

令和元年6月28日現在

機関番号：57601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14551

研究課題名(和文)新規Ag系化合物薄膜太陽電池の創製

研究課題名(英文)Fabrication of new silver-type compound solar cells

研究代表者

赤木 洋二 (Akaki, Yoji)

都城工業高等専門学校・電気情報工学科・准教授

研究者番号：10321530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：新規Ag系薄膜太陽電池の作製を目指し、高品質なAg<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub>薄膜の作製を行った。その結果、薄膜成膜時における基盤温度、成膜後の2ステップの熱処理(160+500℃)、Ag過剰(Ag/Sn=8.25)な薄膜組成、Sbの添加が有効であることがわかった。(Cu,Ag)<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>薄膜太陽電池は、Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>薄膜にAgを5%固溶させることにより、開放電圧244 mV、短絡電流密度36.9 mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子0.45で、光電変換効率 = 4.07%を達成した。これはAgが固溶したことによるバンドギャップの上昇による開放電圧の上昇および結晶粒増大による短絡電流密度の上昇が大きな要因と考える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回の研究成果により、高品質なAg<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub>薄膜を成膜するためのポイント4点が明らかとなった。この成膜技術は、他のカルコゲナイド系化合物半導体にも転用できる技術と考えられるため、例えば、今後、研究の進展が期待されるAg<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>やAg<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>、Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>、Ag<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>などの材料に活用できるため、その学術的意義は大きい。また、(Cu,Ag)<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>薄膜太陽電池で4%を超えたことにより、次世代の太陽電池として期待されているCu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>やCu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>太陽電池の高効率化に向けた指針の一つとして利用できる可能性があり、環境・エネルギー問題解決のため、社会的にも大きな意義がある。

研究成果の概要(英文)： The goal of this study was to fabricate new silver-containing solar cells. Therefore, high quality Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub> thin films were prepared. It was determined that to prepare high-quality thin films, the following conditions were essential: substrate temperature, two-step annealing after evaporation, Ag/Sn ratio of thin films, and the amount of antimony doping of thin films. (Cu,Ag)<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> solar cells, which dissolved silver at 5% in Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, achieved an open-circuit voltage of 244 mV, short-circuit current density of 36.9 mA/cm<sup>2</sup>, fill factor of 0.45, and conversion efficiency of 4.07%. The abovementioned values were obtained because the open-circuit voltage and short-circuit current density increased the band gap energy and crystal grain, respectively, which helped dissolve silver in Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>.

研究分野：電気電子材料

キーワード：化合物太陽電池 硫化物 銀錫硫化物

## 1. 研究開始当初の背景

2050年に日本では300GW規模の太陽電池の生産量を予測しており、希少金属Inや毒性のCdを利用している現在の太陽電池に対して、将来の大規模量産を賄う新たなレアメタルフリー化合物太陽電池材料の探索研究が必須となっている。すでに資源が豊富で環境に優しい材料を用いたCu系化合物太陽電池について、20年の研究の実績のある $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ 太陽電池の光電変換効率は12.6%[1]、近年、本格的に研究開発が行われている $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ [2]や $\text{Cu}_2(\text{Sn,Ge})\text{S}_3$ [3]太陽電池は4~6%程度に達しており、さらに精力的に研究が実施されている。一方で、Ag系化合物太陽電池は、 $\text{Ag}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 太陽電池がようやく10%を超えた程度[4]であり、Cu系化合物太陽電池と比較するとAg系の研究数は少なく、まだまだ十分な研究がなされていない。すなわちAg系太陽電池は、世界的に研究が開始されたばかりの先駆的研究となるホットな課題である。あまり知られていないがAgは経済産業省が指定するレアメタルに含まれておらず、資源制約は比較的少ない。従ってAg、Sn、Sを構成元素とする本申請の材料はレアメタルフリー材料の一つであり、将来の大規模量産を見据えた材料の有力候補の一つと言える。

申請代表者は、真空蒸着法を用いたカルコゲナイド系( $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ など)の薄膜作製技術や化合物太陽電池作製技術を有しており、 $\text{AgInS}_2$ 薄膜の作製技術の確立[5]や、 $\text{CuInS}_2$ 太陽電池において2.7%の変換効率を達成[6]している。最近、申請者らは $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ のCuをAg置換した $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ を研究中に、異相(不純物相)として得られた $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ が太陽電池に最適な1.4~1.5eVのバンドギャップを持つことに気がついた。すでに $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ を用いた電気化学セルにおいて光応答が報告[7]されていたが、固体化された太陽電池素子の報告はない。このことから $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ を光吸収層に用いた新規薄膜太陽電池創出の着想を得た。

**参考文献** [1] W. Wang *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 4 (2014) 1301465. [2] M. Nakashima *et al.*, *APEX*, 8 (2015) 042303. [3] M. Umehara *et al.*, *APEX*, 6 (2013) 045501. [4] Z. Xianfeng *et al.*, *JJAP*, 52 (2013) 055801. [5] Y. Akaki *et al.*, *Physica B*, 407 (2012) 2858. [6] Y. Akaki *et al.*, *JJAP*, 54 (2015) 08KC19. [7] L. Y. Yeh *et al.*, *J. Power Source*, 275 (2015) 750.

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、高品質 $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ 薄膜作製技術の確立及び $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ 系薄膜太陽電池の作製である。それらの技術を確認させるため、 $\text{SnS}$ や $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 、 $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$ 薄膜の作製技術等の確立も行い、目的の達成を目指した。具体的には、以下の通りである。

- 1) 高品質 $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ 薄膜作製技術の確立
  - (1-1) 真空蒸着法及び硫化法による $\text{SnS}$ 薄膜の作製
  - (1-2) 真空蒸着法及び硫化法による $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 薄膜の作製
  - (1-3) 真空蒸着法及び硫化法による $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$ 薄膜の作製
  - (1-4) 真空蒸着法及び硫化法による $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ 薄膜の作製
- 2)  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ 系薄膜太陽電池の作製
  - (2-1)  $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$ 薄膜太陽電池の作製
  - (2-2)  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ 薄膜太陽電池の作製

## 3. 研究の方法

1) 高品質 $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ 薄膜作製技術の確立

- (1-1) 真空蒸着法及び硫化法による $\text{SnS}$ 薄膜の作製

抵抗加熱による蒸着法により、SLGガラス基盤上にSnもしくはSnSを堆積させた。この時、SnS薄膜を作製する際、基盤温度を室温~300°Cまで変化させた。また、必要に応じて、硫化水素雰囲気中で1時間、熱処理も行った。

(1-2) 真空蒸着法及び硫化法による $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 薄膜の作製

抵抗加熱による蒸着法により、 $\text{glass/Sn/Cu}$ あるいは $\text{glass/SnS/Cu}$ を堆積させた。出発原料は、 $\text{Cu/Sn}$ 比を2.0もしくは1.75のモル比となるように秤量し、SnS薄膜を成膜する際は、基盤温度を室温もしくは300°Cとした。成膜後、硫化水素雰囲気中で1時間、熱処理も行った。

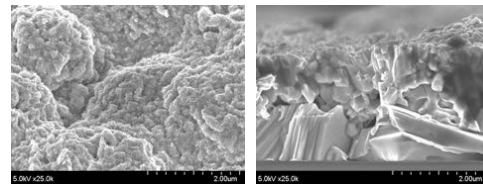
(1-3) 真空蒸着法及び硫化法による $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$ 薄膜の作製

抵抗加熱による蒸着法により  $\text{glass/Mo}/(\text{Ag+Cu})/\text{Sn/NaF}$  プリカーサを成膜した。出発原料は、 $(\text{Ag+Cu}):\text{Sn}:\text{NaF} = 1.0:0.6:0.075$ 、 $\text{Ag}/(\text{Ag+Cu})=0\sim 0.2$ となるように秤量している。このサンプルは密閉管で硫黄粉末による硫化を行った。本薄膜は、 $\text{glass/Mo}/\text{Na}$  添加 $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3/\text{CdS}/\text{i-ZnO}/\text{GZO}$ の構造を有する $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$ 薄膜太陽電池における $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$ 薄膜の評価のために作製したものである。

さらに、 $\text{glass}/(\text{Cu+Sn})/\text{Ag}$  プリカーサを成膜した。この時、 $\text{Cu/Sn}=1.75$ のモル比となる合金を電子ビーム蒸着により成膜を行い、Agは0~200nmとなるようにスパッタした。成膜後、硫黄粉末中で硫化も行った。成膜後、硫黄粉末中で硫化も行った。本薄膜は、 $\text{glass/Mo}/(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3/\text{CdS}/\text{AZO}$ 薄膜太陽電池における $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$ 薄膜の評価のために作製したものである。

#### (1-4) 真空蒸着法及び硫化法による $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ 薄膜の作製

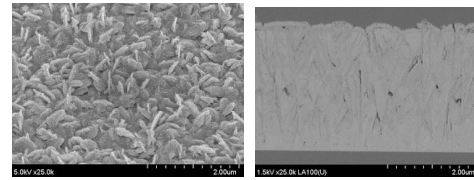
抵抗加熱による蒸着法により glass/SnS/Ag プリカーサを成膜した。出発原料の Ag:Sn は 8.0~8.5:1 のモル比で秤量している。また、SnS を蒸着する際は基盤温度を 300°C として成膜を行った。成膜後、硫化水素雰囲気中で 1 時間、熱処理を行った。熱処理は、低温 (160°C) で仮焼成を行うサンプルも作製した。また、アンチモン (Sb) を添加するため glass/SnS/Ag/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> プリカーサを成膜し、同様な熱処理を行った。



(a) 表面形態

(b) 断面形態

図 1. Sn 膜を 300°C で熱処理した時の形態観察



(a) 表面形態

(b) 断面形態

図 2. SnS 膜を基盤温度 300°C で成膜後、300°C で熱処理した時の形態観察

#### 2) $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ 系薄膜太陽電池の作製

##### (2-1) $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$ 薄膜太陽電池の作製

glass/Mo/Na 添加  $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3/\text{CdS}/\text{i-ZnO}/\text{GZO}$  太陽電池及び Na を添加していない glass/Mo/ $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3/\text{CdS}/\text{AZO}$  の太陽電池を作製した。 $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$  薄膜は上記(1-3)の方法により成膜を行い、CdS は CBD 法により、ZnO はスパッタ法により成膜した。

##### (2-2) $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ 薄膜太陽電池の作製

glass/Mo/ $\text{Cu}_2\text{SnS}_3/\text{Ag}_8\text{SnS}_6/\text{CdS}/\text{AZO}$  太陽電池の作製を行った。 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  薄膜は上記(1-2)の方法により、 $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  薄膜は上記(1-4)の方法により成膜を行った。さらに CdS は CBD 法により、ZnO はスパッタ法により成膜した。

### 4. 研究成果

#### 1) 高品質 $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ 薄膜作製技術の確立

##### (1-1) 真空蒸着法及び硫化法による SnS 薄膜の作製

Sn もしくは SnS を堆積させたプリカーサ膜を、必要に応じて熱処理したところ、300°C 以下において、いずれの薄膜も SnS 薄膜を得ることができた。しかしながら Sn 膜を熱処理した場合、図 1 に示す通り、表面は粗くポイドも多く見られた。ところが、図 2 に示す通り、SnS を基盤温度 300°C で成膜後、さらに 300°C で熱処理を行うと、表面は滑らかで非常に密な薄膜を得ることができた。

##### (1-2) 真空蒸着法及び硫化法による $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 薄膜の作製

glass/Sn/Cu を熱処理すると SnS 薄膜を作製したときのように、粗くポイドの多い薄膜ができた。ところが、glass/SnS/Cu プリカーサを、SnS 堆積時に基盤温度 300°C で堆積させ、熱処理を行ったところ、図 3 に示すように 500°C において  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  薄膜が作製でき、SEM 観察により表面は滑らかでポイドのほとんどない薄膜を得ることができた。

##### (1-3) 真空蒸着法及び硫化法による $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$ 薄膜の作製

抵抗加熱による蒸着で glass/Mo/(Ag+Cu)/Sn/NaF プリカーサを成膜後、硫化を行い、 $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$  薄膜の作製を試みた。Ag/(Ag+Cu) を 0~0.2 まで変化させた時の XRD の結果を見ると、Ag の添加量が少ない領域において  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  に帰属される回折ピークが観測された。また、図 4 に示す通り、ラ

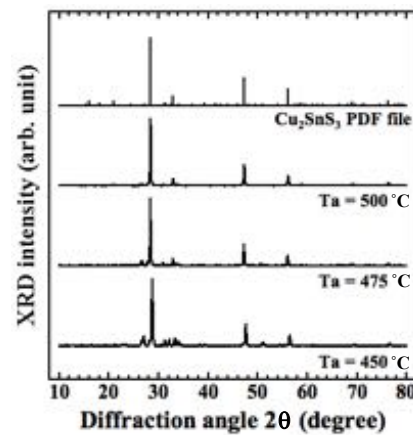


図 3. glass/Sn/Cu 膜を熱処理した時の XRD パターン

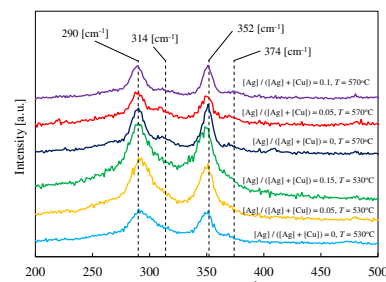


図 4.  $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$  薄膜における Ag 添加量及び熱処理温度変化によるラマンスペクトル

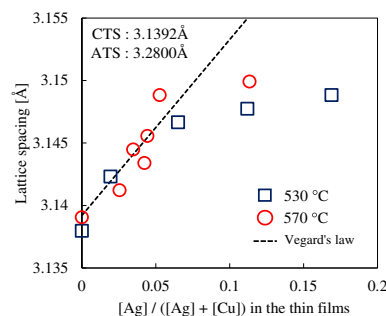


図 5.  $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$  薄膜における Ag 添加量に対する格子定数の変化

マン分析からも  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  に帰属されるラマンピークが観測され、XRD と同様な結果が得られた。X 線回折ピークより格子定数を計算すると、図 5 に示す通り、 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  に Ag が 5% 程度、固溶していることがわかった。また、図 6 に示す通り SEM による観察を行うと、Ag を添加することで結晶粒が増大することも確認できた。

また、電子ビーム蒸着により glass/(Cu+Sn)/Ag プリカーサを成膜後、硫化を行った薄膜の作製も行った。X 線回折の結果より、 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  に帰属される回折ピークが観測され、格子定数を計算すると、 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  に Ag が 15% 程度で固溶していることがわかった。さらに Ag を添加することによる結晶粒の増大も確認できた。

#### (1-4) 真空蒸着法及び硫化法による $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ 薄膜の作製

Ag/Sn 比が 8.0 となるようにして glass/SnS/Ag プリカーサを成膜後、硫化を行うと、 $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  結晶に帰属したピークが確認できた。しかしながら、 $22.8^\circ$  に帰属できない回折ピークも存在した。熱処理を  $160^\circ\text{C}$  で一度仮焼成を行うと、その後の熱処理温度の上昇とともに帰属できない回折ピーク強度の減少がした。また、仮焼成を行うことで、図 8 に示すように表面が滑らかで緻密な形態を持つ薄膜の作製ができた。Ag/Sn 比を 8.25~8.5 にして  $500^\circ\text{C}$  で熱処理すると、図 9 に示す通り、帰属できない回折ピーク強度が大きく減少し、Ag/Sn 比 8.5 で単相の  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  薄膜が得られた。また、表面形態を観察すると、図 10 に示す通り、Ag/Sn 比 8.25 のサンプルを  $500^\circ\text{C}$  で熱処理することで、約  $2.5\mu\text{m}$  の大きな結晶を得ることができた。さらに Sb を添加した薄膜を作製しても、帰属できない回折ピーク強度を減少させることができ、結晶粒の増大も観察できた。透過率と反射率から光吸収係数を計算すると  $10^4\text{cm}^{-1}$  以上の値を持ち、またバンドギャップを見積もると、約  $1.3\text{eV}$  の値が

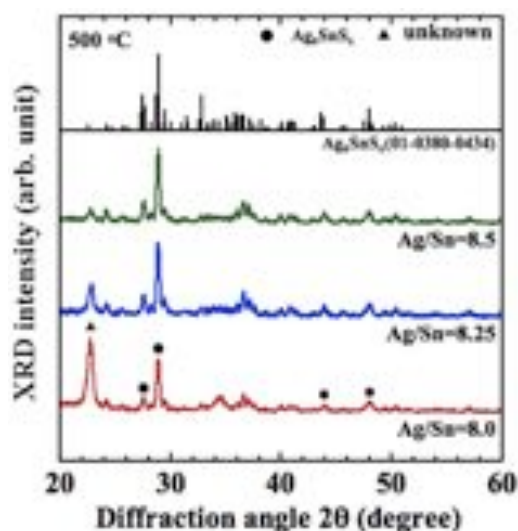
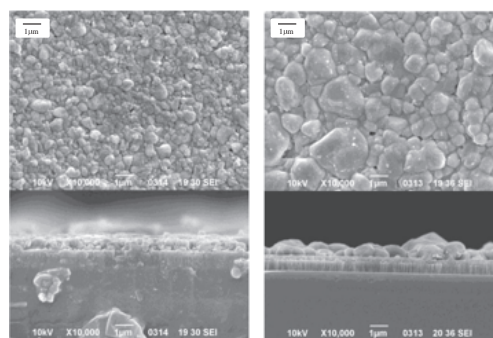


図 9. Ag/Sn 比を変化させた膜を  $500^\circ\text{C}$  で熱処理した時の XRD パターン



(a)  $\text{Ag}/(\text{Cu}+\text{Ag})=0$  (b)  $\text{Ag}/(\text{Cu}+\text{Ag})=0.05$

図 6.  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  における Ag 添加有無時の形態観察 (熱処理温度  $570^\circ\text{C}$ )

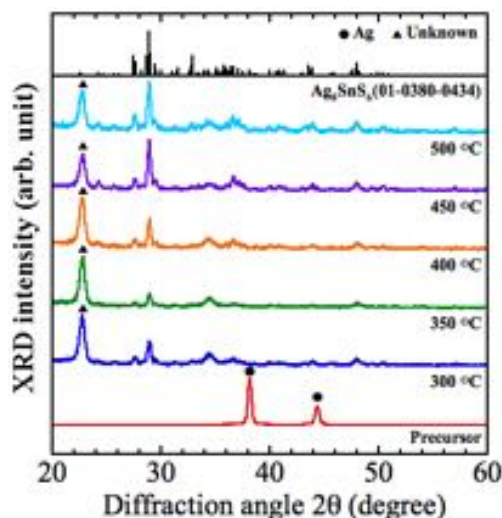
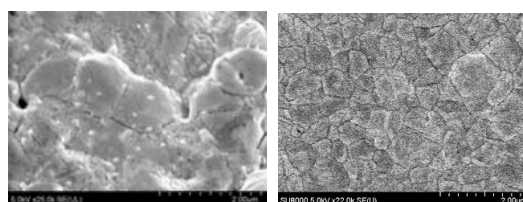
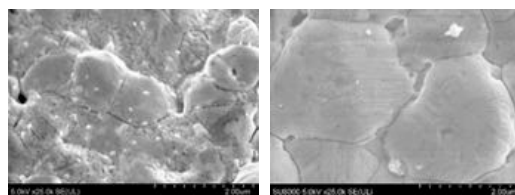


図 7. glass/SnS/Ag 膜を熱処理した時の XRD パターン



(a)  $500^\circ\text{C}$  (b)  $160^\circ\text{C} + 500^\circ\text{C}$

図 8. 仮焼成有無による  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  薄膜の表面形態観察



(a)  $\text{Ag}/\text{Sn}=8.0$  (b)  $\text{Ag}/\text{Sn}=8.25$

図 10.  $500^\circ\text{C}$  で熱処理した時の  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  薄膜の表面形態観察

得られ、太陽電池材料として有望な物性を有していることも確認できた。これらの結果より、熱処理の条件、Ag/Sn 比の調整、Sb の添加量が高品質な  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  薄膜を作製するために有効であることがわかった。

## 2) $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ 系薄膜太陽電池の作製

### (2-1) $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$ 薄膜太陽電池の作製

Na 添加  $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$  薄膜太陽電池の Ag 含有量に対するセル特性を図 11 に示す。その結果、Ag が  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  薄膜に固溶できた 5% の時、開放電圧  $V_{oc} = 244 \text{ mV}$ 、短絡電流密度  $J_{sc} = 36.9 \text{ mA/cm}^2$ 、曲線因子  $FF = 0.45$  となり最大の光電変換効率  $\eta = 4.07\%$  を示した。Ag を固溶させることによるバンドギャップの上昇による開放電圧の上昇および結晶粒増大による短絡電流密度の上昇が大きな要因と考える。また、 $\text{glass}/(\text{Cu}+\text{Sn})/\text{Ag}$  プリカーサから成膜した Na 無添加  $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$  薄膜太陽電池においては、Ag の固溶量を増加させること成功し、Ag を 8% 固溶させた太陽電池において、光電変換効率  $\eta = 3.70\%$  を示した。Ag 固溶量増加に起因して開放電圧を  $V_{oc} = 284 \text{ mV}$  まで上昇させることができたことにより、さらなる効率上昇が期待できる結果であった。

### (2-2) $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ 薄膜太陽電池の作製

$\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  薄膜が n 型であることがわかり、p 型の薄膜を利用する  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  薄膜太陽電池の n 型層として利用し、 $\text{glass}/\text{Mo}/\text{Cu}_2\text{SnS}_3/\text{Ag}_8\text{SnS}_6/\text{CdS}/\text{AZO}$  太陽電池の作製を行った。しかしながら、発電を得ることができなかった。現在は、新たなデバイス構造をもつショットキータイプの太陽電池の作製にチャレンジしている。

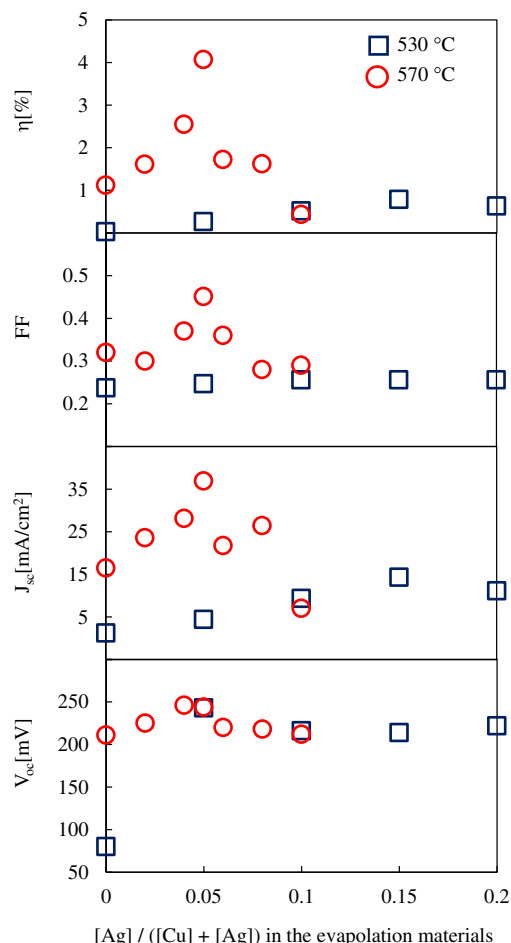


図 11. Na 添加  $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$  薄膜太陽電池における Ag 含有量に対するセル特性

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件中 8 件記載)

- Mitsuki Nakashima, Shun Hirano, Toshiyuki Yamaguchi, Hideaki Araki, Hironori Katagiri, **Yoji Akaki**, Junji Sasano, Masanobu Izaki, "Effect of KF Addition to  $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$  Thin Films Prepared by Sulfurization Process", *Physica Status Solidi A*, 1800872 (DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201800870>)
- Shigeyuki Nakamura, Panha Eang, Toshiyuki Yamaguchi, Satoru Seto, **Yoji Akaki**, Hironori Katagiri, and Hideaki Araki, "Preparation of  $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$  Thin-Film Solar Cells by Sulfurizing Metal Precursors Featuring Various Ag Contents", *Physica Status Solidi A*, 1800872 (DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201800872>)
- Aimi Yago, Takashi Kibishi, **Yoji Akaki**, Shigeyuki Nakamura, Hiroto Oomae, Hironori Katagiri, Hideaki Araki, "Influence of Sn/S composition ratio on SnS thin-film solar cells produced via co-evaporation method", *Japanese Journal of Applied Physics*, 57 (2018) 02CE08 (4pages). (DOI: 10.7567/JJAP.57.02CE08)
- Yoji Akaki**, Kazuya Iwasaki, Shigeyuki Nakamura, Hideaki Araki, "Effects of Annealing and Substrate Temperature for Sn-S Thin Films", *Proceeding of The 44th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2017)* 2338-2341 (DOI: 10.1109/PVSC.2017.8521502).
- Hideaki ARAKI, Masato Abe, Aimi Yago, Hironori Katagiri, **Yoji Akaki**, "Preparation of SnS thin films using close space sublimation", *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 12 (2017) pp. 920-924.
- Mitsuki Nakashima, Koichi Hatayama, Toshiyuki Yamaguchi, Hideaki Araki, Shigeyuki Nakamura, Satoru Seto, **Yoji Akaki**, Junji Sasano, Masanobu Izaki, "Fabrication of  $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$  thin films by sulfurization for solar cells", *Thin Solid Films*, 642 (2017) pp. 8-13. (<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.09.010>)
- Yoji Akaki**, Hayato Akita, Shigeyuki Nakamura, Hideaki Araki, Satoru Seto, Toshiyuki Yamaguchi, "Effects of  $\text{H}_2\text{S}$  annealing for Ag/Sn and Ag/SnS thin films deposited by a thermal evaporation method", *Physica Status Solidi C*, 14 (2017) 1600254-1-4. (DOI 10.1002/pssc.201600254)
- Aimi Yago, Shohei Sasagawa, **Yoji Akaki**, Shigeyuki Nakamura, Hiroto Oomae, Hironori Katagiri and Hideaki Araki, "Comparison of buffer layers on SnS thin-film solar cells prepared by co-evaporation", *Physica Status Solidi C*, 14 (2017) 201600194 (4 pages). (DOI:10.1002/pssc.201600194)

[学会発表] (計 75 件中 20 件記載)

- Tomohiro Uchimura, Shigeyuki Nakamura, Hideaki Araki, Satoru Seto, Toshiyuki Yamaguchi, **Yoji Akaki**,

- “Effect of Ag/Sn Mole Ratio of Ag-rich  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  Thin Film Prepared by Vacuum Evaporation”, 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials (2019.9, Nagoya, Japan) accepted.
2. **Yoji Akaki**, Tomohiro Uchimura, Issei Hazama, Shigeyuki Nakamura, Hideaki Araki, Satoru Seto, Toshiyuki Yamaguchi, “Effect of Ag/Sn ratio for  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  thin films”, The 7th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (2019.6, Nagano, Japan) P3-28.
  3. **Yoji Akaki**, Issei Hazama, Tomohiro Uchimura, Kyohei Yoshinaga, Shigeyuki Nakamura, Hideaki Araki, Satoru Seto, Toshiyuki Yamaguchi, “Preparation of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  thin films by a Evaporation method”, The 7th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (2019.6, Nagano, Japan) P2-32.
  4. **Yoji Akaki**, Kyohei Yoshinaga, Shigeyuki Nakamura, Hideaki Araki, Satoru Seto, Toshiyuki Yamaguchi, “Effects of  $\text{H}_2\text{S}$  Annealing for Ag-Sn-S Thin Films Deposited by a Thermal Evaporation Method”, 21th International Conference on Ternary and Multinary Compound (2018.9, Boulder, U.S.A.) p.57.
  5. Mitsuki Nakashima, Shun Hirano, Toshiyuki Yamaguchi, Hideaki Araki, Hironori Katagiri, **Yoji Akaki**, Junji Sasano, Masanobu Izaki, “KF addition to  $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$  thin films prepared by sulfurization process”, 21th International Conference on Ternary and Multinary Compound (2018.9, Boulder, U.S.A.) pp.26-27.
  6. **Yoji Akaki**, Kyohei Yoshinaga, Shigeyuki Nakamura, Hideaki Araki, Satoru Seto, Toshiyuki Yamaguchi, “Effects of  $\text{H}_2\text{S}$  Annealing for Sb-doped Ag-Sn-S Thin Films Deposited by a Thermal Evaporation Method”, 21th International Conference on Ternary and Multinary Compound (2018.9, Boulder, U.S.A.) pp.25-26.
  7. Shigeyuki Nakamura, Panha Eang, Toshiyuki Yamaguchi, Satoru Seto, **Yoji Akaki**, Hironori Katagiri, Hideaki Araki, “ $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$  thin film solar cells using sulfurized metal precursors with varied Ag content”, 21th International Conference on Ternary and Multinary Compound (2018.9, Boulder, U.S.A.) p.15.
  8. **Yoji Akaki**, Kazuya Iwasaki, Shigeyuki Nakamura, Hideaki Araki, “STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF SN-S THIN FILMS DEPOSITED BY A THERMAL EVAPORATION METHOD”, 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2017.11, Siga) 2THPo.108, p. 108.
  9. Eang Panha, Hideaki Araki, **Yoji Akaki**, Mitsuki Nakashima, Toshiyuki Yamaguchi, Satoru Seto, Shigeyuki Nakamura, “AG-SN-S SYNTHESIS BY SOLID-PHASE REACTION FROM BINARY SULFIDES”, 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Otsu, 2017) 2ThPo.85.
  10. Mitsuki Nakashima, Koichi Hatayama, Toshiyuki Yamaguchi, Hideaki Araki, Shigeyuki Nakamura, Satoru Seto, **Yoji Akaki**, Junji Sasano, Masanobu Izaki, “Fabrication of  $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$  thin film solar cells by sulfurization from stacked  $\text{NaF/Sn}(\text{Cu+Ag})$  precursors”, 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Otsu, 2017) 2TuPo.76.
  11. Hayato Akita, Shigeyuki Nakamura, Hideaki Araki, Satoru Seto, Toshiyuki Yamaguchi, **Yoji Akaki**, “Fabrication of Ag-Sn-S thin films by sulfurization of vacuum evaporated Ag/Sn and Ag/SnS precursors”, 26th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2016.10, Singapore) 3\_4-0052, p. 118.
  12. **Yoji Akaki**, Kazuya Iwasaki, Shigeyuki Nakamura, Hideaki Araki, “Effects of  $\text{H}_2\text{S}$  Annealing for SnS Thin Films Deposited at High Substrate Temperature”, 26th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2016.10, Singapore) 3\_2-0037, p. 108.
  13. Hideaki Araki, Shohei Sasagawa, **Yoji Akaki**, Akiko Takeuchi, Hironori Katagiri, “Effects of Sodium on  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  Thin Films Prepared By Co-Evaporation”, 26th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2016.10, Singapore) 3.2.1.e, p. 35.
  14. **Yoji Akaki**, Hayato Akita, Shigeyuki Nakamura, Hideaki Araki, Satoru Seto, Toshiyuki Yamaguchi, “Effects of  $\text{H}_2\text{S}$  annealing for Ag/Sn Thin Films Deposited by a Thermal Evaporation Method”, 20th International Conference on Ternary and Multinary Compound (2016.9, Halle, Germany) REF136.
  15. **Yoji Akaki**, Kazuya Iwasaki, Shigeyuki Nakamura, Hideaki Araki, “Effects of Substrate Temperature for Sn-S Thin Films Deposited by a Thermal Evaporation Method”, 20th International Conference on Ternary and Multinary Compound (2016.9, Halle, Germany) REF135.
  16. A. Yago, S. Sasagawa, **Y. Akaki**, S. Nakamura, H. Oomae, H. Katagiri and H. Araki, “Comparison of buffer layers on SnS thin-film solar cells prepared via co-evaporation”, 20th International Conference on Ternary and Multinary Compound (2016.9, Halle, Germany) REF117.
  17. Yuji Miyata, Shigeyuki Nakamura, Hideaki Araki, Satoru Seto, Toshiyuki Yamaguchi, **Yoji Akaki**, “Effects of  $\text{H}_2\text{S}$  annealing for Cu-Sn thin films of different Cu/Sn ratio”, 20th International Vacuum Congress (2016.8, Busan, Korea) EMP-P1-83, p. 695.
  18. **Yoji Akaki**, Kazuya Iwasaki, Shigeyuki Nakamura, Hideaki Araki, “Effects of  $\text{H}_2\text{S}$  annealing for Sn and Sn-S thin films”, 20th International Vacuum Congress (2016.8, Busan, Korea) EMP-P1-77, p. 689.
  19. Koichi Hatayama, Mitsuki Nakashima, Toshiyuki Yamaguchi, Hideaki Araki, Shigeyuki Nakamura, Satoru Seto, **Yoji Akaki**, “Fabrication of  $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$  thin films by sulfurization and application to photovoltaic devices”, 20th International Vacuum Congress (2016.8, Busan, Korea) EMP-P1-59, p. 671.
  20. Hideaki Araki, Masato Abe, Aimi Yago, Hironori Katagiri, **Yoji Akaki**, “Preparation of SnS thin films by close-space-sublimation method”, 20th International Vacuum Congress (2016.8, Busan, Korea) EMP-P1-50, p. 662.