

研究報告書

「カルコパイライト型リン化物を用いた新規太陽電池の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 野瀬 嘉太郎

1. 研究のねらい

現在、太陽電池用材料としては、Si が主流であるが、さらなる高効率化、低コスト化が求められており、様々な材料を用いた太陽電池についても研究が行われている。中でも、化合物半導体を用いた薄膜太陽電池は、その優れた光吸収特性を生かして、省資源、低コストである観点から期待されている。その一方で、化合物薄膜太陽電池に用いられている材料には毒性元素やレアメタルが含まれており、将来的にはこれらを用いない材料を開発する必要がある。そこで本研究では、化合物薄膜太陽電池の新しい光吸収層材料として、これらの元素を含まない亜鉛わずリン化物 $ZnSnP_2$ を提案する。 $ZnSnP_2$ を光吸収層に用いた太陽電池を実現するためには、①半導体特性の評価と制御、②薄膜作製プロセスの確立、③デバイス構造の検討を行う必要がある。①に関しては、バルク結晶を作製し、規則不規則変態に伴う原子配列の乱れおよび添加元素によるバンドギャップおよびキャリア濃度の変化について明らかにする。②については、リン化法による薄膜作製を検討し、熱力学的な観点からそのメカニズムを解明すると共に、プロセスの最適化を行う。③デバイス作成に関しては、pn 接合のためのパートナーとなる材料および電極材料について探索を行い、太陽電池を構築し、その特性を明らかにする。材料探索から薄膜作製まで幅広い研究を行い、 $ZnSnP_2$ 太陽電池の動作を実証すると共に、シリコン太陽電池並みの変換効率を実現するための指針を得る。これにより、安価で高効率な太陽電池の開発を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、 $ZnSnP_2$ を光吸収層に用いた太陽電池を実現するために、①半導体特性の評価と制御、②薄膜作製プロセスの確立、③デバイス構造の検討について研究を行った。まず、バルク結晶を作製するためにこれまで詳細が明らかではなかった Zn-Sn-P 三元系状態図を実験的に決定し、バルク結晶作製のための条件を確立した。作製したバルク結晶を用いて種々の特性評価を行ったところ、特に電気的特性に関しては $CuInSe_2$ と同等であることを明らかにし、 $ZnSnP_2$ が太陽電池材料として有望であることを確認した。そこで、このバルク結晶を用いて簡便な太陽電池を試作し、変換効率は低いながらも発電を確認した。次に、薄膜作製に関しては、実用プロセスを見据えて、リン化法を採用した。このとき、どのようにリン蒸気を供給するかが重要なポイントとなる。従来供給源として用いられているホスフィンや赤リンは、毒性がある、蒸気圧制御が困難などの問題点がある。そこで、本研究では、Sn と Sn のリン化物である Sn_4P_3 との熱力学的平衡を用いることによる蒸気圧制御を着想した。これにより、リン蒸気圧を大気圧以下で自在に制御できることを実験的に明らかにした。この技術に関しては特許を出願している。これを用いて、スパッタリングにより成膜した Zn-Sn 膜をリン化

し、単相膜の得られる条件を確立した。その電気的特性はバルク結晶と同等であった。そこで次に、この薄膜を用いて太陽電池を作製するため、裏面電極について検討した。仕事関数の観点から、Cu と Mo を検討した結果、いずれも ZnSnP₂ とオーミック性を示すことがわかった。しかし、裏面電極に Cu を用いた場合、リン化により ZnSnP₂ を作製する際、Cu までリン化してしまうことことから、裏面電極としては Mo を選択した。これを踏まえ、CIGS 太陽電池と同様に、SLG/Mo/ZnSnP₂/CdS/AZO/Al 構造の太陽電池を作製したが、光電流は確認されなかった。その要因のひとつは、リン化後の ZnSnP₂ 膜表面のラフネスが大きいことが挙げられる。そこで、リン化物形成メカニズムを明らかにするとともに、ラフネス改善のための方法を提示した。以上、本研究では ZnSnP₂ が太陽電池材料として有望であることを明らかにするとともに、太陽電池セル作製に向けた問題点とその解決方法について明確にした。

(2) 詳細

研究テーマA「ZnSnP₂の半導体特性の評価と制御」

材料の半導体特性を評価するためには、バルクの結晶を作製し、その物性を測定することが望ましい。そこで、まずはバルク結晶の作製に取り組んだ。ZnSnP₂ は包晶反応により生成されることが報告されているが、詳細は明らかではなかった。そこで、Zn-Sn-P 三元系状態図を実験的に決定し、そこから、Sn-ZnP₂ 擬二元系状態図を推定することで、バルク結晶作製条件を検討した。その結果、

90mol%Sn 以上の組成の液相から、フラックス法により作製する必要があることがわかった。実際に、そのような条件でバルク結晶を作製することができた。作製した結晶に対して、光学的、電気的特性を測定した結果を表1に示す。ホール濃度、易動度に関しては、CuInSe₂ にと同等の値が得られており、光吸収層用材料として有望であることが明らかとなった。そこで、このバルク結晶を用いて簡便な太陽電池を試作し、電流-電圧特性、分光感度特性を評価した。その結果、図1に示すように電流密度は低いものの、光電流が発生していることを確認した。また、分光感度特性からも ZnSnP₂ が光吸収層として働いていることがわかった。

次に、添加元素による特性制御に関する研究を行った。まずは、CIGS と同様、固溶体(混晶)によるバンドギャップ制御を試みた。バンドギャップ 1.7eV の ZnSnP₂ と同じ II-IV-V₂ 型のカルコパイライト化合物のうち、バンドギャップが 0.3eV の ZnSnSb₂、1.1eV の CdSnP₂ について検討を行った。前者については、Sb が ZnSnP₂ に 3mol%程度しか固溶せず、バンドギャップ制御は困難であることがわかった。一方、ZnSnP₂-CdSnP₂ 系については全率固溶型であることを明らかにし、実際にバンドギャップ 1.4eV 程度を持つ固溶体バルク結晶を作製し、バンドギャップ制御を実証した。

表1 ZnSnP₂ および CuInSe₂ の物性.

	キャリアタイプ	ホール濃度 / cm ⁻³	ホール易動度 / cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
CuInSe ₂ バルク	p	10 ¹⁷ ~10 ¹⁹	50
ZnSnP ₂ バルク	p	10 ¹⁶ ~10 ¹⁷	~10
ZnSnP ₂ 薄膜	p	10 ¹⁶ ~10 ¹⁸	~1

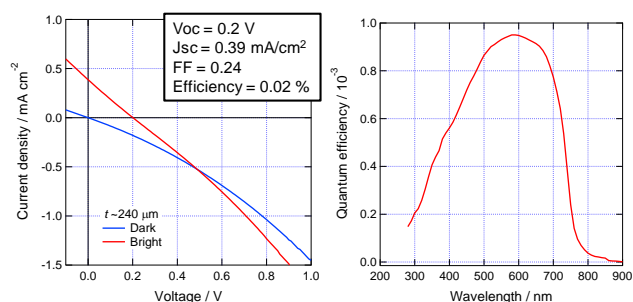


図1 電流-電圧特性と分光感度特性.

研究テーマB「リン化法による薄膜作製プロセスの確立」

リン化法による薄膜作製プロセスについては、SnとSnのリン化物である Sn_4P_3 との熱力学的平衡を用いることによるリン蒸気圧制御を着想し、リン蒸気圧を大気圧以下で自在に制御できることを実験的に明らかにした。図2に実験的に得られたリン蒸気圧と熱力学的に計算される平衡蒸気圧との関係を示す。赤リンの場合は、両者の差が2桁以上あるのに対し、Sn/ Sn_4P_3 二相試料を用いた場合は、両者が一致していることがわかる。この技術に関しては特許を出願した。(特開 2012-201545)これ

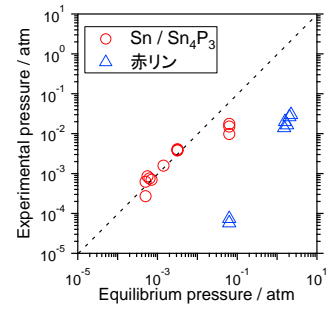


図2 実験によるリン蒸気圧と平衡蒸気圧との関係。

を用いて、スパッタリングにより成膜した Zn-Sn 膜をリン化し、単相膜の得られる条件を確立した。また、その電気的特性も表1に示すようにバルク結晶と同等であった。一方で、図3に示すように表面形状はラフネスが大きく、後に述べるようにデバイス作製の際に問題となることがわかった。そこで、リン化物および表面形状が形成されるメカニズムについて考察した。リン化過程を追っていくと、Zn がまずリン化され Zn_3P_2 となり、これが Sn、リン蒸気と反応して ZnSnP_2 となることが示唆された。さらに、リン化前の Zn-Sn 合金薄膜について詳細に調べたところ、Sn の粒子は Zn 粒子よりも大きく、さらに空間的には均一ではないことがわかった。これらの実験結果を基に、Cu 上の Sn 薄膜におけるウイスキー生成のメカニズムから類推して、図4に示すようなメカニズムを考えた。まず、リン化の初期段階では、Zn-Sn 合金が空間的に不均一であるために、リン化が局所的に起こると考えられる。この場合、リン化物(主に Zn_3P_2 であると考えられる)は Sn に比べモル体積が大きいために、まだリン化されていない液相 Sn には圧縮応力が働くと考えられる。その圧縮応力を緩和するために、液相 Sn はあたかも”もち”のように薄膜表面に押し出される。これがさらにリン化物として成長するために、ラフネスが大きくなる。これを抑制するためには、Zn-Sn 合金をいかに均一に作製するかが鍵となる。

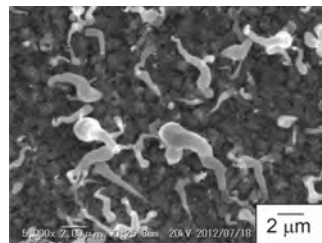


図3 リン化後の SEM 像。

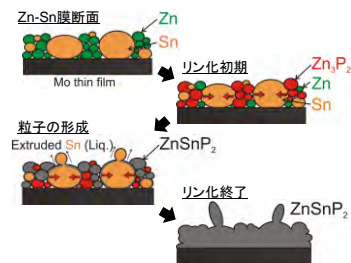


図4 リン化物形成メカニズム。

研究テーマC「薄膜太陽電池の試作と特性評価」

まず、裏面電極について検討した。仕事関数の観点から、Cu と Mo を検討した結果、いずれも ZnSnP_2 とオーミック性を示すことがわかった。しかし、裏面電極に Cu を用いた場合、リン化の際、Cu がリン化されてしまうことことから、裏面電極としては Mo を選択した。太陽電池構造に関しては CIGS と同様に、SLG/Mo/ ZnSnP_2 /CdS/AZO 構造とした。特性評価の結果、光起電力は生じておらず、短絡状態となっていることが示唆された。この要因の一つとしては、 ZnSnP_2 薄膜のラフネスが大きいことが挙げられる。従って、短絡を改善するために、先に述べたようにラフネス改善に取り組む必要がある。

3. 今後の展開

まずは、 ZnSnP_2 薄膜を用いた太陽電池セルで光起電力を確認する必要がある。セル化に関しては、現在、外部との共同研究を行っており、近いうちに結果が出る予定である。光起電力が確認できない場合は、その原因を特定する。確認した場合は、高効率化に向け、固溶体を利用したバンドギャップの最適化、第一原理計算を援用したデバイス構造の検討などを行う。

4. 自己評価

本研究では、 ZnSnP_2 を光吸収層に用いた新しい太陽電池の開発に向けた基礎研究を行ってきた。 ZnSnP_2 という新しい材料に関する基本的な物性とその制御、および実用プロセスを睨んだ薄膜作製プロセスの確立に関しては、当初の計画通り進められたと考えている。一方で、デバイス作製に関しては予定通りではない部分もあるが、新たに共同研究も開始しており、今後の研究で達成できると考えている。一方で、本研究を通して、リン蒸気圧の制御方法など、太陽電池だけではなく、他の分野への応用ができる技術、知見もいくつか得ることができ、今後、さらなる研究展開を期待している。

5. 研究総括の見解

本研究では、CIGS と同じカルコパイライト構造を持ち、安全で豊富な元素で構成される亜鉛不リン化合物に着目し、規則-不規則変態を利用したバンドギャップの制御、化学ポテンシャル図に立脚した薄膜作製プロセスの確立を行い、安価で高効率な太陽電池の実現を目指している。

ZnSnP_2 という全く新しい材料で太陽電池を作製するという難しいテーマに対して、材料合成上の様々な問題を克服し、新規材料開発のアプローチ法を示し、開発した新規材料を利活用したカルコパイライト系薄膜太陽電池デバイス作製まで試み、材料としての第一関門をクリアした。三元系状態図を決めることから始める新しい材料系を対象に、この3年型の研究期間で太陽電池作製に至ることは困難が予想されたが、デバイスの検討はまだ開始したばかりで不十分ではあるものの、①半導体特性の制御、②薄膜作製プロセスの確立、③デバイス構造の検討、までそれなりに進めることができ、その成果は高く評価できる。しかしながら、実用化レベルにつながる太陽電池特性が得られなかったことは課題となった。太陽電池作製はかなりの熟練が必要であるが、試行錯誤を続けることで理解が深まり効率の出るデバイスが作製できると期待できる。残された課題は効率の出る太陽電池の作製である。これ自体、かなりの熟練が必要であるが、効率の出るデバイスが作製できるまで粘り強い取り組みを期待する。そして、今回の研究成果から、①薄膜の結晶品質、伝導性制御向上、Cd を含まない系でのバンドギャップ制御の探索、②ラフネス制御可能なプロセス技術の確立、デバイス構造の最適化などの課題を克服することでセル化の共同研究を成功させて欲しい。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Nose, K. Hosokawa, T. Uda, Y. Awakura

“Electrochemical deposition of Zn_3P_2 thin film semiconductors based on potential-pH diagram of the Zn-P- H_2O system”, J. Electrochem. Soc., 159, (2012), D181-D186.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件

1.

発明者: 野瀬 嘉太郎, 藤川 皓太, 宇田 哲也

発明の名称: リン系化合物半導体の作製方法

出願人: 国立大学法人京都大学

出願日: 2011/3/25

出願番号: 特願 2011-067091, 特開 2012-201545

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【著作物】

“Preparation of ZnS Thin Film for Compound Semiconductor Solar Cells”

S. Kimura, Y. Nose, K. Toyoura, T. Uda

Fray International Symposium, Mexico, (2011), November 27 – December 1

Metals and materials processing in a clean environment, 6 Aqueous, Low temperature & Electrochemical processing, 165-172.

Y. Nose, T. Uda

“BUICK CRYSTAL GROWTH AND CHARACTERIZATION OF CHALCOPYRITE-TYPE SEMICONDUCTOR $ZnSnP_2$ FOR SOLAR CELLS”

PVSEC21, Technical Digest, 2D-3P-35.

野瀬嘉太郎, 東野孝浩, 宇田哲也

「Zn-Cd-Sn-P 系カルコパイライト相の固溶体形成」

硫酸と工業, 65, (2012), 117-126.

【招待講演・依頼講演】

Yoshitaro NOSE

“New group of chalcopyrite-type semiconductor for solar cells”

First Symposium Japanese-French Frontiers of Engineering, 2010/10/12

野瀬嘉太郎

「リン化物半導体の合成とリン化物太陽電池の可能性」

資源・素材 2011 (堺), 2011 年 9 月 26 日



Yoshitaro NOSE

“Development of phosphidation technique for solar cells using chalcopyrite phosphide semiconductors”

The 2nd Sino-Japan Young Scientist Forum on Chemistry, 2012/4/13

他 3 件