

令和 2 年 6 月 22 日現在

機関番号：54701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K07036

研究課題名(和文)次世代の安全・安心な低環境負荷型カルコゲナイド薄膜太陽電池の作製に関する研究

研究課題名(英文) Study on fabrication of next-generation security and reliable environmental-friendly chalcogenide thin film solar cells

研究代表者

山口 利幸 (YAMAGUCHI, Toshiyuki)

和歌山工業高等専門学校・電気情報工学科・教授

研究者番号：60191235

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：資源上の制約が少なく、原材料費が安価であるという利点を持っている、次世代型のカルコゲナイド薄膜太陽電池の性能向上を目指して、成膜技術を検討した。CZTSe化合物を蒸着したプリカーサを硫化してCZTSSe薄膜太陽電池を作製する、新たな成膜技術である3S法を開発した。3S法において、高温硫化とアルカリ金属添加を行うことで、CZTSSe薄膜太陽電池の開放電圧を720 mVに向上させることができた。CTS薄膜太陽電池では、銀とアルカリ金属を添加したプリカーサを高温硫化することで、世界最高の開放電圧302 mVを達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な社会の形成のためには、安全・安心な電気エネルギーが必要不可欠であり、資源的制約のない豊富な元素で構成される次世代のカルコゲナイド薄膜太陽電池の性能向上に取り組んだ。本研究の成果は、従来より高性能な薄膜太陽電池を作製できたことであり、工学的な意義は大きい。より高性能な薄膜太陽電池の提供は、環境負荷の軽減及びエネルギーの安定供給に貢献するものであり、国際社会においても大きな意義を持つと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Aiming at improving the performance of next-generation chalcogenide thin-film solar cells, which have the advantages of low resource constraints and low cost of raw materials, the film fabrication technology was investigated. I have developed 3S method, which is a new film-fabricating technology to produce CZTSSe thin-film solar cells by sulfurizing the precursor deposited with CZTSe compound. In the 3S method, the open-circuit voltage of CZTSSe thin-film solar cells could be improved to 720 mV by performing high-temperature sulfurization and addition of alkali metals. For CTS thin-film solar cells, I achieved the world's highest open-circuit voltage of 302 mV by high-temperature sulfurization of a precursor containing silver and alkali metals.

研究分野：太陽電池

キーワード：エネルギー生成・変換 薄膜太陽電池 カルコゲナイド アルカリ金属 3S法

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

東日本大震災による福島原発事故以来、再生可能エネルギーへの期待が一層高まり、従来の地球温暖化対策だけでなく、電気エネルギー供給の面でも注目されるようになってきた。再生可能エネルギーの中でも太陽光発電は日本が得意とする技術分野であるが、将来の普及拡大のためには、資源的制約の無い、安価な太陽電池の開発が重要な課題である。そのため、現在主流となっているシリコン結晶系太陽電池を補完する次世代太陽電池として期待されているのが Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜太陽電池である。研究室レベルの小面積セルで 21.7% という高い変換効率を得られ[1]、太陽電池モジュールもソーラフロンティアなどから市販されている。しかしながら、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜太陽電池は希少金属のインジウムやガリウムを光吸収層の構成元素として用いているため、原材料供給の面から生産量は数 10GW/年程度が限界であると見積もられている。このような背景のもと、希少元素を含まず汎用原料だけで構成できる太陽電池、すなわち将来における持続的な生産可能性を視野に入れた太陽電池の研究開発には大きな意義がある。本研究では、光吸収層に資源豊富な元素を用いた Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> (CZTSSe と略す) 薄膜太陽電池や Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (CTS と略す) 薄膜太陽電池に着目して、その成膜技術の検討を通じて、性能向上を目指す。当該太陽電池は、長岡高専の片桐らが 2008 年に Cu, SnS, ZnS を同時スパッタしたプリカーサを H<sub>2</sub>S ガス中で硫化処理した Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS と略す) 薄膜太陽電池で 6.77% の変換効率を報告[2]して以来、世界中で急速に注目を集めるようになった。2011 年には IBM の Shin らが単体元素を同時蒸着した後 570°C でアニールすることで、効率 8.4% (開放電圧 Voc=661 mV, 短絡電流 Isc=19.5 mA/cm<sup>2</sup>, 曲線因子 FF=0.658) の CZTS 薄膜太陽電池を作製した[3]。また、S を含まない Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (CZTSe と略す) については、2012 年に、米国の National Renewable Energy Laboratory の Repins らが、単体元素の同時蒸着法で作製した CZTSe 太陽電池で、効率 9.15% (Voc=377 mV, Isc=37.4 mA/cm<sup>2</sup>, FF=0.649) を報告した[4]。一方、S と Se を混晶にした CZTSSe 薄膜太陽電池で、IBM が 2014 年に毒性の高い hydrazine 溶液のスピンコーティング方式を用いて、効率 12.6% (Voc=513.4 mV, Isc=35.2 mA/cm<sup>2</sup>, FF=0.698) の CZTSSe 薄膜太陽電池を作製したことを報告した[5]。一方、上記材料系から Zn を減らした CTS 薄膜太陽電池の研究も 2012 年頃から急激に広がってきた。国内外の研究機関の中でも、長岡高専の荒木らは、EB 蒸着した Cu-Sn プリカーサを硫化処理することで効率 2.92% [6]、同時蒸着の Cu-Sn-S プリカーサを硫化処理することで効率 4.29% (Voc=258 mV, Isc=35.6 mA/cm<sup>2</sup>, FF=0.467) [7] の CTS 薄膜太陽電池を作製した。我々の研究室においても、NaF を活用した新規な成膜技術を開発し、CTS 薄膜太陽電池の当時の世界最高効率 4.63% (Voc=283 mV, Isc=37.3 mA/cm<sup>2</sup>, FF=0.439) を達成した[8]。国内外の上記以外の研究機関でも CZTSSe 薄膜太陽電池や CTS 薄膜太陽電池の開発が積極的に進められており、太陽光発電国際会議や三元多元化合物に関する国際会議などでも研究成果が発表されるなど近年特に注目されている分野である。本研究は、国際的な地球環境問題やエネルギー安定供給に貢献する重要な研究分野である。

### 2. 研究の目的

本研究では、光吸収層に資源豊富な元素を用いたカルコゲナイド薄膜太陽電池に着目して、CZTSSe や CTS 薄膜太陽電池の性能向上を目指して、その成膜技術を検討することを目的とする。太陽電池の変換効率は Voc × Isc × FF の積によって決定されるので、性能向上にはこれら 3 つのパラメータの一つ以上を改善させる必要がある。現状では、CZTSSe や CTS のバンドギャップに比べて、これらの太陽電池の Voc が低いことが最大の改善点である。よって、本研究では Voc の改善に注目して遂行した。

### 3. 研究の方法

本研究で作製する CZTSSe や CTS のカルコゲナイド薄膜太陽電池の構造を図 1 に示す。本研究では、それぞれの薄膜に対して、以下の実験を行った。

#### (1) 3S 法による CZTSSe 薄膜太陽電池の作製

本研究で開発した 3S (Substitution of Selenium by Sulfur) 法とは、従来の連続成膜法で蒸着した Se 化合物プリカーサを、硫化処理により Se を選択的に S に置換して S-Se 混晶薄膜にする手法である。この 3S 法に加えて、NaF と KF の 2 種類のアルカリ金属添加による太陽電池の性能向上

を検討した。具体的には、Mo/無アルカリガラス (EAGLE XG) 基板上に、1 段目は基板温度 300 °C で CZTSe 化合物+NaF、2 段目は 500 °C で Zn+Sn+Se、3 段目は 350 °C で KF+Se を連続的に蒸着させてプリカーサを作製した。蒸着材料比は CZTSe:Zn:Sn=1.2:4:1、KF/CZTSe = 3%、NaF/CZTSe=10% とした。Se 量はそれぞれ 2g 一定とした。次に、作製したプリカーサと S、Sn をガラス管内に真空封入し、電気炉により T で 10min 硫化処理を行い、CZTSSe 薄膜を作製した。この時、硫化温度 T を 550 ~ 650 °C まで変化させた。また、作製した薄膜を用いて図 1 の太陽電池を作製した。

#### (2) アルカリ金属や Ag ドーピングによる CTS 薄膜太陽電池の作製

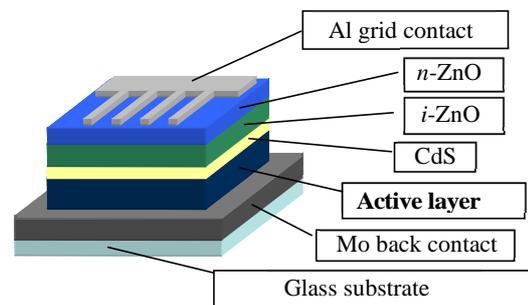


図 1. カルコゲナイド薄膜太陽電池の構造

ソーダライムガラス(SLG)基板や無アルカリガラス (EAGLE XG) 基板の上に、太陽電池の Mo 裏面電極をスパッタ法により成膜した。その上に Cu、Ag、Sn に加えてアルカリ金属の NaF や KF を真空蒸着し、様々な積層構造のプリカーサを作製した。積層プリカーサを S、Sn と一緒にガラス管に真空封入し、電気炉を用いて硫化した。硫化した薄膜を活性層に用いて図 1 に示す構造の薄膜太陽電池を作製した。ここで、この積層プリカーサ中のアルカリ金属添加量や硫化温度を変化させた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 3S 法による CZTSSe 薄膜太陽電池の作製

図 2 に EPMA 分析によるプリカーサの組成(w/o)と硫化処理後の組成を示す。図中の破線は CZTSSe の化学量論組成を示しており、Cu=25%、Zn=Sn=12.5%、S+Se=50% である。プリカーサ中の Se は 50% 程度含有しているが、硫化処理することで Se 量が減少し、S 量が急激に増加していることが分かる。Se から S への置換率  $S/(S+Se)$  は、すべての硫化サンプルで 95% 以上になっていた。従って、硫化処理を施すことで Se を選択的に S に置換できる 3S 法が有効に機能していることが分かる。太陽電池として発電するためには、Cu-poor、Zn-rich が望ましいとされているが、硫化温度 570°C 以上のサンプルで概ね達成されている。

硫化した薄膜の X 線回折やラマン分光スペクトル測定から、目的とする CZTSSe 薄膜が形成させていることを確認した。また、硫化温度を上昇させることで結晶粒径の増大が確認できた。

これらの薄膜を用いて CZTSSe 薄膜太陽電池を作製した結果、図 3 に示す開放電圧  $V_{oc}$  が得られた。硫化温度を上昇させると  $V_{oc}$  が増加傾向にあり、硫化温度  $T=650^\circ\text{C}$  で作製した太陽電池では 720mV の高い  $V_{oc}$  を示した。この CZTSSe 薄膜太陽電池の量子効率スペクトルから、吸収端付近の量子効率を使ってバンドギャップを算出した。その値は約 1.5eV と見積もられ、薄膜中の  $S/(S+Se)$  比が 0.95 以上であることから CZTS とほぼ同程度で、太陽光スペクトルを吸収するのに最適な値である。

##### (2) アルカリ金属や Ag ドーピングによる CTS 薄膜太陽電池の作製

ソーダライムガラス基板を用いて、KF/Sn/(Cu+Ag+NaF) プリカーサを硫化して CTS 薄膜太陽電池を作製した。この時、材料モル比を Cu:Ag:Sn:NaF:KF=0.95:0.05:0.6:0.05:0.03 一定で、硫化温度  $T_s$  を 550 ~ 600°C まで変化させた。図 4 に、太陽電池の開放電圧  $V_{oc}$  の硫化温度依存性を示す。プロセス中の硫化温度を高くすると、太陽電池の  $V_{oc}$  は増加した。本実験では、硫化温度  $T_s=590^\circ\text{C}$  と  $600^\circ\text{C}$  の時に最大の開放電圧  $V_{oc} = 253 \text{ mV}$  が得られた。硫化温度を高くすると薄膜中の結晶性が向上したことが、太陽電池特性の性能向上に寄与したと考えられる。次に、アルカリ金属の添加量を調べた。NaF/(Cu+Ag) 比を 3 ~ 7%、KF/(Cu+Ag) 比を 2 ~ 4% の範囲で変化させて Ag ドープ CTS 薄膜太陽電池を作製した。その結果、NaF 添加量を増加させるよりも KF 添加量を増加させる方が太陽電池特性の改善が大きかった。NaF/(Cu+Ag)=3%、KF/(Cu+Ag)=4% の太陽電池で、 $V_{oc}=265 \text{ mV}$  が得られ、前回の 253 mV より改善した。さらに、硫化温度の更なる高温化の可能性も検討した。そのため、ガラス基板を従来のソーダライムガラスから融点の高い無アルカリガラスの EAGLE XG に変更した。EAGLE XG にはアルカリ金属が含まれていないため、まずは NaF のみを添加して調べた。Mo/EAGLE XG 基板上に連続蒸着法により NaF/Sn/(Cu+Ag) プリカーサを作製した。プリカーサ mol 比を (Cu+Ag):Sn=1:0.6、Ag/(Cu+Ag)=0.05 で、NaF/(Cu+Ag) 比を 0 ~ 20% まで変化させた。次にプリカーサをガラス管に S、Sn と一緒に入れ、真空蒸着装置にてガラス管内に真空封入し

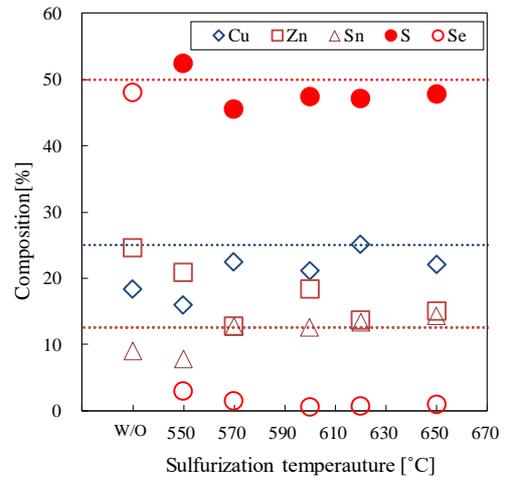


図 2. 硫化した CZTSSe 薄膜の組成

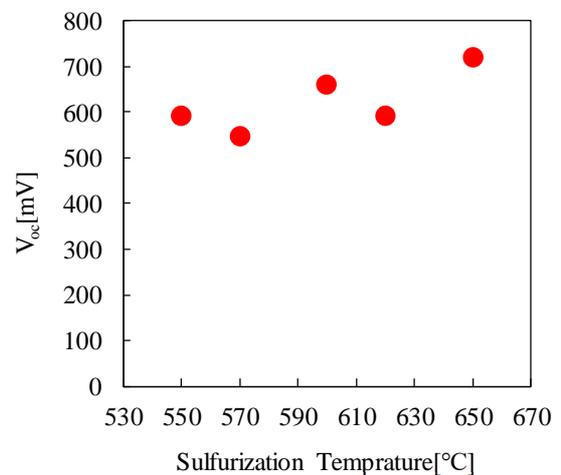


図 3. CZTSSe 薄膜太陽電池の開放電圧

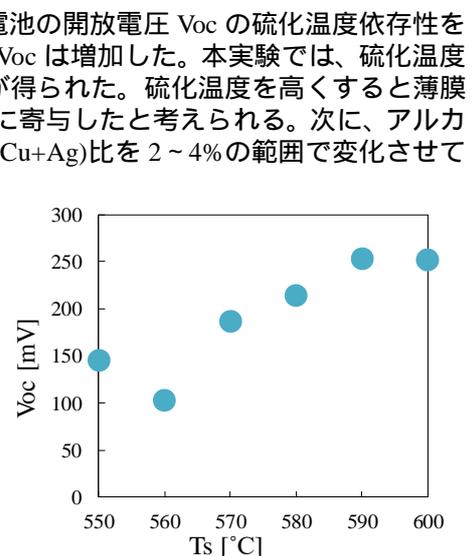


図 4. Ag ドープ CTS 薄膜太陽電池の開放電圧

た。その後、650 で電気炉にて硫化処理し、Ag ドープ CTS 薄膜を作製した。NaF/(Cu+Ag)=10% のときに  $V_{oc}=281$  mV が得られ、改善が見られた。また、高温硫化では薄膜中の Cu 量が少なくなっていたことから、改善するため、プリカーサ中の Sn 量を相対的に減らした条件で検討を行った。プリカーサの材料モル比を(Cu+Ag):Sn=1:0.55、Ag/(Cu+Ag)= 0.05、NaF/(Cu+Ag)=10%として、650 で電気炉にて硫化処理し、Ag ドープ CTS 薄膜を作製した。その結果、図 5 に示すように薄膜の大粒径化を実現した。この薄膜を用いて太陽電池を作製した結果、図 6 の電流 - 電圧特性が得られた。特筆すべき点は、 $V_{oc}=302$  mV が得られ、この材料系における開放電圧 300 mV 越えを世界で初めて達成した。

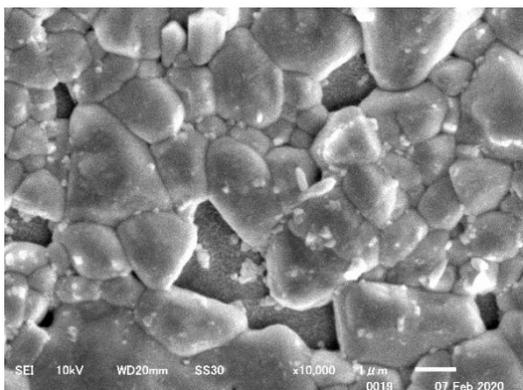


図 5. 高温硫化した Ag ドープ CTS 薄膜表面の SEM 写真

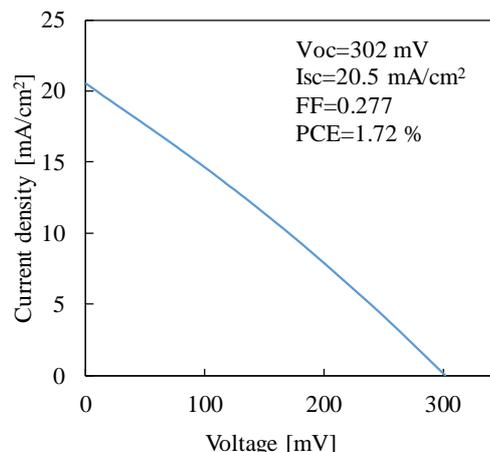


図 6. Ag ドープ CTS 薄膜太陽電池の電流-電圧特性

以上より、本研究では資源上の制約が少なく、原材料費が安価であるという利点を持っている、次世代型のカルコゲナイド薄膜太陽電池の性能向上を目指して、成膜技術を検討した結果、CZTSe 化合物を蒸着したプリカーサを硫化して CZTSSe 薄膜太陽電池を作製する、新たな成膜技術である 3S 法を開発できた。3S 法において、高温硫化とアルカリ金属添加を行うことで、CZTSSe 薄膜太陽電池の開放電圧を 720 mV に向上させることができた。CTS 薄膜太陽電池では、銀とアルカリ金属を添加したプリカーサを高温硫化することで、世界最高の開放電圧 302 mV を達成した。太陽電池性能の開放電圧については性能向上が図られたが、他のパラメータについても改善を図り、効率をより一層向上させることが今後の課題であり、本材料系の世界トップ集団である日本において更なる研究の推進が必要である。

#### < 引用文献 >

- [1] P.Jackson, D.Hariskos, R.Wuerz, O.Kiowski, A.Bauer, T.M.Friedlmeier and M.Powalla, Phys. Status Solidi RRL 9 (2015) pp.28-31.
- [2] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, App. Phys. Express 1 (2008) 041201.
- [3] B.Shin, O.Gunawan, Y.Zhu, N.A.Bojarczuk, S.J.Chey and S.Guha, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2011) DOI:10.1002/pip.1174.
- [4] I. Repins, C.Beall, N.Vora, C.DeHart, D.Kuciauskas, P.Dippo, B.To, J.Mann, W.C.Hus, A.Goodrich and R.Noufi, Solar Energy Materials and Solar Cells 101 (2012) pp.154-159.
- [5] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi, Advanced Energy Materials 4 (2014) 1301465.
- [6] N. Aihara, H. Araki, A. Takeuchi, K. Jimbo, H. Katagiri, Physica Status Solidi C 10 (2013) pp.1086-1092.
- [7] A. Kanai, K. Toyonaga, K. Chino, H. Katagiri, and H. Araki, Jpn. J. Appl. Phys.54 (2015) 08KC06.
- [8] M. Nakashima, J. Fujimoto, T. Yamaguchi, M. Izaki, Applied Physics Express 8 (2015) 042303.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Mitsuki Nakashima, Shun Hirano, Toshiyuki Yamaguchi, Hideaki Araki, Hironori Katagiri, Yoji Akaki, Junji Sasano, Masanobu Izaki	4. 巻 216
2. 論文標題 KF addition to (Cu,Ag)2SnS3 thin films prepared by sulfurization process	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science	6. 最初と最後の頁 1800870-1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) org/10.1002/pssa.201800870	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mitsuki Nakashima, Kazuki Uenishi, Toshiyuki Yamaguchi, Junji Sasano, Masanobu Izaki	4. 巻 216
2. 論文標題 Fabrication of Cu2ZnSn(S,Se)4 thin films by sulfurization of precursor evaporated from Cu2ZnSnSe4 compound	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science	6. 最初と最後の頁 1800801-1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) org/10.1002/pssa.201800801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Toshiyuki Yamaguchi, Hiroya Ogawa, Mitsuki Nakashima, Hiroyuki Naoi, Hironori Katagiri, Hideaki Araki, Kazuo Jimbo, Junji Sasano, Masanobu Izaki	4. 巻 -
2. 論文標題 Influence of substrate temperature and sulfurization temperature for fabrication of Cu2ZnSn(S,Se)4 thin film solar cells using Cu2ZnSnSe4 compound	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceeding of The 29th International Photovoltaic Science and Engineering Conference	6. 最初と最後の頁 1089-1092
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Toshiyuki Yamaguchi, Hiroya Ogawa, Mitsuki Nakashima, Hiroyuki Naoi, Hideaki Araki, Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Junji Sasano, Masanobu Izaki	4. 巻 59
2. 論文標題 Cu2ZnSn(S,Se)4 thin-film solar cells prepared by sulfurization using Cu2ZnSnSe4, NaF and KF compounds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SGGF11-1~6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) org/10.35848/1347-4065/ab6d81	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toshiyuki Yamaguchi, Mitsuki Nakashima, Kazuki Uenishi, Hiroyuki Naoi, Hideaki Araki, Hironori Katagiri, Junji Sasano, Masanobu Izaki	4. 巻 58
2. 論文標題 Fabrication of Cu <sub>2</sub> ZnSn(S,Se) <sub>4</sub> Thin Film Solar Cells by Sulfurization Using Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> and KF Compounds	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SBBF03-1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) org/10.7567/1347-4065/aaf879	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Nakamura, E. Panha, T. Yamaguchi, S. Seto, Y. Akaki, H. Katagiri, H. Araki	4. 巻 216
2. 論文標題 Preparation of (Cu,Ag) <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> Thin-Film Solar Cells by Sulfurizing Metal Precursors Featuring Various Ag Contents	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science	6. 最初と最後の頁 1800872-1~8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) org/10.1002/pssa.201800872	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Yamaguchi, T. Yamada, M. Nakashima, J. Sasano, M. Izaki	4. 巻 12
2. 論文標題 NaF addition to Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> thin films prepared by sequential evaporation from compound	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Nanoelectronics and Optoelectronics	6. 最初と最後の頁 976-980
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1166/jno.2017.2152	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Nakashima, T. Yamaguchi, K. Hatayama, H. Araki, S. Nakamura, S. Seto, Y. Akaki, J. Sasano, M. Izaki	4. 巻 642
2. 論文標題 Fabrication of (Cu,Ag) <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> thin films by sulfurization for solar cells	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 8-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) org/10.1016/j.tsf.2017.09.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mitsuki Nakashima, Toshiyuki Yamaguchi, Koichi Hatayama, Hideaki Araki, Shigeyuki Nakamura, Satoru Seto, Yoji Akaki, Junji Sasano, Masanobu Izaki	4. 巻 -
2. 論文標題 Preparation of (Cu,Ag) <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> thin films by sulfurization and their application to solar cells	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 DEStech Transactions on Engineering and Technology Research, 3rd International Conference on Applied Mechanics and Mechanical Automation	6. 最初と最後の頁 321-326
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.12783/dtetr/3rd%20amma2017/14803	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計70件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 18件)

1. 発表者名 Toshiyuki Yamaguchi, Hiroya Ogawa, Mitsuki Nakashima, Hiroyuki Naoi, Junji Sasano, Masanobu Izaki
2. 発表標題 Cu <sub>2</sub> ZnSn(S,Se) <sub>4</sub> thin-film solar cells prepared by sulfurization using Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> , NaF and KF compounds
3. 学会等名 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshiyuki Yamaguchi, Hiroya Ogawa, Mitsuki Nakashima, Hiroyuki Naoi, Hironori Katagiri, Hideaki Araki, Kazuo Jimbo, Junji Sasano, Masanobu Izaki
2. 発表標題 Influence of substrate temperature and sulfurization temperature for fabrication of Cu <sub>2</sub> ZnSn(S,Se) <sub>4</sub> thin film solar cells using Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> compound
3. 学会等名 29th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口利幸
2. 発表標題 Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> (CTS)太陽電池の高効率化
3. 学会等名 令和元年度豊橋技術科学大学研究連携ネットワーク構築支援プロジェクト 高専-TUT太陽電池セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口利幸, 小川裕也, 中嶋崇喜, 直井弘之, 片桐 裕則, 荒木秀明, 神保和夫, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 Cu <sub>2</sub> ZnSn(S,Se) <sub>4</sub> 薄膜太陽電池におけるブリカーサ蒸着時の基板温度と硫化温度の影響
3. 学会等名 第16回次世代の太陽光発電システムシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊奏汰, 大橋亮太, 大塚招吾, 赤木洋二, 山口利幸, 中村重之, 瀬戸悟, 荒木秀明
2. 発表標題 高温硫化を用いたCu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 及び(Cu,Ag) <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜太陽電池の作製
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口利幸, 中嶋崇喜, 小川裕也, 片桐裕則, 荒木秀明, 神保和夫, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 3S法によるCu <sub>2</sub> ZnSn(S,Se) <sub>4</sub> 薄膜太陽電池へのアルカリ金属添加効果
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊 奏汰, 赤木 洋二, 山口 利幸, 中村 重之, 瀬戸 悟, 荒木 秀明
2. 発表標題 高温硫化を用いたCu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜太陽電池の作製
3. 学会等名 令和元年度多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中大地, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 硫化法による(Cu,Ag)2SnS3薄膜太陽電池における硫化温度の検討
3. 学会等名 令和元年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永尾碧, 中嶋崇喜, 山口利幸, 片桐裕則, 荒木秀明, 神保和夫, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 硫化・セレン化法によるCZTSSe薄膜太陽電池の作製
3. 学会等名 令和元年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上田開世, 中嶋崇喜, 山口利幸, 片桐裕則, 荒木秀明, 神保和夫, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 CZTSe化合物を用いた硫化法によるCZTSSe薄膜太陽電池の作製
3. 学会等名 令和元年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 薬師悠一郎, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 CTSe化合物を出発材料に用いたCTSSe薄膜太陽電池の作製
3. 学会等名 令和元年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 薬師悠一郎, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 硫化法によるCu <sub>2</sub> Sn(S,Se) <sub>3</sub> 薄膜太陽電池の作製
3. 学会等名 第9回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中大地, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 積層プリカーサの硫化法による(Cu,Ag) <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜太陽電池の作製
3. 学会等名 第9回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊奏汰, 赤木洋二, 山口利幸, 中村重之, 瀬戸 悟, 荒木秀明
2. 発表標題 iO <sub>2</sub> 基板上に作製したCu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜太陽電池の硫化温度依存性
3. 学会等名 第9回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中嶋崇喜, 上田開世, 山口利幸, 片桐裕則, 荒木秀明, 神保和夫, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 3S法によるCu <sub>2</sub> ZnSn(S,Se) <sub>4</sub> 薄膜太陽電池の高温硫化の検討
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 細川陽子, 渡邊奏汰, 大橋亮太, 大塚招吾, 神保和夫, 田中久仁彦, 赤木洋二, 山口利幸, 中村重之, 瀬戸 悟, 荒木秀明
2. 発表標題 Sn/Cu/NaF積層プリカーサの硫化により作製したCu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜のNa含有量の硫化温度依存性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Nakashima Mitsuki, Shun Hirano, Toshiyuki Yamaguchi, Hideaki Araki, Hironori Katagiri, Yoji Akaki, Junji Sasano, Masanobu Izaki
2. 発表標題 KF addition to (Cu,Ag) <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> thin films prepared by sulfurization process
3. 学会等名 21th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mitsuki Nakashima, Kazuki Uenishi, Toshiyuki Yamaguchi, Junji Sasano, Masanobu Izaki
2. 発表標題 Fabrication of Cu <sub>2</sub> ZnSn(S,Se) <sub>4</sub> thin films by sulfurization of precursor evaporated from Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> compound
3. 学会等名 21th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shigeyuki Nakamura, Eang Panha, Toshiyuki Yamaguchi, Satoru Seto, Yoji Akaki, Hironori Katagiri, Hideaki Araki
2. 発表標題 Fabrication of (Cu,Ag) <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> thin film solar cells by sulfurization of vacuum-evaporated metal precursors
3. 学会等名 21th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshiyuki Yamaguchi, Mitsuki Nakashima, Kazuki Uenishi, Hiroyuki Naoi, Hideaki Araki, Hironori Katagiri, Junji Sasano, Masanobu Izaki
2. 発表標題 Cu <sub>2</sub> ZnSn(S,Se) <sub>4</sub> Thin Film Solar Cells Fabricated by Sulfurization Using Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> and KF Compounds
3. 学会等名 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mitsuki Nakashima, Yuki Hagiwara, Toshiyuki Yamaguchi, Junji Sasano, Masanobu Izaki
2. 発表標題 Effect of post-annealing for Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> thin films prepared by sulfurization process
3. 学会等名 2018 International Conference on Solid State Devices and Material (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中嶋崇喜, 萩原祐希, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 硫化法により作製したCu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜へのポストアニール効果
3. 学会等名 第15回次世代の太陽光発電システムシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中嶋崇喜, 上西一熙, 直井弘之, 山口利幸, 片桐裕則, 荒木秀明, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> 化合物を用いたプリカーサ硫化して作製したCu <sub>2</sub> ZnSn(S,Se) <sub>4</sub> 薄膜へのKF添加効果
3. 学会等名 第15回次世代の太陽光発電システムシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中嶋崇喜, 上西一熙, 直井弘之, 山口利幸, 荒木秀明, 片桐裕則, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> 化合物プリカーサの硫化法により作製した Cu <sub>2</sub> ZnSn(S,Se) <sub>4</sub> 薄膜への KF 添加効果
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中嶋崇喜, 萩原祐希, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 硫化法による Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜へのポストアニール処理効果
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 薬師悠一郎, 中嶋崇喜, 山口利幸, 荒木秀明, 片桐裕則, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 CTSe化合物を出発材料に用いた熱処理法によるCATS <sub>2</sub> Se薄膜の作製
3. 学会等名 平成30年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浦山凌芽, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> 化合物の蒸着膜を用いた熱処理法による薄膜の結晶化過程
3. 学会等名 平成30年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小川裕也, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 CTSe相からの硫化法によるCZTSSe薄膜太陽電池の作製
3. 学会等名 平成30年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 瀬戸慎二, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜太陽電池の作製プロセスの検討
3. 学会等名 平成30年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中大地, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 硫化法による(Cu,Ag) <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜太陽電池の作製条件の検討
3. 学会等名 平成30年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 薬師悠一郎, 中嶋崇喜, 山口利幸, 荒木秀明, 片桐裕則, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 AgドープCTSeプリカーサの硫化による太陽電池の作製
3. 学会等名 第8回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中大地, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 (Cu, Ag) <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜太陽電池のプリカーサ作製条件の検討
3. 学会等名 第8回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 瀬戸慎二, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜太陽電池のプリカーサ作製条件の検討
3. 学会等名 第8回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小川裕也, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 硫化法によるCu <sub>2</sub> ZnSn(S, Se) <sub>4</sub> 薄膜太陽電池作製におけるプリカーサ構造の影響
3. 学会等名 第8回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浦山凌芽, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 セレン法によるCu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> 薄膜太陽電池作製におけるプリカーサ構造の影響
3. 学会等名 第8回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中嶋崇喜, 田中大地, 山口利幸, 荒木秀明, 片桐裕則, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 硫化法による(Cu,Ag)2SnS3薄膜太陽電池の作製条件の検討
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中嶋崇喜, 浦山凌芽, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 熱処理プロセスによるCu2ZnSnSe4薄膜作製におけるプリカーサ構造の影響
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mitsuki Nakashima, Toshiyuki Yamaguchi, Koichi Hatayama, Hideaki Araki, Shigeyuki Nakamura, Satoru Seto, Yoji Akaki, Junji Sasano, Masanobu Izaki
2. 発表標題 Preparation of (Cu,Ag)2SnS3 thin films by sulfurization and their application to solar cells
3. 学会等名 2nd International Conference on Materials Engineering and Industrial Applications (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mitsuki Nakashima, Junya Ue, Toshiyuki Yamaguchi, Junji Sasano, Masanobu Izaki
2. 発表標題 Effect of KF addition to Cu2SnS3 thin film by two-stage annealing
3. 学会等名 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mitsuki Nakashima, Koichi Hatayama, Toshiyuki Yamaguchi, Hideaki Araki, Shigeyui Nakamura, Satoru Seto, Yoji Akaki, Junji Sasano, Masanobu Izaki
2. 発表標題 Fabrication of (Cu,Ag) <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> thin film solar cells by sulfurization from stacked NaF/Sn/(Cu+Ag) precursors
3. 学会等名 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中嶋崇喜, 畑山耕一, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 硫化法による(Cu,Ag) <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜太陽電池の作製方法の検討
3. 学会等名 第14回次世代の太陽光発電システムシンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中嶋崇喜, 上純也, 山口利幸
2. 発表標題 硫化法によるCu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜へのKF添加効果
3. 学会等名 第14回次世代の太陽光発電システムシンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 荒木秀明, 南愛海, 中林知, 赤木洋二, 山口利幸, 中村重之, 瀬戸悟
2. 発表標題 Ag-Sn薄膜の硫化によるAg-Sn-S系薄膜の作製
3. 学会等名 第14回次世代の太陽光発電システムシンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 赤木洋二, 有馬万琴, 秋田駿斗, 中村重之, 荒木秀明, 瀬戸悟, 山口利幸
2. 発表標題 Ag/Sn およびAg/SnS 積層薄膜に対するH <sub>2</sub> S 熱処理の影響
3. 学会等名 第14回次世代の太陽光発電システムシンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中嶋崇喜, 畑山耕一, 山口利幸, 荒木秀明, 中村重之, 瀬戸悟, 赤木洋二, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 NaF添加プリカーサの硫化による(Cu,Ag) <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜太陽電池の作製
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 畠田幸之介, 荒木秀明, 中村重之, 瀬戸悟, 山口利幸, 赤木洋二
2. 発表標題 Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜におけるSb添加の影響
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐藤佑亮, 荒木秀明, 中村重之, 瀬戸悟, 山口利幸, 赤木洋二
2. 発表標題 真空蒸着法によるAg <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜の作成及び評価
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 秋原祐希, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 アルカリ金属添加によるCu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜太陽電池の作製
3. 学会等名 平成29年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 平野駿, 中嶋崇喜, 山口利幸, 荒木秀明, 片桐裕則, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 低環境負荷型(Cu,Ag) <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜太陽電池の作製条件の検討
3. 学会等名 平成29年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中強士, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 化合物を出発材料に用いた熱処理法によるCu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> 薄膜太陽電池の作製
3. 学会等名 平成29年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 上西一熙, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 セレン化合物プリカーサの硫化法によるCu <sub>2</sub> ZnSn(S,Se) <sub>4</sub> 薄膜の作製
3. 学会等名 平成29年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 秋原祐希, 中嶋崇喜, 山口利幸
2. 発表標題 KF添加プリカーサの硫化法によるCu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜太陽電池の作製
3. 学会等名 第7回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 平野駿, 中嶋崇喜, 山口利幸, 荒木秀明, 片桐裕則, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 KF添加プリカーサの硫化法による(Cu,Ag) <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 薄膜太陽電池の作製
3. 学会等名 第7回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中強士, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 化合物プリカーサのセレン化法によるCu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> 薄膜太陽電池の作製
3. 学会等名 第7回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 上西一熙, 中嶋崇喜, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 セレンを含む化合物プリカーサの硫化法によるCu <sub>2</sub> ZnSn(S,Se) <sub>4</sub> 薄膜太陽電池の作製
3. 学会等名 第7回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 赤木洋二, 荒木秀明, 中村重之, 瀬戸 悟, 山口利幸
2. 発表標題 低環境負荷型(Cu,Ag)2SnS3化合物薄膜太陽電池の効率化の検討
3. 学会等名 第7回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 畠田幸之介, 荒木秀明, 中村重之, 瀬戸悟, 山口利幸, 赤木洋二
2. 発表標題 真空蒸着法を用いたSb添加Cu2SnS3薄膜の作製
3. 学会等名 第9回半導体・デバイスフォーラム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中嶋崇喜, 上西一熙, 山口利幸, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 Cu2ZnSnSe4化合物プリカーサの硫化法によるCu2ZnSn(S,Se)4薄膜の結晶化過程
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中嶋崇喜, 平野駿, 山口利幸, 荒木秀明, 片桐裕則, 笹野順司, 伊崎昌伸
2. 発表標題 硫化法による(Cu,Ag)2SnS3薄膜へのKF添加
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

和歌山工業高等専門学校 電気情報工学科 教員・研究紹介 山口利幸  
<https://researchmap.jp/read0195275>  
和歌山工業高等専門学校 電気情報工学科 教員・研究紹介 山口利幸  
[https://www.wakayama-nct.ac.jp/gakka/elec/teachers\\_e.html](https://www.wakayama-nct.ac.jp/gakka/elec/teachers_e.html)

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	中嶋 崇喜  (NAKASHIMA Mitsuki)	和歌山工業高等専門学校・技術支援室・技術専門職員	