

Poster presentation | 13 Semiconductors : 13.9 Compound solar cells

📅 Thu. Sep 19, 2024 4:00 PM - 6:00 PM JST | Thu. Sep 19, 2024 7:00 AM - 9:00 AM UTC 🏛️ P07
(Exhibition Hall A)

[19p-P07-1~13] 13.9 Compound solar cells

[19p-P07-1]

GaInP growth on (111) substrates for III-V-on-Si solar cells

Yasushi Shoji¹, Ryuji Oshima¹, Akinori Ubukata², OTakeyoshi Sugaya¹ (1.AIST, 2.TNSC)

[19p-P07-2]

Ultrafast HVPE growth of GaInP solar cells exceeding 100 $\mu\text{m}/\text{h}$

O(M1)Keigo Kondo^{1,2}, Ryuji Oshima², Yasushi Syoji², Kikuo Makita², Yudai Shimizu³, Akinori Ubukata³, Hiroki Tokunaga³, Takeyoshi Sugaya², Yoshinobu Okano¹ (1.TCU, 2.AIST, 3.TNSC)

[19p-P07-3]

Development of the transparent-type GaAs solar cells with ultra-thin absorber

OKentaroh Watanabe¹, Hassanet Sodabanlu¹, Meita Asami¹, Yoshiaki Nakano^{1,2}, Masakazu Sugiyama^{1,2} (1.RCAST, Univ. of Tokyo, 2.Eng. Univ. of Tokyo)

[19p-P07-4]

Evaluation of Luminescent Coupling for thin-film tandem solar cells made by ELO

OSota Itsubo¹, Dairoku Inaba¹, Naoya Miyashita¹, Koichi Yamaguchi¹ (1.Univ. of Electro-Commun.)

[19p-P07-5]

Carrier dynamics in GaSb/GaAs quantum rings by Transient Absorption Measurements

OYusuke Oteki¹, Legrand Marie¹, Takaya Kubo¹, Hiroshi Segawa¹, Yoshitaka Okada¹ (1.RCAST)

🇬🇧 English Presentation

[19p-P07-6]

Photocurrent enhancement in ion-implanted GaPN intermediate-band solar cell

O(D)Rashid Or MdMamun¹, Kyoko Munakata¹, Shuhei Yagi¹, Hiroyuki Yaguchi¹ (1.Saitama University)

[19p-P07-7]

Fabrication and characterization of p-Cu-Fe-O / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ / n-Fe-O

O(M2)Takumi Ezaka¹, Masaya Ichimura¹ (1.Nagoya Inst. of Tech.)

[19p-P07-8]

Quality improvement of $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ for absorption layer of transparent solar cell by solution soaking

ODaikichi Tamai¹, Kotaro Yukinaga¹, Koya Ochiai¹, Ayaka Kanai¹, Kunihiro Tanaka¹ (1.Nagaoka Univ. Tech.)

[19p-P07-9]

Investigation of defect states in $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}$ thin-film solar cells using electrical measurements

O Ayaka Kanai¹, Daiki Motai², Hideaki Araki², Kunihiro Tanaka¹ (1.Nagaoka Univ. Tech., 2.NIT, Nagaoka College)

[19p-P07-10]

Fabrication of Cu_xS , ZnS , SnS , and WS_2 thin films via reactive sputtering using metallic targets and sulfur plasma supply

○(M2)Daiki Daiki Motai¹, Taichi Nogami¹, Issei Suzuki¹, Takahisa Omata¹ (1.Tohoku univ.)

[19p-P07-11]

Effect of Additives on CZTS Films Fabricated by Sol-gel Technique

○Ruka Yazawa¹, Md Shahiduzzaman^{1,2}, Masahiro Nakano¹, Makoto Karakawa^{1,2}, Jean Michel Nunzi², Tetsuya Taima^{1,2} (1.Kanazawa Univ., 2.NanoMari)

[19p-P07-12]

Temperature Dependence of Gas Phase Sulfurization of ZnO Buffer in CZTS Solar Cells

○Yosuke Shimamune¹, Kazuo Jimbo¹ (1.National Institute of Technology (KOSEN), Nagaoka College)

[19p-P07-13]

Investigation of degradation process by hydrogen generation using CIGS photoelectrode for long-term stability

○Shintaro Okuyama¹, Kazuma Okada¹, Kana Ueda¹, Mutsumi Sugiyama^{1,2} (1.Tokyo Univ. sci., 2.RIST)

オンシリコン III-V 族太陽電池に向けた(111)基板上の GaInP 成長

GaInP growth on (111) substrates for III-V-on-Si solar cells

庄司 靖¹, 大島 隆治¹, 生方 映徳², [○]菅谷 武芳¹

AIST¹, TNSC², Yasushi Shoji¹, Ryuji Oshima¹, Akinori Ubukata², [○]Takeyoshi Sugaya¹

E-mail: y.shoji@aist.go.jp

発電効率の高い III-V 族太陽電池は主に宇宙用太陽電池として利用されているが、製造コストが高く、地上ではほとんど利用されていない。コスト高の大きな要因はエピタキシャル成長にかかるコストと結晶成長用の単結晶ウェハにある。前者については、ハイドライド気相成長(HVPE)法を用いることで従来の有機金属気相成長(MOCVD)法よりもコスト低減できることが示されてきた[1,2]。後者に関しては、エピタキシャルリフトオフや機械的剝離による基板再利用をもって低コスト化を図ることが検討されているが、再利用回数や歩留まりに課題がある。そこで、図 1 に示すように安価な Si 基板上に SiGe および Ge バッファ層を形成したのち、III-V 族材料を成長させる試みが検討されている[3]。ここで、SiGe バッファ層の作製は Al-Ge ペーストのスクリーン印刷および焼成法によりコスト低減を図るが、層状面を得るには Si(111)基板を用いる必要がある[4]。他方、(111)基板上の III-V 族材料の成長においては双晶成長が生じやすく、高品質成長が課題となる。そこで、本研究では III-V 族太陽電池の光吸収層やパッシベーション層に用いられる GaInP 層について Ge(111)基板上での成長を行い、構造評価を行った。GaInP の成長には MOCVD 法を用い、原料にはトリメチルガリウム(TMGe)およびトリメチルインジウム(TMI)、ホスフィン(PH₃)を使用した。図 2 は(a)断面走査電子顕微鏡(SEM)像と(b)成長方向に関する電子後方散乱回折(EBSD)像を示している。同図より、分析視野内においては GaInP 層が(111)方向に成長していることが示唆された。発表当日は表面モフォロジーや組成均一性なども含めて議論する。

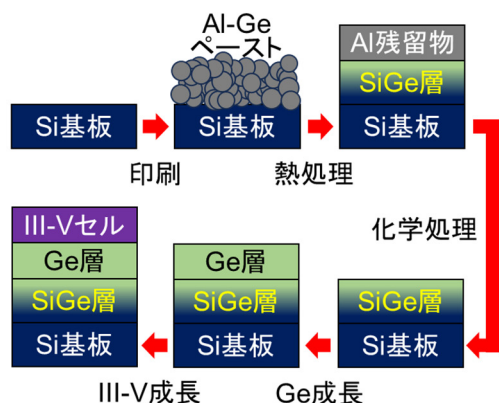


Fig.1 Manufacturing process for low-cost III-V-on-Si solar cells.

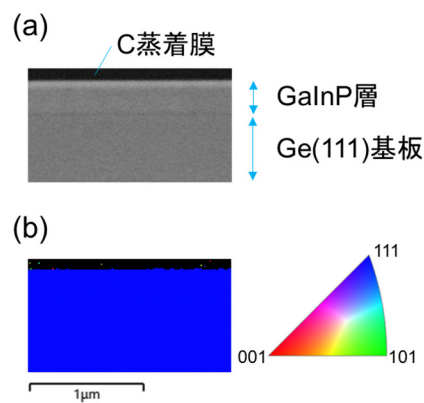


Fig. 2 (a) Cross-sectional SEM and (b) EBSD images for GaInP layer grown on Ge(111) substrate.

謝辞：

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) の委託業務 JPNP14004 の結果得られたものである。

参考文献：

- [1] R. Oshima et al., Jpn. J. Appl. Phys. 57, 08RD06 (2018). [2] Y. Shoji et al., Sol. RRL 6, 2100948 (2022).
- [3] <https://www.toyal.co.jp/whatsnews/2023/07/2023072001.html>
- [4] 福田 他, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会

100 $\mu\text{m/h}$ を超える GaInP 太陽電池の超高速 HVPE 成長

Ultrafast HVPE growth of GaInP solar cells exceeding 100 $\mu\text{m/h}$

東京都市大¹, 産総研², 大陽日酸³ ○(M1)近藤 圭悟^{1,2}, 大島 隆治², 庄司 靖²,
牧田 紀久夫², 清水 裕大³, 生方 映徳³, 徳永 裕樹³, 菅谷 武芳², 岡野 好伸¹

TCU¹, AIST², TNSC³, °K. Kondo¹, R. Oshima², Y. Shoji², K. Makita²,

Y. Shimizu³, A. Ubukata³, H. Tokunaga³, T. Sugaya², Y. Okano¹

E-mail: 2481420@tcu.ac.jp

【研究背景】ハイドライド気相成長 (HVPE) 法は、従来の MOVPE 法と比べて製造コスト、成長速度の点で有利であり、III-V 族多接合太陽電池の新たな製造方法として期待されている。我々は、HVPE 法を用いて GaInP/GaAs 2 接合セルの低コスト技術の構築を目指しており[1]、これまでに 300 $\mu\text{m/h}$ 以上の高品質な GaAs ボトムセルを実証してきた[2]。今回、GaInP トップセルの高速化、高性能化を目的として、高速成長が GaInP セルに及ぼす影響を評価した。

【実験】HVPE 法を用いて GaAs 基板上に GaInP セルを作製した。基板は(111)B に 4°微傾斜させた(001)方位を用いた。セル構造中の p -GaInP ベース層以外の成長条件は変えず、ベース層のみ供給原料を調整することで成長速度を 36 $\mu\text{m/h}$ から 121 $\mu\text{m/h}$ まで変化させた(図 1(a))。成長温度、および V/III 比は 660°C、10 とした。反射防止膜は形成していない。

【結果と考察】図 1(b)は、AM1.5 G の疑似太陽光照射下の電流密度-電圧 (J-V) 特性である。すべてのセルで約 9.5%の変換効率、0.83 以上の fill factor (FF) が得られ、GaInP セルの報告として最も高速な 121 $\mu\text{m/h}$ の高品質なセル動作に成功した。一方で、開放電圧 (V_{oc}) は 36 $\mu\text{m/h}$ の 1.40 V と比較して 121 $\mu\text{m/h}$ では 1.34 V と若干低下した。また、電圧-容量特性から p -GaInP ベース層のキャリア濃度を同定したところ、36 $\mu\text{m/h}$ では $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度であったのに対して、87 $\mu\text{m/h}$ では $2.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、121 $\mu\text{m/h}$ では $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と低減していることが分かった。当日は、高速成長によりキャリア濃度が低減した要因についてさらに議論する予定である。

【謝辞】本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) の委託業務(JPNP20015)の結果得られたものである。

[1] Y. Shoji, et al., *Solar RRL* **6**, 2100948 (2022). [2] R. Oshima, et al., *Crystals* **13** 370 (2023).

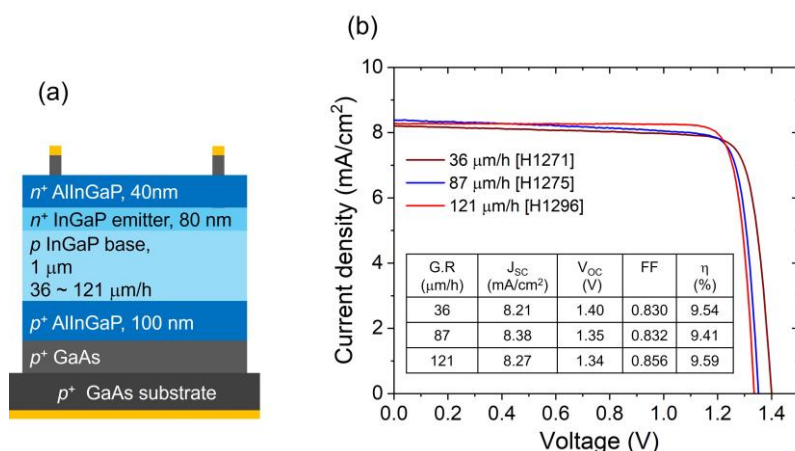


Fig.1 (a) schematic structure of GaInP solar cells and (b) J-V curves measured for GaInP cell under AM1.5G at 1 sun.

超薄層化した吸収層による透過型 GaAs 太陽電池の開発

Development of the transparent-type GaAs solar cells with ultra-thin absorber

東大先端研¹, 東大工², [○]渡辺 健太郎¹, ソダーバンル ハッサネット¹, 浅見 明太¹

中野 義昭^{1,2}, 杉山 正和^{1,2}

RCAST, The Univ. of Tokyo¹, Dept. Eng., The Univ of Tokyo², [○]Kentaroh Watanabe¹,

Hassanet Sodabanlu¹, Meita Asami¹, Yoshiaki Nakano^{1,2}, Masakazu Sugiyama^{1,2}

E-mail: kentaroh@hotaka.t.u-tokyo.ac.jp

III-V 族化合物半導体のエピタキシャル成長技術に基づく多接合太陽電池は高品質な単結晶層の積層を可能とする点で高効率化に有利であり、現在の世界最高効率は 665 倍の集光下で 47.6%である[1]。我々はこれまでに、薄層化した GaAs セルの裏面に光散乱構造を導入することで光学厚さを補う光閉じ込め型太陽電池の開発をすすめ、物理厚さ 300 nm の GaAs 太陽電池に対して光学厚さをおよそ 1.9 倍に増大するまでに至っている [2]。薄層化した GaAs セルでは FF に顕著な変化は見られず、開放電圧 V_{oc} はわずかに増大する傾向が見られる。一方で、厚さ 500 nm に満たない超薄膜化された場合の III-V 族化合物半導体において、吸収厚さの不足によりある程度の透過性を有することが見いだされている。

本研究では、透過性を有する GaAs 単接合セルを実証するために、MOVPE によってデバイス層を形成したのちに石英製のハンドル基板上に転写し、その際に裏面側電極を表面電極と同様に楕円形状とすることでセルを構成した。GaAs 吸収層の厚さ 100, 300 nm のセルを試作し、評価を行った結果、可視光領域における透過性を維持した状態で発電する素子として機能していることが示された。裏面全面電極の素子と比較すると、裏面楕円型電極の抵抗増大に起因する FF の低下、および裏面光反射を受けないことによる短絡電流密度の低減が見られた。

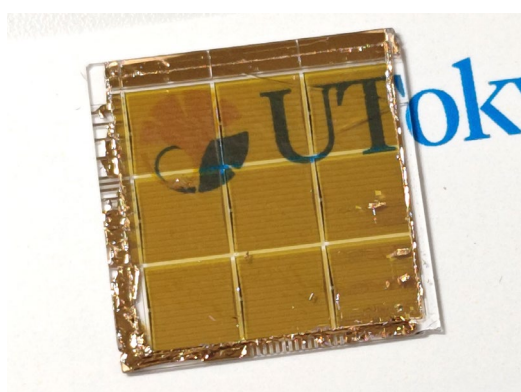


Fig. 1, 透過型 GaAs 単接合セル(t=100 nm)の外観

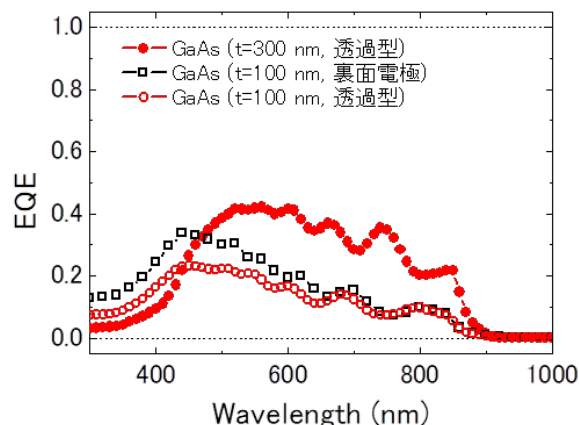


Fig. 2, 透過型 GaAs 単接合セルの外部量子効率

[1] H. Helmers *et al.*, *Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices XIII*, vol. 12881, pp. 6-15, SPIE, 2024.

[2] R. Tsuchida *et al.*, *Phys. Stat. Solidi a*, pp.2300586(1-8), 2023.

ELO 薄膜タンデム太陽電池の発光結合特性評価

Evaluation of Luminescent Coupling for thin-film tandem solar cells made by ELO

電通大, [○]伊坪壮太, 稲葉大陸, 宮下直也, 山口浩一

The Univ. of Electro-Communications,

[○]Souta Itsubo, Dairoku Inaba, Naoya Miyashita, Koichi Yamaguchi

E-mail: i2333013@edu.cc.uec.ac.jp

【はじめに】 多接合太陽電池においてサブセルの重要な特性評価の手段として EQE 測定が用いられる。下部セルの EQE 測定においては、いくつかの要因によりアーティファクトを含む測定結果が生じることがある。その要因として Luminescent coupling (LC) や下部セルの並列抵抗の影響を考慮するとアーティファクトの影響を除外することができる。本研究では裏面電極として Ni または Au を適用した InGaP/GaAs 2 接合太陽電池の LC 特性の評価を行った。

【実験方法】 裏面電極として Ni 0.7 μm または Au 0.9 μm を堆積させた InGaP/GaAs 2 端子型薄膜タンデム太陽電池をエピタキシャルリフトオフ(ELO)法により作製した。EQE 測定では、バイアス光源として、ピーク波長が 472 nm および 782 nm の 2 種類の LED を用いた。各サブセルの単独の電流電圧特性の評価用に律速 I-V 測定^[1]を行い、いずれのタンデムセルにおいても並列抵抗が十分大きいことを確認している。測定した EQE 特性からトップセルの放射特性、ボトムセルの放射結合効率に依存する LC 係数 ν の評価を行った^[2]。

【実験結果】 両試料の 472 nm LED 強度を変化させたときのボトムセルの短波長域における EQE の変化を Fig. 1 (a), (b) に示す。いずれも LED 強度の増加に伴い短波長域の EQE の増加が見られ、このことからトップセル内での発光強度とボトムにおける LC 電流の増加との相関が示唆される。各 EQE スペクトルから LC 係数 ν を求め、LED 強度に対する変化を Fig.1 (c) にプロットした。裏面電極の違いによる LC 係数の差異が見られた。本研究で作製した試料構造は裏面電極以外は同一であることから、トップセルにおける発光効率の同一とみなせる。また、この試料構造は裏面側に平面ミラー構造を有しており、光閉じ込め構造になっているため裏面電極材料の反射率の違いが影響していると考えられる。詳細な解析については当日議論する。

【謝辞】 本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの委託研究により実施されたものであり、関係各位に感謝いたします。

[1] 稲葉 他., 春応物, 24p-P06-1 Mar 24th. 2024.

[2] M. A. Steiner et al., *IEEE J. Photovolt.*, vol. 3, no. 2, pp. 879–887, Apr. 2013.

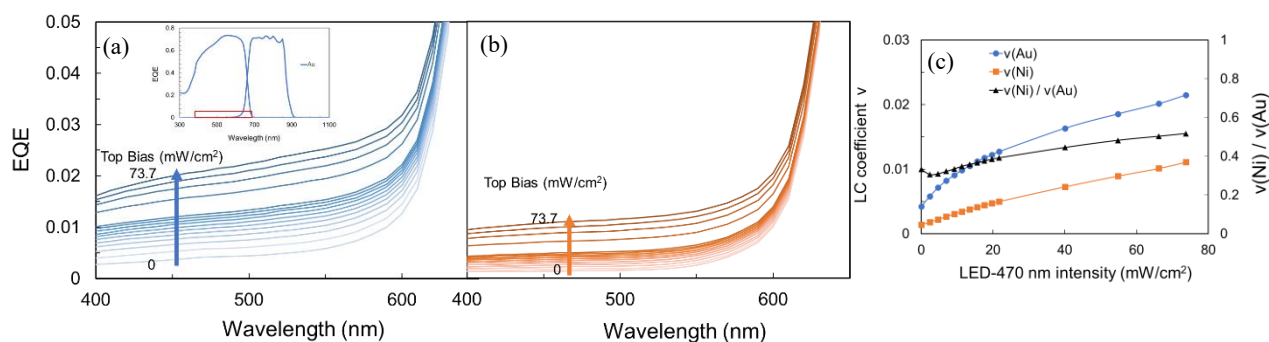


Fig. 1 Under different Top Bias light intensity for Bottom cell EQE measurement (a)Au (b) Ni
(c) Luminescent coupling coefficient dependence

過渡吸収測定における GaSb/GaAs 量子リングのキャリアダイナミクス

Carrier dynamics in GaSb/GaAs quantum rings by Transient Absorption Measurements

東大先端研¹ ○榑木 悠亮¹, Marie Legrand¹, 久保 貴哉¹, 瀬川 浩司¹, 岡田 至崇¹

[○]Yusuke Oteki¹, Marie Legrand¹, Takaya Kubo¹, Hiroshi Segawa¹, and Yoshitaka Okada¹

¹ RCAST, Univ. of Tokyo

E-mail: oteki@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【はじめに】量子ドットを用いた中間バンド型太陽電池は、中間準位を介した 2 段階光吸収により電流密度が増大し変換効率の向上が期待される[1]。InAs/GaAs 量子ドットはキャリア寿命が短く 2 段階目の光吸収レートが小さいことが課題となっており、Type-II 型のバンド構造によるキャリア寿命が長い GaSb/GaAs 量子リングが検討されている[2]。Type-II 型の GaSb/GaAs 量子リングにおけるキャリアの遷移過程を明らかにするため、本研究では、過渡吸収測定を用いて、光励起下におけるキャリアダイナミクスの変化を観測、評価した。

【実験および結果】分子線エピタキシー(MBE)法を用いて 両面研磨 GaAs(001)基板上に GaSb 量子ドットを成長した。面内高密度化を図るため、成長速度は $1.0 \mu\text{m/h}$ 、堆積量は 3ML 程度とし、量子ドットの成長前後に成長中断を 20s 行うことで量子リングを形成した[3]。量子ドット層は 10 層とし、中間層膜厚は 10nm とした。GaAs 基板および量子リング試料の過渡吸収測定を行い比較することで、量子リング由来の信号を検証した。本測定では、ポンプ光

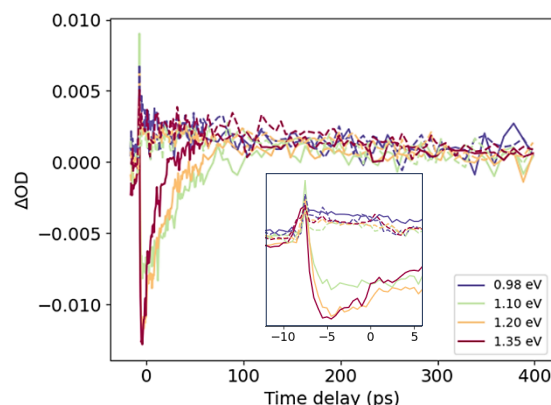


Fig.1. Transient absorption measurements of the GaAs substrate (dotted line) and the quantum ring (solid line).

は GaAs のバンドギャップ相当である 870 nm、プローブ光には量子リングの光吸収領域である 900-1300nm を選択した。図 1 は各励起波長における光吸収の時間変化を示す。GaAs 基板(点線)では、プローブ光の波長に依らず光吸収の増大が観測された。ポンプ光の強度は 15.4 mW と強励起状態にあり、ポンプ光によって励起したキャリア密度が高くなることで、自由キャリア吸収が増大したためと考えられる。一方、量子リングでは短波長側のプローブ光において、 ΔOD が増大した 2ps ほど後に大きく減少し、80ps 程度かけて減衰した。ポンプ光で励起した正孔が量子リングの中間準位に緩和してプローブ光を吸収する電子密度が減少したことで、自由キャリア吸収以上に光吸収が減少したためと考えられる。さらに量子リングの光吸収率が減少するため、波長 1300nm 程度のプローブ光では吸収率が減少せず GaAs 基板と同様の時間変化が見られた。波長 1200nm より短波長側の光は中間準位と伝導帯、長波長側の光は中間準位と価電子帯の間でキャリアが遷移すると考えられており[3]、効率的な 2 段階光吸収のためには両者の生成レートを一致させることが重要となる。

[1] A. Luque and A. Martí, Phys. Rev. Lett., 78, 5014 (1997).

[2] Y. Shoji et al., AIP Advances 7 (2017) 065305.

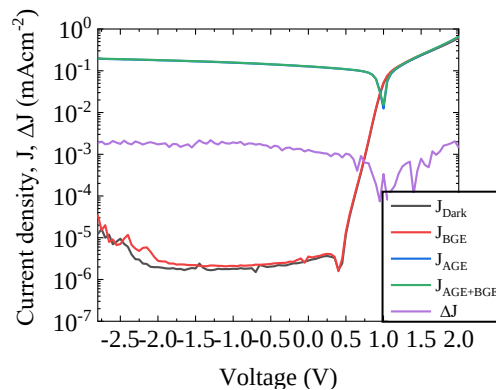
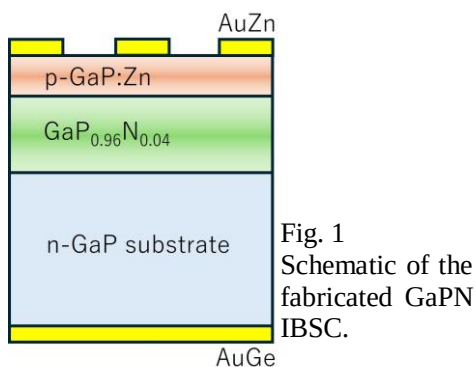
[3] 榑木 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 19a-D903-9 (2023).

Photocurrent enhancement in ion-implanted GaPN intermediate-band solar cell

Saitama University¹, ⁰Md Mamun Or Rashid¹, Kyoko Munakata¹, Shuhei Yagi¹, and Hiroyuki Yaguchi¹

E-mail address: md.m.o.r.069@ms.saitama-u.ac.jp

To exceed the Shockley-Queisser limit on the efficiency of a traditional solar cell, the intermediate-band solar cell (IBSC) is regarded as a potentially effective concept. Photons with energy below the bandgap can contribute to the electron excitation from the valence band to the conduction band in an IBSC, resulting in the additional photocurrent. One possible candidate for an IB-type absorber material is the GaPN alloy. As a possible synthesis method, ion implantation offers an easier technique than other methods of fabrication, so we studied the operation of a GaPN IBSC prepared using this method. For that, we first implanted $3.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ of Zn ions and $3.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ of N ions into an n-type GaP substrate. This formed a Zn-doped layer of approximately 100 nm thick ($1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) from the surface and a 300 nm thick layer of $\text{GaP}_{0.96}\text{N}_{0.04}$ composition underneath. To activate the implanted impurities, the sample was then annealed for 6 minutes at 900 °C in a nitrogen atmosphere. Finally, the electrodes on the front (AuZn) and rear (AuGe) sides of the device was evaporated. Figure 1 shows a schematic of the fabricated cell. To gain a deeper understanding of the photocurrent enhancement induced by photons with energy below the CB-VB gap, two wavelength excitation photocurrent measurements were performed in three different scenarios: only below-gap excitation (BGE) light illumination (at 1342 nm, 140 mW/cm^2), only above-gap excitation (AGE) light illumination (at 450 nm, 4.4 mW/cm^2), and simultaneous illumination of the AGE and BGE light sources. Figure 2 indicates measured photocurrent density as a function of voltage. Current density enhancement induced by the BGE light was evaluated by $\Delta J = J_{\text{AGE+BGE}} - J_{\text{AGE}} - J_{\text{BGE}} + J_{\text{Dark}}$, where the suffixes denote light sources used for the measurement. The ΔJ -V curve plainly demonstrates an increase in current density due to optical transition via intermediate states formed in the band gap. Qayoom *et al.* reported similar behavior for epitaxially grown GaPN p-n junction, and we consider that tail states formed below the so-called E_- conduction band edge act as a stepping stone for electrons in this process [1]. *Acknowledgements:* This work was partially supported by JSPS KAKENHI grant numbers 24K07574 and 22K04211.



[1] A. Qayoom, S. Ferdous, S. Yagi, and H. Yaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SK1038, (2023).

p-Cu-Fe-O / Mg(OH)₂ / n-Fe-O 構造の作製と評価Fabrication and characterization of p-Cu-Fe-O / Mg(OH)₂ / n-Fe-O名工大¹, [○](M2)江坂 拓巳¹, 市村 正也¹Nagoya Inst. of Tech.¹, [○]Takumi Ezaka¹, Masaya Ichimura¹E-mail: cnq13024@stn.nitech.ac.jp

1. はじめに

酸化鉄(III)Fe₂O₃は、2.0~2.2eV のバンドギャップを持つ n 型半導体である。また、銅添加 p 型酸化鉄薄膜半導体を用いて酸化鉄の pn 接合薄膜太陽電池が作製できることが確認されているが[1]、性能と再現性が悪い。原因として、接合界面が急峻でない可能性が考えられるため、中間層を導入することで性能を改善できると期待される。本研究では、中間層として Mg(OH)₂を導入した場合の、I-V 特性を調査する。堆積方法として、酸化鉄薄膜は電気化学堆積(ECD)法を採用し、Mg(OH)₂薄膜はドロップ蒸発(DDD)法[2]を採用した。

2. 実験方法

ECD 法の作用電極には堆積基板である ITO、対向電極には Pt、参照電極には Ag/AgCl 電極を用いた。n 型半導体の堆積溶液は、二次純水に FeSO₄·7H₂O を 50 mM、Na₂SO₄ を 100 mM 加え、p 型半導体の堆積溶液は、これに CuSO₄ を 2mM 加えた。n 型層は定電流密度(-0.12mA/cm²)で 30 分間、p 型層は 2 ステップパルス電位(0V,-860mV)で 10 分間の堆積を行った。一層目の n 型層の上に、DDD 法により中間層として Mg(OH)₂を堆積した。堆積溶液は、二次純水に Mg(NO₃)₂を 25 mM、NaOH を 50 mM 加えた。試料上に 0.05mL 滴下し、60 °Cで蒸発させ、純水で洗浄し、窒素ガスで乾燥した。これを 2 回繰り返した。アニールは、大気雰囲気下で 400°Cを 1 時間行った。電極として 1 mm²のインジウムを蒸着し、I-V 測定を行った。

3. 結果・考察

Fig.1 にアニール前の、3 層構造と Mg(OH)₂/n-Fe-O 2 層構造の I-V 測定結果を示す。どちらの構造においても非線形性が現れたが、整流性は明確ではない。Fig.2 はアニール後の 3 層構造の結果である。整流性が確認されたが、アニール前と比較して電流値は約四桁大きくなり、立ち上がり電圧は小さくなった。

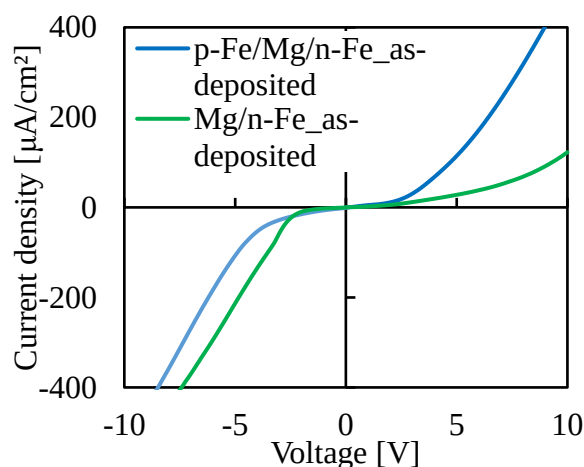


Fig. 1 I-V 測定_アニール前

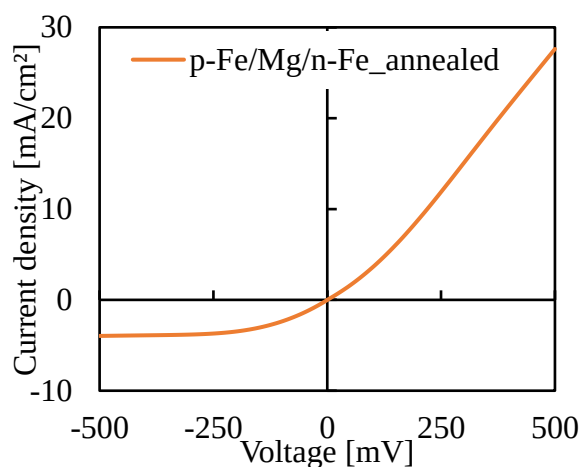


Fig. 2 I-V 測定_アニール後

- 1) R. Takayanagi, M. Ichimura, Jpn. J. Appl. Phys. 59(2020)111002.
- 2) T. Li, M. Ichimura, Materials 14(2021) 724.

溶液浸漬による透明太陽電池光吸収層 $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ の膜質改善

Quality improvement of $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ for absorption layer of transparent solar cell by solution soaking

長岡技術科学大学¹ ○(M2) 玉井 大吉¹, 行長 虎太郎¹, 落合 航也¹, 金井 綾香¹, 田中 久仁彦¹

Nagaoka Univ. Tech.¹, °Daikichi Tamai¹, Kotaro Yukinaga¹, Koya Ochiai¹, Ayaka Kanai¹,

Kunihiko Tanaka^{1*}

*E-mail: tanaka@vos.nagaokaut.ac.jp

1. はじめに

透明太陽電池は紫外光を吸収して発電し、可視光を透過するため、これまで導入が困難だった建物の窓ガラスなどに設置可能となり、太陽電池利用の場を大きく拡大することが期待できる。透明太陽電池は透明 n 型半導体と透明 p 型半導体で構成される。透明 n 型半導体においては ZnO を始めとした様々な半導体が可視域において高い透過率及び導電率を実現している。一方、透明 p 型半導体では CuAlO_2 ^[1] など様々な半導体が研究されているものの、可視域での高い透過率、導電率を両立しているものはほとんど報告されていない。そこで、我々はホールの良い良導体である CuI と CuBr の混晶である $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ (以下 CuBrI) に着目した。 CuBrI は組成比 x を変化させることでバンドギャップを 2.95 ~ 3.10 eV の間で調整できる^[2]。これを利用し、紫外光に加えて可視光もわずかに吸収するバンドギャップ(約 3.0 eV)を実現することで、可視域での高い透過率を保ったまま太陽光エネルギーを最大限活用することができる。先行研究では n 型半導体として ZnO 、p 型半導体として CuBrI を用いた透明太陽電池を提案したものの、発電効率がかなり低かった^[3]。その要因の一つとして、 CuBrI 層のハロゲンが抜けることによる膜質の悪化が挙げられる。そこで、本研究では、 CuBrI をハロゲン含有溶液に浸漬することでハロゲンを補充し膜質を改善することを試みた。

2. 実験方法

2-メトキシエタノールとモノエタノールアミンに CuI と CuBr を溶かした溶液をスピンドット法によって石英基板上に塗布し、大気中 170°C で乾燥させた。この工程を 3 回繰り返し、 CuBrI 薄膜を堆積させた。その後、純水に KBr を溶かした溶液に CuBrI 薄膜を浸漬させ、自然乾燥させた。作製したサンプルは励起波長 340 nm での室温 PL 観測により評価した。

3. 結果および考察

作製した CuBrI 薄膜を 340 nm で励起した PL 観測の結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 に示すように、 KBr 溶液に浸漬することで 1.7 eV 付近のハロゲン欠陥発光に対する 2.9 eV 付近の励起子発光が強くなっていることがわかる。また、 KBr 溶液に浸漬する時間が長くなるに従い、励起子発光のやや低エネルギー側で観測される Cu 欠陥に由来する発光が強くなることがわかった。その他の KBr 溶液浸漬による CuBrI 薄膜諸特性への影響は当日報告する。

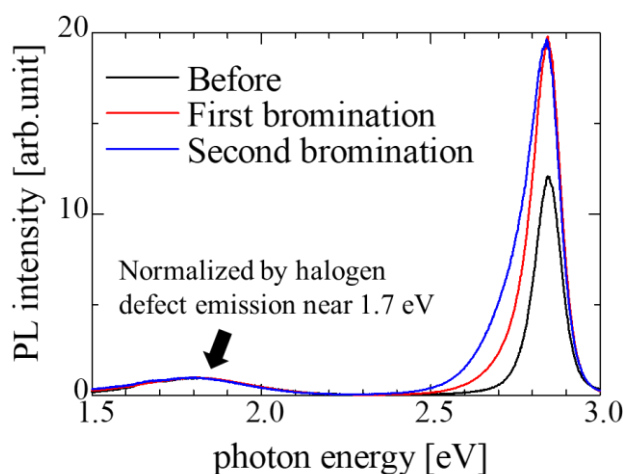


Fig. 1 Normalized PL spectra of CuBrI film

参考文献

[1] Hong-Ying Chen *et al.*, Materials Letters **228** (2018) 81. [2] B. Bouhafs *et al.*, phys. Stat. sol. (b) **209** (1998) 339. [3] Naoya Tsujimoto *et al.*, Jpn J. Appl. Phys **63** (2024) 031002.

【謝辞】本研究の一部は JFE21 世紀財団 技術研究助成により実施したものである。

Ge_xSn_{1-x}S 薄膜太陽電池における電気測定を用いた欠陥準位の調査

Investigation of defect states in Ge_xSn_{1-x}S thin-film solar cells

using electrical measurements

長岡技科大¹, 長岡高専²

◦金井 綾香^{1*}, 茂田 大輝², 荒木 秀明², 田中 久仁彦¹

Nagaoka Univ. Tech.¹, NIT, Nagaoka College²,

◦Ayaka Kanai^{1*}, Daiki Motai², Hideaki Araki², and Kunihiro Tanaka¹

*E-mail: kanai@vos.nagaokaut.ac.jp

【はじめに】 硫化スズ(SnS)は直接遷移型で高い光吸収係数[1]を持つことから、希少元素や有毒元素を含む従来の光吸収層の代替材料として期待されている p 型半導体である。しかし、SnS 薄膜太陽電池の現在の最高効率 は 4.8%[2]程度であり、未だ効率が低いことが課題である。近年では、この SnS に Ge を加え、バンドギャップ(E_g)を 1.3–1.6 eV の範囲で可変できる Ge_xSn_{1-x}S 半導体が新たに報告されている[3,4]。現状、0.67%[4]で発電しているものの、未だ効率は低い。その要因に Ge_xSn_{1-x}S に関する研究報告は少なく、特に界面欠陥やバルク内欠陥などの知見が少ないことが課題である。本研究では、Ge_xSn_{1-x}S 太陽電池の高効率化に向けて x の変化が欠陥特性に及ぼす影響を明らかにするために、 x 比の異なる Ge_xSn_{1-x}S 太陽電池を用意し、電気特性(J-V や C-F など)の温度依存性を評価することで特に界面欠陥の調査を行った。

【実験方法】 裏面電極として Eagle-XG(Glass)に Mo を DC スパッタ法により堆積した。光吸収層である Ge_xSn_{1-x}S 薄膜は Mo/Glass 上に Ge、Sn、S の分子線を用いて同時蒸着することで成膜した。本実験では $x = 0.18, 0.26, 0.37, 0.44$ の Ge_xSn_{1-x}S を用意した。また、成膜した Ge_xSn_{1-x}S の上に n 型バッファ層として硫化カドミウム (CdS) 薄膜を化学浴蒸着法により堆積した。最後に、Al/ZnO:Al/CdS/Ge_xSn_{1-x}S/Mo/Glass 構造の太陽電池を作製した。得られた太陽電池の光起電力特性は、ソーラーシミュレーターを用いて 100 mW/cm² および AM1.5G 条件下で評価した。また、太陽電池の J-V および C-F 特性における温度依存性は、真空マイクロチャンバー内に設置後、80–340 K の範囲で温度制御することで行った。

【結果及び考察】 図 1 に試料温度に対する Ge_xSn_{1-x}S 薄膜太陽電池の開放電圧(V_{oc})の変化を示す。太陽電池の V_{oc} は試料温度の低下とともに増加し、0 K での推定 V_{oc} は約 0.72–0.75 V であった。この推定 V_{oc} は Ge_xSn_{1-x}S の E_g (すなわち約 1.3–1.4 eV) [4]よりも低く、 x 比に対して依存性がないことが分かった。また、Ge_xSn_{1-x}S の x の増加に伴い、低温側の V_{oc} が乖離していく様子から、Ge_xSn_{1-x}S 太陽電池では x が増加するとともに界面再結合に強く支配される可能性を示唆した。その他の詳細や考察については当日報告する。

謝辞: 本研究の一部は旭硝子財団の助成を受けて実施したものである。また、本研究は先端研究基盤共用促進事業(コアファシリティ構築支援プログラム) JPMXS0440900024 で共用された機器を利用した成果である。

参考文献: [1] A. Kanai *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **61**, 125501 (2022). [2] H.-S. Yun *et al.*, Adv. Energy Mater. **9**, 1901343 (2019). [3] D. Motai *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SK1037 (2023). [4] D. Motai *et al.*, Materials **17**, 629 (2024).

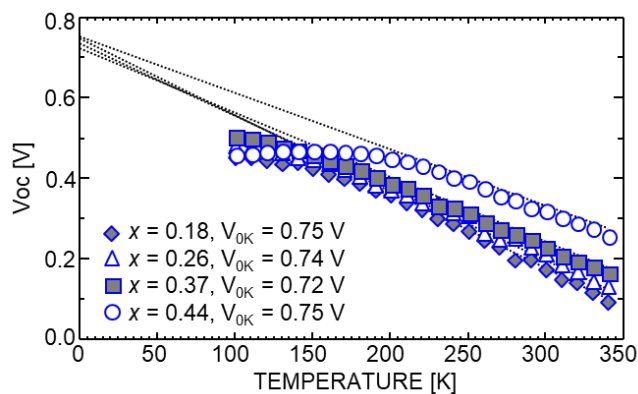


図 1 試料温度に対する Ge_xSn_{1-x}S 太陽電池の V_{oc} 変化($x = 0.18, 0.26, 0.37, 0.44$)

金属ターゲットと硫黄プラズマを用いた反応性スパッタによる Cu_xS ・ ZnS ・ SnS ・ WS_2 薄膜の作製

Fabrication of Cu_xS , ZnS , SnS , and WS_2 thin films

via reactive sputtering using metallic targets and sulfur plasma supply

東北大学[○](M2) 茂田井大輝, 野上大一, 鈴木一誓, 小俣孝久

Tohoku Univ., [○]Daiki Motai, Taichi Nogami, Issei Suzuki, Takahisa Omata

*E-mail: motai.daiki.t5@dc.tohoku.ac.jp

典型的な硫化物(Cu_xS , ZnS , SnS)や、遷移金属ダイカルコゲナイド(WS_2)などの硫化物半導体は、太陽電池、トランジスタ、ガスセンサーといった多様なデバイスへの応用が期待されている。硫化物半導体は薄膜化の際に、蒸気圧が極めて高い硫黄が蒸発しやすいことから、硫黄が不足した組成となりやすい。これに伴って薄膜中に形成する格子欠陥はデバイス性能にしばしばネガティブな影響を及ぼす。例えば、 SnS において硫黄欠損に由来して導入される欠陥はフェルミ準位ピンニングを引き起こし、太陽電池の開放電圧が低下する一因となる。^[1]したがって、高品質な硫化物薄膜の作製には硫黄欠損を低減することが必要となる。硫黄欠損を低減するためのこれまでの方策には、成膜中に H_2S を供給すること^[2]や、高い硫黄分圧の雰囲気中でポストアニールすること^[3]などがある。しかし、これらの手法では、不純物水素が物性に影響を与えることや^[4]、ポストアニールの過程で表面が汚染されることが避けられない。硫黄欠損の低減には成膜中に反応性の高い単体の硫黄を供給する手法が最適である。本研究ではそのようなアプローチとして、種々の金属ターゲット(Cu , Zn , Sn , W)のスパッタリングと、反応性の高い硫黄プラズマの供給を組み合わせた反応性スパッタリングを開発し、硫化物薄膜(Cu_xS , ZnS , SnS , WS_2)を作製した。

金属ターゲット(Cu , Zn , Sn , W)を SiO_2 基板上にスパッタリングしながら、薄膜堆積部に硫黄プラズマを照射した。なお、硫黄プラズマは硫黄粉末を加熱して蒸発させた硫黄蒸気に対し、RF を印加することで発生させた。生成相は X 線回折(XRD)にて同定し、組成は EPMA にて評価した。

本手法により、 Cu_xS および ZnS , SnS , WS_2 薄膜が得られた。

一例として Figure 1 に、加熱をしていない基板上に堆積した ZnS および SnS の XRD パターンと組成を示す。それぞれ、ウルツ鉱型 ZnS と $h00$ 配向した SnS 薄膜であった。また、いずれの組成も化学量論組成に近かった。当日は得られる薄膜の組成や物性に堆積条件が与える影響についても報告する。

参考文献

- [1] I. Suzuki et al., J. Phys. Chem. C, 126, 20570 (2022).
- [2] M.M.S. Villamayor et al., Vacuum 188, 110205 (2021).
- [3] P. Sinsermsuksakul et al., Adv. Energy Mater. 4, 1400496(2014).
- [4] Z. Xiao et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 20, 20952 (2018).

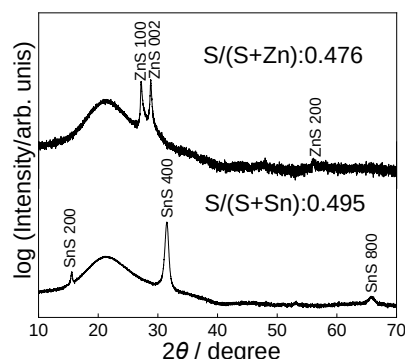


Fig.1 XRD patterns and chemical compositions of the fabricated thin films.

ゾルゲル法を用いた CZTS 薄膜への界面活性剤添加の影響

Effect of Additives on CZTS Films Fabricated by Sol-gel Technique

矢澤見海¹、Md. Shahiduzzaman^{1,2}、中野正浩¹、辛川誠^{1,2}

Jean Michel Nunji²、當摩哲也^{1,2}

(1. 金沢大院自、2. 金沢大 NanoMaRi)

R. Yazawa¹, M. Shahiduzzaman^{1,2}, M. Nakano¹, M. Karakawa^{1,2}

J. M. Nunzi², T. Taima^{1,2}

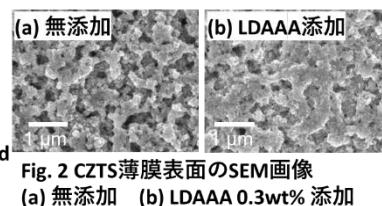
(1. Graduate School of Nat. Sci. and Tech., Kanazawa Univ., 2. NanoMaRi)

E-mail: shahiduzzaman@se.kanazawa-u.ac.jp taima@se.kanazawa-u.ac.jp

【緒言】 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)は無機半導体の一種であり、地殻に比較的豊富に存在する元素のみで構成されているため、低コストで環境負荷が小さい太陽電池の光吸収層の材料として期待されている。CZTS を製膜するには真空蒸着法、電気化学堆積法などの方法があるが、非真空で簡便なプロセスとしてゾルゲルスピンコート法が挙げられる。現在、ヒドラジンを使用したスピンコート法で変換効率 12.6% のデバイスが報告されているが^[1]、ヒドラジンは毒性が高い物質であり取り扱いが難しいため、より安全な方法を見つける必要がある。また、ゾル-ゲルスピンコート法はピンホールが発生する問題もある。本研究は、添加剤を前駆体溶液に加えることでピンホールを抑制し、低コストで安全なゾル-ゲルスピンコート法による CZTS の製膜を目標とした。

【実験】CZTS 前駆体溶液は Thiourea、 CuCl 、 ZnCl_2 、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を毒性の低い溶媒である 2-Methoxyethanol に加えて溶解させ、35% Lauryl Dimethylaminoacetic acid solution (LDAAA) を 0.1~0.5 wt% の条件で加えて作製した。前駆体溶液を FTO 基板上に滴下してスピンコートを行ない、大気下、300℃で焼成する操作を繰り返し、その後 350℃で最終焼成を行った。XPS により各元素の存在を確認し、XRD により結晶性の分析、SEM によって膜表面状態を観察した。

【結果と考察】本方法で作製した CZTS 薄膜について XPS によって各元素が薄膜に存在することを確認した。また、XRD 測定を行い、ピーク位置からケステライト構造を持つことを確認した。さらに、LDAAA の添加によって結晶性の向上が確認された。Fig. 2 に示す SEM 観察によって、LDAAA の添加により CZTS 薄膜のピンホールが抑制、膜が平滑化されたため、膜質の向上効果が確認できた。以上により、本手法はゾルゲルスピンコート法を用いた CZTS 太陽電池作製に有用である可能性が示された。



Reference: [1] W. Wang *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1301465, (2014)

Acknowledgment: This work was supported by WISE Program of Kanazawa University by MEXT.

CZTS 太陽電池における ZnO バッファの気相硫化温度依存性

Temperature Dependence of Gas Phase Sulfurization of ZnO Buffer in CZTS Solar Cells

長岡工業高等専門学校, °島宗洋介, 神保和夫

National Institute of Technology (KOSEN), Nagaoka College,

°Yosuke Shimamune, Kazuo Jimbo

E-mail: shimamune@nagaoka-ct.ac.jp

【はじめに】

本研究では、RF スパッタ法を用いた ZnO の形成ならびにその後の硫化水素を用いた気相硫化が ZnO の光学特性に与える影響を明らかにし、それらをバッファ層として適用した CZTS 太陽電池を試作し、電池特性へ与える影響を明らかにすることを目的とする。

【実験】

ソーダライムガラス(SLG)基板に RF スパッタ法(100W, 0.3-0.4Pa, Ar10sccm)により 70-80nm 程度の ZnO を形成し、その後に 5% $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ を用いて温度 280-360°Cにおいて硫化を行った。その後、紫外・可視分光光度計(SHIMADZU, Solid SPEC3700)を用いて光学特性評価を行った。また、同条件で硫化した ZnO 薄膜をバッファ層に適用した CZTS 化合物薄膜太陽電池(SLG 基板/Mo(900nm)/CZTS(400nm)/硫化 ZnO(70-90nm)/Al-doped ZnO(300nm)/Al(600nm)を形成し、ソーラシミュレータを用いて 100mW/cm²、25°Cの標準条件により太陽電池特性の評価を行った。

【結果と考察】

図 1 に ZnO の Tauc plot を示す。硫化温度上昇に伴い 3.3-3.6eV における吸収係数の低下が見られ、より高エネルギー側での吸収が支配的になる傾向がみられる。これは温度上昇に伴い、ZnO の硫化が進行し、吸収係数の立ち上がりが ZnS のバンドギャップエネルギー3.6eV に近づいたためと推察される。これらをバッファ層に適用した太陽電池のベストセル特性を図 2 に示す。硫化温度が 280-320°C程度では変換効率 4.05-3.96%を達成している一方で 340-360°Cでは開放電圧、短絡電流ともに減少し、変換効率の急激な劣化が見られた。これらの結果は、ZnO の気相硫化温度の精密制御が CZTS 薄膜太陽電池改善のために重要であることを示している。

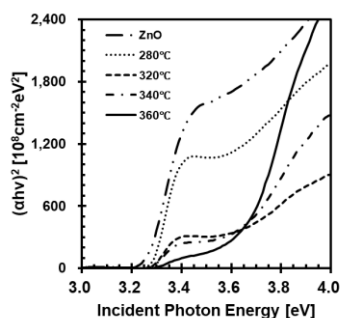


Fig.1 Tauc Plot of the Sulfurized ZnO Thin Films

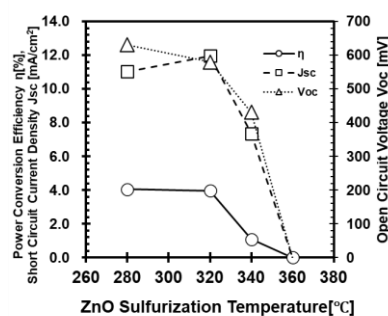


Fig.2 Best Cell Performance of CZTS solar cells.

【謝辞】

本研究は、公益財団法人ユニオンツール育英奨学会の助成を受けて行いました。

長時間の水素生成が CIGS 光電極に与える影響

Investigation of degradation process by hydrogen generation
using CIGS photoelectrode for long-term stability

東京理科大学 創域理工¹/総研²

○奥山 信太郎¹, 岡田 一真¹, 植田 かな¹, 杉山 睦^{1,2}

1. Faculty of Science and Technology / 2. RIST, Tokyo Univ. of Science

○S. Okuyama¹, K. Okada¹, K. Ueda¹, M. Sugiyama^{1,2} E-mail: optoelec@rs.tus.ac.jp

【はじめに】 持続可能な経済社会における新エネルギーとして水素が注目されており、クリーンな水素生成に向けて半導体光電極による水分解が検討されている。光電極材料には、太陽光スペクトルの大部分を吸収し水分解反応に寄与する光電流へと変換可能な半導体が求められる。Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS)は光吸収係数が高く、可視光吸収可能であることに加え、水素生成に適したバンドギャップを持つことから、太陽電池のみならず光電極材料としても期待されている[1]。CIGS を含めた半導体を用いた光電極の実用化に向けて、水分解を長期的に行える耐久性が必要不可欠であるが、現在 CIGS を用いた光電極は水分解反応と同時に反応面の劣化による光電流の顕著な低下が報告されている[2]。しかし、CIGS を用いた光電極の劣化過程に関する報告例は少なく、光電流の顕著な低下は反応面の光腐食に起因する可能性が高いことが報告されている[3]が、詳細については未解な事が多い。本研究では水素生成に伴う水分解反応による光電流の顕著な低下が報告されている CdS/CIGS 光電極を用いて、劣化過程の検討を行った。加えて、水素生成や水分解が CIGS 反応面に与える影響を調査することで半導体光電極の実用化・長期運用に向けた水分解に対する長期耐性の検討を行った。

【実験方法】 Mo/SLG 上に MBE 装置を用いて CIGS 薄膜を成膜した。その後 CdS 層を堆積し、得られた試料を作用極、Pt 線を対極として水分解を試みた[1]。電解液は Na₂SO₄(0.01 M)に NaOH で pH 9.5 に調整した水溶液を、光源は 300 W の Xenon ランプを用いて-1.0 V の電圧を 4 時間印加し続け、1 時間ごとに光電流の測定を行った。

【結果及び考察】 図 1 に CdS/CIGS 光電極を用いて、-1.0 V の電圧を印加し続けた際の 1 時間ごとの電流電圧特性を示す。電圧を印加する前の CdS/CIGS 光電極と比較して、1 時間後の CdS/CIGS 光電極において光電流が減少したことが確認され、2 時間後の CdS/CIGS 光電極においては光電流がほぼ確認されなかった。これらの結果から、CdS/CIGS 光電極において、電圧を印加したことで Cd が溶液中へ溶解したことにより光電流が減少したことが示唆された。詳細は当日報告する。

【謝辞】 本研究の一部は、東京理科大学総合研究院再生可能エネルギー技術研究部門、およびスペースシステム創造研究センターの支援を受けた。

【参考文献】

- [1] Our group, Jpn. J. Appl. Phys. **61** (2022) 054002.
- [2] J. Zhao, *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **53** (2014) 11808.
- [3] M. Baek, *et al.*, ChemSusChem **11** (2018) 3685.

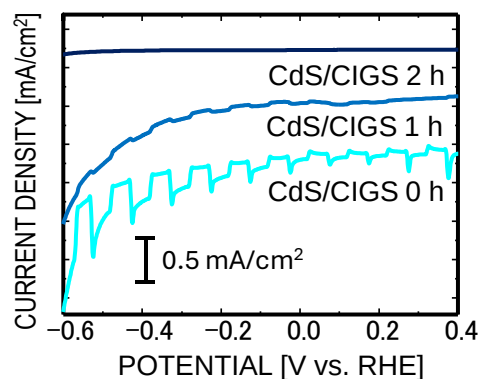


図 1. CdS/CIGS 光電極に-1.0 V を印加し続けながら 1 時間毎に測定した電流電圧特性