

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04131

研究課題名（和文）高効率タンデム型太陽電池実現に向けた新規化合物半導体の創製

研究課題名（英文）The fabrication of novel compound semiconductors for high efficiency tandem 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） 2,500,000円

研究成果の概要（和文）： $Cu_xAg_{1-x}GaS_2$ バルク結晶を垂直ブリッジマン法にて育成した。結晶の育成では、アンブルを傾斜、回転させることで溶融が均一となるようにした。その結果、異相の混在しない結晶を得ることができた。結晶のX線回折測定では、Cu組成比の変化により格子定数比 c/a が大きく変化することがわかった。 $CuGaS_2$ の光吸収測定では、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。この現象は、結晶の熱膨張と電子-格子相互作用の効果を考慮することで説明できることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

$CuInGaSe_2$ 半導体を使用した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型太陽電池の開発が期待されている。しかし、CIGS以外に光吸収層として使用する半導体材料は未定である。本研究では上部の光吸収層として新たに $Cu_xAg_{1-x}GaS_2$ (CAGS)半導体を提案したが、CAGS半導体に関する研究はあまり行われておらず、エネルギーバンド構造をはじめ多くの基礎物性がわかっていない。CAGS半導体及び関連するI-III-VI族半導体結晶を育成し基礎電子物性を調べた本研究は、新規太陽電池開発において、また半導体電子物性の学術分野においても意義があると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The $Cu_xAg_{1-x}InS_2$ crystals were grown by the vertical Bridgman method. In growing crystals, the ampoule was tilted and rotated to ensure uniform melting. As a result, crystals with no mixture of different phases were obtained. The X-ray diffraction measurements of the crystals show that the lattice constant ratio c/a changes significantly with a change in the Cu composition ratio. In optical absorption measurements of $CuGaS_2$, an unusual temperature dependence of the bandgap energy was observed at low temperatures. This result has been successfully explained by considering the effects of thermal expansion and electron-phonon interaction.

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

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化が原因と思われる異常気象を身近に感じるようになった現在、温室効果ガス排出削減は、人類にとって喫緊の重要な課題である。それに伴い、再生可能なエネルギー源の主力として、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が、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

タンデム構造(多接合型)太陽電池の開発は、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期待されている。しかし、CIGS 以外に光吸収層として使用する半導体材料は決まっていない。CIGS 半導体と同じカルコパイライト構造 $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2$ (CAIS) 半導体に関する研究を従来行ってきたが、本研究ではさらに上部の光吸収層として $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaS}_2$ (CAGS) 半導体を提案した。しかし、CAGS 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などのエネルギーバンド構造等、多くの基礎物性がわかっていない。これらは、太陽電池の開発には欠かすことができない知見である。そこで本研究では、CAIS とともに CAGS 半導体の基礎物性を解明すべく、CAGS 半導体バルク結晶を育成し、エネルギーバンド構造などの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) CAGS 半導体の Cu 組成比 x を $x=0\sim 1$ と変化させ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% または 99.999% の Cu、Ag、Ga、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 $\sim 10^{-6}$ Torr にて真空封入することでアンプルを作製した。作製したアンプルを 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、硫黄単体を石英管内に残さないための前工程であり、硫黄の高い蒸気圧によりアンプルが破裂するのを防ぐためである。硫黄化においては、はじめにアンプ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プルを取り出し、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、アンプルを作製する。次にアンプルを垂直方向から 20 度傾斜させた管状電気炉内に挿入し、アンプルを回転 (~ 20 rpm) させながら徐々に昇温させることで、材料を均一に溶融させた。このようにして均一に溶融した材料(アンプル)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、CAGS 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 CAGS 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、 $\theta-2\theta$ スキャンモードで測定した。

(3) 光学測定として、光吸収測定、フォトルミネッセンス (PL) 測定を行った。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または 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。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。試料を極低温に冷却する際には、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、エネルギーバンド図の他に状態密度計算も行った。

4. 研究成果

(1) Cu 組成比 x が $x=1, 0.78, 0.32, 0$ 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。その際に得られた面方位の一部を図に示す。また、育成した結晶は、 Ga_2S_3 など他の化合物の混在が無い CAGS 結晶であることがわかった。図 1 を見ると、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の分裂幅が増加していることがわかる。これは、Cu 組成の変化により結晶の 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。

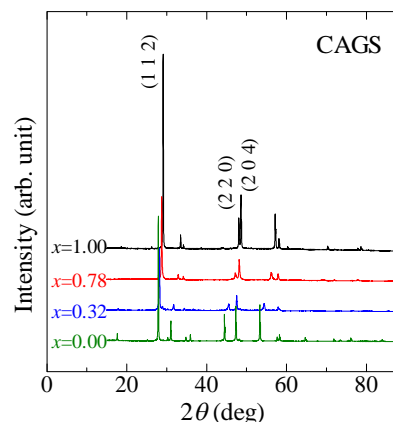


図1 XRD測定結果

(2) 次に 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。CAGS 結晶においては、300 K にて a 軸の格子定数は線形 ($a=5.76-0.41x$ [Å]) に変化しているが、 c 軸に関しては上に凸の放物線状 ($c=10.31+0.47x-0.31x^2$ [Å]) に変化していることがわかった。このような変化は CAIS 結晶においても観測された。また、 $x=0$ のとき $c/a=1.79$, $x=1$ のとき $c/a=1.96$ であることがわかった。

(3) CuGaS_2 (CGS)における光吸収スペクトル α^2 の温度依存性を図 3 に示す。~2.45 eV (300 K) に基礎吸収端が観測されているが、 α^2 のスペクトルは直線に乗ることから直接遷移型半導体であることがわかる。図からわかるように、CGS の光吸収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、吸収端は 20 K から 70 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。IV 族半導体の Si や Ge、III-V 族半導体の GaAs や InP、II-VI 族半導体の ZnSe や CdS など、通常の半導体では、温度の上昇に伴い基礎吸収端は単調に低エネルギー側へシフトするのみである。CGS の光吸収スペクトルは 70 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。

(4) 光吸収スペクトル α^2 に直線を引き、光エネルギー軸との交点がバンドギャップエネルギー (E_g) を与える。図 3 のスペクトルから E_g を求めてプロットしたのが、図 4 (白丸) である。CGS の E_g は 20 K から約 70 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。

(5) 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、 $E_g(0)$ は $T=0$ K における E_g を表し、 $\Delta E_{th}(T)$ 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た。また、 $\Delta E_{ph}(T)$ 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 4 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、CGS の E_g 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。

(6) CGS における PL スペクトルの温度依存性を図 5 に示す。~2.43 eV のブロードなピークは不純物に起因する深い準位からの発光であり、それよりもシャープな~2.5 eV のピークはバンド端におけるエキシトンに起因する発光である。さらに、ガウス関数を用いた解析の結果、~2.5 eV のピークは、低エネルギー側と高エネルギー側の 2 つのピークから成り、低エネルギー側のピークは温度の上昇に伴い、比較的早く強度が減少していることがわかる。一方、高エネルギー側のピークの強度は温度の上昇に伴いゆっくりと減少しており、100 K においても観測されている。これらのことから、低エネルギー側のピークは不純物に束縛された励起子による発光であり、高エネルギー側のピークは自由励

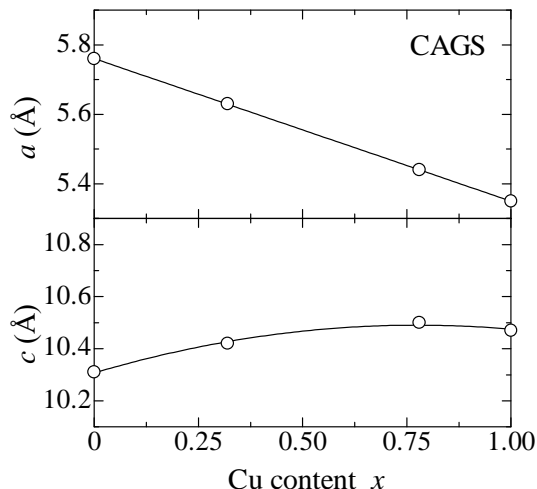


図 2 Cu 組成による格子定数の変化

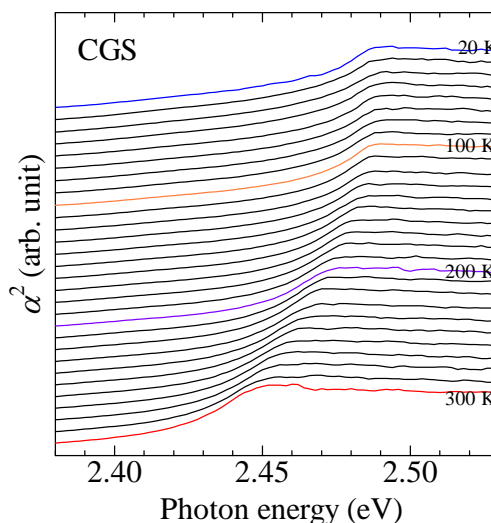


図 3 CGS の光吸収スペクトル α^2 の温度依存性

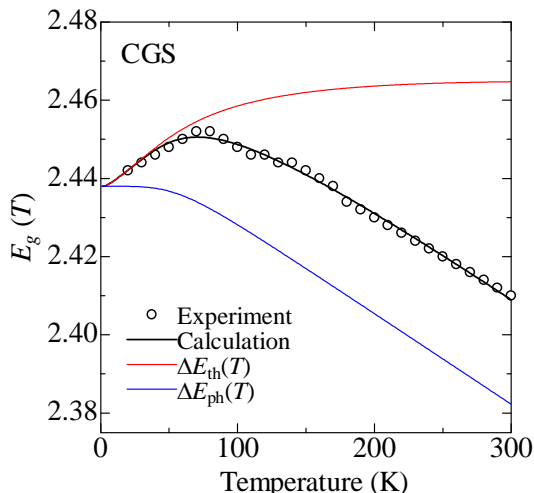


図 4 CGS の E_g の温度依存性

起子に起因する発光であると考えられる。また、 ~ 2.5 eV のピークエネルギーを詳しく見ると、15 K から温度の上昇に伴い、ピークは高エネルギー側にシフトしていることがわかった。この傾向は光吸収による E_g の特異な温度変化と一致している。

(7) 第一原理バンド計算による CGS のエネルギーバンドの計算結果 (Γ 点近傍) を図 6 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、CGS 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 つのバンドを形成しているが、硫黄 (S) の p 電子に起因するスピン-軌道相互作用は小さくなっているため、これらのバンドの分裂も小さな値となっている。また、価電子帯 -2 eV 付近には分散の少ない密なバンドが形成されている。これは、主に銅 (Cu) の $3d$ 電子に起因するバンドである。このバンドが S の p 電子と相互作用し ($p-d$ 相互作用) 価電子帯を押し上げる結果、 E_g の値を小さくしている。結晶の温度が上昇すると、Cu と S の原子間距離が変化し、 $p-d$ 相互作用に変化を与える。その結果、低温における E_g の特異な温度依存性が発生していると考えられる。

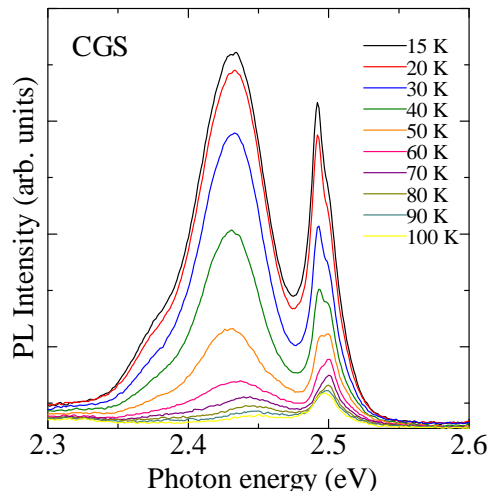


図 5 CGS の PL スペクトルの温度依存性

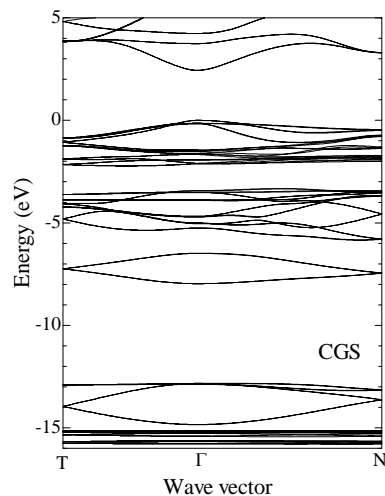


図 6 CGS のエネルギーバンド計算結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 海野碧志, 尾崎俊二
2. 発表標題 遊星ボールミルを用いたAg ₂ ZnSnSe ₄ 結晶の作製
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 河野弘希, 尾崎俊二
2. 発表標題 AgIn(SxSe1-x) ₂ 半導体混晶の育成とバンドギャップエネルギーの評価
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 尾崎俊二, 佐野元昭
2. 発表標題 Temperature dependence of the bandgap energy in chalcopyrite semiconductor AgGaxIn1-xS2
3. 学会等名 The 15th Asia Pacific Physics Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 牛越勇渡, 尾崎俊二
2. 発表標題 CuxAg1-xInSe2半導体の結晶成長とバンドギャップエネルギーの評価
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------