

陽子線を照射したカルコパイライト型化合物半導体 CuInSe_2 薄膜の圧電素子光熱分光スペクトル

赤木洋二・吉野賢二¹・碓哲雄¹

Piezoelectric Photothermal Spectroscopy of Proton Irradiated Chalcopyrite Semiconductor CuInSe_2 Epitaxial Films

Yoji AKAKI, Kenji YOSHINO¹ and Tetsuo IKARI¹

(Received September 30, 2005)

Abstract Electron nonradiative relaxation through the proton-irradiation-induced defects in CuInSe_2 solar cell material were investigated by using a new developed piezoelectric photothermal spectroscopy (PPTS). Among the observed three peaks at 1.01, 0.93 and 0.84 eV, it was concluded that the peak at 0.84 eV was due to the proton-irradiation-induced defect. This is because this peak appeared after irradiation with the proton energy of 0.38 MeV and the fluence of $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. The peaks at 1.01 and 0.93 eV were attributed to free band edge exciton and intrinsic defect level, respectively. The intensities for the latter two peaks were not affected by the irradiation. Since the irradiation defect was clearly observed at room temperature, we concluded that the PPTS technique was a very sensitive tool to study the defect level in the irradiated semiconductor thin-film solar cell structures.

1 序論

I-III-IV₂ 族カルコパイライト型化合物半導体である CuInGaSe_2 (CIGS)系太陽電池は、薄膜太陽電池の中でも最も高い変換効率 19.5%を達成しており¹⁾、長期信頼性も実証されていることから、Si に代わる次世代太陽電池の有力候補として位置づけられている。また薄膜であるがゆえにバルク系と比べて軽量で、放射線による耐性も高いことから、宇宙衛星等に動力を供給するための宇宙用太陽電池としても期待されている²⁾。CIGS系太陽電池の研究は1974年にベル研が CuInSe_2 (CISe)単結晶上に CdS を蒸着したヘテロ接合で、当時としては 12%という高い変換効率を報告したのが発端である³⁾。現在では CISe

と CuGaSe_2 との混晶である CIGS 薄膜太陽電池で多結晶 Si 太陽電池に匹敵する 18%の変換効率が複数の研究機関で達成されるようになった^{4,5)}。また、大面積モジュールの変換効率も薄膜系の中では、最も高い変換効率 12%が達成され⁶⁾、現在では、市場投入に向けた技術開発が活発化している。

CIGS 薄膜太陽電池に関する放射線損傷の研究は、高エネルギーのプロトンを照射されることによって劣化した太陽電池の電気的特性が、室温下で徐々に回復していることが示されている²⁾。しかしながら、そのメカニズムは現在でも明確になっているとは言えない。この材料には、多くの空孔や欠陥が存在しているため、さらなる議論を行うためには、欠陥の

¹宮崎大学工学部電気電子工学科

Department of Electrical and Electronics Engineering, Miyazaki Univ.

ダイナミクスについても同時に考慮に入れなければならない。数名の研究者によって、CIGS のエンドマテリアルの一つである CISE 薄膜の電気的特性における放射線照射の影響が報告されているが^{2,7)}、光学的な研究はまだ行われていない。欠陥を介した電子遷移の場合、特に放射線照射によって引き起こされた欠陥の場合、非輻射遷移は強い電子—格子相互作用による重要な役割を果たす。それゆえに、我々には、そのような非輻射遷移の調査のためにフォトルミネッセンス(PL)に対する相補的な実験手法が必要である。PL の技術は、我々に発光電子遷移についての知見を与える。

光学吸収測定は、吸収係数から欠陥準位を検知するもう一つの従来の手法である。しかしながら、この技術は、低濃度の欠陥、特に薄膜のサンプルに対しては、正確な値を観測することが十分に出来ない。近年、我々は、従来のマイクロフォン光音響測定に代わる圧電素子光熱分光スペクトル(PPTS)法を開発した⁸⁾。太陽電池の半導体技術や光電素子技術に対して、非発光中心は劣化のメカニズムを支配している。しかしながら、我々には、非発光遷移に関する情報を得る効果的な手法を、圧電素子光熱分光(PPT)技術以外、持ち合わせていない。PPT 測定法のさらなる利点は、非常に薄いサンプルや低吸収係数を持った透過性の半導体の光学吸収係数を測定するのに高感度であるということである。我々は、GaAs⁹⁾や GaAlAs¹⁰⁾、CISE¹¹⁾、GaInNAs¹²⁾のエピタキシャル膜における電子励起過程の実験に成功してきた。その PPT スペクトルに非常に強い信号のピークが観測され、欠陥や不純物に対する十分な議論を行ってきた。そこで我々は、CISE 薄膜の光学的特性に関してプロトン照射の影響を調査する目的でこの技術を応用した。CISE 薄膜に対する得られた知見は、CIGS 太陽電池に対する放射線照射の影響を議論するのに利用されるであろう。

そこで本研究では、宇宙用太陽電池の実用化に向けて、プロトン照射した CISE 薄膜の影響を光学的に調査するために PPT 技術を応用し、欠陥等に関する情報から、放射線を照射した薄膜に対するこの技術の有用性を検討した。

2 原理および実験方法

2.1 PPTS 法

固体サンプル上に変調された断続光を照射すると、低エネルギー状態から高エネルギー状態に電子が遷移する。固体半導体の場合、励起光エネルギーがバンドギャップよりも大きければ、価電子帯から伝導

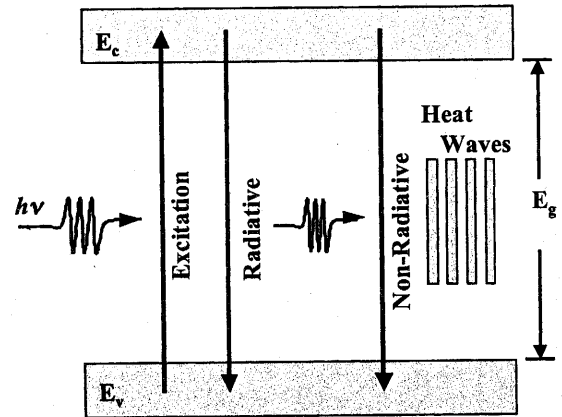


Fig. 1 Incident light of energy $h\nu$ excites electrons from valence band to conduction band. The excited free electrons may return to ground state level through radiative or nonradiative pathways. In case of radiative recombination, photon(s) is emitted whereas, for nonradiative recombination heat waves are generated.

帯に電子遷移が起こる。励起された電子は発光もしくは非発光再結合過程を通して再結合を行う。発光再結合の場合エネルギーは光子の形成に消費され、光学検出器によって、光子は検出される。この技術は、一般的に PL 法としてよく知られている。光学的に励起したキャリアのエネルギーは非発光過程を通して基底状態に緩和する場合もある。この場合、吸収された光エネルギーは熱エネルギーに変換され、熱信号を生成する。この二つのメカニズムを図 1 に示す。

圧電信号発生メカニズムに対する理論モデルを開発した創始者の存在の中に Jackson と Amer がおり、Jackson-Amer モデルとして知られている¹³⁾。彼等のモデルは圧電素子光音響検出器に対する熱弾性理論を基にしている。このモデルの基本コンセプトを図 2 に示す。変調光により自由電子を励起した時、その自由電子が非発光再結合過程を通ったならば、熱波が発生する。その熱波はサンプルの温度を上昇させ、サンプルが膨張していく。そのサンプルの体積変化はサンプル表面の圧力や歪みとして現れる。これらの圧力や歪みがサンプル表面に添付した圧電変換素子(Piezoelectric Transducer: PZT)によって検出できる。この PZT はこれらの圧力や歪みを測定可能な PPT 信号として変換する。

図 2 に示すとおり、入射光によりサンプル中心部を熱した場合のサンプル中央部の膨張の仕方は二つのメカニズムに分けられる。まず、サンプルが低吸収率を持つ場合、図 2(a)に示す通り、サンプル中

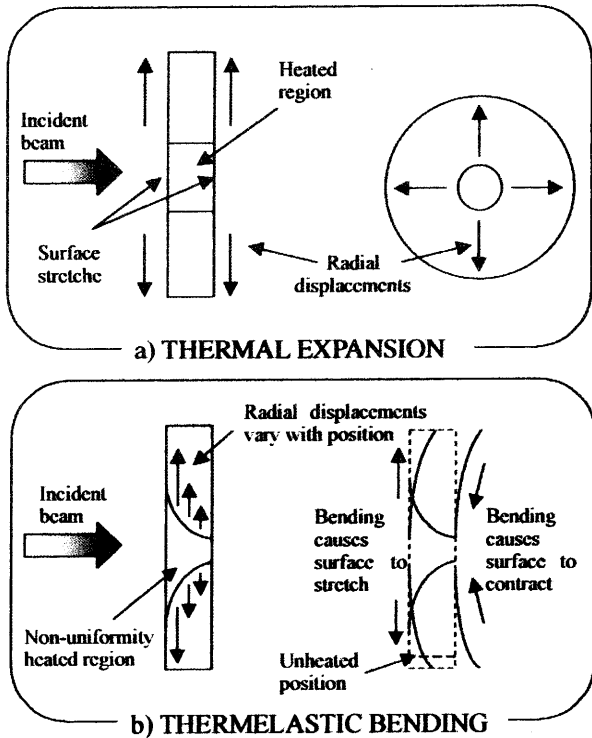


Fig. 2. Basic concepts of Jackson-Amer model. (a) The central illuminated region causes expansion of both surfaces of the sample called thermal expansion and (b) the illuminated region causes front surface expands more than the rear surface, known as thermoelastic bending.

中央部の膨張の仕方は、サンプル表面および裏面ではほぼ等しくなる。一方で、サンプルの光吸収係数が大きければ、図 2(b)に示す通り、照射された光により発生した熱は、サンプルの厚さ方向に減少していく。前者は熱膨張としてよく知られており、後者は、熱弾性歪みとして知られている。この熱弾性歪みはサンプルの裏面を圧縮し、サンプル表面を膨張させる。サンプル裏面に添付した PZT の場合、熱弾性歪みによるサンプル全体が膨張した反対側で PZT によってその信号が検出される。

PPT 信号を検出するための PZT は、熱的および機械的に十分耐えられる導電性の銀ペーストにより照射光に対して、サンプルの裏面に添付した。PZT によって検出された PPT 信号はロックインアンプを通して増幅され、それらはパソコンで制御された。PPT 測定に関する詳細な実験装置を図 3 に示す。

2.2 薄膜の作製

CiSe エピタキシャル層は、350 μm の[001]面上の半絶縁性 GaAs 基板上に分子線エピタキシー(MBE)法により基板温度 450 $^{\circ}\text{C}$ で成長させた。Cu(7N)や In(7N)、Se(6N)に対しては、別々のエフュージョン

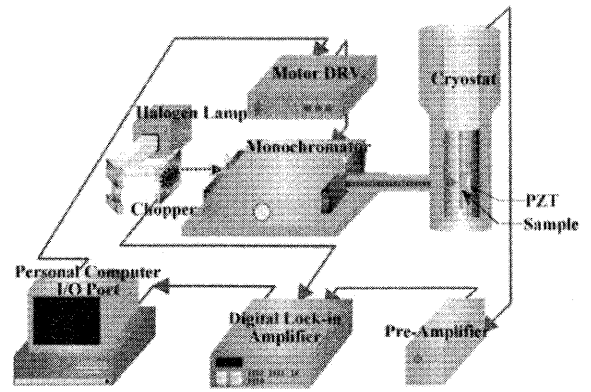


Fig.3 Experimental setup.

セルを用いた。In ビーム量を変化させることで、Cu/In 比を制御し、エピタキシャル成長をしている間、過剰な Se を供給し続けた。このようにしてできた CiSe 膜は再現性よく作製できることが分かっている¹⁴⁻¹⁶⁾。CiSe 薄膜の厚さは 1.0 μm で、Cu/In 比は電子プローブマイクロ分析より as-grown サンプルは 1.04 および 1.79 であり、プロトン照射したサンプルは 1.0 と 1.6 であった。この方法での薄膜作製を行う上で注意すべきことは、良質な結晶薄膜を得るために、作製する膜は Cu 過剰にする必要がある。その結果、薄膜表面に Cu_{2-x}Se のような異相が形成されるが¹⁷⁾、それを KCN エッチングにより除去することで得られた薄膜の組成比が、上述するようなサンプルとなるように薄膜を作製した。プロトン照射は、タンデム加速器および AVF シンクロトロン加速器のイオンインプランターを用いて行った。そのサンプルには、0.38MeV のプロトンエネルギーで 1 $\times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ の照射量を照射した²⁾。ここで放射線の侵入深さを求めるための一般的なソフトである IBM 研究所の J. F. Ziegler によって開発された SRIM によって、プロトンの飛程は、約 3.5 μm であることが確認された。

3 結果及び考察

3.1 GaAs 基板の PPTS 法による評価

前述したとおり、プロトンの飛程は約 3.5 μm であると見積もられており、この値は CiSe 薄膜よりも大きいので、基板に影響を与えている可能性があると考えられる。そのために、まずは GaAs 基板のプロトン照射の影響について調査した。図 4 は用いた GaAs 基板のプロトン照射前後での室温における PPT スペクトルを示す。照射前のサンプルの PPT 信号は、照射された光子エネルギーの大きさとともに徐々に増加しており、1.39eV に特徴的なピークを示している。1.40eV のエネルギー以上では、信号は、

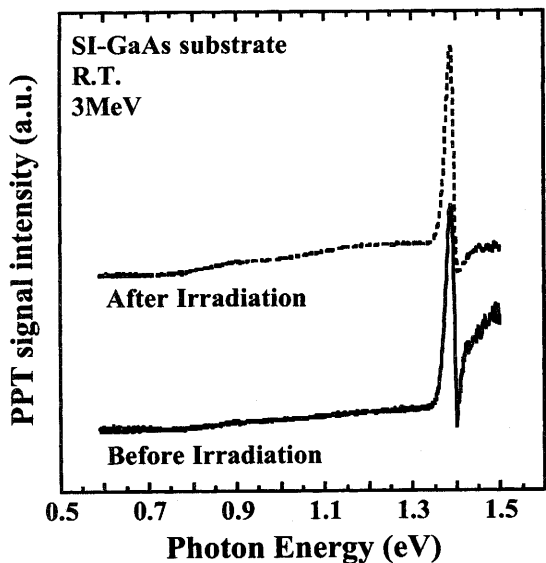


Fig. 4 PPT spectra of GaAs substrates at room temperature before and after proton irradiation.

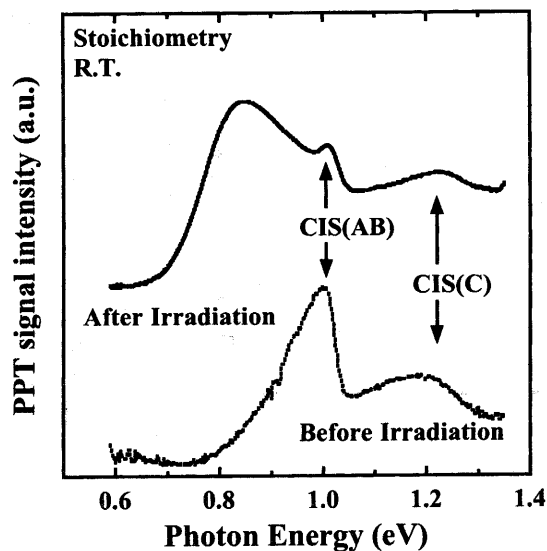


Fig. 5 PPT spectra of stoichiometric $\text{CuInSe}_2/\text{GaAs}$ samples at room temperature before and after proton irradiation.

1.42eV までは階段状に増加し、その後は徐々に増加している。この信号は、SI-GaAs の典型的な PPT 信号であることが分かっている¹⁸⁾。照射後のサンプルの PPT スペクトルは、照射前のサンプルと比較してほぼ同じ変化を示した。この結果より、GaAs 基板に対するプロトン照射による PPT 信号の影響はないものと考えられる。

3.2 Stoichiometric CISE 単結晶薄膜の PPTS 法による評価

図 5 は、プロトン照射前後の stoichiometric

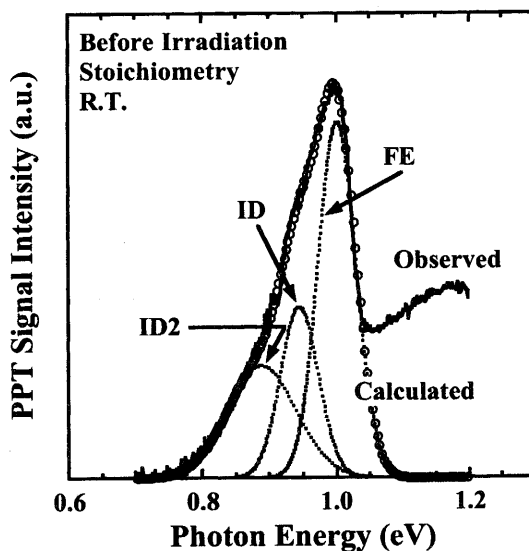


Fig. 6 Decomposition of the peak below band gap of a stoichiometric $\text{CuInSe}_2/\text{GaAs}$ sample before proton irradiation. Solid and dot lines indicate experimental and Gaussian fitting data, respectively. Open circles obtained by adding all Gaussian fitting data.

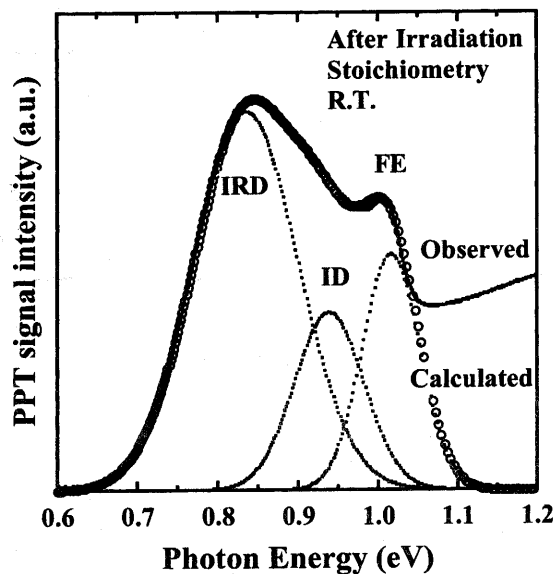


Fig. 7 Decomposition of the peak below band gap of a stoichiometric $\text{CuInSe}_2/\text{GaAs}$ sample after proton irradiation. Solid and dot lines indicate experimental and Gaussian fitting data, respectively. Open circles obtained by adding all Gaussian fitting data.

$\text{CuInSe}_2/\text{GaAs}$ 薄膜に対する室温での PPT スペクトルを示す。CISE 中の AB および C バンドと呼ばれている自由励起子の直接遷移は、それぞれ 1.02 および 1.23eV 付近に観測され、それらは図中の矢印で

示してある。これらの値は、文献で示されている値とよく一致している¹⁰⁾。自由励起子のピークエネルギーに関しての照射の影響は観測されなかった。ABバンド間遷移よりも低いエネルギー領域の中で、0.93eVを中心とした小さいこぶが、照射前のサンプルで確認された。プロトン照射することによって、1.0eV以下のスペクトルに大きな変化をもたらし、ブロードで強いピークが0.9eV付近に現れた。このバンドギャップ以下のスペクトルに対して、ピーク分離を行うためにガウス関数を用いてカーブフィッティングを行った。図6および図7にその結果を示す。照射前のサンプルからは1.01および0.93、0.89eVのピークが、照射後のサンプルより1.01および0.93、0.84eVのピークがそれぞれ現れた。0.84eVのピークは照射前には観測されなかったため、このピークが照射により誘起された欠陥に起因したピークであると考えられる。ここで、今後、0.93および0.89、0.84eVに観測されたこれらのピークをそれぞれID (Intrinsic defect) およびID2、IRD (Irradiation-induced defect) ピークと呼ぶことにする。また、1.01eVのピークはFE (Free exciton) 発光によるピークとよく一致する。FEピークの高エネルギー側に対しては、フォトンエネルギーが増加すると共に、PPT信号は増加している。Chichibu等は、この増加は1.03eV付近に現れるバンド間遷移によるものだと報告している¹⁹⁾。この領域に現れるスペクトルの鋭さは、直接遷移に対する式 $(h\nu - E_g)^{1/2}$ によって記述することができる。1.0eV以上のスペクトルは、Chichibu等によって報告された光吸収スペクトルともよく一致する¹⁹⁾。しかしながら、我々はバンドギャップ内部の領域に興味があったので、ここでは1.05eV以下のスペクトルに注目して考察した。これらのサンプルの2KでのPLスペクトルはNiki等によって報告されている¹⁴⁾。このPLスペクトルは、バンドアクセプター間遷移に起因する0.9689eVに観測されるピークとドナーアクセプター間遷移に起因する0.9126eVのピークが、28-29meVのフォノンエネルギーを伴うLOフォノンレプリカ群と共に観測されている。Yoshino等は、Varshiniの式²⁰⁾を用いることによってCISeエピタキシャル薄膜に対するバンドギャップ E_g の温度依存性を報告している¹¹⁾。その式は

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

と表されており、ここで、 $E_g(0)$ は0Kにおけるバンドギャップで1.04eVとなり、 α と β はフィッティングパラメータおよびDebye温度を示し、それぞれ2.1

$\times 10^4$ eV/Kと230Kであったと報告している。これより、観測されるピークは、室温と2Kの間で36meVシフトするはずである。よって、この温度シフトを考慮すると、それぞれのピークエネルギーのシフトは同時に生じるので、我々は、観測されたIDピークとID2ピークはPL測定によって報告された2つのピークと同じオリジンであるだろうと考えた。したがって、PPTSによって得られたピークは、アクセプター欠陥としてCu空孔子(V_{Cu})に起因していると考えられる^{17,21)}。しかしながら、ID2ピークのオリジンはこの論文²¹⁾でも明らかになっていない。そのため、これ以上の議論はここでは行わない。0.84eVに観測されたIRDピークに対する活性化エネルギーは0.17eVと見積もられる。Niki等は、2KでのPL測定によって観測された0.88eV付近にブロードなピークが観測されることを報告している²²⁾。このピークは励起光強度依存性からドナーアクセプターペア発光であると結論づけており、ドナタイプの複合欠陥(V_{Cu-Se})が、 V_{Cu} とSe空孔子(V_{Se})から形成されていると提案している²¹⁾。このドナ性の欠陥である複合欠陥とアクセプター性タイプの孤立した V_{Cu} の間の遷移が、PLスペクトル中の0.88eVに現れたのであろうと報告している。もし、入射されたプロトンと衝突することで格子点にあるSe原子がはじき出され V_{Se} が形成されたと考えたなら、IRDピークは、このドナーアクセプター遷移に起因しているであろう。

一般的な光吸収スペクトルと比較して、今回観測されたPPTスペクトルは、二つの主な利点を有していた。最初に、バンドギャップ以下の欠陥準位が、室温においても明確に観測されたことである。低密度のそのような欠陥準位による吸収強度は、通常、バンド間遷移のそれよりも極端に小さいので、高い感度を持つPPT法は、非発光再結合のダイナミクスを調査するために適している。二つ目に、自由励起子のピークに対して、室温で明確に分解できることである。励起子の束縛エネルギーは約0.01eVであり¹⁹⁾、吸収スペクトルでは、FEピークはバンド間遷移ピークとあまりにも近すぎて分解できない¹⁹⁾。吸収スペクトルと比較してPPTスペクトルのFEピークの急激な増加は、分解された励起子に対する非発光遷移確率が温度の上昇とともに大きくなっていったことを示している。もし、非発光遷移を荷電電子がPankoveによって提案されているようにポテンシャル障壁を乗り越えるであろうと考えたなら²³⁾、その確率は温度とともに増加するであろう。その上、もしバンドと欠陥準位の間での遷移が格子ひずみを含むのであれば、配位座標と呼ばれるダイヤグラムによっても、その遷移過程に対して利用される²³⁾。

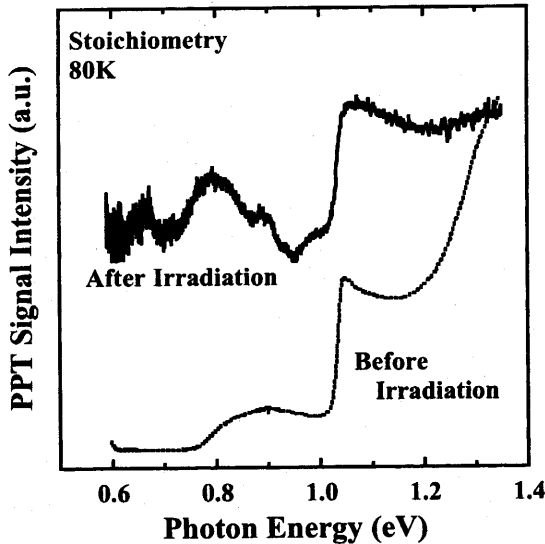


Fig. 8 PPT spectra of stoichiometric $\text{CuInSe}_2/\text{GaAs}$ samples at 80 K before and after proton irradiation.

この場合、非発光遷移確率は温度の上昇とともに増加する。それは図 8 に示すとおり、低温でのスペクトル中の SN(signal-to-noise)比の減少として現れる。

プロトン照射前後での stoichiometric サンプルに対する低温での PPT スペクトルを図 8 に示す。サンプルの温度は、液体窒素を入れたクライオスタット中で 80K まで降温させた。自由励起子によるピークは、より高エネルギー側にシフトし、1.04eV に現れた。自由励起子エネルギーより上のエネルギー領域で観測されたスペクトルの鋭さは、光吸収測定法から得られた結果と同じ様になった。しかしながら、自由励起子ピークより高いエネルギー領域でのスペクトルの照射の影響は観測されず、0.9eV 付近のこぶは低温で明確になった。このブロードなピークの発現は、励起子ピークの半値幅の減少したことによるものかもしれない。自由励起子の寿命はより低い温度で増加する。

サンプルにプロトンを照射した時、0.65 および 0.80、0.90eV に三つのピークが観測された。もし、室温で 0.84eV に観測された IRD ピークが、80K 以下でもまだ残っているなら、そのピークエネルギーは 0.88eV 付近に観測されるはずである。これは室温から 80K まで温度が変化した時のエネルギーのシフトが 0.035eV と見積られるからである¹¹⁾。それゆえに、我々は、0.90eV に観測されたピークがプロトン照射によって引き起こされた IRD ピークであると考えた。輻射遷移の量子効率が低温で増加したなら、PPT 信号強度は減少するはずである。しかしながら、0.80 および 0.85eV のピークの発現は説明することが困難である。もし、0.90eV のピークに対する上述

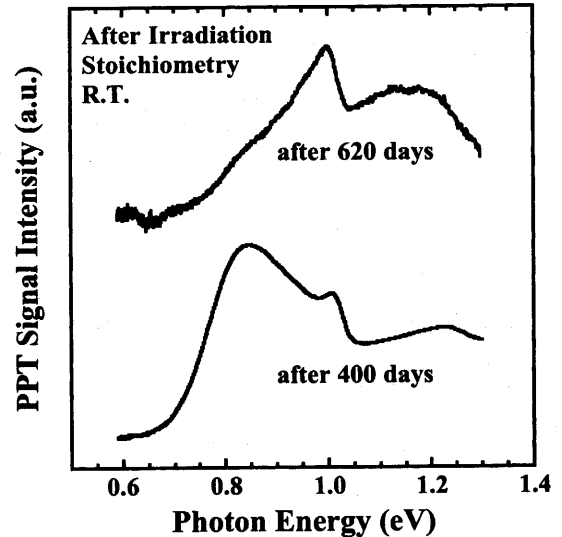


Fig. 9 PPT spectra of the proton irradiated stoichiometric $\text{CuInSe}_2/\text{GaAs}$ sample after 400 and 620 days annealing.

した議論が正しければ、大きな信号ピークが 0.80eV 以下の室温の PPT 信号に観測されるはずである。これはこれまでの結果にないケースである。予備的に行った PL スペクトルの 1.4K での測定の中で、0.7 および 0.8eV に観測されたピークとの関係はまだまとめることができていない。

CIGS 太陽電池中の照射によるダメージは、室温アニールにより物理的な特性が回復することが知られている²⁾。我々は、stoichiometric サンプルに対してアニールの影響を調査するために PPT 測定を行った。図 9 に、プロトン照射後の 400 日および 620 日間室温で保存していた室温での PPT スペクトルを示す。0.84eV のピークの強度はアニール前ではほとんど変化しなかったが、620 日後はそのピークは消滅していた。我々は、0.84eV ピークは V_{Se} によるものであるとまとめているが、室温アニールによって格子点での Se 原子の占有率が増加し、ピーク強度が減少したのだと考えられる。観測された実験結果がこの現象をよく説明できる。

3.2 Cu-rich CuInSe_2 単結晶薄膜の PPTS 法による評価

次に Cu-rich サンプルに対しても同様に PPT スペクトルの測定を行った。そのグラフを図 10 に示す。照射前の Cu-rich サンプルのスペクトルは、stoichiometric サンプルと同じであった。一般に、高品質な CuInSe_2 単結晶薄膜を得るためには、Cu 過剰になるように薄膜を作製する必要がある、ストイキオメトリックサンプルも実際にはほんのわずかに Cu 過剰となっている。そうすることで薄膜表面には

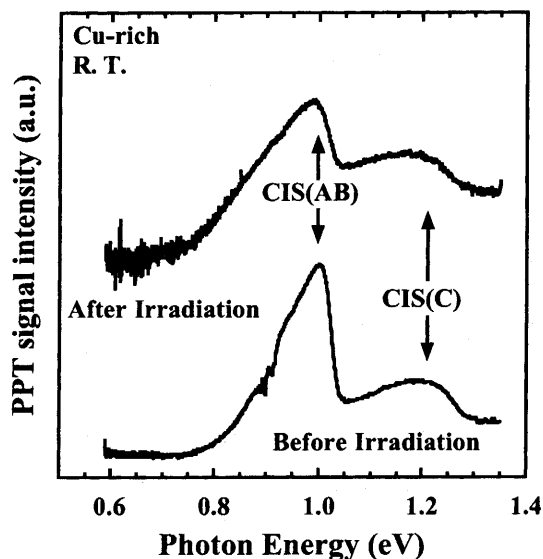


Fig. 10 PPT spectra of Cu-rich $\text{CuInSe}_2/\text{GaAs}$ samples at room temperature before and after proton irradiation.

Cu_{2-x}Se 層が形成されるが、この層を KCN エッチングによって取り除くと同様な高品質の結晶が得られることが PL 等の測定結果から分かっている[12]。そのため、照射前の PPT スペクトルも同様なスペクトルが観測されたと考えられる。ところが、プロトン照射後は、照射前のサンプルと比べて大きな変化は得られなかったが、stoichiometric サンプルと同様に 0.65eV 付近まですそを引いたスペクトルが得られ、0.93eV のピークと共に観測された 0.84eV のピークは stoichiometric サンプルと比較してより小さくなっている。上述したように、Cu-rich サンプルはサンプル表面に形成される Cu_{2-x}Se 層を除去するため、除去されたサンプルは、200-300nm の深さの多くの穴が存在する¹⁷⁾。一方で、プロトンの飛程は 3.5 μm であり、ダメージのほとんどが飛程近くに与えられることが分かっている。そのため、Cu-rich サンプルに対するプロトン照射の影響は stoichiometric サンプルに対して小さかったのであろう。また、Cu-rich サンプルの V_{Cu} の減少も影響している理由の一つと考えられる。我々は、0.93eV と 0.84eV の PPT ピークのオリジンは 3.1 節で述べたとおり、 V_{Cu} と $V_{\text{Cu-Se}}$ の欠陥に起因していると考えている。

4 まとめ

CISE 太陽電池材料に対するプロトン照射のダメージを、PPTS 法を用いて調査した。CISE のバンドギャップ以下が、三つの主なピークに分解できた。一つは CISE の AB バンドと呼ばれているバンド間遷

移に起因した自由励起子によるものであった。自由励起子ピークに対する照射の影響は現れなかった。照射前後での両方のサンプルに観測された 0.93eV のピークは真性欠陥によるものであり、そのオリジンは V_{Cu} であると考えられる。もっとも支配的な 0.84eV のピークは、プロトン照射によるものであることが分かった。照射によって誘起された欠陥の候補としては、 V_{Cu} と V_{Se} から形成されているドナタイプの複合欠陥($V_{\text{Cu-Se}}$)であることを示した。測定されたスペクトルの明確な変化は、PPT 技術が、照射された半導体薄膜の欠陥準位を研究するための有力なツールであると提案した。低温で行った測定では、欠陥準位に起因する PPT 信号強度がより低い温度で減少した。これは、強い電子-格子相互作用を伴う電子遷移を解釈するために利用する配位ダイアグラムを用いて、非発光遷移を荷なう電子が、ポテンシャル障壁を乗り越えるであろうと考えることで解釈できる。

CIGS 太陽電池中の照射によるダメージは、室温アニールにより物理的な特性が回復することが知られている²⁾。我々は、stoichiometric サンプルに対してアニールの影響についても調査してみた。0.84eV のピーク強度は 400 日間アニールし続けたものはほとんど変化しなかったのであるが、620 日後は消滅していた。これは、室温アニールによって格子点での Se 原子の占有率が増加し、ピーク強度が減少したのだと思われる。

照射前の Cu-rich サンプルのスペクトルは、stoichiometric サンプルと同じであった。高品質な CISE 単結晶薄膜は、ほんのわずかに、あるいは大きく Cu 過剰としており、そのときの PL 測定を行うと、Cu-rich および stoichiometric サンプルともに同じスペクトルを示す。そのため、PPT 信号もほとんど同じスペクトルを示したと思われる。

謝辞

本研究を行うにあたり、サンプルを作製していただいた産業技術総合研究所の仁木栄博士、櫻井啓一郎博士、石塚尚吾博士に感謝いたします。また、サンプルにプロトン照射するにあたりご協力をいただきました宇宙開発機構の川北史朗博士、今泉充博士および日本原子力研究所高崎研究所の大島武博士に感謝いたします。

参考文献

- 1) M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F.

- Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, R. Noufi, J. Ward and A. Duda, "Diode Characteristics in State-of-the-Art ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Solar Cells", Prog. Photovolt. Res. Appl., 13, 209-216 (2005).
- 2) S. Kawakita, M. Imaizumi, M. Yamaguchi, K. Kushima, T. Ohshima, H. Itoh and S. Matsuda, "Annealing Enhancement Effect by Light Illumination on Proton Irradiated Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells", Jpn. J. Appl. Phys., 41, L797-799 (2002).
- 3) S. Wagner, J. L. Shay and H. M. Kasper, Proceedings of the 2nd International Conference on Ternary Semiconducting Compounds, Strusburg, 1975, p105.
- 4) Y. Hagiwara, T. Nakada and A. Kunioka, Tech. Dig. 11th Photovolt. Sci. Eng. Conf., p83 (1999).
- 5) T. Negami, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, Tech. Dig. 11th Photovolt. Sci. Eng. Conf., p993 (1999).
- 6) M. Powalla and B. Dimmler, "Scaling up issues of CIGS solar cells", Thin Solid Films, 361-362, 540-546 (2000).
- 7) J. H. S. Lee, H. Okada, A. Wakahara, A. Yoshida, T. Oshima, H. Itoh, S. Kawakita, M. Imaizumi and S. Matsuda, "Effect of proton irradiation on electrical properties of CuInSe₂ thin films", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 75, 57-63 (2003).
- 8) T. Ikari and A. Fukuyama, *Semiconductors and Electronic Materials*, edited by A. Mandelis and P. Hess, (SPIE, Bellingham, WA, 2000) Chap. 5.
- 9) T. Ikari, A. Fukuyama, K. Maeda, and K. Futagami, "Photoacoustic single of *n*-type GaAs layers grown by molecular-beam epitaxy on semi-insulating substrates", Phys. Rev., B 46, 10173-10178 (1992).
- 10) A. Fukuyama, H. Fukuhara, S. Tanaka, A. Memon, K. Sakai, Y. Akashi and T. Ikari, "Piezoelectric photothermal study of Al_xGa_{1-x}As Epitaxial layer (*x*=0.22, 0.28, and 0.5) grown on semi-insulating GaAs substrate", J. Appl. Phys., 90, 4385-4391 (2001).
- 11) K. Yoshino, H. Yokoyama, K. Maeda, T. Ikari, A. Fukuyama, P. Fons, A. Yamada and S. Niki, "Optical characterizations of CuInSe₂ epitaxial layers grown by molecular beam epitaxy", J. Appl. Phys., 86, 4354-4359 (1999).
- 12) T. Ikari, K. Imai, A. Ito and M. Kondow, "Optical absorption spectra of thin GaInNAs single quantum wells investigated by means of piezoelectric photothermal spectroscopy", Appl. Phys. Lett., 82, 3302-3303 (2003).
- 13) W. Jackson and N. M. Amer, "Piezoelectric photoacoustic detection: Theory and experiment", J. Appl. Phys., 51, 3343-3353 (1980).
- 14) S. Niki, Y. Makita, A. Yamada, A. Obara, S. Misawa, O. Igarashi, K. Aoki and N. Kutsuwada, "Sharp Optical Emission from CuInSe₂ Thin Films Grown by Molecular Beam Epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys., 33, L500-502 (1994).
- 15) S. Niki, Y. Makita, A. Yamada, O. Hellman, P. J. Fons, A. Obara, Y. Okada, R. Shioda, H. Oyanagi, T. Kurafuji, S. Chichibu, H. Nakanishi, "Heteroepitaxy and characterization of CuInSe₂ on GaAs(001)", J. Cryst. Growth, 150, 1201-1205 (1995).
- 16) S. Niki, H. Shibata, P. J. Fons, A. Yamada, A. Obara, Y. Makita, T. Kurafuji, S. Chichibu, H. Nakanishi, "Excitonic emissions from CuInSe₂ on GaAs(001) grown by molecular beam epitaxy", Appl. Phys. Lett., 67, 1289-1291 (1995).
- 17) S. Niki, P. J. Fons, A. Yamada, Y. Lacroix, H. Shibata, H. Oyanagi, M. Nishitani, T. Negami and T. Wada, "Effects of the surface Cu_{2-x}Se phase on the growth and properties of CuInSe₂ films", Appl. Phys. Lett., 74, 1630-1632 (1999).
- 18) T. Ikari, H. Yokoyama, K. Maeda and K. Futagami, physica status solidi A, 121, K125-131 (1990).
- 19) S. Chichibu, T. Mizutani, K. Murakai, T. Dhioda, T. Kurafuji, H. Nakanishi, S. Niki, P. J. Fons, and A. Yamada, "Band gap energies of bulk, thin-film, and epitaxial layers of CuInSe₂ and CuGaSe₂", J. Appl. Phys., 83, 3678-3689 (1998).
- 20) Y. P. Varshni, "TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ENERGY GAP IN SEMICONDUCTORS" Physica, 34, 149-154 (1967).
- 21) S. Niki, R. Suzuki, S. Ishibashi, T. Ohdaira, P. J. Fons, A. Yamada, H. Oyanagi, T. Wada, R. Kimura, T. Nakada, "Anion vacancies in CuInSe₂", Thin Solid Films, 387,129-134 (2001).
- 22) S. Niki, I. Kim, P. J. Fons, H. Shibata, A. Yamada, H. Oyanagi, T. Kurafuji, S. Chichibu and H. Nakanishi, "Effects of annealing on CuInSe₂ films grown by molecular beam epitaxy", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 49, 319-326 (1997).
- 23) J. C. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, (Dover, New York, 1971).