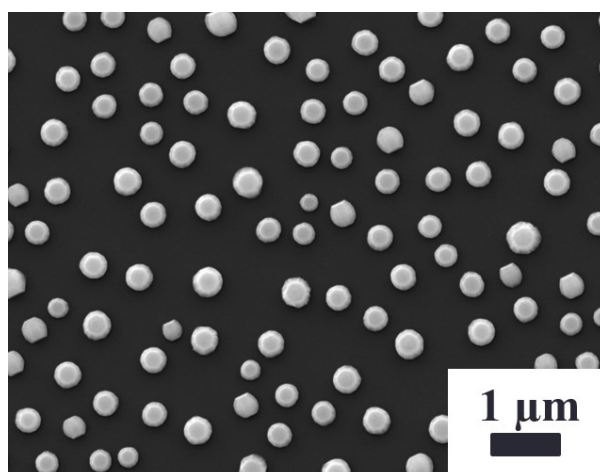


図 4.17 サファイア *a* 面基板の上に 780°C で作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の表面 SEM 像

ていると考えている。(他の基板を用いた場合でも同様の傾向が見られた。) 太陽電池応用に向けて、この濡れ性に関する問題を解決する必要がある。解決方法については第 5 章で論述する。

近接昇華法により、様々な基板の上に  $\text{AgGaTe}_2$  を作製した結果、基板の種類や面方位を変化させることで  $\text{AgGaTe}_2$  の配向を制御できることが明らかとなった。基板の種類とその上に配向した  $\text{AgGaTe}_2$  の面方位の関係を表 4.2 に示す。特にサファイア *a* 面基板上の  $\text{AgGaTe}_2(103)$  は 2 種類のドメインから成るとても配向性の高い膜であった。第 2 章でも述べたように  $\text{AgGaTe}_2$  は高温領域での相転

表 4.2 基板の種類とその上に配向した  $\text{AgGaTe}_2$  の面方位の関係

基板の種類	$\text{AgGaTe}_2$ の面方位
Si (111)	$\text{AgGaTe}_2$ (112)
サファイア <i>a</i> 面	$\text{AgGaTe}_2$ (103) & (110)
サファイア <i>c</i> 面	$\text{AgGaTe}_2$ (103) (& $\text{Ag}_5\text{Te}_3$ )

位が起きない。そのため配向性の高い膜作製が可能となり、高品質な Te 系カルコパイライト材料の作製に成功したといえる。近接昇華法は多結晶作製に広く利用されているが、これらの特徴が効果的に現れたため、結晶性の高い薄膜成長が行われたと考えられる。

#### 4. 3 結晶性の良い AgAlTe<sub>2</sub> 薄膜の作製

本節では、Ag(Ga,Al)Te<sub>2</sub> 混晶作製に先駆け、AgAlTe<sub>2</sub> 薄膜の結晶成長を行った結果について記す。サファイア *a* 面と *c* 面の 2 種類の基板を用い、原料はパウダー状の AgAlTe<sub>2</sub>(3N, 豊島製作所)を用いた。サファイア *a* 面と *c* 面基板上にそれぞれ同条件でサンプルを作製した。ソース温度は 800°C、ソースと基板との温度差は 40°C と設定した。保持時間は 2 時間とした。AgAlTe<sub>2</sub> の膜厚は *a* 面と *c* 面基板上ともに約 600 nm であったが、わずかにサファイア *c* 面基板上の方が厚かった。

作製したサンプルは XRD の  $\theta$ 2 $\theta$  法、極点図法を用いて評価した。特に *a* 面と *c* 面上に成長した膜の配向性の違いを探索した。また、表面状態を SEM により観測した。透過率を評価するために紫外可視分光光度計(Perkin Elmer, LAMBDA 650)を用いた。得られた透過率から薄膜のバンドギャップを推定した。光源は、重水素ランプとハロゲンランプを用い、測定は室温下で行った。何も堆積されていないサファイア基板を基準サンプルとして用いた。

図 4.18 にサファイア *a* 面と *c* 面基板上に作製した AgAlTe<sub>2</sub> と出発原料の XRD スペクトルと AgAlTe<sub>2</sub> の理論データ(Crystallography Open Database (COD) data, ID: 1509169)を示す。図 4.18 を見ると、出発原料のスペクトルは、理論データとほぼ一致した。サファイア *a* 面と *c* 面基板上に作製した AgAlTe<sub>2</sub> のスペクトルも基板由来のピークを除けば、理論データと一致し、AgAlTe<sub>2</sub> 由来のピークのみが現れるという結果になった。特に 112 の回折ピークが強く現れていた。以上のことから、サファイア *a* 面と *c* 面基板上に作製した薄膜は(112)面に強く配向した AgAlTe<sub>2</sub> であることが明らかとなった。この結果は 4.2 節で述べた AgGaTe<sub>2</sub> の配向とは異なっていた。

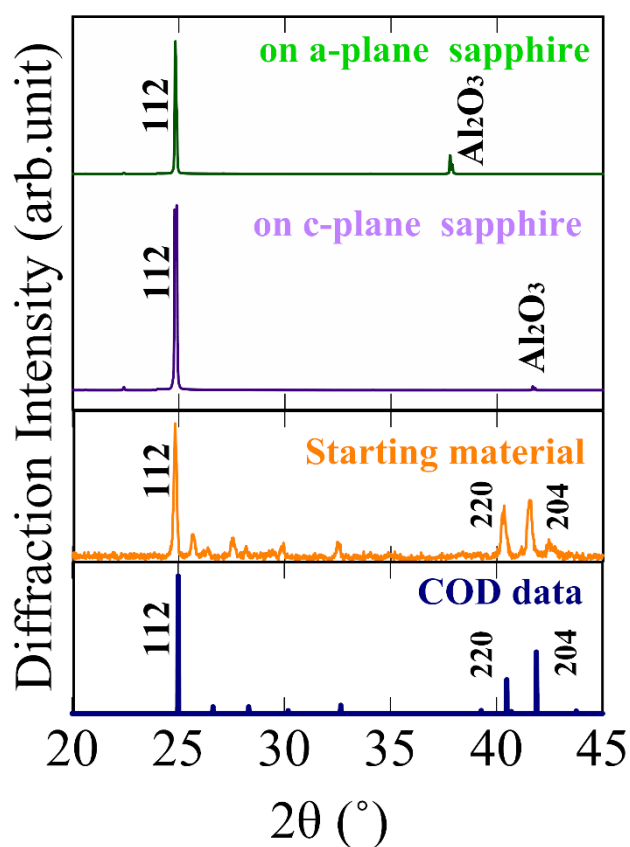


図 4.18 サファイア *a* 面, *c* 面基板上にそれぞれ作製した  $\text{AgAlTe}_2$  膜と出発原料の XRD スペクトルと  $\text{AgAlTe}_2$  の COD データ

サファイア *a* 面と *c* 面基板上に作製した薄膜の結晶性の違いについて  $\theta$ 2 $\theta$ 法では判断できないため、極点図法を用いて両者のサンプルを詳細に評価した。図 4.19(a), (b)にそれぞれの膜の  $\text{AgAlTe}_2$  112 回折角での極点図を、図 4.19(c)に  $\text{AgAlTe}_2(112)$ を中心としたステレオ投影図を示す。サファイア *a* 面基板上で作製した  $\text{AgAlTe}_2$  膜の極点図(図 4.19(a))の信号はリング状のパターンになっており、サファイア *c* 面基板上で作製した膜の極点図(図 4.19(b))の信号はスポット状のパターンになっていた。(112)に配向した  $\text{AgAlTe}_2$  単結晶を極点図で測定すると、図 4.19(c)に示されるような4つのスポットからなるパターンとなる。(112)の[112]の方向が基板に垂直な方向で等しいが、回転ドメインがランダムに存在

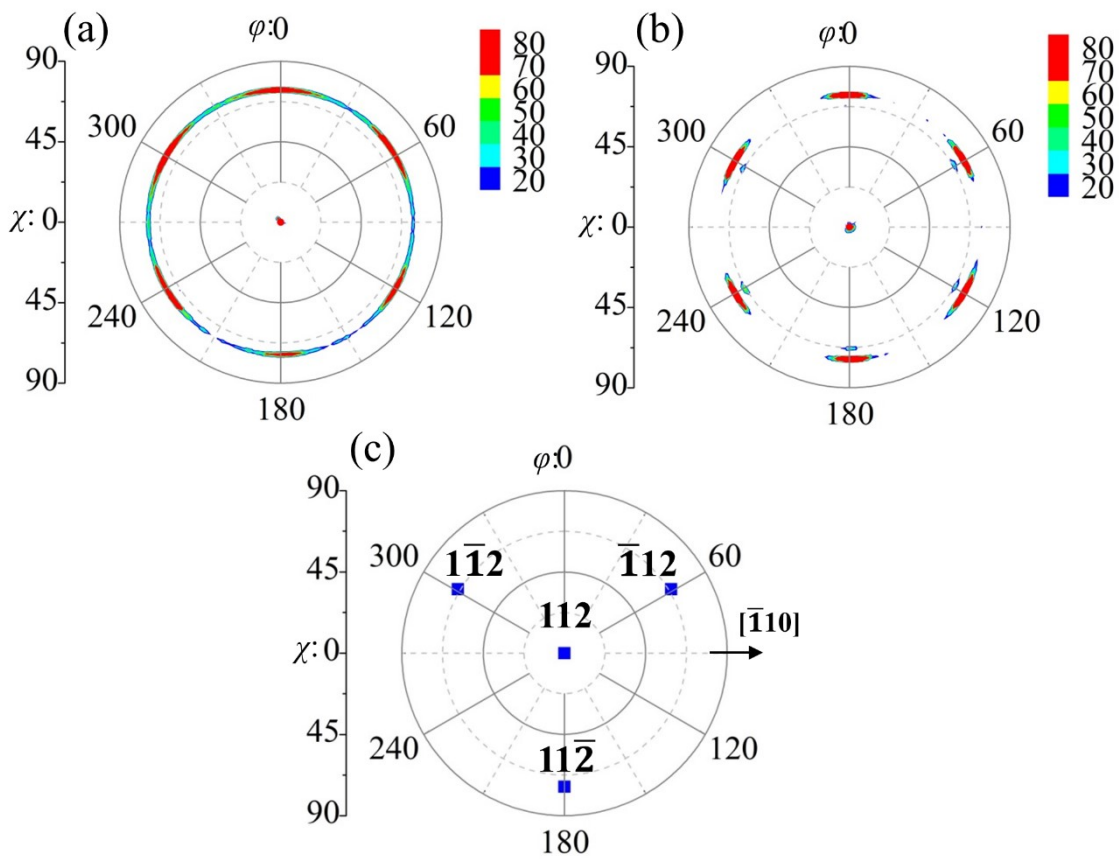


図 4.19 800°Cで作製した AgAlTe<sub>2</sub> 膜の AgAlTe<sub>2</sub> 112 回折角極点図  
 (a)サファイア *a* 面基板上 (b)サファイア *c* 面基板上  
 (c) AgAlTe<sub>2</sub>(112)を中心としたステレオ投影図

する場合、完全な単結晶ではなくなり、極点図ではリング状の信号として示される。よって、極点図による解析の結果からは、サファイア *c* 面基板上に成長した AgAlTe<sub>2</sub> 膜の方が *a* 面基板上で成長したものより結晶性が優れているという結果となった。この違いは基板の面方位の違いによるものだと考えられる。

最初にサファイア *c* 面基板上に成長した AgAlTe<sub>2</sub> 膜の極点図のピーク位置について詳しく解析を行った。図 4.19(c)のステレオ投影図より、AgAlTe<sub>2</sub> (112)に配向している場合、 $(\chi, \varphi) = (0, 0), (69, 59), (69, 301), (74, 180)$ の位置に信号が現れるはずである。図 4.19(b)の極点図を見ると、 $\chi = 0^\circ, 68^\circ, 74^\circ$ に信号が現れて

いるため、すべての回折ピークは  $\text{AgAlTe}_2$  (112)由来のものであることが明らかとなった。 $\chi = 74^\circ$ の回折ピークが  $\varphi = 60^\circ$ おきに 6 個存在していたことから、 $\text{AgAlTe}_2$  (112)由来の 4 つの信号のセットが 6 組存在していることがわかった。極点図解析により、サファイア  $c$  面基板上に成長した  $\text{AgAlTe}_2$  は(112)に強く配向しており、 $\varphi = 60^\circ$ おきの回転ドメインをもつことが明らかになった。

サファイア  $c$  面基板の面内方向を調べるために、サファイア  $10\bar{1}4$  の回折角での測定も、 $\text{AgAlTe}_2$  112 の回折角での測定と同時に行った。その結果、サファイア  $m$  面は図 4.19(b)の極点図での  $(\chi, \varphi) = (90, 0), (90, 60), (90, 120), (90, 180), (90, 240), (90, 300)$  の位置に、サファイア  $a$  面は図 4.19(b)の極点図での  $(\chi, \varphi) = (90, 30), (90, 90), (90, 150), (90, 210), (90, 270), (90, 330)$  の位置にそれぞれ対応していることがわかった。図 4.19(b)の極点図での  $(\chi, \varphi) = (0, 0), (68, 60), (68, 300), (74, 180)$  の信号をそれぞれ 112,  $\bar{1}12$ ,  $1\bar{1}2$ ,  $11\bar{2}$ 由来の信号とし、一つのドメインと定義する。この一つのドメインの  $\text{AgAlTe}_2$   $[\bar{1}10]$ 方向は  $\varphi = 90^\circ$ の方向に対応することから、 $\text{AgAlTe}_2$   $[\bar{1}10]$ 方向とサファイア  $[11\bar{2}0]$ 方向が揃って成長することがわかった。 $\text{AgAlTe}_2$  (112)のドメインが  $\varphi = 60^\circ$ おきに 6 個存在していることから、 $\text{AgAlTe}_2\{110\}$ 方向とサファイア  $a$  軸方向がそろって成長していることが明らかとなった。

$\text{AgAlTe}_2$ (112)とサファイア  $c$  面,  $a$  面の原子配列を図 4.20 に示す。図 4.20 の  $\text{AgAlTe}_2$ (112)とサファイア  $c$  面の原子配列は、 $\text{AgAlTe}_2[\bar{1}10]$ 方向とサファイア  $[11\bar{2}0]$ 方向を揃えて示した。オレンジ色の点線で囲まれた四角形が対応するように配向していると考え、サファイア  $c$  面基板上  $\text{AgAlTe}_2$ (112)の格子不整率は約 9.3%となった。サファイア  $c$  面の原子配列を見ると明らかなように、オレンジ色の点線で囲まれた四角形が  $60^\circ$ おきに存在することから、サファイア  $c$  面基板上  $\text{AgAlTe}_2$  (112)は  $60^\circ$ おきの回転ドメインとなることが予測できる。この

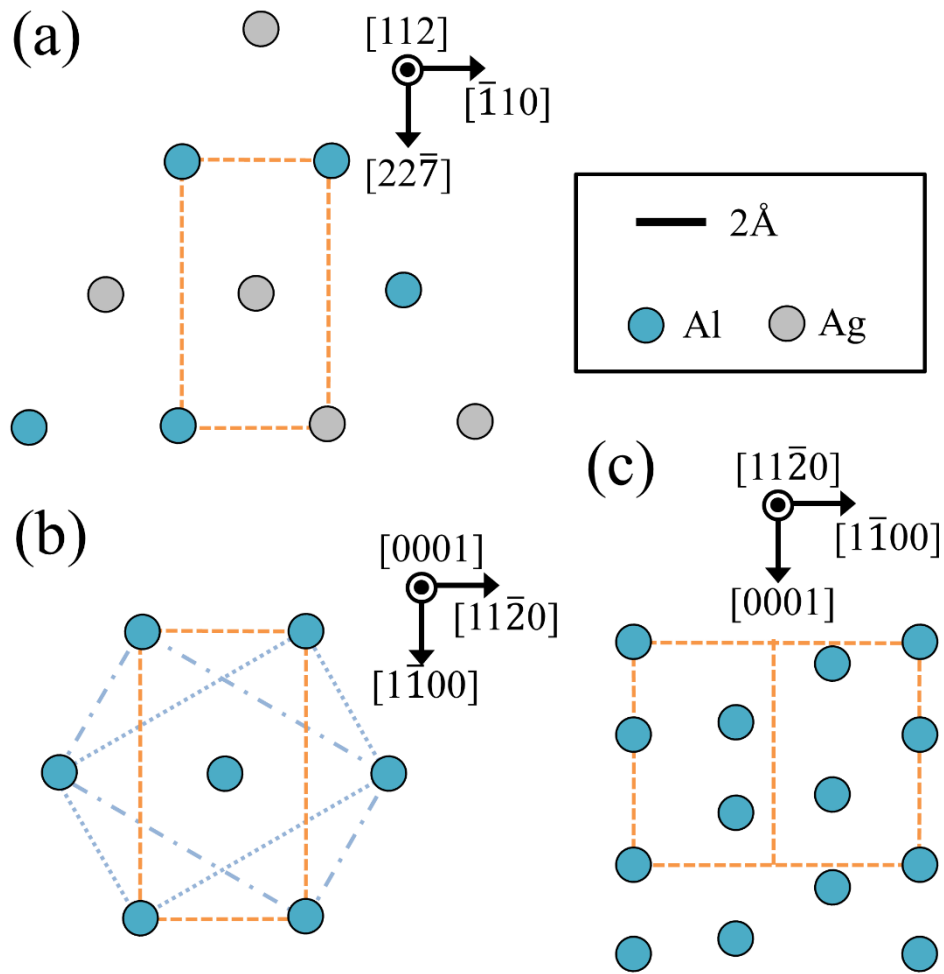


図 4.20 (a)  $\text{AgAlTe}_2(112)$  (b) サファイア  $c$  面 (c) サファイア  $a$  面の原子配列

予測と極点図解析で得られた結果は一致した。

次に、サファイア  $a$  面基板に成長した  $\text{AgAlTe}_2$  膜の極点図のピーク位置について詳しく解析を行った。図 4.19(a)を見てみると、信号がブロードであり、リングパターンとなってしまっているが、 $\chi = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ$  の位置に強い回折ピークが確認できる。このことから、サファイア  $c$  面基板上  $\text{AgAlTe}_2$  よりは配向性が強くないが、サファイア  $a$  面基板上  $\text{AgAlTe}_2$  も面内の回転ドメインが存在していると考えられる。先ほどと同様にサファイア  $a$  面基板

の面内方向を調べるため、サファイア  $11\bar{2}0$  の回折角での測定も、 $\text{AgAlTe}_2$   $112$  の回折角での測定と同時に行った。その結果、サファイア  $a$  面基板上  $\text{AgGaTe}_2(112)$  は、 $\text{AgAlTe}_2[\bar{1}10]$  方向とサファイア  $[1\bar{1}00]$  方向が揃って成長することがわかった。よって、 $\text{AgAlTe}_2\{110\}$  方向とサファイア  $m$  軸方向がそろって成長しているのではないかと推測される。図 4.20 の  $\text{AgAlTe}_2(112)$  とサファイア  $a$  面の原子配列は、 $\text{AgAlTe}_2[\bar{1}10]$  方向とサファイア  $[1\bar{1}00]$  方向を揃えて示した。 $\text{AgAlTe}_2(112)$  のオレンジ色の点線で囲まれた四角形に対応するような四角形が、サファイア  $a$  面の原子配列には存在しなかった。よって図 4.20(c) に示すように横に 2 つ繋げたような四角形を考えた。しかし、このような四角形では、 $c$  面のような回転対称性は得ることが出来なかった。このことが、サファイア  $a$  面基板上  $\text{AgAlTe}_2$  の  $(112)$  の回転ドメインがランダムに配向している要因であると推測される。

図 4.21 にサファイア  $a$  面  $c$  面基板上に作製した  $\text{AgAlTe}_2$  の表面 SEM 像を示す。両方の SEM 像ともに、平らな粒子からなる平坦な薄膜であることが確認できた。4.2 節で述べた通り  $\text{AgGaTe}_2$  は島状に成長していた。この違いは、 $\text{AgAlTe}_2$

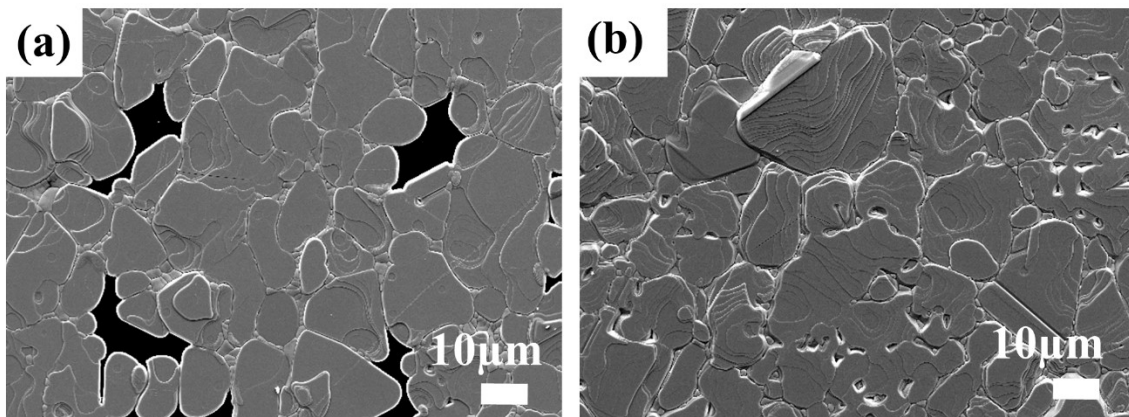


図 4.21 作製した  $\text{AgAlTe}_2$  膜の表面 SEM 像  
 (a) サファイア  $a$  面基板上 (b) サファイア  $c$  面基板上



と  $\text{AgGaTe}_2$  のサファイアに対する濡れ性の違いが起因していると考えられる。サファイア  $a$  面上  $\text{AgAlTe}_2$  薄膜と  $c$  面上  $\text{AgAlTe}_2$  薄膜を比較すると、サファイア  $c$  面基板上的  $\text{AgAlTe}_2$  の方が基板表面を完全に覆っていた。またどちらの基板でも  $10 \mu\text{m}$  以上の大きな粒径を持つ  $\text{AgAlTe}_2$  の作製に成功しており、その粒子のほとんどが三角形の形状をしていた。この三角形の粒子は  $\text{AgAlTe}_2$  (112) に配向したドメインに由来していると考えられる。

作製した膜の透過率を測定し、吸収係数  $\alpha$  を算出した。 $\text{AgAlTe}_2$  薄膜の吸収係数を図 4.22 に示す。2.3 eV 付近と 2.4 eV 付近に吸収端が 2 つ現れた。カルコパイライト材料では、価電子帯は  $\Gamma$  点での縮退が解け、複数の光学的バンドギャップが存在することが知られている[21, 48]。図 4.23 にカルコパイライト材料の価電子帯の  $\Gamma$  点の分裂について示す。カルコパイライト構造のような noncubic である場合、1 軸圧縮に依存した結晶場分裂 ( $\Delta_{cf}$ ) が起こることが知られている

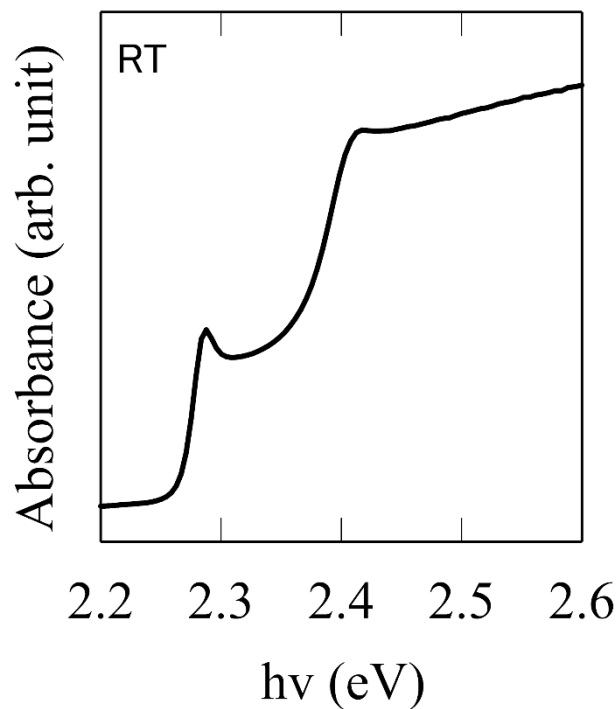


図 4.22 サファイア  $c$  面基板の上に作製した  $\text{AgAlTe}_2$  膜の吸収係数の関係

[21,22, 48]。よって、図に示すように、 $\Gamma$ 点の位置で、2つに分裂する( $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_6$ )。さらに、スピン軌道相互作用( $\Delta_{so}$ )によっても分裂が起こる。この分裂は、カルコパイライト材料以外にも CdTe や ZnTe などの立方晶系の化合物でも見られる。結果として、一般的なカルコパイライト材料は、3つのバンド間遷移のバンドギャップが存在する( $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$ )。

B. Tell らは実験によって、AgAlTe<sub>2</sub>をはじめとする AgXTe<sub>2</sub> のバンドギャップを求めた[21]。図 4.24 に B. Tell らが示した AgXTe<sub>2</sub>(X=Ga, In, Al)のバンド構造と示し、表 4.3 に求めたバンドギャップの値と、それらの値から計算によって導出した  $\Delta_{cf}$ ,  $\Delta_{so}$ をまとめたものを示す。表 4.3 で空白の部分は、B. Tell らが実験により求められなかったことを示している。表 4.3 を見ると、AgAlTe<sub>2</sub> の A と B のバンド構造におけるバンドギャップ(室温)は、それぞれ  $E_g(A) = 2.27$  eV,  $E_g(B) = 2.38$  eV であった。よって、図 4.22 で得られた 2.3 eV 付近と 2.4 eV 付近の吸収端はそれぞれ  $E_g(A)$  と  $E_g(B)$  に対応していると考えられる。ただし、この

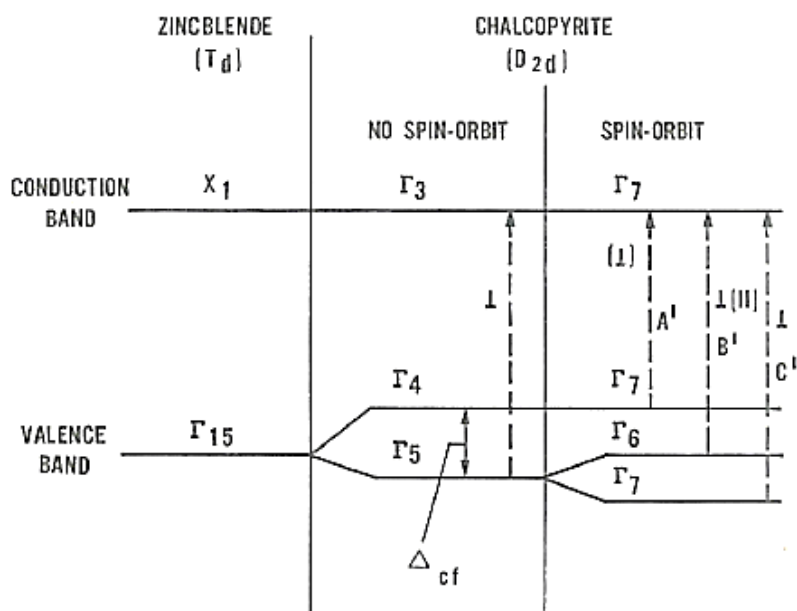


図 4.23 カルコパイライト材料のバンド構造における価電子帯の  $\Gamma$  点の分裂の様子[22]

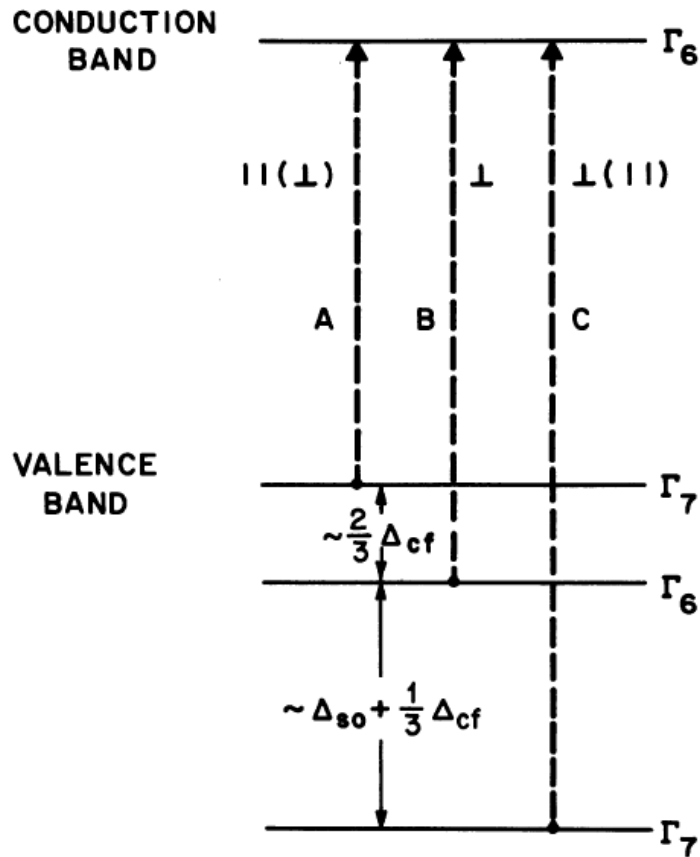


図 4.24 AgXTe<sub>2</sub>(X=Ga, In, Al)化合物の予想されるバンド構造[21]

表 4.3 AgXTe<sub>2</sub> の A, B, C のバンドギャップ,  $\Delta_{cf}$ ,  $\Delta_{so}$  の値 [21]

	T(°K)	A	B	C	$\Delta_{cf}$	$\Delta_{so}$
AgAlTe <sub>2</sub>	292	2.27	2.38		-0.16	
	77	2.35	2.47		-0.17	
AgGaTe <sub>2</sub>	292	1.316	1.425		-0.155	
	77	1.356	1.472	2.26	-0.165	0.84
AgInTe <sub>2</sub>	77	1.04				

計算は励起子の効果を見捨てて考えたものである。

また図 4.22 において 2.29 eV 付近と 2.41 eV 付近に吸収のピークが現れてい

る。これは、励起子効果の可能性がある。自由励起子とは、伝導帯の電子と価電子帯の正孔がクーロン力によって束縛されたものであり、一般的に自由励起子エネルギー  $E_{FE}$  は、バンドギャップエネルギー  $E_g$  から励起子束縛エネルギー  $E_b$  だけ低い準位に存在する。

$$E_{FE} = E_g - E_b \quad (4.4)$$

実際に  $\text{AgAlTe}_2$  の励起子束縛エネルギーの理論値を計算により導出した。励起子束縛エネルギー  $E_b$  は、有効リードベルグエネルギーともいい、以下の式より表される[49]。

$$E_b = \frac{\mu e^3}{8\varepsilon^2 \varepsilon_0^2 h^2} \text{ [eV]} \quad (4.5)$$

ここで、 $e$  は電子素量( $1.6 \times 10^{-19}$  [C])、 $\varepsilon$  は比誘電率、 $\varepsilon_0$  は真空の誘電率( $8.9 \times 10^{-12}$  [ $F \cdot m^{-1}$ ])、 $h$  はプランク定数( $6.6 \times 10^{-34}$  [J·s])である。 $\mu$  は、電子の質量  $m_0$  ( $9.1 \times 10^{-31}$  [kg])、 $\text{AgAlTe}_2$  の正孔と電子の有効質量  $m_h$ ,  $m_e$  を用いて

$$\mu = \frac{m_h \cdot m_e}{m_h + m_e} m_0 \quad (4.6)$$

と表される。 $\text{AgAlTe}_2$  の  $m_h = 0.24$ [50],  $m_e = 0.13$ [50],  $\varepsilon = 8.4$ [51] として計算した結果、

$$E_b = 0.016 \text{ [eV]} \quad (4.7)$$

となった。S. Chichibu らの研究によると、 $\text{CuInSe}_2$  における励起子束縛エネルギー  $E_b$  は、7 meV 程度であり[48]、本研究で導出した  $\text{AgAlTe}_2$  の励起子束縛エネルギーは同等の値を示した。以上のように励起子効果を踏まえて考えると、作製した  $\text{AgAlTe}_2$  薄膜の室温でのバンドギャップは  $E_g(A) = 2.31$  eV,  $E_g(B) = 2.43$  eV 付近であることが推定された。

一般的にこの励起子吸収は低温状態のときに顕著に現れることが多い。しか

しカルコパイライト材料は室温においても励起子効果が現れる材料であることが知られている。これはカルコパイライト材料の格子歪みによる影響が原因であると考えられている。実際に S. Chichibu らは  $\text{CuGaSe}_2$  などの材料を用いて室温で励起子効果を確認している[48]。今回作製されたサンプルから室温でも励起子の特徴が確認されたとすると、作製した  $\text{AgAlTe}_2$  の結晶性がとても良いことの証左となる。励起子吸収が現れるほど結晶性の良いサンプルかどうかは更なる詳細な解析を必要とする。

近接昇華法により  $\text{AgAlTe}_2$  の結晶成長を行った結果、(112)に配向した結晶性の良い薄膜を得ることに成功した。同じ基板上でも  $\text{AgGaTe}_2$  は(103)に強く配向したため、 $\text{AgGaTe}_2$  と  $\text{AgAlTe}_2$  のサファイアに対する濡れ性の違いが、配向性の違いとして現れたと考えられる。実際に、表面状態を見ると、 $\text{AgGaTe}_2$  は島状に堆積した(図 4.17)のに対し、 $\text{AgAlTe}_2$  は層状に堆積した(図 4.21)。 $\text{AgAlTe}_2$  の方がサファイアに対する濡れ性が良いことが明らかとなった。また、作製した  $\text{AgAlTe}_2$  の透過率測定の結果から、室温でのバンドギャップは  $E_g(A) = 2.3 \text{ eV}$ ,  $E_g(B) = 2.4 \text{ eV}$  付近であることがわかった。

#### 4. 4 Ag(Ga,Al)Te<sub>2</sub>の作製とバンドギャップ制御

本節では、4.2 節と 4.3 節の結果に基づき、Ag(Ga,Al)Te<sub>2</sub> 混晶作製を行った結果について記す。基板はサファイア *c* 面を用いた。AgAlTe<sub>2</sub> と AgGaTe<sub>2</sub> (3N, 高純度化学)の粉末、もしくは AgAlTe<sub>2</sub> と Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (5N, 高純度化学)の粉末を様々な原料混合比で混ぜ合わせたものを原料として用いた。ソース温度は 775°C、ソースと基板との温度差は 35°C と設定し、保持時間は 1~3 時間の間でサンプルを作製した。

作製したサンプルは XRD の  $\theta$ - $2\theta$  法を用いて評価した。主に原料の混合粉末の種類による結晶性への影響について探査した。紫外可視分光法で得られた透過率から薄膜のバンドギャップを推定し、原料混合比とバンドギャップの関係を探査した。

原料に AgAlTe<sub>2</sub> と AgGaTe<sub>2</sub> 混合粉末、AgAlTe<sub>2</sub> と Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 混合粉末を用いた場合に作製した膜の XRD スペクトルの比較を図 4.25 に示す。原料質量比は AgAlTe<sub>2</sub>:AgGaTe<sub>2</sub> = 5:2, AgAlTe<sub>2</sub>:Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> = 49:1 であり、Al/(Ga+Al)のモル比に直すとそれぞれ Al/(Ga+Al) = 0.85, 0.97 となる。作製した膜の XRD スペクトルは似ており、どちらも基板由来のピークを除けば、24.9°付近に強い回折ピークが見られた。

AgGaTe<sub>2</sub>, AgAlTe<sub>2</sub> の格子定数と主な回折角の理論値を表 4.4 にまとめた。表 4.4 を見るとわかるように、両者は格子定数の値が似ているため、回折角も近い。よって XRD スペクトルのみでは混晶の作製に成功したかの判断やベガード則を用いての膜内組成比の導出は困難である。AlAs と GaAs の場合でも同様の傾向があることが知られている。また、エネルギー分散型 X 線分光器(EDS)による組成比分析も、基板にサファイア(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用いているため、検出される Al 由来

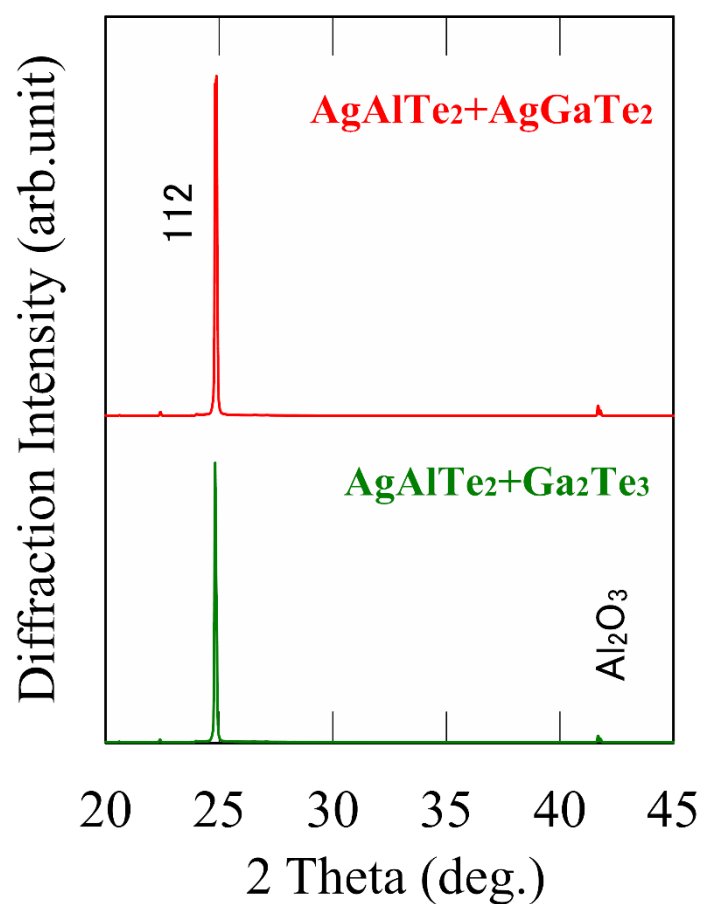


図 4.25 原料に  $\text{AgAlTe}_2$  と  $\text{AgGaTe}_2$ 、 $\text{AgAlTe}_2$  と  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  を用いて作製した  $\text{Ag}(\text{Ga,Al})\text{Te}_2$  膜の XRD スペクトル

表 4.4  $\text{AgGaTe}_2$ ,  $\text{AgAlTe}_2$  の格子定数と主な回折角の理論値  
(PDF : 01-075-0116( $\text{AgGaTe}_2$ ), 01-075-0113( $\text{AgAlTe}_2$ ))

	$\text{AgGaTe}_2$	$\text{AgAlTe}_2$
格子定数	$a = 6.29 \text{ \AA}, c = 11.94 \text{ \AA}$	$a = 6.30 \text{ \AA}, c = 11.83 \text{ \AA}$
112 の回折角	$24.95^\circ$	$25.01^\circ$
220 の回折角	$40.35^\circ$	$40.49^\circ$
204 の回折角	$41.69^\circ$	$41.88^\circ$

の信号が薄膜由来なのか基板由来なのか区別することが困難である。後述する透過率測定の結果から、24.9°付近の強い回折ピークは、Ag(Ga,Al)Te<sub>2</sub> 112 由来であることがわかった。以上の結果より、AgAlTe<sub>2</sub>+AgGaTe<sub>2</sub>、AgAlTe<sub>2</sub>+Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> のどちらも混合粉末を用いても、Ag(Ga,Al)Te<sub>2</sub> の作製に成功したと考えられた。Ag(Ga,Al)Te<sub>2</sub> 112 由来の回折ピークがとても強く現れたことから、得られたAg(Ga,Al)Te<sub>2</sub> 膜は(112)に強く配向していることも明らかとなった。混合粉末による結晶性の違いはあまり見られなかった。

それぞれの膜の透過率を測定し、光学的バンドギャップを測定した。室温でのバンドギャップの値を同定するために、Tauc-plot-type 解析[52-54]を用いた。まず、透過率の値から、吸収係数  $\alpha$  を計算した。吸収端近くにおける光子エネルギー  $h\nu$  に対する吸収係数の変化は以下の式で表される[52]。

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.8)$$

$A$  は有効質量、屈折率などに依存する値である。作製した Ag(Ga,Al)Te<sub>2</sub> 薄膜における  $h\nu$  と  $(\alpha h\nu)^2$  の関係を図 4.26 に示す。図の左側(赤色)の曲線は、AgAlTe<sub>2</sub>+AgGaTe<sub>2</sub>、図の右側(緑色)の曲線は、AgAlTe<sub>2</sub>+Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> を原料として用いたものである。図 4.26 に示すように、得られたグラフを線形的に外挿すると、バンドギャップを求めることが出来る。ここでは簡略化のため励起子効果を無視し、図中のように外挿した。ここで求めた光学的バンドギャップは、図 4.24 における  $A$  のバンド間遷移を示している( $E_g(A)$ )。のみを考える。結果として、図 4.26 に示した Ag(Ga,Al)Te<sub>2</sub> 薄膜のバンドギャップは、それぞれ 2.10 eV と 2.19 eV であることがわかった。それぞれの膜の原料混合比(Al/(Ga+Al)のモル比)はそれぞれ 0.85, 0.97 であった。以上により、原料混合比を制御することで、バンドギャップ制御が実現できることが明らかとなった。



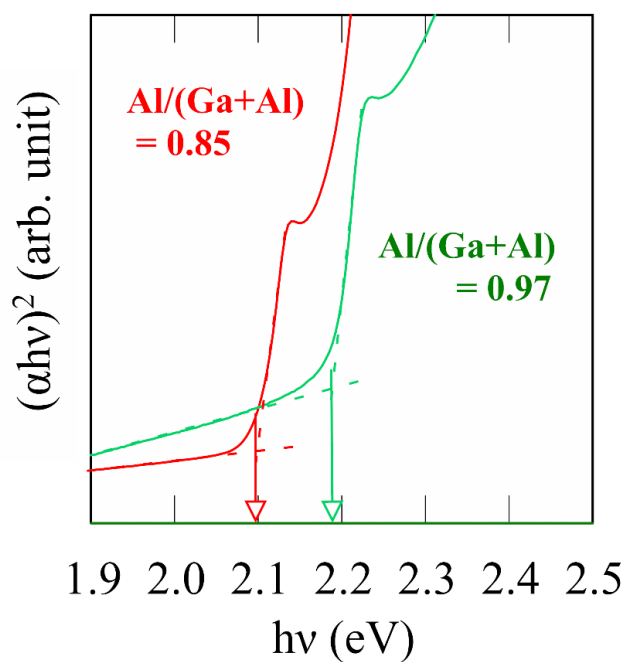


図 4.26 原料に  $\text{AgAlTe}_2$  と  $\text{AgGaTe}_2$ 、 $\text{AgAlTe}_2$  と  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  を用いて作製した  $\text{Ag}(\text{Ga},\text{Al})\text{Te}_2$  膜の  $(\alpha hv)^2$  と  $hv$  の関係

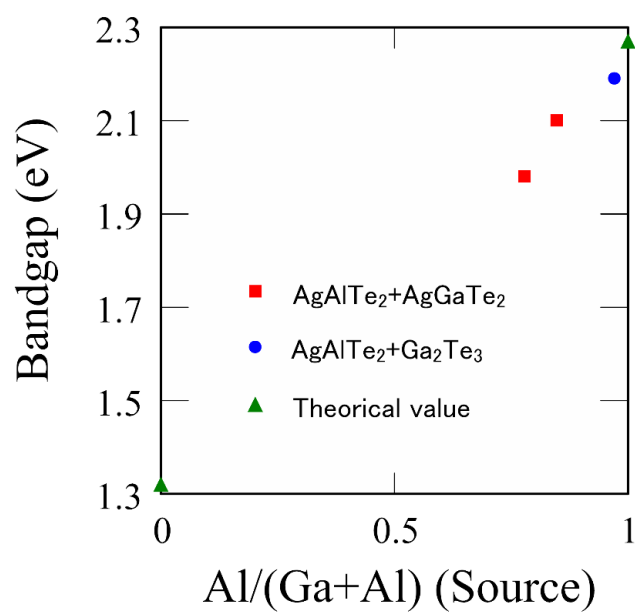


図 4.27 様々な原料組成比で作製した膜のバンドギャップ

図 4.27 に様々な原料混合比で作製した膜のバンドギャップを示す。バンドギャップは、前述のように透過率測定から求めた。図の緑色の三角印はそれぞれ、 $\text{AgAlTe}_2$  と  $\text{AgGaTe}_2$  のバンドギャップの理論値(表 1.2 参照)を示したものである。赤色の四角印は原料に  $\text{AgAlTe}_2 + \text{AgGaTe}_2$  の混合粉末、青色の丸印は原料に  $\text{AgAlTe}_2 + \text{Ga}_2\text{Te}_3$  の混合粉末を用いて作製した薄膜のバンドギャップを示している。図 4.27 を見ると、原料の  $\text{Al}/(\text{Ga}+\text{Al})$  モル比が減少していくと、バンドギャップの値も減少していくことがわかった。以上の結果から原料の  $\text{Al}/(\text{Ga}+\text{Al})$  モル比制御により、 $\text{Ag}(\text{Ga},\text{Al})\text{Te}_2$  薄膜内の  $\text{Al}/(\text{Ga}+\text{Al})$  モル比を制御できることが明らかとなった。

原料に用いる化合物を変化させても、同様な結晶性のものができ、 $\text{Ag}(\text{Ga},\text{Al})\text{Te}_2$  薄膜のバンドギャップを制御することに成功した。このことから、原料の Te の組成は、得られる薄膜の結晶性や、 $\text{Al}/(\text{Ga}+\text{Al})$  比に大きな影響を及ぼさないことが明らかとなった。 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の方が  $\text{AgGaTe}_2$  よりも原料コストが低いいため、原料に  $\text{AgAlTe}_2$  と  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の混合粉末を用いた方が低コスト膜の作製が可能となる。得られたバンドギャップは 2.0~2.3 eV の間となった。第 1 章で記した太陽電池応用に最適な値(1.4eV)や、Si 太陽電池のトップセルとしても適した値(1.7 eV)に近づけるため、原料の  $\text{Al}/(\text{Ga}+\text{Al})$  比を少なくした。その結果、作製した  $\text{Ag}(\text{Ga},\text{Al})\text{Te}_2$  は  $\text{AgGaTe}_2$  のような島状の表面形態となってしまう、透過率を測定することが困難であった。 $\text{AgGaTe}_2$  の濡れ性の問題を解決することで、さらに広い範囲でのバンドギャップ制御が可能になると考えている。

以上のことから、原料として  $\text{AgAlTe}_2$  粉末と  $\text{AgGaTe}_2$  粉末、 $\text{AgAlTe}_2$  粉末と  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  粉末を混ぜ合わせたものを使用することで、 $\text{Ag}(\text{Ga},\text{Al})\text{Te}_2$  の作製にも成功した。そして、原料の  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ga})$  比を制御することで、作製した膜の

Al/(Al+Ga)比を容易に制御できることを明らかとした。Ag(Ga,Al)Te<sub>2</sub> 混晶太陽電池の実現への見通しがたった。



## 第5章 2段階近接昇華法による p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si ヘテロ接合構造の

### 作製

#### 5.1 2段階近接昇華法によるメルトバックエッチング問題の回避

近接昇華法で作製した AgGaTe<sub>2</sub> 膜が p 型層として振る舞うかどうかなど、デバイス応用に向けた特性を探索するため、p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si の pn ヘテロ接合構造の作製を行った。n 型 Si 基板を用いた理由は、Ag(Ga,Al)Te<sub>2</sub>/Si タンデム太陽電池の実現に向けた知見を得るためでもある。本章では 2 段階近接昇華法による高品質な p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si の pn ヘテロ接合構造の作製と得られた AgGaTe<sub>2</sub> の膜質について記す。

一般的にカルコパイライト材料は、I/III 比をわずかに変化させることで、電気的特性が大きく変化するという報告がある[55-57]。そこで本章からは、ストイキオメトリ制御を容易に行えるように、原料として Ag<sub>2</sub>Te と Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> を混合したものを用いることにした。まず n-Si 基板上に直接 AgGaTe<sub>2</sub> の堆積を行った。原料にパウダー状の Ag<sub>2</sub>Te(3N, 高純度化学)と Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> を 1:1 の割合(質量比)で混ぜ合わせたものを用いた。基板は n-Si(001)を用いた。ソース温度を 765°C、ソースと基板との温度差を 35°C、保持時間を 15 分と設定した。Ag<sub>2</sub>Te:Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> = 1:1 かつソース温度を 765°Cとした理由は、2.3 節で述べたように、Ag<sub>2</sub>Te-Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系擬 2 元系状態図において、AgGaTe<sub>2</sub>(β相)は Ag<sub>2</sub>Te と Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> のモル比が約 1:1、かつ 730°C以下で形成するということが明らかとなったためである。

実際に作製した AgGaTe<sub>2</sub> 膜の XRD スペクトルと断面 SEM 画像を図 5.1 に示す。XRD スペクトルから AgGaTe<sub>2</sub> 由来の回折ピークを確認することが出来

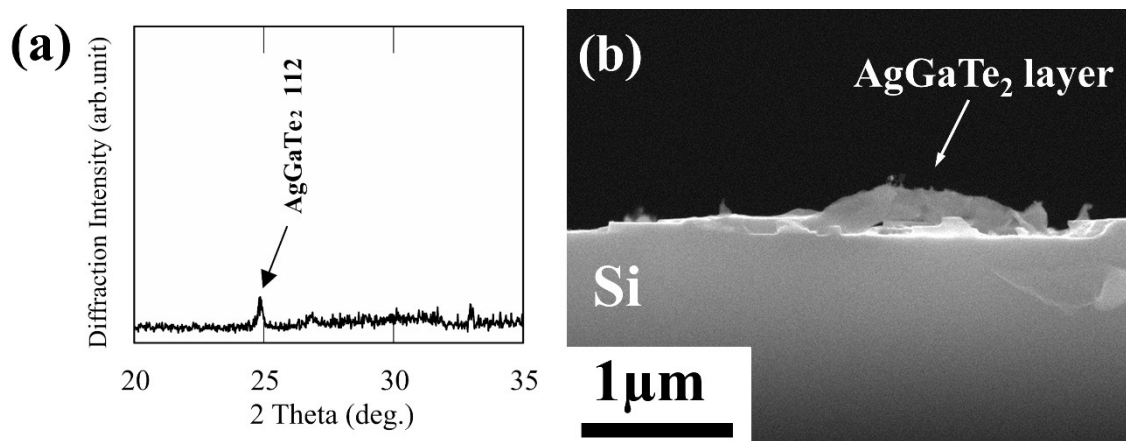


図 5.1 Si(001)基板上に直接堆積させた  $\text{AgGaTe}_2$  膜の(a) XRD スペクトルと(b) 断面 SEM 画像(原料: $\text{Ag}_2\text{Te}$  と  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ )

た。このことから、原料に  $\text{Ag}_2\text{Te}$  と  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  を混ぜ合わせたものを用いても、近接昇華法により  $\text{AgGaTe}_2$  が作製できることが明らかとなった。しかし、回折ピーク強度が弱いことから、今回の条件下で作製した  $\text{AgGaTe}_2$  は結晶性がとても悪かったと考えられる。断面 SEM 画像を見ると、作製した  $\text{AgGaTe}_2$  は島状に堆積していたことが分かった。この 200 nm 程度の薄い島状の堆積が、XRD の回折ピーク強度が弱かったことに関連していると考えられる。この島状の堆積は、サファイア基板上でも見られ(第 4 章参照)、 $\text{AgGaTe}_2$  の基板に対する濡れ性が起因したものである。

図 5.1 より Si 基板の表面に凹凸が見られた。これは Ga による Si のメルトバックエッチングが原因であると考えられる。このメルトバックエッチングは Si 基板上に GaN を成長させた場合等に起こることが、様々な研究機関から報告されている[58-61]。Si と GaN との間に高温でも安定な材料である AlN や AlGaIn/AlN といった中間層を導入することで、GaN の結晶性改善やメルトバックエッチングの抑制が実現できるということも知られている[59-61]。

本研究では、濡れ性の改善とメルトバックエッチングの抑制を実現するため

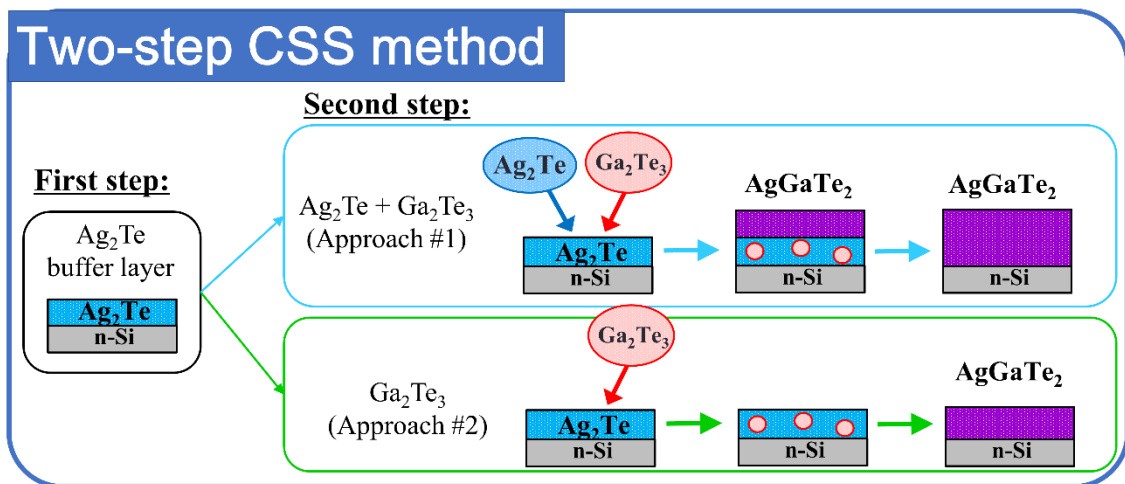


図 5.2 2 段階近接昇華法のフローチャート図とその時の膜の様子

に、新たに 2 段階近接昇華法という方法を提案した。まず第 1 段階では、メルトバックエッチングの原因である Ga を含まない Ag<sub>2</sub>Te 中間層のみを Si 基板上に形成する。そして第 2 段階で AgGaTe<sub>2</sub> を形成させる。図 5.2 に示した通り、この第 2 段階には 2 通りのアプローチ方法を提案した。1 つめのアプローチは、Ag<sub>2</sub>Te と Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> を混ぜ合わせたものを原料として使い、Ag<sub>2</sub>Te 中間層上に AgGaTe<sub>2</sub> を製膜するものである。2 つめのアプローチは Ag<sub>2</sub>Te 中間層上に Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> のみを堆積させるものである。どちらのアプローチでも第 2 段階目の作製に関しては、高温で行うため、第 1 段階の Ag<sub>2</sub>Te 中間層は Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> と反応し、図 5.2 に示すように AgGaTe<sub>2</sub> に変化すると予想した。作製条件を最適化し、得られた膜内の Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> のモル比を約 51~53 mol.% にすることで、Si 基板上に AgGaTe<sub>2</sub>(β 相) のみの単層膜の作製が実現可能であるとの考えに至った。

## 5. 2 AgGaTe<sub>2</sub>膜の品質向上と PL 法による光学的特性評価

本節では 5.1 節で記した 2 つのアプローチを実際に試み、アプローチの違いが、作製した AgGaTe<sub>2</sub> の結晶性や表面状態に及ぼす影響について検討した結果について述べる。

最初に第 1 段階である Ag<sub>2</sub>Te 中間層を Si(001)基板上に堆積させた。原料はパウダー状の Ag<sub>2</sub>Te を用いた。ソース温度を 840~850°C(ソースと基板との温度差：60°C一定)、保持時間を 15~45 min と変化させた。得られた膜の膜厚は 0.5~2.0 μm であった。

アプローチ#1 の場合、原料に Ag<sub>2</sub>Te と Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> を様々な割合で混ぜ合わせたものを用いて、堆積を行った。ソース温度を 730~770°C(ソースと基板との温度差：35°C一定)、保持時間を 5~15 min と変化させた。

アプローチ#2 の場合、Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> を堆積させた。原料にパウダー状の Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> と Te を 3 : 1 の割合(質量比)で混ぜ合わせたものを用いた(第 3 章参照)。ソース温度を 680~700°C(ソースと基板との温度差：60°C一定)、保持時間を 15~30 min と変化させた。

作製したサンプルは XRD の  $\theta$ -2 $\theta$ 法を用いて結晶性を、FE-SEM を用いて表面形状や Si との界面形状を探索した。

図 5.3 に Ag<sub>2</sub>Te 単層膜の XRD スペクトルと表面 SEM 画像を示す。このサンプルは、ソース温度を 840°C、保持時間を 30 min として作製したものである。XRD スペクトルに関しては、Ag<sub>2</sub>Te(単斜晶、空間群：P2/c(13))の理論データも示した。堆積された膜の XRD スペクトルからは、Ag<sub>2</sub>Te 由来のピークのみ現れた。そして複数のピークが現れたことから、多結晶に近い配向性を示している



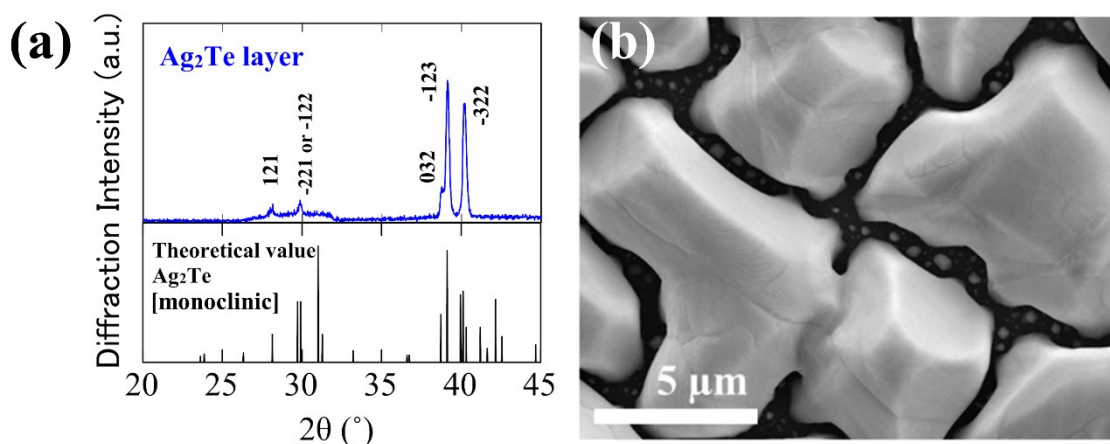


図 5.3 Si(001)基板上に作製した  $\text{Ag}_2\text{Te}$  単層膜の  
 (a) XRD スペクトルと理論データ(PDF: 00-034-0142)  
 (b) 表面 SEM 画像

考えられる。表面 SEM 像からは、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  が均一に堆積されていることが明らかになり、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  の粒子間に隙間のあるメンブレンフィルターのような表面形態をしていた。しかしながら、Si 基板が削れている様子は確認できなかった。

以上の結果から、第 1 段階の  $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層は Si との濡れ性もよく、メルトバックエッチングも行わないことが明らかとなった。これら  $\text{Ag}_2\text{Te}$  膜の特性は、高品質な  $\text{AgGaTe}_2$  を作製する上で、最適な中間層になり得ると考えられる。

アプローチ#1, #2 で作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の XRD スペクトルと断面 SEM 画像を図 5.4, 5.5 にそれぞれ示す。アプローチ#1 による作製条件は、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の膜厚が約  $1\ \mu\text{m}$ 、原料の  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  比は 56 mol.%、ソース温度は  $735^\circ\text{C}$ 、保持時間は 10 min である。アプローチ#2 では、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層と  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の膜厚がそれぞれ約  $2\ \mu\text{m}$  となるように堆積時間等の作製条件を調節した。

XRD スペクトルから明らかなように、どちらの膜も  $\text{Ag}_2\text{Te}$  や  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  由来のピークは現れず、 $\text{AgGaTe}_2$  由来のピークのみが現れた。断面 SEM 画像をみる

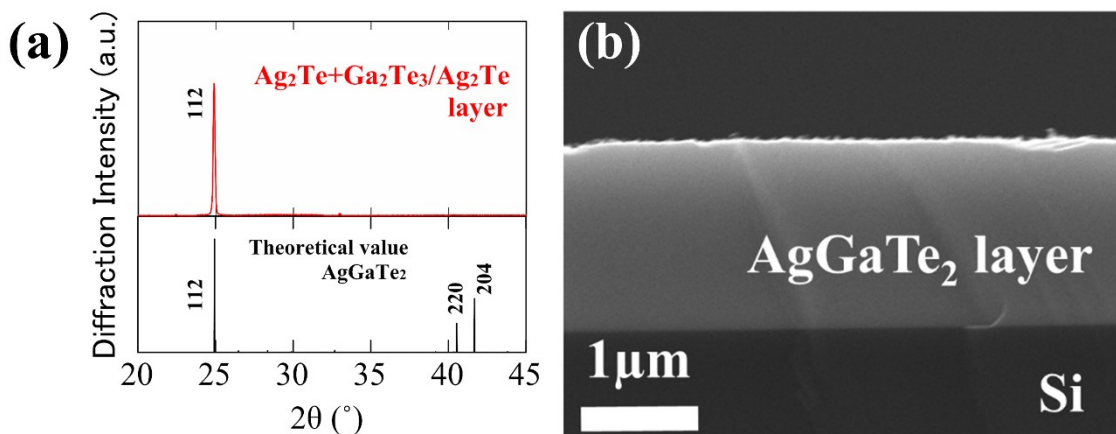


図 5.4 アプローチ#1 の方法で作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の (a) XRD スペクトルと理論データ, (b) 表面 SEM 画像

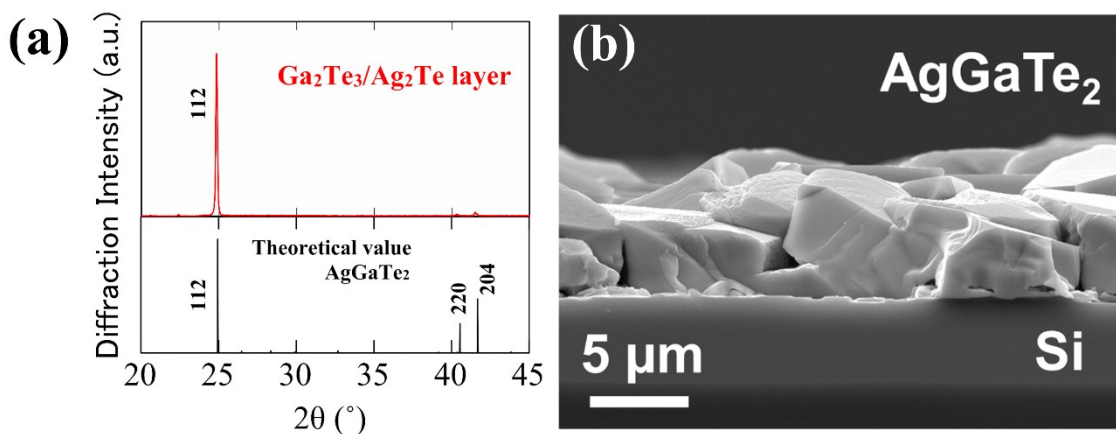


図 5.5 アプローチ#2 の方法で作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の (a) XRD スペクトルと理論データ, (b) 表面 SEM 画像

と、 $\text{AgGaTe}_2$  膜と基板との間の界面が急峻となっており、どちらのアプローチ方法を用いてもメルトバックエッチングが起きていないことが確認された。また、2層構造ではなく均一な単膜層が確認されたことから、両者とも上記に示した成膜条件では、膜内の  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の組成が約 51~53 mol.% となったと考えられる。以上の結果から、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層を導入した 2 段階近接昇華法を用い、条件を最適化させることで、5.1 節で述べたような、 $\text{AgGaTe}_2$  の濡れ性の問題とメルト

バックエッチングの問題のどちらも同時に解決できることが明らかとなった。そして、5.1 節で述べた通り、第 1 段階の  $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層は、第 2 段階の工程で、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  と反応させることで、 $\text{AgGaTe}_2$  に変化させることが可能なことも明らかにした。2 層構造を用いてサンプルを作製する場合、2 層目を堆積させた後に、ポストアニールが必要となる場合もある[62]。しかし、本研究の 2 段階近接昇華法は、高効率  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  太陽電池でも用いられる 2 段階法[63]と同様に、基板温度が高い状態で 2 層目を堆積させているため、ポストアニールの必要がない。両者のサンプルとも、 $\text{AgGaTe}_2$  の回折ピークが強く現れたことから、2 段階近接昇華法で作製した  $\text{AgGaTe}_2$  は(112)に配向されやすいことが明らかとなった。

またアプローチ#1 と#2 を比較すると、アプローチ#1 で作製した膜は表面が平坦であったのに対し、アプローチ#2 で作製した膜は表面に凹凸があり、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  層の表面形状に似ていた。このことから、両者の作製メカニズムについて考察した。図 5.6 にアプローチ#1 と#2 の作製メカニズムの概略図を示す。アプローチ#1 では、第 2 段階で供給される  $\text{Ag}_2\text{Te}$  は、すでに堆積されている  $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の粒子の隙間を埋めるように堆積され、結果として、とても平坦な  $\text{AgGaTe}_2$  が作製できたと考えられる。アプローチ#2 では、第 2 段階の  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の核は  $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の表面に吸着するだけなので、中間層の粒子間の隙間は埋まらず、結果として凹凸のある表面形態になったと考えられる。

2 段階近接昇華法によって、 $\text{AgGaTe}_2$  の均一な単層膜の作製に成功した。どちらのアプローチを用いても(112)に配向した膜が得られたが、表面形態に違いが現れ、アプローチ#1 の方が平坦な  $\text{AgGaTe}_2$  膜となった。どちらのアプローチでも、第 1 段階のメンブレンフィルター構造をもつ  $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層が、nucleation

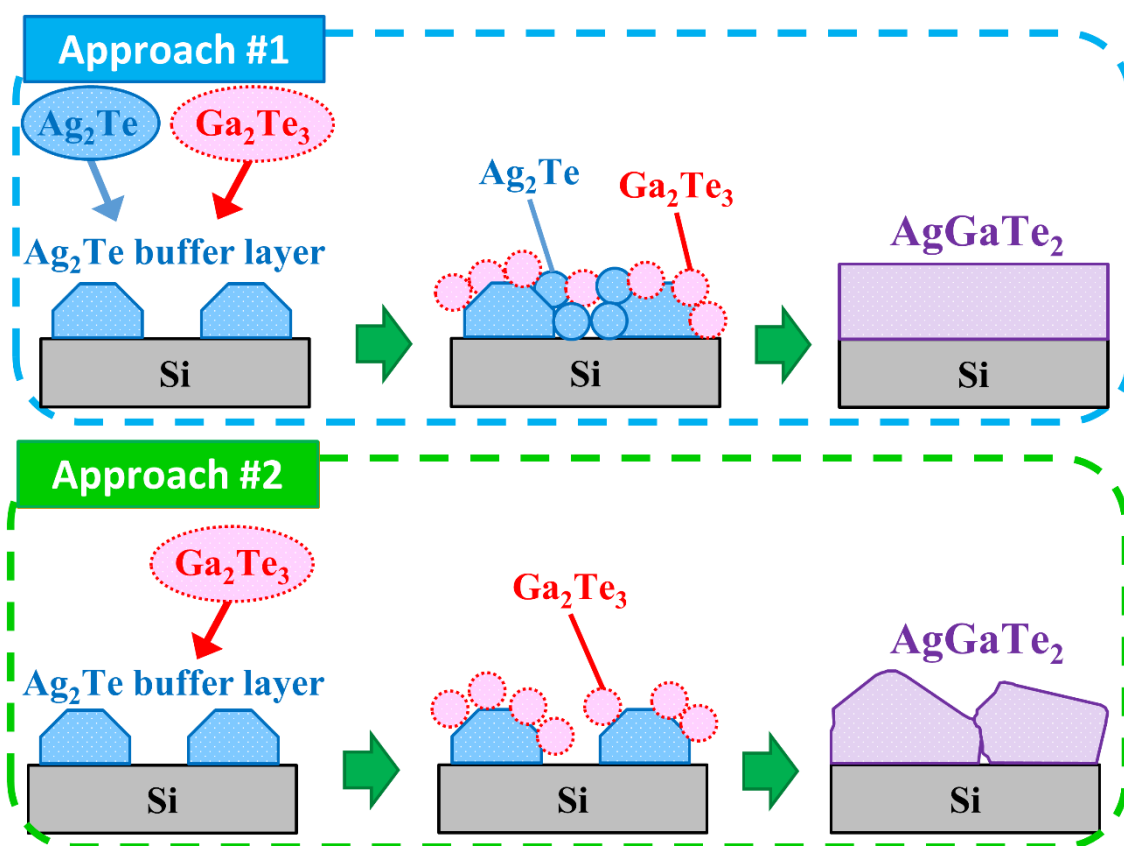


図 5.6 アプローチ#1 と#2 の成膜メカニズムの概略図

layer として働き、良質な  $\text{AgGaTe}_2$  層を得ることに成功したと考えられる。

以上のことから、2 段階近接昇華法とは、 $\text{AgGaTe}_2$  の基板との濡れ性の問題やメルトバックエッチングの問題を解決でき、さらに電気的特性に重要なパラメーターとされる I/III 比の制御も可能となる大変優れた特長を有する。さらに原料に 2 元化合物の粉末を用いているので、第 3 章で述べたような 3 元化合物を作製する上での、構成元素の蒸気圧差の問題も軽減できる。この新しい作製手法の確立は、本研究の主要な成果の一つである。

作製した  $\text{AgGaTe}_2$  の結晶性を深く調査するために、低温フォトルミネッセンス(PL)法を用いて光学的特性の評価も行った。図 5.7 に光学系の概略図を示す。サンプルは、クライオスタット(IWATANI, CRT-006-2000)を用いて 10 K まで冷却した。そして、図のように半導体レーザー(波長 $\lambda$ : 784 nm, 水平発散角: 8 deg, 垂直発散角: 16 deg)を照射し、サンプルを励起させた。測定試料からの PL 光は 2 枚のレンズによって集められ分光器(HORIBA, TRIAX320, 900 grooves/mm)を通した後に液体窒素で冷却した近赤外用光電子増倍管(HAMAMATSU, R5509-423)で検知した。回折格子による分光の際、一般には回折光強度の波長依存性が現われるが、本研究ではそれらに関する校正は行っていない。特に本研究では用いた測定系では 0.9eV 以下では検出感度が極めて低くなっている。発光起因の探査のため、測定試料位置における照射光強度  $P$  を 10~40 mW/cm<sup>2</sup> と変化させて、測定を行った。

図 5.8 に上記のアプローチ#1 で作製した  $\text{AgGaTe}_2$  の PL スペクトルを示す。図 5.8 を見ると、約 1.02 eV にブロードなピーク、約 1.32 eV に比較的シャープなピークが見られた。0.9eV 付近で強度が急に弱くなっているのは、先ほど述べ

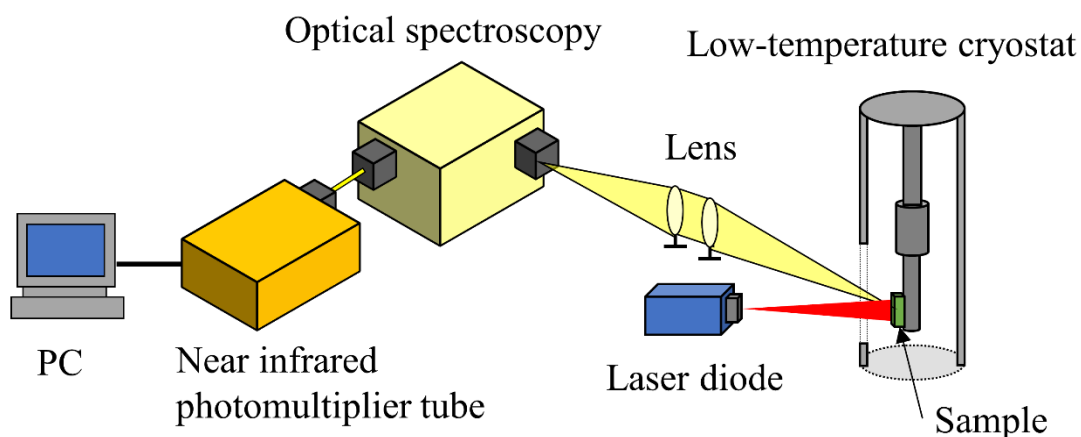


図 5.7 本研究で用いた低温 PL 測定の光学系概略図

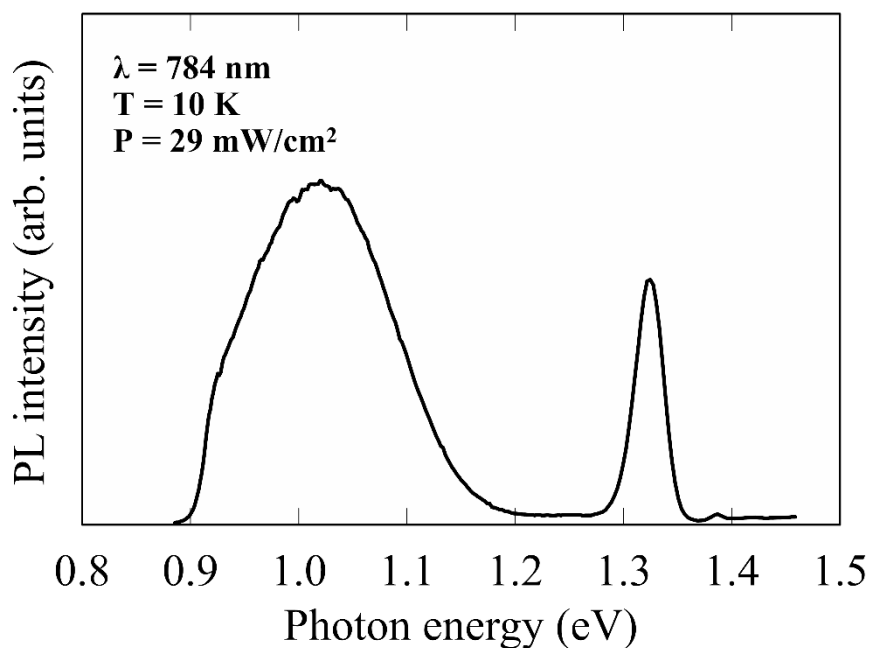


図 5.8 2 段階近接昇華法(アプローチ#1)で作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の低温 PL スペクトル

た測定感度の波長依存性によるものである。また 1.4eV 付近でわずかにピークが観測できるが、これはサンプルを何も設置していないときでも現れており、光学系に依存したピークである。励起光源の単色性、分光器の回折効率の波長依存性などに起因していると考えられる。

この両者のピークが  $\text{AgGaTe}_2$  由来かどうか調べるために、Si 基板のみの PL 測定も行った。その際、対象となるエネルギー範囲では、信号は観測されなかった。このことから、両者のピークは  $\text{AgGaTe}_2$  膜由来であることが明らかとなった。(アプローチ#1 の作製方法において)  $\text{Ag}_2\text{Te}$  の膜厚やソース温度等を変化させて作製した  $\text{AgGaTe}_2$  薄膜も同様に PL 測定を行ったところ、1.02 eV 付近のピークは 0.92~1.02 eV の範囲でピーク位置が変化した。1.32 eV 付近のピーク位置はほとんど変化しなかった。

他の研究機関で行われている単結晶の  $\text{AgGaTe}_2$  の PL 測定結果[64, 65]を、本

測定結果と比較することとした。I. V. Bodnar らは、0.867 eV と 1.338 eV の位置にピークを観測しており（励起波長：488 nm、測定温度：10 K）、それぞれ欠陥由来とバンド端由来であると同定している[64]。また J. Krustok らも同様に 1.3 eV 付近のピークをバンド端由来であると報告している（励起波長：441.6 nm、測定温度：10 K）[65]。これらの文献を考慮すると、本研究で得られた約 1.02 eV のピークは AgGaTe<sub>2</sub> の欠陥由来、1.32 eV 付近のピークはバンド端由来であると考えられる。

2 段階近接昇華法で作製した AgGaTe<sub>2</sub> はバンド端由来の発光が顕著に現れたことから、とても結晶性の良い薄膜であることが明らかである。このバンド端由来のピークについて、励起強度を変化させて測定を行った。図 5.9 にその結果を示す。図から明らかなように、励起強度を増加させると発光強度も大きくなるという結果が得られた。

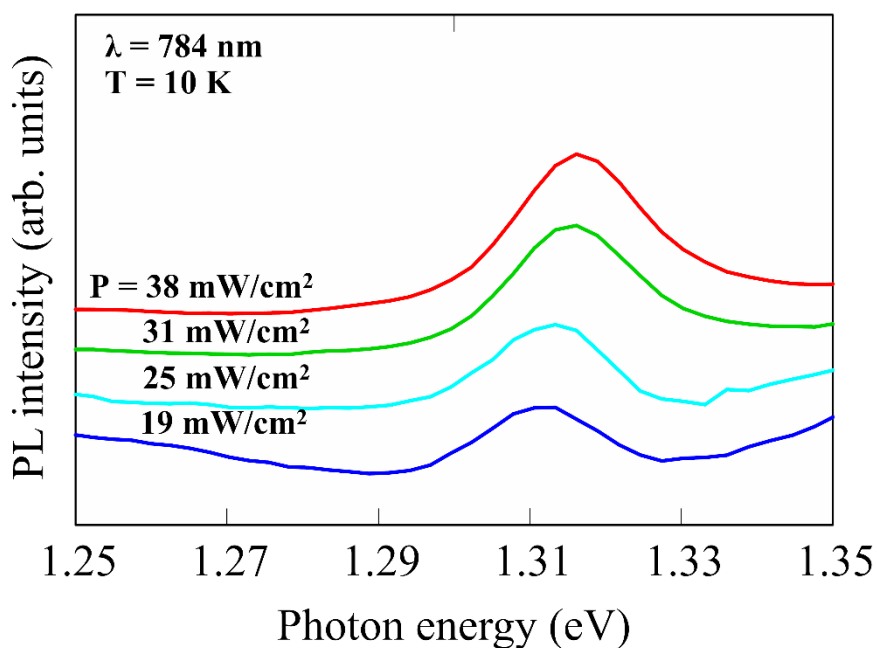


図 5.9 励起強度を変化させて測定した AgGaTe<sub>2</sub> 膜の低温 PL スペクトル

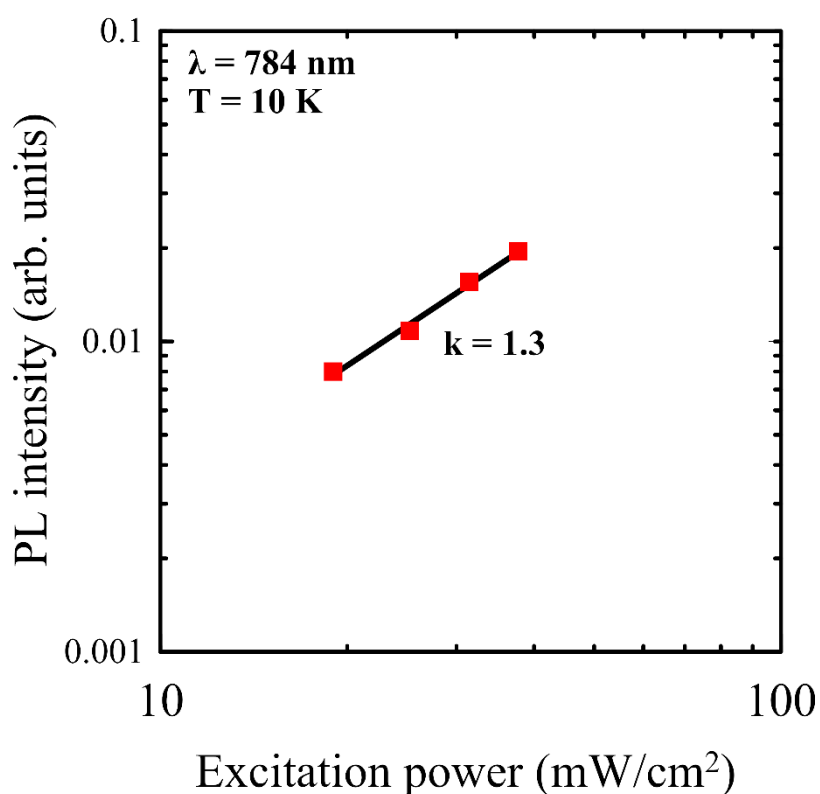


図 5.10 発光強度の励起強度依存性

一般的に、励起強度  $P$  と発光強度  $I_L$  の関係は以下の式のような比例関係がある [66, 67]。

$$I_L \propto P^k \quad (5.1)$$

励起子由来(バンド端由来)の発光の場合、 $k$  の値は  $1 < k < 2$  の範囲にあり、free to bound(FB)発光や donor-acceptor pair(DAP)発光などの場合、 $k$  の値は  $k < 1$  の範囲にある。 $k$  は発光起因により変化するので、 $k$  の値を求めることで、発光起因の探査が可能となる。

図 5.10 に励起強度( $P$ )と発光強度( $I_L$ )の関係を対数グラフでプロットしたグラフを示す。傾きから  $k$  の値を求めたところ、 $k = 1.3$  であった。この値から、PL スペクトルの約 1.32 eV のピークは、励起子由来(バンド端由来)であると考えら



れる。

2段階近接昇華法により得られた  $\text{AgGaTe}_2$  膜の PL スペクトルは、約 1.02 eV と約 1.32 eV にピークが現れた。励起強度を変化させた測定を行った結果、約 1.32 eV に存在するピークは、励起子由来であると考えられる。このことから、作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜は結晶性が良いことが明らかとなった。

### 5. 3 $\text{Ag}_2\text{Te}$ と $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ の供給量比制御による相変化

前節では、堆積した膜の  $\text{Ag}_2\text{Te}/\text{Ga}_2\text{Te}_3$  比が約 1:1 の時について論じたが、本節ではアプローチ#1 に着目し、原料の  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  比や 1 段階目の  $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の堆積量(膜厚)を変化させ、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  と  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の供給量比が膜質に与える影響について述べる。

まず、原料の  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  比が膜質に与える影響について論じる。図 5.11 に様々な原料混合比で作製したサンプルの XRD スペクトルを示す。これらのサンプルは、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層を 1  $\mu\text{m}$ 、ソース温度を 735°C、保持時間を 10 min と設定し、原料の  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  比をそれぞれ 62, 56, 50 mol.% と変化させて作製したものである。第 2 章で記したが、平衡状態において  $\text{Ag}_2\text{Te}$  と  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の割合によって、 $\text{AgGaTe}_2$  以外に  $\text{Ag}_2\text{Te}$  や  $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$  が形成される。そのため、 $\text{Ag}_2\text{Te}$ (単斜晶)、 $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$ (斜方晶)、 $\text{AgGaTe}_2$ (正方晶)の理論データも XRD スペクトルと同時に示した。 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 56 mol.% の場合、XRD スペクトルからは  $\text{AgGaTe}_2$  由来のピークのみが現れた。それに対し、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 62 mol.% の場合、XRD スペクトルは全く異なるものであった。 $\text{AgGaTe}_2$  由来のピークはとても弱く、代わりに  $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$  由来のピークが支配的に現れた。 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 50 mol.% の場合は、 $\text{AgGaTe}_2$  由来のピークの他に  $\text{Ag}_2\text{Te}$  由来のピークが現れた。これらの結果をまとめると、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の膜内比が  $\text{Ag}_2\text{Te}$  よりも多いと  $\text{AgGaTe}_2$  と  $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$  の混合物が形成され、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の膜内比が  $\text{Ag}_2\text{Te}$  よりも少ないと、 $\text{AgGaTe}_2$  と  $\text{Ag}_2\text{Te}$  の混合物が作製されることが明らかとなった。これは 2.3 節の  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$  系擬 2 元系状態図の解析結果とも一致する。上記の  $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の膜厚、ソース温度、堆積時間などの条件下の場合において、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 56 mol.% の時、最終的に得られる膜内

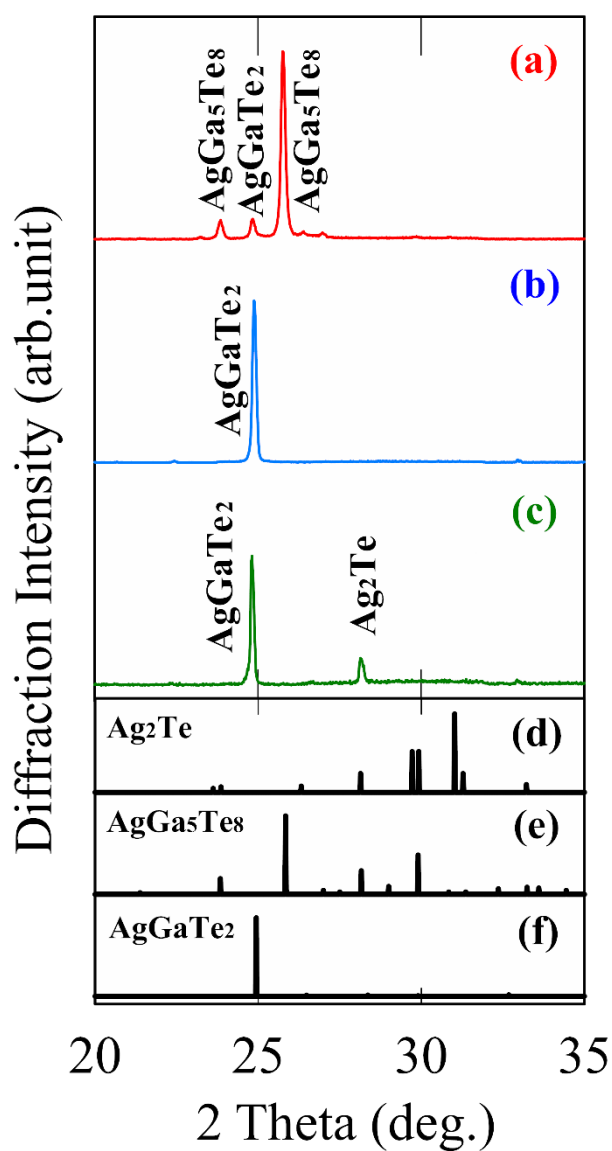


図 5.11 様々な原料混合比で作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の XRD スペクトル ( $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  比 : (a) 62, (b) 56, (c) 50 mol.%) と理論データ((d)  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , (e)  $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$  (PDF : 00-041-1331), (f)  $\text{AgGaTe}_2$ )

の  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  は約 51~53 mol.%であることが推測される。実際にエネルギー分散型 X線分光器(SEM-EDS)で組成比を算出した所、約  $\text{Ag}:\text{Ga}:\text{Te} = 22.5:23.5:54.0$  となり、誤差はあるので断定はできないが、上記の推測と同様にわずかに  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ -rich となる傾向が見られた。アプローチ#1において、原料混合比はとても重要

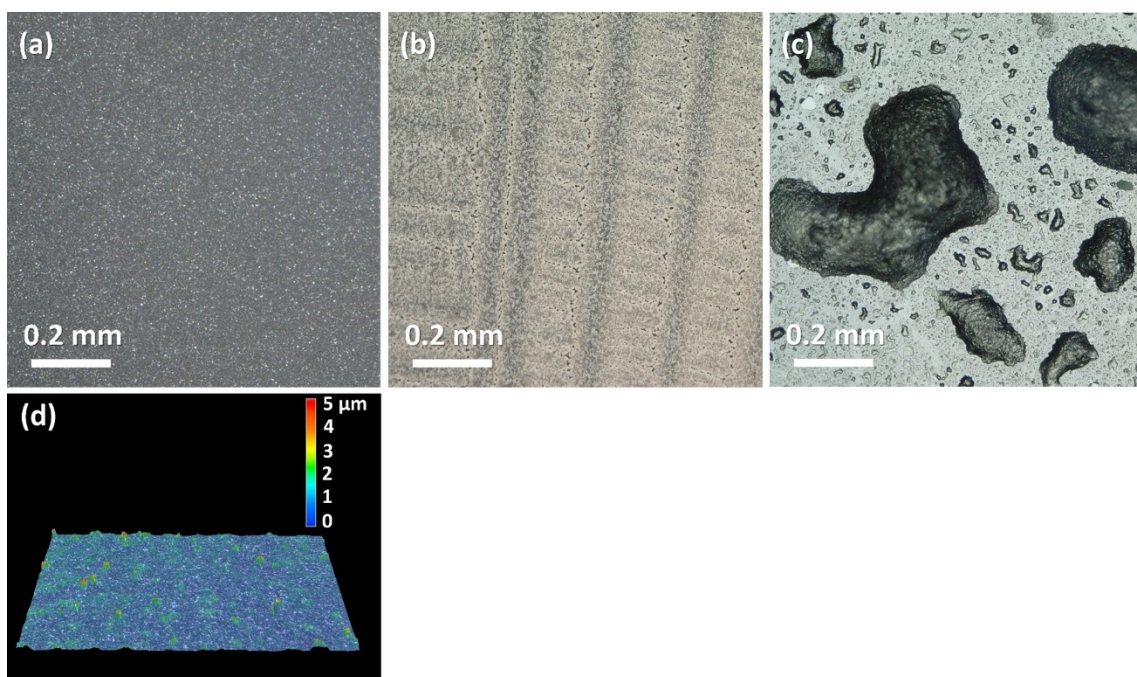


図 5.12 様々な原料混合比で作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の表面画像  
 ( $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  比 : (a) 62, (b) 56, (c) 50 mol.%)  
 ((d): (a) の 3 次元観察モードによる画像)

なパラメーターであり、原料混合比を変化させることで得られる膜内組成比を制御できることが明らかとなった。

図 5.11 と対応したサンプルの表面形状を光学顕微鏡(Keyence, VHX-5000)により観察した。その結果を図 5.12 に示す。図 5.12 に示した通り、3 つのサンプルの表面状態は異なっており、膜の表面形状は原料混合比の影響を受けていることが明らかとなった。 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 62 mol.% の原料を用いて成膜したサンプル(図 5.12(a))は、3 次元画像観察モードによっても観察を行った(図 5.12(d))。その結果、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 62 mol.% の原料を用いて成膜したサンプルは、表面にいくつかのプラトーが存在することがわかったが、比較的平坦な膜であることがわかった。 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 56 mol.% の原料を用いて成膜したサンプル(図 5.12(b))は、フラクタルな表面形態を示した。 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 50 mol.% の原料を用いて成膜したサンプ

ル(図 5.12(c))の表面には、約 20~500  $\mu\text{m}$  のクラスターが存在していた。これらの表面形態の違いは、膜中に存在する相が異なることに起因していると考えられる。

ここで、2.3 節で示された  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$  系擬 2 元系状態図の考察と対応させて考えてみる。で示した  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が  $x$  mol.%の時(図 2.15 参照)、図 2.16 に示されるような共晶反応が起き、固相  $\beta$  相 ( $\text{AgGaTe}_2$ )の初晶と  $\text{Ag}_2\text{Te}$  と  $\beta$  相 ( $\text{AgGaTe}_2$ )の共晶が形成される。これは、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 50 mol.%の原料を用いて成膜したサンプル(図 5.12(c))の表面に対応しており、約 20~500  $\mu\text{m}$  のクラスターが  $\text{AgGaTe}_2$  の初晶であり、下地が  $\text{Ag}_2\text{Te}$  と  $\text{AgGaTe}_2$  の共晶だと考えられる。よって、このサンプルの膜内の  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  比は、擬 2 元系状態図の考察から  $\text{AgGaTe}_2$  を初晶とした共晶反応が起きる約 30~51 mol.%の範囲にあることが推定される。

$\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 56 mol.%の原料を用いて成膜したサンプル(図 5.12(b))は、膜表面が均一であり、XRD の結果から、 $\text{AgGaTe}_2$  相のみが形成されていたので、図 2.17 で示したような  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が  $y$  mol.%の時に起こる包晶反応を経て形成されたと考えられる。このサンプルの膜内の  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  比は、約 51~53 mol.%の範囲にあることが推定される。

$\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 62 mol.%の原料を用いて成膜したサンプル(図 5.12(a))は、比較的平坦な膜であったことから、図 2.15 で示した水平線 GHI を介した共析反応は起きていないと考えられる。このことから、図 2.18 で示したような  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が  $z$  mol.%の時と同様に、包晶反応後の冷却過程において  $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$  が形成されたと考えられる。よって、このサンプルの膜内の  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  比は、約 53~70 mol.%の範囲にあることが推定される。

L. S. Palatnik らは  $\text{CuGaTe}_2$  の膜内組成比と表面形状の関係について探查しており [40]、その傾向と本研究の結果はとても似ていた。

次に、1段階目の  $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の堆積量(膜厚)が膜質に与える影響について論じる。 $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の膜厚が  $1\ \mu\text{m}$  よりも薄い( $0.5\ \mu\text{m}$ )膜と、厚い( $2.0\ \mu\text{m}$ )膜を用いて作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の XRD スペクトルと断面 SEM 像を、それぞれ図 5.13, 5.14 に示す。両者のサンプルとも、ソース温度は  $765^\circ\text{C}$ 、保持時間は  $5\ \text{min}$ 、原料の  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  比は  $56\ \text{mol.}\%$  と設定し、作製したものである。約  $1\ \mu\text{m}$  の  $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層を用い、上記条件で薄膜作製を行うと、 $\text{AgGaTe}_2$  相のみが形成される。

$\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の膜厚が薄い場合の XRD スペクトルからは、 $\text{AgGaTe}_2$  由来の

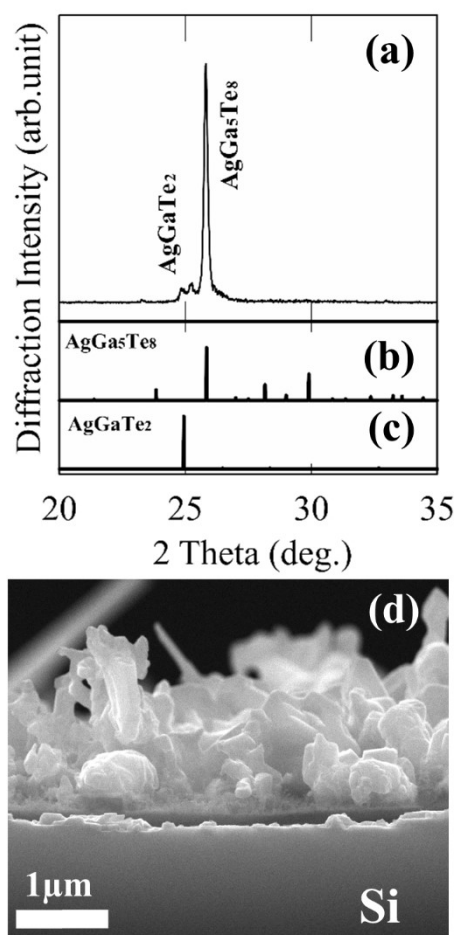


図 5.13  $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層が薄い( $0.5\ \mu\text{m}$ )場合の  $\text{AgGaTe}_2$  膜の  
 (a)XRD スペクトルと(d)断面 SEM 画像  
 ((b)  $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$  と(c)  $\text{AgGaTe}_2$  の理論データも示した)

ピークはとても弱く、代わりに  $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$  由来のピークが支配的に現れた。断面 SEM 画像からは、堆積物が不均一であり、かつ Si 基板の表面に凹凸が現れ、Ga によるメルトバックエッチングが起こっていることが明らかとなった。このことから、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層が薄すぎると、 $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$  の形成とメルトバックエッチングが起こることが確認された。この結果は、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の膜厚が  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の供給量に比べ不十分であるため、メルトバックエッチングが抑制されなかったと考えられる。このメルトバックエッチングの発生が、膜が不均一になった要因

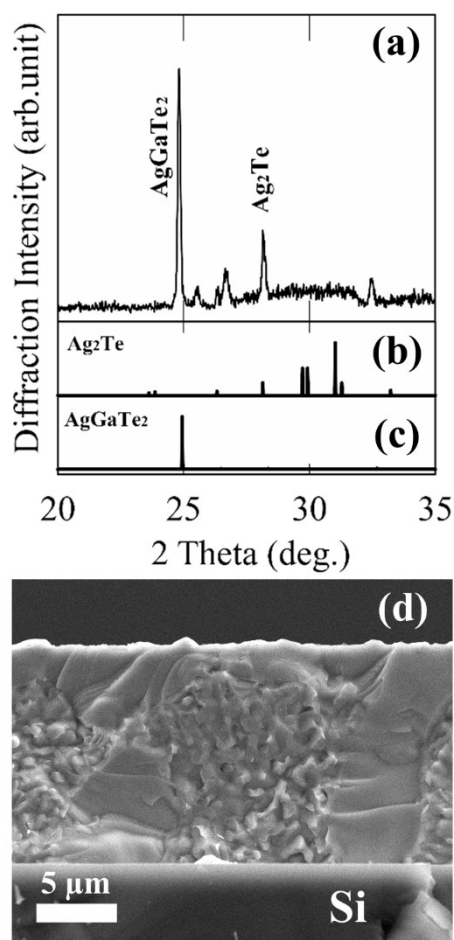


図 5.14  $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層が厚い(2.0  $\mu\text{m}$ )場合の  $\text{AgGaTe}_2$  膜の  
 (a)XRD スペクトルと(d)断面 SEM 画像  
 (b)  $\text{Ag}_2\text{Te}$  と(c)  $\text{AgGaTe}_2$  の理論データも示した)

だと考えられる。また  $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$  が形成された原因としては、上記で示した通り、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の供給量が  $\text{Ag}_2\text{Te}$  の総供給量(第 1 段階+第 2 段階)よりも多いためであると考えられる。このことから、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の膜厚が、得られる膜内組成比の制御に重要なパラメーターになっていることが明らかとなった。

$\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の膜厚が厚い時の XRD スペクトルからは  $\text{AgGaTe}_2$  及び  $\text{Ag}_2\text{Te}$  由来の回折ピークが観察された。断面 SEM 画像からは、Si 基板との界面が急峻であることが確認でき、メルトバックエッチングが起こっていないことがわかった。これは、先ほどとは異なり、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の膜厚が  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の供給量に比べ十分であったため、メルトバックエッチングが抑制できたと考えられる。得られた膜には 2 つの異なる相が存在することが断面 SEM 画像から示唆された。前述した  $\text{Ag}_2\text{Te}$  の総供給量が  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の供給量よりも多い時に現れる共晶反応による表面形態(図 5.12(c))とは大きく異なった。このことから、アプローチ#1 の作製方法において、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の膜厚が大きいと、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が  $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層に十分に拡散されず、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の粒子内部と粒子間の隙間との間で平衡状態が保たれず、2 つの相状態が出来たと考えられる。

以上の結果から、膜内組成比と表面形態の関係については 2.3 節で述べた擬 2 元系状態図の解析結果と照らし合わせて、説明できることが明らかとなった。 $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の膜厚に関しては、厚すぎると第 2 段階での  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の拡散が膜内に十分に行き渡らず、膜質に大きな影響を与えることも明らかとなった。さらに基板温度や堆積時間も  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の拡散の度合いに影響を及ぼすため、図 5.4(b)に示すような均一な  $\text{AgGaTe}_2$  層を達成するためには様々な作製条件を慎重に最適化する必要があることが示唆された。



## 第6章 AgGaTe<sub>2</sub>の電気的特性の評価と太陽電池の実現

### 6.1 複素インピーダンス解析による AgGaTe<sub>2</sub>の電気的特性評価

本章では、第5章で得られた AgGaTe<sub>2</sub>を用いて、AgGaTe<sub>2</sub>膜の p 型光吸収層としての有望性を明らかにする。まず、複素インピーダンス測定により、AgGaTe<sub>2</sub>の伝導性や正味のアクセプタ濃度を求めた結果について述べる。そして実際に p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si 構造や n-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/p-AgGaTe<sub>2</sub> 構造の 2 種類の太陽電池の開発を行い、電流密度-電圧( $J-V$ )測定により求めたデバイス特性についても述べる。

本節ではその複素インピーダンス測定によって得られた Si 基板上 AgGaTe<sub>2</sub>のコンダクタンス-電圧( $G-V$ )特性やキャパシタンス-電圧( $C-V$ )特性と、各特性から得られた伝導性や正味のアクセプタ濃度について記す。

図 6.1 に本研究で用いた複素インピーダンス測定装置の概略図を示す。測定したサンプルは、第5章で示した 2 段階近接昇華法(アプローチ#1)によって作製

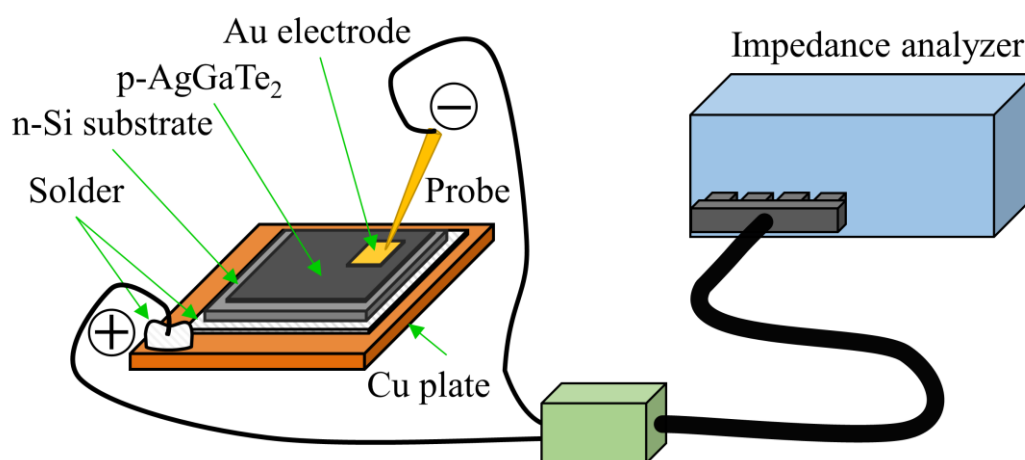


図 6.1 本研究で用いた複素インピーダンス測定装置の概略図

した  $\text{p-AgGaTe}_2/\text{n-Si}$  ヘテロ接合構造である。n-Si 基板の抵抗率は  $\rho = 0.2 \Omega\text{cm}$  前後と比較的低抵抗なものを用い、基板サイズは  $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$  であった。用いた  $\text{AgGaTe}_2$  膜は、図 5.4 で示したサンプルのように  $\text{AgGaTe}_2$  相のみが存在し、メルトバックエッチングが起こらなかったものであった。図 6.1 に示すように  $\text{AgGaTe}_2$  膜の上には、Au 電極を真空蒸着法により堆積させた。蒸着する際にメタルシャドーマスクを用いており、電極サイズは、光学顕微鏡測定によって測定し、約  $0.008 \text{ cm}^2$  であった。その後、図 6.1 に示すように、サンプルをハンダによって Cu の板に固定し、Au 電極の表面にプローブの先端を当てることで、Au 電極と Si 間に電圧をかけた。インピーダンスアナライザ (Hewlett Packard, 4192A) を用いて  $G-V$  特性や  $C-V$  特性を評価した。測定条件は周波数  $1000 \text{ kHz}$ 、掃引速度は  $0.1 \text{ V/s}$ 、信号強度は  $0.02 \text{ V}$  と設定した。測定中は室温下かつ暗状態で行った。図 6.1 に示すように Si 側を正極、Au 側を負極とし、測定範囲は  $-1.0 \sim 1.0 \text{ V}$  とした。

図 6.2 に本研究で複素インピーダンス測定を行うサンプルの概略図とコンデンサとして近似した回路図を示す。本研究で用いたサンプルは  $\text{Au/p-AgGaTe}_2/\text{n-Si}$

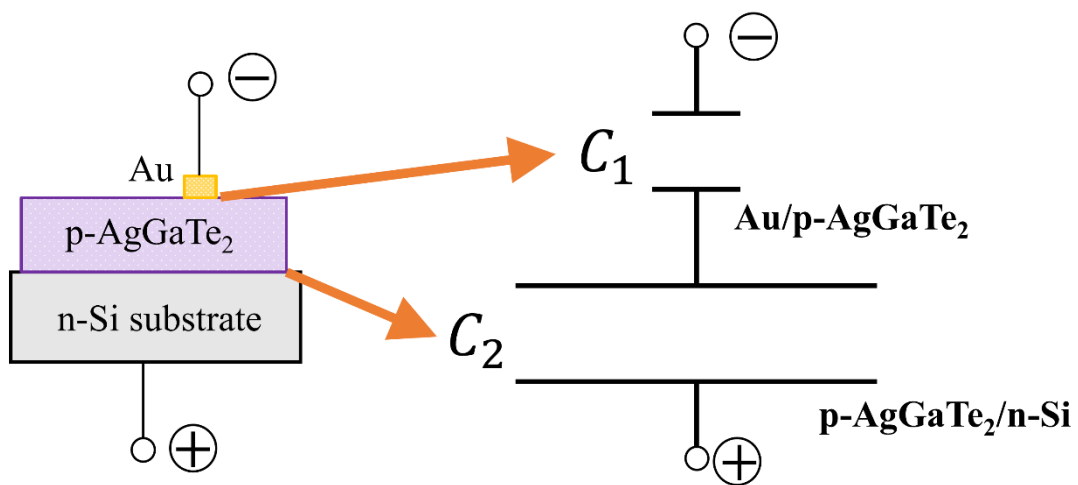


図 6.2 サンプルの概略図とコンデンサとして近似した回路図

Si 構造となっているため、Au と p-AgGaTe<sub>2</sub> 間のショットキー接合と、p-AgGaTe<sub>2</sub> と n-Si 間の pn 接合が二つ積み重なった形状をとる(界面準位はないものと仮定)。よって、図 6.2 に示すように、Au と p-AgGaTe<sub>2</sub> 間のショットキー接合による空乏層容量  $C_1$  と、p-AgGaTe<sub>2</sub> と n-Si 間の pn 接合による空乏層容量  $C_2$  が直列に接合されたような回路図に近似することができる。サンプル全体の容量  $C$  を空乏層容量  $C_1$  と  $C_2$  で近似すると、以下の式で表せる。

$$C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} = \frac{C_1}{\frac{C_1}{C_2} + 1} \quad (6.1)$$

前述したように Au の電極サイズが約 0.008 cm<sup>2</sup> であり、Si 基板サイズ(25 mm × 25 mm)に比べ非常に小さい。また図 6.1 で示したバイアスの方向から、Au/p-AgGaTe<sub>2</sub> ショットキー接合間で逆バイアスの場合、p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si pn 接合間では順バイアスになる。これらの場合において、 $C_1 \ll C_2$  が成り立ち、(6.1)式は以下の式のように仮定できる。

$$C \cong C_1 \quad (6.2)$$

以上のことから、Au/p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si 構造のサンプルを複素インピーダンス測定により評価する際、Au/p-AgGaTe<sub>2</sub> 間のショットキー接合領域での特性が主に現れる。よって、p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si 間の pn 接合は無視できると考えた。以後、(6.2)式のような近似が成り立つと仮定し、議論していく。

図 6.3 に実際に測定した  $G$ - $V$  特性を示す。図に示すように、順バイアス領域において、電圧が増加するにつれてコンダクタンスが急激に増加することがわかった。つまり、整流性を確認することができた。以上のことから本研究で作製した n-Si 基板上 AgGaTe<sub>2</sub> の伝導型は p 型であることが明らかとなり、p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si は pn ヘテロ接合構造となっていることが確認された。

次に  $C$ - $V$  特性から、AgGaTe<sub>2</sub> の正味のアクセプタ濃度を求めた。一般的に深

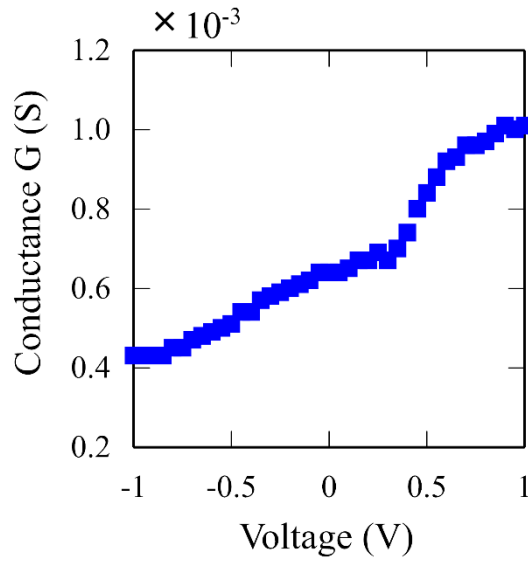


図 6.3 Au/p-AgGaTe<sub>2</sub> ショットキー接合領域における  $G$ - $V$  特性

さ方向において不純物濃度が一定であると仮定した場合、空乏層容量は以下の式で表すことができる[68,69]。

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi} - V)}{A^2 \epsilon \epsilon_0 q (N_A - N_D)} \quad (6.3)$$

ここで、 $V_{bi}$ は内蔵電位、 $A$ は面積(本研究の場合 Au の電極の面積となる(0.008 cm<sup>2</sup>))、 $\epsilon$ は比誘電率(AgGaTe<sub>2</sub>: 15.3[51])、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率( $8.9 \times 10^{-12}$  [F · m<sup>-1</sup>])、 $q$ は電荷素量( $1.6 \times 10^{-19}$  [C])、 $N_A$ は AgGaTe<sub>2</sub> の正味のアクセプタ濃度、 $N_D$ は AgGaTe<sub>2</sub> の正味のドナー濃度である。前述したように  $G$ - $V$  特性から AgGaTe<sub>2</sub> は p 型であることがわかったため、本研究では以下の式のように、 $N_A - N_D$ を正味のアクセプタ濃度( $N_A$ )と近似した。

$$(N_A - N_D) \sim N_A \quad (6.4)$$

(6.3)式より、横軸を  $V$ 、縦軸を  $C^2$ としたときのグラフの傾きから  $N_A$ を求めることができる。図 6.4 に  $C^2$ - $V$  特性を示す。図 6.4 で示した曲線の直線部分(-0.2 ~ -0.8 Vの範囲)の傾きを用いて計算した。結果として、AgGaTe<sub>2</sub> の正味の

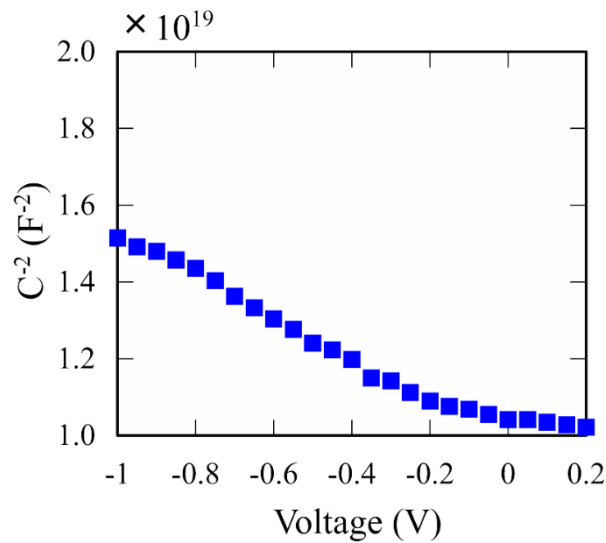


図 6.4 Au/p-AgGaTe<sub>2</sub> ショットキー接合領域における  $C^2$ - $V$  特性

アクセプタ濃度は、 $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であることが明らかとなった。

本研究で作製した AgGaTe<sub>2</sub> は、 $G$ - $V$  特性と  $C$ - $V$  特性から  $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  程度のアクセプタ濃度を持つ p 型膜であることが明らかとなった。様々な作製条件で作製したサンプル (Ag<sub>2</sub>Te や AgGa<sub>5</sub>Te<sub>8</sub> のような副生成物はほとんど見られず、 $\beta$  相 AgGaTe<sub>2</sub> が支配的に堆積されているサンプル) も測定を行った結果、AgGaTe<sub>2</sub> の正味のアクセプタ濃度は、 $2.3 \times 10^{16} \sim 4.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の範囲にあることがわかった。

R. Noufi らによると、CuInSe<sub>2</sub> 太陽電池の p 型層として適しているとされている CuInSe<sub>2</sub> のキャリア濃度は  $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  である [55]。同じカルコパイライト化合物である AgGaTe<sub>2</sub> も同様に  $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  程度のキャリア濃度が太陽電池応用に向けて適していると考えられる。本節で求めたアクセプタ濃度はこの範囲に存在していた。したがって 2 段階近接昇華法によって作製した p-AgGaTe<sub>2</sub> 膜は太陽電池の光吸収層として有望であることが示唆された。

## 6. 2 p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si 構造太陽電池の作製と特性評価

本節では p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si 構造の太陽電池構造と太陽電池特性の結果について記す。

まず、p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si 太陽電池構造について説明する。図 6.5 に本研究で作製した p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si 太陽電池構造概略図を示す。図に示すように取出し電極として p-AgGaTe<sub>2</sub> 側に Au を蒸着し、n-Si 側に In を圧着した。Au/p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si 構造の作製方法については 5.1 節で示した通りである。Au 電極のサイズも 5.1 節と同様に、約 0.008 cm<sup>2</sup> の面積のものを用いた。ただし Au 電極は太陽電池特性を評価する上で光を透過させる必要があるため、本節では半透明の膜になるように堆積させている。

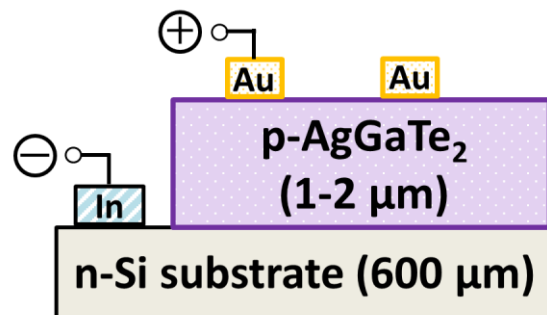


図 6.5 本研究で作製した p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si 太陽電池構造概略図

太陽電池特性は、図 6.6 に示すようなソーラーシミュレーターと  $I$ - $V$  測定装置からなる太陽電池特性測定装置 (Bunko Keiki, CEP-25SR) を用いて評価した。ソーラーシミュレーターでは、光源にキセノンランプを用い、フィルターを通すことで、エアマス(AM)1.5 の太陽光のスペクトルに近いスペクトルをもつ疑似太陽光作り出している。この疑似太陽光をサンプルに照射しながら、 $I$ - $V$  測

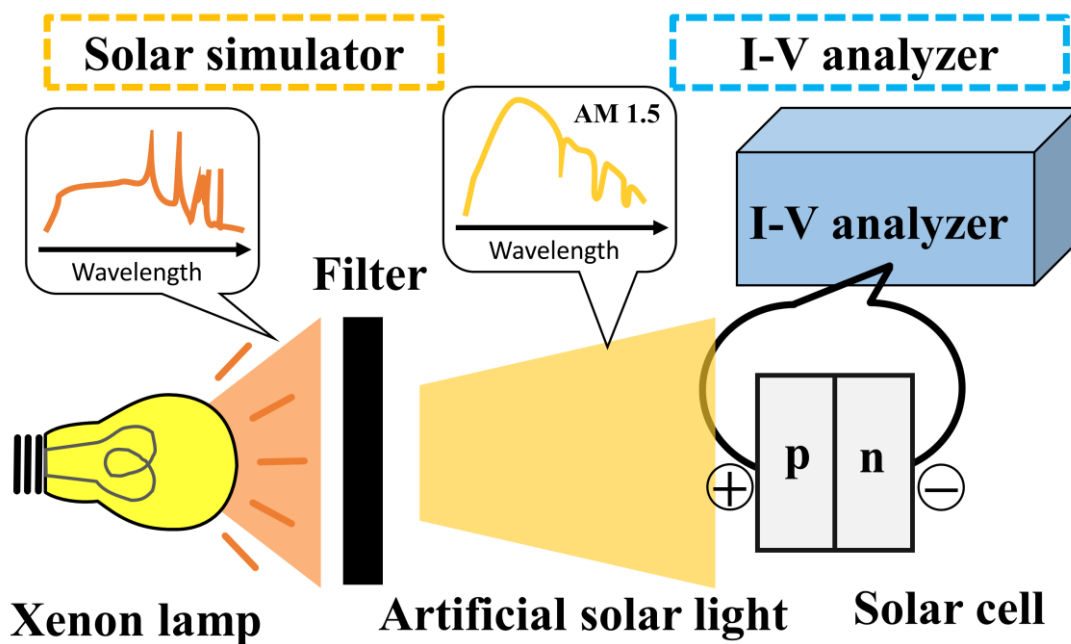


図 6.6 本研究で用いた太陽電池特性測定装置概略図

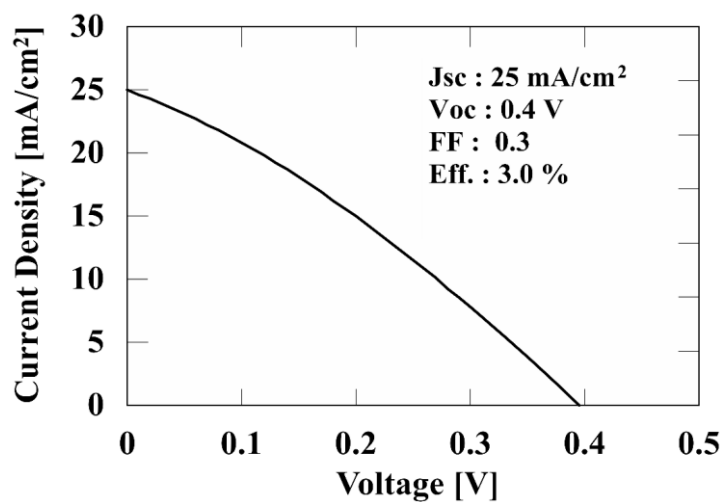


図 6.7 p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si 太陽電池の  $J$ - $V$ 特性

定を行った。サンプルの温度は 25°C 一定とした。

AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si 構造太陽電池の  $J$ - $V$ 特性を図 6.7 に示す。短絡電流密度  $J_{sc}$ は

約 25 mA/cm<sup>2</sup>, 開放電圧  $V_{OC}$  は約 0.4 V となった。曲線因子  $FF$  は 0.3 であった。変換効率  $\eta$  は、以下の式を用いて求めた結果、約 3.0% の変換効率を得られた。我々の研究室では、初めて AgGaTe<sub>2</sub> 系太陽電池構造の作製に成功した。

$$\eta [\%] = J_{SC} [\text{mA/cm}^2] \times V_{OC} [\text{V}] \times FF \quad (6.4)$$

太陽電池に光が照射すると、暗電流時に流れる拡散電流とは逆の方向に電流が流れる。暗電流時の電流の向きを正とした時、光照射時の電流密度の値は以下の式で表される [2]。

$$J = J_0 \left\{ \exp\left(\frac{eV}{nk_B T}\right) - 1 \right\} - J_{SC} \quad (6.4)$$

$J_0$  は飽和電流、 $e$  は電荷素量、 $k_B$  はボルツマン定数、 $n$  はダイオード因子、 $T$  は温度である。短絡電流  $J_{SC}$  は  $V=0$  の電流値なので、印加電圧とは無関係な値であり、光の強さとバンドギャップに関係する。また、解放電圧  $V_{OC}$  は、(6.4) 式で  $I=0$  のときの  $V$  値を求めれば導出できる。

F. Meillaud らは、AM1.5 照射時の各バンドギャップにおける短絡電流密度、開放電圧の限界理論値を計算している [4]。図 6.8, 6.9 にバンドギャップと短絡電流密度、開放電圧の関係をそれぞれ示す。図 6.8, 6.9 を見ると、AgGaTe<sub>2</sub> のバンドギャップエネルギーである 1.3 eV 付近では、短絡電流密度の限界理論値は 34 mA/cm<sup>2</sup> 程度であり、解放電圧の限界理論値は、0.7 eV 程度であった。本研究で作製した太陽電池の短絡電流  $I_{SC}$ 、開放電圧  $V_{OC}$  は、上述した通りそれぞれ約 25 mA/cm<sup>2</sup>, 約 0.4 V であった。本研究の太陽電池は Si 基板上に AgGaTe<sub>2</sub> を単純に堆積させた状態であり、Si と AgGaTe<sub>2</sub> の界面状態等の検討を行うことにより、上記で述べた限界理論値に近づくことが出来ると考えている。AgGaTe<sub>2</sub> 層についても、結晶性の向上や、ドーピング等を行ったキャリア濃度の増加、膜



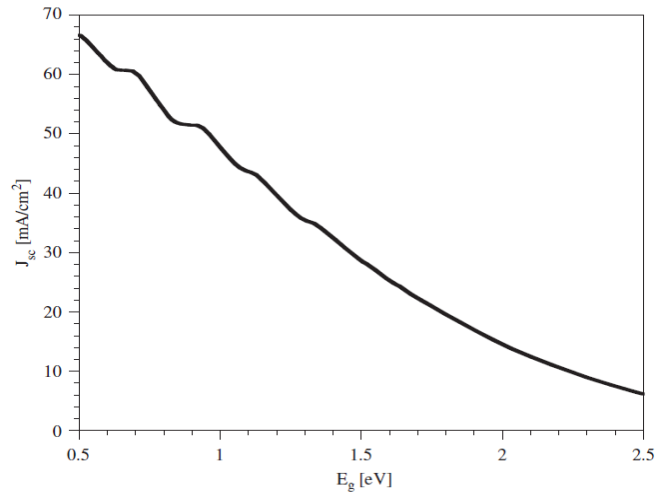


図 6.8 バンドギャップと短絡電流密度の限界理論値の関係[4]

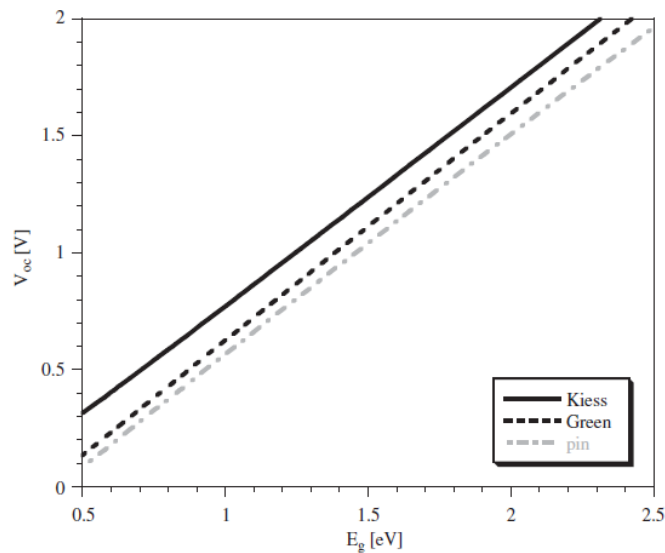


図 6.9 バンドギャップと開放電圧の限界理論値の関係[4]

厚制御等を行うことで、品質が改善され、変換効率の向上が見込まれる。

以上のことから、2段階近接昇華法により作製を行うことで、約 3.0%の変換効率をもつ  $\text{AgGaTe}_2$  太陽電池の作製に成功し、 $\text{AgGaTe}_2$  薄膜が新規太陽電池材料の新たな候補となりうることを示した。

### 6. 3 n-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/p-AgGaTe<sub>2</sub> 構造太陽電池の作製と特性評価

前節では、p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si 構造の太陽電池について述べたが、一般的な太陽電池デバイスは、ワイドバンドギャップを持つ材料を n 型層や透明電極として用い、太陽光スペクトルを幅広く吸収できるような多層構造となっている。本研究では n 型層として ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> を採用し、n-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/p-AgGaTe<sub>2</sub> 構造の多層構造の太陽電池を目指した。カルコパイライト材料を吸収層に持つ太陽電池の多くは、図 1.5 に示すように、n 型層として CdS/ZnO を用いている。しかし CdS は Cd が含まれているため毒性への問題が懸念される。そこで、Cd が含まれない新規材料として本研究では ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> に着目した[71]。また第 1 章で示した通り、CdS は一般的にウェットプロセスである溶液成長法を用いている。すべての工程にドライプロセスを用いた方が、実用化に向けては良い。そのため、スパッタ法で太陽電池構造を作製することとした。本節では目指すべき太陽電池構造や、作製における留意点(主に①Mo/Glass 界面, ②Mo 膜, ③AgGaTe<sub>2</sub>/Mo 界面について)、最終的に得られた太陽電池特性の結果について論じる。

まず、n-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/p-AgGaTe<sub>2</sub> 太陽電池構造について説明する。図 6.10 に本研究で作製した n-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/p-AgGaTe<sub>2</sub> 太陽電池構造概略図を示す。この構造は第

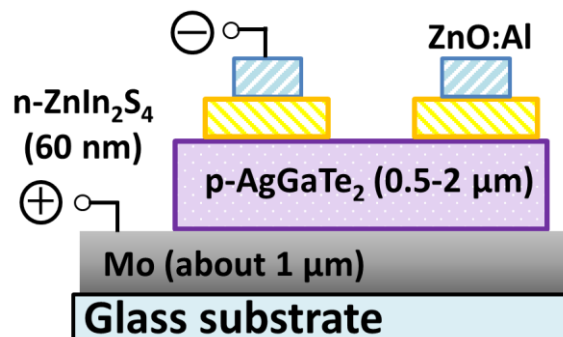


図 6.10 本研究で作製した n-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/p-AgGaTe<sub>2</sub> 太陽電池構造概略図

1章で述べたように、図 1.5 の  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  太陽電池の構造を参考にしたサブストレート型太陽電池である。上から順番に透明導電膜である  $\text{ZnO}:\text{Al}$  (AZO), n 型層である  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , p 型層である  $\text{AgGaTe}_2$ , 裏面電極である Mo, 基板となる Glass となっている。

図 6.10 のような太陽電池を作製する上での留意点は、①Mo/Glass 界面, ②Mo 膜, ③ $\text{AgGaTe}_2$ /Mo 界面, ④ $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  膜, ⑤ $\text{ZnO}:\text{Al}$  膜の 5 つは存在する。本研究では①~③について注目した。

#### ①Mo/Glass 界面

Glass 基板には石英ガラスを用いた。これは前述したように、2 段階近接昇華法により  $\text{AgGaTe}_2$  を作製させる際に、 $680\sim 850^\circ\text{C}$  という高温が必要となるためである。この温度は一般的な青板ガラスの軟化点温度(約  $700^\circ\text{C}$ )よりも高いので、良質の薄膜は、青板ガラス上に作製できない。本研究では高温でも耐え得る石英ガラスを採用した。Glass 基板の上には裏面電極である Mo 層を RF マグネトロンスパッタ法により作製した。

表 6.1 に石英ガラスと Mo の熱膨張係数を示す。表 6.1 から明らかなように、Mo と石英ガラスの熱膨張係数の違いがある。この違いにより、 $\text{AgGaTe}_2$  作製後、Mo と Glass 基板の間で剥離が起こる可能性がある。本研究では、Glass 基板と Mo 層間の密着力を強めるために、密着層として Cr 層を Glass 基板と Mo

表 6.1 石英ガラスと Mo の熱膨張係数

Coefficient of thermal expansion [ $^\circ\text{C}$ ]	
Quartz	$6 \times 10^{-7}$
Mo	$5 \times 10^{-6}$

表 6.2 本研究で作製した Mo/Cr 層の作製条件

	Ar pressure [Pa]	RF Power [W]	Deposition time [min]
Cr	10	100	2
Mo(First layer)	10	100	10
Mo(Second layer)	3	100	12

層間に挟んだ。Cr 層は、RF マグネトロンスパッタ法により作製し、作製条件を表 6.2 に示す。

### ②Mo 膜

J. H. Scofield らの研究によるとスパッタ法による Mo 層の作製において、作製条件の異なる 2 種類の層を積み重ねた 2 層構造をとることで、基板との密着力が強く、かつ低い抵抗率を持つ Mo 膜の作製が実現できる[70]。具体的には下の層を密度の低い柱状構造の Mo にすることにより、基板との密着力を高める。上の層を密度の高い膜とすることで、抵抗率の低い Mo 層を実現している。そこで本研究でも、この報告を参考にし、2 つの条件で作製した 2 層 Mo 構造を採用した。各層の作製条件を表 6.2 に示す。作製した裏面電極の膜厚は、Cr 層と Mo 層を合わせて、約 1.1  $\mu\text{m}$  となった。実際に作製した 2 層 Mo 構造の断面 SEM 画像の詳細は図 6.14 に後述する。

### ③AgGaTe<sub>2</sub>/Mo 界面

高効率太陽電池に向けて AgGaTe<sub>2</sub> の膜質や Mo 層との界面特性を評価することは重要であるため、Mo 層上でも 2 段階近接昇華法を用いて、高品質な AgGaTe<sub>2</sub> 膜が作製できるのか探査した。

第1段階として、原料にパウダー状の  $\text{Ag}_2\text{Te}$  を用い、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  層を堆積させた。ソース温度を  $840\sim 850^\circ\text{C}$  (ソースと基板との温度差： $60^\circ\text{C}$ 一定)、保持時間を  $30\sim 60\text{ min}$  と変化させた。第2段階として、原料に  $\text{Ag}_2\text{Te}$  と  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  を混ぜ合わせたものを用いて堆積させた。 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  比は  $56\text{ mol.}\%$ とした。ソース温度を  $730\sim 770^\circ\text{C}$  (ソースと基板との温度差： $60^\circ\text{C}$ 一定)、保持時間を  $5\sim 15\text{ min}$  と変化させた。

作製したサンプルは XRD の  $\theta$ 2 $\theta$ 法を用いて結晶性を、FE-SEM を用いて表面形状や Si との界面状態を探索した。

図 6.11 と 6.12 に Mo 層上に作製した  $\text{Ag}_2\text{Te}$  膜の XRD スペクトルと表面 SEM 画像を示す。このサンプルの Mo 層はスパッタ法と電子線蒸着法を用いて作製

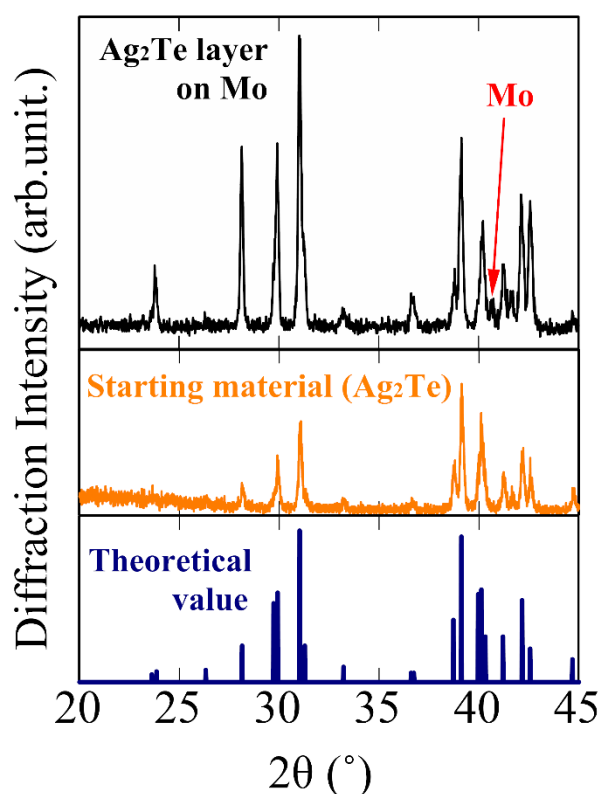


図 6.11 Mo/Glass 基板の上に作製した  $\text{Ag}_2\text{Te}$  単層膜と出発原料の XRD スペクトルと理論データ

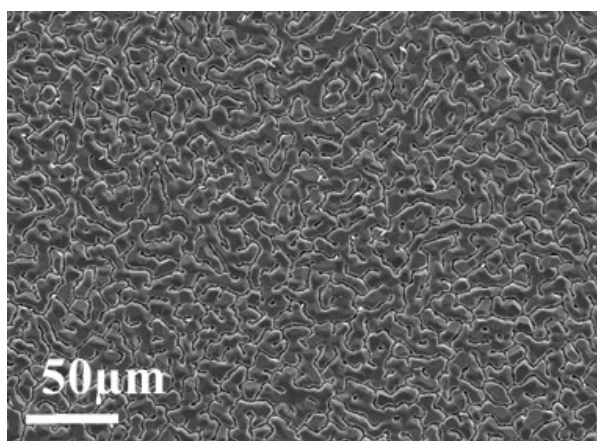


図 6.12 Mo/Glass 基板上に作製した Ag<sub>2</sub>Te 単層膜の表面 SEM 画像

した。表 6.2 の作製条件で作製した Mo 層上でも同様の Ag<sub>2</sub>Te が確認できているため、Mo 層の作製方法による違いは見られなかった。Ag<sub>2</sub>Te 層はソース温度を 850°C、保持時間を 60 min と設定して作製した。堆積された膜の XRD スペクトルからは、Mo 由来のピーク(赤矢印)を除けば Ag<sub>2</sub>Te 由来のピークのみが現れた。そして出発原料や理論値とスペクトルが似ていることから、多結晶として堆積していることが分かった。多結晶に近い配向となった要因としては、Glass 基板上 Mo が配向しておらず、特定の面方位を持たないためだと考えられる。表面 SEM 像からは、Ag<sub>2</sub>Te が均一に堆積されていることがわかり、また Ag<sub>2</sub>Te の粒子間に隙間のあるメンブレンフィルターのような表面形態をしていた。これは Si 基板上の Ag<sub>2</sub>Te 膜を同等の膜であった(図 5.3 参照)。このことから、Mo 層上 Ag<sub>2</sub>Te 層も核形成の起点として働くことが出来ると考えられ、高品質な AgGaTe<sub>2</sub> 作製を目指すうえで最適な中間層となり得ることがわかった。

図 6.13 に Ag<sub>2</sub>Te 中間層の上に AgGaTe<sub>2</sub> を堆積させた膜の XRD スペクトルを示す。このサンプルの Mo/Cr 層は表 6.2 の作製条件で作製した。Ag<sub>2</sub>Te 層の

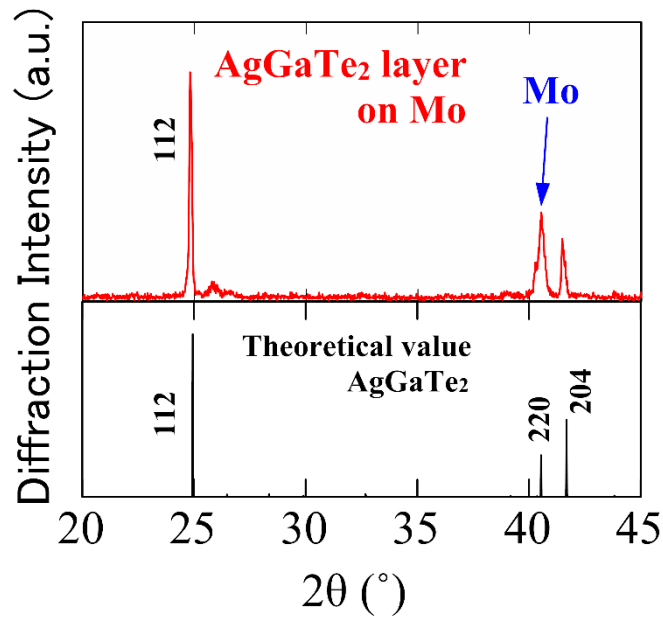


図 6.13 Mo/Glass 基板の上に作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜の XRD スペクトルと理論データ

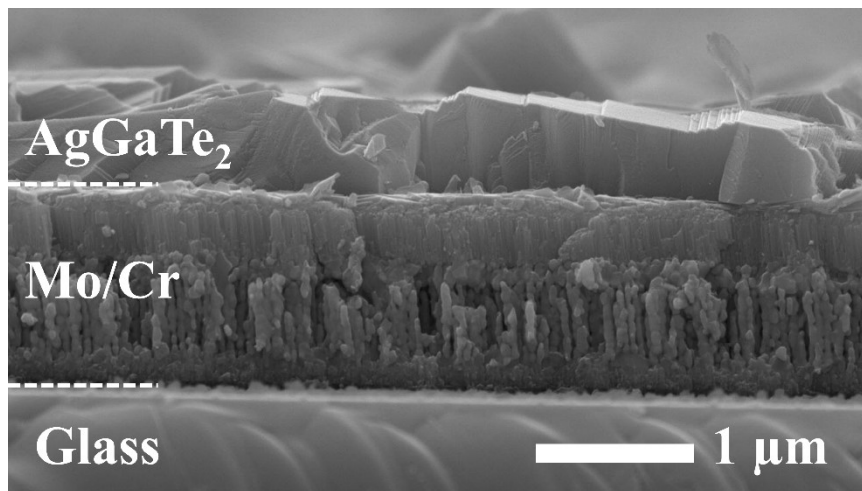


図 6.14  $\text{AgGaTe}_2/\text{Mo}/\text{Glass}$  構造の断面 SEM 画像

作製条件は、ソース温度を  $840^\circ\text{C}$ 、保持時間を 20 min と設定し、膜厚は約  $1\ \mu\text{m}$  であった。 $\text{AgGaTe}_2$  の作製条件は、ソース温度を  $735^\circ\text{C}$ 、保持時間を 10 min と設定した。図 6.13 の XRD スペクトルからは、Mo 由来のピーク(青矢印)を除けば  $\text{AgGaTe}_2$  由来のピークのみが現れた。このことから、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層は  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$

と反応し、 $\text{AgGaTe}_2$ に変化し、 $\text{Mo}$ 層上には $\text{AgGaTe}_2$ のみが堆積されていると考えられた。図 5.4 の  $\text{Si}$  基板上  $\text{AgGaTe}_2$  の XRD スペクトルと比較すると、 $\text{Si}$  基板上  $\text{AgGaTe}_2$  の XRD スペクトルは 112 の回折ピークが強く現れていたのに対し、 $\text{Mo}$  層上  $\text{AgGaTe}_2$  は 112, 220, 204 の回折ピークが現れていた。このことから、 $\text{Mo}$  層上  $\text{AgGaTe}_2$  も多結晶に近い配向性を示した。 $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の時と同様、 $\text{Glass}$  基板上  $\text{Mo}$  が特定の面方位を持たないためであると考えられる。

$\text{AgGaTe}_2/\text{Mo}/\text{Glass}$  構造の断面 SEM 画像を図 6.14 に示す。図 6.14 を見ると、 $\text{Mo}$  膜は 2 層構造になっているのが確認された。下の層は密度の低い柱状となっており、上の層が密度の高い膜となっており、剥離が起きにくい 2 層  $\text{Mo}$  構造層が形成できていることが明らかとなった。また  $\text{Mo}$  層上に膜厚が  $1\ \mu\text{m}$  程度の  $\text{AgGaTe}_2$  単一層が作製できていることも明らかとなった。

以上の結果は、 $\text{Mo}$  層上に 2 段階近接昇華法を用いて  $\text{AgGaTe}_2$  単層膜の作製に成功したことを示している。その際、 $\text{Mo}$  層上  $\text{AgGaTe}_2$  膜は、 $\text{Si}$  基板上  $\text{AgGaTe}_2$  膜と比べて配向性が弱く、多結晶に近い配向性を示すことが明らかとなった。

上述した膜の上に  $n$  型層と透明電極層を堆積させ、図 6.10 に示すような太陽電池構造を作製した。前述した理由から、 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  も  $\text{Mo}$  と同様スパッタ法で作製することとした。またその上の  $\text{AZO}$  もスパッタ法で作製した。 $\text{AZO}$  の電極の面積は  $0.09\ \text{cm}^2$  とした。

太陽電池特性は、図 6.6 で示した太陽電池特性測定装置を用いて評価した。 $n\text{-ZnIn}_2\text{S}_4/p\text{-AgGaTe}_2$  構造の太陽電池の  $J\text{-}V$  特性を図 6.15 に示す。短絡電流密度  $J_{sc}$  は約  $0.11\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放電圧  $V_{oc}$  は約  $0.05\ \text{V}$  となった。曲線因子  $FF$  は  $0.25$  であった。変換効率  $\eta$  は、(6.4)式を用いて算出し、約  $0.001\%$  であった。この変



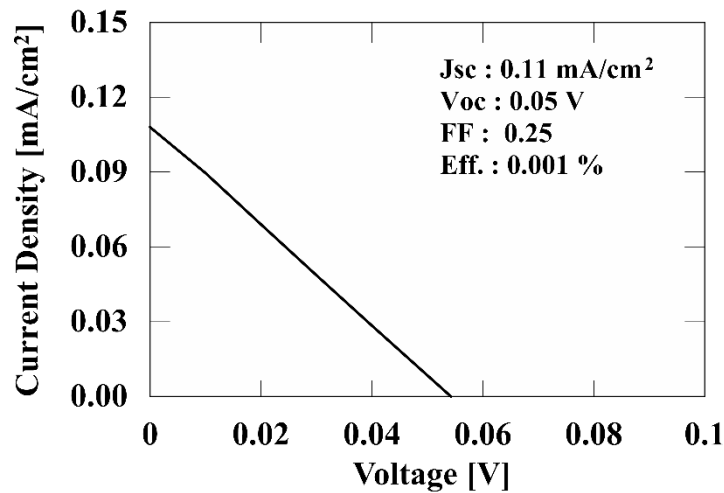


図 6.15 n-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/p-AgGaTe<sub>2</sub> 太陽電池の  $J$ - $V$  特性

換効率の値はとても小さいものであるが、世界的に見ても図 6.10 のような多層構造を用いた AgGaTe<sub>2</sub> 太陽電池はまだ開発されておらず、世界初の n-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/p-AgGaTe<sub>2</sub> 太陽電池の開発に成功したと言える。変換効率が低い理由としては、n-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/p-AgGaTe<sub>2</sub> の pn 接合の界面に不純物や欠陥が多いことや、AgGaTe<sub>2</sub> 層以外の各層(④ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 層, ⑤ZnO:Al 層)についての最適化を行っていないことが挙げられ、改善の余地があると考えている。

以上を要するに、本章では AgGaTe<sub>2</sub> 太陽電池の開発を行い、AgGaTe<sub>2</sub> 膜の p 型光吸収層としての有望性を明らかとした。 $G$ - $V$ ,  $C$ - $V$  特性から AgGaTe<sub>2</sub> の伝導性、アクセプタ濃度を評価した結果、約  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  程度の p 型薄膜であることがわかった。電気的特性の観点からも、AgGaTe<sub>2</sub> が太陽電池材料として有望であることが明らかとなった。そして、p-AgGaTe<sub>2</sub>/n-Si 構造の太陽電池デバイスを実際に作製したところ、約 3%の変換効率を得ることに成功した。また ZnO:Al/n-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/p-AgGaTe<sub>2</sub>/Mo 太陽電池構造の作製も行い、将来的なデバイス応用のための知見を得ることに成功した。



## 第7章 結論

本論文は、近接昇華法を用いて Te 系カルコパイライト材料の作製を行い、その際、特にデバイス応用のために重要である界面特性について検討した。さらに  $\text{AgGaTe}_2$  太陽電池の有望性を明らかとするため、 $\text{AgGaTe}_2$  の太陽電池デバイス作製も試みた。

以下、各章で得られた結果をまとめる。

### 「第2章 Te 系カルコパイライト材料の状態図に関する検討」

本研究で用いる I-III-VI<sub>2</sub> 族カルコパイライト材料は 3 元化合物であり、構成元素の蒸気圧が異なるため、固溶体を制御することは難しい。状態図を理解することは得られる化合物や相の状態を予測するのに大変重要である。I-III-VI 系の 3 成分系化合物はすべて I<sub>2</sub>VI-III<sub>2</sub>VI<sub>3</sub> 擬 2 元系状態図で表すことができる。I-III-VI<sub>2</sub> 族カルコパイライト材料を作製するにあたり、I<sub>2</sub>VI-III<sub>2</sub>VI<sub>3</sub> 擬 2 元系状態図を理解することが大変重要であると考えられた。そこで、液相-固相平衡 2 成分系状態図の基本的な見方について纏め、その後  $\text{Ag}_2\text{Te}$ - $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  系擬 2 元系状態図の解析を行った。

その結果、 $\text{Ag}_2\text{Te}$ - $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  擬 2 元系状態図において、カルコパイライト  $\text{AgGaTe}_2$  ( $\beta$  相) は  $\text{Ag}_2\text{Te}$  に対する  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  のモル比が約 51~53 mol.% で形成するという、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 51 mol.% 以下の場合、 $\text{AgGaTe}_2$  と同時に  $\text{Ag}_2\text{Te}$  が形成されること、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  が 53 mol.% 以上の場合、 $\text{AgGaTe}_2$  と同時に  $\text{AgGa}_5\text{Te}_8$  ( $\delta$  相) が形成されてしまうことが見出された。

さらに  $\text{In}_2\text{Se}_3$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$  系擬 2 元系状態図と比較した結果、高温領域での相転移

プロセスの有無に違いが見られ、 $\text{AgGaTe}_2$  は高温で作製を行ったとしても、相転移が起きないため、結晶性の良い材料が得られやすいという知見を得ることも成功した。

「第3章 近接昇華法による Te 系カルコパイライト材料作製における留意点」  
本研究で用いた近接昇華装置について触れ、各元素の蒸気圧曲線を比較しながら Te 系カルコパイライト作製における留意点について纏めた。

本研究では構成元素の蒸気圧に違いがあるため、ストイキオメトリ制御が困難であることが予想されたが、ボートの密閉性や供給原料組成比に留意することで、Te 系カルコパイライト材料や 2 元化合物である  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  も近接昇華法によって作製できることが示された。

#### 「第4章 Te 系カルコパイライト化合物薄膜の結晶成長」

$\text{AgGaTe}_2$ 、 $\text{AgAlTe}_2$ 、 $\text{Ag}(\text{Ga},\text{Al})\text{Te}_2$  の近接昇華法による作製を行った。デバイス応用に向けて界面特性を評価することは非常に重要であると考えられるため、 $\text{AgGaTe}_2$  と  $\text{AgAlTe}_2$  に関しては、様々な基板上に製膜し、配向性の相違について詳細に評価した。

結果として、Si(111)基板上には(112)に配向した  $\text{AgGaTe}_2$  が、サファイア *a* 面基板上には、(103)と(110)に配向した  $\text{AgGaTe}_2$  が、*c* 面基板上には(103)に配向した  $\text{AgGaTe}_2$  が成長することが確認できた。基板の種類や面方位を変化させることで  $\text{AgGaTe}_2$  の配向を制御できることを明らかにした。

近接昇華法は多結晶作製に広く利用されているが、本研究で用いた手法では、他の方法に比べて結晶性の高い薄膜が得られることも示された。第2章でも述べたように  $\text{AgGaTe}_2$  は高温領域での相転位が起きない。そのことも、高品質な

Te系カルコパイライト材料の作製に成功した理由の一つといえる。

サファイア a 面基板上  $\text{AgGaTe}_2$  は、結晶粒子が点在し島状に形成されていたことが明らかとなった。これは  $\text{AgGaTe}_2$  の基板に対する濡れ性に関する問題であり、他の基板でも同様な傾向が確認された。

サファイア a 面、c 面基板上に  $\text{AgAlTe}_2$  の結晶成長を行った結果、(112)に配向した結晶性の良い薄膜を得ることに成功した。 $\text{AgGaTe}_2$  と  $\text{AgAlTe}_2$  のサファイアに対する濡れ性の違いが、配向性の違いとして現れたと考えられる。作製した  $\text{AgAlTe}_2$  の透過率測定の結果から、室温でのバンドギャップは  $E_g(A) = 2.3 \text{ eV}$ ,  $E_g(B) = 2.4 \text{ eV}$  付近であることがわかった。

原料として  $\text{AgGaTe}_2$  粉末と  $\text{AgAlTe}_2$  粉末、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  粉末と  $\text{AgAlTe}_2$  粉末を混ぜ合わせたものを使用することで、 $\text{Ag}(\text{Ga,Al})\text{Te}_2$  の作製にも成功した。そして、原料の  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ga})$  比を制御することで、作製した膜の  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ga})$  比を容易に制御できることを明らかとした。 $\text{Ag}(\text{Ga,Al})\text{Te}_2$  混晶太陽電池の実現への見通しがたった。

#### 「第5章 2段階近接昇華法による p- $\text{AgGaTe}_2$ /n-Si ヘテロ接合構造の作製」

$\text{AgGaTe}_2$  の基板との濡れ性の問題やメルトバックエッチングの問題を解決するため、2段階近接昇華法という方法を導入した。その本質は、メルトバックエッチングの原因である Ga を含まない  $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層を Si 基板上に形成し、その後  $\text{Ag}_2\text{Te}$  と  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  を混合したもの、もしくは  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  のみを原料として用いることで、 $\text{AgGaTe}_2$  を形成するものである。

結果として、(112)に配向した均一な単相  $\text{AgGaTe}_2$  膜の作製に成功した。 $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層がメンブレンフィルター構造をもつ層だったため、nucleation layer として働き、良質な  $\text{AgGaTe}_2$  層を得ることができた。

得られた  $\text{AgGaTe}_2$  膜の光学的特性を低温 PL 法により探査した結果、約 1.02 eV と約 1.32 eV にピークが現れた。励起強度を変化させた測定を行った結果、約 1.32 eV に存在するピークは、励起子由来であることもわかった。このことから、作製した  $\text{AgGaTe}_2$  膜は結晶性が良いことがわかった。

$\text{Ag}_2\text{Te}$  と  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  の原料混合比だけでなく、 $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層の膜厚が、得られる膜内の組成比の制御に大変重要なパラメーターになっていることが明らかとなり、また、膜内比と表面形態の関係については  $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$  系擬 2 元系状態図の解析結果と照らし合わせて、説明できることも明らかとなった。

#### 「第 6 章 $\text{AgGaTe}_2$ の電気的特性の評価と太陽電池の実現」

第 5 章で得られた高品質な  $\text{AgGaTe}_2$  を用いて、 $\text{AgGaTe}_2$  膜の p 型光吸収層としての有望性を明らかにした。まず、複素インピーダンス測定により、 $\text{AgGaTe}_2$  の伝導性や正味のアクセプタ濃度を求めた結果、約  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  程度の p 型薄膜であることがわかった。 $\text{AgGaTe}_2$  が電気的特性の観点からも、太陽電池材料として有望であることを明らかにした。

更に、実際に 2 種類の太陽電池の開発を行った。p- $\text{AgGaTe}_2$ /n-Si 構造の太陽電池デバイスでは、約 3%の変換効率を得ることに成功した。また  $\text{ZnO:Al/n-ZnIn}_2\text{S}_4$ /p- $\text{AgGaTe}_2$ /Mo 太陽電池構造の作製も行い、将来的なデバイス応用のための知見を得ることに成功した。

本研究における特筆すべき成果を以下に挙げる

- ①近接昇華法による作製が本来困難である 3 元化合物材料も、ボートの密閉性等を改良したり、2 段階近接昇華法という新しい作製方法を導入したりすることで、高品質薄膜の実現が可能となった。
- ② $\text{Ag}(\text{Ga},\text{Al})\text{Te}_2$  混晶作製にも成功し、混晶太陽電池に向けて知見を得ることも成功した。
- ③得られた  $\text{AgGaTe}_2$  膜の表面形態について、 $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$  系擬 2 元系状態図から考察することが出来た。
- ④ $\text{AgGaTe}_2$  太陽電池の開発に世界に先駆けて成功し、特に  $\text{n-Si/p-AgGaTe}_2$  構造太陽電池では、約 3%の変換効率を記録した

近接昇華法により高品質な Te 系カルコパイライト材料の作製に成功し、環境に配慮した太陽電池として大変有望な材料であることを明らかとした。この  $\text{AgGaTe}_2$  太陽電池の開発が、将来、環境に配慮した、低コストかつ高効率太陽電池につながる基礎研究として発展することを期待する。





## 謝辞

研究方針や、データ解析、論文執筆等、本研究を進めるにあたり、多大なるご指導、ご助言をくださいました指導研究の小林正和教授に謹んで感謝の意を申し上げます。

また、本論文を纏めるにあたり、貴重な御討論、御教示を頂いた、宗田孝之教授、武田京三郎教授、牧本俊樹教授に深く感謝の意を申し上げます。

応用数理学科 伊藤公久教授には状態図の見方について丁寧にご教示頂きました。材料技術研究所の藤原峰一氏、三野峻氏、豊田常夫氏、尾辻晴男氏には、透過型電子顕微鏡や走査型電子顕微鏡を始めとする様々な装置の利用に関して、様々な御指導、御助言を頂きました。株式会社リコー技術開発研究所の出口浩様には、 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 膜の作製等など太陽電池の作製において多大なお力添えを頂きました。JX 金属株式会社技術本部の朝日聰明様には、貴重な御助言を頂きました。また、木更津工業高校専門学校の岡本保教授、石巻専修大学の安田隆教授、名古屋工業大学の安田和人教授、鳥取大学の市野邦夫教授にも、応用物理学会等でいつもアドバイスや励みの言葉を頂きました。これらの方々には深く御礼申し上げます。

本研究の成果は、小林研究室で同じ研究グループに所属していた数多くのメンバーに協力して頂き得ることが出来ました。特に薄井綾香さんには  $\text{AgAlTe}_2$  や  $\text{Ag}(\text{Ga},\text{Al})\text{Te}_2$  作製に関して、鬼界伸一郎君、笹原宏希君には低温 PL 法による評価に関して、桜川陽平君には複素インピーダンス測定法による評価に関して、竹田裕二君、末次由里君、山崎文徳君にはスパッタ法による Mo 電極作製に

関して多大なる協力をして頂きました。さらに同期である中須大蔵君には、極点  
図法における解析に関して様々な助言を頂きました。

その他、小林研究室に所属していたすべてのメンバーに対しても、研究室生活を  
とても有意義で楽しいものにして頂いたことに感謝致します。

本研究は、2014 年度早稲田大学理工学術院総合研究所アーリーバード若手研究  
者支援制度、2014 年年度公益財団法人東電記念財団国際技術交流援助、日本学  
術振興会特別研修奨励費の助成金交付により研究を遂行することができました。  
この場をかりて御礼申し上げます。特に早稲田大学理工学術院総合研究所アー  
リーバード若手研究者支援制度に参加した 1 年間は、異分野の研究者や同じ博  
士課程の学生と触れ合うことができ、本研究を取り組む上で、大変刺激になり、  
とてもいい経験をすることが出来ました。

最後に、度々私を励まし、見守っていただいた家族と友人に感謝します。

## 参考文献

- [1] NREL. “Best Research-Cell Efficiencies”,  
[http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg), 2016 年 9 月 21 日参照
- [2] 濱川圭弘, “太陽電池”, コロナ社, 2005 年, p36, 49-54, 138-148, 155-160.
- [3] 山口真史, M.A.グリーン, 大下祥雄, 小島信晃, “太陽電池の基礎と応用 シリコンから有機・量子ナノまで”, 丸善出版, 2011 年, p83-86, 101, 141-162.
- [4] F. Meillaud, A. Shah, C. Droz, E. Vallat-Sauvain, and C. Miazza, “Efficiency limits for single-junction and tandem solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 2952 (2006).
- [5] K. Kimoto, G. Kothleitner, W. Grogger, Y. Matsui, and F. Hofer. “Advantages of a monochromator for bandgap measurements using electron energy-loss spectroscopy”, *Micron* **36**, 185 (2005).
- [6] A. Yamamoto, M. Tsujino, M. Ohkubo, and A. Hashimoto, “Metalorganic chemical vapor deposition growth of InN for InN/Si tandem solar cell”,
- [7] M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano, H. Hanafusa, and Y. Kuwano, “Development of new a-Si/c-Si heterojunction solar cells: ACJ-HIT (Artificially constructed junction-heterojunction with intrinsic thin-layer)”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3518, (1992).
- [8] J. Klaer, I. Luck, A. Boden, R. Klenk, I. G. Perez, and R. Scheer, “Mini-modules from a CuInS<sub>2</sub> baseline process”, *Thin Solid Films*, **431**, 534 (2003).
- [9] F. Kessler and D. Rudmann, “Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules”, *Sol. Energy*, **77**, 685 (2004).
- [10] G.J. Bauhuis, P. Mulder, J.J. Schermer, E.J. Haverkamp, J. van Deelen, and P.K. Larsen, “High efficiency thin film GaAs solar cells with improved radiation hardness”, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 468 (2005).
- [11] M. Yamaguchi and K. Ando, “Mechanism for radiation resistance of InP solar cells”, *J. Appl. Phys.*, **63**, 5555, (1988).
- [12] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, “Solar cell efficiency tables (Version 45)”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **23**, 1 (2015).

- [13] K. Sasaki, T. Agui, K. Nakaido, N. Takahashi, R. Onitsuka, and T. Takamoto, “Development of InGaP/GaAs/InGaAs inverted triple junction concentrator solar cells”, AIP Conf. Proc., **1556**, 22 (2013).
- [14] X. Wu, “High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells”, Sol. Energy, **77**, 803, (2004).
- [15] T. Okamoto, Y. Harada, A. Yamada, and M. Konagai, “Improved performance of CdTe thin film solar cells through controlling the initial stage of the CdTe layer deposition by close-spaced sublimation.”, sol. Energy Mater. Sol. Cells, **67**, 187, (2001).
- [16] L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, M. Ruckh, K. Velthaus, and H. Schock, “ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub> thin film solar cells with improved performance”, Appl. Phys. Lett., **62**, 597, (1993).
- [17] J. S. Ward, K. Ramanathan, F. S. Hasson, T. J. Coutts, J. Keane, M. A. Contreras, T. Moriarty, and R. Noufi, “A 21.5% efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film concentrator solar cell”, Prog. Photovolt: Res. Appl., **10**, 41, (2002).
- [18] J. J. Loferski, “Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion”, J. Appl. Phys., **27**, 777 (1956).
- [19] K. Yamaguchi, N. Nakayama, H. Matsumoto, and S. Ikegami, “CdS-CdTe solar cell prepared by vapor phase epitaxy”, Jpn. J. Appl. Phys, **16**, 1203 (1977).
- [20] J. E. Jaffe and A. Zunger, “Theory of the band-gap anomaly in ABC<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors”, Phys. Rev. B, **29**, 1882 (1984).
- [21] B. Tell, J. L. Shay, and H. M. Kasper, “Some properties of AgAlTe<sub>2</sub>, AgGaTe<sub>2</sub>, and AgInTe<sub>2</sub>”, Phys. Rev. B, **9**, 5203 (1974).
- [22] J. L. Shay and J. H. Wernick, “Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications”, Pergamon Press, Oxford, 1975, p23, 91, 198.
- [23] 吉岡甲子郎, “相律と状態図”, 共立出版, 1991年, p1-14, 47-70, 80-84.
- [24] 横山亨, “図解合金状態図読本”, オーム社, 1991年, p1-9, 61-109, 169-174.
- [25] 長崎誠三, 平林眞, “二元合金状態図集”, アグネ技術センター, 2001年.
- [26] 中田時夫 監修, “CIGS 薄膜太陽電池の最新技術”, シーエムシー出版, 2016年, p2,3.
- [27] T. Gödeche, T. Haalboom, and F. Ernst, “Phase Equilibria of Cu-In-Se I. Stable states and nonequilibrium states of the In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>Se subsystem”,

- Z. Metallkd., **91**, 622 (2000).
- [28] T. Gödeche, T. Haalboom, and F. Ernst, “Phase Equilibria of Cu-In-Se II. The In-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>Se-Cu subsystem”, Z. Metallkd., **91**, 635 (2000).
- [29] T. Gödeche, T. Haalboom, and F. Ernst, “Phase Equilibria of Cu-In-Se III. The In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Se-Cu<sub>2</sub>Se subsystem”, Z. Metallkd., **91**, 651 (2000).
- [30] S. Kobayashi, N. Tsuboi, T. Segal, K. Oishi, and F. Kaneko, “Growth of CuInS<sub>2</sub> and CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> on Si(001) by the multisource evaporation method”, Jpn. J. Appl. Phys., **42**, 5485 (2003).
- [31] J. J. M. Binsma, L. J. Giling, and J. Bloem, “Phase relations in the system Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>”, J. Cryst. Growth, **50**, 429 (1980).
- [32] M. Guittard, J. Rivet, F. Alapini, A. Chilouet, and A.-M. Loireau-Lozac’h, “Description du système ternaire Ag-Ga-Te”, J. Less-Common Met., **170**, 373 (1991) [in French].
- [33] Z. Bahari, J. Rivet, B. Legendre, and J. Dugué, “Study of the Ag-In-Te ternary system I. Description of the triangle Ag<sub>2</sub>Te-In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te”, J. Alloys Compd., **282**, 164 (1999).
- [34] H. Wu and Z. Dong, “Phase diagram of ternary Cu-Ga-Te system and thermoelectric properties of chalcopyrite CuGaTe<sub>2</sub> materials”, Acta Metall., **118**, 331 (2016).
- [35] J. S. Park, Z. Dong, S. Kim, and J. H. Perepezko, “CuInSe<sub>2</sub> phase formation during Cu<sub>2</sub>Se/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> interdiffusion reaction”, J. Appl. Phys. **87**, 3683 (2000).
- [36] W. K. Kim, E. A. Payzant, S. Kim, S. A. Speakman, O. D. Crisalle, and T. J. Anderson, “Reaction kinetics of CuGaSe<sub>2</sub> formation from a GaSe/CuSe bilayer precursor film”, J. Cryst. Growth, **310**, 2987 (2008).
- [37] B. V. Korzun, A. A. Fadzeyeva, K. Bente, and Th. Doering, “Phase relations in the Cu<sub>2</sub>Te-Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> semiconductor system”, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **19**, 255 (2008).
- [38] S. B. Zhang, S. Wei, and A. Zunger, “Stabilization of ternary compounds via ordered arrays of defect pairs”, Phys. Rev. Lett., **78**, 4509 (1997).
- [39] L.S. Palatnik and E. K. Belova, “Features of A<sub>2</sub><sup>I</sup>C<sup>VI</sup>-B<sub>2</sub><sup>II</sup>C<sub>3</sub><sup>VI</sup>-type semiconducting systems”, Izv. Acad. Nauk. SSSR Neorg. Mater., **3**, 2194 (1967) [in Russian].
- [40] L.S. Palatnik and E. K. Belova, “Ternary gallium chalcogenides of the A<sub>I</sub>B<sub>III</sub>C<sup>VI</sup> type”, Izv. Acad. Nauk. SSSR Neorg. Mater., **3**, 967 (1967) [in Russian].

- [41] D. Bonnet, “Manufacturing of CSS CdTe solar cells”, *Thin Solid Films*, **361**, 547 (2000).
- [42] A. Escobedo, S. Quinones, M. Adame, J. McClure, D. Zubia, and G. Brill, “Characterization of smooth CdTe(111) films by the conventional close-spaced sublimation technique”, *J. Electron. Mater.* **39**, 400 (2010)
- [43] C. Selvakumar, T. Venkatachalam, and E. R. Kumar, “Preparation, characterization and ab-initio study of CdSnTe<sub>2</sub> thin films by closed space sublimation technique”, *Superlattices Microstruct.*, **90**, 38 (2016).
- [44] S. Rubio, N. V. Sochinskii, E. Repiso, Z. Tsybrii, F. Sizov, J. L. Plaza, and E. Diéguez, “Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te vapor deposition on CdZnTe substrates by Closed Space Sublimation technique”, to be published in *J. Cryst. Growth*.
- [45] S. A. Quiñones, S. M. Ammu, A. Escobedo, M. Rodriguez, J. Cruz-Campa, J. McClure, and D. Zubia, “SEM characterization of CdTe growth on CdTe(111) by close-spaced sublimation”, *J Mater Sci: Mater Electron*, **18**, 1085 (2007).
- [46] T. Nakasu, T. Aiba, S. Yamashita, S. Hattori, W. Sun, K. Taguri, F. Kazami, M. Kobayashi, and T. Asahi, “Control of domain orientation during the MBE growth of ZnTe on a-plane sapphire”, *J. Cryst. Growth*, **425**, 191 (2015).
- [47] T. Nakasu, M. Kobayashi, T. Asahi, and H. Togo, “Molecular beam epitaxy growth and pole figure analysis of ZnTe epilayer on *m*-plane sapphire”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 015502 (2014).
- [48] S. Chichibu, T. Mizutani, K. Murakami, T. Shioda, T. Kurafuji, H. Nakanishi, S. Niki, P. J. Fons, and A. Yamada, “Band gap energies of bulk, thin-film, and epitaxial layers of CuInSe<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub>”, *J. Appl. Phys.*, **83**, 3678 (1998).
- [49] 日本物理学会編, “半導体超格子の物理と応用”, 培風館, 1984 年, p. 13.
- [50] A. M. Protasenya, M. L. Zolotarev, and A. S. Poplavnoi, “Band structure and density of valent states in AgAlSe<sub>2</sub> and AgAlTe<sub>2</sub>”, *Sov. Phys.*, **26**, 517 (1983).
- [51] R. Márquez and C. Rincón, “On the dielectric constants of A<sup>I</sup>B<sup>III</sup>C<sup>VI</sup><sub>2</sub> compounds”, *Phys. Status Solidi B*, **191**, 115 (1995).
- [52] J. Lòpez-García, C. Guillèn, and J. Herrero, “Influence of the annealing temperature on CuAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> thin films obtained by selenization”, *Phys. Status Solidi A*, **209**, 1467 (2012).
- [53] H. Karaagac and M. Parlak, “Investigation of physical properties of

- quaternary  $\text{AgGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Te}_2$  thin films deposited by thermal evaporation”, *J. Alloys Compd.*, **503**, 468 (2010).
- [54] S. Chavhan and R. Sharma, “Growth, structural and optical properties of non-stoichiometric  $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  thin films deposited by solution growth technique for photovoltaic application”, *J. Phys. Chem. Solids*, **67**, 767 (2006).
- [55] R. Noufi, R. Axton, C. Herrington, and S. K. Deb, “Electronic properties versus composition of thin films of  $\text{CuInSe}_2$ ”, *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 668 (1984).
- [56] A. V. Mudryi, T. V. Tavrina, and E. I. Rogacheva, “Photoluminescent properties and hall coefficient of  $\text{Cu}_{1-y}\text{In}_{1+y}\text{Se}_{2+\delta}$ ”, *Inorg. Mater.*, **43**, 926 (2007).
- [57] K. M. Nigge, F. P. Baumgartner, and E. Bucher, “CVT-growth of  $\text{AgGaSe}_2$  single crystals: electrical and photoluminescence properties”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **43**, 335 (1996).
- [58] Y. Kaneko, N. Yamada, T. Takeuchi, Y. Yamaoka, H. Amano, and I. Akasaki, “Melt-back etching of GaN”, *Solid-State Electron.*, **41**, 295 (1997).
- [59] A. Krost and A. Dadgar, “GaN-based optoelectronics on silicon substrates”, *Mater. Sci. Eng. B*, **93**, 77 (2002).
- [60] H. Ishikawa, G. Zhao, N. Nakada, T. Egawa, T. Jimbo, and M. Umeno, “GaN on Si substrate with AlGaIn/AlN intermediate layer”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L492 (1999).
- [61] A. Able, W. Wegscheider, K. Engl, and J. Zweck, “Growth of crack-free GaN on Si(111) with graded AlGaIn buffer layers”, *J. Cryst. Growth*, **276**, 415 (2005).
- [62] W. K. Kim, S. Kim, E. A. Payzant, S. A. Speakman, S. Yoon, R. M. Kaczynski, R. D. Acher, T. J. Anderson, O. D. Crisalle, S. S. Li, and V. Craciun, “Reaction kinetics of  $\alpha\text{-CuInSe}_2$  formation from an  $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$  bilayer precursor film”, *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 1915 (2005).
- [63] S. Nishiwaki, T. Satoh, S. Hayashi, Y. Hashimoto, T. Negami, and T. Wada, “Preparation of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin films from In–Ga–Se precursors for high-efficiency solar cells”, *J. Mater. Res.*, **14**, 4514 (1999).
- [64] I. V. Bodnar, V. F. Gremenok, R. V. Martin, O. N. Obraztsova, M. V. Yakushev, A. E. Hill, R. D. Pilkington, and R. D. Thomlinson, “Photoluminescence of  $\text{AgGaTe}_2$  single crystals”, *J. Appl. Spectrosc.*, **67**,

303 (2000).

- [65] J. Krustok, A. Jagomägi, M. Grossberg, J. Raudoja, and M. Danilson, “Photoluminescence properties of polycrystalline AgGaTe<sub>2</sub>”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 1973 (2006).
- [66] T. Schmidt and K. Lischka, “Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors”, *Phys. Rev. B*, **45**, 8989 (1992).
- [67] Z. C. Feng, A. Mascarenhas, and W. J. Choyke, “Low temperature photoluminescence spectra of (001) CdTe films grown by molecular beam epitaxy at different substrate temperatures”, *J. Lumin.*, **35**, 329 (1986).
- [68] I. S. Yahia, M. Fadel, G. B. Sakr, S. S. Shenouda, and F. Yakuphanoglu, “Effect of the frequency and temperature on the complex impedance spectroscopy (C–V and G–V) of p-ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>/n-Si nanostructure heterojunction diode”, *J. Mater. Sci.*, **47**, 1719 (2012).
- [69] E. Coşkun, H. H. Güllü, İ. Candan, Ö. Bayraklı, M. Parlak, and Ç. Erçelebi, “Device behavior of an In/p-Ag(Ga,In)Te<sub>2</sub>/n-Si/Ag heterojunction diode”, *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, **34**, 138 (2015).
- [70] J. H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B. L. Ballard, and P. K. Predecki, “Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells”, *Thin Solid Films*, **260**, 26 (1995).
- [71] H. Deguchi, H. Miura, K. Tsuji, and H. Yuzurihara, “ZnInS Thin Film Solar Cell Fabricated by Sputtering Process”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 10NC37 (2012).



## 業績リスト

### 学術論文

- 1. **A. Uruno**, and M. Kobayashi, “Structural and electric properties of AgGaTe<sub>2</sub> layers prepared using mixed source of Ag<sub>2</sub>Te and Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>”, Phys. Status Solidi A (2016) [DOI 10.1002/ pssa.201600284].
- 2. **A. Uruno**, and M. Kobayashi, “High quality AgGaTe<sub>2</sub> layers on Si substrates with Ag<sub>2</sub>Te buffer layers”, J. Electron. Mater. 45, 4692 (2016.5).
- 3. **A. Uruno**, Y. Takeda, T. Inoue, and M. Kobayashi, “Crystallographic and optical characterizations of Ag(Ga,Al)Te<sub>2</sub> layers grown on c-plane sapphire substrates by closed space sublimation”, Phys. Status Solidi C 13, 413 (2016.2).
- 4. **A. Uruno**, A. Usui, Y. Takeda, T. Inoue, and M. Kobayashi, “The growth of AgGaTe<sub>2</sub> layers on glass substrates with Ag<sub>2</sub>Te buffer layer by closed space sublimation method”, Phys. Status Solidi C 12, 508 (2015.4).
- 5. **A. Uruno**, A. Usui, T. Inoue, Y. Takeda, and M. Kobayashi, “The crystallographic characterization of AgGaTe<sub>2</sub>, AgAlTe<sub>2</sub>, and Ag(Ga,Al)Te<sub>2</sub> grown by closed space sublimation”, J. Electron. Mater. 44, 3013 (2015.3).
- 6. **A. Uruno**, A. Usui, and M. Kobayashi, “Structural and optical properties of AgAlTe<sub>2</sub> layers grown on sapphire substrates by closed space sublimation method”, J. Appl. Phys. 116, 183504 (2014.11).
- 7. **A. Uruno**, A. Usui, and M. Kobayashi, “Growth of AgGaTe<sub>2</sub> and AgAlTe<sub>2</sub> layers for novel photovoltaic materials”, J. Electron. Mater. 43, 2874 (2014.4).
- 8. **A. Uruno**, A. Usui, and M. Kobayashi, “Structural characterization of AgGaTe<sub>2</sub> layers grown on a- and c-sapphire substrates by a closed space sublimation method”, Phys. Status Solidi C 11, 1186 (2014.3).
- 9. **A. Uruno**, A. Usui, and M. Kobayashi, “Growth of AgGaTe<sub>2</sub> on a- and c-plane sapphire by closed-space sublimation and analysis of the orientation by pole figure measurements”, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 015501 (2014.1).
- 10. **A. Uruno**, A. Usui, and M. Kobayashi, “Deposition of AgGaTe<sub>2</sub> on sapphire substrates by closed space sublimation”, Phys. Status Solidi C 10, 1389 (2013.9).
- 11. **A. Uruno** and M. Kobayashi, “Growth of AgGaTe<sub>2</sub> layers by a closed-

space sublimation method”, J. Electron. Mater. 42, 859 (2013.1).

- 12. A. Usui, **A. Uruno**, and M. Kobayashi, “Growth of CuGaTe<sub>2</sub> based compounds by a closed space sublimation method”, Phys. Status Solidi C 11, 1190 (2014.3).

1. **A. Uruno**, and M. Kobayashi, “The growth of AgGaTe<sub>2</sub> layer on Si substrate by two-step closed space sublimation and its application to solar cell fabrications”, Proc. 43rd IEEE Photovolt. Spec. Conf., IEEE, Portland, 524 (2016.).
2. S. Taki, Y. Umejima, **A. Uruno**, X. Zhang, and M. Kobayashi, “Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> thin films prepared using Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanoparticles”, Nanotechnology (IEEE-NANO), IEEE, Sendai, 699 (2016.8)

#### 国際会議における発表

1. **A. Uruno**, Y. Sakurakawa, and M. Kobayashi, “High quality AgGaTe<sub>2</sub> layers formed from Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Ag<sub>2</sub>Te two layer structures”, The 2016 U.S. Workshop on the Physics and Chemistry of II-VI Materials, 4-3, Baltimore, MD, USA (2016.10).
2. **A. Uruno**, and M. Kobayashi, “The growth of AgGaTe<sub>2</sub> layer on Si substrate by two-step closed space sublimation and its application to solar cell fabrications”, The 43rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC43), 143, Portland, OR, USA (2016.6).
3. **A. Uruno**, S. Kikai, Y. Suetsugu, and M. Kobayashi, “Growth and solar cell applications of AgGaTe<sub>2</sub> layers by closed space sublimation using the mixed source of Ag<sub>2</sub>Te and Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>”, The 43rd International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2016), MoP-ISCS-014, Toyama, Japan (2016.6).
4. **A. Uruno**, and M. Kobayashi, “High quality AgGaTe<sub>2</sub> layers on Si substrates with Ag<sub>2</sub>Te buffer layers”, The 2015 U.S. Workshop on the Physics and Chemistry of II-VI Materials, 6-5, Chicago, IL, USA (2015.10).
5. **A. Uruno**, Y. Takeda, T. Inoue, and M. Kobayashi, “Crystallographic and optical characterizations of Ag(Ga,Al)Te<sub>2</sub> layers grown on c-plane sapphire substrates by closed space sublimation”, The 17th International Conference on II-VI Compound and Related Materials (II-VI 2015), TuC-3, Paris, France (2015.9).
6. **A. Uruno**, A. Usui, and M. Kobayashi, “The crystallographic

- characterization of AgGaTe<sub>2</sub> and AgAlTe<sub>2</sub> grown by closed space sublimation”, The 2014 U.S. Workshop on the Physics and Chemistry of II-VI Materials, 4-2, Baltimore, MD, USA (2014.10).
7. **A. Uruno**, A. Usui, Y. Takeda, T. Inoue, and M. Kobayashi, “The growth of AgGaTe<sub>2</sub> layers on glass substrates with Ag<sub>2</sub>Te buffer layer by closed space sublimation method”, 19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC19), Tue-O-10B, Niigata, Japan (2014.9).
  8. **A. Uruno**, A. Usui, Y. Takeda, T. Inoue and M. Kobayashi, “The growth of AgGaTe<sub>2</sub> layer on Mo and effect of the Ag<sub>2</sub>Te buffer layer on the film quality”, The 41th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2014), P42, Montpellier, France (2014.5).
  9. **A. Uruno**, A. Usui, and M. Kobayashi, “Growth of AgGaTe<sub>2</sub> layers for a novel photovoltaic material”, The 2013 U.S. Workshop on the Physics and Chemistry of II-VI Materials, 8-6, Chicago, IL, USA (2013.10).
  10. **A. Uruno**, A. Usui, and M. Kobayashi, “Growth of AgGaTe<sub>2</sub> Layers on a- and c-plane sapphire substrates by a closed space sublimation method”, The 16th International Conference on II-VI Compound and Related Materials (II-VI 2013), Mo-B2, Nagahama, Japan (2013.9).
  11. **A. Uruno**, A. Usui, and M. Kobayashi, “Deposition of AgGaTe<sub>2</sub> on sapphire substrates by closed space sublimation”, The 40th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2013), MoPC-01-17, Kobe, Japan (2013.5).
  12. **A. Uruno**, T. Nakasu, and M. Kobayashi, “Growth of AgGaTe<sub>2</sub> layers by a closed space sublimation method”, 54th the Electronic Materials Conference, L9, Penn State Univ., University Park, PA, USA (2012.6).
  13. Y. Sakurakawa, **A. Uruno**, and M. Kobayashi, “Nucleation of Cu<sub>2</sub>Te layer by a closed space sublimation method toward the growth of Te based Chalcopyrite”, 44st Conference on the Physics and Chemistry of Surfaces and Interfaces (PCSI 44), WeA44, Santa Fe, NM, USA (2017.1).
  14. A. Usui, **A. Uruno**, and M. Kobayashi, “Different orientation of AgGaTe<sub>2</sub> and AgAlTe<sub>2</sub> layers grown on a-plane sapphire substrates by a closed space sublimation method”, 41st Conference on the Physics and Chemistry of Surfaces and Interfaces (PCSI 41), Mo0930, Santa Fe, NM, USA (2014.1).
  15. A. Usui, **A. Uruno**, and M. Kobayashi, “Growth of CuGaTe<sub>2</sub> based

compounds by a closed space sublimation method”, The 16th International Conference on II-VI Compound and Related Materials (II-VI 2013), We-P12, Nagahama, Japan (2013.9).

16. T. Nakasu, **A. Uruno**, and M. Kobayashi, “Growth of ZnTe epilayers on severely lattice mismatched c-plane sapphire by MBE”, 54th the Electronic Materials Conference, L4, Penn State Univ., University Park, PA, USA (2012.6).
17. S. Taki, Y. Umejima, **A. Uruno**, X. Zhang, and M. Kobayashi,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  thin films prepared using  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles, 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE NANO 2016), WePM11.5, Sendai, Japan (2016.8).

#### 国内会議における発表

1. **宇留野彩**, 桜川陽平, 小林正和, 近接昇華法による  $\text{Ga}_2\text{Te}_3/\text{Ag}_2\text{Te}$  積層構造からの  $\text{AgGaTe}_2$  薄膜作製, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 13p-D61-8, 新潟 (2016 年 9 月)
2. **宇留野彩**, 小林正和,  $\text{Ag}_2\text{Te}$  中間層を導入した Si 基板上の  $\text{AgGaTe}_2$  作製と太陽電池応用, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 22p-H116-6, 東京 (2016 年 3 月)
3. **宇留野彩**, 薄井綾香, 竹田裕二, 井上朋大, 小林正和, 近接昇華法を用いたサファイア基板上の  $\text{Ag}(\text{Ga}, \text{Al})\text{Te}_2$  混晶作製, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 13a-A17-1, 平塚 (2015 年 3 月)
4. **宇留野彩**, 薄井綾香, 井上朋大, 竹田裕二, 小林正和, 近接昇華法を用いた  $\text{AgGaTe}_2$  と  $\text{AgAlTe}_2$  の結晶性の評価と混晶作製, 第 6 回半導体材料・デバイスフォーラム, 都城 (2014 年 12 月)
5. **宇留野彩**, 薄井綾香, 竹田裕二, 井上朋大, 小林正和, 近接昇華法で作製した  $\text{AgGaTe}_2$  の仕込み原料による影響, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 17p-A12-13, 札幌 (2014 年 9 月)
6. **宇留野彩**, 薄井綾香, 竹田裕二, 井上朋大, 小林正和, Mo 膜上の  $\text{AgGaTe}_2$  の成長と  $\text{Ag}_2\text{Te}$  バッファ層による影響, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-D2-8, 相模原 (2014 年 3 月)
7. **宇留野彩**, 薄井綾香, 井上朋大, 竹田裕二, 小林正和,  $\text{AgAlTe}_2$  の近接昇華法による配向性の評価, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-D2-9, 相模原 (2014 年 3 月)
8. **宇留野彩**, 薄井綾香, 小林正和, 近接昇華法による  $\text{AgGaTe}_2$  の成長と極点図法による解析, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 16a-B4-2, 京田辺

(2013年9月)

9. 宇留野彩, 小林正和, 近接昇華法による各種面方位サファイア基板上の  $\text{AgGaTe}_2$  作製, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 27p-G19-6, 厚木 (2013年3月)
10. 宇留野彩, 薄井綾香, 中田和輝, 小林正和, 近接昇華法によるサファイア基板上の  $\text{AgGaTe}_2$  の成長, 平成 25 年電気学会全国大会, 2-078, 名古屋 (2013年3月)
11. 宇留野彩, 小林正和, 近接昇華法による透明基板上への  $\text{AgGaTe}_2$  の作製, 第 73 回応用物理学会秋季学術講演会, 14p-H8-6, 松山 (2012年9月)
12. 宇留野彩, 小林正和, 近接昇華法による Si 基板上への  $\text{AgGaTe}_2$  の作製とストイキオメトリ制御, 第 59 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-F11-1, 東京 (2012年3月)
13. 宇留野彩, 小林正和, 近接昇華法による  $\text{AgGaTe}_2$  の成長, 平成 24 年電気学会全国大会, 2-095, 広島 (2012年3月)
14. 鬼界伸一郎, 宇留野彩, 末次由里, 低温フォトルミネッセンス法による  $\text{AgGaTe}_2$  薄膜の光学的特性評価, 平成 28 年電気学会全国大会, 2-90, 仙台 (2016年3月)
15. 薄井綾香, 宇留野彩, 井上朋大, 竹田裕二, 小林正和, 近接昇華法による  $\text{Ag}(\text{Ga,Al})\text{Te}_2$  混晶の作製とバンドギャップの評価, 平成 27 年電気学会全国大会, 2-101, 東京 (2015年3月)
16. 薄井綾香, 宇留野彩, 井上朋大, 竹田裕二, 小林正和, 近接昇華法によりサファイア a 面上へ作製した  $\text{AgAlTe}_2$  および  $\text{AgGaTe}_2$  の配向性評価, 平成 26 年電気学会全国大会, 2-100, 松山, (2014年3月)
17. 竹田裕二, 宇留野彩, 薄井綾香, 井上朋大, 異なる Mo 膜上への近接昇華法による  $\text{AgAlTe}_2$  の作製, 平成 26 年電気学会全国大会, 2-099, 松山, (2014年3月)
18. 薄井綾香, 宇留野彩, 中田和輝, 小林正和, 近接昇華法による  $\text{CuGaTe}_2$  の成長, 平成 25 年電気学会全国大会, 2-079, 名古屋 (2013年3月)
19. 瀧 駿也, 宇留野彩, 張陰峰, 小林 正和,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ナノ粒子塗布膜の Se 化アニールと副生成物の抑制, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 15a-A34-1, 新潟 (2016年9月)
20. 梅嶋悠人, 瀧駿也, 上村一生, 宇留野彩, 張陰峰, 小林正和, Se 蒸気圧制御アニールによる  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  の作製と太陽電池応用, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 22p-H116-5, 東京, (2016年3月)
21. 古井三誉子, 宇留野彩, 小林正和,  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3\text{:Mn}$  赤色蛍光体ナノ粒子多層膜構造の作製, 平成 27 年電気学会全国大会, 2-080, 東京, (2015年3月)