

無添加およびSb添加カルコパイライト型化合物半導体 CuInS₂ 薄膜の作製および評価

赤木洋二・吉野賢二¹・碓哲雄¹

Preparation and Characterization of Non-doped and Sb-doped Chalcopyrite Semiconductor CuInS₂ Thin Films

Yoji AKAKI, Kenji YOSHINO and Tetsuo IKARI

(Received September 30, 2005)

Abstract Structural, electrical and optical properties of non-doped and Sb-doped CuInS₂ thin films grown by single source thermal evaporation method were studied. The films were annealed from 100 to 500 °C in air after the evaporation. The x-ray diffraction spectra indicated that polycrystalline CuInS₂ films were successfully obtained by annealing above 200 °C. This temperature was lower than that of non-doped films. The surface morphologies of the non-doped samples were investigated by scanning electron microscopy. The maximum grain size of the samples after annealing at 400 °C was above 500nm. Furthermore, we found that the Sb-doped films became close to stoichiometry in comparison with non-doped films. The Sb-doped samples annealed above 200 °C has bandgap energy of 1.43~1.50 eV.

1 序論

I-III-IV₂ 族カルコパイライト型化合物半導体である CuInGaSe₂(CIGS)系太陽電池は、薄膜太陽電池の中でも最も高い変換効率 19.5%を達成しており¹⁾、長期信頼性も実証されていることから、Si に代わる次世代太陽電池の有力候補として位置づけられている。また薄膜であるがゆえにバルク系と比べて軽量で、放射線による耐性も高いことから、宇宙衛星等に動力を供給するための宇宙用太陽電池としても期待されている²⁾。CIGS 系太陽電池の研究は 1974 年にベル研が CuInSe₂(CISe)単結晶上に CdS を蒸着したヘテロ接合で、当時としては 12%という高い変換効率を報告したのが発端である³⁾。現在では CISe

と CuGaSe₂ との混晶である CIGS 薄膜太陽電池で多結晶 Si 太陽電池に匹敵する 18%の変換効率が複数の研究機関で達成されるようになった^{4,5)}。また、大面積モジュールの変換効率も薄膜系の中では、最も高い変換効率 12%が達成され⁶⁾、現在では、市場投入に向けた技術開発が活発化している。

カルコパイライト型半導体材料の中でも、CuInS₂(CIS)は、光エネルギーを電気エネルギーに変換にするという点で太陽光スペクトルとよく一致した 1.53eV のバンドギャップを有することから⁷⁾、太陽電池への応用にもっとも期待された材料である。また、この材料は、同じ結晶構造を持つ CISe や CIGS などの高効率太陽電池と比べて、Ga や Se 等の有害物質を含まないことから利点を有している。しか

¹ 宮崎大学工学部電気電子工学科

Department of Electrical and Electronics Engineering, Miyazaki Univ.

し、これまでに CIS 太陽電池は、CISe や CIGS 太陽電池と比較して、結晶性の低さから 11.4%という低い効率しか達成されていない⁸⁾。

これまで CIS 薄膜は、蒸着法⁹⁾や化学気相成長法(CVD)¹⁰⁾、スパッタリング法¹¹⁾、分子線エピタキシー法¹²⁾、スプレー熱分解法¹³⁾など、様々な方法で作製されてきたが、薄膜の特性は作製方法や作製条件に依存し、高品質な薄膜を得るためには、一般に高い技術を必要とし、製品化に向けてコスト的な問題が生じていた。それを解決するために、比較的高品質でかつ低コスト化が可能な真空蒸着法に着目し、その中でも最もシンプルなシングルソースの熱蒸着法を用いることで低コスト化がはかれると考えた。

蒸着源にシングルソースを用いるためには原料は化合物、すなわち CIS 結晶を用いなければならない。これまで CIS バルク結晶成長法は、THM(Traveling Heater Method)法^{14,15)}や CVT(Cheical Vapor Transport)法¹⁶⁻¹⁸⁾などが報告されてきた。これらの方法の欠点は、石英ガラス管に原料を真空封入するために真空装置および石英ガラス管が必要となることと、結晶の育成時間が長時間にわたることにより、高コスト化は避けられない。一方でホットプレス(HP)法は、真空を必要とせず、また高い圧力による機械的エネルギーを加えることで、短時間で結晶を育成できることから低コスト化がはかれる。

これまで多くの方法によって育成させられてきた CIS 結晶は、様々な構造的・電気的・光学的な物性について調査されてきた。また、伝導型制御や低抵抗率を得るために、様々な不純物を添加した CIS 結晶も研究されてきた¹⁹⁻²¹⁾。一方で、多くの方法によって作成された無添加 CIS 薄膜も同様に構造的、電気的、光学的特性について研究されてきているが、これまで不純物を添加した CIS 薄膜に関する研究はほとんど行われてこなかった。一般に as-deposited 薄膜は高い蒸気圧を持つ S 原子により、S 空孔が出来やすく、その結果、伝導型は n 形を示す。太陽電池は、その原理より、必ず pn 接合が必要であるために、p 形の薄膜を得ることは必要不可欠であり、また格子整合の問題からホモ接合とすることが望ましい。山本らのシミュレーションの結果では、S 空孔を V 族原子(N,P,As,Sb,Bi)で置き換えることによって得られる p 形半導体の中でも、Sb 原子によって置換された薄膜が、最も低抵抗な薄膜を得ることができるだろうと予測している²²⁾。

そこで本研究では、低コストで高品質な CIS 薄膜を作製する事を目的とするため、原料には、石英アンブル管を使用せず、低温(~700°C)かつ短時間で比較的大きな多結晶バルクが作成可能な HP 法により

育成させたものを用い、薄膜作製装置に安価なシングルソースの蒸着源を用いた熱蒸着装置を利用した。これにより作製した薄膜の、その構造的、電気的、光学的特性を測定した。さらに、Sb 添加 CIS 薄膜についても同様に作製し、無添加 CIS 薄膜との比較を行った。

2 実験方法

真空蒸着の原料に用いた CIS バルク結晶は HP 法により育成した。その原料となる粉末二元系原料には、高純度化学社製の $\text{Cu}_2\text{S}(3\text{N})$ および $\text{In}_2\text{S}_3(4\text{N})$ の粉末を用い、化学量論組成比となるように十分に混合した。Sb を添加する場合は、添加量が CIS 分子の 1.2、3.7、5.7mol.%となるように秤量した。これを、直径 20mm のカーボンダイスに入れ、5%の水素を混合させた Ar 雰囲気中で焼結温度 700°C、圧力 22.5MPa で 1 時間、育成させた。自然冷却後、CIS バルクを乳鉢にて十分に砕き粉末とした。その粉末は、X 線回折(XRD)法により CIS 単層であることを確認した^{23,24)}。

このようにして育成した無添加もしくは Sb 添加 CIS 粉末を原料とし、抵抗加熱法による真空蒸着を行った。抵抗源はシングルソースとし、ボートにはアルミナでコートされたタングステンスパイラルボート(ニラコ製 B-4)を用いた。基板には 10mm 角の青板ガラスを用い、一度の蒸着で 6~12 枚のサンプルを同時に作製した。蒸着を開始した真空度は $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 程度で、蒸着時の基板温度を室温に保つため、基板ホルダーに冷却水を流して蒸着を行った。蒸着後に薄膜を結晶化させるため、100°C~500°C で 30 分間、大気中にて熱処理を行った。作製された膜の厚さは、0.78~1.05 μm であった。これらのサンプルは XRD 法、走査型電子顕微鏡(SEM)、電子プローブマイクロ分析(EPMA)法、サーモプローブ法、透過スペクトル法、四端針法により評価した。

3 結果及び考察

3.1 無添加 CIS 薄膜の作製および評価

薄膜作製後、熱処理を行った Cu-In-S 薄膜の XRD パターンを図 1 に示す。その結果、as-deposited 薄膜は、わずかな Cu_2S 結晶を除き、ほとんどアモルファスであった。200°C で 30 分間、熱処理を行うことで、CIS 結晶の(112)、(204)/(220)、(116)/(312)面に起因する回折ピークが 27.9°および 46.6°、55.1°に明確に確認でき²⁵⁾、熱処理により薄膜中に CIS 結晶が成長していることが分かった。しかし、 In_6S_7 結晶の

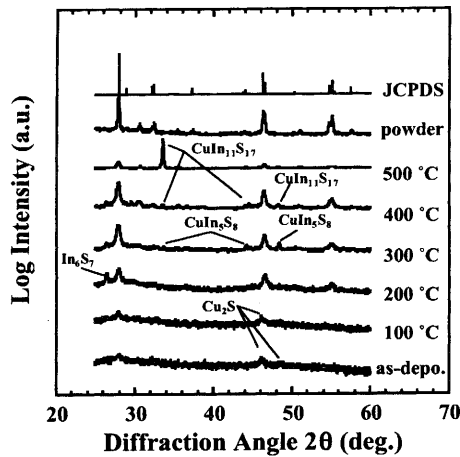
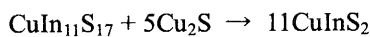
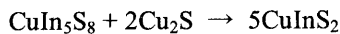


Fig. 1. XRD patterns of the evaporated CuInS₂ thin films annealed for 30 min. in air.

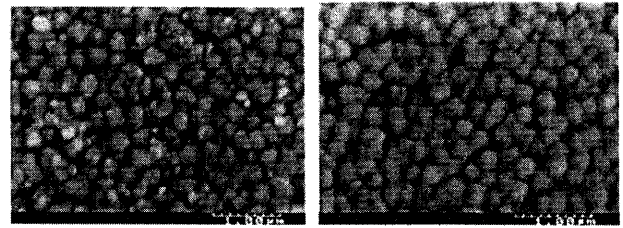
(104)面に起因すると考えられるピークも 26.3°に確認でき、異相も存在していることが分かった。これは CIS 結晶を成長させるための固相反応が不十分であったためだと考えられる。熱処理の温度を上げると、CIS 結晶が成長していくと同時に、CuIn₅S₈ 結晶や CuIn₁₁S₁₇ 結晶に起因するピークも確認できた。これは化学式



より Cu₂S が不足している。CIS 結晶薄膜において、高品質な結晶薄膜を得る場合、表面に Cu₂Se 膜が成長していることが知られている²⁶⁾。今回作製した薄膜についても、同様な Cu₂S 膜が表面に成長し、その膜が熱処理の温度上昇とともに脱離したことが原因の一つだと考えられる。

図 2 に蒸着後 200°C(a)および 400°C(b)で 30 分間、熱処理した後の SEM 像を示す。200°C で熱処理した時の SEM 像より、薄膜表面に約 200nm の結晶粒が成長していることが分かる。熱処理の温度を 400°C まで上げると、隣り合う結晶粒同士が固相反応により一つの大きな結晶に成長していることが分かる。200°C~400°C で熱処理した時の SEM 写真より、その結晶粒の平均をとったものを図 3 に示す。グラフ中のエラーバーは、結晶粒のばらつきを示す。この図より、熱処理の温度を上げていくことで平均結晶粒が大きくなっていき、最大で 500nm 以上になっていることが分かる。この観察された結晶粒の大きさは、他の方法で作成した CIS 薄膜中の結晶粒の大きさとほぼ同じであった^{27,28)}。また、温度を上昇させるとともに結晶粒径のばらつきが大きくなっていったのは、固相反応の生じる時間が十分でなかったためであろう。

図 4 は異なる熱処理温度に対する CIS 薄膜の



(a) (b)

Fig. 2. SEM image of the evaporated CuInS₂ thin films annealed at (a) 200 °C and (b) 400 °C.

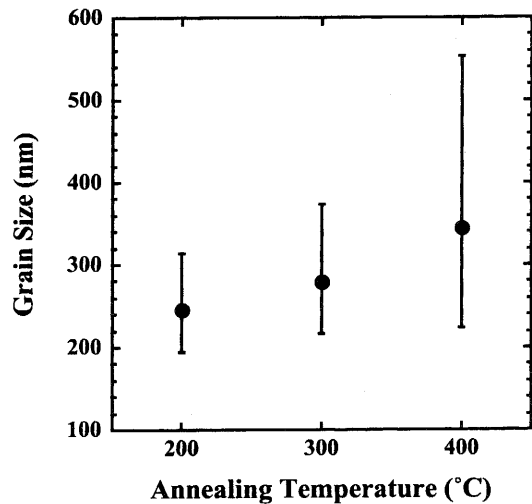


Fig. 3. Grain size of the polycrystalline CuInS₂ thin films annealed from 200 °C to 400 °C.

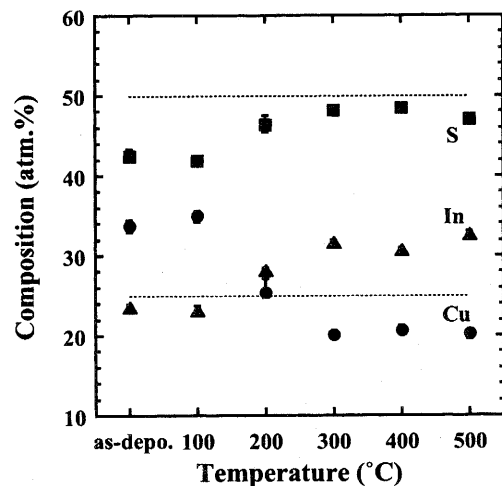


Fig. 4. EPM analysis of the evaporated CuInS₂ thin films annealed for 30 min. in air.

EPMA の結果である。エラーバーは組成比のばらつきを示す。すべての薄膜で S-poor であることが分かる。また 100°C 以下で熱処理した薄膜は Cu-rich で、200°C 以上で熱処理したサンプルは In-rich であった。

一般に化合物の原料を蒸着する場合、化合物は一度分解して基板上に堆積していく。今回の場合も同様に蒸着の際、蒸着材料が熱エネルギーを得ることで分解し、最初に In-S 化合物がガラス基板上に堆積し、その後 Cu-S 化合物が堆積していったことが原因の一つだと考えられる。サーモプローブ分析より、300°C 以上で熱処理したサンプルは n 形を示した。これらの結果より、薄膜中には多くの In 格子間原子や S 空孔等のドナー欠陥が存在していたと考えられる。

図 5 に 200°C 以上で熱処理した透過スペクトルを示す。200°C で熱処理したサンプルからは 2 つの吸収端が現れ、これはサンプルが単一層でなかったためだと考えられる。また 300°C 以上で熱処理したサンプルは CIS のバンドギャップ付近に一つの吸収端が現れた。このスペクトルより吸収係数 α を次式により計算した。

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T} \quad (1)$$

ここで d は膜厚、 R は反射率、 T は透過率である。また、反射率 R は次式により求めた。

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (2)$$

ここで n は屈折率で 2.8 を使用した^{29,30)}。CIS 薄膜の吸収スペクトルを図 6 に示す。その結果、薄膜のバンドギャップ付近での α は約 10^4 cm^{-1} 程度であった。熱処理温度とバンドギャップの関係を図 7 示す。これは、

$$(\alpha h\nu)^2 = k(h\nu - E_g) \quad (3)$$

の関係式より、図 7 中に示したグラフの通り、グラフの傾きと x 軸の交点からバンドギャップが求まる。

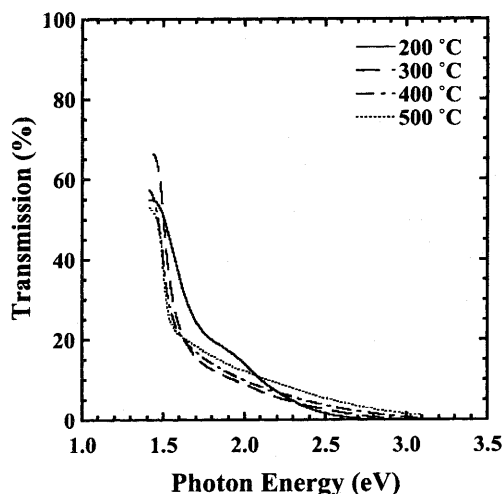


Fig. 5. Transmission spectra of the evaporated CuInS₂ thin films annealed above 200 °C for 30 min. in air.

このグラフより、300°C で熱処理した薄膜のバンドギャップは 1.52eV と見積もられた。これより 300°C 以上の熱処理でバンドギャップは 1.46-1.52eV の値を持つことが分かった。この値は、蒸着膜から得られた 1.50eV のバンドギャップ値とほぼ同じ値を示した³¹⁾。また、200°C で熱処理した薄膜のバンドギャップは 1.56eV を示した。これは熱処理温度あるいは時間が十分でなかったために固相反応が不十分となり、アモルファスライクな CIS 分子あるいは微結晶が幾分存在していたために、他の高温で熱処理したサンプルよりも大きなバンドギャップを示したのではないかと考えられる。

図 8 に熱処理温度と抵抗率の関係を示す。100°C

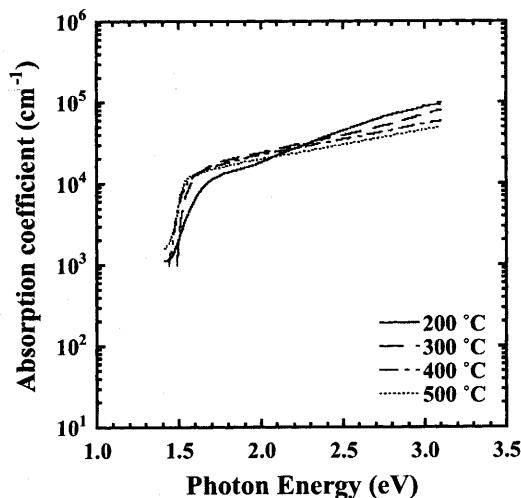


Fig. 6. Absorption spectra of the evaporated CuInS₂ thin films annealed above 200 °C for 30 min. in air.

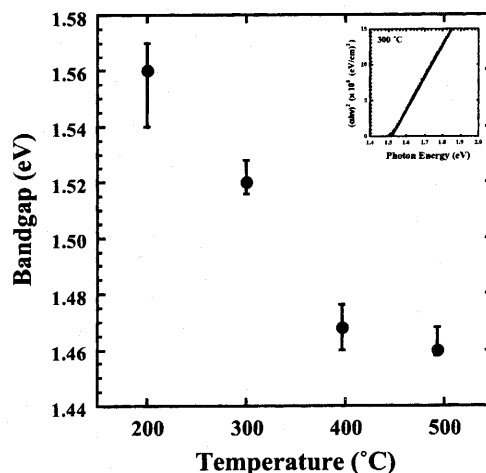


Fig. 7. Relationship between band-gap energies and annealing temperatures of the evaporated CuInS₂ thin films annealed for 30 min. in air. Inset: Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy for the evaporated CuInS₂ thin films annealed for 30 min. in air.

以下の熱処理を行った薄膜は他のサンプルに比べ低抵抗率を示したが、これは薄膜中に存在する低抵抗なCu₂S結晶(4.6×10⁻⁴Ωcm)に起因するものだと考えられる。300°Cで熱処理したサンプルは他のサンプルと比べて高い抵抗率を示した。これはCu₂S結晶が熱処理の温度を上げるにしたがって消滅していき、高抵抗なCIS結晶が成長していったためだと考えられる。さらに熱処理の温度を上げると、抵抗率は低下していった。これは結晶粒が大きくなっていったことおよびS原子の高い蒸気圧のためにS空孔子が増加していったことなどが原因として考えられる。

3.2 Sb添加CIS薄膜の作製および無添加CIS薄膜との比較

図9に大気中にて30分間熱処理した後の1.2mol.%のSb添加Cu-In-S薄膜のXRDスペクトルを示す。200°C以上で熱処理することによって、CIS結晶の(112)、(204)/(220)、(116)/(312)面からの回折によるピークが観測された²⁵⁾。また、300°C以下で熱処理した時は、In₆S₇結晶の(104)と(-301)面からの回折ピークと、Cu結晶の(111)、(200)、(220)面からの回折によるピークが観測された。これは、蒸着により分解した原子や分子が低温での熱処理において十分な固相反応が起きなかったためであると考えられる。また、400°C以上でIn₂O₃結晶による(222)、(400)面による回折ピークが観測された。これは大気中で熱処理したことにより、Inが酸化したのだと考えられるが、これはアルゴン等の不活性ガス雰囲気中で熱処理をすれば成長しないであろう。これらのサンプルのXRDスペクトルの結果を用いてCIS薄膜の格子定数を求めると、図10になった。200°C以上で熱処理を行ったサンプルのa軸の格子定数は5.524~

5.546Åとなり、JCPDSカードの5.523Åよりも大きな値になった。しかし、熱処理の温度を上げるとともにその値に近づき、500°Cの熱処理温度で5.524~5.532Åとなった。一方で、c軸の格子定数は11.000~11.091Åとなり、JCPDSカードの11.141Åよりも小さい値となった。しかし、この格子定数も熱処理の温度とともにその値に近づき、500°Cで11.058~11.091Åとなった。図11は500°Cで熱処理した時の無添加及びSb添加サンプルのXRD回折パターンを示す。この結果より、Sbを1.2mol.%以下添加したサンプルに現れていたCuIn₁₁S₁₇結晶の(400)、(511)、(440)面の回折ピークは、Sbを3.5mol.%以上添加することで現れなくなり、安定で高品質なCIS結晶薄膜が得られていると考えられる。

Sbを5.7mol.%添加したサンプルと無添加のサンプルのEPMAの結果を図12に示す。Sbを添加した

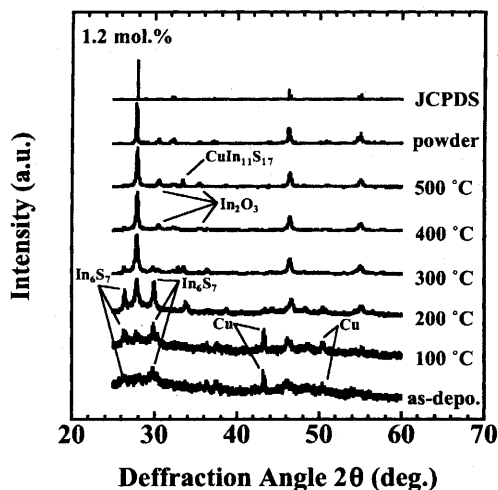


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of the evaporated Sb-doped (1.2 mol %) CuInS₂ thin films annealed for 30 min. in air.

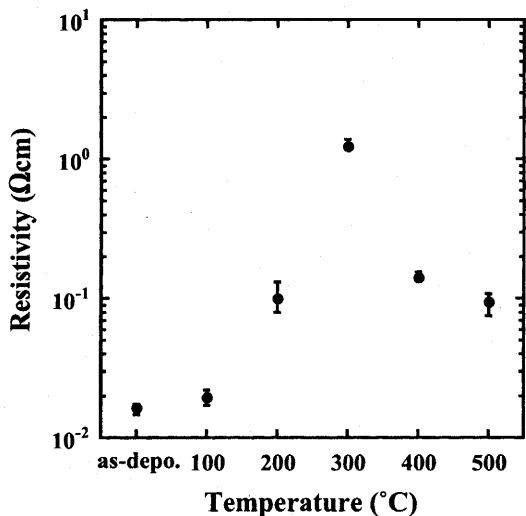


Fig. 8. Sheet resistivity of the evaporated CuInS₂ thin films annealed for 30 min. in air.

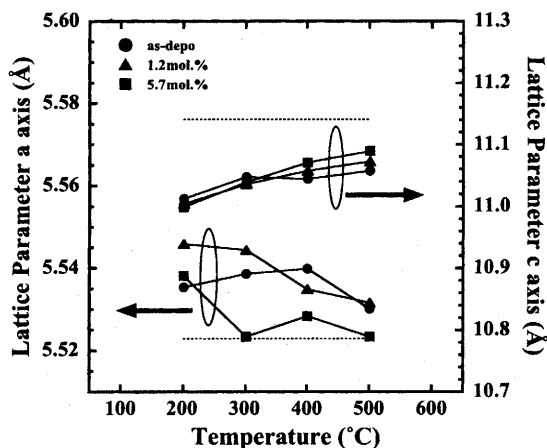


Fig. 10. The lattice parameter of the evaporated CuInS₂ thin films annealed for 30 min. in air. The dot lines indicated the lattice parameter of the JCPDS card.

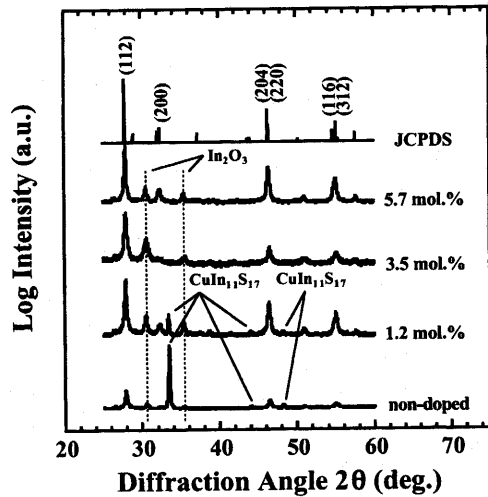


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of the evaporated Sb-doped and non-doped CuInS_2 thin films annealed at 500°C 30 min. in air.

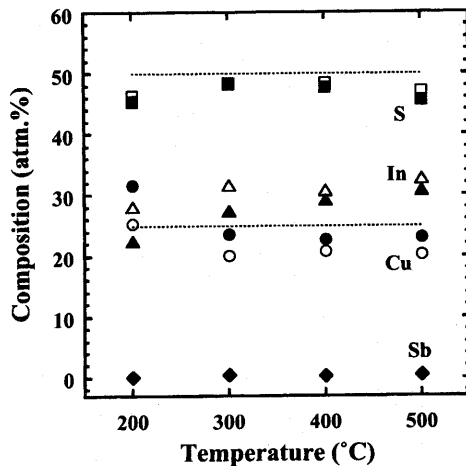


Fig. 12. EPM analysis of the evaporated Sb-doped CuInS_2 thin films annealed for 30 min. in air. The circles, triangles, squares and rhombuses indicate Cu, In, S and Sb atm.% in the films, respectively. The open and closed symbols are the each atomic concentration of the non-doped and Sb-doped samples, respectively. The dot lines indicate stoichiometric values of CuInS_2 .

サンプルからは Sb 原子が存在していることが確認できた。Sb を添加したサンプルの Cu と In の組成比は、無添加のサンプルと比べてストイキオメトリに近付いた。しかし、S の組成比は無添加サンプルに比べて減少した。また、Sb を添加したサンプルも無添加サンプルと同様に、 200°C 以下の熱処理で Cu-rich、 300°C 以上のサンプルで In-rich となった。サーモプローブ分析より、無添加および Sb 添加サンプルともに 300°C 以上で熱処理したサンプルは n 形を示した。これは Sb を添加したサンプルに

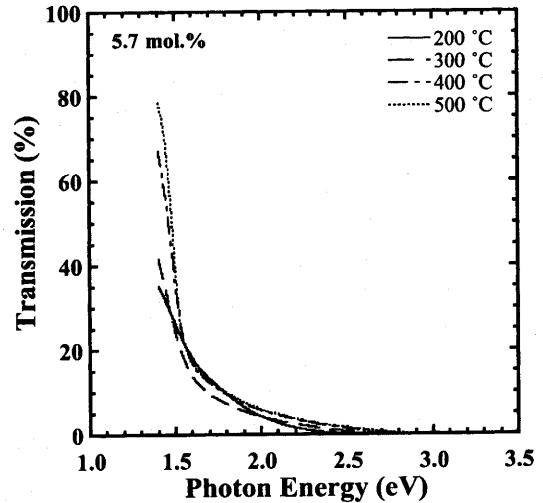


Fig. 13. Transmission spectra of the evaporated Sb-doped (5.7 mol %) CuInS_2 thin films annealed for 30 min. in air.

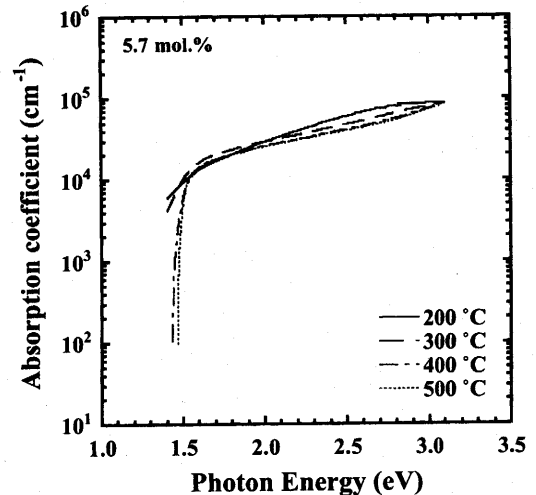


Fig. 14. Absorption spectra of the evaporated Sb-doped (5.7 mol %) CuInS_2 thin films annealed for 30 min. in air.

おいて、Sb 原子が S 原子と十分、置換しなかったことや S 空孔子が添加した Sb 原子より多すぎたことが考えられる。この結果より、薄膜中には多くの In 格子間原子や S 空孔子等のドナー欠陥が存在していたと考えられる。

図 13 に 200°C 以上で熱処理した Sb を 5.7mol.% 添加したサンプルの透過スペクトルを示す。 200°C で熱処理したサンプルからは無添加サンプルに確認された 2 つのスロープは確認できなかった。このことより、 200°C で熱処理した Sb を 5.7mol.% 添加したサンプルは CIS 単一相であったと考えられる。しかしながら、 200°C で熱処理したサンプルは 300°C で熱処理したサンプルに比べ CIS のバンドギャップ付

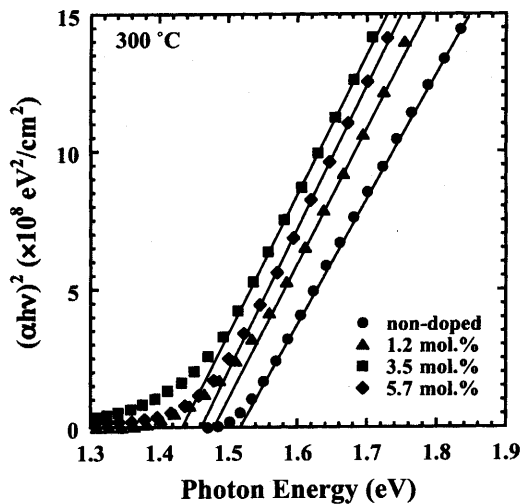


Fig. 15. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy for the evaporated non-doped and Sb-doped CuInS₂ thin films annealed for 30 min. in air.

近で透過率の変化がなだらかであった。これは200°Cで熱処理したサンプルの結晶粒が300°Cで熱処理したサンプルよりも小さかったことが原因の一つであると考えられる。400°C以上で熱処理したサンプルはCIS結晶のバンドギャップ付近での透過率の減少が非常に大きかった。次に吸収係数 α を式(1)により見積もり、その結果を図14に示す。その結果、CIS結晶のバンドギャップ以上で α は 10^4cm^{-1} 程度であった。300°Cで熱処理したサンプルの $(\alpha h\nu)^2$ とエネルギーの関係を図15にグラフを示す。これを用いてバンドギャップの大きさを求めるとSbを添加したサンプルは1.43-1.48eVであった。このようにして、200°C以上で熱処理したサンプルすべてのバンドギャップを求め、それと熱処理の温度との関係を示したグラフを図16に示す。その結果、Sbを添加したサンプルのバンドギャップは1.43-1.50eVとなり、さらに500°Cで熱処理したサンプルに限ると1.48-1.50eVであった。この値は、他の方法で作製した薄膜のサンプルから得られた値とほぼ同じである^{32,33)}。このことより、500°Cで熱処理したサンプルは高品質の薄膜が作製できていると考えられる。

図17には無添加とSb添加サンプルの抵抗率を示す。すべてのサンプルにおいて低抵抗率を示し、添加・無添加サンプルともに、300°Cの熱処理の時の抵抗率が最大を示すような傾向を示した。100°C以下で熱処理したサンプルは他のサンプルに比べて低い抵抗率を示した。これは、XRDの結果よりも分かる通り、薄膜中に存在するCu金属結晶や低抵抗率を示すCu₂S結晶が存在していたことが原因であろう。サーモプローブ分析より全てのサンプルで、

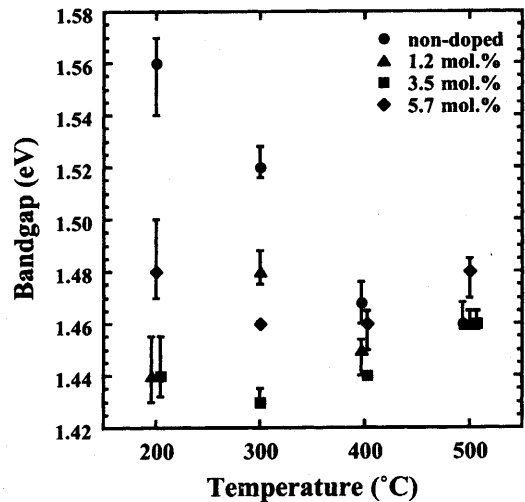


Fig. 16. Relationship between band-gap energies and annealing temperatures of the evaporated non-doped and Sb-doped CuInS₂ thin films annealed for 30 min. in air.

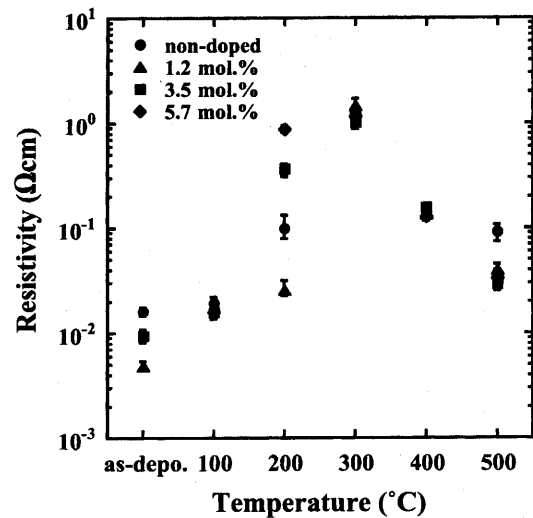


Fig. 17. Sheet resistivity of the evaporated non-doped and Sb-doped CuInS₂ thin films annealed for 30 min. in air.

200°C以下の熱処理でのサンプルではp型を示し、300°C以上の熱処理のサンプルでn型を示した。そのため、300°C付近の温度で熱処理をした時に、薄膜中の正味のキャリア濃度が減少し、抵抗が高くなったと考えられる。また、300°C以上の熱処理の温度領域で、温度上昇とともに抵抗率は低下していった。これは、熱処理の温度を上げることで、結晶粒が大きくなったことやS空孔子の増加が原因の一つと考えられる。

4 まとめ

HP法により育成した無添加およびSb添加CIS粉

末を原料とし、シングルソースの蒸着源による熱蒸着法を用いて、薄膜の作製を行った。作製された薄膜は結晶化を行うために大気中にて $100^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ で熱処理を行った。蒸着後 200°C 以上で熱処理を行うことで、薄膜中に CIS 結晶が成長した。Sb を添加することにより 500°C で熱処理したサンプルでも安定な CIS 結晶薄膜が得られた。無添加のサンプルでは、 400°C の熱処理後には 500nm 以上の結晶粒が成長していた。EPMA の結果より、 100°C 以下のサンプルは Cu-rich、 300°C 以上のサンプルでは In-rich を示した。また、Sb を添加することで、組成比がストイキオメトリーに近づいた。バンドギャップ付近での吸収係数は 10^4cm^{-1} 程度を示し、バンドギャップの値は、Sb 原子を添加したサンプルで $1.43\text{--}1.50\text{eV}$ となり、特に 300°C 以上で熱処理した $5.7\text{mol.}\%$ を添加したサンプルおよび、 500°C で熱処理したすべてのサンプルは約 $1.46\text{--}1.48\text{eV}$ となった。この値は、他の方法で作製した薄膜のサンプルから得られた値とほぼ同じであり^{32,33)}、このことは高品質な薄膜が作製されていることを示している。すべてのサンプルは低抵抗率を示し、無添加および Sb 添加サンプルは共に、熱処理の温度に対して同様な変化を示した。この理由の一つにドナーとアクセプターの濃度が Sb 原子を添加することで大きくは変化しなかったことが挙げられる。これは結晶粒の大きさは熱処理の温度を上げると共に大きくなっていったこと、もしくは薄膜中の S 空孔子が熱処理の温度と共に増加したことが原因であると考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり有益なご助言を賜りました、宮崎大学工学部電気電子工学科の前田助教授および横山助手に感謝いたします。また、試料を合成していただいた宮崎大学工学研究科博士課程の小牧弘典氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, R. Noufi, J. Ward and A. Duda, "Diode Characteristics in State-of-the-Art ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Solar Cells" Prog. Photovolt. Res. Appl., 13, 209-216 (2005).
- 2) S. Kawakita, M. Imaizumi, M. Yamaguchi, K. Kushima, T. Ohshima, H. Itoh and S. Matsuda, "Annealing Enhancement Effect by Light Illumination on Proton Irradiated Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells" Jpn. J. Appl. Phys., 41, L797 (2002).
- 3) S. Wagner, J. L. Shay and H. M. Kasper, Proceedings of the 2nd International Conference on Ternary Semiconducting Compounds, Strusburg, 1975, p105.
- 4) Y. Hagiwara, T. Nakada and A. Kunioka, Tech. Dig. 11th Photovolt. Sci. Eng. Conf., p83 (1999)
- 5) T. Negami, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, Tech. Dig. 11th Photovolt. Sci. Eng. Conf., p993 (1999)
- 6) M. Powalla and B. Dimmler, "Scaling up issues of CIGS solar cells" Thin Solid Films, 361-362, 540-546 (2000).
- 7) J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper and L. M. Schiavone, "*p-d* Hybridization of the Valence Bands of I-III-VI₂ Compounds" Phys. Rev., B 5, 5003-5005 (1972).
- 8) K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk and D. Braunig, "Efficient CuInS₂ solar cells form a rapid thermal process (RTP)" Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 67, 159-166 (2001).
- 9) L. L. Kazmerski, M. S. Ayyagari and G. A. Sanborn, "CuInS₂ thin films: Preparation and properties" J. Appl. Phys., 46, 4865-4869 (1975).
- 10) H. L. Hwang, C. Y. Sun, C. S. Fang, S. D. Chang, C. H. Cheng, M. H. Yang, H. H. Lin and T. Tuwan-mu, "GROWTH AND PROCESS IDENTIFICATION OF CuInS₂ ON GaP BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" J. Crystal Growth, 55, 116-124 (1981).
- 11) H. L. Hwang, C. L. Cheng, L. M. Liu, Y. C. Liu and C. Y. Sun, "GROWTH AND PROPERTIES OF SPUTTER-DEPOSITED CuInS₂ THIN FILMS" Thin Solid Films, 67, 83-93 (1980).
- 12) H. Metzner, Th. Hahn, J. H. Bremer and J. Conrad, "Epitaxial growth of CuInS₂ on sulphur terminated Si(111)" Appl. Phys. Lett., 69, 1900-1902 (1996).
- 13) B. Pamplin and R. S. Feigelson, "SPRAY PYROLYSIS OF CuInSe₂ AND RELATED TERNARY SEMICONDUCTING COMPOUNDS" Thin Solid Films, 60, 141-146 (1979).
- 14) H. J. Hsu, M. H. Yang, R. S. Tang, T. M. Hsu and H. L. Hwang, "A novel method to grow large CuInS₂ single crystals" J. Cryst. Growth, 70, 427-432 (1984).
- 15) H. Miyake and K. Sugiyama, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl., 32-3, 156 (1993).
- 16) C. Y. Sun, H. L. Hwang, C. Y. Leu, L. M. Liu and B. H. Tseng, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl., 19-3, 81 (1980).
- 17) J. L. Lin, L. M. Liu, J. T. Lue, M. H. Yang and H. L. Hwang, "Some remarks on annealing and doping in CuInS₂" J. Appl. Phys. 59, 378-382 (1986).
- 18) J. H. Schon and E. Bucher, "Characterization of Intrinsic Defect Levels in CuInS₂" Phys. Stat. Solidi A,

- 171, 511-519 (1999).
- 19) G. Brandt, A. Ranber and J. Schneider, "ESR and x-ray analysis of the ternary semiconductors CuAlS₂, CuInS₂ and AgGaS₂" Solid State Commun., 12, 481 (1973).
- 20) J. J. M. Binsma, "LUMINESCENCE OF CuInS₂: I. THE BROAD BAND EMISSION AND ITS DEPENDENCE ON THE DEFECT CHEMISTRY" L. J. Giling and J. Bloem, J. Luminescence, 27, 35-53 (1982).
- 21) S. D. Mittleman and R. Singh, "ELECTRICAL PROPERTIES OF CADMIUM AND ZINC DOPED CuInS₂" Solid State Commun., 22, 659-662 (1977).
- 22) T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, "P-Type Doping of the Group V Elements in CuInS₂" Jpn. J. Appl. Phys., 35, L1562-1565 (1996).
- 23) H. Komaki, K. Yoshino, S. Seto, M. Yoneta, Y. Akaki and T. Ikari, "Growth of CuInS₂ crystals by a hot-press method" J. Cryst. Growth, 236, 253-256 (2002).
- 24) H. Komaki, Y. Akaki, K. Yoshino, S. Seto, M. Yoneta and T. Ikari, "Growth and Characterization of V-group doped CuInS₂ Crystals by a Hot-Press Method" Proc. ICTMC-13, Paris, p157 (2002).
- 25) JCPDS file No. 27-0159.
- 26) S. Niki, P.J. Fons, A. Yamada, Y. Lacroix, H. Shibata, H. Oyanagi, M. Nishitani, T. Negami and T. Wada, "Effect of the surface Cu_{2-x}Se phase on the growth and properties of CuInSe₂ films" Appl. Phys. Lett., 74, 1630-1632 (1999).
- 27) T. Watanabe, H. Nakazawa and M. Matsui, "Sulfurization in Gas Mixture of H₂S and O₂ for Growth of CuInS₂ Thin Films" Jpn. J. Appl. Phys., 38, L430-432 (1999).
- 28) G. C. Park, Y. T. Yoo and J. Lee, "Structural and electrical characteristics of copper indium disulfide thin film" Synth. Met., 71, 1745-1746 (1995).
- 29) J. L. Shay and J. H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications, Pergamon Press, New York, 1975
- 30) J. Gonzalez-Hernandez, P. M. Gorley, P. P. Horley, O. M. Vartsabyuk, Yu. V. Vorobiev, "X-Ray, kinetic and optical properties of thin CuInS₂ films" Thin Solid Films, 403-404, 471-475 (2002).
- 31) M. Abaab, M. Kanzari, B. Rezig and M. Brunel, "Structural and optical properties of sulfur-annealed CuInS₂ thin films" Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 59, 299-307 (1999).
- 32) Y. B. He, A. Polity, H. R. Alves, I. Osterreicher, W. Kriegseis, D. Pfisterer, B. K. Meyer, "Structural and optical characterization of RF reactively sputtered CuInS₂ thin films" Thin Solid Films, 403-404, 62-65 (2002).
- 33) T. Wada, T. Negami and M. Nishitani, "Preparation of CuInS₂ films by sulfurization of Cu-In-O films" Appl. Phys. Lett., 62, 1943-1945 (1983).