

平成 25 年度
多元系化合物・太陽電池研究会
年末講演会 本稿集

平成 26 年 1 月

高効率太陽電池の基礎、研究開発動向と今後の展望

豊田工業大学スマートエネルギー技術研究センター 山口 真史

2008 年 7 月に北海道・洞爺湖で開催された G8 サミットでも議論されたように、地球温暖化は確実に進行し、かつ深刻になりつつある。こうした中、太陽電池を用いた太陽光発電システムは、深刻化する地球環境問題やエネルギー問題を解決する手段として、世界中から大きな期待が寄せられている。ドイツの気候変動諮問会議がまとめた「2100 年の世界エネルギービジョン」によれば、2100 年には、世界のエネルギーの 7 割が太陽（光）発電で賄われるだろうと予想されている。また、最近の福島原子力発電所の事故は、原子力エネルギーから太陽光発電を含む再生可能エネルギーへの転換を示唆していると考えられる。こうした大きな期待や人類文明の維持発展への貢献のためには、太陽光発電に関するさらなる研究開発を含めて色々な努力が必要なのは言うまでもない。ここでは、今後を担う太陽電池の高効率化について、III-V 族化合物太陽電池を主に、研究開発動向、今後の展望を述べる。

単接合セルでは、光電変換効率 29～31%が限度である。事実、GaAs 単接合セル（面積 0.9927cm^2 ）では、Alta Devices による効率 28.8%が、世界最高効率である。さらに高効率化をはかるためには、太陽光スペクトルを有効に活用する必要がある。複数の材料からなる太陽電池層を積層した多接合太陽電池は、太陽光スペクトルの有効利用による高効率化が期待できる。理論的に、4 接合セルで 50%以上の高効率が期待できるし、本構造を構成できるのも化合物半導体の特長の一つである。既に、InGaP/GaAs/InGaAsP/InGaAs 4 接合セルの集光動作で効率 44.7%、InGaP/GaAs/InGaAs 3 接合セルで効率 37.9%が得られているが、多接合セルの実現は、砒化アルミ・ガリウム (AlGaAs) に代わる高品質 InGaP トップセル材料の提案と、複数のセルの接続に優れたダブルヘテロ接合トンネルダイオードの提案の成果が大である。

表 1 に、III-V 族化合物太陽電池の損失要因、起源、改善策を示す。バルク再結合損失、表面・界面再結合損失、電圧損失、曲線因子損失、光学損失、不完全太陽エネルギー利用損失、などがある。高効率化のためには、これら損失の基礎過程の理解と制御が重要である。また、高効率多接合太陽電池実現のために重要な要素技術として、①トップセル材料の選定、②低抵抗損失、低光学損失のトンネル接合の他、③基板、④格子整合、⑤キャリア閉じ込め、⑥光閉じ込め、などがある。

Table 1. Major losses, their origins and technologies for improving of III-V compound semiconductor solar cells.

Losses	Origins	Technologies for improving
Bulk recombination loss	Non radiative recombination centers (impurities, dislocations, other defects)	High quality epitaxial growth Reduction in density of defects
Surface recombination loss	Surface states	Surface passivation Heteroface layer Double hetero structure
Interface Recombination loss	Interface states Lattice mismatching defects	Lattice matching Inverted epitaxial growth Back surface field layer Double hetero structure
Voltage loss	Non radiative recombination Shunt resistance	Reduction in density of defects Thin layer
Fill factor loss	Series resistance Shunt resistance	Reduction in contact resistance Reduction in leakage current, Surface, interface passivation
Optical loss	Reflection loss Insufficient absorption	Anti-reflection coating, texture Back reflector, Photon recycling
Insufficient photon energy loss	Spectral mismatching	Multi-junction (Tandem)

太陽電池の高効率化は、低コスト化にも有効である。現在、太陽電池の主流は、結晶 Si 太陽電池で、電力用太陽電池生産の 88%を占めているが、29%が限界である。一方、III-V 族化合物 3 接合構造太陽電池の集光動作で、効率 44.7%が実現しており、4 接合、5 接合の多接合化により、効率 50%以上の超高効率化が期待できる。かつ、このような超高効率太陽電池と組み合わせる集光発電システムは、量産性はもとより、製造エネルギーとコスト、資源量、現用の非集光平板型太陽電池システムと比較して有利な位置にあり、将来的に大きなポテンシャルを持っていると考えられる。III-V 族化合物の集光技術が、2020 年頃には、結晶 Si 系や薄膜系と共に、主流になることを期待している。

量子ドット及びスマートスタック多接合化技術を用いた
化合物半導体高効率太陽電池
High-Efficiency Compound Semiconductor Solar Cells Fabricated Using
Quantum Dots and Smart-Stacked Multi-Junction Technique

¹⁾産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター, ²⁾東京都市大学
菅谷武芳 ¹⁾, 牧田紀久夫 ¹⁾, 水野英範 ¹⁾, 武田明紘 ^{1,2)}, 大島隆治 ¹⁾, 松原浩司 ¹⁾,
岡野好伸 ²⁾, 仁木栄 ¹⁾

Takeyoshi Sugaya, Kikuo Makita, Hidenori Mizuno, Akihiro Takeda, Ryuji Oshima,
Koji Matsubara, Yoshinobu Okano, and Shigeru Niki

1) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

2) Tokyo City University

Abstract We report InGaP-based multistacked InGaAs quantum dot (QD) solar cells, and the formation of vertically coupled states in a 20-stack InGaAs QD superlattice in an InGaP matrix. We also report mechanically stacked InGaP (1.90 eV) /GaAs (1.42 eV) /InGaAsP (1.0 eV) triple junction solar cells fabricated using advanced bonding technique, which are grown using solid source molecular beam epitaxy for the first time.

1. はじめに

近年、超高効率を実現する太陽電池として、量子ドット太陽電池や多接合太陽電池が注目を集めている。量子ドット太陽電池を中間バンド太陽電池として高効率化する場合、母材のバンドギャップ 1.9 eV が理想であるが ¹⁾、現在主に研究されている母材材料は GaAs で、バンドギャップが 1.4 eV と小さい。本報告では、InGaP (E_g = 1.9 eV) を母材とした量子ドットについて述べる。また、最近の III-V 化合物多接合セルでは、ウエハ接合技術による 4 接合・5 接合太陽電池により、変換効率の世界記録が更新されるようになった。 ^{2,3)} 産総研では、Pd ナノ粒子を用いた簡便な方法でのウエハ接合を提案し (スマートスタック技術) ⁴⁾、GaAs 系トップセルと InP 系ボトムまたは CIGS 系ボトムセルの多接合化に成功している。それらの技術について報告する。

2. 実験方法

In_{0.4}Ga_{0.6}As 量子ドットを、母材の InGaP 層 16nm 上に GaAs スペーサ層 2nm を挟んで 20 層成長した。GaAs スペーサ層の導入によって量子ドットの量子準位が制御でき、InGaP バンドギャップの中間付近に形成することが可能である ⁵⁾ InGaAs 量子ドット太陽電池は、InGaP の pn 接合中に GaAs スペーサ層 20nm として InGaAs 層を 10 層及び 20 層成長した。また、ミニバンドを有する量子ドット構造作製のため、ドット間 4.5nm の量子ドット超格子を成長した。

固体ソース MBE を用いて、スマートスタック多接合太陽電池のトップセルとして

InGaP/GaAs タンデムセルを GaAs 基板上に作製した。また InGaAsP(1.0 eV)ボトムセルを InP 上に作製し、Pd ナノ粒子を用いたスマートスタック多接合技術により、InGaP/GaAs/InGaAsP の 3 接合太陽電池を作製した。

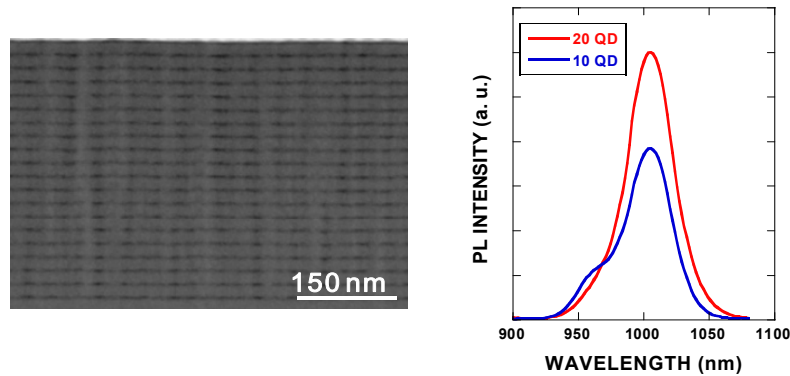


Fig. 1 A STEM image and PL spectra of multistacked InGaAs QD layers with InGaP barriers.

3. 結果および考察

3-1. InGaP ベース InGaAs 量子ドット太陽電池

図 1 は、InGaP16nm を母材材料とし、2 nm の GaAs バッファ層を介して InGaAs 量子ドットを 20 層積層した SEM 写真と、その PL 発光特性である。PL は 10 層積層のサンプルについても測定した。図から綺麗に整列した量子ドット構造が観察され、PL 発光強度もドット層数に応じて増加している。InGaP を母材とした場合でも良好な量子ドット構造を得られることがわかった。図 2 は、それらを太陽電池構造に応用して外部量子効率(EQE)を測定したものである。⁶⁾ EQE 測定では、InGaP レファレンスセルと GaAs 母材の InGaAs 量子ドットセルの例も示してある。InGaAs 量子ドットの層数が増加すると EQE 特性も向上するが、図に示すように量子ドット自体の寄与は少ない。これは量子ドット間距離が 17nm と大きく、ミニバンドが形成されていないためと考えられる。図 3 は、InGaAs 量子ドット間が 4.5 nm の InGaP ベース InGaAs 量子ドット超格子の PL 励起強度依存性である。励起強度を増加すると発光ピークがブルーシフトすることから、電子的に結合した量子ドット超格子が形成されていることがわかった。⁷⁾ 今後はこの構造を太陽電池に応用し、ミニバンドの効果を確認する予定である。

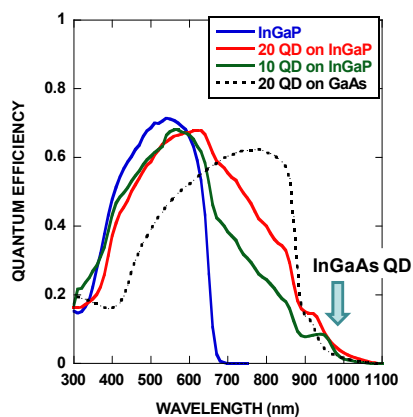


Fig. 2 EQE spectra of InGaP-based multistacked InGaAs QD solar cells.

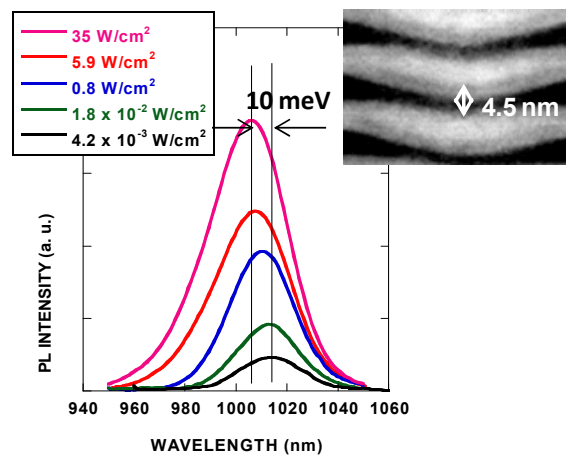


Fig. 3 Excitation power dependence of PL spectra of 20-stack QD structures with a 4.5 nm interdot spacing.

3-2. スマートスタック技術による多接合太陽電池の作製

現在、III-V 多接合セルのほとんどは MOCVD で成長されている。MBE は超高真空プロセスであり高純度金属を使用することため、高性能太陽電池を作製するポテンシャルは高いが、P 系材料の成長が難しいためほとんどその成長は行われていない。産総研では MBE に注目して InGaP や InGaAsP の成長を行っている。図 4 は、MBE で GaAs 上に成長した InGaP/GaAs タンデムセル（トップセル）と、InP 上に成長した InGaAsP ボトムセルを、Pd ナノ粒子を用いて接合した 3 接合太陽電池の模式図である。InGaP(1.9 eV)と GaAs(1.42 eV)は MBE 成長によるトンネル接合で結合されており、トンネル接合のドーピング濃度は $\sim 10^{19}/\text{cm}^3$ である。

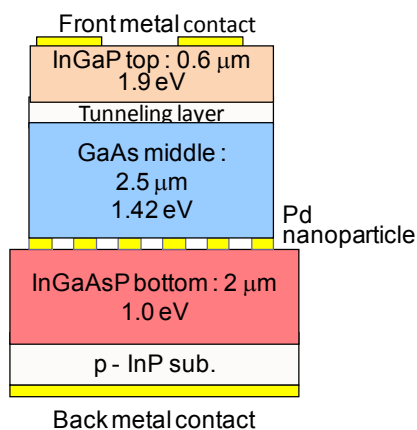


Fig. 4 Schematic structure of an InGaP/GaAs/InGaAsP triple junction solar cell.

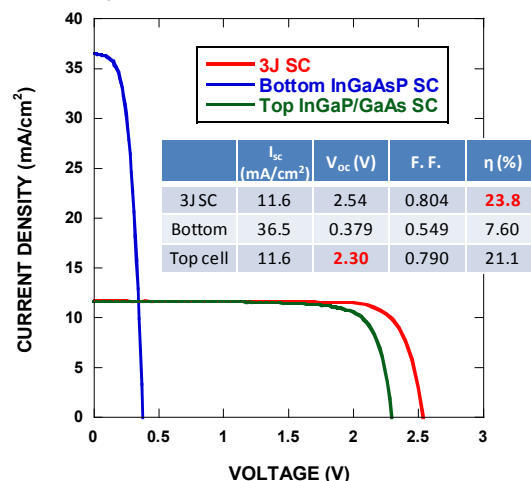


Fig. 5 I-V curves and the device parameters of InGaP/GaAs/InGaAsP triple-junction solar cell.

図 5 に、タンデムトップセル、ボトムセル、及びそれらを接合した 3 接合セルの I-V 特性を示す。MBE を用いた場合でも、InGaP/GaAs トップセルの V_{oc} は 2.3 V、変換効率 21.1%と高く高性能であることがわかる。また、InGaAsP ボトムセルの変換効率は 7.6 %であり、InGaAsP の太陽電池を MBE で作製したのは初めてと思われるが、初期特性としては良好と言える。接合後の V_{oc} は 2.54V であり、トップセルとボトムセルの V_{oc} の和には及ばないが、高い値を示している。また変換効率は 23.8%で、Pd ナノ粒子により良好な 3 接合セルが形成されていることがわかる。これは本接合技術の優位性を示している。図 6 は InGaP トップセルと CIGS ボトムセルを接合した例である。⁸⁾ 短絡電流はトップセルが律速しているが、 V_{oc} は両者の和になっており、良好なタンデムセルが形成されていることが分かる。以上のように、Pd ナノ粒子を用いたスマート

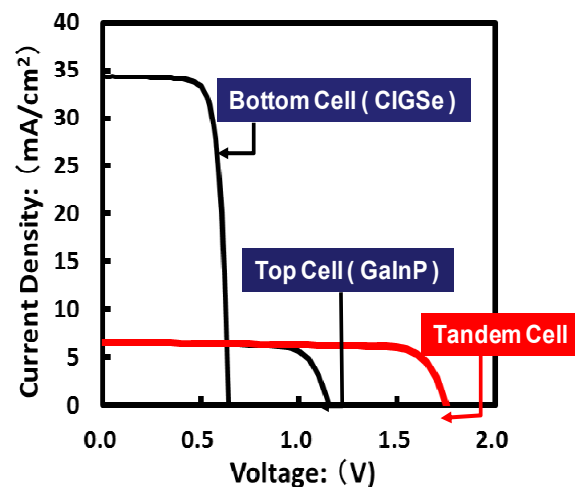


Fig. 6 I-V curves of InGaP/CIGS tandem solar cell.

スタック接合法は、様々な異種太陽電池を自在に接合可能な技術として大いに期待される。

4. 結論

固体ソース MBE を用いて、InGaP ベースの InGaAs/GaAs 量子ドット構造を作製し、その太陽電池を初めて試作した。またドット間 4.5nm の 20 層量子ドット超格子のミニバンド形成を確認した。これらは理想的なエネルギー準位を有する量子ドット太陽電池の作製に関して重要な実験結果である。

また、固体ソース MBE を用いて InGaP/GaAs タンデムトップセル及び InGaAsP ボトムセルを初めて作製した。Pd ナノ粒子を用いたスマートスタック技術によりそれらを接合し、3 接合太陽電池の作製に成功した。また III-V 太陽電池と CIGS をタンデムに接合した場合も良好なセル特性が得られている。以上のように、本接合方法は様々な異種太陽電池を自在に接合可能な技術として大いに期待される。

謝辞

本研究の一部は、経済産業省のもと NEDO 技術開発機構から委託され、実施したものである。

参考文献

- 1) A. Luque and A. Marti, Phys. Rev. Lett. **78**, 5014 (1997).
- 2) A. W. Bett, 28th EUPVSEC 2013, 1AP.1.1, Paris, France (2013).
- 3) R.R. King et al., 28th EUPVSEC 2013, 1CO.13.4, Paris, France (2013).
- 4) H. Mizuno, K. Makita and K. Matsubara, Appl. Phys. Lett. **101**, 191111 (2012).
- 5) T. Sugaya R. Oshima, K. Matsubara and S. Niki, J. Cryst. Growth, **378**, 430 (2013).
- 6) T. Sugaya, A. Takeda, R. Oshima, K. Matsubara S. Niki, and Y. Okano, Appl. Phys. Lett., **101**, 133110 (2012).
- 7) T. Sugaya, R. Oshima, K. Matsubara and S. Niki, J. Appl. Phys. **114**, 014303 (2013).
- 8) K. Makita et al., 28th EUPVSEC 2013, 3BV.5.21, Paris, France (2013).

III-V 族窒化物物の光電変換デバイスへの応用

Application of III-V nitride film to photovoltaic device

^{1, 2} 角谷正友 ³ Sang Liwen,
^{1,2} Masatomo Sumiya, ³ Liwen Sang

(独)物質・材料研究機構 ¹ ワイドギャップ機能材料グループ、² JST-ALCA、
³ NIMS ICYS-MANA

1. はじめに

III-V 族窒化物は III 族元素 Al, Ga, In と N との化合物で、‘LED’ 照明として普及しているデバイス材料である。III 族元素の混晶比を変化させることで、原理的に紫外線から赤外線まで連続的に発光・受光が可能となるバンドギャップ (E_g) を広い範囲で制御できることが III-V 族窒化物薄膜材料の魅力の 1 つである。

InN の E_g が 0.7 eV に訂正されるに伴い、In 組成の異なる $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜を重ね合わせると、同じ材料系で太陽光スペクトル全体をほぼ吸収できる高効率な太陽電池につながる可能性が示された [1]。現時点では、III-V 族窒化物太陽電池の歴史が浅いため、Si や GaAs 系の太陽電池に比較して、In を多く含む InGaN 層の材料開発、接合形成、不十分な点欠陥への理解などさまざまな課題がある。III-V 族窒化物太陽電池が研究され始めてここ数年のところで変換効率が数%というところであるが[2, 3, 4]、LED ですでに確立している半透明電極形成、光取り出し効率向上構造など太陽電池としてもそのまま流用できる技術がたくさんあり、使い方次第で太陽電池の変換効率向上につながる可能性がある。

今後自然エネルギーの未来新材料としての III-V 族窒化物について現段階での利用方法と我々の取り組みについて紹介する。

2. III-V 族窒化物太陽電池の利用法

同じ材料系である III-V 族窒化物材料をタンデム構造にした場合、GaN (3.4 eV) を出発点として In を増やして E_g を下げていくことになる。例えば In 組成 8% 程度の $\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ (3.0 eV: $E_g(1')$) をはじめに用いると、図 1 に示すように J_{sc} は $2\text{mA}/\text{cm}^2$ にとどまる。次の層は $E_g(2')$ で 2.7 eV となる。タンデム構造として 10 層も接続すればほとんどの太陽光スペクトルを利用できるが、 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ と出力電流の小さいものしか実現できない。既存の高効率太陽電池とのタンデム構造を構成しても電流マッチングの点で全く整合性が取れない。

そこで我々は、既存の化合物半導体系を使ったセル上に単接合 III-V 族窒化物太陽電池を配置もしくは光が透過する接着剤で物理的に接合して、それぞれから独立に電力を取り出して太陽電池の変換効率を向上させることを提案している。そうすれば電流マッチングを考慮することがなくなる。設計の自由度がうまれシステム全体として変換効率を向上させる点で III-V 族窒化物薄膜太陽

電池を活かすことができる。これまでほとんど発電に寄与してこなかった光エネルギー（短波長）の光を E_g が広い $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 太陽電池で活用することで、太陽電池の高効率化を図れる。

例えば、 InGaP 系 3 接合系高効率太陽電池上に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 系太陽電池を重ねて、それぞれ独立に電力を取り出す場合（4 端子）に得られる AM1.5G, 1sun 下での理論的変換効率の変化が計算されている[5]。3 接合太陽電池の E_g を 1.88/1.34/0.92eV でシミュレーションした場合、 In 組成の増加に伴い、 InGaN で太陽光が吸収されて InGaP 系に届く光の量が減るので、 InGaP 系の変換効率が徐々に下がる。しかしながら、 InGaN での発電効率が増加するので、全体として変換効率が向上し 50%を超えることができる。さらに III-V 族窒化物の熱的安定性が高いので、集光型太陽電池に応用できる。集光型では絶対変換効率が 7-12%増えることが期待される。

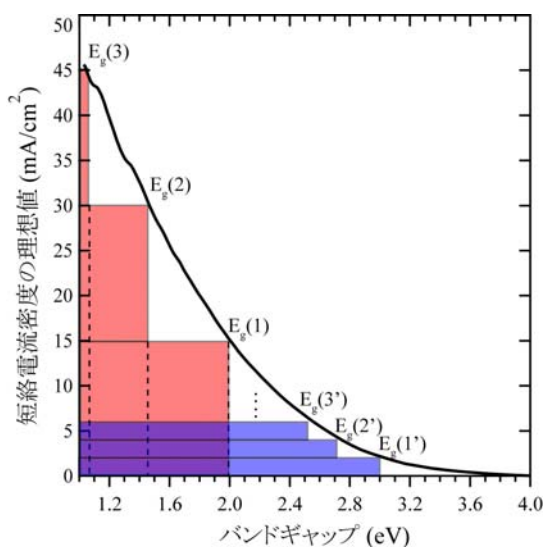


図 1 材料のバンドギャップエネルギーに対して入射した光子が全て電流になるとした短絡電流密度の理論値。

3. III-V 族太陽電池の現状

III-V 族窒化物薄膜太陽電池はアモルファスシリコン太陽電池と同じ pin 構造をとるのが一般的である。太陽電池用に成長した $0.3\mu\text{m}$ の InGaN 薄膜に欠陥が多く単純な pn 接合では空乏層が広がりにくいからである。通常 III-V 族窒化物は有機金属化学堆積法 (MOCVD) でサファイア基板上に成長される。バンド端での吸収係数は 10^5cm^{-1} と大きいけれども、十分に太陽光を吸収するには $0.3\mu\text{m}$ 以上の膜厚が必要である。MOCVD で $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ を成長すると InN が 30%を超えるあたりから相分離したり、 InN 組成が小さい場合でも膜厚を増加させると成長モードが突然柱状に変化して多数の粒界が形成されたりする[6]。CIGS 系ではこのような粒界成長しても良好な太陽電池特性を示すが、 InGaN 系ではリーク電流源となり太陽電池としては機能しない。これを回避するために InGaN の活性層に超格子構造を形成するケースが多い[7]。厚膜化することによって InGaN に多くの欠陥が形成されることを防いでいると考えられる。現在のところ 2.5%変換効率を達成している[2]。

4. III-V 族窒化物太陽電池の開発状況

量子井戸太陽電池として長波長側での感度増加が見込まれるが、 GaN 障壁層はキャリア輸送の点から J_{sc} を低減することになる。したがって、我々は量子井戸構造ではなく InGaN 薄膜を単独の活性層とした p-GaN/p-InGaN/ i-InGaN/n-GaN 構造を用いた（図 2 挿入図上で AlN 層なし）。ソーラーシュミレーター照射下で

の電流電圧 (I-V) 特性を図 2 挿入図下に示す。暗状態では逆バイアスでのリーク電流が 10^{-4} mA/cm² と高く、順方向の理想係数 (1–2V 付近の電流増加:n 値) も 4~5 と非常に高かった。従来の Si 系太陽電池では考えられない程 I-V 特性が優れないにもかかわらず、FF が 70%を超える良好な太陽電池特性を示す。さらに AlN 極薄膜を p-InGaN と i-InGaN との間に挿入することで、逆方向のリーク電流が抑えてられて J_{sc} が 1.2 mA/cm² と約 60%増加する [8]。透過電子顕微鏡を観察すると基板付近から発生したラセン転位が AlN 層によってブロックされて p 層への侵入が抑制されていた。原子間力顕微鏡でもラセン転位に起因する大きなピットが消滅しているので、AlN 極薄膜層によって p-InGaN の高品質化ができ、キャリアの再結合が低減されたため外部量子効率が向上したと考えられる (図 2)。太陽電池として再結合中心が少ない良好な p-InGaN 層の形成が変換効率向上に重要であることを示唆している。

作製した太陽電池の CV を測定すると空乏層が 150nm 程度にしか形成されていないことがわかったので活性層の厚さを同程度にしたところ、 V_{oc} が 2.0V、FF が 0.7 と改善が見られた。さらに表面再結合を防ぐために SiO₂ でパシベーションしたところ、 J_{sc} が改善し変換効率も 1.23%と向上した (図 3)。n-層に GaN を用いるとバンドオフセットによってキャリア輸送が妨げられる可能性がある。そこで、n-InGaN 層のホモ接合を行ったところ、図 4 に示すように活性層に超格子構造を用いなくても、1.8%の変換効率を実現することができた [9]。また、活性層に i 層を用いない InGaN による pn 接合でも 0.77%の変換効率を得ることができた。

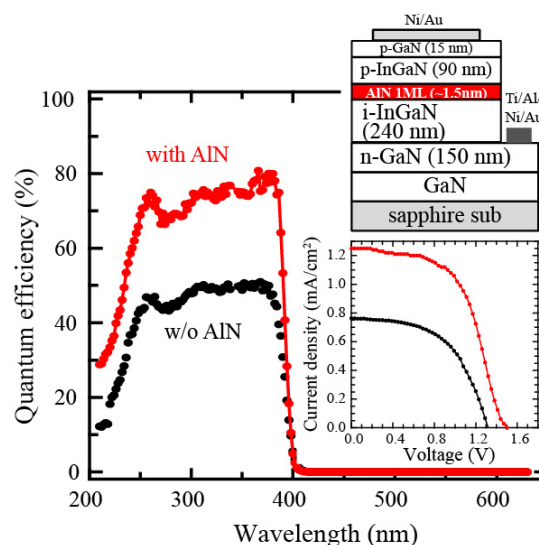


図 2 p-GaN/p-InGaN/i-InGaN/n-GaN (黒線) と p-InGaN/i-InGaN との間に AlN 極薄膜層を挿入した (赤線) の太陽電池構造の外部量子効率. 挿入図は AM1.5 照射下の太陽電池特性.

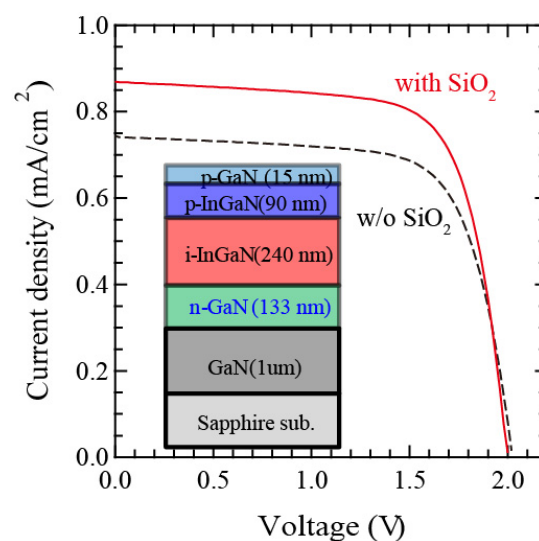


図 3 挿入図の構造表面に SiO₂ パシベーション膜を形成しない場合とした場合の太陽電池特性.

5. まとめ

今回紹介した III-V 族窒化物薄膜太陽電池では In 組成が 10% とワイドギャップ材料 (~ 3.0 eV) のため利用できる太陽光が全体の 4% 程度しかないのに、変換効率自体が数% とまだ低いのは否めないが、転位や欠陥が多くてもよく光る LED の不思議さと同様にギャップ内の欠陥が光照射によって不活性化していると思わせような FF の高い良好な太陽電池特性を示す。III-V 族窒化物薄膜は太陽電池として高いポテンシャルを有することを示唆し、アモルファル SiC や CuGa(S, Se) では実現できていない E_g の領域を埋める非常に魅力的な材料である。

通常の太陽電池開発同様に p 層の高品質化、i 層での欠陥低減および p/i 界面での特性向上が重要である。高 In 組成 InGaN 薄膜成長技術開発と点欠陥制御が鍵となり、これらの解明は太陽電池のみならず、電子デバイスや LED 分野における大きな進展につながる。

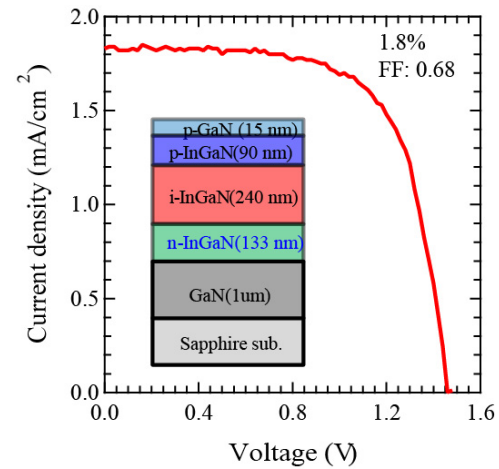


図 4 InGaN 薄膜 p-i-n 構造による太陽電池特性.

References

- 1) J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, W. Shan, J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai Lu, William J. Schaff, W. K. Metzger, and Sarah Kurtz, J. App. Phys. **94**, 6477 (2003).
- 2) T. Nakao, T. Fujii, T. Sugiyama, S. Yamamoto, D. Iida, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Akasaki, and H. Amano, Appl. Phys. Express **4**, 101001 (2011).
- 3) Y.-L. Hu, R.M. Farrell, C.J. Neufeld, M. Iza, S.C. Cruz, N. Pfaff, D. Simeonov, S. Keller, S. Nakamura, S.P. DenBaars, U.K. Mishra, and J.S. Speck, Appl. Phys. Lett. **100**, 161101 (2012).
- 4) J.-P. Shim, M. Choe, S.-R. Jeon, D. Seo, T. Lee, and D.-S. Lee, Appl. Phys. Express **4**, 052302 (2011).
- 5) N. G. Toledo, D. J. Friedman, R. M. Farrell, E. E. Perl, C. T. Lin, J. E. Bowers, J. Speck, and U. Mishra, J. Appl. Phys. **111**, 054503 (2012).
- 6) L. W. Sang, M. Takeguchi, W. Lee, Y. Nakayama, M. Lozac'h, T. Sekiguchi, and M. Sumiya, Appl. Phys. Express, **3**, 111004-1~3 (2010).
- 7) Lai Appl. Phys. Lett. **96**, 081103 (2010).
- 8) L.W. Sang, M. Liao N. Ikeda, Y. Koide, and M. Sumiya, Appl. Phys. Lett. **99**, 161109-1 (2011).
- 9) Liwen Sagn, Meiyong Liao, Yasuo Koide and Masatomo Sumiya, Jpn. J. Appl. Phys. **52** 08JF04 (2013).

タンデムセルへの応用に向けた Si に格子整合する GaPN/Si ヘテロ構造の検討

豊橋技術科学大学 エレクトロニクス先端融合研究所および電気電子情報工学系

岡田 浩、若原 昭浩、関口 寛人 (e-mail: okada@ee.tut.ac.jp)

GaP に N を 2.2% 添加した GaPN は Si に格子整合し[1]、我々はその無転移の成長を報告している[2]。Si 基板上に化合物半導体ヘテロ構造を形成した多接合太陽電池は広帯域の光をカバーできる事に加え、Si 基板の安価で高い機械的強度を利用できるなど実用上のメリットがある[3]。本研究では、タンデムセルに向けた GaPN/Si ヘテロ構造の検討を行っている。

図 1 に提案するセルの模式図を示す。Si に格子整合する $\text{GaP}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ は 2.0eV のバンドギャップを有し、Si セル上に配置することで短波長領域をカバーできる。高効率な GaPN セルの実現には、格子整合条件を満足する組成の窒素を導入しつつ十分な不純物ドーピング、高いキャリア移動度を実現する必要がある。我々は結晶成長中に GaP 成長と N 供給を交互に行う窒素交互供給法を提案し、形成した GaPN の電氣的・光学的特性を評価した。図 2 に有機金属気相成長法により成長した GaPN の電子移動度の窒素組成依存性を示す。連続成長法では窒素組成増加とともに電子移動度が低下したが、窒素交互供給法で得た膜では GaP と同程度の移動度が得られ、提案する方法が太陽電池に向けた GaPN/Si ヘテロ構造の形成に有用であることが示された。本報告では Si 上に形成した GaPN の特性、ならびにタンデムセル実現にむけた検討について報告する。

References

- [1] K. Momose, H. Yonezu, Y. Fujimoto, Y. Furukawa, Y. Motomura and K. Aiki: Appl. Phys. Lett., vol. 79 (25), pp.4151-4153 (2001).
- [2] K. Yamane, T. Kawai, Y. Furukawa, H. Okada, A. Wakahara: J. Crystal Growth vol.312, p.2179 (2010).
- [3] J.F. Geisz, D. J. Friedman: Semiconductor Sci. and Technol., vol.17 p.769 (2002)

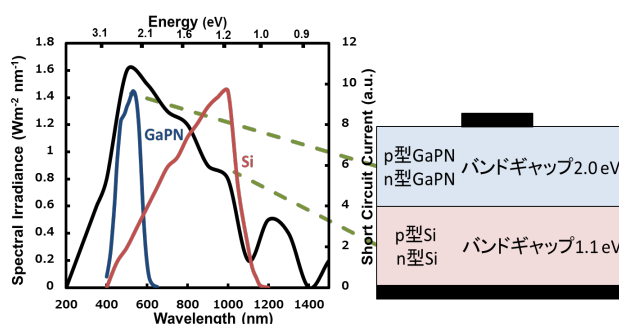


Fig.1 GaPN/Si タンデムセル構造と期待される波長応答特性。

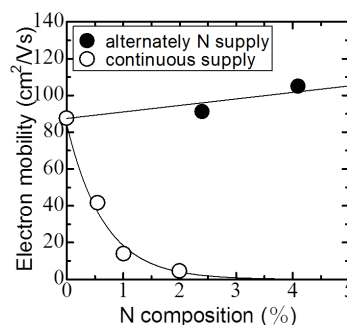


Fig.2 GaPN における電子移動度の窒素組成依存性。●が本研究で提案する窒素交互供給方法の結果。

電子線照射を用いた炭化ケイ素中の単一フォトン源の形成 Creation of Single Photon Source in Silicon Carbide using Electron Irradiation

¹ 日本原子力研究開発機構, ²メルボルン大学, ³RMIT 大学,

⁴ハンガリー科学アカデミー, ⁵筑波大学

大島 武¹、B. C. Johnson^{1,2}, S. Castelletto³, V. Ivady⁴, N. Stavrias³, 梅田享英⁵, A. Gali⁴
T. Ohshima¹、B. C. Johnson^{1,2}, S. Castelletto³, V. Ivady⁴, N. Stavrias³, T. Umeda⁵, A. Gali⁴

¹Japan Atomic Energy Agency, ²University of Melbourne, ³RMIT University,

⁴Hungarian Academy of Sciences, ⁵University of Tsukuba

Abstract Semi-insulating (SI) 4H silicon carbide (SiC) was irradiated with 2 MeV electrons up to $1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ at room temperature and subsequently annealed between 300 and 1100 °C in argon (Ar) for 30 min. Very bright spots were observed in the SI 4H-SiCs irradiated with electrons and subsequently annealed. From low temperature photo luminescence study and *ab initio* calculations, the bright spots were identified to be positively charged carbon antisite carbon vacancy pairs ($\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}^+$). As a result of auto-correlation measurements using confocal microscope (CFM), it was found that the $\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}$ center acts as a single photon source.

1. はじめに

固体中の単一発光中心の有するスピンや発光を制御することで、従来の半導体デバイスの演算能力を遥かに凌ぐ量子コンピューティングや、高輝度で、且つ、ナノレベルのサイズ制御でフォトニクスを実現しようという試みが行われている。特に、ダイヤモンド中の負に帯電した窒素-空孔 (NV) は室温においても発光し、且つ、十分に長いスピンコヒーレンス時間が期待されることから世界的に精力的な研究が行われている¹⁻⁴。しかし、ダイヤモンドは大口径・高品質な基板の成長が現状は困難であること、さらに、NVの生成収率の向上といった課題があるため、研究レベルでは非常に優れた成果が報告されているものの実用化にはブレークスルーが必要とされる。一方、炭化ケイ素 (SiC) は、超低損失パワーデバイスへの応用が期待されることから活発な研究がなされ、基板サイズも 15cm 直径と大口径化が図られるとともに、市販のダイオードやトランジスタも入手可能となるなど、デバイス作製プロセス技術も着実に進歩している⁵⁻⁷。

そこで本研究では、SiC がダイヤモンドと同じワイドバンドギャップ半導体であること、また、デバイス化技術が進んでいることに着目し、SiC を母材とした量子コンピューティングやフォトニクスに応用可能な単一発光中心の探索を行った。

2. 実験方法

試料は市販 (米国 CREE 社) の高純度半絶縁性 (SI) 六方晶 (4H) SiC 基板を用い

た。その SI 4H-SiC 基板に 2MeV 電子線を $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ の範囲で照射することで結晶欠陥を導入した。照射実験では、試料を水冷盤に固定することで照射による試料の温度を 80°C 以下に保つとともに、照射容器内には窒素ガスを導入することで試料表面に水滴

が付着することを防いだ。また、照射後に試料に対して、アルゴン (Ar) 中で $300 \sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲で 30 分間の熱処理を行うことで結晶性の回復を図った。 532nm または 660nm の励起光を用いたフォトルミネッセンス (PL) 及び共焦点蛍光顕微鏡 (CFM) 測定を行うことで発光特性を調べた (Fig. 1)。

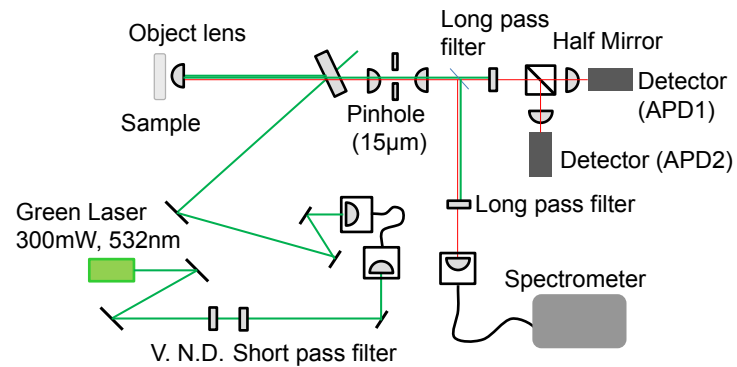


Fig. 1 Schematics of CFM and PL measurement system

3. 結果および考察

Fig. 2 に 2MeV 電子線照射後に Ar 中 300°C で熱処理した SI 4H-SiC を室温にて CFM で観察した結果を示す。図中の各スポットは波長 700nm 付近で観察される発光点であり、従来報告されている 900nm 付近にピークを有する負に帯電した Si 空孔 (V_{Si}) とは異なる非常に高い輝度 ($2 \times 10^6 \text{ counts/sec}$) を有する発光中心が生成されたことが見出された。そこで、この発光の起源を調べるために低温 (80K) での PL 測定を行った (Fig. 3)。その結果、これは Steed ら^{8,9)}により AB ラインとして報告されている $640 \sim 680\text{nm}$ 付近にピーク (ゼロフォノンライン) を有する発光中心であることが判明した。しかし、Steed らは、この発光中心の起源を中性の炭素アンチサイトと炭素空孔

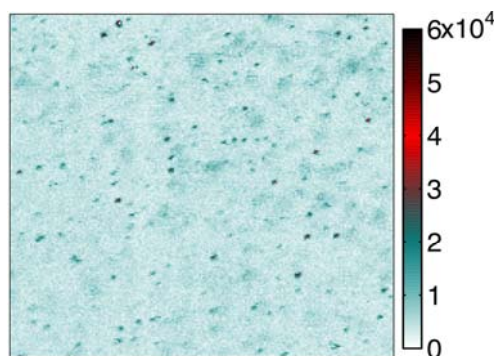


Fig. 2 CFM image for SI 4H-SiC irradiated with 2 MeV electrons at $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ and subsequently annealed at 300°C for 30 min in Ar. CFM measurement was carried out at RT.

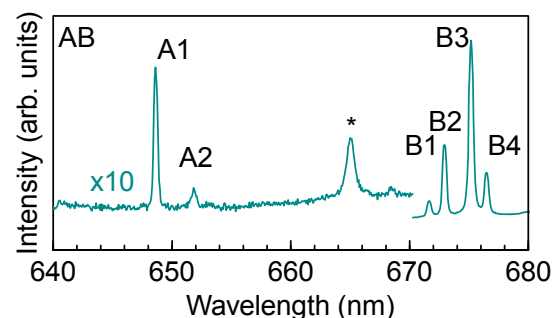


Fig. 3 PL spectra for SI 4H-SiC irradiated with 2 MeV electrons at $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ and subsequently annealed at 300°C for 30 min in Ar. PL measurement was carried out at 80K .

の複合欠陥 ($\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}^0$) と同定したが、詳細な理論解析 (ab-initio supercell) を行ったところ、 $\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}^0$ は非発光中心であり、今回観察された発光中心は正に帯電した炭素アンチサイトと炭素空孔の複合欠陥 ($\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}^+$) であることが結論付けられた。また、PL で観察された A 及び B ラインは 4H-SiC の結晶の対称性を反映した hh、hk、kk 及び kh サイトに存在する $\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}$ に由来すると帰結された (Fig. 4)。

次に、この $\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}^+$ が単一発光中心であるかを判別するために共焦点蛍光顕微鏡 (CFM) を用いたアンチバンチング測定を行った。結果を Fig. 5 に示す。励起レーザーの波長は 532nm であり、入射パワー 0.1 から 0.72mW での測定を行った。図から分かるように $\tau=0$ において $g^2(\tau)$ が 0 付近まで減少するアンチバンチング特性が観察された。これは、この発光中心からは同時に二つの光子は放出されない、すなわち単一発光中心であることを示している。以上より 4H-SiC 中の $\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}^+$ は単一発光中心であることが明らかとなった。また、励起レーザーパワーの増加とともに $\tau=0$ 付近のベースラインが盛り上がる現象が見出された。これは、この単一発光中心は単純な基底と励起状態の二準位ではなく、非発光過程の準位を持つ三準位からなることを表している。

4. まとめ

SI 4H-SiC 基板に 2MeV 電子線を照射し、その後、350°C 以上での熱処理を行うことで、700nm 付近に、室温においても高輝度で発光する単一発光中心を形成できることが判明した。ab-initio supercell による計算結果から、この単一発光中心は、正に帯電した炭素アンチサイトと炭素空孔の複合欠陥 ($\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}^0$) と結論できた。

謝辞

本研究の一部は、科研費・挑戦的萌芽研究 (24656025) によって行われた。

参考文献

- 1) F. Jelezko, J. Wrachtrup, Shys. Stat. Sol. (a) **203**, 3207 (2006).
- 2) S. Pezzagna, B. Naydenov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, J. Meijer1, New J. Phys. **12**, 065017 (2010).
- 3) F. Dolde, I. Jakobi, B. Naydenov, N. Zhao, S. Pezzagna, C. Trautmann, J. Meijer, P.

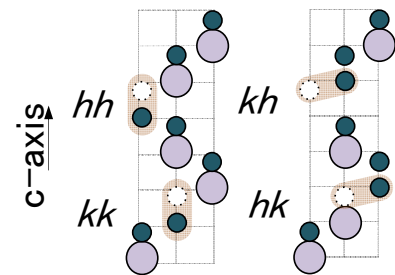


Fig. 4 Schematics of $\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}$ in 4H-SiC.

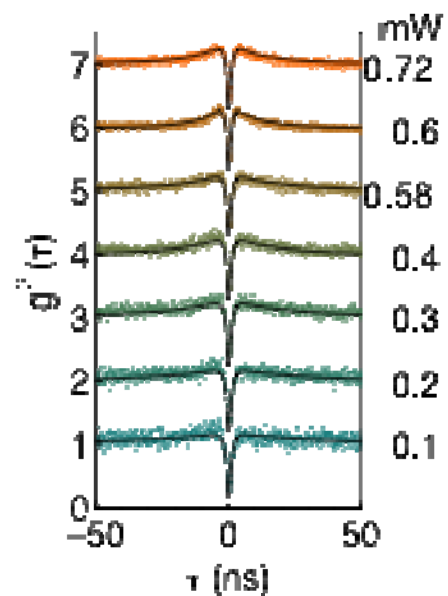


Fig. 5 Anti-bunching curves. Power of excitation laser with 532 nm changed from 0.1 to 0.72 mW.

- Neumann, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Nature Phys.* **9**, 139 (2013).
- 4) T. Yamamoto, T. Umeda, K. Watanabe, S. Onoda, M. L. Markham, D. J. Twitchen, B. Naydenov, L. P. McGuinness, T. Teraji, S. Koizumi, F. Dolde, H. Fedder, J. Honert, J. Wrachtrup, T. Ohshima, F. Jelezko, J. Isoya, *Phys. Rev. B* **88**, 075206 (2013).
 - 5) S. Tanimoto, H. Ohashi, *Phys. Stat. Sol. (a)* **206**, 2417 (2009).
 - 6) T. Umeda, K. Esaki, R. Kosugi, K. Fukuda, T. Ohshima, N. Morishita, J. Isoya, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 142105 (2011).
 - 7) S. Sasaki, K. Kawahara, G. Feng, G. Alfieri, T. Kimoto, *J. Appl. Phys.* **109**, 013705 (2011).
 - 8) J.W. Steeds, G.A. Evans, L.R. Danks, S. Furkert, W. Voegeli, M.M. Ismail, F. Carosella, *Diamond and Related Mater.* **11**, 1923 (2002).
 - 9) J. W. Steeds, *Phys. Rev. B* **80**, 245202 (2009).

Ⅲ - V族化合物半導体ヘテロ接合技術の進展

秦 雅彦

住友化学株式会社 先端材料探索研究所

GaAs, InP, GaN などに代表されるⅢ－V族化合物半導体は、数多く存在する化合物半導体の中でも光学的な発光・受光特性や電子輸送特性に基本的に優れた特性を有しているものが多く、半導体産業においてはシリコンに次いで広く実用化が進められて来た。今日の高度に発展した情報通信社会の基盤技術としてⅢ－V族化合物半導体を用いた半導体レーザーや各種高速通信用トランジスタ類の果たしてきた役割は極めて大きい。これらの高性能半導体デバイスの製造にあたっては、より高いデバイス性能を引き出すため、適当な単結晶基板上に複数の 2 元化合物を組み合わせた混晶をさらに複数層組み合わせたヘテロ接合多層エピタキシャル基板が広く用いられている。

実際のデバイス応用については古くから研究開発が進められて来た GaAs/AlGaAs/InGaAs 系において既に HEMT 等の超高速トランジスタ類、及び各種半導体レーザーや面発光レーザー (VCSEL) など広く実用化が進んでいる。また GaAs 基板上 AlInGaP の可視帯高輝度 LED や半導体レーザーに、InP 基板上の InP/InGaAs/InGaAsP/AlInGaAs/AlGaAsSb 系は長距離通信用赤外半導体レーザーや PIN フォトダイオードやアバランシェフォトダイオードなどの高速受光素子系ならびに宇宙用多接合太陽電池に実用化が進んでいる。

今後のⅢ－V族化合物半導体ヘテロ接合結晶の今後の研究開発方向性としては、以下のようなのが考えられる；

- ① さらに高度な量子効果機能を発展させたデバイス応用；量子カスケードレーザーやトンネルダイオードなど 2 次元量子構造を発展させたもの、あるいは量子ドットレーザー・太陽電池に代表される 3 次元量子構造を含むより高度な超微細ヘテロ接合構造。
- ② 従来一般的な平板状成長以外に、マスクに覆われた基板上あるいは加工された立体形状を有する基板上での選択成長技術を利用した 3 次元ヘテロ接合構造。
- ③ 異種結晶あるいは非結晶性材料との直接接合による異種ヘテロ接合構造、及びそれを利用した Si 集積回路・MEMS 等との機能集積型ヘテロ接合構造

これらの複雑なヘテロ構造を形成するに際しては、元来の目的であるデバイス特性機能の最適化を図るべく、目標デバイス特性とヘテロ接合結晶構造との相関を予め正確に把握した上で、結晶成長及びデバイス加工を進める必要がある。量子効果を含む複雑な結晶構造の電子物性及びデバイス特性に関してデバイスシミュレータをフルに援用しながら目標結晶構造の設計を進める必要がある。ここでは幾つかのデバイス用ヘテロ接合結晶の設計と、それと組み合わせたエピタキシャル成長につき例示する。また上記①～③による高効率太陽電池への幾つかのアプローチについて紹介する。

CIGS 薄膜太陽電池の宇宙応用
CIGS Thin-Film Solar Cells for Space Applications

宇宙航空研究開発機構 研究開発本部 電源グループ
川北 史朗,

Shirou Kawakita,
Space Power Systems Group, Japan Aerospace Exploration Agency

Abstract CIGS thin-film solar cells are best suitable for space applications, since the cells have high efficiency, light weight on flexible substrate and high radiation tolerance. We have demonstrated the on-orbit performance of CIGS solar cells by using Japanese small satellites since 2002. CIGS solar cells on the MDS-1 satellite were exposed in GTO environment for about 600 days. The short-circuit current of the CIGS cells did not degrade, and the open-circuit voltage of the cells degraded by only 3%, proving their high radiation tolerance. The results also supported the theory that no shielding materials such as coverglass would be necessary for CIGS solar cells to protect radiation degradation in space. We have been operating the Cubesat XI-V satellite for more than five years since October 2005. A CIGS cell module without coverglass was mounted on one of the surface planes and the generation current of the module has been monitored. The result to date shows that the generation current trend of the CIGS module has demonstrated constant values during a period of more than five years in orbit. The flight data proves that the performance of CIGS cells remains constant, even without a coverglass. These results from space demonstrations must prove the potential for the use of CIGS solar cells in space.

1. はじめに

宇宙機システムの大型化・大電力化に伴い、太陽電池パドルの単位重量あたりの電力供給量を向上させることが要求されている。また、静止軌道衛星の質量の大半を占める推進剤を大きく低減することができる電気推進系で構成された人工衛星の開発が進められており、長期間にわたり放射線環境の厳しいヴァン・アレン帯を飛行することからため、高い放射線耐性を有する太陽電池が望まれている。このように、次世代の宇宙用太陽電池には、電気性能だけでなく、軽量かつ高い宇宙環境耐性が要求されている。それらを満足することができる太陽電池の有力な候補の一つとして、CIGS 太陽電池を考えている。

CIGS 太陽電池は、宇宙用シリコン太陽電池および宇宙用3接合太陽電池と比べて、放射線耐性が極めて高いのが特徴である。それは、宇宙用太陽電池の放射線耐性の指標となる1MeV 電子線に対しては極めて高い耐性(ほぼ劣化しない)があることや、陽子に対しては劣化するが室温においても徐々にその性能が回復する、などである。このことから、CIGS 太陽電池は実宇宙環境においてもその性能が劣化することなく維持することが予測され、人工衛星を用いた実証実験にて検証が行われている。

また、CIGS 太陽電池は、薄膜系太陽電池の中で一番変換効率が高いこと、フレキシブル基板に形成することで軽量化かつ柔軟な構造が可能であること、宇宙環境における放射線耐性が高いことから、次世代の宇宙用太陽電池とし大きく注目されている。特に、放射線耐性の高さは、地上での放射線照射試験だけでなく、実宇宙環境における実証実験においても証明されている[1]。

この CIGS 薄膜太陽電池の宇宙応用について、これまでの人工衛星を用いた宇宙実験について紹介する。

2. CIGS 太陽電池の宇宙実験

世界で初めての CIGS 太陽電池の宇宙実験は、1997 年 12 月に打ち上げられたドイツの人工衛星(Equator-S)にて行われた[2]。しかし、ここで搭載した CIGS 太陽電池は、地上での保管時に湿度が原因と考えられる性能劣化が観測されており、その状態にて宇宙実験が行われたため、電気性能を十分評価することができなかった。

次に、2002 年2月に打ち上げられた日本の人工衛星「つばさ」によって、CIGS 太陽電池の宇宙実験が行われた。この人工衛星は、耐放射線性を効率よく観測するという目的のため、放射線環境の厳しい静止遷移軌道上を周回していた。この耐放射線性を評価される半導体部品のひとつとして、CIGS 太陽電池を含めた 6 種類の地上用太

陽電池を貼り付けた太陽電池実験ボードを衛星本体に搭載し、太陽電池の電気性能の測定を行った。この宇宙実験の結果、図1に示すように、一緒に搭載している他の種類の太陽電池(ここでは宇宙用シリコン太陽電池)は劣化しているが、CIGS 太陽電池について劣化しないことが確認された。ここで、CIGS 太陽電池が実宇宙環境においても高い耐放射線性を有していることを検証するため、CIGS 太陽電池の地上試験より求められた性能予測モデルを用いて、実験結果との比較検証が行った。この結果、CIGS 太陽電池の電気性能は、放射線による損傷よりも回復が大きいため劣化はしないと予想され、軌道上での観測結果と一致することが確認された。これらの実証実験および解析結果より、CIGS 太陽電池は、通常の宇宙用太陽電池のように放射線防護のためのカバーガラス(膜厚:100 ミクロン)を表面に貼り付ける必要がないことが予測された。これより、フレキシブルタイプの CIGS 太陽電池において、その柔軟性を損なうことなく、かつ軽量なまま宇宙機に適用することが可能となる。

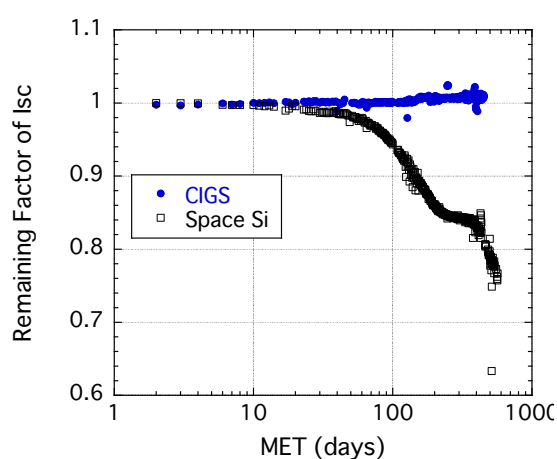


図1 人工衛星つばさ搭載 CIGS 太陽電池および宇宙用シリコン太陽電池の短絡電流のフライトデータ。

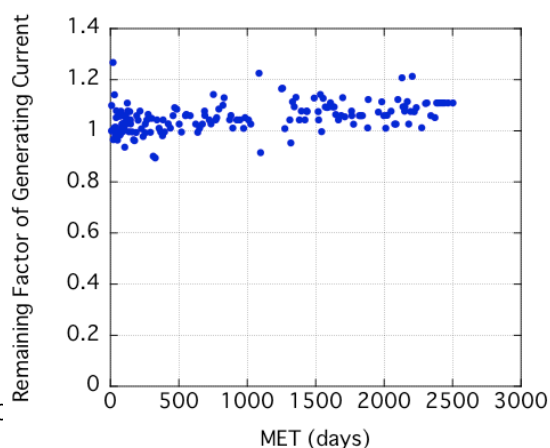


図2 超小型人工衛星 Cubesat XI-V 搭載 CIGS 太陽電池サブモジュールの発生電流のフライトデータ。

カバーガラスの必要性を検することを目的に、東京大学が開発した超小型人工衛星 Cubesat XI-V (2005 年 10 月打ち上げ) にカバーガラスがない CIGS 太陽電池サブモジュールの宇宙実験を行っている。この衛星は、10cm×10cm×10cm の立方体構造で、各面に太陽電池モジュールが貼り付けられており、このうち1面にカバーガラスを貼り

付けていない CIGS 太陽電池モジュールがある. このモジュールにおいて, 図2に示すとおり, これまでのフライトデータからは電気性能の劣化は観測されておらず, この結果は地上放射線照射試験結果に基づく劣化よそくを証明していることに加え, カバーガラスのない CIGS 太陽電池が実宇宙空間にて 7 年以上の長期間にわたりその性能がしないことを世界で初めて実証したものである. 現在もこの衛星からのデータ取得を継続しており, さらに長期にわたる出力トレンドデータにより, CIGS 太陽電池の出力特性が低下することなく維持され動作することが実証されると期待している.

3. まとめと今後の予定

CIGS 太陽電池は, その多くの特徴から宇宙機に適した太陽電池と言われている. これまで, 放射線照射試験や人工衛星を用いた多くの宇宙実験によってその高い性能が証明されている. しかし, 実宇宙機への適用に向けては, 宇宙環境における放射線耐性だけでなく, 宇宙環境の低エネルギー電子線による帯電放電や, 宇宙デブリなどの微小粒子の衝突による影響を確認する必要がある. 今後は, 実機への適用に向けた研究開発を行うだけでなく, この太陽電池に適したフレキシブル太陽電池パネルの開発を進めていく.

参考文献

- [1] S. Kawakita et al., Proceeding of the 26th EUPVSEC, Humberg (2011) 210.
- [2] H. W. Schock et al. Proceeding of the 2nd WCPEC, Vienna (1998) 3586.

第一原理計算によるII-VI族化合物半導体の 酸素ドーピングの光学特性の解析

First-principles theoretical study of optical properties of oxygen-doped II-VI semiconductors

石川 真人

Masato.Ishikawa

E-mail: masatoi4854@gmail.com

Abstract Doping properties of oxygen into zinc-family II-VI semiconductors were studied by the first-principles calculation. We found that a large band-gap reduction occurs for ZnS and ZnSe, while there is little reduction and appears a deep level of oxygen in the band gap for ZnTe. Such difference was shown to reflect the order of energy positions of host cation (Zn) 4s-orbital and oxygen (O) 3s-orbital states. We also calculated photo-absorption spectra, $\epsilon_2(\omega)$, and found that oxygen-related transitions are strong in case of ZnTe due to localized nature of deep level, while transitions are embedded in the band-to-band adsorption in cases of ZnS and ZnSe due to strong hybridization of unoccupied states of O and II-VI semiconductors.

1.背景・目的

III-V 族化合物半導体に軽原子である窒素をドーピングするとバンド構造はリダクションを起こすことが実験的・理論的に知られているが、近年の研究によって II-VI 族化合物半導体に酸素をドーピングしても同様な現象が見られることが報告されている[1-3]。II-VI 族化合物半導体のバンド構造は、直接遷移型でワイドギャップを示すことから光デバイスへの応用が期待される材料系である。最近の報告では ZnTe に酸素ドーピングを行い、バンド間の中間準位の形成を目的とした太陽電池の試作も行われている[4-6]。しかし酸素ドーピングを行った II-VI 族半導体の光学特性の起源については不明である。そこで本研究では数値計算を用いた解析から II-VI 族化合物半導体の酸素ドーピングによる光学特性のメカニズムについて検討を行った。

2.方法

数値計算は密度汎関数法に基づいた第1原理計算を使用した。計算で用いた結晶のモデルはジンクブレンド構造を拡張し、II族原子を 32 個、VI 族原子 31 個と酸素原子 1 個の計 64 個から構成される(Fig.1)。この系においては酸素原子を中央に配置し、IV 族原子内における酸素のドーピング量は3%とした。II 族原子には用いる Zn はd電子系を考慮して価電子数は 10 (2+8)とした。ホストとなる材料はバンド構造の異なる ZnTe、ZnSe で実施した[7-8,10]。計算では酸素周りの原子間力による緩和を考慮して原子位置の最適化を行い格子歪みの影響も取り入れた。バンド状態計算と光学吸収スベ

クトル (ϵ_2) の計算結果から光学特性について考察する。また酸素原子をペアでドーピングして、酸素間の距離を変化させ、酸素原子の相関と系の安定状態について考察を行う。

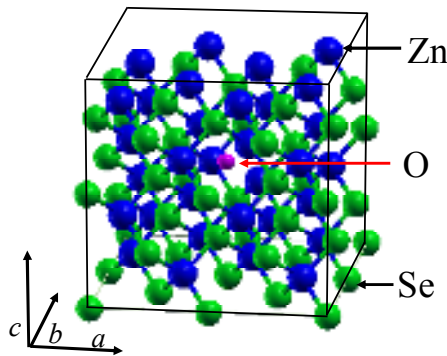


Fig.1 Schematic illustration of cubic unit cell system adopted in the present calculation, in case of O-doped ZnSe. This unit has 32 Zn (blue), 31 Se (green), and one O (purple) atoms. The atoms on the boundary are fixed at the ZnSe bulk positions, while positions of other atoms are optimized. Doped O atom is located at the center of unit cell.

3. バンド構造と光学特性の結果

酸素ドーピングによるエネルギーバンド構造を Fig.2 (a) に示す。バルク状態の伝導帯の下端: 図中(i)より低い: 図中(ii)に分散の弱い中間準位が存在する。これは Fig.2.(b)で Γ 点での波動関数の解析から酸素原子の 3s 軌道に局在した状態で、DeepLevel を形成していることが分かる。光学吸収スペクトルではこのバンド構造を反映して 1eV 付近で酸素に局在した立ち上がりと 2eV 付近でバルクの立ち上がりを確認できる。これらは実験結果[5]でみられる傾向と一致する。このバンド構造と光学スペクトルの結果は III-V 族半導体に窒素をドーピングした GaP の結果と同じ傾向を示すことが分かった。

gap

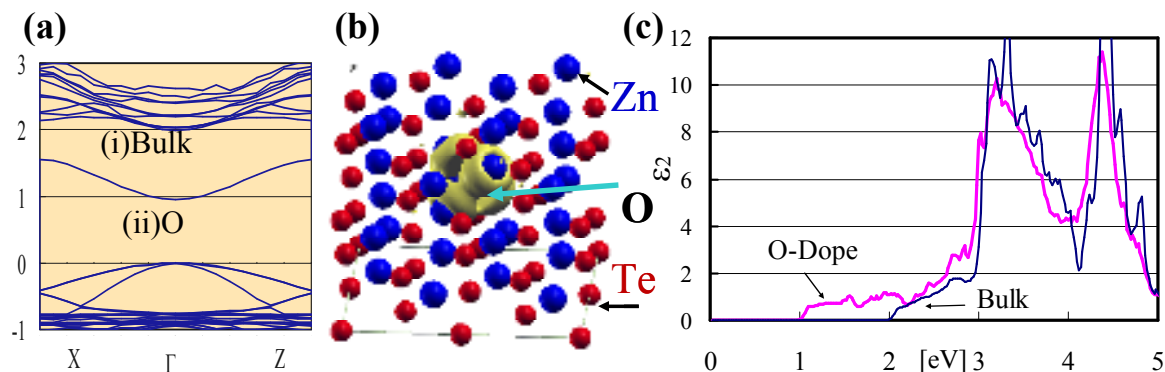


Fig.2. (a) Calculated band structures of O-doped ZnTe. The bands below 0.0 eV are valence bands. (b) Calculated wavefunctions of Γ -point states, in Fig. 2(a)-(ii). The isosurfaces with the electron densities of 0.001 and 0.003 a.u.⁻³ are displayed. (c) Calculated photo-absorption spectra, i.e., imaginary part of dielectric functions $\epsilon_2(\omega)$, as a function of photon energy, $\hbar\omega$.

次に、ZnSe の酸素をドーピングの結果を Fig.3 に示す。バンド構造は伝導帯が低下し、図中(a)の伝導帯(i),(ii)における Γ 点の波動関数は酸素原子と周囲の Zn 原子の軌道が見られる。これは酸素の 3s 軌道のエネルギー準位が ZnSe 伝導帯内に位置することにより、ZnSe の伝導帯のバンドと酸素 3s の局在状態が混在していることを示す。この混在した電子状態は伝導帯下端から2番目のバンドまで確認できるため、酸素のエネルギー準位が伝導帯下端よりも高い位置に存在していると考えられる。光学吸収スペクトルの結果はエネルギー準位を反映して伝導帯下端から離れた3eV 付近で弱

い吸収ピークが見られる。同じバンド構造を示す III-V 族の InP の窒素ドーピングでは強い吸収ピークを示すため対照的な結果となった[3]。

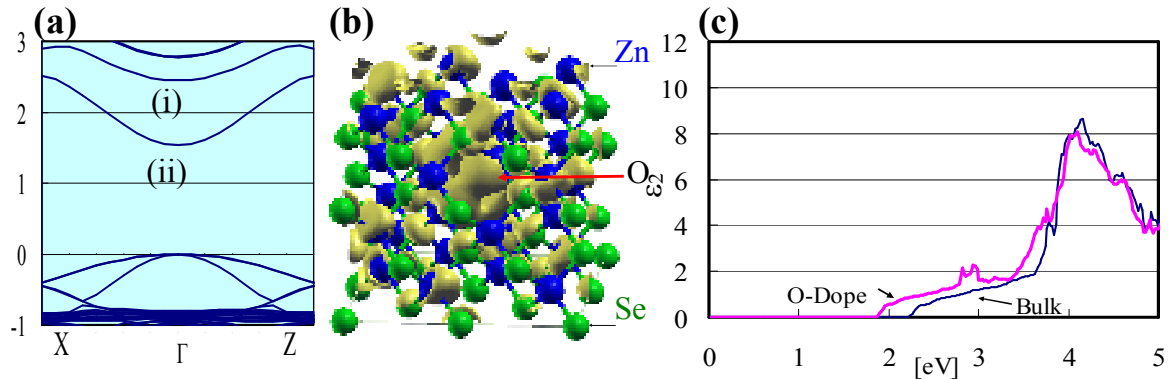


Fig.3. (a)Calculated band structures of O-doped ZnSe. The bands below 0.0 eV are valence bands. (b)Calculated wavefunctions of Γ -point states, in Fig. 3(a)-(i)and(ii). (c)Calculated photo-absorption spectra, i.e., imaginary part of dielectric functions $\epsilon_2(\omega)$, as a function of photon energy, $\hbar\omega$.

酸素ドーピングの光学特性の違いについてバンド構造を用いた考察を行った。Fig4 (a) は ZnTe のバンド構造を示す。ギャップ内部に酸素に局在した準位によって、酸素(O)と伝導帯(CB)のそれぞれの吸収過程を反映した光学特性を示す。(b) ZnSe では酸素のエネルギー準位が伝導帯内部に存在するため、酸素原子の準位付近で酸素とバルクの混在状態の合わさったピークが現れると考えられる。(c) III-V 族の InP の窒素ドーピングでは、窒素のエネルギー準位が InP の伝導帯の下端付近に存在するため、伝導帯下端と窒素の吸収過程が重なることによって強い発光ピークが現れると考えられる。

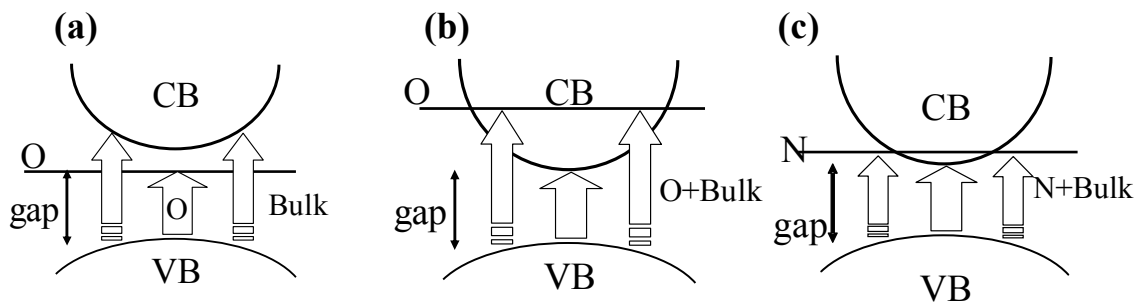


Fig.4 Schematic pictures of optical transitions (arrows) observed in (a) O-doped ZnTe (b) O-doped ZnSe and (c) N-Doped InP.

4. 酸素原子の相関と安定状態

酸素原子の配置による系の安定性を見るため、酸素原子をペアで原子間隔を変えた計算を行った。モデルは酸素原子を中央と最近接に配置したNearlest型と距離を離れた(モデルの角に配置)Separate型の2種類で比較する。64原子(Zn:32、Se/Te:30、O:2)でのTotal Energyの比較をFig.5に示す。(a)ZnSe、(b)ZnTeともにSeparate型が低エネルギーの安定な傾向である。この理由として酸素原子が他のVI原子との原子半径の違いによる歪の影響があると考えられる。次にZnTeでのペアドーピングのバンド構造の比較をFig.6に示す。バルクのギャップ内にペアの酸素原子の準位が確認でき、

Nearlest 型の(a)では近接の酸素原子間同士の接合・非接合状態を形成し、接合状態のエネルギー準位の低下によって伝導帯の準位が低下しバンドギャップが狭くなるが、Separate 型の(b)ではバンド内の酸素原子に局在した電子状態(c)を示すためバンドギャップが広がり、系が安定になることが分かった。

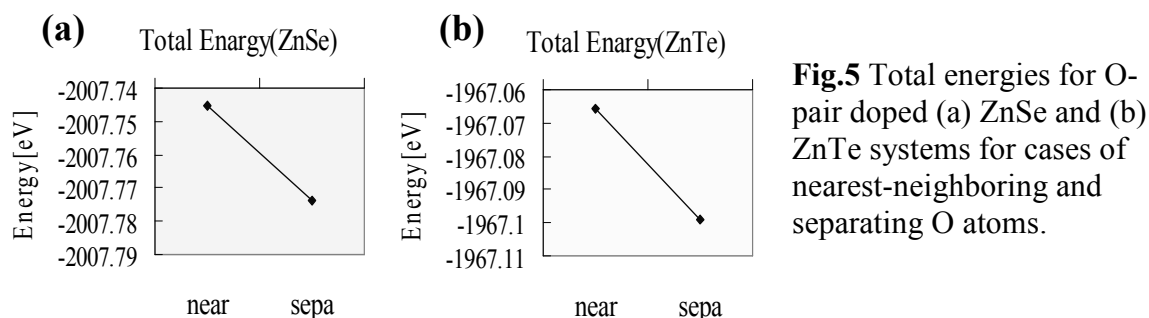


Fig.5 Total energies for O-pair doped (a) ZnSe and (b) ZnTe systems for cases of nearest-neighboring and separating O atoms.

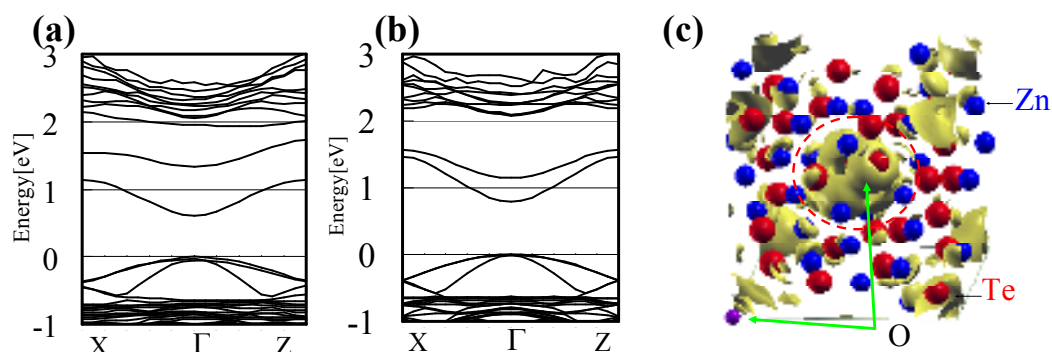


Fig.6 Calculated band structures of O-pair doped ZnTe in cases of (a) nearest-neighboring O pair and (b) separating O pair. (c) Wavefunction of O-pair state in ZnTe when two O atoms are separated, corresponding to the case of (b).

5. まとめ

第一原理計算を用いて酸素をドーピングした II-VI 族化合物半導体の光学的特性について解析を行った結果、光学吸収はバンド構造を反映した特性を示すことが分かった。ZnTe ではバンドギャップ内に酸素原子に局在した中間準位が現れるため、光学吸収は酸素とバルクの立ち上がりが見れる。この結果から実験結果を説明できることが分かった。次に ZnSe では伝導帯と酸素の 3s 軌道の準位が混在するため伝導帯が低下するが、酸素原子の準位が伝導帯内部に存在するので強い吸収は見られない。さらに酸素は原子間距離を離して配置したほうが安定することが分かった。

以上の結果から軽原子のドーピングによる光学特性はホストとなる材料と軽原子の組み合わせから吸収過程に違いが見られる。これは新たな光学材料の設計が可能であると期待できる。今後はさらに窒素(V 族)や VII 族(フッ素)をペアでドーピングした場合のバンド構造や光学特性の違いについて研究を進める予定である。

References

- [1] P.R.C.Kent, A.Zunger, Phys.Rev.B **64**, 115208 (2001).
- [2] S. V. Dudiy, Alex Zunger, Phys.Rev.B **70**, 161304 (2004).
- [3] M.Ishikawa et al, Phys.St.Solidi **C8**, 352 (2011).
- [4] K.M.Yu et al.,Phys.Rev.Lett. **91** 246403 (2003).
- [5] T. Tanaka et al. Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 082304
- [6] Sang Woo Pak et al. Jpn. J. Appl. Phys. **51**(2012) 01AD04
- [7] T. Nakayama and K. Kobinata, Thin Solid Films **520**, 3374(2012).
- [8] S. Kajita, T. Minato, H. S. Kato, M. Kawai, and T. Nakayama, J. Chem. Phys. **127**, 104709 (2007).
- [9] Y. Takei and T. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 0810011(2009).
- [10] M.Ishikawa, et.al P hys. Status Solidi C **10**, No. 11, 1385–1388 (2013)

ゾル・ゲル法による NiO 薄膜成長と透明太陽電池の試作

Fabrication of visible-light-transparent solar cells and NiO films by sol-gel method.

¹⁾東京理科大学 総合研究機構/理工学部,

²⁾東京理科大学 総合研究機構/理学部

°小林光 ¹⁾²⁾, 川出大佑 ¹⁾, 秋津貴城 ²⁾, 杉山睦 ¹⁾

RIST, Faculty of Science & Technology, Tokyo Univ. of Science¹⁾,

Faculty of Science, Tokyo Univ. of Science²⁾

°H. Kobayashi¹⁾²⁾, D. Kawade¹⁾, T. Akitsu²⁾ and M. Sugiyama¹⁾

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

Nickel oxide (NiO) thin films, that is a promising candidate for transparent solar cells, were deposited by sol-gel method. Single phase NiO thin films were obtained. An optical transmittance of >70% was obtained in the wavelength range of 500–800nm. These results represent the first step toward realizing a transparent solar cell using a NiO thin films deposited by sol-gel method.

1. はじめに

NiO は p 型の導電性を示すバンドギャップ 3.7eV¹⁾の酸化物半導体であり、比較的に安価であることから機能性ワイドギャップ半導体材料として期待されている。我々は、その特徴を活かした透明太陽電池の実現に向け、スパッタ法による NiO 薄膜の堆積を行ってきた 2)。しかし、スパッタ法により作製した NiO/ZnO/ITO 構造の透明太陽電池は開放電圧がシミュレーション値に比べ半分以下の値しか得られなかった。これは、NiO 層の成長時に ZnO 表面がプラズマに晒され、pn 界面に欠陥が形成されたためだと考えられる 3)。

そこで今回は、さらなる低コスト化、プラズマダメージの低減、及び製造プロセスの簡略化を目的に非真空での製膜が可能なゾル・ゲル法により NiO 薄膜の堆積を行った。

2. 実験方法

溶質を塩化ニッケル、溶媒をアンモニア水溶液(28wt%)、添加剤としてポリエチレングリコールを加え、溶液とした。この溶液をゾル・ゲル法を用い、ソーダライムガラス(SLG)基板上に塗布した後、電気炉で1時間焼成を行った。この時、焼成温度を 300℃、450℃、500℃、昇温時間を、15分、45分、60分と変化させた。薄膜堆積後、得られた試料に対しXRD測定、透過測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 透過率焼成温度依存性

Fig.1 にNiO薄膜の波長500nmにおける透過率の焼成温度依存性を示す。焼成温度が高くなるに伴い、NiO薄膜の透過率は約70%まで向上した。300℃に着目すると、昇温時間が長くなるに伴い、透過率が低下する傾向があった。これは昇温時間が長くなるに伴い、添加剤の分解温度より高温で焼成される時間が短くなり、添加剤が完全に酸化されず、黒く残ってしまったと考えられる。一方で、450℃、500℃ではいずれの昇温時間においても添加剤が十分に分解されたため、透過率は約70%を示した。

3.2 透過率昇温時間依存性

Fig.2 に450℃、500℃で成長させたNiO薄膜の波長500nmにおける透過率の昇温時間依存性を示す。どの昇温時間においても多少のばらつきはあるものの透過率は約70%を確認した。これはFig.1の結果と同様に450℃、500℃では、添加剤が水や二酸化炭素に分解するのに十分な焼成温度であったためであると考えられる。また、透過率のばらつきは膜厚が不均一であったことにより散乱や反射が起きたためであると考えられる。

3.3 XRDパターン昇温時間依存性

Fig.3 に450℃で成長させたNiO薄膜のXRDパターンの昇温時間依存性を示す。各試料でNiO(111)、(200)、(220)回折に起因するピークを確認した。これより、ゾル・ゲル法においても異相の少ない多結晶薄膜の成長が可能であると考えられる。また、最も回折強度が強かった(200)回折において、それぞれの半値幅を比較したところ高温時間が長い薄膜の方が半値幅が小さくなる傾向が見られた。シェラーの式より、結晶粒径が大きいと予想され、これは高温時間の維持により結晶成長が促されたためであると考えられる。

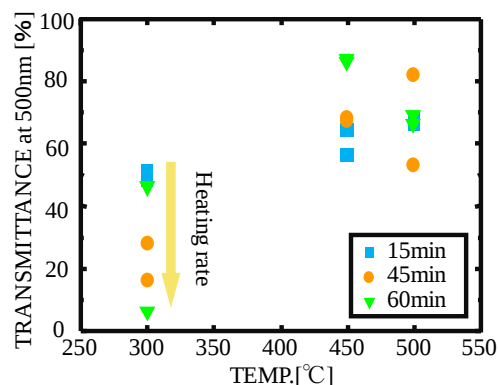


Fig.1 Optical transmittance at 500nm of NiO films as a function of heating

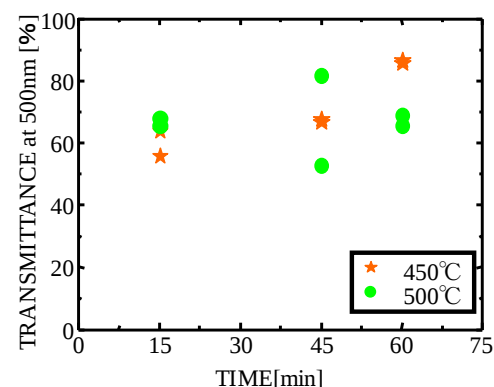


Fig.2 Optical transmittance at 500nm of NiO films as a function of heating rate.

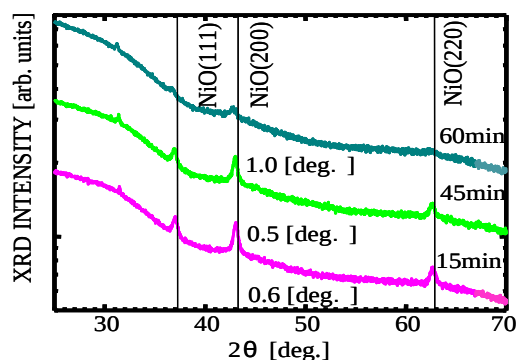


Fig.3 XRD patterns of NiO films as a function of heating rate.

3.4 NiO 薄膜の吸収スペクトル

Fig.4 にゾル・ゲル法により成長したNiO薄膜の典型的な吸収スペクトルを示す。Fig.4からは不純物準位に起因するバンドテイリングが確認されたものの、NiOのバンドギャップ3.7eVを示す吸収が確認された。このことより、非真空ケミカルプロセスであるゾル・ゲル法であってもNiO薄膜の成長は可能であり、今後更なる焼成シーケンスの最適化を行い、不純物量をさらに減らすことで透明太陽電池の吸収層として期待できる。

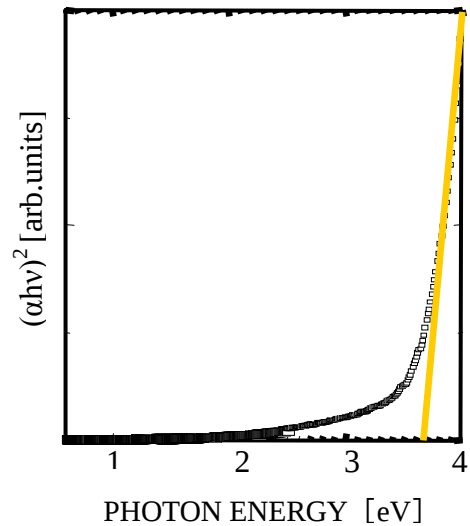


Fig.4 Plot of $(\alpha h\nu)^2$ of NiO films.

4. 結論

ゾル・ゲル法を用いて成長したNiO薄膜は、焼成シーケンスの制御により透過率の向上が見られた。また、不純物によるバンドテイリングが観測されたものの、3.7eVのバンドギャップを有することからゾル・ゲル法により成長したNiO薄膜は透明太陽電池作製の可能性があるということが示唆された。

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

参考文献

- 1) D.Adler *et al.*, Phys. Rev. B **2** (1970) 3112.
- 2) Our group, JJAP **52** (2013) 021102.
- 3) Our group, JSAP-13Fall 19a-P3-18.

パルススパッタ法による窒化物半導体結晶成長と太陽電池応用

東大生研¹、東大院工²、JST-CREST³

○岸川英司¹、上野耕平²、太田実雄¹、藤岡洋^{1,3}

IIS, The Univ. of Tokyo¹, Department of Appl. Chem., The Univ. of Tokyo², JST-CREST³

○E. Kishikawa¹, K. Ueno², J. Ohta¹, H. Fujioka^{1,3}

E-mail: kishikaw@iis.u-tokyo.ac.jp

1.はじめに：近年、III 族窒化物半導体混晶である InGa_xN は、大きな光吸収係数を有することや In 組成によりバンドギャップを制御することで太陽光スペクトルの主要な部分(0.65 -3.4 eV)を効率よくカバーできることからタンデム型太陽電池材料として大きな注目を集めている[1,2]。しかしながら、窒化物太陽電池は高い変換効率が期待される高 In 組成の InGa_xN 層の成長において InN と GaN の高い非混和性に起因する相分離反応を起こすという問題を抱えていた。近年、我々はパルススパッタ堆積(PSD)法と呼ばれる低温成長技術を用いることで、相分離反応を抑制し高品質なエピタキシャル膜の作製が可能であることを報告してきた[3,4]。本研究では、この PSD 低温成長技術を用いて太陽電池を試作したので、その結果について報告する。また、結晶の極性が素子特性に与える影響についても検討を加えたので報告する。

2.実験方法：III 族窒化物薄膜の成長は超高真空 PSD 装置により行った。太陽電池素子構造はデバイスシミュレータの結果に基づき、Ga 極性面上では n-GaN/InGa_xN/p-GaN 構造を、N 極性面上では p-GaN/InGa_xN/n-GaN を採用した[5]。GaN 成長基板として Ga 極性デバイスでは有機金属気相成長法により作製された GaN テンプレート基板を、N 極性デバイスではサファイア基板を用いた。それぞれの構造における InGa_xN 層膜厚は 200 nm で、作製したダブルヘテロ構造をフォトリソグラフィーおよび誘導結合プラズマを用いて 500×500 mm² のメサ構造に加工した。素子の特性は、AM 1.5、100 mW/cm² の擬似太陽光照射条件下で測定した。

3.結果と考察：GaN テンプレート基板上に InGa_xN 層成長を行ったところ RHEED 像は In 組成が 0~100% の領域すべてにおいて明瞭なストリークパターンを示し、平坦な表面を有する InGa_xN 層がエピタキシャル成長していることが分かった。次に InGa_xN 200 nm 成長後の XRD 2 θ / ω スキャンの結果を図 1 に示す。いずれの組成においても InGa_xN 0002 回折の明瞭なシングルピークが観察されることから、PSD 低温成長技術により相分離反応が抑制可能であることを示している。室温フォトルミネッセンス測定では可視光全域をカバーする 1.7 eV から 3.4 eV の明瞭なバンド端発光が確認された。作製した In 組成 30% の Ga 極性ダブルヘテロ構造太陽電池のデバイス特性を AM 1.5 の擬似太陽光照射条件下で測定したところ 4.06 mA/cm² という InGa_xN ダブルヘテロ太陽電池としては大きな短絡電流(J_{sc})が得られている。このように高い値が得られたのは PSD 法による低温成長によって、InGa_xN の相分離反応が抑制できたためだと考えられる。また In 組成が 47%まで増えるにつれて開放電圧が 2.3 V から 0.9 V へ減少することが確認された。この結果はデバイスシミュレーションの結果とも良く一致していることがわかった。さらにキャリア再結合を促進させる可能性のある内部電界を緩和させる目的で N 極性薄膜の作製を試みたところ、高品質な GaN や InGa_xN 薄膜の成長が可能であることがわかった。

参考文献：[1] J. Wu, J. Appl. Phys. **106**, 011101 (2009).

[2] T. Nakao *et al.*, Appl. Phys. Express **4**, 101001 (2011).

[3] K. Sato *et al.*, Appl. Phys. Express **2**, 011003 (2009).

[4] A. Kobayashi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L611 (2006).

[5] S. Inoue *et al.* Phys. Status Solidi RRL **4**, 88 (2010).

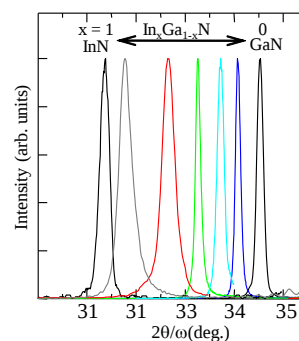


Fig. 1 XRD curves for the InGa_xN films grown by PSD low-temperature growth technique.

スプレー熱分解法による Cl フリー $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜太陽電池の作製
Fabrication of Cl-free $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell by spray pyrolysis deposition

長岡技術科学大学、加藤 実、田中 久仁彦、打木 久雄
Nagaoka University of Technology, Minoru Kato, Kunihiko Tanaka, Hisao Uchiki

Abstract $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film for absorber layer of the solar cell was prepared by spray pyrolysis deposition (SPD). Chlorine contained in a starting material of the SPD has negative effect to the solar cell properties. Thus CZTS solar cell was fabricated without using a chlorine compound by SPD. As a result, the conversion efficiency was improved to 0.63% from 0.18%.

1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)は p 型半導体であり、薄膜太陽電池の光吸収層として研究が盛んにおこなわれている。CZTS の構成元素は地殻中に豊富に存在し毒性が極めて低い。また 10^4 cm^{-1} 台の光吸収係数、1.4-1.5 eV のバンドギャップを持ち単層太陽電池の光吸収層として適している。これまで我々の研究では、CZTS 太陽電池の光吸収層などすべての半導体層を非真空の下で作製することにより、低コスト化を図っている[1-2]。CZTS 薄膜を硫化水素を含む雰囲気中で硫化することにより CZTS 薄膜を作製している。しかし、硫化水素は有毒ガスである。そこで本研究では硫化プロセスを経ず CZTS 薄膜を作製するために毒性が低い純硫黄を含む CZTS 溶液を作製し、これを基板に塗布することで CZTS 薄膜を作製するスプレー熱分解法 (SPD) を研究している。

先行研究では金属源に塩素化合物を用いていた[3]。塩素は反応性が高いため、薄膜中や表面上に塩素化合物を形成し不純物となり光吸収層中のキャリアキラーとして太陽電池の性能に悪影響を与える。そこで本研究では不純物となる塩素を含まない金属源を用いて SPD 法により CZTS 光吸収層薄膜を作製し、薄膜太陽電池の作製を行った。

2. 実験方法

基板にはソーダライムガラス(SLG)上に Mo をスパッタ法により堆積させたものを使用した。160°C に加熱した Mo/SLG 基板に CZTS 溶液を塗布、5 分乾燥を 14 回繰り返した後、 N_2 雰囲気中において 520°C、120 分間アニールし、CZTS 薄膜を作製した。アニールを行う際、CZTS 溶液を塗布した基板上に SLG 基板に SnS 溶液を塗布した基板を CZTS、SnS 面が互いに接するように乗せ、カバーをしているような状態でアニールを行った。塗布した CZTS 溶液は金属組成比が $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.80$ 、 $\text{Zn}/\text{Sn}=1.15$ といった Cu-poor、Zn-rich の CZTS 溶液と、 $\text{S}/\text{metal}=1$ となる S 溶液を混合した溶液を用い、SnS 膜はこの溶液から Cu, Zn 源を除いた溶液を塗布して作製した。溶液は N,N-ジメチルホルムアミドに安定剤としてモノエタノールアミンを入れた溶媒に硫黄源と

して純硫黄、金属源には酢酸銅、酢酸亜鉛と有機化合物であるオクチル酸スズを溶解させたものを使用した。作製した CZTS 薄膜上に CdS 界面層を CBD 法で堆積し、250℃で 30 分乾燥させ作製した。CBD 法には純水に $\text{CdI}_2(3.51 \times 10^{-3} \text{ M})$ 、チオ尿素(0.29 M)を溶解したものにアンモニア水(2.90 M)を加えたものを用いた。最後に、窓層として ZnO:Al をスピコート法で、上部電極に Al を真空蒸着法で堆積させ、CZTS 薄膜太陽電池を作製した。

作製した薄膜は、EDX、XRD、SEM により評価を行った。 J - V 特性は AM1.5G、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の光を照射して観測した。

Table 1 Condition of solutions for CZTS

Solution	CZT	S
	Copper (II) acetate	
Metal source	Zinc acetate dihydrate	
	Sn (II) chloride dehydrate	Pure sulfur
	or	
	Sn (II) octylate	
Composition ratio	$\text{Cu} / (\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.80$, $\text{Zn} / \text{Sn} = 1.15$, $\text{S}/\text{metal} = 1$	

3. 結果及び考察

Fig. 1 に従来の塩化スズを用いて作製した CZTS 薄膜の表面を EDX により分析した

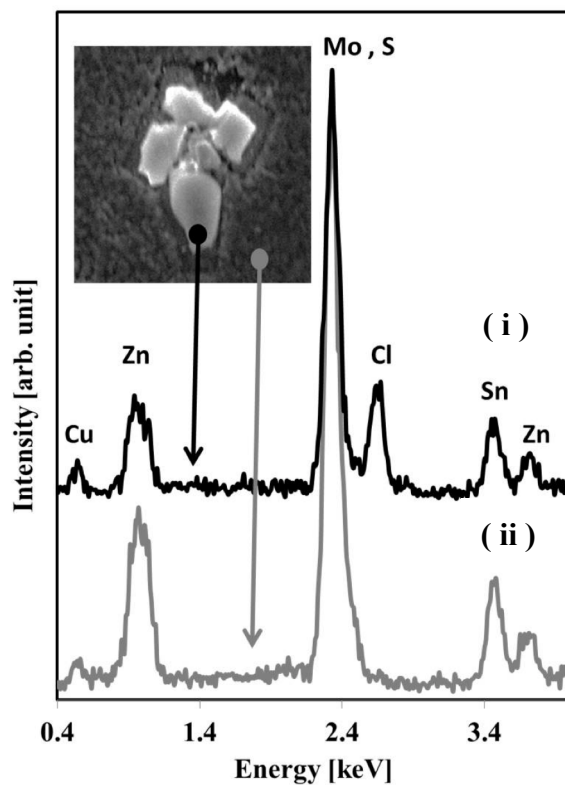


Fig. 1. EDX spectra of CZTS film

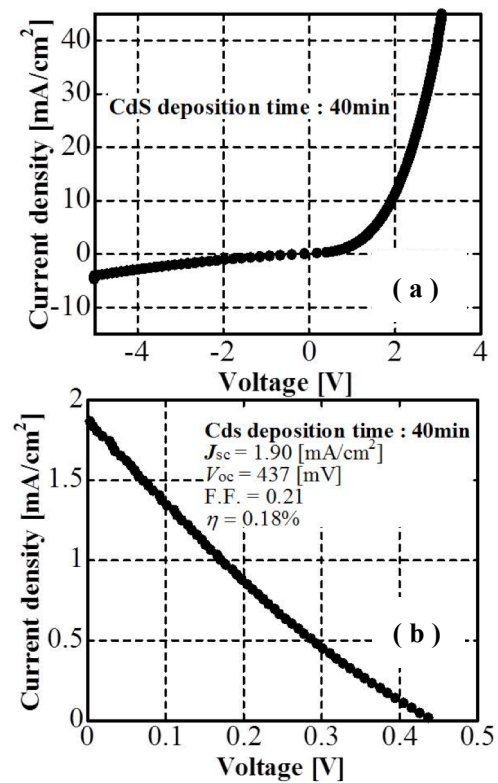


Fig. 2. J - V characteristics of CZTS solar cell using SnCl

結果を Fig. 2 に、従来の塩化スズを用いて作製した CZTS 薄膜太陽電池の (a) 非照射時及び (b) 光照射時の J - V 特性を示す。

Fig. 1 の EDX スペクトルの (i) は凝集物、(ii) は凝集物でない部分を示している。(i) の凝集物のスペクトルでは塩素のピークが確認でき、(ii) では確認できない。つまり、この凝集物は塩素化合物だと分かる。塩素は反応性が強いことから他の元素と反応し塩素化合物を形成したと推測している。また、この塩素化合物が不純物となり光吸収層の特性を悪くし低い発電効率 (Fig. 2) になったと考えている。

次に、Fig. 3 にオクチル酸スズを用いて作製した CZTS 薄膜の XRD 分析結果、Fig. 4 表面、断面 SEM 画像を示す。

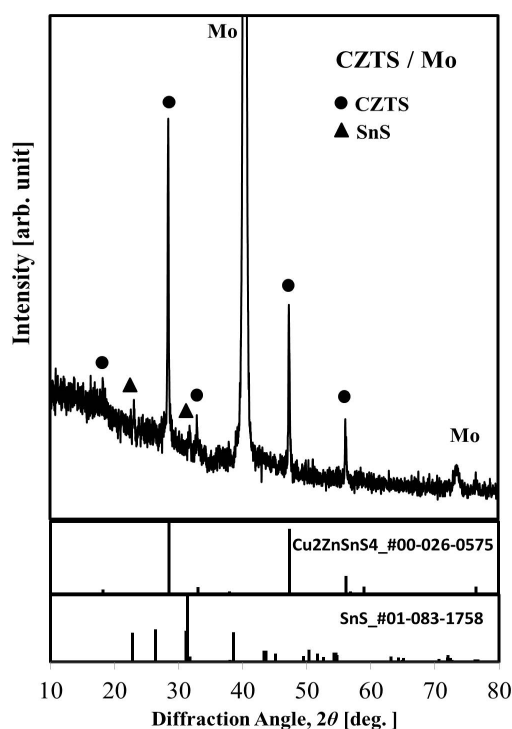


Fig. 3. XRD pattern of CZTS film

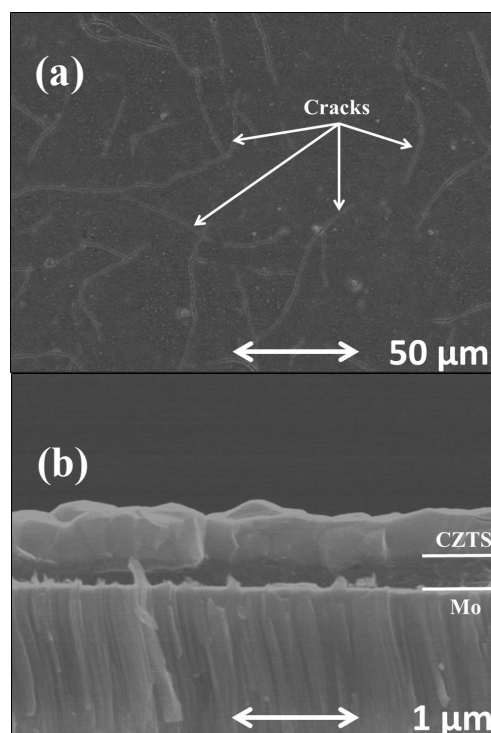


Fig. 4. SEM image of the CZTS (a) surface and (b) cross-section

XRD 結果から塩素フリー原料溶液を用いても CZTS 薄膜を作製することができたことが分かる。異相のピークとして SnS があるが、これはアニール時の SnS カバーによるものだと考えている。Fig. 4 に示す様に表面にはヒビが多数あるが大きな凝集物はない。また、断面画像から Mo と CZTS 結晶の間に中間層ができていることがわかる。

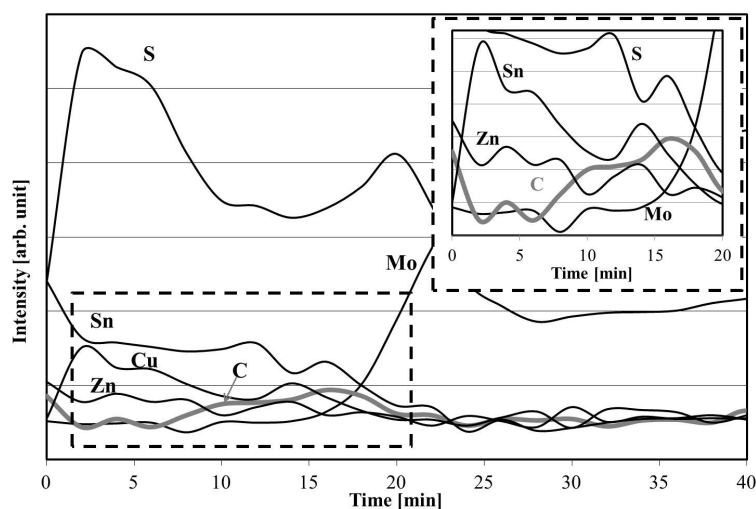


Fig. 5. AES depth profile of the CZTS film

AES を用いて深さ方向の分析を行った結果を Fig. 5 に示す。C のピークに注目すると、表面付近では C のピークは他の元素に比べて弱い Mo に近づくに従い C のピークが強くなっている。この結果から中間層は C が多く含まれている層だと分かった。これは溶媒やオクチル酸スズの有機物に起因すると考えている。

Fig. 6 にオクチル酸スズを用いて作製した CZTS 薄膜太陽電池の非光照射時及び、光照射時の J-V 特性を示す。Table2 に J-V 特性から得られた太陽電池特性をまとめた。変換効率が最も高かったのはオクチル酸スズを用いて作製したサンプルで、変換効率 0.63% を記録した。

Table 2 Solar cell characteristics

J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [mV]	F.F.	η [%]	R_s [Ω cm ²]	R_{sh} [Ω cm ²]
6.19	318	0.32	0.63	30	87

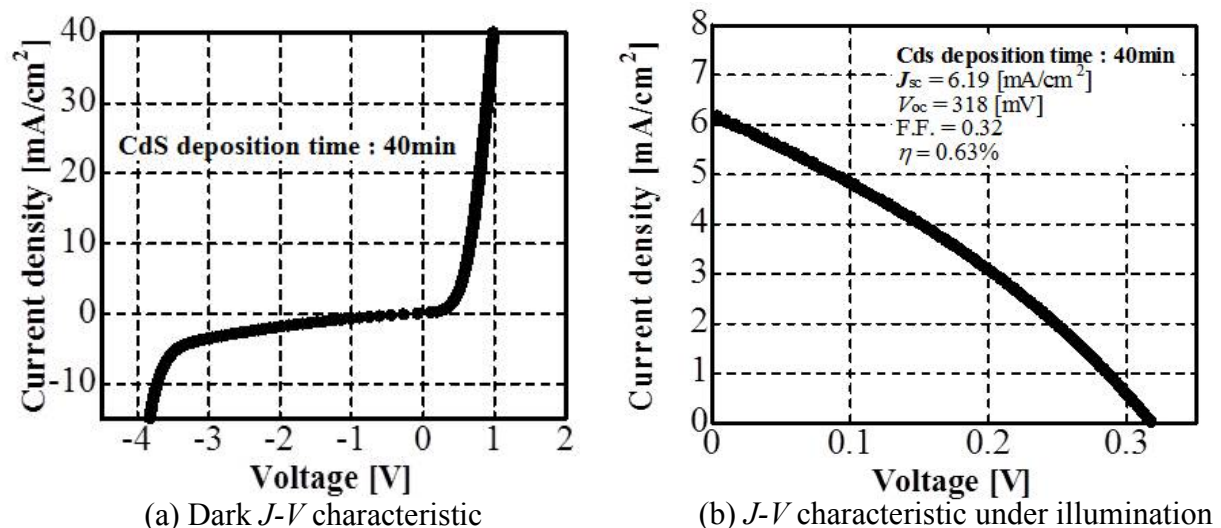


Fig. 6. J-V characteristics of CZTS solar cell using Sn (II) octylate

4. 結論

塩素化合物を使用し、SPD 法により CZTS 薄膜を作製すると塩素が残り凝集物ができるなど光吸収層に悪影響があった。そこで塩素を含まない金属源で CZTS 薄膜を SPD 法により作製し、太陽電池の作製を行った。金属源に塩素化合物を用いないことにより表面上に凝集物がない CZTS 薄膜を作製することができた。さらに、発電効率をこれまでの 0.18% から 0.63% へと改善することができた。

5. 参考文献

- [1] K. Tanaka *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **91** (2007) 1199-1201.
- [2] K. Tanaka *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **93** (2009) 583-587.
- [3] Kunihiro Tanaka *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **51** (2012) 10NC26.

Cu₂ZnSnS₄を用いた 3 次元構造太陽電池 nc-TiO₂ 層の粒径依存性

nc-TiO₂ layer particle size dependence of three-dimensional solar cell
with CZTS absorber

□長沼萌壮¹, 田中久仁彦¹, 打木久雄¹, 長橋由樹¹, 森谷克彦²,

1. 長岡技術科学大学, 2. 鶴岡工業高等専門学校

Tomotake Naganuma¹, Kunihiro Tanaka¹, Hisao Uchiki¹,

Yoshiki Nagahashi¹, Katsuhiko Moriya²

1. Nagaoka University of Technology, 2. Tsuruoka National College of Technology

Abstract

Three-dimensional structure solar cells with nc-TiO₂ layer consisting of mixed two kinds of TiO₂ powder were fabricated. The powders with particle size of 20 and 180 nm were mixed in a ratio of 1:2, then effective light path length became long and carrier recombination decreased. As a result, short-circuit current density was improved by four times compared with a sample with only one kind of TiO₂ powder.

1. はじめに

現在、薄膜太陽電池として CuIn_{1-x}GaSe₂(CIGS)や CuInSe₂(CIS)などが実用化されている。また、CIGS 系、CIS 系の太陽電池構造は、n 型窓層/n 型バッファ層/p 型光吸収層といった積層構造となっている。この構造の光吸収層は、太陽からの光子を十分に吸収するために 1~3 μm 程度の厚さが必要である。

しかし、膜厚が厚いとキャリアの移動距離が長くなり、再結合する確率が高くなる。一方、光吸収層が薄いと入射光を吸収しきれなくなり発生するキャリアの数が減少してしまう。

そこで本研究室では、キャリアの再結合を減少させ、且つ入射光をすべて吸収することができる 3 次元構造太陽電池の研究を行っている^[1]。3 次元構造太陽電池の概略図を Fig. 1 に示す。この構造は、色素増感太陽電池と似ており、TiO₂ 微粒子層/TiO₂ 薄膜/透明導電膜/ガラス基板のような構造となっている。TiO₂ 微粒子層では粒子と粒子の間に隙間が生じる。その微粒子間に n 型バッファ層と p 型半導体光吸収層を堆積させるため、膜厚が非常に薄くなりキャリアの再結合確率が減少する。また、球状の微粒子の周りに pn 接合が形成されるため、発電

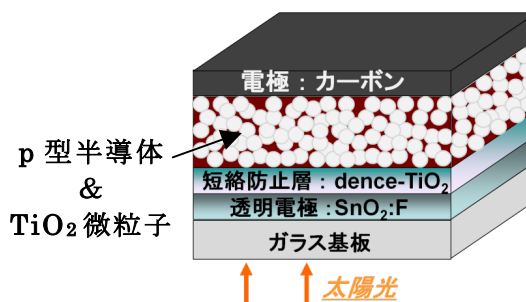


Fig. 1 3 次元構造太陽電池の概略図

に不可欠な pn 接合面が増加する。さらに、ナノ微粒子で入射光が散乱されるため光路長が増加し実効的な光吸収係数が大きくなる等の利点がある。本構造を用いて光吸収体を CIS とした太陽電池の例があるが^[2]、In にはコスト、環境負荷の点から問題がある。

本研究では、安価で環境に優しいだけでなく 10^4 cm^{-1} の光吸収係数と 1.5 eV のバンドギャップを持つ p 型半導体 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) を用いた 3 次元構造太陽電池の作製を行っている。本構造の太陽電池は、 TiO_2 微粒子の粒径を小さくすることで nc- TiO_2 層の表面積/体積比が大きくなり、結果的に pn 接合面を増加させることができる。しかし、粒径が小さすぎるとナノ微粒子で入射光が散乱されず実効的な光路長が減少してしまう。そこで、本研究では粒径が小さい TiO_2 と大きい TiO_2 を混合し、粒径が小さいものでは pn 接合面の増加を、粒径が大きいものでは散乱による実効的な光路長の増加を狙い、三次元構造太陽電池を作製した。そして、異なる粒径の混合比が発電特性に与える影響について検討を行った。

2. 実験方法

3 次元構造基板には、ソーダライムガラス上に $\text{SnO}_2\text{:F}$ 薄膜(TCO)を堆積させ、短絡防止層として高密度の TiO_2 薄膜層(dense- TiO_2)を形成したものをを用いた。この基板上にスピコート法を用い n 型半導体 nanocrystalline- TiO_2 (nc- TiO_2)層を作製した。次に、CdS 界面層を CBD 法で 20 min 堆積させた。CZTS 光吸収層の作製にはディップコート法を用い、CZTS 成膜後 300°C で 30 min アニール処理を行った。なお、本研究では粒径 20 nm と 180 nm の TiO_2 を混合して微粒子層を作製し、混合比により太陽電池特性にどのような変化があるのか検討した。

3. 実験結果及び考察

Fig. 2-1 に AM1.5 G、 100 mW/cm^2 の擬似太陽光照射下で観測した J - V 特性を示す。Fig. 2-1 より粒径 20 nm または 180 nm の TiO_2 微粒子のみを用いて nc- TiO_2 層を作製した場合と、2 種類の TiO_2 微粒子を混合させて nc- TiO_2 層を作製した場合では J - V 特性が変化することがわかる。粒径 20 nm の TiO_2 微粒子のサンプルを見ると、開放電圧が 0.4 V 程度で短絡電流密度は 0.5 mA/cm^2 以下であることがわかる。また、粒径 180 nm の TiO_2 微粒子のサンプルを見ると、開放電圧、短絡電流密度ともに低くほとんど発電していないことがわかる。それに対して、粒径 20 nm と 180 nm の TiO_2 微粒子を混合させたサンプルを見ると、開放電圧の低下が見られるが短絡電流密度が高い値を示していることがわかる。最も短絡電流密度の値が高かった TiO_2 微粒子 20 nm: 180 nm = 1: 2 のサンプルと TiO_2 微粒子 20 nm のサンプルを比較すると、4 倍以上短絡電流密度の値が大きくなって

いた。このことから、2 種類の TiO_2 粉末を混合させることで短絡電流密度を格段に向上させることができるようになった。

TiO_2 微粒子の混合割合による依存性を見ると、粒径 180 nm の TiO_2 微粒子の割合が多いほど短絡電流密度が高くなるが開放電圧が低下するとわかった。また、粒径 180 nm の TiO_2 微粒子のサンプルは開放電圧がかなり低くなってしまった。

Fig. 2-2 に、非照射時における J - V 特性を示す。Fig. 2-2 より粒径 180 nm の TiO_2 微粒子の割合が多いほど漏れ電流が多く閾値電圧が低くなる傾向が得られた。Fig. 2-1 においても発電が確認されなかった粒径 180 nm の TiO_2 微粒子のサンプルを見ると、短絡しており整流特性は得られなかった。また、最も高い短絡電流密度が得られた TiO_2 微粒子 20 nm: 180 nm = 1: 2 のサンプルの漏れ電流が多いことがわかったため、漏れ電流の原因追求及び改善法の検討が必要であることがわかった。

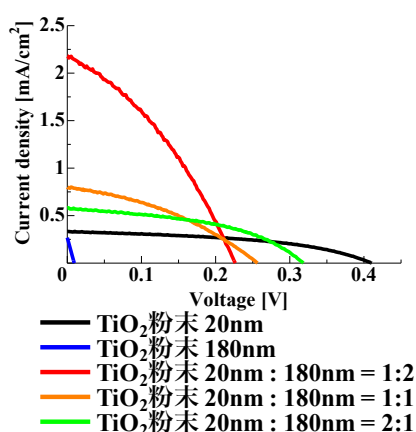


Fig. 2-1 光照射時における CZTS-3D セルの J - V 特性

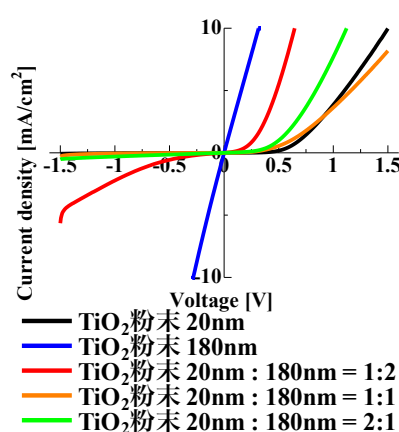


Fig. 2-2 非照射時における CZTS-3D セルの J - V 特性

Fig.3 に透過スペクトルの TiO_2 微粒子混合比依存性を示す。ここで測定したサンプルは粒径の異なる TiO_2 微粒子混合粉末を用いた nc- TiO_2 層堆積後、CdS 及び CZTS を堆積させている。また、CZTS 成膜後の膜厚はすべて同程度であった。透過率の測定結果から、粒径 180 nm の TiO_2 粉末の使用量が多いほど透過率が低くなる傾向が確認された。この結果から、粒径 20 nm のみでは粒径が小さすぎる、つまり粒径が光の波長よりも小さいため入射光が TiO_2 ナノ微粒子で散乱されないが、粒径 180 nm の TiO_2 粉末を混合することで入射光

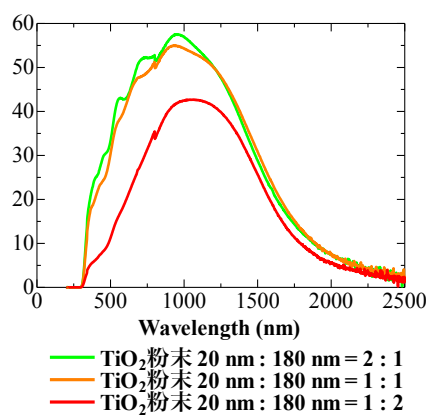


Fig. 3 TiO_2 粉末混合比依存性

透過率測定結果

の散乱が生じて光路長が伸び吸収率が向上したと考えている。なお、800 nm より短波長側で急に吸収が大きくなっているのは CZTS による吸収によるものである。しかし、300 nm 以下の短波長にならないと完全には吸収していないことから CZTS による光吸収が不十分であるといえる。

Fig. 4 に TiO_2 粉末混合比依存性の断面 SEM 像を示す。観測したサンプルには、2 種類の TiO_2 微粒子を用いて nc- TiO_2 層を堆積させたものを用いた。Fig. 4 より、粒径 20 nm の TiO_2 粉末の混合割合が高い方が、nc- TiO_2 層の隙間が小さくなっていることがわかった。よって、粒径の小さな TiO_2 微粒子が多いと nc- TiO_2 の隙間が狭くなりキャリア移動距離が短くなるといえる。その結果、キャリアの再結合が少なくなり高い開放電圧が得られたと考えている。また、短絡電流密度が低い要因としては、散乱が少ないため実効的吸収長が短くなり光吸収が減少したためだと考えている。一方、粒径の大きな TiO_2 微粒子が多い場合は、キャリア移動距離が長いと再結合増え開放電圧が低下したが、散乱が多いため実効的吸収長が長くなり短絡電流密度が増加したと考えている。

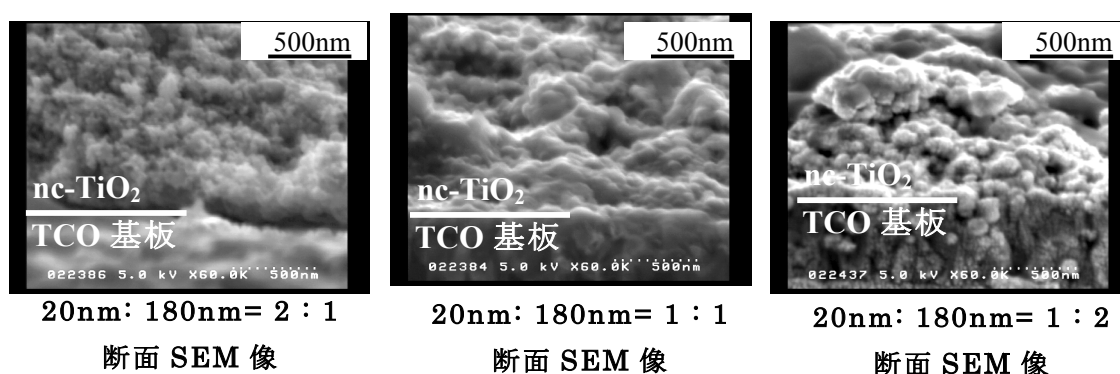


Fig. 4 TiO_2 粉末混合比依存性
断面 SEM 像

4. 結論

本研究では、粒径 20 nm と 180 nm の TiO_2 粉末を混合させた nc- TiO_2 層を用いて 3 次元構造太陽電池を作製し、粒径が異なる TiO_2 粉末の混合比が発電特性に与える影響について検討を行った。その結果、粒径 180 nm と 20 nm の TiO_2 微粒子を 2 : 1 の割合で混合すると、実効的な光路長を長くしつつ、再結合を抑制することができ、結果として、粒径 20 nm あるいは 180 nm のみに比べて短絡電流密度を 4 倍程度向上させることができた。

参考文献

- [1] M. Kurokawa *et al.*, JAP, **51**(2012)10NC33.
- [2] A. Goossens and J. Hofhuis: Nanotechnology **19**(2008) 424018.

Growth of SbI₃ Crystals and Application for Radiation Detector

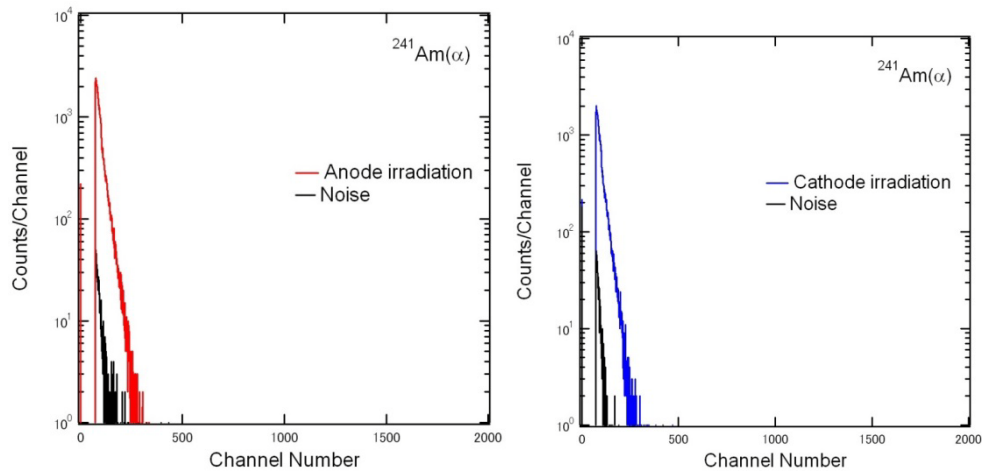
Syota Abe^A, Toshiyuki Onodera^B and Katsumi Mochizuki^A

A: Ishinomaki-Senshu University, B: Tohoku Institute Technology

This study was carried out to examine the potential of antimony tri-iodide (SbI₃) as a material for fabrication of radiation detectors operating at room temperature. SbI₃ is a compound semiconductor with AsI₃ type crystal structure. SbI₃ has high atomic number (Sb: 51, I: 53), high density (4.92 g/cm³) and wide band-gap energy (2.22 eV). In addition, a SbI₃ crystal is easy to grow by a conventional crystal growth technique from the melt since the melting point of the material is low (171 °C) and exhibits no phase transition in the range of solid phase.

In this study, SbI₃ crystals have been grown by the Bridgman method after synthesizing of Sb and I. The grown crystals consisted of several large grains with red color and were confirmed to be the SbI₃ crystals without having secondary phase by the X-ray diffraction method. SbI₃ detectors with simple planar structure have been fabricated by using the cleavage plates of the grown crystals and the experiments taking of pulse height spectra have been carried out using an ²⁴¹Am α-ray source at room temperature. The detector showed a response to the irradiation of the α-rays.

α-ray energy spectra obtained anode and cathode irradiation respectively



PLD 法による CuInS_2 の GaAs 基板上におけるエピタキシャル成長

The epitaxial growth on GaAs substrate of CuInS_2 by PLD method

¹千葉工業大学, ²大阪府立大学

○吉田亮¹, 堀川祐輔¹, 沈用球², 脇田和樹¹

○Ryo Yoshida¹, Yusuke Horikawa¹, Yong-Gu Shim², Kazuki Wakita¹

¹Chiba Institute of Technology, ²Osaka Prefecture University

Abstract The thin films of epitaxial CuInS_2 were deposited on GaAs substrate at substrate temperature of 500 °C by the pulse-laser-deposition (PLD) method. X-ray diffraction (XRD) and Raman scattering confirmed that the films have the chalcopyrite structure. The etching methods of GaAs substrate and parameter of laser power density were estimated by scanning electron microscope (SEM) image, XRD and photoluminescence (PL) spectra. At the present time, the optimized film shows bound exciton emission at 1.5334 eV in PL spectra at 77 K.

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 太陽電池では11.4 %の変換効率¹⁾が達成されているが、 CuInS_2 太陽電池の性能の向上には高品質な薄膜での研究が必要である。これまで多くの CuInS_2 薄膜作製に関する研究が行われてきたが、薄膜での励起子に関する発光については報告されていない。本研究では、 CuInS_2 薄膜をパルスレーザー堆積法によりGaAs基板上に成長させ、フォトルミネセンス (PL) を含む様々な結晶性を検討した。

2. 実験方法

パルスレーザー堆積 (PLD) 装置の概略図を 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 10 ns, パルスエネルギー19 or 24 mJ) 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

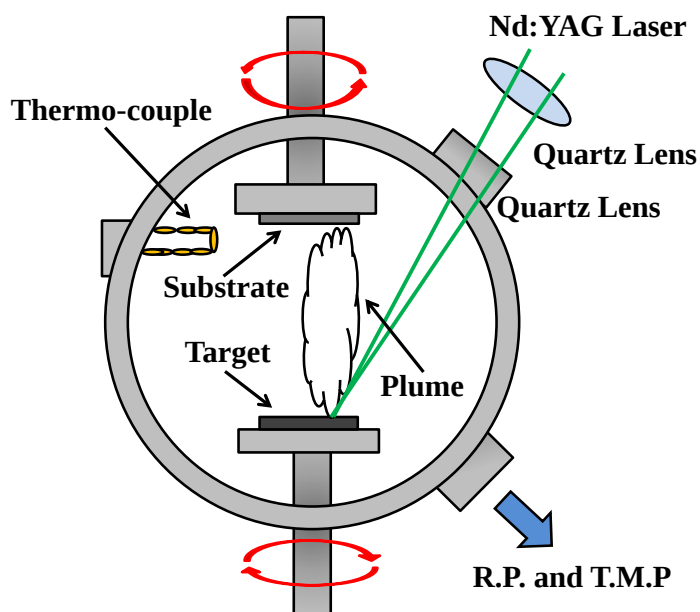


Fig. 1. Schematic diagram of PLD apparatus.

行った．エッチングには，エッチング方法（1）として $\text{HCl} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ を 2 : 1 : 2²⁾ で混合したものと，エッチング方法（2）として $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ を 5 : 1 : 1³⁾ で混合したものの 2 種類を試みた．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，基板温度を 500 °C に設定して薄膜を作製した．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測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

Fig. 2にエッチング方法（2），基板温度500 °C，パルスエネルギー24 mJ，堆積時間5 hourで作製した CuInS_2 薄膜の表面および断面SEM像を示す．表面の観察から粒子状に堆積していること，また断面の観察から膜厚1 μm 程度の薄膜堆積を確認した．

Fig. 3に作製した薄膜のX線回折（XRD）図を示す．図に示すように，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 のものと一致した．さらに，GaAs基板上でヘテロエピタキシャル成長した CuInS_2 （004）面のピークを観測した．また，エッチング方法（1），パルスエネルギー19 mJのときとエッチング方法（2），パルスエネルギー24 mJのときの薄膜で（004）のピークの半値幅が0.4 °と最も狭くなった．

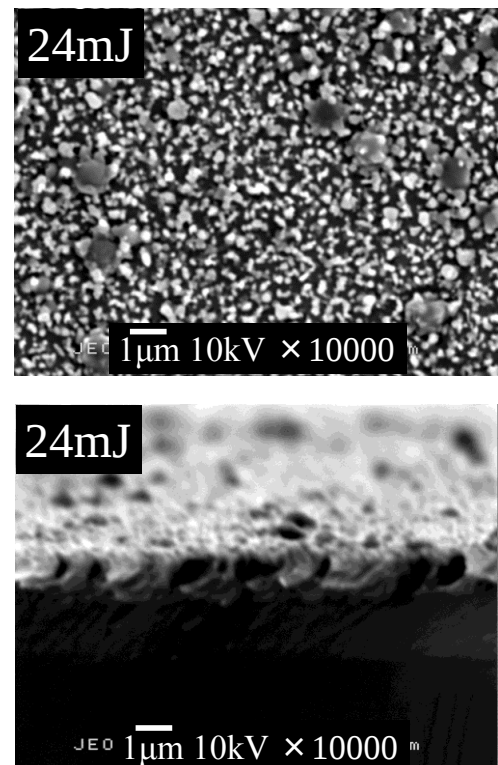


Fig. 2. Surface and cross-section of the films by etching method (2).

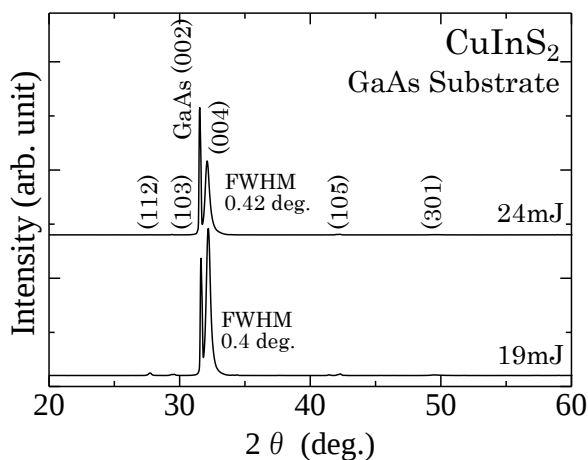


Fig. 3 (a). XRD patterns of the films by the etching method (1).

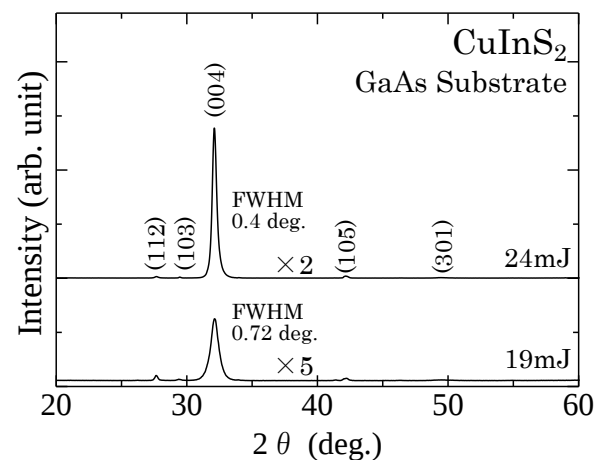


Fig. 3 (b). XRD patterns of the films by the etching method (2).

Fig. 4にエッチング方法 (2) で作製した薄膜のラマンスペクトルを示す. 図に示すようにカルコパイライト構造に起因するラマン散乱ピーク⁴⁾を観測した.

Fig. 5のPLスペクトルは, エッチング方法 (2), パルスエネルギー24 mJで作製した薄膜を77Kまで冷却して測定したものである. 励起光源にはTi : sapphire レーザー (第二高調波400 nm) を使用した. 1.5334 eVの位置に発光を観測した. これはBinsma らの報告⁵⁾によると束縛励起子EX1に対応している.

Fig. 6に励起強度依存性を示す. 発光強度が励起強度に対して1.6乗に比例していることから励起子関連発光だと確認できる. 以上の結果から, PL測定によりCuInS₂薄膜で初めての励起子関連発光を観測した.

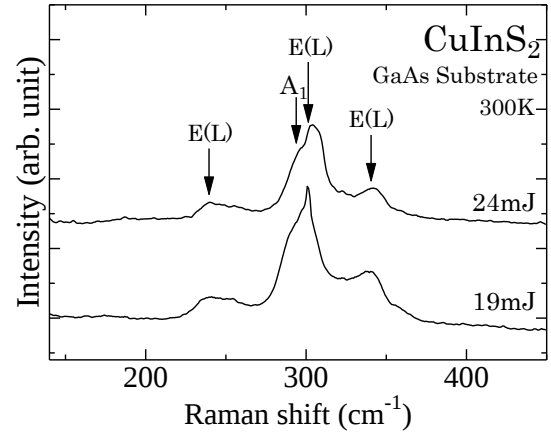


Fig. 4. Raman spectra of the films by the etching method (2).

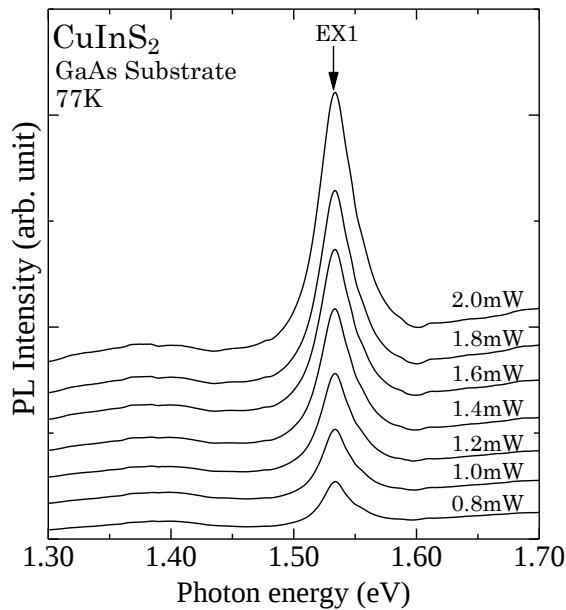


Fig. 5. PL spectra of the films by the etching method (2) at 77K.

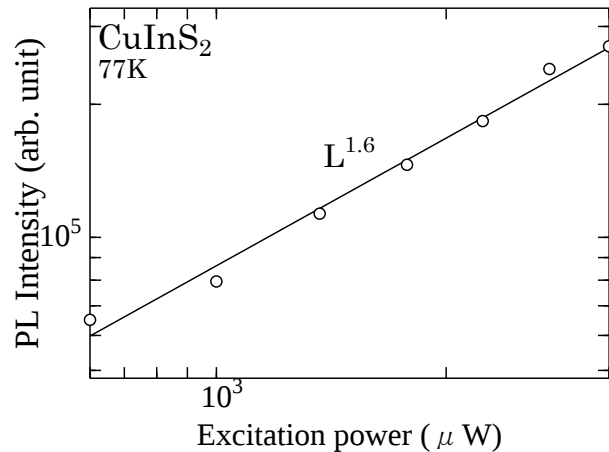


Fig. 6. Excitation intensity dependence of the films at 77K.

4. まとめ

CuInS₂エピタキシャル膜は, パルスレーザー蒸着法により基板温度500 °CでGaAs基板上に堆積させた. X線回折とラマン散乱の結果から, 薄膜のカルコパイライト構造を確認した. GaAs基板に関しては, エッチング方法をSEM像, XRDおよびPLスペクトルにより評価した. PL測定によりCuInS₂薄膜で初めての励起子関連発光を観測した.

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年～平成29年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** (2002) 266-271.
- 2) T. Katoda, “*Semiconductor epitaxy technique*“ (in Japanese) Sangyotosyo, (1982).
- 3) N. Tsuboi, T. Tamogami, S. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 05FB03.
- 4) W. H. Koschel and M. Bettini, phys. status solidi B **72** (1975) 729.
- 5) J. J. M. Binsma, L. J. Giling and J. Bloem: J. Lumin. **27** (1982) 55-72.

KPFM による CdS:O 薄膜のナノ結晶の評価

Study of nano-crystals in CdS:O thin films by Kelvin Probe Force Microscope

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的研究所³

中嶋将大¹, 浅葉亮¹, 富田浩樹¹, 脇田和樹¹, 佐藤宣夫¹,

沈用球², Nazim Mamedov³, Ayaz Bayramov³, Emil Huseynov³

Masahiro Nakajima¹, Ryo Asaba¹, Hiroki Tomita¹, Kazuki Wakita¹, Nobuo Satoh¹,

Yong-Gu Shim², Nazim Mamedov³, Ayaz Bayramov³, Emil Huseynov³

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

Abstract We examined nano-structure and optical properties of CdS:O films deposited by cathode sputtering. Amorphous phases of CdS:O films partially formed nanocrystals with a diameter of 5 - 20 nm by anneal treatment at temperatures more than 300 °C. We confirmed that roughness degree of the surface observed by AFM images which corresponds to diameter of nanocrystals in annealed films partially coincides with Kelvin Probe Force Microscope (KPFM) images. The KPFM images are considered to exhibit difference of work function between amorphous phase and nanostructure in the films.

1. はじめに

CdS 薄膜は 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¹⁻³⁾。しかし、CdS は可視光領域で吸収を引き起こすため、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。一方、アルゴンと酸素の混合ガス中において rf マグネトロンスパッタリングにより作製された CdS:O 薄膜はナノ構造をもつことが明らかにされている⁴⁾。

我々は、カソードスパッタリングにより作製した CdS:O 薄膜を、酸素分圧を上昇させた場合の非晶質化、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、原子間力顕微鏡 (AFM)、ラマン分光法、透過型電子顕微鏡 (TEM) および X 線回折 (XRD) などを用いて解析を行ってきた。

本研究では、カソードスパッタリングで作製し、アニール処理された CdS:O 薄膜の表面凹凸とナノ結晶との対応について AFM とケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM: Kelvin Probe Force Microscope) で観察した。

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石灰ガラスを用いた。チャンバー内のアルゴンに対する酸素の分圧を 0 % から 7 % に制御して CdS:O 薄膜を堆積し、堆積時間は 10~55 分とした。またアニール処理は真空中で 2 時間行った。

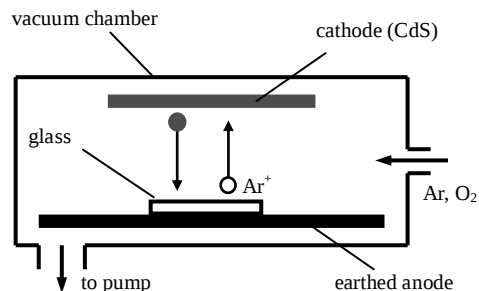


Fig. 1 Diagram of cathode sputtering system.

3. KPFM の原理と装置の評価

KPFM とは AFM で行う測定方法の一つである。Fig. 2 に模式図を示す。原理を簡潔に説明すると、KPFM では、ケルビン法に類似した方法を用いて、静電相互作用（静電気力）を検出し、試料表面の電位・電荷分布や接触電位差などを高分解能で画像化することができる。

ケルビン法との違いは、電流からポテンシャルを決定するケルビン法に対し、KPFM では静電気力をポテンシャルとしている。

装置の性能評価をするために Fig. 3 の Si-pn 接合を用いて測定したところ、Fig. 4(a)の AFM は酸化膜による凹凸しか観察されなかったが、Fig. 4(b)の KPFM ではドーパントに対応した表面電位像が明瞭に観察された。

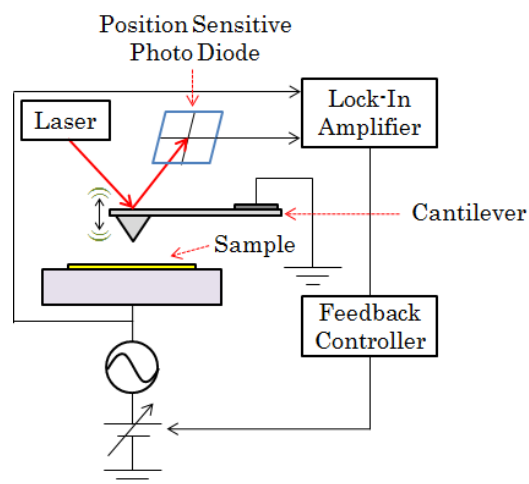


Fig. 2 Diagram of KPFM system.

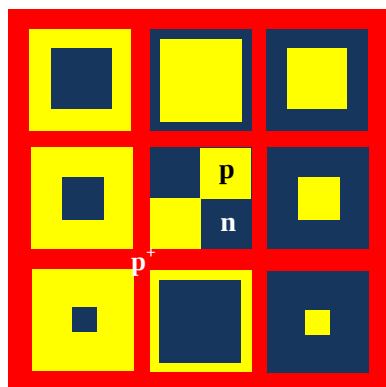


Fig. 3 Si-pn junction pattern on Si-p based.

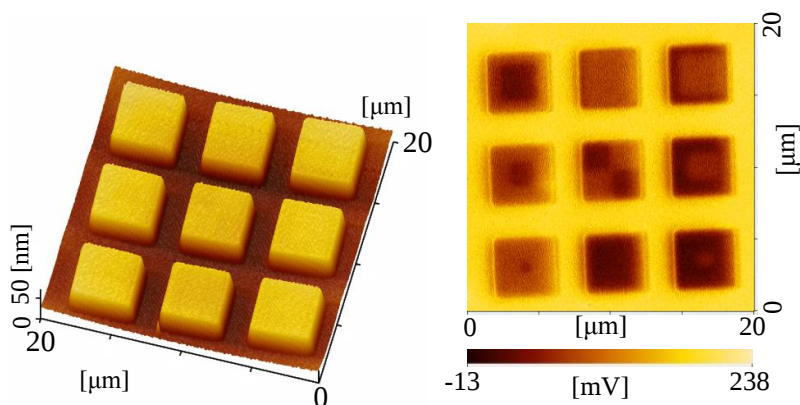


Fig. 4 3D AFM & KPFM images of Si-pn junction.

4. 結果と考察

Fig. 5 に酸素分圧 4 % のサンプルの XRD パターンのアニール温度依存性を示す. アニール温度 200 °C ではピークが観測されなかったが, アニール温度 300 °C 程度からピークが観測され始めた. 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 14 nm, 400 °C が 20 nm, 500 °C が 25 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.

Fig. 6 に CdS:O 薄膜 (酸素分圧 4 %, アニール温度 400 °C) の TEM 像を示す. TEM 像にはサイズ 5~20 nm の結晶および非晶質が観測された. 10 nm 以下の結晶が存在していることから量子サイズ効果が現れる可能性がある.

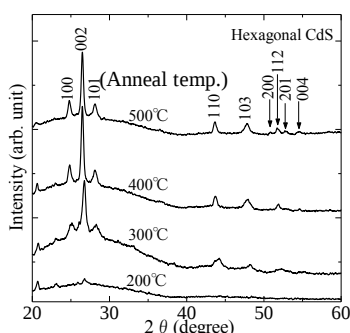


Fig. 5 XRD patterns of annealed CdS:O films.

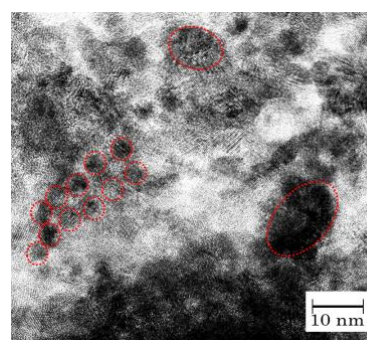


Fig. 6 TEM image of annealed CdS:O thin film.

Fig. 7 に CdS:O 薄膜 (酸素分圧 5 %) の AFM 像を示す. アニール温度 500 °C では 200 °C に比べ表面の凹凸が大きくなっている. これは XRD パターンに対応しており, CdS:O 薄膜がアニール温度上昇に伴い結晶粒径の拡大が現れたものと考えられる.

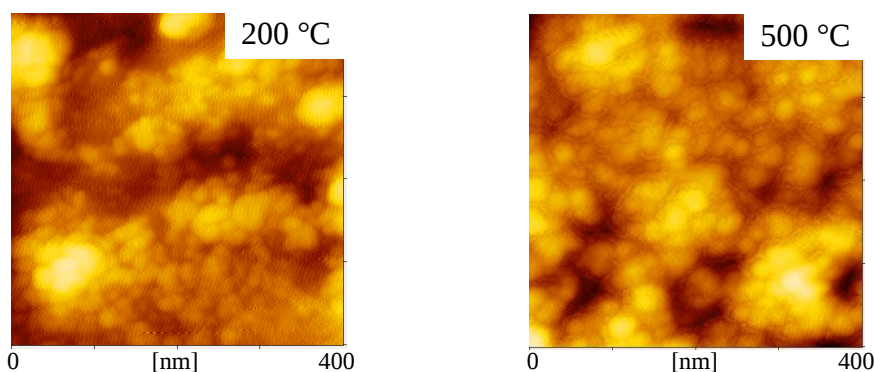


Fig. 7 AFM images of annealed CdS:O thin films at 200 °C, 500 °C.

そこで, TEM で観察されたナノ結晶と AFM で観察された凹凸との対応を確認するために KPFM による測定を行った.

Fig. 8 に CdS:O 薄膜 (酸素分圧 5 %, アニール温度 500 °C) の AFM 像と KPFM 像を示す. CdS:O 薄膜表面の仕事関数が表面凹凸に対応しているが, いくつかの凹凸は異なる仕事関数に対応していることが確認できる. これは薄膜の表面上に生成されたナノ結晶によって引き起こされたと考えられる.

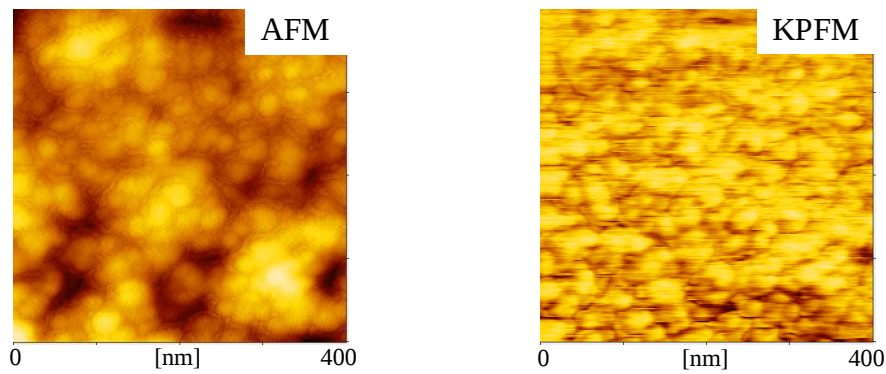


Fig. 8 AFM & KPFM images of CdS:O thin films annealed at 500 °C.

5. まとめ

カソードスパッタにより作製された CdS:O 薄膜は、酸素分圧 4 % で CdS:O 薄膜を真空アニール処理したところ、アニール温度 300 °C 程度で再結晶化し、アニール温度増加に従い結晶粒径が拡大することがわかった。また、TEM の観察により CdS:O 薄膜の表面を調べたところ、非晶質の領域の中に直径 5~20 nm 程度のナノ結晶が確認できた。さらに、アニール温度 200 °C と 500 °C の CdS:O 薄膜表面を AFM によって観察したところ、アニール温度上昇に応じた結晶粒径拡大を確認できた。

そこでナノ結晶と凹凸の対応を KPFM にて観察し、一部の表面凹凸が異なる仕事関数に対応していることを確認した。これは薄膜表面に生成されたナノ結晶によって引き起こされたと考えている。

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）の支援を受けて実施された。

参考文献

- 1) J. Britt, C. Ferekidis, Appl. Phys. Lett. **62**, (1993), p.2851.
- 2) M. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, R. Noufi, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **13** (2005), p.209.
- 3) J. Klaer, R. Klenk, and H. Schock, Thin Solid Films **515** (2007), p. 5929
- 4) X. Wu, Y. Yan, R. G. Dhere, Y. Zhang, J. Zhou, C. Perkins, B. To: Phys. Stat. Sol. (c), **1** 1062-1066 (2004).

Cu/In 積層プリカーサを用いた ZnS(O,OH)/CuInS₂ の特性

Property of ZnS(O,OH)/CuInS₂ using Cu/In precursor

都城高専¹⁾、津山高専²⁾、宮崎大学³⁾

杉本寛太¹⁾、宮田悠史¹⁾、中村重之²⁾、吉野賢二³⁾、赤木洋二¹⁾

Kanta Sugimoto¹⁾、Yugi miyata¹⁾、Shigeyuki Nakamura²⁾、Kenji Yoshino³⁾、Yoji Akaki¹⁾

miyakonojo Coll. Tech.¹⁾、Tsuyama Coll. Tech.²⁾、Miyazaki Univ.³⁾

Abstract CuInS₂ thin films were prepared from Cu/In precursor by vacuum evaporation. The evaporated films were annealed in H₂S atmosphere from 250 to 500 °C for 1 hour. By dint of annealing at over 400 °C, the thin films have CuInS₂ single phase and stoichiometry. ZnS(O,OH) thin films were prepared on CuInS₂ thin film by chemical bath deposition. The thin film has amorphous structure. The solar cell had an open circuit voltage of V_{OC} = 114 mV, but it had a very little short circuit current.

1. はじめに

I-III-VI₂ 族化合物は太陽電池用材料として期待されており、実際に 20.3%の変換効率を持つ Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜太陽電池が報告されている¹⁾。しかし、Cu(In,Ga)Se₂ には太陽電池としてバンドギャップの最適値が 1.4eV であるにも関わらず 1.15eV より大きくすると効率が低下するという問題点がある。それに対して、CuInS₂ はバンドギャップが太陽電池の最適値に近い 1.53eV であることから高効率化が期待できる材料である²⁾。これまで CuInS₂ 薄膜を作製する方法の一つに Cu と In によって積層プリカーサを硫化させる方法が報告されているが、これらを用いた太陽電池のバッファ層にはほとんど CdS が用いられている³⁾。Cd のバンドギャップは 2.42eV であり、短波長側にて光吸収損が生じ、環境への負荷を考えると Cd フリー化が望ましい。そこでバンドギャップがより広い 3.68eV であり Cd を使用しない ZnS をバッファ層の材料として選定した⁴⁾。本研究では、CuInS₂ 太陽電池作製のため Cu/In 積層プリカーサを用いて作製した CuInS₂、Mo/CuInS₂/ZnS(O,OH)およびこれらを用いた CuInS₂ 太陽電池を作製し、その評価を行った。

2. 実験方法

スパッタリング法によってガラス基板上に Mo 薄膜を製膜し、真空蒸着法によって Mo 薄膜上に Cu 及び In 粉末を原料として Cu/In 積層プリカーサを堆積させた。CuInS₂ 薄膜の場合、Mo 薄膜上ではなくガラス基板上にプリカーサを堆積させた。この時の Cu/In 比は 1.0 である。スパッタリング前の到達真空度は 2.7×10^{-3} Pa であり、蒸着前の到達真空度は 2×10^{-3} Pa である。プリカーサ作製後、H₂S 雰囲気中で 1 時間、400°C で熱処理を行い、CBD(Chemical Bath Deposition)法によって ZnS(O,OH)薄膜を製膜し

た。この状態のサンプルを $\text{Mo/CuInS}_2/\text{ZnS(O,OH)}$ とした。このサンプル上にスパッタリング法によって i-ZnO を製膜し、その後 Al-ZnO を製膜した。最後に Al 電極を製膜してセルを作製した。 CuInS_2 薄膜に対して X 線回折(XRD)装置によって結晶構造を、電子プローブ微小分析(EPMA)装置によって組成比を、分光光度計によって光学特性を測定した。 $\text{Mo/CuInS}_2/\text{ZnS(O,OH)}$ に対して XRD によって結晶構造を、EPMA によって組成比を測定した。セルに対してソーラーシミュレータによってセル特性を測定した。

3. 結果および考察

Fig.1 に Cu-In-S 薄膜の XRD パターン及びカルコパイライト型 CuInS_2 結晶の JCPDS を示す。Fig.1 より、アニール処理を行っていない as-depo.膜では原料である Cu 及び In に起因するピークが確認された。 H_2S 雰囲気中にてアニール処理をすることによって原料である Cu や In 以外の結晶に起因するピークも観測され、アニール温度を 350°C 以上にすることによって CuInS_2 結晶に起因するピーク以外は観測されず、 CuInS_2 単相となった。これは、高い温度でアニール処理をすることによって原子の拡散が容易となり固相反応が促進されたためと考えられる。

Fig. 2 に Cu-In-S 薄膜の組成比を示す。Fig. 2 より、as-depo.膜では Cu-poor 、 In-rich となっている。これは Cu を蒸着した後に In を蒸着したため In が薄膜表面に多く存在していたためである。 H_2S 雰囲気中でアニール処理をすることで S の組成比はほぼ 50% となり、アニール温度を 400°C 以上にすることでほぼストイキオメトリとなった。

以上のことから、 H_2S 雰囲気中にて 400°C 以上のアニール処理をすることによって CuInS_2 単相かつストイキオメトリな組成比をもつ CuInS_2 薄膜を作製することが出来るといえる。

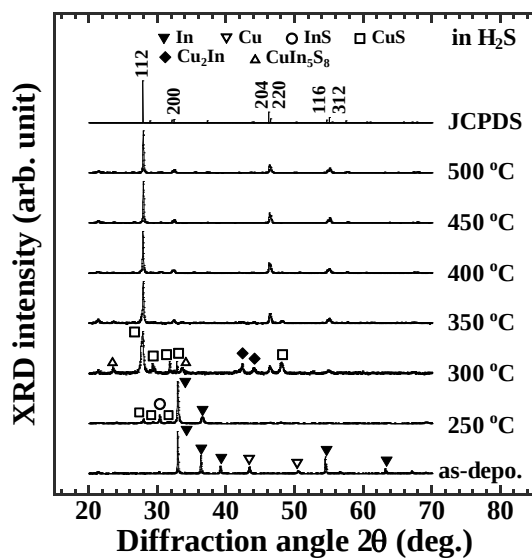


Fig. 1 XRD patterns of Cu-In-S thin films.

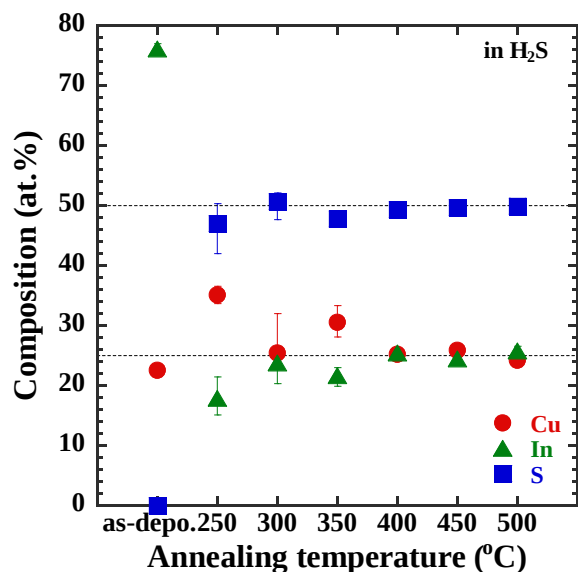


Fig. 2 Composition of Cu-In-S thin films.

Fig. 3 に分光光度計によって測定した透過率及び反射率から推定した Cu-In-S 薄膜のバンドギャップを示す。Fig. 3 より、バンドギャップ値は文献値 1.53eV よりも低い値を示した。これは薄膜中に多くの欠陥が存在しているためと考えられる。欠陥が存在すると、それによって欠陥準位が生じる。禁制帯中に存在する多くの欠陥準位によって価電子帯から伝導帯への電子の遷移以外にも欠陥準位を介した遷移が発生し、バンドギャップより小さいエネルギーをもつ光を吸収することによってバンドギャップが小さく推定される。アニール温度を上昇させることによって結晶の成長が促進され欠陥が少なくなることによって推定されたバンドギャップ値が大きくなることが推測されたが、本実験ではアニール温度の上昇によるバンドギャップ値の変化は見られなかった。このことから、アニール時間が不足していると考えられる。

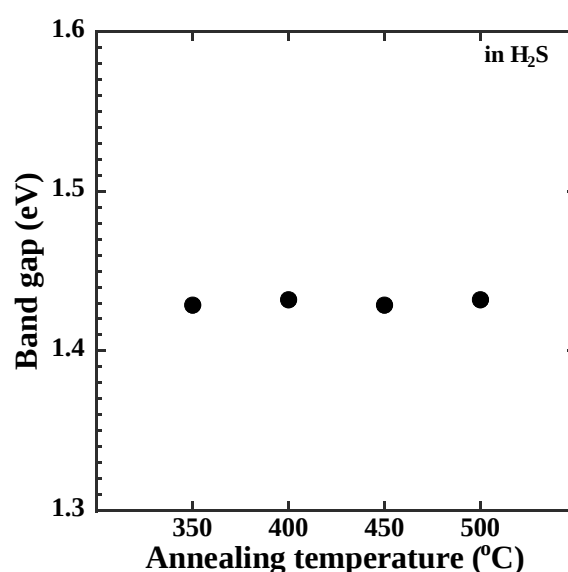


Fig. 3 Band gap of CuInS₂ thin films.

Fig. 4 に Mo/CuInS₂/ZnS(O,OH)の XRD パターンを示す。Fig. 4 より、Mo 及び CuInS₂ 結晶に起因するピークは観測されたが Zn 系のピークは確認されなかった。これは CBD 法によって製膜された ZnS(O,OH)が非晶質となるためである⁵⁾。

Fig. 5 に Mo/CuInS₂/ZnS(O,OH)の組成比を示す。Fig. 5 より、Zn はほとんど検出されず、CBD 前とほとんど変わらない組成比を示した。これは ZnS(O,OH)が非常に薄かったためと考えられる。

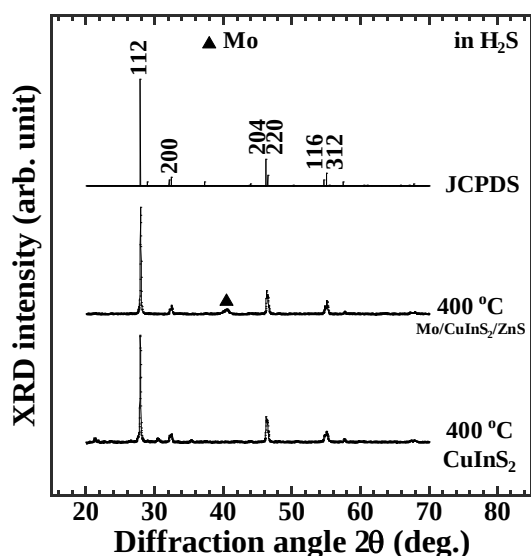


Fig. 4 XRD patterns of CuInS₂ and Mo/CuInS₂/ZnS(O,OH).

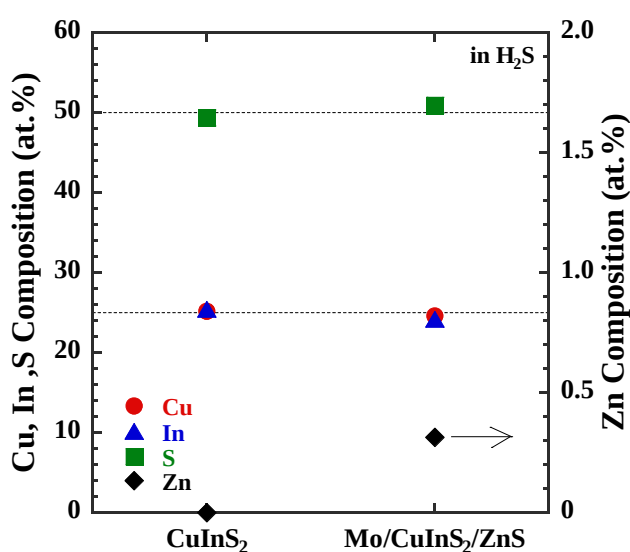


Fig. 5 Composition of CuInS₂ and Mo/CuInS₂/ZnS(O,OH).

Fig. 6 に Mo/CuInS₂/ZnS(O,OH)/ZnO

/ZnO:Al 構造をもつセルの I-V カーブを示す。解放電圧 V_{OC} は 114mV、短絡電流密度 J_{SC} は $93.6\mu A/cm^2$ 、フィルファクターFF は 25.6%、変換効率は $2.73 \times 10^{-2}\%$ であり、他に報告されている ZnS を用いた CuInS₂ 太陽電池の各特性⁶⁾と比較して非常に値が低く、多くの改善が必要である。

4. まとめ

ZnS バッファ層を用いた Cd フリー CuInS₂ 太陽電池の作製に向けて、Cu/In 積層プリカーサを用いた CuInS₂ 薄膜、Mo/CuInS₂/ZnS(O,OH)、CuInS₂ セルを作製及び評価を行った。

H₂S 雰囲気中、アニール温度を 350℃以上にする事で異相が無い CuInS₂ 単相となった。また、アニール温度を 400℃以上にする事で組成比はストイキオメトリとなった。このことから、アニール温度を 400℃以上にする事によって CuInS₂ 単相かつストイキオメトリな組成比をもつ薄膜を得ることが出来るといえる。

XRD パターンより、ZnS(O,OH)薄膜はアモルファスを示した。また、EPMA による組成分析では Zn をほとんど検出することは出来なかった。

本実験にて作製した Mo/CuInS₂/ZnS(O,OH)/ZnO/ZnO:Al 構造をもつセルの各特性は非常に悪く、今後多くの改善が必要である。

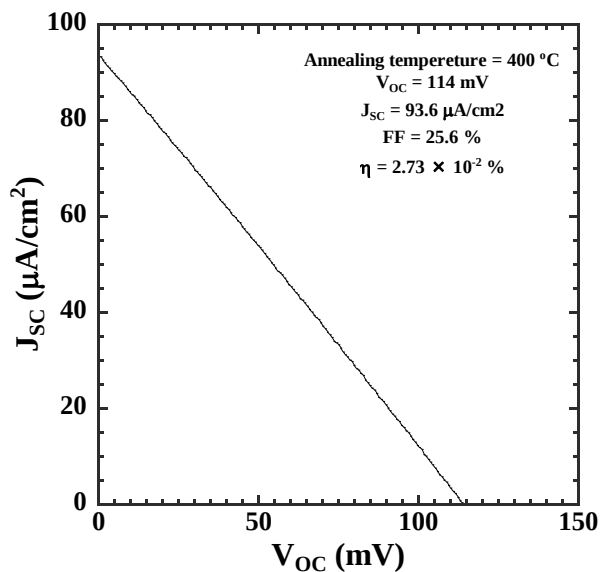


Fig. 6 I-V curve of CuInS₂-based solar cell.

参考文献

- 1) P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann and M. Powalla, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **19**, 894 (2011).
- 2) J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, and L. M. Schiavone, Physical Review, **5**, 5003 (1972).
- 3) K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, and D. Bräunig, Solar Energy materials & Solar Cells, **67**, 159 (2001).
- 4) Q. Liu, M. Guobing, A. Jianping, Applied Surface Science, **254**, 5711 (2008).
- 5) J. M. Dofla, J. Herrero, Thin Solid Films, **268**, 5 (1995).
- 6) C. Calderon, J. S. Oyola, P. Bartolo-Perez, G. Gordillo, Materials Science in Semiconductor Processing, **16**, 1382, (2013).

圧電素子光熱分光法およびフォトルミネッセンス法による ZnS、CdSバッファ層CIGSの光学的特性

Optical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin film with CdS and ZnS buffer layers
by piezoelectric photothermal and photoluminescence spectroscopies

宮崎大学 工学部

久松弘明、濱田貴大、福山敦彦、碓哲雄

Faculty of Engineering, Univ. of Miyazaki

H. Hisamatsu, T. Hamada, A. Fukuyama, and T. Ikari

Abstract

Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin films with CdS and ZnS buffer layer for solar cell application were investigated by photoluminescence (PL) and piezoelectric photothermal (PPT) techniques. PL intensity of CIGS with the buffer layer became higher than the bare CIGS thin film. The band gaps estimated from the PPT spectrum were different for CIGS and CdS/CIGS samples. This indicated that the quantum efficiency, the ratio of radiative and non-radiative carrier recombination component, was affected by a presence of buffer layers on the CIGS thin film.

1. はじめに

カルコパイライト半導体 Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)は光吸収係数が大きく、光吸収層の膜厚を薄くできることから次世代低コスト太陽電池として更なる高効率化が期待されている。CIGS 太陽電池のデバイス構造は一般に CdS をバッファ層として用いた ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG であるが、環境負荷を低減するために Cd フリーの新たなバッファ層が不可欠で、ZnS をバッファ層に用いた CIGS 太陽電池の研究が進んでいる。このため、バッファ層が CIGS 光吸収層へ与える影響やバッファ層界面等でのキャリア再結合プロセスの理解が変換効率向上の為に必要である。

そこで本研究では、CIGS/Mo/SLG 構造に ZnS と CdS バッファ層を形成した試料をそれぞれ用意し、Mo 裏面電極上に成膜された試料でもエネルギーギャップ(E_g)を算出できる圧電素子光熱分光法(PPT)法¹⁾と発光再結合過程を検出するフォトルミネッセンス(PL)法により光学的特性を測定し、バッファ層の影響について議論した。

2. 実験方法

試料はフランスIRDEP研究所より提供された^{2, 3)}。Mo裏面電極上に同時蒸着法で成膜したCIGS光吸収層にCBD法でバッファ層を形成した。測定に用いた試料は、CIGS/Mo/SLG構造にバッファ層としてZnSあるいはCdSを形成した試料とバッファ層を持たないCIGS/Mo/SLG試料の三種類である。CIGS層の膜厚は2.5 μ m、Ga/(Ga+In)組成比は0.3、バッファ層の厚さは50nmであった。PPT測定は試料表面に取り付けた透明トランスジューサー(LiNbO₃)を通してハロゲン光を試料に照射し、非発光再結合信号を検出した^{1, 4)}。PL測定は励起光源としてAr⁺レーザー(488nm)を用い、試料表面からの発光再結合信号を光電子増倍管で検出した。

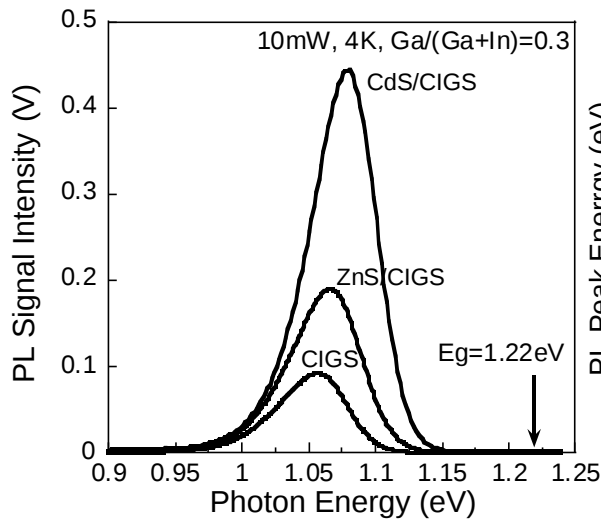


Fig. 1. PL spectra at 4K, Excitation power was set at 10mW.

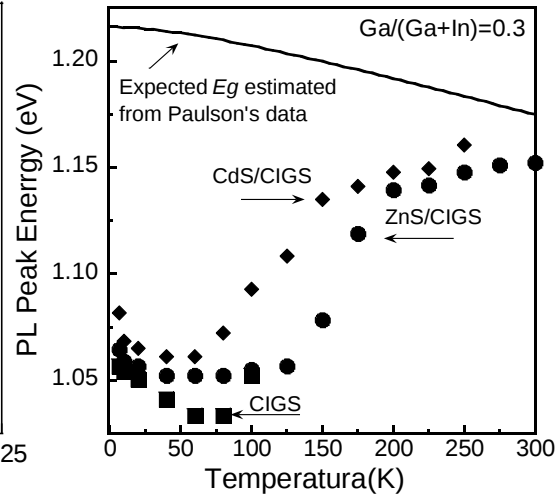


Fig. 2. Temperature dependences of the PL peaks of the samples.

3. 結果と考察

励起光強度10mW、測定温度4Kにおける三つの試料のPLスペクトルをFigure 1に示す。全ての試料で同様なスペクトルが得られた。これらのスペクトルの発光起因を調べるために励起光強度変化を測定した所、励起光強度の増加によってピーク位置がブルーシフトしたことから、ドナーアクセプタ間(DAP)発光である可能性が高い事が分かった。ここでPL強度に着目すると、バッファ層が形成された試料の方が形成されていないCIGS試料に比べて大きくなっている。これは、ZnSおよびCdSバッファ層からCIGS層中にZnやCdが拡散することで表面に存在するCu空孔を置換⁵⁾する事でバッファ層との接合界面での非発光再結合が減少し、その結果として発光再結合割合が増加したためと考えられる。

Figure 2にPLピークの温度変化を示す。低温から室温までピークが大きく変化していることが分かる。低温では、DAP発光が支配的であるのに対し温度上昇により他の不純物バンド間発光、更に室温付近ではバンド間発光へと変化していることが原因であると考えられる。そのためピークは複数の成因を持つものと考えられ、ピーク分離をして詳しい議論をする必要がある。

Figure 3にCdSバッファ層を形成した試料とバッファ層の無い試料のPPTスペクトルの測定結果を示す。CIGS

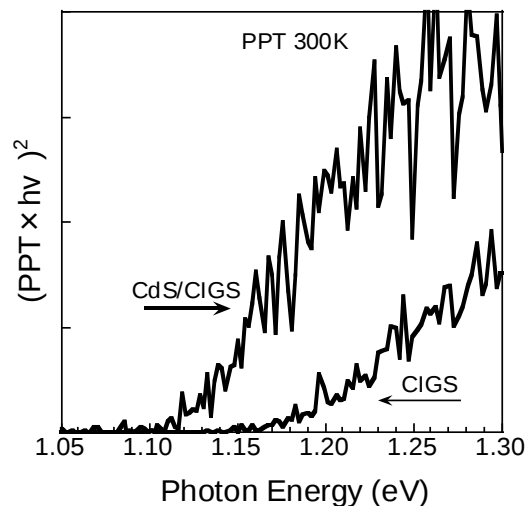


Fig. 3. $(PPT \times hv)^2$ plots as a function of hv for CIGS and CdS/CIGS sample.

が直接半導体であることから、PPT信号強度に対して $(PPT \times h\nu)^2$ をフォトンエネルギーの関数としてプロットし、直線部分を外挿することで E_g を算出できる。この様にしてPPT測定により室温でのバンドギャップを算出すると、CIGS試料で1.17eV、CdS/CIGS試料で1.12eVとなったが、ZnS/CIGS試料では信号が検出できなかった。CIGS試料はGa/(Ga+In)組成比0.3でのPaulsonの式⁶⁾から期待されるバンドギャップ1.17eVと一致していることからバンド間光吸収に伴う非発光再結合を検出していると考えられる。一方、CdS/CIGS試料では不純物準位-バンド間光吸収に伴う非発光再結合を検出しているためにバンドギャップよりも低エネルギー側に立ち上がりが見れたと考えられる。なお、ZnS/CIGS試料では非発光再結合信号が他試料に比べ減少しているため、PPT信号が検出できなかったのではないかと考えられる。

4. 結論

本研究では、バッファ層がCIGS光吸収層の光学的特性に与える影響を、発光再結合を検出するPL法および非発光再結合を検出するPPT法で評価した。PL測定結果から、バッファ層が違いでPL強度が大きく異なる結果が得られ、一方PPT測定結果から、算出されたバンドギャップエネルギーに違いが生じた。これらの結果は、バッファ層がCIGS層の発行および非発光再結合過程に影響を与えている事を示している。今後、PPTスペクトルの温度変化などを測定することにより起因を明らかにする必要がある。

参考文献

- 1) T. Mori, Y. Motono, W. Ding, A. Fukuyama, T. Yamaguchi¹ and T. Ikari. Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 07GA07
- 2) N.Naghavi, G. Renou, V.Bockelee, P. Genevee, M. Jabault, J.F. Guillemoles and D. Lincot, Thin Solid Films **519** (2011) 7600-7605
- 3) N.Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C.-H. Fischer, C. Guillen, D.Hariskos, J.Herrero, R.Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A.N. Tiwari and T. Törndahl. Prog. Photovolt. Res. Appl. **18** (2010) 411
- 4) T. Ikari, S. Shigetomi, Y. Koga, H. Nishimura, H. Yayama and A. Tomokiyo. Phys. Rev. B **37** (1988) 886
- 5) Y.Zhao, C. Persson, S. Landy and A. Zunger. Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 5860-5862
- 6) P. D. Paulson, R. W. Birkmire and W.N. Shafarman. J. Appl. Phys. **94**(2003) 879

対向ターゲット式反応性スパッタ法による p 形 NiO 薄膜の作製と評価
Preparation and characterization of p-type NiO thin films
by a reactive-sputtering method with two pairs of facing Ni and Ag targets

古谷靖明¹⁾, 河合舞²⁾, 野本隆宏²⁾, 坪井望^{2,3)}

1) 新潟大院自然科学研究科, 2) 新潟大工, 3) 新潟大超域研究機構

Yasuaki Furuya¹, Mai Kawai², Takahiro Nomoto², Nozomu Tsuboi^{2,3}

1) Grad. School of Sci. and Tech., Niigata Univ., 2) Fac. of Eng., Niigata Univ.,

3) Cen. for Trans. Research, Niigata Univ.

Abstract: Undoped NiO films were prepared on quartz-glass substrates by reactive-sputtering Ni target under Ar-diluted oxygen gas with a home-made facing-target-sputtering-system. With decreasing O₂ gas concentration and/or increasing substrate temperature, NiO XRD-peak-intensity and transparency increased and p-type conductivity decreased, suggesting that improvement in crystal-quality might cause decreases of intrinsic acceptor defects. Ag-doped NiO films were also prepared by reactive-sputtering alternately Ni and Ag targets under low O₂ gas concentration. P-type conductivity increased by Ag-doping, suggesting increases of intrinsic acceptor defects and/or Ag acceptors.

1. はじめに

高導電性透明酸化物薄膜は一般的に n 形導電性を有しており, ITO や ZnO などが透明電極として広く応用されている。一方, p 形の透明酸化物薄膜では NiO 薄膜¹⁾や CuAlO₂ 薄膜²⁾などが報告されているものの, その導電性は n 形に比較して劣っている。透明エレクトロニクスデバイスや高効率太陽電池デバイスへの応用の観点から, p 形透明酸化物薄膜の研究開発は興味深い。NiO においては, スパッタ法による無添加薄膜¹⁾に加えて, パルスレーザ堆積法による無添加および Ag 添加薄膜³⁾においても, p 形透明導電性を有することが報告されている。本研究では, 対向ターゲット式スパッタ装置を用いて, Ar 希釈酸素ガス中での反応性スパッタ法により無添加および Ag 添加 NiO 薄膜を作製し, 酸素ガス濃度または基板温度に対する特性変化について調べた。なお, 対向ターゲットでは, 相対する平行なターゲット面の間に垂直な磁界を印加することから, 磁性金属である Ni のスパッタも容易に可能である。また, 両ターゲット間でのプラズマ閉じ込めにより, 堆積薄膜への高エネルギー荷電粒子の衝突ダメージの抑制が期待される。

2. 実験方法

Ni と Ag の 2 組の対向ターゲット対を有するスパッタ装置において, Ar 希釈酸素ガス (4.0mTorr) を反応性ガスとして用いて, 石英ガラス基板上で無添加 NiO 薄膜および Ag 添加 NiO 薄膜を厚さ 0.3~0.5 μ m 程度で作製した。Ni および Ag ターゲット (直径 33mm ϕ) の放電電流は, それぞれ 40mA および 10mA とした。また, 酸素ガス濃度は 0.2~100% で変化させ, 基板温度は ~30 $^{\circ}$ C (無加熱条件) および 200 $^{\circ}$ C とした。なお, Ag 添加薄膜は Ni および Ag のターゲット対前での基板停止時間をそれぞれ 80 秒および 0.1 秒とし, それぞれの対向ターゲット対の間を繰り返し往復運動させることにより作製した。作製された薄膜の結晶構造, 光学的特性, 電気的特性および組成は, それぞれ X 線回折(XRD), 透過率, ホール効果, ホットプローブ法および電子線マイクロアナライザにより評価した。

3. 結果および考察

3-1. 無添加 NiO 薄膜

基板温度 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ で異なる酸素ガス濃度において作製した無添加 NiO 薄膜の典型的な XRD パターンを Fig.1 の左側に示す。高酸素ガス濃度 100%での薄膜においては, NiO ピークのみが現れているものの, それらのピークは低酸素ガス濃度の薄膜の場合と比較するとブロードで強度が弱く, やや低角度シフトしている。これらの事実, 高酸素ガス濃度条件により生じる格子間酸素が NiO の格子定数をやや増大させ, かつ結晶性を低下させている可能性を示唆している。また, 酸素ガス濃度 2~100%の範囲では酸素ガス濃度の減少に伴って NiO のピーク強度が増大すると共に回折角度 37° 付近の(111)に対応するピークが支配的となり, 酸素ガス濃度が 1%ではピーク強度がやや減少する傾向が観られる。そして, 酸素ガス濃度 0.2%では, NiO のピーク強度がさらに弱まり, Ni 金属の XRD ピークが出現してきていることがわかる。

基板温度 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ で金属 Ni の異相の観られなかった酸素ガス濃度 1~100%の条件で, 基板温度のみを 200°C まで上昇させて作製した薄膜の典型的な XRD パターンを Fig. 1 の右側に示す。全ての薄膜において, 基板温度上昇に伴い回折角度 37° 付近の NiO(111)XRD ピークが支配的になる傾向が観られたが, 酸素ガス濃度 1%では Ni 金属の XRD ピークが出現している。

これらの事実から, 酸素ガス濃度減少および基板温度上昇により NiO 薄膜の結晶性が向上する傾向があるものの, 極端に低い酸素ガス濃度または高い基板温度の条件においてはターゲット金属と酸素ガスとの反応性の低下により, 薄膜中に Ni 金属が混在してくることが示唆される。

基板温度 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ および 200°C の無添加 NiO 薄膜において, Ni 金属 XRD ピークが混在していなかった場合の典型的な透過率スペクトルを Fig. 2 に示す。なお, Ni 金属 XRD ピークが混在していた薄膜は金属光沢で極めて低い透過率であった。XRD 測定結果において NiO のピーク強度がより大きくなることに伴って, 透過率スペクトルにおいて NiO の基礎吸収端 $310\text{nm}\sim 340\text{nm}$ ($3.6\text{eV}\sim 4.0\text{eV}$)¹⁾からの立ち上がりが急峻となり, 長波長領域で高透過率となる傾向があることがわかる。すなわち, 結晶性向上が透明性向上に密接に関連していることが示唆される。

電気的特性においては, 基板温度 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ の薄膜において, 酸素ガス濃度 100%で 10^1Scm^{-1} 程度 (正孔濃度 10^{21}cm^{-3} 程度, 移動度 $10^{-1}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度), 酸素ガス濃度 80~60%で 10^{-1}Scm^{-1} 程度 (正孔濃度 10^{19}cm^{-3} 程度, 移動度 $10^{-1}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度¹⁾) の p 形導電性が得られた。一方, 基板温度 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ で低酸

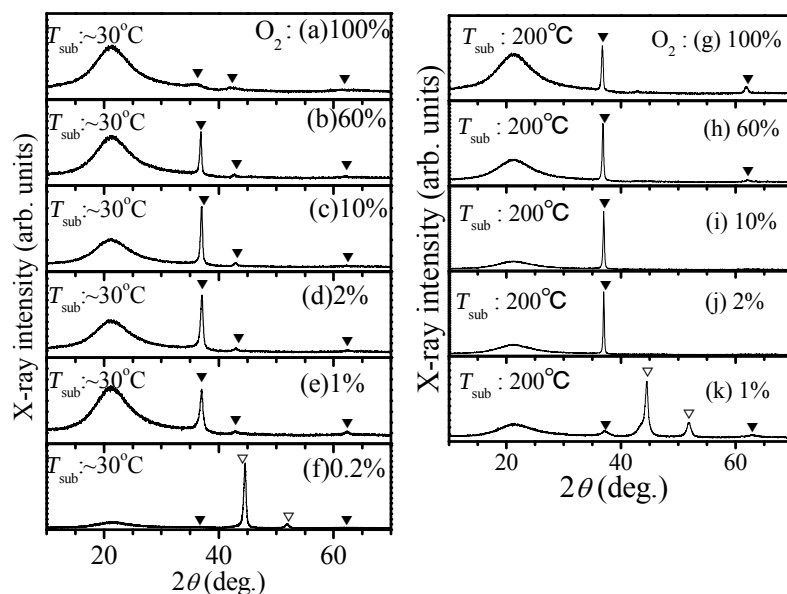


Fig.1 X-ray diffraction patterns of undoped NiO films prepared under Ar-diluted O₂ gas at $\sim 30^{\circ}\text{C}$ and 200°C . Peaks marked by ▼ and ▽ correspond to NiO (PDF#47-1049) and Ni (PDF#45-1027).

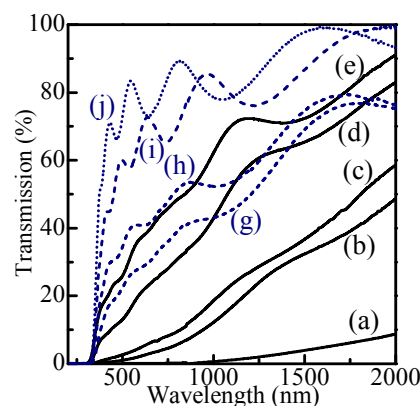


Fig. 2 Transmittance spectra of the undoped NiO films shown in (a)~(e) and (g)~(j) of Fig. 1. Those of the (f) and (k) films are not shown here because of low transmittance, which could be due to coexistence of Ni phase.

素ガス濃度での薄膜及び基板温度 200℃での薄膜は、ホットプローブ法による測定結果では p 形であったものの、低導電性($\leq 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$)であった。この事実は結晶性向上によるアクセプタ的眞性欠陥 (格子間酸素や Ni 空孔)濃度の減少を示唆しているかもしれない。なお, Ni 金属 XRD ピークが出現した低透過性薄膜は金属的導電性を示した。

3-2. Ag 添加 NiO 薄膜

無添加 NiO 薄膜で結晶性及び透過性が良好であった酸素ガス濃度 2%および 10%のそれぞれ条件において, 基板温度 $\sim 30^\circ\text{C}$ および 200°C で Ag 添加 NiO 薄膜を作製した。前節 2 で前述したように, 薄膜堆積中の Ni および Ag の交互堆積時間比は同一であるにもかかわらず, 基板温度の上昇により薄膜の Ag 組成値は 2~3%程度から 9~13%程度にやや増加する傾向が観られた。これら薄膜の典型的な XRD パターンを Fig. 3 に示す。同一のスパッタ条件で作製した無添加 NiO 薄膜の場合と比較して, NiO の XRD ピークの強度が低下する傾向が観られる。また, Fig. 3 (d) の高濃度 Ag 添加薄膜では NiO に加えて Ag 及び Ag_2O の XRD ピークも現れている。

これら Ag 関連異相の XRD ピークが観られなかった Ag 添加薄膜の透過率スペクトルを, Fig. 4 に示す。なお, Ag 関連異相の XRD ピークが混在していた薄膜は金属光沢で極めて低い透過率であった。透過率スペクトルの立ち上がりは, NiO の基礎吸収端 $310\text{nm}\sim 340\text{nm}$ ($3.6\text{eV}\sim 4.0\text{eV}$)¹⁾に対応していることは, XRD パターンにおいて NiO のみのピークが観測されたことに矛盾しない。また, 現段階では, 無添加 NiO 薄膜の場合のように立上りの急峻性や長波長側の透明度が NiO の XRD ピーク強度に対応して変化するようには見えないことから, 透過特性においては結晶性だけでなく Ag 添加効果も関与していることが示唆される。今後において Ag 添加濃度依存性を調べる必要があると思われる。

電気的特性においては, 無添加 NiO 薄膜と比較して Ag 添加による p 形導電性の向上が観られ, 基板温度 $\sim 30^\circ\text{C}$ の薄膜において 10^{-1}Scm^{-1} 程度 (正孔濃度 $10^{17}\sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 程度, 移動度 $10^{-2}\sim 10 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 程度)であった。この事実は Ag のアクセプタ的振る舞いの可能性または Ag 添加によるアクセプタ的眞性欠陥 (Ni 空孔や格子間酸素) の増加の可能性を示唆しているようにみなせる。なお, Ag 及び Ag_2O の XRD ピークが出現した低透過性薄膜は金属的導電性を示した。

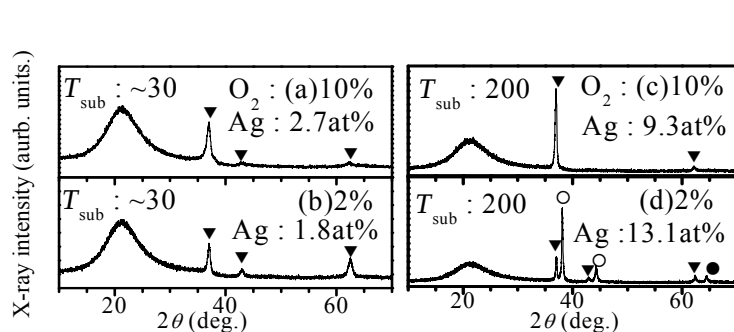


Fig. 3 XRD patterns of Ag-doped NiO films under Ar diluted O_2 gas at $\sim 30^\circ\text{C}$ and 200°C . Peaks marked by ▼, ○ and ● correspond to NiO (PDF#47-1049) and Ni (PDF#45-1027), Ag (PDF#04-0783), and Ag_2O (PDF#41-1104).

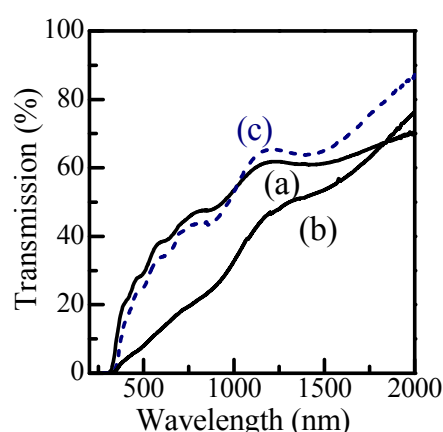


Fig. 4 Transmittance spectra of the Ag-doped NiO films shown in (a)~(c) of Fig. 3. That of the (d) film is not shown here because of low transmittance, which could be due to coexistence of Ag phase.

4. 結論

Ni と Ag の 2 組の対向ターゲット対を有するスパッタ装置において, Ar 希釈酸素ガスを反応性ガスとして用いて, 石英ガラス基板上で無添加 NiO 薄膜および Ag 添加 NiO 薄膜を作

製した。

無添加 NiO 薄膜において、高酸素ガス濃度かつ低基板温度条件で作製した場合は、p 形の高導電性を示すものの、XRD パターンでは NiO ピークがブロードで弱く、透過率スペクトルでは立ち上がりが緩やかで低透過性であった。一方、低酸素ガス濃度かつ高基板温度条件で作製した場合は、p 形の低導電性を示すものの、XRD パターンでは NiO ピークが鋭くて強く、透過率スペクトルでは立ち上がりが鋭くて高透過性であった。これらの事実は、結晶性と透過性が密接に関係していることを示すと共に、結晶性が向上した場合のアクセプタ的真性欠陥 (Ni 空孔や格子間酸素) 濃度の減少を示唆している。

Ag 添加 NiO 薄膜において、無添加 NiO 薄膜と比較して Ag 添加による p 形導電性の向上が観られた。この事実は Ag のアクセプタ的振る舞いの可能性または Ag 添加によるアクセプタ的真性欠陥 (Ni 空孔や格子間酸素) の増加の可能性を示唆しているようにみなせる。また、透過特性においては結晶性だけでなく Ag 添加効果も関連している可能性がある。今後、種々の Ag 添加濃度の薄膜を作製し、諸特性の Ag 添加濃度依存性を調べる必要があると思われる。

謝辞

本研究の一部は、NEDO革新的太陽光発電技術研究開発の支援を受けている。

参考文献

- 1) H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada: Thin Solid Films **236** (1993) 27.
- 2) Hiroshi Kawazoe, Masahiro Yasukawa, Hiroyuki Hyodo, Masaaki Kurita, Hiroshi Yanagi and Hideo Hosono: Nature **389** (1997) 939.
- 3) 榊間博, 山本貢一, 辰巳渡, 山添誠司, 和田隆博: 2012 年秋季応物学術講演会 14a-H7-5.

Ce 添加 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ の発光特性

Emission characteristics of Ce-doped $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

長岡技術科学大学 電気系

高橋健伍、田中久仁彦、打木久雄

Kengo Takahashi, Kunihiko Tanaka, Hisao Uchiki

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

Abstract Emission properties of Ce-doped $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (CSS:Ce) synthesized by three methods, Emulsion-Evaporation method (EE), Polymerized Complex method (PC) and Solid State Reaction method (SSR), were studied. CSS:Ce synthesized by PC had the strongest PL intensity and the highest quantum efficiency. However, PL intensity was thermally quenched under 50% at 160°C. It indicated that excited state absorption would occur in the CSS:Ce

1. はじめに

$\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (CSS) はガーネットタイプの構造を持つ、バンドギャップ 7.1~7.3 eV¹⁾ の結晶であり、Ce を添加した CSS (CSS:Ce) は白色 LED の緑色域蛍光体材料として期待されている。CSS:Ce の特徴は母体のバンドギャップに比べ、 Ce^{3+} の励起エネルギーはその 2 分の一以下とエネルギーに差が有る点である²⁾。

我々の研究室では、これまで青緑波長域の固体波長可変レーザー材料として $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ を研究してきたが、励起状態吸収 (ESA) のために光増幅が難しいことがわかっている。CSS:Ce の母体のバンドギャップと励起エネルギーの差が大きく ESA を抑制する可能性があるため、レーザー応用が期待されている。CSS:Ce はこれまで LED 応用のための評価の報告はあるが、レーザー応用に向けた強励起特性の報告はない。また、Emulsion -Evaporation 法 (EE 法) や錯体重合法 (PC 法) などの異なる方法で作製した試料の発光特性の比較に関する報告もない。

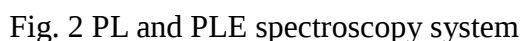
今回は強励起時における ESA の有無の調査に向けて、Ce を 1% 添加した CSS:Ce を EE 法、PC 法、固相成長法 (SSR 法) で作製し、X 線回折測定、PL、PLE スペクトルの観測、時間分解分光、量子効率測定を行い、それぞれを評価した。また、これらの結果を既報論文と比較した。

2. 実験方法

原料となる試薬を $[\text{Ca}]:[\text{Sc}]:[\text{Si}]:[\text{Ce}]=2.97:2:3:0.03$ のモル比で混合し、Ce を 1%mol 添加した CSS:Ce を、EE 法、PC 法、SSR 法で作製した。それぞれの作製法のフローチャートを Fig. 1 に示す。EE 法では既報論文³⁾を参考にし、同じ様に作製した。PC 法では $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と Sc_2O_3 を HNO_3 で溶解した $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ を出発原料とした。この原料を純水に全て溶解させた後、金属比 5 倍の mol 濃度のクエン酸を加えて 80°C (12h) で攪拌しキレート化させた。その後 Si 源及び重合剤として TEOS を Ethanol に溶かしたものを加え 90°C で重合を進め、透明なゲルを得た。このゲルを

X線回折測定ではCu-K α 線をX線源として測定を行った。PL、PLEスペクトル観測では500WのXeランプ（ウシオ電機）を励起光源として使用した。励起光を分光器（SG100、光研工業）で分光して試料に照射した。試料の発光は、分光器（RM-23II、ナルミ商会）で分光したのちに光電子倍增管（R2949、浜松ホトニクス）で検出された。この系をFig. 2に示す。量子効率測定では時間分解分光、熱消光測定ではOSRAM）を使用した。試料からの光は分光器（SG100、光研工業）で分光したのちに光電子増倍管（1P28、浜松ホトニクス）で検出された。

X 線回折測定の結果を Fig. 4 に示す。EE 法、PC 法では ICCD のデータ (pdf No. 01-072-1969) と同じピークを持ち、異相なく CSS が作製できたことがわかる。しかし、SSR 法では CSS の他に SiO_2 と Sc_2O_3 のピークがある事が確認でき、まだ原料が反応しきれていないことがわかる。既報論文と比較すると、EE 法と PC 法では SSR 法よりも低温で合成が可能である点³⁾、SRR 法では 1400 °C 以下では還元剤と共に焼結しないと完全に反応しない点²⁾が一致している。



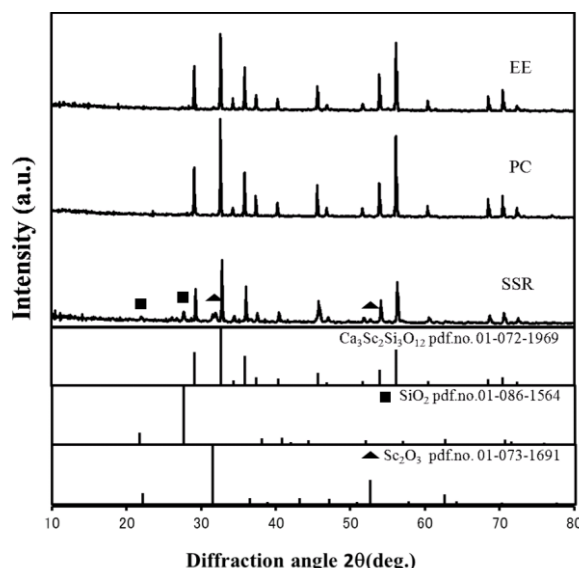


Fig. 4 XRD patterns of CSS:Ce

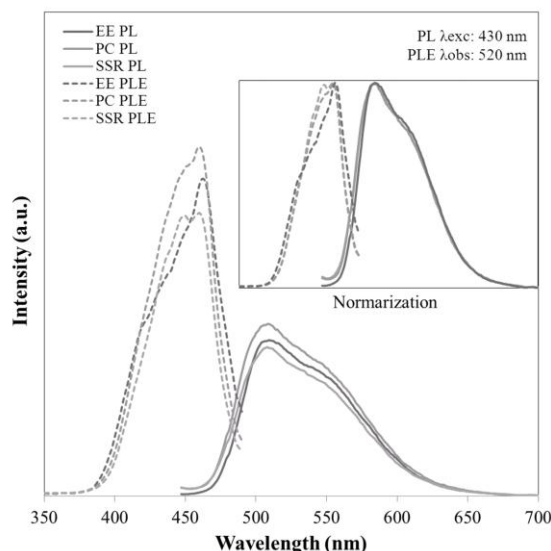


Fig. 5 PL and PLE spectra of CSS:Ce

PL、PLE スペクトル観測の結果を Fig. 5 に示す。どの作製法でも 505 nm 付近にピークを持ち 550 nm に肩を持つ PL スペクトルとなった。これは Ce^{3+} の 4f 軌道はスピン軌道相互作用によって $F_{5/2}$ と $F_{7/2}$ に分裂する事から、 $5d \rightarrow 4F_{5/2}$ と $5d \rightarrow 4F_{7/2}$ の二つのピークが重なっているためである。PLE スペクトルは感度補正を行っていないデータではあるが、PC 法と SSR 法で作製した試料では Ce^{3+} の吸収である 450nm 付近にピークがある事がわかる。しかし、EE 法で作製した試料では PLE スペクトルの形が他と異なった。これは、PL と PLE スペクトルの両方において 450nm 付近で強度が低下していることから、非発光過程の吸収であると予測される。EE 法では作製工程で多くの添加物を用いているため、これが影響している可能性がある。この損失の影響もあるが、今回の測定では PC 法で作製した試料が最も強く発光した。

量子効率測定の結果を Table 1 に示す。PL 強度と同様に PC 法で作製した試料が最も高い 59.3% の効率となった。これは PC 法の方が SSR 法による試料よりも結晶性が良いからであると考えられる。EE 法の効率が悪い原因は PLE スペクトルに見られた吸収による損失のためであると考えられる。しかし、既報論文の値 45%⁴⁾ と比較すると全ての試料で高い量子効率を得られた。PL の時間分解分光の結果を Fig. 6 に示す。発光寿命は PC 法と EE 法の試料では報告がなかったが、指数関数でフィッティングができ、それぞれバラツキはあるが似たものとなった。既報論文では $\tau = 67.8 \text{ ns}^{2)}$ と $\tau = 76.7 \text{ ns}^{4)}$ という報告があり、今回の測定で得られた発光寿命は妥当であることがわかる。また、EE 法では PLE スペクトルに他とは異なる結果が得られたが、発光寿命はほとんど変わらないため、発光過程に大きな影響がないことがわかる。

熱消光測定の結果を Fig. 7 に示す。全ての試料において 160℃ まで昇温すると、PL 強度が 50% 以上低下した。これは SSR 法で作製した試料の結果ではあるが、既報論文の値である 150℃ において 90% 以上の発光²⁾ という結果と大きく異なる物に

Table 1 Quantum efficiency

Methods	EE	PC	SSR
Q.E. (%)	50.4	59.3	57.4

なった。今回の結果は SSR 法の試料も同様に大きな熱消光を示すため、全ての作製法で共通である原材料や焼結の方法に原因がある可能性があるが、現在まだ原因はわからない。熱消光が大きいと励起準位と近い位置に、熱によって遷移する準位が存在すると予測されるため、ESA も大きくなると予想される。

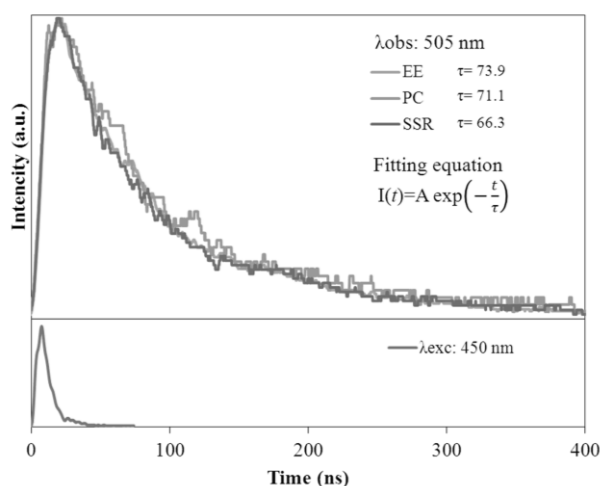


Fig. 6 PL life time of CSS:Ce

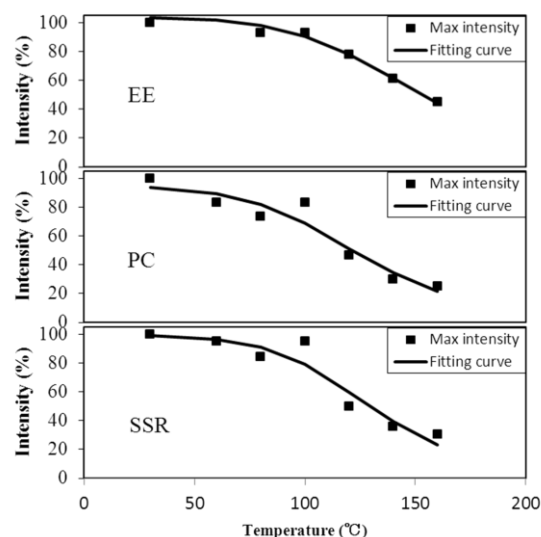


Fig. 7 Thermal quench of CSS:Ce

4. 結論

強励起測定に向けて EE 法、PC 法、SSR 法のそれぞれで CSS:Ce を作製し、PL、PLE スペクトル、発光寿命、量子効率、熱消光を測定して比較した。EE 法では PL、PLE スペクトルに吸収による損失が見られ、量子効率も低い値だった。SSR 法では X 線回折測定から未反応の原料が見られ、発光も PC 法に比べ低かった。PC 法では異相のない結晶が得られ、PL 強度や量子効率も最も高く、3 つの作製法で比較すると最も良い作製法であることがわかった。しかし、全ての作製法で 160°C まで昇温すると熱消光が 50% 以上起こるため、励起準位とその上の位置にある準位の差が小さく、ESA の影響が大きくなると予想される。

謝辞

量子効率の測定にご協力いただいた長岡技術科学大学小松高行教授、本間剛助教に深く感謝をいたします。

参考文献

- 1) K. V. Ivanovskikh *et al.*, J. Lumin. **130**, 893-901 (2010)
- 2) Y. Shimomura *et al.*, J. Electrochem. Soc. **154**, J35-J38 (2007)
- 3) N. Enomoto *et al.*, J. Ceram. Soc. Japan **118**, 1067-1070 (2010)
- 4) Y. Wu *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. **96**, 234-240 (2013)

光第二高調波発生法による Tl 系化合物の構造相転移の評価

Evaluation of phase transition of Tl compounds by the optical second harmonic generation

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, 橋本拳暁¹, 荒木祥人¹, 沈用球², 三村功次郎²,

脇田和樹¹, Nazim Mamedov³

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

M. Hagiwara¹, T. Hashimoto¹, Y. Araki¹, Y. Shim², K. Mimura²,

K. Wakita¹, N. Mamedov³

Abstract Polarization properties of second harmonic generation (SHG) signals on layered TlInS₂ and TlGaSe₂ have been examined in commensurate phase. The results TlInS₂ agree well with calculated data of space group symmetry C_2^3 , while those of TlGaSe₂ do not match the calculated ones.

1. はじめに

三元 Tl 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⁾、熱電特性²⁾などを示す。また、温度が低下するにつれてノーマル相、インコメンシュレート相、コメンシュレート相へと構造相転移を示す物質であり^{3, 4)}、物理的にも興味ある材料であるがデバイスへの応用も期待されている。

光第二高調波発生(SHG)は中心対称性をもたない材料において発生することから、SHG 法は中心対称性のある構造からない構造への構造変化、相転移を評価するのに有効な手法の一つである。TlMeX₂ は、ノーマル相では中心対称性をもつが、コメンシュレート相では中心対称性をもたない。このため TlMeX₂ ではコメンシュレート相で SHG が起こる。

Fig. 1 に TlInS₂ の温度変化による構造の変化を示す。TlInS₂ はコメンシュレート相では空間群 C_2^3 で、非中心対称性であるため、SHG が起こる。空間群 C_2^3 において、基本波に誘起される SHG の非線形分極を行列式で表すと Eq. 1 となる⁴⁾。

$$\begin{pmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{34} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (\text{Eq. 1})$$

これまでの我々の研究から、層状結晶である TlInS₂、TlGaSe₂ において SHG 強度が相転移温度に対応していることを確認した⁵⁾。また TlInS₂ においては SHG の偏光特性が報告されている⁶⁾。

本研究では TlInS_2 だけでなく、 TlGaSe_2 についても SHG の偏光特性の測定を行い、構造相転移について考察を行う。

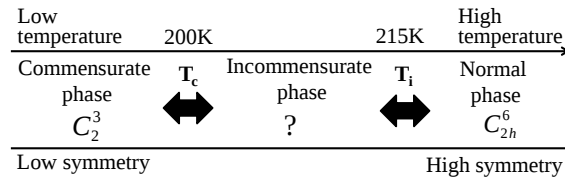


Fig. 1 Schematical picture of structural phase transition in TlInS_2 .

2. 実験方法

Fig. 2 に実験系の概略図を示す。SHG 測定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 TlInS_2 、 TlGaSe_2 バルク単結晶を用いた。各試料はクライオスタットに取り付け、励起光源として Ti : Sapphire レーザー(波長 850nm、パルス幅 100fs)のレーザー光を試料表面に照射し、反射光を CCD によって検出した。検光子を各軸に固定し、偏光子を回転させて偏光特性を測定した。測定温度の範囲は 77K-180K である。

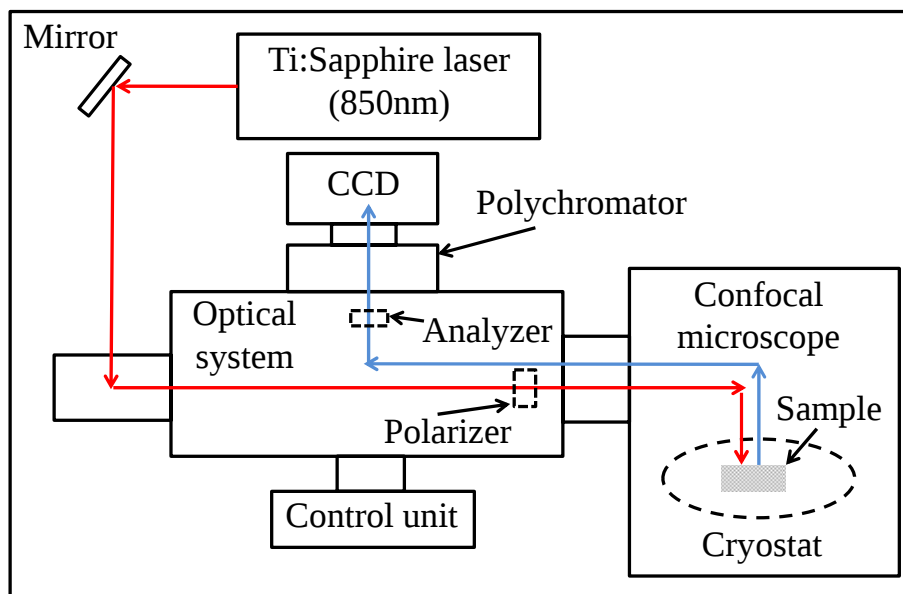


Fig. 2 Experimental set up.

3. 結果および考察

3.1 TlInS_2 の偏光特性

TlInS_2 の偏光特性を 80K-180K の範囲で測定した。Fig. 3 に a 軸における空間群 C_2^3 の計算による波形及び、SHG の偏光特性の結果を示す。基本波偏光が 70° 、 260° のときに第二高調波(SH)光が最も強く観測された。また、 170° 、 350° で SH 光が強く観測された。テンソルにより計算した波形と同様の結果を得ることができた。

Fig. 4 に b 軸における空間群 C_2^3 の計算による波形及び、SHG の偏光特性の結果を示す。基本波偏光が 90° 、 280° のときに SH 光が最も強く観測された。そのためテンソルから算出した $d_{21} > d_{22}$ の条件の場合に近いグラフとなった。しかし、基本波偏光が 0° 、 180° の付近でも SH 光を検出している。この部分における SH 光の増加は $d_{21} < d_{22}$ の場合における基本波偏光が 0° 、 180° のときの成分と考えられる。しかし本来なら TlInS_2 は単結晶であるため、このような結果にはならないはずである。このことから、測定に用いた試料が一部分だけ多結晶化している可能性が考えられる。

TlInS_2 の偏光特性の結果より、コメンシュレート相における空間群が C_2^3 であることが確認できたが、試料が多結晶化している可能性があることがわかった。

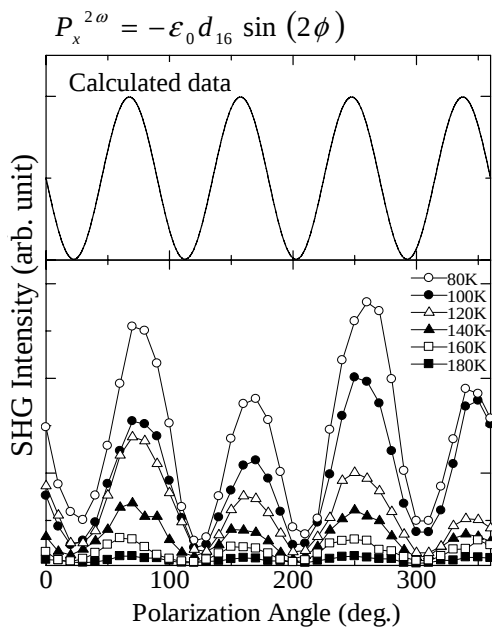


Fig. 3 Polarization properties of SHG signals detected along a-axis in TlInS_2 .

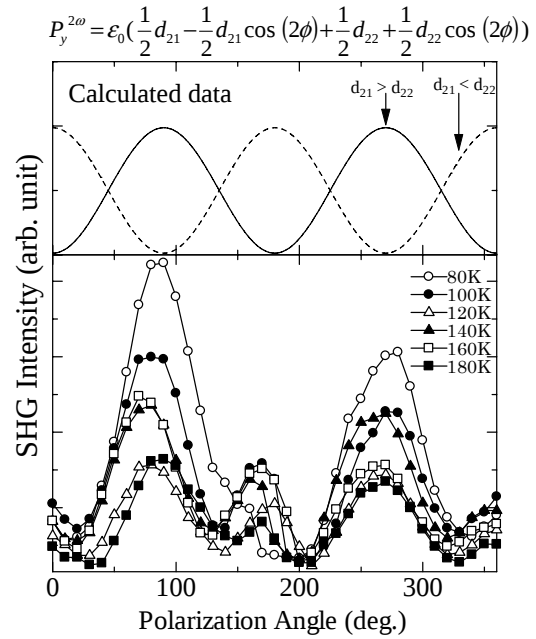


Fig. 4 Polarization properties of SHG signals detected along b-axis in TlInS_2 .

3.2 TlGaSe_2 の偏光特性

TlGaSe_2 の偏光特性をコメンシュレート相である 77K で測定した。 TlGaSe_2 のコメンシュレート相からインコメンシュレート相への相転移温度は 107K、インコメンシュレート相からノーマル相への相転移温度は 120K と報告されている⁷⁾。

Fig. 5 に検光子を a 軸、または b 軸に固定し、偏光子を回転させた場合の結果を、Fig. 6 に検光子を b 軸、または a 軸に固定し、偏光子を回転させた場合の結果を示す。 TlGaSe_2 のコメンシュレート相における空間群は TlInS_2 と同じく C_2^3 であることが報告されているが⁸⁾、今回の測定では理論通りの波形とならなかった。このことから TlGaSe_2 の空間群がこれまでに報告されているものと異なっている可能性があり、今後更なる検討が必要である。

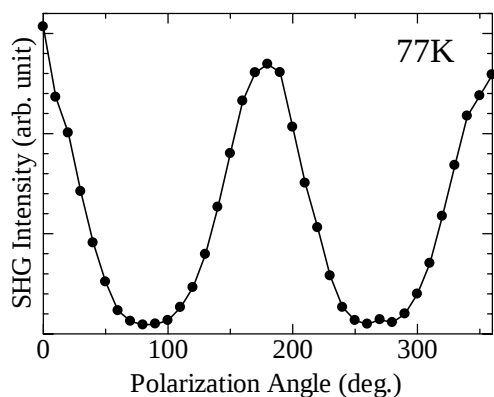


Fig. 5 Polarization properties of SHG signals detected along a- or b-axis in TlGaSe₂.

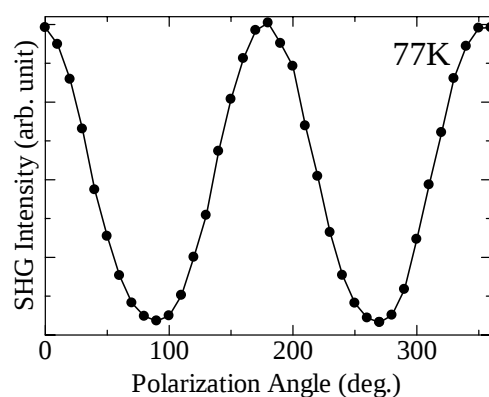


Fig. 6 Polarization properties of SHG signals detected along b- or a-axis in TlGaSe₂.

4. 結論

三元 Tl 系化合物の SHG の偏光特性について測定し、構造相転移について考察を行った。TlInS₂ においては、テンソルから求めた計算波形と実験結果の比較から、コメンシュレート相における空間群が C_2^3 であることが確認できた。しかし、測定に用いた結晶が多結晶化している可能性がある。TlGaSe₂ においては、コメンシュレート相における空間群は TlInS₂ 同様に C_2^3 であるとの報告があるが、理論通りの波形とならなかったため、検討が必要である。

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. 23560371)及び、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. Halias *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) Y. Araki *et al.*, Phys. State Solidi C, **10**, 1136 (2013)
- 6) R. Yamabi and H. Uchiki, *Accomplishment Report of Professional Group of Ternary and Multinary Compounds* [in Japanese], 50 (2001).
- 7) B. Gürbulak and S. Duman, Phys. Scr. **77**, 025702 (2008).
- 8) McMorro *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **2** 3699 (1990).

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ のターゲット作製および PLD 法による薄膜成長

Target fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and thin film growth by the PLD method

千葉工業大学¹, 大阪府立大学²

渡辺裕介¹, 脇田和樹¹, 沈用球²

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

Yusuke Watanabe¹, Kazuki Wakita¹, Yong-Gu Shim²

Abstract Bulk polycrystal of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) as a target of PLD method and thin film growth by the PLD method using the target has been investigated. The CZTS polycrystals were fabricated by solvothermal method and solid phase method. X-ray diffraction (XRD) confirm that the crystals show CZTS with kesterite structure. The CZTS films were grown using the polycrystal as a target. The films also show the XRD pattern of CZTS with kesterite structure.

1.はじめに

現在, 再生可能エネルギーとして太陽電池が注目を集め, 日々多くの研究が行われている. そのようななか次世代太陽電池材料として, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)が注目されている. CZTS はその構成元素が希少元素や有毒元素を含まないため, 環境負荷が小さいという特徴を有している. また, エネルギー変換に対してもバンドギャップが約 1.5 eV, 光吸収係数が約 10^4 cm^{-1} という薄膜太陽電池光吸収層として極めて有望なポテンシャルを持っている. 本研究では, CZTS ターゲットの作製およびこれを利用した PLD(Pulse laser deposition)法による薄膜成長についての研究を行ったので報告する.

2.実験方法

2.1 CZTS ターゲットの作製

CZTS ターゲットの作製では, 固相法とソルボサーマル法の 2 つの方法を用いて行い, より良い作製条件について研究した.

固相法では純度 5N の Cu(粉末), Zn(粉末), Sn(粒状), S(粒状)を用いて CZTS の作製を行った. 主な作製工程は次のようになっている. 結晶構造の評価のため X 線回折を行った.

1. 各材料を量り取り, 乳鉢を用いて約 2 時間かけて混合させる.
2. プレス機を用いて円柱状にプレスする. またこのときの圧力は 2 t/cm^2 とする.
3. 石英管に真空封入する. またこのときの真空度は約 $2 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ とする.
4. 電気炉を用いて 980°C , 48 h の条件で固相反応を行う.

ソルボサーマル法では Table 1 に示すような材料を用いて実験を行った. 材料の組み合わせによって 3 種類の実験を行った. 主な作製工程は次のようになっている. 結

晶構造の評価のため X 線回折を行った。

1. 各材料を量り取り，拡散および超音波分散により混合する。
2. オートクレーブに入れ，各条件で加熱処理を行う。
3. 遠心分離機を用いて沈殿物を取り出す。
4. 取り出した沈殿物を空気乾燥させる。

Table 1 Solvothermal method condition.

Experiment	1	2	3
Cu :Molar ratio	CuCl ₂ : 8mmol	CuCl ₂ : 2mmol	Cu : 2mmol
Zn :Molar ratio	Zn(CH ₃ COO) ₂ : 6mmol	ZnCl ₂ : 1mmol	Zn : 1mmol
Sn :Molar ratio	SnCl ₄ : 5mmol	SnCl ₄ : 1mmol	Sn : 1mmol
S :Molar ratio	S : 50mmol	CH ₄ N ₂ S : 5mmol	S : 5mmol
Solvent :quantity	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ : 30ml	C ₂ H ₄ (OH) ₂ : 40ml	C ₂ H ₄ (OH) ₂ : 40ml
Autoclave condition	10MPa, 180°C, 15h	10MPa, 230°C, 24h	10MPa, 250°C, 24h

2.2 PLD 法による薄膜成長

PLD 法を用いてガラス基板上への薄膜成長を行った。ターゲットとなる CZTS 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 レーザーを使用した。レーザービームは真空チャンバー外にある石英レンズを用いて集光した。ターゲットには実験 2.1 で作製したものを使用した。ターゲットは機械的研磨を施したのちアセトンを用いて超音波洗浄した。基板とターゲットの距離は 3.5 cm である。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，基板温度は 500 °C に設定して薄膜を作製した。結晶構造の評価のために X 線回折を行った。また，薄膜の表面および断面評価のため FE-SEM による観察を行った。

3.結果および考察

Fig. 1 に固相法で作製した CZTS ターゲットの X 線回折結果を示す。固相法により Fig. 1 のような CZTS のケステライト構造によるピークをもったターゲットの作製が確認できた。次に Fig. 2 にソルボサーマル法で作製した CZTS 粉末の X 線回折結果を示す。ソルボサーマル法では実験 1, 2 の方法で作製したものが CZTS のケステライト構造によるピークを示した。Fig. 2 では固相法の回折結果よりも各ピークの半値幅が広がっているが，これはソルボサーマル法により微粒子な結晶が作製されたためだと考えられる。現にこののち，ターゲット状に焼結させる作業を行ったところ，半値幅を固相法のように狭めることができた。本研究では今後，溶液混合の容易さ，遠心分離の簡単さから実験 1 の方法をソルボサーマル法の作製方法として実験を進め

ていくことにした。

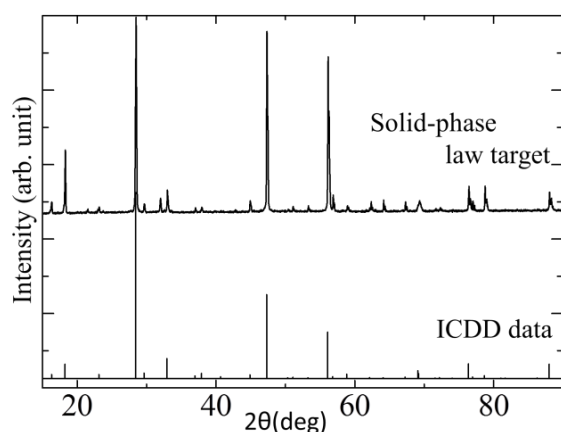


Fig. 1. XRD patterns of solid phase method target.

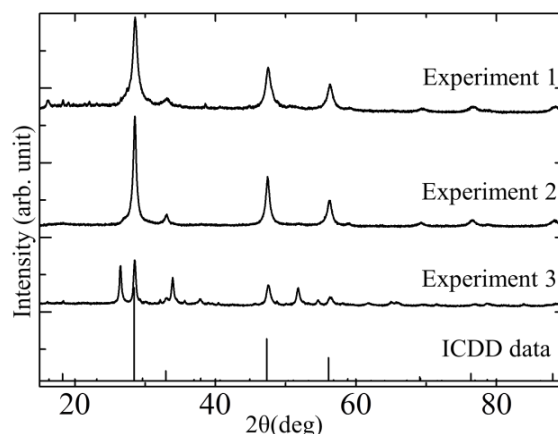


Fig. 2. XRD patterns of solvothermal method target.

Figs. 3~6 に実験 2.2 で作製した CZTS 薄膜の断面図および表面図を示す．今回は成膜条件についての研究は行っていないため，最も鮮明な画像を選別して記載した．図からわかるように両ターゲット共に PLD 法でガラス基板上に製膜できることが確認できた．図では同じ条件での製膜では，若干ソルボサーマル法のほうが堆積できている気がするが，これは固相法のターゲットよりソルボサーマル法のターゲットの方が構造的に脆く，そのぶん気化しやすかったからだと考えられる．

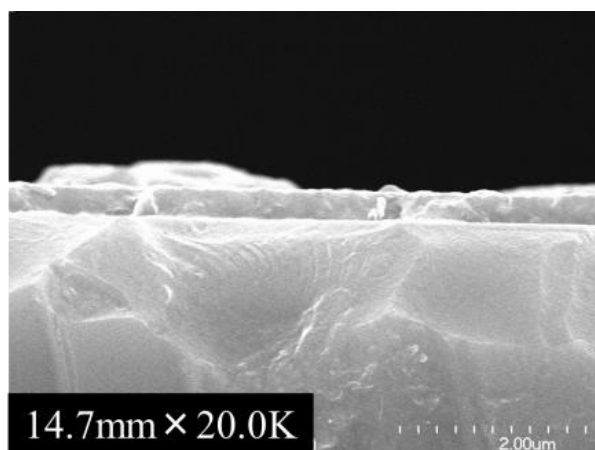


Fig. 3. SEM image (cross section) of thin film deposited by solid phase method.

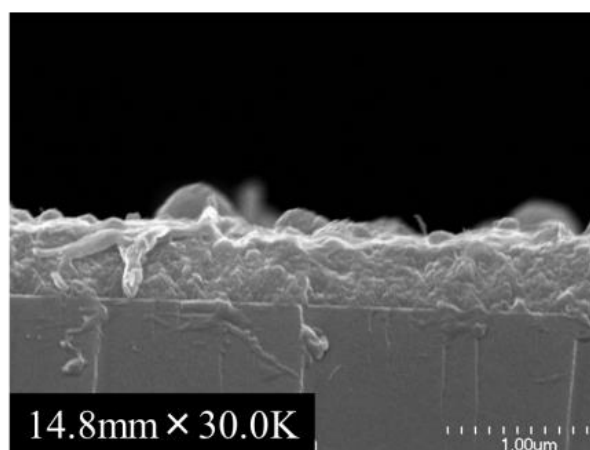


Fig. 4. SEM image (cross section) of thin film deposited by solvothermal method.

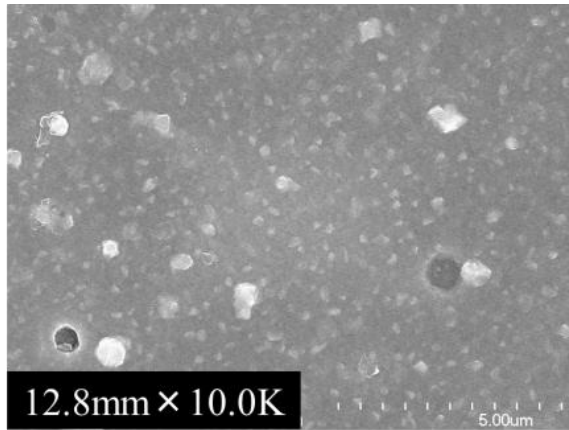


Fig. 5. Surface SEM image of solid phase method film.

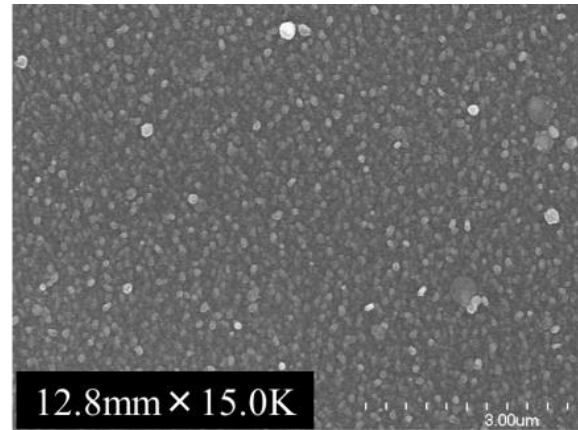


Fig. 6. Surface SEM image of solvothermal method film.

Fig. 7 に実験 2.2 で作製した CZTS 薄膜の X 線回折結果を示す. Fig. 7 のように両ターゲットを使用した薄膜が CZTS のケステライト構造によるピークをもっていることが確認できた.

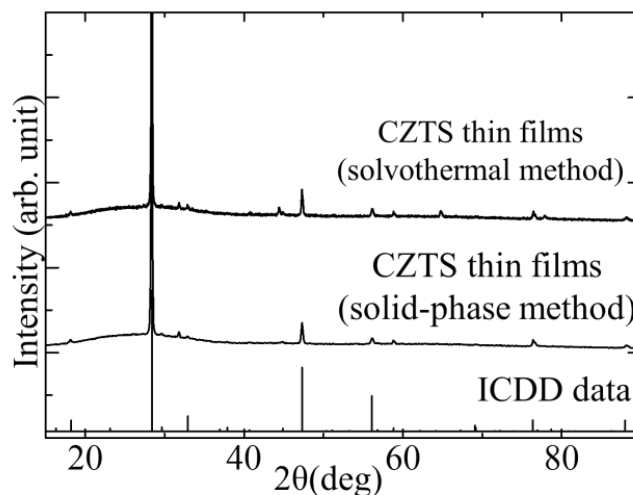


Fig. 7. XRD patterns of CZTS films.

4.結論

CZTS ターゲットの作製において, 本実験に使用した固相法, ソルボサーマル法で CZTS が作製できることを X 線回折により確認した. PLD 薄膜成長においても本実験で作製した CZTS ターゲットを使用することにより CZTS 薄膜が作製できることを X 線回折により確認した. このように固相法, ソルボサーマル法共に PLD 法による薄膜成長までたどり着くことができた. しかし, これからの実験を進めていくうえで, ターゲットをどちらかの作製方法に絞る必要がある. そのため両ターゲットの組成分析を行い, どちらのターゲットの方がより理想的な組成比になっているのか調べることで, 両作製方法に優劣をつけたいと考えている.

攪拌機と磁気スターラーを用いた CuInS_2 多孔質結晶の合成
Synthesis of porous CuInS_2 crystals using a stirrer and a magnetic stirrer

都城高専

田中翔, 赤木洋二

Sho Tanaka, Yoji Akaki

Miyakonojo Coll, Tech.

Abstract A rapid and convenient using stirrer has been reported to synthesize CuInS_2 crystals of porous structure. CuInS_2 crystals of porous structure was synthesized at 185°C for 1 hour in airtight state after that dissolved in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and Thiourea as a starting reagents into ethylene glycol. We investigated comparison of synthesis by non airtight container and synthesis by an airtight container.

1. はじめに

I-III-VI₂ 族カルコパイライト型化合物半導体である CuInS_2 材料は、その物性から薄膜太陽電池の吸収層以外での応用がなかった。しかし、Shen ら¹⁾によって攪拌機を用いた CuInS_2 多孔質結晶の合成法が報告され、多孔質結晶の形態が加わったことにより、新たな分野への応用の可能性が示唆された。本研究室では出発原料をストイキオメトリになるように秤量して攪拌機を用いて CuInS_2 多孔質結晶を合成した場合、組成比が **S-poor** になる傾向を確認した。この原因が、実験に用いた攪拌機の仕様上、合成時に試料の投入されたフラスコを完全密閉状態にすることができず、気化したためと考えた。そこで本研究では、S の気化を防ぐため、攪拌するための装置に磁気スターラーを用いることで、試料を投入したフラスコを完全密閉状態にした。そして、非密閉容器の合成と密閉容器の合成を比較し、密閉容器による合成が CuInS_2 多孔質結晶にどのような影響を与えるか調査した。

2. 実験方法

CuInS_2 多孔質結晶の原料である塩化銅Ⅱ水和物($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、塩化インジウムⅣ水和物($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、チオ尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)を、Cu、In、S の組成比がストイキオメトリとなるように秤量した。それらの原料とエチレングリコールを四口フラスコに入れ、密閉容器による合成の場合はさらにテフロン攪拌子を入れ、全ての口をゴム栓で塞いだ。非密閉容器による合成の場合は先端に攪拌子の付いた攪拌軸をフラスコ上部の口より通し、それ以外の口をゴム栓で全て塞いだ。このフラスコは温度制御のため用いるオイルバスの中に浸した。攪拌機の回転速度を 600 rpm、溶解温度を 50°C で 4 時間攪拌し、十分溶解させた後、高温で 1 時間攪拌し合成を行った。その後、ろ過と洗浄を繰り返した後、遠心分離機にかけ、粉末を分離した後、真空乾燥を行った。各評価方法は結晶構造を X 線回折 (XRD) 装置、組成比を蛍光 X 線分析 (XRF) 装置、比表面積を BET 法を用いた比表面積測定装置、結晶形態を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて評価を行った。

3. 結果および考察

図 1 に CuInS_2 結晶の XRD パターンを示す。密閉容器により合成した CuInS_2 多孔質結晶は非密閉容器により合成した CuInS_2 多孔質結晶に比べ、X 線回折装置による測定で(112)回折ピークが増加する傾向が見られた。これから、結晶の量が増えたことがわかる。図 2 に BET 法を用いて測定した比表面積の結果を示す。密閉容器により合成した CuInS_2 多孔質結晶の比表面積は非密閉容器と比べ約 1.5 倍になり、最大で $20\text{m}^2/\text{g}$ となった。図 3 に CuInS_2 粉末の組成比を示す。非密閉容器を用いて合成した場合は S-poor であったが密閉容器を用いた場合では硫黄はほぼ 50%となった。これから、目的の通り S の気化を防ぐことができた。しかし、Cu と In の組成比は変化がなかった。

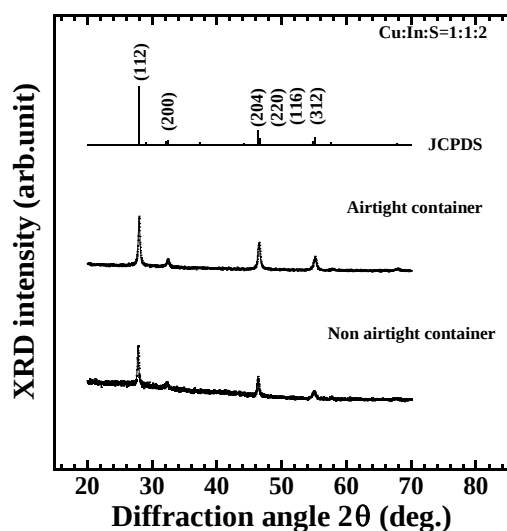


Fig. 1 XRD patterns of CuInS_2 powder synthesized from non airtight container and an airtight container

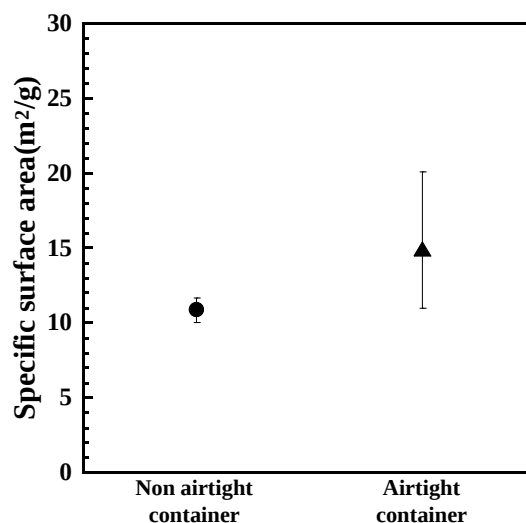


Fig. 2 Specific surface area of non airtight container and airtight container

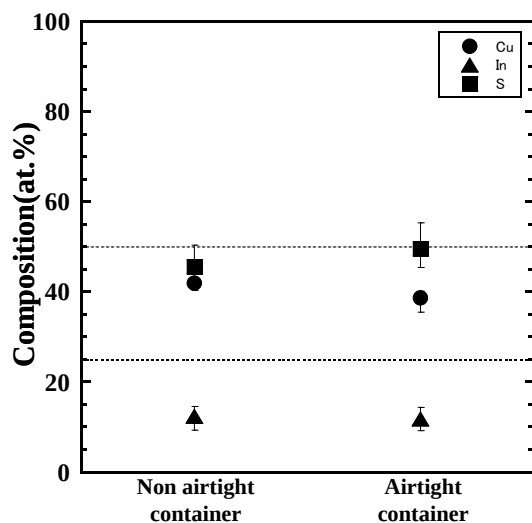
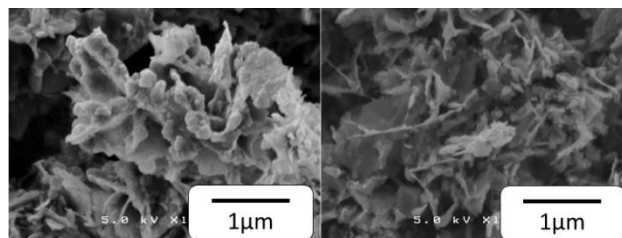


Fig. 3 Composition of non airtight container and airtight container



(a) Non airtight container (b) Airtight container

Fig. 4 SEM photographs of non airtight container and an airtight container

図 4 に CuInS_2 粉末の SEM 像を示す。非密閉容器を用いた場合では薄片状の膜に粒子が纏わりついたような形態となったが、密閉容器を用いた合成では薄片状の膜で構成された形態となった。また、図 4(a)の SEM 像より、粒子によって薄片状の膜の隙間を埋められたことがわかる。これが要因となり図 2 の比表面積に差が生じた。よって密閉容器では薄片状の膜の隙間が設けられており、 CuInS_2 多孔質結晶に特徴的な結晶構造が見られ、比表面積を大きくした。容器の状態を変更したことにより結果に差が生じた要因として、フラスコを完全密閉して合成したことでフラスコ内の圧力と温度が共に増加したことより、各結果に変化をもたらしたと考えられる。実際に溶解温度の上昇に伴い比表面積が大きくなることは文献 2)より報告されている。

4. 結論

密閉容器を用いて合成した場合、非密閉容器を用いた場合に比べ、XRD パターンから高い強度が得られ、比表面積は約 1.5 倍となった。また、密閉容器にすることで、非密閉容器では気化していた S が結晶中に取り込まれた。これらの結果から非密閉容器と比較して、密閉容器を用いて合成の方が良質な CuInS_2 多孔質結晶が得られることがわかった。

参考文献

- 1) G. Shen *et al.*, J. Cryst. Growth, **254**, 75-79, (2003).
- 2)永崎瑞樹, 平成 23 年度多元系機能材料研究会年末講演会, 33, (2011).

CZTS ナノ粒子の合成と評価

○堀茂雄¹, 鈴木俊正², 鈴木吏¹, 野々村修一¹

(1 岐阜大院工、2 ファインセラミックスセンター)

1. 【背景】

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)は $\text{C}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ の内、高価で希少な In, Ga を、安価で豊富な Zn, Sn に置き換えた直接遷移型の半導体であり、約 1.5 eV のバンドギャップと高い光吸収係数を持つことから、安価な太陽電池の光吸収材料として注目されている。また、化合物半導体のナノ粒子が含まれたインクを塗布、焼成して作製する印刷型太陽電池が低コスト化に向けて注目されている。よって、本研究では原料の減圧乾燥や、前駆体の作製等の二段階の処理を必要としないワンポット合成により CZTS ナノ粒子を作製した。また、その特性を評価し、最適な合成条件の探索を行った。

2. 【実験方法】

銅アセチルアセトネート($\text{Cu}(\text{acac})_2$) 0.4 mmol、亜鉛アセチルアセトネート($\text{Zn}(\text{acac})_2$) 0.2 mmol、酢酸スズ($\text{Sn}(\text{OAc})_4$) 0.2 mmol、硫黄粉末(S) 0.8 mmol、オレイルアミン($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$) 15 mmol、ジベンジルエーテル 10 ml を窒素で置換した三口フラスコ内で 100~300°C の各温度で加熱しながら 60 分間攪拌した。各温度まで昇温してからそれぞれ 0, 10, 30, 60 分後に、シリンジによりサンプルを抽出した。得られたサンプルに 2-プロパノールを加え、遠心分離によりナノ粒子を沈殿させた。その後、得られたナノ粒子を XRD 測定、ラマンスペクトル測定、透過型電子顕微鏡(TEM)、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES) 等により評価した。

3. 【結果】

XRD 測定、ラマンスペクトル測定及び TEM 像より、100°C 以下では約 10 nm の CuS ナノ粒子が、200°C 以上では約 20 nm の CZTS ナノ粒子が生成していることが分かった。また、150°C では、0~10 分の間には CuS ナノ粒子が、30 分以降は CZTS ナノ粒子の生成が確認された。200°C 以上の温度について ICP-AES により CZTS ナノ粒子中の、Cu, Zn, Sn の組成の合成時間による変化を求めた結果を図 1 に示す。温度上昇と時間経過により Cu が減少し、Zn, Sn がそれぞれ増加及び僅かに増加することが分かった。以上の結果から、CZTS ナノ粒子は始めに生成した CuS ナノ粒子を元に、Zn, Sn が取り込まれ生成したと考えられる。しかし、温度が 300°C の時は、10~30 分の間に、Cu がおよそ 0.51 まで増加し、Zn が 0.26 程度まで減少した。TEM による観察から、300°C の 30 分以降では 100 nm 程度の大粒子の生成が確認されたため、粒子成長が Cu 増加の原因と考えられる。また、100 nm の大粒子は溶液中で沈殿するため、インクに用いることは困難となる。250°C 以下では粒子成長は見られなかった。CZTS の太陽電池への応用には、Cu が不足し Zn が過剰となる組成が必要となるため、Cu 0.49、Zn 0.28、Sn 0.22 と Zn が過剰となる 250°C、60 分が最適な条件であることが分かった。

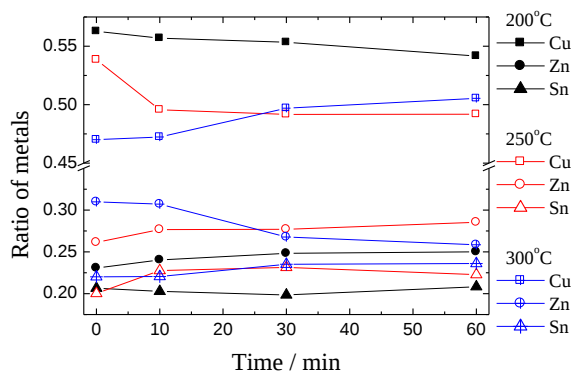


図 1. 各温度で合成した CZTS ナノ粒子の金属組成比の合成時間に対する変化

誘電率スペクトルの温度特性による TlGaS_2 の相転移温度に関する考察

Consideration of phase transitions temperature from
the temperature dependence of dielectric function spectra in TlGaS_2

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

○川端 利幸¹, 沈 用球¹, 脇田 和樹², Nazim Mamedov³

Osaka Pref. Univ.¹, Chiba Inst. Tech.², Azerbaijan Nat. Acad. Sci.³

○Toshiyuki Kawabata¹, YongGu Shim¹, Kazuki Wakita², Nazim Mamedov³

Abstract

The incommensurate material, TlGaS_2 , with layered structure has been studied by spectroscopic ellipsometry in the temperature region between 80 and 400K. From the temperature dependences of the transition energies and dielectric function spectra, it was found that these showed peculiar temperature behavior at 180K and 280K. We suggest that TlGaS_2 indicate the structural phase transitions at these temperatures.

背景

3 元タリウム化合物は、温度の変化に伴い、ノーマル相、インコメンシュレート(IC)相、コメンシュレート相へと構造相転移を起こす物質である¹⁾。IC 相では、空間変調構造に基づく新たな電子準位が形成されることが報告されており²⁾、基礎物性面で興味深い特徴を持つ。また、 TlGaS_2 では光誘起メモリー効果、光誘起変形現象が報告されており^{3,4)}、新奇機能性材料としての可能性を秘めている。しかし、これらの現象の原因については明らかにされておらず、相転移温度に関しても、複数の報告があり⁵⁾、基礎物性評価が重要な課題となっている。特に、電子やフォノンのエネルギー準位の温度特性は、これらの現象を説明する上で、重要な基礎物性特性である。

本研究では TlGaS_2 について、複素誘電率スペクトルの温度依存性を測定することにより、光学遷移および関係する電子準位構造の温度特性について調べ、相転移温度に関する新たな知見を得ることを目的とした。その結果、構造相転移の影響と考えられる誘電率スペクトルやバンド間光学遷移

の特異な温度特性を見出した。

実験方法

測定試料には層状 TlGaS_2 のバルク単結晶を用いた。また、誘電率スペクトルの測定には、温度可変の分光エリプソメーターを用いた。

測定面に(001)面、(100)面を用いて誘電率スペクトルにおける $E \perp c^*$ 成分、 $E // c^*$ 成分を測定した(c^* :層面に垂直な方向)。入射角 ϕ は 65 度、測定エネルギー範囲は 1.5~6.0eV で、測定温度範囲は 80~400K 間で 5K Step で行った。

バンド間光学遷移の決定には、標準臨界点モデルを用いた⁶⁾。このモデルでは、誘電率スペクトルは以下の式で示される。

$$\varepsilon(E) = C - A \exp[i\phi](E - E_0 + i\Gamma)^n$$

ε は複素誘電率、 E は光子エネルギー、 ϕ は励起子位相角、 Γ は拡散パラメータ、 E_0 は特異点エネルギーである。バンド構造計算には第一原理計算法である FLAPW 法⁷⁾を採用した WIEN2k⁸⁾パッケージを用い、格子定数および各原子位置は、室温における値⁹⁾を用いて計算を行った。

結果・考察

300Kにおける誘電率スペクトルの測定結果を図1に示す。破線は実験値、実線は理論値である。実験値と理論値の定性的な一致が得られた。また結果から明らかなように、層状構造を反映して $E \perp c^*$ と $E // c^*$ で強い異方性があることが確認出来た。

図中の矢印は標準臨界点モデル⁶⁾の特異点解析によって求めた各特異点エネルギー位置である。また、室温における TiGaS_2 の直接遷移のバンドギャップは、 2.38eV ¹⁰⁾であるが、本実験では特異点解析によって明らかにすることはできなかった。これは理論計算の結果、バンドギャップの光学遷移の確率が他の遷移に比べて非常に低いことがわかっており、試料表面の酸化やラフネスが原因で、バンド端付近の誘電率スペクトルが正確に観測しにくいことが考えられる。

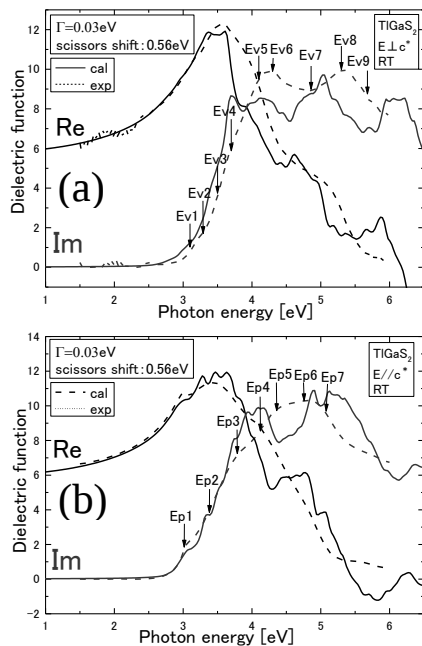


図1 室温における TiGaS_2 の誘電率スペクトル
矢印は特異点位置
(a) $E \perp c^*$ 成分 (b) $E // c^*$ 成分

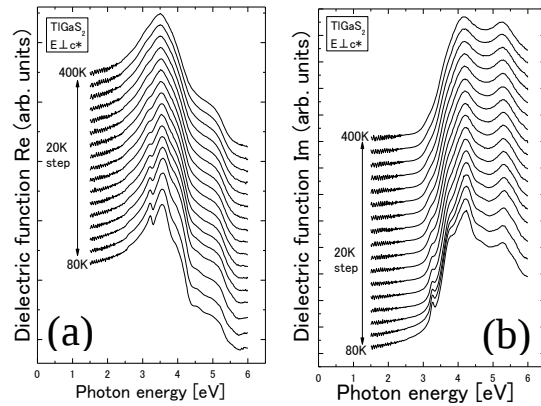


図2 TiGaS_2 の誘電率スペクトル温度特性
($E \perp c^*$ 成分)

(a) 実部 (b) 虚部

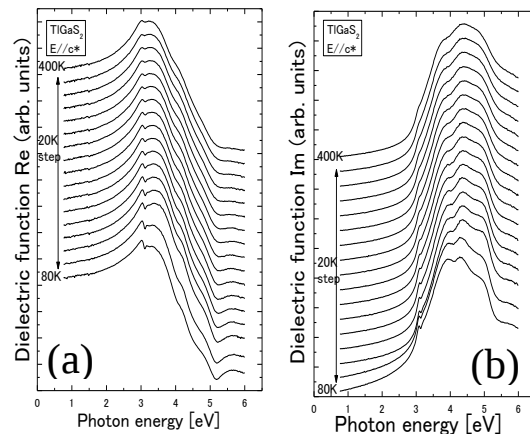


図3 TiGaS_2 の誘電率スペクトル温度特性
($E // c^*$ 成分)

(a) 実部 (b) 虚部

図2, 3に80~400Kの誘電率スペクトルの測定結果を示す。スペクトル構造を見ると温度低下に伴う各ピーク構造の先鋭化が確認できる。特に、 $E \perp c^*$ 成分、 $E // c^*$ 成分の 3.2eV (実部、虚部)、 3.8eV (虚部)付近、 $E // c^*$ 成分の 3.0eV (実部、虚部)、 4.0eV (虚部)付近では、低温では明確なピーク構造が確認できた。これらは主に、温度低下に伴う各光学遷移のブロードニングの減少によるものである。

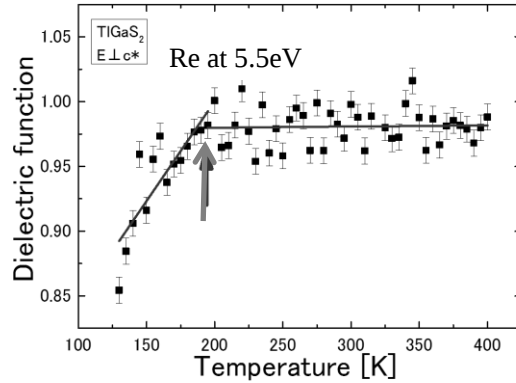
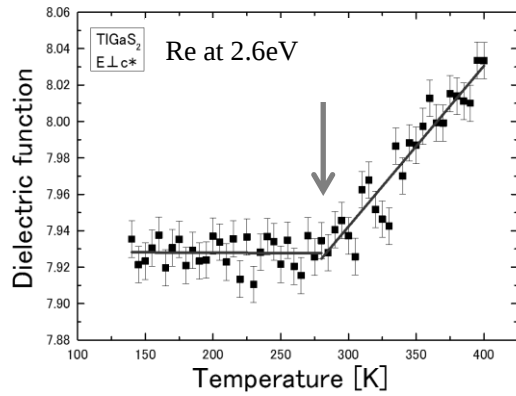


図 4 TI GaS₂ の誘電関数の温度特性
E ⊥ c* 成分 実部 (a) 2.6 eV (b) 5.5 eV

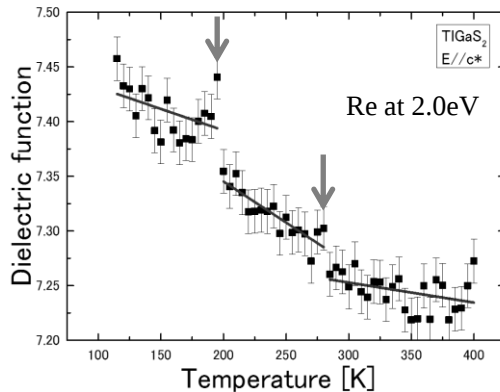
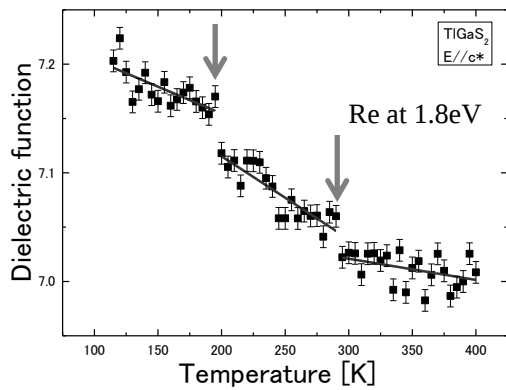


図 5 TI GaS₂ の誘電関数の温度特性
E // c* 成分 実部 (a) 1.8 eV (b) 2.0 eV

図 4,5 に特定のエネルギーにおける誘電率(実部)の温度特性を示す。図 4,5 の矢印に示すように、280K, 180K 付近で誘電率の温度勾配が急激に変化していることが確認できた。これらエネルギー領域の誘電率は電子準位構造と密接な関係があるため、これらの温度で電子準位構造に変化が生じたと考えられる。TI GaS₂ では、280K、180K に相転移温度があるとの報告もあり⁵⁾、この温度付近で構造相転移による電子準位構造の変化が生じたと考えられる。

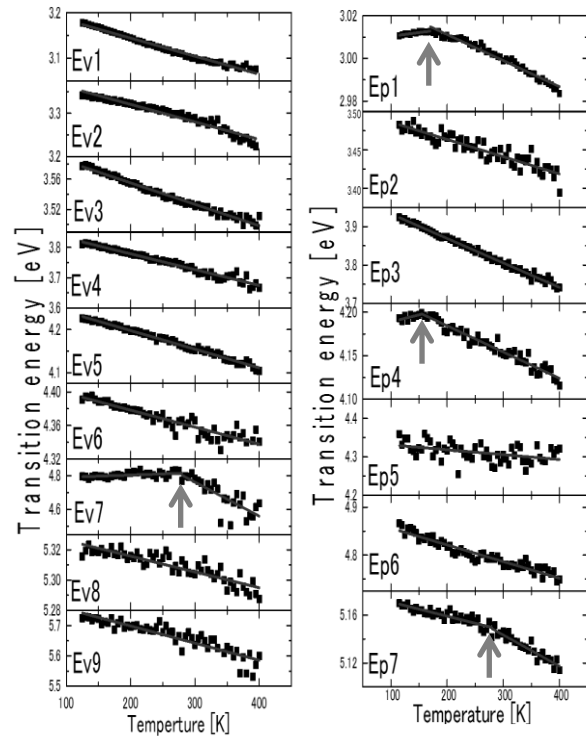


図 6 TI GaS₂ の光学遷移エネルギーの温度特性

次に、相転移による光学遷移の変化を調べるため、各特異点の温度特性を調べた。図 6 に光学遷移エネルギーの温度特性を示す。ほとんどの光学遷移の温度特性は、この温度領域では直線で近似できるが、Ev7 の 280K 付近、

Ep1 の 180K 付近、Ep4 の 180K 付近、Ep7 の 280K 付近で光学遷移エネルギーの温度勾配が大きく変化していることが確認できた。したがって、これらの遷移の起源となる電子準位が構造相転移により変化を起こしていると考えられる。

これらの遷移にはすべて Tl 6p 軌道の電子の寄与しており¹¹⁾、構造相転移によって Tl 原子の位置が変わったために光学遷移の温度特性が特異な変化を示したと考えられる。

まとめ

本研究では TlGaS₂ について、複素誘電率スペクトルの温度依存性を測定することにより、光学遷移および関係する電子準位構造の温度特性について調べ、相転移温度に関する新たな知見を得ることを目的とした。

誘電率の温度特性や光学遷移の温度特性において特異な変化を観測し、280K, 180K が TlGaS₂ の相転移温度であると推測できた。

今後はバンド構造の温度特性やフォノンバンドといった他の物性値に関して研究を行い、さらに他の 3 元タリウム化合物との比較・検討を行う。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 24560381 の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) N. T. Mamedov, Y. Shim and N. Yamamoto, Jpn. Appl. Phys., **41** (2002) 7254.
- 2) Th. Rasing, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 388.
- 3) A. Kato, M. Nishigakii, N. Mamedov, M. Miyazaki, S. Abdullayeva, E. Kerimova, H. Uchiki, S. Iida, J. Phys. Chem. Solids **64** (2003) 1713.
- 4) 梅崎 美亜 他, 多元系機能材料研究会平成 24 年度成果報告集, (2012) 29
- 5) A. M. Panich, J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008) 293202. (Topical Review)
- 6) M. Cardona, *Modulation Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1969.
- 7) G. K. H. Madsen, Phys. Rev. B **64** (2001) 195134.
- 8) P. Blaha, K. Schwarz, computer code WIEN2K (Vieena University of Technology, Austria, 2001).
- 9) G. Oruzhev, Jpn. J. Appl. Phys, **47** (2008) 8182.
- 10) B. Gurbulak, S. Duman, A. Ates, Czechoslovak Journal of Physics **55** (2005) 93
- 11) T. Kawabata, Y. Shim, K. Wakita, N. Mamedov, Thin Solid Films, submitted.

インピーダンス法を用いた CIGS 太陽電池の界面付近劣化の検討 -放射線照射による影響-

Investigation of Degradation around the Interface of CIGS Solar Cells
by Impedance Spectroscopy
-Effect of Proton Irradiation-

東京理科大学 総合研究機構/理工学部

近藤良紀、坂倉秀徳、板垣昌幸、杉山睦

Y. Kondo, H. Sakakura, M. Itagaki, M. Sugiyama

Research Institute for Science and Technology /

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

Abstract The degradation properties by proton irradiation around the n-type layer and pn junction of CIGS solar cells were investigated by Impedance Spectroscopy (IS). IS is proposed for evaluation method of electrical properties of several junctions. Applying IS for analysis of CIGS solar cells is a practical approach which suggesting a faster and simpler method to investigate degradation of CIGS solar cells.

1. はじめに

カルコパイライト型の結晶構造を持つ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) 太陽電池は、Si 系に比べて軽量、低コスト、対放射線耐性が高くかつ高い変換効率を持つ薄膜太陽電池として研究開発および実用化されている。また、CIGS 太陽電池は複雑な構造を有しており、更なる高効率化に向けて界面の詳細な評価技術が求められている。我々は、一般にメッキ等の評価に用いられる電気化学インピーダンス法を CIGS 太陽電池の界面付近の評価に応用し、提案してきた。また、pn 界面付近や裏面電極付近などの各界面を評価可能であることを報告してきた¹⁻⁴⁾。過去、太陽電池に対して放射線照射を行い I-V 測定からセル“全体”の劣化を調査した報告が多いが⁵⁾、複雑な構造を持つ CIGS 太陽電池の劣化メカニズムには不明瞭な点が多い。これまで我々は CIGS 太陽電池に対して陽子線や電子線を照射し、I-V 測定や PL 測定など、多くの測定データを集めてきた。そこで今回は、このインピーダンス法を使用し、CIGS 太陽電池のどこがどのように劣化するのかを過去のデータと比較し、検討した。

2. 実験方法

測定試料として ITO/ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG 構造の CIGS 太陽電池を用いた。陽子線の照射エネルギーを 30 ~ 380 keV、照射量 (FLUENCE) を $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ とし、CIGS 太陽電池に照射した。陽子線照射後、室温、暗条件下において交流印加電圧の振幅を 100 mV、周波数を 0.1 Hz ~ 10 MHz とし、インピーダンス測定を行った。その後、CIGS 太陽電池のバンド図から推測される等価回路を用いて各パラメータの解析を行った¹⁾。

3. 実験結果及び考察

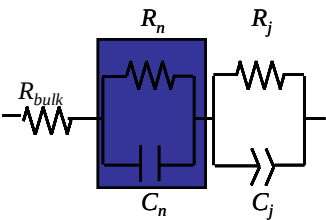
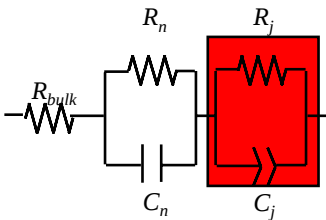
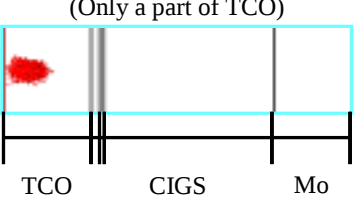
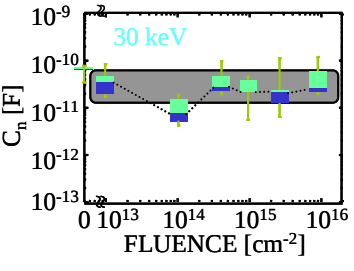
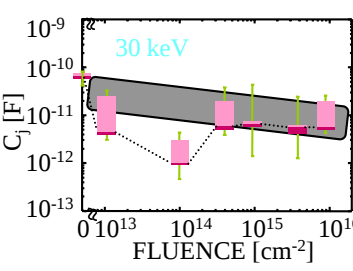
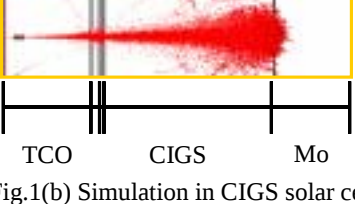
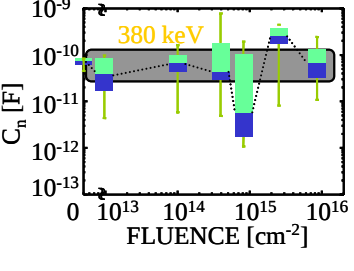
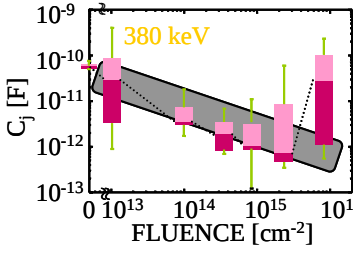
照射エネルギーを変化させ、CIGS 太陽電池の各界面付近における陽子線照射の影響を観察した。30 keV、380 keV のエネルギーで陽子線照射したときの CIGS 太陽電池中での軌跡のシミュレーションをそれぞれ Fig.1 に示す。Fig.1(a)の照射エネルギー 30 keV の条件下では表面電極まで、Fig.1(b)の照射エネルギー 380 keV の条件下では

裏面電極まで陽子線が到達していることを示している。

n 型層付近の容量を C_n 、pn 接合付近の容量を C_j とし、CIGS 太陽電池のバンド図から推測される等価回路との関係をそれぞれ Table1 に示す。また、n 型層付近の容量 C_n と FLUENCE の関係を Fig.2 に、pn 接合付近の容量 C_j と FLUENCE の関係を Fig.3 にそれぞれ示す。Fig.2 より、 C_n が FLUENCE の変化に関わらず一定になる傾向が確認でき、n 型層は陽子線の影響を大きく受けないと考えられる。一方、 C_j が FLUENCE の増加と共に pn 接合部の容量が減少していることが確認できる。空乏層は平行平板コンデンサと見なした場合、同じ振る舞いをする事で知られている。空乏層の容量成分を C_j として考えると、pn 接合部の容量が減少していることから、陽子線量増加に伴い pn 界面付近の欠陥が補償された、pn 界面の空乏層幅が広がった、材料の誘電率が変化した、などの原因が考えられる。この原因説明には更に詳細な調査が必要である。

以上より、n 型層付近は劣化しにくく、pn 接合付近が劣化しやすいことが確認できた。これまで我々は、CIGS 太陽電池に陽子線を照射し、I-V 測定や PL 測定、透過測定などを行ってきた。それら多くのデータと今回のデータは、pn 接合部付近に対する陽子線の影響を確認したという点で一致した。

Table.1 Analysis by simulation and Impedance Spectroscopy

equivalent circuit SRIM simulation		
		
30keV (Only a part of TCO)  TCO CIGS Mo Fig.1(a) Simulation in CIGS solar cell when irradiated by 30keV	 Fig.2(a) C_n around n-type layer when irradiated by 30keV	 Fig.3(a) C_j around n-type layer when irradiated by 30keV
380keV (Through CIGS)  TCO CIGS Mo Fig.1(b) Simulation in CIGS solar cell when irradiated by 380keV	 Fig.2(b) C_n around n-type layer when irradiated by 380keV	 Fig.3(b) C_j around n-type layer when irradiated by 380keV

4. 結論

陽子線の照射エネルギー変化により、n 型層付近は劣化しにくく、pn 接合付近が劣化しやすいことが確認できた。インピーダンス法にて確認することができた。また、劣化が空乏層幅の変化によるということが確認できた。

謝辞

本研究は原子力機構施設利用共同研究として行われた。関係各位に感謝いたします。また本研究の一部は、東京理科大学、太陽光発電研究部門、及びグリーン&セーフティ研究センターの援助を受けた。

参考文献

- 1) M. Sugiyama, M. Hayashi, C. Yamazaki, B. H. Nafisah, Y. Hirose and M. Itagaki, Thin Solid Films **535** 287 (2013).
- 2) T. Morohoshi, C. Yamazaki, Y. Hirose, M. Itagaki and M. Sugiyama 第 72 回秋季応用物理学会, 30p-H-11.
- 3) C. Yamazaki, M. Hayashi, B. H. Nafisah, M. Itagaki, and M. Sugiyama 第 59 回春季応用物理学会, 16p-GP7-11.
- 4) H. Sakakura, B. H. Nafisah, M. Hayashi, Y. Hirose, M. Itagaki and M. Sugiyama, 第 73 回秋季応用物理学会, 11p-H8-3.
- 5) S. Kawakita, M. Imaizumi, S. Ishizuka, S. Niki, S. Okuda and H. Kusawake, Thin Solid Films **535** 353 (2013)

有機金属原料を用いた CuInSe₂ 薄膜のセレン化過程の検討

Phase-transformation studies on the selenization growth of CuInSe₂ thin films
using metalorganic source

¹⁾ 東京理科大学 理工学部/総合研究機構

²⁾ 東北大学 多元物質科学研究所

山口雄生¹⁾、加山慶樹¹⁾、山口慎也¹⁾、秩父重英²⁾、杉山睦¹⁾

Y. Yamaguchi¹⁾, Y. Kayama¹⁾, S. Yamaguchi¹⁾, S. F. Chichibu²⁾ and M. Sugiyama¹⁾

¹⁾ Faculty of Science and Technology / Research Institute for Science and Technology,
Tokyo University of Science

²⁾ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

Abstract The growth mechanism of CuInSe₂ thin films grown by two step selenization using diethylselenide (DESe) was investigated. With increasing high-temperature(HT) selenization temperature, larger and more densely packed grains were form. Moreover, with increasing HT selenization time, homogeneous surface with large grains were obtained.

1. はじめに

カルコパイライト型結晶構造を持つ Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)系化合物半導体は、高効率かつ低コストで、耐放射線性に優れた薄膜太陽電池材料として注目されており、近年市販化も実現されている。CIGS 薄膜の成長法の一つとして、工業的に優れたセレン化法・硫化法がある。これらは、低コスト・大量生産化に適した簡便なドライプロセスであり、実際に CIGS 薄膜の商用生産に広く用いられている。これまで、我々はセレン化法・硫化法で一般に用いられる H₂S や H₂Se の代わりに有機金属原料を用いて CIGS 系化合物半導体薄膜の成長を行い、その成長過程について検討してきた¹⁾。今回は表面状態に着目して有機金属原料の一種であるジエチルセレン[(C₂H₅)₂Se:DESe]を用いたセレン化法により CuInSe₂ 薄膜の成長を行った。

2. 実験方法

ソーダライムガラス基板上に RF スパッタ法により Cu-In プレカーサを堆積した。その後、成長中の表面状態の悪化を防ぐため、低温領域を導入した 2 段階の温度シーケンスにてセレン化成長を行った。Fig.1(a)にセレン化装置模式図、Fig.1(b)にセレン化シーケンスを表す。このうち、HT(High Temperature)は高温セレン化、LT(Low Temperature)は低温セレン化を表す。今回は、HT 領域に着目したため、LT 領域については LT セレン化温度・時間を一定とし、HT セレン化温度を 515~545 、HT セレン化時間を 0~60min と変化させた。また、DESe 流量は 35μmol/min、総ガス流量は

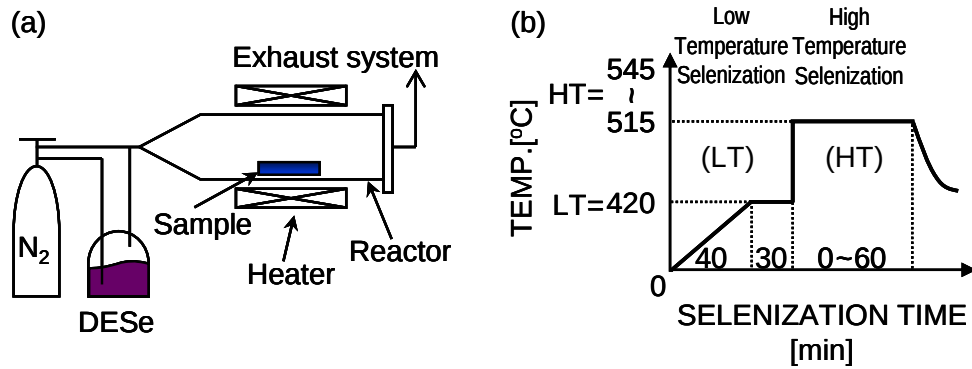


Fig.1 (a)Selenization equipment and (b) heating sequence of the selenization process.

2L/min とした。

3. 結果及び考察

Fig.2 に HT セレン化時間を 30min 一定とし、HT セレン化温度を 515 ~ 545 $^{\circ}C$ と変化させた試料の XRD パターン及び表面 SEM 像を示す。XRD パターンより、いずれの HT セレン化温度の場合においても、 $CuInSe_2$ の成長を確認した。また、表面 SEM 像については、HT セレン化温度 515 $^{\circ}C$ の薄膜において、EDX による組成分析の結果より、粒状の部分では Cu/In 比及び Se/Metal 比が共に 1.0 程度であったのに対し、下地部分では Cu/In 比が 0.49、Se/Metal 比は 0.80 であった。これより、HT セレン化温度 515 ~ 535 $^{\circ}C$ の間の表面 SEM 像の顕著な変化は、Cu-Se 相が flux となり、グレイン成長が促されたことでグレインの大粒径化が起きたことによると考えられる^{2), 3)}。

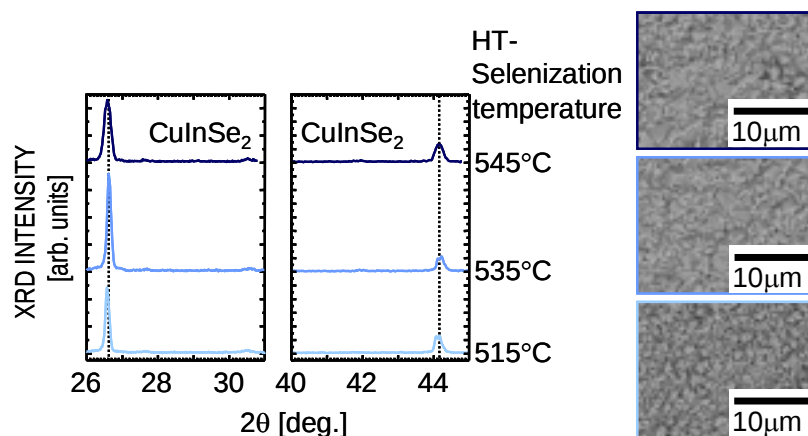


Fig.2 XRD patterns and SEM images of $CuInSe_2$ thin films as a function of HT-selenization temperature.

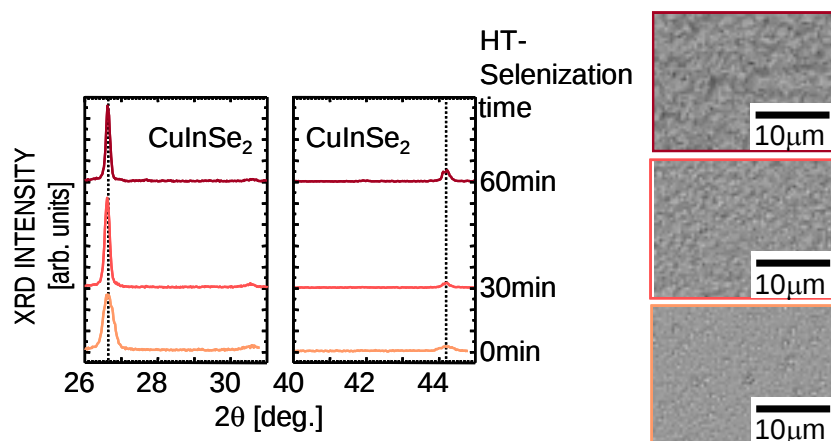


Fig.3 XRD patterns and SEM images of CuInSe₂ thin films as a function of HT-selenization time.

以上より、DESe を用いた CuInSe₂ 薄膜のセレン化成長における HT セレン化温度には、535 以上が適していると考えられる。そこで、次に HT セレン化温度を 535 一定とし HT セレン化時間依存性を調査した。

Fig.3 に HT セレン化温度 535 一定とし、HT セレン化時間を 0～60min と変化させた試料の XRD パターン及び表面 SEM 像を示す。XRD パターンより、いずれの HT セレン化時間においても CuInSe₂ の成長を確認した。また、表面 SEM 像より、HT セレン化時間が長くなるほど、密なグレインの成長を確認した⁴⁾。特に、HT セレン化時間 0min から 30min の間での変化が顕著である。これは、HT セレン化時間 0min の試料は LT セレン化のみを行っているため、先の HT セレン化温度依存性の結果より、セレン化温度がグレイン成長には不十分なためであると考えられる。

4. 結論

有機金属原料を用いたセレン化法による CuInSe₂ 薄膜の成長過程について、HT セレン化温度、HT セレン化時間を変化させて検討を行った。HT セレン化温度 535 以上、HT セレン化時間 30min 以上の時、グレインが大きく密に成長することを確認した。これより、DESe を用いたセレン化成長において、セレン化条件の最適化により、CuInSe₂ 薄膜の表面状態がコントロール可能であることが示唆された。

5. 謝辞

本研究の一部は、東京理科大学 総合研究機構太陽光発電研究部門、およびグリーン & セーフティー研究センターの援助を受けた。

参考文献

- 1) Our group, JCG **243**(2002)404; JJAP **50**(2011)065503; JJAP **51**(2012)031202 他
- 2) R. Klenk, T. Walter, D. Schmid and H. W. Shock, Jpn. J. Appl. Phys. **32**(1993)57.
- 3) M. Uchikoshi and S. Shirakata, Jpn. J. Appl. Phys. **51**(2012)125501.
- 4) F. Jiang and J. Feng, Thin Solid Films **515**(2006)1950.

硫化成長した SnS 薄膜の硫黄拡散過程の検討

Sulfur diffusion process of SnS thin films by sulfurization

東京理科大学 総合研究機構/理工学部

°津川拓也、永易京、久富一真、杉山睦

°T. Tsugawa, H. Nagayasu, K. Hisatomi and M. Sugiyama

Research Institute for Science and Technology /

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

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

Abstract The impact of sulfurization mechanism and film properties of SnS thin films was investigated. Sulfurization is the most desirable process for commercial preparation of SnS photoabsorbers. However, the growth mechanism of SnS by sulfurization has not yet been clarified. These results represent a step toward in the realization of high-efficiency SnS solar cells by the use of a simple fabrication technique.

1. はじめに

現在、レアメタルを用いない $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)が $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)の代替材料として研究・開発されているが、4 元化合物であるため組成制御が難しい。一方、硫化スズ(SnS)は 2 元化合物であるため組成の制御が容易であり、CZTS と同様に太陽電池材料として適切な光吸収係数やバンドギャップを有している。SnS 薄膜は、蒸着法[1]、スパッタ法[2]、ALD 法[3]等により作製されているが、我々は工業的に有利かつ簡便なドライプロセスである硫化法[4]によって SnS 薄膜の成長を行ってきた。しかし、SnS 太陽電池の発電効率は CZTS 太陽電池に比べると未だに低い[5]。硫化法で成長した SnS 薄膜は深さ方向に対し S の拡散が不十分であり、それにより不均一な 그레이ンやピンホール・ボイドが生成されることが原因の一つであると推測される。今回は、これらの問題を解決するため、硫化法による SnS 薄膜による硫黄拡散の過程を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

RF マグネトロンスパッタ法によりソーダライムガラス基板上に Sn を 250nm 程度堆積させ Sn プレカーサとした。その後、S 粉末を加熱し気化させ、SnS を成長させた。硫化条件は、成長温度 200~350°C、硫化時間 40~90 分、硫黄流量 15~80 $\mu\text{mol/min}$ と変化させた(詳細なシーケンスは次項に示す)。得られた試料について XRD 測定、SEM 観察及び EDX 測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 成長シーケンス

Fig.1 に典型的な SnS 薄膜の成長シーケンスを示す。まず Sn の融点より低い温度で、低温(LT)硫化成長を行うことで、Sn ドロップレットが形成することなく、平坦な表面を保持することが可能となる。その後、350 程度に昇温し、高温(HT)において窒素のみを流しながら行う N_2 パージアニールを行った。これにより試料表面付近の S をプレカーサ内部まで熱拡散させると共に、過剰な S を再蒸発させることができると考えられる。

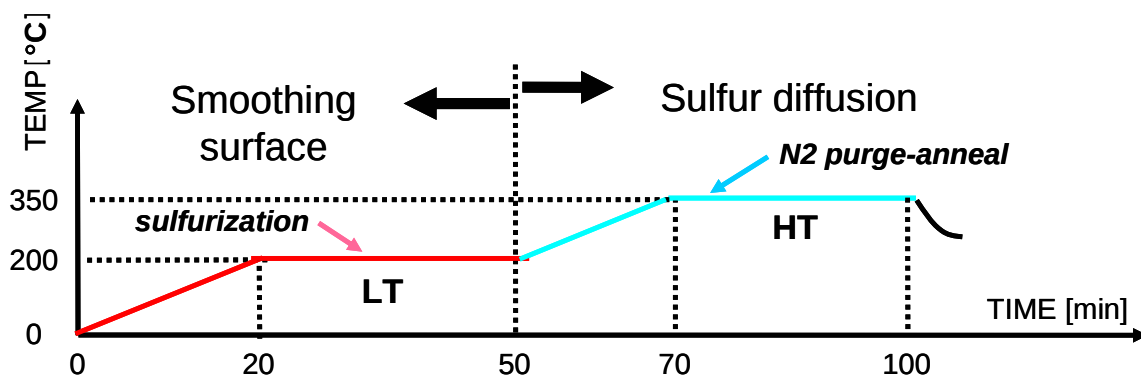


Fig.1 Typical sulfurization sequence for SnS thin film.

Fig.2 に昇温時間を 20 分、HT アニール時間を 30 分とした、典型的な成長シーケンスによって硫化した SnS の断面 SEM 画像と深さ方向に対する S/Sn 比を示す。裏面付近においてボイドが見られ、また、S/Sn 比も表面付近と比べて小さく、S の拡散が十分でないことが分かる。そこで、断面状態を改善するために、昇温時間・HT 時間・降温時間に着目し、深さ方向に対する S の拡散過程の検討を行った。

3.2 昇温時間依存性

Fig.3 に昇温時間を 20 分から 40 分に変化させた SnS 薄膜の断面 SEM 像と S/Sn 比を示す。断面 SEM 画像から裏面付近のボイドは見られなくなった。また、断面の S/Sn 比は深さ方向に対して均一になりつつある。これは昇温時間を延ばすことで S が裏面側へ多く拡散したためと考えられる。

3.3 HT 時間依存性

Fig.4 に HT-N₂ パージアニール時間を 30 分から 50 分に変化させた SnS 薄膜の断面 SEM 像と S/Sn 比を示す。昇温時と同様にボイドが見られなくなったが、S の拡散はさほど改善されなかった。また、表面近くの S/Sn が減少しているのは、表面付近の S が再蒸発したためと考えられる。これより、HT-N₂ パージアニール時間を延ばすと S の拡散はあまりおこらず、表面の S の再蒸発が促進され表面状態を悪化させると考えられる。

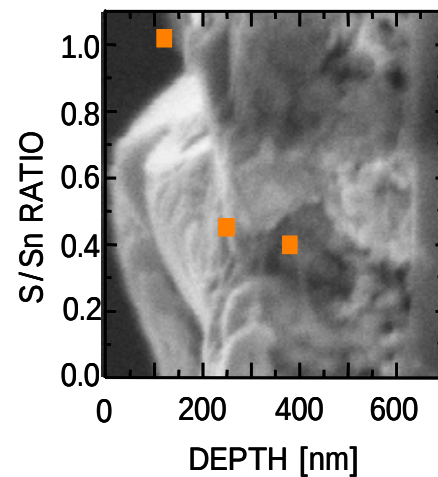


Fig.2 Typical cross sectional SEM image and EDX profile.

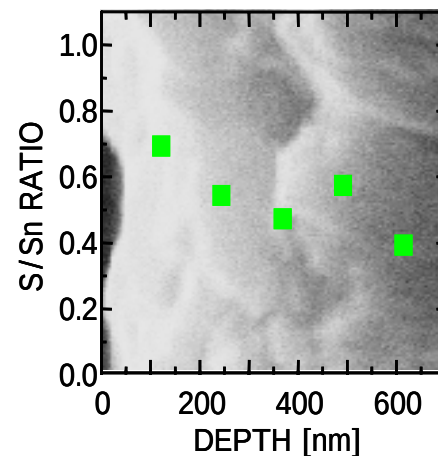


Fig.3 Cross sectional SEM image and EDX profile in case of expanding increasing time (20min → 40min).

3.4 降温時間依存性

N₂ パージアニール後の降温時間を元より長めに行うと、S は拡散しているが深さ方向に均一にはならず、深い部分にはボイドが残った。緩やかなアニールによって S が拡散されたが、均一にはならなかった。

4. 結論

SnS 薄膜における硫化法による S の拡散は硫化初期過程の影響が支配的であると考えられる。今後、更なる成長条件の検討が必要である。

本研究の一部は、東京理科大学 総合研究機構太陽光発電研究部門、およびグリーン＆セーフティー研究センターの援助を受けた。

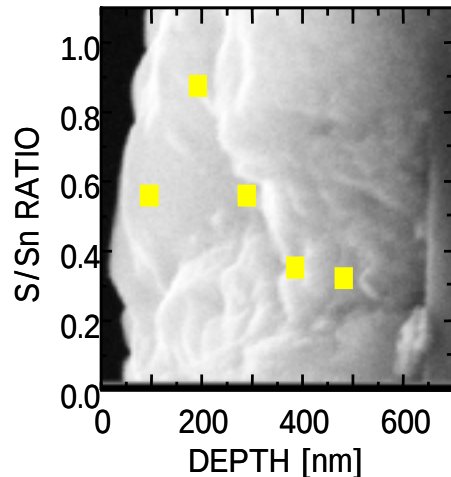


Fig.4 Cross sectional SEM image and EDX profile in case of expanding high temperature annealing time (30min → 50min).

参考文献

- 1) P.A. Nwofe *et al.*, Energy Procedia **15** (2012) 361.
- 2) K. Hartman *et al.*, Thin Solid Films **519** (2011) 7421.
- 3) P. Sinsermsuksakul *et al.*, Adv. Energy Mater. **1** (2011) 1116.
- 4) M.Sugiyama *et al.*, JJAP **47**,8723(2008).
- 5) Y. Kawano *et al.*, PVSEC-23 3-O-15

インピーダンス法を用いた SnS 太陽電池と quasi-lifetime との相関

Impact of quasi-lifetime on the electrical properties of SnS solar cells
measured by electrochemical impedance spectroscopy

東京理科大学 総合研究機構/理工学部

相原理、坂倉秀徳、平松昂、板垣昌幸、杉山睦

S. Aihara, H. Sakakura, T. Hiramatsu, M. Itagaki and M. Sugiyama

RIST, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

Abstract Carrier transfer dynamics of SnS-related solar cells were described using electrochemical impedance spectroscopy (IS). In addition, the relationship between a carrier-transfer time-constant (quasi-lifetime) that is reflected by carrier concentration or interface defects of SnS layer and the electrical performance of SnS solar cell were revealed. IS is a simple and promising method for characterizing the heterogeneity near the pn-interface.

1. はじめに

次世代太陽電池材料として注目されている $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)は、太陽電池に適した光吸収係数と禁制帯幅を持つが、組成制御が困難である。一方、SnS は高い光吸収係数と太陽電池に適した禁制帯幅を持ち、安全・安価な元素を用いた次世代の2元化合物太陽電池材料として有望である。これまで、我々は低コストで工業的に有利な硫化法[1]を用いて SnS 薄膜を成長し、成長条件と電気特性、とりわけ移動度との相関関係について調査してきた[2]。しかし、依然として SnS 太陽電池の変換効率は CZTS 太陽電池より低いのが現状である。我々はこれまでインピーダンス法を CIGS 薄膜太陽電池の電気特性調査に用い、pn 界面付近の欠陥などを簡便に把握できることを報告してきた[3]。また、シリコン太陽電池の時定数がキャリアライフタイムとして用いられているという報告[4][5]がある。そこで今回はこのインピーダンス測定を SnS 太陽電池に適用し、pn 接合付近での電荷移動時定数(擬ライフタイム: quasi-lifetime)を求め、SnS 太陽電池の電气的特性との相関関係を調査した。

2. 実験方法

RF スパッタ法によりソーダライムガラス基板上に Sn を 250nm 程度堆積したプレカーサを、S 粉末を加熱し気化させた雰囲気中でアニールして SnS を成長した。硫化条件は、硫化時間 40~120 分、硫化温度 200~400°C とした。その後、得られた薄膜を用いて太陽電池を作製し、I-V 測定、インピーダンス測定を行った。インピーダンス測定は室温、暗条件下において交流印加電圧の振幅を 100 mV、周波数を 0.1 Hz ~ 10 MHz とし行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 インピーダンス法における時定数

電気化学インピーダンス法を用いて色素増感太陽電池や有機ELデバイスを評価する時の“時定数”は、 $\tau=R \cdot C[s]$ と表され、シリコンや有機系の太陽電池ではインピーダンス法からキャリアライフタイムを観察できると報告されている[4][5]。この時定数はインピーダンス測定の測定結果であるナイキスト線図の頂点の容量と抵抗を掛けたものである。

そこで、SnS太陽電池に同様にこの時定数の考え方を適用して、インピーダンス法からキャリアライフタイムを観察できると考えた。ただしこの場合、半導体評価で一般的に用いられる、時間分解Pなどの評価によりキャリアのライフタイムとは本質的に異なる事に注意が必要である。

ここで、我々が提案しているCIGS 太陽電池の等価回路 (Fig.1) をSnS太陽電池にも扱えるものとして提案した。Fig.1において、①はpn界面付近の容量的な成分と抵抗を示し、②はn型界面付近の容量と抵抗を表す。Fig.2に太陽電池のナイキスト線図のモデルを示す。Fig.2の半円①は高周波数で確認されFig.1の①部分を表している。一方我々はナイキスト線図の①部分の半円の頂点の時定数 $\tau_i = C_j \cdot R_j$ 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。

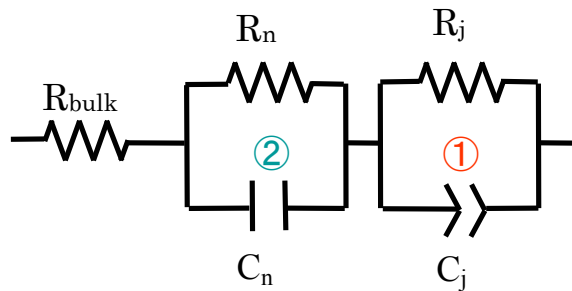


Fig.1 Proposed equivalent circuit for SnS solar cell.

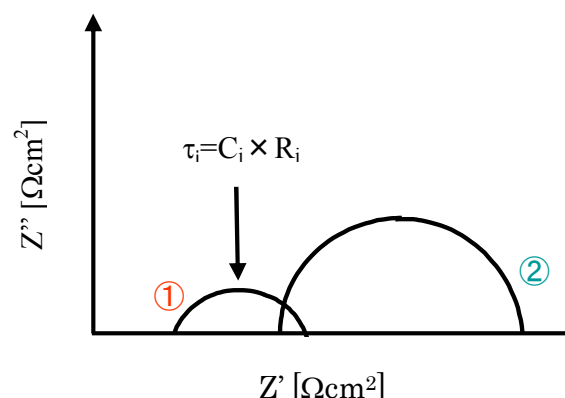


Fig.2 Appropriate Nyquist Plot of SnS solar cell.

3.2 CIGS 太陽電池における時定数

Fig.3にインピーダンス測定から求めたCIGS太陽電池におけるquasi-lifetimeと短絡電流密度の関係を示す。quasi-lifetimeが大きくなると短絡電流密度も大きくなるという傾向が得られた。これはquasi-lifetimeが増加し、拡散長が長くなることにより、短絡電流密度が増加したものと推測される。つまり、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ことを示している。

3.3 SnS 太陽電池における時定数

Fig.3 にバッファ層をそれぞれ CBD 法により堆積した CdS、スパッタ法により堆積した MgZnO、ZnSnO、ZnO とした SnS 太陽電池における quasi-lifetime と短絡電流密度の関係を示す。MgZnO、ZnSnO をバッファ層とした SnS 太陽電池は、CIGS 太陽電池と同様に quasi-lifetime が増加するに従い短絡電流密度も大きくなる傾向が得られた。このことから、quasi-lifetime がキャリアライフタイムの指標として用いることができると考えられる。また、MgZnO をバッファ層とした SnS 太陽電池の方が、ZnSnO をバッファ層とした SnS 太陽電池よりも短絡電流密度が小さい理由として、ZnSnO はアモルファスであるため粒界における再結合がないのに対し、MgZnO は多結晶なので粒界における再結合が多いということが考えられる。一方、バッファ層を CdS とした SnS 太陽電池は他と比べ、短絡電流密度が大きい傾向となった。これは CdS のみ CBD 法により堆積したためスパッタダメージがなく、pn 界面における再結合が少ないためであると推測される。加えて、CIGS 太陽電池において報告されている Cd イオンの拡

散による点欠陥の補償[6]と同様に、Cd イオンが SnS 薄膜に拡散し、点欠陥を補償したためではないかと推測される。

CIGS 太陽電池と SnS 太陽電池の quasi-lifetime 及び短絡電流密度を比較すると、それぞれ CIGS 太陽電池の方が SnS 太陽電池より大きくなった。これは CIGS 太陽電池では CIGS バルク内での粒界における再結合しにくいことに対し、SnS 太陽電池では SnS バルク内での粒界における再結合しやすいことが推測される。

4. 結論

CIGS 太陽電池、SnS 太陽電池の両方の場合で quasi-lifetime が増加するに従い短絡電流密度が大きくなるということが確認され、我々が提案している quasi-lifetime は pn 接合付近におけるキャリアライフタイムを表す指標として考えられることを示した。今後の課題として、実際のキャリアライフタイムと quasi-lifetime の相関の把握が考えられる。

- [1] Our group, Jpn. J. Appl. Phys. **47** 8723 (2008).
- [2] Our group, JSAP-13 fall 17a-D6-8
- [3] Our group, TSF **535** 287 (2013).
- [4] I.Mora-Sero, Y.Luo, G.G.Belmonte, J.Bisquert, D.Muoz, C.Voz, J.Puigdollers and R.Alcubilla, SOLMAT. **92** 505 (2008)
- [5] G.G.Belmonte, A.Munar, E.M.Barea, J.Bisquert, I.Ugarte and R.Pacios, Org. Elect. **9** 850 (2008)
- [6] S.Kijima and T.Nakada, APEX **1** 075002 (2008).

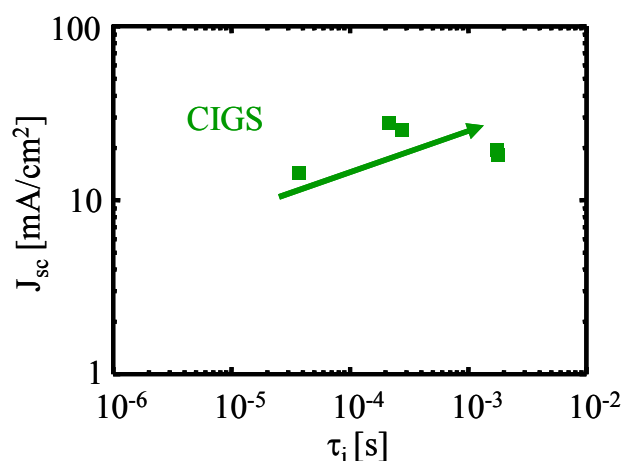


Fig.3 Quasi-lifetime, τ_j , of CIGS solar cells as a function of J_{sc} .

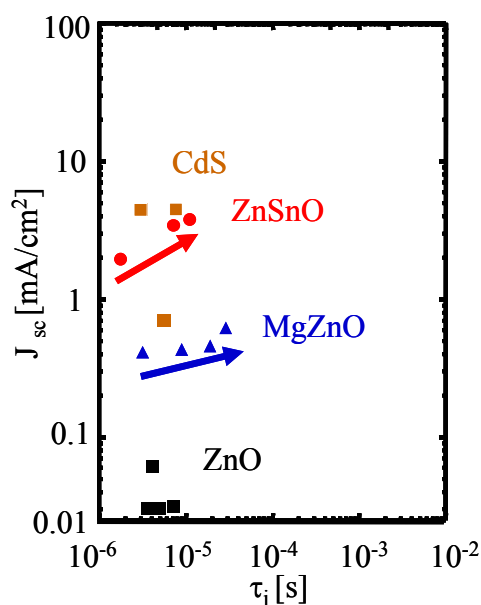


Fig.4 Quasi-lifetime, τ_j , of SnS solar cells as a function of J_{sc} .

メカノケミカル法による CuInS_2 結晶の品質改善

都城高専⁽¹⁾, 長岡技科大⁽²⁾ 東 祥吾⁽¹⁾, 中村美和⁽¹⁾, 岡元智一郎⁽²⁾, 赤木洋二⁽¹⁾

1. 序論

次世代の太陽電池材料として期待されている I-III-VI₂ 族カルコパイライト型化合物太陽電池は薄膜太陽電池として最も高い 20.3% の効率が報告されている⁽¹⁾。さらなる普及のためにも、太陽電池材料の研究とともに材料生産の簡便化、低コスト化の実現が重要となっている。そこで新たな生産方法としてメカノケミカル(MC)法が注目されており⁽²⁾、我々は新たにクランク型ボールミルを開発し、I-III-VI₂ 族化合物結晶の合成に関する研究を行ってきた⁽³⁾。これまで、クランク型ボールミルを用いて合成を行ったところ、X 線回折(XRD)の結果から CuInS_2 結晶に特徴的なピークを確認することができた。しかし、42° 付近に Cu_2In と見られる二元化合物が生成されていた。また蛍光 X 線分析(XRF)から、In-rich、S-poor な結果が得られ、ストイキオメトリな組成を得ることが出来なかった。

本研究では、出発原料比を調整した CuInS_2 結晶をクランク型ボールミルにより合成し、MC 法により合成した結晶の品質、組成の改善することを目的とした。

2. 実験方法

出発原料(Cu, In, S)のモル比を $\text{Cu:In:S} = x:1:y$ ($1 \leq x \leq 2$, $2 \leq y \leq 4$) として合計 1g 秤量し、直径 10mm の Al_2O_3 ボールとともに容器に入れた。このとき原料とボールの重量比は 1:10 とした。粉碎を行うときの回転速度を 425rpm として、クランク型ボールミルを用いて合成を行った。反応が起こった時点で粉碎を止め、合成物を取り出し、評価を行った。

3. 結果と考察

出発原料比 $\text{Cu:In:S} = 1:1:y$ ($2 \leq y \leq 4$) として合成を行った。一定時間粉碎を行うことで容器内から MC 反応で爆発の際に生じる光が目視できた。Fig. 1 は合成した粉末の XRD パターンを示す。全てのサンプルで CuInS_2 結晶に特徴的なピークが確認できた。また、S のモル比を増加させることで 42° の Cu_2In のピークを抑制でき、S が 3.0 のとき消滅した。しかし、S が 3.5 以上から CuIn_5S_8 のピークが確認でき、S が 3.0 のとき最も CuInS_2 単相に近い結果が得られた。これにより、S のモル比を増やすことで結晶の品質を向上させることに成功した。

また XRF 測定により S の組成が 5% ほど改善する結果が得られたが、S を増加するにつれ Cu-rich、In-poor な組成となった。さらに、S が 3.0 のサンプルでは Cu/In 比が 1.0 に近い結果を得ることが出来た。

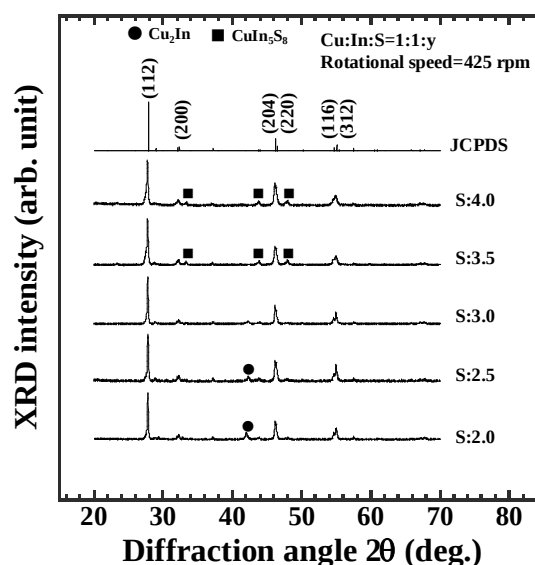


Fig. 1. 硫黄モル比変化させて合成した CuInS_2 結晶の XRD パターン

参考文献

- (1) P. Jackson, *et al.*, Prog Photovoltaics Res Appl, 19, 894 -897 (2011).
- (2) T. Wada, *et al.*, Thin Solid Films, 431-432, 11-15 (2003).
- (3) S. Higashi, *et al.*, Abstract of ICTMC18, Salzburg, 93 (2012).

液相化学合成法によって作成した硫化スズナノシート膜の特性評価

鈴木 吏¹, 堀 茂雄¹, 鈴木 俊正², 鈴木 貴大¹, 野々村 修一¹

岐阜大院工¹, JFCC²

E-mail: s3130014@edu.gifu-u.ac.jp

【緒言】太陽電池の低コスト化に伴い、希少元素を含まない材料を用いた非真空プロセスが注目されている。現在、化合物半導体太陽電池材料は、CdTe、Cu(In,Ga)(S,Se)₂(CIGS)が実用化されているが、有害かつ高価な Cd, Te, In, Ga を含むため、価格の高騰や環境への影響が懸念されている。そのため、資源が豊富な毒性の低い材料である Cu₂ZnSnS₄ や SnS が注目されている。その中でも SnS はスズ(Sn)、硫黄(S)の二種類の元素で構成されており、低コスト化に有利な非真空プロセスでの作製が可能である。SnS の特性は高いキャリア移動度(～15cm²V⁻¹s⁻¹)や高い光吸収係数(10⁴～)及び、バンドギャップ 1.1eV、1.3eV を間接遷移、直接遷移に持つため、光吸収材料に適した材料として期待されている。そこで本研究は、生産性に優れた非真空プロセスによる SnS ナノシートをワンポット合成し、製膜した SnS ナノシートの特性を評価した。

【実験方法】SnS ナノシートは液相化学合成法を用いて合成した。硫黄(S)、オレイルアミン(C₁₈H₃₇N)を加えて 5 分攪拌し、酢酸スズ(Sn(OAc)₄)を加えて系内を窒素(N₂)置換した三口フラスコ内で 200-300℃まで昇温した後、10-60 分間攪拌した。得られた生成物を有機溶媒で洗浄し、X 線回折、ラマン分光法などを用いて評価した。更に石英、ITO 基盤に製膜した SnS ナノシートを紫外可視分光法、光電気化学測定により評価を行った。

【結果・考察】各温度で合成したナノシートの XRD パターンから 250℃から SnS のピークを得ることができ、250℃では時間に依存して半値幅が低下していることから結晶性が増加していることが分かった。一方、300℃では、時間による半値幅の明確な変化はなかった。また、250-300℃10min の Raman スペクトルから SnS に帰属するピーク(164、192、218cm⁻¹)を得ることができている。更に、製膜 SnS ナノシートを光学測定により評価し、拡散反射スペクトルの結果からバンドギャップ見積もると直接遷移の吸収が見られ、1.29eV となった。この値はバルクで報告されている値とほぼ一致している。また、300℃で合成した SnS を用いて SnS/ITO 光電極の光電気測定を行った。詳細は他の結果も含めて当日報告する。

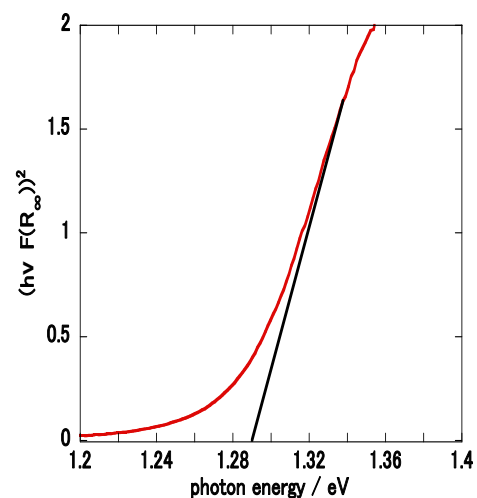


図 1 300℃ SnS ナノシートの Tauc プロット

MBE 法により作製した ZnSnAs_2 薄膜に対する Ga ドーピングによる効果

○内山 高志, 大前 洸人, 豊田 英之, 加藤 孝弘, 内富 直隆 (長岡技術科学大学)

1.はじめに

II-IV-V₂ 族化合物半導体はスフェライト構造、カルコパイライト構造と呼ばれる 2 種類の結晶構造を持ち得る半導体である。これまでの研究で、その一つである ZnSnAs_2 :Mn が室温強磁性を示すことが明らかになっている[1]。この材料をデバイス応用するためには伝導性制御が必要となる。しかしながら ZnSnAs_2 ならびに II-IV-V₂ 族化合物半導体の高品質な薄膜における伝導性制御に関する報告例はほとんどない。そこで本報告は、III 族原子である Ga をドーピングすることで伝導性制御をすることを目的とし、 ZnSnAs_2 薄膜の結晶構造及び電気的特性の評価を行った。

2.実験方法

Ga ドープ ZnSnAs_2 薄膜を半絶縁性 InP(001)基板上に成膜した ZnSnAs_2 バッファ層上に MBE 法を用いて成長を行った。成長前に 300℃で holder degassing を行い、次に 550℃で As flux を照射しながら thermal cleaning を行った。その後、最適な成長温度 340℃[2]まで降温し、成長を行った。はじめに、 ZnSnAs_2 薄膜を安定に形成するために Sn flux を 10 秒照射した後、undoped ZnSnAs_2 buffer 層を 5 分間成長した。最後に、buffer 層上に ZnSnAs_2 :Ga 層を 30 分間成長した。このとき Ga の flux を変化させて Ga 濃度の異なる 2 種類のサンプル及びにノンドープの 3 つのサンプルを作製した。成長シーケンスを図 1 に示す。作製した試料は、組成分析を電子プローブ X 線マイクロアナリシス(EPMA)、結晶構造を高分解能 X 線回折(XRD)、伝導特性をホール効果測定を用いて評価した。

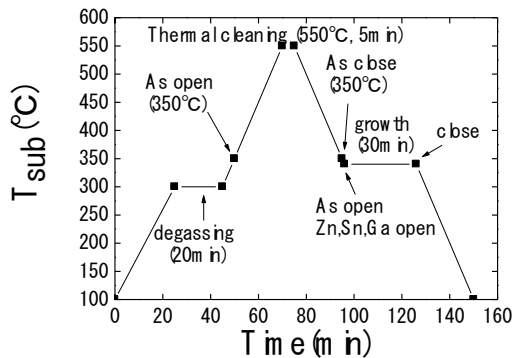


図 1 成長シーケンス

3.結果及び考察

作製したすべての試料は EPMA の結果から Zn と Sn の比がほぼ 1 対 1 になっており、カチオンサイトに対する Ga 濃度は高いものから 20.9%、8.7%と見積もられた。また、XRD ω -2 θ スキャンの結果を図 2 に示す。図 2 より InP(004)近傍に ZnSnAs_2 :Ga と ZnSnAs_2 バッファ層のピークが現れた。この結果より求めた Free standing の格子定数を図 3 に示す。 ZnSnAs_2 と GaAs の結晶構造はどちらも閃亜鉛鉱型あり、Ga 濃度を 100%に外挿した場合に GaAs の格子定数に一致することからベガード則が成立することがわかる。このことから Ga は Zn と Sn の両サイトに置換していると考えられる。さらに室温におけるホール効果測定によって得られた電気的特性を表 1 に

示す。Ga 濃度が増加するのに伴ってキャリア濃度が低下することから Ga は Zn サイトに多く置換していると考えられる。

4.まとめ

半絶縁性 InP(001)基板上にノンドープ及びに Ga 濃度の異なる Ga ドープ ZnSnAs_2 薄膜を作製した。今回は伝導性制御をするまでには至らなかったが、XRD から求めた格子定数及び電気的特性の結果より、ドーピングした Ga は Zn、Sn の両サイトに置換されているが、比較的に Zn サイトに多く置換されるという今後の研究における大きな知見が得られた。

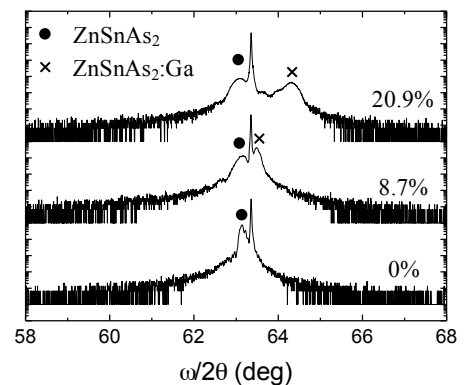


図 2 XRD 測定結果

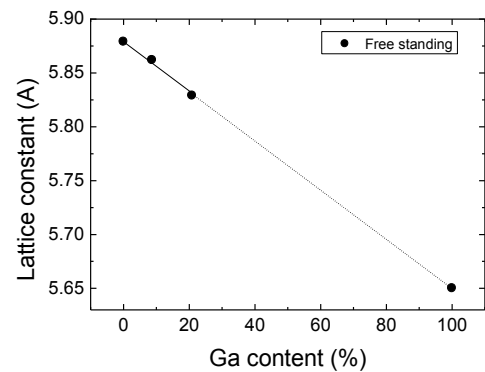


図 3 格子定数の Ga 濃度依存性

表 1 ZnSnAs_2 の電気的特性

Ga content (%)	Resistivity($\Omega \cdot \text{cm}$)	Carrier type	Carrier concentration ($1/\text{cm}^3$)	Mobility (Vs/cm)
0	0.043	p	8.2×10^{18}	17.7
8.7	0.126	p	2.16×10^{18}	22.9
20.9	0.515	p	2.38×10^{17}	50.8

参考文献

- [1]. S Choi et.al., Solid State Commun 122 (2002)
- [2]. J. T. Asubar et al., J. Crystal Growth 311,929 (2009)

TlGaSe₂における相転移とラマンモード

Phase Transition and Raman-active modes in 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
Paucar Raul¹, 五輪拓峻¹, 脇田和樹¹, 沈用球², Oktay Alekperov³, Nazim Mamedov³

Chiba Inst. Tech.¹, Osaka Pref. Univ.², Inst. Phys. Azerbaijan
Paucar Raul¹, Itsuwa Hirotaka¹, Wakita Kazuki¹, Yong-Gu Shim², Oktay Alekperov³,
Nazim Mamedov³

Abstract The Raman spectra of TlGaSe₂ single crystals have been investigated by a confocal laser spectroscopy system over the range 77 – 300 K in the frequency region of 50 – 300 cm⁻¹. The observed lines in the obtained Raman spectra were deconvoluted into Lorentzian peaks and the temperature dependence of their peak frequency and full width at half maximum (FWHM) of two highest peaks at 131 and 193 cm⁻¹ was obtained. An irregular behavior of the temperature dependence on Raman shift and full width at half maximum of the modes were analyzed.

1. はじめに

擬二次元結晶構造をもつ三元 Tl 化合物 TlMeX₂ (MeX=InS, GaSe, GaS) は、温度の低下とともにノーマル相、インコメンシュレート相、コメンシュレート相へと構造相転移する物質である。また、層状 TlMeX₂ は結晶がナノ変調構造をとまなう相転移を起こすことから物理学的にもデバイス応用としても興味ある材料である¹⁾。しかし、その構造相転移に関連している基礎物性については十分理解されていない。そこで本研究では TlMeX₂ として TlGaSe₂ を用い相転移現象について解明するためにラマン散乱スペクトルの温度依存性を検討した。

2. 実験方法

測定試料はブリッジマン-ストックバーガー法で製作された TlGaSe₂ バルク単結晶である。測定系には共焦点顕微ラマン散乱装置を用いた Fig.1 に示す。光源には 532 nm の DPSS (Diode-Pumped Solid-State) レーザー、検出器には CCD (Charge Coupled Device) を使用した。測定温度範囲は 77 から 300 K、ラマンシフト範囲は 50 ~ 300 cm⁻¹ であり、また分解能は +/- 0.5 cm⁻¹ である。

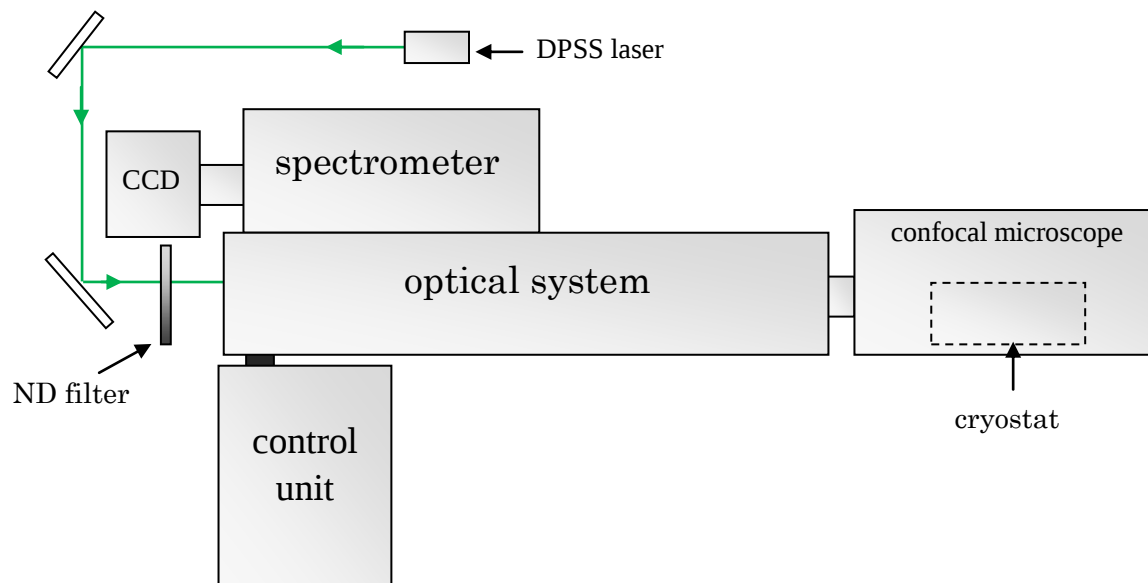


Fig. 1 Schematic diagram of confocal spectroscopy system for Raman scattering measurement.

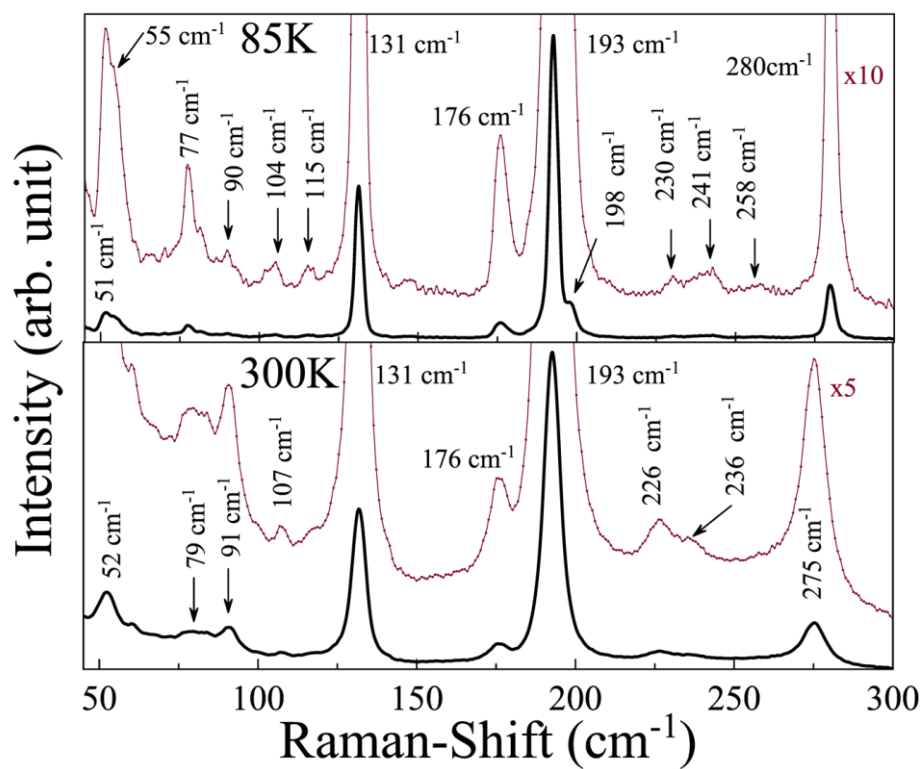


Fig. 2 Raman scattering spectra at 85 and 300 K.

3. 結果と考察

85 と 300 K におけるラマン散乱スペクトルを Fig. 2 に示す。300 K ではスペクトルからわかるように 10 個のピーク(フォノンモード)を観測した。それらのピーク波数を Henkel の報告²⁾とともに Table 1 示す。85 K では、14 個のフォノンモードを観測することができたので、温度の低下とともにラマンスペクトルのフォノンモードが増えたことがわかる。

Table 1 Phonon frequencies of Raman scattering spectra at 300 K.

Peak No.	Raman shift (cm ⁻¹)	
	Reported data ²	This work
1	53	51
2	80	77
3	91	91
4	105	107
5	132	131
6	177	176
7	193	193
8	229	226
9	249	236
10	278	275

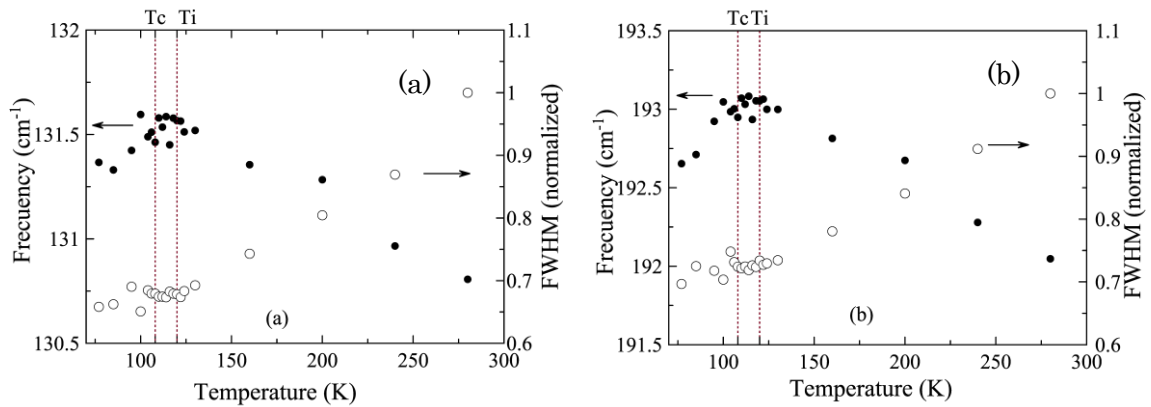


Fig. 3 Temperature dependence of peak frequency and FWHM of Raman lines around (a) 131 and (b) 193 cm⁻¹.

ラマンスペクトルはローレンツ関数を用いて解析を行い、ローレンツ関数のパラメータ(ピーク位置と半値幅 (FWHM: full width at half maximum))の温度依存性について検討する。Fig. 3 にはラマンスペクトルでの最も強度が大きい二つのフォノンモード (131 cm^{-1} と 193 cm^{-1}) のピーク位置と半値幅の温度依存性を示す。ここで、 T_i ($T = 120\text{ K}$) はインコメンシュレート相からノーマル相への転移温度、また T_c ($T = 107\text{ K}$) はコメンシュレート相からインコメンシュレート相への転移温度を示す¹⁾。Fig. 3 で示すようにどちらのフォノンモードもフォノンモードの半値幅は、温度低下とともに小さくなるが相転移温度 (T_i, T_c) 付近で特異な振る舞いを観測した。また、ピーク位置も明らかに $T_i - T_c$ 付近で最大値を取ることを確認した。これらの結果はこれまでの報告³⁾とは異なる。これらの不規則な振る舞いは構造相転移によるものと考えているが、今後さらに詳細に結果の解析を行う。

4. 結論

TiGaSe_2 結晶のラマン散乱スペクトルの温度依存性を調べた。300 K におけるラマンスペクトルでは 10 ピークを観測し、77 K では 14 ピークを観測した。測定温度の低下とともにフォノンモードの数が増えた。 131 cm^{-1} と 193 cm^{-1} 付近のフォノンモードの波数や半値幅の不規則な振る舞いは構造相転移によるものと考えている。

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. 23560371) 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) A. M. Panich, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 293202 (2008).
- 2) W. Henkel, et al. Phys. Rev. B **26**, 3211, (1982).
- 3) N. S. Yuksek, N.M. Gasanly, Cryst. Res. Technol. **40**, No. 3, 264 – 270 (2005).

マイクロ波照射を用いて瞬間的に作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ 薄膜の特性

龍谷大学 理工学部 電子情報学科
平田理美, 海川龍治

1. はじめに

カルコパイライト構造である CuInSe_2 (CIS) 薄膜太陽電池は、高効率で安定性に優れ耐放射線性を持つ。近年マイクロ波照射による粉末 CIS 作製方法が研究されているが、バルクの作製がほとんどで、直接カルコパイライト構造を持つ CIS 薄膜を作製した例はなかった。我々は以前の研究で Ti 箔上に、Cu, In, Se プリカーサーにマイクロ波照射を行い直接 CIS 膜の作製に成功した。しかし、In はレアメタルであるため資源・製造コストの問題がある。本研究ではマイクロ波照射を用いて CIS の In をより安価で豊富な Zn, Sn に置換した $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ (CZTSSe) 膜を作製し、評価した。

2. 実験方法

Ti 基板上に 3 種類 CZTSSe プリカーサーを作製した。I ; スプレー法で粉末元素をモル比 Cu:Zn:Sn:Se=2:1:1:4 となるよう塗布する。II ; 真空蒸着法で Ti/Sn/Zn 薄膜を堆積し、その上にスプレー法で粉末 Cu, Se を塗布する (Cu-rich)。III ; 真空蒸着法で Ti/Sn/Zn/Cu 薄膜を堆積しその上にスプレー法で粉末 Se を塗布する (stoichiometry)。各プリカーサーを Ar ガス雰囲気中の容器内で電子レンジを用いてマイクロ波を照射し 15 秒間反応させた。また S/(Se+S) 比を 0.2 ずつ変化させたプリカーサーを同様に反応させた。作製した試料は X 線回折 (XRD) とラマン分光・走査型電子顕微鏡で評価した。

3. 実験結果・考察

図 1 に I, II, III プリカーサーから作製した CZTSSe の XRD パターンを示す。プリカーサー I から作製した試料において、未反応物質である Zn やセレン化合物の生成を確認した。II の場合、Cu-rich 状態で生成される Cu-Se ができていたが、その他の不純物はなかった。III の場合、膜の結晶は不純物が観察されなかった。II、III から作製した試料のラマンスペクトルでは、ZnSe 結晶の存在はなく CZTSSe 結晶のみが膜中に存在した。次に、S と Se の比率を 0.2 ずつ変化させて作製した CZTSSe 膜から得た格子定数 a を示す (図 2)。S 量が大きくなるにつれ格子定数 a はペガードの法則に従い直線的に減少した。図 3 ラマン分光法の結果を示す。S/(S+Se)=0 では CZTSSe 結晶を示す 172, 195, 231 cm^{-1} にピークが表れ、また、S/(S+Se)=1 では CZTS 結晶を示す 338.5 cm^{-1} にピークが現れた。それぞれのピーク位置は S 量が増えるにつれて増加することがわかった。

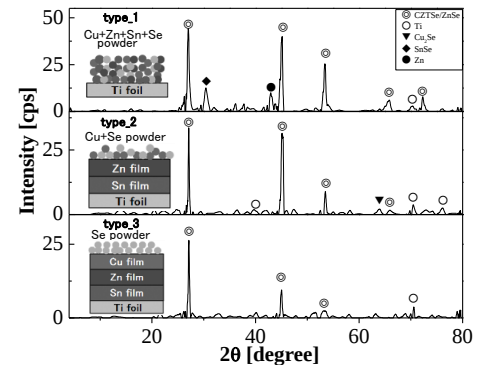


図 1. プリカーサー I, II, III から作製した試料の XRD パターン

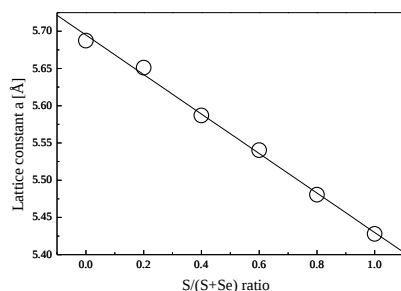


図 2. S/(S+Se) 比に対する $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ 膜の格子定数 a

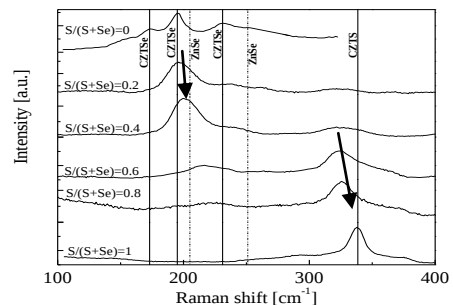


図 3. 各 S/(S+Se) 比を持つ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ 膜のラマンスペクトル

4. 結論

マイクロ波照射を用いて瞬間的に CZTSSe 膜を作製した。XRD パターンとラマンスペクトルから ZnSe 結晶を含まず、CZTSSe 結晶から成ることがわかった。Se、S 置換はプリカーサーの仕込み組成通りに行われ、均一な CZTSSe 薄膜が得られた。

Cu(In,Ga)S₂ 薄膜太陽電池をトップセルに用いたタンデム太陽電池の特性

龍谷大学 理工学部 電子情報学科

芝本 晃一 中野 翔平 海川 龍治

1. はじめに

カルコパイライト系薄膜太陽電池の高効率化の方法の一つとしてタンデム構造太陽電池の実現が望まれている。1段階目に Cu を蒸着しない通常の二段階蒸着法で作製された Cu(In,Ga)S₂ 薄膜は、深さ方向に対して Ga 濃度が不均一となる。我々は以前の研究で 1 段階目に Cu を同時蒸着することにより Ga 濃度が均一で高品質な薄膜を作製することに成功した。また、タンデム構造太陽電池のトップセルとして求められるバンドギャップをもつカルコパイライト系薄膜太陽電池で 10% 以上の変換効率を世界で初めて得た。さらに、Mo/ZnO:Al 裏面電極を用いた Cu(In,Ga)S₂ トップセルを作製し変換効率 4.7% を得た。本研究では CuInSe₂ 薄膜太陽電池をボトムセルに用いたモノリシック型太陽電池を作製した。さらに、ZnO、In₂O₃:Mo (IMO) を裏面電極に用いた Cu(In,Ga)S₂ トップセル薄膜を作製し、フィルタードボトムセル(CuInSe₂)特性を測定してメカニカルスタック型太陽電池を仮定してシミュレートしたものとモノリシック型太陽電池特性を比較した。

2. 実験方法

多元蒸着装置を用いて 1 段階目で Cu、In、Ga、S (Cu/In+Ga=0.8) を蒸着し、2 段階目で Cu、S を蒸着する 2 段階蒸着法を用いて CuInSe₂ ボトムセル上、IMO または ZnO 上に Cu(In,Ga)S₂ 薄膜を作製した。作製した試料は KCN エッチング後、太陽電池を作製し、AM 1.5 illumination を用いて太陽電池特性を調べた。メカニカルスタック型はトップセル(Cu(In,Ga)S₂)とフィルタードボトムセル(CuInSe₂)を別々に測定し、直列接続と仮定してタンデム太陽電池をシミュレートした。

3. 実験結果と考察

図 1 に Cu(In,Ga)S₂ トップセルの各バンドギャップに対するモノリシック型、メカニカルスタック型のタンデムセルの太陽電池特性を示す。作製したモノリシック型の短絡電流はシミュレートしたメカニカルスタック型と同等の値が得られたが、開放電圧は大きく下回るものであった。モノリシック型ではボトムセル上に高温で直接トップセルを作製するため、バッファ層の Cd

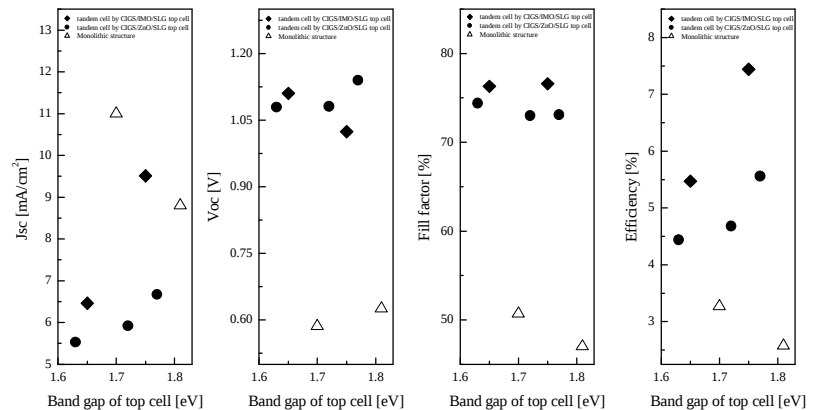


図 1 タンデムセルの太陽電池特性

が拡散することによりボトムセルの pn 接合が破壊されトップセルのみの電圧値になるためと考えられる。IMO 透明裏面電極を用いたタンデムセルは ZnO 透明裏面電極を用いたタンデムセルに比べて、短絡電流がやや向上し、変換効率も上昇した。

4. 結論

Cu(In,Ga)S₂ 薄膜をトップセルとしてモノリシック型タンデム太陽電池を作製し、シミュレートしたメカニカルスタック型タンデム太陽電池と比較した。1.7eV のトップセルを用いたモノリシック型タンデムセルで変換効率 3.3% を得た。さらなる高効率化には開放電圧上昇が必要である。Cu(In,Ga)S₂(1.75eV)/IMO トップセルを用いたメカニカルスタック型タンデムセルで変換効率 7.4% を得た。

Cu₂ZnSnSe₄ ナノ結晶の光学特性評価

○上原 康暉¹, 鈴木 俊正², 堀 茂雄¹, 鈴木 吏¹, 野々村 修一¹

岐阜大工¹, JFCC²

E-mail: p3024010@edu.gifu-u.ac.jp

【緒言】Cu₂ZnSnSe₄(CZTSe)は、Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)と類似の光吸収係数と禁制帯幅を持ち、希少金属を含まない安価な太陽電池材料として期待されている。我々は非真空プロセスで生産できる印刷型太陽電池の作製を目的として、液相合成法によりワンポットで CZTSe ナノ粒子の合成に成功した。そこで本研究では、各温度で合成した CZTSe ナノ粒子の光学特性について検討を行い、それぞれのバンドギャップを決定した。また、粒子を成膜後 CZTSe ナノ結晶膜の光学特性評価を行った。

【実験方法】CZTSe ナノ粒子の合成は、液相化学合成法を用いて合成した。銅アセチルアセトネート(Cu(ACAC)₂)、亜鉛アセチルアセトネート(Zn(ACAC)₂)、酢酸スズ(Sn(OAC)₄)、セレン粉末(Se)、オレイルアミン(C₁₈H₃₇N)、ジベンジルエーテルを窒素(N₂)置換した三口フラスコ内で 100-300℃の各温度で加熱しながら 30 分間攪拌した。得られた生成物を低極性溶液で沈殿させ、無極性溶液で分散した。得られた粒子を紫外可視分光法、ラマン分光法、透過型電子顕微鏡、エネルギー分散型 X 線分析などを用いて評価した。更に、得られたナノ粒子からインクを作成し、製膜した膜の光学特性および光電気化学特性評価を行った。

【結果・考察】各温度で合成した粒子

のクロロホルム分散液の吸収スペクトルを図 1 に示す。吸収スペクトルより、100℃で合成した粒子は、600-1000 nm にかけて、CuSe 特有の吸収がみられ、この結果はラマンスペクトル及び XRD の結果と一致する。更に、反応温度を高温にするにつれて、CuSe による長波長側の吸収が減少していき、150℃では若干の CuSe の吸収が見られるが、

200℃以上ではほぼ消失した。高温ほど CuSe が少ないのは、高温では CuSe が還元されて、Cu₂Se に変化しやすいためだと思われる。また、バルクの CZTSe のバンドギャップは化学両論比の組成の場合、1.0~1.3eV と報告されており、今回得られた吸収スペクトルの吸収端は 925 nm 前後にあることから、バンドギャップはおよそ 1.3eV と推測され、これは報告されている値とほぼ一致する。詳細は、他の結果を含め当日報告する。

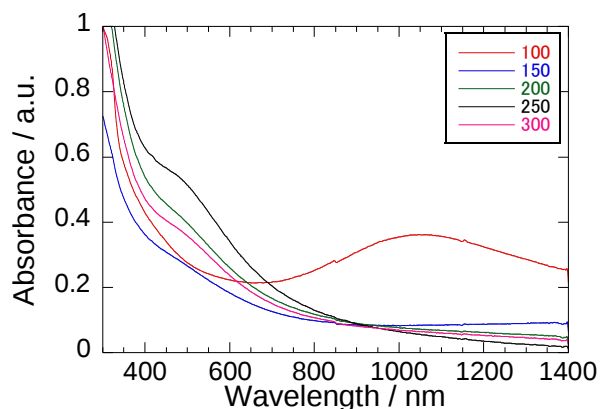


図 1 CZTSe の溶液中の吸収スペクトル

正方晶 SnS ナノ結晶の合成と評価

鈴木貴大¹, 鈴木吏¹, 堀茂雄¹, 鈴木俊正², 野々村修一¹

岐阜大院工¹, JFCC²

E-mail: sa300019@edu.gifu-u.ac.jp

【緒言】

硫化スズ(SnS)は斜方晶型と正方晶型があり、斜方晶型 SnS は高い光吸収係数($>10^4 \text{ cm}^{-1}$)と太陽電池に適した禁制帯幅(1.0~1.3 eV)を持ち、安全・安価な原料を用いた 2 元化合物であるために次世代太陽電池材料として期待されている。一方、合成する温度と時間の違いから、正方晶型 SnS が合成される。しかし、正方晶型 SnS については研究例が少なく、その特性が明らかとなっていない。そのため、本研究では、液相合成法により正方晶型 SnS ナノ結晶の合成とその特性評価を行った。

【実験方法】

正方晶型 SnS ナノ結晶の合成は、液相化学合成法を用いて合成した。三口フラスコ内へ硫黄(S)及びオレイルアミン($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$)、酢酸スズ($\text{Sn}(\text{OAc})_4$)を加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら、フラスコ内を窒素置換した。200℃で 0-360 分間、加熱還流を行い、室温まで冷却後 2-プロパノールを加え、遠心分離によって試料を沈殿させた。トルエンで、ナノ粒子を分散した。得られたナノ結晶を X 線回折(XRD)や透過型電子顕微鏡(TEM)などにより評価を行った。

【結果・考察】

合成時間を長くすることで、溶液が黄色から黒色に変化した。200℃で合成した SnS ナノ結晶の XRD パターンを図 1 に示す。ナノ結晶の XRD パターンから、反応時間 30 分では、ピークが観測されなかった。このことから、アモルファスもしくはクラスターが生成していると考えられる。それに対して、反応時間 360 分では、 27° , 30° , 33° に非常にシャープなピークが観測された。これは、正方晶 SnS の回折パターンと良い一致を示した¹。これら結果から、この反応系からの正方晶 SnS ナノ結晶の生成は極めてゆっくりと進行すると考えられる。

詳細は、他の結果を含め当日報告する。

【参考文献】

[1] E. C. Greyson, J. E. Barton, and T. W. Odom, *small* 2 (2006) 368.

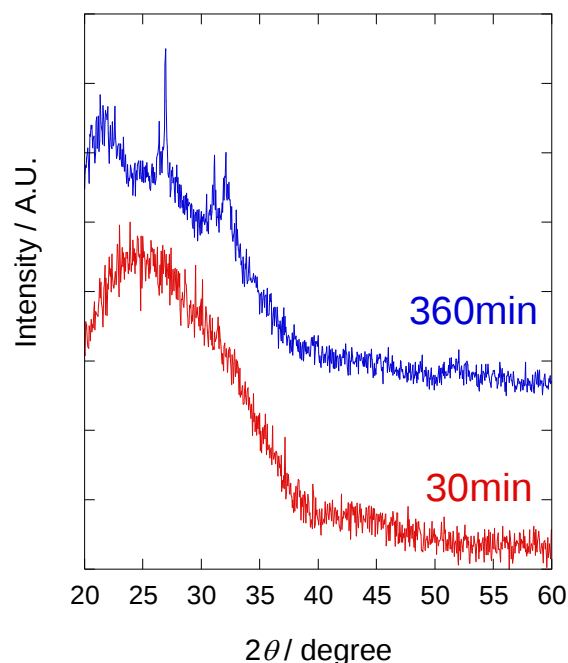


図 1 200℃で合成した SnS ナノ結晶の XRD パターン

ITO ナノ粒子の合成と特性評価

○甲村 尚也¹, 堀 茂雄¹, 鈴木 俊正², 野々村 修一¹

岐阜大工¹, JFCC²

E-mail:p3024023@edu.gifu-u.ac.jp

【諸言】

酸化インジウム錫 (ITO, Indium Tin Oxide) は、3.5~4.3 eV のワイドバンドギャップ半導体であり、可視光領域において高い透過率や、高い伝導率を示すことから、太陽電池の透明電極に用いられている。しかしながら、インジウム(In)は希少元素であり、将来高騰することが予測される。さらに現在 ITO を作製する主流な方法であるスパッタリング法では高い設備コストが必要となる。本研究では大掛かりな設備を必要とせず、原料の減圧乾燥等の処理や二段階のプロセスも必要としないワンポットでの ITO ナノ粒子の合成及び薄膜の作製を試みた。

【実験方法】

インジウムアセチルアセトネート($\text{In}(\text{ACAC})_3$)、酢酸スズ($\text{Sn}(\text{OAC})_4$)、オレイルアミン($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$)、オレイン酸($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$)、オクチルエーテル($\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$)を窒素(N_2)置換した三口フラスコ内で 300°C に加熱しながら 240 分間攪拌する。この時、 $\text{In}(\text{ACAC})_3$ に対する $\text{Sn}(\text{OAC})_4$ の仕込み比を 0 ~12% として、酸化インジウム(In_2O_3)に対する酸化スズ(SnO_2)のドーパ量の制御を試みた。得られた生成物にメタノールを加え、遠心分離により沈殿させた。得られた粒子を分散させ、成膜を試みた。X 線回折(XRD)測定により、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過スペクトル(UV-vis)を用いて評価した。

【実験結果及び考察】

XRD 測定と TEM による観察から、酸化インジウム(In_2O_3)及び ITO ナノ粒子が得られたことが分かった。 Sn の仕込み比の増加に伴い、XRD のピーク位置が酸化インジウム(In_2O_3)から酸化スズ(SnO_2)の方へシフトしていく結果が得られた。このことにより、仕込み比の増加に伴い SnO_2 のドーパ量が増加したと考えられる。また Sn の仕込み比 10% での ITO ナノ粒子をホモジナイザーで分散させて成膜を行った。スピコート法による成膜を行った結果、膜に粒子の存在しない隙間ができてしまい粒子を均一に成膜することが困難であった。スキージ法による薄膜の製作を行い、SEM による観察像を Fig 1 に示す。表面図により 30~50nm の二次粒子が観察され、隙間の少ない均一な膜が得られた。また断面図において 250~300nm の膜が観察された。

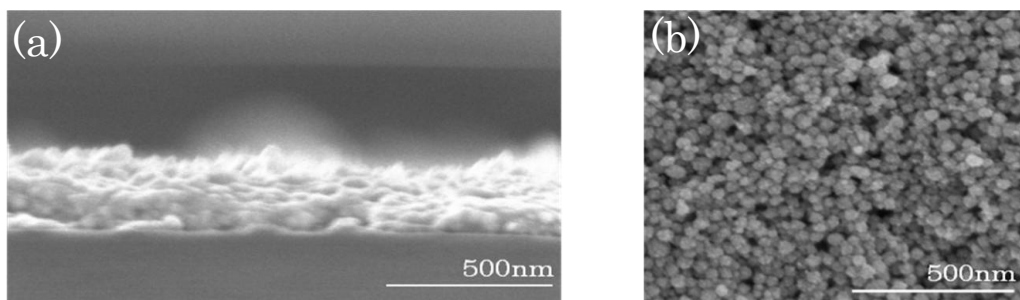


Fig1 : スキージによる SEM 像 (a)断面図、(b)表面図

同時蒸着法を用いた Cu_2SnS_3 薄膜太陽電池の作製
Preparation of Cu_2SnS_3 Thin-Film Solar Cells by Co-evaporation Method

¹長岡工業高等専門学校 物質工学科, ²JST-さがけ

金井綾香¹, 栗飯原直也¹, 豊永詞¹, 荒木秀明^{1,2}

Ayaka Kanai¹, Naoya Aihara¹, Kotoba Toyonaga¹, Hideaki Araki^{1,2}

¹Department of Materials Engineering, Nagaoka National College of Technology

²PRESTO, Japan Science and Technology Agency

Abstract Cu_2SnS_3 thin films were prepared by co-evaporation at different substrate temperatures. The films with stoichiometric composition were obtained for substrate temperatures of 500°C or below. The X-ray diffraction peaks for the films obtained on SLG/Mo were attributed to Cu_2SnS_3 with monoclinic structure for substrate temperatures of 400°C and 500°C. The solar cells using the Cu_2SnS_3 thin films exhibited a slightly photovoltaic properties.

1. はじめに

三元化合物半導体 Cu_2SnS_3 (CTS) は、毒性のある Se や希少金属である In, Ga を使用せず、安価で地殻中に豊富に存在する汎用無毒性材料のみから構成されることから、大規模量産化に適した材料である。加えて 10^4 cm^{-1} 以上の光吸収係数¹⁾と 0.93-1.35 eV のバンドギャップ^{1,2)}が報告されており、化合物系薄膜太陽電池の光吸収層として期待される。我々の研究室では、金属薄膜の硫化により作製した CTS 薄膜を用いて、2.92%の変換効率を報告してきた³⁾。さらに変換効率を向上させるには、硫化時に生じる膨れや空隙、錫の再蒸発によると考えられるピンホールを抑制し、緻密で高品質な薄膜を作製する必要があると考えられる。本研究では、同時蒸着法を用いて基板上に最初から硫化物を製膜することで、緻密な CTS 薄膜を作製し、光電変換デバイスの作製を試みた。

2. 実験方法

ソーダライムガラス(SLG)基板と SLG 上に下部電極として Mo を電子線蒸着した SLG/Mo 基板を同時蒸着装置に挿入し、 Cu_2SnS_3 の化学量論組成になるように Cu, Sn, S の各元素のセルの温度を設定し、CTS 薄膜の作製を行った。得られたサンプルに対して、蛍光 X 線測定 (XRF) を用いた組成分析, X 線回折(XRD)による化合物の同定, 走査型電子顕微鏡(SEM)による形態観察を行った。また, SLG 基板上的のサンプルに対しては, UV-vis-NIR 分光光度計による反射率, 透過率の測定を行った。

SLG/Mo 基板上的の CTS 薄膜に対して化学浴堆積法 (CBD 法) により, CdS バッファ層を堆積し、RF スパッタ法により ZnO:Al 窓層を, 真空蒸着法により, Al 楕形上部電極を形成することで SLG/Mo/CTS/CdS/ZnO:Al/Al 構造の Cu_2SnS_3 薄膜太陽電池

を作製した．作製した太陽電池はソーラーシミュレーターを用いて AM1.5, 100mW/cm² 照射下での *J-V* 特性を測定した．

3. 結果および考察

Table 1 に同時蒸着法を用いて作製した薄膜に対する XRF による組成比を示す．基板加熱無し(R.T.) から基板温度 500°Cのサンプルにおいて，ほぼ化学両論組成のサンプルが得られた．一方，基板加熱を 600°C で成膜すると化学量論組成のサンプルは得られず，Cu 過剰な組成となった．これは高い基板温度のために試料面から SnS が再蒸発するためと考えられる．

Table 1. Composition ratio determined by XRF.

Substrate temperature[°C]	Substrate	Composition ratio	
		Cu/Sn	S/Metal
600	SLG	3.30	0.92
	SLG/Mo	-	0.62
500	SLG	1.88	1.10
	SLG/Mo	1.92	1.13
400	SLG	1.91	1.10
	SLG/Mo	1.93	1.12
300	SLG	2.01	1.09
	SLG/Mo	2.01	1.11
200	SLG	2.00	1.10
	SLG/Mo	2.01	1.12
R.T. ~ 210°C(基板加熱無し)	SLG	2.00	1.09
	SLG/Mo	2.00	1.09

Figure 1 に XRD パターンを示す．基板加熱無し(R.T.)から基板温度 400°Cで作製したサンプルにおいて 28.4°と 58°付近にピークのみが観察された．また基板加熱無しのサンプルに対する In-plane XRD 測定(Figure 2)では複数の回折ピークが観察され，結晶格子面が基板面と平行な繊維配向薄膜であると考えられるが，これらの回折ピークは CTS に比較的一致するものの単斜晶構造の CTS 特有の 15° から 20° 付近の回折ピークが明瞭ではなく，化合物の同定には至らなかった．

一方，基板温度 500°Cのサンプルでは，out-of-plane XRD 測定において単斜晶構造の CTS に帰属される回折ピークが観察され，CTS 薄膜の形成を確認した．

600°C のサンプルの回折ピークは Cu₄SnS₄, Cu₈S₅ 等に帰属された．これは基板温度が高いため，SnS が再蒸発したことにより，Cu 過剰相が生成したと考えられる．

Figure 3 に SEM 観察による薄膜の表面と断面形態を示す．すべてのサンプルにおいて，ドーム状の膨れやピンホールのような空隙，基板からの剥離はみられず，非常にフラットで緻密であった．基板加熱無し(R.T.)から 300°Cで成膜した薄膜は，非常に小さな微結晶からなっているが，基板温度が 400°C以上になると基板温度の上昇に従い，粒径が増大することがわかる．

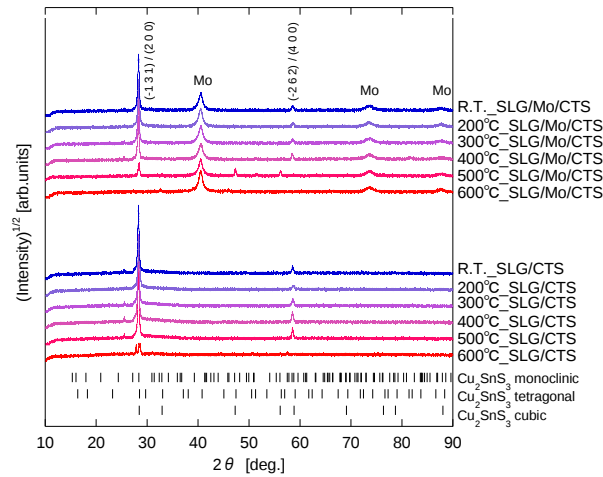


Figure 1. XRD spectra of the co-evaporated films on SLG substrates and SLG/Mo substrates

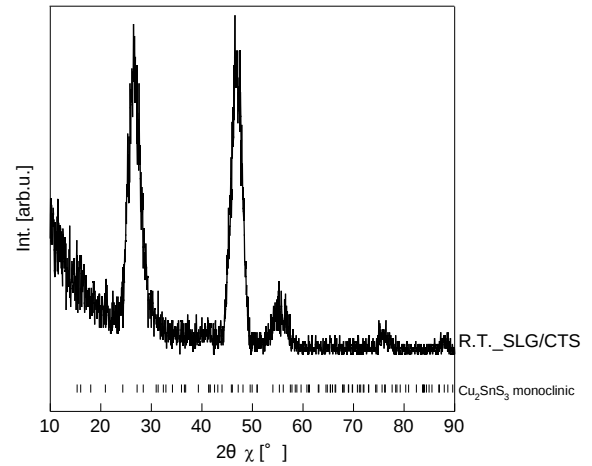


Figure 2. XRD spectrum at diffraction angle 2θ of the co-evaporated film on SLG substrate without substrate heating.

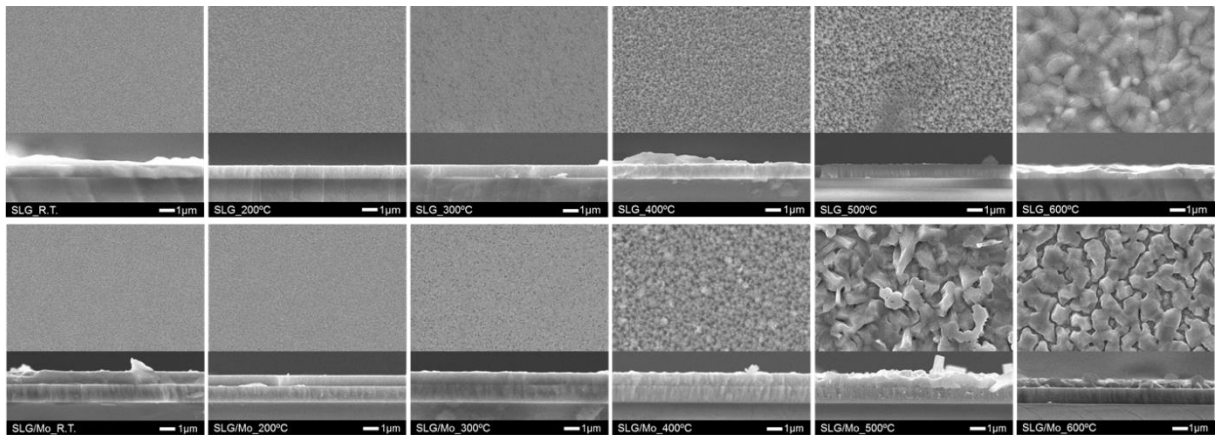


Figure 3. Surface morphologies and cross-sectional SEM images of co-evaporated films on SLG substrates and SLG/Mo substrates.

Figure 4 に得られた CTS 薄膜の光学特性を $(ah\nu)^2-h\nu$ プロットによって示す. すべてのサンプルの光吸収係数は可視光域において 10^4 cm^{-1} 以上の値を示した. 基板加熱無し(R.T.) から基板温度 300°C のサンプルのバンドギャップは $0.86 \sim 0.88 \text{ eV}$ と推定された. また, CTS の光吸収端より長波長領域において裾を引くように光吸収があることから, 多くの欠陥が存在していると考えられる. 特に低温で製膜したサンプルほど CTS の光吸収端より長波長領域での光吸収が大きく, 欠陥が多いと考えられる. 基板温度 400°C , 500°C のサンプルのバンドギャップは 0.98 eV と見積もられ, 報告されている CTS 単斜晶のバンドギャップと一致した. 基板加熱温度 600°C のサンプルは CTS の組成ではないため, バンドギャップも 1.04 eV と CTS 単斜晶のバンドギャップとは一致しなかった.

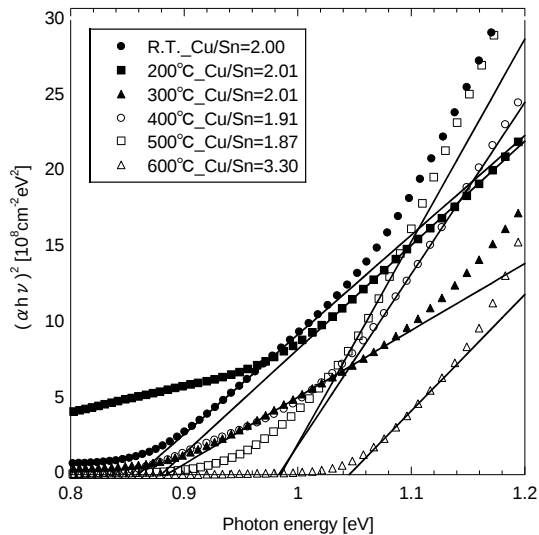


Figure 4. Square of the absorption coefficient of the co-evaporated films as a function of the photon energy.

SLG/Mo 基板上に製膜した CTS 薄膜を用いて太陽電池素子化した結果、基板温度 400°C のサンプルにおいて開放電圧 37.4mV, 短絡電流密度 6.30mA/cm², 曲線因子 0.248, 変換効率 0.0587% の光電変換特性を得た。このように僅かな起電力しか得られなかった原因は、微結晶のため粒界が多く、また、光吸収係数の測定から明らかなように欠陥も多かったためと考えられる。

4. 結論

同時蒸着法を用いて CTS 薄膜の作製を行い、基板温度 500°C 以下において化学量論組成に近い組成をもつ非常にフラットで緻密な薄膜が得られた。このような CTS 薄膜を用いて光電変換デバイスを作製し、僅かながら光起電力を得た。しかし、微結晶かつ欠陥が多いため、良好な光電変換特性は得られなかったと考えられ、粒界や欠陥を減らすために製膜後の熱処理や硫化処理を検討する必要があると考えられる。

謝辞

本研究は JST 戦略的創造研究推進事業さきがけの一環として行われたものである。

参考文献

- 1) D. M. Berg *et al.*, Thin Solid Films, **520**, 6291-6294 (2012).
- 2) P. A. Fernandes *et al.*, J. Phys. D: Appl., **43**, 215403 (2010).
- 3) N. Aihara *et al.*, Phys. Status Solidi C, **10**, 1086-1092 (2013).

臭素系エッチャントによる CZTS 薄膜のエッチングとその評価
Evaluation of the etched CZTS films by Br-related etchant

防衛大学校 電気情報学群 機能材料工学科
宮崎 尚、青野 祐美、岸村 浩明
長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科
片桐 裕則

Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy
Department of Electrical and Electronic Systems Engineering
Nagaoka National College of Technology

Abstract

Improvement of conversion efficiency of CZTS-based solar cells is necessary to identify the CZTS surface. The etching using bromine in distilled water is one of the processes to understand the chemical properties of the CZTS surface. In this study, we report on wet etching temperature dependency of the CZTS films and the tendency is different between etching temperature dependence property and concentration dependence property of the CZTS films.

1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 材料は、禁制帯幅が約 1.4 eV と太陽光スペクトルとの整合性もよく、比較的高い吸収係数 (10^{-4} cm^{-1}) を持ち、さらに直接遷移型半導体である。また、 CuInSe_2 (CIS) 系材料とは異なり、構成元素の枯渇を気にすることがほとんどないため、新たな太陽電池用光吸収層材料として期待されている。現在の研究の主流としては、CIS 系と同様の裏面電極であるモリブデン、CdS 界面層及び窓層として酸化亜鉛を使用することで、変換効率約 10% が達成されている。理論変換効率が約%であることから考えても、今後の発展が期待できる材料である。

高効率化の方法として様々な方法が考えられるが、そのうちの 하나가 CdS/CZTS ヘテロ界面の改善である。ヘテロ界面では、どうしても欠陥が導入されやすいため、そこが再結合中心となり、変換効率の低下を引き起こす。このヘテロ界面の改善方法の一つが、エッチングである。効率の高い CZTS 太陽電池は、溶液法を用いて界面層である CdS を作製するため、その化学的プロセスの解明もまた、ヘテロ界面の改善には重要である。

我々はこれまでに、臭素系エッチャントを用いて、臭素系エッチャントが CZTS 薄膜に対して、臭素濃度がどのような影響を与えるか観察してきた。[1, 2]臭素濃度の増加に伴って、エッチング速度は増加し、表面に Sn が残留する傾向があることがわかっていて。そこで、本研究では、ウェットエッチングのもう一つの大きな依存性を持つ要素の一つである温度依存性について評価を行ったので、報告する。

2. 実験方法

CZTS 薄膜は、モリブデン上に CZTS シングルターゲットを用いて、プリカーサを作製し、それを硫化した試料を用いた。同じロットで作製した太陽電池としての特性は、約 4% である。エッチャントとして、0.01 wt.% 臭素水を作製し、浸漬時間を 30 秒と固定した。エッチャントは、浴槽の中で十分にあったまるまで約 10 分加熱し、293、313、333 及び 353 K の温度で CZTS 薄膜を浸漬させた。エッチング前後でラマン散乱分光法、X 線回折 (XRD)、X 線光電子分光法 (XPS)、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及びエネルギー分散型 X 線分光 (EDX) を用いて評価した。

3. 結果と考察

図 1 に 0.01 wt.% 臭素水エッチャントに 30 秒間浸漬させた、CZTS 薄膜のラマンスペクトルを示す。全ての薄膜試料で、A1 ピークが確認された。また、異相、例えば CuS や Cu_2SnS_3 に関するピークは確認できなかった。さらにそれぞれのピークのラマンシフトや半値幅にも大きな変化はなかった。この結果は、XRD パターンでも同じであった。これらの結果は、試料の結晶構造が大きく変化していないことを示している。この結果は、臭素濃度依存性を変化させた場合でも同じである。

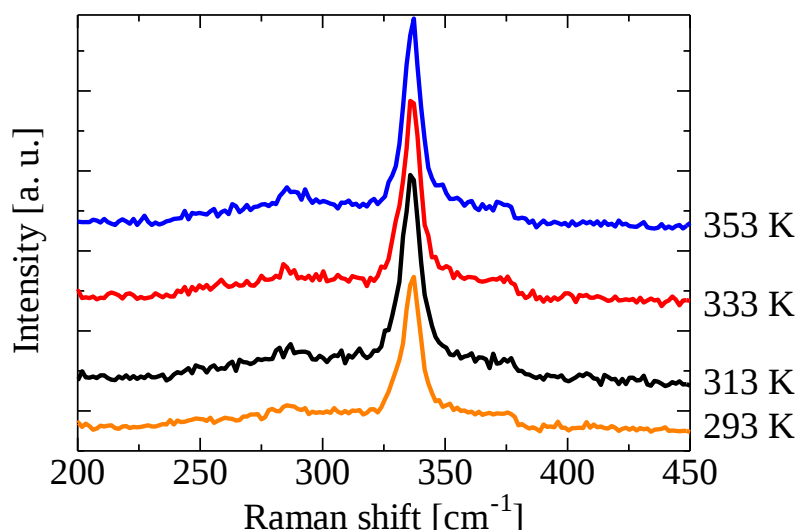


図 1. ラマンスペクトルのエッチング温度依存性

次にエッチング速度について検討を行った。図 2 にエッチング速度のエッチング温度依存性をアレニウスプロットしたものを示す。温度の上昇に伴い、エッチング速度が増加していることがわかる。特に低温側の傾きは鋭い。この部分の活性化エネルギーを求めると、約 0.35 eV であった。活性化エネルギーの大小は、そのエッチャントが、拡散律速であるのか、それとも表面反応律速であるかの目安になる。本実験で得られた活性化エネルギーは比較的小さく、本研究で得られている実験は表面反応律速ではなく、拡散律速であると考えられる。ただ、ウェットエッチングでは、拡散過程は大きく分けて、2 種類存在する。反応種（本実験の場合は臭素）の試料表面への拡散と、反応生成物の溶媒中への拡散、の 2 つである。多くの化合物半導体で用いられ

る臭素水の濃度は、48 wt.%であるが、本実験で使用した臭素水は、濃度が 0.01 wt.% と非常に薄い。このことから考えても、本実験で得られた活性化エネルギーは、CZTS 薄膜表面への臭素の拡散過程に関連すると考えられる。拡散が支配的であるウェットエッチングの場合、面方位依存性や組成依存性は小さく、パターン依存性や攪拌依存性が大きいことが知られている。今後、これらの解明を通じて、エッチング機構の解明を行っていく。

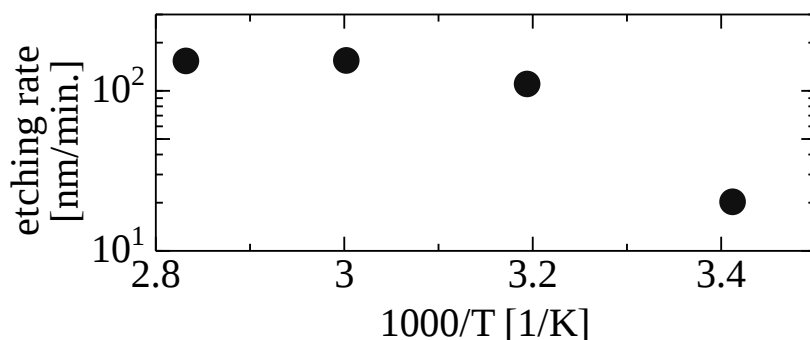


図 2. エッチング速度のエッチング温度依存性のアレニウスプロット

図 3 に XPS によって得られた CZTS 薄膜組成のエッチング温度依存性を示す。図 3(a)に示すように、徐々に錫 (Sn) 及び硫黄 (S) 組成が減少し、銅 (Cu) 及び亜鉛 (Zn) 組成が上昇していることがわかる。また、化学量論組成よりも Cu が多く、S が少ないことがわかる。この化学量論組成からのずれは、今のところ原因がわかっていない。

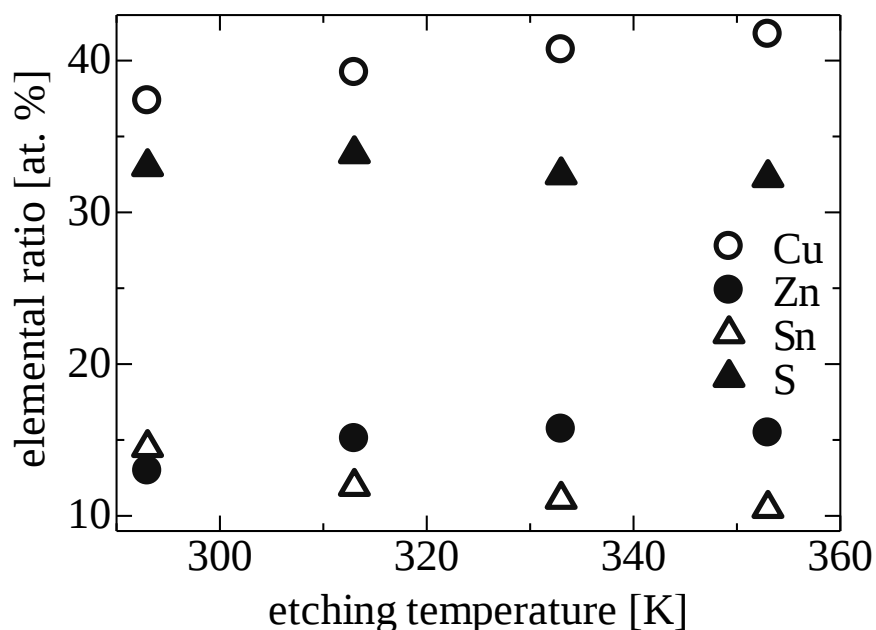


図 3. XPS 測定で得られた表面組成のエッチング温度依存性

より分かりやすいように、Cu/S、Cu/metal、Zn/Sn 及び S/metal に変換した組成比に

ついて、図 4 に示す。図 4 から、Cu/metal 比はほとんど変わっていないように見える。これは、Zn/Sn 比をみても分かるように、亜鉛が増加した分、錫の減少が補っているために見かけ上変わらずに見えるだけである。また、組成がともに増加している銅と硫黄は、Cu/S 比に変換すると増加傾向にあることから、Cu の膜中比の増加が大きいことを示している。これらの傾向は、これまで我々が報告してきた臭素濃度依存性とは大きく異なる。臭素濃度を变化させた場合、表面には Sn が残留する傾向があった。この違いの原因は不明だが、この原因を探ることが、表面状態の解明につながる可能背があると考えている。また、表面状態が一つのエッチャントで異なることは、濃度、温度以外にも、エッチングを支配する要因があると考えられる。ウェットエッチングでは、エッチャントの状態が及ぼす影響が大きい。エッチャントの状態を詳しく知ること、今後の検討課題である。

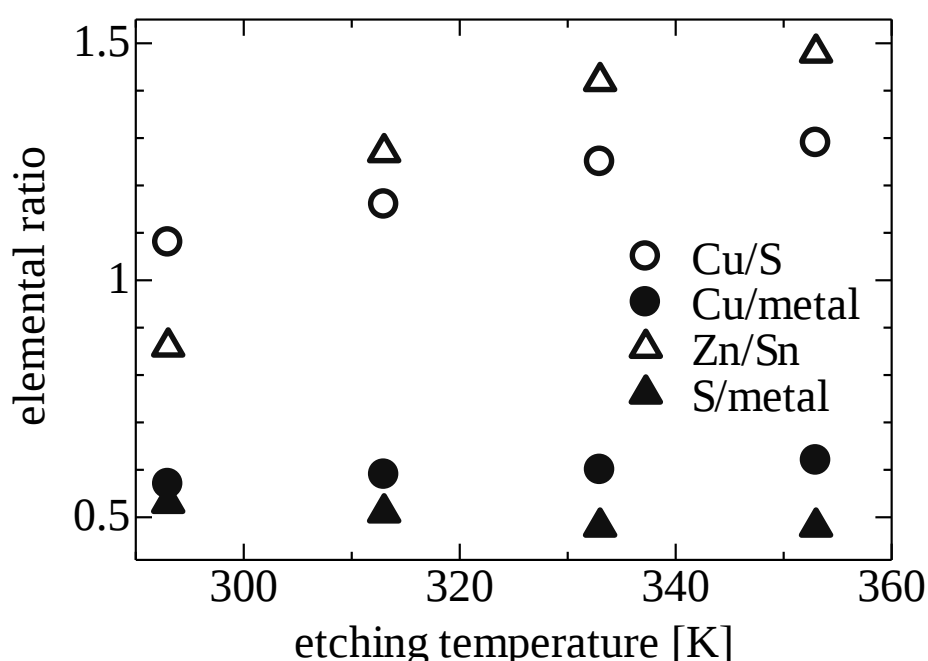


図 4. XPS 測定で得られた表面の構成元素組成比のエッチング温度依存性

4. 結論

CZTS 薄膜試料を 0.01 wt.%臭素水に浸漬させ、エッチャント温度依存性について実験を行った。ラマン散乱スペクトルや XRD パターンには大きな変化はなかった。このことは、CZTS 試料は大きな変化がないことを示している。エッチング速度から求めた活性化エネルギーは、試料への臭素の拡散のエネルギーであると考えられ、そのエネルギーは 0.35 eV であった。エッチング後の表面組成は、Cu 過剰組成になるため、臭素濃度とエッチング温度を調整することで、得たい表面状態を作製することが可能であると考えられる。

参考文献

- [1] 宮崎尚他, 2013 秋季応用物理学会学術講演会 18p-P12-4.
- [2] H. Miyazaki, et. al., Proc. PVSEC-23, 3-P-48.

(Nb,Sn)Sr₂RECu₂O₈ (RE : 希土類元素) の超伝導の確認

Confirmation of Superconductivity of (Nb,Sn)Sr₂RECu₂O₈ (RE: rare-earth element)

高知工科大環境理工 °前田 敏彦, 井上 圭祐, 氏田 智也

Kochi Univ. Tech. °T. Maeda, K. Inoue, T. Ujita

E-mail: maeda.toshihiko@kochi-tech.ac.jp

【はじめに】

高温超伝導物質として知られる YBa₂Cu₃O_z ($z \approx 7$) と類似の結晶構造 (図 1) を有する MBa₂RECu₂O_z (M : Nb, Ta ; RE : La, Pr ; $z \approx 8$) の合成は, 一瀬ら¹⁾ により最初に報告された. これらの物質は超伝導を示さなかったが, 東北大学の金, 加藤ら²⁾ は, 組成を (Nb_{1-x}Sn_x)Sr₂RECu₂O_z (RE : Sm, Eu) とすることにより $x=0.2 \sim 0.3$ において $T_c=37$ K (T_c : 超伝導転移温度) を磁化率測定により確認した. 本研究では, 彼らの報告に基づき, 本系における超伝導を電気抵抗率 (ρ) 測定により確認することを試みた. また, Nb⁵⁺ サイトへの Sn⁴⁺ の固溶の検証, RE 種による挙動の変化 (RE=Nd の検討) についても検討した.

【実験方法】

配合組成を (Nb_{1-x}Sn_x)Sr₂RECu₂O_z とし, Nb₂O₅, SnO₂, SrCO₃, Eu₂O₃, Nd₂O₃, CuO を用いて固相反応法で試料を製作した. 焼成条件は, 仮焼を大気中 850°C, 10h, 本焼を大気中 950~1090°C, 10h とした. また酸素量の異なる試料を得るために, 酸素気流中で 800°C, 1h 酸素アニール処理を行った. 試料の評価は, 粉末 X 線回折 (XRD) 法及び 4 端子法による電気抵抗測定により行った.

【結果】

RE=Nd, RE=Eu いずれにおいても本焼後の試料は超伝導を示さず, 酸素アニール処理した試料において超伝導転移が確認された. 転移は不十分でゼロ抵抗状態には至らなかった. 図 2 に RE=Nd の場合の ρ の温度依存性を示す. T_c (オンセット) は $x=0.2$ で約 37 Kであった. 超伝導は Sn をドーブした試料でのみ観測されたが, $x=0.1$ の試料においても SrSnO₃ と見られる異相が含まれていた. 今後 Sn ドープ効果の詳細な検討が必要と考えられる. また, より良質な試料の合成を試みていく予定である.

(参考文献)

- 1) 一瀬ら, 日本セラミックス協会学術論文誌 **97**, 1065 (1989).
- 2) 金ら, 第 51 回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集 1E05, p. 83.

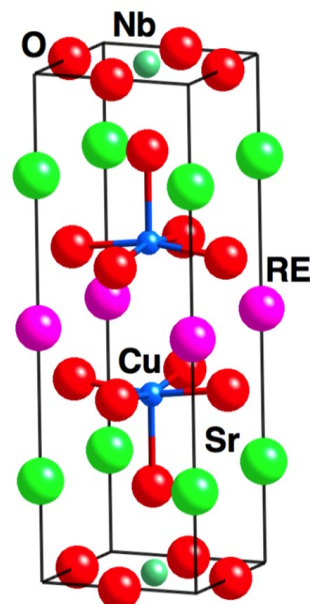


図 1. Nb-"1-2-1-2" の結晶構造.

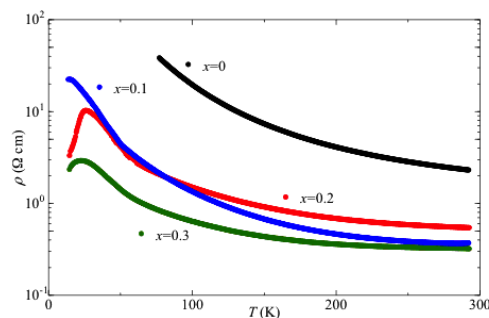


図 2. (Nb,Sn)Sr₂NdCu₂O_z の ρ の温度依存性.

SnS₂上に化学溶液析出法によって堆積させた ZnS 薄膜の特性

Characterization of ZnS thin films

prepared by Chemical Bath Deposition on SnS thin films

都城工業高等専門学校¹⁾, 宮崎大学²⁾

宮田 悠史¹⁾, 吉野 賢二²⁾, 赤木 洋二¹⁾

Yuji Miyata¹⁾, Kenji Yoshino²⁾, Yoji Akaki¹⁾

Miyakonojo Coll. of Tech.¹⁾, Miyazaki Univ.²⁾

Abstract ZnS thin films were prepared by chemical bath deposition (CBD) on SnS₂ thin films prepared by vacuum evaporation. ZnS thin films on SnS₂ thin films were amorphous structure. Deposited SnS₂ is flakiness. Deposited ZnS particle attach to it. SnS₂ layer was cracked by CBD process.

1. 序論

無害かつ構成材料が豊富で、バンドギャップ値が太陽電池光吸収層の最適値約 1.4eV に近い約 1.33eV を有しているため⁽¹⁾、SnS 化合物半導体は太陽電池光吸収層の新材料としてのポテンシャルを十分に秘めており近年注目されている。これまで Cu(In,Ga)(S,Se)₂ などの化合物太陽電池のバッファ層には主に CdS が用いられ、高い効率が実現されてきた。しかし CdS は、1)構成材料の Cd が人体に有害であり環境に負荷がかかる。また、2)CdS の光学エネルギーバンドギャップ値が約 2.74eV であり、低波長側で光吸収損を生じる。これら 2 つの問題点があげられ、バッファ層の Cd フリー化が進められている。そこで構成材料が人体に無害であり、約 3.54eV という光学エネルギーバンドギャップ値を有している ZnS は CdS 代替バッファ層として注目されている。

これまで SnS 薄膜は Ar 雰囲気中における熱処理の研究は行われてきたが⁽¹⁾、H₂S 雰囲気中における熱処理の影響の報告はない。また、SnS 薄膜上にバッファ層の Cd フリー化を目指した ZnS 薄膜を光化学堆積法によって堆積させた研究報告はあるが⁽²⁾、H₂S 雰囲気中で熱処理を行った SnS 薄膜上に化学溶液析出(CBD)法により ZnS 薄膜を堆積させた研究報告はない。そこで本研究では、真空蒸着法により堆積させた SnS 薄膜を H₂S 雰囲気中で熱処理を行い、その薄膜上に ZnS 薄膜を CBD 法によって堆積させる。本研究において H₂S 雰囲気中で熱処理を行うのは、本研究室における研究で、ガラス基板上に成膜した as-depo. の SnS 薄膜の組成比は S-poor であったため、これを改善するためである。この熱処理によって生成された SnS₂ 層上に CBD 法によって ZnS を成膜した際の ZnS 薄膜の特性、また SnS₂ 薄膜の CBD 法による影響について調査することを目的とした。

2. 実験方法

事前にガラス基板上に膜厚約 1μm の裏面電極 Mo を RF マグネトロンスパッタリング法で堆積させ、その上に真空蒸着法により SnS を堆積させた。このときの基板とる

つぼの距離は 15 cm と 20 cm で行った。蒸着後 H_2S 雰囲気中で 1 時間、 300°C で熱処理を行った SnS 薄膜上に、CBD 法により ZnS バッファ層を成膜した。CBD 溶液の組成は $\text{ZnSO}_4(0.16\text{M})$ — $\text{CS}(\text{NH}_2)_2(0.6\text{M})$ — $\text{NH}_3(7.5\text{M})$ とし、水槽の温度は 80°C で攪拌速度は 400rpm、成膜時間は 40、50、60 min. で成膜を行った。そして、 0.5M の NHOH_4 に 10 sec. 浸漬させ NH_3 エッチングを行った。

3. 結果と考察

結晶構造の解析を X 線回折(XRD)によって行った。その XRD パターンを図 1、2 に示す。全ての試料において回折角 2θ が 28.3° と 32.0° 、 50.0° 、 52.5° 、 58.0° に JCPDS カードの SnS_2 結晶の(100)と(102)、(110)、(112)、(200)面に一致する回折ピークが観測された。 SnS_2 結晶の回折ピークが観測された理由は、薄膜作製後、 H_2S 雰囲気中で熱処理したことにより SnS 薄膜と硫黄が反応したためである。 SnS_2 結晶と Mo 結晶に起因する回折ピークは観測されたものの Zn 系に起因する回折ピークは観測されなかった。これは成膜された ZnS が非晶質なためである。

表面、断面形態観察を走査型電子顕微鏡(SEM)により行った。図 3 に表面 SEM 像(拡大)、図 4 に表面 SEM 像と図 5 に断面 SEM 像を示す。図 3 において ZnS 粒子が薄片状の SnS に纏わりつくように付着していることが分かる。また堆積する ZnS 粒子は成膜時間の増大に伴って増加した。図 4 と図 5 より SnS 薄膜では観察されなかった亀裂が生じており、成膜時間の増大に伴って亀裂数は増加した。成膜時間の増大に伴って亀裂数が増加したことから亀裂が生じたのは CBD プロセスによるものであり、理由としては本研究における SnS 薄膜が柱状に成膜されており、 ZnS 粒子がその柱状の SnS に入り込み堆積し、そこで ZnS 粒子が成長することによって SnS 薄膜に亀裂が生じたと考えられる。真空蒸着の際に基板距離を 15 cm から 20 cm へ変化させたことによって SnS 薄膜の膜厚は減少した。しかし、これ以外に基板距離を変化させたことによる明確な違いは観察されなかった。本研究における今後の課題としては、現状の SnS 薄膜は凹凸が激しいためこれをフラットかつ、 SnS 単相の薄膜へと改善していくことである。

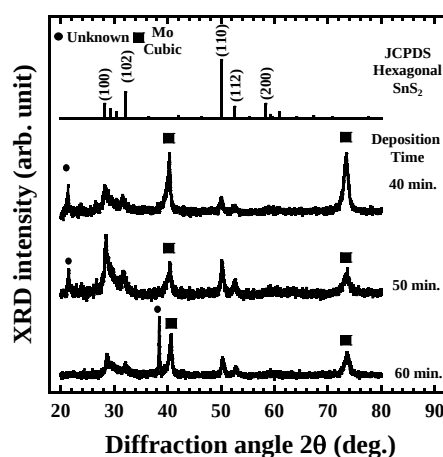


Fig. 1. XRD patterns of $\text{ZnS}/\text{SnS}_2/\text{Mo}$ thin film prepared substrate distance of 15 cm.

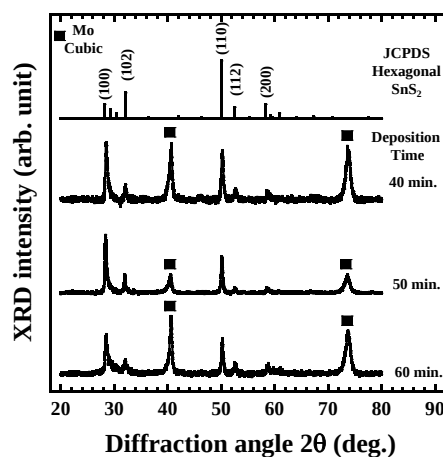


Fig. 2. XRD patterns of $\text{ZnS}/\text{SnS}_2/\text{Mo}$ thin film prepared substrate distance of 20 cm.

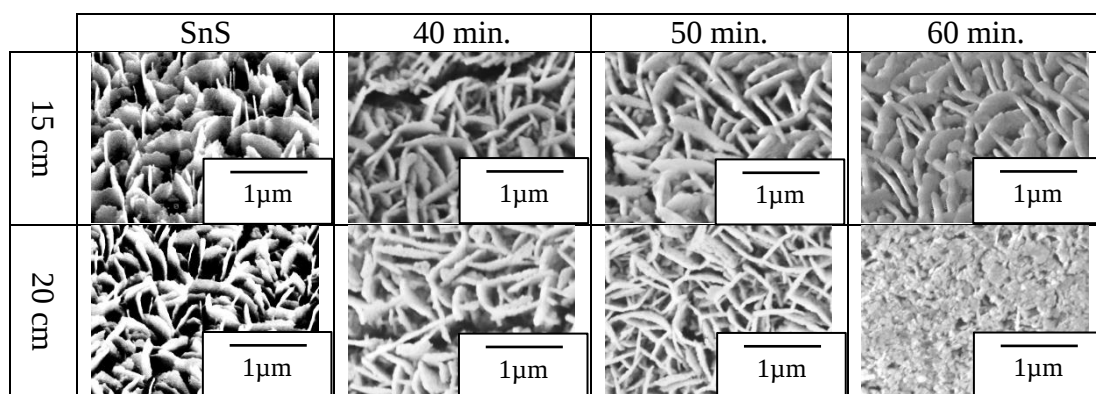


Fig. 3. SEM images (extension).

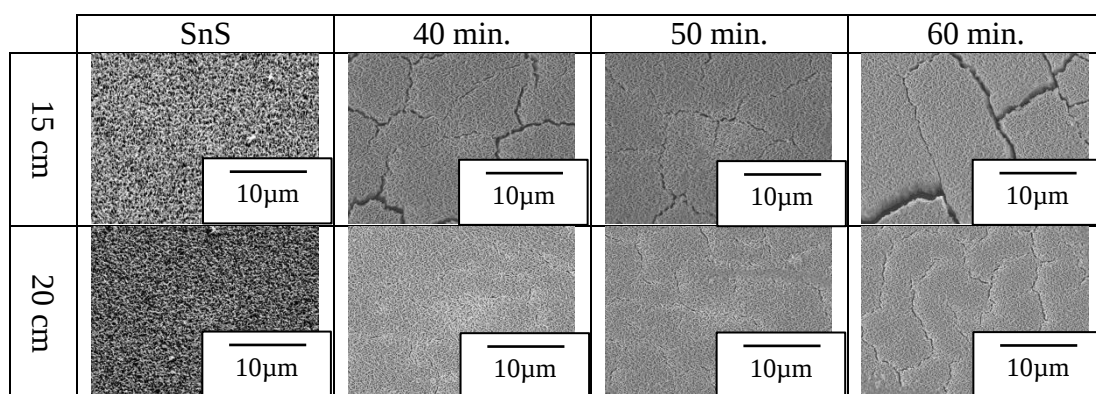


Fig. 4. SEM images.

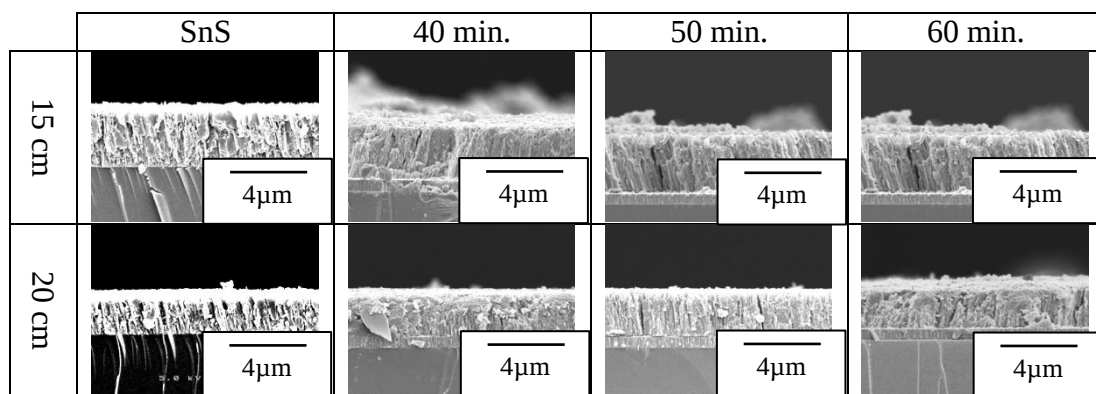


Fig. 5. SEM images.

4. まとめ

本研究では真空蒸着法により堆積させ熱処理を行った SnS₂ 薄膜上に、CBD 法によって ZnS 薄膜の成膜を行い、その特性の調査を行った。XRD 測定では SnS₂ 結晶に起因する回折ピークは観測されたものの、Zn 系に起因する回折ピークは観測されず、成膜された ZnS は非晶質を示した。表面と断面形態観察の結果、SnS 層に亀裂が生じていることが分かった。これはウェットプロセスである CBD を施したためであると考えられる。本研究における課題は、フラットかつ単相の SnS 薄膜を成膜することである。

5. 謝辞

本研究において、走査型電子顕微鏡を利用させていただきました宮崎大学 吉野賢二准教授に感謝いたします。

6. 参考文献

- (1) S. Das *et al.*, Appl. Sur. Sci., **257**, 3670-3676 (2011).
- (2) M. Ichimura *et al.*, Appl. Sur. Sci., **61**, 4683-4686 (2007).

真空蒸着法を用いて作製した Sn-S 薄膜の構造的・光学的特性

Structural and optical characterization of Sn-S thin films prepared by vacuum evaporation

都城高専¹⁾, 津山高専²⁾, 宮崎大学³⁾

岩崎 和也¹⁾, 中村 重之²⁾, 吉野 賢二³⁾, 赤木 洋二¹⁾

Kazuya Iwasaki¹⁾, Shigeyuki Nakamura²⁾, Kenji Yoshino³⁾, Yoji Akaki¹⁾

¹⁾Miyakonojo Coll. of Tech. , ²⁾Tsuyama Coll. of Tech. , ³⁾Miyazaki Univ.

Abstract SnS thin films were deposited on glass substrates by vacuum evaporation, and the prepared SnS thin films were annealed at different temperatures in H₂S for 1 hour. The results of X-ray diffraction and UV-Visible-NIR spectrophotometer indicate that as-deposited thin film is SnS single phase and the direct bandgap of as-deposited thin film is 1.5eV.

1. はじめに

現在化合物太陽電池の主な材料として Cu(In,Ga)Se₂ や CdTe などがあるが、これらの材料は Ga、In の資源量の不足や Cd による環境に対する影響などの問題がある。そこで最近注目されている材料として SnS がある。SnS は構成元素である Sn、S が両方とも豊富であるため安く、かつ無害である。さらにバンドギャップが太陽電池としての最適値 1.4eV に近い 1.3eV であり、高い光吸収係数(>10⁴cm⁻¹)をもつなどの特徴がある。これまで真空蒸着法を用いて作製した SnS 薄膜の Ar 雰囲気中¹⁾、真空中²⁾でのアニールの影響が報告されているが、SnS 以外の位相の存在や高温でのアニールにおける脱硫などの問題がある。そこで本研究では硫黄を補填するため、真空蒸着法を用いて作製した SnS 薄膜を H₂S 雰囲気中でアニールし、これらの膜の構造と光学的特性を調査することを目的とした。

2. 実験方法

真空蒸着法により SnS 粉末を常温のソーダライムガラス基板上に堆積させた。堆積後の膜を 250~500°C で、1 時間 H₂S 雰囲気中でアニール処理を行った。これらの膜に対し、結晶構造を X 線回折(XRD)、組成比を電子プローブ微小分析(EPMA)、透過・反射スペクトルを分光光度計、表面・断面形態を走査型電子顕微鏡(SEM)により評価を行った。また透過・反射スペクトルの測定結果よりバンドギャップを推定した。

3. 結果および考察

薄膜の XRD パターンと SnS、SnS₂ の JCPDS カードを Fig.1 に示す。Fig.1 より as-depo. 膜では斜方晶 SnS に起因する回折ピークが、アニール処理を行った膜では SnS₂ 結晶に起因する回折ピークが観察された。これは H₂S 中でアニールしたことにより過剰に

S が供給されたため、SnS より安定である SnS₂ が生成されたと考える。

薄膜の組成比を Fig.2 に示す。as-depo.膜では Sn/S 比が 0.92 とストイキオメトリに近いが、アニール処理を行った膜では Sn/S 比が平均で 0.49 とストイキオメトリから大きく離れる結果となった。この結果は Fig.1 に示したように as-depo.膜では SnS 結晶、アニール処理を行った膜では SnS₂ 結晶が観察された XRD パターンの測定結果と

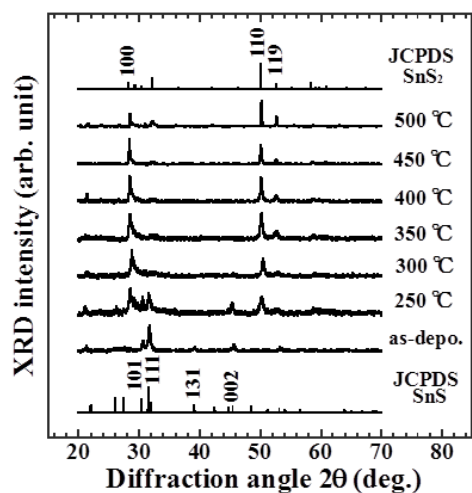


Fig. 1. XRD patterns of SnS thin films annealed in H₂S atmosphere.

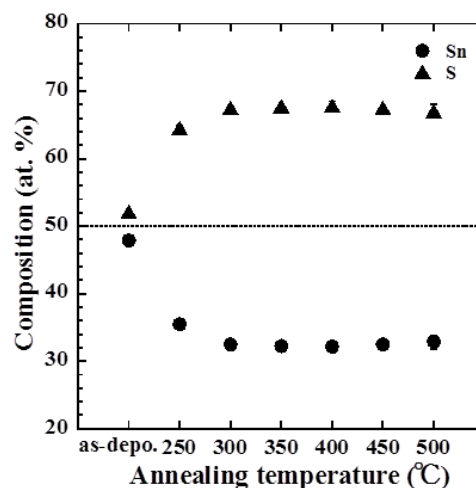


Fig. 2. Composition of SnS thin films annealed in H₂S atmosphere.

一致している。

薄膜の透過スペクトルを Fig.3 に示す。Fig.3 より透過率が 0%になる波長がアニール温度によって異なっていることがわかる。これはアニール温度によってバンドギャップが異なっていることを示唆している。また透過スペクトルと反射スペクトルの測定結果より求めた光吸収係数 α を用いて $(\alpha h\nu)^2$ 対 $h\nu$ のグラフを描いた。この曲線の傾きと光子エネルギー軸との交点より求めたバンドギャップを Fig.4 に示す。Fig.4 よりバンドギャップが as-depo.膜では 1.5eV と SnS の文献値 1.3eV³⁾に近い値であったが、

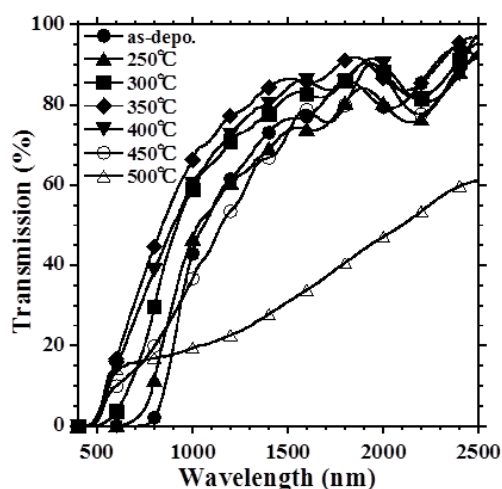


Fig. 3. Transmission spectra of SnS thin films annealed in H₂S atmosphere.

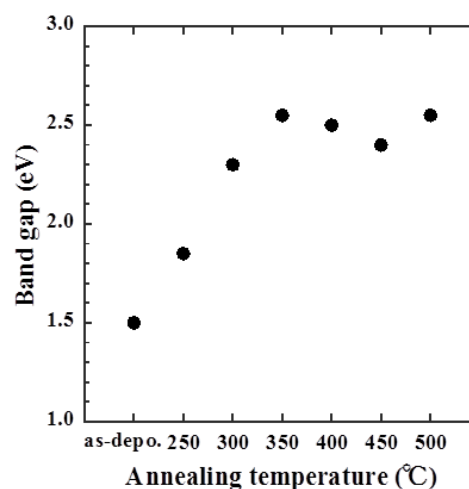


Fig. 4. Band gap of SnS thin films annealed in H₂S atmosphere.

300℃以上でアニール処理を行った膜では 2.3~2.55eV と SnS₂ の文献値 2.44eV⁴⁾に近い値を示した。この結果も Fig.1 に示す XRD パターンの測定結果と一致している。

薄膜の表面・断面形態をそれぞれ Fig.5 と Fig.6 に示す。Fig.5 と Fig.6 における(a) は as-depo.、(b)は 450℃、(c)は 500℃の膜である。膜の表面は as-depo.とアニール温度 250℃~450℃の膜では薄片状のものが観察されたが、アニール温度が 500℃では形状の異なるものが観察された。このため 500℃でアニール処理した膜の透過スペクトルが他の膜と異なっていると考える。また膜の断面は as-depo.とアニール温度 250℃~450℃の膜では柱状のものが観察された。

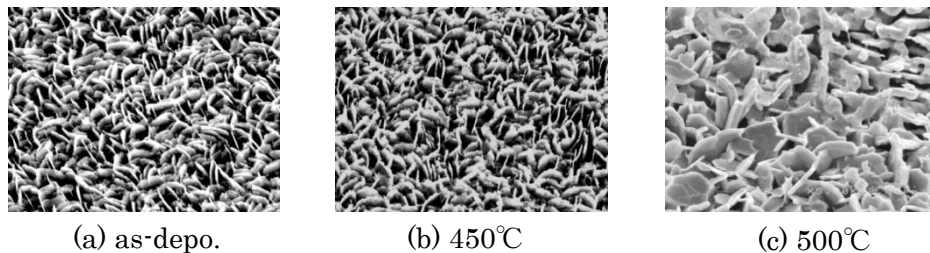


Fig. 5. Surface form of SnS thin films annealed in H₂S atmosphere.

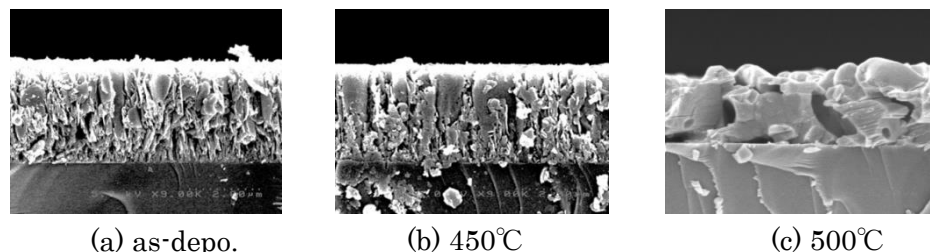


Fig. 6. Cross section form of SnS thin films annealed in H₂S atmosphere.

4. 結論

真空蒸着法によって SnS 薄膜を堆積させ、H₂S 雰囲気中 250℃~500℃、1 時間アニール処理を行い、特性の調査を行った。

XRD パターンより as-depo.膜では SnS 結晶、アニール処理を行った膜では SnS₂ 結晶に起因するピークが観察された。EPMA による組成分析では、as-depo.膜はストイキオメトリに近い結果であったが、アニール処理を行った膜ではストイキオメトリから離れる結果となった。分光光度計による光学特性では、バンドギャップが as-depo.膜は SnS の文献値 1.3eV に近い値を示したが、アニール処理を行った膜では SnS₂ の文献値 2.44eV に近い値を示した。

これらの結果より真空蒸着法により堆積させた SnS 薄膜を H₂S 雰囲気中でアニール処理を行うと、SnS₂ 結晶が生成することがわかった。

参考文献

- 1) B.Ghosh, R Bhattacharjee, P. Banerjee and S. Das. Appl. Sur. Sci. **257**, 3670-3676 (2011).
- 2) O. E. Ogah, K. R. Reddy, G.Zoppi, I. Forbes and R.W. Miles. Thin Solid Films. **519**, 7425-7428 (2011).
- 3) A.Tanusevskia and D.Poelman. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **80**, 297-303 (2003).
- 4) B. hangaraju and P. Calliannan. J. Phys D: Appl. Phys. **33**, 1054 (2000).

メカノケミカル法を用いた Cu(In,Ga)Se₂ 結晶の組成比制御
Control of composition ratio for Cu(In,Ga)Se₂ crystals grown by
mechanochemical method

¹⁾都城高専, ²⁾長岡技術科学大学

山田涼香¹⁾, 野地英樹¹⁾, 岡元智一郎²⁾, 赤木洋二¹⁾

Suzuka Yamada¹⁾, Hideki Noji¹⁾, Tomoichiro Okamoto²⁾, Yoji Akaki¹⁾

Miyakonojo coll. of tech., Nagaoka univ. of tech.

Abstract Cu(In,Ga)Se₂ crystals was synthesized by mechanochemical method. The mole ratios of starting materials were Cu:In:Ga:Se₂=1:1-x:x:2 (0≤x≤1). Composition ratio of all crystals was Se-poor. For improvement of Se-poor, the mole ratios of starting material were Cu:In:Ga:Se₂=1:1-x:x:3. Se-poor was improved.

1.はじめに

太陽電池には、シリコン系、化合物系、有機系といった種類のものがあるが、その中でも、化合物系の I-III-VI₂ 族カルコパイライト型化合物太陽電池は、高効率で放射線にも強く、現在主流になっている結晶シリコンと比べて光吸収係数が $1 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ と大きく薄膜化できるため、近年注目を集めている。これまで報告されている Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)太陽電池の最高変換効率は薄膜系で最高の 20.3%を達成しており、高効率化が期待されている⁽¹⁾。

しかし、太陽電池を普及させるための課題として、低コスト化や大面積化がある。そこで新たな太陽電池の作製方法として期待されているものの中に、粉末をプリントするスクリーン印刷法⁽²⁾がある。このスクリーン印刷法の材料を作る方法として、機械的エネルギーを利用したメカノケミカル(MC)法が、近年、注目されている。MC法は、初期投資が少なく、簡単なものでは反応ボトルに原料と粉砕ボールを入れ、それを左右に振ることで反応させることが出来る⁽³⁾。そのため、安価な装置でかつ短時間で合成できるため、低コスト化が期待された手法である。

この MC 法を用いた Cu:In:Ga:Se=1:1-x:x:2 (0≤x≤1)条件下での合成の結果、x≤0.8 において CIGS の結晶の合成に成功したが、組成比は全体的に Se-poor となった。そこで、Se-poor を改善するために本研究では、出発原料比を Cu:In:Ga:Se=1:1-x:x:2 (0≤x≤1)から Cu:In:Ga:Se=1:1-x:x:3 (0≤x≤1)へと Se モル比を増やし、合成後の粉末の Se-poor を改善することを目的とした。

2. 実験方法

Cu、In、Ga、Se の出発原料をモル比が Cu:In:Ga:Se=1:1-x:x:2 (0≤x≤1)(ストイキオメトリ秤量時)および、Cu:In:Ga:Se=1:1-x:x:3 (0≤x≤1)となるように秤量した。どちらの条件においても合計質量 1g の出発原料と、直径 10mm のアルミナボールをポリプロ

ピレン製容器に入れた。ここで、原料とボールの重量比は 1:10 とした。粉碎装置の回転速度は 425rpm に設定し、合成を行った。得られた粉末は組成比を蛍光 X 線分析装置(XRF)によって評価を行った。

3. 結果および考察

CIGS 結晶の出発原料モル比がストイキオメトリ秤量、Se モル比が 3 の時の反応時間を Fig. 1 に示す。ここで反応時間は、半透明のポリプロピレン製容器から発光が確認できるまでの時間とした。Fig. 1 より、ストイキオメトリ秤量時の方が、Se モル比 =3 に比べて反応時間が短いことが分かる。更に、 $x=0.8$ では、ストイキオメトリ秤量時には爆発反応の生じる際に発する発光を確認できたが、Se モル比を 3 にするとそれを確認することができなかった。また、ストイキオメトリ秤量時には Ga の含有量が増えるに伴い、反応時間が長くなる傾向が得られたが、Se モル比を 3 に増やすと $0.1 \leq x \leq 0.6$ ではあまり反応時間に変化がなかった。このことから、Se モル比を増やすと反応時間が長くなることが分かる。この理由として、Se モル比が増えることにより、相対的に他の元素の量が少なくなったため、Cu,In,Ga が活性状態になるのに時間がかかったと考える。MC 反応は元素の活性エネルギーを反応の駆動力としているため、活性状態になるまでに時間がかかったことが、反応時間が長くなった原因だと考える。

Fig. 2 に合成後の粉末の様子を示す。ストイキオメトリ秤量時および、Se モル比=3 のどちらの場合でも合成後の粉末は、爆発反応の有無に関わらず、全て黒色をしていた。爆発反応が起こった際に回収できる粉末には、大きな粒が見られる。しかし、爆発反応が起こらなかった際の粉末には、大きな粒は見られず、さらさらとした粉末であった。原料粉末もさらさらの状態であることから、爆発反応の起こらなかったものは、化合物が合成できていないことが考える。また、爆発反応が起こった後の容器は、赤褐色をしているが、爆発反応の起こらなかった容器は、黒色をしていた。臭いは、反応の有無に関わらず Se 特有の臭いを確認した。

Fig. 3 にストイキオメトリ秤量時、Se モル比=3 での収集率を示す。Fig. 3 より、爆発反応の確認できなかった $x \geq 0.7$ を除いてストイキオメトリ秤量時の方が、Se モル比 =3 の時よりも収集率が高くなっていることが分かる。これは、ストイキオメトリ秤量時に比べて、Se モル比=3 の時の方が粉碎時間が長いため、ボールや容器の壁に多

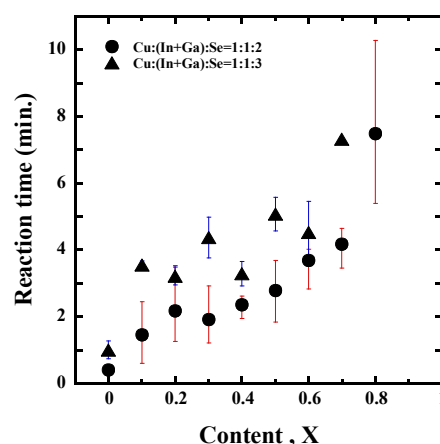


Fig. 1. Reaction time of Cu(In, Ga)Se₂ crystals.



Fig. 2. Photograph of powder after reaction

く付着したからと考える。しかし、ストイキオメトリ秤量時、Se モル比 3 の時のどちらも、粉碎時間が短い時、爆発反応が生じなかった時に収集率が高くなり、その他の点では収集率がほぼ一定という結果を得た。また、爆発反応の生じなかった点ではストイキオメトリ秤量時、Se モル比=3 の時のどちらも収集率はほぼ同じ値を示した。

Fig. 4 にストイキオメトリ秤量時の組成比を、Fig. 5 に Se モル比=3 の組成比を示す。ストイキオメトリ秤量時の組成比は、全体的に Se-poor となった。その他の元素については、ほぼストイキオメトリという結果が得られた。また、Se モル比を 3 にすると Se-rich となり、その他の元素はストイキオメトリから離れる結果となった。更に、ストイキオメトリ秤量時には制御できていた In,Ga 比が、Se モル比=3 では制御できなくなった。これより、Se=3 では多すぎるということが分かる。よって、合成後の粉末がストイキオメトリとなる最適な Se のモル比は、Se=2~3 の間にあることが考えられる。

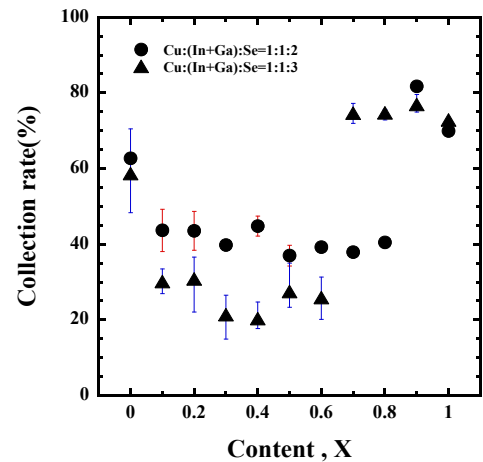


Fig. 3. Collection rate

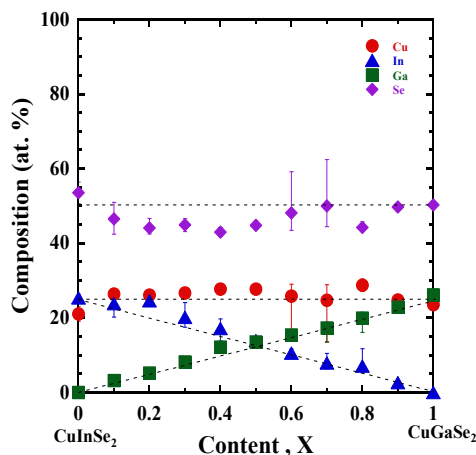


Fig. 4. Composition ratio of Cu:In:Ga:Se=1:1-x:x:2

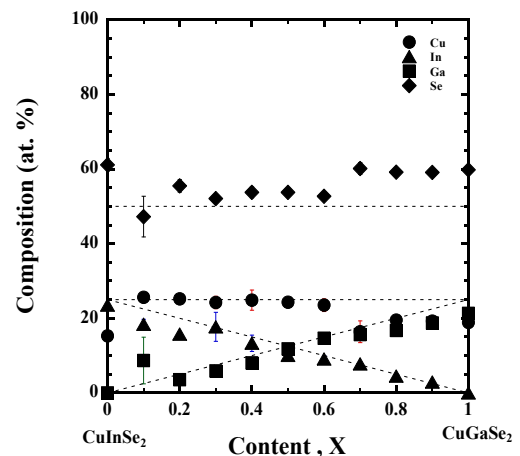


Fig. 5. Composition ratio of Cu:In:Ga:Se=1:1-x:x:3

4. 結論

MC 法を用いて Cu:In:Ga:Se=1:1-x:x:2 ($0 \leq x \leq 1$) の条件のもと、CIGS 結晶の合成を行うと、組成比が全体的に Se-poor となった。これを改善するために、Se モル比=3 にして合成を行うと、反応時間が長くなり、収集率は低下した。また、組成比より Se-rich となり、他の元素はストイキオメトリから離れる結果となった。合成後の粉末の組成比がストイキオメトリとなる Se のモル比は、Se=2~3 の間にあると考えられる。

参考文献

- (1) J. Philip, H. Dimitrios, L. Erwin, P. Stefan, W. Roland, M. Richard, W. Wiltraud, P.

Michael, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **19**, pp.894-897 (2011).

(2) Z.Zhoun, Y. Wang, D. Xu, Y. Zhang, Materials Science in Semiconductor Processing, Volume **15**, Issue **2**, pp.206-213 (2012).

(3) T. Wada, H. Kinoshita, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **66**, pp.1987-1989 (2005).

分子線交互供給法による CdSe 量子ドットの発光スペクトル制御

Control of emission spectra of CdSe quantum dots
by using alternate beam supplying method

岡山理大理¹, 石川工業高専², 東工大応セラ研³

○大杉 信斗¹, 川崎 泰登¹, 米田 稔¹, 瀬戸 悟², 谷山 智康³

Okayama Univ. of Science¹, Isikawa National College of Technology²,
Tokyo Institute of Technology³

°Nobuto Ohsugi¹, Yasuto Kawasaki¹, Minoru Yoneta¹, Satoru Seto², Tomoyasu Taniyama³
E-mail : s12pm04on@std.ous.ac.jp

Abstract Stacked CdSe/ZnSe quantum dot structure has been fabricated by using alternate beam supplying method. Photoluminescence spectra were observed with separated emission peaks correspond to the quantum dot layers. In this work we will describe the CdSe/ ZnSe quantum dots are stable in stacked CdSe quantum dot structure.

1. はじめに

量子ドットとは、キャリアを3次的にド・ブロイ波長程度の空間に閉じ込めた構造をいう。この構造では、キャリアの状態密度が大きく、かつエネルギー分散が少ないことから、エネルギーの高効率化を期待することができる。そうした中、半導体量子ドットは、励起子を効率的に閉じ込めることで、可視光域での光電変換素子材料への応用が期待されており、量子ドットレーザーや量子ドットを増感剤とする量子ドット増感太陽電池の研究分野で势力的に研究されている[1-4]。しかし、更なる量子ドットの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。

量子ドットの自己形成方法としては、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、格子ひずみを利用したSK (Stranski-Krastanow)モード成長が知られている。これは、基板上に薄膜材料を堆積させると歪みを持ちつつも2D薄膜として成長し、膜厚の増加に応じて歪みエネルギーが蓄積され、その薄膜がある一定の厚みを超えると、成長モードが3D成長へと移行し、量子ドットが形成されるものである。

本研究では、分子線交互供給法を用いた自己形成CdSe積層型量子ドット構造の作製とそれらの発光特性について考察する。

2. 実験方法

自己形成CdSe量子ドットは、CdSeおよびZnSeバルク結晶の格子定数がそれぞれ6.057Å, 5.668Åであるために、CdSe/ZnSe界面の格子不整合度（約6.7%）に起因する圧縮歪みにて形成される。本研究では、GaAs(100)結晶を基板として、ZnSe cap層/自己形成CdSe積層型量子ドット層/ZnSe buffer層を骨格として、CdSe積層部に複数の量子準位を有する積層構造をデザインした。CdSe積層型量子ドット構造のイメージを Fig. 1 に示す。

CdSe積層部は、分子線交互供給(Alternately beam supplying : ALS) 法を用いて、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制御を通じて作製された。本研究で用いた分子線供給サイクルパターンをFig.2に示す。ここで、1-ALS はCd分子線を10s供給し、続いてCd分子線の供給を停止すると同時にSe分子線を10s供給することを示している。すなわち、n-ALSでは1-ALSをn回繰り返したことになる。Fig.2に示した分子線供給サイクルパターンを利用して、ZnSe cap層を備えた積層構造（ZnSe cap/1-ALS～5-ALS/ ZnSe buffer/ GaAs(100)）を作製した。なお、GaAs基板のサーマルクリーニングを除いて、基板温度を300℃に固定して薄膜成長を行った。

また、CdSe積層型量子ドット構造の光学特性を調べるために、測定温度4.2Kでフォトルミネセンス(Photoluminescence : PL) 測定を行った。励起光にHe-Cdレーザー（波長：325nm）を用いて、試料からのフォトルミネッセンスを分光器 (Jyobin Yvon HR-1000) を利用して分光測定した。また、石英製の減光(Neutral Density)フィルターにて、励起光強

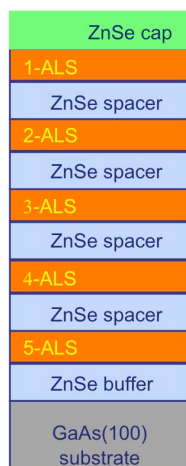


Fig.1 積層構造イメージ

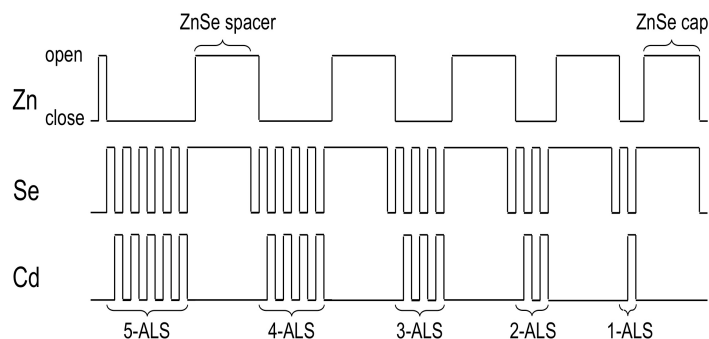


Fig.2 分子線供給サイクルパターン

Zn : 亜鉛分子線, Se : セレン分子線, Cd : カドミウム分子線

度を100%, 50%, 32%, 10%, 1%, 0.1%と減光させたものを試料に照射して, 試料からのフォトルミネッセンスの励起強度依存性を調べた。

3. 測定結果と考察

CdSe積層型量子ドット構造のPLスペクトルをFig.3に示す。5つの独立した発光ピークが観察され, それぞれの発光ピークエネルギーは, 2.72eV (peak A), 2.59eV (peak B), 2.46eV (peak C), 2.36eV (peak D), 2.25eV (peak E)であった。CdSeとZnSeのバンドギャップ E_g (0K)はそれぞれ1.849eVと2.87eVであることから, 5つの発光ピークは積層構造中に形成された量子準位に由来する発光であることを示している。特に, 発光ピークBの強度は, その他の発光ピークのものと比較して非常に大きく, 発光ピークAのおよそ10倍に達した。これまでのRHEEDパターンのその場観察の振る舞いと鏡面反射点強度の時間変化より, 量子ドットは主に2ALS以上でSKモードを経て形成され, 1ALSで形成される量子ドットの数僅である[5]。すなわち, これらの結果は, 発光ピークAからEがそれぞれ1ALS~5ALSに対応する層からの発光であることを示している。

発光ピークのエネルギーと半値全幅の分子線交互供給サイクル数との関係をFig.4に示す。5つの発光ピークのエネルギーはALS回数の増加に伴って一次関数的に減少した。この結果は, ALS数によって, CdSe積層型量子ドット構造における量子準位を制御することが可能であることを示している。また, 発光ピークの半値幅はALS数に応じて広がっ

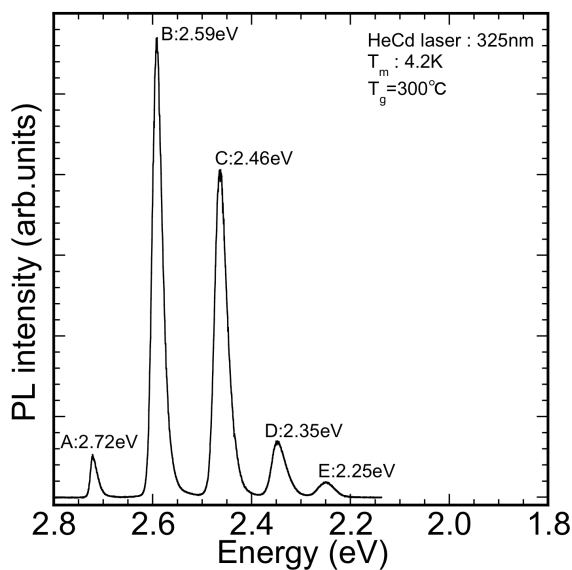


Fig.3 CdSe 積層型量子ドット構造の
PL スペクトル

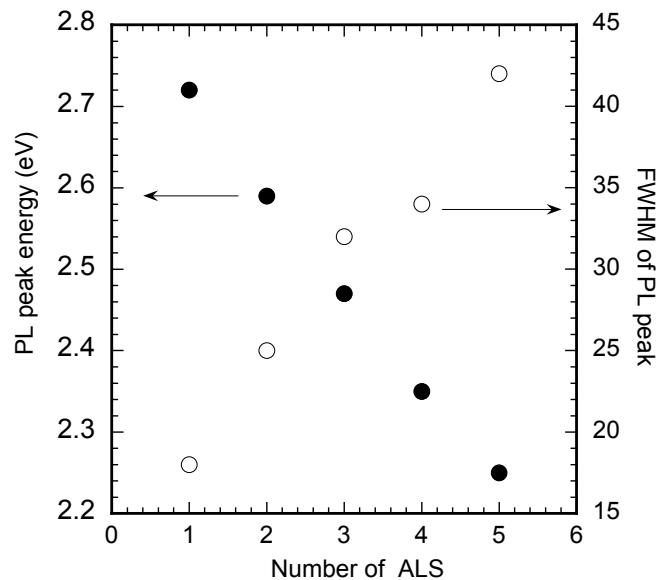


Fig.4 発光ピークエネルギーと半値全幅の
分子線交互供給サイクル数の関係

た。一般に、PLの半値幅は電子-フォノン相互作用からの寄与に依存し、基底状態および励起状態で作用するフォノンエネルギーが変化しないと仮定すると、半値幅はフォノンエネルギーと格子緩和に伴うストークスシフトに比例する[6]。これまでに、CdSeフォノンエネルギーが27meVと報告されていることより[7]、半値全幅の変化はストークスシフトの増加を示している。

Fig.4に積層型量子ドット構造からのPL発光ピークの励起強度依存性を示す。励起光としてHeCd CWレーザーの波長325nm光を用い、励起強度を100%から0.1%まで変えて測定を行った。

Fig.3のPLスペクトルにて、最も発光強度の強い発光ピークB(2.59eV)に注目すると、その発光強度は励起強度に比例して増加した。また、その他の4つの発光ピーク強度も同様の振る舞いを示した。これらの結果は、ZnSe buffer層またはZnSe spacer層で生成されたキャリアが積層構造全体へ一様に拡散し、その後、各量子ドット層に閉じ込められたキャリアが他層のキャリアとは独立に発光に寄与することを示している。

4. 結論

自己形成CdSe/ZnSe積層構造が分子線交互供給法を用いて作製された。PLスペクトルより、各層に対応する5つの発光ピークを観察し、CdSe積層型量子ドット構造からの発光波長を制御可能することが分かった。また、発光ピーク強度の励起強度依存性より、発光ピーク強度が励起強度に比例し、各層に形成された量子準位が安定な発光センターとなることが分かった。

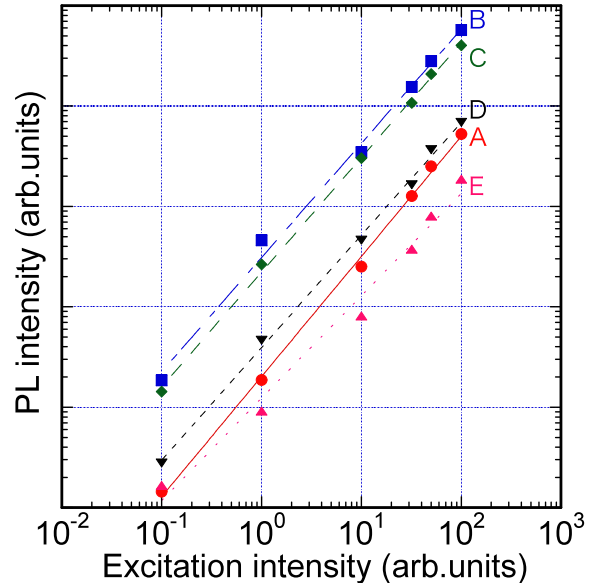


Fig.5 発光ピーク強度の励起強度依存性

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) M. Ohishi, M. Yoneta, H. Saito, T. Ichikawa and T. Fujimoto, J. Crystal Growth **214/215** (2000) 690.
- 6) K. Huang and A. Rhys: Proc. R. Soc. **A204** (1950) 406.
- 7) Kushwaha, M. S. and S. S. Kushwaha, Can. J. Phys. **58**, 3 (1980) 351-358.