

Oral presentation | 13 Semiconductors : 13.9 Compound solar cells

📅 Sat. Mar 15, 2025 9:00 AM - 12:00 PM JST | Sat. Mar 15, 2025 12:00 AM - 3:00 AM UTC 🏢 K302  
(Lecture Hall Bldg.)

## [15a-K302-1~11] 13.9 Compound solar cells

Hideaki Araki(Natl. Inst. of Tech.,Nagaoka Col.)

9:00 AM - 9:15 AM JST | 12:00 AM - 12:15 AM UTC

[15a-K302-1]

Investigation of stability in water splitting of CIGS photoelectrode formed ordered vacancy compounds (OVC)

○Shintaro Okuyama<sup>1</sup>, Kana Ueda<sup>1</sup>, Mutsumi Sugiyama<sup>1,2</sup> (1.Tokyo Univ. Sci., 2.RIST)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

9:15 AM - 9:30 AM JST | 12:15 AM - 12:30 AM UTC

[15a-K302-2]

Performance Enhancement of Low-Temperature Grown CIGSe Solar Cells Using Ag Precursor Layers

○(D)Yosuke Abe<sup>1</sup>, Takahito Nishimura<sup>1</sup>, Akira Yamada<sup>1</sup> (1.Science Tokyo)

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[15a-K302-3]

Evaluation of Photoabsorption Layer for Chalcopyrite Solar Cells by FTPS

○Tomoki Ichikawa<sup>1</sup>, Mitsuhide Ueda<sup>1</sup>, Shigeru Yamada<sup>1</sup>, Takashi Itoh<sup>1</sup>, Takahito Nishimura<sup>2</sup>, Akira Yamada<sup>2</sup> (1.Gifu Univ., 2.Science Tokyo)

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[15a-K302-4]

High shunt resistance and thick film technology for CIGS radiation detectors

○Jiro Nishinaga<sup>1</sup>, Yukiko Kamikawa<sup>1</sup>, Manabu Togawa<sup>2</sup>, Kousuke Itabashi<sup>2</sup>, Masaya Miyahara<sup>2</sup>, Keigo Urasaki<sup>3</sup>, Masataka Imura<sup>4</sup>, Shogo Ishizuka<sup>1</sup> (1.AIST, 2.KEK, 3.Univ. of Tsukuba, 4.NIMS)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[15a-K302-5]

High Fill factor of CIGS integrated circuit by low-series resistance

○Jiro Nishinaga<sup>1</sup>, Yukiko Kamikawa<sup>1</sup>, Takeshi Nishida<sup>1</sup>, Hajime Shibata<sup>1</sup>, Shogo Ishizuka<sup>1</sup> (1.AIST)

◆ English Presentation

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[15a-K302-6]

Optimizing the band offsets of transparent conducting  $Zn_{1-x}Sn_xO_{1+\delta}$  alloy to wide-gap  $Cu(In,Ga)Se_2$  via oxygen stoichiometry control

○(PC)CheukKaiGary Kwok<sup>1</sup>, Mekan Toyjanov<sup>1</sup>, Muhammad Monirul Islam<sup>1</sup>, Takeaki Sakurai<sup>1</sup> (1.Univ. of Tsukuba)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[15a-K302-7]

Deposition and Composition Control of Zn(O, S) Thin Films via Mist CVD

○Akihiro Funaki<sup>1</sup>, Yohei Araki<sup>1</sup>, Takahito Nishimura<sup>1</sup>, Akira Yamada<sup>1</sup> (1.Science Tokyo)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[15a-K302-8]

Characteristics of Li-doped NiO thin films deposited by pressure gradient sputtering for back contact of CIGSe solar cells

○Maski Hashimoto<sup>1</sup>, Yosuke Abe<sup>1</sup>, Takahito Nishimura<sup>1</sup>, Akira Yamada<sup>1</sup> (1.Science Tokyo)

---

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[15a-K302-9]

Study of the composition of the stacked Cu-Ga/In precursor in Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>

○Yota Suzuki<sup>1</sup>, Hiromu Kobayashi<sup>1</sup>, Takahito Nishimura<sup>1</sup>, Akira Yamada<sup>1</sup> (1.Science Tokyo)

---

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[15a-K302-10]

Fabrication of n-type SnS by Bi doping

○Sakiko Kawanishi<sup>1</sup>, Kaito Yagi<sup>1</sup>, Taichi Nogami<sup>2</sup>, Issei Suzuki<sup>2</sup>, Takahisa Omata<sup>2</sup> (1.Kyoto Univ., 2.Tohoku Univ.)

---

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[15a-K302-11]

Fabrication of ZnSnP<sub>2</sub> crystals by selective area epitaxy

○Isshin Sumiyoshi<sup>1</sup>, Yoshitaro Nose<sup>1</sup>, Sebastian Lehmann<sup>2</sup>, Aidas Urbonavicius<sup>2</sup>, Kimberly Dick<sup>2</sup>, Simon Steinvall<sup>2</sup> (1.Kyoto Univ., 2.Lund Univ.)

---

## CIGS 光電極表面の Cu 欠損相形成が水分解における耐性に与える影響

Investigation of stability in water splitting of CIGS photoelectrode  
formed ordered vacancy compounds (OVC)

東京理科大学 創域理工<sup>1</sup>/総研<sup>2</sup>

○奥山 信太郎<sup>1</sup>, 植田 かな<sup>1</sup>, 杉山 睦<sup>1,2</sup>

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

○S. Okuyama<sup>1</sup>, K. Ueda<sup>1</sup>, M. Sugiyama<sup>1,2</sup> 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。Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>(CIGS)は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、光電極材料として期待されている[1]。しかし、CIGS を用いた光電極は水分解反応に起因する反応面の劣化による光電流の顕著な低下が報告されており[2]、水分解を長期的に行うことが可能な耐久性の検討が必要である。そこで我々はCIGSのCu欠損相であるordered vacancy compounds(OVC)に着目した。光電極としては、CIGS上にOVCを堆積させた構造において、19日間の間で安定した光電流を示したことが報告されている[3]。しかし、OVCの堆積がCIGS光電極の耐久性を高める要因の詳細は解明されていない。本研究ではOVCを形成させたCIGS光電極を用いて、CIGS光電極の長期耐性に対する検討を行うとともに、OVCが水分解反応に与える影響を検討した。

**【実験方法】** Mo/SLG上にMBE装置を用いて、三段階法によりCIGS薄膜を成膜した。この際、CIGS表面へのOVC層の膜厚・組成の制御を目的として、三段階目のIn,Ga,Seの蒸着時間をそれぞれ7(standard), 21, 35, 70 minの間で制御した。得られたCIGS光電極を作用極、Pt線を対極として水分解を試みた[1]。電解液はNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(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ランプをそれぞれ用いて、CIGS光電極に対し-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、CIGS光電極に対して-1.0 Vの電圧を印加し続けた際の、時間経過に伴う光電流の変化率を示す。三段階目70 minのCIGS光電極では電圧印加1時間後には光電流が見られなくなった。また、三段階目7 min(standard)のCIGS光電極と比較して、21 minと35 minの光電極では時間経過に伴う光電流減少率の緩和が確認された。以上より、CIGS光電極において、表面層の組成やCu欠損量を制御することにより、光電極の耐久性が向上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、JST次世代研究者挑戦的研究プログラムJPMJSP2151、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] L. Zhang, *et al.*, Chem. Sci. **6** (2015) 898.

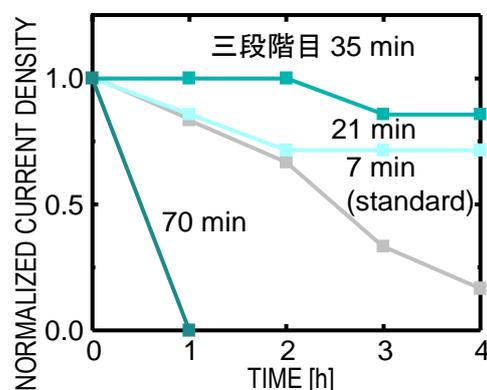


図1. 三段階目を変化させたCIGS光電極に-1.0 Vの電圧を印加し続けた際の時間経過に伴う光電流の変化率

## Ag 前駆体層による低温成長 CIGSe 太陽電池の性能向上

### Performance Enhancement of Low-Temperature Grown CIGSe Solar Cells Using Ag Precursor Layers

東京科学大学 工学院<sup>1</sup> (D)阿部 鷹介<sup>1</sup>, 西村 昂人<sup>1</sup>, 山田 明<sup>1</sup>

Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Institute of Science Tokyo.<sup>1</sup> °Yosuke Abe<sup>1</sup>, Takahito Nishimura<sup>1</sup>, Akira Yamada<sup>1</sup>. E-mail: abe.y.bc@m.titech.ac.jp

#### 1. はじめに

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGSe) は、高い光吸収係数と禁制帯幅の変可性 (1.00 eV – 1.68 eV) を特徴に持ち、太陽電池として 23.6%の変換効率が達成されている。一方、近年 CIGSe 太陽電池の変換効率向上は停滞し、さらなるブレイクスルーには CIGSe 太陽電池の両面受光化やタンデム化が必要である。両面受光化時には透明導電膜上、二端子タンデム作製時にはボトムセル上へ CIGSe 層を形成するが、この時、高温プロセスによる下地へのダメージや異相形成が問題とされている。これに対し、Ag 添加による CIGSe 層の低温成長が研究されている。Ag(In,Ga)Se<sub>2</sub> は CIGSe と比較し 200 °C 程度低い融点を持つため、低温下における結晶成長促進が可能である。さらに、Ag 添加によって再結合中心となる In<sub>Cu</sub> や Ga<sub>Cu</sub> 等の深いドナー欠陥のパッシベーションが実現でき、低温製膜時の CIGSe バルク品質向上に寄与することが期待される。

本稿では、Ag を前駆体層として CIGSe 層へ導入し、低温製膜時の Ag 添加による CIGSe 膜特性および太陽電池特性に与える効果を系統的に評価したので報告する。

#### 2. 実験方法

Mo 付きソーダライムガラス基板上に厚さ 10 nm の Ag 前駆体層を蒸着によって堆積した。続いて、分子線エピタキシー装置を使用し、3 段階法によって Ag 添加 CIGSe 薄膜を作製した。この時、2・3 段階目の基板温度を 600、475、350 °C とした。CIGSe 薄膜の品質はフォトルミネッセンス法 (PL)、時間分解 PL (TRPL) によって評価し、X 線回折法 (XRD) によって結晶構造を解析した。また、膜表面・断面の観察及び組成測定には走査電子顕微鏡及びエネルギー分散型 X 線分光法を使用した。

さらに、CIGSe 層上への化学浴堆積法による CdS 層、有機金属化学気相成長法による i-ZnO 層及び

ZnO:B 層、蒸着法による Al 電極の製膜により、太陽電池を作製した。太陽電池特性の評価には、電流密度–電圧測定、容量–電圧測定、外部量子効率測定を使用した。

#### 3. 結果および考察

Fig.1(a)に、TRPL 測定によって算出した基板温度に対する実効ライフタイムを示す。ここで、TRPL 測定は PL 測定によって観測されたバンド端発光に対応する波長を使用した。基板温度低下に伴い実効ライフタイムは減少しており、Ag 添加なしの基板温度 350 °C で作製した CIGSe においては、発光が観測されなかった。また、全ての基板温度において Ag 添加による実効ライフタイムの増加が確認でき、In<sub>Cu</sub> や Ga<sub>Cu</sub> に対するパッシベーション効果が発揮されたと考えられる。Fig. 1(b)は XRD において観測したカルコパイライト構造の(112)面に対応するピークの半値幅 (FWHM) である。基板温度 600 °C では Ag 添加による変化は見られないが、475 °C、350 °C の低温製膜時には、Ag 添加により半値幅が減少し、結晶成長が促進されたことを示している。この結果、基板温度 350 °C で作製した Ag 添加 CIGSe において、15.3%の変換効率が実現されている。

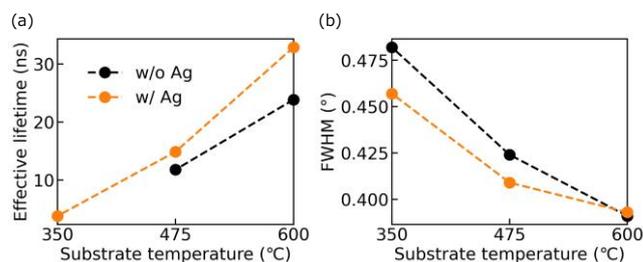


Fig.1 Variation in (a) effective lifetime and (b) FWHM for (112) plane with substrate temperature.

#### 謝辞

本研究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) の支援を受けており、関係各位に感謝いたします。

# FTPS 法を用いたカルコパライト系太陽電池の光吸収層評価

## Evaluation of Photoabsorption Layer for Chalcopyrite Solar Cells by FTPS

岐阜大工<sup>1</sup>, 東京科学大工<sup>2</sup> ○市川 智揮<sup>1</sup>, 上田 光秀<sup>1</sup>, 山田 繁<sup>1</sup>, 伊藤 貴司<sup>1</sup>,  
西村 昂人<sup>2</sup>, 山田 明<sup>2</sup>

Gifu Univ.<sup>1</sup>, Science Tokyo<sup>2</sup> ○Tomoki Ichikawa<sup>1</sup>, Mitsuhide Ueda<sup>1</sup>, Shigeru Yamada<sup>1</sup>, Takashi Itoh<sup>1</sup>,  
Takahito Nishimura<sup>2</sup>, Akira Yamada<sup>2</sup>

E-mail: ichikawa.tomoki.v6@s.gifu-u.ac.jp

### 1. はじめに

カルコパライト系太陽電池では、量子効率スペクトルの低エネルギー領域で指数関数データが観測され、その傾きが小さいほど変換効率が低くなる傾向がある。フーリエ変換光電流分光 (FTPS)法は量子効率スペクトルを高感度に評価可能であり、指数関数データの評価が可能な手法である。本研究では、FTPS 法を用いて、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGSe) 太陽電池、および (Ag,Cu)(In,Ga)Se<sub>2</sub> (ACIGSe)太陽電池について指数関数データの評価を行った。

### 2. 実験方法

評価には、ACIGSe 太陽電池試料と CIGSe 太陽電池試料を用いた。各太陽電池試料に対して、FTPS 法により、試料温度を 160 K から 310 K の範囲で変化させて外部量子効率(EQE)スペクトルを測定した。また、指数関数データを評価するため、各試料温度における EQE スペクトルからアーバックエネルギー( $E_u$ )を算出した。

### 3. 実験結果および考察

図 1 に ACIGSe 太陽電池試料と CIGSe 太陽電池試料における  $E_u$  の温度依存性を示す。なお、EQE スペクトルから推定した ACIGSe 光吸収層と CIGSe 光吸収層の室温におけるバンドギャップエネルギーは、それぞれ 1.14 eV と 1.16 eV であった。カルコパライト系光吸収層の  $E_u$  には、温度に依存するフォノンによるポテンシャル揺らぎに関する成分 (動的成分) と、温度に依存しない結晶構造乱れの成分 (静的成分) が含まれている。Wasim らは、これらの成分を分離した  $E_u$  の温度依存性の式を提案した[1]。

$$E_u(T, P, N) = \frac{K\theta}{\sigma_0} \left( \frac{1+P}{2} + \frac{N}{\exp(\theta/T) - 1} \right) \quad (1)$$

ここで、 $P$ および $N$ は、それぞれ温度に依存しない成分および温度に依存する成分を表すパラメータである。式(1)によって  $E_u$  の温度依存性のフィッティングを行い、図 1 に実線で示

す。得られた ACIGSe の  $E_u$  の静的成分および動的成分はそれぞれ 9.26 meV および 3.86 meV、CIGSe の  $E_u$  の静的成分および動的成分はそれぞれ 12.3 meV および 4.65 meV となり、CIGSe に比べて ACIGSe の方が静的成分、動的成分ともに小さいことがわかった。この結果は、CIGSe に比べて ACIGSe の方が高い結晶性を持っていることを示しており、CIGSe に微量の Ag を添加することによって結晶性が向上するという報告に一致している[2]。

### 4. 結論

FTPS 法により、カルコパライト系太陽電池の光吸収層の温度依存性を評価することによって、光吸収層の結晶性を評価することが可能であることを示した。

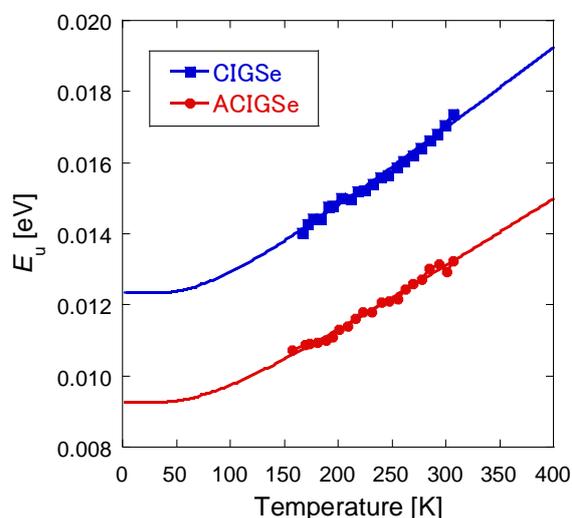


Fig. 1. Temperature dependence of  $E_u$  for CIGSe and ACIGSe solar cells.

### 参考文献

- [1] S. M. Wasim et al., Phys. Rev. B **64** (2001) 195101.
- [2] P. T. Erslev et al., Thin Solid Films **519** (2011) 7296.

## CIGS 放射線検出器に向けた高並列抵抗化および厚膜化技術

### High shunt resistance and thick film technology for CIGS radiation detectors

産総研<sup>1</sup>, KEK<sup>2</sup>, 筑波大学<sup>3</sup>, NIMS<sup>4</sup> °西永慈郎<sup>1</sup>, 上川由紀子<sup>1</sup>, 外川学<sup>2</sup>, 板橋浩介<sup>2</sup>,  
宮原正也<sup>2</sup>, 浦崎圭吾<sup>3</sup>, 井村将隆<sup>4</sup>, 石塚尚吾<sup>1</sup>

AIST<sup>1</sup>, KEK<sup>2</sup>, Univ. of Tsukuba<sup>3</sup>, NIMS<sup>4</sup>, °Jiro Nishinaga<sup>1</sup>, Yukiko Kamikawa<sup>1</sup>, Manabu Togawa<sup>2</sup>,  
Kosuke Itabashi<sup>2</sup>, Masaya Miyahara<sup>2</sup>, Keigo Urasaki<sup>3</sup>, Masataka Imura<sup>4</sup>, Shogo Ishizuka<sup>1</sup>

E-mail: jiro.nishinaga@aist.go.jp

**はじめに:** Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS)太陽電池は 100°C程度の熱処理によって放射線損傷 (非電離損傷、NEIL) が回復するため、放射線耐性が高いことが知られている。我々は CIGS を利用した放射線検出器の実現に向けて、リーク電流の低減、および CIGS 層の厚膜化を行っている。今回、5 μm、25 μm と CIGS 層を厚膜化した CIGS ダイオードを作製し、化学エッチングによる素子分離と Dark anneal による高並列抵抗化について検証を行い、重粒子線照射実験 (Xe 線、290 MeV) を行った。

**実験結果と考察:** GaAs 基板上に 5 μm、25 μm 厚の CIGS 層をエピタキシャル成長した後、Al-doped ZnO (AZO) / CdS を製膜し、CIGS ダイオードとした。直径 500 μm の円形 Al 電極を蒸着し、酢酸溶液にて AZO 層のみをエッチングし、素子分離を行った。その後、130 °Cの Dark anneal を 1 週間行い、逆バイアス時の電流電圧特性、および電気容量電圧特性を評価した。図 1 に 5 μm 厚の CIGS ダイオードの逆方向バイアス特性、図 2 に CIGS ダイオードのキャリア濃度分布を示す。CIGS ダイオード作製直後(Initial time)は、CIGS 層に 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>程度のアクセプタが存在し、空乏層幅が 0 V にて 0.5 μm 程度となる。この場合、並列抵抗は 4 MΩであり、-7 V より大きな電圧にてリーク電流が増大する。一方、Dark anneal 後は、アクセプタ濃度は 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>に減少し、空乏層幅は 0 V で 5 μm 程度となる。並列抵抗は 47 MΩとなり、高い信号ノイズ比が期待できる。単 Xe 線照射を行ったところ、CIGS 5 μm 厚に相当する信号強度が確認できた。25 μm 厚の CIGS ダイオードは、より大きな信号強度が確認でき、単粒子半導体検出器としての応用が期待できる。

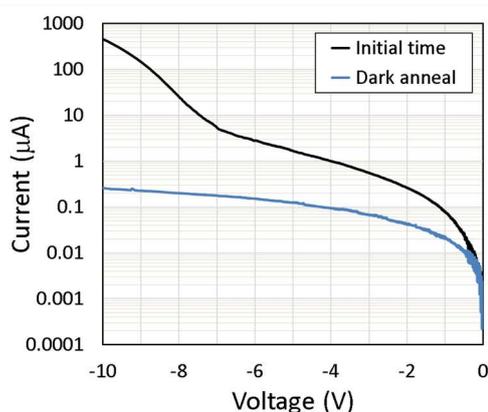


図 1. CIGS ダイオードの逆方向電流密度

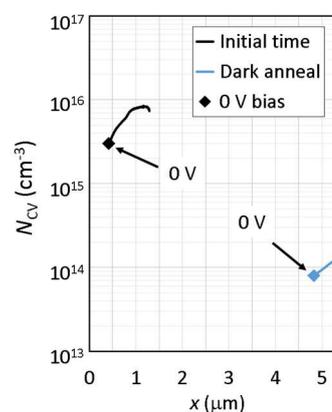


図 2. CIGS ダイオードのキャリア濃度

**謝辞:** 本研究は TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」の支援により実施されたものである。関係各位に感謝致します。

## 集積型構造 CIGS 太陽電池の高 Fill-factor 化技術

### High Fill factor of CIGS integrated circuit by low-series resistance

産総研<sup>○</sup>西永慈郎, 上川由紀子, 西田竹志, 柴田肇, 石塚尚吾

AIST,<sup>○</sup>Jiro Nishinaga, Yukiko Kamikawa, Takeshi Nishida, Hajime Shibata, Shogo Ishizuka

E-mail: jiro.nishinaga@aist.go.jp

**はじめに:** Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS)太陽電池は光吸収係数・変換効率が共に高く、低コストかつ20年以上の長期信頼性を有する太陽電池として実用化されている。集積型構造を有するCIGSモジュールは曲線因子(FF)の改善が課題となっており、光吸収層の面内均一性の改善、および直列抵抗の低減が重要といえる。今回、直列抵抗低減のために、透明電極層の低抵抗化およびスクライプ間幅の最適化を行い、集積型構造(面積4.8cm<sup>2</sup>)にて、変換効率20%、FF0.817を達成した。

**実験結果と考察:** 三段階法によりMo/SLG基板上にCIGS光吸収層を堆積した後、KF・NaF処理を行った。スクライプ間幅を0.5cm、Al-doped ZnO(AZO)のシート抵抗を9Ω/sqとし、AZO/i-ZnO/CdSを積層させ太陽電池構造とした。図1に変換効率とFFのスクライプ間幅の依存性を示す。赤丸で示した結果は、実験値(スクライプ間幅 $l$ :0.5cm、変換効率19.7%、FF0.788)である。透明電極層の直列抵抗は、 $R_{TCO} = \frac{1}{2}R_s l^2$  ( $R_s$ : シート抵抗)であり、直列抵抗の差分によるFFの差分は、 $\Delta FF = -\left(\frac{I_{sc}}{V_{oc}}\right)\Delta R_{ser}$  ( $R_{ser}$ : 直列抵抗)となる。スクライプ間幅を0.3cmにすると、 $R_{TCO}$ の差分は0.64Ωcm<sup>2</sup>となり、FFが0.029増加されることが期待できる。そこで、スクライプ間幅0.3cm、8直列の集積型構造(面積4.8cm<sup>2</sup>)のCIGS太陽電池を作製したところ、直列抵抗が3.4Ωcm<sup>2</sup>(セル当たり0.42Ωcm<sup>2</sup>)となり、FF0.817が達成された。スクライプ間幅を小さくすることで、光電流密度は低減したが、FFの増加が光電流の減少分を上回り、変換効率20.0%が達成された。

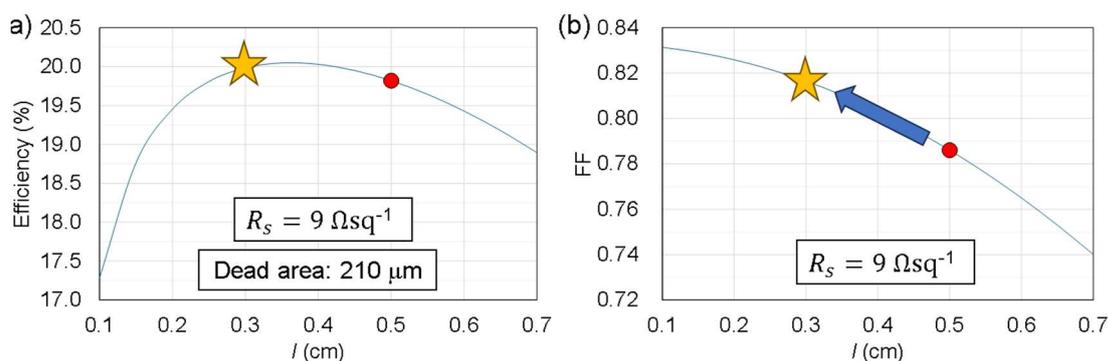


図1. 変換効率および曲線因子(FF)のスクライプ間幅の依存性

**謝辞:** 本研究は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援により実施されたものである。関係各位に感謝致します。



## Optimizing the band offsets of transparent conducting $Zn_{1-x}Sn_xO_{1+\delta}$ alloy to wide-gap $Cu(In,Ga)Se_2$ via oxygen stoichiometry control

Cheuk Kai Gary Kwok<sup>1</sup>, Mekan Toyjanov<sup>1</sup>, Muhammad Monirul Islam<sup>1</sup> and Takeaki Sakurai<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

\*Corresponding author: sakurai.takeaki.ft@u.tsukuba.ac.jp

### Abstract:

Zinc-Tin-Oxide ( $ZnSnO$ , ZTO) has recently drawn much interest as one of the most promising alternative Cd-free buffer material for current state-of-the-art thin film  $Cu(In,Ga)Se_2$  (CIGSe) solar cells, due to its non-toxicity and earth-abundance. Meanwhile, the multi-phases of Tin-based oxides, namely Tin dioxide ( $SnO_2$ ) and Tin monoxide ( $SnO$ ), as well as the intermediate phases  $Sn_2O_3$  and  $Sn_3O_4$  between them [1], can significantly affect the properties of the resulting ZTO alloy, and hence the band offsets to CIGSe. As such, controlling the oxygen stoichiometry in ZTO alloy is of crucial importance to achieve a favorable bandgap and band offsets to CIGSe. While a moderate spike conduction band (CB) offset of buffer/CIGSe has been reported to effectively mitigate interfacial recombination and thus enhance the open circuit voltage ( $V_{OC}$ ) in CIGSe solar cells [2], our previous work found that the bandgap of  $Zn_{1-x}Sn_xO$  alloy varies from 3.85 eV down to 3.15 eV by adjusting the Sn content  $x$  and achieved a CB offset of  $\sim 0.2$  eV to CIGSe with bandgap of  $\sim 1.4$  eV at near-mid alloy compositions, as shown in Fig. 1. In this work, we experimentally investigate the effects of oxygen stoichiometry in ZTO alloys on their band offset to a thermal co-evaporated CIGSe. In particular, amorphous  $Zn_{1-x}Sn_xO_{1+\delta}$  thin films with  $0.2 < x < 0.6$  are grown by RF reactive co-sputtering at room temperature using 3 targets, namely ceramic ZnO and  $SnO_2$  targets and a metallic Sn target, with the modulating oxygen partial pressure ( $O_{pp}$ ) in the reactive gas. We first explore the desirable  $O_{pp}$  range for the synthesis of stoichiometric SnO and  $SnO_2$ , and then select a few  $O_{pp}$  values in between for different ZTO compositions within  $0.2 < x < 0.6$ . We further carry out post-growth annealing at low temperatures of  $< 300^\circ C$  to optimize the electrical properties of the ZTO films. We found that  $Zn_{1-x}Sn_xO_{1+\delta}$  films sputtered with  $O_{pp}$  between SnO and  $SnO_2$  are all amorphous, consistent with the high crystallization temperature of  $> 500^\circ C$  for  $Sn_2O_3/Sn_3O_4$  and  $Zn_2SnO_4$ , all films exhibit an n-type conductivity and visible transparency of  $> 85\%$  with a wide transmission window of  $> 2500$  nm after annealing at  $300^\circ C$ . The bandgap and the valence band position are obtained by spectroscopic ellipsometry and ultraviolet spectroscopy, respectively. We anticipate that an optimized  $Zn_{1-x}Sn_xO_{1+\delta}$  buffer layer sputter grown on a wide-gap CIGSe with a type I band offset can diminish the undesirable interfacial defects and thus recombination rate in CIGSe solar cell, which will be explored in future work.

**Keywords**— $Cu(In,Ga)Se_2$ ; Zinc-Tin-oxide; band offset

### Reference:

- [1] C. K. G. Kwok. et al. (2019). *Surf. Interfaces* 35, 102473.  
 [2] S. Siebentritt. (2004). *Sol. Energy* 77, 767.

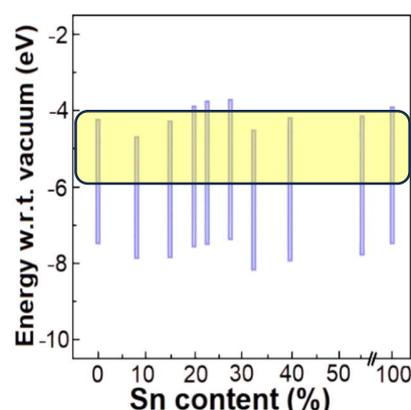


Fig.1 Band offset of  $Zn_{1-x}Sn_xO/CIGSe$ .

## ミスト CVD 法を用いた Zn(O, S) 薄膜の作製および組成制御

### Deposition and Composition Control of Zn(O, S) Thin Films via Mist CVD

東京科学大学工学院<sup>1</sup>, °(D)船木 顕広<sup>1</sup>, (M2)荒木 耀平<sup>1</sup>, 西村 昂人<sup>1</sup>, 山田 明<sup>1</sup>

Science Tokyo<sup>1</sup>, °Akihiro Funaki<sup>1</sup>, Yohei Araki<sup>1</sup>, Takahito Nishimura<sup>1</sup>, Akira Yamada<sup>1</sup>

E-mail: funaki.a.c404@m.isct.ac.jp

#### 1. 研究背景

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGSe) 太陽電池において, n 型バッファ層の検討は高効率化に重要である. これまで CIGSe 太陽電池のバッファ層には, 一般的に化学溶液析出法 (CBD 法) を用いて作製される CdS が用いられてきた. しかし, CdS は禁制帯幅が狭いことに起因する短波長光の損失および, 環境負荷の高い Cd 元素の利用が課題である. また CBD 法はコロイド形成による溶液の劣化, その処理に伴うコスト増大が問題となる. 今回我々は CdS 代替材料として Zn(O, S) に着目し, 低コスト化可能なミスト CVD 法[1]での作製を検討したため報告する.

#### 2. 実験方法

Zn(O, S) 薄膜は, ミスト CVD 法を用いて無アルカリガラス基板上に作製した. 原料はジエチルジチオカルバミン酸亜鉛 (Zn-DTC) および酢酸亜鉛 (Zn(OAc)<sub>2</sub>) を用い, それぞれを良く溶かすアセトンおよびメタノールを 1:1 の割合で混合した溶媒に, 合計のモル濃度が 0.02 mol/L になるよう調合した. Zn(O, S) の S/(S + O) 比率は, Zn-DTC および Zn(OAc)<sub>2</sub> の割合を変えることで調整した. 原料溶液は超音波により霧化され, キャリアガス (N<sub>2</sub>, 1.0 L/min) により基板まで輸送, 基板温度 450°C で製膜を行った. なお, 成膜時の意図しない酸素の混入を避けるため, 製膜は窒素置換したグローブボックス内で行った[2].

#### 3. 実験結果

XRF による組成分析の結果, Zn(O, S) 薄膜は, ZnO から ZnS までの連続的な組成で作製可能であることが確認された. Fig. 1 に, 作製された Zn(O, S) 薄膜の XRD 測定結果お

よび, 対応する組成を示す. なお, ガラス基板に由来する酸素と膜中の酸素の信号を分離することが困難なため, S/(S + O) のかわりに S/Zn を指標として用いている. Zn(O, S) 薄膜は, S の割合が低いと ZnO 様の結晶構造を示し, S の割合が増加するに従いアモルファス様, ZnS 様へと変化していくことが確認された. 当日は, 光電子収量分光法 (PYS) を用いたイオン化エネルギー測定による CIGSe とのバンドアライメント評価の結果についても報告する予定である.

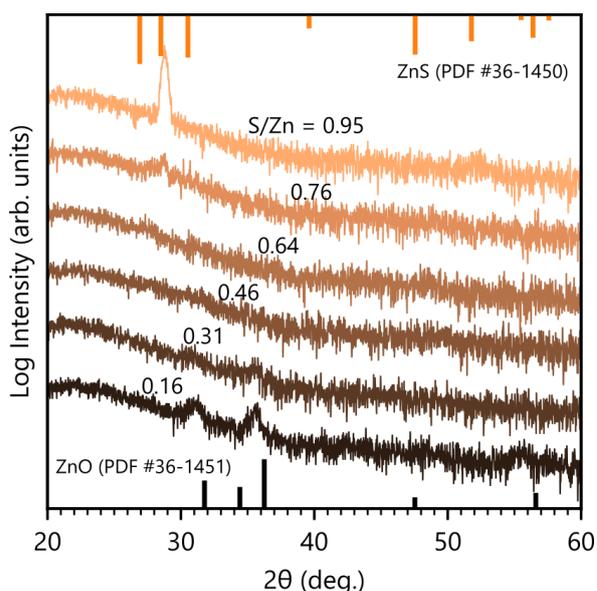


Figure 1. XRD spectra of Zn(O, S) thin film deposited via mist CVD.

#### 謝辞

本研究は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) および, JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2180 の支援を受けた.

#### 参考文献

- [1] T. Kawaharamura et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 040207 (2012).  
[2] A. Funaki et al., *Phys. Status Solidi RRL*, 2400258 (2024).

# 圧力勾配スパッタ法により製膜した CIGSe 太陽電池裏面コンタクト用 Li ドープ NiO 薄膜の特性 Characteristics of Li-doped NiO thin films deposited by pressure gradient sputtering for back contact of CIGSe solar cells

東京科学大工学院<sup>1</sup> (B)橋本 雅喜<sup>1</sup>, (D1)阿部 鷹介<sup>1</sup>, 西村 昂人<sup>1</sup>, 山田 明<sup>1</sup>

Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Science Tokyo.<sup>1</sup> Masaki Hashimoto<sup>1</sup>, Yosuke Abe<sup>1</sup>, Takahito Nishimura<sup>1</sup>, Akira Yamada<sup>1</sup>. E-mail: hashimoto.m.am@m.titech.ac.jp

## 1. はじめに

CIGSe 太陽電池は薄膜系太陽電池に分類され、変換効率が 23.6% を示している。これまで、CIGSe 太陽電池の高効率化は、バルク品質およびバッファ界面品質の改善によって図られてきた。本研究では、さらなる変換効率の向上に向け、CIGSe 太陽電池の裏面コンタクトに着目し、裏面への p 型 Li ドープ NiO (NiO:Li) 層を挿入することを提案する。p 型 NiO:Li の挿入により裏面コンタクト付近での価電子帯の湾曲が大きくなり、ホールのトンネリングが促進されるため、裏面付近でのキャリア収集向上が期待できる。NiO:Li の製膜には圧力勾配スパッタ法 (圧力勾配モード) を用いた。ターゲット付近に高密度プラズマを閉じ込め、基板周辺では高真空を作り出すことが可能な圧力勾配モードは、高い製膜レートと基板への低ダメージが期待できる。

本稿では、通常モードと圧力勾配モードにおけるスパッタの違いに着目し、NiO:Li 膜のスパッタパワー依存性について検証したので報告する。

## 2. 実験方法

NiO:Li は、RF マグネトロンスパッタ法により、NiO-Li<sub>2</sub>O (Ni:Li = 95:5 at%) ターゲットを用いて無アルカリガラス基板上に製膜した。基板温度を室温に保持し、アルゴン-酸素雰囲気下で、ターゲット-基板間距離を 7cm とした。基板周辺圧力は 0.14 Pa で一定とし、スパッタパワーを 40,70,100,130 W と変化させることで、圧力勾配を加えない通常モードと圧力勾配モードの比較を行った。

分光エリプソメトリーを用いて膜厚を測定した。また、四探針法によりシート抵抗を測定して抵抗率を求めた。さらにバンド構造の解析のため、紫外可視近赤外分光法 (UV-VIS) および光電子収量分光法 (PYS) を使用した。結晶性の評価には、X 線回折法 (XRD) 、並びに走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

組成比は、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) 、蛍光 X 線分析 (XRF) を用いて求めた。

## 3. 結果および考察

Fig1 に、抵抗率  $\rho$  [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ] (左軸)、半値幅 FWHM [ $^{\circ}$ ] (右軸) のスパッタパワーに対する変化を示す。抵抗率は通常モード、PGS 法ともに、低パワーになるほど低い値を示した。同時に、低パワーになるほど FWHM が大きくなっており、結晶性が低下していることがわかる。NiO は Ni 空孔によって p 型伝導を示す。従って、40 W で最も低い抵抗率を示す要因として、パワーの低下に伴い Ni 空孔が増加したことが考えられる。

当日は、通常モードと圧力勾配モードで作製した NiO:Li 膜の特性の違いについて議論する。

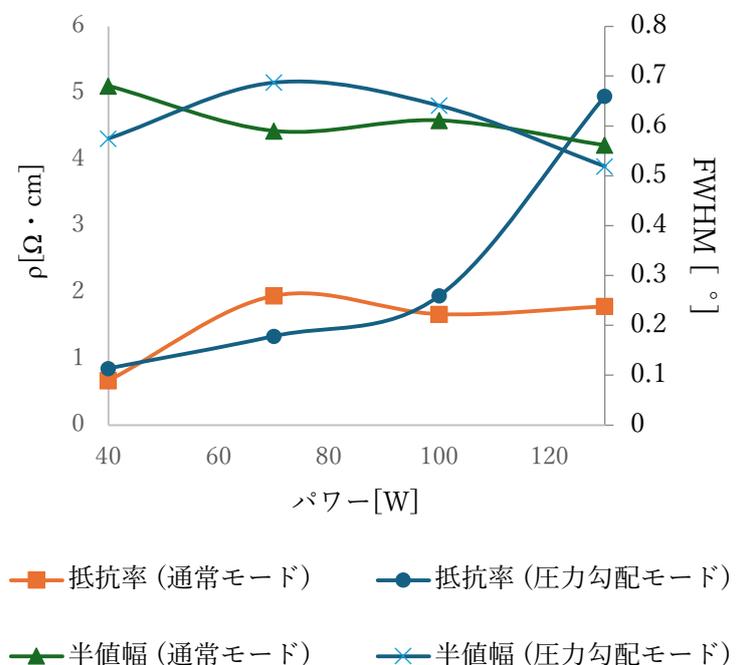


Fig.1 Resistivity and FWHM of NiO:Li films under various power  
謝辞

本研究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)及び、JSPS 科研費基盤 B (22H01531)の支援を受けており、関係各位に感謝いたします。

# Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>におけるスタック型 Cu-Ga/In プリカーサ組成に関する研究

## Study of the composition of the stacked Cu-Ga/In precursor in Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>

東京科学大学工学院, <sup>○</sup>(D)鈴木 陽太, 小林 広夢, 西村 昂人, 山田 明

Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Science Tokyo, <sup>○</sup>Yota Suzuki, Hiromu Kobayashi, Takahito Nishimura, Akira Yamada

E-mail: suzuki.y.dy@m.titech.ac.jp

**【はじめに】** Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> (CIGS)太陽電池は In・Ga 比を調整することで、バンドギャップ ( $E_g$ ) を 1.5~2.4 eV に制御することができ、タンデム太陽電池のトップセルへの応用が期待されている。しかし、現在報告されている CIGS 太陽電池の変換効率は理論値と大きく乖離しており、更なる効率の向上が求められる。

一般的に CIGS 光吸収層は、Cu-Ga-In 金属プリカーサを硫化することで作製される。我々はこれまで、プリカーサは Cu、Ga、In を同時蒸着するよりもスタック型 Cu-Ga/In として作製したほうが、より平坦な膜が得られることを明らかにしてきた。本研究では、下地の Cu 及び Ga の比率を変化させ、その時のプリカーサや CIGS 膜の調査を行ったので報告する。

**【実験方法】** 金属プリカーサは、Mo 付き SLG 基板上に蒸着法によって、先に Cu 及び Ga を、その後 In のみを製膜しスタック型 Cu-Ga/In プリカーサを作製した。この時、 $[Ga]/([Ga]+[Cu])$  (GGC)比を 0.10~0.49 で変化させ、 $[Cu]/([In]+[Ga])$  (CGI)比を  $0.80\pm 0.07$  で固定した。その後、粉末硫黄を用いて硫化を行い、CIGS 膜を形成した。作製した CIGS 膜は PL 及び EDS 測定を行った。

**【結果と考察】** Fig. 1 に、532 nm の YAG レーザーを使用して行った CIGS 膜の PL 測定結果を示す。CuInS<sub>2</sub> の光吸収係数を考慮すると、レーザー光の侵入長は 70 nm 程度であり、PL 測定は CIGS 膜表面の状態を表している。PL ピークのエネルギー位置はそれぞれ 1.56、1.51、1.51、1.54、1.82 eV となった。これらの値の変化は、GGC 比に伴った CIGS 膜表面の  $E_g$  に対応した発光エネルギーに起因するものと考えられる。このことから、GGC 比 0.10~0.40 では硫化後も Ga は表面まで拡散せず、裏面側に留まっていると考えられる。一方、GGC 比 0.49 では  $E_g$  の増加が見られたことから、Ga が表面まで拡散したと考えられる。Fig. 2 は EDS で測定した CIGS 膜断面の元素分布プロファイル

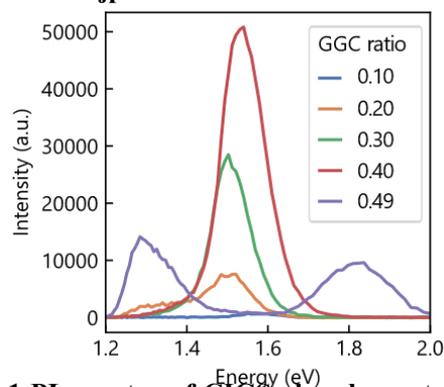


Fig. 1 PL spectra of CIGS absorbers at GGC ratios of 0.10~0.49.

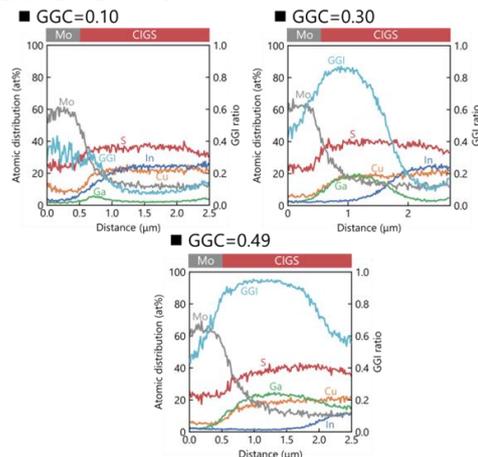


Fig. 2 The elemental depth-profile of CIGS absorbers on Mo-coated SLG at GGC ratios of 0.10, 0.30, and 0.49.

表している。GGC 比 0.10、0.30 では、CIGS 表面の Ga 濃度が低いことが分かる。これは、GGC 比が増加しても  $E_g$  が 1.5 eV のままだった PL の結果と一致している。一方で、GGC 比の増加に伴い、裏面側の Ga 濃度は増加することが分かった。さらに、GGC 比 0.49 では表面の Ga 濃度が 15%程度まで増加したことが分かった。このため、PL で見られた  $E_g$  の増加は Ga が表面まで拡散したためと考えられる。以上の結果を受け、CGI=0.80 (GGC=0.40) では変換効率 7.7%、CGI=0.90 (GGC=0.30) では 10.0%の太陽電池が得られている。

**【謝辞】** 本研究は NEDO からの支援を受け実施された。関係各位に感謝いたします。

## Bi ドープによる n 型 SnS の作製

### Fabrication of n-type SnS by Bi doping

京大エネ科<sup>1</sup>, 東北大多元研<sup>2</sup> °川西 咲子<sup>1</sup>, (B4)八木 開斗<sup>1</sup>, (D2)野上 大一<sup>2</sup>, 鈴木 一誓<sup>2</sup>,  
小俣 孝久<sup>2</sup>

Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Tohoku Univ.<sup>2</sup>, °Sakiko Kawanishi<sup>1</sup>, Kaito Yagi<sup>1</sup>, Taichi Nogami<sup>2</sup>, Issei Suzuki<sup>2</sup>,  
Takahisa Omata<sup>2</sup>

E-mail: kawanishi.sakiko.6h@kyoto-u.ac.jp

【緒言】硫化スズ(II) (SnS)は、太陽電池に適したバンドギャップと高い光吸収特性をもつことから、薄膜太陽電池の光吸収材料として注目されている。SnS には、Sn のアンチサイト(Sn<sub>S</sub>)や Sn 空孔(V<sub>Sn</sub>)のアクセプター型欠陥が形成されやすいため、適切なドーピング無しでは n 型化しない。よってこれまでの n 型 SnS 作製は、Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>による S<sup>2-</sup>サイトの置換[1]や、Sb<sup>3+</sup>による Sn<sup>2+</sup>サイトの置換[2]などに限られている。Bi<sup>3+</sup>による Sn<sup>2+</sup>サイトの置換は、理論計算により n 型伝導への有効な手段と示された[3]ものの、蒸着および硫化による実験では n 型 SnS は得られていない[4]。そこで本研究では、熱平衡に近い結晶成長界面が得られる液相成長によって Bi 添加によるドナー生成を狙い、n 型 SnS の作製を試みた。

【実験方法】SnS 粉末 (>3N)および純 Bi (5N)を所定の割合で石英管内に真空封入し、900 °Cで均一な液相とした後、温度勾配下で徐冷することにより Bi ドープ SnS を融液成長させた。Bi 無添加で同様の融液成長も行い、得られた SnS 結晶の組成や電気特性を評価した。

【結果】いずれの融液成長でも幅数 mm 程度の単結晶 SnS が凝集した多結晶体が得られ、Bi 添加を行った SnS 結晶中には Bi が均一に分布していることがわかった。Table 1 に得られた SnS 単結晶の電気特性および Bi 濃度を示す。SnS 結晶は、Bi 添加をしない場合には p 型伝導体であり、Bi 添加をした場合には n 型伝導体であった。これより、熱平衡に近い環境での結晶成長によって Bi<sup>3+</sup>による Sn<sup>2+</sup>サイトの置換を生じてドナーが生成され、n 型伝導が得られたと推測された。一方、n 型 SnS のキャリア密度は 10<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup> 台の低い値であった。n 型 SnS 中の Bi 固溶量が、p 型 SnS のキャリア密度と同程度であったことから、Bi<sup>3+</sup>置換で生成したドナーが Sn<sub>S</sub> や V<sub>Sn</sub> によるアクセプターで補償され、低いキャリア密度に留まったと考えられる。n 型 SnS の電気物性の向上には、Bi 添加量の最適化によるドナー密度の増大や、Sn/S 比の最適化によるアクセプター型欠陥の低減が重要と考えられる。

Table 1 Carrier type, conductivity ( $\sigma$ ), Hall mobility ( $\mu$ ), carrier concentration ( $N$ ), and Bi concentration ( $x_{\text{Bi}}$ ) of the SnS crystals grown with and without Bi addition.

	SnS w/o Bi	SnS w/ Bi
Carrier type	p-type	n-type
$\sigma / \text{S cm}^{-1}$	1.9	$9.3 \times 10^{-5}$
$\mu / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	52	26
$N / \text{cm}^{-3}$	$2.3 \times 10^{17}$	$2.3 \times 10^{13}$
$x_{\text{Bi}} / \text{cm}^{-3}$	-	$4.4 \times 10^{17}$

#### 参考文献

- [1] H. Yanagi et al., APEX, 2016. / Y. Iguchi et al. Inorg. Chem., 2018.  
[2] 野瀬嘉太郎ら, 第 2 回日本太陽光発電学会学術講演会 講演予稿集, 2022.  
[3] J. Cui et al., J. Mater. Chem. A, 2018. [4] A. Dussan et al., J. Mater. Sci., 2010.

## 選択領域エピタキシー法を用いた $\text{ZnSnP}_2$ 結晶の作製

### Fabrication of $\text{ZnSnP}_2$ crystals by selective area epitaxy

京大<sup>1</sup>, Lund 大<sup>2</sup>, ○住吉 杏心<sup>1</sup>, 野瀬 嘉太郎<sup>1</sup>, Sebastian Lehmann<sup>2</sup>, Aidas Urbonavicius<sup>2</sup>,  
Kimberly A. Dick<sup>2</sup>, Simon E. Steinvall<sup>2</sup>

Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Lund Univ.<sup>2</sup> ○Isshin Sumiyoshi<sup>1</sup>, Yoshitaro Nose<sup>1</sup>, Sebastian Lehmann<sup>2</sup>,  
Aidas Urbonavicius<sup>2</sup>, Kimberly A. Dick<sup>2</sup>, Simon E. Steinvall<sup>2</sup>

E-mail: sumiyoshi.isschin.35a@st.kyoto-u.ac.jp

**はじめに**  $\text{ZnSnP}_2$  は高い光吸収係数と太陽光スペクトルに適したバンドギャップを有することから、薄膜太陽電池の光吸収層として注目されている。これまで  $\text{ZnSnP}_2$  薄膜の結晶基板としては主に GaAs が用いられてきた。これは  $\text{ZnSnP}_2$  と GaAs の格子定数がそれぞれ 5.651, 5.654 Å と非常に近いためである。しかし、リン化物半導体である  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  を GaAs 基板の上に製膜した場合、界面に GaP 層 ( $a=5.451$  Å) が生成すると報告されている[1]。GaP と  $\text{ZnSnP}_2$  との格子不整合度は大きいため、GaAs は格子整合基板として適さない可能性がある。そこで我々は、選択領域エピタキシー (selective area epitaxy: SAE) 法に着目した。SAE 法では絶縁体マスクにより結晶基板と目的物質の接触面積が制限されるため、格子不整合度が大きくとも FM モードのように成長し得る。

**実験方法**  $\text{ZnSnP}_2$  の選択領域成膜には有機金属気相輸送法を用いた。基板には、Fig. 1 のように  $\text{SiO}_2$  マスクがパターン形成された InP(100)基板を用いた。前駆体には DEZn, TDMASn,  $\text{PH}_3$  を用い、それぞれの供給比および基板温度を変化させ、 $\text{ZnSnP}_2$  結晶が得られる条件を探索した。

**結果と考察** Fig. 2 に異なる基板温度 ( $T_{\text{sub}}$ ) で得られた試料の表面 SEM 像を示す。 $T_{\text{sub}}=350^\circ\text{C}$  の場合、結晶の形状はランダムであり、ナノワイヤ状の組織も観察された。ナノワイヤの先端が粒状の組織であったことから、Zn-Sn 合金などの液滴を介した VLS 成長によるナノワイヤの成長が示唆される。一方、 $T_{\text{sub}}=380^\circ\text{C}$  では、ファセット面を有するピラミッド状の  $\text{ZnSnP}_2$  結晶が得られた。この結果から、基板温度が低い場合には  $\text{ZnSnP}_2$  の生成よりも Zn-Sn 合金 (液相) の生成が優先されることがわかった。この挙動は、基板温度が低い場合には反応物の自由エネルギーが低く、 $\text{ZnSnP}_2$  生成の駆動力が十分に得られないこと、また、Zn-Sn 間の相互作用パラメータが負に大きい [2] ことから、Zn-Sn 合金が準安定的に生成しやすいことが要因と推察される。一方で、 $T_{\text{sub}}=410^\circ\text{C}$  の場合、 $\text{ZnSnP}_2$  ピラミッドの一辺が約 30 nm と約 15 nm の二種類存在することがわかる。これはオストヴァルト成長と類似しており、 $\text{ZnSnP}_2$  の分解反応および元素の表面拡散が過剰であることを示している。講演では、より詳細な成長メカニズムや、得られた  $\text{ZnSnP}_2$  結晶の光学的、電気的特性についても報告する。

**謝辞** 科研費 (23K26432, 24KJ1392) および村田学術振興財団の助成を受けた。本成果の一部は東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所共同利用研究を利用して得られたものである。

[1] S. jeon et al., *J. Phys. Chem. C*, **118**, 12717 (2014). [2] N. Ogawa et al., *Mater. Trans.*, **43**, 3227 (2002).

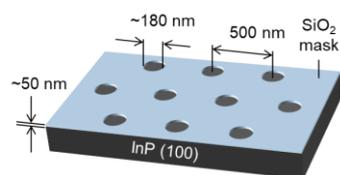


Fig. 1. Schematic image of a InP(100) substrate patterned with  $\text{SiO}_2$  mask.

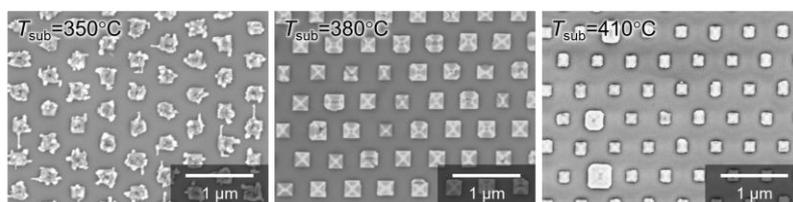


Fig. 2. SEM images of samples grown at different substrate temperatures.