

論文内容の要旨

氏名 栗飯原 直也

太陽光発電をはじめとした再生可能エネルギーの導入は、エネルギー資源問題や温室効果ガス削減の観点から最重要課題の一つとなっている。今後の更なる太陽光発電の普及には、発電コストの低減、即ち低コスト且つ高い変換効率を有する太陽電池デバイスの開発が必要となる。そのため、 CdTe 、 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) といった化合物半導体を使用した薄膜太陽電池モジュールの量産化が世界規模で行われている。しかし、毒性元素 Cd 、 Se を含んでおり、リサイクル時、廃棄時における地球環境に与える影響が懸念される。また、希少元素 Te 、 In 、 Ga を含むため生産量やコストが原料の供給量、価格によって律速される可能性がある。そこで $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ (CTGS) 等の代替材料開発が行われている。CTGS は Cu_2SnS_3 (CTS) と Cu_2GeS_3 (CGS) の混晶半導体であり、混晶比変化により、単接合型太陽電池に最適なバンドギャップエネルギーを実現できる。しかし、現時点で変換効率は 6.7% と理論効率の 1/5 程度である。また、デバイス作製の報告例は多数あるものの、本材料系の光物性に関する研究報告例が極めて少なく、物性値も散逸していることから、効率低下要因が不透明である。従って、今後の高効率化のためには、本材料の光学特性を踏まえたデバイス設計が必要となる。特に、本材料のような混晶半導体は、CIGS 太陽電池のダブルグレーデッド構造等に代表されるバンドエンジニアリングによる高効率化が期待できる。以上の産業的、学術的背景から、本材料の欠陥特性、励起子、バンドギャップエネルギー等の基礎光学特性に関して研究する意義は非常に大きい。

本論文では、太陽電池デバイスの効率改善を念頭に置き、フォトルミネッセンス (PL) 観測を中心とした分光測定により CTGS の基礎光学特性に関する研究を行った。

第 1 章においては、研究背景及び本論文の構成について述べた。

第 2 章においては、本論文の基礎事項として太陽電池の特徴、動作原理、評価方法、種類について述べた。また本材料系の光学的、結晶学的性質を纏め、太陽電池の出力特性の低下要因と現状の問題点を踏まえた上で、本論文の目的について述べた。

第 3 章においては、PL 観測等の試料の各種評価方法について述べた。

第 4 章においては、CTS バルク単結晶及び薄膜からの自由励起子発光、束縛励起子発光、ドナー-アクセプター対 (DAP) 再結合発光の観測について述べた。発光スペクトルの温度依存性から自由励起子発光及び束縛励起子発光の活性化エネルギーを見積もり、4.2 K におけるバンドギャップエネルギーを 0.94 eV と結論付けた。また、CTS 薄膜においても同様の DAP 再結合発光は観測され、室温で熱励起できる程の浅いアクセプターと、変換効率の低下要因と成り得る比較的深いドナーを介した発光であることを明らかにし、バルク単結晶、薄膜にて共通の欠陥を起源とすると結論付けた。

第 5 章においては、CTS 薄膜のバンド間及び励起子吸収スペクトルの温度依存性について述べた。まず、化学量論組成に対するカチオン組成の僅かなずれが励起子吸収の有無に影響することを明らかにした。具体的には、Cu 不足組成では、以前から理論計算より示されていたブリルアンゾーン中心にて分裂した三つの価電子帯から単一の伝導帯へ許容され

るバンド間吸収を実験的に観測した。一方、Cu 過剰組成では、三重のバンド間吸収に伴う三つの励起子吸収を観測した。光吸収スペクトルの解析から、バンドギャップ、励起子吸収、励起子結合エネルギーを決定した。また、低温領域ではバンドギャップエネルギーの異常ブルーシフトを観測し、発光スペクトルに影響を与えることを明らかにした。

第 6 章においては、CGS バルク単結晶からの自由励起子発光、束縛励起子発光、DAP 再結合発光、フォノンが介在した発光（フォノンレプリカ）について述べた。束縛励起子のフォノンレプリカを仮定し、試料からのラマン散乱ピークとの比較を行い、一部のピークがラマン活性モードに対応することを実験的に明らかにした。

第 7 章においては、CTGS バルク単結晶からの PL 観測及び発光モデルについて述べた。全ての試料から、低温領域では励起子発光と DAP 再結合発光が、室温ではバンド間再結合発光が支配的なスペクトルが観測された。いずれの混晶比においても DAP 再結合発光は、浅いアクセプター及び比較的深いドナーを介していた。既に報告されている理論計算の結果と、混晶比変化に対して活性化エネルギーがほぼ一定であることを考慮し、浅いアクセプターの起源を Cu 空孔と予想した。また、バンド間再結合発光のフィッティングから、各混晶比に対するバンドギャップエネルギーを決定した。その結果、非常に小さな光学ボーイングパラメーター $b \sim 0.01$ eV が得られ、Ge 組成 x の増大に伴い、バンドギャップエネルギーがほぼ単調にブルーシフトすることを明らかにした。

第 8 章においては、第 4 章から第 7 章を纏めた上で、総括を述べた。本論文で得られた基礎光学特性は、本材料系太陽電池の更なる発展や基礎物性の深い理解に加え、バンドエンジニアリングによる高効率化において基盤となる研究成果である。