

# 三元・多元機能性材料研究会

太陽電池用CuInSe<sub>2</sub>系薄膜の作製と評価

## 講演概要集

期日 : 1994年10月14・15日

会場 : 東海大学開発工学部

沼津市西野317

TEL (0559) 68-1111

主催 : 三元・多元機能性材料研究会

# 三元多元機能性材料研究会

実施年月日：1994年10月14日（金）、15日（土）

場所：東海大学開発工学部（静岡県沼津市）

テーマ：太陽電池用CuInSe<sub>2</sub>系薄膜の作製と評価

参加費：無料

## プログラム

### 10月14日（金）

1. 13:00~13:05 開会挨拶 入江泰三（東理大基礎工）
2. 13:05~14:25（薄膜成長）
  - 2-1. 松下裕亮、滝沢武男（日大）；「CuInSe<sub>2</sub>バルク単結晶の生成過程と薄膜への応用」
  - 2-2. 永堀泰司、遠藤三郎（東理大工）；「パルス電着法によるCuInSe<sub>2</sub>薄膜の作製と評価」
  - 2-3. 白方祥、田村和久、磯村滋宏（愛媛大）；「スプレー法によるCuInSe<sub>2</sub>薄膜の作製と評価」
  - 2-4. 中野武雄、馬場茂（成蹊大工）；「銅インジウム合金膜の評価とセレン化」
3. 14:30~16:30（物性評価）
  - 3-1. 仁木栄、牧田雄之輔、山田明政（電総研）；「PL法によるCuInSe<sub>2</sub>エピタキシャル薄膜の一評価」
  - 3-2. 芳賀清顕、石川丈介、秩父重英、中西久幸、遠藤三郎、入江泰三（東理大）；  
「CuInSe<sub>2</sub>の光吸収端」
  - 3-3. 野村重孝、松下裕亮、滝沢武男（日大）；「CuInSe<sub>2</sub>の真性欠陥とその制御」
  - 3-4. 西川伸之、新里健、I. Aksenov\*、坂本隆夫、佐藤勝昭、中西久幸\*\*（農工大、理研\*、東理大理工\*\*）  
「CuInSe<sub>2</sub>単結晶のESRおよび赤外吸収による評価」
  - 3-5. 刈谷哲也（高知大理）；「EPMAによるCuInSe<sub>2</sub>薄膜の組成分析方法と問題点」
4. 16:35~18:00（太陽電池特性）
  - 4-1. 山田明、櫛屋勝巳、大竹保年、清水彰、小長井誠（東工大）；  
「セレン化法によるCuInSe<sub>2</sub>太陽電池の作製と評価」
  - 4-2. 根上卓之、小原直樹、池田光佑、寺内正治、西谷幹彦、和田隆博、平尾孝（松下電器中研）；  
「CuInSe<sub>2</sub>系薄膜太陽電池の作製と評価」
  - 4-3. 栗谷川悟（昭和シェル石油中研）；「CuInSe<sub>2</sub>系薄膜太陽電池の分光感度特性」

### 10月15日（土）

1. 9:30~10:40 中田時夫（青学大）；「CuInSe<sub>2</sub>系薄膜太陽電池の新展開」
2. 10:50~12:00 特別講演 山梨晃一（財団法人 新 エネルギー財団 常務理事）  
「エネルギー消費の現状と課題」  
（東海大学開発工学部産学連絡協議会素材分科会と共催）
3. 13:00~14:50 パネル討論会  
「Photovoltaic qualityのCuInSe<sub>2</sub>薄膜を得るには？」  
中田（青学大）、松下（日大）、仁木（電総研）、山田（東工大）、  
（松下電器）、栗谷川（昭和シェル石油）、白方（愛媛大：司会）
4. 14:50~15:00 閉会挨拶 飯田誠之（長岡技科大）

世話人：勝井明憲（東海大学開発工学部）：TEL 0559-68-1211（内線4406）／FAX 0559-68-1155



## CuInSe<sub>2</sub>バルク単結晶の生成過程と薄膜への応用

日大・文理 松下 裕亮、 滝沢 武男

### 1 Introduction

CuInSe<sub>2</sub>は、低融点、pn制御の容易さ、大きな光吸収係数等の特徴を持っており、太陽電池への応用が有望視されていることから、薄膜研究が非常に盛んに行われている。ところが、良質なバルク単結晶が作製されていないために、それらの結果と比較検討すべき格子欠陥、不純物についての研究はまだ確立されていない。このバルク単結晶成長が困難である理由は、3つの構成元素の存在、昇温時での二元中間生成物の形成、組成のずれに対する電気的、光学的特性の敏感さ等の問題があるためである。再現性がよく、格子欠陥や異相の抑制した高品質な結晶作製のためには、単結晶生成過程の理解が不可欠である。本研究では、熱分析(DTA)、粉末X線回折法により、3つの構成元素からの反応過程、CuIn合金のセレン化過程の解析を行い、良質な薄膜作製法への適用について検討する。

### 2 Experimental procedure

融解、相転移、化学反応がおこる温度は、昇温、降温時でのDTA曲線の外挿されたオンセットで決定した。元素(Cu, In, Se)、二元、三元化合物(CuIn, Cu<sub>2</sub>Se, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, CuInSe<sub>2</sub>)、元素、化合物間の混合物(Cu+In, Cu<sub>2</sub>+Se, In<sub>2</sub>+Se<sub>3</sub>, Cu+In+Se<sub>2</sub>, CuIn+Se<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>Se+In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)においてDTA測定を行った。昇温、降温速度は2 deg./minとし、系の温度はIn, Sn, Zn, Al, Ag金属の融点で校正してある。DTA測定後に合成された試料は、粉末X線回折法によって同定した。

### 3 Results and discussion

図1にCuInSe<sub>2</sub>、構成元素混合物(Cu+In+Se<sub>2</sub>)、CuIn合金とSe元素の混合物(CuIn+Se<sub>2</sub>)のDTA曲線を示す。CuInSe<sub>2</sub>は815°Cにsphalerite-chalcopyrite転移を持ち、996°Cで融解する。

#### 3.1 Chemical reaction process of Cu+In+Se<sub>2</sub> mixture

Cu+In+Se<sub>2</sub>からの反応過程において、DTA曲線とX線回折パターンの同定から、各温度での中間生成物を以下のようにに多く含まれる順に示す。

- (1) In<sub>2</sub>Se, Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>, In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>, Cu<sub>7</sub>Se<sub>4</sub> and Se at 300 °C.
- (2) CuInSe, Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub> and Se at 600 °C.
- (3) Cu<sub>7</sub>Se<sub>4</sub>, InSe, Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Se at 700 °C.
- (4) CuInSe<sub>2</sub> at 1040 °C.

元素、二元および三元化合物、元素および化合物間の混合物におけるDTA曲線とX線回折パターンとの比較から、Cu+In+Se<sub>2</sub>からの化学反応を以下のように同定し、その反応過程をまとめて図2に図示する。

- (1) 100~250°Cの2, 3の発熱、吸熱反応 → Seの転移、InとSeの融解
- (2) 250°Cの急激な発熱反応 → Inのセレン化(In<sub>2</sub>Se, In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>の生成)
- (3) 280~420°Cのブロードな発熱反応 → Cuのセレン化(Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>, Cu<sub>7</sub>Se<sub>4</sub>の生成)
- (4) ~500°Cの弱い吸熱反応 → In<sub>2</sub>Seの融解
- (5) ~650°Cの弱い吸熱反応 → In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>の転移 or 分解 and/or InSeとIn<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>の融解
- (6) about 900°Cの吸熱反応 → In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>の融解
- (7) CuInSe<sub>2</sub>の融点直前の2, 3の発熱反応 → Cu<sub>2-x</sub>SeとIn<sub>2</sub>Se<sub>3-x</sub>との反応

### 3.2 Chemical reaction process of CuIn+Se<sub>2</sub> mixture

CuIn+Se<sub>2</sub>からの反応過程において、DTA 曲線と X 線回折パターンの同定から、各温度での中間生成物を以下のように多く含まれる順に示す。

- (1) Cu-In alloy, Se, InSe, CuSe and CuInSe<sub>2</sub> at 550 °C.
- (2) CuInSe<sub>2</sub>, InSe and CuSe at 650 °C.
- (3) CuInSe<sub>2</sub> at 1040 °C.

元素、二元および三元化合物、元素および化合物間の混合物における DTA 曲線と X 線回折パターンとの比較から、CuIn+Se<sub>2</sub>からの化学反応を以下のように同定し、その反応過程をまとめて図 3 に図示する。

- (1) 100~500°C の 2, 3 の発熱、吸熱反応 → Se の転移、In と Se の融解
- (2) 520°C の発熱反応 → In-rich Cu-In 融液のセレン化 (CuSe, InSe, CuInSe<sub>2</sub>の生成)
- (3) 575°C の急激な発熱反応 → 大部分残っている Cu-In 合金のセレン化 (CuInSe<sub>2</sub>の生成)
- (4) ~650°C の弱い吸熱反応 → InSe の融解
- (5) about 810°C の弱い吸熱反応 → CuInSe<sub>2</sub>の sphalerite-chalcopyrite 転移
- (6) CuInSe<sub>2</sub>の融点直前の発熱反応 → CuSe と InSe との反応

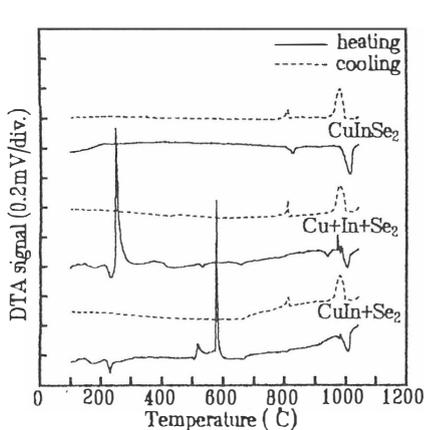


図 1. CuInSe<sub>2</sub>の DTA 曲線.

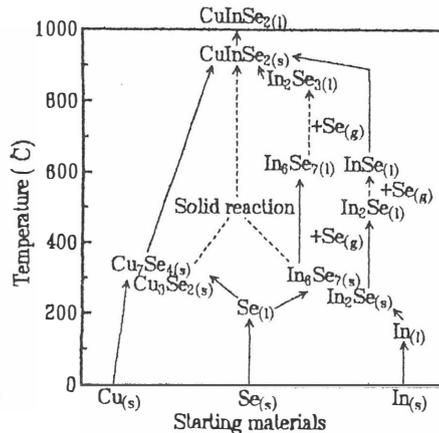


図 2. Cu+In+Se<sub>2</sub>の反応過程.

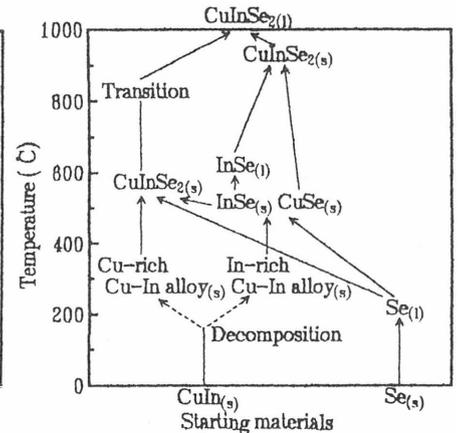


図 3. CuIn+Se<sub>2</sub>の反応過程.

## 4 Conclusion

構成元素混合物からの CuInSe<sub>2</sub>生成過程において、420°C までに In-Se, Cu-Se 系の中間生成物が形成される。その後、これらの生成物の固相反応により CuInSe<sub>2</sub>が徐々に生成されながら、CuInSe<sub>2</sub>の融点直前の発熱反応で多くの CuInSe<sub>2</sub>が生成される。500~950°C の反応過程は、In-Se 系の相転移や分解が主なものであり、石英管内の蒸気圧に温度も熱量も左右される不安定なものである。この間の経過によっては、1040°C に達してもかなり多くの格子欠陥や異相が存在する可能性がある。

CuIn 合金と Se 元素の混合物からの CuInSe<sub>2</sub>生成過程において、575°C で CuIn 合金が急激にセレン化され、CuInSe<sub>2</sub>が生成される。しかし、520°C ですでに In-rich Cu-In 融液がセレン化され、わずかな CuSe と InSe が生成されてしまう。そこで、CuIn 合金を 575°C 以上にした後、Se 蒸気圧をかけてセレン化するのが、格子欠陥、異相としての中間生成物を抑制するのに効果がある。

このバルク単結晶の生成過程から考えて、薄膜成長では以下のことが予想される。

- (1) CuIn 合金膜セレン化する場合、575°C 以上の基板温度が必要である。
- (2) 3層の膜からセレン化する場合、積層膜内で Cu-Se, In-Se の反応が起き、それらが固相反応して CuInSe<sub>2</sub> となるために、400~450°C でのアニールが必要である。
- (3) 蒸着、スパッタ、MBE 法等での薄膜成長の場合、Cu-Se, In-Se 系の生成物が固相反応して CuInSe<sub>2</sub>膜が作製されるために、400~450°C 程度の基板温度が必要である。

1994年 10月14日、東海大学開発工学部

## 「パルス電着法によるCuInSe<sub>2</sub>薄膜の作製」

東理大 工 永堀泰司、遠藤三郎

### ◎はじめに

CuInSe<sub>2</sub>薄膜の作製は、真空蒸着法やスパッタリング法などさまざまな方法によりおこなわれている。本研究では、実験装置が簡単、室温で成膜が可能ななどの利点をもつパルス電着法によりCuInSe<sub>2</sub>薄膜の作製をおこない、その評価をおこなった。

我々は、以前からCuInSe<sub>2</sub>薄膜を電着法により作製してきた。これまでは、カソード電位を一定にして電着をおこなってきたが、今回、膜表面の平滑化を目的として、カソード電位をパルス状にするパルス電着法の研究をおこなった。カソード電位をパルス状にする利点としては、膜の平滑化、ピンホールの減少などが考えられる。

また、パルス電着法の研究をおこなうにあたり、パルス波形（図1）の形を表す値の一つとして、次式に示されるDF（デューティファクタ）という値を導入した。

$$DF = \frac{t_{on}}{T}$$

（  $t_{on}$  : パルス波形中のon-time時間  
T : パルス波形の周期 ）

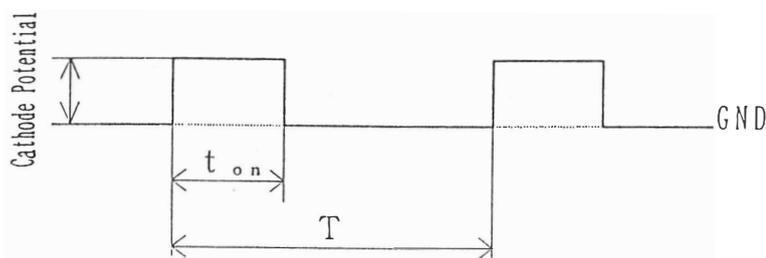


図1 カソードに印加するパルス波形

### ◎研究結果

薄膜の表面モルホロジーをSEMで観察し、EPMAで組成分析をおこなった。結晶構造はX線回折法により解析し、また、透過率測定をおこなった。

本研究により、

- ・パルス電着法においても、CuInSe<sub>2</sub>薄膜が成膜可能（図2、図3）
- ・DF = 50%（T=2ms、 $t_{on}$ =1ms）で最も平滑な膜が得られた（図4）

などが明らかになった。

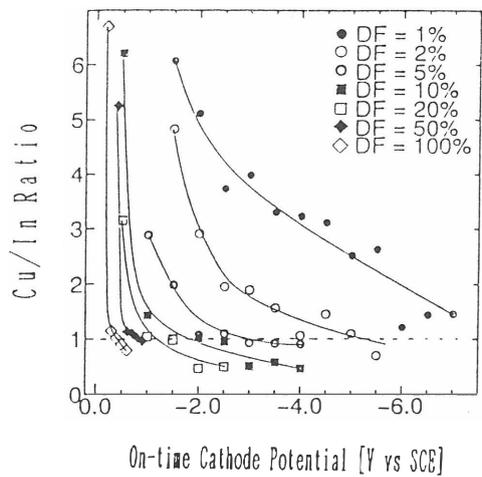


図2 As-deposited膜のCu/In比  
DF $\geq$ 10%で水素の発生なしで  
Cu/In $\approx$ 1の膜が得られる。

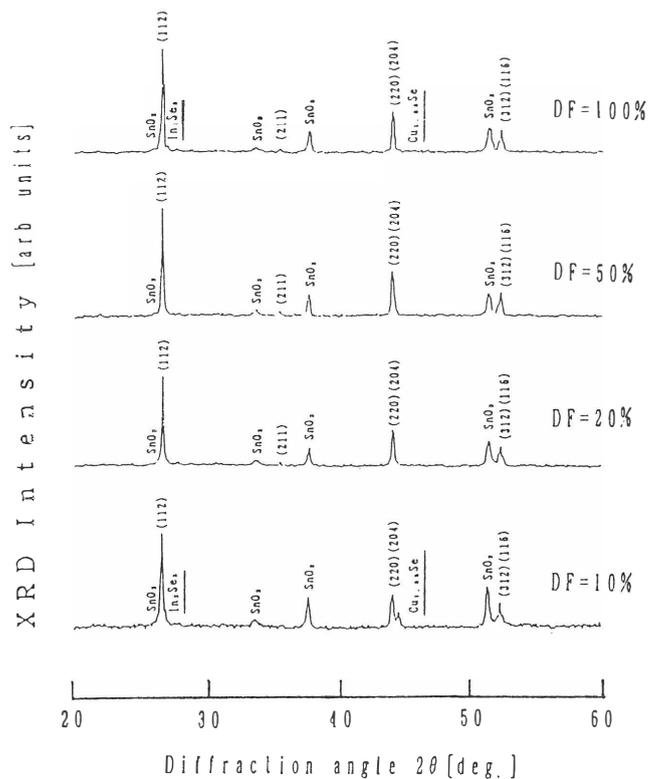
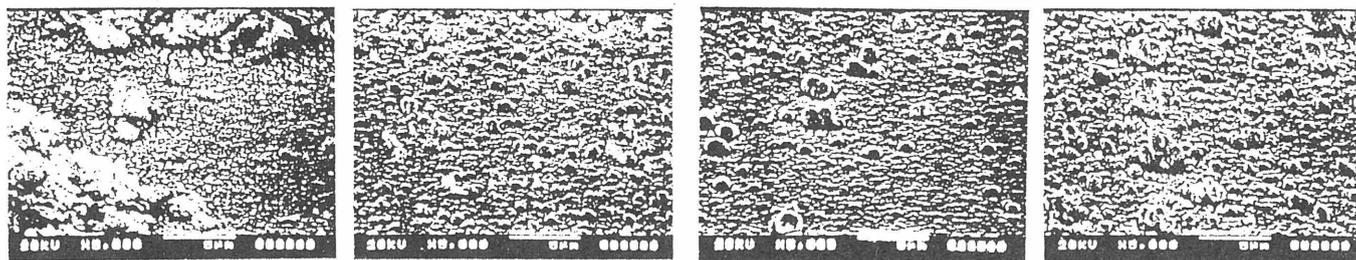


図3 アニールした膜のX線回折パターン  
アニール条件：窒素雰囲気中400°C30分  
DF=10%、100%では、In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、Cu<sub>1.88</sub>Seの異相を確認。  
DF=20%、50%では、異相のない良好な膜ができる。



(a) DF=10%

(b) DF=20%

(c) DF=50%

(d) DF=100%

図4 アニールした膜の表面モルフォロジー  
DF=10%、20%で表面にかたまりが存在する。  
DF=100%では、膜の凹凸が激しい。  
DF=50%で最も平滑な膜となる。

◎ 今後の課題

本研究では、 $t_{on}$ を一定としてTを変化させることによる影響を中心に研究をおこなった。しかし、パルス電着法の研究を始めたばかりであるため、現在は全体の傾向を調査する段階である。したがって、今後はカソードに印加するパルス波形についてさらに詳しく研究をおこなう必要があると思われる。

また、今後、パルス電着法で得られた平滑な膜を用いて太陽電池を試作する予定である。

# スプレー法によるCIS薄膜の作製と評価

愛媛大学工学部 白方祥、田村和久、磯村滋宏

## 1. はじめに

CuInSe<sub>2</sub> (CIS) 薄膜を大面積、低価格、均質に作製する有望な方法にスプレー法がある。<sup>1,6)</sup>しかし、現状では (i) 異相が混入する, (ii) シンクアンド相が成長しやすい, (iii) 大きなグレインの柱状成長を示さない, 等の問題点があり、太陽電池応用にはこれらを解決する必要がある。本研究では、CIS薄膜の特性に大きな影響を与える成長条件である (i) 基板温度、(ii) 溶液中のイオン濃度比、(iii) 溶液のpH、に注目して、成長条件と結晶構造、電気的特性、光吸収特性との関係を詳細に調べた。

## 2. 実験装置

図1に本研究で使用したスプレー装置の概略図を示す。ベルジャーはアクリル樹脂性のものであり、スプレーノズルとして2流体ノズルを使用している。溶質としてCuCl<sub>2</sub>, InCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub> (N.Nジメチルセウラ:DMS<sub>2</sub>U) を、溶媒として20vol.%エタノール水を用いた。溶液中の濃度はCu/In=1の場合、[CuCl<sub>2</sub>]=[InCl<sub>3</sub>]=1.5x10<sup>-3</sup>mol/l, [DMS<sub>2</sub>U]=4.95x10<sup>-3</sup>mol/lである (Cu:In:Se=1:1:3.3)。基板には顕微鏡用のスライドガラスを用いた。スプレー溶液 (全量250ml) は窒素ガスをキャリアガスとして5ml/minの割合で50分間、高温の基板上にスプレーされた。成長膜厚は0.5~1.5μmである。成長条件として、(i) 基板温度: 300 ≤ T<sub>s</sub> ≤ 360℃、(ii) 溶液中のイオン濃度比: 0.8 ≤ Cu/In ≤ 1.3, (iii) 溶液のpH: 1.9 ≤ pH ≤ 4.0, を変化させた。

## 3. 実験結果

### 3.1 X線回折

X線回折測定は低角入射 (入射角2度)、2θ走査で測定した。測定中試料は面内で回転させている。図2にX線回折パターンの基板温度依存性を示す。指数はchalcopyrite構造のものである。pH=1.9では、薄膜は(211), (301)等のカコパイト構造特有の回折線を示さないことから、CIS薄膜はsphalerite構造をしているものと考えられる。pH=4.0の場合、T<sub>s</sub> ≥ 320℃で(211), (301)等の回折線が観られるようになり薄膜はカコパイト相を示す。図3にX線回折パターンのCu/In依存性を示す。In-richな組成ではIn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>の異相が観られる傾向にある。また、基板温度が低い場合 (T<sub>s</sub>=300℃)、In-richな膜はsphalerite構造を持ち、Cu-richな膜はchalcopyrite構造を持ちやすい傾向にある。基板温度が高い場合 (T<sub>s</sub>=360℃) 全ての膜はchalcopyrite構造を示した。また、T<sub>s</sub>=320および340℃の場合、中和溶液 (pH=4.0) を用いた方が未中和 (pH=1.9) のものと比較してchalcopyrite構造を持ちやすい傾向にある。

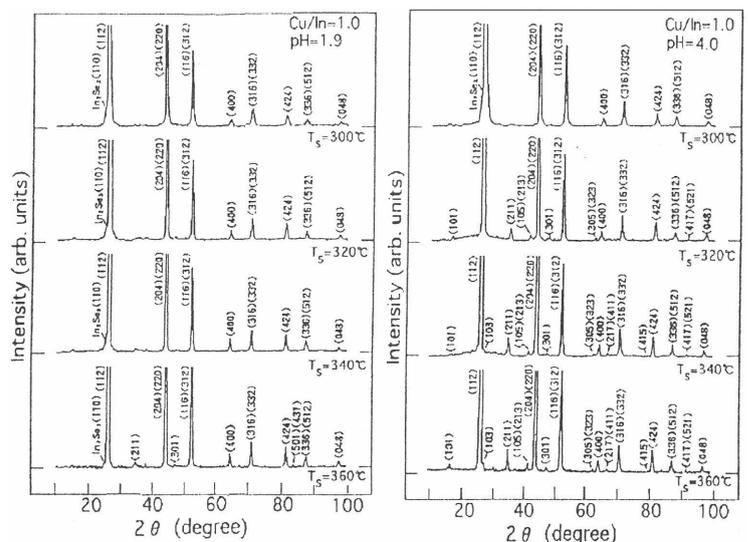
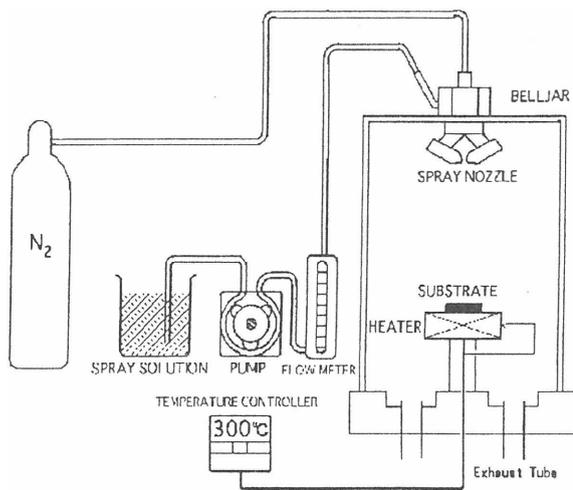


図1 CIS薄膜の作製に用いたスプレー装置

図2 CIS薄膜のX線回折パターンの基板温度依存性

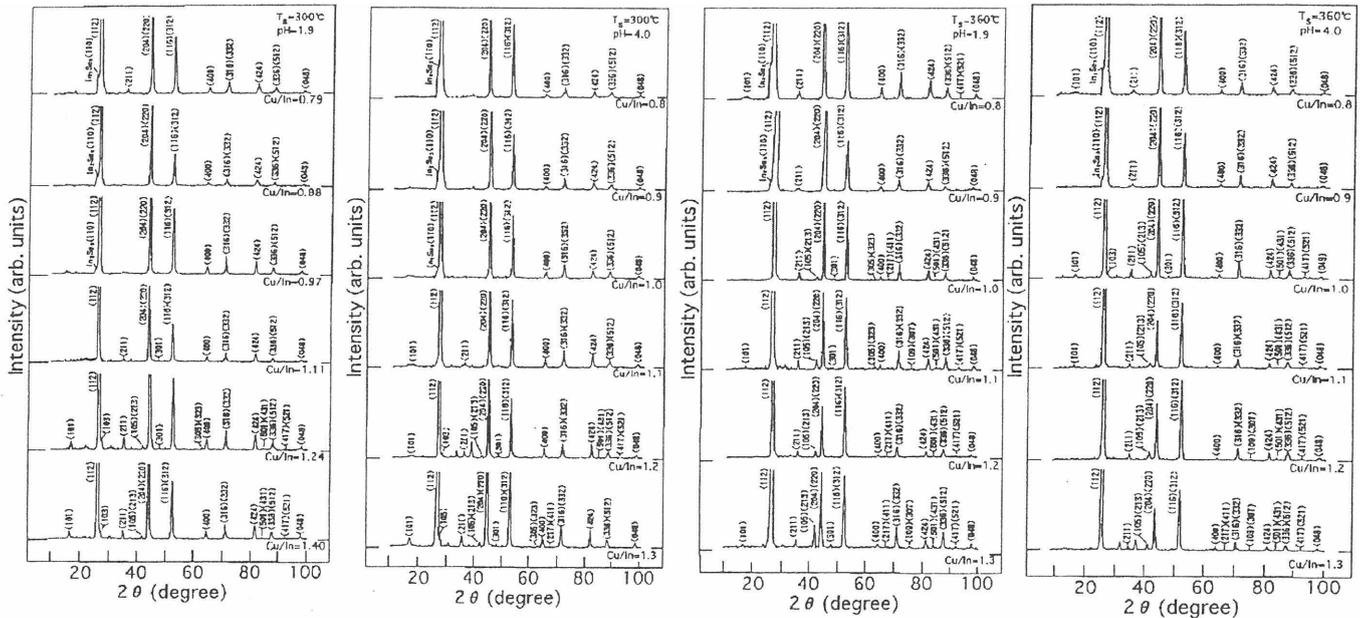


図3 CIS薄膜のX線回折パターンのCu/In依存性

### 3.2 電気的特性

本実験で作製した薄膜はp型伝導あるいは伝導型の判定できない高抵抗を示し、n型伝導の薄膜は得られなかった。図4に抵抗率の基板温度依存性を示す。pH=1.9では基板温度の増加に伴い抵抗率も増加する傾向を示すが、pH=4.0の場合は逆に基板温度の増加に伴い抵抗率は減少する。

図5に抵抗率のCu/In依存性を示す。In-rich膜 ( $0.8 \leq \text{Cu/In} \leq 0.9$ ) ではCIS薄膜は  $10^2 \Omega \text{cm} \leq \rho \leq 10^4 \Omega \text{cm}$  の高抵抗を示すが、抵抗率はCu/Inと共に減少し、Cu-rich膜 ( $1.1 \leq \text{Cu/In} \leq 1.3$ ) では  $10^2 \sim 10^1 \Omega \text{cm}$  程度の低い抵抗値を示す。Cu-rich膜の低い抵抗率の一因として非常に低抵抗である  $\text{Cu}_2\text{Se}$  の異相の析出が挙げられる。またIn-richおよびstoichiometricな膜では、 $T_s=300^\circ\text{C}$ の膜に比べて $T_s=360^\circ\text{C}$ の膜は低抵抗であり、またpH=1.9の膜に比べてpH=4.0の膜は一桁近い低抵抗率を示す。これは、基板温度が高いほど、pHが高いほど結晶性が改善され、正孔移動度が増加したことが主な原因と考えられる。

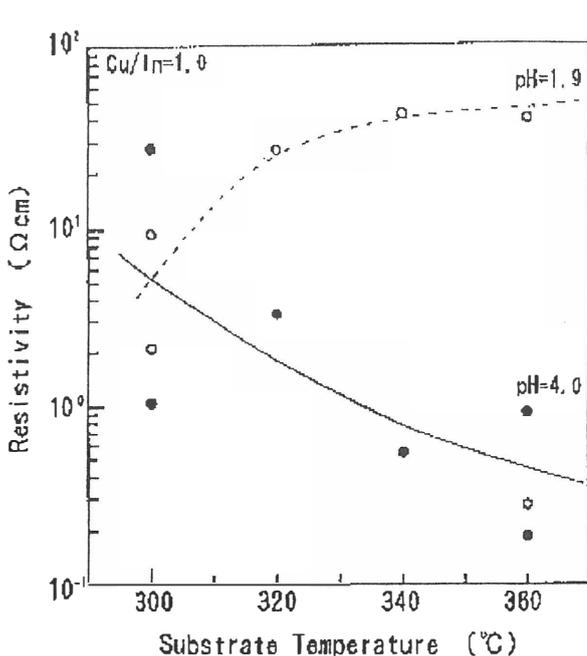


図4 抵抗率の基板温度依存性

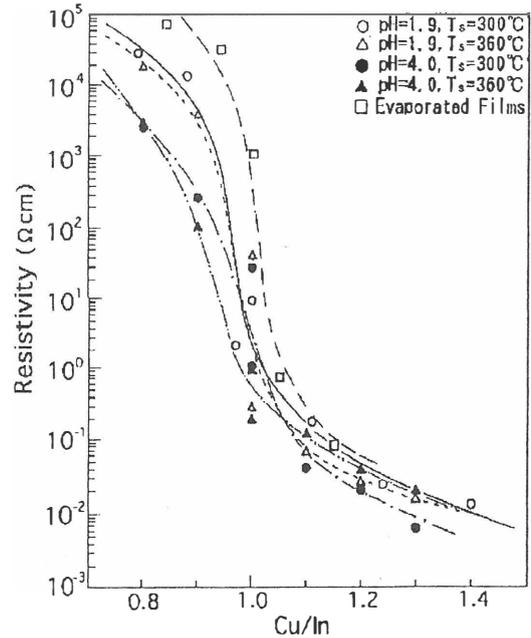


図5 抵抗率のCu/In依存性

### 3.3 表面形態

図6にCIS薄膜表面のSEM写真を示す。これからわかる一般的な傾向として、結晶粒径は、(i)基板温度が高いほど、(ii)Cu/Inが大きいほど、(iii)pHが大きいほど、大きいことがあげられる。本研究では、 $T_s=360^\circ\text{C}$ の基板温度において顕著な結晶粒径の増大が観られ、Cu/In=1.0の膜で  $0.5 \mu\text{m}$  程度であり、最大  $1 \mu\text{m}$  の結晶粒径を持つ薄膜が得られている。また、 $\theta$ - $2\theta$  走査X線回折測定より、 $T_s=360^\circ\text{C}$  で得られた膜は(112)に強く配向していることがわかった。このことから $T_s=360^\circ\text{C}$  で得られた膜は柱状成

長しているものと考えられる。スプレー法では、大きな結晶粒かつ高配向性のCIS薄膜成長が非常に難しいとされていることから、本結果は今後の太陽電池応用に対し有望な結果と思われる。

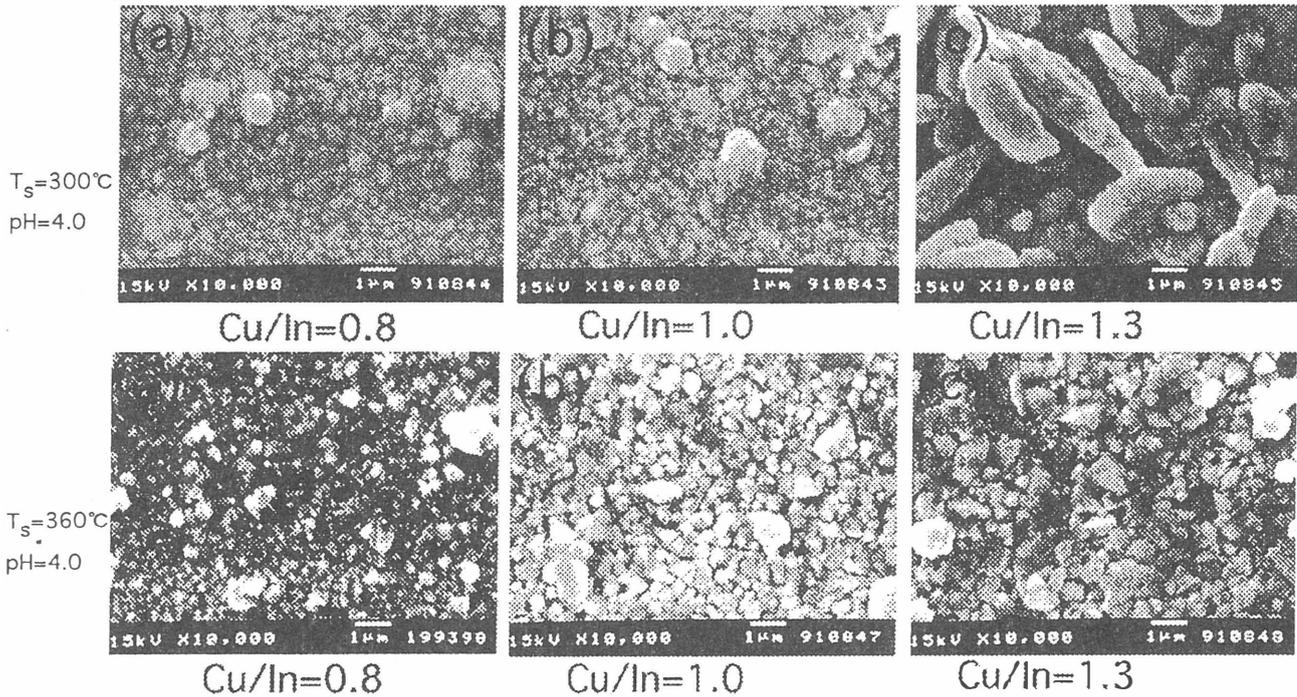


図6 スプレー法で作製したC I S薄膜表面のSEM写真

### 3.4. 光吸収特性

図7に種々の条件で作製したCIS薄膜(Cu/In=1)の光吸収係数スペクトルを示す。全ての薄膜の吸収係数は1.0eV付近から急激に増加し、1.1eVから3.0eVの範囲で $2 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ である。また $\alpha^2 \cdot h\nu$ プロットより見積もった禁制帯幅 $E_g$ は $T_s=360^\circ\text{C}$ , pH=4.0で作製した薄膜の値が1.01eVであり、示した膜中で最大である。 $T_s=300^\circ\text{C}$ で作製した薄膜の $E_g$ はpH=1.9および4.0の条件でそれぞれ0.94および0.96Vと若干低い値を示す。これは薄膜構造(chalcopyriteかsphaleriteか)と関係がある可能性がある。

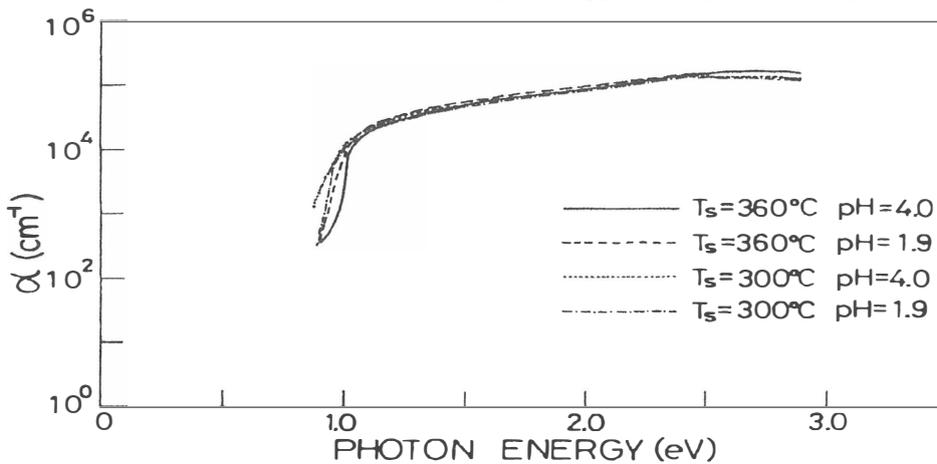


図7 スプレー法で作製したC I S薄膜の光吸収係数スペクトル

### 4. まとめ

スプレー法により種々の基板温度、溶液のpHおよび、Cu/Inで多結晶C I S薄膜を作製し、作製条件と薄膜構造、抵抗率、結晶粒径、配向性、光吸収特性との関係を調べた。その結果、低pH、低基板温度、In-rich組成で成長したC I S薄膜はsphalerite構造を取りやすく、逆に高pH、高基板温度、Cu-rich組成で成長したC I S薄膜はchalcopyrite構造を取りやすい傾向にあることがわかった。これまでスプレー法では高配向のC I S薄膜が難しいとされていたが、本研究では基板温度 $360^\circ\text{C}$ で(112)に強く配向した大きな結晶粒径 ( $0.5 \mu\text{m}$ 以上) の薄膜が得られた。

### 参考文献

- 1) B. Pamplin and R. S. Feigerson: Thin Solid Films 60 (1979)141.
- 2) M. Gorska, R. Beaulieu, J. J. Loferski, B. Roessler and J. Beall: Sol. Energy Mater. 2 (1980) 343
- 3) C. W. Bates, M. Uekita, K. F. Nelson, C. R. Abernathy and J. B. Mooney: Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 851.
- 4) J. Bougnot, S. Duchemin and M. Savelli: Sol. Cells 16 (1986) 221
- 5) B. J. Brown and C. W. Bates: J. Appl. Phys. 68 (1990) 2517.
- 6) T. Murakami, S. Shirakata and S. Isumura: Proc.9th Int. Conf. Ternary and Multinary Compounds, Yokohama, 1993, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 32-3 (1993), pp.71

# 銅インジウム合金膜の評価とセレン化

成蹊大工 中野武雄 馬場 茂

## 1 はじめに

三元化合物半導体の作製法の一つとして、銅とインジウムからなる合金膜をカルコゲン化する方法が広く行われている。この方法は、組成制御が容易であること、作製が簡単であること等の理由から多くの研究例があるが、合金膜が均一でない場合などに、 $\text{In}_2\text{Se}_3$  等の異相が生じやすいことが指摘されている[1]。

インジウムは融点が低く凝集しやすい金属であり、合金膜の均一性や構造などには、このインジウムの性格が強く影響するものと考えられる。今回の実験では、銅とインジウムを重ね蒸着することによって合金膜を作製し、合金膜の組成の深さ方向分布を X 線光電子分光 (XPS) で、また銅上に作製したインジウム膜の表面構造を全反射減衰法 (ATR 法) で評価した。

## 2 薄膜作製

製膜は、油拡散ポンプによって排気された真空蒸着装置によって行った。蒸着時および基板加熱時の真空度は  $1.2 \times 10^{-4}$  Pa 以下であった。蒸発源には、純度 99.99% の銅とインジウムをそれぞれ Mo ポート上にのせたものを用い、抵抗加熱法によって蒸発させた。蒸着量および成膜速度は水晶振動子型膜厚計によって測定した。

成膜速度は全ての実験において、銅、インジウムとも 0.2 nm/s とし、数 10～数 100 nm 蒸着したサンプルに対して各測定を行った。基板としては、XPS 測定用には Corning 7059 ガラスを、また ATR 測定用としては BK-7 ガラスプリズムを用いた。

## 3 XPS による深さ方向分析

XPS 測定には、基板温度 100℃において、表 1 のような順序で重ね蒸着した膜を用いた。銅とインジウムの蒸着量は、原子数の比が 1 : 1 になるように定めた。ガラス基板上に直接インジウムを蒸着すると、電気的に不連続な膜となり、電子分光の際に帯電の効果を生じてしまうため、試料 2 においては最初に銅を少量蒸着している。

表 1: 重ね蒸着の順序

	試料 1	試料 2
第 1 層	Cu 20nm	Cu 5nm
第 2 層	In 35nm	In 35nm
第 3 層		In 15nm

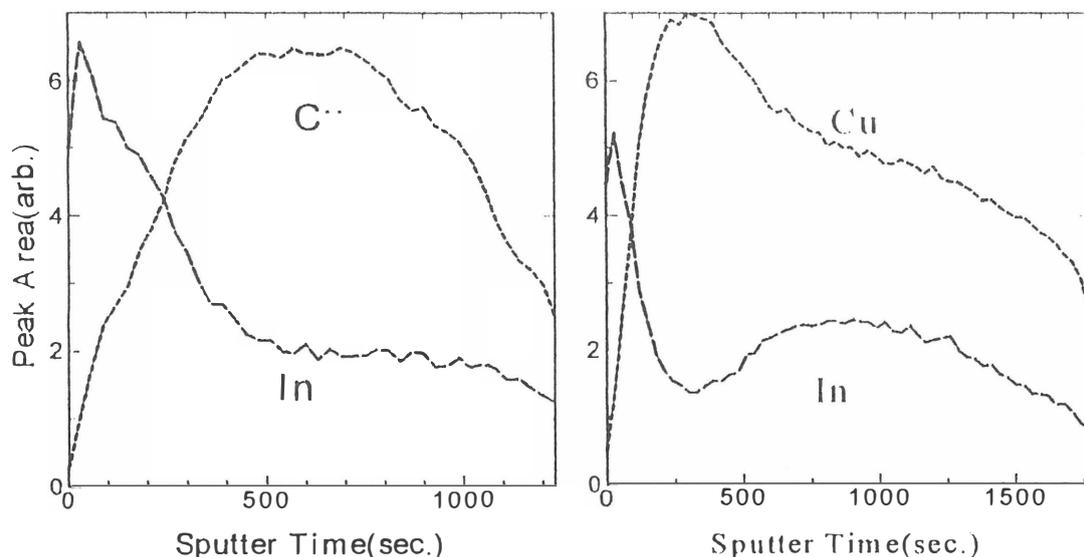


図 1: 銅-インジウム重ね蒸着膜の深さ方向依存性 左:試料 1、右:試料 2

このようにして作製した膜を、蒸着装置から取り出して一時間以内に X 線光電子分光装置に持ち込み、3 keV のアルゴンイオン (イオン電流密度  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) でスパッタしながら Cu 2p<sub>3/2</sub> (BE(Binding Energy) = 933eV) と In 3d<sub>5/2</sub> (BE = 493eV) のピークを観察した。X 線源には Mg の K $\alpha$

線( $h\nu = 1254\text{eV}$ )を用いた。

図1に、銅、インジウム各ピーク面積のスパッタ時間に対する依存性を示した。測定されたスペクトルデータには標準的なデータフィッティングを行い、その結果得られたピーク面積を縦軸に示してある。蒸着順序と組成の深さ方向分布には、ある程度の相関が見られるが、インジウムが銅層の内部にまで入り込んでいるようすが見られる。

また、インジウムの上に銅を後から蒸着させた試料2において、インジウムの表面への偏析が見られた。このことは、インジウムの低い表面エネルギーによるものと考えている。試料は一度大気にさらしたため、表面付近におけるインジウムのピークには、酸化によるピーク形状の変化が観察されており、インジウムの酸化反応が偏析を起こしている原因になっていることも考えられる。

銅とインジウムのピーク面積と、実験的に得られている感度係数[2]とを用いて、銅とインジウムの原子数比を見積もると、基板に近く、組成が一定になった領域では、 $\text{Cu/In} = 2\sim 3$ 程度であった。これは、重ね蒸着した膜において、X線回折で $\text{Cu}_3\text{In}_4$ の構造に対するピークが得られていることと対応している。

#### 4 ATR法による表面粗さの評価

金属膜と空気との界面に存在する表面プラズモンを、プリズムによって外部励起光と結合させ、励起光の反射率が減少する様子を入射角に対して調べる方法を、全反射減衰法(ATR法)という[3]。この手法は金属膜表面の誘電率や構造の変化に対して敏感であり、今回はこの方法を、銅の上にインジウムを重ね蒸着した膜の表面構造を調べるために用いた。

直接ガラス上に蒸着したインジウムは、島状構造を反映して曇りガラスのような反射を示すが、銅を下地層に蒸着しておくことで、ある程度の厚さまでは鏡面反射を示すようになる。右図は、ガラスプリズム上に銅を5nm蒸着し、さらにその上に異なる膜厚のインジウムを蒸着した場合のATRスペクトルを示したものである。

これらのスペクトルに対して、一様誘電率、一様膜厚の中間層を含む3層構造を仮定したデータフィッティングを行った。In膜厚が40nm以下の膜においては、モデル曲線と実験スペクトルとの一致は良好であり、フィッティングから得られる膜の複素誘電率も $\epsilon \sim -20 - 10i$ 程度と、偏光解析などから得られているインジウムの誘電率に近い値が得られた。

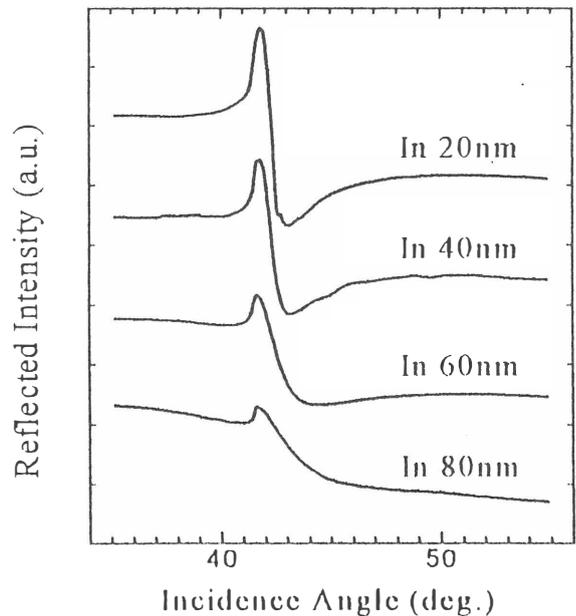
これに対して、膜厚が60nmを越えるようになると、フィッティング曲線の一致、フィッティングパラメータの確定度とも著しく劣化した。これは、60nm以上の膜厚ではインジウムの表面粗さが増加し、今回のモデルにおいての一様膜厚の仮定が成立しなくなったためと考えている。

#### 5 まとめ

銅とインジウムの重ね蒸着膜のふるまいは、表面張力が高く、表面層での自由エネルギーが小さいインジウムの特性から理解できるが、表面への析出や、表面粗さの増加における具体的なメカニズムについては、今後の課題としたい。

#### 参考文献

- [1] J.Szot and U.Prinz : J. Appl. Phys., **66**, 6077 (1989)
- [2] C.D.Wagner, et al. : Surf. Interface Anal., **2**, 222 (1980)
- [3] V.M.Agranovich and D.L.Mills(ed.): "Surface Polaritons", North-Holland (1982)



PL法によるCuInSe<sub>2</sub>エピタキシャル薄膜の評価

電子技術総合研究所 仁木栄、牧田雄之助、山田昭政

## 1. はじめに

CuInSe<sub>2</sub>(CIS)ベースのカルコパイライト半導体は、その優れた材料特性（吸収係数大、耐環境性等）のために薄膜太陽電池用材料として期待が大きい。最近ではCISやGa、Sも含めた四元系の薄膜成長技術の向上によって真性変換効率は16.9%まで向上している<sup>1)</sup>。しかしながら、これらの材料の物性はというと、いまだに欠陥の正確な同定さえできていないのが現状である。CISベースの太陽電池の高効率化、高性能化、モジュール化を目指すには、太陽電池特性に影響を与える物性定数の抽出と正確な同定を行い、それに基づいて精密な材料制御法を確立していくことが不可欠である。

CISの材料物性を決定しているといわれている欠陥についてはこれまでも様々な評価方法を用いて検討が行われているが、その解釈はいまだ統一されていない。この原因としては、1) 生成される欠陥の種類がCIS作製技術によって異なる。2) 粒界や異相による影響と真性欠陥によるものとの分離ができていない。などが考えられる。さらに、欠陥の評価に最も良く使われているPL法についても、3) ピークエネルギーや強度が測定条件（励起強度、試料温度等）に依存するため、実験データの比較が難しい。4) 発光のピークがブロードでピーク同士が重なりあっているため各ピークごとの振る舞いを分離して評価するのが難しい。などの理由から信頼性の高いデータは得られていない。

本研究では材料固有な欠陥のみを抽出・評価することを目的に、MBE法によりCISエピタキシャル薄膜を成長し、CIS薄膜における輻射再結合過程をPL法により評価した。

## 2. 実験条件

原料としてIn(7N)、Cu(7N)、Se(6N)を用いた固体ソースMBE法によりCISエピタキシャル薄膜をGaAs(001)基板上に成長した。基板温度は $T_s=350\sim 550^\circ\text{C}$ で、Cu/In比の制御は主にInセルの温度を変えることで行っている。高エネルギー反射電子線回折法(RHEED)による解析により、すべての基板温度でカルコパイライト構造を持つエピ膜の成長が確認されている。膜の組成はEPMA法で決定している。

PL法には励起源としてアルゴンイオンレーザ(514.5nm)、検出器には液体窒素冷却のGeディテクタを用いている。試料温度は通常2Kであり、温度可変のPLにはフロー型のクライオスタットを使用している。

## 3. 結果及び考察

図1に $T_s=450^\circ\text{C}$ で成長したCISのPLスペクトルを示す。バンド端付近の発光も含めて多数のピークが観測されたことがわかる。また、ピークの半値幅が十分小さいためピーク同士の重なりも小さい。ピークの発光線強度の励起光強度依存及び温度依存の実験からフォノンレプリカを実験的に同定することができた。ピークaはエキシトンに起因する発光、ピークcは伝導帯・アクセプタ間の発光、ピークdはドナー・アクセプター間の遷移であると考えられる<sup>2)</sup>。

図2には $T_s=350^\circ\text{C}$ で成長したCISのPLスペクトルの試料温度依存性を示す。図中 $I_{X1}$ で示したピークは他のピークに比較して半値幅が非常に小さく、試料温度が上昇するに伴って発光強度が急激に減少する。それに対し、 $E_x$ はc、dが観測されなくなっても残る。これらのことから $I_{X1}$ はアクセプタに起因する束縛励起子、一方 $E_x$ は自由励起子による発光と考えられる。

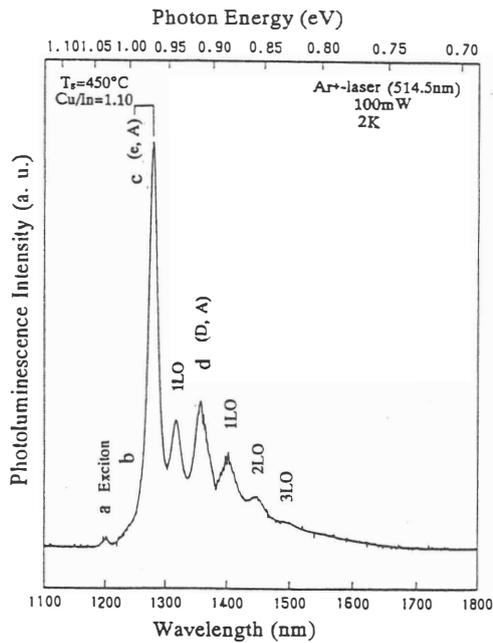


図1 基板温度450℃で成長したCISのエピ膜のPLスペクトル

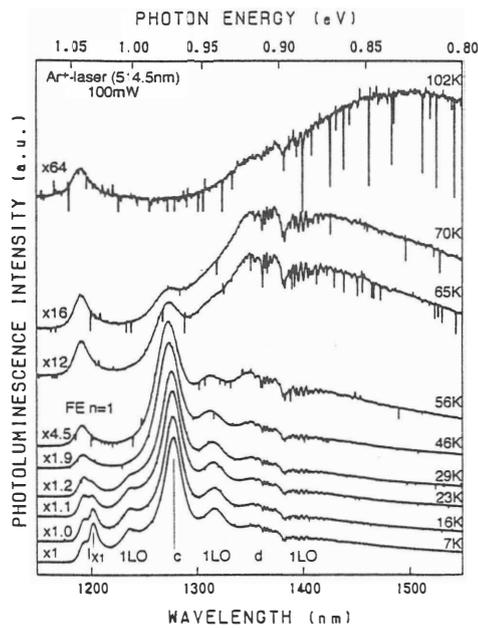


図2 基板温度350℃で成長したCISのPLスペクトルの試料温度依存性

PL法は輻射再結合過程の決定には有用ではあるが、直接的に欠陥の起源を同定できるわけではない。PL法により決定されたドナー、アクセプタ型欠陥の起源を探るためには、成長条件や熱処理の条件を系統的に制御し、そのスペクトルの変化と選択的に生成された欠陥の関係を明らかにしていくとともに、他の欠陥に敏感な評価法による結果も含めて総合的に判定する必要がある。今回は、 $T_g=500^\circ\text{C}$ で成長したCISを真空中でアニールした場合のPL評価を例として示す。図3にはPLスペクトルのアニール温度依存性を示す。アニール温度が $260^\circ\text{C}$ の場合にはスペクトルの変化はあまり見られないが、 $350^\circ\text{C}$ ではcが支配的になり、また半値幅が大きくなる。さらにアニール温度を上昇させるとさらに半値幅が広がり、非常にブロードな発光が現れる。アニール温度が $350^\circ\text{C}$ の場合のPLスペクトルの励起強度依存性を図4に示す。励起強度が最も小さい場合、ピーク以外に短波長側にシヨルダーが観測される。

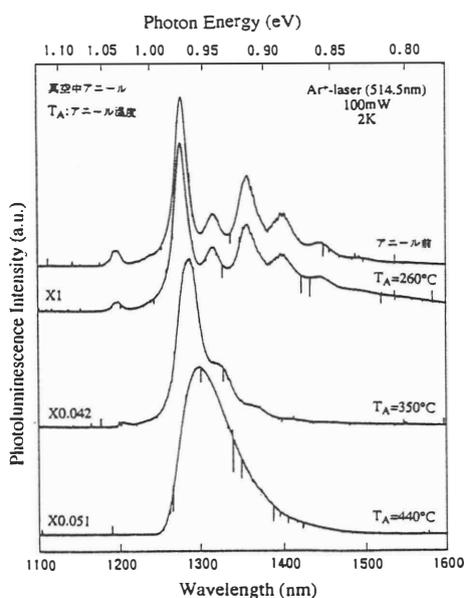


図3 PLスペクトルのアニール温度依存性

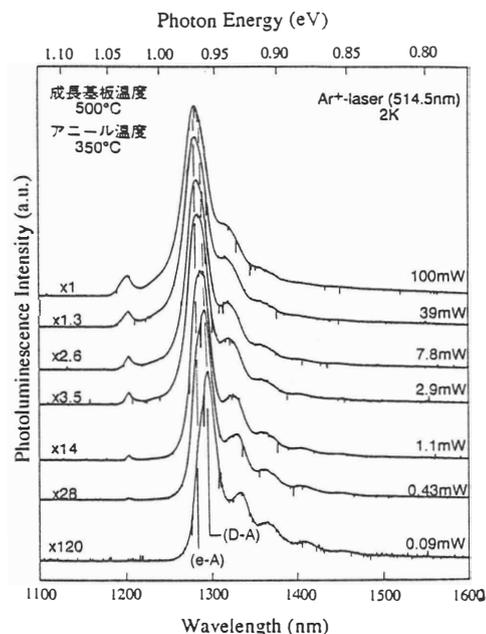


図4 アニール温度が $350^\circ\text{C}$ の場合のPLスペクトルの励起強度依存性

励起強度を上げていくとこのショルダーが大きくなり、支配的になっていく。これはアニール効果により浅いドナー準位が形成され、ドナー・アクセプター発光(D,A)のピークとc(e,A)のピークが重なり合っていることを示す。アニール温度が440°Cの場合のブロードなピークは励起強度の上昇に伴って大きくブルーシフトし、補償効果の大きい半導体における(D,A)発光の振る舞いを示しており、アニール温度の上昇に伴ってドナーが増加していくと考えられる。

#### 4. まとめ

基板/CIS間の2.2%という格子不整合にもかかわらず、MBE法により高品質なエピタキシャルCIS薄膜が成長できたことがPL法による評価で明らかになった。さらに完全性の高いエピ膜を成長するためには、成長条件の最適化、より整合性の高い基板材料の探索などを行っていく必要がある。真空中でのアニールではアニール温度350°C以上で浅いドナー準位が形成されることも明らかになったが、このように系統的にアニール条件やMBE成長条件を変えて選択的に欠陥を制御することで、固有欠陥の同定が可能になると考えられる。

CISにおける発光は通常非常にブロードで、補償効果のためにピークエネルギーが測定条件に大きく依存する。したがって、発光ピークをそのエネルギーのみによって分類することは非常に難しい。このような問題を解決するためには測定条件を標準化するなどして、まず信頼できるデータベースを構築していくことが重要である。

- 1) J. Hedstrom et al., 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1993).
- 2) S. Niki et al., Jpn. J. Appl. Phys. 33 Part II, L500 (1994)

「CuInSe<sub>2</sub>の真性欠陥とその制御」 — バルク単結晶の電気的特性

日大・文理\* 野村重孝、松下裕亮\*、滝沢武男\*

セレン蒸気圧制御下で成長したCuInSe<sub>2</sub>バルク単結晶について、結晶の成長条件と電気的特性の対応付けを行う。また、p型試料において見いだされた、ホール・オーバーシュート特性について報告する。

### 1. 試料作製<sup>1)</sup>

CuInSe<sub>2</sub>バルク単結晶の作製には、横型2ゾーン電気炉を用いた。約40cm長(14φ)の石英管の一端に結晶成長部を、また、他端にセレン蒸気圧制御用のセレン溜部を設ける。結晶成長部に高純度(6N)CuおよびInを、セレン溜部に高純度(6N)Seを真空(~10<sup>-4</sup>Pa)封入する。結晶成長部を約1000°Cに昇温し、Cu-Inの溶体を形成した後、1~数 Torr のセレン蒸気圧下でセレン化しCu-In-Se溶体を作る。温度差法を用い、徐冷により結晶成長させるが、この間、セレン溜部の温度を制御し、セレン蒸気圧制御を行う。

### 2. 結晶作製条件と電気的特性<sup>1)</sup>

1) Cu/In~1, 2) Cu-rich, 3) In-rich の3通りについて、印加セレン蒸気圧を種々変化させ結晶作製を試みた。また、各試料の電気的特性を知るために、Hall効果の温度特性を室温から100Kの範囲で測定した。

Fig.1 に、Cu/In~1 および Cu-richタイプの試料について抵抗率、ホール係数、およびホール移動度の温度特性を示す。従来のノーマル・フリージング法により作製した結晶では、仕込みが化学量論組成のものはSe不足のためn型伝導となり易いが、セレン蒸気圧制御を行った場合は、全てp型となる。まず、Cu/In~1 においては、印加セレン蒸気圧  $P_{Se} \leq 50$  Torrと低い場合は、Fig.1 に示すような heavily-doped の特性を示し、結晶性も良いとは言えないが、 $P_{Se} \sim 200$  Torr の試料では、キャリアの移動度も比較的高く、良質なp型結晶を得られる。

次に、Cu-rich の場合は、ノーマル・フリージング法で作製したのも、セレン蒸気圧制御下で作製したのも同じくp型となるが、Hall特性の違いから、アクセプタのオリジンが異なると考えられる。また、このタイプでは、印加セレン蒸気圧の大きさが電気的特性に与える影響は、Cu/In~1 のタイプに比べて少ない。

Fig.2 に、In-rich の場合の電気的特性を示す。ノーマル・フリージング法で作製した試料は全てn型で、Inの過剰量を増すにしたがって低抵抗となる。これに対して、セレ

ン蒸気圧制御下で作製したものは、全てp型で、In過剰量を増加するにしたがってアクセプタを補償することにより抵抗率が増加する。

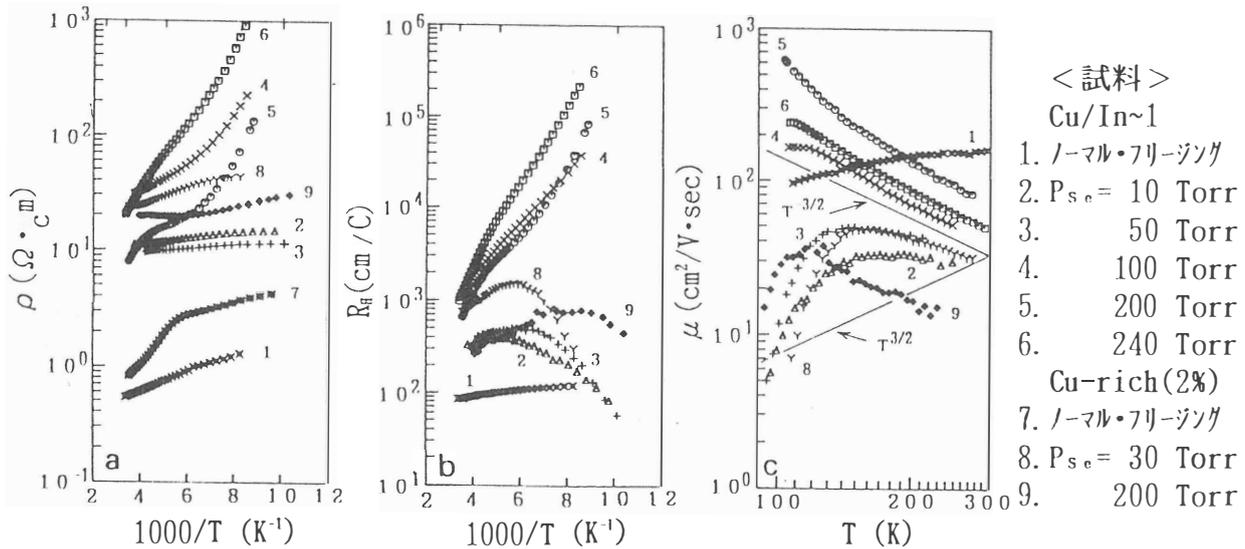


Fig. 1 Cu/In~1 および Cu-richタイプの試料における (a)電気抵抗率 $\rho$ 、(b)ホール係数 $R_H$ 、(c)ホール移動度 $\mu$ の温度特性

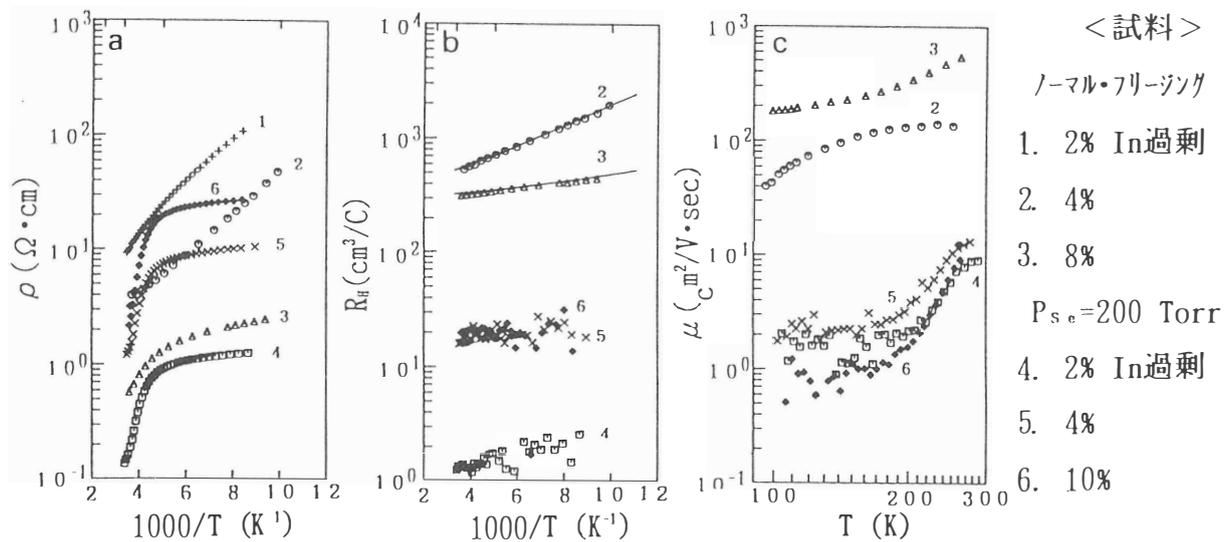


Fig. 2 In-richタイプの試料における (a) 電気抵抗率 $\rho$ 、(b) ホール係数 $R_H$ 、(c) ホール移動度 $\mu$ の温度特性

### 3. p型試料におけるホール・オーバーシュート特性<sup>2)</sup>

ホール効果測定を更に~15 Kの低温まで行くと、p型試料において Fig. 3 に示すようなホール・オーバーシュートが見られ、低温において伝導型がpからnへと変化する。こうした補償型のホール係数 $R_H$ は、次式で与えられる。

$$R_H = \frac{\gamma (p \mu_p^2 - n \mu_n^2)}{e (p \mu_p + n \mu_n)^2} = \frac{\gamma (p - n b^2)}{e (p + n b)^2}, \quad b \equiv \mu_n / \mu_p \quad (1)$$

ここで、

$$p = N_A^- = \frac{N_A}{1 + 2 \exp(\Delta E_A / kT)}, \quad (2)$$

$$n = N_D, \quad (3)$$

$$b = \mu_n / \mu_p \sim T^{-\eta} \quad (4)$$

$N_A$  : アセプタ密度

$N_D$  : ドナー密度

$\Delta E_A$  : アセプタ活性化エネルギー

と仮定することにより Fig. 3 に示すようにフィッティングが可能である。Table 1 に各試料のフィッティング・パラメータ ( $E_A, N_A, N_D, \eta$ ) を示す。この結果からCu/In~1タイプ (A1~A5) のp型試料における (印加セレン蒸気圧の違いにより生ずる) 特性の違いは、主に補償ドナー密度の違いによることがわかる。

これに対して、In-rich タイプの試料では、Fig. 3 の C1 で表す特性のように低温側で右上がりとなる。この場合は、

$$n = N_D^+ = \frac{N_D}{1 + 2 \exp(\Delta E_D / kT)}, \quad (5) \quad \Delta E_D : \text{ドナー活性化エネルギー}$$

としてフィッティング可能で、 $\Delta E_D = 10 \text{ meV}$  程度が典型である。

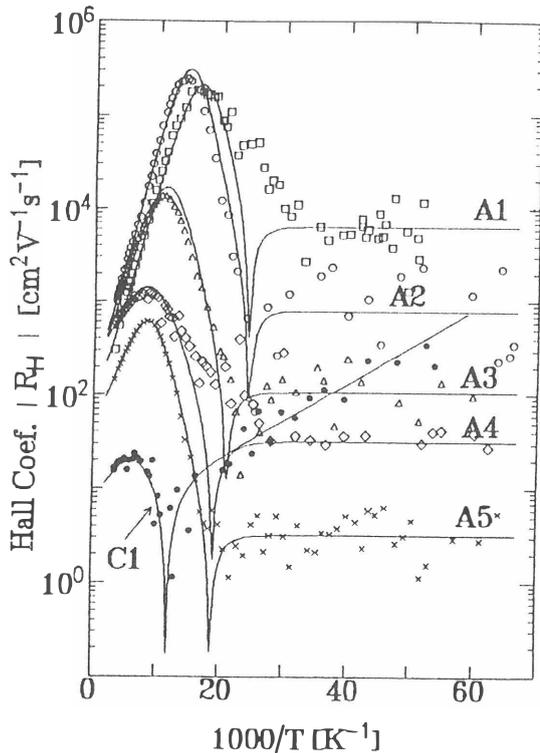


Fig. 3 Cu/In~1 (A1~A5) および In-rich (C1) タイプの p 型試料のホール・オーバーシュート特性

Table 1 試料のフィッティング・パラメータ一覧

Sample	$E_A$ (meV)	$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	$N_D$ (cm <sup>-3</sup> )	$\eta$
A1	48	$2 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{15}$	1.20
A2	52	$1 \times 10^{17}$	$8 \times 10^{15}$	1.75
A3	45	$1 \times 10^{17}$	$6 \times 10^{16}$	1.45
A4	40	$4 \times 10^{17}$	$2 \times 10^{18}$	1.40
A5	32	$8 \times 10^{16}$	$2 \times 10^{17}$	1.10
C1	28	$3 \times 10^{18}$	$4 \times 10^{18}$	1.55

参考文献 1) S. Nomura and T. Takizawa: J. Cryst. Growth 128 (1993) 659.

2) S. Nomura, J. Itoh and T. Takizawa: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) Suppl. 32-3, p. 97.

# CuInSe<sub>2</sub>単結晶のESRおよび赤外吸収による評価

西川伸之、新里健、坂本隆夫、I. Aksenov\*、佐藤勝昭、中西久幸\*\*  
(農工大、理研\*、東理大理工\*\*)

## 1. はじめに

CuInSe<sub>2</sub>は薄膜太陽電池材料として盛んに研究が進められているが、その物性は必ずしも十分に解明されているとはいえない。そこで、我々はストイキオメトリからのずれで何が変化するかを調べるために、ノーマルフリージング法で作製したCuInSe<sub>2</sub>単結晶について、アニール雰囲気の違いによる伝導型、抵抗率、組成比の変化をESRおよびFTIRによって評価した。

## 2. 実験方法

サンプルはノーマルフリージング法(東理大理工)で作製したCuInSe<sub>2</sub>単結晶を用いた。アニールは長さ20cm、内径0.8cmのシリカサンプルに封入し、真空、Cu蒸気、Se蒸気で行い、条件はCuAlS<sub>2</sub>の場合を参考にし、十分結晶内部まで拡散するように650°C、48hとした。また、アニール後は急冷し、プロメタでエッチングした後に研磨した。アニール雰囲気による、伝導型、抵抗率、組成比の変化をそれぞれ、ホットプローブ法、四端子法、EPMA法で測定した。但し、EPMAの測定は半定量分析である。ESR装置は日本電子のJES-RF2X、Xバンドスペクトロメーターを用い、測定温度は4.2K、マイクロ波のパワーは5mWに固定した。また、光励起ESRの励起光源にはYAGレーザ(1.06μm)を用い、装置前面から照射した。赤外吸収スペクトルはBOMEN-100、FTIRスペクトロメーターを用い、室温で測定を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 アニールによる物性値の違い

表1にアニール雰囲気の違いによる、伝導型、抵抗率、組成比の変化を示す。伝導型は真空アニール、Cu雰囲気アニールをすることによってp型からn型へと変わっている。また、抵抗率はCu雰囲気アニールしたときのみ、大きく変化している。組成比については、それぞれの雰囲気を用いた、元素の原子比率が大きくなっているが、傾向としてはアニールによってCu、Seが減少していると思われる。

### 3.2 ESRによる不純物、点欠陥の評価

次にこれらの変化を不純物および点欠陥の立場から評価するためにESRを測定した。図1にアニール雰囲気の違いによるESRスペクトルを示す。as-grownおよびCu、Se雰囲気アニールのESRスペクトルにおいては150mT(g≒5)付近にブロードで異方性を持つ、信号が検出されている。これはBardleben<sup>1)</sup>らの報告よりFe<sup>3+</sup>の複合欠陥による信号と思われる。また、真空およびCu雰囲気アニールでは20mT(g≒20)付近に極めて異方性のある信号が検出されている。この信号をA信号と名付ける。次に真空およびSe雰囲気アニールでは320mT(g≒2)付近に等方的な信号が検出され(B信号)、さらに真空アニールではそれに加えて2つの極めて線幅の狭い(g≒1mT)、等方的な信号(CおよびD信号)が検出されている。(図2)

#### 3.2.1 A信号

この信号は真空およびCu雰囲気アニールで検出される。極めて異方性を持ち、大きなg値を持つことから、ノンクラマースイオンによる信号ではないかと推測される。また、Fe<sup>3+</sup>の信号がas-grownのサンプルより減少していることから、A信号はノンクラマースイオンであるFe<sup>2+</sup>の信号と考えるのが妥当である。そこでKaufmann<sup>2)</sup>らと同じ方法でcubic field splitting parameter (a値)を求めると、真空アニールでa=0.31cm<sup>-1</sup>、Cu雰囲気アニールでa=0.32cm<sup>-1</sup>となり、これはCuAlS<sub>2</sub>:Fe<sup>2+</sup>のa=0.45cm<sup>-1</sup>とよく一致していることが分かる。また、真空およびCu雰囲気アニールでは伝導型がn型に変化することも考慮して、A信号はアニールによって、フェルミレベルが上昇してFeのデマーケーションレベルを越えることによって、Fe<sup>3+</sup>がFe<sup>2+</sup>に変化し検出されたものと思われる。

次に光励起による効果を見ると、真空アニールでは変化せず、Cu雰囲気アニールでは励起前に比べて励起後にはA信号は減少した。また、励起時間に依存性はなく、励起光を切った後ではA信号はすぐに励起前と同じ大きさとなった。このことから、真空アニールに比べ、Cu雰囲気アニールのものはフェルミレベルがFeのデマーケーションレベルの近傍にあると推測できる。このことはCu雰囲気アニールしたサンプルが抵抗率が高いことを支持している。

### 3. 2. 2 BおよびC、D信号

B信号は真空およびSe雰囲気アニールのサンプルに検出される。この信号は磁場との角度に対してほぼ等方的であり、そのg値は真空アニールでは $g = 2.155$ 、Se雰囲気アニールでは $g = 2.160$ であった。このg値が自由電子のg値( $g_e = 2.0023$ )より大きく、等方的であることから、ある対称性の良いサイトに捕らわれたホールの信号ではないかと推測される。また、真空およびSe雰囲気アニールのサンプルはどちらも、E PMAの結果からCu不足であるため、B信号はCu空孔に捕らわれたホールによる信号であると思われる。また、測定されたg値はSchwab<sup>3)</sup>、Gupta<sup>4)</sup>らの報告によるg値( $g = 2.169$ 、 $g = 2.164$ )ともよく一致しており、この値はSeのspin軌道結合定数から概算した、平均したg値に矛盾しない。

C信号、D信号については真空アニールのみ検出される。それぞれのg値はC信号で $g = 2.023$ 、D信号で $g = 2.002$ であり、自由電子のg値に近い値をとっている。また、等方的であり、極めて線幅の狭いことから、ドナーに捕らわれた電子による信号が提案される。このサンプルはIn過剰でSe不足なので考えられるドナー準位としては、 $In_{Cu}$ 、 $In_i$ 、 $V_{Se}$ などが挙げられる。C信号については検討中であるが、D信号については同様な信号がGupta<sup>4)</sup>らによって報告されており( $g = 2.003$ )、 $In_{Cu}$ による信号であると思われる。

### 3. 3 FTIRによる赤外吸収スペクトル

図. 3にアニール雰囲気の違いによる赤外吸収スペクトルを示す。as-grown、真空およびSe雰囲気アニールのサンプルについては、低エネルギー側に向かって増大する吸収が見られる。この吸収はドルーデの自由電子吸収の式を用いてほぼフィットできることがわかった。その様子を図. 4に示す。これよりp型サンプル(as-grown、Se雰囲気アニール)はホールの自由キャリア吸収がみられ、n型のサンプル(真空アニール)は電子の自由キャリア吸収がみられていることが分かる。このことはそれぞれのサンプルの抵抗率が低いことを支持している。また、Cu雰囲気アニール(n型)ではこれらの吸収がみられないが、これはサンプルの抵抗率が高いことと矛盾しない。

また、as-grown、Se雰囲気アニールのサンプルでは $0.25\text{ eV}$  ( $2000\text{ cm}^{-1}$ )付近にピークがみられ、これはShay<sup>5)</sup>らの報告する価電子帯のspin軌道分裂( $0.23\text{ eV}$ )の大きさに一致することから、価電子帯内のサブバンド間の遷移であると考えられる。図. 5にas-grownサンプルと真空アニールのサンプルにおける実測値と自由電子吸収の式で近似した値との差のスペクトルを示す。n型サンプル(真空およびCu雰囲気アニール)にはこの赤外吸収帯はみられない。このことは、 $0.25\text{ eV}$ の赤外吸収帯が価電子帯内の遷移であることを支持している。さらに、図より真空アニール後にはアニール前に比べてブロードな吸収帯がみられる。これは、ヨウ素輸送法で作製したFeドープCuInSe<sub>2</sub>単結晶と同様な傾向を示しており、我々はこの吸収帯はESRの結果と同様に真空アニールによって、フェルミレベルが上昇し、Feのデマーケーションレベルを越えた結果現れたFe<sup>2+</sup>の吸収と考えている。

### 3. 4 バンドモデル図によるまとめ

最後にこれらの実験結果をバンドモデル図(図. 6)を用いてまとめる。

as-grownのサンプルはp型で抵抗率は低く、組成比はCu過剰であった。また、ESRではFe<sup>3+</sup>の信号が検出され、赤外吸収において価電子帯内遷移、自由電子吸収が測定された。このことからフェルミレベルは、価電子帯内にあると考えられる。

真空アニールのサンプルはn型で抵抗率は低く、組成比はIn過剰、Se不足であった。ESRにおいては、Fe<sup>2+</sup>の信号およびアクセプタである $V_{Cu}$ 、ドナーである $In_{Cu}$ のような真性欠陥の信号が検出された。赤外吸収では価電子帯内遷移はみられず、自由電子吸収およびFe<sup>2+</sup>と思われる吸収帯が観測された。このことよりフェルミレベルは伝導帯内にあると考えられる。

Cu雰囲気アニールのサンプルはn型で抵抗率は高く、組成比はCu過剰、Se不足であった。ESRにおいては、Fe<sup>3+</sup>およびFe<sup>2+</sup>の信号が観測された。さらにFe<sup>2+</sup>の信号は光励起ESRによって容易に減少した。赤外吸収では価電子帯内遷移、自由電子吸収はみられなかった。このことよりフェルミレベルはバンドギャップ内のFeのデマーケーションレベルの近傍にあると考えられる。

Se雰囲気アニールのサンプルはp型で抵抗率は低く、組成比はIn過剰、Se過剰であった。ESRにおいては、Fe<sup>3+</sup>およびアクセプタである $V_{Cu}$ による信号が検出された。赤外吸収では価電子帯内遷移、自由電子吸収どちらも観測された。このことからフェルミレベルは価電子帯内にあると考えられる。

#### 4. まとめ

CuInSe<sub>2</sub>単結晶のストイキオメトリからのずれによって、何がかわるかを調べるために、真空、Cu雰囲気、Se雰囲気でアニールを行った。そして、アニール雰囲気の違いによる、伝導型、抵抗率、組成比の変化をESR信号およびFTIRスペクトルの測定において評価した。その結果、フェルミレベルの移動により、ESR、FTIRの結果を矛盾なく説明することができた。

表1 結晶成長の環境、種類中、組成比の変化

結晶種	as-grown	vac.	Cu	Se
伝導型	p	n	n	p
抵抗率 (Ωcm)	10 <sup>11</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>11</sup>
Cu/In	>1	<1	>1	<1
(Cu+In)/Se	>1	>1	>1	<1

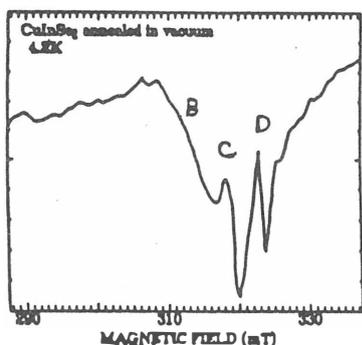


図2 BおよびC, D信号拡大図

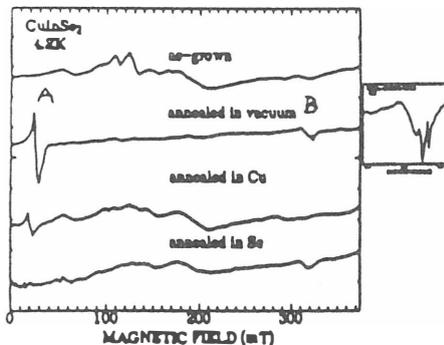


図1 アニール雰囲気によるESRの変化

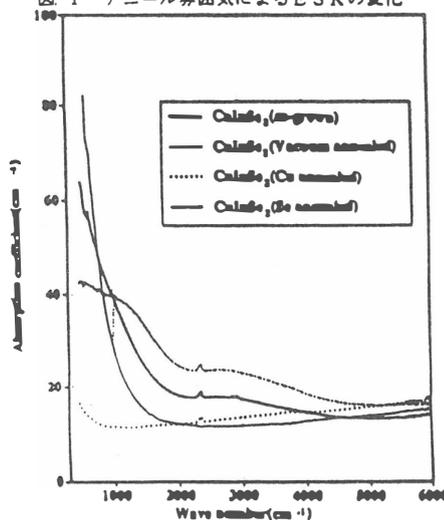


図3 アニール雰囲気による赤外吸収の変化

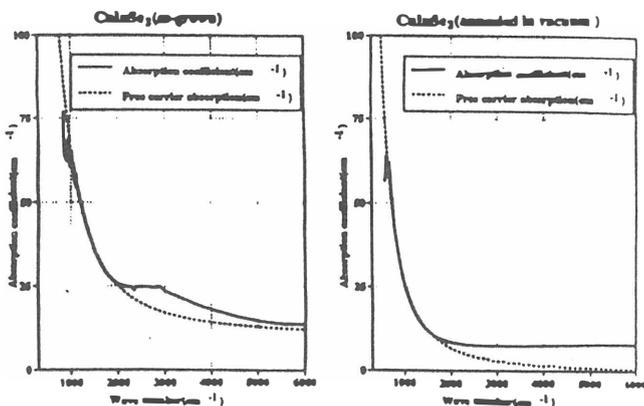


図4 自由キャリア吸収と理論値

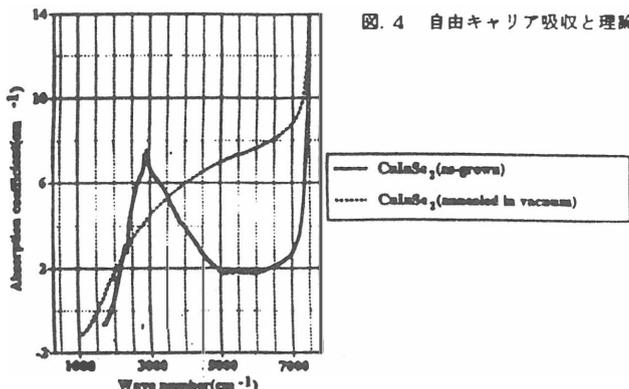


図5 赤外吸収における実測値と理論値の差

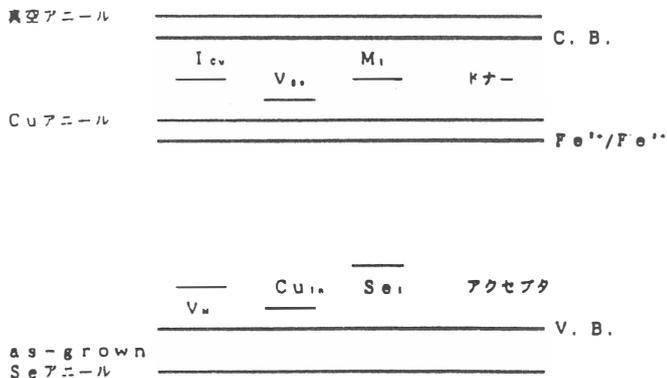


図6 CuInSe<sub>2</sub>のバンドモデル図

#### 参考文献

- 1) H.D von Bardeleben et.al. Phys. Rev. B21 (1980) 1757.
- 2) U.Kaufmann et.al. Sol. Stat. Comm. 19 (1976) 213.
- 3) C.Schwab et.al. J. Phys. C 15 (1982) 4671.
- 4) S.K.Gupta et.al. Solar Energy Mater. 22 (1991) 303.
- 5) J.L.Shay et.al. Phys. Rev. B7 (1973) 4485.

# EPMAによるCIS薄膜の組成分析方法と問題点

高知大学理学部 刈谷 哲也

## 1. はじめに

電子プローブX線マイクロアナライザ (EPMAと表記) の特長をあげれば: 試料を非破壊的に分析できること: 分析の範囲が $\mu\text{m}$ 程度: 定量分析精度と確度が高い: などがある。最近の装置は高機能化によりデータ収集などにおける使用者の操作上の負担は軽くなっている。また、この装置は原理的に走査型電子顕微鏡と共通の部分を含むため、商業的に供給されている装置では走査型電子顕微鏡としての使用もできるようになっている。それゆえ、試料の分析している箇所を画像として観察することもできる。

装置は高機能ゆえにブラックボックス化していて、供与されているプログラムのもとでの動作しかできない。そのため、使用者が特殊な仕事を組み込むことは事実上ほとんど許されない。

EPMAは現在いろいろの分野で固体の表面の組成分析に用いられている。定量分析に関しても技術的にはほぼ確立されているが、原則として試料は一様な物質で分析される面は滑らかな平面であることを前提にしている。

半導体の分野では、例えば化合物半導体混晶の組成比やその $\mu\text{m}$ より大きい規模の組成変動などの観測に用いられてきた。しかし、対象が薄膜や多層膜、あるいは微小物となると、原理的に (特に定量分析では) 対応の限界がある。通常の場合、その限界は後述のように数 $\mu\text{m}$ 程度である。

それに対し、表題の $\text{CuInSe}_2$  (CISと表記) 薄膜は膜厚が $1\mu\text{m}$ 程度またはそれ以下である。従って、通常のEPMA分析の条件では正確な定量分析は困難と考えられるものである。また、この試料群は表面に細胞状の組織があり、表面は平滑ではない。膜が薄いことから、これを研磨などにより平滑化することも困難である。この点でも定量分析の前提条件からはずれている。

そのような試料に対応できるか否かは、システム (それ自体は変更できない) に許容されるような動作条件の有無にかかっている。ここでは、加速電圧を通常より低く設定して、CIS近傍組成の膜厚 $0.5\mu\text{m}$ 程度まで定量分析ができた。

## 2. 原理

E P M Aにおいては、電子銃から射出された電子は電磁レンズによって試料表面の1点(10 nm程度の広がり)に収束される。電子は原子との衝突により散乱され、エネルギーを失いながら試料中に進入する。衝突の際に電子が原子を励起するに足るエネルギーを保有していれば、その元素の特性X線の放射が生じる。その特性X線を捕捉して定性、定量分析がなされる。

試料表面より深い位置ほど、到達する電子の数とエネルギーは減少するから、X線の発生量は減少する。それゆえ、特性X線の発生する範囲は事実上、表面からある深さまでに限定される。横方向でも同様に、電子の収束点の周りのある範囲がX線の発生領域となる。従って、電子の収束点の周りの、ある範囲がX線の発生領域となる。その範囲は試料の物質と加速電圧により定まる(同じ物質なら加速電圧が大きいほど大)。これがE P M A分析の空間分解能を支配する。

E P M Aの定量分析においては、試料は上述の範囲を包含する大きさが前提である。X線発生領域の大きさは、通常の動作条件では、多くの場合数 $\mu\text{m}$ 以上でしかし、加速電圧を小さくすれば、X線発生領域は小さくなるはずである。一方、発生した特性X線は吸収を受けて減衰しながら試料を通過して表面から出てくるので、試料の深いところで発生したもののほど寄与が少ない。従って、この面からも、分析対象になる深さが制限される。一般的には波長が大きいほど吸収が大であり、結果として分析深さが小さくなる。上で述べた、加速電圧を小さくすることは、発生する特性X線もエネルギーの小さい(長波長)であることを意味するので、この点でも分析領域を小さくするという目的に整合する。

よって、加速電圧を小さくすることによって、事実上厚い試料として定量分析ができる厚さを小さくすることができると考えられる。しかし、一つの分析線に着目すると、多くの場合に、加速電圧を小さくする(ビーム電流は一定とする)に伴い、その強度は急激に減少する。そのために分析精度が低下するので、必要以上の電圧減少は望ましくない。それゆえ、最適の電圧を検討する必要がある。

## 3. 加速電圧の策定

分析に用いる各元素の特性X線(分析線)を $\text{CuL}\alpha$ ,  $\text{InL}\alpha$ ,  $\text{SeL}\alpha$ とする。一般に同じ物質、同じ計測条件のもとでは、分析線の強度は膜厚0から初

期には急勾配で立ち上がり、膜厚の増加とともに次第に勾配を減じ、ある値に限りなく近づく〔その極限值が当該元素の濃度に関係；定量分析はそれに基づく〕。

元素  $i$  の分析線強度  $I_i$  と膜厚  $t$  の関係を式(1)で示す。ここで、 $\Phi$  は発生関数とよばれる関数で、試料の密度、 $x$ 、加速電圧、分析線の臨界加速電圧、試料の平均原子量、平均原子番号により定まる。また、 $\rho_i$  は試料中の元素  $i$  の密度、 $\mu$  は分析線に対する試料の線吸収係数、 $x$  は試料表面からの深さ、 $\Psi$  は X 線の取り出し角である。

$$I_i = \text{const} \int_0^t \Phi \rho_i \exp(-\mu x \cos^2 \Psi) dx \quad (1)$$

いま、その分析線の強度が極限值の 99.9% に達する膜厚を「充分膜厚」とよぶことにする。式(1)により、加速電圧をパラメータとして、各分析線に関する充分膜厚を求める。

C I S についての計算の結果は、C u L  $\alpha$  線では 7kV で  $0.58 \mu\text{m}$ 、10kV で  $0.81 \mu\text{m}$ 、I n L  $\alpha$  線では 7kV で  $0.47 \mu\text{m}$ 、10kV で  $1.05 \mu\text{m}$ 、S e L  $\alpha$  線では 7kV で  $0.62 \mu\text{m}$ 、10kV で  $0.94 \mu\text{m}$  となった。

この計算結果より、膜厚  $1 \mu\text{m}$  には加速電圧 10kV で対応できると考えられる。また、膜厚  $0.5 \mu\text{m}$  には S e に関して、7kV ではやや不十分であるが、それでも計算上の分析線強度は膜厚  $0.5 \mu\text{m}$  で無限厚の強度の 99% を超えていることから、これ以上の電圧減少による強度低下を勘案して、7kV を用いることにする。

#### 4. 計測

試料は三源蒸着法、セレン化法、または、スプレー法によって作成されたものである（愛媛大学工学部作成）。

試料の表面には細胞状の組織があり、滑らかではないが、そのまま計測する。上述の予測計算に基づき、膜厚  $1 \mu\text{m}$  程度の試料には加速電圧は 10kV、 $0.5 \mu\text{m}$  程度には 7kV を用いる。ビーム電流は  $2.00 \times 10^{-8} \text{A}$ 、X 線計数時間は 10 秒で、原則として試料上では 10 点計測する。試料表面の微小な凹凸による分析線強度のばらつきを平均化するため、プローブ（電子の収束域）直径を  $10 \mu\text{m}$  とする。標準試料は単結晶 C I S である。分光結晶は I n L  $\alpha$  線には P E T、他の分析線には T A P を用いる。

装置は JXA-8600MX (日本電子) である。データ収集と組成計算は内蔵コンピュータのプログラムにより実行される。分析結果はデータ収集の終了後に各測点ごとの質量濃度の値としてプリントされる。

出力された質量濃度のデータを用いて、モル分率の値、試料ごとの10測点の平均値を求める。

## 5. 結果と検討

### (1) 表面の凹凸の影響

各試料の各元素の質量濃度(%)の合計は 100% を下回り、かつその合計値は試料毎にばらついている。それは試料表面の凹凸にもとづく X線の見かけの暗部がプローブの範囲内に含まれているためと考えられる。明部の面積(プローブの面積から暗部の面積を差し引いた値)のプローブ面積に対する比率を「有効面積率」とする。いま、各分析線の有効面積率が共通なら、質量濃度(%)の合計の 100 に対する比は有効面積率に一致することになる。質量濃度の合計が試料の表面の有効面積率を表しているとする、その試料毎のばらつきはそれぞれの試料の表面状態を示していると言える。

有効面積率で各元素の質量濃度の測定値を規格化すれば、真の質量濃度の値が得られることになる。モル分率の計算ではそのような規格化を伴っている。

### (2) 相図

得られた各元素のモル分率の値を、縦軸に  $I_n$  (mol%)、横軸に  $C_u$  (mol%) をとったグラフにプロットする。散布点は2つの直線に沿って分布する。その1つは化学量論組成の C I S の点を含む。他の1つは、化学量論組成の C I S の点より S e 不足側を通る。

## 6. まとめ

膜厚  $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$  程度の C I S でも、加速電圧を  $7 \sim 10\text{kV}$  とし、 $C_u$ ,  $I_n$ , S e の分析線をすべて  $L\alpha$  線とすれば、EPMA によって定量分析ができる。また、試料表面の微細組織の分析線強度への影響は補正できる。

分析結果によると、相図において、化学量論組成の点を通らない系が見られる。

## セレン化法によるCuInGaSe<sub>2</sub>太陽電池の作製と評価

東京工業大学・電気電子工学科

山田 明, 櫛屋 勝巳, 大竹 保年, 清水 彰, 小長井 誠

### 1. はじめに

Cu(InGa)Se<sub>2</sub>(CIGS)の禁制帯幅は, Ga含有量の増加に伴って1.0eV程度から1.7eV程度まで変化する. 高い変換効率を持つ薄膜太陽電池を作製するためには, 太陽光スペクトルに整合した禁制帯幅, 即ち1.4~1.5eVを持つ光吸収層を作製する必要がある.

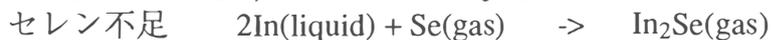
本研究では, 毒性の高いH<sub>2</sub>Seガスに替わり, 真空中でSe蒸気をあてながらプレカーサをセレン化する方法によりCIGSを作製し, プレカーサ中のSe量及びセレン化時のSe量が良質のCIGS薄膜を作製する上で重要であることを見出した. さらに, 得られたCIGS(Ga量25%)を用いて変換効率13.3%のCIGS薄膜太陽電池を作製したので報告する.

### 2. プレカーサ中のSe量の最適化

図1にセレン化時の温度プログラムを示す. 初めに基板温度150~200°CにおいてCu-In-Ga-Se 4元化合物から成るプレカーサを作製し, 次に基板温度を500°Cまで上昇させセレン化を行う. セレン化後は自然冷却させるが, 基板温度400°C程度までSeを照射している. 初めに, このプレカーサ中のSe量の最適化を行った. その結果, プレカーサ中のSe量が30%以下の場合には相分離が認められたものの, Se量が30~40%に粒径の小さなグレインが密に詰まった均一なプレカーサが得られ, プレカーサ中のセレン量はSe量が30~40%が最適であることが明らかとなった.

### 3. セレン化時のSe量の最適化

次に, セレン化時のSe照射量の最適化を行った. 図2にSe圧力に対する組成の変化を示す. 実験は, Gaを添加していない場合の結果である. セレン化時のSe圧力が $6 \times 10^{-6}$ Torr以下の場合及び $3 \times 10^{-5}$ Torr以上の時, 得られたCISはCu-richとなっている. これは, セレン化時のSe量が不足あるいは過剰の場合には, 下記の反応によりIn<sub>2</sub>Seが生成され, これがセレン化時に脱離してしまうためであると考えている.



結果として, ストイキオメトリーに近いCISは, セレン化時のSe圧力 $1 \times 10^{-5}$ Torr付近で得られた.

### 4. 太陽電池特性

以上の実験結果をもとに太陽電池を作製した. バッファ層には溶液成長法によるCdSを約30nm, 窓層にはMOCVD法によるZnOを約2 $\mu$ m堆積している. 図3にGa添加量を変化させて作製したCIGS太陽電池のスペクトル感度を示す. Ga添加に伴い長波長側での立ち上がりが高エネルギー側にシフトしている. これは, バンドギャップの変化に対応したものである. また, Ga添加により長波長側での感度が低下しているが, これは, Ga量が増えるに従い膜質が低下し, 太陽電池接合界面から深い部分で発生したキャリアが有効に収集できなくなったためと考えられる.

図4に, Ga添加量の変化による太陽電池特性の変化を示す. バンドギャップの変化に対応して開放電圧は増加し, 短絡光電流は減少している. 結果として, 最も変化効率が高

い太陽電池はGa添加量25%の時得られた。本来は、Ga添加量70%近傍で太陽光スペクトルにマッチングし、高い変換効率が得られるはずである。これは、Ga添加量に対して開放電圧が上昇するものの、その上昇の割合が理論的に期待される値より低いためである。結果としてCIS太陽電池で12.3%、CIGS太陽電池で13.3%の変換効率が得られた。

### 5. まとめ

以上、本研究により以下に示す結果が得られた。

- 気相セレン化法により、CuInGaSe<sub>2</sub>薄膜を作製し、プレカーサ中及びセレン化時において最適Se量が存在することを示した。
- CuIn<sub>0.75</sub>Ga<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub>を太陽電池吸収層に用いて、変換効率13.3%の太陽電池の作製に成功した。

今後は、更なる基板温度の最適化、具体的にはより高温度におけるセレン化を行い、太陽電池の高効率化を図っていく予定である。

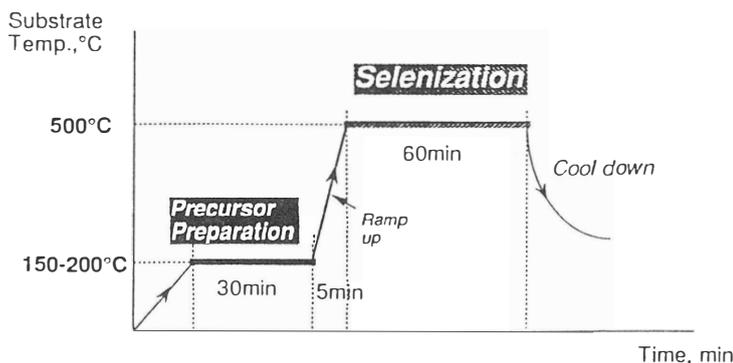


図1 セレン化時の温度プログラム

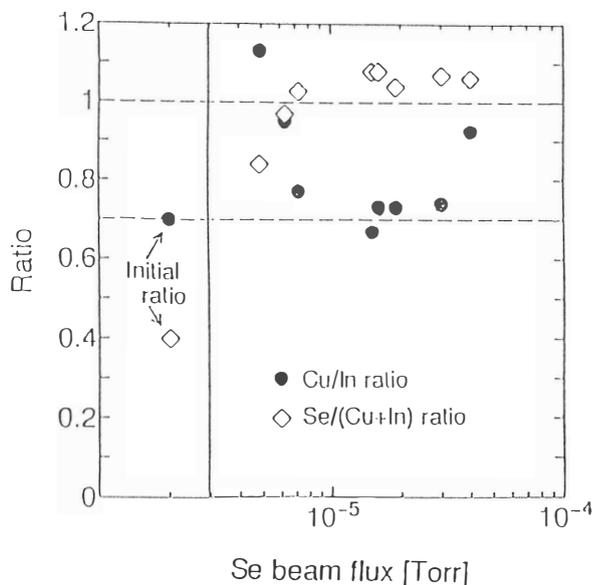


図2 組成比とセレン化時のSe量との関係

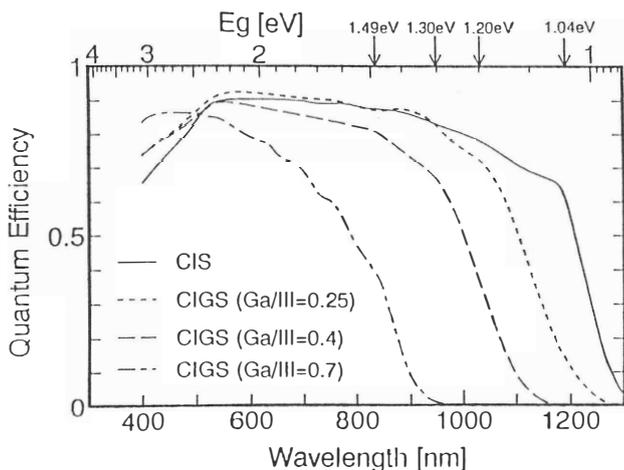


図3 太陽電池の収集スペクトル

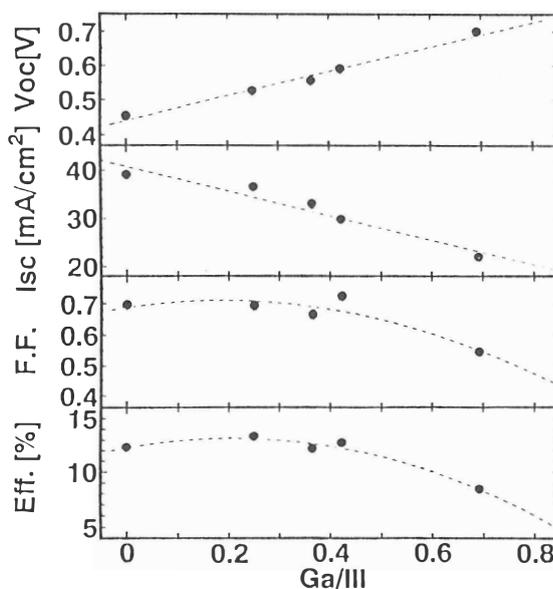


図4 Ga量に対する太陽電池特性

## CuInSe<sub>2</sub>系薄膜太陽電池の作製と評価

松下電器産業株式会社 中央研究所

根上卓之, 小原直樹, 池田光佑, 寺内正治,  
西谷幹彦, 和田隆博, 平尾孝

### 1. はじめに

変換効率の向上を目的とし, CISのバンドギャップを広げるためにGaやSを固溶したCu(InGa)Se<sub>2</sub>やCuIn(SeS)<sub>2</sub>膜の研究が活発に行われている. 最近, このCIGS膜を用いた太陽電池において16%以上の変換効率が報告された<sup>(1)・(2)</sup>. このような4元混晶膜はワイドギャップ化以外の効果も期待されている. 例えば, Mo電極膜との密着性の向上が報告されている<sup>(3)</sup>. 我々は, CIGS膜とCIS膜の結晶性の違いに着目し, セル特性との関連について調べたので報告する. さらに, 高効率化を図るために反射防止用にMgF<sub>2</sub>膜をコートした太陽電池を作製したので, その特性についても述べる.

### 2. Cu(InGa)Se<sub>2</sub>膜の作製と評価

CIGS膜は4元同時蒸着により一層目と2層目にCuリッチとCuプア膜を蒸着するいわゆるBilayer法を用いて作製した. この時, Cu, Ga, Seの蒸着速度は一定とし, Inの蒸着速度を増加させることによりCu/(In+Ga)比を制御した. また, Gaの含有率(Ga/(In+Ga))はGaの蒸着速度により制御した. 基板にはMo膜をコートしたソーダライムガラスを用いた. 得られた膜の膜質についてはEDX, XRD, TEMを用いて調べた. また, 作製したCIS系膜上に, 溶液析出によりCdS膜を, スパッタによりZnO, ITO膜を順次堆積し図1に示すような太陽電池セルを構成し, AM1.5・100mW/cm<sup>2</sup>の光を照射して特性を測定した.

XRDからGaの含有量によらず112ピークが分離していないことが確認された<sup>(4)</sup>. 図2にはEDXにより測定したGa含有率に対する112ピークの回折角の変化を示す. Ga含有率の増加にともない回折角が直線的に大きくなっていることがわかる. 従って, 4元蒸着によりGa含有率を制御した固溶体CIGS膜が得られることがわかる. 図3の(a)と(b)にはそれぞれCISとCIGS膜(Ga/(In+Ga)=0.2)の断面TEM像を示す. 図のT及びVはそれぞれTwinとVoidを示している. CIS膜においては所々にTwinが観測され, 大きなVoidが多数観測されている. これに対し, CIGS膜ではTwinは観測されず, またVoidも少ない. Bilayer法で作製した場合は, CIS膜の方が大きく粒成長していることを報告(各々の粒径はCISで5μm, CIGSで0.5μm)しているが<sup>(5)</sup>, 結晶性はCIGS膜の方が優れていることがわかる. 次に, Gaの含有率に対するセル特性の変化について述べる. Gaの含有率x(=Ga/(In+Ga))の異なる膜を用いた太陽電池の開放電圧V<sub>oc</sub>の変化を図4に示す. 図4の実線はGa含有率xに対するバンドギャップE<sub>g</sub>の変化を示している. V<sub>oc</sub>との変化の関係をわかりやす

くするために破線には ( $E_g - 0.6$ ) の線を示した。Gaの含有率  $x$  に対して  $V_{oc}$  が一様に増加していることがわかる。しかし、 $x = 0.6$  における  $V_{oc}$  が破線より大きく低下していることから、 $E_g$  の変化に対し  $V_{oc}$  が比例して変化しているわけではない。これは、Gaの含有率が増加するとバンドギャップが拡大し  $V_{oc}$  が増加するが、 $x = 0.6$  に増加するとCIGS膜の結晶性が低下し  $V_{oc}$  の増加を阻害するためと考えられる。また、 $x = 0.2$  における  $V_{oc}$  の増加はバンドギャップの拡大だけでなく、図3で示したような結晶性の向上の効果も寄与していると考えられる。

### 3. $MgF_2$ 反射防止膜の作製とセル特性

CIS系太陽電池に用いられる透明導電膜 (ITOあるいは  $ZnO:Al$ ) の屈折率は約2であり、空気との屈折率差による反射率は約10%となる。この反射を低減し、CIS系膜への入射光を増加させることは高効率化にとって重要な課題である。今回、ITO膜上に低屈折率層  $MgF_2$  (屈折率1.39) を堆積し、表面反射率を低減することを試みた。 $MgF_2$  膜は室温にて電子ビーム蒸着により堆積した。膜厚は、太陽光において光子数が最も多い波長範囲  $0.6 \sim 0.7 \mu m$  で反射率が最小となるように設定した。具体的には、 $MgF_2$  膜厚を  $0.11 \mu m$  とした。この時の最小反射率となる波長は  $0.61 \mu m$  である。図5の実線と破線はそれぞれ  $MgF_2$  をコートしたセルとしないセルの分光感度を示す。全波長域において  $MgF_2$  をコートしたセルの量子効率が増加していることがわかる。特に、最小反射率となる波長  $0.6 \mu m$  付近の量子効率の増加率が大きくほぼ設計どおりの特性が得られている。図6には  $MgF_2$  をコートしたセルとコートしていないセルの光照射 ( $AM1.5 \cdot 100 mW/cm^2$ ) 時の電圧-電流特性を示す。 $MgF_2$  をコートすることにより短絡電流  $J_{sc}$  が約6%増加し、変換効率が14.2%から15.2%へと向上した。

### 4. まとめ

CIGS膜太陽電池の膜質とセル特性の関連について調べた。TEMからGaを添加することによりTwinやVoidが減少し結晶性が向上することがわかった。Ga含有率に対するセル特性の変化から、 $V_{oc}$  はGaの添加によるバンドギャップの変化だけでなく、膜の結晶性にも依存していると考えられる。また、 $MgF_2$  膜をコートすると表面反射が低減し  $J_{sc}$  が増加することがわかった。Ga添加による  $V_{oc}$  の増加と  $MgF_2$  コートによる  $J_{sc}$  の増加により変換効率は15.2%に向上した。

今後、Ga含有率を増加した膜 ( $x > 0.5$ ) の結晶性の向上と長波長の量子効率の改善を図り、高効率化を実現していく予定である。

### 謝辞

本研究は通産省工業技術ニューサンシャイン計画の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構から委託され実施したものであり、関係各位に感謝する。

### 参考文献

- (1) J. Hedstrom et al., 23rd IEEE PVSC, p364 (1993).
- (2) A. M. Gabor et al., 12th E. C. PVSEC, p939 (1994).
- (3) C. L. Jensen et al., 23rd IEEE PVSC, p577 (1993).
- (4) 小原 他, 第41回応用物理関係連合講演会, 30p-T-7 (1994).
- (5) 西谷 他, 第4回高効率太陽電池ワークショップ, p9 (1994).

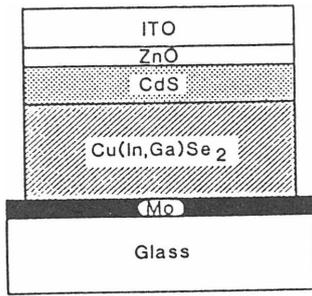


図1 CIGS太陽電池セルの構成

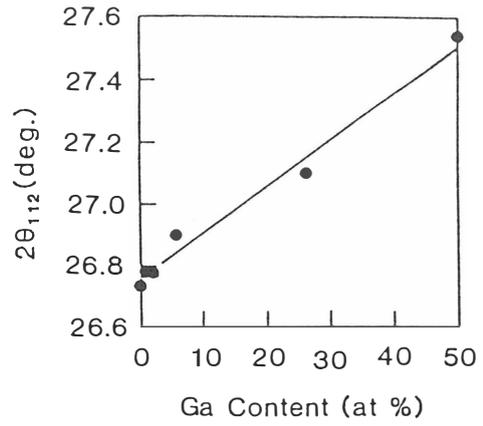


図2 Ga含有率に対する112ピークの回折角の変化

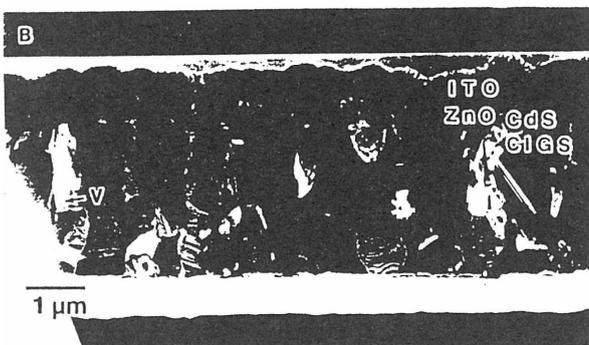
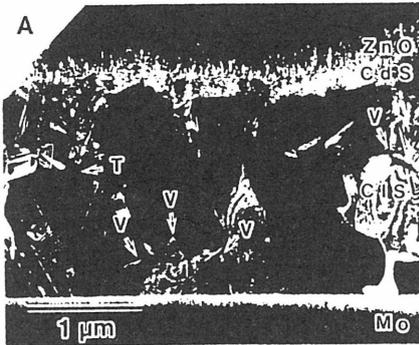


図3 CISとCIGS膜の断面TEM像

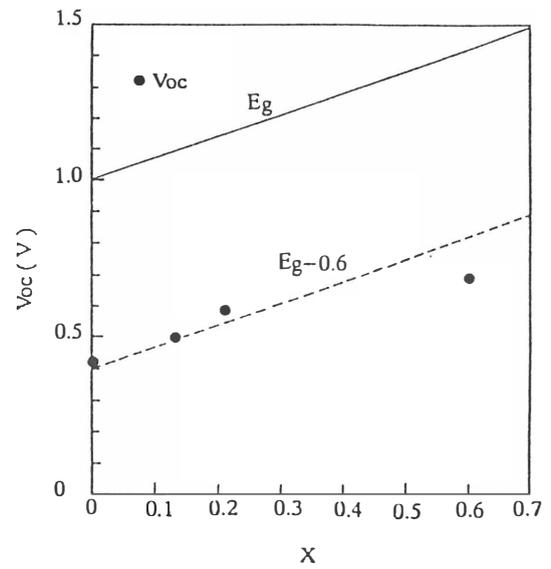


図4 Ga含有率に対するVocの変化

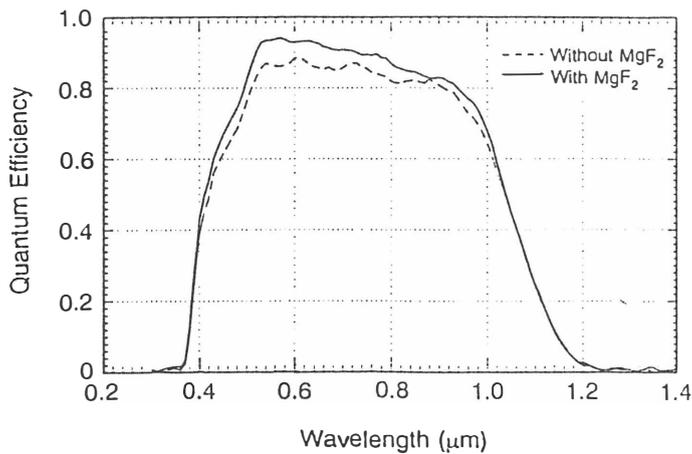


図5 MgF<sub>2</sub>膜コートしたセルの分光感度

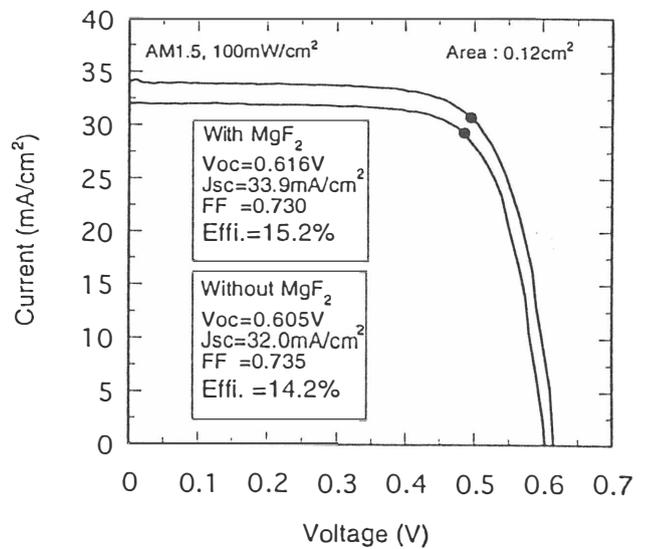


図6 光照射時の電圧-電流特性

発が活発化しており、とくにStuttgart大を中心としたEURO-CISグループの活躍はめざましく、世界最高の真性変換効率16.9%を達成した<sup>1)</sup>。さらに同グループは本年の12th EC PVSECで17.6%を口頭で発表している。■内では5~6年前から青学大、東工大、松下電器、富士電機などによりCIS系薄膜太陽電池の開発がスタートしたが、本年に入って、変換効率13-15%と急激な進展があり、世界的レベルに迫っている。図1にCIS系薄膜太陽電池の変換効率の年次推移<sup>6)</sup>を示す。

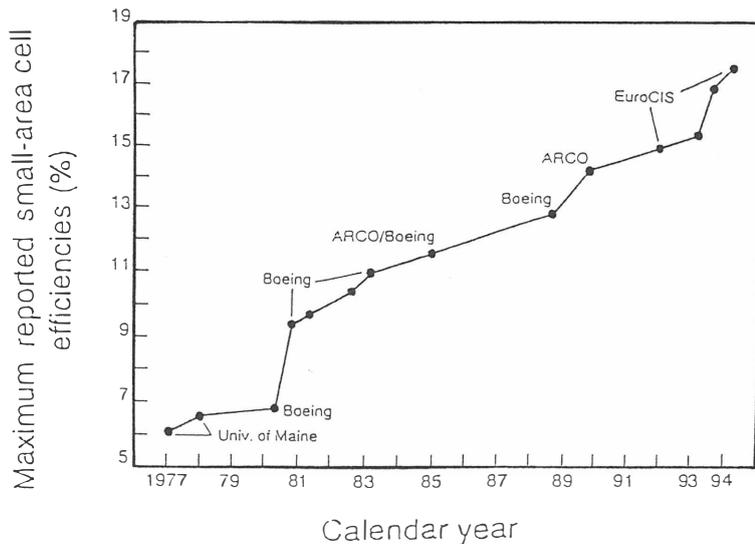


図1. CIS系太陽電池の真性変換効率の年次推移

### 3. CIS系太陽電池の構造

現在10%以上の変換効率の得られている太陽電池は、図2(a)に示すように、青板ガラス上にプラス電極としてMo薄膜(0.8 $\mu$ m)を形成し、これにCIS系薄膜(2~3 $\mu$ m)を積み、さらにCdS薄膜(~50nm)とZnO:Al透明電極(数100nm~数 $\mu$ m)を積層したヘテロ構造を基本としている。これをサブストレート型と呼ぶ。CIS太陽電池にはこの他に、ガラス基板/透明電極/CdS/CIS/裏面電極の順で積層したスーパーストレート型がある(図2(b))。このタイプは量産に向いているが、いまのところ高い変換効率は得られていない。透明導電膜/CdS上にいかに相互拡散を防ぎながら結晶粒の大きな良質のCIS薄膜を形成するかが、効率向上の鍵となる。

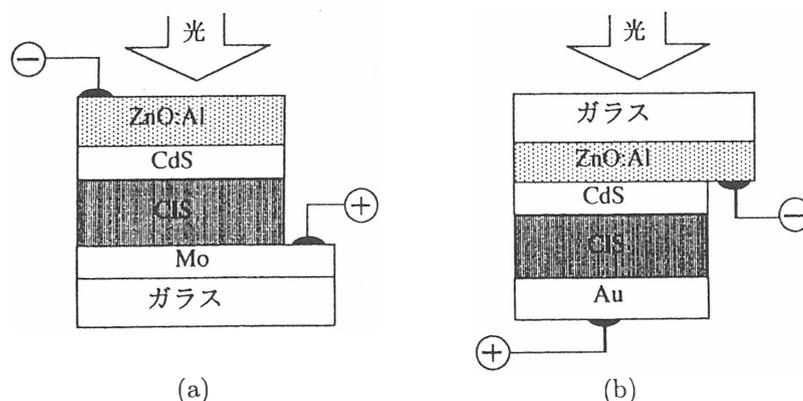


図2 CIS系太陽電池の構造, (a) サブストレート型, (b) スーパーストレート型,

#### 4. CIS系太陽電池の特長

$\text{CuInSe}_2$ はI-III-VI<sub>2</sub>多元化合物半導体（カルコパイライト半導体：表紙参照）に属し、既知の太陽電池材料の中では最も光吸収係数が大きく、薄膜化に適した材料である。この材料系はpn制御がCu/In比によって容易にできることも大きな特徴である。CIS系太陽電池の特長を整理すると以下ようになる。

①禁制帯幅はSiとほぼ同じ1.0 eVであるため、高効率が可能である。現状の最高変換効率17.6%。②GaやSの添加によるワイドギャップ化、禁制帯幅を1.4 eVに広げれば理論的には多結晶で24%程度が可能である。③低コスト、④光劣化なし、⑤耐放射線特性が良好。

#### 5. 成膜技術とセル特性

CISの成膜技術は高効率太陽電池を実現する上で重要な要素技術の1つである。これまでに多くの手法が報告されてきたが、変換効率16%を超えるのは、今の所、多源蒸着法とセレン化法のみである。主な成膜技術の特長、問題点と現状での太陽電池性能を整理して表2に示す。真空蒸着法では4源蒸着法が最も組成の制御性が良く、CIS開発当初からBoeing社などによって行われてきた方法である。最近発表されたEURO-CISグループによる真性変換効率16.9%、およびNRELによる実用変換効率15.1%<sup>3)</sup>の太陽電池もこの方法による。多源蒸着法は基板との付着力が強く比較的高効率が得られ研究室向きであるが、蒸発源サイズの制限から大面積で均一組成は不向きと見られる。

セレン化法は構成元素の相互拡散を利用したCIS系独特な手法であり固相成長法の一種と考えられる。多くのバリエーションがあるが、Seの供給形態により気相セレン化法と、固相セレン化法の2つに大別できる。気相セレン化法は、蒸着法やスパッタ法などでCu/In積層膜などのプリカーサを200~300℃程度で成膜した後、400~550℃まで昇温し、H<sub>2</sub>SeガスやSe蒸気中で熱処理をしてCIS薄膜を得る方法である。最近の高効率セルではSeを混入したプリカーサが用いられる。固相セレン化法はあらかじめSeをプリカーサに積層または混合したものを不活性ガス中で加熱してCIS膜を得る方法である。両者とも大面積化が容易で量産性に優れているが、膜の付着力は蒸着膜に比べ、一般に低い。SSI社はH<sub>2</sub>Seガスを用いた気相セレン化法で変換効率16.2%を得ているが、危険なH<sub>2</sub>Seの使用はできれば避けたい。NRELは3段階セレン化法と称する気相セレン化法で実用変換効率16.4%を達成している。また、Siemens AGでは、急速加熱処理（Rapid Thermal Processing）による固相セレン化法で膜の密着性を改善し、変換効率12.9%（受光面積5 cm<sup>2</sup>）を得たとのことである。スパッタ法は量産性、大面積化に優れた方法であり、これまでに2源、3源、RF、DCマグネトロンなど多くの方法が試みられてきたが、最高で6%程度に留まっていた。我々はこの原因が高エネルギースパッタ粒子による膜損傷であることを確認し、この対策としてSeのみを蒸着に替えたハイブリッドスパッタ法により格子欠陥を低減し、変換効率11%を報告している<sup>7)</sup>

表2. CuInSe<sub>2</sub>系薄膜太陽電池の成膜技術と真性変換効率の現状(1994年10月)

成膜技術	特長	問題点	変換効率 (%)	研究機関
セレン化法				
気相セレン化法 (H <sub>2</sub> Se中)	高効率, 大面積化	有毒H <sub>2</sub> Seガス	16.2	SSI
気相セレン化法 (Se蒸気中)	高効率, 大面積化	膜付着力	16.4**	NREL
固相セレン化法 (RTP法)	量産性	膜付着力	12.9	Siemens AG
多源蒸着法	高効率	大面積化	16.9 (17.6)*	EURO-CIS
ハイブリッドスパッタ法	大面積化	ターゲットのSe化	11.3	青学大
スプレー法	低コスト, 大面積化	低効率, 残留不純物	6.4	Montpellier大
電着法	低コスト, 大面積化	低効率, 高温アニール	5.6	ENSCP (仏)
その他	レーザーアブレーション、スクリーンプリント法、プラズマCVD法、MOCVD法、近接昇華法			
*Light soaking 後の変換効率	**実用変換効率			

## 6. 新しい高効率化技術

従来の高効率化技術としては、GaやSの添加によるワイドバンドギャップ化や窓層材料の改善などが主に行われてきたが、最近の急激な変換効率の向上は、これらをさらに発展させた新しい高効率化技術による。すなわち、CIS系活性層については、①GaやSの多量添加によるワイドバンドギャップ化と、②高温成膜(450~550℃)による大粒径化、③GaやSの傾斜組成によるグレードドバンドギャップ活性層の形成、また、窓層については④バッファ層を含む窓層材料と成膜法の改善などである。

### (1) 液相CuSeを介した薄膜成長

Cu過剰なCI(G)S膜の成長機構に関して、523℃以上の高温では、液相CuSeがCI(G)S結晶の表面に存在し、液相を介してCI(G)S膜が成長するというモデルが最近支持されており(図3)、これを利用した成膜法が提案されている。この手法では粒径が大きく、良質の結晶が成長し、高い変換効率を得られる。図4(A)にBoeing社によって開発されたBilayer方式、および最近のEuro-CIS方式、NREL方式の成膜温度パターンをまとめて示す。従来のBilayer方式の成膜温度は350~450℃であったが、同社では最近これよりも約100℃程高い500~550℃で行い、実用変換効率13.7%のCIGSセルを得た。これは第2層目のIn過剰膜の蒸着初期に基板温度の上昇により、液相CuSeが介在し、粒径が増大したことが主因と考えられる。EURO-CISグループのHedstromら<sup>1)</sup>(Swedish Institute of Microelectronics)も、従来よりも高温の460~560℃とすることで膜質を向上させ、変換効率16.9%のCIGS太陽電池を達成している(図4(B))。成膜法は多元蒸着法で最初にCu過剰、のちにIn過剰となるように成膜。Gaを25%添加している。また、後述するNRELも基板温度550℃を採用している(図4(C))。

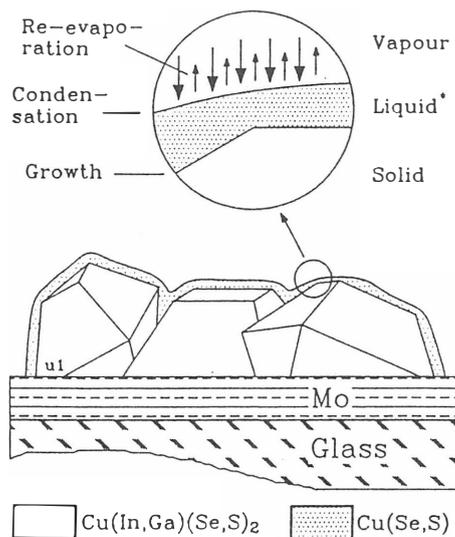


図3 Cuカルコゲナイドの存在下におけるCu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>薄膜の成長モデル  
(After R. Klenk et al: Proc. 9th ICTMC (1993) 57.)

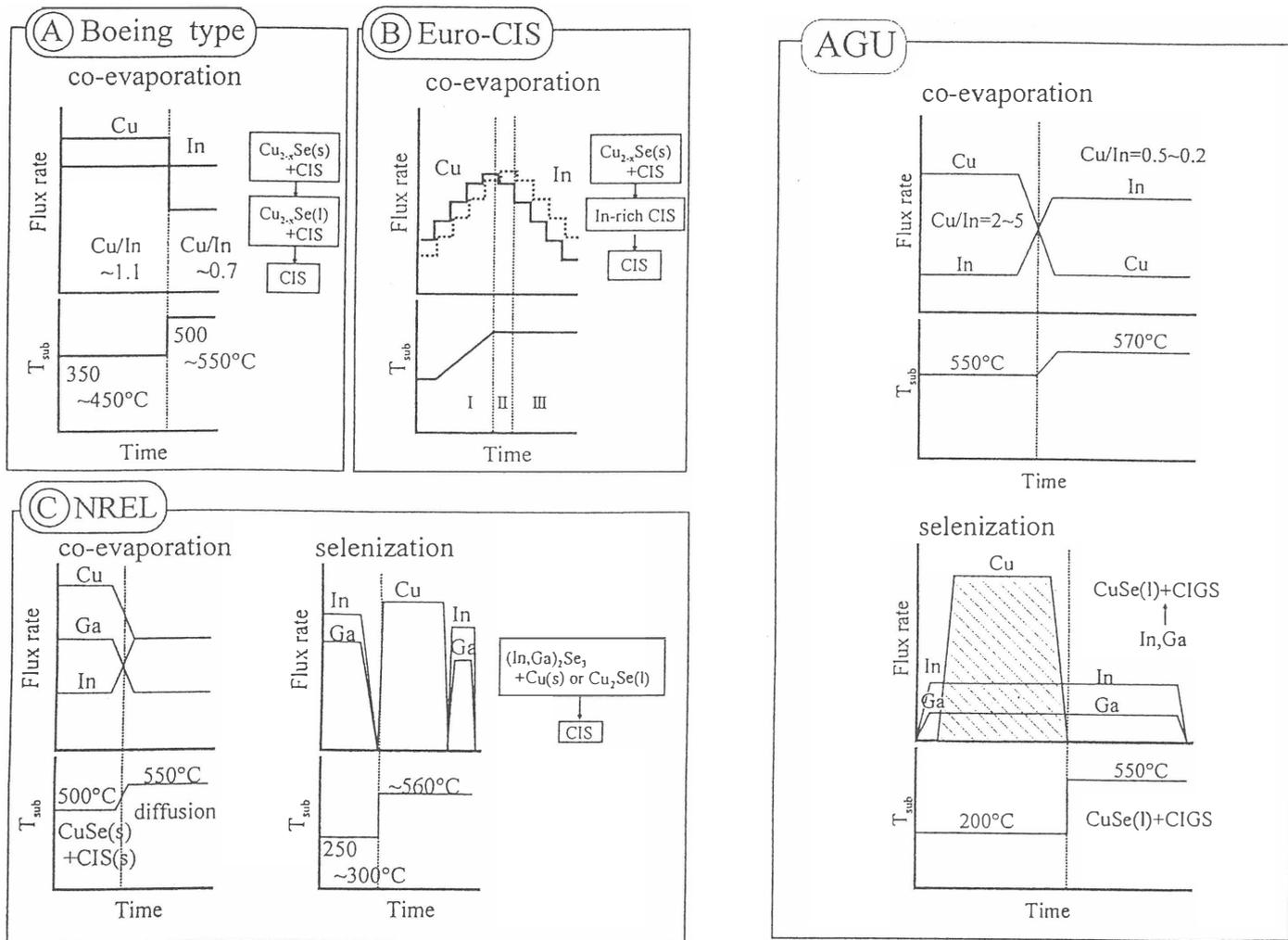


図4. Boeing社(A), Euro-CIS(B), NREL(C)におけるCIGS薄膜成長プロセス

図5. 青学大で試みたCIGS薄膜成長プロセス

図5は最近我々が試みた液相を介した成膜法の基板温度と各元素のフラックスの時間に対する変化である。蒸着法はBilayer方式を改良したものであるが、第一層の温度をCuSeの融点以上にしたことと、Cu/In比を従来よりも大きくし、より液相の効果を高めた点に特長がある。通常のBilayer方式で得られるCIGS (Ga/(Ga+In)=0.3) 薄膜の粒径はSEM観察によると高々0.3μm程度であるのに対し、この方法では約1μmとなる(図6)。両者の差はXRDパターンからも確認され、この手法が粒径増大に効果的であることがわかる。同様な傾向は図5に示したセレン化法でも確認された。

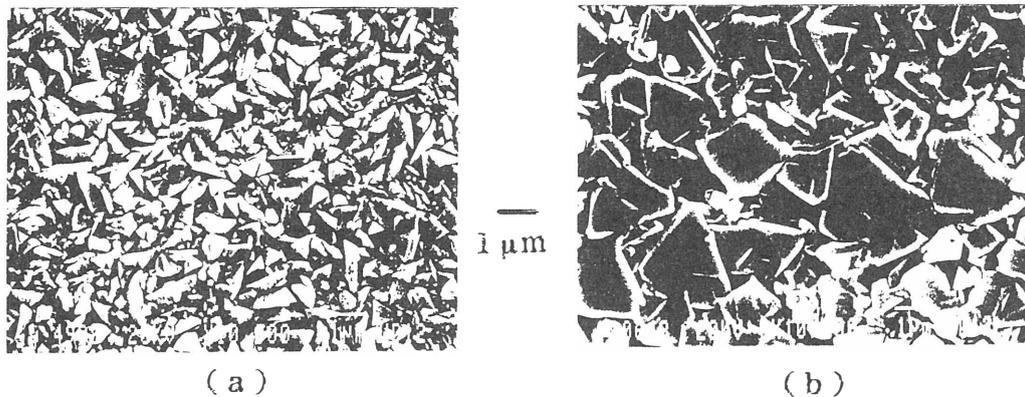


図6. (a) 第1層のCu/Inが1.1、第2層が0.7、(b) 第1層が4、第2層が0.25、基板温度550-580℃で得られたCIGS (Ga/(Ga+In)=0.3) 薄膜のSEM写真。

### (2) Ga添加

CISへのGaの多量添加(25~27%)は、Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>混晶形成によるバンドギャップ化により、太陽光スペクトルとの整合性が改善され、開放電圧が向上するが、均一添加では一般に短絡電流が低下する。Ga添加による膜付着力の改善は比較的良く知られているが、少量でも効果があるようである。さらに、SSI社によれば、Ga添加セレン化膜ではCu/(In+Ga)比が1以上でも開放電圧が余り低下しなくなる。これはGaが結晶粒子や粒界に取り込まれ、CuSeによるリークを抑制するためとしている。

### (3) 禁制帯幅プロファイル制御

CIS系薄膜の膜厚方向にGaやS濃度に傾斜をつけると、禁制帯幅が連続的に変化したグレーデッドバンドギャップCu(InGa)Se<sub>2</sub>やCu(InGa)(SSe)<sub>2</sub>薄膜が形成される。これを光吸収層とした太陽電池では、内臓電界のため、短絡電流を低下させずに開放電圧を増加できる。SSI社では、CdS界面にS、Mo界面でGaを過剰にしたグレーデッドバンドギャップCu(InGa)(SSe)<sub>2</sub>太陽電池をセレン化法で作製し、開放電圧534mV、短絡電流39.2mA/cm<sup>2</sup>、FF0.718、変換効率15.1%のセルを得ている。このセルでは、スペクトル感度波長域がCIGSと同程度に広くなり、また、変換効率の組成に対する許容範囲が広い特長がある。また、ごく最近では同様なセルで変換効率を16.2%まで改善させている。

NRELではセレン化法でグレーデッドバンドギャップCIGS薄膜を作製し、この活性層を用いたZnO/CdS/CIGS/Mo構造のセルで実用変換効率としてはこれまでの最高の変換効率16.4%を得ている<sup>3)</sup>。彼らの方法は最初に基板温度250~300℃でInGaSeを蒸着し、次に基板温度を550℃に上げCuとSeを同時に照射し、最後に再びIn, Ga, Seを照射する新しい成膜法である(図4(C))。彼らはこの他、Boeing社のBilayer法を改良した手法でも行っており、実用変換効率15.1%を得てい

る。我々も、Se蒸気中での化学法によるグレードドバンドギャップCIGS薄膜の形成法について研究を進めており、Se含有プロセスではGaの熱拡散が抑制されるため、あらかじめGa/In比を傾斜させておくことでグレードドCIGS膜が得られることを見出した。この手法により作製したグレードドバンドギャップCIGS活性層を用いたセルで12.6%の変換効率を得ている<sup>8)</sup>。

#### (4)窓層材料

CIS太陽電池の開発当初は、比較的厚い蒸着CdS薄膜( $\sim 0.5\mu\text{m}$ )が窓層に用いられていたが、CdSの禁制帯幅が2.4eVであるため、短波長の光はCdSに吸収され、接合部に到達しない、そこで、より禁制帯幅の広いCdZnSが提案された。しかしながら、現在では高効率太陽電池のほとんど全てが、極めて薄い溶液成長CdSバッファ層( $\sim 50\text{nm}$ )と禁制帯幅3.2eVのZnO透明導電膜との組み合わせを用い、これにより開放電圧と短絡電流の大幅な改善が可能となった。溶液成長法CdS薄膜は均一で密着性に優れ、さらにCIS表面が成長中に化学修飾を伴うことが、変換効率の改善に寄与している。

#### (5)Cdを含まないCIS系太陽電池

現在の高効率CIS系太陽電池に用いるCdS膜厚は50nm程度と、CIS膜厚の2 $\sim$ 3 $\mu\text{m}$ に比べごく薄い。しかしながら、将来的にはCdの使用が問題となる可能性も現時点で否定できないため、Cdを含まないCIS太陽電池の開発も1つの流れとなっている。CdS以外のバッファ層として金属酸化物、硫化物、水酸化物などが検討されたが、今の所、CdSに優る性能は得られていない。CdSを含まないセルで現在最も高い変換効率はSSI社による14.3%であるが、具体的な材料名は公表されていない。

#### おわりに

CIS系薄膜太陽電池は図1に見られるように最近の進展が著しく、小面積セルでは17%台の変換効率を得られるようになった。さらに高効率化に向けた今後の課題として、バッファ層およびCdS/CIS界面の制御や、GaやS添加による禁制帯プロファイル制御と膜質向上、不純物ドーピングによる伝導形制御とpnホモ接合の形成、窓層の性能向上などが残されている。さらにCdを用いない接合構造の探索やスーパーストレート型の開発は今始まったばかりである。また、電力用として実用化をめざすには、高効率化は無論であるが、大面積化、量産化技術などの研究開発を積極的に進める必要がある。

#### 参考文献

- 1) J. Hedstrom, H. Olsen, M. Bodegard, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh and H. W. Schock: Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1993, Louisville) 364.
- 2) K. E. Knapp et al. : presented in NREL Rev. Meeting (Oct. 13-15, 1993, Denver).
- 3) A. M. Gabor, J. R. Tuttle, M. Contreras, D. S. Albin, A. Franz, D. W. Niiles, M. Contreras and R. Noufi: Proc. 12th ECPVSEC(1994)939.
- 4) S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorant and H. M. Kasper: Appl. Phys. Lett. 25(1974)434.
- 5) C. Fredric, R. Gay, D. Tarrant and D. Willet: Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1993, Louisville)437.
- 6) K. Zweibel, H. S. Ullal, B. G. Roedern, R. Noufi, T. J. Coutts and M. M. Al-Jassim: Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1993, Louisville)379.
- 7) T. Nakada, K. Migita and A. Kunioka, S. Niki, A. Yamada and Y. Makita: Proc. 12th ECPVSEC (1994)1747.
- 8) T. Nakada R. Ohnishi A. Kunioka: to be published in Proc. 7th PVSEC (1993, Nagoya).

# エネルギー消費の現状と課題

新エネルギー財団  
山梨 晃一

## 1. 世界のエネルギー消費の現状

- 人口とエネルギー消費の急増

図 1、図 2

最近の伸び率、I E A の予測

表 1、表 2

- 国別エネルギー消費の現状

図 3、表 3

## 2. エネルギーの資源量

表 4

## 3. エネルギー問題の本質

- セキュリテリー

- 環境への影響

- 豊かさ と 便利さ → 無駄をはぶく（豊かさとは何か？）

大量生産、大量消費、大量廃棄の現状を見直す

製品の長寿命化（物を大事に使う）

- 規制緩和と規制強化

## 4. 新エネルギーを普及するには

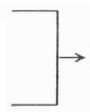
- 新エネルギー（再生可能エネルギー、自然エネルギー）の特徴

資源量は莫大（無限と言って良い）

環境負荷が小さい

密度が小さい

気まぐれ



→利用するためにはコストがかかる

- 技術的には実用化に近いもの

風力発電

太陽熱、太陽光発電

バイオマス

経過措置としてのコージェネレーション、石炭利用の工夫

- 先進諸国（エネルギーに対する考え方の）の普及策の例

アメリカ（カリフォルニア）

図 4

デンマーク

図 5

ドイツ

表 5

- エネルギーのコストとは？

## 5. 我々は何をしなければならないか？

- まずは徹底的な節約
- ライフスタイルの見直し
- 次世代を意識する

図1 人類とエネルギーのかかわり

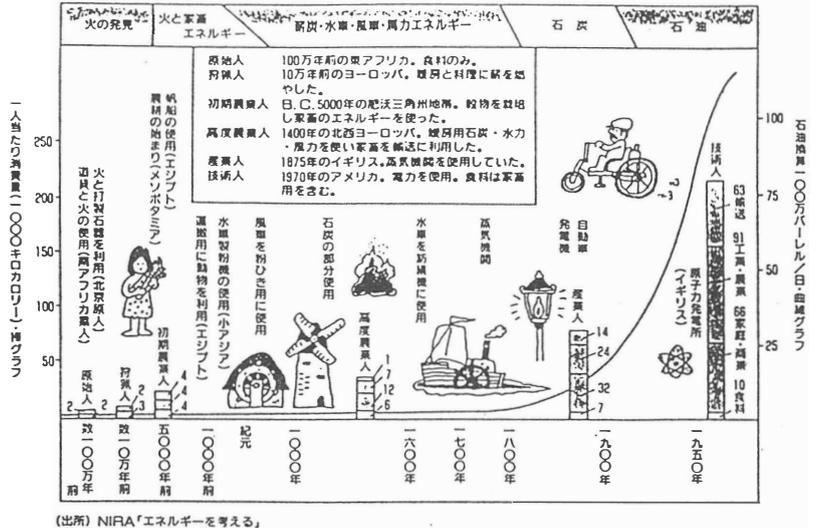


図2 加速する人口増加

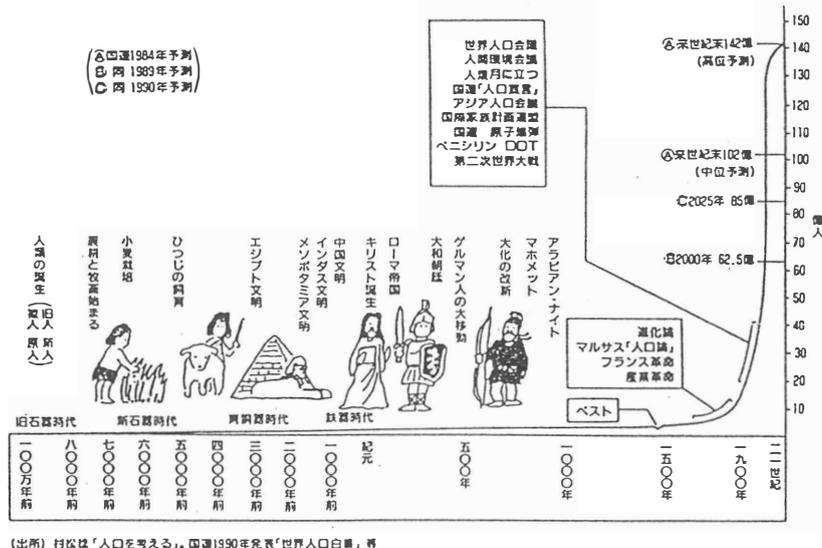
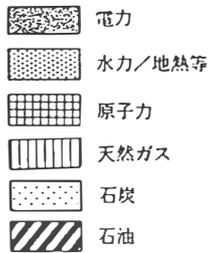
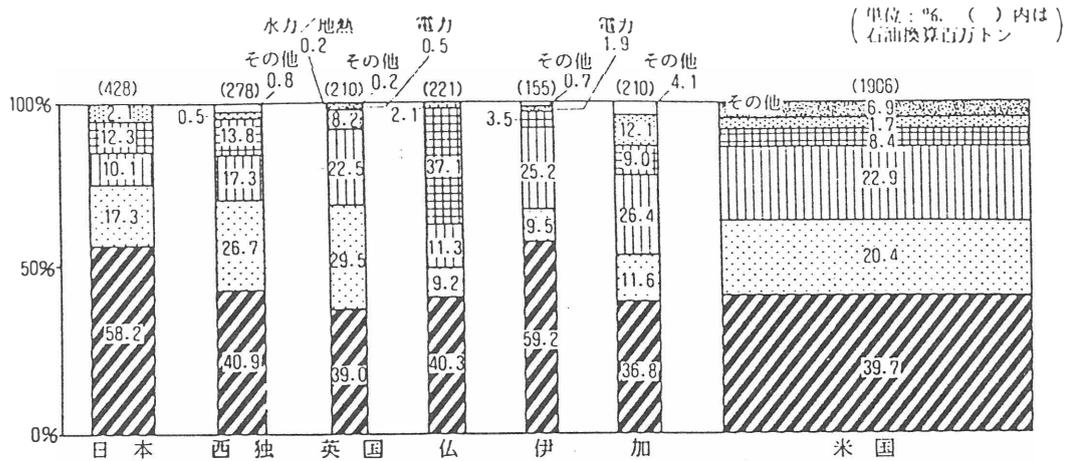


表1 世界のエネルギー消費の推移

(単位: 石油換算 百万トン、( ) 内は比率%)

供給源 年	石油	天然ガス	石炭	水力その他	原子力	計
1973	2,798(47.2)	1,076(18.2)	1,688(28.2)	332(5.6)	49(0.8)	5,923(100.0)
1975	2,725(45.7)	1,085(18.2)	1,708(28.7)	353(5.9)	86(1.4)	5,957(100.0)
1977	2,986(46.0)	1,168(18.0)	1,830(28.2)	373(5.7)	132(2.0)	6,489(100.0)
1978	3,084(45.9)	1,213(18.1)	1,860(27.7)	406(6.0)	152(2.3)	6,715(100.0)
1979	3,142(46.1)	1,271(18.7)	1,820(26.7)	422(6.2)	156(2.3)	6,809(100.0)
1980	3,024(44.9)	1,286(19.1)	1,815(27.0)	432(6.4)	172(2.6)	6,729(100.0)
1981	2,918(43.7)	1,302(19.5)	1,815(27.2)	441(6.6)	202(3.0)	6,676(100.0)
1982	2,820(42.4)	1,299(19.6)	1,847(27.8)	458(6.9)	221(3.3)	6,644(100.0)
1983	2,797(41.6)	1,310(19.5)	1,894(28.2)	481(7.2)	246(3.7)	6,727(100.0)
1984	2,846(40.5)	1,412(20.1)	1,973(28.1)	496(7.1)	295(4.2)	7,020(100.0)
1985	2,834(39.4)	1,459(20.3)	2,045(28.4)	508(7.1)	347(4.8)	7,193(100.0)
1986	2,919(39.6)	1,480(20.1)	2,087(28.3)	517(7.0)	373(5.1)	7,375(100.0)
1987	2,965(39.0)	1,563(20.5)	2,148(28.3)	528(6.9)	404(5.3)	7,607(100.0)
1988	3,054(38.9)	1,642(20.9)	2,198(28.0)	526(6.7)	433(5.5)	7,852(100.0)
1989	3,107(38.8)	1,707(21.3)	2,214(27.7)	530(6.6)	447(5.6)	8,004(100.0)
1990	3,101(38.6)	1,738(21.6)	2,192(27.3)	541(6.7)	461(5.7)	8,033(100.0)

(注) 四捨五入のため、和が合わないことがある  
(出所) B P統計 (June 1991)



(注) —は、輸出。四捨五入の関係で端数の合わない場合がある(出所) O E C D Energy Balances (1980-1999)

(コメント)

- ① 上記7ヶ国で自由世界のエネルギーの70%弱を、また自由世界は世界の70%弱を消費している。
- ② 各国とも石油の割合が最も高い。特に日本、イタリアが高く約6割を占めている。
- ③ 米国は天然ガス(国産)、西独、英は石炭の割合が大きい。
- ④ 加は水力発電の割合が大きい。
- ⑤ 電力の輸出入についても、一次エネルギー供給として考慮した。

図3 主要国の一次エネルギー供給構成(1990年)

表2 IEAの世界エネルギー需要の展望(年平均伸び率 単位:%)

	1989 → 1995	1995 → 2000	2000 → 2005	1989 → 2005
先進国	(51%)1.6	1.0(46%)	1.3(43%)	1.3
途上国	(25%)4.4	4.2(31%)	4.2(33%)	4.2
共産圏	(24%)2.3	2.1(23%)	2.5(23%)	2.1
世界	(100)2.5	2.2(100)	2.4(100)	2.4

(出所) Energy Policies of IEA Countries (1990 Review)

表3 主要国の一次エネルギーと石油自給率(1990年)

	一次エネルギーの自給度	石油の自給度
日本	14.6%	0.3%
西独	46.4%	4.3%
英	97.5%	114.7%
仏	45.0%	3.9%
伊	13.7%	5.3%
加	128.2%	122.1%
米国	82.2%	56.1%

(注)100%以上は輸出していることを示す。(出所)O E C D Energy Balances

表4 化石エネルギー資源の埋蔵量

	石油		天然ガス		石炭		合計 億toe
		億toe		億toe		億toe	
究極埋蔵量	約2兆 バレル	2,700	204兆m <sup>3</sup>	1,670	(8.5兆トン) (5.5兆トン)	(35,000)	39,370
確認可採埋蔵量(R)	9.991億 バレル	1,350 (14.8%)	119兆m <sup>3</sup>	970 (10.6%)	(13.113億トン) (10,755億トン)	(6,800) (74.6%)	9,120
年生産量(P)	90年221億 バレル	29.8	90年 2.14兆m <sup>3</sup>	17.5	87年 (32.8億トン)	(20.8)	68.1
可採年数(R/P)	45年		56年		328年		134年

toe: 原油換算トン  
石炭の( )内は高品位炭のみ(内数)で、合計に含まれる石炭は高品位炭のみ。

図5 デンマークの風力機設置の推移

図4 カリフォルニア州の風力機の推移

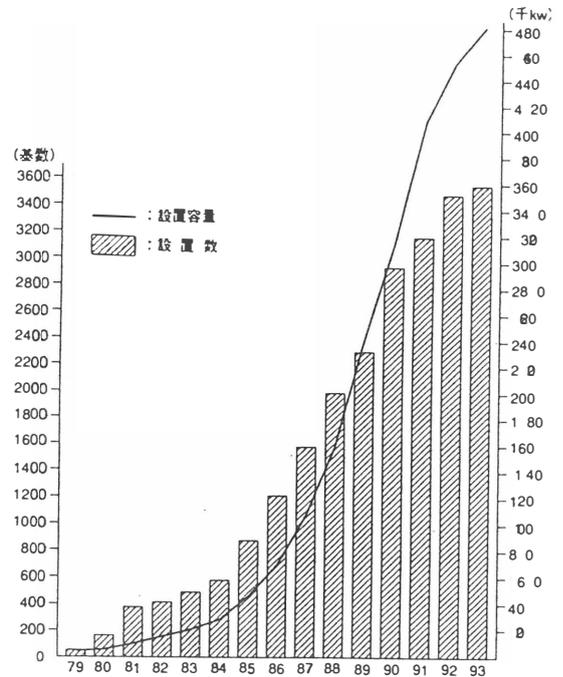
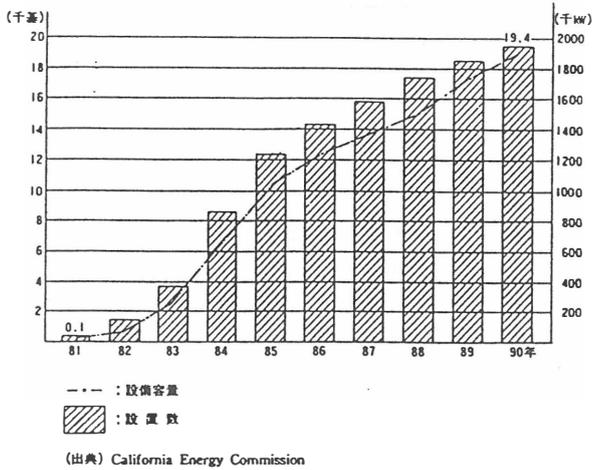


表5 1000ルーフトッププランの州別実績(1994年4月26日現在)

	州名	州別割当数	申請数	認可済数	設置済数	平均出力	平均設備費	備考
						kWp	DM/kWp	
旧 西 ド イ ツ	Baden Württemberg	176	551	174	155	2.69	23,640	
	Bayern	176	373	174	166	3.03	24,719	
	Berlin	116	146	116	86	2.25	23,741	
	Bremen	100	101	67	52	2.27	25,284	
	Hamburg	130	127	127	124	1.77	25,877	
	Hessen	150	268	150	146	2.77	25,863	
	Niedersachsen	176	380	175	164	2.30	25,933	
	Nordrhein-Westfalen	160	330	160	147	2.19	23,722	
	Rheinland-Pfalz	166	196	165	155	2.50	24,066	
	Saarland	89	11	11	11	2.00	21,325	州の補助はない
	Schleswig-Holstein	150	238	141	123	2.40	25,602	
	旧西ドイツ小計	1,589	2,721	1,460	1,329			
旧 東 ド イ ツ	Brandenburg	150	470	108	90	3.37	24,185	
	Mecklenburg-Vorpommern	100	193	93	53	2.98	23,752	
	Sachsen	150	251	150	107	3.49	24,688	
	Sachsen-Anhalt	111	111	111	26	3.44	24,437	
	Thuringen	150	205	147	114	2.63	25,180	
	旧東ドイツ小計	661	1,230	609	390			
合計		2,250	3,951	2,069	1,719	2.50	24,606	

(注) 補助率は旧西ドイツが連邦政府50%、州政府20%(Saarlandを除く) 旧東ドイツが連邦政府60%、州政府10%でいずれも原則として70%

本講演概要集は、東海大学総合研究機構からの補助金に基づいて作成された。