

2014 年 多元系化合物・太陽電池研究会
年末講演会論文集

応用物理学会 多元系化合物・太陽電池研究会
2015 年 2 月 20 日

Organized by Professional Group of Multinary Compounds and Solar Cells
in The Japan Society of Applied Physics

2014 年 多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会論文集

- 1 目次
- 2 PLD 法による CuInS_2 薄膜の作製及び評価
曾柏翰 (千葉工業大学)
- 6 $\text{CuGaSe}_2\text{-ZnSe}$ 系化合物の結晶構造と光学的性質
山田 悠斗 (龍谷大学)
- 10 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
相原 理 (東京理科大学)
- 13 PLD 法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の堆積および評価
渡辺 裕介 (千葉工業大学)
- 17 硫化成長した Cu_2SnS_3 薄膜における Cu/Sn 組成比の与える影響
史 冠男 (東京理科大学)
- 20 Sn 蒸気輸送法を用いた Cu_2SnS_3 光吸収層の作製と評価
植垣 光 (立命館大学)
- 24 第一原理計算による Cu_2SnS_3 太陽電池材料の空格子欠陥の評価
西原弘訓 (龍谷大学)
- 28 搬送昇華法を用いた SnS 光吸収層の作製と評価
小谷 侑士 (立命館大学)
- 32 グラフェン透明導電膜の薄膜太陽電池応用
石川亮佑 (新潟大学)
- 36 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
前田 亮 (東京理科大学)
- 39 TlInS_2 結晶における偏光ラマンスペクトラ
Raul Paucar (千葉工業大学)
- 43 TlGaSe_2 のフォトルミネセンス
萩原 将史(千葉工業大学)
- 47 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
今西 慎 (大阪府立大)
- 51 前駆体の成膜条件に伴う ZnSnP_2 膜の形状と構造評価
湯澤典之(立命館大学)
- 55 CdS:O 薄膜のナノ構造の評価
中嶋 将大 (千葉工業大学)
- 59 積層型 CdSe 量子ドットの光学的特性
川崎泰登 (岡山理科大学)
- 63 年末講演会プログラム

PLD 法による CuInS_2 薄膜の作製及び評価

Preparation and study of CuInS_2 films by pulse laser deposition

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

Chiba Inst. of Tech.¹, Osaka Pref. Univ.²

°Tseng Po-Han¹, Ryo Yoshida¹, Yong-Gu Shim², and Kazuki Wakita¹

Abstract The thin films of epitaxial CuInS_2 were deposited on GaAs substrate by pulse laser deposition (PLD) method. The surface and cross-section images of SEM were observed. Film thickness of all films is estimated to be about 1 μm due to the results of the SEM images. We have also confirmed from the results of X-ray diffraction (XRD) and Raman scattering that the thin films have *c*-axis oriented chalcopyrite ordering structure. For the film deposited at the pulse energy density of 0.8 J/cm^2 , we observed the free exciton and bound exciton emissions at 77K using a confocal photoluminescence (PL) measurement.

1. はじめに

三元半導体 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 CuInS_2 太陽電池の変換効率は 11.4 %¹⁾ を達成している。 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。しかし、高品質な薄膜に関連する励起子発光の報告はない。本研究では、PLD (Pulse Laser deposition)法により GaAs 基板上に成長させた CuInS_2 薄膜の配向特性やフォトルミネセンス (PL) 特性などを検討した。

2. 実験方法

パルスレーザー堆積 (PLD) 装置を Fig. 1 に示す。ターゲットとなる CuInS_2 結晶を気化放出させるためのパルスレーザーとして、Nd : YAG レーザー (波長 266 nm, パルス幅約 10ns, パルスエネルギー 0.8 J/cm^2) を使用した。ターゲットにはヒーター移動法 (THM) により作製した CuInS_2 単結晶を、基板には GaAs (001) を使用した。GaAs 基板は有機溶剤を用いた超音波洗浄ならびにウェットエッチングを行った。エッチングには $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{N}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ を 5 : 1 : 1 で混合したものを用いる。真空チャンバー内はターボ分子ポンプを用いて 10^{-4} Pa 以下に保ち、基板温度 500 $^\circ\text{C}$, 堆積時間は 5 時間に設定して薄膜を製作した。薄膜の表面および断面評価のために電子顕微鏡 (SEM) による

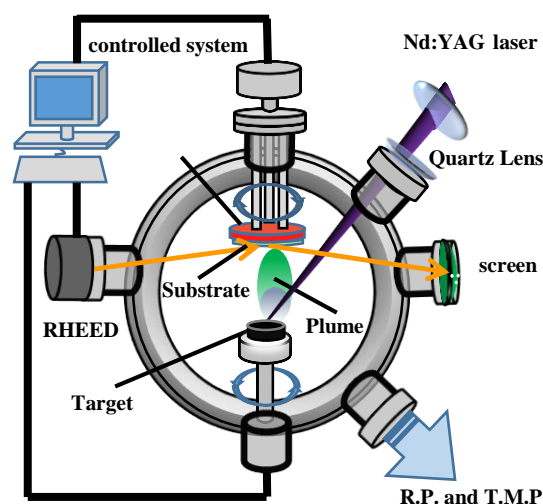


Fig. 1 Schematic diagram of PLD apparatus.

観察を行った。また、結晶構造の評価のために X 線回折 (XRD) およびラマン散乱分光測定を行った。さらに薄膜の発光特性の観察のため共焦点顕微システムを用いて PL 測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 SEM 写真

レーザーパルスエネルギー密度 0.8 J/cm^2 によって成膜した CuInS_2 薄膜の SEM の表面及び断面像を Fig. 2 に示す。薄膜の断面画像より、これらの膜厚は約 $1 \mu\text{m}$ であると評価した。我々が作製した薄膜の表面状態は粗く、その理由の一つとして、薄膜の成長中に硫黄が不十分であったと思われる。この問題は CuInS_2 ターゲットの硫黄の量を増加させることによって解決できる可能性がある。基板をエッチングして成長させた薄膜の表面は平坦であるが、一方基板をエッチングしていない薄膜は、エッチングした薄膜よりも結晶粒径が大きい。

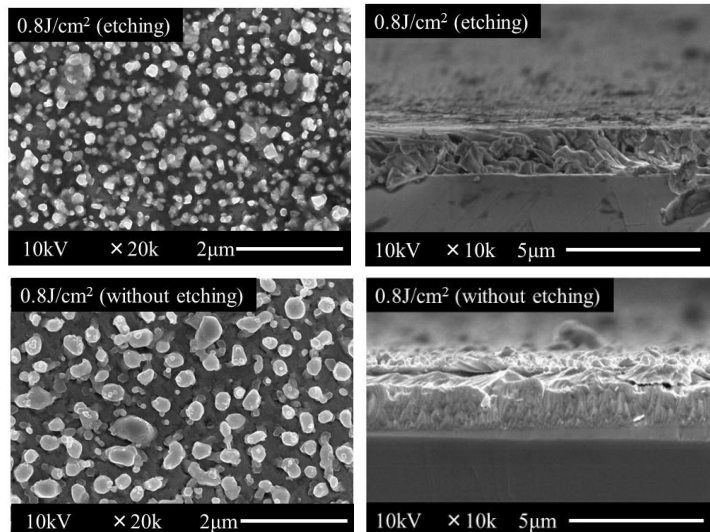


Fig. 2 Surface and cross-section images of SEM for CuInS_2 films deposited at pulse energy-density of 0.8 J/cm^2 .

3.2 結晶構造

GaAs (001) 基板の上にパルスエネルギー密度 0.8 J/cm^2 (エッチングなし) で成長した CuInS_2 薄膜の RHEED パターンを Fig. 3 に示す。電子ビームが基板に対して $\langle 011 \rangle$ 方位に沿って薄膜に入射したときのパターンである。このパターンは正方晶の単結晶の c 軸成長を示す³⁻⁶⁾。

Fig. 4 は CuInS_2 薄膜の XRD パターンを示している。全ての薄膜で得られた XRD パターンは、カルコパイライト構造をもつ CuInS_2 のものと一致し、異相は、全ての薄膜において見つからなかった。GaAs (001) 基板上でヘテロエピタキシャル成長した CuInS_2 (004) 面及び (008) 面のピークを観測した。パルスエネルギー 0.8 J/cm^2 (エッチングなし) の条件で、(004) のピークの半値幅が 0.3 deg. と最も狭くなった。

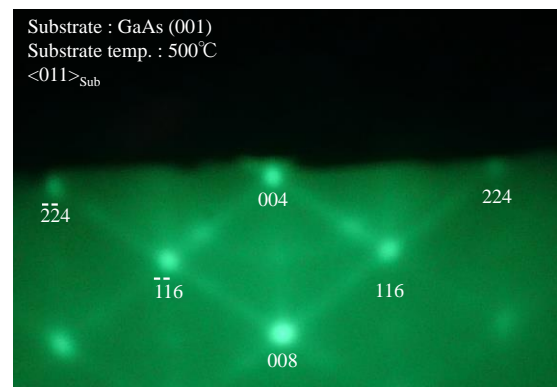


Fig. 3 RHEED pattern of a CuInS_2 film grown on GaAs (001) in $\langle 011 \rangle$ azimuth in substrate.

薄膜のラマンスペクトルを Fig. 5 に示す. 全ての薄膜で, カルコパイライト構造に起因するラマン散乱ピーク⁷⁾を観測した.

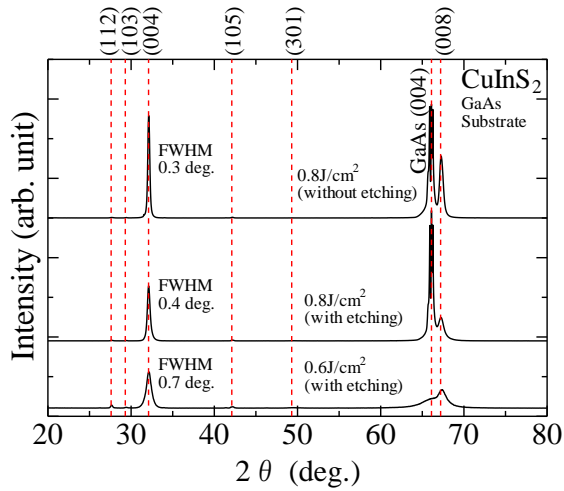


Fig. 4 XRD patterns of the thin film deposited at pulse energy-density of 0.6 and 0.8 J/cm² with and without etching.

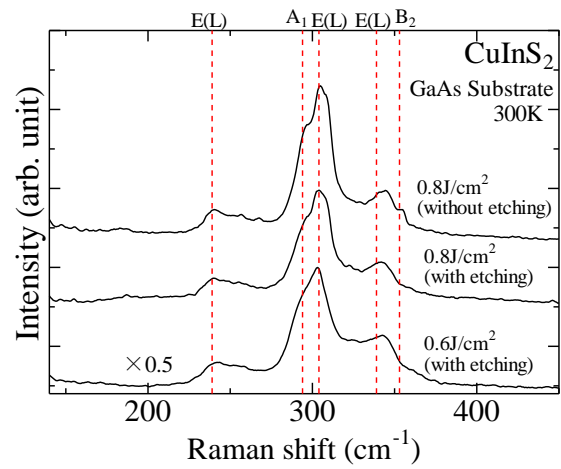


Fig. 5 Raman spectra of the thin films deposited at pulse energy-density of 0.6 and 0.8 J/cm² with and without etching.

3.3 フォトルミネセンス

我々は, CuInS₂ 薄膜上の励起子発光に注目した. Fig. 6 に示すように, パルスエネルギー0.8 J/cm² の条件で作製した薄膜において, 77 K のときに 1.529 eV の位置に発光を観測した. ピーク A 及び B は Binsma らの報告⁸⁾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. 7 に A と B の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 ($k_B/k_A \cong 1.5$) となる. 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⁹⁾.

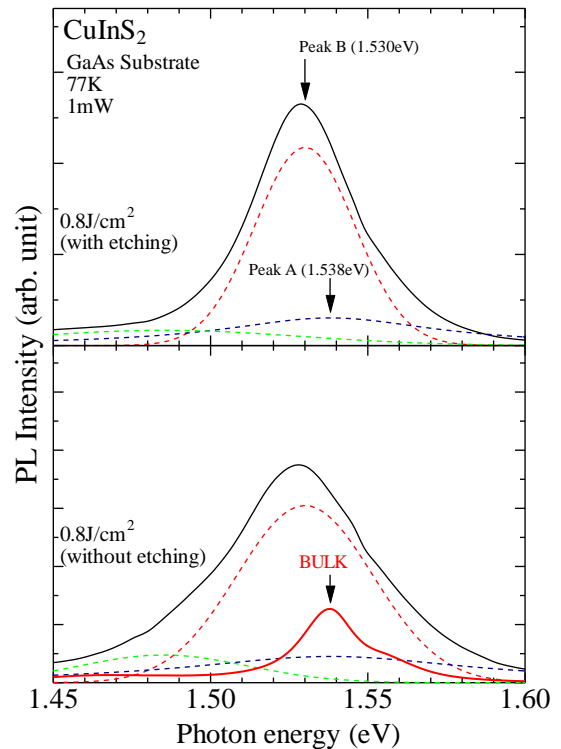


Figure 6 PL spectrum at 77 K near band edge region on CuInS₂ films deposited at 0.8 J/cm² with and without etching.

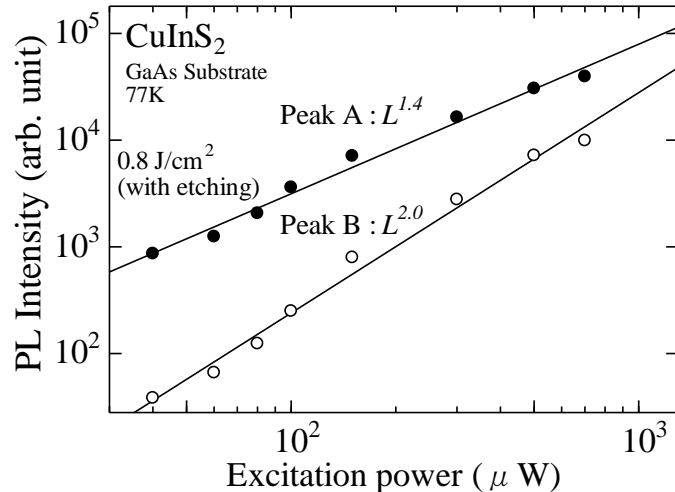


Fig. 7 Excitation intensity dependence of the emission intensities of A and B peaks at 77K in the band edge region.

4. 結論

CuInS₂ エピタキシャル薄膜は、PLD 法により基板温度 500 °C の条件のもと GaAs (001) 基板の上に成長させた。XRD 及びラマン散乱の結果から、パルスエネルギー密度 0.8 J/cm² (エッチングなし) の条件によって成長した薄膜は良質なエピタキシャル成長していることを確認した。また PL 測定により、77 K のときに自由励起子及び束縛励起子発光を観測した。

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) R. Kaigawa, A. Neisser, R. Klenk, M.-Ch. Lux-Steiner: *Thin Solid Films* **415** 266-271 (2002)
- 2) N. Tsuboi, T. Tamogami, S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 05FB03 (2011).
- 3) K.Oishi, S. Kobayashi, S.Ohta, N. Tsuboi and F. Kaneko, *J. Crystal Growth* **177** 88-89 (1997)
- 4) O. Igarashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 1124 (1992)
- 5) O. Igarashi, *J. Crystal Growth* **130** 343 (1993)
- 6) K.Oishi, S. Kobayashi and F. Kaneko, *J. Crystal Growth* **153** 158 (1995)
- 7) W. H. Koschel and M. Bettini, *phys. status solidi B* **72** 729 (1975).
- 8) J. J. M. Binsma, L. J. Giling and J. Bloem: *J. Lumin.* **27** 55-72 (1982).
- 9) J. J. Pankove, "Optica properties in semiconductors" Dover Publication, p. 123, 1971.

CuGaSe₂-ZnSe 系化合物の結晶構造と光学的性質

Crystallographic and optical properties of CuGaSe₂-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

Abstract Zn_{2X}(CuGa)_{1-X}Se₂ (ZCGSe) (0.0 ≤ X ≤ 1.0) samples in the CuGaSe₂-ZnSe system were successfully synthesized by mixing the elemental powders by planetary ball milling and post-heating at 600 °C. From the Rietveld refinements of the X-ray diffraction data, we found that crystal structure changes from a chalcopyrite-type [*I*4̄2*d* (No. 122)] at 0.0 ≤ X ≤ 0.2 to a zinc blende-type [*F*4̄3*m* (No. 216)] at 0.4 ≤ X ≤ 1.0. ZCGSe with 0.2 < X < 0.4 was a mixed phase of chalcopyrite-type and zinc blende-type. The band gap of the ZCGSe with 0.0 ≤ X ≤ 0.2 kept almost constant value of the *E*_g of CuGaSe₂, about 1.60 eV. For the samples with X > 0.2, the *E*_g of Zn_{2X}(CuGa)_{1-X}Se₂ monotonically increases from 1.58 eV at X = 0.1 to 2.60 eV at X = 1.0 (ZnSe).

1. はじめに

Cu(In,Ga)Se₂(CIGSe)は、直接遷移型の半導体で 10⁴-10⁵ cm⁻¹の高い光吸収係数を持つため、高効率薄膜太陽電池の光吸収層として有望な材料として知られている。近年、パナソニックと産業総合技術研究所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_{2X}(CuIn)_{1-X}Se₂(ZCIS)系太陽電池を試作して 4.4%の変換効率を達成した[1]。我々は同様の Se 系化合物 Zn_{2X}(CuIn)_{1-X}Se₂ (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 X 線回折データを用いたリートベルト解析と XAFS の解析結果から CuInSe₂-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することを明らかにし、紫外-可視-近赤外分光法により CuInSe₂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ながら 1.00 eV から 2.60 eV まで増加することを示した。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_{2X}(CuGa)_{1-X}Se₂ (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]。CuGaSe₂-ZnSe 系の Zn_{2X}(CuGa)_{1-X}Se₂では、結晶構造が CuGaSe₂のカルコパイライト型から ZnSe の閃亜鉛鉱型へと変化し、バンドギャップが CuGaSe₂の 1.68 eV から ZnSe の 2.67 eV へと変化すると考えられる。本研究では、Zn_{2X}(CuGa)_{1-X}Se₂ 系粉末 (0.0 ≤ X ≤ 1.0)を合成し、結晶構造と光学的性質を評価した。

2. 実験方法

Zn_{2X}(CuGa)_{1-X}Se₂ の比率になるように Zn, Cu, Ga, Se の元素粉末を秤量し、遊星ボールミルで 800 rpm、20 分の条件で混合した。得られた混合物を N₂ 雰囲気中・600 °C で 30 分間焼成した。合成した ZCGSe 粉末を X 線回折測定で相を同定し、リートベル

ト法によりカルコパイライト構造 [$I\bar{4}2d$ (No. 122)], 閃亜鉛鉱構造 [$F\bar{4}3m$ (No. 216)] をそれぞれ基本構造として結晶構造の精密化を行った。光学特性は、紫外-可視-近赤外分光器を用いて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。

3. 結果および考察

3.1 $Zn_{2X}(CuGa)_{1-X}Se_2$ の結晶構造

N_2 雰囲気・ $600^\circ C$ で焼成した $Zn_{2X}(CuGa)_{1-X}Se_2$ ($0.0 \leq X \leq 1.0$) 粉末の X 線回折 (XRD) 図形を Fig.1 に示す。Zn 含有量の増加に伴い回折ピークが低角度側にシフトしており、格子定数が大きくなることがわかる。また、CuGaSe₂ 側の $0.0 \leq X \leq 0.3$ 範囲では正方晶系であるカルコパイライト型の c/a 比に起因する特有のピークの割れが観測されたが、 $X = 0.4$ 以降はピークの割れがなくなっていた。

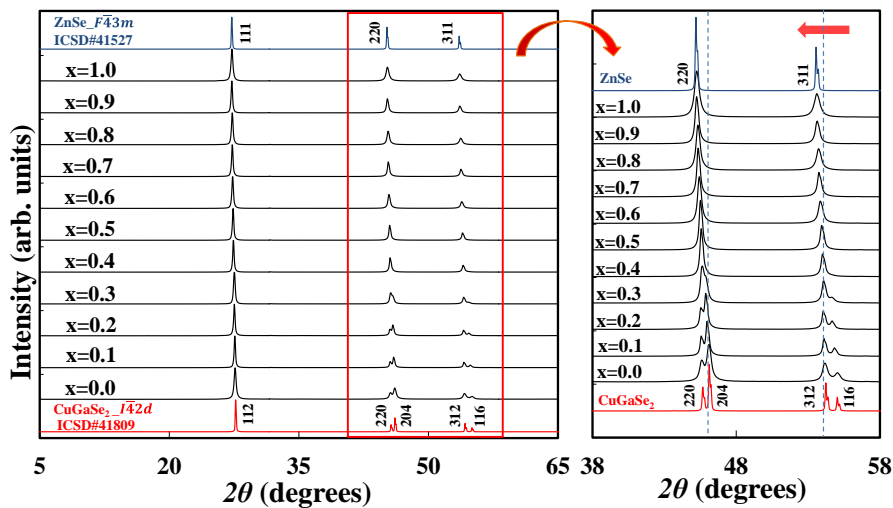


Fig.1 X-ray diffraction patterns of $Zn_{2X}(CuGa)_{1-X}Se_2$ samples in CuGaSe₂ and ZnSe system.

Fig.2 にカルコパイライト型構造を基本構造にしてリートベルト解析で精密化した $Zn_{2X}(CuGa)_{1-X}Se_2$ ($0.0 \leq X \leq 1.0$) 試料の格子定数 a および $c/2$ を示す。Zn 含有量の増加とともに a 軸、 c 軸ともに大きくなっている。これは我々が報告した CuInSe₂-ZnSe 系の場合の $Zn_{2X}(CuIn)_{1-X}Se_2$ の格子定数 a および $c/2$ が Zn 含有量の増加に伴って小さくなった結果と逆の傾向である[2]。この差異は Ga と In の共有結合半径の違いによるものと考えられる。CuGaSe₂-ZnSe 系では共有結合半径の小さい Ga(共有結合半径: 1.275\AA [4])を Zn(共有結合半径: 1.304\AA)が置換することで格子定数が大きくなるのに対して、CuInSe₂-ZnSe 系の場合には共有結合半径の大きい In(共有結合半径: 1.455\AA)を Zn が置換することで格子定数が小さくなったと考えられる。但し、Cu の共有結合半径は Zn よりも少し小さい 1.271\AA である。また、 $0.0 \leq X \leq 1.0$ 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。 $0.2 \leq X \leq 0.4$ 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、 $0.4 \leq X$ において a と $c/2$ の値がほぼ一致した。

Fig.3 は各組成の c/a 比、Fig.4 はカルコパイライト構造を基本構造としたときの Se 原子の X 座標の値を示している。 c/a 比は $0.0 \leq X \leq 0.3$ では 2.0 以下の値であり、Zn 含有量の増加に伴い値も大きくなる。 $X \geq 0.4$ では $c/a = 2.0$ の一定の値を示す。これは $X \leq 0.3$ では c 軸方向に縮んだカルコパイライト構造であり、これ以上 Zn 含有量が増加すると閃亜鉛鉱構造に変化するためだと考えられる。Fig.4 の Se の X 座標は $0.0 \leq X \leq 0.2$ では、0.25 より大きな値を示したが、 $0.2 < X < 0.4$ の範囲で Zn 含有量の増加に伴って小さくなり、 $0.4 \leq X \leq 1.0$ では閃亜鉛鉱構造の Se の X 座標の値 0.25 と一致する。

Fig.5 にリートベルト解析のフィッティングパターンにおける R_{wp} 値の変化を示した。 $0.0 \leq X \leq 0.4$ の範囲でカルコパイライト型を基本構造として解析したときの R_{wp} 値は、閃亜鉛鉱型を基本とした時の R_{wp} 値よりも小さくなる。 $0.4 < X$ ではカルコパイライト型と閃亜鉛鉱型の R_{wp} 値はほぼ等しい。

これらの結果から、 $0.0 \leq X \leq 0.2$ 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、 $0.4 \leq X$ では閃亜鉛鉱相であると結論づけた。この結果は、我々が報告した $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$ 系の場合とよく似た傾向であるが、二相領域の範囲は $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$ 系よりその範囲が狭かった。これは、Cu, Ga, Zn の共有結合半径が近いことが影響していると考えている。同様の二相領域を示す傾向はドイツのグループによる $\text{CuInS}_2\text{-ZnS}$ 系での X 線回折と電子顕微鏡を用いた研究でも確認されている[5]。

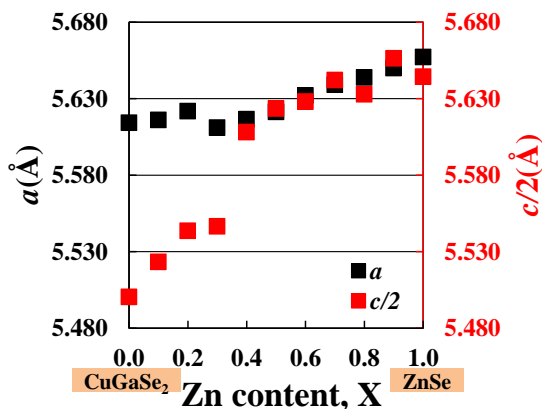


Fig.2 Lattice constants of $\text{Zn}_{2X}(\text{CuGa})_{1-X}\text{Se}_2$.
[basic structure: Chalcopyrite]

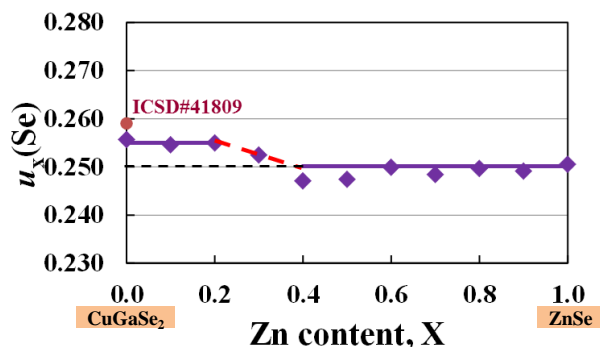


Fig.4 $u_x(\text{Se})$ of $\text{Zn}_{2X}(\text{CuGa})_{1-X}\text{Se}_2$.
[basic structure: Chalcopyrite]

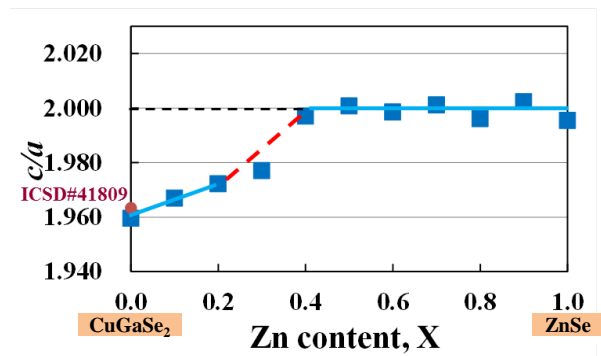


Fig.3 c/a of $\text{Zn}_{2X}(\text{CuGa})_{1-X}\text{Se}_2$.
[basic structure: Chalcopyrite]

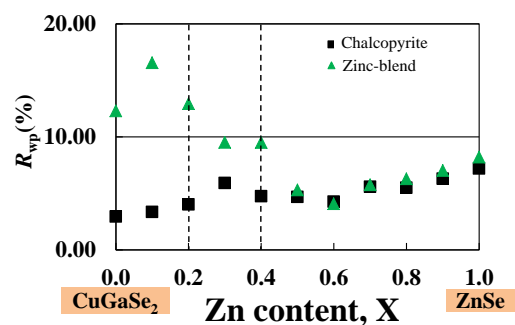


Fig.5 R_{wp} of $\text{Zn}_{2X}(\text{CuGa})_{1-X}\text{Se}_2$.
[basic structure: Chalcopyrite/Zinc-blend]

3.2 $\text{Zn}_{2X}(\text{CuGa})_{1-X}\text{Se}_2$ のバンドギャップ

Fig.6 に $\text{Zn}_{2X}(\text{CuGa})_{1-X}\text{Se}_2$ ($0.0 \leq X \leq 1.0$) 粉末の拡散反射スペクトルを示す。Zn 含有量の増加に伴って吸収端が短波長側にシフトしているのが分かる。これらの拡散反射スペクトルから直接遷移型を仮定して $h\nu - (F(R)h\nu)^2$ の Tauc プロットより求めたバンドギャップを Fig.7 に示す。 CuGaSe_2 , ZnSe のバンドギャップはそれぞれ 1.68 eV, 2.67 eV と報告されており、今回得られた値 1.63 eV, 2.60 eV とよく一致している。 $\text{Zn}_{2X}(\text{CuGa})_{1-X}\text{Se}_2$ のバンドギャップは $X \leq 0.2$ ではほとんど変化しないが $X > 0.2$ ではボーイングしながら Zn 含有量が増えるにつれて大きく増大する。

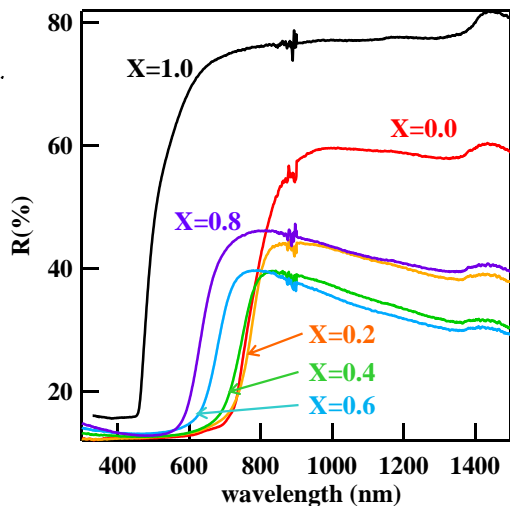


Fig.6 Diffuse reflectance spectra of $\text{Zn}_{2X}(\text{CuGa})_{1-X}\text{Se}_2$.

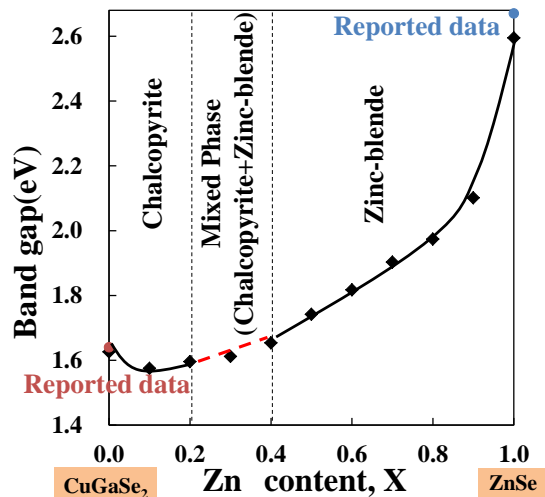


Fig.7 Band gaps of $\text{Zn}_{2X}(\text{CuGa})_{1-X}\text{Se}_2$.

4. 結論

CuGaSe_2 - ZnSe 系化合物は元素粉末をボールミル粉碎後、 600°C , 30 分, N_2 雰囲気下で焼成を行うことで合成できた。リートベルト解析の結果 $\text{Zn}_{2X}(\text{CuGa})_{1-X}\text{Se}_2$ ($0.0 \leq X \leq 1.0$) の組成において $0.0 \leq X \leq 0.2$ はカルコパイライト相、 $0.4 \leq X \leq 1.0$ は閃亜鉛相となり、 $0.2 < X < 0.4$ には二相領域が存在すると考えられる。 CuGaSe_2 - ZnSe 系では CuInSe_2 - ZnSe 系と比較して二相領域範囲が狭いと予測される。また、 CuGaSe_2 - ZnSe 系において、Zn 含有量の増加に伴いバンドギャップが 1.63 eV (CuGaSe_2) から 2.60 eV (ZnSe) まで大きくボーイングしながら増加した。

参考文献

- [1] T. Yamamoto, T. Negami, K. Matsubara, and S. Niki, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 10NC06 (2012).
- [2] K. Takei, T. Maeda, F. Gao, S. Yamazoe, and T. Wada, 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.
- [4] P. Pyykkö, Phys. Rev. B **85**, 024115 (2012).
- [5] S. Schorr and G. Wagne, J. Alloys Compd. **396**, 202 (2005).

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¹⁾, 長岡高等・電気電子システム工学科²⁾

○相原理¹⁾、坂倉秀徳¹⁾、片桐裕則²⁾、杉山睦¹⁾

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

Research Institute for Science and Technology /

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science¹⁾,
Nagaoka National collage of Technology²⁾

Abstract The effects of electron irradiation on the properties of CZTS-based solar cells are examined by irradiating each thin film comprising the solar cell's structure. All irradiated CZTS solar cells exhibited the same PL peaks, which originated from donor-to-acceptor transitions. Although the PL intensity decreased with increasing irradiation fluence, neither a new peak nor a change in the relative peak intensity ratio was observed. The efficiency and J_{sc} decreased dramatically for $1 \times 10^{16}\text{-cm}^{-2}$ irradiation. These results may indicate that several heterojunction interfaces tend to degrade in response to electron irradiation. However, V_{oc} remained constant at approximately $2 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$. In general, the efficiency and J_{sc} of Si solar cells decrease by about $1 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ when exposed to identical type of irradiation. Therefore, this result implies that, like a CIGS solar cell, a CZTS solar cell has excellent radiation tolerance and durable materials. These results are the first step toward realizing practical applications for CZTS-based solar cells in space and toward clarifying their degradation mechanism.

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 $1.4\sim 1.6\text{[eV]}$ 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。同一条件で作製した太陽電池に対し、電子線を照射エネルギーを 2[MeV] 、照射量を $1 \times 10^{15}\text{[cm}^{-2}\text{]}$ から $2 \times 10^{17}\text{[cm}^{-2}\text{]}$ 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 η 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 η は $1 \times 10^{15} [\text{cm}^{-2}]$ 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。この傾向から、この実験に用いた CZTS 太陽電池は 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。

図 2 に過去の電子線照射における Si 太陽電池と CIGS 太陽電池と、CZTS 太陽電池の比較を示す[4, 5, 6, 7]。照射量 $10^{14} [\text{cm}^{-2}]$ 程度から J_{sc} および η が低下した事と比較すると、この 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、CIGS 太陽電池では照射量 $10^{15} [\text{cm}^{-2}]$ 程度から J_{sc} および η 、 V_{oc} が低下した事と比較すると、CZTS 太陽電池は J_{sc} および η が急に低下し始めるが CIGS 太陽電池とほぼ同等の耐久性があると示唆される。更に、CZTS 薄膜の結晶品質を向上させることで、更に高い耐久性を有する太陽電池を実現することが出来ると思われる。

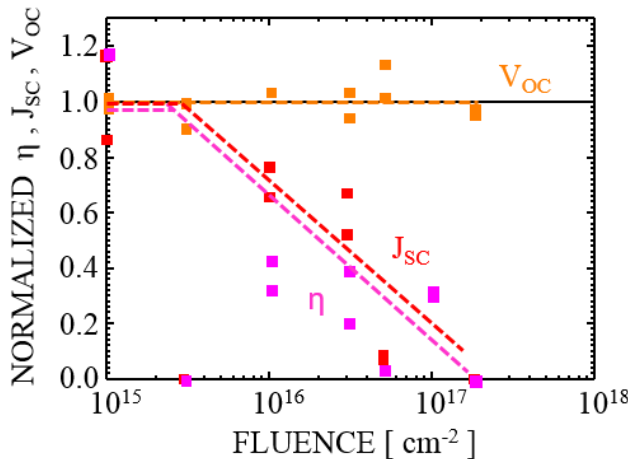


図 1 CZTS 太陽電池セル特性の電子線照射量依存性

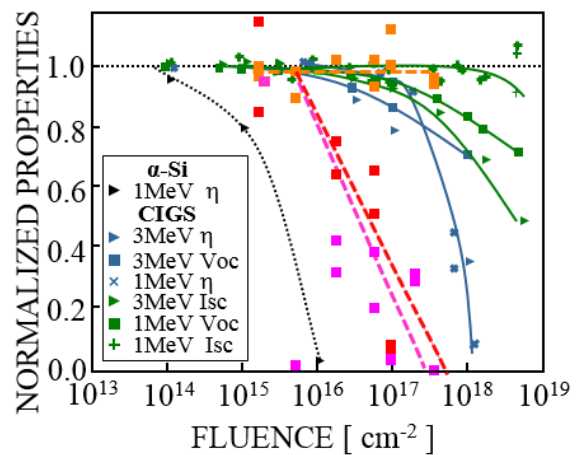


図 2 電子線照射における Si 太陽電池と CIGS 太陽電池と CZTS 太陽電池の比較

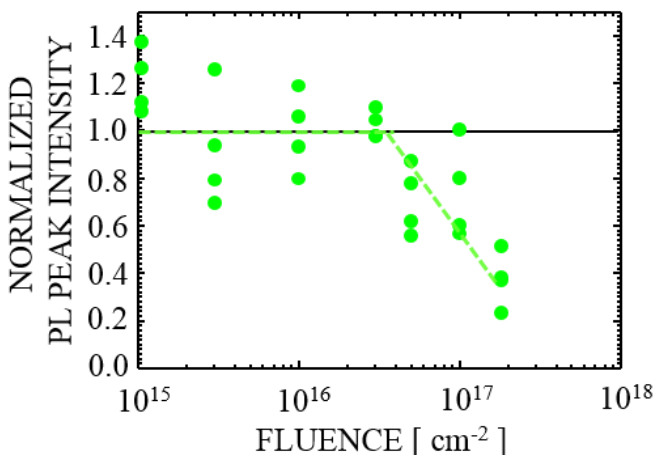


図 3 CZTS 太陽電池の 1.13eV における PL 強度に対する電子線照射量依存性

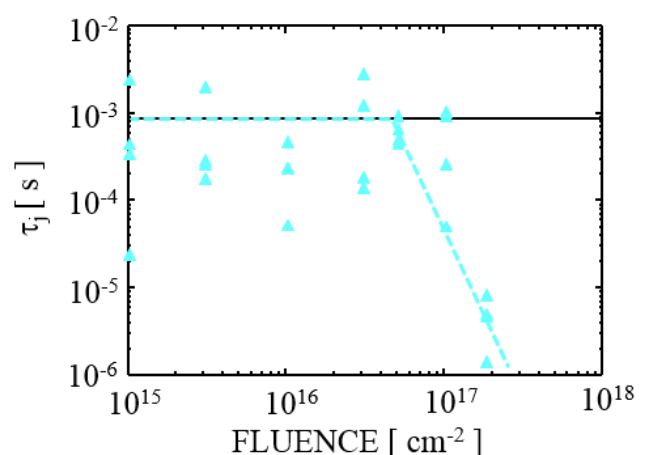


図 4 CZTS 太陽電池の τ_1 に対する電子線照射量依存性

CZTS 太陽電池の電子線照射量に対する PL ピークの強度の照射前後における変化の割合を規格化して図 3 に示す。CZTS 太陽電池に電子線を照射すると、約 1.13eV のピークの強度が $3 \times 10^{15} [\text{cm}^{-2}]$ 程度から減少する傾向が得られた。励起光波長が 532[nm] なので、PL で観測しているのは、pn 接合界面付近および CZTS 薄膜の上部であると考えられ、少なくともこの領域は $3 \times 10^{15} [\text{cm}^{-2}]$ 程度の電子線照射から明らかに劣化していくことがわかる。

最後に、電荷移動時定数について検討した。我々はインピーダンス測定から得たナイキスト線図の半円の頂点の時定数 $\tau_j = C_j \cdot R_j$ を「電荷移動時定数 (擬ライフタイム: quasi-lifetime)」と提案し、SnS 太陽電池の電気的特性との相関関係を調査した。「擬 (quasi-)」は、上述したように、本来半導体の評価で用いるライフタイムと区別するためである。電荷移動時定数 τ_j は、太陽電池の界面付近の欠陥と相関関係があり、quasi-lifetime によって擬似的にキャリアライフタイムの見積もりが可能である。CZTS 太陽電池の電子線照射量に対する電荷移動時定数 τ_j の照射前後における変化の割合を規格化して図 4 に示す。 τ_j が $3 \times 10^{15} [\text{cm}^{-2}]$ 程度から減少する傾向が得られ、 τ_j が $3 \times 10^{15} [\text{cm}^{-2}]$ 程度から pn 界面付近の欠陥が相対的に増加したことが考えられる。CZTS 太陽電池への電子線照射において、 J_{sc} および η が照射量 $10^{15} [\text{cm}^{-2}]$ 程度から減少していることと比べ、PL ピーク強度と τ_j が $3 \times 10^{15} [\text{cm}^{-2}]$ 程度から減少していることや、 V_{oc} がほぼ変化しないことから、測定範囲を考えると pn 界面より CZTS バルク部が劣化しやすい傾向にあると示唆される。今後、CZTS 薄膜のみの電子線照射に対する影響も検討する必要がある。

なお、今回は照射約 1 日経過後に CZTS 太陽電池の評価を行った。CIGS 太陽電池の過去の報告にて電子線照射後に CIGS 太陽電池がヒートソーキング[8]やライトソーキングなどの回復効果が観察されており[9]、CZTS 太陽電池においてもセル特性などのその場観察や、電子線照射後経過時間により諸特性が変化するかどうかなどを考慮に入れて、今後さらなる検討をしていく必要がある。

4. 結論

CZTS 太陽電池に電子線照射を行い、セル特性において Si 太陽電池より約 10 倍ほど耐久性があり、CIGS 太陽電池と同じ照射量を当ててもセル特性があまり劣化しないという結果になった。また、 V_{oc} がほぼ変化がなく、諸特性の低下開始照射量が J_{sc} よりも PL ピーク強度や電荷移動時定数 τ_j が大きいことから、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。今後 CZTS 薄膜のみの電子線照射に対する影響も検討する必要がある。

- [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.
- [5] M. Yousuke *et al.*, *J. Phys.* **81** (9) 1997.
- [6] K. Weinert, *et al.*, *TSF* **431** (2003) 453.
- [7] Jasenek and U. Rau, *JAP* **90** (2001) 650.
- [8] S. Kawakita *et al.*, *Proc. 29th IEEE PVSC* (2002) 978.
- [9] S. Ishizuka *et al.*, *JJAP* **53** (2014) 05FW08.

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¹, 大阪大院工², [○]渡辺裕介¹, 三浦宏紀¹, 沈用球², 脇田和樹¹
Chiba Institute of Technology¹, Osaka Prefecture University²,
[○]Yusuke Watanabe¹, Hiroki Miura¹, Yong-Gu Shim², and Kazuki Wakita¹

Abstract The bulk poly-crystals of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) which are used as a target of the pulse laser deposition (PLD) method were grown by the solid-phase method. The CZTS thin films were deposited by PLD method. The CZTS poly-crystals and CZTS thin films were evaluated by x-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and composition analysis. Other phases of CZTS crystals reduce with increasing heating time of the growth and almost disappear in the crystals grown for 96 h at 950 °C. Almost no other phases of CZTS thin films deposited at the pulse energy-density of 0.5 J/cm² exists compared with other conditions.

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 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^[1]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 バルク多結晶の作製

本研究では、合成試料として純度 5N の Cu, Zn, S 粉末、純度 4N の Sn 粉末を使用した。本研究ではこれらの試料を用いて、固相法によって CZTS バルク多結晶を作製した。また本研究では、結晶成長時における加熱時間（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。

主な作製工程を次に示す。まず、Cu,

Zn, Sn, S の粉末を CZTS の化学量論比である、2 : 1 : 1 : 4 となるように量り取り、乳鉢を用いて約 2 時間混合させる。そして、混合した試料を 1.5g となるように量り取り、プレス機を用いて円柱状にプレスする。また、このとき圧力は 2 t/cm² 加えた。その後プレスした試料を石英管（内径：1.27 cm, 外径：1.78 cm）に真空封入する。このとき石英管は約 2×10^{-3} Torr まで排気した。最後に電気炉を用いて成長させた。このとき電気炉は、室温から 950 °C まで 1.0 °C/min で昇温させ、48h, 72h または 96h いずれかの時間温度を維持させた後、1.0 °C/min で室温まで冷却した。

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。Fig. 1 に PLD 装置の概略を示す。光源として Nd : YAG レーザー (λ : 266 nm) を使用した。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。そのためレーザー密度を 0.4~0.8 J/cm² にそれぞれ設定し、基板温度を 500

°C, 成膜時間を 5 h 一定にして薄膜を作製した。

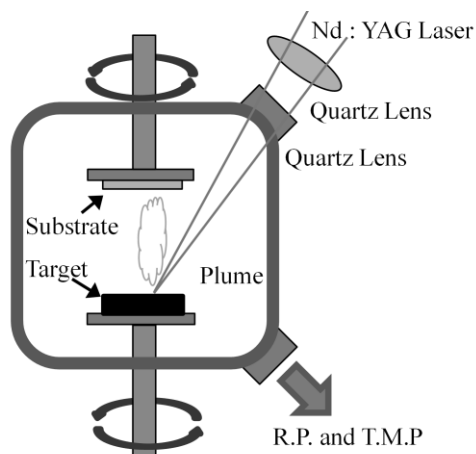


Fig. 1. Schematic diagram of PLD apparatus.

作製した試料は XRD(x-ray diffraction), Raman spectroscopy, EPMA(electron probe micro analysis) を用いて分析した。また薄膜に関しては FE-SEM(field emission scanning electron microscope), Hall Effect Measurement System による分析も行った。

3. 結果および考察

2.1 CZTS バルク多結晶

Fig. 2 に CZTS 多結晶の粉末 XRD パターンを示す。

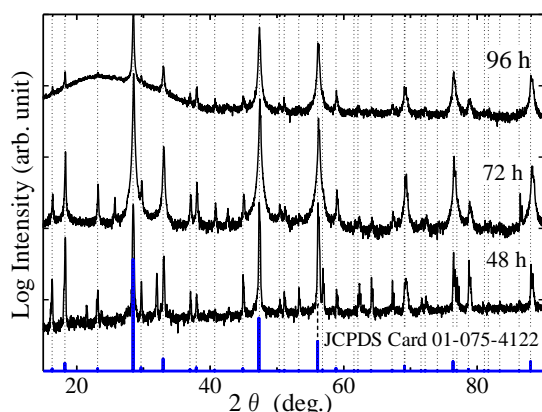


Fig. 2. XRD patterns of bulk CZTS poly-crystals grown for 48, 72, and 96 h at 950 °C.

成長時間を増加することにより異相が減少した。成長条件 950 °C, 96 h で成長することにより, 異相のない CZTS 多結晶

が作製できた。

CZTS には ZnS や Cu₂SnS₃ といった XRD では特定できない異相がある。そのため, ラマン散乱によってこれら不純物の可否を判断した。Fig. 3 に CZTS 多結晶のラマン散乱の結果を示す。CZTS のラマン散乱におけるピークは 289 cm⁻¹, 339 cm⁻¹, 351 cm⁻¹, 370 cm⁻¹ である^[2]。作製した CZTS 多結晶はこれらのピークを示しており, CZTS 以外のピークは確認されなかった。また, ラマン散乱において成長時間の増加により各ピークの強度が改善されていた。

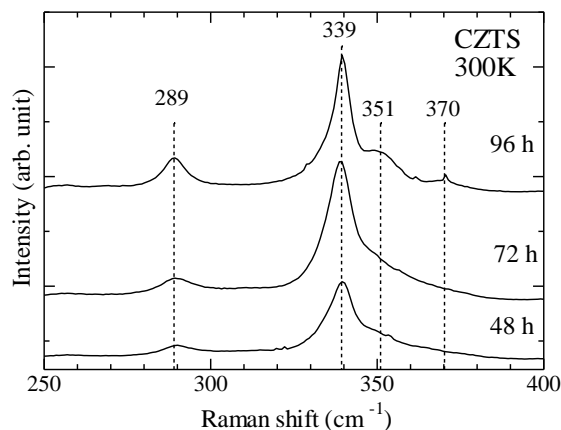


Fig. 3. Raman spectra of bulk CZTS poly-crystals grown for 48, 72, and 96 h at 950 °C.

Table 1 Composition percentage and ratios of Cu, Zn, Sn, and S elements against metallic elements for bulk CZTS poly-crystals using EPMA measurements.

Sample	Cu [at.%]	Zn [at.%]	Sn [at.%]	S [at.%]	$\frac{\text{Cu}}{\text{Zn} + \text{Sn}}$	$\frac{\text{Zn}}{\text{Sn}}$
A	24.50 ±1.15	12.47 ±1.14	12.41 ±0.50	50.62 ±0.72	0.99 ±0.77	1.01 ±0.14
B	23.82 ±0.51	10.51 ±0.14	11.17 ±0.16	54.50 ±0.50	1.10 ±0.02	0.94 ±0.01
C	23.99 ±0.54	13.36 ±0.20	11.41 ±0.37	51.24 ±0.61	0.96 ±0.03	1.18 ±0.05

作製した CZTS 多結晶の化学組成比を分析するため EPMA による組成分析を行った。Table 1 に各 CZTS 多結晶の組成比を示す。測定は各 4 か所ずつ行い, その平均値及びばらつき度合いを Table 1

にまとめた。サンプル A が作製条件 950 °C 48 h, B が 950 °C 72 h, C が 950 °C 96 h, である。Table 1 から, ほぼ粉末混合時の組成通りの CZTS 多結晶が作製できていることがわかる。

以上のように, 本研究において成長条件 950 °C, 96 h で成長させることにより, 異相のない高純度な CZTS バルク多結晶が作製できることがわかった。

2.2 CZTS 薄膜

Fig. 4 に CZTS 薄膜の XRD パターンを示す。レーザー密度を 0.8 J/cm² から 0.5 J/cm² 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 J/cm² 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。

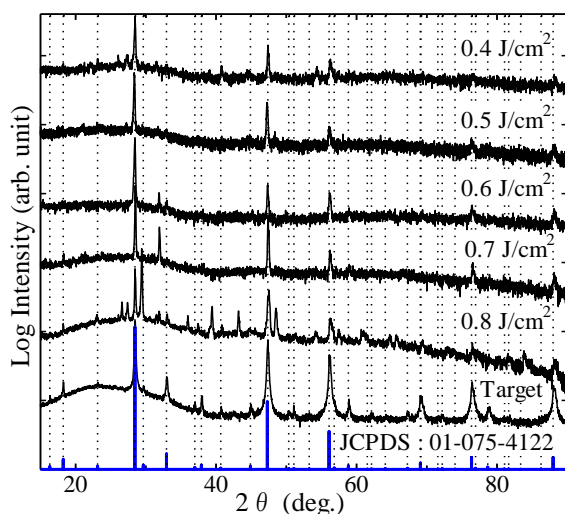


Fig. 4. XRD patterns of CZTS thin films deposited for 0.5, 0.6, 0.7, and 0.8 J/cm² at 5 h.

CZTS 薄膜において, XRD では特定できない異相の有無を調べるために各薄膜のラマン散乱を測定した。Fig. 5 に CZTS 薄膜のラマン散乱の結果を示す。CZTS 薄膜のラマン散乱におけるピークは, 低波数側にシフトしていた。

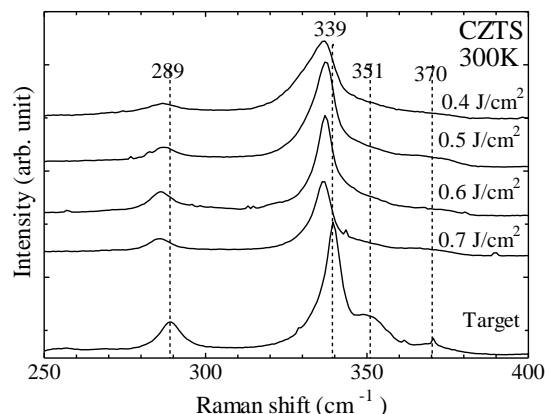


Fig. 5. Raman spectra of CZTS thin films deposited for 0.5, 0.6, 0.7, and 0.8 J/cm² at 5 h.

Table 2 Composition percentage and ratios of Cu, Zn, Sn, and S elements against metallic elements for CZTS thin films using EPMA measurements.

Sample	Cu [at.%]	Zn [at.%]	Sn [at.%]	S [at.%]	$\frac{\text{Cu}}{\text{Zn} + \text{Sn}}$	$\frac{\text{Zn}}{\text{Sn}}$
A'	26.63 ±0.77	9.48 ±0.71	11.69 ±1.06	52.20 ±1.24	1.26 ±0.08	0.82 ±0.10
B'	26.59 ±0.45	10.50 ±0.62	12.62 ±1.54	50.32 ±1.66	1.15 ±0.05	0.34 ±0.15
C'	27.35 ±0.87	8.86 ±0.60	12.41 ±0.41	51.38 ±0.57	1.29 ±0.10	0.71 ±0.04
D'	28.76 ±0.78	12.02 ±0.52	10.24 ±0.69	48.98 ±0.66	1.30 ±0.09	1.18 ±0.07
Target	23.99 ±0.54	13.36 ±0.20	11.41 ±0.37	51.24 ±0.61	0.96 ±0.03	1.18 ±0.05

作製した CZTS 薄膜の化学組成比を分析するため EPMA による組成分析を行った。Table 2 に各 CZTS 薄膜の組成比を示す。測定は各 4 か所ずつ行い, その平均値及びばらつき度合いを Table 2 にまとめた。サンプル A' が作製条件 0.5 J/cm², B' が 0.6 J/cm², C' が 0.7 J/cm², D' が 0.8 J/cm² である。Table 2 からレーザー密度 0.5~0.7 J/cm² で成長した薄膜はターゲットよりも Cu-rich, Zn-poor となっており, レーザー密度 0.8 J/cm² で成長した薄膜はターゲットよりも Cu-rich, S-poor となっていることがわかる。以上のことから今後 PLD を用いて CZTS 薄膜を作製する場合は, これらの点を考慮してうえで CZTS ターゲットを作製する必要がある。

ると考える。

Fig. 6 に FE-SEM による CZTS 薄膜の表面及び断面画像を示す。図のようにレーザー密度が高いと堆積する粒径が大きくなり、単位時間当たりの膜厚も厚くなった。しかし、膜表面はレーザー密度が高い方がより荒くなっていた。FE-SEM による表面観察の結果から、低いレーザー密度で堆積したほうがより滑らかで均一な膜が作製できると考える。

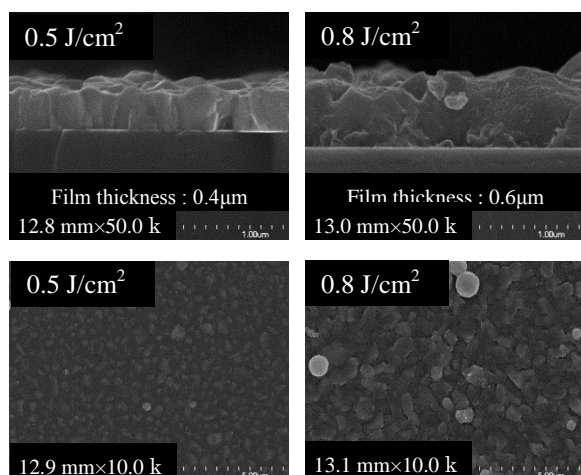


Fig. 6. Surface and cross-section images of FE-SEM on the films by pulse energy-density of 0.5 and 0.8 J/cm².

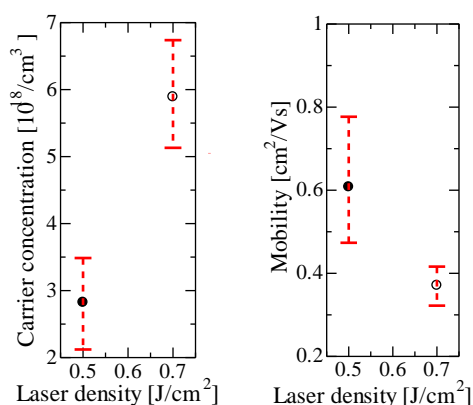


Fig. 7. Results of the Hall effect measurements of CZTS thin films deposited for 0.5 and 0.7 J/cm² at 5 h.

Fig. 7 に CZTS 薄膜のホール効果測定結果を示す。ホール効果の測定は計 4 か所行った。測定した試料は p 型の導電性を示した。また、レーザー密度を高くし

て作製した薄膜では、キャリア密度が増加し、移動度が減少した。

以上のように、薄膜作製時のレーザー密度を低く設定することにより異相の少ない、表面の滑らかな薄膜成長が行えることが分かった。本研究ではレーザー密度 0.5 J/cm² で成長させることにより最も高品質な CZTS 薄膜が作製できた。また、PLD 法により薄膜を作製する場合、薄膜の組成比がターゲットの組成比から若干ずれることを確認した。そのため今後は、そのずれを考慮したうえで CZTS 多結晶を作製していくことにする。

4. 結論

本研究では高品質薄膜の作製を目指し、固相法による CZTS バルク多結晶の成長及び PLD 法による薄膜成長を行い、作製条件の最適化について検討した。CZTS バルク多結晶の成長では成長条件 950 °C、96 h で成長させることにより、異相のない高純度な CZTS バルク多結晶が作製できた。PLD 法による薄膜成長では、レーザー密度 0.5 J/cm² で成長させることにより最も高品質な CZTS 薄膜が作製できた。

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] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **19** 894-897 (2011).
- [2] P.A. Fernandes, P.M.P. Salome, A.F. da Cunha, Journal of Alloys and Compounds **509** (2011) 7600-7606.

硫化成長した Cu_2SnS_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 Cu_2SnS_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

Abstract

The dependence of the surface morphology and existence of extra phases of Cu_2SnS_3 (CTS) thin films as a function of the Cu/Sn composition is investigated for achieving CTS-based solar cells with high conversion efficiencies. CTS film was formed at 400 degrees and, at 520 degrees the grain became larger, but the surface morphology was not dense with the grains. Next, we changed the ratio of Cu-Sn, and examined the surface state of the CTS film. The surface uniformity of film was improved when the ratio became almost 2.0. At the last, grain and uniformity of film was improved by two steps growth.

1. はじめに

現在 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)太陽電池は 20%前後の高い変換効率が報告されており、既に実用化されている。しかし、CIGS 薄膜には希少金属である高価な In 及び Ga 及び人体に有害な Se が用いられている。そこで近年、CIGS に代わる太陽電池の光吸収層材料として、レアメタルフリーな、安全・安価な元素を用いた Cu_2SnS_3 (CTS)が注目されている。また、CTS 太陽電池は 10^4cm^{-1} という高い光吸収係数を持っており[1]、4.29%の発電効率が報告されている[2]。しかし、CTS 薄膜の成長過程と組成比に対す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。そこで本研究は、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調査検討した。

2. 実験方法

DC 同時スパッタ法によりソーダライムガラス基板上に膜厚 200~300nm の Cu-Sn プレカーサを堆積した。DC スパッタ法では Cu および Sn ターゲットへの投入電力を調整することにより、各元素の堆積レートをコントロールできる。本研究では、プレカーサ中の Cu/Sn 比を制御することで、CTS 太陽電池に適切な組成比を検討した。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。硫化条件は、硫化時間 70 分、硫化温度 400°C とした。硫化した

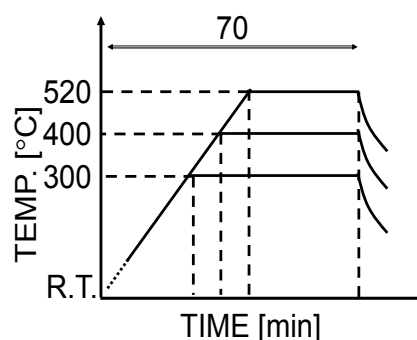


図 1. 硫化シーケンス

薄膜は SEM、EDX 及び XRD を用いて評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 一段階硫化

RF スパッタ法により堆積した Cu-Sn プレカーサを用いて、図 1 に示すような、硫化時間 70 分、硫化温度 300°C、400°C、520°C で硫化を行った。300°C では、CTS が形成されず、Cu と S の化合物の異相が混在していることが確認された。400°C では、CTS が形成されたが、グレインが図 2 に示すように、小さかった。520°C では、グレインが大きくなったが、密度が低く、同時にボイドの多い薄膜となった。その原因は、Sn と S の化合物の再蒸発によるものだと考えられる。

3.2 Cu と Sn の比率の制御

また、図 3 に CTS 薄膜の XRD パターンのプレカーサの Cu/Sn 比依存性を示す。Cu/Sn=8.0 の時、CTS 特有な回折強度が小さくなり、Cu₄SnS₄ 等の異相が形成されやすいことがわかった。これらの原因は主として Sn の再蒸発によるものだと考えられる。Cu/Sn≒2.0 の場合、CTS 特有の回折強度が大きくなって、異相も少なくなった。図 4 に表面 SEM 像及び EDX より求めた Cu/Sn を示す。Cu と Sn の比率が 2.0 より大きく超える場合、薄膜の表面の均一性が悪くなり、表面に大きな塊が形成された。その塊は Cu-rich の条件より、Cu₄SnS₄ 化合物だと考えられる。一方、Cu/Sn が 2.0 に近付くと、高密度なグレインが形成され、薄膜表面の均一性が向上した。

3.3 二段階硫化

そこで、図 6 に示すような二段階硫化を行った。まず、RF スパッタで堆積した Cu-Sn プレカーサを用いて、400°C で低温硫化した。その後、硫黄の供給を停止して、520°C で高温アニールを行った。

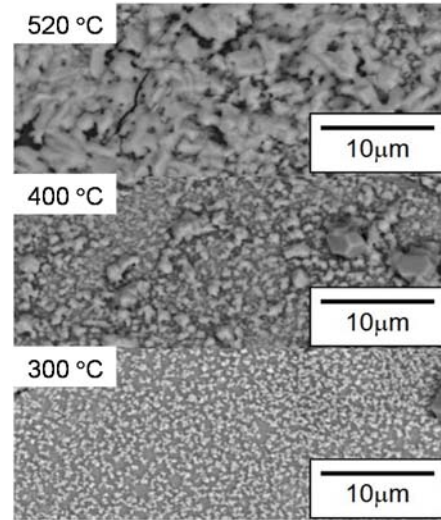


図 2. CTS 薄膜の表面 SEM 像

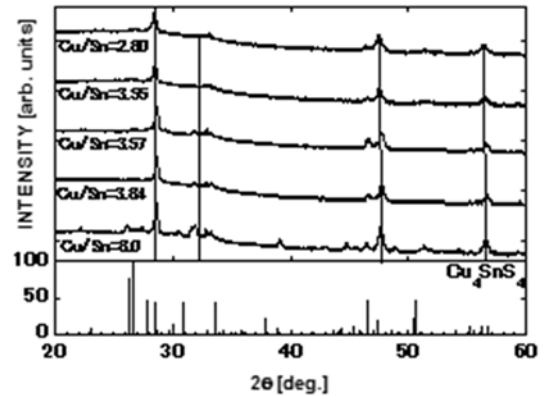


図 3 異相の Cu/Sn 依存性

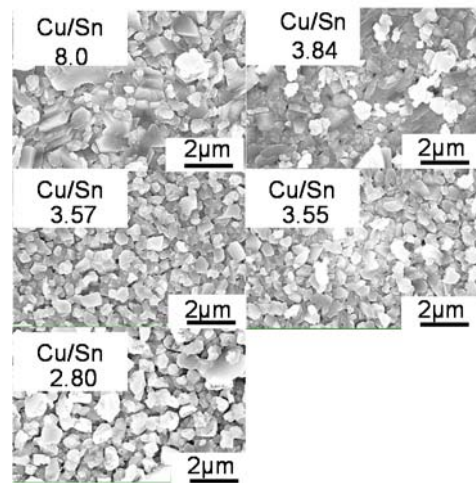


図 4 Cu/Sn>2 となる組成比における CTS 薄膜の表面 SEM 画像

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。その結果は図 7 に示すような、二段階硫化法により、高密度の大きなグレインが形成し、薄膜の表面の均一性が改善された。ただし、 Cu_4SnS_4 の異相が確認された。これは、高温アニールでの Sn と S の再蒸発が原因だと考えられる。

4. 結論

本研究では、Cu/Sn 組成比が CTS 薄膜表面に与える影響について調査した。Cu-rich の場合、 Cu_4SnS_4 が形成しやすいため、結果的に薄膜表面が不均一になった。一方、Cu-poor の場合、高密度なグレインが形成され、薄膜の均一性が改善され異相も少なくなった。また、二段階硫化によるグレインの大粒径化及び表面の均一性の改善が確認された。今後、CTS 単相の薄膜を得るための硫化条件と、硫化前後の組成比の変化について、詳しく検討する必要がある。

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] S. Fiechter *et al.*, J. Phys. Chem. Solids, 64, 1859 (2003)
- [2] A. Kanai *et al.*, EU-PVSEC 3DV 2.17.

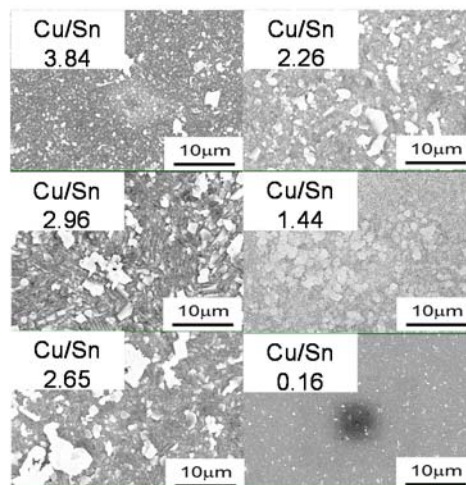


図 5 $0 < \text{Cu/Sn} < 4$ となる組成比における CTS 薄膜の表面 SEM 画像

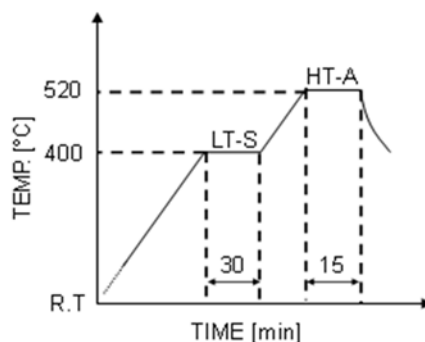


図 6.二段階硫化の製膜シーケンス

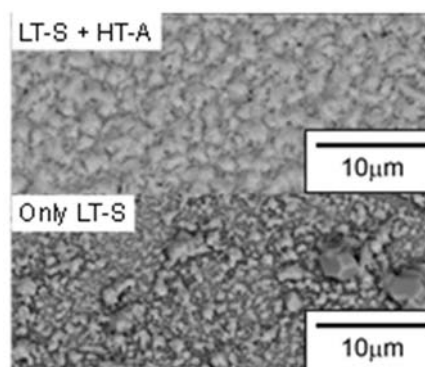


図 7. 一段階硫化と二段階硫化の薄膜表面 SEM 像

Sn 蒸気輸送法を用いた Cu_2SnS_3 光吸収層の作製と評価

~Fabrication and characterization of Cu_2SnS_3 absorbers using Sn vapor transport method~

立命館大学 大学院 理工学研究科 電子システム専攻

植垣 光*, 小阪 貴一, 廣庭 大輔, 唐 澤国, 峯元 高志

Hikaru Uegaki*, K. Kosaka, D. Hironiwa, Z. Tang and T. Minemoto

College of Science and Engineering, Ritsumeikan University,

1-1-1 Nojihigashi Kusatsu Shiga 525-8577, Japan

Abstract Cu_2SnS_3 (CTS) thin films were fabricated by sulfurizing evaporated Cu-Sn precursors. SnS powders were used in order to supply Sn source. Grain size of CTS become larger and secondary phase is decreased with increasing supply of Sn source. Finally, the conversion efficiency of 0.8% was achieved.

1. 研究背景・目的

Cu_2SnS_3 (CTS)は、地殻中に豊富に存在する元素で構成されており、現在報告されている CTS 太陽電池の最高変換効率は 4.3% である。^[1] 本研究室では、Cu-Sn 前駆体を硫化水素雰囲気下で熱処理し CTS 光吸収層を作製しているが、この作製方法では CTS 薄膜中にボイドが形成され、特性が得られない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。

2. 実験方法

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 RF マグネトロンスパッタリング法により Mo (0.8 μm) を SLG 上に堆積させ、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。Figure 1 に硫化で使用する 3 ゾーン管状炉の概略図を示す。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_{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(Grazing Incidence X-ray Diffraction : GI-XRD)、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)、エネルギー分散型 X 線分析(Energy dispersive X-ray spectrometry : EDS)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 (50 nm) 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 (50 nm) を、透明導電膜として AZO (300 nm) 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太陽電池セルとした。Figure 2 に CTS 太陽電池の構造を示す。作製した CTS 太陽電池セルを、電流密度-電圧 (J-V)特性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。

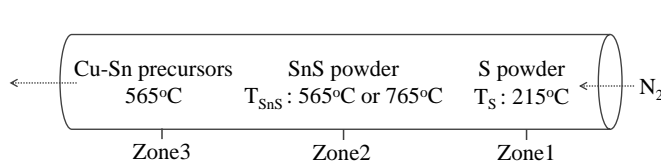


Figure 1. Schematic of three-zone furnace.

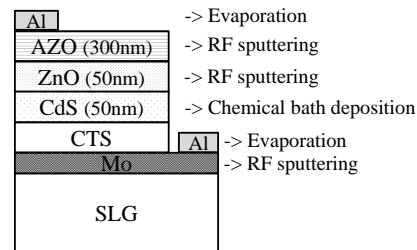


Figure 2. Structure of CTS solar cells.

3.結果と考察

まず、硫化中に SnS を供給することの効果を確認するため、管状炉内に SnS 粉末を置いていない場合と置いた場合で CTS 光吸収層を作製した。その際の Zone2 の温度は 565°C とした。作製した CTS 光吸収層の SEM 像を Figure 3 に、EDS による組成比を Table 1 に示す。SEM 像から、2 条件の CTS 光吸収層の結晶粒に大きな差は確認できない。組成比の評価から SnS 粉末無しで硫化し作製した CTS 光吸収層は、硫化後に Cu/Sn 比が大きく上昇していることが分かる。これは硫化中に SnS が蒸発したためであると考えられる。それに対し SnS 粉末有りで硫化し作製した CTS 光吸収層は、硫化後もほぼ Cu/Sn 比に変化がない。この結果から、硫化中に蒸発することで CTS 光吸収層から抜けてしまう Sn を供給することで、硫化後も Sn-rich な CTS 光吸収層を作製できることが分かった。よって SnS 粉末を硫化時に用いて硫化時に Sn を供給することが有用であることが確認できた。

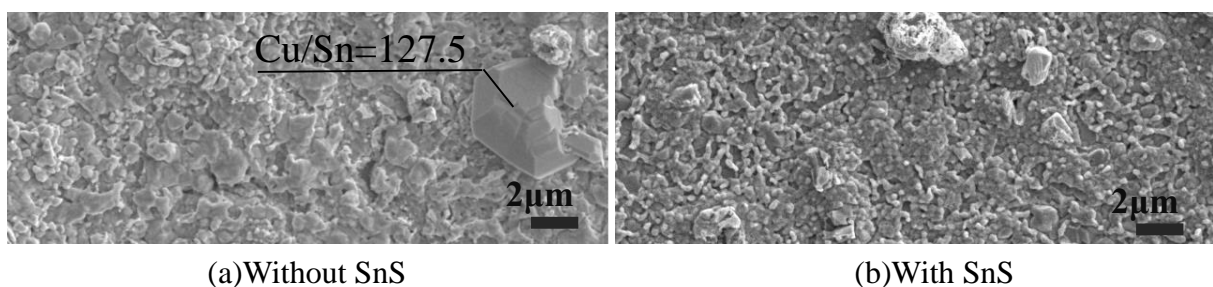


Figure 3. SEM images of CTS thin film.

Table 1. Composition ratios determined by EDS.

	without SnS	with SnS
Cu-Sn ratio in precursors	1.79	1.79
Cu-Sn ratio after sulfurization	2.41	1.74

Figure 4 には SnS の熱処理温度を 565°C、765°C と変化させて作製した CTS 光吸収層の SEM 像を示す。2 条件の CTS 光吸収層を比較すると、 $T_{\text{SnS}} : 765^\circ\text{C}$ で作製した CTS の方が、 $T_{\text{SnS}} : 565^\circ\text{C}$ で作製した CTS よりも結晶粒が大きいことが確認できた。これは、 T_{SnS} の温度上昇により Sn 蒸気の供給量が増加し、結晶成長が促されたためであると考えられる。

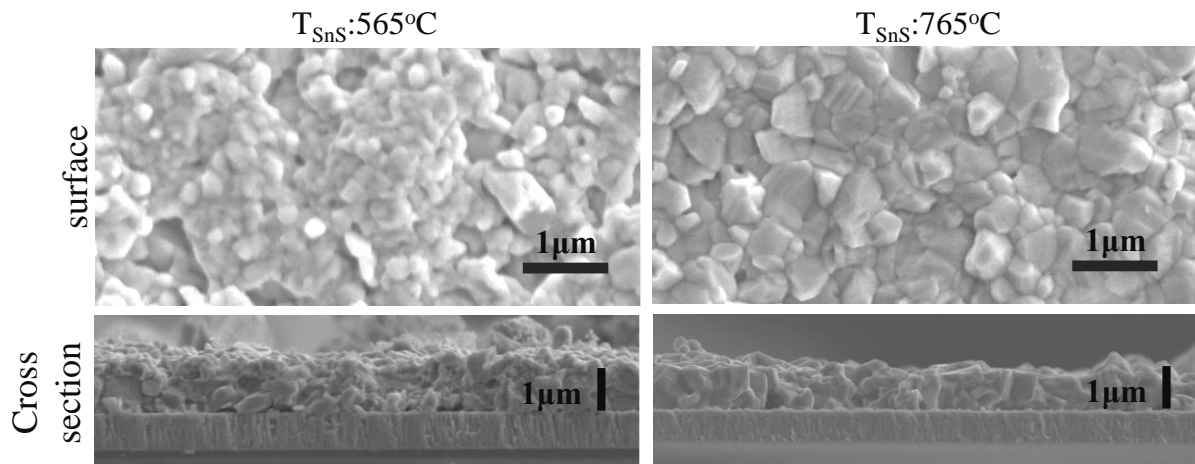


Figure 4. SEM images of CTS thin film ($T_{\text{SnS}} : 565^\circ\text{C}, 765^\circ\text{C}$).

次に、SnS の熱処理温度を 565°C、765°C と変化させて作製した CTS 光吸収層の GI-XRD の測定結果を Figure 5 に示す。この際の X 線入射角(ω)は、 2.0° である。 $T_{\text{SnS}} : 565^\circ\text{C}$ では、 27° 付近に異相である CuS が検出されているのに対して、 $T_{\text{SnS}} : 765^\circ\text{C}$ では CuS は確認されていない。この理由としては、 T_{SnS} の温度上昇により前駆体への Sn の供給量が増加し、全ての CuS と反応し CTS になったため、CuS のピークは確認できなかったものと考えられる。

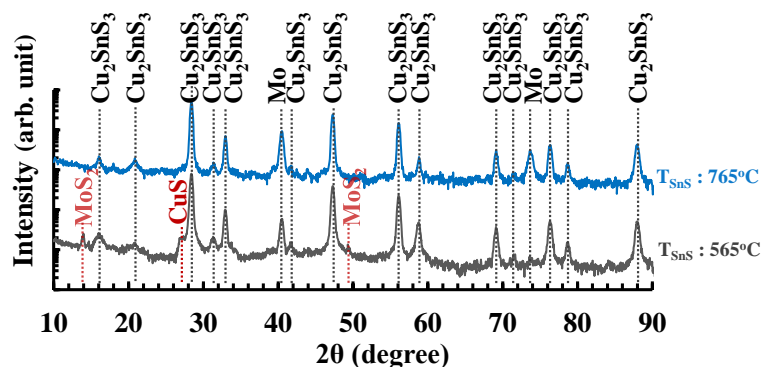


Figure 5. GI-XRD patterns ($\omega=2.0^\circ$) ($T_{\text{SnS}} : 565^\circ\text{C}, 765^\circ\text{C}$).

次にそれぞれの硫化条件で作製した CTS 太陽電池の J-V 特性を Figure 6 に、太陽電池特性を Table 2 に示す。 $T_{\text{SnS}} : 565^\circ\text{C}$ では変換効率が 0% だったのに対して、 $T_{\text{SnS}} : 765^\circ\text{C}$ では変換効率 0.8% を達成した。これは Sn 供給量の増加に伴った、漏れ電流増大の原

因となる低抵抗な異相の低減、また結晶粒の増大の影響によるものだと考えられる。

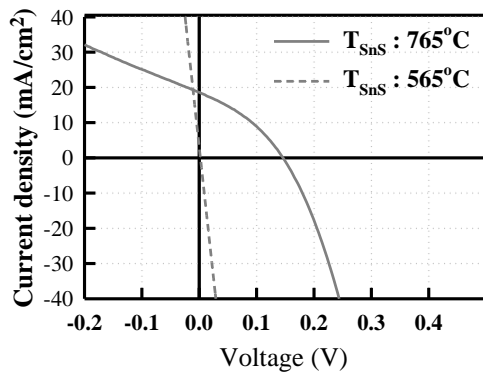


Table 2. Photovoltaic cell properties.

		J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	Eff. (%)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
T_{SnS}	565°C	1.66	0.00	-	0.00	-	-
	765°C	17.40	0.14	34.1	0.83	0.411	14.3

Figure 6. J-V characteristic of the CTS solar cell (T_{SnS} : 565°C, 765°C).

4.まとめ

本研究では、S 粉末と SnS 粉末を用いて Cu-Sn 前駆体の硫化を行い、CTS 光吸収層の作製を行った。その中で Sn を硫化中に供給することで、Sn-rich な CTS 光吸収層が作製できることがわかった。また、 T_{SnS} の温度上昇により Sn 蒸気の供給量が増加し、異相である CuS の低減、結晶粒の増大が確認できた。その結果、 T_{SnS} : 565°C では変換効率が得られなかったのに対し、 T_{SnS} : 765°C において、変換効率 0.8% を達成した。

【参考文献】

[1] A. Kanai, et al. WCPEC6 (2014) 3ThO.1.4

【謝辞】

本研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業（若手研究(B)、課題番号 : 14454434) の助成を受けたものである。関係各位に深く感謝致します。

第一原理計算による Cu_2SnS_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 Cu_2SnS_3

龍谷大学 理工学部

西原弘訓, 前田毅, 繁實章夫, 和田隆博

H. Nishihara, T. Maeda, A. Shigemi, and T. Wada

Department of Materials Chemistry, Ryukoku University

Abstract First-principles pseudopotential calculations using plane-wave basis functions have been performed to evaluate formation energies of neutral Cu, Sn and S vacancies in monoclinic Cu_2SnS_3 . Displacements of atoms around the vacancies and the change in the band structures are also studied.

1. はじめに

Cu_2SnS_3 (CTS)は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[1]。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[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の光吸収層材料として期待されている[2]。最近太陽電池としての変換効率2.92%が得られている[3]。ここでは第一原理計算により Cu_2SnS_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、 CuInS_2 などと比較して議論することを目的とした。

2. 計算方法

計算法は文献[4]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(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)を用いた。96個の原子からなる16 Cu_2SnS_3 のスーパーセルを考え、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の全エネルギー E_t を求めた。但し、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結合した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った。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 μ_{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。

3. 計算結果と議論

3.1 空格子欠陥生成エネルギー

文献[4]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組成の少ない点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で低くなり、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。

Cu-S-Sn: 3元系状態図

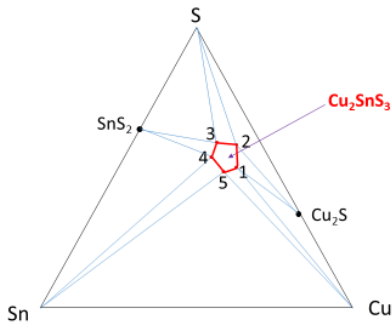


Fig.1. Schematic phase diagram of ternary Cu-Sn-S

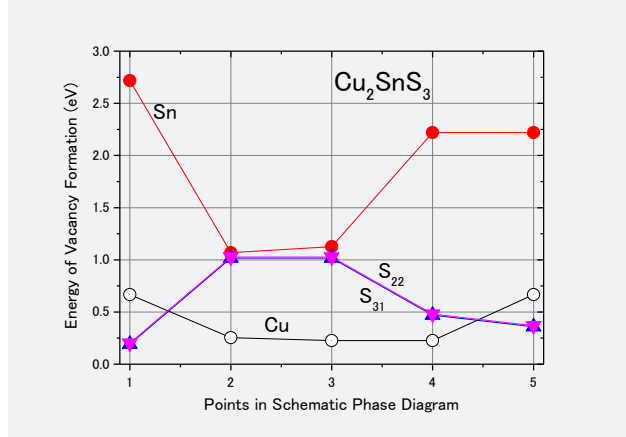


Fig.2. Formation energies of Cu, Sn and S vacancies in Cu₂SnS₃ at 5 points in Fig. 1.

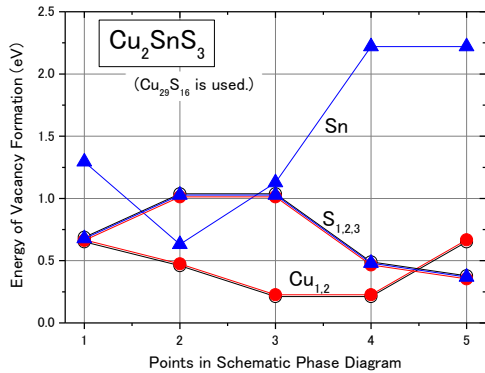


Fig.3. Formation energies of Cu, Sn and S vacancies in Cu₂SnS₃ at 5 points in Fig. 1 in which Cu₂S is replaced with Cu₂₉S₁₆.

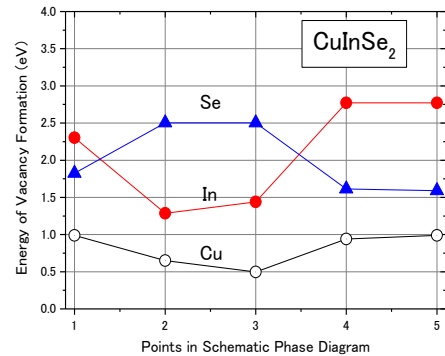


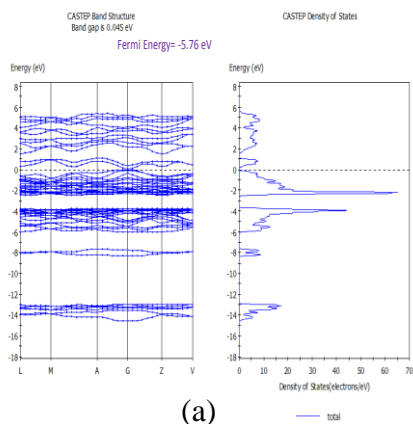
Fig.4. Formation energies of Cu, In and Se vacancies in CuInSe₂ at 5 points in Fig. 1 in which Sn is replaced by In.

これらの特徴は CuInSe₂ における Cu, In, Se の化学ポテンシャルの場合[4]と同様の傾向である。この計算法では Cu₂S の生成エンタルピーが正となり不合理なので Cu₂S 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。平衡の相手として Cu₂S の代わりに最近報告された Cu₂₉S₁₆ の結晶構造データ[5]を用いて全エネルギーを求めると Fig.3 のようになり生成エンタルピーの実験値を用いた場合と定性的には同じになる。CuInSe₂ の場合を CASTEP ver7.02 で再計算すると、Fig.4 のようになった。

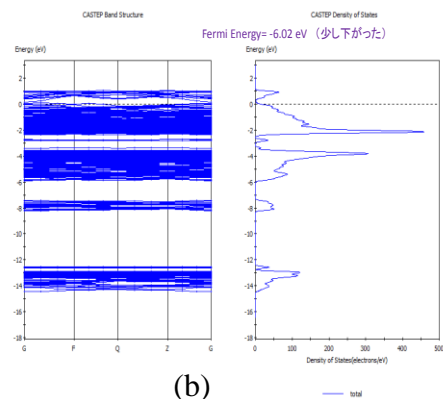
3.2 Cu 空格子欠陥生成によるバンド構造の変化

Cu の空格子欠陥を含むスーパーセルのバンド構造は、原子数が多くなるので Fig.5(a), (b)に示すように、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。Cu の空格子欠陥がない場合とある場合の Cu, Sn, S の局所状態密度を Fig.5(c), (d) に示す。局所状態密度にはあまり変化がない。S をマイナス 2 価と考えると S の空格子欠陥ができた場合ドナー準位の出現が期待されるが予備的な計算ではこの場合もアクセプター準位となった。

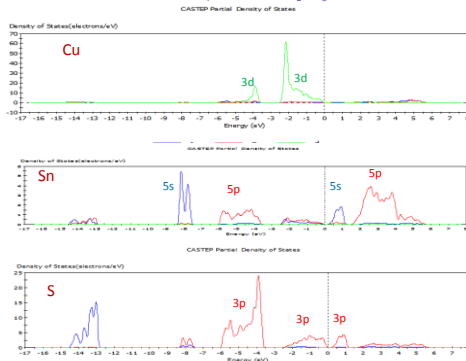
Total DOS for Cu_2SnS_3 (GGA-PBE, gap= 0.045eV, 小さい)



Total DOS for Cu_2SnS_3 (with Cu1 vacancy, acceptor level)



Partial Density of states in Cu_2SnS_3



Partial DOS of in Cu_2SnS_3 with a Cu1 vacancy

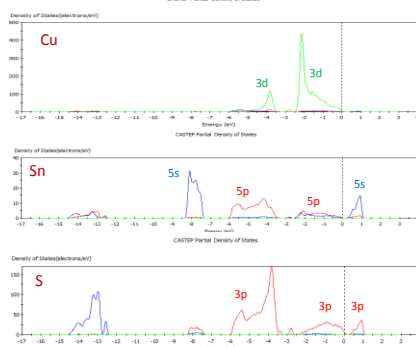


Fig.5. (a) Band structure and total DOS of Cu_2SnS_3 . (b) Band structure and total DOS of Cu_2SnS_3 with a Cu vacancy. (c) Local DOS of Cu, Sn and S in Cu_2SnS_3 . (d) Local DOS of Cu, Sn and S in Cu_2SnS_3 with a Cu1 vacancy.

3.3 空格子欠陥ができた場合の周りの原子の移動

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一般的であり、 CuInSe_2 の場合そのような計算結果が得られている。 Cu_2SnS_3 においては、

(1) Cu1 空格子点の周りの S は概ね空格子点に近づくが、2 個の Sn と結合した S3 では遠ざかる。

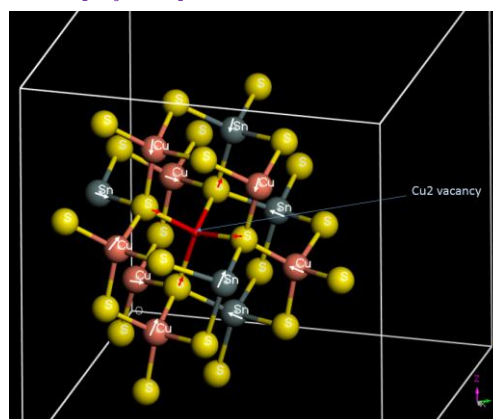
S2: -0.88%, S1: -0.33%,

他の S1: -0.81%, S3: +0.17%

(2) それらの S と結合した第 2 近接の Cu, Sn はもっと近づく。

S \leftrightarrow Sn の方がより近づく

Cu_2SnS_3 中の Cu_2 vacancy の周りの原子の移動



S <--> Cu: -0.85 から -1.45%,

S <--> Sn: -1.63 から -1.96%

これらは S-Cu の結合より S-Sn の結合の方が強いためと考えられる。

(3) Sn 空格子点の周りの S はどれも空格子点に近づくが、Cu の場合より移動の割合が大きい (-2.6~5.4%)

(4) S1 空格子点の場合、nn の Sn は 19% 近づき、Cu は 23 から 25%

離れ、Sn 欠陥の場合と比べさらに大きく移動した。(Cu 同士は反発する。)

4. まとめ

空格子欠陥を含む Cu_2SnS_3 に対しバンド構造の第一原理計算を行ったところ、次のことが明らかとなった。

- Cu_2SnS_3 中の Cu, Sn, S 原子の空孔の形成エネルギーはそれぞれの原子の化学ポテンシャルに依存し、それぞれの原子の不足な状態 (3 元状態図中の Cu_2SnS_3 の 5 角形の領域の周りでは各頂点から離れた点) で小さくなる。

- Cu の空格子欠陥ができた場合、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る。

- これらは概ね CuInSe_2 における以前の報告[4]と似ている。

- 空格子欠陥の周りの原子の移動については、欠陥から遠ざかる原子があるなど、 CuInSe_2 の場合と異なる点もある。

謝辞

本研究の一部は JST-CREST 研究領域「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生産技術の創出」として JST から委託を受けて実施したものである。また、第一原理計算で有益な助言をいただいた榊間 博 博士に感謝する。

参考文献

[1] J. Koike, K. Chino, N. Aihara, H. Araki, R. Nakamura, K. Jimbo and H. Katagiri, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 10NC34.

[2] T. Nomura, T. Maeda, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 04CR08.

[3] N. Aihara, H. Araki, A. Takeuchi, K. Jimbo and H. Katagiri, Physica Statu Solidi C **10** (2013) 1086.

[4] T. Maeda, and T. Wada, J. Phys. Chem. Solids. Phys. **66** (2005) 1924.

[5] W. G. Mumme, R. W. Gable, V. Petricek, Canadian Mineralogist **50** (2012) 423.

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 train sublimation method

立命館大学 大学院 理工学研究科 電子システム専攻

小谷 侑士*, 河野 悠, 峯元 高志

Yuto Kodani*, Yu Kawano and Takashi Minemoto

College of Science and Engineering, Ritsumeikan University,

1-1-1 Nojihigashi, Kusatsu Shiga 525-8577, Japan

Abstract Tin(II) Sulfide(SnS) thin film absorbers were fabricated by train sublimation method which are used to organic material. The growth temperature was varied from 335°C to 415°C. As a result, the maximum SnS thin film solar cell efficiency of 0.94% ($J_{sc} = 19.0 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.16 \text{ V}$, Fill factor = 31.0%) was obtained.

1. 研究背景・目的

現在、薄膜太陽電池として注目されている Cu(In,Ga)Se_2 は、20%以上[1]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期待されることから SnS に注目した。SnS は、約 950nm 以下の波長領域において、光を吸収する能力が高いため、少ない材料で十分な光を吸収することが可能である。また、理論変換効率 25%以上[2]であり、現在報告されている最高変換効率は 4.36%[3]である。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 (e.g. Fe, In, Pb) が原因であると考えている。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、短絡電流密度 (J_{sc}) の改善による変換効率の向上を図った。

2. 実験方法

SnS 薄膜太陽電池の構造は、Al/ZnO:Al₂O₃/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。搬送昇華法とは、薄膜堆積法の一つであり、薄膜材料と成長させる基板の間に意図的に温度勾配を設け、高純度の薄膜を成長させる方法である。この方法は、精製したい半導体粉末を適切な温度勾配下で昇華させると、析出する温

度が低い材料は低温側に、析出する温度が高い材料は高温側に分離した状態で析出するため、高純度化が可能である。今回の実験では、SnS powder を置いた Zone1 (蒸着源) 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 (基板) 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 ZnO:Al₂O₃ を順に形成した後、150°C のアニール処理 (N₂ 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 0.12cm² 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。今回作製した SnS 薄膜太陽電池の構造を Fig.2 に示す。作製した SnS 薄膜太陽電池セルは、基準太陽光 (AM1.5 G, 25°C) 照射下での電流密度-電圧特性 (J-V) にて評価を行い、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。

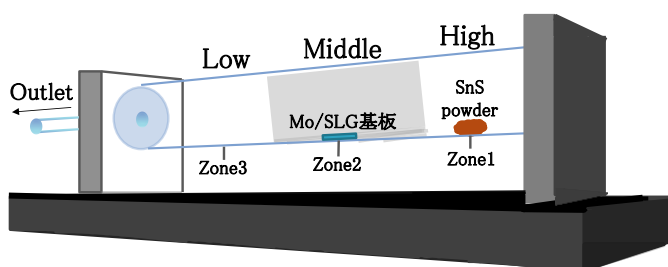


Fig.1 Schematics of train sublimation method

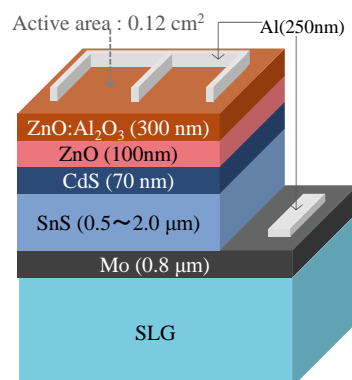


Fig.2 Structure of SnS thin film solar cell

3.結果と考察

Fig.3 の表面 SEM 像より、基板温度の増加に伴い結晶粒径の増大が確認された。Fig.4 の XRD より、異相である SnS₂、Sn₂S₃ は確認されず、基板温度の増加に伴い、半値幅の減少が確認できた。これは、結晶粒径が増大したことが原因であると考えられる。それぞれの基板温度で作製した J-V 特性を Fig.5 に、各太陽電池パラメーターを Table 1 に示す。Table 1 より、SnS 光吸収層の基板温度が増加するに伴い Jsc が向上していることがわかる。また、変換効率に最も影響しているのは Jsc であることがわかる。蒸着法で作製した SnS 薄膜の場合、基板温度が高くなるにつれ、ホール移動度が向上することがわかっている。このことから、搬送昇華法で作製した SnS 薄膜も同じ傾向がみられる可能性が考えられる。今回の実験において、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。また、変換効率と Shunt resistance (Rsh) の間にも相関性が見られた。Rsh が各々の基板温度によって異なっている理由として、膜厚が異なっていることが考えられる。これは、基板を配置する Zone2 の温度を変化させたことにより、析出する条件が変わり、基板に堆積される SnS 薄膜の厚みが変わったためであると考えられる。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り、搬送昇華法が SnS 薄膜を成長させる方法として有用

性があることが示唆された。

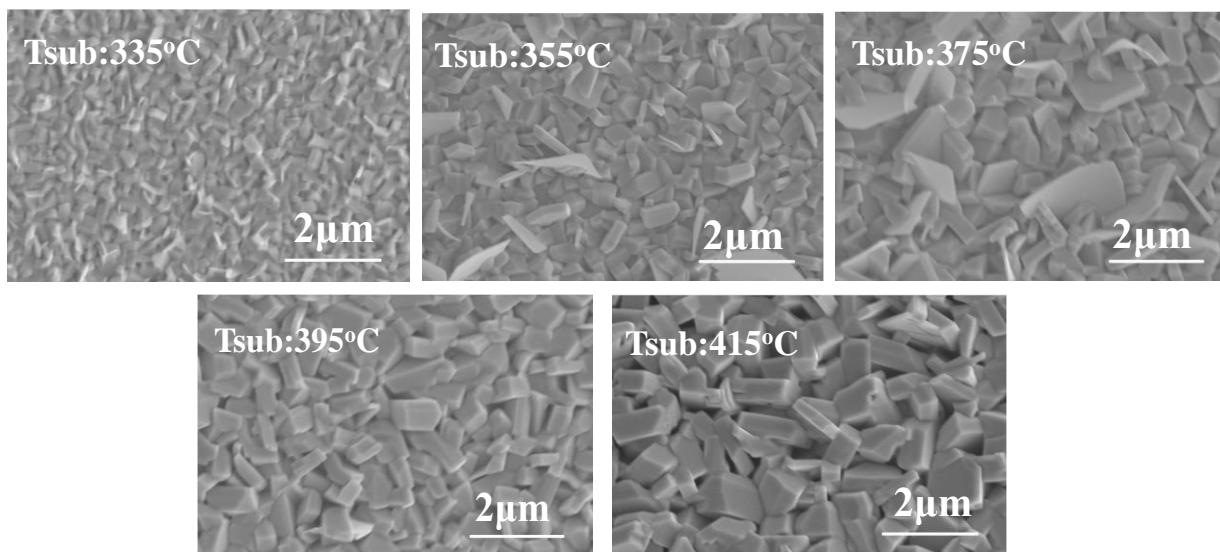


Fig.3 SEM images of SnS films deposited by different substrate temperature (Tsub: Substrate temperature)

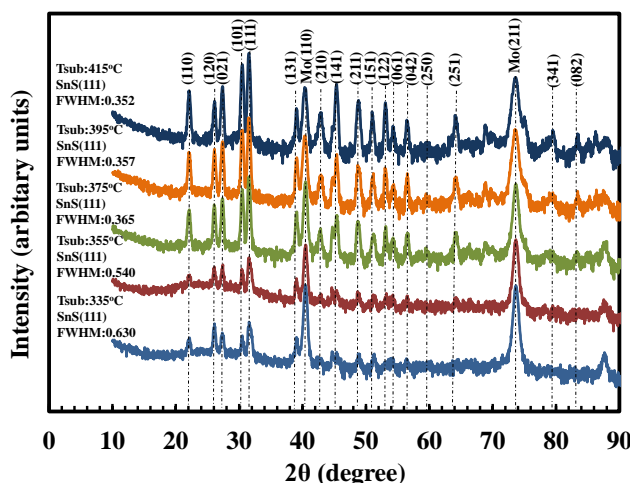


Fig.4 XRD pattern of SnS films grown at different temperature

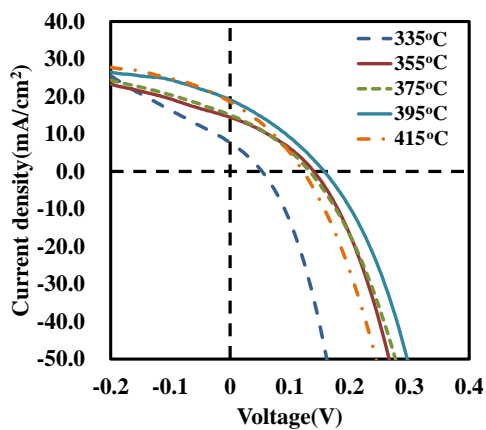


Fig.5 J-V curves of SnS solar cells

Table.1 Photovoltaic cell properties

Tsub (°C)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	Eff (%)	R _s (Ω•cm ²)	R _{sh} (Ω•cm ²)
335	7.6	0.05	29.6	0.12	0.28	11.1
355	14.4	0.14	33.2	0.67	0.35	26.3
375	15.0	0.13	32.7	0.65	0.57	26.2
395	19.0	0.16	31.0	0.94	0.48	54.7
415	18.5	0.12	32.1	0.73	0.52	33.9

4.まとめ

今回、搬送昇華法という新たな方法を用いて SnS 光吸収層の作製と評価を行った。XRD 結果より、異相である SnS₂、Sn₂S₃は確認されず、基板温度の増加に伴い、半値幅の減少が確認できた。基板温度の増加につれ、結晶粒径の増大が確認され、それに伴い Jsc が改善された。蒸着法で作製された SnS 薄膜太陽電池は、基板温度が高くなるにつれ、ホール移動度が向上することがわかっていることから、搬送昇華法で作製した SnS 薄膜太陽電池も同じ傾向が見られた可能性がある。結果として、基板温度 395°C のとき、Jsc=19.0mA/cm²、Open circuit voltage (Voc) = 0.16V、Fill factor = 31.0%、変換効率 0.94%が達成された。

【参考文献】

- [1] Powalla M, Jackson P, Hariskos D, Paetel S, Witte W, Würz R, Lotter E, Menner R, Wischmann W. CIGS Thin- Film Solar Cells with an Improved Efficiency of 20.8%. 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3AO.4.2, Amsterdam, September 2014.
- [2] S. Siebentritt, Sol. energy mater. & sol. cells **95** (2011) 1471.
- [3] P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S. W. Lee, H. H. Park, S. B. Kim, C. Yang, R. G. Gordon, Adv. Energy Mater. (2014) 00496, Early view.

【謝辞】

本研究は、村田学術振興財団による研究助成の元で行われたものである。関係各位に深く感謝致します。

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

¹新潟大学, ²東京工業大学, ³科学技術振興機構
石川 亮佑¹, 坪井 望¹, 黒川 康良², 宮島 晋介², 小長井 誠^{2,3}

¹Niigata University, ²Tokyo Institute of Technology,
³Japan Science and Technology Agency
Ryousuke Ishikawa¹, Nozomu Tsuboi¹, Yasuyoshi Kurokawa²,
Shinsuke Miyajima², and Makoto Konagai^{2,3}

Abstract Transparent electrode is a key component in the multi-junction solar cells, working as window and intermediate electrodes. It requires high transparency for wide range and suitable electrical junctions. Graphene, a single atomic layer of sp² graphitic carbon, is one of alternative materials. We investigated the potential of graphene as transparent electrodes in thin-film solar cells. In this study, a CuInS₂ thin-film was deposited on graphene layer for surveying its interface. A clear ohmic characteristic at the graphene/CuInS₂ interface was revealed out. Our experimental results demonstrated a high potential of graphene transparent electrode not only for thin-film compound semiconductor solar cells but also for multi-junction solar cells.

1. はじめに

高効率な多接合型太陽電池を実現するためには、透明導電膜は窓層電極や中間電極として必須な要素技術の一つである。多接合太陽電池には広い波長範囲における高い光透過率と電氣的に良好な接合を必要とされる。グラフェンは光透過率と高いキャリア移動度などの特性をもち、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]。実際に我々はこれまで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が高い開放電圧を示すことを明らかにしてきた[2]。本研究では多接合太陽電池のトップセルの光吸収層としても有望な化合物半導体である CuInS₂に着目して[3]、グラフェン上に対向ターゲット式反応性直流スパッタ法により CuInS₂ 薄膜を堆積した。開放電圧に大きく影響を及ぼすと考えられるグラフェン/CuInS₂の界面状態について調べることで、薄膜化合物太陽電池の透明導電膜としての可能性を探った。

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[4]。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。スピンコ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。このグラフェン/PMMA 膜をソーダライムガラス基板に転写した後に、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装置を用いて、グラフェン上に CuInS_2 薄膜を成膜した[5]。基板温度は 450°C 、背圧は 10^6 Torr 程度、Ar 分圧は 4.2 mTorr、 CS_2 ガス分圧は 5 mTorr とした。成膜時間は 2 h とし、Cu 及び In ターゲット対前での基板停止時間比($t_{\text{Cu}}:t_{\text{In}}$)を変化させた。グラフェン/ CuInS_2 界面の電気特性は Fig. 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。

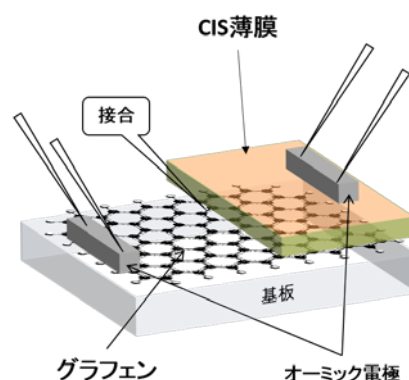


Fig. 1 The schematic image of graphene/ CuInS_2 stacked film.

3. 結果と考察

3.1. グラフェン透明導電膜の特性

ガラス基板上に転写された1層、3層のグラフェン膜の透過率スペクトルを Fig. 2 に示した。500~2500 nm の広い波長範囲で平坦で高い透過率を有している。また、ホール測定と Van der Pauw 法により見積もったシート抵抗、移動度、シートキャリア濃度を Table 1 にまとめた。シート抵抗は3層グラフェンで $377 \Omega/\square$ となり、高透過率かつ低抵抗な高品質グラフェン膜が得られていることが確認できた。

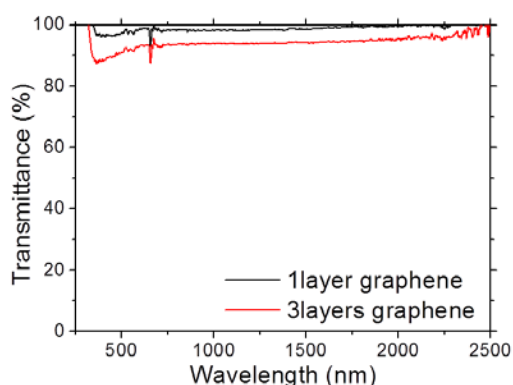


Fig. 2 Transmittance spectra of graphene electrode.

Table 1 Electrical properties of graphene electrode.

	R_{sheet} (Ω/\square)	μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	N_{sheet} (cm^{-2})
1layer	652	1278	$7.49\text{E}+12$
3layers.	377	1501	$1.10\text{E}+13$

3.2 CuInS_2 薄膜の特性

基板停止時間比($t_{\text{Cu}}:t_{\text{In}}$)を変化させてガラス基板上に CuInS_2 薄膜を成膜して、電子線マイクロアナライザ (EPMA) により組成分析をした結果を Fig. 3 に示した。基板停止時間比により CuInS_2 薄膜の[Cu]:[In]比の制御が可能であり、 $t_{\text{Cu}}:t_{\text{In}} = 3:4$ で化学量論組成の CuInS_2 薄膜が得られた。Fig. 4 に化学量論組成の CuInS_2 薄膜の透過率スペクトルと吸収スペクトルを示した。吸収スペクトルの立ち上がりからバンドギャップは 1.54 eV 程度であると見積もられた。

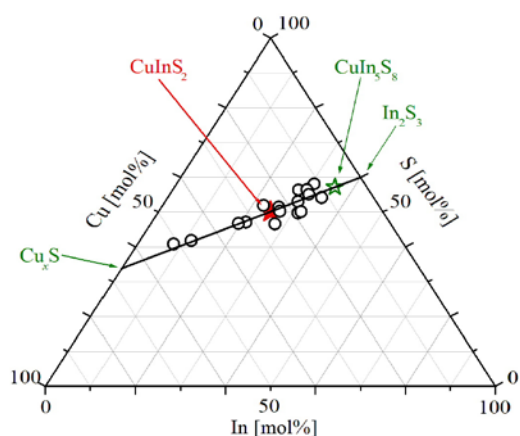


Fig. 3 Ternary diagram of Cu-In-S compound.

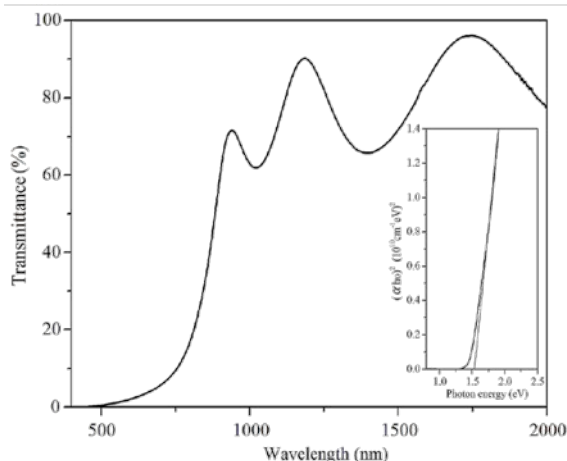


Fig. 4 Transmittance and adsorption spectrum of stoichiometric CuInS_2 .

3.3 グラフェン/ CuInS_2 積層薄膜の作製と評価

ガラス基板上的グラフェン膜の上に堆積した化学量論組成の CuInS_2 積層薄膜の X線回折(XRD)パターンを Fig. 5 に示す。典型的な裏面電極である Mo 上に堆積した CuInS_2 薄膜の XRD スペクトルにおいて CuInS_2 (112), (024), (132) のピーク強度が強いのに対して、グラフェン膜上では (112) のピークが支配的になっていることが明らかになった。すなわち下地の膜が変わることで CuInS_2 薄膜の配向性が変わったことが示唆される。

Fig. 1 の接合評価素子の電流-電圧特性結果を Fig. 6 に示した。これからグラフェン/ CuInS_2 界面がオーミック接合を形成していることが分かった。電極/光吸収層界面においてショットキー障壁が存在すると内蔵電位の損失により開放電圧が低下するため、光吸収層とオーミック接触することは電極材料として非常に高いポテンシャルを有することを示唆する。今のところ、このオーミック接合の起源は分かっていないため、今後は他の半導体層との接合もふくめ実験的・理論的に解明して、グラフェン透明電極の有用性を示していきたい。

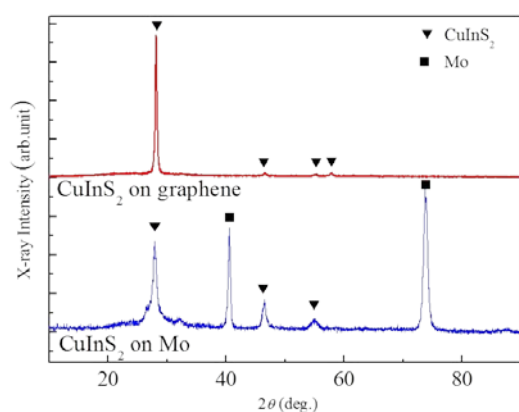


Fig. 5 XRD spectrum of CuInS_2 layers on graphene and Mo.

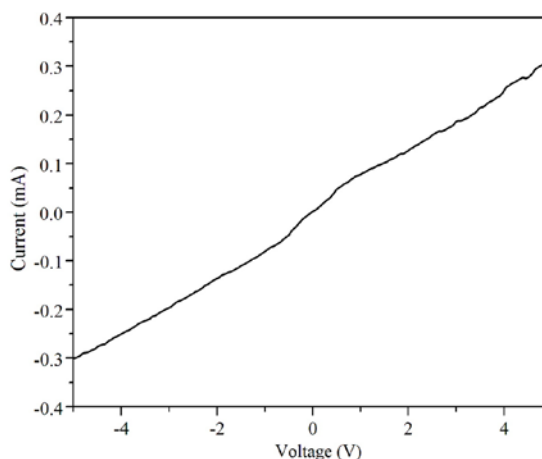


Fig. 6 I-V characteristics of graphene/ CuInS_2 interface.

4. 結論

グラフェンの薄膜太陽電池における透明導電膜応用を目指して、グラフェン上に光吸収層として有望な化合物半導体である CuInS_2 薄膜を堆積し、接合界面を調べた。

ガラス基板上に転写した CVD グラフェンが 3 層で透過率 90% 以上、シート抵抗は $377 \Omega/\text{square}$ となり、高透過率かつ低抵抗な高品質グラフェン膜が得られていることが確認できた。

対向ターゲット式反応性スパッタ装置の基板停止時間比により CuInS_2 薄膜の $[\text{Cu}]:[\text{In}]$ 比の制御が可能であり、 $t_{\text{Cu}}:t_{\text{In}}=3:4$ で化学量論組成の CuInS_2 薄膜が得られた。吸収スペクトルの立ち上がりからバンドギャップは 1.54 eV 程度であると見積もられた。

グラフェン膜上に堆積した CuInS_2 薄膜の XRD スペクトルにおいて (112) のピークが支配的になっており、Mo 上の CuInS_2 薄膜と配向性が変わったことが示唆される。また、電流-電圧特性からグラフェン/ CuInS_2 界面がオーミック接合を形成していることが分かった。光吸収層とオーミック接触することから電極材料として非常に高いポテンシャルを有することが示唆された。

参考文献

- 1) R. Ishikawa, M. Bando, H. Wada, Y. Kurokawa, A. Sandhu, and M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 11PF01 (2012).
- 2) R. Ishikawa, Y. Kurokawa, S. Miyajima, M. Konagai, ICTMC-19, P4-054 (2014).
- 3) X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, Science **324**, 1312 (2009).
- 4) R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M. C. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer, and U. Ruhle, Thin Solid Films **480**, 509 (2005).
- 5) N. Tsuboi, T. Ono, and T. Nomoto, ICTMC-19, Thu-O-9B (2014).

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

Abstract Undoped and Li-doped NiO films with a thickness of approximately 200 nm were deposited by RF magnetron sputtering on soda-lime glass (SLG) substrates. A carrier concentration of $8.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and a resistivity of $2.9 \times 10^1 \Omega\text{cm}$ were obtained for Li-doped NiO films prepared very low O_2 fraction in the gas phase ($[\text{O}_2 / (\text{Ar} + \text{O}_2)] = 3 \%$). An optical transmittance of $> 10\%$ in the wavelength range of 500-800 nm was obtained with substrate temperature at $60 \text{ }^\circ\text{C}$. The fabricated NiO:Li-related solar cells generated electricity under illumination. These results suggest that Li-doped NiO films should be useful for visible-light-transparent solar cells.

1. はじめに

透明酸化物半導体(TOS)はディスプレイの透明電極や太陽電池の窓層として広く用いられている。しかし、それらの多くはスズドープ酸化インジウムITO($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)や酸化亜鉛(ZnO)に代表されるように n 型半導体が主流となっており、集積回路や太陽電池等のデバイスとしての機能は全て半導体の pn 接合に起因しているため応用範囲が限られている。そこで近年酸化ニッケル(NiO)をはじめとする p 型の TOS が注目を集めている。p 型、n 型の TOS による pn 接合が可能となれば、可視光透過型太陽電池や透明薄膜トランジスタをはじめとする各種透明デバイスへの応用が期待できる。現在主流の太陽電池は設置場所が限られるため発電効率向上を目的とする研究が盛んに行われている。一方、可視光透過型太陽電池は高い透明性を活かし自由に設置場所を選択出来るので、外部電源を必要としない省電力デバイスを作製可能である。さらに、人体に有害な紫外光のみを吸収し、可視光を透過させることが可能であるため非常に魅力的である。

我々は TOS のみで構成される可視光透過型太陽電池の実現に向け、工業的利点の多い RF リアクティブスパッタ法を用いて NiO の成長を試みてきた[1,2]。NiO は p 型導電性を示す禁制帯幅 3.7eV [3]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。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ふ[1]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 200nm 程度堆積した。堆積条件は、堆積中の酸素混合比 $f(\text{O}_2)=\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$ を 0.5~80%、堆積中圧力 0.8~2.0Pa、堆積速度を 0.5 Å/s とした。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

3.1 NiO 薄膜の検討

堆積中の酸素混合比を変化させ、NiO および NiO:Li を堆積した。Fig.1 に酸素混合比に対する NiO 系薄膜のキャリア密度を示す。NiO 系薄膜のキャリア密度を $10^{14}\sim 10^{20}[\text{cm}^{-3}]$ まで制御可能であることがわかる。 $f(\text{O}_2)$ の増加に伴い、キャリア密度が増加した。これは $f(\text{O}_2)$ 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た。これは Li が Ni と置換し、正孔が形成されたためと推測される。

Fig.2 に NiO 系薄膜の透過率を示す。波長 500nm での透過率を比較すると、undoped NiO の場合 90%以上を有しているのに対し、NiO:Li の場合 10%と著しく低下している。これは、NiO:Li 薄膜に過剰な Ni 空孔が形成され、可視光を吸収する要因である Ni^{3+} などの Ni 系欠陥が増加したためと推測される。

Fig.3 に NiO 系薄膜の XRD パターンを示す。どちらの場合も、NiO(111)に起因するピークを得られた。Li を添加した場合、半値幅は増加した。

3.2 試作した太陽電池の特性

Fig.4 に試作した NiO:Li 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。太陽電池の特性として $J_{\text{sc}}=2.19\mu\text{A}/\text{cm}^2$,

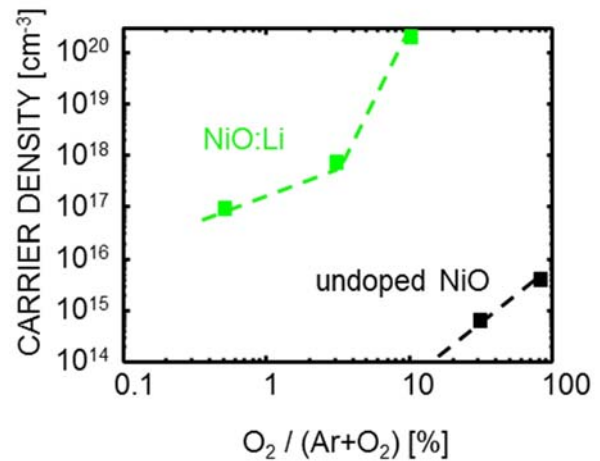


Fig.1 Carrier concentration of undoped and Li-doped NiO films as a function of $f(\text{O}_2)$.

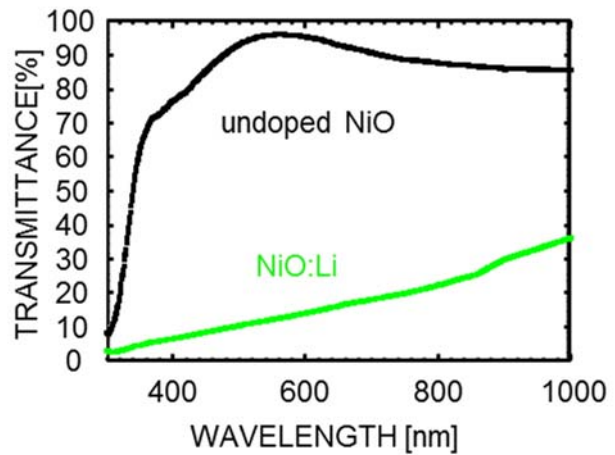


Fig.2 Optical transmittance of undoped and Li-doped NiO films.

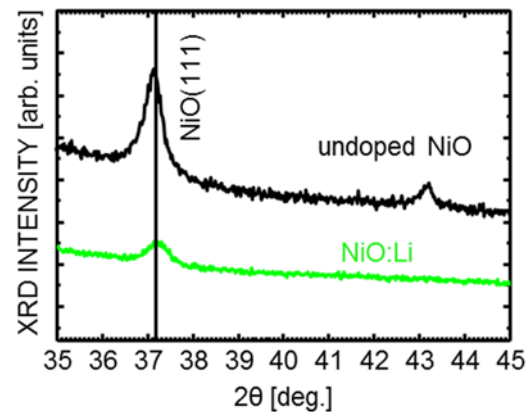


Fig.3 XRD patterns of undoped and Li-doped NiO films.

$V_{oc}=0.28V$, $FF=0.45$ が得られた。

Fig.5 に試作した太陽電池のQE 特性を示す。試作した太陽電池は主に紫外線を吸収し発電していることが確認された。吸収している波長は ZnO の E_g である $3.3eV$ 付近からであり、主に ZnO が光を吸収していることが示唆された。他グループの報告では、NiO/ZnO ヘテロ接合の太陽電池で $J_{sc}=1.0mA/cm^2$, $V_{oc}=0.81V$ が得られている[4]。とりわけ、NiO 層が $30nm$ と非常に薄く、ZnO 層が J_{sc} に寄与していることは明らかである。したがって、今後 J_{sc} の向上のために NiO と pn 接合を形成する ZnO 薄膜の検討が必要であると考えられる。

4. 結論

RF リアクティブスパッタ法による NiO:Li 薄膜の非加熱成長を行い、キャリア密度が $10^{15}\sim 10^{17}cm^{-3}$ 程度の NiO:Li 薄膜が得られた。

PEDOT:PSS/NiO:Li/ZnO/IZO/SLG 構造の NiO 系透明太陽電池を試作し、照射下において僅かではあるが起電力を得ることができた。今後は、NiO 系透明太陽電池の更なる発電効率向上のため、NiO と pn 接合を形成する ZnO 薄膜の検討が必要であると考えられる。また、透過率の向上のために $f(O_2)$ 、Li の添加量や NiO:Li の膜厚の検討を進める必要がある。

謝辞

本研究の一部は、笹川科学研究助成、倉田記念日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] M. Warasawa, *et al.*, JAP **52** (2013) 021102.
- [2] D. Kawade, *et al.*, JAP **116** (2014) 163108.
- [3] D. Adler, *et al.*, PRB **2** (1970) 3112.
- [4] R. Karsthof, *et al.*, E-MRS-14-spring Y5 7.

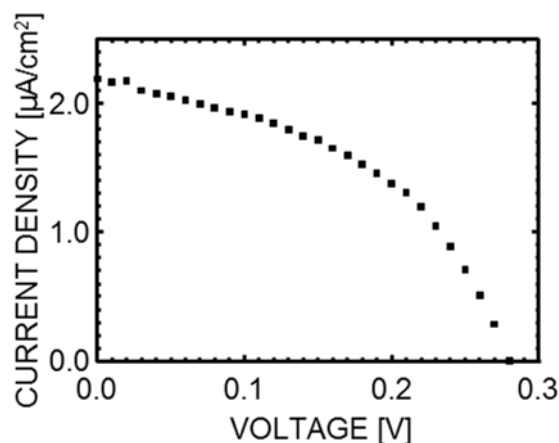


Fig.4 J-V curve of a NiO:Li solar cell.

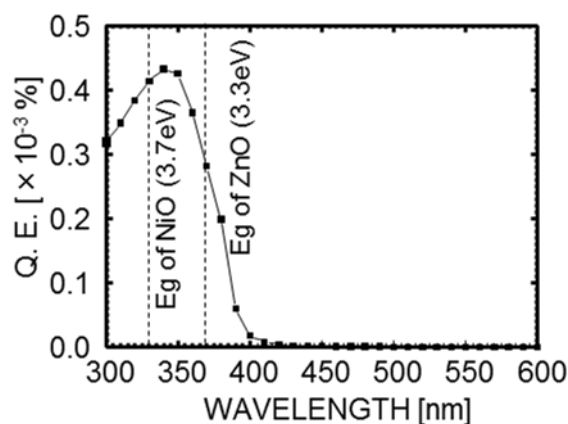


Fig.5 Quantum efficiency with wavelength of a NiO:Li solar cell.

TlInS₂ 結晶における偏光ラマンスペクトラ

Polarized Raman spectra on TlInS₂ crystal

千葉工業大学¹, 大阪府立大学², アゼルバイジャン物理学研究所³
Paucar Raul¹, 沈用球², 脇田和樹¹, Oktay Alekperov³, Nazim Mamedov³

Chiba Inst. Tech.¹, Osaka Pref. Univ.², Inst. Phys. Azerbaijan
Paucar Raul¹, Yong-Gu Shim², Wakita Kazuki¹, Oktay Alekperov³,
Nazim Mamedov³

Abstract The polarized Raman spectra of TlInS₂ single crystals have been investigated with the aid of Raman confocal microscope system at 300 K, in the frequency region of 30 – 400 cm⁻¹. The observed lines in the obtained Raman spectra were deconvoluted into Lorentzian peaks. A preliminary symmetry identification of the phonon modes is achieved.

1. Introduction

TlInS₂ belongs to the group of ternary thallium dichalcogenides compounds with chemical formula TlMeX₂ (where Me = In or Ga, X = Se, S or Te). They have both layered (TlInS₂, TlGaS₂, TlGaSe₂) and chain (TlInSe₂, TlInTe₂, TlGaTe₂) structures [1]. These compounds attract particular interest due to high degree of anisotropy in their physical properties and potential applications in optoelectronics as well. It has been established that, on cooling, TlMeX₂ compounds exhibits a sequence of structural phase transitions from paraelectric-normal (N) to ferroelectric-commensurate (C) state via intermediate incommensurate (I) phase. In TlInS₂ crystal, neutron scattering measurements [2] showed that the temperatures for N-to I-and I-to C-phase transition are around 216 K (Ti) and 200 K (Tc), respectively. In addition, as a result of this transition the unit cell in ferroelectric C-phase is quadrupled in crystallographic c-axis. Raman scattering has proven to be a valuable tool in the study of structural phase transitions. However, in spite of large number of investigations carried out in the phonon spectra of layered TlMeX₂ compounds [3, 4 and 6] at different temperatures and pressures, the mechanism of these phase transitions has not been clarified by now. It is also known that at 300 K, in N-phase, the structure of TlMeX₂ layered crystals is monoclinic with space group C_{2h}^6 [3], but the symmetry group of low-temperature phase is not established experimentally till now. The aim of this work, as a whole, is to clarify the nature of the structural phase transitions in layered TlMeX₂ compounds. We started re-examining in detail the optical phonon spectra of TlInS₂ single crystal in a wide range of temperatures considering the succession of the phase transition, frequencies and geometries. In this work we will discuss the phonon spectra in TlInS₂ single crystal obtained from the

polarized Raman spectra at 300 K.

2. Experimental

Single crystals of layered TlInS_2 were grown by Bridgman-Stockbarger method. The obtained crystals could easily be cleaved into plane-parallel plates perpendicular to the crystallographic c-axis. With the aid of Raman confocal microscope system we are able to obtain more detailed information and better noise performance on optical phonon spectra of the studied materials. As shown in Fig. 1, c-axis is set to be in

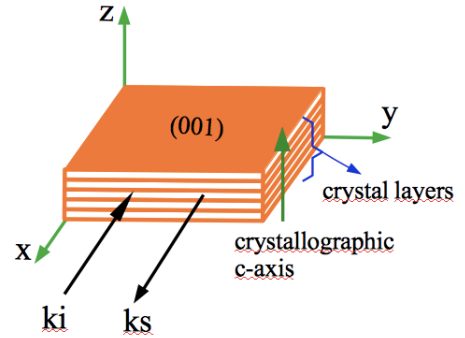


Fig. 1 Scattering geometry configuration.

z-direction. The Polarized Raman spectra were measured in the backscattering configuration on surface of the crystal perpendicular to the (001) plane, so the propagation direction of the incident (k_i) and scattered (k_s) light were perpendicular to c-axis. In this paper we examine the polarization geometries: $x(yz)\bar{x}$ and $x(zz)\bar{x}$. Diode pumped solid state (DPSS Nd: YAG) laser with wavelength of 532 nm was used as light source. The spectral resolution was not worse than $\pm 0.8 \text{ cm}^{-1}$. In our analysis, we deconvoluted the obtained spectra at each temperature into Lorentzian peaks using least square approach.

3. Results and discussion

The Raman spectra of TlInS_2 in frequency region $30 - 400 \text{ cm}^{-1}$ at 300 K (paraelectric N-phase) for $x(yz)\bar{x}$ and $x(zz)\bar{x}$ polarization are shown in Fig. 2.

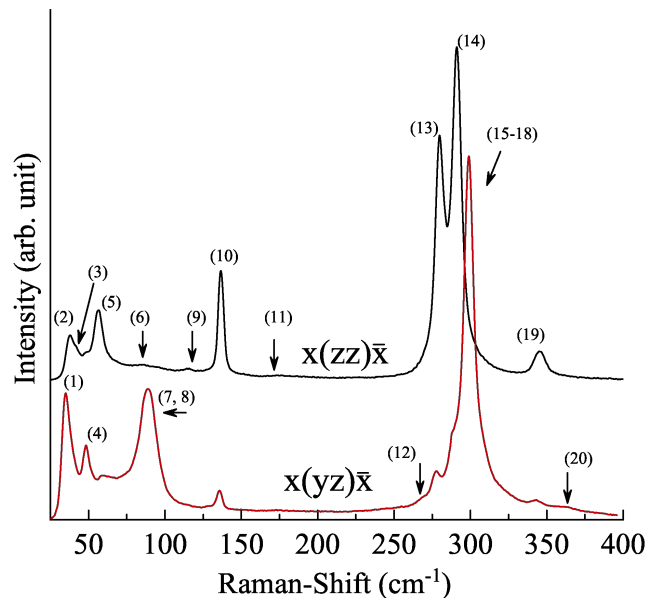


Fig. 2 Polarized Raman scattering spectra of the TlInS_2 crystal at 300 K.

The Raman spectra shows 12 phonon modes at geometry of $x(\mathbf{zz})\bar{x}$, while 16 modes at $x(\mathbf{yz})\bar{x}$. In total we observed 20 phonons, which is four more than those reported [5] in the same frequency range at 300 K. The phonons observed in the low-frequency ($<150 \text{ cm}^{-1}$) part of the Raman spectra is attributed to interlayer vibration of the TlInS₂ crystal (where the contribution of thallium atomic displacement must be large), while the phonons presents in high frequency region ($150 - 400 \text{ cm}^{-1}$) corresponds to intralayer vibrations (intramolecular modes of In_4S_6 units) [6]. According to this, it is interesting to observe that Raman spectra exhibit different strong intensity phonons modes for interlayer and intralayer vibrations at different polarizations geometries. The strong intensity modes (278, 291, 345 cm^{-1}) observe in $x(\mathbf{zz})\bar{x}$ geometry appear with very weak intensity in $x(\mathbf{yz})\bar{x}$ spectra.

Line**	[5]	PRESENT WORK		
		$x(\mathbf{zz})\bar{x}$	$x(\mathbf{yz})\bar{x}$	Preliminary assignment of modes
(1)	34 (B_g)	-	34.9	34.9 (B_g)
(2)	37 (A_g)	37.6	37.6*	37.6 (A_g)
(3)	43 (A_g)	41.2	-	41.2 (A_g)
(4)	49 (A_g)	48.7*	48.7	48.7 (B_g)
(5)	57 (A_g)	56.4	-	56.4 (A_g)
(6)	81 (A_g)	77.5*	77.5*	77.5 (A_g)
(7)	87 (B_g)	86.5*	87.5	87.5 (B_g)
(8)	98 (B_g)	96.9*	92.3	92.3 (B_g)
(9)	115 (A_g)	114.8*	-	114.8 (A_g)
(10)	137 (A_g)	136.7	136.8	136.7 (A_g)
(11)	-	176.5*	175.7*	176.5 (A_g)
(12)	271 (B_g)	-	270.7*	270.7 (B_g)
(13)	279 (A_g)	279.8	279.8	279.8 (A_g)
(14)	291 (A_g)	291.1	291.1	291.1 (A_g)
(15)	301 (B_g)	-	300.3	300.3 (B_g)
(16)	304 (B_g)	-	302.3	302.3 (B_g)
(17)	-	-	311.4*	311.4 (B_g)
(18)	-	-	324.2*	324.2 (B_g)
(19)	344 (A_g)	345.4	346.8	346.8 (A_g)
(20)	-	-	364.9*	364.9 (B_g)

Table 1 Preliminary mode assignment and phonon frequencies of Raman spectra of TlInS₂ crystals at 300 K.

*Low intensity peaks.

As stated by R. Loudon [5], when interpreting the crystal symmetry on the assumption of monoclinic system, we identified the symmetry modes for TlInS₂ crystal as shown in Table 1. The symmetry identification, made according to our data, shows one discrepancy at 48 cm⁻¹ with the results obtained in [5]. The small number of the observed phonon modes is in agreement with the supposition that the unit cell of TlInS₂ contains four layers having the same space group as TlSe (D_{4h}^{18}) and the space group of the crystal being C_{2h}^6 . In this supposition, group theoretical analysis gives 24 Raman active modes ($10Ag + 14Bg$) at the center of the Brillouin zone [5, 6]. Thus, it is seen that we observed all of the 10Ag phonons and ten of the 14Bg phonons predicted.

4. Conclusions

The polarized Raman spectra of TlInS₂ single crystals have been investigated at 300 K in the frequency region of 30 – 400 cm⁻¹. With the aim of Raman confocal microscope system and deconvolution analysis we were able to observe more phonons modes than those reported in previous work at room temperature. A preliminary symmetry identification of the phonon modes is achieved and it is in agreement with monoclinic C_{2h}^6 crystal system.

Acknowledgment

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, No S1311014.

References

- 1) A. M. Panich, J. Phys.: Condens. Matter 20, 293202 (2008).
- 2) S. B. Vakhrushev et al., JETP Lett. 39 (1984).
- 3) W. Henkel, et al. Phys. Rev. B 26, 3211, (1982).
- 4) K. R. Allakhverdiev, et al. Phys. Status Solidi B 152, 317 (1989).
- 5) R. Loudon, Adv Phys. 13, 432 (1964).
- 6) N. S. Yuksek, N.M. Gasanly and A. Aydinli, J. Raman Spectroscopy 35, 55 (2004).

TlGaSe₂ のフォトルミネセンス

Photoluminescence of TlGaSe₂

千葉工業大学¹, 大阪府立大学², アゼルバイジャン物理学研究所³

○萩原将史¹, Raul Paucar¹, 沈用球², 脇田和樹¹,

Oktay Alekperov³, Arzu Najafov³, Nazim Mamedov³

Chiba Inst. Tech.¹, Osaka Pref. Univ.², Azerbaijan Inst. Phys.³

○Masashi Hagiwara¹, Raul Paucar¹, YongGu Shim², Kazuki Wakita¹,

Oktay Alekperov³, Arzu Najafov³ and Nazim Mamedov³

Abstract Photoluminescence (PL) spectra of TlGaSe₂ have been investigated. PL emissions obviously appear only for the surface including c-axis ($E // c$ or $E \perp c$). The PL spectra were resolved into two gaussian peaks of A and B located at 2.01 and 2.10 eV, respectively. By analysis of the excitation intensity dependence of PL intensity, we assign B peak to be a proper free exciton, while A peak seems to be a free exciton in distortional crystal structures of TlGaSe₂. The free excitons in TlGaSe₂ were observed by PL measurement for the first time.

1. はじめに

三元タリウム系化合物 TlMeX₂ (Me : In, Ga, X : S, Se, Te)は低次元構造をもち、特異な I-V 特性¹⁾、大きなゼーベック係数²⁾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^{3,4)}。物理的にも興味のある材料ではあるが、デバイスへの応用も期待されている。

しかしながら、TlMeX₂の一つである TlGaSe₂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 2.13eV⁵⁾、2.12eV⁶⁾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、TlGaSe₂のバンド端付近における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

Fig. 1 に実験系の概略図を示す。共焦点顕微システムを用いて 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層状 TlGaSe₂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、CCD によって PL を検出した。また、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。

Fig. 2 に TlGaSe₂を含む層状 TlMeX₂の結晶構造および励起光の照射方向を示す。層状構造では、MeX₄四面体がコーナーを共有する形で4つ集まって Me₄X₁₀を形成する。

この Me_4X_{10} 四面体のエッジがコーナーを共有する形で一列に並び、また、対になるエッジも同様に列をなすために層状構造を示す。Ti はこのユニット間の $[110]$ および $[\bar{1}10]$ 方向において鎖状に存在し、これらが c^* 軸に対して垂直な面に存在することで 1 つの層をなす。この層に対して c^* 軸を中心に 90° 回転した層が周期的に重なることで層状構造を形成する。TiGaSe₂ の場合、 c 軸は c^* 軸とほぼ一致する。また、Fig. 2 に示した k は励起光の進行方向であり、 E はその電界である。本研究では層に対して励起光を垂直に照射した場合 ($k \parallel c$, $[E \perp c]$) および水平に照射した場合 ($k \perp c$, $[E \parallel c \text{ or } E \perp c]$) の発光を観測した。

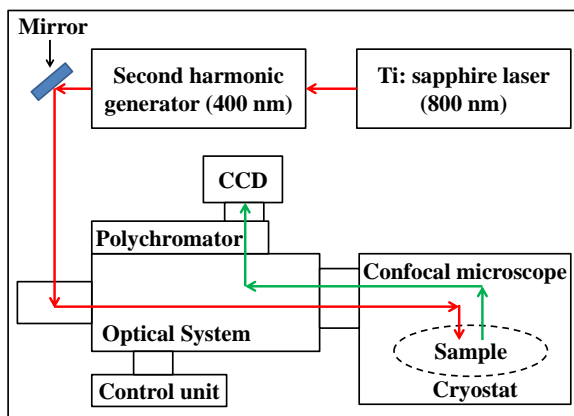


Fig. 1 Diagram of the PL measurement system.

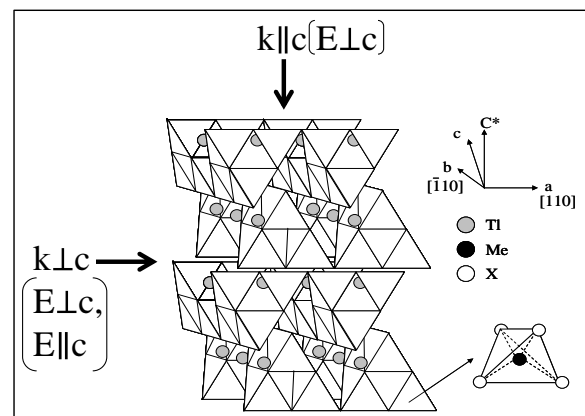


Fig. 2 Diagram of the crystal structure of layered TiMeX_2 and direction of excitation light.

3. 結果および考察

Fig. 3 に TiGaSe₂ の 77K における、 $k \parallel c$ および $k \perp c$ での PL スペクトルを示す。Fig. 3 より、 $k \perp c$ でのみ発光ははっきりと観測された。従って、 $k \perp c$ でさらに詳しく測定を行った。

Fig. 4 に TiGaSe₂ の 77K における、 $k \perp c$ での 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. 5 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。

ピーク A とピーク B の k の値はそれぞれ、1.9 と 1.8 となった。ピーク B の 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^{5, 6)} 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 TiGaSe₂ の自由励起子の観測は、本研究が初めてである。また、ピーク A に関しては、 k の値がピーク B とほぼ等しいことから、ピーク A も自由励起

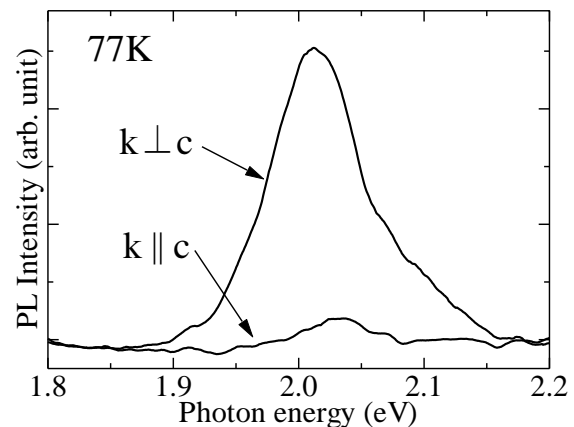


Fig. 3 PL spectra for $k \parallel c$ and $k \perp c$ at 77 K on TiGaSe₂.

子による発光であると考えられる。しかしながら、ピークエネルギーが光伝導性、光吸収の結果よりも低いため、ピーク A の自由励起子発光は、結晶の a 軸と b 軸が混ざって積層された⁷⁾、もしくは結晶が平行にずれて積層された不完全な結晶層による発光の可能性があると考えられる。

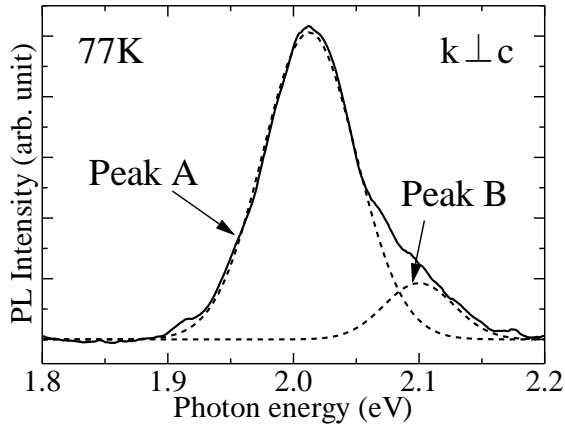


Fig. 4 PL spectrum measured at 77K on TlGaSe₂.

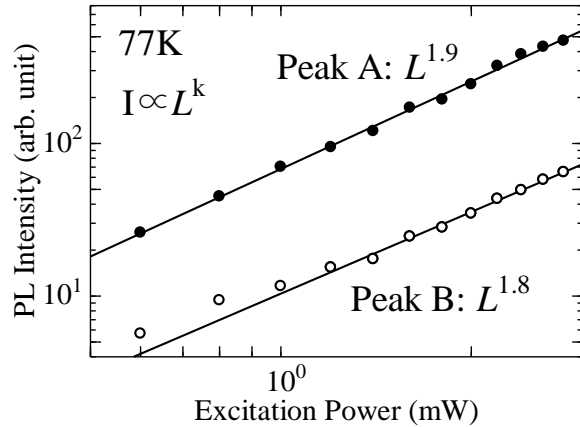


Fig. 5 Excitation intensity dependence of emission intensity of peaks A and B at 77 K on TlGaSe₂.

Fig. 6 に 77 から 300K での TlGaSe₂ の PL のピーク位置の変化を、Fig. 7 に 77、120、160K での TlGaSe₂ の PL スペクトルを示す。これらの結果から、ピーク B は温度の上昇に伴って減少していき、160K 付近で消失することがわかる。また、温度の上昇に伴って PL スペクトルが広がっていくことがわかる。従って、ピーク B は温度上昇の影響により A ピークに隠れてしまった可能性がある。

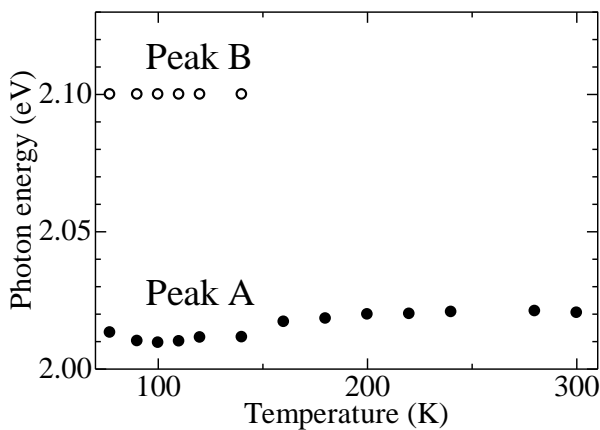


Fig. 6 Emission energy of peaks A and B from 77 to 300 K on TlGaSe₂.

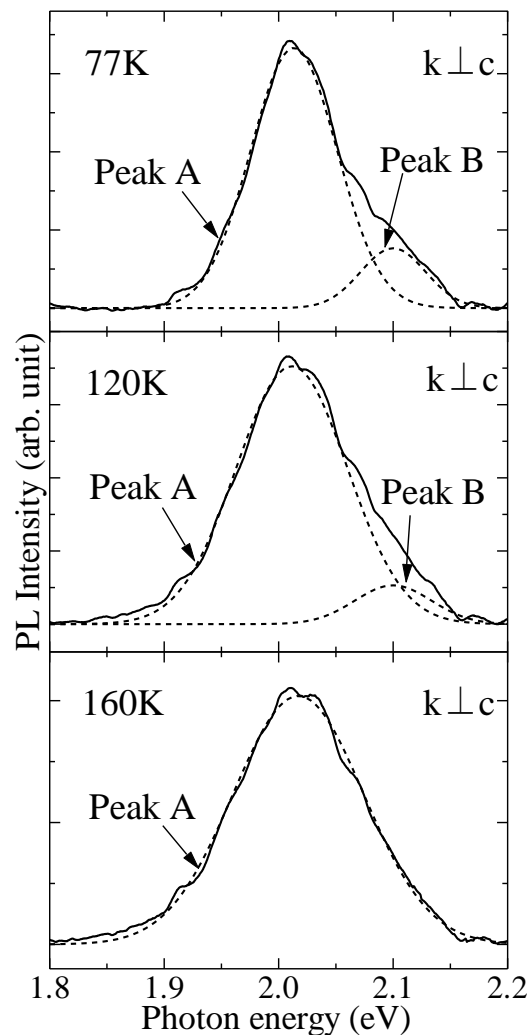


Fig. 7 Temperature dependence of PL intensity for $k \perp c$ on TlGaSe₂.

4. 結論

共焦点顕微システムを用いて TlGaSe_2 のバンド端付近での PL を観測を行った。 $k \perp c$ で明確な発光が観測できた。この PL 発光は非対称であるため、ガウス関数を用いてピーク A とピーク B の二つの波形に分離し、励起強度依存性の結果から、ピーク A とピーク B はともに自由励起子による発光であると同定した。PL 測定による TlGaSe_2 の自由励起子の観測は、本研究が初めてである。しかしながら、ピーク A の自由励起子発光は、結晶の a 軸と b 軸が混在して積層された、もしくは平行にずれて積層された不完全な結晶による発光の可能性はある。

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)および、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 年~平成 29 年, No. S1311004)の支援を受けて実施された。

参考文献

- 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 *et al.*, Physica Status Solidi A **208** 2186 (2011).
- 7) S. Kashida and Y. Kobayashi, Journal of Physics: Condens. Matter **11** 1027 (1999).

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¹, 千葉工大工², アゼルバイジャン科学アカデミー³

○今西 慎¹, 沈 用球¹, 脇田和樹², Nazim Mamedov³

Osaka Prefecture University¹, Chiba Institute of Technology²,
Azerbaijan National Academy of Sciences³

○Makoto Imanishi¹, YongGu Shim¹, Kazuki Wakita² and Nazim Mamedov³

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

Abstract Inorganic ternary thallium compounds show a localized and enormous change of the surface relief by light irradiation. The purpose of this study is to make quantitative evaluation of the photo-induced expansion of the layered thallium ternary compounds. The surface of the sample is expanded convexly around the irradiated region. The convex structure disappears after stopping light irradiation in some seconds. The height of the expansion during the light irradiation is gradually increased with increasing induced laser-power and reaches to micrometer order. The FWHM of the convex structure is decreased with focusing induced-laser.

1. はじめに

光照射により形状変化が誘起される材料は、アゾベンゼンなどの有機材料^[1]や、BiFeO₃^[2]、カルコゲナイドガラス^[3]といった様々な物質で確認されており、光駆動機構などへの応用が期待される。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^[4]。本現象は光照射により巨大な変形や、スポット径付近の局所的な変形、かつ光の on/off による可逆的な応答を示す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^[5]。しかし、層状タイプについても光誘起弾性波が報告されており^[6]、大きな光誘起変形効果が期待できる。また、バルク単結晶の作製が容易であることやバンドギャップも鎖状タイプに比べて大きいことから応用面でも有利な点が多い。そこで、本研究では層状タイプの3元タリウム化合物である TlInS₂ に着目し、光誘起変形現象の定量的な評価を行った。

2. 実験方法

層状3元タリウム化合物である TlInS₂ (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 Δh 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。測定系を図1に示す。

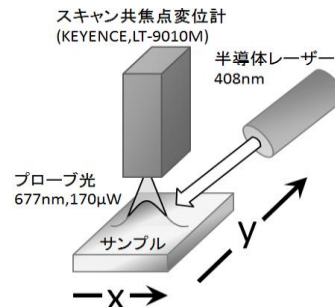


Fig.1 Measurement system.

3. 結果および考察

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 TlInS₂ 表面の変形量プロファイルを図2に示す。

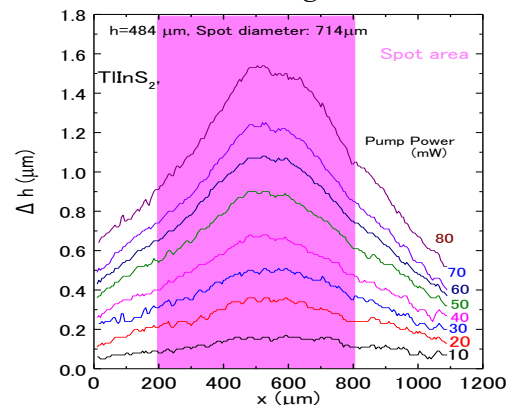


Fig.2 Surface profiles during light irradiation (spot diameter: 714 μm).

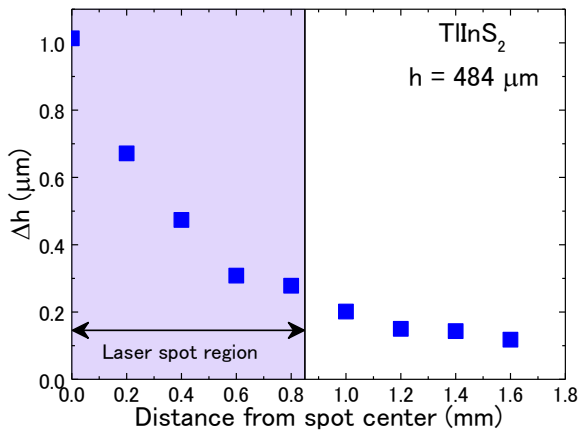


Fig.3 Deformation in and out of the spot area.

Fig.2 から層状 3 元タリウム化合物である TlInS_2 についても、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 μm オーダーに達する大きな値を示す結果が得られた。また、照射光以外の影響を検証すべく、光照射範囲外の変形量を測定した結果を Fig.3 に示す。Fig.3 から、光照射範囲内では急峻な変形が生じていることがわかる。また、光照射範囲外でも変形が生じていた。このことは、光熱変換により発生した熱が照射範囲外にも伝導し、熱膨張による変形が寄与していることを示唆している。次に、Fig.2 の結果から照射光強度とその時の最大変形量の関係をプロットした結果を Fig.4 に示す。今回の強度範囲 (10~80mW) では、ほぼ線形的に変形量が増加している。Fig.5 は変形率の照射光強度依存性を他のタリウム化合物と比較した結果を示す。比較対象は、鎖状タイプである TlInSe_2 ($h=1630 \mu\text{m}$) と層状タイプの TlGaSe_2 ($h=2600 \mu\text{m}$) である。 TlInS_2 以外の化合物も強度が増加するにつれて変形率はほとんど線形的に増加

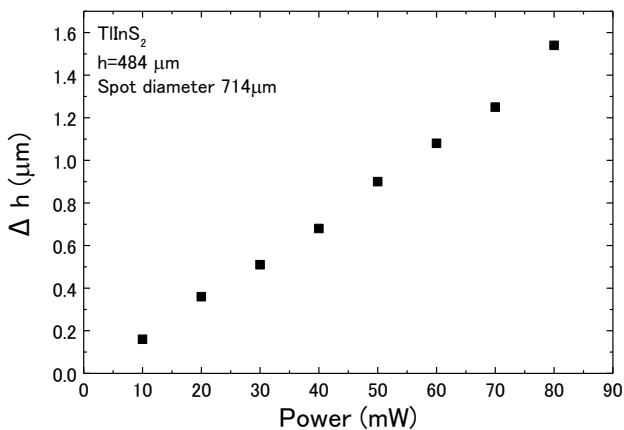


Fig.4 Deformation as a function of pump power.

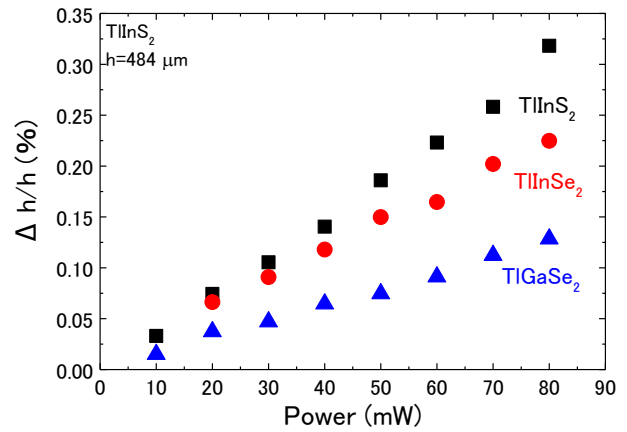


Fig.5 Deformation ratio of TlInS_2 , TlInSe_2 and TlGaSe_2 .

している。変形率を比較すると、層状タイプの TlInS_2 は他に比べて大きい変形率を示すことがわかる。ここから、層状タイプの TlInS_2 は光駆動機構への応用が十分に期待出来ると考えられる。そして、変形率が 10^{-3} オーダーであることから、他の光照射により変形を示す物質²⁴と比べても大きい変形率を示している。

次に、この現象の特徴である可逆的な応答性を検証すべく、ポンプ光照射を繰り返し行い、飽和、減衰時間を検証した結果を Fig.6 に示す。測定は、光のスポット中心で行っている。この結果から、本試料では中心付近の変形量 Δh は、1 秒以内で飽和、減衰を繰り返す可逆的な応答を示すことがわかった。つまり、本現象は非破壊で再現性のある現象であると同時に、光の on/off により、1 秒以下の速度で変形の制御が行なえることを示している。

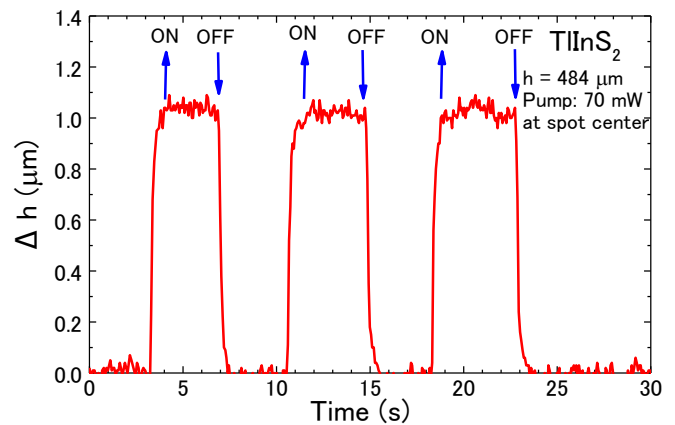


Fig.6 Time dependence of the deformation.

次に本現象の大きな特徴である局所性に大きく関わると考えられる光照射領域と変形の関係を検証した。ここでは、スポット径を Fig.1 の実験の 1/4 程度(176 μm)にした際の光照射後の表面形状を測定した (Fig.7)。

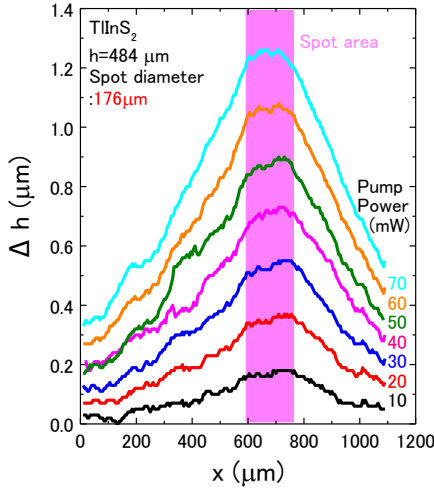


Fig.7 Surface profiles during light irradiation (spot diameter: 176 μm).

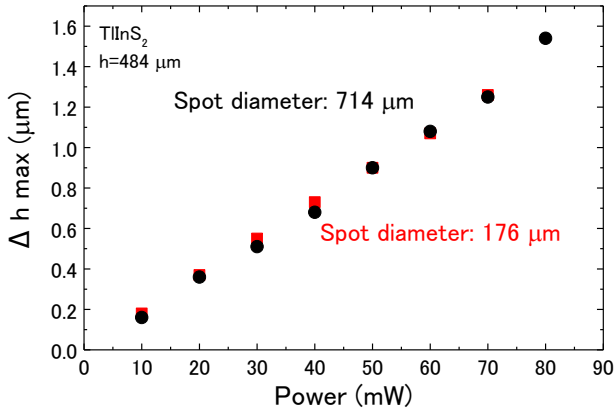


Fig.8 Deformation as a function of pump power.

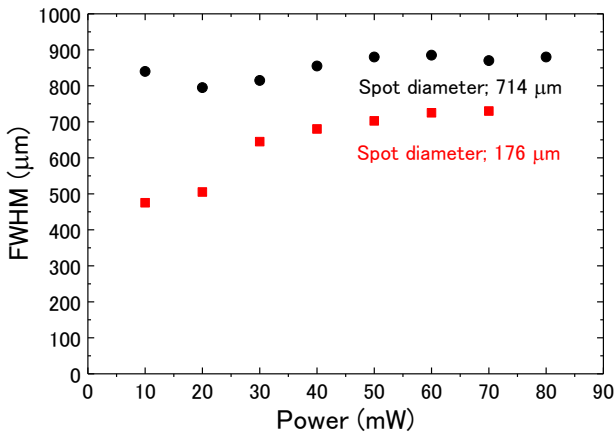


Fig.9 FWHM as a function of pump power.

Fig.8, 9 には 2 種類のスポット径に対する、凸型プロファイルの最大変形量と FWHM のポンプ光強度依存性をそれぞれ示した。Fig.8 から、この 2 種類のスポット径では、最大変形量に大きな差は見られなかった。しかし、FWHM は、明らかにスポット径が小さい方が小さくなっていった。ここからスポット径を小さくすることで局所性が強くなることがわかる。このことから、変形後の表面形状の半値幅はスポット径に依存しており、スポット径を小さくす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ことが予想される。本現象の大きな特徴である変形の局所性はポンプ光のスポット径および強度分布で制御可能であると考えられる。

Fig.3 の結果から前述したとおり、本現象には熱膨張の影響が大きいと考えられる。そのため、原因解明の一端として試料厚の変化が変形に与える影響を探るべく、光誘起変形の試料厚依存性を調べた。その際に使用したサンプルの大きさを Table I に示す。これらのサンプルに対する光照射時の最大変形率および膨張の飽和に要した時間を Fig.10, 11 に示した。

Table I Size of the samples

Sample	Length [μm]	Width [μm]	Thickness h [μm]
TlInS ₂ A	8200	6700	484
TlInS ₂ B	3550	3810	229
TlInS ₂ C	2390	4510	662
TlInS ₂ D	12700	33490	2179

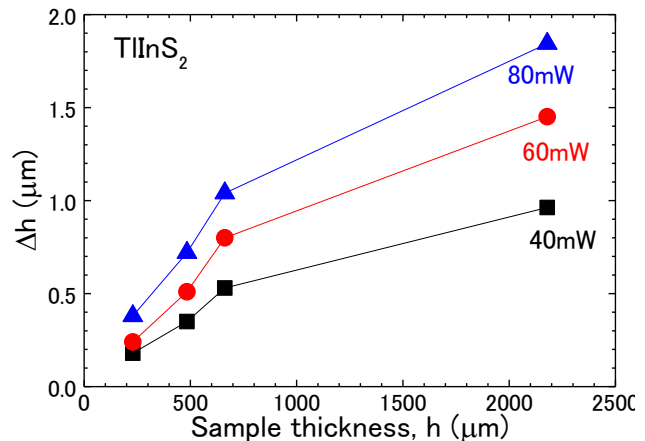


Fig.10 Deformation as a function of Sample thickness.

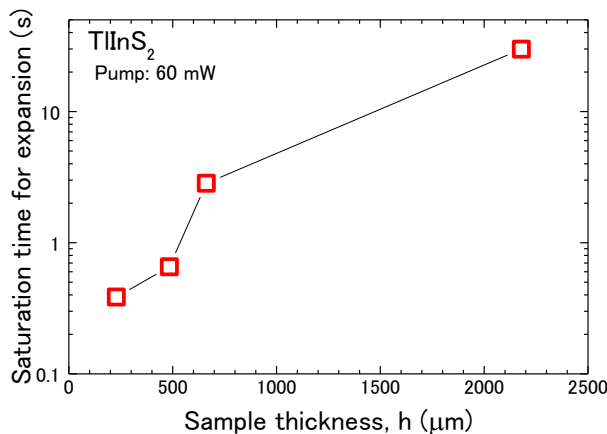


Fig.11 Saturation time for the expansion as a function of sample thickness.

Fig.10,11 から試料厚が増加するにつれて変形量および飽和時間が増大する傾向が見られた。厚さ 500 μm 以下のサンプルを用いると、1 秒以内の飽和時間で応答し、厚さ 2000 μm 以上のサンプルを用いると飽和には 30 秒ほどの時間を要する。このことから、本現象には光照射スポット付近の局所的な変形に加えて、光熱変換による熱発生および熱伝導による試料全体の温度上昇と、これに起因する熱膨張が変形量に寄与していると考えられる。

光照射スポット付近の変形量が大きくなる要因としては、層面内の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。

4. 結論

層状 3 元タリウム化合物に関しても局所的かつ μm オーダーの大きな変形と高い変形率を示すことがわかった。さらに、時間応答性も良く、非破壊で再現性のある応答を示すことがわかった。スポット径を縮小させることで半値幅の小さな形状を実現することが出来た。これらのことから、層状タリウム化合物である TIInS₂ に関しても光駆動機構への応用が期待される。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。原因解明に関して、本現象は光熱変換により熱発生、熱拡散からの熱膨張が主たる要因だと考えられるが上記だけでは説明できず、さらなる検討が必要であると考えられる。

今後の展望としては、本現象の特性評価という面からは、さらなるスポット径の縮小による、表面形状の局所性の限界の調査およびビームの強度分布と表面形状の関係

性を検証する。そして、原因解明のためには、照射光の波長と変形量の関係を検証することで、光吸収との関係性を調べる。さらには、本現象を用いた、応用への提案も行う。

謝辞：本研究は JSPS 科研費 No.24560381 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature* **446**, 778 (2007).
- [2] B. Kundys, M. Viret, D. Coloson, D. O. Kundys, *Nature Material.* **9**, 803 (2010).
- [3] H. Hisakuni and K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2925 (1994).
- [4] N. Mamedov, K. Wakita, Y. Shim, K. Abe, N. Ogushi, *Thin Solid Films* **517**, 1434 (2008).
- [5] 梅崎美亜 他, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 16a-P2-5 (2013).
- [6] G. Grivickas, V. Bikbajevs, V. gavriusinas, J. linnros, *Materials science* **12**, 1392 (2006).

前駆体の成膜条件に伴う ZnSnP₂ 膜の形状と構造評価

The influence of precursor on morphology and structure of ZnSnP₂ film

立命館大学大学院 理工学研究科 電子システム専攻

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

Noriyuki Yuzawa¹, Shigeru Nakatsuka², Masashi Murata¹,

Zeguo Tang¹, Yoshitaro Nose², Takashi Minemoto¹

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

Abstract ZnSnP₂ is considered as a possible absorber for thin-film solar cell due to its high optical absorption coefficient of over 10⁵ cm⁻¹ and suitable bandgap of 1.2 - 1.7 eV. In this study, ZnSnP₂ films were fabricated by phosphidation of Zn-Sn precursors. The influence of Zn-Sn stack order on the morphology of ZnSnP₂ film was investigated. The results revealed that the film morphologies were identical regardless of the Zn-Sn stack order. Meanwhile, the optimal composition ratio of Zn/Sn was confirmed to 1.2, where the resulting film without secondary phases as well as with high photoluminescence intensity.

1. 研究背景・目的

本研究では、新たな太陽電池用化合物半導体として ZnSnP₂ に着目した。ZnSnP₂ は、II-IV-V₂ 族のリン化物 p 型半導体であり、希少金属を用いず、比較的資源豊富な元素で構成される。光吸収係数は 10⁵ cm⁻¹ 程度^[1]であり、他の薄膜太陽電池と同等である。また、カルコパイライト型結晶構造を持ち、禁制帯幅は約 1.7 eV^[2]であるが、約 730 °C 以上で閃亜鉛鉱型結晶構造となり、約 1.2~1.4 (eV)^{[2][3]}に変化するという報告がある。従って、最適な禁制帯幅に制御することが可能であれば、高性能な太陽電池が期待できるため、太陽電池化を行うための研究を開始した。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 ZnSnP₂ 膜に与える影響を検討し、異相がなく、且つ欠陥が少ない ZnSnP₂ 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

ZnSnP₂膜の作製には、まずsoda-lime glass (SLG) 基板上にMoを成膜し、次にElectron Beam (EB) 蒸着法にて前駆体としてZnとSnの積層膜を作製し、リン化により結晶成長させるという方法を用いた。リン化は、リン蒸気雰囲気下の反応炉内でリン化温度を500 °C、リン化時間を30分として熱処理を行った。キャリアガスにはAr、リン蒸気の供給源にはSn/Sn₄P₃ 二相試料を用いた。本検討では、初めに前駆体のZn/Sn組成比を固定し、積層順をZn/Sn/Mo/

SLG (Zn on Sn) とSn/Zn/Mo/SLG (Sn on Zn) という二種類の構造でZnSnP₂膜を作製し、比較を行った。その結果を基に、前駆体のZn/Sn組成比を変化させた時のZnSnP₂膜の比較を行った。評価方法として、前駆体においてはZn/Sn組成比をInductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) で測定し、膜の外観をScanning Electron Microscope (SEM) で観察した。また、成膜されたZnSnP₂膜の組成の面内分布を評価するため、Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) を用いた。更に、膜の異相の存在有無をX-ray Diffraction (XRD)で、膜の非輻射再結合の増減をPhotoluminescence (PL) で評価した。

3. 結果と考察

3.1 前駆体における Zn と Sn の積層順の違いが ZnSnP₂ 膜に与える影響

本検討では、前駆体の Zn と Sn の積層順を変えて、ZnSnP₂膜を作製した。この時、前駆体の Zn/Sn 組成比は ICP-AES 測定結果より、1.6 であった。Fig. 1 に、前駆体の構造が Zn on Sn 及び Sn on Zn である ZnSnP₂ 膜表面の SEM 像を示す。Fig. 1. (a)と(b)を比較すると、外観が類似していることが分かる。また、図中に ZnSnP₂ 膜表面に見られる突起物の例を赤色、突起物以外の箇所を例を橙色で示す。EDS 測定結果より、それぞれの箇所での Zn/Sn 組成比は異なっていた。Fig. 2 に、突起物及び突起物以外の箇所、更にそれらを含んだ領域(18μm×26μm)での Zn/Sn 組成比を示す。Fig. 2 より、前駆体の構造が Zn on Sn である ZnSnP₂ 膜と Sn on Zn である ZnSnP₂ 膜の Zn/Sn 組成比は類似していることが分かる。次に、ZnSnP₂ 膜の XRD 測定結果(Fig. 3)より、前駆体の積層順に関わらず、ZnSnP₂ 膜内には同様の異相 Zn₃P₂ が生成されたことが分かる。従って、ZnSnP₂ 膜表面の外観及び Zn/Sn 組成比、異相生成の結果には大きな違いが見られず、前駆体の積層順が ZnSnP₂ 膜に与える影響は見られなかったといえる。

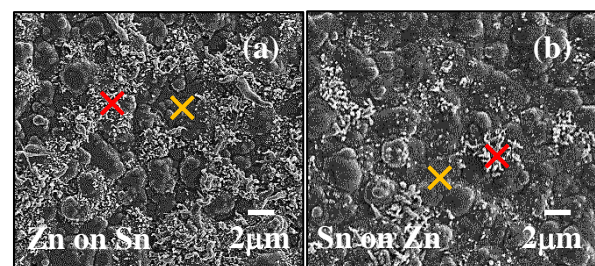


Fig. 1 Surface SEM images for ZnSnP₂ films prepared by phosphidation of precursors with different Zn-Sn stack order

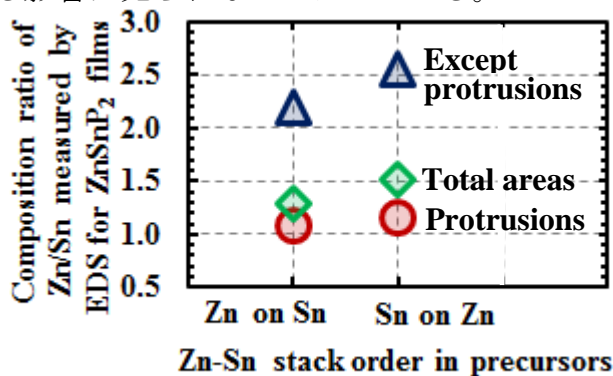


Fig. 2 Precursors with different Zn-Sn stack order as a function of composition ratio of Zn/Sn measured by EDS for ZnSnP₂ films

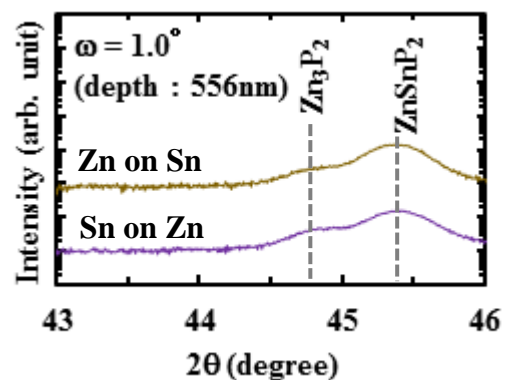


Fig. 3 XRD patterns for ZnSnP₂ films prepared by phosphidation of precursors with different Zn-Sn stack order

3.2 前駆体における Zn/Sn 組成比の違いが ZnSnP₂ 膜に与える影響

本検討では、前駆体における Zn/Sn 組成比を変えて、ZnSnP₂ 膜を作製した。この時、前駆体の Zn/Sn 組成比は、ICP-AES 測定結果より 0.80、0.90、1.2、1.6 であり、それぞれの ZnSnP₂ 膜の Zn/Sn 組成比は、領域(18μm×26μm)での EDS 測定結果より、0.76、0.94、1.2、1.5 となった。Fig. 4 に、ZnSnP₂ 膜表面の SEM 像を示し、前節と同様に ZnSnP₂ 膜表面に見られる突起物の例を赤色で、突起物以外の箇所の例を橙色で示す。Fig. 4. (a)～(d)を比較すると、突起物の大きさは Fig. 4. (d)が最も小さいため、ラフネスが最も小さいことが分かる。また、Fig. 4. (a)は、Fig. 4. (b)及び(c)に比べて、大きな突起物の数が少ないことも分かる。

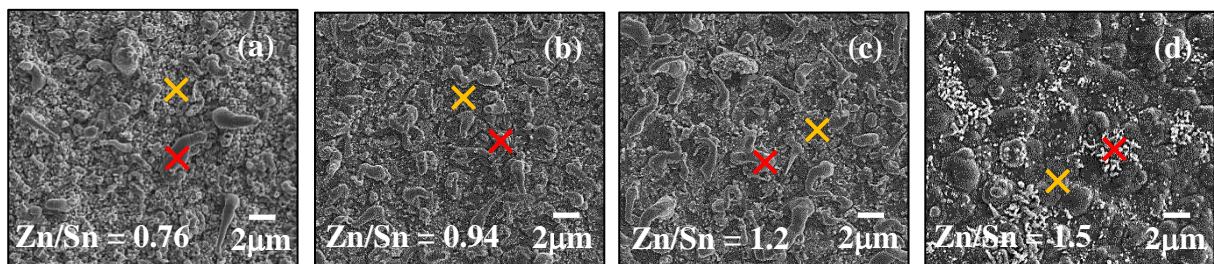


Fig. 4 Surface SEM images for ZnSnP₂ films with different composition ratio of Zn/Sn

次に、Fig. 5 では前駆体の Zn/Sn 組成比に対する ZnSnP₂ 膜の Zn/Sn 組成比、特に突起物及び突起物以外の箇所、更にそれらを含んだ領域(18μm×26μm)での Zn/Sn 組成比を示している。Fig. 5 より、前駆体の Zn/Sn 組成比の増加に伴って、ZnSnP₂ 膜の Zn/Sn 組成比が増加していることが分かる。次に、ZnSnP₂ 膜の XRD 測定結果(Fig. 6)より、ZnSnP₂ 膜の Zn/Sn 組成比が 1.2 の場合のみ、異相 Zn₃P₂ 及び Sn₄P₃ が生成されなかったことが分かる。次に、ZnSnP₂ 膜の PL 強度測定結果 (Fig. 7)より、ZnSnP₂ 膜の Zn/Sn 組成比が 0.94 及び 1.2 の場合は、PL 強度が比較的大きく、非輻射再結合が少ないことが分かる。Fig. 4 の結果を踏まえて言い換えると、大きな突起物 ZnSnP₂ の生成量が多い場合(Fig. 4. (b)及び(c))、PL 強度が比較的大きく、突起物の生成量が少ない場合(Fig. 4. (a))、あるいは突起物の大きさが小さい場合(Fig. 4 (d))、PL 強度は著しく小さい。PL 強度は太陽電池特性に影響し、PL 強度がより大きいことが望ましいといえる。従って、上記の評価結果より、ZnSnP₂ 膜の Zn/Sn 組成比が 1.2 の場合は異相がなく、且つ PL 強度が比較的大きいため、条件の中では最も太陽電池に適した高品質な膜であるといえる。しかし、ZnSnP₂ 膜のラフネスが大きいため、今後はラフネスを極力小さくする作製方

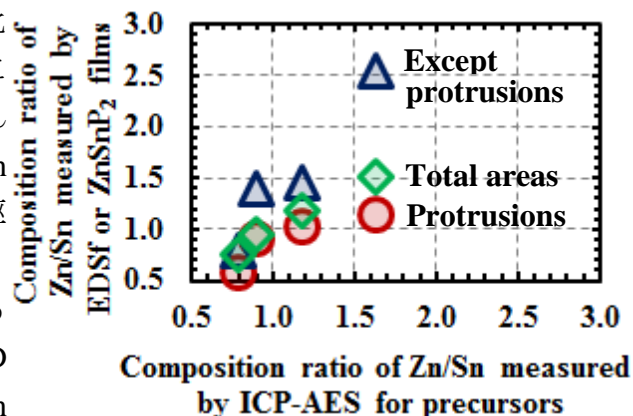


Fig. 5 Composition ratio of Zn/Sn measured by ICP-AES for precursors as a function of composition ratio of Zn/Sn measured by EDS for ZnSnP₂ films

法を検討していく必要がある。

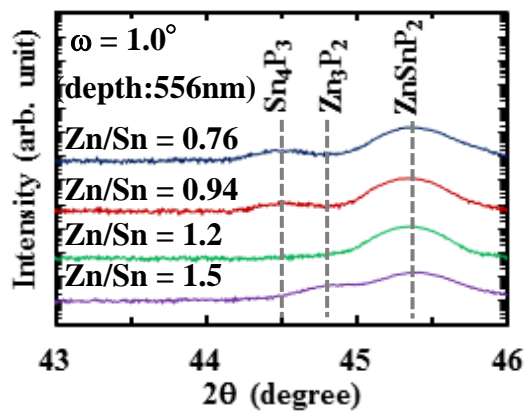


Fig. 6 XRD patterns for ZnSnP₂ films with different composition ratio of Zn/Sn

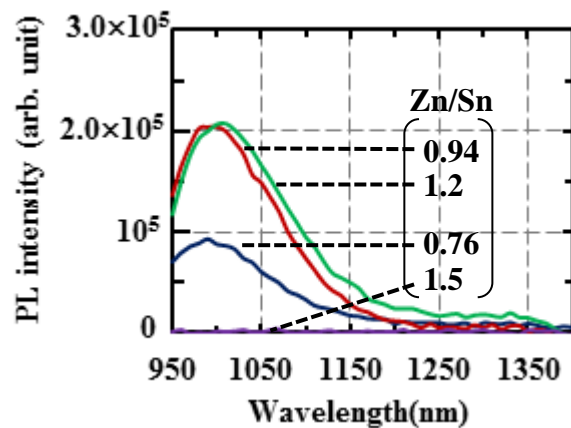


Fig. 7 PL spectra of ZnSnP₂ films with different composition ratio of Zn/Sn

最後に、前駆体の Zn/Sn 組成比と ZnSnP₂ 膜の評価結果の因果関係を考察する。まず、突起物の生成メカニズム^[4]に着目する。リン化の過程で、Zn は初めに Sn よりも優先的に P₄ と反応し、次に温度上昇に伴って溶解した Sn が Zn₃P₂ と反応し、ZnSnP₂ が生成される。この時、体積膨張によって未反応の Sn が膜表面に押し出され、膜表面に存在する Zn₃P₂ と反応して、突起物の ZnSnP₂ ができる。このメカニズムを本検討の評価結果に当てはめると、次のように考察できる。前駆体の Zn/Sn 組成比が 0.80 の場合、Zn₃P₂ の生成量が少ないため、突起物 ZnSnP₂ の生成量が少なく、ZnSnP₂ の PL 強度は小さい。また、膜表面で Zn₃P₂ と反応せずに余った Sn は P₄ と反応し、Sn₄P₃ が生成されたため、XRD 測定で検出された。それに対し、前駆体の Zn/Sn 組成比が 1.6 の場合、Zn₃P₂ の生成量が多いが、反応する Sn が不足し、突起物 ZnSnP₂ の大きさが小さくなったため、PL 強度が小さい。また、Sn と反応せずに余った Zn₃P₂ が XRD 測定で検出された。従って、上記の Zn/Sn 組成比の場合では Zn と Sn の量の均衡が悪く、Zn/Sn 組成比が 0.90 の場合でも XRD で異相 Sn₄P₃ が検出されたため、最適ではない。即ち、本検討で行った条件の中では Zn/Sn 組成比が 1.2 の場合が最適である。

4. まとめ

前駆体の作製過程において、Zn と Sn の積層順を変えても同等な ZnSnP₂ 膜となった。また、前駆体の Zn/Sn 組成比の変化は ZnSnP₂ 膜の Zn/Sn 組成比や外観、特に膜表面の突起物の大きさや数、そして異相の形成や PL 強度に影響を与えた。前駆体の Zn/Sn 組成比が 1.2 の時は、異相がなく、PL 強度が大きい ZnSnP₂ 膜が作製できた。

参考文献

- [1] T. Yokoyama, F. Oba, A. Seko, H. Hayashi, Y. Nose, and I. Tanaka, Appl. Phys. Express **6**, 061201 (2013).
- [2] P. St-Jean, G. A. Seryogin, and S. Francoeur, Appl. Phys. Lett. **96**, 231913 (2010).
- [3] M. A. Ryan, M. W. Peterson, D. L. Williamson, J. S. Frey, G. E. Maciel, and B. A. Parkinson, J. Mater. Res. **2**, 528 (1987).
- [4] S. Nakatsuka, Y. Nose, T. Uda, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (2013).

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¹, 大阪府立大学², アゼルバイジャン物理学研究所³

○中嶋将大¹, 浅葉亮¹, 鈴木昭典¹, 佐藤宣夫¹, 脇田和樹¹,

沈用球², Kh. Khalilova³, Ayaz Bayramov³, Emil Huseynov³, Nazim Mamedov³

○Masahiro Nakajima¹, Ryo Asaba¹, Akinori Suzuki¹, Nobuo Satoh¹, Kazuki Wakita¹,

Yong-Gu Shim², Kh. Khalilova³, Nazim Mamedov³, Ayaz Bayramov³, and Emil Huseynov³

Chiba Inst. of Tech.¹, Osaka Pref. Univ.², Inst. of Phys. Azerbaijan³

Abstract CdS:O films prepared by cathode sputtering have been investigated. The presence of a mixture of O₂ (5%) and Ar (95%) gases during deposition leads to mostly amorphous structure of the resultant CdS:O films. Transmission-electron-microscope examination shows that nano-crystals with a diameter of 5 - 20 nm appear in the amorphous films after annealing at 500 °C. Kelvin-probe-force-microscopy studies, performed together with atomic force microscopy verify that above nano-crystals belong to CdS.

1. はじめに

CdTe や CuInGaSe₂ をベースとした薄膜太陽電池の窓層として用いられている CdS 薄膜^{1,2)}は, 2.42 eV にバンドギャップを有する. そのため, CdS 薄膜は可視光領域で吸収を引き起こし, 太陽光が吸収層に到達する前に CdS 窓層で吸収されてしまい, 変換効率が低下する. 変換効率を増加させる一つの方法として, CdS のナノ結晶化によるバンドギャップの拡大に注目した. 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した CdS:O 薄膜はナノ構造をもつことが明らかにされている³⁾.

本研究では, カソードスパッタリングにより作製した CdS:O 薄膜を, 酸素分圧 5 %, 作製時間 55 分とした場合の非晶質化, アニール処理を行った場合の再結晶化, ナノ結晶の生成および量子サイズ効果について, ラマン分光法, X 線回折法 (x-ray diffraction: XRD), 透過型電子顕微鏡法 (transmission electron microscopy: TEM), 原子間力顕微鏡法 (atomic force microscopy: AFM) およびケルビンプローブフォース顕微鏡法 (Kelvin probe force microscopy: KPFM) などを用いて検討を行った.

2. CdS:O 薄膜の作製

CdS:O 薄膜はアルゴンと酸素の混合ガス中におけるカソードスパッタリングにより作製された。Fig. 1 に作製方法の概略図を示す。薄膜の基板としてソーダライムガラス (Soda-lime glass: SLG) を用いて、さらに導電膜として SnO₂ を SLG の上に成膜させている。チャンバー内のアルゴンに対する酸素分圧比を 5% に制御して CdS:O 薄膜を作製し、作製時間は 55 分とした。またアニール処理は真空中にて 2 時間行った。

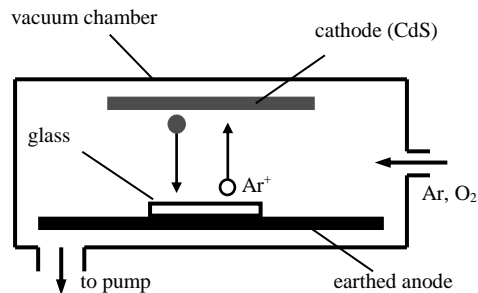


Fig. 1 Diagram of cathode sputtering system.

3. 結果と考察

Fig. 2 にラマン散乱スペクトルにおけるアニール温度依存性を示す。アニール温度 200 °C においてはピークが観測されなかったが、アニール温度 300 °C 以上で 300cm⁻¹ と 600cm⁻¹ に CdS に起因する、LO と 2LO フォノンが観測された。また、アニール温度の上昇に伴い FWHM の減少も確認されたため、再結晶化が起きている可能性が高いと考えられる。

Fig. 3 にアニール温度 200 °C と 500 °C における XRD パターンを示す。アニール温度 200 °C において六方晶 CdS の(002)ピークが小さく現れただけだったが、アニール温度 500 °C では六方晶 CdS と立方晶 CdS に対応した各ピークが観測された。また、300 °C, 400 °C, 500 °C のサンプルにおいて結晶粒径をシェラーの式より見積もったところ、300 °C が 19.9 nm, 400 °C が 20.4 nm, 500 °C が 29.2 nm であったのでアニール温度上昇に従い結晶粒径が拡大していくと考えられる。我々は CdS のナノ結晶を TEM を使って観察を行った。

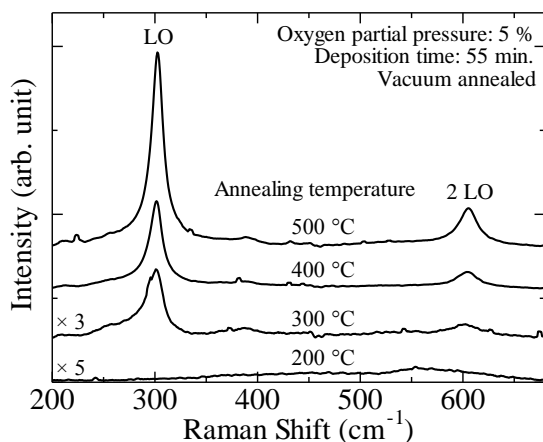


Fig. 2 Raman spectra of annealed CdS:O films.

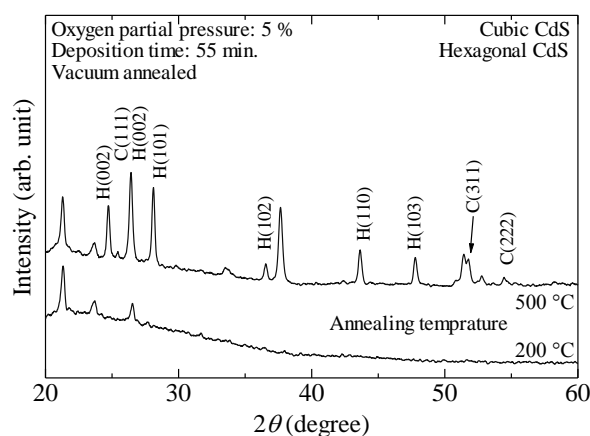


Fig. 3 XRD patterns of annealed CdS:O films.

Fig. 4 にアニール温度 200 °C と 500 °C における薄膜断面の TEM 像を示す. アニール温度 200 °C では全体的に非晶質であるためか格子縞が確認できず, アニール温度 500 °C の場合は一部非晶質だが格子縞や 5–10 nm 程度のナノ結晶も確認できる. 10 nm 以下の結晶が存在することから量子サイズ効果が現れる可能性が有る.

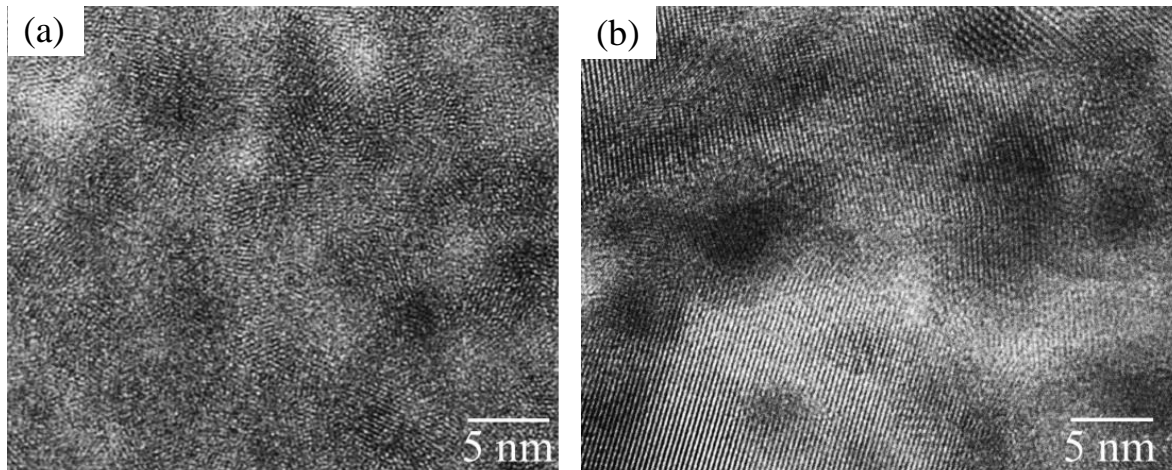


Fig. 4 Comparison of TEM images of CdS:O film annealed at (a) 200 °C and (b) 500 °C.

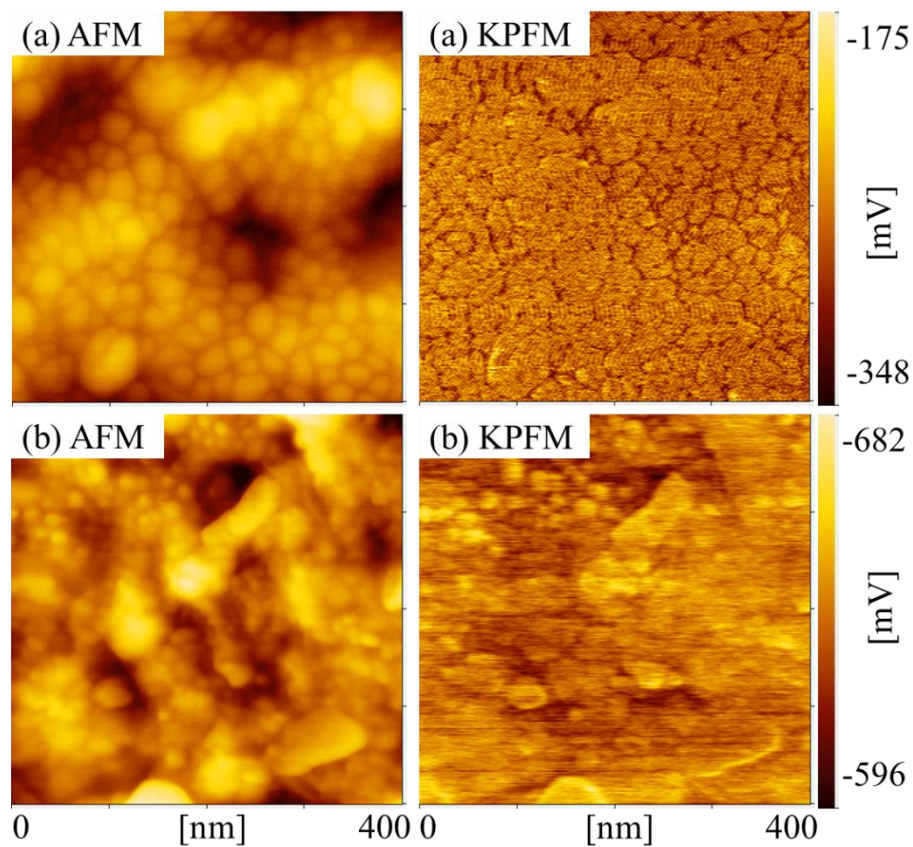


Fig. 5 AFM and KPFM images of CdS:O films annealed at temperatures of (a)200 °C and (b)500 °C.

Fig. 5 にアニール温度 200 °C と 500 °C における薄膜表面の AFM 像と KPFM 像を示す. AFM 像からアニール温度 200 °C では表面粗さが比較的均一であり, アニール温度 500 °C では表面粗さが不均一となっていることが確認できる. これは TEM 像の結果からそれぞれ 200 °C の一様な非晶質状態と 500 °C の非晶質状態中にナノ結晶が混在していることに対応していると考えられる. したがって, AFM 像はナノ結晶を観察していると思われる. KPFM 像は 200 °C においては AFM 像とほぼ一致しているが, 500 °C では一部 AFM 像と対応していない部分があるため, KPFM 像も AFM 像の結果と同様にナノ結晶を電位差として観察しているものと考えられる. また表面電位が 200 °C において 86 mV となり, 500 °C では 174 mV となった. よって我々は, アニール温度 500 °C の試料の表面電位差が 174 mV となったのは, バルク CdS と CdS ナノ結晶の仕事関数である 5.01 eV⁴⁾と 5.2 eV⁵⁾の仕事関数差である 190 meV によるものだと考えた. これらを踏まえて, カソードスパッタリングにより作製した CdS:O 薄膜にアニール処理を施すことにより, ナノ結晶に起因した量子サイズ効果によるワイドギャップ化に成功したと考えている.

4. まとめ

我々はカソードスパッタリングにより作製された CdS:O 薄膜のナノ構造を調査した. アニール処理された CdS:O 薄膜において 5–10 nm の直径を有するナノ結晶が TEM 像から観察された. AFM 像の凹凸の一部は KPFM 使用して CdS ナノ結晶に対応していることを確認した. よってナノ結晶に起因した量子サイズ効果によるワイドギャップ化に成功したと考えている.

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 No.S1311004) を受けて実施された.

参考文献

- [1] J. Britt, C. Ferekidis, Appl. Phys. Lett. **62**, 2851 (1993).
- [2] M. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, R. Noufi, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **13**, 209 (2005).
- [3] X. Wu, Y. Yan, R. G. Dhere, Y. Zhang, J. Zhou, C. Perkins, B. To: Phys. Stat. Sol. (c) **1**, 1062-1066 (2004).
- [4] R. K. Swank: Phys. Rev. **153**, 847 (1967).
- [5] P. Kulis, J. Butikova, B. Polyakov, G. Marcins, J. Pervenecka, K. Pudzs, I. Tale: Material Science and Engineering **38**, 012048 (2012).

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¹、石川工業高専²、鳴門教育大³、東工大応セラ研⁴
○川崎 泰登¹、米田 稔¹、瀬戸 悟²、本田 亮³、谷山 智康⁴

Okayama Univ. of Science¹, Isikawa National College of Technology²,
Naruto Univ. of Education³, Tokyo Institute of Technology⁴

○Yasuto Kawasaki¹, Minoru Yoneta¹, Satoru Seto², Honda Makoto³, Tomoyasu Taniyama⁴

E-mail : s14pm02ky@ous.jp

Abstract Stacked CdSe quantum dots structure has been fabricated by using alternate beam supplying method. Photoluminescence spectra were observed with separated emission peaks correspond to the quantum dot layers. CdSe quantum dots are distributed uniformly on the surface of the substrate. Emission from the quantum dots is stability under light irradiation. From temperature dependence of PL spectra, the emission from quantum dots includes thermal activation process.

1. はじめに

電子や正孔をド・ブロイ波長の空間に3次的に閉じ込められた量子ドットでは、キャリアの状態密度が高く、かつエネルギー分散が少なくなることが期待されている。昨今、ハイブリッド型半導体デバイスの開発への期待とも相まって、半導体量子ドットの光電変換素子材料への応用が期待されており、半導体量子ドットレーザーや半導体量子ドット増感太陽電池の研究分野で盛んに研究が行われている[1-4]。しかし、更なる半導体量子ドットデバイスへの応用を模索するには、量子ドットの種類、構造、密度など量子ドットの基礎物性研究や作製技術開発が求められている。

半導体量子ドットの作製方法として、基板結晶と堆積させる薄膜材料の格子定数の違いに基づくSK (Stranski-Krastanov) モード成長が知られている[5-7]。SKモードでは膜厚の増加に応じて歪みエネルギーが蓄積されながら2次元層成長するが、臨界膜厚を越えると3次元島、つまり量子ドットが発生する。II-VI族化合物半導体のCdSeとZnSeの格子定数はそれぞれ6.057Å, 5.668Åであることから、これら2つの化合物半導体のヘテロ接合界面には約6.7%の格子不整合度が存在する。この大きな格子不整合度はCdSe/ZnSeヘテロ界面に大きな歪みが発生し、SKモード成長を伴う自己形成CdSe量子ドットが形成されることが報告されている[8,9]。本研究では、II-VI族化合物半導体からなる量子ドットについて研究するために、分子線エピタキシャル法を用いて作製した積層型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

本研究では、分子線エピタキシャル成長装置を基礎として、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 (Alternately beam supplying : ALS) を用いて、CdSe量子ドットを作製した。CdSe量子ドットの積層構造のイメージを Fig. 1 に示す。先

ず、GaAs(100)結晶基板の上にZnSe buffer層をエピタキシャル成長し、その後、種々のCdSe量子ドットを積層した。量子ドット作製時の基板温度を300°Cに固定し、各分子線の供給量を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した。ここで、Cd分子線のみを10s供給後、Se分子線のみを10s供給することを1-ALSと呼び、n-ALSは1-ALSをn回繰り返したことを示している。また、各量子ドット層はZnSe spacerにて分離した。

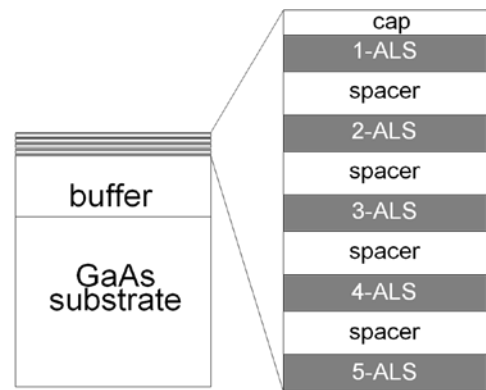


Fig.1 積層型量子ドット構造イメージ

積層型CdSe量子ドット構造の光学的特性

を調べるために、フォトルミネッセンス (Photoluminescence : PL) 測定を行った。励起光源にHe-Cdレーザー (波長 : 325nm) を用いて、分光器 (Jyobin Ybon HR-1000) により試料からのフォトルミネッセンスを分光計測した。また、温度制御装置を備えたクライオスタットにて測定温度を13Kから273Kまで上昇させ、試料からのフォトルミネッセンスの温度依存性を調べた。

3. 結果と考察

積層型CdSe量子ドット構造からのPLスペクトルを Fig.2 に示す。PLスペクトルより、2.60eV、2.49eV、2.38eV、2.26eVにピークを有する4つの独立した発光ピーク、peak A、B、Cと Dの4つの独立した発光ピークが観察した。一般に、半導体ドットサイズが小さくなるとキャリア (電子、正孔) 閉じ込め効果が高まり、新たな量子準位が形成される。また、分子線交互供給法ではALS数に応じて分子線供給量が増加し、その結果、形成される量子ドットのサイズは大きくなると考えられる[8,9]。即ち、4つの

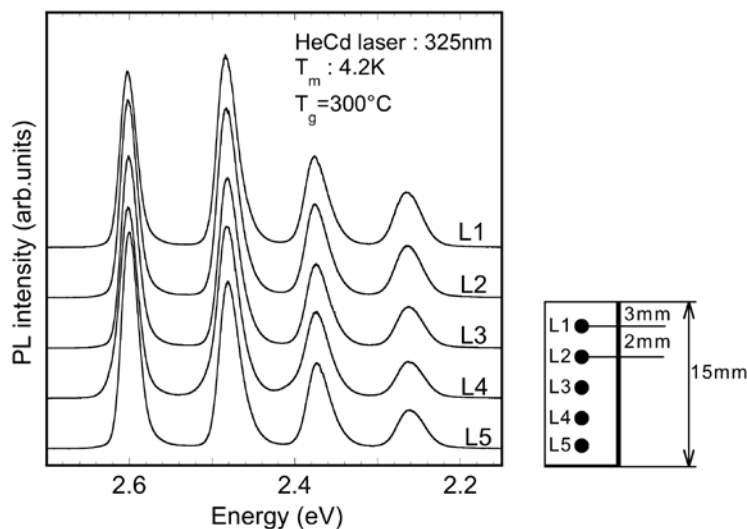


Fig.2 積層型 CdSe 量子ドット構造からの PL スペクトルとその面内分布

発光ピークはそのエネルギーの大きなものから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られる。なお、分子線供給時間が最も短い1-ALSでは、ドットが形成されていないか若しくは対応する量子準位がZnSeのバンドキャップに近づくために十分なキャリアを閉じ込めることができなくなると考えられる。

次に、各PLスペクトルの面内分布を調べるために薄膜試料の端から3mmの位置をL1として、他端に向って2mm毎に直線上の5箇所(L1~L5)でPL測定を行った。Fig.2より、L1からL5の測定場所に関わらずpeak Aからpeak Dの4つの発光ピークを観察し、試料面内に量子ドットが一様に分布していることが分かった。

また、peak B(2.49eV)の発光強度の安定性をFig.3に示す。測定温度(試料温度)を一定にして、励起光を10min間照射する毎にPL測定を行った。13Kで測定したところ、peak Bの発光強度は2時間で約20%程度変位した。その後、15Kから273Kまでの温度範囲で行った同様な測定でも発光強度の変位は±10%であった。つまり、peak B発光は励起光照射時間に対して安定しており、言い換えるとpeak B発光の起源である2-ALS層に形成された量子ドットは325nmの光照射に対して安定であることが分かった。

PLスペクトルの測定温度依存性をFig.4に示す。測定温度を13Kから273Kまで変化させると、peak Aからpeak Dは一様に低エネルギー側へシフトした。各ピークのこうした振る舞いは半導体のバンドギャップが小さくなることに由来している。また、13Kで観察されたpeak Aからpeak Dの発光強度は測定温度の上昇に伴って次第に弱くなり、200K以上で何れの発光ピークも観察することができなくなった。このような発光ピークの振る舞いは、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。そこで、発光強度のアーレニウスプロットより各発光ピークの活性化エネルギー

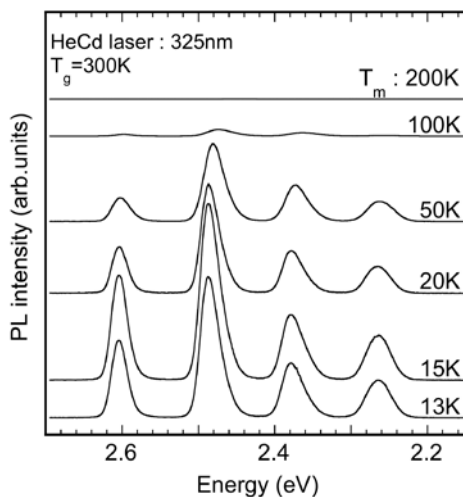


Fig.4 PL スペクトルの測定温度依存性

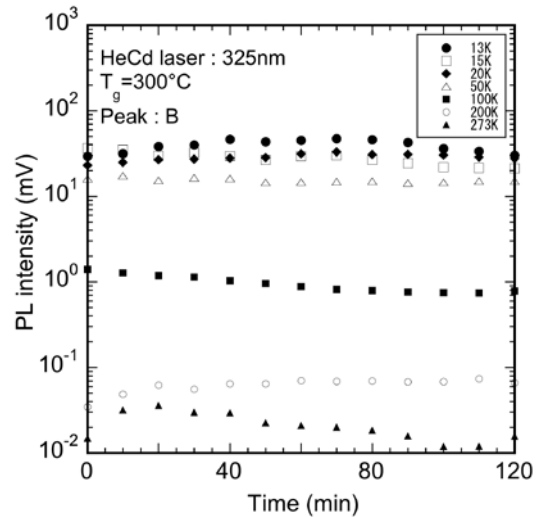


Fig.3 各温度における発光強度の時間変化

を求めたところ、何れの発光ピークに於いても60meV~80meVの活性化エネルギーが得られた。本研究で作製した積層型量子ドット構造では励起光の大半がZnSe buffer層で吸収され、そこで生成されたキャリアが各量子ドット層に捕えられる。即ち、積層型量子構造において、最も閉じ込めが強い5-ALS層でのキャリア捕獲が全体のキャリアの動きを律速していることを示している。

4. 結論

分子線交互供給法により、積層型 CdSe

量子ドットを作製した。PL スペクトルより、各層に対応した発光ピークを観察した。量子ドットは試料表面に一様に分布し、それからの発光は光照射に対して時間的に安定していることが分かった。また、発光ピークエネルギーの温度依存性から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が分かった。

参考文献

- 1) Y.Arakawa and H Sakaki, Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 939.
- 2) R.Roßbach, W.M.Schulz, M.Reischle, G.J.Beirne, M.Jetter, P.Michler, J.Crystal.Growth **298** (2007) 595.
- 3) C.A.Nicoll, C.L.Salter, R.M.Stevenson, A.J.Hudson, P.Atkinson, K.Cooper, A.J.Shields, D.A.Ritchie, J.Crystal.Growth **311** (2009) 1811.
- 4) Q.Shen, A.Yamada, S.Tamura, T.Toyoda, Appl. Phys. Lett. **97** (2000) 123107-1~3.
- 5) L.Goldstein, F. Glas, J.Y. Marzin, M.N. Charasse and G.L. Roux, Appl. Phys. Lett.**47** (1985) 1099.
- 6) D.J. Eaglesham and M. Cerullo, Phys. Rev. Lett . **64** (1990) 1943.
- 7) Y.W. Mo, D.E. Savage, B.S. Swartzentruber and M.G.Legally, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1020.
- 8) M. Ohishi, Y. Banden, M. Yoneta, and H. Saito, e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. **8** (2010) 283-286.
- 9) M. Ii, M. Ohishi, M. Yoneta, Y. Sato, M. Shintani, K. Yoshino and H. Saito, Applied Surface Science, Volume **254** (2008) 7913.

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	“Multinary Compounds for Gigawatt Photovoltaics: Issues of Material Science and Production” Hans-Werner Schock (Helmholtz-Zentrum Berlin, Germany)
11:10-11:50	Oral 1	“Preparation of high quality CIGS absorber layer by thermal co-evaporation” Shiro Nishiwaki (EMPA, Switzerland)
11:50-13:00	Lunch break	
13:00-13:40	Oral 2	“Co-evaporating compound solar cell absorbers: growth and characterization” Paul Pistor (Martin-Luther-University, Germany)
13:40-14:20	Oral 3	“Alkali effects and interface study on CuGaSe ₂ thin-films and solar cells” Shogo Ishizuka (AIST, Japan)
14:20-14:30	Break	
14:30-15:00	Oral 4	“DUO & UNO: Midsummer's leading CIGS and CZTS manufacturing equipment by sputtering” Eric Jaremalm (Midsummer, Sweden)
15:00-15:30	Oral 5	“Progress in thin film solar cells based on Cu ₂ SnS ₃ and the related compounds, Cu ₂ GeS ₃ and Cu ₂ SiS ₃ ” Hideaki Araki (Nagaoka National College of Technology, Japan)
15:30-16:00	Oral 6	“Process and analysis of CZTS photovoltaic cell with high conversion efficiency” Shin Tajima (Toyota Central R&D Labs, Japan)
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	“Toward high efficiency CZTS solar cells” Akira Yamada (Tokyo Tech) Discussion

18:30-20:30 Conference Dinner

Posters

P1	<p>“Fabrication of Efficient Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Solar Cell by Spray Pyrolysis of Na-Containing Aqueous Solution Followed by Selenization” 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)₂ 太陽電池の作製 Wilman Septina (Osaka University 大阪大学)</p>
P2	<p>Photoreduction of Water using Pt-In₂S₃/CuInS₂ Pt-In₂S₃/CuInS₂ 電極を用いた水の光還元 Gunawan (Osaka University 大阪大学)</p>
P3	<p>Preparation and study of CuInS₂ films by pulse laser deposition PLD 法による CuInS₂ 薄膜の作製及び評価 Po-Han Tseng 曾柏翰 (Chiba Institute of Technology 千葉工業大学)</p>
P4	<p>Investigation of the solubility conditions of porous CuInS₂ crystals CuInS₂ 多孔質結晶合成における溶解条件の検討 Yoji Akaki 赤木洋二 (National Institute of Technology(NIT), Miyakonojo College 都城高専)</p>
P5	<p>Crystallographic and Optical Properties of CuGaSe₂ and ZnSe System CuGaSe₂-ZnSe 系化合物の結晶構造と光学的性質 Yuto Yamada 山田 悠斗 (Ryukoku University, 龍谷大学)</p>
P6	<p>5.7% efficiency Cu₂ZnSnS₄ solar cell using spray pyrolysis method スプレー熱分解製膜により作製した 5.7% 効率 Cu₂ZnSnS₄ 太陽電池 Hiep Nguyen (Osaka University 大阪大学)</p>
P7	<p>Research on the optoelectrical properties of electrodeposited Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells 電気化学製膜により作製した Cu₂ZnSnS₄ 太陽電池の光電特性に関する研究 Feng Jiang (Osaka University 大阪大学)</p>
P8	<p>Impacts of electron irradiation on solar cell properties of CZTS Solar Cells 電子線照射による CZTS 太陽電池のセル特性への影響 Satoru Aihara 相原 理 (Tokyo University of Science 東京理科大学)</p>
P9	<p>Evaluation of interface adhesion between absorber and Mo back contact in Cu₂ZnSnS₄ solar cell Cu₂ZnSnS₄ 光吸収層と Mo 裏面電極の密着性評価 Naoki Ashida 芦田直輝 (Ritsumeikan University 立命館大学)</p>
P10	<p>Deposition and study of Cu₂ZnSnS₄ films by pulse laser deposition PLD 法による Cu₂ZnSnS₄ 薄膜の堆積および評価 Yusuke Watanabe 渡辺 裕介 (Chiba Institute of Technology 千葉工業大学)</p>
P11	<p>Sulfurization Growth of Cu₂SnS₃ Thin Films using Cu-Sn precursors Cu-Sn プレカーサの組成が硫化成長した Cu₂SnS₃ 薄膜に与える影響 Guannan Shi 史 冠男 (Tokyo University of Science 東京理科大学)</p>
P12	<p>Fabrication and characterization of Cu₂SnS₃ absorbers using Sn vapor transport method Sn 蒸気輸送法を用いた Cu₂SnS₃ 光吸収層の作製と評価 Hikaru Uegaki 植垣 光 (Ritsumeikan University 立命館大学)</p>
P13	<p>Bilayer phenomenon during fabrication of Cu₂SnS(Se)₃ films and its impact on secondary phases in resulting films Zeguo Tang (Ritsumeikan University 立命館大学)</p>

P14	<p>First-principle study of defect formation in a photovoltaic semiconductor Cu_2SnS_3 第一原理計算による Cu_2SnS_3 太陽電池材料の空格子欠陥の評価 H. Nishihara 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 Yu Kawano 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 Yuto Kodani 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 Ryousuke Ishikawa 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 Yasuaki Furuya 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 Ryo Maeda 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 Toshiyuki Kawabe 川邊利幸 (Ryukoku University, 龍谷大学)</p>
P21	<p>Temperature dependence of polarized Raman spectra in TlInS_2 TlInS_2 における偏光ラマンスペクトルの温度依存性 Raul Paucar パウカル・ラウール (Chiba Institute of Technology 千葉工業大学)</p>
P22	<p>Photoluminescence of TlGaSe_2 TlGaSe_2 のフォトルミネッセンス Masashi Hagiwara 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 Makoto Imanishi 今西 慎 (Osaka Prefecture University 大阪府立大)</p>
P24	<p>The influence of precursor on morphology and structure of ZnSnP_2 film 異なる前駆体の成膜条件に伴う ZnSnP_2 膜の形状と構造の評価 Noriyuki Yuzawa 湯澤典之 (Ritsumeikan University 立命館大学)</p>
P25	<p>Study of nanostructure in $\text{CdS}:\text{O}$ thin films $\text{CdS}:\text{O}$ 薄膜のナノ構造の評価 Masahiro Nakajima 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 Yasuto Kawasaki 川崎泰登 (Okayama University of Science 岡山理科大学)</p>