

正・逆光電子分光法を用いたCFGS薄膜の 電子状態評価に関する研究

永井 武彦¹⁾、Kim, Kang Min¹⁾、反保 衆志¹⁾、柴田 肇¹⁾、増田 淳¹⁾、
光永 将宏²⁾、寺田 教男²⁾、仁木 栄³⁾、松原 浩司¹⁾

- 1) 産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 化合物薄膜チーム
- 2) 鹿児島大学 学術研究院理工学域
- 3) 産業技術総合研究所 再生可能エネルギー研究センター

研究の目的

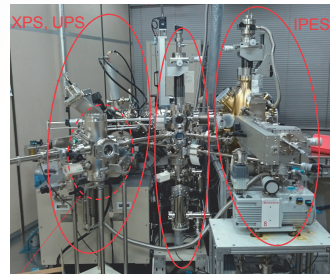
CuInGaSe(CIGS)太陽電池を、より高効率に、かつ、安価に作製するため、CIGS薄膜太陽電池と同等の性能を発現し得るような新材料開発が必要となる。本研究では、In, Ga代替材料としてFeに着目し、CuFeGaSSe(CFGS)あるいはCuFeSSe(CFS) 薄膜の太陽電池応用を目的としている。

(CuInGaSe)CIGS
材料コストの低減 ↓
CuFeGaSSe(CFGS, CFS) **電子状態が未知**

正・光電子分光法(PES)・・・価電子帯(V.B.)を直接観測可能
逆・光電子分光法(IPES)・・・伝導帯(C.B.)を直接観測可能

正・逆光電子分光法(PES・IPES)によるV.B. C.B. の電子状態観測

装置



XPS・・・組成分析
PES(UPS)・・・価電子帯(V.B.)の
電子状態観測
IPES・・・伝導帯(C.B.)の
電子状態観測

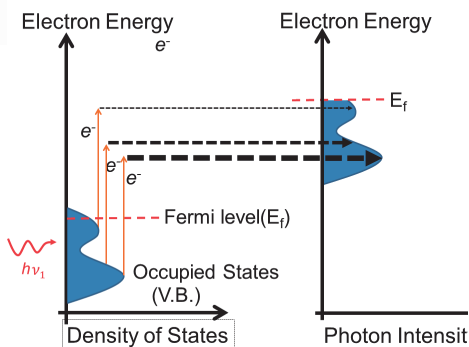
装置間の試料搬送は、超高真空条件下(<10⁻⁸ Pa)で可能に!

LL
試料搬送室+Arスバック室

半導体本来の物性観測可能

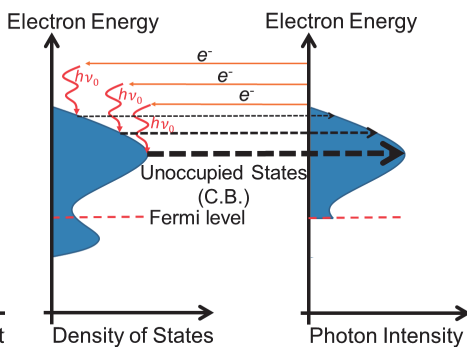
原理

光電子分光法(IPES)の原理



照射波長一定の条件下、真空準位から飛び出す電子と電子の運動エネルギーを観測

逆光電子分光法(PES)の原理

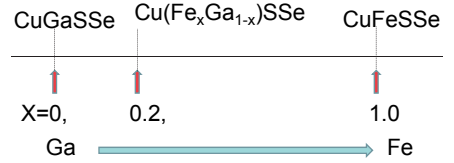


検出波長一定下、電子の加速エネルギーを変化し、発光強度を電子の加速エネルギーの関数として観測

試料

CFGS, CFGS
Mo
Glass

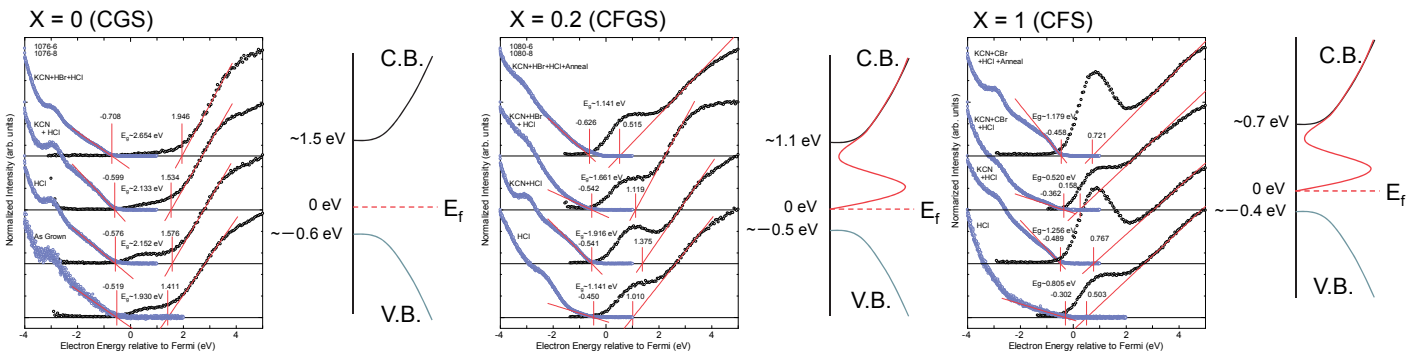
X=0, 0.2, 1.0の3種類
※ X = Fe/(Ga+Fe)



表面処理

- ・ 非水性の酸
- ・ KCN+非水性の酸
- ・ KCN+HBr+非水性の酸

結果



EPMAとXPSから求めた組成比 比較

CGS (X=0)	Cu	Fe	Ga	S	Se
EPMA	23.9	0	22.6	47.6	5.6
XPS(Chem. Treat)	44.2	0	26.2	15.7	14.0
XPS(KCN)	21.1	0	16.9	56.9	5.1
XPS(HBr)	19.7	0	13.9	62.5	3.9

カチオン系の元素が選択的に減少

CF _x G _{1-x} S (X=0.2)	Cu	Fe	Ga	S	Se
EPMA	21.5	6.7	17	44.2	10
XPS(Chem. Treat)	28.9	13.3	16.8	22.4	18.6
XPS(KCN)	27.1	5.4	15.8	31.4	19.3
XPS(HBr)	8.3	1.9	3.8	81.0	3.7

変色

カチオン系の元素が選択的に減少

CFS (X=1)	Cu	Fe	Ga	S	Se
EPMA					
XPS(Chem. Treat)	19.5	14.1	0	49.0	17.4
XPS(KCN)	18.9	14.6	0	57.1	7.1
XPS(HBr)	8.1	8.1	0	76.9	6.2

変色

カチオン系の元素が選択的に減少

結論

- ・ HBrによるCGS, CFGS, CFS薄膜のエッチングは、カチオン系元素の選択エッチングが起こり、本来の物性を観測できない。
- ・ CGS(X=0), CFGS(X=0.2), CFS(X=1)の薄膜においてIPES測定で観測されるFermi近傍のC.B.の構造は、これら薄膜の本来の物性である可能性があるが、現段階ではグレイン等の粒界表面に析出した金属層の可能性も否定できず、さらなる解析が必要である。
- ・ CGS(X=0), CFGS(X=0.2), CFS(X=1)の薄膜において、金属成分が析出していると仮定すると、これら薄膜は、p型半導体であることとなる。しかし、半導体本来の性質が観測されているものとなると、強いn型である事となるため、電気的測定等を実施し物性評価を行う必要がある。