

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05977

研究課題名（和文）高効率太陽電池開発のための新規カルコパイライト構造半導体の創製

研究課題名（英文）The fabrication of novel chalcopyrite structured semiconductor for high efficiency solar cells

研究代表者

尾崎 俊二（OZAKI, Shunji）

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：80302454

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）： $Cu_xAg_{1-x}InS_2$ 結晶を垂直ブリッジマン法にて育成した。分光エリプソメータにて測定した複素誘電率スペクトルでは、臨界点の構造が明確に観測された。 $AgInS_2$ では光吸収スペクトルにおいて偏光依存性が観測された。また、フォトリフレクタンス測定においては、バンドギャップエネルギーの特異な温度依存性が低温にて観測された。10 Kにおけるスピン軌道相互作用エネルギー、結晶場分裂エネルギーは、それぞれ 38 meV、-168 meVであることがわかった。

研究成果の概要（英文）：The $Cu_xAg_{1-x}InS_2$ crystals were grown by the vertical Bridgman method. The spectroscopic ellipsometry spectra revealed distinct critical points structures. Polarization dependence was observed in the light absorption spectra for $AgInS_2$. Photoreflectance measurements indicate that the lowest bandgap energies show unusual temperature dependence at low temperature. The spin-orbit and crystal-field splitting energies of $AgInS_2$ were determined to be 38 meV and -168 meV at 10 K, respectively.

研究分野：半導体光物性

キーワード：カルコパイライト構造半導体

1. 研究開始当初の背景

温室効果ガス排出削減が喫緊の課題となる中、再生可能なエネルギー源の主役として、太陽光発電への期待はますます高まっている。カルコパイライト構造 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) 半導体を使用した CIGS 系太陽電池は、将来性の高い太陽電池として、近年盛んに研究が行われている。しかし、より広く普及させるには、エネルギー変換効率のさらなる向上が求められている。

2. 研究の目的

CIGS 系太陽電池のエネルギー変換効率を向上させる方法の一つとして、タンデム構造(多接合型)太陽電池の開発が挙げられる。本研究ではトップセル光吸収層として、CIGS 半導体と同じカルコパイライト構造を有する化合物半導体 $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2$ (CAIS) を提案した。しかし、CAIS 半導体に関する研究はあまり行われておらず、バンドギャップエネルギーの値、光吸収係数、エネルギーバンド構造など、多くの基礎的かつ重要な物性がわかっていない。これらの知見は、太陽電池の開発には欠かすことができない。そこで本研究では、CAIS 半導体の基礎物性を解明すべく、CAIS 半導体バルク結晶を育成し、禁制帯幅、エネルギーバンド構造などの基礎電子物性を明らかにすることを研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1) Cu 組成比 x を $x=1, 0.75, 0.5, 0.25, 0$ としてバルク結晶の育成を行った。結晶成長には垂直ブリッジマン法を使用した。まず、純度 99.9999% の Cu、Ag、In、S を $x:(1-x):1:2$ のモル比となるように秤量し、カーボンコートをした石英管に 10^{-6} Torr にて真空封入することでアンブルを作製した。作製したアンブルを 2 ゾーン横型電気炉内に挿入し、試料の硫黄化を行った。これは、硫黄の蒸気圧が高いためにアンブルが破裂するのを防ぐためである。硫黄化においては、はじめにアンブルの試料挿入部を高温に、反対側を低温にする。低温部の温度を徐々に上げることで、硫黄蒸気を高温部に輸送し、他の元素と反応させる。未反応硫黄が無くなったことを確認した後アンブルを取り出し、硫黄化した試料を取り出す。硫黄化した試料は再度石英管内に真空封入し、アンブルを作製する。次にアンブルを垂直方向から 20 度傾斜させた管状電気炉に挿入し、アンブルを回転 (~20 rpm) させながら徐々に昇温させることで、材料を均一に熔融させた。このようにして均一に熔融した材料(アンブル)を縦型電気炉内に設置する。そして、温度勾配を有する縦型電気炉内を ~1 cm/day の速度で降下させることで、CAIS 結晶を育成した。

(2) 結晶性の評価として X 線回折 (XRD) 測定を行った。成長させた CAIS 結晶の一部を粉末にし、測定に使用した。X 線には Cu $K\alpha$ 線を利用し、 θ - 2θ スキャンモードで測定した。

(3) 光学測定として、分光エリプソメーター(SE)、光吸収、フォトフレクタンス(PR)、フォトルミネッセンス(PL) 測定を行った。SE 測定では、回転検格子型の装置を使用し、光源としてキセノンランプ、受光器としては光電子増倍管及びシリコンフォトダイオードを使用した。光吸収測定においては、光源にハロゲンランプ、受光器には光電子増倍管及び CCD カメラを使用し、偏光特性の測定にはグラム・トムソンプリズムを使用した。PR、PL 測定においては、励起光源に波長 405 nm の半導体レーザー、受光器には電子冷却した光電子増倍管を使用した。試料を冷却する際には、ヘリウム循環型クライオスタットを使用した。

(4) 第一原理バンド計算では、密度汎関数法を使用した。結晶構造は、Chalcopyrite (空間群: I-42d) とし、格子定数の値は X 線回折測定から求めた値を使用した。また、複素誘電関数の計算も行った。

4. 研究成果

(1) Cu 組成比 x が $x=1, 0.5, 0$ の場合における粉末 X 線回折測定を行った結果を図 1 に示す。PDF データとの比較により、結晶はカルコパイライト構造であることを確認した(得られた面方位を図に示す)。また、育成した結晶は、 In_2S_3 など他の化合物の混在が無い CAIS 結晶であることがわかった。図 1 を

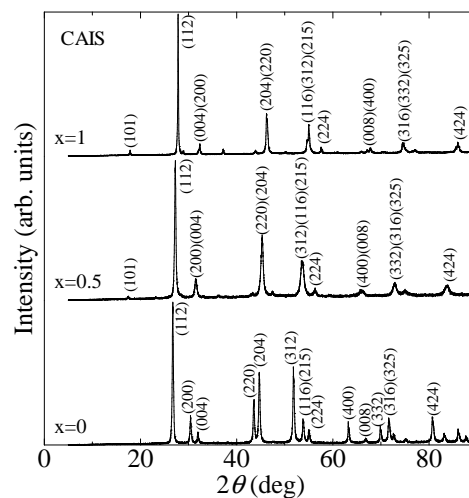


図 1 XRD 測定結果

見ると、XRD パターンはいずれの試料においてもほぼ同一であるが、Cu 組成の増加によりピークは広角度側へシフトしていることがわかる。これは、格子定数が徐々に小さくなっていることを示している。また、例えば (220) と (204) などのいくつかのピークにおいては、Cu 組成の減少によりピークが分裂していることがわかる。これは、結晶の a 軸と c 軸の比 (c/a) が 2 より大きく変化していくことを示している。Cu 組成比 x に対して格子定数 a, c をプロットしたグラフを図 2 に示す。混晶の格子定数は、組成に対して線形に変化することがベガード則として知られている。

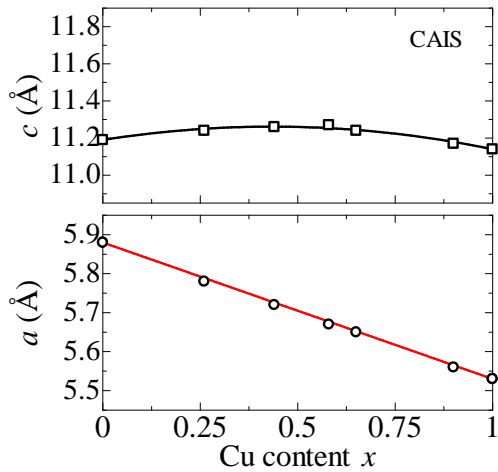


図2 Cu組成による格子定数の変化

CAIS結晶においては、 a 軸の格子定数は線形に変化しているが、 c 軸に関してはほぼ一定、またはやや放物線状に変化していることがわかった。また、 $x=0$ のとき $c/a=1.90$ 、 $x=1$ のとき $c/a=2.01$ であることがわかった。

(2) 複素誘電関数の虚部について、分光エリプソメーター (SE) による測定結果を図3に示す。SE測定では、試料の表面状態がスペクトルに大きな影響を与えることが知られている。このため、インゴットから切り出した試料は、サンドペーパー、アルミナパウダーを使用し、表面を鏡面研磨した。さらに測定直前には、ブロム・メタノール混液によるケモメカニカルポリッシュ処理を行い、表面酸化膜の除去を行った。

図3からわかるように各試料とも臨界点の構造を反映したピークが、 ~ 1.5 eV, $3.0 \sim 4.0$ eV, 4.7 eV 付近で観測された。基礎吸収端におけるシャープなピークはエキシトンによるものと考えられる。また、吸収端ピークや $3.0 \sim 4.0$ eV で観測されたピークは、Cu組成比 x の増加に伴い低エネルギー側にシフトしていることがわかる。

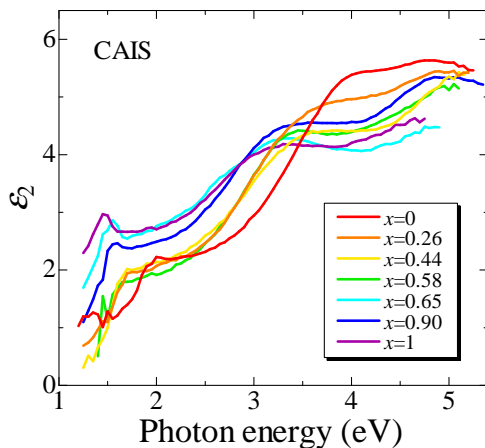


図3 複素誘電率虚部の測定結果

(3) 試料の光吸収スペクトルの偏光依存特性を調べるため、直線偏光した光を試料に入射し、透過光を分光器を通して CCD カメラで受光した。測定試料は、ワイヤソーまたは劈開を利用して切り出した試料を厚さが $100 \mu\text{m}$ 以下になるように薄く研磨した後、試料両面を鏡面研磨した。測定試料の厚さおよび表面状態は、レーザー顕微鏡で観測し、平坦性を確認した。

$x=1$ の試料では偏光依存性は観測されなかったが、 $x=0 \sim 0.90$ の各試料では偏光板の角度の変化に対して基礎吸収端の変化が確認された。 $x=1$ の試料では c/a の値がほぼ 2 となり、 c 軸方向の歪が緩和されたことが原因と考えられる。 $x=0$ の AIS の場合について光吸収測定結果を図4に示す。グラフ中の角度は、結晶の c 軸と、直線偏光した光源の電界方向との角度を表している。偏光方向が c 軸に対して平行な場合 ($E \parallel c$) は光の透過は 1.859 eV から生じていることがわかる。偏光角が大きくなるにつれて、 1.894 eV からの透過も生じるようになり、 90° の場合 ($E \perp c$) には、 1.909 eV から光の透過が生じていることがわかる。また、 1.876 eV にはシャープなディップが現れるようになる。これは、励起子の $n=1$ による吸収である。このように、光の吸収スペクトルにおいて偏光特性 (二色性) が明確に観測された。また、 c 軸に対して垂直方向 ($E \perp c$) および平行方向 ($E \parallel c$) におけるスペクトルの立ち上がりのエネルギー値の差は、 $x=0$ の AIS で最も大きく、 50 meV であることがわかった。さらに励起子の束縛エネルギーは 26.4 meV であることがわかった。

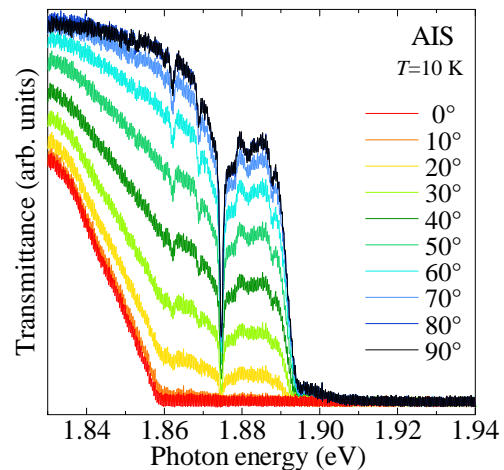


図4 AISの光吸収測定結果

(4) 図5に 10 Kにおける PR 測定結果 (a) と、PL 測定結果 (b) を示す。PR測定は光吸収測定と同様に、 c 軸に対して垂直方向 ($E \perp c$) および平行方向 ($E \parallel c$) において測定を行った。 $E \parallel c$ では、 1.87 eV に、 $E \perp c$ では 2.04 eV に大きなピークが観測され、 $E \parallel c$ と $E \perp c$ では、スペクトルに大きな違いが観測された。

この違いは、光学遷移の選択側に由来するものであり、それぞれ、ブリルアンゾーンの Γ 点における E_{0B} , $E_{0A,C}$ 遷移である。また、 $E \parallel c$ の大きなピークでは、ピークが2つに分裂している。低エネルギー側に現れているピークは、PL スペクトルのシャープなピークとエネルギー値が一致している。このことにより、このピークは不純物に束縛された励起子によるものであることがわかる。

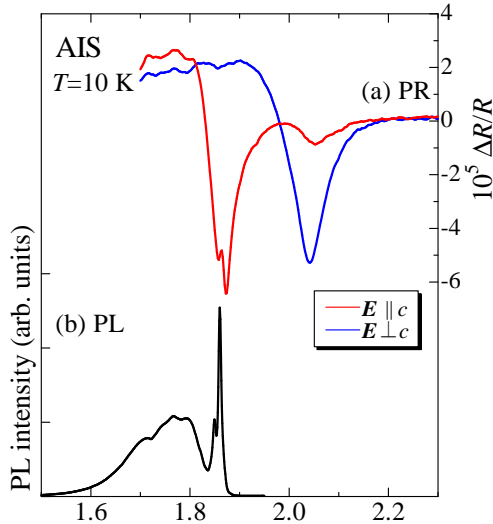


図5 AISの(a)PR及び(b)PL測定結果

(5) AISにおける $E \parallel c$ および $E \perp c$ の PR スペクトルの温度依存性を図6に示す。図からわかるように、AISのPRスペクトルは低温にて特異な温度依存性を示している。すなわち、 E_{0B} , $E_{0A,C}$ 遷移共にピークエネルギー値は10 Kから140 Kと高温になるに従い、低エネルギー側ではなく、高エネルギー側へシフトしている。Si, Ge, GaP, CdSなどの通常の半導体では、温度の上昇に伴い単調に減少するのみである。AISのPRスペクトルは140 K以上の温度になってはじめて低エネルギー側へシフトしていることがわかる。

PRスペクトルで観測されたピークから、 E_{0B} , E_{0A} , E_{0C} 光学遷移のエネルギー値を正確に求めるために、標準臨界点モデルによるフィッティングをおこなった。このフィッティ

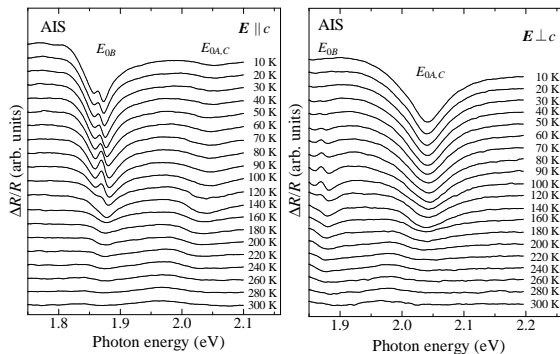


図6 AISの $T=10-300$ KにおけるPRスペクトル ($E \perp c$ および $E \parallel c$)

ングから求めた E_{0B} , E_{0A} , E_{0C} エネルギーの温度依存性を図7の黒丸にて示す。図より、 E_{0B} , E_{0A} , E_{0C} すべてにおいて、10 Kから約140 Kと高温になるに従い、高エネルギー側へシフトし、それ以上の温度において低エネルギー側へシフトしていることがわかる。

バンドギャップエネルギーの温度変化 $E_g(T)$ は、結晶の熱膨張に起因する変化分 $\Delta E_{th}(T)$ と、電子-格子相互作用による変化分 $\Delta E_{ph}(T)$ の和で表されることが知られている。

$$E_g(T) = E_g(0) + \Delta E_{th}(T) + \Delta E_{ph}(T)$$

ここで、 $\Delta E_{th}(T)$ には、線熱膨張係数を積分、静水圧変形ポテンシャルをかけた値を使用し、 $\Delta E_{ph}(T)$ には電子-格子相互作用を考慮した Passler の式を使用して計算を行った。その結果を図7の実線にて示す。計算結果は実験結果とよく一致することがわかる。この解析により、AISの E_{0B} , E_{0A} , E_{0C} の低温における特異な温度依存性は、結晶の熱膨張に起因していることがわかった。

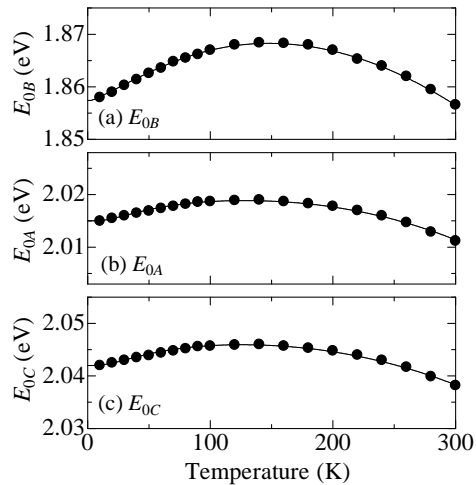


図7 PRスペクトルから求めた E_{0B} , E_{0A} , E_{0C} エネルギーの温度依存性

(6) 第一原理バンド計算によるAISのエネルギーバンドの計算結果 (Γ 点近傍) を図8に示す。計算結果は、価電子帯の最上部 (最もエネルギーが高い点) と伝導帯の最下部 (最もエネルギーの低い点) が、同じブリルアンゾーンの Γ 点にあることを示しており、AISが直接遷移型半導体であることを示している。また、価電子帯の頂上は、結晶場分裂エネルギーおよびスピン軌道相互作用によりバンドの縮退が解けて3つのバンド $\Gamma_6(B)$, $\Gamma_6(A)$, $\Gamma_7(C)$ を形成している。これらのバンドから伝導帯への光学遷移が、PR測定で得られた E_{0B} , E_{0A} , E_{0C} 光学遷移に対応している。Quasi-cubic モデルを使用した解析によると、 $E \parallel c$ では、 $\Gamma_6(A) \rightarrow \Gamma_6$ の光学遷移は禁制となっており、 $\Gamma_7(C) \rightarrow \Gamma_6$ の遷移確率はごく小さな値となっている。また、 $E \perp c$ では、 $\Gamma_6(B) \rightarrow \Gamma_6$ の光学遷移確率が小さな値となっている。これらの解析結果は、PRスペクトルにて観測された選択則、すなわち、偏光依存性のス

ペクトルと一致している (図5および図6参照)。また、この解析により、スピン軌道相互作用エネルギー Δ_{SO} は、 $\Delta_{SO}=38$ meV、結晶場分裂エネルギー Δ_{cr} は、 $\Delta_{cr}=-168$ meV であることがわかった。

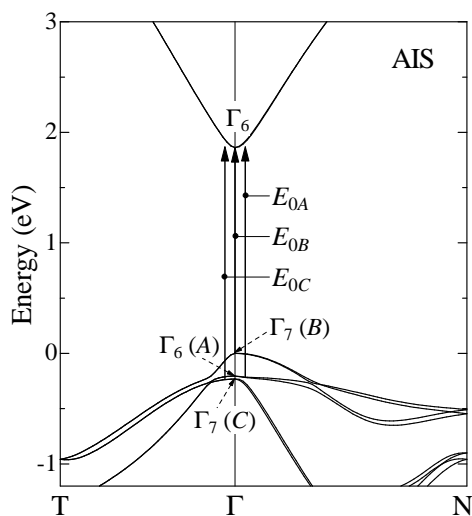


図8 AISのエネルギーバンド構造

尾崎 俊二 (OZAKI, Shunji)
群馬大学・大学院理工学府・准教授
研究者番号：80302454

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1件)

- ① S. Ozaki and Y. Horikoshi: Photoreflectance spectroscopy of the chalcopyrite semiconductor AgInS_2 for ordinary and extraordinary rays, *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing* **122**, pp.628-1-7 (2016). 査読有
DOI: 10.1007/s00339-016-0147-z

[学会発表] (計 5件)

- ① 岩丸弘樹, 尾崎俊二: $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2$ 半導体結晶の育成と評価, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月15日, 名古屋.
- ② 山根智貴, 尾崎俊二: ZnIn_2Se_4 半導体結晶の育成と光学特性, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月15日, 新潟.
- ③ 金子達也, 尾崎俊二: AgGaS_2 半導体結晶の育成と光学的異方性, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月15日, 新潟.
- ④ 永島崇弘, 尾崎俊二: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 半導体バルク結晶の育成とバンド構造評価, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 2017年9月6日, 福岡.
- ⑤ 齋藤 瑛, 尾崎俊二: ZnIn_2S_4 半導体結晶の育成と光学特性, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 2017年9月6日, 福岡.

6. 研究組織

(1) 研究代表者