

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 9 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560357

研究課題名(和文)希少金属を使用しない太陽電池用新規半導体材料の創製

研究課題名(英文)The fabrication of the novel semiconducting material for solar cells which does not use a rare metal

研究代表者

尾崎 俊二(Ozaki, Shunji)

群馬大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：80302454

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：四元化合物半導体Cu₂ZnSnSe₄およびCu₂ZnSnS₄結晶を垂直ブリッジマン法にて育成した。光吸収測定の結果、Cu₂ZnSnSe₄およびCu₂ZnSnS₄は共に直接遷移型の半導体であり、バンドギャップエネルギーは、10 Kにて、それぞれ1.12 eV、1.48 eVであることがわかった。温度変調反射スペクトルにおいては、E₀-E₆の臨界点の構造が明確に観測された。第一原理バンド計算により、これらの臨界点がブリルアンゾーンのどの点における遷移であるかを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The quaternary semiconductor Cu₂ZnSnSe₄ and Cu₂ZnSnS₄ crystals were grown by the vertical Bridgman method. Optical absorption measurements indicate that both Cu₂ZnSnSe₄ and Cu₂ZnSnS₄ are direct-gap semiconductors, and having the band gap energies of 1.12 and 1.48 eV at 10 K, respectively. The thermoreflectance spectra reveal distinct structures at energies of the E₀-E₆ critical points (CP's). From the first-principle band-structure calculations, these CP's are assigned to specific points in the Brillouin zone.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 ・ 電子・電気材料工学

キーワード：多元化合物半導体結晶成長

1. 研究開始当初の背景

温室効果ガス排出削減が叫ばれる中、クリーンかつ再生可能なエネルギー源として太陽電池への期待はますます高まっている。太陽電池の材料として近年注目を集めているのが CuInSe₂ 半導体 (CIS 半導体) であるが、CIS 系半導体では、高価な希少金属インジウム (In) が必要となり、これが製造の低コスト化を大きく阻んでいる。また、In は中国など一部の国でしか産出されないなど、安定した In 資源の確保という面でも大きな問題を抱えている。このことから、希少金属の In を使用しない太陽電池用化合物半導体が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では III 族の In を II 族と IV 族で置換した I₂-II-IV-VI₄ 族化合物半導体 (I=Cu, II=Zn, IV=Si, Ge, Sn, VI=S, Se, Te) に着目した。しかし、I₂-II-IV-VI₄ 族化合物半導体に関する研究はあまり行われておらず、正確なバンドギャップエネルギーの値、光吸収係数、エネルギーバンド構造など、多くの基礎的かつ重要な物性がわかっていない。そこで本研究では、I₂-II-IV-VI₄ 族化合物半導体の基礎物性を解明すべく、I₂-II-IV-VI₄ 族半導体バルク単結晶を育成し、禁制帯幅、エネルギーバンド構造などの基礎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) I=Cu, II=Zn, IV=Sn, VI=Se, S となる Cu₂ZnSnSe₄, Cu₂ZnSnS₄ バルク結晶を垂直ブリッジマン法を使用して育成した。まず、純度 99.9999% の Cu, Zn, Sn, Se (S) を 2:1:1:4 のモル比 (ストイキオメトリー) で秤量し、カーボンコートをした石英管に 10⁻⁶ Torr にて真空封入することでアンプルを作製した。VI=S の場合は、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、S の蒸気圧が高いために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により、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 45 度に傾斜させた管状電気炉に挿入し、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、材料を均一に熔融させた。このようにして均一に熔融した材料 (アンプル) を縦型電気炉内に設置する。(図 1 に模式図を示す。)そして、図 1 に示すような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、Cu₂ZnSnSe₄ および Cu₂ZnSnS₄ 結晶を育成した。

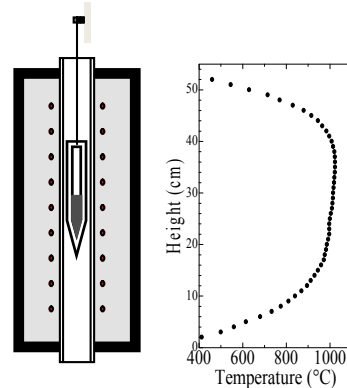


図 1. 縦型電気炉模式図と温度分布

(2) 光学測定として、フォトルミネッセンス (PL)、光吸収、分光エリプソメーター、温度変調反射スペクトル測定を行った。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、受光器には液体窒素冷却 Ge フォトダイオードを使用した。温度変調反射スペクトル測定には、光源にキセノンまたはハロゲンランプ、受光器には電子冷却したフォトマルチプライヤーを使用した。光吸収測定においては、光源にハロゲンランプ、受光器には液体窒素冷却 Ge フォトダイオードを使用した。

(3) 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、Kesterite (空間群: I-4) および、Stannite (空間群: I-42m) 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、複素誘電関数の計算も行った。

4. 研究成果

(1) 作製したインゴットの一部を粉末にし、X 線回折測定を行った結果を図 2、3 に示す。図には AMTS カードのデータも示している。本研究で得られた XRD パターンは AMTS カードのデータと良い一致を示している。このことから、育成した結晶は、Cu₂Se, Cu₂S などの混在の無い、Cu₂ZnSnSe₄ および Cu₂ZnSnS₄ 結晶であることがわかる。

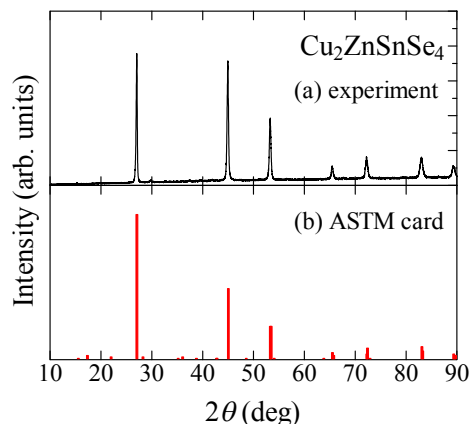


図 2. Cu₂ZnSnSe₄ の XRD 測定結果

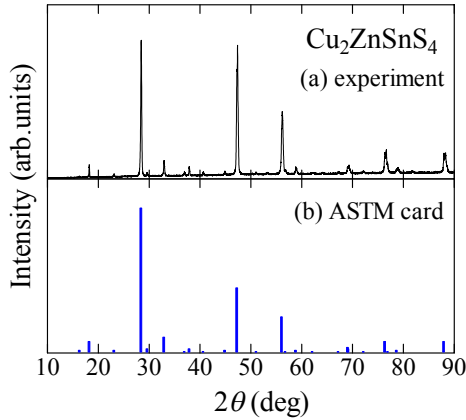


図3 . Cu₂ZnSnS₄の XRD 測定結果

(2) これらの結晶を鏡面研磨し、PL 測定を行った。Cu₂ZnSnS₄の 13 K における PL 測定結果を図4 (白丸) に示す。~1.3 eV にピークを、~1.1 eV, ~0.9 eV にショルダーを有するブロードなスペクトルが観測された。このスペクトルの発光エネルギーを調べるためにガウス関数を用いたフィッティングを行った。結果を破線及び実線にて示す。図からわかるように、この PL スペクトルは、主に~1.30 eV, ~1.14 eV, ~0.95 eV の発光からなっている。これらは不純物に起因する発光と考えられる。また、~1.48 eV にバンド端発光と思われるピークがわずかに観測されている。

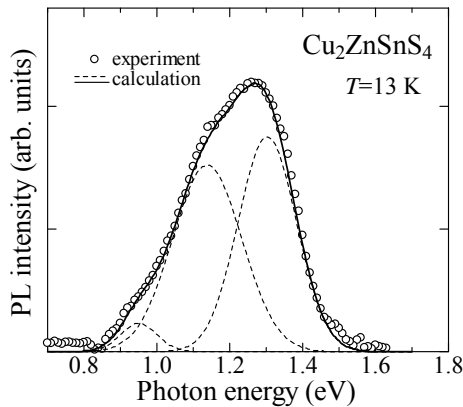


図4 . Cu₂ZnSnS₄の PL スペクトル

(3) Cu₂ZnSnSe₄, Cu₂ZnSnS₄の 10 K における光吸収係数 α を図5 (黒丸) に示す。一般に直接遷移型半導体の光吸収係数は、 $\alpha \propto (E - E_g)^{0.5}$ と表すことができる (E は光子エネルギー、 E_g はバンドギャップエネルギーを示す)。図5からわかるように、 α の2乗プロットは直線によく乗ることから、これらの半導体は直接遷移型であることがわかる。また、10 K におけるバンドギャップエネルギーは、1.12 eV (Cu₂ZnSnSe₄)、1.48 eV (Cu₂ZnSnS₄) であることがわかった。これらの値は、文献にて報告されている薄膜試料における実験結果とほぼ一致している。

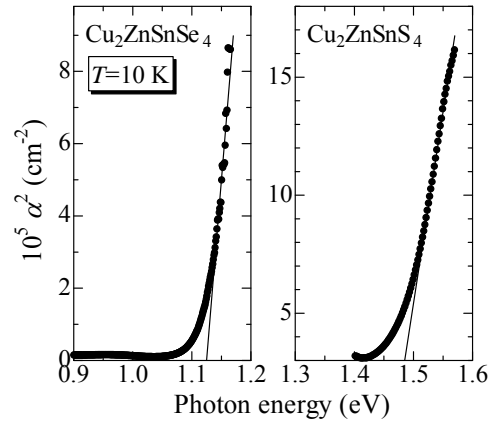


図5 . 光吸収係数 α^2 スペクトル

(4) 複素誘電関数の虚部について、計算結果および分光エリプソメーターによる測定結果を図6に示す。黒丸は実験データ、実線及び破線は計算結果を示している。また、計算は結晶の c 軸に対して光の偏光方向が垂直および平行の場合について行っている。図中の $E_0 \sim E_9$ は、計算した ϵ_2 のピークまたはショルダーを示している。これらの構造は、エネルギーバンドにおける臨界点を示している。分光エリプソメーターによる実験結果は、計算結果に近い値であることがわかる。

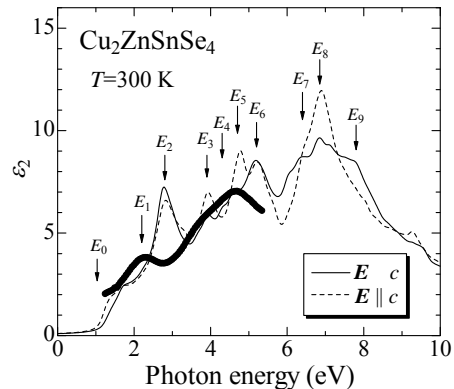


図6 . Cu₂ZnSnSe₄の複素誘電率の虚部

(5) 臨界点エネルギーのより正確な値を調べるために、温度変調反射スペクトルの測定を行った。Cu₂ZnSnS₄における実験結果 $\Delta R/R$ を図7(b)に、反射率 R の計算結果を図7(a)に示す。一般に、温度変調反射スペクトル $\Delta R/R$ は、誘電関数スペクトルの一階微分に相当することが知られている。図7(b)のスペクトルは、誘電関数スペクトル (図6参照) に比べ、確かに臨界点の構造が明確に観測されていることがわかる。実験スペクトル $\Delta R/R$ は、スタンダード・クリティカル・ポイントモデルを使用して、フィッティング解析を行った。得られたフィットの結果を図7(b)の実線にて示す。計算結果は、実験結果とよく一致している。また、この解析の結果得られた臨界点エネルギーの値を図中の破線 $E_0 \sim E_5$ にて示す。これらのエネルギー値は、計算にて

求めた反射率スペクトル R (図 7(a)) の臨界点構造とほぼ一致している。

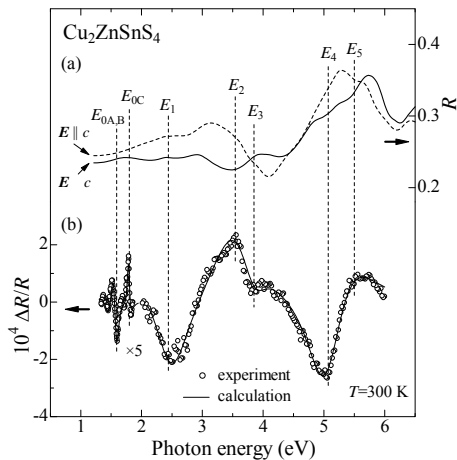


図 7. (a) 計算より求めた反射率スペクトル (b) 温度変調反射スペクトル

(6) 第一原理バンド計算による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ のエネルギーバンドの計算結果を図 8 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いる。したがって、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ は直接遷移型半導体であることがわかる。これは、光吸収測定にて求めた結果と一致している (図 5 参照)。また、価電子帯の頂上は、結晶場分裂エネルギーによりバンドの縮退が解けている。スピン軌道相互作用によるエネルギー分裂はわずかであるが、これは硫黄(S)のスピン軌道相互作用エネルギーが小さいことに起因している。価電子帯の -2 eV 付近には、比較的分散の小さいバンドが存在しているが、これは Cu の $3d$ 電子に起因したバンドである。さらに、図 7 にて求めた臨界点エネルギーが、ブリルアンゾーンのどこの臨界点における光学遷移過程であるかを示したのが、図 8 の矢印である。 $E_0 \sim E_5$ の臨界点は、主にブリルアンゾーンの Γ , N, L, T 点における光学遷移であることがわかった。

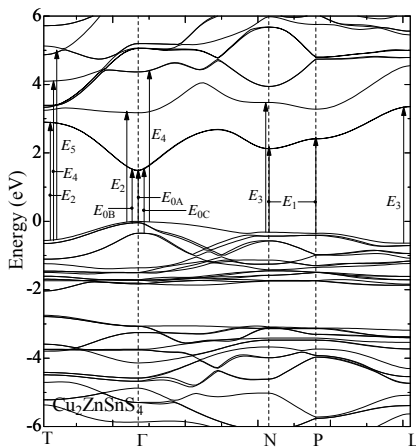


図 8. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ のエネルギーバンド構造

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 4 件)

S. Ozaki and T. Ogura: Photomodulated transmittance spectroscopy of vacuum-evaporated AgGaTe_2 films, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, pp.05FW02-1-4 (2014). 査読有

DOI: 10.7567/JJAP.53.05FW02

S. Ozaki and Y. Horikoshi: Positive temperature variation of the bandgap energy in the single-crystalline chalcopyrite semiconductor AgInS_2 , J. Appl. Phys. **115**, pp.053526-1-6 (2014). 査読有

DOI: 10.1063/1.4864423

T. Hori and S. Ozaki: Optical absorption and photoreflectance spectroscopy of the single-crystalline chalcopyrite semiconductor AgGaSe_2 , J. Appl. Phys. **113**, pp.173516-1-7 (2013). 査読有

DOI: 10.1063/1.4803892

S. Ozaki and T. Namba: Optical properties and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ kesterite semiconductor, Physica status solidi (c) **9**, pp.2403-2406 (2012). 査読有

DOI: 10.1002/pssc.201200203

[学会発表] (計 14 件)

尾崎 俊二, 堀越 義道: AgInS_2 半導体バンドギャップエネルギーの正の温度変化, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 18 日, 神奈川.

S. Ozaki and Y. Horikoshi: Positive Temperature Variation of the Bandgap Energy in AgInS_2 Chalcopyrite Semiconductor, 5th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, December 19, 2013, Kiryu, Japan.

K. Hoshina and S. Ozaki: Crystal Growth and Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, 5th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, December 19, 2013, Kiryu, Japan.

T. Sekiya and S. Ozaki: Crystal growth and optical properties of Cu_2SnSe_4 semiconductor, 5th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, December 19, 2013, Kiryu, Japan.

T. Onodera and S. Ozaki: Crystal Growth and Optical Properties of Chalcopyrite Semiconductor AgGaS_2 , 5th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, December 19, 2013, Kiryu, Japan.

S. Ozaki and T. Ogura: Optical Properties of Vacuum Evaporated AgGaTe_2 Thin Films, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, September 18, 2013, Kyoto, Japan.

保科 慧治, 尾崎 俊二: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 半導体結晶の育成と光学特性及びバンド構造評価, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 3 月 29 日, 神奈川.

小野寺 翼, 尾崎 俊二: AgGaS_2 半導体のバンドギャップエネルギーの特異な温度依存性, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 3 月 27 日, 神奈川.

S. Ozaki and T. Ogura: Optical Properties of AgGaTe_2 Films, 4th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, December 7, 2012, Kiryu, Japan.

Y. Horikoshi and S. Ozaki: Optical properties of chalcopyrite semiconductor AgInS_2 , 4th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, December 7, 2012, Kiryu, Japan.

堀越 義道, 尾崎 俊二: AgInS_2 半導体結晶の育成と光学特性, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 12 日, 愛媛.

S. Ozaki and T. Namba: Optical Properties and Electronic Band Structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Kesterite Semiconductor, International Conference on Optical and Optoelectronic Properties of Materials and Applications, Jun 3, 2012, Nara, Japan.

Y. Horikoshi and S. Ozaki: Crystal Growth and Optical Properties of Chalcopyrite Semiconductor AgInS_2 , 3rd International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, December 8, 2011, Kiryu, Japan.

S. Ozaki and T. Namba: Optical Properties and Electronic Band Structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, 3rd International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, December 8, 2011, Kiryu, Japan.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

尾崎 俊二 (OZAKI SHUNJI)

群馬大学・理工学研究院・准教授

研究者番号 : 80302454