

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：53601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18081

研究課題名(和文) 有毒元素/レアメタルフリーの高性能薄膜太陽電池

研究課題名(英文) High performance thin film solar cell without toxic element and rare metal

研究代表者

百瀬 成空 (Momose, Noritaka)

長野工業高等専門学校・電気電子工学科・准教授

研究者番号：00413774

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、環境低負荷材料のみで構成され、かつ高効率太陽電池への可能性が期待できるCu₂(Sn,Si)S₃(CTSiS)の製膜に挑んだ。高性能太陽電池に求められる「禁制帯幅E_g:1.2 eV」を、Snの約12%をSiに置き換えることにより実現した。結晶粒径の増大には620℃以上の高温硫化とNaの添加が有効であったが、高温で硫化することでE_g=1.6eVの異相に転移してしまうこともわかった。Si組成の面内分布はターゲット材料の念入りな前処理によって均質化されたが、硫化処理中にSiが気化する問題も残された。

研究成果の概要(英文)：In this research, we challenged to develop Cu₂(Sn,Si)₃(CTSiS) thin film which is composed only of environmental friendly materials and can be expected for high efficiency thin film solar cell. The band gap of 1.2 eV required for high performance solar cells was realized by replacing about 12% of Sn with Si. Sulfurization at higher than 620 °C and Na doping were effective for increasing the crystal grain size, but it was also found that CTSiS transferred to a different phase with a band gap of 1.6 eV due to high temperature sulfurization. The Si composition in the CTSiS film was homogenized by carefully pretreatment of the sputter target material, but the problem of vaporization of Si during the sulfurization process was left.

研究分野：電気電子材料

キーワード：薄膜太陽電池 化合物半導体 薄膜の作成と評価 硫化物

1. 研究開始当初の背景

Cu-S または Se をベースにした 3, あるいは 4 元の化合物半導体は、薄膜太陽電池の光吸収層への応用を期待されている材料である。とりわけ Cu(In,Ga)S₂ (CIGS) は、20%以上の高い光電変換効率に支えられ、すでに販売も始まっている。最近では Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) に代表される「レアメタル・有毒材料フリー」な材料に注目が集まり、その高性能化が世界中で競われている。

太陽電池の変換性能は、光吸収材料の禁制帯幅 E_g に依る所が大きい(最適: 1.5 eV とされる)が、Cu-S (Se) ベースの化合物薄膜を用いた太陽電池では、約 1.2 eV で最高性能となる。化合物半導体では混晶化により E_g を調整することが可能であり、研究代表者らは安価・無毒な出発材料から迅速・簡易に CZTS を成膜する手法に取り組み、さらにこの手法を応用して、出力電流を大幅に向上させる Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (CZTSSe) 混晶薄膜の作製にも成功した。この手法は混晶比 (CZTS と CZTSe の比) を自在に調整でき、混晶比が太陽電池の出力性能へ及ぼす影響についても体系的に調査・報告するに至った。

しかしながら、現状では $E_g = 1.2$ eV の実現にはレアメタル (In, Ga) や有毒材料 (Se) が必要であり、高性能化と環境低負荷化の完全な両立は未踏のままである。この問題を解決すべく、申請者らは Cu₂SnS₃ 薄膜 (すでに太陽電池材料としての研究も開始されるも、 E_g が 0.9 eV のため性能が伸びないと Cu₂SiS₃ 薄膜 (E_g が 2.4 eV のため、単体では太陽電池材料に不向き) との混晶 (Cu₂(Sn,Si)S₃, CTSiS と略称) に着目した。

この材料は Si が Cu₂SnS₃ に入り込みにくい事が理由でこれまで薄膜の作製例がほとんど無かったが、申請者らはこれまでの成膜方法を応用し、混晶化できるに至っている。本申請課題は以上の研究を発展させたものであり、Sn と Si の比を調整しながら製膜・調査することで、 E_g が 1.2 eV で、かつ環境低負荷材料のみで構成される薄膜太陽電池材料が実現できると着想した。

2. 研究の目的

本研究では期間内の目標を「環境低負荷材料のみで構成され、かつ高効率太陽電池への可能性が期待できる Cu₂(Sn,Si)S₃ (CTSiS) の製膜と、薄膜太陽電池への応用に挑む。」と設定した。これに到達すべく明らかにしようとした内容は以下の 2 点である、(1); Si と Sn の最適混晶比を選定する、(2); CTSiS 薄膜が太陽電池の光吸収層として最も高く機能する製膜条件を明らかにする。

3. 研究の方法

本課題の研究対象となる CTSiS 薄膜は、ガラス基板に Cu-Sn-Si 合金膜をスパッタ堆

積し、これを純硫黄雰囲気下で加熱することで作製した。なおガラス基板には研究期間当初、CIGS 薄膜の基板にも用いられているソーダライムガラスを用いていた。また、基板は膜の付着力を強化するために表面を炭化ケイ素粉末で荒らす処理を施した。

合金スパッタの出発材料となるターゲットには、Cu 円盤に Sn と Si の両板を貼り合わせた複合円盤を用い、三元素の組成比は各板の面積比を変えることにより調整した。スパッタ被膜された試料はただちに硬質ガラス管へ、純硫黄の粉末とともに真空封入し、加熱処理を施した。同封した硫黄粉末は加熱中に気体化し、Cu-Sn-Si 合金と反応し硫化物へと変質する。以上の工程により、およそ 1 μ m の CTSiS 薄膜を成長させた。

作製した膜の表面形状観察ならびに組成分析には EDS-SEM を、形成物質の同定ならびに結晶性の評価は X 線回折装置を、抵抗率の算定には四探針法を、光吸収特性の評価とバンドギャップの算定には分光計を、それぞれ用いた。

4. 研究成果

(1) バンドギャップチューニング

硫黄ガスの圧力を 1.0 atm とし、550°C・15 分の硫化処理を施した場合、図 1 に示すように Cu₂SnS₃ に起因する XRD ピークが Si/(Si+Sn)比の上昇に伴って高角度側に移動する様子が伺え、またバンドギャップ E_g も Si/(Si+Sn)比の上昇に伴って拡張していった。

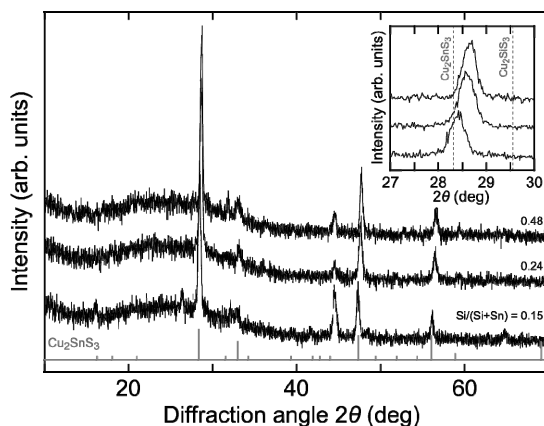


図 1: 550°C の硫化処理により作製した CTSiS 薄膜の X 線回折像。

目標とする $E_g = 1.2$ eV は Si/(Si+Sn)比がおおよそ 0.12 の CTSiS 膜で得られた。ただし形成される CTSiS 結晶の粒径は 100 nm オーダーと小さく、また膜中に数十 μ m 径の Cu₂S や SnS₂ の結晶が析出する場合があった。

膜の均質性と粒径を改善すべく、硫化温度を 620°C、650°C と上昇させて CTSiS 膜を作製した。得られた膜からは異相結晶がほとんど見られなくなり、CTSiS 結晶も粒径数 μ m と大きく成長していた。しかし XRD 回折像は大きく高角度側へ移動し、しかも組成比に関わらずメインピークが 28.9°付近に固定さ

れた。この回折角は Cu_2SnS_3 (JCPDS 070-6338) と Cu_2SiS_3 (JCPDS 089-7922) とのほぼ中間に位置し、「 $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ 」という登録名で JCPDS カード (059-0248) が登録されている。また、抵抗率も 580°C で硫化した場合はおよそ $0.5\Omega \cdot \text{cm}$ であったが、 620°C 以上で硫化した場合には $0.1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 台まで低下した。 E_g も $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Sn})$ 比が 0.15 であっても、 $1.5\sim 1.7 \text{ eV}$ へと大幅に拡張してしまった。

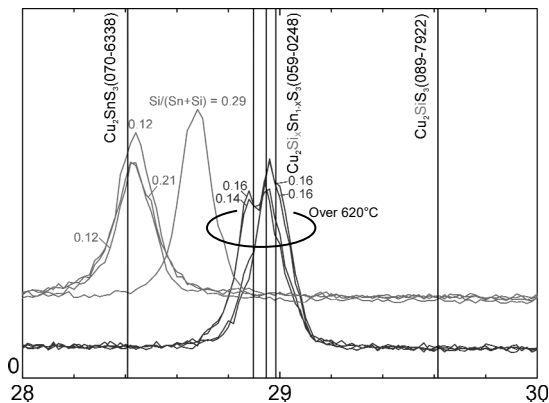


図 2 : 580°C ならびに 620°C 以上の硫化温度で作製した CTSiS 薄膜の X 線回折像。

(2) Na 添加の影響

作製した CTSiS 薄膜の表面には長さ数十 μm の棒状結晶が形成され、EDS の組成分析によりこれは Na を主たる成分とした相であることがわかった。Na はソーダライムガラスから吸い上げられたものであると考えられ、CIGS 太陽電池においては Na 添加による太陽電池の性能向上が見られているが、本研究においては Na 抽出相の粒径を問題とし、Na フリーガラスに基板を切り替えた。このことにより膜表面の平坦性は確保できるようになったが、結晶粒径が著しく縮小された。CTSiS 結晶の成長にも Na が寄与するものと考えられ、今後 Na の添加方法についても検討すべきと思われる。

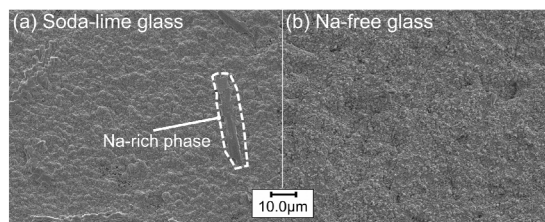


図 3: ソーダライムガラスならびに Na フリーガラスの上へ成膜した CTSiS 薄膜の表面電子顕微鏡像。

(3) 硫黄との反応量と Si 組成の面内分布

CTSiS 膜の組成について、S/Metal 比が両論組成比である 1.0 から不足し約 0.9 となってしまうことや、組成、特に Si 組成の膜中面内分布にばらつきが生じることなどの問題が生じた。特に前者については抵抗率の低下へとつながり、硫黄と反応できなかった残余金属の存在が疑われる。

これらの問題は、硫化処理中の硫黄ガスの

圧力を 1.0 気圧以上に上げることで S/Metal 比を、反応の温度を 600°C 以上に上げることで面内組成分布を、それぞれ改善できることが確かめられた。ただし反応温度を上昇させると Si の組成比に関わらず先述の「 $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ 」(JCPDS 059-0248) 相 ($E_g = 1.5\sim 1.7 \text{ eV}$) が形成されてしまう。なお、硫化時間については 15 分から 3 時間まで調査したが、これらの問題に対する変化は見られなかった。

(4) Si 元素を含めた化合物を作製するには

面内分布を改善するもう一つの方法として、ターゲット材料の清浄度を向上させることが挙げられる。複合ターゲットを構成する Si 板の表面に形成されている、安定強固な酸化層 (SiO_2) を確実に除去するために、プレスパッタの時間を 3 倍の 30 分に伸ばしたところ、CTSiS 層の組成面内分布はほぼ均一となった。ただ一方で、硫化前後における膜中の Si 組成を比較すると、Si が減少していることも確かめられた。以上のことより、酸化・安定化していない Si をスパッタ膜中に含ませることで、硫化中に均等に反応が進むが、同時に別の反応も起こして気化蒸散していると推察される。蒸気圧の高い Si 化合物としてまず SiO が挙げられ、硬質ガラス管内に残留していた酸素・水分と反応したのではと推察するが、これを確かめるには別の実験が必要される。

以上のように、薄膜太陽電池に求められる 1.2 eV の禁制帯幅、高い抵抗率を備えた p 型導電性、膜の平坦性と大きな結晶粒径、異相の存在しない均一な組成分布、これらをすべて満たす CTSiS 薄膜を得るにはスパッタ前駆体膜の堆積、硫化処理の双方で厳しい条件選択を求められることがわかった。本課題の実施により、条件選択の足がかりを得るに至った。今後の薄膜太陽電池の実現に向けての知見となれば幸いである。

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 2 件)

- M. T. Htay, R. Fujimura, R. Hasuike, K. Takei, N. Momose, Y. Hashimoto, K. Ito: Effect of ultrasonically generated water vapor treatment on the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}$ heterojunction-based photovoltaic cells, Solar Energy Materials and Solar Cells, 157 (2016. 8) 765~776.
- T. Okamura, M.T. Htay, K. Yamaguchi, N. Urakami, N. Momose, K. Ito, Y. Hashimoto: Temperature-dependent Raman Spectroscopy Analysis of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ Thin Films, Jpn. J. Appl. Phys., in press.

[学会発表] (計 10 件)

- 岡村和佳, ミョータンテイ, 山口晃平, 浦上法之, 百瀬成空, 伊東謙太郎, 橋本佳男: $\text{Cu}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_3$ 系薄膜太陽電池の開発, 応用物理学会北陸・信越支部 第 3 回有機・無機エレクトロニクスシンポジウム (2016. 7) p-23.
- T. Miyashita, N. Momose, M. T. Htay, Y. Hashimoto, K. Ito: Selective chemical etching of the impurity phases existing in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, Proceedings of the 6th International Symposium on Technology for Sustainability (2016. 10) 161~165.
- 山口晃平, ミョータンテイ, 岡村和佳, 浦上法之, 百瀬成空, 伊東謙太郎, 橋本佳男, 封管硫化法を用いた $\text{Cu}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_3$ 薄膜における GeS 封入量の影響, 平成 28 年度応用物理学会北陸信越支部学術講演会 (2016. 12) B10.
- 岡村和佳, ミョータンテイ, 山口晃平, 浦上法之, 百瀬成空, 伊東謙太郎, 橋本佳男, $\text{Cu}_2(\text{Sn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4})\text{S}_3$ 薄膜における $\text{Cu}/[2(\text{Ge}+\text{Sn})]$ 比の影響, 平成 28 年度応用物理学会北陸信越支部学術講演会 (2016. 12) B11.
- D. Miyazawa, M. Shinohara, N. Momose, M. T. Htay, Y. Hashimoto, K. Ito: Preparation of Ge doped $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Absorber Thin Films, Technical Digest of the 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (2017. 6) PO2-5.
- M. Aida, Y. Wakui, N. Momose, M. T. Htay, Y. Hashimoto, K. Ito: Preparation of $\text{Cu}_2(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_3$ Thin-film Solar Cells, Technical Digest of the 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (2017. 6) PO2-20.
- 小林純, ミョータンテイ, 百瀬成空, 伊東謙太郎, 橋本佳男, 薄膜太陽電池用 $\text{Cu}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_3$ 光吸収層の作製, 電子情報通信学会技術研究報告, 117(268) (2017. 10) 35~39.
- T. Okamura, M. T. Htay, K. Yamaguchi, N. Urakami, N. Momose, K. Ito, Y. Hashimoto: TEMPERATURE-DEPENDENT RAMAN SPECTROSCOPY ANALYSIS OF $\text{Cu}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_3$ THIN FILMS, The 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2017. 11) 2ThPo.110.
- 山口晃平, ミョータンテイ, 岡村和佳, 浦上法之, 百瀬成空, 伊東謙太郎, 橋本佳男, $\text{Cu}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_3$ 薄膜の組成と電気的特性の関係, 平成 29 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会 (2017.12) E01.
- Abadi, M. T. Htay, Y. Hashimoto, K. Ito, N.

Momose: Synthesis and Characterization of Antimony doped SnS_2 ($\text{SnS}_2:\text{Sb}$) Thin films, Proceedings of the 8th International Conference on Science and Engineering 2017 (2017. 12) 864~867.

[その他]

ホームページ等

<http://www.nagano-nct.ac.jp/teacher/momose/happyou.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

百瀬 成空 (MOMOSE, Noritaka)

長野工業高等専門学校・電気電子工学科・講師

研究者番号 : 0 0 4 1 3 7 7 4