

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289378

研究課題名(和文) 太陽電池用レアメタルフリー単結晶基板の作製技術の開発と禁制帯幅制御

研究課題名(英文) Growth and bandgap controll of Cu₂ZnSn(S, Se)₄ single crystal grown by traveling heater method

研究代表者

吉野 賢二 (YOSHINO, KENJI)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：80284826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 6,700,000円

研究成果の概要(和文)：低毒素・低コスト太陽電池として注目されているCu₂ZnSn(S, Se)₄ のバルク単結晶を最適な温度特性及び錫溶媒量により作製した。S/Se比を増加することにより禁制帯幅が増加し、フェルミレベル付近のキャリアの状態密度も増加した。バンドテイル内における欠陥はCZTSeサンプルの方が少なく、これはCZTSe太陽電池が現状CZTS太陽電池よりも高い変換効率を示す一つの要因であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：High-quality Cu₂ZnSn(S, Se)₄ (CZTSSe) single crystals were grown by the traveling heater method (THM), which is an example of a solution growth process. The CZTSSe solute-Sn solvent pseudobinary system was investigated and the ranges of growth temperature and quantity of solvent were determined for THM growth. The CZTSSe single crystals were obtained from a 70-80 mol% CZTSSe solution at growth temperature 900 °C and speed 4-5 mm/day. The grown crystals were kesterite and nearly stoichiometric with slightly Cu-poor and Zn-rich despite the excess Sn used as the solvent. As the sulfur content x increases, the carrier concentration increases slightly but systematically between 2×10^{18} and 3×10^{18} cm⁻³ while the mobility decreases from 35.1 to 10.4 cm²/(VS). These data provide references for the results of characterization on thin film samples as well as giving insight into the defect equilibrium and resulting quantities such as doping and mobility affecting device performance.

研究分野：半導体工学

キーワード：太陽電池 化合物半導体 レアメタルフリー 電気特性

1. 研究開始当初の背景

エネルギー問題を解決するキーテクノロジーの代表格である太陽電池は、低コスト、高効率達成が急務とされている。その中でも、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (=CZTS, CZTSe, CZTSSe)は、レアメタルを含まず、且つ構成元素が地球上に豊富にあり、S/Se比をコントロールする事でバンドギャップも0.9~1.5 eVと制御可能であり、光吸収係数もSiの10倍程度大きいという観点から低毒素低コスト材料として注目を浴びている。現在CZTS系太陽電池は、CZTS:8.8%、CZTSe:11.6%、混晶であるCZTSSe:12.6%という変換効率が達成されている。しかしながら、実用化に向けて更なる変換効率向上のため応用研究が活発に報告される一方で、正確なバンドギャップや光級数係数の値など基礎物性に関する報告は非常に少ない現状がある。対象とする物質の本質を理解し更なる発展のために基礎研究から議論することは必要不可欠である。

2. 研究の目的

現在CZTS系太陽電池の変換効率向上の制限要因となっているのは、開放端電圧 V_{oc} が理論値(バンドギャップ値)の半分程度(V_{oc} 達成率42-50%)しか得られていない事である。他の化合物太陽電池の世界レコードと比較すると、変換効率22.3%を達成している $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)において V_{oc} 達成率60-65%、21.5%を達成しているCdTe太陽電池において V_{oc} 達成率55-60%であり、CZTS系は10%程度低い値となっているが同じ課題を抱えている。 V_{oc} の制限要因としてキャリアの再結合によるもので、主に吸収層バルク内、空乏層内、PN接合界面、裏面電極近傍の4つが挙げられる。特に材料自体の物性に依存するから再結合を改善する必要があり、キャリア濃度と欠陥準位をコントロールする事が重要である。本研究ではCZTSとCZTSeの混晶であるCZTSSe単結

晶成長を確立し、良質なサンプルから電気的特性をはじめとした基礎物性を明らかにし太陽電池特性向上のための物性制御につなげる。

3. 研究の方法

(1) 移動ヒーター法(THM)の種原料のために、まずCZTSSe(S/Se=8/2, 5/5, 2/8)多結晶インゴットを作製した。CZTSSeの化学量論組成と一致するようにCu(5N)、Zn(6N)、Sn(6N)、S(5N)、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^{-6} Torr)で封入し、アンブルは垂直電気炉に入れ、 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ の昇温速度で1100まで上げ、24時間保温した。CZTSSe多結晶インゴットと溶媒Snを高真空下で石英アンブルに封入し、移動ヒーター法を用いて単結晶成長させた。

(2) 詳細な結晶成長条件を得るためにCZTSSe-Sn擬二元系状態図を作製した。示差熱法(DTA)と目視法を用いて液相線の確認を行った。相の同定は、各mol濃度における液相点から急冷後、粉末X線回折(XRD)、電子線プローブマイクロ分析(EPMA)により解析を行った。

(3) 結晶性の評価としてXRD、Raman分光法を行った。X線回折測定は、Cu-K α 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 $1\mu\text{m}$ 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、 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$ とし、表面は粗さ $0.01\mu\text{m}$ の Al_2O_3 粉末で研磨した。直径1 mm、厚さ200 nmのAu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) CZTSSe-Sn 擬二元系状態図を Fig. 1 に示す。CZTSSe が 40 mol%以下の Sn 溶液においては CZTS 相と二液相に相分離し、30~60 mol%の溶液においては Sn(S, Se)_x 相と CZTSSe 相に相分離した。60 mol%以上においては単純に CZTSSe が Sn に溶解相分離は見られなかった。結果として、60 mol%以上の Sn 溶液, 成長温度 700~980°C において CZTSSe 単結晶成長が可能であることを突き止めた。CZTSSe において 60 mol%以下の Sn 溶液において相分離をし、Sn 相と Sn(S, Se) 相は CZTS や CZTSe よりも比重が大きいため底部に溜まり結晶成長の妨げになる。90 mol%溶液, 成長温度 900°C において CZTSSe 単結晶が得られ最適な結晶成長条件とした。CZTSSe 単結晶インゴットを Fig. 2 に示す。

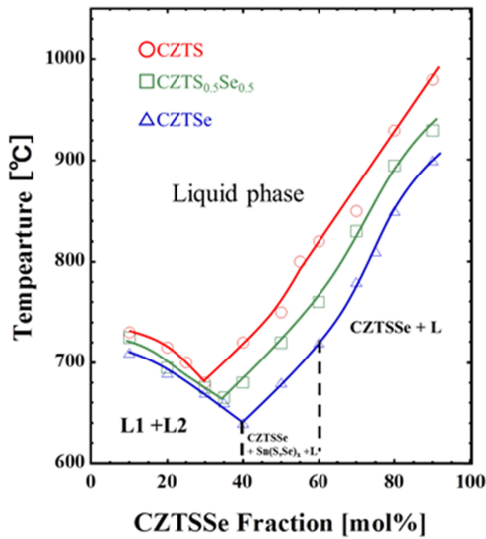


Fig. 1 CZTSSe-Sn 擬二元系状態図

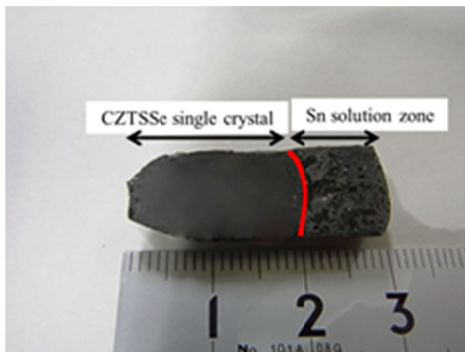


Fig. 2 CZTSSe (S/Se = 5/5) 単結晶

(2) CZTSSe 単結晶の粉末 XRD パターンを Fig. 3 に示す。全てのサンプルにおいて(112)面、(220)面、(312)面の主要なピークを観察でき、ICDD パターンと一致した。Figure 4 に CZTSSe 単結晶の Raman スペクトルを示す。異相 (ZnS や ZnSe) のピークと CZTSSe ピーク位置がほぼ同じため Raman 測定を行った。Cu-S(Se)化合物、Zn-S(Se)化合物、Sn-S(Se)化合物のピークは観察されなかった。したがって、XRD と Raman 分光測定から CZTSSe 単相単結晶が得られていると判断した。CZTSSe 単結晶の EPMA 組成分析は、結晶成長方向に沿って先端から 5 mm 間隔でウェハー状にカットし、測定を行った。インゴット全体にわたり組成は均一であったがわずかに Cu-poor、Zn-rich 組成である。

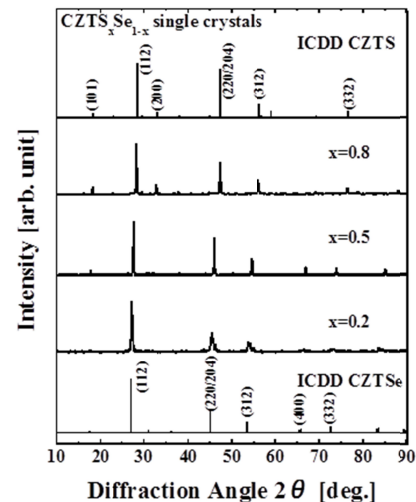


Fig. 3 CZTSSe 粉末 XRD パターン

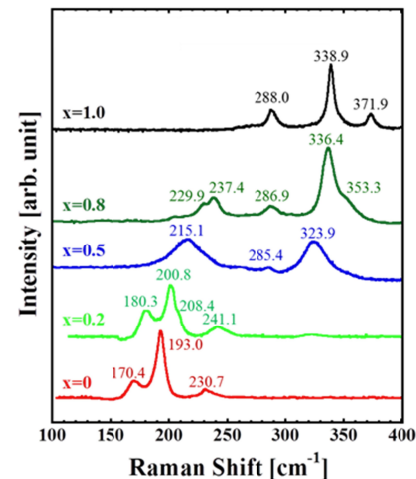


Fig. 4 CZTSSe 単結晶 Raman スペクトル

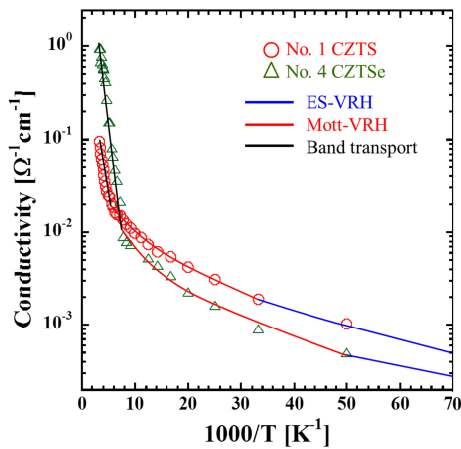


Fig. 5 CZTSSe 単結晶伝導率温度変化

Table 1 ホッピング伝導パラメータ

No.	Sample	T_M [$\times 10^4$ K]	T_{ES} [K]	E_A [meV]
1	CZTS	4.57	305	110.9
2	CZTSSe x=0.8	6.54	286	106.0
3	CZTSSe x=0.5	9.32	263	96.2
4	CZTSSe	12.2	165	85.8

(3) Figure 5 に CZTSSe 単結晶伝導率温度変化を示す。CZTS 系は多くの固有点欠陥を持ち、低温において欠陥パスによるホッピング伝導が支配的である事が分かっている。今回 Mott タイプ(式 1)と Efros-Shklovskii (ES)タイプ(式 2)のホッピング伝導機構を導入して低温における伝導プロセスの解析を行った。

$$\sigma(T) = \sigma_M \exp\left(-\frac{T_M}{T}\right)^{1/4} \quad (1)$$

$$\sigma(T) = \sigma_{ES} \exp\left(-\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2} \quad (2)$$

σ_M , σ_{ES} は定数、 T_M , T_{ES} は Mott, ES 伝導の特性温度である。室温付近においてはバンド伝導が支配的であるので

$$\sigma(T) = \sigma_B \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (3)$$

σ_B は定数、 E_A はアクセプター活性化エネルギー、 k_B はボルツマン定数である。式(1)~(3)を利用してフィッティングを行い実験値との良い一致が得られた。得られたパラメータを Table 1 に示す。解析の結果、Mott タイプと ES タイプを含むホッピング伝導は 160 K 以下で、20 K 以下で ES 伝導が支配的である事が分かった。得られたパラメータから伝導に寄与するフェルミレベル付近のキャリア

の状態密度(DOS)を求めた。DOS 値は、S 量が増加するとともに $2.60 \times 10^{17} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ (CZTSe) から $2.16 \times 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ (CZTS)に増加した。この事からバンドテイル内における欠陥は CZTSe サンプルの方が少なく、これは CZTSe 太陽電池が現状 CZTS 太陽電池よりも高い変換効率を示す一つの要因だと言える。またアクセプター活性化エネルギーも S 量が増加するとともに 86 meV(CZTSe) から 110 meV(CZTS)に増加した。このことは、室温のホール効果測定から得られた CZTSe の移動度が CZTS よりも大きいことを示す結果と良い一致を示した。また第一原理計算から報告されている欠陥準位と比較して実験面から良い一致を示している。Se 混晶化にする利点として、バンドテイル内における固有点欠陥の減少、アクセプター準位の減少による移動度の向上が本研究から明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔論文発表〕(計 2 件)

A. Nagaoka and K. Yoshino, 「Na-doped $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystal grown by traveling-heater method」, 『Journal of Crystal Growth』, Elsevier, **453**, pp119-123, (2016). 査読有

A. Nagaoka and K. Yoshino *et al.*, 「Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ single crystal grown by traveling heater method」, 『Journal of Crystal Growth』, **423**, pp9-15, (2015). 査読有

〔解説、総説〕(計 2 件)

永岡 章、吉野 賢二「低コスト化合物太陽電池のための高品質バルク結晶の開発」『ケミカルエンジニアリング』2015 年 10 月号 化学工業社 査読無

A. Nagaoka and K. Yoshino, Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin Film Solar Cells, Chapter 6 Growth of CZTS single crystals, pp133-148, (2015). 査読無

〔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