

学位論文の要旨

氏名	柏原 博豪
学位論文題目	カルコゲナイド系太陽電池における界面電子構造の評価に関する研究
<p>本論文は、$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$[CIGS]太陽電池の効率向上のために電池特性に影響を与えるバッファ/CIGS界面電子構造の直接評価を行い電子構造と電池特性の関係を明らかにすることで効率低下の原因、最適な電子構造の提案、新バッファ材料の探索と電子構造の制御に関するものである。近年の地球温暖化とエネルギー需要の増加に伴い、CO_2の排出を抑え、化石燃料等の枯渇に依らない発電方法の実用化と特性向上が急務になっている。その問題を解決する方法の一つとして、太陽光発電・太陽電池が注目されている。その中でも光吸収係数が高く薄膜化に優れ低コスト・高効率を達成しているCIGS太陽電池は、Ga置換率を変化させることで禁制帯幅を制御でき、太陽電池に最適な禁制帯幅1.4 eVで変換効率が25%以上を達成できるというモデル計算の結果が報告されている。モデル計算では高い効率が達成できることが示唆されているが、実際には最高効率が期待される禁制帯幅1.4 eVにおいて大きく効率が低下している。効率向上のためには効率低下の原因を明らかにすること、異なる禁制帯幅のセルを重ねることで効率良く太陽光を利用できるタンデム型太陽電池への応用が必要である。効率低下の原因としてはCIGS太陽電池内部に含まれるヘテロ接続界面でのバンド接続の不適正か原因の一つとして上げられる。CIGS太陽電池では様々な界面が存在するが、本研究では特に太陽電池の活性領域であるバッファ層とCIGS層の界面に着目した。バッファ層として特に注目したのは、高い変換効率が報告されているCBD-CdSと、ワイドギャップCIGSのバッファ層として期待される$\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$である。本論文は、第2、3、4章では基本構造であるCBD-CdS/CIGS界面に関しては、界面のバンド接続のGa置換率依存性と電池特性との関係について述べ、第5、6、7章ではタンデム型のトップセルとして必要なワイドギャップCIGS太陽電池の新バッファ材料として期待されているCBD-Zn(S,O,OH)に関して述べる。</p> <p>第一章では、研究の背景として先行研究および実験方法とバンド端の決定手法について述べている。</p> <p>特にバンド接続のシミュレーション結果から報告されている効率とバンド構造のモデルについて述べ、現在報告されている種々の材料をCIGSバッファ層として用いた場合の効率とその電子構造について説明する。また、ワイドギャップ太陽電池の効率向上のために、最適な電子構造を形成するバッファ層材料の電子構造の解明と制御の必要性について述べる。</p> <p>第2章では、現在の効率低下の原因を界面のバンド接続の観点から解明する事を目的とし、Ga置換率を変化させCIGSの電子構造が変化したときの界面の電子構造の変化と電池特性の関係について検討した。CBD-CdS/CIGSでもっとも高効率を達成しているGa置換率40%付近では伝導帯のバンド接続はフラットであり、それよりも置換率が低いとCIGS側の伝導帯が低く (Type I)、置換率が高いとCdS側の伝導帯が低い構造になっていた (Type II)。報告されている開放端電圧が飽和する置換率との関連からType II型のバンド接続を形成する置換率と対応していることを見出し、効率低下の原因がType II型のバンド接続を形成することに関連しているということを示唆した。</p>	

第3章では、特に界面のバンド構造の変化の原因について単層膜を用い研究したものである。第2章で明らかにしたバンド接続で界面でCIGSよりワイドギャップ化していることが明らかになった。また先行する研究において同様の傾向が示されているが、その原因が、バッファ層側かCIGS層のどちらに起因するのか明らかになっていなかった。そのため本章では単層膜を用い評価を行った結果、表面でCuやGaが欠損することでCu:(In+Ga):Se \sim 1:3:5層(禁制帯幅1.33eV)のワイドギャップ相が形成されており、ワイドギャップ化の成因がCIGS成長直後にあることを明らかにした。このことはCIGS成長時または成長直後の電子構造変調が重要な役割を担っていることを示唆している。

第4章では、CIGS作成時手法の違いによりバンド接続への影響を検討した。膜形成時に水蒸気導入したCIGS太陽電池に関して効率向上が報告されており、水蒸気導入試料の電子構造を明らかにし非導入試料と比較することで効率向上に関わる原因の検討を行った。非導入試料の界面と比較して水蒸気導入試料はGa置換率40%では伝導帯オフセット 0 ± 0.1 eVのフラットなバンド接続から伝導帯オフセット $\sim +0.2$ eVのType I型の接続へ変化した。またGa置換率75%では水蒸気導入・非導入にかかわらずType II型が形成されているが伝導帯オフセットを比較するとわずかに正にシフトしていることを明らかにした。この結果は水蒸気導入が伝導帯オフセットの符号が正から負へ変わるGa置換率の上限を従来のGa置換率40%からGa置換率60%付近まで上昇させていることを示唆している。

第5章では、ワイドギャップCIGS太陽電池の効率向上のために新バッファ/ワイドギャップCIGS界面のバンド接続について検討した。CdS層を用いたときと同等の高効率を達成しているCBD-Zn(S,O,OH)/低Ga置換率CIGS太陽電池に注目し、CBD-Zn(S,O,OH)/Ga置換率20% CIGS界面の電子構造の直接評価を行った。CBD-Zn(S,O,OH)/Ga置換率20% CIGS界面では、CBD-Zn(S,O,OH)層とCIGS層の伝導帯下端の位置がほぼ等しい位置にあり伝導帯オフセットが $0\sim 0.3$ eVのフラットまたはType I型の伝導帯接続が形成され、高効率を達成しているCBD-CdS/Ga置換率20% CIGS界面のバンド接続と類似するバンド接続が形成されていることが明らかになった。この結果はCBD-Zn(S,O,OH)/Ga置換率20% CIGSが高効率を達成している要因の一つであることを示唆している。

第6章では、CBD-Zn(S,O,OH)層の膜厚によるバンド接続への影響について検討した。CBD-Zn(S,O,OH)層の膜厚により電池特性が変化することが報告されており、膜厚の異なる試料の界面の電子構造を明らかにし比較を行った。膜厚によらず界面では伝導帯オフセットが $0\sim 0.3$ eVであるType I型のバンド接続が形成されていることが明らかになった。膜厚が薄い場合CBD-Zn(S,O,OH)層と上部のZnO窓層間で緩やかなバンド接続が形成されるが、膜厚が厚い場合エネルギー障壁として働くバンド接続が形成される可能性があることを見出した。この結果は、バッファ層の膜厚に依らずCBD-Zn(S,O,OH)/CIGS界面のバンド接続は一定であるが、n-ZnO窓層とバッファ層間の界面電子構造が電池特性に影響を与えることを示唆している。

第7章は、ワイドギャップCIGS層と最適なバンド接続を形成できる電子構造を明らかにするためにS/(S+O)比によって変化するCBD-Zn(S,O,OH)の電子構造を検討した。S-richとO-rich CBD-Zn(S,O,OH)膜、物理堆積ZnO膜の電子構造の直接評価を行った結果、S/(S+O)比によるCBD-Zn(S,O,OH)の電子構造の変化はZnO $_{1-x}$ S $_x$ のスパッタ膜で報告されているS/(S+O)比によるband gap bowing、モデル計算によるバンド端の変化に対応していた。またGa置換率60~100%のCIGS太陽電池のバッファ層としてType I型のバンド接続を形成するためにはS/(S+O) ~ 0.7 のバンド端が有望であり、CBD-Zn(S,O,OH)のS/(S+O)比による電子構造の制御が必要であることを見出した。

第8章は、本研究の成果を要約し、CBD-CdSバッファ層/CIGS層界面の電子構造の評価を行い、電池特性とバンド接続の関係を解明するとともに、ワイドギャップCIGS太陽電池のバッファ層として高効率を実現できるバンド接続が形成されるバッファ材料として有望なCBD-Zn(S,O,OH)のバンド端の制御の必要性を示し、本研究を総括した。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第326号	氏名	柏原博豪
審査委員	主査	寺田教男	
	副査	小原幸三	奥田哲治
<p>学位論文題目 カルコゲナイド系太陽電池における界面電子構造の評価に関する研究 (Characterization of electronic structure at hetero-interface in chalcogenide based solar cells)</p> <p>審査要旨</p> <p>提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は、$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ [CIGS]系太陽電池の特性の支配要因の1つであるバッファ/CIGS光吸収層間の界面の電子構造を正・逆光電子分光法を用いて価電子帯、伝導帯を独立・直接の評価を行い、電子構造と電池特性の関係から高効率を達成するために最適な電子構造の解明について述べたもので、全文8章より構成されている。</p> <p>第1章はCIGS系太陽電池の現状の問題点等について述べ、電池特性に影響を与える界面電子構造の評価手法と先行研究について述べた。第2、3章ではCIGS系太陽電池で広く用いられているChemical bath depositon (CBD)-CdS/CIGS界面の電子構造のGa置換率による変化について検討し、Ga置換率の増加によりCIGS層伝導帯下端(CBM_{CIGS})がCdS層伝導帯下端(CBM_{CdS})よりも低いType I型から$CBM_{\text{CdS}} > CBM_{\text{CIGS}}$のType II型に変化する界面バンド接続のGa置換率依存性を初めて系統的に解明し、高い電池特性が得られるGa置換率40%の界面でフラットな伝導帯接続が形成されているなど界面バンド接続と電池特性が対応していることを見出した。またCdS/低Ga置換率CIGS界面のワイドギャップ領域の形成について成長直後のCIGS($x \sim 0.3$)単層膜の電子構造の<i>in-situ</i>評価を行い、表面近傍で仕込み組成の禁制帯幅(E_g) ~ 1.23 eVよりも広く$\text{Cu} : (\text{In} + \text{Ga}) : \text{Se} \sim 1 : 3 : 5$相に相当する$E_g \sim 1.33$ eVのワイドギャップ領域が形成されていることを明らかにした。第4章ではCIGS層の製膜法によるバンド接続の変化について検討し、高い電池特性が得られているCIGS製膜中に水蒸気導入したCIGS太陽電池の電池特性と界面電子構造の関係について検討した。水蒸気導入することで、界面の伝導帯オフセット(CBO)の符号が正から負へ反転するGa置換率の上限が40%から60%付近まで拡張していることを明らかにし、より高いGa置換率領域での電池特性向上の要因を見出した。第5、6章ではCdS層にかわるCBD-Zn(S,O,OH)層を用いたことによるバンド接続の変化について検討した。CdS層を用いたときと同等の電池特性が得られるCBD-Zn(S,O,OH)/CIGS ($x \sim 0.2$)界面バンド接続はCBD-CdS/CIGS($x \sim 0.2$)界面と同様にCBO : 0 \sim 0.3 eVのバンド接続が形成されていることを明らかにした。またCBD-Zn(S,O,OH)層の膜厚による電池特性の変化について、膜厚によらずCBD-Zn(S,O,OH)/CIGS界面はほとんど変化が観測されず、窓層/バッファ層間が影響している可能性があることを見出しました。第7章ではCBD-Zn(S,O,OH)のS/(S+O)比によるバンド端の変化について検討した。CBD-Zn(S,O,OH)がS/(S+O)比によってバンド端の位置を制御可能であり、S/(S+O)比 > 0.7で吸収層として期待されるワイドギャップCIGS \sim CGS上でもフラットな伝導帯接続が実現できる有望なバッファ材料であることを見出した。第8章は本論文の結論である。</p> <p>以上、本論文は、CIGS系太陽電池の特性の支配要因の1つであるバッファ/CIGS光吸収層間の界面電子構造を正・逆光電子分光法を用いて直接評価を行い、CBD-CdS/CIGS界面のバンド接続のGa置換率依存性と電池特性の関係を解明し、CIGS層の製膜法、バッファ材料の種類・組成においてもフラットな伝導帯接続が高効率化に直結するものであることを明らかにした。更にCBD-Zn(S,O,OH)がS/(S+O)比によりバンド端の位置を広範に制御が可能な次世代太陽電池用材料であることを見出した。以上は、CIGS太陽電池の高効率化、次々世代太陽電池の開発に資する基盤的成果と位置づけられる。以上により、審査委員会は博士(工学)の学位論文として合格と判定した。</p>			

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第326号	氏名	柏原 博豪
審査委員	主査	寺田 教男	
	副査	小原 幸三	奥田 哲治
<p>平成22年2月10日の論文発表会において、論文内容説明および関連事項に関する質疑応答を約2時間にわたり行った。以下に質疑応答の概略を示す。</p> <p>Q1：社会的課題達成に向けたプログラム上での本研究はどのような位置を占めるか。 A1：PV2030+で設定されている目標達成が大きな社会課題であり、その中心的研究対象との一つとされるCIGS太陽電池の効率向上のための電子論的基盤確立・指針導出として位置づけられる。</p> <p>Q2：太陽電池研究内、コスト面など技術開発面への、本研究の波及効果は何か。 A2：希少金属Inの使用量の少ない高Ga置換率CIGS太陽電池の効率低下の要因を明らかにすることで、コスト、エネルギーペイバックなどの面で貢献できる。</p> <p>Q3：CIGS層のGa置換率、製膜時のH₂O導入について、界面からどの程度の厚さが発電特性について重要か。またH₂O導入は全Ga置換率で実施すべきか。 A3：CdS/CIGS界面の空乏層厚は数百nmと見積もられ、測定した深さは今回見出したCu欠損を持つ界面層厚と同程度である。また本研究からはH₂O導入はSe空孔の抑制の面から有効である。このとき、バンド接続の整合性との両立が必要である。</p> <p>Q4：バッファ材料のひとつであるZn(S,O,OH)についてOH基の効果はあるのか。 A4：今回測定したCBD-Zn(S,O,OH)については、OH/(S+O+OH)比 ~0.2で、試料内部での局在が見られなかった。これらから今回測定した試料間ではOH基の効果がほぼ無いものと判断している。</p> <p>Q5：伝導帯オフセット、価電子帯オフセットを算出するとき、どのように内殻準位のシフトを考慮するのか。 A5：全構成元素の内殻準位位置のエッチング時間依存性から、界面領域でのバンド湾曲量を決定し、バンド端位置シフトと併せてオフセットを算出する。このとき、内殻準位シフトにはアニオン、カチオンで相違があることに留意する必要がある。</p> <p>Q6：今回測定した各試料の変換効率はいくら？ A6：CBD-Zn(S,O,OH)/CIGS試料は η ~18.1%を示すセルと同一の組成、作成法で形成されたものである。</p> <p>Q7：Zn(S,O,OH)/CIGS界面で最適な伝導帯オフセットはゼロ近傍にのみ限定されるのか。 A7：Zn(S,O,OH)/CIGS界面について極端なType I型でなく伝導帯オフセット0 ~ 0.3 eVと電子障壁が低く、変換効率が同等な従来の高い電池特性が得られているCdS/CIGS試料の界面のバンド接続と類似していることから伝導帯オフセットがゼロのバンド接続が最適であると判断している。</p> <p>Q8：スペクトルシミュレーションにおけるガウスぼかしの意味は何か。 A8：第一原理計算による状態密度からスペクトルを算出する際に、装置分解能をガウス関数で考慮している。シミュレーションにおけるスペクトルの立ち上がりの部分のスペクトルの広がり、このガウス関数の幅によるものである。</p> <p>以上のように、質疑に対し概ね的確な回答が得られた。3名の審査委員は、申請者が大学院博士後期課程の修了者としての学力ならびに見識を有するとのことで意見が一致し、博士（工学）の学位を与えるに足る資格を有するものと判定した。</p>			