

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：34416

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790024

研究課題名(和文)低環境負荷材料CZTSナノワイヤを用いた太陽電池の形成と評価

研究課題名(英文)Formation and evaluation of photovoltaic cells using environmentally friendly CZTS nanowire arrays

研究代表者

清水 智弘 (SHIMIZU, Tomohiro)

関西大学・システム理工学部・准教授

研究者番号：80581165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では環境低負荷太陽電池CZTSの高エネルギー変換効率化を目指し、Siナノワイヤ配列を鋳型とし、その上にCZTS薄膜を形成することで、ナノシリンダーCZTS配列の形成を行った。シリンダーCZTS配列では通常の薄膜と比較し、高い光吸収係数と光電流値を示すことを確認した。さらに副次的な成果としてCZTS形成の際に、硫黄や毒物である硫化水素を用いず、比較的取り扱いが容易な硫化炭素によるCZTS硫化方法を見出した。これらの成果は高エネルギー変換効率かつ低環境負荷なCZTS太陽電池の実現に貢献できると考える。

研究成果の概要(英文)：In this study, we demonstrated formation of CZTS nano-cylinder arrays on Si nanowire arrays as a template to realize high performance photovoltaic cell using environmentally-friendly CZTS light absorber. The nano-cylinder shaped CZTS arrays indicated high light absorbance property and high photo-induced current compared with film CZTS sample. Additionally, we established sulfuration condition for CZTS precursor using CS<sub>2</sub> liquid which is relatively safe and easy-to-handle compared with conventional H<sub>2</sub>S and S powder sulfur source. These results will provide the safe and environmentally friendly preparation method, and will realize high performance CZTS photovoltaic cells.

研究分野：太陽電池

キーワード：太陽電池 ナノワイヤ ナノシリンダー CZTS 化合物太陽電池

### 1. 研究開始当初の背景

CIGSやCdTeなどの化合物半導体太陽電池はその変換効率の高さや、バンドギャップ制御の自由度の高さから様々な研究が行われ、すでにこれらの半導体を利用した製品が発売され、9%を超える変換効率を得られている。しかし、一方でこのような半導体は毒性の高いCdや希少性の高いInなどの材料を必用とする。そこで近年ではこれらの材料を用いない環境低負荷太陽電池 Cu<sub>2</sub>ZnSn(Se,S)<sub>4</sub> (CZTS)が注目を集めている。CZTSはスパッタ法、メッキ法など様々な方法での合成が可能であり、IBMのグループはこのCZTSを非水系の溶液から合成し、これまでの最高効率である9.66%を記録した。このように真空装置を用いず溶液ベースで高効率の太陽電池が合成できることから、低コスト・大面積形成が期待される。

一方で、基板に対して垂直に配列したナノワイヤ半導体を用いた太陽電池は光の吸収方向とキャリアの分離方向が異なる。通常の平板太陽電池では、光の吸収方向と発電後のキャリアの分離方向が平行となる。そのため、薄膜では光の吸収を上げるために数十～数百ミクロン以上の厚みが必要となる。発電後キャリアは長距離を移動することとなるため、欠陥などが多く存在する場合は再結合などにより、発電効率が低下する。現行の薄膜アモルファスシリコン太陽電池などでは、薄膜中の微粒子表面に存在する欠陥を少なくするよう、水素終端処理などの手法が多く研究されている。一方でナノワイヤ太陽電池の場合は光の吸収方向は基板に対して垂直(ワイヤ長さ方向)であるが、キャリアの分離方向は基板と平行(直径方向)にすることができる。光の吸収効率を上げるためナノワイヤの長さを長くし、キャリア移動距離を小さくするため直径を細くすることで、発電により生成されたキャリアを速やかに電極に送り、回収することが可能である。そのため、キャリアの平均自由行程の短い、結晶性の低い太陽電池において効果を発揮すると考えられる。さらに、基板に対し垂直に配列したナノワイヤは、自然にやや傾斜するためそれ自体が反射防止膜として働き、光を効率的に利用することが可能であり、ワイヤ一本を太陽電池セルと考え、高密度化することでモジュール発電量の増加が見込まれる。また、サイズ効果によりバンドギャップの制御が可能であることなどから、ナノワイヤ太陽電池が現在注目されている。

これまで我々は様々な導電性基板上に、基板に対し垂直方向に配列したナノホールを有する陽極酸化アルミナを形成し、そのホール中に金属材料や半導体材料を埋め込みナノワイヤの形成を行ってきた。さらに我々は平板電極上ではあるが、CZTS膜の電解めっきにも成功している。このCZTSを陽極酸化アルミナナノホール中にめっきし、ナノワイヤの形成もすでに試みている。しかし、今の

ところナノワイヤ構造では化学量論比通りのCZTSが得られていない。この原因としてはめっき時に、ホール内で各イオン(Cu, Zn, Sn, S)の拡散係数が異なるため、平板と同じ作製条件では組成がずれてしまうということが考えられる。この組成のずれは電解メッキ時の電位の調整や、パルスめっきを行うなどの工夫で改善できると考えた。

### 2. 研究の目的

本研究では環境低負荷太陽電池CZTSの高エネルギー変換効率化をめざし、ナノワイヤ状に形成したCZTSを光吸収層として太陽電池を作製し、評価を試みる。さらにナノワイヤ密度や形状を制御して、高エネルギー変換効率化のための指針を得ることを目的とした。

それゆえ、まずCZTSナノワイヤを基板に対して垂直かつ高密度に成長させる方法の確立を目指す。ナノワイヤの形成にはMo薄膜上に形成した陽極酸化アルミナ膜をテンプレートとして用いる。この陽極酸化アルミナ・ナノホール中に電解メッキ法によりCZTSを埋め込みナノワイヤ化を行う。形成したナノワイヤをベースとして太陽電池構造を形成し、変換効率の評価を行った。

### 3. 研究の方法

CZTSナノワイヤを作製する具体的な手法について以下に説明する。

- ・ガラス基板上的Mo薄膜上に陽極酸化アルミナを形成
- ・陽極酸化アルミナをテンプレートとし、Mo電極上にパルス電解メッキでCZTSを埋め込み形成
- ・陽極酸化テンプレートをリン酸を用いて選択的に除去し、垂直配列CZTSナノワイヤ配列を形成
- ・CZTSナノワイヤ配列にコアシェル構造状に太陽電池構造を作製

素子の基本的な構造はCIGS太陽電池とほぼ同じである。まずMo薄膜上にCZTSナノワイヤが配列した基板に対し、CZTSの電解めっきを行う。このとき、CZTSナノワイヤに比べ、Mo薄膜の電気抵抗が低いため、CZTS薄膜はMo電極上に優先的にメッキされ、ナノワイヤを底部から埋めるように電極上にCZTSナノワイヤが形成される。次に、CZTSナノワイヤをコアとし、数十nmの薄いCdS層を形成する。次にバッファー層となるZnO層を形成し、ITOもしくはAl添加ZnOなどの透明電極をその上に形成する。ナノワイヤ構造の場合は薄膜太陽電池とは異なり、蒸着法などを用いると側面への製膜が不連続となることが懸念されるため、コアシェル構造の形成にはゾルゲル法、化学気相堆積(CVD)法、化学溶液析出(CBD)法などの製

膜法を用いることを検討する。試作太陽光発電素子のサイズは $3 \times 3$ cm以上を目標とする。ナノワイヤサンプルとの比較用のため、薄膜のサンプルも同一条件で作製しておく。作製した素子構造の評価はFIB装置を用いて断面加工・薄壁化し、断面TEM観察を行う。

CZTS太陽電池の光電気特性の評価をSuns-VOC付きのキャリアライフタイム測定装置を用いて行う。光発電が得られた試料に対してはさらにソーラーシミュレーターを用いて太陽光発電効率の評価を行う。

直径、長さ、間隔をそれぞれパラメータとし、サイズの異なるナノワイヤ配列を用いた太陽電池を試作し、最適な形状を決定する。さらに、メッキ条件を検討し、最も効率のよくなる組成を探索する。

また、微細ホール中への4元系合金のめっきは困難が予想されるため、仮に平成25年度にCZTSナノワイヤの合成が遂行できなかった場合は、作製工程に切り替えナノワイヤ太陽電池の作製を試みる。この方法は、工数は増えてしまう点がデメリットではあるが、中心部の金属電極ナノワイヤは既に作製に成功していることと、そのナノワイヤ電極上へのCZTS電解メッキは各イオンの拡散速度を考慮せねばならない微細ホール中でのめっきと比べ、薄膜作製と近いめっき条件での製膜が可能であることから、比較的容易に構造の作製が可能になると考えられる。

#### 4. 研究成果

自己組織陽極酸化アルミナナノホール中にCZTSメッキ形成し、ナノワイヤ化を試みた。CZTSナノワイヤ化に先立ち、薄膜でのCZTSのメッキ条件および硫化熱処理条件の検討を行った。CZTS前駆体の硫化熱処理に通常硫化源として用いられる硫化水素や硫黄粉末を用いず、比較的取り扱いの容易な二硫化炭素を用いることで単相のCZTS薄膜を形成することに成功した。本結果より、CZTS前駆体の硫化熱処理装置の安全性やコストなどの改善が期待できる。得られたメッキ条件、硫化処理条件をもとにアルミナナノホール中にCZTSの埋め込み形成を試みた。はじめにCuSn/CuZn合金膜をAAOナノホール中に埋め込み、直径約80nmのCZTSナノワイヤ前駆体が形成されていることを確認した。さらに前駆体の硫化処理を試みたが、硫化処理中にナノワイヤ内にカーゲンダルポイドが形成され、ナノワイヤが切断してしまうことがわかった。これらのカーゲンダルポイドはCZTS薄膜中でも観測されるが、ナノホール中で形成した場合、ナノワイヤと基板との接触をポイドが完全に阻害してしまうため、深刻な問題となることが明らかとなった。そこで、ポイドが出来にくい構造として、ナノワイヤ状に加工した基板上にCZTSをメッキ形成し、コアシェル形状のCZTSナノワイヤの形成を試みることにした。自己組織ポリスチレン球

とメタルアシストエッチングを組み合わせることで、基板のナノワイヤ化と、その上部に電界めっきのためのMo電極を形成し、CZTSナノワイヤ構造体形成のためのテンプレート形成に成功した。

さらに、形成したナノワイヤ上にCZTS薄膜の形成を行い、CZTSナノシリンドラー構造の形成に成功した。このような構造ではカーゲンダルポイドの発生が少なく、ナノ構造が壊れにくいことを確認した。さらに、我々はCZTSナノシリンドラー構造を用いて太陽電池構造の形成を試みた。バッファ層のCdS層は微細で複雑な形状をしたナノシリンドラー構造にコンフォーマルに堆積することを確認したが、透明電極層であるZnO:Alをゾルゲル法で製膜しようとしたところ、熱処理によりナノ構造が破壊されてしまうことが新たに明らかとなった。従来のスパッタ法による透明導電膜の製膜では、ナノ構造太陽電池の電極としては不向きであるため、ナノシリンドラー構造を用いた太陽電池構造を形成するためには、400度以下の低温でコンフォーマル堆積が可能な手法での透明導電膜の形成が不可欠であることがわかった。

シリンドラー構造上への透明導電膜のコンフォーマル堆積が困難であるため、透明電極を用いず、Eu溶液を用いた電気化学的手法で光電流測定を試みた。薄膜試料との比較の結果、ナノシリンドラー構造にすることで、光照射時の電流量が3倍以上増加することが分かった。これはナノシリンドラー構造による光閉じ込め効果およびナノシリンドラー構造化による固体-液体界面の面積の増加に伴う界面抵抗の減少効果であると考えられる。

また、本研究ではCZTSの前駆体となるCuSn合金メッキ時に特定の条件で樹枝状に成長した単結晶CuSn合金を形成する条件を見いだした。このようなCuSnの樹木状成長の報告は現在までのところ他に無い。金属樹枝状結晶は抵抗が低く表面積も大きいため、今後はリチウムイオン電池などの電極材料として期待ができると考えている。

本研究では、安全性の高いCZTS薄膜の形成方法、ナノシリンドラー太陽電池構造の提案、さらにはシリンドラー構造を用いた高効率太陽電池の可能性を示した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

1) C. Wang, S. Tanaka, T. Shimizu and S. Shingubara, "Fabrication of vertical  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanowire arrays by two-step electroplating method into anodic aluminum oxide", J. Mater. Sci. & Nanotech, 1, (2014), 1-4.

2) C. Wang, S. Tanaka, K. Saito, T. Shimizu

and S. Shingubara,  
“Fabrication of ordered arrays of anodic aluminum oxide pores with interpore distance smaller than the pitch of nano-pits formed by ion beam etching”  
J. Mater. Sci. & Nanotech. 1 (2014) 1-5.

3) T. Yamaguchi, T. Shimizu, Y. Morosawa, K. Takase, T. Chen, H. Chien and S. Shingubara,  
“Morphology dependence of optical reflectance properties for a high-density array of silicon nanowires”  
Jpn. J. Appl. Phys., 53 (2014) 06JF10-1-4

〔学会発表〕(計 7 件)

1) 田中規寛、清水智弘、新宮原正三  
“金ナノ粒子を用いたシリコンナノコーンの形成と反射率特性の評価”  
第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 12 日, 東海大学 (神奈川)

2) T. Shimizu, A. Kondo, S. Shingubara, S. Tanaka  
“Formation and evaluation of optical properties of CZTS nanocylinder arrays using Si nanowire arrays”  
International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2014 年 12 月 17 日, 神戸国際会議場 (兵庫)

3) 田中規寛、近藤彰人、大塚慎太郎、原安寛、清水智弘、新宮原正三  
“メタルアシストエッチングで作製したシリコンナノワイヤの機能素子化検討”  
電気化学会 2014 年秋季講演大会, 2014 年 9 月 27 日, 北海道大学高等教育推進機構 (北海道)

4) A. Kondo, C. Wang, Y. Hara, T. Shimizu, S. Shingubara  
“Formation of Ordered Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Nanowire arrays using Textured Si”  
29 th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2014 年 9 月 25 日, アムステルダム(オランダ)

5) 清水智弘、王スウガ、近藤彰人、谷本優輔、高瀬浩一、新宮原正三  
“Si ナノロッド配列上に形成した Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 薄膜の光学特性”  
第 75 回応用物理学会秋季講演会, 2014 年 9 月 18 日, 北海道大学 (北海道)

6) T. Shimizu, C. Wang, A. Kondo, Y. Hara, K. Takase, S. Tanaka, S. Shingubara  
“Formation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanostructure using Textured Si substrate”  
International Union of Materials Research Societies – The IUMRS International

Conference in Asia 2014, 2014 年 8 月 26 日, 福岡大学 (福岡)

7) C. Wang, A. Kondo, T. Yamaguchi, S. Tanaka, Y. Tanimoto, Y. Hara, T. Shimizu, S. Shingubara  
“Formation of vertical Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/Mo/Si Nanocylinder arrays using a patterned Si”  
E-MRS Spring Meeting 2014, 2014 年 5 月 28 日, リール(フランス)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 光電変換素子、および光電変換素子の製造方法  
発明者: 清水智弘、新宮原正三  
権利者: 関西大学  
種類: 特願  
番号: 2014-180575  
出願年月日: 2014 年 9 月 4 日  
国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者  
清水 智弘 ( SHIMIZU, Tomohiro )  
関西大学 システム理工学部 准教授  
研究者番号: 80581165

(2) 研究分担者 ( )

研究者番号:

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号: