

平成 28 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

開催日

2016 年 12 月 9 日（金）～ 10 日（土）

開催場所

12 月 9 日（金）：国立研究開発法人 産業技術総合研究所 福島再生可能エネルギー研究所

12 月 10 日（土）：ふくしま 磐梯熱海温泉 ホテル華の湯

目次

- ・講演番号：I-01
- ・著者名：山口真史
- ・著者所属：豊田工業大学
- ・発表題目：次世代太陽電池の高効率化の可能性
- ・講演論文集ページ番号：1 / 74

- ・講演番号：I-02
- ・著者名：石塚尚吾
- ・著者所属：産業技術総合研究所
- ・発表題目：CIGS 太陽電池の表面・界面に残された課題
- ・講演論文集ページ番号：2 / 74

- ・講演番号：O-01
- ・著者名：岡本 保¹、猪狩朋也¹、後藤康²、辻博司²、長尾昌善³、増澤智昭⁴、根尾陽一郎⁴、三村秀典⁴、秋吉優史⁵、佐藤信浩²、高木郁二²
- ・著者所属：¹木更津高専、²京都大、³産総研、⁴静岡大、⁵大阪府大
- ・発表題目：耐放射線性小型撮像素子用 CdTe 系光電変換膜の開発
- ・講演論文集ページ番号：3 / 74

- ・講演番号：O-02
- ・著者名：今泉充¹、高本達也²、大島武³
- ・著者所属：¹宇宙航空研究開発機構、²シャープ、³量子科学技術研究開発機構
- ・発表題目：格子不整合系逆成長高効率薄膜 3 接合太陽電池の耐放射線性の検討
- ・講演論文集ページ番号：7 / 74

- ・講演番号：O-03
- ・著者名：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
- ・著者所属：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
- ・発表題目：第一原理計算による TlInSe_2 , TlInS_2 の光学特性の解析
- ・講演論文集ページ番号：8 / 74

- ・講演番号：O-04
- ・著者名：Muhammad Monirul Islam¹、柴田肇²、松原浩司²、仁木栄²、秋本克洋¹、櫻井岳¹
- ・著者所属：¹筑波大学、²産業技術総合研究所
- ・発表題目：Photoluminescence Study of Polycrystalline CuGaSe_2 Thin-Films Grown by Three-stage

Evaporation Method

- ・講演論文集ページ番号：12 / 74

- ・講演番号：O-05

- ・著者名：荒木秀明、笹川祥平、西田元記、竹内麻希子、片桐裕則

- ・著者所属：長岡工業高等専門学校

- ・発表題目：アルカリフリーガラス基板上に作製した CTS 薄膜太陽電池の Na 添加効果

- ・講演論文集ページ番号：14 / 74

- ・講演番号：P-01

- ・著者名：石川亮佑、大矢智也、山田図南、野本隆宏、坪井望

- ・著者所属：新潟大学

- ・発表題目：グラフェン透明導電膜の CuInS₂ 太陽電池応用

- ・講演論文集ページ番号：17 / 74

- ・講演番号：P-02

- ・著者名：西永 慈郎, 菅谷 武芳, 柴田 肇

- ・著者所属：産業技術総合研究所

- ・発表題目：三段階法による単結晶基板上 Cu(In,Ga)Se₂ エピタキシャル成長

- ・講演論文集ページ番号：18 / 74

- ・講演番号：P-03

- ・著者名：安藤佑太¹、Xia Hao¹、萩谷秀¹、Muhammad Monirul Islam¹、上川由紀子²、石塚尚吾²、山田昭政²、柴田肇²、秋本克洋¹、

- ・著者所属：¹筑波大学、²産業技術総合研究所

- ・発表題目：Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ 太陽電池の欠陥相の膜厚プロファイルと低減効果

- ・講演論文集ページ番号：19 / 74

- ・講演番号：P-04

- ・著者名：山崎大地¹、宮崎尚¹、青野祐美¹、岸村浩明¹、片桐裕則²

- ・著者所属：¹防衛大学校、²長岡工業高等専門学校

- ・発表題目：次亜塩素酸による CZTS 薄膜の表面処理

- ・講演論文集ページ番号：20 / 74

- ・講演番号：P-05

- ・著者名：小谷昌大¹、後藤優太¹、三浦宏記¹、沈用球²、脇田和樹¹

- ・著者所属：¹千葉工業大学、²大阪府立大学

- ・発表題目：PLD 法による CZTS 薄膜の作製と組成評価

- ・講演論文集ページ番号：25 / 74

- ・講演番号：P-06
- ・著者名：鷺見浩貴，大久保諄，浅香圭佑，カトリイゾール，杉山睦
- ・著者所属：東京理科大学
- ・発表題目：SnS 太陽電池の高効率化に向けたバッファ層材料の検討
- ・講演論文集ページ番号：29 / 74

- ・講演番号：P-07
- ・著者名：浅香圭佑，鷺見浩貴，大久保諄，カトリイゾール，杉山睦
- ・著者所属：東京理科大学
- ・発表題目：減圧アニールが硫化成長した SnS 薄膜に与える影響
- ・講演論文集ページ番号：33 / 74

- ・講演番号：P-08
- ・著者名：田之上幸輝¹、中村重之²、荒木秀明³、瀬戸悟⁴、山口利幸⁵、赤木洋二¹
- ・著者所属：¹都城工業高等専門学校、²津山工業高等専門学校、³長岡工業高等専門学校、⁴石川工業高等専門学校、⁵和歌山工業高等専門学校
- ・発表題目：Cu-Ag-Sn 薄膜の硫化水素による熱処理の影響
- ・講演論文集ページ番号：36 / 74

- ・講演番号：P-09
- ・著者名：畠田幸之介¹、荒木秀明²、中村重之³、瀬戸悟⁴、山口利幸⁵、赤木洋二¹
- ・著者所属：¹都城工業高等専門学校、²長岡工業高等専門学校、³長津山工業高等専門学校、⁴石川工業高等専門学校、⁵和歌山工業高等専門学校
- ・発表題目：Cu₂SnS₃ 薄膜における Cu-Sn プリカーサ作製時の基板温度の影響
- ・講演論文集ページ番号：40 / 74

- ・講演番号：P-10
- ・著者名：有馬万琴¹、秋田駿斗¹、田之上幸輝¹、荒木秀明²、中村重之³、瀬戸悟⁴、山口利幸⁵、赤木洋二¹
- ・著者所属：¹都城工業高等専門学校、²長岡工業高等専門学校、³長津山工業高等専門学校、⁴石川工業高等専門学校、⁵和歌山工業高等専門学校
- ・発表題目：SnS/Ag/glass プリカーサの硫化の影響
- ・講演論文集ページ番号：43 / 74

- ・講演番号：P-11
- ・著者名：大前洸斗¹、江口陽人¹、田中久仁彦²
- ・著者所属：¹釧路工業高等専門学校、¹長岡技術科学大学
- ・発表題目：ゾルゲル法による硫化すず薄膜の作製

・講演論文集ページ番号：47 / 74

・講演番号：P-12

・著者名：城浦美優¹、加藤雅也¹、山根美佐雄²、大津直史²、大前洸斗¹

・著者所属：¹釧路工業高等専門学校、¹北見工業大学

・発表題目：真空蒸着法による ZnO/SnS PN 接合の作製

・講演論文集ページ番号：51 / 74

・講演番号：P-13

・著者名：中村重之¹、船引啓志¹、志賀信哉²

・著者所属：¹津山工業高等専門学校、²新居浜工業高等専門学校

・発表題目：Cu₂SnS₃ 熱発電素子の電気伝導率向上

・講演論文集ページ番号：55 / 74

・講演番号：P-14

・著者名：松本祐典、粟飯原直也、田中久仁彦

・著者所属：長岡技術科学大学

・発表題目：ヨウ素輸送法による Cu₂Sn_{1-x}Ge_xS₃ バルク結晶の作製と評価

・講演論文集ページ番号：56 / 74

・講演番号：P-15

・著者名：朱島伸¹、沈用球²、脇田和樹¹

・著者所属：¹千葉工業大学、²大阪府立大学

・発表題目：チップ増強ラマン散乱による CZTS 薄膜のナノ構造評価

・講演論文集ページ番号：60 / 74

・講演番号：P-16

・著者名：久保敏治¹、立古佳代¹、米田稔¹、瀬戸悟²、本田亮³、谷山智康⁴

・著者所属：¹岡山理科大学、²石川工業高等専門学校、³鳴門教育大学、⁴東京工業大学

・発表題目：分子線交互供給法による CdSe/ZnSe 量子ドットの作製と光学的評価(Ⅱ)

・講演論文集ページ番号：61 / 74

・講演番号：P-17

・著者名：檜木悠亮¹、王澤樺¹、中井洋志¹、秩父重英²、杉山睦¹

・著者所属：¹東京理科大学、²東北大学

・発表題目：NiO 薄膜への Li 添加が NiO/ZnO 系可視光透過型太陽電池に与える影響

・講演論文集ページ番号：62 / 74

・講演番号：P-18

- ・ 著者名：中川諒、秋山博紀、八谷健吾、實井祐介、大谷直毅
- ・ 著者所属：同志社大学
- ・ 発表題目：ゾルゲル法を用いる有機／無機ハイブリッド薄膜の作製と白色有機 EL への応用
- ・ 講演論文集ページ番号：66 / 74

- ・ 講演番号：P-19
- ・ 著者名：原田大雅¹、田尾翔子¹、今村俊貴¹、森谷克彦²、田中久仁彦¹
- ・ 著者所属：¹長岡技術科学大学、²鶴岡工業高等専門学校
- ・ 発表題目：溶液塗布法による銅ハライド透明薄膜の作製と評価
- ・ 講演論文集ページ番号：67 / 74

- ・ 講演番号：P-20
- ・ 著者名：服部誠、鈴木優弥、後藤昭弘、土肥稔
- ・ 著者所属：静岡理科大学
- ・ 発表題目：パルス放電を利用した $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ 蛍光体薄膜の作製
- ・ 講演論文集ページ番号：71 / 74

次世代太陽電池の高効率化の可能性

山口 真史

豊田工業大学 スマートエネルギー技術研究センター

太陽電池を用いた太陽光発電は、将来のクリーンな主要エネルギー源となることが期待されている。この実現のためには、太陽電池の高効率化、低コスト化、高信頼度化が要求される。太陽電池の高効率化は、低コスト化にも有効である。結晶 Si 太陽電池で、カネカにより 26.33% が実現しているが、さらなる高効率化が期待できる。本論文では、各種太陽電池の高効率化の可能性を議論する。

図 1 は、種々の太陽電池材料のバンドギャップに対する電圧損失 ($E_g/q - V_{oc}$) および非放射電圧損失 ($V_{oc, nrad}$) を外部放射再結合効率 (external radiative efficiency (ERE)) の関数として示す。結晶 Si 太陽電池においてさえ、まだ、非放射再結合損失が多くあり、少数キャリア寿命改善や各種再結合損失の低減により、さらなる高効率化が可能であると言える。図 2 に、種々の太陽電池の変換効率の ERE 依存性に関する計算結果を示す。結晶 Si 太陽電池で 28.5%、GaAs セルで 29.7%、III-V3 接合セルで 41.0%、CIGS および CdTe セルで、26.5% の高効率化が期待できる。Si タンデム、CZTS(Se)、MQW、QD、ペロブスカイトなど将来型太陽電池の高効率化の可能性についても言及する。

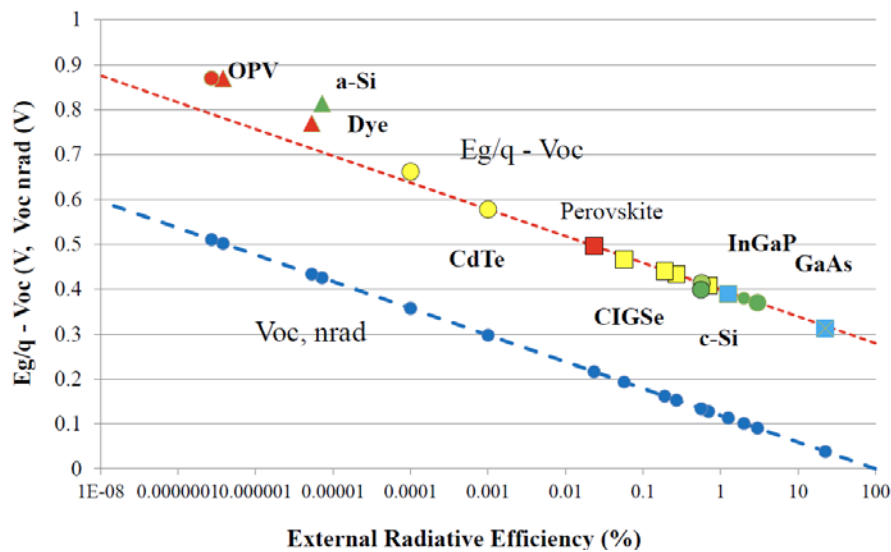


図 1 種々の太陽電池材料のバンドギャップに対する電圧損失 ($E_g/q - V_{oc}$) および非放射電圧損失 ($V_{oc, nrad}$) の外部放射再結合効率 (external radiative efficiency (ERE)) 依存性

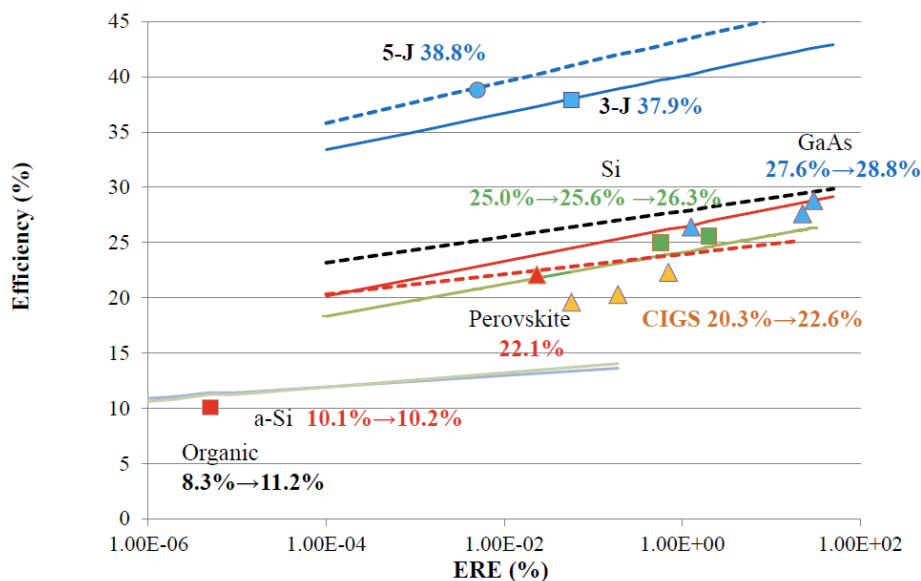


図 2 種々の太陽電池の変換効率の ERE 依存性

CIGS 太陽電池の表面・界面に残された課題

Surface and interface issues remaining in CIGS solar cells

石塚 尚吾

産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター

Shogo Ishizuka

Research Center for Photovoltaics, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Abstract Surfaces and interfaces can often be complicated issues in solar cell devices. Here, three interfaces present in typical Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) solar cells, namely Mo/CIGS, CIGS/CIGS, and CIGS/buffer layer (near p-n junction) are focused upon. Remaining issues to improve CIGS solar cell performance are reviewed and discussed.

1. はじめに

近年、Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) 太陽電池は小面積セルで 22%以上の光電変換効率が達成されるようになり[1,2]、結晶 Si や CdTe などと並び有望な実用太陽電池材料の一つとして位置づけられる。太陽電池の高効率化は材料種類によらず恒久的な課題であり、CIGS 太陽電池においても更なる効率向上が求められている。ここでは、高効率化に必要な技術課題を表面・界面に注目して議論し、その制御技術の開発に向けた課題を整理する。

2. CIGS 太陽電池における界面

Figure 1 に典型的な CIGS 太陽電池の構造を示す。そのデバイス構成には多種多様な界面の存在が知られるが、ここでは特に重要とされる 3 つの界面、すなわち①裏面電極層 Mo と CIGS の界面、②CIGS 膜中の粒界面、および③CIGS とバッファ層の p-n 接合付近の界面を取り上げる。CIGS 製膜後のフッ化カリウム照射 (PDT-KF) による効率向上は CIGS 太陽電池史における最近の大きな進展であるが[3]、K による表面改質効果やキャリア密度増加などのメカニズムは、以前から効率向上に有益な効果が認められていた Na と同様、詳細は明確でない。いずれにせよ、CIGS 太陽電池の表面や界面について議論する際にはアルカリ金属効果を考慮する必要がある、そのために解析や制御は難解なものとなる。しかし、界面制御が太陽電池の高効率化にとって最も重要な課題の一つであることは今更強調するまでもない。アルカリ効果制御をも含めた界面制御技術の進展は今後さらなる太陽電池性能の向上に貢献することが期待される。



Fig. 1 Interfaces in a CIGS solar cell.

参考文献

- [1] P. Jackson, et al., Phys. Status Solidi RRL **10**, 583 (2016).
- [2] M. A. Green, et al., Solar cell efficiency table (version 49) Prog. Photovolt. DOI: 10.1002/pip.2855.
- [3] A. Chirilă, et al., Nat. Mater. **12**, 1107 (2013).

耐放射線性小型撮像素子用 CdTe 系光電変換膜の開発

Development of CdTe-based photoelectric conversion layers
for radiation tolerant FEA image sensor

岡本 保¹, 猪狩 朋也¹, 後藤 康仁², 辻 博司², 長尾 昌善³, 増澤 智昭⁴,
根尾 陽一郎⁴, 三村 秀典⁴, 秋吉 優史⁵, 佐藤 信浩², 高木 郁二²

1. 木更津高専, 2. 京都大, 3. 産総研, 4. 静岡大, 5. 大阪府立大
T. Okamoto¹, T. Igari¹, Y. Gotoh², H. Tsuji², M. Nagao³, T. Masuzawa⁴,
Y. Neo⁴, H. Mimura⁴, N. Sato², Y. Akiyoshi⁵, I. Takagi²

1. National Inst. Tech., Kisarazu Coll., 2. Kyoto Univ., 3. AIST,
4. Shizuoka Univ., 5. Osaka Pref. Univ.

Abstract We proposed a compact image sensor that uses a combination of a matrix-driven Spindt-type field emitter array (FEA) and a CdTe-based photoconducting film. First of all, we investigated the effect of gamma irradiation of CdTe/CdS photodiode for radiation tolerant FEA image sensor. Taking into account the decrease in transmittance of the glass substrate, the CdS/CdTe photodiodes have sufficient tolerance to high gamma-ray exposure more than 1.7 MGy. Next, we investigated *I*-*V* characteristics under gamma-ray irradiation. The increase in current due to the gamma-ray absorption was observed. The increase rate in current at the voltage of -5 V was approximately 220 nA/cm² per unit dose rate (1 kGy/h).

1. はじめに

福島第一原子力発電所事故以来、原子炉内部の状態を的確に把握するため、高い放射線耐性を有した小型撮像素子の開発が急務となっている。そこで我々は、Fig. 1 に示すような耐放射線性小型撮像素子として CdTe 光電変換膜を用いたフィールドエミッタアレイ(FEA)撮像素子を提案している¹⁻²⁾。基本的には従来の撮像管で光信号を読み出すのに使用していた電子銃を FEA で置き換えたものである。そのため、撮像管と同様の高い放射線耐性が期待できるとともに、大幅な小型・軽量化が可能となる。また、CdTe は太陽電池の光吸収層として優れた特性を有し、可視域の波長範囲で十分な感度を持つとともに、放射線検出器に用いられていることから高い放射線耐性が期待でき、耐放射線性撮像素子用光電変換膜として優れた特性を有すると期待される。本研究では、これまでに行った CdTe 光電変換膜のガンマ線耐性の評価、ガンマ線照射下での電流電圧特性の評価を行ったので報告する。

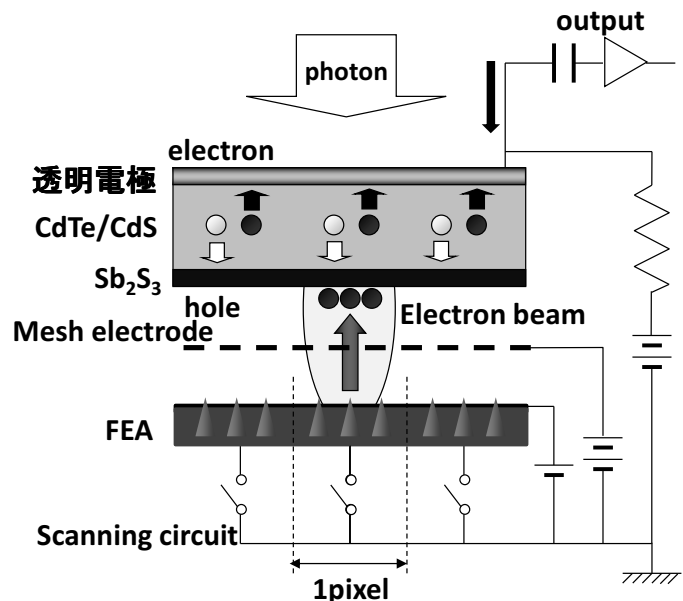


Fig. 1 Proposed compact image sensor with FEA and CdTe

2. 実験方法

試料となる CdS/CdTe フォトダイオードは、スーパーストレート型の構造を有している。 I - V 測定を行うために、カーボン電極を形成し、CdTe 太陽電池と同様の glass /ITO /n-CdS /p-CdTe /Cu-doped carbon/Ag という構造を形成した。CdS 層は有機金属気相成長法 (MOCVD 法)、CdTe 層は近接昇華法 (CSS 法) を用いて成膜した。ガンマ線耐性の評価では、作製した試料にガンマ線を照射し、その電流電圧特性および分光感度特性を測定した。ガンマ線の照射は京都大学原子炉実験所 ^{60}Co ガンマ線照射装置で行った。線量率は $0.76\sim 1.76\text{ Gy/h}$ で、総線量は約 1.7 MGy である。

ガンマ線照射下での電流電圧特性の評価にも京都大学原子炉実験所 ^{60}Co ガンマ線照射装置を用いて実施した。線源からの距離を $20\sim 40\text{ cm}$ と変化させることでガンマ線線量率を $0\sim 1.58\text{ kGy/h}$ の範囲で変化させた。測定した試料の CdTe 層の厚さは約 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ である。測定に用いた試料の AM1.5, 100 mW/cm^2 のソーラーシミュレータ光照射下での特性は短絡電流密度 26.7 mA/cm^2 、開放電圧 0.802 V 、曲線因子 0.615 、変換効率 13.2% である。 I - V 測定にはソースメータ (2612B, ケースレー) を用いて行った。

3. 結果および考察

ガンマ線照射前後の電流電圧特性 (ソーラーシミュレータ光 (AM 1.5, 100 mW/cm^2) 照射時) を Fig. 2 に示す³⁾。この図より短絡光電流が低下していることがわかる。ガンマ線照射によりガラス基板が着色し、これにより CdTe 光吸収層へ到達する光が減少したことが原因であると考えられる。Fig. 3 にガンマ線照射前後の分光感度特性を示す³⁾。300 nm から 800 nm の波長範囲でガラス基板の着色による感度の低下がみられている。しかし、75 kGy 以上に照射量を増加させても感度は低下していない。

Fig. 4 に短絡光電流 J_{SC} 、開放電圧 V_{OC} 、曲線因子 FF およびエネルギー変換効率とガンマ線照射量の関係を示す³⁾。測定は4つのセルについて行った。短絡電流密度については、ガラス基板の着色により 75 kGy の照射で低下が見られたもののそれ以降は大きな変化はなかった。開放電圧についてはガンマ線照射によりわずかに低下しているが、極端な劣化は見られていない。曲線因子については、他のパラメータが減少傾向にあるのに対して改善が見られている。これは、ガンマ線照射により CdTe 内の欠陥が増加して、キャリア密度が増大したことが原因であると考えられる。Fig. 2 の

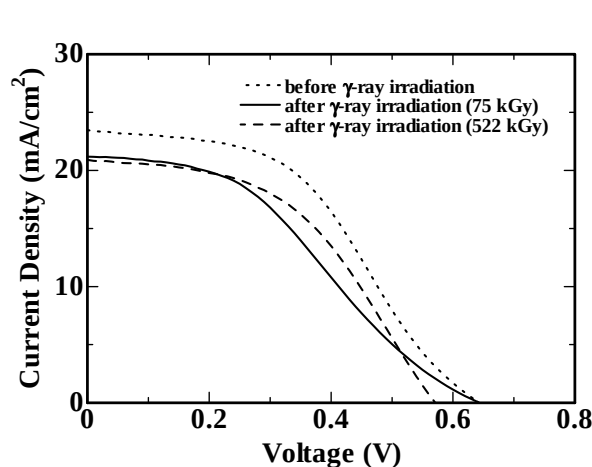


Fig. 2 Typical I - V characteristics in the CdS/CdTe photodiode

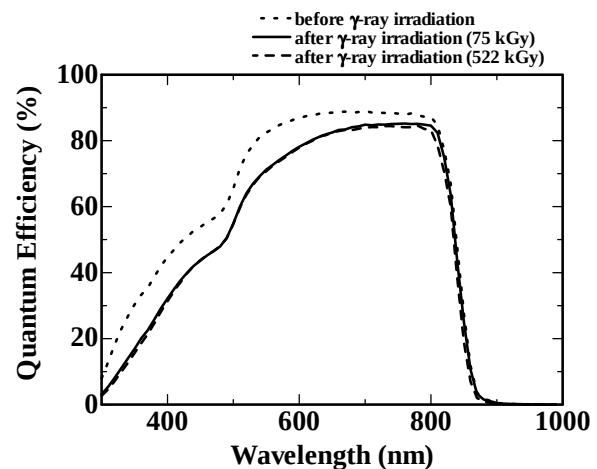


Fig. 3 Typical spectral response in the CdS/CdTe photodiode

I-V 特性では、ガンマ線照射前および 75 kGy の照射では電圧が 0.5～0.6 V のときの特性は線形でなく S 字状になっている。これはロールオーバーと呼ばれ、主として裏面電極でショットキー障壁が形成され、良好なオーミックコンタクトが取れていない場合に現れる現象である。しかし照射するガンマ線照射量を増やすにしたがってロールオーバーが解消され、特性が線形的になっていることがわかる。このような結果となった理由は、ガンマ線照射によって形成された欠陥がアクセプタ準位としてはたらきキャリア密度が上昇し、裏面電極で形成されていた空乏層幅が薄くなり良好なオーミックコンタクトが取れるようになったことによると思われる。CIGS 太陽電池において、250 keV 程度の電子線照射によってキャリア密度の上昇とロールオーバーの解消が報告されている⁴⁾。また、CdTe 系材料についても放射線ディテクタ用の CdTe 膜および CdZnTe 膜に数十 kGy のガンマ線を照射すると、深い準位にエネルギートラップが形成されてリーク電流が増加することも報告されている⁵⁾。この曲線因子の改善が変換効率の改善に大きく寄与している。以上の結果より、75 kGy までのガラス着色による感度の低下を除くと、1.7 MGy を超えるガンマ線照射による CdTe/CdS 構造の電気的特性はほとんど見られないことが確認できた。

Fig. 5, Fig. 6 に *I-V* 特性のガンマ線線量率依存性およびゼロバイアスおよび逆バイアス電圧印加時の電流密度のガンマ線線量率依存性を示す。Fig. 5 によると、ガンマ線吸収により生成したキャリアによる電流が観測されている。また Fig. 6 によると、逆バイアス電圧印加時のガンマ線線量率の増加に対する電流密度の増加率はゼロバイアス時に比べて大きくなっていることがわかる。これは、電流の増加には空乏層および拡散長の範囲で生成されたキャリアが寄与するのであるが、ゼロバイアス時に比べて逆バイアス印加時には空乏層幅が広がるためであると考えられる。-5 V 印加時の電流の増加率は 1 kGy/h 当たり約 220 nA/cm² と見積もられた。CdTe 層の厚さは 3 μm 程度まで小さくしても可視光の感度は低下しないと考えられるため、ガンマ線吸収による電流の増加はさらに低減できると考えられる。

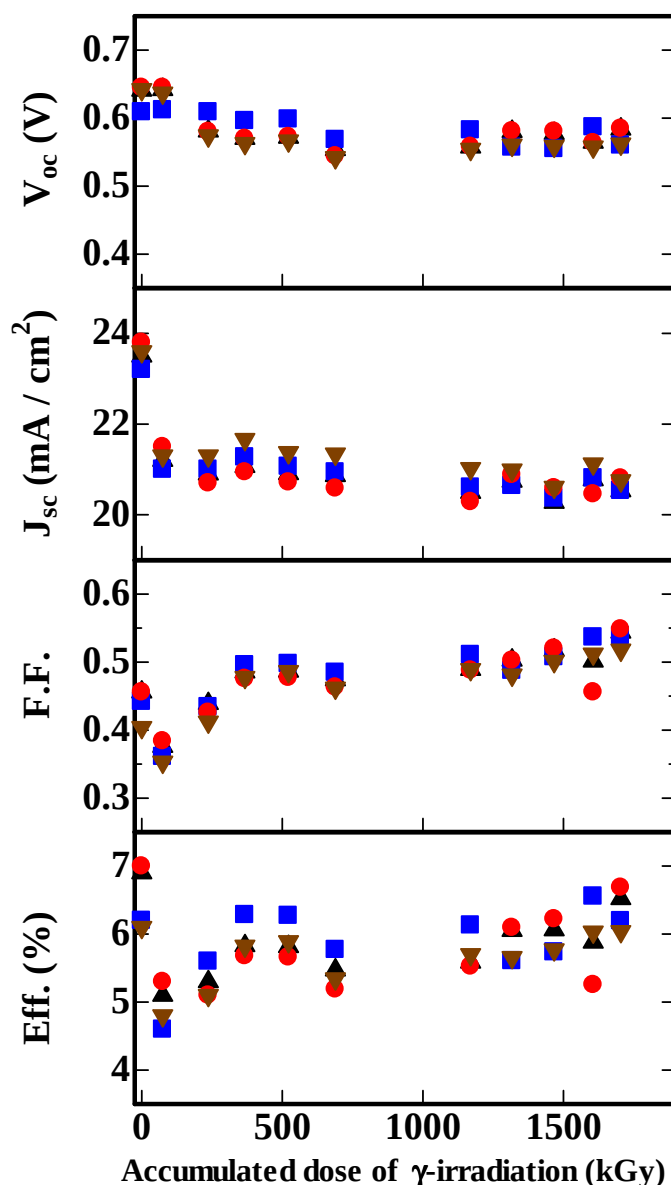


Fig. 4 Cell parameters of the CdS/CdTe photodiodes as a function of the dose of gamma-irradiation

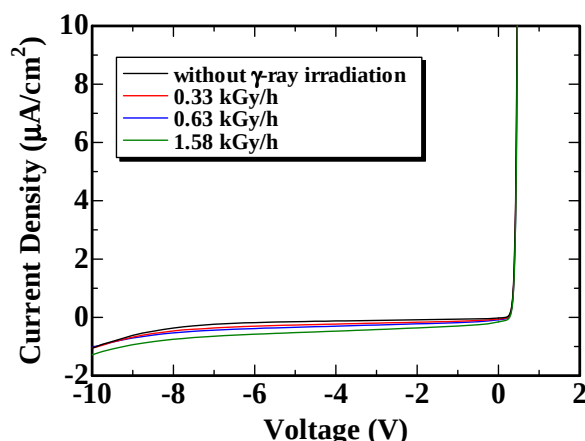


Fig. 5 I - V characteristics in the CdS/CdTe photodiode under gamma-irradiation

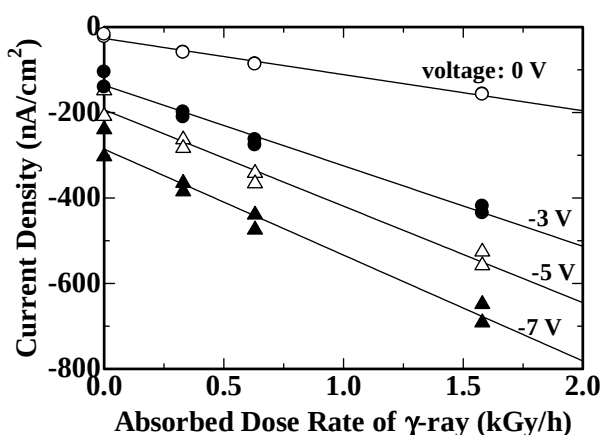


Fig. 6 Current density as a function of the absorbed dose rate of gamma-irradiation

4. 結論

本研究では、耐放射線性小型撮像素子として CdTe 光電変換膜を用いたフィールドエミッタアレイ (FEA) 撮像素子を提案し、CdTe 光電変換膜のガンマ線耐性の評価、ガンマ線照射下での電流電圧特性の評価を行った。

ガンマ線耐性の評価については、累積で約 1.7 MGy のガンマ線を照射したところ、ガラス基板の着色による光電流の低下は見られたが、それ以外は大きな劣化は見られなかった。このことより、CdTe 光電変換膜はガンマ線に対して十分な放射線耐性を有していることが明らかになった。

さらに、ガンマ線照射下における CdTe/CdS 光電変換膜の I - V 特性の評価を行った。逆バイアス印加時のガンマ線線量率の増加に対する電流密度の増加率はゼロバイアス時に比べて大きくなった。これは、逆バイアスにより空乏層幅が広がるためであると考えられる。CdTe 膜厚が約 6.5 μm の場合に -5 V 印加時の電流の増加率は 1 kGy/h 当たり約 220 nA/cm² と見積もられた。CdTe 層の厚さをさらに薄くすることにより、ガンマ線吸収による電流の増加はさらに低減できると考えられる。

謝辞

本研究の一部は文部科学省「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」により行った。

参考文献

- 1) Y. Gotoh, M. Nagao, T. Masuzawa, Y. Neo, H. Mimura, T. Okamoto, M. Akiyoshi, and I. Takagi, 28th International Vacuum Nanoelectronics Conf. (2015)
- 2) Y. Gotoh, H. Tsuji, M. Nagao, S. Yoshizawa, M. Akiyoshi, and I. Takagi, 27th International Vacuum Nanoelectronics Conf., 71-72 (2014)
- 3) T. Okamoto, T. Igari, Y. Gotoh, N. Sato, M. Akiyoshi, and I. Takagi, *physica status solidi (c)*, **13**, 635 (2016)
- 4) S. Kawakita, M. Imaizumi, S. Ishizuka, S. Niki, S. Okuda, and H. Kusawake, *Thin Solid Films*, **535**, 353 (2013)
- 5) A. Cavallini, B. Fraboni, P. Chirco, M. P. Morigi, M. Za-narini, N. Auricchio, E. Caroli, W. Dusi, P. Fougeres, M. Hage-Ali, and P. Siffert, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, **448**, 558 (2000)

格子不整合系逆成長高効率薄膜3接合太陽電池の耐放射線性の検討

Radiation Response of High-Efficiency Thin-Film IMM Triple-Junction Solar Cells

宇宙機構¹, シャープ², 量研機構³ ○今泉 充¹, 高本達也², 大島 武³

JAXA¹, SHARP², QST³ ○Mitsuru Imaizumi¹ Tatsuya Takamoto² and Takeshi Ohshima³

1. 背景

シャープとJAXAは、次世代の宇宙用太陽電池として InGaP/GaAs/InGaAs 構造を有する格子不整合型逆方向成長3接合(IMM3J)太陽電池を開発した。この太陽電池は、現在の InGaP/GaAs/Ge 型格子整合系宇宙用3接合太陽電池(変換効率 30%弱)よりも高効率(同約 32%)を実現している。このセルは構造上必然的に基板を取り除くために薄膜型となり、宇宙用として好ましい軽量化とフレキシブル化を可能にした。このセルの放射線劣化特性を理解しかつ更なる耐放射線性向上を図るにあたり、各構成サブセルすなわち InGaP, GaAs, InGaAs セルの放射線劣化特性の把握が必要となる。InGaP および GaAs については現3接合セルと同一であるため既知であるが、InGaAs についてはこれまで十分明らかにされていない。そこで我々は、これら3種類のセルの放射線耐性の比較検討を行った。

2. 実験

InGaP(In 混晶比 50%), GaAs, InGaAs(In 混晶比 20%および 30%)の4種類のセルについて、IMM3J セル中のサブセルよりも光吸収層厚の厚い単一接合セルを作製した。これは放射線による少数キャリア拡散長減少の影響をより明確に把握するためである。それぞれのセルに陽子線ないし電子線を量研機構高崎量子応用研究所にて照射した。照射試験前後に光電流-電圧特性および外部量子効率(EQE)を測定し、その変化より劣化率を求めた。得られた劣化特性に対し、非イオン化エネルギー損失(NIEL)を用いて陽子線と電子線の変位損傷線量(DDD)を求め、電子と陽子による劣化の比較を行った。さらに、EQE および暗電流-電圧特性より、短絡電流密度と開放電圧の劣化モード比較を試みた。

3. 結果

図1に、4種類の単一接合セルの電子線(上)および陽子線(下)照射による出力パラメータ(I_{sc} , V_{oc} , P_{max})の劣化傾向を示す。 I_{sc} ではInGaAsセルの劣化が大きく、特に電子線にて顕著である。 V_{oc} ではGaAsセルの劣化が最も大きい。これはGaAsセルの品質の高さの反映と考えられる。 P_{max} ではInGaPセルが最も高い保存率を示し、InGaAsが比較的に低いことが判る。EQEの比較から、InGaAsセルの I_{sc} の耐性が低いのは拡散長の劣化が大きいことであることが、PL発光の比較から、InGaAsセルの V_{oc} の耐性が比較的に良好なのはバルク中の再結合中心の増加が小さいためであることが推察された。

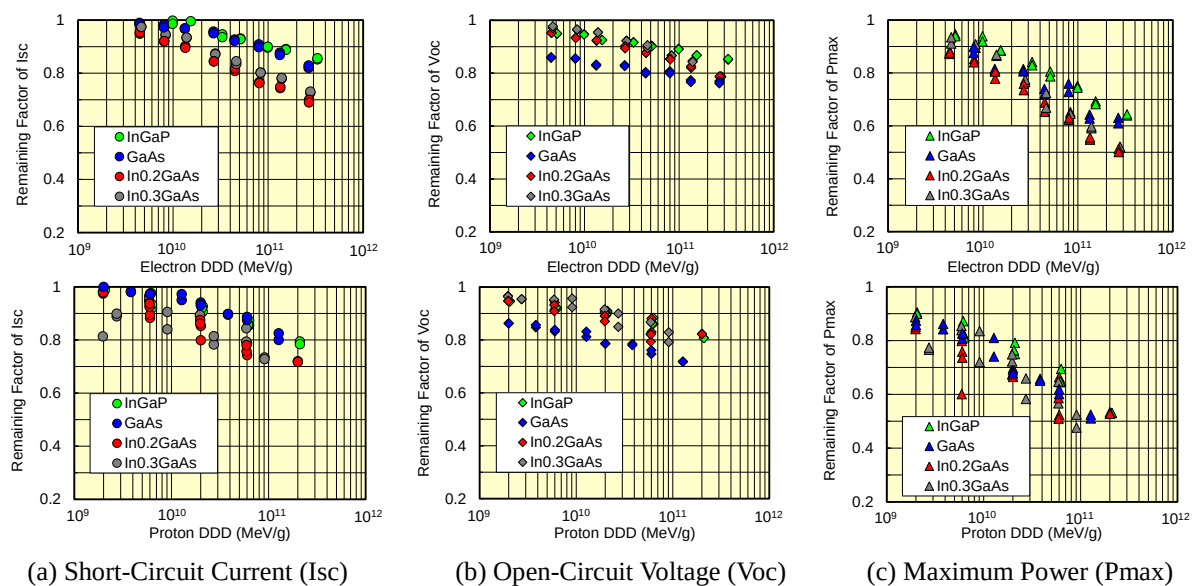


Fig. 1. Degradation trends of (a) I_{sc} , (b) V_{oc} and (c) P_{max} of 1J cells with subcell materials in IMM3J cells irradiated with electrons (upper) and protons (lower).

第一原理計算による TlInSe_2 , TlInS_2 の光学特性の解析

First-principles study of optical properties in incommensurate TlInSe_2 and TlInS_2

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
千葉大学理学部¹, 千葉工業大学工学部,² 大阪府立大学工学部,
³ 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
Chiba University¹, Chiba Institute of Technology²,
Osaka Prefecture University³, Azerbaijan National Academy of Sciences⁴

* e-mail: masatoi4854@gmail.com

Abstract The ternary thallium compound of TlInSe_2 shows the giant thermoelectric power in a low-temperature incommensurate phase below 410K, thus expected as a promising material for thermoelectric devices. TlInSe_2 exhibit a low dimensional nanostructure is Tl atoms arranged in one dimension, the optical anisotropy is measured. Similarly, TlInS_2 of Tl compounds exhibit a nanostructure that Tl is located in a two-dimensional, show the incommensurate phase at low temperatures. These material system, application to nano-devices and optical device materials also expected. In this work, we study electronic structures and optical properties of TlInSe_2 and TlInS_2 using the first-principles calculation and clarify the origins of their giant thermoelectric powers.

1.背景・目的

Tl系化合物半導体である TlInSe_2 と TlInS_2 は、Tl原子の配置に起因する低次元の結晶構造を示すことが知られている。さらに、近年の研究にでは TlInSe_2 が $10^6 \mu\text{V/K}$ の巨大ゼーベック係数(ZT)を示すことが報告され、高効率熱電変換材料として注目されている。

このZTの増大の要因は、結晶構造が410K以上ではTl原子1次元に配置するNormal相(N相)から、410 K 以下ではTl 原子が1次元方向に周期性を持つIncommensurate相(IC相) への構造相転移によって電子構造が変化するためと考えられており、さらに光学評価の結果では光学異方性等の特性が確認されている[1-5]。

過去の数値計算による電子状態解析の結果[6]では、IC相の伝導帯にて状態密度が上昇することを確認でき、ZT上昇のメカニズムを把握することが出来た。しかし、N相とIC相の光学特性がどのようなプロセスを経て電子構造を説明し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た数値計算によって、電子構造と光学特性の解析を行い、N相、IC相の光学吸収過程の比較検討を行った。

2.方法

数値計算は密度汎関数法に基づいた第1原理計算を使用した[5]。計算で使った TlInSe_2 の結晶は、Fig.1 で示されるように、面心立方格子の結晶構造の c 軸方向に InSe_2 と Tl 原子が 1 次元的に平行に配置している(I4/mcm)の構造を示す。N 相では、

16 原子 (Tl=4, In=4, Se=8) をユニットセルの $1a$ として C 軸方向に 4 倍に拡張した 64 原子の構造を用いた。さらに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。

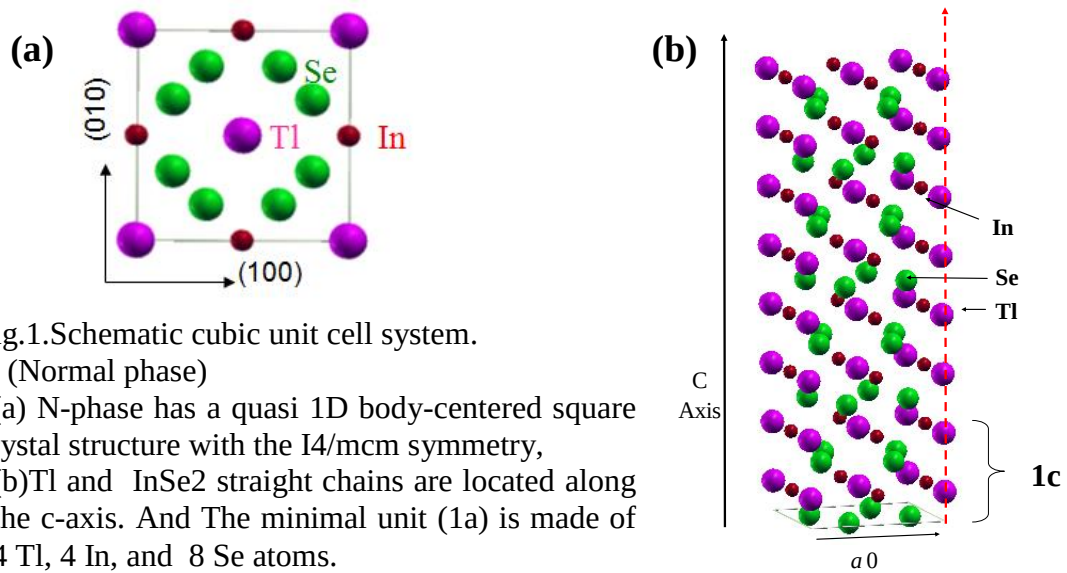


Fig.1. Schematic cubic unit cell system.
(Normal phase)

(a) N-phase has a quasi 1D body-centered square crystal structure with the $I4/mcm$ symmetry,
(b) Tl and InSe₂ straight chains are located along the c-axis. And The minimal unit ($1a$) is made of 4 Tl, 4 In, and 8 Se atoms.

3. 結果

3-1. TlInSe₂:IC 相の光学吸収スペクトル: ϵ_2

Fig.2 (a) に TlInSe₂ の IC 相での光学吸収スペクトルである誘電関数 ϵ_2 の結果を示す。IC 相の条件は $2c$ 周期である。吸収の立ち上がり (図中矢印: In-s) において C 軸に垂直 ($E \perp C$) な吸収スペクトルが平行 ($E // C$) よりも高く、実験結果 [3] と同じ傾向を示す。

この理由として、バンド構造から価電子帯の上端から伝導帯の下端の吸収は、価電子帯の状態数が少ないため、吸収は非常に小さく、バンド端は、 0.8eV 付近でわずかに確認できる ((a) 破線矢印)。状態数の多い吸収工程は、バンド図 (c) の横軸、T から H の各電子状態からの励起 ((c) 矢印) によるものであり、エネルギー的に 1.5eV 付近である。この状態の励起される価電子帯上端のバンドの電荷密度 (d) より、電子は Se 原子の p_{xy} 軌道を構成し、C 軸に対し垂直な方向を示す。これから光吸収プロセスは価電子帯の最上端の S 原子の p_{xy} 軌道から伝導帯の In 原子の s 軌道へ遷移がメインであり、そのため C 軸に垂直方向の吸収では急激な上昇が起きる。これが光学異方性の起源である。

次に、C 軸に垂直方向の吸収 ($E \perp C$) にて周期性を 2 周期と 4 周期で比較した結果を (b) に示す。吸収の形状 (ピークの形) は同等であるが、ピークの位置が高エネルギー側にシフトすることが分かる。実験結果では温度によってピーク位置のシフトが確認されるため、今後周期を増やした解析を進める予定である。

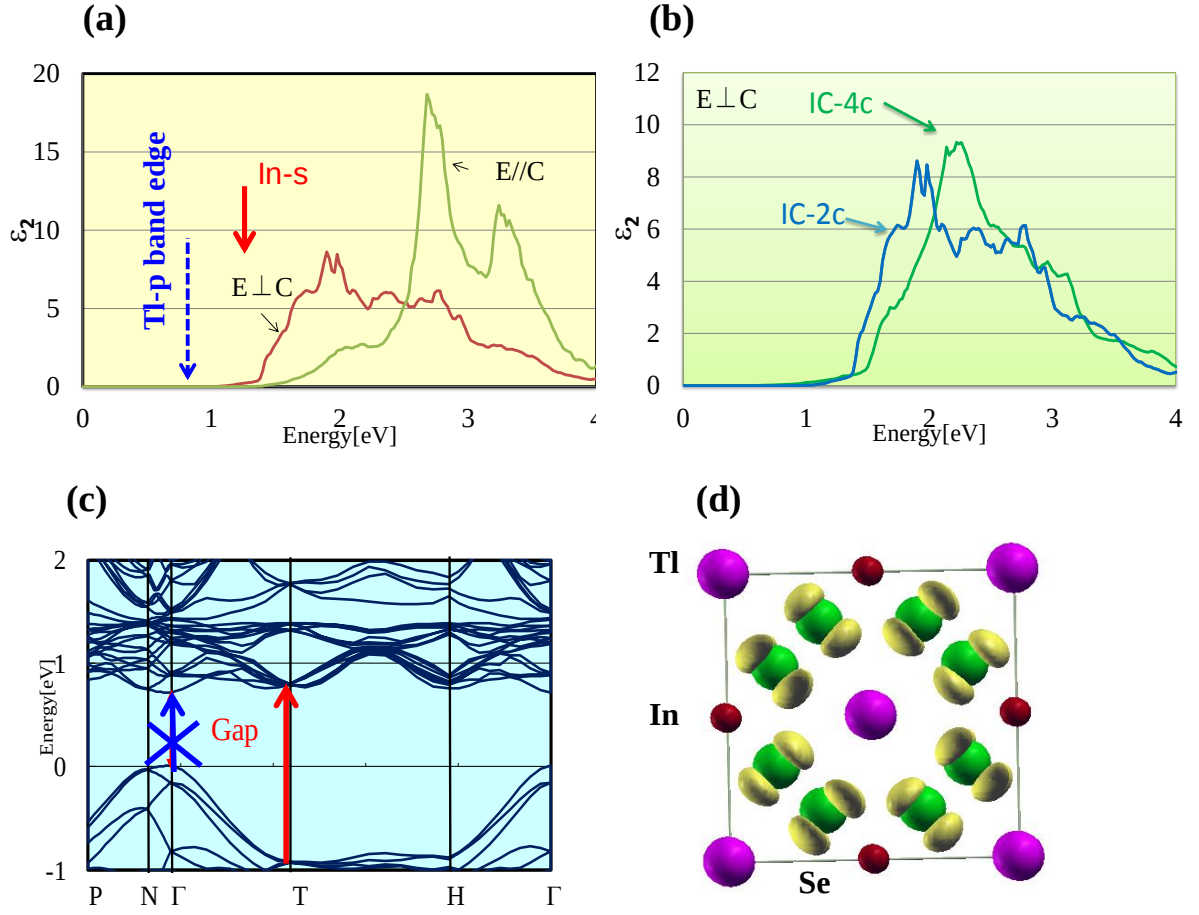


Fig.2 Results of TlInSe₂

- (a) Dielectric function (ϵ_2) in Incommensurate-phase (2a-period)
- (b) Dielectric function (ϵ_2) of $E \perp C$ in IC-phase (2c-period, 4c-period,)
- (c) Calculated Band structure in IC-phase (2c-period)
- (d) Charge density in top of valence band at T-point

3-2. TlInS₂の光学吸収スペクトル ϵ_2

TlInS₂ は Tl 原子が2次元に配置して、C 軸に垂直な層状構造を示す。IC 相においては平面の Tl 原子が周期的に配置する。TlInS₂ の N 相の光学吸収スペクトル ϵ_2 の結果を Fig.3 (a,) に示す。吸収端 (1.8eV 付近) から C 軸に平行 ($E//C$) な吸収スペクトルが垂直 ($E \perp C$) よりも高く、実験結果[4]と同じ傾向を示す。同様な解析として、励起される価電子帯上端のバンドの電荷密度を (c) に示す結晶構造から C 軸方向でペアを形成する S 原子が C 軸と平行な p_z 軌道を示しネットワークを形成する。この軌道の光学吸収によって光学異方性が引き起こされること分かる。すなわち結晶構造とバンド構造の違いが、TlInSe₂ の異方性と異なる理由である。

次に Fig.3 (b) に C 軸に平行 ($E//C$) 方向で N 相、IC 相の比較を行った。IC 相では、吸収端にてピークが確認でき、実験結果[4]と同じ傾向を示す。この理由として、Fig.3 (d) に IC 相の価電子帯上端の電荷密度を示す。IC 相では Tl 原子が周期的な配置となるため、Tl 原子から離れた S 原子のペアの P_z 軌道に電荷が集中し、局在に近い状態を形成する (Fig.3. (d))。Tl の原子位置の変化が電子状態を反映してバンド端のピークの発生要因となったと推測される。

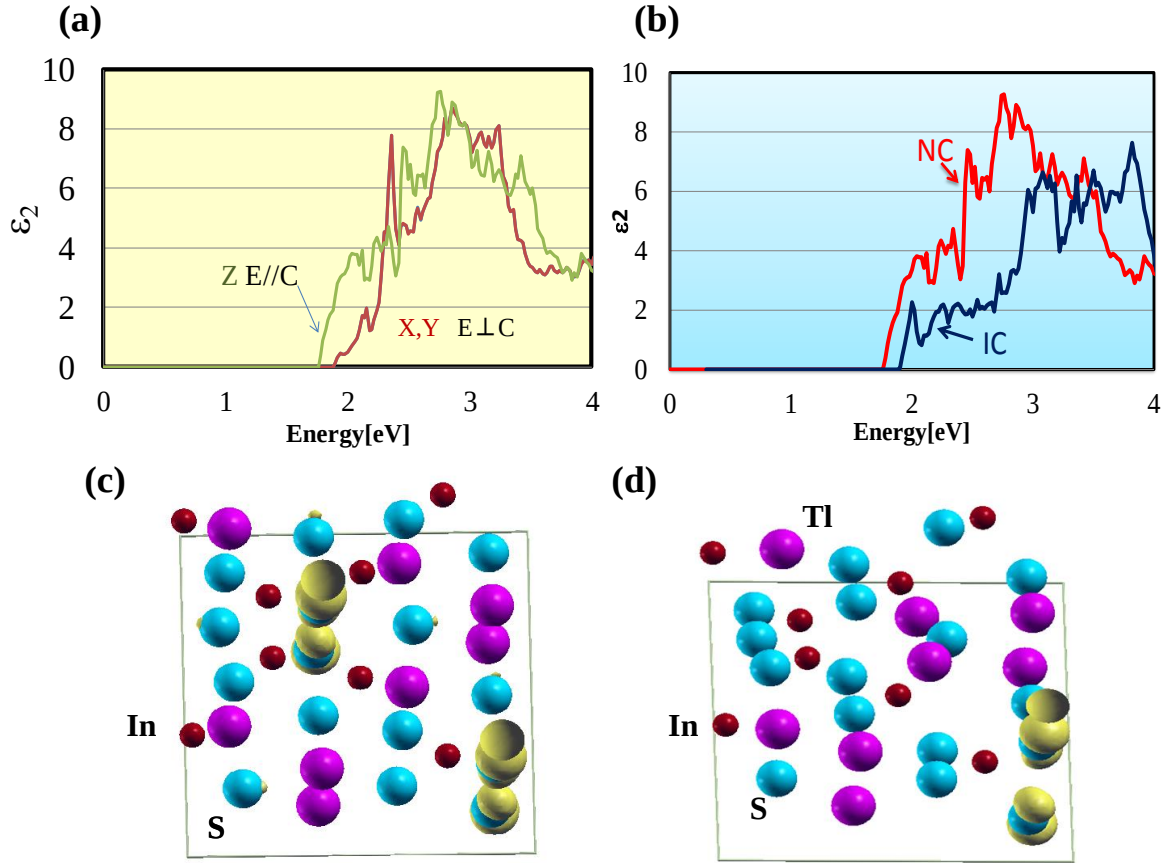


Fig.3 Results of TlInS₂

(a) Dielectric function (ϵ_2) in Normal-phase ($E//C$ and $E\perp C$)

(b) Dielectric function (ϵ_2) in IC-phase (2c-period) and N-Phase, at $E\perp C$

(c) Charge density in top of valence band in N-Phase at Γ -point

(d) Charge density in top of valence band in IC-Phase at Γ -point

4.まとめ

第一原理計算を用いてTlInSe₂/TlInS₂のN相、IC相の光学特性の解析を行った。

TlInSe₂のIC相の光沢吸収スペクトルでは、バンド構造を反映して、吸収の上昇は価電子帯の p_{xy} 軌道からIn原子の s 軌道への遷移($E\perp C$)では状態数の増加から上昇を確認できる。これが光学異方性の起源である。

TlInS₂はバンド構造を反映して吸収スペクトルは、価電子帯上端のS原子の p_z 軌道からIn原子の s 軌道への遷移が上昇することが確認できる。さらに、IC相ではTl原子の変位からS原子のペアに電荷が局在することによって、吸収端にピークを確認できる。

これらは実験結果と同じ傾向であり、IC相でのTl原子の移動による吸収の変化を説明する。今後は他のTl系化合物についても解析を進める予定である。

References

- [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] Y.G.Shim.et.al: Thin Solid Films **519** (2011)
- [4] N. Mamedov et al, Phys.Status.Solidi **B 252**,No.6 1248 (2015)
- [5] Y. Tomita et al, Org. Electro. **13**, 1487 (2012).
- [6] 石川・他, 多元系・太陽電池研究会平成27年度成果報告集.

Photoluminescence Study of Polycrystalline CuGaSe₂ Thin-Films Grown by Three-stage Evaporation Method

Muhammad Monirul Islam¹, Hajime Shibata², Koji Matsubara², Shigeru Niki², Katsuhiro Akimoto¹, and Takeaki Sakurai¹

¹Division of Applied Physics, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan.

²Research Center for Photovoltaics, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan.

1. Abstract

CuGaSe₂ thin films with different Cu/Ga ratio were studied using photoluminescence (PL) method. Measurement at 1.4 K shows asymmetrically broadened PL spectra for all the samples where PL-peaks shift to lower energy with a decrease of the Cu/Ga ratio. Excitation power and temperature dependent PL spectra were explained using donor to acceptor pair transition under the influence of potential fluctuation.

2. Introduction

Chalcopyrite CuGaSe₂ with band-gap, $E_g \sim 1.68$ eV is considered as a leading material to get high-efficiency solar cell, since band-gap is close to that of the ideal band-gap for the single junction solar cell. Moreover, larger band-gap makes the CuGaSe₂ suitable for the top-cell in the tandem device together with CuInSe₂ ($E_g \sim 1.00$ eV) as the bottom-cell absorber. Nevertheless, so far, CuGaSe₂ thin-film solar-cells with a CdS buffer have achieved efficiency around $\sim 11\%$. To get optimized material quality, an extensive study of CuGaSe₂ is indispensable. In this study, we have used photoluminescence (PL) method to study the effect of Cu-content on the optical and structural properties of the CuGaSe₂ material.

3. Experimental

Polycrystalline CuGaSe₂ thin-films with the typical thickness of 2 μm were grown over Mo-coated soda lime glass (SLG) substrates through a three-stage co-evaporation process [3]. Several CuGaSe₂ samples with various bulk Cu/Ga ratio were grown by changing the third stage growth time. Photoluminescence (PL) spectra of the CuGaSe₂/Mo/SLG structure were measured using Ar⁺-laser with an excitation wavelength of 514.5 nm using liquid nitrogen cooled InGaAs detector.

4. Results and discussions

Shown in Fig. 1 are the PL spectra of CuGaSe₂ films grown with various Cu/Ga ratio. In general, all the spectra show an asymmetrically broadened feature with an exponential slope on the low-energy side, while steeper Gaussian incline on the high-energy. PL-peak shifts to lower energy with decreasing Cu/Ga ratio in the films. Peak-width (FWHM) also broadens with decreasing Cu-content. The shape and tendency of the spectra are in agreement with the feature of donor-acceptor pair (DAP) transition under the influence of potential fluctuation. With an increase in the laser-excitation an increase in the PL-intensity together with a strong blue shift in the PL-peak position were observed for the sample with Cu/Ga ~ 1.03 (Fig. 2). Moreover, band-width of the emission line became narrow with increasing power. The strong blue shift of PL-peak suggests transition occurs under the influence of fluctuating potential. Increased excitation-power flattens the fluctuating potential due to increased carriers resulting in a large blue-shift of the PL- peak, and reduction of peak-width. For the temperature-dependent PL measurement, a clear red -shift in the PL peak-position along with a decrease of the PL-intensity were observed. All the above experimental strongly suggest that PL-transition even in the near stoichiometric CuGaSe₂ film is due to DAP transition under the influence of potential fluctuation. Magnitude of the potential fluctuation was calculated from PL and discussed in relation to Cu-content in the CuGaSe₂ film (Fig. 3).

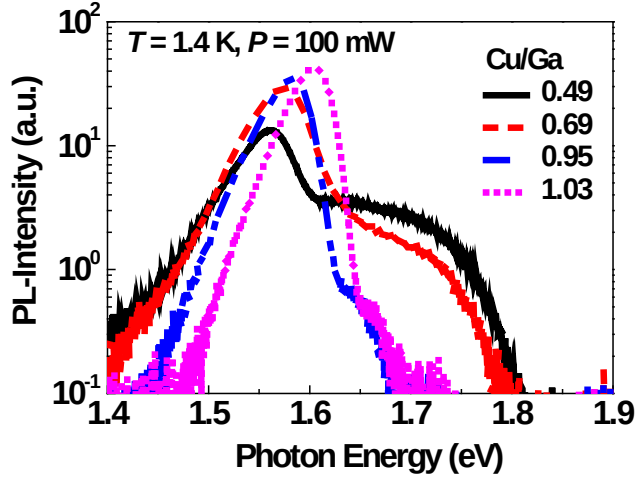


Fig. 1. PL spectra of several CuGaSe₂/Mo/SLG structures with various Cu/Ga ratio in the CuGaSe₂ films.

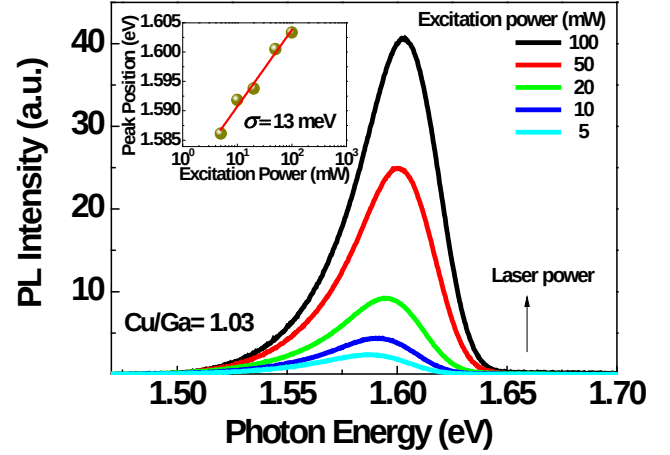


Fig. 2. Excitation power dependent PL spectra for the CuGaSe₂ sample with Cu/Ga~ 1.03. Inset of the figure shows PL-peak shift as a function of the excitation power.

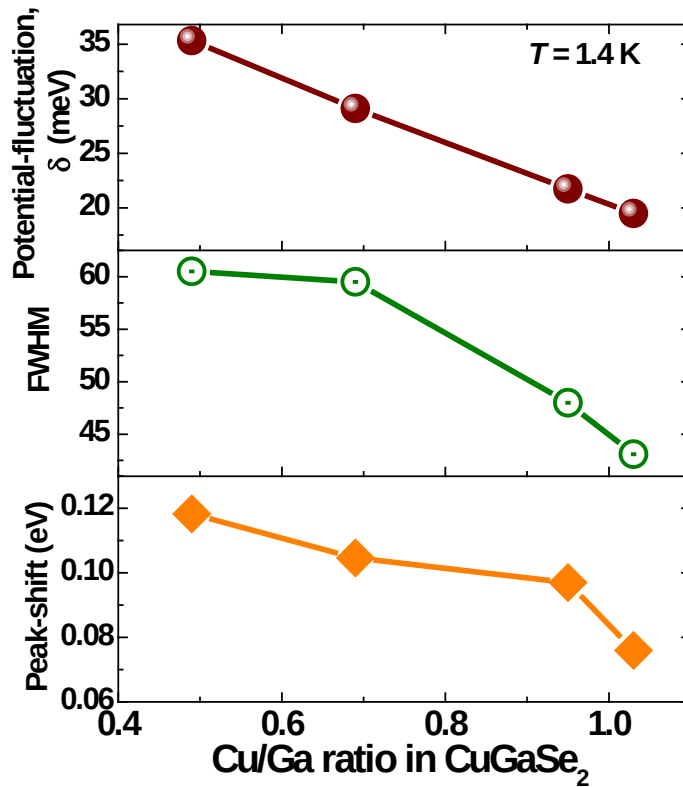


Fig. 3. CuGaSe₂ material-parameters, calculated from PL spectra of the CuGaSe₂ samples, as function of Cu/Ga ratio.

アルカリフリーガラス基板上に作製した CTS 薄膜太陽電池の Na 添加効果

The sodium effects on the CTS thin-film solar cells prepared on alkali-free glass substrate

荒木 秀明¹, 笹川 祥平¹, 西田 元記², 竹内 麻希子², 片桐 裕則²
Hideaki Araki¹, Shohei Sasagawa¹, Genki Nishida², Akiko Takeuchi², Hironori Katagiri²

1. 長岡高専 物質工学科, 2. 長岡高専 電気電子システム工学科

1. Institute of Technology, Nagaoka College, Department of Materials Engineering

2. Institute of Technology, Nagaoka College, Department of Electrical and Electronic
Systems Engineering

Abstract Cu_2SnS_3 (CTS) is considered to be a suitable candidate for future use as the absorber layer in thin-film solar cells. In this study, CTS films were formed by co-evaporation of Cu, Sn and S on alkali-free glass substrate (Corning EAGLE XG). After deposition, NaF was deposited on the CTS thin films. After NaF deposition, the NaF-deposited CTS films were annealed in a carbon container with sulfur. After annealing, the sample was dipped in deionized water to remove residual NaF. As the results, the grain size of the films with NaF deposition was larger than that of the films without NaF deposition, and the power conversion efficiency of the CTS thin film solar cells were improved by annealing with sodium deposition.

1. はじめに

Cu_2SnS_3 (CTS)は無毒かつ地殻中に豊富に存在する元素から構成される p 型半導体である。0.94 eV のバンドギャップ¹⁾, 10^4 cm^{-1} 以上の高い光吸収係数が報告されており²⁾, 太陽電池の光吸収層として有望な物性を有している。現在, SLG 基板上に作製した Sn/Cu 積層前駆体に NaF を蒸着し Sn, S と共にアニールすることにより作製した CTS を用いた太陽電池で変換効率 4.63%が報告されている³⁾。また, 我々も適量の Na 添加によって同時蒸着法を用いて SLG 上に作製した CTS 太陽電池特性が改善することを報告してきた^{4,5)}。SLG 基板上に作製した試料では, 基板からの Na の影響もあることから, 本研究では無アルカリガラス(EAGLE XG, Corning)上に同時蒸着法によって成膜した CTS に対して NaF を蒸着し, 固体硫黄と共に N_2 雰囲気中で加熱処理を行うことで, Na 添加による効果について検討を行った。

2. 実験方法

Mo をコートした無アルカリガラス基板(EAGLE XG, Corning)上に, 基板温度 300°C にて Cu, Sn, S(クラッキング温度 800°C)を同時蒸着し, CTS 前駆体薄膜を作製した。得られた前駆体薄膜上に NaF を 10 mg 蒸着し, 赤外線加熱炉にて固体硫黄 100 mg と共に 570°C , 5 分間の熱処理し, 放冷後, 純水中に 30 分間浸漬することで残留 NaF の除去を行った。得られた CTS 薄膜上に化学浴堆積法により CdS, RF スパッタ法により ZnO:Al, 真空熱蒸着法により楕形 Al 電極を順に製膜し⁶⁾, EAGLE XG/Mo/CTS/CdS/ZnO:Al/Al 構造の太陽電池デバイスを作製した。

3. 結果および考察

得られた試料の XRD および Raman 分光測定結果を Fig.1, 2 に示す。全てのサンプルにおいて monoclinic 構造の CTS に帰属されるピークが観察された。また, NaF を

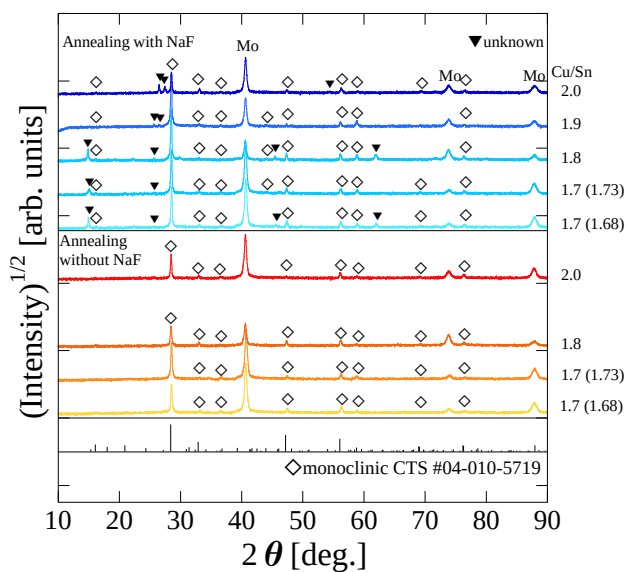


Fig. 1 XRD pattern of CTS films.

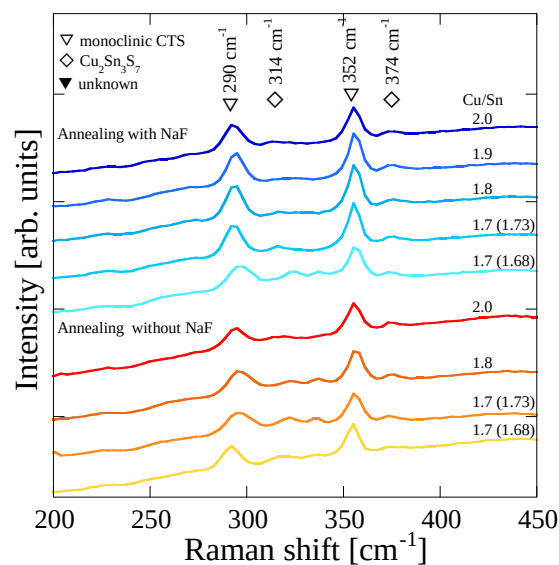


Fig. 2 Raman spectra of CTS films.

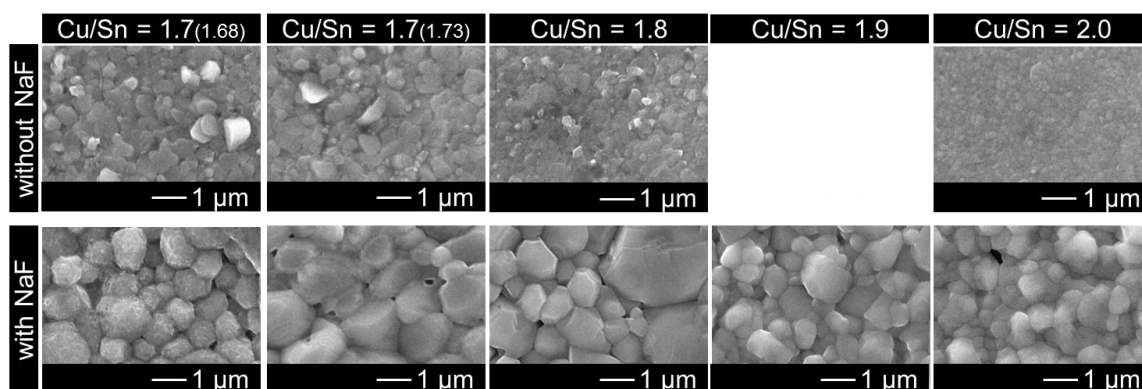


Fig. 3 SEM images of CTS films.

蒸着し熱処理した CTS において CTS に帰属されないピークが観察された。これは、NaF を蒸着した場合のみ観察されたことから Na を含む異相だと考えられる。

Fig. 3 に得られた CTS 薄膜の SEM による観察像を示す。Cu/Sn=1.9 の NaF 蒸着無しの試料は熱処理後、剥離したため、観察できなかった。その他の組成の試料において、NaF の蒸着の有無に関わらず、熱処理後の試料において、Sn 組成比の増大に伴い粒径の増大が見られた。この傾向は SLG 基板上で作製した CTS の傾向と一致している⁶⁾。また、Cu/Sn 比に関わらず、NaF を蒸着して熱処理を行った膜では NaF を蒸着していないサンプルに比べ粒径が著しく増大していることが観察された。

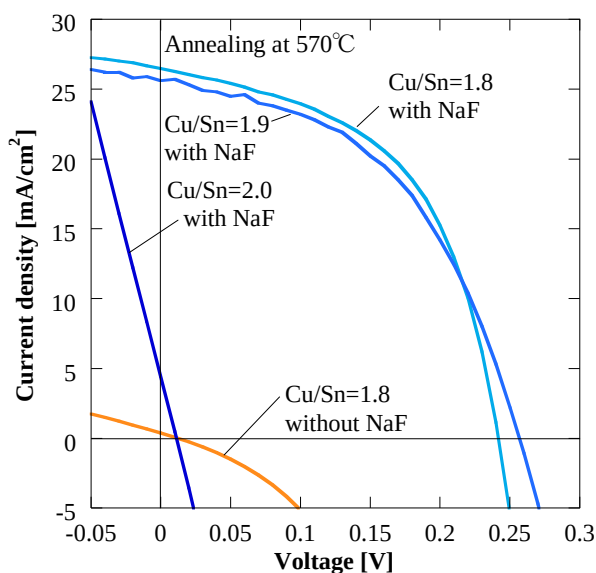


Fig. 4 J-V characteristics of CTS solar cells.

NaF 蒸着ありの Cu/Sn=1.8, 1.9, 2.0 の試料および、NaF 無しの Cu/Sn=1.8 の試料について太陽電池セル化を行い、得られたデバイスを AM1.5, 100 mW/cm² 照射下にて光起電力特性を測定した。その結果を Fig.4 および Table 1 に示す。NaF 蒸着無しの試料では、NaF を蒸着した試料では、Cu/Sn=1.8, 1.9 の CTS を用いたデバイスにおいて変換効率が得られ、特に、Cu/Sn=1.8 において、開放電圧 0.242 V, 短絡電流密度 26.2 mA/cm², 曲線因子 0.52, 変換効率 3.35% が得られた。同じ Cu/Sn=1.8 の CTS 薄膜であっても NaF を蒸着していない試料は、光起電力は得られていないことから、NaF 無しの試料に比べ、粒径が増大したことで特性が改善されたと考えられる。

Table 1. Photovoltaic characteristics of CTS solar cells.

Annealing	Cu/Sn	V_{OC} [V]	J_{SC} [mA/cm ²]	FF [-]	PCE [%]
without NaF	1.8	0.012	0.4	0.27	0.0
with NaF	1.8	0.242	26.5	0.523	3.35
with NaF	1.9	0.257	25.6	0.478	3.15
with NaF	2.0	0.011	4.4	-	-

4. 結論

アルカリフリーガラス EAGLE XG 基板上に作製した同時蒸着 CTS 薄膜に NaF を積層し、硫黄とともにアニール処理することとで CTS 薄膜への Na 添加を行った。アニール温度 570°C での NaF 蒸着の有無と組成依存性について調べ、NaF 蒸着の有無にかかわらず、Sn-rich 組成において、Sn の増加に伴って粒径が増大し、Na 蒸着ありの場合、Sn-rich 組成において、Na 蒸着なしに比べて粒径が著しく増大することを明らかにした。Cu/Sn=2.0 から 1.7 の範囲では、1.8 付近で粒径は最大となり、また、Sn 過剰組成及び、Na の添加によって、結晶粒の成長が促進することが示唆された。NaF 蒸着無しで熱処理した場合、Cu/Sn=1.8 であっても、光起電力は殆ど得られないが、NaF 蒸着ありで熱処理した場合、Cu/Sn=1.8 において良好な光電変換特性を示し、PCE=3.35% を得た。光電変換効率の向上には、Sn 過剰組成、Na 添加の両方が必要であることが示唆される。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP16H04336 の助成を受けたものです。また、分析の一部は、長岡高専地域共同テクノセンターで行おこないました。

参考文献

- 1) N. Aihara *et al.*, Appl. Phys. Lett. **108**, 092107 (2016).
- 2) N. Aihara *et al.*, Phys. Status Solidi C **10**, 1086 (2013).
- 3) M. Nakashima *et al.*, Appl. Phys. Express **8**, 042303 (2015).
- 4) 金井綾香他, 平成 27 年度多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会論文集 pp. 125 (2015).
- 5) H. Araki *et al.*, PVSEC-26, 3.2.1e (2016).
- 6) A. Kanai *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 08KC06 (2015).

グラフェン透明導電膜の CuInS₂ 太陽電池応用 Graphene Transparent Electrode for CuInS₂ Solar Cell application

石川 亮佑 Ryousuke Ishikawa*, 山田 図南 Tonan Yamada, 大矢 智也 Tomoya Oya, 野本 隆宏 Takahiro Nomoto, 坪井 望 Nozomu Tsuboi

新潟大学 Niigata University

1. はじめに

グラフェンは高いキャリア移動度と光透過率などの特性をもち、炭素のみで構成されるため元素戦略の観点からも新規透明導電膜材料として注目されている[1]。実際にグラフェン透明導電膜を有する薄膜シリコン太陽電池において高い開放電圧を示した。我々はこのグラフェン透明導電膜を電極に用いた薄膜化合物太陽電池 (CuInS₂, Cu₂SnS₃, SnS など) の試作に取り組んでいる。本研究では単層と多層グラフェン上に CuInS₂ (CIS) 薄膜を堆積し、太陽電池応用の可能性を調べた。

2. 実験方法

グラフェン膜は熱化学気相堆積装置を用いてメタンを 1000 °C で熱分解して成膜した。単層グラフェンの場合は厚さ 50μm の銅箔を、多層グラフェンの場合は石英上にスパッタ成膜した厚さ 800nm の Ni 薄膜をそれぞれ触媒金属基板として成膜した。成長したグラフェン膜はポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) 膜を用いてソーダライムもしくは石英ガラス基板に転写することによってグラフェン透明導電膜を作製した。

対向ターゲット式反応性スパッタを用いて、グラフェン上に CIS 薄膜を成膜した。基板温度は 450 °C、背圧は 10⁻⁶ Torr 程度、Ar 分圧は 4.2 mTorr、CS₂ ガス分圧は 5mTorr とした。Cu 及び In ターゲット対前での基板停止時間比 (t_{Cu}:t_{In}) は 4:4 で成膜時間は 2 h とした。一般的に CIS 系太陽電池の裏面電極として用いられる Mo 電極上にも同様に CIS 薄膜を成膜して比較した。

得られた CuInS₂/グラフェン (単層 or 多層) /ガラス (ソーダライム or 石英) 積層膜の膜質や物性を調査した。

3. 結果と考察

走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察の結果、約 0.5~1 μm の CIS 薄膜が密着性良く均一に成膜されており、グラフェン上では Mo 上の CIS と比較して大きな柱状の結晶が成長していることが確認できた (図 1)。

次に CIS 薄膜の X 線回折 (XRD) パターンを図 2 に示す。Mo 上と比較して CuInS₂(112) の XRD ピークがグラフェン上の方がより強く、シャープに現れている。表 1 に様々な下地基板上に成長した CIS 薄膜の配向性についてまとめた。(112)ピークの強度、半値幅、他の配向ピークとの強度比からいずれのグラフェン上においても Mo 上と比較して(112)配向性の強い CIS 薄膜が成長した。これはグラフェン格子と CuInS₂(112)面とが疑似格子整合しているためではないかと考えている。

グラフェンの高い光透過性から CuInS₂-グラフェン積層膜は CuInS₂ の吸収端 (約 800 nm) 以上の光に対して 70% 以上の高い透過率を有しており、CuInS₂-グラフェン界面がオーミック接触を形成していることも確認できた。CuInS₂ 太陽電池セルの裏面電極ならびに多接合セルの中間電極としての高いポテンシャルを示せた。

4. 今後の展望

現在、グラフェンを電極に用いた CuInS₂ 太陽電池セルの試作を進めているが、今後はセル作製条件の最適化を行い、グラフェン透明導電膜の有用性を示すとともに、

CuInS₂-グラフェン界面状態のオーミック性の起源を理論と実験の両面から探求したい。

参考文献

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

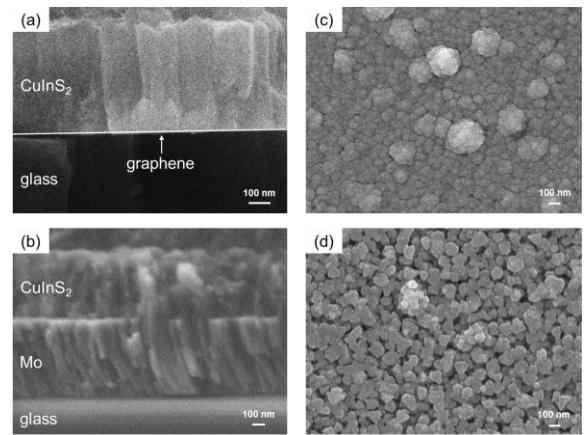


図 1. 単層グラフェン上の CuInS₂ 薄膜の(a)断面 SEM 像と(b)表面 SEM 像, Mo 上の CuInS₂ 薄膜の(c)断面 SEM 像と(d)表面 SEM 像

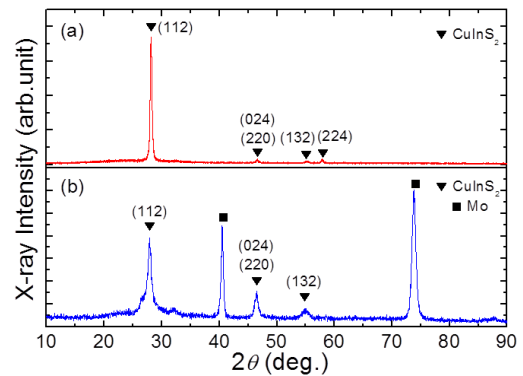


図 2. (a)グラフェン上ならびに(b)Mo 上に作製した CuInS₂ 薄膜の XRD パターン。▼は CuInS₂ の PDF データ (PDF#47-1372)から同定した。

表 1 CuInS₂ 薄膜の XRD 測定結果まとめ

	(112)Peak Intensity (cps)	FWHM	(112) Ratio
1L-Graphene/SLG	7413	0.278	0.965
Mo/SLG	817	0.411	0.763
1L-Graphene/Quartz	610	0.588	0.771
ML-Graphene/Quartz	673	0.270	0.741
Mo/Quartz	258	0.523	0.523

三段階法による単結晶基板上 Cu(In, Ga)Se₂ エピタキシャル成長

Epitaxial growth of Cu(In,Ga)Se₂ thin layers on single crystals by a three-stage process

産総研太陽光発電研究センター ○西永 慈郎, 菅谷 武芳, 柴田 肇

AIST Research Center for Photovoltaics, °Jiro Nishinaga, Takeyoshi Sugaya, Hajime Shibata

E-mail: jiro.nishinaga@aist.go.jp

はじめに： CIGS 太陽電池は光吸収係数および変換効率が共に高く、低コスト・高効率太陽電池として期待されている。一般的な CIGS 太陽電池は青板ガラス基板上に作製され、多結晶 CIGS 膜を吸収層として利用している。そのため、結晶粒界・欠陥等による再結合中心によって、変換効率向上が抑制されている。今回、高効率 CIGS 太陽電池作製を目指し、単結晶基板上に三段階法にて単結晶 CIGS 層を成膜し、結晶学・光学的物性を評価した。

実験結果と考察： 三段階法により Si、Ge、GaAs 基板上に CIGS 膜を堆積し、結晶学・光学的特性を評価した。図 1 に様々な半導体の格子定数とバンドギャップエネルギー(E_g)の関係図を示す。CuIn_{0.6}Ga_{0.4}Se₂ の格子定数は 5.71Å であり、Si と 5%、Ge、GaAs と 1%の格子不整合である。図 2 に Si(001)基板上 CIGS 膜の SEM 像を示す。Si (001)基板上では第一段階 (InGaSe) にて、RHEED がリングパターンとなり、成膜終了までリングパターンであった。成長後の X 線回折(XRD)によって、CIGS が(112)配向していることが確認された。一方、Ge (001)、GaAs (001)基板上では、第一段階にて、四回対称の配向が起り、第 3 段階後は {112} のファセットを示す RHEED 像を確認した。図 3 に GaAs (001)基板上 CIGS 膜の SEM 像を示す。表面に構造物が形成されているが、大きなテラス部を確認できる。図 4 に GaAs (001)基板上 CIGS 膜の XRD 2θ / ω scan の結果を示す。CIGS が c 軸配向しており、単結晶であることを確認した。次に CdS 層を成膜後、時間分解 PL によって少数キャリア寿命を評価したところ、多結晶 CIGS 膜よりも長寿命であることを確認した。以上より、単結晶 CIGS 層は高効率太陽電池として期待できる。

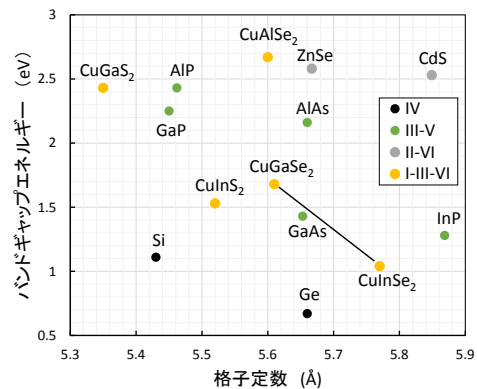


図 1. 半導体の格子定数と E_g の関係図

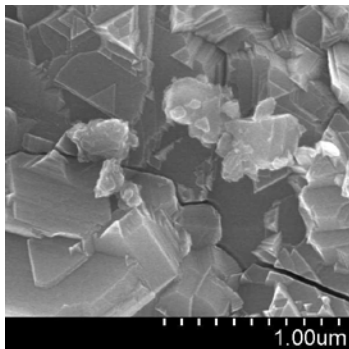


図 2. SEM 像(CIGS on Si)

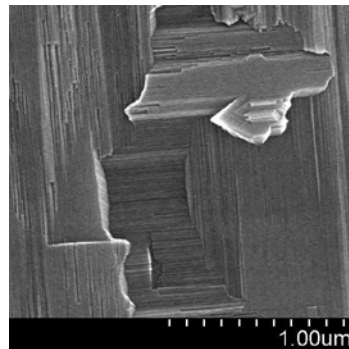


図 3. SEM 像(CIGS on GaAs)

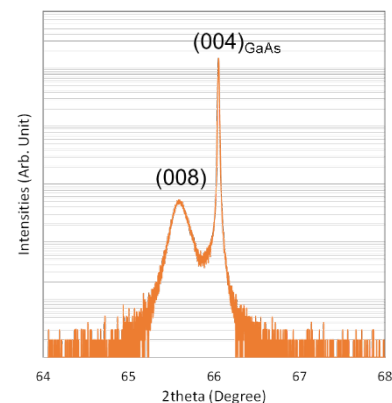


図 4. X 線回折(CIGS on GaAs)

Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ 太陽電池の欠陥相の膜厚プロファイルと低減効果

The depth profile and reducing effect of the defect phase in Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cells

安藤佑太¹、Xia Hao¹、萩谷秀樹¹、Muhammad Monirul Islam¹、上川由紀子²、石塚尚吾²、
山田昭政²、柴田肇²、秋本克洋¹、櫻井岳暁¹

¹筑波大学、茨城県つくば市天王台 1-1-1、s1620320@u.tsukuba.ac.jp

²(独)産業技術総合研究所、茨城県つくば市梅園 1-1-1

1. 概要

CIGS 太陽電池の変換効率を向上させるために CIGS 薄膜中の欠陥の一つである Cu_{2-δ}Se 相に注目し、欠陥相の膜厚プロファイルを行った。その結果、CIGS 薄膜中に Cu_{2-δ}Se 相が析出される原因として三段階法による CIGS 薄膜製膜過程における元素の拡散不足が原因と考えられた。次に、析出された Cu_{2-δ}Se 相を抑制するために熱処理を施しその効果を調べた。

2. 実験および結果

CIGS 試料(CIGS/Mo/SLG)に対してブロムメタノール処理を行うことで CIGS 膜のみがエッチングされ、CIGS 膜内部の評価が可能となる。エッチングを行った CIGS 膜に対して、ラマン散乱分光法を行うことで膜厚方向のプロファイルを行った。図 1 の(a)、(b)に Ga/III 比が 0.2 と 0.6 の試料のラマンスペクトルを示す。CIGS 由来のピークは 170cm⁻¹ 付近、Cu_{2-δ}Se 相由来のピークは 260cm⁻¹ であるとされる。(a)の試料では Cu_{2-δ}Se 相のピークは検出されなかった。一方、(b)の高 Ga/III 比の試料では Cu_{2-δ}Se 相が検出され、膜表面に多く析出された。CIGS 膜の表面付近で多く Cu_{2-δ}Se 相が検出されたため、この原因は三段階法による製膜過程において形成された Cu_{2-δ}Se 相が未反応で残ったためだと考えられる。また、高 Ga/III 比の試料で Cu_{2-δ}Se 相が析出されたことから、元素の拡散不足が Cu_{2-δ}Se 相の未反応に影響を与えたと考えられる。そこで、ランプアニールによる熱処理を施すことで元素の拡散を促し Cu_{2-δ}Se 相の低減を試みた。アニール条件は温度 600℃、時間 10sec である。CIGS 膜表面における Cu_{2-δ}Se 相の変化をラマン測定より調べ、CIGS のラマンピークに対する Cu_{2-δ}Se 相のピークの相対強度を求めた。その結果を図 2 に示す。アニール処理を施すことで CIGS 膜の Cu_{2-δ}Se 相は低減がみられ、高 Ga/III 比になるほど低減量は大きくなる傾向が見られる。次に、太陽電池特性を図 2 に示す。アニール処理を施した試料で変換効率の向上が見られ、高 Ga/III 比になるにつれて開放電圧の変化量は増加した。この傾向は Cu_{2-δ}Se 相の低減の傾向と良く似ており、アニール処理によって Cu_{2-δ}Se 相が減少したことで開放電圧が向上したことを示唆する。最後に、フォトキャパシタンス法を用いた深い欠陥準位測定の膜厚方向プロファイルに着手したことを報告する。

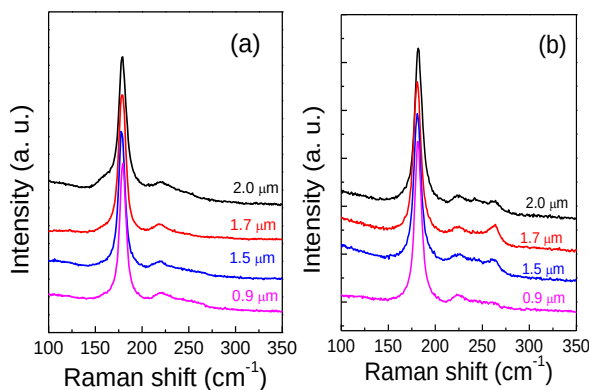


図 1 CIGS 膜のラマンスペクトルの膜厚依存性
((a)Ga/III=0.2、(b)Ga/III=0.6)

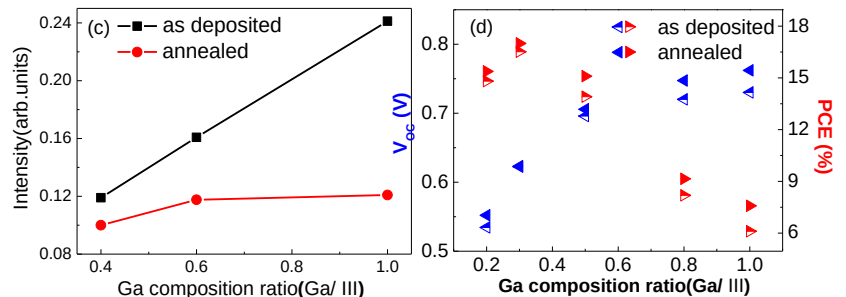


図 2 各 Ga/III 比のアニールによる Cu_{2-δ}Se 相と
太陽電池特性の変化

次亜塩素酸による CZTS 薄膜の表面処理 Surface Treatment of CZTS Thin Films by Hypochlorous Acid

山崎 大地¹, 宮崎 尚¹, 青野 祐美¹, 岸村 浩明¹, 神保 和夫², 片桐 裕則²

1. 防衛大学校 電気情報学群 機能材料工学科

2. 長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科

Daichi Yamasaki¹, Hisashi Miyazaki¹, Masami Aono¹, Hiroaki Kishimura¹,
Kazuo Jinbo and Hironori Katagiri²

1. Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy

2. Department of Electrical and Electronic Systems Engineering, Nagaoka National College
of Technology

Abstract CZTS is expected to a thin film solar cell of low cost and environmental load by these characteristic. Surface treatment of CZTS thin films using Hypochlorous Acid (HClO) were carried out. After the reaction, there was no change in composition of CZTS. A change in the surface morphology was seen. Different from the results of surface treatment using pure water, bromine water and NH_4OH , oxygen is not removed from the CZTS surface using NaClO .

1. はじめに

鉱物資源に恵まれない日本にとって、希少元素を含まず汎用材料だけで構成でき、かつ持続的な生産可能性を考慮した太陽電池の研究開発は極めて重要である。CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) は I₂-II-III-IV₄ の 4 元化合物半導体で、カルコパイライト CIGS (CuInGaSe_2) の Se を S で置換し、希少元素の III 族 (In, Ga) を II 族 Zn と IV 族 Sn で半分ずつ置換した材料である。CZTS の材料の構成元素は埋蔵量が豊富で、無毒かつ無害な元素を使用している。また、 10^4 cm^{-1} 台と比較的高い吸収係数を有し、禁制帯幅が約 1.4 eV であるため、太陽電池用光吸収層として適している。しかし、いまだ理論限界よりもかなり低い変換効率しか得られていない。変換効率が低く抑えられている原因の一つとして、CZTS 薄膜とバッファ層との界面の問題がある。これまで我々の研究室では、臭素水、過酸化水素水、アンモニア水等を用いて表面処理を行ってきた。溶液による処理の利点として、一度に大量の基板が処理できること、装置や薬品の価格が安価であることなどが挙げられる。

溶液処理をウェットエッチングの一種だと考えると、①表面への溶質の拡散、②拡散した溶質との反応（表面原子の酸化）、③酸化物の溶液への拡散の三つのプロセスがある。このうち、化学反応が伴う②が重要な鍵を握る。本研究では、強い酸化剤として容易に入手可能な溶液である次亜塩素酸イオンを含む次亜塩素酸ナトリウム

(NaClO) 溶液を CZTS 薄膜の表面処理に用いた。また、 NaClO 溶液は強い塩基性を示すので、両性元素である Zn、および Sn と選択的に反応することが期待される。しかし、 NaClO 溶液による表面処理の前例はなく、CZTS とどのように反応するかは分かっていない。そこで、本研究では CZTS 薄膜を濃度、浸漬時間、溶液温度の依存性の異なる NaClO 溶液で表面処理を施した。

2. 実験方法

CZTS 薄膜は、CZTS 単一ターゲットから Mo/SLG 基板の上にスパッタリング法を用いて製膜したのち、硫化処理を施して作製した。使用した NaClO 溶液は MATSUBA CHEMICAL 社製で濃度は 10 wt. % である。NaClO 水溶液の濃度を 0.1 wt. %、1 wt. %、10 wt. % に超純水で希釈し、浸漬時間を 10 秒、30 秒、100 秒、溶液温度を室温、40℃、60℃、80℃に変化させて、浸漬処理を施した。処理前と処理後の試料は、Raman 散乱分光法、走査型電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) にて評価した。処理後の試料表面に NaCl の偏在が確認されたため、超純水によりリンスした。超純水処理後の試料は、SEM および EDX にて評価した。

3. 結果および考察

図 1 に NaClO 溶液濃度 10 wt. % に室温で、10 秒、30 秒、100 秒で処理した試料の Raman スペクトルを示す。処理前後の Raman スペクトルの結果から、各ピークの半値幅、強度および位置に変化は見られなかった。また、確認されたピークは全て CZTS に由来するものであった。このことから、結晶構造に大きな変化は無かったと考えられる。

図 2 に典型的な NaClO 溶液で処理した試料の EDX 測定の結果を示す。どの試料においても膜の部分の Cu/metal 比等の CZTS の主要な組成比に変化は見られなかった。

図 3 に SEM 像を示す。NaClO 溶液処理後は図 3(b)のように、表面には無数の粒状の物質および針状の物質が観察された。そのため、これらを除くために超純水による後処理を行った。EDX での組成分析の結果、どの試料においても、膜の部分の Cu/metal 比等の CZTS の主要な組成比に変化は見られなかった。表面は図 3(c)(d)(e)に見られるように、浸漬時間が長くなるほど、表面の穴が多くなり、その後、表面の凹凸が減少し、平滑化が進行した。また、表面は図 3(c)のように、針状の物質は表面から見られなくなったが、粒状の物質は表面に残ったままだった。これらを分析したところ、Zn、Na および O が過剰であった。また、針状の物質は表面から見られなくなったが、粒状の物質の一部は表面に残ったままだった。これらを分析した結果、Zn、Na、O の組成比が過剰であった。そのため、この物質は、 $\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{HClO}$

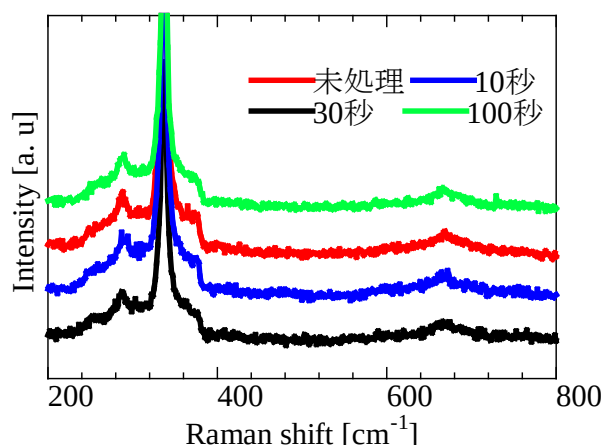


Fig. 1 Typical raman spectra before and after NaClO treatment with various dipping time.

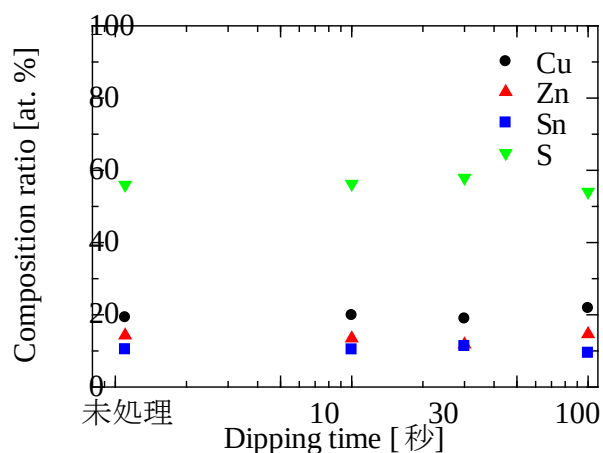
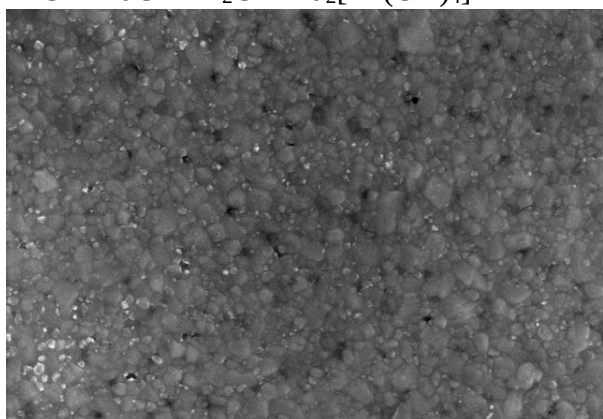
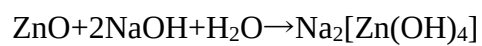
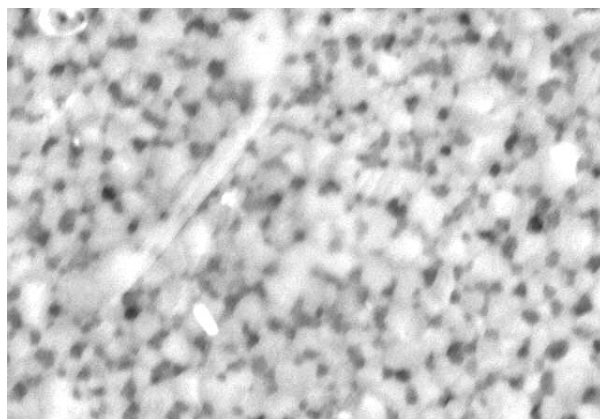


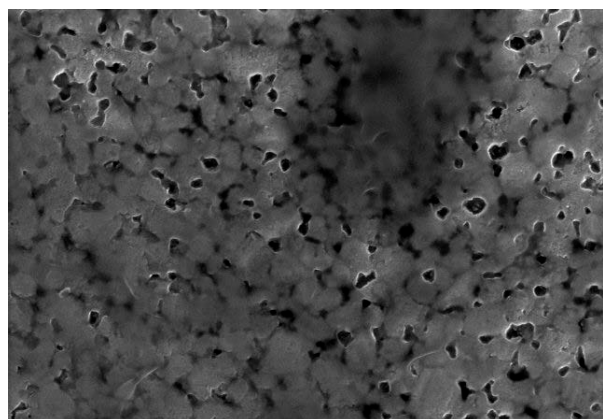
Fig. 2 The composition ratio before and after NaClO treatment with various dipping time.



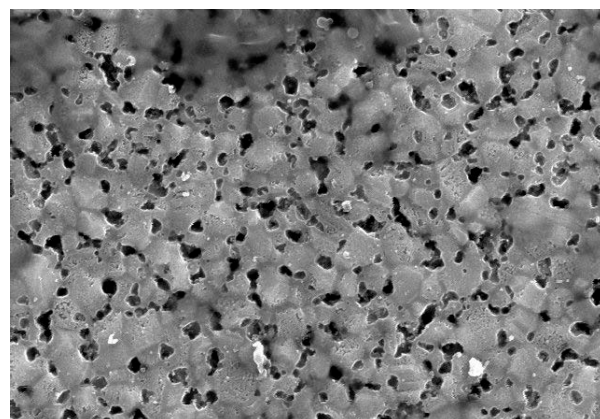
(a) SEM image of untreated sample.



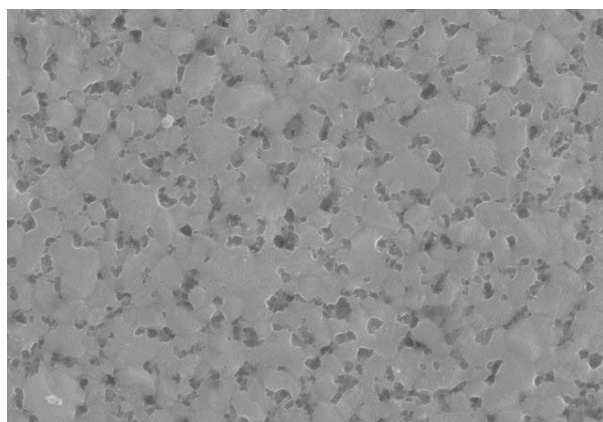
(b) NaClO 10 wt. % , 30sec , RT.



(c) NaClO 10 wt. % , 10sec , RT , after the post-treatment.



(d) NaClO 10 wt. % , 30sec , RT , after the post-treatment.



(e) NaClO 10 wt. % , 100sec , RT , after the post-treatment.

Fig. 3 SEM image of each samples.

Table. 4 The composition ratio of sodium and oxygen in each sample after treatment with NaClO solution.

	未処理	10 秒	30 秒	100 秒
Na	2.22	3.05	2.42	2.95
O	0.47	13.17	8.16	35.23

Table. 5 The composition ratio of sodium and oxygen in each sample after treatment with NaClO solution Ultra pure water.

	未処理	10 秒	30 秒	100 秒
Na	2.22	0.9	0.63	1.07
O	0.47	5.49	5.02	9.65

の過程で発生するテトラヒドロキシド亜鉛（II）酸ナトリウムであると考えられる。しかし、本来錯体は水に溶解するはずである。炭素の組成も確認された。そのため、その他の何らかの物質という可能性も考えられる。

表 4 より、ナトリウム（Na）および酸素（O）の組成比は、未処理試料と比較すると処理後は両元素とも増加が確認された。特に酸素の組成比は大きく増加している。これは、CZTS に対して HClO イオンが酸化剤として働いたためであると考えられる。また、表 5 より、超純水による後処理前と比較すると、ナトリウムおよび酸素の組成比は減少が見られた。

4. 結論

安価かつ比較的安全な次亜塩素酸ナトリウム（HClO）溶液を用いて、CZTS 薄膜の表面処理を行った。ラマンスペクトルに大きな差は確認できなかったため、大きな構造変化は起きていないと考えられる。処理後の酸素濃度が上昇したことから、次亜塩素酸ナトリウム溶液は CZTS に対して酸化剤として働いたと考えられる。次亜塩素酸ナトリウム溶液処理後は表面に NaCl が確認されたことから、処理後の超純水でのリンスは必要である。しかし、Na、Zn、O 過剰組成を有する粒の除去が必要であることもわかった。

参考文献

- 1) E. Kask, T. Raadik, M. Grossberg, R. Josepson, J. Krustok: "Deep defects in CZTS monograin solar cells", Energy Procedia, **10**, 261 (2011)
- 2) David B. Mitzi, Oki Gunawan, Teodor K. Todorov, Kejia Wang, Supratik Guha " The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **95**, 1421 (2011)
- 3) 宮崎 尚、青野 祐美、岸村 浩明、片桐 裕則：「過酸化水素水と硫酸を用いた CZTS 表面処理」第 77 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集 14p-P21-15 (2016)
- 4) 和田 隆博：「化合物薄膜太陽電池の最新技術Ⅱ」シーエムシー出版 58 (2014)

5) 小長井 誠、山口 真史、近藤 道雄:「太陽電池の基礎と応用」培風館 183 (2010)

PLD 法による CZTS 薄膜の作製と組成評価

Composition evaluation of CZTS film by PLD method

小谷 昌大¹, 後藤 優太¹, 三浦 宏記¹, 沈 用球², 脇田 和樹¹

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・物理系専攻

Masahiro Kotani¹, Goto Yuta¹, Hiroki Miura¹, Yong-Gu Shim², Kazuki Wakita¹

1. Chiba Institute of Technology, 2. Osaka Prefecture University

Abstract The compositionally adjusted $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) poly-crystals with compositional uniformity were grown by solid-phase method using stoichiometrically defined CZTS, ZnS, SnS and S as source materials. The CZTS thin-films with compositional uniformity were successfully deposited on Soda lime glass substrates using pulse laser deposition (PLD) with the grown CZTS poly-crystal as a target. We confirmed that improving the composition uniformity of the CZTS target is effective for improving uniformity of the CZTS thin-film.

1. はじめに

四元系半導体 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (以降, CZTS) は構成元素に希少元素および有毒元素を用いないことから, 環境調和型の半導体といえる。またバンドギャップエネルギーは約 1.5 eV とされ, 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。これまでの研究で太陽電池材料として CZTS における最適組成比率が報告されている[1]。

本研究では PLD (Pulse laser deposition) 法により SLG (Soda lime glass) 基板上に高品質 CZTS 薄膜を成膜するために使用する CZTS 多結晶ターゲットの組成比率を最適組成比に制御するため, 固相反応法による CZTS 多結晶の作製および評価を行った。また CZTS 多結晶ターゲットを用い, PLD 法による CZTS 薄膜の作製を行った後, CZTS 薄膜を評価した。

2. 実験方法

2.1 化学量論組成比率 CZTS 多結晶の作製

本研究では, 始めに固相成長法を用い, 化学両論組成比率 CZTS 多結晶を作製する。作製手法を以下に示す。

銅粉末, 亜鉛粉末, 硫黄粉末, 錫粉末を CZTS の化学両論組成比である $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}:\text{S} = 2:1:1:4$ のモル比率で計量し, アルミナ乳鉢と瑪瑙乳鉢を用いて約 2.5 時間以上混合する。次に, 混合した粉末試料を 2.5g 程度量り取り, ペレットダイスおよびプレス機を用いて, 圧力を 300 kg/cm^2 加え, 円柱状に圧粉成型する。その後, 圧粉した試料を石英管 (内径: 1.27cm, 外径: 1.78cm) に真空封入する。石英管を約 2×10^{-3} Torr まで排気した。封入した試料を電気炉内で, 900-950 °C の最高焼結温度で約 96 時間焼結した。化学量論組成比率 CZTS 多結晶 CA および CB を作製した。

2.2 組成比率調整 CZTS 多結晶ターゲットの作製

化学両論組成比率 CZTS 多結晶を組成分析し, 得られた組成分析結果を元に, 組成比率調整 CZTS 多結晶ターゲットを作製する。以下に作製手法を示す。

瑪瑙乳鉢を使用し, CZTS 多結晶 CA を一時粉砕する。次に, CZTS 多結晶 CA と ZnS 粉末, SnS 粉末を手動で 30 分間粉砕混合する。このとき, CZTS 多結晶 CA の EPMA による組成分析結果を元に, 混合後の CZTS+ZnS+SnS 粉末試料組成比率が, 最適組成比率 ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比=0.66, Zn/Sn 比=1.17, S/Metal 比=1.00) に近似するよう ZnS 粉末および SnS 粉末の混合量を計算する。この CZTS+ZnS+SnS 粉末試料を粉末 PA とする。その後, ペレットダイスおよびプレス機を用いて円柱状に圧粉成型し, 石英管 (内径: 1.27 cm, 外径: 1.78 cm) に真空封

入する。このとき石英管は約 2×10^{-3} Torr まで排気した。電気炉を使用し、封入した試料を 500 °C の最高焼結温度で約 1 時間焼結し、組成比率調整 CZTS 多結晶ターゲット TA を作製した。

組成比率調整において ZnS と SnS 粉末に加え S 粉末を添加した CZTS+ZnS+SnS+S 粉末試料の粉末 PB (Cu/(Zn+Sn)比=0.82, Zn/Sn 比=1.22, S/Metal 比=1.53) を作製した。粉末 PB を用いた CZTS 多結晶ターゲット作製の過程も、CZTS 多結晶ターゲット TA を作製する際と同様の手順で圧粉成型し、真空封入を行った。焼結時における組成比ずれを防止するため CZTS 多結晶ターゲット TA 作製時の焼結温度より焼結温度を低く設定し、400 °C の最高焼結温度で約 1 時間の焼結を行うことで、組成比率調整 CZTS 多結晶ターゲット TB を作製した。

2.2 CZTS 薄膜の作製

組成比率調整 CZTS 多結晶ターゲットを用いて、PLD 法による CZTS 薄膜作製を行った。以下に作製手法を示す。

CZTS 多結晶ターゲットおよびソーダライムガラスを真空チャンバー内部に 3.5cm の距離で対向するよう設置する。真空チャンバーを 5.0×10^{-4} Pa 以下まで排気した後、基板温度を 500 °C に設定する。パルスレーザーは Nd:YAG レーザーを使用し、真空チャンバー外にある石英レンズを通して、チャンバー内部のターゲット中心へ集光した。レーザー強度は 0.5 J/cm^2 である。成膜時間は 5 時間であり、成膜後は基板温度の加熱を停止し、自然冷却を行った後、CZTS 薄膜を取り出した。CZTS 多結晶ターゲット TA を用いて CZTS 薄膜 FA、多結晶ターゲット TB を用いて CZTS 薄膜 FB をそれぞれ作製した。

3. 結果および考察

3.1 EPMA による組成分析および元素分布測定と SEM 像観察

Table 1 Atomic percentage and ratios for metallic elements of the bulk CZTS poly-crystals and thin-films using EPMA measurements.

CZTS samples		Cu [at%]	Zn [at%]	Sn [at%]	S [at%]	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	S/Metal
CZTS poly-crystal	CA	27.20	12.61	10.26	49.92	1.19	1.28	1.00
	CB	22.37	11.21	11.13	55.29	1.00	1.01	1.24
CZTS target	TA	22.60	13.69	12.84	50.86	0.85	1.07	1.04
	TB	21.23	13.74	11.65	53.39	0.84	1.18	1.15
CZTS thin-film	FA	25.00	14.23	13.83	46.94	0.89	1.03	0.88
	FB	29.40	13.47	9.92	47.20	1.26	1.36	0.89

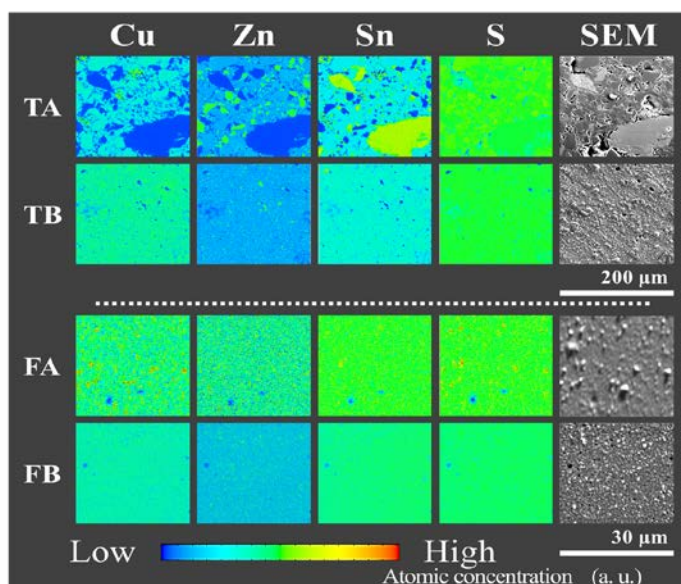


Fig. 1 EPMA mappings of element distribution of (TA, TB) CZTS Target, and (FA, FB) CZTS thin-film.

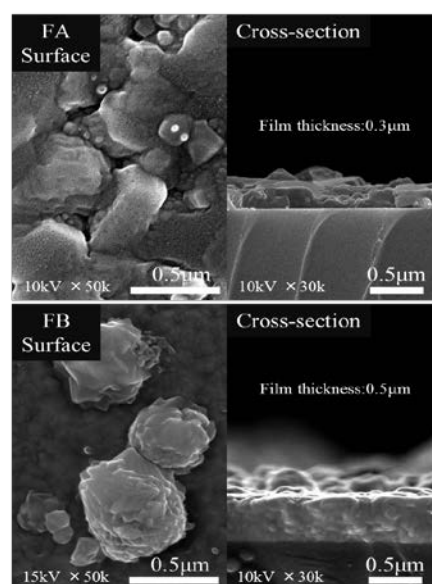


Fig. 2 Surface and cross-section of CZTS thin-films.

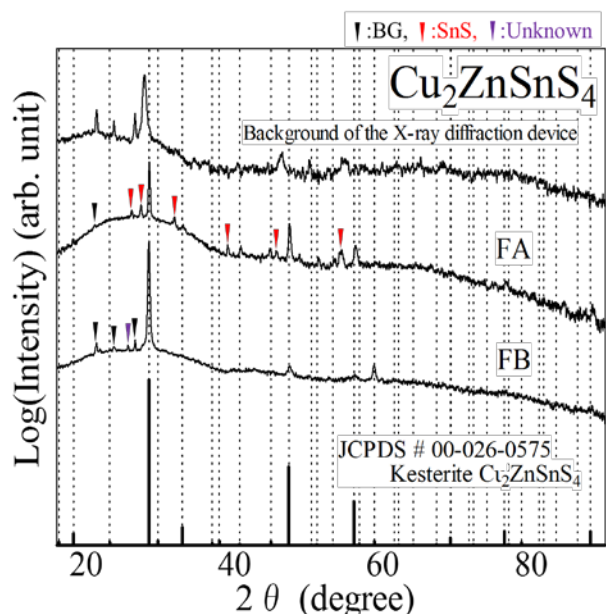


Fig. 3 XRD patterns of CZTS thin-films.

らす影響を検証するため、作製した CZTS 多結晶ターゲットを使用し、PLD 法で CZTS 薄膜を作製した。

Figure 1 に作製した CZTS 薄膜の組成分析結果を示す。CZTS 薄膜 FA では、作製に用いた CZTS 多結晶ターゲット TA の組成比率と Cu/(Zn+Sn)比, Zn/Sn 比が近似している。一方で薄膜作製によって S/Metal 比の減少が著しい。CZTS 薄膜 FB では、作製に用いた CZTS 多結晶ターゲット TB と比較して、Cu/(Zn+Sn)比, Zn/Sn 比, S/Metal 比の組成ずれが全体的に大きいことがわかった。CZTS 多結晶ターゲットと CZTS 薄膜の Zn 元素比再現性は高いことから、CZTS 多結晶ターゲットの Cu, Sn, S 比率を制御すべく、作製条件の最適化を行っていく必要がある。Fig. 1 に CZTS 薄膜表面の組成分布マッピング結果を示す。偏析が確認されていた CZTS 多結晶ターゲット TA を用いて作製した CZTS 薄膜 FA では、試料表面にナノ粒子大の偏析が確認されている。一方で、組成分布均一性の良い、CZTS 多結晶ターゲット TB を用いて作製した CZTS 薄膜 FB においては、目立った偏析が確認されておらず、よって高い組成均一性を有したターゲットの作製に成功した。ターゲットの組成均一性が薄膜の組成均一性に

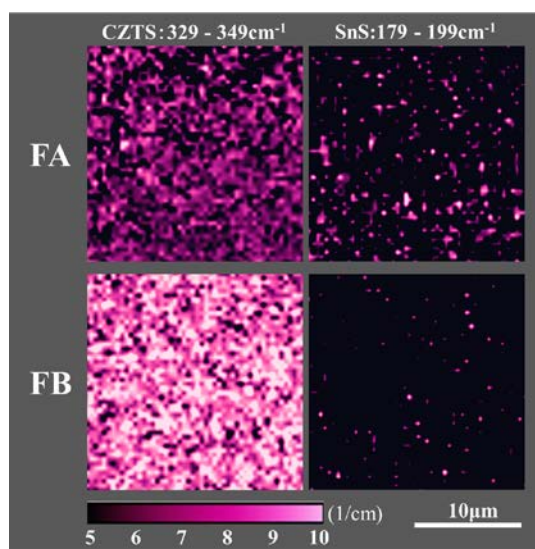


Fig. 4 Raman mapping spectra of CZTS thin films.

Table 1 に作製した CZTS 多結晶ターゲットの組成分析結果を示す。CZTS 多結晶ターゲット TA と TB の組成比率は Cu-poor, Zn-rich, S-rich の組成比率を示した。最適組成比率を有する CZTS 薄膜作製に適したターゲットの組成比率を有している。Fig. 1 に CZTS 多結晶ターゲットの組成分布マッピング測定結果を示す。CZTS 多結晶ターゲット TA では、数百マイクロメートルサイズの偏析を試料表面で確認している。一方で CZTS 多結晶ターゲット TB における偏析は数ミクロン程度の大きさであることがわかった。よってミクロンオーダーの偏析を有する CZTS 多結晶ターゲット TA と、一方で同スケールの偏析が確認されていない、高い組成均一性を有する CZTS 多結晶ターゲット TB の作製に成功した。多結晶ターゲットの組成均一性の違いが、CZTS 薄膜にもた

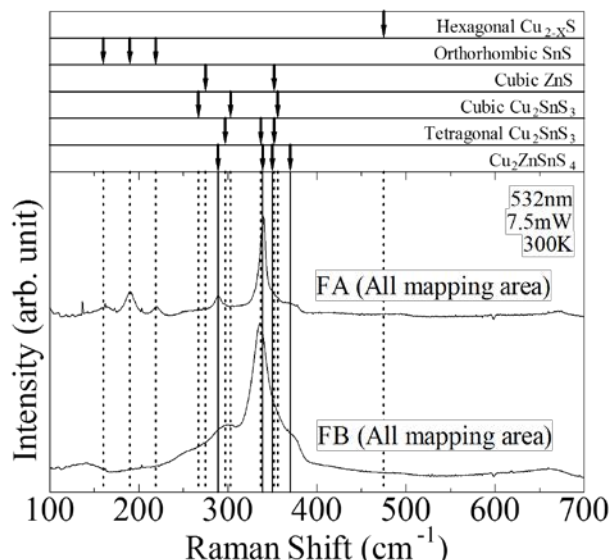


Fig. 5 Raman spectrum of CZTS thin-films^[2].

関与しており、高品質 CZTS 薄膜の作製において重要な要素であることがわかった。

Figure 2 に CZTS 薄膜の表面と断面の SEM 像を示す。CZTS 薄膜 FA の粒径は大小様々であることがわかる。一方で粒と粒の間に大きな溝が存在している。CZTS 薄膜 FB の表面上には、比較的大粒の粒子が確認できる。組成分析によって確認された、CZTS 薄膜 FA 表面の偏析と SEM 像観察によって確認されたナノ粒子等が CZTS の異相物質である可能性があるため、XRD 測定およびラマン分光法によって評価を行った。

3.2 XRD 測定およびラマン分光法による異相物質の解析

Figure 3 に CZTS 薄膜の XRD 測定結果を示す。CZTS 薄膜 FA の XRD 測定において、SnS に起因する回折パターンを確認した。一方で、CZTS 薄膜 FB の回折パターンでは、測定装置起因および未確認の回折パターンが検出されたが SnS など異相物質の析出は確認されていない。

Figure 4 に CZTS 薄膜のラマン分光法マッピング測定の結果を示す。マッピング図で白桃色を示した箇所は、指定したスペクトル幅のラマンスペクトルの半値全幅が大きいことから、結晶存在確立が強いことを表している。また Fig. 5 に測定領域 ($20 \times 20 \mu\text{m}$) のマッピングスペクトルを積算し掲載した。測定の結果、CZTS(339cm^{-1}) [3, 4]を中心に、 $239\text{--}439\text{cm}^{-1}$ の CZTS スペクトル領域、SnS(189cm^{-1})を中心に、 $179\text{--}199\text{cm}^{-1}$ の SnS スペクトル領域が CZTS 薄膜 FA 上に存在していることを確認した。また Fig. 5 に示した CZTS 薄膜 FA のエリア積算スペクトルより、SnS のラマンスペクトルが確認されている。CZTS 薄膜 FB 表面のラマンマッピング測定では、SnS のスペクトルは確認されず、CZTS のラマンスペクトルが測定領域内で支配的に観測されたことから、CZTS が一様に堆積していることがわかった。組成分布測定の結果と同様に、組成均一性の良好なターゲットの作製と使用によって、CZTS 薄膜作製時の異相物質生成を抑制することが可能である。

4. 結論

ZnS, SnS, S 粉末を化学量論組成 CZTS 多結晶と共に混合し、組成比率を調整した CZTS 粉末を 2 種類用意した。その後、CZTS 粉末を異なる焼結条件の下で焼成し、CZTS 多結晶ターゲットを作製した。作製した CZTS 多結晶ターゲットを EPMA で組成分析し、評価を行ったところ、S 粉末を加えて組成調整を行い、 400°C の焼結温度で作製した CZTS 多結晶ターゲット TB のマッピング図では、ミクロンオーダーでの偏析が確認されなかった。よって高い組成均一性を有する CZTS 多結晶ターゲットの作製に成功した。その後、作製した CZTS 多結晶ターゲットを用いて PLD 法により CZTS 薄膜を作製した。EPMA による組成分析の結果、組成均一性の高い CZTS 多結晶ターゲット TB を用いて作製した CZTS 薄膜 FB は、マイクロ領域での偏析が確認されず、XRD 測定とラマン分光法測定の結果より、SnS などの異相物質の存在は確認されていない。高い組成均一性を有する CZTS ターゲットを使用することで、CZTS 薄膜作製時の異相物質生成が抑制され、組成均一性の良好な、高品質 CZTS 薄膜の作製に成功した。

謝辞

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

参考文献

- [1] H. Katagiri, *et al.*, Appl. Phys. Express **1** (2008) 041201.
- [2] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey, and S. Guha, Prog. Photovolt: Res. Appl. **21** (2013) 72.
- [3] S. Das, R. M. Krishna, S. Ma, K. C. Mandal, Journal of Crystal Growth **381** (2013) 148-152.
- [4] P. A. Fernandes, P. M. P. Salome, A. F. Da Cunha, J. Alloys Compds. **509** (2011) 7600-7606.

SnS 太陽電池の高効率化に向けたバッファ層材料の検討

Investigation of buffer layer materials

for SnS-based solar cells with high conversion efficiency

東京理科大学 理工学部 / 総合研究院

°鷲見浩貴, 大久保諄, 浅香圭佑, カトリイゾール, 杉山睦

Faculty of Science and Technology / RIST, Tokyo Univ. of Science

°H. Sumi, A. Okubo, K. Asaka, I. Khatri, and M. Sugiyama

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

Abstract The relationship between energy band discontinuity and electrical properties of p-n heterointerface for tin monosulfide (SnS) based solar cells are investigated. Typical trap activation energy (E_a) value for $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{SnS}$, and $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}/\text{SnS}$ -based solar cells were higher than the values for CdS/SnS , and $\text{Zn}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}/\text{SnS}$ -based solar cells. These experimental result confirmed that an appropriate band structure and a high quality p-n interface are indispensable for the realization of high efficiency SnS based solar cells.

1. はじめに

IV-VI系 2 元化合物半導体である SnS は Γ 点における禁制帯幅が 1.3 eV であり、高い光吸収係数($\alpha=10^4\text{cm}^{-1}$)を有している[1]。しかし SnS 太陽電池の最高変換効率は 4.36%に留まっている[2]。この原因の 1 つとして一般的に SnS 太陽電池のバッファ層として CdS が用いられていることが挙げられる。CdS は SnS との伝導帯不連続量が -0.5eV と大きなクリフとなっており[3,4]、このことが変換効率、特に開放電圧(V_{oc})の大幅な低下の原因になっていると考えられる。我々は過去、伝導帯不連続量の観点から SnS 太陽電池に適するバッファ層材料を提案してきた[4,5]。本研究では、バンドダイアグラムおよび試作した太陽電池の特性の観点から CdS に代わるバッファ層材料を検討する。

2. 実験方法

RF スパッタ法を用いてソーダライムガラス(SLG)基板に堆積した S 添加 Sn プレカーサを硫化し SnS 薄膜を成長した。次に、SnS 薄膜上に $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}(x=0,0.3)$ は CBD 法を用いて、 $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ および $\text{Zn}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}$ はスパッタ法を用いて堆積した。イオン化ポテンシャルおよび価電子帯不連続量の測定には、光電子収量分光法(PYS)を用いた。また、 $\text{ZnO:Al}/\text{i-ZnO}/\text{バッファ層}/\text{SnS}/\text{Mo}/\text{SLG}$ 構造の太陽電池を試作し、電流密度電圧

(J-V)測定、電気化学インピーダンス(EIS)測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 バッファ層の違いが SnS 太陽電池のセル特性に与える影響

Fig.1 に各バッファ層を用いた SnS 太陽電池の J-V 結果を示す。いずれのバッファ層を用いた場合でも、短絡電流密度(J_{sc})はほぼ一定であるのに対し、 V_{oc} は CdS をバッファ層に用いたサンプルの 0.11V に比べて、 $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$ および $MgZnO$ を用いたサンプルは 0.16V と大きくなることが確認出来た。一方、 $ZnSnO$ をバッファ層に用いたサンプルの V_{oc} は 0.06V と CdS に比べて小さかった。一般的に、 V_{oc} は p-n 界面のバンド不連続量や界面均一性、界面欠陥などの影響を受ける。加えて、曲線因子(FF)はスパッタ成膜したバッファ層において低くなる傾向が見られ、CBD 法で成膜した $Cd_{1-x}Zn_xS$ では FF が比較的高い値を示した。これは、スパッタ成膜時のプラズマダメージが p-n 界面に欠陥を形成したことで、並列抵抗(R_{sh})が低下したためだと考えられる。この結果から、バッファ層の違い、成膜方法が SnS 太陽電池のセル特性に与える影響について調査を行う。

3.2 SnS 太陽電池におけるバンドアライメントの検討

Fig.2 に SnS 太陽電池におけるフラットバンド図を示す。バンド不連続量は、PYS 測定から各バッファ層/SnS の価電子帯不連続量(ΔE_v)を見積り、 ΔE_v および各層のバンドギャップ(E_g)から伝導帯不連続量(ΔE_c)を算出した。図より、CdS/SnS および $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$ /SnS はそれぞれ TYPE-II 構造かつ伝導帯不連続量が -0.5eV、-0.2eV となることが確認出来る。一方で、 $Zn_{0.7}Sn_{0.3}O$ /SnS および $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ /SnS はそれぞれ TYPE-I 構造の伝導帯不連続量が +0.2eV、+0.4eV となることが確認出来る。伝導帯不連続量が -0.5eV となる場合、大きなクリフが形成されることから注入電子に対する障壁となり、 V_{oc} の低下を生じることが考えられる[6]。一方で、伝導帯不連続量が

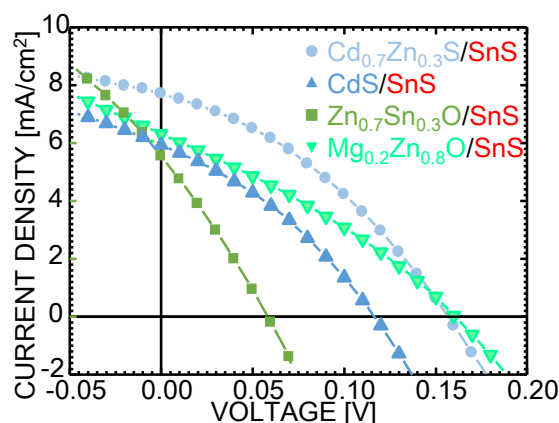


Fig.1 Typical J–V characteristics of the SnS based solar cells using several buffer layers, such as $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$, $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$, $Zn_{0.7}Sn_{0.3}O$, and conventional CdS.

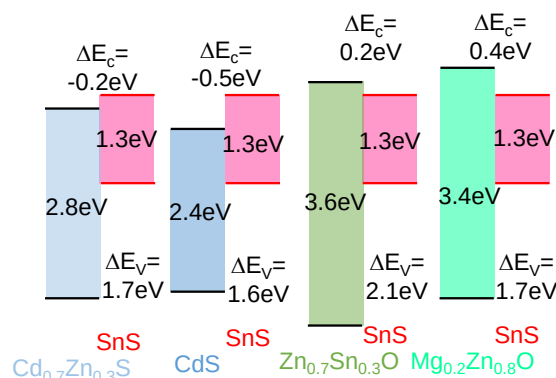


Fig.2 Schematic band diagrams for SnS and various buffer layers.

-0.2eV 以上の場合、小さいクリフもしくはスパイクを形成し、 V_{oc} は大きな低下が見られないと考えられる[6]。このため、SnS 太陽電池において、 $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$ 、および $Zn_{0.7}Sn_{0.3}O$ 、 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ をバッファ層として用いた場合、CdS を用いたサンプルと比べて高い V_{oc} が得られることが推測される。しかしながら、Fig.1 に示す通り、 $Zn_{0.7}Sn_{0.3}O$ をバッファ層として用いたサンプルでは V_{oc} の低下が確認されている。考えられる理由として、 $Zn_{0.7}Sn_{0.3}O$ 薄膜はアモルファスであるために、p-n 界面に多くの欠陥を形成し、界面再結合が多く生じたと推測される。このため、バンドアライメント以外の観点からも評価を行い、 V_{oc} の制限要因を明らかにする必要があると言える。

3.3 p-n 界面における V_{oc} の制限要因

Fig.3 に各バッファ層を用いたときの V_{oc} の温度依存性を示す。実験より求めた点を外挿し、p-n 界面再結合における活性化エネルギー(E_a)を導出した[7]ところ、CdS/SnS は $E_a=0.39\text{eV}$ 、 $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$ /SnS は $E_a=0.51\text{eV}$ 、 $Zn_{0.7}Sn_{0.3}O$ /SnS は $E_a=0.35\text{eV}$ 、 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ /SnS は $E_a=0.54\text{eV}$ と見積もられた。活性化エネルギーが小さい程、p-n 界面において多くのキャリア再結合が生じることが知られており、Fig.2 からも、CdS/SnS は大きなクリフ障壁を形成するために p-n 界面での再結合が多く生じていると推測出来る。同様に、Fig.3 に示す通り、 $Zn_{0.7}Sn_{0.3}O$ /SnS 界面でキャリア再結合が多く生じているために $Zn_{0.7}Sn_{0.3}O$ /SnS の V_{oc} が低くなったことが確認出来る。一方で、 $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$ /SnS および $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ /SnS は E_a が比較的高い値を示しており、理想に近いバンド不連続量を有することに加えて、 $Zn_{0.7}Sn_{0.3}O$ のようなアモルファスではなく多結晶薄膜であることも起因していると考えられる。しかしながら、 $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$ /SnS はクリフを形成するため、 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ /SnS の E_a よりも低くなることが推測されていた。しかし、峯元らは CIGS 太陽電池に

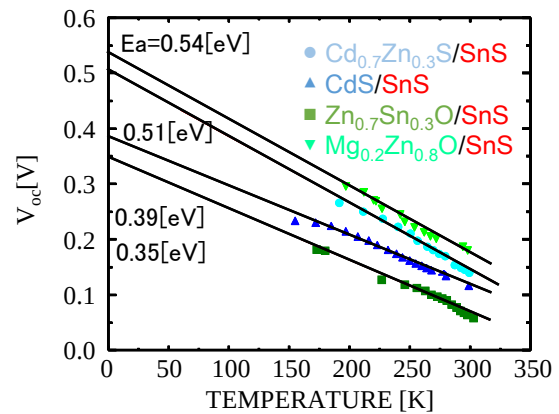


Fig.3. Relationship of V_{oc} and temperatures of SnS-based solar cells with various buffer layers.

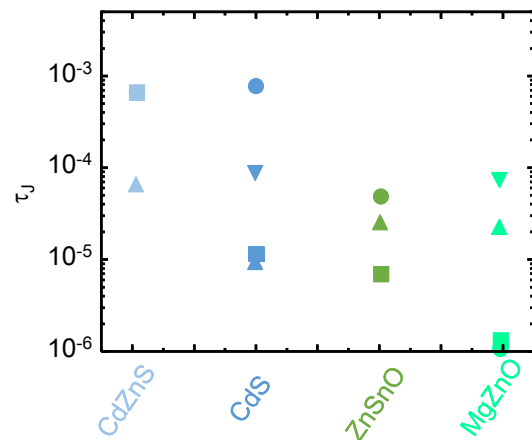


Fig.4 Typical values of τ_j for the SnS based solar cells using various buffer

において、少数キャリアのライフタイム(τ)が高い場合、 -0.2eV 程度のクリフであれば V_{oc} は低下しないと報告している[6]。このため、 p - n 界面のキャリアの振る舞いについての調査を行った。Fig.4 にバッファ層の違いが p - n 界面のキャリアの振る舞いに与える影響について示す。本研究において、擬ライフタイム(τ_j)という指標を用いているが、これは少数キャリアが p - n 界面を移動する時間と定義されており、時間分解 PL から求めるライフタイムと似たような値だと考えられている。導出方法などは過去の我々の報告を参考にしている[8]。Fig.4 より、 $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$ をバッファ層に用いた場合、 $\text{Zn}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}$ や $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ を用いたサンプルよりも高い τ_j が得られていることが確認出来る。この結果より、 -0.2eV のクリフを形成する $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$ を用いた場合でもライフタイムが長いことから p - n 界面のキャリア再結合が抑制されたために比較的高い V_{oc} が得られたと推測される。これらの測定結果より、一般的なバッファ層材料である CdS と比較して、 $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$ や $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ を用いることで高い V_{oc} の SnS 太陽電池が得られることが示された。

4. 結論

様々なバッファ層材料を用いた SnS 太陽電池を試作した結果、CBD- $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$ およびスパッタ- $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ を用いたサンプルで CdS を用いたサンプルよりも優れたセル特性が得られた。この結果は、 CdS/SnS の大きなクリフと比較して、 $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}/\text{SnS}$ で小さなクリフ、 $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}/\text{SnS}$ でスパイクとなることから、注入電子の再結合中心となる障壁が形成されなかったためだと考えられる。これらの結果から、 SnS 太陽電池の変換効率、特に V_{oc} 改善の第一歩となることが示された。

謝辞

本研究の一部は東京理科大学重点課題特別研究推進、及び総合研究院太陽光発電技術研究部門の援助を受けた。

参考文献

- 1) G.Valiukonis, *et al.*, Phys. Status Solidi B **135**, 299 (1986).
- 2) P. Sinsermsuksakul,*et al.*, Adv. Energy Mater. **4**, 1400496 (2014).
- 3) A. M. Abdel Haleem *et al.*, J. Appl. Phys. **107**, 034507 (2010).
- 4) M. Sugiyama, *et al.*, Thin Solid Films **519**, 7429 (2011).
- 5) M. Sugiyama, *et al.*, J. Appl. Phys. **115**, 083508 (2014).
- 6) T. Minemoto, *et al.*, J. Appl. Phys. **89**, 8327 (2001).
- 7) U. Rau, *et al.*, Thin Solid Films **361**, 298 (2000).
- 8) H. Sari, *et al.*, Thin Solid Films **592**, 150 (2015).

減圧アニールが硫化成長した SnS 薄膜に与える影響

Effect of low pressure annealing on SnS thin films grown by sulfurization

浅香圭佑, 鷲見浩貴, 大久保諄, カトリイゾール, 杉山睦

東京理科大学 理工 / 総研

Keisuke Asaka, Hiroki Sumi, Atsushi Okubo, Ishwor Khatri, Mutsumi, Sugiyama
Faculty of Science and Technology/Research Institute for Science and Technology,
Tokyo University of Science

Abstract The effect of low pressure annealing on SnS thin films and solar cells grown by sulfurization was investigated to prevent the formation of extra phases. The SnS thin film grown by sulfurization is annealed in a vacuum. XRD and Raman measurement showed that this SnS thin film was without the formation of extra phases such as SnS₂ or Sn₂S₃.

1. はじめに

IV-VI 系 2 元化合物半導体である SnS は高い光吸収係数や適したバンドギャップを有していることから次世代の太陽電池の光吸収層材料のひとつとして期待されている[1]。そこで我々は工業的に有利かつ簡便なドライプロセスである硫化法の検討を行ってきた[2]。しかし、硫化法を用いて成長した SnS 太陽電池の発電効率は伸び悩んでいるのが現状である[3]。その原因のひとつとして、硫化法を用いた場合、薄膜表面に S が過剰に供給されることで、Sn₂S₃などの異相が形成されやすいことが挙げられる。一方、Sn-S 系の相図より、真空中では S 過剰でも SnS 単相の薄膜が得られる領域が大きいことが報告されている[4]。そこで本研究では、低真空中のアニールが硫化成長した SnS 薄膜に与える影響について調査した。

2. 実験方法

RF スパッタ法により Mo/ソーダライムガラス(SLG)上に Sn を 200nm 程度堆積し Sn プレカーサとした。その後、硫黄粉末を加熱し気化させ、SnS を成長した。硫化条件は時間 70 分、温度 300℃とした。その後、硫化して成膜した SnS 薄膜を大気圧中または低真空中でアニールをした。アニール条件は時間 50 分、温度 420~480℃と変化させた。得られた試料について XRD 測定、SEM 観察、ラマン分光測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 アニール時の圧力が異相形成に与える影響

低真空中アニールが硫化成長した SnS 薄膜の異相形成に与える影響を調査した。Fig.1 にアニール圧力の異なる SnS 薄膜の XRD パターンを示す。大気圧中でアニールを行ったときは異相の Sn₂S₃のピークが確認された。一方、低真空中でアニール行ったときは異相の形成が確認されなかった。これは圧力が低いことによって、SnS より蒸気圧が大きい異相が蒸発したと考えられる[5]。

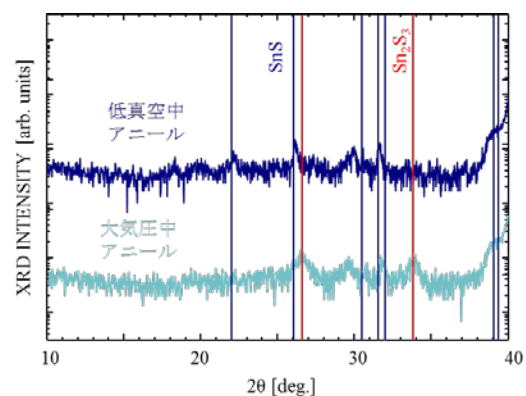


Fig.1 Typical XRD pattern of SnS films as a function of annealing pressure.

3.2 低真空中のアニール温度が異相に与える影響

低真空中のアニール温度が異相に与える影響を検討する。Fig.2 に、異なる温度でアニールした SnS 薄膜のラマンスペクトルを示す。420℃でアニールした膜からは、異相である SnS₂ のピークが確認された。一方で、450℃、480℃でアニールした膜からは異相のピークは確認されなかった。これは SnS 薄膜を高温成長させることによって、表面付近の異相が蒸発したためだと考えられる。

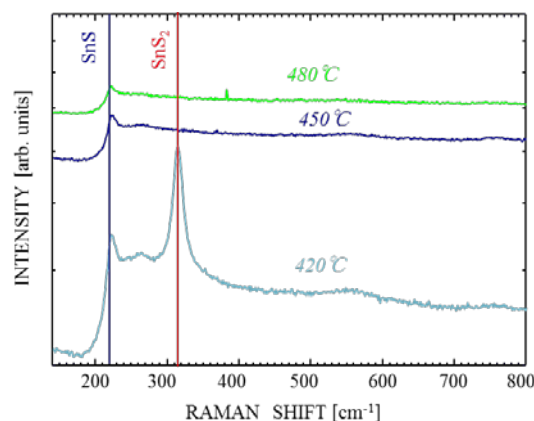


Fig.2 Raman spectra as a function of annealing temperature.

Fig.3 に異なる温度でアニールした SnS 薄膜の、表面・断面 SEM 像を示す。アニール温度が高くなるに連れて膜厚が減少していることが確認できたので、高温にしすぎると SnS が蒸発してしまうと考えられる。また、Fig.3 より 450℃でアニールした膜は表面の平坦性が良くなっていることが確認できた。これは、高温にしたことによって

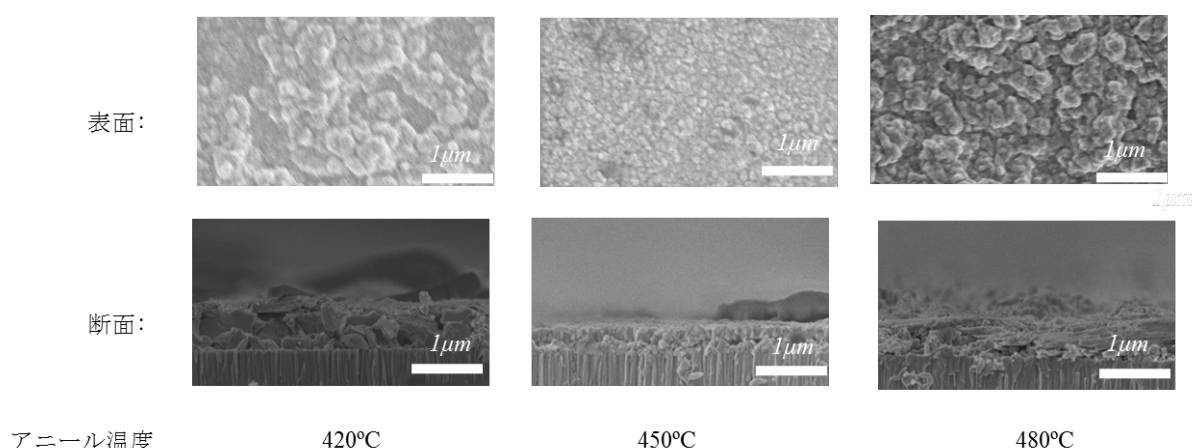


Fig.3 Typical SEM images of SnS thin films as a function of annealing temperature.

表面付近の異相が取り除かれた事が一因だと考えられる。

3.2 表面付近の異相が J-V 特性に与える影響

Fig.4 に低真空中で 420℃、450℃の条件でアニールした SnS 薄膜を用いた SnS 太陽電池の J-V 特性を示す。420℃でアニールした SnS を用いた太陽電池は発電が確認できなかった。これは表面付近に異相

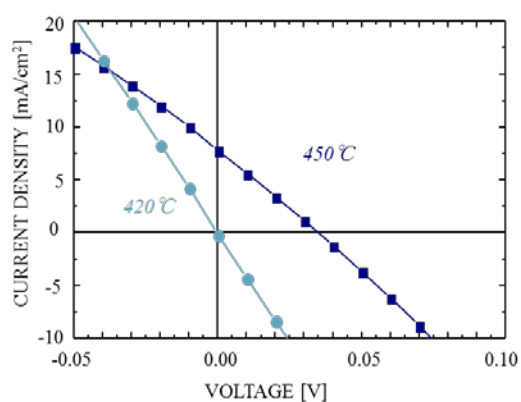


Fig.4 J-V characteristics of ZnO:Al/ZnO/CdS/SnS/Mo/SLG Solar cells based on annealing temperature of SnS thin films.

が形成されたため発電しなかったと考えられる。一方、450℃でアニールした SnS を用いた太陽電池は発電が確認できた。450℃でアニールした事によって SnS 膜の平坦性が良くなっていたことが要因だと考えられる。

4. 結論

アニール時の圧力が低い場合 Sn_2S_3 などの異相が形成されないことが確認できた。これは圧力が低いことによって SnS より蒸気圧が大きい異相が蒸発したと考えられる。このことより、真空中でアニールを行うことで異相が形成されずに SnS 薄膜を高温で成長させることができると考えられる。また、低真空中において、アニール温度が高いと表面付近の異相も除去できることが確認できた。しかし、高温にしすぎると SnS が蒸発してしまうと考えられる。よって、今後は真空中で異相だけを除去しつつ、SnS を蒸発させない硫化・アニール条件を検討する必要があると考えられる。

謝辞

本研究の一部は東京理科大学重点課題特別研究推進、および総合研究院太陽光発電技術研究部門の援助を受けた。

参考文献

- 1) G. Valiukonis, *et al.*, PSS B **135** (1986) 299.
- 2) M. Sugiyama, *et al.*, JJAP **47** (2008) 8723.
- 3) P. Sinsermsuksakul *et al.*, AEM (2014) 1400496.
- 4) G. Lindwall, *et al.*, SE **125** (2016) 314.
- 5) V. Piacente, *et al.*, JAC **177** (1991) 17.

Cu-Ag-Sn 薄膜の硫化水素による熱処理の影響

Influence of annealing in hydrogen sulfide atmosphere of the Cu-Ag-Sn thin films

田之上 幸輝¹, 中村 重之², 荒木 秀明³, 瀬戸 悟⁴, 山口 利幸⁵, 赤木 洋二¹

1. 都城高専, 2. 津山高専, 3. 長岡高専, 4. 石川高専, 5. 和歌山高専

Koki Tanoue¹, Hideaki Araki², Shigeyuki Nakamura³

Satoru Seto⁴, Toshiyuki Yamaguchi⁵, Yoji Akaki¹

1. NIT, Miyakonojo College, 2. NIT, Tsuyama College, 3. NIT, Nagaoka College,

4. NIT, Ishikawa College, 5. NIT, Wakayama College,

Abstract We fabricated the Cu-Ag-Sn-S thin films by depositing the Cu-Ag-Sn precursor by vacuum evaporation method and sulfurizing it in H₂S atmosphere. By heat treatment at 350°C, peaks attributable to Ag₈SnS₆ crystal and Ag₄Sn₃S₈ crystal were observed. By increasing the heat treatment temperature, only Ag₈SnS₆ crystals were obtained.

1. はじめに

現在、化合物薄膜太陽電池の代表的な材料として Cu(In,Ga)Se₂ や CdTe が挙げられる。これらの太陽電池は 20%を超える変換効率を達成しているが、原材料に有毒元素である Cd や希少金属である In や Ga、Te を含んでいるため、将来的な大量生産における環境への影響や原材料の枯渇が懸念されている。そのため、地殻に豊富で安全な Cu₂ZnSn(S,Se)₄ 化合物薄膜太陽電池への期待が高まっている。しかし、その効率は 12%程度と伸び悩んでおり、その大きな原因の一つに多元素から構成されることによる高品質結晶薄膜の成膜の困難さが挙げられる。そこで、近年、Cu₂ZnSn(S,Se)₄ から元素を減らした Cu₂SnS₃ 太陽電池が注目を浴びており、現在、逐次蒸着法により Sn、Cu、NaF を成膜した後に S+Sn 粉末により硫化した太陽電池で 4.63%の効率が報告されている¹⁾。Cu₂SnS₃ はバンドギャップが、0.90~1.0eV と言われており、さらなる高効率化の一つの方法として、この材料に Ag を固溶させることによるバンドギャップのワイド化が考えられる。そこで本研究では、真空蒸着法により成膜した Cu-Ag-Sn 薄膜の硫化水素(H₂S)雰囲気による熱処理の影響について調査したので報告する。

2. 実験方法

真空蒸着法により、室温でガラス基板上に Cu、Ag 及び Sn の粉末原料 (Cu:Ag:SnS=1.8:0.2:1) を蒸着して積層することによって glass/Ag/Cu/Sn プリカーサを作製する。作製したプリカーサを H₂S 雰囲気中においてそれぞれアニール温度 Ta=350~500°C で 1 時間アニールすることで硫化を行う。硫化を行った試料について、X 線回折(XRD)測定で結晶構造の同定を行い、分光光度計による透過率と反射率の測定結果から光吸収係数 α を算出し、 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ のグラフからバンドギャップの推定を行った。また、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で表面及び断面形態を観察し、エネルギー分散型 X 線分析(EDS)により組成マッピングを行った。

3. 結果および考察

Cu-Ag-Sn-S 薄膜の XRD パターンを Fig.1 に示す。Fig.1 より、350°C で熱処理することで Ag₈SnS₆ 結晶と Ag₄Sn₃S₈ 結晶に起因したピークが観測された。また、熱処理温度を上昇させることで、Ag₈SnS₆ 結晶のみとなった。しかしながら、帰属できないピー

クも複数有り、他の結晶も混合していることが考えられる。透過率及び反射率の測定結果を Fig.2、3 に示す。Fig.2 より、波長 900nm 付近で急激に透過率が減少している。また、透過率と反射率の結果から式(1)を用いて算出した光吸収係数 α を Fig.4 に示す。

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T} \quad - (1)$$

ここで、 α は光吸収係数、 d は膜厚、 R は反射率、 T は透過率を表す。Fig.4 より、作製した薄膜は 1.3eV 以上の光子エネルギーにおいて 10^4cm^{-1} を超える光吸収係数を有していた。また、Fig.5 に算出した α を用いて $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 特性を描き、バンドギャップの推定を行った。推定結果をまとめたものを Fig.6 に示す。Fig.6 より、バンドギャップの値は熱処理温度の上昇に伴って大きくなっており、1.02~1.10eV のバンドギャップをもつことが確認できた。これらの値はこれまで報告されている Ag_8SnS_6 の値²⁾より、やや小さな値であった。

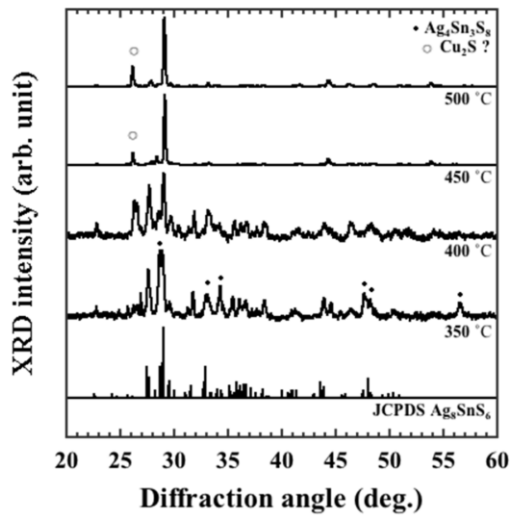


Fig. 1 XRD patterns of Cu-Ag-Sn-S thin films.

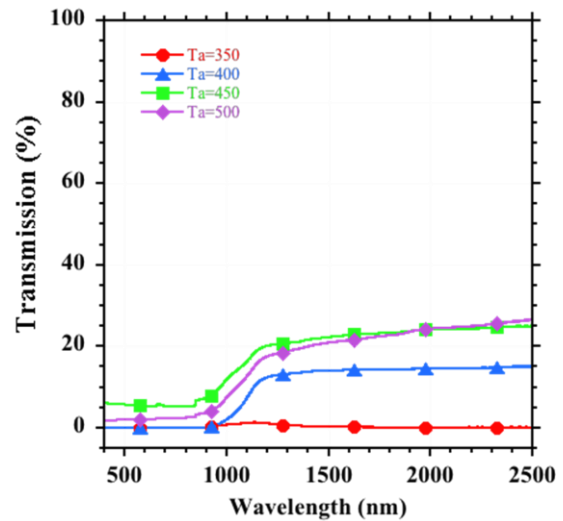


Fig. 2 Transmittance of Cu-Ag-Sn-S thin films.

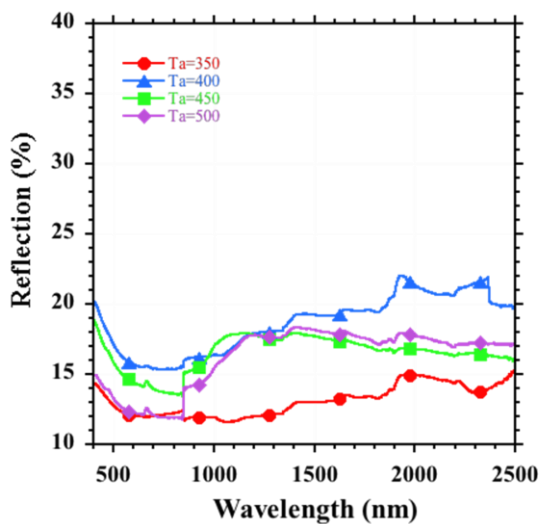


Fig. 3 Reflectance of Cu-Ag-Sn-S thin films.

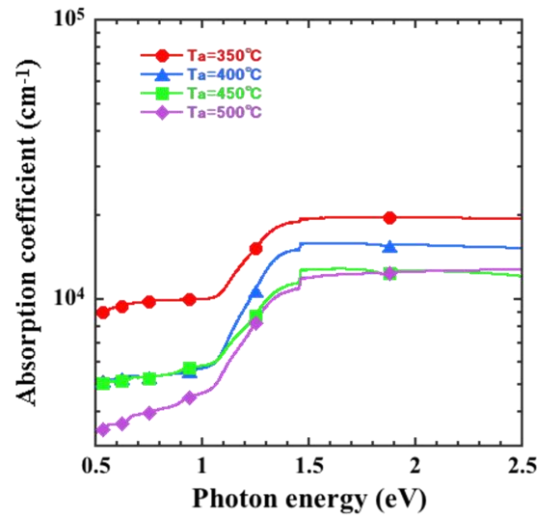


Fig. 4 Absorption coefficient of Cu-Ag-Sn-S thin films.

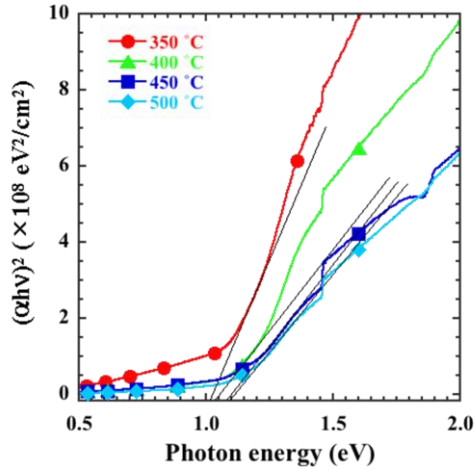


Fig. 5 Graph of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ of Cu-Ag-Sn-S thin films.

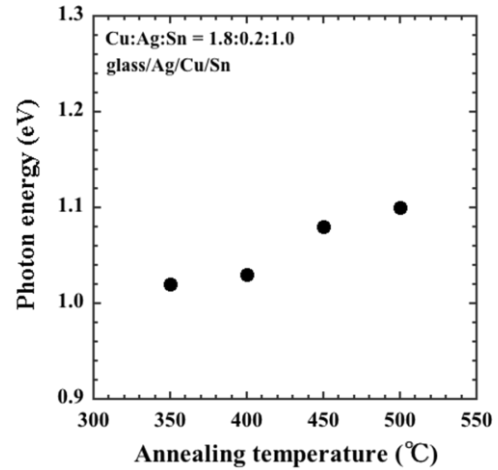


Fig. 6 Band gap of the Cu-Ag-Sn-S thin films.

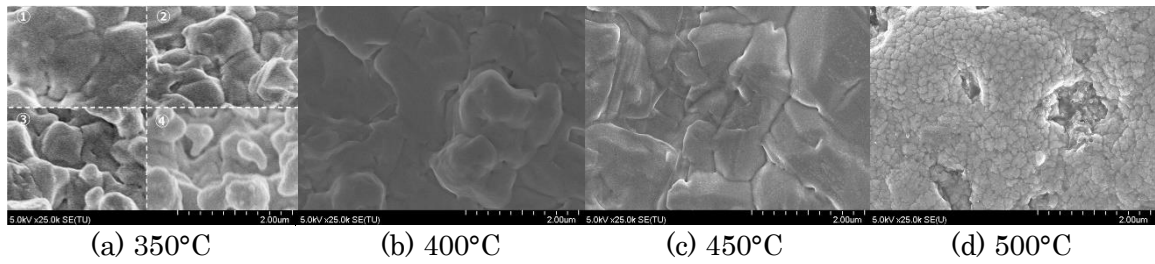


Fig. 7 SEM Images of surface of Cu-Ag-Sn-S thin films

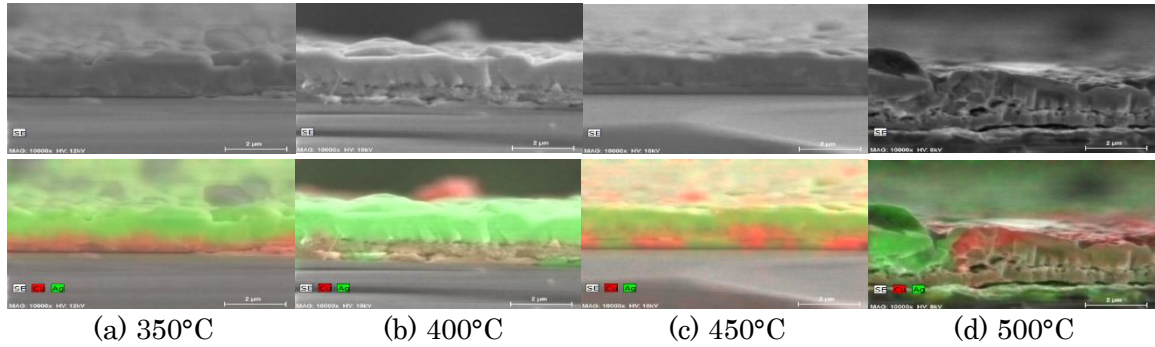


Fig. 8 SEM Images and EDS composition mapping of cross section of surface of Cu-Ag-Sn-S thin films.

Fig.7 作製した薄膜の表面 SEM 像を示す。Fig.7 より、熱処理温度の上昇によって結晶の形状に変化が見られ、熱処理温度 350°Cにおいて様々な形状の結晶が確認でき、400°C以上において結晶形状がほぼ一様になった。また、450°C以上においては大きい結晶の表面に細かい結晶が成長していた。次に、Fig.8 に断面 SEM 像と断面に対する EDS 組成マッピングの結果を示す。すべての膜において、2 層に堆積していることが分かる。また、組成マッピングにより、熱処理温度 350-400°Cにおいて上層に Ag、下層に Cu が分離しており、450-500°Cにおいて Cu と Ag が混在していることが確認できた。

4. 結論

本研究では、真空蒸着法により成膜した Cu-Ag-Sn 薄膜の H₂S 雰囲気による熱処理によって Cu-Ag-Sn-S 薄膜の作製を試みた。XRD の結果より、作製した膜は 350℃で熱処理することで Ag₈SnS₆ 結晶と Ag₄Sn₃S₈ 結晶に起因したピークが観測された。また、熱処理温度を上昇させることで、Ag₈SnS₆ 結晶のみとなった。しかしながら、帰属できないピークも複数有り、他の結晶も混合していることが考えられる。光学特性において、作製した薄膜は 1.3eV 以上の光子エネルギーで 10⁴cm⁻¹ を超える光吸収係数を有していた。また、 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 特性から推定したバンドギャップの値は熱処理温度の上昇に伴って大きくなっており、1.02~1.10eV のバンドギャップをもつことが確認できた。しかし、これらの値はこれまで報告されている Ag₈SnS₆ の値²⁾より、やや小さな値であった。

参考文献

- 1) M. Nakashima *et al.*, Appl. Phys. Express, **8** (2015) 042303.
- 2) L. Y. Yeh *et al.*, J. Power Sources. **275** (2015) 750.

Cu₂SnS₃ 薄膜における Cu-Sn プリカーサ作製時の基板温度の影響

Influence of the substrate temperature at Cu-Sn precursor preparation for the Cu₂SnS₃ films

畠田幸之介¹、宮田悠史¹、荒木秀明²、中村重之³、瀬戸悟⁴、山口利幸⁵、赤木洋二¹

¹ 都城高専、² 長岡高専、³ 津山高専、⁴ 石川高専、⁵ 和歌山高専

Konosuke Hatakeda¹, Hideaki Araki², Shigeyuki Nakamura³,

Satoru Seto⁴, Toshiyuki Yamaguchi⁵, Yoji Akaki¹

¹NIT, Miyakonojo Coll., ²NIT, Nagaoka Coll., ³NIT, Tsuyama Coll.,

⁴NIT, Ishikawa Coll., ⁵NIT, Wakayama Coll.

Abstract Effects of substrate temperature for the deposited Cu₂SnS₃ thin films using vacuum evaporation method were investigated. The diffraction peak attributable to the monoclinic Cu₂SnS₃ crystal was obtained at any substrate temperature. It is estimated that the band gap of thin films is 0.94-1.03eV. The voids in the thin films decrease as the substrate temperature increases.

1. はじめに

低コストで高効率な太陽電池材料として化合物系材料が注目を集めており、Cu(In,Ga)Se₂やCdTeが実用化されている。しかし、材料にIn、Gaなどのレアメタルや人体に有害な材料であるCdを使用しているため、地殻中に豊富に存在する安価で無毒な材料のみで構成されたCu₂SnS₃(CTS)が注目されている。CTSは約0.9から1.0 eVのバンドギャップと10⁴ cm⁻¹以上の光吸収係数を有することから¹⁾、光吸収層として期待された材料である。しかし、最高効率は4.63%²⁾と低く十分な効率は得られておらず、効率改善のためにさらなる良質なCTS膜が求められている。そこで、本研究ではプリカーサ膜作製時の基板温度を変化させることで良質なCTS薄膜の作製を試みCTS薄膜の基板温度の変化に対する影響を調査した。

2. 実験方法

真空蒸着法により基板温度をそれぞれR.T.、150、300℃として、CuとSn粉末をガラス基板上に成膜速度1Å/sで成膜した。この時、Cu/Sn=1.75で総量が0.5gとなるように粉末材料を秤量した。蒸着後、作製したプリカーサ膜に対し、H₂Sガス雰囲気中にて、温度450～500℃で1時間熱処理を行い、結晶構造をX線回折(XRD)測定にて測定し、断面形態を電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)にて観察した。

3. 結果と考察

作製したCTS薄膜のXRDパターンをFig.1に示す。Fig.1(a)およびFig.2(a)より、基板温度および熱処理温度の変化にかかわらず、単斜晶Cu₂SnS₃結晶(PDF card No.

01-070-6338)に起因する回折ピークが得られた。回折角 2θ の範囲を拡大して見てみると、得られた回折ピークは若干ずれていることがわかる。基板温度に対する PDF カードとのずれを Fig.1(d)および Fig.2(d)に示す。Fig.1(d)および Fig.2(d)より、下に突のような形となった。これらの結果より、単斜晶 Cu_2SnS_3 結晶ができており、それらの結晶が歪んでいるのではないかと考える。

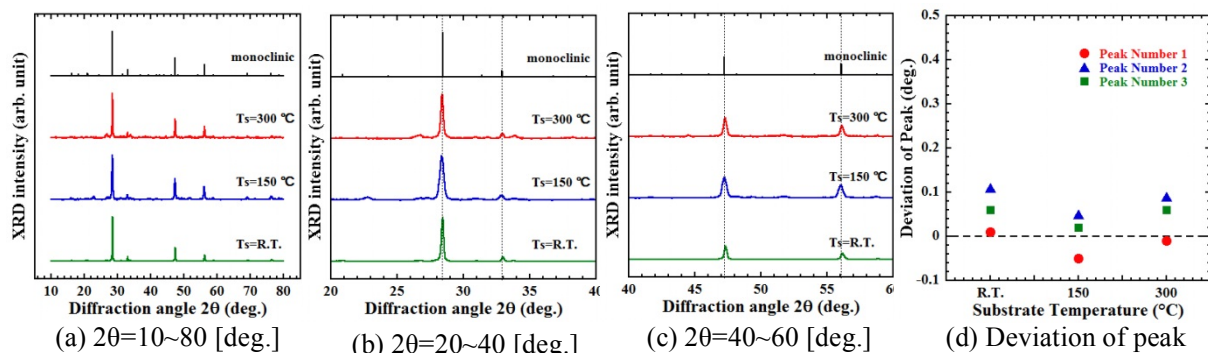


Fig.1. XRD spectra of CTS films ($T_a=500^\circ\text{C}$)

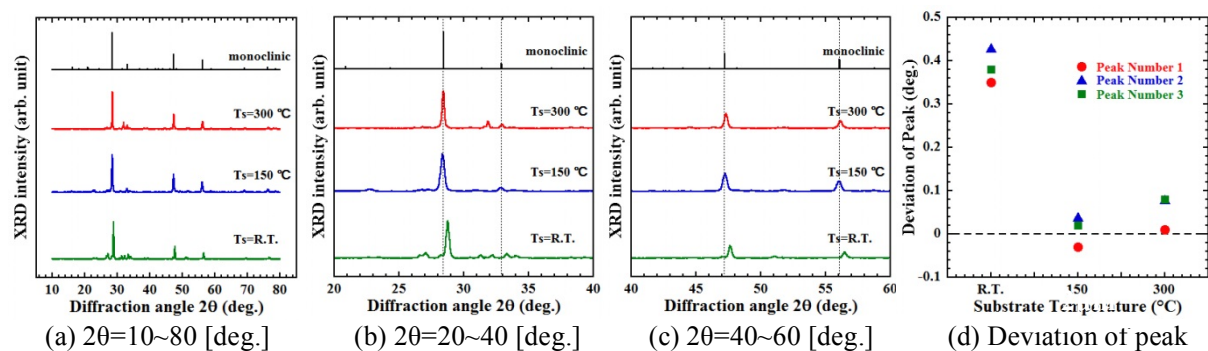


Fig.2. XRD spectra of CTS films ($T_a=450^\circ\text{C}$)

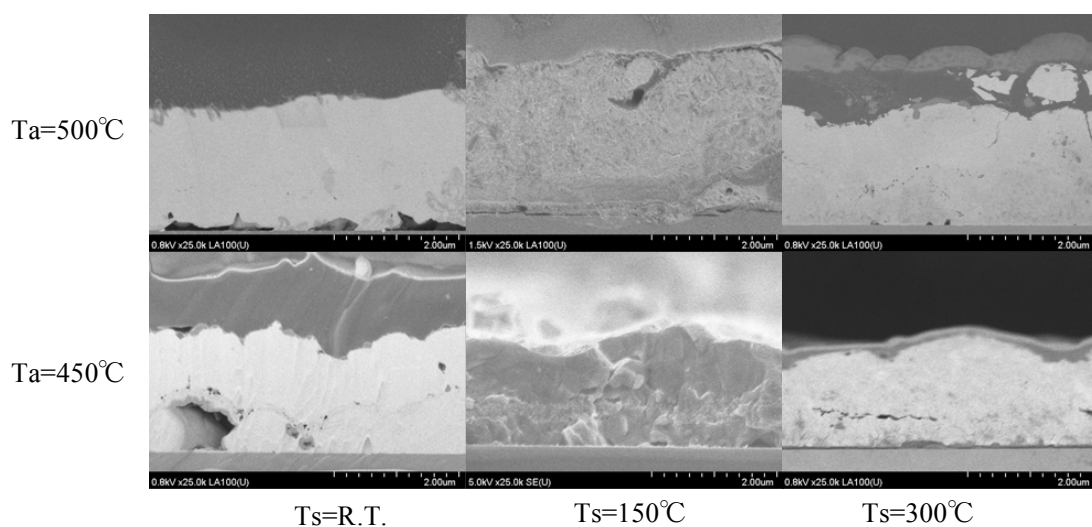


Fig.3. SEM images of cross sections of CTS thin films

Fig.3 に作製した CTS 薄膜の断面 SEM 像を示す。Fig.3 より、プリカーサ作製時の基板温度が高くなるにつれて膜中および膜－基板間のボイドが減少する傾向にあることがわかる。さらに、基板温度が高い方がなめらかな表面であった。これらの観察結果より、基板温度を高く保ちながらプリカーサ膜を作製することでボイドの少ない良質な CTS 膜ができるのではないかと考えた。

4. 結論

本研究では、 Cu_2SnS_3 薄膜の Cu-Sn プリカーサ作製時に基板温度を変化させることでその影響を調査した。XRD の結果より、どの基板温度に対しても単斜晶 Cu_2SnS_3 結晶に起因する回折ピークが得られた。断面形態からは、基板温度の上昇に伴い膜中および膜－基板間のボイドが減少する傾向にあることがわかった。このことから、プリカーサ作製時の基板温度を高く保つことでボイドの少ない良質な膜ができると考える。

参考文献

- (1) N. Aihara *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **53**, 05FW13 (2014).
- (2) M. Nakashima *et al.*, Appl. Phys. Express, **8**, 042303 (2015).

SnS/Ag/glass プリカーサの硫化の影響

Effect of sulfurization of SnS / Ag / glass precursor

有馬万琴¹、秋田 駿斗¹、田之上幸輝¹、荒木 秀明²、中村 重之³、
瀬戸 悟⁴、山口 利幸⁵、赤木 洋二¹

都城高専¹、長岡高専²、津山高専³、石川高専⁴、和歌山高専⁵

Makoto Arima¹, Hayato Akita¹, Koki Tanoue¹, Hideaki Araki², Shigeyuki Nakomura³,
Satoru Seto⁴, Toshiyuki Yamaguchi⁵, Yoji Akaki¹

1. NIT Miyakonojyo college 2. NIT Nagaoka college 3. NIT Tsuyama college
4. NIT Ishikawa college 5. NIT Wakayama college

Abstract Ag and SnS were sequentially vapor-deposited on a glass substrate by a vacuum deposition method and heat-treated at 350 to 500°C for 1 hour in an H₂S atmosphere. From the XRD pattern, diffraction peaks of SnS crystal for precursor film, Ag₂S crystal for the thin films annealed at 350 to 400°C, and Ag₈SnS₆ crystal for the thin films annealed at 400 to 500°C could be confirmed.

1. はじめに

Cu₂SnS₃ 薄膜太陽電池は、バンドギャップが 0.93-1.02eV⁽¹⁾であり非毒性かつ地殻に豊富に含まれている元素から作製でき、Cu(In,Ga)Se₂や CdTe に替わる材料として期待されている。しかし、現在の最高効率が 4.63%⁽¹⁾であり、さらなる高効率化が求められると同時に、将来的な太陽電池の大規模導入に向けて新たな材料探索も重要な課題となっている。そこで Cu を Ag で置き換えた Ag-Sn-S に注目した。この材料には Ag₂SnS₃ や Ag₈SnS₆ が報告されているが、それらのバンドギャップ(Eg)はそれぞれ 1.26eV⁽²⁾、1.48eV⁽³⁾と報告されている。そのため、太陽電池の理論効率が最高となる Eg=1.4eV とほぼ同じ値をもつ Ag₈SnS₆ 結晶は、新たな光吸収層の材料として期待できる。そこで本研究では Ag₈SnS₆ 薄膜の作製を目指し、SnS/Ag/glass プリカーサにおける硫化の影響について調査したのでその結果について報告する。

2. 実験方法

ガラス基板上に真空蒸着法により成膜した。真空蒸着法により基板温度は室温で、ガラス基板上に Ag と SnS を順次蒸着し、その後作製したプリカーサを H₂S 雰囲気中において 350~500°C で 1 時間熱処理をした。

3. 結果および考察

基板加熱なしで作製した Ag₈SnS₆ 薄膜の XRD パターンを図 1 に示す。図 1 よりプリカーサでは SnS 結晶に起因するピークが見られた。これは SnS 上に蒸着したためと考える。350~400°C で熱処理すると Ag₂S 結晶に起因するピークが見られ、400~500°C で Ag₈SnS₆ 結晶に起因するピークが見られ 500°C では Ag₈SnS₆ の単相となった。これより、熱処理温度が高いほど Ag₈SnS₆ 結晶に支配的な薄膜を作製できたと考える。

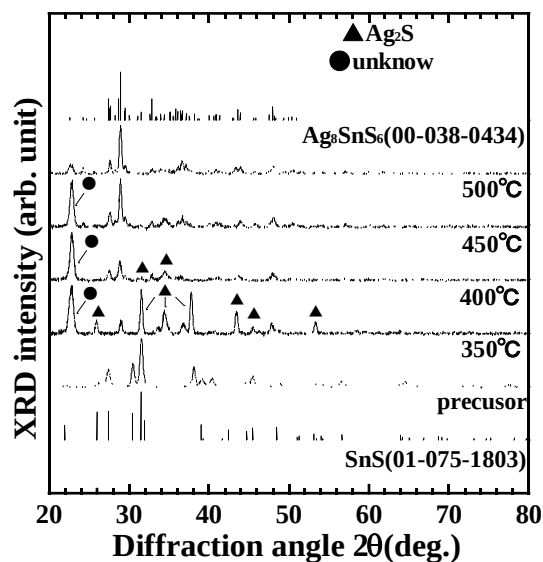
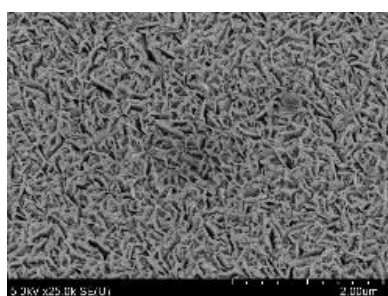
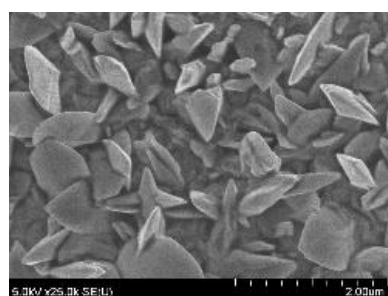


図 1 Ag_8SnS_6 薄膜の XRD パターン

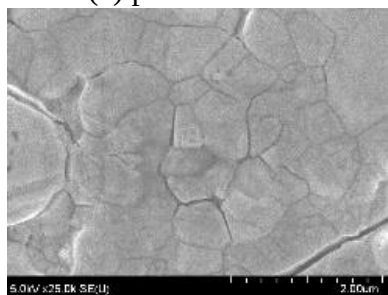
Ag_8SnS_6 薄膜の表面形態を図 2 に示す。また、作製した Ag_8SnS_6 薄膜の断面形態を図 3 に示す。表面形態は、プリカーサでは SnS 薄膜のような表面形態⁽⁴⁾を確認できた。350～400℃では粒形が大きくなっていることがわかった。400～500℃では膜が密になっていることが確認できた。熱処理温度が高いほど、結晶が大きくなり膜が密にできていると考える。また、500℃では膜の上に小さな粒が観察できた。断面形態は、熱処理温度が高くなるにつれて、膜が成長していることが分かった。また、450～500℃では、膜の中にボイドができています。これは熱処理するときに、S の再蒸発が原因ではないかと考える。



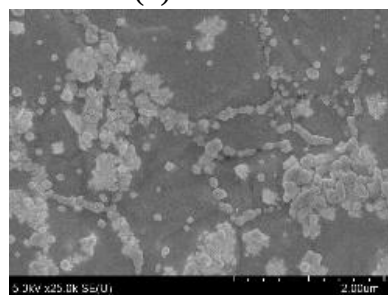
(a) precursor



(b) 350℃



(d) 450℃



(e) 500℃

図 2 Ag-Sn-S 薄膜の表面形態

2 μm

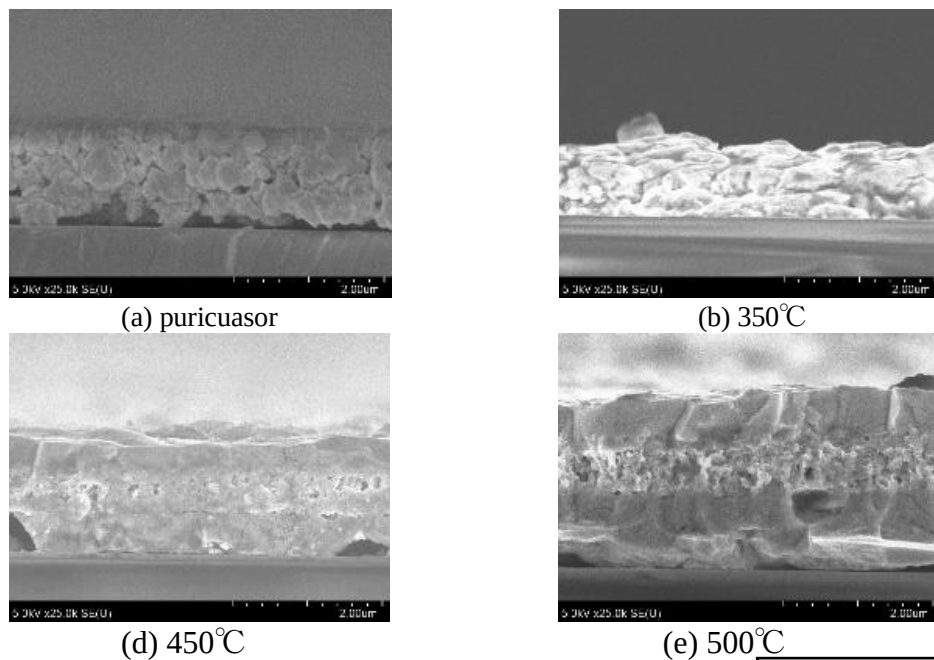


図 3 Ag-Sn-S 薄膜の反射率

作製した Ag_8SnS_6 薄膜の透過率を図 4 に示す。また、作製した Ag_8SnS_6 薄膜の反射率を図 5 に示す。透過率・反射率どちらも 450°C 以上で熱処理すると 950nm 付近で急激に減少していることから 950nm 付近で吸収が始まっていると考える。また、 350°C では 1250nm 付近で減少しており、それ以上の温度で熱処理したサンプルとは違う物質ができていることが考えられる。

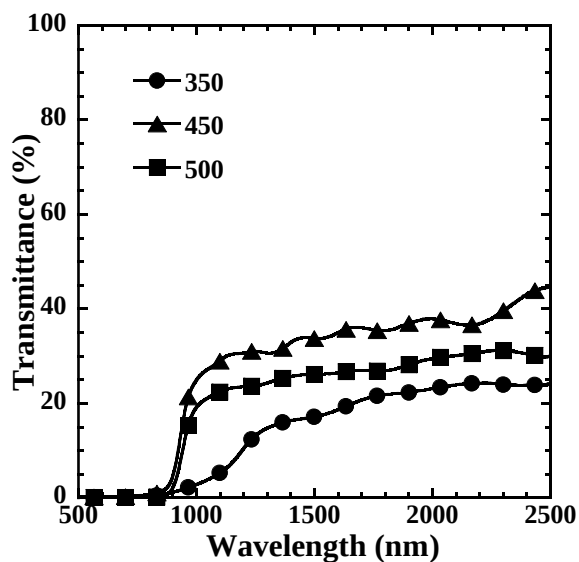


図 4 Ag-Sn-S 薄膜の透過率

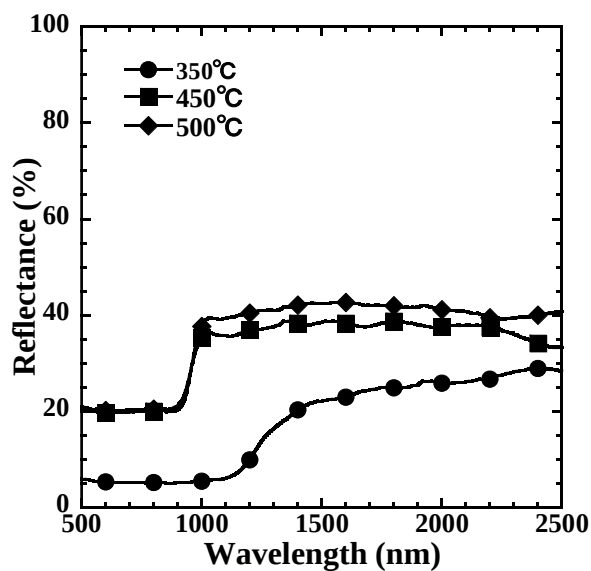


図 5 Ag-Sn-S 薄膜の反射率

作製した Ag_8SnS_6 薄膜の透過率と反射率から計算した光吸収係数を図 6、 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ を図 7 に示す。図 6 より 45°C 以上で熱処理すると 1.34eV 以上で 10^4cm^{-1} 以上の光吸収係数を確認できた。これより、太陽電池の吸収層としてのポテンシャルを持っていることが確認できた。図 7 より 450°C 以上で熱処理することでバンドギャップは 1.33eV

となった。しかし、文献値 1.48eV よりも低い値となった。

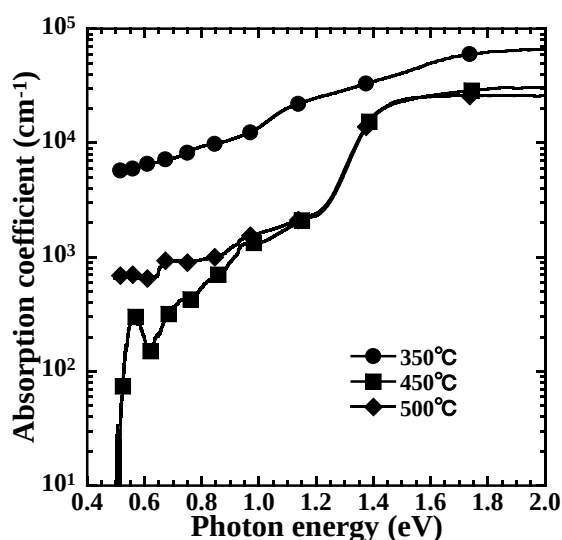


図 6 Ag-Sn-S 薄膜の吸収係数

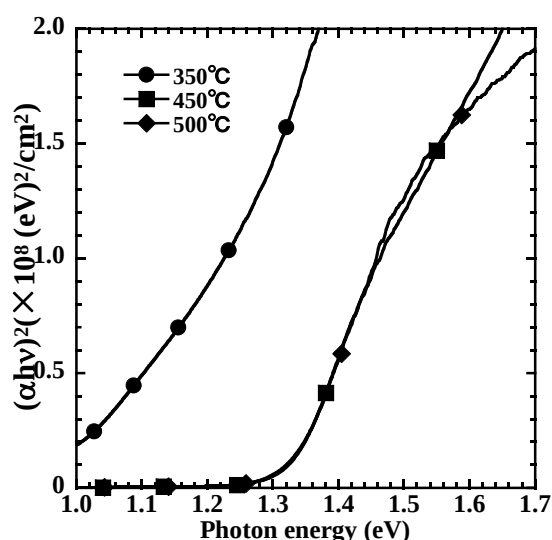


図 7 Ag-Sn-S 薄膜の $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$

4. 結論

結晶構造では熱処理温度が高いほど、 Ag_8SnS_6 結晶に起因するピークがみられた。表面・断面形態では膜表面が平滑化しており密になっていることがわかった。透過率、反射率では波長が 950nm 付近で急激に低下していた。また吸収係数や $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ の結果から Ag-Sn-S 薄膜の結晶薄膜が作製でき、これは太陽電池として有望な材料であることが分かった。バンドギャップは 1.33eV であった。1.33eV 以上において吸収係数が 10^4 cm^{-1} を越えていた。よって、今回の実験では熱処理温度が高いほど結晶が大きくなり膜が緻密になった Ag_8SnS_6 に起因するピークが見られることが分かった。

参考文献

- (1) M. Nakashima *et al.*, Appl. Phys. Express, **8**, 042303 (2015).
- (2) E. Belanaria *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 293 (2000).
- (3) L. Y. Yeh *et al.*, J. Power. Sources, **275**, 756 (2015).
- (4) Louise S. P *et al.*, Chem. Mater, **11**, 1796 (1999).

ゾルゲル法による硫化スズ薄膜の作製

Fabrication of SnS Thin Films by sol-gel method

大前 洸斗^{1*}, 江口 陽人², 田中 久仁彦³

1. 釧路工業高等専門学校 創造工学科 電子分野
 2. 釧路工業高等専門学校 創造工学科 教育研究支援センター
 3. 長岡技術科学大学 工学研究科 電気電子情報工学専攻
- Hiroto Oomae¹, Takahito Eguchi², Kunihiko Tanaka³

1. Department of Creative Engineering, National Institute of Technology, Kushiro College
2. Education and Research Support Center, National Institute of Technology, Kushiro College
3. Department of Electrical, Electronics and Information Engineering, Nagaoka University of Technology

*oomae@kushiro-ct.ac.jp

Abstract The SnS films were deposited on soda-lime glass substrate by sol-gel method. We have also confirmed that the thin films have a SnS structure after annealing in N₂ at 300 °C. From the results of XPS measurements, it is found that Sn state is Sn²⁺ and Sn⁴⁺ in the films. In addition, XPS data show desorption of S atoms from the surface during annealing in vacuum. We have obtained the bandgap energy of 1.2 eV for the films annealed in N₂ and air atmosphere.

1. はじめに

硫化スズ (SnS) 薄膜は 1.3 eV のバンドギャップを持つ p 型半導体であり、高い光吸収係数を持つ一方、材料コストが低く無毒な材料であることから太陽電池への応用が期待されている^{1,2)}。理論的な変換効率は 25% 近くあるが、実験的には 4% 程度の変換効率しか報告されていない³⁾。これまで SnS 薄膜は真空蒸着法⁴⁾やスパッタ法⁵⁾、スプレー熱分解法⁶⁾、パルスレーザー堆積法⁷⁾などによる作製が報告されている。しかし低コストで簡便な方法であるゾルゲル法による SnS 薄膜の作製報告例は少ない⁸⁾。そこで本研究では、ゾルゲル法によりガラス基板上への SnS 薄膜の作製条件の検討と、その構造的特性と光学的特性の評価をおこなった。

2. 実験方法

ゾルゲル法によりガラス基板上に SnS 薄膜を堆積した。スズの原料として塩化スズ・二水和物、硫黄の原料としてチオ尿素を用いた。溶媒には 2 メトキシエタノールを用い、安定剤としてモノエタノールアミンを用いた。溶液をガラス基板にスピニングし 300 °C で焼成する工程を 10 回繰り返した。その後、300 °C の範囲で異なる雰囲気アニールした。雰囲気は大気、窒素、真空、硫黄の 4 種類である。

作製した試料の構造特性は X 線回折法 (XRD)、ラマン散乱分光法、走査型電子顕微鏡 (SEM) で評価した。また、光学的特性は分光光度計により評価した。

3. 結果および考察

3.1 構造特性

Fig. 1 にそれぞれの熱処理条件で作製した試料の XRD 測定の結果を示す。XRD パターンから、スピニングによる堆積後の試料からは SnS (040) と SnS (111) の回折ピークだけでなくブロードな SnS₂ (001) の回折ピークが観測された。そのため、

膜中には SnS だけでなく微量の SnS_2 相を含むことがわかる。一方、堆積後に真空中、大気中および窒素雰囲気中で熱処理した試料は SnS (040)と SnS (111)のピークのみが観測された。しかし、真空中と大気中で熱処理した試料では SnS の回折ピーク強度も減衰しており、これは膜中から硫黄が抜けたことが原因と考えられる。しかし、硫黄雰囲気中で熱処理したものは SnS_2 (001)のピークが得られた。また、窒素雰囲気中で熱処理した場合は、シャープな SnS のピークのみがあり、 SnS 単相の膜となっていることがわかる。一方で、硫黄雰囲気中で熱処理した試料は SnS_2 のピークが鋭くなっており、これは過剰な硫黄の供給によるものと考えられる。これらの結果から、チオ尿素を硫黄源としてゾルゲル法で SnS を作製するには、窒素雰囲気下での熱処理がよいことがわかる。Fig. 2 にラマン分光の結果を示す。314 nm 付近のピークは SnS_2 によるものである。XRD の結果と同様に窒素雰囲気中で熱処理した試料からは SnS_2 の存在が観測されない。

各雰囲気において 300 度、1 時間で熱処理した試料について、 Sn 3d, S 2p, C 1s, O 1s の各範囲で XPS 測定をおこなった。Ar イオンエッチングによる表面処理前は、 C 1s からは $\text{C}-\text{C}$ (284.6 eV) が、 O 1s からは $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ 結合 (530.2 eV) と $\text{C}=\text{O}$ 結合 (531.3 eV) が観測された。5 秒間のエッチングにより C と $\text{C}=\text{O}$ 結合のピークが消失したことから C は膜中ではなく大気中からの汚染によるものと判断した。また、真空中で熱処理した試料は 5 秒間エッチングしたときと 10 秒間エッチングしたときの硫黄の強度のみ変化があり 10 秒間エッチングしたときの方が硫黄の含有量が多いことを示した。これは、真空中で熱処理することにより、硫黄が薄膜の表面から抜けることが意味している。Fig. 3 に 10 秒間エッチングしたときの XPS の結果を示す。 Sn 3d_{5/2} の

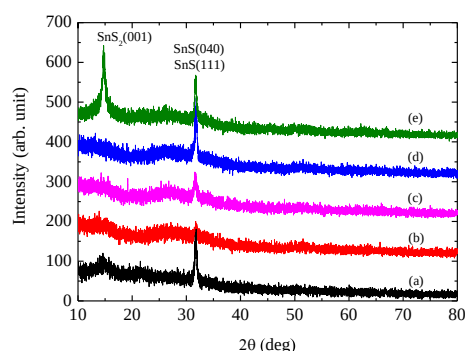


Fig. 1 Transmittance spectrum of (a) as-deposited sample, sample annealed in (b) vacuum, (c) Air, (d) nitrogen, and (e) sulfur atmosphere.

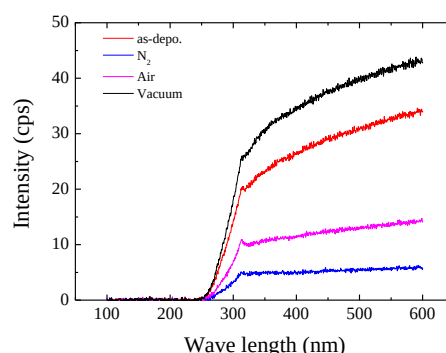


Fig. 2 Raman spectrum of samples annealed using various conditions.

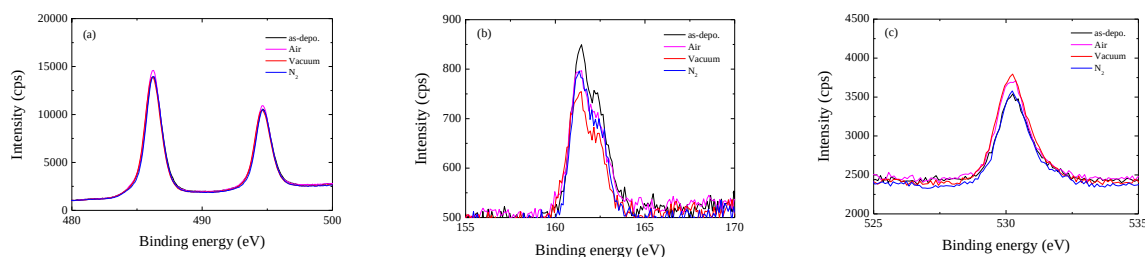


Fig. 3 XPS spectrum of (a) Sn 3d_{5/2}, (b) S 2p, (c) O 1s after Ar ion etching for 10 sec.

結合エネルギーは熱処理時の雰囲気によらず約 486.3 eV であった。 Sn^{2+} と Sn^{4+} のピークはそれぞれ 485.6 eV と 486.4 eV と報告されている⁸⁾。3d5/2 をガウシアンで分離することにより、SnS 膜の表面には Sn^{2+} と Sn^{4+} の存在が確認された。そのため、 Sn^{2+} は SnS に帰属し、 Sn^{4+} は SnO_2 または SnS_2 によるものと考えられる。この結果は XRD とラマン散乱のデータと一致している。なお SnO_2 については測定範囲が表面近傍であることから自然酸化の影響を強く受けていると考えられる。

Fig. 4 に窒素雰囲気中で 300 °C で 1 時間熱処理した試料の表面 SEM 観察結果を示す。表面には細かな粒子が観測されたが比較的平坦であることがわかる。Fig. 5 の断面観察像から緻密な膜であることがわかる。膜厚は約 2 μm である。

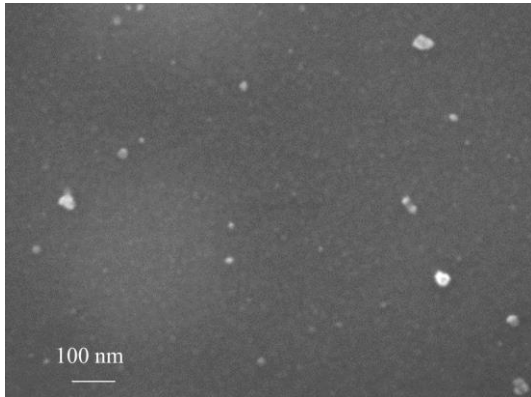


Fig. 4 Surface SEM image of SnS thin film annealed at 300 °C in N_2 for 1 h.

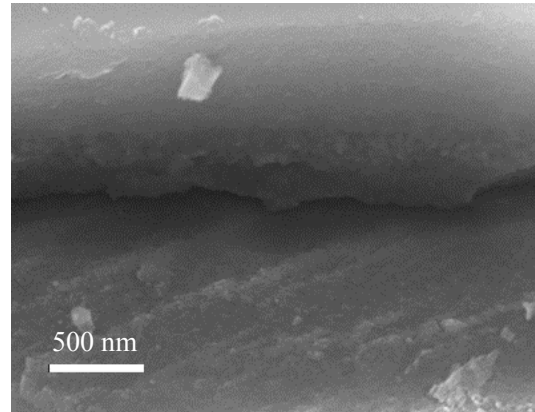


Fig. 5 Cross sectional SEM image of SnS thin film annealed at 300 °C in N_2 for 1 h.

3.2 光学特性

透過率測定の結果を Fig. 6 示す。窒素雰囲気中で熱処理した試料からは近赤外領域に吸収端があることがわかる。しかし、熱処理していない試料と真空中で熱処理した試料は、可視光領域に吸収端が観測された。Fig. 7 に光エネルギー $h\nu$ に対する $(\alpha h\nu)^2$ と $(\alpha h\nu)^{0.5}$ のグラフを示す。また、このグラフから得られたバンドギャップを Table 1 にまとめた。堆積後と真空中で熱処理した試料の間接遷移バンドギャップが約 2.0 eV であり、このバンドギャップは膜中の SnS_2 を反映したものと考えられる。一方、大気中と窒素雰囲気中で熱処理した試料では 1.2 eV となった。この値は SnS のバンドギャップ

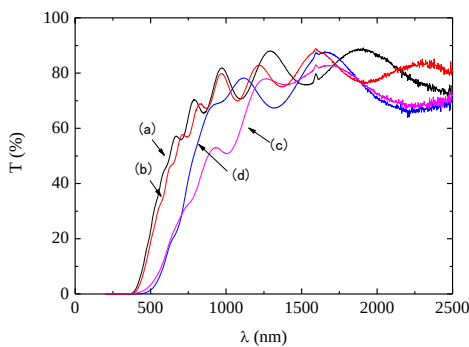


Fig. 6 Transmittance spectrum of (a) as-deposited sample, annealed in (b) vacuum, (c) Air, and (d) nitrogen atmosphere.

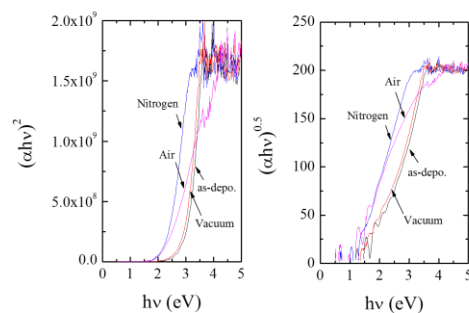


Fig. 7 $(\alpha h\nu)^2$ and $(\alpha h\nu)^{0.5}$ versus $h\nu$ plots.

Table 1 Estimated bandgap of the thin films

	$(\alpha h\nu)^2$	$(\alpha h\nu)^{0.5}$
As-depo.	3.0 eV	2.1 eV
Vacuum	3.0 eV	2.0 eV
Air	2.4 eV	1.2 eV
Nitrogen	2.4 eV	1.2 eV

プと同じであり、XRD およびラマン分光の結果と一致している。

4. 結論

ゾルゲル法による SnS の作製条件の検討と、その構造的特性および光学的特性を評価した。SnS 薄膜を堆積後、本焼成を窒素、大気、真空、硫黄の各雰囲気でおこなったところ、窒素雰囲気では本焼成した試料は SnS からのシャープな XRD ピークを示した。SEM 観察の結果、膜は緻密であり比較的平坦であることがわかった。透過率と反射率から計算したバンドギャップは間接遷移において 1.2 eV であり報告されている既知の値と一致した。

参考文献

- 1) M. Devika, K.T. Ramakrishna Reddy, N. Koteswara Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, E.S.R. Gopal, and K.R. Gunasekhar, J. Appl. Phys. **100** (2006) 023518.
- 2) G.H. Yue, E.L. Peng, P.X. Yan, L.S. Wang, W. Wang, and X.H. Luo, J. Alloy and Compounds **468** (2009) 254.
- 3) P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S.W. Lee, H.H. Park, S.B. Kim, C. Yang and R.G. Gordon, Advanced Energy and Materials **4** (2014) 1400496.
- 4) Biswajit Ghosh, Rupanjali Bhattacharjee, Pushan Banerjee, and Subrata Das, Applied Surface Science **257** (2011) 3670.
- 5) K. Hartman, J.L. Johnson, M.I. Bertoni, D. Recht, M.J. Aziz, M.A. Scarpulla, T. Buonassisi, Thin Solid Films **519** (2011) 7421.
- 6) N. Koteswara Reddy and K.T. Ramakrishna Reddy, Thin Solid Films **325** (1998) 4.
- 7) J. Vidal, S. Lany, M. d'Avezac, A. Zunger, A. Zakutayev, J. Francis, and J. Tate, Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 032104.
- 8) C.-C. Huang, Y.-J. Lin, C.-Y. Chuang, C.-J. Liu, Y.-W. Yang, L. Alloys Compounds **553** (2013) 208.

真空蒸着法による ZnO/SnS pn 接合の作製

Fabrication of ZnO/SnS pn junction by evaporation method

○城浦美優¹, ○加藤雅也¹, 山根 美佐雄², 大津直史², 大前洸斗^{1,*}

¹ 釧路工業高等専門学校 創造工学科 電子分野

² 北見工業大学 北見工業大学機器分析センター

M. Shiroura¹, M. Kato¹, M. Yamane², N. Ohtsu², H. Oomae¹

¹Department of Creative Engineering, National Institute of Technology, Kushiro College

²Instrumental Analysis Center, Kitami Institute of Technology

*oomae@kushiro-ct.ac.jp

Abstract SnS thin films have been prepared by vacuum deposition and sulfurization process. Atomic content of SnS films was almost stoichiometry by sulfurization at 300 °C for 60 min. Also, ZnO:Al thin film have been prepared by vacuum deposition and annealing in Air. Then, high transmittance and low electrical resistivity was obtained after annealing in air at 260 °C for 45 min. We fabricated n-ZnO:Al / p-SnS on FTO/SLG substrate by these methods and measured electrical property diode made. As a result, diode characteristic was obtained with a threshold voltage of 0.5 V.

1. はじめに

近年、新たな太陽電池の材料として硫化スズ (SnS) が注目されている。SnS は安価で毒性がなく、太陽電池としての理論変換効率は 25%以上であるため、次世代の太陽電池として研究されている[1]。しかし、現在報告されている変換効率は最高でも 4% 程度であり、研究の余地がある [1]。SnS 薄膜の作製方法は様々あるが、本研究では、簡便な方法として真空蒸着によりガラス基板上に Sn 薄膜を蒸着し、その後、管状電気炉で硫黄の粉末と共に熱処理することで SnS 薄膜を得る条件を調べた [2]。また、ZnO 薄膜についても ZnO を蒸着後、大気中で熱処理することで作製した。また、これらの方法を用いて n-ZnO / p-SnS 接合を作製しダイオードの試作を行った。

2. 実験方法

基板にはソーダライムガラス (SLG) 基板を用いた。Sn の真空蒸着は、基板温度を 200 度から 300 度の範囲で制御し、蒸着時間 5 から 60 分間おこなった。その後、蒸着した Sn/SLG を硫黄とともに管状電気炉に入れて 220、260、300 °C の各温度で熱処理し硫化した。ZnO 薄膜は ZnO 粉末を蒸着源とし、基板温度を制御せずに真空蒸着した。ただし、基板はタングステンボートからの熱により 100 度から 130 度程度まで加熱されている。このとき導電性を得るために、Al₂O₃ 粉末を Al が 1 wt.% になるように ZnO 粉末に混ぜたものを蒸着源とした試料も作製した。ZnO 薄膜は蒸着後、酸素の導入と結晶化を目的として大気中で 220 度から 300 度の範囲で熱処理した。また、真空蒸着法で ZnO:Al₂O₃ (Al = 1wt.%) を SnS 薄膜上に蒸着し、n-ZnO / p-SnS ダイオード接合を作製した。

構造特性は X 線回折法 (XRD) と走査型電子顕微鏡 (SEM) により評価した。組成比はエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) で調べた。SnS と ZnO 単層膜の抵抗率は四探針測定法で測定した。また、ZnO/SnS の J-V 特性評価をおこなった。

3. 結果および考察

3.1 硫化法による SnS 薄膜

Fig. 1 に SnS 薄膜を作製するときの硫化温度の違いに対する断面と表面の SEM 観察の結果を示す。真空蒸着した Sn は平坦な膜状になっていないく、液滴状の粒となっていた。真空蒸着した Sn を硫化することで粒状の結晶になることが確認された。220 度と 260 度では粒が比較的大きいが、300 度では細かな粒が密集していることがわかる。この 300 度の表面形状は文献[3]と一致する。

EDS で組成比を評価した結果、Fig. 2 に示すように硫化時の温度が 300 度未満のとき、化学量論組成から外れ、Sn リッチになることがわかった。硫化温度を 300 度にするすることで Sn と S の組成比がほぼ 1:1 になる結果が得られた。この結果は、XRD 測定の結果とも一致しており、220 度の硫化では硫化されずに残った Sn からの回折ピークが観測されたが、260 度と 300 度で硫化した試料からは Sn のピークは観測されなかった。

Fig. 3 に、硫化温度に対する抵抗率の変化を示す。硫化温度が 220 度るとき抵抗率は約 110 Ωcm であったが、300 度で硫化することで約 70 Ωcm の抵抗率が得られた。硫化温度が高いほど抵抗率は低くなる傾向が得られたことから、Sn と S の組成比が 1:1 のとき結晶欠陥が少なくなり、抵抗率が下がったと考えられる。しかし、未だ抵抗率は高く、キャリア濃度や移動度が低いと考えられるため、結晶性の向上の検討をおこない、さらなる低抵抗化を目指す必要がある。

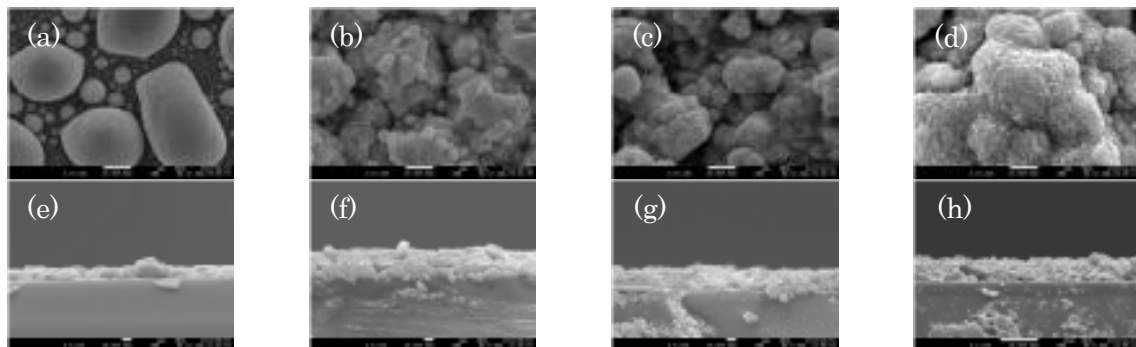


Fig. 1 (a-d) Surface and (e-h) cross-sectional SEM images of (a,e) as-deposited Sn/SLG and SnS/SLG sulfidized at (b,f) 220, (c,g) 260, and (d,h) 300 °C.

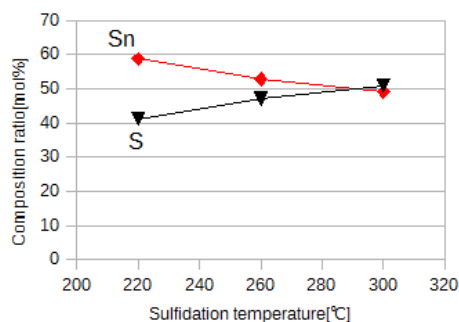


Fig. 2 Composition ratio of Sn and S atoms as a function of sulfurization temperature.

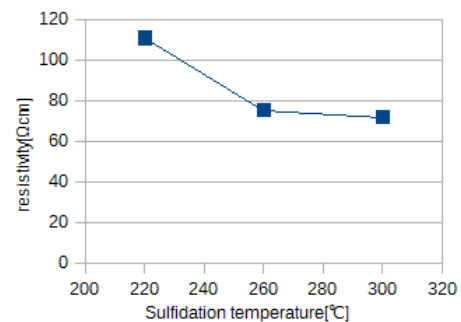


Fig. 3 SnS resistivity as a function of sulfurization temperature.

3.2 真空蒸着法による ZnO 薄膜

Fig. 4 に真空蒸着し、その後大気中でアニールした ZnO:Al 薄膜の SEM 像を示す。Fig. 4 (a) から、表面は比較的平坦であることがわかる。また Fig. 4 (b) の断面 SEM 像から、真空蒸着中にタングステンボートに流す電流は 36 A としたときの膜厚は 1.5 μm であり、蒸着レートは 375 nm/h であることがわかった。

Fig. 5 に ZnO 薄膜の透過率測定の結果を示す。透過率は 350 nm から 900 nm の範囲で測定した。波長が 500 nm のときの透過率を比較すると、260 度で 30 分および 45 分アニールしたときはどちらも 58% 程度の透過率となり、60 分間アニールすることで 70% 程度の透過率となることがわかった。一方、220 度で 30 分間アニールした試料の透過率は 10% 程度、60 分間アニールした試料では透過率は 25% 程度であり、50% 未満の低い透過率となった。Bouhssira [4] らの報告では真空蒸着した ZnO 薄膜および大気中で 250 度で熱処理した試料を XRD で測定すると金属 Zn からの回折ピークが観測されることを示している。

真空蒸着した ZnO には酸素が少なく、金属 Zn や酸素欠損が透過率を下げていていると考えられる。そして大気中でアニールすることで酸素が膜中に供給され、透過率が向上したと考えられる。酸素の供給は時間と温度に依存しており、高い温度で長時間アニールすることでより高い透過率を得ることができる [4]。

ZnO 薄膜は蒸着後の状態では電流は流れなかった。蒸着後の試料を大気中で熱処理した結果、導電性を得られることがわかった。熱処理時間が 30 分のとき 0.3 Ωcm

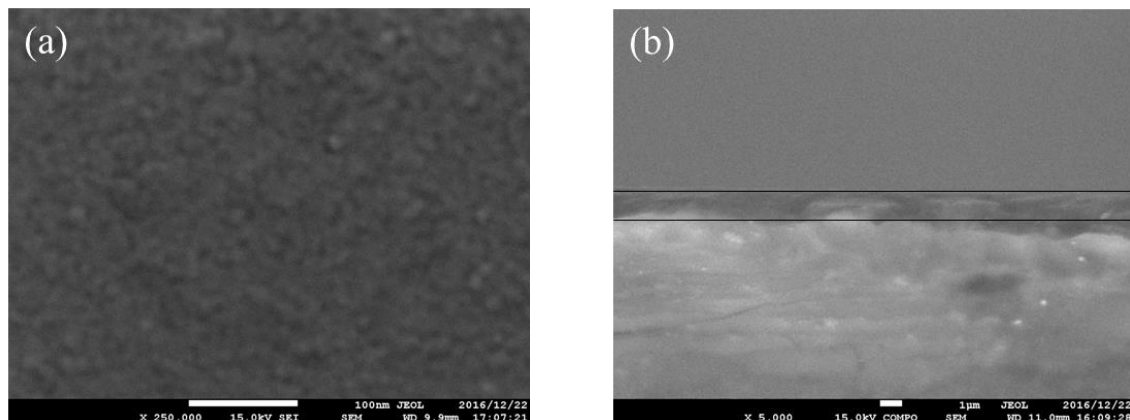


Fig. 4 (a) surface and (b) cross-sectional SEM images of ZnO:Al grown on SLG substrate.

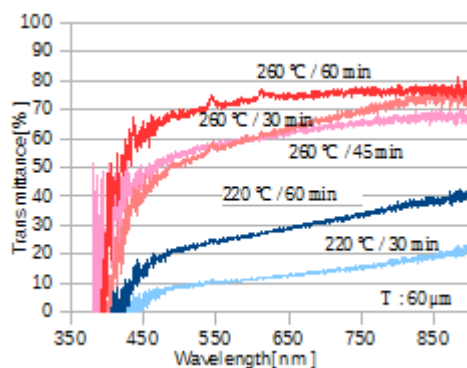


Fig. 5 The transmittance spectra of the ZnO films fabricated at different annealing time and temperature.

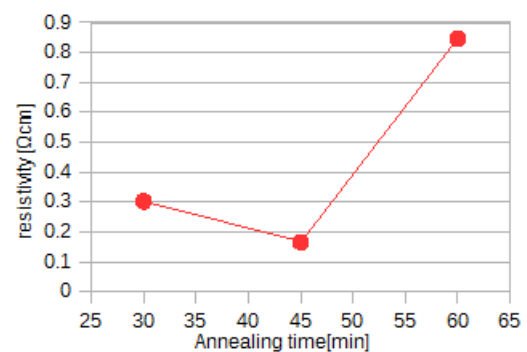


Fig. 6 ZnO resistivity as a function of annealing time.

であったが、45 分のとき $0.17 \Omega\text{cm}$ で最も抵抗率が低く、60 分になると $0.85 \Omega\text{cm}$ と高抵抗率になった。このことから熱処理時間と抵抗率の関係に比例関係はないことがわかる。

3.3 ZnO:Al/SnS/FTO の電気的特性

Fig. 7 に SnS/FTO と FTO 付きガラス基板上に作製した ZnO:Al(1wt.)/SnS の J-V 特性を示す。印加電圧は-2V から 2V の範囲で行った。SnS 層は 300 度で硫化して作製し、ZnO:Al(1wt.%)層は 260 度の温度で 45 分間大気中で熱処理することで作製した。比較のため、SnS/FTO のみの試料も作製した。SnS/FTO ではオーム性の電気特性が得られ、抵抗は約 7Ω であった。一方、ZnO:Al/SnS/FTO ではしきい値電圧が約 0.5 V のダイオード特有の整流特性が得られた。この結果より、n 型の ZnO と p 型の SnS による pn 接合が形成されていることが確認された。

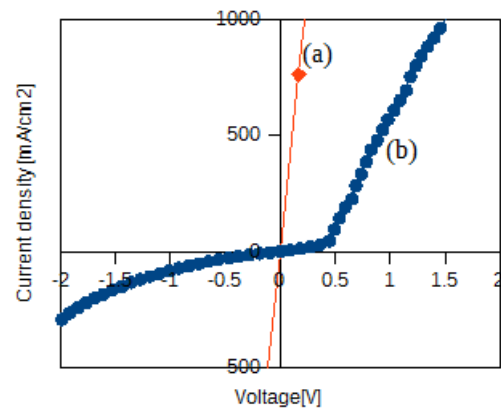


Fig. 7 Current-voltage characteristic of (a) SnS/FTO and (b) ZnO/SnS/FTO/SLG.

4. 結論

SnS に関しては、Sn の硫化温度が 300 度のとき表面形状に変化が起きた。また、220 度以上で SnS の結晶ができ、300 度で硫化すると Sn と S の比が約 1:1 となった。Sn の硫化温度が高いほど SnS の抵抗率は下がることも確認された。したがって、300 度で Sn を硫化することで SnS 薄膜を得ることができることがわかった。一方、ZnO 薄膜は 260 度の温度で 45 分間、大気中で熱処理することにより高い透過率と低い抵抗率を得られることが確認された。これらの条件で *n*-ZnO:Al/*p*-SnS 構造を FTO/SLG 基板上に作製し、しきい値電圧が約 0.5 V のダイオード特性を得た。

参考文献

- 1) Takashi Minemoto, The Murata Science Foundation Annual Report **28** (2014) 268.
- 2) F. Jiang, H. Shen, C. Gao, B. Liu, L. Lin, and Z. Shen, Appl. Surf. Sci. **257** (2011) 4901.
- 3) K.T.R. Reddy, K. Ramya, G. Sreedevi, T. Shimizu, Y. Murata, and M. Sugiyama, Energy Procedia **10** (2011) 172.
- 4) N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella, J. Cellier, A. Mosbah, M.S. Aida, and M. Jacquet, Appl. Surf. Sci. **252** (2006) 5594.

Cu₂SnS₃ 熱発電素子の電気伝導率向上

Electrical conductivity improved Cu₂SnS₃ thermoelectrics

津山高専¹, 新居浜高専² [○]中村重之¹, 船引啓志¹, 志賀信哉²

NIT Tsuyama Coll.¹, NIT Niihama Coll.², [○]Shigeyuki Nakamura¹, Hiroyuki Funabiki¹, Shinya Shiga²

E-mail: nakamura@tsuyama-ct.ac.jp

はじめに Cu₂SnS₃ (CTS) は、豊富で安価・安全な元素で構成され、結晶構造の複雑さに起因する低い熱伝導率のために環境にやさしい熱発電素子材料として期待されている [1-3]. 我々は、これまで二元硫化物から固相反応で作製した化学量論組成の CTS をプラズマ焼結 (SPS) して CTS 熱電素子を作製してきたが、電気伝導率の向上が課題であった [3]. 今回、銅と硫黄の組成を増やし、更にインジウムをドーピングすることで電気伝導率の向上を目指した.

実験 二元硫化物 Cu₂S と SnS₂ をモル比で 1:1 に計量し、それに CuS と In₂S₃ を追加した原料を 450℃と 750℃でそれぞれ 2 時間加熱し CTS を合成した. CuS および In₂S₃ の追加量をサンプル名と共に表 1 に示す. 合成物を直径 75 μm 以下に粉碎し、温度 400℃, 圧力 40 MPa でプラズマ焼結した. 焼結前後の結晶性と組成比を XRD および EDX で測定した. ゼーベック係数と電気伝導率は ULVAC 理工の ZEM-3 を用い、室温から 300℃まで温度差数 K で測定した.

結果 図 1 に焼結後の XRD パターンを示す. 全てのピークが単斜晶か正方晶または立方晶の CTS に帰属した.

Table 1 Ratio of starting materials & sintered pellets and density.

	CuS : In ₂ S ₃	組成比			密度 g/cm ³
		Cu/Sn	S/M	In%	
A	0.00 : 0.00	1.85	1.06	-	2.92
B	0.04 : 0.04	1.90	1.06	1.79	3.67
C	0.10 : 0.10	2.08	0.98	3.47	3.61
D	0.40 : 0.10	2.17	1.06	3.71	3.40

図 2 に電気伝導率を示す. 表 1 の組成比と対比させると銅リッチで In 組成が増えるほど電気伝導率が上がっていることが分かる. 電気伝導率が上がるにつれてゼーベック係数は下がっており、サンプル A では 450 μV/K 程度が D では 150-200 μV/K 程度になった. 理論密度 4.85g/cm³ に対し相対密度が 60-75%と低く、SEM による焼結体の観察でも多くのボイドが確認されており、焼結が不十分である. それを改善することで更なる性能向上が見込める.

文献 [1] L. Xi, *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 155201 (2012).

[2] Qing Tan, *et al.*, J. Alloys and Compounds **672**, 558 (2016).

[3] S. Nakamura and H. Funabiki, ICTMC-19, P7-097, 180 (2014).

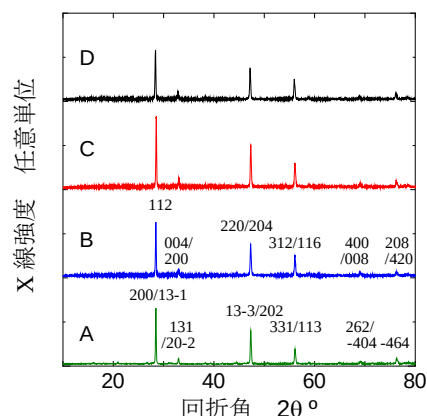


Fig. 1 XRD patterns

A は単斜晶 B, C, D は正方晶で指数付

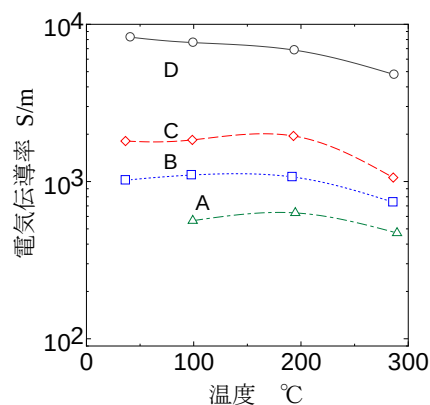


Fig. 2 Electrical conductivity

ヨウ素輸送法による $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ バルク結晶の作製と評価

Evaluation of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ Bulk Crystal Synthesized by
Chemical Vapor Transport Method with Iodine

松本 祐典¹, 栗飯原 直也¹, 田中 久仁彦¹

1. 長岡技術科学大学 工学研究科 電気電子情報工学専攻

Yusuke Matsumoto¹, Naoya Aihara¹, Kunihiro Tanaka¹

1. Nagaoka University of Technology, Department of Electrical, Electronics and Information
Engineering

Abstract Bulk crystals of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$, a candidate material for absorption layer of thin-film solar cells, were grown using chemical vapor transport with iodine. Resulting crystals had a composition ratio consistent with the charged ratio. XRD and Raman scattering results suggested that the crystals are mixed crystal between Cu_2SnS_3 and Cu_2GeS_3 .

1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ (CTGS) は薄膜太陽電池への応用が期待されている半導体材料で、現在 6.7 %の発電効率が報告されている^[1]。CTGS は IV 族元素比の変化によるバンドギャップの制御が報告されており^[2]、任意の IV 族組成比における物性調査は更なる発電効率向上において重要となる。当研究グループではヨウ素輸送法を用いた Cu_2SnS_3 ^[3]および Cu_2GeS_3 バルク単結晶^[4]の作製方法を確立しているため、同手法を応用することで高品質な CTGS バルク結晶の作製を試みた。

2. 実験方法

CTGS における仕込み Ge/IV 比 $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ となるように原料を混合した。輸送材であるヨウ素のアンフル内濃度 (i) は $2.5, 2.0 \text{ mg/cm}^3$ に調整した。原料を真空封入したアンフルを管状電気炉内で2週間加熱することにより結晶成長を行った。得られた結晶は電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) による分析、ラマン散乱観測、X 線回折 (XRD) により評価した。

3. 結果および考察

結晶成長後に収集した結晶の外観を Figure 1 に示す。今回作製したすべての条件においてフレーク状の結晶が析出した。また、 $x = 0.25$ のサンプルにおいてはトゲ状の結晶も析出していた。 x が大きいほどアンフルの成長部に粉末が多く析出した。 i の減少により得られた結晶のサイズが小さくなった。この結果は CTS および CGS バルク単結晶作製時の結果と一致している。

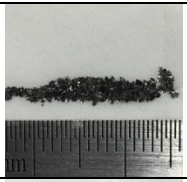
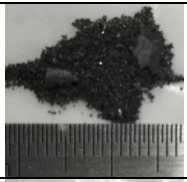
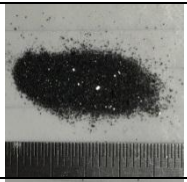
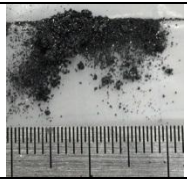
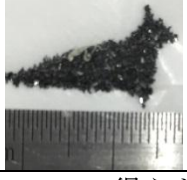
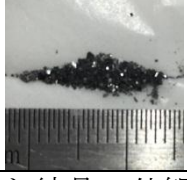
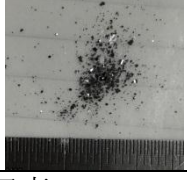
i (mg/cm ³)	Ge/IV 比 x				
	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
2.5					
2.0					

Figure 1 得られた結晶の外観写真

得られたサンプルの組成比を Table 1 に示す. Table 1 より, サンプルの組成比は x に追従していることがわかった. すべての x において組成比が大きく変動した. そのため, $x = 0.50$, $i = 1.5, 2.0, 2.25, 2.5, 3.0$ mg/cm³ の条件でサンプルを作製し, より詳細なヨウ素濃度依存性の検討を行った. 組成分析結果を Figure 2 に示す. i の減少により S/Metal 比がわずかに減少する傾向が得られたが, Cu/IV および Ge/IV 比は明確な i 依存性が確認できなかった.

Table 1 CTGS 結晶の組成分析結果				
x	i (mg/cm ³)	組成比		
		Cu/IV	Ge/IV	S/Metal
0.00	2.0	2.05	1.01	2.94
0.25	2.5	2.30	0.21	0.87
	2.0	1.70	0.27	0.78
0.50	2.5	2.28	0.53	0.88
	2.0	2.11	0.48	0.82
0.75	2.5	1.92	0.86	0.67
	2.0	2.35	0.79	1.01
1.00	2.5	2.27	0.91	2.82

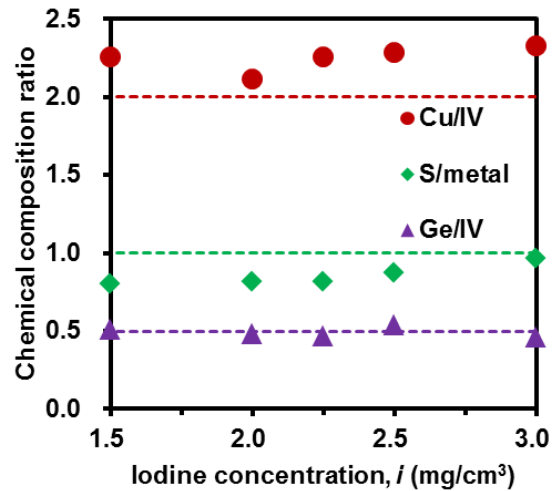


Figure 2 $x = 0.50$ における組成比のヨウ素濃度依存性

Figure 3 に各パラメータで作製したサンプルのラマンスペクトルを示す. $x = 0.25$ においては約 295, 322, 359, 381 cm^{-1} 近辺で支配的なピークが観測され, すべてのピークは x が 0.25 増大するごとに約 5 cm^{-1} 高波数側へシフトした. これらのピーク位置は CTGS 薄膜における報告例とおおよそ一致している^[5].

Figure 4 (a) に CTGS 結晶の XRD パターンを示す. CTS ($x = 0.00$)のみ $i = 2.0 \text{ mg/cm}^3$, その他は $i = 2.5 \text{ mg/cm}^3$ で作製した結晶の XRD パターンを示している. $x = 0.00$ では Monoclinic Cu_2SnS_3 (PDF 01-070-6338) に帰属され, $x = 1.00$ では Monoclinic Cu_2GeS_3 (PDF 01-088-0827) に帰属された. Figure 4 (b) に示す 28~29° 近辺のメインピークは $x = 0.00$ と 1.00 のピーク間でシフトした. 副次的なピークについても x の減少により Cu_2SnS_3 の ICDD データに近づく傾向が得られた. また, Cu_2SnS_3 および Cu_2GeS_3 のピークが同時に表れていなかった. これらの結果から, 仕込み組成 $x = 0.25, 0.50, 0.75$ において Cu_2SnS_3 と Cu_2GeS_3 が混晶を形成していると考えている.

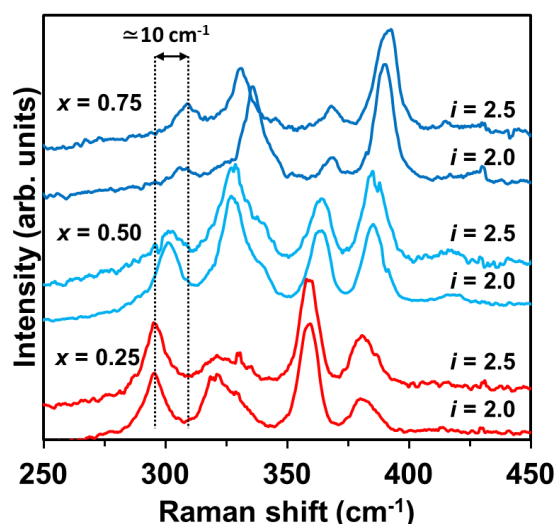
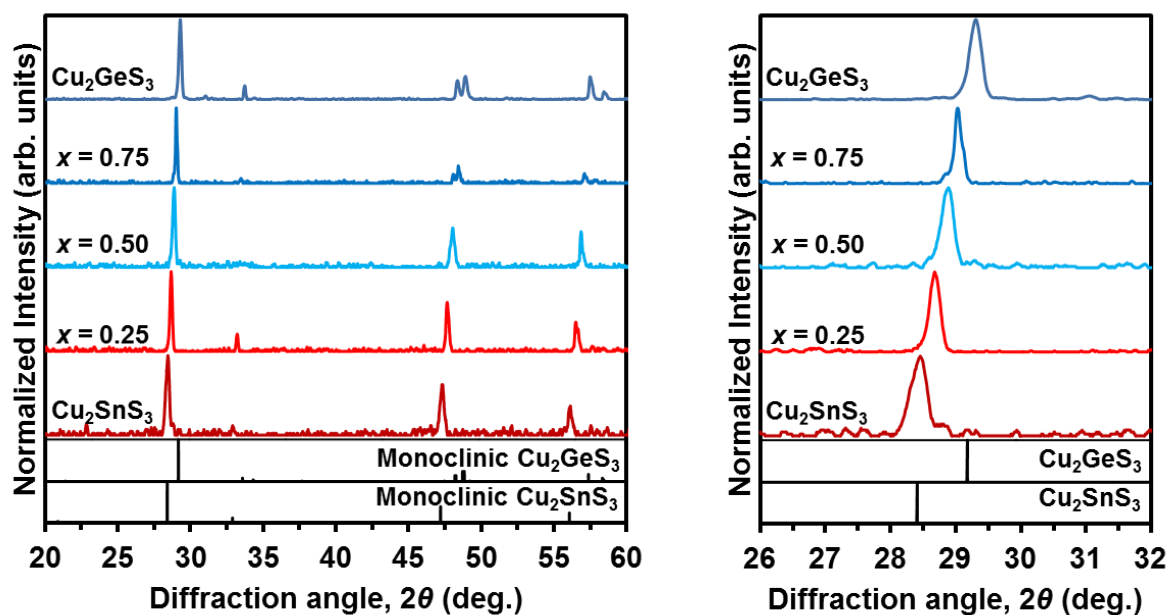


Figure 3 CTGS 結晶のラマンスペクトル



(a) 20~60°

(b) 26~32°

Figure 4 CTGS 結晶から得られた XRD パターン

4. 結論

ヨウ素輸送法による任意の IV 族元素比を有する CTGS バルク結晶の作成を試みた。Ge/IV 比 $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ の条件で結晶成長した結果，得られた結晶の組成比はおおよそ x に追従した。ヨウ素濃度の変化により組成比は変動したが，明確な i 依存性は確認できなかった。 $x = 1.00$ と 0.00 の XRD パターンは，それぞれ Monoclinic Cu_2GeS_3 および Monoclinic Cu_2SnS_3 に帰属され，メインピークおよび副次的なピークは x の変化に従ってシフトした。また， Cu_2SnS_3 および Cu_2GeS_3 のピークが同時に表れていなかったことから混晶が作製できていると考えている。

謝辞

本研究の一部は長岡技術科学大学 学長戦略的経費区分 B により行ったものである。分析の一部は，長岡技術科学大学分析計測センターで行った。

参考文献

- [1] M. Umehara S. Tajima, Y. Aoki, Y. Takeda, T. Motohiro, Appl. Phys. Express **9**, 072301 (2016).
- [2] M. Umehara, Y. Takeda, K. Oh-ishi, Y. Aoki, T. Motohiro, T. Sakai, R. Maekawa, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **134** (2015) 1-4.
- [3] Y. Matsumoto, N. Aihara, A. Munemura, K. Tanaka, Mater. Lett. **170**, 213 (2016).
- [4] 松本祐典，栗飯原直也，田中久仁彦，第 77 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集，2016，14p-P21-5.
- [5] M. T. Htay, T. Mandokoro, H. Seki, T. Sakaizawa, N. Momose, T. Taishi, Y. Hashimoto, K. Ito, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **140**, 312-319 (2015).

チップ増強ラマン散乱によるCZTS薄膜のナノ構造評価

朱島 伸¹、沈 用球²、脇田 和樹¹

千葉工大¹，大府大院工²

E-mail: kazuki.wakita@it-chiba.ac.jp

従来の共焦点顕微システムを用いたラマン散乱分光では、回折限界が存在し分解能が波長の半分程度に制限される。それに対して、チップ増強ラマン散乱分光（TERS）では、この制限を超えてナノメートルオーダーの空間分解能を達成できる。TERS は表面増強ラマン散乱（SERS）現象を金属探針を用いて誘起させる。我々は、この方法を用いて CZTS 薄膜のラマン散乱分光をナノスケール領域で成功させた。

本研究では、PLD(Pulse laser deposition)法により成膜した CZTS 薄膜表面の TERS イメージングを紹介する。図 1 は AFM によって測定した表面形状イメージングである。図 2 は図 1 の CZTS 薄膜上の各点 A、B、C における TERS によるラマンスペクトルである。点 A では CZTS のラマンピーク

(332cm^{-1}) のみ観測され、点 B では CuS_2 (468cm^{-1}) のラマンピークのみ観測された。また、点 C では CZTS と CuS_2 の両ピークが観測られた。なお、Si (520cm^{-1}) ピークは AFM チップ先端によるものである。図 3、4 には TERS による CZTS 及び CuS_2 ラマンピークでのマッピングイメージを示す。図 1 の AFM による表面形状に対応したラマンマッピングが観測され、CZTS 相や異相物質 CuS_2 相をナノ領域で観測することに成功した。

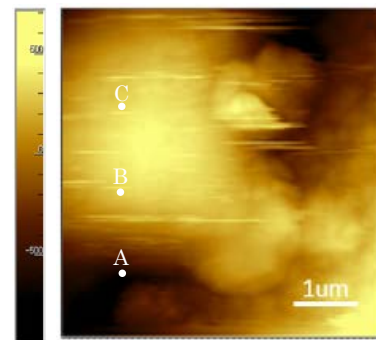


図 1 AFM による CZTS 薄膜の表面形状イメージ

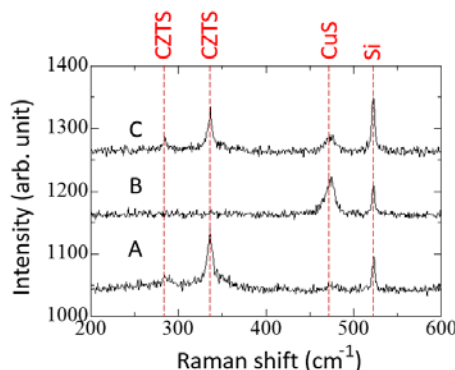


図 2 TERS による薄膜上の各点のラマンスペクトル

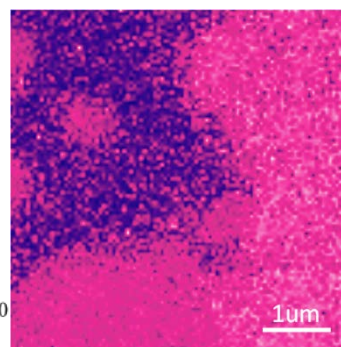


図 3 TERS による $327\text{-}337\text{cm}^{-1}$ (CZTS)ピークでのマッピング

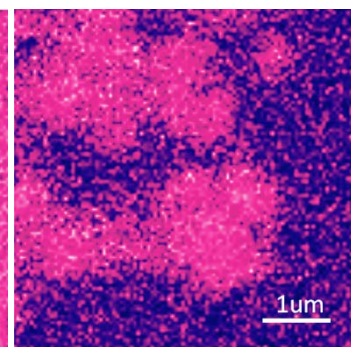


図 4 TERS による $464\text{-}473\text{cm}^{-1}$ (CuS_2)ピークでのマッピング

[1] T.Yano, et al., Nature Comm. 4, 2592 (2013).

分子線交互供給法による CdSe / ZnSe 量子ドットの作製と光学的(II)

Optical properties of CdSe /ZnSe Quantum Dots by alternate supply method II

久保 敏治¹, 立古 佳代¹, 米田 稔¹, 瀬戸 悟², 本田 亮³, 谷山 智康⁴
岡山理科大学¹, 石川工業高専², 鳴門教育大学³, 東工大応セラ研⁴

Kanji Kubo¹, Kayo Ryugo¹, Minoru Yoneta¹, Satoru Seto²,
Makoto Honda³, Tomoyasu Taniyama⁴

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

E-mail : s16pm01kk@ous.jp

1. はじめに

半導体量子ドットとして、励起子ボア半径以下の大きさを持つ半導体のナノ結晶がある。ナノ結晶内部では、量子閉じ込め効果やサイズ依存性等により、連続であった電子のエネルギー準位に分離が生じ、新たな電子間の遷移過程を形成させることができる。これまでに、II-VI族化合物半導体の量子ドットとして、分子線エピタキシー (MBE)法 による SK(Stranski-Krastnov) モードを利用した CdSe 自己形成量子ドットの研究が行われてきた。一般に、自己形成量子ドットを作製するには良質なバッファ層が不可欠であり、CdSe 自己形成量子ドットには格子歪みの少ない ZnSe/ GaAs 層が利用されている。しかしながら、 $E_g(\text{ZnSe}) > E_g(\text{GaAs})$ や基板面内の温度均一化や基板固定に用いる金属インジウムが、光吸収測定法による量子ドット準位間の遷移過程を解明可能な光吸収測定妨げになっている。本研究では MBE 法における固定方法を検討し、ZnSe/ GaAs 層および自己形成量子ドットにどのように影響を与えるかを光学的、結晶学的特性から評価をした。

2. 実験方法

MBE 法で成膜した ZnSe 層を同時供給で 1 時間成長し、その後 CdSe 層を分子線交互供給 (ALS) 法にて作成した。1-ALS を Cd 分子線照射を 10 秒間照射した後に Se 分子線を 10 秒間、交互に照射を行う事と定義する。GaAs(001)単結晶基板をサンプルホルダーに密着させるために、比較的高い熱伝導度を有する白金(Pt)シートを基板結晶とサンプルホルダー間に挟み込んで、インコネル製の治具にて固定を行い、基板温度を変化させて、ZnSe 薄膜結晶及び、CdSe 自己形成量子ドットの成長を行った。その後、低温フォトルミネッセンス (PL) 法やX線回折法にて物性評価を行った。

3. 結果及び考察

Fig.1 に、Pt シートまたは従来の金属インジウムにて固定し、同じ成長温度で成膜した ZnSe バッファ層からの低温 PL スペクトルを示す。何れの試料からでもドナー準位に束縛された励起子発光と転移に関連した発光が観察された。Pt で固定方法して成長した試料からの発光スペクトル強度が、金属インジウムで固定したものよりやや強くなっている。また、500nm 以上の領域に深い準位からの発光を観察することはできなかった。本講演では、ZnSe バッファ層の研究結果に加えて、CdSe 自己形成量子ドットの光学的、結晶学的特性を紹介する。

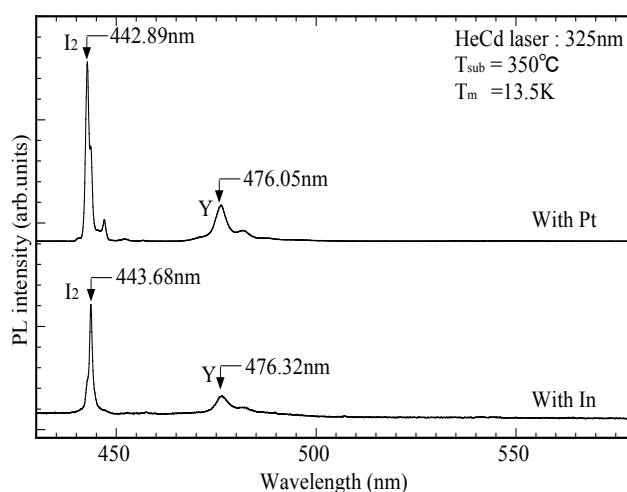


Fig.1 PL spectrum of ZnSe buffer layer on GaAs(001) substrate

ZnO 層のキャリア密度が NiO/ZnO 系可視光透過型 太陽電池に与える影響

Effect of carrier concentration of ZnO layer
for the visible-light transparent solar cells performance

樗木 悠亮¹, 王 澤樺¹, 中井洋志¹, カトリイゾール¹, 秩父重英², 杉山睦¹

1. 東京理科大学 理工/総研, 2. 東北大学 多元研

Y. Ohteki¹, Z. Wang¹, H. Nakai¹, I. Khatri¹, S.F. Chichibu², M. Sugiyama¹

1. Tokyo Univ. of Science

2. Tohoku Univ.

Abstract Visible-light transparent solar cells based on heterojunction of NiO and ZnO layer that absorbs only ultraviolet light were fabricated. The oxygen vacancy, which is the one of the origin of free carrier of ZnO, becomes a defect works as a recombination center in ZnO near the *pn* interface. In this study, we varied the Ar-O₂ gas supply ratio $f(O_2)$ [$f(O_2) = O_2/(Ar+O_2)$] during ZnO sputtering to reduce defects in ZnO near the *pn* interface.

1. はじめに

酸化ニッケル (NiO) はバンドギャップ 4.0eV を有し[1]、*p* 型導電性を示す透明酸化物半導体 (TOS) である[1]。我々はこれまで NiO と *n* 型 TOS である酸化亜鉛 (ZnO) をヘテロ接合することで、紫外光のみを吸収する可視光透過型太陽電池を作製してきた[2,3]。しかし ZnO の自由キャリア源である酸素空孔は *pn* 界面付近では再結合中心として働く欠陥となってしまう、太陽電池の変換効率を低下させる[4]。そこで本研究では ZnO の *pn* 界面付近の欠陥を減らすことを目的として、ZnO 堆積中に Ar-O₂ ガス供給比 $f(O_2)$ [$f(O_2)=O_2/(Ar+O_2)$] を変化させ、*pn* 界面付近のみ欠陥の少ない NiO/ZnO ヘテロ接合太陽電池を試作した。

2. 実験方法

Alkali-Free Glass 基板上に、IZO、ZnO、NiO:Li の順に RF リアクティブスパッタ法で堆積し、スピコート法にて PEDOT:PSS を堆積して Fig.1 のような太陽電池を作製した。ZnO は全圧を 0.8Pa で一定とし、非加熱で 200nm 程度堆積した。このとき ZnO の堆積開始後、膜厚が 100nm までは $f(O_2)$ を 0% とした。さらに膜厚が 100nm から 200nm

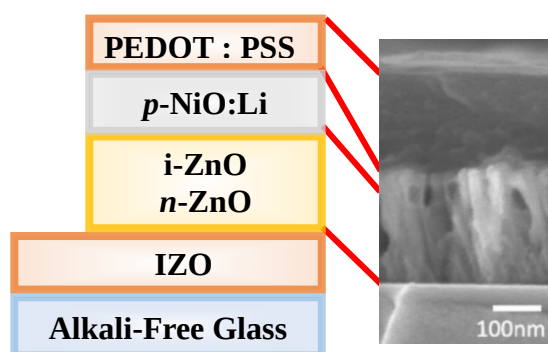


Fig. 1 Cell structure of NiO / ZnO heterojunction solar cells.

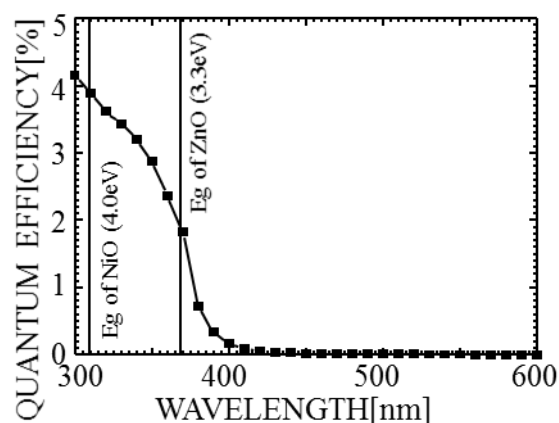


Fig. 2 Representative QE of visible-light transparent solar cells.

までは $f(O_2)$ を上げて、それぞれ 0.7%、1.4%、5.0% にして堆積した。ZnO の上に NiO:Li を、 $f(O_2)$ が 3%、全圧は 3Pa で一定とし、非加熱で 50nm 程度堆積した。得られた太陽電池に対し、AM1.5 光照射下での J-V 測定・QE 測定を行った。また、インピーダンス測定により ZnO の欠陥の影響を評価した。

3. 結果および考察

3.1 試作した太陽電池の特性

Fig.2 に、典型的な ZnO/NiO 太陽電池の QE 特性を示す。紫外光のみを吸収する可視光透過型太陽電池が形成していることが分かる。Fig.3 に、ZnO を $f(O_2)$ が 0.7% 一定で堆積した太陽電池と、 $f(O_2)$ が 0% で堆積を開始し、 pn 界面側の $f(O_2)$ が 0.7、1.4、5.0% となるように堆積した太陽電池の J-V 特性を示す。ZnO の pn 界面側の $f(O_2)$ を増やすことで短絡電流密度と開放電圧が増大した。また、直列抵抗が減少し、並列抵抗が増大したことで曲線因子が増大した。これは ZnO のキャリア密度を低くすることで光吸収層である ZnO の空乏層が広がり、J-V 特性が向上したと考えられる。

3.2 曲線因子の ZnO スパッタ時 Ar-O₂ ガス供給比依存性

Fig.4 に曲線因子の $f(O_2)$ 依存性を示す。 $f(O_2)$ を一定にして ZnO をスパッタすると、 $f(O_2)$ がおよそ 1% を超えるとき太陽電池の発電効率が低下した。これは ZnO のキャリアとなる酸素空孔が減少したことで ZnO の抵抗率が増え、直列抵抗が増大したためと考えられる。このときの曲線因子は 0.3 程度だったが、今回 ZnO の pn 界面付近のみ $f(O_2)$ を増やすことで 0.5 まで増大した。 pn 界面付近の $f(O_2)$ のみを増やしたことで、酸素空孔が減少して再結合確率が低下したと考えられる。一方、ZnO の電極側は高キャリア密度で低抵抗率であるため、励起した電子は電極側まで到達しやすくなり、整流性が向上したと考えられる。

3.3 開放電圧の電荷移動時定数依存性

太陽電池に含まれる欠陥はキャリア源として抵抗率を低下させたり、再結合中心として励起したキャリアをトラップしたりする。特に光吸収層となる ZnO に含まれる酸素空孔や、 pn 接合界面の荒さによる欠陥は太陽電池の変換効率を低下させる要因となる。今回、太陽電池の欠陥を評価する手法としてインピーダンス測定[5,6]を用い

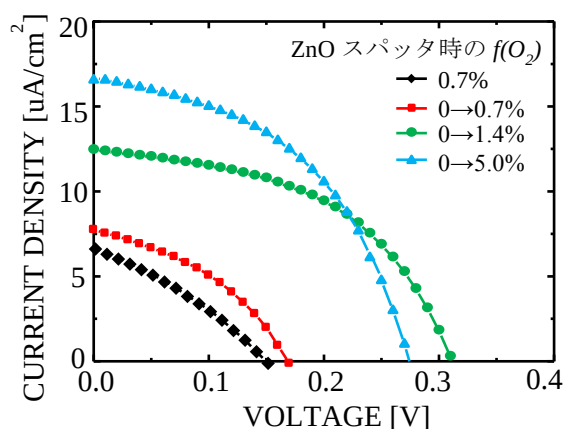


Fig. 3 J-V characteristics for solar cells as a function of sputtering condition $f(O_2)$ during ZnO deposition.

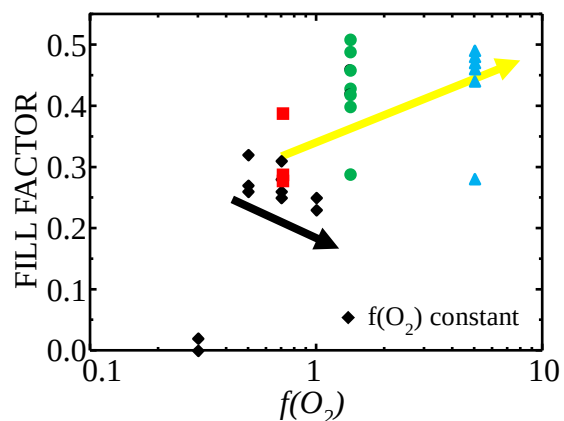


Fig. 4 Fill Factor of the solar cells as a function of $f(O_2)$ during ZnO sputtering.

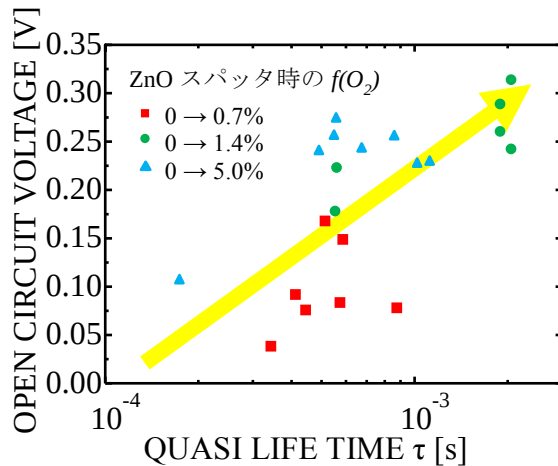


Fig. 5 Open circuit voltage as a function of quasi lifetime.

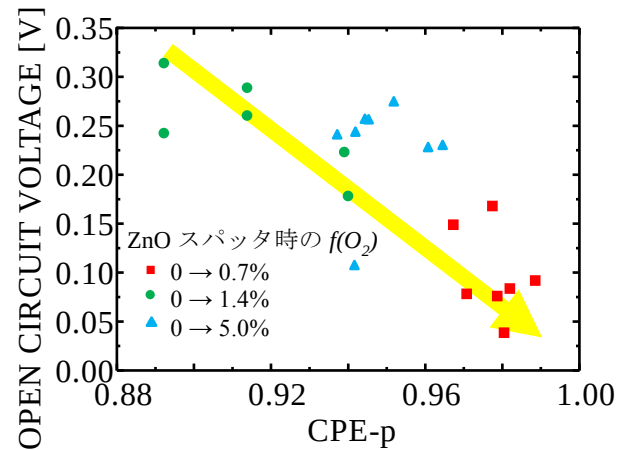


Fig. 6 Open circuit voltage as a function of CPE-p.

た。インピーダンス測定から得たナイキスト線図をフィッティングすることで、*pn* 接合界面の荒さを数値化した CPE-p と、少数キャリア寿命に比例する電荷移動時定数 τ が求まる。再結合中心として働く欠陥が減少するとキャリア寿命は増大することから、電荷移動時定数の増大は欠陥の減少に相当すると考えられている。これらの値を用いて ZnO の欠陥が太陽電池に与える影響を評価した。

電荷移動時定数が増大すると、Fig.5 のように開放電圧が増大した。これは ZnO スパッタの $f(O_2)$ を増やすことで、ZnO の酸素空孔が減少し、キャリア寿命が増大したためと推察される。一方、Fig.6 のように開放電圧と CPE-p には負の相関が確認できた。CPE-p の減少は *pn* 接合界面が粗くなったことで *pn* 接合界面の欠陥が増大したことを示す。CPE-p が大きく *pn* 接合界面が平坦で欠陥が少ないほど再結合確率が低下し、開放電圧は大きくなると考えると、Fig.6 は矛盾した結果になってしまう。実際には、*pn* 接合界面は NiO のスパッタの影響が大きいいため、NiO スパッタを工夫して電荷移動時定数 τ を維持したまま CPE-p を増大させることで、変換効率を向上する可能性が見込まれる。

4. 結論

NiO/ZnO 系可視光透過型太陽電池の ZnO において、*pn* 界面付近のキャリア密度を減らし、電極付近のキャリア密度を増やすことで、並列抵抗が増大し、直列抵抗が低下した。NiO のスパッタを工夫することで電荷移動時定数 τ を維持したまま CPE-p を増大することでさらに変換効率の向上が見込まれる。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金（基盤 C）東京理科大学総合研究院太陽光発電技術研究部門、先進農業エネルギー理工学研究部門、及び重点課題特別研究推進費の援助を受けた。

参考文献

- 1) S. Hüfner, *et al.*, Solid State. Commun. 52 (1984) 793.

- 2) M. Warasawa, *et al.*, *pn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 021102.
- 3) D. Kawade, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **116** (2014) 163108.
- 4) D. Kawade, *et al.*, *Solid State Commun.* **12** (2015) 785.
- 5) M. Sugiyama, *et al.*, *Thin Solid Films*, **535** (2013) 287.
- 6) H. Sarı, *et al.*, *Thin Solid Films*, **592** (2015) 150.

ゾルゲル法を用いる有機／無機ハイブリッド薄膜の作製と白色有機 EL への応用

中川 諒, 秋山 博紀, 八谷 健吾, 實井 祐介, 大谷 直毅
同志社大学理工学部電子工学科 光デバイス研究室

1. はじめに

高分子系有機発光ダイオード(PLEDs)は、塗布法による成膜が可能であるため低分子系と比較して製造コストに優れるといった特徴を持つ。しかし、PLEDsは一般に単層または2層構造で用いられ、多層構造を作成することは困難である。また有機デバイスは大気下では酸化作用による素子の劣化が問題となっている。

そこで我々は、ゾルゲル法により SiO₂ 中に有機蛍光材料を分散した無機有機ハイブリッド薄膜の成膜方法について検討してきた[1,2]。今回は白色発光ダイオードの作製を行ったので報告する。またゾルゲル反応は加水分解反応に3時間以上を要する。そこで、数分間の紫外線照射で SiO₂ 膜が得られる紫外線硬化材に有機蛍光材料を混在させたハイブリッド薄膜を作製しその光学特性を評価した。

2. 加水分解によるゾルゲル・ハイブリッド薄膜

ゾルゲルによるハイブリッド薄膜の成膜方法の詳細は[1]による。蛍光材料にルブレネ、ホスト材料に TFB、ゾルゲル前駆体材料に perhydropolysilazane (PHPS)を用いた。ハイブリッド薄膜の断面 TEM 画像を図1に示す。EDS 分析により中央部 B に有機物が集中し、その上下 A と C に SiO₂ が集中する構造であることがわかった。3層に分離する理由は定かではないが、有機層が大気暴露される心配が減少し、なおかつ SiO₂ 膜による疎水性のため高分子溶液の多層化に有利である。

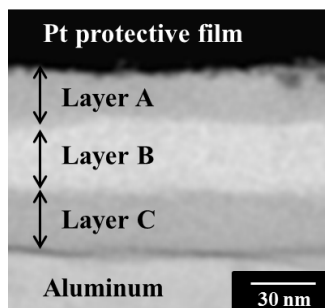


図1: ハイブリッド薄膜の断面 TEM 像

まず単層膜でルブレネの蛍光を確認し、以下に示す4層構造の白色発光ダイオード素子を作製した。
ITO/PEDOT-PSS/Poly-TPD/PHPS:TFB:Rubrene/PVK:FlrPic/Al

ここに PVK:FlrPic は青色発光層として用いている。電流注入時の測定によりルブレネと FlrPic の発光から CIE 色度座標が(0.31, 0.36)の白色発光が得られた。

3. 紫外線硬化によるゾルゲル・ハイブリッド薄膜

蛍光色素 MEH-PPV を分散させた紫外線硬化型シルセスキオキサン (UV-SQs)に1分間の紫外線照射で成膜した試料の断面 TEM 像を図2に示す。蛍光色素がほぼ均一に分布したハイブリッド膜が確認された。次に、紫外線硬化膜の封止硬化を評価するため、蛍光色素薄膜の上に UV-SQs および導電性の高い UV-CM を成膜し紫外線照射後の蛍光強度の時間変化を測定した。結果を図3に示す。紫外線硬化膜のない試料では時間とともに PL 強度が単調減少しているが、他2試料は PL 強度が維持されており、紫外線硬化膜の封止硬化が確認された。

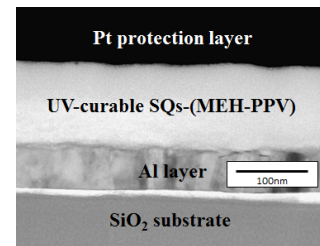


図2: 蛍光色素 MEH-PPV を分散させた紫外線硬化薄膜の断面 TEM 像

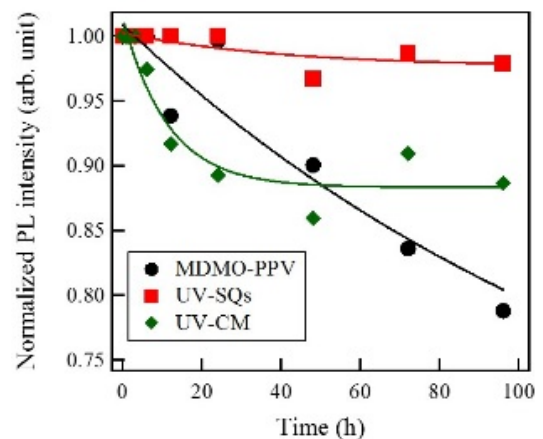


図3: PL 強度の時間変化

[1] Y. Jitsui and N. Ohtani: Nano. Res. Lett., 9, 2358 (2012).

[2] 大谷、實井、他: 平成24年度多元系機能材料研究会年末講演会, p-26 (2012).

溶液塗布法による銅ハライド透明薄膜の作製と評価

Preparation of Copper halide transparent thin films by solution coating method and its evaluation

原田 大雅^(a) 田尾 翔子^(a) 今村 俊貴^(a) 森谷 克彦^(b) 田中 久仁彦^(a)
^(a)長岡技術科学大学 電気電子情報工学専攻 ^(b)鶴岡工業高等専門学校 創造工学科
Taiga Harada^(a) Shoko Tao^(a) Toshiki Imamura^(a) Katsuhiko Moriya^(b) Kunihiro Tanaka^(a)
^(a)Department of Electrical, Electronics and Information Engineering, Nagaoka University of Technology
^(b)National Institute of Technology, Tsuruoka College

Abstract CuBr_{1-x}I_x thin films were prepared as a variable band gap transparent p-type semiconductor, by solution coating method which is a non-vacuum process. We confirmed the change in XRD patterns, exciton absorption energy, band gap energy, and ionization potential of CuBr_{1-x}I_x thin films with the change of mixing ratio x . From the results, band lineup of CuBr_{1-x}I_x was proposed.

1. はじめに

ITO や FTO, ZnO などをはじめとする透明導電膜(Transparent Conductive Oxide : TCO) は広く知られ, 古くから研究されてきた. TCO の多くは可視光を透過し, 良好な電気特性を有する n 型の半導体である. しかしながら, 透明 p 型半導体は n 型ほど研究が盛んでなかった. そのため良質な透明 p 型半導体が無く, 透明 pn 接合の研究があまり進んでいない. そこで, 透明半導体デバイスの開発へ向けて透明 p 型半導体の研究が盛んに行われている. これまでに CuAlO₂ を始めとする, SrCu₂O₂ や LaCuOS_{1-x}Se_x, NiO などの TCO が p 型の透明半導体として報告されている.

近年, CuI や CuBr を始めとする銅ハライドは, 可視光を透過し, なおかつ p 型の特性を有する半導体として注目を集めている[1]. その中でも CuI は透明かつ, 良好な電気特性を有しており, 透明半導体デバイスへの応用が研究されている[1]. CuBr_{1-x}I_x は CuI と CuBr の混晶であり, 仮想格子近似を用いたバンド計算などでは, 組成比によって励起子エネルギーやバンドギャップが制御できると予測されている[2]. これらの特徴は, CuBr_{1-x}I_x を用いた透明半導体デバイスの更なる応用へ向けて期待ができる要素である.

本研究では非真空プロセスである溶液塗布法によって CuBr_{1-x}I_x 薄膜の作製をおこなった. また, CuBr_{1-x}I_x のイオン化ポテンシャルエネルギーの測定をおこない, pn 接合を形成するうえで重要となる CuBr_{1-x}I_x のバンドラインナップを検討した.

2. 実験方法

CuBr_{1-x}I_x 薄膜は溶液塗布法によって, 石英ガラス基板上に堆積させた. 原料溶液は 2-メトキシエタノールとモノエタノールアミンを溶媒として, CuI 粉末(99.5%)並びに CuBr 粉末(99.9%)を溶解させることにより作製した. 原料溶液は, 2-メトキシエタノール, モノエタノールアミン, CuI + CuBr 粉末のモル比が, 10 : 10 : 1.4 になるように混合した. 原料溶液をスピコート法で基板上に塗布した後に, 窒素雰囲気中にて 170°C で 5 分間アニールすることにより, CuBr_{1-x}I_x 薄膜を作製した. 作製した CuBr_{1-x}I_x 薄膜は, 紫外可視近赤外分光光度計, X 線回折装置, イオン化ポテンシャル測定装置を用いて評価した.

3. 結果および考察

Figure 1 に $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の各組成における X 線回折パターンを示す. $x = 1.00$ 及び $x = 0.00$ の X 線回折パターンは, それぞれ ICDD カードにおける CuI と CuBr に対応しており, CuI と CuBr は (111) に優先配向していた. 混合比 $x = 0.1 \sim 0.9$ の薄膜は, 組成に応じてピーク角度がシフトしていた. この結果は真空蒸着法を用いて $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜を作製した報告の結果[3]と一致している.

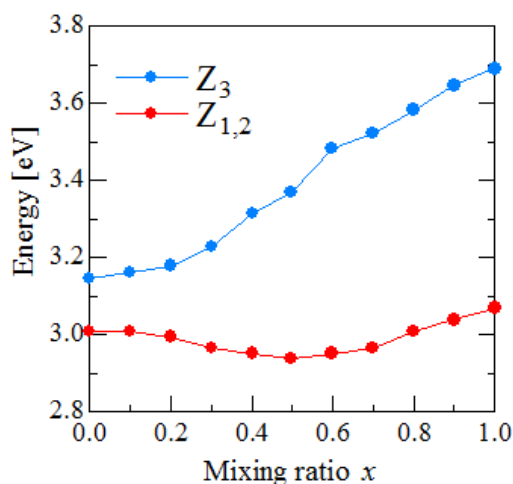


Figure 2 Composition dependence of exciton absorption estimated from absorption spectrum.

Figure 3 に励起子吸収エネルギーから見積もったバンドギャップエネルギー E_g を示す. E_g は式(1)を用いて見積もった.

$$E_g = E_z + E_{bx}, (1)$$

E_z は励起子吸収エネルギー, E_{bx} は励起子束縛エネルギーを表す. E_{bx} は $x = 0.0, 1.0$ (CuBr, CuI) をそれぞれ 108 meV[4], 62 meV[1] とした. $x = 0.1 \sim 0.9$ 間の E_{bx} は線形近似で仮定して見積もった. E_g は仮想格子近似によるバンド計算結果[2]と同様に $x = 0.5$ を頂点とした負のボーイングを示した.

Figure 4 に photo yield spectroscopy (PYS) 測定によって得た $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の PY スペクトルの典型例を示す. イオン化ポテンシャルは PY スペクトルの閾値近傍を直線近似することで決定された. Figure 5 に $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の各組成におけるイオン化ポテンシャルを示す. $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜のイオン化ポテンシャルは混合比 x の増加に伴って増加している. イオン化ポテンシャルは真

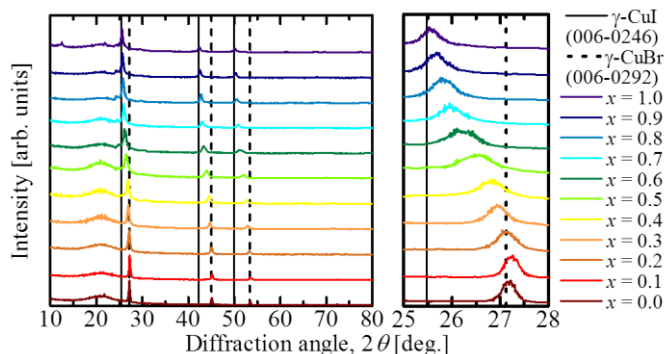


Figure 1 XRD patterns of $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ thin films.

Figure 2 に $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の $Z_{1,2}$ と Z_3 の励起子吸収エネルギーの組成比依存性を示す. 励起子吸収 $Z_{1,2}$ は, Γ 点において縮退した重い正孔による励起子と, 軽い正孔による励起子に対応しているもの, 励起子吸収 Z_3 はスプリットオフ正孔による励起子に対応しているものと推測される[1,3]. 励起子吸収エネルギーは $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の吸収係数スペクトルから見積もった. 吸収係数スペクトルは薄膜の透過率と反射率から算出した. Z_3 は組成比 x の増加に伴い単調増加している. 一方, $Z_{1,2}$ は $x = 0.5$ においてネガティブピークをとる負のボーイング特性を示した. これらの結果は, 真空蒸着法を用いて $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜を作製した過去の報告のものと一致している.

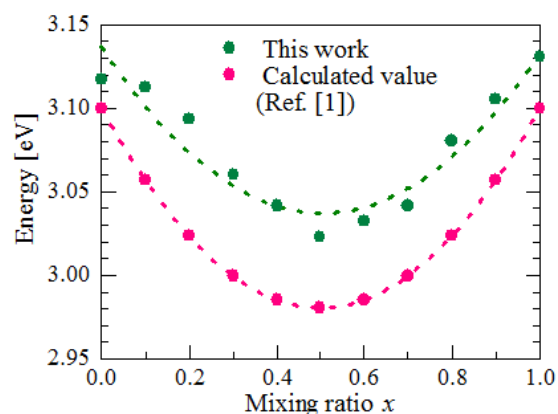


Figure 3 Composition dependence of band gap energy E_g .

空準位に対する価電子帯上端(Valence band Maximum : VBM)を表している. つまり, この結果は真空準位に対する $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の VBM が組成に伴って変動していることを示唆している. M. Ferhata らは, 銅ハライド化合物の価電子帯は銅の 3d 軌道とハロゲンの p 軌道から構成されていると報告している[5]. よって, $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜中のハロゲンの組成によって価電子帯の準位が変動することは合理的な結果であるといえる.

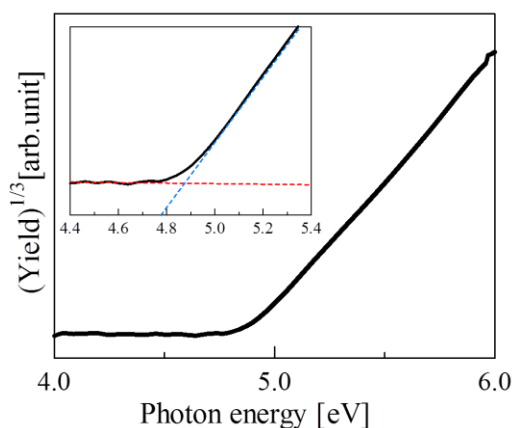


Figure 4 Photoelectron yield spectrum of $\text{CuBr}_{0.8}\text{I}_{0.2}$ thin films and enlarged view around ionization potential.

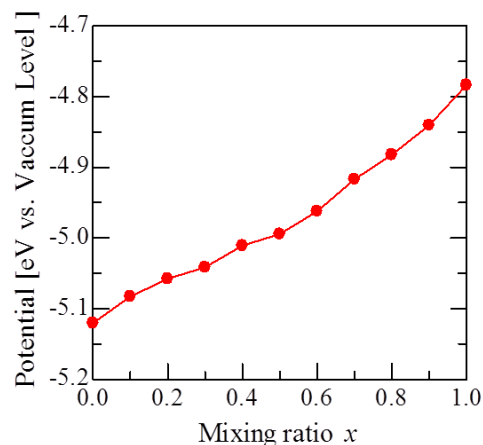


Figure 5 Composition dependence of ionization potential in $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ thin films.

Figure 6 に Figure 3 および Figure 5 から演繹された $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜のバンドラインナップを示す. VBM はイオン化ポテンシャルから, 伝導帯下端(Conduction Band Minimum : CBM)は VBM と E_g から見積もられた. $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の VBM は混合比 x の増加に伴って真空準位側へシフトする. 一方, $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の CBM は混合比 $x = 0.0 \sim 0.5$ まではほぼ一定であるが, $x = 0.6$ 以上になると混合比 x に伴って真空準位側へシフトする. この結果は $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜を用いた pn 接合形成の実現, そして, 透明デバイスの更なる応用へおおいに役に立つであろう.

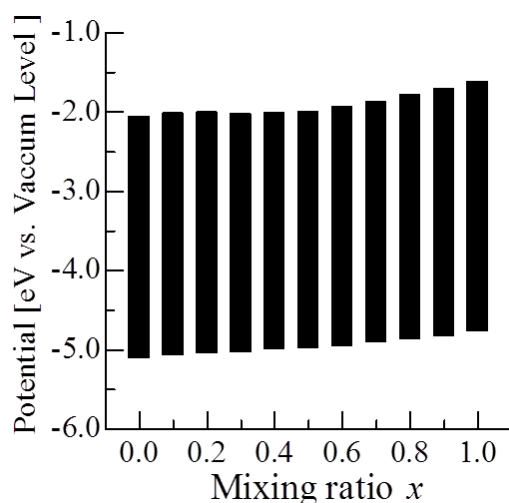


Figure 6 Band diagram for each composition of $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ thin films.

4. 結論

本報告では, 非真空プロセスである溶液塗布法を用いて透明 p 型半導体である $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜を作製した. $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ の XRD パターンは組成の変化に伴ってシフトした. また, 励起子吸収エネルギーも組成に伴った変化を示した. Z_3 は x に伴った単調増加を示した. 一方, $Z_{1,2}$ は $x = 0.5$ をピークとする負のボーイングを示した. 励起子吸収エネルギーから見積もられた E_g も $x = 0.5$ をピークとする負のボーイングを示した. これらの結果は仮想近似による計算や真空蒸着によって作製された報告例の結果と一致しており, 非真空プロセスによる $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の作製を裏付けている. また, $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜のイオン化ポテンシャルの測定をおこなった. この結果から, $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄

膜のイオン化ポテンシャルは混合比 x の増加とともに増加することが明らかとなった。これは $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の VBM が真空順位側へ変動していることを示唆している。これらの結果より、 $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜のバンドラインアップが提唱された。これは $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜を用いた pn 接合作製する際の指標であり、透明デバイスのさらなる応用へつながるだろう。

謝辞

本研究の一部は八洲環境技術振興財団の助成を受けたものである。

参考文献

- [1] M. Grundmann, F.-L. Schein, M. Lorenz, T. Böntgen, J. Lenzner and H. V. Wenckstern, Phys. Stat. Sol. A, **210** (2013) 1671-1703.
- [2] B. Bouhafs, H. Heireche, W. Sekkal, H. Aourag, M. Ferhat, and M. Certier, Phys. Stat. Sol. (b), **209** (1998) 339-352.
- [3] I. Tanaka, K. Sugimoto, D. Kim, H. Nishimura, and M. Nakayama, J. Mod. Phys. B, **15** (2001) 3977-3980.
- [4] He Li, Run Liu, Honglan Kang, Yifang Zheng and Zhude Xu, Electr. Act., **54** (2008) 242-246.
- [5] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, J.P. Dufour and B. Khelifa, Mat. Sci. Eng. B, **39** (1996) 95-100.

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

Preparation of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ films by electrical discharge pulse method

服部 誠, 鈴木 優弥, 後藤 昭, 土肥 稔, 静岡理工科大学 理工学部
Makoto Hattori, Yuya Suzuki, Akihiro Goto, Minoru Dohi
Shizuoka Institute of Science and Technology, Science and Technology

Abstract The use of electrical discharge pulses is a new method to prepare thin films. When an electrical pulse is discharged between the electrode and the substrate, the electrode material, which is zinc and phosphor, moves to the substrate. We evaluated the resultant films with scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD).

1. はじめに

従来、蛍光体の薄膜化には rf スパッタリングや真空蒸着法などが用いられている。rf スパッタリングなどの方法で成膜した場合、基板に形成される薄膜はアモルファス状になることが分かっている。しかし、蛍光体はアモルファス状態で発光することができないため、薄膜を形成した後にアニールをして結晶化させる必要がある。また、アニールするにあたって 1000°C に近い温度で行わなければならないこともあり、蛍光体の薄膜を形成する基板は高温に耐えられるものでなければならず、石英ガラスなど高価な限られた材料でしか作製することができない。そこで、パルス放電による材料移送法を利用して、石英ガラスを基板として使用しない蛍光体薄膜の作製を試みた。

Fig. 1 にパルス放電による絶縁材料移送の概念図を示す。パルス放電法では電極と基板間にパルス状の放電を発生させることにより、生じた熱エネルギーによって電極を溶融させ、基板表面上に移送する。しかし、絶縁材料である蛍光体の場合には、直接放電を発生させることができない。そこで、蛍光体粉末と導電性を与えるバインダー兼搬送媒体粉末を混合し、プレス及び焼成した電極を使用する。ここでは、低沸点材料 Zn を搬送媒体とし、搬送中、あるいは、基板表面に運ばれた後、放電により発生する熱エネルギーにより Zn は蒸発し、基板表面上には蛍光体のみが残ることが期待できる¹⁻⁴⁾。

本研究では、ステンレス基板上に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ 蛍光体薄膜を作製する試みを行う。

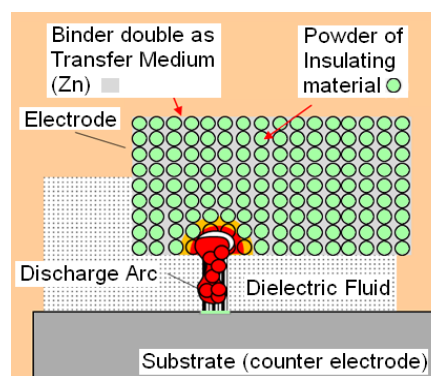


Fig. 1 Schematic diagram of transfer of insulating phosphor to substrate with pulse discharge.

2. 実験方法

2.1. $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ 蛍光体の作製

以下の手順で $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ を作製した。47.3g のメタケイ酸ナトリウムを純水 200ml に溶解して A 液を作った。32.9g の塩化亜鉛を 300ml に溶解して B 液を作った。Mn 量 1at% あたり 0.54g の塩化マンガン 4 水和物を純水 100ml に溶解して C 液を作った。200ml の純水をマグネチックスターラーで 700rpm にして充分攪拌を行いながら、その中に A 液、B 液、C 液を各々 10 分間かけて等速で添加した。生成した白色沈殿をろ過し、沈殿物をシャーレに移し、 200°C で加熱した。その生成物をメノウの乳鉢で粉にした。作製した粉をアルミナボートに乗せて 900°C で 2 時間アニールした。

2.2. 電極の作製

以下の手順で粉末冶金法を用いて電極の作製を行った。まず、亜鉛粉末と $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ 粉末を 6:4 及び 7:3 の割合で混ぜ、メノウ乳鉢で 1 時間混合した。次に、金型へ混合粉末を注入し、プレス機で $\phi 15\text{mm}$ のコイン状に成型した。プレス圧は 450MPa とした。その後、電極の表面抵抗値を 4 探針法にて測定した。また、SEM で表面を観察した。最後に、電極を 450°C で 3 時間加熱処理をした。また、電極の表面抵抗値を 4 探針法にて測定し、SEM で表面を観察した。

2.3. 放電加工

放電表面処理装置(MS8 Mitsubishi Electric)を用いて成膜を行った。基板にはステンレス(S30C)を用いた。電極は陰極とし、印加電圧 80V 、電流 10A で、放電は 2 分間行った。また、パルス幅および休止時間は、6:4 の場合で $256\mu\text{s}$ 、 $4096\mu\text{s}$ 、7:3 の場合で $128\mu\text{s}$ 、 $128\mu\text{s}$ の条件で行った。そして放電加工を行った後、SEM と XRD により製作した蛍光体薄膜の観察を行った。また、励起波長 254nm の紫外線ランプを用いて発光の様子を観察した。

3. 結果および考察

3.1. 電極の抵抗値の測定

Zn と $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ の重量比別の加熱処理前と加熱処理後の表面抵抗を Table 1 に示す。この値は実際に発光が確認できた電極のデータを記載している。プレス後における重量比 6:4 および 7:3 の抵抗値は、それぞれ $9.02 \times 10^{-3} \Omega$ 、 $2.48 \times 10^{-3} \Omega$ であった。そして、加熱処理後ではそれぞれ $2.99 \times 10^{-2} \Omega$ 、 $6.1 \times 10^{-4} \Omega$ であった。7:3 の電極では、加熱処理することにより抵抗値が減少していることがわかる。しかし 6:4 では、電極表面が白色化し、抵抗値が大きくなってしまう事例が発生した。これは電極表面が酸化してしまったことが原因であると考えられる。

Table 1 Surface resistance values of the electrodes

		Resistance value (Ω)	
		After pressing	After sintering
Weight ratio ($\text{Zn} : \text{Zn}_2\text{SiO}_4$)	6:4	9.02×10^{-3}	2.99×10^{-2}
	7:3	2.48×10^{-3}	6.10×10^{-4}

3.2. SEM による電極の観察

加熱処理前の重量比 6:4 の電極 SEM の画像を Fig. 2(a)に示す。また、加熱処理後の重量比 7:3 の電極 SEM の画像を Fig. 2(b)に示す。Fig. 2(b)から分かるように、針状結晶が形成されている。これにより、抵抗値を減少させることができ、導電性をもたせることができていると考えられる。

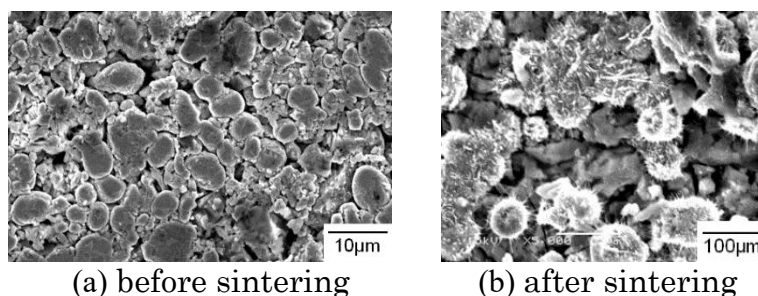


Fig. 2 SEM image of the electrode

3.3. SEM による重量比 6:4 の膜表面の観察

重量比 6:4 の膜表面の SEM 画像を Fig. 3 に示す。また、重量比 6:4 の膜表面のマッピング図を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、表面には凹凸が見られ、膜厚が均一でないことがわかった。そして、Fig. 4 (a) より Zn は均一に分布していることが確認できたが、Fig. 4 (b) より、Si はまばらに分布しており、均一でないことが確認できた。さらに、SEM 画像の白く山になっている部分に Si が多く付着していることがわかった。よって Zn_2SiO_4 は局所的に存在していると考えられる。

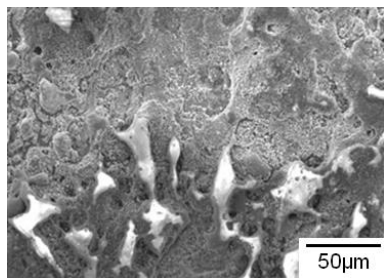
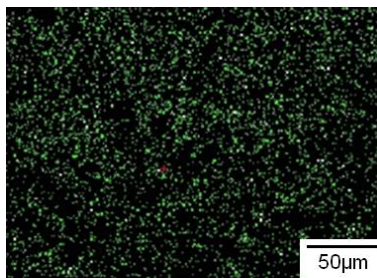
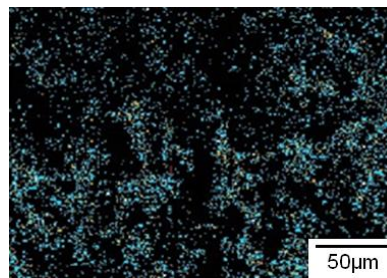


Fig. 3 SEM image of the film surface of the weight ratio 6:4



(a)



(b)

Fig. 4 Mapping image of the film surface of the weight ratio 6:4, (a)Zn, (b)Si

3.4. SEM による重量比 7:3 の膜表面の観察

重量比 7:3 の膜表面の SEM 画像を Fig. 5 に示す。また、重量比 7:3 の膜表面のマッピング図を Fig. 6 に示す。Fig. 5 より、Fig. 3 の重量比 6:4 の画像と比較すると、凹凸が少なくなり、なめらかな表面になっていることが確認できた。また、Fig. 6 より、Fig. 4 (b) と比較すると、7:3 の場合でより Si が均一に分布していることが確認できた。

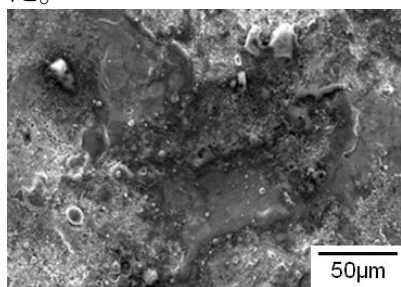
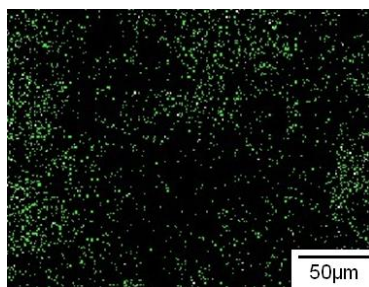
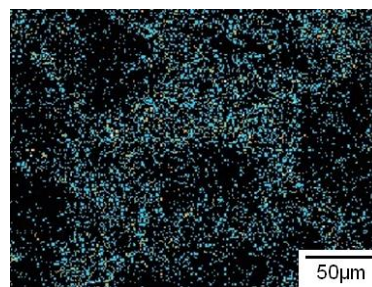


Fig. 5 SEM image of the film surface of the weight ratio 7:3



(a)



(b)

Fig. 6 Mapping image of the film surface of the weight ratio 7:3, (a)Zn, (b)Si.

3.5. XRD による結晶性の測定

重量比 6:4 の膜表面の XRD 結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 より、成膜後の試料表面において Zn_2SiO_4 の XRD パターンが確認できた。よって、成膜後も結晶性が保たれていることがわかった。また、Zn の XRD パターンも現れたことから、Zn 粉末が残留していることも判明した。

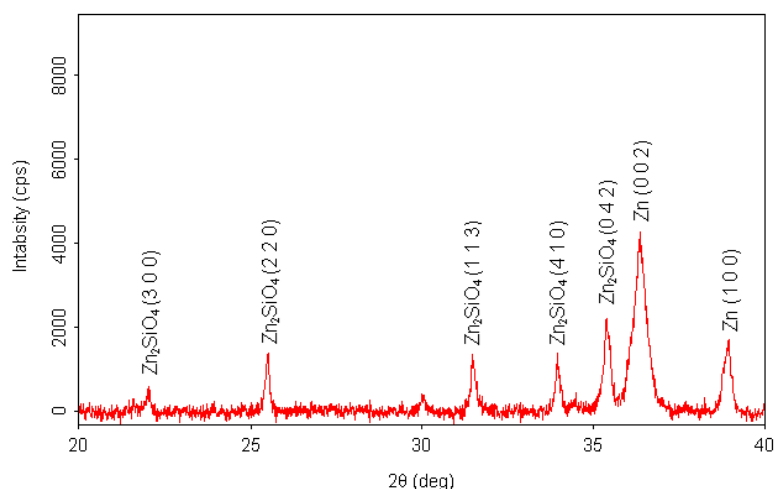


Fig. 7 XRD pattern of the film surface with weight ratio 6:4.

3.6. 発光面の観察

作製した膜を 254nm の紫外線ランプで励起させた時の発光の様子をデジタルカメラで撮影した。重量比 6:4 および 7:3 のそれぞれの画像を Fig. 10 (a)、(b)に示す。発光面の直径は 15mm となっており、Fig. 10 (a)では膜表面には緑色発光が確認できた。しかし、発光している部分は均一ではなく、まばらになっていることが分かった。一方、Fig. 10 (b)では発光は確認できたが、Fig. 10 (a)の場合と比較すると発光面積が極めて少ないことが分かった。

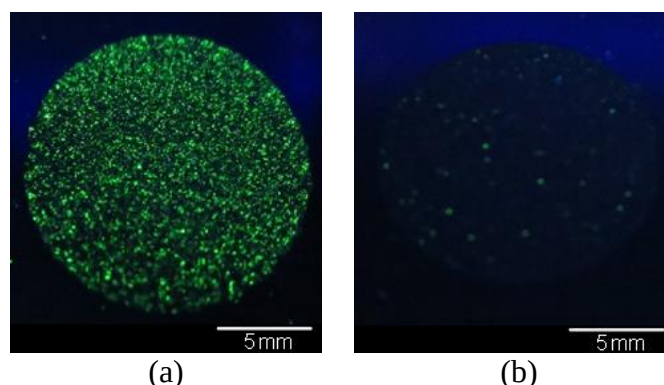


Fig. 10 Image of light emitting surfaces with digital still camera, (a)6:4, (b)7:3.

4. 結論

パルス放電による成膜が確認された。薄膜には結晶性が確かめられた。また、重量比 6:4 で作製した薄膜で緑色発光が確認できた。しかし、パルス放電で作製した蛍光体薄膜は発光がまばらでまだ実用レベルには達していない。今後、発光に最も適したパルス幅の選定や、膜の均一化が成されれば、パルス放電法は有用であると思われる。

参考文献

- 1) A. Goto, T. Magara, T. Moro, H. Miyake, N. Saito and N. Mohri, ISEM 12, (1998) 271-278
- 2) H. Miyake, Imai. Y, A. Goto, T. Magara, N. Saito and N. Mohri, ISEM 12, (1998) 261-270
- 3) A. Goto, T. Moro, K. Matsukawa, M. Akiyoshi, N. Saito and N. Mohri, ISEM 13, (2001) 581-588
- 4) N. Sumi, A. Goto, H. Teramoto, Y. Yasunaga and Y. Nakano, IJEM, No.16, (2011) 27-32