

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

予稿集

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
 - ・ 予稿集ページ番号 : 1 / 28
-
- ・ 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
 - ・ 予稿集ページ番号 : 2 / 28
-
- ・ 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
 - ・ 予稿集ページ番号 : 3 / 28
-
- ・ 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
 - ・ 予稿集ページ番号 : 4 / 28
-
- ・ 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 TlInSe₂, TlInS₂ の光学特性の解析
 - ・ 予稿集ページ番号 : 5 / 28
-
- ・ 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 CuGaSe₂ Thin-Films Grown by Three-stage

Evaporation Method

- ・ 予稿集ページ番号 : 6 / 28

- ・ 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
- ・ 予稿集ページ番号 : 8 / 28

- ・ 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 CuInS_2 太陽電池応用
- ・ 予稿集ページ番号 : 9 / 28

- ・ 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 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ エピタキシャル成長
- ・ 予稿集ページ番号 : 10 / 28

- ・ 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 : $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 太陽電池の欠陥相の膜厚プロファイルと低減効果
- ・ 予稿集ページ番号 : 11 / 28

- ・ 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
- ・ 予稿集ページ番号 : 12 / 28

- ・ 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
- ・ 予稿集ページ番号 : 13 / 28

- ・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
- ・予稿集ページ番号：14 / 28

- ・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
- ・予稿集ページ番号：15 / 28

- ・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
- ・予稿集ページ番号：16 / 28

- ・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
- ・予稿集ページ番号：17 / 28

- ・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
- ・予稿集ページ番号：18 / 28

- ・講演番号：P-11
- ・著者名：大前洗斗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

- ・ 予稿集ページ番号 : 19 / 28

- ・ 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、大前洗斗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
- ・ 予稿集ページ番号 : 20 / 28

- ・ 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
- ・ 予稿集ページ番号 : 21 / 28

- ・ 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
- ・ 予稿集ページ番号 : 22 / 28

- ・ 講演番号 : P-15
- ・ 著者名 : 朱旭昕¹、朱島伸¹、小谷昌大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
- ・ 予稿集ページ番号 : 23 / 28

- ・ 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)
- ・ 予稿集ページ番号 : 24 / 28

- ・ 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
- ・ 予稿集ページ番号 : 25 / 28

- ・ 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
- ・ 予稿集ページ番号：26 / 28

- ・ 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
- ・ 予稿集ページ番号：27 / 28

- ・ 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 $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体薄膜の作製
- ・ 予稿集ページ番号：28 / 28

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、カナカにより 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%、CIGSSe 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。

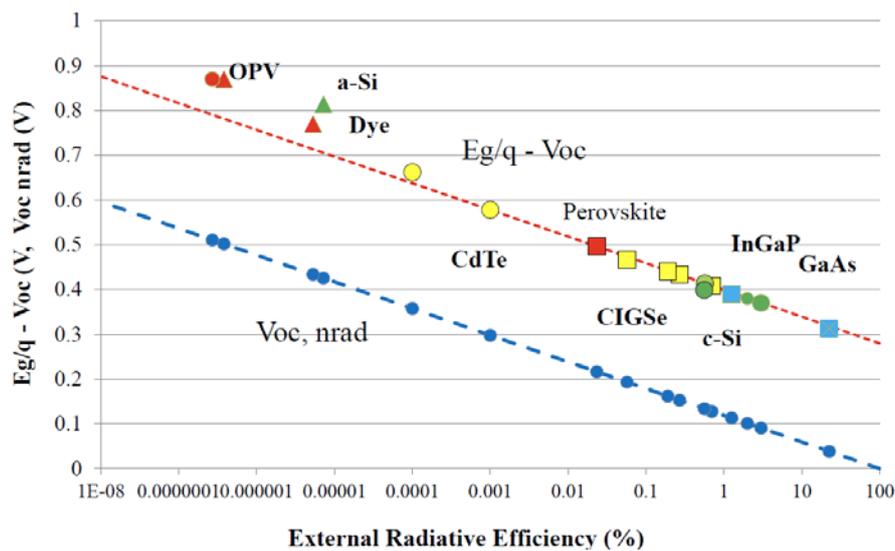


図 1 種々の太陽電池材料のバンドギャップに対する電圧損失 ($E_g/q - V_{oc}$) および非放射電圧損失 ($V_{oc, nrad}$) の外部放射再結合効率 (external radiative efficiency (ERE)) 依存性

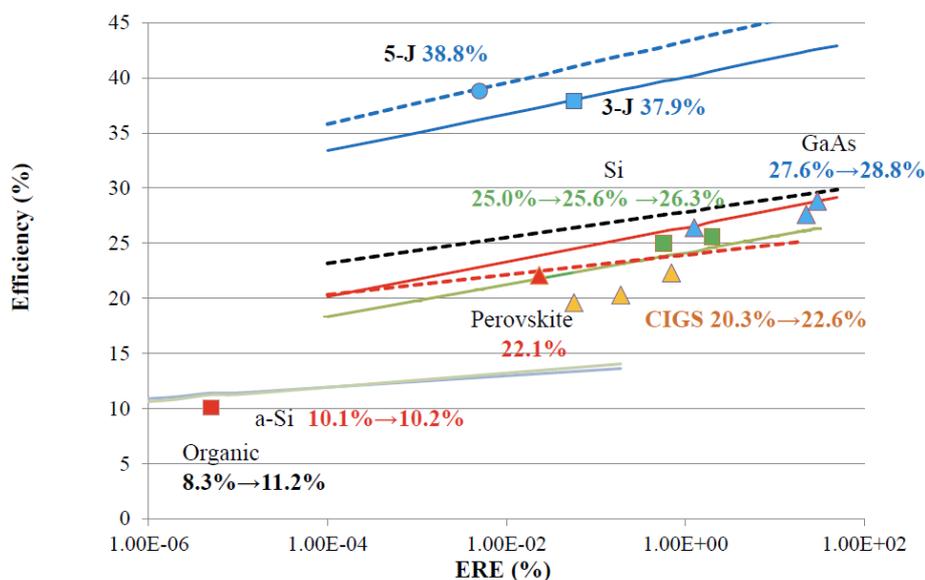


図 2 種々の太陽電池の変換効率の ERE 依存性

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 Advance 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)

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

○T. Okamoto^{1*}, T. Igari¹, Y. Gotoh², H. Tsuji², M. Nagao³, T. Masuzawa⁴,

Y. Neo⁴, H. Mimura⁴, N. Sato², Y. Akiyoshi⁵, I. Takagi²

*E-mail : okamoto@e.kisarazu.ac.jp

1. まえがき

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、図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。基本的には従来の撮像素子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、撮像素子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。本報告では、これまでに行った CdTe 光電変換膜の放射線耐性の評価、放射線照射下での電流電圧特性の評価結果等について報告する。

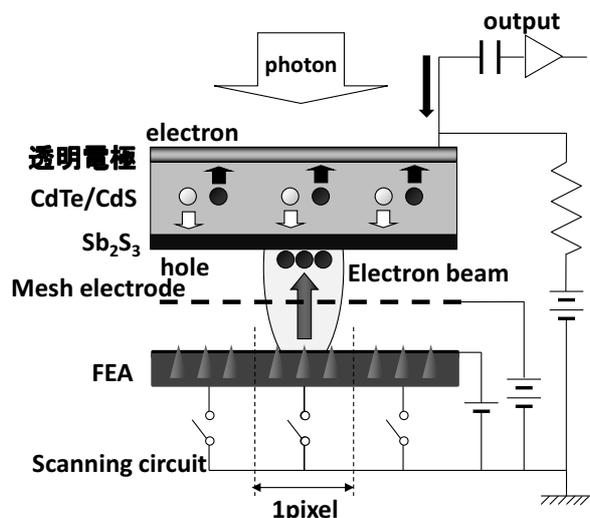


図1. CdTe系光電変換膜を用いた FEA 撮像素子の構造

2. 実験結果

まず、CdTe 光電変換膜のガンマ線耐性の評価を行った。ガンマ線の照射は京都大学原子炉実験所⁶⁰Co ガンマ線照射装置を用いて行った。これまでに累積で約 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。図2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。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ている。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 層の厚さ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。

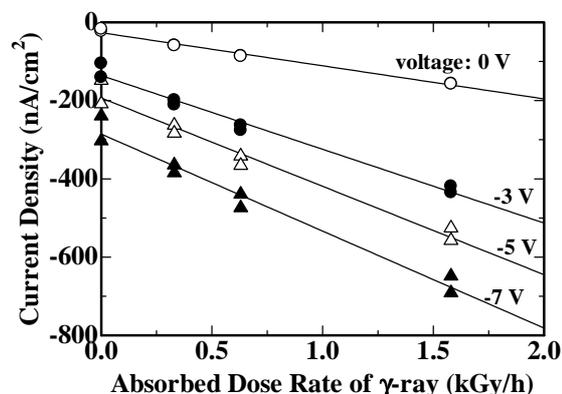


図2. ゼロバイアスおよび逆バイアス電圧印加時の電流密度のガンマ線線量率依存性

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。

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(Isc, Voc, Pmax)の劣化傾向を示す。IscではInGaAsセルの劣化が大きく、特に電子線にて顕著である。VocではGaAsセルの劣化が最も大きい。Pmax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Isc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Voc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ことであることが推察された。

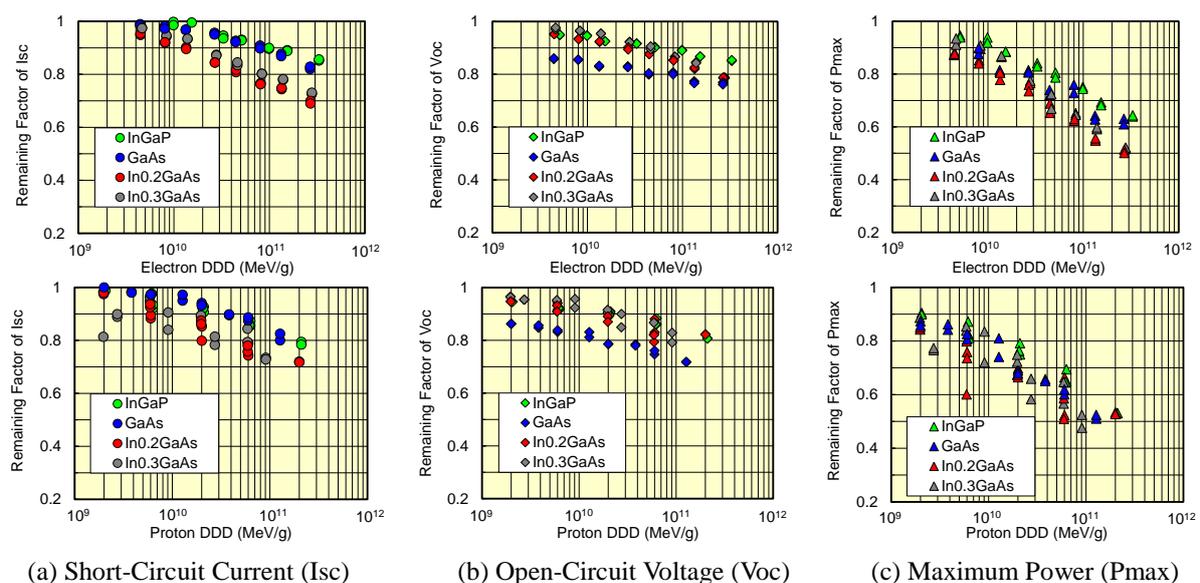


Fig. 1. Degradation trends of (a) Isc, (b) Voc and (c) Pmax of 1J cells with subcell materials in IMM3J cells irradiated with electrons (upper) and protons (lower).

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
M.Ishikawa^{1*}, T.Nakayama¹, K. Wakita² Y.G.Shim and N. Mamedov³

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
*e-mail : masato4854@gmail.com

【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。近年の研究により 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。ZTの増大の要因としては、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ると考えられ、光学評価では特性の変化が観られる[1-4]。しかし、N相とIC相の光学特性に反映して電子構造に結びつくかは不明である。そこで我々は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。

【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]。計算で用いた TlInSe_2 の結晶は、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(14/mcm)。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、64原子にて行った。IC相のTl原子は、C軸の垂直方向に2a周期, 4a周期に配置し、原子間力を緩和させたることによって周期性の妥当性を検討した。さらに、N相、IC相のそれぞれのバンド構造と光学吸収スペクトルについて検討を行った。

【結果】Fig.1(a)に TlInSe_2 の結果を示す。IC相ではTl原子はC軸と並行に1次元周期を示す構造である。光沢吸収スペクトルは、バンド構造を反映して、吸収は Γ 点のSeの p_z 軌道からTlの p 軌道の遷移(E//C)から開始するが、その吸収は非常に弱い。次に価電子帯の 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ことが分かった。

TlInS_2 は層状構造を示し、IC相ではTl原子の1次元周期が配列して、2次元的な周期性構造を示す。Fig1(b)の光学特性では、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C軸に平行なS原子のペアに局在する π 軌道の影響によって、吸収端にピークが確認できる。これらは実験結果と同じ傾向であり、IC相によるTl原子の移動による吸収の変化を説明する。尚、発表では他のTl系化合物についても報告する予定である。

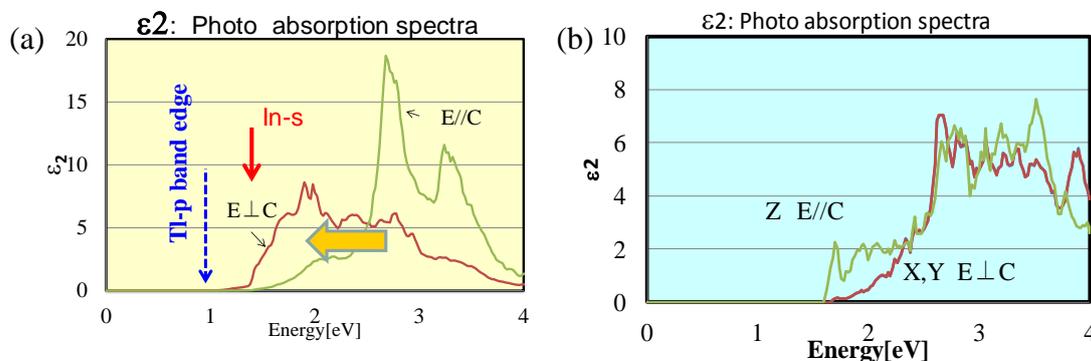


Fig 1: Dielectric function ϵ_2 in IC phase (a) TlInSe_2 (b) TlInS_2

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] S. Hosokawa et al, Photon Factory Activity Report No.31, 2013 (2014). [4] N. Mamedov et al, Phys.Status.Solidi **B 252**, No.6 1248 (2015) [5] Y. Tomita et al, Org. Electro. **13**, 1487 (2012).

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).

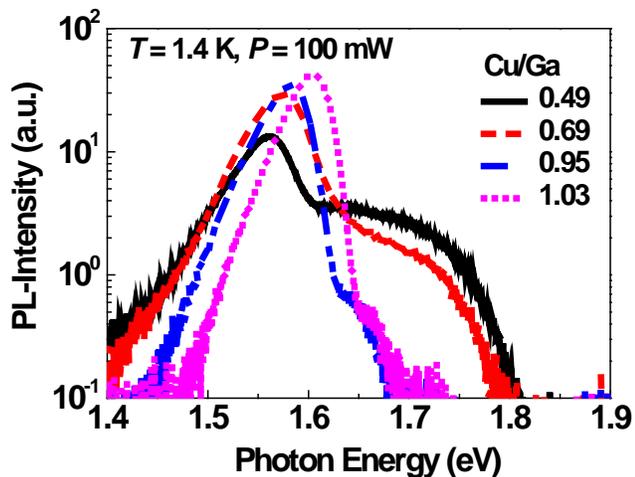


Fig. 1. PL spectra of several CuGaSe₂/Mo/SLG structures with various Cu/Ga ratio in the CuGaSe₂ films.

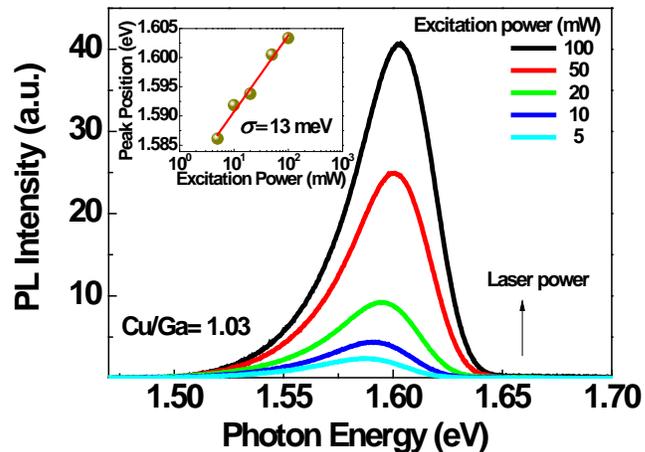


Fig. 2. Excitation power dependent PL spectra for the CuGaSe₂ sample with Cu/Ga~1.03. Inset of the figure shows PL-peak shift as a function of the excitation power.

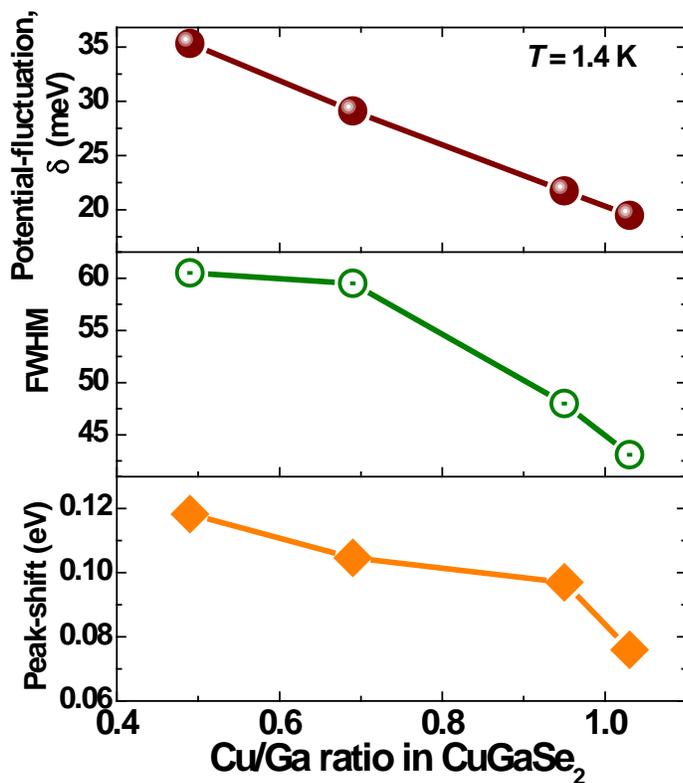


Fig. 3. CuGaSe₂ material-parameters, calculated from PL spectra of the CuGaSe₂ samples, as function of Cu/Ga ratio.

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

長岡高専, °荒木 秀明, 笹川 祥平, 西田 元記, 竹内 麻希子, 片桐 裕則

NIT, Nagaoka College, °Hideaki Araki, Shohei Sasagawa, Genki Nishida, Akiko Takeuchi, Hironori Katagiri

E-mail: h-araki@nagaoka-ct.ac.jp

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 と共にアニールことにより成膜した 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改めて検討を行った。

Mo をコートした EAGLE XG 基板上に, 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, 硫化物前駆体を作製した。得られた前駆体上に NaF を 10 mg 蒸着し, 赤外線加熱炉にて固体硫黄 100 mg と共に加熱処理を行った後, 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, EAGLE XG/Mo/CTS/CdS/ZnO:Al/Al 構造の太陽電池デバイスを作製した。得られた CTS 薄膜の走査電子顕微鏡(SEM)による観察像を Fig.1 に示す。NaF を蒸着し, 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。得られたデバイスを AM1.5, 100 mW/cm^2 照射下にて光起電力特性を測定した結果を Fig.2 に示す。NaF を蒸着したデバイスにおいて, 開放電圧 0.242 V, 短絡電流密度 26.2 mA/cm^2 , 曲線因子 0.525, 変換効率 3.35% が得られた。NaF を蒸着していないサンプルに比べ, 粒径が増大したことで特性が改善されたと考えられる。

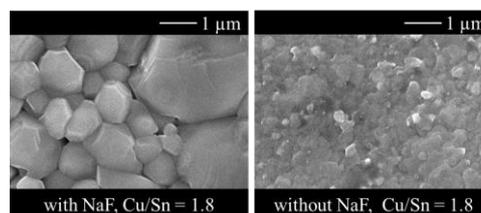


Fig.1 SEM による表面形態の比較

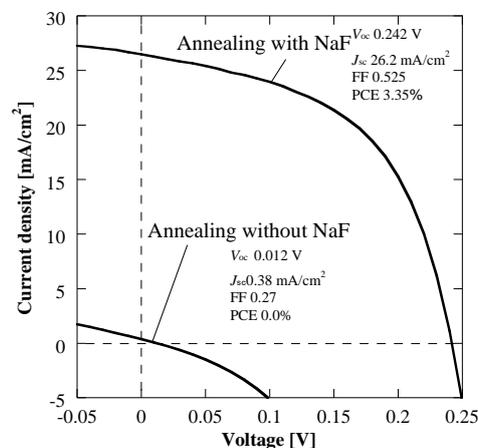


Fig.2 CTS セル(Cu/Sn=1.8)の J-V 特性

[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.125-128 (2015).
- [5] H. Araki et al., PVSEC-26, 3.2.1e (2016).

グラフェン透明導電膜の CuInS_2 太陽電池応用

Graphene Transparent Electrode for CuInS_2 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 (CuInS_2 , Cu_2SnS_3 , 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 CuInS_2 (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 $50\mu\text{m}$ 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上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 4.2mTorr 、 CS_2 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 ($t_{\text{Cu}}:t_{\text{In}}$) 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 CuInS_2 /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 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 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 CuInS_2 (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 CuInS_2 (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 CuInS_2 -グラフェン積層膜は CuInS_2 の吸収端 (約 800nm) 以上の光に対して 70% 以上の高い透過率を有しており、 CuInS_2 -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。 CuInS_2 太陽電池セルの裏面電極ならびに多接合セルの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 CuInS_2 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、

CuInS_2 -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)

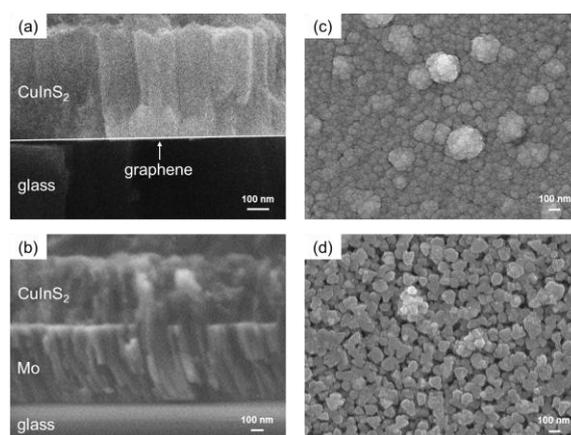


図 1. 単層グラフェン上の CuInS_2 薄膜の (a)断面 SEM 像と (b)表面 SEM 像, Mo 上の CuInS_2 薄膜の (c)断面 SEM 像と (d)表面 SEM 像

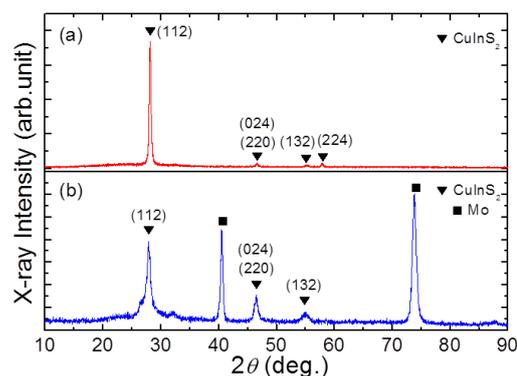


図 2. (a)グラフェン上ならびに (b)Mo 上に作製した CuInS_2 薄膜の XRD パターン。▼は CuInS_2 の PDF データ (PDF#47-1372) から同定した。

表 1 CuInS_2 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。

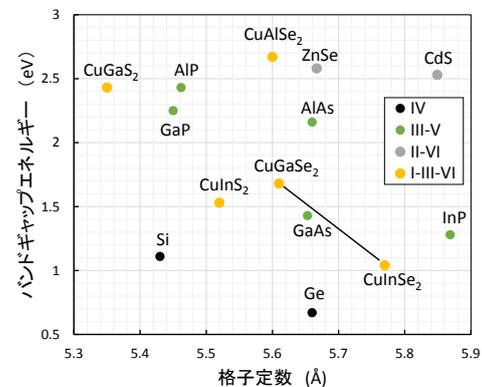


図 1. 半導体の格子定数と E_g の関係図

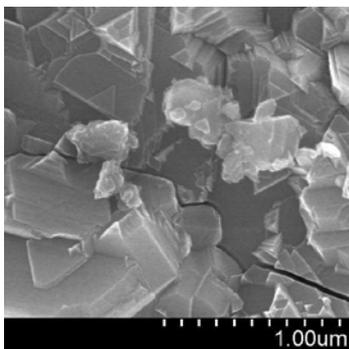


図 2. SEM 像(CIGS on Si)

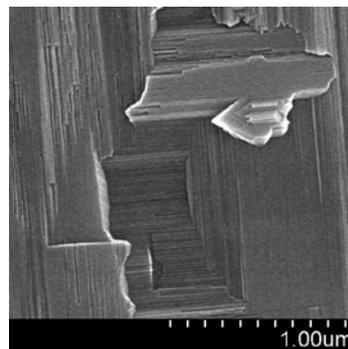


図 3. SEM 像(CIGS on GaAs)

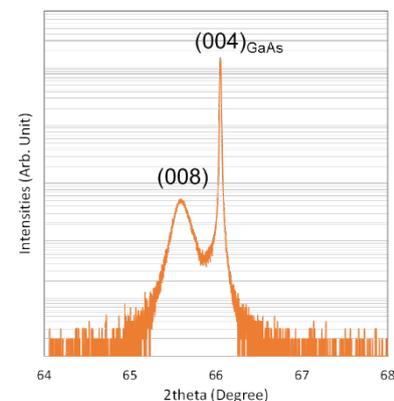


図 4. X 線回折(CIGS on GaAs)

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°C、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。

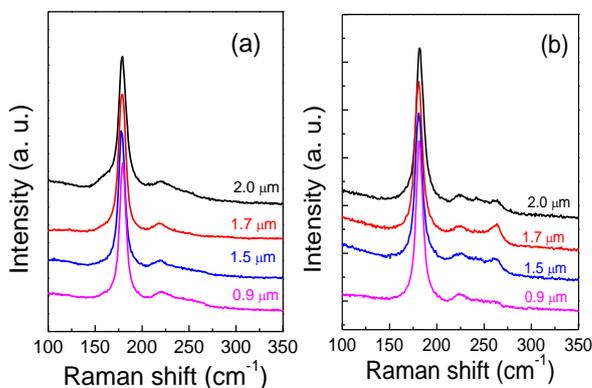


図 1 CIGS 膜のラマンスペクトルの膜厚依存性
(a)Ga/III=0.2、(b)Ga/III=0.6

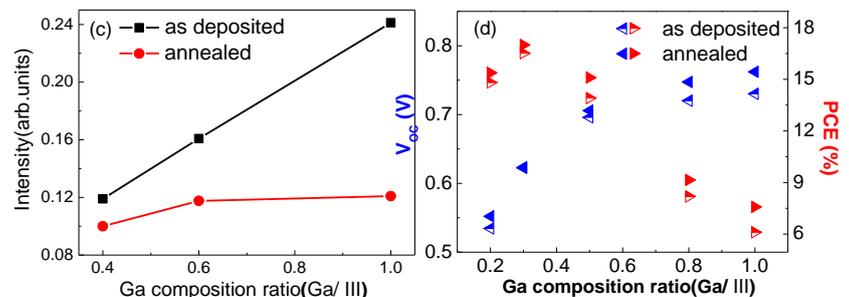


図 2 各 Ga/III比のアニールによる Cu_{2-δ}Se 相と太陽電池特性の変化

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 裕美¹, 岸村 浩明¹, 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,
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

1. はじめに

四元系化合物の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) は、 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、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。そこで我々の研究室では、CZTS 薄膜表面に様々な溶液処理を施すことで、CZTS 薄膜表面の状態を改善し、最終的には、太陽電池として変換効率の向上が可能であると考え、臭素水等を用いて表面処理を行ってきた。本研究では、酸化剤として期待できる次亜塩素酸イオンを含む次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) 溶液にCZTS薄膜を浸漬させ、その影響を調べた。

2. 実験方法

CZTS 薄膜は、CZTS 単一ターゲットから Mo/SLG 基板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。その後、 NaClO 水溶液の濃度、浸漬時間、温度を変化させて、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、SEM および EDX にて評価した。

3. 結果および考察

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 1 に、温度 60°C の NaClO 10% 溶液に 30 秒間浸漬させた試料の表面 SEM 像を示す。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。しかし、炭素 (C) および酸素 (O) の組成比は大きく変化した。特に酸素の組成比は大きく増加した。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、表面には無数の粒が観察された。この粒を EDX で測定した結果、Na が過剰であることが確認された。

4. 結論

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。しかし、酸素の原子数濃度が増加し、炭素濃度が減少した。このことから、 HClO は CZTS に対して酸化剤として働いたと考えられる。また、Na 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。

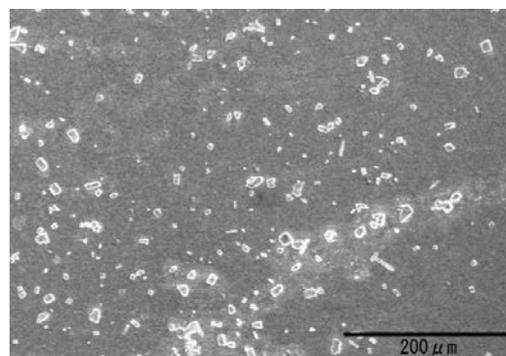


図 1. NaClO 濃度 10%、 60°C 、30 秒で処理した試料の表面 SEM 像

表 1. 未処理の試料と NaClO 濃度 10%、 60°C 、30 秒で処理した試料の炭素及び酸素の原子濃度の変化

	未処理	10%、 60°C 、30 秒
C	39.68	14.88
O	0.47	37.43

PLD 法による CZTS 薄膜の作製と組成評価

Composition evaluation of CZTS film by PLD method

千葉工大¹, 大府大院工² 小谷 昌大¹, 後藤 優太¹, 三浦 宏記¹, 沈 用球², 脇田 和樹¹

Chiba Inst. of Tech¹, Osaka Pref. Univ.²,

Masahiro Kotani¹, Yuta Goto¹, Hiroki Miura¹, Yong-Gu Shim², Kazuki Wakita¹

E-mail: s1122273fq@s.chibakoudai.co.jp

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 であり, 太陽電池光吸収層の最適値に近いことから太陽電池材料として高いポテンシャルを有する. 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高品質 CZTS 多結晶ターゲットの段階から研究を行い, まず初めに, 薄膜の組成比率を最適組成比に制御するための固相反応法による CZTS 多結晶の作製と評価を行った. その後, 作製した CZTS 多結晶ターゲットを用いて, PLD 法による CZTS 薄膜の作製と評価を行った. 組成比率を調整した CZTS 多結晶ターゲットは, Cu, Zn, Sn, S 粉末を Cu:Zn:Sn:S = 2:1:1:4 のモル比率で混合し作製した化学量論組成 CZTS 多結晶 A に ZnS, SnS, S 粉末を追加混合することで, Cu/Zn/Sn/S = 1.6:1.3:1.1:4 の組成比率になるように作製する. CZTS 多結晶 A の組成比率調整の際に混合する ZnS, SnS, S 粉末の量は EPMA(Electron probe micro analyzer)による組成分析結果を元に決定している. CZTS 薄膜では Nd:YAG レーザー (波長: 266 nm, パルス幅: 10 ns) を 0.5 J/cm^2 のパルスエネルギーで CZTS 多結晶ターゲットに照射し, ガラス基板上へ成膜した. 成膜時間は 5 時間である. 作製した CZTS 多結晶ターゲットおよび CZTS 薄膜を X 線回折測定, ラマン分光法測定, FE-SEM による表面観察, EPMA による組成分析によって評価した.

作製した CZTS 多結晶ターゲットは EPMA による組成分析の結果, $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.84$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.18$, $\text{S}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn}) = 1.15$ を示した. また, 作製した CZTS 薄膜の組成比率は $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 1.26$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.36$, $\text{S}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.89$ を示し成膜時の組成ずれが明らかとなった. 図 1 に CZTS 多結晶ターゲットの EPMA による組成分析 (マッピング) 結果を示す. CZTS 多結晶ターゲット表面において Zn に起因した信号を確認した. 図 2 に CZTS 薄膜の EPMA による組成分析 (マッピング) 結果を示す. CZTS 薄膜上においても CZTS 多結晶ターゲット同様に Zn に起因したナノ粒子の存在を確認した. PLD 法における薄膜作製において, ターゲットの品質が薄膜の品質に影響を及ぼしていることがわかった. 均一性の高い, 最適組成比率を有する CZTS 多結晶ターゲットを作製するため, 粉末粒度に着目して, 改善を行っている.

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 (平成 25~29 年度 No. S1311004) の支援を受けて実施された.

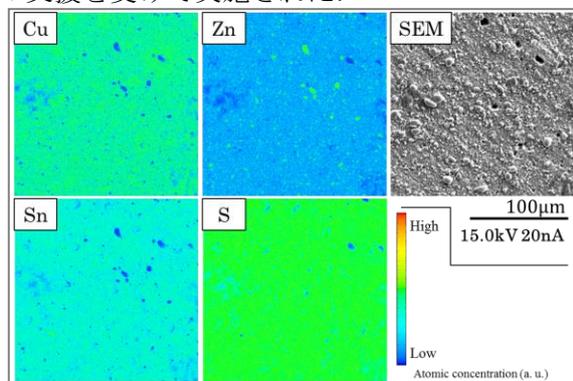


Fig. 1 CZTS poly-crystal EPMA mapping analysis.

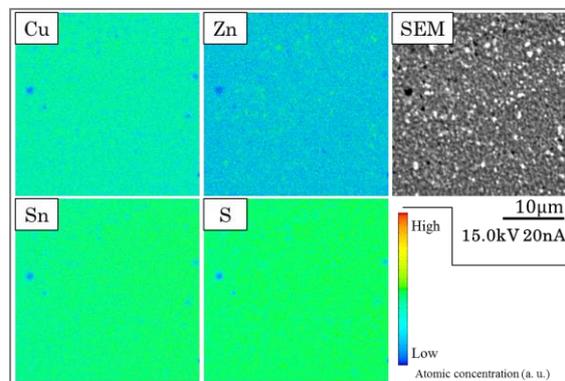


Fig. 2 CZTS thin film EPMA mapping analysis.

[1] H. Katagiri, *et al.*, Appl. Phys. Express **1**, 041201 (2008).

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 buffet layer materials
for SnS-based solar cells with high conversion efficiency

°鷲見浩貴, 大久保諄, 浅香圭佑, カトリイゾール, 杉山睦
東京理科大学 理工学部 / 総合研究院

°H. Sumi, A. Okubo, K. Asaka, I. Khatri, and M. Sugiyama
Faculty of Science and Technology / RIST, Tokyo Univ. of Science
E-mail: optoelec@rs.noda.tus.ac.jp

【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 太陽電池の理論変換効率が 25%程度であるにも関わらず、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には CdS が使わ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 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を提唱してきた[3,4]。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。

【実験方法】 RF スパッタ法を用いてガラス基板に堆積した S 添加 Sn プレカーサを硫化し SnS 薄膜を成長した。次に、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.3$)は CBD 法を用いて、MgZnO および ZnSnO はスパッタ法を用いて堆積した。また、ZnO:Al/i-ZnO/バッファ層/SnS/Mo/SLG 構造の太陽電池を試作した。

【結果及び考察】 図に各バッファ層を用いた SnS 太陽電池の J-V 結果を示す。CdS を用いたものに比べ、 $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$ および MgZnO を用いたものは V_{oc} の向上が確認出来た。これは、伝導帯不連続量が -0.5eV からそれぞれ -0.2eV、+0.4eV と改善されたためだと考えられる。一方で、ZnSnO をバッファ層に用いたものは V_{oc} の低下が見られ、ZnSnO がアモルファスであることが寄与していると考えられる。詳細は当日報告する。

【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、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** (1986) 299. [2] P. Sinsermuksakul, *et al.*, Energy Mater. (2014) 1400496. [3] M. Sugiyama, *et al.*, JJAP **50** (2011) 05FH03. [4] M. Sugiyama, *et al.*, JJAP **115** (2014) 083508.

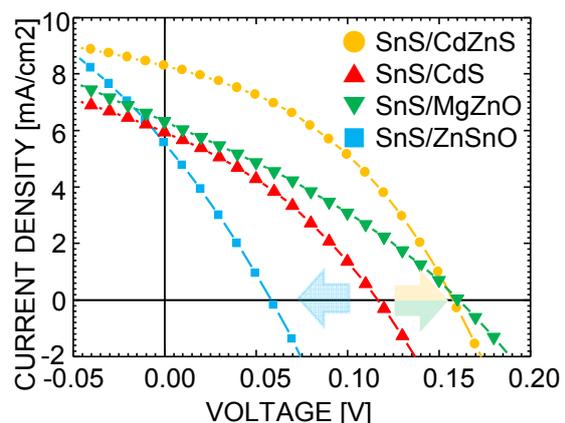


Fig. 1. Typical J-V properties of the SnS-based solar cells with CdS, $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$, $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}$ buffer layer.

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

○K. Asaka, H. Sumi, A. Okubo, I. Khatri, and M. Sugiyama
Faculty of Science and Technology/Research Institute for Science and Technology,
Tokyo University of Science
E-mail: optoelec@rs.noda.tus.ac.jp

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吸収層材料として期待されている[1]。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。その原因として硫化法を用いた場合、薄膜表面に S が過剰に供給されて Sn₂S₃ などの異相が形成されやすいことが挙げられる。一方、相図より低真空化では S 過剰でも SnS 単相の薄膜が得られることが報告されている[3]。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 マグネトロンスパッタ法により Mo 上に Sn を 200nm 程度堆積し Sn プレカーサとした。その後、S 粉末を加熱し気化させ SnS を成長した。硫化条件は時間 120 分、硫化温度 420~480°C と変化させた。

3. 実験結果及び考察

Fig.1 に低真空中または大気圧中でアニールをしたときの SnS 薄膜の XRD パターンを示す。大気圧中でアニールをしたときは、異相である Sn₂S₃ が確認された。一方で、低真空中でアニールしたときは異相の形成が確認されなかった。Fig.2 に低真空中または大気圧中でアニールをしたときの SnS 薄膜を用いた SnS 太陽電池の J-V 特性を示す。低真空中でアニールをしたときは発電がみられたが、大気圧中でアニールしたときは発電がみられなかった。これは大気圧中でアニールしたときは異相が形成されたためだと考えられる。

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、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.*, PSS B **135** (1986) 299.
[2] M. Sugiyama, *et al.*, JJAP **47** (2008) 8723.
[3] G. Lindwall, *et al.*, SE **125** (2016) 314-323

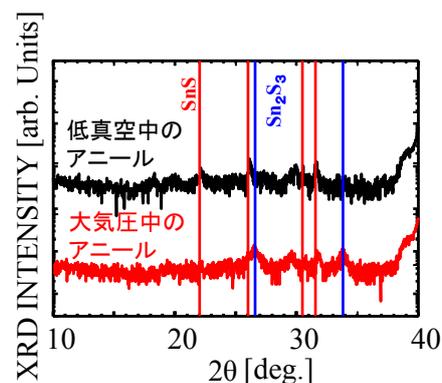


Fig.1 XRD patterns of SnS thin films after low pressure or atmosphere pressure annealing

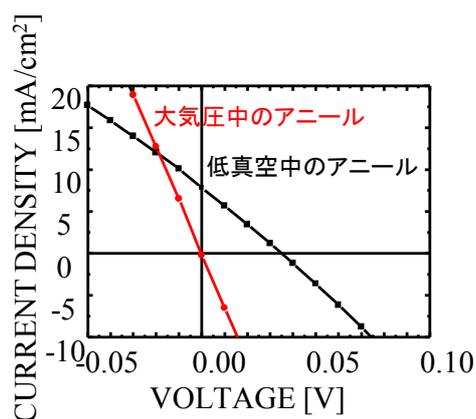


Fig.2 J-V characteristics for ZnO:Al/ZnO/CdS/SnS/Mo/glass solar cells using SnS thin film after low pressure or atmosphere pressure annealing

Cu-Ag-Sn 薄膜の硫化水素による熱処理の影響

Effects of H₂S annealing for Cu-Ag-Sn thin films

都城高専¹、津山高専²、長岡高専³、石川高専²、和歌山高専³

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

NIT, Miyakonojo Coll.¹, NIT, Tsuyama Coll.², NIT, Nagaoka Coll.³, NIT, Ishikawa Coll.⁴,

NIT, Wakayama Coll.⁵

Koki Tanoue¹, Shigeyuki Nakamura², Hideyuki Araki³, Satoru Seto⁴, Toshiyuki Yamaguchi⁵,

Yoji Akaki¹

E-mail: akaki@cc.miyakonojo-nct.ac.jp

1. はじめに

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が、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 とされており、さらなる高効率化の一つの方法として、この材料に Ag を固溶させた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 Ag-Cu-Sn 薄膜の硫化水素(H₂S)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

Cu:Ag:Sn を 1.8:0.2:1 のモル比で秤量し、真空蒸着法により Ag、Cu、Sn の順に成膜を行った。成膜後、350～500℃で、H₂S 雰囲気中で 1 時間、熱処理を行った。

3. 結果と考察

Fig.1 に示す XRD の結果より、350℃で熱処理により Ag₈SnS₆ 結晶と Ag₄SnS₄ 結晶が成長し、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と考えられる。また、透過率および反射率の結果より、400℃以上の熱処理温度で、1.12～1.16eV のバンドギャップをもつことが確認できた。これまで報告されている値²⁾より、やや小さな値であった。

1. M. Nakashima *et al.*, Appl. Phys. Express, 8 (2015) 042303.

2. L. Y. Yeh *et al.*, J. Power Sources, 275 (2015) 750.

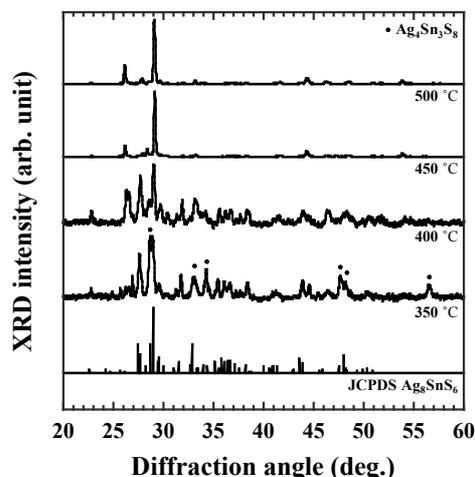


Fig. 1. XRD patterns of Cu-Ag-Sn-S thin films annealed in H₂S atmosphere.

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、荒木秀明²、中村重之³、瀬戸悟⁴、山口利幸⁵、赤木洋二¹¹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 Akaki¹¹NIT, Miyakonojo Coll., ²NIT, Nagaoka Coll., ³NIT, Tsuyama Coll., ⁴NIT, Ishikawa Coll.,⁵NIT, Wakayama Coll.

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%と低く十分な効率は得られておらず⁽²⁾、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

基板温度をそれぞれ R.T.、150、300°Cとして、Cu と Sn 粉末をガラス基板上に蒸着した。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°Cで 1 時間熱処理を行い、各種評価を行った。

3. 結果と考察

図に 500°Cで熱処理して作製した CTS 薄膜の XRD パターンを示す。図より、単斜晶 Cu₂SnS₃ 結晶に起因する回折ピークが得られたことがわかる。回折角が広角になるほど JCPDS カードに比べピークが広角側にシフトした。また、断面 SEM 像より、プリカーサ膜作製時の基板温度が高くなるとボイドが減少する傾向にあった。この結果より、プリカーサ作製時の基板温度を高くすることで良質な CTS 薄膜ができると考える。

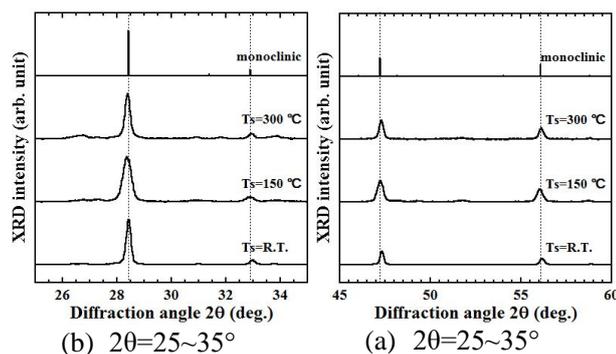


図. 500°Cで熱処理して作製した CTS 薄膜の XRD パターン

(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

akaki@cc.miyakonojo-nct.ac.jp

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(E_g)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 E_g=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。

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。図 1 より、precursor の表面 SEM 像は SnS 結晶⁽⁴⁾のような形をしており、熱処理温度 350°C の表面 SEM 像はプリカーサに比べて粒径が大きくなっており、450°C の表面 SEM 像は結晶が丸みを帯び密になっていることがわかる。XRD パターンでは、precursor で SnS 結晶、350~400°C で Ag₂S 結晶、S 結晶、400~500°C で Ag₈SnS₆ 結晶に起因した回折ピークが確認できた。透過率、反射率の測定よ

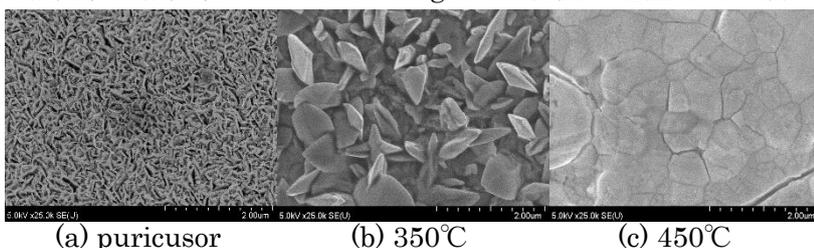


図1 表面 SEM 像

450~500°Cでは 950 nm 付近で急激に減少した。これらのスペクトルから吸収係数を計算すると 1.34eV 以上

(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すず薄膜の作製 Fabrication of SnS Thin Films by sol-gel method

○大前洗斗¹, 江口陽人¹, 田中久仁彦²
 釧路高専¹, 長岡技術科学大学²

○H. Oomae, T. Eguchi, K. Tanaka

¹ National Institute of Technology, Kushiro College, ² Nagaoka University of Technology
 oomae@kushiro-ct.ac.jp

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 薄膜は真空蒸着法やスパッタ法、パルスレーザー堆積法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。そこで本研究では、ゾルゲル法によりガラス基板上に SnS 薄膜を作製し、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。溶液をガラス基板にスピンドーティングし300℃で焼成する工程を10回繰り返した。その後、300から400℃の範囲で異なる雰囲気中でアニールした。作製した試料の構造特性はXRDとSEMで評価した。また、光学的特性は分光光度計で評価した。

3. 実験結果および考察

図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。作製後の試料からはSnS(040)の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。一方、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、硫黄雰囲気中で熱処理したものはSnS₂(001)のピークが得られた。透過率測定の結果を図2に示す。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。

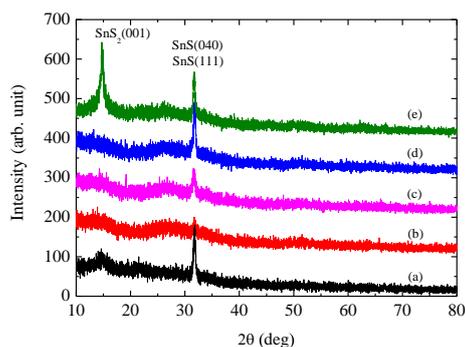


Fig. 1 Transmittance spectrum of (a) as-deposited sample, sample annealed in (b) vacuum, (c) Air, (d) nitrogen, and (e) sulfur atmosphere.

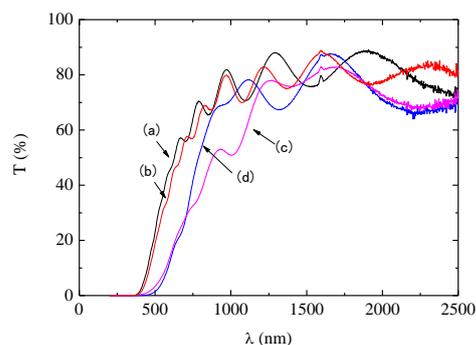


Fig. 2 Transmittance spectrum of (a) as-deposited sample, annealed in (b) vacuum, (c) Air, and (d) nitrogen atmosphere.

参考文献

- [1] M.Devika, K.T. Ramakrishna Reddy, N. Koteeswara 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.

真空蒸着法による ZnO/SnS pn 接合の作製

Fabrication of ZnO/SnS pn junction by evaporation

○城浦美優¹, ○加藤雅也¹, 山根 美佐雄², 大津直史², 大前洗斗^{1,*}
¹釧路工業高等専門学校 ²北見工業大学

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

¹National Institute of Technology, Kushiro College, ²Kitami Institute of Technology
 *oomae@kushiro-ct.ac.jp

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¹⁾ であるため、次世代の太陽電池として研究されている。しかし、現在報告されている変換効率は最高でも 4% 程度¹⁾ であり、研究の余地がある。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 Sn を蒸着しその後硫化する方法を用いた。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。³⁾ この方法により n-ZnO / p-SnS 接合を作製し、ダイオード特性の向上を目指した。

2. 実験方法

ソーダライムガラス (SLG) 基板の温度を 200~300 度で制御し、蒸着時間 5~60 分の範囲で Sn 薄膜を真空蒸着法で作製した。その後、硫黄とともに Sn 薄膜を管状電気炉に入れて 220~300 度の範囲で熱処理し硫化をおこなった。次に真空蒸着法で ZnO:Al₂O₃ (Al = 1wt.%) を SnS 薄膜上に蒸着した。次に、管状電気炉で大気中にてアニールすることで、ZnO / SnS 接合を作製した。構造特性は X 線回折法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 線分光および蛍光 X 線分析で調べた。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. 結果と考察

断面 SEM 観察 (Fig. 1) の結果、SnS の膜厚は 6 μm であった。結晶構造と組成比を評価したところ、硫化時の温度を 300 度にすると Sn と S の比が 1:1 になることがわかった。また、硫化温度が高いほど抵抗率は低くなることも確認された。一方、ZnO 薄膜は蒸着後の状態では電流は流れなかったが、蒸着後に大気中で 260 度で 30 分間アニールすることで高い透過率と導電性が得られることがわかった。Fig. 2 に FTO 付きガラス基板上的作製した ZnO / SnS の J-V 特性を示す。この結果から、ダイオード特有の整流特性が確認された。

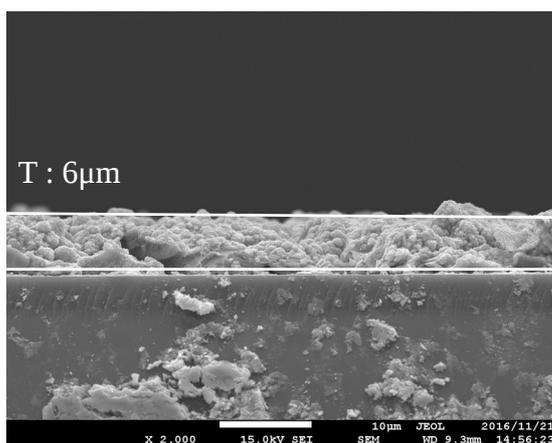


Fig. 1: Cross-sectional SEM image of SnS / SLG.

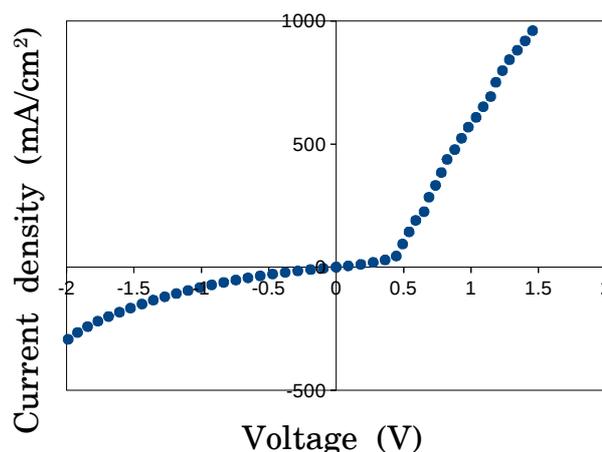


Fig. 2: Current-voltage characteristic of ZnO / SnS.

参考文献

- 1) Takashi Minemoto, The Murata Science Foundation Annual Report **28** (2014) 268.
- 2) Feng Jiang *et al*, Applied Surface Science **257** (2011) 4901.
- 3) N. Bouhssira *et al*, Applied Surface Science **252** (2006) 5594–5597.

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°C と 750°C 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°C, 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°C 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).

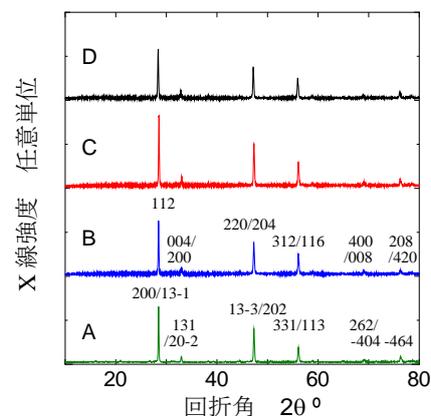


Fig. 1 XRD patterns

A は単斜晶 B, C, D は正方晶で指数付

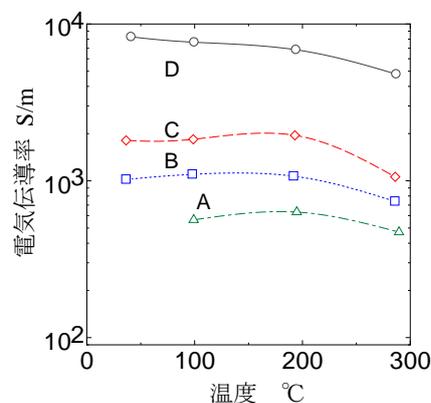


Fig. 2 Electrical conductivity

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

長岡技大 °松本 祐典, 粟飯原 直也, 田中 久仁彦*

Nagaoka Univ. Tech., °Yusuke Matsumoto, Naoya Aihara, Kunihiko Tanaka*

*E-mail: tanaka@vos.nagaokaut.ac.jp

【緒言】 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ (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]。当研究グループではヨウ素輸送法を用いた Cu_2SnS_3 ^[2] および Cu_2GeS_3 バルク単結晶^[3] 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。

【実験方法】 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ における Ge 組成比 $x = 0.25, 0.50$ 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ブル内濃度は $i = 2.5, 2.0 \text{ mg/cm}^3$ に調整した。原料を真空封入したアンブ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 EPMA による組成評価およびラマン観測により評価した。

【結果と考察】 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。また、 i の減少により Sn が増加した。これは Cu_2SnS_3 バルク単結晶の作製時と同様の結果である[2]。

Figure 1 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。Ge 比の増加により、各ピークの位置が高波数側にシフトした。また、サンプルを回転させて測定したとき、ピークの強度比が変化することから、観測されたスペクトルは偏光方向依存性を有していた。

Table 1 および Fig. 1 より、仕込み組成比の調整によりサンプルの組成比およびラマンスペクトルが変化したことがわかる。また、ヨウ素濃度 i の変化で Sn および Ge の組成比が有意に変化し、特に Ge 組成比 $x = 0.50$ のサンプルにおいては Sn と Ge の組成比が逆転した。この結果から、ヨウ素濃度のみを調整することで Ge/IV 比を最適化できると考えている。今後、

$x = 0.50$ で固定した条件においてヨウ素濃度をより細かく調節し、その結果について検討する予定である。

Table 1 EPMA results from CTGS crystals.

x	i (mg/cm^3)	Chemical composition		
		Cu/IV	Ge/IV	S/Metal
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

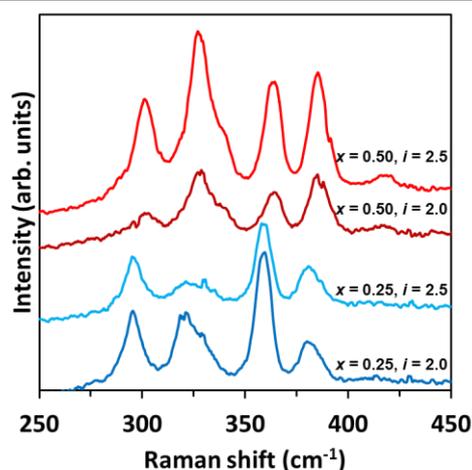


Fig. 1 Raman spectra from CTGS crystals. Excitation source: SH $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ laser (532 nm, 0.7 mW).

-参考文献-

- [1] M. Umehara *et al.*, Appl. Phys. Exp. **9**, 072301 (2016).
- [2] Y. Matsumoto *et al.*, Mater. Lett. **170**, 213 (2016).
- [3] 松本祐典他, 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.

【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。

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 の両ピークが観測された。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。

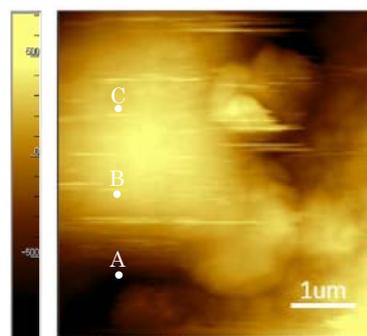


図 1 AFM による CZTS 薄膜の表面形状イメージ

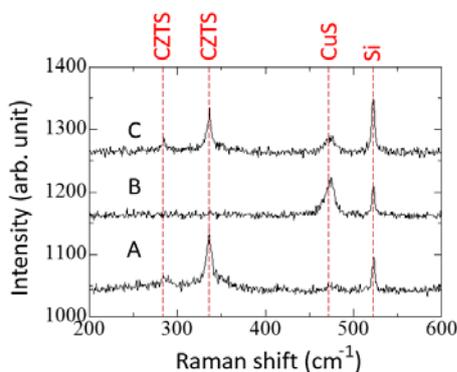


図 2 TERS による薄膜上の各点のラマンスペクトル

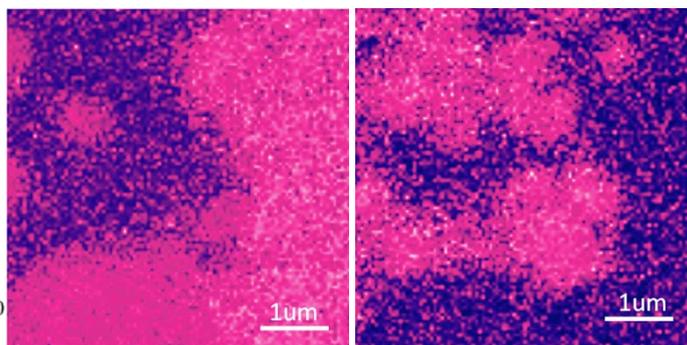


図 3 TERS による $327\text{-}337\text{cm}^{-1}$ (CZTS)ピークでのマッピング

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 歓治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に妨げになっている。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。

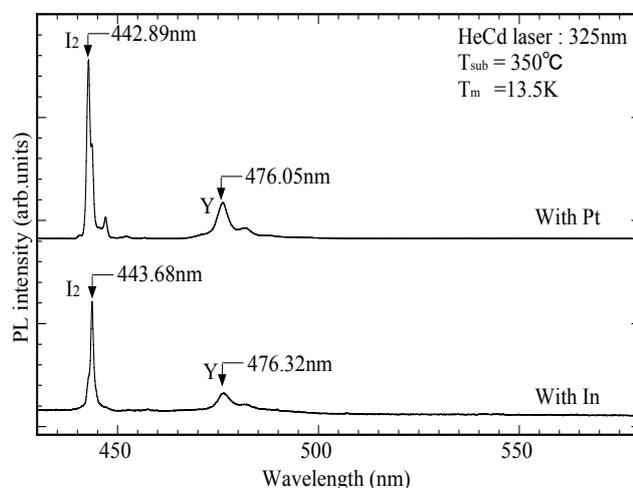


Fig.1 PL spectrum of ZnSe buffer layer on GaAs(001) substrate

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

Effect of Li doped NiO thin films for the visible-light transparent solar cells performance

○榑木悠亮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⁾

東京理科大学 理工/総研¹⁾, 東北大学 多元研²⁾

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

1. Tokyo Univ. of Science 2. Tohoku Univ.

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

【はじめに】 酸化ニッケル(NiO)は、*p* 型導電性を示す、バンドギャップ 4.0eV の透明酸化物半導体 (TOS) である。一般に、NiO の正孔源は Ni 空孔(V_{Ni})であり、 V_{Ni} は透過率低下の要因となる Ni^{3+} を形成すると報告されている[1]。また、NiO に添加された Li はアクセプタとしてふるまい、正孔濃度を増大させる[2]。本研究では Li 添加量が NiO 薄膜の光学特性、電気特性に与える影響を調査するとともに、NiO/ZnO 構造を有する可視光透過型太陽電池を試作した。

【実験方法】 白板ガラス基板上に、Li モル分率 0、5、および 20%の $Li_xNi_{1-x}O$ セラミックターゲットを用いて、無添加および Li 添加 NiO 薄膜を RF スパッタ堆積した。可視光透過型太陽電池は白板ガラス基板上に IZO、ZnO、NiO:Li の順にスパッタ法で製膜し、スピコート法にて PEDOT:PSS を堆積した。このとき NiO および ZnO の Ar- O_2 ガス供給比 $f(O_2)$ [$f(O_2)=O_2/(Ar+O_2)$] を変化させた。得られた薄膜試料に対し、XRD、Hall、透過吸収、及び太陽電池に対し AM1.5 光照射下での J-V 特性を評価した。

【結果及び考察】 図 1 に、Li モル分率 0,5,20%の NiO ターゲットをスパッタ製膜した薄膜のキャリア密度の $f(O_2)$ 依存性を示す。同 $f(O_2)$ 条件で製膜した無添加 NiO に比べ、Li 添加 NiO は、キャリア密度が 3 桁程度高くなる傾向があった。Li 添加量によるキャリア密度の大きな変化は無かった。図 2 に、ZnO 薄膜内のキャリア密度やスパッタ起因の欠陥量をコントロールするため、製膜中に $f(O_2)$ 条件を変化させてスパッタ堆積した ZnO 上に、Li モル分率 5%の NiO ターゲットを $f(O_2)=3\%$ の条件でスパッタし作製した NiO/ZnO セルの、JV 特性を示す。NiO/ZnO 太陽電池は少数キャリア寿命や移動度から、ZnO が主に光吸収層として働いていると推測される。ZnO 薄膜内のキャリア密度を変化させ、空乏層を適切に設計することで、効率向上が可能であることが示せた。詳細は当日報告する。

【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] H. H. Tippins, PRB **1** (1970) 126.
[2] M. Sugiyama, *et al.*, JJAP **55** (2016) 088003.

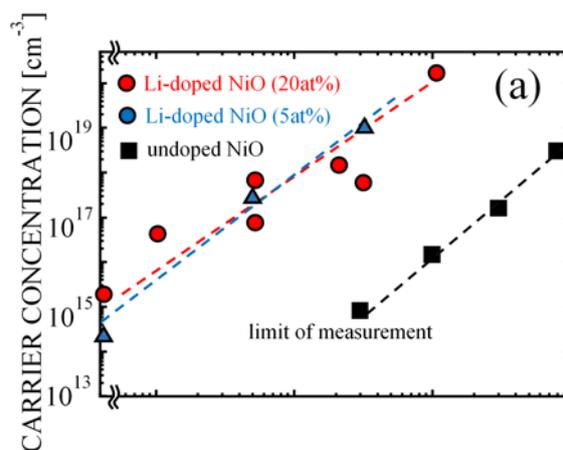


図 1 無添加および Li 添加 NiO 薄膜のキャリア密度の $f(O_2)$ 依存性

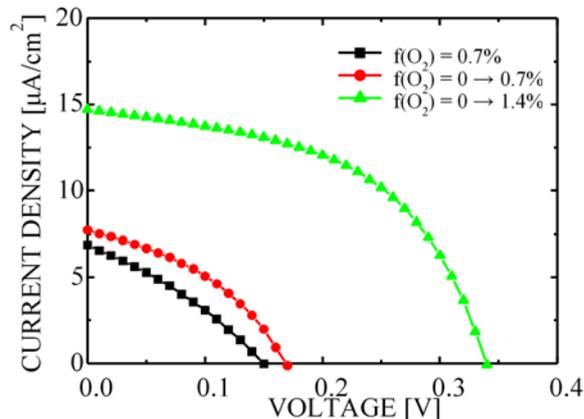


図 2 ZnO 堆積時の $f(O_2)$ を変化させ作製した NiO:Li/ZnO 系太陽電池の JV 特性

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、宿主材料に 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。

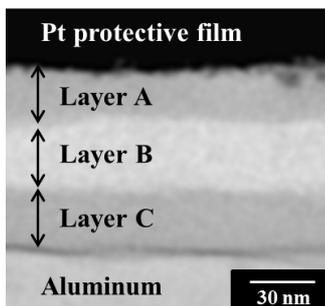


図1: ハイブリッド薄膜の断面 TEM 像

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:FirPic/Al

ここに PVK:FirPic 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 FirPic 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。

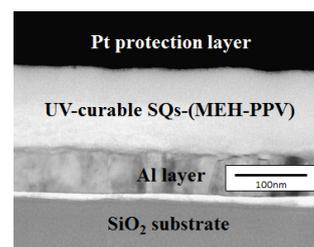


図2: 蛍光色素 MEH-PPV を分散させた紫外線硬化薄膜の断面 TEM 像

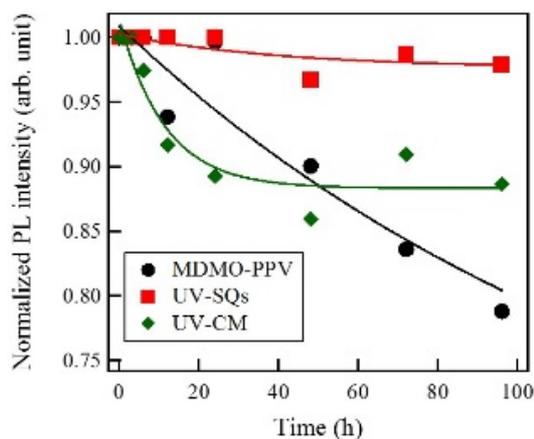


図3: PL 強度の時間変化

[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 〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

(b) 鶴岡工業高等専門学校 〒997-8511 山形県鶴岡市井岡字沢田 104

1. 背景

近年、透明半導体デバイスの開発へ向けて、 CuAlO_2 を始めとする p 型透明半導体の研究が盛んである。その中でも、銅ハライド化合物である CuI は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期待されている^[1]。 $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 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]。これらは透明半導体デバイスへの応用が広がる有用な特性である。本研究では溶液塗布法によって $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ を作製し、その評価をおこなった。

2. 実験方法

$\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜は溶液塗布法によって、石英ガラス基板の上に堆積させた。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。原料溶液をスピコート法で基板の上に塗布した後に、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、 $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜を作製した。作製した $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜は、紫外可視近赤外分光光度計や X 線回折装置、イオン化ポテンシャル測定装置などを用いて評価した。

3. 結果

Fig. 1 に $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の $Z_{1,2}$ と Z_3 の励起子エネルギーの組成比依存性を示す。 Z_3 は組成比 x の増加に伴い線形的に増加している。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は一致している^[3]。

Fig. 2 にイオン化ポテンシャル測定装置によって算出した $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の各組成におけるイオン化ポテンシャルを示す。イオン化ポテンシャルは真空準位に対する価電子帯の上端 (Valence Band Maximum; VBM) を表している。イオン化ポテンシャルは組成比 x の増加に伴い増加傾向を示した。これは組成比によって VBM が変動することを示している。この結果は、 $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ を用いて pn 接合を形成する際、n 型半導体を選択する時の指標の 1 つとして有用なデータである。

参考文献

- [1] M. Grundmann et al, Phys. Stat. Sol. (a) **210** (2013) 1671-1703.
- [2] B. Bouhafs, et al, Phys. Stat. Sol. (b) **209** (1998) 339-352.
- [3] I. Tanaka et al, J. Mod. Phys. B **15** (2001) 3977-3980.

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。

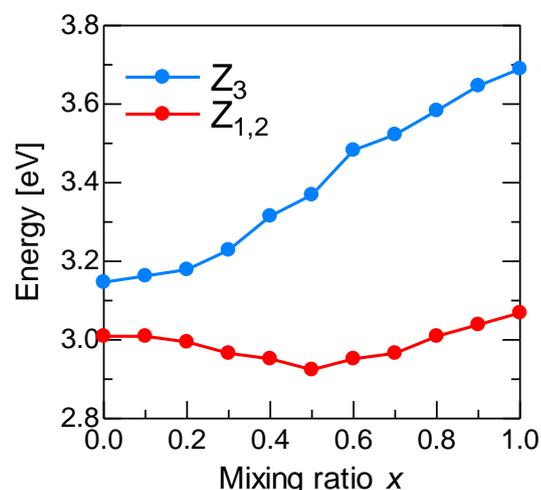


Fig. 1 Composition dependence of exciton energy.

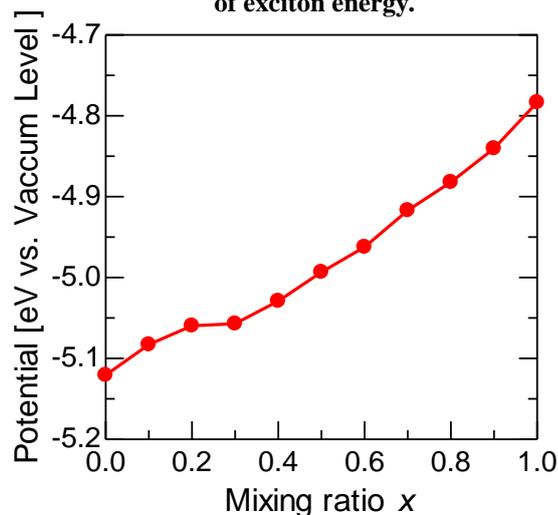


Fig. 2 Composition dependence of ionization potential.

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

静岡理科大学 ○服部 誠, 鈴木 優弥, 後藤 昭弘, 土肥 稔

Shizuoka Institute of Science and Technology ○Makoto Hattori, Yuya Suzuki, Akihiro Goto,

Minoru Dohi

E-mail: 1621007.hm@sist.ac.jp

従来、蛍光体の薄膜化には rf スパッタリングなどが用いられている。rf スパッタリングで成膜した場合、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。図 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ため、放電を発生させ、絶縁材料を搬送するための材料が必要となる。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用意する。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。

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。

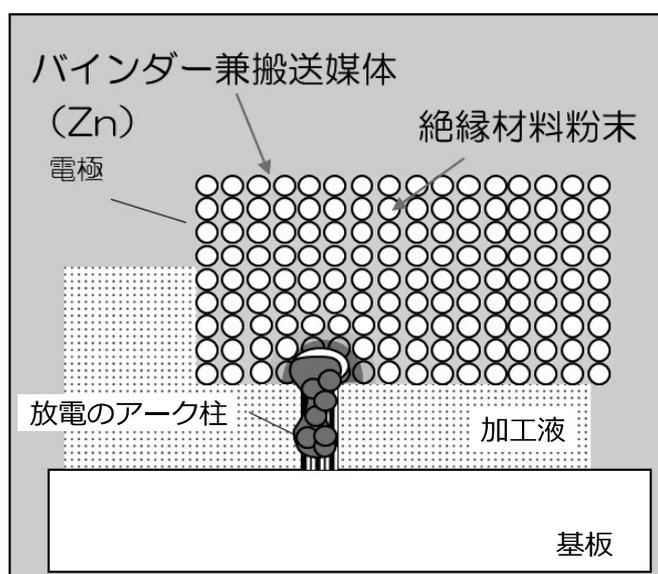


図 1 絶縁材料の付着方法