

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5079963号
(P5079963)

(45) 発行日 平成24年11月21日 (2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日 (2012.9.7)

(51) Int. Cl.	F I
C 3 0 B 29/52 (2006.01)	C 3 0 B 29/52
C 3 0 B 15/00 (2006.01)	C 3 0 B 15/00 Z
H 0 1 L 31/04 (2006.01)	H 0 1 L 31/04 E

請求項の数 18 (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2002-507092 (P2002-507092)	(73) 特許権者	390040420
(86) (22) 出願日	平成13年6月29日 (2001.6.29)		マックス・プランク・ゲゼルシャフト・ツ
(65) 公表番号	特表2004-501859 (P2004-501859A)		ア・フェルデルング・デア・ヴィッセンシ
(43) 公表日	平成16年1月22日 (2004.1.22)		ャフテン・エー・ファオ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/007461		Max-Planck-Gesellschaft zur Foerderung
(87) 国際公開番号	W02002/002851		der Wissenschaften
(87) 国際公開日	平成14年1月10日 (2002.1.10)		e. V.
審査請求日	平成20年6月26日 (2008.6.26)		ドイツ80539ミュンヘン、ホーフガル
(31) 優先権主張番号	00113935.1		テンシュトラーセ8番
(32) 優先日	平成12年6月30日 (2000.6.30)	(74) 代理人	100061815
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Cu-In-Se の多相平衡に基づく化合物の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体組成物の製造方法であって、
Cu、In 及び Se を含んでいる固体組成物を、液体の溶融した Cu-In-Se 相から、図 2、3 a～3 b、6、14 a～14 b、16 a～16 b、21、22、23、27 a～27 e、28、29、30、31、32、36、45、46、47、50、51、52、53 に示された状態図から、かつ図 26 a～f 及び 43 a～g に示された液相線投影図へ生じる条件下で製造して、元素 Cu、In 及び Se を含んでいる固体組成物を形成することを含んでいる、固体組成物の製造方法。

【請求項 2】

製造が、液相からの固体組成物の直接形成を含んでいる、請求項 1 記載の固体組成物の製造方法。

【請求項 3】

前記の製造が、図 43 a～43 g 中で $\alpha L 1$ 、 $\alpha L 2$ 、 $\alpha L 3$ 、 $\alpha L 4$ として印を付けられた範囲内の組成を有する液相からの晶出を含んでいる、請求項 2 記載の固体組成物の製造方法。

【請求項 4】

前記の製造が、液相を供給しないチョクラルスキー法による結晶成長を含んでおり及び／又は液相の供給を含むチョクラルスキー法による結晶成長を含んでいる、請求項 2 記載の固体組成物の製造方法。

10

20

【請求項 5】

前記の製造が、第二の液相と接触している第一の液相からの結晶成長を含んでおり、その際、第一の液相の密度及び化学量論が第二の液相とは異なる、請求項 2 記載の固体組成物の製造方法。

【請求項 6】

前記組成物が単一相の組成物である、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の固体組成物の製造方法。

【請求項 7】

前記組成物が単結晶の組成物である、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の固体組成物の製造方法。

10

【請求項 8】

前記組成物が、Cu、In、Se 及び少なくとも 1 つの別の元素を含み、かつ前記の少なくとも 1 つの別の元素が、全組成物に対して 5 原子%までの量で存在する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の固体組成物の製造方法。

【請求項 9】

前記の少なくとも 1 つの別の元素が Ga、Na、S の群から選択される、請求項 8 記載の固体組成物の製造方法。

【請求項 10】

前記組成物を、 α -相、 γ_T -相、 δ_R -相及び δ_H 相から選択する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の固体組成物の製造方法。

20

【請求項 11】

前記組成物が、図 5 1 及び 5 2 に示された組成範囲内の化学量論 $CuInSe_2$ を有している α -相であり、かつ別の元素の存在により拡張されていてもよい、請求項 10 記載の固体組成物の製造方法。

【請求項 12】

一次晶出 $\alpha L1$ 、 $\alpha L2$ 、 $\alpha L3$ 及び $\alpha L4$ の液相面の群からの結晶成長により、液体の $Cu-In-Se$ 相から $Cu-In-Se$ α -相を直接得る方法であって、前記方法を、状態図から及び第 4 表中で生じる条件下に実施して、 $Cu-In-Se$ α -相を得て、前記状態図が、図 2、3 a~3 b、4、5、6、14 a~14 b、16 a~16 b、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、36、43、44、45、46、47、50、51、52 及び 53 に示されたものであり、 α -相は、固体組成物として得られる、 $Cu-In-Se$ α -相を直接得る方法。

30

【請求項 13】

前記固体組成物は、単一相の固体組成物である、請求項 12 記載の $Cu-In-Se$ α -相を直接得る方法。

【請求項 14】

Cu、In 及び Se を含んでいる固体組成物を、液体の溶融した $Cu-In-Se$ 相から、図 2、3 a~3 b、6、14 a~14 b、16 a~16 b、21、22、23、27 a~27 e、28、29、30、31、32、36、45、46、47、50、51、52、53 に示された状態図から、かつ図 26 a~f 及び 43 a~g に示された液相線投影図へ生じる条件下で製造して、元素 Cu、In 及び Se を含む固体組成物を形成することを、固体組成物の製造方法によって製造された単一相の $Cu-In-Se$ 固体組成物。

40

【請求項 15】

単一相の $Cu-In-Se$ 組成物が、 α -相、 γ_T -相、 δ_R -相及び δ_H -相から選択される、請求項 14 記載の組成物。

【請求項 16】

図 5 1 及び 5 2 に示された組成範囲内の化学量論 $CuInSe_2$ を有している α -相であり、かつ別の元素の存在により拡張されていてもよい、請求項 14 記載の組成物。

50

【請求項 17】

相応する平衡濃度である欠陥濃度を有している、請求項 16 記載の組成物。

【請求項 18】

単結晶である、請求項 14 から 17 までのいずれか 1 項記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、定義された組成を有する固体の Cu-In-Se 相の製造のための、 Cu-In-Se の状態図に示されたような多相平衡の使用に関する。殊に、新規方法は、単一相の $\alpha\text{-CuInSe}_2$ を液相から直接得るために提供される。更に、新規方法は、今まで得ることができなかった組成を有する単一相の $\alpha\text{-CuInSe}_2$ を製作するのを可能にする。

10

【0002】

Cu-In-Se 組成物、例えば化合物及び合金、殊に化学量論 CuInSe_2 を有している $\alpha\text{-CuInSe}$ 相は、それらの卓越した光学的及び電子工学的性質のため光起電性用途に適している半導体材料である。 CuInSe 化合物は、高効率で光エネルギーを電気エネルギーに変え、かつ付加的に可視光を極めて良く吸収するので、これらの材料は、それらの動作特性及びより少ない材料消費の双方に関して通常のシリコン太陽電池よりも優れており、ひいてはより少ない費用で製造されることができる薄膜太陽電池を製造するのに適している。それらのより高い効率及び質量低下のため、存在する材料のより乏しい量のため、そのような太陽電池は殊に、宇宙船及び衛星のエネルギー供給に十分適している。理論的には、 CuInSe_2 薄膜太陽電池は、20%を上回る効率を達成すると

20

【0003】

上記の欠陥の中で、拡張欠陥、例えば粒界及び相境界はおそらく、材料の光起電性への特別で不利な効果を有する：光起電性に生じた電荷キャリア、即ち電子及びホールは、これらの欠陥により捕獲され、かつ互いに再結合し、それにより光子を発生する。それゆえ、結晶欠陥で、エネルギーの光起電性変換は逆になり、かつ太陽電池の巨視的に検出可能な効率は従って減少する。それに加えて、付加的な相の存在は、光起電性に関連した α 相の体積%を低下させ、それにより効率をより一層低下させる。

30

【0004】

従って、特別な高効率は、粒界及び相境界を有しない α -銅-インジウム-セレン化物を製造することにより達成されることができる。粒界及び相境界を有しないそのようなモノクリスタルの材料は、単結晶と呼ばれる。

【0005】

近年、単結晶の α -銅-インジウム-セレンを製造することが集約的に試みられてきた。しかしながら、この目的に適用されるブリッジマン技術は、成功していない。最新の知識によれば、問題は、 Cu-In-Se 系中で複雑で多様な多相平衡が生じうることである。例えば、ブリッジマン法により組成 CuInSe_2 を有している液相を室温に冷却することは、単結晶ではなくて、異なる組成の幾つかの相及び相応する相境界を有している混合物をもたらす。単結晶の製造方法を思いつくことができるように、完全でかつ精密な 3 元系状態図が必要とされる。しかしながら、これまでのところ、文献は、 Cu-In-Se 系の不完全な及び／又は正しくない状態図を提供するに過ぎない。

40

【0006】

U.S. 4,652,332 には、 Cu 、 In 及び Se の化学量論的量が適用される方法が記載されている。それとは逆に、本発明による方法は、化学量論的組成から取りかかっていない。付加的には、U.S. 4,652,332 に含まれる状態図は、本明細書中に示された状態図とは異なる

50

。

【0007】

L. S. Yip他, Record of the Photovoltaic Specialists Conference, U.S., New York, IEEE, vol. Conf. 21, May 21, 1990, 768-771頁は、図3中に α -CISモノ結晶が得られた組成を示す。本発明の研究を実施する際に、 α 相の幅がずっと小さく、かつYip他により記載されたモノ結晶が熱力学的に安定な α -CIS単結晶ではないことに気付いた。Yip他は、電子プローブ微量分析(EPM A)により得られたデータを挙げている。しかしながら、この方法の間隔分解能は、 $1\mu\text{m}$ (1000nm)に過ぎない。しかしながら、相応する組成物が、透過型電子顕微鏡法、つまり 0.3nm の間隔分解能を得るために使用される技術で検査される場合には、多相が検出される。Yip他により記載されたモノ結晶は従って、本明細書中に記載された単一相の結晶とは異なり、共通の結晶方位を有している多相の結晶である。更に、Yip他により記載された結晶は、単に数mmのサイズを有するのに対して、本明細書中に記載された方法は、任意のサイズの結晶の製造を可能にする。更に、Yip他のブリッジマン法は、凝固している固体粒子がメルトと同じ組成を有することを意味する調和凝固(congruent solidification)に基づいている。本発明による方法の1つの特殊性は、 α -CIS単一相の結晶が得られるメルトが、 α -CISとは異なる組成を示すことである。

10

【0008】

Z. A. Shukri他, Journal of Crystal Growth, NL, North-Holland Publishing, Amsterdam, vol.191, No.1-2, (1998), 97-107頁には、調和凝固に基づくブリッジマン法が記載されている。このことは、凝固している固体粒子が、メルトと同じ組成を有することを意味する。それとは逆に、本発明による方法において α -CISモノ結晶が得られるメルトは、 α -CISとは異なる組成を示す。Shukri他も、電子プローブ微量分析(EPM A)により得られた測定データを示す。しかしながら、この方法の寸法分解能は、 $1\mu\text{m}$ (1000nm)に過ぎない。相応する組成の結晶が、透過型電子顕微鏡法、つまり 0.3nm の寸法分解能を得るための技術で検査される場合には、そのような結晶の多相は検出されうる。

20

【0009】

Abid他, Conference Record of the 19th Photovoltaic Specialists Conference 1987, May 1987, 1305-1308頁にも、不完全であり、かつ本明細書中に示された状態図と異なるCu-In-Seの状態図が記載されている。関連した合金のモノ結晶が製造されたというAbid他の断言は、本研究における実験データにより支持されない。

30

【0010】

250個を上回る異なるCu-In-Se合金に関して行われた広範囲な実験的な試験において初めて、Cu-In-Se系の3元系状態図は、示差熱分析、透過型電子顕微鏡法、走査型電子顕微鏡法、X線回折及び光顕微鏡法を用いて、完全にかつ高い精度で測定された。これらの状態図から、現在、 α -単結晶の製造の幾つかの有望な方法及び他の興味深い組成物が誘導されうる。

【0011】

同封された図中に示されたような3元系状態図Cu-In-Seから、何故 α -単結晶がブリッジマン法により製造されることができないかが明らかになる。この状態図は、 α -相が、室温への冷却段階の間の温度で多様な多相平衡中に含まれることを示す。約 500°C で、 α -相と9個の他の相との間に、2相平衡及び3相平衡が存在する。しかしながら、このことは、我々の試験が実施される前には公知ではなかった。先行技術によれば、 $\alpha\text{-CuInSe}_2$ が、固相変態 $\delta_{\text{H}} \rightarrow \alpha$ を経てのみ生じうるに過ぎないことが仮定された。しかしながら、我々の新規の3元系状態図によれば、 α -相は、一次晶出の4個の異なる表面積を有し—その結果として、4個の型の液相が存在し、これから CuInSe_2 が直接得られることができ、かつ次いで更なる相変態なしに室温に冷却されることができる。

40

【0012】

それゆえ、同封された図に記載されているような3元系の液相面(liquidus surface)を含

50

んでいるCu-In-Seの新規の状態図は、元素Cu、In及びSeを含んでいる固体組成物の製造のための新規方法を提供する。図中の多相平衡を用いて、所望の固体組成物、即ち所望の相及び／又は化学量論を有している固体組成物の直接形成は、液相から、固体状態中で相変態なしで達成されることができ、好ましくは、固体組成物は、液体の溶解したCu-In-Se相からの晶出により製造される。

【0013】

例えば、固体組成物の製造は、液相を供給しないチョクラルスキー法による結晶成長を含んでいてよい。この方法において、種晶は、所望の組成及び温度を有しているメルト中に浸漬され、かつ回転により成長する。別の実施態様において、固体組成物の製造は、液相の供給を含むチョクラルスキー法による結晶成長を含む、即ち結晶成長の間に、同じ組成又は最初の液相とは異なる組成を有している液相が、結晶成長に使用される液相中へ連続的にか又は断続的に供給される。

10

【0014】

選択的に、単結晶の製造は、第二の液相と接触している第一の液相からの結晶成長を含んでいてよく、その際、第一の液相の密度及び化学量論は、第二の液相の密度及び化学量論とは異なる。結晶が第一の液相から成長するのに対して、第二の液相は、結晶成長により第一の液相から引き抜かれた材料を補充する。

【0015】

しかしながら、結晶成長、殊に単結晶の成長のための他の方法が、同封された図に示されたような状態図から当業者により得られることができるような、特別なCu-In-Se組成物の製造に適していることに、注目すべきである。晶出方法の詳細な記載には、Elwell及びScheel, Crystal Growth from High Temperature Solutions, New York: Academic Press (1975), Holden及びMorrison, Crystals and Crystal Growing: The MIT Press (1982), Recker及びWallrafen, Synthese, Einkristallzuechtung und Untersuchung akustooptischer Materialien FbNRW, 2983 (1980), Wilke, Kristallzuechtung (Ed. J. Bohm), Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften (1988)及びそこで再び引用された参考文献が参照される。

20

【0016】

系の液相面を含む新規のCu-In-Se状態図の特別な利点は、液相から組成物を製造するための新規方法を提供することであり、その際、所望の固体組成物が、液相の化学量論とは異なる化学量論を有する。系の液相面の知識なしに、そのような製造方法は、実行できないであろう。

30

【0017】

状態図は、単一相の組成物及び／又は単結晶の組成物である合金の製造に特に適している。固体状態の変態なしでの液相からの所望の固体の合金の好ましい直接形成は、固体状態の変態にかけられた先行技術の組成物に比較して有利な性質を有している組成物を生じる。液相からの直接形成により得られた合金は、固体状態の変態を経て得られた合金に比較して有利な物理化学的性質、例えば巨視的均一性、より少ない量の欠陥及び内部粒界を有する。殊に、液相からの直接析出により得られた合金は、任意の相間の(interphase)界面を含有せず、このことはまた、それらが、そのような界面の存在で通常増強する内部応力のないことを意味している。

40

【0018】

同封された図に示されたような状態図は、元素Cu、In及びSeからなっている3元系に制限されるのではなくて、少なくとも1つの別の元素、殊にGa、Na又はSでドーパされたCu-In-Se合金に拡張されることができ、その際、前記の少なくとも1つの別の元素は、5原子%まで、好ましくは2原子%まで及びより好ましくは1原子%までのドーパント濃度で存在する。前記のドーパントは、 α -相範囲、つまり α -相の化学量論的範囲を広げる。

【0019】

本発明の状態図は、3元系Cu、In及びSe中の単一相及び／又は単結晶の合金の製造

50

及び少なくとも1つの別の元素を含んでいる前記合金の拡張を可能にする。より好ましくは、組成は、 α -相、 γ_T -相、 δ_R -相及び δ_H -相から選択される。メルトからの γ_T 、 δ_R 及び δ_H の直接堆積のためのメルト組成及び温度は、図6、43(a)、50及び51に示される。最も好ましくは、組成は、図51及び52に示されたような組成範囲内の化学量論 CuInSe_2 を有している α -相である。Ga、Na又はSでのドーピングは更に、 α -相の組成範囲を拡張する。

【0020】

α -相は、状態図及び殊に第4表で定義されたような一次晶出 $\alpha L1$ 、 $\alpha L2$ 、 $\alpha L3$ 及び $\alpha L4$ の液相面の群から選択された条件下で、液相から直接晶出されることができる。

【0021】

それゆえ、本発明の別の主題は、一次晶出 $\alpha L1$ 、 $\alpha L2$ 、 $\alpha L3$ 及び $\alpha L4$ の液相面の群から選択された条件下での結晶成長により液相から α -相を直接得るための方法である。 α -相は、単一相の組成物として、ひいては単結晶としても得ることができる。更に、単結晶の α を、単結晶の基板、例えば金属又はセラミック基板上にエピタキシャル成長させることが可能である。

【0022】

更になお本発明の別の主題は、殊に液相から直接得られ、かつ固相変態にかけられなかった、 α -相、 γ_T -相、 δ_R -相及び δ_H -相から選択された単一相の組成物である。この種類の単結晶は、任意の他の比較できる材料のメルトー成長した単結晶中の欠陥濃度と同じくらい低い欠陥濃度を有しうる。液相 L_1 、 L_2 、 L_3 又は L_4 からの α -相の凝固は、熱力学的平衡（小さな過冷却）に接近して行われることができるので、生じる結晶の欠陥密度は、例えば、気相から堆積された材料（物理蒸着、PVD）又は水溶液からめっきされた層に比較して、極めて低いだろう。メルトから成長したSi結晶に類似して、透過型電子顕微鏡法（TEM）により実験的に観察されうる拡張欠陥（相境界、粒界、双晶境界、積層欠陥及び転位）の濃度は、ゼロに近い又はゼロに等しくなりうる。同じ理由のために、容量法(capacity methods)（アドミタンス分光法(admittance spectroscopy)、深準位過渡分光法(deep level transient spectroscopy))により分析できる様々な型の点欠陥の濃度は、相応する平衡濃度 $\text{Exp}[S/k_B T] \cdot \text{Exp}[-E/k_B T]$ （式中、 S はそれぞれの型の点欠陥の形成エントロピーを表し、 E は形成エネルギーを表し、 k_B はボルツマン定数を表し、かつ T はケルビン温度を表す）と同じように低くなりうる。更に、組成物は、少なくとも 1 cm^3 、好ましくは少なくとも 5 cm^3 のサイズを有している巨視的単結晶であってよい。

【0023】

$\alpha\text{-CuInSe}_2$ 単結晶を得るための特に好ましい方法は、次のように詳細に記載されている：

新規の状態図は、特定の多様な組成を有する α -単結晶が、理想の化学量論組成 CuInSe_2 の周囲に生じうることを示す（図43a-g）。このことは、ブリッジマン技術を扱わない、それも：ブリッジマン技術は、液相の調和凝固に結びついているので、 δ -相の単結晶が常に最初に得られる。新規の状態図から推論できるように、 δ -相は、 1002°C で融点極大を経て晶出し、その際こうして組成 $\text{Cu}_{23.5}\text{In}_{26.0}\text{Se}_{50.5}$ になる。この組成は、 α -相の理想組成 $\text{Cu}_{25}\text{In}_{25}\text{Se}_{50}$ とは異なるので、高温相 δ は、更に冷却する際に α -相へ完全に変態しないが、しかし2つの相、 α 及び δ_R に分解する。これは、3元系状態図の準2元系断面(quasibinary section) $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ （図6a-d）から取り出されることができる。

【0024】

この新規の3元系状態図 Cu-In-Se に基づいて、 α -単結晶の製造に好ましい2つの方法が存在する：

1. チョクラルスキー法（液相の供給を含む及び液相を供給しない）
2. 偏晶反応における単結晶成長

これらの方法を実施するために、 α の一次晶出の4個の上記の液相面の組成範囲の場所及

10

20

30

40

50

びそれらの温度依存性並びに偏晶反応の位置及び温度は、公知でなければならない。図4 3 a-g中のポリサーミック(polythermic)説明図によれば、 α -相の一次晶出の4個の面は、第4表に示されたパラメーターにより明記される。

【0025】

単結晶の組成を正確に調節できるように、 α -相と液相 L_1-L_4 との間の共役線のコースが提供される。我々の結果は、 $In_2Se_3-Cu_2Se$ 等値線が準2元系断面を構成することを証明する。準2元系断面において、共役線は、断面で並んでいる。これは、チョクラスキー法による単結晶成長について利点である、それというのも、等値線は直ちに、結晶培養に適している温度-濃度-範囲を開示するからである。更に、液相及び単結晶の化学組成は、共役線を経て決定されることができ及び／又は調節されることができ

10

【0026】

ところで、このことは、我々の結果のため、殊に等値線 $CuInSe_2-Cu_{50}In_{50}$ (図32) 及び一相応して一等値線 $CuInSe_2-Cu_{70}In_{30}$ (図31) を用いて可能である。

【0027】

それゆえ、単結晶を、 α -銅-インジウム-セレン化物から、等値線 $CuInSe_2-Cu_{50}In_{50}$ (図32) を用いて製造する、少なくとも3つの新規方法が存在する：

1. 液相を供給しないチョクラスキー法は、 Se_{41} 原子パーセント(原子%)を有する組成から出発する単結晶としての α -相を偏晶点 L_1 ($673^\circ C$ 、 $Se_{33.7}$ 原子%)に成長させるための手段を提供する。

20

【0028】

2. 液相の供給を含むチョクラスキー法は、 $Se_{33.7}$ 原子%から Se_{41} 原子%までの濃度範囲内で、 $812^\circ C \sim 660^\circ C$ の間の任意の温度で、単結晶を製造するための手段を提供する、それというのも共役線は断面で並んでいるからである。

【0029】

3. 更に、等値線 $CuInSe_2-Cu_{50}In_{50}$ は、偏晶反応を示し、その際、液相 L_1 は、 $600^\circ C$ で、 α -相及び他の液相 L_2 中へ溶解する。この液相 L_2 は、液相 L_1 よりも、インジウムがより豊富であり、かつそれゆえより高い密度(より高い比重)を有する。重力のために、液相 L_1 及び L_2 は、重なり合って層で配置され、かつ単結晶は液相 L_1 から成長するのに対して、下の液相 L_2 は、別の材料と一緒に液相 L_1 を供給する。

30

【0030】

等値線 $CuInSe_2-Cu_{70}In_{30}$ (図31) は、 α -単結晶の製造の別の可能性を提供する。この等値線は、 $673^\circ C$ で $Se_{33.5}$ 原子%と $805^\circ C$ で $Se_{39.6}$ 原子%との間で、上記の3つの方法による α -相の単結晶を製造するのに使用されることができる。

【0031】

更に、等値線 $InSe-CuSe$ (図30及び51) は、双方のチョクラスキー法による液相 L_3 からの α -相の単結晶の成長を可能にする。次のデータは、考慮されなければならない： $800^\circ C$ で Se_{44} 原子%と $605^\circ C$ で $Se_{49.5}$ 原子%との間で、共役線は、断面で並んでおり、かつ α -相と液相 L_3 との間に境界を形成する。

40

【0032】

同じことは等値線 $Se-CuInSe_2$ (図45) に当てはまる。 $805^\circ C$ で Se_{85} 原子%と $221^\circ C$ で $Se_{99.99}$ 原子%の間で、 α -相は、液相 L_4 から一次成長されることができ。これゆえ、相変態なしの α -銅-インジウム-セレン化物の単結晶成長についての前提条件は満たされる。

【0033】

本発明は更に、以下の図、表及び例により説明される：

図

50

1. 例 I 及び I I には準 2 元系断面を構成する $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ 等値線（副次系 I）、及び $\text{In}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}$ 副次系（副次系 I I）が記載されている。例 I I I は、 $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}$ 副次系（副次系 I I I）を取り扱う。この副次系は更に、領域 $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Se}-\text{CuInSe}_2$ （I I I a）及び $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Se}-\text{CuInSe}_2$ （I I I b）に細分化される。

【0034】

2. $\text{Se}_{33\sim60}$ 原子%の平衡状態図 $\text{In}-\text{Se}$ 。

【0035】

3. $\text{In}-\text{Se}$ 系の準安定相（実線）及び安定相（点線）を比較する図。

【0036】

10

3 a. $\text{Se}_{30\sim60}$ 原子%の状態図。

【0037】

3 b. 過冷却の最後の熱効果（塗りつぶした三角）の検出直後に再加熱後に得られた熱効果（白抜きの三角）の位置を示している図 3 a の拡大領域。

【0038】

4. $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ 準 2 元系断面中の臨界共役線を導く立体配座。

【0039】

4 a. 共晶臨界共役線。

【0040】

4 b. 包晶臨界共役線。

20

【0041】

5. 3 元系状態図中の臨界共役線の三次元略示図。

【0042】

5 a. 共晶臨界共役線。

【0043】

5 b. 包晶臨界共役線。

【0044】

5 c. 均一な δ_R の領域及び低温で δ_R に結び付いた 2 相平衡及び 3 相平衡。

【0045】

6. $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$ の等値線 $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ 。我々の実験結果は、この断面が実際には準 2 元系断面を表すことを示している。

30

【0046】

7. 異なる熱処理後の $\text{Cu}_{46.5}\text{In}_{12.2}\text{Se}_{41.3}$ のミクロ構造。

【0047】

7 a. 935°C で 3 時間；水冷；SEM $200\times$ 。

【0048】

7 b. 500°C で 12 時間；水冷； $400\times$ 。

【0049】

8. 異なる熱処理後の $\text{Cu}_{42.0}\text{In}_{15.0}\text{Se}_{43.0}$ のミクロ構造。

【0050】

40

8 a. 850°C で 5 時間；水冷；LM $200\times$ 。

【0051】

8 b. 850°C で 5 時間；水冷； $1000\times$ 。

【0052】

9. 850°C で 5 時間後の $\text{Cu}_{60.0}\text{In}_{4.0}\text{Se}_{36.0}$ のミクロ構造；水冷；SEM $400\times$ 。

【0053】

10. 500°C で 60 時間、 300°C で 70 時間及び 100°C で 140 時間後の $\text{Cu}_{18.0}\text{In}_{29.4}\text{Se}_{52.6}$ のミクロ構造；水冷；SEM $1000\times$ 。

【0054】

50

11. 異なる熱処理後の $\text{Cu}_{18.5}\text{In}_{28.9}\text{Se}_{52.6}$ のマイクロ構造。

【0055】

11a. 500°C で 60 時間、 300°C で 70 時間及び 100°C で 140 時間；水冷；SEM1000×。

【0056】

11b. 5 K/min で 900°C から室温まで冷却した後；SEM1000×。

【0057】

12. 異なる熱処理後の $\text{Cu}_{21.0}\text{In}_{27.5}\text{Se}_{51.5}$ のマイクロ構造。

【0058】

12a. 500°C で 12 日間；水冷；SEM2000×。

10

【0059】

12b. 500°C で 6 日間、 300°C で 6 日間及び 100°C で 6 日間、水冷；SEM2000×。

【0060】

13. 異なる熱処理後の $\text{Cu}_{23.5}\text{In}_{26.0}\text{Se}_{50.5}$ のマイクロ構造。

【0061】

13a. 50°C で 12 日間、水冷；SEM2000×。

【0062】

13b. 500°C で 6 日間、 300°C で 6 日間及び 100°C で 6 日間；水冷；SEM2000×。

20

【0063】

14. $\text{Cu}_{15\sim30}$ 原子%の状態図 $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ 。

【0064】

14a. 平衡状態図。

【0065】

14b. 850°C から室温に水冷した固溶体の準安定状態図。

【0066】

15. 850°C で 12 時間後の $\text{Cu}_{26.0}\text{In}_{24.2}\text{Se}_{49.8}$ のマイクロ構造；水冷；TEM220000×。明るい領域は $\alpha-\text{CuInSe}_2$ からなり、暗い領域は $(\text{CuIn})_2\text{Se}$ からなる。

30

【0067】

16. $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$ 平衡状態図の等温断面図。

【0068】

16a. 500°C での等温断面図。

【0069】

16b. 図16aの拡大断面図。

【0070】

17. 500°C で 20 日後の $\text{Cu}_{10.0}\text{In}_{44.0}\text{Se}_{46.0}$ のマイクロ構造；水冷；SEM400×。

【0071】

40

18. 500°C で 20 日後の $\text{Cu}_{16.0}\text{In}_{33.0}\text{Se}_{51.0}$ のマイクロ構造；水冷；SEM400×。

【0072】

19. 500°C で 13 日後の $\text{Cu}_{18.0}\text{In}_{30.0}\text{Se}_{52.0}$ のマイクロ構造；水冷；SEM400×。

【0073】

20. 500°C で 3 日、 300°C で 4 日及び 180°C で 13 日後の $\text{Cu}_{24.4}\text{In}_{25.2}\text{Se}_{50.4}$ のマイクロ構造；水冷；SEM400×。

【0074】

21. 平衡状態図 $\text{Cu}-\text{In}$ 。

50

【0075】

22. 平衡状態図 Cu-Se。

【0076】

23. 平衡状態図 In-Se。

【0077】

24. 3元共晶の4相の平面及び転移面(transition plane)の略示図。

【0078】

25. 臨界共役線の共晶型、例えば T_{k11} 、 T_{k12} 及び T_{k13} を導く立体配座。

【0079】

25a. メタテクチック(metatectic)臨界共役線 T_{k11} ($\delta_H \leftrightarrow \alpha + L_2$) を導く
立体配座。 10

【0080】

25b. メタテクチック臨界共役線 T_{k11} 未満の温度での多相平衡。

【0081】

25c. 偏晶臨界共役線 T_{k12} ($L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha$) を導く立体配座。

【0082】

25d. 偏晶臨界共役線 T_{k12} 未満の温度での多相平衡。

【0083】

25e. 共晶臨界共役線 T_{k13} ($L_2 \leftrightarrow \alpha + \gamma$) を導く立体配座。

【0084】

25f. メタテクチック臨界共役線 T_{k13} 未満の温度での多相平衡。

【0085】

26. 副次系 II ($In-In_2Se_3-Cu_2Se-Cu$) の液相面の投影図。

【0086】

26a. 液相等温線、液相面の細分化及び $U_1 \sim U_{16}$ 、 m_{OT1} 、 m_{OT2} 、 E_{T1} 、 E_{T2} 、 T_{k11} 、 T_{k12} 及び T_{k13} での臨界液相の位置。

【0087】

26b. 850～1050℃の温度間隔に関する準2元系断面 $In_2Se_3-Cu_2Se$ 。
e。 30

【0088】

26c. 3元相 HT の液相面を示す略示図。

【0089】

26d. 臨界共役線 T_{k11} 及び T_{k12} の図式表示。

【0090】

26e. In-Se 相による液相面の細分化を示す略示図。

【0091】

26f. In に富む角での液相面の細分化。

【0092】

27. 4相の平面、臨界共役線及び $In-In_2Se_3-Cu_2Se-Cu$ 副次系の濃度平面上への二重飽和エッジ(double saturation edges)の投影図。 40

【0093】

27a. 4相の平面 $U_1 \sim U_{16}$ 、臨界共役線 $T_{k11} \sim T_{k13}$ の位置及び3元偏晶点 m_{OT1} 、 m_{OT2} の位置の投影図。

【0094】

27b. 850～1050℃の温度間隔に関しての準2元系断面 $In_2Se_3-Cu_2Se$ 。

【0095】

27c. U_1 及び U_{17} での4相の平面の位置及び臨界共役線 T_{k1} 、 T_{k2} の位置を示す略示図。

【0096】

27 d. 4相の平面 U_2 、 U_5 、 U_6 、 U_8 、 U_9 及び U_{11} の位置を示す略示図。

【0097】

27 e. 4相の平面 E_{T1} ($L_2 \leftrightarrow \alpha + \beta + Cu_2Se_H$) 及び e_{Ts01} ($\beta \leftrightarrow \alpha + \delta + \alpha_{Cu}$) の投影図。

【0098】

28. 等値線 $In_{80.0}Se_{20.0}-Cu_{80.0}Se_{20.0}$ 。

【0099】

29. 等値線 $In_{60.0}Se_{40.0}-Cu_{60.0}Se_{40.0}$ 。

【0100】

30. 等値線 $In_{50.0}Se_{50.0}-Cu_{50.0}Se_{50.0}$ 。

10

【0101】

31. 等値線 $CuInSe_2-Cu_{70.0}In_{30.0}$ 。

【0102】

32. 等値線 $Cu_{25.0}In_{25.0}Se_{50.0}-Cu_{50.0}In_{50.0}$ 。

【0103】

33. $Cu_{48.0}In_{14.0}Se_{38.0}$ のミクロ構造を示すカラー顕微鏡写真。茶色の領域は α 相に属し、白色の領域は δ 相に属する；LM500 $\times$ 。

【0104】

34. 700 $^{\circ}C$ で15時間後の $Cu_{26.0}In_{26.0}Se_{48.0}$ のミクロ構造；水冷。

20

【0105】

34 a. SEM $\times 1000$ ； α （灰色）+ L_1 （明るい、微粒子）。

【0106】

34 b. SEM $\times 4000$ ； L_1 のミクロ構造の詳細を示す図34 aの拡大図。

【0107】

35. DTAの間の5K/minでの液体状態から室温への冷却後の $Cu_{33.0}In_{33.0}Se_{34.0}$ のミクロ構造。

【0108】

36. 500 $^{\circ}C$ での副次系II ($In-In_2Se_3-Cu_2Se-Cu$) を示す等温断面図。

30

【0109】

37. 500 $^{\circ}C$ で4日後の $Cu_{48.0}In_{14.0}Se_{38.0}$ のミクロ構造；水冷。

【0110】

37 a. SEM100 $\times$ ； Cu_2Se_H/R （暗い灰色）+ α （淡い灰色）+ α_{Cu} （白色）。

【0111】

37 b. SEM1000 $\times$ ； Cu_2Se_H/R （暗い灰色）+ α （淡い灰色）+ α_{Cu} （黒色）。

【0112】

40

38. 500 $^{\circ}C$ で4日後の $Cu_{28.0}In_{33.4}Se_{38.6}$ のミクロ構造；水冷；SEM $\times 200$ ； In_4Se_3 （淡い灰色）+ η （白色）+ α （暗い灰色）。

【0113】

39. 500 $^{\circ}C$ で21日後の $Cu_{66.0}In_{30.0}Se_{4.0}$ のミクロ構造；水冷；エッチングした；LM250 $\times$ ； δ （灰色）+ α （黒色、小さなフラクション）。

【0114】

40. 500 $^{\circ}C$ で21日後の $Cu_{77.0}In_{16.0}Se_{7.0}$ のミクロ構造；水冷；エッチングした；LM250 $\times$ ； δ （灰色）+ α_{Cu} （白色）+ α （黒色、小さなフラクション）。

【0115】

50

4 1. DTAの間の5 K/minでの液体状態から室温への冷却後の $\text{Cu}_{48.0}\text{In}_{22.0}\text{Se}_{30.0}$ のミクロ構造。

【0116】

4 1 a. SEM300×; L_1 (明るい) + L_2 (暗い)。

【0117】

4 1 b. SEM1000×; L_2 のミクロ構造の詳細を示す図4 1 aの拡大図。

【0118】

4 2. 1020℃ (液体) で15 min後の $\text{Cu}_{46.0}\text{In}_{12.5}\text{Se}_{41.5}$ のミクロ構造; 2 K/minで1020℃から室温への冷却。

【0119】

10

4 2 a. SEM2000×; Cuホイスカーは、凝固の間に表面で形成する。

【0120】

4 2 b. SEM3000×; 同じ試験片の異なる領域。

【0121】

4 3. Cu-In-Se 3元系状態図中の液相線投影図及び液相等温線(liquidus isotherm)。

【0122】

4 3 a. 液相等温線、液相線の分配、共晶反応、偏晶反応及び包晶反応のスキーム、臨界共役線の位置及び転移平衡の液相の位置、3元偏晶点及び3元共晶点。

【0123】

20

4 3 b. Seに富む角に近い液相線の分配を示す略示図。

【0124】

4 3 c. 転移平衡 U_{20} 及び U_{21} 中に含まれる液相線の相の位置及び CuSe_2 、 γ - CuSe 及び Cu_2Se_H の液相面の位置を示す略示図。

【0125】

4 3 d. セレン化インジウム類の液相面を示す略示図。

【0126】

4 3 e. 一部の臨界共役線の特徴。

【0127】

4 3 f. 高温相 H_T ($\text{Cu}_{13}\text{In}_3\text{Se}_{11}$) の液相面を示す略示図。

30

【0128】

4 3 g. Inに富む角に近い液相線の分配 (略示図)。

【0129】

4 4. 3相の空間 $L_3 + L_4 + \delta_H$ の形成を説明する略示図。

【0130】

4 4 a. $T = 835^\circ\text{C}$ 、つまり T_{k14} の温度での相範囲。

【0131】

4 4 b. T_{k14} の温度未満の相範囲。

【0132】

4 4 c. 3相の空間 $L_3 + L_4 + \delta_H$ の拡張。

40

【0133】

4 5. 等値線 $\text{Se}-\text{CuInSe}_2$ 。

【0134】

4 6. 等値線 $\text{In}_{20.0}\text{Se}_{80.0}-\text{Cu}_{20.0}\text{Se}_{80.0}$ 。

【0135】

4 7. 等値線 $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_{40.0}\text{Se}_{60.0}$ 。

【0136】

4 8. 500℃で1日後の $\text{Cu}_{30.0}\text{In}_{10.0}\text{Se}_{60.0}$ のミクロ構造; 水冷。

【0137】

50

48 a. SEM400×; L_4 (灰色) + Cu_2Se_H (暗い) + α (明るい)。

【0138】

48 b. LM500×、明るい範囲、エッチングなし; L_4 (灰色、きめの細かい) + Cu_2Se_H (淡い茶色) + α (暗い茶色)。

【0139】

49. 320℃で2日後の $Cu_{30.0}In_{10.0}Se_{60.0}$ のミクロ構造; 水冷。

【0140】

49 a. SEM200×; α (明るい) + $CuSe_2$ (暗い灰色)。

【0141】

49 b. LM500×、明るい範囲、偏光; α (灰色) + $CuSe_2$ (きめの細かい)。

【0142】

50. 900℃での等温断面図。

【0143】

51. 800℃での等温断面図。符号 β_1 及び δ_1 は、 $\beta-In_2Se_3$ 及び $\delta-In_2Se_3$ についての近道である。

【0144】

52. 500℃での等温断面図。凡例は3元相及びセレン化インジウム類について幾つかの近道を導入する。

【0145】

53. 等値線 $Cu_{10.0}In_{90.0}-Cu_{10.0}Se_{90.0}$ 。

【0146】

表

1. $In-In_2Se_3-Cu_2Se-Cu$ 副次系のScheil反応スキーム。

【0147】

2. $Se-CuInSe_2-Cu_2Se$ 副次系のScheil反応スキーム (図1中のIIb)。

【0148】

3. $In_2Se_3-Se-CuInSe_2$ 副次系のScheil反応スキーム (図1中のIIa)。符号 δ_1 、 $\gamma_{2/3}$ 及び $\alpha_{2/3}$ は、それぞれ $\delta-In_2Se_3$ 、 $\gamma-In_2Se_3$ 及び $\alpha-In_2Se_3$ についての近道である。

【0149】

4. α -相の一次晶出の4個の表面積についての組成の境界。

【0150】

全3元系の液相面を含んでおりかつ $In_2Se_3-Cu_2Se$ 断面を特に強調しながら全 $Cu-In-Se$ 状態図の綿密な調査を実施した。これらの実験の結果を図1により示されたような3つの部分に示す。部分Iでは状態図の $In_2Se_3-Cu_2Se$ 断面を論じる。部分II及びIIIは、それぞれ $Cu-In-In_2Se_3-Cu_2Se$ 及び $In_2Se_3-Cu_2Se-Se$ 副次系を取り扱う。それぞれの副次系について、液相面の相応する部分、反応スキーム及び状態図の様々な垂直断面図及び等温断面図を示す。部分IIは、更に、3個の2元境界系、 $Cu-In$ 、 $Cu-Se$ 及び $In-Se$ の状態図を含む。

【0151】

1. 部分I

1. 実験

1. 1. 固溶体の製造

$In-Se$ 、 $Cu-Se$ 及び $Cu-In-Se$ 固溶体を、0.25~1.00gの全質量を有するCu、In及びSeを高周波電磁場中で融解させることにより製造した。使用したCuは、99.999%の純度を有し、In及びSeは、99.9999%の純度を有していた。Cuを、0.1mmの厚さを有するシートに圧延し、かつスライスに切断し、

10

20

30

40

50

Seを、顆粒（直径1mm）として供給し、かつInを、小さなピースに切断した。大きな生成熱及びSeの高い蒸気圧から生じる問題を回避するために、インゴットを、殊に強い壁を有する石英管中にカプセル封入した。これらの管に、820mbarで高純度Arを充てんした。我々の実験手順は、次の利点を組み合わせる：（i）使用した高周波炉は、温度の精密な制御を提供する。（ii）石英管中にインゴットをカプセル封入することは、加工の間の材料を観察するのを可能にした。殊に、Se又はInメルトから突き出したCuストライプで拡散帯域を観察することにより、温度を注意深く制御することができた。（iii）大きな生成熱及びSeの高い蒸気圧のために、Cu-In-Se合金の融解は通常、成分の過剰な攪拌を引き起こす。しかしながら、管のAr充てんは、この問題を解決する。

10

【0152】

インゴットを融解させた後、新たに形成した固溶体を、マッフル炉中で、950℃で1時間まで焼なました。この処理の間の温度分布の均一性を改善するために、石英管を、大きなボディーの耐熱鋼中に埋め込んだ。その後、管を空気中で冷却し、かつインゴットを調べた。機械的攪拌により、新たに形成された材料及びインゴットの任意の残り物を管壁から引き離し、管をマッフル炉中へもとに戻し、かつそれを二回目に熔融させた。組成に応じて、融点は、950～1020℃の間で変化した。熱力学的平衡が、一定の冷却速度（2K/min）並びに一定の温度：500℃、300℃及び100℃での期間を含む冷却手順により、より効率よく近づくことができることを見出した。以下において、この手順を‘ステップ冷却’と表す。

20

【0153】

1. 2 示差熱分析

示差熱分析（DTA）については、薄い壁を有する石英管中に合金をカプセル封入し、かつSeの蒸発を回避するために、これらに高純度Arを800mbarの圧力で充てんした。標準物質としてCu 0.3gを使用した。我々のDTA装置は、2つの試料を同時に、（同じ）標準物質と一緒に分析するのを可能にする。分析の間に、相応する石英管は、温度安定性を改善する金属チャンバ中に駐在する。温度を厳密に調べる熱電対は、石英管と直接接触していた。加熱速度は、2～10K/minの間で変化した。かつDTA試料の全質量は0.25～0.5gであった。任意の温度で、我々の装置は、石英管を、それらを水中に浸漬している間に破壊することにより、試験片を急冷することを可能にする。それゆえ、金属組織学により及びTEMによりエクスシチュ（ex-situ）で相変態と一緒に生じるミクロ構造の変化を分析することができる。

30

【0154】

1. 3 ミクロ構造及び結晶構造のキャラクタリゼーション

X線回折（XRD）分析については、ギニエ法を使用した。相応する材料を微粉碎し、石英管中にそれをカプセル封入し、かつ粉末を異なる温度で1又は2日間緩和した（relaxing）後、ギニエカメラ（Enraf-Nonius FR 552）中のCu-K_{α1}放射を用いてそれを研究した。相の同定のために、“指紋”としての均一相の線図を使用した。

【0155】

光学顕微鏡法（LM）及び走査型電子顕微鏡法（SEM）による金属組織学的研究については、ダイヤモンドペーストでの研磨を含む表面製造の常法を使用した。透過型電子顕微鏡法（TEM）については、Strecker他（Praktische Metallographie 30（1993）482）により展開された製造方法を使用した。TEM試料を、X線エネルギー分散型分析（XEDS）のための系（Tracor Northern）を備えた、JEM 2000 FX（JEOL）透過型電子顕微鏡中で調査した。

40

【0156】

2. In-Se成分系

In-Se成分系は、In₂Se₃-Cu₂Se等値線の多相平衡にとって及び本明細書中に示している500℃での等温断面図にとって大部分重要である。最近の研究において、この系中の相の数、それらの組成範囲及びそれらの形成のシーケンスを、図2に図示さ

50

れたようにして再決定した。従って、5個の異なるセレン化インジウムが $\text{Se}_{40} \sim \text{Se}_{90}$ 原子%の組成範囲中に生じる： In_4Se_3 、 InSe 、 In_6Se_7 、 $\text{In}_9\text{Se}_{11}$ 及び In_5Se_7 。左側に $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 等値線の境界となるセレン化インジウム In_2Se_3 は、4個の異なる変態： $\delta - \text{In}_2\text{Se}_3$ 、 $\beta - \text{In}_2\text{Se}_3$ 、 $\gamma - \text{In}_2\text{Se}_3$ 及び $\alpha - \text{In}_2\text{Se}_3$ 中で観察された。これらの変態の結晶構造に関する実験データは、Lutz他 (J. Less Common Materials 143 (1988), 83-92) 及びPfitzner及びLutz (J. Solid State Chem. 124 (1996), 305-308) に集められている。

【0157】

高温から冷却する際に、 $\delta - \text{In}_2\text{Se}_3$ は、メルトから 891°C で調和形成し、かつ 745°C で $\gamma - \text{In}_2\text{Se}_3$ に変態する。化学量論的 In_2Se_3 は、別の変態を受けず、かつ室温で、 $\gamma - \text{In}_2\text{Se}_3$ を保持する。Lutz他 (上記) は、XRDにより同じ結果を得た。しかしながら、加熱する間のXRD図を記録することにより、Lutz他は、 687°C での変態 $\gamma - \text{In}_2\text{Se}_3 \rightarrow \beta - \text{In}_2\text{Se}_3$ 及び 807°C での $\beta - \text{In}_2\text{Se}_3 \rightarrow \delta - \text{In}_2\text{Se}_3$ を観察した。更に、 697°C を上回り熱処理した試料を冷却する際に、Lutz他は幾つかの準安定相： $\alpha - \text{In}_2\text{Se}_3$ (H)、 $\alpha - \text{In}_2\text{Se}_3$ (R)、 $\beta' - \text{In}_2\text{Se}_3$ 及び $\beta - \text{In}_2\text{Se}_3$ (R)を観察した。しかしながら、我々の実験データによれば、 $\alpha - \text{In}_2\text{Se}_3$ は、 201°C で包析反応においてSe及び $\gamma - \text{In}_2\text{Se}_3$ から形成する安定相を構成し、かつ化学量論的 In_2Se_3 よりもSeがごく僅かにより豊富である。

【0158】

更に、図2は、加熱する際に、 $\beta - \text{In}_2\text{Se}_3$ が 880°C で包晶反応においてメルト p_2 及び $\delta - \text{In}_2\text{Se}_3$ に分解することを示している。 198°C で、共析反応は、 $\beta - \text{In}_2\text{Se}_3$ を In_5Se_7 及び $\gamma - \text{In}_2\text{Se}_3$ に分解させる。 $\alpha - \text{In}_2\text{Se}_3$ に類似して、 $\beta - \text{In}_2\text{Se}_3$ は、僅かに化学量論的組成 In_2Se_3 から、しかしながら状態図のInに富む側の方へそれる。

【0159】

図2中の対応する偏晶反応及び包晶反応の温度 m_{o1} 及び $p_2 \sim p_6$ を決定するために、最初に出発温度で試験片を平衡化した後で、冷却せずに、加熱する間にDTAを実施した。 $2 \sim 10 \text{ K/min}$ の速度で $48 \sim 54$ 原子%のSe含量を有するメルトを冷却する場合に、過冷却が生じ、かつ準安定状態を導くので、これは必要であった。図3a及び3bは、実線により対応する準安定状態図を示しているのに対して、点線は、図2の安定状態図に相当する。黒色の中実の三角は、冷却する間のDTAによる変態に関連した効果を検出した所を示す。 e_m 及び p_2' での準安定平衡は、既にGoedecke他 (J. Phase Equ. 19 (1998), 572-576) により、より早い研究に記載されている。

【0160】

3. 臨界共役線

一般に $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$ 系及び殊に $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 等値線は、多様な不変系平衡を含む。我々の実験結果のその後の考察を準備するために、この項は、異なる型のそのような平衡を簡単に概説する。

【0161】

3元系中の不変系平衡は、2つのファミリーの1つに属する：(i) 4相平衡及び(ii) 不変系3相平衡。4相平衡は、更に次のものに分けられる：3元共晶点、3元包晶点及び転移平衡。不変系3相平衡は、2元境界系及び3元系の準2元系断面中に生じ、その際、2つの構成している相は、2元系の元素のように振る舞う。実際に準2元としての資格を与えることを更に以下に示す $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 断面の例において、これらの準2元“元素”は In_2Se_3 及び Cu_2Se に相当する。準2元系断面において、それゆえ、3相平衡は、2成分についてのギブズの相律に従う一不変性を含む。この理由から、状態図中の不変系3相平衡を示す共役線を“臨界共役線”と表す。

【0162】

2つの基本型の臨界共役線 (又は不変系3相平衡) が存在する：(i) 共晶臨界共役線及

10

20

30

40

50

び (i i) 包晶臨界共役線、その際、液相が 2 つの固相 ($L \rightarrow \alpha + \beta$) に分解するか、又は液相が固相と反応して他の固相 ($L + \alpha \rightarrow \beta$) を生じるかに依存している。これらの基本型から、別のカテゴリーの臨界共役線、即ち偏晶臨界共役線 ($L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$)、メタテックチック臨界共役線 ($\alpha \rightarrow L + \beta$)、共析臨界共役線 ($\alpha \rightarrow \gamma + \beta$) 又は包晶臨界共役線 ($\alpha + \beta \rightarrow \gamma$) を誘導しうる。

【0163】

全てのこれらの異なる型の臨界共役線は、実際に Cu-In-Se 系中に生じる。更に、多様な 4 相平衡が見出された。ギブズの相律によれば、3 元系中の 4 相平衡は不変性を含む。4 相平衡の中で、3 つの型：(i) 3 元共晶点、(i i) 3 元包晶点及び (i i i) 転移面、その温度で 2 個の 3 相平衡が 2 個の他の 3 相平衡により置き換えられる平面 (図 24 参照) の間を区別する。後者の変法として、多様な 3 元偏晶反応及び 3 元共析の 4 相の平面が観察された。これらの 4 相平衡及び臨界共役線は本質的に、Cu-In-Se 3 元系の多相平衡を決定する。この研究の全ての 3 つの部分において、それゆえ、略示的説明図を用いて及び反応スキームにより、一部の殊に重要な型の不変系平衡を説明する。

【0164】

図 4 は、共晶臨界共役線 (図 4 a) 及び包晶臨界共役線 (図 4 b) の形成を説明する。共晶臨界共役線は、例えば、冷却する際に、2 つの異なる 2 相領域の液相等温線が互いに接する場合に、常に生じる。図 4 a 中でこれは $T = T_c$ で生じ、その際、2 相領域 $L + \delta_H$ 及び $L + H_T$ の共役線が、共通の、“臨界”共役線 T_k を形成する。液相等温線が互いに接する臨界点で、液相は、共晶反応において δ_H 及び H_T に分解する。臨界温度 T_c 未満で、図 4 a は、臨界共役線のそれぞれの側で、2 個の 1 変系 3 相平衡 $L + \delta_H + H_T$ (暗い領域) の存在を示す。

【0165】

図 4 b 中の等温断面図は、包晶臨界共役線を説明する。この等温断面図の平面は丁度、相範囲 δ_H の極大と交差し、かつ δ_H とメルト L との間の共役線は、放射状配置における共通部分の点から拡張する。この等温断面図の臨界温度 T_c に冷却する際に、 δ_R は、包晶反応 $L + \delta_H \rightarrow \delta_R$ において形成する。この温度で固相 δ_H 及び δ_R 及びメルト L は、共通の、臨界共役線 (図 4 b 中の点線) を作る。 T_c 未満の温度で、臨界共役線は、2 個の 1 変系の包晶の 3 相の空間 $L + \delta_H + \delta_R$ (暗い領域) 中へ展開する。

【0166】

図 5 は、三次元略示図を用いて共晶臨界共役線及び包晶臨界共役線を導く立体配座を証明する。これらの図中で、臨界温度 T_c 未満に冷却する際に展開するそれぞれ 3 相の空間の進展を殊に十分に認識することができる。図 5 a は、共晶臨界共役線について 3 相の空間 $L + \delta_H + H_T$ を示すのに対して、図 5 b は、包晶臨界共役線の真下の 3 相の空間 $L + \delta_H + \delta_R$ を示す。図 5 c は、包晶反応により形成する均一な δ_R の領域並びに低温で δ_R に結びついた 2 相平衡及び 3 相平衡を示す。

【0167】

図 5 の例はまた、隣接の 2 相平衡の全ての臨界共役線断面及び全ての共役線が、断面の平面に平行に存在する場合にのみ、等値線を“準 2 元”と表しうることを証明する。もしそうでないとしても一例えば、臨界共役線が等値線の平面との有限の角度を作る場合に一断面は、不変系並びに 1 変系の 3 相の空間を含み、かつ隣接の 2 相平衡の共役線は、傾斜対断面の平面を示す。

【0168】

図 4 及び 5 中で δ_H 、 δ_R 及び H_T と表された相は、実際に Cu-In-Se 系中に存在し、かつ等値線 $In_2Se_3 - Cu_2Se$ 内での有限の拡張を有する。例 I I 及び I I I には、メタテックチック臨界共役線及び偏晶臨界共役線を導く立体配座が記載されている。

【0169】

4. 実験結果

この例の結果及び例 I I 及び I I I の結果は、 $In_2Se_3 - Cu_2Se$ が実際に準 2 元系を構成することを証明する：Cu-In-Se 系の $In_2Se_3 - Cu_2Se$ 等値線に

10

20

30

40

50

沿って、10個の臨界共役線の全部及び全てこれらが、断面の平面にあることが見出された。更に、例II及びIIIに記載されている隣接の副次系について得られたデータは、全ての共役線が、この等値線の平面に近づくにつれて、 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 等値線に平行になることを示す。

【0170】

4. 1 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 副次系の安定平衡

図6は、本明細書の主要な結果、 $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$ 状態図の $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 断面を示す。この状態図を得るために、73個の異なる合金の全体を1項に記載された実験方法で調査した。組成空間の稠密なサンプリングは、 Cu_2Se 及び $\delta - \text{In}_2\text{Se}_3$ の一次晶出面の間及び3元相 δ_{H} 、 δ_{R} (CuIn_3Se_5)、 α (CuInSe_2)、 γ_{T} (CuIn_5Se_8) 及び H_{T} ($\text{Cu}_{13}\text{In}_3\text{Se}_{11}$) の一次晶出面の間を区別するのに必要であった。文献中のこれらの相の呼称について混乱が存在したので、それらの名前が、3個の境界系 $\text{Cu}-\text{Se}$ (例II)、 $\text{In}-\text{Se}$ (2項) 及び $\text{Cu}-\text{In}$ (例II) におけるそれらに従うように呼んだ。下付き文字“H”及び“R”は、それぞれ高温及び室温変態を示すのに対して、下付き文字“T”は、同じ符号を有する2元相から3元相を区別するのに役立つ。 $\text{Cu}_2\text{Se}_{\text{H/R}}$ 又は $\delta_{\text{H/R}}$ のような混合の下付き文字は、急冷により抑制することができなかった高温から室温変態への変態を示す。非平衡相 (準安定相を含む) は、下付き文字“m”により印を付けられている。 $\text{T}_{\text{k}1}$ 、 $\text{T}_{\text{k}2}$ 、 $\dots$ $\text{T}_{\text{k}10}$ は、10個の臨界共役線を表す。例II及びIIIに示された結果との比較を容易にするために、図6は、 Cu_2Se モル%よりもむしろ銅原子%の組成を示している。一部の相についての短縮された名前のような、我々の命名法の一部の別の詳細は、それぞれの状態図又は反応スキーム中の凡例に与えられている。

【0171】

次の3つの断面において、 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 副次系の2相平衡及び10個の臨界共役線が記載されている。4. 1. 1項が CuInSe_2 と Cu_2Se との間の組成範囲を取り扱うのに対して、4. 1. 2及び4. 1. 3項では In_2Se_2 と CuInSe_2 との間の組成が記載されている。

【0172】

4. 1. 1 組成範囲 $\text{CuInSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$

図6及び殊に図6c中の拡大断面図は、高温から冷却する際に固体の晶出が3元相 δ_{H} 及び H_{T} で開始することを示し、これらは、それぞれ $\text{Cu}_{23.5}$ 原子%及び 46.5 原子%で、 1002°C 及び 947°C のそれらの極大融点を有する。反応 $\text{T}_{\text{k}1} \sim \text{T}_{\text{k}6}$ のそれぞれ1つは、1つの液相を含み、かつ共晶臨界共役線又は包晶臨界共役線に相当する (図4を比較)。高温相 H_{T} は24Kの狭い温度間隔に関してのみ存在する。 $\text{T}_{\text{k}3}$ (923°C 、図6c) で H_{T} は共晶反応において $\delta_{\text{H/R}} + (\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_{\text{H/R}}$ に分解する。 H_{T} は、おおよそ組成 $\text{Cu}_{13}\text{In}_3\text{Se}_{11}$ に相当する組成 $\text{Cu}_{46.5}\text{In}_{12.2}\text{Se}_{41.3}$ を有する。しかしながら、組成 $\text{Cu}_{50}\text{In}_{10}\text{Se}_{40}$ (Cu_5InSe_4) を有する高温相は観察されなかった。

【0173】

高温相 δ_{H} はまた、共析反応において分解し；図6a及びdによれば、 δ_{H} は $\text{T}_{\text{k}7}$ (785°C) で $\alpha + (\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_{\text{H/R}}$ に分解する。 $\text{T}_{\text{k}10}$ で高温変態 $\text{Cu}_2\text{Se}_{\text{H}}$ は $\text{Cu}_2\text{Se}_{\text{R}} + \alpha$ に変態する。相 δ_{H} 、 H_{T} 及び $(\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_{\text{H}}$ は、水冷により室温まで安定化されることができない。均一な $(\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_{\text{H}}$ の拡張を示しているデータ点は、 $\text{Cu}_{52.0}$ 原子%及び 942°C に、 $\text{Cu}_{58.0}$ 原子%及び 785°C に、及び $\text{Cu}_{66.4}$ 原子%及び 450°C に位置している。

【0174】

CuInSe_2 と Cu_2Se との間の合金組成についてのマイクロ構造の進展を証明するために、図7、8及び7を含んでいた。図7aは、 $\delta_{\text{H/R}} + (\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_{\text{H/R}}$ (暗い) への高温相 H_{T} の共析分解から生じるマイクロ構造を示す。このマイクロ構造を得るために、合金 $\text{Cu}_{46.5}\text{In}_{12.2}\text{Se}_{41.3}$ を 935°C から急冷した。以前は均

10

20

30

40

50

一な H_T 粒内の相の層状の様な分布は、共析分解を示す。同じ合金を 500°C で 12 日間熱処理し、かつ引き続き水冷する際に、相平衡 $\alpha + (Cu, In)_2Se_{H/R}$ (図 7b) を得る。SEM 後方散乱顕微鏡写真は、 α を明るい領域として及び $(Cu, In)_2Se_{H/R}$ を暗い領域として示す。 $\alpha + (Cu, In)_2Se_{H/R}$ への δ_H の共析分解は、図 7b 中の α の明るい領域内に明らかに示す。 $(Cu, In)_2Se_{H/R}$ の暗い領域内のきめの細かい明るい析出物は、 $\alpha(CuInSe_2)$ からなる。

【0175】

図 8 及び 9 は、 850°C に加熱しかつ水冷した後の $Cu_{42.0}In_{15.0}Se_{43.0}$ (図 8) 及び $Cu_{60.0}In_{4.0}Se_{36.0}$ (図 9) のミクロ構造を示す。これらの顕微鏡写真は、急冷後の $(Cu, In)_2Se_H$ のミクロ構造を証明するのに役立つ。図 6 の状態図によれば、 $Cu_{42.0}In_{15.0}Se_{43.0}$ を 850°C に加熱することは、相 δ_H 及び $(Cu, In)_2Se_{H/R}$ からなるミクロ構造を導く。水冷は、これら 2 つの相を室温まで安定化しないので、図 8 は、 $(Cu, In)_2Se_{H/R}$ マトリックス中の α 相 (明るい) の析出物を示す。更に、図 8a 及び 8b の顕微鏡写真は、 $(Cu, In)_2Se_{H/R} + \alpha$ への δ_H の共析分解が、 δ_H の以前は均一な領域 (明るい) 中の T_{k7} で行われたことを示す。

【0176】

図 9 は、 $Cu_{60.0}In_{4.0}Se_{36.0}$ のミクロ構造を示す。 $(Cu, In)_2Se_{H/R}$ (暗い) の以前は均一なマトリックスは、結晶方向に沿って並ぶ析出物 (明るい) を示す。図 8a 及び b との比較は、これらの析出物が α からなることを示す。28~57 原子%の Cu 含量 (図 6) を有する一部の合金の DTA データにより、 $600\sim 650^\circ\text{C}$ の間で見せかけの効果が観察された。これらの効果は、所望の合金組成からの小さな偏差にそれらの起源を有するようと思われる。

【0177】

4. 1. 2 Cu 10~25 原子%の組成範囲 $In_2Se_3 - CuInSe_2$
図 6 中の Cu 10~25 原子%の組成範囲は、高温相 δ_H から δ_R へ及び δ_H から α への固体状態の相変態を特徴とする。 α 相範囲がその極大温度、 818°C を有する点は、Cu 25.0 原子%を有する化学量論的組成ではなくて、Cu 24.8 原子%のみに相当する。DTA により、 δ_R が δ_H と同時に存在する組成の範囲を十分な精度で決定することができなかった、それというのも、この変態により放出される熱が小さすぎるからである。それゆえ、範囲 $\delta_R + \delta_H$ は、図 6 中に点線で現れる。これらの線を XRD により決定し：点線を上回る温度で焼なましした 10.0~18.5 原子%の Cu 含量を有する合金から、 δ_R 相の超格子反射が拡散して現れた XRD パターンを得た。対比して、点線未満で、常に鋭い超格子反射が観察された。しかしながら、これらの観察に基づいて、変態 $\delta_H \rightarrow \delta_R$ がより高い次数であることを無視することはできない。 $\delta_H \rightarrow \delta_R$ 変態の我々のデータの外挿は、Cu 18 原子%及び 520°C から Cu 10 原子%及び 910°C を、かつ次いで図 6 中の範囲 $L + \delta_H$ を直接導く。

【0178】

818°C での臨界点から、2 つの領域 $\delta_H + \alpha$ は、より低い温度の方へ拡張する。これら 2 相の領域の 1 つは、臨界共役線 T_{k7} (785°C) で終わるのに対して、他方は最初に、臨界共役線 T_{k8} (520°C) に寄与し、かつ次いで、相変態 $\delta_H \rightarrow \delta_R$ のために、室温まで $\delta_R + \alpha$ として持続する。

【0179】

$500\sim 550^\circ\text{C}$ で、 α 相範囲の組成の拡張は、Cu 3.5 原子%のその極大に達する。温度の更なる減少は、この範囲を 100°C で Cu 1 原子%に狭くする。図 6 中の 2 相領域 $\delta_{H/R} + \alpha$ の横方向の拡張は、 2 K/min で、 500°C (60h)、 300°C (70h) 及び 100°C (140h) での拡張焼なましにより進行した標準の冷却過程を中断する場合に一ステップ冷却後にのみ観察された。図 6 中の α 相範囲の境界を、SEM、TEM、DTA 及び XRD により得られたデータを組み合わせることにより決定した。

【0180】

ステップ冷却の我々の特別な手順を受けた $\delta_R + \alpha$ 領域の合金中で、幾つかの異なる分散を有する同じ析出物が観察された。異なる長さスケール上の析出物を有するそのようなマイクロ構造は展開する、それというのも、 α 及び β の相範囲は、温度が減少するに伴い両側でより狭くなるからである。図 10 及び 11 a の顕微鏡写真は、更なる分解が、我々のステップ冷却手順の等温焼なましの間に生じた大きな析出物を示す。500、300 及び 100 °C での等温焼なましのそれぞれ 1 つの間に、個々の相のフラクションは、それぞれの共役線断面の逆の長さに従って—それゆえ天秤の法則に従って調節する。

【0181】

しかしながら、5 K/min の一定速度で 900 °C から室温に冷却する場合に、完全に異なる体積分率の α 及び $\delta_{H/R}$ が得られる。これは、図 11 a の $Cu_{18.5}In_{28.9}Se_{52.6}$ の顕微鏡写真を図 11 b の顕微鏡写真と比較する場合に明らかになる。図 11 a 中で α 及び $\delta_{H/R}$ の体積分率は、天秤の法則に従うのに対して、図 11 b は、 α (暗い) の増大した体積分率を示す。更に、2 つの顕微鏡写真は、2 つの異なる冷却手順後の析出物の形態学の点で著しい差異を示す。

【0182】

図 12 及び 13 の顕微鏡写真は、500 °C で 12 日間焼なまししかつ水冷した合金のマイクロ構造 (図 12 a 及び 13 a) を、我々のステップ冷却手順を受けた合金のマイクロ構造 (図 12 b 及び 13 b) と比較するのに役立つ。500 °C で焼なまししかつ水冷した、 $Cu_{21.0}$ 原子% を有する合金 ($Cu_{21.0}In_{27.5}Se_{51.5}$) 及び $Cu_{23.5}$ 原子% を有する合金 ($Cu_{23.5}In_{26.0}Se_{50.5}$) は、それぞれ $\delta_R + \alpha$ (図 12 a) 及び純粋な α (図 13 a) からなる。図 12 a は、明るいストライプとしての δ_R 相を特徴とする。対比して、これらの合金のステップ冷却は、異なる体積分率の α 及び δ_R を導く (図 12 b)。

【0183】

$Cu_{23.5}$ 原子% を有する合金を 500 °C でのその均一な状態から冷却することは、 δ_R 析出物の微細な分散を導く (図 13 b)。ここ及びここでも、この合金中で明るい SEM 後方散乱コントラストを有する丸い析出物が観察された。これらの析出物は、 $InSe$ であることが判明した。これは、 α 相の均一性範囲が、温度約 100 °C でむしろ狭くなることを示し；低温で既に、化学量論的組成 $CuInSe_2$ からの小さな偏差は、様々な異なる相の析出を導く (2 項)。

【0184】

これまで記載された顕微鏡写真は、与えられた温度での焼なまし処理の期間だけではなくて熱履歴にもこの特別な温度で、殊に低温で生じるマイクロ構造に強く影響を及ぼすことを示す。原則として、冷却手順とマイクロ構造との間の相関を量的に確立することができたが、しかしこれは、手に余る数の過冷却図を必要とするだろう。

【0185】

4. 1. 3 $Cu_0 \sim 12$ 原子% の組成範囲 $In_2Se_3 - CuInSe_2$
 $Cu_0 \sim 12$ 原子% の組成範囲は、臨界共役線 T_{k4} 、 T_{k5} 、 T_{k6} 及び T_{k8} 及び図 6 中で γ_T と表された 3 元相 $CuIn_5Se_8$ を特徴とする。 T_{k4} (910 °C) で室温変態 δ_R は、包晶反応 $L + \delta_H \rightarrow \gamma_T$ により形成する。 T_{k4} (910 °C) と $T_{k5} = 900$ °C との間で、それゆえ、 δ_R は、メルトから直接析出する。臨界共役線 T_{k5} は、包晶反応 $L + \delta_R \leftrightarrow \gamma_T$ による γ_T ($CuIn_5Se_8$) の形成を表す。同じ組成の 3 元相は、Manolikas 他 (Physica Status Solidi A55 (1979), 709-722) 及び Boehnke 及び Kuehn (J. Mater. Sci. 22 (1987), 1635-1641) にも記載されている。880 °C に近い DTA により観察された一部の熱効果は、 γ_T が実際には、880 °C 未満及び 880 °C を上回る温度で異なる変態を有し (略示図 6 b)、それゆえ高温変態 (γ_{HT}) から室温変態 (γ_{RT}) に変態するという仮説を支持する。

【0186】

液相、 T_{k4} を含む最後の臨界共役線は、870 °C で生じる。 T_{k4} でメルト L は、共晶反応 $L \rightarrow \delta - In_2Se_3 + \gamma_T$ により分解する。図 6 中で相 $\delta - In_2Se_3$ は δ_1 と

10

20

30

40

50

表されている。 $\delta - \text{In}_2\text{Se}_3$ から $\gamma - \text{In}_2\text{Se}_3$ への多形変態は、臨界共役線 T_{k8} (742°C)、 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 断面の In に富む側で最後の臨界共役線を導く。 T_{k8} 未満で相 $\gamma - \text{In}_2\text{Se}_3$ 及び γ_T は、室温まで同時に存在する。

【0187】

副次系 $\text{In} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}$ (図1) が記載されている例IIにおいて、 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 断面の10個の臨界共役線及び反応スキーム中のその4相の反応を要約する。

【0188】

4. 2 過冷却した合金の状態図

15~28原子%のCu含量を有する合金の850~900°Cでの焼なまし及びその後の急冷は、 $\delta_{H/R}$ からの α の析出及び818°Cでの α 範囲の極大に近い変態 $\delta_H \rightarrow \alpha$ への過冷却の効果を示した。図6a、6b、14a及び14bは、これらの実験の結果を図示している。それぞれの合金の微粉碎した試料に関するXRD研究は、水冷が、20.0~26.0原子%のCu含量を有する合金について反応 $\delta_H \rightarrow \alpha$ を抑制できないことを示し；これらの合金について、XRDパターンは、 α 相のくっきりした線を示した。TEMは、相変態を確認し、かつ20.0~25.5原子%のCu含量については δ_H は α に完全に変態することを示した。対比して、Cu 26.0原子%を有する合金は、既に、 α マトリックス中の $(\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_{H/R}$ の小さな析出物を特徴とする(図15)。

【0189】

図14a及びbは、過冷却の存在での相変態 $\delta_H \rightarrow \alpha$ を、15.0~30.0原子%のCu含量についての平衡状態図と比較して示す。凡例は、XRDにより得られたデータ点及びDTAによるものを示すのに使用される符号を示す。

【0190】

15.0~18.5原子%のCu含量を有する合金のXRD図は専ら、 δ_R の反射を示した。20.0~26.0原子%のCu含量を有する合金中で、加熱及び冷却する間のDTAにより観察された熱効果の温度は、互いに極めてよく合致し、かつ図14a中の $\delta_H + \alpha$ 相範囲の上部境界を確認する。Cu 20.0~26.0原子%の相応する組成範囲は、850°Cでの焼なまし及び急冷が均一な α (中実の円)を生じさせる組成範囲とほぼ一致する。Cu 18.5~20.0原子%の間でのみ、過冷却は、5K/minの冷却速度で実施したDTA分析により観察されたように、変態 $\delta_{H/R} \rightarrow \alpha$ を抑える。

【0191】

図14b中の状態図は実際には、“実現図(realization diagram)”を構成し一点線で描かれた状態図は上記の特別な熱処理及び急冷手順に言及する。比較のために、実線は平衡状態図を示す。点線は、 α 相範囲の極大で始まり、かつこの図中に示された状態図の全断面に亘り拡張する。Cu 24.8原子%を上回り、過冷却は、相範囲の境界線をより高いCu含量の方へ移動させ；臨界共役線 T_{k7} は、より低い温度、(T_{k7}')に移動し、かつ共析点は、 α 極大の右側で δ_H 相範囲のより低い境界を外挿する線に続く。Cu 18.0~19.0原子%の間で、臨界共役線 T_{k9} は、より低い温度(T_{k9}')に移動する。図14b中の点線と実線との間の比較は、過冷却が、2相範囲 $\delta_R + \alpha$ の幅を0.6原子%に低下させることができることを示す(範囲 $\delta_{Rm} + \alpha_m$ ；5.1項に導入された変換に従って、非平衡相は、下付き文字“m”により表される)。範囲 $\delta_R + \alpha$ はより狭くなる、それというのも過冷却は、300°Cで均一な α 及び均一な δ の双方の領域を拡張するからである(図14b中の範囲 δ_{Rm} 及び α_m)。

【0192】

適用にとって最も重要なのは、我々の実験により、急速冷却が実質的に均一な α (CuInSe_2)の組成範囲を拡張することができる—300°Cで、Cu 18.5~25.5原子%の均一な α を得ることができることが示された。

【0193】

図14bに示された結果は、相範囲 $\delta_{H/R} + \alpha$ の幅が、熱履歴と共に強く変化することを示す。連続冷却の場合に、冷却速度はミクロ構造に強い影響を及ぼす。これは、 $\delta_{H/R}$

10

20

30

40

50

$R + \alpha$ 相範囲における最適な平衡を得るのを目指す場合に、2 項に記載された特別なステップ冷却手順が適用された理由である。

【0194】

5. 500℃での等温断面図

3 元系状態図の正規の等値線と対照的に、準 2 元系断面は、2 元系相平衡の全ての臨界共役線及び全ての共役線が、断面の平面にあることを必要とする。 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 断面がこの基準を満たすかどうかをチェックするために、500℃での $\text{Cu} - \text{In} - \text{Se}$ 状態図の等温断面図の一部が理解された。この部分は、 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 断面の付近にも、3 相平衡の共役線を見ることを可能にし、かつこれらの共役線が、それらがそれに近づくにつれて、 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 断面の平面に平行になるかどうかを検査することを可能にする。更に、500℃での等温断面図は主に技術的に重要である、それというのも、光起電性用途のための $\text{Cu} - \text{In} - \text{Se}$ 薄膜は、しばしば、この温度でか又はこれに極めて近い温度で製作されるからである。最終的には、文献中に与えられた $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 断面の状態図は、もちろん、 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 断面の平面でも、3 元系状態図でも、 α 相 (CuInSe_2) の拡張を完全に記載していない。後者は、異なる温度での多様な等温断面図から評価されることができる。

10

【0195】

図 16 a 及び b は、500℃での等温断面図の部分を示す。この図は、 $\text{In} - \text{Se}$ 成分系の再調査により決定された多相平衡を正しく含む。斜線領域は、単一相の領域を示す。図 16 b、図 16 a の拡大断面図は、点線として等値線 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ の位置を示す。点線の共通部分は、 α 相 (CuInSe_2) の化学量論的組成に印を付ける。図 16 b によれば、 α 相は、9 個の 2 相範囲及び 9 個の 3 相平衡の境界となる！ $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 断面の Se に富む側で、 α は、 Cu に富む側よりも幾らかより大きな組成範囲を示す。図 16 a 中の符号 L_4 は、 Se に富む液相を示す。

20

【0196】

高温相 δ_H は、これは $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 断面中で、しかし等温断面図の In に富む側で水冷により室温まで安定化されることができない。500℃でこの相は、図 16 中で δ_H により標識付けした小さな領域の存在を有する。我々の実験観察は、 δ_H が閃亜鉛鉱構造を有し、かつ 11.0 ~ 15.5 原子%の Cu 濃度を有する共役線 $\text{CuInSe}_2 - \text{In}_{42.0}\text{Se}_{58.0}$ に沿って、室温まで安定化されることができることによるデータとよく合致する。

30

【0197】

高温変態 δ_H 並びに低温変態 δ_R は、 α との 2 相平衡をそれぞれ確立する。図 16 b の拡大図は、狭い 3 相の空間 $\delta_H + \delta_R + \alpha$ が 2 相領域 $\delta_R + \alpha$ 及び $\delta_H + \alpha$ を分離することを示す。更に、 α 相は、 InSe 及び In_4Se_3 との 2 相平衡及び 3 相平衡を確立する。3 相平衡 $\text{In}_4\text{Se}_3 + \alpha + \eta$ 、 $\alpha + \eta + \delta$ 及び $\alpha + \text{Cu} + \delta$ は、この研究の部分 II で論じられる。2 元系セレン化インジウム InSe 、 In_4Se_3 、 In_6Se_7 、 $\text{In}_9\text{Se}_{11}$ 及び In_5Se_7 は、 Cu についての実質的な溶解度を提供しない。

【0198】

$\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 等値線に結びついた 3 相平衡の共役線を断面の平面の方へ外挿することは、断面の平面に並んだ共役線が見出された。これは、 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 断面が準 2 元系断面を構成することを確認する。

40

【0199】

6. 500℃でのミクロ構造

図 17、18、19 及び 20 の顕微鏡写真は、前の項で論じられた 500℃での等温断面図の幾つかの多相平衡を証明する。殊に、これらの顕微鏡写真は、 α 相を含む 2 相平衡及び 3 相平衡を示す。

【0200】

図 17 は、 In_4Se_3 及び α (暗い) からなる $\text{Cu}_{11.0}\text{In}_{44.0}\text{Se}_{46.0}$ のミクロ構造を示す。対比して、図 18 は、3 相平衡を示す。このミクロ構造は、500

50

℃で焼なましした $\text{Cu}_{1.6}\text{In}_{3.3}\text{Se}_{5.1}$ に属しており、かつ InSe （明るい）、 δ_{H} （灰色）及び α （暗い）を含む。図19は最終的には、 δ_{H} （灰色）と α （暗い）との間の2相平衡からなる $\text{Cu}_{18.0}\text{In}_{30.0}\text{Se}_{52.0}$ のミクロ構造を図示する。

【0201】

CuInSe_2 の組成に近い合金はしばしば、加工の間の Se の損失のために InSe の小さな析出物を示す。SEM後方散乱像中で、これらの析出物は、 α マトリックス（暗い）内に埋め込まれた明るい丸い粒子として現れる。図20は、そのようなミクロ構造の一例を示す。合金は、 $\text{Cu}_{24.4}\text{In}_{25.2}\text{Se}_{50.4}$ の公称組成を有しており、かつ500℃から、2つの等温焼なまし工程において、300℃で100時間及び180℃で13日間冷却した。図20中に現れるミクロ構造は、低温で α からの InSe の析出を表す表面が α 、 CuInSe_2 の理想組成に密接に近づくことを確認する。

10

【0202】

7. 結論

Cu-In-Se 合金の多相平衡に関する基本研究は、 Cu-In-Se 合金の有効な技術的用途のための重要な必要条件を構成する。 Cu-In-Se 合金の制御された製造及び系統的な最適化の双方は、液相面を含んでいる全 Cu-In-Se 状態図の練達した知識、及び潜在性の非平衡状態のより深い理解を必要とする。70個を上回る異なる合金にDTA、XRD、LM、SEM及びTEMを適用することにより、 Cu-In-Se_3 元系状態図の $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ 断面に関して矛盾のないデータが得られた。我々の研究から得られたデータ及び殊に500℃での等温断面図は、 $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ 断面が実際に準2元系断面を構成するという仮説を強力に支持する。

20

【0203】

更に、我々の実験から、非平衡状態が、 Cu-In-Se 合金の加工において重要な役割を果たしうると結論を下す。これは殊に、 α 相（ CuInSe_2 ）を含む平衡に当てはまる。熱力学的平衡において、 α 相の存在範囲は、室温で極めて狭い（約1原子%）が、しかし非平衡状態中で、7原子%ほどに達しうる。この結果は、 CuInSe_2 の性質を活用している薄膜光起電性デバイスの製作への重要な影響力を有しうる。

【0204】

部分II

1. 一般

この部分は、副次系 $\text{In-In}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se-Cu}$ を取り扱う。この副次系の合金は、部分Iに詳述されたように、石英管中にインゴットをカプセル封入し、かつそれを高周波炉中で融解させることにより製作した。液相等温線並びに4相の反応の温度及び臨界共役線を決定するために、殊に薄い壁を有する石英管中に試験片をカプセル封入した後に、示差熱分析（DTA）を使用した。合金のミクロ構造を分析するために、X線回折（XRD）、光-光学顕微鏡法（LM）、走査型電子顕微鏡法（SEM）及び透過型電子顕微鏡法（TEM）を使用した。SEM及びTEMに加えて、X線エネルギー分散型分光法（XEDS）を元素分析に使用した。実験手順の更なる詳細には部分Iが参照される。

30

【0205】

得られた結果から、この部分は、液相線、5個の等値線、相応するScheil反応スキーム及び500℃での全副次系II（ $\text{In-In}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se-Cu}$ ）の等温断面図を示す。3元系の多相平衡は、2元成分系の多相平衡に依存する。3元の副次系IIを取り扱う前に、それゆえ、 Cu-In 、 Cu-Se 及び In-Se に関する最新のデータを要約する。

40

【0206】

2. 2元成分系

2.1 Cu-In

図21は、 Cu-In の状態図を示す。符号p及びeは、それぞれ包晶反応及び共晶反応を表す。 β （ Cu_4In ）及び γ （ Cu_9In ）は、それぞれ $e_{\text{so}13}$ 及び $e_{\text{so}11}$ で共析反応により分解する高温相を構成する。Jain, Ellner及びSchubert (Z. Metallk.

50

63 (1972), 456-461) は、組成 $\text{Cu}_{64.0}\text{In}_{36.0}$ に近い相 η を、5 個の異なる変態: A、A'、B、C 及び η_h に細分化している。この命名法に従って、図 2 中のそれぞれの相を η_A 、 $\eta_{A'}$ 、 η_B 、C 及び η_h と表した。高温相 β 、 γ 及び η_h は、極端な急速冷却 (スプラット (splat) 冷却、例えば) により室温まで安定化されることができに過ぎない。

【0207】

2. 2 Cu-Se

一部の領域中で、Charkrabarti 及び Laughlin ("Binary Alloy Phase Diagrams, in: T. B. Massalski 他 (eds.) Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park (1990), 1475-1476) により 2 元 の 多 相 平 衡 に 関 す る ハ ン ド ブ ッ ク 中 に 刊 行 さ れ た Cu-Se の 状 態 図 を 補 正 し た。図 22 は、補正版を示す。50~95 原子% の Se フラクションを有する 4 個の異なる合金を DTA に適用することにより、ミシビリティギャップ $L_3 + L_4$ 、 m_{03} (Se 51.2 原子%) での偏晶点、及び p_{10} (377°C) 及び p_{11} (342°C) での包晶点の温度を再決定した。高温相 Cu_2Se_H から室温変態 Cu_2Se_R への変態は、134°C で及び化学量論的組成で観察されるに過ぎなかった。符号 m_{01} 及び m_{03} は、それぞれ 1100°C 及び 523°C での偏晶反応 $L_1 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Se}_H + L_2$ 及び $L_3 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Se}_H + L_4$ を表す。

【0208】

2. 3 In-Se

成分系 In-Se は、例 I に既に記載されている。しかしながら、この系は Cu-In-Se の多相平衡にとって殊に重要であるので、その最も重要な性質をここで短く繰り返す。図 23 は、Goedecke 他 (J. Phase Equ. 19 (1998), 572-576) により刊行された新しい In-Se 状態図 In-Se を示す。ミシビリティギャップ $L_1 + L_2$ 及び $L_3 + L_4$ は再決定され、かつこうして m_{02} (520°C) 及び m_{04} (750°C) での偏晶点の位置であった。図 23 によれば、室温まで安定のままである 7 個の異なるセレン化インジウムが存在する: In_4Se_3 、 InSe 、 In_6Se 、 $\text{In}_9\text{Se}_{11}$ 、 In_5Se_7 、 $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ 及び $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 。 In_2Se_3 については 4 個の異なる変態: δ 、 β 、 γ 及び $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ が観察された。 $p_1 \sim p_5$ での包晶変態は、次の相: $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ (p_1)、 In_5Se_7 (p_2)、 $\text{In}_9\text{Se}_{11}$ (p_3)、 In_6Se_7 (p_4) 及び InSe (p_5) を導く。図 23 中の包晶点 p_2 と p_5 との間の合金のメルトは、過冷却される傾向にあり、その場合に、晶出は安定状態よりもむしろ準安定状態を導く。2~10 K/min の冷却速度の準安定平衡の図は、Goedecke 他 (上記) により刊行されている。

【0209】

3. 不変系平衡の型

3. 1 4 相の平面

例 I において、Cu-In-Se 系が多様な異なる 4 相の反応及び臨界共役線の特徴とすることを既に指摘した。副次系の多相平衡にとって最も重要なのは、 $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ 断面の平面にあり、かつ Se に富む及び Cu に富む領域の方へ拡張する 10 個の臨界共役線である。 $\text{In-In}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se-Cu}$ 副次系の 4 相の平面及び臨界共役線を論じる前に、略示図を用いてこれらの 3 元の不変系平衡の異なるカテゴリーを導入する。例 I には、共晶臨界共役線及び包晶臨界共役線を導く立体配座が記載されている。本明細書中で、3 元共晶の 4 相の平面、転移面、メタテックチック臨界共役線及び偏晶臨界共役線を導入する。

【0210】

3 元系は、3 個の異なる型の不変系平衡を示しうる: (i) 4 相平衡、(ii) 臨界共役線として表される不変系 3 相平衡及び (iii) 例えば、融点極大又は融点極小に相当する不変系 2 相平衡。4 相平衡は更に、3 元共晶点、3 元包晶点及び転移平衡に細分化される。図 24 の左側は、反応 $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$ に相当する 3 元共晶の 4 相の平面の例を示す。4 相の平面未満で、相応する Scheil 反応スキームを示した。そのような反応スキームは

10

20

30

40

50

、より高い温度からの4相の平面中へ合流する3相平衡及びこの平面からより低い温度の方へ現れる3相平衡を示す。更に、反応スキームは、それぞれの4相の平面の反応式及び温度を言及する。4相の平面を上回る温度で、例えば、図24は、3個の3相平衡： $L + \alpha + \beta$ 、 $L + \alpha + \gamma$ 及び $L + \beta + \gamma$ を図示している。反応式、 $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$ によれば、メルトLは3個の固相、 $\alpha + \beta + \gamma$ に分解する。反応生成物、 $\alpha + \beta + \gamma$ は、反応式未満でもう一度示される。

【0211】

図26の液相線投影図及び第1表の反応スキーム中で、 E_{T1} のような符号により3元共晶点を示した。2元共晶点及び包晶点は、それぞれ e_1 及び p_1 のような符号により表される。図24の右側は、転移面Uを図示している。4相の平面を下回る及び上回る3相平衡は、相応する反応式： $L + \alpha \leftrightarrow \beta + \gamma$ と一緒に、反応スキームに示されている。この例において、2個の3相平衡は、4相の平面： $L + \alpha + \gamma$ 及び $L + \alpha + \beta$ を上回る温度で存在する。4相の平面を下回る温度で系は、より低い温度で生じる別の反応に貢献することができる2個の新しい3相平衡： $\alpha + \beta + \gamma$ 及び $L + \beta + \gamma$ を確立する。

10

【0212】

転移面は、我々の状態図中で U_1 のような符号を有する。液相を含まない4相の平面は、それぞれ e_{Tso11} 又は u_{so11} のような符号により表される。前者は、3元共晶点を表すのに対して、後者は転移面を表す。2つの液相 ($L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha + \beta$) を含む共晶の4相の反応は、通例、3元偏晶点として公知である。我々の命名法において、 mo_{T1} のような符号をこの型の反応が生じる温度に割り当てた。1つ又は2つの液相を含む4相の反応の場合に、鋳造物のマイクロキャラクタリゼーションによるか又はDTAの冷却条件下にメルトから冷却した試験片のマイクロキャラクタリゼーションにより、反応の型を同定することができる。

20

【0213】

3. 2 メタテクチック臨界共役線及び偏晶臨界共役線

部分Iにおいて、共晶臨界共役線及び包晶臨界共役線を導入し、かつそれらが2つの1変系3相平衡の存在を、それぞれの臨界共役線の温度未満、又はそれ以上で、又は未満及びそれ以上で（比較 T_{kg} ）含むことを示した。

【0214】

この断面には、2つの別の型の臨界共役線：メタテクチック臨界共役線及び偏晶臨界共役線が記載されている。図25は、メタテクチック臨界共役線の略示図を示す。これらの臨界共役線並びに相 L_1 、 L_2 、 δ_H ($CuIn_3Se_5$)、 α ($CuInSe_2$) 及び γ ($Cu-In$ 2元系の γ 相) は実際には、 $In-In_2Se_3-Cu_2Se-Cu$ 副次系中に現れる。図25a中に示されたように、平衡 $\alpha + \delta_H$ 及び $L_1 + \delta_H$ において析出する δ_H 相の等温線が、互いに接する臨界温度 T_{c11} が存在する。これは、平衡 $\delta_H \leftrightarrow L_1 + \alpha$ を表している共通の（“臨界”）共役線 T_{k11} を導く。それゆえ、臨界温度 T_{c11} は、 δ_H が $\alpha + L_1$ に分解する温度を表す。一般に、他の固相 (α) 及び液相 (L_1) への固相 (δ_H) のそのような分解を“メタテクチック(metatectic)”と表す。共晶臨界共役線及び包晶臨界共役線に類似して、3相の空間 $L_1 + \delta_H + \alpha$ (図25b中の黒色) は、臨界共役線 T_{k11} の臨界温度 T_{c11} 未満で存在する。これらの3相の空間は1変系であり、かつそれらの間で液相 L_1 は α の一次晶出表面中へ展開する。

30

40

【0215】

$T = T_{c12}$ で、2相の表面 $L_1 + L_2$ 及び $L_1 + \alpha$ の液相線は互いに接する。これは、平衡 $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha$ (図25c) を表している共通の（“臨界”）共役線 T_{k12} を導く一液相線の交点で液相 L_1 は $L_2 + \alpha$ に分解する。液相 (L_1) が固相 (α) 及び他の液相 (L_2) に分解する場合のこの例は、“偏晶の”分解の場合を構成する。図25dによれば、2つの偏晶の3相の空間 ($L_1 + L_2 + \alpha$ 、黒色で示されている) は、臨界共役線未満で存在する。今回、液相 L_2 は、 α の一次晶出表面中へ展開する。

【0216】

$T = T_{c13}$ で、 $L_2 + \alpha$ の液相等温線は、 $L_2 + \gamma$ の液相等温線に接する。図25eに

50

よれば、これは、平衡 $L_2 \leftrightarrow \alpha + \gamma$ を表す共晶臨界共役線 T_{k13} を導く：その際、液相線は互いに接し、液相 L_2 は共晶反応において $\alpha + \gamma$ に分解する。2相の空間 $L_2 + \gamma$ は、 $Cu-In$ 境界系から生じる（図21）。図25fは、臨界共役線 T_{k13} 未満で存在する多相平衡 $L_2 \leftrightarrow \alpha + \gamma$ を図示している。

【0217】

以下において、幾つかの等値線（図28、29、30、31、32）及び図26及び27中の液相線投影図を用いて、臨界共役線 $T_{k1} \sim T_{k13}$ から生じる3相の空間が、全 $In-In_2Se_3-Cu_2Se-Cu$ 副次系の多相平衡を大部分は決定することを示す。

【0218】

4. 液相線及び4相の平面の投影図

10

4. 1 液相線投影図

図26は、鑄造合金並びにDTAの条件下に冷却した合金上のDTA及び金属組織学により得られた $In-In_2Se_3-Cu_2Se-Cu$ 副次系の液相線を示す。図26b中で、準2元系断面 $In_2Se_3-Cu_2Se$ には、850～1050℃でのみ液相線投影図についての関連した温度間隔が示されている。この温度間隔は、 $T_{k1} \sim T_{k6}$ と表された臨界共役線を含む。高温相 $H_T (Cu_{13}In_3Se_{11})$ は947℃で形成する。923℃で H_T 及び $(Cu, In)_2Se_H$ 及び δ_H 、 $CuIn_3Se_5$ の高温変態に分解する。 δ_H は、1002℃で、23.5原子%のCu濃度で晶出する。断面のInに富む側は、 T_{k4} での包晶反応による相応する低温相、 δ_R の形成、及び T_{k5} での相 γ_T の形成を特徴とする。

20

【0219】

図26a中で、細線は、液相等温線を示すのに対して、太線は、1変系のそれぞれ共晶及び包晶の平衡を表し；これらの線での矢印の頭は、減少する温度の方向を示す。符号 U 、 E_T 及び mo_T は、-3.1項中に導入されているような、転移面、3元共晶点及び3元偏晶点を示す。

【0220】

合計で、 $In-In_2Se_3-Cu_2Se-Cu$ 副次系は、28個の4相平衡を含む。これらの20個は、液相（16個の転移面、2個の3元共晶点、2個の3元偏晶点）を含む。更に、13個の臨界共役線及び21個の一次晶出の異なる表面を決定した。図26aは、 δ_H 、 α_{L1} 、 $(Cu, In)_2Se_H$ 、 η 及び γ の晶出表面が、ミシビリティギャップ $L_1 + L_2$ の領域を支配することを示す。

30

【0221】

図27dは、これらの4相の平面の相応する面を示す—但し U_2 での転移面の面を除く。3元系において、 $InSe$ 、 In_6Se_7 、 In_9Se_{11} 、 In_5Se_7 、 $\beta-In_2Se_3$ 及び $\delta-In_2Se_3$ の液相線面は、大きな拡張を有しない。この点で、セレン化インジウムを含んでいる4相の平面の温度が、加熱する間に決定されることができないことを強調する必要がある； $Se_{48} \sim 54$ 原子%のIn濃度を有する $In-Se$ メルトを冷却する際に、過冷却は3元系へ拡張する準安定平衡を導入する（図30）。

【0222】

図26b中の符号 α_{L1} 及び α_{L2} は、 α 相の2つの異なる一次晶出表面の間を識別するのに役立ち；これらの表面は、それぞれ臨界共役線 T_{k11} 及び T_{k12} から現れる。図26a中で、 α_{L1} の晶出表面は、それぞれ不変系平衡 mo_{T2} 、 U_{14} 、 U_{13} 、 T_{k11} 、 U_3 、 mo_{T1} 及び T_{k12} により境界を設けられている。晶出表面 α_{L2} はむしろ狭い。それは、 $Cu-In$ 境界系に平行して、Inに富む側で L_2 と標識付けした点からCuに富む側で L_2 と標識付けした点へ拡張する。これらの双方の点は、それぞれ mo_{T1} 及び mo_{T2} で2つの3元偏晶点中に含まれる液相 L_2 に属している。2つの偏晶の4相の平面及び液相 L_2 の位置は、図27a中に示されている。図26a及び27aは更に、 In_4Se_3 及び $(Cu, In)_2Se$ の一次晶出表面の存在を示す：液相線投影図のInに富む角中で、 mo_{T2} での偏晶の4相の平面未満で、液相 L_2 は In_4Se_3 を析出させ、かつCuに富む側で、 mo_{T1} での偏晶の4相の平面未満で、 L_2 は $(Cu,$

40

50

$\text{In})_2\text{Se}_\text{H}$ を析出させる。2元及び3元偏晶点のために、液相 L_1 は、 In_4Se_3 及び $(\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_\text{H}$ 、また： mo_2 、 p_6 、 U_{14} 及び mo_{T2} で定義された範囲中の In_4Se_3 、及び mo_1 、 mo_{T1} 及び U_3 で定義された範囲中の $(\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_\text{H}$ も析出させる。

【0223】

図26c及び27cによれば、共晶臨界共役線 T_{k1} 及び T_{k2} 未満で存在する1変系3相平衡 $L + \delta_\text{H} + H_\text{T}$ 及び $L + H_\text{T} + (\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_\text{H}$ は、それぞれ U_1 及び U_{17} での転移面上で終わる。 U_{17} での4相の平面は、部分IIIで更に論じられる。部分Iにおいて既に言及したように、水冷は、高温相 H_T を室温まで安定化しない。

【0224】

4. 2 4相の平面の投影図

図27a及びeは、 U_3 、 U_4 、 U_7 、 U_{10} 、 U_{15} 、 U_{16} 、 U_{14} 、 U_{13} 、 mo_{T1} 及び mo_{T2} での4相の平面の位置を図示し、かつ図27eは、 E_{T1} での4相の平面及び3元共晶の4相の平面 e_{Tso12} の部分を示す。

【0225】

第1表中の反応スキームは、臨界共役線 $T_{k1} \sim T_{k13}$ を含んでいる20個の2元の及び28個の3元の不変系平衡を要約する。臨界共役線 $T_{k1} \sim T_{k8}$ は、 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ の欄に、及び臨界共役線 T_{k9} 及び T_{k10} は欄 $\text{In} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}$ の底部に記載されている。矢印により印を付けられた反応は、 $\text{Cu} - \text{In} - \text{Se}$ の他の副次系を含み；これらの副次系は、例IIIの主題であろう。反応スキームをコンパイルする際に、その温度による不変系平衡を整理することを試みた。最も温度を有する転移面、 U_1 は、925℃で生じ、かつ臨界共役線 T_{k1} (942℃) 及び T_{k2} (935℃) から現れる3相平衡を含む。転移面 U_1 未満で、反応スキームは、3相平衡 $L + \delta_\text{H} + \text{Cu}_2\text{Se}_\text{H}$ 及び $H_\text{T} + \delta_\text{H} + (\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_\text{H}$ を特徴とする。3相の空間 $H_\text{T} + \delta_\text{H} + (\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_\text{H}$ は、 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 準2元系断面中の臨界共役線 T_{k3} (923℃) で終わる。相応する3相の空間は、 $\text{Cu}_2 - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Se}$ 副次系中の U_{17} での転移面から現れる。この3相の空間もまた臨界共役線 T_{k3} (923℃) で終わる。臨界共役線 T_{k3} は、正確に $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 断面の平面にある。 T_{k3} の温度は、相応する4相の平面の温度 $U_1 = 925^\circ\text{C}$ 及び $U_2 = 925^\circ\text{C}$ に関して $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 断面の平面のそばで極小を構成する。類似の立体配座は、臨界共役線 T_{k7} (785℃) で存在し、その際、相 δ_H が共析反応において α 及び $(\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_\text{H}$ に分解し；その臨界共役線の温度もまた、隣接した反応の温度に関して局所極小を構成する (図29)。

【0226】

4. 3 3元偏晶点

図26及び27によれば、2つの3元偏晶点が $\text{In} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}$ 副次系中に存在する。 $\text{mo}_{T1} = 635^\circ\text{C}$ での4相の平面は、次の3相の空間： $L_1 + \alpha + (\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_\text{H}$ 、 $L_1 + L_2 + \alpha$ 及び $L_1 + L_2 + \text{Cu}_2\text{Se}_\text{H}$ を終わらせる。第1表によれば、3相の空間 $L_1 + L_2 + \text{Cu}_2\text{Se}_\text{H}$ は、 $\text{Cu} - \text{Se}$ 境界系 (mo_1) から生じるのに対して、2つの他の3相平衡は、それぞれ U_3 及び T_{k12} で現れる。 mo_{T1} で液相 L_1 は、 $L_1 \rightarrow L_2 + \alpha + (\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_\text{H}$ に従って分解する。

【0227】

4相の平面 mo_{T2} (512℃) は、次の3相平衡： $L_1 + L_2 + \text{In}_4\text{Se}_3$ (mo_2 から)、 $L_1 + \text{In}_4\text{Se}_3 + \alpha$ (U_{14} から) 及び $L_1 + L_2 + \alpha$ (T_{k12} から) をつなぐ。 mo_{T2} で液相 L_1 は、 $L_1 \rightarrow L_2 + \alpha + \text{In}_4\text{Se}_3$ に従って分解する。図27によれば、液相 L_2 の組成は、3相の空間 $L_2 + \alpha + \text{In}_4\text{Se}_3$ について In に富む側に及び3相の空間 $L_2 + \alpha + (\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_\text{H}$ について Cu に富む側にある。温度が減少するに伴い、 Cu に富む液相 L_2 は、 $E_{T1} = 620^\circ\text{C}$ で3元共晶反応において $\alpha + \beta + (\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_\text{H}$ に分解する (第1表及び図27e)。

【0228】

10

20

30

40

50

4. 4 ミシビリティギャップ $L_1 + L_2$

図23によれば $In-Se$ 境界系は、液相 L_1 と L_2 との間にミシビリティギャップを有する。520℃で L_1 は、 $L_2 + In_4Se_3$ に分解する。図23中の $In-Se$ 境界系の状態図から明らかなように、 In_4Se_3 の一次晶出は、 L_1 ($p_6 \sim m_{o2}$) 及び L_2 (520℃ $\sim e_4$) の双方から生じうる。ミシビリティギャップ $L_1 + L_2$ は、 Se 20原子%及び637℃で閉じる。どのようにミシビリティギャップが Cu 濃度で変化するかを調査するために、20原子%の一定の Se 濃度についての等値線を作り上げた(図28)。

【0229】

図28の等値線の In に富む側で、 Cu 濃度を増大させることが、より高い温度の方へミシビリティギャップの極大を移行させることが認識される。 Se の高い蒸気圧のために、ミシビリティギャップのDTA分析は、950℃を上回る温度で不可能であった。図28中で、それゆえ、950℃を上回るデータは、低温のデータから外挿した。 $Cu-Se$ 境界系の方へミシビリティギャップの外挿した等温線は、図26a中に図示されている。

【0230】

5. 等値線

5. 1 Se 20原子%を有する多相平衡

図28中の Se 20原子%での等値線は、4相の平面及び臨界共役線との多数の共通部分を示す。これらの部分は、既に、第1表及び図25、26及び27：偏晶臨界共役線及び共晶臨界共役線 T_{k12} 及び T_{k13} 及び m_{oT1} 及び m_{oT2} での3元偏晶点を論じた際に記載されている。ここでは、臨界共役線未満で形成する3相の空間 $L_1 + L_2 + \alpha$ 及び $L_2 + \alpha + \gamma$ が明らかに認識されることができる。図28によれば、臨界共役線 T_{k12} 及び T_{k13} 及び m_{oT1} 及び m_{oT2} での3元偏晶点は実質的に、 $In-In_2Se_3-Cu_2Se-Cu$ 副次系の多相平衡に影響を及ぼす。

【0231】

図28中の Se 20原子%での等値線は更に、 α 相 ($CuInSe_2$)、光起電性用途に特に重要である相が、 $Cu-In$ 相 η 、 δ 、及び β と、及び固溶体 α_{Cu} とさえも平衡を確立することを示す。第1表によれば、 $e_{Ts_{o13}} = 572^\circ C$ で交差した4相の平面は、 $\alpha + \delta + \alpha_{Cu}$ への β 相の3元共析分解に印をつける。 $Cu-In$ 境界系(図21)中で、 β は、 $p_9 = 710^\circ C$ での包晶反応により形成し、かつ $e_{s_{o13}} = 574^\circ C$ で共析反応において分解する。 U_{10} 、 U_7 及び $U_{s_{o12}}$ での4相の平面の間で、図28は、2相の空間 $\alpha + \gamma$ 及び $\alpha + \delta$ を示す。

【0232】

当該の研究において、組成 $Cu_{36}In_{64}$ に近い $Cu-In$ 境界系中に単一相として現れる相セット $\{\eta_A, \eta_{A'}, \eta_B, C, \eta_h\}$ を処理し、かつそれを η と表す。 $U_{15} = 506^\circ C$ 、 $U_{16} = 308^\circ C$ 及び $E_{T2} = 153^\circ C$ での4相の平面は、3相平衡 $In_4Se_3 + \alpha + \eta$ 、 $In_4Se_3 + Cu_{11}In_9 + \eta$ 及び $In + Cu_{11}In_9 + In_4Se_3$ の形成を導く。後者は、室温まで安定なままである。図27a中で、 U_{15} 及び U_{16} での4相の平面は、むしろ大きな領域をカバーする。 In 角で始まって、これらの領域は、 Se 50原子%及び Cu 64原子%まで拡張する。

【0233】

更に、図28は、 In 濃度が増大することは、 $m_{o1} = 1000^\circ C$ での $Cu-Se$ 境界系中に生じる偏晶反応 $L_1 \rightarrow L_2 + (Cu, In)_2Se_H$ の温度を、温度 $m_{oT1} = 653^\circ C$ に低下させることを証明する。類似して、 In 濃度が増大することは、 $e_1 = 1063^\circ C$ で生じる共晶反応 $L_2 \rightarrow (Cu, In)_2Se_H + \alpha_{Cu}$ の温度を、 $U_4 = 708^\circ C$ に低下させる。 $U_{s_{o111}} = 618^\circ C$ で、 E_{T1} での4相の平面を単に2K下回って、液相を含まない転移面が観察される。この4相の反応は、3相の空間 $\alpha + \alpha_{Cu} + (Cu, In)_2Se_H$ を導く。134℃での熱効果は、 $(Cu, In)_2Se_H$ から $(Cu, In)_2Se_R$ への変態を示す。

【0234】

10

20

30

40

50

5. 2 Se 40原子%を有する多相平衡

図29の等値線 $\text{In}_{60}\text{Se}_{40}-\text{Cu}_{60}\text{Se}_{40}$ は、Cu 50～60原子%を、よりSeに富む副次系に拡張する。Cu 50原子%での多相平衡の共役線は、正確に $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ 断面の平面にある。従って、図29の等値線の平面は、臨界共役線 T_{k1} ($L \leftrightarrow H_T + \text{Cu}_2\text{Se}_H$)、 T_{k3} ($H_T \leftrightarrow \delta_H + \text{Cu}_2\text{Se}_H$) 及び T_{k7} ($\delta_H \leftrightarrow \alpha + \text{Cu}_2\text{Se}_H$) と交差する。4. 3項において前記のように、相 δ_H 及び h_T は、共晶反応によりそれぞれ785℃及び923℃で分解する。より低い温度の方へ T_{k7} (785℃、 U_3 及び U_{19} 未満) の2つの3相平衡 $\delta_H + \alpha + (\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_H$ 並びに3相の空間 $H_t + \delta_h + (\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_H$ (U_1 及び U_{17} 未満) がそれぞれ、923℃で臨界共役線 T_{k3} 中で終わることを実現する。図29中で対応する3相の空間が標識付けされなかったことに注意、それというのも、それらは極めて小さいからである。

10

【0235】

合計で、図29中の $\text{In}_{60}\text{Se}_{40}-\text{Cu}_{60}\text{Se}_{40}$ 等値線の平面は、 U_1 、 U_{17} 、 U_{19} 、 U_3 、 U_{10} 、 U_7 、 U_{14} 、 U_{15} 、 U_{16} 及び U_{20} での4個の液相面及び10個の転移面と交差する。表面が $\text{In}_{60}\text{Se}_{40}-\text{Cu}_{60}\text{Se}_{40}$ 等値線の平面のCuに富む側と交差する、 m_{OT3} 、 U_{19} 及び U_{20} での4相の平面は、例IIIに更に論じられる。図29bの拡大図は、Cu 30～40原子%の組成範囲内の T_{k12} 及び T_{k13} 未満の多相平衡を再現する。この図の平面と交差する4相の平面は、図28を用いて既に論じたものと同じである。

20

【0236】

5. 3 $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}-\text{Cu}_{50}\text{Se}_{50}$ 等値線

図30中に示された $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}-\text{Cu}_{50}\text{Se}_{50}$ 等値線は、副次系II ($\text{In}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}$) 及び副次系III ($\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}$) の多相平衡を結合する。この等値線は、Cu濃度の関数としての均一な δ_H 及び α の拡張を示す。等値線の平面は、 U_{13} (597℃、 $L + \delta_H \leftrightarrow \text{InSe} + \alpha$) での転移面の内部共役線 ($\text{InSe} + \alpha$) に沿って正確に拡張する。2相領域 $\text{InSe} + \alpha$ は、均一な α の領域に直接境界となり、かつ温度への弱い依存を示すに過ぎない。例Iにおいて、 α 中の InSe 析出物の顕微鏡写真を示した (図13及び20)。Cuに富む側に、 α 相 ($\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_H$ は析出しうるが、しかしながら組成の狭い間隔内に過ぎない。 $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}-\text{Cu}_{50}\text{Se}_{50}$ 等値線は、極大を示す相 δ_H の液相面、及び δ_H が818℃で α に変態する点を視覚化する。等値線の InSe 側で、図30に証明されたDTA効果は、加熱する間にか又は冷却する間に記録したかどうかによって依存する顕著な差異を示す。500℃近くで示した効果は、液相から冷却する間に、平衡状態ではなくて、準安定状態を反映する。609℃、607℃及び597℃でのDTA効果は、低温でそれらを平衡化した後に、それぞれの合金を加熱した際に観察されるに過ぎない。後者の目的には、DTA分析のための試験片を、500℃で14日間焼なましした。加熱する間に観察されたDTA効果の上記の3つの温度は、転移面の次の温度に相当する： U_{11} ($L + \text{In}_6\text{Se}_7 \leftrightarrow \text{InSe} + \delta_R$)、 U_{12} ($L + \delta_R \leftrightarrow \text{InSe} + \delta_H$) 及び U_{13} ($L + \delta_H \leftrightarrow \text{InSe} + \alpha$)。

30

40

【0237】

5. 4 等値線 $\text{CuInSe}_2-\text{Cu}_{50}\text{In}_{50}$ 及び $\text{CuInSe}_2-\text{Cu}_{70}\text{In}_{30}$

図31及び32中の2つの等値線は、 δ_H 及び In 濃度の関数としての α 液相面の拡張を示す。図31及び図32の双方の平面が一部の臨界共役線を含んだとしても、2つの等値線は、準2元系断面を構成しない：図31中でのみ、臨界共役線 T_{k12} (673℃) 及び T_{k13} (663℃) が断面の平面にある。3相平衡 $L_1 + \alpha + \delta_H$ 及び $\gamma + \delta + \alpha$ とのこの平面の共通部分は、しかしながら、1変系平衡を生じる。それゆえ、2相平衡 $L_1 + \delta_H$ 及び $L_1 + \alpha$ の共役線は、等値線の平面との角度を作る。 T_{k12} (673℃) で、液相 L_1 は、偏晶反応により $\alpha + L_2$ に分解する。更なる冷却の際に、Seの不足した

50

液相 L_2 は、共晶反応により $\alpha + \gamma$ に分解する。DTA 効果は、600℃を上回り Cu-In 境界系における γ から δ への多形変態に戻す (図 21)。

【0238】

図 33 は、上記反応の実験証拠を示す。5 K/min でのメルトからの冷却後に、 $Cu_{48.0}In_{14.0}Se_{38.0}$ は、大きなフラクションの一次 α (灰色) 及び、粒界に沿って、 $\alpha + \gamma / \delta$ に属する共晶のミクロ構造を特徴とする。偏晶反応 $L_1 \leftrightarrow \alpha + L_2$ 、共晶反応 $L_1 \leftrightarrow \alpha + \gamma$ 及び変態 $\gamma \rightarrow \delta$ のために、DTA データに関連してこの顕微鏡写真を説明されうるに過ぎない。

【0239】

$Cu_{48.0}In_{14.0}Se_{39.0}$ の DTA は、冷却する際に 5 個の効果及び加熱する際に 4 個の効果を示した。図 32 中で、メタテックチック臨界共役線 T_{k11} (812℃) のみが、等値線の平面に分類される。この臨界共役線を導く立体配座は、図 25a 及び 25b 中に概略されており、かつ 3.2 項中で説明される。812℃未満で、図 32 は、図 26a 中の α_{L1} に相当する α の液相面を示す。図 34 の顕微鏡写真は、700℃での $Cu_{26.0}In_{26.0}Se_{48.0}$ のミクロ構造を示し、かつ 2 相領域 $L_1 + \alpha$ の存在を証明する。図 34a 中できめの細かい粒状領域は液相 L_1 に相当する。クラックを含有するマトリックスは α からなる。急冷する際に、液相 L_1 は最初に、偏晶反応により $\alpha + L_2$ に分解する。更なる冷却の際に、In に富む L_2 は、 δ 相 (図 34b 中の明るい領域) を析出する。

【0240】

図 35 は、液相 L_1 の偏晶分解により形成されたミクロ構造の他の例を示す。この合金の組成、 $Cu_{33.0}In_{33.0}Se_{34.0}$ は、偏晶反応の組成に正確に相応し；これは、図 32 及び状態図により予言されたそれぞれの相のフラクションから明らかになる。冷却の際に、液相 L_1 は、 α 及び L_2 にほぼ完全に分解する。更なる冷却の際に、In に富む液相 L_2 は、相 η を析出する。後者は、明るい、球状成分として図 35 のミクロ構造中に現れる。図 35b 中で粒界を装飾する暗い相、 In_4Se_3 は、少量の液相が晶出の間に残留し、かつ U_{15} (506℃) での転移面を経て In_4Se_3 に凝固することを示す。それぞれ図 34 及び 35 中に明るく現れる相 δ と η との間を区別するために、XEDS 及び XRD を実施した。

【0241】

6. 500℃での等温断面図

図 36 は、500℃での状態図の等温断面図を示す。斜線領域は、単一相の領域を示す。500℃で全ての相は、In に富む角中の液相 L_2 を除いて、固体である。3 相平衡 $L_2 + In_4Se_3 + \eta$ 及び $In_4Se_3 + \alpha + \eta$ は、 U_{15} での転移面未満で、 $In-In_2Se_3-Cu_2Se-Cu$ 副次系の最も大きな転移面を確立された。図 36 中の 2 相平衡 $\alpha + \delta$ は、 $CuInSe_2-Cu_{70}In_{30}$ 等値線の平面を示す (図 31)。

【0242】

α 相、 $CuInSe_2$ は、 $In-In_2Se_3-Cu_2Se-Cu$ 副次系の 8 個の 2 相平衡及び 3 相平衡中で析出する。明確には、 α は、 In_4Se_3 、 η 、 Cu_2Se_H 、 δ 、 α_{Cu} 、 $InSe$ 、 δ_H 及び δ_R との平衡を確立する。3 相平衡 $\alpha + \alpha_{Cu} + Cu_2Se_H$ 、 $\alpha + \eta + \delta$ 及び $\alpha + \delta + \alpha_{Cu}$ は、 U_{s011} (618℃)、 U_{s012} (612℃) 及び E_{Ts013} (572℃) での 4 相の反応から従う。 $In_4Se_3 - \alpha$ ($CuInSe_2$) - In_2Se_3 の間の領域は、例 I に記載されている (図 16)。高温相 δ_H が、準 2 元系断面 $Cu_2Se-In_2Se_3$ の平面内の組成で急冷されることができないのに対して、それは断面の平面のそばで多少より In に富む組成で急冷されることができ

【0243】

7. 500℃でのミクロ構造

図 37、38、39 及び 40 は、500℃で 4～5 日間焼なまし及び引き続く水冷後の幾つかの異なる合金の顕微鏡写真を示す。研磨した表面の金属組織学的エッチングについて

は、10%硝酸第二鉄(ferri-nitrate)の溶液を使用した。殊にCuに富む合金についてはこの溶液が、良好なコントラストを有する異なる相を示すことを証明した。全ての他の金属組織学的調査について、ウェットケミカルエッチングなしで十分なSEMコントラストが得られた。一部の場合に、更に、偏光を使用することによりLMコントラストを改善することができた。

【0244】

図37aは、 $\text{Cu}_{48.0}\text{In}_{14.0}\text{Se}_{38.0}$ のマイクロ構造を再現する。ウェットエッチングなしで得られたこの顕微鏡写真は、個々の相が凝固の間に形成したシーケンスを示す。粗い共晶のマイクロ構造は、液相の最初の部分で、相 α/δ （灰色）及び $(\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_\text{H}$ （暗い）を析出したことを示す。次いで、凝固が進行するので、液相の組成は、残りの液相 L_1 が最終的には $L_1 + \alpha + \text{Cu}_2\text{Se}_\text{H}$ に分解するように変化する。図37aの試験片は、500℃で焼なましたので、3元共晶反応により形成したマイクロ構造は、顕微鏡写真を支配し、かつ相平衡 $\alpha_{\text{Cu}} + \alpha + \text{Cu}_2\text{Se}_\text{H}$ を証明する。図37中の拡大された断面は、 α_{Cu} （暗い）、 $\text{Cu}_2\text{Se}_\text{H}$ （暗い灰色）及び α （淡い灰色）の間をより明らかに区別するのを可能にする。

【0245】

図38は、 $\text{Cu}_{28.0}\text{In}_{33.4}\text{Se}_{38.6}$ のマイクロ構造を示し、かつ U_{15} （506℃）での転移面未満で3相平衡 $\text{In}_4\text{Se}_3 + \eta + \alpha$ の存在を確認する。この顕微鏡写真中で、 α は暗く現れ、 η は明るく現れ、かつ In_4Se_3 は、灰色レベルの中間的なものを示す。

【0246】

図39は、 α と δ との間の2相平衡を証明する。この顕微鏡写真を記録する際に使用した偏光において、 δ 相は、淡い—灰色から暗い—灰色への弱い転移を特徴とする。暗く現れる α 相は、小さな体積分率を有するに過ぎず、かつ球状粒子からなる。図39の顕微鏡写真を説明するために、それは図31の $\text{CuInSe}_2 - \text{Cu}_{70}\text{In}_{30}$ 等値線を調べるのに助けとなる。後者は、 α が液相 L_2 から臨界共役線 T_{k13} （663℃）を経て形成するのに対して、 δ が、605℃での変態 $\gamma \rightarrow \delta$ に戻ることを示す。

【0247】

図40は、 $e_{\text{Tso}13}$ （572℃）での共析の4相の平面未満での3相の空間 $\alpha_{\text{Cu}} + \alpha + \delta$ の存在についての証拠を示す。ここで適用されたエッチング後に、 α_{Cu} は明るく、 δ は淡い灰色に、及び α は黒色に現れる。

【0248】

Cu 50原子%及びSe 20～30原子%の合金組成で、メルトからの冷却は、液相 L_1 及び液相 L_2 中への液相の分離を導く。 L_1 はSeに富み、かつ L_2 はCuに富むので、 L_1 は、主として m_{OT1} での3元偏晶反応における $\alpha + L_2 + \text{Cu}_2\text{Se}_\text{H}/\text{R}$ に凝固するのに対して、 L_2 は、主として E_{T1} で3元共晶の4相の平面を経て凝固する。関連した範囲内の組成を有する試験片を無視する場合には、既に劈開表面の外観検査は、2つの異なる液相の凝固から生じる粒子を示す。そのような合金の金属組織学的エッチングは、 L_2 の分解について示している粒状領域を示す。

【0249】

図41は、そのようなマイクロ構造の一例を示す。図41aは、5K/minで1000℃から室温に冷却した後の $\text{Cu}_{48.0}\text{In}_{22.0}\text{Se}_{30.0}$ のマイクロ構造を示す。明るい領域は、 L_1 、Seに富む液相が凝固するのに対して、暗い、粒状領域は L_2 、Cuに富む液相の凝固から生じる場合を示す。粒状領域は、液相 L_2 からの一次析出により形成した α_{Cu} 固溶体を含んでいる幾つかの相からなる（図41b）。

【0250】

2K/minでの1020℃～600℃での液体状態から m_{OT1} での偏晶点近くの組成を有する合金を冷却する場合に、微細なCuホイスカーは、試験片の表面で形成する（図42a及びb）。これらのCuホイスカーは、図23bのバックグラウンドにおいて認識される黒色ホールから成長したものであり、かつおそらく、Cuに富む残りの液相 L_2 を

ゆっくりと冷却する際に行われる収縮のために形成する。

【0251】

8. 結論

この部分には、3元系状態図の液相線投影図、等値線及び等温断面図による、 $\text{In}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}$ の多相平衡、 $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$ 系の副次系IIが記載されている。それぞれ境界系 $\text{In}-\text{Se}$ 及び $\text{Cu}-\text{Se}$ のInに富む領域中のミシビリティギャップが連続的に合流することが見出された。共晶臨界共役線、メタテクチック臨界共役線及び偏晶臨界共役線は、 $\text{In}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}$ 副次系の多相平衡にとって重要な役割を演じる。殊に、メタテクチック臨界共役線及び偏晶臨界共役線は、光起電性用途のための最も重要な相を構成する α 相(CuInSe_2)について2つの一次晶出表面の存在を導く。

10

【0252】

部分III

1. 一般

部分IIIは、残っている副次系III、 $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}$ を取り扱い、かつ考察を全組成三角形に拡張する。この副次系を、液相線投影図、幾つかの等温断面図及び幾つかの等値線を用いて論じる。更に、部分IIの反応スキームは、領域 $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Se}-\text{CuInSe}_2$ 及び $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Se}-\text{CuInSe}_2$ （図1中のIIa及びIIb）についての2つの別の反応スキームにより補足される。

【0253】

その後、 $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$ 系の多相平衡を全体として論じる。この目的には、全組成三角形をカバーしている、その液相線投影図、3つの等温断面図及び2つの等値線を示す。

20

【0254】

キャラクタリゼーションに使用される合金の製作及び実験方法は、部分Iに記載されている。

【0255】

2. $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}$ 副次系の多相平衡

2.1 液相線投影図

図43は、鑄造合金及びメルトから冷却したDTA試験片のDTA（示差熱分析）及び金属組織学により決定されたような、 $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$ 系の液相線を示す。図43a中の符号p、e及びmoは、それぞれ2元包晶点、共晶点及び偏晶点を表す。細線は、液相等温線を表す。矢印を有する太線は、対比して、共晶反応、包晶反応又は偏晶反応を表す。矢印は常に、減少する温度の方向を示す。符号U、 E_T 及び mo_T は、それぞれ転移面、3元共晶点及び3元偏晶点を示す。それゆえ、これらの符号は、液相を含む4相の反応を示す。図43a、43e及び43f中の符号 T_k で印を付けられた点線は、臨界共役線を示す。部分I及びIIにおいて、略示図を用いて、共晶臨界共役線、包晶臨界共役線、メタテクチック臨界共役線及び偏晶臨界共役線並びに2つの型の4相の平面（転移面及び3元共晶点）を説明している。

30

【0256】

図43の液相線投影図中の支配的な特徴は、液相 L_1+L_2 のミシビリティギャップ及び相 δ_H の一次晶出表面である。 δ_H の融点極大は、 1002°C であり、かつ図43a中で点により印を付けられている。極大が $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ 等値線の平面内に属するのに対して、それは23.5原子%のCu含量に相当し、ひいては、 α 相の化学量論 CuInSe_2 と正確に一致しない。

40

【0257】

また $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ 等値線の平面内で融点極大を経て晶出する相 H_T ($\text{Cu}_{1/3}\text{In}_{2/3}\text{Se}$)は、最も小さい液相面を有する。2元偏晶点 mo_1 、 mo_2 及び mo_3 並びに3元偏晶点 mo_{T1} 、 mo_{T2} 及び mo_{T3} のために、相 Cu_2Se_H 及び In_4Se_3 は、図43a及び43c中で、それぞれ境界系 $\text{Cu}-\text{Se}$ 及び $\text{In}-\text{Se}$ に平行している一次晶出の2つの表面を有する。

50

【0258】

α 相 (CuInSe_2) は、 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Se} - \text{Cu}_2\text{Se}$ 副次系中で液相からの一次析出の2つの表面を有する。図43aは、これらの表面を α_{L1} 及び α_{L2} として示す。部分II中に説明されているように、これらの液相面は、メタテクチック臨界共役線 T_{k11} 及び偏晶臨界共役線 T_{12} を経て形成する。図43a、43b及び43c中の液相線投影図のSeに富む側は、観察された α の2つの別の液相面： α_{L3} 及び α_{L4} を示す。液相面 α_{L4} は、メタテクチック臨界共役線 T_{k15} から生じ、かつSe角に拡張する。液相面 α_{L3} は、対比して、Se約50原子%でCu-Se境界系に平行して存在し、4相の反応 U_{18} （第2表及び2.3項）から生じる。

【0259】

図43a中でCu-Se境界系から生じるミシビリティギャップ $L_3 + L_4$ は、 T_{k14} での臨界点で終わる。この臨界点で、2相領域 $L + \delta_H$ の液相等温線は、ミシビリティギャップ $L_3 + L_4$ の臨界点と接する。この点が、液相線の鞍点に相当することに注目する。図44a及び44bは、更に以下において説明されるこの状況の略示図を示す。

【0260】

図44a中でミシビリティギャップ $L_3 + L_4$ の臨界点は、 T_{k14} でそれぞれ2相の空間 $L_3 + \delta_H$ 又は $L_4 + \delta_H$ の液相等温線と接し； T_{k14} で液相 L_3 及び L_4 は同じ組成を有する。この点から現れる点線は、‘特別な’臨界共役線に印を付け、それに沿って相 $L_3 = L_4$ が δ_H との平衡を確立する。 T_{k14} の臨界温度未満で、系は、図44b中で黒色に示される単一の3相の空間、 $L_3 + L_4 + \delta_H$ を展開する。温度が低下する際に、この3相の空間は広がるのに対して、液相 L_4 はSeがより豊富になり、かつ液相 L_3 は、Seがますます不足するようになる。図44cは、三次元略示図において温度の減少に伴う3相の空間の拡張を証明する。臨界共役線 T_{k14} 、 T_{k15} 及び T_{k16} は、むしろ $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Se} - \text{Cu}_2\text{Se}$ 副次系内の複雑な反応スキームを始める。臨界共役線 T_{k16} は、 T_{k14} と同じ型のものである。

【0261】

全Cu-In-Se系中で、29個の異なる液相面、18個の臨界共役線及び40個の4相平衡を決定した。考察を単純化するために、 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Se} - \text{Cu}_2\text{Se}$ 副次系を、領域 $\text{CuInSe}_2 - \text{Se} - \text{Cu}_2\text{Se}$ 及び $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Se} - \text{CuInSe}_2$ （IIIa及びIIIb、図1を比較）に細分化した。これら2つ領域の間の境界は、メタテクチック臨界共役線 T_{k15} と一致する。以下において、最初にこの分離線に沿って等値線を論じ、かつ次いで領域IIIa及びIIIbを考える。

【0262】

2.2 Se-CuInSe₂等値線

図45は、等値線 $\text{Se} - \text{CuInSe}_2$ 、換言すればメタテクチック臨界共役線 T_{k15} に沿った垂直断面図を示す。この表示において、相 δ_H の融点極大及び δ_H から α (CuInSe_2) への反応の温度極大が明らかに認識される。805℃でかつ臨界共役線 T_{k15} に沿って高温相 δ_H は、Seに富む液相 L_4 及び α に分解する。この反応は、一種の共晶晶出を表し、かつ“メタテクチック”と表される。部分IIにおいて、臨界共役線 T_{k11} の例を有するメタテクチック臨界共役線を導入した。 T_{k15} 未満で及び220.5℃を上回って、図45は、液相 L_4 と α との間の2相平衡を示す。805℃を上回って、 $\text{Se} - \text{CuInSe}_2$ 等値線は、もはや準2元のものではない、それというのも、極大と等値線の平面との間の共通部分は、組成 $\text{Cu}_{25.0}\text{In}_{25.0}\text{Se}_{50.0}$ で正確に生じないからである。前記のように、双方の極大が $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 等値線の平面に分類され、かつそれぞれCu 23.5原子%及びCu 24.8原子%で生じる。それゆえ、2相領域 $L + \delta_H$ の共役線は、 $\text{Se} - \text{CuInSe}_2$ 等値線の平面内で正確に存在しない。

【0263】

2.3 CuInSe₂-Se-Cu₂Se

第2表には、 $\text{CuInSe}_2 - \text{Se} - \text{Cu}_2\text{Se}$ 領域（図1中のIIIb）の全反応スキ

10

20

30

40

50

ームが記載されている。 $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ と題する欄には、この領域の関連した臨界共役線： T_{k1} 、 T_{k2} 、 T_{k3} 及び T_{k7} が記載されている。矢印又は“ I ”により印を付けた線は、副次系 $\text{In}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}$ （臨界共役線 T_{k1} 、 T_{k2} 、 T_{k3} 及び T_{k7} ）及び $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}$ （臨界共役線 T_{k15} 、 T_{k17} ）から生じるか又はそれらを導く。 $\text{CuInSe}_2-\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}$ の領域中で、第2表には、5個の転移平衡（ U_{17} 、 U_{18} 、 U_{19} 、 U_{20} 、 U_{21} ）、1つの3元偏晶点（ mo_{T3} ）及び1つの3元共晶点（ E_{T3} ）が記載されている。

【0264】

$\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ 等値線のCuに富む側は、947℃での融点極大を経ての相 H_T （ $\text{Cu}_{13}\text{In}_3\text{Se}_{11}$ ）の晶出を特徴とする（図43a及び43f）。 H_T は、室温で安定化されることができなかった高温相である。923℃で H_T は、共析反応により $\alpha + (\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}$ に分解する。図43fによれば、 H_T の液相面は、 T_{k2} 及び T_{k1} での臨界共役線により及び点 U_1 及び U_{17} により境界を設けられる。

【0265】

転移面 U_1 は、 $\text{In}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}$ 副次系に属し、かつ部分IIにおいて論じた。転移面 U_{17} 未満で、2つの3相平衡： $L_3 + \delta_H + (\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_H$ 及び $\delta_H + H_T + (\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_H$ が観察される。後者の平衡もまた、925℃で転移面 U_1 未満で、 $\text{In}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}$ 副次系中に存在する。第2表は更に、これらの3相平衡の双方が、臨界共役線 T_{k3} （923℃）で極小で終わることを示す。

【0266】

$\text{CuInSe}_2-\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}$ 領域の多相平衡については、臨界共役線 T_{k14} （835℃）が重要な役割を果たす。これは、 $\text{Cu}-\text{Se}$ 境界系のミシビリティギャップ $L_3 + L_4$ の臨界点で、この臨界共役線に向くためである。図44bによれば、 T_{k14} での臨界共役線は、3相の空間 $L_3 + L_4 + \delta_H$ をもたらす。温度が減少するに伴い、この空間は拡張し、かつついで3相の空間 $\delta_H + L_4 + \alpha$ と一緒に、803℃で、4相の平面 U_{18} （ $L_4 + \delta_H \leftrightarrow \alpha + L_3$ ）上で終わる。図43a、43b及び43cによれば、4相の平面 U_{18} 未満の液相 L_4 がますますSeに富むようになり、転移面 U_{20} （376℃）及び U_{21} （338℃）中で析出し、かつ E_{T3} （220℃）で終わる。

【0267】

803℃での液相 L_3 は、温度が減少する場合に、Cuがより豊富になり、800℃で4相の反応 U_{19} に加わり、かつ3元偏晶点 mo_3 （522℃）で終わる。図43aの液相線投影図は、4相の反応 U_{19} 未満で α 相（ CuInSe_2 ）の小さい液相面を示す。図43a中で、この表面は α_{L3} と呼ばれ、かつそれは L_3 （ U_{18} ）、 U_{19} 及び mo_{T3} により境界を設けられる。

【0268】

$\text{CuInSe}_2-\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}$ 領域内の等値線の位置に応じて、これらの垂直断面図は、第2表中に記載された4相の平面と交差しうる。図46、47及び48中に示された等値線を用いて、領域 $\text{CuInSe}_2-\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}$ の不変系平衡を今論じる。

【0269】

図46中の等値線 $\text{In}_{20.0}\text{Se}_{80.0}-\text{Cu}_{20.0}\text{Se}_{80.0}$ は、左半分（Cu 0～10原子%）と右半分（Cu 10～20原子%）との間の多相平衡の間の実質的な差異を示す。Cu 10～20原子%の領域中で、等値線は、第2表中に与えられたような4相の平面 U_{18} 、 mo_{T3} 、 U_{20} 、 U_{21} 及び E_{T3} と交差する。前に言及したように、 $\text{CuInSe}_2-\text{Se}$ 等値線は、領域 $\text{CuInSe}_2-\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}$ と $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Se}-\text{CuInSe}_2$ との間の境界と一致する。

【0270】

図47中の等値線 $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_{40.0}\text{Se}_{60.0}$ は、Cu 20～40原子%の領域中で図46中と同じ4相の平面を有する共通部分の特徴とする。再び、この等値線は、左半分（Cu 0～20原子%）及び右半分（Cu 20～40原子%）における多相

10

20

30

40

50

平衡の間の実質的な差異を示す。等値線の平面は、2相平衡 $\alpha + \text{CuIn}_2$ 並びに 338°C 未満で確立される3相平衡 $L_4 + \alpha + \text{CuSe}_2$ 及び $\alpha + \text{CuSe}_2 + \gamma - \text{CuSe}$ を含むように、4相の平面 U_{21} と交差する。相 $\gamma - \text{CuSe}$ 及び CuSe_2 は、それぞれ 377°C 及び 342°C で、包晶反応 p_{10} 及び p_{11} を経て Cu-Se 境界系中に形成する。図48a～48b中の $\text{Cu}_{30}\text{In}_{10}\text{Se}_{60}$ のミクロ構造は、4相の反応 U_{20} 及び U_{21} の存在を確認する。図48aのSEM像は、 m_{T3} (522°C) と U_{20} (376°C) との間の3相の空間 L_4 (灰色) + α (明るい) + CuSe_H (暗い) のミクロ構造を示す。Seに富む液相 L_4 (灰色) は、水冷の間に微粒子サイズで凝固する。図48bのLMカラー顕微鏡写真中で、 L_4 のきめの細かい領域は灰色に現れるのに対して、 α 及び CuSe_H は、それぞれ暗い茶色及び淡い茶色の色相を示す。 320°C で2日間の同じ合金の熱処理は、図49のミクロ構造を生じる。図49aのSEM像は、2相平衡 α (明るい) + CuSe_2 (暗い) を示す。偏光のもとで記録された図49bのLM明るい一範囲の顕微鏡写真は、付加的に CuSe_2 相の微粒子を示す。組成 $\text{Cu}_{30}\text{In}_{10}\text{Se}_{60}$ は、 α を CuSe_2 と結びつけ、かつ転移面 U_{21} ($L_4 + \gamma - \text{CuSe} \leftrightarrow \alpha + \text{CuSe}_2$) の内部共役線と一致する線に向く。

【0271】

図30中の等値線 $\text{In}_{50}\text{Se}_{50} - \text{Cu}_{50}\text{Se}_{50}$ は、副次系 $\text{In-In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ の多相平衡及び副次系 $\text{In-In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ の領域 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Se} - \text{Cu}_2\text{Se}$ を特徴とする。 Cu 0～25原子%の平衡は、既に例 $\text{In-In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ において記載されている。図30は、相 δ_H の液相面及び δ_H から α への固体状態の反応の温度極大との等値線の共通部分を視覚化する。 Cu 25～50原子%の間で、4相の平面 U_{19} 、 m_{T3} 及び U_{20} との共通部分が認識され、かつ $800^\circ\text{C} \sim 522^\circ\text{C}$ の間で、図は、2相の空間 $L_3 + \alpha$ の一部を示す。 Cu 45～49原子%の液相線は、液相面 L_3 (α) に属する。

【0272】

2.4 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Se} - \text{CuInSe}_2$

この項には、液相線投影図(図43a、43b及び43e)を用いて副次系 $\text{In-In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ の領域 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Se} - \text{CuInSe}_2$ (図1中の領域 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Se} - \text{CuInSe}_2$)、 Se 80及び60原子%を有する等値線(図47及び48)及び第3表の反応スキームが記載されている。

【0273】

図43a中で臨界共役線 T_{k16} の一端は、点により印をつけられている。対応する点は、液相 L_3 及び L_4 のミシビリティギャップを終わらせ、かつこの点で液相 L_3 及び L_4 の臨界点は、液相等温線 $L + \gamma_T$ と接する。このようにして形成された臨界共役線に沿って、相 $L_3 = L_4$ は、 γ_T との平衡を確立する(図43e)。 T_{k16} 未満で、この平衡は、3相の空間 $L_3 + L_4 + \gamma_T$ 中へ展開する(第3表)。

【0274】

冷却の際に、3相の空間 $L_3 + L_4 + \gamma_T$ の液相 L_4 は、 Se がより豊富になり、4相の反応 U_{22} 、 U_{23} 及び U_{24} に加わり、かつ E_{T4} (219°C) で消える。この挙動と対照的に、液相 L_3 は、温度が減少するに伴い In がより豊富になり、かつ最終的には、偏晶反応 m_{T4} (745°C) により $L_4 + \delta_1 + \gamma_T$ に分解する。第3表中に導入された符号 δ_1 は、高温相 $\delta - \text{In}_2\text{Se}_3$ を表す。第3表の $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuInSe}_2$ と題する欄は、 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 等値線(副次系 $\text{In-In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$) の In に富む側で、臨界共役線 T_{k4} 、 T_{k5} 、 T_{k6} 、 T_{k8} 及び T_{k9} を含む。符号 γ_T は、 900°C でこの準2元系断面内で形成する3元相 (CuIn_5Se_8) を表す。

【0275】

第3表の $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Se}$ と題する欄には、 In-Se 境界系の不変系平衡 m_{O4} (750°C)、 e_{s017} (745°C)、 e_5 (221°C) 及び p_{s011} (201°C) が記載されている。

【0276】

転移面 U_{22} ($L_4 + \delta_H \leftrightarrow \alpha + \delta_R$) は、臨界共役線 T_{k4} ($L + \delta_H + \delta_R$) 及び

10

20

30

40

50

T_{k15} ($\delta_H + \alpha + L_4$) から現れる 3 相平衡を終わらせ、かつ 2 つの新しい 3 相平衡は、この平面： $\delta_R + \alpha + L_4$ 及び $\delta_H + \alpha + \delta_R$ (δ_H は化学量論 $CuIn_3Se_5$ を有する相の、高温変態及び δ_R は室温変態を表す) 未満で確立される。3 相の空間及び $\delta_H + \alpha + \delta_R$ は、 $In_2Se_3 - Cu_2Se$ 準 2 元系断面の方へ移行し、かつ次いで臨界共役線 T_{k9} ($520^\circ C$) 中へ合流している場合に、不変系になる。温度が更に減少する際に、平衡は、副次系 II ($In - In_2Se_3 - Cu_2Se - Cu$) 中へ移行し、かつ次いで 4 相の平面 e_{Tso14} で終わる。

【0277】

この副次系中でのみ、水冷により室温で δ_H を安定化することが可能である (3 項、等温断面図)。平面 mo_{T4} は、3 元偏晶の 4 相の平面を構成するのに対して、 U_{23} は転移面である。図 46 及び 47 中の等値線は、4 相の平面 U_{22} 、 mo_{T4} 及び U_{23} との共通部分を示す。743°C 及び E_{T5} ($220^\circ C$)、 E_{T4} ($219^\circ C$) 及び U_{24} ($220^\circ C$) の温度の間で、等値線は、3 相の空間 $L_4 + \gamma_T + \gamma - In_2Se_3$ 、 $L_4 + \gamma_T + \delta_R$ 及び $L_4 + \alpha + \delta_R$ を示すに過ぎない。第 3 表は、これらの 3 相の空間 ($\gamma - In_2Se_3$ が $\gamma_2/3$ により省略されることに注意) を生じる 4 相の反応を示し、かつ図 43b の略示図は、不変系平衡 E_{T5} 、 E_{T4} 及び U_{24} の位置を示す。しかしながら、 T_{k18} 及び T_{k17} での臨界共役線及び反応 p_{so11} の過程を実験的に決定しなかった。境界系の In に富む側で、 $\gamma - In_2Se_3$ は、2 元偏晶点 mo_4 及び 3 元偏晶点 mo_{T4} のために、液相 L_4 から直接析出する (図 43a 及び 43b)。

【0278】

3. 全 $Cu - In - Se$ 系の考察

3.1 900°C での等温断面図

図 50 は、900°C での全濃度角度の等温断面図を示す。この温度で、幅広い範囲の組成は液相として存在する。 In_2Se_3 を Cu_2Se と接続する線に沿って、斜線範囲として示された均一な δ_H 及び均一な $(Cu, In)_2Se_H$ の領域が認識される。2 つの 3 相平衡 $L + \delta_H + (Cu, In)_2Se_H$ は、転移面 U_1 ($925^\circ C$) 及び U_{17} ($925^\circ C$) から生じる。前記の 3 相平衡の間の小さなリボンは、 $T_{k3} = 923^\circ C$ での $\delta_H + (Cu, In)_2Se_H$ への高温相 H_T の共析分解から生じる。

【0279】

等温断面図の In に富む及び Se に富む領域中で、 $T_{k5} = 900^\circ C$ ($L + \delta_H \leftrightarrow \gamma_T$) での、 $In_2Se_3 - Cu_2Se$ 垂直断面図の平面と一致する臨界共役線を見ることができる。2 相領域 $L + \delta_H$ は、均一な δ_H の範囲の周りの放射状共役線の特徴とする。これらの共役線は、3 相平衡 $L + \delta_H + Cu_2Se$ 及び $L + \delta_H + \delta_R$ で終わる。2 相領域 $\delta_H + Cu_2Se_H$ の中間的なものは、極めて小さく、かつ $In_2Se_3 - Cu_2Se$ 準 2 元系断面の平面に平行して正確に拡張する。

【0280】

In を添加することは、 $Cu - Se$ 境界の $1100^\circ C$ での 2 元反応 mo_1 ($L_1 \leftrightarrow L_2 + Cu_2Se_H$) 及び $1065^\circ C$ での e_1 ($L_2 \leftrightarrow \alpha_{Cu} + Cu_2Se_H$) を、 In を添加する際に 1 変系にし、かつそれらをより低い温度に移行させる。これらの平衡は、653°C で、それぞれ mo_{T1} ($L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha + (Cu, In)_2Se_H$) 及び U_4 ($L_2 + \alpha_{Cu} \leftrightarrow (Cu, In)_2Se_H + \beta$) で終わる。 Cu に富む角中で、等温断面図の平面は、2 つの 3 相の空間 $L_1 + L_2 + Cu_2Se_H$ 及び $L_2 + \alpha_{Cu} + Cu_2Se_H$ と交差する。液相ミシビリティギャップ $L_1 + L_2$ の共役線は、3 相の空間 $L_1 + L_2 + (Cu, In)_2Se_H$ から拡張し、かつミシビリティギャップの臨界点中で Cu 約 25 原子% 及び Se 20 原子% で終わる。高温の方への $L_1 + L_2$ ミシビリティギャップの経過は、低温のデータ (例 II) を外挿することにより得られた。ミシビリティギャップ $L_1 + L_2$ と対照的に、 $Cu - Se$ 境界系の Se に富む側でミシビリティギャップ $L_3 + L_4$ は、900°C で小さな拡張 (In 5 原子%) を有するに過ぎない。

【0281】

3.2 800°C での等温断面図

図51は、800℃での等温断面図を示す。図50中のように、斜線範囲は、均一な3元相 (γ_T 、 δ_R 、 δ_R 及び α) の領域を示す。800℃断面は、多くの臨界共役線及び転移面の下に存在する。それゆえ、図51は、多数の3相平衡を特徴とする。

【0282】

800℃で系は、3元の α 相 (CuInSe_2) : $L_1 + \alpha$ 、 $L_3 + \alpha$ 及び $L_4 + \alpha$ を含む3つの2相平衡を特徴とする。図51はまた、800℃でも生じる転移面 U_{19} の位置を示す。この転移面は、副次系 III の領域 III b ($\text{CuInSe}_2 - \text{Se} - \text{Cu}_2\text{Se}$) に属しており、かつ2相の空間 $\alpha + (\text{Cu}, \text{In})_2\text{Se}_H$ に直ちに境界をなす。3相の空間 $L_3 + L_4 + \alpha$ 及び $L_3 + \delta_H + \alpha$ は、転移面 U_{18} ($L_4 + \delta_H \leftrightarrow \alpha + L_3$) を経て及びメタテックチック臨界共役線 T_{k15} ($\delta_H \leftrightarrow \alpha + L_4$) を経て存在するようになる。部分 I I に記載されているように、2相の空間 $L_1 + \alpha$ は、812℃でのメタテックチック臨界共役線 T_{k11} により生じる。812℃未満で存在し始める2つの3相の空間 $L_1 + \delta_H + \alpha$ 及び2相の空間 $L_1 + \alpha$ との共通部分は、副次系 I I ($\text{In} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}$) に属する。

10

【0283】

臨界共役線 T_{k4} (910℃) 及び T_{k5} (900℃) を経て形成し、かつ双方ともそれぞれ2回生じる3相平衡 $L + \delta_H + \delta_R$ 及び $L + \gamma_T + \delta_R$ は、組成三角形の Se に富む及び In に富む側の方へ、副次系 III の領域 III a ($\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Se} - \text{CuInSe}_2$) 中へ及び副次系 I I ($\text{In} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}$) 中へ拡張する。

【0284】

20

In_2Se_3 の領域中で、2つの3相の空間 : $\beta - \text{In}_2\text{Se}_3 + \delta - \text{In}_2\text{Se}_3 + \gamma_T$ 及び $L_3 + \delta_1 + \gamma_T$ が観察された (図51中で、符号 β_1 及び δ_1 は、 $\beta - \text{In}_2\text{Se}_3$ 及び $\delta - \text{In}_2\text{Se}_3$ についての近道であることに注意)。これらの3相の空間は、 T_{k6} (部分 I、部分 I I) での臨界共役線から生じる。図51の Se に富む側は更に、 $\text{In} - \text{Se}$ 境界系に平行したそれぞれ液相 L_3 又は L_4 の狭い領域を示す。小さな移行とは別に、副次系 I I ($\text{In} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}$) 内の多相平衡は、図50中と同じである。

【0285】

3. 3 500℃での等温断面図

500℃での等温断面図は、光起電性デバイス用の薄膜の製作にとって主に技術的に重要である、それというのも、これらの膜は、しばしば、温度約500℃で堆積されるからである。この例は、500℃での等温断面図の我々の考察を Cu に富む及び In に富む合金 (部分 I 及び I I) から Se に富む合金に拡張する : 図52は、全組成三角形に亘る500℃での等温断面図を示す。図52bは、部分 I において示された領域に相当し、その際、Cu 15~38原子%及び Se 44~60原子%の組成をカバーする。この図中の点線は、組成 $\text{Cu}_{25}\text{In}_{25}\text{Se}_{50}$ に印をつけ、かつけばをつけた線は、 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 準2元系断面の位置に印をつける。図52の凡例は3元相及びセレン化インジウム類についての幾つかの近道を導入することに注意。

30

【0286】

Se に富む角及び In に富む角中で、500℃での等温断面図はなお、液相 (それぞれ L_4 及び L_2) の小さな領域を特徴とする。Se に富む側の、4個の3相平衡 $L_4 + \gamma - \text{In}_2\text{Se}_3 + \gamma_T$ 、 $L_4 + \delta_R + \gamma_T$ 、 $L_4 + \delta_R + \alpha$ 及び $L_4 + \alpha + \text{Cu}_2\text{Se}_H$ は、 U_{23} 、 T_{k5} 、 U_{22} から、及び反応 $m o T_3$ から生じる。より低い温度の方へのこれらの3相の空間の展開は、図46及び47の等値線から明らかになる。

40

【0287】

α 相 (CuInSe_2) は、8個の固相及び1個の液相 (L_4) との平衡を確立する。固相の中で、 η 、 δ 及び α_{Cu} は $\text{In} - \text{Cu}$ 境界系から、 Cu_2Se_H は $\text{Cu} - \text{Se}$ 境界系から、かつ InSe 及び In_4Se_3 は $\text{In} - \text{Se}$ 境界系から生じる。 α との平衡で残っている2つの相は、 δ_R 及び δ_H である。より高い温度及びより低い温度での α 相範囲の形態学は、部分 I 中の $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 等値線から、及び部分 I I 及び I I I、

50

本明細書中に示された多数の他の等値線から、評価されることができる。

【0288】

4. In 10原子%を有する多相平衡

図30及び図31を用いて、3つの異なる副次系の多相平衡を接続する2つの等値線は既に示されている。図53は、副次系III ($\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Se} - \text{Cu}_2\text{Se}$) の領域IIIIa ($\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Se} - \text{CuInSe}_2$) 及び領域IIIIb ($\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Se} - \text{CuInSe}_2$) の平衡と副次系II ($\text{In} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}$) の平衡を結びつけているこの種類の他の等値線を示す。副次系Iの平衡、 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 準2元系断面は、図53中で、極大 $L + \delta_H$ との共通部分未満及び T_{k4} (910°C) での臨界共役線との共通部分未満で現れる。 $\text{Cu}_{10}\text{In}_{90}$ での $\text{Cu} - \text{In}$ 境界系から出発して、かつ $\text{Se} 0 \sim 55$ 原子%の Se 含量を増大させて、等値線は最初に、ミシビリティギャップ $L_1 + L_2$ と、次いで3元偏晶の4相の平面 m_{OT2} と、及び最終的には4相の平面 U_9 、 U_{11} 、 U_{12} 、 U_{13} 、 U_{14} 、 U_{15} 、 U_{16} 及び E_{T2} と交差する。更に、図53は、等値線の Se に富む側で臨界共役線 T_{k15} (805°C) から現れる2つの3相の空間 $L_4 + \delta_H + \alpha$ が、転移面 U_{22} (770°C) 及び U_{18} (803°C) で終わることを示す。 $\text{Se} 80$ 原子%から殆ど $\text{Cu} - \text{Se}$ 境界系に達する不変系平衡は、 522°C で3元偏晶の4相の平面 m_{OT3} に及び 376°C で転移面 U_{20} に及び 338°C で U_{21} に属する。3元共晶点 E_{T4} 及び E_{T3} と及び転移面 U_{24} との共通部分の温度は、互いに極めて接近している—第3表によれば、それらは、1Kだけ異なる。

【0289】

符号 e_{TSO14} は、 400°C で $\text{Se} 50.0 \sim 52.5$ 原子%の4相の平面を表す。この4相の平面は、相 δ_H が $\delta_R + \text{InSe} + \alpha$ に分解する3元共晶反応に相当する(第1表)。この結果は、直ちに 400°C 未満で30日間熱処理した試験片を分析することにより得られた。これらの試験片中で、相 δ_H はもはや観察されなかった。

【0290】

5. 結論

合金の多相平衡に関する実験研究は更に、新技術の展開に鍵となる役割を果たす、それというのも、この種類の研究は、多相平衡、ミクロ構造の進展及び材料の巨視的性質の間の因果相関関係において物理的洞察を提供するからである。3つのその後の例に記載されている $\text{Cu} - \text{In} - \text{Se}$ の状態図は、多種多様な4相の反応及び臨界共役線を示す。このむしろ込み入った系は、液相等温線、共役線及び液相線の分配を導き出すために、多くの異なる合金の綿密な調査を必要とした。我々の結果は、示差熱分析、光—光学顕微鏡法、走査型電子顕微鏡法、透過型電子顕微鏡法及びX線回折による実験研究に基づいている。合計で、4つの異なる3元相： α (CuInSe_2)、 γ_T (CuIn_5Se_8)、 H_T ($\text{Cu}_{13}\text{In}_3\text{Se}_{11}$) 及び δ_H/δ_R (CuIn_3Se_5) が同定された。これらの中で、 H_T 及び δ_H は、水冷することにより室温で安定化されることができない高温相である。

【0291】

我々の研究の枠組みにおいて、 $\text{Cu} - \text{In} - \text{Se}$ の全ての3つの2元の境界系の多相平衡を、殊に $\text{In} - \text{Se}$ 境界系について再調査する必要があった。これらの研究は、 $\text{In} - \text{Se}$ 境界系の In に富む液相と Se に富む液相との間のミシビリティギャップ及び $\text{Cu} - \text{Se}$ 境界系の Se に富む側でのミシビリティギャップの再決定をもたらした。更に、それらの初期の研究が、 $\text{In} - \text{Se}$ 境界系における2つの新しい相の発見を導き、かつ準安定状態図を生じさせた。セレン化インジウム類の中で、 InSe 及び In_4Se_3 は、 α 相 (CuInSe_2) との2相及び3相平衡を確立する。相 InSe の組成範囲中及び3元合金中で、液体状態から冷却する間に準安定平衡の形成も観察された。

【0292】

α 相の組成範囲中で及び $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 準2元系断面に沿って、過冷却した平衡の状態図を設定した。この状態図が、薄膜太陽電池のミクロ構造に関するTEMの結果研究を解釈する助けとなることを証明した。薄膜と平衡化された多結晶のバルク材料との

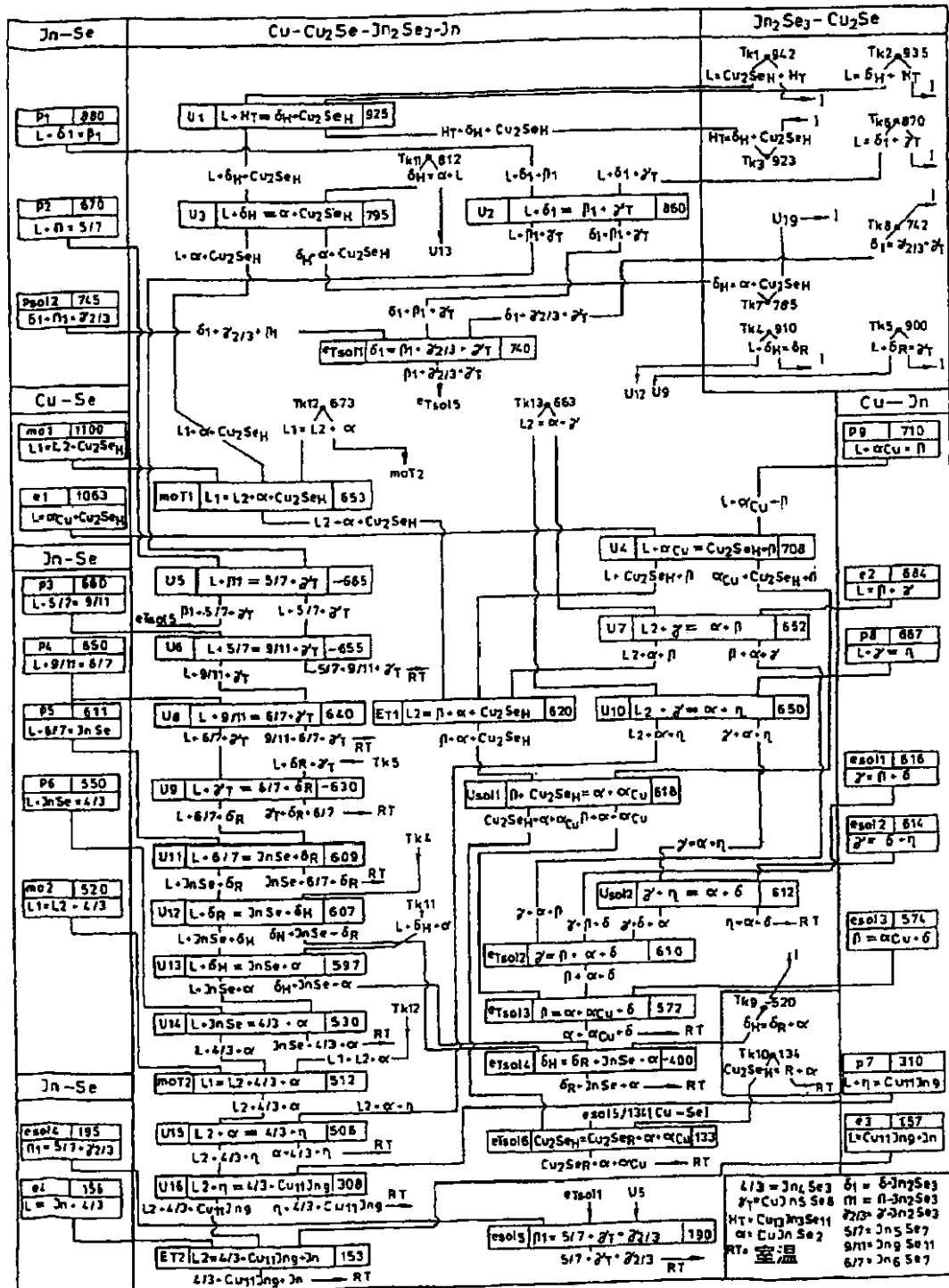
間の比較は、薄膜の室温状態が、高められた温度でのバルク材料の平衡状態に相当することを示した。 α 相 (CuInSe_2) が、より高い温度で示す大きな組成範囲は、室温まで急冷されることができる。組成範囲の極大拡張は、 $\delta_{\text{H}} \rightarrow \alpha$ 相変態を上回り焼なまししかつ水冷することにより $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 準2元系断面内の合金で達成されることができる。Beilharz他の実験結果によれば (“Bulk crystals in the system $\text{Cu}-\text{In}-\text{Ga}-\text{Se}$ with initial $\text{Ga}/\text{Ga}+\text{In}=0.1$ to 0.3 : growth from the melt and characterization”, in Ternary and Multinary Components, Institute of Physics Publishing, Bristol UK (1998, 19-22)、Gaと合金にすることにより α 相の組成範囲を拡張することもできる。類似の効果は、Na添加についても観察された。それゆえ、 $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$ の多相平衡に関する我々の研究を4元系 $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}-\text{Ga}$ 及び $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}-\text{Na}$ に拡張することは道理にかなっているように思われる。 α 相の多結晶の試験片での予備実験は、Na 0.1~0.2原子%と合金にすることが、均一な α の範囲を $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 準2元系断面の In_2Se_3 側の方へCu約2原子%だけ拡張することを示した。

【0293】

部分I I及びI I I中に示した等温断面図から、500℃で α 相が9つの異なる相との2相及び3相平衡を確立することが明らかになる。この多様な平衡は、他の研究員が、 CuInSe_2 単結晶を成長させるのを試みる場合に、偶然遭遇した困難を説明する。 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 準2元系断面内で、 α 相 (CuInSe_2) は、 $\delta_{\text{H}} \rightarrow \alpha$ 変態を経てのみ形成しうる。それゆえ、 α 相が一次晶出 ($\alpha_{\text{L}1} \sim \alpha_{\text{L}4}$) の4個の異なる表面を有するという我々の所見は、 CuInSe_2 単結晶を成長させるという新しい計略の展開にとって主に重要である。 $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$ 状態図によれば、化学量論的組成 CuInSe_2 の周囲の特定の範囲の異なる組成内の α 相の単結晶を成長させるのを可能にする。この目的には、最初に、所望の組成を有する δ_{H} の単結晶を成長させ、かつついでこれらを α に変態させる必要がある。しかしながら、これは、ブリッジマン技術を用いては不可能である：この技術は調和凝固を必要とするので、組成 $\text{Cu}_{23.5}\text{In}_{26.0}\text{Se}_{50.5}$ を有する δ_{H} 単結晶を得ることができるに過ぎず、かつ α に変態する際及び室温へ冷却する際に、そのような単結晶は2つの相に分解する（部分I）。 α 単結晶を成長させるため、及びそれらの組成を制御できるように、それゆえ、ブリッジマン技術ではなくて液相の大きな溜めで作業するチョクラルスキー法を使用すべきである。

【0294】

【表1】



第1表

【0295】

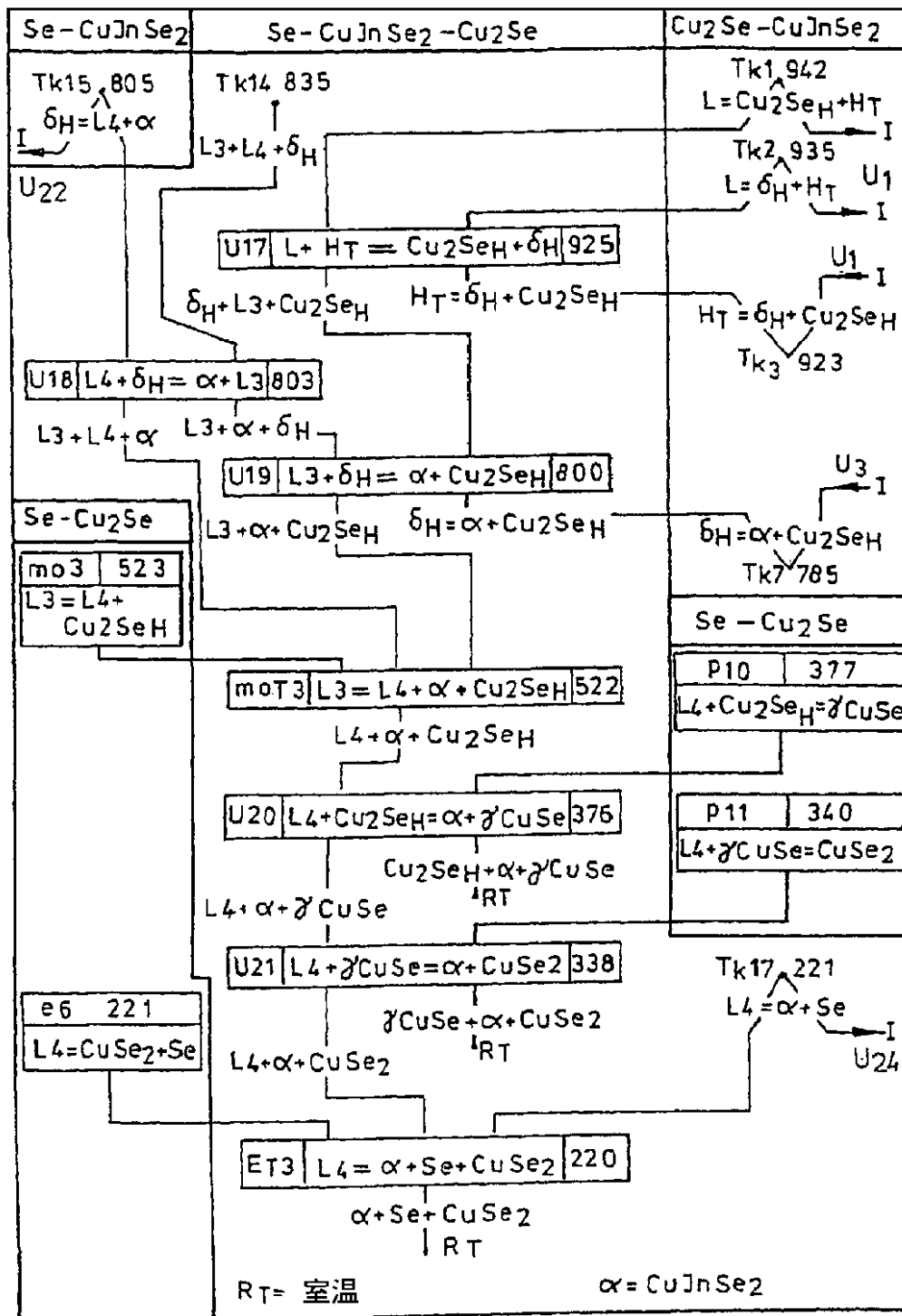
【表2】

10

20

30

40



第2表

【0296】

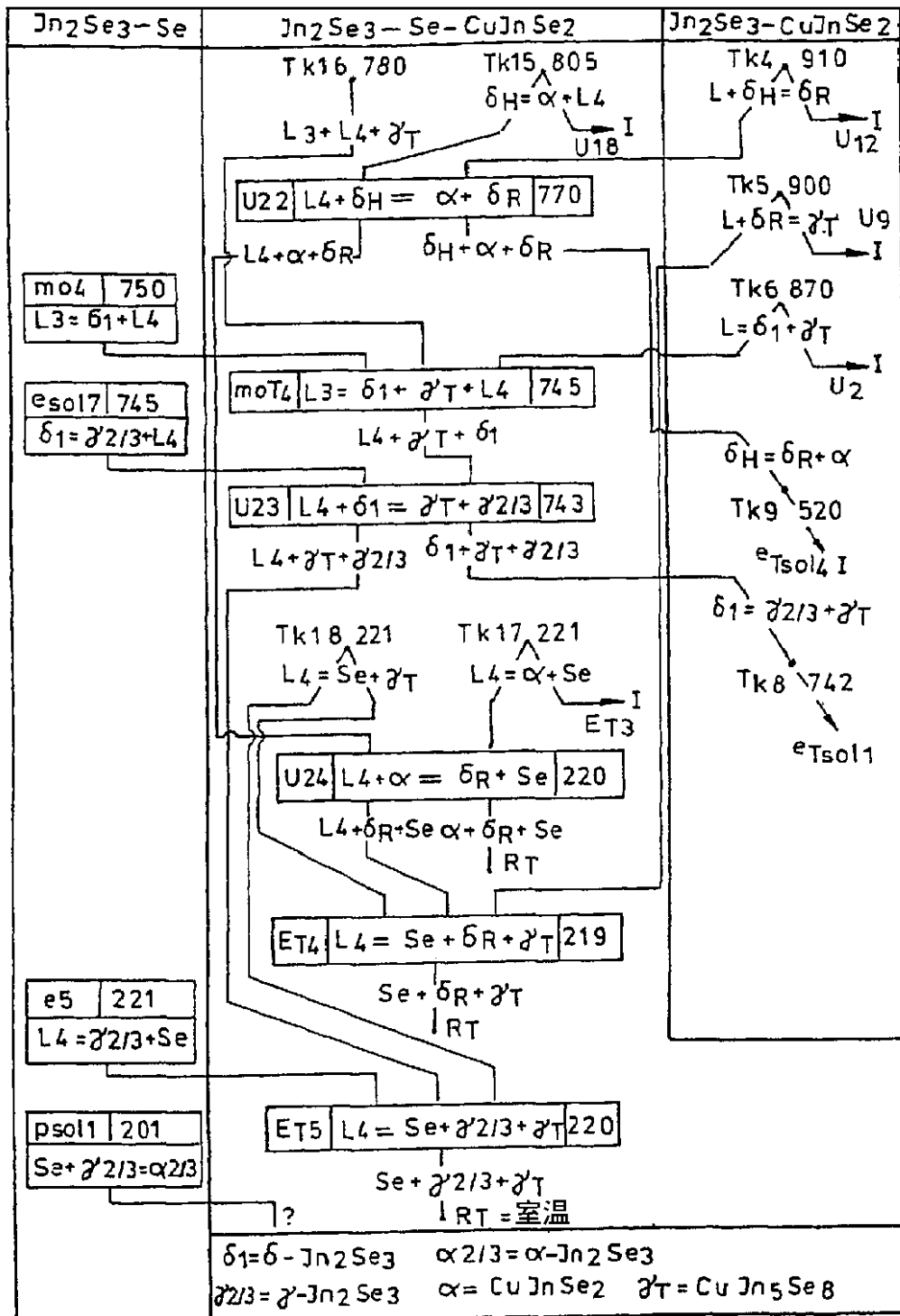
【表3】

10

20

30

40



第3表

【0297】

【表4】

10

20

30

40

第4表

一次表面 α_{L1}	一次表面 α_{L2}
1. $U_{13}(597^{\circ}\text{C}, \text{Cu}_{1.0}\text{In}_{51.0}\text{Se}_{48.0})$	1. $\text{mo}_{T2}(\text{L2})(512^{\circ}\text{C},$
2. $U_{14}(530^{\circ}\text{C}, \text{Cu}_{3.8}\text{In}_{58.4}\text{Se}_{38.0})$	$\text{Cu}_{10.0}\text{In}_{85.0}\text{Se}_{5.0})$
3. $\text{mo}_{T2}(512^{\circ}\text{C},$	2. $U_{15}(506^{\circ}\text{C}, \text{Cu}_{9.2}\text{In}_{86.7}\text{Se}_{4.1})$
$\text{Cu}_{5.8}\text{In}_{81.8}\text{Se}_{32.6})$	3. $T_{k13}(\text{L2})(663^{\circ}\text{C},$
4. $T_{k12}(673^{\circ}\text{C},$	$\text{Cu}_{63.5}\text{In}_{30.0}\text{Se}_{6.5})$
$\text{Cu}_{39.8}\text{In}_{26.6}\text{Se}_{33.6})$	4. $U_7(652^{\circ}\text{C}, \text{Cu}_{70.3}\text{In}_{23.8}\text{Se}_{5.9})$
5. $\text{mo}_{T1}(653^{\circ}\text{C},$	5. $E_{T1}(620^{\circ}\text{C}, \text{Cu}_{71.5}\text{In}_{22.7}\text{Se}_{5.8})$
$\text{Cu}_{49.0}\text{In}_{33.1}\text{Se}_{17.9})$	6. $\text{mo}_{T1}(\text{L2})(653^{\circ}\text{C},$
6. $U_3(795^{\circ}\text{C}, \text{Cu}_{47.2}\text{In}_{15.2}\text{Se}_{37.8})$	$\text{Cu}_{72.0}\text{In}_{21.2}\text{Se}_{8.8})$
7. $T_{k11}(812^{\circ}\text{C},$	7. $T_{k12}(\text{L2})(673^{\circ}\text{C},$
$\text{Cu}_{29.3}\text{In}_{29.7}\text{Se}_{41.0})$	$\text{Cu}_{62.0}\text{In}_{30.0}\text{Se}_{8.0})$
一次表面 α_{L3}	一次表面 α_{L4}
1. $U_{18}(\text{L3})(803^{\circ}\text{C},$	1. $T_{k15}(805^{\circ}\text{C}, \text{Cu}_{8.5}\text{In}_{8.5}\text{Se}_{83.0})$
$\text{Cu}_{41.9}\text{In}_{7.9}\text{Se}_{50.2})$	2. $U_{18}(\text{L4})(803^{\circ}\text{C},$
2. $U_{19}(800^{\circ}\text{C},$	$\text{Cu}_{8.4}\text{In}_{6.1}\text{Se}_{85.5})$
$\text{Cu}_{46.5}\text{In}_{8.4}\text{Se}_{47.1})$	3. $U_{22}(770^{\circ}\text{C}, \text{Cu}_{2.7}\text{In}_{8.3}\text{Se}_{89.0})$
3. $\text{mo}_{T3}(\text{L3})(552^{\circ}\text{C},$	4. $T_{k17}(221^{\circ}\text{C})$
$\text{Cu}_{49.0}\text{In}_{0.5}\text{Se}_{50.5})$	5. $U_{24}(220^{\circ}\text{C})$
	6. $E_{T3}(220^{\circ}\text{C}, \text{Se}_{99.9})$

【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 等値線（副次系I）、 $\text{In} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}$ 副次系（副次系II）、及び $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Se} - \text{Cu}_2\text{Se}$ 副次系（副次系III）を示す略示図。

【図2】 Se 33～60原子%の $\text{In} - \text{Se}$ 平衡状態図。

【図3】 $\text{In} - \text{Se}$ 系の準安定相（実線）及び安定相（点線）を比較する状態図。

【図4】 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ 準2元系断面中の臨界共役線を導く立体配座を示す略示図。

【図5】 3元系状態図中の臨界共役線を示す三次元略示図。

【図6】 $\text{Cu} - \text{In} - \text{Se}$ の等値線 $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ を示す略示図。

【図7】 異なる熱処理後の $\text{Cu}_{46.5}\text{In}_{12.2}\text{Se}_{41.3}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図8】 異なる熱処理後の $\text{Cu}_{42.0}\text{In}_{15.0}\text{Se}_{43.0}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図9】 850°C で5時間後の $\text{Cu}_{60.0}\text{In}_{4.0}\text{Se}_{36.0}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図10】 500℃で60時間、300℃で70時間及び100℃で140時間後の $\text{Cu}_{18.0}\text{In}_{29.4}\text{Se}_{52.6}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図11】 異なる熱処理後の $\text{Cu}_{18.5}\text{In}_{28.9}\text{Se}_{52.6}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図12】 異なる熱処理後の $\text{Cu}_{21.0}\text{In}_{27.5}\text{Se}_{51.5}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図13】 異なる熱処理後の $\text{Cu}_{23.5}\text{In}_{26.0}\text{Se}_{50.5}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図14】 $\text{Cu}_{15}\sim 30$ 原子%の $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ 状態図。

【図15】 850℃で12時間後の $\text{Cu}_{26.0}\text{In}_{24.2}\text{Se}_{49.8}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図16】 $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$ 平衡状態図の等温断面図。

【図17】 500℃で20日後の $\text{Cu}_{10.0}\text{In}_{44.0}\text{Se}_{46.0}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図18】 500℃で20日後の $\text{Cu}_{16.0}\text{In}_{33.0}\text{Se}_{51.0}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図19】 500℃で13日後の $\text{Cu}_{18.0}\text{In}_{30.0}\text{Se}_{52.0}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図20】 500℃で3日、300℃で4日及び180℃で13日後の $\text{Cu}_{24.4}\text{In}_{25.2}\text{Se}_{50.4}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図21】 $\text{Cu}-\text{In}$ 平衡状態図。

【図22】 $\text{Cu}-\text{Se}$ 平衡状態図。

【図23】 $\text{In}-\text{Se}$ 平衡状態図。

【図24】 3元共晶の4相の平面及び転移面を示す略示図。

【図25】 臨界共役線の共晶型、例えば T_{k11} 、 T_{k12} 及び T_{k13} を導く立体配座を示す略示図。

【図26】 副次系 II ($\text{In}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}$)の液相面の投影図。

【図27】 4相の平面、臨界共役線及び $\text{In}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}$ 副次系の濃度平面上への二重飽和エッジの投影図。

【図28】 $\text{In}_{80.0}\text{Se}_{20.0}-\text{Cu}_{80.0}\text{Se}_{20.0}$ 等値線を示す略示図。

【図29】 $\text{In}_{60.0}\text{Se}_{40.0}-\text{Cu}_{60.0}\text{Se}_{40.0}$ 等値線を示す略示図。

【図30】 $\text{In}_{50.0}\text{Se}_{50.0}-\text{Cu}_{50.0}\text{Se}_{50.0}$ 等値線を示す略示図。

【図31】 $\text{CuInSe}_2-\text{Cu}_{70.0}\text{In}_{30.0}$ 等値線を示す略示図。

【図32】 $\text{Cu}_{25.0}\text{In}_{25.0}\text{Se}_{50.0}-\text{Cu}_{50.0}\text{In}_{50.0}$ 等値線を示す略示図。

【図33】 $\text{Cu}_{48.0}\text{In}_{14.0}\text{Se}_{38.0}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図34】 700℃で15時間後の $\text{Cu}_{26.0}\text{In}_{26.0}\text{Se}_{48.0}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図35】 DTAの間の5K/minでの液体状態から室温への冷却後の $\text{Cu}_{33.0}\text{In}_{33.0}\text{Se}_{34.0}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図36】 500℃での副次系 II ($\text{In}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}$)を示す等温断面図。

【図37】 500℃で4日後の $\text{Cu}_{48.0}\text{In}_{14.0}\text{Se}_{38.0}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図38】 500℃で4日後の $\text{Cu}_{28.0}\text{In}_{33.4}\text{Se}_{38.6}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図39】 500℃で21日後の $\text{Cu}_{66.0}\text{In}_{30.0}\text{Se}_{4.0}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

10

20

30

40

50

示す顕微鏡写真。

【図40】 500℃で21日後の $\text{Cu}_{77.0}\text{In}_{16.0}\text{Se}_{7.0}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図41】 DTAの間の5K/minでの液体状態から室温への冷却後の $\text{Cu}_{48.0}\text{In}_{22.0}\text{Se}_{30.0}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図42】 1020℃(液体)で15min後の $\text{Cu}_{46.0}\text{In}_{12.5}\text{Se}_{41.5}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図43】 Cu-In-Se 3元系状態図中の液相線投影図及び液相等温線を示す図。

【図44】 3相の空間 $L_3 + L_4 + \delta_H$ の形成を説明する略示図。

10

【図45】 Se-CuInSe_2 等値線を示す略示図。

【図46】 $\text{In}_{20.0}\text{Se}_{80.0}-\text{Cu}_{20.0}\text{Se}_{80.0}$ 等値線を示す略示図。

【図47】 $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_{40.0}\text{Se}_{60.0}$ 等値線を示す略示図。

【図48】 500℃で1日後の $\text{Cu}_{30.0}\text{In}_{10.0}\text{Se}_{60.0}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図49】 320℃で2日後の $\text{Cu}_{30.0}\text{In}_{10.0}\text{Se}_{60.0}$ のミクロ構造を示す顕微鏡写真。

【図50】 900℃での等温断面図。

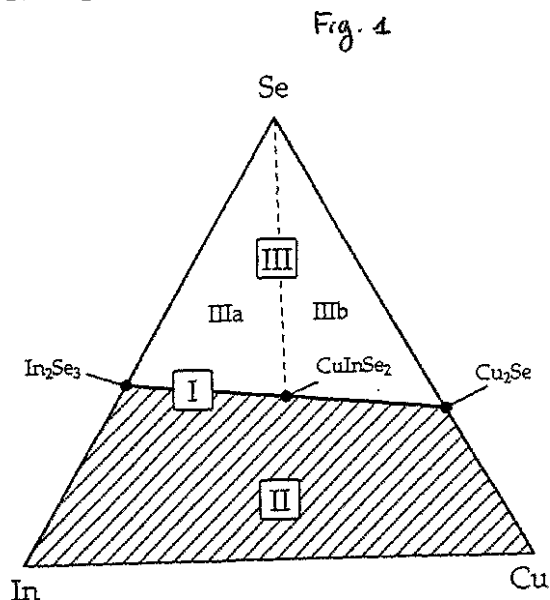
【図51】 800℃での等温断面図。

20

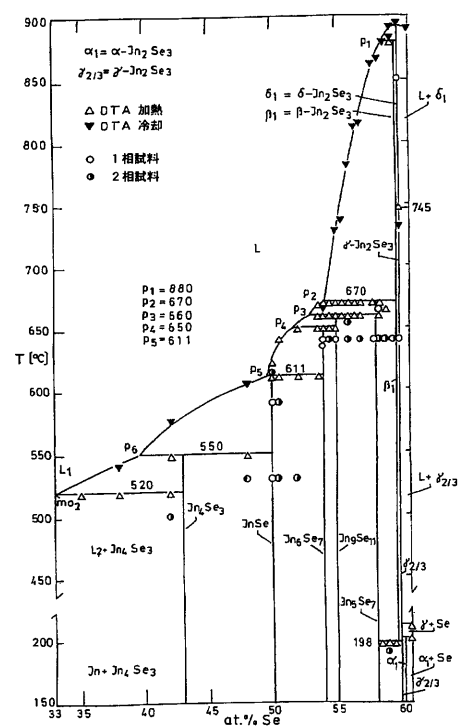
【図52】 500℃での等温断面図。

【図53】 $\text{Cu}_{10.0}\text{In}_{90.0}-\text{Cu}_{10.0}\text{Se}_{90.0}$ 等値線を示す略示図。

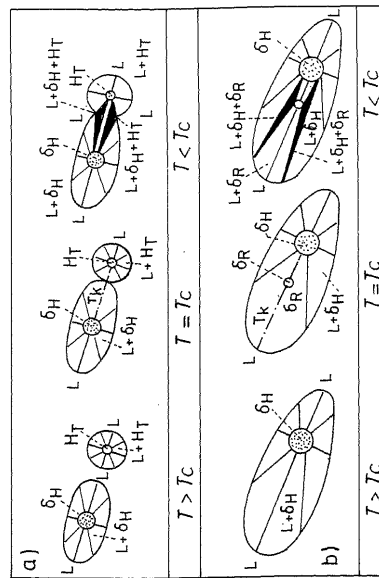
【図1】



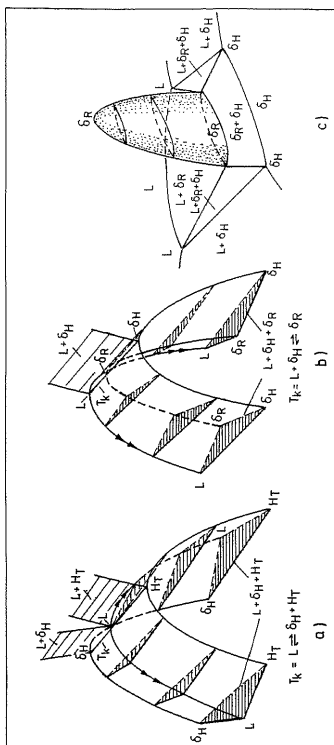
【図2】



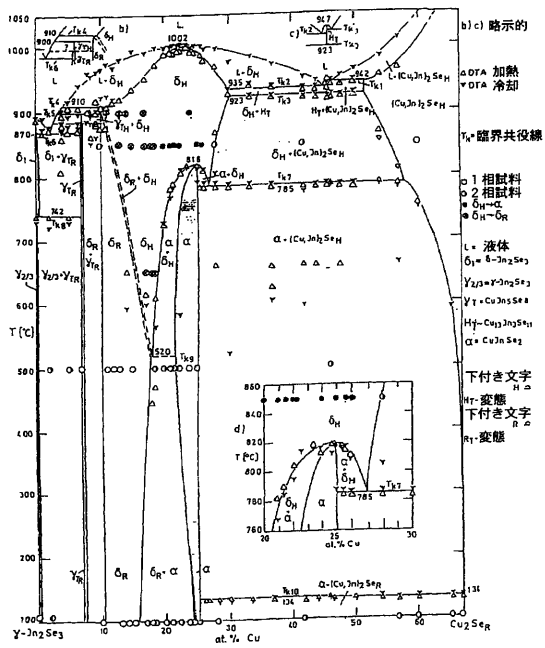
Figs. 4a-b



Figs. 5a-c

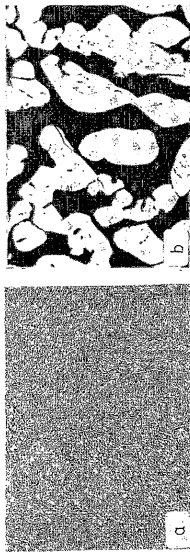


b) c) 略示的



【図 7 a - b】

Figs. 7a-b



【図 8 a - b . 9】

Figs. 8a-b, 9



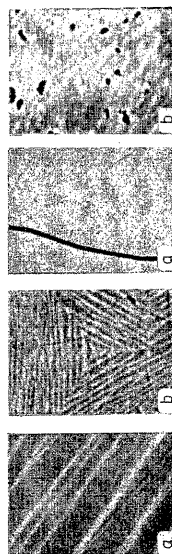
【図 10 . 11 a - b】

Figs. 10, 11a-b

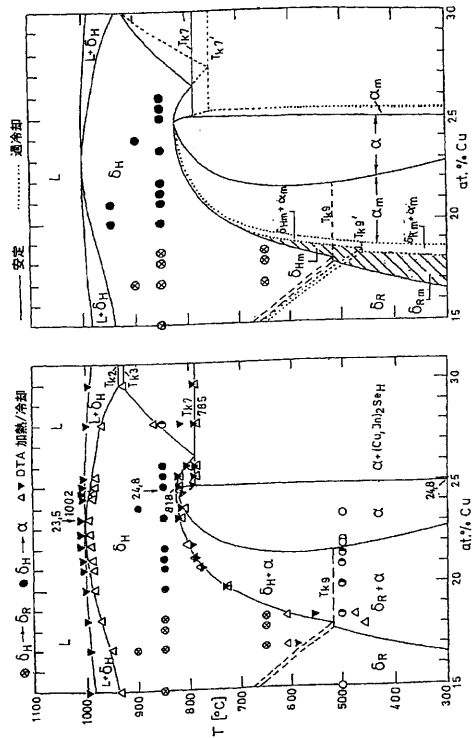


【図 12 a - b . 13 a - b】

Figs. 12a-b, 13a-b

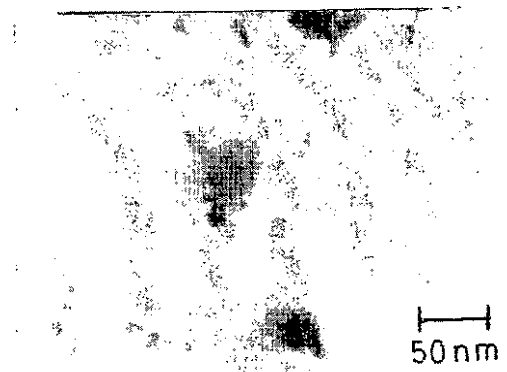


【図 14】

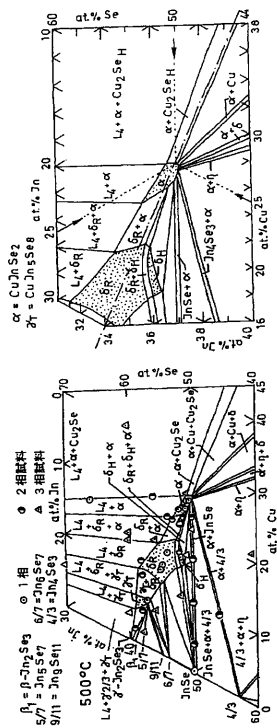


【図 15】

Fig. 15



【図 16】

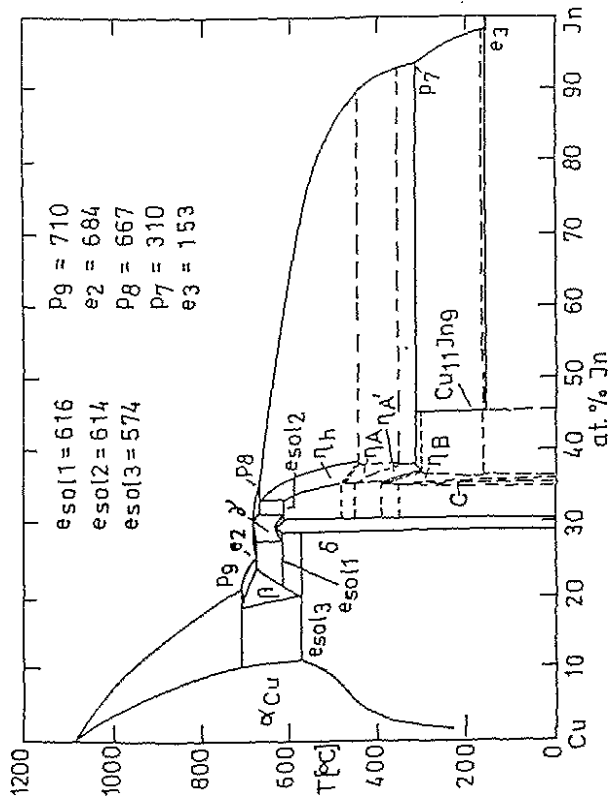


【図 17. 18. 19. 20】

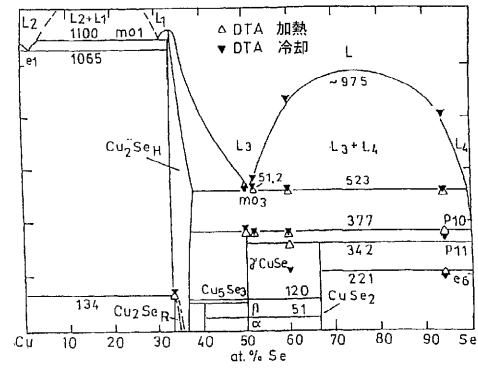
Figs. 17, 18, 19, 20



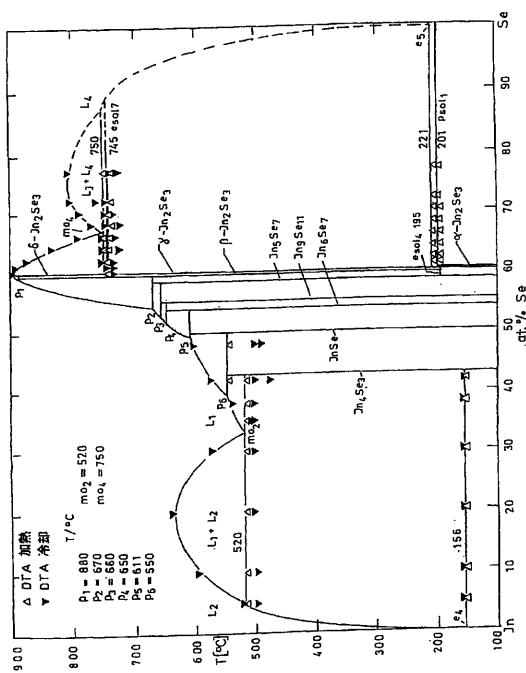
【図 2 1】



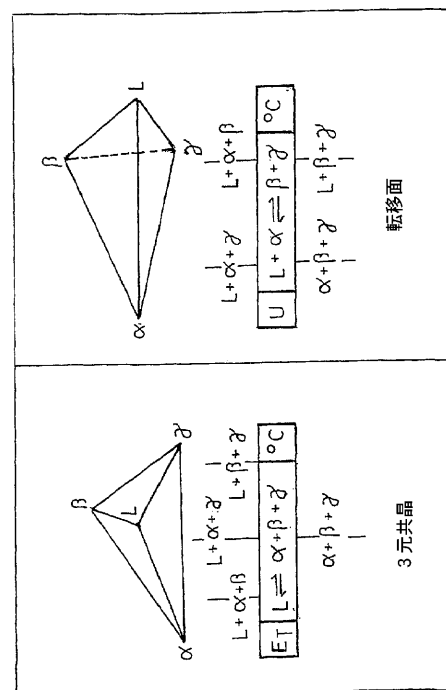
【図 2 2】



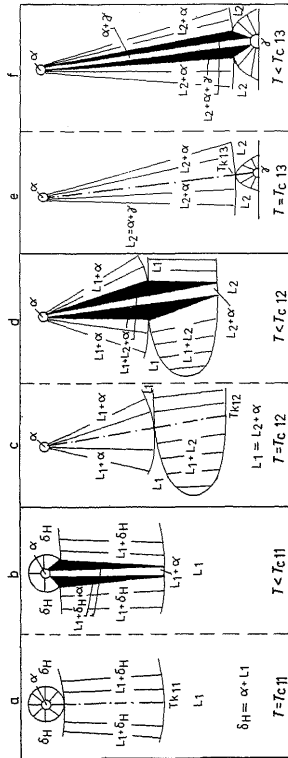
【図 2 3】



【図 2 4】

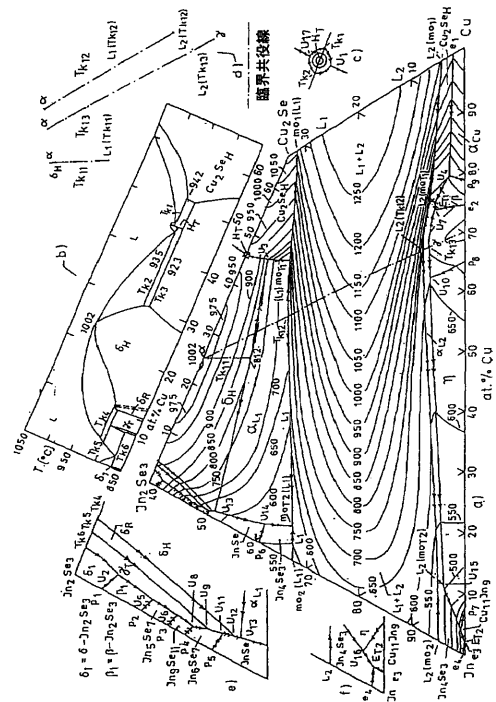


【図 25 a-f】

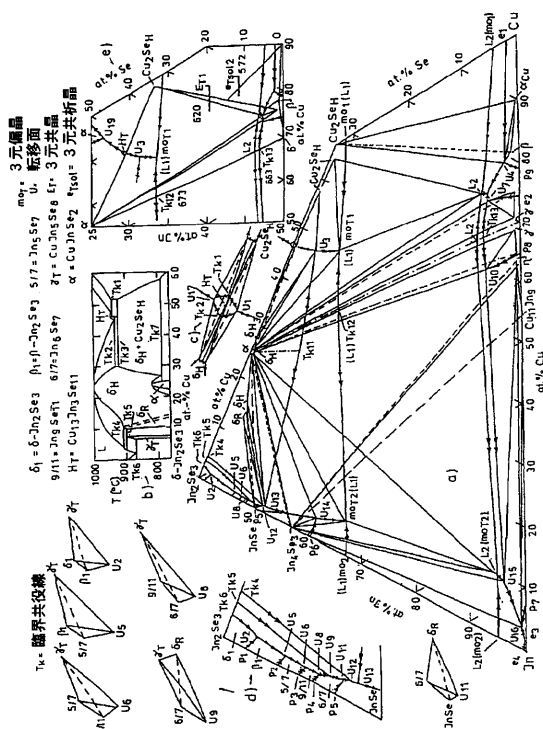


Figs. 25a-f

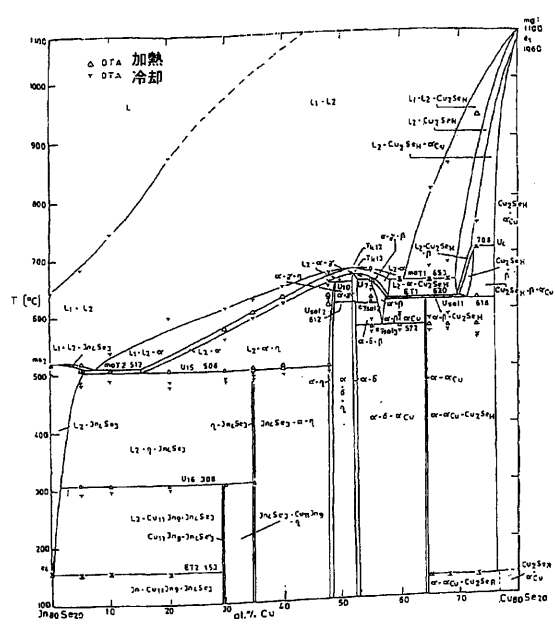
【図 26】



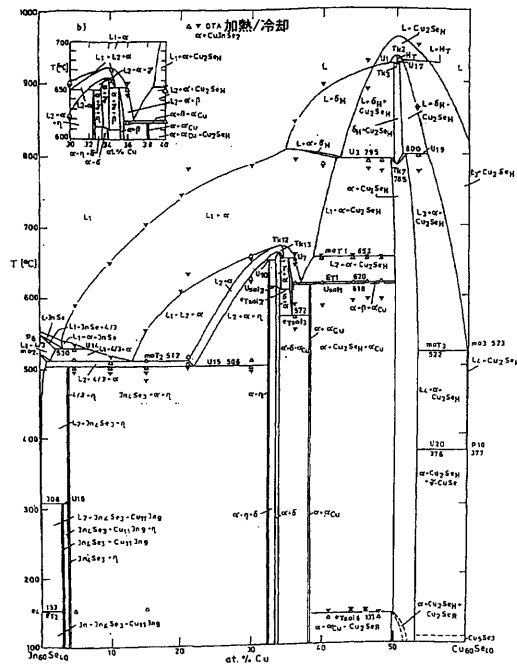
【図 27】



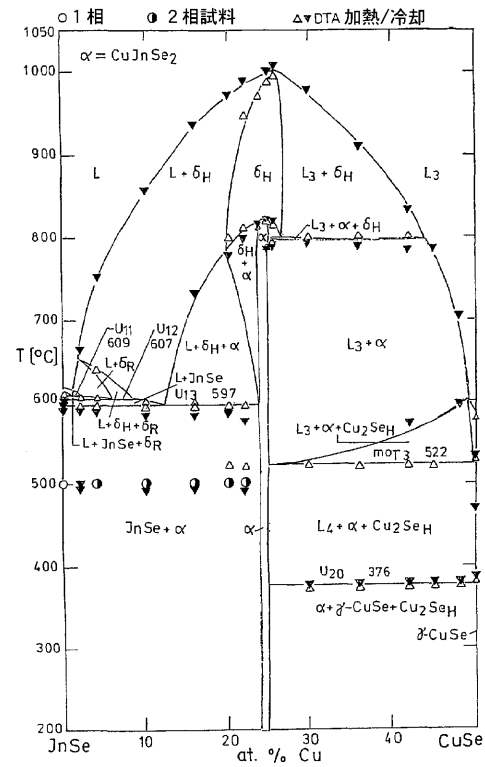
【図 28】



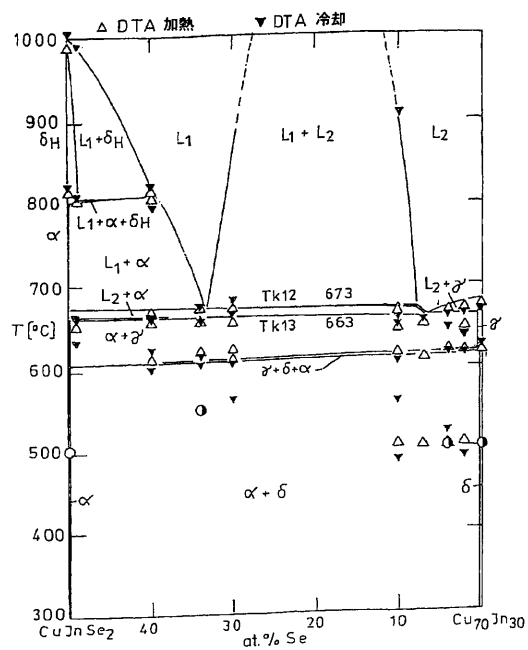
【図 29】



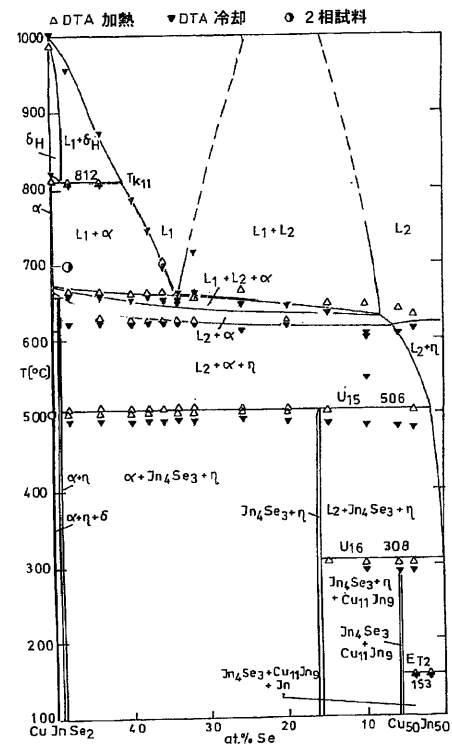
【図 30】



【図 31】



【図 32】



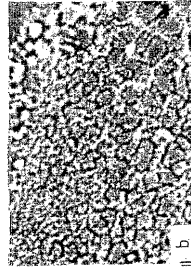
【図 3 3】

Fig. 33



【図 3 4 a - b】

Figs. 34a-b

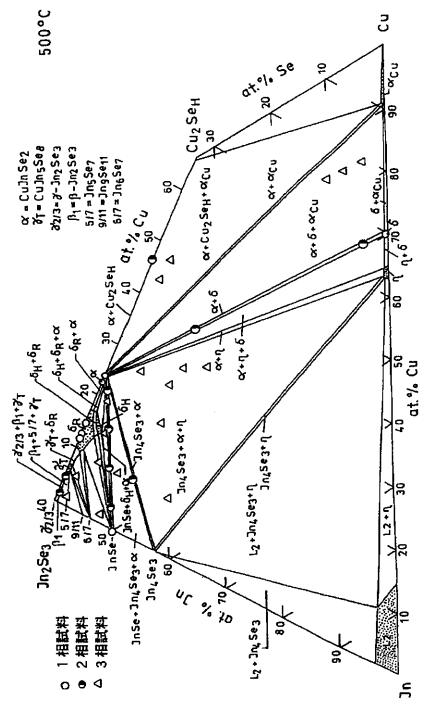


【図 3 5】

Fig. 35

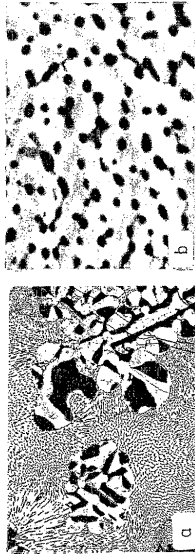


【図 3 6】



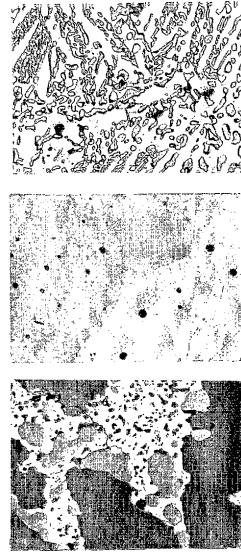
【図 37 a-b】

Fig. 37a-b



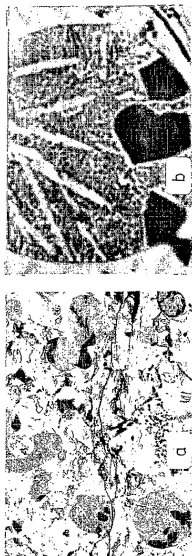
【図 38. 39. 40】

Figs. 38, 39, 40



【図 41 a-b】

Figs. 41a-b



【図 42 A】



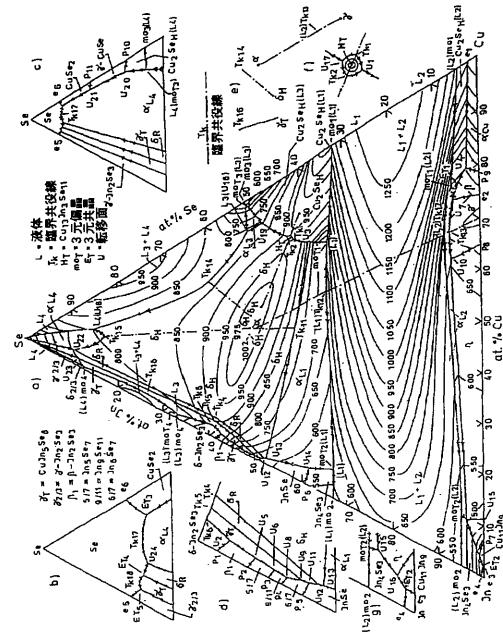
Fig 424

【図 4 2 B】



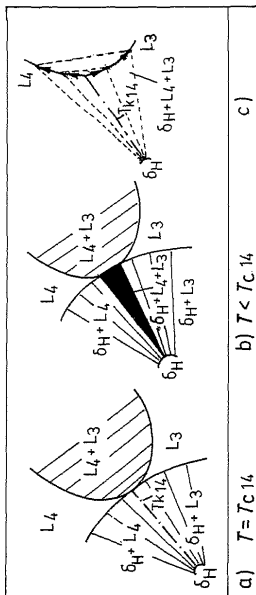
Fig 42 B

【図 4 3】

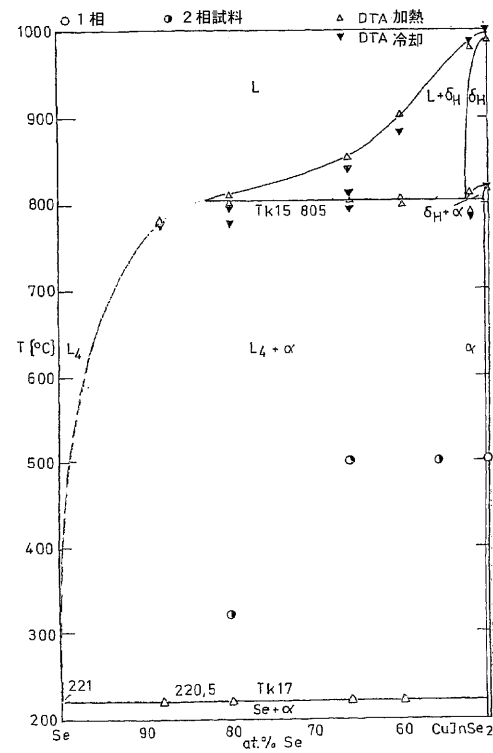


【図 4 4 a - c】

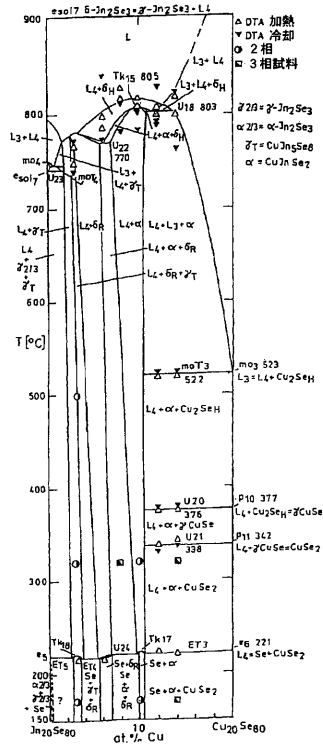
Figs. 44a-c



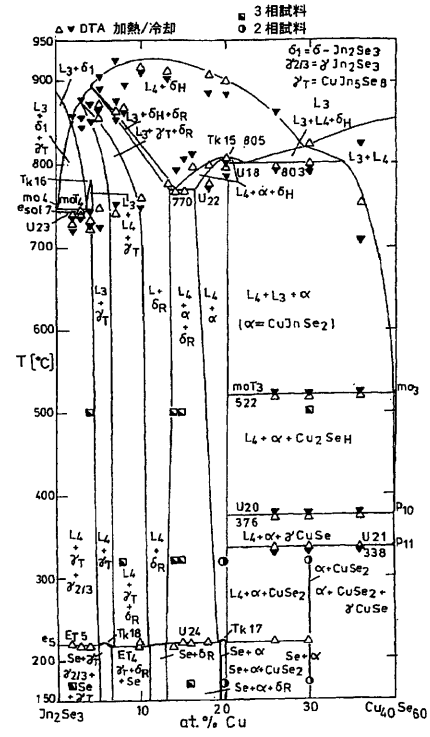
【図 4 5】



【図 4 6】

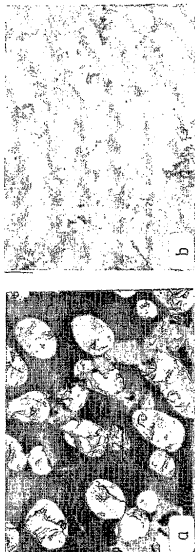


【図 4 7】



【図 4 8 a - b】

Figs. 48a-b

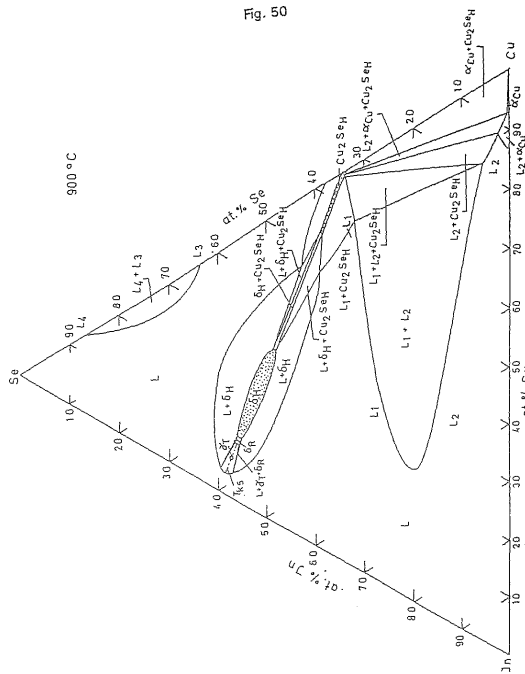


【図 4 9 a - b】

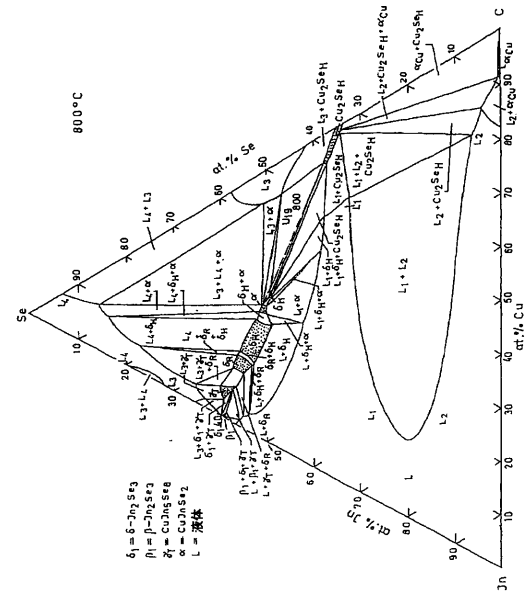
Figs. 49a-b



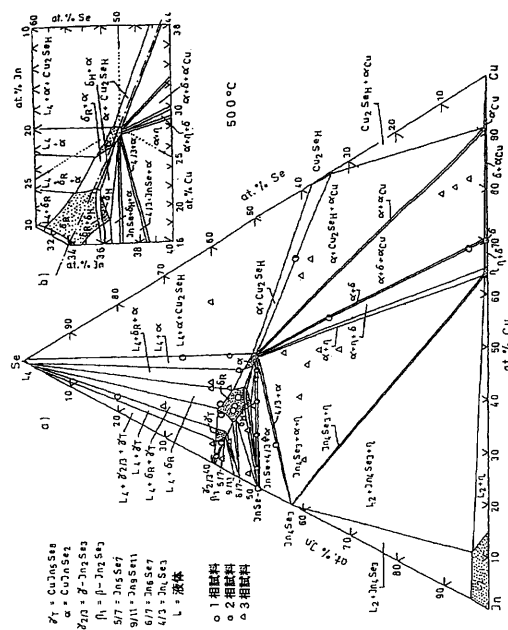
【図 50】



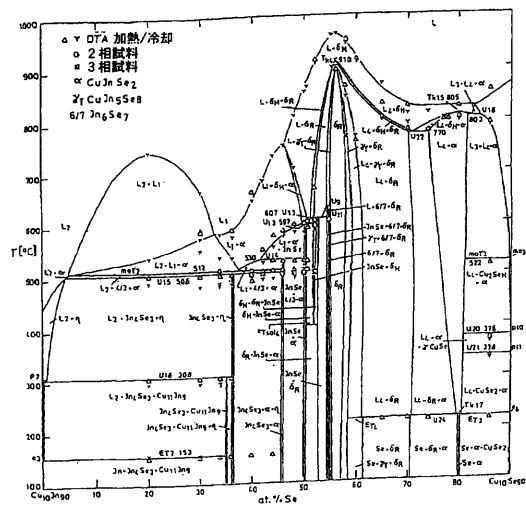
【図 51】



【図 52】



【図 53】



フロントページの続き

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ティロ ゲデッケ

ドイツ連邦共和国 シュツツトガルト アツェンベルクシュトラーセ 15

(72)発明者 フランク エルンスト

ドイツ連邦共和国 シュツツトガルト ガウスシュトラーセ 95

審査官 菊地 則義

(56)参考文献 特開平10-088320 (JP, A)

米国特許第04652332 (US, A)

FEARHEILEY M L, THE PHASE RELATIONS IN THE Cu,In,Se SYSTEM AND THE GROWTH OF CuInSe₂ SINGLE CRYSTALS, SOLAR CELLS, スイス, ELSEVIER SEQUOIA.S.A., 1986年, V16N1/04, P91-100

BOEHKE, Phase relations in the ternary system Cu-In-Se, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1987年, V22, P1635-1641

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00-35/00

H01L 31/04