

博士論文

光照射ケルビンプローブフォース顕微鏡による
光起電力計測を通じた Cu(In,Ga)Se_2 太陽電池の
局所的物性評価

(Local characterization on Cu(In,Ga)Se_2 solar cells
through photovoltaic measurements by
photo-assisted Kelvin probe force microscopy)

平成 29 年 6 月 1 日提出

指導教員 高橋 琢二教授

東京大学大学院工学系研究科

電気系工学専攻

37-137268

龍 顯得

目次

1. 序論	3
1.1 研究の背景と目的	
1.2 太陽電池	
1.2.1 太陽電池の原理	
1.2.2 太陽電池の分類	
1.2.3 CIGS 太陽電池	
1.3 走査型プローブ顕微鏡 (SPM)	
1.3.1 SPM の原理	
1.3.2 SPM の分類及び特徴	
1.3.3 ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM)	
1.4 本論文の構成	
2. 光照射ケルビンプローブフォース顕微鏡 (P-KFM)	20
2.1 概要	
2.2 装置構成	
2.2.1 基本構成	
2.2.2 ピエゾ抵抗型自己検知カンチレバー	
2.2.3 フィードバック系	
2.3 P-KFM を用いた太陽電池の評価方法	
2.3.1 太陽電池光起電力測定	
2.3.2 光起電力の減衰測定	
2.3.3 太陽電池光起電力減衰時定数の測定原理	
3. CIGS 太陽電池試料の構造と基本特性	35
3.1 CIGS 太陽電池の構造と作製方法	
3.2 CIGS 太陽電池試料の基本特性	
4. 連続光を用いた Cu(In,Ga)Se ₂ 太陽電池の光起電力評価	39
4.1 はじめに	
4.2 暗状態での表面ポテンシャル分布	
4.3 光起電力とその照射光強度依存性	
4.4 光起電力の照射光波長による依存性	
4.4.1 弱励起光下での光起電力の評価	
4.4.2 照射光強度による光起電力の評価	

5.	変調光を用いた Cu(In,Ga)Se ₂ 太陽電池の時間平均光起電力測定	51
5.1	はじめに	
5.2	結晶粒内および粒界における遅い再結合プロセスの割合 r の評価	
5.3	光励起キャリア再結合プロセスの CIGS 中 Ga 濃度に対する依存性	
5.3.1	強励起光下での再結合プロセスの Ga 濃度依存性	
5.3.2	弱励起光下での再結合プロセスの Ga 濃度依存性	
5.4	光励起キャリア再結合プロセスの照射光強度依存性	
5.4.1	速い再結合プロセスの割合 r	
5.4.2	遅い再結合の時定数 τ	
5.5	励起キャリア再結合プロセスの照射光波長による依存性	
5.5.1	弱励起光下での光起電力の評価	
5.5.2	照射光強度による光起電力と速い再結合プロセスの割合 r の評価	
6.	CIGS 太陽電池の光励起キャリア再結合プロセスのモデル	82
7.	結論と今後の課題	84

参考文献

発表リスト

謝辞

1. 序論

1.1 研究の背景と目的

現在、社会では環境親和的で安全な発電について、今まで以上に関心が高まっている。様々な代替エネルギーが研究されているが、特にその中でも太陽光発電に対する関心が高い。今現在、商用化されている太陽光発電の大部分はシリコン太陽電池が占めているが、シリコン太陽電池は値段が高く、変換効率も限界が近づいている。そのため、より安く、より高い効率を期待できる材料として CIGS[Cu(In,Ga)Se₂]が注目されている。

CIGS 太陽電池は、多結晶シリコン太陽電池より高い22.6%の変換効率を達成し^[1]、光吸収係数が $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ で非常に高く、薄膜型太陽電池の材料として適している。さらに安定性が高いので宇宙用としても適している。また図 1.1 で示すように、太陽電池の最大変換効率が期待できる吸収材の理論的なバンドギャップの大きさは 1.4 eV くらいであり^[2-4]、シリコンのバンドギャップは常温で約 1.1 eV である。CIGS 太陽電池は、In と Ga の濃度を調節することによってバンドギャップの大きさを調節することができる。したがって、広いバンドギャップを持つ CIGS 太陽電池は、より高い変換効率を達成することが期待できる。

しかし図 1.2 を見ると、実際の CIGS 太陽電池を作製した時、約 1.15 eV のバンドギャップを持つ CIGS 太陽電池で最大変換効率が達成され、予想とは異なり 1.4 eV のバンドギャップを持つ CIGS 太陽電池では変換効率が低くなっていることが分かる^[5,6]。広いバンドギャップを持つ CIGS 太陽電池での変換効率の低下について多くの研究が進められているが^[5-16]、まだ明らかにされてない。

したがって、本研究を通じて、広いバンドギャップを持つ CIGS 太陽電池の変換効率の低下の原因を究明することができれば、将来的にそれを克服することによって高い変換効率を達成することができるようになると期待している。

本研究では、太陽電池材料の光起電力評価が可能な光照射ケルビンプローブフォース顕微鏡(photo-assisted Kelvin probe force microscopy、以下 P-KFM)を CIGS 太陽電池に適用し、特に照射光をオン・オフ変調した際の変調周波数と P-KFM で観測される時間平均起電力の関係を調べる独自の手法^[17]を用いて、光起電力や光励起キャリア

の再結合プロセス等を調べる。これらの研究を通し、CIGS 太陽電池で起こる物理現象を理解し、広いバンドギャップを持つ CIGS 太陽電池での効率低下の原因について調べる。

1.2 太陽電池

1.2.1 太陽電池の原理と特性評価

一般的に半導体太陽電池は、pn 接合を構成する半導体ダイオードに光を当てると、電子と正孔が生成される光起電効果 (photovoltaic effect) を利用して太陽光を直接電気に変換する素子である。半導体の pn 接合で太陽電池を実現した場合の模式図を図 1.3 に示す。光が太陽電池に入射すると、このエネルギーが光吸収層のバンドギャップより大きい時は光のエネルギー $h\nu$ を吸収し価電子帯にある電子を伝導帯に励起させる。このように励起した電子は n 型側に移動して、価電子帯に生じた正孔は p 型側に向かって移動する。このキャリアの動きが電流であり、このように発生した電流の流れが外部回路に仕事をする。これが太陽電池の基本原理である。

半導体 pn 接合ダイオードの順方向バイアス電圧(V)とダイオードに流れる電流(I)の関係式は式(1.1)のようになる。

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \quad (1.1)$$

I_0 はダイオードの飽和電流を表す。またこの半導体 pn 接合に光を照射すると、上式の電流の光電流 I_L が加わる。

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) - I_L \quad (1.2)$$

図 1.4 のように太陽電池の I-V 特性曲線は、光電流は通常のダイオードとは逆方向の電流が流れるため、赤い色のダイオードの I-V 特性曲線が y 軸方向に I_L ほど移動したグラフになる。

また I-V 特性で太陽電池の重要なパラメータに対して説明する。まず、太陽電池が開放状態の起電力を開放電圧 (V_{oc})、短絡状態の電流を短絡電流 (I_{sc}) であり、それぞれ、図 1.4 における I-V 特性曲線と x 軸、y 軸との交点として与えられる。また、 V_m と I_m は電力 (P) が最大となるときの電圧と電流を意味する。その上で、太陽電

池を評価する因子としてフィルファクター(Fill Factor、以下 FF)がある。FF は、次のように定義し、I-V 特性曲線に入る最大の長方形の面積を示す。

$$FF = I_m \cdot V_m / I_{sc} \cdot V_{oc} \quad (1.3)$$

最後に、太陽電池で最も重要なパラメータである変換効率は、入射した太陽エネルギーに対する得られるエネルギーの割合として、次のような式で与えられる。

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{light}} = \frac{I_m \cdot V_m}{P_{light}} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{light}} \quad (1.4)$$

また太陽電池の評価のために、基準となる太陽光を定義する必要がある。太陽光のスペクトルは、図 1.5^[18]に示すように、紫外線から赤外線までの広い波長を持っている。そして太陽光のスペクトル基準は、Air Mass1.5、放射照度 1000 W/m²などの規定が定められている。ここで、Air Mass つまり AM は図 1.6 に示すように、太陽光が地上に届くまで通過する空気の量であり、AM1.5 は太陽高度が 42°になる時の空気の量を意味する。

1.2.2 太陽電池の分類

太陽電池の基本的な構成要素には、前面電極と背面電極、そして間に位置する光吸収体の3つがある。この中で最も重要な素材は、光吸収体であり、この素材によって様々な種類の太陽電池が分類される。これまで開発された太陽電池材料は、3つの世代に区別することができる。第1世代は、結晶質（多結晶および単結晶）シリコン太陽電池で、現在最も成熟した技術分野であり、第2世代は、薄膜半導体(a-Si、CdTe、CIGS)太陽電池で、様々な研究を通じて低コストや高い変換効率を期待できる技術である。また第3世代は、植物の光合成のような従来の半導体とは違うメカニズムを用いた有機物などの新材料や新概念をもつ、太陽電池の次世代技術である。今現在、太陽電池市場の大部分を占めるのは結晶性シリコン（単結晶および多結晶）太陽電池である。また化合物半導体材料では、産業化に成功した素材として最も有望な物は、CIGS である。CIGS 太陽電池は、材料の希少性(In、Ga、Se)と p 形の CIGS 層と n 形層の間にバッファ層である CdS 層が毒性を持ち、商用化の制約条件となっている。

太陽光発電が本格的なエネルギー産業に成長できない理由の一つは、まだセルの製

造コストが高いという弱点がある。このような問題を解決するには、低コストと高い変換効率を達成することが必要であり、様々な研究が進んでいる。最後に、図 1.7^[19]にこれまでに開発されている様々な太陽電池の変換効率を示す。

1.2.3 CIGS 太陽電池

図 1.8(a)に示すように、CIGS[Cu(In,Ga)Se₂]系化合物半導体は、基本的に Cu、In、Ga および Se で成り立つ chalcopyrite 構造を持っている。構造的に図 1.8(b)で示すように組成を変えることでバンドギャップの大きさを調整することが出来る。これを用いた太陽電池の変換効率の向上するためのバンドギャップエンジニアリングが可能である。また直接遷移型半導体構造として光の吸収係数が高い($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$)。これは図 1.9 で示したように、 $E_g = 1.0 \text{ eV}$ 領域での結晶シリコンに比べて約 100 倍以上の大きな光吸収特性を持っている。そのため、CIGS 系材料は、薄膜型でも十分な光吸収ができるため、薄膜太陽電池用として有望である。また、環境安定性や放射線に対する抵抗力が強いため、宇宙用にも適している。しかし、素材の高コスト/希少性(In、Ga、Se)と毒性(Cd)が改善されるべき部分として、多くの研究が進んでいる^[20-23]。

1.3 走査型プローブ顕微鏡 (SPM)

1.3.1 SPM の原理

SPM では、図 1.10^[24]に示すように極小な探針 (プローブ) を試料表面に近づけて、局所的な物理量の変化を検出する。この局所的な物理量が一定となるようにフィードバックする。探針 - 試料間の物理量としては電気的情報や力学的情報や磁気的情報など様々なものがある。取り込む情報によって、それぞれ固有の測定システムや測定技術が必要になり、また分解能もどのような情報を取り込むかに依存する。

1.3.2 SPM の分類及び特徴

SPM には観察する探針-試料間相互作用によっていくつかの種類に分類される。トンネル電流を観察するトンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy)^[25]、原子間力

を観察する原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy、以下 AFM^[26])、磁気力を観察する磁気力顕微鏡 (magnetic force microscopy) ^[27]、表面の摩擦力を観察する摩擦力顕微鏡(frictional force microscopy or lateral force microscopy) 静電引力を観察するケルビンプローブフォース顕微鏡 (Kelvin probe force microscopy、以下 KFM) などがある。

1.3.3 ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM)

KFM は、1991 年に Nonnenmacher 氏が提案した^[28]もので、KFM の原理を簡単に説明する。KFM は AFM を基本として、探針と試料表面の間に働く静電引力を利用して試料表面のポテンシャルを測定することが出来る。ここでの表面ポテンシャルはフェルミ準位にある電子を 1 個取り出して真空中に置くためにかかるエネルギーである。このように表面のポテンシャルを測ることで、表面の電荷や光励起された電荷、フェルミレベルなどの情報が分かる。図 1.11 で探針と試料のエネルギーバンドを模式化している。そして図 1.11(c)、(d)などはサンプルバイアスと静電引力の時間変化を示したグラフである。探針と試料の仕事関数をそれぞれ ϕ_1 と ϕ_2 で書く。図 1.11(a)に示すように探針と試料が接触するとフェルミレベルが一致するように電荷の移動が起こって探針と試料の間では $\Delta\phi$ の電位差が発生する。ここに交流バイアス電圧 V_{AC} をかけると探針と試料の間に働く静電引力は次のようになる。

$$F_{ES} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dC}{dz} \left[\frac{(V_{DC} - \Delta\phi)^2}{2} + \frac{V_{AC}^2}{4} \right] + \frac{1}{2} \cdot \frac{dC}{dz} \cdot V_{AC} (V_{DC} - \Delta\phi) \sin 2\pi f_2 t - \frac{1}{2} \cdot \frac{dC}{dz} \cdot \frac{V_{AC}^2}{4} \cos 4\pi f_2 t \quad (1.5)$$

V_{DC} を制御して $V_{DC} = \Delta\phi$ になるとすると図 1.11(b)のように探針と試料間の真空準位が同じになって式 1 の右の f_2 成分が 0 になる。そのように V_{DC} を制御して接触電位差を測定できる。

図 1.12 は、一般的な KFM の概念図を示す。カンチレバーには、周波数 f_1 での機械的な振動が与えられており、この振動は、形状を測定するために使用される。同時に、探針と試料の間に静電引力を発生するために、両者間に周波数 f_2 、交流バイアス電圧、 V_{AC} と DC バイアス電圧、 V_{DC} を印加する。探針は f_1 、 f_2 の 2 つの周波数の力を受け、光検出器で受ける信号にも 2 つの周波数が混在している。従って、2 つのロックインアンプで、各周波数の信号だけを抽出して、周波数 f_1 の信号は形状像を得るための垂直の z 軸方向の制御、周波数 f_2 の信号はポテンシャル像を得るための V_{DC} の制御に、

それぞれ使用される。ポテンシャル像、すなわち接触電位差の分布は、フィードバック制御で周波数 f_2 の成分がゼロになるように制御させた V_{DC} から得られる。

1.4 本論文の構成

本論文の目次は次のようになる。

1. 序論
2. 光照射ケルビンプローブフォース顕微鏡 (P-KFM)
3. CIGS 太陽電池試料の構造と基本特性
4. 連続光を用いた Cu(In,Ga)Se_2 太陽電池の光起電力評価
5. 変調光を用いた Cu(In,Ga)Se_2 太陽電池の時間平均光起電力測定
6. CIGS 太陽電池の光再結合プロセスのモデル
7. 結論と今後の課題

まず、1章では太陽電池と走査型プローブ顕微鏡について述べている。また2章では、走査型プローブ顕微鏡の中でも我々が提案して今回の実験に用いる光照射ケルビンプローブフォース顕微鏡(P-KFM)に関して紹介し、P-KFMを用いたCIGS太陽電池での光起電力の評価方法も述べる。3章ではCIGS太陽電池試料の構造と基本特性を述べて、4と5章ではこのような測定方法を用いてCIGS太陽電池における局所的物性評価を通して光励起キャリア再結合プロセスに対する研究の内容と結果を考察する。その上に6章でCIGS太陽電池の光再結合プロセスのモデルに対して述し、7章は本論文の結論と今後の課題について述べる。

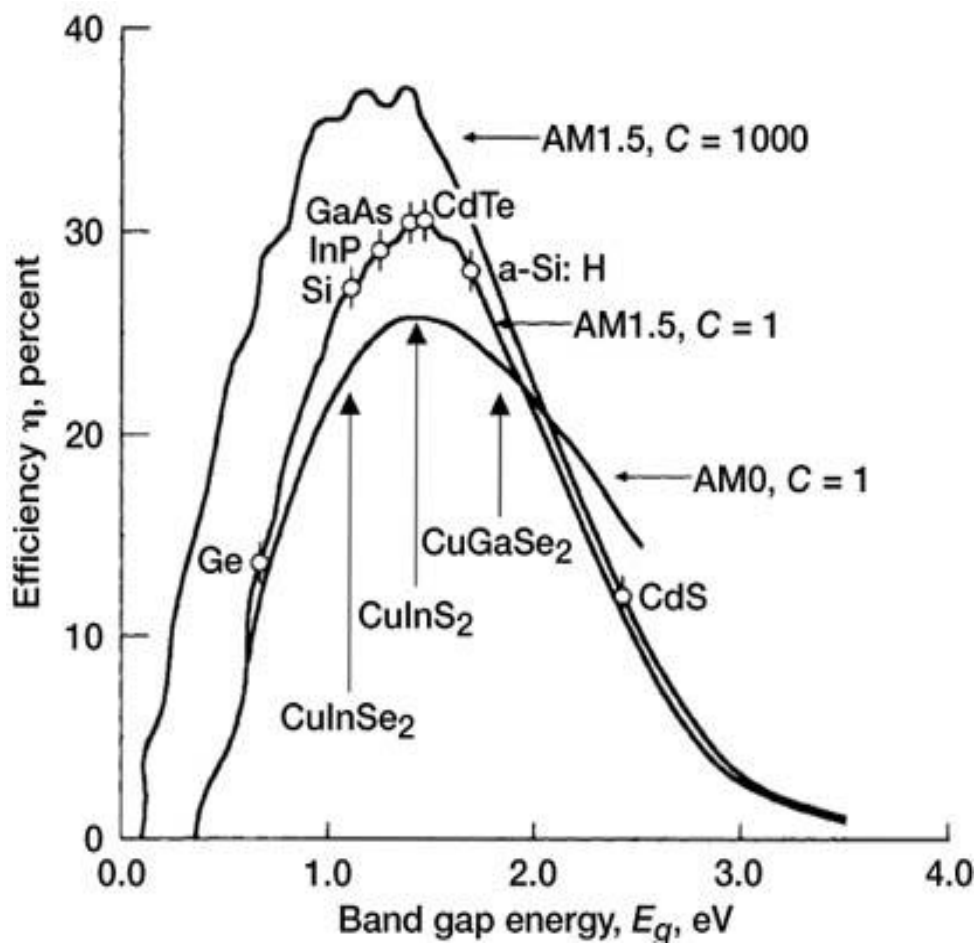


図 1.1 太陽電池のバンドギャップと理論的な最大変換効率の関係^[4]

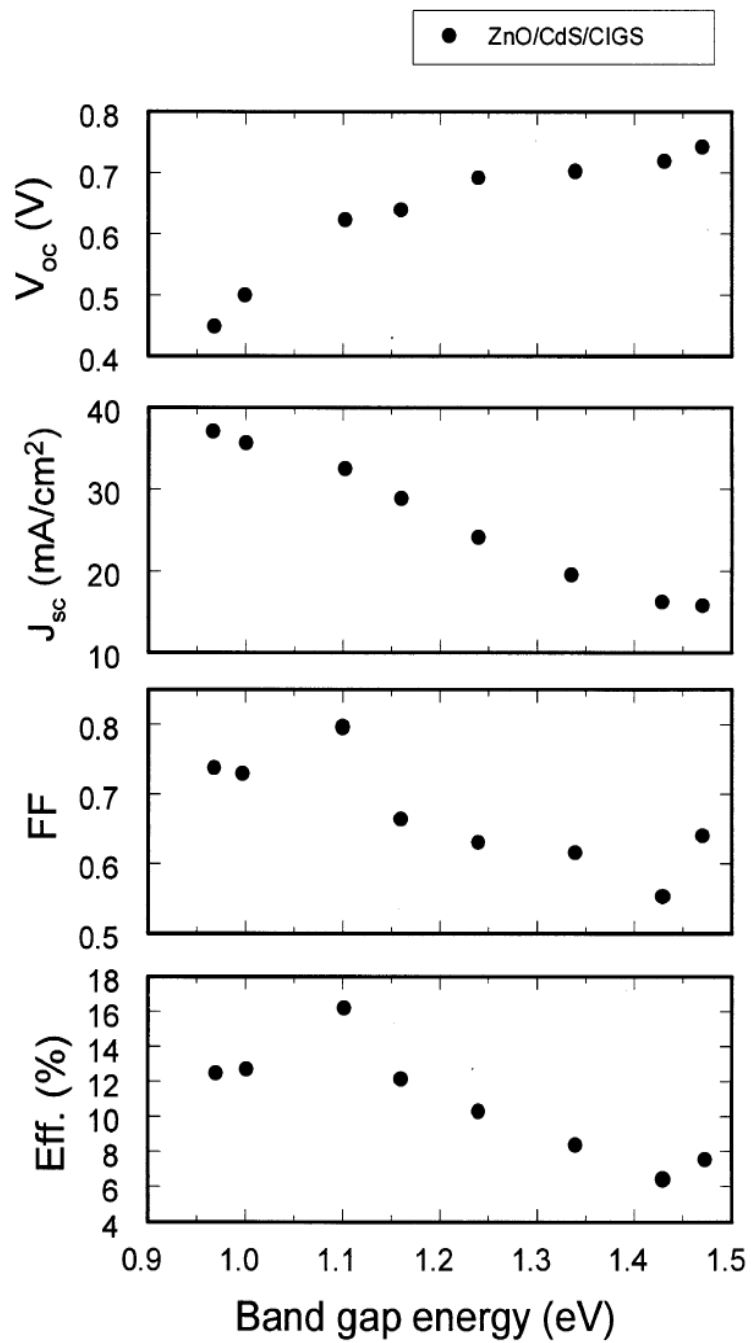


図 1.2 実際に作製された CIGS 太陽電池でのバンドギャップと太陽電池の特性の関係の例^[5]

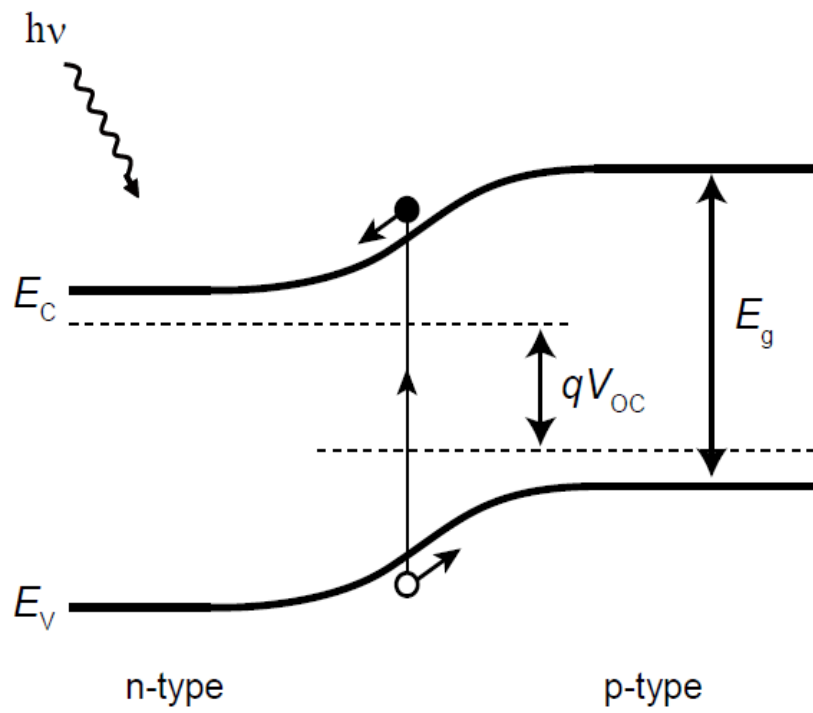


図 1.3 半導体 pn 接合により太陽電池を実現した時の模式図

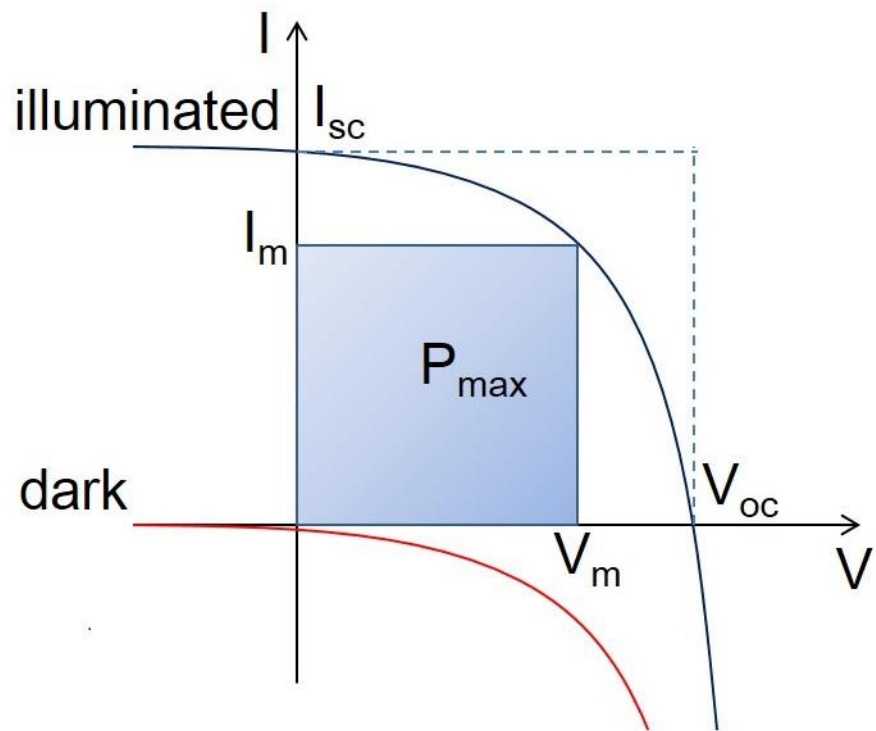


図 1.4 太陽電池の I-V 特性

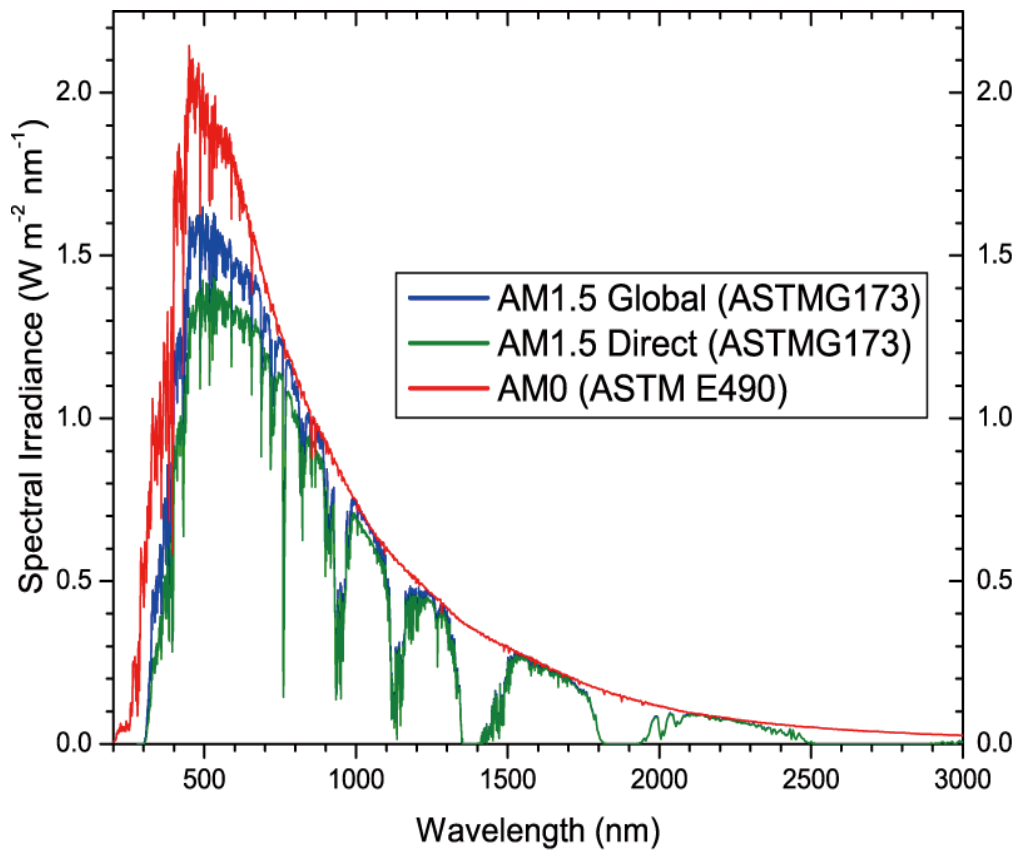


図 1.5 太陽光スペクトル^[18]

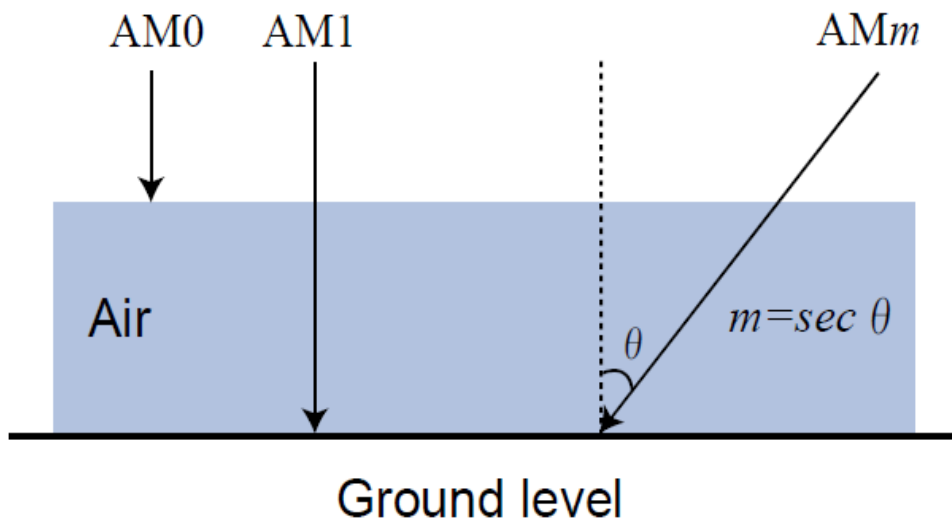


図 1.6 Air Mass(AM)の定義

Best Research-Cell Efficiencies

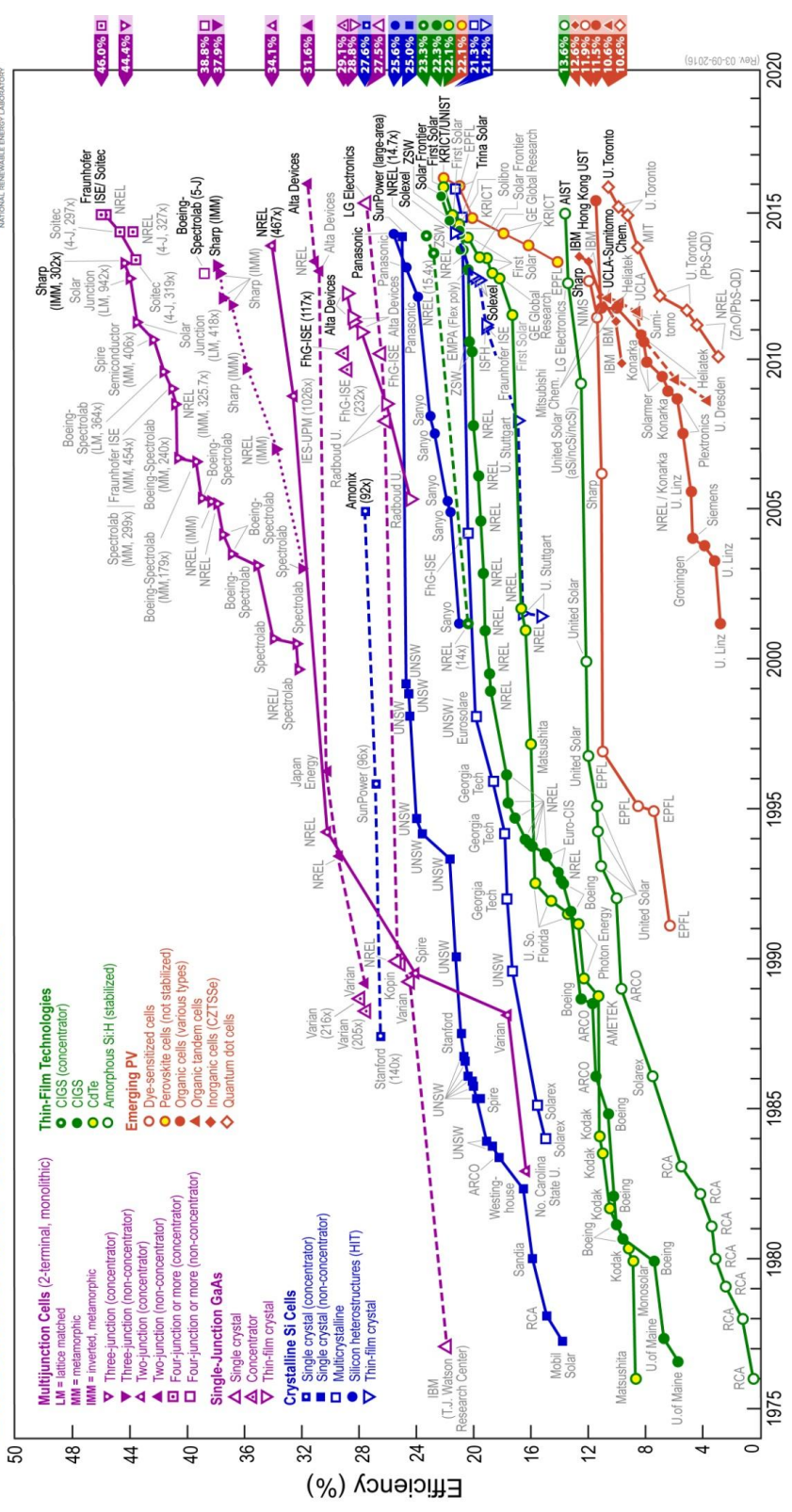
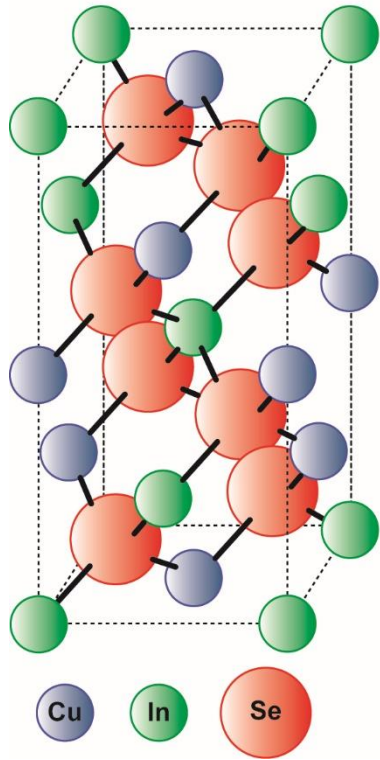


図 1.7 様々な太陽電池の最大変換効率^[19]

(a) Chalcopyrite structure



(b) Cu-(In,Ga)-(S,Se)₂ [I-III-VI₂] Bandgap

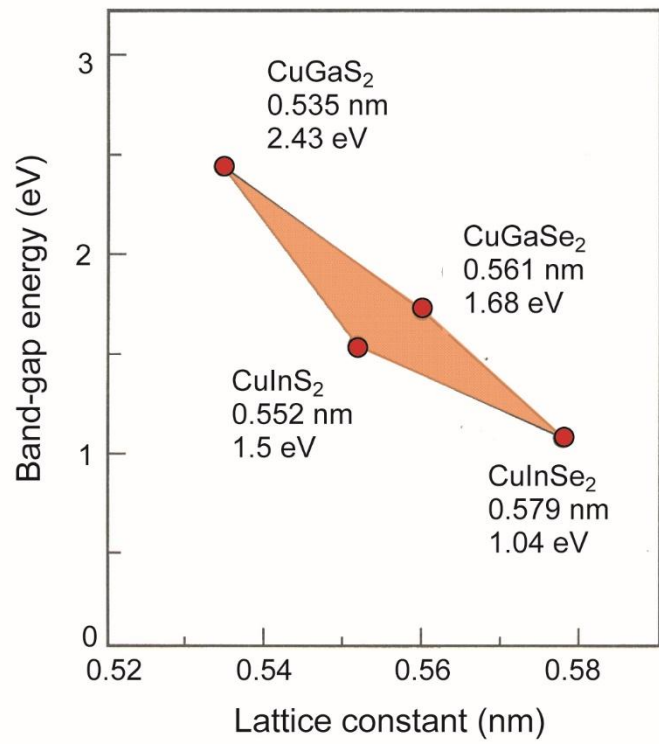


図 1.8 (a) CIS 太陽電池の結晶構造と(b) CIGS 系太陽電池のバンドギャップの可変性

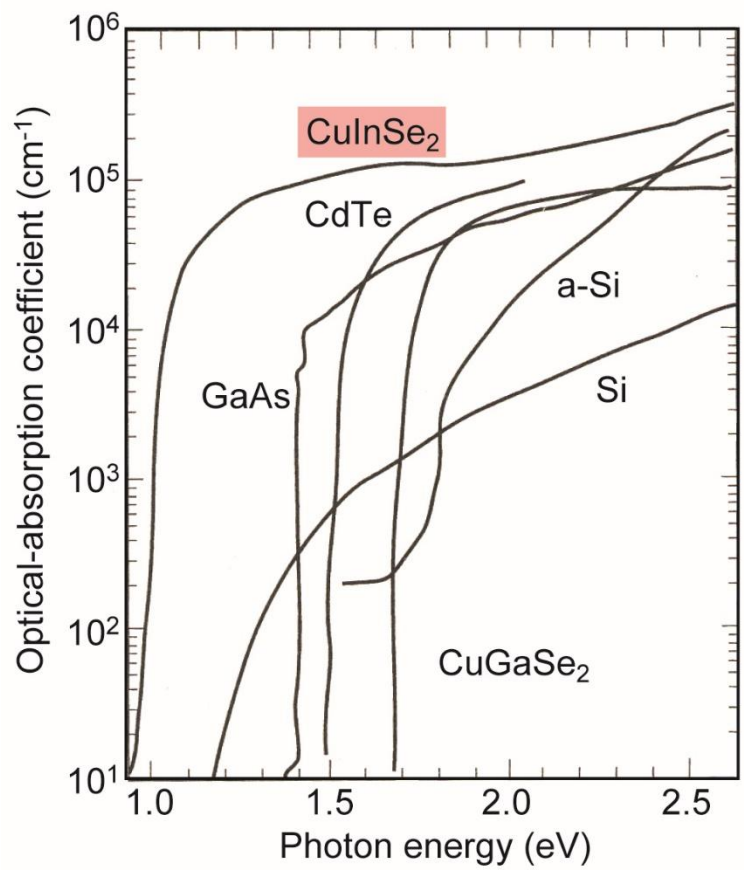


図 1.9 様々な太陽電池材料の光吸収係数

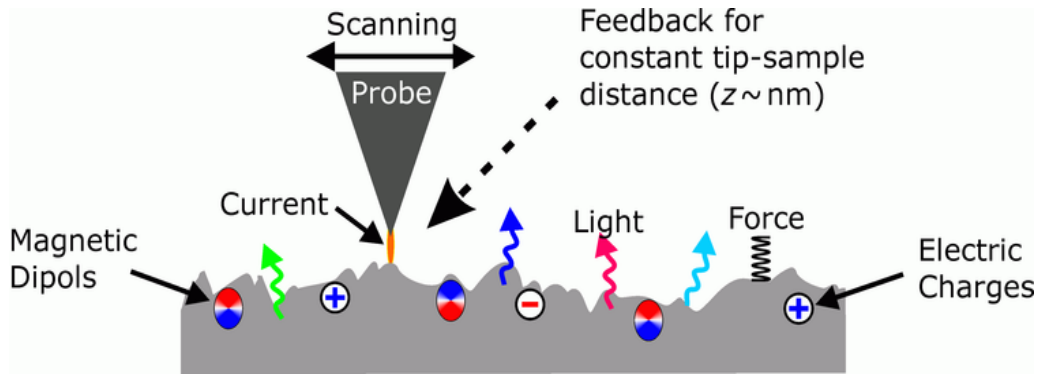


図 1.10 SPM の一般的な模式図で探針と試料間に働く様々な物理量^[24]

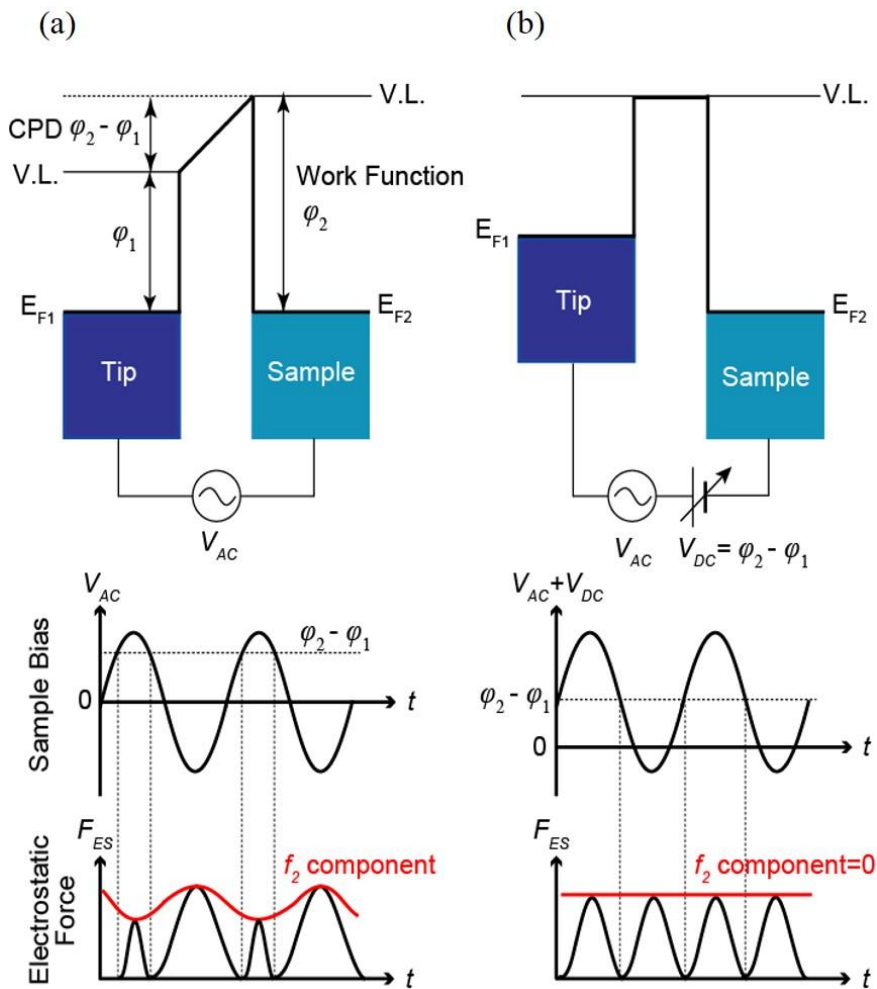


図 1.11 探針-試料間の(a)交流バイアス電圧と(b)交流バイアス電圧・直流バイアス電圧を印加した際の探針と試料のエネルギーバンド図と静電引力強度^[29]

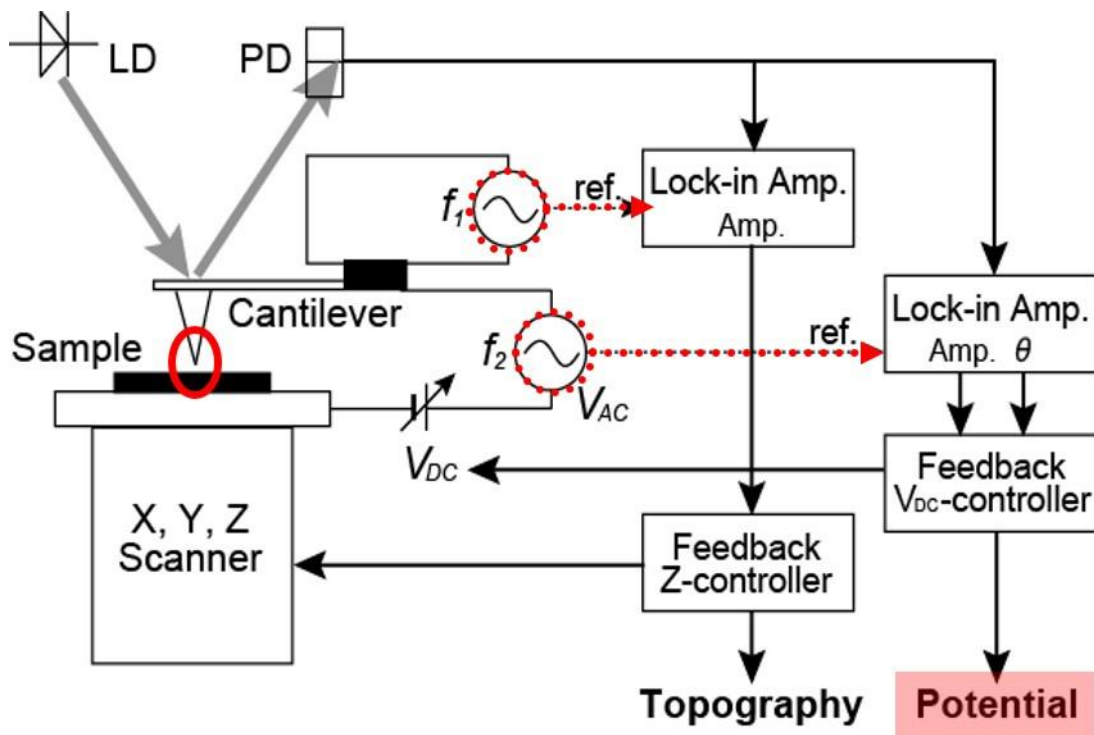


図 1.12 一般的な KFM の模式図

2. 光照射ケルビンプローブフォース顕微鏡

2.1 概要

我々が利用した光照射ケルビンプローブフォース顕微鏡(P-KFM)^[17]では、試料への光照射用のレーザー発振器を使用するとともに、カンチレバー変位検出用のレーザーを必要としないピエゾ抵抗型自己検知式カンチレバーを使用して完全な暗状態を実現するようにすることで正確な光起電力の測定を図っている。この P-KFM 装置を用いて、太陽電池試料の表面ポテンシャルおよび光起電力などを高分解能で測定することができる。また、照射光をオン・オフ変調した際の変調周波数と P-KFM で観測される時間平均起電力の関係を調べることができる。

この章では P-KFM の基本構成と P-KFM を用いた太陽電池の光起電力の測定や CIGS 太陽電池光起電力減衰時定数の測定原理に対して述べる。

2.2 装置構成

2.2.1 基本構成

図 2.1にP-KFMの構成を示す。我々のP-KFMは商用のAFM (SPI4000、 Hitachi High-Tech Science Corp.、 Japan) を基本に構成されている。特にカンチレバーはピエゾ抵抗型自己検知式カンチレバー(PRC400、 Hitachi High-Tech Science Corp.、 Japan)を用いており、従来の光てこ方式とは違ってカンチレバーの背面に光を当てる必要がないので、正確な光起電力の測定が可能である。

またピエゾ抵抗型自己検知カンチレバーの共振周波数は約38 - 45 kHzである。カンチレバーの静電引力に対する反応を誘起するため、 f_{AC} はカンチレバーの第一共振周波数と近い周波数で設定した。また交流バイアス電圧の振幅は1 V_{PP}とした。AFMの動作モードはタッピングモードで形状像とポテンシャル像の測定を行った。チャンバー内真空度は 10^{-5} Pa、温度は室温で測定を行った。チタンサファイアレーザーの励起光として波長532 nmの緑色レーザー (Verdi V-10、 Coherent Inc.) を使用した。レーザー光は、光ファイバおよび集光用レンズを利用して、AFM探針の真下の試料表面を照射するようにしている。

2.2.2 ピエゾ抵抗型自己検知カンチレバー

図2.2に示すように一般的なカンチレバーのたわみ検出には、光てこ方式が用いられる。その測定方法はレーザをカンチレバーの背面に当て、その反射光を4分割フォトディテクタで受ける。カンチレバーの探針と試料の間の相互作用でカンチレバーが動くと、レーザの反射光の経路が変わるため、4分割フォトディテクタで変化を読み取る。具体的には4分割フォトディテクタで上半分と下半分で受けた光強度の差を取ることで、カンチレバーの縦軸のたわみを検出することが出来る。また右半分と左半分で受けた光強度の差を取ることでカンチレバーの横軸のたわみを検出することが出来る。しかし、このレーザ光を用いた方法では、カンチレバーのフィードバック用のレーザ光が振れることによって、太陽電池の光起電力測定時に正確さが損なわれる懸念がある。それに対し、我々が用いたピエゾ抵抗型自己検知カンチレバーは、図 2.3に示すようにカンチレバー内に自身のたわみを検知するピエゾ抵抗型センサが埋め込まれている。

このようなピエゾ抵抗型自己検知カンチレバーは1993年にTortonese氏によって提案された^[30]。その測定原理を簡単に説明する。ピエゾ抵抗素子はカンチレバーのたわみによって抵抗値が変化する。そのカンチレバーのたわみを検知するピエゾ抵抗とそれと同じのリファレンスのピエゾ抵抗、また同じ抵抗値を持つ既知の抵抗2つでブリッジ回路を構成し、ピエゾ抵抗の抵抗値の変化をこのブリッジ回路によって検出する。このピエゾ抵抗型自己検知カンチレバーを用いることで、従来のカンチレバーのフィードバックに用いたレーザ光が不要となり、太陽電池の光起電力などを測定する時により正確な測定が可能である。また温度による抵抗の抵抗値の変化を防ぐために、リファレンスのピエゾ抵抗がブリッジ回路に含まれている。

2.2.3 フィードバック系

ある DC オフセットバイアスを持つ交流バイアスによってカンチレバーと試料の間に誘起される静電引力は図 2.4 のような複素平面で表すことができる^[31]。従来の KFM フィードバックは、静電引力の振幅が零になるように、すなわち図 2.4 (a) の矢印の長さが零になるように、DC オフセットバイアスを調整して、表面ポテンシヤ

ルの値を求めている。

一方、静電引力に変位電流信号が加わる場合を図 2.4 (b) に示す。この場合は、全体の合成信号が Line1 から Line2 に移動するため、DC オフセットバイアスを変化するだけでは、合成信号を打ち消すことができず、従来のように合成信号の振幅を零にするような方式では正確なポテンシャルを求めることが難しくなる。このような問題を解決するために、我々は合成信号の振幅ではなく、位相をフィードバック対象とする方法を用いた。容量性カップリングによる変位電流の位相 θ_1 は、カンチレバーと試料間の距離とは独立していることから、最初に静電引力が無視できるほど、試料探針間を離れた状態で静電容量信号成分の位相を測定し、これをポテンシャルフィードバックのターゲットにする。その後、試料にアプローチして、合成信号の位相 θ_2 がターゲット位相である θ_1 と一致するように DC オフセットバイアスをフィードバック制御する。その結果、静電引力を打ち消すことが可能であり、正確なポテンシャルが得られるものと期待される。なお、実験的には静電容量信号は静電引力信号よりもかなり大きいことから、DC オフセットバイアスの変化による位相 θ_2 の変化は小さくなってしまふ。この静電容量信号を打ち消すために、ファンクションジェネレータを使用して擬似的に位相 θ_1 の交流信号を生成し、ロックインアンプの差動入力に入力することで、図 2.4 (c) と 2.4 (d) に示すように、DC オフセットバイアスの変化に伴う位相の変化を増幅している。その結果、安定して信頼性の高いポテンシャル測定が可能となった^[32]。

2.3 P-KFM を用いた太陽電池の評価方法

2.3.1 太陽電池光起電力測定

P-KFMを用いた太陽電池の光起電力の評価方法について記す。まず太陽電池の表面ポテンシャルを求めるためには、暗状態と光照射状態の表面ポテンシャルを測り、その差分から光起電力を求める。図 2.5に表面ポテンシャル測定時の太陽電池のバンド図を示す。裏面電極はp型半導体に接触しており、図 2.5(a)に示すように暗状態での表面ポテンシャル (V_{Dark}) はpn接合部付近の空乏層での電位降下を含む。一方、光照射状態では図 2.5(b)のように太陽電池のバンドが変化して光起電力 (V_{PV}) が発生す

る。その結果、試料表面で観測されるポテンシャルは、図 2.5(c)に示すように V_{pv} だけ変化する。このように、暗状態と光照射下での表面ポテンシャルの差分から太陽電池の光起電力 (V_{pv}) を測ることが出来る。

2.3.2 光起電力の減衰測定

太陽電池では光が太陽電池に入射すると、このエネルギーが光吸収層のバンドギャップより大きい時は光のエネルギー $h\nu$ を吸収し価電子帯にある電子を伝導帯に励起させる。また、この励起過程の反対でキャリア再結合過程が存在する。これは伝導帯にある電子がフォノンやフォトンを放出し、価電子帯に緩和することである。太陽電池の効率を高めるためには、太陽電池で起こるキャリアの再結合過程を理解することは重要である。特に再結合によるキャリアの寿命を測定する方法ではマイクロ波光導電減衰法 (microwave photoconductivity decay、以下 μ PCD)^[33]がよく知られている。

このマイクロ波光導電減衰法は、測定対象である半導体試料に光を照射することによって過剰キャリアを生成し、この過剰キャリアが半導体試料の物性によって決まるキャリア寿命で再結合して消滅する過程を、マイクロ波の反射率の時間変化または透過率の時間変化によって検出する方法である。しかし、この手法は試料の表面状態に敏感で、正確な観測には表面パッシベーションが必要となる^[34]。またCIGS結晶は粒径が小さく、結晶粒界近傍での違いを観察するには μ PCDでは分解能が十分ではない。

一方で、我々が提案した P-KFM では照射光をオン・オフ変調した際の変調周波数と P-KFM で観測される時間平均起電力の関係を調べることができる。この手法は試料の表面パッシベーションを必要とせず、高い空間分解能で光起電力の減衰プロセスや光励起キャリアの再結合プロセス等を調べることが出来る。

2.3.3 太陽電池光起電力減衰時定数の測定原理

ある周波数で ON-OFF 変調された光を試料に照射した時に予想される光起電力の変化を図 2.6 に示す。ここでは、CIGS 太陽電池で起こる光起電力の減衰は2つの時間スケール (速いプロセスと遅いプロセス) でのキャリア再結合によってもたらされると仮定している^[35]。図 2.6 に示すように光起電力の変化を3つの部分に分ける。

(i) 光が照射されると、太陽電池の光起電力は瞬時に立ち上がって、光照射中は最大光起電力を保つ。(ii) 光が消えた瞬間に速い再結合プロセスにより光起電力の一部が減衰する。この速い再結合プロセスによる光起電力減衰の割合を r 、光起電力減衰の時定数を τ_{fast} とおく。(iii) さらに遅い再結合プロセスにより光起電力の減衰が起こる。この遅い再結合プロセスによる光起電力減衰の時定数を τ_{slow} とおく。

KFM 及び P-KFM ではポテンシャル測定にフィードバックを利用するため、このような光起電力の時間変化を直接観察することはできず、その時間的平均値が観察されることになる。ここで光起電力の時間平均と励起光の変調周波数の関係の詳細を記す。図 2.7 で励起光の変調周波数による光起電力の時間平均の関係を表す。図 2.8 は ON-OFF で変調した励起光の周波数と予想される光起電力の変化を表わしている。region 1 ($T \gg \tau_{\text{slow}}$) では励起光変調周期が長く、2つの再結合プロセスは共に励起光が消えた瞬間に終わるように見えるため、観測される光起電力の時間的平均値 V_{Ave} は連続光を照射した時の光起電力 V_{Max} を利用して、 $V_{\text{Ave}}/V_{\text{Max}}=0.5$ で与えられる。光の変調周期が τ_{slow} と近い region 2 ($T \approx \tau_{\text{slow}}$) では、遅い再結合プロセスにより光起電力の減衰の変化が観察できる領域である。また region 3 ($T \ll \tau_{\text{slow}}$) では光の変調周期が τ_{slow} より十分短いため、遅い再結合プロセスによる光起電力の減衰は無視出来る領域となり、速い再結合プロセスによる光起電力の減衰のみの量が観察できるため、その全体に対する割合 r を推定することが出来る。このような仮定の元では、region2 での V_{Ave} は次式 2.1 のように表される。

$$\frac{V_{\text{Ave}}}{V_{\text{Max}}} = \frac{1}{2} + \frac{\tau_{\text{slow}}}{T} (1 - r)(1 - e^{-T/2\tau_{\text{slow}}}) \quad 2.1$$

region3 での V_{Ave} 値 $[(1-2/r) V_{\text{Max}}]$ より、 r の値を求めた後 region2 での V_{Ave} 値を元に式 2.1 を解くことで、 τ_{slow} を求めることが出来る。

我々の実験系では励起光を変調して作る周期 T には限界があり、速い再結合が起こると思われる領域を直接観察することは難しい。もし変調周期を十分に短くすることができれば、region 4 から τ_{fast} を推定することができ、region 5 では $V_{\text{Ave}}/V_{\text{Max}}$ が 1 になると考えられる。

ここで、変調周波数による表面ポテンシャルを測定する時に時間を節約するための工夫について述べる。表面ポテンシャル測定のフィードバック速度は非常に遅いため、スキャン速度も出来るだけゆっくり測定する方が良いことから、通常表面ポテンシ

ル測定では、0.02Hz や 0.04Hz といった非常に遅いスキャンレートを使用している。これらの速度で画像を測定する場合、スキャン方向に 64 ラインを基準にすると約 30 分から 1 時間くらいの時間がかかってしまう。照射光を変調して表面ポテンシャルを測定する現在の方法では、20 回以上の表面ポテンシャル像を測定するため、時間が非常にかかってしまう。そのため、図 2.9 (a) の黄色の四角に表示されたように、測定したい場所を決定したあと、スキャン範囲の縦横比を 1:8 に設定し、8 ラインのみを測定する方法で時間を節約することができる。そして、このようなスキャンの結果として、図 2.9 (b) の像を得ることができる。このように一部だけをスキャンする方法で、図 2.10 (a) に示すように周波数を変調しながら測定し、その結果をグラフで表したのが図 2.10 (b) である。

一方で、表面ポテンシャル像を測定せず、カンチレバーを試料のあるところに固定した状態で、光の周波数を変調しながら、KFM の信号を読み取る方法もある。この方法は、測定にかかる時間を大幅に節約することができるが、カンチレバーの位置を確認することが難しい問題がある。特に、測定中に試料の熱膨張などでカンチレバーの場所がずれることがある。したがって、そのように測定中のカンチレバーのドリフトで起こる誤差を減らして信頼性を高めるために上記の表面ポテンシャル像を測定する方法で実験する。

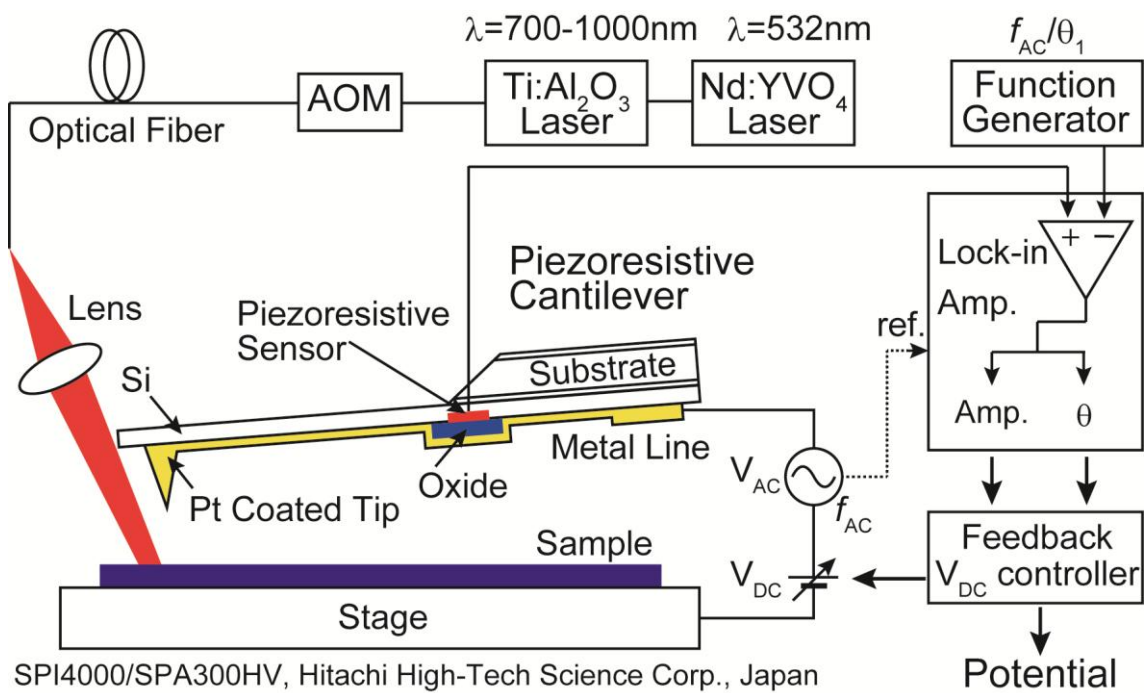


図 2.1 基本的な光ケルビンプローブフォース顕微鏡の構成

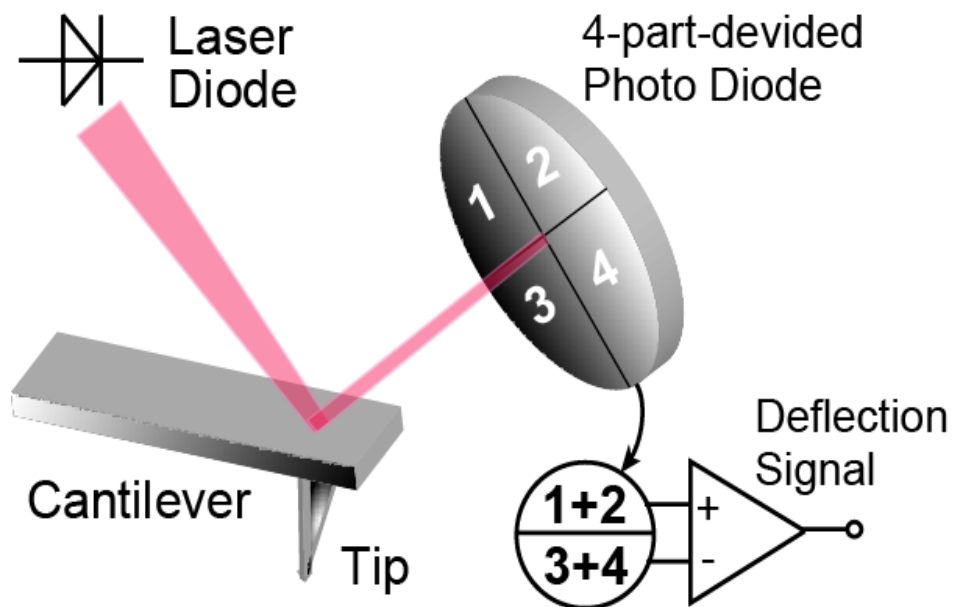


図 2.2 一般的な AFM のレーザ光を用いたフィードバック方法

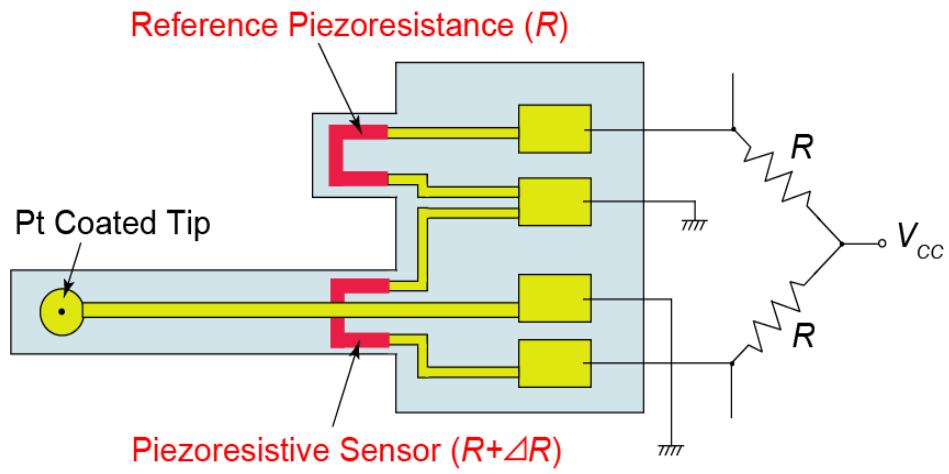
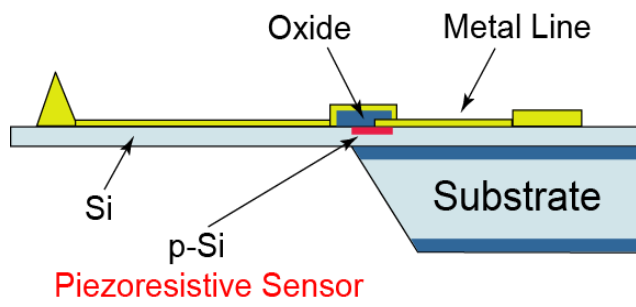


図 2.3 ピエゾ抵抗型自己検知カンチレバー の模式図

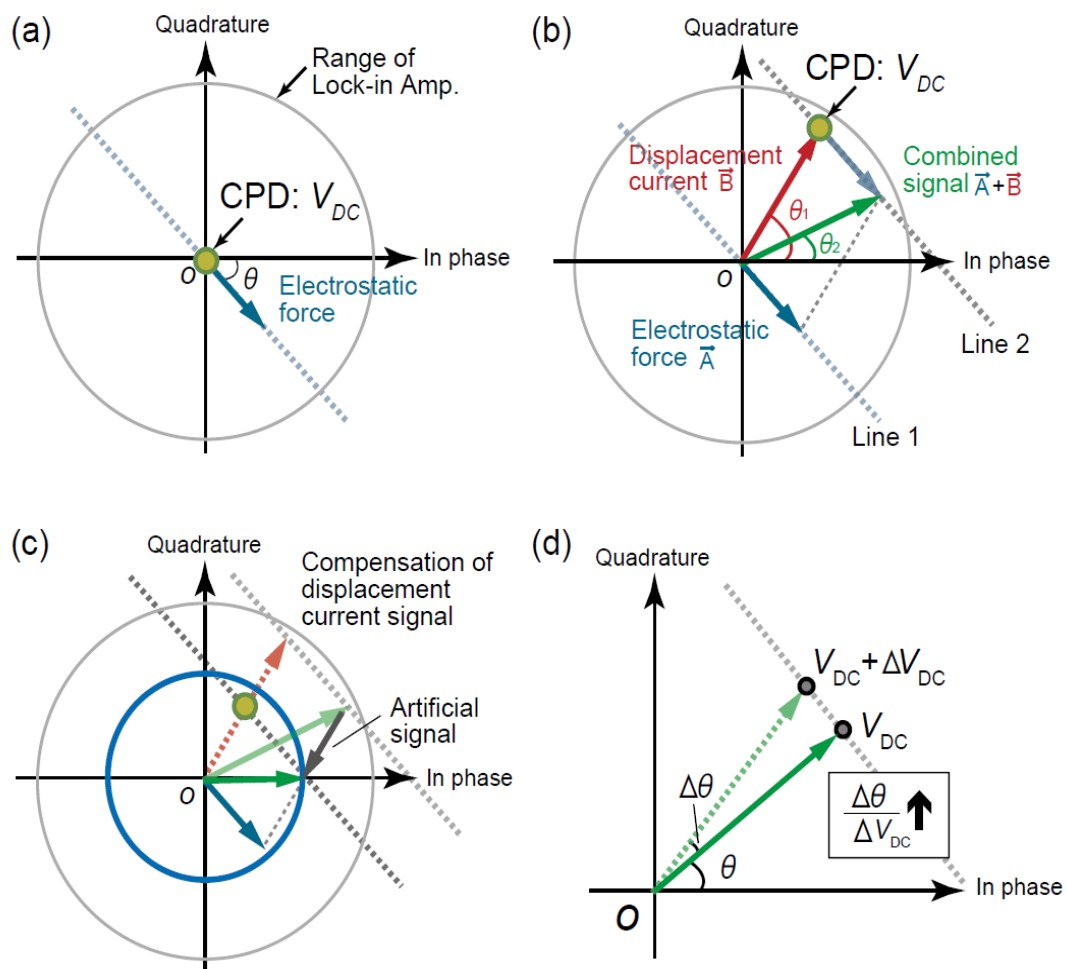


図 2.4 複素平面で表したカンチレバーと試料の間に働く静電引力と変位電流の関係^[31]

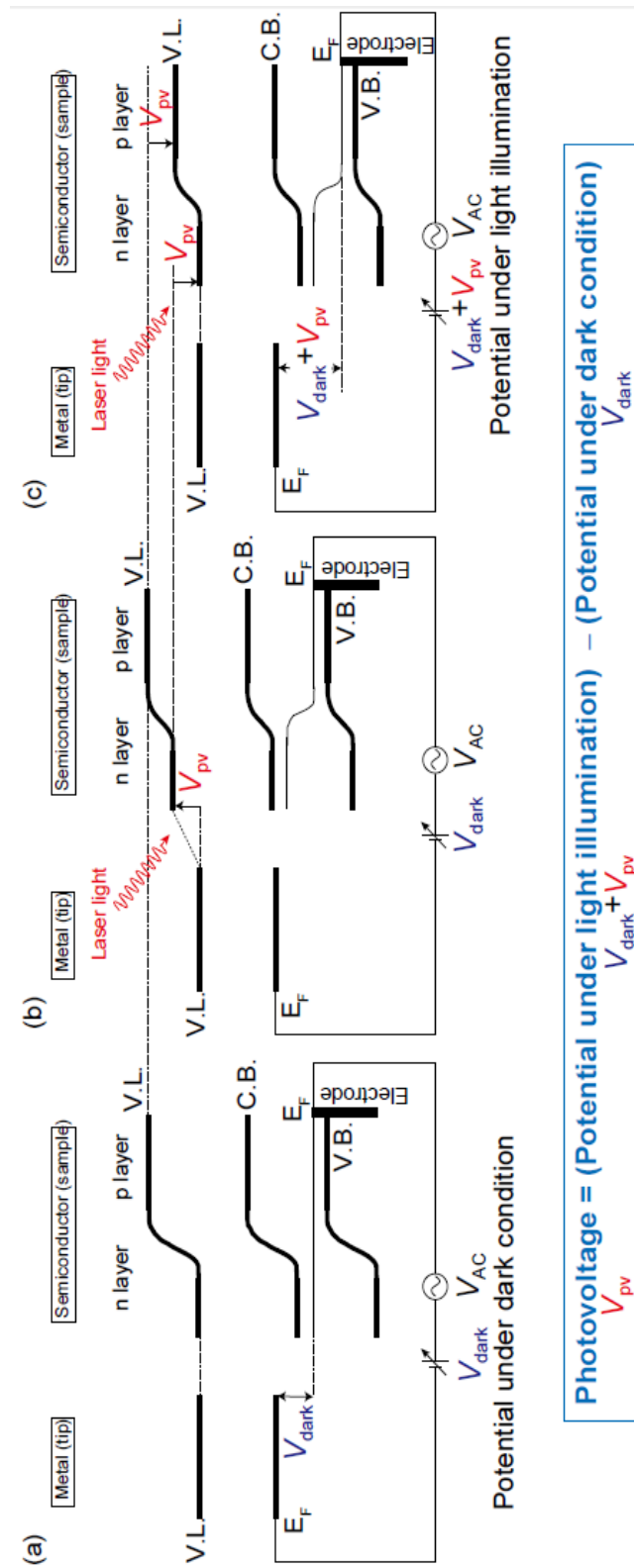


図 2.5 光照射時と光非照射時の探針と太陽電池のバンド図^[29]

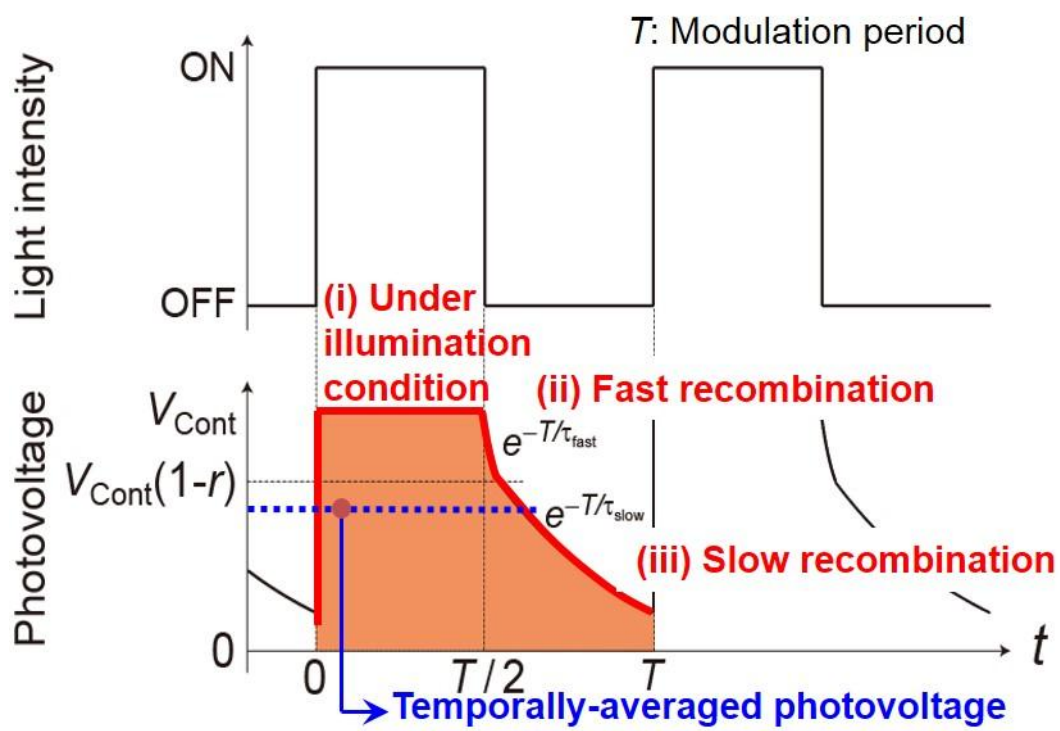


図 2.6 励起光強度変調と予想される光起電力の変化の図

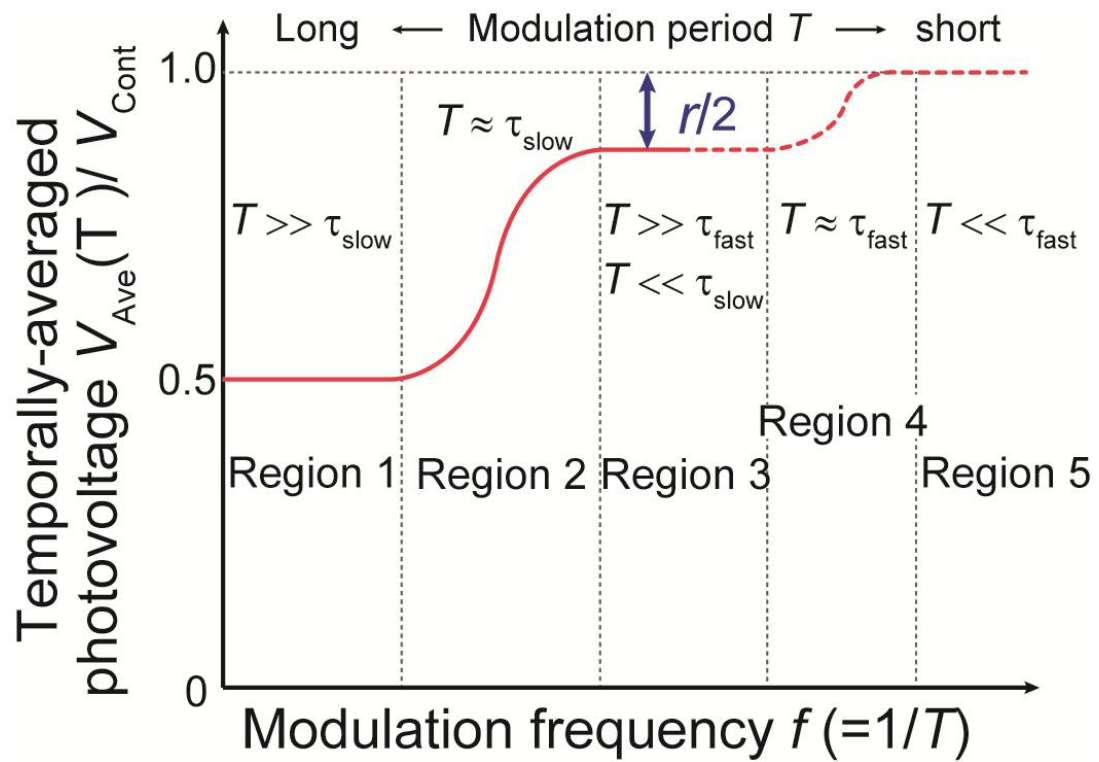


図 2.7 励起光の変調周波数と予想される光起電力の時間平均値の関係

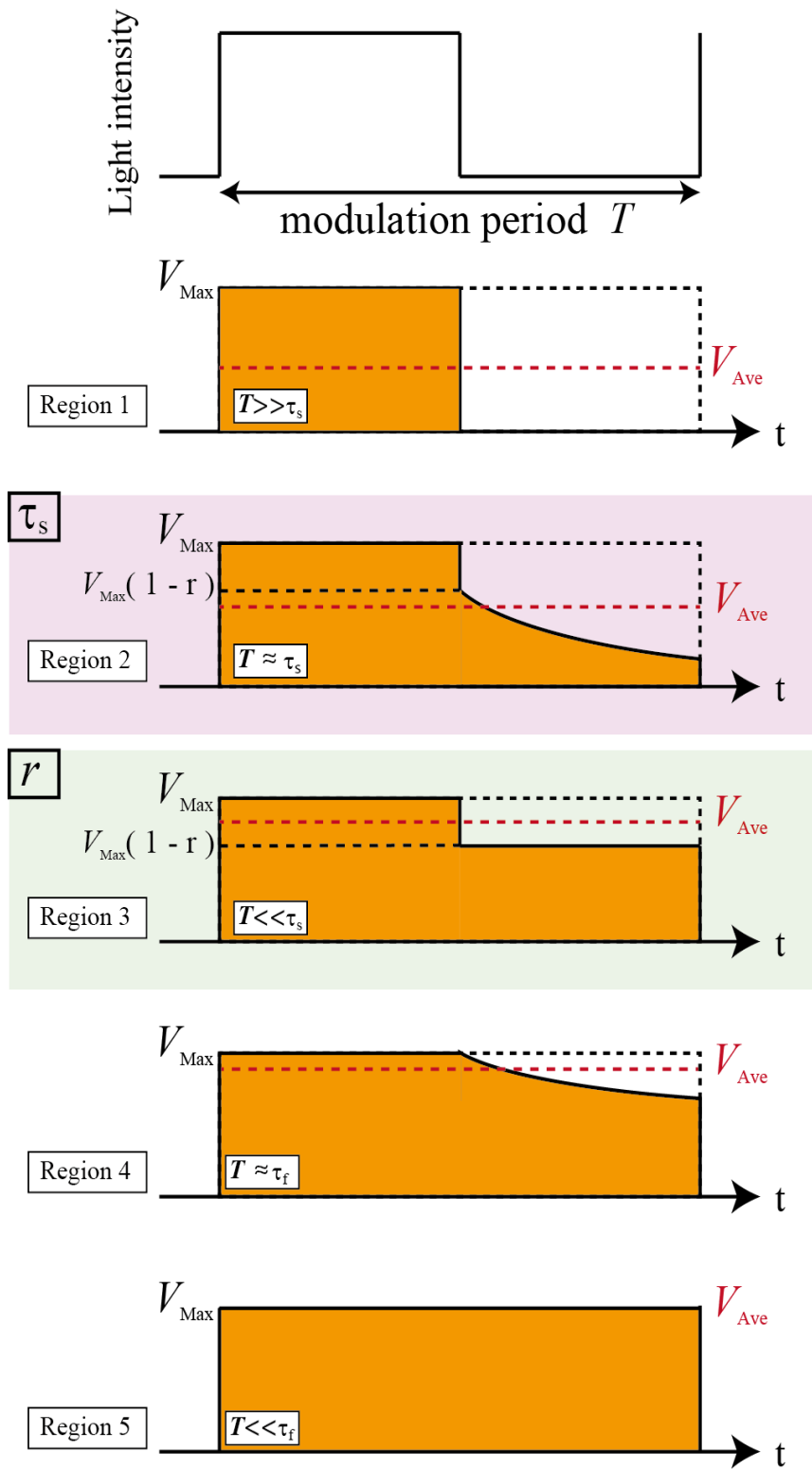
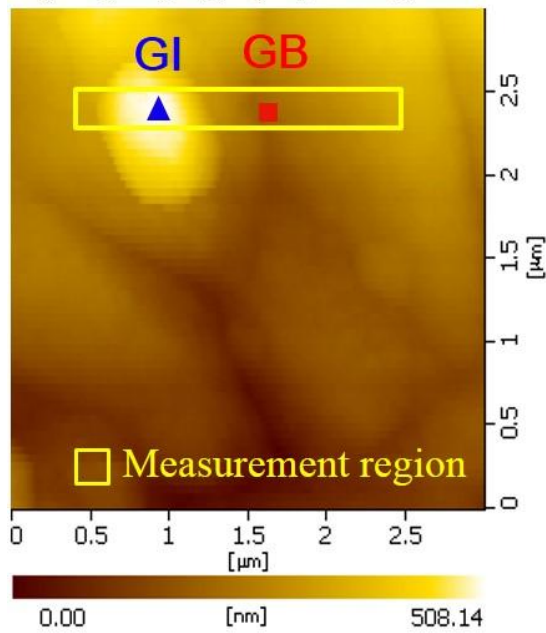


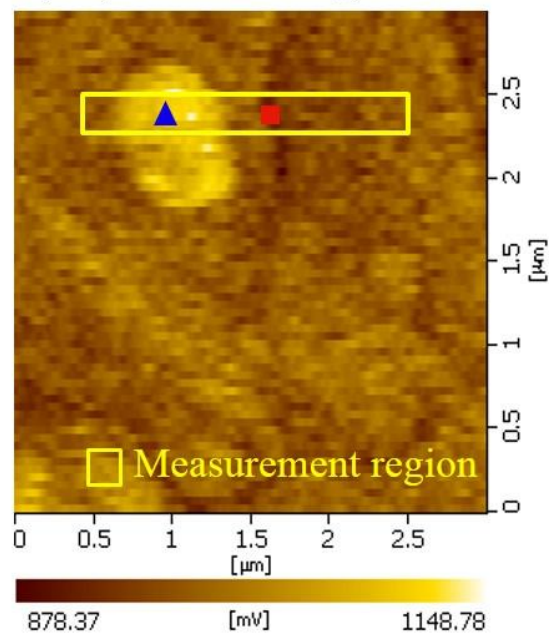
図 2.8 ON-OFF で変調した励起光の周波数と予想される光起電力^[29]

(a) Topography and potential images of Sample A

(a-1) Topography image

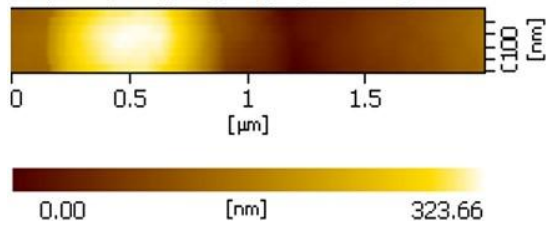


(a-2) Potential image



(b) Topography and potential images of measurement region

(b-1) Topography image



(b-2) Potential image

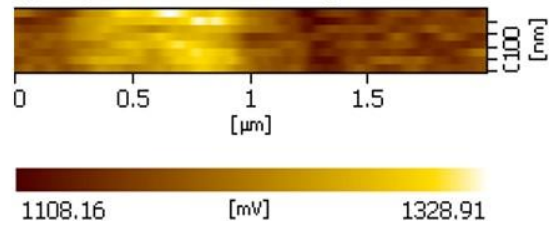
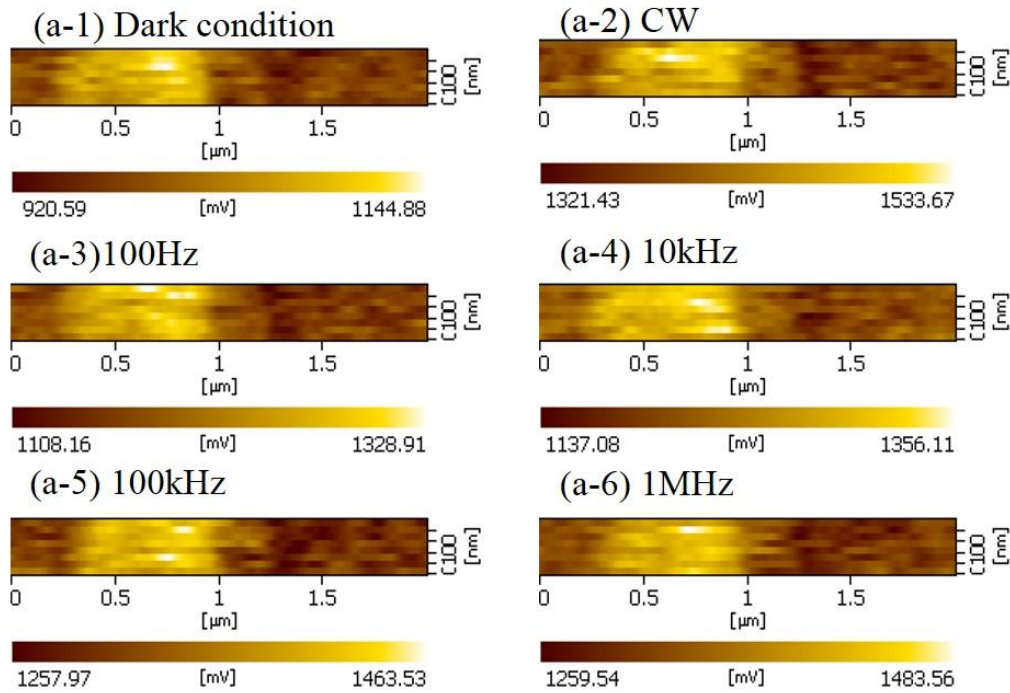


図 2.9 試料 A の(a)表面形状像と表面ポテンシャルの分布、また(b)選択した領域の表面形状像と表面ポテンシャルの分布

(a) Potential images with various illumination condition



(b) Temporally-averaged photovoltage as a function of the modulation frequency of the incident light measured on sample A

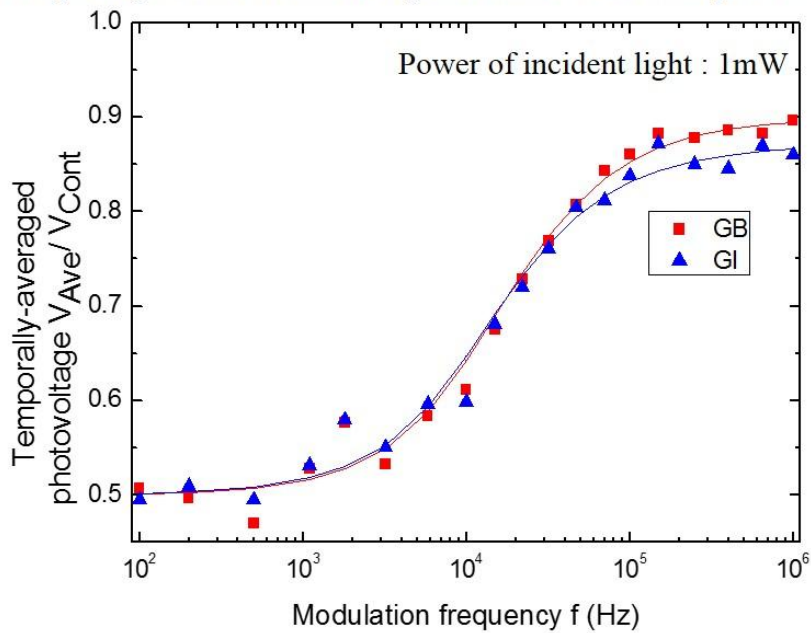


図 2.10 試料 A の(a)様々な励起光状態による表面ポテンシャルの分布と(b)励起光変調周波数による時間平均光起電力の関係

3. CIGS 太陽電池試料の構造と基本特性

3.1 CIGS 太陽電池の基本構造と作製方法

本研究にて使用した CIGS 太陽電池試料の基本構造を図 3.1(a)に示す。試料の作製方法を簡単に調べる。まず、ガラス基板上に裏面電極となるモリブデン層を高周波スパッタ法で堆積した後、CIGS 光吸収層を三段階同時真空蒸着法^[36]で堆積し、次いで、バッファ層としての硫化カドミウム層を化学析出法(chemical bath deposition : CBD)を用いて堆積し、最後に、表面窓層／電極層としての酸化亜鉛(ZnO)層と酸化インジウムスズ層(Indium-Tin-Oxide : ITO)を高周波スパッタ法により堆積している。このような試料に対して、KFM を用いたポテンシャル測定を行うために、試料を銅板の上に乗せて、裏面電極のモリブデン層と銅板を電氣的に接触している。

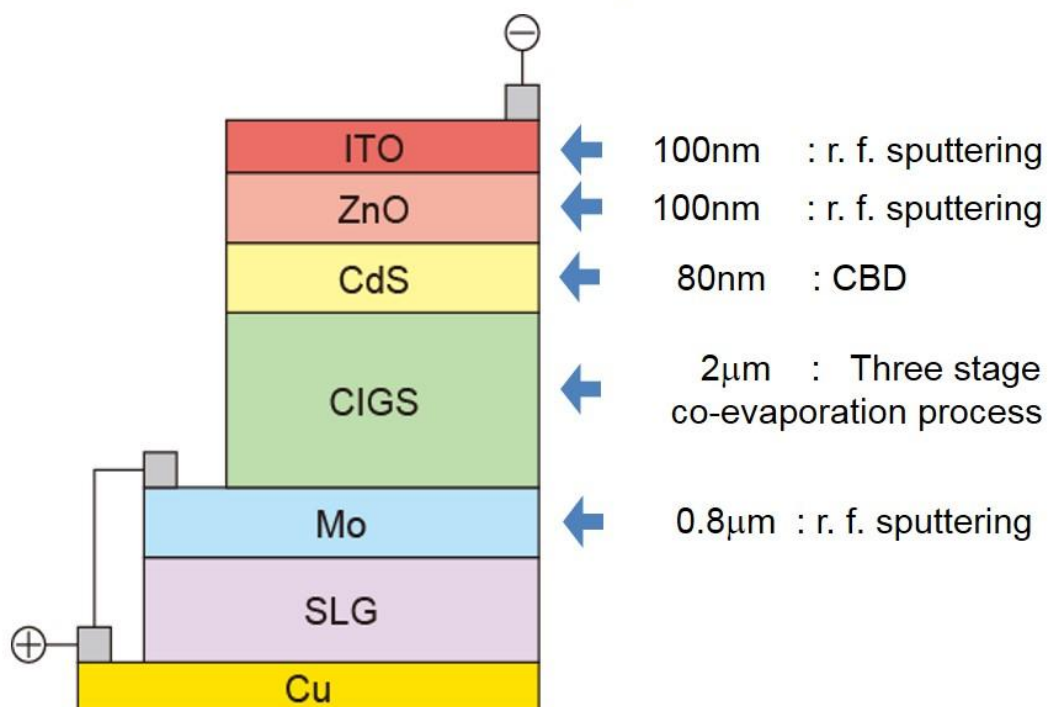
3.2 CIGS 太陽電池試料の基本特性

各試料の組成と標準試験条件での太陽電池の性能を図 3.1 (b) に示す。使用した試料の Ga/(In+ Ga)の比率は、それぞれ 0.23、0.32、0.38、0.5 である。試料の Ga 濃度が高くなるほど、CIGS 吸収層のバンドギャップが広がるため、短絡電流は減少し、開放電圧は増加することが確認できる。また、太陽電池の変換効率は、試料 A で最も高い。また、図 3.2(a)に各試料の写真を示す。同図中の赤い四角で表示されたセルにて測定された I-V 特性が図 3.2(b-1)-(b-4)であり、この I-V 特性を元にして、図 3.1(b)の太陽電池特性が抽出されている。

これらの試料および太陽電池特性データは、立命館大学の峯元高志教授よりご提供いただいたものである。

一方、図 3.3 は、我々の AFM にて各試料の表面形状像を測定したものである。同図より、試料 A の結晶粒が最も大きく、以下、試料 B、C、D と Ga 組成が高くなるにつれて結晶粒が徐々に小さくなることが分かる。

(a) Structure of CIGS solar cell samples



(b) Solar cell performances of samples

Sample No.	Ga/(In+Ga)	Cu/(In+Ga)	E_g [eV]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	$F.F.$	$Eff.$ [%]
A	0.23	0.93	1.13	0.606	35.0	69.3	14.7
B	0.32	0.90	1.16	0.613	30.0	62.5	11.5
C	0.38	0.86	1.22	0.652	26.7	68.4	11.9
D	0.50	0.95	1.28	0.680	22.7	58.8	9.09

図 3.1 CIGS 太陽電池試料の(a)構造と(b)太陽電池特性

(a) Photography of samples

(a-1) Sample A



(a-2) Sample B



(a-3) Sample C



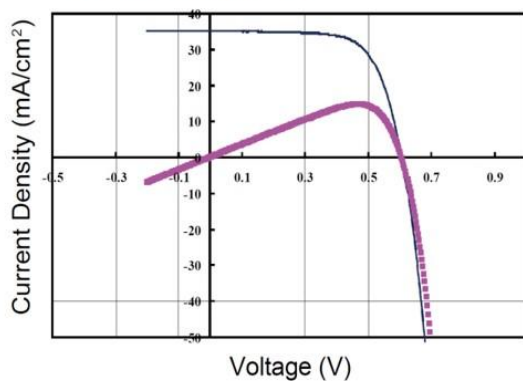
(a-4) Sample D



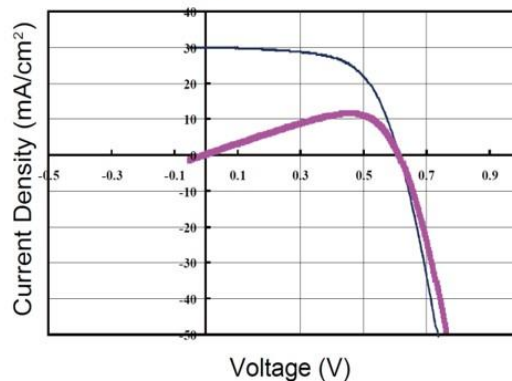
□ Measurement region

(b) I-V measurements

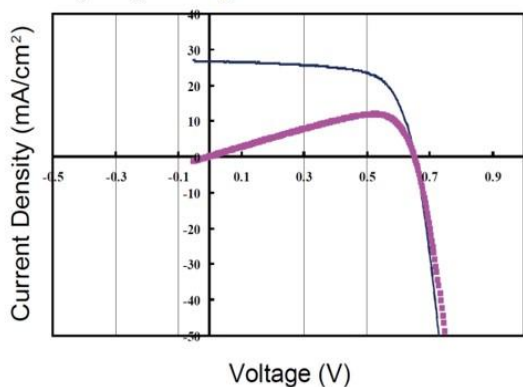
(b-1) Sample A



(b-2) Sample B



(b-3) Sample C



(b-4) Sample D

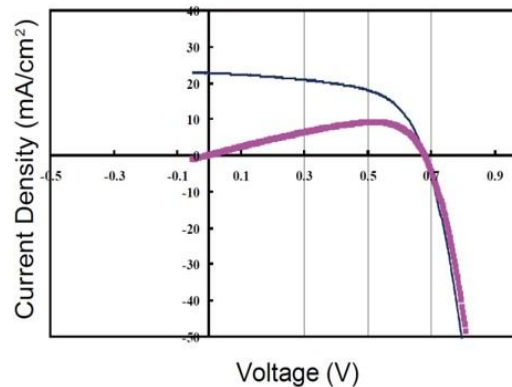
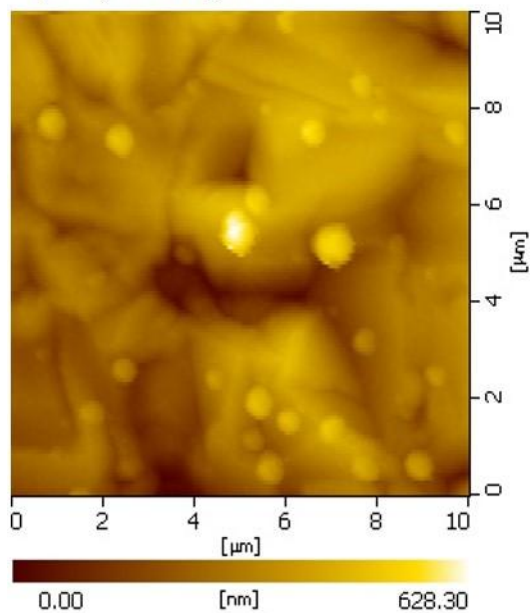


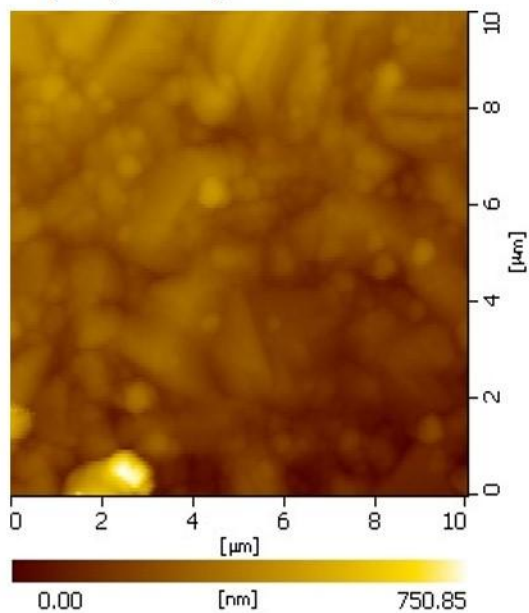
図 3.2 試料(A-D)の(a)写真と(b)標準光照射時の I-V 特性

(a) Topography images of samples

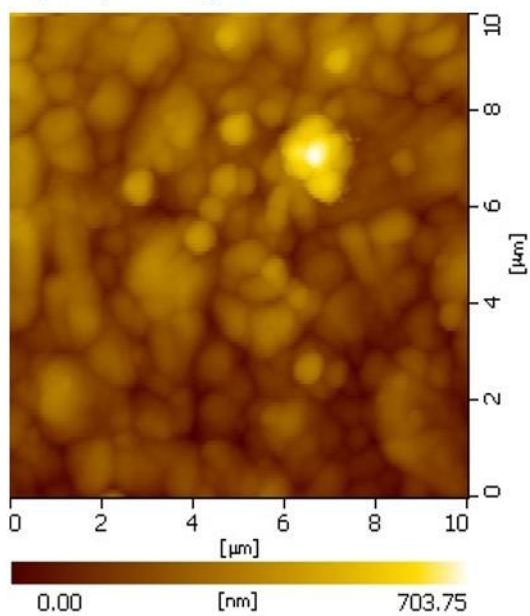
(a-1) Sample A



(a-2) Sample B



(a-3) Sample C



(a-4) Sample D

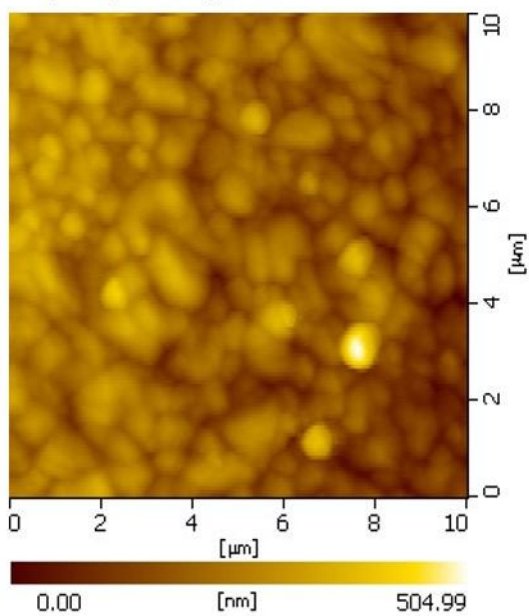


図 3.3 試料(A-D)の表面形状像

4. 連続光を用いた Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池の光起電力評価

4.1 はじめに

本章では、連続光照射の P-KFM において、照射光の強度および波長に対する光起電力の依存性を調べることによって、CIGS 太陽電池内での光キャリア励起プロセスと CIGS 固有のバンド構造との関連性、光励起キャリアの再結合プロセス、などについて議論する。

4.2 暗状態での表面ポテンシャル分布

暗状態での KFM によって測定された各試料表面のポテンシャルを図 4.1 および図 4.2 に示す。各イメージの測定範囲は、3 μm である。ただし、各データは同一日に連続的に獲得したものではないことから、各ポテンシャル像におけるポテンシャル値の原点(探針先端の仕事関数値)に若干の変動が生じている可能性があり、異なる画像間でのポテンシャルの絶対値の比較はできないことに注意が必要である。図 4.1 から図 4.2 の表面形状像を見ると、試料 A の結晶粒の大きさが最も大きいし、ポテンシャル分布は結晶粒界ではポテンシャルが下がり、結晶粒内では、結晶粒界に比べてポテンシャルが高いことが分かる^[6,37,38]。その上に、結晶粒内ではポテンシャルが平らになっている。また試料 A に比べて Ga 組成が高い試料 B、C、D では、段々結晶粒内と粒界のポテンシャルの差分がより小さくなっていることが分かる。

4.3 光起電力とその照射光強度依存性

まず様々な実験を始める前に、照射光の強度による光起電力を測定し、P-KFM を用いた光励起下での太陽電池のポテンシャル測定の妥当性を確認した。図 4.3 (a) は、試料 A の表面形状像で、点で示された場所で、ポテンシャルを測定した。図 4.3 (b) は光の強度による光起電力のグラフである。入射光強度が 0 の状態は暗状態を意味し、この時の表面ポテンシャルを原点とし、試料に光を照射したときのポテンシャルの増加幅から光起電力を計算することができる。実験に使用した光の波長は 800 nm であり、光の強度は、暗状態から 2 mW まで強度を変えながら 10 ヶ所で測定した。光起

電力は、入射光が増加するほど増加して一定値に飽和することが分かる。これは、一般的な太陽電池の特性をよく表している。これらの測定により、我々の P-KFM を用いた測定が妥当であることが確認された。

図 4.4 に示す光起電力と励起光強度との関係では、特に、試料 D では弱励起条件で励起光強度依存性が強まっていることと、強度が 1 mW 以上では勾配が下がっていることが分かる。それは弱励起では monomolecular 再結合が支配的で、一方、強度が強くなると bimolecular 再結合がより起こっていると考えられる。これは弱励起条件では、CIGS 中もしくは CdS との界面に存在する欠陥等のギャップ内準位を介した SRH 再結合が支配的になっている^[39,40]一方、強励起条件ではそのような再結合は飽和すると理解できる。

4.4 光起電力の照射光波長による依存性

ここでは、照射光子数が等しくなるように光強度を調整しながら、760、800、840、880、920nm の各波長での光起電力を測定した。これを通してバンドギャップが異なる試料で励起する光のエネルギーによる光起電力の依存性を調べることによって、CIGS 太陽電池内での光キャリア励起プロセスと CIGS 固有のバンド構造との関連性、光励起キャリアの再結合プロセス、などについて議論する。

4.4.1 弱励起光下での光起電力の評価

図 4.5 は 0.3 mW の弱励起下での光起電力を Ga 組成が異なる試料 A と D で図った結果である。図 4.5(a)、(b)では測定した結晶粒界と粒内の位置を示している。また図 4.5(c) は試料 A と D における各照射光波長に対する光起電力をまとめたものである。ここで、図の横軸は、波長の代わりに光子エネルギーとした上で、それぞれの試料の最小バンドギャップ値からの超過分として正規化している。同図より、エネルギーの超過分が小さい領域では、光子エネルギーの増加に伴って光起電力も増加していることがわかる。これは、照射光のエネルギーが高くなるほど CIGS の光吸収係数が大きくなること、また三段階共蒸着法で作製された CIGS に特有の V 字型バンドグレーディングのために光を吸収する空間的な領域が広がって光励起キャリアの生

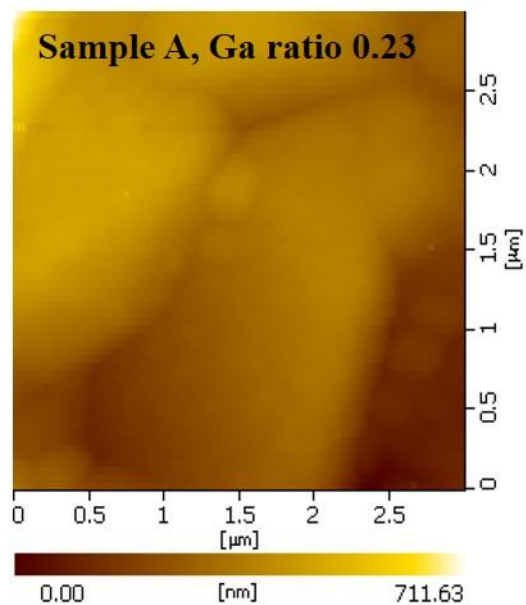
成量自体も徐々に増加すること、によって説明できる。一方、エネルギー超過分が約 0.3eV を超えると、逆に光起電力の低下が見られるようになる。この原因についても V 字型バンドグレーディングで CIGS 層の表面側にあるエネルギー勾配で逆電界が生じるため、電界によるドリフト効果で起電力が低下している可能性を考えているが、詳細な検討は今後の課題である。

4.4.2 照射光強度による光起電力の評価

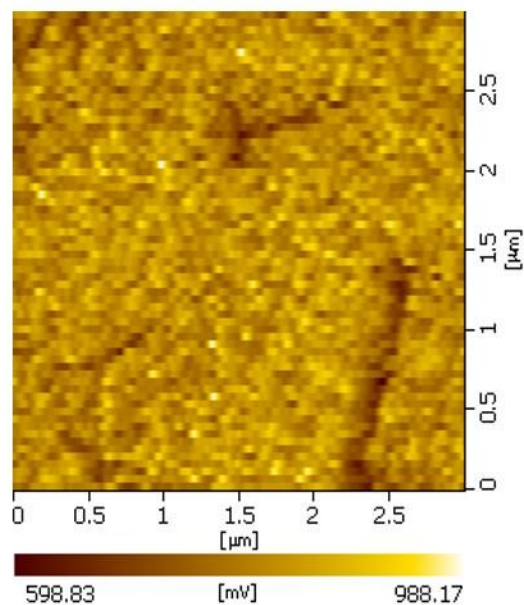
図 4.6 と 4.7 の(a)は試料 A と D の表面形状像で図 4.6 と 4.7 の(b)はポテンシャル像を表す。この図で表示したところで測定した実験結果は図 4.8 と 4.9 に示している。図 4.8 は試料 A で測った光起電力で(a)は横軸を光の強度にして(b)は横軸がバンドギャップを超えるエネルギーにしていくつかの強度を取って表したグラフである。また図 4.9 は試料 D を図 4.8 と同じように表している。弱励起の条件では照射光の波長によって光起電力が変わることが観察できているとともに、その違いは試料 D でより大きいことが分かる。それは 4.4.1 章で議論したように、試料 D のバンドギャップ(1.28eV)と照射光のフォトンエネルギー(1.35eV)との差が少ない時には照射光のフォトンエネルギーが高くなるほど光起電力が大きくなっていることと同一の結果である。一方、照射光の強度が強くなるほど波長による違いが段々減っていくことは、光の強度が強くなるほど光起電力が飽和値に近くなって差が小さくなることと十分に生成された電子によって V 字型バンドグレーディングの影響が少なくなるため、と理解できる。

(a) Topography and potential images of Sample A

(a-1) Topography image

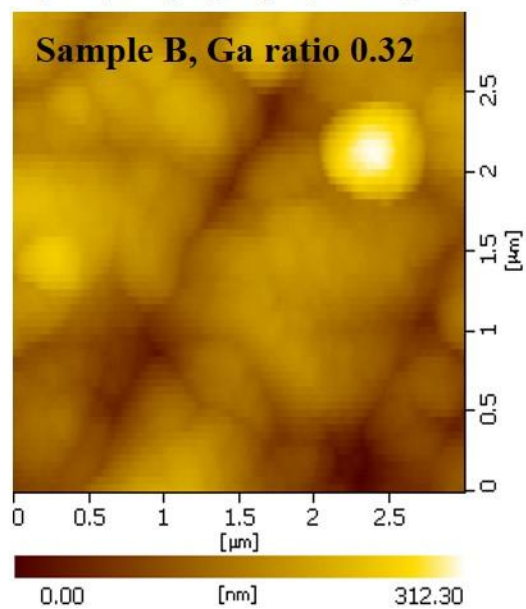


(a-2) Potential image



(b) Topography and potential images of Sample B

(b-1) Topography image



(b-2) Potential image

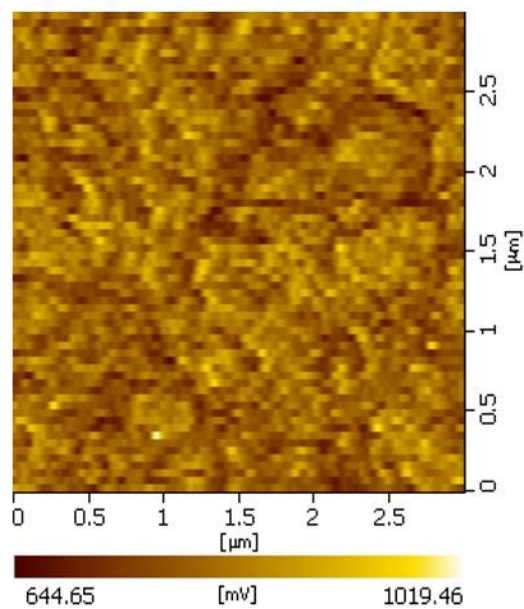
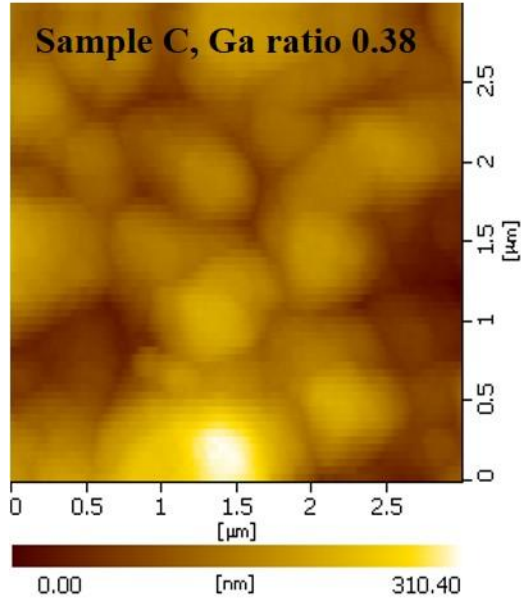


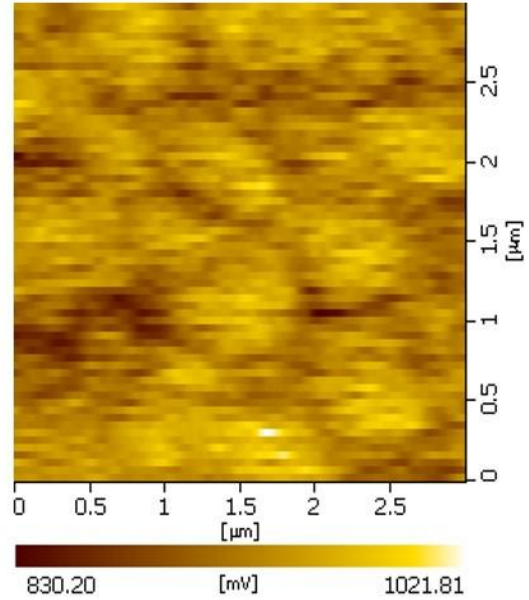
図 4.1 試料 A と B の表面形状像(a-1、b-1)と表面ポテンシャル分布(a-2、b-2)

(a) Topography and potential images of Sample C

(a-1) Topography image

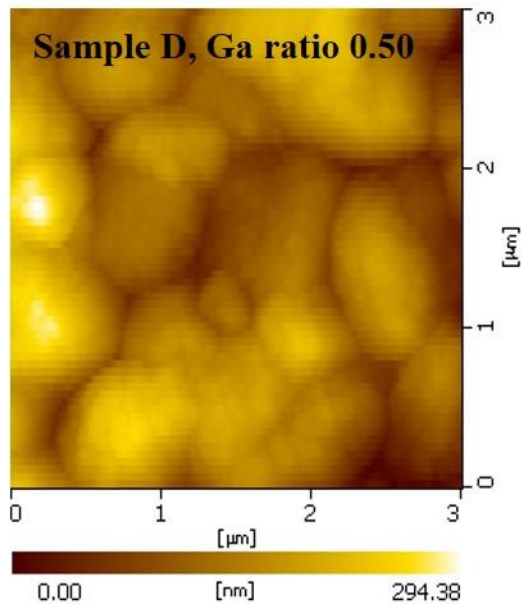


(a-2) Potential image



(b) Topography and potential images of Sample D

(b-1) Topography image



(b-2) Potential image

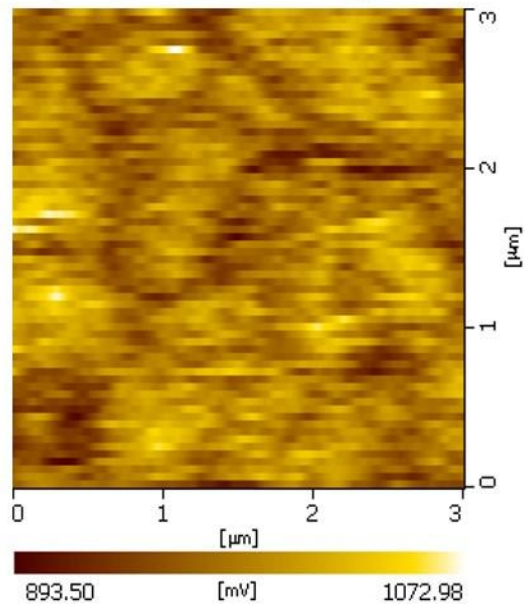
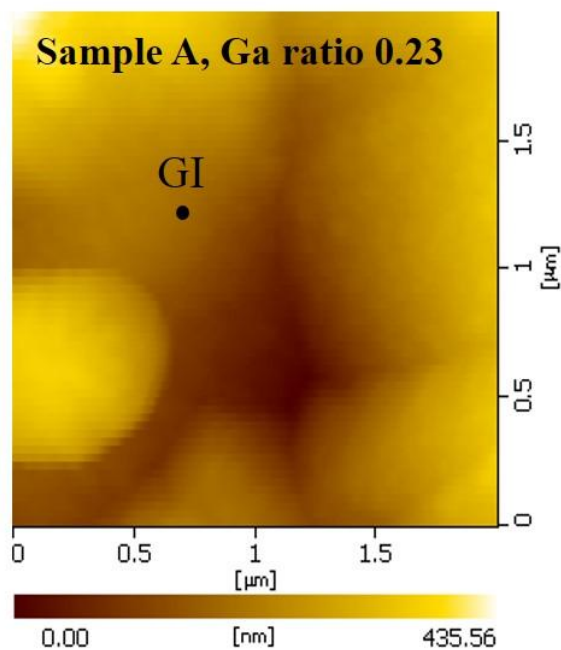


図 4.2 試料 C と D の表面形状像(a-1、b-1)と表面ポテンシャル分布(a-2、b-2)

(a) Topography image of Sample A



(b) Photovoltage as a function of power of incident light

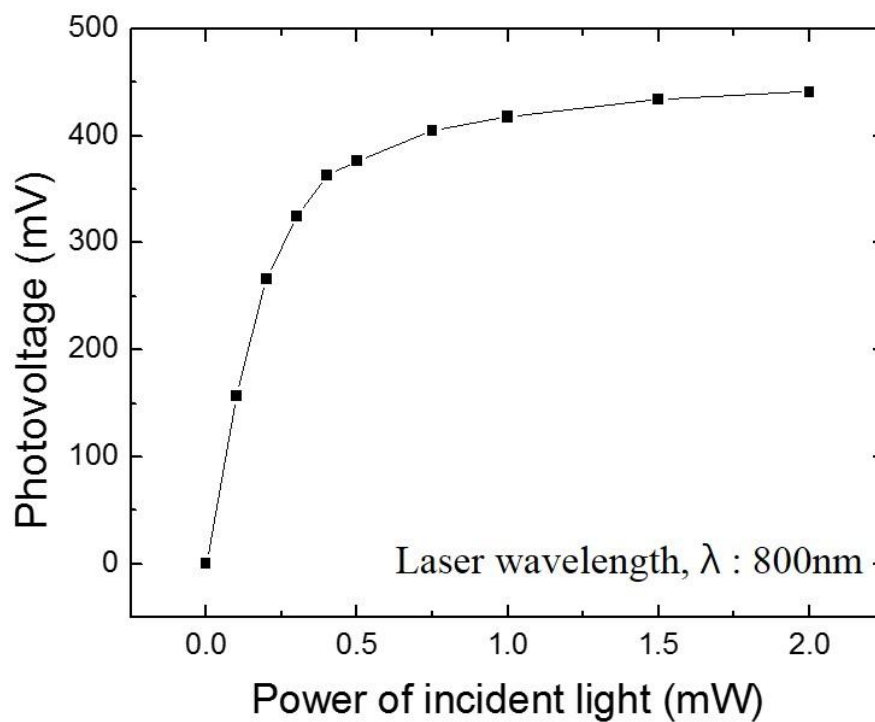


図 4.3 試料 A の(a)表面形状像と(b)光起電力の励起光強度依存性

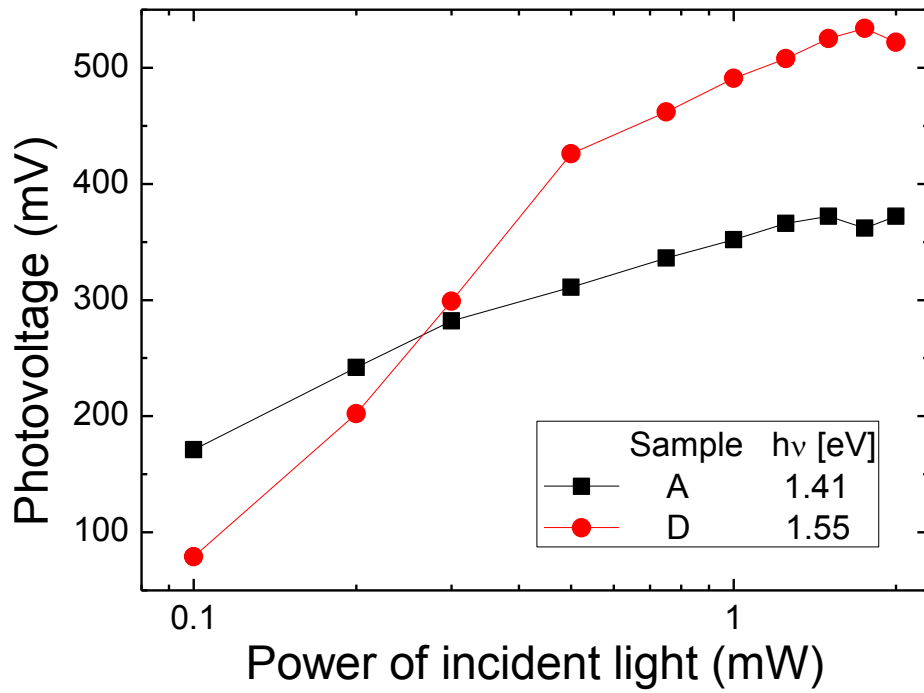


図 4.4 試料 A、D の結晶粒内における光の強度による光起電力と速い再結合プロセスの割合、 r

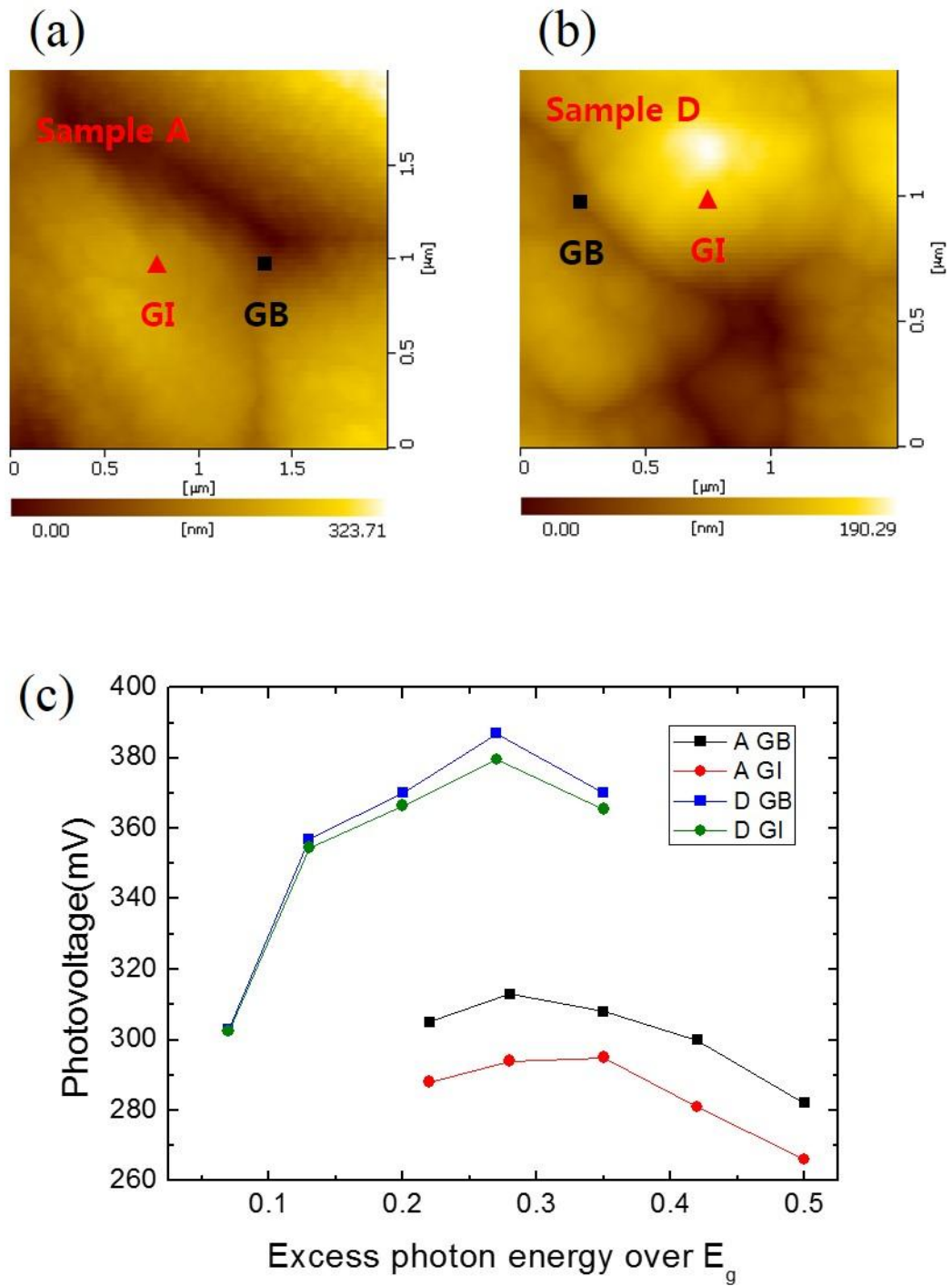


図 4.5 試料 A、D の結晶粒界と結晶粒内における(a)、(b)表面形状像と(c)照射光のバンドギャップを超えるエネルギーと光起電力の関係

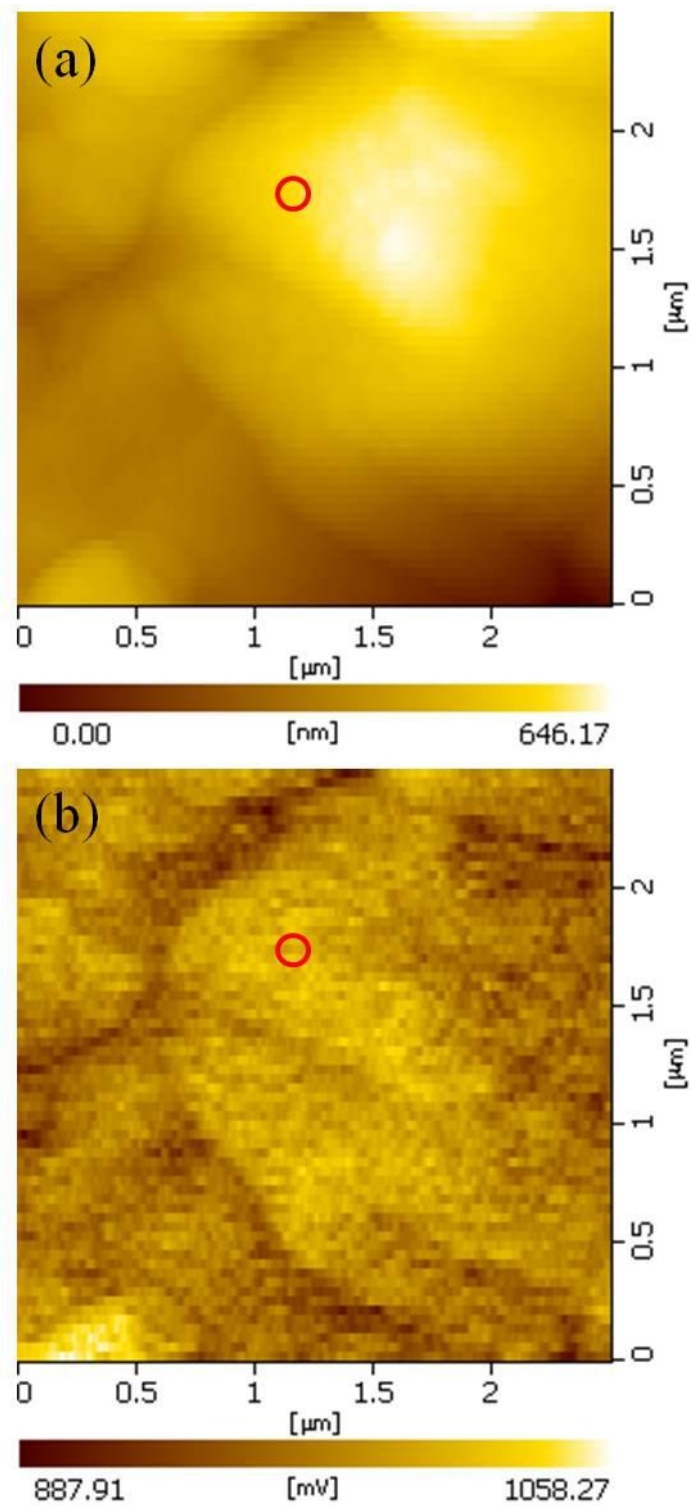


図 4.6 試料 A の(a)表面形状像と(b)表面ポテンシャル像、赤い丸で示しているところは図 4.8 の光起電力の測定をした場所

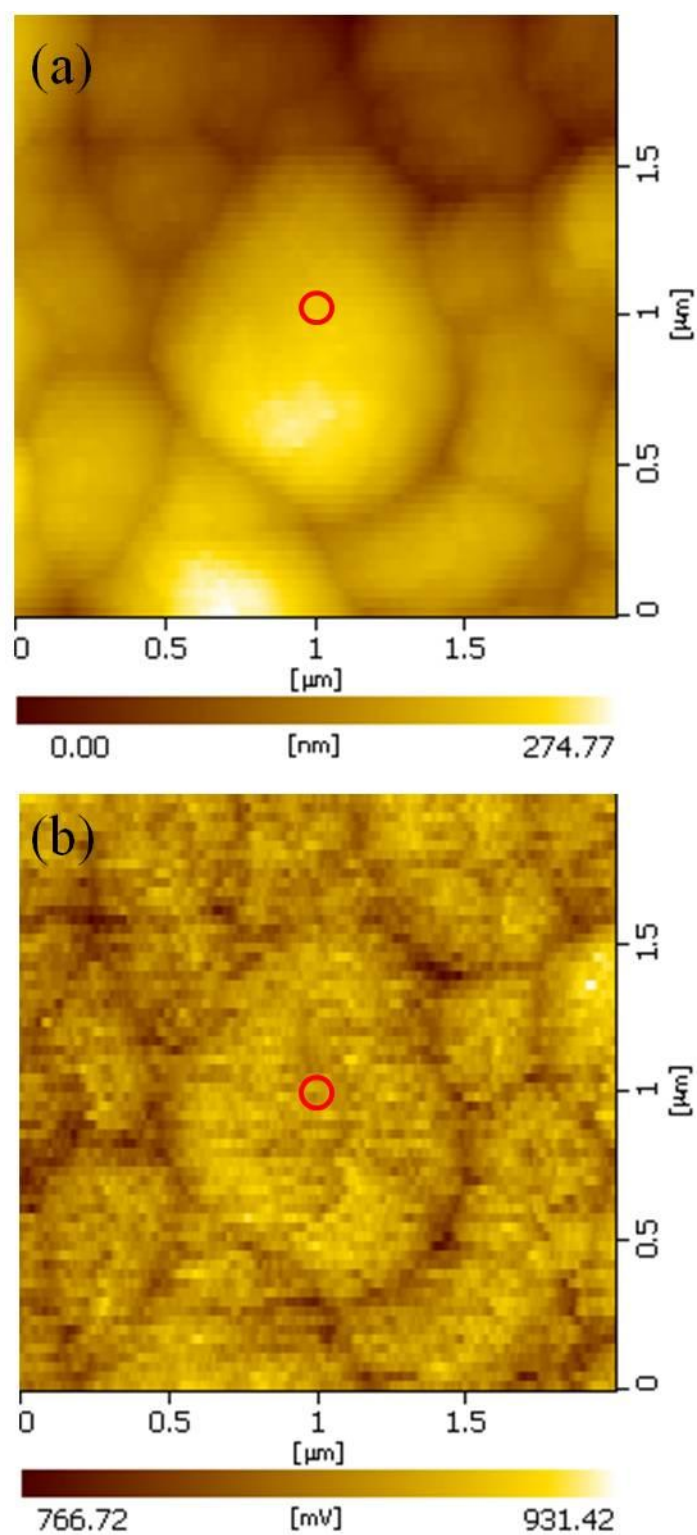


図 4.7 試料 D の(a)表面形状像と(b)表面ポテンシャル像赤い丸で示しているところは図 4.9 の光起電力の測定をした場所

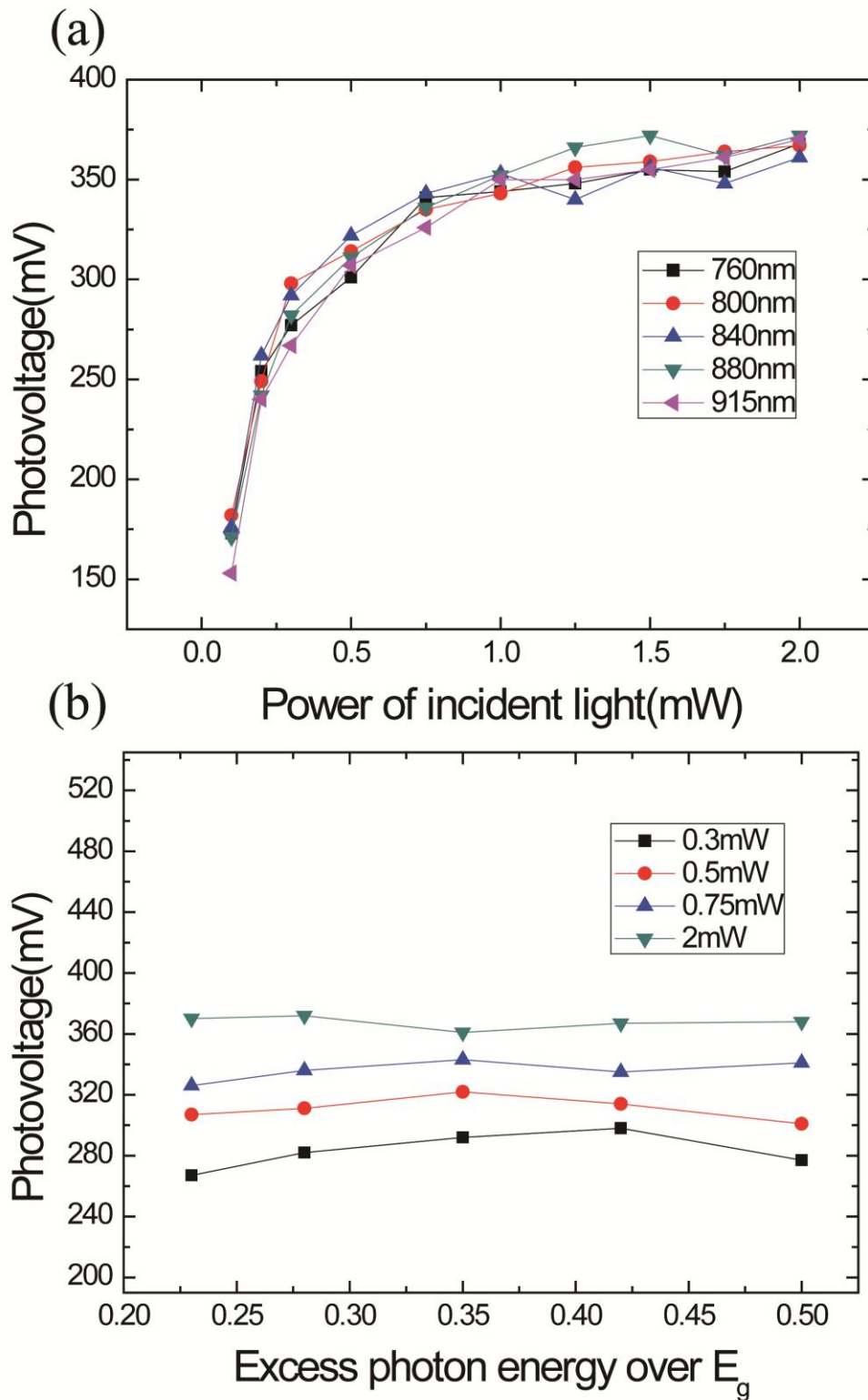


図 4.8 試料 A の結晶粒内における光起電力の照射光の波長による依存性を横軸をそれぞれ(a)照射光の強度と(b)バンドギャップを超えるエネルギーで表したグラフ

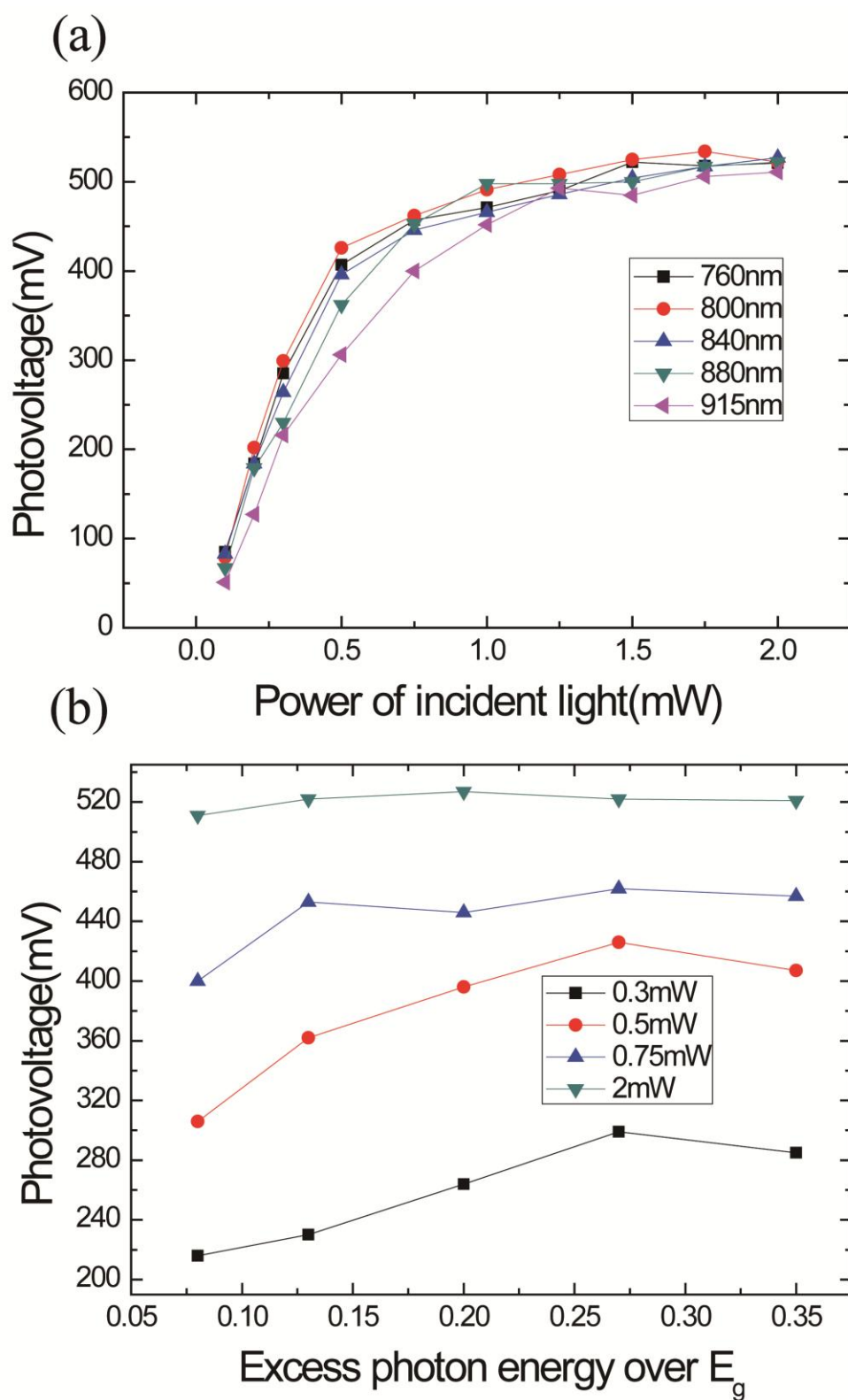


図 4.9 試料 D の結晶粒内における光起電力の照射光の波長による依存性を横軸をそれぞれ(a)照射光の強度と(b)バンドギャップを超えるエネルギーで表したグラフ

5. 変調光を用いた Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池の時間平均光起電力測定

5.1 はじめに

本章では、試料に照射する光をオン・オフ変調した際の変調周波数を P-KFM で観測される時間平均起電力の関係を調べることで、光励起キャリアの再結合プロセス等を調った結果について述べる。特に照射光の強度および波長に対する時間平均起電力の依存性を調べることによって、CIGS 太陽電池内での光励起キャリアの再結合プロセス、などについて議論する。

5.2 結晶粒内および粒界における速い再結合プロセスの割合 r の評価

ここでは、試料 A の結晶粒内および粒界における速い再結合プロセスの比率 r について調べる。実験の方法は、まず、暗状態の表面ポテンシャル像を測定した後に連続光を照射してポテンシャルの差分から最大光起電力を求める。次いで、遅い再結合の時定数より高い周波数で起電力の変化があまりないと思われる高い周波数の 1 MHz で変調された変調光を試料に照射して表面ポテンシャル像を測定し、下の 2.2 式から r を計算する。

$$r=2(1-V_{1\text{MHz}}/V_{\text{Max}}) \quad 2.2$$

また、結晶粒界および粒内でそれぞれ 4-5 回測定し、光起電力と速い再結合プロセスの比率 r を調べてみた。図 5.1 は、試料 A の表面形状像であり、2 μm 範囲で測定した。同図には、結晶粒界 (a-d) と結晶粒内 (e-g) で測定した位置を表示している。また測定結果を、表 5.1 にまとめている。この表によると、結晶粒内より粒界での光起電力が若干高く、速い再結合プロセスの割合も少し大きいことが分かる。

5.3 光励起キャリア再結合プロセスの CIGS 中 Ga 組成に対する依存性

5.3.1 強励起光下での再結合プロセスの Ga 組成依存性

強励起光下で CIGS 太陽電池に起こる再結合プロセスについて調べる。特に、再結合プロセスの Ga 組成依存性や結晶粒界および粒内での違いを求める。Ga 組成が違う 4 つの試料で実験を行った。また、照射光強度は 1 mW とした。

図 5.2 から 5.5 にそれぞれの試料の結晶粒界および粒内で測定した結果を示す。これからの結果から、Ga 組成が高い試料ほど r が段々増加していることが分かる。また、 τ も Ga 組成が高くなるほど段々長くなっていることが分かる。なお、結晶粒界と粒内との違いは後に議論する。図 5.6 は、このような測定を 5 回以上繰り返して得られた結果の平均値を表す。結果によると、Ga 組成が高い試料ほど、 τ が増加することが分かる。また、結晶粒界よりも結晶粒内では、 τ が若干長いことが分かるが、その差は少ない。ここでは、 τ を決定する要因について議論する。候補の一つは CR 時定数で、C は接合容量、R は太陽電池のシャント抵抗である。しかし、以前の研究^[40]で、光照射下での電流 - 電圧 (IV) 曲線から試料 A および D のシャント抵抗がそれぞれ 1.6 k Ω と 0.19 k Ω であることが分かっている。また各試料の構造は似しているため、サンプルごとの静電容量の違いはあまり大きくないと考えられる。したがって、試料 D の CR 値は試料 A よりもはるかに小さくしなければならない。これはサンプル D で τ が長くなることを説明できない。従って、 τ を決定する別のメカニズムを考慮する必要がある。次の候補は CIGS 太陽電池の特徴的なヘテロ構造である、電子が表面の n 層から CdS のバッファ層を乗り越えて CIGS の層に移動することを考たモデルでは、CIGS 層中の Ga 組成が高い試料では CIGS 層のバンドギャップの拡大による伝導帯のエネルギーレベルの上向きシフトによって電子輸送が妨げられることで τ が長くなると考えられる^[42]。このようなメカニズムは、GI と GB で同様に作用する、と考えられることから、GI と GB の間の τ の差が、すべての試料で小さいことも理解できる。

図 5.7 は、前と同様な測定を r に対して行った結果である。Ga 組成が高くなるほど、 r が増加することが分かる。また、試料 A では結晶粒界より結晶粒内で r が若干大きくなっているが Ga 組成が大きい試料になるほどその差は段々少なくなつて試料 D ではあまり差が見えていない。図 5.8 は、全体の起電力の中で速い再結合プロセスが占める割合 r を示す。Ga 組成が高い試料ほど、 r が大きいことが分かる。

それでは、なぜ Ga 組成が高い試料で r が増加しているか考察する。まず、 r は、全体の起電力の中で速い再結合プロセスで消えてしまう起電力の割合を意味する。これは、CIGS 領域で速い内に再結合して消えてしまう光キャリアの数が多いことを意味する。これは結晶粒界にある built-in potential で理解することが出来る。 Built-in

potential は結晶粒界と粒内間のポテンシャルの差で、電子とホールをそれぞれ結晶粒界と粒内に分離させる。これは CIGS 吸収層で起こる光キャリアの再結合プロセスを抑える役割をする^[6,37,38]。しかし、この built-in potential は Ga 組成が高くなるほど少なくなる^[6,37]。我々の仮定では速い再結合プロセスは太陽電池の界面や結晶中にある欠陥等で生じると考えられる。上記の結果は、Ga 組成が高くなると共に結晶性が徐々に悪化していることを意味する。実際、高 Ga 組成の試料ほど変換効率が低下しており、よい対応関係が見られている。

以上の結果より、Ga 組成が高い試料では速い再結合プロセスで消えてしまうキャリアの数が多いことが変換効率を悪くなる一つの重要な原因だと考える。

5.3.2 弱励起光下での再結合プロセスの Ga 組成依存性

本節では、弱励起光下の再結合プロセスについて述べる。試料は、前と同様に試料 A-D を準備し、光キャリア再結合プロセスの Ga 組成による依存性や結晶粒界および粒内間の違いを観察する。

実験では、0.3 mW の強度の光を使用した。図 5.9-5.12 (a) に試料の表面形状像と測定位置を示す。また図 5.9-5.12 (b) には、光の変調周波数による時間平均起電力を示す。前節の強励起光下で測定した結果との大きな違いは、試料 A を除いては、照射光の周波数による時間平均光起電力の変化が段々少なくなっていることである。特に試料 C、D では、 r がほぼ 1 に近くて変調周波数による違いはほとんどないので τ を求めることが出来ない。これらの結果からは、弱励起光下では強励起光下より速い再結合の割合が大きいことが分かる。すなわち弱励起光下では光で生成されたキャリアが表面とバルクの方に分離される前に CIGS 領域で消えてしまう割合が多いと考えられる。特に試料 A より B、C、D で速い再結合の割合 r が大きいことが分かる。これは、図 5.13 で示すように弱励起下では生成された電子が CdS 層を乗り越えず CIGS 層の表面側に集まった電子によって光起電力が発生することを意味していると考えられている。

5.4 光励起キャリア再結合プロセスの照射光強度依存性

5.4.1 速い再結合プロセスの割合 r

本章では照射光の強度による光起電力と速い再結合プロセスの割合の変化を、Ga 組成と各試料の結晶粒界および粒内について調べた結果を述べた結果を述べる。

図 5.14 から 5.17 に、それぞれの試料における光起電力と全体の光起電力の中で速い再結合プロセスで消失するキャリアによる光起電力が占める割合 r を、照射光の強度に対してプロットした結果を示す。まず、図 5.14 を見ると全体の起電力は光の強度によって立ち上がって一定値で飽和する。また r は弱励起光下で大きくて光の強度が強くなると段々減っていく。このような様子は試料 A から D まで同様に起こっている。また Ga 組成が高くなるほど光起電力の最大値は増加する。図 5.14 を見ると、弱励起光下での速い再結合プロセスの割合が支配的だが、光の強度が 0.5mW 以上になると、遅い再結合プロセスが支配的に起こることが分かる。しかし、図 5.17 を見ると、試料 D は光の強度が 0.5mW のところで速い再結合プロセスの割合がほぼ 1 に近いし、光の強度が強くなっても高速再結合プロセスの割合は試料 A に比べると非常に大きいことが分かる。図 5.18 は、光の強度による r の依存性を各試料に比較したグラフで、上の方が結晶粒界で得られた結果で、下が結晶粒内で測定した結果を示す。図 5.18 から、弱励起光下では速い再結合プロセスが支配的に起こって光の強度が強くなるとその割合が低下していくことが分かる。この結果から、強励起下では空間的に十分に分離されたキャリアによる光起電力が支配的になっていると理解できる。また試料 A では、励起光強度が 0.1mW のとき r が 0.6-0.8 程度であるが、他の試料ではほぼ 1 に近いことが分かる。光強度の増加によっても試料 B、C、D は同様の r の減少傾向を見せるが、試料 A では他の 3 つの試料に比べると r が大幅に小さいことが分かる。これらの結果で試料 A では弱励起光下でも試料奥行き方向に十分なキャリアの分離が起こり、それが試料 A で太陽電池の特性が良い一つの原因だと思われる。

5.4.2 遅い再結合の時定数 τ

図 5.19 は試料 A で光の強度による τ を測定したグラフを示す。遅い再結合プロセスの時定数は、照射光の増加に伴いわずかに減少した。理論的に、遅い再結合プロセスは、バッファ層により空間的に分離されたキャリアがバッファ層を乗り越えて再結合することで生じると考えている。これは、強い励起下では光起電力が高くなると光生成電子の逆方向のポテンシャル障壁が低下するため ZnO の n 層から CIGS 層に戻る電子が乗り越えやすくなるため、として理解できる。

5.5 励起キャリア再結合プロセスの照射光波長による依存性

照射光子数が等しくなるように光強度を調整しながら、760、800、840、880、920nm の各波長での光起電力を測定した。これを通してバンドギャップが異なる試料で励起する光のエネルギーによる光キャリア再結合の依存性を調べると期待する。

5.5.1 弱励起光下での速い再結合プロセスの割合 r の評価

図 5.20 は 0.3mW の弱励起下での光起電力を Ga 組成が異なる試料 A と D で図った結果である。図 5.20(a)、(b)では測定した結晶粒界と粒内の位置を示している。また図 5.20(c)は速い再結合プロセスの割合を示してあり、横軸は光子エネルギーでそれぞれの試料の最小バンドギャップ値からの超過分として正規化している。この図を見ると試料 A が試料 D より r がより小さいことが分かる。それは前の結果でも分かるように試料 D でより再結合が大きいいため r が大きいと考えられる。また光のエネルギーが小さいと r が大きくなっている。

5.5.2 照射光強度による速い再結合プロセスの割合 r の評価

図 5.21 と 5.22 の(a)は試料 A と D の表面形状像で図 5.21 と 5.22 の(b)はポテンシャル像を表す。次の実験はこの図で表示されている結晶粒内で行った結果である。またこれらの実験結果を図 5.23 から 5.24 に示す。図 5.23 は試料 A で測った速い再結合プロセスの割合 r を(a)では横軸が光の強度で(b)は横軸がバンドギャップを超えるエネ

ルギーにしていくつかの強度を取って表したグラフである。また図 5.24 は試料 D の結果を図 5.23 と同じように表したものである。速い再結合の割合 r は照射光が強くなると小さくなることは前の結果と一致する。またバンドギャップを超えるエネルギーが小さいと r も大きくなるがそれは照射光の強度が強くなると徐々に減っていく。

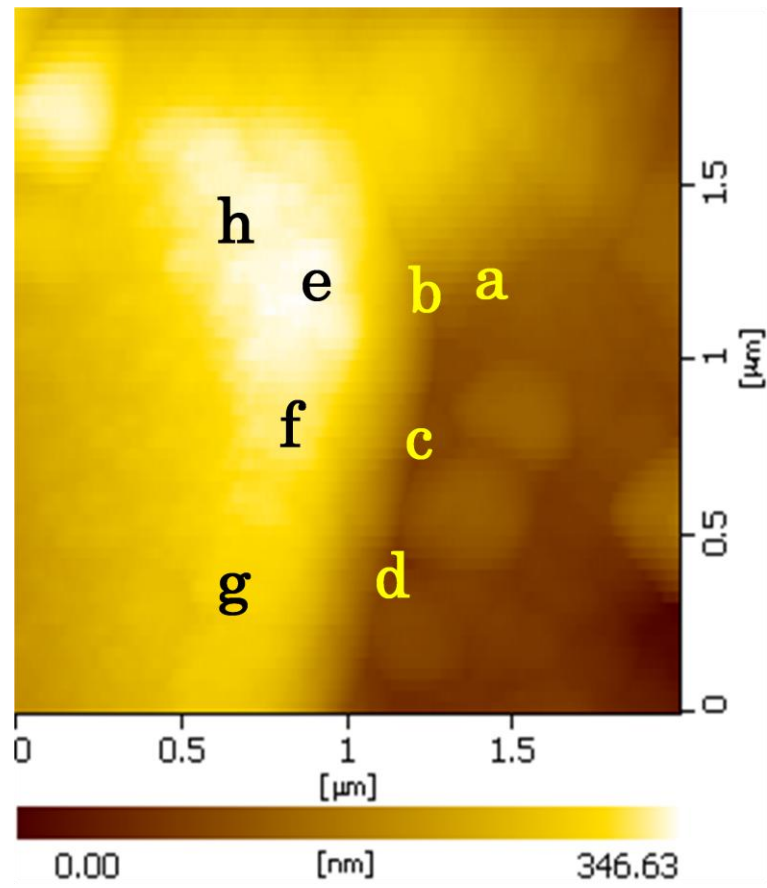
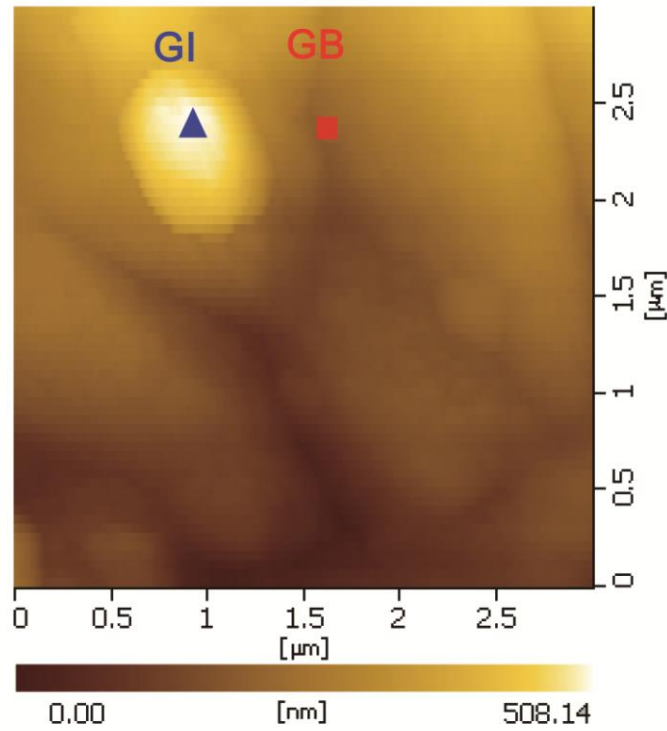


図 5.1 試料 A の表面形状像と光起電力と r 測定した場所(a-h)

Position	Photovoltage (mV)	Ratio of fast process, r
a	421	0.22
b	435	0.23
c	421	0.27
d	417	0.27
e	420	0.27
f	419	0.31
g	417	0.29
h	407	0.24
GB avg.	423.5	0.25
GI avg.	415.75	0.28

表 5.1 場所による光起電力と速い再結合プロセスの割合、 r

(a) Topography image of Sample A



(b) Temporally-averaged photovoltage as a function of the modulation frequency of the incident light measured on sample A

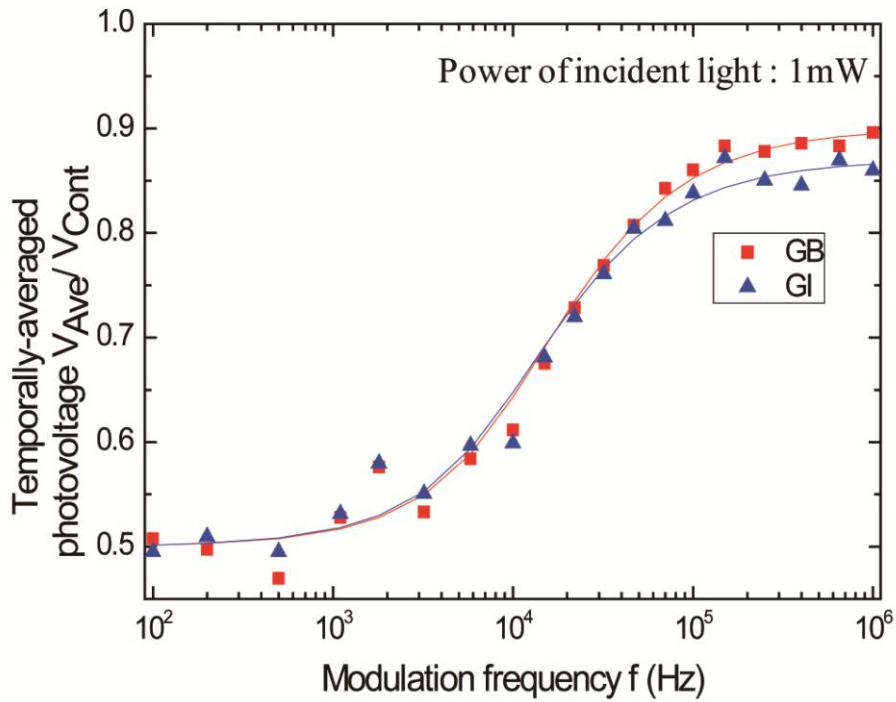
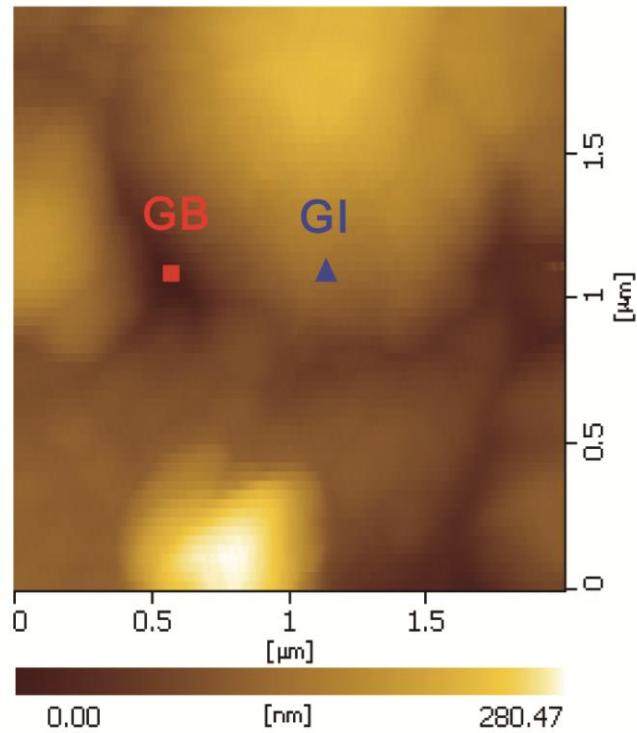


図 5.2 試料 A の(a)表面形状像と(b)励起光変調周波数による時間平均光起電力の関係

(a) Topography image of Sample B



(b) Temporally-averaged photovoltage as a function of the modulation frequency of the incident light measured on sample B

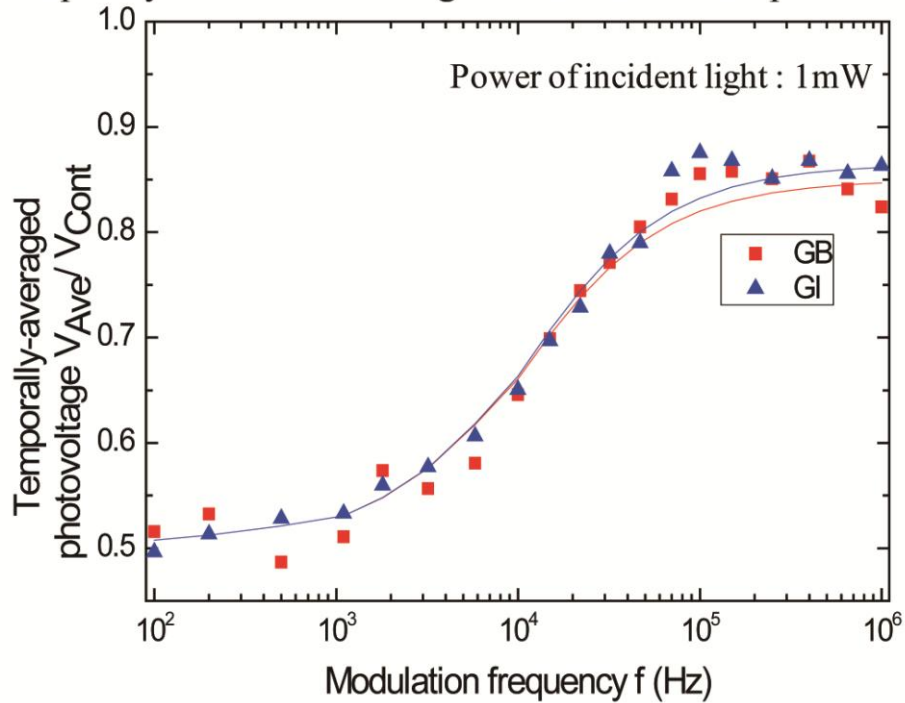
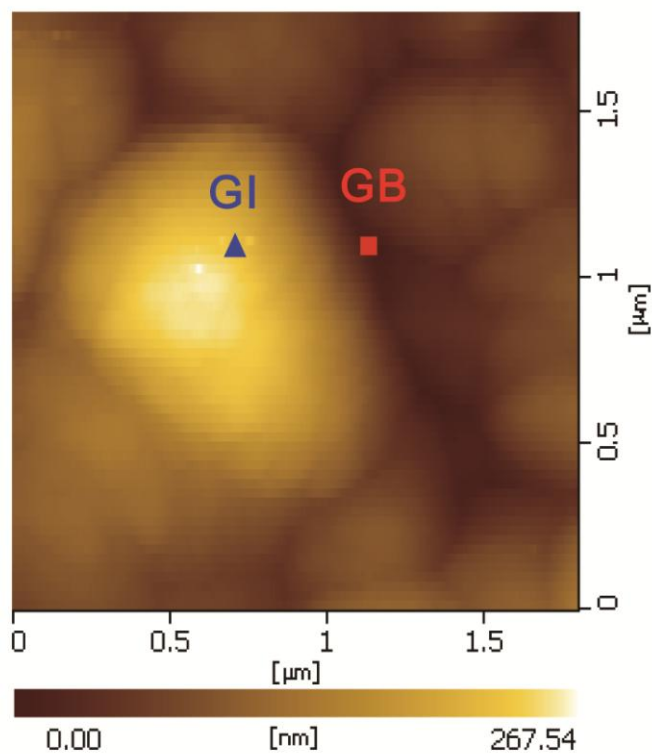


図 5.3 試料 B の(a)表面形状像と(b)励起光変調周波数による時間平均光起電力の関係

(a) Topography image of Sample C



(b) Temporally-averaged photovoltage as a function of the modulation frequency of the incident light measured on sample C

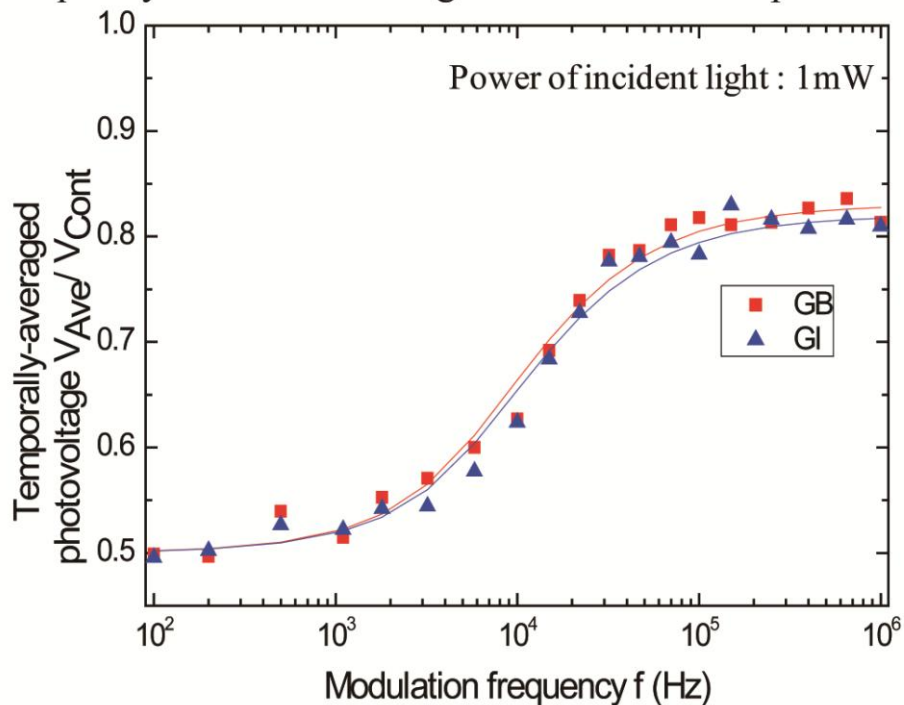
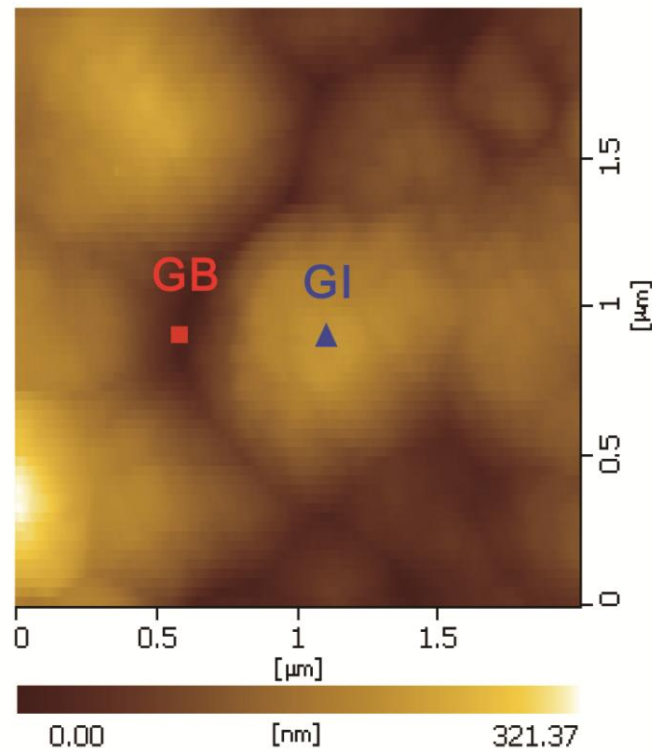


図 5.4 試料 C の(a)表面形状像と(b)励起光変調周波数による時間平均光起電力の関係

(a) Topography image of Sample D



(b) Temporally-averaged photovoltage as a function of the modulation frequency of the incident light measured on sample D

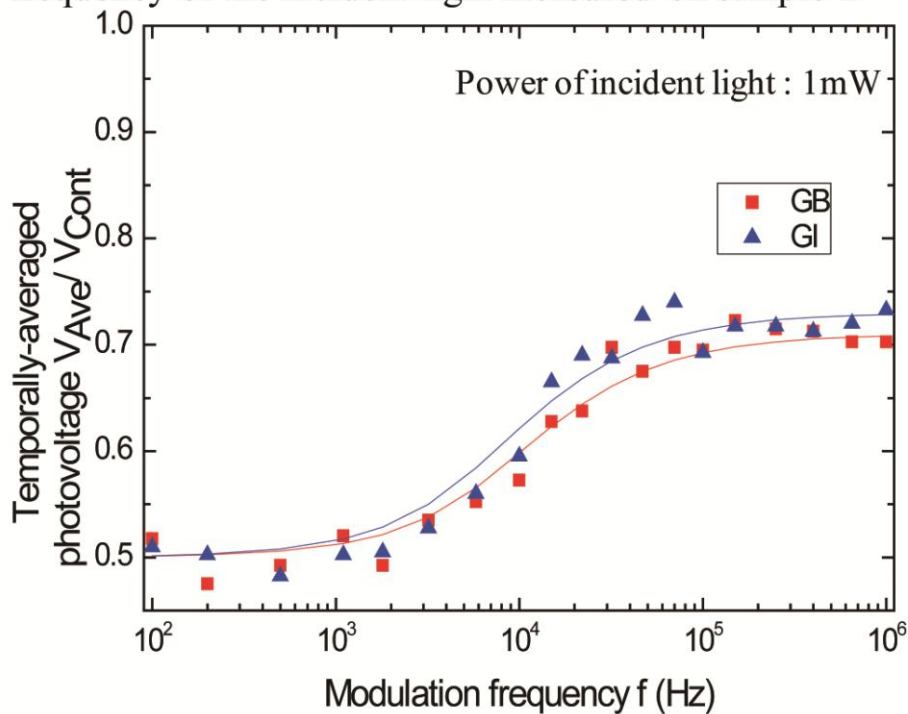


図 5.5 試料 D の(a)表面形状像と(b)励起光変調周波数による時間平均光起電力の関係

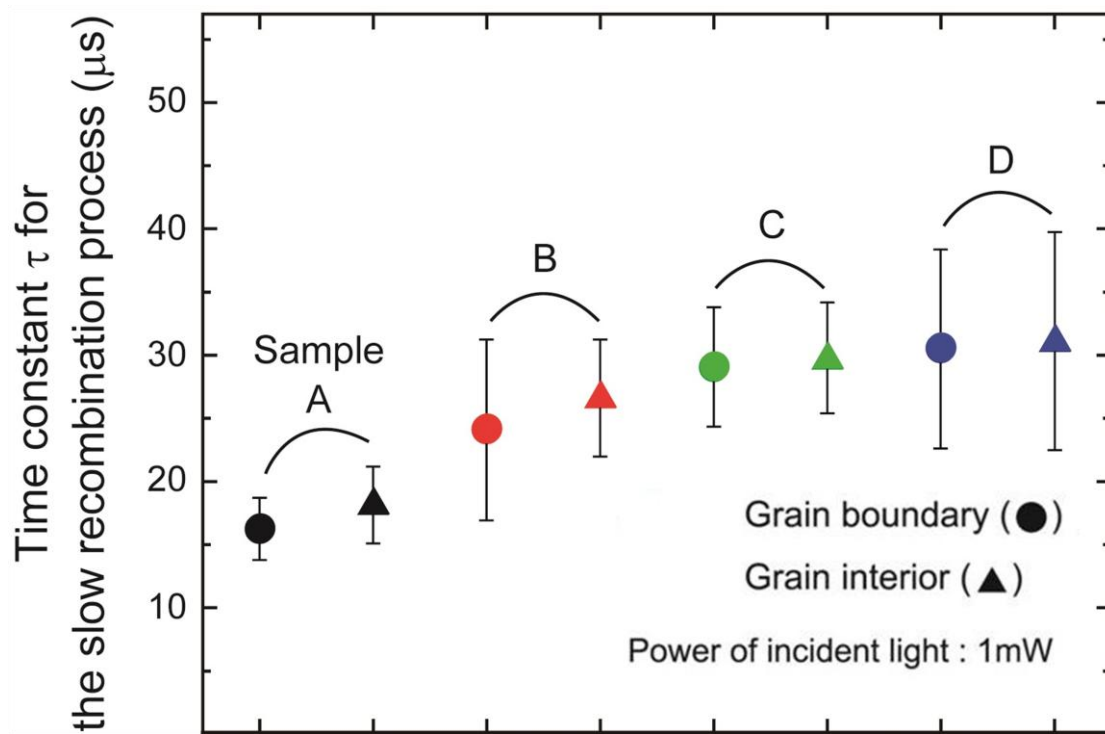


図 5.6 試料(A-D)における遅い再結合プロセスの時定数、 τ の比較

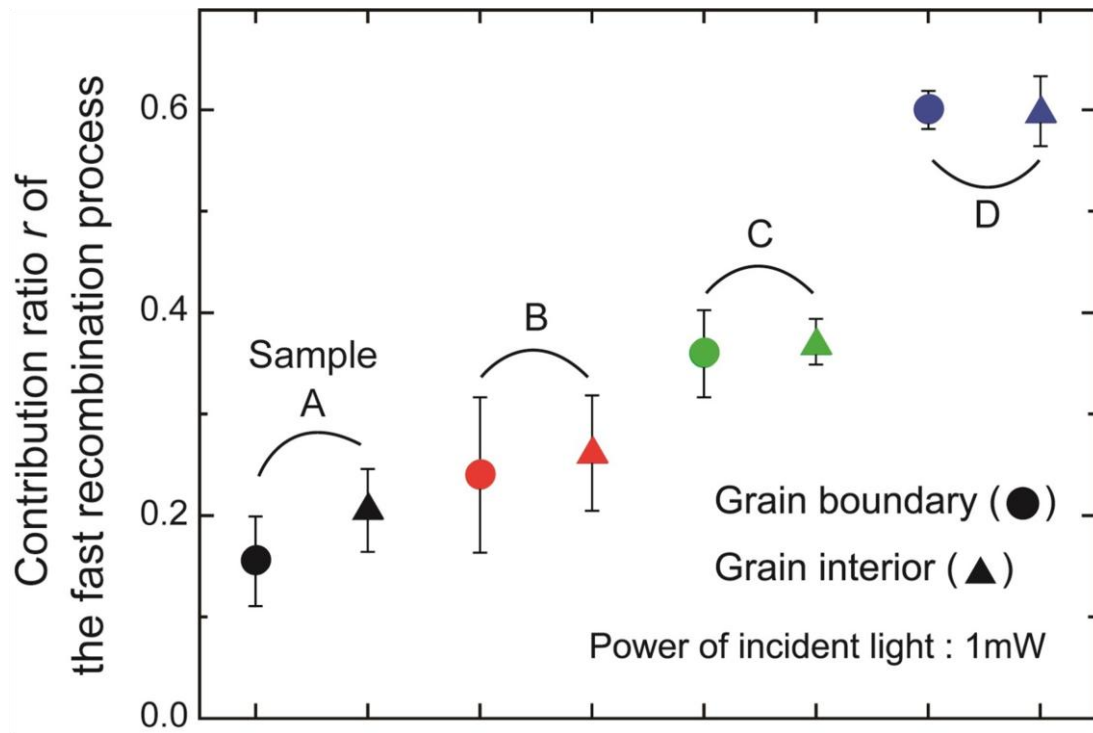


図 5.7 試料(A-D)における速い再結合プロセスの割合、 r の比較

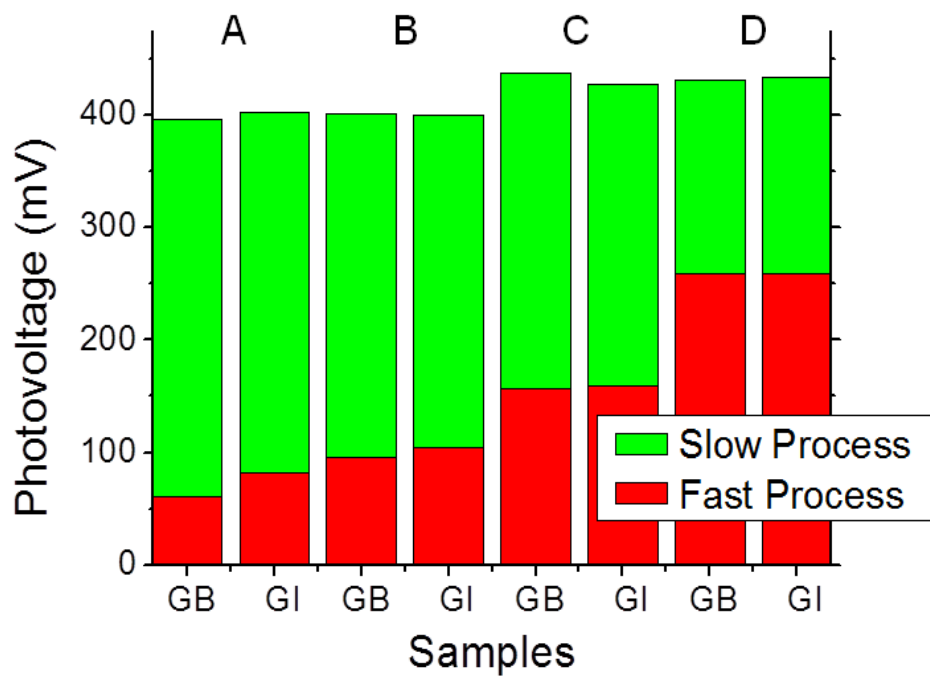
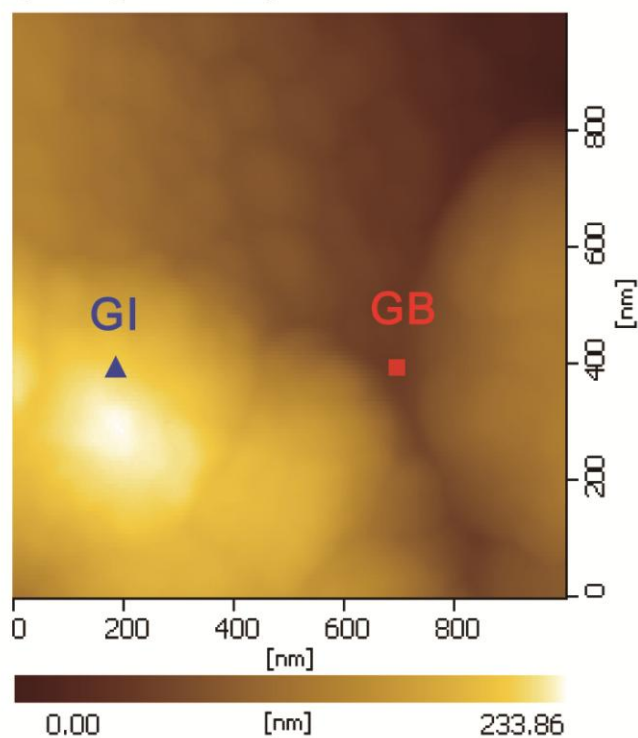


図 5.8 全体の光起電力の中で速い再結合プロセスと遅い再結合プロセスが占める割合

(a) Topography image of Sample A



(b) Temporally-averaged photovoltage as a function of the modulation frequency of the incident light measured on sample A

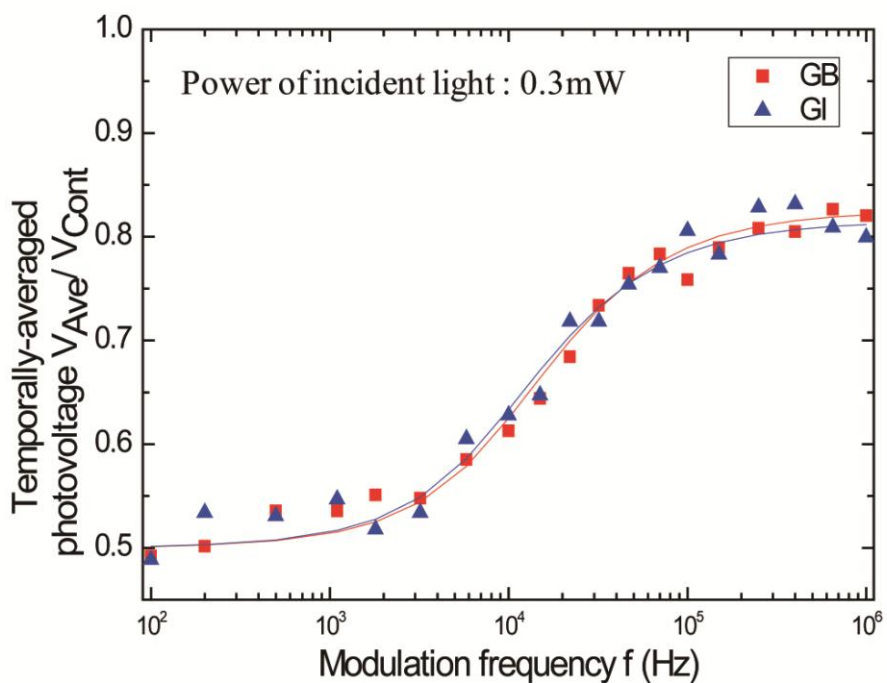
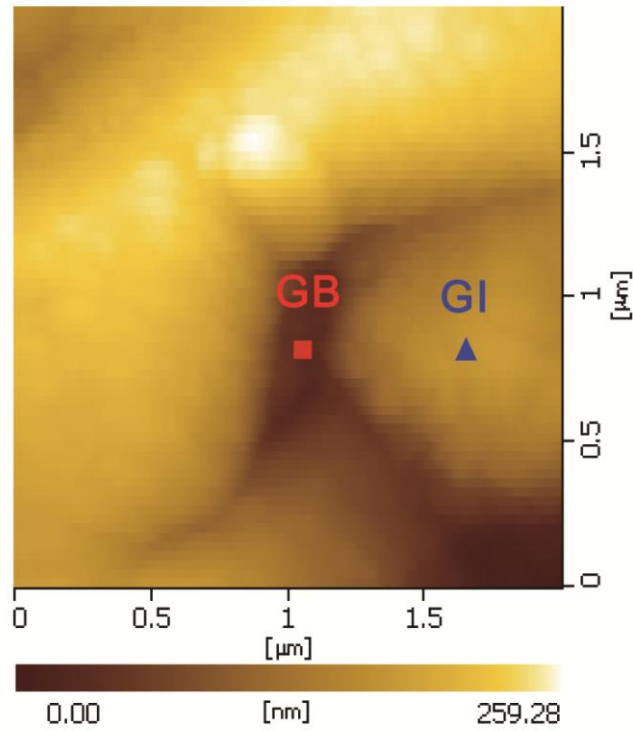


図 5.9 試料 A の(a)表面形状像と(b)弱い励起下の励起光変調周波数による時間平均光起電力の関係

(a) Topography image of Sample B



(b) Temporally-averaged photovoltage as a function of the modulation frequency of the incident light measured on sample B

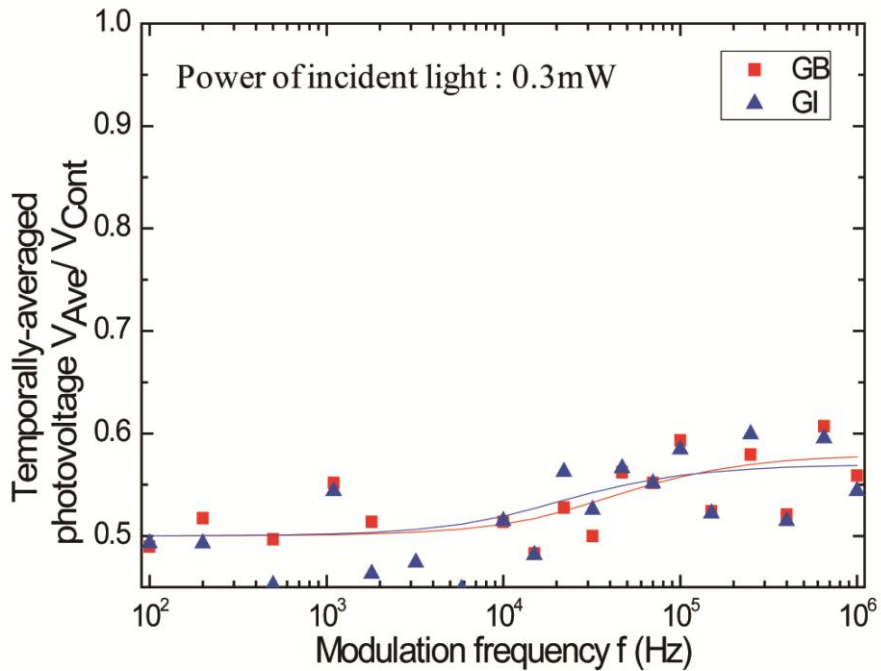
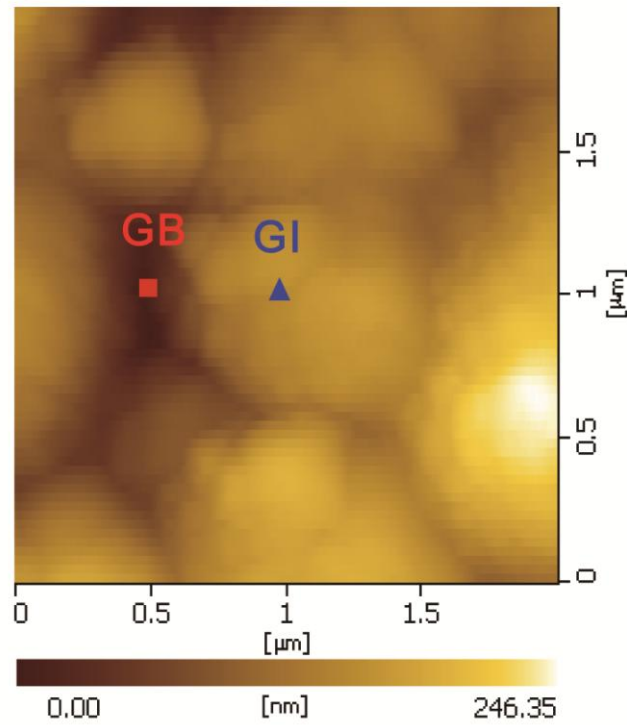


図 5.10 試料 B の(a)表面形状像と(b)弱い励起下の励起光変調周波数による時間平均光起電力の関係

(a) Topography image of Sample C



(b) Temporally-averaged photovoltage as a function of the modulation frequency of the incident light measured on sample C

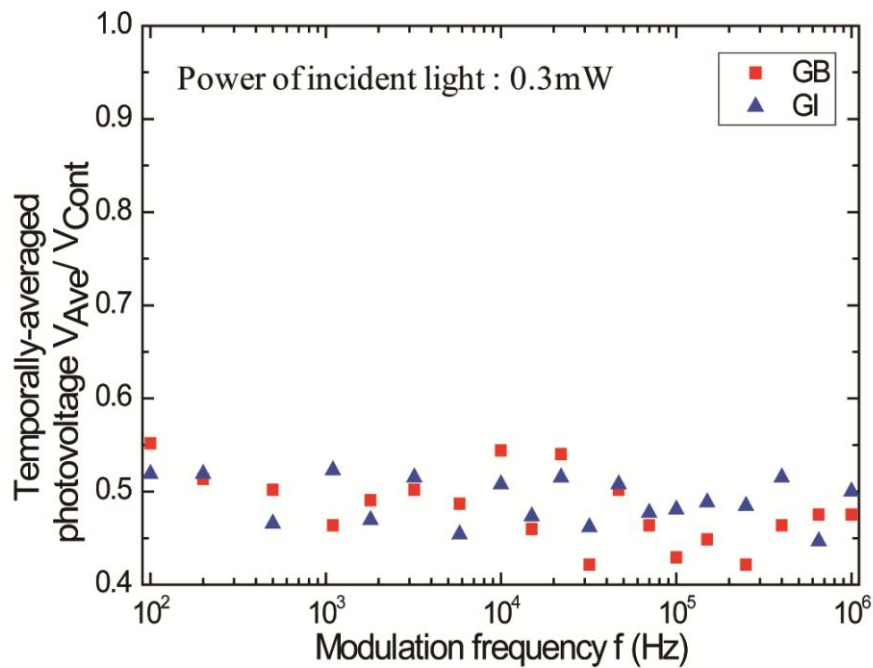
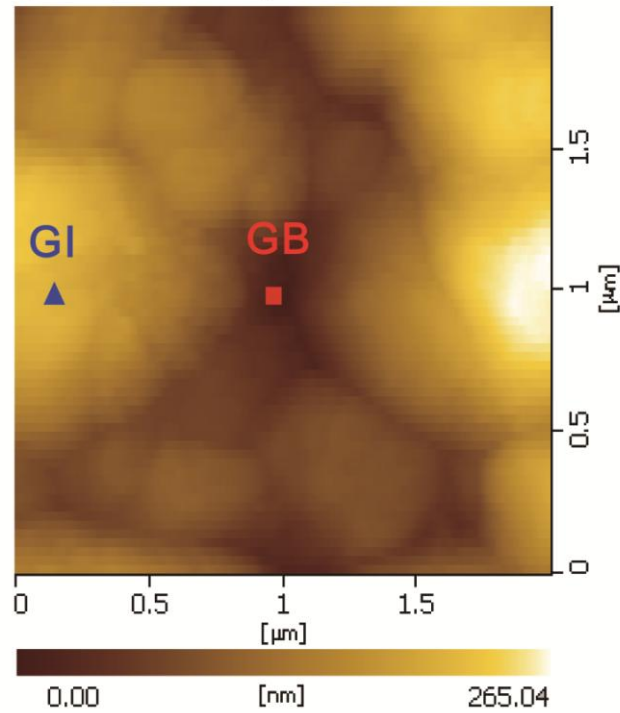


図 5.11 試料 C の(a)表面形状像と(b)弱い励起下の励起光変調周波数による時間平均光起電力の関係

(a) Topography image of Sample D



(b) Temporally-averaged photovoltage as a function of the modulation frequency of the incident light measured on sample D

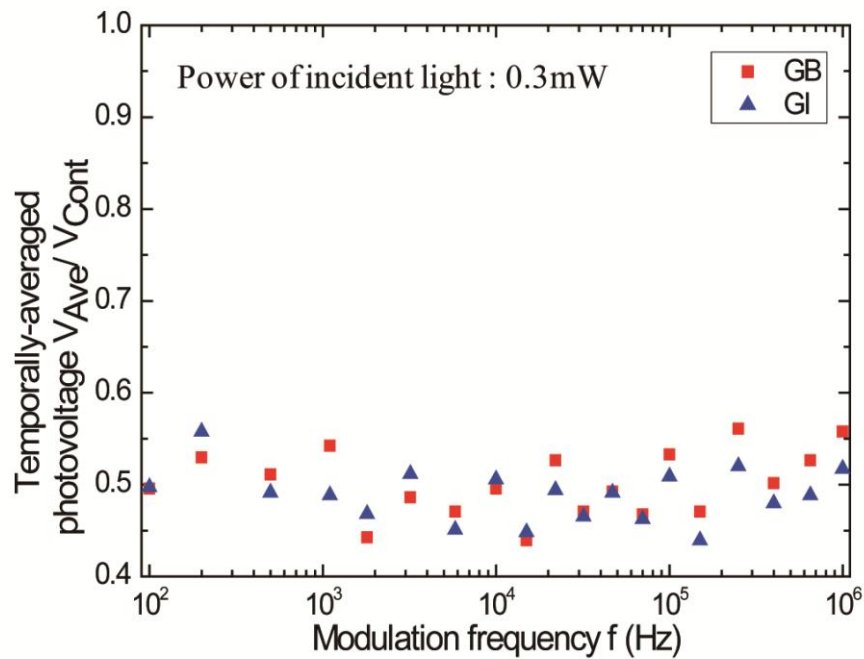


図 5.12 試料 D の(a)表面形状像と(b)弱い励起下の励起光変調周波数による時間平均光起電力の関係

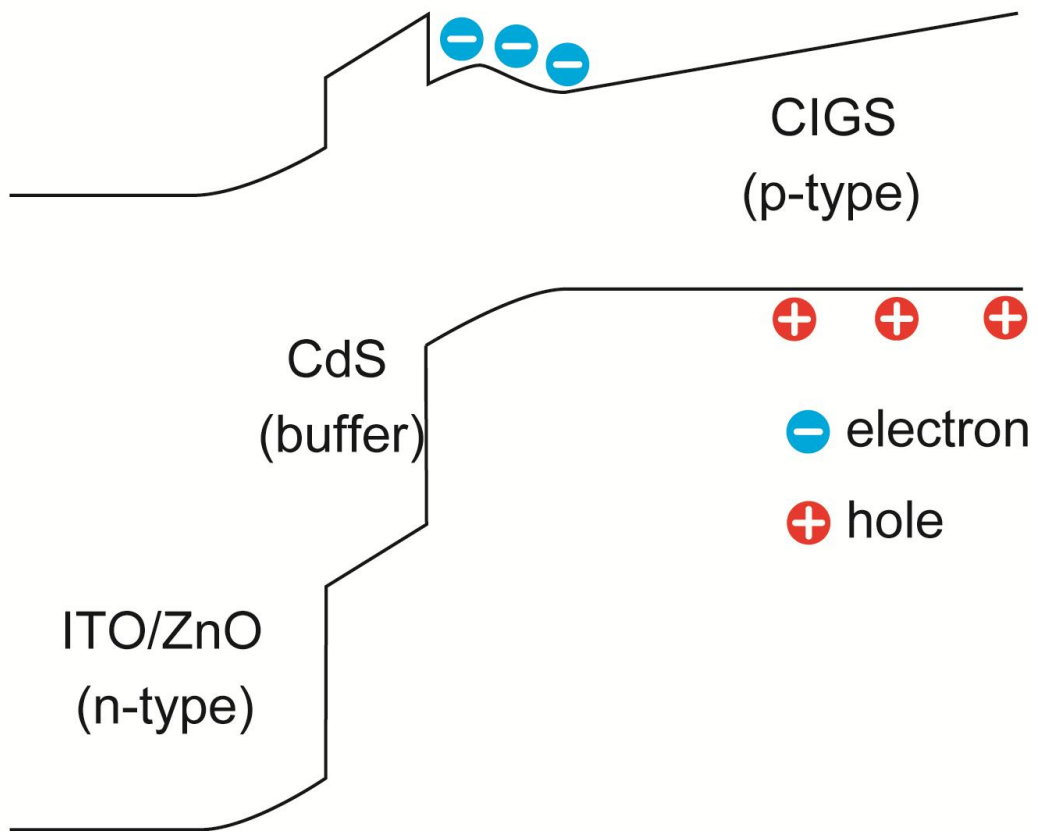


図 5.13 弱励起条件の光キャリア分布の模式図

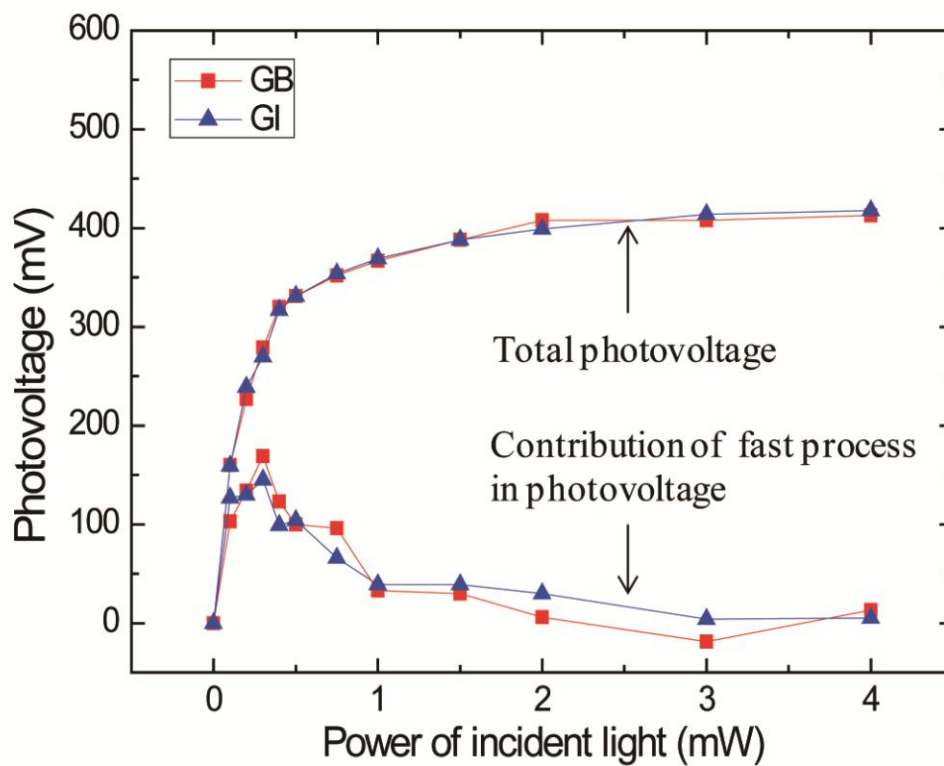


図 5.14 試料 A における光の強度による全体の起電力と全体の起電力の中で速い再結合プロセスが占める割合

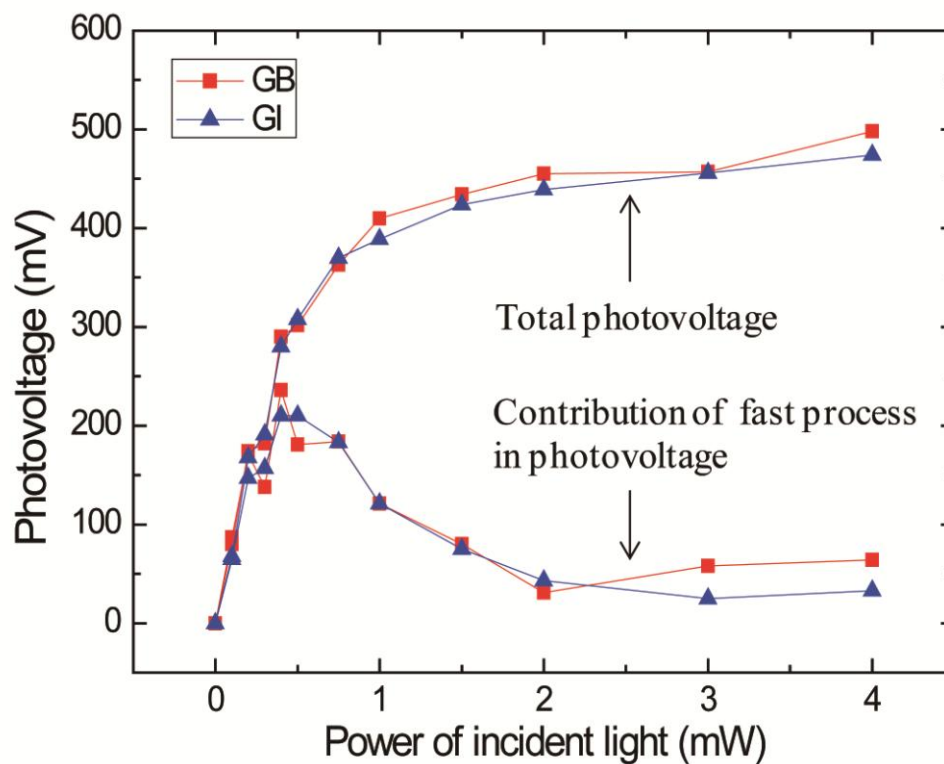


図 5.15 試料 B における光の強度による全体の起電力と全体の起電力の中で速い再結合プロセスが占める割合

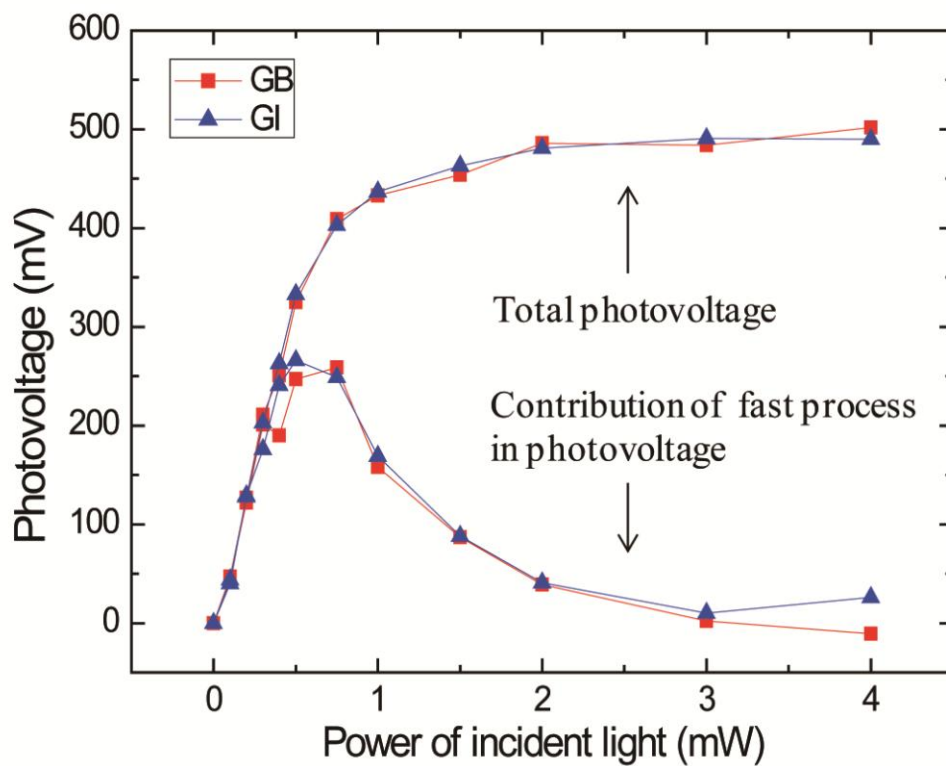


図 5.16 試料 C における光の強度による全体の起電力と全体の起電力の中で速い再結合プロセスが占める割合

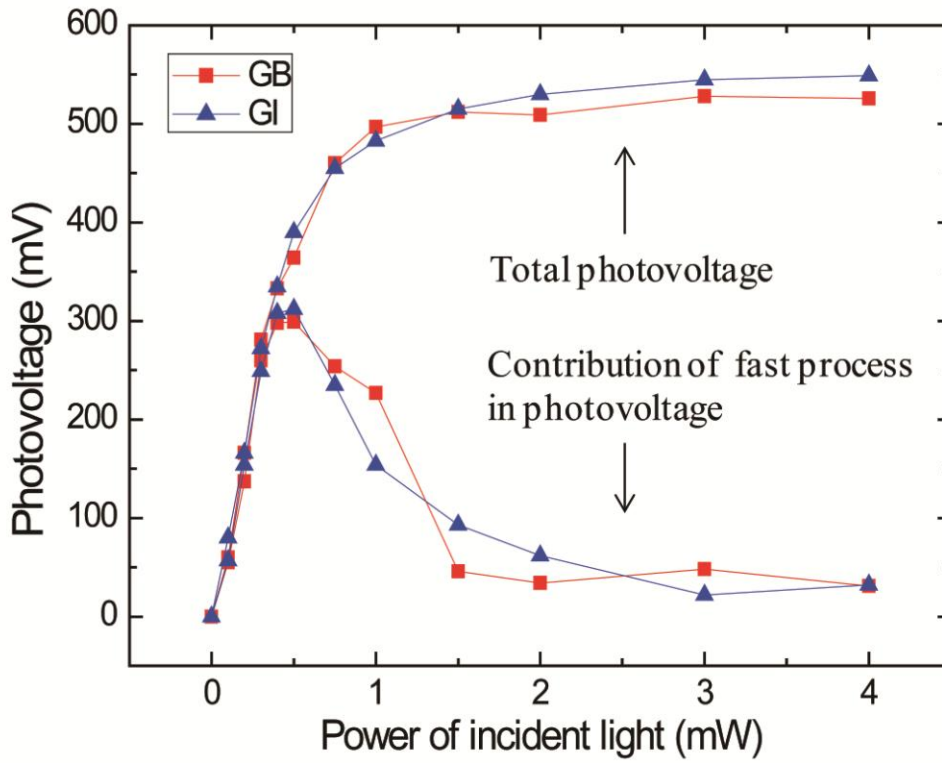


図 5.17 試料 D における光の強度による全体の起電力と全体の起電力の中で速い再結合プロセスが占める割合

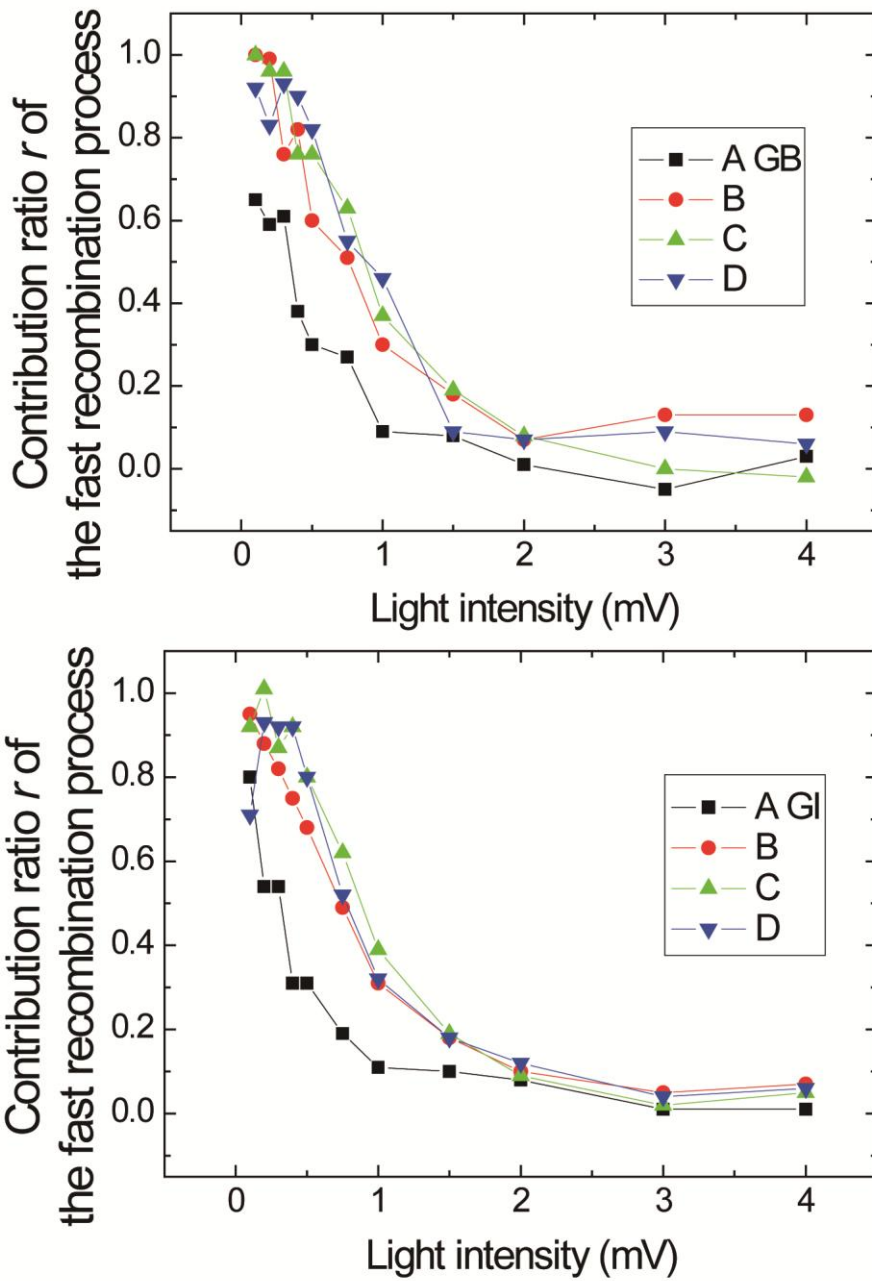


図 5.18 試料(A-D)の結晶粒界と結晶粒内における光の強度による速い再結合プロセスの割合、 r

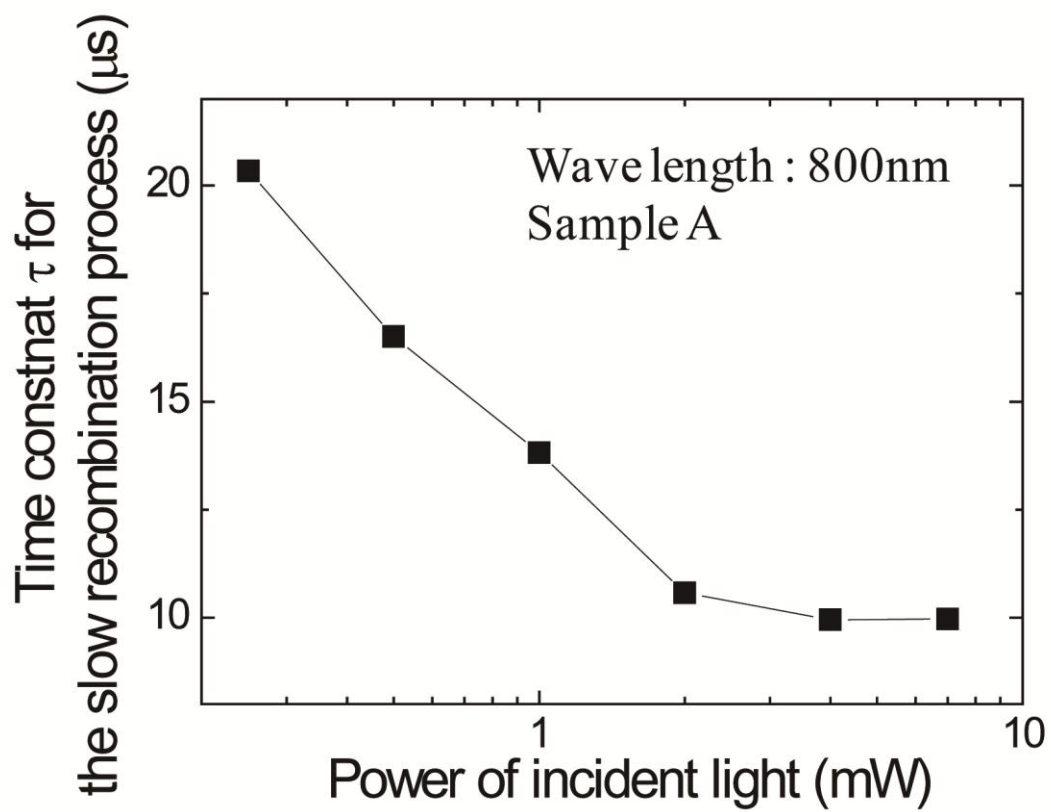


図 5.19 試料 A の結晶粒内における光の強度による遅い再結合プロセスの時定数、

τ

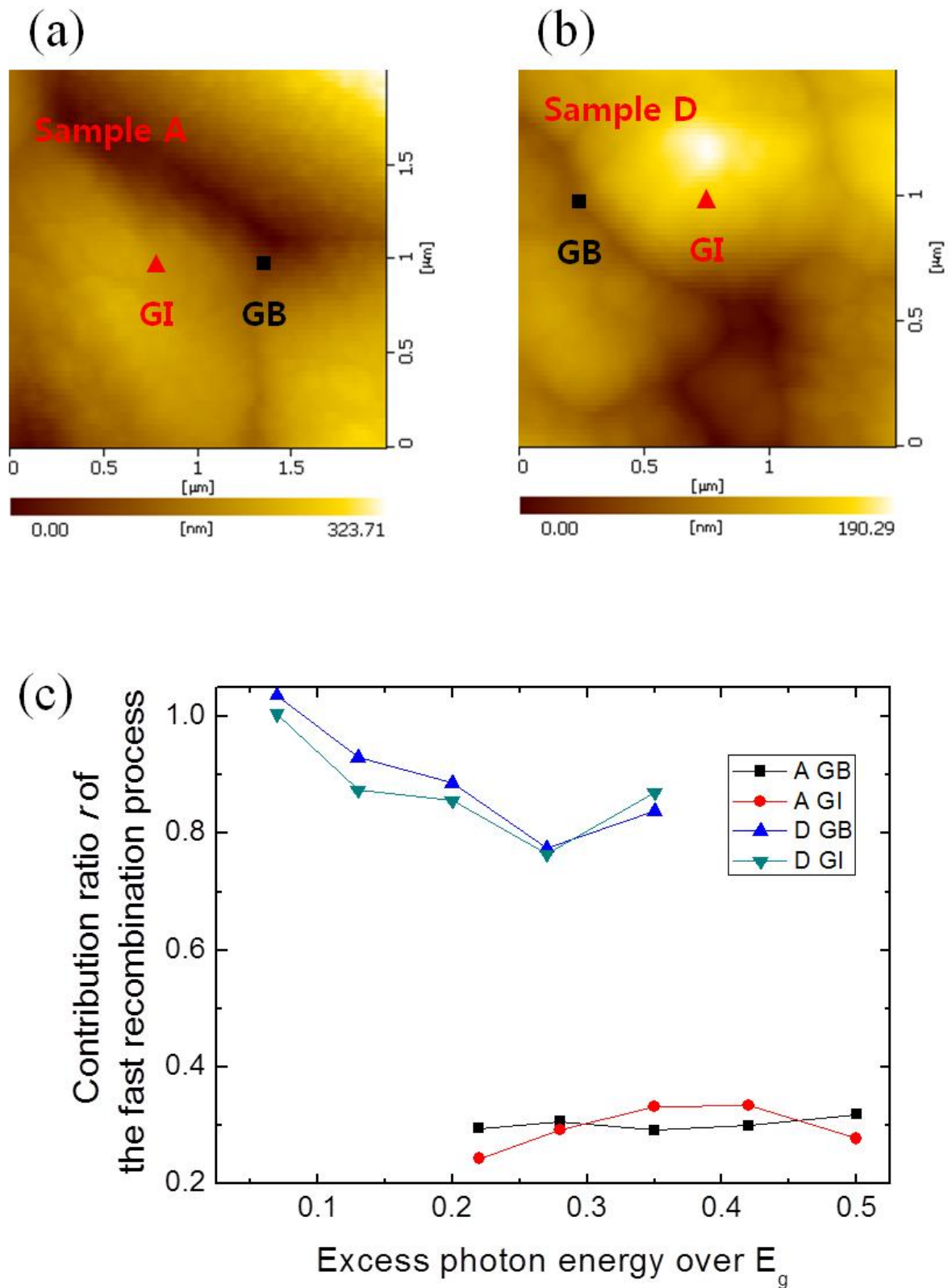


図 5.20 試料 A、D の結晶粒界と結晶粒内における照射光のバンドギャップを超えるエネルギーと速い再結合の割合 r の関係

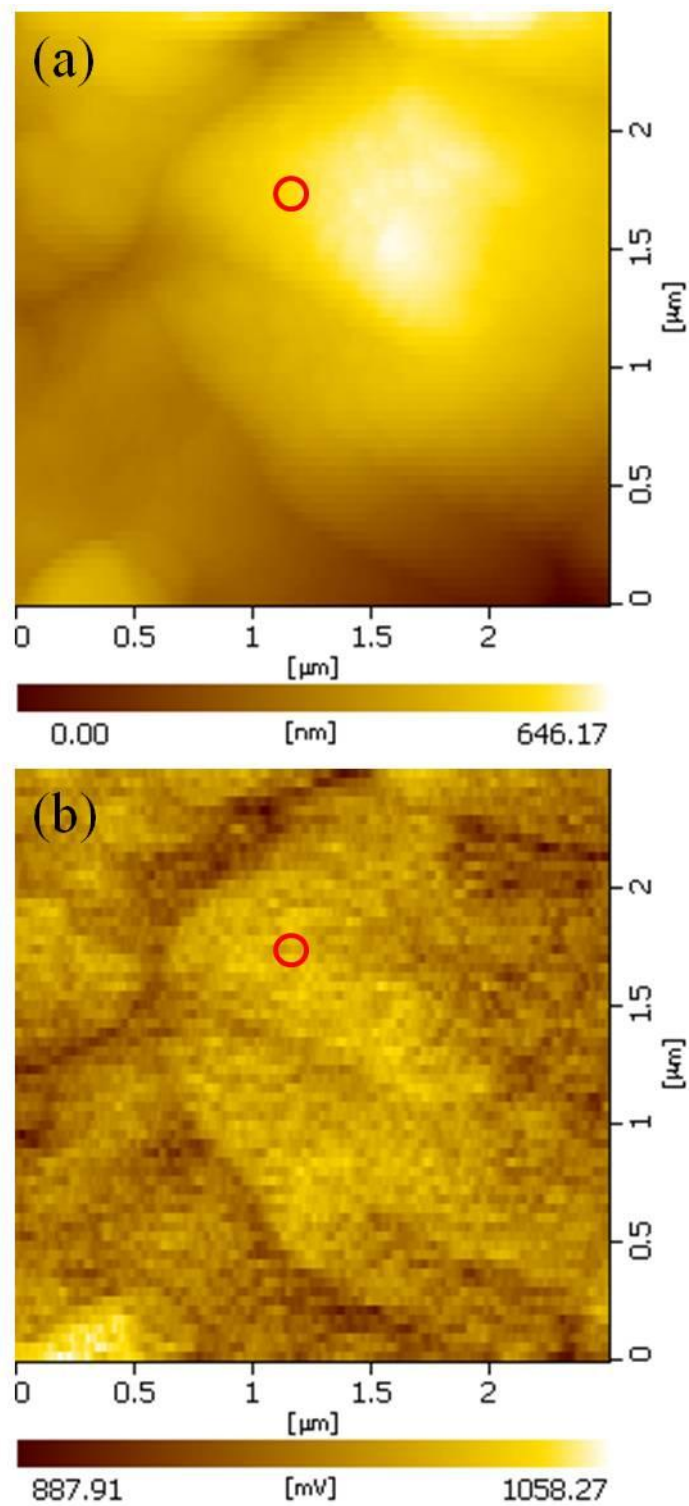


図 5.21 試料 A の(a)表面形状像と(b)表面ポテンシャル像、赤い丸で示しているところは図 5.23 の速い再結合プロセスの割合の測定をした場所

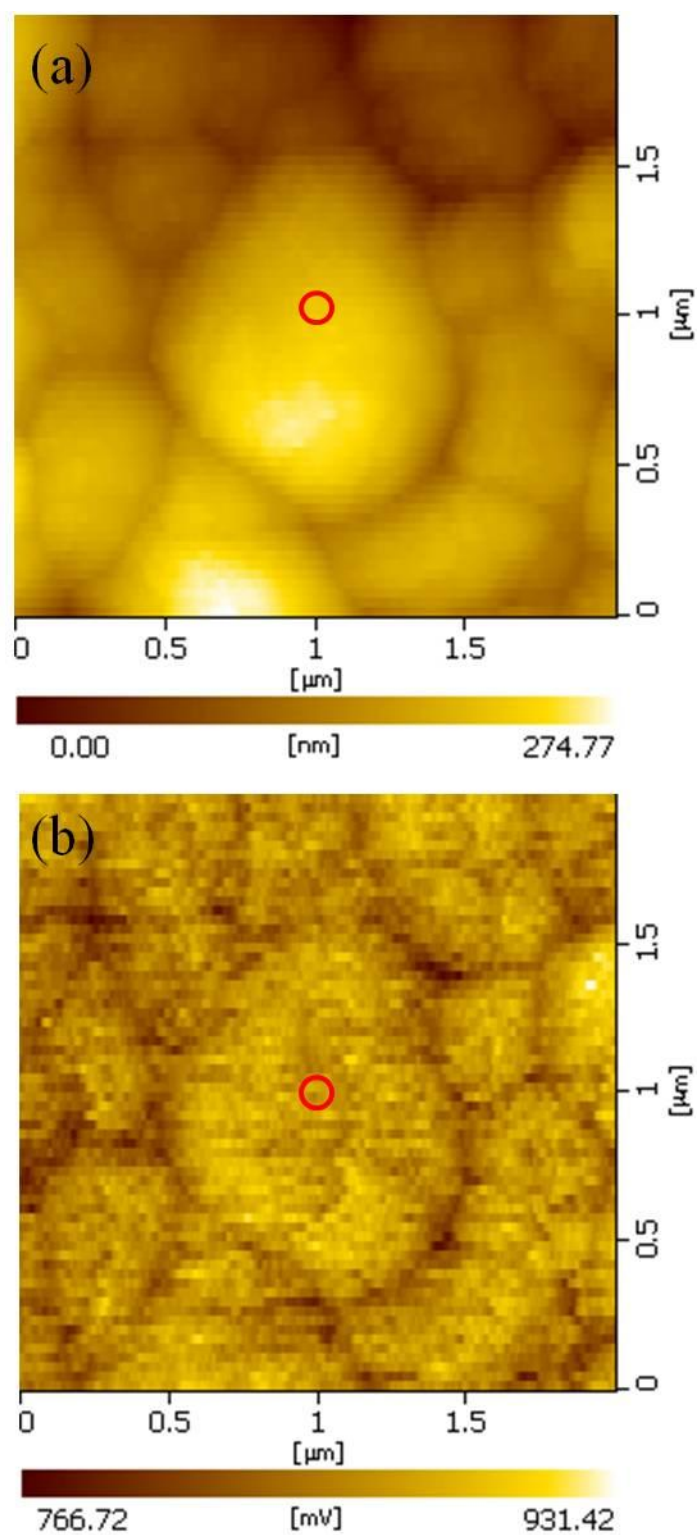


図 5.22 試料 D の(a)表面形状像と(b)表面ポテンシャル像、赤い丸で示しているところは図 5.24 の速い再結合プロセスの割合の測定をした場所

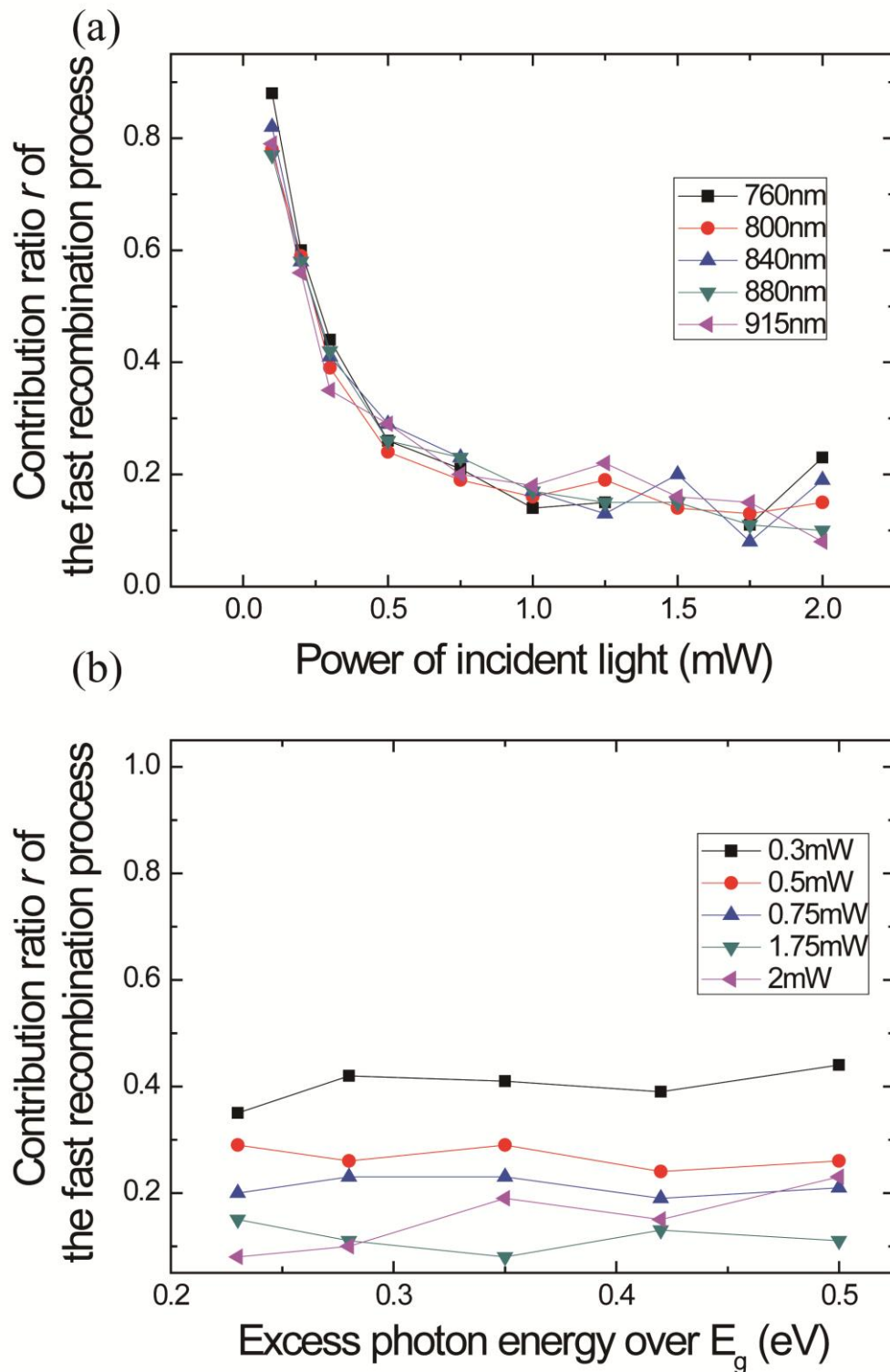


図 5.23 試料 A の結晶粒内における速い再結合の割合 r の照射光の波長による依存性で、横軸をそれぞれ(a)照射光の強度と(b)バンドギャップを超えるエネルギーで表したグラフ

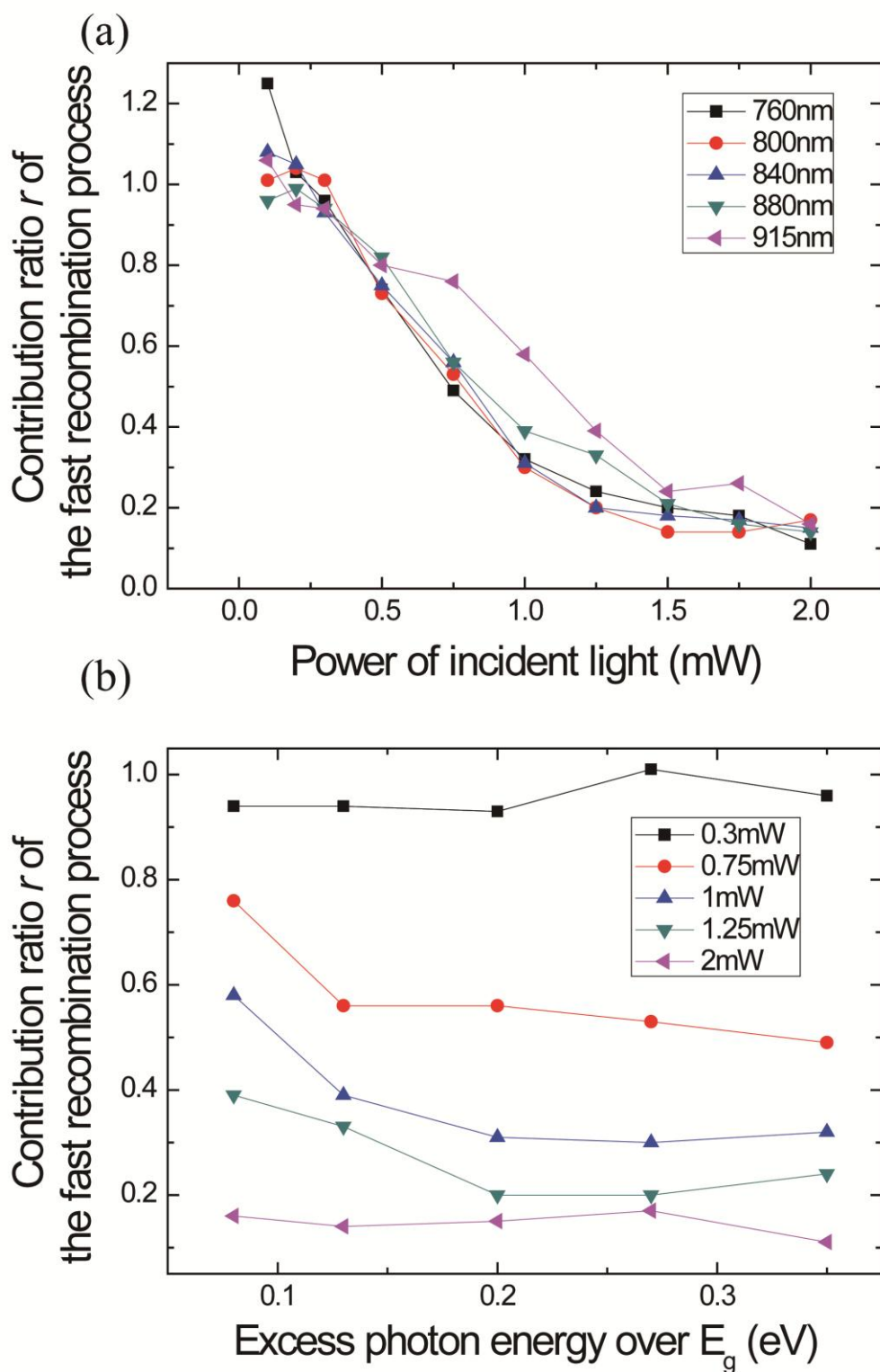


図 5.24 試料 D の結晶粒内における速い再結合の割合 r の照射光の波長による依存性で、横軸をそれぞれ(a)照射光の強度と(b)バンドギャップを超えるエネルギーで表したグラフ

6. CIGS 太陽電池の光励起キャリア再結合プロセスのモデル

この章では CIGS 太陽電池で起こる再結合プロセスに対して議論する。

図 6.1 は、CIGS 太陽電池における光励起キャリアの再結合プロセスモデルとして、速い再結合プロセスと遅い再結合プロセスを模式的に示している。光照射の間に、電子と正孔が CIGS 層で生成し、多くの電子が表面の n 型層に移動して、光起電力が生じる。また、CdS バッファ層による電位障壁により、一部の電子が CIGS 領域に残っている。図 6.1(a)に示すように、光の照射が終わった直後、バルク CIGS と CdS バッファ層との界面の近くにある電子は正孔との再結合によって急速に消える。ここでは、CIGS が直接遷移型半導体であり、バルクと界面でキャリア再結合プロセスが速いことを考慮している^[43]。一方、図 6.1(b)に示すように、速い再結合プロセスが終わった後に、電子と正孔がそれぞれ表面の n 型層と CIGS バルク層で空間的に分離されて残っているため、n 型層の電子が比較的長い時間を要しながら CIGS 層に移動して正孔と再結合することを、遅い再結合プロセスと呼んでいる。

特に、光起電力と励起光強度との関係では試料 D で励起光強度依存性が強まっていることから、SRH 再結合がより支配的になっているものと考えられる。SRH 再結合はギャップ内準位を介した再結合であり、このような再結合が支配的であることは CIGS 中もしくは CIGS と CdS の界面に存在する欠陥等のギャップ内準位を介した再結合がより頻繁に起こっていることを意味し、結果として”速い再結合”の占める割合が高くなっていると考ええる。

一方、速い再結合プロセスが終わった後に、遅い再結合プロセスが起こる。この遅い再結合プロセスの時定数については、Ga 組成が高い試料ほど CIGS (p 型) の伝導帯下端のエネルギー位置が上がるので電子の移動にかかる時間が長くなる、と理解することができる。また光の強度が強くなるほど τ が短くなるのは、光強度の増加に伴って光起電力が高くなると、逆方向に移動しようとする光生成電子に対するポテンシャル差が実効的に小さくなるためであると考えている。

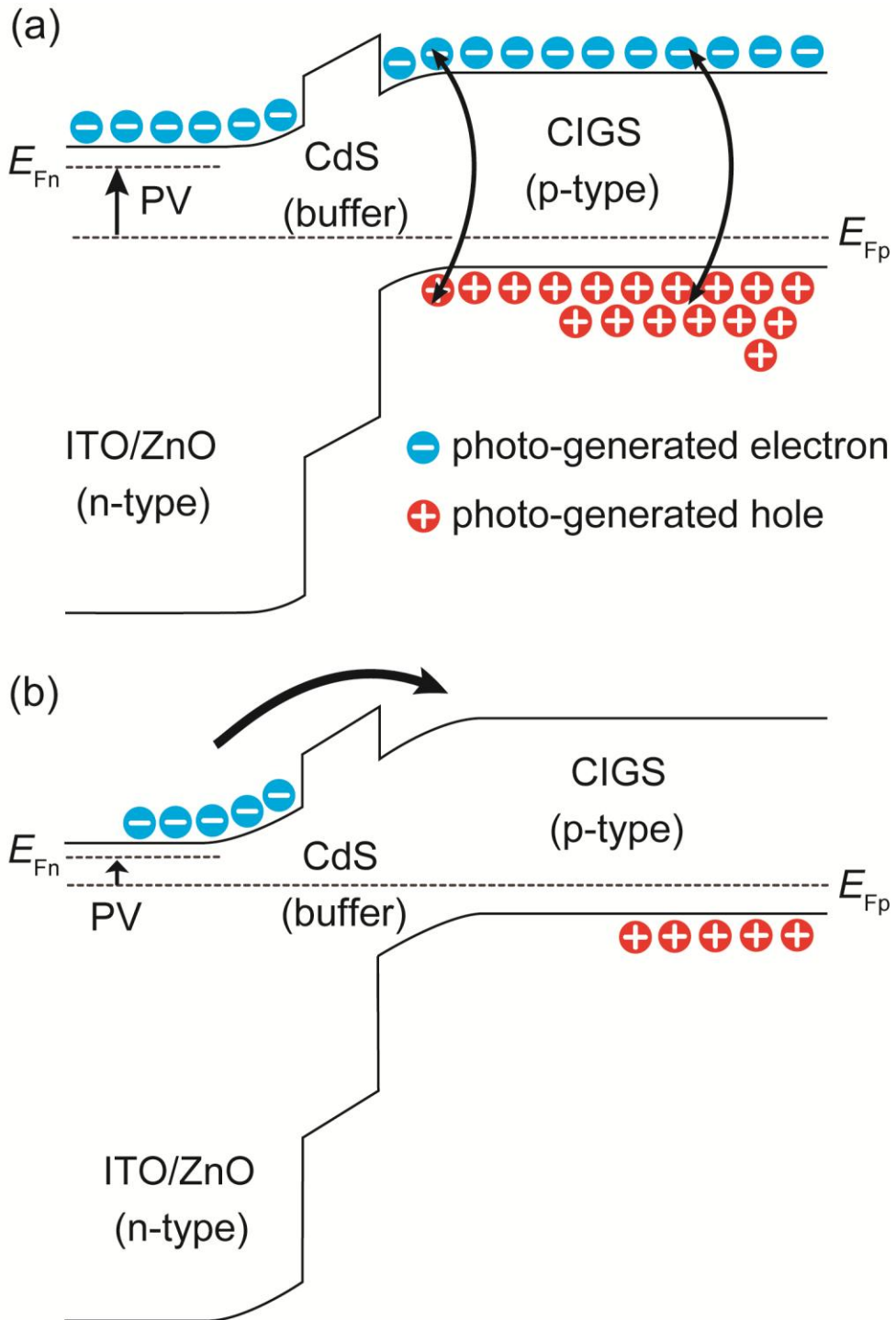


図 6.1 光キャリアによる(a)速い再結合プロセスと(b)遅い再結合プロセスのモデル

7. 結論と今後の課題

本研究では、太陽電池材料の光起電力評価が可能な P-KFM を CIGS 太陽電池に適用し、連続光照射時の光起電力特性を調べるとともに、照射光をオン・オフ変調した際の変調周波数と P-KFM で観測される時間平均起電力の関係を調べる独自の方法を用いて、光起電力や光励起キャリア再結合プロセス等を調べた。特に、光励起キャリア再結合プロセスについて、CIGS 中 Ga 組成に対する依存性や入射光強度や波長との関係を調べた。

まず、Ga 組成による光キャリアの再結合プロセスに対して調べた結果、Ga 組成が高い試料で速い再結合の割合 r と遅い再結合の時定数 τ が増加することが分かった。

ここでの r は、全体の起電力の中で速い再結合で消えてしまう起電力の割合を意味し、速い再結合は CIGS 内もしくは CIGS/CdS 界面で生じる band to band 再結合や欠陥による再結合を含めて考えている。上記の結果のうち Ga 組成の上昇と共に r が増加することは、以下の二つの実験結果を元に理解することができる。

i) 光起電力と光強度依存性を調べた結果、Ga 組成が高い試料で光強度依存性が強いことが分かった。従って、Ga 組成が高い試料では SRH 再結合、すなわち欠陥を介した速い再結合がより支配的に起こっていることが考えられる。

ii) 表面ポテンシャルを測定した結果、従来の結果と同様、結晶粒界にある Built-in potential は Ga 組成が高い試料ではより小さくなることが確認された^[6,36]。Built-in potential が小さくなると、電子と正孔の空間分離による再結合の抑制効果が弱まるため、高 Ga 組成の試料ほど再結合の頻度が高くなることが考えられる。

このような r の増加は、太陽電池内での光キャリア損失の増大に繋がるものと考えられ、実際、 r の大きな試料では変換効率が低下している、といったよい対応関係が見られている。

また τ は遅い再結合プロセスの時定数であるが、ここでの”遅い再結合プロセス”とは、速い再結合が CIGS 領域で起こった後、n 型および p 型領域にそれぞれ空間的に分離されて残った電子と正孔のうち、電子がバッファ層を乗り越えて CIGS 中に戻った後に正孔と再結合して消えていく過程であると我々は考える。Ga 組成が高くなると CIGS の伝導帯下端のエネルギー位置がより高くなるため、ZnO 側にある電子がバルクの方に行き辛くなると同時に、CIGS 層から ZnO 層に戻りやすくなるので τ

が長くなると考える。

次に、照射光の強度と光キャリアの再結合プロセスの関係を調べた。弱励起下では光励起キャリアのほとんどが速い再結合プロセスで消えてしまうのに対して、強励起状態になると速い再結合プロセスの割合が占める分が減っていくことが分かった。まず弱励起条件において、光起電力は発生するものの r が1に近い、という実験結果は、生成された電子がCdS層を乗り越えずCIGS層中のCdS層との界面付近に集まった電子によって光起電力が発生することを意味していると考えている。一方、励起光が強くなるにつれて r が低下することが示されており、これは、強励起条件ではn型領域への十分な数の電子の流入が生じ、それによる光起電力が支配的になる、というモデルで理解できる。さらに、Ga組成が低い試料では、ほぼ全ての励起強度の範囲において他の試料に比べて r が低いことが分かった。これは、弱励起光下でも試料奥行き方向に十分なキャリアの分離が起こっていることを示しており、またそのような試料では高い変換効率が得られていることから、ここでも、 r が太陽電池特性を表すよい指標となっていることが示された。

また、 τ は光の強度に対して強度が強くなるほど短くなることが分かった。これは、上記のように、遅い再結合プロセスとはZnO層にある電子がバッファ層を乗り越えてCIGS層に戻った後に正孔と再結合する過程と考えているが、光強度の増加に伴って光起電力が高くなると、ZnO層の電子にとってCIGS層に戻る際のポテンシャル差が実効的に小さく見えるようになるため、そのような移動が容易になるためであると考えている。

さらに、照射光波長に対する光起電力の関係では、エネルギーの超過分が小さい領域ではフォトンエネルギーの増加に伴って光起電力も増加していることがわかる。これは、フォトンエネルギーが高くなるに従って、通常の太陽電池でも見られるように光侵入長が短くなることによって表面(p-n接合部)により近い領域で光励起キャリアが生成されるようになることと、三段階共蒸着法で作製されたCIGSに特有のV字型バンドグレーディングのために光励起キャリアの生成量自体も徐々に増加すること、によって説明できる。一方、エネルギー超過分が約0.3 eVを超えると、逆に光起電力の低下が見られるようになる。この原因についてもV字型バンドグレーディングと関連している可能性を考えている。

以上の結果から CIGS 太陽電池での光キャリアの再結合に対して理解を深めることが出来た。特に、CIGS 太陽電池の特徴的なバンド構造の影響で、弱励起の条件では電子が CIGS 層中の CdS バッファ層との界面付近に集まることと、V 字型バンドグレーディングの影響で CIGS 層の表面側で電子の移動と逆向きのドリフト効果が起こる可能性があることが示された。また、全体の光起電力のうち速い再結合で消失するキャリアによる光起電力が占める割合 r が、変換効率など太陽電池特性の善し悪しを示す良い指標となっていることが示された。

今後の課題としては、特に以下の 3 点が重要であると考えている。

まず、2 波長 PL 方法に倣って^[9]、ある周波数で変調した光とともに CIGS にある欠陥準位以上のエネルギーを持つ連続光を照射した状態での光起電力測定を行って、CIGS に存在する欠陥の影響を調べる。欠陥準位より高いエネルギーを持つ連続光を当てることで欠陥準位に電子をトラップさせ、この準位を介した再結合を抑制することによって、速い再結合プロセスに対して欠陥が与える影響が分かると期待する。特に P-KFM を使用することによって、結晶粒界と粒内での差異を高い分解能で観察できるようにすることが期待される。

二つ目は、CdS バッファ層の代替材料に対する検討である。Cd は毒性の材料であり、代替材料の研究が行われている。CIGS 太陽電池において、バッファ層のない試料、一般的な CdS バッファ層や ZnMgO、ZnS、ZnSe などの代替バッファ層を持つ試料に対して本研究と同様の手法を適用することによって、CdS を代替出来る材料の中で CIGS 太陽電池の変換効率を向上させるための解決策を探求し、CIGS 太陽電池に適したバッファ層を明らかにすることができるものと考えられる。

最後に、CIGS 太陽電池のコストの低下とレアメタル材料を代替するために研究されている CIAS、CZTS、CZTSS についても検討を行う。各材料について組成の異なる試料などに対して P-KFM 手法を適用することによって、表面ポテンシャルの変化やビルトインポテンシャルの違い、光励起キャリアダイナミクスの差異についての理解を図る。これらの検討を通じて、現状では CIGS 代替材料の変換効率が CIGS 太陽電池より低い原因を解明するとともに、変換効率を向上させるためにはどのような改善が必要なのかを検討し、CIGS の代替材料としての各材料の可能性を議論する。

参考文献

- [1] Jackson, Philip, et al. Effects of heavy alkali elements in Cu (In, Ga) Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%. *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters* 10.8 (2016): 583-586.
- [2] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510-519.
- [3] T. Tiedje, E. Yablonovitch, G.D. Cody, B.G. Brooks, Limiting efficiency of silicon solar cells, *IEEE T. Electron Dev.* 31 (1984) 711-716.
- [4] Hepp, Aloysius F., et al. "Chemical Fabrication Used to Produce Thin-Film Materials for High Power-to-Weight-Ratio Space Photovoltaic Arrays." (2000).
- [5] T. Minemoto, Y. Hashimoto, W. Shams-Kolahi, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura, Y. Hamakawa, Control of conduction band offset in wide-gap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 75 (2003) 121-126.
- [6] C.-S Jiang, R. Noufi, K. Ramanathan, J.A. AbuShama, H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassim, Does the local built-in potential on grain boundaries of Cu(In,Ga)Se₂ thin films benefit photovoltaic performance of the device?, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 2625-2627.
- [7] C.-S. Jiang, M.A. Contreras, I. Repins, H.R. Moutinho, R. Noufi, M.M. Al-Jassim, Determination of grain boundary charging in Cu(In,Ga)Se₂ thin films, *Proc. 38th IEEE PVSC* (2012) 001486-001491.
- [8] S. Siebentritt, S. Schuler. Defects and transport in the wide gap chalcopyrite CuGaSe₂, *J. Phys. Chem. Solids*, 64 (2003) 1621-1626.
- [9] A. Gupta, N. Hiraoka, T. Sakurai, A. Yamada, S. Ishizuka, S. Niki, K. Akimoto, Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ grown by MBE by two-wavelength excited photoluminescence spectroscopy, *J. Cryst. Growth*, 378 (2013) 162-164.
- [10] T. Dullweber, G. Hanna, U. Rau, H.W. Schock, A new approach to high-efficiency solar cells

by band gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ chalcopyrite semiconductors, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 67 (2001) 145-150.

- [11] M. Gloeckler, J.R. Sites, Band-gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2005) 1891-1894.
- [12] J.T. Heath, J.D. Cohen, W.N. Shafarman, D.X. Liao, A.A. Rockett, Effect of Ga content on defect states in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ photovoltaic devices, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 4540-4542.
- [13] S.-H. Wei, S.B. Zhang, A. Zunger, Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 3199-3201.
- [14] M. Gloeckler, J.R. Sites, Efficiency limitations for wide-band-gap chalcopyrite solar cells, *Thin Solid Films* 480 (2005) 241-245.
- [15] M.A. Contreras, L.M. Mansfield, B. Egaas, J. Li, M. Romero, R. Noufi, E. Rudiger-Voigt, W. Mannstadt, Improved energy conversion efficiency in wide bandgap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells", *Proc. 37th IEEE PVSC* (2011) 000026-000031.
- [16] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, H.W. Schock, Influence of the Ga-content on the bulk defect densities of Cu(In,Ga)Se₂, *Thin Solid Films* 387 (2001) 71-73.
- [17] T. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 08LA05 (2011).
- [18] ASTM G-173-0 (<http://www.astm.org>)
- [19] NREL, Best research photovoltaic cell efficiencies Rev. (2015)
- [20] Nakamura M, Yamaguchi K, Chiba, Y, Hakuma, H, Kobayashi T, Nakada T. 39th IEEE PVSC, Tampa, USA, June 18, (2013)
- [21] Eguchi T, Maki T, Tajima S, Ito T, Fukano T. Fukuoka, November: 4D-3P-24, (2011)
- [22] Tanaka Y, Akema N, Morishita T, Okumura D, Kushiya K. Conf. Proceedings, 17th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, October, 989–994. (2001)
- [23] Todorov TK, Tang J, Bag S, Gunawan O, Gokmen T, Zhu Y, Mitzi DB., *Advanced Energy Materials*, DOI: 10.1002/aenm.201200348, (2012)

- [24] <http://www.sxm.uni-bonn.de/research/spm>
- [25] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, 49, 57 (1982)
- [26] G. Binning, C. F. Quate and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, 56, 55 (1986)
- [27] D. Rugar, H. J. Mamin, P. Guethner, S. E. Lambert, J. E. Stern, I. McFadyen, and T. Yogi, *J. Appl. Phys.* **68**, 1169 (1990)
- [28] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 2921 (1991)
- [29] Masaki Takihara, doctoral dissertation, (2009)
- [30] M. Tortonese, R. C. Barrett and C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 834 (1993)
- [31] Masaki Takihara, Takatoshi Igarashi, Toru Ujihara and Takuji Takahashi: "Photovoltage Mapping on Polycrystalline Silicon Solar Cells by KFM with Piezo-resistive Cantilever", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46,8B, 5548 (2007).
- [32] Masaki Takihara, Takatoshi Igarashi, Toru Ujihara, and Takuji Takahashi, "Photovoltage Mapping on Polycrystalline Silicon Solar Cells by Kelvin Probe Force Microscopy with Piezoresistive Cantilever", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 5548-5551 (2007).
- [33] C. Swiatkowski, A. Sanders, K. D. Buhre and M. Kunst, *J. Appl. Phys.*, 78, 1763 (1995)
- [34] J. Schmidt and A. G. Aberle, *Prog. Photovoltaics* 6, 259 (1998)
- [35] Hyeondeuk Yong, Y. Nakajima, T. Minemoto and T. Takahashi, 39th IEEE PVSC, 402 (2013).
- [36] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 7, 311 (1999)
- [37] M. Takihara, T. Minemoto, Y. Wakisaka, T. Takahashi, Band profile around grain boundary of Cu(InGa)Se₂ solar cell material characterized by scanning probe microscopy, *Proc. 35th IEEE PVSC* (2010) 002512-002515.
- [38] M. Takihara, T. Minemoto, Y. Wakisaka, T. Takahashi, An investigation of band profile around the grain boundary of Cu(InGa)Se₂ solar cell material by scanning probe microscopy,

Prog. Photovoltaics 21 (2013) 595-599.

- [39] Hahn, Tobias, et al. "Monomolecular and Bimolecular Recombination of Electron–Hole Pairs at the Interface of a Bilayer Organic Solar Cell." *Advanced Functional Materials* 27.1 (2017).
- [40] Foertig, A., et al. "Charge carrier concentration and temperature dependent recombination in polymer-fullerene solar cells." *Applied Physics Letters* 95.5 (2009): 052104.
- [41] Y. Hamamoto, K. Hara, T. Minemoto, T. Takahashi, Photothermal spectroscopy by atomic force microscopy on Cu(In,Ga)Se₂ solar cell materials, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 141 (2015) 32-38.
- [42] M. Turcu, U. Rau, Compositional trends of defect energies, band alignments, and recombination mechanisms in the Cu(In, Ga)(Se, S)₂ alloy system, *Thin Solid Films* 431 (2003) 158-162.
- [43] I.L. Repins, W.K. Metzger, C.L. Perkins, J.V. Li, M.A. Contreras, Measured minority-carrier lifetime and CIGS device performance, *Proc. 34th IEEE PVSC* (2009) 000978-000983

発表リスト

発表論文

- 1) Hyeondeuk Yong, Y. Nakajima, T. Minemoto and T. Takahashi, "Photovoltage Decay Processes in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells Studied by Photo-assisted Kelvin Probe Force Microscopy", Proc. of 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Jun. 2013.
- 2) Hyeondeuk Yong, T. Minemoto and T. Takahashi, Photovoltage decay measurements by photo-assisted Kelvin probe force microscopy under intermittent light on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with various Ga compositions, (In preparation)

国際会議

- 1) Hyeondeuk Yong, T. Minemoto, T. Takahashi, 「Photovoltaic Measurements on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells by Photo-assisted KFM under Various Illumination Conditions」 19th ISPM, WeP-29, Kyoto, Japan, (2017, 5) (Poster) [査読あり]
- 2) Hyeondeuk Yong, T. Minemoto, T. Takahashi, 「Photo-assisted KFM under Lights with Various Photon Energies on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells」 ICSPM24, S6-6, Hawaii, U.S.A., (2016, 12) (Oral) [査読無し]
- 3) Hyeondeuk Yong, T. Minemoto, T. Takahashi, 「Photovoltage Measurements by Photo-assisted KFM on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells under Light Illumination with Various Wavelengths」 ICSPM22, S2-4, Izuatagawa, Japan, (2014, 12) (Oral) [査読無し]
- 4) Hyeondeuk Yong, Y. Nakajima, T. Minemoto, T. Takahashi, 「Photovoltage decay processes investigated by photo-assisted Kelvin Probe force microscopy on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells」, International Scanning Probe Microscopy Seoul 2014, Seoul, Korea, (2014, 09) (Oral) [査読あり]
- 5) Hyeondeuk Yong, Y. Nakajima, T. Minemoto, T. Takahashi, 「 Photo-carrier Dynamics on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cell Studied by Photo-assisted Kelvin Probe Force Microscopy 」, 7pD1-4, ACSIN-12 & ICSPM21, S2-4, Tsukuba, Japan, (2013, 12) (Oral) [査読無し]
- 6) Hyeondeuk Yong, Y. Nakajima, T. Minemoto and T. Takahashi, "Photovoltage Decay Processes in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells Investigated by Photo-assisted Kelvin Probe Force Microscopy" 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto/Japan, Sep. 2013. (Oral) [査読無し]
- 7) Hyeondeuk Yong, Y. Nakajima, T. Minemoto and T. Takahashi, "Photovoltage Decay Processes in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells Studied by Photo-assisted Kelvin Probe Force Microscopy", 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Tampa/America, Jun. 2013., (Poster) [査読あり]
- 8) Hyeondeuk Yong, Y. Nakajima, T. Minemoto, T. Takahashi, "Photovoltage Decay Measurements by P-KFM on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells", 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Okinawa/Japan, Dec. 2012., (Oral). [査読無し]

国内学会

- 1) Hyeondeuk Yong, T. Minemoto, T. Takahashi, 「P-KFM による CIGS 太陽電池の光起電力及びその減衰特性の観測」第 64 回応用物理学会 春季学術講演会, 16a-F201-3, 新潟 (2017,03) (Oral). [査読無し]
- 2) Hyeondeuk Yong, T. Minemoto, T. Takahashi, 「P-KFM による CIGS 太陽電池の光起電力測定と照射光波長依存性」第 77 回応用物理学会 秋季学術講演会, 13p-B9-5, 新潟 (2016,09) (Oral). [査読無し]
- 3) Hyeondeuk Yong, T. Minemoto, T. Takahashi, 「Photovoltages and Their Dependence on Incident Light Wavelengths on CIGS Solar Cells Investigated by P-KFM」, 第 62 回応用物理学会 春季学術講演会, 13a-A17-11, 東海大学, 平塚, (2015,03) (Oral). [査読無し]
- 4) 龍顯得, 峯元高志, 高橋琢二, 「Ga 組成の異なる CIGS 太陽電池上での P-KFM による光励起キャリア再結合プロセスの評価」, 第 75 回応用物理学会 秋季学術講演会, 19a-A28-5, 札幌, (2014,09) (Oral). [査読無し]
- 5) 龍顯得, 中島悠, 峯元高志, 高橋琢二, 「P-KFM による CIGS 太陽電池における光励起キャリア再結合プロセスの評価」, 2013 年春季 第 60 回応用物理学会 学術講演会, 厚木/日本, (2013, 03) (Oral). [査読無し]
- 6) 龍顯得, 中島悠, 峯元高志, 高橋琢二, 「P-KFM による CIGS 太陽電池における再結合プロセスの時定数測定」, 2012 年秋季 第 73 回応用物理学会 学術講演会, 愛媛/日本, (2012,09) (Oral). [査読無し]

関連発表(国際会議)

- 1) Hyeondeuk Yong, Takashi Minemoto, Takuji Takahashi:
"Photovoltaic measurements on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells by photoassisted Kelvin probe force microscopy " ,*20th International Vacuum Congress (IVC-20) / International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T 2016)*, NS-21-3-O-F, Busan, Korea, August (2016).
- 2) Hyeondeuk Yong, Takashi Minemoto, Takuji Takahashi: "Photovoltaic Measurements on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells by Photo-assisted KFM under Lights with Various Photon Energies " ,*23rd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM23)*, S4-18, Niseko, Japan, December (2015).
- 3) Hyeondeuk Yong, Takashi Minemoto, Takuji Takahashi: "Dependence of Photovoltage on Incident Light Wavelength Investigated by Photo-Assisted Kelvin Probe Force Microscopy on u(In,Ga)Se₂ Solar Cells " ,*31st European PV Solar Energy Conference and Exhibition (EU-PVSEC)*, 3CO.6.1, Hamburg, Germany, September (2015).
- 4) Takuji Takahashi, Hyeondeuk Yong, Yasushi Hamamoto, Tomoaki Ishii, Warithapol Srivises, and Takashi Minemoto: "Photo-assisted Scanning Probe Microscopies on CIGS Solar Cells " ,*Energy Materials Nanotechnology (EMN) Istanbul Meeting*, C10, Istanbul, Turkey, July (2015). [Invited]

謝辞

この博士論文を執筆するにあたり、多くの皆様にご指導及びご協力頂きましたことを心より感謝申し上げます。

特に、高橋先生には長い期間にわたり、研究の進め方や論文の書き方など、多くのご指導を賜りました。留学生として先生のもとで研究をすることができたことは、これからの自信と誇りになります。手厚いご指導をして下さり、本論文を完成させることができました。最後まで本当にありがとうございました。

共同研究者の立命館大学峯元高志先生には、本研究で測定した CIGS 太陽電池を御提供頂きました。峯元先生のお陰で様々な実験をすることが出来ました。本当に感謝致しております。

高橋研究室の秘書の与儀直美氏には、日本に来る前から様々な書類の準備や手続きを手伝って下さり、大変お世話になりました。また技術職員の島田祐二氏には実験の装置に関することや研究室について多くのことを教えて頂きました。ありがとうございました。

初めに高橋研究室に来た時の先輩で勝井秀一氏、原賢二氏、田辺翔氏、中島悠氏には研究生のころから修士の入試に多く助けになりました。私が忙しい先輩たちを入試のことでうるさく聞いてもいつも優しく教えてくれてありがとうございます。そして、中島悠氏には P-KFM の操作などの実験について教えてもらいました。本当にありがとうございます。また浜本寧氏、Srivises Warithapol 氏、Helena Biegler 氏、小松里紗氏、石井智章氏、潘鎮海氏、福沢亮太氏には一緒に研究室の生活をしていて、色々お世話になっております。

最後になりましたが、これまで経済的に大変な中、様々な面で支えになって下さった両親と妻や家族の皆様にご大変お世話になりました。心から感謝申し上げます。