

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656435

研究課題名(和文) 粒界機能の積極的利用による新規多結晶系太陽電池材料の創出

研究課題名(英文) Application of grain boundary function to develop new materials for solar cells with high performance

研究代表者

連川 貞弘 (Tsurekawa, Sadahiro)

熊本大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：40227484

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、微細多結晶でありながら高い光電変換効率を得られるCdTeに着目し、その粒界電子物性の理解に基づいた粒界設計により新規な太陽電池材料を創出するための原理を得ることを目的とした。CdTe粒界のポテンシャル障壁高さは粒界性格に依存するとともに、粒界の極性(Cd極性、Te極性)に著しく影響されること、粒界に偏析するClは粒界ポテンシャル障壁を高める効果があることを明らかにした。これらの結果より、粒界はbuilt-in potential(内蔵電界)として作用し、粒界近傍で光生成された電子-正孔対の分離を促進することにより、光電変換効率向上に寄与すると結論づけられた。

研究成果の概要(英文)：The motivation of this work was to study the origin of grain boundary function suitable for achieving enhanced conversion efficiency of microcrystalline CdTe solar cells, and then to obtain a principle of grain boundary design for development of new materials for solar cells with high performance. We have found the potential barrier associated with grain boundaries in CdTe depends not only on grain boundary character but also on polarity at grain boundaries arising from its crystal structure. In addition, the CdCl<sub>2</sub> treatment, which increases the conversion efficiency of CdTe solar cells, was found to increase the grain boundary potential barrier. These findings show that grain boundaries in CdTe can act as the built-in potential for separation of photogenerated hole - electron pairs, and that Cl segregation to grain boundaries after the CdCl<sub>2</sub> treatment would result in the enhancement of the role of the built-in potential rather than the passivation of defect states in the band-gap.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：太陽電池 粒界 ポテンシャル障壁 電気伝導 CdTe Si KFM 第一原理計算

## 1. 研究開始当初の背景

CO<sub>2</sub> 排出などに起因した地球温暖化による環境破壊問題は喫緊の問題である。太陽光発電は自然環境と調和したクリーンなエネルギー源として低炭素社会の実現のため、国内外で熾烈な研究・開発競争が繰り広げられており、太陽電池の変換効率の向上と低コスト化に向けた製造技術開発、また、省資源・元素戦略の観点から太陽電池の薄膜化が重要な課題となっている。

現在の太陽電池は生産コストに優れ大規模生産に適した多結晶系太陽電池の開発が主流となっているが、多結晶材料において最も主要な格子欠陥である結晶粒界は、一般に、少数キャリアの再結合中心として作用するとともに、ポテンシャル障壁を形成し、キャリア伝導の抵抗となる。しかしながら、粒界の電子物性は個々の粒界の性格、原子レベルでの局所構造、粒界偏析に依存し、多結晶材料中の全ての粒界が電氣的に活性であるとは限らないことが本代表研究者らをはじめ国内外の多くの研究者によって明らかにされてきた。さらに、BaTiO<sub>3</sub> や SrTiO<sub>3</sub> のような電子セラミックスにおいてしばしば発現するバリスタ特性やサーミスタ特性のように、結晶粒界の存在によってはじめて現れる現象(機能)もあり、結晶粒内とは異なる「粒界機能」を明らかにすることによって、新規な特性を有する材料の創出が期待される。

CdTe や Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) 多結晶太陽電池は微結晶材料でありながら、単結晶を上回る高い変換効率が得られることが報告されている。このことは、粒界が光電変換特性に有効な機能を発現していることを示唆しているが、その特性発現メカニズムについては未だ明らかとなっていない。しかしながら、CdTe の粒界電気特性を明らかにし、粒界機能発現のメカニズムを理解することができれば、新しい原理(粒界機能発現)に基づく太陽電池材料の開発の方法論に発展させることができる。と期待される。

## 2. 研究の目的

結晶粒界は粒界をはさむ2つの結晶粒の幾何学的な方位関係から、粒内とは異なる多様な原子構造を有し、しばしば特異な物性を発現する。したがって、粒界物性の発現メカニズムの理解に基づいて、粒界構造および粒界

に偏析する機能元素を積極的に利用し、多結晶材料としての粒界微細組織を設計・制御することにより、優れた光-電気変換効率を有する新規な太陽電池材料の創出が可能であると期待される。本研究では、そのための基礎となる粒界電子物性を明らかにし、粒界機能を有効に発現させるための粒界設計の基本原理を得ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

太陽電池材料として有効な粒界機能を発現させるために、本研究では粒界の性格・構造に着目し、化合物半導体 CdTe および Si 粒界の電氣的特性と粒界性格・構造との関係を検討した。

CdTe 多結晶(*p*-type: アクセプター元素として Cl を 2 ppm 含む)をガラスカプセル法により作製し、走査型電子顕微鏡/後方散乱電子回折 (FE-SEM/EBSD) 装置を用いて、粒界の性格および粒界面方位を決定した。予め性格を決定した粒界について、粒界ポテンシャル障壁をケルビンプローブ原子間力顕微鏡 (KFM) 法にて、キャリア再結合をカソードルミネッセンス (CL) 法を用いて測定した。また、変換効率が向上することが知られている CdCl<sub>2</sub> 処理を行い、粒界電気特性に対する CdCl<sub>2</sub> 処理の影響について検討した。さらに、VASP コードを用いた第一原理計算により、CdTe 粒界の電子構造について理論的検討を行い、KFM および CL 観察により得られた結果と比較検討を行なった。

また、多結晶シリコンについても同様の実験的検討行なうとともに、電導プローブ原子間力顕微鏡 (CP-AFM) を用いて粒界の局所電気伝導度の評価を行った。

## 4. 研究成果

本研究では、主に KFM 法および第一原理計算手法を用いて粒界ポテンシャル障壁に及ぼす粒界性格および CdCl<sub>2</sub> 処理の影響について検討した。CdTe 粒界のポテンシャル障壁高さは粒界性格に依存するとともに、粒界の極性 (Cd 極性, Te 極性) に著しく影響されること、粒界に偏析する Cl は粒界ポテンシャル障壁を高める効果があることを明らかにした。これらの結果より、粒界は built-in potential (内蔵電界) として作用し、粒界近傍で光生成された電子-正孔対の分離を促進することにより、光-電気変換効率向上に

寄与すると結論づけられた。

得られた主な結果について、下記にその概要を示す。

### (1) CdTe 多結晶の粒界微細組織

図 1 は閃亜鉛構造を有する  $p$  型 CdTe (Cl 濃度 2ppm) 粉末をガラスカプセル法で熔融凝固させた試料の粒界性格分布を示したものである。図中に比較のために示した "Theoretical" は、多結晶中の結晶粒がランダムな方位分布を有しているときの粒界性格分布の理論値である。非常に高頻度 (60%) の  $\Sigma 3$  対応粒界が存在することがわかる。これらの  $\Sigma 3$  対応粒界の多くは直線的な形状をしており、 $\{111\}$  面を粒界面とする、いわゆる整合双晶境界に相等するものである。

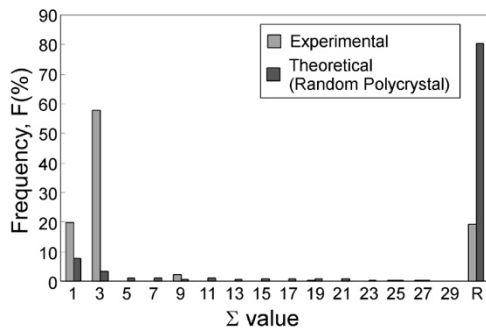


図 1 CdTe 多結晶試料の粒界性格分布。

### (2) CdTe 粒界のポテンシャル障壁の粒界性格依存性

図 2 は KFM 法により測定した  $\text{CdCl}_2$  処理前試料の粒界のポテンシャル障壁高さを相対方位差に対してプロットしたものである。粒界障壁高さの平均値は、 $\Sigma 3$  対応粒界、 $\Sigma 9$  対応粒界およびランダム粒界において、それぞれ、 $48 \pm 17$  meV、 $33 \pm 8$  meV、 $50 \pm 15$  meV であり、ランダム粒界の障壁高さが最も大きい。フェルミ-ディラク統計より、用いた  $p$  型 CdTe のフェルミ準位が、 $E_v + 0.14$  eV と見積もられることから、 $\Sigma 3$  対応粒界、 $\Sigma 9$  対応粒界およびランダム粒界においては、それぞれ、 $E_v + 0.19$  eV、 $E_v + 0.17$  eV、 $E_v + 0.19$  eV の位置に欠陥準位 (界面準位) が形成されることが明らかとなった。

ところで、図 2 に示した  $\Sigma 3$  対応粒界のデータは、いわゆる整合双晶境界から得られたにもかかわらず、ポテンシャル障壁が非常に低いものから逆に非常に高い粒界まで測定

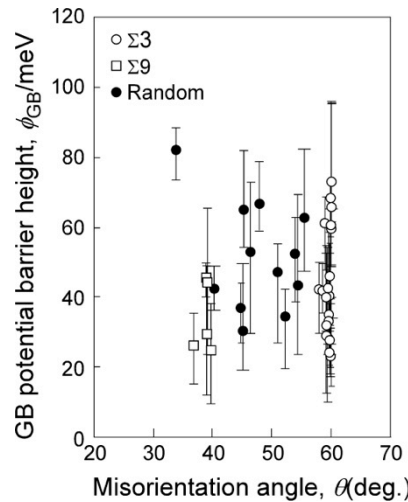


図 2 CdTe 粒界のポテンシャル障壁高さの相対方位差依存性。

値の分布が大きい。また、カソードルミネッセンス (CL) 測定においても、バンド間遷移に起因する発光波長 824nm で CL 像を得た場合、強い CL コントラストを示す  $\{111\}/\Sigma 3$  粒界とほとんど CL コントラストが現れない  $\{111\}/\Sigma 3$  粒界が存在する。この理由については二次転位 (粒界転位) やマイクロファセットなどの二次欠陥に起因することも考えられるが、閃亜鉛構造を有する CdTe の  $\{111\}/\Sigma 3$  粒界は、図 3 に示すように、粒界面が全て Cd 原子あるいは Te 原子で構成される極性界面になることから、粒界の極性が起因している可能性もある。そこで、第一原理計算手法を用いて CdTe  $\{111\}/\Sigma 3$  粒界の電子構造に及ぼす極性面の影響について検討を行った。

図 4 は CdTe  $\{111\}/\Sigma 3$  粒界の Cd コア界面と Te コア界面に対する全状態密度 (Density of State: DOS) を示している。比較のために CdTe 粒内の DOS についても破線で示した。Cd コア界面の DOS を見ると、価電子帯上端から +0.19 eV の位置に界面準位が形成されている。これに対し、Te コア界面では、バンドギャップ下端に大きな状態密度のピークが現

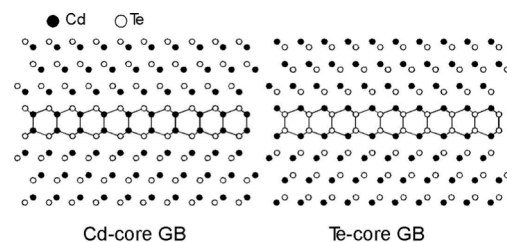


図 3 CdTe  $\{111\}/\Sigma 3$  粒界の極性界面

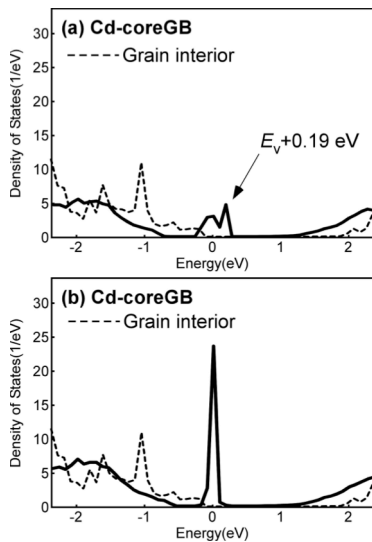


図4 CdTe {111}/ $\Sigma 3$  粒界の全状態密度 (DOS) に及ぼす極性面の影響: (a) Cd コア界面, (b) Te コア界面.

れているが、バンドギャップ内には界面準位の形成は見られない。したがって、(a)の Cd コア界面の場合には、粒内のフェルミ準位が  $E_V + 0.14$  eV であるとすれば、約 50 meV のポテンシャル障壁が生じることが期待され、図 2 に示した  $\Sigma 3$  粒界で観察されたポテンシャル障壁高さとはほぼ一致する。一方、(b)の Te コア界面の場合には、バンドギャップ内に界面準位が形成されないため、ポテンシャル障壁は形成されない。以上のことから、KFM 測定や CL 観察で見出された {111}/ $\Sigma 3$  粒界における結果の相違は粒界面の極性に起因するものと考えることができる。

### (3) CdTe 粒界のポテンシャル障壁に及ぼす $CdCl_2$ 処理の影響

図 5 は  $\Sigma 3$  対応粒界およびランダム粒界について  $CdCl_2$  処理前後の粒界ポテンシャル障壁高さの変化について示したものである。なお、図中に破線で結んだデータは同一粒界についての測定である。粒界ポテンシャル障壁高さに対する  $CdCl_2$  処理の影響は顕著ではないが、いずれの粒界においても、 $CdCl_2$  処理によりポテンシャル障壁が高くなる傾向がある。これらの結果より、 $CdCl_2$  処理による微結晶 CdTe 太陽電池の光-電気変換効率の向上は、C1 の粒界偏析による欠陥準位 (界面準位) の不活性化によるキャリアの再結合速度の低下に起因するものではないと考えられる。逆に、C1 の粒界偏析により粒界由来の準位よ

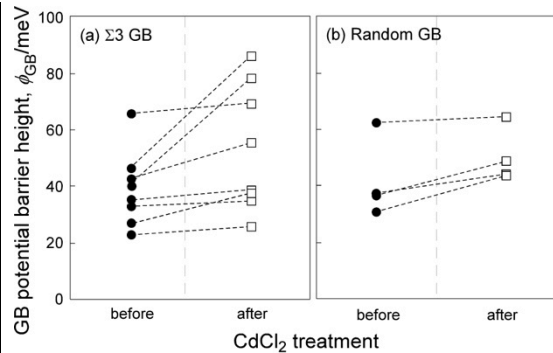


図 5  $CdCl_2$  処理前後の粒界ポテンシャル障壁高さの変化: (a) {111}/ $\Sigma 3$  対応粒界, (b) ランダム粒界. 破線で結んだデータは同一粒界についての測定.

りも深い位置に準位が形成され、粒界ポテンシャル障壁 (ダブルショットキー障壁) に起因するエネルギーバンドの曲がりが大きくなる (内蔵電位差が大きくなる) ことにより、粒界近傍で光生成された電子-正孔対の分離がより促進されることが光-電気変換効率の向上に寄与しているものと推察される。

### (4) シリコン粒界の局所電気伝導性に関する研究

一般に結晶粒界は電気伝導に対する抵抗として作用することが知られている。さらに、このような粒界の電気抵抗率は粒界の性格や不純物の粒界偏析に著しく依存することが双結晶を用いた実験により明らかにされている。一方、半導体の Ge 粒界においては、電気伝導が粒界に沿うように起る場合には、粒界において電気抵抗が低下することが報告されている (H. F. Matare: Z. Physik, 234(1956), 206)。そこで本研究では、ナノスケールの局所領域における電流測定を行なうことができる電導プローブ原子間力顕微鏡 (CP-AFM) を用いて、多結晶シリコン中の個々の粒界の電気抵抗率を評価し、粒界性格との関連を検討した。さらに、シリコン結晶における代表的な不純物元素である Cu および Fe をドープしたシリコン粒界について同様の測定を行ない、粒界電気抵抗に及ぼす Cu および Fe 汚染の影響についても検討した。

図 6 はシリコン {111}  $\Sigma 3$  粒界の (a) 電流像と (b) 電流像中の白線にそった電流プロファイルであり、試料の背面電極と伝導性プローブ先端との間の電流が測定されている。粒界に沿って局所的に優先的に電流が流れていることがわかる。図 7 は粒界電気抵抗率を相対

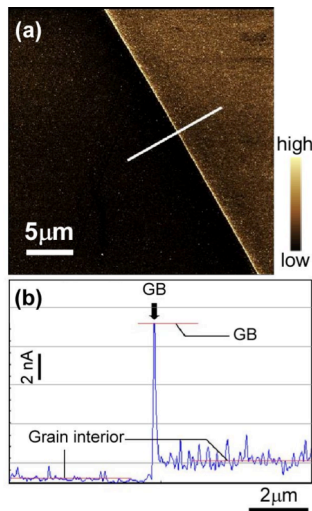


図6 CP-AFMを用いた局所電流測定例：(a)電流像、(b)電流像に示した白線に沿った電流プロフィール。

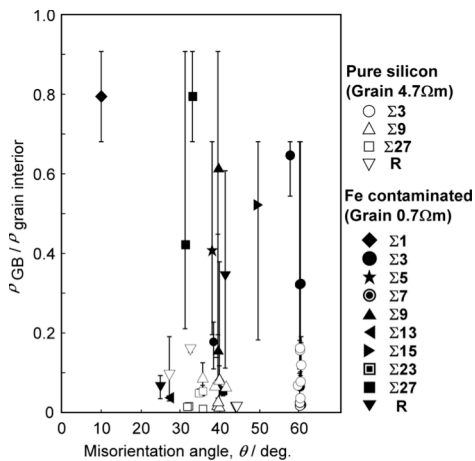


図7シリコンの粒界電気抵抗率と相対方位差との関係：白印：Fe汚染前，黒印Fe汚染後．縦軸は粒内の電気抵抗率で規格化されている．

方位差に対してプロットしたものである。白印は汚染前，黒印はFe汚染後 ( $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) の測定結果であり，縦軸はそれぞれの粒内の電気抵抗率で規格化されている。汚染前の試料では，粒界の電気抵抗率は，粒内 ( $4.7 \Omega\text{m}$ ) に比べ約 1/10 程度低い。また対応粒界に比べてランダム粒界の電気抵抗がより低い傾向にあることがわかる。このことは，電気伝導が粒界に沿うように起る場合には，粒界は電気伝導の優先的なパスとなることを示している。一方，Fe汚染試料において粒界の電気抵抗率は著しく高くなり，粒内の抵抗率の

1/2 程度となる。粒界の電気抵抗率に対するFe汚染の影響の度合いは，粒界性格に依存し，粒界偏析量がより高いと推察されるランダム粒界の方がより影響を受ける。また，Cu汚染に対してもFe汚染と同様の傾向が観察された。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 18 件)

- ① S. Tsurekawa, H. Takahashi, Y. Nishibe, T. Watanabe, Potential barrier at grain boundaries in polycrystalline silicon: influence of grain-boundary character and copper/iron contamination, *Philos Mag*, 査読有, 93 (2013) 1413-1424. DOI: 10.1080/14786435.2012.753482
- ② M. Baba, S. Tsurekawa, K. Watanabe, W. Du, K. Toko, K.O. Hara, N. Usami, T. Sekiguchi, T. Suemasu, Evaluation of potential variations around grain boundaries in  $\text{BaSi}_2$  epitaxial films by Kelvin probe force microscopy, *J Appl Phys*, 査読有, 103 (2013) 142113. DOI: 10.1063/1.4824335
- ③ M. Baba, S. Tsurekawa, K. Nakamura, D. Weijie, S. Koike, K. Toko, K.O. Hara, N. Usami, T. Suemasu, Characterization of grain boundary properties in  $\text{BaSi}_2$  epitaxial films on Si(111) and Si(001) by Kelvin probe force microscopy, *Proc. 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 2013)*, 査読有, (2013) 535-538. DOI: 10.1109/PVSC.2013.6744207

[学会発表] (計 21 件)

- ① S. Tsurekawa, Potential barrier at grain boundaries in polycrystalline silicon and cadmium telluride for solar cells, *Intern. Symp. On EcoTopia Science*, 2013.12.14, Nagoya University, Nagoya, Japan
- ② 中村聡志, 小田智士, 連川貞弘, 平山恭介, 多結晶 cdTe における粒界ポテンシャル障壁, 第 55 回日本顕微鏡学会九州支部総会・学術講演会, 2013.12.14, 九州大学伊都キャンパス, 福岡
- ③ S. Tsurekawa, T. Watanabe, State-of-the-art grain boundary engineering

towards development of new materials, Intern. Conf. on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC' 2013), 2013. 12. 2-6, Las Vegas, USA.

- ④ M. Baba, S. Tsurekawa, K. Nakamura, Du Weijie, S. Koike, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, T. Suemasu, Characterization of grain boundaries in BaSi<sub>2</sub> epitaxial films on Si(111) and Si(001) by Kelvin probe force microscopy, 39th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., 2013. 6. 16-21, Tampa, USA.
- ⑤ 連川貞弘, 太陽電池用多結晶 Si および CdTe 粒界におけるポテンシャル障壁, 日本金属学会セミナー「材料科学的アプローチによる太陽電池研究の最前線」, 2012. 10. 12, エッサム神田ホール, 東京
- ⑥ 中村聡士, 連川貞弘, CdTe{111}/Σ3 粒界の電子構造の第一原理計算, 日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部合同学術講演大会, 2012. 6. 9, 北九州国際会議場, 北九州

〔図書〕 (計 1 件)

- ① 連川貞弘, 他, 日本金属学会, 材料科学的アプローチによる太陽電池研究の最前線, 2013, pp. 17 - 25

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: カーボンナノ構造体の製造装置およびカーボンナノ構造体の製造方法

発明者: 日方威, 大久保総一郎, 連川貞弘

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2012-198377

出願年月日: 平成 24 年 9 月 10 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.msre.kumamoto-u.ac.jp/~mice/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

連川貞弘 (TSUREKAWA, Sadahiro)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授  
研究者番号: 40227484

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

山室賢輝 (YAMAMURO, Takateru)  
熊本大学・工学部・技術専門職員  
研究者番号: なし