

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 26 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01833

研究課題名（和文）多元系エピタキシャル半導体薄膜を用いた多様な欠陥の評価と制御

研究課題名（英文）Evaluation of defects of epitaxial thin film in multinary compound semiconductors

研究代表者

反保 衆志（Tampo, Hitoshi）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：20392631

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、PL発光寿命測定代替としてPL発光強度を用いてVOCを評価する新しい簡便な方法を提案し、VOCに着目してPL強度と光起電力特性の関係を理論的・実験的に示すことを目的とした。対象の太陽電池としては、多元系化合物Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>(CZTS)を光吸収層とした構造を利用した。最初に、理論的にPL発光強度とTRPL発光寿命が比例関係にあることを示した。その後、実験的に太陽電池の特性を評価し、その後PL強度と、TRPL発光寿命の線形関係を示した。この結果は、PL強度により開放電圧が評価できることを示しており、種々の太陽電池系でも幅広く利用可能であることを示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、太陽電池の特性について太陽電池を作製しなくても光学的（photoluminescence：PLの発光強度）に評価できることを、理論的および実験的に示した。太陽電池作製には時間も労力も要するが、本手法によりそれらを経ず太陽電池材料としてのポテンシャル評価に利用できる手法を提供するものである。従来法では、時間分解PL法を利用しており、特別な措置が必要である場合や、その解釈で困難があったがその観点からも本手法は意義深い。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study was to propose a new and simple method to evaluate VOCs using PL emission intensity as an alternative to PL emission lifetime measurement, and to theoretically and experimentally demonstrate the relationship between PL intensity and photovoltaic characteristics with a focus on VOCs. As the target solar cell, we utilized a structure with a quaternary compound Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) as the light-absorbing layer. First, we theoretically established a proportional relationship between PL luminescence intensity and TRPL luminescence lifetime. Then, we experimentally characterized the solar cells and subsequently showed that there is a linear relationship between PL intensity and TRPL luminescence lifetime. This result indicates that the open circuit voltage can be evaluated by PL intensity and can be widely used in various solar cell systems.

研究分野：半導体工学

キーワード：化合物半導体 多元系化合物 太陽電池

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、放射フォトンと入射フォトン（または電荷）の比率である外部輻射効率（ERE）は、式(1)で表される開放電圧（ $V_{OC}$ ）と対数の関係にあることが理論的に提唱された。さらに、EREと $V_{OC}$ の関係がSi、GaAs、CIGS、CdTe、CZTS（ $Cu_2ZnSnSnS_4$ ）、ペロブスカイト太陽電池など様々な太陽電池で、EREそのものの測定に加えて、時間分解 Photoluminescence（TRPL）測定による発光寿命による見積もりを利用しても、有効であることが実証されている。つまり、PL発光寿命から $V_{OC}$ を推定できることを実証した。TRPL実験は、非破壊であり、デバイスの状態でも非接触で評価が可能であるため非常に有用な評価方法である。しかしながら、TRPL測定にはその測定のためにフォトンカウンターやストリークカメラなどの特殊な装置が必要であり、さらに得られる結果には様々な再結合過程が含まれるため、寿命を解析することが困難な場合が多々ある。

$$V_{OC,nrad} = V_{OC,rad} - V_{OC} = -(KT/q) \ln(ERE) \quad (1)$$

### 2. 研究の目的

本研究では、PL発光寿命測定の代替としてPL発光強度を用いて $V_{OC}$ を評価する新しい簡便な方法を提案し、 $V_{OC}$ に着目してPL強度と光起電力特性の関係を理論的・実験的に示すことを目的とした。これらの関係は上記式(1)のように表される。 $V_{OC,nrad}$ は $V_{OC,nrad}$ と $V_{OC}$ の差で定義される非放射性 $V_{OC}$ である。 $V_{OC,nrad}$ は $V_{OC,nrad}$ と $V_{OC,nrad}$ の差で定義される非放射性 $V_{OC}$ であり、 $V_{OC,nrad}$ は $V_{OC,nrad}$ と $V_{OC,nrad}$ の差で定義される放射性 $V_{OC}$ である。式(2)は、式(1)とShockley-Read-Hall（SRH）再結合モデルを用いた電荷連続の式から導かれ、 $\tau_{PL}$ と $I_{PL-total}$ はそれぞれTRPLによるPL寿命とPLスペクトルからの積分PL強度である。なお、SRHモデルでは、正味の再結合は、p型半導体であれば、式(3)に示す通り、低注入条件および高注入条件で異なる。ただし、発光強度は最終的には積分することにより、いずれの注入条件においても、式(2)に示すようにPL発光強度に比例することが分かった。なお、式(4)には、低注入条件における比例関係を示しているが、高注入条件でも同様な比例関係が成り立つ。ここで、SRH再結合が主な再結合（発光性の再結合ではなく）である場合という仮定に基づくが、SiやGaAsなどの成熟した半導体でない場合では妥当である。

$$ERE \sim \tau_{PL} \sim I_{PL-total} \quad (2)$$

$$U \sim \Delta n / \tau \text{ (low injection case)} \quad U \sim \Delta n / 2\tau \text{ (high injection case)} \quad (3)$$

$$I_{PL-total} = \int_0^{\infty} I_{PL}(t) dt \propto \int_0^{\infty} \Delta n dt = A \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{PL}}\right) dt \propto \tau_{PL} \quad (4)$$

### 3. 研究の方法

本研究では、CZTS太陽電池を以下のように作製し、測定サンプルは図1に示すようにZnO:Al/i-ZnO/CdS/CZTS/Mo/ガラスの太陽電池構造とした。光吸収層のCZTSは分子線エピタキシー法(図2)で製膜し、硫化源としてはArプラズマによりクラッキングした固体硫黄を利用した。その後 $H_2S$ 雰囲気中 $550^\circ C$ でポストアニールを行った。CdS層は化学浴堆析法により堆積し、その後無添加のZnO層およびAl添加したZnO層をいずれもスパッタリング法により連続堆積した。PLおよびTRPL測定は、浜松ホトニクス製のC12132を用い、532nmレーザーを励起光源として行った。

### 4. 研究成果

最初にCZTS太陽電池のPLスペクトルの評価を行った。同PLスペクトルにはEQEにより評価されたバンド端より低エネルギー側に明瞭な二つのピークを観測した。それらのピークに関しては、励起光強度依存性により、高エネルギー側のピークはバンド端発光であり、低エネルギー側の発光は欠陥に起因していることを明らかにした。高エネルギー側のバンド端発光の強度を評価に利用した。なお、今回提案したPL発光強度による評価においては、発光の起源の同定は重要であることを明らかにした。

CZTS太陽電池の寿命と光電変換特性（変換効率 $\eta$ 、 $V_{OC}$ ）の間には明確な関係があり、図3に示すように、寿命が長いほどTRPL曲線から $\eta$ と $V_{OC}$ が大きくなることが分かった。TRPL曲線にはいくつかの減衰成分が含まれており、この減衰曲線においては、二つの明瞭な変曲点が観測されたため三つの成分によるフィッティング（ $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ ）により高精度に減衰曲線を評価することができた。その中でも、最も早い減衰成分の $\tau_1$ がPL強度と明確に相関していることが分かった。また、 $\tau_2$ 、 $\tau_3$ については、強い相関はなかった。減衰曲線に反映される再結合過程は不明であるが、 $\tau_1$ 成分の起源の候補の一つは、CdS/CZTS間の界面再結合過程によるものである。TRPLの減衰曲線のさらなる精密評価により、太陽電池の開放電圧を支配している因子についてのさらなる理解につながると考えられる。

式(2)の妥当性は、PL 強度  $I_{\text{PL-total}}$  と光電変換特性、特に  $V_{\text{oc}}$  との関係の実験結果によって実証された。図 4 に変換効率  $\eta$  と  $I_{\text{PL-total}}$  の関係を示すが、明確な正の関係が観察された。PL 強度は積分値であり、本研究では先ほど説明したようにピーク分解後にバンド端発光と帰属したピークを利用して評価した。その結果、 $V_{\text{oc}}$  と対数  $I_{\text{PL-total}}$  の間に直線関係が得られ、式(2)が直接的に有効であることを意味することを明らかにした。この結果は、PL 寿命の代わりに PL 強度を用いて  $V_{\text{oc}}$  と光起電力特性を推定できることを意味している。なお、この方法は特別な仮定を用いず、式 (1) と式 (2) を用いるだけであり、様々な種類の太陽電池に適用可能である。その波及効果は非常に大きい。ただし、TRPL 測定及び PL 測定のいずれにおいても、その減衰メカニズムや発光メカニズムについての理解なくしては、開放電圧の評価などにおいて正しい評価ができないことも、今回の研究では示している。

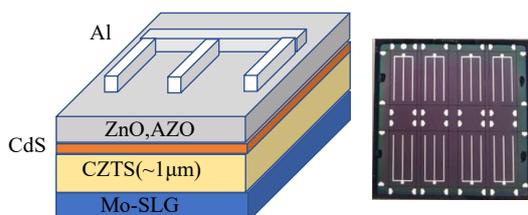


図 1、CZTS 太陽電池のサンプル構造と、写真

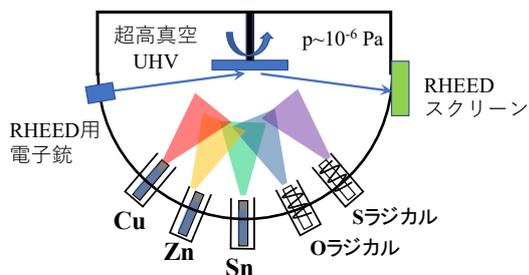


図 2、CZTS の成膜に利用した MBE 装置模式図

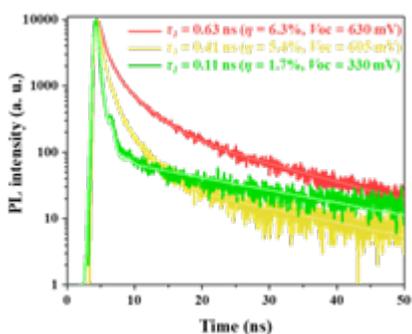


図 3、変換効率および開放電圧が異なるサンプル TRPL 測定結果。変換効率、開放電圧電圧の上昇に伴い発光寿命が増大する。

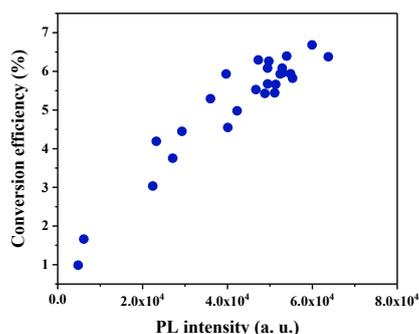


図 4、変換効率と発光強度の関係。PL 発光強度の上昇に伴い、変換効率が増大している。これは主に、開放電圧の向上による。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件／うち国際共著 4件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kawamura Fumio, Song Yelim, Murata Hidenobu, Tampo Hitoshi, Nagai Takehiko, Koida Takashi, Imura Masataka, Yamada Naomi	4. 巻 12
2. 論文標題 Tunability of the bandgap of SnS by variation of the cell volume by alloying with A.E. elements	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 7434
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-022-11074-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Makiuchi Kaede, Kawamura Fumio, Jia Junjun, Song Yelim, Yata Shunichiro, Tampo Hitoshi, Murata Hidenobu, Yamada Naomi	4. 巻 35
2. 論文標題 Pressure-Induced Transition from Wurtzite and Epitaxial Stabilization for Thin Films of Rocksalt MgSnN <sub>2</sub>	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 2095 ~ 2106
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemmater.2c03671	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jeong Changwook, Nagai Takehiko, Ishizuka Shogo, Tampo Hitoshi, Hajime Shibata, Kim Shinho, Kim Yangdo	4. 巻 218
2. 論文標題 Examination of Suitable Bandgap Grading of Cu(InGa)Se <sub>2</sub> Bottom Absorber Layers for Tandem Cell Application	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 physica status solidi (a)	6. 最初と最後の頁 2000658
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pssa.202000658	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Lyam Mbafan S., Hlscher Torsten, Maiberg Matthias, Cabas-Vidani Antonio, Hernandez-Martinez Alejandro, Tampo Hitoshi, Scheer Roland	4. 巻 129
2. 論文標題 Dominant recombination path in low-bandgap kesterite CZTSe(S) solar cells from red light induced metastability	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 205703
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0045324	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yamaguchi Masafumi, Tampo Hitoshi, Shibata Hajime, Lee Kan-Hua, Araki Kenji, Kojima Nobuaki, Ohshita Yoshio	4. 巻 60
2. 論文標題 Analysis for non-radiative recombination and resistance loss in chalcopyrite and kesterite solar cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SBBF05 ~ SBBF05
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abd536	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Li Jianjun, Huang Jialiang, Huang Yanchan, Tampo Hitoshi, Sakurai Takeaki, Chen Chao, Sun Kaiwen, Yan Chang, Cui Xin, Mai Yaohua, Hao Xiaojing	4. 巻 5
2. 論文標題 Interface Recombination of Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> Solar Cells Leveraged by High Carrier Density and Interface Defects	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solar RRL	6. 最初と最後の頁 2100418
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/solr.202100418	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kwon Illyeong, Nagai Takehiko, Ishizuka Shogo, Tampo Hitoshi, Shibata Hajime, Kim Shinho, Kim Yangdo	4. 巻 22
2. 論文標題 Improving the performance of pure sulfide Cu(InGa)S <sub>2</sub> solar cells via injection annealing system	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Current Applied Physics	6. 最初と最後の頁 71 ~ 76
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cap.2020.12.004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yamaguchi Masafumi, Tampo Hitoshi, Shibata Hajime, Schygulla Patrick, Dimroth Frank, Kojima Nobuaki, Ohshita Yoshio	4. 巻 37
2. 論文標題 Analysis for efficiency potential of II-VI compound, chalcopyrite, and kesterite-based tandem solar cells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Research	6. 最初と最後の頁 445 ~ 456
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/s43578-021-00440-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagai Takehiko, Nishinaga Jiro, Tampo Hitoshi, Kim Shinho, Hirayama Kazuhiro, Matsunobe Tatsuo, Chen Guanzhong, Ide Yuya, Ishizuka Shogo, Shibata Hajime, Niki Shigeru, Terada Norio	4. 巻 14
2. 論文標題 Impacts of KF Post-Deposition Treatment on the Band Alignment of Epitaxial Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> Heterojunctions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces	6. 最初と最後の頁 16780 ~ 16790
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c21193	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shibata Hajime, Nishinaga Jiro, Kamikawa Yukiko, Tampo Hitoshi, Nagai Takehiko, Koida Takashi, Ishizuka Shogo, Mochizuki Toshimitsu, Yamaguchi Masafumi	4. 巻 19
2. 論文標題 Experimental Confirmation of the Optoelectronic Reciprocity Theorem in High-Efficiency CuInGaSe <sub>2</sub> Solar Cells	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 54072
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevApplied.19.054072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Masafumi, Ohshita Yoshio, Shibata Hajime, Tampo Hitoshi, Nagai Takehiko	4. 巻 7
2. 論文標題 Overview and Perspective for High Efficiency Single Junction Solar Cells	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Solar RRL	6. 最初と最後の頁 2300308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/solr.202300308	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawamura Fumio, Song Yelim, Murata Hidenobu, Tampo Hitoshi, Nagai Takehiko, Koida Takashi, Jeon Jaeun, Imura Masataka, Yamada Naoomi	4. 巻 131
2. 論文標題 Fabrication of the bandgap-tuned alkaline earth-alloyed SnS solar cell	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 708 ~ 711
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.22162	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 井手 優弥、寺田 教男、永井 武彦、反保 衆志
2. 発表標題 CZTS太陽電池の発光強度によるポテンシャル評価
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Hitoshi Tampo	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer, Cham	5. 総ページ数 22
3. 書名 Photovoltaics of CZTS	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	永井 武彦  (Nagai Takehiko)  (70415719)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員   (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------