

小林正和研究室

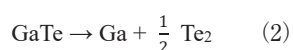
我々の研究室では

- ・新規太陽電池用材料の開発
- ・格子不整合基板上への高品質 ZnTe ヘテロエピタキシー技術の開発、導波路型デバイスの応用に関する研究
- ・ナノ微粒子の作製に関する研究

を行っている。

今年度に行った研究のうち新規太陽電池用材料の開発に関する内容について以下に述べる。

弊研究室ではカルコパイライト材料の一つである AgGaTe_2 を用いた太陽電池の作製をおこなっている。 AgGaTe_2 を用いた太陽電池作製のために、 Ga_2Te_3 を近接昇華法のソース原料として使用して AgGaTe_2 薄膜の組成をストイキオメトリに近づける研究が過去行われていた。こうして $\text{ZnO: Al/ZnIn}_2\text{S}_4/\text{AgGaTe}_2/\text{Mo/Glass}$ 構造の太陽電池を作製した際、変換効率は 0.01% 程度と太陽電池化に成功しているとは言えない結果であった。このとき、 AgGaTe_2 薄膜内への Te の混入量が多く、Te-rich な AgGaTe_2 薄膜が作製されていた。そのため、 AgGaTe_2 薄膜を作製するときの近接昇華法のソース原料について、 Ga_2Te_3 から GaTe へと変更され、Ga: Te 組成比が Ga の多い状態になった。こうして GaTe 粉末を使用して作製された AgGaTe_2 薄膜は Ga_2Te_3 粉末を使用した従来の薄膜よりも組成が大幅に改善された。この理由について、 Ga_2Te_3 と GaTe を加熱した際の分解反応の違いが関係していると考えられている。以下に Ga_2Te_3 と GaTe の分解反応の式を示す。



Ga_2Te_3 の分解には式 (1) が行われたのち式 (2) が行われていたため、Ga の昇華量と比較して多量の Te の昇華が見られていた。しかし、 GaTe の分解は式 (2) のみで完結しており、 Ga_2Te_3 粉末使用時と比較して Te の昇華量に対する Ga の昇華量の割合が増加していると考えられる。 GaTe 粉末を使用して作製された薄膜を使用して太陽電池の作製を行うと、太陽電池の変換効率は約 10 倍に向上し、0.137% を示した。 AgGaTe_2 薄膜の組成の改善によって太陽電池化に成功したことから、 AgGaTe_2 薄膜の組成に引き続き注目して AgGaTe_2 太陽電池の変換効率向上を目指すこととした。

ここで、 AgGaTe_2 と同じくカルコパイライト構造を持っている CIGS 太陽電池で行われていた研究に着目した。CIGS 薄膜では、組成のずれが伝導のパターンに関して大きな影響があり、1 割～2 割程度の Cu 不足領域では弱い p 型伝導を示すことが知られている。CIGS 太陽電池では、

Cu 不足領域の作製のために CIGS 薄膜内の組成を 2 割程度 Ga-rich にした太陽電池が作製されており、20.3% の変換効率が報告されている。また、従来より Ga-rich な AgGaTe_2 薄膜作製のための研究が行われていて変換効率が改善する傾向がみられていた。そのため、 AgGaTe_2 太陽電池でもストイキオメトリよりも Ga-rich な AgGaTe_2 薄膜を作製し、その薄膜を使用した太陽電池を作製することで変換効率の向上につながるのではないかと考えた。

GaTe 粉末をソース原料として近接昇華法を行うと、式 (2) に示した GaTe の分解反応が発生したのち Ga と Te に分かれて昇華が発生することが知られている。このとき、拡散・昇華時間の延長に比例して Ga と Te の拡散量がそれぞれ増加していくことがわかっていた。そのため、拡散・昇華時間の延長は Ga の拡散量の増加と Ga-rich な AgGaTe_2 薄膜の作製に有効であることが期待される。

他の方法としては、ソース原料の Ga: Te 組成比の変更である。従来の研究において、近接昇華法のソース原料を Ga_2Te_3 粉末から GaTe 粉末に変更したことで Te の拡散量を抑制し、Ga の拡散量を大幅に増加させることができていた。この結果から、近接昇華法ソース原料の組成を GaTe よりもさらに Ga: Te 組成比が Ga の多い状態にすることができれば、さらなる Ga の拡散量の増加が期待できるのではないかと考えた。

拡散・昇華時間の増加

従来の研究では、近接昇華法の拡散・昇華時間は 10 分前後であることがほとんどであり、 AgGaTe_2 薄膜がストイキオメトリな状態になったのも拡散・昇華時間が 10 分のときである。近接昇華法の拡散・昇華時間の増加によって従来よりも Ga の拡散量の増加と Ga-rich な AgGaTe_2 薄膜の作製が期待される。そのため、近接昇華法における 650℃ での拡散・昇華時間を 30 分、45 分、60 分として従来の 10 分よりも増加させることにより、Ga-rich な AgGaTe_2 薄膜の作製を目指した。

まず、 SiO_2 基板上に裏面電極層である Mo を RF マグネトロンスパッタリング法により堆積させた。その後、RF マグネトロンスパッタリング法により Ag_2Te バッファ層を堆積させる。そこに、ソース原料として GaTe 粉末を用いて 0.3 Pa (2.2×10^{-3} [mm Hg]) の圧力下で近接昇華法を行い Ga と Te を供給することで、 $\text{SiO}_2/\text{Mo}/\text{AgGaTe}_2$ 構造の AgGaTe_2 薄膜を作製する。作製した AgGaTe_2 薄膜は、XRF (JSX-1000S, JEOL, Japan) により薄膜の元素組成比についての確認を行う。その後、X-ray diffraction (XRD) (Smart Lab, Rigaku, Japan) θ -2 θ 法により生成物の特定と結晶性の評価を行う。

表 1 Mo/Glass 上に拡散・昇華時間を変化させて成長した AgGaTe₂ 薄膜の XRF 測定結果

T _{depo}	10min		30min		45min		60min	
	Intensity (count)	Conc. (mol%)	Intensity (count)	Conc. (mol%)	Intensity (count)	Conc. (mol%)	Intensity (count)	Conc. (mol%)
Ag	10000	27.5	16000	18.9	16000	15.8	17000	14.5
Ga	160000	23.2	430000	29.2	510000	32.0	530000	30.9
Te	4000	49.3	10000	51.9	11000	52.2	15000	54.6
Ga-rich な割合 [%]	-7.2		16.8		28.0		23.6	

表 1 は拡散・昇華時間を増加させたときにおける AgGaTe₂ 薄膜の XRF 測定結果である。拡散・昇華時間の増加に伴い、Ga と Te の積分強度が増加していったことがわかる。拡散・昇華時間を増加させて作製したときは、拡散・昇華時間が 10 分の時と比較して Ga のモル比率も増加していき、Ga-rich な AgGaTe₂ 薄膜を作製することができた。

図 1 は近接昇華法の拡散時間を増加させて作製した AgGaTe₂ 薄膜を XRD θ-2θ 測定により分析したものである。

AgGaTe₂ 拡散時間を増加させたことで 25.8° 付近に新たなピークが出現するようになった。XRF 測定の結果、AgGaTe₂ 薄膜は Ga-rich な状態になっていることがわかっており、そのため、25.8° 付近のこのピークは AgGaTe₂ の 112 回折よりも Ga-rich な AgGa₅Te₈ の 124 回折であると推測した。

また、XRF と XRD の結果を合わせて比較をすると、AgGaTe₂ 層における Ga-rich な割合が増加すると 24.9° 付近の AgGaTe₂ 由来の回折ピークの幅が広がり、結晶性が低下していることが確認された。それに伴い、24.9° 付近の回

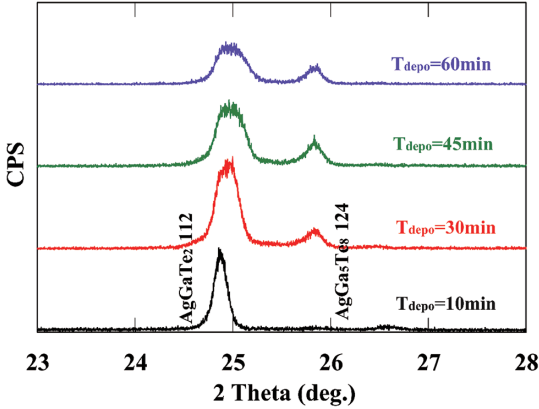


図 1 Mo/Glass 上に拡散・昇華時間を変化させて成長した AgGaTe₂ 薄膜の XRD スペクトル

折ピークの幅の広がり大きくなり、回折ピークの位置は高角度側へと移動した。これは、薄膜の AgGaTe₂ 結晶が Ga-rich な結晶から影響を受けているため発生していることだと考えられる。現在太陽電池化とその電気的特性の詳細については検討をすすめているところである。

講演・発表

佐々木達也, 小林正和 Mo-AgGaTe ₂ 界面状態の改善による AgGaTe ₂ 太陽電池の性能向上 [17p-K310-2] 第72回応用物理学会 春季学術講演会 (東京理科大学野田キャンパス) 2025年 3 月14日 - 17日
佐々木達也, 小林正和 AgGaTe ₂ 薄膜の膜厚増加に向けた Ga 昇華量の増加方法の検討 2025年 第86回応用物理学会 秋季学術講演会 2025. 9. 7 - 9. 10 名城大学 [8a-N305-1]
T. Sasaki and M. Kobayashi Improvement of AgGaTe ₂ solar cell performance by improving Mo-AgGaTe ₂ interface state Compound Semiconductor Week 2025, P42, May 27-30, 2025 Banff, Canada
C. R. Forrester, S. Mohammadi, A. Barton, J. Moon, R. Miyazawa, M. Kobayashi, M. C. Tamargo Molecular Beam Epitaxy Growth and X-Ray Analysis of α and γ MnTe 39th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy (NAMBE 2025) August 25-27, 2025, at the Hyatt Regency Tamaya Resort, Santa Ana Pueblo (Albuquerque, New Mexico) TuA-16
Y. A. Vázquez-Soto, J. Pérez-Saavedra, F. Sutara, I. H. Calderón, M. Kobayashi Low Temperature Growth of Ultra-Thin CdSe/ZnSe Quantum Wells 39th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy (NAMBE 2025) August 25-27, 2025, at the Hyatt Regency Tamaya Resort, Santa Ana Pueblo (Albuquerque, New Mexico) MoP-43