

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：15101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560397

研究課題名(和文)カルコパイライト系中間バンド型高効率太陽電池に関する研究

研究課題名(英文)Study on high-efficiency chalcopyrite-based intermediate-band solar cells

研究代表者

市野 邦男 (ICHINO, Kunio)

鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90263483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：カルコパイライト系半導体であるCuGaS<sub>2</sub>に不純物添加による中間バンドを形成し、高効率太陽電池を作製することを目的に、要素技術を検討した。

分子線エピタキシー法によるCuGaS<sub>2</sub>半導体結晶の高品質化を検討し、Cu/Gaの供給比をやや大きくすることで結晶性の向上を得た。また、Mn等遷移金属不純物の添加による中間バンド形成の可能性を検討し、Mnが十分添加可能なことを明らかにしたが、中間バンドの形成やそれによる高効率化の実証には至っていない。

研究成果の概要(英文)：In order to fabricate high-efficiency solar cells using a chalcopyrite-type semiconductor, CuGaS<sub>2</sub>, to which an intermediate band is introduced by impurity doping, several subjects have been studied.

It was found that a large Cu/Ga supply ratio is necessary for obtaining high-quality crystals in molecular beam epitaxy of CuGaS<sub>2</sub>. In addition, in order to introduce an intermediate band to CuGaS<sub>2</sub>, doping of Mn and other transition metal elements has been studied. It was found that Mn atoms can be incorporated into CuGaS<sub>2</sub> up to high density, however, the formation of an intermediate band or an improvement in solar cell efficiency have not been confirmed yet.

研究分野：半導体工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：光デバイス・光回路 太陽電池 分子線エピタキシー

## 1. 研究開始当初の背景

化石燃料に代わる自然エネルギーの利用形態として、今後太陽電池がその中核をなすことは論をまたない。そのため、一層の高効率化・低コスト化のためにあらゆるレベルで研究開発が進められている。中でも、大学の研究の役割として、飛躍的な高効率化のための原理提案・実証が重要と考えられる。太陽電池の高効率化は、太陽光中の光子をなるべく多く利用し、かつその光子エネルギーを出力電圧としてなるべく無駄なく取り出すということに尽きるが、その一つの形態としてバンドギャップの異なる複数の半導体 pn 接合を積層するタンデム型が知られている。例えば、3 段のタンデム型太陽電池では、光電変換効率の理論的最大値は約 63% (最大集光時)、約 47% (非集光時) とされている。実際これは現状での最高効率 41% 以上の集光型太陽電池や宇宙用太陽電池として用いられているが、高度なエピタキシャル成長が必要で製造コストが高く、普及型太陽電池としては想定されていない。他方、バンドギャップ中に第 3 の中間バンドを導入することにより、3 段のタンデム型と同様の光子エネルギーの利用効率を実現することが提案されている。すなわち、母体半導体の伝導帯・価電子帯間、およびそれぞれと中間バンドとの間の電子遷移による光吸収を用いるというもので、中間バンドとしては、量子ドット、不純物バンドなどが提案・研究されている。なお、母体半導体のバンドギャップの最適値は 2.4eV 程度 (非集光時) と従来型の単接合太陽電池材料よりも大きな値となる。この場合には、pn 接合は 1 個で済むため、特に不純物バンド型の場合には、適切な材料・構造が提案できれば、既存の太陽電池と同等のコストで飛躍的な効率向上が望め、普及型太陽電池としても利用可能になると思われる。しかし、効率向上の実験的な検証はこれまでほとんど報告がなく、具体的な提案・実証が待たれている状況である。

## 2. 研究の目的

研究期間内における目的は以下の通りである。

### (1) 高効率中間バンド型太陽電池構造の理論的検討

エネルギーバンド・光学的構造等の観点から高効率太陽電池構造の理論的検討を行う。

### (2) 単結晶太陽電池構造の作製と中間バンド機能の検証

中間バンド型太陽電池構造を、結晶欠陥を排した単結晶半導体を用いて作製し、中間バンドの機能を検証する。

### (3) 中間バンドによる高効率化の実証と構造最適化

中間バンドの効果による高効率化を実証する。また構造を最適化し、従来型の単接合 CIGS 系太陽電池の現状での最高光電変換効率である約 20% を越える効率の実現を図る。

最終的には、単接合太陽電池の理論的境界を超える 30% 以上の効率を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) 高効率中間バンド型太陽電池構造の理論的検討

高効率太陽電池構造の理論的検討、すなわち中間バンドを形成する母体半導体および不純物バンドなどからなるエネルギーバンド構造、および照射光の吸収・反射・導波等を考慮した光学的構造の設計を行う。

### (2) 太陽電池ベース構造の作製

p-CuGaS<sub>2</sub>, n-ZnS からなるヘテロ構造を、中間バンド型太陽電池の原理実証のベース構造とするため、高品質単結晶薄膜を分子線エピタキシー (MBE) により作製する。単結晶を用いるのは、多結晶薄膜を用いた場合の結晶欠陥や製膜における技術的問題の影響を排除して本質的な効果を検証するためである。

### (3) 中間バンド形成の検討

これまでに、不純物添加による中間バンド形成についての理論的検討はいくつかあるが実験的検証はほとんどない。そこで、(1) での検討を受け、中間バンドを形成する候補不純物を、母体半導体中に実際に添加してその適性を検討する。

### (4) 中間バンドの導入効果の検証

(3) の結果を受けて、太陽電池ベース構造に中間バンドを導入し、その機能を検証する。

### (5) 中間バンド型太陽電池の構造最適化

太陽電池の構造 (不純物添加層の不純物濃度、層厚等) を最適化して光電変換効率を改善し、ベース構造に対する効率向上を確認する。

### (6) 中間バンド型太陽電池の効率向上の原理実証とさらなる高効率化

以上の課題を総合し、単結晶半導体薄膜を用いて作製したカルコパイライト系中間バンド型太陽電池において、効率向上を図る。

## 4. 研究成果

### (1) 高効率中間バンド型太陽電池構造の理論的検討

中間バンドを形成する母体半導体および不純物バンドなどからなるエネルギーバンド構造、および照射光の吸収・反射・導波等を考慮した光学的構造について検討した。本研究では、まずカルコパイライト化合物の中でもややバンドギャップの大きい p-CuGaS<sub>2</sub> (E<sub>g</sub>=2.4eV) を中心的な候補材料とした。n 型窓層として ZnS、中間バンドを形成する不純物としては、3d 遷移金属 (Mn, Ti 等) を検討することとした。

### (2) 太陽電池ベース構造の作製

中間バンド型太陽電池のベース構造として、n-ZnS / p-CuGaS<sub>2</sub> / p-GaP 基板ヘテロ構造の分子線エピタキシー (MBE) による作製を検討した。MBE による CuGaS<sub>2</sub> 作製の報告は少な

く、高品質結晶の作製条件は明らかになっていない。そこでまず、高品質単結晶 p-CuGaS<sub>2</sub> 薄膜の作製条件の検討を行った。その結果、結晶性が Cu/Ga の原料供給比に大きく依存することがわかった。

図 1 に、Cu/Ga 原料供給比が小(Cu-poor) および大(Cu-rich)の条件で作製した CuGaS<sub>2</sub> 薄膜の 008 回折ピーク付近の XRD パターンを示す。図 2 は、同じ試料の断面 SEM (Scanning Electron Microscope) 像である。これらより Cu-rich 試料の方が結晶性が高く、Cu-poor 試料では多結晶に近くなっていることがわかる。ただし、Cu-rich 試料では、表面に過剰な Cu に起因すると思われる Cu<sub>2</sub>S 相が析出している。図 3 は、同様の試料の PLE (Photo-Luminescence-Excitation) および PL スペクトルである。Cu-poor 試料では、発光は非常に弱かったが、Cu-rich 試料では DAP (Donor-Acceptor-Pair) 発光が見られた。これらの結晶では、さらにバンド端に近い励起子発光は弱く、結晶性改善の余地があるものの、ある程度品質のよい結晶が得られたと考えられる。さらなる結晶性改善のためにはより厳密な組成制御が必要と思われる。

ここで、GaP 基板上的硫化物半導体の結晶成長に関する基礎的検討を行った。

図 4 は、GaP 基板上に作製した ZnS 極薄膜 (32nm) の 224 回折ピーク付近の XRD (X-Ray Diffraction) 逆格子マップ (Reciprocal Space Map; RSM) である。GaP 基板と ZnS 薄膜の水平方向の逆格子座標が一致しており、ほぼコヒーレント成長の状態であるが、ピークが右下方向に非対称にすそを引いており、格子緩和が始まっていると考えられる。図 5 は、同じ試料の断面高分解能 TEM (High-Resolution Transmission Electron Microscope; HRTEM) 像であり、積層欠陥が存在することがわかる。積層欠陥は部分転位を伴うことから、部分転位による格子緩和を生じているものと考えられる。このように、XRD RSM および HRTEM 観察によって格子緩和やその他の欠陥発生を観測することができ、また、それらは GaP 基板の表面処理にも依存するため、得られた知見は CuGaS<sub>2</sub> 薄膜や、これらの積層構造の作製にも応用可能である。

次に、以上の結果を踏まえ、太陽電池のベース構造としての n-ZnS/p-CuGaS<sub>2</sub>/p-GaP 基板構造の作製を検討した。この組み合わせにおいて、高い温度では激しい相互拡散が生じることがわかった。例えば ZnS の上に 600 で CuGaS<sub>2</sub> を成長すると ZnS 層が確認できない程の相互拡散が生じる。したがって、上記層構造では、p-GaP 基板上に 600 で CuGaS<sub>2</sub> を成長した後、275 に下げて n-ZnS を作製することで、層構造の形成を確認した。図 6 にその断面 SEM 像を示す。また、これらの試料では、pn 接合に基づくと思われる電流の整流性を確認したが、現状では太陽電池特性は不十分であり、改善が必要である。

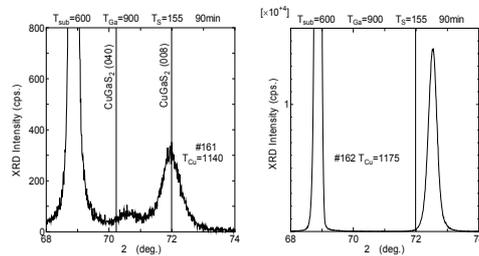


図 1 CuGaS<sub>2</sub> の XRD パターン。  
(左: Cu-poor, 右: Cu-rich)

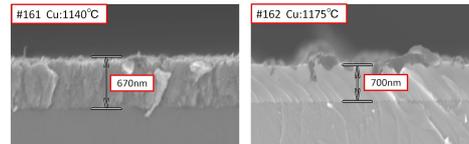


図 2 CuGaS<sub>2</sub> の断面 SEM 像。  
(左: Cu-poor, 右: Cu-rich)

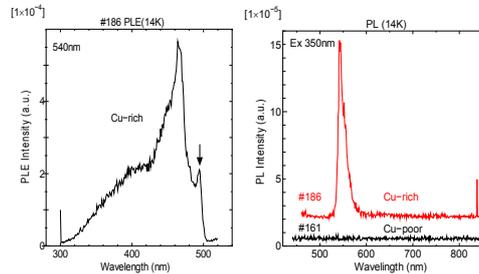


図 3 CuGaS<sub>2</sub> の PLE(左)および PL(右)スペクトル。

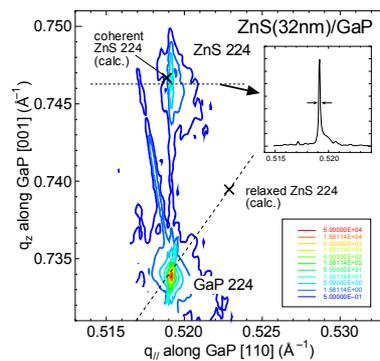


図 4 ZnS/GaP 基板構造の XRD RSM。

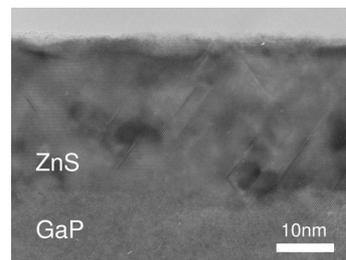


図 5 ZnS/GaP 基板構造の断面 HRTEM 像。

### (3) 中間バンド形成の検討

これまでに、不純物添加による中間バンド形成について実験的検証はほとんどなされていないため、本項は本研究の中心的課題の一つである。まず、可能性のある不純物元素をスクリーニングする意味で、Mn, Ti 等の遷移金属元素について CuGaS<sub>2</sub> 薄膜に対して蒸着・拡散による添加を行った。

まず、Mn 添加 CuGaS<sub>2</sub> を作製した。Mn 添加のために、MBE 成長で作製した CuGaS<sub>2</sub> 薄膜上に金属 Mn を真空蒸着し、その後アニールにより Mn を熱拡散させた。熱拡散後に、表面に残った金属 Mn 膜を塩酸により溶解させて取り除き、Mn 添加 CuGaS<sub>2</sub> 薄膜を得た。最初に Mn 熱拡散の条件を検討した。

図 7 に、Mn 添加前後の CuGaS<sub>2</sub> 薄膜の XRD パターンを示す。2θ = 68.8° の大きなピークは GaP 基板の(004)面の回折ピークであり、2θ = 72.3° 付近のピークが CuGaS<sub>2</sub> 薄膜の c 軸に垂直な(008)面の回折ピークである。ここでは、熱拡散のためのアニール条件として、図中に示すように、200 から 500 まで各 20 分間とし、その前後での XRD パターンの比較を示した。それぞれ、実線がアニール前、破線がアニール後の XRD パターンである。図に示される通り、300 以上のアニールでは、CuGaS<sub>2</sub> 薄膜のピークが消滅していることがわかる。これは、Mn が激しく拡散し、結晶構造が破壊されていることを示す。CuGaS<sub>2</sub> 薄膜作製時の温度は、600 であるので、それよりも低い温度での単なるアニールではこのような変化は生じないはずであり、CuGaS<sub>2</sub> に対して Mn が非常に拡散しやすいことが明らかになった。一方、200 では、XRD パターンにほとんど変化はなく、この温度では拡散が生じていないと考えられる。そこで、200 と 300 との間で Mn が適度に拡散する条件が存在すると考えられ、探索を行った。

図 8 に、250 °C、3 分と、260 °C、1 分の 2 つの条件についての図 1 と同様な XRD パターンのアニール前後の比較を示した。これらのアニール条件では、XRD パターンが若干変化している。すなわち、250 °C、3 分のアニール後にはピーク強度が若干下がり、またピーク位置はわずかに低角度側に変化している。一方、260 °C、1 分の条件では、ピーク強度は変化がないかむしろやや上がり、ピーク位置は前者と同様わずかに低角度側に変化している。これらの変化は適度に Mn が拡散され、添加されたことによるものと思われる。そこで、これらの試料における、不純物準位による中間バンド形成の可能性を調べるため、光伝導スペクトル測定を行った。試料表面に狭い間隔 (0.1mm) を隔てて 2 個の Au 電極を形成し、その間に 0.1V の DC バイアス電圧を加え、電流をモニタしながら光照射を行い、その波長を変化させた。図 9 にその結果、すなわち照射光波長変化に対する電流の変化を示す。Mn を添加していない無添加 CuGaS<sub>2</sub> の光伝導スペクトルでは、CuGaS<sub>2</sub> のバンドギャップ

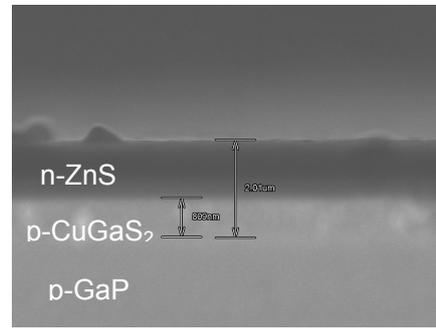


図 6 n-ZnS/p-CuGaS<sub>2</sub>/p-GaP 基板-太陽電池構造。

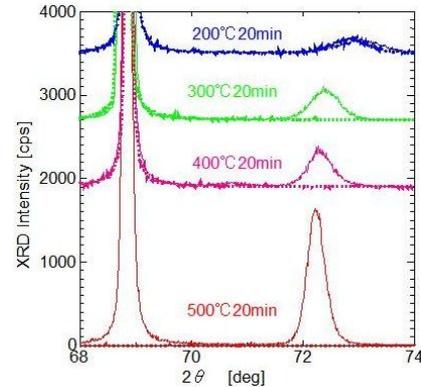


図 7 CuGaS<sub>2</sub> の X 線回折パターン：  
実線：無添加（アニール前）  
破線：Mn 添加（アニール後）

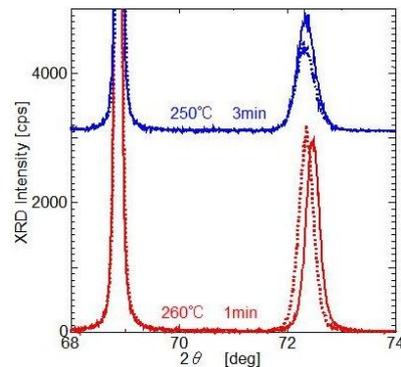


図 8 CuGaS<sub>2</sub> の X 線回折パターン：  
実線：無添加（アニール前）  
破線：Mn 添加（アニール後）

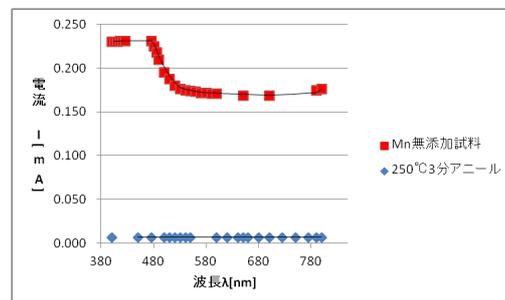


図 9 光伝導スペクトル：無添加 CuGaS<sub>2</sub> と Mn 添加 CuGaS<sub>2</sub> の比較。

プ (2.46eV) に対応する約 500nm 以下の照射により電流値が上昇しており、バンド間吸収による電子・正孔対生成による光伝導効果が確かに観測されていると考えられる。Mn 添加試料については、同様なバンド間吸収による光伝導効果に加えて、中間バンドに起因する光伝導効果がバンドギャップ以下のエネルギーに相当する波長で観測されることが期待される。ところが、図 2 に示した 250 , 3 分アニールで Mn を添加した試料については、バンド間吸収も含めて光伝導スペクトルが観測できなかった。これは、この条件でも実際には Mn が過度の添加となっており、結晶性の悪化により高抵抗化してしまった可能性を示している。他の条件で作製した試料でも測定しているが、現在までのところ、中間バンドに起因する光伝導効果は観測できておらず、中間バンド形成は確認できていない。他に Ti の添加も試みたが、現時点では中間バンド形成は確認できていない。そこで、最終年度においては、MBE 成長における Mn 添加を行った。その結果、均一に濃度の制御された添加が可能となったが、添加条件の最適化が不十分のため、現時点では有効な中間バンド形成の確認には至っていない。そのため、当初計画のうち「(4) 中間バンドの導入効果の検証」以降は、研究期間内において未達成であり、太陽電池における中間バンド機能の検証や高効率化の実証には至っていない。しかしながら、本研究を契機に引き続き研究を進めることで目的は順次達成可能であると考えられ、その意義は小さくない。

#### 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)

Kunio Ichino, Akinori Nishigaki, and Akiyoshi Yamauchi, "Lattice relaxation of ZnS on GaP investigated by high-resolution X-ray diffraction and transmission electron microscopy", Phys. Status Solidi C, 査読有, Vol. 9, (2012), pp.1744-1747. DOI: 10.1002/pssc.201100596

[学会発表](計 4 件)

岡優貴, 西川直宏, 倉掛真弥, 市野邦男, 「分子線エピタキシー法による CuGaS<sub>2</sub> 薄膜の作製と評価」, 応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 18 日, 相模原市, 青山学院大学。

岡優貴, 本岡将一, 西川直宏, 倉掛真弥, 市野邦男, 「分子線エピタキシー法による CuGaS<sub>2</sub> 薄膜の作製と評価」, 応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, 2013 年 7 月 27 日, 高松市, 香川大学。

Kunio Ichino, "Lattice relaxation of

ZnS on GaP investigated by high-resolution X-ray diffraction and transmission electron microscopy", International Conference on II-VI Compounds, Aug. 23, 2011, Mayan Riviera, Mexico.

本岡将一, 佐藤玲維, 西川直宏, 市野邦男, 「分子線エピタキシー法による CuGaS<sub>2</sub> 薄膜の作製と評価に関する研究」, 応用物理学会中国四国支部学術講演会, 2011 年 7 月 30 日, 鳥取市, 鳥取大学。

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

市野 邦男 (ICHINO, Kunio)  
鳥取大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 9 0 2 6 3 4 8 3

##### (2) 研究分担者

大観 光徳 (OHMI, Koutoku)  
鳥取大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 9 0 2 4 3 3 7 8