

整理番号	2018-J-139	報告者氏名	西村 昂人
------	------------	-------	-------

研究課題名	化合物半導体のスピノーダル分解の実験的検証とナノ構造制御		
<代表研究者>	機関名：立命館大学 立命館グローバル・イノベーション研究機構 職名：助教 氏名：西村 昂人		
<共同研究者>	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
<研究内容・成果等の要約>	<p>本研究では、代表的な薄膜太陽電池材料の一つである <math>\text{Cu(In,Ga)Se}_2</math> (CIGS)に着目し、Cu-In-Ga-Se系量子ドット型太陽電池の実現に向けて、CIGS の <math>\text{CuInSe}_2</math> と <math>\text{CuGaSe}_2</math> への分解を制御することによる量子ドット構造体の形成手法確立とその実証を目指す。</p> <p>CIGS は、Si の約 100 倍に相当する高い光吸収係数を有することから、薄膜太陽電池の光吸収層として有望な材料である。CIGS は、1.01 eV と 1.68 eV のバンドギャップを有する <math>\text{CuInSe}_2</math> と <math>\text{CuGaSe}_2</math> との混晶であり、その組成を調整することで太陽電池デバイス内部のバンド構造制御が可能となる。数 nm サイズの <math>\text{CuInSe}_2</math> 量子ドット構造体を <math>\text{CuGaSe}_2</math> 内で形成することができれば、中間バンドを介した 2 段階光吸収が可能な Cu-In-Ga-Se 系量子ドット型太陽電池を実現できる。本研究では、管状炉を用いた Se 化法による CIGS 薄膜の成長過程において、組成と成長温度を精密に制御することにより <math>\text{CuInSe}_2</math> と <math>\text{CuGaSe}_2</math> への分解を誘発し、この状態を室温まで保持することで Cu-In-Ga-Se 系量子ドット構造体の形成を目指す。第一原理計算による理論解析の報告によると、<math>\text{CuInSe}_2</math> と <math>\text{CuGaSe}_2</math> への分解の機構がスピノーダル分解によることが示唆された一方で、それを実験的に示した例はない。本研究では、Cu-In-Ga-Se 系における分解機構を解明するとともに、その制御手法の確立を目指す。</p> <p>今回、<math>\text{CuInSe}_2</math> と <math>\text{CuGaSe}_2</math> が分解した状態を室温まで保持するため、「急速冷却技術」の導入を提案した。まず、ヘリウムガス衝突噴流による急速冷却機構を付与した管状炉を作製し、その冷却性能の評価に取り組んだ。さらに、自作の急速冷却機構付管状炉を用いて CIGS 薄膜を実際に作製し、その物性評価を通じて太陽電池発電層としての有用性を示した。現在、Cu-In-Ga-Se 系量子ドットの実現に向けて、<math>\text{CuInSe}_2</math> と <math>\text{CuGaSe}_2</math> への分解を制御するための組成および成長温度の条件検討に取り組んでいる。</p>		

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

**口頭発表**

西村 昂人「カルコパイライト型半導体太陽電池のヘテロ接合界面制御技術」2019年度半導体エレクトロニクス部門委員会第1回研究会

**ポスター発表**

Takahito Nishimura, Mikiya Inoue, Atsuya Doi, Jakapan Chantana, and Takashi Minemoto, Interfacial analysis via lift-off process for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells, International Symposium on Solar Energy Materials, 2019.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

**【研究目的】**本研究では、Cu-In-Ga-Se 系量子ドット型太陽電池の実現に向けて、CIGS 成長過程における  $\text{CuInSe}_2$  と  $\text{CuGaSe}_2$  への分解の制御による Cu-In-Ga-Se 系量子ドット構造体の形成手法確立とその実証を目指す。

太陽光は幅広い波長スペクトルを有することから発電に寄与しない光波長領域が多く、単接合型太陽電池の理論限界効率は 30% 程度と見積もられる。量子ドット型太陽電池は、量子ドット半導体を数 nm 程度の粒状構造サイズに制御し、中間バンドを介した 2 段階光吸収を実現することで、その理論限界効率は 60% 以上にも達する。従来の量子ドット型太陽電池においては、単結晶基板上に超高真空下で結晶成長させるエピタキシー法などを用いることで量子ドット構造体が作製されてきた。本研究では CIGS の分解に着目し、CIGS の作製手法として一般的な Cu-In-Ga 系金属前駆体の Se 化法を用いた量子ドット構造体の新たな作製法を提案する。

CIGS は、1.01 eV と 1.68 eV のバンドギャップを有する  $\text{CuInSe}_2$  と  $\text{CuGaSe}_2$  の混晶であり、この組成を調整することでバンド構造の制御が可能となる。Cu-In-Ga-Se 系の相図に基づけば、800 °C 以上の成長温度域において、 $\text{CuInSe}_2$  と  $\text{CuGaSe}_2$  に分解する領域が存在する。また、第一原理計算による理論解析の報告に従えば、 $\text{CuInSe}_2$  と  $\text{CuGaSe}_2$  への分解の機構がスピノーダル分解によることが示唆されている一方で、それを実験的に示した例はない。本研究では、Cu-In-Ga-Se 系における  $\text{CuInSe}_2$  と  $\text{CuGaSe}_2$  への分解メカニズムを解明するとともに、CIGS 成長過程における組成および温度の制御条件を確立することで、 $\text{CuGaSe}_2$  中における  $\text{CuInSe}_2$  量子ドット構造体の形成を目指す。

**【研究経過】** Cu-In-Ga-Se 系量子ドット構造体の実現に向けて、以下 2 点に取り組んだ。

#### 1. ヘリウムガス衝突噴流による急速冷却機構を付与した管状炉の作製

CIGS の成長温度域から室温まで自然冷却を行った場合、数時間の冷却時間が必要となる。（例えば、600 °C から室温まで自然冷却すると約 2 時間の冷却時間を要する。）この冷却過程において、異相の形成や、相転移、元素拡散などが生じる可能性があることから、これらを抑制しつつ  $\text{CuInSe}_2$  と  $\text{CuGaSe}_2$  の分解状態を室温まで保持する必要がある。そこで本研究では、800 °C 以上の成長温度において形成した  $\text{CuInSe}_2$  と  $\text{CuGaSe}_2$  の分解状態を室温まで保持するため、金属前駆体の Se 化に用いる管状炉に急速冷却機構を付与し、さらにその冷却性能の評価に取り組んだ。

#### 2. Se 化法による CIGS 薄膜の作製条件検討

太陽電池発電層として適用される CIGS 薄膜は、一般的に 500~600 °C の成長温度が用いられ、この温度域での結晶成長に関する研究知見が豊富であることから、今回まずは約 600 °C の成長温度を用いて CIGS 薄膜の形成条件を検討した。急速冷却機構付の管状炉を用いて、昇温速度、保持時間、および Se 供給量などの Cu-In-Ga 系金属前駆体における Se 化の条件を検討した。さらに、作製した CIGS 薄膜の太陽電池発電層としての物性評価を行った。

現在、Cu-In-Ga-Se 系量子ドット構造体の実現に向けて、 $\text{CuInSe}_2$  と  $\text{CuGaSe}_2$  の分解条件である 800 °C 以上の高温域において、Cu-In-Ga 系金属前駆体の仕込み組成および成長温度の条件検討に取り組んでいる。

## 【結果と考察】

### 1. 急速冷却機構付き管状炉の作製

図1の概略図に示すとおり、基板を縦に設置し、表面と裏面の両側からヘリウムガスを衝突させることにより基板の急速冷却が可能な管状炉を作製した。それぞれ表面と裏面側において、0~10 L/minの範囲でヘリウムガスの流量制御機構を付与した。図2に、作製した急速冷却機構付管状炉の(a)外観と(b)内部構造を示す。自然冷却の場合、室温まで数時間の冷却時間が必要となる一方で、10 L/minのヘリウムガス最大流量においては、約1秒程度で室温まで冷却できることを確認した。これにより冷却過程における相転移や異相の形成、元素拡散を抑制し、 $\text{CuInSe}_2$  と  $\text{CuGaSe}_2$  の分解状態を室温まで保持することができる。

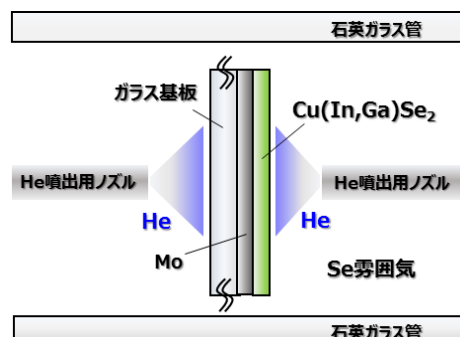


図1. 管状炉内部構造：ヘリウムガス衝突噴流による冷却機構の動作原理

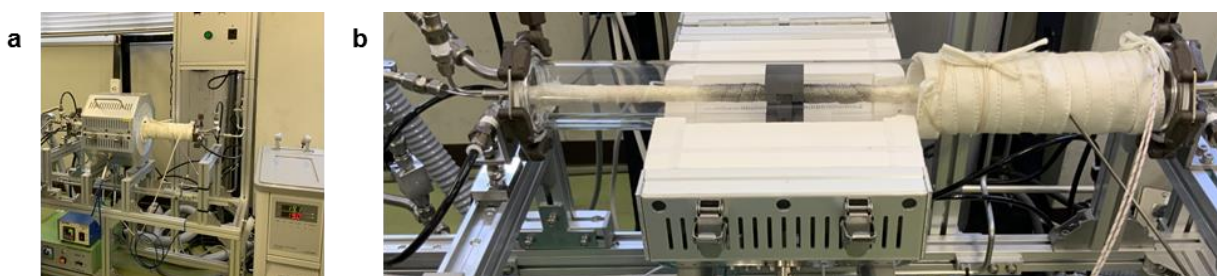


図2. 急速冷却機構付の管状炉の(a)外観と(b)炉内構造

### 2. $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ 薄膜の作製と評価

#### 2-1. 真空蒸着法による Cu-In-Ga 系前駆体の作製

ガラス基板の上にスパッタ法を用いて、室温下で Mo 裏面電極を堆積した。次に、多元同時蒸着装置を用いて、Cu-In-Ga 系金属前駆体を室温下で作製した。Cu および Ga を同時蒸着した後、In を連続で堆積し、合計膜厚約  $1 \mu\text{m}$  の Cu-Ga/In 積層構造を形成した。図3に、Cu-Ga/In 前駆体表面の(a)走査型電子顕微鏡による観察像と、エネルギー分散型 X 線分析法による(b) Cu, (c) In, (d) Ga 元素のマッピング像を示す。この結果から、Cu-Ga が均一に堆積された表面上に、In が島状成長することが明らかとなった。膜内における平均組成の定量評価を行ったところ、Cu, Ga, In がそれぞれ 41.2, 14.5, 43.7 at% となり、Cu/(Ga + In)比が 0.71 であることを確認した。

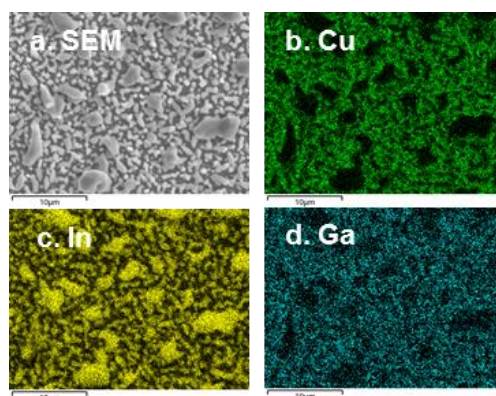


図3. Cu-Ga/In 金属前駆体表面の(a)走査型電子顕微鏡による観察像と、エネルギー分散型 X 線分析法による(b) Cu, (c) In, (d) Ga 元素のマッピング像

## 2-2. Se 化法による Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜の作製と評価

管状炉を用いて Cu-Ga/In 金属前駆体の Se 化を行い、CIGS 薄膜を作製した。油回転真空ポンプを用いて石英管内部を真空排気し、さらに、管状炉の外側で独立したヒータを用いて Se 原料を蒸発させることで石英管内部において Se 雰囲気を形成した。炉内温度約 600 °C で加熱し、Cu-Ga/In 金属前駆体を Se と反応させた。Se 原料加熱用ヒータの設定温度 260 °C (実際の温度と異なる。) で Se 化を行ったところ、CIGS 膜の Cu/(Ga + In)比が 1.3 となり、また平均膜厚は、Cu-Ga/In 前駆体の Se 化前よりも薄い約 900 nm となった。さらに、フォトルミネッセンス法による測定を行ったが発光が観測されなかった。これは、Se 元素供給量が不足状態であったことにより、In-Se が気相として CIGS 膜から脱離し、膜厚減少と、欠陥生成に伴う非発光再結合の増加に繋がったことによると考えられる。

上述の結果を踏まえ、Se 原料加熱用ヒータの設定温度を 285 °C とすることで Se 元素供給量を増加させ、Cu-Ga/In 前駆体の Se 化を行った。図 4 に、エネルギー分散型 X 線分析法によるマッピング像を示す。Se 化前の金属前駆体において In の島状成長が観測された(図 3(c))一方で、適切に Se 化を行うことで十分に反応が進行し、膜内組成が均一化していることが分かる。Se 化後の膜厚は約 2.3 μm となり、太陽電池発電層として適用するために最適な膜厚となった。また、図 5(a)に示す通り、フォトルミネッセンス法による発光ピークを観測することが出来た。ピーク波長 1260 nm における蛍光寿命を見積もったところ、約 1.2 nsec

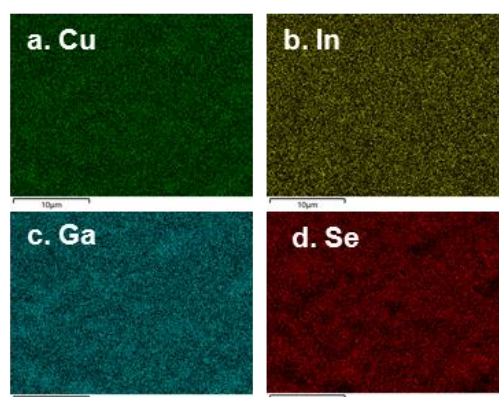


図 4. エネルギー分散型 X 線分析法による (b) Cu, (c) In, (d) Ga 元素のマッピング像

であることが分かった。図 5(b)に、ラマン分光スペクトルの測定結果を示す。ラマンシフト 170 cm<sup>-1</sup>に、CIGS において観測されるカルコパイライト結晶構造の A<sub>1</sub> 振動モードに相当するピークが見られた。

以上の結果は、Se 元素供給条件の確立により、Se 化の過程において In-Se 脱離が抑制されたことで、膜厚減少、および欠陥生成が抑制され、CIGS 薄膜が適切に形成されたこと示すものである。

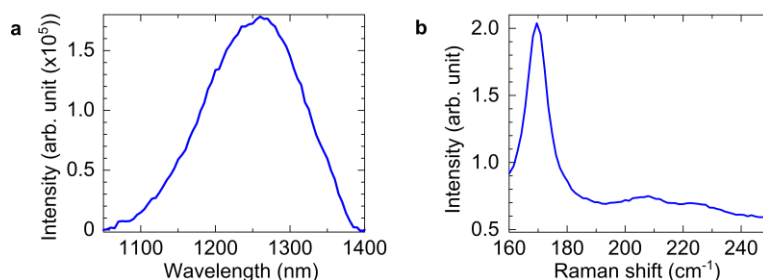


図 5. Se 化法により作製した CIGS 薄膜の(a)フォトルミネッセンススペクトルおよび(b)ラマン分光スペクトル

<結言> Cu-In-Ga-Se 系量子ドット構造体の形成に向けて、最大で 10 L/min のヘリウムガス流量制御が可能な急速冷却機構を付与した管状炉を作製した。自作の急速冷却機構付管状炉を用いて、太陽電池発電層として適用可能な品質を有する CIGS 薄膜の作製条件を確立した。現在、CuInSe<sub>2</sub> と CuGaSe<sub>2</sub> への分解を制御するため、Cu-Ga/In 金属前駆体の仕込み組成、および 800 °C 以上の温度域における成長温度の条件検討に取り組んでいる。CuInSe<sub>2</sub> と CuGaSe<sub>2</sub> への分解メカニズムを議論し、Cu-In-Ga-Se 系量子ドット構造体の形成手法確立を目指す。