

# PLD 法を用いた $\text{CuInS}_2$ 薄膜の作製

## Deposition of $\text{CuInS}_2$ thin films by PLD method

<sup>1</sup>千葉工業大学 工学研究科 電気電子情報工学専攻

<sup>2</sup>大阪府立大学大学院工学研究科 電気・情報系専攻

堀川祐輔<sup>1</sup> 工藤翔平<sup>1</sup> 下園庸介<sup>1</sup> 吉田亮<sup>1</sup> 沈用球<sup>2</sup> 脇田和樹<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Electrical, Electronics and Computer Engineering,  
Chiba Institute of Technology

<sup>2</sup>Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University

**Abstract** Deposition of  $\text{CuInS}_2$  thin films by pulsed laser deposition method has been investigated. The  $\text{CuInS}_2$  thin films were grown at substrate temperatures between room temperature and  $500^\circ\text{C}$  on a Si-wafer substrate. It is found from X-ray diffraction (XRD) and Raman scattering measurements that the film have the chalcopyrite structure except the films deposited at RT. The surface and cross-section morphologies were evaluated by scanning electron microscope. Then, we obtained high quality  $\text{CuInS}_2$  film at  $500^\circ\text{C}$  with high pulsed energy.

### 1. はじめに

カルコパイライト化合物半導体である  $\text{CuInS}_2$  は太陽電池材料として無毒、高光吸収、薄膜化などの利点から注目されている<sup>1,2)</sup>。しかし、 $\text{CuInS}_2$  を用いた太陽電池の効率はまだ 12%<sup>3)</sup> と低く、効率改善のためには高品質である  $\text{CuInS}_2$  薄膜を作製し、その薄膜を十分調べる必要がある。高品質な薄膜の作製方法として様々なプロセスが提案されているが、ターゲットの組成比に近い薄膜形成が比較的容易に達成できる PLD (pulsed laser deposition) 法に我々は着目し、装置の立ち上げと共に成膜条件について検討した。

### 2. 実験方法

PLD 装置の概略図を Fig. 1 に示す。ターゲットとなる  $\text{CuInS}_2$  結晶を気化放出させるためのパルスレーザーとして Nd:YAG レーザー (波長 266 nm, パルス幅約 10ns, パルスエネルギー 6.8 or 10 mJ) を使用した。レーザービームは真空チャンバー外にある石英レンズを用いて集光した。ターゲットにはヒーター移動法 (THM) により作製した  $\text{CuInS}_2$  バルク単結晶を使用した。ターゲットは堆積中に 13 rpm で回転させた。基板には(001) 面の Si ウェハを使用した。Si ウェハはウェット洗浄である RCA 洗浄<sup>4)</sup> により表面を清浄化し、ターゲットは機械的研磨を施したのち有機溶剤を用いて超音波洗浄した。基板とターゲットの距離

は 3.5 cm である。真空チャンバー内はターボ分子ポンプを用いて  $10^{-4}$  Pa 以下に保ち、基板温度はそれぞれ  $500^{\circ}\text{C}$  ,  $450^{\circ}\text{C}$  ,  $400^{\circ}\text{C}$  ,  $350^{\circ}\text{C}$  , RT に設定して薄膜を作製した。結晶構造の評価のために X 線回折 (XRD) およびラマン散乱分光測定を行った。また、薄膜の表面および断面評価のために電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。さらに薄膜の発光特性の観測のためフォトルミネセンス (PL) 測定を行った。

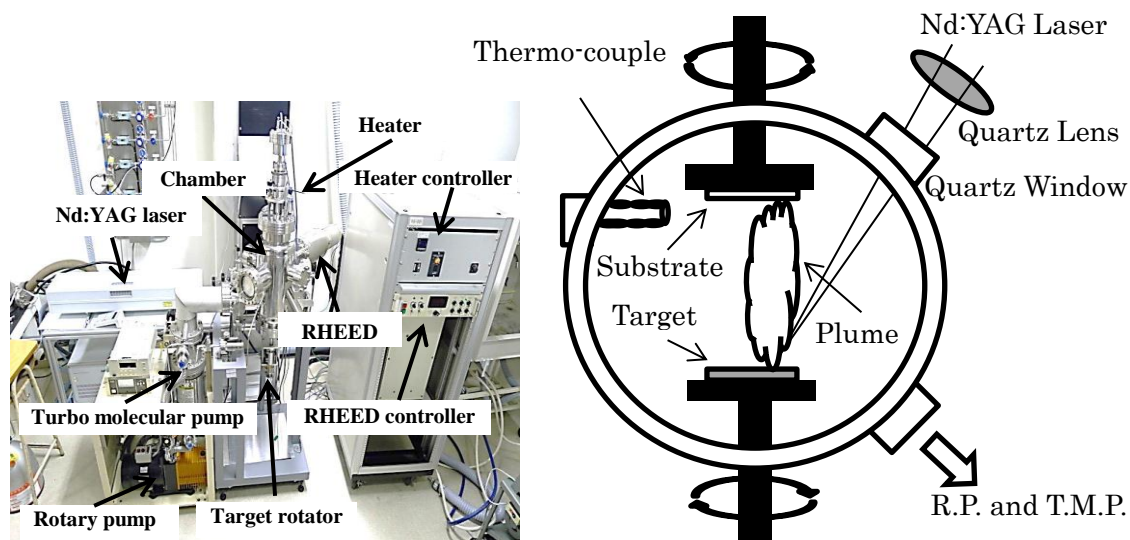


Fig. 1 Picture and Schematic diagram of PLD apparatus.

### 3. 結果及び考察

Fig. 2 に基板温度 ( $RT$ ,  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $450^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$ ) を変化させたときの XRD パターンを示す。基板温度 ( $T_{\text{sub}}$ ) が  $RT$  以外のすべて試料のピークは、カルコパイライト型  $\text{CuInS}_2$  結晶の回折パターンと一致し、他の面は観察されなかった。 $T_{\text{sub}}$  が  $RT$  以外では、すべての薄膜が (112) 面に強い配向性をもつ。 $T_{\text{sub}}$   $500^{\circ}\text{C}$  において (200), (211), (213) 面などが観測された。また、温度上昇によって結晶性の向上に起因する半値幅の低下がみられた。

Fig. 3 に作製した  $\text{CuInS}_2$  薄膜のラマンスペクトルを示す。Koschel らの報告<sup>5)</sup>によれば、 $237\text{-}241\text{ cm}^{-1}$ ,  $307\text{ cm}^{-1}$ ,  $343\text{ cm}^{-1}$  に対応するピークは E(L) モードに対応する。また  $297\text{ cm}^{-1}$ ,  $357\text{ cm}^{-1}$  はそれぞれ  $A_1$  モード,  $B_2$  モードに対応する。 $307\text{ cm}^{-1}$  は  $\text{CuAu}$  構造の可能性もある<sup>6)</sup>。したがって、 $T_{\text{sub}}$   $500^{\circ}\text{C}$  において  $\text{CuInS}_2$  のカルコパイライト構造が支配的となることがわかる。

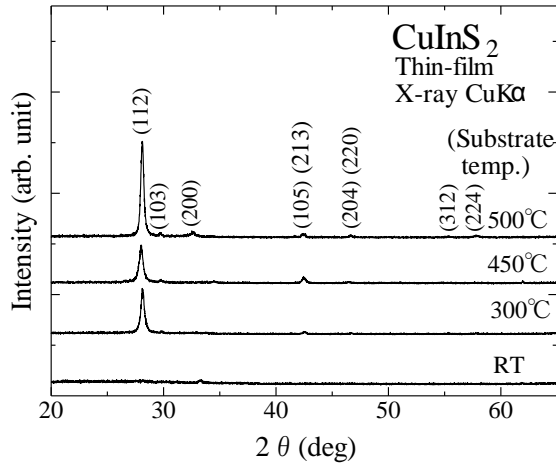


Fig. 2 XRD patterns of the thin films.

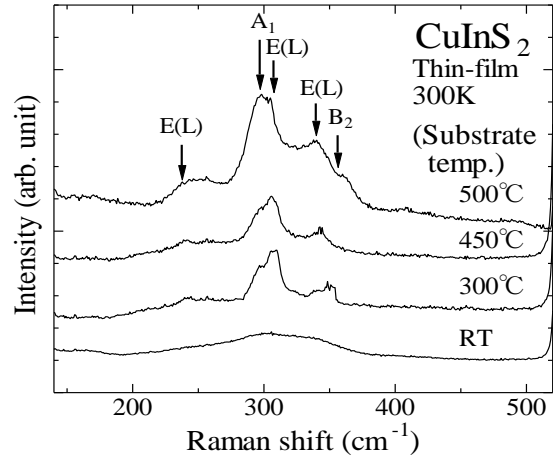
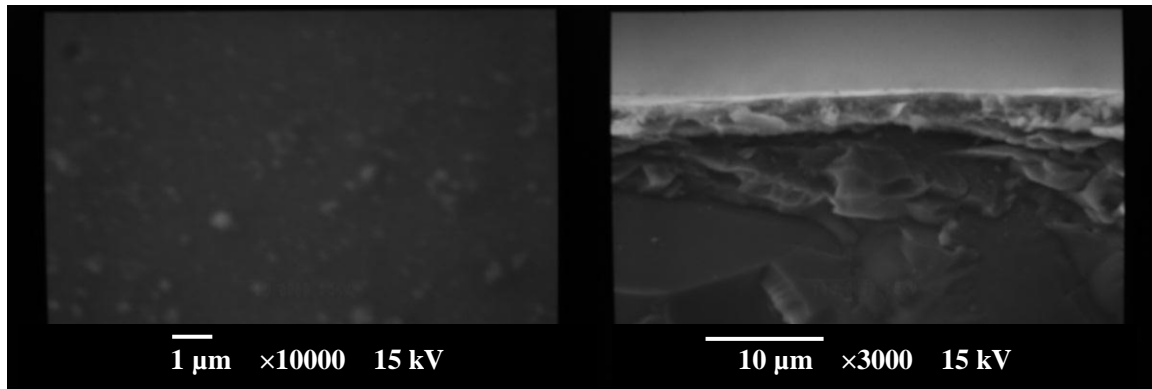


Fig. 3 Raman spectra of the thin films.

Fig. 4 に  $T_{\text{sub}}$  300°C, パルスエネルギー6.8 mJ, 堆積時間 4 hour で作製した。CuInS<sub>2</sub> 薄膜の表面および断面 SEM 像を示す。表面の観察により CuInS<sub>2</sub> 薄膜の平面また断面の観察から膜厚約 3 μm 程度の薄膜堆積を確認した。



(a)

(b)

Fig. 4. (a) Surface and (b) ceoss-sectional SEM images of CuInS<sub>2</sub> thin film.

Fig. 2 の XRD パターンより  $T_{\text{sub}}$  が 500°C にて結晶性の向上が見られた。そこで Fig.5 と 6 に  $T_{\text{sub}}$  が 500°C で作製された CuInS<sub>2</sub> 薄膜の XRD および PL スペクトルを示す。また、パルスエネルギーを 6.8 mJ から 10 mJ に変え、堆積させたことにより、X 線強度の増加および半値幅の低下がみられた(Fig.5)。さらに Fig. 6 にて、室温における PL 測定によりバンド端付近の発光<sup>7)</sup>が観測された。

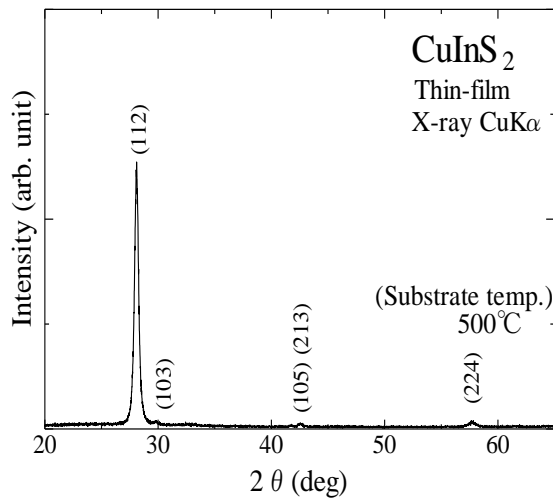


Fig. 5 XRD patterns of the thin film.

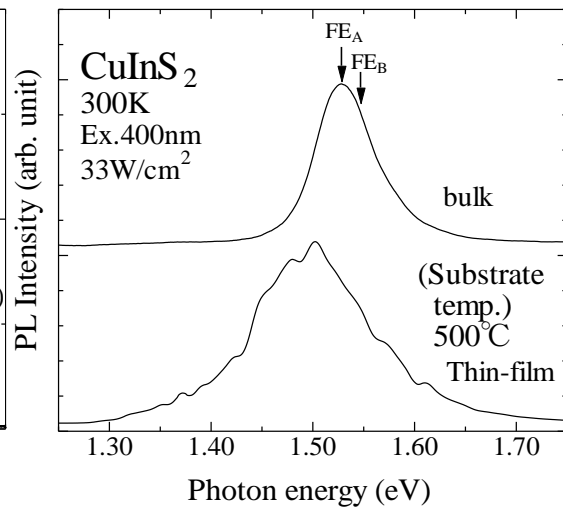


Fig. 6 PL spectra of bulk and thin film.

#### 4. 結論

X 線回折パターンの基板温度依存性実験により基板温度が  $500^{\circ}\text{C}$  でもっとも結晶性の良い薄膜が得られた。ラマン散乱の測定よりカルコパイライト型  $\text{CuInS}_2$  のピークを観測した。レーザー出力を増大させたとき、X 線強度、散乱強度の半値幅の減少、また室温にてバンド端付近の発光を観測した。

#### 参考文献

- 1) L. Frantzi, E. Jones, C. Lee, M. Wood, and P. Wormser: *Proc. 16<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf., Glasgow, 2000* (James & James, London, 2000) PE2.
- 2) K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, and D. Bräunig: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **67** (2001) 159.
- 3) R. Kaigawa, A. Neisser, R. Klenk, and M.-Ch. Lux-Steiner: *Thin Solid Films* **415** (2002) 266.
- 4) W. Kern and D.A. Puotinen: *RCA Review* **31** (1970) 187.
- 5) W.H. Koschel and M. Bettini: *Phys. Status Solidi B* **72**, (1975) 729.
- 6) E. Rudigier, B. Barcones et al: *J. Appl. Phys.* **95**, (2004) 5153.
- 7) J. Binsma, L. Giling, J. Bloem: *J. Lumin.* **27** (1982) 35.