

京都大学	博士 (工学)	氏名	桑野 太郎
論文題目	Studies on defect and contact properties of ZnSnP ₂ for application to thin film photovoltaics (薄膜光発電応用に向けた ZnSnP ₂ の欠陥および電極の特性に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、リン化合物半導体 ZnSnP₂ を基盤とする薄膜太陽電池の実現を指向し、光吸収体である ZnSnP₂ に対する格子欠陥や成膜に関する基礎研究、さらには太陽電池デバイスにおけるヘテロ接合界面に関する研究結果をまとめたものである。全六章からなる本論文の要旨を以下に示す。</p> <p>第一章は序論である。本研究の背景として、持続可能な社会の実現のための太陽電池の必要性や優位性、および昨今の太陽電池材料の開発状況について概観した後、ZnSnP₂ の基礎物性やデバイス応用に関するこれまでの研究をまとめ、太陽電池デバイスの性能向上に向けた課題について述べている。ZnSnP₂ は太陽電池のエネルギー変換効率は 3.4% 程度であり、電流密度・電圧ともに理論値に比べて低い状況にある。このような背景を踏まえて本論文では、特に電流密度向上に向けた知見を得るための基礎研究として ZnSnP₂ と電極とのヘテロ接合界面制御、格子欠陥の評価、成膜に関する研究に着目した動機が述べられている。</p> <p>第二章では、ZnSnP₂ に対するオーミック電極材料の検討が行われ、Cu/ZnSnP₂ 界面における微細構造と電気抵抗との相関の解明、および Cu₃P 裏面バッファ層を用いたデバイス作製に関する研究成果がまとめられている。まず、熱処理による Cu/ZnSnP₂ 界面の微細構造の変化について詳細な調査を行い、界面の相互拡散により Cu₃P が生成すること、さらに Cu₃P の生成が低い抵抗の実現に寄与することを見出している。この要因として、Cu₃P と ZnSnP₂ の界面におけるバンドオフセットが 0.1 eV 程度と小さく、かつ格子不整合度が 0.5% 以下であることを示している。さらに、このようにバンド・格子の不整合を緩和するバッファ層として、Cu₃P を Cu 電極と ZnSnP₂ の間に積極的に挿入することで、デバイス作製における熱処理プロセスを最適化し、ZnSnP₂ 太陽電池の直列抵抗を従来の 1/10 程度に低減できることを示している。その結果、エネルギー変換効率を 3.87% まで向上させている。このような自己組織形成したバッファ層の活用は、化合物太陽電池のデバイス設計における指導原理となり得る。一方、長波長領域における外部量子効率のバイアス依存性から、ZnSnP₂ における少数キャリア拡散長が短いことを指摘し、変換効率向上のための指針を与えている。</p> <p>第三章では、ZnSnP₂ 太陽電池の低い電流密度の要因として、ZnSnP₂ における少数キャリア拡散長が短いことに着目し、deep level transient spectroscopy (DLTS) に基づく欠陥準位の評価を行っている。その結果、キャリア生成に寄与するドナー、アクセプタ性の欠陥準位に加えて、価電子帯上端から約 0.65 eV 離れた深い欠陥準位の存在を明らかにしている。この結果を基に、従来の ZnSnP₂ のフォトルミネッセンス (PL) スペクトルに見られるブロードな発光について、浅い準位を介した発光再結合による解釈を与えている。一方、既報の</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	桑野 太郎
<p>内因性点欠陥に関する第一原理計算との比較から、深い準位の起源がリン空孔や格子間亜鉛である可能性を指摘し、これらの欠陥濃度の低減による少数キャリア寿命の増大を提案している。</p> <p>第四章では、上述の浅い準位を形成する Zn と Sn のアンチサイト欠陥について、ラマン分光法による評価が検討されている。その結果、ZnSnP_2 の特定の振動モードがアンチサイト欠陥濃度に顕著に依存することを明らかにしている。また、アンチサイト欠陥濃度への依存性が強い振動モードと弱い振動モードとの積分強度の比が、アンチサイト欠陥濃度の定量評価において有用であることが示されている。バンドギャップ等の物性を大きく変化させるアンチサイト欠陥の濃度については、従来 X 線回折 (XRD) により評価されてきた。しかし、薄膜のような配向試料には XRD の適用が難しく、本研究ではラマン分光法が新たな定量評価手法として利用できることを提案している。</p> <p>第五章では、薄膜太陽電池の実現に向けた成膜手法の確立について、分子線エピタキシーによる成膜を検討し、特に基板温度の影響について基礎的な知見がまとめられている。まず、基板温度 231–317 °C の範囲において、化学量論組成から Zn/Sn 組成が大きく異なる閃亜鉛鉱型 ZnSnP_2 が得られ、その基本吸収端が 1 eV 以下であることを明らかにしている。ZnSnP_2 不定比性はほとんどないことから、気相成長のような非平衡プロセスによって組成・物性制御の範囲が広がる可能性を述べている。一方、得られた薄膜の比抵抗がバルク結晶より二桁程度高いことがデバイス応用に向けた問題であることを指摘し、薄膜における結晶粒径が約 50 nm と小さいことが要因であることを述べている。結晶粒径増大の手法として、成膜プロセスにおいて Sn 液相を介した結晶成長過程を利用すること提案されている。</p> <p>第六章は結論であり、本研究で得られた成果について要約し、今後の展開について提言を行っている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、リン化物半導体 ZnSnP_2 を基盤とする薄膜太陽電池の性能向上を目指し、光吸収体である ZnSnP_2 に対する格子欠陥や薄膜作製に関する基礎研究、さらには太陽電池デバイスにおけるヘテロ接合界面に関する研究結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ZnSnP_2 バルク結晶と Cu 電極との界面の微細組織観察および電流-電圧測定から、熱処理によって界面に Cu_3P が生成することが、界面の抵抗低減に寄与することを見出した。この要因として、 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{ZnSnP}_2$ 界面における格子不整合度が 0.5% 以下、かつバンドオフセットが 0.1 eV 程度であるが示されている。さらに、 Cu_3P を Cu 電極とのバッファ層として用いることで、 ZnSnP_2 太陽電池のデバイス抵抗を従来の 1/10 程度に低減し、変換効率を 3.87% まで向上させることに成功した。
2. Deep level transient spectroscopy により ZnSnP_2 バルク結晶の欠陥準位の評価を行い、浅いドナー、アクセプタ準位に加えて、価電子帯上端から約 0.65 eV 離れた深い欠陥準位の存在を明らかにした。既報の第一原理計算の結果を基に、深い準位の起源がリン空孔あるいは格子間亜鉛であると結論付け、物性の制御に向けた指針を示した。
3. ZnSnP_2 の特定の振動モードのラマン散乱強度が、浅い準位を形成する Zn と Sn のアンチサイト欠陥濃度に強く依存することを明らかにした。バンドギャップ等の物性を大きく変化させるアンチサイト欠陥濃度について、従来の X 線回折と異なる評価手法を提案したことは基礎・応用の両面から意義深い。
4. 分子線エピタキシーにおける基板温度の影響を調査し、化学量論組成から Zn/Sn 組成が大きく異なる閃亜鉛鉱型 ZnSnP_2 が得られることを見出した。この結果を基に、気相成長のような非平衡プロセスによって組成・物性制御の範囲が広がる可能性を示した。

以上のように本論文では、 ZnSnP_2 を基盤とする高効率薄膜太陽電池の実現に不可欠な基礎技術である、低抵抗電極界面の構築、格子欠陥の評価、薄膜作製に関して今後の開発指針となる重要な知見が得られている。これらの成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年2月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。