

Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜内の Cu_{2-δ}Se 相形成の原因についてStudy on the formation of Cu_{2-δ}Se phase in Cu(In, Ga) Se₂ thin films

筑波大数理¹, 産総研² ○高林悠太郎¹, 名塚岳洋¹, 清水泰介¹, 櫻井岳暁¹, 山田昭政²,
石塚尚吾², 松原浩司², 仁木栄², 秋本克洋¹,

Univ. of Tsukuba, Institute of Applied Physics¹, AIST², ○Y. Takabayashi¹, T. Nazuka¹, T. Shimizu¹,
T. Sakurai¹, A. Yamada², S. Ishizuka², K. Matsubara², S. Niki², K. Akimoto¹

E-mail: bk200711089@s.bk.tsukuba.ac.jp

【背景】Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ (CIGS)薄膜を光吸収層に用いる CIGS 太陽電池は、Ga の混合比を変えることにより、禁制帯幅 E_g を太陽電池として最適な 1.4 eV に制御できる。しかし、 E_g が 1.2 eV 付近を超えると開放電圧 V_{oc} が飽和傾向を示し変換効率は低下する。この原因は未だに解明されていないが、Cu_{2-δ}Se 相などの異相の形成が一つの原因ではないかと考えている。Ga 組成比が 0.4 付近の CIGS 試料で Cu_{2-δ}Se 相の存在を示すラマンピークが検出され、Ga 組成比を高くすることでこのピーク強度が増加傾向にあること、また、Cu_{2-δ}Se 相の形成原因の一つとして酸化が考えられることについて今まで報告してきた。¹⁾ 今回我々は異相形成の新たな原因として、製膜過程での未反応の Cu_{2-δ}Se 相に注目した。三段階法においては第二段階で Cu、Se を供給し第一および第三段階で供給する In、Ga、Se と反応させることで CIGS を形成するが、Ga 組成が高くなった際に拡散、反応性が低下し未反応の Cu_{2-δ}Se 相が残存する可能性を調査した。

【実験】試料は三段階法で製膜した CIGS を用いた。Cu 組成比は 0.93 である。Cu_{2-δ}Se 相の存在はラマンスペクトル測定によって調べた。Cu、Ga の拡散や反応が不十分な場合、膜の深さ方向で Cu_{2-δ}Se 相の形成のムラがあることを予想し、ブロムメタノールにより CIGS をエッチングしながらラマンスペクトル測定を行った。エッチング速度は段差計を用いて測定した。

【結果】CGS 膜をエッチングし膜厚を変化させた際のラマンスペクトルを Fig.1 に示す。180cm⁻¹ および 260cm⁻¹ 付近のピークはそれぞれ CGS、Cu_{2-δ}Se 相に由来するピークである。²⁾ 図より、Cu_{2-δ}Se の CGS に対するラマンピークの相対強度が深さ方向で変化しており、Cu_{2-δ}Se の形成が深さ方向でムラがあることを示唆している。すなわち、三段階法における Cu、Ga などの拡散や反応性が Cu_{2-δ}Se 相形成の原因の一つになっている可能性が示された。

【謝辞】本成果の一部は NEDO の支援を受け実施したものである。

参考文献

- 1) 高林悠太郎他, 2012春季応用物理学会「Cu(In,Ga)Se₂薄膜中のCu_{2-δ}Seの形成原因について」
- 2) C.Xue, D.Papadimitriou, and Y.S.Raptis, J. Appl. Phys. 96, 1963 (2004).

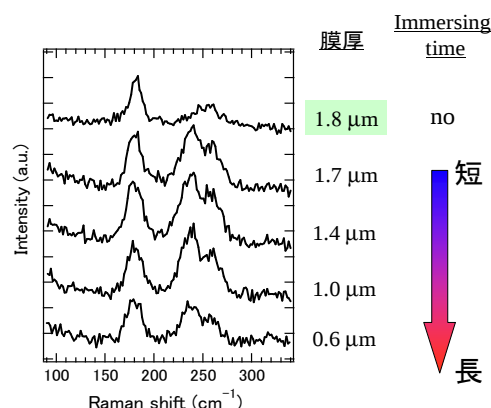


Fig.1 CGS ラマンスペクトルの膜深さ方向による変化