

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04483

研究課題名（和文）多元系化合物半導体の少数キャリア拡散長の定量化手法の研究

研究課題名（英文）Development of the method to measure quantitatively the diffusion length of minority carriers in multinary compound semiconductors.

研究代表者

柴田 肇（Shibata, Hajime）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・招聘研究員

研究者番号：70357200

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究においては、CZTS（Cu₂ZnSnSe₄）太陽電池の高性能化のために、半導体の少数キャリアの拡散長を定量的に評価する手法を開発することを目的として、少数キャリアの移動度の測定を可能とする移動度スペクトル法の確立を目標とし、高品質なCZTS薄膜の成膜技術の開発と、移動度スペクトル法のアルゴリズムの開発を行った。

結果として、高性能なCZTS太陽電池を開発することに成功し、CZTS太陽電池としては世界最高の変換効率（12%）を達成した。また移動度スペクトル法のアルゴリズムを利用できる環境を整えることに成功し、また強磁場を使った磁気輸送計測システムを完成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

移動度スペクトル法は高い潜在能力を持ち、少数キャリアの移動度を求める方法としては、現時点においては唯一無二の存在である。従って、その技法を確立して広範囲に利用可能な技法として確立することは、太陽電池に代表される少数キャリア・デバイスの開発という半導体電子工学の観点のみならず、基礎半導体物理学の観点からも非常に重要である。またCZTS（Cu₂ZnSnSe₄）系太陽電池は、希少金属を含まず地球に豊富に存在する原料を用いた太陽電池であり、喫緊の課題である地球温暖化対策として今後さらに桁違いの大量導入が期待される太陽電池の材料の候補として、その高性能化は社会的な要請が極めて高い。

研究成果の概要（英文）：In this study, for the purpose of developing a method to quantitatively evaluate the diffusion length of minority carriers in semiconductors to improve the performance of CZTS (Cu₂ZnSnSe₄) solar cells, we aimed to establish a mobility spectrum method that enables measurement of minority carrier mobility. The goal of the project was to establish a mobility spectroscopy method that enables the measurement of minority carrier mobility. As the results, we succeeded in developing a technology for depositing high-quality CZTS thin films, and as a result, we also succeeded in developing high-performance CZTS solar cells, achieving the world's highest conversion efficiency (12%) for CZTS solar cells. We also succeeded in creating an environment in which the algorithm of the mobility spectrum method can be used, and also constructed a magnetic transport measurement system using a strong magnetic field.

研究分野：物性物理学

キーワード：太陽電池

1. 研究開始当初の背景

喫緊の課題である地球温暖化対策の切り札として、今後さらに桁違いの太陽電池の大量導入が期待されている。我々は、その太陽電池を構成する材料の候補として、希少金属を含まず地球に豊富に存在する原料を用いた多元系カルコゲナイド化合物 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (以下においては CZTS と表記する) に注目し、その類縁化合物の物性評価や太陽電池の高効率化を推進してきた。(多結晶ベースの) 化合物薄膜を利用した太陽電池としては、CdTe 太陽電池、および $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) 太陽電池がすでに実用化されている。一方、それらの太陽電池は In、Ga および Te などの資源制約により今後の数十 TW スケールの導入は困難であり、特に今後大躍進が期待されるシリコン太陽電池とのタンデム太陽電池への展開も事実上困難である。

CZTS 系化合物は、I 族、II 族、IV 族、および VI 族と 4 種類の異なる種類の元素からなる 4 元系半導体であり、その結晶格子欠陥の制御が太陽電池へ応用する上での最重要課題である (CdTe は II-VI 族半導体で 2 元系、CIGS は I-III-VI₂ 族半導体で 3 元系)。実際のところ、CZTS 太陽電池においては大量に存在する結晶格子欠陥により開放電圧が低く、結果として光電変換効率が低いという深刻な問題に直面している。参考として、米国の国立再生可能エネルギー研究所 (NREL) が公開している Best Research-Cell Efficiency Chart の 2019 年 3 月 1 日版の抜粋を、図 1 に示す。CIGS 太陽電池の変換効率が 22.9% であるのに対して、硫黄を含まない CZTS では 11.6% であり、硫黄を含む CZTS 系でも変換効率は 12.6% であることが分かる。4 元系化合物では、2 元系、3 元系に比べてその欠陥の種類も累乗で飛躍的に増えるため、我々も含め多くの研究者がその制御に取り組んでいるのが現状である。

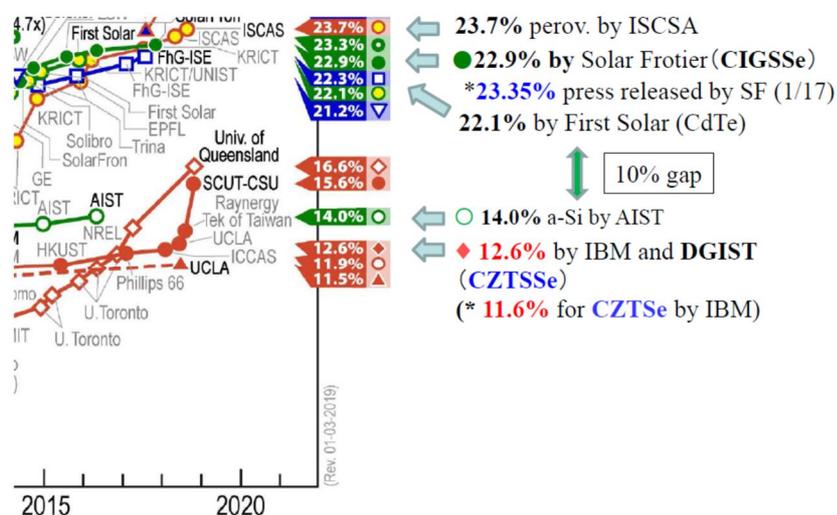


図 1 NREL が公開している Best Research-Cell Efficiency Chart の 2019 年 3 月 1 日版の抜粋

CZTS 中の大量の結晶格子欠陥は、太陽電池の開放電圧が低いという現象として顕在化しているが、それは材料のマクロな物性値としては、少数キャリアの拡散長が小さいという問題に最終的に帰着する。具体的には、化合物薄膜太陽電池では通常 p 型の光吸収層を利用するため、光吸収層で生成された少数キャリアである電子の拡散長が小さい、という問題に帰着する。従って CZTS 太陽電池の性能を更に向上させるためには、CZTS 結晶の高品質化が必須の課題であるが、そのためには少数キャリアの拡散長を正確に評価する技術が不可欠である。

ところで少数キャリアの拡散長 L は $L = (D \tau)^{1/2}$ により与えられる。但しここで D は少数キャリアの拡散係数であり、また τ は少数キャリアの寿命である。そして D は $D = \mu k_B T / q$ で与えられる。但しここで μ は少数キャリアの移動度であり、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、そして q は電気素量である。従って L の値を求めるためには、 τ と μ の値を求めれば良い。そして τ の値を求める方法は、時間分解フォトルミネッセンス法やマイクロ CPD 法など様々に存在するが、 μ を求める方法は、現状では存在しない。その理由は、少数キャリアは常温の暗状態では殆ど存在しないので、常温の暗状態における材料の電気的な性質は、基本的に多数キャリアの性質で支配されるからである。

しかしながら、少数キャリアの移動度を求める方法は、全くの皆無ではなく、それが可能になると期待される方法も存在する。それが研究で開発を目指す移動度スペクトル法と呼ばれる方法である。この方法は、以下ようになる。すなわち、普通は物質のホール係数 R_H は $R_H = -1/nq$ により与えられる。但しここで n は、多数キャリアの濃度である。従って、普通は R_H の値は磁場強度依存性を持たない。しかしながら特に多数キャリアと少数キャリアが混在して同時に存在する場合は、 R_H の値を 10 T 程度の非常に高い磁場まで測定すると、 R_H の値が顕著な磁場強度依存性を示す可能性があり、その磁場強度依存性を数学的な逆問題として解析することにより少数キャリアの移動度を求めることが可能であることが、W. A. Beck, and J. R. Anderson (Applied Physics 62, 541 (1987)) により示された。

但しこの方法(移動度スペクトル法)は、その優れた高い潜在能力にもかかわらず、今までは広く普及して来たとは言いがたい。そしてその主な理由は、筆者等の考えでは以下の(1)(2)である。(1)非常に高い磁場を必要とするために、普通の実験室では測定が困難である。(2)測定結果を移動度スペクトルに転換する計算が数学的には逆問題であるために、得られた結果には厳密な意味では一意性が無く、ある種の不確定性(任意性)が常に付随する。しかしながら前述のように移動度スペクトル法は、少数キャリアの移動度を求める方法としては現時点においては唯一無二の存在であり、その技法を確立して広範囲に利用可能な技法として確立することは、太陽電池に代表される少数キャリア・デバイスの開発という半導体電子工学の観点のみならず、基礎半導体物理学の観点からも非常に重要である。以上の結果を総合すると、現時点においては、CZTS 結晶の高品質化が必須の課題であり、そのために必要な課題の一つが少数キャリアの拡散長を正確に評価する技術の開発であり、その方法の一つとして移動度スペクトル法の確立が強く望まれている。

2. 研究の目的

上記のように、研究開始当初の背景としては、CZTS 結晶の高品質化が必須の課題であり、そのために必要な課題の一つが少数キャリアの拡散長を正確に評価する技術の開発であり、その方法の一つとして移動度スペクトル法の確立が強く望まれていた。そこで本研究においては、多元系化合物半導体である CZTS 結晶の高品質化を目標とし、またそのために少数キャリアの拡散長を定量的に評価する手法の開発を目的として移動度スペクトル法の開発を目標とした。

3. 研究の方法

前述のように、少数キャリアの拡散長 L を定量的に評価するためには、少数キャリアの移動度 μ を評価する必要がある。そのために本研究においては、移動度スペクトル法を開発することを目指している。ところで上記のように移動度スペクトル法は、厳密な意味では計算結果に対する数学的な一意性が無く、計算手法を確立するためには、比較的測定が容易な試料を測定して測定・計算結果の妥当性を検証しながら解析手段の開発を進める必要がある。なおここで比較的測定が容易な試料とは、少数キャリアの移動度が高い試料であり、それは結晶品質の高い試料を意味する。従って、本研究において最初に行うべき研究は、高品質な CZTS 薄膜を成膜する技術を開発することである。これは本研究の最終的な目標である、開放電圧が高く光電変換効率の高い高性能な CZTS 太陽電池を開発するためにも、必須の課題である。

本研究では、CZTS 薄膜を成膜する手段としては多元同時蒸着法を利用したが、これは高真空を用いた真空蒸着法の一つであり、前述の CIGS 太陽電池においても実用化されており、最も高い結晶品質が得られると期待される手法である。そして成膜中の原料元素蒸気の供給量の精密な制御や、新しい第 5 元素の添加、また成膜を終えた CZTS 薄膜の表面処理など技術を駆使して、高品質な CZTS 薄膜の成膜を目指した。また得られた CZTS 薄膜を利用して実際に太陽電池も作製し、デバイス性能を評価して CZTS 薄膜の品質を評価した。参考として本研究で用いた多元同時蒸着装置の全体像を図 2 の左図に示し、その内部の模式図を図 2 の右図に示す。Cu、Zn、Sn、Se などの原料は、真空容器の内部に置かれた坩堝の中で同時に加熱され、それらの蒸気が同時に基板に供給されて、CZTS の多結晶薄膜が形成される。

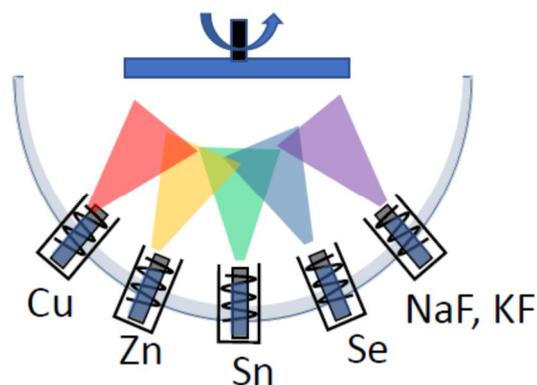
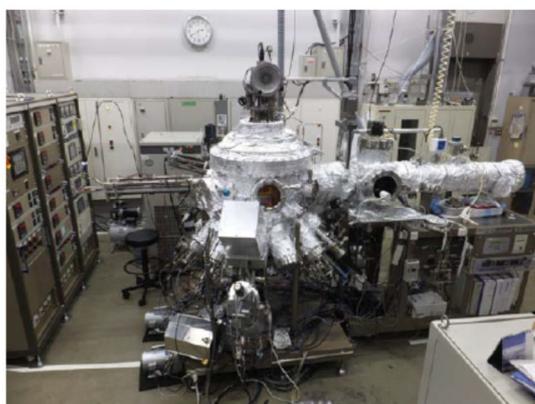


図 2 多元同時蒸着装置の全体像(左図)とその内部の模式図(右図)

また、ホール係数 R_H の値の磁場強度依存性から移動度スペクトルを算出するための数学的な技法であるが、逆問題を解くための数学的なアルゴリズムは多く存在し、いずれのアルゴリズムも試みる価値はあるが、本研究では前述の W. A. Beck, and J. R. Anderson (Applied Physics 62, 541 (1987)) により提示されたアルゴリズムを利用した。また更に高精度な計算結果を得るために、

それを更に発展させることを試みた。また開発されたアルゴリズムの有効性を検証するためには、CZTS 薄膜のホール係数 R_H の値の磁場強度依存性の測定データが必要であり、そのためには R_H の値を 10 T 程度の高磁場領域まで測定できる測定系の確立が必要である。そこで本研究では、そのような測定系の確立も目指した。

4. 研究成果

まず CZTS 薄膜の作製技術を最適化し、高品質な多結晶薄膜を作製する技術の開発を行った。その結果として 2019 年度には、CZTSe 薄膜の結晶品質は、成膜中における Se 蒸気の供給量に強く依存することを見出し、最適な Se 蒸気供給量を発見して高品質な CZTSe 薄膜を得ることに成功した。得られた太陽電池の外部量子効率 (EQE) スペクトルを測定した結果、Se 蒸気の供給量に依存して少数キャリア拡散長が大きく変化していることを見出し、最適条件で作製された太陽電池においては、少数キャリア拡散長が増大していることが明らかとなった。この結果は、最適条件で作製された CZTSe 薄膜は少数キャリア移動度が増大している可能性を示唆しており、高品質な試料を作製できたことを示唆している。

2020 年度は、2019 年度に引き続き CZTS について薄膜の作製技術を最適化する行くと共に、得られた CZTSe の電子状態を光電子分光法を用いて詳細に解明する実験を行った。特に、移動度スペクトルを高精度で測定できる試料として、第 5 元素として Ge を添加した CZGTSe ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$) を $0 < x < 1$ の組成範囲で作製し、価電子帯と伝導帯の電子状態を評価した。その結果として、CZGTSe の電子親和力の大きさ χ_p の値は、 $0 < x < 1$ の範囲に対して 4.56 eV $< \chi_p < 4.2$ eV の範囲で変化することが判明した。この結果は、 $0 < x < 1$ の範囲で CZGTSe は太陽電池用材料として非常に適した電子状態を有していることを示唆している。また、光電子分光と逆光電子分光により CZGTSe の価電子帯と伝導帯の状態密度を測定した結果、CZGTSe の伝導帯の状態密度はバンド端の付近に裾を持ち、その裾の大きさは x の値が増大するに従って増大することが明らかとなった。またその伝導帯の裾の起源の候補としては、 $\text{Cu}_2(\text{Sn},\text{Ge})\text{Se}_3$ や $(\text{Sn},\text{Ge})\text{Se}$ などの化合物の析出が考えられる。その一方で、価電子帯の状態密度には、そのような裾は確認されなかった。

2021 年度は、引き続き CZTS 薄膜の高品質な多結晶薄膜を作製する技術の開発を行うと共に、得られた CZTSe を用いて太陽電池を作製して開発された技術の有効性を検証した。具体的には、CZTSe 薄膜の成膜後に真空中で酸素プラズマを照射するという処理により、CZTSe 薄膜の少数キャリア寿命を大幅に増大させることができることを見出した。具体的には少数キャリア寿命の値は、酸素プラズマ処理を行わない試料では 1~2 ns であったが、処理後は 10 ns 程度にまで増大した。この増大の原因は、CZTSe の成膜後に薄膜の表面に形成された CZTSe 以外の様々な金属間化合物 (異相と呼ばれる) が酸素プラズマ処理により酸化物に変化し、CZTSe 成膜後に行われるアルカリ性溶液による処理によりそれらが除去され、結果として CZTSe の清浄な表面が得られたためであると考えられる。この発見により、CZTSe 太陽電池において 0.46 V という非常に高い開放電圧を得ることに成功した。

以上の知見を組み合わせることにより、我々は最終的に CZTSe 太陽電池で 12.0% という高い変換効率を達成した。この値は、図 1 に示されている 11.6% という値を凌駕する値であり、CZTSe 太陽電池としては、世界最高の変換効率である。参考として、12.0% という変換効率を得られたときの Se 蒸気の供給条件を図 3 の左図に示し、そのときに得られたデバイスの光照射状態の J - V 特性を図 3 の右図に示す。

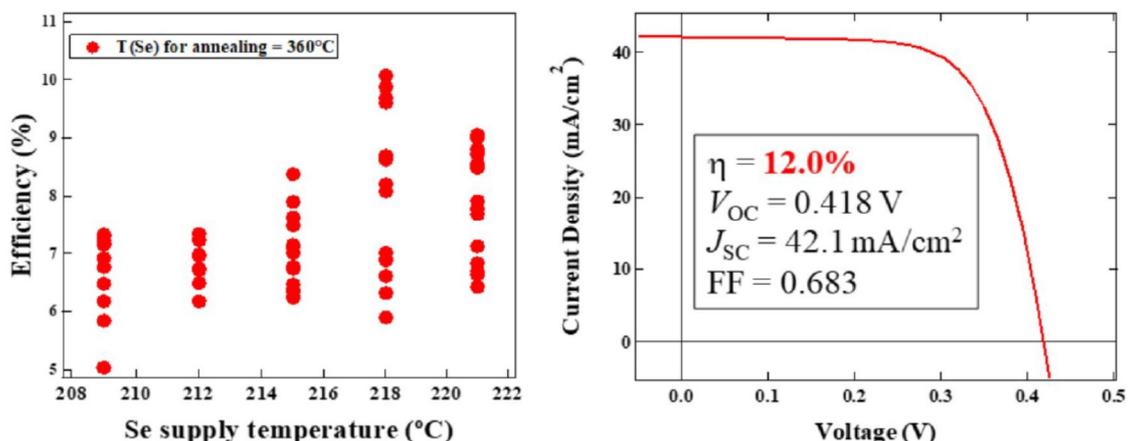


図 3 Se 蒸気の供給条件 (左図) と光照射状態の J - V 特性 (右図)

また、ホール係数 R_H の磁場強度依存性から移動度スペクトルを算出するための数学的なアルゴリズムとして、W. A. Beck, and J. R. Anderson (Applied Physics 62, 541 (1987)) により提示されたアルゴリズムを利用できる環境を整えることに成功し、また更に高精度な計算結果を得るため

の方法を検討し、実際にプログラムの中に反映させる方法を検討した。また更に高精度な計算結果を得るために、それを更に発展させることを試みた。また強磁場を使った磁気輸送計測については、最終的に計測システムを完成した。今後は、上記の CZTSe 薄膜について、強磁場領域におけるホール電圧の磁場強度依存性を測定し、少数キャリア移動度とデバイス性能との関係を明らかにし、高性能な化合物薄膜太陽電池を得るための開発指針を考察する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名	T. Nagai, K. Hirayama, T. Matsunobu, G. Chen, Y. Takagi, H. Tampo, S. Kim, H. Shibata, S. Niki, N. Terada,
2. 発表標題	Independent evaluation of conduction and valence band tailing of CZTGSe using IPES and UPS measurements
3. 学会等名	The 30th International Photovoltaic Science and Engineering Conference/Asia-Pacific Kesterite Workshop (国際学会)
4. 発表年	2020年

1. 発表者名	H. Tampo, T. Nagai, S. Kim, H. Shibata, S. Niki
2. 発表標題	IMPACT ON SELENUM SUPPLY FOR Cu ₂ ZnSnSe ₄ SOLAR CELLS GROWN BY COEVAPORATION METHOD
3. 学会等名	The 30th International Photovoltaic Science and Engineering Conference/Asia-Pacific Kesterite Workshop (国際学会)
4. 発表年	2020年

1. 発表者名	南川 真耶、反保 衆志、永井 武彦、タンテイ ミヨー、橋本 佳男
2. 発表標題	Cu ₂ Zn(Sn _{1-x} Gex)Se ₄ 太陽電池におけるSe供給量の影響
3. 学会等名	第68回応用物理学会
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	反保衆志、金信浩、永井武彦、柴田 肇
2. 発表標題	CZTSe太陽電池のSe供給依存性
3. 学会等名	第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年	2019年

1. 発表者名 今中 康貴、キンドレ ディクソン、竹端 寛治、角谷 正友
2. 発表標題 InGaN二次元電子系の有効質量の評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	反保 衆志 (Tampo Hitoshi) (20392631)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員 (82626)	
研究 分担者	今中 康貴 (Imanaka Yasutaka) (70354371)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・技術開発・共用部門・副部門長 (82108)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------