

第 63 回応用物理学会春季学術講演会に参加して

上 田 健 太

Kenta UEDA

物質化学専攻修士課程 1年

1. はじめに

私は、2016年3月19日から22日に開催された第63回応用物理学会春季学術講演会に参加し、「 $\text{CuIn}_3\text{S}_5\text{Se}_x$ および $\text{CuGa}_3\text{S}_5\text{Se}_x$ への硫黄の固溶効果」という題目で講演を行いました。今回参加した応用物理学会では、毎年、春と秋に学術講演会を開催しています。今回は春季学術講演会に参加し、多数の研究者が私の講演に関して興味を持っていただき、数多くの議論をする事が出来ました。

2. 研究概要

2.1 序論

近年 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) 太陽電池で高い変換効率を達成している EMPA や ZSW では、CIGS 膜を形成後、 NaF と KF の Post-deposition treatment (PDT) を行うことで、CIGS 膜表面に Cu 欠損の CIGS 層が形成すると報告されている^{[1][2]}。最近、我々は CuInSe_2 の Cu 不足側の組成である $(1-x)\text{Cu}_2\text{Se}_x\text{In}_2\text{Se}_3$ 系について詳細な研究を行い、結晶相が $x=0.5$ (CuInSe_2 に相当)~ 0.55 で (正方晶) カルコパイライト相、 $x=0.70\sim 0.75$ は (正方晶) スタンナイト相、 $x=0.80\sim 0.85$ は (正方晶スタンナイト相+六方晶相)、 $x=0.90\sim 0.95$ では 1-5-8 相 (六方晶相) + In_2Se_3 と変化することを報告した^[3]。また、それらの化合物のバンドギャップと光電子収量分光 (PYS) 法を用いて測定したイオン化ポテンシャルから、 Cu 不足側の組成の系では x の増大 (Cu/In の減少) にともなって、価電子帯上端 (VBM) の位置が低下して、禁制帯幅が広くなることを明らかにした。本研究では、 $\text{CuIn}_3(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_5$ 及び $\text{CuGa}_3(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_5$ 組成の試料を合成し、その結晶

構造とバンドギャップの変化を評価し、PYS 法を用いてイオン化ポテンシャルを測定することで、価電子帯上端 (VBM) と伝導帯下端 (CBM) を決定、バンドダイアグラムを作製した。

2.2 実験方法

$\text{CuIn}_3(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_5$ 及び $\text{CuGa}_3(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_5$ ($X=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$) の化学組成になるように Cu , In , Ga , S , Se を秤量し、遊星ボールミルで粉碎・混合した。得られた粉末を N_2 雰囲気中、 550°C で 30 分間焼成し、 X 線回折で相の同定を行った。粉末の拡散反射スペクトルから禁制帯幅を決定し、PYS 法でイオン化ポテンシャルを測定した。

2.3 結果

Fig. 1 に $\text{CuIn}_3(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_5$ 系試料の X 線回折図形を示す。この X 線回折図形から $0.1\leq X\leq 0.5$ の試料で Cu_2S の不純物相が観測され、 $0.6\leq X\leq 1.0$ の試料では CuIn_3S_5 相が観測されたことから、スタンナイト型 CuIn_3Se_5 への硫黄 (S) の固溶量は非常に小さいことがわかった。Fig. 2 に $\text{CuGa}_3(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_5$ 系 X 線回折図形を示す。 $\text{CuGa}_3(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_5$ 系では Cu_2S 等の不純物ピークが無く、 S の固溶量の増加に伴い回折ピークは広角度側にシフトした。このことから $\text{CuGa}_3(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_5$ 固溶体が合成できていると考えられた。得られた $\text{CuGa}_3(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_5$ 固溶体の拡散反射スペクトルは S の増加に伴い短波長側にシフトし、バンドギャップは 1.85 eV から 2.58 eV まで直線的に増加した。PYS 法によるイオン化ポテンシャルの測定では、 S の固溶量の増加に伴い、光電子による電流の立ち上がりのエネルギー (photo energy) が高エネルギー側にシフトした。Fig. 3 に $\text{CuGa}_3(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_5$ 系の VBM と CBM の S の固溶量依存性を示す。 S の固溶量の増加に伴い、VBM の位置は -5.69 eV から -6.31 eV まで低下するが、CBM の位置はほとんど変化しないことが分かった。

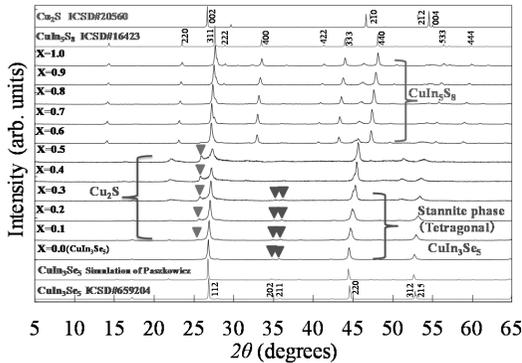


Fig. 1 $\text{CuIn}_3(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_5$ 試料の X 線回折図形

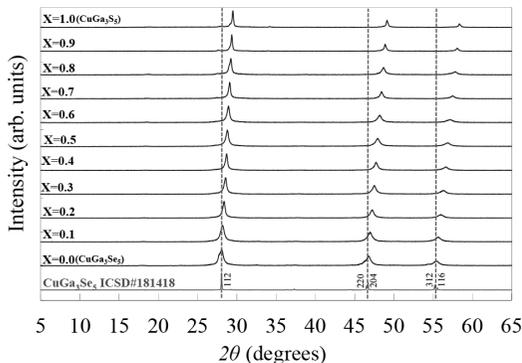


Fig. 2 $\text{CuGa}_3(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_5$ 試料の X 線回折図形

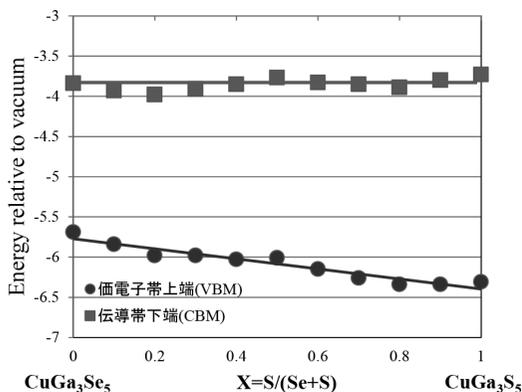


Fig. 3 $\text{CuGa}_3(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_5$ の VBM と CBM の硫黄の固溶量依存性

3. 発表について

私にとって初めての学会発表であったため、非常に不安がありました。発表時間が正確に守られているため、時間を調整しながらの発表に大変苦労しました。質疑応答では相手の質問内容を正しく認識することの難しさを実感しました。自分の研究内容とは少しだけ違う視点からの質問に対して、それがどういった質問なのかを理解する余裕が必要だと感じました。他の研究についても拝見させていただき、異なる研究分野について新しい知識を得ることができました。また、自分と同じ分野の発表を拝見させていただくことで、自身の研究に新たな知見や取り組みを活かすことができるようになると思います。

4. おわりに

私の所属する和田研究室では、学会へ参加する機会を多くいただけます。特に今回は、初めての学会発表ということもあり、学内の発表とは違った有意義な経験になりました。また、自身の研究に対して多くの質疑を受けることで、今まで気づかなかった視点や考えを知ることが出来ました。そして他の研究内容を拝聴することで、自身の研究との相違点に気づき、より意欲的に進めて行けると感じました。今回のように、学生時代に新たなことを経験させていただけることは、今後の自分にとって大きな経験であったと思います。最後になりましたが、このような貴重な機会を与えてくださった和田隆博教授や研究室の皆様方に深く感謝したいと思います。

参考文献

- [1] P. Jackson *et al.*, *phys. status solidi RRL* 9, 28 (2015).
- [2] A. Chirilă *et al.*, *Nat. Mater.* 12, 1107 (2013).
- [3] T. Maeda, W. Gong, and T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55, 04 ES (2016), in press.