

平成 19 年度 博士論文

フォトルミネッセンス法を用いた
Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池の
陽子線照射誘起欠陥準位の解析

総合研究大学院大学 物理科学研究科 宇宙科学専攻

指導教官

廣瀬 和之

学籍番号：20041107

吉田 和生

目次

第1章 序論	1
1.1. Cu(In,Ga)Se ₂ 太陽電池 (CIGS 太陽電池)の宇宙利用の可能性	1
1.2. CIGS 太陽電池の作製	7
1.2.1. 発電の原理	7
1.2.2. 作製方法	8
1.2.3. 作製における課題について	11
1.3. CIGS の点欠陥	12
1.4. CIGS 太陽電池の放射線照射欠陥のエネルギー準位の測定	16
1.4.1. DLTS 測定	16
1.4.2. アドミッタンススペクトロスコピー測定	17
1.4.3. PAS 測定	18
1.5. 本研究の目的	20
1.6. 各章の構成	20
第2章 実験	22
2.1. 試料	22
2.1.1. CIGS 太陽電池	22
2.1.2. CIGS 薄膜	27
2.2. PL 測定法	29
2.2.1. 励起光源	29
2.2.2. 分光および検出	31
2.2.3. スペクトル分解能	35
2.3. まとめ	38
第3章 CIGS 太陽電池の PL 評価	39
3.1. 陽子線照射した ZnO/CdS/CIGS 太陽電池における選択励起 PL 解析結果	39
3.1.1. ZnO/CdS/CIGS 太陽電池における PL スペクトル	39
3.1.2. ZnO/CdS/CIGS 太陽電池における陽子線照射、熱処理効果の均一性評価	41
3.1.3. CIGS 太陽電池の PL ピーク強度と変換効率の比較	44
3.2. 未照射 ZnO/CdS/CIGS 太陽電池における PL マッピング測定	45
3.3. PL イメージング測定	48
3.3.1. PL イメージングによる ZnO/CdS/CIGS 太陽電池の評価	48
3.3.2. CIGS 太陽電池の並列および直列抵抗成分の均一性評価	50
3.4. PL スペクトルの陽子線エネルギー依存性	54
3.5. まとめ	57
第4章 CIGS 薄膜の PL 積分強度と多数キャリア濃度の比較	58

4.1. CIGS 太陽電池と CIGS 薄膜における PL スペクトルの比較.....	58
4.2. CIGS 薄膜の 0.8 eV 発光帯における干渉効果について.....	59
4.3. 0.8 eV 発光帯積分強度と多数キャリア濃度の比較.....	64
4.4. まとめ.....	68
第 5 章 CIGS からの 0.8 eV 発光帯のスペクトル形状解析.....	69
5.1. 0.8 eV 発光帯の熱処理時間経過依存性.....	69
5.2. 0.8 eV 発光帯の励起光強度依存性.....	72
5.3. 0.8 eV 発光帯の測定温度依存性.....	72
5.4. まとめ.....	75
第 6 章 結論.....	76
Appendix.....	77
A.1. 電子線と陽子線照射試験.....	77
A.2. 未照射 CIGS 太陽電池からの PL スペクトル.....	80
A.3. 1 MeV 電子線照射した CIGS 太陽電池からの PL スペクトル.....	81
A.4. セレン化法によって作製された CIGS 太陽電池の陽子線照射効果の PL スペクトル.....	82
参考文献.....	85
この研究に関する発表.....	88

第1章 序論

本章では、Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池 (CIGS 太陽電池)の特徴、宇宙用太陽電池の背景と要求される性能、CIGS 太陽電池の放射線耐性の実証結果について述べた後に、CIGS 太陽電池の作製方法と作製における課題について説明する。そして CIGS 結晶中の欠陥種の説明と CIGS 太陽電池における耐放射線性解析と欠陥準位解析の目的について説明する。陽子線照射によって CIGS 太陽電池内に発生した欠陥準位に対し、研究されている幾つかの欠陥準位解析手法について紹介を行う。欠陥準位解析手法の一つであるフォトルミネッセンス(PL)を用いて CIGS 太陽電池の陽子線照射効果を測定する目的について述べる。最後に各章の構成について説明する。

1.1. Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池 (CIGS 太陽電池)の宇宙利用の可能性

CIGS 太陽電池は薄膜でありながら変換効率が高く、経年劣化が少ないという優れた特性を持っていることから実用化への期待が高まっている。CuInSe₂は、I 族の Cu、III 族の In、VI 族の Se からなる I-III-VI₂化合物半導体の1つである。CuInSe₂は禁制帯幅が約 1.0 eV の直接遷移型半導体であり、同じ I-III-VI₂系の直接遷移型半導体である CuGaSe₂ (E_G≈1.7 eV)と混晶を作ることができる。その4元混晶である CIGS は、III 族の In と Ga 組成を変えることで禁制帯幅を 1.0-1.7 eV まで変化させることができる。4元混晶の CIGS を光吸収層として用いる太陽電池を CIGS 太陽電池と呼ぶ。図 1-1 に示されるとおり CIGS 太陽電池が初めて作製されたのは 1974 年であり、それ以降の技術革新によって変換効率が向上してきている。CIGS は光吸収係数が高いことから ($\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$)、2 μm 程度の薄膜でも太陽光を十分に吸収することができるため、高い変換効率 (19.5 %)を実現することができる^{1,2}。CIGS 太陽電池に使用される材料の安全性は、溶出、燃焼試験など詳細に調査されており、環境や人体に対しての影響は問題ないと報告されている^{3,4}。また高い耐放射線性を持っていることや、金属箔基板を用いたフレキシブル(可曲性)太陽電池へ応用できる可能性を持っていることから、軽量の宇宙用太陽電池として期待されている。以降では、CIGS 太陽電池の宇宙利用について主観をおき、次に宇宙環境について説明し、CIGS 太陽電池の耐放射線性の実証結果について説明する。

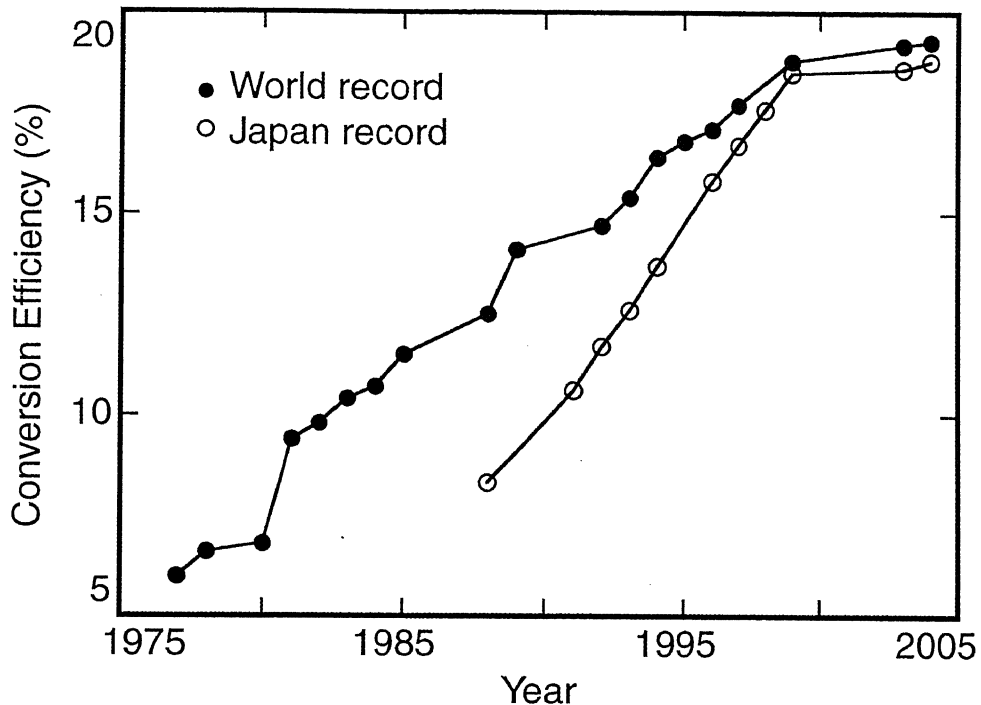


図 1-1. 世界と日本における経年に対する作製された CIGS 太陽電池の変換効率の傾向

人工衛星は通信、放送、地球観測、天文観測等の目的に合わせて、地球から 200-36000 km の高度範囲を周回する⁵。図 1-2 に示されるように宇宙空間では、太陽フレア陽子と呼ばれる数十 MeV の陽子線、地球の近傍ではバンアレン帯と呼ばれる領域が存在し、補足電子、陽子線が存在する。図 1-3 に示すように、バンアレン帯は 2 つの強い放射線領域があり、内側の放射線の強い領域の環は、地球から 2900-3200 km となり、外側の強い領域の環は、地球から 16000-24000 km となる。粒子の分布としては、主に内帯に電子線 ($\approx 0.1-10$ MeV)、外帯に低エネルギーの陽子線 ($\approx 0.1-1$ MeV) が存在している⁶⁻⁸。地球周回する人工衛星の温度環境は、日陰と日照時において $-100 \sim 100$ °C の温度サイクルを受けることになる⁹。宇宙用太陽電池は、これらの環境下に耐える必要があり、次に示す性能が要求される。

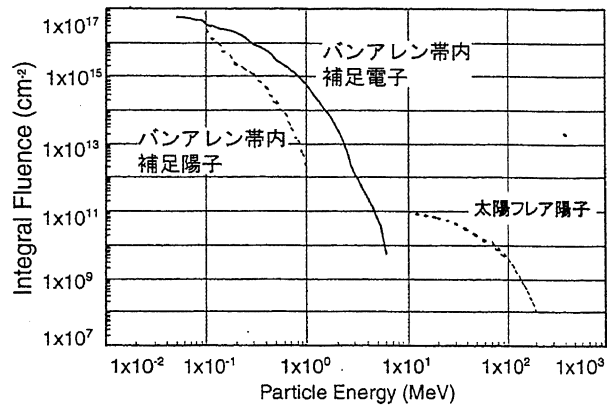


図 1-2. 10 年間に於ける地球近傍の各粒子の積分量

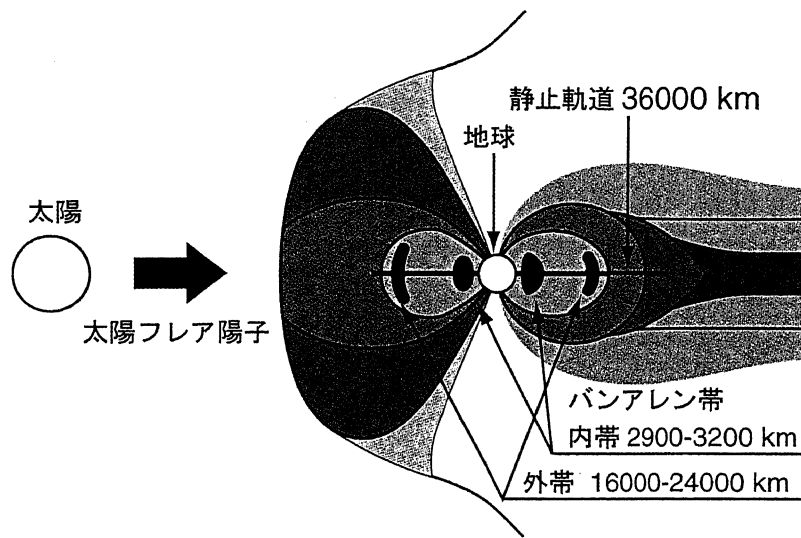


図 1-3. バンアレン帯の高強度放射線領域(図中に示す数字は地上からの距離)

宇宙における太陽電池の動作環境は地上よりも厳しく、地上用太陽電池には無い特性を持っている必要がある。人工衛星は、太陽電池を電源として用いることで長期の運用が可能である。近年のロケット打ち上げ能力は大きくなってきているが、人工衛星のミッション自体も複雑化しており、電力消費量および衛星重量は増加する傾向にある。従って、打ち上げコストの低減、人工衛星の姿勢制御によるシステムの負担を減らすために、太陽電池パドルには軽量化が要求されている。高効率の太陽電池は、アレイの単位面積あたりの発電量を増加させることから、アレイのサイズを縮小することができ、パドルの軽量化につながる。また、宇宙空間で用いられる太陽電池は、電気特性における耐放射線性、さらに劣化しても特性を回復できることが理想である。また、一般的に太陽電池は温度が高くなると発電能力が低下するが、宇宙における高真空環境下では、地上環境における空気を媒体とした熱伝導による冷却効果はないため、太陽光を吸収し温度が上昇しても発電能力に大きく影響しない特性が必要である。1958年に米国の人工衛星ヴァンガードに宇宙用 Si 太陽電池が搭載されて以来、宇宙用太陽電池の開発が進められてきた。人工衛星のミッション期間を決定するには、太陽電池の寿命を予測することが必要となる。

地上用電装部品実証衛星「つばさ(MDS-1)」は、2002年に打ち上げられ、2003年までの間、進歩の著しい民生用部品を宇宙事業に転用した際の実証のため運用された。実用化されている民生用部品を用いることで、衛星を含む宇宙機の軽量化、性能の向上とコストの低減、開発にかかる時間の短縮を実現させるためである。MDS-1の近地点は高度500km、遠地点は高度36000kmとなり、その軌道は放射線強度の強いバンアレン帯を通過している¹⁰⁻¹²。地上用太陽電池においても、宇宙転用の可能性を探るために、この厳しい軌道にて実証が行われた。搭載された地上用太陽電池として、多結晶 Si 太陽電池、CIGS 太陽電池、n型ベース層単結晶 Si 太陽電池、2接合 InGaP/GaAs 太陽電池等である。また、比較のために宇宙用単結晶 Si 太陽電池を搭載していた。表 1-1 は MDS-1 に搭載された一部の地上用、宇宙用の太陽電池とその電気特性を示している。試験用の太陽電池には、それぞれ 100 μm、500 μm のカバーガラスを装着し比較を行っている。

表 1-1. MDS-1 に搭載された地上用太陽電池

Solar cell type	Isc (mA)	Voc (mV)	Efficiency (%) AM0
Single-crystal Si cell for space application	1124	576	17.0
Poly-crystalline Si	1061	539	11.5
n-type base single-crystal Si	492	598	13.5
InGaP/GaAs dual-junction tandem	186	2356	24.5
CIGS cell	160	1999	9.2

図 1-4 は太陽電池の開放電圧(V_{oc})、短絡電流(I_{sc})についての打ち上げから約 400 日までの劣化(保存率)を示している。打ち上げ 4 日後に軌道上での最初の電気特性値を取得し、その値において規格化して示している。カバーガラスの厚い太陽電池では、電気特性の劣化が低いことから、MDS-1 の軌道上では低エネルギーの放射線(主に陽子線等)が多いことが示されている。CIGS を除く、ほとんどの太陽電池の劣化速度は、打ち上げ 50 日から大きくなり、200 日後に緩やかな傾向を示している。これは他の観測機器で得られた単位時間当たりの放射線量の増減に対応しており、被爆レートの増減による劣化率の変動傾向である。多結晶 Si 太陽電池では、宇宙用 Si 太陽電池と同程度の劣化率を示している。ただし、初期の電気特性値が比較的小さいために、劣化量が小さいと推測される。電子の少数キャリア拡散長の方が長いと、ほとんど太陽電池は p 型基板を使用するが、n 型 Si 基板では不純物による少数キャリアライフタイムの劣化、キャリアの再結合確率が少ない利点が挙げられる。しかしながら、実証試験において最も大きな劣化量を示したのは n 型ベース Si 太陽電池である。これは n 型 Si では放射線照射による結晶欠陥の発生が少数キャリア拡散長の低下に大きく影響し易いためである。InGaP/GaAs タンデム太陽電池の劣化は V_{oc} 、 I_{sc} ともに小さい。上部層の InGaP 太陽電池は耐放射線性に優れていることが知られており、2 層のタンデム構造により放射線劣化が低くなったと推測される。CIGS 太陽電池では、極めて高い耐放射線性が示された。これは、CIGS 太陽電池が放射線損傷に対し、低い温度でも自己回復する特性を持っているためであり、地上での放射線照射実験により明らかになっている。これら実証試験の結果は、日本原子力研究開発機構、高崎量子応用研究所にて実施した放射線照射試験の結果と同じ傾向を示した¹³⁻¹⁸。その内容については A.1 節に記載する。ここまで、CIGS 太陽電池の高い耐放射線性を説明したが、表 1-1 に示されるとおり MDS-1 に搭載された CIGS 太陽電池の初期特性は他の太陽電池と比較し低い値である。これは CIGS 太陽電池における作製技術が発展途上であり、量産性への課題が残されているためである。1.2 節では CIGS 太陽電池におけるキャリア発生過程における発電の原理、作製方法とその課題について説明する。

▲ Coverglass 100 μm
 ○ Coverglass 500 μm

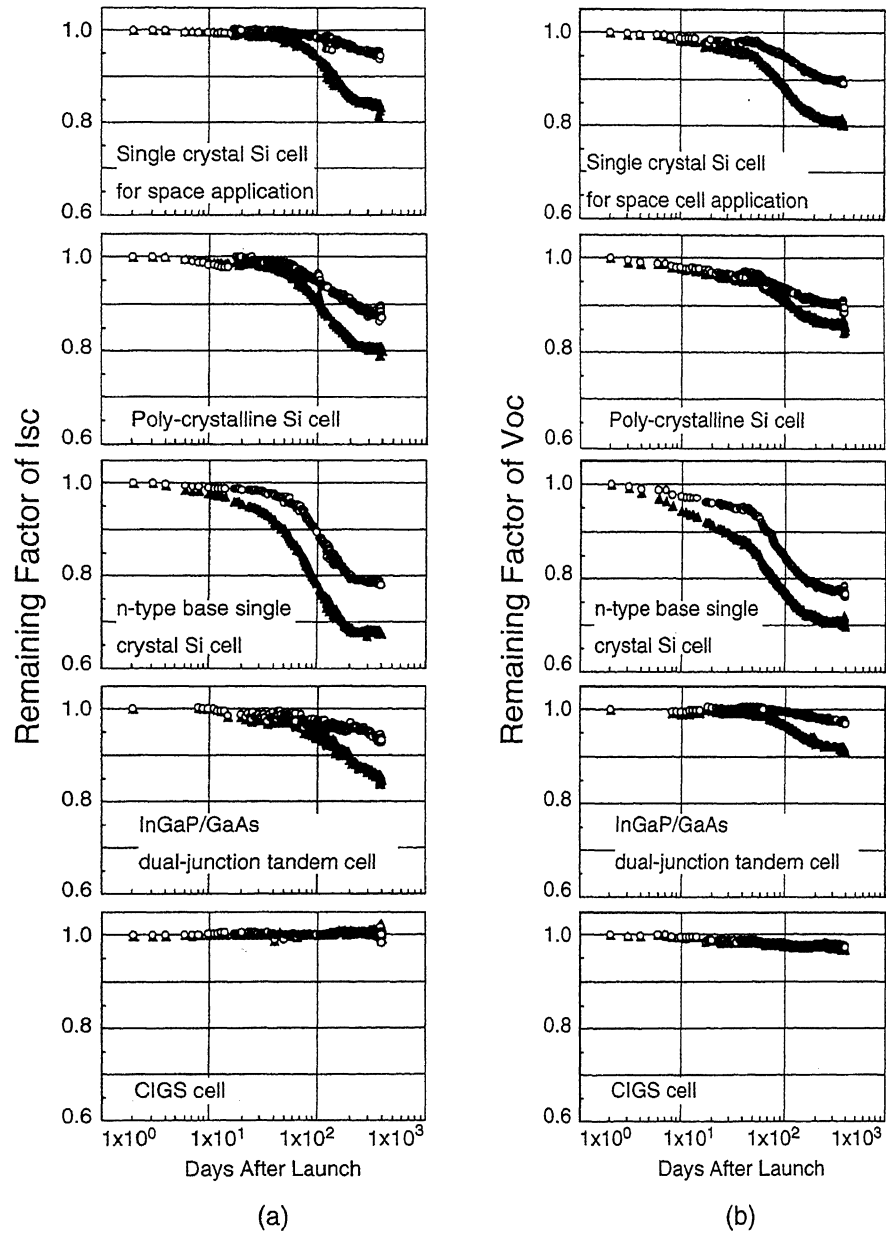


図 1-4. MDS-1 における打ち上げからの日数に対する搭載された各太陽電池の(a)短絡電流(I_{sc})、(b)開放電圧(V_{oc})劣化率

1.2. CIGS 太陽電池の作製

1.2.1. 発電の原理

図 1-5 に CIGS 太陽電池の断面構造の模式図を示す。一般的にはソーダライムガラスに Mo をスパッタ法にて作製した基板上に CIGS 光吸収層、バッファ層を作製する。CIGS 太陽電池を開発している研究所、会社は多く存在しており、バッファ層に用いられる材料については、それぞれの研究所において異なったものを用いている。本研究において用いられたバッファ層は CdS であるが、他の研究開発機関では Cd フリーのバッファ層による CIGS 太陽電池の作製も試みられている。現段階においては、CdS がバッファ層として、もっとも一般的に用いられている。バッファ層の上には、ZnO 窓層が作製される。

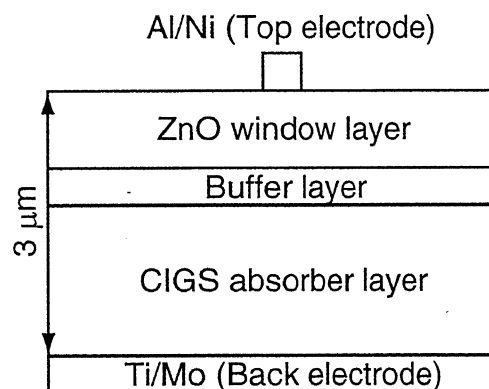


図 1-5. 一般的な CIGS 太陽電池の断面構造の模式図

図 1-6 は光照射時での短絡状態である ZnO/CdS/CIGS 太陽電池のバンドモデルと発電に寄与するキャリアの拡散を示している。各層の名前の左側には伝導型、FE はフェルミエネルギーを示している。CIGS 界面、及び CdS 層はショットキー効果によって、バンドが傾いた状態である。CIGS 太陽電池では、主に p 型の CIGS 層において光を吸収しており、CIGS 層内にて発生した少数キャリアである電子が発電に寄与する。CIGS 層内に発生したキャリアのうち CdS 層側へ拡散したものが内部電界により加速され起電力として寄与する。放射線照射によって CIGS 層に欠陥が多量に発生すると、多数キャリアが、この欠陥に捕獲されるために、CdS/CIGS 層における内部電界が低下する。このため放射線照射された CIGS 太陽電池の発電機能は著しく低下し、最終的には太陽電池としての機能を失う。このように CIGS 光吸収層は電気特性に大きく影響する部分である。

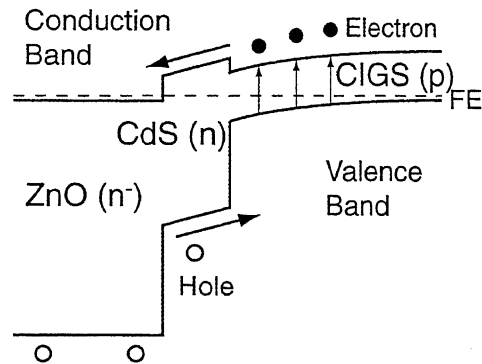


図 1-6. 照射時での短絡状態である ZnO/CdS/CIGS 太陽電池のバンドの接合モデルと発電に寄与するキャリア発生と拡散過程

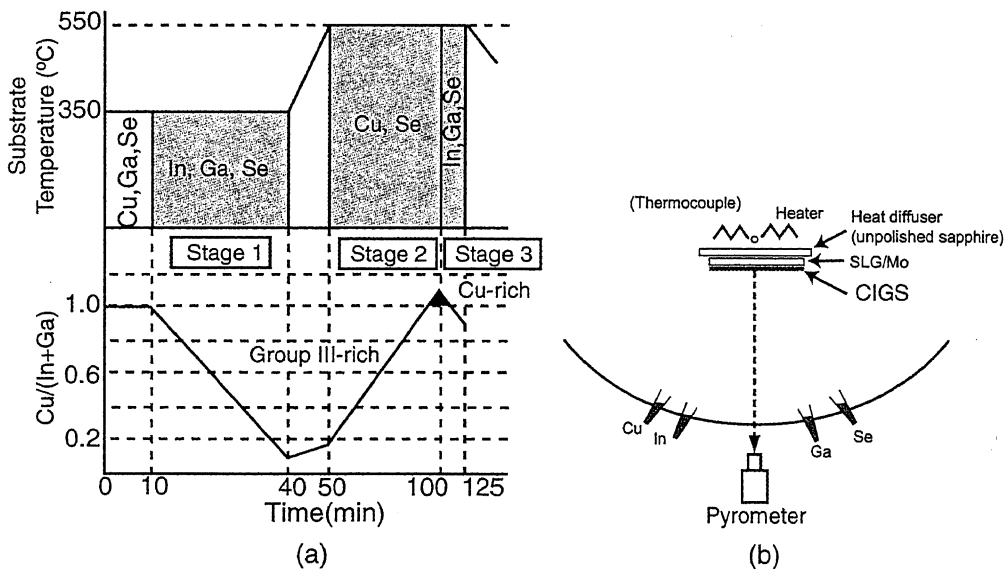


図 1-7. (a)3 段階法による CIGS の成長プロセスにおける Cu/(In+Ga)比の変化と(b)放射温度計による組成比制御の模式図

1.2.2. 作製方法

CIGS 光吸収層は、高効率化を実現できる方法である米国再生可能エネルギー研究所(NREL)が開発した多元蒸着の一種である 3 段階法と、量産用モジュールとして安定したセレン化法が主流である。本研究で作製された CIGS 多結晶は、分子線エピタキシャル (MBE)装置による 3 段階法を用いている。図 1-7(a)に 3 段階法による CIGS 膜作製時間に対する温度と Cu/III 族(In+Ga)比のプロファイルを示す。In/Ga 比率は 1 以下の数字にて示すのが一般的であり、Ga 過剰であれ

ば 0.5 以上の数字で表される。これに対し Cu/(In+Ga)比率は 1:1 にて示すことが通例であり、1 以上であれば Cu 過剰、1 以下であれば III 族(In+Ga)過剰である。最初に CuGaSe₂ を蒸着し、第 1 段階として In、Ga、Se を照射する。第 2 段階として Cu、Se のみを供給し、第 3 段階にて再び In、Ga、Se を照射することによって、CIGS 層を作製する¹⁹⁻²¹。第 2 段階の後半に CIGS は III 族過剰から Cu 過剰に遷移し、第 3 段階の途中で III 族過剰に戻る。一度 Cu 過剰にすることで、CIGS 内の結晶性が向上するためである。ただし Cu 過剰の CIGS 膜は半導体よりも金属的性質に近い状態となるため、第 3 段階において III 族過剰に戻す必要がある。本研究で作製された CIGS 膜は図 1-7(b)に示される放射温度計 (Pyrometer)による成長時の観察手法が用いられている²²。これまで、CIGS 膜の作製時における組成制御は基板温度から読み取る方法であり、熱電対 (Thermocouple)の読みによって Cu、III 族過剰領域を割り出していた。放射温度計では、熱電対よりも応答速度が速く、Cu/III 族比だけでなく、膜厚の制御も可能となった。本研究において主に使用された CIGS 膜は、この放射温度計測法を用いて作製されたものである。

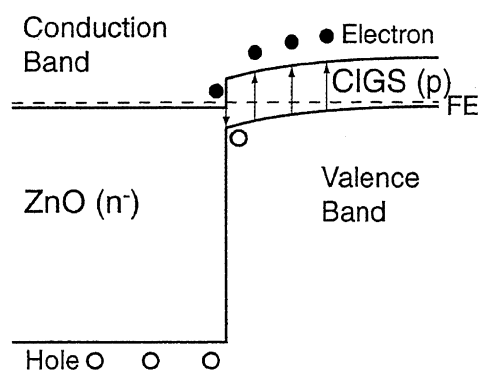


図 1-8. CdS バッファ層が無い場合の ZnO/CIGS 層での接合モデル¹

CIGS 太陽電池はヘテロ接合型の太陽電池であり、接合界面の特性は重要である。CdS 層が無い場合での ZnO/CIGS 層の接合モデルを図 1-8 に示す。図に示されるとおり ZnO/CIGS 層の界面は、エネルギーギャップの小さい部分が存在しており、そこで起電力に寄与するキャリアが再結合し電気特性を低下させることが考えられている。高効率を達成している太陽電池では、CIGS 層の製膜後に化学溶液成長法により CdS、Zn 系のバッファ層が形成される。溶液成長法による CdS 製膜は、CIGS 製膜後 Cd 塩 (CdSO₄、CdI₂)、チオウレア CS(NH₂)₂、アンモニア水溶液に浸すことで形成される。図 1-9 に溶液成長法における装置の略図を示している。水溶液の温度は約 60-80 °C である¹。

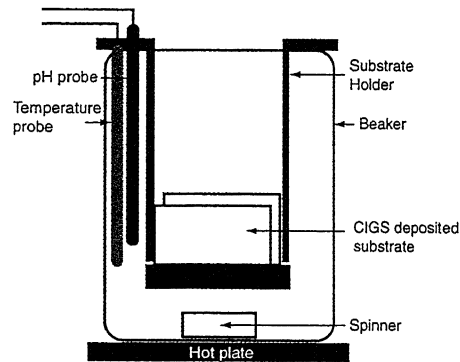


図 1-9. 溶液成長法による CdS 層の製膜装置の略図

ZnO 窓層は Pulsed laser deposition 法によって作製される²³。図 1-10 に Pulsed laser deposition 法の製膜チャンバーの略図を示す。チャンパー中央には Target と呼ばれる原料となる ZnO パウダーが配置される。この高純度の ZnO パウダー(99.999%)にドーパントとして、Al、B、Ga をドーブしたものである。エキシマレーザーがターゲットに照射されるとアブレーションプラズマ (Plasma plume)が発生する。ターゲットに対し短波長のレーザーは、ほとんど吸収されるため、ターゲット表面の温度が急上昇し、アブレーションプラズマが形成される。プラズマ中に含まれるターゲット粒子は、雰囲気ガスとの衝突により反応を起こし基板へ蒸着される。その他に ZnO の製膜には、高周波マグネトロンスパッタリング法が用いられることがある。ZnO 層は透過率が重要である。一般的に禁制帯幅の広い材料を作製する際は高温状態となるが、この ZnO 窓層のように、CIGS 層への熱反応をおさえるには、製膜時における温度を上昇(約 150 °C 以下)させないようにすることが必要とされる。

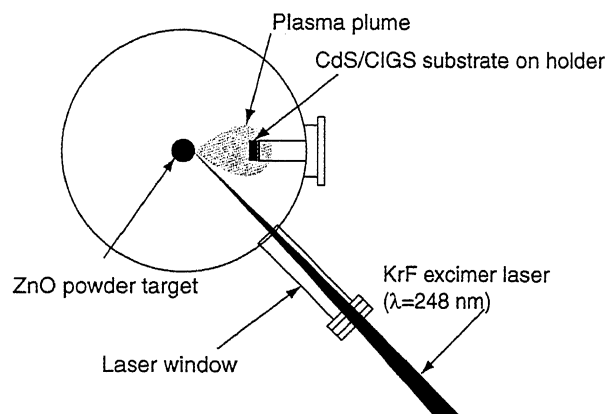


図 1-10. Pulsed laser deposition 法の製膜チャンパーの略図

1.2.3. 作製における課題について

研究段階における CIGS 太陽電池は、小面積において変換効率 19.5 %、30 cm 角のモジュールでは 14.3 % を実現しており、研究段階ではあるものの、他の薄膜系太陽電池と比較すると高い値である。しかしながら CIGS 太陽電池の理論効率的な効率の値と比較すると、まだ低い値であり^{1,24,25}、実現されているものと理論的な変換効率に大きな差がある。その原因として、CIGS の組成比と禁制帯幅の関係が影響している。変換効率は半導体の禁制帯幅 (E_G) と太陽光のスペクトルに依存しており、理想的な E_G をもつ材料を光吸収層として用いることで高い変換効率を実現できる。1.1 節にも述べたが、CIGS 多結晶は Ga 濃度を変化させることで E_G を 1.0-1.7 eV の間で制御することが可能である。理論的には図 1-11 に示されるとおり $E_G=1.4-1.5$ eV において最高変換効率が実現できると予測されている。図中のプロットは、CIGS 光吸収層の組成比を制御し、禁制帯幅変化させて作製した実際の CIGS 太陽電池の変換効率である。図中に描かれた太線は、現段階において得られている CIGS 太陽電池の変換効をもとに、禁制帯幅を変化させたときに予想された変換効率のカーブを示している。CIGS 膜の禁制帯幅の増加させることで太線のカーブのように変換効率が変化することを予測しており、1.4 eV 近傍の禁制帯幅の CIGS 太陽電池において最高変換効率が得られることを示しているが、実際に作製された CIGS 太陽電池において 19.5 % という最高変換効率が達成されているのは組成比 $x \approx 0.3$ ($E_G \approx 1.2$ eV) の CIGS 光吸収層を用いた時である (本研究で測定の対象となった CIGS 太陽電池の組成比は $x=0.54$ ($E_G=1.34$ eV) であるが、この組成比の CIGS 太陽電池において、達成されている最高変換効率は $E_G=1.2$ eV の CIGS 太陽電池と同程度である)。 $E_G \geq 1.35$ eV 以上になると変換効率は低下してくる。この原因については、Ga の組成が増加することで CIGS 層の In, Ga 組成の均一性が低下 (層分離) することが考えられている。現在の CIGS 作製における最初の課題は、Step1 の矢印に示されるとおり組成比にともなう禁制帯幅の増加により、変換効率を向上させることにある。図に示される CIGS 太陽電池の理論的な変換効率の限界 (Theoretical limit) を示すカーブは、太陽光のスペクトルと CIGS の光吸収係数等から予測された CIGS 太陽電池の変換効率である。現段階において実際に作製された CIGS 太陽電池の変換効率と理論変換効率の限界との差については CIGS 光吸収層の品質の問題にあると考えられている。そこで次の課題は、CIGS 光吸収層の品質の向上することで Step 2 の矢印に示されるような変換効率を向上させることである。また、一方で大面積 CIGS 太陽電池では、小面積ほどの高効率化を実現できていない。これから CIGS 太陽電池の普及を進めるためには、大面積モジュールの着実な効率向上と理論限界に近づく作製技術が不可欠である。以上に示されるように CIGS 太陽電池における高効率化の可能性は高いことが示されている反面、作製技術における改善、物性的な知見などは未解明の部分が多く残されている。

表 1-1 に示されるように、MDS-1 に搭載された CIGS 太陽電池の変換効率は、他の太陽電池と比較して低い値である。CIGS 試料は一般的な Si 単結晶と比較し試料作製直後において多くの欠陥が存在している。これは、CIGS 太陽電池の製造工程は、Si と比べ完全には確立していないためであり、現段階において、変換効率の向上と歩留まりに対する改善が行われている。CIGS の

製造方法については 1.2.2 項に示した三段階法、セレン化法が挙げられ、作製条件の違いによって、現在得られている耐放射線性は減少する可能性がある。宇宙用太陽電池における耐放射線性については作製プロセスに大きく依存しており、1.2 節に示される技術の進展や改善においても大きく影響してくると思われる。宇宙用 CIGS 太陽電池では、技術的課題の解決による高効率化、これまで報告されてきている高い耐放射線性を兼ね備えていることが条件である。そのためには、CIGS 太陽電池内に発生した欠陥準位の挙動について知見を得ている必要がある。

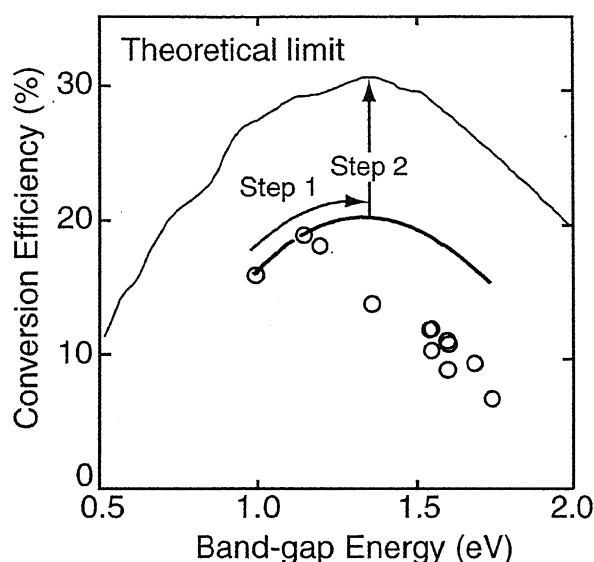


図 1-11. CIGS 層の禁制帯幅と変換効率

1.3. CIGS の点欠陥

1.1 節にて説明したように、宇宙空間には高エネルギーの電子や陽子が存在し、太陽電池に、これらが照射されると出力低下が起こる。電子や陽子が太陽電池に照射されると光吸収層において結晶内に空孔、格子間原子、アンチサイト欠陥などが発生する。正孔よりも電子の拡散長の方が長いことから、一般的な太陽電池では、電子が少数キャリアとなる p 型層を光吸収層として用いる⁸。Si 太陽電池において、放射線粒子が照射されることで、特に p 型層において欠陥準位が多く形成され、低量照射の段階では少数キャリアの再結合欠陥準位が影響するため、少数キャリアである電子の拡散長が低下し、出力劣化を引き起こす。しかしながら、高量の照射段階では多数キャリアである正孔を補償する欠陥準位が影響するため、光吸収層の伝導型の反転によって太陽電池としての機能を停止させることが考えられている。化合物半導体における格子欠陥は、単純な点欠陥に限っても、その種類は多い。

CIGS は I-III-VI₂ 族化合物半導体であり、結晶は図 1-12(a)に示されるカルコパイライト構造である。カルコパイライト構造は閃亜鉛鉱造を縦に 2 つ積み重ねた構造である²⁶。図に示される原子の大きさの関係は、実際とは異なっている。ここでは、説明のため縮尺を変えて示している。表 1-2 は CuGaSe₂ と CuInSe₂ の格子定数を示している²⁷⁻²⁹。カルコパイライト構造は、図に示すとおり *a*、*b* 軸の長さは同じであるが、ダイヤモンド構造や閃亜鉛構造とは異なり *c* 軸の長さが *a* 軸よりも長い。以下には空格子、格子間、アンチサイト型欠陥について説明する。

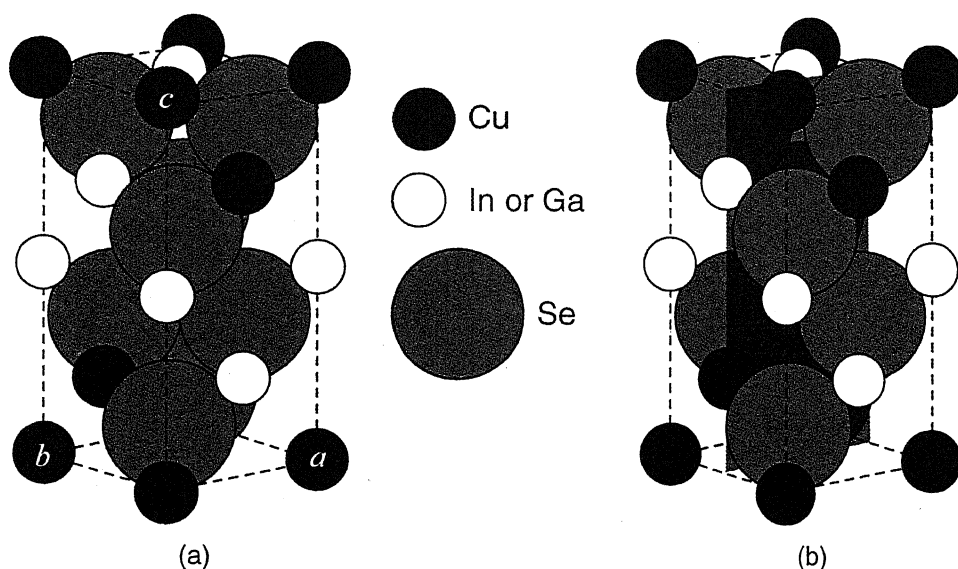


図 1-12. (a)CuGaSe₂、CuInSe₂ の結晶(カルコパイライト)構造、(b)(0,2,0)面(半透明のグレーにて示した面)

表 1-2. CuGaSe₂、CuInSe₂ における格子定数

	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
CuGaSe ₂	5.604	11.089
CuInSe ₂	5.873	11.583

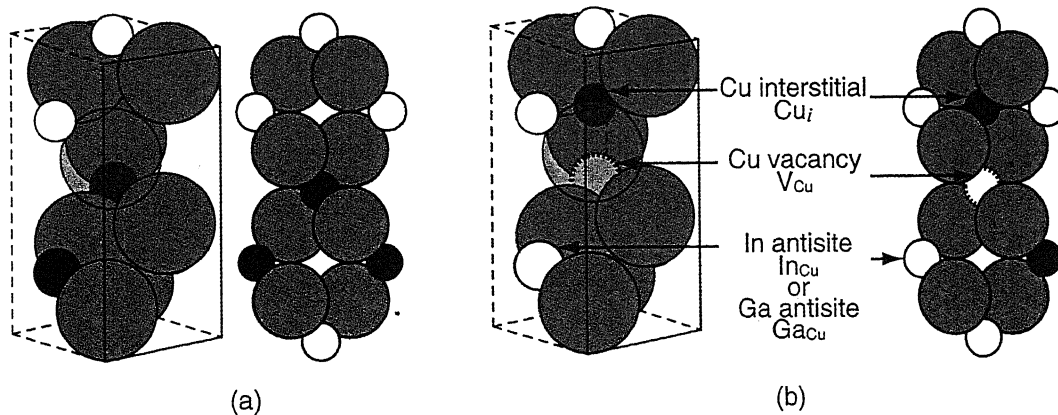


図 1-13. (a)欠陥サイトが発生していない状態と(b)3種の欠陥が発生したときの結晶構造の模型の略図、基本単位結晶構造において(0,2,0)面に接している原子のみを表示

図 1-12(b)の結晶構造模型の略図の半透明のグレーの面(面方位(0,2,0))に接する原子のみを示したものが図 1-13(a)の左側に示すものとなる。図中の黒枠にて示した面から見た結晶構造を図(a)の右側に表しており、欠陥が発生していない状態を示している。CIGS 結晶内に欠陥が発生した状態の例を図 1-13(b)に示している。空格子は、図中に示される Cu 原子の空格子(Cu vacancy: V_{Cu})のように、結晶の格子点から原子が失われた状態である。空格子欠陥の記号は V で表され、空孔となった格子点の原子の元素記号を下付きにて示す。原子が格子点から格子間位置、すなわち本来は原子によって占められていない位置に移されたものが格子間原子である³⁰。図中には格子間の Cu (Cu interstitial: Cu_i)を示している。格子間原子の記号は、格子間の原子の元素記号に対して interstitial の *i* を下付きの記号にてしめす。アンチサイト欠陥は、本来の格子点の原子が別の格子点の原子に置き換わった状態であり、図中には本来 Cu 原子の格子点に In または Ga 原子が置き換わった(In antisite: In_{Cu} or Ga antisite: Ga_{Cu})状態を示している。アンチサイト欠陥は、一般的に置き換わった格子点の原子の元素記号に本来の格子点の原子の元素記号を下付きにして示す。

表 1-3 は Zunger らが報告している $CuGaSe_2$ 、 $CuInSe_2$ における欠陥種と禁制帯中のエネルギー準位を示している^{31,32}。 $CuGaSe_2$ 結晶では組成元素である Ga が寄与する欠陥が存在し、 V_{Ga} 、 Cu_{Ga} 、 Ga_{Cu} 欠陥などが挙げられる。一方、 $CuInSe_2$ 結晶では In が組成元素であるため、 V_{In} 、 Cu_{In} 、 In_{Cu} 欠陥が挙げられる。このため、表の右側に示される記号 M は $CuGaSe_2$ 結晶における Ga、 $CuInSe_2$ 結晶における In を、それぞれ置き換えて示している。表に示される E_c 、 E_v は伝導帯、価電子帯のエネルギーであり、ドナーであれば、伝導帯エネルギーから、どの程度低い値であるか、アクセプター準位であれば、価電子帯エネルギーから、どの程度高いかを示している。例として V_{Cu} であればアクセプター準位であり、価電子帯から ≈ 0.02 eV ($CuGaSe_2$ 、 $CuInSe_2$ の間をとっている) 高いエネルギー準位があり、 Cu_i であれば、ドナー準位であり、伝導帯から ≈ 0.2 eV 低いエネルギー準位となる。

V_{In} 、 V_{Ga} 欠陥、或いは In_{Cu} 、 Ga_{Cu} 欠陥等は複数の荷電状態が存在するため、エネルギー準位は複数となる。欠陥種の記号の右側には+、2+或いは-、2-、3-として荷電状態を示している。例として、III 族の V_{Ga} 、 V_{In} では 3 種類のエネルギー準位が存在し、 Ga_{Cu} 或いは In_{Cu} 欠陥の場合、2 種類のエネルギー準位が発生する。 Ga_{Cu}^{2+} 或いは In_{Cu}^{2+} 欠陥において、電子を 1 つ捕獲した場合は、 Ga_{Cu}^+ 、 In_{Cu}^+ となる。 Ga_{Cu}^+ 、 In_{Cu}^+ の状態から、さらに電子を 1 つ捕獲した場合は中性ドナーとなる。

表 1-3. $CuGaSe_2$ 、 $CuInSe_2$ における欠陥準位

欠陥種	$CuGaSe_2$ (eV)	$CuInSe_2$ (eV)
V_{Cu}	$E_V+0.01$	$E_V+0.03$
V_M^-	$E_V+0.19$	$E_V+0.17$
V_M^{2-}	$E_V+0.38$	$E_V+0.41$
V_M^{3-}	$E_V+0.66$	$E_V+0.67$
Cu_M^-	$E_V+0.29$	$E_V+0.29$
Cu_M^{2-}	$E_V+0.61$	$E_V+0.58$
M_{Cu}^+	$E_C-0.49$	$E_C-0.25$
M_{Cu}^{2+}	$E_C-0.69$	$E_C-0.34$
Cu_i	$E_C-0.21$	$E_C-0.20$

CIGS 多結晶では多くの点欠陥の種類が存在し、表 1-3 に示される欠陥の説明は第 1 原理計算で報告されている一部のみである。1.2.1 項にて説明したように CIGS 光吸収層は p 型である。このため、表 1-3 の中から考えられる高量の放射線照射によって多数キャリアを補償するドナー欠陥準位は Ga_{Cu}^+ 、 Ga_{Cu}^{2+} 、 Cu_i 等が挙げられる。Kawakita らは 1.4.2 項に示すアドミッタンススペクトロスコピーから、多数キャリアである正孔を補償する陽子線照射により誘起されたドナー欠陥準位が In_{Cu}^+ ($E_C-0.25$ eV) であると推測している^{33,34}。これまで複数のエネルギー準位の測法により、CIGS 太陽電池における陽子線照射前後の評価が行われたが、陽子線照射によって誘起された欠陥からの信号の有意差については、明解な結果は得られていない。次節では CIGS 太陽電池において行われた欠陥準位の解析結果について述べる。

1.4. CIGS 太陽電池の放射線照射欠陥のエネルギー準位の測定

これまで、放射線照射により CIGS 太陽電池内に発生した欠陥準位を同定するために、Deep level transient spectroscopy (DLTS)、アドミッタンススペクトロスコピー、光音響分光(PAS)測定が行われてきた。一般的に CIGS 太陽電池の欠陥準位解析では、放射線として陽子線を用いている。これは A.1 節に示すように地上試験において、電子線照射直後から電氣的劣化は回復し、照射後約 30 分後に初期特性へと回復するためであり、電気特性の劣化に關与する欠陥を解析するためには、欠陥を多数発生させる陽子線を用いなければならないためである。以下において陽子線照射した CIGS 太陽電池における幾つかの欠陥準位解析結果について示す³⁵。

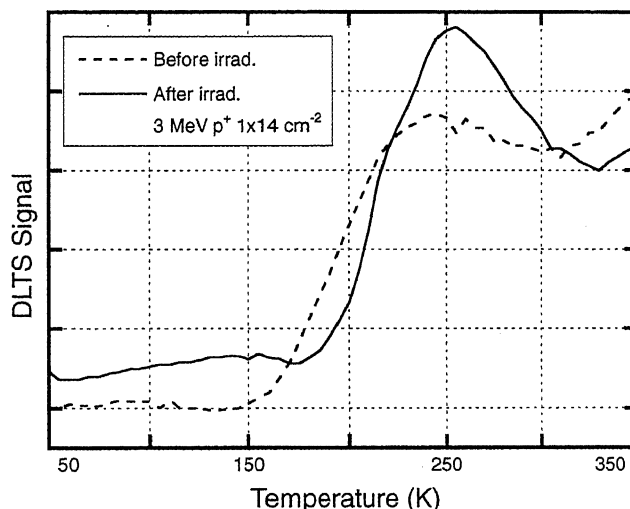


図 1-14. 陽子線照射前後の CIGS 太陽電池からの DLTS 信号³⁵

1.4.1. DLTS 測定測定

低温における半導体中の電子、または正孔は欠陥準位に捕獲される。温度が上昇すると電子、正孔は欠陥準位から熱解離するため、半導体のキャパシタンスの過渡応答の変化が観測される。DLTS 測定では、測定対象とする半導体と他の材料との接合部の電圧を可変させ、キャリアの欠陥準位への捕獲、解離過程を温度変化の中で繰り返し、キャパシタンスの過渡応答を異なる時間において複数測定することで欠陥のエネルギー準位を求める。この方法は、太陽電池を構成する半導体材料中の欠陥準位のエネルギー、濃度を求めるのに大きな役割を果たしてきている³⁶。図 1-14 に CIGS 太陽電池の放射線照射前後の DLTS 測定の結果を示す。照射前において、200-300 K に CIGS 太陽電池からの欠陥信号が観測されている。陽子線照射後における、この信号の強度は増大する結果が示されているが、その他の CIGS 試料における再現性が認められなかった。現段

階において、その他の CIGS からの照射誘起欠陥の DLTS 信号についても、明瞭な有意差は得られておらず、CIGS の陽子線照射誘起欠陥からの DLTS 信号については再現性に関して問題が指摘される。また、この結果では照射前後の欠陥からの信号の有意差のみを判断しており、この結果からはエネルギー準位を算出することは出来ない³⁶。

1.4.2. アドミッタンススペクトロスコピー測定

アドミッタンススペクトロスコピーは、温度を変化させた試料の容量の周波数応答を測定する。印加した周波数に対し、欠陥が捕獲しているキャリアの放出変化の依存性を求めている。周波数応答の変化と温度とのアレニウスプロットにより、欠陥準位を同定することができる。図 1-15 に先ほどの DLTS と同じ照射条件での CIGS 太陽電池からのアドミッタンススペクトロスコピーの測定の結果を示す。照射前後におけるスペクトルの変化の有意差などが明瞭には観測されていないが、この結果では陽子線照射前後の低周波数、高温領域の容量の変化に注目してアレニウスプロットからエネルギー準位を算出している。

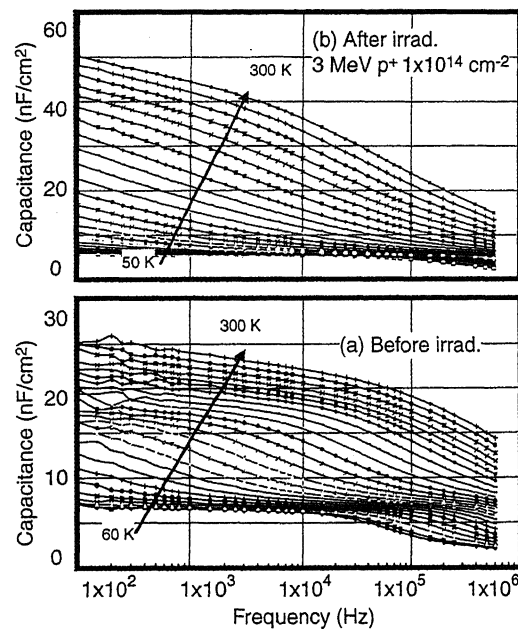


図 1-15. 3 MeV 陽子線 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (a)照射前、(b)照射後におけるアドミッタンススペクトロスコピー³⁵

図 1-15 の 250-300 K 付近の容量の変化に注目し、図 1-16 に示すアレニウスプロットが作製された。これより、高温部における信号は、350 meV の準位に位置していることが示されている。ただし、アレニウスプロットに用いられたデータポイント数は、300 K 近傍の 3 ポイントのみとなっており、複数の試料において再現性を確認する必要がある。ただし、図 1-15 に示されるように 1 つの陽子線照射条件の試料を 10 K ステップにて温度を可変して測定しており、この測定では約 25 本(照射前後を合わせて 50 本)のスペクトルから照射前後の変化を割り出している。このため陽子線照射条件、熱処理経過時間の異なる複数のサンプルを測定し、欠陥からの信号の増減等の再現性を得るためには、多くの時間を要する。また、欠陥からの信号強度の比較は、ここに示したアドミッタンススペクトロスコピーの測定条件が定まっていないため、比較することが、現段階では出来ていない。DLTS、アドミッタンススペクトロスコピーでは、複数の温度可変の測定を行わなければならないが、次に示す PAS 測定では、室温にて CIGS の陽子線照射、熱処理効果の観測を試みている。

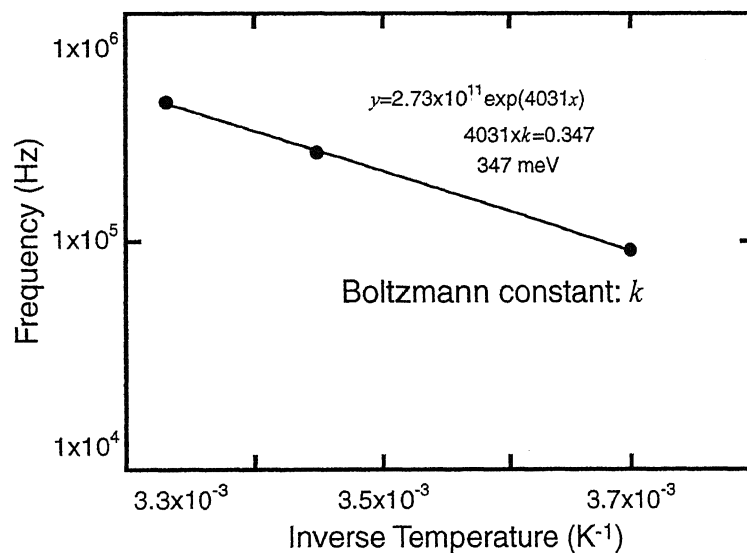


図 1-16. アドミッタンススペクトロスコピー測定より得られたアレニウスプロット³⁵

1.4.3. PAS 測定

PAS でのエネルギー変換過程は、光、熱、音、電気の順に行われる。熱から音は、他の過程と比べ遅い過程であるが、重要な過程でもある。測定時には、試料中のどの部分からの熱の発生を検出するか検討する必要がある。検出方法としては、マイクロホンを用いるものと圧電素子として PbZrO₃-PbTiO₃(PZT)などを用いる方法がある。

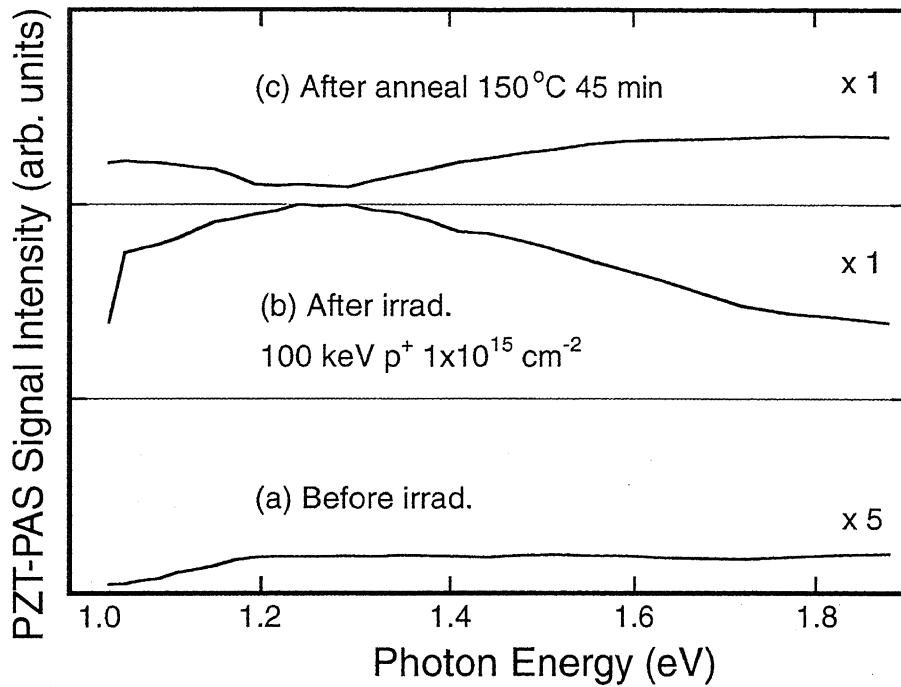


図 1-17. 100 keV 陽子線 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (a)照射前、(b)照射後、(c)熱処理後における PAS³⁵

図 1-17 に示すのは PZT を用いて 100 keV 陽子線照射前後、熱処理後における CIGS 薄膜の PAS 測定の結果である。この測定では 1.3 eV 付近のバンド端近傍のみの信号を観測しており、その他の欠陥からの信号については得られていない。陽子線照射により、バンド端近傍の信号が増大し、熱処理後によって、この信号は減衰した。現状における PAS 測定の結果としては、欠陥からの直接的な信号が得られていない等の課題が残っている。

1.5. 本研究の目的

以上の CIGS 薄膜、太陽電池における欠陥準位の評価には、以下のような問題が指摘されている。

1. CIGS 太陽電池では多層のヘテロ接合型デバイスであるため、評価が困難となっている。
2. 陽子線照射前後における欠陥からの信号に明瞭な差が得られにくい。
3. 一部の測定では、温度の可変を行わなくてはならず、測定時中に CIGS が熱反応を起こす可能性がある。
4. 上記と同様の効果であるが、CIGS 太陽電池自体湿気などに弱い部分があるため、変換効率を劣化させてしまう。

などが、挙げられている。

本研究における PL 測定では

1. これまで多層構造のデバイスの評価において実績があり、非破壊にて評価を行うことが可能である。
2. 室温にて PL 測定を行うことにより、短時間かつ低刺激にて測定が可能である。
3. 欠陥からの信号に対し非常に敏感である。
4. 試料間における信号強度を相対的に比較することができる。
5. 評価は CIGS 薄膜、太陽電池セル構造でも可能である。

などが挙げられている。これまで CIGS 太陽電池の PL 評価では、CIGS 光吸収層からのバンド端近傍の発光に限られていた。本研究では CIGS 層の深い準位、CdS、ZnO 層の PL 評価が可能であることを示し、陽子線照射、熱処理効果が CIGS 太陽電池の各層において現れることを示した。これにより、CIGS 太陽電池において PL 測定が非常に有用であることを示す。また、これまで困難であった CIGS 太陽電池の各層における均一性評価に成功した。

1.6. 各章の構成

第 2 章では、解析の対象となった CIGS 太陽電池と CIGS 薄膜の構造について説明する。試料に対する陽子線照射条件ならびに PL スペクトル、マッピング測定条件について述べる。

第 3 章では、CIGS 光吸収層、CdS バッファ層、ZnO 窓層の PL 測定によって陽子線照射劣化、熱処理回復過程を観察した結果を述べる。CIGS 太陽電池の変換効率と CIGS 層からの PL ピーク強度との比較を行う。これまで評価が困難とされてきた CIGS 太陽電池における均一性解析を PL マッピング及びイメージングにより測定した結果について報告する。

第 4 章では、CIGS 薄膜試料のホール効果測定による多数キャリア濃度から欠陥濃度と PL の積分強度を比較した。CIGS 薄膜の PL スペクトル測定を行う際に問題となる干渉効果について説明した。CIGS 薄膜の陽子線照射量依存性、熱処理前後の多数キャリア濃度と PL スペクトルの挙動について示す。

第 5 章では、励起光強度依存性、PL スペクトルの温度依存性から、陽子線照射によって誘起された発光帯中の成分について考察する。

第 6 章では、本論文における CIGS 太陽電池の陽子線照射によって誘起された欠陥準位を PL 解析した成果についてまとめる。

第2章 実験

測定試料は CIGS 太陽電池と CIGS 薄膜を用意した。CIGS 太陽電池では陽子線照射時の PL 強度と変換効率を比較することを目的としており、CIGS 薄膜では PL 強度と欠陥濃度を表す多数キャリア濃度を比較することを目的として用意された。変換効率および多数キャリア濃度については、共同研究者である Kawakita が測定を行った^{13,37}。以下に解析対象とした CIGS 太陽電池と CIGS 薄膜に関する構造と陽子線照射条件について述べる。その後、PL 測定に関する説明、本研究における PL 測定条件、スペクトルの波長分解能について説明する。

2.1. 試料

本研究において、解析の対象となった CIGS 太陽電池および CIGS 薄膜は、産業技術総合研究所 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology: AIST) の Sakurai, Niki, Ishizuka らによって作製されたものである²⁰⁻²²。また、昭和シェル石油のセレン化法によって作製された CIGS 太陽電池の陽子線照射前後 PL スペクトル測定も行っているが、その詳細は A.4 節に記載した。

2.1.1. CIGS 太陽電池

CIGS 太陽電池は Mo を蒸着したソーダライムガラス上に光吸収層である CIGS 層、CdS バッファ層、ZnO 窓層を形成したものである²⁰⁻²²。1.2.2 項にて述べたとおり CIGS 太陽電池は III 族元素 In, Ga の組成比により、禁制帯幅を調整することが可能である。本研究で用いた試料の組成は、Ga/(In+Ga) 族比において 0.54、Cu/(In+Ga) 族比において 0.89 である。Ga/(In+Ga) 組成比から禁制帯幅(E_G)は以下の式にて見積もられる²¹。x は組成比 Ga/(In+Ga) の値を示している。

$$E_G = 1.00 + 0.564x + 0.116x^2 \quad (2-1)$$

これより、CIGS 光吸収層の E_G は 1.34 eV と見積もられる。この計算式は光吸収係数から得られた禁制帯幅の値と比較し、正しいことが確認されている。

CdS バッファ層、ZnO 窓層は 1.2.2 項にて説明した溶液成長法、Pulsed Laser Deposition 法により、それぞれ製膜されている²³。上部電極は、Al にて形成しており、図 2-1(a) の概観図に示される音叉の形状となっている。この太陽電池は、4 つのセルを持っており、図(b)の断面構造に示されるように Mo 下部電極は共通であり、セル構造、上部電極は、4 分割のセルに切り分けられている。以降では、この 4 つのうちの 1 つを“セル”と称し説明する。これにより、各々のセルの変換効率の劣化を評価することが可能である。また、この構造は、放射線照射領域と非照射領域を 1 つの太陽電池において得ることができるため、同じ作製条件の CIGS 太陽電池において、放射線照射前後、熱処理後の変換効率、PL の比較解析が可能である。

解析対象として行った CIGS 太陽電池と、その陽子線照射条件について表 2-1 にまとめる。“管

理番号”は、本研究室にて受領した CIGS 試料の通し番号である。“製造番号”は、製膜されたときに記載された番号である。先述のように本研究で使用した1つの CIGS 太陽電池は複数のセルを有しており、“セル番号”は、その太陽電池における通し番号である。以降の欄は、そのセルに対する“陽子線エネルギー”、“照射量”、“熱処理条件”を示している。右斜線として示している部分は陽子線照射、或いは熱処理を行っていないことを示している。

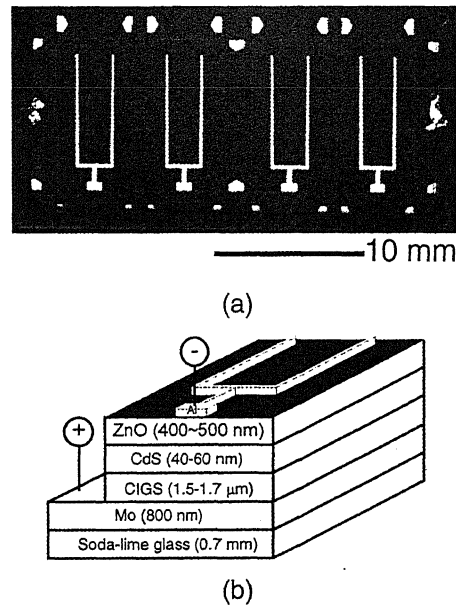


図 2-1. (a)CIGS 太陽電池の概観図と(b)断面構造の模式図

陽子線照射は Kawakita らによって日本原子力研究開発機構 (Japan Atomic Energy Agency: JAEA) 高崎量子応用研究所の AVF 及びタンデム加速器、線源として H^+ を用いて、温度 303 ± 5 K にて行っている^{13,37}。管理番号 NK-18 の CIGS 太陽電池には 0.38 MeV の陽子線を 3×10^{14} cm^{-2} 照射した。 0.38 MeV 陽子線エネルギーを用いた理由は、TRIM によるシミュレーションにおいて、この陽子線の進入深度は約 3 μm であり、CIGS 層において最も多く欠陥を発生させると報告されている為であった³⁸。 0.38 MeV 陽子線 3×10^{14} cm^{-2} 照射後の CIGS 太陽電池に対し、 120 °C 熱処理を約 7 時間行った。選択励起を用いて、この太陽電池の CIGS、CdS、ZnO 層からの PL を観測した。

管理番号 NK-10、NK-17 の 1 MeV、3 MeV 陽子線照射した太陽電池は、CIGS 層からの PL スペクトルの陽子線エネルギー依存性を調べることを目的とし用意された。TRIM シミュレーション結果では 0.38 MeV 陽子線を用いた方が CIGS 層に最も多く欠陥を発生させることができるが、1 MeV 陽子線を使用する方が本研究において有用であることを 3.4 節において説明する。1 MeV、3 MeV 陽子線照射した太陽電池の CdS、ZnO 層からの PL 測定は、行っていないが、これらの層からの PL は本研究において重要な因子では無いことを 3.1 節の結果にて示す。

表 2-1. 照射解析の対象となった CIGS 太陽電池

管理番号	製造番号	セル番号	陽子線 エネルギー (MeV)	照射量 (cm ⁻²)	熱処理条件
NK-18	GA3482	3、4 5、6	0.38	3×10 ¹⁴	120 °C 90 min
		1、2 7、8			
NK-10	2501	1、2、3	1	1×10 ¹² 1×10 ¹³	
		4、5			
		6、7			
NK-17	ACIS3350	1、5	3	1×10 ¹² 1×10 ¹³ 1×10 ¹⁴	
		2、6			
		3、7			
		4、8			

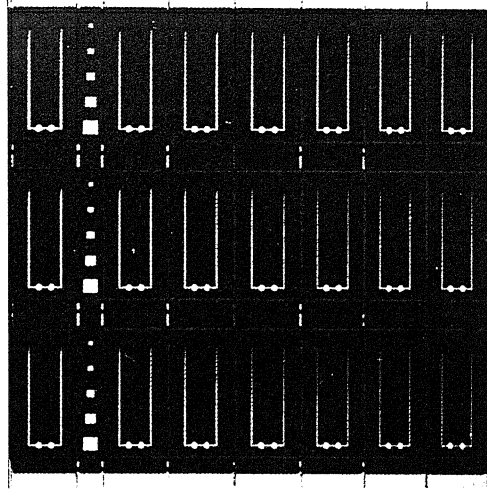
以上に示される試料では、CIGS 太陽電池の陽子線照射効果、熱処理回復効果の解析に PL 測定が有効であることを示すために用意した試料である。2.2.1 項にて説明した手法は、それらの効果の解析だけでなく、これまで評価することの出来なかった CIGS、CdS、ZnO 層の作製プロセスに起因する情報を捉えることにも有効である。本研究では、これら各層の作製プロセスに起因する不均一性をマッピング測定により評価を行った。また、高速かつ簡便な測定手法である PL イメージングによる CIGS 太陽電池の均一性評価についても試みた。

表 2-2 は、本研究において評価された未照射 CIGS 太陽電池の一覧を示している。管理番号が NK-13 から NK-16 までの試料は、AIST にて作製された図 2-1 に示したものと同一形状、断面構造の太陽電池である。NK-13、NK-14 では 1 度の製膜工程において 9 枚作製できる MBE 装置と NK-15、NK-16 では 1 度の製膜工程において 1 枚作製される MBE 装置により作製された試料である。管理番号 AS-1 は、ドイツ Berlin の Hahn-Meitner-Institut (HMI) より、提供された CIGS 太陽電池である。図 2-2 は HMI 製の太陽電池の概観図である。1 つの試料において $7 \times 3 = 21$ セルに分けられた構造となっている。断面構造は図 2-1 に示される AIST 製の太陽電池と同じである。

近年では、大面積化に向けて CIGS 太陽電池が作製されており、管理番号 AS-3 から AS-6 までの試料は、AIST において作製された大面積の CIGS 太陽電池 (100×100 mm) であり、概観は図 2-3(a) に示される形状となっている。縦方向の筋は、図(b)に示されるパターニングによって作製されたものであり、セルごとの上部電極の形成を必要としないものとなっている。この構造は、太陽電池セル構造が横方向に直列に接続されている状態と等価であり、パターニングによるセル形成によって、上部電極材料コストを低減させる利点を持っている。

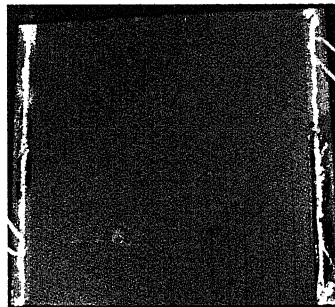
表 2-2. 未照射 CIGS 太陽電池

管理番号	製造番号	製造元	備考
NK-13	EQ0020-6b	AIST	1 度に 9 枚の CIGS を作製する MBE 装置
NK-14	EQ0020-8a	AIST	
NK-15	CIGS-2897	AIST	1 度に 1 枚の CIGS を作製する MBE 装置
NK-16	CIGS-2874	AIST	
AS-1	922-3 A2177	HMI	1 つの試料に 21 のセルを作製した CIGS 太陽電池
AS-3	SQ117	AIST	AIST 製大面積 CIGS 太陽電池セル
AS-4	SQ124	AIST	
AS-5	SQ129	AIST	
AS-6	EQ0371	AIST	



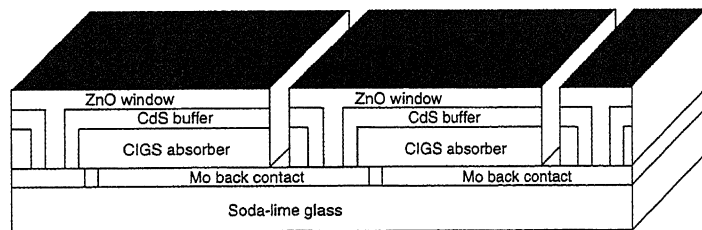
— 2 mm

図 2-2. HMI 製 CIGS 太陽電池の概観図



— 10 mm

(a)



(b)

図 2-3. AIST 製大面積型 CIGS 太陽電池セルの(a)概観と(b)断面構造

2.1.2. CIGS 薄膜

以上に示す CIGS 太陽電池では、変換効率と PL 観測を目的としている。PL 測定は、太陽電池構造の CIGS だけでなく、CIGS 薄膜においても解析を行うことが出来る。本研究では陽子線照射により発生した欠陥濃度と PL 強度の関係を調べるために、ホール効果測定により、多数キャリア濃度を測定することができる CIGS 薄膜試料を用意した。多数キャリア濃度の変化量を調べることで、CIGS 層内の陽子線照射誘起欠陥濃度の変化量を測定するためである。CIGS 薄膜を図 2-4 に示す。構造としてソーダライムガラス上に光吸収層である 1.7 μm の CIGS 薄膜を成長させた構造である。本来は太陽電池の様に下部電極として Ti あるいは Mo を蒸着したソーダライムガラスを使用するが、ホール効果測定による多数キャリア濃度を調べるために、下部電極の Mo を除いている。図(a)の概観に示す四隅の白い部分はインジウム電極であり、ホール効果測定時に使用する。CIGS 太陽電池と CIGS 薄膜の構造は異なっているが、これについて PL 測定では問題が無い事を 4.1 節において確認を行っている³⁹。

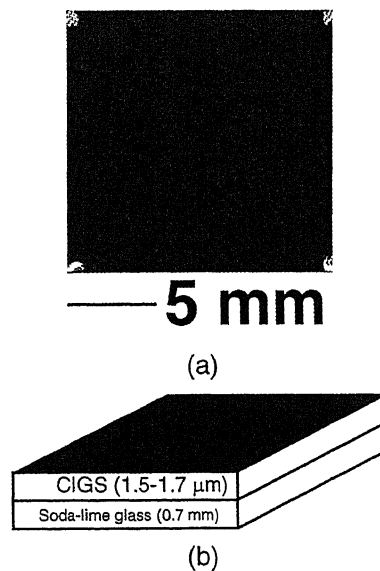


図 2-4. (a)CIGS 薄膜の概観図と(b)断面構造の模式図

Kawakita らの地上における陽子線照射試験の報告では、陽子線エネルギー 1 MeV によって電気特性が最も劣化することを報告している。本研究においても 1 MeV 陽子線を CIGS 薄膜に照射している。表 2-3 は、CIGS 薄膜試料に対する陽子線照射条件を示している。“管理番号”、“製造番号”、“陽子線エネルギー”、“照射量”、“熱処理条件”は 2.1.1 項の太陽電池の説明と同じである。CIGS 薄膜では、1 枚であった CIGS 薄膜を分割しており、陽子線照射、熱処理をそれぞれ分割した CIGS 薄膜において行っている。“薄膜番号”は、1 枚の CIGS 薄膜を複数に分割した時の通し番号である。管理番号 NK-30、NK-31、NK-33 の括弧内に示した数字は CIGS 薄膜の厚さ

を示している。これは、4.2 節にて説明されるように PL の干渉効果が CIGS 薄膜中に発生したことから、CIGS 薄膜の膜厚の変化によって、スペクトルに現れる干渉効果を確認するために用意した。NK-30 では、1 枚の CIGS 薄膜試料を 10 分割し、1 MeV 陽子線を 2 枚ずつ異なる量の照射を行った。照射量 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の CIGS 薄膜に対し、100 °C 熱処理を行った。本研究では、ホール効果による多数キャリア濃度測定後、PL 測定を直ぐに行える環境ではなく、試料輸送中の時間経過による多数キャリア濃度回復を考慮した。そのため、熱処理経過時間依存性では、多数キャリア濃度測定用と PL スペクトル測定用として 2 枚の CIGS 薄膜試料を用いることとした。多数キャリア濃度測定では NK-30、PL 測定では NK-2 を使用した。

表 2-3. 照射解析の対象となった CIGS 薄膜

宇宙研管理番号	産総研製造番号	薄膜番号	陽子線 エネルギー (MeV)	照射量 (cm^{-2})	熱処理条件
NK-31(1.5 μm)	EQ0310-8	7、8	1	1×10^{15}	
NK-33(1.94 μm)	EQ0264	1、2	1	1×10^{13}	
		3、4		3×10^{13}	
NK-30(1.72 μm)	EQ0257	1、2	1	1×10^{13}	100 °C ≈7 hour
		3、4		1×10^{14}	
		5、6		1×10^{15}	
		9、10			
NK-1	2323b				100 °C 20 hour
NK-2	2323a		1	1×10^{15}	100 °C 20 hour

2.2. PL 測定法

2.2.1. 励起光源

図 2-5 に半導体中のキャリアの再結合過程をバンドダイアグラムで示す。太陽電池を構成する半導体に、禁制帯よりも大きいエネルギーの光を照射すると、過剰のキャリアである電子-正孔対が生成される。これら過剰に発生したキャリアは、平衡状態時の状態に戻ろうとするため、直接或いは半導体中の欠陥を經由して再結合する。再結合過程では、光あるいは熱の放出を伴う。再結合過程

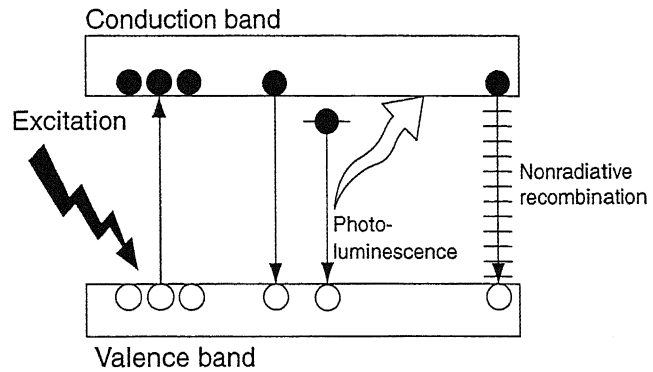


図 2-5. バンドダイアグラムで示す過剰キャリアの生成と再結合過程

において放出された光が PL であり、PL を解析することにより、半導体中の発光再結合過程に寄与した欠陥準位を解析することが可能である。図に示される非発光再結合に寄与する欠陥準位については、直接 PL において解析することは不可能である。しかしながら、非発光再結合が増加した場合、発光再結合に寄与するキャリアが減少するため、発光強度の変化から間接的に非発光再結合の欠陥準位の増減を調べることが可能である。PL に関する基礎的な部分、解釈については有用な参考文献があるため本論文では説明を省く^{40,41}。

CIGS 太陽電池のセル構造は、2.1.1 項にて解説したとおり、全体で 3 μm 程度の厚さであり、通常の電気特性による CIGS、CdS、ZnO 層のそれぞれにおける解析は困難である。本研究では選択励起 PL 解析により各層の放射線照射の劣化の解析を行った。この方法は図 2-6 に示されるように ZnO、CdS 層を透過し CIGS 層のみを励起する光 $h\nu_1$ を照射することにより CIGS 層からの発光を観測する。また ZnO 層を透過して CdS 層のみを励起する光 $h\nu_2$ を照射することにより CdS 層からの発光を観測する。最も高いエネルギーの光 $h\nu_3$ を照射することにより、ZnO 層を励起し、この層からの発光を観測する。CIGS、CdS、ZnO 層からの発光を、それぞれ解析することにより、陽子線照射による欠陥がどの層において現れているのか解析可能である⁴²⁻⁴⁴。

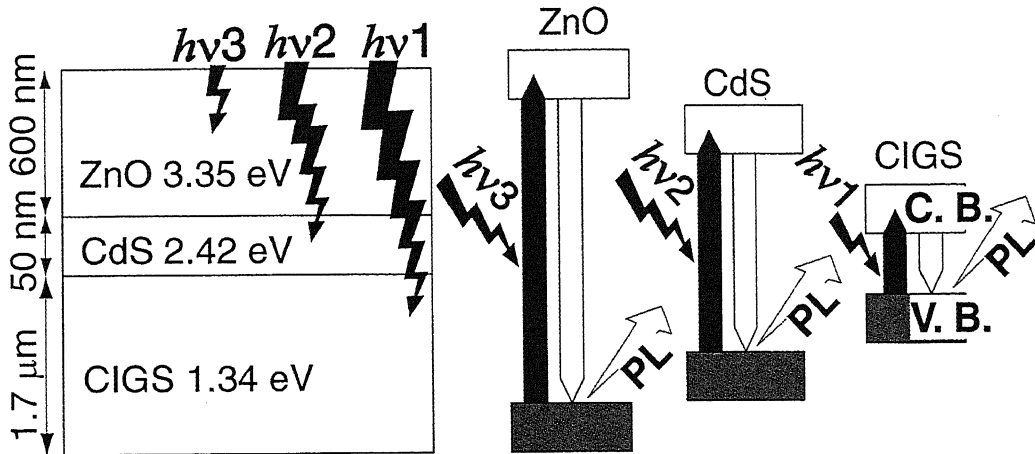


図 2-6. 選択励起 PL における原理と概観図

本研究における選択励起では、 Kr^+ レーザーの 647 nm (1.92 eV)により CIGS 光吸収層、 Ar^+ レーザーの 457 nm (2.71 eV)により CdS バッファー層、 YVO_4 第 4 高調波の 266 nm (4.66 eV)により ZnO 窓層を励起している。半導体に光が照射されると、一部は表面で反射され残りが物質中に入り込む。物質中に入り込んだ光のうち吸収されなかった一部は透過光として、その半導体外部へと出て行くことになる。光を照射した半導体からの透過光 I は入射光強度を I_0 とすると

$$I = (1 - R)I_0 e^{-\alpha x} \quad (2-2)$$

にて示される。ここで R は反射率、 α はある光に対する半導体材料の吸収係数、 x は材料の厚みを示している。本研究では近似による解析のため、表面で反射する成分は無いものと仮定し、各層における励起光の吸収率 (百分率表示) を上記の式から以下のように求めた。

$$\text{Absorption Rate} = (1 - e^{-\alpha x}) \times 100 \quad (2-3)$$

CIGS 太陽電池の各層の膜厚 x は得られており、光吸収係数 α は文献より参照した^{45,46}。これら励起光に対する各層の吸収率の関係を表 2-4 に示す。1.92 eV 励起では ZnO、CdS 層に対し、禁制帯幅以下のエネルギーの光となる。ここでは、禁制帯幅以下の励起光は吸収されないものと仮定しているため、ZnO、CdS 層での 1.92 eV 励起光の吸収はない。これより、1.92 eV 励起光では CIGS 層のみを励起することが可能である。表に示されるように 2.71 eV 励起では、CdS バッファー層だけでなく、CIGS 光吸収層も励起されることが示されている。この CdS 層の膜厚は、50 nm 程度と非常に薄い層であることから、2.71 eV 励起光を吸収しきれず、一部透過させるためである。その結果、CdS 層の PL スペクトルには、CIGS 層の発光も観測されることが予想される。4.66 eV 励起光は、ZnO 窓層にほとんど吸収されることが示されている。試料面上の 1.92、2.71、4.66 eV における励起光強度は 10、1、30 mW としており、全ての励起光においてビーム径は約 1 mm である(CIGS 薄膜における 5.2 節の解析では、1.92 eV 励起光を 0.08-42 mW の範囲にて測定を行った)。吸収率とともに括弧内に示している値は、実際の測定時の各層に吸収される光子数を示している。例として 4.66 eV 励起時における CdS 層に吸収される光子数は、2.71 eV 励起光照射時と比較し約 1 桁小さいことが示されている。

表 2-4. 各励起光波長に対する各層の光吸収率と光子数

	Absop. Rate (%) (光子数)		
	4.66 eV (266 nm)	2.71 eV (457 nm)	1.92 eV (647 nm)
ZnO $E_G=3.35$ eV (500 nm)	99.99 (2.68×10^{18})	0 (0)	0 (0)
CdS $E_G=2.42$ eV (50 nm)	0.0005 (1.876×10^{15})	52 (6.032×10^{16})	0 (0)
CIGS $E_G=1.34$ eV (1700 nm)	0.0005 (1.876×10^{15})	48 (5.568×10^{16})	100 (4.88×10^{17})

2.2.2. 分光および検出

PL 測定は、可視光領域から赤外領域に渡って室温 (296 K)にて行っている (5.3 節の CIGS 薄膜における PL 測定温度依存性では、7-300 K の温度範囲で測定を行った)。スペクトル測定点は、全ての試料において中央付近とした。図 2-7 に示されるように試料から発生した PL はレンズにより集光され、可視と赤外専用の 2 つのユニットにて、分光している。これらは、可視、赤外光においてミラーの反射率などが異なるためである。分光後は、複数の検出器を用いており、これにより 300 nm-2.6 μ m までの波長領域の測定を可能としている。表 2-5 には可視光領域における PL 測定条件をまとめている。

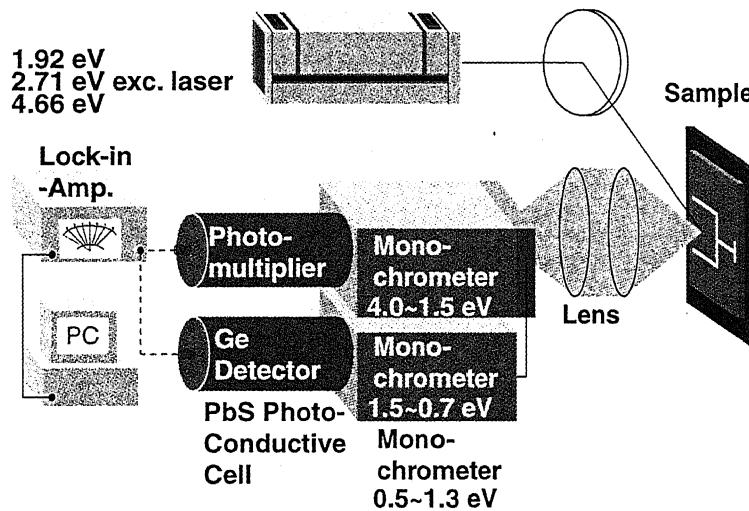


図 2-7. PL スペクトル測定装置の模式図

表 2-5. 可視光領域における PL 測定条件

分光器	JOBIN YVON-HR320 (f= 32 cm、F=4.2)
回折格子	600 groove / mm (ブレード波長: 500 nm)
逆線波長分散	5 nm / mm
スリット幅	1 mm (波長分解能 5 nm)
検出器	光電子増倍管 (浜松ホトニクス R374)

赤外では、波長 1 μm を中心とした近赤外領域用ユニット、さらに深い準位のスペクトルを得るため波長 2 μm を中心とした赤外領域用ユニットを用いて測定を行った。分光器は同一のものを使用しているが、回折格子、検出器は近赤外、赤外用として切り替えて測定を行っている。赤外領域の検出器では、半値幅の広い発光を観測することを目的としており、光量を多く必要とするため、刻線数の少ない回折格子を用いている。このため近赤外と赤外における波長分解能は異なっている。表 2-6 に赤外領域における PL 測定条件をまとめる。

表 2-6. 赤外光領域における PL 測定条件

分光器		JOBIN YVON-HR320 (f=32 cm、F = 4.2)
回折格子	近赤外領域	600 groove / mm (ブレード波長: 1 μm)
	赤外領域	75 groove / mm (ブレード波長: 2 μm)
逆線波長分散	近赤外領域	5 nm / mm
	赤外領域	40 nm / mm
スリット幅	近赤外	1 mm (分解能: 5 nm)
	赤外	2 mm (分解能: 80 nm)
検出器	近赤外領域	Ge-pin フォトダイオード (Northcoast EO-817L)
	赤外領域	PbS 光伝導素子 (Santa Barbara Research Center 40742)

CIGS 太陽電池セルの陽子線照射劣化効果と熱処理回復効果の均一を PL マッピング測定において明らかにした⁴⁷。PL マッピング測定は図 2-8 に示されるように X-Y 操作ステージ上に試料を置き、励起光源を照射している。試料から発生した PL はバンドパスフィルターにより分光後、検出している。詳細な条件を表 2-7 にまとめる。

表 2-7. PL マッピング測定条件

測定温度	296 K	
バンドパスフィルター	中心波長: 362 nm	半値幅: 42 nm
	中心波長: 899 nm	半値幅: 11 nm
	中心波長: 1000 nm	半値幅: 30 nm
	中心波長: 1521 nm	半値幅: 43 nm
検出器	可視領域	光電子増倍管 (浜松ホトニクス R374)
	赤外領域	光電子増倍管 (浜松ホトニクス R5509-72)
測定点間隔	50 μm	
励起光源 / ビーム径	Kr ⁺ レーザー 1.92 eV (647 nm) / 500 μW	
	Ar ⁺ レーザー 2.71 eV(457 nm) / 300 μm	
	YVO ₄ 第 4 高調波 4.66 eV (266 nm) / 50 μm	

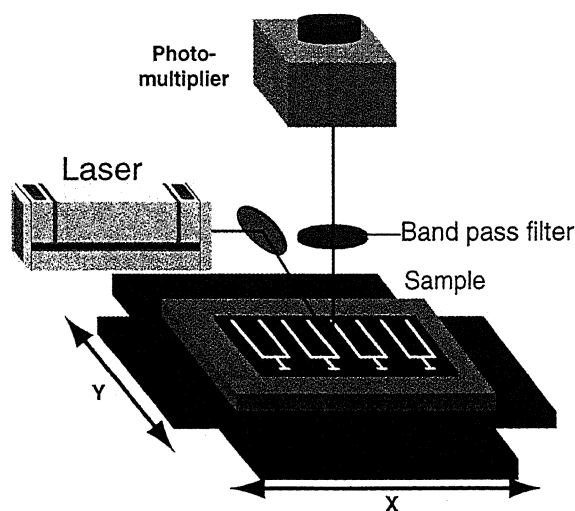


図 2-8. PL マッピング測定装置の模式図

PL マッピング測定により CIGS 太陽電池の CIGS 層、CdS 層、ZnO 層の均一性を評価可能であることを示し。本研究では、更に高速かつ簡便に均一性の測定が可能な PL イメージングにより CIGS、CdS 層の評価に成功した。

PL イメージング測定は室温にて行っており、図 2-9 に示されるように、近赤外側に感度を持つ冷却 CCD カメラを用いて、1 秒間の露光により PL 像を検出することが出来た。また、波長の異なる約 1.7 eV (740 nm)、2.5 eV (500 nm)の LED の光により CIGS 光吸収層、CdS バッファ層を励起した。試料から発生した PL 像はバンドパスフィルタにより分光後、冷却 CCD において検出した。4 eV 以上の単色性に優れた紫外光 LED が無いため、イメージング測定では、ZnO 層を評価することが出来ない。しかしながら、後に示す 3.2 節の結果に示される様に CIGS 太陽電池の PL マッピング測定において ZnO 層では作製プロセスによる大きな不均一性は確認されなかった。

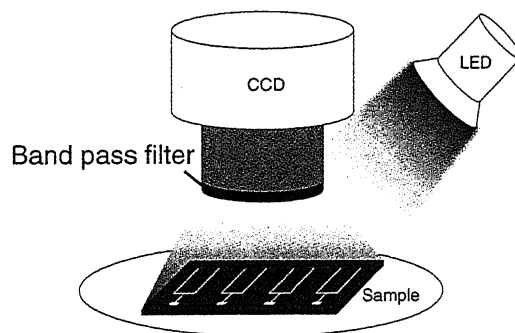


図 2-9. PL イメージング装置の概観図

表 2-8. PL イメージング測定条件

測定温度	296 K		
励起光源 LED	780 nm (1.6 eV)	励起光強度	10 (mW/cm ²)
	500 nm (2.5 eV)		50 (mW/cm ²)
検出器	冷却 CCD (1024×1024 pixel)		
露光時間	CIGS	約 60 秒	
	CdS	約 20 秒	

2.2.3. スペクトル分解能

測定から得られる発光スペクトル形状は装置、特に分光器の性能、スリット幅に依存し、波長分解能の違いにより、発光帯の形状、半値幅は変化する。本研究で用いられたツェルニ・ターナー分光器は図 2-10 に示す構造であり、PL が入射スリット (Slit 1) を通過し凹面鏡(Mirror1)にて反射し回折格子 (Grating) に照射される。回折格子によって PL は反射、分散し、さらに凹面鏡(Mirror 2)にて反射し出射スリット (Slit 2) を通過する。回折格子の回転により波長走査を行っている。

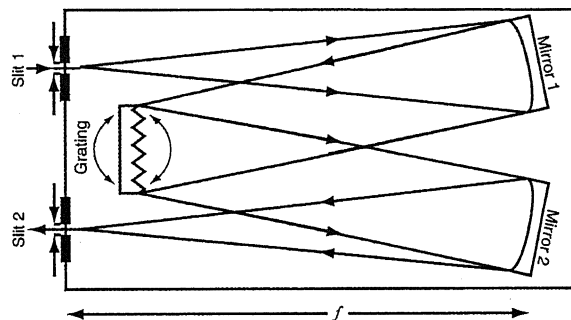


図 2-10. ツェルニ・ターナー型分光器

逆線波長分散は図に示す焦点距離 f と回折格子の刻線数によって決定される。表 2-5、表 2-6 に示した逆線波長分散は、以下の式によって得られた。

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{d}{f} \quad (2-4)$$

左辺は単位スリット幅(dx)あたりの波長分解能($d\lambda$)を示しており、 f は分光器の焦点距離、 d は回折格子の溝の間隔を示している。刻線数 75 本/mm ($d \approx 13 \mu\text{m}$)、焦点距離 $f = 32 \text{ cm}$ における単位スリット幅あたりの波長分解能は、 $\approx 40 \text{ nm/mm}$ となる。実際のスペクトル測定において、スリット幅を 1 mm とした場合、測定時の波長を中心として 40 nm 分積分した発光強度をとっていることになる。このため、刻線数の少ない回折格子を用いると半値幅の広い発光帯の強度は増加するが、スペクトルの分解能は悪くなる。分解能の違いによってスペクトル形状は大きく変化する。また、グラフの横軸は光子エネルギーにて示しているが、波長 λ に対し光子エネルギー E は、

$$E \propto \frac{1}{\lambda} \quad (2-5)$$

の関係にあり、単位波長を単位光子エネルギーに変換した場合、低エネルギー側 (長波長側) の測定になるにつれ、単位光子エネルギーは小さくなる。このため、高エネルギー側に比べ、低エネルギー側での測定ではエネルギー分解能が小さくなる。

その例を図 2-11 に示す。全てのグラフに示した破線のスペクトルが本来の PL であると想定した 0.7、1.1 eV にピークを持つガウス型関数の発光帯を示しており、2 つの発光帯の半値幅(20 meV)、強度は同じ値としている。40、80 nm 波長分解能での各発光帯の強度は規格化して示している。波長分解能 80 nm、40 nm のグラフの上部には、そのエネルギー位置でのエネルギー分解能を示している。例として図(a)の 80 nm の波長分解能における 0.85 eV のエネルギー分解能は 42 meV であり、その幅を 2 つの矢印 (Spectral band pass) にて示している。1.1 eV 発光帯については、図(b)の波長分解能 40 nm (エネルギー分解能 45 meV)での測定では、本来観測されるスペクトル形状に近い結果が得られることが示されている。低エネルギー側の 0.7 eV 発光帯では、発光帯の半値幅に対しエネルギー分解能が同じオーダー(21-42 meV)であることから、80、40 nm の両方の波長分解能において本来のスペクトルに近い形状が観測されることが示されている。実際の測定では、分光器のスリット幅を変えることでエネルギー分解能を変化させることができる。ここに示した 1.1 eV 発光帯の様にエネルギー分解能を小さくし、観測された発光帯の半値幅が減少した場合、本来の発光帯の半値幅はエネルギー分解能よりも小さいことが予想され、0.7 eV 発光帯の様に形状が、ほとんど変化しなかった場合、エネルギー分解能に対して発光帯の半値幅は同じオーダーであると判断できる。発光帯の半値幅を見積もる場合、半値幅よりも小さい、或いは同じオーダーのエネルギー分解能にてスペクトルを測定しなければならない。

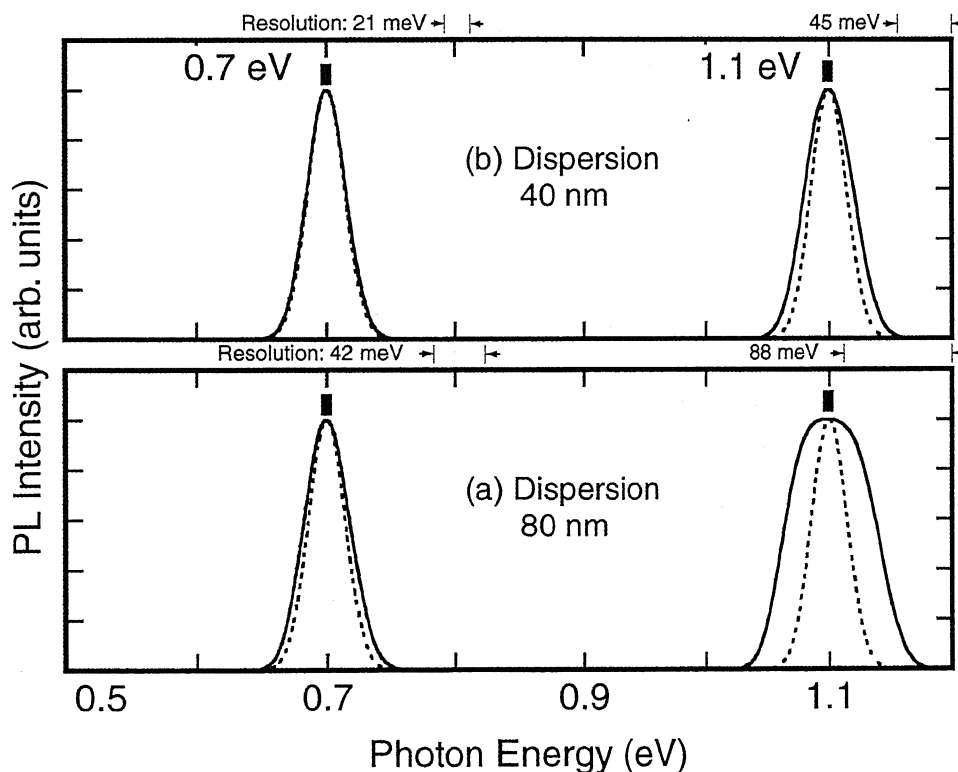


図 2-11. 波長分解能(a)80 nm、(b)40 nm における発光帯の形状変化のシミュレーション

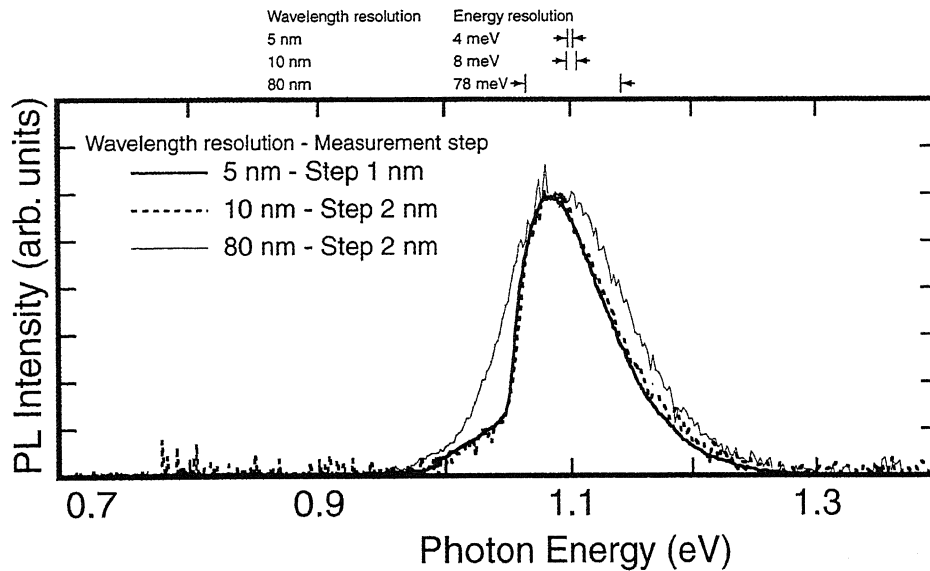


図 2-12. 波長分解能を変化させた時に観測される Si 基板からの室温 PL スペクトル

図 2-12 は波長分解能を変化させた時に観測される一般的な Si 基板からの実際の室温 PL スペクトルを示している。ここでは波長分解能以外に測定走査波長ステップ間隔も変化させている。波長分解能 5、10 nm では主に Maxwell-Boltzmann 分布が観測されており、低エネルギー側はフォノンの影響による裾が観測されている。先に説明したように、波長分解能 5 nm から 10 nm への変化に対し、スペクトル形状がほとんど変化しないことから、発光帯の半値幅に対してエネルギー分解能(4-8 meV)が十分に小さく、本来のスペクトルに近い形状にて観測されている。しかしながら、波長分解能 80 nm では、エネルギー分解能 (78 meV)が発光帯の半値幅よりも大きくなることから、観測される発光帯の半値幅は本来の発光帯よりも大きくなり、全体的にガウス関数型の形状として観測されることが示されている。以上に示されるように発光帯の正確な形状と半値幅を測定するためには、波長分解能は小さい値であることが望ましい。ただし、スペクトル測定において得られる発光強度は波長分解能の積分強度である。波長分解能が小さくなると、半値幅の広い発光帯では、低強度となるため、波長分解能は発光帯の半値幅と発光強度の兼ね合いによって決定する。表 2-6 に示した赤外領域における波長分解能が近赤外領域よりも大きくなっているのは、検出器の感度に大きく依存するもので、赤外領域で用いられる PbS 光伝導素子は、Ge フォトダイオードよりも検出感度が低いことと、半値幅の広い発光帯を観測することを目的としているため、刻線数の少ない回折格子を用いて測定を行っている。

2.3. まとめ

本研究において、解析対象とした CIGS 太陽電池と CIGS 薄膜の構造について説明し、測定対象となった試料の陽子線照射条件について示した。選択励起 PL の原理と実際に使用した励起光源に対する CIGS 太陽電池の各層における理論的な吸収率について示した。PL 測定装置の分光器、検出器の構成、PL スペクトル測定における波長分解能について説明した。CIGS 太陽電池の均一性を解析するための PL マッピング、イメージング測定装置を説明した。次章から、これらの試料、測定装置を用いて CIGS 太陽電池の陽子線照射効果解析結果について説明する。

第3章 CIGS 太陽電池の PL 評価

本章では、2.1.1 項にて説明した ZnO/CdS/CIGS 太陽電池における各層の陽子線照射、熱処理効果の選択励起 PL 解析結果について示す。また、これまで解析が困難とされてきた CIGS 太陽電池の均一性解析について示す。均一性解析では PL マッピング、PL イメージングにより評価を行い、PL 評価が CIGS 太陽電池において非常に有効な解析手法であることを示す。そして、最も変換効率に影響する CIGS 光吸収層からの PL スペクトルの陽子線エネルギー依存性について説明する。

3.1. 陽子線照射した ZnO/CdS/CIGS 太陽電池における選択励起 PL 解析結果

3.1.1. ZnO/CdS/CIGS 太陽電池における PL スペクトル

ZnO/CdS/CIGS 太陽電池の各層における陽子線照射による劣化、熱処理による回復効果を PL スペクトルにおいて観測した。図 3-1 (a)に陽子線照射前後、熱処理後における CIGS 光吸収層における PL スペクトルを示す。グラフの横軸は光子エネルギーを示しており、CIGS、CdS、ZnO と共通させており、0.7-4.0 eV の範囲にて示している。CIGS 層での測定範囲は 0.7-1.5 eV である。図中に示される“×20”の記号は、陽子線照射前後、熱処理後において共通のスペクトルの縦軸の拡大率を示している。陽子線照射前では、1.11 eV にバンド端近傍の発光が観測された^{48,49}。0.38 MeV 陽子線 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 照射後、バンド端近傍の発光のピーク強度は初期の 5 %まで減衰し、0.82 eV に照射によって誘起された発光帯を観測した。以降では、この光子エネルギー近傍の発光帯を“0.8 eV 発光帯”と呼ぶことにする。120 °C 熱処理を 90 分行った結果、0.8 eV 発光帯ピーク強度は 20 %まで減衰し、バンド端近傍の発光強度は照射後の 2 倍増加した。熱処理後において、0.8 eV 発光帯強度は大幅に減衰したが、発光帯ピークは観測され続けており、バンド端発光ピーク強度は、未照射時と比較すると大幅に減衰したままの状態であった。陽子線照射によって誘起された CIGS 層の欠陥は、この熱処理条件では、完全には消失しなかった。陽子線照射量、熱処理経過時間に対する 0.8 eV 発光帯のスペクトル形状の挙動については、CIGS 薄膜を用いて解析を行っており、次章にて詳細を説明する。

図(b)に CdS バッファ層における陽子線照射前後、熱処理後の PL スペクトルを示す。スペクトルの縦軸は、照射前後、熱処理後において共通して同じである。光子エネルギーにおける CdS 層の測定範囲は 0.7-2.6 eV である。陽子線照射後では、0.82、0.95、1.06、1.11、1.35 eV に発光帯を観測した。このうち 0.82、1.11 eV は CIGS 層からの発光帯のピーク位置関係と一致しており、0.82、1.11 eV 発光帯は CIGS 層における陽子線照射によって誘起された 0.8 eV 発光帯とバンド端近傍の発光帯であると推測される。これについては 2.2.1 項の表 2-4 に示されるように CdS 層が非常に薄い層であることから、2.71 eV 励起光では CdS 層だけではなく CIGS 層も励起するためと推測される。0.95、1.06、1.35 eV 発光帯については、CdS 層からの発光である。1.35 eV 発

光帯の起源については CdS 層中の Cu 原子であると考えられているが、CdS 中の Cu 起因の発光帯については 1.77 eV にピークが報告されており、本研究にて観測されたピーク位置とは異なる結果となった⁵⁰。0.95、1.06、1.35 eV 発光帯については、以降 1.35 eV 発光帯として呼ぶことにする。陽子線照射後 1.35 eV 発光帯ピーク強度は、照射前の約 60% まで減衰し、熱処理により、初期と同程度の強度まで回復した。

図(c)に ZnO 窓層における陽子線照射前後、熱処理後の PL スペクトルを示す。スペクトルの縦軸は陽子線照射前後、熱処理後において共通して同じである。ZnO 層の測定範囲は 0.7-4.0 eV までである。陽子線照射前では 3.40 eV に ZnO 層からのバンド端発光を観測した。実際の ZnO のバンド端は 3.35 eV であるが、この発光帯ピーク位置は高エネルギー側にシフトしている。3.35 eV にピークが観測されている ZnO のキャリア濃度($5 \times 10^{17-18} \text{ cm}^{-3}$)に比べ、CIGS 太陽電池の窓層として用いられている ZnO は、高濃度の不純物の添加により高キャリア密度($5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)であることから Burstein-Moss シフトを起こしているものと推測される⁵¹。陽子線照射後において、この発光帯強度は検出限界以下まで減衰し、熱処理により、照射前と同程度の強度まで回復した。

以上より、選択励起 PL により、これまで解析が困難であった CIGS 太陽電池における CdS、ZnO 層が評価可能であることを示した。CdS 層からの 1.35 eV 発光帯と ZnO 層からのバンド端発光は陽子線照射によって減衰することを確認し、熱処理により回復効果があることを示した。CIGS、CdS、ZnO 層からの発光帯においてマッピング測定を行うことで、CIGS 太陽電池の各層における均一性評価が可能であることを 3.1.2 項の均一性解析結果において示す。CIGS 層では、陽子線照射によりバンド端近傍の発光が減衰し、深い準位では照射によって誘起された 0.8 eV 発光帯を観測した。陽子線照射前後、熱処理後における変換効率の変動については、後の 3.1.3 項に示す。

3.1.2. ZnO/CdS/CIGS 太陽電池における陽子線照射、熱処理効果の均一性評価

前項に示した PL スペクトルは、CIGS 太陽電池の中央付近を測定点としているが、陽子線照射、熱処理による効果が均一に CIGS 太陽電池に現れていることを PL マッピング測定により確認を行った。図 3-2 は CIGS、CdS、ZnO 層において PL マッピング測定を行った結果である。図中に示す記号 Un は未照射セル、Ir は照射したセルを示している。図(a)の照射されたセル領域では、CIGS 層からのバンド端近傍、CdS 層からの 1.34 eV、ZnO 層からのバンド端発光強度は低下していることが示されており、CIGS 層からの 0.8 eV 発光帯では、照射されたセル領域が高強度で観測されている。ZnO 層にて観測されている幾つかの明点については、試料面上の埃からの発光と傷による散乱光に起因すると考えられる。これらは、ZnO 層が最表面にあることと、紫外光では試料表面に付着した有機物等の発光を励起するためである。照射されたセル領域における CIGS 層からの 0.8 eV 発光では、均一であることが示されており、それ以外の各層からの発光帯強度は均一に減衰していることから、陽子線照射時における不均一が無いことが確認された。図(b)に示される熱処理後では、CIGS 層に大きな変化は見られていないが CdS、ZnO 層において照射領域のセルの発光強度が回復している。この結果は PL スペクトルと定性的な一致を示している。本研究における陽子線照射は、均一に分布していることが示されており、PL スペクトル測定点の違いによる強度に大差が無いことを確認した。

以上の結果から、CIGS 太陽電池における各層の陽子線照射効果、熱処理回復効果が PL により評価可能であることを示した。CIGS 太陽電池の PL による均一性評価は、陽子線照射、熱処理回復効果を観測することだけに留まらず、これまで評価が困難とされてきた CIGS 太陽電池の各層における作製プロセスの不均一性評価に有効であることを後の 3.2 節において示す。次に、PL 測定を行った太陽電池の陽子線照射前後、熱処理後における変換効率の変化を示す。

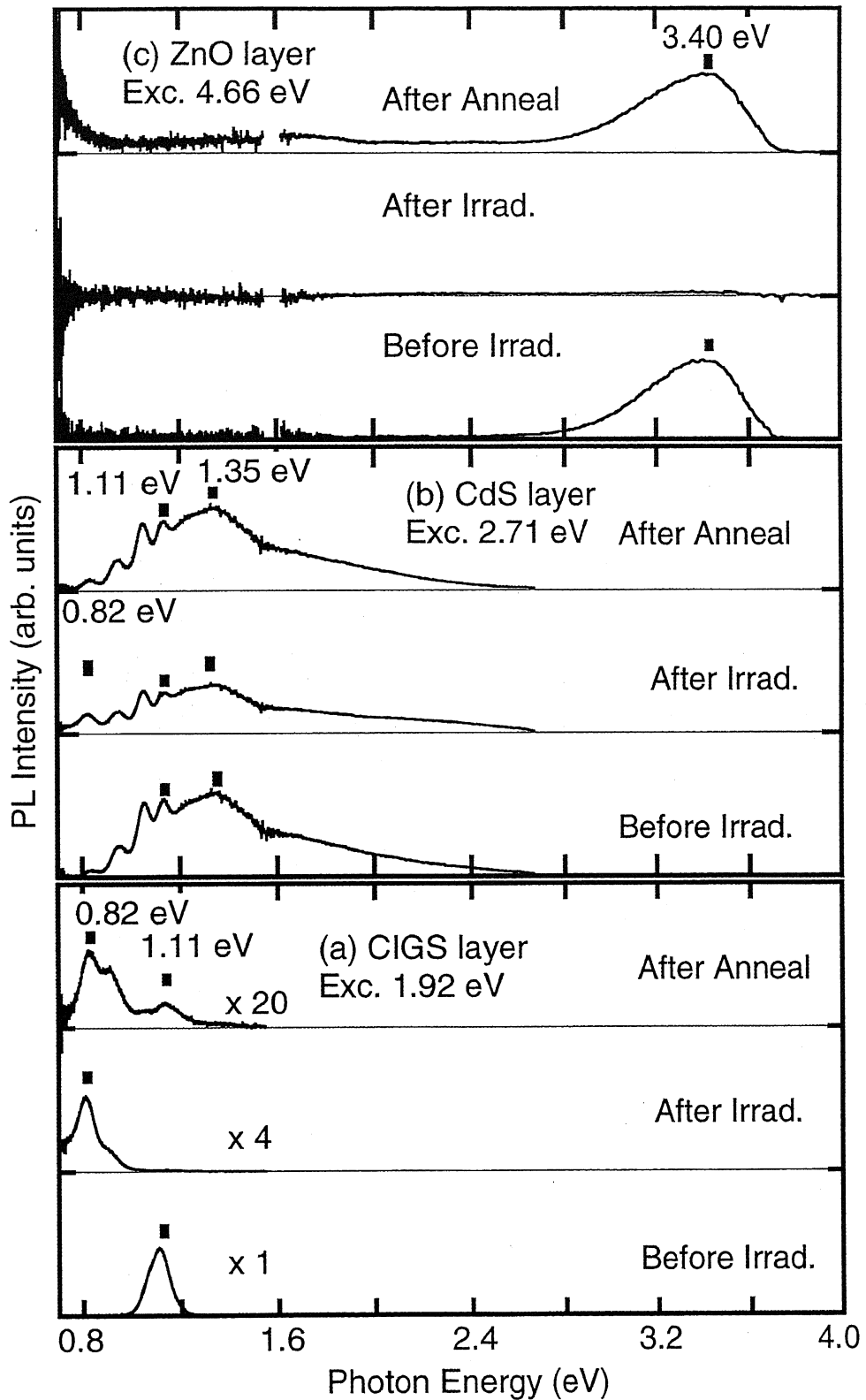


図 3-1. 室温(296 K)での 0.38 MeV 陽子線 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 照射前後、120 °C 熱処理 90 分後の(a) CIGS、(b)CdS、(c)ZnO 層の PL スペクトル

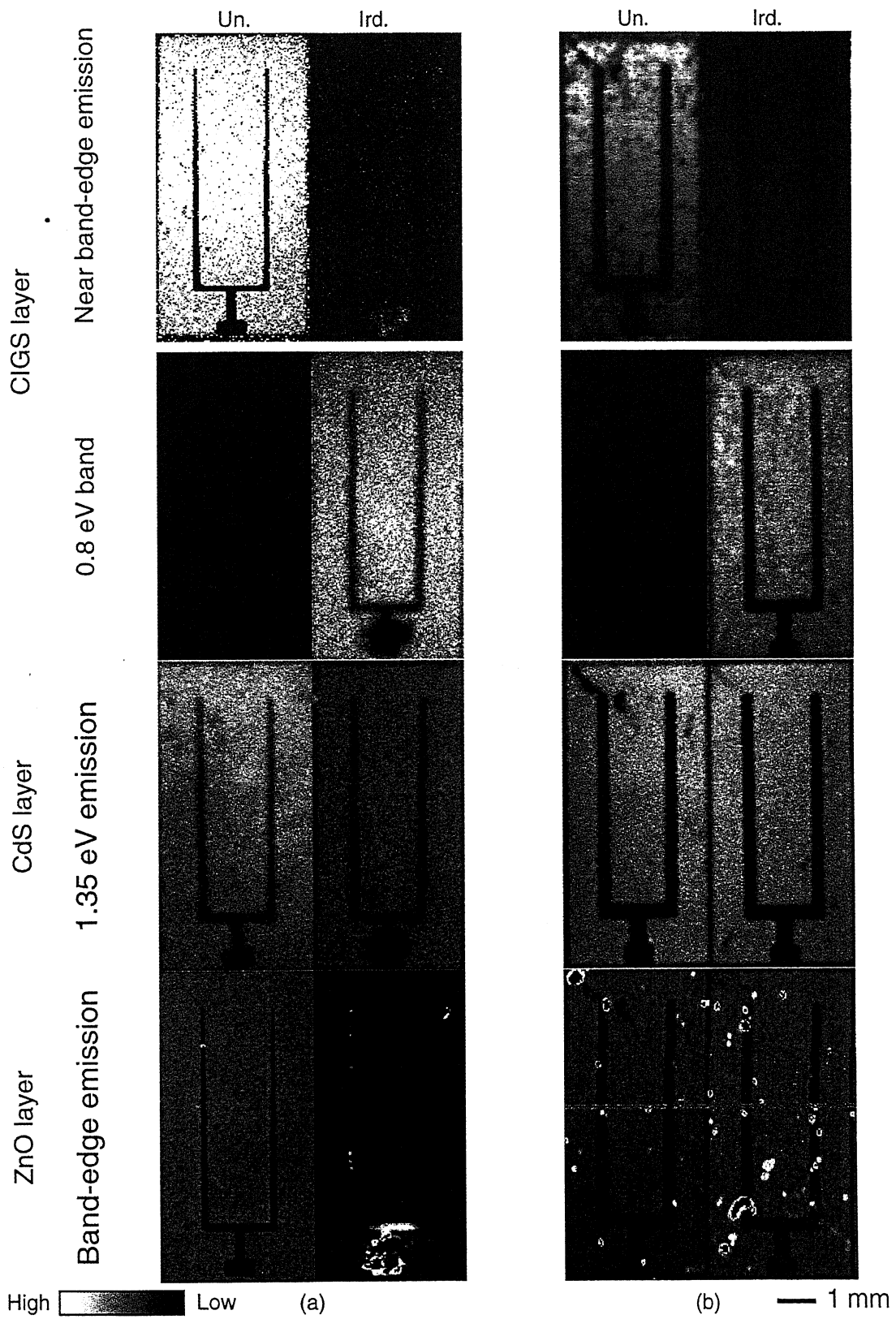


図 3-2. ZnO/CdS/CIGS 太陽電池の各層における熱処理(a)前(b)後における PL マッピング

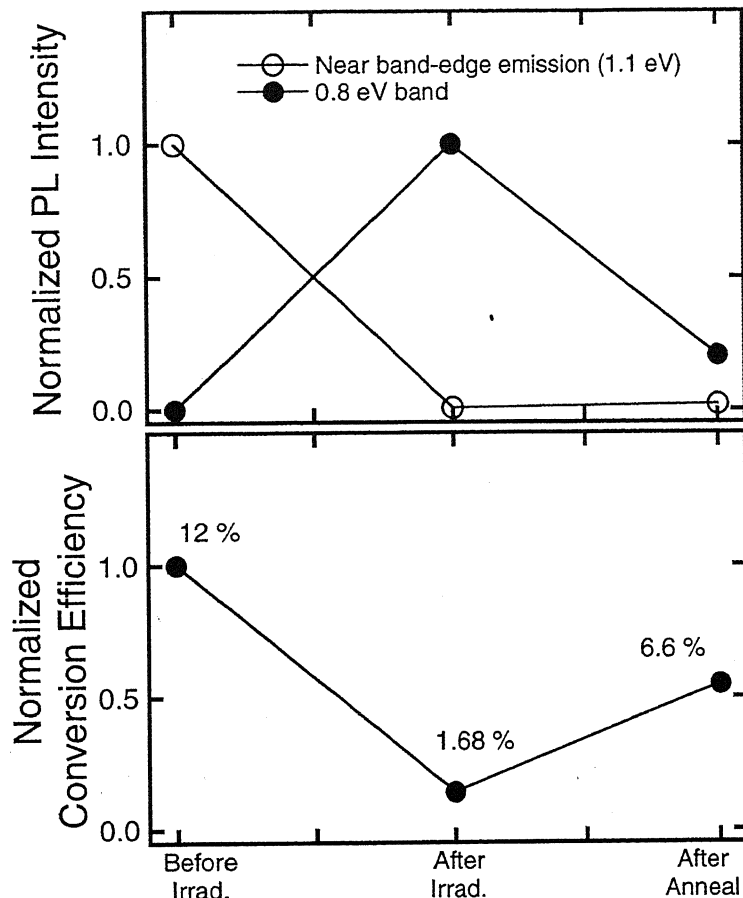


図 3-3. 0.38 MeV 陽子線照射前後、熱処理後における CIGS 層からの発光帯強度と変換効率の変化量

3.1.3. CIGS 太陽電池の PL ピーク強度と変換効率の比較

図 3-3 に陽子線照射前後、熱処理後における CIGS 層からのバンド端近傍、0.8 eV 発光帯ピーク強度と CIGS 太陽電池の変換効率の変化をプロットしたものを示す。CIGS 太陽電池の初期の変換効率は 12 % である。グラフの縦軸は各発光帯強度、変換効率における最大値を 1 として規格化している。陽子線照射後における CIGS 太陽電池の変換効率は、1.68 % まで減衰し、熱処理により、6.6 % まで回復した。陽子線照射前後、熱処理後における変換効率と 0.8 eV 発光帯ピーク強度は定性的には一致を示している。変換効率には CIGS 層の劣化が大きく影響していると考えられ、陽子線照射によって誘起された 0.8 eV 発光帯の起源となる欠陥は、太陽電池内に誘起される起電力に寄与するキャリアの挙動に大きく影響しているものと推測される。このことから、3.4 節から 0.8 eV 発光帯のスペクトル挙動と太陽電池の多数キャリア濃度の関係について、詳細に解析を行うこととした。

3.2. 未照射 ZnO/CdS/CIGS 太陽電池における PL マッピング測定

3.1 節では、CIGS 太陽電池における CIGS、CdS、ZnO 層の陽子線照射効果、熱処理効果を PL により捉えることができた。また、3.1.2 項では、これらの効果の試料面内分布を PL マッピングにより明らかにした。選択励起 PL による手法は、CIGS 太陽電池の、これら効果の解析だけでなく、これまで評価することの出来なかった CIGS、CdS、ZnO 層の作製プロセスに起因する情報を捉えることにも有効である。本研究では、これら各層の作製プロセスに起因する不均一性をマッピング測定により評価した。CIGS 太陽電池の作製プロセスは 1.2 節にて示されたように、確立されておらず、作製段階における不均一性について、簡便かつ高速に評価できる手段がこれまで報告されていない。本節では作製条件の異なる未照射 CIGS 太陽電池での PL マッピング測定結果について示す。

図 3-4 に未照射 CIGS 太陽電池 (管理番号: NK-15) の CIGS、CdS、ZnO 層における PL マッピング測定結果を示す。CIGS 層からの 1.1 eV 発光帯マッピングでは、セル領域 (音叉型の形状をした上部電極が存在する領域) と比べ非セル領域が高強度で観測された (図(a))。高強度にて観測されている非セル領域は、上部電極が作製されていないこと以外は、セル領域と構造は同じである。このことから、このパターンは、上部電極作製工程に起因したものと考えられ、電極作製時における加熱処理が原因であると推測される。両端のセルの発光が低強度で観測されているが、このパターンは、試料の厚みの差が測定面内に存在することから、PL におけるフォーカスのずれにより観測された。図(b)の 2.71 eV 励起での 1.35 eV マッピングでは、右端のセルに脈状のパターンが観測された。これについては、CdS 層製膜方法である溶液成長時に発生した斑である。図(c)の 4.66 eV 励起での 3.40 eV マッピングでは、試料中央下側に明るい矩形領域のパターンが観測されている。また、複数の明点が観測されている。

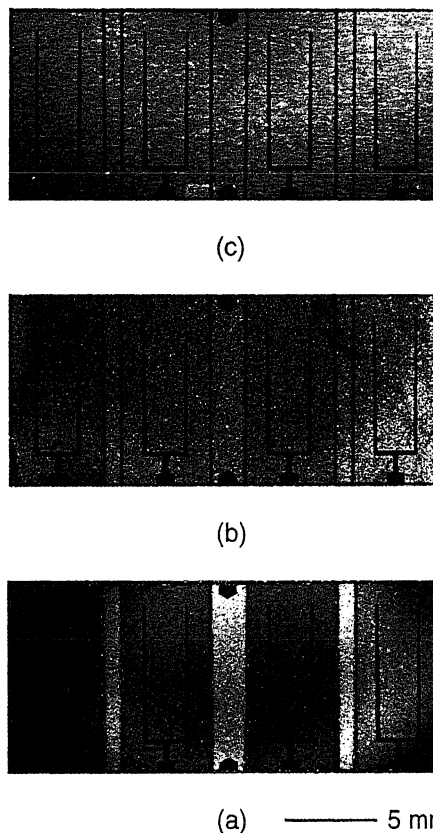
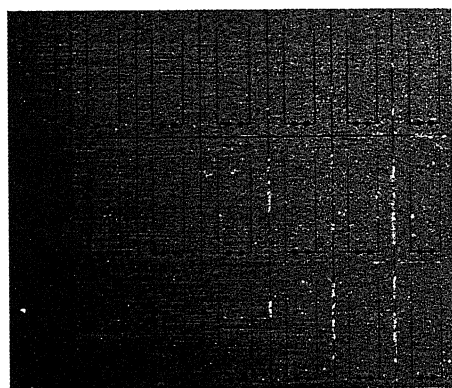
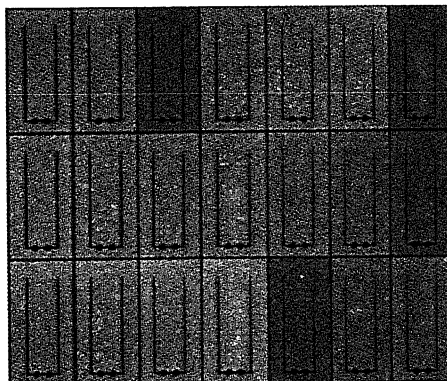


図 3-4. 未照射時における CIGS 太陽電池の (a)1.92、(b)2.71、(c)4.66 eV 選択励起 PL マッピング (296 K)

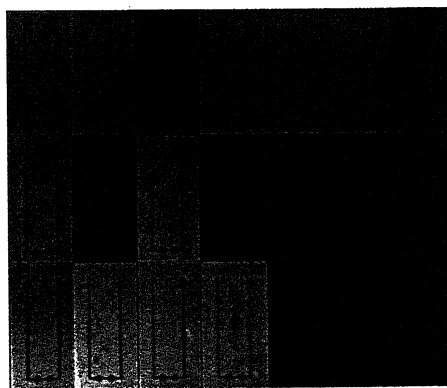
これらについては、PLパターン以外にも試料表面上の傷も含まれている可能性がある。ZnO層では、CIGS、CdS層のPLマッピングに示される様な大きな不均一性は現れなかった。またCIGS、CdS層において観測された不均一性は、試料表面における凹凸等の影響は関係していないことが明らかにされた。



(c)



(b)



(a)

5 mm

図 3-5. HMI 製 CIGS 太陽電池の(a)CIGS、(b)CdS、(c)ZnO 層における PL マッピング

図 3-5 は 2.1.1 項にて説明した HMI 製 CIGS 太陽電池 (管理番号: AS-1) の PL マッピング測定結果である。図(a)の CIGS 層からの 1.1 eV 発光帯マッピングでは、セル間の PL 強度差が大きく現れており、セル中には複数の明暗の点、筋状のパターンが観測された。セル間における PL 強度の差は、試料面内のセルを複数に分離する際のパターンニング、あるいは上部電極形成時の加熱処理過程が影響したと推測される。これらセル間における PL 強度と電気特性については後に詳細を示す。セル間での大きな発光強度差は、セル分離後の上部電極作製時における過熱処理過程等によって差が生じたものと推測される。試料面内では暗点、明点が幾つか観測されている。図(b)に示す CdS 層からの 1.35 eV マッピングでは、幾つかのセルが低強度で観測されており、これら低発光強度のセルは図(a)の CIGS 層におけるマッピング結果でも低強度であった。試料中には明点が幾つか観測されているが、これら明点は CIGS 層において観測された暗点と一致する結果となっている。CdS 層におけるセル間の発光強度差については CIGS 層における結晶性の影響を含んでいると考えられる。ただし、CIGS と CdS 層におけるマッピング結果は完全には一致しておらず、最も発光強度の高いセルについては、CIGS と CdS 層では異なっている。ZnO 層からの 3.40 eV マッピング結果を図(c)に示す。試料左側の低強度領域は、PL 測定時におけるオートフォーカス機能が正常に動作できていなかったことが考えられる。試料中に観測される非常に小さい明点については、試料表面の埃や傷が含まれていると考えられる。横方向の明るい筋状のパターンについては、

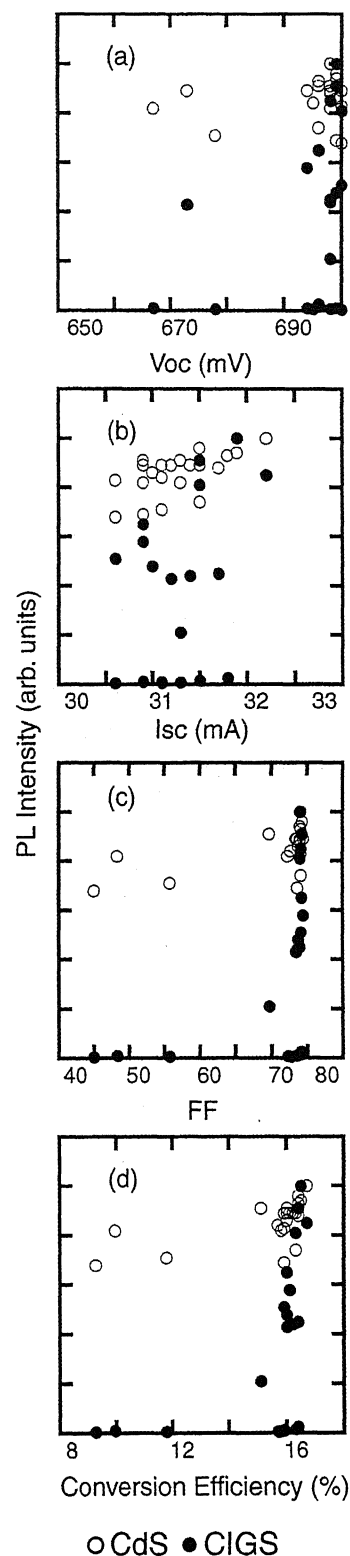


図 3-6. HMI 製 CIGS 太陽電池の PL 強度に対する(a)Voc、(b)Isc、(c)FF、(d)変換効率

マッピング測定時におけるスキャン方向と一致しており、装置によるノイズ成分が影響している可能性が考えられる。ZnO 層では、CIGS、CdS 層に示される大きな不均一パターンは観測されず、CIGS、CdS 層において観測されたパターンは試料表面における凹凸等の影響ではないことが明らかである。

図 3-6 はマッピングから得られたセル面積の平均 PL 強度を縦軸に各電気特性を横軸にして、プロットしたものである。4.66 eV 励起マッピングに関して得られた強度では優位差が見られなかったため、ここでは除外した。Isc と CIGS 層からの PL 強度との対応はみられなかったが、CdS 層からの PL 強度の上昇ともない Isc の増加が観測された。Voc、Fill Factor (FF)、変換効率 η の値が高いセルにおいて、CIGS 層からの PL 強度は不規則に分布している。しかしながら、これらの値が小さいセルでは、CIGS 層からの PL 強度も低いことが示された。CdS 層からの PL 強度と Voc、FF 変換効率には、規則的な関係は示されていない。未照射 CIGS 太陽電池における PL 強度と電気特性については、定量的な関係は示されておらず、今後検討していく必要があると考えられる。

これまで、CIGS 太陽電池における CIGS、CdS、ZnO 層における有効な評価手法については報告されていなかったが、PL 評価では、CIGS 太陽電池における、これら各層の不均一性を評価可能であることが示された。以降では、更に高速かつ簡便に均一性の測定可能となる PL イメージング測定について紹介する。

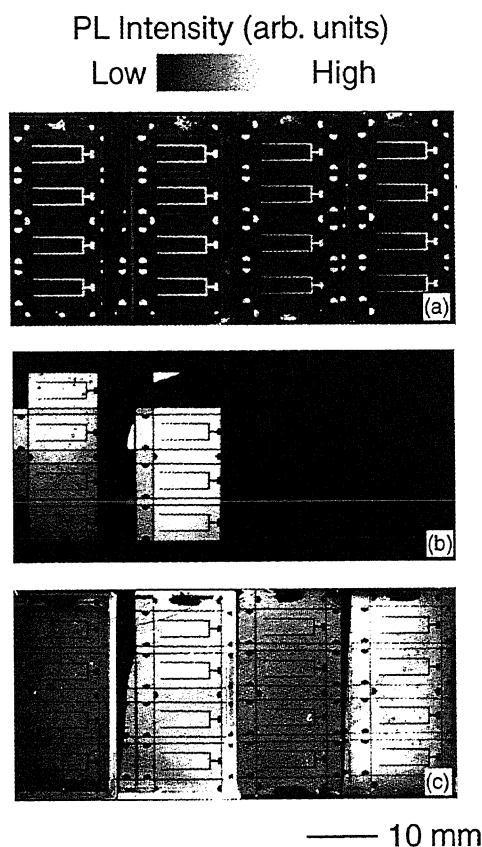


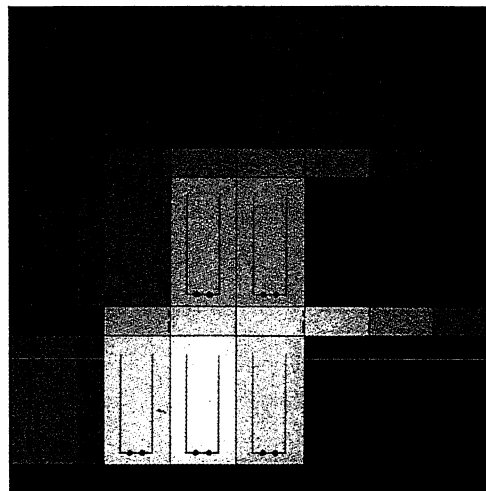
図 3-7. CIGS 太陽電池の(a)光学写真と(b)CIGS 層、(c)CdS 層からの PL イメージング

3.3. PL イメージング測定

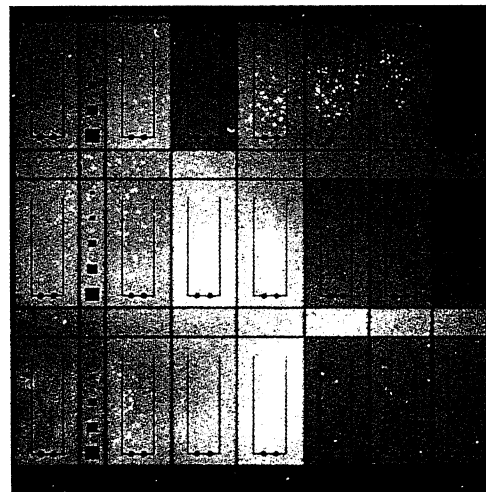
3.3.1. PL イメージングによる ZnO/CdS/CIGS 太陽電池の評価

図 3-7(a)に管理番号 NK-13~NK-16 までの未照射の CIGS 太陽電池の光学写真を示す。管理番号 NK-13~NK-16 の作製条件の異なる 4 枚の CIGS 太陽電池を横 1 列に並べて示しており、2.1.1 項にて説明したように、左側 2 枚 (NK-13、NK-14)と右側 2 枚 (NK-15、NK-16)は異なる MBE 製膜装置において作製された試料である。図(b)の CIGS 層からの PL では、製膜装置の違いによる発光強度差が顕著に現れた。左から 2 番目の試料の 1 番上のセルの発光強度が大きく減衰しているが、このセルはクラックによって、ZnO 窓層と下部電極が導通状態となり、太陽電池として

の電氣的性質が失われたことによる。太陽電池としての電氣的性質が失われることで、CIGS 層からの PL 強度は大幅に低下することが明瞭に示された。図(c)の CdS 層では、試料間の発光強度差は観測されているが、MBE 装置の違いは反映されていない。この試料間の発光強度差の原因については不明であるが、先に説明したマッピング測定と同様に CdS 層では製膜プロセス時に発生した不均一性が観測された。また、CIGS 層のイメージングで観測されたクラックによる発光強度の減衰は CdS 層では観測されなかった。ここに示される PL イメージング測定時間は約 30~60 秒程度であり、CIGS 太陽電池の CIGS、CdS 層の均一性を高速かつ簡便に評価することに成功した。



(a)



(b)

図 3-8. HMI 製 CIGS 太陽電池の(a)CIGS、(b)CdS 層における PL イメージング

HMI 製の CIGS 太陽電池 (管理番号: AS-1) における CIGS、CdS 層の均一性を PL イメージングにより解析を行った結果を図 3-8 に示す。図(a)、(b)に示される CIGS、CdS 層におけるセル間の強度のコントラストの関係は 3.2 節のマッピングと同じ傾向を示した。マッピングで観測された CIGS 層の暗点はイメージングでは観測されなかった。これについては、イメージング測定に用いる励起光源の LED がレーザーの励起光強度よりも低いためと考えられる。一方、CdS 層では散在した明点が観測されており、マッピング測定において観測されたパターンと一致する結果となった。

3.3.2. CIGS 太陽電池の並列および直列抵抗成分の均一性評価

PL 測定時において太陽電池の電極は開放状態であり、図 3-9 に示される等価回路となる。図中に示される R_s は直列抵抗成分であり、 I_{sc} に影響する。一方、 R_{sh} は並列抵抗成分 (もれ電流に起因する) であり、 V_{oc} に影響を与える。理想的な太陽電池は R_s が小さく、 R_{sh} が大きい値となる。

これまで示してきた PL による均一性測定では開放状態において測定を行っているため、主に R_{sh} を反映したものである。 R_{sh} が大きい場合、太陽電池からの PL 強度は高く、 R_{sh} が小さい場合、太陽電池からの PL 強度は低下する。一方、電極を短絡して測定した場合、直列抵抗である R_s 成分が影響し、 R_s が小さい場合、太陽電池からの PL 強度は低下し、 R_s が大きい場合、太陽電池からの PL 強度は高くなる。このように PL 測定時において太陽電池の電極を開放或いは短絡状態へ切り替えることにより R_{sh} 、 R_s 成分を評価することが可能である。次に、この方法を用いた大面積 CIGS 太陽電池の PL イメージング測定の結果について示す。

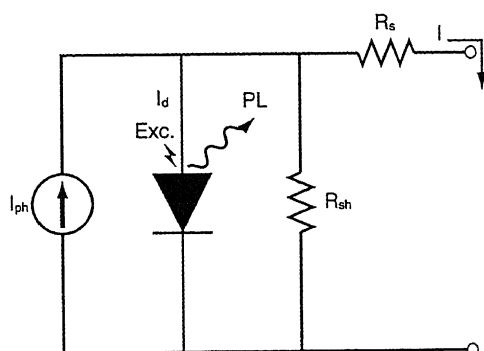


図 3-9. 太陽電池の等価回路

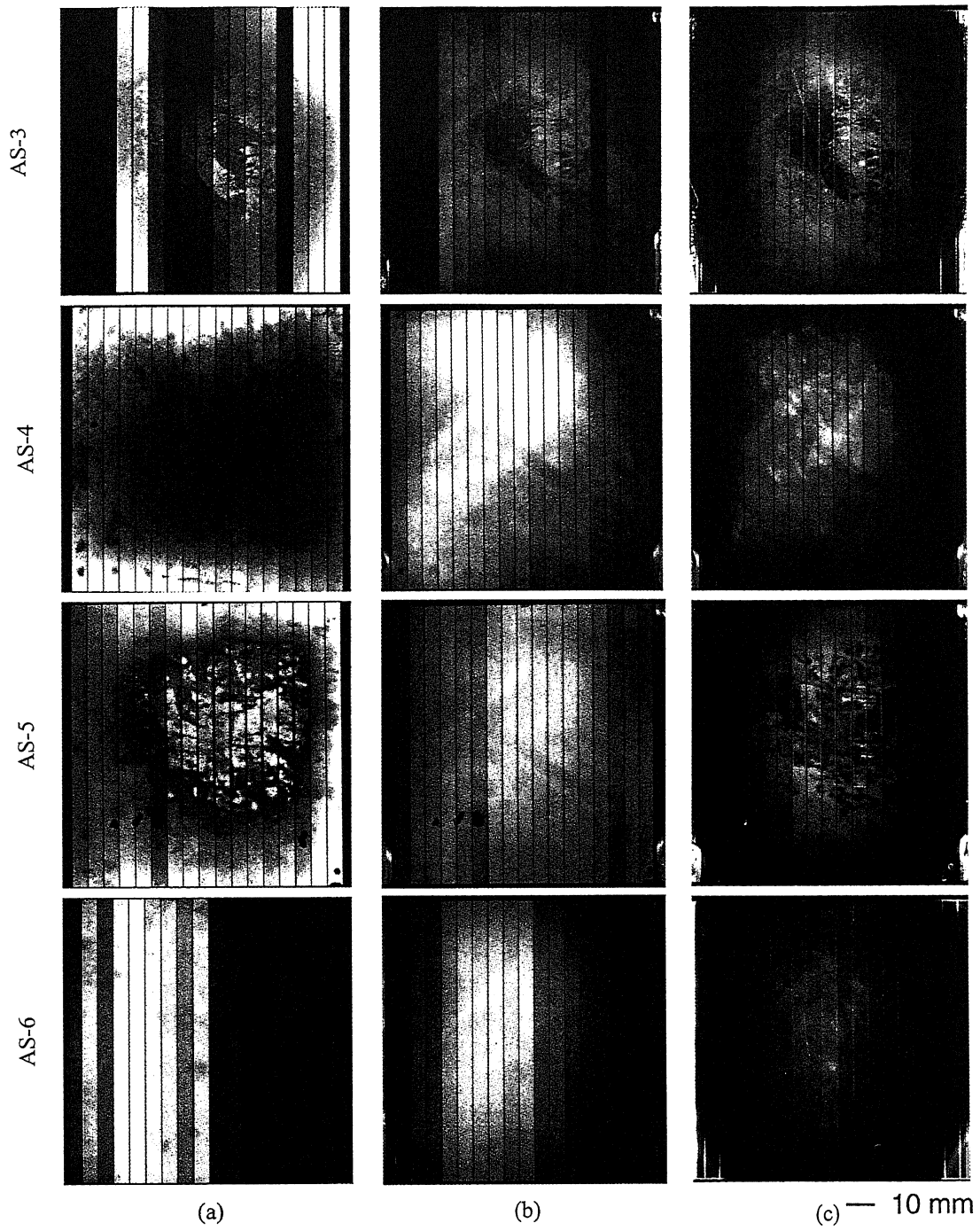


図 3-10. CIGS 太陽電池における(a) EL イメージング、(b)開放状態、(c)短絡状態の PL イメージング

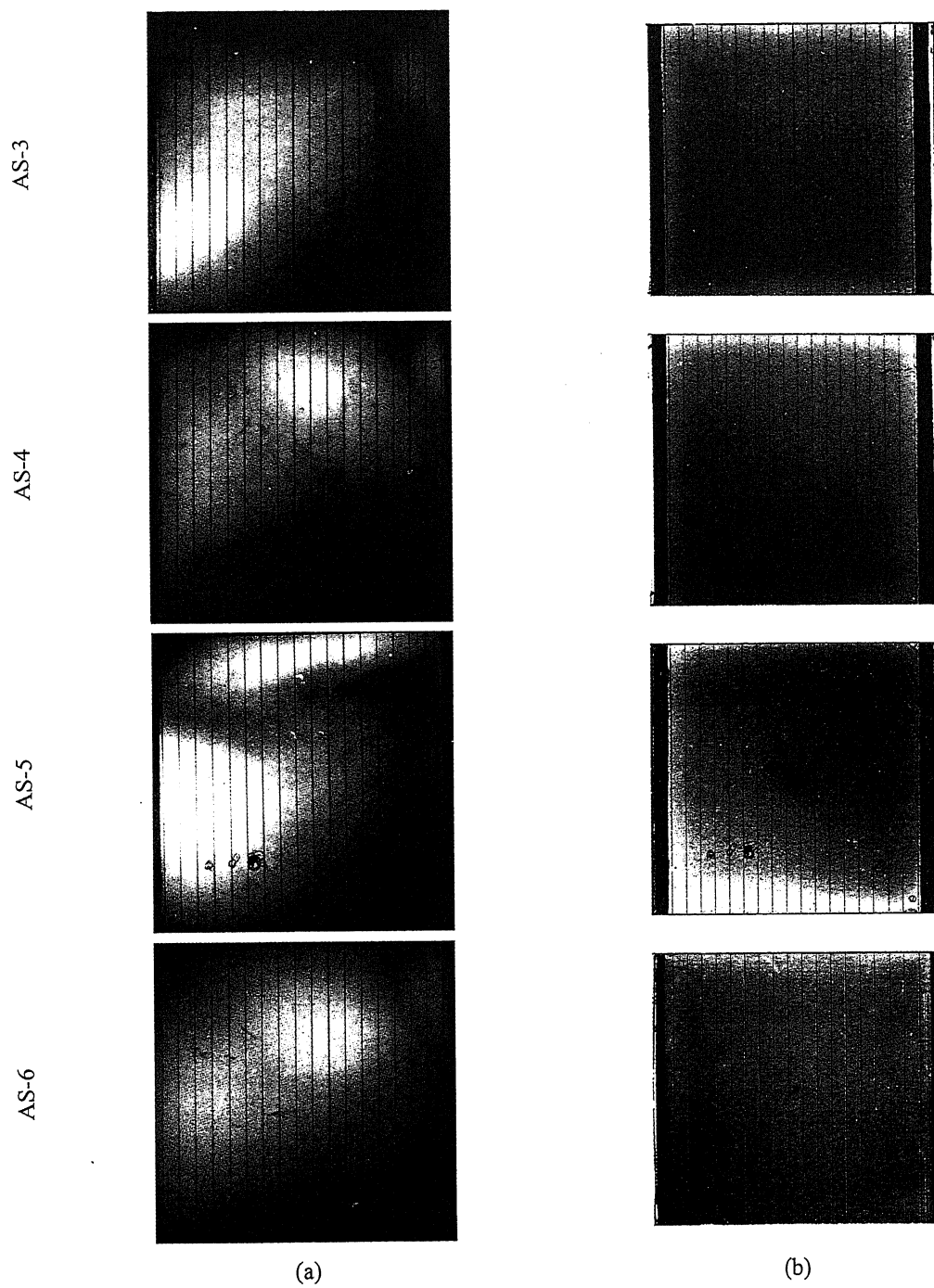


図 3-11. (a)CdS バッファ層における PL イメージング(Exc. 2.5 eV : 500 nm), (b)ZnO 窓層における PL マッピング(Exc. 4.66 eV : 266 nm)

現在では AIST において大面積 CIGS 太陽電池セルを試作している。AIST における、大面積の CIGS 太陽電池の試作は開始したばかりであり、面内均一性等の問題を抱えている。本研究では AIST 製大面積 CIGS 太陽電池の評価を EL、先に説明した太陽電池の電極を短絡、開放状態での PL イメージングにより評価を行った。EL では励起光源を用いない代わりに、電流注入により試料を励起し発光を観測する。電流注入量は 0.4 mA/cm^2 であり、短絡電流密度 J_{sc} の $1/4$ 程度である。図 3-10(a)は、AIST にて作製された大面積用 CIGS の EL イメージングである。縦方向の筋については、2.1.1 項にて説明したように、パターンニングによるものである。図の左側には AIST における試料作製の番号を記載している。AS-3、AS-4 ではセル間における発光強度差が大きく示された。AS-5 では、試料中央部に不均一な明るいパターンが観測されており、その周辺は暗い領域として示された。通常の PL 測定である図(b)の電極開放状態(通常測定時)の PL イメージングでは AS-3 以外の試料において、セル間の発光強度差は観測されるものの、試料中央付近に観測される不均一性については、ほとんど観測されなかった。図(c)の電極短絡状態の PL イメージングでは AS-5 において試料中央に暗い不均一なパターンが観測されており、図(a)試料中央の明るい不均一パターンが反転したものである。先に説明した R_{sh} 、 R_s と PL 強度の関係を考慮すると AS-3 に観測されたセル間の発光強度差については、短絡状態の PL イメージングでは観測されていないことから R_{sh} の影響であると考えられ、AS-4、AS-5 に示される試料中央の不均一パターンについては、EL と短絡状態の PL イメージングにおいて観測されることから、 R_s 成分が影響しているものと推測できる。EL 測定では、 R_{sh} と R_s の両方の成分が影響するため、開放、短絡時の PL にて観測された両方のパターンが示されている。

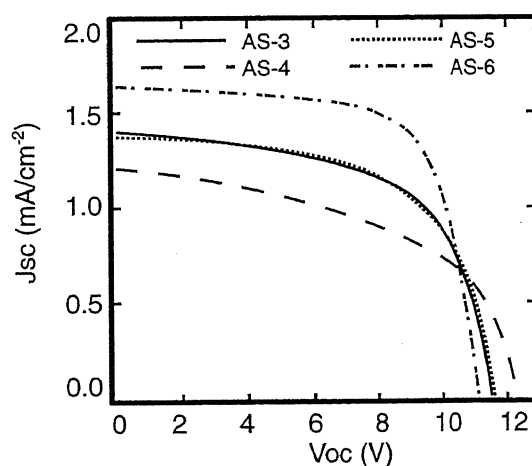


図 3-12. AIST 製大面積 CIGS 太陽電池(AS-3~AS6)における I-V 特性

これら大面積 CIGS 太陽電池試料に対して、CdS 層における PL イメージング、ZnO 層における PL マッピング測定結果を図 3-11 に示す。図(b)の CdS 層における PL イメージングでは、全ての試料の左上と右下が低強度にて観測されているが、これについては、LED の照射斑によるも

のと考えられる。AS-3、AS-4、AS-5 では、低コントラストであるが、試料中において不均一なパターンが示されている。これらパターンは CIGS 層の短絡、開放状態における PL イメージングのパターンと一致する箇所が存在する。先に説明したように短絡状態における PL イメージングでは直列抵抗成分 R_s を測定していることになるため、CIGS 層だけでなく、直列に繋がっている CdS 層における品質も反映されていると考えられる。図 3-10(c)に示された短絡状態における CIGS 層の PL イメージングの不均一性は、CdS 層に起因したパターンである可能性が高いと考えられる。開放状態における CIGS と CdS 層のイメージングパターンの一致については、CIGS 層と CdS 層の界面での不均一性が現れていることが可能性として考えられる。図 3-11(b)の ZnO 層における PL マッピングでは、試料周辺の発光が高強度にて観測された。試料中央に見られる暗点については、PL 測定時における光学調整のために励起光源が長時間照射され続けたために、発光強度が減衰したことが考えられる。その他、散在した明点が観測されている。これまで説明してきたとおり、ZnO 層では、CIGS、CdS 層にみられるような大きな不均一性は無いことが示された。

図 3-12 に大面積 CIGS 太陽電池 (AS3~AS6)の I-V 特性を示す。最も電気特性の良いものから AS-6、AS-3、AS-5、AS-4 の順となる。AS-3 と AS-5 の電気特性の差は、ほとんど見られていない。最も電気特性の良い AS-6 では試料中央の不均一なパターンが観測されておらず、このパターンが現れている試料は電気特性が低くなると推測される。CIGS 層からのセル間の大きな発光強度差が AS-3、AS-6 では観測され、AS-4 では観測されなかった。しかしながら、AS-4 は最も電気特性が低く、現段階において、CIGS 層からの、セル間の大きな発光強度差は、電気特性に大きく影響していない。

3.4. PL スペクトルの陽子線エネルギー依存性

3.1 節において 0.38 MeV 陽子線照射した CIGS 層からは、0.8 eV 発光帯が観測されることが判明した。本節では 1 MeV、3 MeV 陽子線における CIGS 層からの 0.8 eV 発光帯を確認することと、陽子線エネルギーに対する 0.8 eV 発光帯ピーク強度を調べることを目的とし、0.38、1、3 MeV 陽子線エネルギーに対する CIGS 層からの PL スペクトルと強度の依存性を調べた。0.38 MeV、1 MeV、3 MeV 陽子線を照射した太陽電池における CIGS 層からの PL スペクトルを図 3-13 に示す。このグラフにおける横軸の光子エネルギー範囲は図 3-1 とは異なっており、0.7-1.4 eV の範囲を拡大して示している。スペクトルの縦軸の拡大率は、全てのスペクトルに対して共通している。照射量は 0.38 MeV 陽子線にて $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、1 MeV、3 MeV 陽子線にて 1×10^{12} 、 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ である。図(a)の 0.38 MeV 陽子線照射前後の CIGS 層からの PL スペクトルは、図 3-1 (a)に示したスペクトルと同一のものである。図(b)、(c)に示す 1 MeV と 3 MeV のどちらにおいても 1.1 eV にバンド端近傍の発光が観測されており、陽子線照射量の増加とともに減衰する傾向が示された。0.38 MeV、3 MeV 陽子線照射前のバンド端近傍の発光帯ピーク強度が 1 MeV 陽子線照射前と比

較し高強度であるが、0.38 MeV、3 MeV 陽子線照射の対象となった CIGS 層の作製時期は最近のものであることから、CIGS 太陽電池の品質の差によるものである。しかしながら、1 MeV、3 MeV 陽子線照射した CIGS 層のどちらにおいても 0.8 eV 発光帯を誘起し、照射量の増加とともに発光帯強度は増大した。照射量の違いによるピーク位置の変化は観測されなかった。このことから、照射量の増大に対しては同一起源の欠陥が増加しているといえる。照射によって誘起された 0.8 eV 発光帯のスペクトル形状は、0.38 MeV、1 MeV、3 MeV において異なっているが、これは CIGS 層の厚さの違いに起因している。照射によって誘起される 0.8 eV 発光帯形状は、干渉効果による影響を受けており、CIGS 層の厚さの違いによってスペクトル形状が異なっていることが、後に示す 4.2 節の実験により判明している。0.38 MeV、1 MeV、3 MeV における異なった陽子線エネルギーの照射でも CIGS 層からは、同一の 0.8 eV 発光帯を誘起していると考えられ、CIGS 層内に同じ起源の欠陥が発生したと推測される。照射量の違いを考慮しているが、0.38 MeV 陽子線にて照射した場合の 0.8 eV 発光帯が最も高強度であり、1 MeV、3 MeV の順に 0.8 eV 発光帯強度は小さくなった。TRIM によるシミュレーションでは、0.38 MeV 陽子線エネルギーにおいて最も CIGS 層の欠陥濃度が増大することが報告されており、0.38 MeV 陽子線にて照射することで高強度の 0.8 eV 発光帯を得ることができる。しかしながら、A.1 節に示す実験結果では 1 MeV 陽子線を照射したとき CIGS 太陽電池の電気特性の劣化が最も大きいことが報告されている⁵²。本研究では、電気特性の劣化と PL 強度の関係を調べることを目的としているため、電気特性劣化と 0.8 eV 発光帯強度の兼ね合いから、1 MeV 陽子線エネルギーを用いて解析を行うことが有用であると判断した。以降に示す CIGS 薄膜の解析では 1 MeV 陽子線エネルギーにて照射を行い、PL 強度と多数キャリア濃度を比較した。

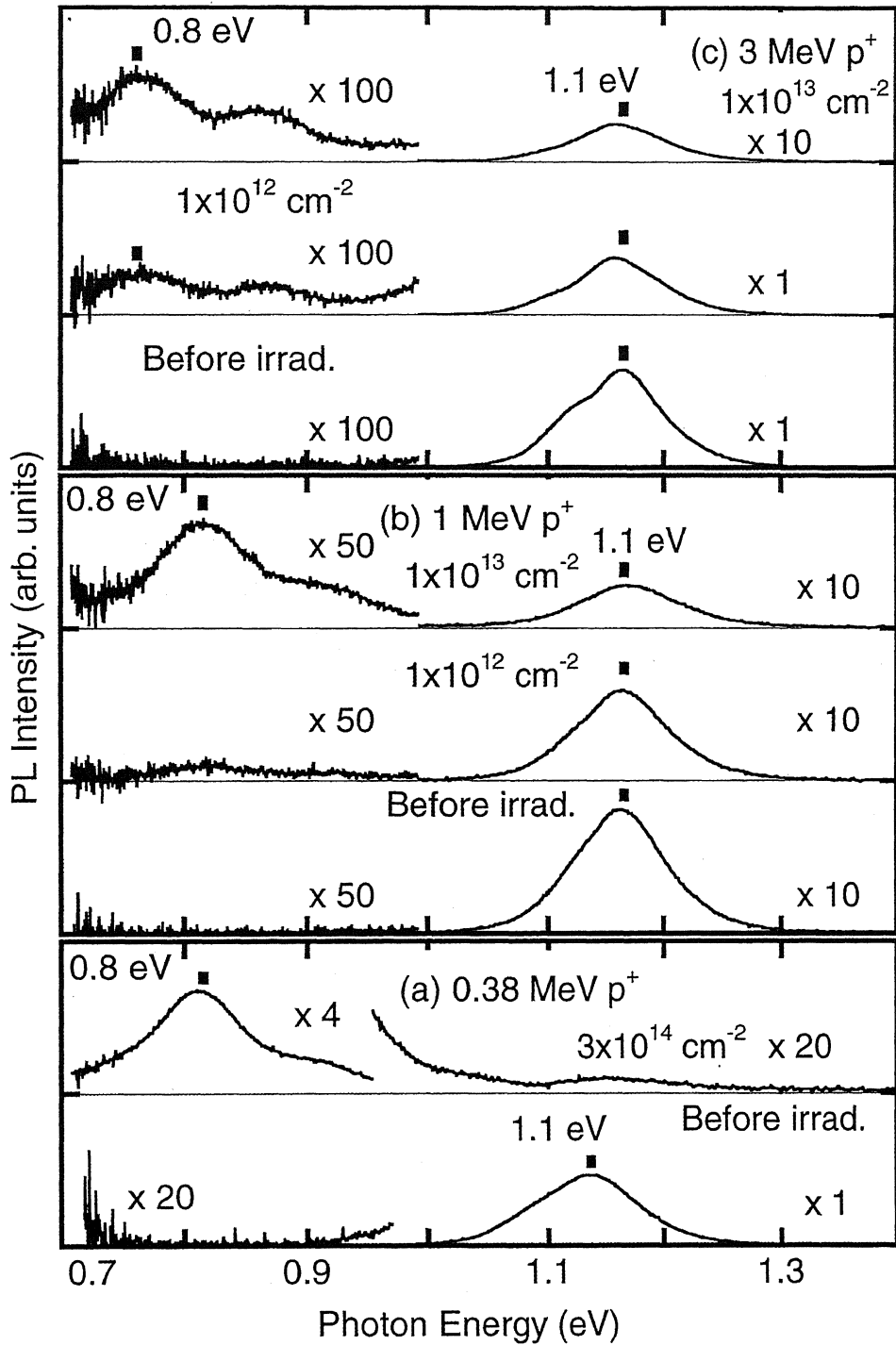


図 3-13. (a)0.38 MeV、(b)1 MeV、(c)3 MeV 陽子線照射した太陽電池における CIGS 層の PL スペクトル

3.5. まとめ

ZnO/CdS/CIGS 太陽電池の陽子線照射劣化効果、熱処理回復効果を選択励起 PL 解析により明らかにした。陽子線照射によって CdS 層では 1.35 eV 発光帯ピーク強度が 60 %減衰し、ZnO 層では、バンド端発光強度が検出限界以下まで減衰した。熱処理後、これら発光帯は照射前と同程度の強度まで回復した。陽子線照射によって、CIGS 層のバンド端近傍の発光強度は減衰し、深い準位において 0.8 eV 発光帯を観測した。熱処理後、陽子線照射によって誘起された 0.8 eV 発光帯ピーク強度は大幅に減衰した。このことから CIGS 太陽電池の各層において陽子線照射、熱処理回復効果があることを明らかにした。また、CIGS 太陽電池の各層における照射劣化効果、熱処理回復効果の試料面内分布を明らかにした。0.8 eV 発光帯ピーク強度と太陽電池の変換効率は定性的には一致していることが示された。この選択励起 PL 測定は、以上に示される照射劣化効果、熱処理回復効果の解析だけでなく、製膜プロセス時に発生した不均一性を評価する上でも有効であることを PL マッピング、イメージング測定により明らかにし、特に PL イメージング測定では高速かつ簡便に CIGS、CdS 層の均一性評価に成功した。これまで CIGS 太陽電池では光吸収層からのバンド端近傍の発光帯のスペクトルにおいてのみ評価されてきたが、以上に示されるとおり、PL 評価は CIGS 光吸収層の深い準位、CdS、ZnO 層を解析する上で非常に有用であり、これら各層における均一性評価を行うことができる非常に有効な手法であることが示された。

陽子線エネルギーに対する PL スペクトル形状と発光強度では、0.38、1、3 MeV 陽子線照射した CIGS 層において同様の 0.8 eV 発光帯が誘起されることを確認した。この 0.8 eV 発光帯の起源となる欠陥は、CIGS 層内に発生したキャリアの挙動に影響しており、CIGS 太陽電池の変換効率に影響を与えているものと推測される。次章では CIGS 薄膜においも PL 測定を行い、CIGS 薄膜における多数キャリア濃度測定により、陽子線照射によって発生した欠陥濃度と 0.8 eV 発光帯強度の比較を試みた。

第4章 CIGS 薄膜の PL 積分強度と多数キャリア濃度の比較

これまで、CIGS 太陽電池の電気特性の劣化は、ホール効果測定による多数キャリア濃度の変化から議論されてきた。太陽電池の CIGS 層と CIGS 薄膜では、構造が大きく異なっており、この形態のことなる 2 つの CIGS において、同じ陽子線照射、熱処理回復効果が、現れていることを確認する必要がある。しかしながら、ホール効果測定は、CIGS 薄膜試料の形態に対してしか適用できず、太陽電池セル構造を評価することはできない。本章では、CIGS 薄膜における陽子線照射効果が、太陽電池の CIGS 層と同じであることを PL により明らかにした。さらに 0.8 eV 発光帯の起源となる欠陥準位を明らかにするため、PL 強度と多数キャリア濃度との比較を行った。CIGS 薄膜での陽子線エネルギーは 1 MeV のみであるが、陽子線エネルギーの違いについて、大きな問題が無いことを既に 3.4 節の太陽電池における CIGS 層の PL スペクトルにて示している。

4.1. CIGS 太陽電池と CIGS 薄膜における PL スペクトルの比較

太陽電池の CIGS 層と CIGS 薄膜からの PL スペクトル形状を図 4-1 にて示す。太陽電池、薄膜ともに 1 MeV 陽子線を $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 照射した。縦軸の拡大率は、全てのスペクトルにおいて共通している。陽子線照射前の CIGS 太陽電池、CIGS 薄膜において、1.1 eV にバンド端近傍の発光を観測した。バンド端近傍の発光帯強度は、CIGS 太陽電池と CIGS 薄膜において異なっているが、先に述べたように CIGS の結晶品質に影響しているためである。ここでは CIGS 太陽電池よりも CIGS 薄膜試の方が最近作製されたものである。陽子線照射した CIGS 薄膜からのバンド端近傍の発光帯強度は、約 10% まで減衰し、深い準位において 0.8 eV 発光帯を観測した。この様に、CIGS 薄膜においても、太陽電池の CIGS 層と同様の照射効果が現れている。

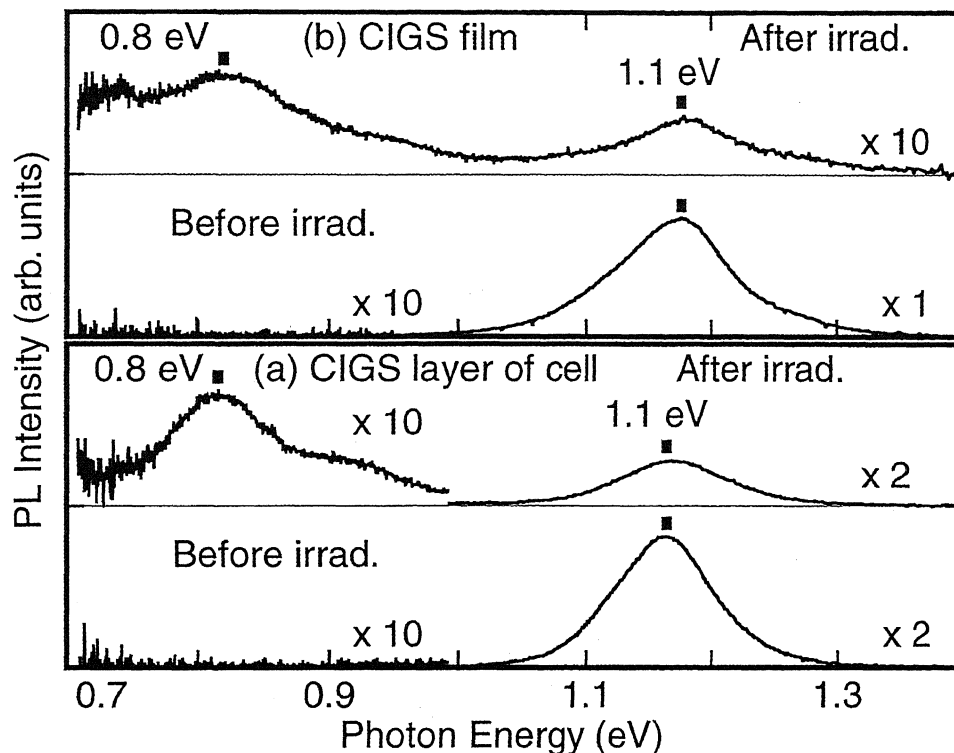


図 4-1. 1 MeV 陽子線を $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 照射した(a)太陽電池の CIGS 層と(b)CIGS 薄膜における PL スペクトル (296 K)

4.2. CIGS 薄膜の 0.8 eV 発光帯における干渉効果について

これまで検出器として用いていた Ge-pin フォトダイオードでは、波長感度は 0.7 eV 以上からである。0.8 eV 発光帯のスペクトル形状を詳細に解析するためには、さらに低エネルギー側からの測定が必要である。そのために本研究では、回折格子の刻線数 75 本、ブレイズ波長 $2 \mu\text{m}$ 、検出器として PbS 光伝導素子を用いて測定を行うこととした。図 4-2 は、これまでの測定で用いた Ge フォトダイオードと PbS 光伝導素子における 1 MeV 陽子線 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 照射した CIGS 薄膜の PL スペクトルを示している。グラフの横軸の光子エネルギーは、0.5-1.4 eV の範囲を示している。検出器の違いにより、それぞれのスペクトルの縦軸は異なった倍率にて示している。図(a)の Ge フォトダイオードにおける測定では 0.7-1.4 eV の範囲に対し、図(b)の PbS 光伝導素子では 0.5-1.2 eV の範囲にて測定を行っている。各グラフの上部には、エネルギー分解能を示しており、2.2.3 項にて説明した通り、単位波長に対し、単位光子エネルギーは、反比例の関係にあることから、低エネルギー側では、高分解能になる。Ge フォトダイオードで測定した場合、エネルギー分解能は良くなっているが、0.7 eV 以下の測定を行うことができない。PbS 光伝導素子では、エネルギー分解能は、Ge フォトディテクターと比べ悪くなるが、0.5 eV 近傍までの測定を行うことが可能である。0.8 eV 発光帯を 0.5 eV ($2.6 \mu\text{m}$)まで測定を行った結果、0.57、0.71、0.82、0.92 eV

にピークを観測した。これら複数のピークについては、CIGS 薄膜の干渉効果の影響であることが、後の CIGS 膜厚依存性と測定条件の異なる PL スペクトルから明らかになっている。Ge フォトディテクターと PbS 光伝導素子にて測定した PL スペクトルでは、バンド端近傍と 0.8 eV 発光帯ピーク強度の相対的な比率に違いが観測されている。本研究における測定では、全てのスペクトルに対し、波長感度の補正を行っているものの、この違いについては、分解能と測定ユニットが異なっていることが原因として推測される。以降、本節から 4.3 項までは、図(b)と同じ測定ユニットを用いて解析を行った。

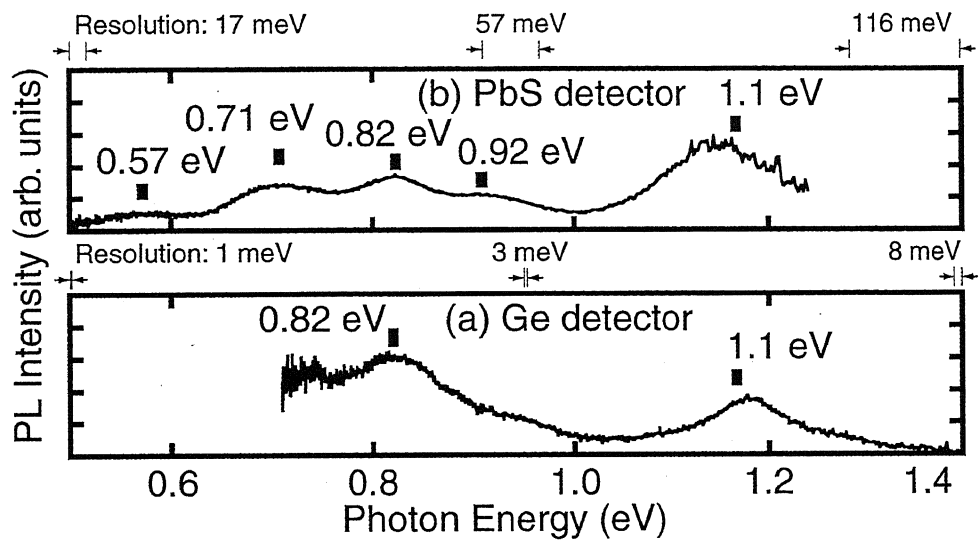


図 4-2. (a)Ge、(b)PbS デテクターを用いたときの CIGS 薄膜(1 MeV 陽子線 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 照射後)における PL スペクトル (296 K)、各グラフの上部には分解能を表示

図 4-3 に 1 MeV 陽子線 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 照射した CIGS 膜厚依存性の PL スペクトルを示す。この測定では回折格子の刻線数 75 本、ブレイズ波長 $2 \mu\text{m}$ 、検出器として PbS 光伝導素子を用いており、グラフに示される横軸の光子エネルギー領域は 0.5-1.0 eV である。2 つのスペクトルの縦軸の拡大率は共通している。膜厚 $1.7 \mu\text{m}$ と $1.9 \mu\text{m}$ の CIGS 薄膜からの 0.8 eV 発光帯形状は大きく異なる結果となった。0.8 eV 発光帯中に一定間隔のピークが観測されている。これらピークの間隔は図(a)の CIGS 膜厚 $1.7 \mu\text{m}$ と比較し図(b)の膜厚 $1.9 \mu\text{m}$ では狭くなっており、膜厚の増加とともにピークの間隔が小さくなる傾向を示した。これらの結果から 0.8 eV 発光帯において観測された複数のピークは干渉効果によるものと示唆される。

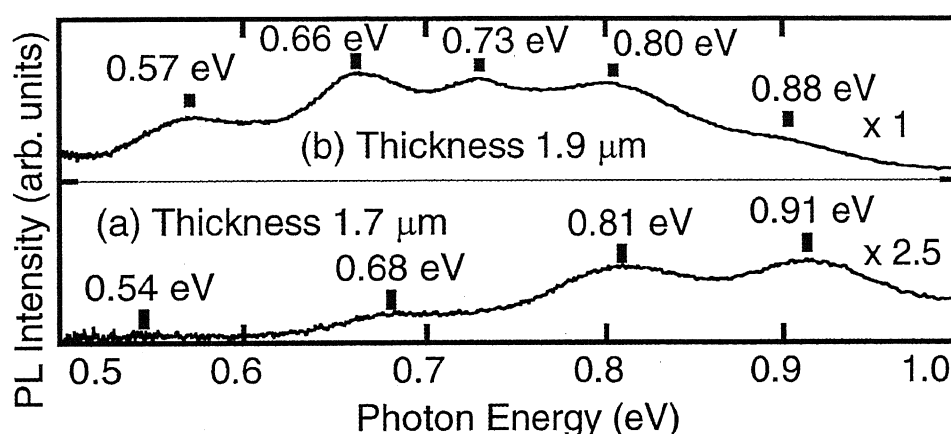


図 4-3. 1 MeV 陽子線 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 照射した CIGS 膜厚(a) $1.7 \mu\text{m}$ と(b) $1.9 \mu\text{m}$ における PL スペクトル (296 K)

0.8 eV 発光帯における干渉効果を、さらに明らかにする為に図 4-4 に示す確認実験を行った。図に示される 2 つのスペクトルは 1 MeV 陽子線 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 照射した膜厚 $1.5 \mu\text{m}$ の CIGS 薄膜からの PL スペクトルであり、PL 測定条件のみが異なっている。グラフ中の縦軸は、全てのスペクトルにおいて共通である。図(a)では、0.8 eV 発光帯中に 0.52、0.64、0.75、0.85 eV のピークを観測し、これらのピークの間隔は、ほとんど一定であった。このスペクトル測定における装置の構成は、これまでの測定と同一であり、試料表面の法線方向に対して PL 集光軸の(集光レンズ表面の法線方向に対して)角度が 60° である(図 4-5(a))。これに対し図 4-4(b)は、同一の試料において、試料表面の法線方向が集光軸に対して 0° である(図 4-5(b))。この条件での 0.8 eV 発光帯中のピーク位置は 0.62、0.72、0.81、0.90 eV に観測されており、スペクトル形状は 60° 時とは異なる結果を示した。

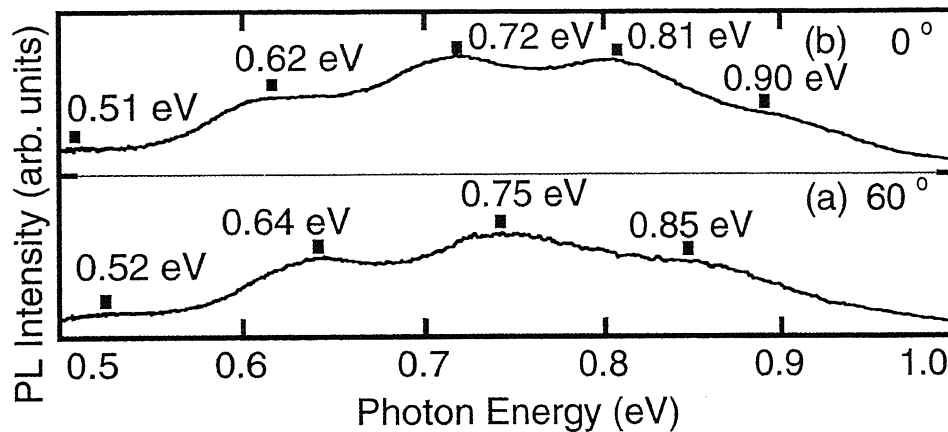


図 4.4. 1 MeV 陽子線 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 照射した膜厚 $1.5 \mu\text{m}$ の CIGS 薄膜の測定時の角度依存性 PL スペクトル(a)60°, (b)0° (296 K)

この変化は、図 4-5 に示されるように PL 集光時における光路差の変化によるものである。60° 時における CIGS 内の PL の光路差は図(a)のようになる。スネルの法則に従い空気中と CIGS との界面では光は次式のように屈折する。

$$\sin \theta_2 = \frac{n_1 \sin \theta_1}{n_2} \quad (4-1)$$

これより屈折角は以下に示す式となる。

$$\theta_2 = \sin^{-1} \left(\frac{n_1 \sin \theta_1}{n_2} \right) \quad (4-2)$$

CIS、CGS の屈折率 n_2 は 2.9、3 である。よって

CIGS 層内の屈折率: $n_2=3$

空気中の屈折率: $n_1=1$

$\theta_2=16.8^\circ$ 、 $d=1500 \text{ nm}$

として求められる。60°時における PL の光路差は

$$\begin{aligned} D_{60} &= n_2 \overline{ABC} - n_1 \overline{AD} \\ &= n_2 \frac{2d}{\cos \theta_2} - n_1 (2d \tan \theta_2) \sin 60^\circ \\ &= 9401 - 784 = 8617 \text{ nm} \end{aligned}$$

となる。一方 0°における光路差は、図(b)に示されるように

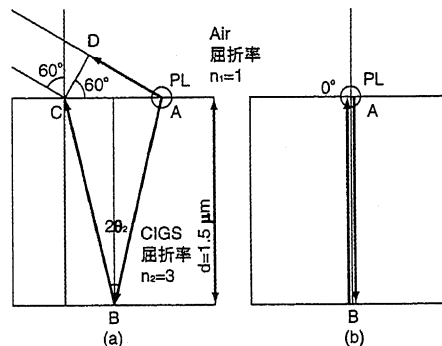


図 4-5. (a)60°, (b)0°のときの CIGS 膜における PL の光路差

$$D_0 = n_2 \sqrt{2AB}$$

=9000 nm

となる。

以上から

60°における光路差： $D_{60}=8617$ nm

0°における光路差： $D_0=9000$ nm

PL 測定時における試料表面の法線方向に対する集光軸の角度 60°から 0°への光路差の変化は 383 nm 大きくなる。干渉による波長ピーク位置 λ は、それぞれの光路差 D_{60} 、 D_0 、整数 m との関係から

$$\frac{D}{m} = \lambda \quad (\text{整数 } m = 1, 2, 3, 4, 5 \dots) \quad (4-3)$$

にて表される。波長軸における試料表面と集光軸の角度 60°と 0°の時に干渉によって発生する理論的なピーク位置を図 4-6 (a)に示す。一方波長に対して光子エネルギーは 2.2.3 項にて説明したように反比例の関係にあるため、ピーク位置の間隔は図(b)のように等間隔になり、光路差が増大すると干渉によって発生したフリンジの間隔は小さくなる。膜厚が増加した場合も、光路差が増大するために干渉フリンジの間隔は小さくなる。

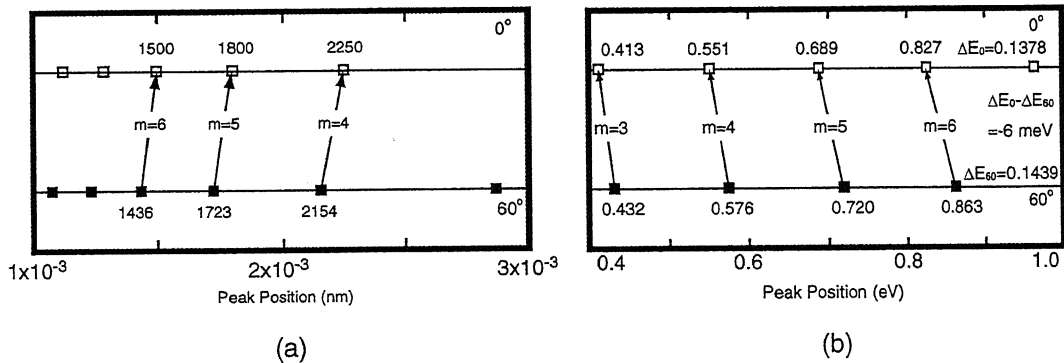


図 4-6. 計算より求めた PL 測定時における試料面角度 60°と 0°における(a)波長軸、(b)エネルギー軸でのフリンジ間隔

60°から 0°に変化した時、フリンジ間隔の変化量は

$$\Delta E_0 - \Delta E_{60} = -6 \text{ meV}$$

となる。本研究の結果では

$$\Delta E_0 : 90, 90, 100 : \text{平均 } 98 \text{ meV}$$

$$\Delta E_{60} : 120, 110, 100 : \text{平均 } 110 \text{ meV}$$

$$\Delta E_0 - \Delta E_{60} = -12 \text{ meV}$$

であると判断される。60°から 0°での予想されるフリンジ間隔の減少量は非常に小さい値を示し

ており、理論と近い値のフリッジ間隔の減少量を示している。この干渉によるフリッジは、測定波長領域 1.5-2.6 μm (0.50-0.82 eV)と CIGS 膜厚が近い値であるために発生しており、0.8 eV 発光帯は干渉効果の影響により、本来のスペクトル形状とは異なっていることが分かった。これら干渉による影響によって、スペクトル形状から 0.8 eV 発光帯の起源となる欠陥準位を議論することができなくなった。CIGS 膜厚の異なる試料では、0.8 eV 発光帯のピーク位置は大きく変動することから、陽子線照射量依存性、熱処理前後における PL 強度の比較は同じ厚さの CIGS 薄膜を用い、同一の PL 測定条件 (レンズ角度)とする必要がある。後に示す陽子線照射量依存性、熱処理前後の 0.8 eV 発光帯積分強度の測定は、可能な限り同じ膜厚の試料にて行っている。また、各ピーク位置での発光強度のプロットは行わずに、0.8 eV 発光帯の積分値量においてプロットし、ホール測定による多数キャリア濃度との比較を行うこととした。

4.3. 0.8 eV 発光帯積分強度と多数キャリア濃度の比較

図 4-7 に CIGS 薄膜(管理番号 :NK-30)における 1 MeV 陽子線照射量依存性と熱処理前後の PL スペクトルを示す。CIGS 膜の厚さは約 1.7 μm である。検出器として PbS 光伝導素子を用いて測定を行っている。横軸の光子エネルギーは 0.5-1.2 eV の範囲であり、縦軸の拡大率は全てのスペクトルにおいて共通である。1.11 eV にバンド端近傍の発光が観測されており、照射量 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ に達すると、この発光帯のピークは観測できなくなった。照射後の CIGS 薄膜では 0.8 eV 発光帯が誘起されており、0.57、0.71、0.82、0.92 eV にピークを観測した。先に述べたように、これらピークについては CIGS 膜中の干渉の影響によって発生したものである。各照射量において同じ膜厚の CIGS であることから、ピーク位置の変動は起こっていない。個々のピーク位置については、干渉の影響から膜厚に依存するため、議論することができない。しかしながら、陽子線照射量の増加にともない、0.8 eV 発光帯の強度は、明らかに増大していることが示されており、CIGS 薄膜中の欠陥濃度が、照射量に伴い増大しているといえる。

100 $^{\circ}\text{C}$ 熱処理を約 7 時間行った 1 MeV 陽子線 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 照射した CIGS 薄膜からの 0.8 eV 発光帯では高エネルギー側の 0.92 eV ピーク強度が相対的に高くなった。0.8 eV 発光帯のスペクトル形状は、干渉による影響のため、フリッジパターンとして示されているが、0.8 eV 発光帯が 1 つの発光成分で構成されている場合、ピークの相対的な強度変化は起こらない。熱処理前後でのスペクトル形状の変化は、干渉によるフリッジパターンとなった 0.8 eV 発光帯中に起源の異なる 2 つ以上の発光成分が埋もれているためである。これについては第 5 章において詳細な確認実験を行った。熱処理後においてもバンド端近傍の発光帯ピークは、0.8 eV 発光帯の裾に埋もれているため観測されなかった。バンド端近傍の発光帯ピークが観測されない原因として、エネルギー分解能の値が大きいことによって、0.8 eV 発光帯の裾が高エネルギー側まで広がったためと推測される。図中には、1.0 eV 付近でのエネルギー分解能を示しており、約 63 meV である。

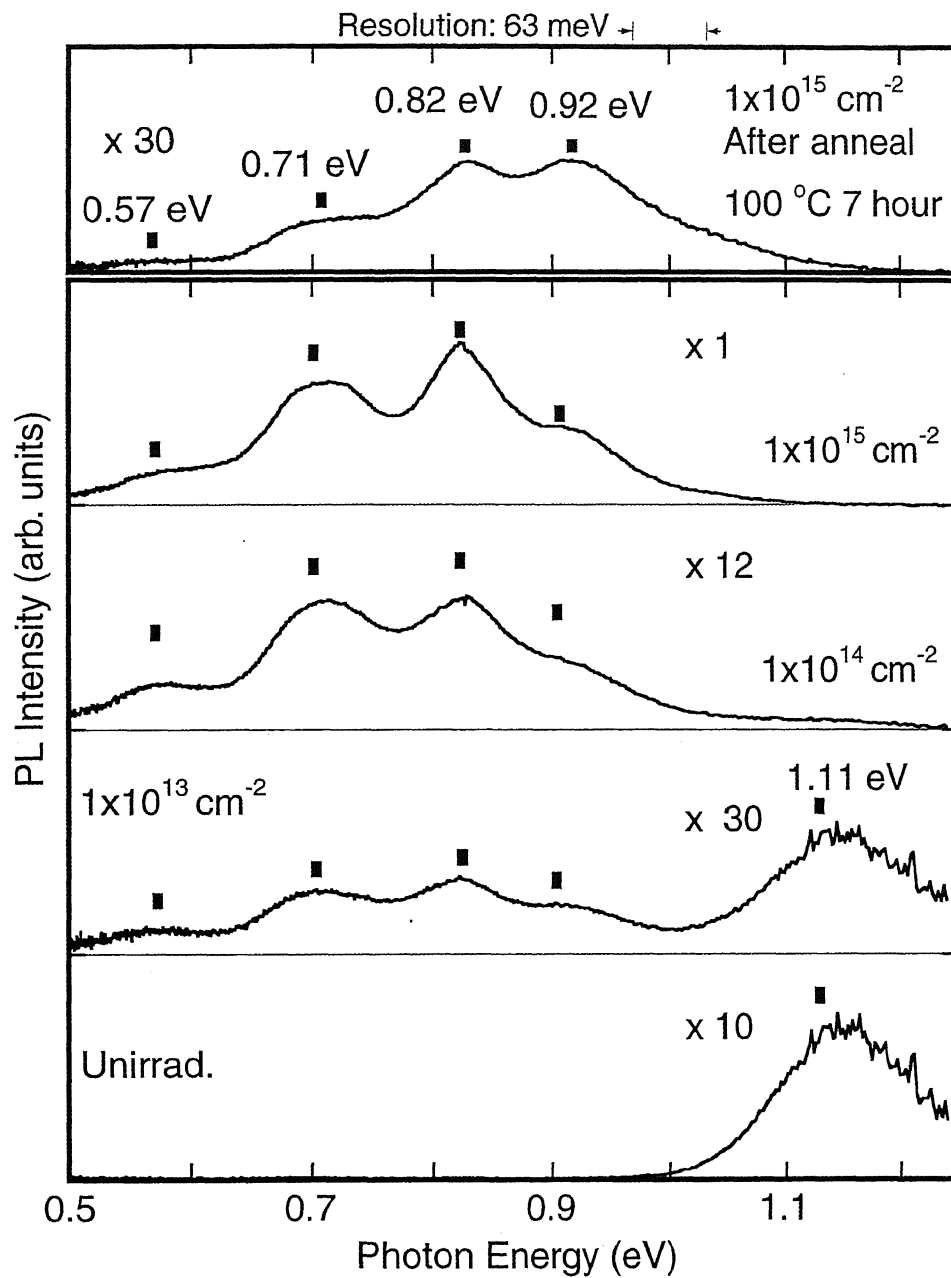


図 4-7. 膜厚 1.7 μm の CIGS 薄膜 (管理番号: NK-30) における 1 MeV 陽子線照射量依存性と照射量 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の薄膜における熱処理前後の PL スペクトル (296 K)

図 4-8 (a)に 1 MeV 陽子線照射量に対するバンド端近傍、0.8 eV 発光帯積分強度の変化を log-log にてプロットした結果を示す。0.8 eV 発光帯強度の積分範囲は 0.5-1.0 eV までとした。照射によりバンド端近傍の発光は、1 桁以上減衰し、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以降では検出限界以下となった。0.8 eV 発光帯積分強度は照射量 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の間において約 2 桁の増加を示した。

100 °C 熱処理経過時間依存性に対するバンド端近傍の発光と 0.8 eV 発光帯積分強度の変化を右側のグラフにて示している。2.1.2 項にて説明したように熱処理経過時間依存性において多数キャリア濃度測定用と PL スペクトル測定用として 2 枚の CIGS 薄膜試料を用いており、多数キャリア濃度測定では NK-30、PL 測定では NK-2 を使用して行った。NK-30 では、熱処理経過 7 時間前後の 2 点のみのプロットであるため、補足として NK-2 において、熱処理経過 20 時間までの複数の PL 強度をプロットした。熱処理経過約 7 時間後における NK-2 の 0.8 eV 発光帯の積分強度は、NK-30 と比較し、同じオーダーであった。この熱処理経過時間における NK-2、NK-30 ともに 0.8 eV 発光帯積分強度の減衰量は約 1 桁であり、2 つの試料間からの PL 強度に大きな実験誤差は無いといえる。0.8 eV 発光帯積分強度は、熱処理により約 1 桁の減衰を示した。NK-2 の熱処理 10~20 時間における 0.8 eV 発光帯積分強度の減衰量は大きいことが示されており、この熱処理経過時間における 0.8 eV 発光帯に起因する欠陥濃度が大幅に減少した可能性が考えられる。NK-30 でのバンド端近傍の発光帯については、熱処理前後において観測されていなかったため、図中には示していない。一方、NK-2 におけるバンド端近傍の発光強度は微少な増加を示した。しかしながら、熱処理によるバンド端近傍の発光帯強度の増加量は、陽子線照射による減衰量と比較し、非常に小さい。熱処理後のバンド端近傍の発光強度は、未照射の約 10 %程度である。このことから、熱処理 20 時間後の CIGS 薄膜中にも照射効果の影響が残っていると推測される。熱処理経過時間に対する NK-2 の PL スペクトルは 5.1 節において説明する。バンド端近傍の発光強度は、陽子線照射による減衰量に比べ、熱処理による増加量は小さく、陽子線照射によって非発光の欠陥準位が発生したと推測される。しかしながら、この非発光の欠陥準位が多数キャリア濃度の減衰に寄与したと仮定すると、熱処理によって多数キャリア濃度が 4 桁増加したのに対し、この非発光再結合の欠陥濃度が 4 桁近傍の減衰するため、発光再結合に寄与するキャリアの増加に伴い、バンド端近傍の発光強度も増加するはずである。しかしながら、本研究で観測されたバンド端近傍の発光強度は、熱処理後においても、ほとんど回復しなかったことから、非発光再結合となっている欠陥準位は、多数キャリア濃度に影響していないと推測される。

図(b)は NK-30 の CIGS 薄膜における照射量に対する多数キャリア濃度の変化を示している。多数キャリアである正孔の濃度は陽子線照射量とともに約 5 桁減衰し、CIGS 薄膜の多数キャリア濃度が減衰していることが示された。照射量 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ において CIGS 薄膜の伝導型の反転を観測し、電子が多数キャリアとなった。

熱処理経過時間に対する多数キャリア濃度依存性では陽子線照射によって n 型化した CIGS 薄膜は、熱処理時間 5 分後に、元の p 型へ反転した。7 時間の熱処理後、多数キャリア濃度である正孔は、約 4 桁増大した。ただし、熱処理後の多数キャリア濃度は、照射前と比較して約 1 桁低い値であり、多数キャリア濃度は、この熱処理では完全に回復していないことを示している。陽

子線照射前後、熱処理後における 0.8 eV 発光帯積分強度と多数キャリア濃度は定性的に一致した。このことから、0.8 eV 発光帯の起源はドナー型の欠陥準位であり、p 型キャリアの補償センターとして働いており、同準位の発光と消失が CIGS 太陽電池の電気特性の劣化と回復のメカニズムに寄与していることが結論された。

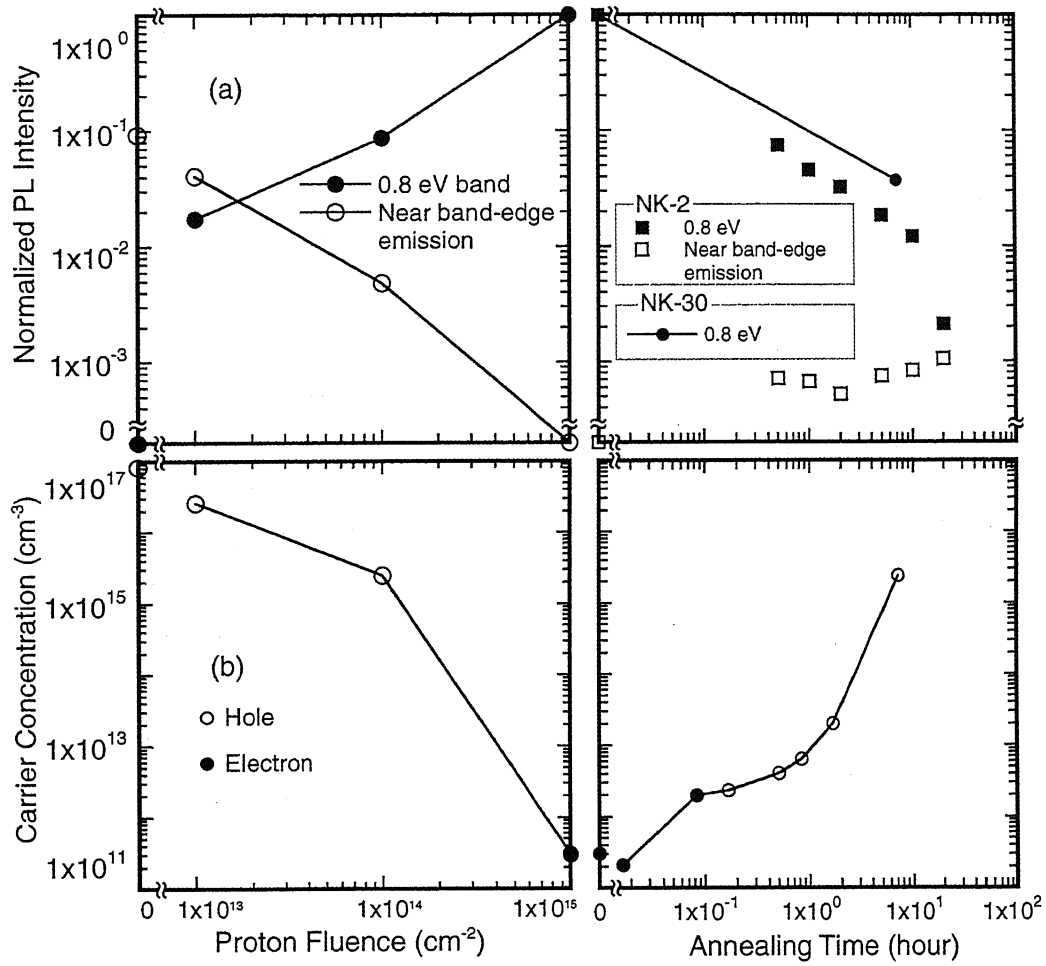


図 4-8. CIGS 薄膜における(a) バンド端近傍の発光、0.8 eV 発光帯積分強度と(b) 多数キャリア濃度の 1 MeV 陽子線照射量依存性と 100 °C 熱処理経過時間依存性

4.4. まとめ

PL スペクトルの比較から、CIGS 薄膜における陽子線照射効果は、太陽電池の CIGS 層と同一であることを明らかにした。CIGS 薄膜を用いて 0.8 eV 発光帯積分強度と多数キャリア濃度の関係について解析を行った。CIGS 層の 0.8 eV 発光帯は干渉の影響によってフリンジパターンを伴った形状となることが分かった。この干渉による影響は 0.8 eV 発光帯のスペクトル形状に基づいた欠陥起源の議論を妨げる結果となった。陽子線照射量と共に 0.8 eV 発光帯積分強度は増加し、100 °C 熱処理経過時間と共に減衰することが示された。0.8 eV 発光帯積分強度と多数キャリア濃度は定性的には一致する結果を示した。このことから、0.8 eV 発光帯の起源はドナー型の欠陥準位であり、p 型キャリアの補償センターとして働いており、同準位の発光と消失が CIGS 太陽電池の電気特性の劣化と回復のメカニズムに寄与していることが結論された。熱処理経過時間に対してバンド端近傍の発光帯強度は、ほとんど回復しなかったことから、陽子線照射によって非発光欠陥準位も発生していることが考えられる。しかしながら、熱処理後のキャリア濃度の回復との関係を考慮すると、この非発光の欠陥準位は CIGS 層における電気的特性には影響していないものと推測される。第 5 章では、熱処理経過時間、励起光強度、温度依存性における 0.8 eV 発光帯中の成分について考察を行った。

第5章 CIGS からの 0.8 eV 発光帯のスペクトル形状解析

4.3 節では、陽子線照射によって誘起された CIGS からの 0.8 eV 発光帯の形状は、熱処理前後において変化した。本章では、PL スペクトルの熱処理時間経過依存性、励起光強度依存性、測定温度依存性から 0.8 eV 発光帯形状の変化の観察を行った。

5.1. 0.8 eV 発光帯の熱処理時間経過依存性

CIGS 薄膜試料(管理番号 : NK-2)の PL スペクトルの 100 °C 熱処理経過時間依存性を図 5-1 に示す。図 4-7 の 0.8 eV 発光帯と比べ、CIGS 膜の厚さが異なっているため、ピーク位置、スペクトル形状は異なっている。検出器として Ge フォトダイオードを使用していることから、0.7 eV 以下のスペクトルは測定されていない。グラフの横軸の光子エネルギーの範囲は 0.7-1.4 eV である。熱処理経過時間の増加とともに 0.8 eV 発光帯強度が減衰し、バンド端近傍の発光帯ピークが徐々に現れた。この CIGS 薄膜では、熱処理経過時間 0.5 時間後にバンド端近傍の発光ピークが観測されており、図 4-7 に示した CIGS 薄膜(NK-30)よりも、短い熱処理時間にてバンド端近傍の発光帯が観測された。これについては、2.2.3 項にて説明したエネルギー分解能の違いによるものと推測される。図 4-7 では、エネルギー分解能が大きく(63 meV)、0.8 eV 発光帯の裾がバンド端近傍の発光帯ピーク位置まで広がっているのに対し、図 5-1 ではグラフの上部に示されるようにエネルギー分解能が 3 meV と小さいため、バンド端近傍の発光帯ピークが 0.8 eV 発光帯の裾に埋もれることなく観測されたといえる。20 時間の熱処理によってバンド端近傍の発光と 0.8 eV 発光帯強度は反転した。熱処理前の 0.8 eV 発光帯では、0.75 eV のピークが支配的であったが、20 時間の熱処理により、0.75、0.86 eV にピークを観測した。これらピークについては干渉によって現れたフリンジパターンによるものであるが、熱処理時間経過と共に 0.86 eV の相対的なピーク強度が 0.75 eV ピーク強度と比較し、増加した。熱処理 5 時間後には 0.75 eV ピークと 0.86 eV ピーク強度は同程度となった。これは、4.3 節の熱処理前後の PL スペクトルで示された結果と同じ傾向であり、0.8 eV 発光帯中に 2 つ以上の発光成分が埋もれている。また、0.8 eV 発光帯の高エネルギー側と比べ、低エネルギー側の発光成分の起源となる欠陥濃度は熱処理に対して減衰しやすいといえる。低エネルギー側の発光成分が熱処理によって減衰しやすい傾向は 4.3 節と同じ傾向である。

補足的な結果であるが図 5-2 は、未照射 CIGS 薄膜の PL スペクトルの熱処理時間経過依存性を示している。1.1 eV にバンド端近傍の発光帯が観測されており、熱処理時間が経過しても、発光帯強度に大幅な変化は観測されていない。0.5 時間後のバンド端近傍の発光強度は、他の熱処理時間経過のものと比較し低いのが、これは PL 測定時における誤差である。また、バンド端近傍の発光帯以外は観測されていないことが示されている。このことから、未照射 CIGS 薄膜からの PL スペクトルの熱処理経過時間依存性では、形状およびバンド端近傍の発光帯強度の変化は観

測されておらず、熱処理過程における欠陥の発生は無いといえる。

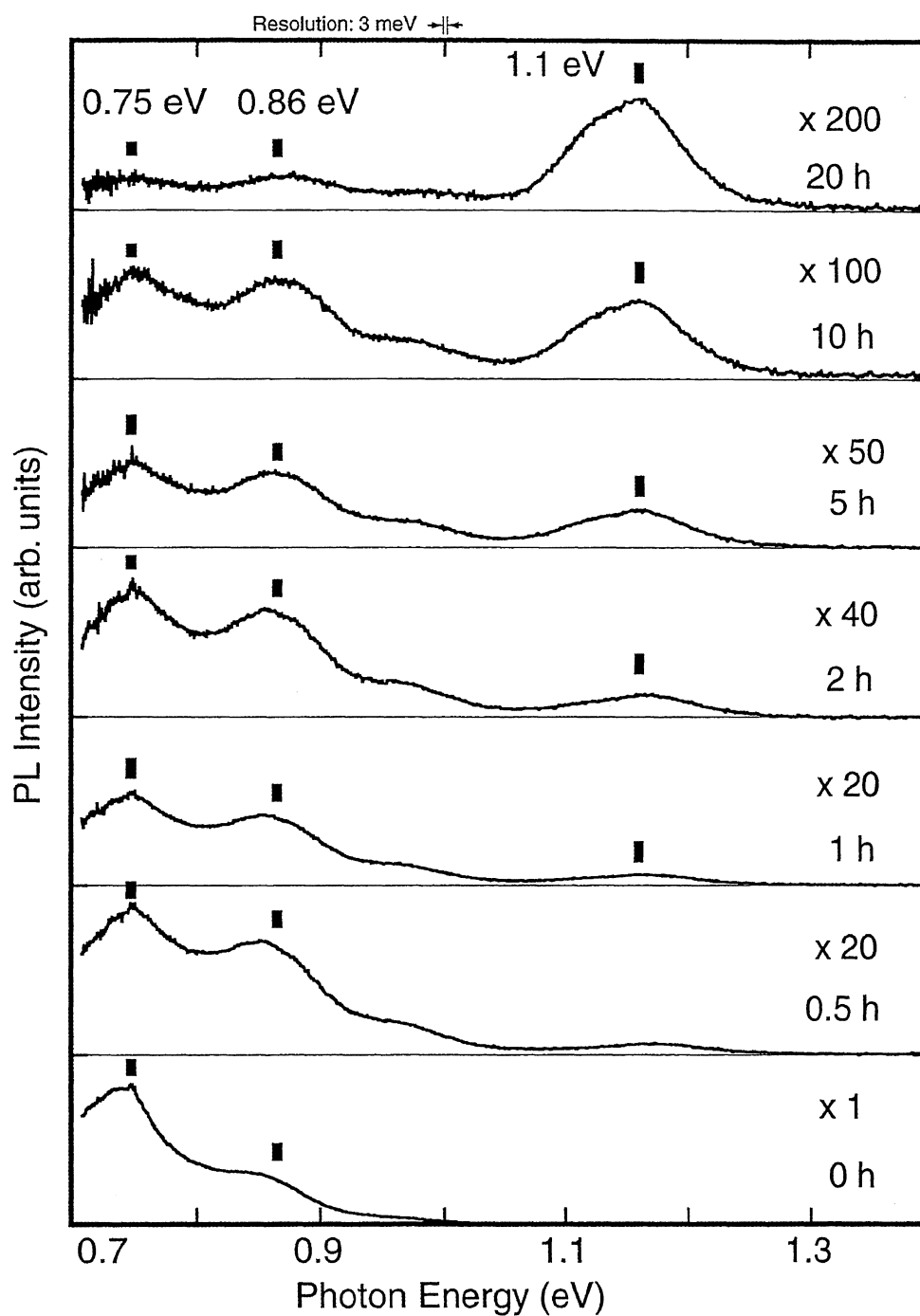


図 5-1. 1 MeV 陽子線 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 照射した CIGS 薄膜の PL スペクトルにおける 100 °C、熱処理時間経過依存性

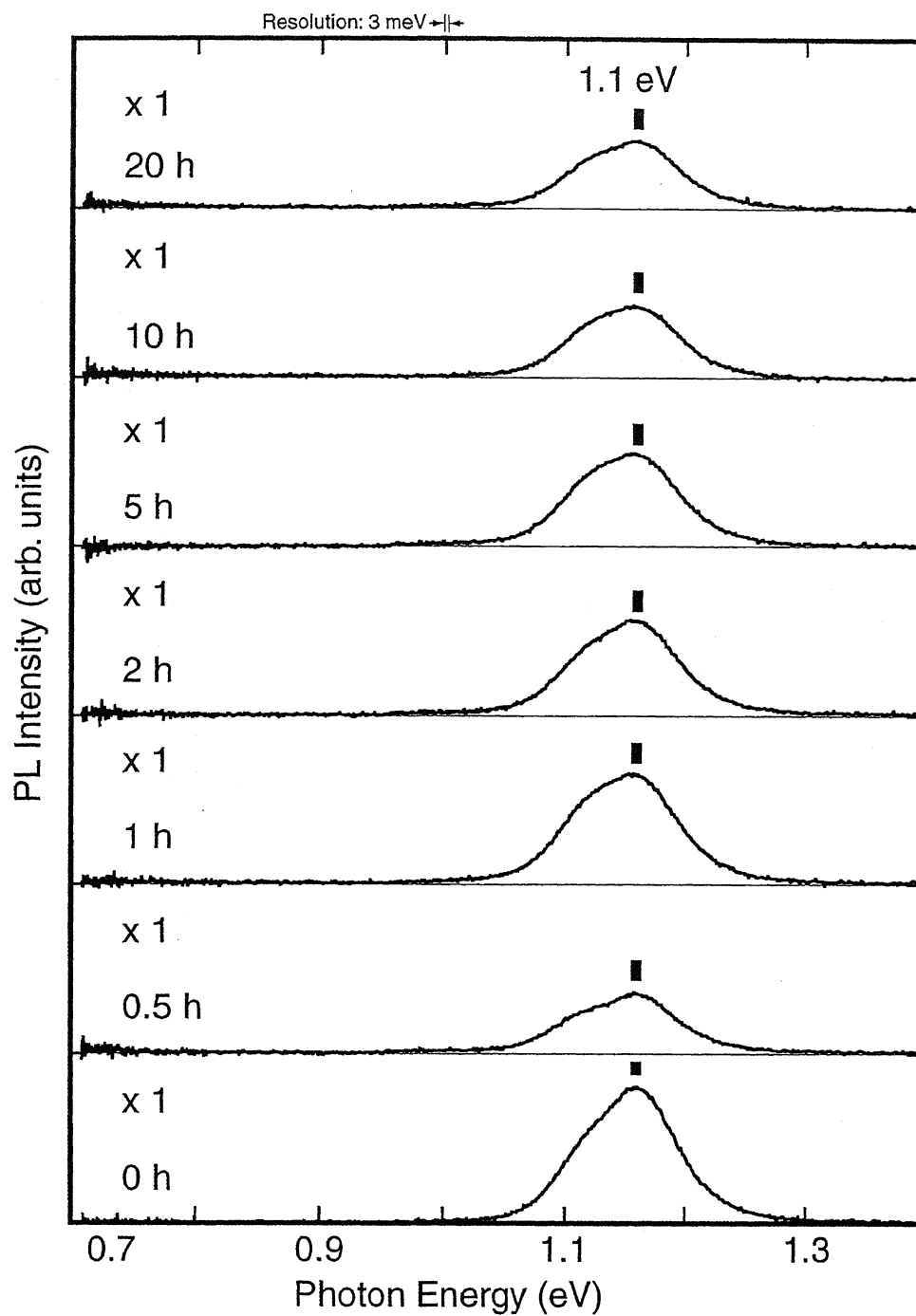


図 5-2. 未照射の CIGS 薄膜の PL スペクトルにおける 100 °C、熱処理時間経過依存性

5.2. 0.8 eV 発光帯の励起光強度依存性

1 MeV 陽子線 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 照射した CIGS 薄膜からの PL スペクトルの励起光強度依存性を図 5-3 に示す。CIGS の膜厚は $1.5 \mu\text{m}$ となっている。横軸の光子エネルギー範囲は 0.4-1.4 eV までを示している。先に述べたように CIGS 中の干渉効果によって、0.8 eV 発光帯中には、周期的に 0.52、0.64、0.75、0.85 eV にピークが観測された。励起光強度が増加すると、高エネルギー側の 0.85 eV ピークが相対的に増大した。この励起光強度の増加による 0.8 eV 発光帯の高エネルギー側の成分の相対的な増大は、0.8 eV 発光帯成分が高エネルギー側へシフトしている可能性が考えられる。そこで、誤差は大きいながらも図中には 0.8 eV 発光帯の高エネルギー側の裾に注目しシフト量を示した。0.08 mW 励起時では、ノイズ成分が多いため、0.23 mW から比較の対象としている。約 2 桁の励起光強度の増加に対し、この裾におけるシフトは約 100 meV であった。この 0.8 eV の発光帯の裾のシフトは報告されているドナー-アクセプター対発光のシフト(約 20 meV)よりも、かなり大きい値である^{48,49}。このため、励起光強度の増加ともなう 0.8 eV の発光帯中の高エネルギー側(約 0.8-0.9 eV 近傍)の発光帯ピークの相対的な強度の増加は、0.8 eV 発光帯中の高エネルギー側の発光成分の増大であるといえる。

5.3. 0.8 eV 発光帯の測定温度依存性

図 5-4 に CIGS 薄膜の PL スペクトル温度依存性を示す。CIGS 膜厚、陽子線照射条件は、図 5-3 と同じであるが、クライオスタットを用いた場合の装置の構成上、試料表面の法線方向に対し分光器の集光軸(集光レンズ)の角度が異なっているため、スペクトル形状、ピーク位置等が異なっている。グラフの縦軸の拡大率は全てのスペクトルにおいて共通している。各スペクトルの右上に測定温度を記載している。ただし、このクライオスタットは熱伝導により試料裏面から冷却を行う方式となっている。2.1.2 項にて説明したように CIGS 薄膜では熱伝導率の低いガラス基板を用いていることから、記載した温度よりも、実際には高い温度にて測定している可能性は高い。7 K における 0.8 eV 発光帯では、0.50、0.62、0.72、0.81、0.93、1.03 eV にピークを観測した。温度の上昇とともに高エネルギー側の 0.93、1.03 eV のピークの相対強度が低エネルギー側の発光成分と比較して減衰した。0.52、0.64、0.75 eV 発光ピークについては、全ての温度において観測された。図には、5.2 節の励起光強度依存性と同一ように 0.8 eV 発光帯の高エネルギー側の裾のシフトを示しており、測定温度 7-300 K の間に 190 meV シフトすることが示された。7-300 K までの CuInSe_2 、 CuGaSe_2 における禁制帯の温度に対する変化量は約 20 meV 程であり、この裾のシフトは、禁制帯幅の変化よりも大きい値であった。この裾のシフトについては、低温において観測されていた高エネルギー側の発光成分の減衰によるものと考えられ、低温において観測されていた 0.8 eV 発光帯の高エネルギー側(約 0.9~1.0 eV 近傍)の成分が、室温における熱解離

による発光の quenching 効果によって減衰したためである。一方、0.8 eV 発光帯中の低エネルギー側 (約 0.5-0.7 eV 近傍) の発光成分は、熱解離による発光の quenching 効果の影響は小さい。

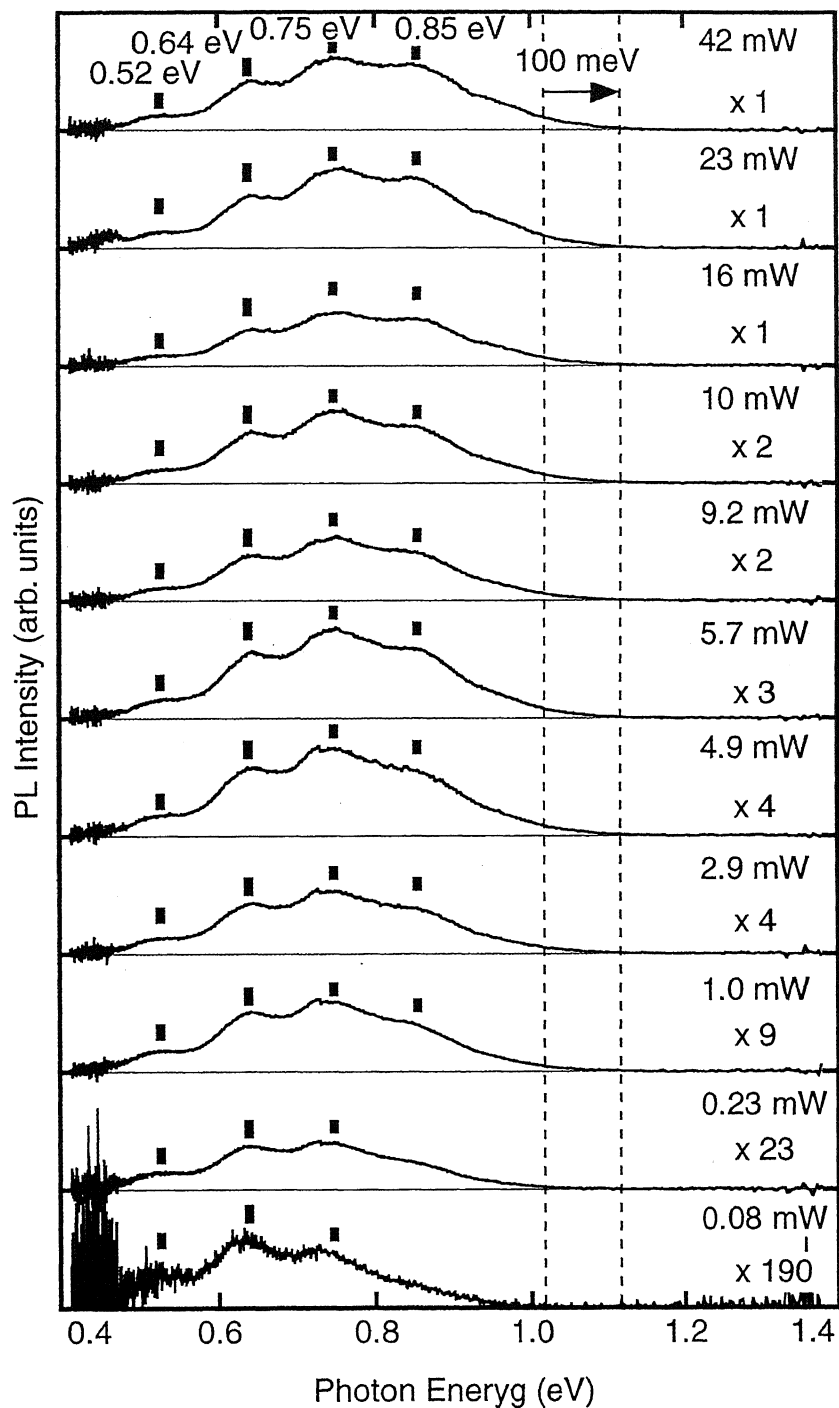


図 5-3. 1 MeV 陽子線 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 照射した CIGS 薄膜からの PL スペクトル励起光強度依存性

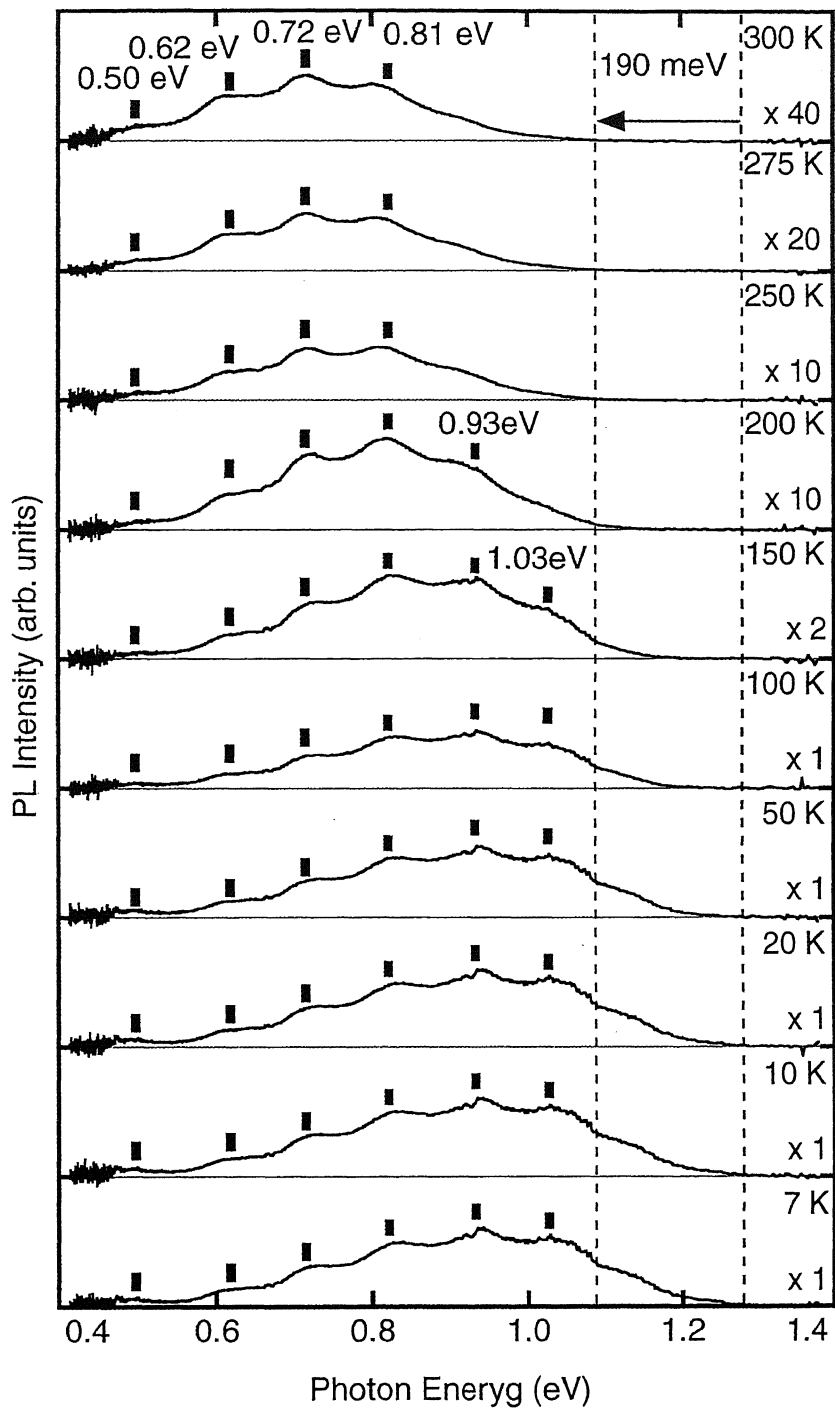


図 5-4. 1 MeV 陽子線 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 照射した CIGS 薄膜からの PL スペクトルの温度依存性

5.4. まとめ

第4章までの解析により、0.8 eV 発光帯のスペクトル形状は、CIGS 中の干渉効果によって、フリンジパターンとなることが分かった。しかしながら、熱処理時間経過とともに、高エネルギー側のピーク強度が、低エネルギー側のピーク強度と比較して相対的に増加した。励起光強度の増加とともに、0.8 eV 発光帯の高エネルギー側のピークが低エネルギー側と比較し、相対的に増加した。また測定温度の上昇にともない、0.8 eV 発光帯の高エネルギー側のピークが、熱解離による quenching 効果によって大きく減衰することが示された。これらの結果から、0.8 eV 発光帯は2つ以上の発光成分を含んでいることが明らかである。

第6章 結論

CIGS 太陽電池は、CIGS 光吸収層、CdS バッファー層、ZnO 窓層からなる複雑なヘテロ構造であるため、これら各層の陽子線照射による劣化と熱処理による回復のメカニズムの解析は困難である。そのため、CIGS 太陽電池の陽子線照射による電気特性劣化は、ホール効果測定 of 多数キャリア濃度変化から議論されてきた。しかしながら、ホール効果測定は、CIGS 薄膜試料の形態に対してしか適用できず、太陽電池セル構造を評価することはできない。本論文では、PL 測定における励起波長を調整し、CIGS 太陽電池の CIGS、CdS、ZnO 層を選択的に励起し、各層からの PL を分離して観測することに成功した。CIGS 層では、陽子線照射により、バンド端近傍の発光帯強度が大きく減衰し、深い準位に起因する 0.8 eV 発光帯が誘起された。それに続く熱処理では、0.8 eV 発光帯が減衰することを見出した。また、太陽電池セル構造となった CIGS 層でも薄膜と同じ陽子線照射、熱処理回復効果が起こっていることを示した。未照射の CdS 層から 1.35 eV、ZnO 層からバンド端発光帯を捉えることができた。陽子線照射により、CdS 層からの発光帯は減衰し、ZnO 層からの発光帯は検出限界以下となった。これら発光帯は、熱処理によって、照射前と同程度まで回復することが明らかとなった。このように CIGS 太陽電池の各層において陽子線照射劣化、熱処理回復効果があることを見出した。

陽子線照射した CIGS 層からの 0.8 eV 発光帯の起源となる欠陥準位は、太陽電池の電気特性の劣化と回復に大きく影響していると考えられる。そのため、CIGS 薄膜における 0.8 eV 発光帯強度と多数キャリア濃度を比較した。これより、0.8 eV 発光帯の起源は、ドナー型の欠陥準位であり、p 型キャリアの補償センターとして働いており、同準位の発生と消失が CIGS 太陽電池の劣化と回復のメカニズムに寄与していると結論された。更に測定波長帯域を 0.5 eV まで拡張した熱処理前後のスペクトル形状解析では、0.8 eV 発光帯の起源は、複数の欠陥準位であることを解明した。

PL マッピング測定では、CIGS 太陽電池における各層の結晶性の均一性評価を行った。これにより、CIGS、CdS 層の作製プロセス中に発生した不均一性を非破壊にて明らかにした。更に PL イメージングによって、CIGS、CdS 層における均一性の測定時間を大幅に短縮し、簡便に CIGS 太陽電池が評価可能であることを実証した。

近年、CIGS 太陽電池は量産、販売されるまでに至った。しかしながら、この太陽電池の作製プロセス技術は完全には確立されておらず、不均一性による問題等から発展途上である。本論文では、選択励起 PL による評価が、CIGS 太陽電池の高品質化とともに、放射線照射効果の解明を通じた耐放射線性の向上において、極めて大きく貢献できる解析手法であることを明らかにした。

Appendix

A.1. 電子線と陽子線照射試験

図 A-1 は Kawakita らが報告した電子線と陽子線での CIGS 光吸収層内の欠陥誘起量のシミュレーション結果を示している^{53,53}。このグラフでは電子線に比べ、陽子線の照射量は少ないが、陽子線照射によって発生する欠陥は電子線よりも多いことが示されている。これまで、電子線照射した CIGS 太陽電池の電気特性は、ほとんど劣化しないことが報告されており、図 A-2 は、1 MeV 電子線と 0.38 MeV 陽子線における I_{sc} 保存率を示している。地上で行う放射線照射試験では、放射線粒子を照射し続けた時間によって照射量が決定される。このグラフの横軸は電子線と陽子線を照射し続けた時間と照射を止めた後の経過時間を示している。図(a)の電子線では高量の照射を行うため、長時間の照射を行っているが、照射後の約 30 分(2×10^3 秒)の経過により初期の値へ回復した。このことから、CIGS 太陽電池内に発生した電気特性に関与する欠陥を解析するためには、照射誘起欠陥導入量の多い、陽子線照射を用いる必要がある。図(b)の陽子線照射では、低照射量(短時間)にて電気特性が劣化し、照射後、電子線で見られるような照射直後における急激な I_{sc} の回復効果は観測されず、CIGS 太陽電池の電気特性の劣化が残ったままとなった。これらのことから、欠陥準位の挙動を調べるためには、陽子線照射した CIGS 薄膜、太陽電池を解析の対象としなければならない。A.3 節では、電子線照射した CIGS からの PL スペクトルについて説明する。

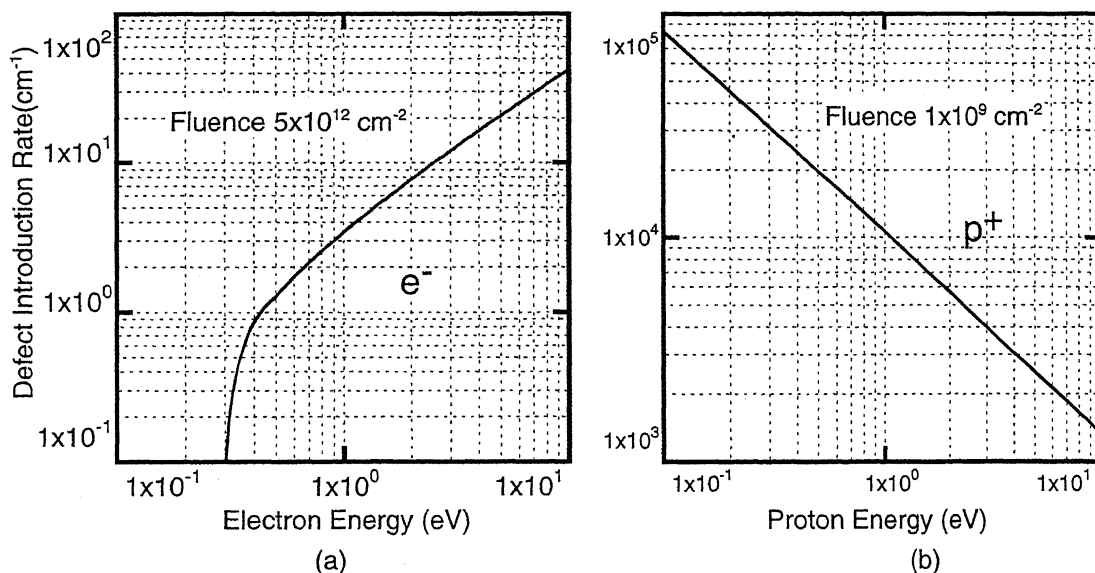


図 A-1. (a)電子線(照射量 $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)、(b)陽子線(照射量 $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$)における欠陥導入量のシミュレーション結果^{53,53}

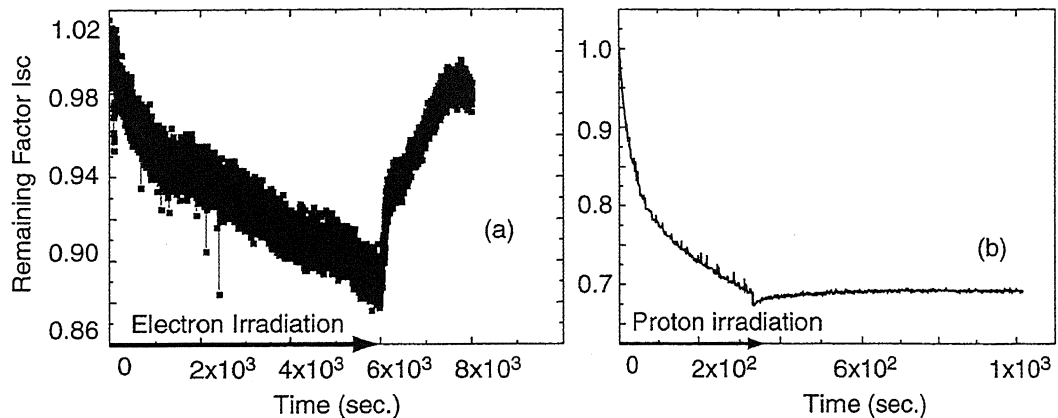


図 A-2. (a)1 MeV 電子線照射、(b)0.38 MeV 陽子線照射時間における CIGS 太陽電池の Isc 保存率の経過時間依存性 (照射温度時における温度は約 300 K)⁵³

一般的な Si 太陽電池に電子、陽子線を照射し続けると、p 型層において多量の欠陥が発生し、最終的に、p 型層は n 型に伝導型反転することが Imazumi らによって報告されている⁵⁴。図 A-3(a) は Si 太陽電池における 1 MeV 電子線照射量に対する Isc の保存率を示している。Isc の保存率は照射量 $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ において、一度増加し、照射量 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ において大きく減衰した。これは p 型層の伝導型が反転する際、空乏層の抵抗成分が大きく減衰し、その後太陽電池としての機能を停止する過程によるものである。CIGS 太陽電池においても Si 太陽電池と同じ効果が現れており、図(b)の Isc の保存率が 0.38 MeV 陽子線 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ において増加し、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 照射後には太陽電池の機能が停止した³⁸。CIGS 光吸収層においても高量の陽子線が照射されると p 型から n 型へ反転したと考えられている

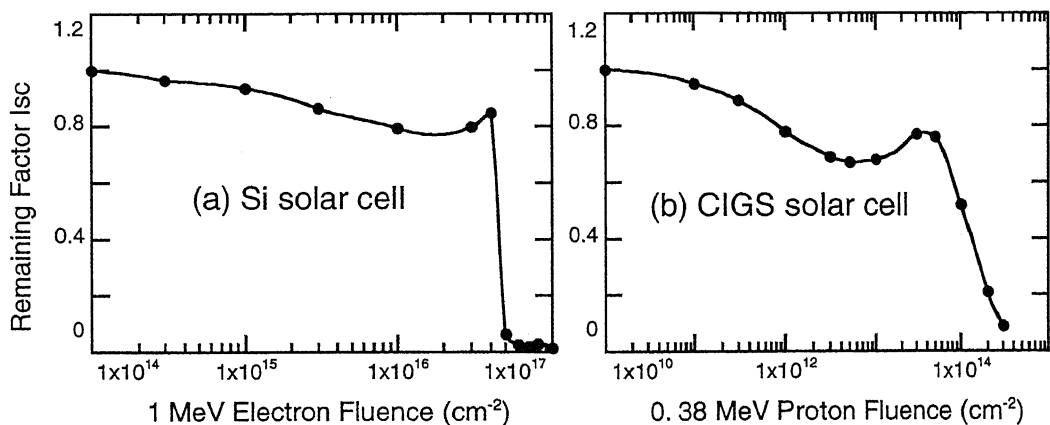


図 A-3. (a)1 MeV 電子線照射量に対する Si、(b)0.38 MeV 陽子線照射量に対する CIGS 太陽電池の Isc 保存率^{38,53}

図 A-4 は TRIM シミュレーションの計算による 0.38、1 MeV 陽子線照射した ZnO/CdS/CIGS 太陽電池における欠陥誘起量の深さ方向プロファイルを示している^{53,53}。陽子線の場合は、進入深度がエネルギーに依存しており、陽子が静止した深さ方向の領域において、多量の欠陥が導入される。CIGS 太陽電池における 0.38 MeV 陽子線の侵入深度は、約 3 μm となり、CIGS 光吸収層において、多量の欠陥が発生した。1 MeV 陽子線は、CIGS セルを貫通するため、照射誘起欠陥導入量は、0.38 MeV 陽子線と比較して、少なく、その深さ方向の分布は均一である。

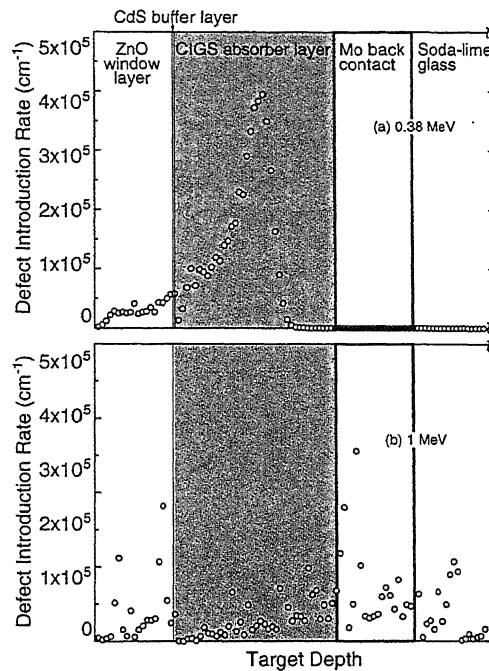


図 A-4. TRIM 計算によって得られた(a)0.38 MeV と (b)1 MeV 陽子線照射された CIGS 太陽電池の深さ方向における欠陥導入量^{53,53}

これらシミュレーションによる結果に対し、同 Kawakita らの報告による実験結果では図 A-5 に示される結果となった。このグラフは、陽子線照射エネルギーと CIGS 太陽電池の V_{oc} と I_{sc} の劣化量を相対値関係(Relative Damage Coefficient :RDC)で示している³⁸。図に示されるとおり、1 MeV を最大として、0.38~3 MeV 付近において、CIGS の電気特性が劣化した。TRIM シミュレーションでは、0.38 MeV 陽子線が、CIGS 光吸収層において、多量の欠陥を誘起することを示した。しかしながら、電気特性における実験値の電気特性は、1 MeV 陽子線において大幅に劣化することを示した。以上の結果は、TRIM シミュレーションと実験との誤差であると推測される。通常の CIGS 太陽電池における陽子線誘起欠陥準位の解析は、0.38~3 MeV の範囲の陽子線を照射して行われる。本研究でも、CIGS 薄膜、太陽電池に対し、同じエネルギー範囲の陽子線を照射した。

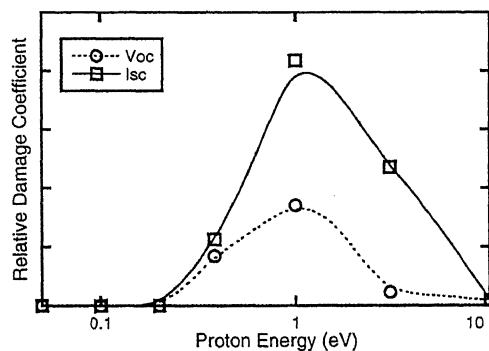


図 A-5. 陽子線照射エネルギーに対する CIGS 太陽電池の V_{oc} と I_{sc} の相対損傷係数 (RDC)³⁸

A.2. 未照射 CIGS 太陽電池からの PL スペクトル

未照射の CIGS 層からは、1.1 eV にバンド端近傍の発光が観測されることを述べた。図 A-6 に示すように低温のバンド端近傍の発光帯のピークは、室温測定時と比較し、低エネルギー側に観測された。低温における、バンド端近傍の発光帯は、ドナー-アクセプター対発光によるもので、このドナーの起源については、現段階では不明となっているが、アクセプターの起源は、Cu 欠陥(V_{Cu})によることが、複数の論文にて報告されている。この低エネルギー側へのピークシフトは、室温までの熱解離エネルギー($kT=25$ meV)によって、ドナー-アクセプター対発光からバンド端近傍の発光帯へ遷移することが起因していると考えられる。少なくとも、未照射の CIGS であっても、帰属不明のドナー欠陥と V_{Cu} の欠陥が含まれている。

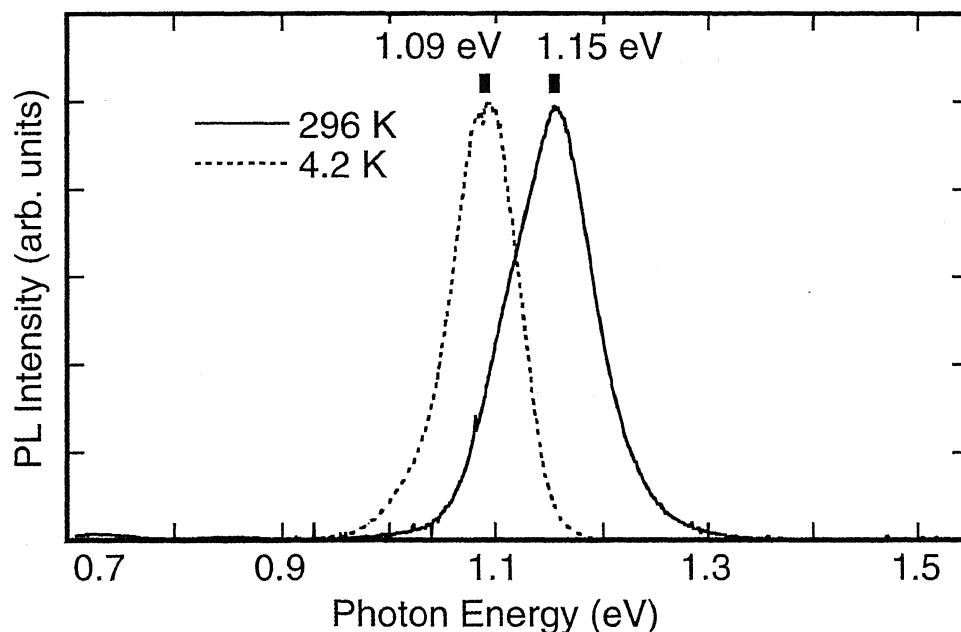


図 A-6. 室温(296 K)、4.2 K における未照射 CIGS 層からの PL スペクトル

A.3. 1 MeV 電子線照射した CIGS 太陽電池からの PL スペクトル

図 A-7 に電子線照射した太陽電池の CIGS 層からの PL スペクトルを示す。この電子線照射した CIGS 層からの PL スペクトルは、共同研究者である同研究室の Adachi が測定を行った。測定試料は 2.1.1 項にて示した CIGS 太陽電池と同じ製法のものであり、照射は本論文にて紹介した陽子線照射試験と同じ機関である日本原子力研究開発機構、高崎量子応用研究所にて行われた。また PL 測定も、2.2.1 項にて説明した 1.92 eV 励起光源と 2.2.2 項の表 2-6 に示す近赤外領域ユニットを用いて測定を行った。1 MeV 電子線照射後の CIGS 層からは、バンド端近傍の発光が 1.15 eV に観測された。照射量の違いによってバンド端近傍の発光帯強度にバラつきが観測されているが、PL 測定時における光学的な調整のずれによるものである。電子線照射量の増加に対してバンド端近傍の発光強度は、ほとんど減衰しなかった。また、電子線照射後では、バンド端近傍の発光帯以外は観測されず、CIGS の電子線照射劣化は観測されなかった。このことから、1 MeV 電子線照射した CIGS 太陽電池では、発光再結合に寄与する欠陥準位が誘起されないか、或いは電子線照射誘起欠陥準位は、常温における熱的な活性化により、直ぐに消失したと考えられる

18。

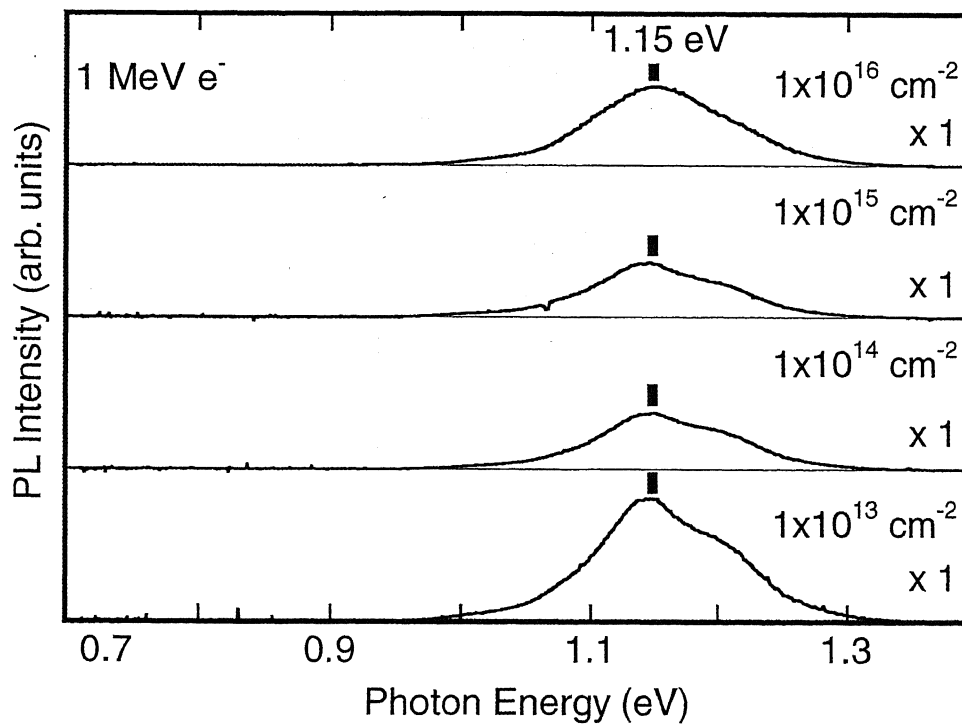


図 A-7. 1 MeV 電子線照射した太陽電池における CIGS 層からの PL スペクトル (296 K)

A.4. セレン化法によって作製された CIGS 太陽電池の陽子線照射効果の PL スペクトル

CIGS 膜の作製方法として 3 段階法以外ではセレン化法が挙げられる。セレン化法では、図 A-8 に示すように 2 段階による作製工程であり、最初に金属プリカーサー膜 (Cu-Ga 合金層と In 層の積層膜) をスパッタにより作製する。その後常圧の反応炉に移し、 H_2Se ガス雰囲気中においてセレン化させることで CIGS 膜を作製する⁵⁶。

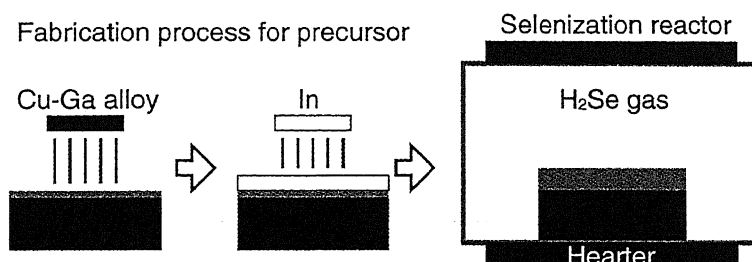


図 A-8. セレン化法による CIGS 膜の作製プロセスの模式図⁵⁶

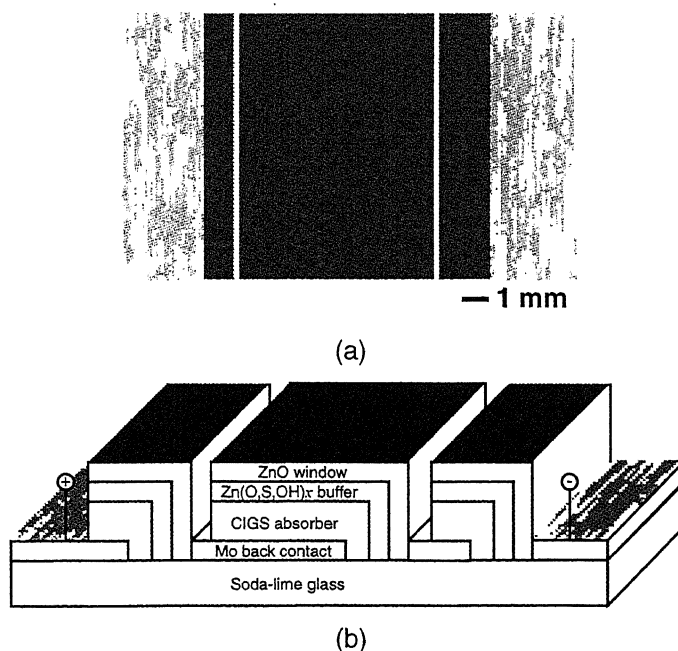


図 A-9. (a) セレン化法にて作製されたセル概観と(b)断面構造

本研究において測定された、セレン化作製方法による CIGS 太陽電池の概観図を図 A-9 (a)に示す。この試料は、昭和シェル石油株式会社、中央研究所において作製されたモジュール用 CIGS 太陽電池から切り出されたものである。両端が電極として働いており、図(b)の断面構造に示されるとおりソーダライムガラス上にパターニングされた Mo 下部電極が蒸着されている。この基板上に CIGS 光吸収層、バッファ層、ZnO 窓層が形成されたものである。AIST ではバッファ層は CdS 層を用いていたが、こちらでは毒性の無い Zn 系化合物である $Zn(O,S,OH)_x$ バッファ層を形成したものである。製膜方法は CdS と同じよう溶液成長法を用いている⁵⁷⁻⁵⁹。 $Zn(O,S,OH)_x$ バッファ層のバンドギャップは約 3.5 eV 程度であり、ZnO よりも広い禁制帯幅であることが考えられている。しかしながら、 $Zn(O,S,OH)_x$ の物性については现阶段において未解明な部分を多く残している。表 A-1 にセレン化法によって作製された CIGS 太陽電池と陽子線照射条件をまとめる。PL 測定条件は、2.2.2 項の表 2-6 に示す近赤外領域ユニットを用いて測定を行った。

表 A-1. セレン化法によって作製された CIGS 太陽電池と陽子線照射条件

製造元試料番号	陽子線照射条件
6G-68-72	
6G-68-77	3 MeV $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

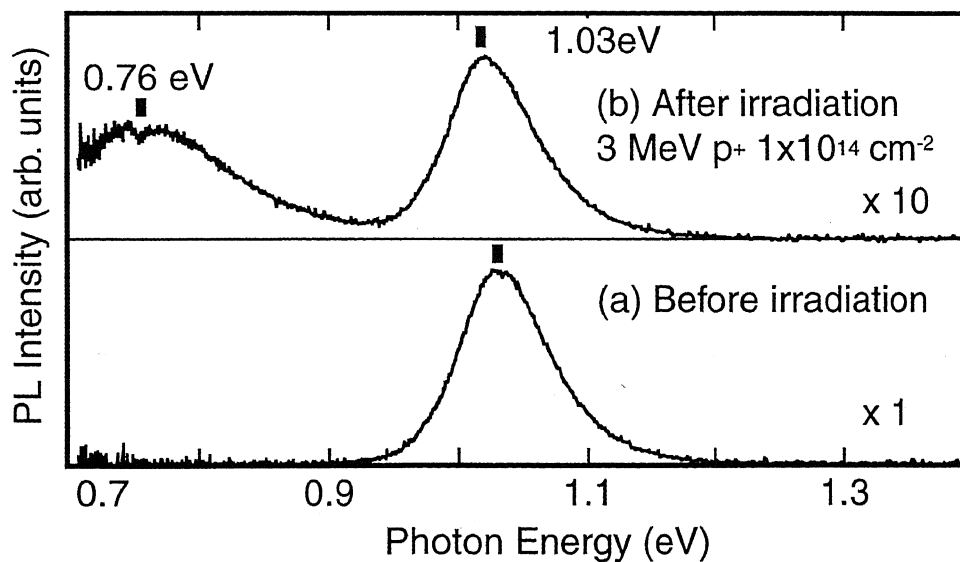


図 A-10. (a)陽子線照射前、(b)照射後におけるセレン化法によって作製された CIGS からの PL スペクトル (296 K)

図 A-10 にセレン化法により作製された CIGS 層からの PL スペクトルを示す。図(a)に示されるように陽子線照射前においてはバンド端近傍の発光が 1.03 eV に観測されており、陽子線照射後、バンド端近傍の発光が照射前の約 10 %まで減衰した。また、深い準位においては、0.8 eV 発光帯が誘起された。このようにセレン化法によって作製された CIGS は、3 段階法によって作製された CIGS と同じ光子エネルギー範囲において陽子線照射誘起欠陥準位からの発光帯が観測された。このことから、セレン化法、3 段階法によって製膜された CIGS でも陽子線照射によって誘起される欠陥準位は、同じ起源であると示唆される。

図 A-11 にセレン化法により作製した未照射 CIGS 層からの室温(296 K)、低温(4.2 K)における PL スペクトルを示す。室温のバンド端近傍の発光帯である 1.03 eV ピークが低温よりも高エネルギー側に観測された。これは A.2 節にて説明したドナー-アクセプター対発光がバンド端近傍の発光帯に遷移するためと推測される。製膜方法が異なった CIGS においても、低温での PL スペクトルではドナー-アクセプター対発光が観測されていると推測され、同じ欠陥起源の発光帯を観測していると示唆される。

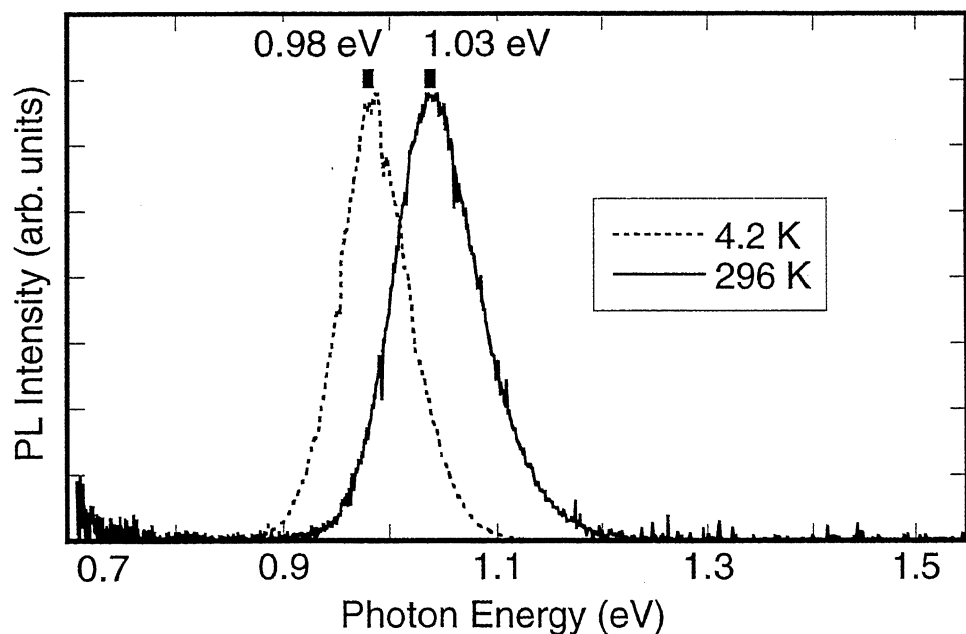


図 A-11. セレン化法により作製した未照射 CIGS 層からの室温(296 K)、低温(4.2 K)における PL スペクトル

参考文献

1. 仁木 栄, 櫻井 啓一郎, 石塚 尚吾, 松原 浩司, 山田 昭政, 反保 衆志, 大木 康太郎, 寺田 教男: 電気情報通信学会論文誌 **88** (2005) 677.
2. M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. Abushama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas and R. Noufi: Progress in Photovoltaics **13** (2005) 209.
3. M. Powalla and B. Dimmler: Thin Solid Films **361-362** (2000) 540.
4. W. Thumm, A. Finke, B. Neumeier, B. Beck, A. Kettrup, H. Steinberger and P. D. Moskowitz: Proc. 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 1994, p.262.
5. 木田 隆, 小松 敬治, 川口 淳一, 人工衛星と宇宙探査機 宇宙工学シリーズ 3, コロナ社 (2001).
6. 大林 辰蔵: 宇宙空間物理学, 物理科学選書 5, 裳華房 (1971).
7. 小田 稔: 宇宙線, 物理学選書 5, 裳華房 (1976).
8. 高橋 清, 浜川 圭弘, 後川 昭雄, 太陽光発電, 森北出版 (1980), p. 384.
9. 宇宙航空研究開発機構委託業務成果報告書: 宇宙用太陽電池の耐放射線性強化技術および評価技術に関する検討委員会, 株式会社 エイ・イー・エス 2001, p. 5.
10. M. Imaizumi, T. Sumita, S. Kawakita, K. Aoyama, O. Anzawa, T. Aburaya, T. Hisamatsu and S. Matsuda: Prog. Photovolt. Res. Appl. **13** (2005) 93.
11. T. Sumita, M. Imaizumi, S. Kawakita, S. Matsuda, S. Kuwajima, T. Ohshima and T. Kamiya: IEEE Radiation Effects Data Workshop, 2003, p. 11.
12. S. Matsuda, M. Imaizumi, O. Anzawa, S. Kawakita, T. Sumita, K. Aoyama and N. Tanioka: Proc. 3rd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Osaka, Japan, 2003, p. 642.
13. S. Kawakita, M. Imaizumi, M. Yamaguchi, K. Kushiya, T. Ohshima, H. Itoh and S. Matsuda: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) L797.
14. H. W. Schock and K. Bogus: Proc. 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, 1998, p. 3586.
15. A. Jasenek, U. Rau, T. Hahn, G. Hanna, M. Schmidt, M. Hartmann, H. W. Schock, J. H. Werner, B. Schattat, S. Kraft, K. -H. Schmid and W. Bolse: Appl. Phys. A **70** (2000) 677.
16. A. Jasenek and U. Rau: J. Appl. Phys **90** (2001) 650.
17. A. Jasenek, H. W. Schock, J. H. Werner and U. Rau: Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 2922.
18. A. Jasenek, U. Rau, K. Weinert, H. W. Schock and J. H. Werner: Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 1410.
19. 中田 時夫: 応用物理学会誌, **69**, 2000, p. 1145.

20. S. Ishizuka, K. Sakurai, A. Yamada, K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, S. Nakamura, Y. Kimura, T. Baba, H. Nakanishi, T. Kojima and S. Niki: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **87** (2005) 541.
21. S. Ishizuka, K. Sakurai, A. Yamada, H. Shibata, K. Matsubara, M. Yonemura, S. Nakamura, H. Nakanishi, T. Kojima and S. Niki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L679.
22. K. Sakurai, R. Hunger, R. Scheer, C. A. Kaufmann, A. Yamada, T. Baba, Y. Kimura, K. Matsubara, P. Fons, H. Nakanishi and S. Niki: *Prog. Photovoltaics* **12** (2004) 219.
23. K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo and S. Niki: *Thin Solid Films* **431-432** (2003) 369.
24. 北川雅俊、櫛屋勝巳、中田時夫、根上卓之: 薄膜太陽電池の基礎と応用, 太陽光技術研究組合, 2001, p. 175.
25. 仁木 栄: 第 64 回秋季応用物理学学会学術講演集 講演予稿集 (0 分冊) 2003, p. 26.
26. C. Kittel: キッテル固体物理学入門 上 第 7 版 (1998) p. 6.
27. C. Rincon, F. J. Ramirez: *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 4321.
28. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (Springer-Verlag, 1985) Landolt-Bornstein, III/17h, Semiconductors: Physics of Ternary Compounds, p. 38.
29. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology New Series* (Springer, 2000) Landolt-Bornstein / New Series, III/41E, Ternary Compounds, Organic Semiconductors, p. 130.
30. C. Kittel: キッテル固体物理学入門 下 第 7 版 (1998) p. 250.
31. S. B. Zhang, S.-H. Wei and A. Zunger: *Phys. Rev., B* **57** (1998) 9642.
32. S.-H. Wei, S. B. Zhang and A. Zunger: *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 3199.
33. M. Igalson and M. Edoff: *Thin Solid Films* **480-481** (2005) 322.
34. S. Kawakita, M. Imaizumi, K. Kibe, S. Yoda, T. Ohshima, H. Itoh and M. Yamaguchi :presented at Materials Research Society Symp. Spring Meet., 2005.
35. 宇宙航空研究開発機構委託業務成果報告書: 宇宙用太陽電池の耐放射線性強化技術および評価技術に関する検討委員会, 株式会社 エイ・イー・エス 2005, p. 10.
36. 国府田 隆夫, 柊元 宏, 光物性測定技術, 東京大学出版会 (1983), p. 107.
37. S. Kawakita, M. Imaizumi, K. Kibe, T. Ohshima, H. Itoh, S. Yoda and O. Odawara: *Jpn. J. Appl. Phys* **46** (2007) L670.
38. S. Kawakita, M. Imaizumi, K. Kibe, S. Yoda, T. Ohshima, H. Itoh and M. Yamaguchi: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **865** (2005) 161.
39. K. Yoshida, M. Tajima, S. Kawakita, K. Sakurai and S. Niki: *Proc. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conf. Exhib.*, Paris, France, 2004, p.1992.
40. 田島道夫: “光学的結晶評価の基礎と応用”, 応用物理学会結晶工学分科会 第 1 回結晶工学スクールテキスト, 1995.

41. 田島道夫：“フォトルミネッセンス法の基礎と応用”, 応用物理学会結晶工学分科会第 20 回講演回テキスト, 1993.
42. H. Sugimoto, M. Tajima, S. Hase and M. Imaizumi: Proc. 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005, p. 830.
43. M. Tajima, H. Sugimoto, K. Yoshida, Y. Sone, S. Kawakita and M. Imaizumi: Proc. 17th European Space Power Conference, 2005, p. 545.
44. K. Yoshida, M. Tajima, S. Kawakita, K. Sakurai and S. Niki: Proc. 21st European Photovoltaic Solar Energy Conf. Exhib., Dresden, Germany, 2006, p. 517.
45. S. Ninomiya and S. Adachi: J. Appl. Phys. **78** (1995) 1183.
46. H. Yoshikawa and S. Adachi: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 6237.
47. M. Tajima, Z. Q. Li, R. Shimidzu, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 1505.
48. K. Kushiya, Y. Ohtake, A. Yamada and M. Konagai: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 6599.
49. K. Kushiya, A. Yamada, H. Hakuma, H. Sano and M. Konagai: *Proc. 9th Int. Conf. Ternary and Multinary Compounds, Yokohama, 1993*, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) Suppl. 32-3, p. 54.
50. J. E. Ralph: Phys. Status Solidi A **53** (1979) 611.
51. S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai, T. Yamamoto: Thin Solid Films **451-452** (2004) 212.
52. S. Kawakita, M. Imaizumi, T. Sumita, K. Kushiya, T. Ohshima, M. Yamaguchi, S. Matsuda, S. Yoda and T. Kamiya: Proc. 3rd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Osaka, Japan, 2003, p. 693.
53. S. Kawakita, M. Imaizumi, K. Kibe, S. Yoda, T. Ohshima, H. Itoh and M. Yamaguchi :presented at Materials Research Society Symp. Spring Meet., 2005.
54. M. Imaizumi, S. J. Taylor, M. Yamaguchi, T. Ito, T. Hisamatsu and S. Matsuda: J. Appl. Phys. **85** (1999) 1916.
55. 松波弘之: 半導体光学, 株式会社昭晃堂, 1983, p. 45.
56. 櫛屋 勝巳: 応用物理学会誌, **75**, 2006, p. 870.
57. K. Kushiya, M. Tachiyuki, T. Kase, I. Sugiyama, Y. Nagoya, D. Okumura, M. Sato, O. Yamase, H. Takeshita: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **49** (1997) 277.
58. K. Kushiya, O. Yamase: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 2577.
59. K. Kushiya, T. Nii, I. Sugiyama, Y. Sato: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 4383.

この研究に関する発表

査読付論文

1. K. Yoshida, M. Tajima, S. Kawakita, K. Sakurai, S. Niki and K. Hirose “Photoluminescence Analysis of Proton Irradiation Effects in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells” Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) Regular paper 2008年2月15日掲載予定.

国際会議

1. 19th European Photovoltaic solar Energy Conference and Exhibition, 4AV. 1.87, (2004), Paris, France.
2. 21st European Photovoltaic solar Energy Conference and Exhibition, 1DV. 1.16, (2006), Dresden, Germany.

プロシーディング

1. K. Yoshida, M. Tajima, S. Kawakita, K. Sakurai, S. Niki, Y. Sone “Photoluminescence Analysis of Radiation Effects in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells” Proc. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conf. Exhib., Paris, France, 2004, p.1992.
2. K. Yoshida, M. Tajima, S. Kawakita, K. Sakurai, S. Niki, Y. Sone “Radiation Effects on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells Evaluated by Selective Excitation Photoluminescence” Proc. 21st European Photovoltaic Solar Energy Conf. Exhib., Dresden, Germany, 2006, p. 517.

国内会議

1. 吉田和生、田島道夫、川北史朗、仁木 栄、櫻井啓一郎、和泉富雄、「Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜の照射効果フォトルミネッセンス解析」、第 50 回春季応用物理学会学術講演会、神奈川大学、28p-ZC-18 (2003)、p. 1530.
2. 吉田和生、田島道夫、川北史朗、仁木 栄、櫻井啓一郎、和泉富雄、「Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池セルの PL マッピング解析」、第 64 回秋季応用物理学会学術講演会、福岡大学、30p-ZL-2 (2003)、p. 1304.
3. 吉田和生、田島道夫、川北史朗、仁木 栄、櫻井啓一郎、「Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池における照射効果のフォトルミネッセンス解析」、第 11 回「高効率太陽電池及び太陽光発電システム」ワークショップ、龍谷大学、1P5 (2003).

4. 吉田和生、田島道夫、川北史朗、仁木 栄、櫻井啓一郎、和泉富雄、第 51 回春季応用物理学会学術講演会、(2004)、「陽子線照射 Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池のアニール効果の PL 解析」、東京工科大学、31a-P21-20、p. 1636.
5. 吉田和生、田島道夫、川北史朗、仁木 栄、櫻井啓一郎、曾根理嗣、「Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池における陽子線照射欠陥のフォトルミネッセンス解析」、第 24 回宇宙エネルギーシンポジウム、宇宙科学研究本部、(2005).
6. 吉田和生、田島道夫、川北史朗、仁木 栄、櫻井啓一郎、曾根理嗣、「陽子線照射した Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池の選択励起 PL 解析」、第 66 回秋季応用物理学会学術講演会、徳島大学、8a-ZG-10 (2005)、p. 1280.
7. 吉田和生、田島道夫、川北史朗、仁木 栄、櫻井啓一郎、曾根理嗣、「陽子線照射で誘起される Cu(In,Ga)Se₂ 中の深い準位の PL 解析」、第 67 回秋季応用物理学会学術講演会、立命館大学、31a-P11-14 (2006)、p. 1330.
8. 吉田和生、田島道夫、川北史朗、仁木 栄、櫻井啓一郎、曾根理嗣、「選択励起フォトルミネッセンスによる Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池の放射線照射効果の解析」、第 25 回宇宙エネルギーシンポジウム、宇宙科学研究本部、(2006).
9. 吉田和生、杉本広樹、田島道夫、川北史朗、仁木 栄、櫻井啓一郎、曾根理嗣、「PL イメージングによる Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池の評価」、第 54 回春季応用物理学会学術講演会、青山大学、8a-ZG-10 (2007).

関連発表

1. M. Tajima, H. Sugimoto, K. Yoshida, Y. Sone, S. Kawakita and M. Imaizumi “Diagnostic Characterization of Space Solar Cells by Luminescence Spectroscopy and Mapping” Proc. 17th European Space Power Conference, 2005, p. 545.
2. 杉本広樹、吉田和生、田島道夫、「宇宙用太陽電池における放射線照射効果の PL イメージング評価」、第 26 回宇宙エネルギーシンポジウム、(2007)
3. 杉本広樹、吉田和生、田島道夫、「PL イメージングによる結晶 Si 太陽電池及び化合物太陽電池の高速・高空間分解能評価」、日本学術振興会 第 175 委員会 第 4 回次世代太陽光発電システムシンポジウム、(2007)

謝辞

本研究は田島道夫教授の指導の元に行われた。また、廣瀬和之教授の御指導も頂いている。佐々木進教授、稲富裕光准教授、戸田知朗准教授の各先生方には審査を通じて貴重なご意見を頂いた。また、本研究を遂行するに当たり、試料を作製して下さった産業技術総合研究所の仁木栄氏、櫻井啓一郎氏、石塚尚吾氏、放射線照射及び直接の試料を提供して下さった宇宙航空研究開発機構総合技術研究本部の川北史朗氏へ深く感謝致します。また多くの内外の方々の指導、助言を頂いており、ここに記して感謝の意を表する。