

氏名	Mohammad Abdul Halim
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第 7664 号
学位授与年月日	平成28年 3月 25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Characterization of Defects in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cell Material (太陽電池材料 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ の欠陥評価)

主査	筑波大学教授	理学博士	秋本 克洋
副査	筑波大学教授	工学博士	山部 紀久夫
副査	筑波大学教授	博士(工学)	末益 崇
副査	産業技術総合研究所 主任研究員	博士(工学)	石塚 尚吾

論 文 の 要 旨

太陽電池材料として期待されている $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 、(CZTS)と略記、を様々な結晶評価技術を駆使し太陽電池特性に影響を与えている欠陥を検出するとともに太陽電池特性向上へ向けて今後の方針を示した。

CZTS は地球上に比較的豊富に存在する元素で構成されていること、 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ と同類の化合物であり高効率期待されること、薄膜で膜形成が容易なことから低コスト化が期待できることなどから注目されている材料である。しかしながら、 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ の変換効率は20%を超しているのに対し、CZTS は10%を超えた程度である。この原因の一つに格子欠陥があり、本研究では、アドミタンス法、光容量法、2 波長フォトルミネセンス法、時間分解ルミネセンス法等を用いて欠陥の検出を行い、デバイス特性に影響を与える欠陥を特定した。

アドミタンス法では価電子帯から約 0.1eV に欠陥準位を検出した。成膜条件でエネルギーレベルは変化するものの、捕獲断面積が小さく、捕獲時間はマイクロ秒と評価できたため、デバイス特性には悪い影響をそれほど与えない欠陥であると結論した。光容量法によって、価電子帯から約 0.8eV に欠陥レベルを検出した。CIGS と同様な欠陥である。新しく開発した 2 波長フォトルミネセンス法を用いて 0.8eV 欠陥の性質を調べた。2 波長のうち一つの波長はバンドギャップ以上のエネルギーに光で通常フォトルミネセンスの励起と同じであるが、もう一方の波長は欠陥レベルのエネルギーに一致する光を用いた。すなわち、0.8eV の光を同時に照射することにより、欠陥レベルを飽和させ、ルミネセンス強度が変化するかどうかで欠陥が再結合性の欠陥かど

うかを判定した。従来、再結合欠陥の判定は困難であったが、本手法の開発により比較的簡単に再結合欠陥の同定が可能となった。本手法により CZTS の 0.8eV 欠陥は再結合として働く欠陥であることを明らかにした。

時間分解ルミネセンス法で CZTS バルクの発光寿命、バッファ層を堆積したキャップ構造 CZTS、太陽電池構造、および CIGS との比較より、CZTS バルクには非発光センターが多いこと、表面再結合が CIGS に比べて速いこと、p-n 接合界面の電界強度が弱いことを明らかにした。CIGS バルクの発光寿命は 100nsec 以上であるのに対し、CZTS では一桁短い十数 nsec であった。また、バッファ層によるキャッピング効果は CZTS で大きな効果が見られ、表面酸化等の影響が大きいことを示した。p-n 接合構造においては、CIGS では、バルクに比べ一桁発光寿命が短くなる電界の効果が明瞭に見られたが、CZTS においてはバルクとほぼ同程度の寿命を示した。これらの結果は、CZTS のバルク欠陥および表面欠陥が多いことを示している。

開放電圧の温度依存性を調べた。CIGS においては温度がゼロの極限でバンドギャップの値に一致するのに対し、CZTS ではバンドギャップの半分程度の値を示した。これらの結果は CZTS の界面において再結合中心が存在することを示している。

以上のように、CZTS の欠陥の検出を行い、特に再結合中心として働く欠陥がバルク、界面に存在することを明らかにした。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

資源的に豊富な原料を用いた太陽電池の作成は社会から期待されており、実用化に向けた基礎的研究は重要である。特に格子欠陥の研究は企業では手薄で、太陽電池開発に重要な知見を提供したといえる。応用的な視点だけではなく、2 波長ルミネセンス法など今までにない新しい測定法を開発し、再結合中心の検出を容易にしたことは研究成果として高く評価できる。

〔最終試験結果〕

平成28年2月17日、数理工学物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。