

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04607

研究課題名(和文)レアメタルを用いない銅硫化錫薄膜太陽電池の研究

研究課題名(英文)Cu₂SnS₃ thin-film solar cells without rare metal

研究代表者

峯元 高志 (Minemoto, Takashi)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：80373091

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、Cu₂(Sn,Ge)S₃(CTGS)光吸収層成長時の昇温・キープ時間がCTGS層及び太陽電池性能に与える影響を検証した。到達温度を510℃、昇温時間30分、キープ時間60分の時に、CTGSの粒径の増大が確認された。同サンプルを用いて太陽電池を作製したところ、最高の変換効率5.47%を達成した。一方、光学特性が優れた(Zn,Mg)O:Alを導電膜に適用し、Mg/(Mg+Zn)比を変化させた太陽電池は、Mg添加無しの場合に対して、Mg比を0.14~0.36の範囲で効率が絶対値で1~2%程度増加した。これはZMOのバンドギャップ拡大や伝導帯不連続量の減少が寄与したと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、元素制約の可能性の小さい汎用元素を用いたCu₂SnS₃をベースとした薄膜太陽電池の高効率化に関するものです。本研究の成果は、高効率化に有用な、結晶品質の向上の方法やデバイス構造の改善に関するものである。特に、従来のZnOよりも紫外線領域で透過率の高いZnMgO系透明電極を用いることで効率向上を達成できることを示しており、これは他の太陽電池にも適用でき、学術的意義がある。太陽電池の実用化には高効率化が必要であり、これは太陽電池によるクリーンエネルギーの利用拡大に貢献する可能性があるという点に社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, the impact of ramp-up and hold times during the growth of Cu₂(Sn,Ge)S₃ (CTGS) light-absorbing layers on the CTGS layer and solar cell performance was examined. When the peak temperature was set at 510 °C, with a ramp-up time of 30 minutes and a hold time of 60 minutes, we observed an increase in the crystal grain size of the CTGS. Using the same sample to fabricate a solar cell, the highest conversion efficiency of 5.47% was achieved. Meanwhile, when we applied (Zn,Mg)O:Al, which has superior optical properties, as a transparent conductive oxide layer to the solar cell and varied the Mg/(Mg+Zn) ratio, the efficiency increased by 1-2% in absolute value in the range of 0.14-0.36 compared to the case without Mg addition. This increase is believed to be due to the widening of the bandgap of ZMO and the reduction of the conduction band discontinuity.

研究分野：太陽電池

キーワード：太陽電池 化合物薄膜 太陽光発電

1. 研究開始当初の背景

これまでの太陽電池材料の開発は、毒性や資源の豊富さはさておき優れた物性を有する半導体に重点が置かれていた。CdTe や Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)などは確かに高効率・量産性の観点から優れた材料であるが、環境負荷の大きい元素 (Cd や Se) を用いていることや、材料資源の限界が直ぐに見えそうな元素 (In, Ga, Te) を用いているため、地球規模での爆発的な太陽電池の普及を支えるのは難しい。これからの太陽電池材料の開発には、以下の4点を満たす必要がある。

- ①資源が豊富 (=レアメタルを用いない) (⇒非枯渇・低コスト・安定供給)
- ②有毒元素を用いない (⇒安全)
- ③低コスト・高速で製造が可能 (⇒量産性)
- ④太陽電池として優れた物性を有する (⇒高効率)

この4点を満たしうる新材料として Cu₂ZnSn(S, Se)₄ (CZTSSe) 多結晶薄膜太陽電池が大きな注目を集めている。世界中の企業・研究機関が開発に凌ぎを削っており、CIGS で培われた結晶成長技術・デバイス化技術を駆使することで、急激に変換効率が改善されており、IBM 社(米)が 12.6% の世界最高効率を報告している。

本研究では、上記①~④を満たしうる材料であり、かつ3元素をベースに構成される Cu₂SnS₃(CTS) 多結晶薄膜を光吸収層に用いた太陽電池に取り組み、CTS の禁制帯幅 (E_g) は 1.0eV 程度であり、単接合太陽電池の理想値に近く、原理的には変換効率 30%の達成が可能である。また、光吸収係数が 10⁵cm⁻¹ と CIGS に匹敵するほど高くミクロンオーダーの薄膜化が可能である。論文ベースでの現在の世界最高効率は 5%程度である。この値はまだまだ低く改善の余地が大きい。これは、デバイス最適設計の不十分さや、高品質結晶成長技術の未確立が原因であり、物性的には高効率化に十分な可能性を秘めている。

2. 研究の目的

本研究では、CTS 薄膜の高品質成長技術を確立し、さらにデバイス構造の最適化することで変換効率 15%を達成する、あるいは達成するための要素技術を明確化することを目的とする。CTS の結晶成長には、同時に SnS 成分の再蒸発による組成比ずれが問題となる。これを温度制御、雰囲気制御によって解決するとともに、Ge を添加した Cu₂(Sn, Ge)S₃ (CTGS) を作製することによって結晶品質の向上を狙う。また、CTGS に更に Ag を添加した (Ag, Cu)₂(Sn, Ge)S₃ (ACTGS) を作製し、その Ag 濃度の最適値を求めるとともに、透明電極とバッファ層の組成を検討することでデバイス構造の最適化を行い、高効率化を図る。

3. 研究の方法

(1)CTGS の結晶品質向上の実験方法

CTS 系薄膜の高品質化の一つの手段として Ge 添加に注目し、CTGS 薄膜の成長条件の検討を行った。CTGS 薄膜の作製に二段階法を用いた。図1に示すように、一段階目で Mo をコートしたガラス上に、電子ビーム蒸着法で Ge を堆積し、その後、Cu と SnS₂ の同時スパッタリングによって CTGS 薄膜の前駆体 (プレカーサ) を作製した。この前駆体を、図2に概略を示す硫化管状炉を用いて、硫化水素 (H₂S) と窒素 (N₂) の混合ガスを流しながら 510°C程度で加熱することで硫化し、CTGS 薄膜を作製した。

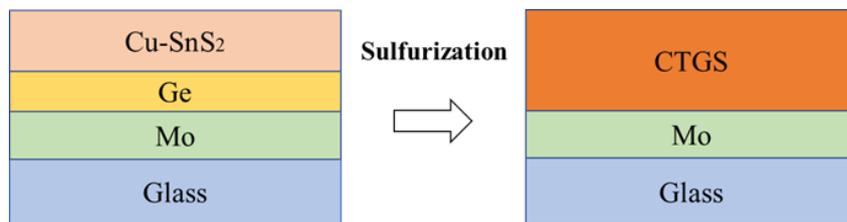


図1 CTGS 光吸収層の作製イメージ

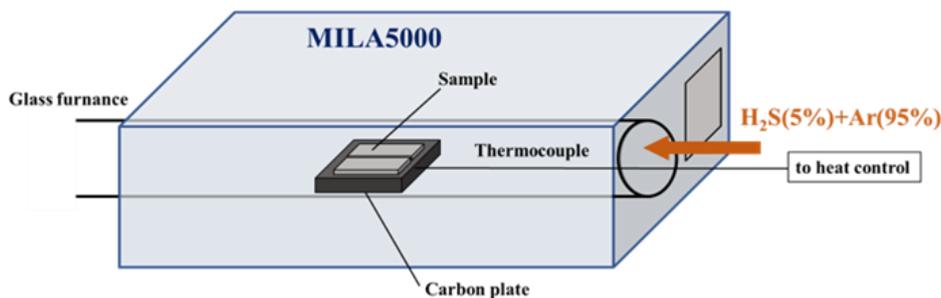


図2 硫化装置の概略図

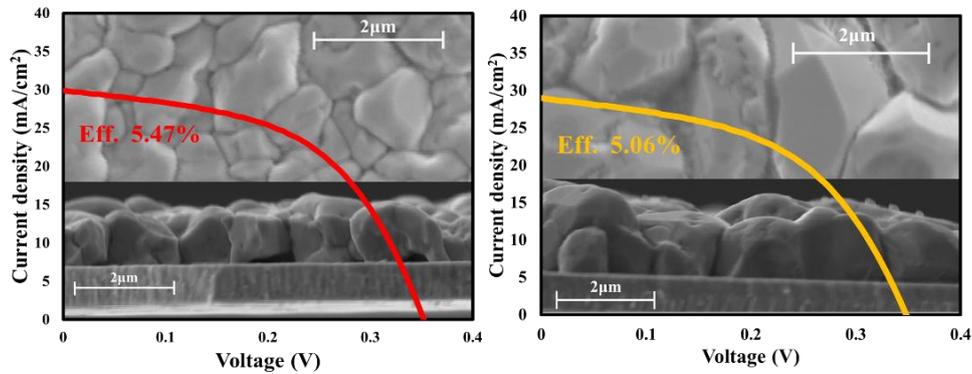
(2) ACTGS の作製とデバイス構造の最適化の条件

Cu 系カルコゲナイド材料において銀添加による結晶成長促進や変換効率の向上が報告されている。そこで銀の添加量 $Ag/(Ag+Cu)$ (AAC) 比を 0 から 0.12 の範囲で変化させた ACTGS 光吸収層を作製し、銀添加が光吸収層に与える影響を検討した。また、透明電極とバッファ層に ZnMgO 系材料を用いて、Mg 濃度が太陽電池特性に与える影響を明らかにした。

4. 研究成果

(1) CTGS の結晶品質向上の検討結果

CTGS 光吸収層作製時に行う硫化の昇温時間とキープ時間が CTGS 層及び太陽電池性能に与える影響を検討した。本研究では、昇温時間とキープ時間を 30 分と 60 分として、4 条件のサンプルを作製した。また硫化時の到達温度は 510°C とした。組成分析結果では、昇温時間とキープ時間が $Cu/(Ge+Sn)$ 比及び $Ge/(Ge+Sn)$ 比に大きく影響しないことを確認した。図 3 に示すように、走査型電子顕微鏡 (SEM) による CTGS 層の観察では、昇温時間に関係なくキープ時間を 60 分としたサンプルにおいて、粒径の増大を確認したが、ポイドが多く存在していた。X 線回折 (XRD) 装置による結晶解析では、昇温時間とキープ時間をともに 30 分で作製したサンプルにおいて異相が存在することを確認した。その後、作製した 4 条件の CTGS 光吸収層を用いて太陽電池化を行った。その結果昇温時間 30 分、キープ時間 60 分で作製したサンプルで本研究における最も高い変換効率 5.47% を得た。昇温時間の 60 分間で CTS の形成が促されたことが要因であると考えられる。一方で昇温時間が 30 分のサンプルでは電気特性を得られなかった。これは昇温時間が短いことにより、CTS が十分形成されず表面に異相が残ったことが原因としてあげられる。



(a)昇温時間 60 分・キープ時間 30 分

(b)昇温時間 60 分・キープ時間 60 分

図 3 作製した CTGS 太陽電池の電流密度-電圧特性と表面・断面像

(2) ACTGS の作製とデバイス構造の最適化の実験結果

図 4 に SEM による AAC 比の異なる ACTGS 層の表面観察結果を示す。銀を添加することで結晶粒が増大していることが確認できた。これは銀添加が CTGS 光吸収層の結晶成長を促進させる効果があることを示す結果である。Cu 系カルコゲナイド化合物においては、Cu サイトの一部を Ag に置換することで化合物の融点が低くなり、結晶成長を促進させることができるという報告がある。AgInSe₂ (AISe) の融点は 633°C であり、CuInSe₂ (CISe) の融点である 932°C と比べておよそ 300°C 低いことが報告されている。Cu₂SnS₃ (CTS) の融点については様々な報告があるが、概ね 780°C ~ 856°C の範囲内とされている。銀添加が CTGS 化合物の融点を下げ、結晶粒の増大に寄与したものと考えられる。以上の結果は、銀添加が CTGS 化合物の結晶成長を促進させる手段として有用な方法であることを示している。

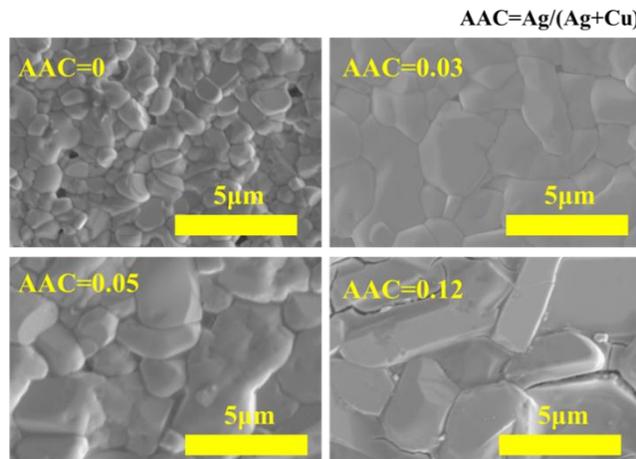


図 4 AAC 比を変化させた ACTGS の表面 SEM 像

また、XRD 解析より Cu サイトに対する Ag の置換が示唆された。さらに、図 5 に示すように ACTGS のフォトルミネッセンス (PL) 発光スペクトルを測定した。ここで、励起光には波長 532nm のレーザーを使用し、励起光量は 1.02mW とした。銀を添加していない CTGS の発光強度と比べ、銀を添加した光吸収層では発光強度が増加していることがわかる。また AAC=0.05 のとき最も発光強度が大きく、AAC=0.12 では減少していることが確認できる。これは図 6 の XRD 測定結果が示すように過剰な銀添加によって生成された異相が、非輻射再結合中心となる欠陥を増加させたことが原因であると考えられる。以上のことから、適切な量の銀添加は CTGS 化合物の欠陥を減少させる効果があるが、過剰な添加は新たな欠陥を生み出し結晶品質を低下させることがわかった。

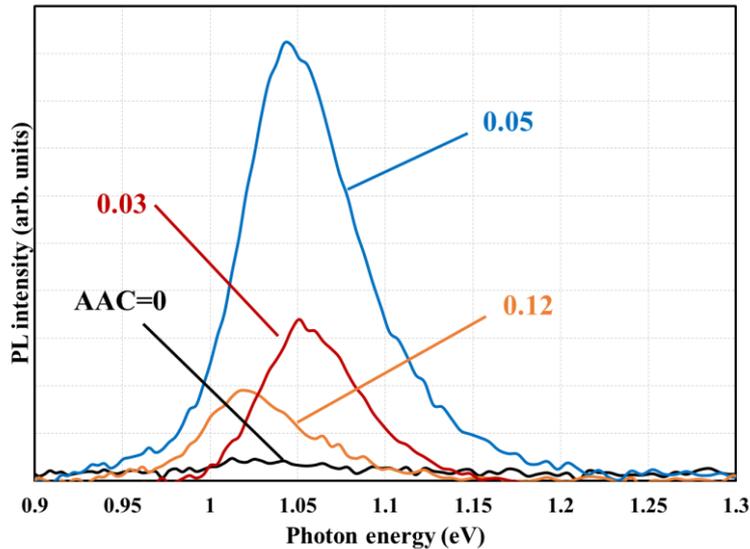


図 5 AAC 比が異なる ACTGS の PL 発光スペクトル

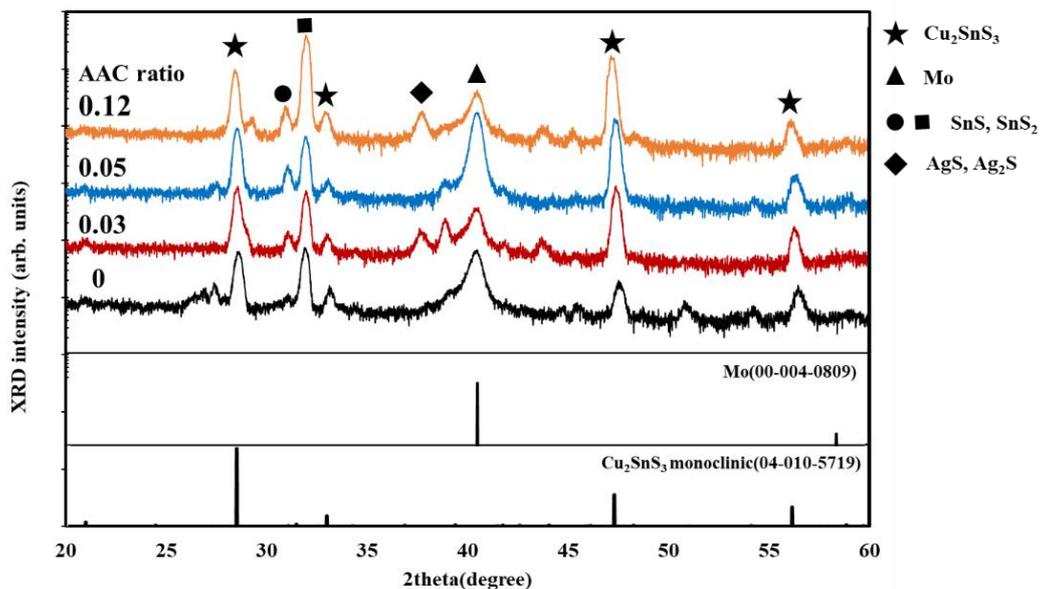


図 6 AAC 比が異なる ACTGS の XRD 測定結果

ACTGS 光吸収層を用いて太陽電池を作製したところ、銀を 5%添加することで変換効率が 2.2%から 3.2%に向上することが明らかになった。これは CTGS 光吸収層の欠陥減少や Cu サイト減少による正孔キャリア密度の低減が、短絡電流密度の 20.3mA/cm²から 26.5mA/cm²への向上に寄与し、変換効率が改善したと考えられる。また、従来の ZnO:Al (AZO) よりも光学特性が優れた (Zn, Mg)O:Al (AZMO) を透明導電膜として適用した CTGS 太陽電池を作製した上で、(Zn, Mg)O (ZMO) の Mg/(Mg+Zn) (MMZ) 比を変化させ、バンド構造の最適化を検討した。その結果 ZnO を用いた太陽電池の変換効率は 0.9%であったが、MMZ 比が 0.14 から 0.36 の ZMO を用いることで 2.5%から 3.0%の効率が得られた。これは ZMO のバンドギャップ拡大による光学特性の改善や光吸収層とバッファ層界面における伝導帯不連続量の減少が要因と考えられ、高効率化に有効であることがわかった。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 H. Hayashi, J. Chantana, Y. Kawano, T. Nishimura, A. Mavlonov, T. Minemoto	4. 巻 204
2. 論文標題 Zn1-xMgxO second buffer layer of Cu2Sn1-xGexS3 thin-film solar cell for minimizing carrier recombination and open-circuit voltage deficit	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Solar Energy	6. 最初と最後の頁 769-776
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.solener.2020.05.040	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0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------