

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656395

研究課題名(和文)結晶界面ノンストイキオメトリー制御による高効率太陽光発電セル光吸収体の開発

研究課題名(英文)Atomic scale investigation of interface of photovoltaic cell material

研究代表者

溝口 照康 (Mizoguchi, Teruyasu)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：70422334

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)：本研究ではCIS系化合物の界面における欠陥形成挙動と物性への影響をしらべた。H23, 24年は堆積条件および双晶基板界面の原子構造の調査を行った。計算と高分解能観察により基板界面の原子構造を明らかにした(APL2012)。また空孔形成エネルギーのセルサイズ依存性が欠陥準位の局在具合に依存するという事を明らかにした(PRB 2012)。H25年度においてCIS粒界の構造を決定し、バンドギャップとベンディングが、粒界原子の配位環境に相関していることを突き止めた(APL2014)。またSeリッチ雰囲気では粒界への空孔偏析がほとんど起こらないことを明らかにした(JCerJpn. 2014)。

研究成果の概要(英文)：We investigated atomic structure, band structure, and band bending at the grain boundary of CIS and chalcopyrite materials. By combining first principles band structure calculation, hybrid function calculation, and atomic resolution HAADF-STEM method, we revealed the grain boundary of CIS and related materials (APL 2012). Furthermore, we found that the band structure and bending is closely related to the coordination of atoms at the grain boundary (2014). The vacancy formation behavior was also investigated using the first principles calculation, and we obtained quantitative pictures on the vacancy formation in the grain boundary of CIS and related materials (PRB 2012, JCerJpn 2014).

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料科学・無機材料・物性

キーワード：太陽電池 光吸収層 カルコパイライト型化合物 第一原理計算 透過型電子顕微鏡 粒界 空孔 構造機能相関

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会の実現のためには太陽光発電システムの高効率化が不可欠である。非シリコン系太陽光発電セルの光吸収層であるCuInSe₂ (CIS) に代表されるカルコパイライト型化合物においては、光の散乱やキャリア電子の散乱を抑えるためには、均質かつ緻密でバンドベンディングの少ない多結晶体が必要となる。これら CIS 特性には粒界特性が深く関係している。一方で、それらの界面特性は界面近傍における欠陥の集積状態 (ノンストイキオメトリー) が重要な役割を果たしている。

カルコパイライト型化合物の欠陥形成の重要性は古くから認識されてきた。しかしながら、界面の原子・電子構造、ノンストイキオメトリーに関する研究は少なく、特に機能との相関性に関する研究は皆無である。

2. 研究の目的

本研究では、カルコパイライト型化合物の粒界の原子構造を明らかにし、粒界における欠陥形成挙動とバンド構造を明らかにする。さらに機能と構造との相関性を明らかにする。そのために、原子分解能電子顕微鏡観察と第一原理計算により粒界構造を調べる。さらに得られた知見を活用することにより、結晶界面ノンストイキオメトリーと機能との相関性を明らかにする。

3. 研究の方法

本申請研究ではカルコパイライト型化合物に多く存在する 3 双晶粒界に注目し、同粒界の原子構造とバンド構造、さらに欠陥形成挙動を調べる。基板上に堆積させた CIS などのカルコパイライト型化合物について、原子分解能電子顕微鏡観察と第一原理粒界構造計算を行うことにより同双晶粒界原子構造を明らかにする。さらにハイブリッド汎関数法により同構造のバンド構造を明らかにし、バンドギャップやバンドベンディングなどを調べる。さらに第一原理バンド計算により同双晶粒界における空孔形成挙動を調べる。以上の研究によりカルコパイライト型化合物粒界の原子構造及びバンド構造と、機能との相関性を明らかにする。

4. 研究成果

平成 23~24 年度においては CIS 薄膜の作成と、CIS 双結晶薄膜作成に向けた双結晶基板作成を行った。得られた CIS 薄膜について原子分解能電子顕微鏡観察を行い、粒界原子構造を調べた。その結果、堆積した薄膜は多結晶であり、多数の粒界が存在していることが分かった。さらに詳細に調べた結果、CIS の双晶粒界が多数存在していることが明らかとなった。このことは過去の報告と一致している。一方で、そのような双晶粒界の詳細な原子構造や、バンド構造、さらにキャリア移動特性は明らかになってない。そのことを

踏まえ、第一原理計算を行い、それらの定量化を行った。また、実際の CIS は酸化物電極と接しており、酸素や周辺物質の構成元素の拡散が生じている。そのような影響をしらべるための欠陥形成や原子拡散に関する第一原理計算も行った。

まず参考物質の双晶粒界構造の第一原理計算を行い、高分解能 STEM 像と比較することによりその原子構造を明らかにした。(APL2012) また、格子欠陥の第一原理計算を詳細にし調べた結果、原子空孔の形成エネルギーには計算に用いるセルサイズが大きく影響することが明らかとなった。さらに、そのセルサイズ依存性は欠陥種によって変化し、欠陥準位の局在程度に依存するということを世界に先駆けて明らかにした (PRB 2012)。

粒界構造解析や粒界バンド構造についての結果の一部は国内学会 (応用物理学会及び顕微鏡学会) において報告した。

平成 25 年度においては CIS 粒界を作成し、その粒界の走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 像観察と、第一原理バンド計算により定量化することに成功した。具体的には、CIS 双晶には幾つかの準安定構造が存在し、それらの粒界エネルギーは一般的な機能材料の粒界エネルギーと比較しても非常に小さいことが明らかとなった。

また、同粒界構造のバンドギャップとベンディングを第一原理ハイブリッド汎関数法により調べた。その結果、バンドギャップやベンディングの変化が、粒界 Se の配位環境と相関性があることが明らかとなった (APL2014)。さらに、同粒界における点欠陥形成エネルギーを系統的に調べた結果、プロセス環境である Se リッチ雰囲気下においては粒界への空孔偏析がほとんど起こらないという結果を得た。(J. Ceram. Soc. Jpn. 2014)

以上の結果から、CIS に多数存在する 3 粒界においては点欠陥の偏析は起きず、3 粒界におけるバンドギャップ変化やベンディングは粒界の異常配位形成に伴うものであることが明らかとなった。以上の研究成果はセラミックス協会および応用物理学会で発表し、セラミックス協会電子材料分科会においては優秀発表賞を受賞した。

さらに、平成 25 年度においては表面保護層に使われるアモルファス物質について STEM 観察を行い、アモルファス中の単一原子観察に成功した (ACS Nano2013)。また発電された電力をためる蓄電材料についても、第一原理計算、XANES などにより構造解析を行い、ドーパントや欠陥の構造を明らかにすることに成功している。(APL 2013, JAP2013, Sci. Rep. 2013)。

以上、本申請研究においては太陽電池光吸収層や表面電極、保護層、蓄電材料に関して総合的な研究を行い、材料開発上重要な知見を得ることに成功した。

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 17 件)

(査読有)"Defect formation energetics at the grain boundary in CuInSe_2 using first-principles calculations" H. Yamaguchi and T. Mizoguchi, J. Ceram. Soc. Jpn, in press. (2014)

(査読有)"The atomic structure, band gap, and electrostatic potential at the (112)[1-10] twin grain boundary of CuInSe_2 ", H. Yamaguchi, H. Hiramatsu, H. Hosono, and T. Mizoguchi, Appl. Phys. Lett., 104, 153904-1-5 (2014).

(査読有)"Effect of local coordination of Mn on Mn-L2,3 edge electron energy loss spectrum", S. Nishida, S. Kobayashi, A. Kumamoto, H. Ikeno, T. Mizoguchi, I. Tanaka, Y. Ikuhara, T. Yamamoto, J. Appl. Phys., 114, (2013)054906-1-6.

(査読有) "Stabilization of metastable ferroelectric $\text{Ba}_{12}\text{Ca}_x\text{Ti}_{205}$ by breaking Ca-site selectivity via crystallization from glass", A. Masuno, C. Moriyoshi, T. Mizoguchi, T. Okajima, Y. Kuroiwa, Y. Arai, J. Yu, H. Inoue, Y. Watanabe, Scientific Reports, 3 (2013) 3010-1-6.

(査読有) "Atomic structure of titania nanosheet with vacancies", M. Ohwada, K. Kimoto, T. Mizoguchi, Y. Ebina, and T. Sasaki, Scientific Reports, 3 (2013) 2801-1-5.

(査読有)"Atomic resolution chemical bond analysis of oxygen in La_2CuO_4 ", M. Haruta, T. Nagai, N. R. Lugg, M. J. Neish, S. D. Findlay, M. Nagao, K. Kurashima, L. J. Allen, T. Mizoguchi, and K. Kimoto J. Appl. Phys., 114, (2013) 083712-1-8.

(査読有)"Atomic Scale Identification of Individual Lanthanide Dopants in Optical Glass Fiber", T. Mizoguchi, S. D. Findlay, A. Masuno, Y. Saito, K. Yamaguchi, Y. Ikuhara, and H. Inoue, ACS Nano, 7 (2013) 5058-5063.

(査読有) "The influence of neighboring vacancies and their charge state on the atomic migration of LaAlO_3 ", T. Yamamoto and T. Mizoguchi, Appl. Phys. Lett., 102 (2013) 211910-1-4.

(査読有)"First principles study on oxygen vacancy formation in rock salt-type oxides MO (M: Mg, Ca, Sr and Ba)", T. Yamamoto and T. Mizoguchi, Ceram. Inter., 39 (2013) S287- S292.

(査読有)"First principles calculation of dopant solution energy in HfO_2 polymorphs", M. Saitoh, T. Mizoguchi, T. Tohei, and Y. Ikuhara, J. Appl. Phys., 112, 084514-1-7, (2012).

(査読有) "Defect energetics in LaAlO_3 polymorphs: A first principles study", T. Yamamoto and T. Mizoguchi, Phys. Rev. B, 86 (2012) 094117.

(査読有) "Atomic structure of a $3[110]/(111)$ grain boundary in CeO_2 ", B. Feng, H. Hojo, T. Mizoguchi, H. Ohta, S. D. Findlay, Y. Sato, N. Shibata, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, Appl. Phys. Lett., 100, 073109-1-3(2012).

(査読有) "First principles pseudopotential calculation of electron energy loss near edge structure of lattice imperfections" T. Mizoguchi, K. Matsunaga, E. Tochigi, Y. Ikuhara, Micron, 43 (2012) 37-42.

(査読有) "Characterization and atomic modeling of an asymmetric grain boundary", H. S. Lee, T. Mizoguchi, S. J. L. Kang, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, Phys. Rev. B, 84 (2011) 195319-1-7.

(査読有) "Controlling interface intermixing and property of SrTiO_3 based superlattices", T. Mizoguchi, H. Ohta, H. S. Lee, N. Takahashi, and Y. Ikuhara, Adv. Funct. Mater. (2011) 21, 2258-2263

(査読有)"The effect of vacancies on the annular dark field image contrast of grain boundaries: a SrTiO_3 case study", H. S. Lee, S.D. Findlay, T. Mizoguchi, and Y. Ikuhara, Ultramicroscopy 111 (2011)1531-1539.

(査読有) "Characterization and atomic modeling of an asymmetric grain boundary", H. S. Lee, T. Mizoguchi, S. J. L. Kang, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, Phys. Rev. B, 84 (2011) 195319-1-7.

[学会発表](計 19 件)

山口裕之、溝口照康, “第一原理計算によるカルコパイライト型化合物の粒界構造設計” 応用物理学会学術講演会, 2014/3/19, 青山学院相模原キャンパス

H. Yamaguchi, H. Hiramatsu, H. Hosono, T. Mizoguchi, "Atomic structure and potential barrier at grain boundary of CuInSe₂", (EMMM 2013), November 11th, 2013, Kyoto, Japan.

山口裕之、平松秀典、細野秀雄、溝口照康
“CuInSe₂における粒界原子構造と欠陥形成挙動”日本セラミックス協会電子材料部会第33回エレクトロセラミックス研究討論会, 2013/10/24-25, 茨城【**発表賞受賞**】

溝口照康, 山本貴志, 「ペロブスカイト型酸化物における欠陥形成と原子拡散の第一原理計算」第33回エレクトロセラミックス研究討論会, つくば, 2013/10/24

【招待講演】T. Mizoguchi "Identification and characterization of defects in functional materials: first principles calculation and STEM-EELS", PRICM-8, Hawaii, USA, 2013/Aug. 6.

H. Yamaguchi, H. Hiramatsu, H. Hosono, and T. Mizoguchi, "The study of grain boundary atomic structures in photovoltaic cell material CuInSe₂", ISAM4 2013, 2013, July 22, Komaba, Tokyo, Japan.

H. Yamaguchi, H. Hiramatsu, H. Hosono, and T. Mizoguchi, "Atomic structure and band gap of CuInSe₂ grain boundary", 10th PacRIM, 2013, June 4, San Diego, USA.

山口裕之、平松 秀典、細野 秀雄、溝口 照康, “第一原理計算とSTEM観察によるCuInSe₂粒界構造解析”, 応用物理学会, 2013/3/28, 神奈川工科大学, 神奈川

【招待講演】溝口照康, "STEM/EELSによる原子レベル化学状態分析", 表面科学会第76回表面科学研究会, 東京, 2013, 3/19

山口裕之、平松 秀典、細野 秀雄、溝口 照康, “CuInSe₂粒界の原子構造とバンドギャップへの影響”, 日本顕微鏡学会関東支部講演会, 2013/3/6, 東京

T. Yamamoto and T. Mizoguchi, "Ab initio study on defect formation and atomistic migration in perovskite oxides", WOE-19, 2012, Oct. 2, Netherland.

T. Yamamoto and T. Mizoguchi, "Defect Formation and Migration in LaAlO₃: A First Principles Study", IUMRS-ICE, 2012, Sep. 25, Yokohama.

山本貴志, 溝口照康, “ペロブスカイト型酸

化物における欠陥形成, ドーパント固溶および拡散現象の第一原理計算”, 日本セラミックス協会 2012 年度秋季大会, 2012/9/20, 名古屋

【招待講演】T. Mizoguchi, "Atomistic migration mechanism in Perovskite oxides and superlattices", The 8th Asian meeting on electro-ceramics (AMEC-8), Penang, Malaysia, July 2, 2012.

【招待講演】T. Mizoguchi "Atomic and Electronic Structure Analysis of Advanced Ceramics by Atomic Resolution Microscopy, Spectroscopy, and First Principles Calculation", STAC-6, Yokohama, June 26, 2012.

【招待講演】T. Mizoguchi, "Paving the way for material design using microscopy, spectroscopy, and first principles calculation" Univ. Tokyo-Univ. Toronto (UT2) workshop, Komaba, Tokyo, 2012, June 18

T. Yamamoto and T. Mizoguchi, "First-principles Study on Defect Formation and Atomic Migration in Rhombohedral-LaAlO₃", AMTC-3, 2012, May 9, Gifu.

【招待講演】T. Mizoguchi, "Effects of lattice imperfections on ELNES profile" Asia Pacific Microscopy Congress-10 (APMC10), Perth, Australia, 2012, Feb. 7.

【招待講演】溝口照康, 柴田直哉, 幾原雄一, Uli Dahmen, "第一原理計算と電子線エネルギー損失分光による異相界面の電子構造解析", 表面科学会, 東京, 2011, 12/16

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.edge.iis.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織
(1) 研究代表者
溝口 照康 (MIZOGUCHI, Teruyasu)
東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号:
70422334

(2) 研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし