

# The Crystal Growth of In-Se for Thermophotovoltaic Generator

Naoki Takano<sup>1</sup>, Hitoshi Kohri<sup>2</sup> and Takayoshi Yagasaki<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate school, Kogakuin University, 2665-1, Nakano-machi, Hachioji, Tokyo, 192-0015

Fax: +81-426-28-4596, e-mail: bm11033@ns.kogakuin.ac.jp

<sup>2</sup> Faculty of Engineering, Kogakuin University, 2665-1, Nakano-machi, Hachioji, Tokyo,  
192-0015

## Abstract :

The thermophotovoltaic (TPV) generating system consists of the heat source, the emitter and the TPV cells. The emitter converts thermal energy to photon energy by a thermoluminescence and the emitted photons will directly be converted to electricity by the TPV cells. The heat for the emitter can be supplied by the combustion of a gas, liquid fuels, concentrated sunlight, or a number of other sources including general purpose heat source (GPHS) radioisotope. Therefore, power densities will be achievable 20–100 times greater than the solar flux. The attempts to realize the advantages of TPV energy conversion, however, have reported with only limited success. The most important requirement of the high-efficiency in a TPV system is the wavelength matching between the emission spectrum of heated emitter and the sensitivity of the TPV cells. The emitters made from rare earth oxides and are called the selective emitter due to produce the radiation mainly in one or several narrow emission bands. The Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> emitter is a high temperature resistant material with a selective emission spectrum. The peak wavelength of this spectrum is 980 nm. The bandgap of  $\alpha$ - and  $\beta$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> is 1.2-1.3 eV, therefore,  $\alpha$ - and  $\beta$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> are promising as the TPV material for this emitter radiation. We investigated the relationship between crystal growth of In-Se by the vapor transport method and several conditions of surfaces.

Firstly, the quartz ampoule encapsulated only bulk In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> as starting material was heated by temperature gradient furnace. Secondly, we used substrates which were a silicon, silicon oxide and sapphire, in order to examine the relationship between the crystal morphology and the surface state. The quartz ampoules encapsulated the each substrate along with the bulk In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and heated by temperature gradient furnace.

From the results of crystal growth which used the only bulk In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, the crystals with the shape of hollow hexagonal cylinder were obtained on the inner wall of quartz ampoule. The hollow hexagonal cylinders were identified mixture phase of In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. In the conditions with various substrates, the almost same hollow hexagonal cylinders were also deposited on inner wall of ampoule. It is suggested that the crystallization of hollow hexagonal cylinder is necessary not only low responsiveness of substrate but curved surface.

# 熱光起電力発電を想定した In-Se の合成

高野 直樹<sup>1</sup>, 桑折 仁<sup>2</sup>, 矢ヶ崎 隆義<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 工学院大学大学院, 192-0015, 東京都八王子市中野町 2665-1

<sup>2</sup> 工学院大学環境エネルギー化学科, 192-0015, 東京都八王子市中野町 2665-1

## 1. 緒言

熱光起電力(Thermophotovoltaic: TPV)発電システムの概念は古くから存在するが<sup>[1]</sup>, その技術はあまり知られていない. TPV システムは熱源, エミッタおよび TPV セルを主要部として構成される. TPV システムは熱源からの熱エネルギーをエミッタの熱ルミネッセンスにより光子エネルギーに変換し, TPV セルの光起電力効果によりその光子エネルギーから電力を得る. 熱源には, ガスや液体燃料, 集光太陽光または放射性同位体崩壊熱などが適用可能である. したがって, 出力密度は地表での太陽光発電の 20-100 倍が達成される<sup>[2]</sup>. しかし現在までに, TPV システムによるエネルギー変換を実現しようとする試みは達成されていない. TPV システムにおける高効率化への重要な課題は加熱されたエミッタからの発光スペクトルと光電セルの感度との整合である. エミッタとして希土類元素酸化物を用いた場合, ごく限られた波長域において大きな出力密度が得られることが知られている<sup>[3]</sup>. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> エミッタは 1300 K 以上の高温域で用いた場合, 波長ピークが 980 nm の発光が得られる<sup>[3]</sup>. この波長との整合のために, 光電セルにはバンドギャップが 1.2-1.3 eV の半導体が望ましい. このバンドギャップを有する, 半導体として In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> に注目した. In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> は多様な結晶構造を有する, 直接遷移型半導体である. また, 元素を添加することによりバンドギャップを比較的容易に制御できるため, TPV システムにおいて高効率化が望める材料系である. 結晶構造にはカチオンサイトの 1/3 の数の空孔が含まれる. この空孔配列は添加元素を配位しやすく, そのためバンドギャップの制御が比較的容易となる.  $\alpha$  相は c 面に対して平面的な空孔配列を持つ六方晶層状構造をとり 1.22 eV のバンドギャップをもつ<sup>[4]</sup>.

現在, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> は真空蒸着法などにより薄膜が得られている<sup>[5, 6]</sup>. しかし, 各元素を多段階プロセスで蒸着し熱処理を加えるため, 結晶内部に発生するひずみが問題となる. そこで気相からの結晶成長を目的とし, 気相輸送法(Vapor transport method)を選定した.

気相輸送法は温度差の付いた加熱炉の高温側に出發材料を設置するよう真空アンブル内に封入し, 加熱することにより昇華・輸送・堆積させる手法である. 気相からの成長であるため成長表面以外と相互作用の無いフリーな成長になると考えられる. しかし現在までに, 気相輸送法での In-Se の結晶成長については報告されていない.

本研究では表面エネルギーの異なる基板を用いることで, 気相輸送法による In-Se の結晶形態と成長表面との関連性について調査した.

## 2. 実験手順

### 2.1 気相輸送法による In-Se の結晶成長

気相輸送法における出發材料は垂直ブリッジマン法により溶製した In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> を用いた. 出發材料のみを真空度 10<sup>-3</sup> Pa で封入した石英ガラスアンブルは温度勾配をつけた電気炉により加熱した. 出發材料を設置した高温側の温度は In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の融点より 100 K 低い 1050 K に保持し, もう一方の低温側の温度は 850 K に保持した. 石英ガラスアンブルの長さを 240 mm とすることで, アンブル内の温度勾配は 0.83 Kmm<sup>-1</sup> とした. 加熱時間は 168 h とした.

気相輸送法により得られた結晶の微細構造は SEM により観察し, 結晶相は粉末 XRD により同定した.

### 2.2 結晶成長におよぼす成長表面の影響

#### 2.2.1 気相輸送法による Si(1 0 0)基板上への In-Se の結晶成長

基板を用いることで表面状態を変え, 気相輸送法による In-Se の結晶成長を試みた. 表面酸化膜をフッ化水素酸により除去した Si(1 0 0) 基板および出發材料を真空度 10<sup>-3</sup> Pa で封入した石英ガラスアンブルは電気加熱炉により加熱した. 加熱条件は前実験と同じとした.

気相輸送後の基板表面の微細構造は SEM により観察し, 結晶相は XRD により同定した.

#### 2.2.2 気相輸送法による Si-O 基板上への In-Se の結晶成長

基板表面 100 nm に酸化膜を形成した Si-O 基板を結晶成長表面として用いた. この Si-O

基板および出発材料を真空度  $10^{-3}$  Pa で封入した石英ガラスアンブルは電気加熱炉により加熱した。加熱条件は前実験と同じとした。

気相輸送後の基板表面の微細構造はSEMにより観察し、結晶相はXRDにより同定した。また、石英ガラスアンブルの内壁に成長していた結晶の微細構造はSEMにより観察した。

### 2.2.3 気相輸送法によるサファイア基板上へのIn-Seの結晶成長

サファイア基板を結晶成長表面として用いた。サファイア基板および出発材料を真空度  $10^{-3}$  Pa で封入した石英ガラスアンブルは電気加熱炉により加熱した。加熱条件は前実験と同じとした。

気相輸送後の基板表面の微細構造はSEMにより観察し、結晶相はXRDにより同定した。また、石英ガラスアンブルの内壁に成長していた結晶の微細構造はSEMにより観察した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 気相輸送法によるIn-Seの結晶成長

気相輸送法による結晶成長を試みた結果、アンブル内壁に針状結晶が無秩序に絡まり合って析出した。結晶が得られた温度は920-880 Kであった。Fig. 1に得られた結晶の微細構造観察の結果を示す。結晶は中空な六角柱状構造であった。六角柱の対角線長は約  $10\ \mu\text{m}$ 、孔の対角線長は約  $5\ \mu\text{m}$ であった。また、結晶の側面には長手方向に対して垂直な方向に形成された縞があり、層の堆積が確認された。

Fig. 2に得られた結晶の粉末XRD回折パターンを示す。粉末XRDの結果より、中空六角柱状結晶は $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ および $\delta$ 相 $\text{In}_2\text{Se}_3$ が混在して構成されていた。中空六角柱状結晶は混相 $\text{In}_2\text{Se}_3$ で構成され、かつ長手方向に垂直な縞状の層が確認されたことから、 $c$ 軸方向の成長において、ひずみが生じており、それを緩和するために格子定数の異なる別の相が成長したと考えられる。

### 3.2 結晶成長におよぼす成長表面の影響

#### 3.2.1 気相輸送法によるSi(1 0 0)基板上へのIn-Seの結晶成長

反応後の基板表面は灰色で光沢が失われていた。Fig. 3に得られた結晶の微細構造観察の結果を示す。基板表面には密に四角いピラミッドのようなテクスチャ構造が形成されており、その表面には凝集した粒子が確認された。

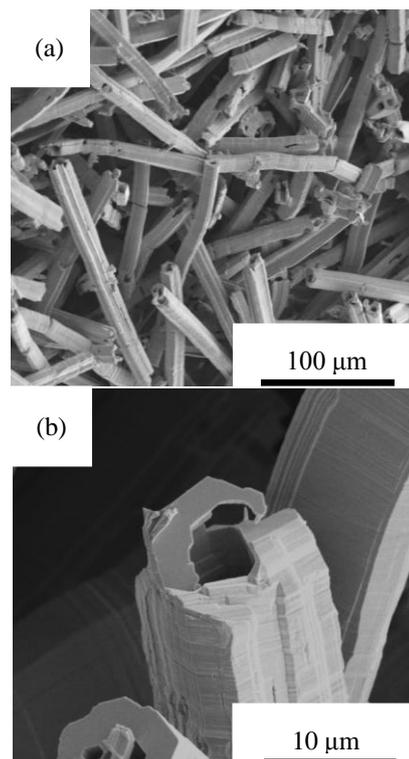


Fig. 1 SEM micrographs of deposited crystals: (a) at low magnification, (b) hollow hexagonal cylinder.

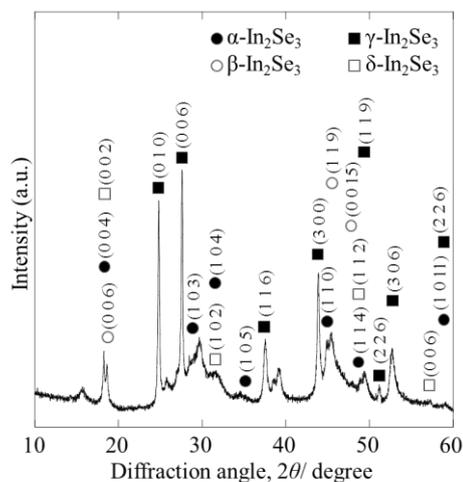


Fig. 2 powder XRD pattern of the hollow hexagonal cylinders obtained on inner wall of quartz ampoule by vapor transport method.

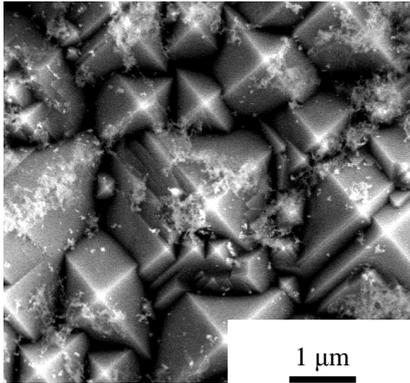


Fig. 3 SEM micrographs of the substrate surface: compactly-arranged square pyramids and agglomerated particles.

Fig. 4 に得られた結晶の XRD 回折パターンを示す。基板表面には  $\beta$  相  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{InSe}$  および  $\text{Se}$  の輸送が確認された。これらより、基板温度が高かいために、出発材料に含まれる  $\text{In}$  と  $\text{Si}(1\ 0\ 0)$  面が共晶反応し、 $\text{Si}(1\ 0\ 0)$  基板がエッチングされたと考えられる。

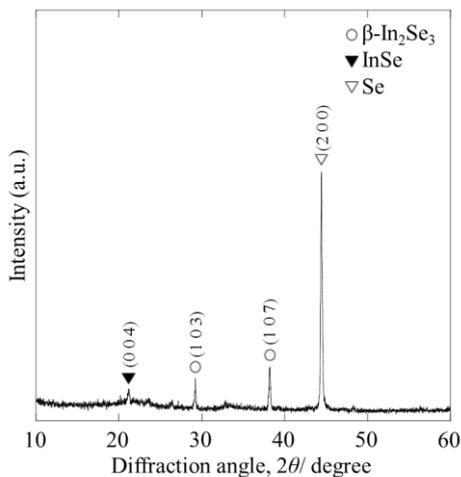


Fig. 4 XRD pattern of silicon substrate surface.

### 3.2.2 気相輸送法による Si-O 基板上への In-Se の結晶成長

Fig. 5 に得られた結晶の微細構造観察の結果を示す。Si-O 基板上には中実六角柱状結晶の堆積が確認された。この六角柱状結晶は基板に対して垂直に成長していた。六角柱の対角線長は約  $10\ \mu\text{m}$  であった。さらに、石英アンブル内壁に成長していたと思われる結晶の微細構造を観察したところ、前実験と同様の構造である中空六角柱状結晶が確認された。六角柱の対角線長は約  $10\ \mu\text{m}$ 、孔の対角線長は約  $5\ \mu\text{m}$  であり、側面には長手方向に対して垂直な方向に形成された縞が確認された。

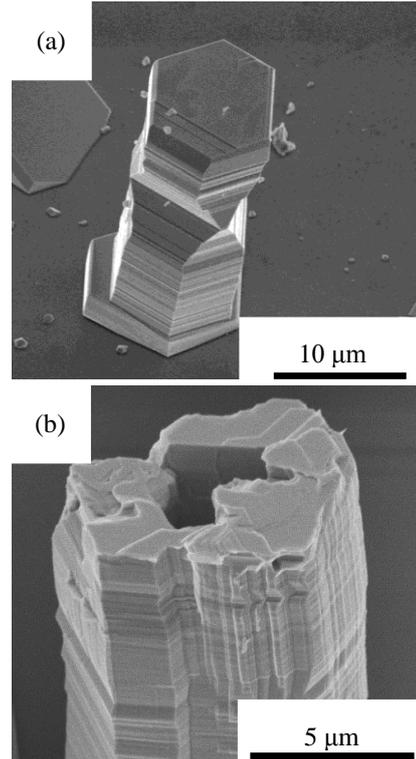


Fig. 5 SEM micrographs of Si-O substrate surface and obtained crystals at the inner wall of the quartz ampoule: (a) the hexagonal rod-like crystal on the Si-O substrate, (b) the hollow hexagonal cylinder grew on the quartz ampoule.

Fig. 6 に得られた結晶の薄膜 XRD 回折パターンを示す。基板表面には  $\alpha$ ,  $\gamma$  および  $\delta$  相の混在した  $\text{In}_2\text{Se}_3$  が確認された。

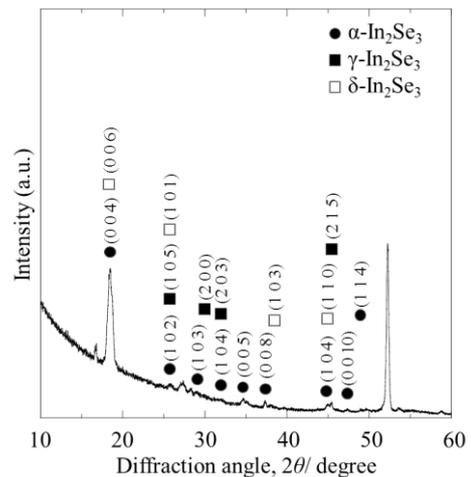


Fig. 6 parallel beam XRD pattern of deposited crystals on the Si-O substrate, ( $\alpha=0.3$  degrees).

### 3.2.3 気相輸送法によるサファイア基板上への In-Se の結晶成長

気相輸送後の基板表面微細構造観察の結

果、棒状結晶が基板高温側に凝集して析出していた。Fig. 7 に微細構造観察の結果を示す。基板表面には基板に対して垂直な方向への柱状結晶の成長が確認された。EDX による元素分布解析の結果、この柱状結晶は In および Se で構成されていることが確認された。さらに、石英アンブル内壁に成長していたと思われる結晶の微細構造を観察した結果、前実験と同様の構造である中空六角柱状結晶が確認された。その結晶の側面には長手方向に対して垂直な方向に形成された縞が確認された。六角柱の対角線長は約 20  $\mu\text{m}$ 、孔の対角線長は約 10  $\mu\text{m}$  であり、孔は六角柱の中心からずれていた。

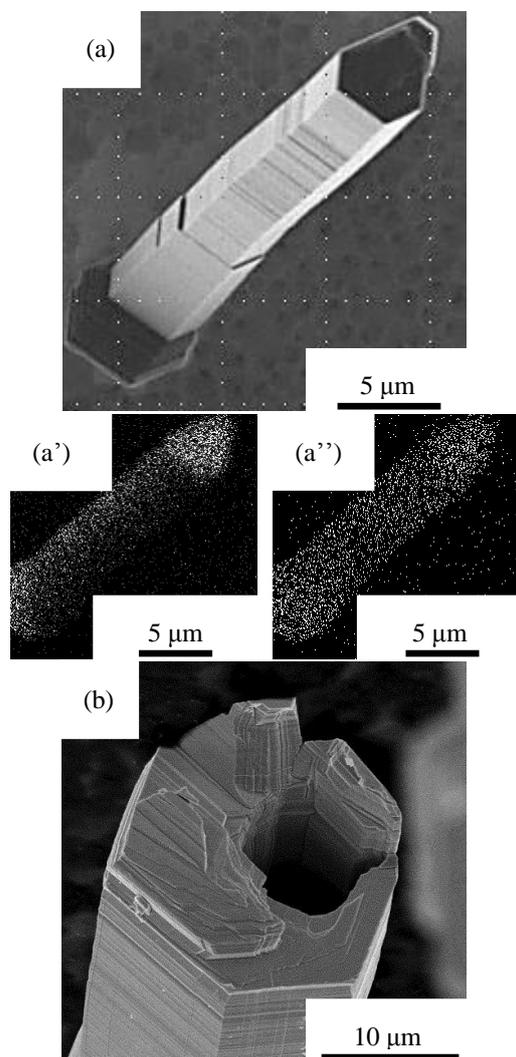


Fig. 7 SEM micrographs of sapphire substrate surface and obtained crystals at the inner wall of the quartz ampoule: (a)rod-like crystal on the substrate and its EDX((a')Indium, (a'')Selenium), (b)the hollow hexagonal cylinder grew on the quartz ampoule.

ターンを示す。基板表面には  $\beta$  相  $\text{In}_2\text{Se}_3$  が確認された。

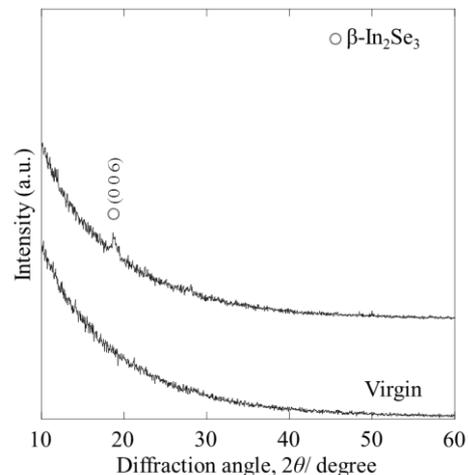


Fig. 8 parallel beam XRD pattern of deposited crystals on the sapphire substrate, ( $\alpha=0.3$  degrees).

#### 4. 結言

本研究で合成した In-Se 中空六角柱状結晶は基板なし、Si-O 基板およびサファイア基板を用いた場合に得られた。Si-O 基板およびサファイア基板の表面には中実六角柱状結晶が成長した。このことから、いずれの条件で得られた中空六角柱状結晶も平坦な基板表面ではなく、曲面を有する石英ガラスアンブル内壁表面で成長したと考えられる。

Si 基板は他の基板と比較し、原料である In に対する反応性が高いため、In-Se は石英ガラスアンブルの表面で成長せず、Si 基板との反応が進行したと考えられる。

以上より気相輸送法により成長した結晶の形態は、原料との反応性のみならず、成長表面の形状に依存することが示唆された。

#### 参考文献

- [1] Michael W. Edenburn, Solar Energy 24 (1980) 367-371
- [2] L. G. Ferguson and Fatih Dogon, Materials Science and Engineering B83 (2001) 35-41
- [3] B. Bitnar, W. Durisch, J.-C. Mayor, H. Sigg and H. R. Tschudi, Solar Energy Materials & Solar Cells 73 (2002) 221-234
- [4] V. P. Munshinskii and V. I. Kobolev, Sov Phys. Semicond. 5 (1971) 1104.
- [5] M. Emziane, S. Marsillac, and J. C. Bernede, Materials Chemistry and Physics 62 (2000) 84-87.
- [6] K. Bindu, C. Sudha Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe and Y. Kashiwaba, Applied Surface Science 191 (2002) 138-147

Fig. 8 に得られた結晶の薄膜 XRD 回折パ