

平成 26 年 5 月 24 日現在

機関番号：17601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656582

研究課題名(和文)化合物半導体単結晶基板の作製と高効率太陽電池の開発

研究課題名(英文)Growth of Compound Semiconductor Single Crystal and Application for Solar Cell

研究代表者

吉野 賢二 (Yoshino, Kenji)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号：80284826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：高効率太陽電池として期待されているCuInGaSe<sub>2</sub>(CIGS)太陽電池は、現在低コスト化を目指す動きが活発であるが、それに比べ高効率化を目指す動きは鈍い。そこで、本研究では、更なる太陽電池変換効率向上のための基礎物性を明らかにするためのCIGS単結晶成長と評価を行った。溶媒を用いた固相反応を用いて、融点以下の低温で作製が可能な移動ヒータ法(THM)を用いて直径16mmのCIGS単結晶成長に成功した。XRDとRaman分光測定から異相は観察されずCIGS単相であることを明らかにした。組成は、結晶インゴット全体にわたり均一であった。ホール効果測定から、n型伝導を示した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to investigate growth and characterization of a CIGS single crystal to elucidate its basic properties in order to enable higher efficiency photovoltaic panels. Large size CIGS single crystal was successfully grown by THM. No secondary phases are observed from XRD and Raman spectroscopy measurements. The FWHM of the XRC for the (112) oriented CIGS single crystal is 103 arcsec. The results show that good-quality single-phase CZTSe single crystals can be obtained by THM growth. The composition of the CIGS single crystal was homogeneous and the stoichiometric ratio of CIGS was found to be slightly Cu-poor, In-rich, Ga-rich and Se-poor. Therefore, it is assumed that the In on Cu antisite and the Se vacancy are dominant, leading to n-type conduction.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：化合物半導体 単結晶基板 太陽電池

## 1. 研究開始当初の背景

(1) - - <sub>2</sub> 族カルコパイライト型半導体は、直接遷移型のバンド構造を有し、バンドギャップが元素の組み合わせを変えること 0.9~1.68 eV まで制御可能であり、赤外から紫外領域までわたり、禁制帯幅付近で大きな光吸収係数を持つことから、太陽電池等の光デバイスとして期待されている。現在 Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS)を用いた薄膜多結晶太陽電池は実用化されており変換効率 20.3 %の高い変換効率も報告されている。CIGS 太陽電池のスタートは、CuInSe<sub>2</sub> (CIS)単結晶をベースにしたもので変換効率 12%を達成している。スタートラインに戻り、更なる変換効率向上のための知見を得るために良質な CIGS 単結晶を work piece とし評価を行うことは重要である。

## 2. 研究の目的

(1) 基礎物性値の評価を行う上で格子欠陥の少ない良質な単結晶を用いて行うことが理想である。しかし、カルコパイライト型化合物は、融点以上において相転移によってカルコパイライト構造となる CuInSe<sub>2</sub> や CuGaSe<sub>2</sub> のように冷却中に組成のずれた固相と液相が反応することでカルコパイライト構造になる包晶反応を示す。このように融液成長から単相で良質な大型単結晶を成長させることは困難である。良質な単結晶成長が困難であることも、物性が解明されない原因となっていると考える。そこで、本研究において単結晶成長法に溶液成長の一つである移動ヒーター法 (THM)を用いて単結晶成長を行った。

## 3. 研究の方法

(1) THM 成長の種原料のために、まず CIGS (In/Ga=8/2)多結晶インゴットを作製した。CIGS の化学量論組成と一致するように Cu(5N)、In(6N)、Ga(6N)、Se(5N)元素の規

定量を石英アンブルに封入した。元素を詰めたアンブルは、高真空下(10<sup>-6</sup> Torr)で封入し、アンブルは垂直電気炉に入れ、100°C/h の昇温速度で 1100 まで上げ、24 時間保温した。CIGS 多結晶インゴットと溶媒の In を高真空下で石英アンブルに封入した。

(2) 結晶性の評価として粉末 X 線回折 (XRD)、X 線ロックアップ測定 (XRC)、Raman 分光法を行った。各 X 線回折関連測定は、Cu-Kα 線、管電圧 45 kV、管電流 40 mA、ステップ幅 0.002°の測定条件下で、Raman 測定は、514 nm Ar イオンレーザー、出力 100 mW、レーザースポット 1μm の条件下で行った。組成分析は、電子線プローブマイクロ分析 (EPMA)、電気的特性はホール効果測定を行った。ホール効果測定は、磁場 0.55T の条件下で Van der Pauw 法を用いて行われた。サンプルサイズは、5 mm×5mm×0.5 mm とし、表面は粗さ 0.01 μm の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末で研磨した。直径 1 mm、厚さ 200 nm の In 電極をサンプルの四角に真空蒸着法を用いて作製した。

## 4. 研究成果

(1) 最適な THM 成長条件は、三宅等によって報告されている CIGS-In 擬二元系状態図を参考にした。CIGS 溶質が 60mol%以下の In 溶液においては相分離が生じるため単結晶成長は不可であるため、60~90 mol%の In 溶液に注目した。成長温度 850 、80 mol% の In 溶液、成長速度 4~5 mm/day の成長条件で直径 16 mm、長さ 20 mm の CIGS 単結晶インゴットが得られた。16 mm CIGS 単結晶ウエハーを Fig. 1 に示す。粒界や双晶は確認されなかった。CIGS 単結晶(112)面の XRC 測定結果を Fig. 2 に示す。前半値幅 (FWHM)=103 arcsec を示し、良い結晶性であることが確認できる。

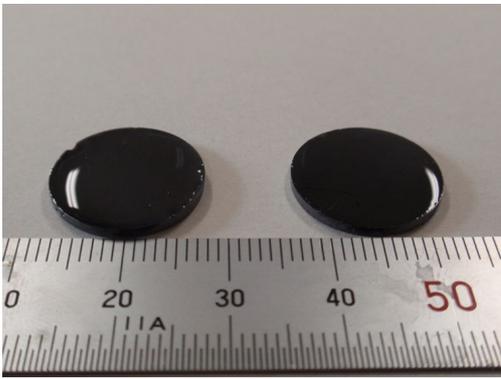


Fig. 1 The photograph of CIGS single crystal wafer.

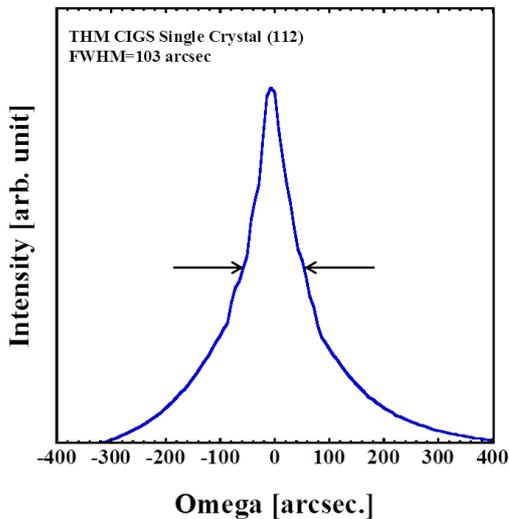


Fig. 2 The XRC of (112) oriented CIGS single crystal.

(2) CIGS 単結晶の粉末 XRD パターンを Fig. 3 に示す。CIGS 相の特徴的な(112)、(220)、(312) 面ピークが観察でき、ICDD データ (#00-035-1102  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ )とも良い一致を示した。しかしながら、CIGS のピークと異相である  $\text{Cu}_2\text{Se}$  ピークはほぼ一致するため XRD から単相評価するのは困難である。したがって、Raman 分光測定から単相評価を行った。Raman スペクトルを Fig. 4 に示す。CIGS 単結晶ウエハーの両端と中心を測定した。175  $\text{cm}^{-1}$  に典型的な CIGS の Raman ピークが観察され、これは報告されているものと一致した。このピークは  $A_1$  対称ピークであり Cu と In (Ga)原子と Se 原子との振動によるモードである。Cu<sub>2</sub>Se 263

$\text{cm}^{-1}$  の異相ピークは観察されなかった。XRD と Raman 測定から単相であると判断した。

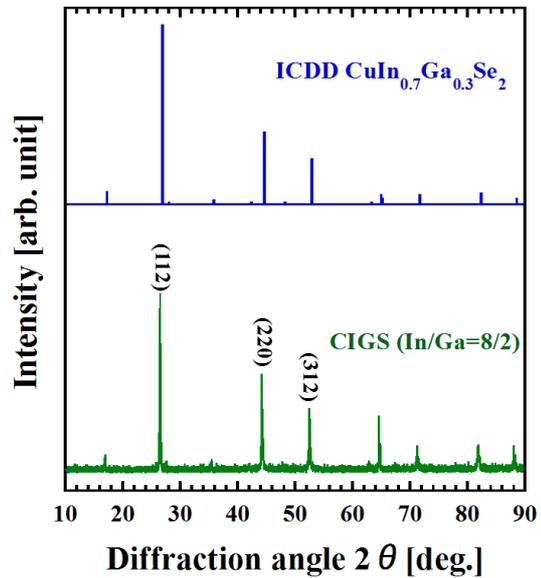


Fig. 3 The powder XRD of the CIGS single crystal grown with X=80 mol%.

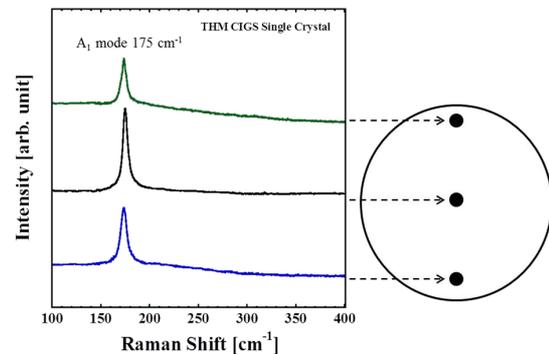


Fig. 4 The Raman spectrum of the CIGS single crystal in difference position on wafer.

(3) CIGS (In/Ga=8/2)単結晶の組成分析は、結晶成長方向にそって EPMA 測定によって行われた。CIGS 単結晶を 5 mm 間隔でカットし、得られたウエハーの両端と中心を測定した。EPMA 結果を Fig. 5 に示す。誤差は 1%以内である。組成は結晶インゴット全体にわたり均一で且つ  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  の化学量論組成通りになった。しかしながら、わずかに Cu-poor、In-rich、Ga-poor、Se-poor であった。サーモプローブ測定から伝導型は n 型であった。第一原理計算結果によると、CIS

においてInサイトのCu ( $In_{Cu}$  = ドナー)とCu空孔 ( $V_{Cu}$  = アクセプタ)が低い欠陥生成エネルギーを持つと報告されている。さらに、Se蒸気圧が高いためSe空孔 ( $V_{Se}$ )は生じやすい。したがって、本研究で得られた単結晶では、組成分析結果と理論計算結果を考慮し  $In_{Cu}$  と  $V_{Se}$  が支配的であると推察する。

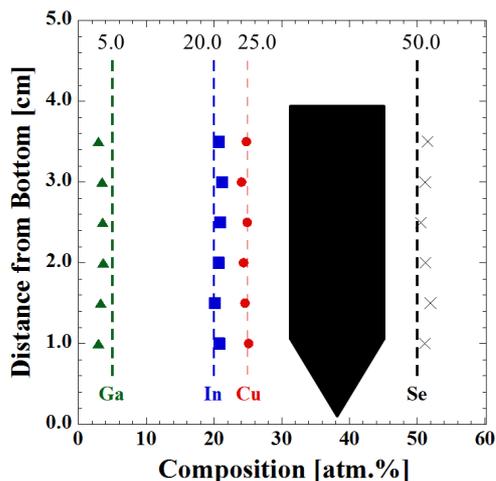


Fig. 5 Composition of the CIGS single crystal measured by EPMA along the growth direction.

(4) 電気的特性評価は、室温においてVan der Pauw法を用いたホール効果測定によって行われた。オーミック電極はInを用いて真空蒸着で作製した。ホール効果測定結果をTable 1に示す。電子キャリア濃度  $n = 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度  $\mu_n = 550 - 720 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、抵抗率  $\rho = 10^{-1} - 10^1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表](計2件)

Solution Growth of Chalcopyrite Compounds Single Crystal, Asia-Pacific Forum on Renewable Energy, Nov. 2013, Jeju (Korea)

A. Nagaoka, H. Miyake, K. Yoshino Solution Growth of  $\text{CuInGaSe}_2$  Single Crystal, MRS spring meeting, April 2014, San Francisco (USA)

A. Nagaoka, H. Miyake, K. Yoshino

[その他]

ホームページ等

<http://www.cc.miyazaki-u.ac.jp/yoshino/about.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉野賢二 (YOSHINO, Kenji)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号：80284826