

# カルコパイライト型リン化物太陽電池 —カルコゲナイドとの違い—

## Potential of Chalcopyrite Phosphide Photovoltaics

野瀬嘉太郎\*

### 1. はじめに

化合物太陽電池の光吸収層材料である  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) に代表されるカルコパイライト型化合物半導体は、1953年に Hahn らによってその存在が議論され<sup>1)</sup>、1975年には Shay と Wernick によって基本物性などがまとめられている<sup>2)</sup>。カルコパイライト型化合物には、CIS に代表される I-III-IV<sub>2</sub> 型と II-IV-V<sub>2</sub> 型があるが、我々のグループでは、バンドギャップおよび構成元素の観点から、新しい光吸収材料として II-IV-V<sub>2</sub> 型の  $\text{ZnSnP}_2$  (ZTP) に着目し、太陽電池への応用を目指した研究を行ってきた。近年、太陽電池材料としては有機無機ペロブスカイトが大いに注目され、無機の新規材料についての話題は多くはないが、2019年に IOP Publishing から刊行された Journal of Physics : Energy では“Emerging inorganic solar cell efficiency tables”として、新規光吸収層材料を用いた太陽電池について纏められている<sup>3, 4)</sup>。2021年に出版された version 2 を基に、著者が主な材料をまとめたものを表1に示す。変換効率の観点からは、10% に迫る材料がいくつか報告されているものの、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  (CZTSSe) 太陽電池を超えるものは未だにない状況である。一方で、材料の種類に目を向けてみると、酸化物、セレン化物などのカルコゲナイドがほとんどであり、リン化物を含むニクトゲンについては、あまり報告されていない。我々は、この点に新規材料開拓の余地があると考えている。ZTP 太陽電池の変換効率は、現在、3.9% であるが<sup>5)</sup>、S-Q 限界から考えると開放電圧、短絡電流密度ともに改善の余地が大いにある。

本稿では、ZTP の材料としての特徴を述べた後、ZTP 太陽電池に関する我々の研究の一部を紹介する。後半では CIS との違いについて述べ、ZTP 太

表1 新規材料を用いた太陽電池の特性

材料	変換効率 (%)	開放電圧 (mV)	短絡電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )
Se	6.5	969	10.6
$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	9.2	400	32.6
GeSe	1.5	240	14.5
$\text{SnS}^{6)}$	4.8	330	24.7
$\text{CuSbSe}_2$	4.7	336	26.3
CZTSSe	12.6	541	35.4
$\text{Cu}_2\text{O}$	8.1	1100	11.5
$\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$	8.1	840	20.6
InP	7.3	570	17.4
$\text{Zn}_3\text{P}_2^{7)}$	4.5	410	21.4
$\text{ZnSnN}_2$	1.5	360	7.5
$\text{ZnSnP}_2$	3.9	535	12.1

陽電池の可能性について議論する。

### 2. ZTP の特徴

#### 2.1 光・電子物性、欠陥構造

太陽電池の光吸収材料としては、まず、光吸収特性が重要となる。ZTP に関しては実験的に評価された光吸収係数が報告されているものの、吸収端が明瞭ではないなどの問題点がある<sup>7)</sup>。そこで、第一原理計算により光吸収係数を評価した結果、600 nm 付近では  $10^4$ - $10^5$  cm<sup>-1</sup> と他の光吸収材料と同等であることがわかった<sup>8)</sup>。また、我々は第一原理計算を用いて、内因性欠陥の欠陥準位、および形成エネルギーを評価した<sup>9)</sup>。その結果、Zn および Sn のアンチサイト欠陥の形成エネルギーが低く、主要な欠陥と成り得ることがわかった。これは、Cu 空孔

\* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 准教授  
(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)  
email : nose.yoshitaro.5e@kyoto-u.ac.jp

が主要な欠陥である CIS とは異なる特徴である。また、いずれのアンチサイト欠陥による欠陥準位も浅く、それぞれアクセプタ、ドナーとして働きうることがわかった。これまで報告されている ZTP の電気伝導特性は全て  $p$  型伝導であり、上記を踏まえると Sn サイトを置換した Zn のアンチサイトが主要キャリア（ホール）の起源となっていることが予想される。

## 2.2 結晶構造とバンドギャップ

CIS にはカルコパイライト型と閃亜鉛鉱型の結晶構造が存在することは知られており、平衡状態図からも見てとれる。ZTP についても同様の構造変化が考えられることから、結晶構造の違いによるバンドギャップの違いが理論計算により議論されてきた<sup>10)</sup>。ここで、ZTP について構造を考えてみる。図 1 に示すように、カルコパイライト型構造は Zn と Sn から成る面心立方の副格子とリンから成る面心立方の副格子で構成される。前者を詳細に見てみると、カルコパイライト型は Zn, Sn が規則的に配列しているのに対し、閃亜鉛鉱型はこれらがランダムに配列している。つまり、両構造は合金系でよく見られる規則構造と不規則構造と見なすことができる。これらの構造相転移は規則—不規則変態として規則度を用いて議論される。我々の研究では、Zn と Sn の副格子に対して、長範囲規則度（以下、規則度）を用いることで原子配列とバンドギャップとの相関を明らかにした<sup>11)</sup>。ここで、図 1 では完全な規則構造と完全な不規則構造を示しているが、規則度ではこれらをそれぞれ 1 と 0 で表現する。つまり、その間の値では Zn と Sn の配列が完全規則構造から少し乱れた状態を示すことになる。我々は Warren の方法<sup>12)</sup>により、粉末 X 線回折のプロファイルから規則度を評価した。図 2 に、規則度とバン

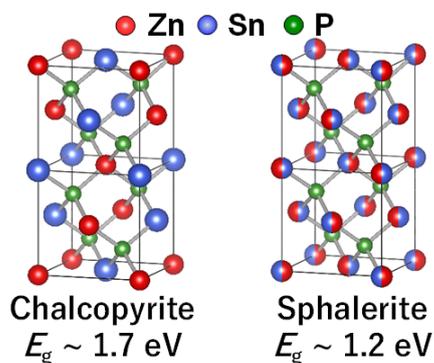


図 1 ZTP の結晶構造。左、カルコパイライト型、右、閃亜鉛鉱型。半分の色球は Zn, Sn の存在確率が 50% であることを意味している。また、 $E_g$  はそれぞれのバンドギャップを示す。

ドギャップの関係を示すが、規則度が小さいほどバンドギャップも小さいことが分かる。規則度が小さいことは Zn, Sn のアンチサイト欠陥の濃度が高いことを意味しており、これにより見かけの光学バンドギャップが小さくなると、定性的には理解できる。このような現象を明らかにすることは、新たな物性制御手法に繋がると考えられる。

## 3. ZTP 太陽電池におけるヘテロ界面制御

### 3.1 ZTP/裏面電極界面

表 1 で見たように、光吸収層としての特性がよい材料でもデバイスの性能は必ずしも高くはない。光吸収層材料の特性を最大限引き出し、太陽電池性能を極限まで高めるためには光励起されたキャリアの再結合をいかに抑制するかにかかっている。キャリア再結合は主に光吸収層バルク内、およびデバイスにおける異種材料界面を考慮する必要がある。化合物薄膜太陽電池は種々の材料で構成されているため、ヘテロ界面におけるキャリア再結合の抑制は特に重要である。我々が研究を始めた当初、ZTP 太陽電池の構造は CIS 太陽電池に倣ったものであったが、構造を根本から考えるべく、まずは裏面電極との界面について検討した。

CIS をはじめとするカルコゲナイド太陽電池に対する裏面電極としては、通常 Mo が用いられる。これは、光吸収層と Mo との間に  $\text{MoSe}_2$  などのモリブデンカルコゲナイドが形成することで高いオーミック性を実現していることが知られている。我々は、まず種々の金属を用いた場合の抵抗を調べ、ZTP 太陽電池に適切な材料の探索を行った。その結果、図 3 に示すように、Cu を電極として用い、さらに熱処理を施すことによって高いオーミック性を示すことを見出した。熱処理後の ZTP/Cu 界面

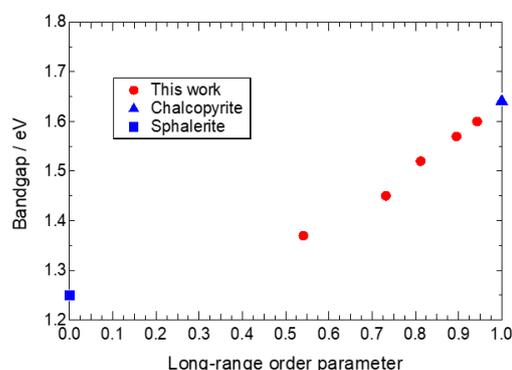


図 2 長範囲規則度とバンドギャップの関係。Chalcopyrite および Sphalerite と示したものは理論計算による。文献 11) を基に作成。Reprinted with permission from Ref. 11). Copyright (2017) American Chemical Society.

を詳細に調べた結果、界面に  $\text{Cu}_3\text{P}$  という中間化合物が形成されていることが分かった。  $\text{Cu}_3\text{P}$  については最近、その物性について実験と理論計算の両面から検討され、金属、もしくは半金属的なふるまいをすることが、NRELのグループから報告されている<sup>13)</sup>。我々のグループでもスパッタリングによりガラス基板上に作製した  $\text{Cu}_3\text{P}$  膜のキャリア濃度を調べたところ、 $10^{23} \text{ cm}^{-3}$  程度であり、報告と矛盾しない結果であった。さらに、図4に示す透過電子顕微鏡を用いた制限視野電子回折図形から、形成された  $\text{Cu}_3\text{P}$  と ZTP は、 $\text{Cu}_3\text{P}[1100](0001)//\text{ZTP}[110](112)$  というエピタキシャル関係を有していることが分かった<sup>5)</sup>。このように格子整合したヘテロ界面における格子欠陥濃度は低いことが予想されるた

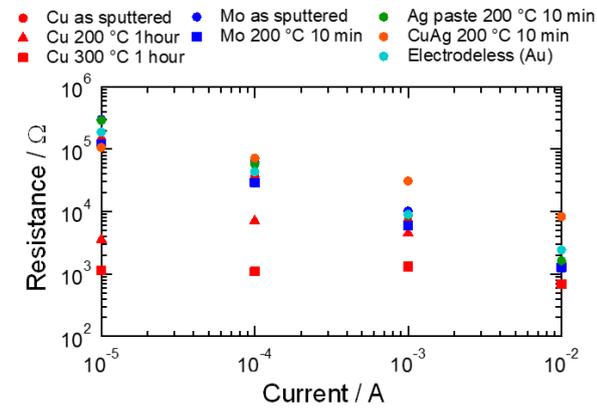


図3 種々の金属を電極として用いた場合の ZTP 結晶の抵抗。

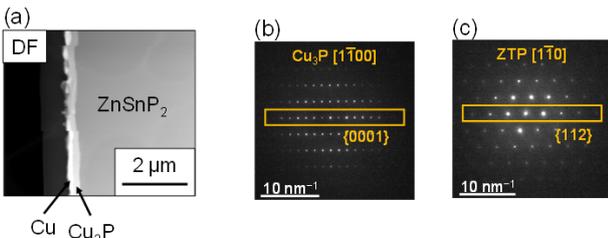


図4 (a) 400°C, 15分熱処理後の Cu/ZTP 界面の暗視野像。(b)  $\text{Cu}_3\text{P}$  領域、(c) ZTP 領域の制限視野回折図形。文献5)を基に作成。©2020 Elsevier B. V. All rights reserved.

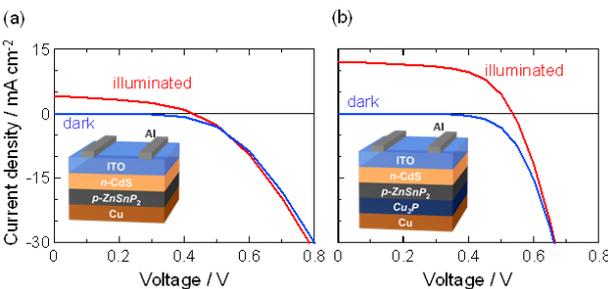


図5 (a)  $\text{Cu}_3\text{P}$  なし、(b)  $\text{Cu}_3\text{P}$  挿入ありの ZTP 太陽電池セル構造と  $J$ - $V$  曲線。文献5)を基に作成。©2020 Elsevier B. V. All rights reserved.

め、キャリア輸送に有利に働くと考えられる。一方で、バンド構造における整合性についても検討を行った。具体的には、光電子収率分光により ZTP のイオン化ポテンシャル、および  $\text{Cu}_3\text{P}$  の仕事関数を評価した。その結果、いずれも 5 eV 程度あり、オフセットの小さな界面が実現できていることが示唆された。以上のように、ZTP/ $\text{Cu}_3\text{P}$  界面においては結晶格子的にもバンド接続的にも整合した界面が得られ、これにより良好なオーミック接合が実現できることがわかった。これを太陽電池の裏面電極として採用することで、 $J$ - $V$  特性が向上することを明らかにした。(図5参照)

### 3.2 n型バッファ層/ZTP 界面

次に、 $pn$  接合を形成するヘテロ界面について検討を行った。表2に、表1で示した太陽電池の構造を示している。

ZTP 太陽電池については、 $n$  型バッファ層として CdS を用いている。CdS は閃亜鉛鉱型の結晶構造であるため、カルコパイライト型の ZTP とは結晶学的に良好な界面を形成しうる。一方で、CdS/ZTP 界面のバンド接続について X 線光電子分光法を用いて評価したところ、1 eV を超える大きな伝導帯オフセットが確認された<sup>14)</sup>。したがって、CdS に替わる  $n$  型層の開拓が急務である。

表2より他の太陽電池のセル構造を見てみると、 $n$  型バッファ層として CdS、もしくは酸化物を用いているものが多い。つまり逆に考えると、これらバッファ層材料に適した(整合した)光吸収層材料を用いた場合に、高い変換効率を達成できるとも言える。ZTP に対してはこれらが適していないため、新たな材料として  $\text{CdSnP}_2$  (CTP) を検討した。

表2 新規材料を用いた太陽電池のセル構造

材料	変換効率 (%)	セル構造
Se	6.5	ZnMgO/Se/MoO <sub>3</sub> /Au
Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	9.2	CdS/TiO <sub>2</sub> /Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> /Mo
GeSe	1.5	CdS/GeSe/Au
SnS	4.8	TiO <sub>2</sub> /SnS/Au
CuSbSe <sub>2</sub>	4.7	AZO/ZnO/CuSbSe <sub>2</sub> /Mo
CZTSSe	12.6	CdS/CZTSSe/Mo
Cu <sub>2</sub> O	8.1	AZO/ZnGaO/Cu <sub>2</sub> O/Au
Bi <sub>2</sub> FeCrO <sub>6</sub>	8.1	ITO/Bi <sub>2</sub> FeCrO <sub>6</sub> /SrRuO <sub>3</sub>
InP	7.3	AZO/ZnO/InP/Au-Zn
Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> <sup>14)</sup>	4.5	Mg(Mg,Zn) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> /Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> /Ag
ZnSnN <sub>2</sub>	1.5	SnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnSnN <sub>2</sub> /Au
ZnSnP <sub>2</sub>	3.9	CdS/ZnSnP <sub>2</sub> /Cu <sub>3</sub> P/Cu

CTPはZTPと同じカルコパイライト型化合物であり、通常、*n*型伝導を示す。ZTPと同じような欠陥形成挙動であると仮定すると、Cdサイトを置換したSnアンチサイト欠陥がキャリア生成の起源であると予想される。これまでの我々の研究により、CTP-ZTPは混晶を作ることを確認しており、図6に示すように混晶化によりバンドギャップが変化する。このことは、界面における格子整合の観点からは有利に働くと考えられる。また、第一原理計算によるバンド構造の評価<sup>15)</sup>から、CTP/ZTP接合の伝導帯オフセットはCdS/ZTP接合よりもかなり小さくなることが予想される。

そこで、我々のグループでは、平滑な表面が容易に得られるZTPのバルク結晶を用い、この上にリン化法によりCTPを成膜することでCTP/ZTP接合の作製を試みた。その結果、図7に示すように、良好なダイオード特性が得られた<sup>16)</sup>。並列抵抗が $\sim 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ と高い一方で直列抵抗( $\sim 70 \Omega \text{ cm}^2$ )や逆方向飽和電流密度( $\sim 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ )が高く、太陽電池へ応用するためには改善の余地がある。

#### 4. CIS との比較

ZTP太陽電池の変換効率向上の可能性を検討するため、材料そのものや太陽電池セルの観点から、CISと比較する。

まず、相図の観点から、それぞれの系に存在する化合物について概観し、材料の作製プロセスを考える。よく知られているように、Cu-In-Se系には、 $\text{CuInSe}_2$ 以外に $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ 、 $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ などの三元系化合物が存在する。さらに、In-Se系に見られるように、二元系化合物もいくつか存在する。この場合、目的の化合物である $\text{CuInSe}_2$ を得るためには、プロセスパラメータを精緻に制御する必要があり、今日まで

多くの研究者・技術者の努力によってこれが実現されている。一方で、Zn-Sn-P系においては、三元系化合物はカルコパイライト化合物であるZTP以外に存在せず、Zn-P二元系化合物も2つしかない。つまり、CISに比べ、第二相を含まないZTPを容易に得ることができると考えられる。

次に、バンド構造について見てみる。CISについては価電子帯上端(VBM)はCu 3d軌道とSe 4p軌道の混成、伝導帯下端(CBM)はIn 5s軌道とSeの4p軌道の混成で、それぞれ構成されている<sup>17)</sup>。一方でZTPの場合、VBMはP 3p軌道、CBMはZn 3sとSn 5sの混成軌道である<sup>9)</sup>。つまり、CISは複雑な電子構造であるが、ZTPはIII-V半導体と同様のシンプルな構造であると考えられる。したがって、ドーピング等に関しては従来の知見が活かせる可能性がある。

欠陥構造に関しては、先に述べたように、CISにおいてはCu空孔の形成エネルギーが低く、主要な欠陥となっているが、ZTPではZnやSnのアンチサイト欠陥の形成エネルギーが低い。ただし、Maeda & Wadaの報告<sup>18)</sup>によるとCISの場合、InやSeの過剰な環境(InやSeの化学ポテンシャルが高い環境、と言い換えることができる)においては、Cu空孔の形成エネルギーが最も低いものの、他の環境では形成エネルギーが高い場合がある。通常、三段階法でCISを製膜する場合、先に $\text{In}_2\text{Se}_3$ 膜を形成させ、その後、Cuを供給してCISとするため、上述の環境が実現できていると考えられる。いずれにしても材料を作製する(製膜する)条件、つまり、化学ポテンシャルによって、欠陥形成挙動は大きく影響を受けるため、プロセスを構築する上では考慮すべきである。

最後に、現状、CISとZTPで大きく異なるのが

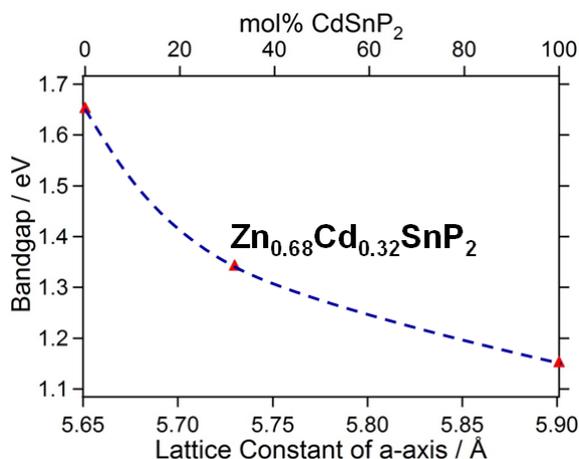


図6 ZTP-CTP混晶におけるバンドギャップ変化。

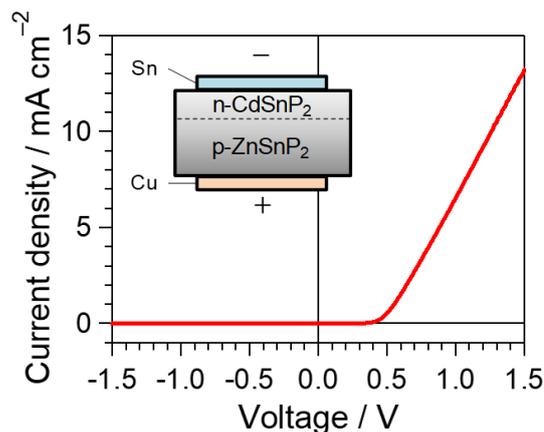


図7 CTP/ZTP接合の*J-V*特性<sup>16)</sup>。

少数キャリア寿命である。いずれの化合物においてもバルク成分に加えて、速い再結合成分が含まれるが、ZTPの場合は速い再結合成分の寄与がかなり大きく、結果として有効キャリア寿命はサブ ns である<sup>19)</sup>。

最近我々は、Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) を用いてキャリアのトラップ準位に関して詳細に検討しており、溶液成長法で作製したZTPバルク結晶において、捕獲断面積の大きいトラップ準位を確認した。さらに、第一原理計算で評価された欠陥準位を考慮することで、Snのアンチサイト欠陥が速い再結合の要因となっていると結論付けた。そこで、アンチサイト欠陥の形成を抑制すべく、溶液成長法における出発組成を検討した結果、少数キャリア寿命が向上する条件を見出した。その値はまだ十分とは言えないが、先に述べたように、材料を作製する環境、化学ポテンシャルの制御は物性を制御する上で重要であることを、この結果は示している。

## 5. まとめ

本稿では、我々のZTP太陽電池に関する研究を紹介するとともに、ZTP太陽電池の変換効率向上を検討するため、CISとの比較について述べた。上記に加えて、ZTP太陽電池の問題点として製膜プロセスの構築がある。現状、ZTP太陽電池はバルク結晶を用いて作製している。これまでに、リン化法<sup>20)</sup>やMBE<sup>21)</sup>により製膜を試みているが、表面ラフネスが大きい、抵抗が高いなどの問題がある。今後、製膜条件を早急に確立する必要がある。

## 謝辞

本稿で紹介したZTPに関する理論計算については、東工大 大場教授、熊谷准教授（現、東北大教授）にご協力いただいた。本研究は、JST さきがけ、およびJST-CREST (JPMJCR17J2) の支援を受けた。また、紹介した成果の一部は東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所 共同利用研究を利用して得られた。

## 参考文献

- 1) H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. D. Meyer, and G. Störger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271, 153 (1953).
- 2) J. L. Shay and H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors Growth, Electronic properties and Applications* (1975), Pergamon press, New York.
- 3) L. H. Wong, A. Zakutayev, J. D. Major, X. J. Hao, A. Walsh, T. K. Todorov, and E. Saucedo, *J. Phys. Energy* 1, 032001 (2019).
- 4) A. Zakutayev, J. D. Major, X. J. Hao, A. Walsh, J. Tang, T. K. Todorov, L. H. Wong, and E. Saucedo, *J. Phys. Energy* 3, 032003 (2021).
- 5) T. Kuwano, R. Katsube, K. Kazumi, and Y. Nose, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 221, 110891 (2021).
- 6) H. S. Yun et al., *Adv. Energy Mater.* 9, 1901343 (2019).
- 7) G. M. Kimball, N. S. Lewis, H. A. Atwater, *Proc. 35th IEEE PVSC*, 001039–001043 (2010).
- 8) T. Yokoyama et al., *Appl. Phys. Express* 6, 061201 (2013).
- 9) Y. Kumagai, M. Choi, Y. Nose, F. Oba, *Phys. Rev. B* 90, 125202 (2014)
- 10) 例えば、D. O. Scanlon and A. Walsh, *Appl. Phys. Lett.* 100, 251911 (2012).
- 11) S. Nakatsuka and Y. Nose, *J. Phys. Chem. C* 121, 1040 (2017).
- 12) B. E. Warren, *X-ray Diffraction* (1969), Dover Publications, New York.
- 13) A. Crovetto, T. Unold, A. Zakutayev, *Chem. Mater.* 35, 1259 – 1272 (2023).
- 14) S. Nakatsuka, Y. Nose, Y. Shirai, *J. Appl. Phys.* 119, 193107 (2016).
- 15) Y. Hinuma, F. Oba, Y. Nose, I. Tanaka, *J. Appl. Phys.* 114, 043718 (2013).
- 16) S. Nakatsuka, K. Kazumi, Y. Nose, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58, 075508 (2019).
- 17) T. Maeda, T. Takeichi, T. Wada, *Phys. Stat. Sol. A* 203, 2634–2638 (2006).
- 18) T. Maeda, T. Wada, *J. Phys. Chem. Solids* 66, 1924–1927, (2005).
- 19) S. Nakatsuka, N. Yuzawa, J. Chantana, T. Minemoto, Y. Nose, *Phys. Stat. Sol. A* 214, 1600650 (2017).
- 20) S. Nakatsuka, Y. Nose, T. Uda, *Thin Solid Films* 589, 66–71 (2015).
- 21) R. Katsube, K. Terayama, R. Tamura, Y. Nose, *ACS Mater. Lett.* 2, 571-575 (2020).

## 著者略歴



野瀬嘉太郎（のせ よしたろう）

2004年大阪大学大学院工学研究科単位修得退学。同年、東北大学金属材料研究所助手、京都大学大学院工学研究科助手（助教）を経て、2013年京都大学大学院工学研究科准教授。リン化物を中心とした新規太陽電池材料の開拓、およびデバイス化に関する研究に従事。自身の特許を基に、2D材料を提供するベンチャー企業にも参画中。