

## **2014 年 多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会予稿集**

---

### **Abstract of “International workshop for young researchers on thin film compound semiconductor solar cells”**

主催：応用物理学会 多元系化合物・太陽電池研究会

共催：龍谷大学革新的材料・プロセス研究センター

日時：2014 年 11 月 28 日（金）

場所：龍谷大学 アバンティ 響都ホール

November 28 (Fri.), 2014

Ryukoku University Avanti Kyoto Hall

Organized by Professional Group of Multinary Compounds and Solar Cells

in The Japan Society of Applied Physics

Co- Organized by Ryukoku University,

Innovative Materials and Processing Research Center

# Program

## “International workshop for young researchers on thin film compound semiconductor solar cells”

<http://annex.jsap.or.jp/tmc/english/index.html>

Date: November 28 (Fri.), 2014

Venue: Ryukoku University Avanti Kyoto Hall (southern part of JR Kyoto station)

<http://www.ryukoku.ac.jp/ryudaihall/access/>

10:00-10:10	Opening	T. Wada (Ryukoku University)
10:10-11:10	Plenary	<b>“Multinary Compounds for Gigawatt Photovoltaics: Issues of Material Science and Production”</b> <b>Hans-Werner Schock (Helmholtz-Zentrum Berlin, Germany)</b>
11:10-11:50	Oral 1	“Preparation of high quality CIGS absorber layer by thermal co-evaporation” <b>Shiro Nishiwaki (EMPA, Switzerland)</b>
11:50-13:00	Lunch break	
13:00-13:40	Oral 2	“Co-evaporating compound solar cell absorbers: growth and characterization” <b>Paul Pistor (Martin-Luther-University, Germany)</b>
13:40-14:20	Oral 3	“Alkali effects and interface study on CuGaSe <sub>2</sub> thin-films and solar cells” <b>Shogo Ishizuka (AIST, Japan)</b>
14:20-14:30	Break	
14:30-15:00	Oral 4	“DUO & UNO: Midsummer's leading CIGS and CZTS manufacturing equipment by sputtering” <b>Eric Jaremalm (Midsummer, Sweden)</b>
15:00-15:30	Oral 5	“Progress in thin film solar cells based on Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> and the related compounds, Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub> and Cu <sub>2</sub> SiS <sub>3</sub> ” <b>Hideaki Araki (Nagaoka National College of Technology, Japan)</b>
15:30-16:00	Oral 6	“Process and analysis of CZTS photovoltaic cell with high conversion efficiency” <b>Shin Tajima (Toyota Central R&amp;D Labs, Japan)</b>
16:00-16:10	Break	
16:10-17:00	Poster Presentation 16:10-16:35 Presentation: odd number posters 16:35-17:00 Presentation: even number posters	
17:00-18:00	Discussion closing	<b>“Toward high efficiency CZTS solar cells”</b> <b>Akira Yamada (Tokyo Tech) Discussion</b>

**18:30-20:30 Conference Dinner**

## Posters

P1	<p>“Fabrication of Efficient Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> Solar Cell by Spray Pyrolysis of Na-Containing Aqueous Solution Followed by Selenization”</p> <p>Na を含む水溶液からのスプレー熱分解による高効率 Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> 太陽電池の作製</p> <p><b>Wilman Septina (Osaka University 大阪大学)</b></p>
P2	<p>Photoreduction of Water using Pt-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuInS<sub>2</sub></p> <p>Pt-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuInS<sub>2</sub> 電極を用いた水の光還元</p> <p><b>Gunawan (Osaka University 大阪大学)</b></p>
P3	<p>Preparation and study of CuInS<sub>2</sub> films by pulse laser deposition</p> <p>PLD 法による CuInS<sub>2</sub> 薄膜の作製及び評価</p> <p><b>Po-Han Tseng 曾柏翰 (Chiba Institute of Technology 千葉工業大学)</b></p>
P4	<p>Investigation of the solubility conditions of porous CuInS<sub>2</sub> crystals</p> <p>CuInS<sub>2</sub> 多孔質結晶合成における溶解条件の検討</p> <p><b>Yoji Akaki 赤木洋二 (National Institute of Technology(NIT), Miyakonojo College 都城高専)</b></p>
P5	<p>Crystallographic and Optical Properties of CuGaSe<sub>2</sub> and ZnSe System</p> <p>CuGaSe<sub>2</sub>-ZnSe 系化合物の結晶構造と光学的性質</p> <p><b>Yuto Yamada 山田 悠斗 (Ryukoku University, 龍谷大学)</b></p>
P6	<p>5.7% efficiency Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cell using spray pyrolysis method</p> <p>スプレー熱分解製膜により作製した 5.7% 効率 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 太陽電池</p> <p><b>Hiep Nguyen (Osaka University 大阪大学)</b></p>
P7	<p>Research on the optoelectrical properties of electrodeposited Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells</p> <p>電気化学製膜により作製した Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 太陽電池の光電特性に関する研究</p> <p><b>Feng Jiang (Osaka University 大阪大学)</b></p>
P8	<p>Impacts of electron irradiation on solar cell properties of CZTS Solar Cells</p> <p>電子線照射による CZTS 太陽電池のセル特性への影響</p> <p><b>Satoru Aihara 相原 理 (Tokyo University of Science 東京理科大学)</b></p>
P9	<p>Evaluation of interface adhesion between absorber and Mo back contact in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cell</p> <p>Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 光吸収層と Mo 裏面電極の密着性評価</p> <p><b>Naoki Ashida 芦田直輝 (Ritsumeikan University 立命館大学)</b></p>
P10	<p>Deposition and study of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films by pulse laser deposition</p> <p>PLD 法による Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 薄膜の堆積および評価</p> <p><b>Yusuke Watanabe 渡辺 裕介 (Chiba Institute of Technology 千葉工業大学)</b></p>
P11	<p>Sulfurization Growth of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> Thin Films using Cu-Sn precursors</p> <p>Cu-Sn プレカーサの組成が硫化成長した Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 薄膜に与える影響</p> <p><b>Guannan Shi 史 冠男 (Tokyo University of Science 東京理科大学)</b></p>
P12	<p>Fabrication and characterization of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> absorbers using Sn vapor transport method</p> <p>Sn 蒸気輸送法を用いた Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 光吸収層の作製と評価</p> <p><b>Hikaru Uegaki 植垣 光 (Ritsumeikan University 立命館大学 )</b></p>
P13	<p>Bilayer phenomenon during fabrication of Cu<sub>2</sub>SnS(Se)<sub>3</sub> films and its impact on secondary phases in resulting films</p> <p><b>Zeguo Tang (Ritsumeikan University 立命館大学)</b></p>

P14	<p>First-principle study of defect formation in a photovoltaic semiconductor <math>\text{Cu}_2\text{SnS}_3</math>            第一原理計算による <math>\text{Cu}_2\text{SnS}_3</math> 太陽電池材料の空格子欠陥の評価  <b>H. Nishihara</b> 西原弘訓 (Ryukoku University, 龍谷大学)</p>
P15	<p>Effect of annealing temperature on Tin(II) Sulfide solar cell performance and photoluminescence intensity            熱処理が Tin(II) Sulfide 太陽電池とフォトルミネッセンス強度に与える影響について  <b>Yu Kawano</b> 河野 悠 (Ritsumeikan University 立命館大学)</p>
P16	<p>Fabrication and evaluation of Tin(II) Sulfide thin film absorber deposited by train sublimation method 搬送昇華法を用いた SnS 光吸収層の作製と評価  <b>Yuto Kodani</b> 小谷 侑士 (Ritsumeikan University 立命館大学)</p>
P17	<p>Graphene Transparent Electrode for Thin-Film Solar Cell application            グラフェン透明導電膜の薄膜太陽電池応用  <b>Ryousuke Ishikawa</b> 石川亮佑 (Niigata University 新潟大学)</p>
P18	<p>Preparation of transparent p-type NiO films by reactive-sputtering method using the facing target system and their application for thin film solar cells            対向ターゲット式反応性直流スパッタ法による p 形 NiO 薄膜の作製と太陽電池応用  <b>Yasuaki Furuya</b> 古谷靖明 (Niigata University 新潟大学)</p>
P19	<p>Conductivity control by Li-doping during RF reactive sputtering deposition of NiO films and fabrication of a visible-light-transparent solar cell            RF リアクティブスパッタ堆積 NiO 薄膜への Li 添加による導電率制御と可視光透過型太陽電池の試作  <b>Ryo Maeda</b> 前田 亮 (Tokyo University of Science 東京理科大学)</p>
P20	<p>Wide band gap and p-type conductive BaCuSF films Fabricated by Pulsed Laser Deposition            PLD 法による p 型伝導を示し広い禁制帯幅を持つ BaCuSF 膜の作製と評価  <b>Toshiyuki Kawabe</b> 川邊利幸(Ryukoku University, 龍谷大学)</p>
P21	<p>Temperature dependence of polarized Raman spectra in <math>\text{TlInS}_2</math>  <math>\text{TlInS}_2</math> における偏光ラマンスペクトルの温度依存性  <b>Raul Paucar</b> パウカル・ラウール(Chiba Institute of Technology 千葉工業大学)</p>
P22	<p>Photoluminescence of <math>\text{TlGaSe}_2</math>  <math>\text{TlGaSe}_2</math> のフォトルミネッセンス  <b>Masashi Hagiwara</b> 萩原 将史(Chiba Institute of Technology 千葉工業大学)</p>
P23	<p>Evaluation of photo-induced surface relief change on ternary thallium compounds            3 元タリウム化合物における光照射による表面形状変化の評価  <b>Makoto Imanishi</b> 今西 慎 (Osaka Prefecture University 大阪府立大)</p>
P24	<p>The influence of precursor on morphology and structure of <math>\text{ZnSnP}_2</math> film            異なる前駆体の成膜条件に伴う <math>\text{ZnSnP}_2</math> 膜の形状と構造の評価  <b>Noriyuki Yuzawa</b> 湯澤典之(Ritsumeikan University 立命館大学)</p>
P25	<p>Study of nanostructure in <math>\text{CdS}:\text{O}</math> thin films  <math>\text{CdS}:\text{O}</math> 薄膜のナノ構造の評価  <b>Masahiro Nakajima</b> 中嶋 将大 (Chiba Institute of Technology 千葉工業大学)</p>
P26	<p>Optical properties of stacked CdSe quantum dots grown by alternate beam supplying method            積層型 CdSe 量子ドットの光学的特性  <b>Yasuto Kawasaki</b> 川崎泰登 (Okayama University of Science 岡山理科大学)</p>

# "Multinary Compounds for Gigawatt Photovoltaics: Issues of Material Science and Production

Hans-Werner Schock

Consultant, retired from Helmholtz Centre Berlin

## AGENDA

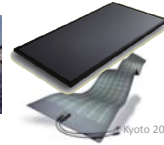
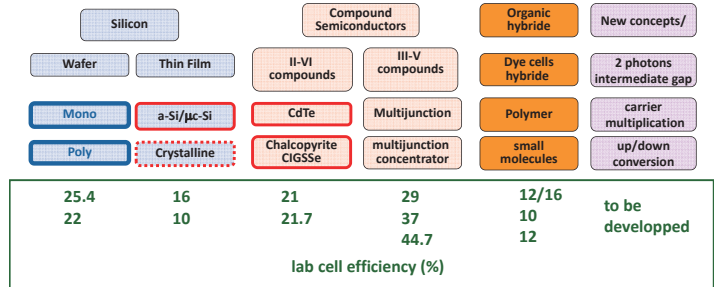
- > History of compound semiconductor solar cells
- > Compound semiconductor materials for PV
- >  $\text{CuIn,Ga(S,Se)}_2$  : "CIGS" the high efficiency thin film option, production issues
- > The potential of Kesterites
- > Other emerging materials (Perovskites, Pnictides, etc)

Kyoto 2014

Kyoto 2014, HW Schock

1

## Solar cells - photovoltaic materials



sources: soitecure, fhg-ise global solar

2

Kyoto 2014, HW Schock

## Efficiency chart (NREL)

### most recent breakthroughs:

III-V Tandem cell 44.7 eff. , 297.3 conc. (FHG ISE, Soitec)

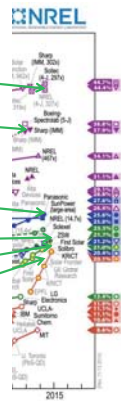
III-V Tandem 38.8 % eff. AM 1.5 (Boeing/Spectrolab)

Wafer based silicon cell 143.7  $\text{cm}^2$ , 25.6% eff. (Panasonic, rear contact HIT structure)

CIGS cell with 21.7 % eff. (ZSW)

CdTe cell 21 % eff. (First Solar)

Perovskite solar cell 20.1 % eff. (KICT, Korea)

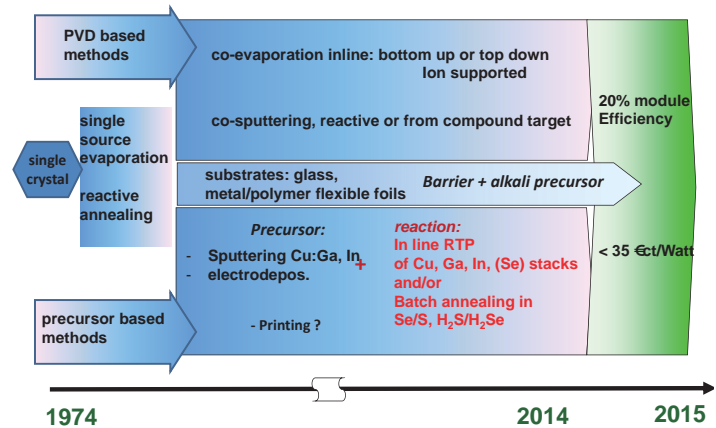


Kyoto 2014, HW Schock

3

## CIGS technology quo vadis?

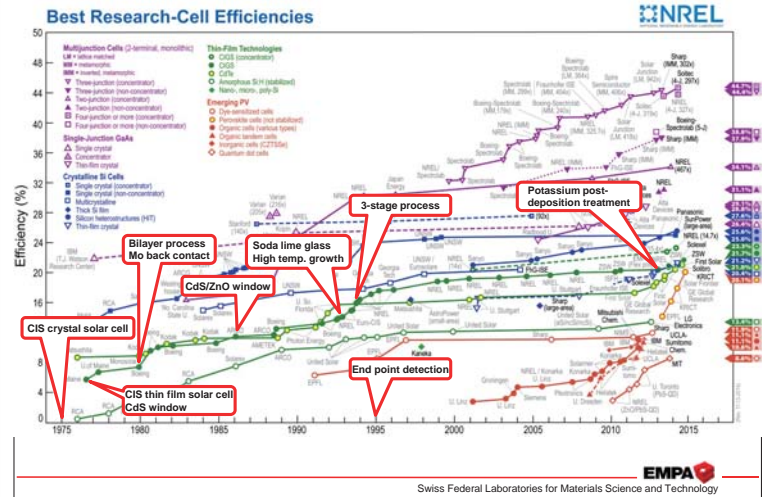
\*CIGS technology: will it converge?



# “Preparation of high quality CIGS absorber layer by thermal co-evaporation”

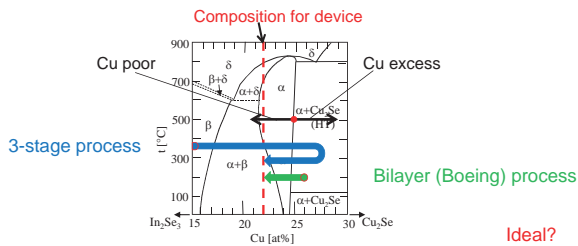
Shiro Nishiwaki  
(EMPA, Switzerland)

## Historical development



## For high quality CIGS layer

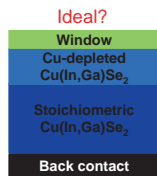
### Utilization of Cu stoichiometry



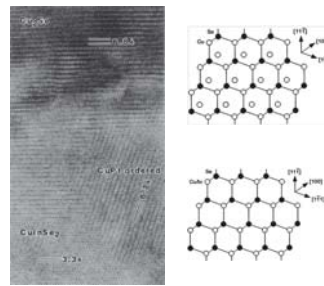
- Cu poor composition**
- Crystal
    - More defect
    - Small grain
  - Device
    - Good junction



- Stoichiometric composition**
- Crystal
    - Less defect
    - Large grain
  - Device
    - Degraded junction



## Growth of CIGS crystals in Cu-excess Cu-(In,Ga)-Se thin film



Wada et al., J. Mater. Res., 12, 1997, 1456

- Cu<sub>2</sub>Se has the identical Se sub-lattice structure with Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>
- Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> can precipitate in Cu<sub>2</sub>xSe phase keeping the Se sub-lattice

## Phase change from (In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> to Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

Table 1. Summary of the reported phases and their existence range in the pseudo-binary In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>Se and Cu<sub>2</sub>Se-Cu<sub>2</sub>Se systems at 800 K, and phases detected by X-ray diffraction during the deposition of Cu-Se onto In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Cu<sub>2</sub>Se thin films at 800 K.

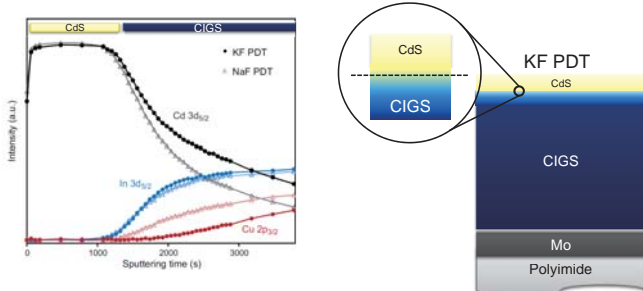
Cu-In-Se Phases	Existence range <sup>(1)</sup>	Existence range, this work	KCDD card/ <sup>(2)</sup> Literature
γ-CuIn <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	7 at% Cu	2 at% Cu to 12 at% Cu	00-18-0916
β-CuIn <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	10 at% Cu to 17 at% Cu	10 at% Cu to 18 at% Cu	00-51-1221
α-CuIn <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	21 at% Cu to 25 at% Cu	18 at% Cu to 25 at% Cu	01-81-1936
α-CuIn <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> + Cu <sub>2</sub> Se	> 25 at% Cu	No Cu <sub>2</sub> Se diffraction detected	
Cu-Ga-Se Phases	Existence range <sup>(1)</sup>	Existence range, this work	KCDD card/ <sup>(2)</sup> Literature
CuGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	7 at% Cu	0 at% Cu to 11 at% Cu	[96]
CuGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	11 at% Cu	0 at% Cu to 11 at% Cu	[27]
CuGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> + Cu <sub>2</sub> Se	> 25 at% Cu	> 25 at% Cu	01-81-0903 01-75-2712

Rodriguez-Alvarez et al., Adv. Energy Mater. 3, 2013, 1381

- The phase changes following the pseudo binary (In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>Se system
- Composition grading between In and Ga is induced

## Potassium post-deposition treatment (PDT)

### Modification of surface and junction



- Cu depleted surface layer
- Improved junction quality (higher V<sub>oc</sub> and FF)
- Reduction of CdS buffer layer thickness (higher J<sub>sc</sub>)

A. Chirilă, P. Reinhard et al., Nature Materials (2013), DOI: 10.1038/NMAT3789.

**AIST** S. Ishizuka, Digest

International workshop for young researchers on thin film compound semiconductor solar cells  
28 November 2014

## Alkali Effects and Interface Study on CuGaSe<sub>2</sub> Thin-Films and Solar Cells

**Shogo Ishizuka**  
Research Center for Photovoltaic Technologies,  
AIST

**AIST** ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST, JAPAN)

This work was supported in part by NEDO

MINISTERIAL INSTITUTION OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

**AIST** S. Ishizuka, Digest

## Why CuGaSe<sub>2</sub>?

**CGS:** the starting material for **wide-gap CIGS** devices

**Eff. ~ 11.0%**  
First double digit efficiency from elementally In-free chalcopyrite thin-film solar cell<sup>[1]</sup>

Cu-deficient layer<sup>[2]</sup>

[1] S. Ishizuka, et al., *Appl. Phys. Lett.* **103**, 143803 (2013).  
[2] S. Ishizuka, et al., *Appl. Phys. Lett.* **104**, 031606 (2014).

MINISTERIAL INSTITUTION OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

**AIST** S. Ishizuka, Digest

## SIMS TEM-EDX

[Se]/[Ga] partial pressure ratio

$P_{[Se]/[Ga]} \sim 40$

$P_{[Se]/[Ga]} \sim 120$

$P_{[Se]/[Ga]} \sim 200$

$P_{[Se]/[Ga]} \sim 130$  Cu-deficient layer

$P_{[Se]/[Ga]}$  is a critical parameter to control Na & K diffusion and Cu-deficient layer formation

MINISTERIAL INSTITUTION OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

**AIST** S. Ishizuka, Digest

## Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursor

Film morphology after the 1<sup>st</sup> stage

Surface

Cross section

Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Mo, SLG

$P_{[Se]/[Ga]} \sim 30$  Low Se flux

$P_{[Se]/[Ga]} \sim 80$

$P_{[Se]/[Ga]} \sim 130$  High Se flux

Secondary ion intensity (cps) vs. Depth (μm) plots for Na and K.

MINISTERIAL INSTITUTION OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

**AIST** S. Ishizuka, Digest

## Higher Ga content ⇒ Thicker Cu-deficient layer

**CIGS** [Ga]/[III] ~ 0.3

**CGS** [Ga]/[III] ~ 1

Na, K concentration (cm<sup>-3</sup>) vs. Depth (μm)

Secondary ion intensity (cps) vs. Depth (μm)

\*CGS & CIGS films were grown using a same  $P_{[Se]/[III]}$  value of 80.

MINISTERIAL INSTITUTION OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

**AIST** S. Ishizuka, Digest

## Na, K, and O concentrations v.s. Mo thickness

ZnO:Al / CGS

Mo thickness: 600 nm, 1000 nm, 1200 nm

(a) Approximate K, Na concentration (cm<sup>-3</sup>) vs. Relative depth (μm)

(b) Approximate Na, K concentration (cm<sup>-3</sup>) vs. Relative depth (μm)

(c) Approximate oxygen concentration (cm<sup>-3</sup>) vs. Relative depth (μm)

Thicker Mo layer ⇒ Higher K, Lower Na & O concentrations

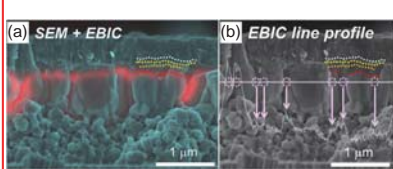
Solar cell parameters					
Mo thickness (nm)	$P_{[Se]/[Ga]}$	$\eta$ (%)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF
600	30	8.11	0.858	14.52	0.651
1000	30	9.71	0.890	15.78	0.696
1200	30	10.31	0.914	16.20	0.691

MINISTERIAL INSTITUTION OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)



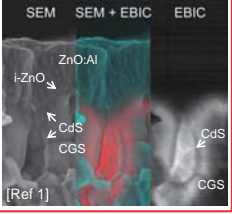
S. Ishizuka, Digest

### Carrier transport



(a) SEM + EBIC (b) EBIC line profile

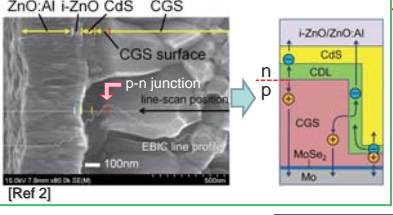
Legend: grain boundary, line-scan position, EBIC line profile



SEM SEM + EBIC EBIC

ZnO:Al i-ZnO CdS CGS

[Ref 1]



ZnO:Al i-ZnO CdS CGS

CGS surface

p-n junction

line-scan position

EBIC line profile

100nm

[Ref 2]

Schematic: i-ZnO/ZnO:Al, CDL, CGS, MoSe<sub>2</sub>, Mo

**Potassium effects**

⇒ Enhancement of CDL\* formation

⇒ Improvement in carrier transport

\*CDL: Cu-deficient (e.g. CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>) layer

[1] S. Ishizuka, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 14123 (2014).  
 [2] S. Ishizuka, et al., Appl. Phys. Lett. 104, 031606 (2014).

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

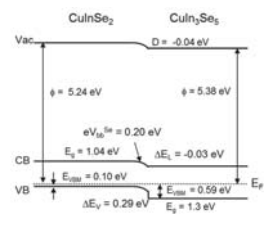
S. Ishizuka, Digest

Surface ⇒ Cu-deficient (intrinsically)

e.g. M. J. Hetzer, et al., APL 86, 162105 (2005).

↓

CuInSe<sub>2</sub>/CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> Interface



CuInSe<sub>2</sub> CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>

Vac D = -0.04 eV

φ = 5.24 eV φ = 5.38 eV

eV<sub>CB,GB</sub> = 0.20 eV

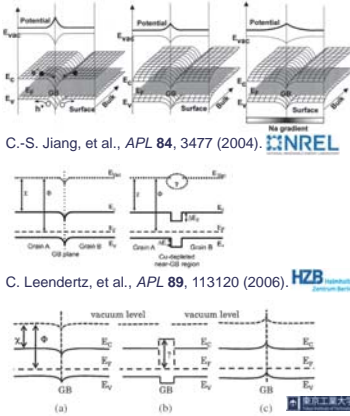
E<sub>g</sub> = 1.04 eV ΔE<sub>1</sub> = -0.03 eV

CB

VB E<sub>CB,GB</sub> = 0.10 eV E<sub>CB,GB</sub> = 0.59 eV E<sub>g</sub> = 1.3 eV

A. Hofmann, et al., APL 101, 062108 (2012).

Surface/Interface energy diagrams



(a) Without surface depletion (b) With surface depletion (c) With Na

C.-S. Jiang, et al., APL 84, 3477 (2004). NREL

C. Leendertz, et al., APL 89, 113120 (2006). HZB

(a) (b) (c)

M. Kawamura, et al., JJAP 49, 062301 (2010).

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

S. Ishizuka, Digest

## Summary

**Topic 1** • Potassium affects the formation of a Cu-deficient layer on the CGS film surface *even if K diffuses from the substrate*

- *Na & K selective diffusion control* in CGS (and probably in CIGS) *is possible* with film growth parameters

**Topic 2** • Cu-deficient layer/CGS interface ⇒ *improves carrier transport?*

**More information about CGS & CIGS film growth, Na & K and interfaces**

[1] S. Ishizuka, A. Yamada, P. J. Fons, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 14123 (2014).  
 [2] S. Ishizuka, A. Yamada, P. J. Fons, et al., Appl. Phys. Lett. 104, 031606 (2014).  
 [3] S. Ishizuka, A. Yamada, P. J. Fons, et al., Appl. Phys. Lett. 103, 143903 (2013).  
 [4] S. Ishizuka, A. Yamada, P. J. Fons, et al., Prog. Photovolt. 22, 821 (2014).  
 [5] S. Ishizuka, A. Yamada, P. J. Fons, et al., Prog. Photovolt. 21, 544 (2013).

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

S. Ishizuka, Digest

## Acknowledgement

**Technical support**


M. Iioka, H. Higuchi, H. Takahashi, S. Kimura, and A. Obara.

**Fruitful discussions**

Y. Kamikawa, J. Nishinaga, T. Koida, and T. Nagai

**Financial**

This work was supported in part by NEDO.




NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)



Midsummer Products Technology PV Market Other

background organization grants/awards

- Midsummer was founded in 2004 by people with a background from optical disc manufacturing and the photo mask industry
- Midsummer has developed its own process for manufacturing of CIGS flexible and lightweight thin film solar cells and modules
- Midsummer was a top "Sweden Technology Fast 50" company in 2014 and the fastest growing cleantech company in Europe in 2007-2011, according to Deloitte
- Midsummer is the only supplier of CIGS turnkey lines for the production of flexible solar modules
- Midsummer also makes the UNO tool used in CZTS research



midsummer

Midsummer Products Technology PV Market Other



DUO solar cell manufacturing tool

- DUO is Midsummer's automatic mass production tool for manufacturing high efficiency solar cells
- DUO has an annual production capacity of 5 MW (~50 000m<sup>2</sup> of solar panels)
- Most compact thinfilm CIGS equipment in the world
- All materials are deposited by sputtering technology onto flexible 156x156 mm stainless steel substrates using a Cadmium free process
- The sputtering process is in an unbroken vacuum chain which allows for less stringent industry clean room conditions
- When you need more capacity you just add identical DUOs in parallel to ramp up the production

21 November 2014


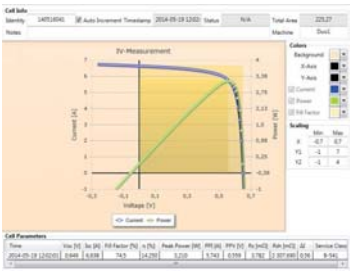
midsummer

Midsummer Products Technology PV Market Other

performance cells modules

efficiency reliability road map internal QE


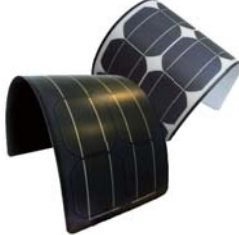

Efficiency 156 x 156 mm cell:  
 16.7% - aperture area (192.4 cm<sup>2</sup>)  
 14.3% - total area (225 cm<sup>2</sup>)  
 CIGS layer thickness ~ 800 nm

midsummer

Midsummer Products Technology PV Market Other


Midsummer flexible and lightweight solar panels:


midsummer

Module tests Installations


Midsummer's flexible solar panels on vehicles:



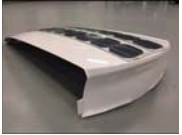
Bus in Lublin, Poland




Election campaign trailer



Shell Eco Marathon



Car roof



Roof of wheel loader

midsummer

Midsummer Products Technology PV Market Other

6

## CZTS on UNO tool



- CZTS solar cells sputtered in-line without breaking vacuum
- Annealing temperature optimization lead to 4.2% efficiency
- Micro-sphere formation during high temperature annealing
- Increasing sputtering pressure prevented micro-sphere formation
- 5.1% efficiency CZTS solar cells

21 November 2014

midsummer

## Progress in thin film solar cells based on $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ and the related compounds, $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ and $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$

**Hideaki Araki**  
National Institute of Technology, Nagaoka College  
JST-PRESTO

- Cu, Sn and S abundant in the Earth's crust
- p-type semiconductor
- Absorption coefficient  $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$
- Band gap :  $E_g = 0.9 - 1.0 \text{ eV}$  for monoclinic structure
- Band gap is tunable by alloying with Ge, Si :  $E_g = 0.9 \sim 2.5 \text{ eV}$

### Why $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (CTS)?

**CTS-based compound has potential as solar cell absorber material.**

## Efficiency of CTS solar cells

➤ The efficiency of CTS solar cells has improved over the last decade.

- ▲ Evaporation
- ▲ Cu/Sn plating & sulfurization
- ▲ Cu/Sn evaporation & sulfurization
- Solution process
- ▲ Cu/Sn sputter & sulfurization
- Screen print & high pressure sintering
- Co-evaporation & short annealing

[1] T. A. Kuku, *et al.*, *Sol. Energy Mater.*, 16 (1987) 199.  
 [2] J. Koike *et al.*, *PVSEC21*, 4D-3P-26 (2011).  
 [3] K. Chino *et al.*, *PVSEC21*, 4D-3P-27 (2011).  
 [4] D. M. Berg *et al.*, *TSF*, 520 (2012) 6291.  
 [5] Q. Chen *et al.*, *J. Colloid. Interface Sci.*, 376 (2012) 327.  
 [6] N. Aihara *et al.*, *PSS(c)*, 10 (2012) 1086.  
 [7] D. Tiwari *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 113 (2013) 165.  
 [8] M. Umehara *et al.*, *APEX*, 6 (2013) 045501.  
 [9] T. Nomura *et al.*, *JJAP*, 53 (2014) 05FW01.  
 [10] D. Tiwari *et al.*, *Appl. Phys. A* 3687-3694 (2014)  
 [11] H. Araki *et al.*, *Grand Renewable Energy 2014*, O-Pv-5-2 (2014)  
 [12] A. Kanai *et al.*, *ICTMC-19*, Tue-O-3A (2014)  
 [13] A. Kanai *et al.*, *WCPEC-6*, 3TuO.1.4 (2014)

## Annealing temperature dependence<sup>[12]</sup>

CTS thin film solar cells were fabricated using a method involving co-evaporation and annealing in the presence of sulfur.

The efficiency was improved with increasing annealing temperature.

**Optimal annealing temperature with sulfur was 570° C for 5 min**

**Cu/Sn = 1.8 CTS film annealed at 570°C**

➤  $J_{sc} = 33.5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 248 \text{ mV}$   
 $FF = 0.439$  and  $\eta = 3.66\%$

[12] A. Kanai *et al.*, *ICTMC-19*, Tue-O-3A (2014)

## Composition dependence<sup>[13]</sup>

CTS thin film solar cells were fabricated using a method involving co-evaporation and annealing in the presence of sulfur.

**After annealing**

Large grain size observed in annealed film with slightly Sn-rich composition than the stoichiometric composition.

**The optimal Cu/Sn composition ratio was determined to be approximately 1.9.**

**Cu/Sn = 1.87 CTS film annealed at 570°C**

➤  $J_{sc} = 35.6 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 258 \text{ mV}$   
 $FF = 0.467$  and  $\eta = 4.29\%$

[13] A. Kanai *et al.*, *WCPEC-6*, 3TuO.1.4 (2014)

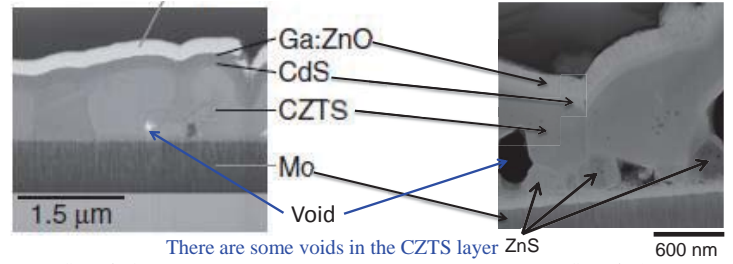
# Process and analysis of CZTS photovoltaic cell with high conversion efficiency

Toyota Central R&D Labs., Inc.  
Shin Tajima

K. Higuchi, R. Asahi, H. Hazama, T. Itoh,  
K. Ohishi, T. Fukano, M. Hasegawa, M. Umehara

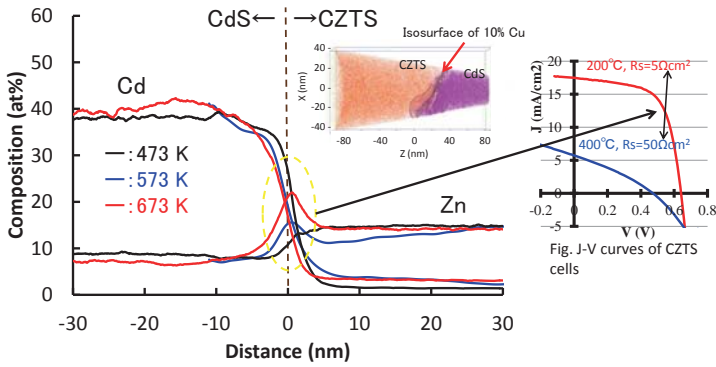


## Typical TCRDL CZTS cells



	Composition			Photovoltaic Properties (1sun, AM1.5)				
	Cu/Zn	Cu/Sn	Impurity	$\eta$ %	$J_{sc}$ mA/cm <sup>2</sup>	$V_{oc}$ V	FF	$R_s$ $\Omega$ cm <sup>2</sup>
sample 1	1.50	1.80	ZnS	~4	~12	~0.6	~0.6	~10
sample 2	1.85	1.95	none	~7	~18	~0.6	~0.6	~10

S. Tajima, H. Katagiri et al., Appl. Phys. Express 5 (2012) 082302



At 673K annealing, Rapid decrease of the properties of CZTS cells

⇒ Segregation of Zn (maybe ZnS) at the interface

Optimum annealing temp.: 523K ~ 623K

S. Tajima, R. Asahi et al., Appl. Phys. Lett. 105, 093901 (2014)



## 6. Summary

1. CdS/CZTS interface was determinative factor for properties of CZTS cells. Annealing after CdS deposition was one method to improve the interface.
2. CBO at CdS/CZTS interface was "Spike" or flat, therefore, the CBO is not main reason for low  $V_{oc}$ . The relationship between  $V_{oc}$  and temperature suggests that the recombination at CdS/CZTS interface could be the main reason for low  $V_{oc}$ .
3. Addition of sodium improved the  $V_{oc}$  of CZTS cells, however, the mechanism was unclear.
4. We have successfully fabricated high performance CZTS cells using **two-layered process**, improving  $V_{oc}$  up to **0.78 V**, and showing the highest conversion efficiency of  $\eta = 8.8\%$  along with  $J_{sc} = 17.5$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc} = 0.71$  V, and  $FF = 0.71$ . The strategy demonstrated should lead to further improvement.

## Fabrication of Efficient Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> Solar Cell by Spray Pyrolysis of Na-Containing Aqueous Solution Followed by Selenization

Wilman Septina<sup>1</sup>, Masaaki Kurihara<sup>2</sup>, Toshiyuki Hirano<sup>2</sup>, Yasuhiro Nakajima<sup>2</sup>, Yoshihito Kawasaki<sup>1</sup>, Takashi Harada<sup>1</sup>, Shigeru Ikeda<sup>1</sup>, and Michio Matsumura<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Research Center for Solar Energy Chemistry, Osaka University, Japan

<sup>2</sup> Renewable Energy Material Development Group, Energy & Environment R&D Center, Corporate Research & Development, Asahi Kasei Corporation, Japan

Chalcopyrite Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells have been widely regarded as a strong high-efficiency contender to the silicon-based one with the power conversion efficiencies already exceeding 20% on laboratory scale [1]. In order for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells to be one of the dominance players in the solar cell market, one of the directions is to further reduce the manufacturing cost of the absorber. Spray pyrolysis is one of the suitable fabrication methods for this purpose. It is vacuum-free method, low-temperature process, fast-deposition technique, able to deposit large-area of films, and also suitable for roll to roll production. Moreover, composition of the film can be adjusted effectively by controlling the amount of the constituent metals in the precursor solution. Another distinct advantage of the spray pyrolysis technique is the innate ability to introduce external dopant to the film simply by adding the dopant element to the solution. This feature is favorable especially considering that the reported high-efficient cells typically produced via intentional doping of the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> film with alkaline elements, primarily Na and/or K [1, 2].

Here, we present fabrication of selenium-rich Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-based solar cells from spray pyrolysis of an aqueous precursor solution containing Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and N-methylthiourea followed by selenization at high temperature. First, we investigated the fabrication of selenium-rich film without containing Ga, i.e., CuIn(S,Se)<sub>2</sub> (CISSe) by this method and specifically examined the effect of intentional Na doping to the structural and morphological properties of the final CISSe film. XRD patterns of sprayed films showed weak diffraction peaks at around 28.9°, 47.4°, and 56.5° assignable to the (112), (220)/(204), and (312/116) of CuInS<sub>2</sub> (CIS) with chalcopyrite structure (JCPDS 27-0159). No peaks due to the binary sulfides such as Cu<sub>x</sub>S and In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> indicated that the spray pyrolysis reaction at the present condition effectively formed CIS film with no impurity. The XRD pattern of the Na-doped precursor film shows noticeable stronger peak intensities than those of non-doped precursor film, indicating that incorporation of external Na in the precursor solution enhanced the crystallization of the precursor film during the spray pyrolysis reaction. Despite that, the current spray pyrolysis temperature of 360 °C is not sufficient to induce complete crystallization. Hence, selenization at relatively high temperature were performed to those precursor films.

After selenization at 560 °C for 10 min, appreciable shifts of the diffraction peaks to lower angle (27.8°, 45.4°, and 53.7° for (112), (220)/(204), and (312/116), respectively) were observed from both selenized films due to the replacement of sulfur by selenium to form a selenium-rich CISSe film. The Na-doped CISSe film showed more intense diffraction peaks than that of the non-doped CISSe film. Furthermore, as confirmed by SEM analyses, the Na-doped CISSe film composed of relatively large grains. As expected from such structural improvements, the solar cell property of the Na-doped CISSe based device with the structure of Al/Al:ZnO/ZnO/CdS/CISSe/Mo/glass showed significantly high conversion efficiency of 4.33% when compared to that of the device derived from the non-doped CISSe (<1.0%).

By applying the similar procedure, we also fabricated Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> (CIGSSe) films and their solar cell properties were examined. As a result, the maximum conversion efficiency of 8.8 % was achieved by the cell based on the Na-doped CIGSSe film. Besides, by applying an MgF<sub>2</sub> anti-reflection coating to the device, conversion efficiency was further increased to 10.7 % with short circuit current density of 27.9 mA cm<sup>-2</sup>, open circuit voltage (V<sub>OC</sub>) of 0.64 V, and fill factor of 0.60. To the best of our knowledge, this is the highest efficiency for the CIGSSe solar cell obtained from absorbers grown by the aqueous solution-based technique. When compared to the non-doped CIGSSe-based device, the Na-doped ones tended to show relatively high V<sub>OC</sub>, suggesting that efficient suppression of carrier recombination was achieved by the Na-doping. Detailed characterizations along this line are now in progress.

[1] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, M. Powalla, *physica status solidi (RRL)* – Rapid Research Letters, 8 (2014) 219-222.

[2] A. Chirilă, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A.R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A.N. Tiwari, *Nat Mater*, 12 (2013) 1107-1111

## Reduction of Water Using Pt-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuInS<sub>2</sub> Photocathodes

Gunawan, Wilman Septina, Feng Jiang, Takashi Harada, Michio Matsimura

Research Center for Solar Energy Chemistry, Osaka University, 1-3 Machikaneyama, Toyonaka,  
Osaka 560-8531, Japan

Photoelectrochemical water splitting is an attractive approach for hydrogen (H<sub>2</sub>) production in view of energy and environmental issues. After the pioneering work on a TiO<sub>2</sub> thin-film photoelectrode, a variety of semiconductor electrodes and devices have been investigated.

Cu-chalcopyrite p-type semiconductors such as CuInSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub> (CIS), CuGaS<sub>2</sub> and their mixed crystals are used as absorber layers in thin film solar cells. Due to their high absorption coefficient and tunable band gap values (1.0-2.4 eV) by changing the In/Ga and/or Se/S ratios, these materials are also attractive for the use of a photocathode for H<sub>2</sub> production. Although there have been a few reports in which photoelectrochemical properties of the series of chalcopyrite families for H<sub>2</sub> production were discussed, there have been little work on efficient H<sub>2</sub> production [1-3]. In the present study, therefore, we studied a CIS-based photocathode for efficient H<sub>2</sub> production.

The bare CIS film showed little photoresponse, whereas the Pt-CIS film exhibited appreciable increases in photocurrents, indicating the effectiveness of loading Pt deposits as promoters for H<sub>2</sub> production. Moreover, by introduction of n-type thin layers such as CdS on the CuInS<sub>2</sub> surface before the Pt loading, appreciable improvements of H<sub>2</sub> liberation efficiency were achieved, indicating considerable facilitation of efficient charge separation by introduction of such n-type layers. As reported previously, the series of chalcopyrite compounds can utilize the solid/liquid junction for charge separation. The present results indicate considerable facilitation of efficient charge separation by the introduction of pn junctions, as has been proposed in a similar system based on the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film. The surface coverage of n-type layers would also compensate surface defects of the CuInS<sub>2</sub> film to suppress interface recombination. Moreover, modulation of the electric structure of the solid-liquid interface should occur due to the surface modification. Such multiplication effects are likely to induce an efficient photocurrent for H<sub>2</sub> production. Moreover, surface modification of the CuInS<sub>2</sub> film with a non toxic n-type In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> layer followed by loading of Pt deposits made it an efficient H<sub>2</sub>-evolving photoelectrode: a maximum ABPE of 1.97% at 0.28 V (vs. RHE) measured at 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 9) under simulated AM 1.5 solar irradiation. This modification also effectively shifted the onset potential to a lower applied bias (ca. 0.78 V vs. RHE), which is promising for a tandem PEC system without any bias voltage. The prolonged illumination of the photocathodes in buffer solution of pH 6 at 0 V (vs. RHE) for 3 h exposure resulted a good stability.

## PLD 法による $\text{CuInS}_2$ 薄膜の作製及び評価

### Preparation and study of $\text{CuInS}_2$ films by pulse laser deposition

千葉工大<sup>1</sup>, 大府大院工<sup>2</sup>, °曾柏翰<sup>1</sup>, 吉田亮<sup>1</sup>, 沈用球<sup>2</sup>, 脇田和樹<sup>1</sup>

Chiba Inst. of Tech.<sup>1</sup>, Osaka Pref. Univ.<sup>2</sup>

°Tseng Po-Han<sup>1</sup>, Ryo Yoshida<sup>1</sup>, Yong-Gu Shim<sup>2</sup>, and Kazuki Wakita<sup>1</sup>

E-mail : s1472015fp@s.chibakoudai.jp

三元半導体  $\text{CuInS}_2$  は 1.5 eV のバンドギャップエネルギーと大きな吸収係数をもつため太陽電池に用いる材料として期待されている。これまで  $\text{CuInS}_2$  太陽電池の変換効率は 11.4%<sup>1)</sup> を達成している。 $\text{CuInS}_2$  太陽電池の性能を向上させるには高品質な薄膜を作製する必要がある。

本研究では、PLD (Pulse Laser deposition)法により GaAs 基板上にエピタキシャル成長させた  $\text{CuInS}_2$  薄膜の作製及び作製した薄膜の SEM、X 線回折、ラマン散乱、フォトルミネセンス (PL) による評価について検討した。

Fig. 1 に示した PL スペクトルは、パルスエネルギー  $0.8 \text{ J/cm}^2$  で作製した薄膜を 77 K で測定したものである。励起光源は Ti:sapphire レーザー (第二高調波 400 nm) である。1.5334 eV の位置に発光を観測した。スペクトルは 1.538 eV (Peak A) に位置するローレンツ関数と 1.530 eV (Peak B) に位置するガウス関数に分離した。ピーク A 及び B は Binsma らの報告<sup>2)</sup> によると、A 自由励起子と束縛励起子 EX1 にそれぞれ対応している。Fig. 2 に A と B ピークの発光強度の励起強度依存性を示す。A と B の発光強度は  $L$  を励起強度とすると、 $L^k$  に比例しており  $k_A$  と  $k_B$  はそれぞれ 2.0 と 1.4 ( $k_B/k_A \doteq 1.5$ ) となり、このことからピーク A は自由励起子ピーク B は束縛励起であることが確認できる。

本研究の一部は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (平成 25~29 年度 No.S1311004) の支援を受けて実施された。

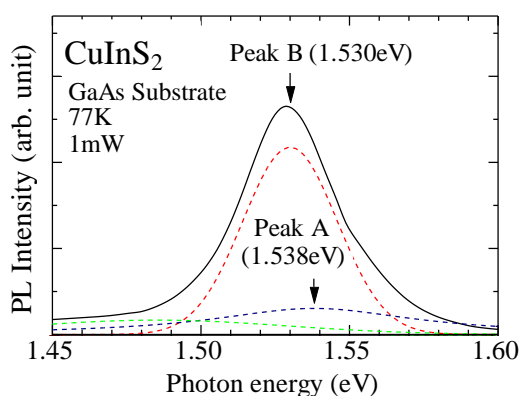


Fig. 1 PL spectra at excitation intensity of 1 mW.

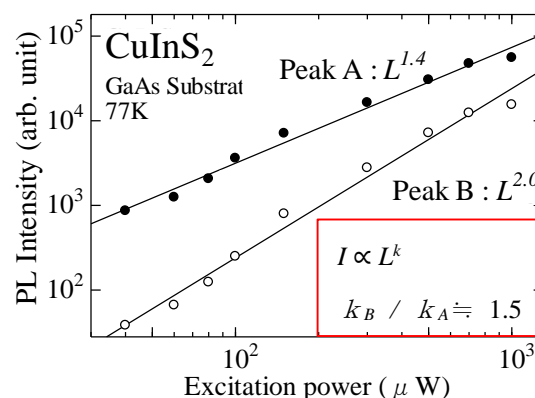


Fig. 2 Excitation intensity dependence of the emission intensity of the peak A and peak B.

- 1) R. Kaigawa, A. Neisser, R. Klenk, M.-Ch. Lux-Steiner: Thin Solid Films **415** (2002) 266-271.
- 2) J. J. M. Binsma, L. J. Giling and J. Bloem: J. Lumin. **27** (1982) 55-72.



## CuInS<sub>2</sub> 多孔質結晶合成における溶解条件の検討

### Investigation of the solubility conditions of porous CuInS<sub>2</sub> crystals

都城高専 ○赤木 洋二、松原孝則、金子知史、北野信也、永崎瑞樹

Miyakonojo Coll. Tech., °Yoji Akaki, Takanori Matsubara, Tomofumi Kaneko, Shinya Kitano,

Mizuki Nagasaki

E-mail: akaki@cc.miyakonojo-nct.ac.jp

#### 1. はじめに

CuInS<sub>2</sub> 多孔質結晶は、Shen らによって初めて報告されたが、その合成条件は不明な点が多く、結晶形態の制御もなされていない[1]。これまで我々は、出発原料をストイキオメトリーとなるように秤量し、それをもとに合成を行うことで結晶性のよい CuInS<sub>2</sub> 多孔質結晶が合成できることを報告してきた[2]。しかしながら、組成比については Cu-rich、In-poor であった。そこで今回は、原料を溶解させるときの温度と時間を可変することで、合成された CuInS<sub>2</sub> 多孔質結晶の組成比の制御についての検討を行ったので報告する。

#### 2. 実験方法

CuInS<sub>2</sub> 多孔質結晶は、塩化銅 II 水和物(CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)と塩化インジウム IV 水和物(InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O)、チオ尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S)を、Cu、In、S がストイキオメトリーとなるように秤量し、エチレングリコール中で溶解させた後、加熱、攪拌して合成を行った。その後、合成物は無水エタノールおよび蒸留水で洗浄した後、真空乾燥を行った。今回は、溶解時の温度を 50~100°C、時間を 4~16 時間と可変させて CuInS<sub>2</sub> 多孔質結晶の合成を行った。

#### 3. 結果と考察

X 線回折の結果より、溶解温度が低く、かつ溶解時間が短い時の粉末から、カルコパイライト型 CuInS<sub>2</sub> 結晶に起因する 112、204/220、116/312 回折ピークのみ確認でき、CuInS<sub>2</sub> 単相となることが確認できた。溶解温度が高くなるに従って、あるいは溶解時間が長くなるに従って、結晶が育成できていないことが分かった。XRF の結果(Fig.1)より全体的に、In の大幅な不足が確認でき、溶解温度の上昇とともにそれが顕著になった。SEM による結晶形態の観察の結果、高温で花びらのような形状が多く観察されたが、低温になるに従って、粒状の結晶も観察された。これらのことから、溶解時の条件によっても合成された多孔質結晶に影響を与えることが分かった。

[1] G. Shen *et al.*, J. 3Cryst., Growth, 254 (2003) 75.

[2] Y. Akaki *et al.*, ICTMC19 (2014) 103.

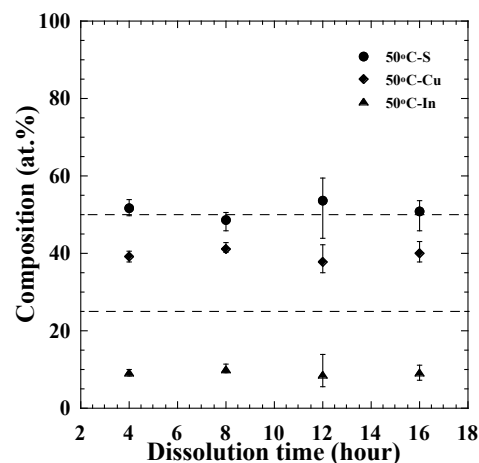


Fig. 1. XRF of CuInS<sub>2</sub> porous crystals grown by stirrer.

CuGaSe<sub>2</sub>-ZnSe 系化合物の結晶構造と光学的性質Crystallographic and optical properties of CuGaSe<sub>2</sub> and ZnSe system

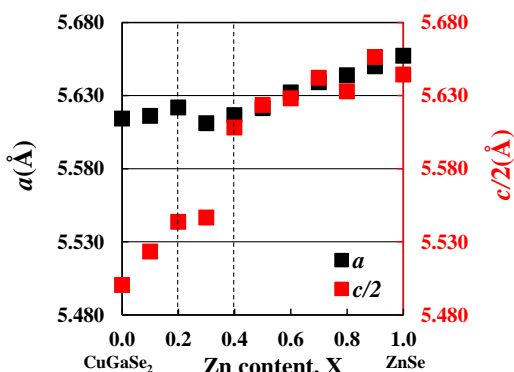
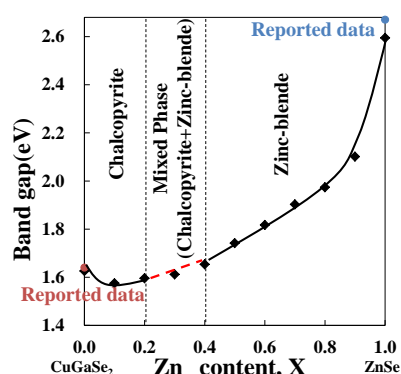
龍谷大学 理工学部 / 山田悠斗、竹井康二、前田毅、和田隆博

Ryukoku University / Y. Yamada, K. Takei, T. Maeda, and T. Wada

**【緒言】** Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>(CIGSe)固溶体は、高効率薄膜太陽電池の光吸収層として最も有望な材料として知られている。近年、パナソニックと産総研の共同研究グループはタンデム型太陽電池のトップセルとして、Zn<sub>2x</sub>(CuIn)<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>(ZCISE)太陽電池を試作して 4.4 %の変換効率を達成した[1]。我々は Zn<sub>2x</sub>(CuIn)<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>(ZCISE)を合成し、その結晶構造と光学的性質について報告した[2]。粉末のリートベルト解析および XAFS の解析結果から CuInSe<sub>2</sub>-ZnSe 系にはカルコパイライト相と閃亜鉛鉱相の間に二相混合領域が存在し、CuInSe<sub>2</sub> のバンドギャップは Zn の固溶に伴い大きくボーイングし、1.0eV から 2.60eV まで増加した。また、最近パナソニックと産総研の共同研究グループは ZCISE の In を Ga に置き換えた Zn<sub>2x</sub>(CuGa)<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>(ZCGSe)は異相の形成を抑制しながらワイドバンドギャップ化するのに適していると提案した[3]。本研究では、Zn<sub>2x</sub>(CuGa)<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> 系粉末試料(0.0 ≤ X ≤ 1.0)を合成し、その結晶構造と光学的性質について評価した。

**【実験方法】** Zn<sub>2x</sub>(CuGa)<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> の化学量論比になるように Zn, Cu, Ga, Se を所定量秤量し、遊星ボールミルで 800 rpm・20 分の条件で粉砕・混合した。得られた混合物は N<sub>2</sub> 雰囲気中で 600 °C で 30 分間焼成した。合成した ZCGSe 粉末を X 線回折で相を同定し、リートベルト法により結晶構造の精密化を行った。次に、粉末の拡散反射スペクトルを測定し、ZCGSe 系試料のバンドギャップを決定した。

**【結果】** X 線回折から ZCGSe が合成できたことを確認した。各試料についてカルコパイライト型構造および閃亜鉛鉱型構造の両方を基本構造にしてリートベルト解析を行った。図 1 にカルコパイライト型構造を基本構造としたときの ZCGSe の格子定数 *a* および *c*/2 を示す。0.0 ≤ X ≤ 1.0 の範囲において Zn 含有量の変化に対して格子定数 *a* は大きく変化しないのに対し、*c*/2 は直線的に増加した。0.2 ≤ X ≤ 0.4 の範囲において格子定数 *c*/2 が不連続に大きく変化しており、0.4 ≤ X において *a* と *c*/2 の値がほぼ一致した。これらの結果から、0.0 ≤ X ≤ 0.2 の範囲ではカルコパイライト相、0.2 < X < 0.4 の範囲はカルコパイライト相と閃亜鉛鉱相の混合相、0.4 ≤ X では閃亜鉛鉱相であると結論づけた。図 2 に ZCGSe 試料のバンドギャップを示す。ZCISE の場合と同様に、ZCGSe のバンドギャップは直線的に変化せず Zn の増加とともに大きくボーイングし、1.63eV (X=0.0, CuGaSe<sub>2</sub>)から 2.60 eV (X=1.0, ZnSe)まで変化した。

図 1 Lattice constants of Zn<sub>2x</sub>(CuGa)<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>[Chalcopyrite].図 2 Band gap energy of Zn<sub>2x</sub>(CuGa)<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>.[1] T. Yamamoto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 10NC06 (2012).[2] K. Takei *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FW07 (2014).

[3] 山本輝明, 根上卓之, 松原浩司, 仁木栄, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会予稿集. 18a-D7-10.

## Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Solar Cells Using Spray Pyrolysis Method

T. H. Nguyen, W. Septina, Shigeru Ikeda, Takashi Harada, Michio Matsumura

Research Center for Solar Energy Chemistry, Osaka University, 1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) is a promising material for the absorber layer of thin film solar cells because it has optimum band gap energy of 1.5 eV and a high absorption coefficient of more than  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Moreover, it is made of non-toxic and earth abundant elements, which reduces the environmental impacts and cost of products. For fabricating CZTS thin films, it should be fairly advantageous that reliable and efficient solar cells based on the CIS absorber are prepared by non-vacuum processes. Among a variety of non-vacuum processes, spray pyrolysis is an attractive method because of its easiness to deposit the CIS film in a large area. Besides, composition of the films could be controlled effectively by varying concentration of constituents in spray solution: as a result, films with wide range of compositions can be prepared, unlike in any other deposition processes [1]. These characteristic features motivated us to develop a fabrication process of the CZTS thin film by the spray pyrolysis method, while only few works have focused on fabricating CZTS solar cells using the spray pyrolysis method in the literature. In this study, we attempted to fabricate efficient CZTS-based solar cells specifically focusing on controlling the grain size of the CZTS film.

An aqueous solution containing  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ , thiourea was sprayed using an  $\text{N}_2$  carrier. Deposition of the precursor film was performed on a Mo-coated glass (Mo/glass) substrate by using an atomizer. Thus-obtained precursor film composed from aggregates of fine particles was placed with elemental sulfur in an evacuated borosilicate glass ampule and annealed at 550-600 °C to facilitate crystallization. For the evaluation of solar cell properties, thus-obtained CZTS films were processed to complete with an Al:ZnO/i-ZnO/CdS/CZTS/Mo/glass structure. The CdS buffer layer was deposited by a chemical bath deposition (CBD). Then an intrinsic ZnO (i-ZnO) layer and a transparent conductive oxide (TCO) layer of Al-doped ZnO (Al:ZnO) were deposited on the CdS surface by radio-frequency (RF)-magnetron sputtering. Current density-voltage (J-V) characteristics under simulated AM1.5 irradiation ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) were measured with a Bunkoh-Keiki CEP-015 photovoltaic measurement system.

The X-ray diffraction (XRD) pattern of the precursor film showed almost no reflection except for reflections of the Mo substrate, suggesting its amorphous nature. On the other hand, when the precursor film was annealed in a sealed glass ampoule containing sulfur vapor, resulting films showed typical diffraction peaks assignable to the kesterite CZTS crystal without showing other appreciable reflections. Relatively intense and sharp peaks observed on the film annealed at high temperature (600 °C) indicates a high degree of crystalline nature of the film. In fact, morphological analyses of these annealed films by using scanning electron microscopy (SEM) indicated that the angular-shaped CZTS grain became larger upon increase in the annealing temperature. In addition, chemical compositions of these annealed films determined by energy dispersive X-ray (EDX) analyses indicated that they were almost the same: all of the films were Cu-poor (Cu content = 0.24) and Zn-rich relative to Sn (Zn/Sn = 1.29) when compared to their stoichiometric ratios (i.e., Cu content = 0.25 and Zn/Sn = 1). As reported in the literature, such Cu-poor and Zn-rich compositions have been shown to have superior photovoltaic performance [2].

As expected from the above structural analyses, the cell made from the high-temperature-annealed CZTS film exhibited better solar cell property than the devices fabricated from the CZTS films annealed at relatively low temperatures. As shown in Fig. 1, the best result was obtained by using the CZTS film prepared by annealing the precursor film at 600 °C in 30 min, with a maximum conversion efficiency of 5.79 %. In order to improve the conversion efficiency, further efficient control of morphologies as well as electric properties of the annealed films are now in progress.

1. S. Ikeda, M. Nonogaki, W. Septina, G. Gunawan, T. Harada, M. Matsumura, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 1849-1854.
2. M. Espindola Rodriguez, M. Placidi, O. Vigil Galan, V. Izquierdo Roca, X. Fontane, A. Fairbrother, D. Sylla, E. Saucedo, A. Perez Rodriguez, *Thin Solid Films* 535 (2013) 67-72.

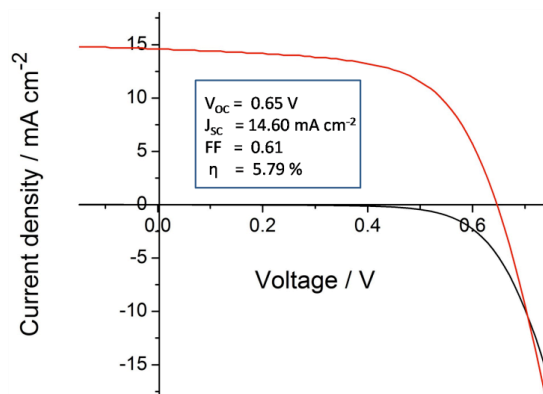


Fig. 1 J-V characteristics of CZTS solar cell made from CZTS thin film after annealing at 600 °C in 30 min.

## Research on the optoelectrical property of electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells

Feng Jiang\*, Shigeru Ikeda, Takashi Harada, Michio Matsumura

Research Center for Solar Energy Chemistry, Osaka University, 1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan \* E-Mail: [fyjiangfeng@gmail.com](mailto:fyjiangfeng@gmail.com)

Kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) is a promising material for the application of solar light absorbers in thin film photovoltaic modules because of its earth abundant components and high solar light absorption coefficient. There are a lot of preparation methods of CZTS thin films and devices have already been reported so far. Among of them, electrodeposition is considered as a good way for the fabrication of CZTS photovoltaic devices due to its cost effective and environmental friendly advantages. To date, electrodeposition technical for CZTS thin films has been well studied because of its merits of low equipment cost and negligible waste of chemicals with utilization efficiencies close to 100%. Recently, Ahmed et al. found a significant improvement in photovoltaic performance of CZTS solar cells by utilization of a moderate preheat process for as electrodeposited metallic stacks: finally, a CZTS-based solar cell exhibiting more than 7% conversion efficiency was obtained by sulfurization of the preheated precursor in a short period. Although the primary factor of the preheating effect has not yet been revealed in a preliminary study, these results motivated us to find truths or the relationship between high efficiency photovoltaic performance and structure, morphology as well as element distribution transformation in precursors/CZTS absorbers. Interestingly, we obtained some good information and found several interesting and excited scientific tendency for the fabrication of highly efficient CZTS thin film solar cells. As a result, all of the photovoltaic parameters significantly increased with increase in preheating duration; one of the solar devices based on the CZTS films derived from the metallic precursor preheated for 150 min gave the best conversion efficiency of 8%. To our knowledge, this is the highest reported efficiency of electrodeposited CZTS-based solar cells so far.

# 電子線照射による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 太陽電池のセル特性への影響

## Effects of electron irradiation on the optical and electrical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells

東理大 理工/総研<sup>1)</sup>, 長岡高等・電気電子システム工学科<sup>2)</sup>

○相原理<sup>1)</sup>、坂倉秀徳<sup>1)</sup>、片桐裕則<sup>2)</sup>、杉山睦<sup>1)</sup>

○S. Aihara, H. Sakakura, H. Katagiri and M. Sugiyama

Research Institute for Science and Technology /  
Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science<sup>1)</sup>,  
Nagaoka National collage of Technology<sup>2)</sup>

E-mail: optoelec@rs.noda.tus.ac.jp

### 1. はじめに

ケステライト型の結晶構造をもつ  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS)太陽電池は、安全・安価な材料から構成されており、光吸収層のバンドギャップが太陽電池に適した 1.4~1.6[eV]を有していることから、次世代の薄膜太陽電池として注目されている[1]。CZTS より古くから研究開発されている Si 太陽電池や  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) 太陽電池は、光照射、高温多湿、放射線照射などの環境による劣化機構について調査されており、実用化に対する長期安定性・信頼性の指標となっている。一方、CZTS 太陽電池の劣化・環境耐性に関する報告例は少ない。これまで我々は、放射線(アルファ線・ガンマ線・電子線・プロトン)照射時の CIGS 太陽電池やそれを構成する各薄膜への影響について調査してきた[2, 3]。本報告では、CZTS 太陽電池の劣化機構を調査し、変換効率低下の原因を解明し長期信頼性の向上を目指す第一歩として、CZTS 太陽電池に電子線照射を行い、セル特性などへの影響について調査した。

### 2. 実験方法

Mo/SLG 基板の上にスパッタ・硫化法で成長した CZTS 薄膜の上に CdS および ZnO:Al を堆積し CZTS 太陽電池を作製した。その後電子線を、照射エネルギーを 2[MeV]、照射量を  $1 \times 10^{15}[\text{cm}^{-2}]$  から  $2 \times 10^{17}[\text{cm}^{-2}]$  まで変化させ照射した。これらのセルに対し、電子線照射前後の電気化学インピーダンス法、フォトルミネッセンス法、J-V 測定を行い比較検討した。

### 3. 実験結果及び考察

CZTS 太陽電池の電子線照射量に対する開放電圧  $V_{OC}$ 、短絡電流密度  $J_{SC}$ 、発電効率  $\eta$  の照射前後における変化の割合を規格化して図 1 に示す。 $J_{SC}$  および  $\eta$  が  $10^{15}[\text{cm}^{-2}]$  程度のフルエンスから低下している。一方、 $V_{OC}$  に大きな変化はなかった。過去の Si 太陽電池の報告で照射量  $10^{14}[\text{cm}^{-2}]$  程度から  $J_{SC}$  および  $\eta$  が低下[4]した事と比較すると、CZTS 太陽電池は電子線照射に対して少なくとも Si 太陽電池の 10 倍の耐久性があることが示唆される。また、 $V_{OC}$  の変化が無く  $J_{SC}$  のみ低下していく傾向があることから、現状では CZTS バルク部の結晶品質が低いため、pn 界面よりバルク部が先に劣化する傾向にあることが示唆される。

#### 謝辞

本研究は、原子力機構施設利用共同研究として行われた。本研究の一部は、東京理科大学総合研究機構太陽光発電研究部門、およびグリーン&セーフティー研究センターの援助を受けた。

#### 参考文献

- [1] H. Katagiri *et al.*, TSF **517** (2009) 2456.
- [2] M. Sugiyama *et al.*, JJAP **49** (2010) 042302.
- [3] Y. Hirose *et al.*, TSF **519** (2011) 7321.
- [4] M. Yamaguchi *et al.*, JJAP **35** (1996) 3919.

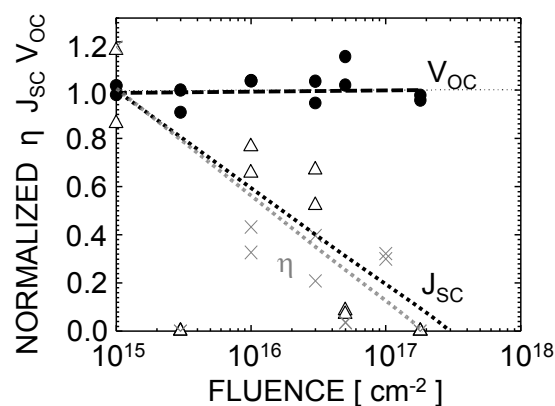


図 1 CZTS 太陽電池セル特性の電子線照射量依存性

## Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 太陽電池における裏面電極と光吸収層の密着性評価 Evaluation of interface adhesion between absorber and Mo back contact in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cell

立命館大学 ○芦田 直輝, 森田 啓介, 廣庭 大輔, 峯元 高志  
Ritsumeikan University ○Naoki Ashida, Keisuke Morita, Daisuke Hironiwa  
and Takashi Minemoto E-mail: [ro0010hp@ed.ritsumei.ac.jp](mailto:ro0010hp@ed.ritsumei.ac.jp)

### 【はじめに】

現在 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 太陽電池は 20%以上の高効率を達成している<sup>[1]</sup>。しかし、構成元素にレアメタルである In,Se を用いるため、将来 TW 級に生産規模が拡大された場合、安定供給の面が懸念されている。そこで注目されているのが Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 太陽電池である。Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) 材料は、In,Se などのレアメタルを用いない上、吸収係数が 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> 程度と高く<sup>[2]</sup>、また禁制帯幅も太陽電池の理想的な値に近い<sup>[2]</sup>、次世代太陽電池の光吸収層として期待されている。しかし、本研究では CZTS 上に CdS 堆積後、CZTS/Mo 界面で剥離することを問題視している。そこで異なる条件で成膜した Mo 薄膜上に、CZTS 薄膜を成膜することで、CZTS/Mo 界面の剥離防止を試みた。

### 【実験内容】

本研究では異なる条件で成膜した Mo 薄膜上に CZTS 薄膜を形成させた後、CdS 堆積後の CZTS/Mo 界面の密着性について評価した。Mo 薄膜の成膜には RF マグネトロンスパッタリング法によって行った。Mo 薄膜の成膜において、スパッタリング時の圧力(W.P)を 1.1, 5, 9 (Pa)に変化させた。このとき時間を調整して膜厚を 0.8 μm とした。CZTS 薄膜は、Mo/SLG 上に、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて Cu、ZnS、SnS<sub>2</sub> の 3 積層前駆体を堆積させ、Ar + H<sub>2</sub>S ガス (H<sub>2</sub>S/(H<sub>2</sub>S+Ar) = 5%) を用いて硫化することにより形成した。前駆体の積層順は Cu/SnS<sub>2</sub>/ZnS とし、それぞれの膜厚を調整することで、CZTS 薄膜の組成制御を行った。Mo, CZTS 薄膜の評価には、Scanning Electron Microscope (SEM)、Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)、Time resolved Photoluminescence (TR-PL)を用いた。その後、CdS を化学析出法によって、CZTS 上に堆積させ、その際の剥離の有無は光学顕微鏡を用いて評価した。

### 【結果と考察】

図 1 では SLG 上に W.P. = 1.1, 9.0 (Pa)で成膜した Mo の表面 SEM 像を示す。図 1 より W.P. = 1.1, 9.0Pa 比較すると、W.P. = 1.1Pa の方が結晶サイズは大きいことがわかる。本実験では、W.P.が高くなるに伴い、結晶サイズが増大する傾向を確認した。また、W.P.が高くなるに伴い、抵抗率が高くなることがわかった。図 2 に CdS 堆積後の光学顕微鏡で撮影した画像を示す。Zn/Sn 比が 0.9 の場合 (A)、Mo の W.P.に関わらず、CZTS/Mo 界面での剥離が確認された。それに対し、Zn/Sn 比が 1.3 の場合(B)、W.P. = 9.0Pa において、剥離が確認されなかった。また EDS の評価によって、Zn/Sn が高くなるに伴い、裏面側に ZnS の偏積が確認された。以上より、Mo 成膜時の W.P.、CZTS 薄膜の Zn/Sn 比を高くすることにより、CZTS/Mo 界面の剥離は抑制されることがわかった。

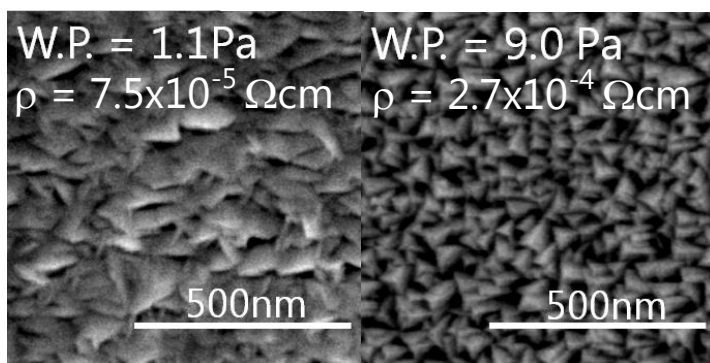


図 1.異なる W.P.で成膜した Mo 薄膜の SEM

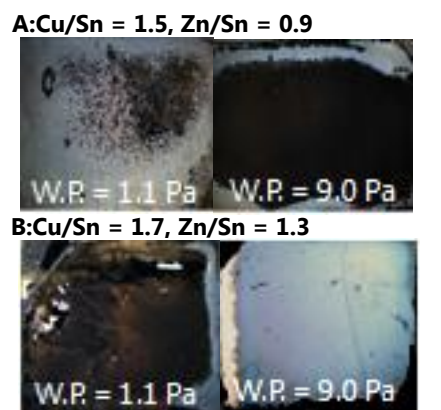


図 2.光学顕微鏡による剥離の有無の確認

[1] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann and M. Powalla, Phys. Status Solidi RRL 8, **219** (2014).

[2] K. Ito, T. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys., 2094, **27** (1988).



## PLD 法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の堆積および評価

### Deposition and study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by pulse laser deposition

千葉工大<sup>1</sup>, 大阪大院工<sup>2</sup>, 渡辺裕介<sup>1</sup>, 三浦宏紀<sup>1</sup>, 沈用球<sup>2</sup>, 脇田和樹<sup>1</sup>

Chiba Institute of Technology<sup>1</sup>, Osaka Prefecture University<sup>2</sup>,

○Yusuke Watanabe<sup>1</sup>, Hiroki Miura<sup>1</sup>, Yong-Gu Shim<sup>2</sup>, and Kazuki Wakita<sup>1</sup>

E メール: s1372046JG@s.chibakoudai.jp

#### 1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) は, その構成元素に希少元素, 有毒元素を含まず, 約 1.5 eV のバンドギャップと約  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  の光吸収係数を有するため, 次世代太陽電池材料として注目されている. しかし, 現状変換効率は 8.4% 程<sup>[1]</sup>であり, より高い効率を得るため, 高品質な薄膜を作製する必要がある. 本研究では高品質薄膜の作製を目指し, CZTS バルク多結晶 (ターゲット) の成長及び, これを利用した PLD(Pulse laser deposition)法による薄膜作製までを一貫して行い, 作製条件の最適化について検討した.

#### 2. 実験方法

##### 2.1 CZTS バルク多結晶の成長

CZTS バルク多結晶は固相法によって作製し, 純度 5N の Cu, Zn, S の粉末原料と 4N の Sn の粉末原料を使用した. 本研究では, 結晶成長時の加熱時間 (加熱温度 950 °C 一定, 加熱時間 48 h, 72 h, 96 h) について検討した.

##### 2.2 PLD 法による CZTS 薄膜作製

CZTS 薄膜の作製には本研究で作製した CZTS 多結晶をターゲットとして用いて, PLD 法によってソーダライムガラス基板上に成膜した. 本研究では薄膜作製時のレーザー密度について検討した.

#### 3. 実験結果

Fig. 1 に CZTS バルク多結晶の XRD パターンを示す. 図のように 96 h まで加熱時間を増加すると CZTS 多結晶の異相がほとんど消滅した. 以上のことから, CZTS 多結晶の成長において作製条件 950 °C, 96h で成長させることにより, 高純度な CZTS 多結晶を作製できることがわかる.

Fig. 2 に CZTS 薄膜の XRD パターンを示す. 図のようにレーザー密度を  $0.8 \text{ J/cm}^2$  から  $0.5 \text{ J/cm}^2$  まで減少させることにより CZTS 薄膜の異相が減少した. 以上のことから, PLD 法による CZTS 薄膜の作製においてレーザー密度  $0.5 \text{ J/cm}^2$  で成長させ

ることにより, 異相の少ない CZTS 薄膜が作製できることがわかる. また, ラマン散乱, SEM 画像, ホール効果についての測定結果もポスターで報告する.

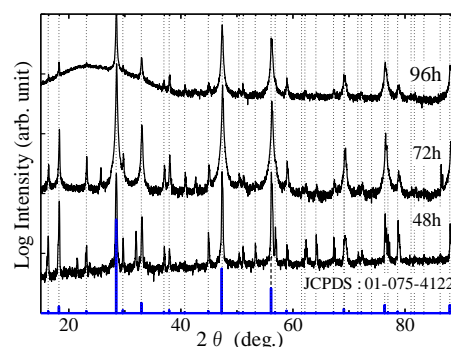


Fig. 1. XRD patterns of CZTS polycrystals grown for 48, 72, and 96 h at 980 °C.

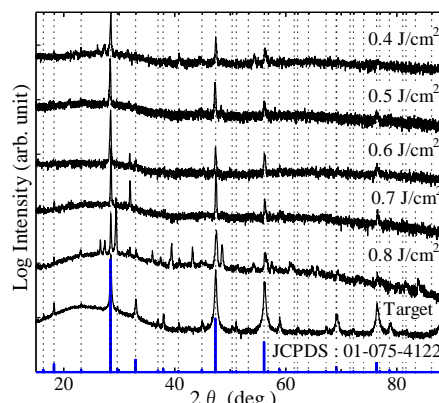


Fig. 2. XRD patterns of CZTS thin films deposited for 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, and  $0.8 \text{ J/cm}^2$  at 5 h.

#### 謝辞

本研究の一部は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (平成 25~29 年度 No.S1311004) の支援を受けて実施された.

#### 参考文献

[1] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey, and S. Guha, Prog. Photovolt: Res. Appl. **21** (2013) 72.

## 硫化成長した $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 薄膜における Cu/Sn 組成比の与える影響

The Influence of Composition Ratio in Growth of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  Thin Films by Sulfurization

東京理科大学 総研/理工

°史 冠男, 佐藤 宗一, 鷲見 浩貴, 杉山 睦

Research Institute for Science and Technology / Faculty of Science and Technology,  
Tokyo University of Science

°G. Shi, S. Sato, H. Sumi, and M. Sugiyama

E-mail: optoelec@rs.noda.tus.ac.jp

**【はじめに】** 近年、 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)に代わる太陽電池の光吸収層材料として、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (CTS)などの材料が注目されている。CTS 太陽電池は 3.73%の発電効率が報告されており[1]、Cu と Sn の組成比によって薄膜の電気特性と発電効率が変化することが知られている。しかし、組成比による薄膜の表面状態や電気特性への影響に関する報告は少ない。我々は、CTS 太陽電池の高効率化に向けて、Cu と Sn の組成比が CTS 薄膜の表面状態に与える影響を検討した。

**【実験方法】** DC スパッタ法によりソーダライムガラス上に Cu-Sn プレカーサを堆積した。Cu および Sn ターゲットの DC 出力を調整することにより、Cu と Sn の組成を制御した。その後、Cu-Sn プレカーサを S 雰囲気中で加熱し硫化を行った。硫化した薄膜は SEM、EDX 及び XRD を用いて評価した。

**【結果及び考察】** 図 1 に各硫化温度による薄膜の表面 SEM 画像を示す。硫化温度を増加させるとグレインが大きくなったが、同時にボイドの多い膜となった。また Cu と Sn の比率が 2.0 に近くなると膜の均一性が良くなったが、異相が多く見られるようになった。これらの原因は主として Sn の再蒸発によるものと思われる。そこで、図 2 に示すような二段階硫化を行うことで、Sn の再蒸発を抑えながら、高密度で大きなグレインが形成できるようにした。当日は、Cu と Sn の比率が薄膜に与える影響と二段階硫化法の結果について報告する。

**【謝辞】** 本研究の一部は東京理科大学 総合研究機構先端デバイス研究部門、太陽光発電研究部門、及びグリーン&セーフティー研究センターの援助を受けた。

**【参考文献】** [1] A. Kanai *et al.*, EU-PVSEC 3DV 2.17.

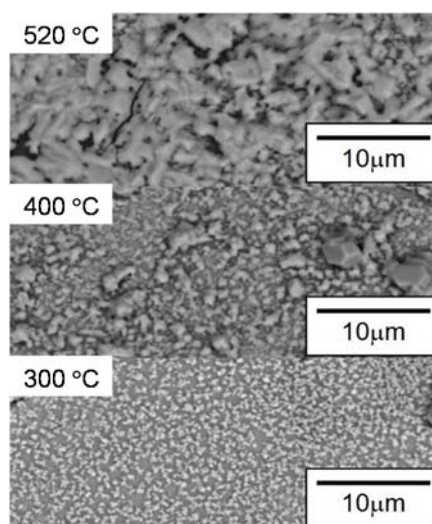


図 1. CTS 薄膜の表面 SEM 像

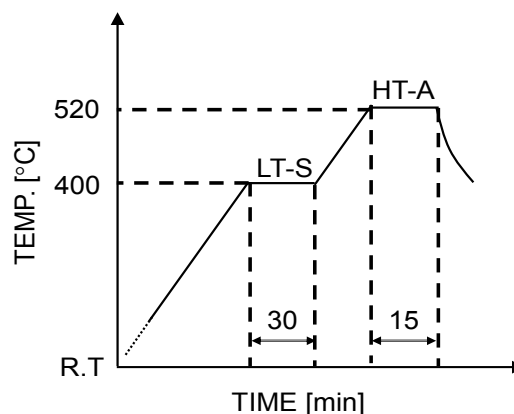


図 2. 二段階硫化の製膜シーケンス

## Sn 蒸気輸送法を用いた $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 光吸収層の作製と評価

### Fabrication and characterization of $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ absorbers using Sn vapor transport method.

立命館大 植垣 光\*, 小阪 貴一, 廣庭 大輔, 唐 澤国, 峯元 高志

Ritsumeikan University H. Uegaki\*, K. Kosaka, D. Hironiwa, Z. Tang and T. Minemoto

E-mail: ro0011ip@ed.ritsumei.ac.jp

**【はじめに】**  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (CTS)は、地殻中に豊富に存在する元素で構成されている。現在報告されている CTS 太陽電池の最高変換効率は 3.7%であり、その際の禁制帯幅は 1.0 eV である。<sup>[1]</sup> 多接合型太陽電池のボトムセルとしては、禁制帯幅の小さい材料が必要とされ、CTS はその候補としてあげられる。Cu-Sn 前駆体を硫化水素雰囲気下で熱処理し CTS を作製した場合、膜中にボイドができてしまうという問題点がある。この原因は反応過程での Sn 硫化物の再蒸発である。本実験では、硫化中に SnS を供給することで、ボイドのない CTS 光吸収層の作製に取り組んだ。

**【実験内容】** CTS 太陽電池の構造は、Al/ZnO:Al(AZO)/ZnO/CdS/CTS/Mo/ソーダライムガラス(SLG)とした。まず SLG 上に形成された Mo の上に、電子ビーム蒸着法により Cu-Sn 前駆体を形成した。この作製した前駆体を、3ゾーン管状炉を使用し S と SnS と共に熱処理することで硫化を行い、CTS 光吸収層を作製する。硫化時には、上流に S 粉末、中心に SnS 粉末、下流に前駆体を設置し、S 粉末の温度を 215°C、SnS 粉末の温度( $T_{\text{SnS}}$ )を 565°C と 765°C の 2 条件、Cu-Sn 前駆体の温度を 565°C としている。作製した CTS 光吸収層は、微小角入射 X 線回折(GI-XRD)を用いて評価した。太陽電池を作製する際、まず CTS 光吸収層に KCN エッチングを施し、化学析出法によってバッファ層となる CdS を形成し、RF マグネトロンスパッタリング法によって、窓層として ZnO を、透明導電膜として AZO を順に形成した。最後に、Al 電極を抵抗加熱蒸着法によって形成した。そして作製した CTS 太陽電池セルを、電流密度-電圧特性(J-V)を用いて評価を行い、それぞれの条件における特性評価を行った。

**【結果と考察】** 図 1 にそれぞれの硫化条件で作製した CTS 光吸収層の GI-XRD(X 線入射角=2.0°)の測定結果を示す。 $T_{\text{SnS}}$ : 565°C では、27°付近に CuS の異相が検出されているのに対して、 $T_{\text{SnS}}$ : 765°C では CuS は確認されていない。この理由としては、 $T_{\text{SnS}}$  の温度上昇により Sn の供給量が増加し、CuS と反応し CTS が形成されたため CuS が無くなったものと考えられる。次にそれぞれの硫化条件で作製した CTS 太陽電池の JV 特性を、図 2 に示す。 $T_{\text{SnS}}$ : 565°C では変換効率が得られなかったのに対して、 $T_{\text{SnS}}$ : 765°C では変換効率 0.8%を達成した。これは、Sn 供給量の増加に伴う異相の低減、結晶粒の増大の影響によるものだと考えられる。

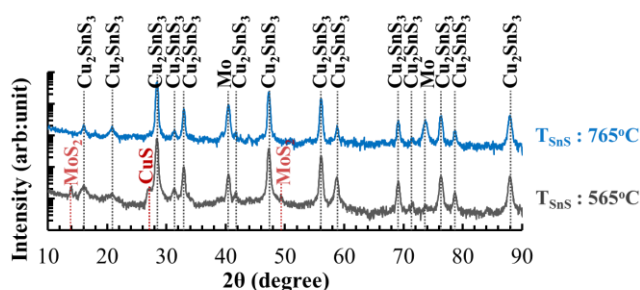


図 1. GI-XRD( $\omega=2.0^\circ$ ) ( $T_{\text{SnS}}$ : 565°C, 765°C)

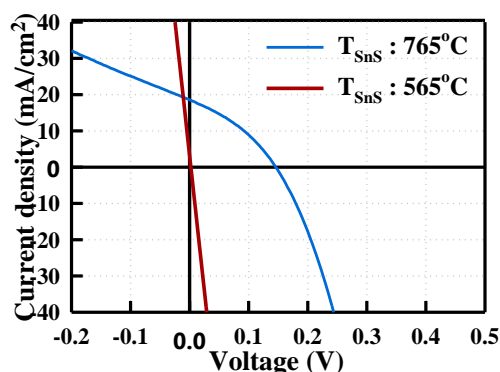


図 2. CTS 太陽電池の J-V 特性( $T_{\text{SnS}}$ : 565°C, 765°C)

## Bilayer phenomenon during fabrication of $\text{Cu}_2\text{SnS}(\text{Se})_3$ films and its impact on secondary phases in resulting films

Z. Tang<sup>1\*</sup>, Y. Nukui<sup>2</sup>, K. Kosaka<sup>2</sup>, H. Uegaki<sup>2</sup>, J. Chantana<sup>2</sup> and T. Minemoto<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ritsumeikan Global Innovation Research Organization, Ritsumeikan University, Japan

<sup>2</sup> College of Science and Engineering, Ritsumeikan University, Japan

To further decrease the cost of compound thin-film solar cells, semiconductors composed of earth abundant elements are encouraged to explore for photovoltaic application.  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS) and  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (CTSe) are intermediate phases during fabrication of rare metal free and promising absorber of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTSSe) for thin-film solar cells, and they are easily residual as secondary phases due to the narrow stable region for preparation of pure phase CZTSSe compounds, which is harmful to improve the open circuit voltage. Meanwhile, CTS and CTSe films are considered as candidates for bottom materials of tandem solar cell due to their suitable optical band gaps (around 0.8 and 1.0 eV) as well as high absorption coefficient of larger than  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Hence, to explore CTS and CTSe absorbers for thin film solar cells are necessary. The main problem for fabrication of CTS film is the evaporation of SnS, which results in the discrete film. For CTSe film, secondary phases of SnSe and  $\text{SnSe}_2$  are coexisted with CTSe phase independent of the Cu/Sn ratio in metallic precursors.

In this work, the reaction processes for formation of CTS and CTSe films were investigated by grazing incident X-ray diffraction (GIXRD) and scanning electron microscope (SEM) measurements. In both case, the bilayer features, i.e. Cu-related phases were located on the surface while Sn-related phases were located on the bottom, were observed at low temperature. Figure 1 (a) shows the cross-sectional SEM image for CTS film prepared under temperature of  $300^\circ\text{C}$ . It is clearly seen that bilayers are formed. To confirm the composition of every layer, the GIXRD measurement is performed, and relevant patterns are shown in Fig.1 (b). Similar phenomenon is observed in CTSe film prepared under  $400^\circ\text{C}$  (not shown here).

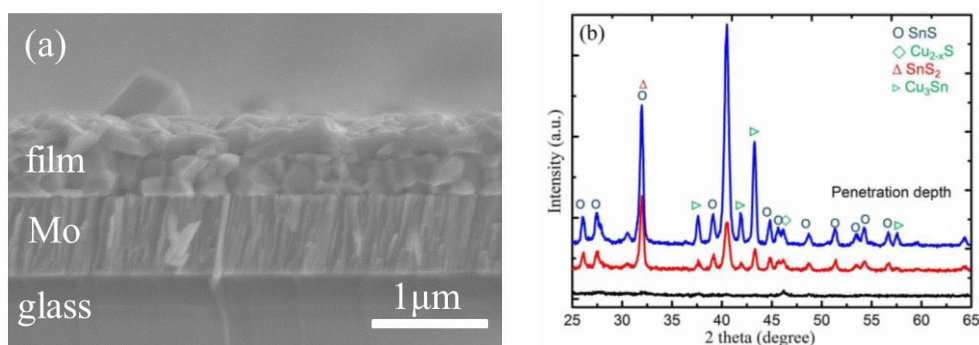


Fig. 1(a) Cross-sectional SEM image and (b) GIXRD patterns for CTS film fabricated under temperature of  $300^\circ\text{C}$ .

Further increasing the temperature, the CTS phase is formed at the interface of  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  and  $\text{SnS}_2$ . Owing to the evaporable property of SnS, the evaporation of SnS is simultaneously occurred with the creation of CTS, which results in discrete CTS film. For CTSe film,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  reacts with  $\text{SnSe}_2$  to form CTSe phase at the interface. The  $\text{SnSe}_2$  located on the bottom cannot react with  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  phase located near surface due to the weak diffusion ability of  $\text{SnSe}_2$ , which leads to the residual phases at the bottom of resulting film. Based on GIXRD and SEM results, the growth models (shown in Fig.2) for fabrication of CTS and CTSe films are proposed.

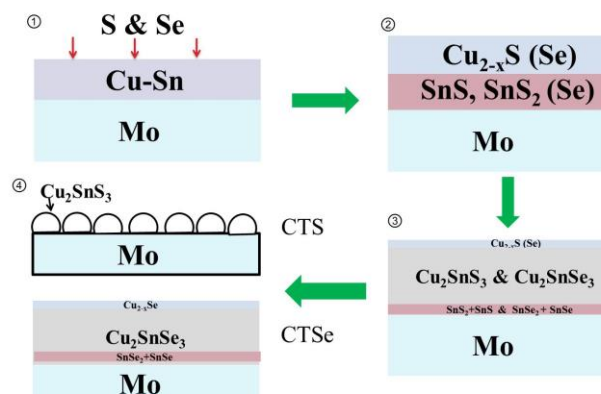


Fig. 2 Proposed growth model for fabrication of CTS and CTSe

\* Corresponding email: tangzg@fc.ritsumei.ac.jp



# 第一原理計算による $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 太陽電池材料の空格子欠陥の評価

## First-principle study of defect formation in a photovoltaic semiconductor $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$

H. Nishihara, T. Maeda, A. Shigemi, H. Sakakima and T. Wada/ Ryukoku University  
 龍谷大学理工 西原弘訓, 前田毅, 繁實章夫, 榎間博, 和田隆博

$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS) は  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) 合成時の不純物相として見出される化合物であるが、埋蔵量の少ない元素を含まないため新しい太陽電池材料として注目されている。結晶構造についていろいろ議論があったが、ZnS 型の四面体配位を基本構造とする歪んだ単斜晶系 (C1C1) の構造を持つことが明らかとなっている [1, 2]。Cu, Sn とも四面体的に 4 個の S に囲まれ、Cu は 2 種類、Sn は 1 種類、S は 3 種類 (3Cu と 1Sn と結合する 2 種類と、2Cu と 2Sn と結合する 1 種類) の非等価な位置がある。バンドギャップが 0.87eV と小さいため多接合型太陽電池のボトムセル用光吸収層材料として期待されている [1, 2]。ここでは第一原理計算により  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  中の空格子点欠陥の生成エネルギーやバンド構造の変化、空格子点の周りの原子の移動などを調べ、 $\text{CuInS}_2$  などと比較して議論することを目的とした。

計算法は文献 [3] で用いられた方法と同じで、密度汎関数理論に基づいた平面波基底擬ポテンシャル法第一原理計算プログラムである CASTEP を用いた (ver7.02, 交換相関項に対しては GGA-PBE 近似, 平面波のカットオフエネルギーは 500eV)。96 個の原子からなる 16  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  のスーパーセルを考え、結晶学的に不等価な 6 種類の原子を 1 個ずつ抜いて空格子欠陥を作り 95 個の原子からなるスーパーセルとし、全体の格子定数は固定して、空格子点の周りの最近接原子 4 個とさらにそれらに付く 3 個ずつの第 2 近接原子の合計 16 個の原子の変位を許して構造の最適化を行い、スーパーセルの全エネルギー  $E_t$  を求めた。たとえば Cu 空孔の生成エネルギーは、

$$E_F(V_{\text{Cu}}) = E_t(\text{Cu}_{31}\text{Sn}_{16}\text{S}_{48}) - E_t(\text{Cu}_{32}\text{Sn}_{16}\text{S}_{48}) + \mu_{\text{Cu}}$$

で求められる。ここで  $\mu_{\text{Cu}}$  は Cu の化学ポテンシャルで化学的環境により変化する。文献にしたがって Fig. 1 のような模式的 3 元系状態図を考え、平衡状態にある 1~5 の各点における各元素の化学ポテンシャルを求めて空孔の生成エネルギーを評価したところ Fig. 2 のような結果が得られた。Cu 空孔の生成エネルギーは Fig. 1 で Cu の頂点から遠く Cu 成分の少ない点 2, 3, 4 で低くなり、Sn 空孔の生成エネルギーは Cu より大きく空格子欠陥はできにくいと考えられるが、Sn の頂点から離れた点 2, 3 で低くなっている。S の空格子欠陥は同様に頂点 S から離れた点 1, 5 で低くなっている。これらの特徴は  $\text{CuInSe}_2$  における 3 元素の場合 [3] と似ている。この計算法では  $\text{Cu}_2\text{S}$  の生成エンタルピーが正となり不合理なので  $\text{Cu}_2\text{S}$  の全エネルギーは生成エンタルピーの実験値を用いて補正している。論文で報告されている  $\text{Cu}_{29}\text{S}_{16}$  を用いてより完全な第一原理計算に対する試みについても報告する。

結晶中に空格子欠陥ができるとその隙間を埋めるため周りの原子は空格子点に向かって移動するのが自然であると考えられ、 $\text{CuInSe}_2$  の場合そのような計算結果が得られているが、 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  において Cu が抜けた場合、周りの 4 個の S は概ね空格子点に近づくが、2 個の Sn と結合した S では遠ざかるという計算結果が得られた。これは Cu-S の結合より Sn-S の結合が強いためと考えられる。

Cu の空格子欠陥ができた場合のバンド構造は完全結晶の場合と比べて複雑となり、価電子バンド最高部のフェルミ準位の直上に若干の状態密度が現れ、アクセプター準位ができたものと考えられる。

- [1] T. Nomura, T. Maeda, K. Takei, M. Morihama and T. Wada, *Physica Statu Solidi C* **10** (2013) 1093.  
 [2] T. Nomura, T. Maeda, and T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 04CR08.  
 [3] T. Maeda, and T. Wada, *J. Phys. Chem. Solids. Phys.* **66** (2005) 1924.

Cu-S-Sn: 3元系状態図

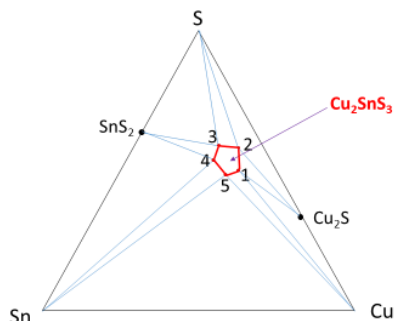


Fig.1. Schematic phase diagram of ternary Cu-Sn-S system.

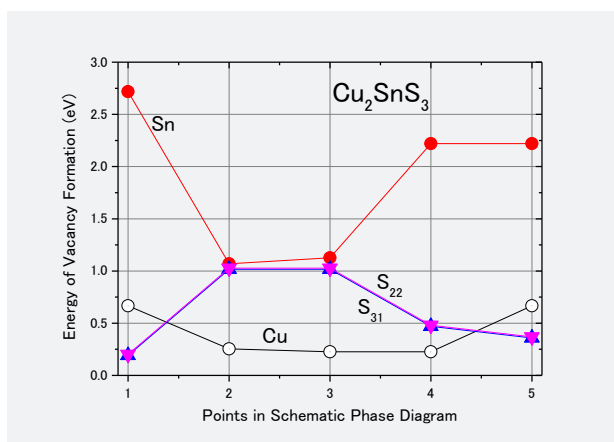


Fig.2. Calculated formation energies of Cu, Sn and S vacancies in  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  at 5 points in Fig.1.

## 熱処理が Tin(II) Sulfide 太陽電池とフォトルミネッセンス強度に与える影響について

Effect of annealing temperature on Tin(II) Sulfide solar cell performance and photoluminescence intensity

立命館大学 ○河野悠, 小谷侑士, 峯元高志

Ritsumeikan University ○Y. Kawano, Y. Kodani and T. Minemoto

Phone/Fax: 077-561-4836, E-mail: ro0000hh@ed.ritsumei.ac.jp

レアメタルを用いない太陽電池の光吸収材料として期待される、Tin(II) Sulfide (以下、SnS) 薄膜は 1.3eV[1] のバンドギャップをもつ p 型半導体であり、高い光吸収係数を持つ材料である。SnS 薄膜太陽電池における変換効率の報告例は最も高いもので 4.6% ( $J_{SC}=22.6 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC}=0.39 \text{ V}$ ,  $FF=0.53$ ) [2] が報告されている一方で、実用化を前提とした効率へ到達する為には、更なる研究が必要である。

本研究では、真空蒸着法にて SnS 膜(2000nm)を Mo 裏面電極(800nm)/SLG 基板上に堆積後、CdS バッファ層(50nm)、ZnO 窓層(100nm)、ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明導電膜(300nm)を堆積させ、窒素雰囲気下にて熱処理を加え、この熱処理がフォトルミネッセンス強度と太陽電池特性に与える影響の評価を行った。取り出し電極には蒸着した Al(250nm)を用いた。フォトルミネッセンスには 532nm の励起光を用い、2.08mW の強度にて常温でサンプルへ照射した。

今回の結果では、SnS 膜のみでは PL 発光が観察されなかったが、CdS バッファ層を堆積する事で PL 発光が観察された。このことは、SnS 表面での再結合が CdS バッファ層を堆積した事により抑制されたためであると考えている。また、観測された PL 発光強度は、熱処理温度により違いが観察された。今回の検討で得られた PL 発光強度のうち、最も高い強度が得られたのは 150°C にて熱処理を行った SnS 太陽電池であり、これは幾つかある熱処理条件の中で最も高い変換効率を示した SnS 太陽電池の熱処理条件と一致した。また、200°C 以上の熱処理を加えた SnS 太陽電池はその特性の低下が観察されたが、この傾向も PL 発光強度の傾向と一致した。これらの結果から、SnS 太陽電池においても、PL 発光強度と太陽電池特性の間に関係性があるものと考えられる。

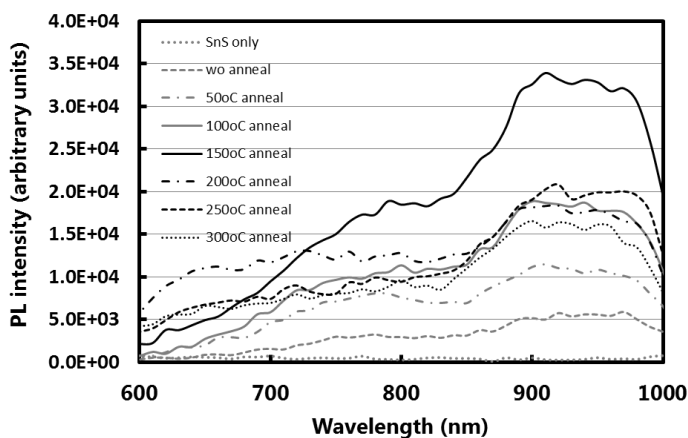


図1 熱処理による SnS 光吸収層の PL 発行強度の違い

### 参考文献

- [1] P. Sinsersuksakul, J. Heo, W. Noh, A. S. Hock, and R. G. Gordon, *Adv. Energy Mater.* **1** (2011) 1116.
- [2] P. Sinsersuksakul, L. Sun, S. W. Lee, H. H. Park, S. B. Kim, C. Yang and R. G. Gordon, *Adv. Energy Mater.* (2014) 1400496.



## 搬送昇華法を用いた SnS 光吸収層の作製と評価

### Fabrication and evaluation of Tin(II) Sulfide thin film absorber deposited by trainsublimation method

立命館大学 ○小谷 侑士, 河野 悠, 峯元 高志

Ritsumeikan University ○Yuto Kodani, Yu Kawano, Takashi Minemoto

E-mail: ro0013xi@ed.ritsumei.ac.jp

**【はじめに】** 現在、薄膜太陽電池として注目されている Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>(CIGS)は、20%以上の変換効率が達成されているが、In や Se といったレアメタルを含んでいることから、将来 TW 級に生産規模が拡大した場合、材料の枯渇が懸念される。そこで、本研究ではレアメタルフリー且つ二元素でより低コスト化が望めることから SnS に注目した。SnS は太陽電池の光吸収層の材料として適した物性を持っており、理論変換効率 25%以上[1]である。しかし、現在本研究室での蒸着法で作製した SnS 薄膜太陽電池の変換効率は約 2%と低い変換効率である。その一つの原因として、SnS powder(3N)に含まれる不純物(Fe,In,Pb etc)が原因であると考えられる。本研究では搬送昇華法を用いて、SnS 光吸収層の高純度化を試みた。また、基板温度を制御することで SnS 結晶粒径を増大させ Jsc を改善し変換効率を向上することを試みた。

**【実験内容】** SnS 薄膜太陽電池の構造は、Al/ZnO:Al(AZO)/ZnO/CdS/SnS/Mo/ソーダライムガラス (SLG)とした。はじめに、SLG 上に形成された Mo の上に、搬送昇華法により SnS 光吸収層を形成した。搬送昇華法の概略図を Fig.1 に示す。SnS powder を置いた Zone1 の温度を 615°C、均熱を保つことを目的とした Zone3 の温度を 315°C に固定し、Mo/SLG 基板を置く Zone2 の温度を 335°C から 415°C まで 20°C 刻みで変化させ成膜した。その後、化学析出法によってバッファ層となる CdS を形成し、RF マグネトロンスパッタ法によって、窓層となる ZnO を、透明導電膜として AZO を順に形成した後、150°C のアニール処理(N<sub>2</sub>雰囲気)をランプ加熱装置にて施した。最後に、Al 電極を抵抗加熱蒸着法によって形成した。このとき、作製した太陽電池の受光部の面積は 0.12cm<sup>2</sup>である。それぞれの条件で作製した SnS 薄膜を、Scanning electron microscope(SEM)と X-ray diffraction(XRD)を用いて評価した。また、作製した SnS 薄膜太陽電池セルを、電流密度電圧特性(J-V)を用いて評価を行い、それぞれの基板温度が SnS 薄膜太陽電池セルに与える影響について検証した。

**【結果と考察】** SEM より、基板温度の増加に伴い結晶粒径の増大が確認された。XRD より、異相である SnS<sub>2</sub>、Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の確認はされず、基板温度の増加に伴い、半値幅の減少が確認できた。それぞれの基板温度で作製した J-V 特性を Fig.2 に示す。基板温度 395°C のとき最も高い変換効率 0.94%が達成された。基板温度上昇に伴う結晶粒径の増大により、SnS の光吸収帯にて光を十分に吸収することができたことから Jsc が向上し、これに伴い変換効率が向上したことが考えられる。今回の実験結果から、搬送昇華法という新たな方法で SnS 光吸収層を成膜しても本研究室での蒸着法で作製した SnS 薄膜太陽電池と同等のダイオード特性を示すことが分かった。

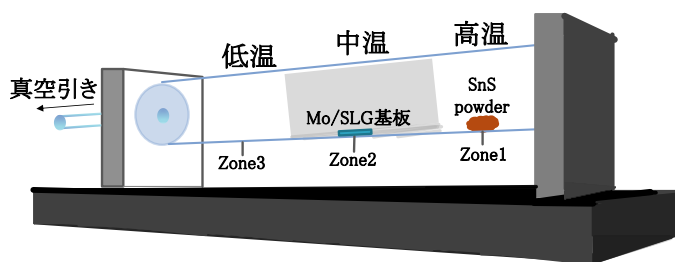


Fig.1 搬送昇華法 概略図

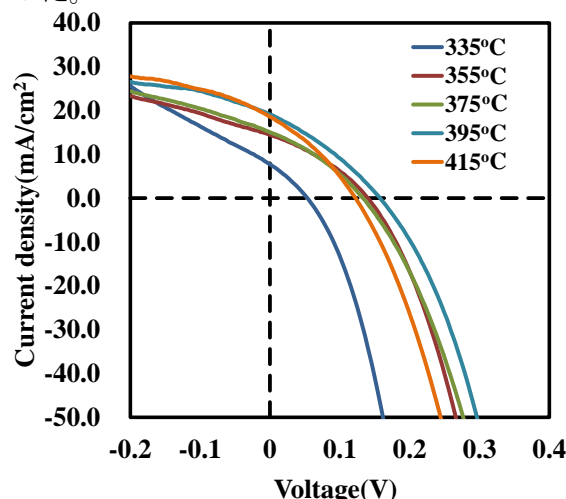


Fig.2 搬送昇華法を用いた SnS 太陽電池の J-V 特性

# グラフェン透明導電膜の薄膜太陽電池応用 Graphene Transparent Electrode for Thin-Film Solar Cell application

石川 亮佑 Ryouzuke Ishikawa<sup>1\*</sup>, 坪井 望 Nozomu Tsuboi<sup>1</sup>,  
黒川 康良 Yasuyoshi Kurokawa<sup>2</sup>, 宮島 晋介 Shinsuke Miyajima<sup>2</sup>, 小長井 誠 Makoto Konagai<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> 新潟大学 Niigata University,

<sup>2</sup> 東京工業大学 Tokyo Institute of Technology, <sup>3</sup> 日本科学技術振興機構 Japan Science and Technology Agency

## 1. はじめに

グラフェンは高いキャリア移動度と光透過率などの特性をもち、炭素のみで構成されるため元素戦略の観点からも新規透明導電膜材料として注目されている[1]。実際にグラフェン透明導電膜を有する薄膜シリコン太陽電池において高い開放電圧を示した。我々はこのグラフェン透明導電膜を電極に用いた薄膜化合物太陽電池 (CuInS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, SnS など) の試作に取り組んでいる。本研究では開放電圧に大きく影響を及ぼすグラフェン-光吸収層の界面状態について調べた。

## 2. 実験方法

熱化学気相堆積装置を用いて銅箔上にメタンを1000 °Cで熱分解してグラフェン膜を成膜した。次に成長したグラフェン膜を以下の手順でガラス基板上に転写した。スピンドーターによりグラフェン上にポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) 溶液(10 wt%)を4500 rpmで塗布し、過硫酸アンモニウム溶液(4 wt%)により銅箔をエッチング、除去した。このPMMA/グラフェン膜をソーダライムガラス基板上に転写した後に、PMMAをアセトンで除去することによってグラフェン透明導電膜を作製した。

対向ターゲット式反応性スパッタを用いて、グラフェン上にCuInS<sub>2</sub>薄膜を成膜した。基板温度は450 °C、背圧は10<sup>-6</sup> Torr程度、Ar分圧は4.2 mTorr、CS<sub>2</sub>ガス分圧は5mTorrとした。Cu及びInターゲット対前での基板停止時間比( $t_{Cu}:t_{In}$ )は3:4で成膜時間は2hとした。

CuInS<sub>2</sub>-グラフェン界面の電気特性は図1に示す接合評価素子を作製して電流-電圧特性を評価した。本研究ではオーミック電極として金ペーストを塗って測定を行った。

## 3. 結果と考察

走査型電子顕微鏡による観察の結果、2hのスパッタで約0.5 μmのCuInS<sub>2</sub>薄膜が密着性良く均一に成膜されていることが確認できた。

次にグラフェン上に成膜したCuInS<sub>2</sub>薄膜のX線回折(XRD)パターンを図2に示す。図2よりCuInS<sub>2</sub>(112)のXRDピークが支配的に現れていることから、グラフェン上に配向性の良いCuInS<sub>2</sub>薄膜が成長できたことがわかった。

CuInS<sub>2</sub>-グラフェン積層膜の電流-電圧特性を図3に示す。図3よりCuInS<sub>2</sub>-グラフェン界面状態はオーミック接触になっていることがわかり、CuInS<sub>2</sub>太陽電池セルの電極としての高いポテンシャルを示せた。現在、CuInS<sub>2</sub>-グラフェン界面状態のオーミック性の起源を理論と実験の両面から探求している。

## 4. 今後の展望

現在、グラフェンを電極に用いたCuInS<sub>2</sub>太陽電池セルの試作を進めているが、今後はセル作製条件の最適化を行い、グラフェン透明導電膜の有用性を示すとともに、様々な薄膜化合物太陽電池への応用を進めていきたい。

## 参考文献

[1]. Ishikawa *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 11PF01 (2012)

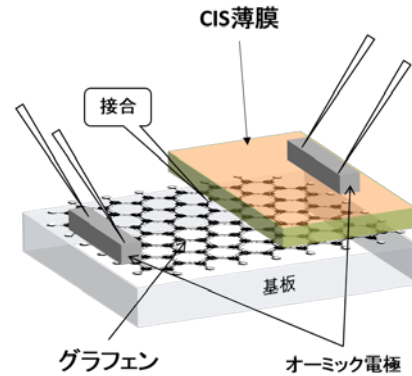


図1. 電流-電圧特性評価の概略図

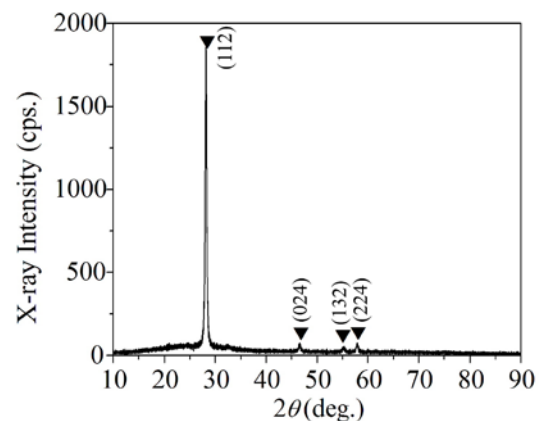


図2. グラフェン上に作製したCuInS<sub>2</sub>薄膜のXRDパターン▼はCuInS<sub>2</sub>のPDFデータ(PDF#47-1372)から同定した。

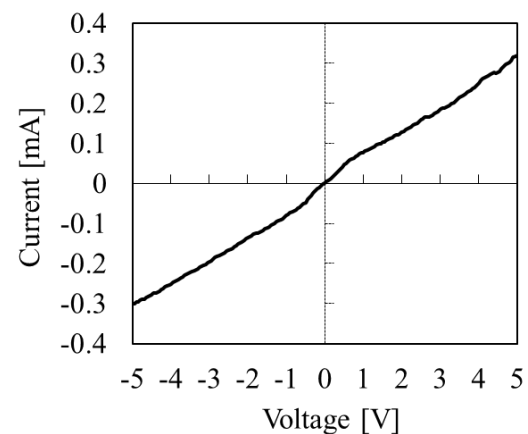


図3. CuInS<sub>2</sub>-グラフェン積層膜の電流-電圧特性

## 対向ターゲット式反応性直流スパッタ法による p 形 NiO 薄膜の作製と太陽電池応用

Preparation of transparent p-type NiO films by reactive-sputtering method using the facing target system and their application for thin film solar cells

古谷靖明<sup>(1)</sup>, 荒木涼一<sup>(1)</sup>, 野本隆宏<sup>(1)</sup>, 石川亮佑<sup>(1)</sup>, 岡本保<sup>(2)</sup>, 坪井望<sup>(1)</sup>

(1)新潟大学, (2)木更津工業高等専門学校

Yasuaki Furuya<sup>1</sup>, Ryouichi Araki<sup>1</sup>, Takahiro Nomoto<sup>1</sup>, Ryouyuke Ishikawa<sup>1</sup>, Tamotsu Okamoto<sup>2</sup> and Nozomu Tsuboi<sup>1</sup>

1. Niigata University, 2. Kisarazu National College of Technology

**1. はじめに** 透明導電性酸化物(TCO)は一般に n 形を有し、透明電極として広く応用されている。一方、p 形 TCO は、n 形 TCO に比べ導電性が劣っており、n 形 TCO との組合せによる透明エレクトロニクスへの応用に加え、太陽電池の p 形層側電極への応用等の観点から、その性能向上が興味深い。NiO において、RF マグネトロンスパッタ法による無添加[1]および Cu 添加薄膜[2]に加え、PLD 法による無添加および Ag 添加薄膜[3]でも p 形透明導電性を有することが報告されている。また、CdTe 太陽電池の p 形層側の裏面電極に、カーボン電極の代わりに p 形 BaCuSeF 薄膜を用いて約 3%の効率が報告された[4]。本研究では、磁性金属である Ni のスパッタが容易で、堆積薄膜への高エネルギー荷電粒子衝突ダメージの抑制が期待される対向ターゲット式反応性スパッタ法を用いて、無添加、Ag 添加及び Cu 添加 NiO 薄膜の作製を試みた。また、CdTe 太陽電池の裏面電極として NiO 薄膜の応用も試みた。

**2. 薄膜の作製** 無添加 NiO 薄膜は、O<sub>2</sub>100%または Ar+O<sub>2</sub>(2%)の反応性ガス 4mTorr において Ni 対向ターゲットを用いて、石英ガラス基板上に作製した。Ag 及び Cu 添加薄膜は、Ar+O<sub>2</sub>(2%)反応性ガス 4mTorr 中において Ni と不純物(Ag または Cu)の 2 組の対向ターゲット間で基板を往復運動させることにより、Ni と不純物を交互堆積させることにより作製した。基板温度は 30°C 及び 200°C、膜厚は 0.4~1.0µm とした。また、不純物(Ag または Cu)濃度は交互堆積時間比を制御することで 1~2%程度とした。また、glass/TTO/CdS/CdTe/NiO 構造の CdTe 太陽電池は、裏面電極として Cu 添加カーボン層の代わりに NiO 層を用いることを除き、参考文献[5]とほぼ同様な方法で作製した。

**3. 薄膜の評価結果と考察** 基板無加熱条件(~30°C)での無添加、Ag 添加及び Cu 添加 NiO 薄膜の X 線回折 (XRD) パターンをそれぞれ図 1(a)~(d)に示す。すべての薄膜で NiO に対応するピークのみが現れていることがわかる。無添加薄膜では O<sub>2</sub> ガス濃度低下により XRD ピーク強度が増加し、(111) 配向が支配的となる。一方、不純物添加により他の配向、特に (220) 配向が強まる傾向が観られ、Cu 添加ではピークの半値幅が狭くなっていることから、結晶性向上が示唆される。これらの薄膜の透過率スペクトル(図 2(a)~(d)の実線)の立ち上がりは NiO の基礎吸収端 310nm~340nm (3.6eV~4.0eV) [1]に対応している。ホール効果測定では、O<sub>2</sub>100%ガスでの無添加薄膜で 10Scm<sup>-1</sup>( $p$ : 10<sup>21</sup>cm<sup>-3</sup>,  $\mu$ :10<sup>-1</sup>m<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>), Ag 添加薄膜で 10<sup>1</sup>S/cm( $p$ :10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>,  $\mu$ :10<sup>-2</sup>cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)であったが、その他の薄膜では低導電性であった。基板温度 200°Cでの無添加、Ag 添加および Cu 添加 NiO 薄膜の XRD パターンを図 1(e)~(h)に示す。低基板温度の薄膜と比較すると、(111)配向がより支配的でピーク半値幅が減少していることから、基板温度上昇による結晶性の向上が示唆される。またこれら薄膜の透過率スペクトル(図 2(e)~(h)の破線)では、低基板温度の場合と比較して、NiO の基礎吸収端での立ち上がりがより鋭く、透明度も向上していることがわかる。なお、これら薄膜はすべて低導電性であった。以上の結果から、O<sub>2</sub> ガス濃度低下及び基板温度上昇が、結晶性及び透明度を向上させるものの、導電性低下を引起す傾向が明らかとなった。この事実は、欠陥濃度と導電性が密接に関連していることを示唆している。また、現段階において、アクセプタ候補不純物(Ag または Cu)添加は、結晶性及び透明度をやや低下させる傾向があるように思われるものの、低基板温度での Ag 添加により導電性向上が観られたことは興味深い。

比較的良好な導電性が得られた低基板温度での O<sub>2</sub> ガス濃度 100%での無添加薄膜と O<sub>2</sub> ガス濃度 2%での Ag 添加薄膜を裏面電極とした CdTe 太陽電池を作製したところ、それぞれ変換効率 6.4%(V<sub>oc</sub>:730mV, J<sub>sc</sub>:20mA, FF:45%)及び変換効率 1.7%(V<sub>oc</sub>:548mV, J<sub>sc</sub>:9.9mA, FF:32%)であった。この結果は、カーボン電極の場合の 15.3%[6]に比べて劣っているものの、太陽電池の p 形層側裏面電極としての p 形 NiO の高いポテンシャルを期待させる。

### 参考文献

- [1] H.Sato *et al.*: Thin Solid Films, **236**, 27, (1993).
- [2] Y.A.K.Reddy *et al.*: Mater. Express, **4**, 32, (2014).
- [3] 榎間ら: 2012 年秋季応物学術講演会, 14a-H7-5.
- [4] K. Yamamoto *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FX02, (2014).
- [5] T. Okamoto, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **52**, 102301, (2013).
- [6] T. Okamoto *et al.*: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **67**, 187, (2001).

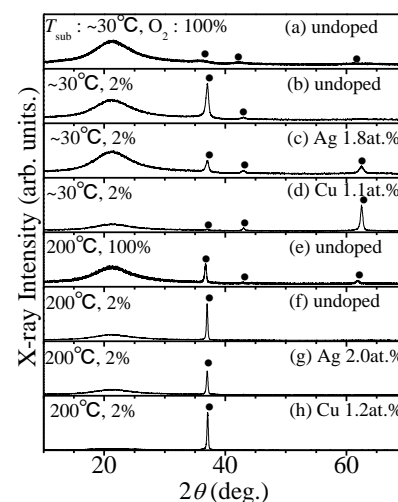


図 1. 基板温度と O<sub>2</sub> ガス濃度の異なる条件で作製した無添加、Ag 添加および Cu 添加 NiO 薄膜の典型的 XRD パターン。

●は NiO(#47-1049)の PDF データに対応していることを示す。

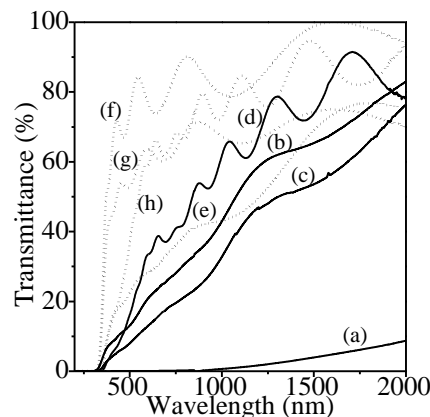


図 2. 図 1(a)~(h)と同じ無添加、Ag 添加及び Cu 添加 NiO 薄膜の典型的透過率スペクトル。なお、実線及び点線はそれぞれ基板温度~30°C及び 200°Cに対応している。

# RF リアクティブスパッタ堆積 NiO 薄膜への Li 添加による導電率制御と可視光透過型太陽電池の試作

Conductivity control by Li-doping during RF reactive sputtering deposition of NiO films  
and fabrication of a visible-light-transparent solar cell

東京理科大学 理工/総研, 東北大学 多元研\*

○前田亮, 中井洋志, 小笠原愛理, 川出大佑, 森山和真, 秩父重英\*, 杉山睦

Faculty of Science & Technology/RIST, Tokyo Univ. of Science and IMRAM, Tohoku Univ.

○R.Maeda, H.Nakai, A.Ogasawara, D.Kawade, K.Moriyama, S.F.Chichibu\*, and M.Sugiyama

E-mail: optoelec@rs.noda.tus.ac.jp

## 1. はじめに

NiO は、p 型導電性を示す禁制帯幅 3.7eV[1]の酸化物半導体であり、安価なワイドギャップ半導体材料として魅力的である。我々は、その特徴を生かした可視光透過型太陽電池の実現に向けて、RF スパッタ法による NiO 薄膜堆積を行ってきた[2,3]。しかしながら、不純物を添加しない透明性 NiO 薄膜はほぼ絶縁性であり、太陽電池の構成部品に用いた場合、直列抵抗が大きくなってしまふ。一方、キャリア密度を増加させるために酸素過剰供給下でスパッタ堆積した場合、透過率が低下してしまう[2]というトレードオフの関係にある。本研究では、高い可視光透過率とキャリア密度制御を両立させるため、Li 添加 NiO 薄膜のスパッタ堆積と、NiO:Li 薄膜を吸収層として用いた可視光透過型太陽電池の試作を行った。

## 2. 実験方法

ターゲットとして Ni 金属および Li 添加 NiO 焼結体を用い、RF リアクティブスパッタ法でソーダライムガラス(SLG)基板上に NiO 薄膜を堆積した。成長した薄膜の評価は、ホール測定、XRD 測定、光透過測定により行った。また、NiO 薄膜を用い、PEDOT:PSS / NiO / ZnO / IZO / SLG 可視光透過型太陽電池構造を形成し、 $J$ - $V$  測定及び QE 測定により太陽電池の特性を評価した。

## 3. 結果及び考察

堆積中の酸素混合比[ $f(O_2)=O_2/(Ar+O_2)$ ]を変化させ、NiO および NiO:Li を堆積した。 $f(O_2)$ の増加に伴い、キャリア密度が増加した。これは  $f(O_2)$ の増加に従ってキャリア源である Ni 空孔濃度が増加したためだと推測される。また、Li を添加することでもキャリア密度が増加している。これは Li が Ni を置換し、正孔が形成されたためと推測される。

図1に、試作した NiO 系太陽電池の  $J$ - $V$  特性を示す。光照射下においてわずかではあるが起電力が得られた。図2に、試作した太陽電池の QE 測定の結果を示す。試作した太陽電池は、主に紫外線を吸収して発電していることが確認された。

### 謝辞

本研究の一部は、笹川科学研究助成、倉田記念国立科学技術財団研究助成、物質・デバイス領域共同研究拠点、東京理科大学総合研究機構太陽光発電研究部門、及びグリーン&セーフティー研究センターの援助を受けた。

### 参考文献

- [1] D. Adler, *et al.*, PRB **2** (1970) 3112.  
[2] M. Warasawa, *et al.*, JJAP **52** (2013) 021102.  
[3] D. Kawade, *et al.*, JAP **116** (2014) 163108.

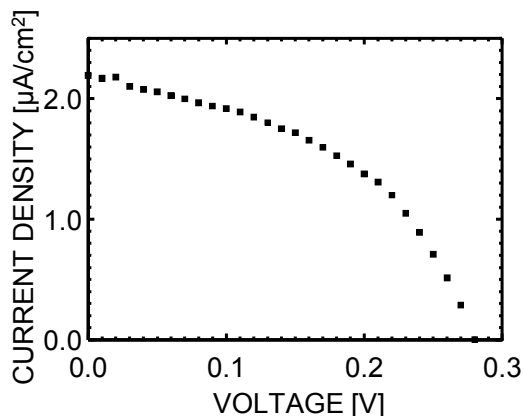


図 1 PEDOT:PSS/NiO:Li/ZnO/IZO/SLG 構造太陽電池の  $J$ - $V$  特性

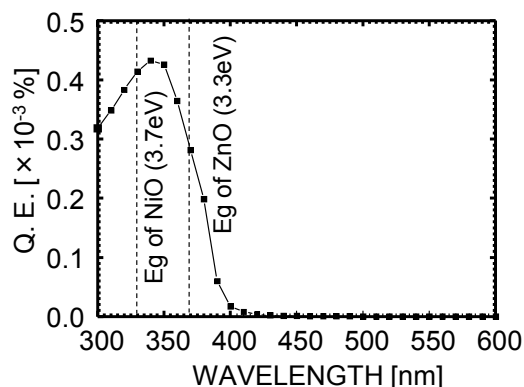


図 2 PEDOT:PSS/NiO:Li/ZnO/IZO/SLG 構造太陽電池の QE 特性

## PLD 法による p 型伝導を示し広い禁制帯幅を持つ BaCuSF 膜の作製と評価 Wide band gap and p-type conductive BaCuSF films Fabricated by Pulsed Laser Deposition

龍谷大学 理工学部 川邊 利幸、山本 貢一、榭間 博、和田 隆博

Ryukoku University / T. Kawabe, K. Yamamoto, H. Sakakima

木更津工業高等専門学校 小川 洋平、細野 藍響、岡本 保

Kisarazu National College of Technology / Y. Ogawa, A. Hosono, T. Okamoto

**【緒言】** p 型の透明導電膜はタンデム太陽電池などへの応用が期待されている。BaCuQF (Q=S, Se, Te)は広いバンドギャップを持ち、p 型伝導性を示すことから p 型の透明導電膜の有力な候補としてきた期待されている[1]。我々は、パルスレーザー蒸着(PLD)法を用いて BaCuSeF 膜を作製し、その光学特性や電気特性を評価してきた[2]。この BaCuSeF 膜を CdS/CdTe 太陽電池の裏面電極として適用したところ 3.18% の変換効率が得られた[3]。本研究では BaCuSeF の Se を S に置き換えた BaCuSF 薄膜を PLD 法によって形成し、その光学的特性や電気的特性を評価した。

**【実験】** BaCuSF セラミックターゲットは BaF<sub>2</sub>, BaCO<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>S の粉末を 1:1:1 の比で混合し、H<sub>2</sub>S 雰囲気中で 800°C、3h 焼成することにより作製した。このターゲットに波長 248 nm の KrF エキシマレーザーを照射することで BaCuSF 膜をホウケイ酸ガラス基板上に形成した。基板温度(T<sub>s</sub>)は 150°C~350°C の範囲で変化させた。結晶構造は X 線回折で評価し、光学特性は紫外-可視-近赤外分光法で、電気特性は van der Pauw 法で評価した。

**【結果】** PLD 法により蒸着した BaCuSF 薄膜の X 線回折図形は、明確な回折ピークが観察されなかった。図 1 に T<sub>s</sub> = 150°C から 350°C の基板温度で蒸着した BaCuSF 膜の透過率スペクトルを示す。可視光平均透過率は基板温度の上昇とともに高くなった。最も高い可視光平均透過率は T<sub>s</sub> = 350°C のときの 59% であり、禁制帯幅は 3.15 eV であった。表 1 にこれら BaCuSF 膜の電気特性を示した。全ての BaCuSF 膜は p 型電気伝導性を示した。最も高い電気伝導率は 30.4 S/cm で、T<sub>s</sub> = 150°C のときに得られた。それで、基板温度 200°C で形成した BaCuSF 膜を CdS/CdTe 太陽電池の裏面電極として適用したところ、変換効率 11.1% (V<sub>oc</sub> = 804 mV, J<sub>sc</sub> = 24.8 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0.55)が得られた。

[1] H. Yanagi *et al.*, J. Appl. Phys. **100**, 083705 (2006).

[2] S. Yamazoe, M. Yoshikawa, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 10NC40 (2012).

[3] K. Yamamoto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FX02 (2014).

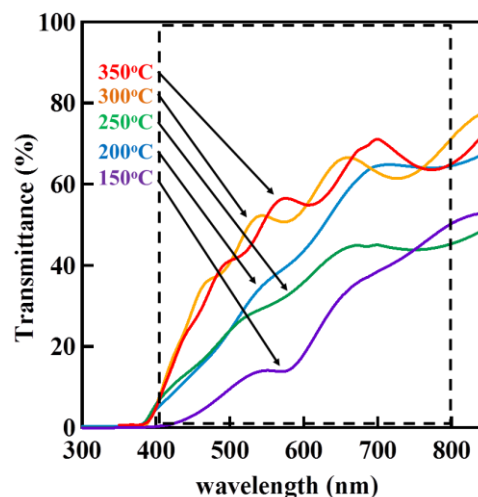


Fig. 1 Transmission spectra of BaCuSF films deposited at various substrate temperatures.

Table 1 Transport properties of BaCuSF films deposited at various substrate temperatures.

T <sub>s</sub> (°C)	キャリアタイプ	膜厚 (μm)	伝導率 (S/cm)	キャリア密度 (/cm <sup>3</sup> )	易動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)
350	p	0.88	$3.59 \times 10^{-2}$	$3.28 \times 10^{17}$	$6.84 \times 10^{-1}$
300	p	0.79	$9.86 \times 10^{-2}$	$5.53 \times 10^{18}$	$5.09 \times 10^{-2}$
250	p	0.70	1.75	$2.46 \times 10^{20}$	$4.40 \times 10^{-2}$
200	p	0.67	2.57	$5.45 \times 10^{18}$	$2.94 \times 10^0$
150	p	0.75	30.4	$1.62 \times 10^{20}$	$1.17 \times 10^0$



# Temperature dependence of polarized Raman spectra in TlInS<sub>2</sub>

## TlInS<sub>2</sub> における偏光ラマンスペクトラの温度依存性

Raul Paucar<sup>1</sup>, YongGu Shim<sup>2</sup>,

Kazuki Wakita<sup>1</sup>, Oktay Alekperov<sup>3</sup>, Nazim Mamedov<sup>3</sup>

Chiba Inst. of Tech.<sup>1</sup>, Osaka Pref. Univ.<sup>2</sup>, Azerbaijan Inst. of Phys.<sup>3</sup>

E-mail: [kazuki.wakita@it-chiba.ac.jp](mailto:kazuki.wakita@it-chiba.ac.jp)

TlInS<sub>2</sub> belongs to the group of ternary thallium dichalcogenides compounds with chemical formula TlMeX<sub>2</sub> (where Me = In or Ga, X = Se, S, or Te). They have both layered (TlInS<sub>2</sub>, TlGaS<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub>) and chain (TlInSe<sub>2</sub>, TlInTe<sub>2</sub>, TlGaTe<sub>2</sub>) structures [1]. These compounds attract particular interest due to high degree of anisotropy in their physical properties and potential applications in optoelectronics as well.

In this work, the polarized Raman spectra of layered TlInS<sub>2</sub> crystal is reported with the aid of Raman confocal microscope system. TlInS<sub>2</sub> single crystals were grown by Bridgman-Stockbarger method. The obtained crystals could easily be cleaved into plane-parallel plates perpendicular to the c-axis. The temperature of the sample placed in a special vibration-free cryostat was varied in the temperature range from 100 K to 300 K, which includes the succession of the phase transition in TlInS<sub>2</sub> (T<sub>c</sub> = 200 K, T<sub>i</sub> = 216 K). Crystallographic c-axis is set to be in z-direction. The Raman spectra of TlInS<sub>2</sub> crystal for  $x(yy)\bar{x}$ ,  $x(zy)\bar{x}$ ,  $x(yz)\bar{x}$  and  $x(zz)\bar{x}$  polarization geometries are shown in Fig. 1. The Raman spectra were measured in the backscattering configuration on surface of the crystal perpendicular to the (001) plane, so that propagation direction of the incident and scattered light were perpendicular to c-axis. As we expected, the obtained spectra for  $x(zy)\bar{x}$  and  $x(yz)\bar{x}$  geometries are identical, while the spectra for  $x(yy)\bar{x}$  and  $x(zz)\bar{x}$  shows differences. These differences can be seen in the frequency region between 35 - 120 cm<sup>-1</sup> and 300 - 400 cm<sup>-1</sup>. The spectra for geometries  $x(zz)\bar{x}$  and  $x(yz)\bar{x}$  were deconvoluted into lorentzian peaks. The deconvoluted Raman spectra for  $x(zz)\bar{x}$  geometry exhibit more phonon at low frequency (interlayer vibrations), while the  $x(yz)\bar{x}$  polarization shows more Raman phonons at high frequency (intralayer vibrations). Furthermore, we present a preliminary assignment of the symmetry modes.

**Acknowledgements** This work was supported in part by Japan Ministry of Education, Culture, Sport, Science and technology under the grant-in-aid No 26420278 and MEXT-Supported Program for the Strategic Research Foundation at Private University, 2013-2017, NoS1311014.

Ref.

1) A. M. Panich, J. Phys.: Condens. Matter 20, 293202 (2008).

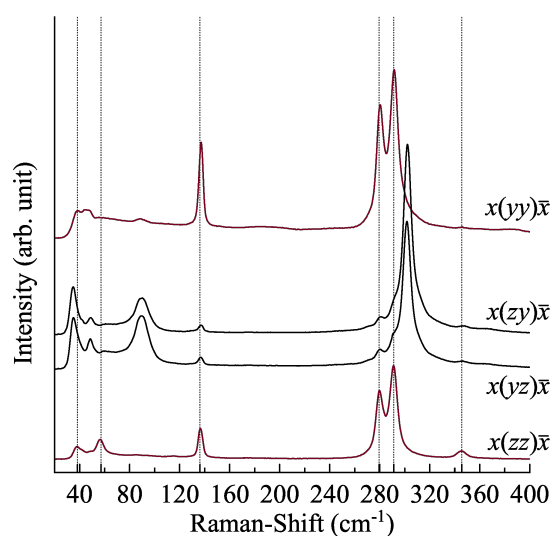


Fig. 1 Polarized Raman spectrum of TlInS<sub>2</sub> at 300 K.



## TlGaSe<sub>2</sub> のフォトルミネセンス Photoluminescence of TlGaSe<sub>2</sub>

千葉工業大学<sup>1</sup>, 大阪府立大学<sup>2</sup>, アゼルバイジャン物理学研究所<sup>3</sup>

○萩原将史<sup>1</sup>, Raul Paucar<sup>1</sup>, 沈用球<sup>2</sup>, 脇田和樹<sup>1</sup>, Oktay Alekperov<sup>3</sup>, Arzu Najafov<sup>3</sup>, Nazim Mamedov<sup>3</sup>  
Chiba Institute of Technology<sup>1</sup>, Osaka Prefecture University<sup>2</sup>, Azerbaijan National Academy of Sciences<sup>3</sup>

○Masashi Hagiwara<sup>1</sup>, Raul Paucar<sup>1</sup>, YongGu Shim<sup>2</sup>, Kazuki Wakita<sup>1</sup>, Oktay Alekperov<sup>3</sup>,

Arzu Najafov<sup>3</sup> and Nazim Mamedov<sup>3</sup>

E-mail : s1372035UR@s.chibakoudai.jp

### 1. はじめに

三元タリウム系化合物 TlMeX<sub>2</sub> (Me : In, Ga, X : S, Se, Te)は低次元構造をもち、特異な I-V 特性<sup>1)</sup>、大きなゼーベック係数<sup>2)</sup>を示す。また、温度が低下するにつれて常誘電相、不整合相、強誘電相(整合相)へと構造相転移を示す<sup>3,4)</sup>。そのため、デバイスへの応用が期待されている物質ではあるが、TlGaSe<sub>2</sub>の励起子特性については、光伝導性と光吸収の結果から、それぞれ低温において 2.13eV<sup>5)</sup>、2.12eV<sup>6)</sup>に励起子が存在する、という報告があるのみであり、そのピークについても十分議論されていない。

本研究では、TlGaSe<sub>2</sub>のフォトルミネセンス(PL)の測定を行い、励起子発光について考察した。

### 2. 実験方法

共焦点顕微鏡システムを用いて PL 測定を行った。測定試料には、ブリッジマンストックバーガー法によって作製された TlGaSe<sub>2</sub>バルク単結晶を使用した。励起光として Ti : sapphire レーザーの第二高調波(400nm)を使用し、連続フロー型クライオスタットを用いて、77K から 300K の範囲で測定を行った。また TlGaSe<sub>2</sub>の c 軸を含む面を測定面とした。

### 3. 結果と考察

Fig. 1 に 77K で測定した TlGaSe<sub>2</sub>結晶の PL スペクトルを示す。発光が非対称であるためガウス関数を用いて、ピークエネルギーが 2.01eV であるピーク A と、2.10eV であるピーク B の 2 つの波形に分離した。Fig. 2 に励起強度依存性の結果を示す。発光は  $L$  を励起強度とすると、 $L^k$  に比例する。 $k$  の値が 1 以上であり、またピークエネルギーが光伝導性、光吸収による自由励起子のエネルギー<sup>5,6)</sup>とほぼ一致するため、ピーク B は自由励起子による発光であると考えられる。PL 測定による TlGaSe<sub>2</sub>の自由励起子の観測は、本研究が初めてである。ピーク A についても同様に解析を行い考察する。

### 謝辞

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金(No. 26420278)の支援を受けて実施された。

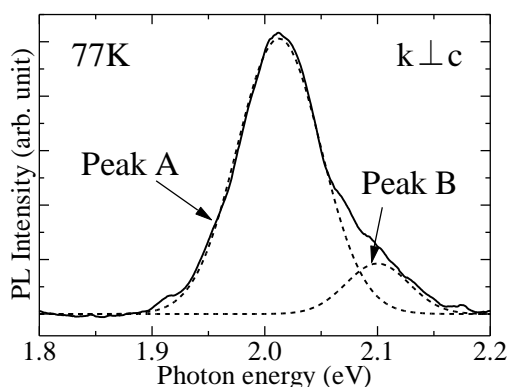


Fig. 1. PL spectrum measured at 77K on TlGaSe<sub>2</sub>.

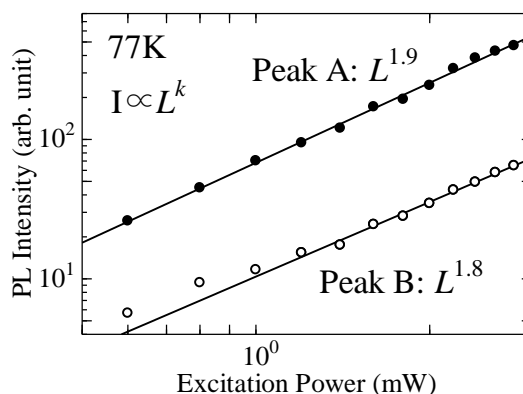


Fig. 2. Excitation intensity dependence of emission intensity of peaks A and B at 77 K on TlGaSe<sub>2</sub>.

Ref.

- 1) M. Haniyas *et al.*, Phys. Rev. B. **43** 4135 (1991).
- 2) N. Mamedov *et al.*, Thin Solid Films **499** 275 (2006).
- 3) Henkel *et al.*, Phys. Rev. B, **26**, 3211 (1982).
- 4) N. Mamedov *et al.*, Thin Solid Films **517** 1434 (2008).
- 5) O. Z. Alekperov, Journal of Physics **64** 1707 (2003).
- 6) V. Grivickas, V. Gavryushin, P. Grivickas, A. Galeckas, V. Bikbajevs, and K. Gulbinas, Physica Status Solidi A **208** 2186 (2011).

### 3元タリウム化合物における光照射による表面形状変化の評価 Evaluation of photo-induced surface relief change on ternary thallium compounds

阪府大院工<sup>1</sup>, 千葉工大工<sup>2</sup>, アゼルバイジャン科学アカデミー<sup>3</sup>

○今西 慎<sup>1</sup>, 沈 用球<sup>1</sup>, 脇田和樹<sup>2</sup>, Nazim Mamedov<sup>3</sup>

Osaka Prefecture University<sup>1</sup>, Chiba Institute of Technology<sup>2</sup>,

Azerbaijan National Academy of Sciences<sup>3</sup>

○Makoto Imanishi<sup>1</sup>, YongGu Shim<sup>1</sup>, Kazuki Wakita<sup>2</sup> and Nazim Mamedov<sup>3</sup>

E-mail: m-imanishi@pe.osakafu-u.ac.jp

#### はじめに

光照射により形状変化が誘起される材料は、光駆動機構などへの応用が期待される[1]。近年、本研究グループでは、無機材料である3元タリウム化合物が光照射によりこれまでに類を見ない局所的かつ巨大な光誘起変形現象を示すことを発見した[2]。本現象は光照射により巨大な変形を示し、かつ局所性、可逆性に優れていることから新奇な光駆動機構への応用が期待される。3元タリウム化合物には、結晶構造の違いにより鎖状タイプと層状タイプが存在する。これまで、主として鎖状タイプについて光照射による表面形状変化の評価が行われてきた[3]。しかし、層状タイプについても光誘起弾性波[4]が報告されており、大きな光誘起変形効果が期待できる。本研究では、層状タイプの3元タリウム化合物である $\text{TlInS}_2$ の光誘起変形現象の定量的な評価を行った。

#### 実験方法および結果

層状3元タリウム化合物である $\text{TlInS}_2$ (Eg: 2.4 eV)のバルク単結晶(試料厚:  $h$ )の(001)面(へき開面)に対して、半導体CWレーザー(波長 408 nm)のポンプ光を照射し、試料表面に垂直方向の変形量 $\Delta h$ の位置依存性を測定した。測定には1軸スキャンが可能なレーザー変位計を用いた。

ポンプ光を照射し十分な時間が経過した後のポンプ光スポット付近の $\text{TlInS}_2$ 表面の変形量プロファイルを Fig. 1 に示す。

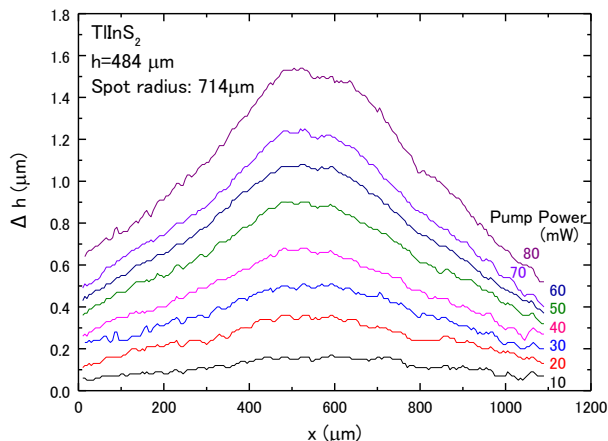


Fig.1: Surface profile of  $\text{TlInS}_2$  during light irradiation.

層状3元タリウム化合物である $\text{TlInS}_2$ に関しても、鎖状タイプと同様にポンプ光のスポット中心で局所的かつ大きな変形を示し、ポンプ光強度が増大するにつれ、変形量も $\mu\text{m}$ オーダーに達する大きな値を示す結果が得られた。鎖状タイプと比較すると、60mW以上の光照射では層状タイプの方が大きい変形率( $\text{TlInS}_2$ : 0.24%  $\text{TlInSe}_2$ : 0.22%)を実現できることがわかった。

次に、ポンプ光照射を繰り返し、時間応答性を検証した結果、中心付近の変形量 $\Delta h$ は、数秒以内の飽和、減衰を繰り返す可逆的な応答を示した。このことから、本現象が非破壊かつ再現性のある現象であることがわかった。

また、ポンプ光のスポット径を小さくした場合の表面形状を測定した結果、凸型プロファイルの半値幅が小さくなることが確認できた。このことから、変形後の表面形状はスポット径に依存しており、スポット径を狭めることでさらに半値幅の小さな表面形状変化が実現できると考えられる。

試料厚が異なる試料を用い、変形率および飽和に要する時間を評価した。試料厚が大きいほど変形量や飽和時間が増大する結果が得られた。このことから、本現象には光熱変化による熱発生・熱拡散・熱膨張が寄与していると考えられ、このような大きな変形量になる要因としては、熱伝導率が小さいことが一因として考えられるが、さらに検討が必要である。

#### まとめ

層状3元タリウム化合物に関しても局所的かつ大きな変形や再現性のある応答を示すことがわかった。また、応答性・再現性も良いことから、光駆動機構としての応用が期待できる。

謝辞: 本研究は JSPS 科研費 24560381 の助成を受けたものです。

- [1] S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature* **446**, 778 (2007).
- [2] N. Mamedov, K. Wakita, Y. Shim, K. Abe, N. Ogushi, *Thin Solid Films* **517**, 1434 (2008).
- [3] 梅崎美垂 他, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 16a-P2-5 (2013).
- [4] G. Grivickas, V. Bikkajevs, V. gavriusinas, J. linnros, *Materials science* **12**. 1392 (2006).

## 異なる前駆体の成膜条件に伴う $\text{ZnSnP}_2$ 膜の形状と構造の評価

The influence of precursor on morphology and structure of  $\text{ZnSnP}_2$  film

湯澤 典之<sup>1</sup>, 中塚 滋<sup>2</sup>, 村田 雅<sup>1</sup>, 唐 澤国<sup>1</sup>, 野瀬 嘉太郎<sup>2</sup>, 峯元 高志<sup>1</sup>

Noriyuki Yuzawa<sup>1</sup>, Shigeru Nakatsuka<sup>2</sup>, Masashi Murata<sup>1</sup>

, Zeguo Tang<sup>1</sup>, Yoshitaro Nose<sup>2</sup>, Takashi Minemoto<sup>1</sup>

1. College of Science and Engineering, Ritsumeikan University, 1-1-1 Nojihigashi Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan

2. Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

### 1. はじめに

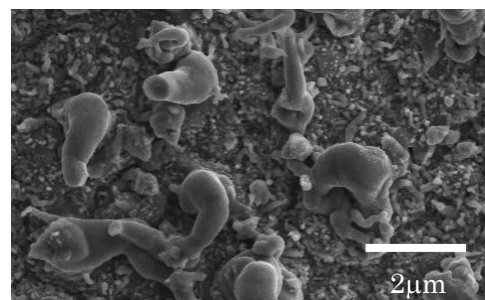
本研究では、II-IV-V<sub>2</sub> 族リン化物  $\text{ZnSnP}_2$  に着目した。 $\text{ZnSnP}_2$  は、資源豊富な材料であり、且つカルコパイライト構造をもつ p 型半導体、光吸収係数が  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  以上、バンドギャップが約  $1.68 \text{ eV}$ <sup>[2]</sup> という報告がある。これらの特性より、既存の化合物薄膜系太陽電池の技術に基づいて  $\text{ZnSnP}_2$  太陽電池の開発を行えば、十分な性能が期待できる。そこで、他の研究機関に先駆けて太陽電池への実用化に向けた研究を開始した。その第一歩として、前駆体の作製過程における Zn と Sn の積層順や Zn/Sn 組成比がリン化後の  $\text{ZnSnP}_2$  膜に与える影響を検討した。この結果から、異相がなく、且つ欠陥が少ない  $\text{ZnSnP}_2$  膜の作製に必要な前駆体の成膜条件の導出を試みた。

### 2. 実験方法

$\text{ZnSnP}_2$  膜の作製には、soda-lime glass (SLG) 基板上に Mo を成膜した基板に、Electron Beam (EB) 蒸着法により、前駆体として Zn と Sn の積層膜を作製し、リン化によって結晶成長させるという方法を用いた。

本検討では、まず前駆体の Zn/Sn 組成比を固定し、積層順を Zn/Sn/Mo/SLG と Sn/Zn/Mo/SLG の二種類で比較を行った。この結果を考慮し、次に Zn/Sn 組成比を変化させて比較を行った。

評価方法として、まず前駆体においては Zn/Sn 組成比を Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS) で測定し、膜の外観を Scanning Electron Microscope (SEM) で観察した。リン化後の  $\text{ZnSnP}_2$  膜は、図 1 のように膜表面に突起物が生成され、突起物とそれ以外の箇所では Zn/Sn 組成比が異なるため、ICP-MS ではなく、Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) を用いた。更に、膜の外観を同様に SEM で観察し、膜内部の異相の存在を X-ray Diffraction (XRD)、膜内部の欠陥の量を Time resolved Photoluminescence (TR-PL) で把握した。



[ 図 1 : 表面から見た  $\text{ZnSnP}_2$  膜 ]

### 3. 結果および考察

まず前駆体における Zn と Sn の積層順に関して、リン化後の  $\text{ZnSnP}_2$  膜の外観及び Zn/Sn 組成比は、積層順を変化させても類似した結果となり、共に異相  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  の存在も確認した。従って、前駆体の作製に当たって、Zn と Sn の積層順の違いが  $\text{ZnSnP}_2$  膜に顕著な影響を及ぼしていないといえる。次に、前駆体における Zn/Sn 組成比を変化させた場合、Zn/Sn 組成比が約 0.90 及び約 1.2 では  $\text{ZnSnP}_2$  膜に比較的大きな突起物が多く生成されたが、非輻射再結合が少ない、即ち欠陥が少ないという結果が得られた。また、Zn/Sn 組成比が約 0.90 の時は異相  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  が存在していたが、約 1.2 の時は異相が存在していなかったことから、約 1.2 の方がより理想的な  $\text{ZnSnP}_2$  膜であるといえる。

### 4. まとめ

前駆体の作製過程において、Zn と Sn の積層順は重要な成膜条件とはいえない。一方で、Zn/Sn 組成比はリン化後の  $\text{ZnSnP}_2$  膜の外観(膜表面の突起物の大小等)や異相の形成、欠陥の量に影響を与え、Zn/Sn 組成比が約 1.2 の時は、異相がなく、欠陥が少ない  $\text{ZnSnP}_2$  膜が作製できたが、ラフネスが大きいという課題が残った。

### 5. 参考文献

[1] Tomoyasu Yokoyama, Fumiyasu Oba, Atsuto Seko, Hiroyuki Hayashi, Yoshitaro Nose, and Isao Tanaka, Applied Physics Express, **6**, 061201 (2013)

[2] P. St-Jean, G. A. Seryogin, and S. Francoeur, Appl. Phys. Lett. **96**, 231913 (2010)

## CdS:O 薄膜のナノ構造の評価

### Study of nanostructure in CdS:O thin films

千葉工業大学<sup>1</sup>, 大阪府立大学<sup>2</sup>, アゼルバイジャン物理学研究所<sup>3</sup>

中嶋将大<sup>1</sup>, 浅葉亮<sup>1</sup>, 鈴木昭典<sup>1</sup>, 佐藤宣夫<sup>1</sup>, 沈用球<sup>2</sup>, 脇田和樹<sup>1</sup>,

Kh. Khalilova<sup>3</sup>, Ayaz Bayramov<sup>3</sup>, Emil Huseynov<sup>3</sup>, Nazim Mamedov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Chiba Institute of Technology, <sup>2</sup>Osaka Prefecture University, <sup>3</sup>Azerbaijan Institute of Physics

°Masahiro Nakajima<sup>1</sup>, Ryo Asaba<sup>1</sup>, Akinori Suzuki<sup>1</sup>, Nobuo Sato<sup>1</sup>, Yong-Gu Shim<sup>2</sup>, Kazuki Wakita<sup>1</sup>,

Kh. Khalilova<sup>3</sup>, Nazim Mamedov<sup>3</sup>, Ayaz Bayramov<sup>3</sup>, and Emil Huseynov<sup>3</sup>

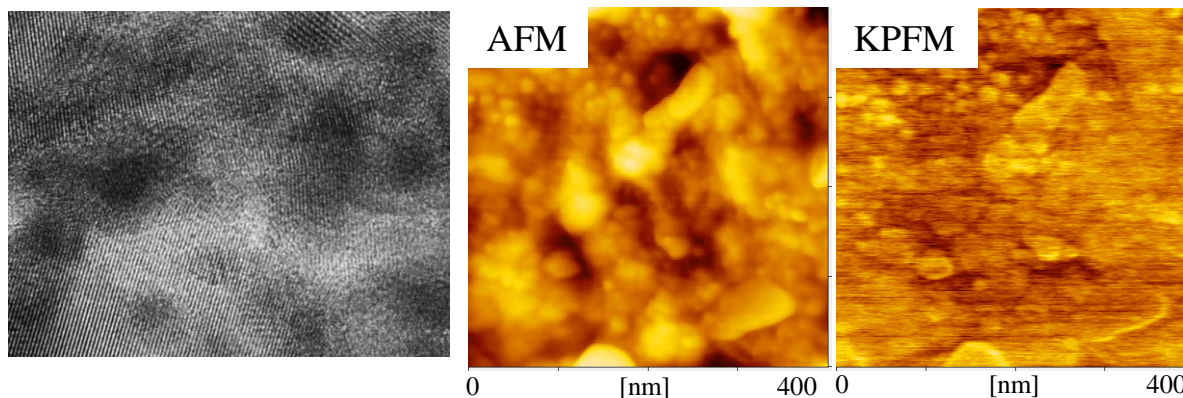
E-mail: s1372030PL@s.chibakoudai.jp

CdTe や CuInGaSe<sub>2</sub> を吸収層とした薄膜太陽電池の窓層として CdS 膜が期待されている<sup>1,2)</sup>。しかし, CdS はバンドギャップが可視光領域にあり, 短波長領域で吸収を引き起こすため光電変換効率の低下につながる。そこで変換効率を増加させる一つの方法として, CdS のナノ結晶化に起因する量子サイズ効果によるバンドギャップの拡大に注目した。また, アルゴンと酸素の混合ガス中において rf マグネトロンスパッタリングにより作製された CdS:O 薄膜はナノ構造をもつことが明らかにされている<sup>3)</sup>。

本研究ではカソードスパッタリングにより作製時間 55 分, 酸素分圧 5% で作製した CdS:O 薄膜にアニール処理を行った際の再結晶化によるナノ結晶の生成および量子サイズ効果について, 主に原子間力顕微鏡法 (atomic force microscopy; AFM), ケルビンプローブフォース顕微鏡法 (Kelvin probe force microscopy; KPFM) および透過型電子顕微鏡法 (Transmission Electron Microscopy; TEM) などを用いて検討した。

図 1 に 500°C でアニールした CdS:O 薄膜の TEM 像を示す。我々は TEM 像から 5–20 nm の結晶と非晶質相を観察した。XRD パターンの結果は, 200°C でアニールした試料は CdS の非晶質構造を示し, 300–500°C でアニールした試料は明らかな六方晶系 CdS を示した。また CdS:O 薄膜のラマンスペクトルでは, バルクの CdS 結晶に対応する 2 つのピークを観察した。AFM と KPFM を用いて, 500°C でアニールされた CdS:O 薄膜表面を観察した結果を図 2 に示す。AFM 像は粒径が細かな部分が存在しており, TEM 像の結果にあるナノ結晶を観察した。KPFM 像では AFM 像の一部の凹凸との対応を観察した。この部分的な一致は, 500°C でアニールした CdS:O 薄膜に非晶質相とナノ結晶の混在が仕事関数の違いとして表れたものであると考えている。

本研究の一部は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (平成 25~29 年度 No.S1311004) の支援を受けて実施された。



**Fig. 1** TEM image of CdS:O thin films annealed at temperature of 500 °C.

**Fig. 2** AFM and KPFM images of CdS:O thin films annealed at temperature 500 °C.

[1] J. Britt, C. Ferekidis, Appl. Phys. Lett. **62**, (1993), p.2851.

[2] M. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, R. Noufi, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **13** (2005), p.209.

[3] X. Wu, Y. Yan, R. G. Dhere, Y. Zhang, J. Zhou, C. Perkins, B. To: Phys. Stat. Sol. (c), **1** (2004), pp.1062-1066.

## 積層型 CdSe 量子ドットの光学的特性

Optical properties of stacked CdSe quantum dots grown by alternate beam supplying method

岡山理大理<sup>1</sup>、石川工業高専<sup>2</sup>、鳴門教育大<sup>3</sup>、東工大応セラ研<sup>4</sup>

○川崎 泰登<sup>1</sup>、米田 稔<sup>1</sup>、瀬戸 悟<sup>2</sup>、本田 亮<sup>3</sup>、谷山 智康<sup>4</sup>

Okayama Univ. of Science<sup>1</sup>, Isikawa National College of Technology<sup>2</sup>,

Naruto Univ. of Education<sup>3</sup>, Tokyo Institute of Technology<sup>4</sup>

°Yasuto Kawasaki<sup>1</sup>, Minoru Yoneta<sup>1</sup>, Satoru Seto<sup>2</sup>, Honda Makoto<sup>3</sup>, Tomoyasu Taniyama<sup>4</sup>

E-mail : s14pm02ky@ous.jp

### 1.はじめに

量子ドットとは、電子や正孔がド・ブロイ波長程度の空間に三次元的に閉じ込められた構造をいう。この構造ではキャリアの状態密度が高くなり、且つエネルギー分散が少ないことから、エネルギーの高効率化を期待できる。そうした中、半導体量子ドットは、励起子を効率的に閉じ込めることで、可視光域での光電変換素子材料への応用、色素に替えて量子ドット増感太陽電池への応用が期待されている。本研究では、分子線交互供給法（ALS : Alternate Beam Supplying）による積層型CdSe量子ドット構造の光学的特性について報告する。

### 2.実験方法

GaAs(100)結晶を基板として、ZnSe buffer層上に積層型CdSe量子ドット層を作製した。CdSe量子ドット層の作製には、Cd分子線とSe分子線を交互に供給する分子線交互供給法を用いた。各分子線の供給量は分子線源に取り付けられたシャッターの開閉時間にて制御される。Cdのみを10s供給後、Seのみを10s供給すること1-ALSと呼び、n-ALSでは1-ALSをn回繰り返す。本研究では、GaAs(100)/ZnSe buffer/5-ALS/4-ALS/3-ALS/2-ALS/1-ALS を作製して、その光学的特性について調べた。

尚、励起光源にHeCdレーザー（波長:325nm）を用いて、フォトルミネッセンス（PL）測定を13Kから273Kまで温度を変化させて行った。

### 3.結果と考察

作製された試料を13Kから200Kまで測定温度( $T_m$ )を変化させて測定した時のPLスペクトルをFig.1に示す。13Kでは、476.0nm、498.3nm、521.1nm、547.4nmの4つの発光ピークを確認できた。これらは低波長側からそれぞれ実験方法に示された2-ALS、3-ALS、4-ALS、5-ALSの各量子ドット層に対応した発光ピークと考える。測定温度が上昇すると共に2-ALSから5-ALS層すべての発光ピーク位置が長波長側にシフトした。これは、試料温度の上昇によるバンドギャップの縮小によると考えられる。また、13Kでは2-ALSから5-ALSに対応する発光ピークが観察できるが、測定温度を上昇させていくにつれて、発光強度が次第に弱くなり、200Kではピークが消失している。こうした発光ピークの振舞は、量子ドットからの発光が熱活性化過程を含んでいることを示している。

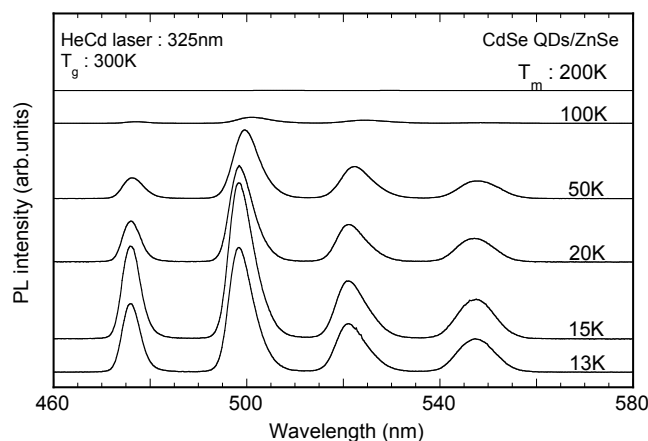


Fig.1 発光スペクトルの温度変化