

令和元年 応用物理学会  
多元系化合物・太陽電池研究会  
**年末講演会論文集**

2020年1月17日

ISBN978-4-86348-757-4

令和元年 応用物理学会 多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会  
“International Workshop on Ternary and Multinary Compounds”

2019年11月16日 (土)

開催場所：千葉工業大学 津田沼キャンパス

プログラム

**11月16日 (土)**

- 10:00 - 10:15 Opening
- 10:15 - 10:45 Nazim Mamedov (Inst. Physics, Azerbaijan)  
Plasmons and Interband Optical Transitions in Narrow Gap  
Semiconductors with Fermi Level Outside Band-Gap
- 10:45 - 11:00 Makoto Ishikawa (Chiba Univ. Japan)  
First-principles study of defect properties in TlBr
- 11:00 - 11:30 Su-Huai Wei (CSRC China)  
Theoretical Study of Halide Perovskites for Solar Cell and  
Optoelectronic Applications

(11:30 - 13:00 Lunch Break)

- 13:00 - 13:30 Shogo Ishizuka (AIST, Japan)  
Effects of alkali-metals in CIGS and related multinary compounds
- 13:30 - 14:00 Yoshiaki Hirai (Idemitsu Kosan Co.,Ltd. ,Japan)  
Recent Progress and Future Prospects of CIS-based Thin-film  
Solar Cell Technology - High Efficiency and New Applications
- 14:00 - 14:15 Ishwor Khatri (Tokyo Univ. Science, Japan)  
Metastable effect on heavy alkali-metal treated CIGS solar cell
- 14:15 - 14:45 Shiro Uchida (Chiba Inst. Tech., Japan)  
III-V high efficiency solar cells and their applications

(14:45 - 15:00 Coffee Break)

- 15:00 - 17:00 Poster Presentation
- 17:30 - 19:30 Discussion Meeting (Salon room, 20th floor, 2nd building)

## 論文集目次

<b>第一原理計算による TlBr の電子状態解析</b> .....	1
<i>First-principles study of defect properties in TlBr</i>	
石川 真人 <sup>1</sup> , 中山 隆史 <sup>1</sup> , 脇田 和樹 <sup>2</sup> , 沈 用球 <sup>3</sup> , ナジム.マメドフ <sup>4</sup> , 小野寺 敏幸 <sup>5</sup>	
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、5. 東北工業大学工学部	
<b>犠牲層を用いたCIGS太陽電池のリフトオフ技術の開発</b> .....	6
<i>Development of lift-off method for CIGS solar cell using sacrificial layers</i>	
佐々木 亮一, 中田 和吉, 山田 明	
東京工業大学工学院	
<b>CIGS<sub>2</sub>/CIGSe<sub>2</sub>タンデム太陽電池のデバイス解析</b> .....	11
<i>Device analysis of CIGS<sub>2</sub>/CIGSe<sub>2</sub> tandem solar cell</i>	
雷 宇晨, 中田 和吉, 山田 明	
東京工業大学工学院	
<b>ゾルゲル硫化法を用いたMo基板上におけるCu<sub>2</sub>Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>S<sub>3</sub>薄膜の作製</b> .....	15
<i>Preparation of Cu<sub>2</sub>Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>S<sub>3</sub> thin films on Mo substrates by sol-gel sulfurization method</i>	
乙川 大樹, 田中 久仁彦	
長岡技術科学大学	
<b>発光観測によるCu<sub>2</sub>Sn<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>S<sub>3</sub>のCu/IV族比依存の検討</b> .....	20
<i>Study on Cu/IV ratio dependence of Cu<sub>2</sub>Sn<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>S<sub>3</sub> by luminescence observation</i>	
塚目 達也, 田中 久仁彦	
長岡技術科学大学	
<b>ペロブスカイト半導体CsPbI<sub>3</sub>の光吸収スペクトルの第一原理計算 : GaAs との比較</b> .....	25
<i>First-principles Calculation of Photo-absorption Spectra of Perovskite CsPbI<sub>3</sub> Semiconductors : Comparison to GaAs</i>	
初鹿純奈, 石川真人, 中山隆史	
千葉大学 融合理工学府	
<b>Zn系半導体ナノ粒子の交互積層膜を用いた光学薄膜の作製と評価</b> .....	30
<i>Fabrication and evaluation of optical thin films prepared via layer-by-layer deposition of zinc-based semiconductor nanoparticles</i>	
木野 大地 <sup>1</sup> , 金 大貴 <sup>2</sup> , 脇田 和樹 <sup>3</sup> , 沈 用球 <sup>1</sup>	
1. 大阪府立大学院工, 2. 大阪市立大学院工, 3. 千葉工業大学工学部	

<b>サニャック干渉計を用いた層状TIGaSe<sub>2</sub>における光誘起変形の過渡応答特性評価</b> .....	35
<i>Evaluation of transient response characteristics of light-induced</i>	

*deformation in layered TIGaSe<sub>2</sub> using Sagnac interferometer*

北野稜汰<sup>1</sup>, 沈 用球<sup>1</sup>, 脇田和樹<sup>2</sup>, Nazim Mamedov<sup>3</sup>

1. 大阪府立大学院工, 2. 千葉工業大学工学部, 3. アゼルバイジャン科学アカデミー

<b>ラマン分光によるCZTS薄膜のラマンマッピング評価</b> .....	40
<i>Raman mapping evaluation of CZTS thin film in micro-meter region</i>	

高橋 直<sup>1</sup>, Raul Paucar<sup>1</sup>, 沈 用球<sup>2</sup>, Nazim Mamedov<sup>3</sup>, 脇田 和樹<sup>1</sup>

1. 千葉工業大学工学研究科, 2. 大阪府立大学工学研究科, 3. アゼルバイジャン科学アカデミー

## 第一原理計算による TlBr の電子状態解析

### First-principles study of defect properties in TlBr

石川 真人<sup>1</sup>, 中山 隆史<sup>1</sup>, 脇田 和樹<sup>2</sup>, 沈 用球<sup>3</sup>, ナジム. マメドフ<sup>4</sup>, 小野寺 敏幸<sup>5</sup>

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、5. 東北工業大学工学部

Masato Ishikawa<sup>1</sup>, Takashi Nakayama<sup>2</sup> Kazuki Wakita<sup>1</sup>, Yong-Gu Shim<sup>3</sup>,  
Nazim Mamedov<sup>4</sup>, Toshiyuki Onodera<sup>5</sup>

1. Department of Physics Chiba University, 2. Faculty of Engineering Chiba Institute of  
Technology, 3. Faculty of Engineering Osaka Prefecture University, 4. Institute of  
Physics, Azerbaijan, 5. Faculty of Engineering Tohoku Institute of Technology,

**Abstract** Thallium bromide (TlBr) is a promising semiconductor for the fabrication of radiation detectors because of its large carrier mobility and high gamma-ray stopping power. It is also known that the serious degradation of performance is often observed in TlBr-based detectors during the device operation, probably due to the carrier transport degradation caused by the appearance of some crystal defects. However, the origin of such defects is still unknown at present. In this work, we study electronic properties of defects in TlBr and clarify the origin of degradation, using the first-principles calculations.

## 1. 背景

Tl系化合物である TlBr は結晶構造が格子定数( $a_0=3.93 \text{ \AA}$ )の CsCl 構造 (bcc 構造)を示し、バンドギャップが  $2.68 \text{ eV}$  のワイドギャップ半導体である。また高密度 ( $7.56 \text{ g/cm}^3$ )の性質を応用してガンマ線等の X線検出機のデバイス材料として期待されている[1-5]。しかしながら TlBr 結晶の基礎物性については不明な部分が多い。光学特性の実験結果では、欠陥の影響によってバンドギャップより低エネルギー側にブロードな吸収が確認されているが、そのメカニズムは不明である[4]。そこで我々は第一原理計算を用いて TlBr の欠陥について電子構造と光学吸収スペクトルの解析を行い、欠陥構造の理論的なアプローチを行った。

## 2. 計算方法

TlBr の結晶構造は CsCl 構造を示す。計算では格子定数( $a_0$ )[6,7]を X,Y,Z 方向に  $3 \times 3 \times 3$  倍に拡張して Tl 原子 27 個、Br 原子 27 個の 54 原子の単位胞を用いた (Fig.1)。欠陥構造については以下の 3 種類のモデルで計算を行う。

(1)結晶欠陥 (空孔) (Tl and Br vacancies : Vacancy defect)

Tl 原子と Br 原子の各々 1 原子を空孔にしたモデル。

(2)残留元素 (Residual elements in crystals : Doping defect)

Tl サイトに I 族と III 族の 1 原子を置換、Br サイトに V 族、VII 族の 1 原子、VI 族では 2 原子を置換したモデル。

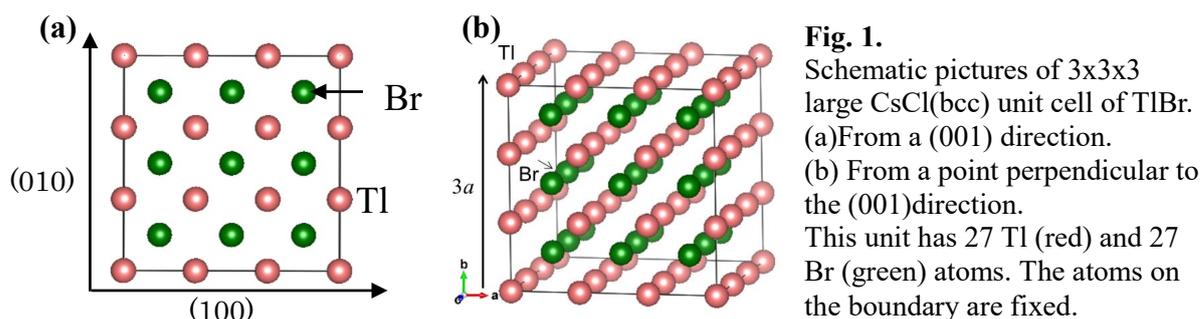
(3)アンチサイト欠陥 (Tl and Br anti-site atoms : Anti-site defect)

Tl サイトに Br 原子 1 個が、Br サイトに Tl 原子が 1 個が交換するモデル。

近接で交換する“近接型”と離れて交換する“分離型”の 2 種類で計算を行う。

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、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。電子構造の解析ではバンド構造と電荷密

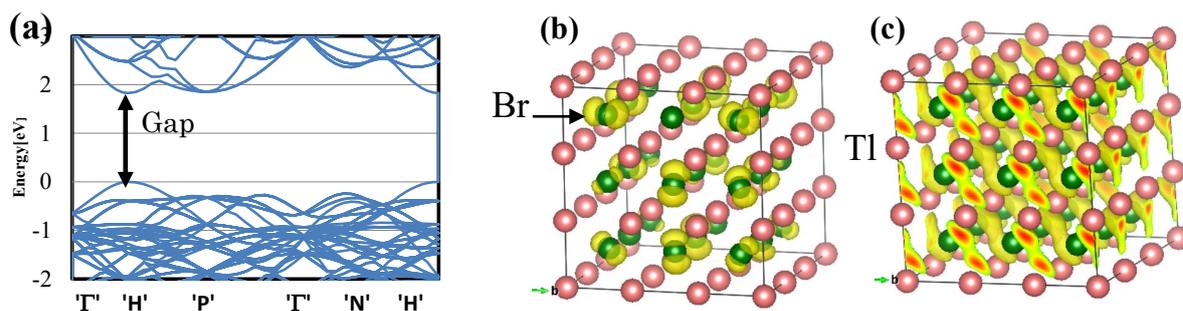
度、光学特性の解析では誘電関数  $\epsilon_2$  から光学吸収スペクトルを求めた[8-10]。



### 3. 結果および考察

#### 3-1. バルク状態

54 原子の TlBr バルク状態の結果を Fig.2 に示す。バンド構造の逆格子空間の範囲は  $\Gamma$ -(0,0,0)-H(0,1,0)-P(1/2,1/2,1/2)- $\Gamma$ -N(1/2,1/2,0)-H とした。また実空間では単位胞が 3 倍のため、逆格子空間では 3 回折り返し(1/3)となる。価電子帯の最上端は H 点、伝導帯の下端も H 点となるが、P 点とのエネルギー差は 0.1eV 程度である。バンドギャップ値は実験値 2.68eV[4,5]に対して 1.82eV である。 $\Gamma$  点の価電子帯最上端での電荷密度では、Br 原子の p 軌道に、伝導帯下端では Tl 原子の p 軌道に電荷が集中する。

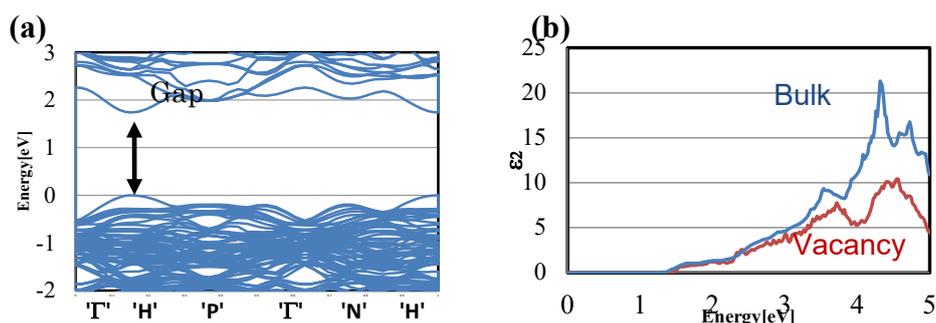


**Fig.2** Calculation results of bulk TlBr (CsCl:54atoms).

(a) Calculated band structure. The bands below 0.0 eV are valence bands. (b) Calculated charge densities at  $\Gamma$  of the highest valence-band state. (c) the lowest conduction-band state.

#### 3-2. 結晶欠陥（空孔）（Tl and Br vacancies : V<sub>vacancy</sub> defect）

バンド構造と光学吸収スペクトルの結果を Fig.3 に示す。バンド構造では伝導帯下端のバンドのエネルギーが低下する。価電子帯バンドでは分散状態に変化が見られる。これは空孔による Br 原子の p 軌道の対称性の破れのためと考えられる。光学吸収スペクトルの吸収端付近ではバルクと同等の特性を示す。この理由として CsCl 構造は 8 配位であるため、空孔周りの Tl,原子の p 軌道の変化は伝導帯下端バンド構造に顕著な変化を示さない。そのため光学特性は変化しないと考えられる。



**Fig.3** Calculation results of Tl and Br vacancies in TlBr.

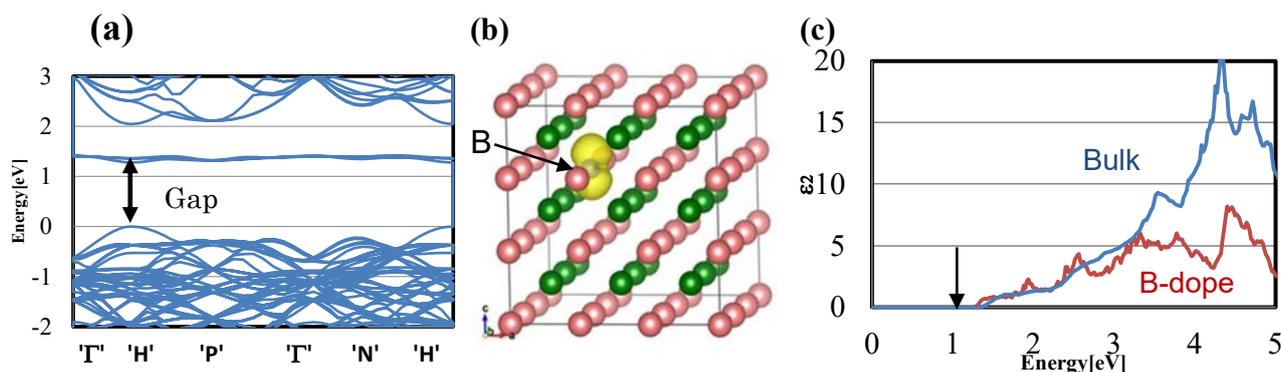
(a) Calculated band structure. The bands below 0.0 eV are valence bands. (b) Calculated photoabsorption spectra, i.e., imaginary part of dielectric functions  $\epsilon_2(\omega)$ , as a function of photon energy,  $\hbar\omega$ .

### 3-3. 残留元素 (Residual elements in crystals : Doping defect)

各元素のドーピングの結果を Table.1 に示す。Tl サイトでは I 族の K、Li のドーピングによってバンドギャップが 0.1eV 程度広がる。これに対し III 族では伝導帯の下端にフラットなバンドが出現しバンドギャップは狭くなる。Fig.4 に B 原子をドーピングした結果を示す。バンド構造では伝導帯下端に 3 本の縮退したバンドを形成し  $\Gamma$  点の電荷密度の結果(Fig.4(b))からドーピングした B 原子の p 軌道( $p_x, p_y, p_z$ )に局在する。光学吸収スペクトルの結果では吸収端に変化は見られない。この理由は、伝導帯下端の B 原子の p 軌道により光学吸収は低エネルギー側から発生するが (Fig.4(c)の矢印)、伝導帯下端のバンドは局在しており、励起される電子(状態)が少ないため光学吸収は上昇しないと考えられる。Br サイトの V 族、VI 族のドーピングでは Deep Level を形成する。(VI 元素では 2 原子をドーピングした。) VII 族のドーピングではバンド構造に変化は見られない。

**Table1.** Band gaps of the doping model in TlBr. For Group I and III elements, one atom is doped into the Tl site. For the elements of group V and group VII, one atom is doped into the Br site. In addition, group VI elements are doped with two atoms.

Group	Site	element	Band gap(eV)	Group	Site	element	Band gap(eV)
BULK	-	-	1.82			N	Deep level
I	Tl	K	1.92	V	Br	P	Deep level
		Li	1.91			As	Deep level
III	Tl	B	1.28	VI	Br	Sn	Deep level
		Al	1.73			O	Deep level
		Ga	1.81			F	1.84
		Ga	1.56			VII	Cl



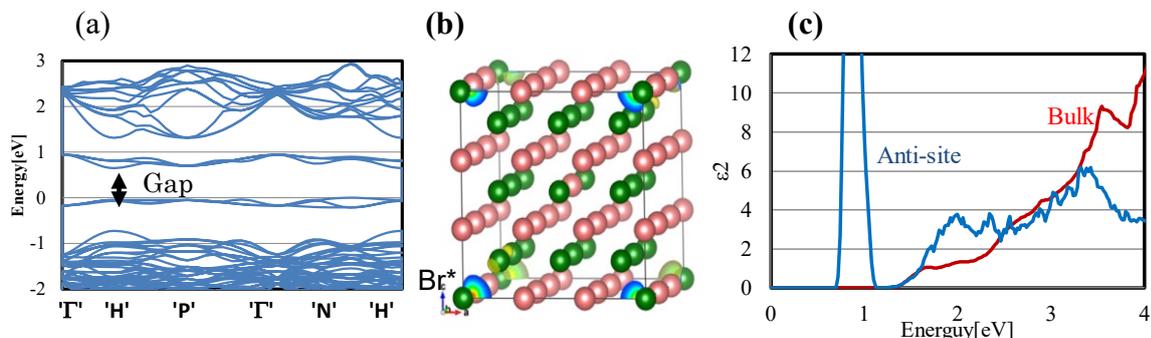
**Fig.4** Calculation results of Bron(B)doped TlBr.

(a) Calculated band structure. The bands below 0.0 eV are valence bands.(b)Calculated charge densities at  $\Gamma$  of the lowest conduction-band state. (c) Calculated photoabsorption spectra.

### 3-4. アンチサイト欠陥 (Tl and Br anti-site atoms : Anti-site defect)

アンチサイト欠陥では 54 原子で Tl と Br 原子をそれぞれのサイトから交換する。Tl 原子と Br 原子が 3 サイト離れて交換した“分離型”の結果を Fig.5 に示す。バンド構造ではバンドギャップ内の価電子帯側と伝導帯側に中間バンドを形成する。電荷密度の結果から価電子帯側(Fig5(b))ではアンチサイトの Br 原子(Br\*)の p 軌道 ( $p_x, p_y, p_z$ )

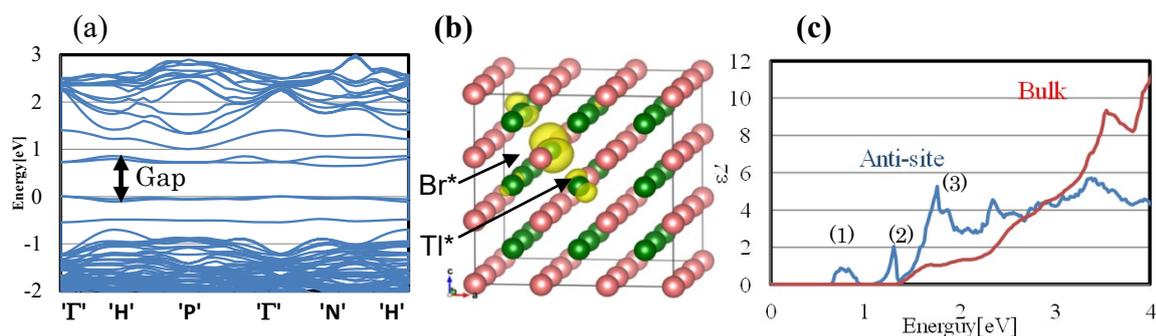
に、伝導帯側ではアンチサイトの Tl 原子(Tl\*)の p 軌道 ( $p_x, p_y, p_z$ ) に局在する。Fig.5 (c) での光学吸収スペクトルではバンド構造を反映して吸収端の低エネルギー側で Br\* から Tl\*の遷移によるピークが現れる。この理由として、アンチサイト原子による中間バンドは原子単体のエネルギー順位にて形成される。Tl\*,Br\*各々の縮退している p 軌道は周囲の原子との電気的な相関 (結合) が無いため分散は弱い。そのため吸収スペクトルの計算では、広範囲の k 空間において中間バンドのアンチサイト原子に局在した p 軌道からの励起が起こるため、強いピークが現れたと考えられる。



**Fig.5** Calculation results of Anti-site defect (separate) in TlBr. (a) Calculated band structure. The bands below 0.0 eV are valence bands.(b)Calculated charge densities at  $\Gamma$  of the highest valence-band state. (c) Calculated photoabsorption spectra.

アンチサイト原子の Tl\*と Br\*原子が隣のサイトに交換した“近接型”の結果を Fig.6 に示す。バンド構造では Tl\*と Br\*の 3 方向 p 軌道がギャップ内にバンドを形成するが、価電子帯、伝導帯のバンドにて分岐が起きていることが分かる。Fig.6(b) の  $\Gamma$  点の電荷密度の解析より、分岐したバンドは Tl\*と Br\*間の方向を向いている p 軌道であり、価電子側では低エネルギー側に伝導帯では高エネルギー側に分離する。

これは、Tl\*と Br\*原子が近くに位置するため、Tl\*と Br\*間に軌道が発生していることを示唆する。すなわち価電子帯の p 軌道のエネルギー準位が低くなるのは Tl\*と Br\*結合状態を示し、伝導帯の p 軌道のエネルギー準位が高くなるのは Tl\*と Br\*非結合状態を示していると考えられる。



**Fig.6** Calculation results of Anti-site defect (nearby) in TlBr. (a) Calculated band structure. The bands below 0.0 eV are valence bands.(b)Calculated charge densities at  $\Gamma$  of the highest valence-band state. (c) Calculated photoabsorption spectra.

光学吸収スペクトルでは吸収端の低エネルギー側に分散した上昇を確認できる。この理由として Fig.7 に模式図を示す。ここで Fig.7 のピークの(1)~(3)は Fig.6 (c)の(1)~(3)に対応する。

バルクのバンドギャップよりも低エネルギー側の上昇(1)は、Tl\*から Br\*の中間バ

バンド間の遷移によるものである。次に吸収端付近の上昇(2)は、バルクのバンドギャップの価電子帯から伝導帯の遷移であるが、伝導帯の下端が  $Tl^*$  のバンドと交差するため、バルクの吸収端より低エネルギー側で上昇が確認できる。さらに吸収端からピーク(3)は中間バンドとバルク間の遷移による。すなわち中間バンドの価電子からバルクの伝導帯とバルクの価電子帯から中間バンドの伝導帯の遷移である。これらの結果は実験結果と同じ傾向を示す[4]。

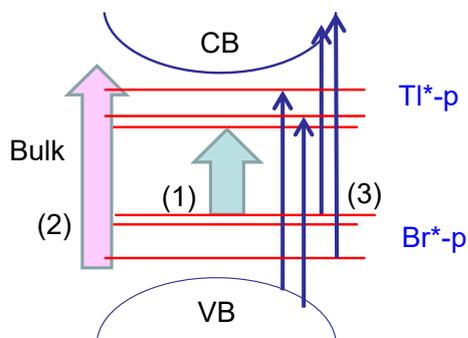


Fig.7 Schematic pictures of optical transitions (arrows) observed in  
 (1) Transitions between mid-gap bands  
 (2) Transitions between host bulk bands  
 (3) Transitions between mid-gap and host-bulk bands

\*(1) to (3) corresponds to (1) to (3) in Fig.6 (c).

#### 4. 結論

第一原理計算を用いて  $TlBr$  の欠陥による電子構造と光学特性の解析を行った。その結果、 $CsCl$  構造の 8 配位によって空孔欠陥、残留元素による光学特性の変化は見られない。アンチサイト欠陥はアンチサイト原子の  $p$  軌道がバンドギャップ内にバンドを形成し、バンド間遷移によって光学吸収の吸収端の上昇を示唆する計算結果が得られた。

#### 参考文献

- [1] K.Hitomi, O.Muroi, T.Shoji, Y.Hiratake, Rev.Sci.Instrum, 2000, 71, 1, 322.
- [2] K.Hitomi, M.Matsumoto, O.Muroi, T.Shoji, Y.Hiratake, J.Cry.Growth, 2001, 225.129.
- [3] T. Onodera, K. Hitomi, T. Shoji, Y. Hiratake, Nucl. Inst. Meth.Phys. Res, 2004, A525, 199.
- [4] K.Hayakawa, K. Hitomi, T. Shoji, C.Onodera, 2009 IEEE. Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec. 2009. N25-172 .1647.
- [5] K.Heidrich, W.Staude, J.Treusch, H.Overhof, Phys,Rev,Lett, 1974, Vol.33.20.11. 1220.
- [6] L.G.Schulz, Acta. Crystallographica, 1951, 4, 487.
- [7] M.Blackman, I.H.Khan, Proc.Phys.Soc. 1960, 77, PT2, 471.
- [8] M. Ishikawa, T. Nakayama, Phys. Status Solidi C, 2014, 11, 1229.
- [9] Y. Tomita, T. Nakayama, Org. Electron. 2012, 13, 1487.
- [10] M. Ishikawa, T. Nakayama, K. Wakita, Y. Shim, N. Mamedov, J. Appl. Phys. **2018**, 123,161575

## 犠牲層を用いた CIGS 太陽電池のリフトオフ技術の開発 Development of lift-off method for CIGS solar cell using sacrificial layers

佐々木 亮一, 中田 和吉, 山田 明

東京工業大学工学院

Ryoichi Sasaki, Kazuyoshi Nakada, Akira Yamada

Tokyo Institute of Technology, Department of Electrical & Electronic Engineering

**Abstract** In this work, we will develop a method to lift off CIGS solar cells from glass substrates. ZnO layer is formed as a sacrificial layer between the glass substrate and the Mo layer that is the back electrode of the CIGS solar cell. The CIGS solar cell is lifted off from the glass substrate by etching only the ZnO layer in an acetic acid. In this study, we will report that the Mo layer is lifted off from the glass substrate in acetic acid for a sample with Mo/ZnO/SLG structure and that CIGS solar cell can be deposited on this structure.

### 1. はじめに

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS)太陽電池は、低コストかつ高効率な薄膜太陽電池として注目されており、世界最高効率は 23.35%<sup>1)</sup>に達している。近年耐荷重の無い屋根ならびに曲面への設置など、CIGS 太陽電池の応用展開を図るため、軽量化を目指した検討が行われている。これまで軽量化の手法として青板ガラスに替わり、ポリイミド基板を用いる方法<sup>2)</sup>ならびに太陽電池を基板から引きはがす手法<sup>3)</sup>などが検討されている。本研究では、CIGS 太陽電池の裏面電極となる Mo 層とガラス基板の間に犠牲層を挿入し、犠牲層をエッチングすることにより太陽電池をリフトオフする手法を考案した。また Mo/ZnO/SLG 構造上の CIGS 太陽電池を作製し、その特性を測定した。

### 2. 実験方法

基板となる青板ガラス (soda-lime glass : SLG)上に有機金属気相堆積法(MOCVD)により ZnO を Table 1 の条件で 47 分間製膜した。その後 Mo を DC スパッタ法により Table 2 の条件で 30 分間製膜, Mo/ZnO/SLG 構造のサンプルを作製した。このときの ZnO および Mo の膜厚は、それぞれ 1.09 μm, 0.54 μm である。さらに Mo 膜の強度を上げるためサンプル表面にエポキシ樹脂を塗布した。このサンプルについて濃度 5%の酢酸溶液に 5 分間浸し、犠牲層となる ZnO 層を溶解, Mo 膜をリフトオフした。

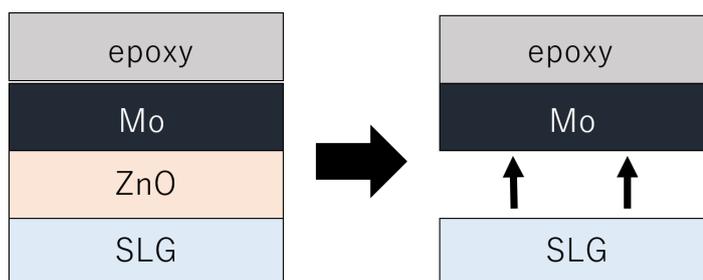


Fig. 1 Lift-off process

Table 1 ZnO MOCVD condition

Condition	Value
Carrier gas	Ar
Doping gas	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (1 % in H <sub>2</sub> )
Ar flow rate (material : H <sub>2</sub> O)	50 sccm
Ar flow rate (material : diethylzinc (DEZ))	70 sccm
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> flow rate	1.3 sccm
Deposition pressure	3.0 Torr
H <sub>2</sub> O pressure	1 atm
DEZ pressure	1 atm
Substrate temperature	158°C
H <sub>2</sub> O temperature	40°C
DEZ temperature	20°C
Time	47 min
Thickness	1.0 μm

Table 2 Mo sputtering condition

Condition	Value
Flow rate	10 sccm (Ar)
Pressure	0.6 Pa
DC power	0.40 kW
Time	30 min

次に Mo/ZnO/SLG 構造上に CIGS 太陽電池が製膜可能か否かを検討するため, Fig. 2 に示す構造を作製した。CIGS の製膜は 3 段階法<sup>4)</sup>を用いた。第 1 段階の製膜温度は 380°C, 第 2, 第 3 段階の製膜温度を 600°C として, Fig. 3 に示す手順で Mo/ZnO/SLG 上に製膜できることを確かめた。製膜温度は基板裏面の熱電対測温により測定した。CIGS 層中 Ga/(Ga+In)比は 0.235 であった。CdS 層の製膜は化学溶液法 (CBD)<sup>5)</sup>を用いた。CBD 法では最初に 0.205 g の CdSO<sub>4</sub> 粉末を溶解したアンモニア溶液を用意し, 67°C の温度にて 3 分間試料を浸漬させ, Cd の拡散を促した。その後 1.522 g のチオ尿素粉末を導入することにより, CdS の製膜を 4 分間行い, 最終的に約 50 nm の CdS を CIGS 表面に堆積させた。この製膜中はスターラーによってビーカー内は常に攪拌し続けた。さらに透明導電膜となる ZnO 層を Table 1 の条件を用いて有機金属気相堆積法により堆積した。47 分間の製膜時間のうち最初の 2 分間は B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> を流入せず ZnO 高抵抗バッファ層を堆積し, 以降の 45 分間は B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> を流入し B ドープ ZnO 透明導電膜を堆積した。最後に蒸着法により Al 電極を堆積し, CIGS 太陽電池を作製した。また作製した CIGS/Mo/ZnO/SLG 構造について, 走査型電子顕微鏡像(SEM)を用いて断面構造を観察した。

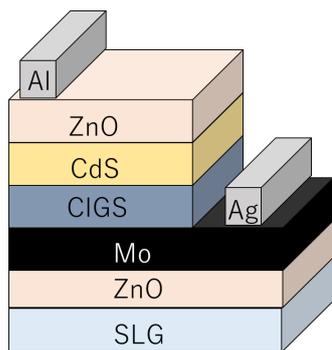


Fig. 2 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell on Mo/ZnO/SLG substrate

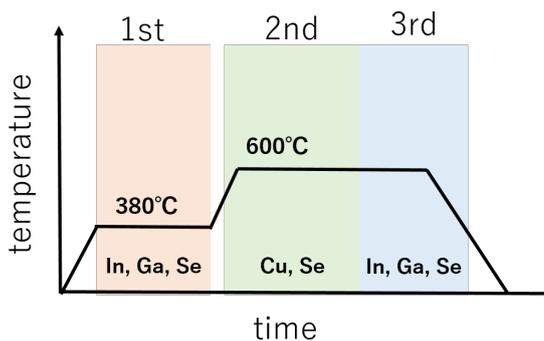


Fig. 3 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> deposition process

### 3. 結果および考察

エポキシ/Mo/ZnO/SLG の構造のサンプルについて濃度 5% の酢酸溶液に 5 分間浸した後の結果を Fig. 4 に示す。サンプルの側面から Mo 層と SLG の剥離が始まり、酢酸溶液からサンプルを取り出したのちピンセットで Mo 層を持ち上げたところ、SLG からの Mo 膜の剥離に成功した。

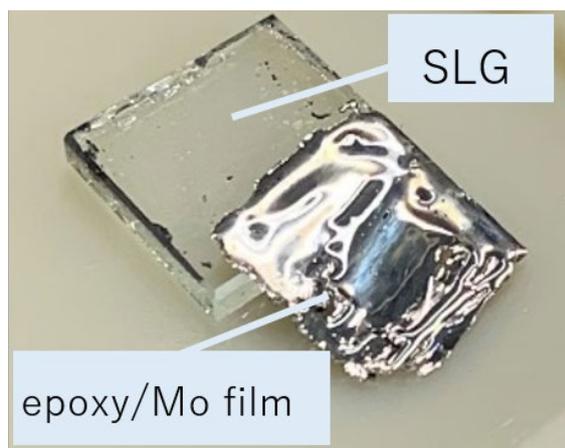


Fig. 4 Mo film peeling

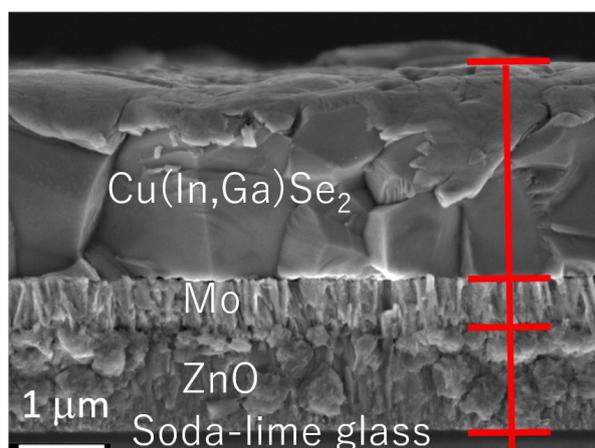


Fig. 5 Cross section of a sample with CIGS/Mo/ZnO/SLG structure

Fig. 5 は CIGS/Mo/ZnO/SLG 構造の断面 SEM 像である。図のように CIGS 層, Mo 層, ZnO 層の 3 層構造が明確に確認できた。

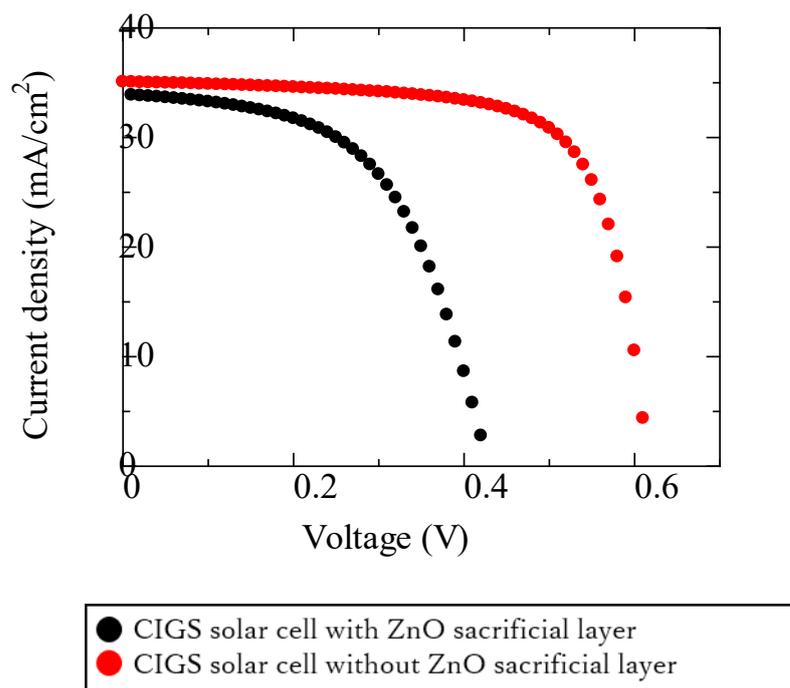


Fig. 6 *I-V* characteristics of CIGS solar cells on Mo/ZnO/SLG substrate and on Mo/SLG substrate

Table 3 Solar cell characteristics

ZnO sacrificial layer	With ZnO	Without ZnO
Cell area (mm <sup>2</sup> )	15.6	16.2
Short-circuit current density (mA/cm <sup>2</sup> )	33.9	35.5
Open-circuit voltage (mV)	429	615
Fill factor (%)	54.9	71.5
Efficiency (%)	8.00	15.6

Fig. 6 および Table 3 に Mo/ZnO/SLG 構造上に製膜した CIGS 太陽電池と、ZnO 犠牲層を持たない Mo/SLG 構造上の CIGS 太陽電池との *I-V* 特性の比較を示す。*I-V* 特性の測定条件は 1 sun, 25°C である。ZnO 犠牲層を挿入した場合でも CIGS 太陽電池の動作が確認された。しかしその特性は ZnO 犠牲層の無い CIGS 太陽電池に比べて明らかに低下した。短絡電流密度には大きな差はないが、開放電圧と *FF* は大きく低減した。特性が低い原因として青板ガラスからのアルカリ添加不足が考えられ、アルカリ金属処理 (PDT) 法<sup>6-8)</sup> やアルカリ含有プリカーサの導入<sup>9, 10)</sup> 等によるアルカリ添加制御によって今後の性能改善が期待できる。

#### 4. 結論

ZnO 犠牲層の溶解による Mo 層の青板ガラスからのリフトオフに成功した。また CIGS 太陽電池は, Mo/ZnO/SLG 構造上に製膜可能であり, 太陽電池として動作することを明らかにした。

#### 参考文献

- 1) Solar Frontier Press Release, (2019),  
[http://www.solar-frontier.com/jpn/news/2019/0117\\_press.html](http://www.solar-frontier.com/jpn/news/2019/0117_press.html) .
- 2) A. Tiwari, M Krejci, F. Haug, and H. Zogg, Photovolt: Res. Appl. **7**, 393-397(1999)
- 3) T. Minemoto, Y. Abe, T. Anegawa, S. Osada, and H. Takamura, Jpn. J. Appl. Phys. **49** 04DP06 (2010).
- 4) A. M. Gabor, et al., Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 198
- 5) M. Conteras, et al., Thin Solid Films **403/404** (2002) 204-211
- 6) D. Rudmann, et al., Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 1129
- 7) A. Chirilá, et al., Nat. Mater. **12** (2013)1107
- 8) I. Khatri, et al., Solar Energy Materials & Solar Cells **155** (2016) 280-287
- 9) M. A. Contreras, et al., Proc. 26th IEEE PVSC 1997, p. 359
- 10) S. Ishizuka, et al., J. Appl. Phys. **106** (2009) 034908

## CIGS<sub>2</sub>/CIGSe<sub>2</sub> タンデム太陽電池のデバイス解析 Device analysis of CIGS<sub>2</sub> / CIGSe<sub>2</sub> tandem solar cell

雷 宇晨, 中田 和吉, 山田 明  
東工大工学院

Ushin Rai, Kazuyoshi Nakada, Akira Yamada  
Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Tokyo Tech

**Abstract** To perform the calculation of Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> / Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> tandem-type solar cells, we introduced a recombination layer between the top and bottom cell. We have successfully calculated the cell performance by optimizing the recombination layer. It was found that an efficiency of 30.4% can be obtained with a bottom-cell bandgap of 1.10 eV and a top-cell bandgap of 1.71 eV.

### 1. はじめに

近年太陽電池の開発が進んでおり、単接合太陽電池において、Si 太陽電池では 27.6%、CIGS 太陽電池では 23.35%、ペロブスカイト太陽電池では 23.7%と理論限界に近い高い変換効率が得られている<sup>1,2,3</sup>。そのため更なる高効率化に向け、多接合太陽電池が注目されている。本研究では材料の組成比制御によりバンドギャップが可変である Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> 太陽電池(トップセル)と Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 太陽電池(ボトムセル)とを組み合わせた 2 端子タンデム太陽電池に着目し、その理論的変換効率を求めた。

### 2. 実験方法

2 端子タンデム太陽電池ではトップセルの pn 接合とボトムセルの pn 接合との間に寄生の pn 接合が生じ、シミュレーション上でタンデム太陽電池を計算する際、トップセルとボトムセルでの電流の連続が問題となる。このため、この部分でトンネル再結合を行なう必要がある。トンネル再結合は、接合界面での電子電流と正孔電流の再結合を促し、2 端子デバイスの 2 つのセル間の電気接続として機能する<sup>4</sup>。そこで本研究では、トップセルとボトムセルの界面に欠陥密度の高い仮想の層 x-layer を挿入することにより、トンネル再結合を模擬することを試みた<sup>5,6,7,8</sup>。解析には AFORS-HET v2.5 を用いた<sup>9,10</sup>。解析に入る前に x-layer の太陽電池に対する影響および適切なパラメータを評価する必要がある。そこで最初に禁制帯幅 1.10 eV の Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 太陽電池 (ボトムセル)、および禁制帯幅 1.71eV の Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> 太陽電池(トップセル)を用いて x-layer の最適化を行なった。それぞれの太陽電池特性は、単接合時において開放電圧がボトムセル 0.61 V、トップセル 1.21 V、短絡電流密度はボトムセル 42.0 mA/cm<sup>2</sup>、トップセル 21.1 mA/cm<sup>2</sup>である。2 端子タンデム構造において短絡電流密度は、各セルで生成される電流の小さい方に律速されるため、短絡電流密度は約 20.9 mA/cm<sup>2</sup>が得られると考えられた。また開放電圧は二つのセルの和である 1.82 V になると考えられた。また、x-layer を直接挿入するだけではショットキー接触となるため、隣接部にキャリア濃度が 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>、厚さが 5 nm の p+層と n+層をそれぞれ挿入した。

x-layer の厚さを 4 nm に固定して、x-layer の欠陥密度を変化させたときのタンデム太陽電池の開放電圧を Fig. 1 に、x-layer の欠陥密度を 10<sup>22</sup> cm<sup>-3</sup>に固定して、x-layer の厚さを変化させたときの開放電圧を Fig. 2 に示す。

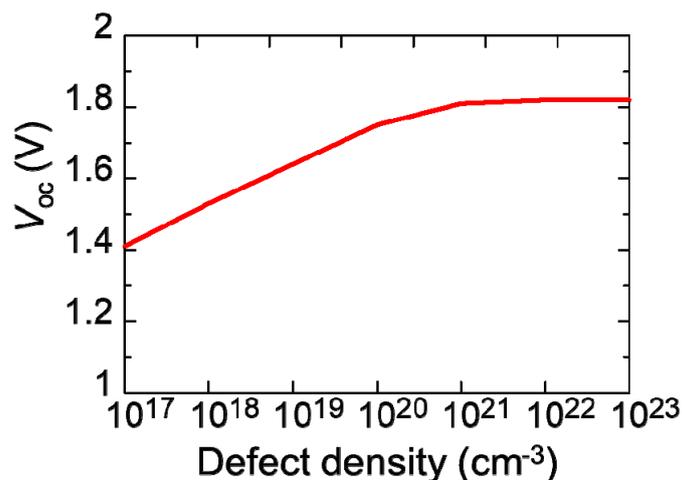


Fig. 1 x-layer の欠陥密度とタンデム太陽電池の開放電圧(Voc)の関係

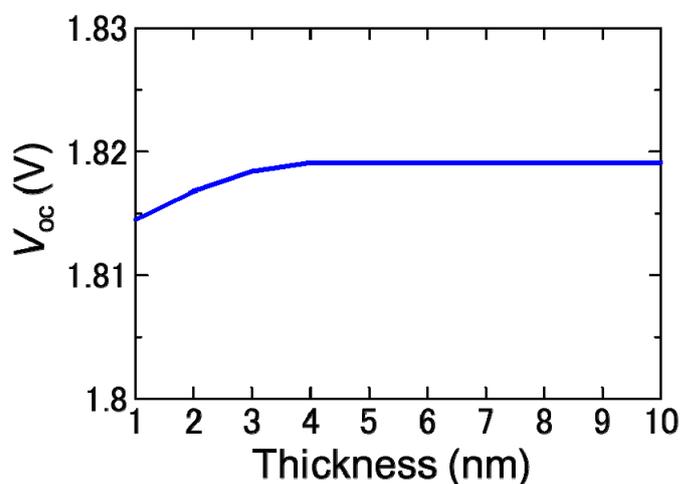


Fig. 2 x-layer の厚さとタンデム太陽電池の開放電圧(Voc)の関係

Fig. 1 において欠陥密度が増加するにつれて開放電圧は上昇し、 $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  以上では 1.82 V に収束している。このことから欠陥密度は  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  以上にすることが明らかとなった。

Fig. 2 において x-layer の厚さが 1 nm から 4 nm にかけて開放電圧は約 1.82 V まで上昇し、それ以降ではほとんど上昇しなくなった。厚さが 4 nm より薄いと開放電圧にロスが生じるため、なるべく厚さが薄くかつロスのない 4 nm が適切な値と考えた。

以上をふまえてタンデム太陽電池の計算には、厚さ 4 nm、欠陥密度は  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  の x-layer を用いた。

### 3. 結果および考察

Fig. 3に  $\text{CIGS}_2/\text{CIGSe}_2$  タンデム太陽電池のボトムセルとトップセルのバンドギャップに対する変換効率を示す。

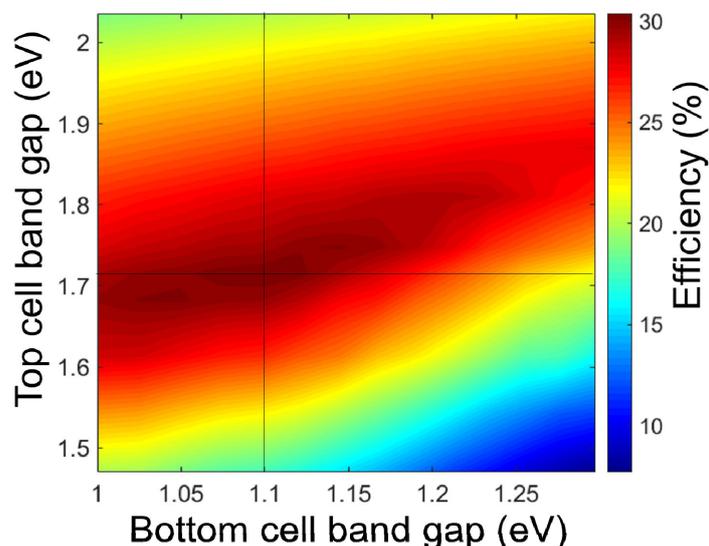


Fig. 3  $\text{CIGS}_2/\text{CIGSe}_2$  タンデム太陽電池のボトムセルとトップセルのバンドギャップと変換効率

ボトムセルのバンドギャップが  $1.07\sim 1.12$  eV、トップセルのバンドギャップが  $1.69\sim 1.72$  eV の範囲において、30%以上の高い変換効率を得られることが示された。このとき、ボトムセルのバンドギャップに対する効率の許容範囲は広く、トップセルの許容範囲は狭いことから、トップセルのバンドギャップ制御が重要となることが明らかとなった。また、ボトムセルのバンドギャップが  $1.10$  eV ( $\text{Cu}(\text{In}_{0.88},\text{Ga}_{0.12})\text{Se}_2$ )、トップセルのバンドギャップが  $1.71$  eV ( $\text{Cu}(\text{In}_{0.83},\text{Ga}_{0.17})\text{S}_2$ ) のとき最大変換効率 30.4%のタンデム太陽電池が得られることが示され、このとき  $V_{oc}$  は  $1.84$  V、 $J_{sc}$  は  $20.7$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  と予測に近い値が得られた。タンデム太陽電池の  $V_{oc}$  がボトムセルとトップセルの和である  $1.82$  Vを超えたのは x-layer 挿入により太陽電池内部のバンドプロファイルが変化したためと考えられる。さらに、カルコパイライト系太陽電池における高効率化技術、バンド傾斜を導入することでより高い変換効率を得られると期待される。

本研究では x-layer を用いることにより、タンデムセルの直接計算に成功した。

#### 謝辞

デバイス解析には AFORS-HET v2.5 を使用した、関係各位に感謝する。

## 参考文献

- 1) ソーラーフロンティア ([http://www.solar-frontier.com/jpn/news/2019/0117\\_press.html](http://www.solar-frontier.com/jpn/news/2019/0117_press.html))
- 2) National Renewable Energy Laboratory (NREL)  
(<https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>)
- 3) C. H. Henry, J. Appl. Phys. **51**, 8, 4494-4500 (1980)
- 4) R. E. I. Schropp and M. Zeman, *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells: Modeling, Materials and Device Technology* (Kluwer, Boston, 1998) p. 194
- 5) A. Nakanishi, Y. Takiguchi, and S. Miyajima, Phys. Status Solidi(a), **213**, 7 (2016)
- 6) I.A. Yunaz, K. Sriprapha, S. Hiza, A. Yamada, and M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys., **46**, 1398 (2007)
- 7) J. Y. Hou, J. K. Arch, and S. J. Fonash, Proc. 22nd IEEE Photovoltaic Specialist Conf. (1991), p. 1260
- 8) M. Vukadinovic, F. Smole, M. Topic, R. E. I. Schropp, and F. A. Rubinelli, J. Appl. Phys. **96** 7289 (2004)
- 9) AFORS-HET ([www.helmholtz-berlin.de/forschung/oe/ee/si-pv/projekte/asicsi/afors-het](http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/oe/ee/si-pv/projekte/asicsi/afors-het)).
- 10) R. Varache, C. Leendertz, M. E. Gueunier-Farret, J. Haschke, D. Muñoz, and L. Korte, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **141**, 14–23 (2015)

## ゾルゲル硫化法を用いた $\text{Mo}$ 基板上における $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ 薄膜の作製 Preparation of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ thin films on Mo substrates by sol-gel sulfurization method

乙川 大樹, 田中 久仁彦  
長岡技術科学大学  
Daiki Otagawa, Kunihiko Tanaka  
Nagaoka University of Technology  
Email : tanaka@vos.nagaokaut.ac.jp

**Abstract** Preparation of  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ (CTGS) thin films on Mo substrates by sol-gel sulfurization method was investigated. To prevent degradation of a Mo layer, Cu-Sn low concentration solution was coated on the Mo layer, after then Cu-Sn-Ge high concentration solution was coated. The precursor was sulfurized in  $\text{H}_2\text{S}$  (3%) +  $\text{N}_2$  atmosphere. XRD patterns of deposited films showed a peak between  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ .

### 1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (CTS)太陽電池は安価かつ無毒の元素で構成されており, その光吸収係数は  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [1-3] 以上と報告されている. そのため, 薄膜太陽電池の吸収層として関心が高まっている. しかし, CTS はバンドギャップエネルギーが  $0.92\sim 1.04 \text{ eV}$  [4-7] と報告されており, 太陽電池の最適なバンドギャップエネルギーである  $1.4 \text{ eV}$  から離れている. これを改善するために CTS の Sn の一部を別の元素で置換する試みがなされている. CTS の Sn を Ge で置換した  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ (CTGS)はその添加量  $x$  によってバンドギャップを調整できる [8-10] ことが報告されている. これまで本研究室では, CTGS 薄膜の低コストでの堆積を目標とし, ゾルゲル・硫化法による成膜を試みてきた. ガラス基板上への CTGS 薄膜の堆積には成功しているものの, 太陽電池下部電極となる Mo 薄膜上へ堆積させると Mo が劣化し CTGS 薄膜の堆積ができないことが分かった. そこで, 本研究では Mo 薄膜上へのゾルゲル・硫化法による CTGS 薄膜堆積法の検討を行った.

### 2. 実験方法

サンプルは Mo の劣化を防ぐために初めに低濃度の Cu, Sn を含む溶液を Mo 堆積ソーダライムガラス(SLG) 基板上に塗布した後, CTGS 薄膜形成のために Cu, Sn, Ge を含む溶液を塗布し, その後, これを硫化して作製した. 透過反射スペクトル測定のために同様のサンプルを SLG 基板上に堆積したのも同時に作製した.

低濃度( $\text{Cu}/\text{Sn} = 0.35$ )の Cu, Sn を含む溶液は, 酢酸銅一水和物(純度 99.9%)及び第二塩化錫五水和物(純度 99.9%)をそれぞれ銅源, 錫源とし, 溶媒には 2-メトキシエタノールを使用した. Cu, Sn, Ge 溶液は Cu, Sn 溶液と Ge 溶液を混合して作製した. Cu, Sn 溶液は上記と同様の酢酸銅一水和物(純度 99.9%)及び第二塩化錫五水和物(純度 99.9%)をそれぞれ銅源, 錫源とし, 溶媒には 2-メトキシエタノールを使用した. 2-メトキシエタノールに銅源, 錫源を投入後, ジエタノールアミンを添加した. Ge 溶液は酸化ゲルマニウム(純度 99.99%)を Ge 源とし, 溶媒には純水を使用した. 純水に Ge 源を投入後, ジエタノールアミンを添加した. さらに, 2 溶液を混合後にジエタノールアミンを添加して溶液を作製した. また, 溶液の Cu:Sn:Ge 比は 2:1:1 とした. 溶液塗布後, 窒素雰囲気下においてアニールを行い, その後, 硫化を行った.

硫化は二段階に分けて行い，硫化水素(H<sub>2</sub>S = 3%， N<sub>2</sub> = 97%)を含む雰囲気下で加熱処理を行った後，硫化水素(H<sub>2</sub>S = 10%， N<sub>2</sub> = 90%)を含む雰囲気下で加熱処理を行った．加熱は赤外線ランプ加熱方式で行った．アニール，硫化一段階目，硫化二段階目それぞれの処理の間は，放冷により室温に戻した．作製されたサンプルは，XRD，EPMA，透過反射測定によって評価を行った．

### 3. 結果および考察

#### 3.1 サンプルの様子

初めに低濃度の Cu, Sn を含む溶液を Mo 基板の上に塗布せず，Cu, Sn, Ge を含む溶液を塗布したサンプルの様子を Figure 1 の(x), (y)に，低濃度の Cu, Sn を含む溶液を Mo 基板の上に塗布した後，Cu, Sn, Ge を含む溶液を塗布したサンプルの様子を(z)に示す．

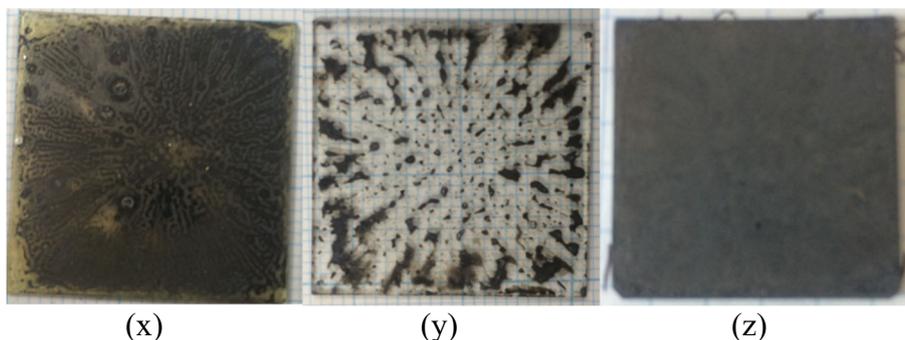


Fig. 1 CTGS thin film on Mo layer not using Cu-Sn low concentration solution

(x) after sulfurization (y) a few days later (z) using Cu-Sn low concentration solution (x)のように，低濃度の溶液を塗布せずに Cu, Sn, Ge を含む溶液を塗布した場合，硫化直後から Mo 層が剥がれた．また，時間経過とともに剥がれ具合が進み，最終的に(b)のようになった．(x), (y)と比較すると，(z)では硫化後も膜が剥がれていないことが分かる．このことから，低濃度の Cu, Sn を含む溶液を Mo 基板の上に塗布することによって Cu, Sn, Ge を含む溶液による Mo 層への腐食を抑えることができた．今回は(z)についてアニール及び硫化条件について検討した後，評価を行った．

#### 3.2 透過反射

サンプルは(z)のように，低濃度の Cu, Sn を塗布した後に Cu, Sn, Ge を含む溶液を塗布したものを，アニール及び硫化一段階目の条件を変えて作製した．Table 1 に今回検討した条件の一覧を示す．

Table 1 Experimental conditions

	(a)	(b)	(c)
アニール	10°C/min, 200°C, 60 min	10°C/min, 200°C, 60 min	10°C/min, 200°C, 30 min
硫化1段階目	10°C/min, 200°C, 60 min	10°C/min, 200°C, 30 min	10°C/min, 200°C, 60 min
硫化2段階目	550°C/min, 550°C 5 min		

サンプルの透過及び反射スペクトルを Figure 2 に示す．透過反射測定は硫化二段階目の加熱終了後，室温下において放冷直後に行った．

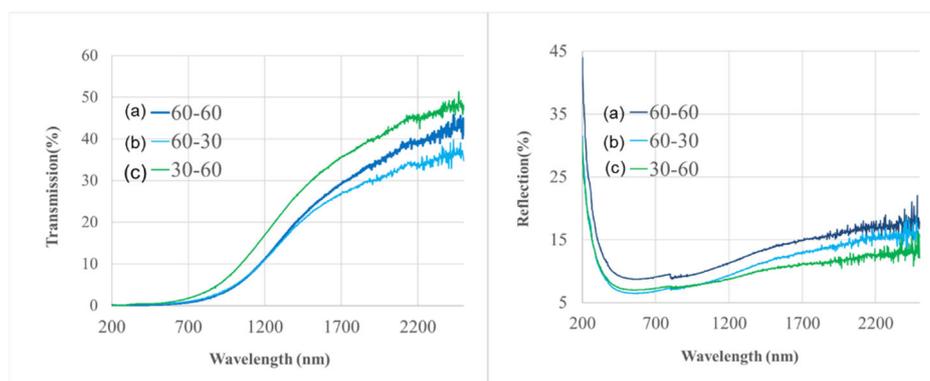


Fig. 2 Transmittance and reflectance spectra

条件(a)と(b)を比較すると、(b)は透過率が低いことが分かる。目的化合物であるCTGSのバンドギャップよりも長波長域における光吸収は(a)より(b)の方が大きく、(b)は異相や欠陥など薄膜の品質が低いと推測している。条件(c)は(a)と比べて透過率が高く反射率が低いことが分かる。このことから条件(c)のようにすることで異相が形成されにくいと推測している。

### 3.3 EPMA

上記のサンプルをEPMAで分析した。組成比 Cu/(Sn+Ge), Ge/(Sn+Ge), S/Metal をTable 2に示す。

Table 2 Composition ratio of each sample

Time - Time (min)	Composition ratio			
	Anneal - Sulfurization	Cu/(Sn+Ge)	Ge/(Sn+Ge)	S/Metal
(a) 60-60		1.15	0.24	1.40
(b) 60-30		1.33	0.32	1.17
(c) 30-60		1.52	0.29	1.03

Table 2より、S(硫黄)含有量が少ないとCu含有量が増えていることが分かる。これはCuが1価、Sn、Geが4価の硫黄化合物となっているため、Cuが多いと相対的にS/Metalが減少したためと推測している。これに関してはXPS等で確認する必要がある。また、Ge、Snは硫化物として再蒸発しやすいことから、Cuに対し、相対的にGe、Sn、Sが減少したためCu/(Sn+Ge)が増加し、S/Metalが減少したことも予測できる。(a)、(c)を比較すると、窒素雰囲気中でのアニールが長くなるとCuが減る傾向にあることが分かる。CTSはCu-poorの方が良く発電することが知られており、CTGSも同様のことが推測される。かなりCu-poorではあるがTable 2より、(c)の条件が一番理想的な組成比に近いことが分かる。今後はもう少しCu含有量を増やす様に溶液の原料比を調整する必要がある。

### 3.4 XRD

Figure 3に各サンプルのXRDの結果を示す。(a)、(b)ではXRDの結果より推測される組成比は $x = 0.2$ であった<sup>[11]</sup>。(b)において、EPMAの結果と比較してGeが占める組成の割合が少ないのは、膜の内部でGeが多く残っているためであり膜全体では $x = 0.3$ であると推測している。(a)、(b)、(c)すべてのサンプルにおいてわずかにCu<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>S<sub>7</sub>の異相が観測された。

次に異相を除去するために一段階目の硫化までの条件をTable 1の(c)に固定して、2段階目の温度を500°C、550°C、600°Cの3パターンで硫化を行った。Figure 4にXRDの結果を、Figure 5にメインピークを拡大した結果を示す。500°C、550°CではCu<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>S<sub>7</sub>

の異相が観測された。600°Cではこの異相はほとんど観測されなくなった。この結果から硫化温度が高温になるほど異相は除去されやすいと推測している。しかし、硫化温度が高温になるほどピークがCTS寄りにシフトしている。これは高温になるほどCTGSの成長が進む一方でGeが抜けてしまったためと推測している。今後、これらの試料に対してもEPMAによる組成評価を行う必要がある。

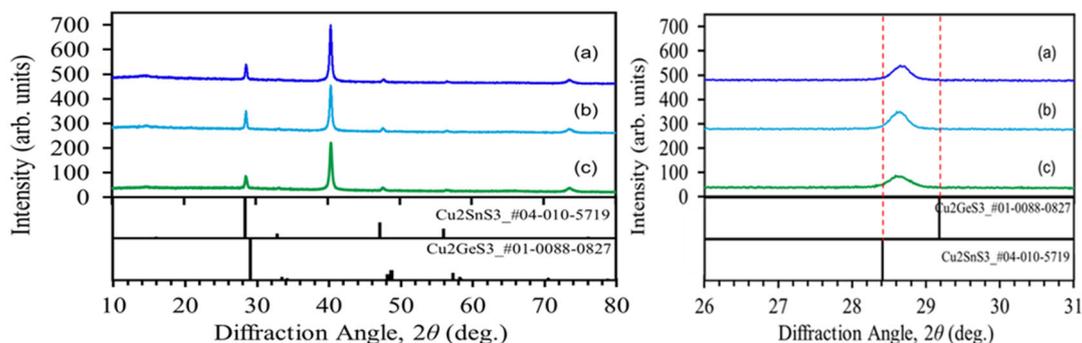


Fig. 3 XRD pattern at 550°C

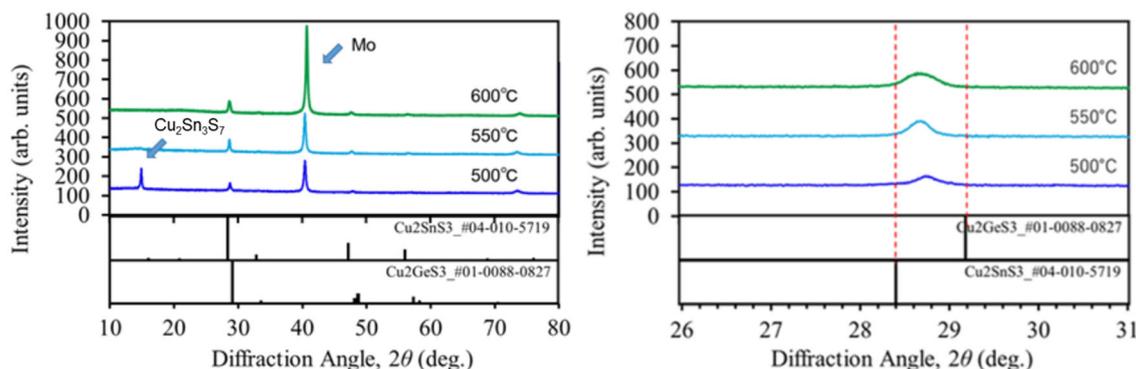


Fig. 4 XRD pattern

Fig. 5 XRD pattern

#### 4. まとめ

ゾルゲル硫化法による Mo 薄膜上への  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$  薄膜の作製法を検討し、透過反射スペクトル、EPMA、XRD の測定を行った。低濃度の Cu, Sn を含む溶液を Mo 基板上に塗布することによって、Cu, Sn, Ge を含む溶液による Mo 層への腐食を抑えることができた。EPMA より、窒素雰囲気下でのアニールは 30 min で行った場合、理想的な組成比に一番近い結果が得られた。XRD の結果から硫化時間が短い場合、表層では組成比が  $x = 0.2$ 、EPMA の結果より膜全体では  $x = 0.3$  であると推測した。硫化温度が高温であるほど異相の除去が進むことが分かった。しかし、高温で硫化したサンプルほど CTGS の成長が進む一方で Ge が抜けた。現状では Cu の含有量が少ないため、原料溶液の組成比を調整し、Cu 含有量を増やしていくことが課題となる。

#### 謝辞

本研究の一部はユニオンツール育英奨学並びに長岡技術科学大学学長戦略経費 B の助成を受けたものです。

## 参考文献

- 1) T. Nomura, T. Maeda, K. Takei, M. Morihama, T. Wada, *Phys. Status Solid, C* **10**, 1093 (2013).
- 2) K. Chino, J. Koike, S. Eguchi, H. Araki, R. Nakamura, K. Jimbo, H. Katagiri, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 10NC035 (2012).
- 3) N. Aihara, H. Araki, A. Takeuchi, K. Jimbo, H. Katagiri, *Phys. Status Solidi, C* **10**, 1086 (2013).
- 4) J. Wild, E. Kalesaki, L. Wirtz, Phillip J. Dale, *Phys. Status Solidi. RRL* **11**, 1600410 (2017).
- 5) K. Suzuki, J. Chantana, T. Minemoto, *Appl. Surf. Sci.*, **414**, 140 (2017).
- 6) A. Kanai, K. Toyonaga, K. Chino, H. Katagiri, H. Araki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 08KC06 (2015).
- 7) N. Aihara, Y. Matsumoto, K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 092107(2016).
- 8) H. Araki, M. Yamano, G. Nishida, A. Takeuchi, N. Aihara, K. Tanaka, *Phys. Status Solidi., C* **14**, 1600199 (2017).
- 9) M. Umehara, Y. Takeda, K. Oh-ishi, Y. Aoki, T. Motohiro, T. Sakai, R. Maekawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **134**, 1 (2015).
- 10) M. Htay, T. Mandokoro, H. Seki, T. Sakaizawa, N. Momose, T. Taishi, Y. Hashimoto, K. Ito, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **140**, 312 (2015).
- 11) R. Fujita, N. Saito, K. Kosugi, K. Tanaka, *J. Cryst. Growth*, **498**, 258 (2018).

## 発光観測による $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_3$ の Cu/IV 族比依存の検討

Study on Cu/IV ratio dependence of  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_3$  by luminescence observation

◦塚目達也 田中 久仁彦\*

長岡技術科学大学 電気電子情報工学専攻

◦Tatsuya Tsukame, Kunihiko Tanaka

Nagaoka Univ. Tech. Dep. of Electrical, Electronics and Information Eng.

\*E-mail: [tanaka@vos.nagaokaut.ac.jp](mailto:tanaka@vos.nagaokaut.ac.jp)

### Abstract

$\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_3$  (CTSIS) is a potential material for cost-effective and non-toxic absorbers in thin film solar cells. However, the basic physical properties of CTSIS have not been thoroughly investigated. Therefore, polycrystalline CTSIS with different Cu/IV ratios grew by solid-state reaction, and photoluminescence was observed. As a result of PL measurement of these samples, PL was observed at  $\sim 0.92$  eV, 1.04 eV, and 1.13 eV.

### 1. はじめに

近年、化合物太陽電池である  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)太陽電池は最高変換効率 23.85%<sup>[1]</sup>を達成し、注目されている。しかし、CIGS 太陽電池の In, Ga は希少元素であり、Se は毒性のある元素である。そのため、無毒かつ汎用元素を用いた太陽電池が求められる。 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (CTS)太陽電池は無毒かつ汎用元素を用いており、直接遷移半導体で光吸収係数が大きく ( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) 関心を集めている<sup>[2-4]</sup>。CTS の最高変換効率は 4.8%<sup>[5]</sup>であるが、報告されているバンドギャップエネルギー(Energy gap;  $E_g$ )の値は、0.91 ~ 1.04 eV<sup>[4,6-9]</sup>の範囲にあり、最適とされる 1.4 eV よりかなり小さい値である。CTS の Sn の一部を Ge に置換した  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_2$ (CTGS)は  $E_g$  を 0.933 ~ 1.544 eV の範囲で変化でき<sup>[10]</sup>、最高変換効率 6.7%<sup>[11]</sup>を達成している。しかし、CTGS の Ge は希少元素である。したがって、CTS の Sn の一部を Si に置換した CTSIS を薄膜とした太陽電池の研究も行われている。CTSIS は無毒で汎用な元素を用いており、 $E_g$  を 0.85 ~ 2.56 eV<sup>[12]</sup>まで変化でき、 $E_g$  が 1.4 eV のものは単接合太陽電池に向いている。しかし、CTSIS は高品質な薄膜が作製されておらず、基礎物性も不明である。そこで、本研究では CTSIS の基礎物性の解明に向けて、CTSIS の多結晶バルクを Cu/IV 族比を変えて作製し、フォトルミネッセンス(Photoluminescence; PL)観測を行った。

### 2. 実験方法

観測試料 CTSIS の原料として Cu(99.99%), Sn(99.99%), Si(99.9%), S(99.99%)の粉末を使用した。仕込み組成比は  $\text{Si}/(\text{Sn}+\text{Si}) = 0.6$ ,  $\text{S}/(\text{Cu}+\text{IV}) = 1.0$  のもとで、Cu/IV 族比を変化させ、Cu/IV = 1.55(Cu-poor), 1.60(Cu-stoichiometric), 1.65(Cu-rich)の3つの組成の試料を作製した。試料は、原料を1時間混合し成型した後、石英アンプル中に真空封入した。固相成長の温度条件は  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $400^\circ\text{C}$  まで上昇させ、 $400^\circ\text{C}$  で24時間保持し、その後  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $750^\circ\text{C}$  まで上昇させ、 $750^\circ\text{C}$  で24時間保持し、その後室温まで自然冷却した。

試料の化合物同定、 $E_g$  の推定のために XRD、組成比調査のために EPMA、 $E_g$  の推定のために拡散反射測定、物性調査のために PL 観測を行った。PL 観測では、励起光源に LD(波長: 650 nm)を用い、PL スペクトル温度依存性並びに励起強度依存性を調べた。なお、PL は焦点距離 750 mm のポリクロメータで分光し、InGaAs マルチチャンネル光検出器で検出した。観測結果はスペクトルのピークエネルギー、幅、高さを変数としてガウス分布でフィッティングを行った。

### 3. 結果および考察

CTSiS の XRD パターンを Fig. 1 に示す. Cu-poor(仕込み  $\text{Cu}_{1.55}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.55}$ ), Cu-stoichiometric(仕込み  $\text{Cu}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.6}$ ), Cu-rich(仕込み  $\text{Cu}_{1.65}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.65}$ )の3試料のメインピークは単斜晶 CTS(Powder Diffraction file; PDF 04-010-5719)と単斜晶  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ (PDF 01-089-7922)のメインピーク( $28.4^\circ\sim 29.9^\circ$ )の間にあった. しかし, 3試料に異相として  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ (PDF 00-039-1198)の弱いピークが  $48^\circ$  付近に確認された.  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ のメインピークは確認できないが,  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ の一部ピークが確認できるため, 存在する可能性があると考えている. また,  $48^\circ$ 付近のピークは不完全な反応によりピークが分離している可能性がある. これまでに, メインピークの角度と組成比  $x$  の関係, 組成比  $x$  と  $E_g$  の関係は K. Toyonaga らにより示されている<sup>[12]</sup>. これより, Cu-poor(仕込み  $\text{Cu}_{1.55}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.55}$ ), Cu-stoichiometric(仕込み  $\text{Cu}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.6}$ ), Cu-rich(仕込み  $\text{Cu}_{1.65}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.65}$ )の XRD 回折パターンのメインピークと組成比  $x$ ,  $E_g$  の関係は, Cu-poor(仕込み  $\text{Cu}_{1.55}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.55}$ )で  $x = 0.44$ ,  $E_g = 1.32$  eV, Cu-stoichiometric(仕込み  $\text{Cu}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.6}$ )で  $x = 0.51$ ,  $E_g = 1.41$  eV, Cu-rich(仕込み  $\text{Cu}_{1.65}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.65}$ )で  $x = 0.48$ ,  $E_g = 1.37$  eV となった. 本来 CTSiS の反応に使用されるべきだった Si が異相に一部使用されてしまったため, XRD から求めた組成比  $x$  は仕込み比 0.6 より小さくなったと考えている.

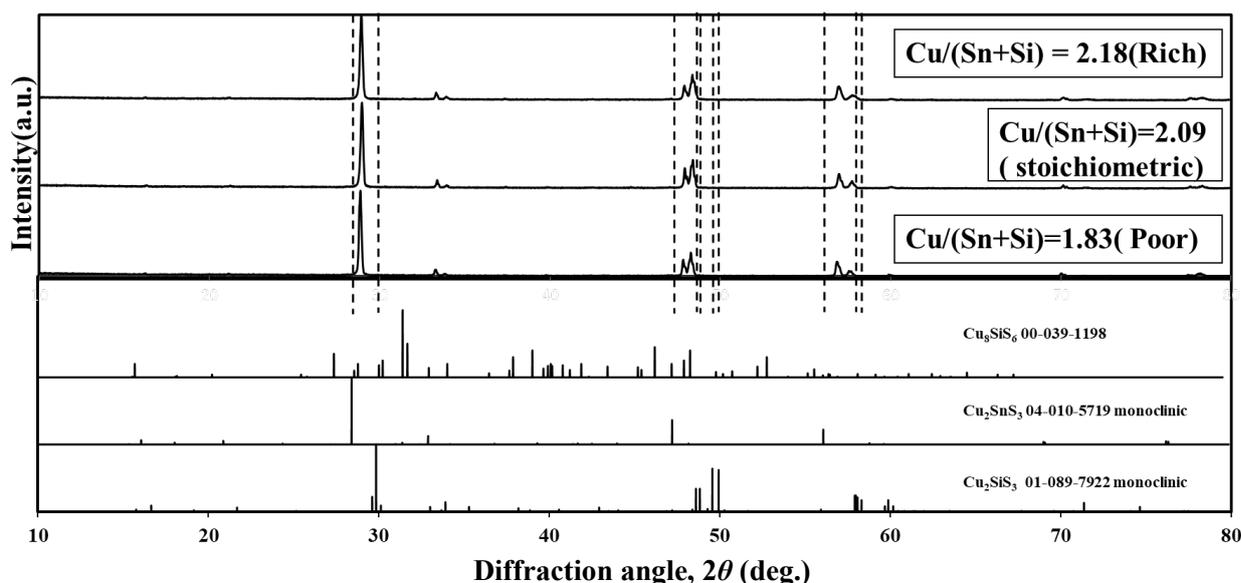


Fig. 1 XRD patterns for CTSiS.

EPMA による組成分析結果 Table 1 に示す. 3試料すべて S-poor となった. K. Toyonaga らにより示されている組成比  $x$  と  $E_g$  の関係<sup>[12]</sup>より,  $x$  の値から  $E_g$  を求めた結果, Cu-poor(仕込み  $\text{Cu}_{1.55}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.55}$ ), Cu-stoichiometric(仕込み  $\text{Cu}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.6}$ ), Cu-rich(仕込み  $\text{Cu}_{1.65}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.65}$ )それぞれ,  $E_g = 1.49$  eV,  $E_g = 1.56$  eV,  $E_g = 1.55$  eV となった. EPMA から求めた  $x$  の値は XRD で求めた  $x$  の値より大きくなったが, これは XRD の結果同様, 一部の Si は CTSiS 形成の反応に使用されず, 異相として使用されたためと考えている. また,  $x$  が大きくなったことで,  $E_g$  の値も大きくなっている.

Table 1 EPMA results for CTSiS.

	Cu/(Sn+Si)	Si/(Sn+Si)	S/(Metal)
Cu-poor( $\text{Cu}_{1.55}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.55}$ )	1.83	0.63	0.60
Cu-stoichiometric( $\text{Cu}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.6}$ )	2.09	0.65	0.60
Cu-rich( $\text{Cu}_{1.65}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.65}$ )	2.18	0.58	0.73

続いて、拡散反射測定によって求めた $(\alpha h\nu)^2$ プロットから $E_g$ を求めた。さらに $E_g$ から $x$ の値を見積もった。Cu-poor(仕込み  $\text{Cu}_{1.55}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.55}$ )で  $E_g = 1.36$  eV,  $x = 0.47$ , Cu-stoichiometric(仕込み  $\text{Cu}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.6}$ )で  $E_g = 1.36$  eV,  $x = 0.47$ , Cu-rich(仕込み  $\text{Cu}_{1.65}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.65}$ )で  $E_g = 1.41$  eV,  $x = 0.51$  となった。

Fig. 2 (a)に試料温度 6 K, 励起強度  $37.8$  W/cm<sup>2</sup>における各試料の規格化した PL の励起強度依存性を示す。約 1.0 eV をピークとする幅が広い発光が観測された。Cu/IV 族比で比較を行うと、Cu-poor(仕込み  $\text{Cu}_{1.55}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.55}$ )で高エネルギー(約 1.1 eV)側の発光が強くなり、Cu-rich(仕込み  $\text{Cu}_{1.65}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.65}$ )では低エネルギー(約 0.9 eV)の発光が強くなった。Fig. 2 (b)に Cu-stoichiometric(仕込み  $\text{Cu}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.6}$ )のスペクトルを 3 つのピークに分離した結果とピークエネルギーを示す。

Fig. 2 (c)に Cu-stoichiometric(仕込み  $\text{Cu}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.6}$ )時の励起強度  $P_{\text{exc}}$  と各ピークの積分強度  $I_{\text{PL}}$  の関係を示す。半導体の発光は式(1)の関係式において、 $\gamma < 1$  で欠陥に関する発光、 $1 < \gamma < 2$  で励起子発光またはバンド間発光となる<sup>[13]</sup>。

$$I_{\text{PL}} \propto P_{\text{exc}}^{\gamma} \quad (1)$$

Cu-stoichiometric(仕込み  $\text{Cu}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.6}$ )の各ピークは $\gamma < 1$ より小さかったため、この発光帯はドナー・アクセプタ対再結合発光(DAP 発光; donor-acceptor pair emission)によるものと考えられる。また、Fig. 2 (d)に Cu-stoichiometric(仕込み  $\text{Cu}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.6}$ )の各ピークにおける励起強度とピークエネルギーの関係を示す。励起強度が高い時はわずかなピークの移動が確認できる。一方、励起強度が低い時はピークの移動がほぼない。これは、励起強度が低い時は、ピーク分離が正しくできていないことにより、ピークシフト量を正しく見積もれなかったためと考えている。

Fig. 2 (e)に Cu-stoichiometric(仕込み  $\text{Cu}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.6}$ )の PL スペクトル温度依存特性を示す。また、Fig. 2 (f)に Cu-stoichiometric(仕込み  $\text{Cu}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.6}$ )の発光強度を式(2)を用いてフィッティングした結果を示す。式(2)は DAP 発光の活性化エネルギーを求める際に使用する式であり、 $I_0$  は比例定数、 $E_{\text{D/A}}$  は活性化エネルギー、 $k$  はボルツマン定数である。

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \alpha T^{\frac{3}{2}} + \beta T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{\text{D/A}}}{kT}\right)} \quad (2)$$

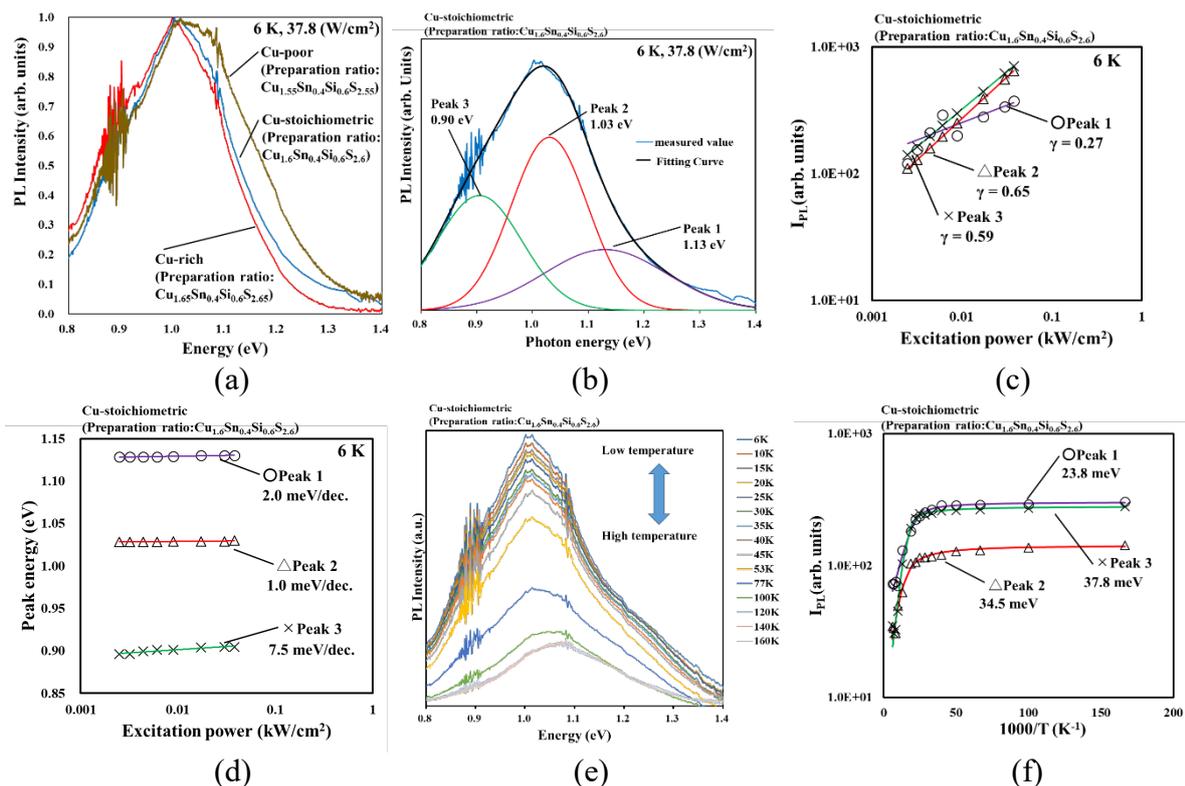


Fig. 2 PL spectra. (a) PL spectra of CTSiS at 37.8 W/cm<sup>2</sup>. (b) Peak separation result at 37.8 W/cm<sup>2</sup> in Cu-stoichiometric (Preparation ratio: Cu<sub>1.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>Si<sub>0.6</sub>S<sub>2.6</sub>). (c) Relationship between excitation intensity and integrated intensity of each peak in Cu-stoichiometric (Preparation ratio: Cu<sub>1.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>Si<sub>0.6</sub>S<sub>2.6</sub>). (d) Relationship between excitation intensity and peak energy of each peak in Cu-stoichiometric (Preparation ratio: Cu<sub>1.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>Si<sub>0.6</sub>S<sub>2.6</sub>). (e) PL spectra at from 6 K to 160 K from the Cu-stoichiometric (Preparation ratio: Cu<sub>1.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>Si<sub>0.6</sub>S<sub>2.6</sub>). (f) The result of the relationship between temperature and integrated PL intensity.

Cu-poor(仕込み Cu<sub>1.55</sub>Sn<sub>0.4</sub>Si<sub>0.6</sub>S<sub>2.55</sub>), Cu-stoichiometric(仕込み Cu<sub>1.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>Si<sub>0.6</sub>S<sub>2.6</sub>), Cu-rich(仕込み Cu<sub>1.65</sub>Sn<sub>0.4</sub>Si<sub>0.6</sub>S<sub>2.65</sub>)の各ピークでピークエネルギー,  $\gamma$ , 活性化エネルギーを求めた結果を Table 2 に示す. Table 2 より, Cu/IV 族比によらず 1.13 eV, 1.04 eV, 0.92 eV 付近で  $\gamma < 1$  の DAP 発光と推測される幅の広いスペクトルが観測された. また, ピークシフトと活性化エネルギーについては, ばらつきが大きい一概に断定はできないが, 低エネルギー側(Peak 3, 約 0.92 eV)の活性化エネルギーは 30 meV より大きくなる可能性がある. 室温における熱励起エネルギー約 26 meV であるため, Cu-rich(仕込み Cu<sub>1.65</sub>Sn<sub>0.4</sub>Si<sub>0.6</sub>S<sub>2.65</sub>)では素子化した際にキャリアを捕獲するような欠陥になる可能性があると考えている.

Table 2 Results of peak energy at 37.8 W/cm<sup>2</sup>, and results of  $\gamma$  and peak shift obtained from excitation intensity dependence characteristics and the result of activation energy obtained from Arrhenius plot of temperature dependence characteristics.

	Cu-poor(Cu <sub>1.55</sub> Sn <sub>0.4</sub> Si <sub>0.6</sub> S <sub>2.55</sub> )			Cu-stoichiometric(Cu <sub>1.6</sub> Sn <sub>0.4</sub> Si <sub>0.6</sub> S <sub>2.6</sub> )			Cu-rich(Cu <sub>1.65</sub> Sn <sub>0.4</sub> Si <sub>0.6</sub> S <sub>2.65</sub> )		
	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 1	Peak 2	Peak 3
Peak energy (eV) for 37.8 W/cm <sup>2</sup>	1.14	1.04	0.93	1.13	1.03	0.90	1.15	1.04	0.94
$\gamma$	0.49	0.11	0.59	0.27	0.65	0.59	0.53	0.42	0.46
Peak Shift (meV/dec.)	1.8	1.5	50.5	2.0	1.0	7.5	8.2	0.9	7.1
Activation energy (meV)	15.0	23.2	31.6	23.8	34.5	37.8	50.2	61.8	44.0

#### 4. 結論

Cu/IV 族比を変え、CTSiS 多結晶を作製し PL 観測を行った。作製した試料はおおむね、 $\text{Si}/(\text{Sn}+\text{Si})=0.5$ ,  $\text{S}/(\text{Cu}+\text{IV})=0.6$ ,  $E_g=1.4\text{ eV}$  であり、 $\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Si})=1.83(\text{Cu-poor})$ ,  $\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Si})=2.09(\text{Cu-stoichiometric})$ ,  $\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Si})=2.18(\text{Cu-rich})$ の試料を作製できたと考えている。これらの試料を PL 観測した結果、 $1.13\text{ eV}$ ,  $1.04\text{ eV}$ ,  $0.92\text{ eV}$  付近に幅の広い発光が観測された。これらの発光は DAP 発光であると推測した。また、Cu/IV 族比によりスペクトルに違いがみられ、Cu-poor で高エネルギー側が強くなり、Cu-rich(仕込み  $\text{Cu}_{1.65}\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.65}$ )で低エネルギー側の発光が強くなった。

#### 参考文献

- [1] M. A. Green, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, Anita W. Y. Ho-Baillie, *Prog. Photovolt. Res.*, **27**, 565 (2019).
- [2] T. Nomura, T. Maeda, K. Takei, M. Morihama, T. Wada, *Phys. Status Solid, C* **10**, 1093 (2013).
- [3] K. Chino, J. Koike, S. Eguchi, H. Araki, R. Nakamura, K. Jimbo, H. Katagiri, *Appl. Phys.*, **51**, 10NC35 (2012).
- [4] N. Aihara, H. Araki, A. Takeuchi, K. Jimbo, H. Katagiri, *Phys. Status Solidi, C* **10**, 1086 (2013).
- [5] J. Chantana, K. Suzuki, T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **168**, 207 (2017).
- [6] J. de Wild, E. Kalesaki, J. Wirttz, P. J. Dale, *Phys. Status Solidi RRL*, **11**, 1600410 (2017).
- [7] K. Suzuki, J. Chantana, T. Minemoto, *Appl. Surf. Sci.*, **414**, 140 (2017).
- [8] A. Kanai, K. Toyonaga, K. Chino, H. Katagiri, H. Araki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 08KC06 (2015).
- [9] N. Aihara, Y. Matsumoto, K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 092107 (2016).
- [10] N. Aihara, K. Tanaka, *AIP Adv.*, **8**, 095323 (2018).
- [11] M. Umehara, S. Tajima, Y. Aoki, Y. Takeda, T. Motohiro, *Appl. Phys. Express*, **9**, 072301 (2016).
- [12] K. Toyonaga, H. Araki, *Appl. Phys. Status Solidi, C* **12**, No.6, 753 (2015).
- [13] T. Schmidt, K. Lischka, W. Zulehner, *Phys. Rev. B* **45**, 8989(1992)

# ペロブスカイト半導体 CsPbI<sub>3</sub> の光吸収スペクトルの第一原理計算： GaAs との比較

First-principles Calculation of Photo-absorption Spectra of  
Perovskite CsPbI<sub>3</sub> Semiconductors : Comparison to GaAs

初鹿純奈, 石川真人, 中山隆史

千葉大学 融合理工学府 物理学コース

Junna Hatsushika, Masato Ishikawa, Takashi Nakayama

Department of Physics, Chiba University

**Abstract** Electronic and optical properties of solar-cell perovskite semiconductors such as CsPbI<sub>3</sub> are studied by the first-principles calculations and compared with conventional solar-cell semiconductors like GaAs. It is shown that, although the band structure is quite different between CsPbI<sub>3</sub> and GaAs, the photo-absorption has similar spectra in visible-light region. The reason of such similarity is analyzed based on their electronic structures.

## 1. はじめに

ペロブスカイト型半導体 (PS) は、通常環境下において低コストで作製でき、従来の Si や GaAs に迫る高変換効率を持つ<sup>2,3,4,5,6,7)</sup>ため、次世代太陽電池材料として期待され近年盛んに研究されている。特に PS の光吸収スペクトルに関する研究は多いが、同じ位の効率を持ち<sup>8,9)</sup>バンド構造が異なる GaAs 等の無機半導体とスペクトルを比較した研究は未だなく、どのような仕組みで同程度の効率が達成されているかは興味深い。そこで、本研究では、PS と GaAs の誘電関数を第一原理計算により比較し、両者の光学的な共通・相違点を検討した。

## 2. 計算方法とモデル

PS として CsPbI<sub>3</sub> を採用する。Fig1.(a) と 1(b)に CsPbI<sub>3</sub> と GaAs の単位胞を示す。CsPbI<sub>3</sub> は格子定数  $a = 6.29 \text{ \AA}$  の立方晶の構造を、GaAs は  $a = 4.08 \text{ \AA}$  の閃亜鉛鉱構造をとる。密度汎関数理論に基づく第一原理計算と光学応答スペクトル計算 (pspwf コード) を用いることにより、それぞれの電子構造と光吸収スペクトルを求めた。<sup>10)</sup>ただし、スピン軌道相互作用は考えず、交換相関エネルギーとしては局所密度近似 (LDA) を採用した。

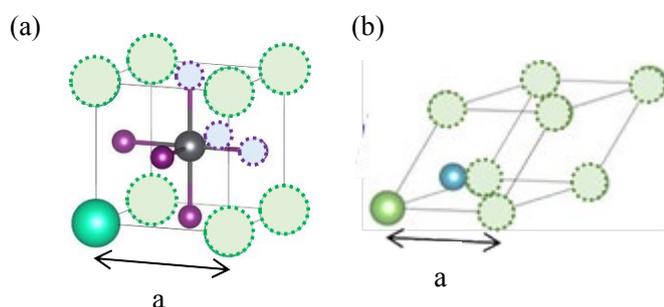


Fig.1 Unit cells of (a)CsPbI<sub>3</sub> and (b) GaAs.

### 3. 結果および考察

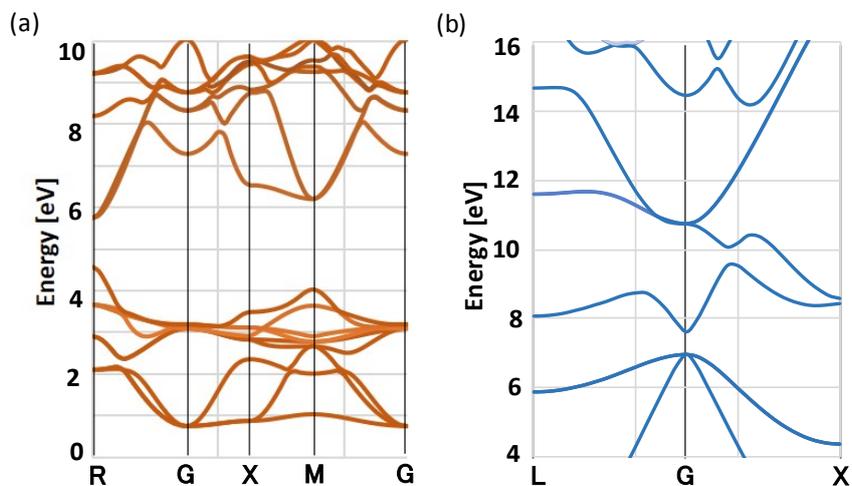


Fig.2 Calculated band structures of (a) CsPbI<sub>3</sub> and (b) GaAs.

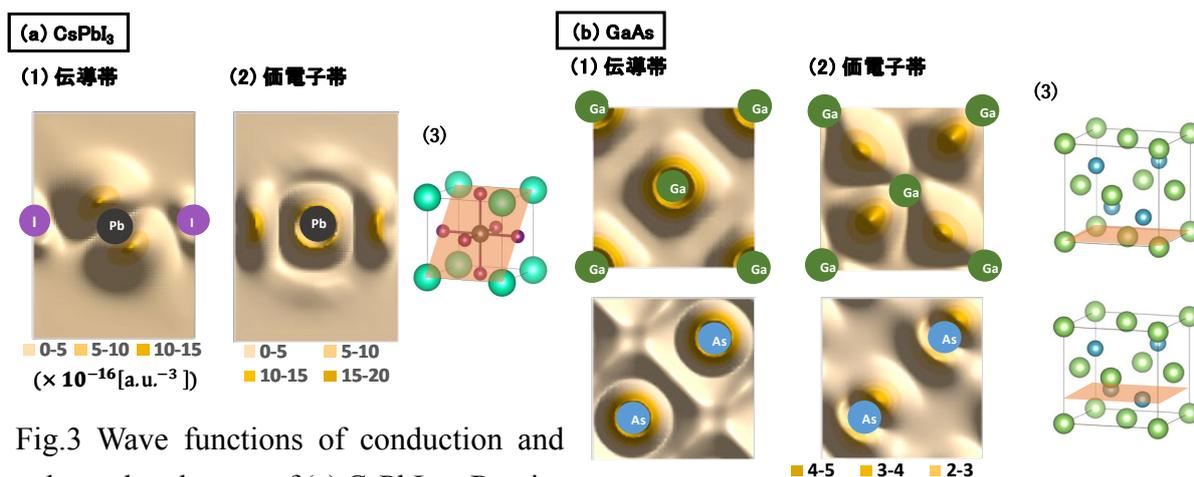


Fig.3 Wave functions of conduction and valence-band states of (a) CsPbI<sub>3</sub> at R point and (b) GaAs at Gamma point.

#### 3.1 バンド構造とその特性、誘電関数の虚部 $\epsilon_2(\omega)$

まず、CsPbI<sub>3</sub> と GaAs のバンド構造の特性を確認する。Fig.2 は計算より求めたエネルギーバンドであり、CsPbI<sub>3</sub> では R 点、GaAs では G 点において直接遷移が起きる。また、エネルギーギャップはそれぞれ 1.16 eV、0.67 eV となった。CsPbI<sub>3</sub> と GaAs の直接遷移が起きる k 点において、バンド端の波動関数を Fig.3 (3)に示すような結晶の断面図上で見てみると、図(1),(2)のような結果となった。CsPbI<sub>3</sub> の伝導帯は主に Pb の p 軌道(それに加えて I の s 軌道)、価電子帯は Pb の s 軌道(+I の p 軌道)、GaAs の伝導帯は Ga の s 軌道(+As の s 軌道)、価電子帯は As の p 軌道から形成されており、CsPbI<sub>3</sub> と GaAs では、価電子帯と伝導帯を形成する軌道の特性が逆になっていることが分かる。

次に、両者の物質で光学特性にどのような共通点、相違点があるのかを調べる。光吸収スペクトルに比例する誘電関数 $\epsilon_2(\omega)$ を、式(1)を用いて計算し求めた。<sup>10)</sup>

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2 V} \sum_{vc} \left| \left\langle \Psi_c \left| \frac{\hbar}{i} \nabla \right| \Psi_v \right\rangle \right|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (1)$$

遷移強度  
対状態密度

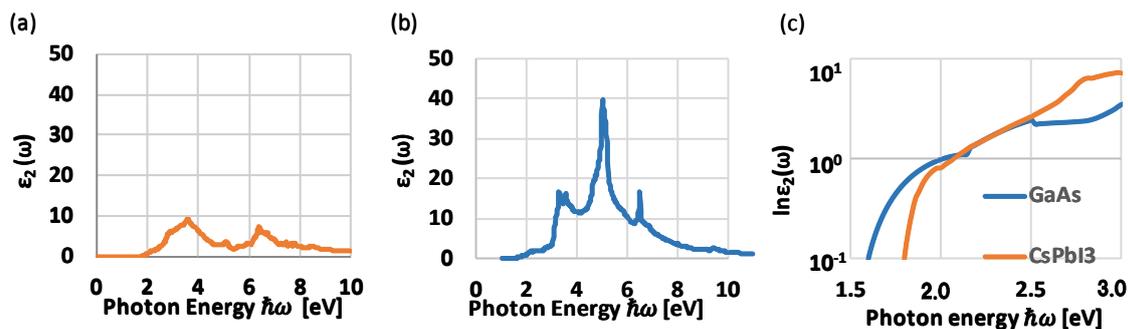


Fig.4 Calculated imaginary parts of dielectric functions of (a) CsPbI3 and (b) GaAs. (c) shows the spectra around the photo-absorption edge.

CsPbI<sub>3</sub> と GaAs の結果をそれぞれ Fig.4(a),(b)に示す。ここで太陽電池として重要な可視光の低エネルギー領域（吸収端）を取り出すと、Fig.4(c)のようになる。この低エネルギー領域では、両者が同程度の強度とスペクトル形をみせることが分かる。次に式(1)に示したように、誘電関数 $\epsilon_2(\omega)$ を遷移強度と対状態密度に分解し、それぞれを求めた。対状態密度に関しては、式(2),(3)を用いてバンド端の有効質量  $m^*$ を求め、状態密度 $D(\omega)$ を表す式(4)に代入して求めた。

$$m_{e,h} = \left\{ \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right\}^{-1} \quad (2)$$

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (3)$$

$$D(\omega) = C + A m^{*3/2} \sqrt{(\hbar\omega - E_g)} \quad (C, A : \text{定数}) \quad (4)$$

遷移強度、対状態密度の計算結果を Table. I に示す。遷移強度において、CsPbI<sub>3</sub> は GaAs の 1/2 倍の大きさになり、対状態密度において、CsPbI<sub>3</sub> は GaAs の 2 倍の大きさになることから、その積は CsPbI<sub>3</sub>, GaAs とともにほぼ同じ大きさとなることが分かった。故に、バンド端の光吸収強度（誘電関数 $\epsilon_2(\omega)$ の低エネルギー領域）が同程度の大きさになることが説明できる。

Table I. Calculated optical transition magnitude, joint density of states, effective masses of electron and hole around the band gap, for CsPbI<sub>3</sub> and GaAs.

	CsPbI <sub>3</sub>	GaAs
遷移強度	0.0403	0.0979
対状態密度	0.0285	0.0126
電子の有効質量 $m_e$	0.395	0.0606
ホールの有効質量 $m_h$	0.122	0.520

### 3.2. 誘電関数の実部 $\epsilon_1(\omega)$

さらに誘電関数 $\epsilon_1(\omega)$ と、その切片の値である静誘電率 $\epsilon_1(0)$ について調べる。誘電関数 $\epsilon_1(\omega)$ は式(5)のクラマース・クローニヒの関係式から算出することができる。

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \omega' \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (5)$$

CsPbI<sub>3</sub>, GaAs 両者の $\epsilon_1(\omega)$ グラフを Fig.5 に、その切片の値である $\epsilon_1(0)$ を Table. II に示した。この結果から、誘電関数 $\epsilon_2(\omega)$ の高エネルギー領域の違いが、静誘電率の値の違いを生み出したとすることができる。

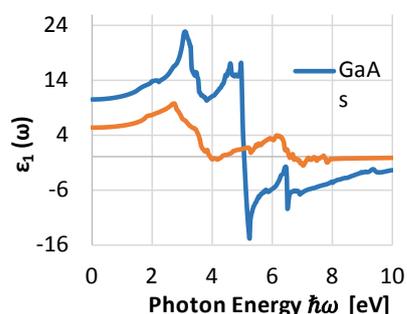


Fig.5 Calculated real parts of dielectric functions of CsPbI<sub>3</sub> and GaAs.

Table II. Calculated dielectric constants of CsPbI<sub>3</sub> and GaAs.

	CsPbI <sub>3</sub>	GaAs
静誘電率 $\epsilon_1(0)$	5.43	10.55

## 4. 結論

第一原理計算を用いて、バンド構造の特性が異なる CsPbI<sub>3</sub> と GaAs の光学特性を調べた。その結果、両者には遷移強度や対状態数の大きさに明らかな違いが見られたが、その積として光吸収強度は同程度の大きさとなるために、バンド吸収端において両者は似た光吸収を示すことが分かった。

謝辞：本研究は MEXT 科研費(17K05488)の助成を受け、物性研究所・分子科学研究所・九州大学の計算機センターの計算機を利用しました。

## 参考文献

- 1) M.A. Green et al., Prog. Photovolt., **26**, 427 (2018)
- 2) Y. Yamada, T. Yamada et al., J. Am. Chem. Soc. **137**, 10456 (2015)
- 3) T. Yamada, Y. Yamada et al., Adv. Electron Mater. **2**, 1500290 (2016)
- 4) O.D. Miller, E. Yablonovitch, S.R. Kurtz, IEEE J. Photovoltaics **2**, 303 (2012)
- 5) L. Zhu, T. Mochizuki et al., Opt. Express **24**, A740 (2016)
- 6) National Renewable Energy Laboratory, Best research-cell efficiencies (2018)
- 7) W. Shockley and H.J. Queisser: J. Appl. Phys. **32**, 510 (1961)
- 8) S. D. Wolf et al., J. Phys. Chem. Lett., **5**, 1035 (2014)
- 9) M. Shirayama, H. Kadowaki et al., Phys. Rev. Appl. **5**, 014012 (2016)
- 10) M. Murayama, T. Nakayama, Phys. Rev., **B52**, 4986 (1995)

## Zn系半導体ナノ粒子の交互積層膜を用いた光学薄膜の作製と評価

Fabrication and evaluation of optical thin films prepared via layer-by-layer deposition of zinc-based semiconductor nanoparticles

木野 大地<sup>1</sup>, 金 大貴<sup>2</sup>, 脇田 和樹<sup>3</sup>, 沈 用球<sup>1</sup>

1. 大阪府大院工, 2. 大阪市立大院工, 3. 千葉工大工

Daichi Kino<sup>1</sup>, DaeGwi Kim<sup>2</sup>, Kazuki Wakita<sup>3</sup>, YongGu Shim<sup>1</sup>

1. Osaka Pref. Univ., 2. Osaka City Univ., 3. Chiba Inst. Tech.

**Abstract** The optical thin films have been prepared via layer-by-layer deposition of ZnS and ZnSe nanoparticles on glass substrates. The thickness and optical constants of the prepared thin films were determined by spectroscopic ellipsometry. We demonstrated the applicability of multi-layered semiconductor nanoparticles as a material for optical thin films.

### 1. はじめに

光学薄膜とは、数種類の屈折率の異なる薄膜を組み合わせ、光の反射や干渉を利用した機能性薄膜であり、カメラのレンズや光ファイバーなどに広く用いられている。近年では、ナノ粒子(NP: 直径数 nm)を用いた光学薄膜の研究・開発が進んでいる。ナノ粒子は、そのサイズにより光散乱が小さいため、ナノ粒子を含んだ膜は透明性を確保することができ、また、曲面に対しても積層できることがわかっている<sup>1)</sup>。TiO<sub>2</sub> ナノ粒子と SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を多層積層して作製した反射防止膜の作製<sup>2)</sup>をはじめ、すでに酸化物ナノ粒子などは光学薄膜への応用が進んでいる。しかし、酸化物ナノ粒子は、粒子作製の際のサイズ分布が大きく、必要とする粒径を持つナノ粒子を作製するのが困難である。また、任意の屈折率や波長分散が必要になった際は、別の物質を用意しなければならないという一面もある。

半導体ナノ粒子は、他のナノ粒子と比べ、量子力学的効果が顕著に現れることが知られ、量子ドット型太陽電池<sup>3)</sup>、量子ドットレーザー<sup>4)</sup>や生体用蛍光マーカー<sup>5)</sup>などの数多くのデバイスに応用されている。

我々は半導体ナノ粒子が、その種類、サイズ、組合せ、配列により高い光学定数制御性を有する<sup>6)</sup>ことに着目し、半導体ナノ粒子の粒径や異種半導体ナノ粒子の混合溶液比をパラメータとした種々のナノ粒子単層積層膜(数 nm)を作製し、光学定数制御に関する研究を行ってきた<sup>7)</sup>。一方、光の干渉効果を利用する光学薄膜の膜厚は光の波長オーダー(数 10~数 100 nm)が要求される。このことから、半導体ナノ粒子の光学薄膜への適用のためには、ナノ粒子の多重積層が必要となる。

本研究では、半導体の ZnSe<sup>8)</sup>および ZnS ナノ粒子<sup>9)</sup>を用いて、Layer-by-Layer (LbL)法により、ナノスケールオーダーで膜厚を制御したナノ粒子多積層膜を作製し、分光エリプソメトリによる測定から、その膜厚、膜質、屈折率を評価することで、半導体ナノ粒子を用いた光学薄膜の応用可能性を明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験方法

これまでに、H. B. Bu *et al.*によって水熱合成方法を用いた CdTe-NP の合成と光学的特性が報告されている<sup>10)</sup>。本研究でも水熱合成法により作製された ZnS-NP ( $\phi$  2.5 nm) と ZnSe-NP ( $\phi$  3.0 nm) を用いた。ナノ粒子積層膜は、LbL 法によりガラス基板上に成膜した。LbL 法は、カチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの静電引力により交互積

層させる方法<sup>11)</sup>で、ここではカチオン性ポリマーとして poly(dodecyl acrylamide chloride)(PDDA), アニオン性ポリマーの代わりにアニオン性のナノ粒子を用いた。積層の様子を Fig.1 に示す。Fig.1 (a)のように1種類の各ナノ粒子をx層積層させた試料を「ナノ粒子多積層膜」とし、 $(\text{ZnS-NP})_x$  または  $(\text{ZnSe-NP})_x$  と表記する。(b)のように2種類のナノ粒子を組み合わせた試料を「異種ナノ粒子多積層膜」とし、Film A: glass/ $(\text{ZnSe-NP})_{10}/(\text{ZnS-NP})_{10}/\text{air}$  および Film B: glass/ $(\text{ZnSe-NP})_{22}/(\text{ZnS-NP})_{23}/\text{air}$  を作製した。作製した試料は分光光度計を用いた吸収スペクトル測定および位相変調器型分光エリプソメータによる測定を室温で行った。また、XRD 測定を行うことで基板上に積層されたナノ粒子の配列周期を算出した。解析には、Fig.1 のように、ナノ粒子、PDDA、空隙を含む多積層膜を一層の混合膜と仮定した光学モデルを構築し、多積層膜の屈折率分散式に Lorentzian を用いることで、積層膜の膜厚と光学定数を算出した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 ナノ粒子多積層膜

$(\text{ZnS-NP})_x$  および  $(\text{ZnSe-NP})_x$  吸収スペクトルにおける吸収端励起子遷移エネルギーでの Optical Density (OD) 積層数依存性を Fig. 2 に示す。吸収量がほぼ線形に増加していることから積層回数の増加に伴い、線形に積層膜厚が増加していることが推測される。

次に、 $(\text{ZnS-NP})_x$ 、 $(\text{ZnSe-NP})_x$  の in-plane XRD 測定結果を Fig.3 に示す。積層数が異なる各試料において、いずれも低角度領域にピーク構造が見られたことからナノ粒子積層膜において、積層膜面内ではナノ粒子が周期的に配列していることが判明し、粒子中心間の平均距離は  $(\text{ZnS-NP})_x$  で 3.4 nm、

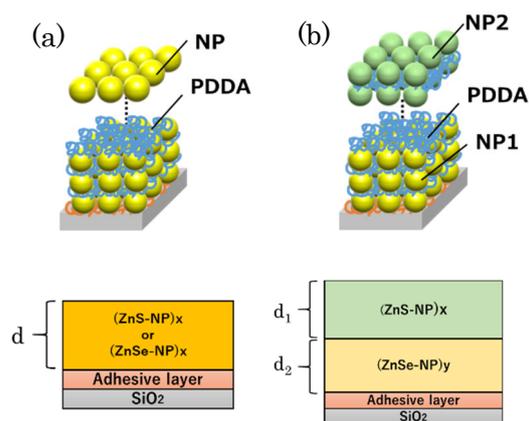


Fig. 1 Schematic diagram of the (a) mono (b) multi layered structure with nanoparticles and their optical models for ellipsometric analysis.

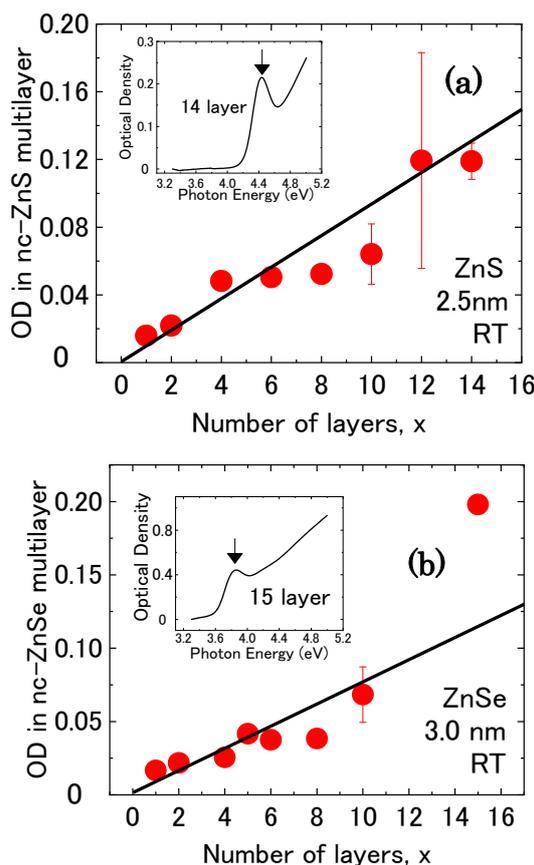


Fig. 2 OD at the excitonic transition energies of the multilayered-(a) ZnS- and (b) ZnSe-NPs.

(ZnSe-NP)<sub>x</sub> で 2.8 nm であることがわかった。

分光エリプソメトリにより得られたナノ粒子多層膜の膜厚と屈折率の解析結果を示す。Fig.4 は膜厚の積層数依存性で、ナノ粒子の積層数を増やすことで、膜厚が線形に増加することが確認できた。ナノ粒子粒径と PDDA 層厚から算出される膜厚の推測値 (図中直線) と良い一致を示していることから~16 層の積層数では積層回数と粒径により膜厚制御が可能であることがわかった。

ナノ粒子多層膜の屈折率スペクトルを Fig. 5、屈折率の値 (@551 nm)を Fig. 6 に示す。積層数の増加に伴い、屈折率は若干の低下がみられる。これは、積層数の多い試料で、積層膜中の空隙の割合が増加したことが原因と考えられる。しかし、551nm では、(ZnS-NP)<sub>x</sub> および (ZnSe-NP)<sub>x</sub> の屈折率はそれぞれ、 $1.71 \pm 0.03$ 、 $1.64 \pm 0.05$  となり、この波長領域近辺では積層数による変化は小さくおよそ一定の値を示すことがわかった。

### 3.2 異種ナノ粒子多層膜

分光エリプソメータで得られた Film A : glass/(ZnSe-NP)<sub>10</sub>/(ZnS-NP)<sub>10</sub>/air と Film B : glass/(ZnSe-NP)<sub>22</sub>/(ZnS-NP)<sub>23</sub>/air の測定結果を Fig.7 に示す (積層膜構造は Fig.1(b))。ここで、縦軸の  $I_s$  は、エリプソパラメータである  $\Psi$  および  $\Delta$  と  $I_s = \sin 2\psi \sin \Delta$  の関係を持つ。 $\Delta$ 、 $\Psi$  はそれぞれ反射光(p, s 偏光)の位相差と振幅比である。370 nm 以下のスペクトル領域に着目すると、ZnS-NP および ZnSe-NP の吸収端励起子遷移に由来したピーク構造を確認することができる。一方、透過領域である 370 nm 以上では、ナノ粒子積層膜による反射光の干渉効果の影響が確認できる。Film B では、明確な干渉フリッジ構造が現れており、一方、Film A では膜厚が薄いため長周期の干渉フリッジ構造の一部のみが観測できた。これより、異種のナノ粒子多層膜を組み合わせた積層膜において光学薄膜に必要な膜厚や膜質を有した膜が作製できていることが確認できた。Film A においては、膜厚の値は (ZnS-NP)<sub>10</sub> および (ZnSe-NP)<sub>10</sub> はそれぞれ、32.0、43.0 nm となった。積層数を

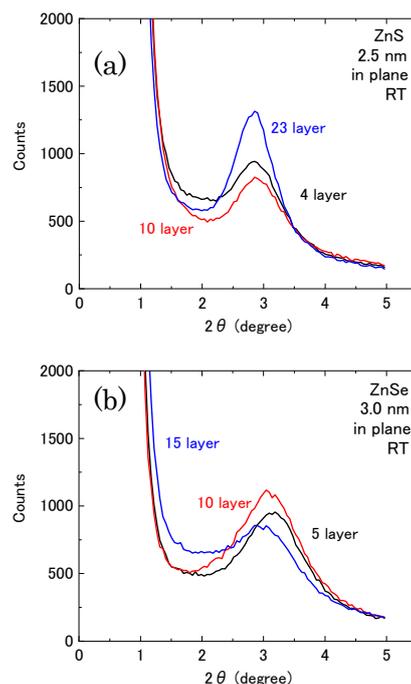


Fig. 3 XRD pattern of multilayered-NPs : (a)ZnS and (b)ZnSe.

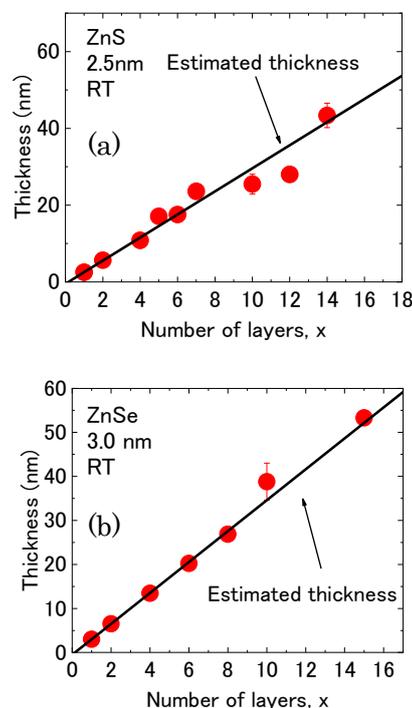


Fig. 4 Layer number dependences of the thickness of (a) (ZnS-NP)<sub>x</sub> and (b) (ZnSe-NP)<sub>x</sub> films.

増やした Film B においては、(ZnS-NP)<sub>22</sub> および (ZnSe-NP)<sub>23</sub> はそれぞれ、105.0、100.0 nm となった。このように、異種ナノ粒子を組み合わせた積層膜の場合もそれぞれのナノ粒子の積層回数により各層の膜厚が制御できることを示した。

### 3.3 反射率シミュレーション

上記で得られたナノ粒子積層膜の屈折率を用いて、半導体ナノ粒子積層膜による反射防止膜を想定した反射率シミュレーション計算を行った。積層膜上側の層 (ZnS-NPs) の膜厚を制御パラメータとした際の垂直入射光に対する反射率変化を Fig. 8 に示す。膜厚が大きくなると 400~500 nm 域を除いて反射率が低くなることから、膜厚を制御することで特定の波長で反射を防止できる薄膜の作製が可能であることが推測できる。

次に、ナノ粒子積層膜を複数組み合わせた構造の場合の反射率スペクトルを Fig. 9 に示す。4 層のナノ粒子積層膜を作製することでスペクトルにリップルが増え、複数の波長域で反射率がガラスより低下するような光学薄膜が作製できると考えられる。

## 4. まとめ

ZnSe および ZnS ナノ粒子を用いて、LbL 法により、ナノスケールオーダーで膜厚を制御したナノ粒子多積層膜を作製し、分光エリプソメトリにより膜厚、屈折率を算出した。

ナノ粒子多積層膜において、積層回数を制御することで膜厚制御が可能で、かつ光学薄膜に必要な一定の膜質、光学定数を有する薄膜を作製できることを明らかにした。

また、屈折率が異なる ZnSe ナノ粒子多積層膜と ZnS ナノ粒子多積層膜を組み合わせた異種ナノ粒子多積層膜を作製し干渉効果を確認することで、光学薄膜への適用可能性を示した。さらに、半導体ナノ粒子多積層膜による、光学薄膜を設計し、シミュレーションによる反射防止膜としての性能予測を行った。

これらの結果から、半導体ナノ粒子のサイズ制御性やLbLによる膜厚制御性により、

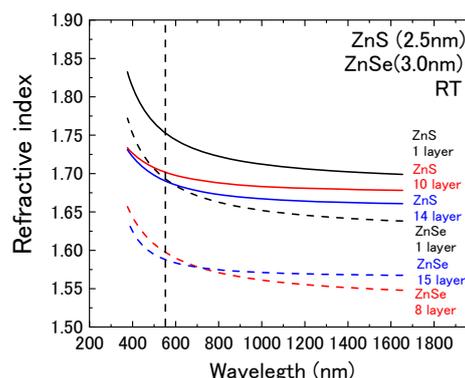


Fig. 5 Refractive index spectra of (ZnS-NP)<sub>x</sub> and (ZnSe-NP)<sub>x</sub> films.

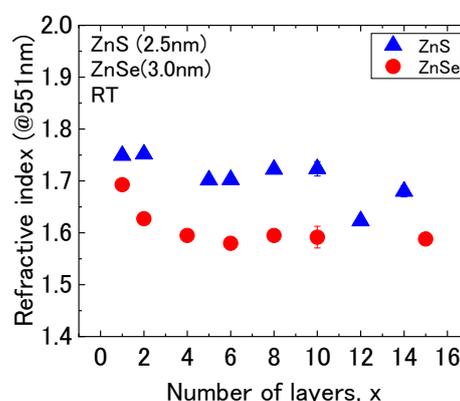


Fig. 6 Refractive indices at 551 nm of (ZnS-NP)<sub>x</sub> and (ZnSe-NP)<sub>x</sub> films.

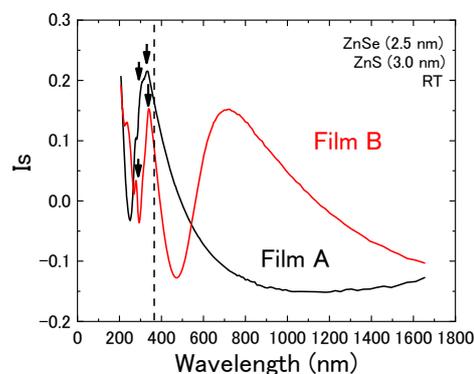


Fig. 7 The *I<sub>s</sub>* spectra of thin films composed of multilayered ZnSe-NPs and ZnS-NPs, Film A and B.

新たな光学薄膜開発が可能であることを示すことができた。

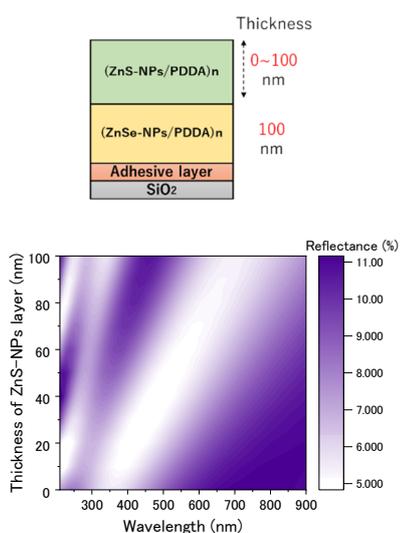


Fig.8 Thickness of ZnS-NPs layer dependences of reflectance.

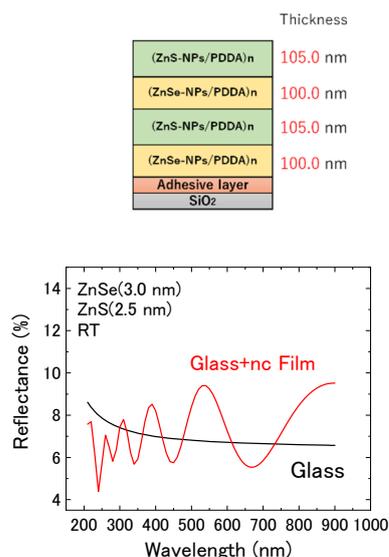


Fig. 9 Structure and Reflectance of multilayered film.

### 参考文献

- 1) M. T. Crisp and N. A. Kotov, *Nano Lett.* **3**, 173 (2003).
- 2) D. Lee, *et al.*, *Nano Lett.* **6**, 2305 (2006).
- 3) W. Hu, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **114**, 124509 (2013)
- 4) K. Tanabe, *et al.*, *Appl. Phys. Express* **6**, 082703 (2013).
- 5) H. Yukawa, *et al.*, *Biomaterials* **31**, 4094 (2010).
- 6) R. C. Somers, *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **36**, 579 (2007).
- 7) 村上拓也 他, 第 28 回 光物性研究会論文集, II B-88 (2017).
- 8) A. Benchaabane, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **115**, 134313 (2014).
- 9) N. Soltani, *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.* **13**, 12242 (2012).
- 10) H. B. Bu, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 2903 (2013).
- 11) G. Decher, *Science* **277**, 1232 (1997).

# サニャック干渉計を用いた層状 $\text{TlGaSe}_2$ における 光誘起変形の過渡応答特性評価

Evaluation of transient response characteristics of light-induced deformation  
in layered  $\text{TlGaSe}_2$  using Sagnac interferometer

北野稜汰<sup>1</sup>, 沈用球<sup>1</sup>, 脇田和樹<sup>2</sup>, Nazim Mamedov<sup>3</sup>

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

Ryota Kitano<sup>1</sup>, YongGu Shim<sup>1</sup>, Kazuki Wakita<sup>2</sup>, Nazim Mamedov<sup>3</sup>

1. Osaka Prefecture Univ. 2. Chiba Institute of Tech.

3. Azerbaijan National Academy of Sciences

**Abstract** The time-resolved light-induced deformation phenomena in layered  $\text{TlGaSe}_2$  has been investigated using Sagnac interferometer. The deformation occurred repeatedly in response to pump light irradiation. We successfully observed the transient response of the deformation with pulsed laser using Sagnac interferometer.

## 1. はじめに

近年、本研究グループで、3元タリウム化合物に光を照射すると試料表面に凸状の変形が誘起される光誘起変形現象が確認された<sup>1)</sup>。本現象の最大の特徴は、3元タリウム化合物は光を照射領域で、局所的・可逆的に  $\mu\text{m}$  オーダーの大きな変形量を生じさせるため、光照射領域・時間による変形の空間的制御が可能である。Fig.1 から本現象の特徴であるスポット中心における光照射により局所的に凸状の変形が確認できる。さらに、3元タリウム化合物では、パルス光照射による弾性波発生が報告されている<sup>2,3)</sup>。光誘起の弾性波を用いることで、光誘起の超音波駆動機構や光偏向素子などへの応用展開が考えられる<sup>4)</sup>。これら応用展開や現象の原因解明に向けて、光誘起変形の過渡応答特性や光誘起弾性波に関する研究が求められる。我々はこれまで、CW 光照射による光誘起変形の応答特性<sup>5)</sup>や、ナイフエッジ法を用いた過渡応答特性評価に取り組んできた<sup>6)</sup>。従来法に比べてより微小で高速な変形に対する過渡応答特性や光誘起弾性波の観測のためには、より高い測定精度およびイメージング測定が可能である Fig.2 に示したサニャック干渉計を導入した測定系により光誘起変形の過渡応答特性実験を試みた<sup>7,8)</sup>。本測定系は、原理的にピコメートルオーダーの微小な変形やフェムト秒オーダーの高速な応答特性も可能で<sup>7,8)</sup>、また、イメージング計測も可能である。また、他の干渉計に比べ同経路を通るためノイズが抑えることができる等の利点がある。

本研究では、サニャック干渉計を用いた光誘起変形の過渡応答特性測定系の構築を目的とし、実際に  $\text{TlGaSe}_2$  バルク単結晶における特性測定を行うことでその性能を評価した。

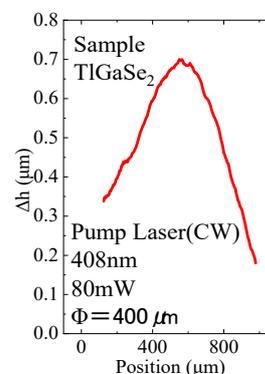


Fig.1 Light-induced deformation profile around spot center.

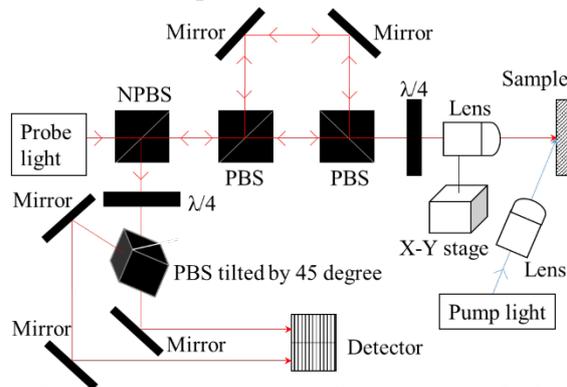


Fig. 2 Measurement system for transient light-induced deformation by Sagnac interferometer.

## 2. 実験方法

バルク単結晶の  $\text{TlGaSe}_2$  ( $E_g$ : 2.1 eV, 試料厚: 1.5mm) をサンプルとし、(001)面を測定面とした。変形誘起用ポンプ光として、パルス時間幅、繰り返し周波数、パワーを制御可能であり、かつ  $\text{TlGaSe}_2$  吸収領域の波長 406nm の半導体レーザーを用いた。ポンプ光スポット直径は約 0.5mm とした。また、測定は室温大気中で行った。サニャック干渉計において、光照射時の表面形状変化に伴うプローブ光 (He-Ne レーザー: 632.8 nm, 850 $\mu$ W) の位相差  $\Delta\phi$  の変化を計測した。ここでは、 $\Delta h \propto \Delta\phi$  の近似を用いて変形量の過渡応答特性を測定した。また、有限要素法により、光照射時の変形量のシミュレーション計算を行った。ここでは、照射光をガウシアン分布の熱源と仮定し、熱拡散による試料温度上昇とそれに伴う熱膨張量を計算し、実験結果と比較した。

## 3. 実験結果および考察

Fig.3 に、構築した測定系を用いて、ポンプパルス光 20mW, 照射時間 0.1s, 繰り返し周波数 1Hz 時の  $\text{TlGaSe}_2$  の光誘起変形の過渡応答特性を示す。(a) は実験結果、(b) はシミュレーション結果である。赤線はポンプパルス幅を示している。ポンプ光照射時に変形量 ( $\Delta h$ ) が急激に増加し、ポンプ光照射終了後は緩慢な速度で減少していることがわかる。この結果は、ナイフエッジ法による測定結果<sup>2)</sup>と一致したことから、本測定系で適切な光誘起変形の過渡応答測定が可能になったことがわかった。

Fig.3 で得られた結果を片対数グラフにしたものを Fig.4 に示す。そこから光照射時と照射後の時定数を求めたものを Table1 に示す。光照射時には、2種類の過程 ( $\tau_{on1}, \tau_{on2}$ ) を含んでいることがわかる。 $\tau_{off}$  は光照射後に変形が元に戻る過程である。また、有限要素法を用いて同様に変形量のパルス照射時間依存性のシミュレーションを行った。この結果は実験とシミュレーション結果で、一部を除き、比較的に良い一致を示した。変形時定数のポンプ光エネルギー (ポンプ光時間パルス幅) 依存性も評価した。ポンプ光照射時間が短くなるに従い時定数の値も小さくなっていることがわかる。また光照射後の時定数、 $\tau_{off}$  は、 $\tau_{on1}$  と比較してその値が大きく、 $\tau_{on2}$  と同程度であることから、熱拡散による温度低下に伴う変形量の減少を反映したものと考えられる

Fig.5 にポンプパルス光繰り返し周波数 1Hz, (照射

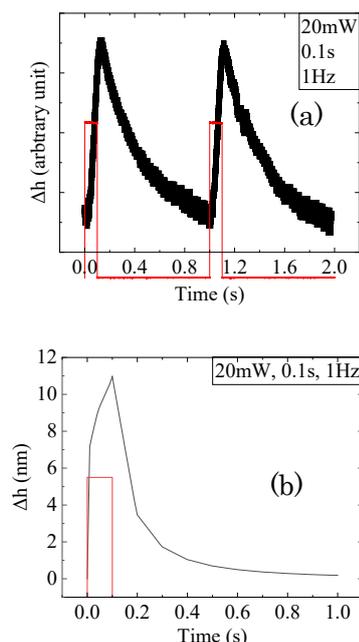


Fig. 3 Transient response of the deformation ( $\Delta h$ ) at spot center.

(a) Experience  
(b) Simulation

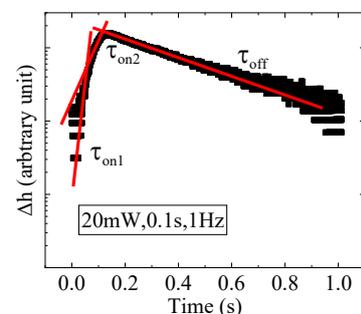
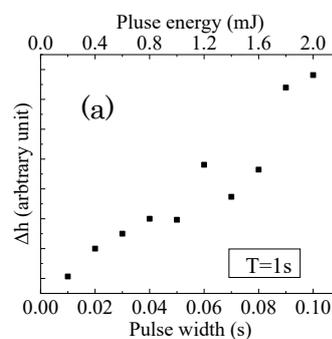


Fig. 4 Semi-logarithmic plot of the light-induced deformation.



時間 0.10s~0.01s), 20mW における変形量のパルス照射時間依存性を示す。(a)は実験結果、(b)はシミュレーション結果である。ここから、1パルスのエネルギー増加に伴い変形量も増加していることがわかる。これは光エネルギーの流入量増加により光熱変換から生じる熱量が増大したためである。

Table1 Time constant of photo-induced deformation during and after irradiation.

Pump Intensity (mW)	Irradiation time (sec)	Pump Energy (mJ)	During irradiation $\tau_{on1}$ (sec)		During irradiation $\tau_{on2}$ (sec)		After Irradiation $\tau_{off}$ (sec)	
			Exp.	Sim.	Exp.	Sim.	Exp.	Sim.
20	0.01	0.2	0.02	0.01	0.04	0.03	0.23	0.22
	0.05	1.0	0.03	0.02	0.18	0.16	0.31	0.22
	0.10	2.0	0.05	0.26	0.40	0.64	0.41	0.31

Fig.6 にポンプパルス光照射時間 0.1s, 繰り返し周波数(1.00Hz~1.67Hz), 20mW における変形量の繰り返し周波数依存性を示す。ポンプパルス光照射により、パルス光エネルギー流入による光熱変換で熱膨張が生じる。光照射終了後に、蓄積された熱が基板や大気中に流出するとともに変形が元の状態に戻る。光照射後に次のパルス光が照射されるまでの待機時間が短くなる(高周波数)につれて、蓄積された熱の流出量が少なくなり、熱の蓄積がより多い状態で次のパルス光が照射されることになる。そのため、過渡応答で観測される変形量が小さくなる。一方で、光照射後の時間が十分に長くなると(低周波数)、試料内部の熱の蓄積が少ない状態で次のパルス光が照射されることになり、変形量は飽和傾向を示すことがわかる。

本研究で構築した測定系の性能(特に変形量測定限界)を評価するため、短時間のパルス照射時、ここでは、ミリ秒オーダーのポンプパルス光に対する過渡応答特性を測定した。その結果を Fig.7 に示す。赤線はポンプパルス幅を示している。ポンプパルス光照射時間 6.67msec, 繰り返し周波数 15Hz, 20mW における光誘起変形の過渡応答特性を測定した。Fig.2 と同様に、ポンプ光照射時に変形が生じ、照射後に変形が緩和する様子がわかる。これまでのナイフエッジ法を用いて測定可能であった照射光時間<sup>5)</sup>と同程度の条件での測定が可能であることが示された。また、今回の測定では、ナイフエッジ法での測定時(120mW)より低い照射光パワー(20mW)での実験結果であったことから、より短い照射時間における光誘起変形の過渡応答特性評価が可能であると考えられ、表面弾性波やバルク弾性波の観測可能性が示唆される。

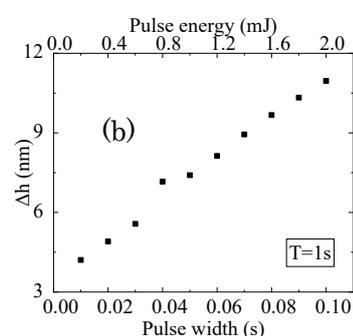


Fig. 5 Pulse width dependence of deformation at spot center. (a) Experience (b) Simulation

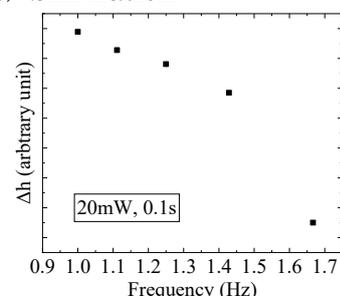


Fig. 6 Pump repetition ratio dependence of the light-induced deformation at spot center.

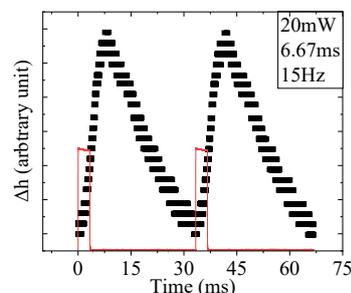


Fig. 7 Transient response of the light-induced deformation at spot center for millisecond pulsed laser.

2次元イメージング計測の実現に向けてポンプ光中心付近の過渡応答特性の位置依存性を測定した。Fig.8には最大変形量の位置依存性を示す。(a),(b)は実験結果、(c)はシミュレーション結果である。ここでは、ポンプパルス光繰返し周波数 1Hz, 照射時間 0.1s, 20mW で、ポンプ光中心は原点にある。Fig.8(a),(b)の結果を見ると、ポンプ光中心で変形量が大きくなる局所性(Fig.1の凸状形状を反映)が確認できた。Fig.9には、Fig.8(a)のX位置の一部を抽出した光誘起変形の過渡応答特性を示す。ここから過渡応答特性(時定数)の位置依存性が算出可能であり、シミュレーション計算結果(Fig.8(b))と比較することで、過渡応答特性の位置依存性が考察可能である。これまでの研究<sup>4)</sup>では変形形状のみの測定であったのに対して、今回の構築した実験系では、過渡応答特性の位置依存性の計測が可能になった。

今後、2次元イメージング計測やより微小な変形に対する測定を行うことで、光誘起変形の詳細な過渡応答特性や光誘起弾性波の測定も目指す。

#### 4. まとめ

サニャック干渉計を用いた光誘起変形の過渡応答特性測定系を構築しその性能評価を行った。ナイフエッジ法と比較して、より微小な変形に対する過渡応答特性が計測可能であることを示した。X-Yステージを用いることで、光誘起変形の過渡応答特性の位置依存性も測定可能になることを示した。

今後は本測定系の優位性を示し、光誘起弾性波の測定も目指す。

**謝辞：**本研究は JSPS 科研費 15K05993 の助成を受けたものである。

#### 参考文献

- 1) N. Mamedov, K. Wakita, Y. Shim, K. Abe, N. Ogushi, *Thin Solid Films* **517**, 1434 (2008).
- 2) V. Grivickas, *et al.*, *Mat. Sci.* **12**, 279 (2006).
- 3) V. Grivickas, *et al.*, *Journal of Physics: Conference Series* **100**, 04200 (2008).
- 4) X. Ding, *et al.*, *PNAS* **109**, 11105 (2012).
- 5) 板倉 涼介 他, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 6p-PB3-1 (2017).
- 6) 北野 稜汰 他, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 10p-PA7-1 (2019).
- 7) D. H. Hurley and O. B. Wright, *Opt. Lett.* **24**, 1305-1307 (1999).
- 8) T. Tachizaki, T. Muroya, O. Matsuda, Y. Sugawara, D.

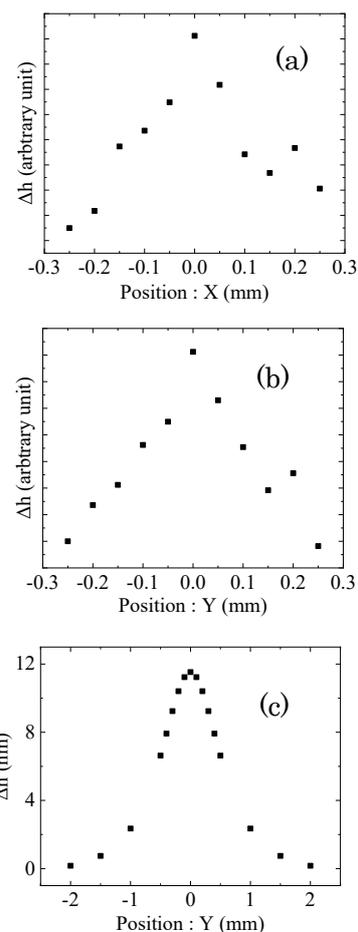


Fig. 8 Position dependence of the maximum deformation in the transient response measurements  
(a) Experience: X axis  
(b) Experience: Y axis  
(c) Simulation: Y axis

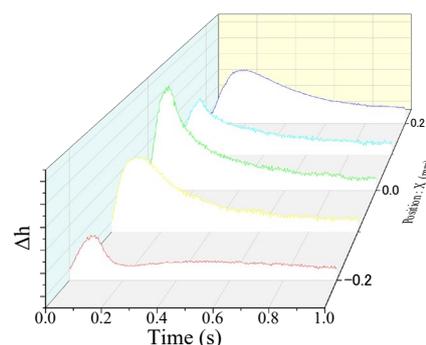


Fig. 9 Position dependence of the transient response of the light-induced deformation (Experience)

H. Hurley, and O. B. Wright, *Rev. Sci. Inst.* **77**, 043713-1-12 (2006).

## ラマン分光による CZTS 薄膜のラマンマッピング評価

### Raman mapping evaluation of CZTS thin film in micro-meter region

高橋 直<sup>1</sup>, Raul Paucar<sup>1</sup>, 沈 用球<sup>2</sup>, Nazim Mamedov<sup>3</sup>, 脇田 和樹<sup>1</sup>

1. 千葉工業大学 工学研究科 電気電子情報工学専攻,
2. 大阪府立大学 工学研究科 電子・数物系専攻 電子物理工学分野
3. アゼルバイジャン科学アカデミー, 物理学研究所

**Abstract** We reported the crystal structure on surface of CZTS films using Raman spectroscopy by two-dimensional scanning. In addition, we analyzed the change in crystal structure before and after sulfur-anneal treatment to CZTS films. The result showed that Cu<sub>2</sub>S distributed on the surface of as-deposited CZTS films was estimated to be 13.0 (um)<sup>2</sup> by high-resolution Raman mapping approaching the diffraction limit. Furthermore, it was found from the Raman mapping that the Cu<sub>2</sub>S phase was reduced by annealing sulfur at 600 °C.

### 1.はじめに

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (以降、CZTS) は構成元素に希少・有毒元素を用いないことから、環境調和型半導体といえる。またバンドギャップは約 1.5 eV であり、太陽電池光吸収層の最適値に近いことから太陽電池材料として高いポテンシャルを有する。<sup>[1-5]</sup> しかし、低い変換効率などの課題が残されており、それを決定づける要素は未だ解明が不十分である。よって、吸収層である薄膜結晶のマイクロ領域の分析は CZTS 太陽電池の実用化に大きく寄与する。本研究では、PLD (Pulse Laser deposition) 法によって成膜した CZTS 薄膜を、共焦点顕微システムを用いたラマン分光の二次元走査によって測定することにより、薄膜表面における結晶構造または異相の解析を行った。さらに、比較サンプルとして CZTS 薄膜に硫黄を充填した S アニール処理を施したものを用いて、処理前後における異相分布の変化について議論する。

### 2.実験方法

はじめに、解析するサンプルについて説明する。本研究では、PLD 法によって CZTS 多結晶ターゲットから CZTS 薄膜(as-depo 薄膜)を成膜した。この as-depo 薄膜を 5 つに均等に切断し、そのうち 4 つを S アニール処理のため、容積 7.1 (cm)<sup>2</sup> の各石英管内に硫黄 5 mg と共に真空封入をし、電気炉でそれぞれ焼結温度 400°C, 500°C, 600°C, 700°C にて、アニール薄膜を作製した。Table 1 に EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) によるそれぞれの CZTS 薄膜における元素組成を示す。それぞれの薄膜において、共焦点顕

微システム(Tokyo Instruments, Extended Nanofinder 30)を用いたラマン分光を行った。また、光源には LD 固体レーザー(昭和オプトロニクス製, 波長 532nm)を用いた。<sup>[6]</sup>更に、レーザーを二次元走査することによって特定のラマンモードのマッピングを作成して、薄膜表面における異相分布・大きさを評価した。なお、レーザー照射径は 1~2 $\mu\text{m}$  として測定を実行した。以下に as-depo 薄膜とアニール温度 400, 600, 700 $^{\circ}\text{C}$ における薄膜表面の異相解析結果を示す。

Table 1 Composition of CZTS films before and after sulfur annealing.

	as.depo	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$
Cu[at.%]	24.6	25.3	23.5	20.5	37.3
Zn[at.%]	20.8	20.5	19.6	16.9	10.1
Sn[at.%]	10.0	9.2	9.1	10.3	8.5
S[at.%]	44.7	45.0	47.8	52.2	44.2
Cu/(Zn+Sn)	0.80	0.85	0.82	0.75	2.01
Zn/Sn	2.08	2.23	2.15	1.64	1.19
S/Metal	0.81	0.82	0.92	1.09	0.79

### 3.結果および考察

Figure 1 はアニール温度 600 $^{\circ}\text{C}$ 、スキャンエリア 100 $\mu\text{m}$   $\times$  100 $\mu\text{m}$  における  $\text{Cu}_2\text{S}$  の  $A_1$  モード<sup>1)</sup> (475 $\text{cm}^{-1}$ ) 付近によるラマンマッピングである。<sup>[7-8]</sup>そして Fig. 2 は、Fig. 1 のマッピング上 5 点におけるラマンスペクトルである。点 B および点 C にて  $\text{Cu}_2\text{S}$  相を確認

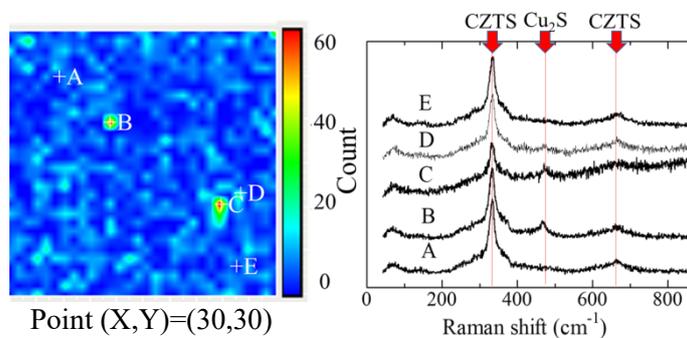


Fig. 1 Raman mapping image of  $\text{Cu}_2\text{S}$  phase (100 $\mu\text{m}$   $\times$  100 $\mu\text{m}$ ).

Fig. 2 Raman spectra of 5 points in Fig. 1.

した。しかしそれらの四方隣接点を含めたその他の領域では観測されなかった。この結果より、Step 幅を考慮すると、点 B に見られた  $\text{Cu}_2\text{S}$  相の大きさはおよそ 12 ( $\mu\text{m}$ )<sup>2</sup> と同定される。

Figure 3 は Fig. 1 の点 B において観測された  $\text{Cu}_2\text{S}$  相の形状と大きさを精密に解析するため、点 B を中心に拡大して得た 5 $\mu\text{m}$   $\times$  5 $\mu\text{m}$  のラマンマッピングであり、Fig. 4 は Fig.

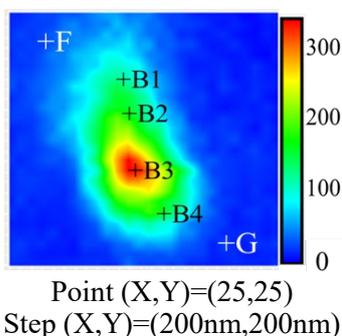


Fig. 3 Raman mapping image of  $\text{Cu}_2\text{S}$  phase (5 $\mu\text{m}$   $\times$  5 $\mu\text{m}$ )

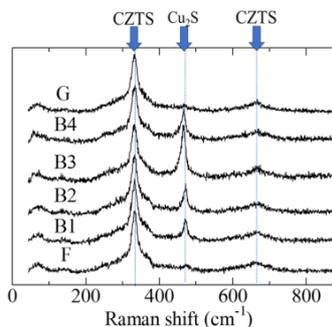


Fig. 4 Raman spectra of 6 points in Fig. 3.

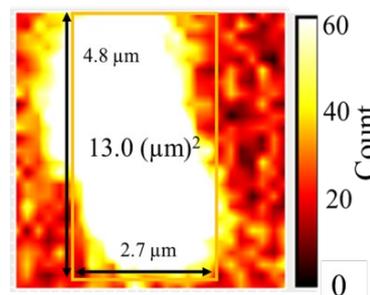


Fig. 5 Estimating the size of  $\text{Cu}_2\text{S}$  phase by Fig. 3.

3 のマッピング上の 6 点におけるラマンスペクトルである。点 F, G を含んだマッピングの青色を除外した領域にて  $\text{Cu}_2\text{S}$  相を観測した。この結果を基に、ラマン信号強度の範囲を変更して再度マッピング表示したものを Fig. 5 に示す。これにより、Fig. 1 で観測した  $\text{Cu}_2\text{S}$  相の形状を明確にし、その面積をより正確に  $13.0 (\mu\text{m})^2$  と再評価した。以上から、共焦点顕微ラマンシステムによるラマンマッピングを用いれば、薄膜表面に分布する異相の形状とその面積を正確に解析できる。

次に、S アニール処理による異相分布の変化について議論する。Figure 6 は各 S アニール温度によるスキャンエリア  $60\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$  の  $\text{Cu}_2\text{S}$  の  $A_1$  モード<sup>[7-8]</sup> ( $475\text{cm}^{-1}$ ) 付近によるラマンマッピングである。なお、各薄膜の測定を行った数か所のうち 1 か所を代表して抜擢している。そして、Fig. 7 は Fig. 6 の各ラマンマッピング上における点によるラマンスペクトルである。

Figs. 6, 7 (a) の as-depo 薄膜の解析結果から、点 A, C, D, E を含む青色と水色を除いた領域にて  $\text{Cu}_2\text{S}$  相を確認した。これにより、今回測定に用いた as-depo CZTS 薄膜では  $\text{Cu}_2\text{S}$  相が少量ながらも分布していることがわかる。そして、

S アニール温度  $400^\circ\text{C}$  においては、 $\text{Cu}_2\text{S}$  相が走査範囲全域において広がっていることがわかる。

$600^\circ\text{C}$  では、一転して  $\text{Cu}_2\text{S}$  相が消滅し、異相が除去されていることがわかる。これは、高温によるアニールを行ったことで、一度形成された  $\text{Cu}_2\text{S}$  も薄膜内部のその他の異相と化学反応を起こし、CZTS の結晶化が促進されたため除去されたためと考えている。実際、S アニール温度が  $450^\circ\text{C}$  から  $580^\circ\text{C}$  に上昇すると、薄膜はより均一で緻密になり、結晶化度が増加するという報告もされている。<sup>[9-10]</sup>

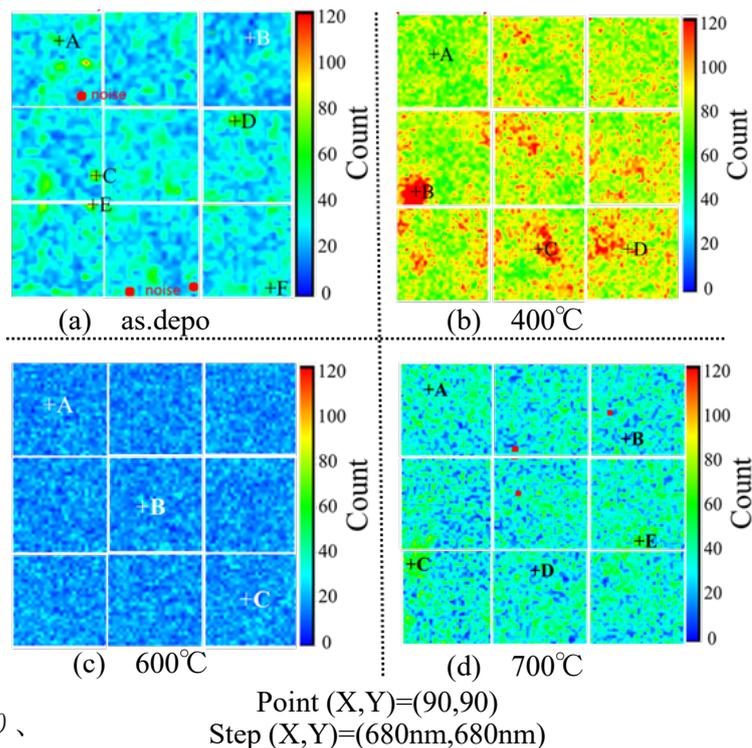


Fig. 6 Raman mapping image of  $\text{Cu}_2\text{S}$  phase at each S annealing temperature ( $60\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$ ).

700°Cでは、Figs. 6, 7 (d)の点 B, C, D のように Cu<sub>2</sub>S が再び出現し、as-depo 薄膜と同数またはそれ以上に分布していることを確認した。この結果は、低融点の Sn などの離脱による影響が考えられる。以上の結果から、CZTS 薄膜は 600°C において S アニール処理を施すことで、異相 Cu<sub>2</sub>S が除去されることがわかった。

#### 4. まとめ

PLD 法によって成膜し、S アニール処理を施した CZTS 薄膜の表面の異相をラマン分光の二次元走査によるラマン

マッピングを用いて検討した。焼結温度 600°C で S アニール処理を施した CZTS 薄膜表面で、100μm×100μm の範囲でラマンマッピングを作成したところ、Cu<sub>2</sub>S 相を 2 か所観測した。その内の 1 か所を中心に倍率を上げて 5μm×5μm で再度測定した結果、形状が把握でき、その大きさを 13.0 (μm)<sup>2</sup> と同定した。これにより、共焦点顕微システムによるラマンマッピングを用いることで、薄膜表面に分布する異相の形状・面積を把握することが可能であるということがわかった。更に、as-depo 薄膜と S アニール温度 400°C, 600°C, 700°C の CZTS 薄膜の表面における異相分布の変化について評価を行ったところ、as-depo 薄膜では Cu<sub>2</sub>S 相が少数ながらも分布していたが、400°C ではスキャンエリア全面に広がり、600°C では完全に除去され、700°C では再び Cu<sub>2</sub>S 相が多数分布する結果になった。したがって、CZTS 薄膜表面において異相である Cu<sub>2</sub>S 相を除去するならば、600°C で S アニール処理を施すことが最も効果的であることがわかった。

#### 5. 参考文献

- [1] H. Katagiri, *et al.*, Appl. Phys. Express **1**, (2008) 041201.
- [2] H. Katagiri and K. Jimbo, Proc. 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011, 003516.
- [3] 和田隆博 監修：化合物薄膜太陽電池の最新技術 II シーエムシー出版
- [4] 山口真史 監修：高効率太陽電池の開発と応用 シーエムシー出版
- [5] 荒川泰彦 監修：高効率太陽電池・関連材料の最前線 シーエムシー出版

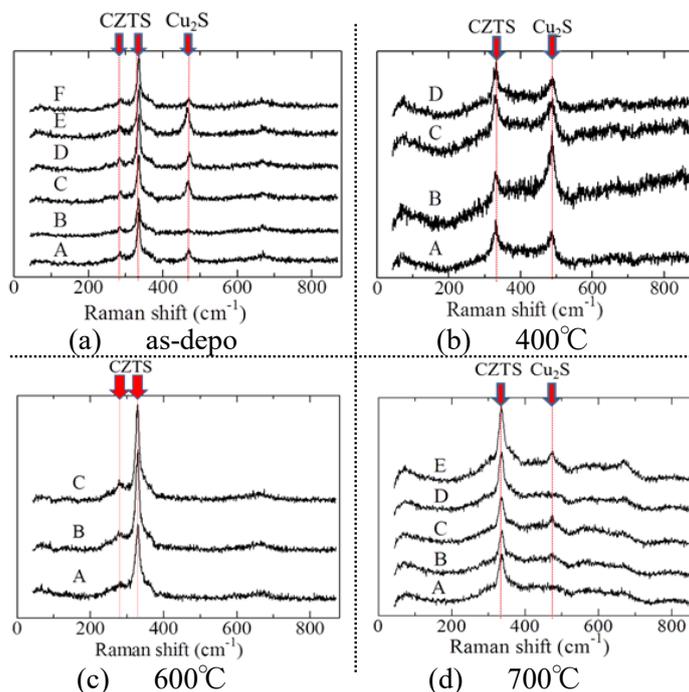


Fig. 7 Raman spectra of each S annealing temperature.

- [6] 昭和オプトニクス株式会社ホームページ  
[http://www.soc-ltd.co.jp/seihin/lasers/532\\_10mw.html](http://www.soc-ltd.co.jp/seihin/lasers/532_10mw.html)
- [7] P. A. Fernandes, P. M. P. Salome, A. F. da Cunha., *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, (2011) 7600-7606.
- [8] S. Das, R. M. Krishna, S. Ma, K. C. Mandal, *Journal of Crystal Growth* **381**, 148-152 (2013).
- [9] D. M. Berg, A. Crossay, J. Guillot, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, S. Ahmed, H. Deligianni, S. Siebentritt, and P. J. Dale, “ Simplified formation process for  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based solar cells,” *Thin Solid Films* **573**, 148 (2014).
- [10] Guo, G. M. Ford, W.-C. Yang, B. C. Walker, E. A. Stach, H. W. Hillhouse, and R. Agrawal, “ Fabrication of 7.2% efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17384 (2010).