

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04130

研究課題名（和文）電子の非発光再結合を用いたGaAs中窒素不純物準位の高感度マッピング

研究課題名（英文）High sensitivity mapping of nitrogen impurity levels in GaAs using non-luminescent recombination

研究代表者

相原 健人（Aihara, Taketo）

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・研究開発部門・研究開発員

研究者番号：50892808

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,000,000円

研究成果の概要（和文）：発光・非発光再結合機構を組み合わせることで不定比化合物半導体の一つであるCZTS薄膜太陽電池試料における局在的組成揺らぎによって生じる実効的バンドギャップの低下の調査を行った。非発光再結合機構からCZTSの高感度な光学吸収スペクトルを観測した。発光ピーク位置と光学スペクトルから算出したCZTSのバンドギャップのエネルギー差から、バンド揺らぎの原因はカチオンのアンチサイトによる局在的なイオン欠陥であったことを明らかにした。また、励起光強度増加に伴う発光スペクトルのブルーシフトの起因が局在的組成揺らぎによるバンドフィリング効果であったことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果であるCZTS薄膜の欠陥準位の詳細な同定には発光スペクトルと光学吸収スペクトルを組み合わせることによって得られる知見がある。ここで、光学吸収スペクトルの取得には、一般的に透過率測定あるいは分光エリプソメトリー法で取得可能であるが研究対象の構造では計測することはできない。一方で、本研究で実施した透過型光熱分光法では、デバイス構造の状態を高感度な光学吸収スペクトルの取得に成功している。また、発光測定の励起光強度変化で観測された発光分布のピークシフトは不定比化合物半導体固有のピークシフトであり、本研究により得られた傾きから組成揺らぎを定性的に評価可能な指標であることを見出している。

研究成果の概要（英文）：We investigated localized defects that reduce the effective band gap of CdS/CZTS thin film solar cells using radiative and non-radiative recombination evaluation method. The optical band gap (Eog) of CZTS thin films was calculated from the non-luminescent recombination mechanism. From the energy difference between the emission peak and the estimated Eog, donor and acceptor defects due to cationic antisite in CZTS were identified, respectively. In addition, it was clarified that the peak shift caused by the change of excitation power intensity in the radiative spectrum was due to the band filling effect.

研究分野：分光評価

キーワード：非発光再結合機構 CZTS薄膜太陽電池 バンドフィッティング効果 局在的バンド揺らぎ

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

量子コンピューターは量子情報通信の分野における次世代通信技術として注目されている。この技術の利用には、単一光子源と呼ばれる光子 1 つ 1 つを確実に任意に発生させられる発光素子が必要とされる。本研究グループでは、単一光子発生素子の対象として、III-V 族化合物半導体の GaAs 内の窒素(N)をドープすることで形成される N 等電子トラップと呼ばれる不純物準位の発光中心に着目した。

この材料は、過去に単一光子放出に関して、すで実証されている。しかしながら、より高品質な光子を得るために有力と考えられる共鳴励起の報告は未だ無いのが現状である。この共鳴励起とは励起光の波長を対象となる基底準位と不純物準位間のエネルギーに対応する波長に揃えた条件を指し、顕微システムを合わせたフォトルミネッセンス(PL)法による起因の発光を検出する。一方で、この不純物準位間発光を検出する際に励起光と区別する必要があり、測定は困難である。そのため、GaAs 内の N ドープによる不純物準位が単一光子として適切な準位であるかどうか検証するには、共鳴励起によって生成された電子・正孔の信号を別の緩和過程で観測することが必要となる。

2. 研究の目的

(1) GaAs 内の N 供給による不純物準位の共鳴励起に関する知見を得るために、発光再結合機構を観測する PL 測定(図 1-A)とは別に不純物準位間で光励起した電子・正孔を電流として読み出す(図 1-B)方法を検討した。GaAs 内の N ドープによる不純物準位の共鳴励起過程を観測するために、顕微システムを組み合わせた極低温顕微電流読み出し試験を実施した。また、次年度からは、(2) 不定比化合物半導体の一つである、CZTS 薄膜太陽電池を研究対象として、技術課題とされる低い開放電圧の原因の一つとされている局所的組成揺らぎ起因の実効的バンドギャップ(E_g)の減少に関する知見を得るために、PL 法と非発光再結合による熱を検出する Piezoelectric Photo-Thermal (PPT)法を組み合わせた低温マクロ測定を行って調査を実施した。

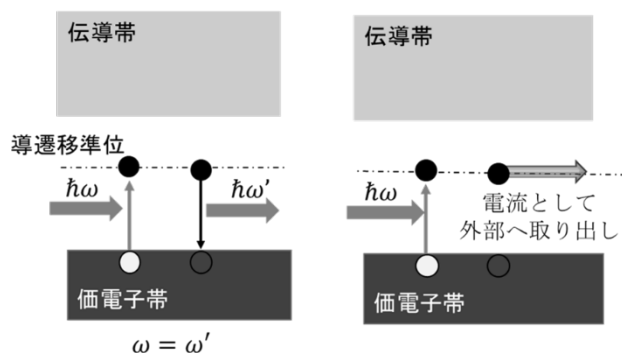


図 1-A 共鳴励起時の発光再結合概略

図 1-B 共鳴励起時の電流読み出し概略

3. 研究の方法

(1) N ドープ GaAs 試料は有機金属気相成長法を用いて、n 型 GaAs 基板の上に Si をドープした n 型 GaAs 層を 100 nm 製膜し、その上アンドープ(p 型) GaAs 膜 30nm 製膜し、窒素をデルタドープした層を 0.28nm を製膜後にアンドープ GaAs 層を 100 nm 再成長させ、表面再結合抑制のために AlGaAs ブロック層を 30 nm 製膜した。最後に GaAs コンタクト層を 20 nm 成長させたダイオード構造である。(図 2 参照)その後、蒸着法を用いて表面裏面に Ti/Au 電極を形成させた。

試料は液体窒素流入式クライオスタットを用いて、6 K まで冷却した。まず、不純物準位の位置を調査するために顕微 PL 測定を実施した。励起光源に 532 nm レーザーを用いて、検出器に Si CCD カメラを用いて、10 x 10 μm のエリアで 5 μm 間隔で測定した。その後、不純物準位起因の発光が観測されたエリアで、光電流測定を実施した。励起光源には Ti サファイアレーザーを用いて、λ 790-840 nm の波長域でモノクロ光を掃引し、検出した信号はロックインアンプを用いて増幅させて光電流とした。尚、バイアス電圧は 400 meV 印加した条件で実施した。

(2) CZTS 薄膜太陽電池試料は、ソーダライムガラス基板上に蒸着法で 800 nm の Al 電極を形成後、分子線エピタキシー法を用いて CZTS 薄膜(1μm)を堆積、その後、硫化アニール処理を行

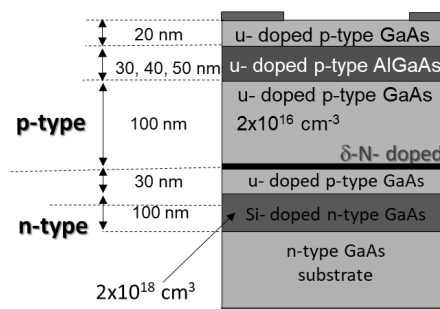


図 2 N ドープ GaAs 試料構造概略

い、化学溶液堆積法を用いて CdS バッファ層(50 nm)を堆積させた太陽電池を準備した。(図 3-A 参照)。試料は産業技術総合研究所反保研究員より提供していただいた。

PPT 法は、半導体中で光励起した電子・正孔が非発光再結合する際により生じる熱波及び熱弾性波を試料に取り付けた圧電素子(透明トランスデューサ)によって検出する測定法である。PPT 信号は試料の吸収スペクトルを高感度に測定できる手法であり、バンド構造や準位の解析が可能である。図 3-B に PPT 測定装置概略図を示す。本研究では、試料内に Mo 電極が形成されていることから、図に示すように、試料前面に透明トランスデューサ (LiNbO₃) 検出器を設置して、非発光再結合により発生した熱波及び熱弾性波を LiNbO₃ で検出する透過配置方式を採用した。励起光源のハロゲン光は分光器によってモノクロ光となり、光チョッパーを用いて断続光にして試料へ照射した。光照射時に光励起した電子・正孔が非発光再結合する際に発生する熱波及び熱弾性波が検出器に伝わることで、電気信号へ変換され得られた信号はロックインアンプで増幅させることで PPT 信号とした。また、本測定は励起光強度 30 μW/cm² の一定光量測定で実施された。測定はλ: 500-1000 nm の波長域で実施した。

PL 測定は、励起光源に LD 励起固体 (DPSS) レーザー (532.8 nm) を使用して、得られた発光スペクトルは分光器で分光し、Si フォトダイオードで検出した。測定はλ: 600 - 1100nm の波長域を、T: 4-300 K の温度領域で実施した。



図 3-A CZTS 薄膜太陽電池構造概略

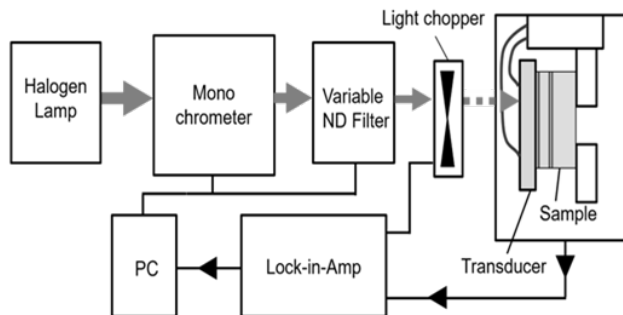


図 3-B PPT 法構成概略

4. 研究成果

(1) 図 4-A には 6K での N ドープ GaAs 試料の顕微発光スペクトルの一例を示す。図より複数の発光ピークを観測していた。A、B、D ピークはそれぞれ、GaAs の励起発光(Ex)、バンド間発光(BB)、カーボンアクセプター起因の発光(BA)と同定した。C および E ピークは N ドープによる信号であり、それぞれ Nx、および、等電子トラップによる不純物準位起因の信号と同定した。ここで、検出した E ピークの鋭い発光分布に対してローレンツ関数を用いた、フィッティング解析を実施して、全測定エリアの積分強度を算出した。図 4-B には不純物準位起因の積分強度の 3D マップを示す。図より測定エリアに不純物準位起因の発光が 3 つ存在していたことが分かった。

続いて、それぞれのエリアに移動して、光電流測定を実施した。発光測定の結果と照らし合わせながら、光電流スペクトルを確認したところ、発光分布が観測された 3 つエリアすべてで不純物準位起因の急峻なピーク信号を観測することは出来なかった。更に、印加電圧を変化させた光電流測定を実施しても不純物起因のピーク信号を観測することはできなかった。

この不純物準位の起因の信号が得られなかった理由について、電子の輸送特性について検討した。B と E ピークのエネルギー差から光生成した電子が不純物準位から伝導帯まで飛び出すために必要なエネルギーポテンシャルの高さ 30 meV を算出した。算出したポテンシャル高さでは 6 K で熱脱出することが不可能である。そのため、光励起した電子はトンネル輸送で伝導帯に輸送する必要がある。そこで、電子の波動関数が伝導帯にしみだし可能な透過率について 1 式を用いて算出した。[1]

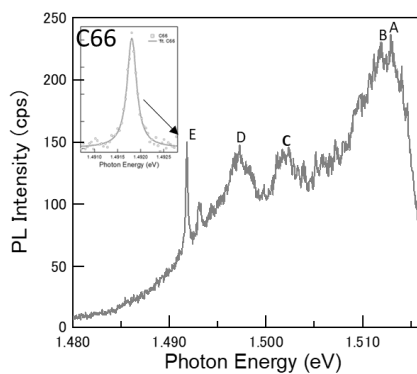


図 4-A N ドープ GaAs 試料の μ-PL スペクトル

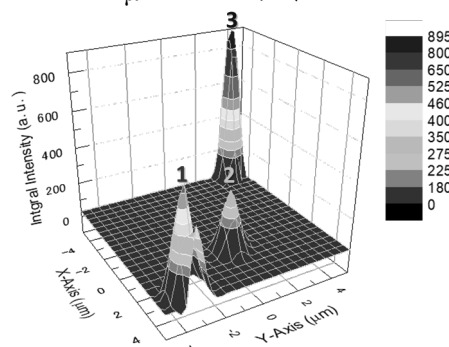


図 4-B N ドープ GaAs 試料の μ-PL スペクトル

$$T \sim \exp \left\{ -\frac{(4mV_0)^{0.5}}{eF\hbar} \right\}, \quad (1)$$

ここで、 m , V_0 , e , F , \hbar は、それぞれ、電子の質量、ポテンシャルの深さ、電荷素量、内蔵電界、および、ディラック定数である。算出した透過率は 29.6%であり光励起した電子はトンネル効果によって伝導帯上に移動可能であったことを確認した。

続いて、光生成された正孔の輸送特性について検討した。図 5 に本研究試料のバンドダイアグラムを示す。電流を取り出すためには、電子・正孔はそれぞれ基板側、表面側に移動して外部へ取り出す必要がある。一方で、価電子帯の試料表面側には、AlGaAs ブロック層のエネルギー障壁が存在していた。この AlGaAs の挿入により、6 K では全く電流が流れていないわけではないが、不純物準位で生成された電子・正孔は僅かな量であったため、AlGaAs 層で全て塞き止められてしまい、6K では不純物準位間の光電流のピーク信号を取り出すことができなかつたと判断した。

他のアプローチとして、試料温度を上げて、熱脱出によりブロック層を飛び越えて正孔を外部に取り出すことが予期されるが、この成分は非常に低密度かつ浅い準位であるため、僅かに温度を上げると PL 測定での観測ができなくなり、測定エリアの特定ができない別の課題が発生し、本実施試験と同様に共鳴励起過程を電流信号として取り出すことはできない。

以上から、共鳴励起による不純物準位起因の電流の信号を取り出すには試料構造を再設計する必要があり、GaAs に N をドープした試料の研究は上記実験で終了することにした。

(2) 図 6-A に室温での PPT スペクトルを示す。PPT スペクトルから、1.5 と 2.4 eV 付近で CZTS と CdS 起因の光学吸収の信号をそれぞれ観測した。ここで得られた CZTS の PPT 信号を用いて E_g の算出を行った。CZTS 試料の PPT 信号の立ち上がり部分は、CZTS 層の膜厚が 1 μm と薄いため、光が試料背面にまで到達していると考ええると光吸収係数に比例して PPT 信号が増加する。そのため、PPT 信号を光学吸収係数スペクトルとして扱うことができる。加えて、CZTS は直接遷移半導体なので、PPT スペクトルを 2 乗プロットし、得られた直線成分を外挿して CZTS の E_g : 1.52 eV を見積もった。得られた結果は一般的に報告[2]されている CZTS の E_g と整合する値を示していた。

図 6-B には、室温における試料の PL および PPT スペクトルを示す。観測した発光分布のピーク位置は 1.33 eV と PPT スペクトルより算出した E_g : 1.52 eV よりも 190 meV も低エネルギー側に位置していた。このエネルギー差が発生した理由は、本研究課題である CZTS の局在的な組成揺らぎによるドナー性、また、アクセプター性欠陥によって引き起こされた空間的バンド揺らぎが原因であることが示唆される。このバンド揺らぎを引き起こしている欠陥は、算出したエネルギー差 190meV と組成比また先行研究[3]より、Cu サイトの Zn アンチサイトと Zn サイトの Cu アンチサイトによるドナー性、アクセプター性欠陥準位起因と判断した。加えて、PPT 信号の光学吸収スペクトルにおいても算出した E_g : 1.52 eV から PL ピーク 1.33 eV の波長域においてバンド揺らぎ起因と予想される幅広いアーバックテールの吸収が観測されていた。以上から、局在的欠陥分布の形成によって、実効的 E_g が約 190 meV 減少していたと判断した。CZTS 太陽電池の技術課題である低い開放電圧を

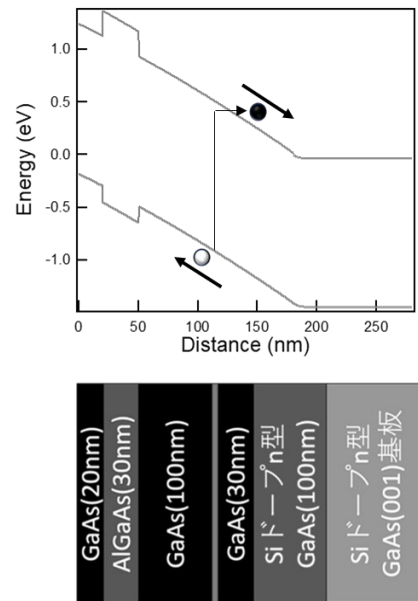


図 5 N ドープ GaAs 試料のバンドダイアグラム

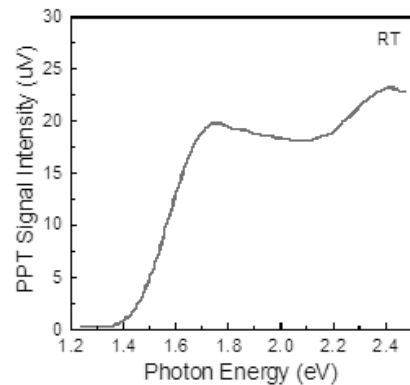


図 6-A CZTS 太陽電池構造の PPT スペクトル

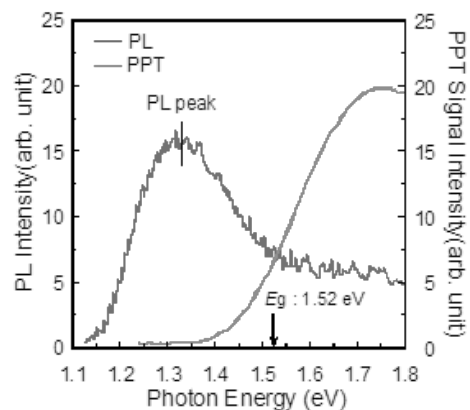


図 6-B CZTS 太陽電池構造の PL と PPT スペクトル

改善するには、この局在的バンド揺らぎの軽減が必要である。

続いて、バンド揺らぎが発光特性に与える影響を調査するために、試料温度を変化させた PL 測定を実施した。図 7-A に CZTS 試料の PL スペクトルの温度依存性を示す。発光ピークに注目すると、225 K より低温側では、温度増加に伴いレッドシフトし、一方で、高温側ではブルーシフトする傾向を示した。このような固有の温度変化は、CIGS 太陽電池でも報告されており [4]、上述のバンド揺らぎによって議論されていた。低温側でのレッドシフトは、価電子帯側に形成された深い井戸型ポテンシャルに正孔が捕獲され、そこで発光再結合するが、高温側では、深い井戸型ポテンシャルから熱脱出した正孔は高密度な浅い井戸型ポテンシャル内で発光再結合することが可能になるため、ブルーシフトしたと説明されている。つまりこの固有の温度特性もまた、バンド揺らぎに起因する挙動であったことを明らかにした。

更に、4 K で PL 測定の励起光強度変化を調査した。観測した PL スペクトルについてガウス関数を用いたフィッティング解析を実施した。図 7-B に解析で算出したピーク位置の励起光強度変化を示す。図より励起光強度の増加に伴いピーク位置はブルーシフトしていた。この励起光強度変化を対数の式を用いてフィッティング解析を行い、非常に大きな傾き 10 meV/decade を算出した。得られた傾きからピークシフトの起因を、バンドフィリング効果 [5] と判断した。これは、局在的な組成揺らぎのある材料で起こる現象で、価電子帯と伝導帯の状態密度が少なく、励起光強度増加に伴い、埋まっていくため、最上端、最下端への熱緩和することなく発光再結合する現象である。

この傾きが小さくなれば局在的組成揺らぎが減少していることを意味する点から、励起光強度を変化させた PL 測定は CZTS の高品質化に向けた有用な評価手法あることを見出した。

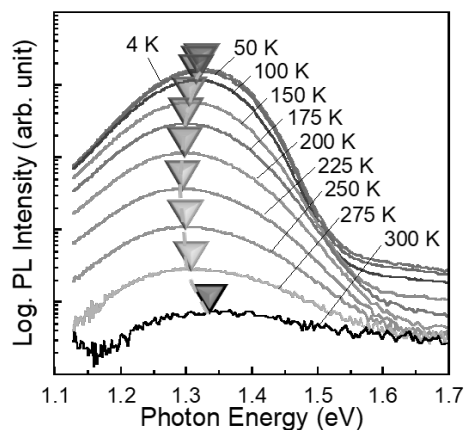


図 7-A CZTS 太陽電池構造の PL スペクトルの温度変化

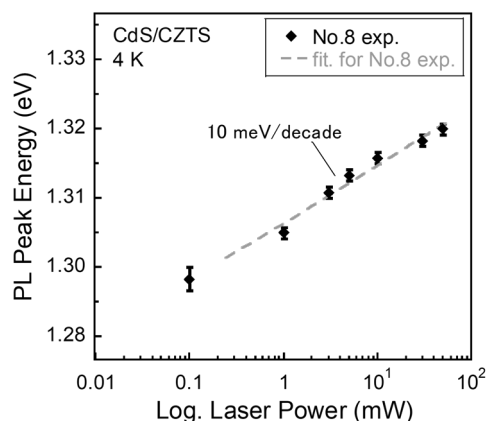


図 7-B CZTS 試料の励起光強度変化

- [1] J.H. デイヴィス著、樺沢 宇紀 訳 (2012) 「低次元半導体の物理」 丸善出版
- [2] J.M. Raulot, et. al., J. Phys. Chem. Solids **66**(11), 2019e2023. (2005).
- [3] L. Yin, et al., RSC Adv., **5**, 40369 (2015).
- [4] S. Kim et al., Jpn. J. Appl. Phys., **57**, 085702 (2018).
- [5] A. Jaros et. al., Sci. Rep., **8** 11560 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大山 博暉、碓 哲雄、福山 敦彦、相原 健人、反保 衆志
2. 発表標題 PPT 及びPL 法によるCZTS 太陽電池の結晶欠陥およびポテンシャル揺らぎ評価
3. 学会等名 2023年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 反保衆志、永井武彦、相原健人、大山 博暉、碓 哲雄、福山 敦彦
2. 発表標題 PPT 及びPL 法によるCZTS 太陽電池の結晶欠陥およびポテンシャル揺らぎ評価
3. 学会等名 産業技術総合研究所 エネルギー・環境シンポジウムシリーズ エネルギー技術シンポジウム 2023
4. 発表年 2023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
研究分担者	福山 敦彦 (Fukuyama Atsuhiko) (10264368)	宮崎大学・工学部・教授 (17601)	
研究分担者	池沢 道男 (Michio Ikezawa) (30312797)	筑波大学・数理物質系・准教授 (12102)	

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
---------	---------