

平成 29 年度 応用物理学会多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会

講演論文集

Proceedings of the International Workshop on High Efficiency CIGS Solar Cells

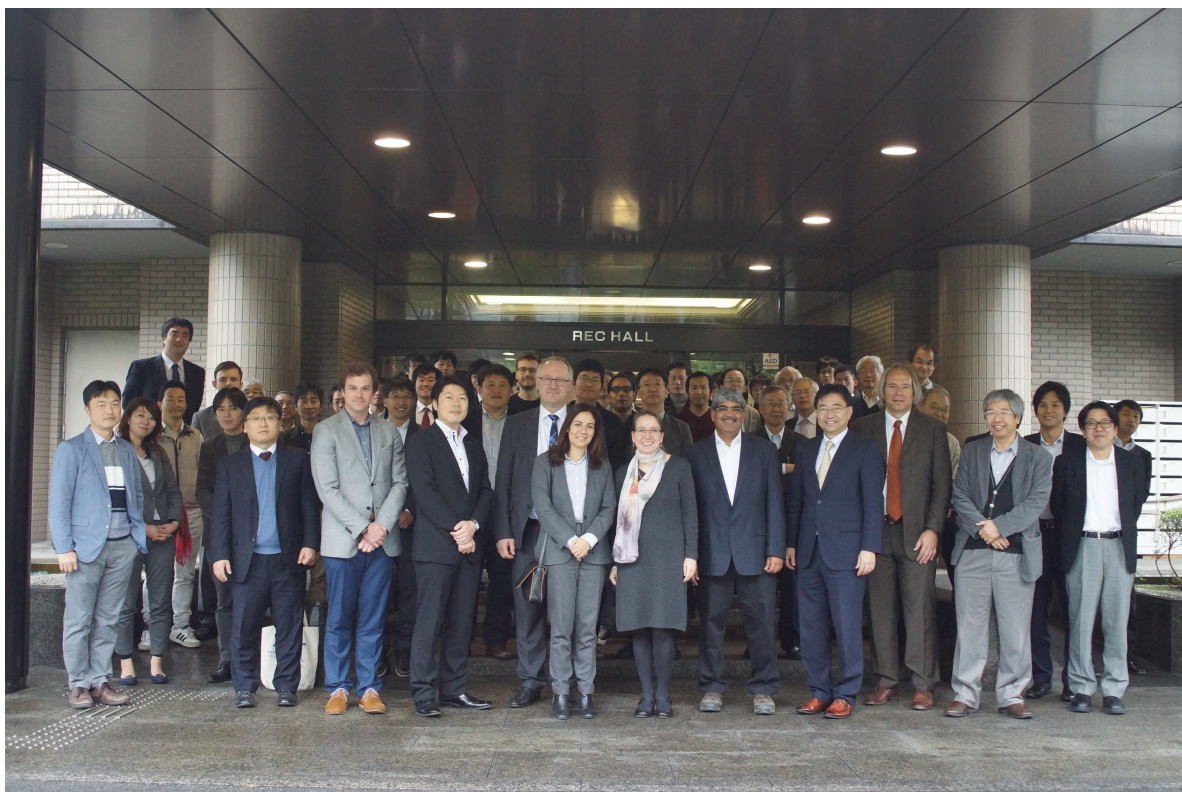
平成 29 年 11 月 18 日

於：龍谷大学瀬田キャンパス REC Hall

目次

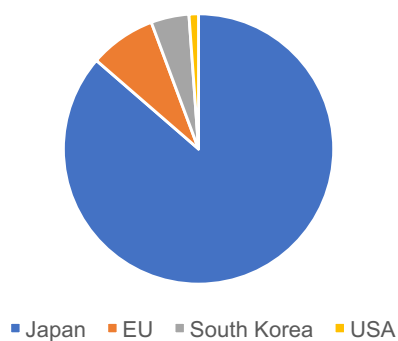
- Workshop Summary and Program 2-5
- Impact of Ge introduction on Cu_2SnS_3 absorber/buffer interface 6-8
Kazuki Hamamura, Kazuma Kawamoto, Jakapan Chantana, Takashi Minemoto
- 第一原理計算による 2 次元系 Tl 化合物半導体 $\text{TlInS}_2, \text{TlGaSe}_2, \text{TlGaS}_2$ の電子状態と光学特性の解析 9-12
石川真人, 中山隆史, 脇田和樹, 沈用球, ナムジ・マメドフ
- 発光分光法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の欠陥低減機構の検討 13-16
高松良春, 田中久仁彦
- ゼルゲル硫化法により作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜における表面処理方法の検討 17-20
大野 彩, 宗村 篤, 田中 久仁彦
- Crystalline growth of SnS absorber layers by annealing with the sulfur 21-23
Tomotaka Goto, Koki Kawabata, Izumi Orisaka, Takashi Minemoto

International Workshop on High Efficiency CIGS Solar Cells



IW-high efficiency CIGS solar cells
(participants)

4 sessions
11 presentations
1 general discussion



Country	Registered	Cancel	Participated(Students)
Japan	78	2	76(40)
South Korea	4	0	4
Germany	2	0	2
Luxemburg	2	0	2(1)
USA	1	0	1
Switzerland	1	0	1
France	1	0	1
England	1	0	1(1)
India	1	1	0
Sum	91	3	88(42)

International Workshop on High Efficiency CIGS Solar Cells

Nov. 18, 2017 (Sat) at Ryukoku University REC hall

Program

9:30-9:35 Introductory talk

Session 1. Absorber and Interface

9:35-10:05 Michael Powalla (ZSW, Germany)
“Strategies to 25% CIGS LAB CELL Efficiency”

10:05-10:35 Shigeru Niki (AIST, Japan)
“Progress in the CIGS Consortium Japan”

10:35-11:05 Ayodhya N. Tiwari (EMPA, Switzerland)
“Studies on alkali treated CIGS layers and solar cells”

(11:05-11:15 Coffee Break)

11:15-11:45 Jae Ho Yun (KIER, South Korea)
“New approaches to multi-functional CIGS thin film solar cells in KOREA”

11:45-12:15 Negar Naghavi (IRDEP, France)
“Optimization of materials and interfaces in ultrathin or flexible CIGS based solar cells:Recent research progress and challenges”

(12:15-14:15 Lunch Break and Poster Presentations)

14:15-14:45 Akira Yamada (Tokyo Tech., Japan)
“Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells; What should we do next.”

Session 2. Industrial

14:45-15:15 Takuya Kato (Solar Frontier, Japan)
“CIGS development at Solar Frontier: from small cell to manufacturing”

15:15-15:45 Thomas Dalibor (Avancis, Germany)
“Heterojunction Band Gap Engineering for High Efficiency CIGS_{Se} Solar Modules”

(15:45-16:00 Coffee Break)

Session 3. Characterization and Theoretical

16:00-16:30 Susanne Siebentritt (University of Luxembourg, Luxembourg)
“Potassium treatment of Cu-rich CIGS”

16:30-17:00 Harvey Guthrey (NREL, USA)
“Electron Microscopy Investigations of CIGS Photovoltaics with Alkali Post Deposition Treatments”

17:00-17:30 Takahiro Wada (Ryukoku University, Japan)
“Materials Issues in high efficiency Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells”

Session 4. Discussion (by all participants)

17:30-18:00 “How to achieve 25% ?”

(Closing)

ポスター講演プログラム (11/18 12:15-14:15)

- | 番号 | 講演題目、名前、所属 |
|------|---|
| P-01 | 第一原理計算による 2 次元系 TL 化合物半導体 $\text{TiInS}_2, \text{TiGaSe}_2, \text{TiGaS}_2$ の電子状態と光学特性の解析
石川真人 1 中山隆史 1 脇田和樹 2 沈用球 3 ナムジ・マメドフ 4
千葉大学 1, 千葉工業大学 2, 大阪府立大学 3, アゼルバイジャン科学アカデミー 4 |
| P-02 | PRECISE SHORT CIRCUIT CURRENT CORRECTION OF A $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ PHOTOVOLTAIC MODULE USING SPECTRAL INDEX
Yuhei Horio ¹ , Yurie Imai ¹ , Masaki Tsuji ¹ , Md. Mijanur Rahman ¹ , Yoshihiro Hishikawa ² , Takashi Minemoto ¹
Ritsumeikan University ¹ , National Institute of Advanced Industrial Science and Technology ² |
| P-03 | 発光分光法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の欠陥低減機構の検討
高松良春, 田中久仁彦
長岡技術科学大学 |
| P-04 | PERFORMANCE IMPROVEMENT OF Cu_2SnS_3 SOLAR CELL BY NA INTRODUCTION
Kanta Tai, Jakapan Chantana, Takashi Minemoto
立命館大学 |
| P-05 | Impact of Ge introduction on Cu_2SnS_3 absorber and buffer layer interface
Kazuki Hamamura, Kazuma Kawamoto, Takashi Minemoto
Department of Science and Engineering Ritsumeikan University |
| P-06 | Optimization of annealing temperature for SnS-based solar cells using (Cd,Zn)S buffer layer
折坂 泉 川端 晃樹 後藤 友孝 峯元 高志
立命館大学 |
| P-07 | ゾルゲル硫化法により作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜における表面処理方法の検討
大野 彩, 宗村 篤, 田中 久仁彦
長岡技術科学大学 |
| P-08 | パルス放電を利用した $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体薄膜の作製
服部 誠 ¹ , 鈴木 優弥 ¹ , 鈴木 隆仁 ¹ , 三木 貴広 ¹ , 渡井 綾基 ¹ , 船山 健吾 ¹ , 後藤 昭弘 ¹ , 土肥 稔 ¹ , 中川 雅斗 ² , 山崎 誠 ³
静岡理工科大 ¹ , 長岡工専 ² , 群馬工専 ³ |
| P-09 | グラフェン正孔輸送層を有するペロブスカイト太陽電池の開発
石川亮佑, 渡部翔, 野本隆宏, 坪井望
新潟大学 |
| P-10 | Crystalline growth of SnS absorber layers by annealing with the sulfur
Tomotaka Goto, Koki Kawabata, Izumi Orisaka, and Takashi Minemoto
Ritsumeikan University |
| P-11 | Optimum Bandgap Profile of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells under White Light Emitting Diode Spectrum
Junpei Inomata, Jakapan Chantana, Takashi Minemoto
立命館大学(Ritsumeikan University) |
| P-12 | Examination of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Al}$ films as transparent conductive oxide layer
石野裕也, Jakapan Chantana, 峯元高志
立命館大学 (Ritsumeikan University) |
| P-13 | CARRIER RECOMBINATION OF ZnSnP_2 WAFER-BASED SOLAR CELL WITH CDS AND (CD,ZN)S BUFFER LAYERS
Shunsuke Akari ¹ , Jakapan Chantana ¹ , Shigeru Nakatsuka ² , Yoshitaro Nose ² , and Takashi Minemoto ¹
1Ritsumeikan University, 2Kyoto University |

- P-14** **Cu(In,Ga)(S,Se)₂** 太陽電池における開放起電圧の波長依存性
陳敬東 , 王生浩 , Xia Hao, M. M. Islam, 加藤拓也, 杉本広紀 , 秋本克洋, 櫻井岳暁
筑波大数理, ソーラーフロンティア
- P-15** **Development of lift-off process for flexible Cu(In,Ga)Se₂ solar cell**
Sho Hirai¹, Mikiya Inoue¹, Jakapan Chantana¹ and Takashi Minemoto¹
Ritsumeikan University ¹
- P-16** **Cu₂Sn_{1-x}GexS₃** バルク単結晶からのバンド間再結合発光
粟飯原直也、田中久仁彦
長岡技術科学大学
- P-17** **XRD と XPS による硫化したスズ蒸着膜の特性評価**
大前洸斗 ¹, 江口陽人 ¹, 田中久仁彦 ², 山根美佐雄 ³, 大津直史 ³
釧路高専 ¹, 長岡技大 ², 北見工大 ³
- P-18** **K および Rb 処理を施した CIGS 太陽電池の電子顕微鏡による評価**
田口昇 ¹、田中真悟 ¹、石塚尚吾 ²
産総研電池技術 ², 産総研太陽光 ²
- P-19** **PLD 法による CZTS 薄膜のターゲット組成比の影響**
後藤 優太 ¹, 小谷 昌大 ¹, 沈 用球 ², 脇田 和樹 ¹
千葉工大 ¹, 大府大院工 ²

Impact of Ge introduction on Cu_2SnS_3 absorber/buffer interface

Kazuki Hamamura, Kazuma Kawamoto, Jakapan Chantana, Takashi Minemoto

Department of Science and Engineering Ritsumeikan University

Abstract In this work, the impact of the Ge introduction into Cu_2SnS_3 (CTS) on photovoltaic performances is investigated. By Ge introduction, non-radiative recombination near the absorber surface and the voids of absorber are decreased. Consequently, the interface carrier recombination of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ solar cell is lower than that of CTS solar cell, thereby increasing open-circuit voltage and fill factor. The conversion efficiency is consequently enhanced through Ge introduction.

1. Introduction

$\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ (CTGS) solar cell is appropriate for a bottom cell of a multi-junction solar cell since its bandgap (E_g) of the absorber is approximately 1 eV.^[1] It has been recently reported that CTGS thin-film solar cell has attained conversion efficiency (η) of over 6.0%.^[2] In this work, the impact of the Ge introduction into Cu_2SnS_3 (CTS) to form CTGS on photovoltaic performances is therefore investigated.

2. Experimental

To prepare CTS and CTGS films, Cu/SnS₂ stacked precursors on Mo-coated soda-lime glass (SLG) were first deposited by sputtering process. They were then followed by the sulfurization for 1h with N₂ flow. During the sulfurization, S and SnS powders heated at 200 and 750 °C were used for formation of CTS film, while S and GeS₂ powders heated at 200 and 550 °C were utilized for the formation of CTGS film. The substrate temperature during the sulfurization was 550 °C.

The resulting CTS and CTGS absorber films on SLG were investigated by photoluminescence (PL) with a single photon counting system utilizing a 532 nm solid-state laser, where the laser beam had an elliptical spot with an area of 1.02 mm². The cross-sectional and surface images of the absorber layers were examined by Scanning Electron Microscope operated at 5 kV.

After fabricating the CTS and CTGS absorber layers, the solar cells were fabricated as follow. KCN etching was first conducted to clean the CTS and CTGS absorber surfaces. A 50-nm-thick CdS buffer layer was successively deposited on the absorbers by chemical bath deposition at 80°C for 11 minutes. An annealing treatment was performed at 200°C in air. 50-nm-thick ZnO and 400-nm-thick ZnO:Al as transparent conductive oxide layer were then prepared by RF magnetron sputtering at room temperature. Finally, a front Al/Ni grid is deposited by electron-beam evaporation. Current density–voltage (J–V) measurements of the CTS and CTGS solar cells are carried out under 100 mW/cm² (AM 1.5 G illumination).

To investigate the absorber/buffer interface, the temperature dependent J-V characteristics of CTS and CTGS solar cells were investigated under Air Mass 1.5G illumination. The temperature (T) was varied from 200 to 300 K.

Finally, the illumination dependence of open-circuit voltage (V_{OC}) was characterized through Suns- V_{OC} measurements by a WCT-120 system.

3. Results and Conclusions

3.1. Influence of Ge introduction on physical properties of CTS absorber

Fig. 1. demonstrates the PL spectra of CTS and CTGS films. It is revealed that the PL peak intensity of CTGS film through Ge introduction is higher than that of CTS film. It is

suggested that non-radiative recombination near CTGS surface is lower than that near CTS surface. With Ge introduction, PL peak is shifted to higher photon energy, suggesting that Ge atoms, which are smaller than Sn atoms, are be successfully incorporated in the monoclinic CTS lattices to form CTGS.

Fig. 2. shows the surface and cross-sectional images of CTS and CTGS films. It is disclosed that the voids in CTGS film are decreased as compared to CTS film. It is considered that reduced voids for CTGS lead to the decrease in shunt paths.

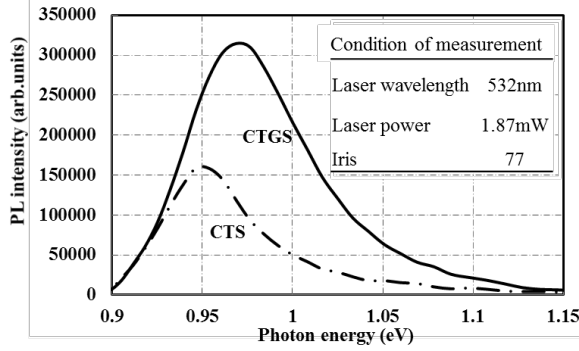


Fig. 1. PL spectra of CTS and CTGS Films

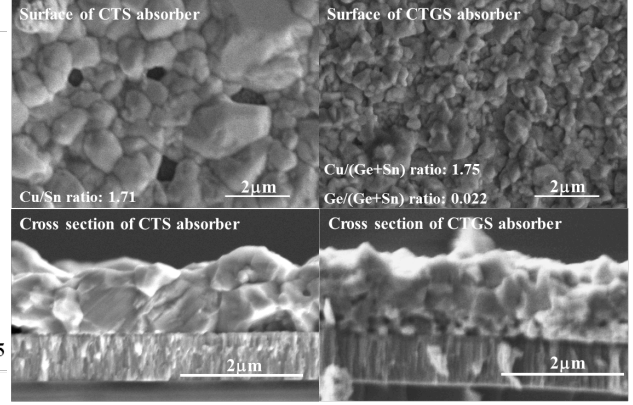


Fig. 2. Surface and cross-sectional images of the CTS and CTGS films

3.2. Effect of Ge introduction on photovoltaic performances

Fig. 3. illustrates the photovoltaic performance parameters and photo-J-V characteristics of CTS and CTGS solar cells. It is seen that V_{OC} and fill factor (FF) are significantly increased for CTGS solar cell, attributable to the reductions of non-radiative recombination (near-surface area) and voids for CTGS absorber as shown in Figs. 1 and 2. To further investigate the absorber/buffer interface, the temperature dependent J-V characteristics of CTS and CTGS solar cells were investigated under Air Mass 1.5G illumination. The temperature (T) was changed from 200 to 300 K.

Fig. 4. consequently depicts V_{OC} as a function of temperature for CTS and CTGS solar cells under temperature from 200 to 300 K. It is revealed that activation energy of recombination (E_A) is closer to bandgap energy (E_g) of the absorber in the case of CTGS solar cell. This implies that the interface carrier recombination at absorber/buffer interface for the CTGS solar cell is lower than that for the CTS solar cell.

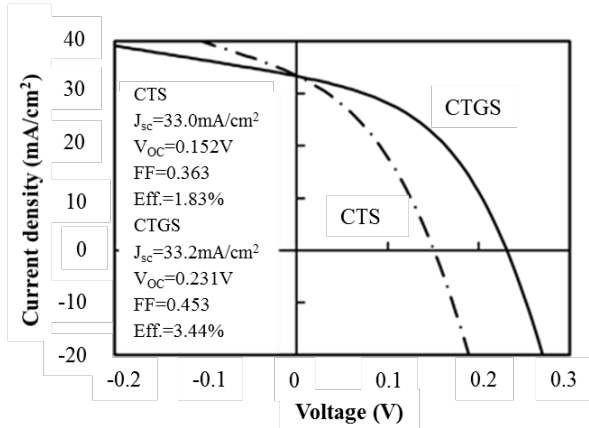


Fig. 3. Photo-J-V characteristics of CTS and CTGS solar cells

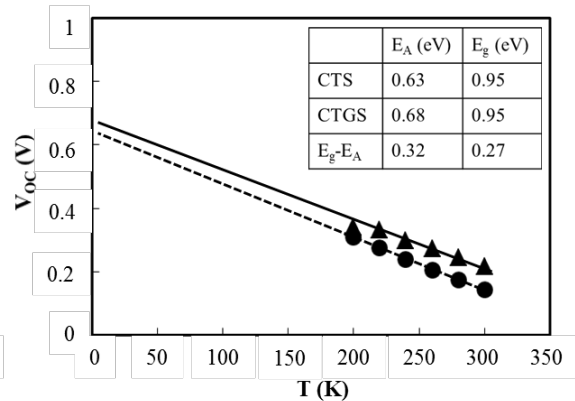


Fig. 4. V_{OC} as a function of temperature for CTS and CTGS solar cells

Moreover, Fig. 5. presents the dependence of V_{OC} on light-intensity G for the CTS and CTGS solar cells. G is the illumination intensity (or optical generation) and W is the CTS and CTGS thickness over which light is completely absorbed, which is assumed to be 1 μm .

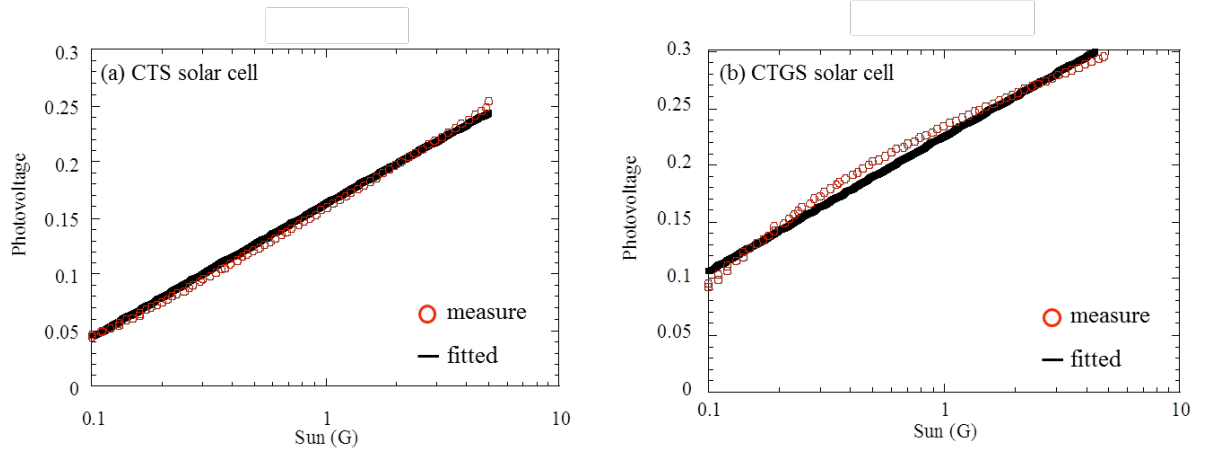


Fig. 5. Dependence of V_{OC} on light-intensity G for (a) CTS and (b) CTGS solar cell.

Based on Fig. 5, the R_0^d and $R_0^i + R_0^b$ in the CTS and CTGS solar cells were calculated, where R_0^i , R_0^d , and R_0^b are voltage-independent recombination rates at absorber/buffer interface, in space charge region, and in quasi-neutral region, respectively. The calculation method is explained in Ref. [4]. Table 1 shows the resulting recombination rates. It is disclosed that both R_0^d and $R_0^i + R_0^b$ for CTGS are lower than those for CTS. As a result, the V_{oc} and FF are increased in CTGS solar cell, thereby increasing the η to 3.44%, which is higher than that (1.83%) of CTS solar cell.

In summary, the introduction Ge to form CTGS gives rise to the reductions of the non-radiative recombination (near-surface area) and voids. The R_0^d and $R_0^i + R_0^b$ for CTGS are therefore lower than those for CTS. Consequently, the η of CTGS is enhanced owing to the increases in V_{oc} and FF.

Table 1 Recombination rates of each absorber

thin-film	Eff. (%)	V_{OC} (V)	R_0^d ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	$R_0^i + R_0^b$ ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
CTS	1.8	0.15	1.34×10^{16}	8.52×10^{12}
CTGS	3.4	0.23	4.02×10^{15}	7.81×10^{11}
CIGS(SF) ^[3]	20.1	0.68	2.00×10^{11}	4.04×10^5

Reference

- [1] M. Umehara et al., Sol. Energ. Mat. Sol. Cells, 134, 1-4 (2015).
- [2] M. Umehara et al., Appl. Phys. Express. 9, 1-4, (2016).
- [3] M. Nakamura et al., (PVSC), IEEE 42nd. 978-1-4799-7944-8, 1-3, 2015.
- [4] J.V. Li et al., Sol. Energ. Mat. Sol. Cells. 124, 143-149, 2016.

第一原理計算による 2 次元系 Tl 化合物半導体 TlInS₂, TlGaSe₂, TlGaS₂ の電子状態と光学特性の解析

First-principles study of optical properties in 2D nano system
- TlInS₂, TlGaSe₂ and TlGaS₂

石川真人¹, 中山隆史¹, 脇田和樹², 沈用球³, ナジム・マメドフ⁴

1 千葉大学理学部 2 千葉工業大学工学部, 3 大阪府立大学工学部,

4 アゼルバイジャン科学アカデミー

M.Ishikawa^{1*}, T.Nakayama¹, K. Wakita², Y.G.Shim³ and N. Mamedov⁴

1. Chiba University 2. Chiba Institute of Technology,

3. Osaka Prefecture University, 4. Azerbaijan National Academy of Sciences

abstract Tl-based compound semiconductor shows low-dimensional crystal structure due to the arrangement of Tl atoms. In TlInS₂, TlGaSe₂ and TlGaS₂, Tl atoms show two-dimensional layered structure. However, It is unknown how the result of the optical properties originating from the Incommensurate phase due to the band structure and density of state. Therefore, we clarify the electronic structure and optical characteristics in Tl compound of two-dimensional layered structure. In the band structure, TlInS₂ shows a direct transition type at the Γ point. TlGaSe₂, TlGaS₂ shows the indirect transition type. Differences in electronic structure occur due to changes in the Valence band structure. As a result of density of state, it was found that the density of state increases at the upper region of the valence band, with common property. Those results explain the optical experiments.

1. 背景・目的

タリウム系化合物半導体は低次元の結晶構造を構成する。特徴として TlInSe₂ では 106 μ V/K の巨大ゼーベック係数 (ZT) を示し高効率の熱電材料として期待されている。結晶構造の特徴としては 1 次元系の結晶が低温では Tl 原子の配置が非周期に配置するインコンスューメント相 (以下 IC 相) を示す[1-3]。我々は第 1 原理計算を用いて TlInSe₂ の電子状態 (バンド構造、状態密度) と光学特性の解析を行い、状態密度と光吸収過程が実験結果と同じ傾向を示すことを確認した[4]。

ここで、TlInS₂、TlGaSe₂ および TlGaS₂ は、Tl 原子が 2 次元の層状構造を示す。これらの材料系でも構造解析実験の結果から低温では IC 相が存在することが報告されている。また測定温度を変えて吸収スペクトルのピーク値の変化することから、IC 相から N 相への構造相転移による光学特性の変化が確認されている。[6]。また Fe をドーピングさせることにより誘電率の上昇が確認されている。これらの結果から 2 次元系 Tl 化合物は、熱電材料と高誘電体材料の特性を併せ持つハイブリッド材料としての可能性が期待されている。

しかしながら、2 次元構造を示す Tl 化合物の IC 相における理論的なアプローチはなされておらず、IC 相にて Tl 原子の変位が 2 次元的に配置する場合、どのようなプロセスを通してバンド構造や光学特性に変化を与えているかは不明である。そこで我々は第一原理計算を用いて 2 次元 Tl 化合物の電子構造と光学特性のメカニズムについて解析を行った。

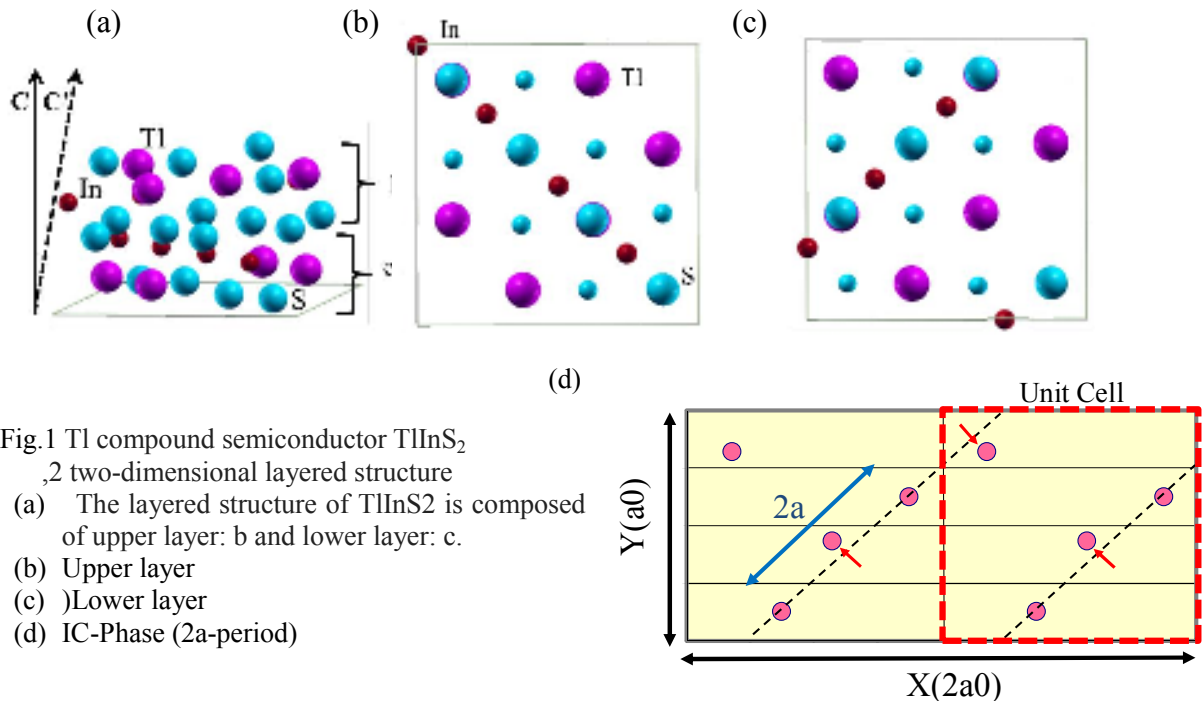
2. 計算方法

2.1 計算モデル

TlInS₂ の 2 次元の層状構造を Fig.1 に示す。Fig.1 で示される層状構造は 32 原子で構成される。(Tl=8、In=8、S=16) TlGaSe₂ および TlGaS₂ では In 原子が Ga 原子に S 原子が Se 原子に変わるだけで構造は同じである。層状構造は、In 原子を中心とする 4 面体構造が C 軸からずれた C' 軸に積層される層状構造に Tl 原子が C 軸の垂直方向に直線的に配置する。この直線方向は積層する C 軸方向に対して積層する毎に垂直方向に Tl 原子が配置する。Fig1.a は C 軸 (C' 軸) 方向からみた TlInS₂ の結晶構造である。層状構造のユニットセルは上層 (Fig1.b)、下層 (Fig1.c) の 2 層から構成されており、それぞれ Tl 原子の直線配置は C 軸 (C' 軸) に対して垂直方向を示す。さらに周囲の In 原子周りの S 原子が 4 面体を構成する [5]。IC 相での C 軸の垂直方向で Tl 原子が 2a 周期的に配置する例を Fig1.d に示す。

2.2 計算方法

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 [4]。計算では各々の原子間力から緩和を行い、エネルギー的に安定な原子配置を求めた。次に IC 相の計算方法として、構造解析の実験結果から Tl 原子が非周期的に配置している構造を示す。しかし、数値計算上で周期性を示す原子配置を原子位置の原子間力の緩和で再現するのは現状の計算方法では難しい。そこで計算の初期モデルで Tl 原子を C 軸の垂直方向に 2c 周期、4c 周期に配置した状態で計算を行い、原子位置緩和後のエネルギー的に安定な原子配置における結晶状態を IC 相とした。計算では、電子構造として N 相、IC 相の全エネルギー、バンド構造、波動関数を求め、光学特性として光学吸収スペクトル (誘電関数 ϵ_2) の結果を解析した。



3. 結果および考察

3.1 TlInS₂

TlInS₂ のバンド構造の N 相を Fig2.a、IC 相 (2a 周期) を Fig2.b に示す。共に直接遷移であるが、N 相では Z 点、IC 相では Γ 点に変化する。また IC 相の方がバンドギ

ギャップは広がり、実験結果と同じ傾向を示す[6]。IC 相で Tl 原子の変動による価電子帯上端の変化は 2 次元系の特徴である。この理由を調べるため、電荷密度による比較を行った。Fig3.a が N 相、Fig3.b は IC 相の結果である。N 相では、価電子帯の最上端のバンドで Tl 原子が C 軸に平行な S 原子のペア pz 軌道で構成される。IC 相になると Tl 原子が移動するため、S 原子のペアは Tl 原子から離れ、特定の S 族原子(Fig 3 b では端側)に局在 p 軌道を形成する。この軌道は孤立系であるためエネルギー順位が上昇し、価電子帯の上端が Z 点から Γ 点にシフトすると考えられる。さらに Fig2.c の状態密度の比較では局在によって価電子帯下端 (VBM) で状態密度が上昇する。

次に光学特性スペクトルの結果を Fig 4 に示す。IC 相ではバンドギャップ付近で価電子帯の局在軌道の影響により吸収ピークが現れる。が N 相ではこの吸収は見られない。この結果は、実験結果[6]と一致し、IC 相における Tl 原子の移動による吸収の影響を説明する。さらに IC 相ではバンドギャップが広がるため、誘電率の値は低下する。

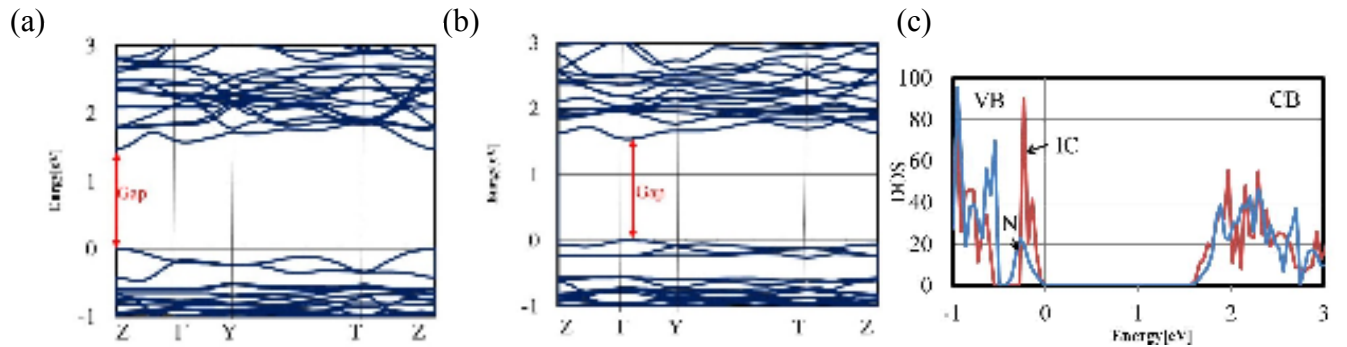


Fig2 Band structure and density of state in two-dimensional layered structure TlInS₂
(a) N-phase (b) IC-phase (c) DOS (N-phase vs. IC-phase)

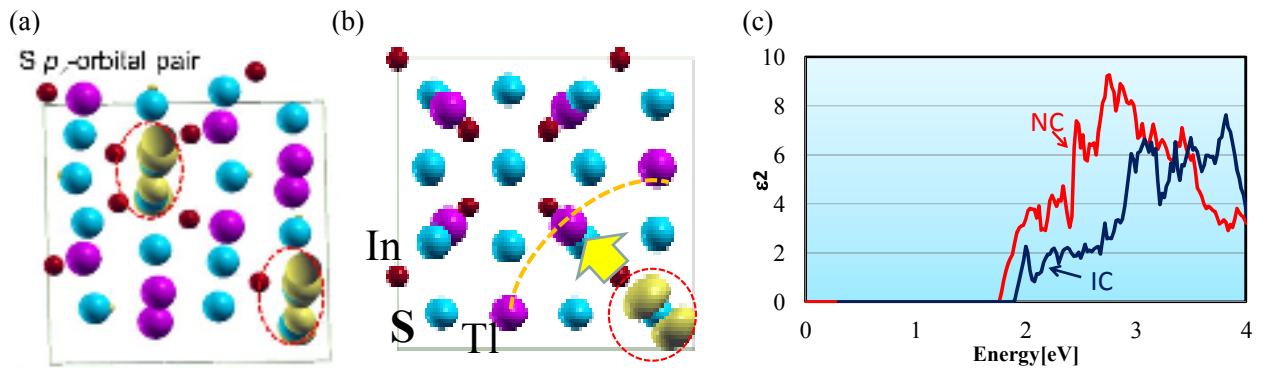


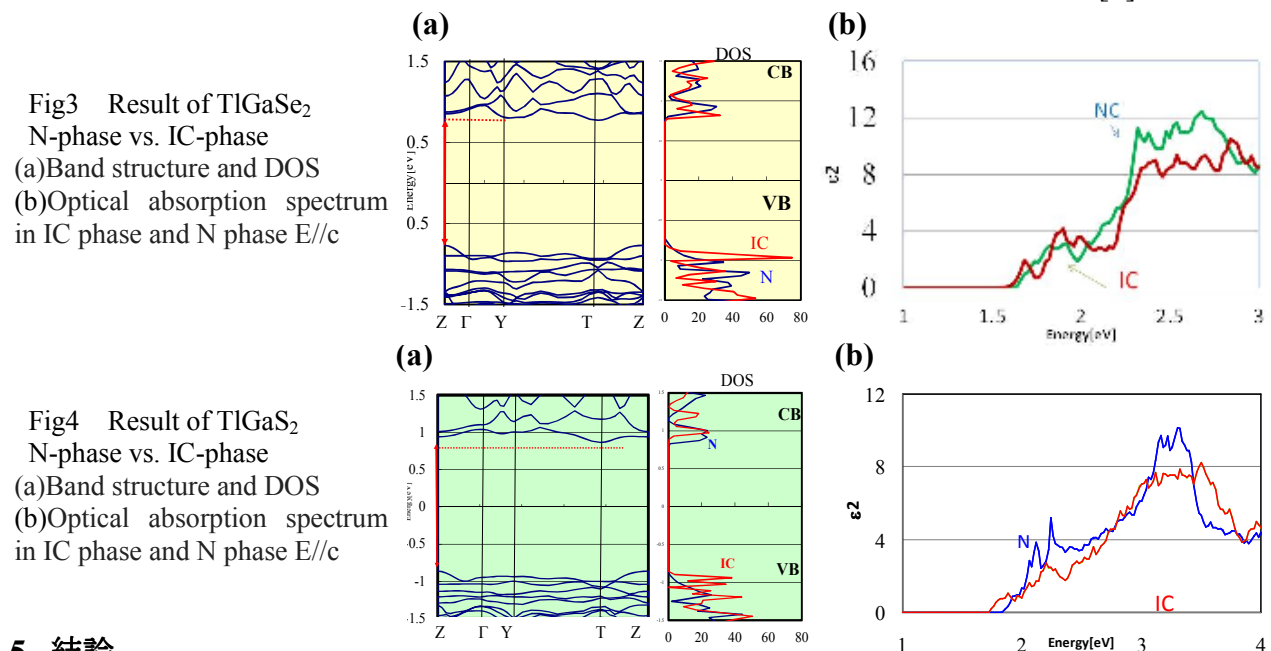
Fig3 (a) The charge density at upper of the valence band at the Γ point of TlInS₂ in N-phase
(b) The charge density in IC-phase (c) Optical absorption spectrum in IC phase and N phase of TlInS₂ E//c

3.2 TlGaSe₂, TlGaS₂

TlGaSe₂ の IC 相のバンド構造と N 相と IC 相 (2a 周期) の状態密度の結果を Fig3(a) に示す。IC 相のバンド構造では伝導帯下端において N 相の In-Se 軌道から Tl 原子の p_{xy} 軌道に変化するため、Z 点から T 点にシフトする。その結果伝導帯下端の DOS の立ち上がりはシャープになる。価電子帯ではバンドの分散はフラットになり、状態密度の上昇が確認される。ここで状態密度が上昇するエネルギー順位は価電子帯上端からシフトした順位で起きている。熱電起電力はバンド端での状態密度の微分に影

響するため、熱電材料の可能性を議論するには価電子帯と伝導帯との比較分析が必要である。Fig.3(b) の光学吸収スペクトル ϵ_2 の結果(E//C)では IC 相にて吸収端でピークを確認出来る。これは実験結果と同じ傾向を示す[7]

TlGaS₂ の IC 相のバンド構造と N 相と IC 相 (2a 周期) の状態密度の結果を Fig4(a) に示す。TlGaSe₂ と同様に IC 相の伝導帯下端は Z 点から T 点にシフトするが、Tl 原子の変動によるバンド構造への影響は少ない。伝導帯下端での状態密度の上昇はややスロープである。次に価電子帯のバンドでは分散が顕著にフラットになるため価電子帯上端で状態密度の上昇が確認できる。光学吸収スペクトル ϵ_2 の結果(E//C)では IC 相において吸収端付近で強いピークを確認でき、実験結果と同じ傾向を示す[8]。



5. 結論

Tl系化合物半導体で2次元系の結晶構造を示す TlInS₂, TlGaSe₂, TlGaS₂ の電子構造と光学特性の数値計算による解析を行った。 TlInS₂ の IC 相では価電子帯下端の状態密度の上昇は S 原子のペアが Tl 原子の変動によって孤立した局在モードに起因する。また伝導帯の状態密度は価電子帯より低いことから p 型の熱電材料の可能性を示す。TlGaSe₂ の IC 相では伝導帯下端において伝導帯下端 (CBM) が Z 点から T 点にシフトし、伝導帯下端と価電子帯上部にて状態密度の上昇が確認できる。TlGaS₂ の IC 相では伝導帯のバンド構造の変化は少ないが、価電子帯上端では状態密度の上昇が確認できるため p 型の熱電材料の可能性を示す。光学吸収スペクトルでは IC 相にて価電子帯上部の局在によって吸収端側に吸収ピークを示す。これは実験結果と同じ傾向でありバンド構造の変化を示す。

参考文献

- 1) N. Mamedov et al, Thin Solid Films **499**, 275 (2006).
- 2) K. Mimura et al, e- J. Surf. Sci. Nanotech. **9**, 273 (2011).
- 3) S. Hosokawa et al, Photon Factory Activity Report No. **31**, 2013 (2014).
- 4) M. Ishikawa et al, Journal of Applied Physics **123**, 161575 (2018)
- 5) A. M. Panich et al, PHYSICAL REVIEW B **69**, 245319 (2004)
- 6) N. Mamedov et al, Phys. Status Solidi **B 252**, 1248 (2015).
- 7) Y. G. Shim et al, Applied Surface Science **421**, B, 788 (2017),
- 8) Y. G. Shim et al, Phys. Status Solidi **B 252**, 6, 1254 (2015)

発光分光法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の欠陥低減機構の検討
Investigation of defect reduction mechanism of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
by the photoluminescence spectroscopy

長岡技術科学大学 電気電子情報工学専攻
高松良春, 田中久仁彦

Yoshihiaru Takamatsu, Kunihiro Tanaka
Department of Electrical, Electronics and Information Engineering
Nagaoka University of Technology

Abstract The relationship between defects in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and post annealing are discussed in terms of optical properties by photoluminescence (PL). Comparing the PL spectra of samples grown at 500 and 600°C before and after post annealing, it was found that the spectrum shifted to the higher energy side. Therefore, it can be predicted that Cu_{Zn} was successfully reduced by post-annealing.

1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)は、構成元素が地殻に豊富に存在し安価で有毒元素を含まず、太陽電池光吸収層に適した半導体である¹⁾。CZTSを光吸収層とした太陽電池において、現在までに 9.2%の発電効率が報告されている²⁾。しかし、理論効率の 27%と比べて 1/3 程度と発電効率が低い³⁾。その原因として、CZTS 内で生成されやすい Cu_{Zn} 等、CZTS 内の欠陥が引き起こすポテンシャル揺動が推測されている⁴⁾。そこで、半導体中の欠陥に敏感なフォトルミネッセンス (PL) を観測し、ポストアニールにより、欠陥を低減できるのか調査した。

本報告では、CZTS に対して、ポストアニールを施し、それらの試料に関して、ポストアニール前後で PL スペクトルを比較した結果を報告する。

2. 実験方法

CZTS は、Cu, Zn, Sn, S を混合し、加圧成型した後、500°C、600°C で固相成長を 24 時間行い作製した。次に、組成比分布を一定にするために、この過程を 2 回繰り返した。その後、ポストアニールを 160°C で 24 時間行った。PL 観測においては、励起光源に CW $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ レーザの第二高調波(532 nm)を用い、各サンプルからの発光の励起光強度依存性及び試料温度依存性を観測した。

3. 結果及び考察

EPMA により測定したポストアニール前の各試料の組成比を Fig. 1、ポストアニール後の各試料の組成比を Fig. 2 に示す。横軸は $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比、縦軸は Zn/Sn 比とした。

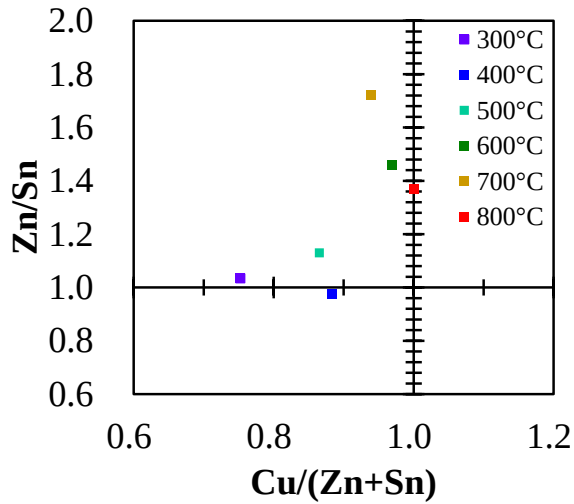


Fig. 1 Composition ratio for CZTS before post annealing by EPMA.

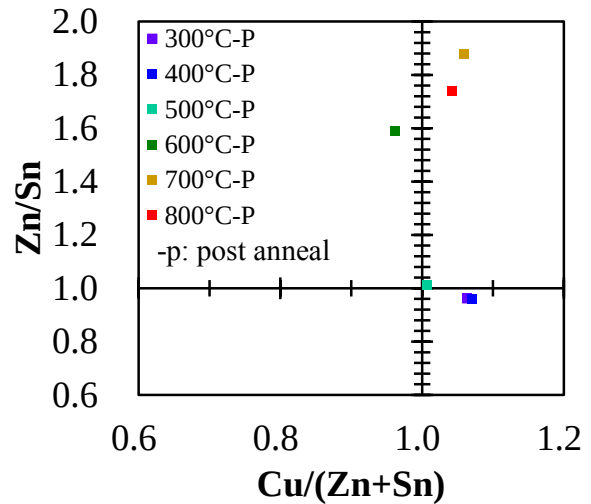


Fig. 2 Composition ratio for CZTS after post annealing by EPMA.

Fig. 1, Fig. 2 を比較すると、ポストアニール前後で組成の変化量は少なかった。しかし、ポストアニール後、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比は若干増加していた。これは、ポストアニールにより Sn が抜けたためであると推測している。

異相物質の有無を調査するため、作製した各試料について XRD パターン、ラマンスペクトルを観測した。各試料から観測された XRD パターンを Fig. 3 に、ラマンスペクトルを Fig. 4 に示す。

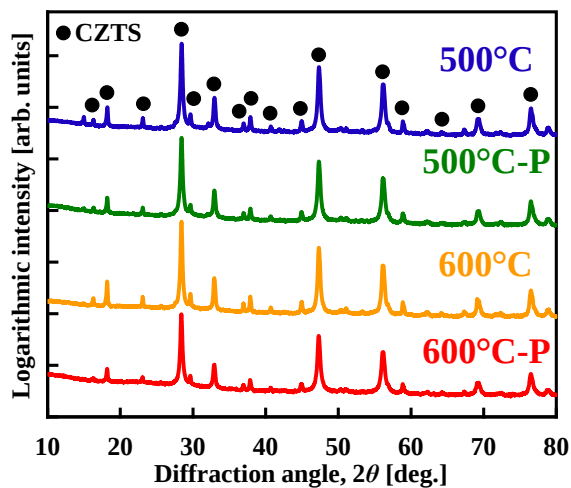


Fig. 3 XRD patterns for CZTS

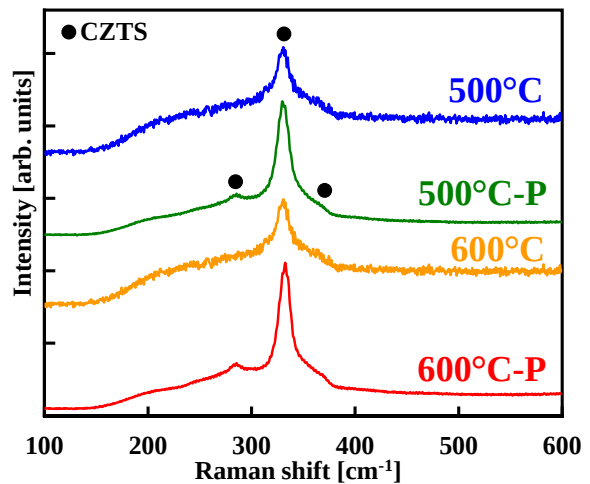


Fig. 4 Raman spectra for CZTS

Fig. 3, Fig. 4 より、CZTS のピークを確認した。その結果、異相はほぼ確認されなかった。また、Fig. 3 を見ると、ポストアニール前後で、XRD パターンはほぼ変わらないことがわかった。しかし、Fig. 4 を見ると、ポストアニール後、半値全幅が減少していることがわかった。そこで、Table 1 に示すように Fig. 3, Fig.4 から半値全幅を算

出した。

Table 1 Full width at half maximum

Samples	XRD pattern	Raman spectra
500°C	0.10	17.0
500°C-P	0.10	9.3
600°C	0.10	17.0
600°C-P	0.11	8.2

Table 1 を見ると、XRD ではポストアニール前後で半値全幅は変化していない。しかし、Raman ではポストアニールを施すことで半値全幅が減少していることがわかった。このことから、ポストアニールは、特に試料表面に大きな影響を及ぼしていることが推測できる。実際に CZTS 太陽電池を作製する際、CZTS の形態は薄膜である。よって、ポストアニールを施すことで、試料の結晶性の向上による CZTS 太陽電池の発電効率向上が期待できる。

次に、ポストアニール前後で PL スペクトルを比較する。Fig. 5 に 500°C, 500°C-P、Fig. 6 に 600°C, 600°C-P の PL スペクトルを示す。

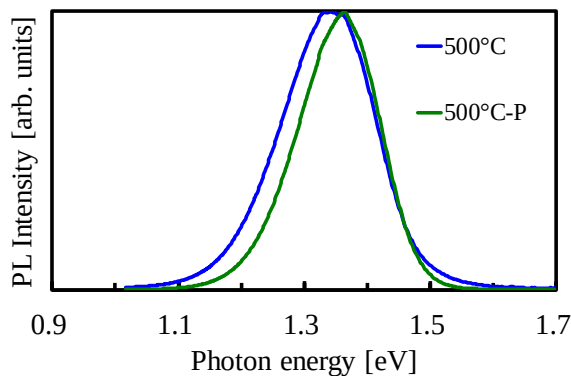


Fig. 5 500°C, 500°C-P PL spectra

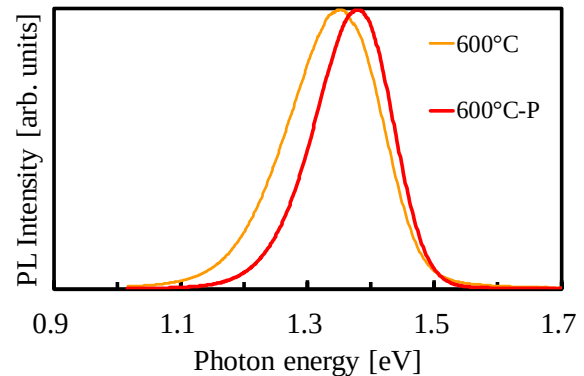


Fig. 6 600°C, 600°C-P PL spectra

Fig. 5, Fig. 6 を見ると、ポストアニール後、スペクトルが高エネルギー側にシフトしていることがわかる。この原因は、深い準位を形成する Cu_{Zn} が減少し、さらに高エネルギー側のスペクトル強度が向上したことで、相対的に高エネルギー側にシフトしたためであると推測している。

さらに、これらのスペクトルの低エネルギー側に対して、式(1)⁵⁾を用いてフィッティングすることでポテンシャル揺動量 γ を算出した。

$$I(E) \sim \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\gamma^2}\right) \quad (1)$$

式(1)を用いて算出したポテンシャル揺動量 γ を Table2 に示す。

Table 2 Potential fluctuation amount γ

Samples	Potential fluctuation amount γ [meV]
500°C	94.9
500°C-P	87.6
600°C	97.6
600°C-P	94.8

Table2 より、ポストアニールを施すことで、ポテンシャル揺動量が減少することを確認した。

4. 結論

CZTS 内の欠陥を減少させるため、CZTS を作製後、ポストアニールを施した。これらの試料に関して、ポストアニール前後で EPMA、XRD パターン、Raman スペクトル、PL スペクトルの結果を比較した。EPMA より、ポストアニール前後で組成の変化量は少ないことがわかった。しかし、ポストアニール後、Cu/(Zn+Sn)比は若干増加していた。よって、ポストアニールにより多少 Sn が抜けたことが推測できる。XRD パターンは、ポストアニール前後ではほぼ変わらないことがわかった。しかし、Raman スペクトルでは、ポストアニール後、半値全幅が減少していることがわかった。このことから、ポストアニールは、特に試料表面に大きな影響を及ぼしていると推測した。PL スペクトルでは、ポストアニール後、スペクトルが高エネルギー側にシフトしていることがわかった。PL スペクトルからポテンシャル揺動量 γ を算出した結果、ポストアニールを施すことで、ポテンシャル揺動量が減少することを確認した。

本研究の結果より、ポストアニール後の CZTS では、Raman スペクトルの半値全幅の減少、PL スペクトルの高エネルギー側へのシフト、ポテンシャル揺動量の減少等を確認できた。よって、ポストアニールにより発電効率低下の原因となる Cu_{Zn} を減少させることに成功したと考えている。

謝辞

本研究は JSPS 科研費科研費（15K05980）の助成を受けたものである。

References

- 1) K. Ito and T. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, 2094 (1988).
- 2) T. Kato *et al.*, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2012).
- 3) S. Siebentritt, Thin Solid Films **535** (2013) 1.
- 4) J. P. Teixeira *et al.*, PHYSICAL REVIEW B **90** (2014) 235202.
- 5) A. P. Levanyuk *et al.*, Edge luminescence of direct-gap semiconductors, Usp. Fiz. Nauk **133**, 427–477 (1981).

ゾルゲル硫化法により作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜における 表面処理方法の検討

Investigation of surface treatment of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films
prepared by sol-gel sulfurization methods

大野 彩, 宗村 篤, 田中 久仁彦
長岡技術科学大学 電気電子情報工学専攻
A . Ohno, A . Munemura, K . Tanaka
Nagaoka University of Technology

Abstract CZTS is attracting attention as an absorption layer material of solar cells, because constituent elements are abundant in the crust and those are non-toxic. CZTS thin films are prepared in non-vacuum by the sol-gel sulfurization method. Removing the secondary phases on the surface is necessary to improve of conversion efficiency of CZTS-based solar cells. In previous our study, the secondary phase on the surface was removed by hydrochloric acid. In this study effect of etching by bromine water was investigated.

1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)は薄膜太陽電池の次世代材料として期待されている。我々は製膜プロセスにおいて真空中での工程を必要としないゾルゲル硫化法により CZTS 太陽電池の作製をしている。現在、作製した CZTS 薄膜表面には異相が析出し理論効率より低い変換効率しか得られていない。従来は塩酸でエッチングを行い表面の異相を除去し表面状態の改善を行っていた。しかし、塩酸では Sn が優先的に除去されるためやや Cu-rich になり、また、処理後の組成に偏りができるという問題があった。そこで、臭素水を用いたエッチングを行うことで表面状態と元素分布の改善を図った。

2. 実験方法

CZTS 薄膜はゾルゲル硫化法を用いて作製した。溶媒は 2-メトキシエタノールを用い、金属源として酢酸銅(II)一水和物、酢酸亜鉛二水和物、塩化錫(IV)五水和物、硫黄源としてチオ尿素を用いた。安定剤にはエチレンジアミンを使用した。一方、エチレンジアミンは Mo を腐食するという問題があるため、Mo と CZTS の間に劣化防止層として酢酸アンモニウム、酢酸銅(II)一水和物、酢酸亜鉛二水和物、塩化錫(IV)五水和物を 2-メトキシエタノールに溶かした溶液を Mo と CZTS 層の間に 1 層挿入した。各層を塗布後、乾燥のため大気中 300°C で 5 分間アニールを施した。その後サンプルを 97%窒素で希釈した硫化水素中で 580°C 、1 時間硫化することで CZTS 薄膜を得た。

この CZTS 薄膜にエタノール、 H_2O それぞれで希釈した 3%臭素水により濃度と時間を変化させてエッチングを行った。処理前と処理後の試料は Raman 散乱分光法、X 線回折、EPMA、SEM にて評価した。

3. 結果および考察

以下において、サンプル名の E はエタノール希釈臭素水、H は水希釈臭素水、HCl は塩酸でエッチングを施したものを、数字は処理時間(min)を示している。

Figure 1 にラマンスペクトルを示す。スペクトルから CZTS が形成されていることを確認した。ほとんどのサンプルにおいて異相は確認されなかったが、ラマン散乱の強度を見ると H₂O 希釈でエッチングした試料はエタノール希釈の試料とスペクトル幅の変化はないもののピークが弱く、膜厚が薄くなっていると推測される。特に、水希釈臭素水 0.28 M で 3 min エッチング処理をしたサンプルは過剰なエッチングにより CZTS 層の膜厚が薄くなったため CZTS のピークは弱く、MoS₂ のピークが観測された。

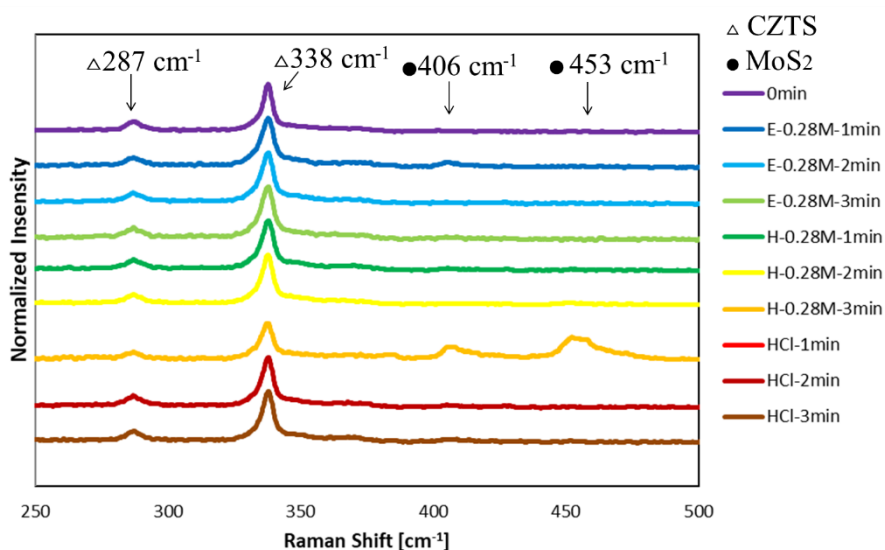


Fig.1 Etching time dependence of Raman spectra.

Figure 2 に XRD の測定結果を示す。全てのサンプルにおいてケステライト構造の CZTS ピークを確認した。また、Cu₂SnS₃ や Cu₂S 等の異相のピークは観測されなかった。

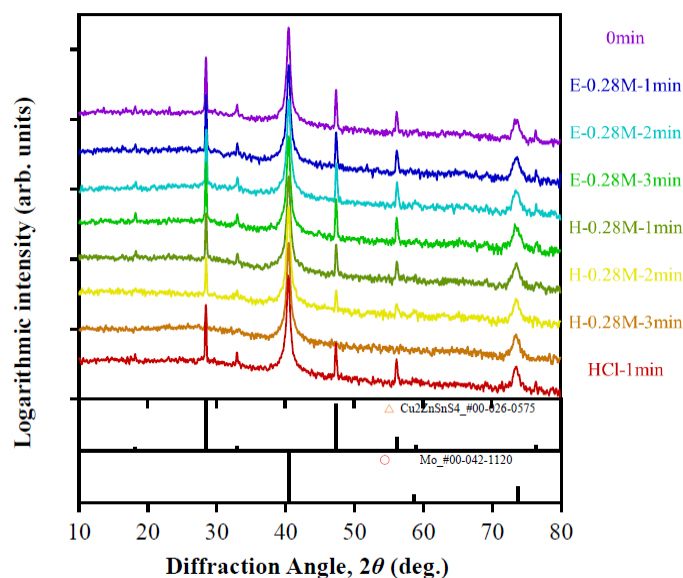
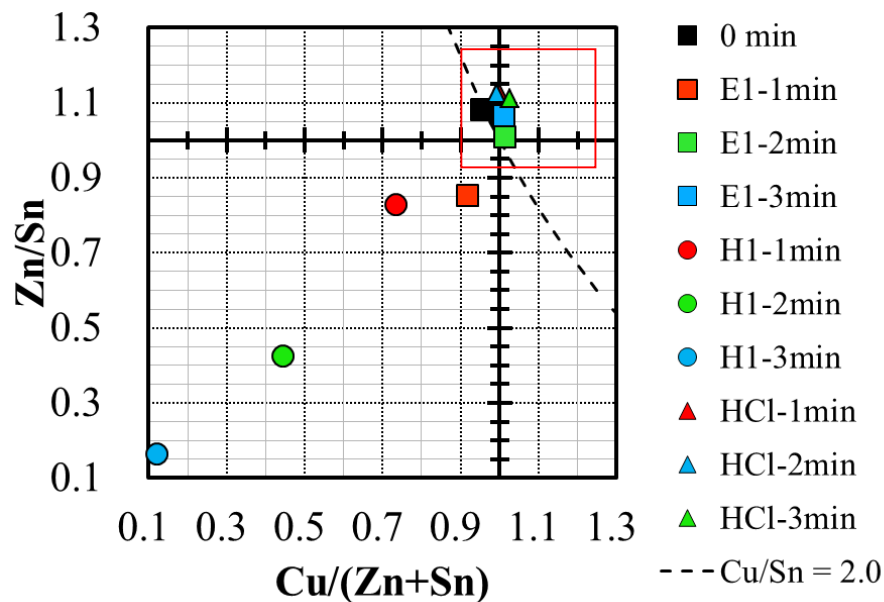
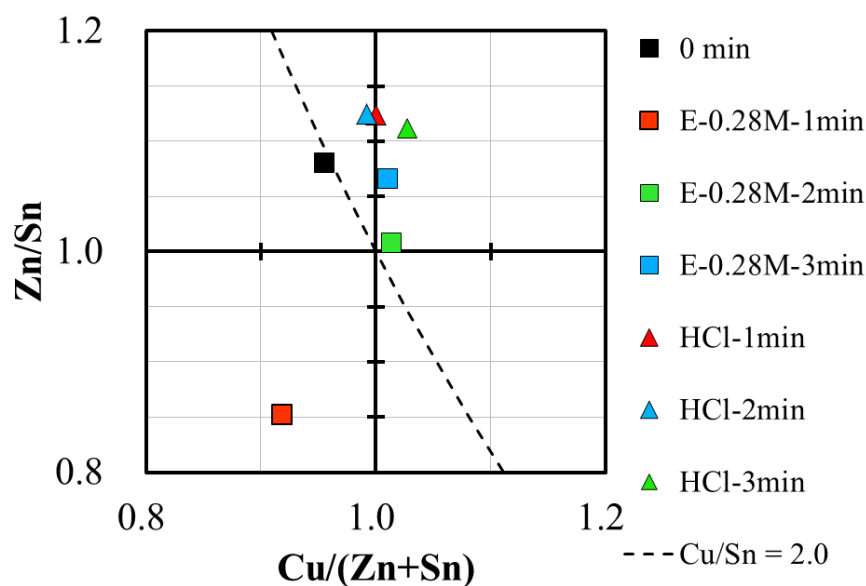


Fig.2 Etching time dependence of XRD.

Figure 3 (a)に H_2O またはエタノールで 1.0 mol/l に希釈した 0.28 M 臭素水でエッチングした試料ならびに、塩酸でエッチングした試料の組成比のエッチング時間依存性を示す。Fig. 3(b)は(a)の一部を拡大したグラフである。 H_2O 希釈の試料については時間経過と共に Cu と Zn が大きく減少しているものの、エタノール希釈、HCl でエッチングした試料では大きな変化がないことがわかる。



(a)



(b)

Fig.3 Chemical composition of as-grown and etched CZTS films.

Fig.4 に表面 SEM 画像を載せる。表面処理を施していないサンプルは大小の粒が密に詰まっているが、エタノールを使用したエッチングでは表面が全体的にエッチン

グされ、粒の大きな結晶が表面に多く見られた。 H_2O を使用したエッチングのサンプル表面は粒状のものは見られず、全体的にスポンジ状にエッチングされていた。これは Cu および Zn が選択的に除去されたため、各元素の跡が穴状になったと推測している。

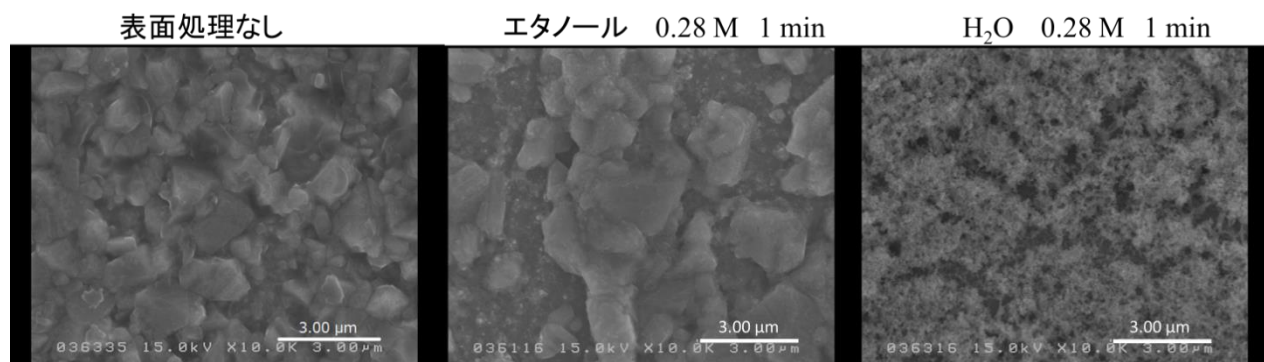


Fig.4 Etching solution dependence of surface SEM images.

4. 結論

エタノール希釈、 H_2O 希釈した臭素を用いてエッチング処理を行った結果、EPMA による組成分析ではエタノール希釈をしたサンプルは組成比に変化はなく、全体的に除去される傾向があった。 H_2O 希釈では Cu および Zn が優先的に除去され、大きく組成が変化することを確認した。SEM による観察では、エタノール希釈は粒の大きい結晶を残して全体的にエッチングするが、 H_2O 希釈はスポンジ状にエッチングすることを確認した。

参考文献

- 1) H. Miyazaki, M. Aono, H. Kishimura, and H. Katagiri, Technical Digest of Photovolt. Sci. Eng. Conf., 1281 (2013).
- 2) K. Timmo, M. Altosaar, J. Raudoja, M. Grossberg, M. Danilson, O. Volobujeva, and E. Mellikov, Proc. 35th IEEE Photovolt. Specialists Conf., 1982 (2010).

Crystalline growth of SnS absorber layers by annealing with the sulfur

硫黄雰囲気下でのアニールによる SnS 吸収層の結晶成長

Tomotaka Goto¹, Koki Kawabata¹, Izumi Orisaka¹, Takashi Minemoto¹

1. Ritstumeikan University

後藤友孝¹、川端晃樹¹、折坂泉¹、峯元高志¹

1.立命館大学

Abstract Tin Sulfide (SnS) absorber layers were annealed with the sulfur at 550 °C to enlarge their crystalline grains. As a result, SnS layers with large crystalline grains were obtained. However, SnS solar cells comprised of the layers showed extremely low efficiency. Therefore, future experiments at the lower annealing temperature may be needed.

1. Introductions

SnS is a p-type compound semiconductor, which has less-toxic and earth abundant nature. SnS also shows several attractive properties for high efficiency solar cells, including a suitable bandgap ($E_g=1.3$ eV), a large absorption coefficient ($\alpha>10^5$ cm⁻¹). Moreover, SnS is composed of only two elements of Sn and S, which enables to easily control its elemental composition. Therefore, SnS is one of the most promising light absorber materials, which can be replaced with copper indium gallium diselenide (CIGS) absorber layer. While, the grain size of SnS films was much smaller than that of CIGS films. These days, Sinsermsuksalul, et. al, [1] reported that the grain size of SnS films were improved a little by annealing at 400 °C for 1 h under H₂S atmosphere, but the efficiency of these cells were only slightly improved. Therefore, we annealed SnS films at 550 °C with sulfur grains, which is less dangerous than H₂S gas, in order to obtain SnS films with larger crystalline grain.

2. Experimental Methods

In this work, SnS absorber layers (2000 nm) were grown on Mo-coated Soda-lime glass (SLG) by thermal evaporation at the growth temperature of 190 °C. Then, SnS films were annealed with various amount of sulfur (0 g, 0.1 g, 0.2g, 0.3 g, 0.4 g) at the temperature of 550 °C under N₂ atmosphere to enlarge their grain size. The annealing was conducted in the furnace in Fig. 1 (a). The samples (SnS/Mo/SLG) and sulfur grains were put in ZONE 1 and ZONE3 respectively. No materials is put in ZONE 2. The balls made of Alumina were utilized to spread sulfur gas in Fig. 1 (b). Temperature profile of each ZONEs is in Fig. 2. The morphology, elemental compositions and structures of the films were examined by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray diffractometer (XRD). Finally, SnS-based solar cells were prepared with a structure of Al (2000 nm)/ZnO:Al₂O₃ (400 nm)/ZnO (50 nm)/(Cd, Zn)S (50 nm)/SnS (2000 nm)/Mo (800 nm)/SLG (0.55 mm) in Fig. 3. In addition, further annealing at 175 °C for 30 min under air atmosphere was conducted after device fabrication to improve (Cd, Zn)S/SnS interface. Due to the malfunction of our evaporation system, only 4 devices comprised of as-deposited SnS film and SnS films annealed with sulfur (0 g, 0.2 g, and 0.3 g) were fabricated and examined J-V characteristics.

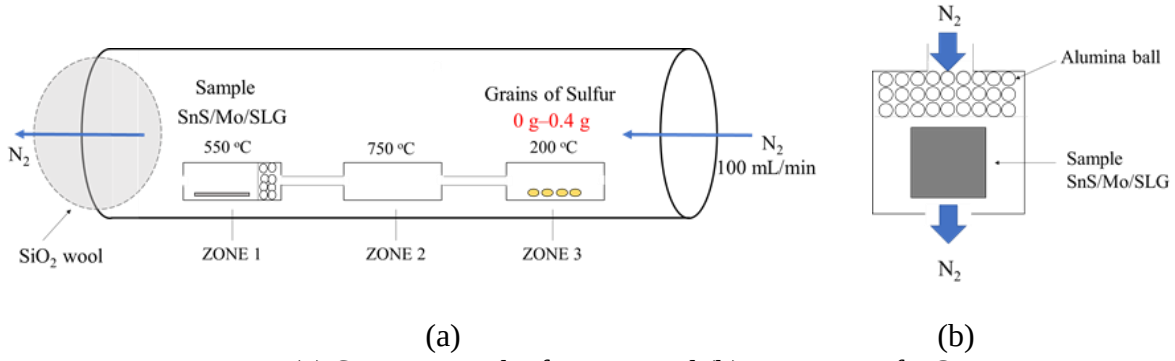


Figure 1:(a) Structure in the furnace, and (b) Top view of ZONE 1

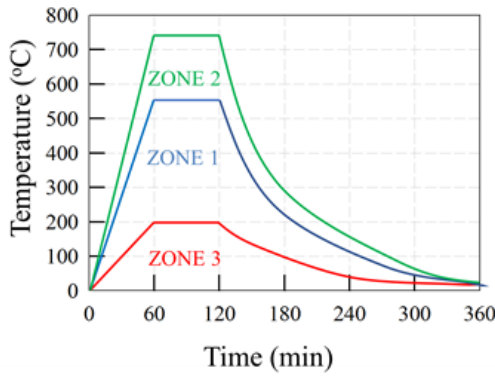


Figure 2: Temperature profile of the furnace

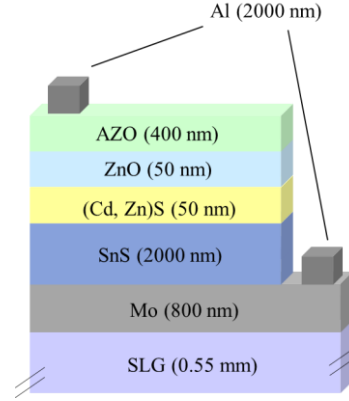


Figure 3: Structure of SnS-based solar cell

3. Experimental Results and Discussions

SnS films annealed with sulfur experienced significant grain growth compared to SnS film without annealing and SnS films annealed without sulfur in Fig. 4. From both results of EDS and XRD, the films did not contain sulfur-rich impurity phases such as SnS_2 and Sn_2S_3 when the amount of sulfur was range from 0 g to 0.2 g in Table 1 and Fig. 5. While, when the amount of sulfur was 0.4 g, the film contained Sn_2S_3 due to the excess usage of sulfur. J-V characteristics showed the devices comprised of annealed films resulted in losing their rectification and exhibited extremely low efficiency in Fig. 6. One possible reason is that hole concentration of the annealed SnS films increased with the increase of Sn vacancies which act as acceptor. Therefore, hall effect measurement is needed to examine hole concentration of the films. In addition to that, annealing at the lower temperature may be needed.

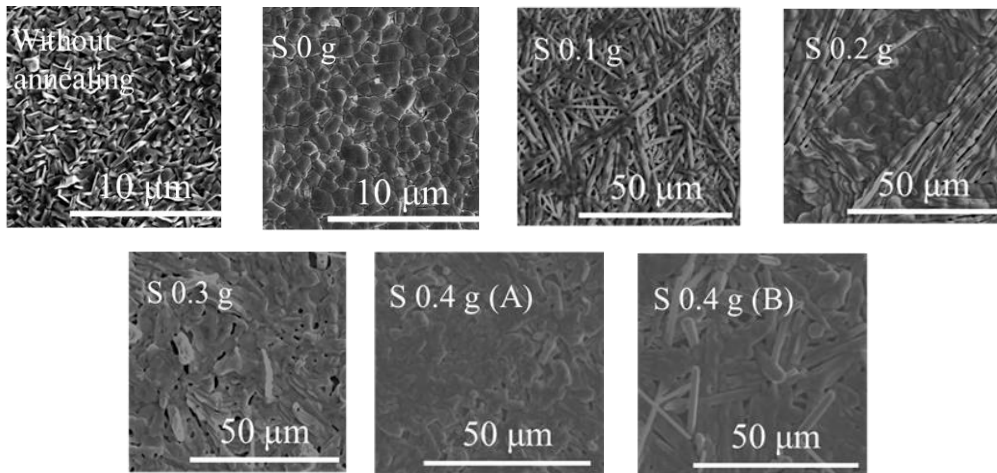


Figure 4: Plane-view SEM images of as-deposited SnS film and SnS films annealed with various amount of sulfur. S 0.4 g (A) and S 0.4 g (B) are different position

Table 1: Atomic composition ratios of as-deposited SnS film and SnS films annealed with various amount of sulfur. S 0.4 g (A) and S 0.4 g (B) are different position. Acceleration voltage: 20 kV

Element	Without annealing	S 0 g	S 0.1 g	S 0.2 g	S 0.3 g	S 0.4 g (A)	S 0.4 g (B)
Sn (%)	47.0	47.0	49.8	48.4	49.9	47.6	37.7
S (%)	53.0	53.0	50.2	51.6	50.1	52.4	62.3

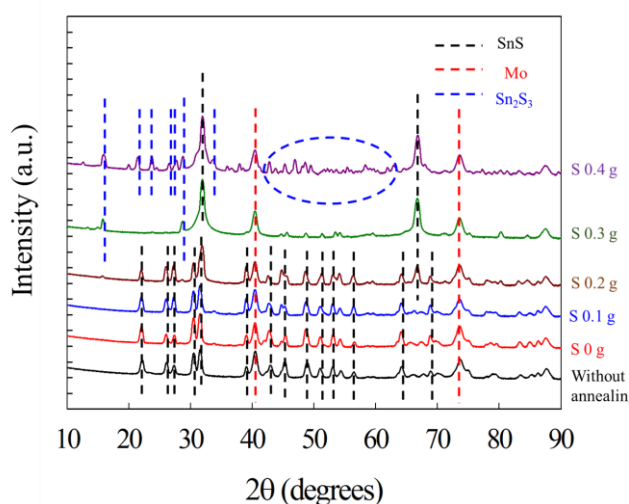


Figure 5: XRD patterns of as-deposited SnS film and SnS films annealed with various amount of sulfur. (Intensity: logarithmic scale)

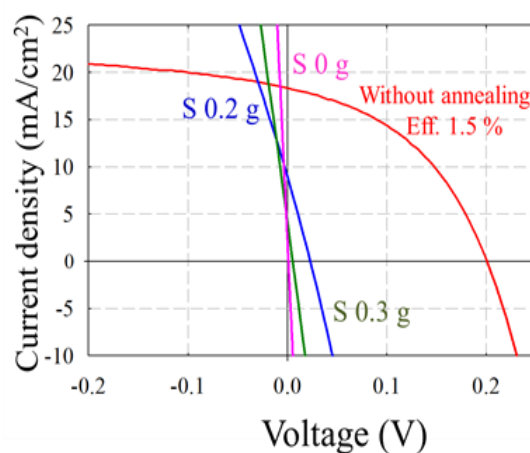


Figure 6: J-V characteristics of devices comprised of as-deposited SnS film and SnS films annealed with various amount of sulfur

4. Conclusions

The crystalline grain size of SnS films improved greatly by annealing with the sulfur. SnS films without secondary phases were obtained by varying the amount of sulfur. The devices comprised of annealed SnS resulted in losing their rectification and showed extremely low efficiency. Hall effect measurement and future experiments at lower annealing temperature may be needed.

References

[1] P. Sinsermsuksakul, Leizhi Sun, Sang Woon Lee, Helen Hejin Park, Sang Bok Kim, Chuanxi Yang, and Roy G. Gordon, *Adv. Energy Mater.* **4** (2014) 1400496.