

氏名	吉田和生
学位（専攻分野）	博士（工学）
学位記番号	総研大甲第 1133 号
学位授与の日付	平成 20 年 3 月 19 日
学位授与の要件	物理科学研究科 宇宙科学専攻 学位規則第 6 条第 1 項該当
学位論文題目	フォトルミネッセンス法を用いた Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> 太陽電池 の陽子線照射誘起欠陥準位の解析
論文審査委員	主査 准教授 田島 道夫(JAXA 宇宙科学 研究本部) 准教授 廣瀬 和之 教授 佐々木 進 准教授 稲富 裕光 准教授 戸田 知朗

## 論文内容の要旨

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS)は、半導体の中でも高い光吸収係数を持つ材料のひとつであり、この材料を光吸収層として用いた CIGS 太陽電池は、変換効率において 19.5 %を達成している。CIGS 太陽電池のセル構造は約 3 μm 程度の厚さであることから、金属箔、ポリイミドフィルムを基板とすることでフレキシブルな太陽電池を得ることができる。また、近年の研究成果において、CIGS 太陽電池は、Si、GaAs 太陽電池よりも高い耐放射線性を有していることが報告された。これら CIGS 太陽電池の高効率、軽量、高い耐放射線性は宇宙用太陽電池として、期待される特性である。地上における電子線照射試験では、CIGS 太陽電池の電気特性が劣化しないことが明らかとなっており、陽子線照射によって劣化した電気特性は低温の熱処理を行うことで回復することが報告されている。これまで、CIGS 太陽電池内の陽子線照射によって誘起される欠陥準位は、アドミッタンススペクトロスコピー、過渡容量分光法、光音響分光法によって解析が行われたが、明瞭な結果は得られていない。また、この太陽電池は、CIGS 光吸収層、CdS バッファ層、ZnO 窓層からなる複雑なヘテロ接合構造であるため、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となっている。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による多数キャリア濃度の変化から議論されてきた。しかしながら、ホール効果測定では、CIGS 薄膜試料の形態に対してのみ適用可能であり、太陽電池セル構造を評価することはできない。フォトルミネッセンス (PL)測定は、太陽電池を構成する半導体中の欠陥準位を非破壊、非接触、高感度にて検出することが可能であり、多層デバイス構造の解析に有効な評価法である。

本出願論文では、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。

## 論文の審査結果の要旨

宇宙用太陽電池には、高効率、軽量、そして高い耐放射線性が要求される。Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS)は半導体の中で最も高い光吸収係数を持つ材料のひとつであり、この材料を光吸収層として用いた CIGS 太陽電池の変換効率は現在 19.5 %に達している。CIGS 太陽電池のセル構造は約 3 μm 程度の厚さであることから、金属箔、ポリイミドフィルム基板を用いることによりフレキシブルな太陽電池を得ることができる。近年の研究成果において、CIGS 太陽電池は、Si、GaAs 太陽電池よりも高い耐放射線性を有しており、電子線照射では電気特性が劣化しないことが示されている。また、陽子線照射によって劣化した CIGS 太陽電池の電気特性は低温の熱処理を行うことで回復することが報告されている。これまで、CIGS 太陽電池内の陽子線照射によって誘起される欠陥準位は過渡容量分光法、アドミッタンススペクトロスコピー、光音響分光法によって解析が行われたが、明瞭な結果は得られていない。また、この太陽電池は CIGS 光吸収層、CdS バッファ層、ZnO 窓層からなる複雑なヘテロ接合構造となっているため、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となっている。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による多数キャリア濃度の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。本出願論文では、多層デバイス構造の欠陥を非破壊、非接触、高感度にて検出することができるフォトルミネッセンス(PL)法を用いて、CIGS 太陽電池の詳細な解析を行った。

出願者は、PL 測定において励起波長を調整し CIGS 光吸収層、CdS バッファ層、ZnO 窓層の各層を選択的に励起してそれぞれの層からの PL 光を分離して観測することに成功した。この選択励起 PL 法により各層の陽子線照射劣化効果と約 100 °C の熱処理回復効果を解析した。CIGS 層において、陽子線照射により深い準位に起因する 0.8 eV 発光帯が誘起され、それに続く熱処理では同発光帯が減衰することを見いだした。これは CIGS 層内の照射誘起欠陥が初めて明確に捉えられたことを示している。さらに CdS、ZnO 層においても陽子線照射劣化と熱処理回復効果を捉えることができた。

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 発光帯強度とホール効果測定による多数キャリア濃度との比較を行った。その結果、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。さらに熱処理前後のスペクトル形状解析では、0.8 eV 発光帯は複数の欠陥準位を起源とした発光帯であることを示し、陽子線照射によって複数の欠陥準位が誘起されることを明らかにした。

また PL マッピング測定により、CIGS 太陽電池の作製プロセスにて各層で発生した不均一性を非破壊的に評価することが可能であることを示した。更に PL イメージング測定を用いることにより、さらに高速かつ簡便に不均一性を評価できることを示した。

以上のように、本研究においては選択励起 PL 法により CIGS 太陽電池の CIGS 層、CdS 層、ZnO 層の放射線照射効果および熱処理効果を各層分離して評価する手法を開発し、陽子線照射により誘起される欠陥に起因する深い準位を明確に捉えることに成功した。さらに同準位の熱処理時の振舞いや試料内での不均一分布状況を明確にした。これは、CIGS 太陽電池の放射線照射効果を解明する上で大きな鍵を与えるものであるばかりでなく、同電池の耐放射線性化ならびに高品質化に極めて大きく貢献するものである。よって申請された論文は博士論文として、ふさわしい水準にあると判断した。