

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月21日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360143

研究課題名（和文） 光 KFM による太陽電池材料中の少数キャリアダイナミクスの解明

研究課題名（英文） Minority carrier dynamics in solar cell materials investigated by photo-assisted KFM

研究代表者

高橋 琢二（TAKAHASHI TAKUJI）

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：20222086

研究成果の概要（和文）：本研究では、多結晶／微結晶系太陽電池材料の様々な特性を局所的に評価するために、我々が独自に開発している光 KFM 手法による光起電力測定や AFM による光熱分光測定、走査トンネル分光測定などのナノプローブ手法を適用した。その結果、結晶粒界近傍でのバンドプロファイル、少数キャリアの拡散長・寿命・移動度などのダイナミクスとその空間分布、光励起キャリアの再結合プロセスなどについての知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：We have applied the photo-assisted KFM and the AFM photo-thermal spectroscopy, which we have originally developed, as well as the scanning tunneling spectroscopy on multi- and micro-crystalline solar cell materials in order to investigate their various properties very locally. As a result, we successfully found some specific features of the band profile around the grain boundary, the minority carrier dynamics, such as diffusion length, lifetime and mobility, with their spatial distribution, and the recombination process of photo-excited carriers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2010年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2011年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：半導体ナノエレクトロニクス

科研費の分科・細目：「電気電子工学」・「電子・電気材料工学」

キーワード：ケルビンプローブフォース顕微鏡、太陽電池材料、少数キャリア、再結合プロセス、AFM 光熱分光計測法、非発光再結合

1. 研究開始当初の背景

太陽光エネルギーは石油代替エネルギーの代表格であり、すでに太陽電池パネルの普及が進んでいるが、今後も、その重要性はますます高まっていくものと考えられ、さらなる変換効率の改善が望まれている。

現在の太陽電池材料の主流となっている Si では、特に製造コストのメリットから多結

晶材料が広く用いられているが、その結晶粒ごとの特性ばらつきや結晶粒界が太陽電池特性に与える影響についての理解は十分ではない。さらなる特性の改善のためには、これら結晶粒界などが、太陽電池の特性を決める重要なパラメータである少数キャリアのダイナミクスに対してどのように作用しているかをきちんと微視的に見極めることが

不可欠である。

一方、新しい薄膜系太陽電池材料として、**Cu(In,Ga)Se₂** [CIGS] 系の化合物半導体が注目されている。一般的な CIGS 系材料は微結晶構造を取ることが多く、やはり結晶粒毎の特性ばらつきや結晶粒界が太陽電池特性に与える影響を理解することが必要である。

そこで、本課題では、本申請者が取り組んでいる光ケルビン・プローブ・フォース顕微鏡 (KFM) などのナノプローブ系を用いた物性評価手法をそれらの多結晶・微結晶太陽電池材料に適用し、様々な特性を微視的に解明することを目指すこととした。

2. 研究の目的

本課題では、我々が独自に開発した光 KFM 手法や AFM 光熱分光法といった光援用ナノプローブや、走査トンネル分光 (STS) 法などの手法を用い、多結晶系や微結晶系などの太陽電池材料における少数キャリアのダイナミクスとその空間分布、光励起キャリアの再結合プロセスやその再結合中心の空間分布、等を詳細に調べることによって、太陽電池材料の様々な特性を局所的に評価して、同材料の特性改善へ貢献することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 光 KFM による光起電力測定と少数キャリアダイナミクスの解明

光起電力測定の基本となる自己検知型カンチレバーを用いた KFM において、電位フィードバック用自作アルゴリズムに対していくつかの調整を加えることによって電位決定精度を改善する。その後、表面光起電力の照射光波長依存性から少数キャリアの拡散長を、照射光強度をオン・オフ変調した際の変調周波数と時間平均光起電力との関係からキャリア再結合プロセスの時定数を、それぞれ求めることにより、少数キャリアのダイナミクスの解明に取り組む。

(2) KFM および STS 手法によるバンドプロファイルの解明

暗状態での KFM によって観測される表面電位と、STS によって観測されるバンドギャップ値から、特に結晶粒界近傍でのバンドプロファイルを描き、それから予想される少数キャリアの空間分布を元に、光起電力分布を推定し、実際に光 KFM によって測定される光起電力分布と比較することによって、内部電界等の影響を考察する。

(3) AFM 光熱分光法による非発光再結合特性の解明

断続光を照射した際に試料で発生する熱膨張量を AFM によって観測する手法 (AFM

光熱分光法) を新たに開発し、結晶粒界近傍での光熱信号を測定することによって、非発光再結合プロセスを解明する。

4. 研究成果

(1) 光 KFM による光起電力測定と少数キャリアダイナミクスの解明

自己検知型カンチレバーを用いた KFM に固有な問題となるピエゾ抵抗センサー部分と試料間の静電的結合による誘導信号の影響を回避するために、観測される静電引力の位相情報を取り込んだ電位フィードバックアルゴリズムを作製し、光起電力測定の正確性を向上させた。

そのような光 KFM システムを用いて観測した CIGS 太陽電池表面での形状像、暗状態での表面電位像、光起電力像を図 1 に示す。この図から、結晶粒界近傍において、電位 (電子電位) の低下と光起電力の増大が見られることがわかる。このことは、結晶粒界の存在は、直ちには太陽電池特性の劣化要因にはなっていないことを明確に示している。

一方、断続光照射下での光 KFM によって観測される時間平均光起電力の変調周波数依存性を、Ga 組成の異なる CIGS 太陽電池材料に対して計測したところ、図 2 のような結果が得られた。この変調周波数依存性から求められる光起電力の減衰時定数は、主として、光励起によって生成されて表面 n 型層に流れ込んだ電子が、光が off になった後に CdS バッファ層を越えて CIGS 領域へ戻ってくるまでの時間によって決まるものと考えている。同図からは、Ga 組成の高い試料 (Sample B) では、組成の低い試料 (Sample A) と比べて、減衰時定数 τ がやや長くなっていることがわかる。このことは、Ga 組成の増加による CIGS 材料のバンドギャップの拡大、特に伝導帯下端の上昇により、表面側から CIGS 領域へ向かう電子の流入が抑制され

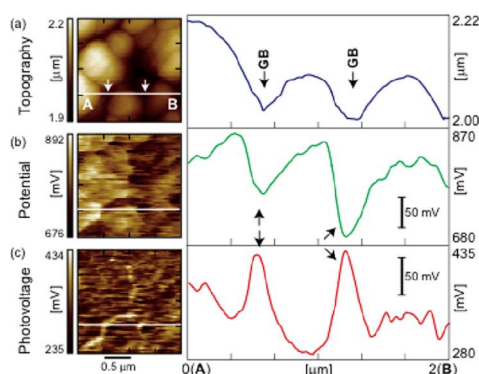


図 1. P-KFM で観測した CIGS 系化合物半導体太陽電池における (a) 表面形状像、(b) 暗状態での表面電位像、および (c) 光起電力像

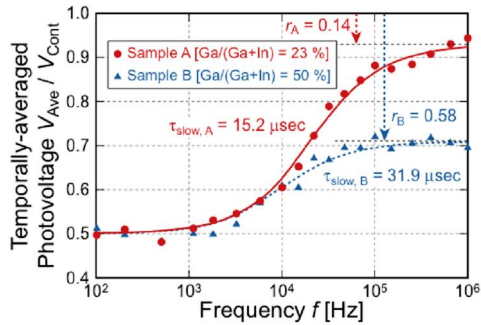


図 2. Ga 組成の異なる CIGS 太陽電池材料における時間平均光起電力の変調周波数依存性

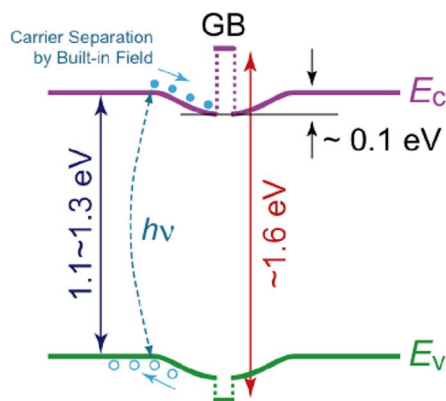


図 3. KFM による表面電位計測および STS によるバンドギャップ値計測を元に描いた CIGS 太陽電池の結晶粒界 (GB) 近傍のバンドプロファイル

たことによるもの、と解釈している。

一方、光励起キャリアの再結合プロセス全体の中で速いキャリア再結合プロセスの占める割合を表す指標 r については、Sample B にて大きく増加していることがわかる。速い再結合の頻度が高いほど光励起キャリアの消滅割合も増加することから、太陽電池の変換効率が悪化することが推測される。実際、Sample A および B の変換効率は、それぞれ、約 15% と 9% であり、 r の値を元にした推測と一致していることが確かめられた。

(2) KFM および STS 手法によるバンドプロファイルの解明

図 1(b) に示すように、KFM による表面電位計測の結果は粒界近傍での強い内蔵電界の存在を示している。一方、STS によるバンドギャップ値の計測からは結晶粒界におけるバンドギャップの拡大を示す結果が得られた。それらを元にして描いた CIGS 太陽電池材料の結晶粒界近傍でのバンドプロファイルを図 3 に示す。このようなバンドプロ

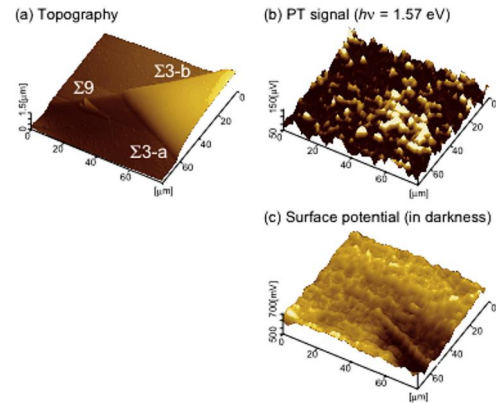


図 4. 多結晶 Si 太陽電池材料上の複数の結晶粒界が集まっている領域にて観測した (a) 形状像、(b) 光熱 (PT) 信号の空間分布像と (c) KFM による表面電位像

ファイルからは、電子-正孔の空間分離効果によって両者の再結合が抑制されている可能性が示唆される。これは、多結晶シリコン太陽電池では見られない特長である。また、そのような再結合抑制効果のお蔭で、結晶粒界近傍に集められた電子は消滅することなく有効に光起電力に寄与できるものと考えれば、図 1(c) で見られたような結晶粒界近傍での光起電力の増大はよく説明できる。

(3) AFM 光熱分光法による非発光再結合特性の解明

新たに開発した AFM 光熱分光計測法を多結晶シリコン太陽電池材料に適用することにより、非発光再結合中心の空間分布の観測を行った。その結果を図 4 に示す。この図には、同じ領域で観測した KFM による表面電位像も示してある。同図 (b) からは、図中で Sigma 3-a と記している特定の粒界の近傍にて、PT 信号の増大が見られていることがわかる。同図 (c) の KFM による表面電位測定からは、同じ Sigma 3-a 近傍で電子に対する電位が低下する様子が見られていることから、同領域ではドナー的な不純物の偏析が生じており、そのような不純物準位を介した非発光再結合が促進されている可能性が考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

(1) M. Takihara, T. Minemoto, Y. Wakisaka, and T. Takahashi: "An Investigation of Band Profile around the Grain Boundary of Cu(InGa)Se₂ Solar Cell Material by Scanning Probe Microscopy", Prog. Photovolt:

Res. Appl., 21, 595-599 (2013). (査読有)
DOI: 10.1002/pip.1235

(2) K. Hara and T. Takahashi: "Photo-thermal Signal and Surface Potential around Grain Boundaries in Multicrystalline Silicon Solar Cells Investigated by Scanning Probe Microscopy", Appl. Phys. Express, 5, 022301 (2012). (査読有)

DOI: 10.1143/APEX.5.022301

(3) K. Hara and T. Takahashi: "Photo-thermal Spectroscopy on Multicrystalline Silicon Solar Cell Materials by Dual Sampling Method in Atomic Force Microscopy", Proceedings of 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 38), 001271-001273 (2012). (査読無)

DOI: 10.1109/PVSC.2012.6317833

(4) Y. Nakajima, M. Takihara, T. Minemoto, and T. Takahashi: "Photovoltage Decay Measurements on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells by Photo-assisted Kelvin Probe Force Microscopy", Proceedings of 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 38), 001736-001738 (2012). (査読無)

DOI: 10.1109/PVSC.2012.6317930

(5) T. Takahashi: "Photoassisted Kelvin Probe Force Microscopy on Multicrystalline Si Solar Cell Materials", Jpn. J. Appl. Phys., 50, 08LA05 (2011). [Review Paper] (査読有)

DOI: 10.1143/JJAP.50.08LA05

(6) K. Hara and T. Takahashi: "Photothermal Characterization by Atomic Force Microscopy around Grain Boundary in Multicrystalline Silicon Material", Proceedings of 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 1387-1389 (2010). (査読無)

DOI: 10.1143/JJAP.50.08LA05

(7) M. Takihara, T. Minemoto, Y. Wakisaka, and T. Takahashi: "Band Profile around Grain Boundary of Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cell Materials Characterized by Scanning Probe Microscopy", Proceedings of 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2512-2515 (2010). (査読無)

DOI: 10.1109/PVSC.2010.5614681

(8) M. Takihara, T. Takahashi, and T. Ujihara: "Study of Minority Carrier Diffusion Length in Multicrystalline Silicon Solar Cells Using Photoassisted Kelvin Probe Force Microscopy", Appl. Phys. Lett., 95, 191908 (2009). (査読有)

DOI: 10.1063/1.3264081

[学会発表] (計 5 2 件)

(1) 浜本寧, 原賢二, 峯元高志, 高橋琢二: 「AFM 光熱分光法による Cu(In,Ga)Se₂ 太陽

電池における非発光再結合の観測」, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 28p-G4-7, 3 月 28 日, 厚木 (2013).

(2) 龍顯得, 中島悠, 峯元高志, 高橋琢二: 「P-KFM による CIGS 太陽電池における光励起キャリア再結合プロセスの評価」, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 28p-G4-6, 3 月 28 日, 厚木 (2013).

(3) H. Yong, Y. Nakajima, T. Minemoto, and T. Takahashi: "Photovoltage Decay Measurements by P-KFM on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells", 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM 20), S10-1, Naha, Japan, December 19 (2012).

(4) Y. Hamamoto, K. Hara, T. Minemoto, and T. Takahashi: "Local Photothermal Measurements by AFM on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells", 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM 20), S3-67, Naha, Japan, December 17 (2012).

(5) 高橋琢二: 「SPM を用いた太陽電池材料の多角的評価」(招待講演), 第 17 回結晶工学セミナー「物理・化学分析の最先端技術を基礎から理解する」-グリーンデバイス材料を中心に-, 12 月 5 日, 東京 (2012).

(6) T. Takahashi: "Photovoltage Decay Measurements by Photo-assisted Kelvin Probe Force Microscopy on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells", 4th Multifrequency AFM Conference, Oral 16, Madrid, Spain, October 16 (2012).

(7) 浜本寧, 原賢二, 峯元高志, 高橋琢二: 「AFM 光熱分光法による Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜中ギャップ内準位の観測」, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 12p-H8-15, 9 月 12 日, 松山(2012).

(8) 龍顯得, 中島悠, 峯元高志, 高橋琢二: 「P-KFM による CIGS 太陽電池における再結合プロセスの時定数測定」, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 11p-H8-2, 9 月 11 日, 松山(2012).

(9) K. Hara and T. Takahashi: "Local Photothermal Measurement by AFM around Grain Boundaries in Multicrystalline Si Solar Cell", International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T2012), PO9.4, Paris, France, July 25 (2012).

(10) M. Takihara, K. Hara, Y. Nakajima, T. Minemoto, and T. Takahashi: "Scanning Probe Analyses on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cell Materials", Seeing at the Nanoscale 2012, Bristol, U.K., July 10 (2012).

(11) T. Takahashi, Y. Nakajima, M. Takihara, and T. Minemoto: "Photo-

assisted Kelvin Probe Force Microscopy on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells" (Invited), The 14th International Scanning Probe Microscopy Conference (Toronto 2012), Toronto, Canada, June 17 (2012).

(12) Y. Nakajima, M. Takihara, T. Minemoto, and T. Takahashi: "Photovoltage Decay Measurements on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells by Photo-assisted Kelvin Probe Force Microscopy", 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 38), 508, Austin, U.S.A., June 6 (2012).

(13) K. Hara and T. Takahashi: "Photo-thermal Spectroscopy on Multicrystalline Silicon Solar Cell Materials by Dual Sampling Method in Atomic Force Microscopy", 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 38), 354, Austin, U.S.A., June 5 (2012).

(14) 中島悠, 峯元高志, 高橋琢二: 「CIGS 太陽電池における光起電力減衰時定数と再結合プロセス」, 第 59 回応用物理学会関係連合講演会, 17p-C1-10, 3 月 17 日, 東京(2012).

(15) 原賢二, 峯元高志, 高橋琢二: 「Cu(InGa)Se₂ 薄膜に対する AFM 光熱分光測定」, 第 59 回応用物理学会関係連合講演会, 17p-C1-7, 3 月 17 日, 東京 (2012).

(16) K. Hara and T. Takahashi: "Local Photothermal Measurement by AFM under Near-Infrared Light around Grain Boundaries in Multicrystalline Si Solar Cell", 19th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM19), S6-8, Hokkaido, Japan, December 20 (2011).

(17) Y. Nakajima, T. Minemoto, and T. Takahashi: "Photovoltage Decay Investigated by Photoassisted Kelvin Probe Force Microscopy on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells", 19th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM19), S6-1, Hokkaido, Japan, December 20 (2011).

(18) K. Hara and T. Takahashi: "Photo-thermal Signals on Multicrystalline Silicon Solar Cells Measured by Dual Sampling Method in Atomic Force Microscopy", 16th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (ICPPP16), IX.T.3(16724), Merida, Mexico, November 28 (2011).

(19) K. Hara and T. Takahashi: "Local Characterization of Multicrystalline Silicon Solar Cells through Photothermal and Potential Measurements by Scanning Probe Microscopy", 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2011), L-9-2, Nagoya,

Japan, September 30 (2011).

(20) 高橋琢二: 「SPM を利用した太陽電池材料の評価」(招待講演), 第 21 回格子欠陥フォーラム「格子欠陥が担うエネルギー・環境材料に関する挑戦課題」, 9 月 19 日, 富山 (2011).

(21) K. Hara and T. Takahashi: "Photo-thermal and Potential Measurements by SPM around Grain Boundaries in Multicrystalline Si Solar Cells", Seeing at the Nanoscale 2011, P107, Santa Barbara, U.S.A., July 20 (2011).

(22) K. Hara and T. Takahashi: "Photo-thermal and Potential Properties Investigated by SPMs around Grain Boundary in Multicrystalline Si Solar Cell", International Scanning Probe Microscopy Conference (ISPM 2011), P20, Munich, Germany, June 20 (2011).

(23) K. Hara and T. Takahashi: "Local Photothermal Analysis around Grain Boundary in Multicrystalline Si Solar Cell by Atomic Force Microscopy", International Workshop on Scanning Probe Microscopy for Energy Applications 2011, P20, Mainz, Germany, June 8 (2011).

(24) T. Takahashi: "Characterization of Solar Cell Materials by SPMs" (Invited), International Workshop on Scanning Probe Microscopy for Energy Applications 2011, Mainz, Germany, June 8 (2011).

(25) T. Takahashi: "SPM Characterization of Solar Cell Materials" (Invited), 18th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM 18), Atagawa, Japan, December 11 (2010).

(26) K. Hara and T. Takahashi: "Photo-thermal and Potential Properties around Grain Boundary in Multicrystalline Si Solar Cell Studied by AFM", 18th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM 18), S4-47, Atagawa, Japan, December 9 (2010).

(27) K. Hara and T. Takahashi: "Local Photothermal Analysis by Atomic Force Microscopy around Grain Boundary in Multicrystalline Si Solar Cell", The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2010, P06, Okayama, Japan, November 15 (2010).

(28) T. Takahashi: "Nano-probe Characterization of Multicrystalline Si Solar Cell Materials" (Invited), The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2010, Okayama, Japan, November 15 (2010).

(29) K. Hara and T. Takahashi: "Photo-

thermal Spectroscopy by Atomic Force Microscopy on Crystalline Silicon Solar Cell Materials", 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2010), I-8-6, Tokyo, Japan, September 24 (2010).

(30) K. Hara and T. Takahashi: "Photothermal Spectroscopic Measurements by AFM around Grain Boundary in Multicrystalline Silicon Material", 18th International Vacuum Congress (IVC-18) / International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T 2010), ASS/SS6-O-3, Beijing, P.R.China, August 25 (2010).

(31) T. Takahashi, M. Takihara, T. Minemoto, and Y. Wakisaka: "Scanning Probe Microscopy on Cu(InGa)Se₂ Solar Cell Material to Analyze Band Profile around Grain Boundary", 18th International Vacuum Congress (IVC-18) / International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T 2010), ASS/SS4-O-4, Beijing, P.R.China, August 24 (2010).

(32) M. Takihara, T. Minemoto, Y. Wakisaka, and T. Takahashi: "Band Profile around Grain Boundary of Cu(InGa)Se₂ Solar Cell Materials Characterized by Scanning Probe Microscopy", 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 622-F1, Honolulu, U.S.A., June 23 (2010).

(33) K. Hara and T. Takahashi: "Photothermal Characterization by Atomic Force Microscopy around Grain Boundary in Multicrystalline Silicon Material", 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 317-K7, Honolulu, U.S.A., June 22 (2010).

(34) K. Hara and T. Takahashi: "Local Photothermal Measurements by AFM around Grain Boundary in Multicrystalline Silicon Material", The 12th International Scanning Probe Microscopy Conference (Sapporo 2010), TuE-3, Sapporo, Japan, May 11 (2010).

(35) M. Takihara, T. Minemoto, Y. Wakisaka, and T. Takahashi: "Band Profile around Grain Boundary of Cu(InGa)Se₂ Solar Cell Materials Investigated by Scanning Probe Microscopy", The 12th International Scanning Probe Microscopy Conference (Sapporo 2010), MoP-26, Sapporo, Japan, May 10 (2010).

(36) K. Hara and T. Takahashi: "Nonradiative Recombination Property around Grain Boundary in Multicrystalline Silicon Materials Studied by Photothermal Measure-

ments in AFM", 17th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM 17), S8-3, Atagawa, Japan, December 11 (2009).

(37) M. Takihara, T. Minemoto, Y. Wakisaka, and T. Takahashi: "Grain Boundary Characteristics of Cu(InGa)Se₂ Solar Cells Studied by Photoassisted Kelvin Probe Force Microscopy", 17th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM 17), S8-2, Atagawa, Japan, December 11 (2009).

(38) M. Takihara, T. Minemoto, Y. Wakisaka, and T. Takahashi: "Potential Profiles around Grain Boundary Studied by Photoassisted Kelvin Probe Force Microscopy on Cu(InGa)Se₂ Solar Cells", 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2009), H-9-2, Sendai, Japan, October 9 (2009).

(39) K. Hara and T. Takahashi: "Local Measurements of Photothermal Signals on Polycrystalline Silicon Materials by Dual Sampling Method in Atomic Force Microscopy", 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2009), K-5-5L, Sendai, Japan, October 8 (2009).

他

〔図書〕 (計1件)

(1) D. Bonnell 編, World Scientific Publishing, "Scanning Probe Microscopy at the Frontiers of Energy Research", pp.227-249 [分担執筆] (印刷中)

〔その他〕

研究室ホームページ URL :

<http://www.spm.iis.u-tokyo.ac.jp/index-j.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

高橋 琢二 (TAKAHASHI TAKUJI)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号 : 20222086

(2)連携研究者

大下 祥雄 (OHSHITA YOSHIO)

豊田工業大学大学院・工学研究科・教授

研究者番号 : 10329849

(3)連携研究者

峯元 高志 (MINEMOTO TAKASHI)

立命館大学・理工学部・准教授

研究者番号 : 80373091