

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02636

研究課題名（和文）レジリエント社会構築のための高効率タンデム太陽電池の開発

研究課題名（英文）Development of high-efficiency tandem solar cells for a resilient society

研究代表者

山田 明（Yamada, Akira）

東京工業大学・工学院・教授

研究者番号：40220363

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：電力網の集中型から分散型への以降が災害に強い国土実現の一方策であり、高い変換効率を有する太陽電池が分散型電源としてレジリエント社会の構築にとって重要であるとの観点から、Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>薄膜太陽電池の開発を行い、変換効率7.2%の太陽電池の作製に成功した。また、Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>太陽電池用の新しい低電子親和力n型材料としてZn-Ge-Oを開発、電子親和力4.1eVを有する低電子親和力材料の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球温暖化による台風の大型化など、地球規模の自然現象が国土に甚大な被害を及ぼしており、災害に強いレジリエントな社会の構築が喫緊の課題となっている。太陽光発電は、地球環境問題に寄与するばかりでなく、分散型電源としての特徴を有する。本研究では、禁制帯幅の異なる太陽電池を複数組み合わせたタンデム型太陽電池の実現を目指し、その要素技術である硫化物系Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>太陽電池の開発、ならびにCu(In,Ga)S<sub>2</sub>用低電子親和力Zn-Ge-O透明導電膜の開発を行った。

研究成果の概要（英文）：Shifting from a centralized to a decentralized power grid is one of the measures to realize a disaster-resistant society, and the solar cell with high conversion efficiency is a key device for a resilient society as a decentralized power source. In this work, we developed Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> thin film solar cells and successfully fabricated solar cells with conversion efficiency of 7.2%. We also developed Zn-Ge-O as a new n-type material with low electron affinity for Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> solar cells and successfully fabricated Zn-Ge-O with electron affinity of 4.1 eV.

研究分野：半導体物性、電子デバイス

キーワード：化合物薄膜太陽電池 太陽光発電 レジリエント社会 低電子親和力

## 1. 研究開始当初の背景

原子力発電、火力発電、風力発電など、多くの発電方式の中で太陽光発電は、変換効率を高めるほど、生産地と消費地との距離が近づくとの際立った特徴を有している。すなわち変換効率を高めるほど設置面積が減少、低コスト化に寄与するとともに、広い面積を使用する発電ばかりでなく、車載、工場屋根、ビルなど分散型電源の特徴を生かした多用途展開が可能となる。現在の我が国の電力網は集中管理型であり、極めて安定した電力供給が可能であるが、集中型ゆえに災害に弱いとの弱点を有する。電力網に限れば、集中型から分散型への以降が災害に強い国土実現の一方策であり、高い変換効率を有する太陽電池は、分散型電源としてレジリエント社会構築にとって必須要素である。

本研究では、禁制帯幅の異なる 2 種類以上の半導体を組み合わせたタンデム型太陽電池が高効率太陽電池実現の解となると考えた。そこで本課題では、開発が遅れている短波長光を吸収するトップセルとして禁制帯幅 1.8eV の硫黄系  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$  (CIGS) 太陽電池に着目、その材料開発ならびにプロセス開発を行った。さらにワイドギャップ CIGS 太陽電池に必要な低電子親和力 n 型層の開発を行った。

## 2. 研究の目的

地球温暖化による台風の大型化など、地球規模の自然現象が国土に甚大な被害を及ぼしており、災害に強いレジリエントな社会の構築が喫緊の課題となっている。太陽光発電は、地球環境問題に寄与するばかりでなく、分散型電源としての特徴を有する。本研究では、禁制帯幅の異なる太陽電池を複数組み合わせたタンデム型太陽電池の実現を目指し、その要素技術である硫化物系 CIGS 太陽電池の開発、ならびに CIGS 用低電子親和力 Zn-Ge-O 透明導電膜の開発を行い、レジリエント社会の構築に貢献することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 硫化物系 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$ (CIGS) 薄膜太陽電池の開発

CIGS 光吸収層の作製は、金属プリカーサの硫化により作製した。初めに Mo 付き SLG 上に共蒸着法を用いて Cu、In または Cu、In、Ga の同時蒸着を行った。このとき、 $\text{Cu}_x\text{S}$  相の生成を抑制するため、Cu が過剰とならない  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  比 0.96 程度のプリカーサを用意した。また、 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$  比は 0.21 程度に調整し、膜厚は 800 nm とした。次に、金属プリカーサと 100 mg の粉末状の硫黄をカーボンボックス内に入れ、赤外線ゴールドイメージ炉によって硫化を行った。炉内は窒素雰囲気下とし、圧力は 1 atm に保った。また、硫化時の昇温速度は 100 /min、保持時間は 5 分間とした。さらに、CIGS の成長メカニズムを議論するため、硫化温度を 250 から 600 まで 50 刻みで変化させた。硫化後の試料は自然冷却で室温まで戻し、評価をおこなった。試料の評価には、結晶構造の調査のため、X 線回折法 (XRD) およびラマン分光法を用いた。表面や断面の観察には走査型電子顕微鏡を用いた。深さ方向の元素の分布および膜表面の組成の定量・定性分析には、エネルギー分散型 X 線分光法を用いた。

### (2) 低電子親和力 Zn-Ge-O の開発

Zn-Ge-O 膜は、青板ガラス (SLG) 上に有機金属気相成長 (MOCVD) 法を用いて製膜した。原料ガスは  $\text{H}_2\text{O}$  を酸化源とした。Zn と Ge の原料には、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  と  $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$  (TMGe) を用いた。キャリアガスは Ar とした。

## 4. 研究成果

### (1) 硫化物系 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$ 薄膜太陽電池の開発

図 1-(a) に Cu-In、図 1-(b) に Cu-In-Ga 金属プリカーサを 250 から 600 まで 50 刻みの温

度で硫化した Cu-In-S 及び Cu-In-Ga-S 薄膜の XRD スペクトルを示す。250 まで昇温することにより、CuS(六方晶)相と  $\text{In}_2\text{S}_3$ (正方晶)相が観察された。このことから、硫化温度が 250 に達すると Cu-In プリカーサの  $\text{CuIn}$  および  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  相が CuS および  $\text{In}_2\text{S}_3$  に変化したと考えられる。また、Cu-In-Ga プリカーサの場合は In、Ga、 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 、 $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$  相が CuS、 $(\text{In,Ga})_2\text{S}_3$  に変化した。その後 350 までは CuS と  $\text{In}_2\text{S}_3$  ( $(\text{In,Ga})_2\text{S}_3$ ) 相が観察された。基板温度が 400 になるとこれらのピークは消滅し、CIS のピークが現れた。これは、350 から 400 の温度範囲において CuS と  $\text{In}_2\text{S}_3$  が反応し、CIS が形成されたためと考えられる。最終的に硫化温度が 450 に達すると、CuS 及び  $\text{In}_2\text{S}_3$  相のピークが消失した。このため、これらの相は 450 の温度帯で完全に反応し、CIS に変化したと考えられる。また、Cu-In-Ga-S 系においては、硫化温度が 500 に達したときに、 $27.89^\circ$  のピークの横に新たなピークが観察された。これは  $29.09^\circ$  にピークを持つ  $\text{CuGaS}_2$  (CGS) 相によるものと考えられる。CGS のピークの出現が CIS ピークの出現より遅かったのは、Ga 元素の拡散速度が In よりも遅いためと考えられる。また、金属プリカーサは低い Cu 組成で作製したため、450 以上で硫化したすべての試料において  $\text{Cu}_x\text{S}$  相は検出されなかった。

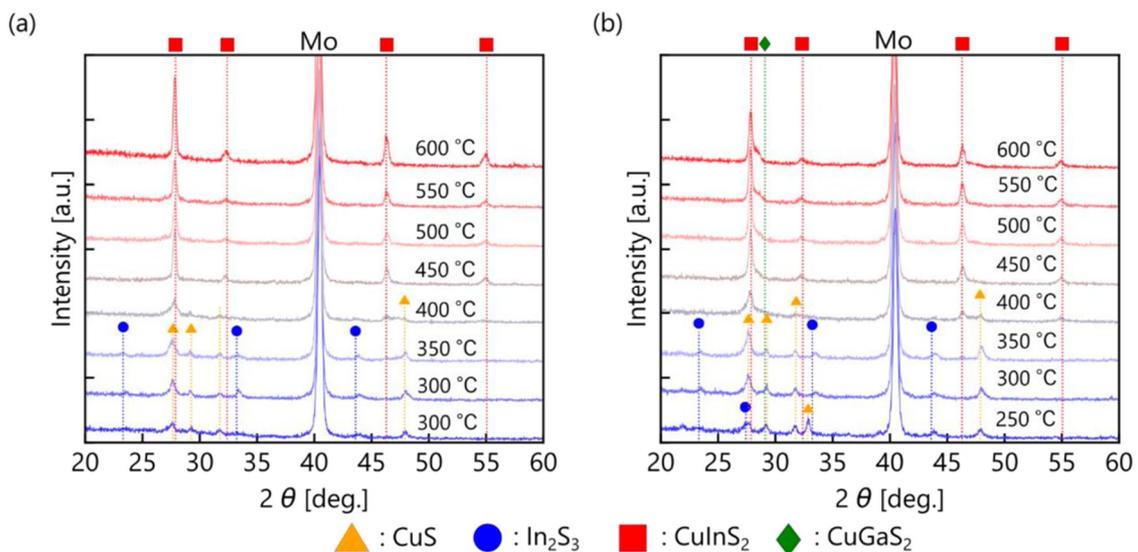


図 1 250-600 で硫化した(a)Cu-In-S系および(b)Cu-In-Ga-S系薄膜の XRD

以上の実験結果を踏まえ、Cu-In-Ga プリカーサを用いて CIGS 太陽電池を作製した。図 2 に CIGS 太陽電池の J-V 特性を示す。図に示すように、 $V_{oc}=0.699$  V、 $J_{sc}=18.1$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $FF=0.595$ 、変換効率 7.2%の太陽電池の作製に成功した。Ga 添加により伝導帯に傾斜が生まれ、電子収集率が増加したことにより変換効率が向上した。これにより、タンデム型太陽電池用ワイドギャップ CIGS 薄膜太陽電池を開発するという当初の目的が達成された。

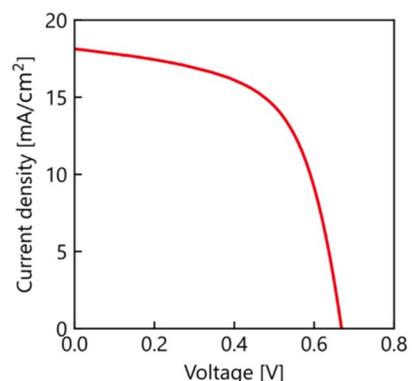


図 2 Ga 添加した CIGS 太陽電池の J-V 特性

## (2) 低電子親和力 Zn-Ge-O の開発

初めに TMGe 流量に対する膜の Ge 組成 ( $\text{Ge}/(\text{Zn}+\text{Ge})$ ) との関係をもとに ICP 発光分析法により求めた。その結果、試料の Ge 組成は製膜時の TMGe 流量に対して比例関係にあることが明らかとなった。これより TMGe を用いた MOCVD 法により、Zn-Ge-O 膜の製膜が可能であることが示された。また、Ge 原料ガスの流量を  $1.51 \mu\text{mol}/\text{min}$  から  $12.1 \mu\text{mol}/\text{min}$  まで変化させることにより、Zn-Ge-O 膜

の Ge 組成を 1.1% から 8.1% まで制御可能であることが明らかとなった。

次に、光電子収量分光法から求めたイオン化エネルギーと透過・反射スペクトルより求めた禁制帯幅から、Zn-Ge-O 薄膜の電子親和力を算出した。図 3 に、実験により得られた Zn-Ge-O の Ge 組成に対する伝導帯底 (Conduction band minimum, CBM) および価電子帯頂上 (Valence band maximum, VBM) の真空準位からのエネルギー位置を示す。図よりイオン化エネルギーに対応する VBM は Ge 組成に対して約 7.7 eV とほぼ一定値をとることが明らかとなった。VBM は陰イオンの結合性軌道により構成されている。このため ZnO と GeO<sub>2</sub> の混晶である Zn-Ge-O においては、酸素が共通元素であり、Ge 組成に対して VBM のエネルギー位置が変化しなかったと考えられる。また Ge 組成の増加にともなって禁制帯幅が広がり、電子親和力に対応する CBM は減少することが示された。この減少は、ZnO と比較して GeO<sub>2</sub> の電子親和力が小さいことに起因している。本研究では Ge 組成を ZnO の 0% から 8.11% まで変化させることにより、電子親和力を 4.4 eV から 4.1 eV まで減少させることに成功した。これより、Ge の組成制御により Zn-Ge-O の禁制帯幅ならびに電子親和力を制御できること、Zn-Ge-O 薄膜は低電子親和力 n 型材料として高いポテンシャルを有することが明らかとなり、低電子親和力材料の開発という当初の目的が達成された。

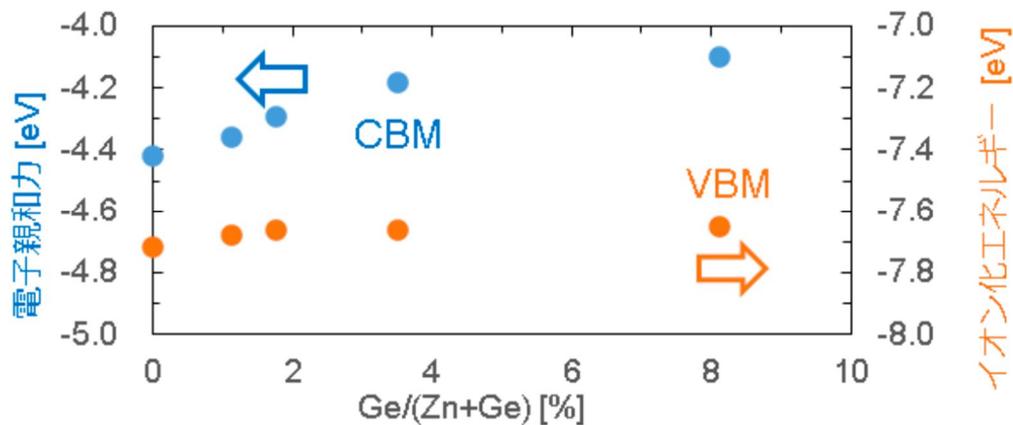


図 3 Zn-Ge-O 膜の Ge 組成に対する伝導帯の底 (CBM) および価電子帯頂上 (VBM) の変化

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 1件）

1. 著者名 Egyna Dwinanri, Ito Satoru, Nishimura Takahito, Yamada Akira	4. 巻 58
2. 論文標題 Growth of Zn Ge O Thin Film as a Transparent Conductive Oxide Buffer Material for Chalcopyrite Solar Cell	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystal Research and Technology	6. 最初と最後の頁 2200145 ~ 2200145
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/crat.202200145	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Dwinanri Egyna, Kazuyoshi Nakada, Akira Yamada
2. 発表標題 The Importance of Low Electron Affinity Materials as the n-type Layers of Cu(In, Ga)S <sub>2</sub> Solar Cell Design
3. 学会等名 48th IEEE Photovoltaic Specialists (IEEE-PVSC) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 陽太, Egyna Dwinanri, 山田 明
2. 発表標題 粉末硫黄を用いた硫化法によるCuInS <sub>2</sub> の作製
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Dwinanri Egyna, Kazuyoshi Nakada, Akira Yamada
2. 発表標題 The Advantage of Low Electron Affinity Materials as the Window Layer of Buffer-free CIGS <sub>2</sub> Solar Cells
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柴田 智樹, 鈴木 陽太, 西村 昂人, 山田 明
2. 発表標題 硫黄粉末を用いた硫化法によるCu(In,Ga)S <sub>2</sub> の作製
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔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
研究分担者	中田 和吉  (Nakada Kazuyoshi)  (70783223)	東京工業大学・工学院・助教    (12608)	

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