

|           |                                                                                                                                                                      |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名       | み やけ まさ お<br>三 宅 正 男                                                                                                                                                 |
| 学位(専攻分野)  | 博 士 (工 学)                                                                                                                                                            |
| 学 位 記 番 号 | 工 博 第 2267 号                                                                                                                                                         |
| 学位授与の日付   | 平 成 15 年 3 月 24 日                                                                                                                                                    |
| 学位授与の要件   | 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当                                                                                                                                              |
| 研究科・専攻    | 工 学 研 究 科 材 料 工 学 専 攻                                                                                                                                                |
| 学位論文題目    | Electrical and Microstructural Characterization of CdTe Layers Electrodeposited from Basic and Acidic Aqueous Electrolytes<br>(塩基性浴および酸性浴からの電析 CdTe 薄膜の電気的特性および微細構造) |
| 論文調査委員    | (主 査)<br>教 授 栗 倉 泰 弘      教 授 村 上 正 紀      教 授 小 久 保 善 八                                                                                                             |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、太陽電池材料として用いられる CdTe 化合物半導体を塩基性および酸性水溶液からの電析法により成膜し、その電気的特性および微細構造を評価したものであって、6章からなっている。

第1章は序論であり、CdTe 太陽電池の特長および電析法による CdTe 成膜に関する従来の研究をまとめるとともに、本研究の位置付けと目的の設定を行っている。

第2章は、CdTe 電析挙動におよぼすアニオンの影響を調べることを目的に、アニオンとして硫酸イオン、塩化物イオン、または硝酸イオンを含むアンモニア-塩基性水溶液からの CdTe 電析を行った結果をまとめたもので、いずれのアニオンを用いた場合にも、ほぼ同じ電析条件下で、平滑な結晶性 CdTe 薄膜が得られることを明らかにしている。

第3章は、アンモニア-塩基性水溶液からの電析 CdTe 薄膜の電気的特性を調べた結果を述べたものである。厚さ1~30 $\mu\text{m}$ の電析 CdTe 薄膜をカソード基板上から絶縁体であるエポキシ樹脂上に再現性よく転写する技術を確認し、これにより、これまで困難であった電析半導体薄膜に対するホール効果測定を可能とした。比抵抗およびホール効果測定により、塩基性水溶液からの電析 CdTe 薄膜が $10^7 \sim 10^9 \Omega\text{cm}$ の高抵抗をもつ p 型半導体であることを明らかにした。キャリア密度および移動度は、それぞれ  $10^9 \sim 10^{11} \text{cm}^{-3}$  および約  $1 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  であった。CdTe 電析時にカソード表面に可視光を照射すると、電析速度が暗下の数十倍に加速されるが、得られる CdTe の電気的特性は電析時の光照射/非照射に依存しなかった。様々な電析条件下で得た CdTe 薄膜に対してホール効果測定を行い、電析 CdTe のキャリア密度(正孔密度)が電析浴中の Cd(II) イオン濃度の減少とともに増大することを示した。また、正孔密度は CdTe の Cd 含有率の減少とともに増大する傾向があることを見だし、このことから、電析 CdTe 中では Cd の空孔が主要なアクセプタとして働いていることを指摘した。さらに、比抵抗の温度依存性を調査し、電気伝導の活性化エネルギーが 0.67eV であることを明らかにするとともに、電析 CdTe が補償型半導体であることを示した。

第4章は、酸性水溶液からの電析 CdTe 薄膜の電気特性をホール効果測定により調べた結果を述べたものである。従来の研究により最適とされるカソード電位では n 型の CdTe が得られることを確認する一方、より貴なカソード電位領域では p 型の CdTe が電析可能であることを明らかにした。この酸性水溶液からの p 型 CdTe 薄膜のキャリア密度および移動度は、塩基性水溶液から得られる p 型 CdTe のものとほぼ同じであった。また、カソード電位の上昇とともに電析される CdTe の電子密度は減少し、逆に、正孔密度は増大することを示した。この電気的特性のカソード電位依存性を熱力学的観点から説明した。

第5章は、塩基性および酸性水溶液からの電析 CdTe 薄膜の微細構造を、透過型電子顕微鏡を用いて調べ比較した結果を述べたものである。塩基性水溶液からの電析 CdTe 薄膜は、粒径 10nm 程度の微結晶がランダムに配向した構造をもち、対照的に、酸性水溶液からの電析 CdTe 薄膜は〈111〉優先配向をもつ径 150nm 程度の柱状晶からなることを明らかにした。また、高分解能電子顕微鏡観察により、どちらの水溶液からの電析 CdTe も、結晶粒内に高密度の積層欠陥を含むととを

示した。塩基性水溶液からの電析 CdTe の結晶粒が酸性水溶液からのものに比べて微細になる要因は、塩基性水溶液中に存在するアンモニア分子による析出金属原子の表面拡散および結晶格子への組み込みの阻害であると考察した。電析後の熱処理により、CdTe 結晶のひずみが緩和され、結晶粒が成長することを確認した。

第 6 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、太陽電池材料の CdTe 化合物半導体を塩基性および酸性水溶液からの電析法により成膜し、その電気的特性および微細構造を評価したものである。主要な成果を以下にまとめる。

1. 塩化物イオンまたは硝酸イオンをアニオンとして含むアンモニア塩基性水溶液からも、従来の硫酸イオンをアニオンとする塩基性水溶液とはほぼ同じ電析条件下で、平滑な結晶性 CdTe 薄膜が得られることを明らかにした。
2. 厚さ 1~30 $\mu\text{m}$  の電析 CdTe 薄膜をカソード基板上から絶縁体であるエポキシ樹脂上に再現性よく転写する技術を確立し、これにより、これまで困難であった電析半導体薄膜に対するホール効果測定を可能とした。
3. 比抵抗およびホール効果測定により、塩基性水溶液からの電析 CdTe 薄膜が高抵抗を示す p 型半導体であることを明らかにした。また、キャリア密度および移動度を定量するとともに、正孔密度が CdTe 薄膜の Cd 含有率の減少とともに増大することを見だし、主要なアクセプタは Cd の空孔であることを指摘した。比抵抗の温度依存性から、電析 CdTe が補償型半導体であることを示した。
4. 酸性水溶液からの電析 CdTe 薄膜の電気特性について、従来の研究により最適とされるカソード電位では n 型の CdTe が得られることを確認する一方、より貴なカソード電位領域では p 型の CdTe が電析可能であることを明らかにした。
5. 透過型電子顕微鏡を用いた観察により、塩基性水溶液からの電析 CdTe 薄膜は、粒径 10nm 程度の微結晶がランダムに配向した構造をもち、対照的に、酸性水溶液からの電析 CdTe 薄膜は、径 150nm 程度の〈111〉優先配向をもつ柱状晶からなることを明らかにした。

以上、本論文は、これまで不明であった電析 CdTe 薄膜の電気的特性および微細構造を明らかにしたものであり、得られた成果は学術上、技術上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年2月20日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。