

## スプラット凝固したCuInSe<sub>2</sub>の組織改良に関する基礎的研究

### 学位論文内容の要旨

クリーンエネルギー問題がクローズアップされるようになってから久しく、その1つの解決法として、太陽電池の研究開発が盛んである。特にシリコン太陽電池は、アモルファスシリコン太陽電池を始めとして、広く民生用や電力用に使われるようになってきている。しかしながら、高効率、低コストあるいは光劣化の問題の観点から化合物太陽電池の開発が進められている。CuInSe<sub>2</sub> (以下 CIS と略す) はその1つであり、将来 20% の効率が可能とされている。CIS は現在までスパッタリングや蒸着などで試作されているが、より低コストの噴射熱分解法も検討されている。本研究ではより簡便な方法として、融液を冷却板に噴射衝突させて急冷するスプラット凝固法を CIS の作製に応用した。本研究の主題は、このスプラット凝固法により種々の条件で CIS 試料を作製し、微細組織に及ぼす冷却速度や組成の影響を検討することである。

本論文は 5 章から構成されている。

第 1 章では太陽電池や CIS に関するこれまでの研究を概説し、さらに本研究の目的及び本論文の構成について述べた。

第 2 章では、微細組織に及ぼす冷却速度の効果を述べた。スプラット凝固の噴射圧力に依存して、試料の厚さと冷却速度が変わるため、それに伴う微細組織を判別することにより最適な噴射条件を得た。また理論的冷却速度を計算し、微細組織との関連を明らかにした。

厚さ約 1000  $\mu\text{m}$  (冷却速度  $9.0 \times 10^2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ ) の場合には、試料上面は大きなデンドライトと平坦面から成っていた。厚さが薄くなると (約 400  $\mu\text{m}$ 、冷却速度  $1.7 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ )、デンドライトと平坦面のサイズが小さくなり、さらに薄い試料 (約 100  $\mu\text{m}$ 、冷却速度  $1.6 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ ) では等軸晶も現れるようになった。一方、試料下面の冷却速度は大きく ( $5.7 \times 10^4 \sim 4.7 \times 10^5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ )、厚さが 100~1000  $\mu\text{m}$  の場合であっても組織は等軸晶のみから成っていた。この単一組織が得られたのは、下面の冷却速度が厚さにほとんど依存しないためと判断した。

また、内部組織の構成は条件に強く依存した。試料が厚い場合 (約 600  $\mu\text{m}$  以上、冷却

速度  $4.2 \times 10^3$  °C/sec 以下)、CIS のマトリクスと Cu-In 及び InSe の析出が存在した。試料が薄い場合 (約 400  $\mu\text{m}$  以下、冷却速度  $1.8 \times 10^3$  °C/sec 以上)、Cu-In 相に大きな変化はなかったが、InSe の成長が抑制された。

さらに、炉冷標準試料と放冷試料についても比較検討した結果、いずれにも Cu-In 合金及び InSe 相が存在した。このことから、噴射試料の第 2 相の形成は、セレンの局部的蒸発が原因の一つと推定した。

X 線回折から、標準試料と放冷試料には InSe のピークが現れたが、噴射試料では確認できないことから、スプラット凝固により InSe 相の成長は抑えられることが判明した。

結晶粒の数密度は、試料の底部及び中央部のいずれでも、冷却速度の増大とともに単調に減少した。これは冷却速度の増大とともに核生成頻度が増大するためと推察した。

本研究の範囲で最適な凝固条件を検討した結果、試料の形状、厚さ、第 2 相の含有量から、噴射圧力 1.5 atm が最適と判断した。

第 3 章では、第 2 相の除去方法の検討結果を述べた。試料中の第 2 相は光活性領域の減少をもたらすので、3 種の方法により第 2 相の除去を試みた。

まず、セレン量を増加した場合、60~80 at% Se では組織に大きな変化はなく、90 at% Se では Se と CIS と  $\text{CuSe}_2$  の混合体であり、いずれも均一な組織を得られなかった。

次に、ストイキオメトリ試料をアルゴン中でアニールした場合、Cu-In と InSe 相は粗大化したが、析出の消失は起こらなかった。

さらに、セレン雰囲気中でアニールした (セレン化) 場合、温度条件に依存して Cu-In の消失が生じた。その温度依存性から、セレン化速度はセレン源温度には依存せず、試料温度にのみ依存することが明らかになった。ただしセレン化後の試料にはポアが生じた。このポアは Cu-In 析出の構成原子の拡散により生成したものと推定した。

第 4 章では、微細組織に及ぼす微小重力の効果を述べた。微小重力下では融液の均一性が図られ、均一な微細組織が得られる可能性がある。また最近、アンプル中の CIS を熔融後急冷すると、微小重力により均一な微細組織が得られると報告されていた。しかしながら本研究の結果では、地上及び微小重力環境で合成した試料に明確な差は認められなかった。これは凝固時間が非常に短かったため、重力偏析等の現象が起きなかったものと推定した。

第 5 章では、本研究の結果を総括した。すなわち、本研究の結論は次のように要約できる。スプラット凝固の噴射圧力に依存して冷却速度が変わるため、結果として内部組織を制御することが可能なことが示された。またセレン化を併用することにより、残存する第 2 相を消去できることが明らかになった。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 大 貫 惣 明  
副 査 教 授 石 井 邦 宜  
副 査 教 授 高 橋 平 七 郎  
副 査 教 授 工 藤 昌 行

## 学 位 論 文 題 名

### スプラット凝固したCuInSe<sub>2</sub>の組織改良に関する基礎的研究

高効率の太陽電池材料である CuInSe<sub>2</sub> (CIS) は、複雑な状態図を持つ系のため均質な材料を得ることが難しく、製造法により性能が異なるという問題点がある。現在はスパッタリングや蒸着などで試作されているが、より低コストの製造法の研究開発が望まれている。本研究では、融液を冷却板に噴射衝突させて急冷するスプラット凝固法を CIS の作製に適用し、微細組織に及ぼす冷却速度や組成の影響を詳細に検討することから、第二相出現の抑制を試みたものであり、その主要な成果は次の点に纏められる。

- ①スプラット凝固による微細組織と冷却速度の関係を調べた結果、材料の厚さと冷却速度は噴射圧力に依存して変化することを明らかに、望ましい組織と試料形状を得るための最適な噴射条件を得た。
- ②理論的計算から冷却速度試算し、スプラット凝固時のミクロ組織との関係を明らかにした。すなわち、冷却速度が小さい場合はデンドライト組織であるのに対して、冷却速度が大きくなると等軸晶に変化することを見出した。
- ③結晶粒の数密度は試料中の場所にはかわらず冷却速度のみに依存することを明らかにした。すなわち、この数密度は冷却速度の増大とともに単調に減少することから、核生成頻度が増大することが原因すると推察した。この結果から、結晶粒数密度を測定することにより、局部的領域の冷却速度を知ることが可能となった。
- ④スプラット凝固した CIS の内部形成相を電子顕微鏡観察と X線回折により調査した結果、第二相は Cu-In 相及び InSe 相であることを同定した。また、冷却速度を増加させた場合には、第二相のうち InSe 相の出現を効果的に抑制できることを明らかにした。
- ⑤スプラット凝固試料にふくまれる第二相の除去を目的として、溶解による Se の増量、Ar 中の高温アニール、セレン化の三種の方法を試み、セレン化により第二相を効果的に除去することに成功した。この過程をミクロ組織と

組成の観点から詳細に検討した結果、化学ポテンシャルに応じた Se の内方への拡散と、Cu と In の外方への拡散がその原因であることを明らかにした。

⑥不均質系の材料の合成に微少重力下凝固法は有効であるとされていたが、この CIS のスプラット凝固を微少重力環境で試みた結果、本研究の範囲では明確な差が現れないことを示した。目的の組成近傍の状態図によると、この主要な原因は CIS の凝固過程が融液を含む特殊な系となることを指摘した。

これを要するに、著者は、高冷却速度の凝固法を CIS の合成に適用し、冷却速度と微細組織の関係を検討することから、新知見を得たものであり、材料工学およびエネルギー工学の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認める。