

## X線回折装置XRD-6100による化合物系(CIGS)太陽電池の分析

## X-ray Diffraction Analysis of CIGS Solar Cell

現在実用化されている太陽電池の多くはシリコンを用いたものですが、近年シリコンを使用しない化合物系の太陽電池が注目されています。化合物系太陽電池は、スパッタリング等によって基板上に成膜し、化合物を堆積させて作られており、その化合物の結晶構造を確認する方法としてX線回折は大変有効です。

ここでは、Cu, In, Ga, Seを使用したCIGS層について、ガラス基板上に成膜する条件を変えた場合の結晶性や配向性の違いをXRD-6100で分析して確認した例をご紹介します。

R. Ogawa

## ■試料と測定条件

## Sample and Analytical Condition

25 mm × 40 mmのガラス基板上にMo裏面電極層およびCIGS層を成膜させたサンプル3種類を測定しました。サンプル3種類の成膜条件についてTable 1に示します。今回のサンプルは、株式会社高純度化学研究所様製のスパッタリングターゲットにて成膜させたものを使用しました。また、平行ビームを用いた薄膜法による測定条件をTable 2

に示します。薄膜法は、低角でX線を入射することにより、回折されるX線の進入深さを浅くして、下地の回折線を消しつつ薄膜部分で回折する粒子を多くして面感度の向上をはかる方法です。詳しくは、アプリケーションニュースNo. X168をご参照下さい。

Table 1 測定サンプルの成膜条件  
Conditions of Film Formation

サンプル	成膜条件
No.1	室温
No.2	室温成膜→300度加熱
No.3	基板加熱300度

Table 2 平行ビームを用いた薄膜法による測定条件  
Analytical Conditions Using Thin Film Method

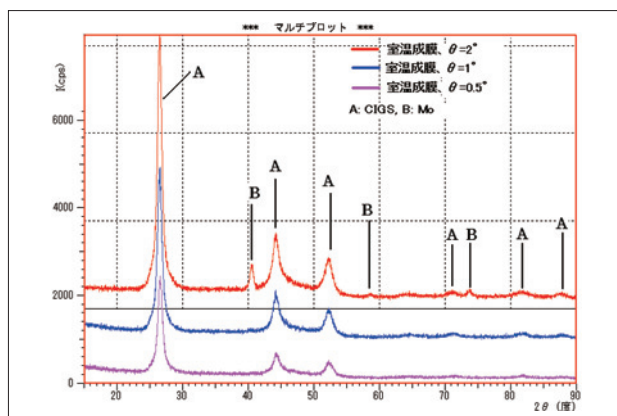
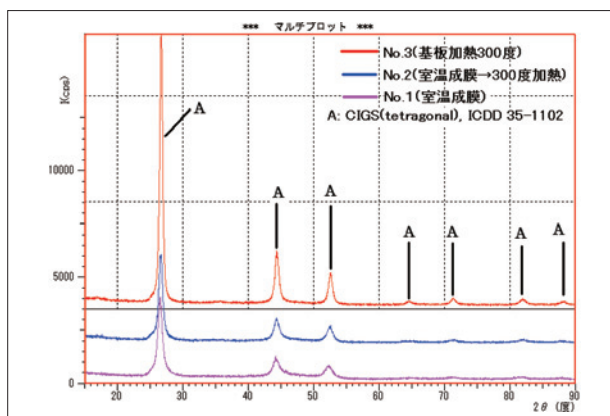
Instrument	: XRD - 6100
X-ray Tube	: Cu target
Voltage - Current	: 40 kV - 40 mA
Slits	: Divergence Slit; 0.15 mm Receiving Slit; 0.2° (Parallel Soler Slit)
Monochromator	: Graphite
Scan Range	: 15 - 90 deg
Scan Mode	: Continuous Scan
Scan Speed	: 2.0 deg/min
Preset Time	: 0.3 sec

## ■CIGSの定性分析

## Qualitative Analysis of CIGS Solar Cell

サンプルNo. 1 (室温成膜) のX線入射角を0.5度~2度に変化させた場合の回折パターンの重ね合わせをFig. 1に示します。この測定結果より、入射角1度の場合が下地のMo裏面電極層の影響もなく効率的にCIGS膜の測定が出来ることになりました。サンプルNo. 1~No. 3でのX線

入射角1度の場合の回折パターンの重ね合わせおよびその定性分析結果をFig. 2に示します。また、ICDDのカード検索結果より、この試料はカルコパイライト構造(tetragonal)を持つCuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub>であることがわかりました。

Fig. 1 室温成膜試料の入射角0.5度~2度の回折パターンの重ね合わせ  
Diffraction Patterns of Different Incident AnglesFig. 2 成膜条件を変えた試料の回折パターンの重ね合わせ  
Diffraction Patterns of Different Conditions of Film Formation

## ■結晶性および配向性の確認

### Crystallinity and Orientation

結晶が成長し、結晶子サイズが大きくなった試料の場合、回折線のピークの半価幅が狭くなります。そのため、結晶性を調べるには回折線の半価幅を比較することが有効です。また、ある面方向に配向しやすい場合は、測定回折強度がICDDの強度比と異なるという現象が起こります。Table 3に、サンプルNo. 1～No. 3の測定結果から求めたCIGSの3強線における半価幅および測定強度ピー

ク強度比を示します。半価幅は、No. 3（基板加熱300度）<No. 2（室温成膜→300度加熱）<No. 1（室温成膜）の順に大きくなっていったことから、加熱によって試料の結晶性が良くなっていることがわかります。また、強度比は試料間でほぼ同等であるため、試料ごとの配向性の違いはないとわかりました。

Table 3 CIGSの3強線における半価幅および測定強度比  
FWHM and Intensity Ratio of 3 Strongest Lines

サンプル	ピーク	2θ	半価幅	強度	強度比	ICDD強度比
	番号	度	度	Counts	-	-
No.1 (室温成膜)	第1強線	26.6	0.87	1391	100	100
	第2強線	44.3	1.16	316	23	40
	第3強線	52.3	1.30	208	15	25
No. 2 (室温成膜→300度加熱)	第1強線	26.6	0.74	1559	100	100
	第2強線	44.4	0.97	391	25	40
	第3強線	52.5	1.02	262	17	25
No. 3 (基板加熱300度)	第1強線	26.7	0.55	4900	100	100
	第2強線	44.4	0.69	961	20	40
	第3強線	52.6	0.72	575	12	25

## ■ロックンクカーブ測定による配向性の確認

### Measurement of Orientation by Rocking Curve

更に詳しく配向性を調べるために、ロックンクカーブ測定を行いました。集中法によるロックンクカーブ測定の測定条件をTable 4に示します。また、サンプルNo. 1～No. 3のCIGSの第1強線に対するロックンクカーブの測定

結果をFig. 3に示します。更にそれぞれの試料における半価幅をTable 5に示します。これにより、すべての試料は配向をしており、その配向の度合いはNo. 3（基板加熱300度）の試料が最も強くなっていることがわかりました。

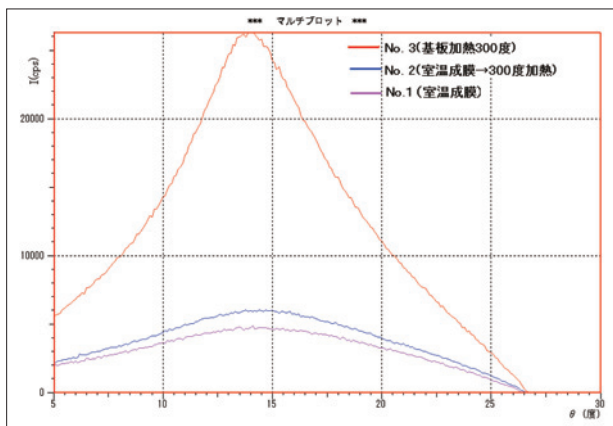


Fig. 3 ロックンクカーブ測定の回折パターンの重ね合わせ  
Diffraction Patterns of Rocking Curves

Table 5 ロックンクカーブ測定結果より求めた半価幅  
FWHM of Rocking Curves

サンプル	半価幅 (度)
No. 1 (室温成膜)	13.0
No. 2 (室温成膜→300度加熱)	12.5
No. 3 (基板加熱300度)	7.4

Table 4 ロックンクカーブ測定の測定条件  
Analytical Conditions of Rocking Curves

Instrument	: XRD - 6100
X-ray Tube	: Cu Target
Voltage - Current	: 40 kV - 50 mA
Slits	: Divergence Slit; 1.0° Scatter Slit; 1.0° Receiving Slit; 0.3 mm
Monochromator	: Graphite
Scan Range	: $\theta = 5 \sim 30^\circ$ ( $2\theta = 26.7^\circ$ )
Scan Mode	: Continuous Scan
Scan Speed	: 4.0 deg/min
Preset Time	: 1.5 sec

初 版 発 行 : 2010年10月

**島津製作所** 分析計測事業部  
応用技術部

島津分析コールセンター

● 0120-131691 (携帯電話不可)  
● 携帯電話専用番号 (075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>  
会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。