

令和 2 年 6 月 24 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06345

研究課題名(和文)化合物薄膜太陽電池光吸収層に対する欠陥評価技術の開発とそれを用いた評価

研究課題名(英文) Development of defect evaluation method for photoabsorption layer in compound thin film solar cells and evaluation using it

研究代表者

伊藤 貴司 (ITO, Takashi)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：00223157

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、化合物薄膜太陽電池の光吸収層の光吸収から欠陥評価を行う評価技術の確立を行った。また、それを用いたCu₂ZnSn(S,Se)₄(CZTSSe)太陽電池の評価を行い、CZTSSeのバンドギャップより小さいフォトンエネルギー領域に、CuとZnの置換欠陥に関係すると考えられる指数関数裾を観測した。さらに、光照射により誘起される欠陥に関するギャップ内準位と考えられる、1.3eV付近の吸収を観測し、これが白色バイアス光照射による高エネルギー領域の量子効率減少を起こしている可能性が考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

薄膜太陽電池光吸収層の欠陥を太陽電池構造のまま評価である本評価技術は、高効率化合物薄膜太陽電池だけでなく、ペロブスカイト太陽電池など他の高効率薄膜太陽電池の迅速な開発に貢献できる。また、本研究ではCZTSSeのバンドギャップ内の欠陥準位に関する新たな知見が得られており、CZTSSe太陽電池の高効率化だけでなく、CZTSSeの物性理解につながる。以上の点に、学術的意義と社会的意義があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, We developed a method to evaluate defects from photo-absorption for the photo-absorption layer in compound thin film solar cells using Fourier transform photocurrent spectroscopy (FTPS). We also evaluated Cu₂ZnSn(S,Se)₄(CZTSSe) solar cell using it. The exponential tail was observed in the photon-energy region smaller than the band gap energy of CZTSSe. The exponential tail would be related to antisite point defects of Cu and Zn. Furthermore, absorption near 1.3eV was observed through the FTPS measurement of CZTSSe solar cell under bias light irradiation. This absorption would be related to gap-state defect induced by bias light irradiation and would cause decrease of quantum efficiency in the high photon-energy region under the irradiation of white bias light.

研究分野：電気電子材料工学

キーワード：太陽電池 光吸収 欠陥評価

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) 太陽電池は、低コスト高効率太陽電池として期待される薄膜太陽電池である。光吸収層中に形成される、再結合センターなどバンドギャップ内の欠陥準位は、変換効率などその発電特性を低下させる。したがって、高効率化には光吸収層の欠陥密度低減が必要で、そのためには欠陥評価が重要となる。CIGS 太陽電池は、20%程度の変換効率を得られている。一方、Ag(In,Ga)Se₂ (AIGS) 太陽電池や Cu₂ZnSn(SSe)₄ (CZTSSe) 太陽電池はその変換効率は10%程度あるいはそれ以下と低い。これはAIGS太陽電池およびCZTSSe太陽電池において、光吸収層の欠陥密度が大きく、それが変換効率を低下させていると考えられる。したがって、特にAIGS太陽電池およびCZTSSe太陽電池については、欠陥評価が重要と考えられる。

化合物薄膜太陽電池では、CIGSなどの光吸収層はMo電極上に堆積される。また、CIGS薄膜の膜質は、ガラス基板上に直接堆積したものよりも、Mo上に堆積したものの方が良い。そのため、Mo膜上に堆積した光吸収層の評価が必要となる。しかし、Mo膜上に堆積した光吸収層の評価は、Mo膜の存在により適用可能な評価手法に制約ができ、容易ではない。また、太陽電池構造のまま、光吸収層の評価ができれば、太陽電池の発電特性との相関性を調べることもでき、高効率化合物薄膜太陽電池の迅速な開発も可能となる。

しかし、結晶欠陥など、CIGSなどの構造欠陥に関する報告は多数あるが、バンドギャップ内の欠陥準位に関する報告は少なく、太陽電池構造のまま光吸収層のバンドギャップ内の欠陥準位を評価したものはほとんどない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、CIGS太陽電池など化合物薄膜太陽電池の高効率化を目指し、太陽電池構造のまま光吸収層の光吸収測定を行うことで、その効率を低下させる光吸収層のバンドギャップ内欠陥準位の迅速な評価を可能とする技術を開発することにある。また、開発した技術を用いて、CIGS、AIGS、CZTSSe太陽電池など各種化合物薄膜太陽電池に対して、光吸収層の欠陥評価を行い、高効率化への指針を検討する。

3. 研究の方法

フーリエ変換光電流法 (FTPS 法) は、低エネルギー領域の小さな光吸収測定法の一つで、光吸収によって生成されたキャリアによる光電流から光吸収係数を算出する方法である。FTPS法は、フーリエ変換赤外分光 (FTIR) 装置の干渉光照射により試料に流れる光電流を電流プリアンプで増幅して電圧信号に変換し、FTIR装置に外部信号としてもどしてフーリエ変換することで得られる光電流スペクトルから光吸収スペクトルが得られる。このFTPS法を化合物薄膜太陽電池の評価に適用した。FTPS法の高精度化と得られる光吸収係数の絶対値化などに取り組み、光吸収から、太陽電池構造のまま、光吸収層のバンドギャップ内欠陥準位を迅速に評価できる技術の開発を行った。

確立した欠陥評価技術を用いて、CZTSSe太陽電池など化合物薄膜太陽電池光吸収層の欠陥評価を行った。

4. 研究成果

(1) ノイズ対策などによるFTPS法の高精度化を行った。また、CZTSSe太陽電池のFTPS測定を行い、市販の分光器を用いた測定法に比べてFTPS法では3桁ほど小さい量子効率を得られることを示した。

(2) FTPS法により得られた量子効率スペクトルから低エネルギー領域の光吸収係数の絶対値化を試みた。試みた光吸収係数絶対値化の方法は、C-V法により空乏層厚を、量子効率スペクトルのバイアス電圧依存性から拡散長を求めて、それらを用いて低エネルギー領域で成り立つ量子効率の近似式より、量子効率から光吸収係数の絶対値を導出するものである。この絶対値化法を、吸収係数が報告されているCdTe太陽電池に適用して検証し、低エネルギー領域で同程度の値が得られることを確認した。

(3) 光吸収層の低エネルギー領域における光吸収係数に対応する内部量子効率 (IQE) スペクトル測定を、FTPS法を用いてS組成比S/(S+Se)が異なるCZTSSe太陽電池について行った。得られたIQEスペクトルに対して、光子エネルギーEで微分した値が最大値となる光子エネルギーを求めることで、光吸収層であるCZTSSeのバンドギャップエネルギー

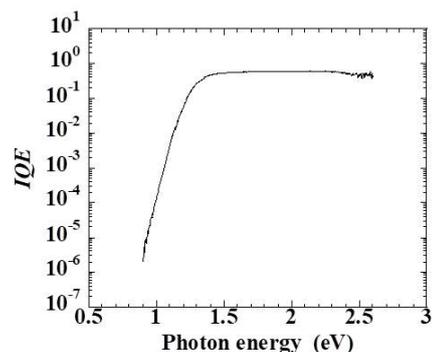


図1 FTPS法を用いて得られたIQEスペクトルの一例

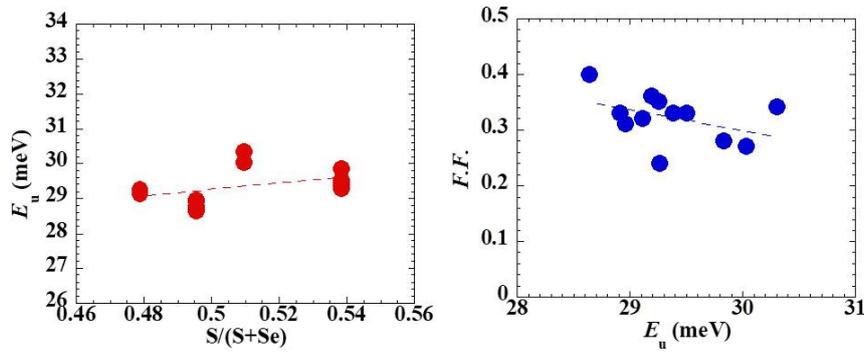


図2 (左) E_u の $S/(S+Se)$ 比依存性と (右) E_u に対する $F.F.$ の変化

ギー E_g を決定することができることが分かった。また、窓層である ZnO の層厚が異なる CZTSSe 太陽電池についても調べ、窓層厚によらず、IQE スペクトルから CZTSSe の E_g が得られることを示した。この結果より、太陽電池試料の FTPS 測定で窓層の影響なく光吸収層のバンドギャップ内準位の評価が可能であると考えられた。

量子効率スペクトルにおいて、光吸収層である CZTSSe の E_g より小さなフォトンエネルギー領域に、光吸収係数が指数関数的に変化する指数関数データを観測した (図 1)。この指数関数データに式 $IQE(E)=A \cdot \exp(E/E_u)$ (式中の A は比例係数) をフィッティングすることで、アーバックエネルギー E_u を算出した。その結果、 $S/(S+Se)$ の増加に伴い E_u が増加することが分かった (図 2)。また、 E_u と太陽電池の特性地の一つである曲線因子 $F.F.$ との相関を調べた。その結果、 E_u の増加に対して $F.F.$ が減少する傾向があることが分かった (図 2)。指数関数データは、CZTSSe の Cu と Zn の置換欠陥に関連したポテンシャル揺らぎによるものと考えられ、そのため E_u の増加により $F.F.$ が減少したものと考えられた。

(4) CZTSSe 太陽電池において、白色バイアス光照射下で測定することで高エネルギー領域の IQE が減少することが見いだされた。この IQE の減少は、バンドギャップ内の欠陥準位が関係すると考えられた。そこで、FTPS 法を用いて、この現象について調べた。FTPS 法を用いて測定した IQE スペクトルにおいても、測定時に白色バイアス光を照射することで、高エネルギー領域における IQE が減少すること、照射する白色バイアス光強度の増加に伴い高エネルギー領域における IQE の減少が大きくなることを確認した (図 3)。また、 $S/(S+Se)$ の増加に伴い、白色バイアス光照射による高エネルギー領域の IQE の減少が大きくなることも確認した。

次に、白色バイアス光照射下で測定した IQE から暗状態で測定した IQE を差し引いて IQE の差分 ΔIQE を求めた。 ΔIQE スペクトルにおいて、前述の高エネルギー領域での IQE 減少にあたる ΔIQE の低下だけでなく、1.3eV 付近にピークを観測した (図 3)。また、照射白色バイアス光強度の増加に伴い、この 1.3eV 付近のピークが増加する傾向があることが分かった。光学チョップを用いて白色バイアス光をチョッピングし、ロックイン検出法を適用した FTPS 測定により得られた FTPS 信号の差分スペクトルにおいても、1.3eV 付近にピークを観測した。波長域の異なるバイアス光照射下で FTPS 測定を行い、CZTSSe の E_g より小さいフォトンエネルギー帯のバイアス光ではこの IQE の変化はみられず、CZTSSe の E_g より大きいフォトンエネルギー帯のバイアス光照射によって、高エネルギー領域の IQE の減少と 1.3eV 付近の ΔIQE ピークが観測されることを見出した。また、デバイスシミュレーションにより、伝導帯下端から 1.3eV 程深いバンドギャップ内の位置にドナータイプの欠陥準位が誘起されると、高エネルギー領域の IQE が

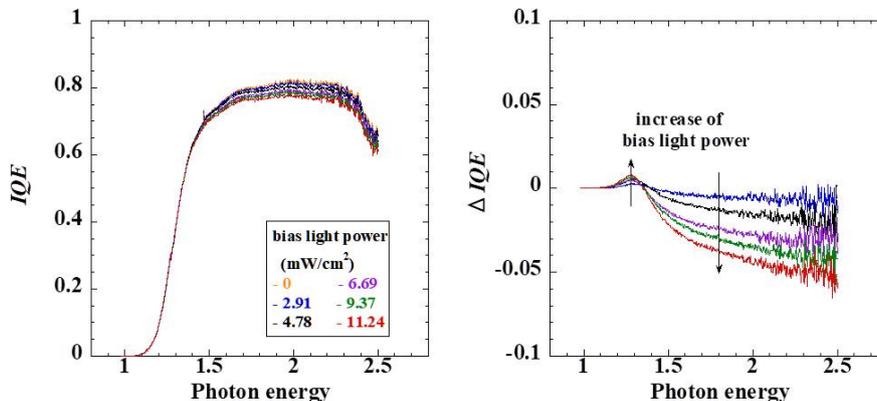


図3 白色バイアス光強度に対する (左) IQE スペクトルと (右) ΔIQE スペクトルの変化

減少することを確認した。以上の結果より、1.3eV 付近の ΔIQE ピークは、白色バイアス光照射により CZTSSe に誘起された欠陥に関するバンドギャップ内準位によるもので、これがバイアス光照射による高エネルギー領域における IQE の減少を起している可能性が考えられた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Itoh Takashi, Syazwana Abd Rahman Nur, Tanabe Kousei, Yamada Shigeru, Nonomura Shuichi, Sugimoto Kanta, Yamada Akira	4. 巻 1
2. 論文標題 Evaluation of Optical Absorption in Cu ₂ ZnSn(S,Se) ₄ Absorber Within Cell Structure by Fourier Transform Photocurrent Spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Proceedings of 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion	6. 最初と最後の頁 1889-1892
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/PVSC.2018.8547929	査読の有無 無
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 A.R. Nur Syazwana, K. Tanabe, S. Yamada, T. Itoh, S. Nonomura, K. Sugimoto, and A. Yamada	4. 巻 57
2. 論文標題 Optical absorption spectra of Cu ₂ ZnSn(S,Se) ₄ thin film solar cells by Fourier Transform Photocurrent Spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 08RC16-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/JJAP.57.08RC16	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10件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Nur Syazwana Abd Rahman, 杉本寛太, 河田知輝, 山田繁, 伊藤貴司, 野々村修一, 山田明
2. 発表標題 白色バイアス光照射によるCu ₂ ZnSn(S,Se) ₄ 太陽電池の量子効率の変化
3. 学会等名 日本学術振興会第175委員会 第16回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Abd Rahman Binti Nur Syazwana, Tomoki Kawata, Kanta Sugimoto, Wataru Takahoko, Takumi Nakagawa, Shigeru Yamada, Takashi Itoh, Akira Yamada
2. 発表標題 Effect of light irradiation on quantum efficiency in Cu ₂ ZnSn(S,Se) ₄ solar cells
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Itoh, A. R. Nur Syazwana, K. Tanabe, S. Yamada, S. Nonomura, K. Sugimoto, A. Yamada
2. 発表標題 Evaluation of Optical Absorption in Cu ₂ ZnSn(S,Se) ₄ Absorber within Cell Structure by Fourier Transform Photocurrent Spectroscopy
3. 学会等名 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Abd Rahman Nur Syazwana, 河田知輝, 長田佑太, 山田繁, 伊藤貴司, 野々村修一, 杉本寛太, 山田明
2. 発表標題 FTPS法によるCu ₂ ZnSn(S,Se) ₄ 光吸収層の光吸収評価における窓層厚の影響
3. 学会等名 日本学術振興会第175委員会 第15回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nur Syazwana Abd Rahman, 河田知輝, 長田佑太, 山田繁, 伊藤貴司, 野々村修一, 杉本寛太, 山田明
2. 発表標題 Cu ₂ ZnSn(S,Se) ₄ の光吸収スペクトルにおける指数関数裾の評価
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nur Syazwana Abd Rahman, 河田知輝, 長田佑太, 山田繁, 伊藤貴司, 野々村修一, 杉本寛太, 山田明
2. 発表標題 Cu ₂ ZnSn(S,Se) ₄ におけるサブギャップ領域の光吸収評価
3. 学会等名 第6回応用物理学会名古屋大学学生チューデントチャプター東海地区学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. R. Nur Syazwana, T. Kawata, S. Yamada, T. Itoh, K. Sugimoto, A. Yamada
2. 発表標題 Internal Quantum Efficiency Spectra of Cu ₂ ZnSn(S,Se) ₄ Solar Cells Measured by Fourier Transform Photocurrent Spectroscopy
3. 学会等名 Japan Korea PV Joint Student Seminar (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nur Syazwana Abd Rahman, Norfaizah Mohd Rosli, 伊藤貴司, 野々村修一, 杉本寛太, 山田明
2. 発表標題 FTPS 法によるCu ₂ ZnSn(SSe) ₄ 薄膜太陽電池の光吸収スペクトル
3. 学会等名 日本学術振興会第175委員会 第14回 「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 A.R. Nur Syazwana, K. Tanabe, T. Itoh, S. Nonomura, K. Sugimoto, and A. Yamada
2. 発表標題 Optical Absorption Spectra of Cu ₂ ZnSn(S,Se) ₄ Thin Film Solar Cells by Fourier Transform Photocurrent Spectroscopy
3. 学会等名 27th International photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Nur Syazwana Abd Rahman, 田邊耕生, 山田繁, 伊藤貴司, 野々村修一, 杉本寛太, 山田明
2. 発表標題 FTPS 法によるCu ₂ ZnSn(S,Se) ₄ の光吸収評価
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----