

論文の内容の要旨

論文題目

太陽電池材料に対する原子間力顕微鏡を用いた局所的熱分光測定に関する研究

氏 名 原 賢二

太陽電池は地球温暖化やエネルギー問題への対応策の一つとして注目されており、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する効率のさらなる向上が望まれている。変換効率の向上を図る上で必要となるものの一つが、変換効率向上の妨げとなる再結合の正確な観測・評価手法である。

民生用の太陽電池として最も主流なものは結晶系Si、特に多結晶Si太陽電池である。多結晶Si太陽電池の変換向上のためには、結晶粒界による再結合の影響を抑えることが重要であり、面内に多数分布している様々な結晶粒界の再結合特性を個別に評価可能な手法が求められている。一方、薄膜系太陽電池は結晶系Si太陽電池に比べて低コストであることから、次世代の民生用太陽電池として注目されている。特にCu(InGa)Se₂ [CIGS]太陽電池は、吸収層の厚さが結晶系Siの100分の1ほどでありながら、多結晶Si太陽電池と遜色ない変換効率を達成している。CIGS太陽電池も多結晶材料であるが、多結晶Siに比べて格段に小さい結晶粒から構成されているにもかかわらず高い変換効率を有しており、結晶粒界における再結合特性について盛んに議論がなされている。

以上のような背景から、本研究では、多結晶系太陽電池材料の局所的な非発光再結合特性を評価する手法を提案する。試料が光を吸収すると非発光再結合によって熱が放出される。この熱または熱による現象を観測することで、非発光再結合特性を評価でき、これを熱分光測定という。そして、面内方向に高い空間分解能をもつ手法である原子間力顕微鏡を用いて光照射時に試料に生じる熱膨張の面内分布を観測することで、試料の局所的な非発光再結合特性を評価可能である。本研究の目的は、まず、原子間力顕微鏡を用いた局所的熱分光測定を多結晶Si太陽電池に適応し、その結晶粒界近傍における非発光再結合特性の評価を行うことである。その結果について、他の様々な評価手法と比較・検討することで、本手法の有効性を確認するとともに、結晶粒界近傍における非発光再結合特性を多角的に評価する。次にCIGS太陽電池に対して同様に本手法を適応する。CIGS結晶中の結晶粒界近傍の非発光再結合特性を評価し、結晶粒界が太陽電池特性に与える影響を議論する。

多結晶Si太陽電池に対する実験では、まず、Si材料に対して光を照射したときの発熱による温度分布を計算し、検出する熱膨張量（熱信号）の推定を行った。その結果、検出している熱膨張量がピコメートルオーダーであることを確認した。

次に、あるΣ3結晶粒界の周辺において局所的熱分光測定を遂行すると、結晶粒界近傍に熱信号の増大が見られた。その領域には、非発光再結合中心が多く存在していると考えられる。また、同一の結晶粒界の別の領域における熱信号分布では、熱信号の増大が特定の領域にのみ見られた。この結果は、同一の結晶粒界であっても、非発光再結合中心の分布にはばらつきが存在することを示す。このよう

に、本手法により多結晶Si太陽電池の結晶粒界近傍における非発光再結合中心分布の観測が可能となることを確認できた。

また、フッ酸洗浄処理により表面状態の異なる単結晶Siを2枚用い、表面再結合が光熱信号に与える影響を確認した。その結果、本測定条件においては、表面再結合は光熱信号強度のみに影響を与えることを確認した。そのうえで、多結晶Si太陽電池の結晶粒界近傍の複数点において光熱信号の照射光エネルギー依存性を観測すると、信号強度で正規化した依存性の強さに違いが見られた。この違いには、少数キャリア拡散長が影響していると考察し、光熱信号の照射光エネルギー依存性測定から少数キャリア拡散長の議論が可能であることを確認した。

他手法との比較について、まずはケルビンプローブフォース顕微鏡（KFM）による表面ポテンシャル測定結果との比較を行った。複数の結晶粒界が存在する領域において、局所的な光熱分光測定を遂行すると、特定の結晶粒界周辺にのみ光熱信号の増大が見られた。一方で表面ポテンシャル測定結果では、光熱信号の増大が見られた領域と同じ領域において、表面ポテンシャルの低下が見られた。これらの結果から、その結晶粒界周辺では、不純物の偏析により表面ポテンシャルが低下し、そこに集められた光励起電子が不純物準位を介して頻繁に非発光再結合を起こすことで光熱信号が増大したといえる。このように、本手法と表面ポテンシャル測定とを比較することで、非発光再結合中心の起源について、キャリアダイナミクスとともに議論できることを確認した。

次にフォトルミネッセンス（PL）法との比較を行った。まず深い準位からのPL信号のマッピング測定から、特徴的な領域を観測した。その領域において、深い準位からのPL信号に相当する近赤外光を照射して光熱信号を取得すると、本来Siでは吸収されない光であるにもかかわらず光熱信号の増大が確認できた。これは、深い準位に起因した光吸収による非発光再結合が起こったといえる。このことから、そのような深い準位を形成するような結晶欠陥や重金属不純物の分布を観測できたと考えている。以上のようにPL法と比較し、かつ深い準位に相当する近赤外光源を用いた局所的な光熱分光測定を遂行することで、非発光再結合中心の要因の分布を取得可能であることを確認できた。

CIGS太陽電池に対する実験では、CIGS薄膜に対して局所的な光熱分光測定を遂行した。その結果、結晶粒および結晶粒界での光熱信号に大きな違いは見られなかった。つまり、結晶粒および結晶粒界で非発光再結合確率に大きな違いがないといえる。このことは、多結晶Siとは異なり、結晶粒界が変換効率低下の原因とならないということを示している。一方で、数ある結晶粒のうち、特定の結晶粒にのみ光熱信号の増大が見られた。この結果は、その結晶粒の結晶性が悪く、非発光再結合中心として働いているということを示す。このように、本手法によりCIGS薄膜中に存在する結晶性の悪い結晶粒を特定可能であることを確認できた。