

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390082

研究課題名(和文) 光熱変換技術を用いた結晶成長方向に組成の異なる半導体薄膜の光吸収スペクトル測定

研究課題名(英文) Optical absorption spectra of thin film solar cell semiconductors with a composition gradient by a photothermal spectroscopy

研究代表者

碓 哲雄 (IKARI, TETSUO)

宮崎大学・工学部・研究員

研究者番号：70113214

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：新規実験手法である高感度光熱変換分光法を用いて光励起キャリアの非発光緩和過程を実験的に調べ、結晶成長方向(膜厚方向)に組成(エネルギーギャップ)が変化する半導体薄膜の光吸収スペクトルを測定した。そして、厚さ方向に変化する物性パラメーターが吸収スペクトルに及ぼす影響を調べた。実験ではバッファ層の異なるカルコパイライト型太陽電池構造試料を主に用いた。その結果、得られた実験結果が、バッファ層と薄膜の界面付近の組成変動によるモデルでは説明できず、むしろ界面を通して拡散し膜内で活性化した不純物の影響によるものであることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Nonradiative electron transition of the photo excited electron carriers in chalcopyrite CIGS thin films with composition gradient near the buffer and absorption layer were investigate by using our renovated high sensitivity piezoelectric photothermal spectral (PPTS) measurements. Although this compositional gradient is necessary for manufacturing the high efficiency solar cells, we had no experimental methodology to make clear the electronic structures until now. In this project, the effect of the compositional gradient was discussed from both the PPT experiments and theoretical prediction. The observed decrease of the absorption edge was explained by the presence of Cd impurities diffused from the buffer layer during the growth. Since the first approximation model cannot explain the observed experimental results, we found that the carrier diffusion should be taken into account in the heat diffusion equation.

研究分野：半導体の材料物性と太陽電池への応用

キーワード：半導体光物性 薄膜結晶成長 無発光電子再結合 量子構造半導体

### 1. 研究開始当初の背景

近年最も汎用的なカルコパイライト型  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) 太陽電池は、薄膜中の組成を意図的に変化させることでエネルギーギャップ(禁制帯幅:  $E_g$ )を膜厚方向に変化させ高い光電変換効率を実現している。そこで、更に高効率化を目指すには、膜厚方向の  $E_g$  の変化を詳しく認識しておくことが不可欠であるが、まだ直接的にそれを測定する技術は見あたらない。これはデバイス構造を取ったときに、デバイス構造上不可欠な背面 Mo 電極により光が遮断され、光透過測定技術が使えないことによる。

### 2. 研究の目的

これまで私は光熱変換分光(PPTS)法を用いて多くの半導体薄膜の光吸収スペクトルを、光吸収による生成キャリアの非発光再結合過程を通して測定しており、今回の CIGS 薄膜に対してはこの手法を展開し、透明圧電素子  $\text{LiNbO}_3$  を検出器として用いる事でその透明性のメリットを生かして厚さ方向の吸収スペクトルの変化を捕らえることが出来ると確信した。定性的には周波数を変えることで熱拡散長が変化しそれによって膜方向依存性の議論が出来るが、より定量性を持たせるために更に以下の数値解析手法を用いる。即ち、膜内部で発生した発熱量が検出器へ到達する過程は熱伝導方程式、光生成キャリアの拡散、再結合等は拡散方程式で記述できるため、それらを同時に解いて解析を行う逆問題と考える事で、組成が変化した CIGS 膜中のキャリアの再結合機構を膜方向の関数として解明できる。

膜中の組成変化については、通常は試料を表面から削りながら XPS や SIMS で測定するが、組成と  $E_g$  の直接的関係については未だ不明な点が多く、正確に  $E_g$  の変化を知るに至っていない。また、PL や PR 法では光侵入長が膜厚より極めて短く膜方向の変化を知るためには、試料を削る事が必要になるが、表面電子準位の影響が大きく測定が不可能であった。本実験手法である PPTS は試料表面に付けた検出器のみで測定するため、試料を削ることなく深さ方向の光吸収スペクトルの変化を測定できる唯一の実験手法である。

### 3. 研究の方法

組成依存性を持たせた CIGS を作製できる三段階逐次蒸着法を用いて Mo/SLG 上に膜を作成する。この膜に対して、PPTS 法を用いて信号の周波数ならびに温度依存性を測定し、更に PL および PR 法を用いて膜表面近傍の光学的性質を明らかにする。同時に低温実験を行い、キャリアの禁制帯内準位、表

面準位への再結合過程を調べる。次に、PPTS 法で得られた周波数依存性を逆問題としてとらえて数値解析を行い、吸収スペクトル即ち  $E_g$  とキャリア寿命の膜方向依存性を求める。最後に、XPS、SIMS から得られた組成と比較して本手法の確かさを確認し、CIGS 膜方向にどのような組成依存性を持たせることで効率が大きく改善できるかを示す。詳しくは以下の通りである。

(1)三段階逐次蒸着法を用いて Mo/SLG 上に CIGS 膜を作成する。膜厚方向の組成については未だこれまで意図的に制御する方法がないため、従来、太陽電池セルとしたときに最大の光電変換効率を持った試料作製と同じ成長過程の制御で行う。また、膜厚はデバイスとして一般的に用いられている 2 ミクロンとする。次に、得られた試料に対して、PPTS、PL、PR スペクトル測定を室温以下液体窒素、および液体ヘリウム温度まで実施する。なお、PPTS に対して特に周波数依存性(逆問題を解くときに不可欠になる)を測定する。また、定性的議論として、測定時の周波数を変化させることで熱拡散長を数十ナノから数ミクロンまで変化させる。得られた PPT スペクトルの形状が周波数によって異なってくることから、膜方向にどのように  $E_g$  が変化しているのかを第一近似で予測する。信号発生メカニズムの理論的背景については、トロント大学機械工学科 Mandelis 教授と継続的な議論を行い、実験結果との比較を行う。

(2)PPTS 法によって得られた実験結果を以下の手法によって数値解析し、 $E_g$  を場所の関数として求める。膜厚方向を  $z$  方向とし、簡単のため一次元で解析する。キャリア及び熱に対する方程式は、

$$\begin{aligned} \nabla^2 \Delta N(z, \omega) - \sigma_n^2 \Delta N(z, \omega) &= -\alpha(z, \omega; h\nu) \cdot A \\ \nabla^2 \Delta T(z, \omega) - \sigma_t^2 \Delta T(z, \omega) + B \cdot \Delta N(z, \omega) &= \\ -\alpha(z, \omega; h\nu) \cdot (h\nu - E_g) \cdot A' \end{aligned}$$

となる。詳細なパラメーターの説明は省くが、キャリア濃度変化と温度変化が連立方程式として表され、 $\text{LiNbO}_3$  検出器が付いた膜表面の温度変化が PPT 信号として測定される。実験結果との fitting には更に近似を入れなければ解けないと思われるが、原理的に本手法より膜厚方向の物性パラメーターの解析が可能である。結果については、実施した定性的議論の結果が再現されることを確認する。次に、PL および PR 法を用いて継続的に膜表面近傍の光学的性質を明らかにする。特に低温実験を行い、その温度依存性からキャリアの禁制帯内準位、表面準位との再結合過程を調べる。この PPTS 実験は継続して実施するが、この間、厚さ方向の組成変化量の異なる試料を作製し測定を行う。これにより第一近似での定性的議論が可能となり、数値

計算結果を理解するための目安となる。

(3)PPTS 法で得られた周波数依存性を逆問題としてとらえて数値解析を行い、吸収スペクトル即ち  $E_g$  とキャリア寿命の膜方向依存性を求める。また、XPS、SIMS から得られた組成と比較して本手法の精度の高さと信頼性を確認する。これらの解析によって得られた物質パラメータを用い、太陽電池変換効率をシミュレーションソフトで計算する事で、CIGS 膜方向にどのような組成依存性を持たせることで効率が改善できるかを示す。同時にこれまでに得られた研究成果を、理論的解釈(モデル計算)を含めてまとめ、新しい概念に基づく測定技術の有用性を国際会議(欧州材料学会 EMRS と光熱現象に関する国際会議 ICPPP を予定)や国際的学術論文への投稿を通じて公表する。

#### 4. 研究成果

(1)光熱変換分光法(PPT)やフォトルミネセンス(PL)などの光学的測定装置を用いた実験は量子構造デバイスを含む多くの試料に対して実施し、それぞれ有益な結果を得て公表することが出来た。特に、光熱変換分光法を用いて半導体中の非発光電子遷移を観測し、電子遷移の解明に結びつける結果を多く得ることが出来た。

量子井戸及び超格子型構造太陽電池に対しては、PPT スペクトルの温度依存性を解析して、量子井戸内での光起電力に寄与せず損失となる発光再結合、非発光再結合、そして井戸から熱的に障壁層へ励起され光起電力に寄与する成分を分離した。このとき、井戸内の非発光再結合と井戸からの励起に対しては活性化エネルギーを定義できるため、実験で得られた PPT 信号、PL 信号、更に熱励起成分を測る表面光起電力信号の実験結果を用いて、パラメーターフィッティングを行った。この解析の結果、熱励起の活性化エネルギーは理論計算結果から期待されるものと同じものが得られたが、非発光再結合の活性化エネルギーは理論計算結果とは合わず、他のキャリア生成機構を考える必要のあることを明確にした。これらにより、PPT 実験手法が量子構造半導体中のキャリア生成散乱機構の解明に対して有用であることが分かった。

(2)カルコパイライト型半導体 CIGS 薄膜の厚み方法に組成分布を持つ半導体構造について PPTS 法を活用し、吸収スペクトルを得る実験を行った。材料は、三段階逐次蒸着法を用いて Mo/SLG 上に CIGS 膜を作成し、さらにバッファ層の影響を見るために ZnS、CdSe を付けた試料と何も付けない試料を用意して液体窒素温度から室温までの温度範囲で PPT および PL の実験を行った。PPT を用いた実験の吸収係数信号はその強度が

極めて小さく(0.1 $\mu$ V のオーダー)雑音を十分に除くことは出来なかった。PPT スペクトル信号から算出したバンドギャップの値の温度依存性の図を以下に示す。

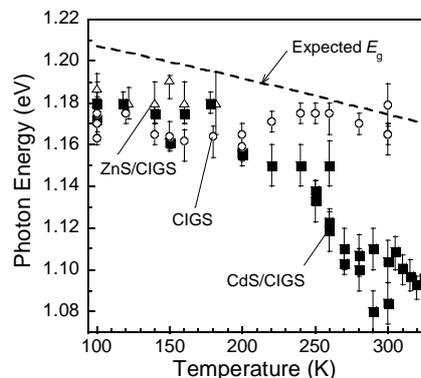


図1 PPT スペクトル信号から算出したバンドギャップの値の温度依存性

ZnS をバッファーとした試料については他の試料に比べて更に一桁信号が小さかったので、室温域での測定は出来なかった。バッファ層のない試料については概ね期待される温度依存性を示したが、CdS をバッファーとした試料4では、250K 以上で大きく  $E_g$  が減少するという現象が観測された。この理由を調べるために、それぞれの試料の Ga 組成を試料膜の厚さ方向の関数として測定した。その結果、図2に示す様に、膜とバッファ層の境界で、20%程度の組成変動が見られた。

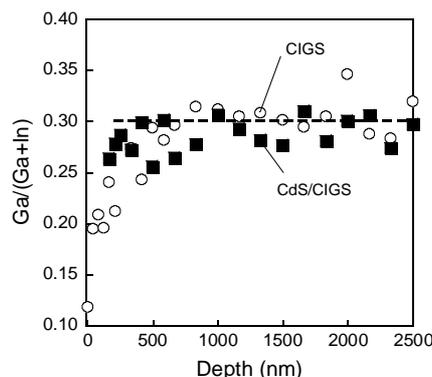


図2 Ga 組成の試料膜の厚さ方向依存性

ただこの組成変動は場所の関数として一定ではなく連続的な変化である。このことは、バンドギャップが膜とバッファ層の界面から連続的に変化していることを示している。ただし、この変化はバッファ層の有無に関わらず見られており、図1に示した CdS を付けた試料特有の現象であるとは考えられない。このため、バンドギャップの異常な現象を説明するため、Cd 原子の拡散によって生じた不純物準位が影響しているとしてモデルを作った。この結果は現在投稿中である。

(3)CIGS に対して得られた実験結果は不純物準位の影響として説明したが、バンドギャップの深さ方向の変化（組成による変化）によって PPT 信号がどのように変化していくのかを解析することにした。組成が変化している場合、吸収係数も組成によって変化する。従って、光吸収係数も変化する事になり、光吸収によって生じる熱量および温度上昇の大きさも場所依存性を持つ。従ってキャリアの拡散についても微分方程式の中で定数とする係数だけでは説明できそうにない。そこで、第一近似として、組成が連続的ではなく階段状に変化する構造の試料を用い、実験並びに理論計算を行った。試料は MOVPE で作製した n-GaAs/InGaP/p-GaAs/Ge の四層構造である。GaAs 側から光を入射して Ge 基盤側に測定器 PZT を付けた光励起光周波数を交

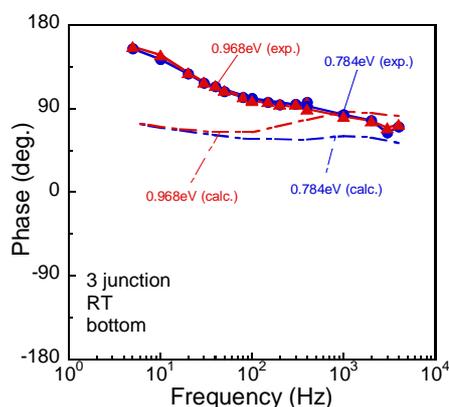


図3 PPT 位相信号の周波数依存性

て実験を行った。理論計算は、第一近似として熱伝導方程式に光吸収係数も膜毎に異なる一定の値を持つようにして行った。得られた PPT 信号位相の代表的な周波数依存性を図に示す。励起光波長は基盤 Ge のバンドギャップの上下で行った。実験結果は期待された理論結果と大きく異なり、このモデルではうまく説明できないことが分かった。このことは超音波国際シンポジウムで講演を行い公表した。

#### 5. 主な発表論文等（計 14 件）

（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 14 件）全て査読あり

1. Y. Yokoyama, T. Ikari, et al., Control of hydrogen and carbon impurity inclusion during the growth of GaAsN thin film by atomic layer epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55, 2016, 01AC06 DOI: 10.7567/JJAP.55.01AC06
2. T. Aihara, T. Ikari, et al., Effect of number of stack on the thermal escape and non-radiative and radiative recombination of photoexcited carriers in strain-balanced InGaAs/GaAsP multiple quantum-well-inserted solar cells, *J. Appl. Phys.*, 117, 2015, 084307 DOI: 10.1063/1.4913593
3. A. Suzuki, A., T. Ikari, et al., Zinc-blende and wurtzite phase separation in catalyst-free molecular beam epitaxy vapor-liquid-solid-grown Si-doped GaAs nanowires on a Si(111) substrate induced by Si doping, *Jpn J. Appl. Phys.*, 54, 2015, 035001 DOI: 10.7567/JJAP.54.035001
4. T. Hamada, T. Ikari, et al., Effect of preheating time on uniformity of electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films studied by carrier lifetime and photoluminescence measurements *Phys. Status Solidi (C)* 12, 2015, 725-728 DOI: 10.1002/pssc.201400283
5. T. Aihara, T. Ikari, et al., Detection of miniband formation in strain-balanced InGaAs/GaAsP quantum well solar cells by using a piezoelectric photothermal spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, 116, 2014, 044509. DOI: 10.1063/1.4887443
6. A. Fukuyama, T. Ikari, et al., Effect of internal electric field on nonradiative carrier recombination in the strain-balanced InGaAs/GaAsP multiple quantum well solar cells, *Phys. Status Solidi (A)* 211, 2014, 444-448 DOI: 10.1002/pssa.201300390
7. A. Suzuki, T. Ikari, et al., Optical properties of Be-doped GaAs nanowires on Si substrate grown by a catalyst-free molecular beam epitaxy vapor-liquid-solid method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53, 2014, 05FV03. DOI: 10.7567/JJAP.53.05FV03
8. H. Suzuki, T. Ikari, et al., Reduction of rotational twin formation by indium pre-evaporation in epitaxially grown GaAs films on Si (111) substrate, *J. Cryst. Growth*, 380, 2013, 148. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2013.06.015
9. H. Suzuki, T. Ikari, et al., Effects of gas-flow sequences on the self-limiting mechanisms of GaAsN films grown by atomic layer epitaxy,

- Thin Solid Films, 540, 2013, 79  
DOI: 10.1016/j.tsf.2013.06.018
10. H. Suzuki, T. Ikari, et al.,  
Acceptor levels due to a complex  
including the nitrogen-hydrogen  
bond in GaAsN films grown by  
chemical beam epitaxy”, Jpn. J.  
Appl. Phys., 52, 2013, 051001  
DOI: 10.7567/JJAP.52.051001

〔学会発表〕(計 57 件、うち国際会議 28 件)

1. T. Nakamura, T. Ikari, et al.,  
Effect of Internal Electric Field on  
the Miniband formation of Multi  
Quantum Well Solar Cell  
Structures Investigated by a  
Photoreflectance and a  
Photothermal Spectroscopy,  
AVS 62nd Int. Symp., San Jose, CA,  
22, October, 2015.
2. H. Takeshita, T. Ikari, et al.,  
Effect of iodine treatment on  
residual Na contents and induced  
crystal strains in guest-free Si  
clathrate thin films  
EMRS Spring Meet., 12, May, 2015,  
Lille, France
3. D. Ohori, T. Ikari, et al.,  
Light emission from GaAs/AlGaAs  
nanopillars fabricated by neutral  
beam etching and bio-template,  
EMRS Spring Meet. 13, May 2015,  
Lille, France
4. T. Ikari, A. Fukuyama, et al.,  
Mini-band Formation in a  
Strain-balanced InGaAs/GaAsP  
MQW Solar Cell Structure  
Investigated by a Photoreflectance  
and a Surface Photovoltage  
Spectroscopy  
AVS 61th Int. Symp., 11, Nov., 2014,  
Baltimore, USA
5. H. Kuradome, T. Ikari, et al.,  
Activation energies for carrier  
non-radiative recombination in  
strain-balanced InGaAs/GaAsP  
MQW solar cell structures,  
IEEE NMDC, 14, Oct., 2014, ACI  
CASTELLO, ITALY
6. T. Aihara, T. Ikari et al.  
Mini-band width estimation for a  
strain-balanced InGaAs/GaAsP  
quantum-well solar cells by a  
photoreflectance and surface  
photovoltage spectroscopies,  
IEEE NMDC, 15, Oct., 2014, ACI  
CASTELLO, ITALY
7. K. Sakai, T. Ikari, et al.,  
Epitaxial growth of guest-free Si  
clathrate film on Si substrate for

new solar cell device structure  
application,  
EMRS 2014 Spring Meet., 27, May,  
2014, Lille, France

8. 杉本 泰土、碓 哲雄、他  
圧電素子光熱分光法による多接合太  
陽電池に於けるキャリア再結合断面プ  
ロファイル  
超音波国際シンポジウム 2014 年 12  
月 3 日明治大学 (東京都千代田区)
9. D. Ohori, T. Ikari, et al.,  
Internal diffusion of Lithium atoms  
in Li, Ni-codoped ZnO films  
synthesized by a pulsed laser  
deposition,  
EMRS Spring Meet. 29, May. 2013,  
Strasbourg, France
10. T. Ikari, A. Fukuyama, et al.,  
Non-radiative carrier  
recombination rate in multiple  
quantum well solar cells  
determined by using a  
photothermal and a surface  
photovoltage spectroscopies”,  
EU-PVSEC, 30, Sep. 2013, Paris,  
France
11. 杉本 泰土、碓 哲雄、他  
量子井戸太陽電池におけるキャリア  
の非発光再結合損失および輸送特性  
超音波国際シンポジウム 2013 年 11  
月 22 日同志社大学 (京都府京都市上  
京区)

〔図書〕(計 1 件)

1. 碓哲雄、福山敦彦  
微結晶シリコン太陽電池の光学的性  
質 (薄膜シリコン系太陽電池の最新技  
術 (普及版)) 太和田善久、岡本博明  
監修 2015 年 9 月、p.107-117、シー  
エムシー出版  
ISBN978-4-7813-1033-6

〔その他〕

ホームページ  
[http://www.cc.miyazaki-u.ac.jp/mdeeee03/ikari/IK\\_main01.htm](http://www.cc.miyazaki-u.ac.jp/mdeeee03/ikari/IK_main01.htm)

6. 研究組織

(1)研究代表者 碓 哲雄  
( IKARI Tetsuo )  
宮崎大学・工学部・研究員  
研究者番号：70113214