科学研究費助成事業(科学研究費補助金)研究成果報告書

平成25年 4月25日現在

機関番号: 13501 研究種目:基盤研究(C) 研究期間:2010~2012 課題番号:22560293

研究課題名(和文) 低コスト・省エネルギープロセスによる高効率タンデム構造型太陽電池

研究課題名(英文) Study of high efficiency tandem type solar cells using a low cost and an energy-saving process

研究代表者

加藤 孝正 (KATO TAKAMASA)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教授

研究者番号:90020479

研究成果の概要(和文):

本研究は、低コスト・省エネルギーな成長方法により、高効率な太陽電池(SC)を開発することを目指した。タンデム型 SC 材料としては、最大の理論効率が期待できる $CuInS_2$ (CIS) と γ - In_2Se_3 を採用した。添加不純物の選択により、SC に必要な伝導形の制御が行えることを明らかにした。これを基に CIS pn 接合 SC や γ - In_2Se_3 /CIS へテロ接合 SC を作製し、効率は最大約 1%であった。タンデム型の実現には至っていないが、そのための重要な知見が得られた。

研究成果の概要 (英文):

This research was aimed to develop high efficient solar cells (SC) using a low-cost and an energy saving process. We selected CuInS₂ (CIS) and γ -In₂Se₃ as candidate materials for tandem type SC, since this combination is expected to have the highest theoretical conversion efficiency. It was found that the electrical properties of these materials can be controlled by the proper selection of impurities. The CIS pn homo-junction SC and the γ -In₂Se₃/CIS hetero-junction SC were fabricated on the basis of these results. The maximum efficiency was about 1%. Though the tandem type SC is not achieved, the important and basic results have been obtained for the realization.

交付決定額

(金額単位:円)

			(
	直接経費	間接経費	合 計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野:工学

科研費の分科・細目:電気電子工学、電気・電子材料工学

1.研究開始当初の背景

太陽電池はクリーンなエネルギーの第一候補である。現在の発電システムを太陽電池で置き換えるためには太陽電池の効率が30%以上となることが必要だといわれている。現在

のSiホモ接合太陽電池では、この値の実現は 理論的に困難である。より高効率な太陽電池 を開発し、広く普及させるためには、

(1) 効率 > 3 0 % が可能なデバイス構造、半 導体材料の選択

- (2) 電気的特性が制御可能な半導体の選択
- (3) 安価で、大面積のデバイスが作製可能な 結晶成長方法の開発
- の3つの条件を満たす必要がある。

二層積層型のタンデム型太陽電池の最大理論効率は、エネルギーギャップ(Eg)が1.5eV および1.9eVの2種類の半導体を用いたとき、50%近くとなることが知られている。このEg の条件を満たす半導体には、CuInS2, CdTe, GaAs (Eg~1.5eV)や γ -In₂Se3, In_{0.5}Ga_{0.5}P(Eg~1.9eV)などがある。In_{0.5}Ga_{0.5}P/GaAs系にはp,n両伝導形が可能で、電気的特性の制御も可能であるが、不純物としての酸素が深い欠陥準位を作るため、超高真空下での分子線工ピタキシャル成長(MBE)や安全性を十分に予慮した有機金属気相成長法(MOCVD)などを用いることが必要であり、大面積の結晶を安価な装置で得ることは困難である。

このように、Siホモ太陽電池に代表される 単一接合太陽電池よりも高効率な太陽電池を 低コストで作製するためには、新しい半導体 材料系を探索し、低コスト・省エネルギーな プロセスを開発することが望まれる。

2. 研究の目的

上で述べたように、二層積層形のタンデム型太陽電池に適した材料系で安全・低コスト・省エネルギーなプロセスで作製が可能なものは少ない。本研究で取り上げるボトムセル半導体としてのCulnS,は、

- (1) 理論最大効率が得られるEgと同じ1.5eV
- (2) p形、n形の両伝導形の結晶が得られる
- (3) 経年変化の少ない材料系として知られ、長寿命が期待される

と、ボトム用半導体としての必要条件を満足している。しかしながら CuInS2 はストイキオメトリからのずれが伝導形を決めやすく、伝導形の制御及び不純物制御が困難とされていた。

- 一方、トップセル半導体としての In_2Se_3 は、 (1) α - In_2Se_3 、 β - In_2Se_3 、 γ - In_2Se_3 などいくつかの結晶構造をもつ
- (2) γ-In₂Se₃のEgは理論最大効率が得られる 1.9eVである
- (3) 電気的性質には未知の部分が多いと、結晶構造や電気的性質の制御など課題もある。しかしながら、γ-In₂Se₃は 1.9eV の Egをもつ数少ない半導体の一つである。これらの新しい半導体からなるタンデム型太陽電池は、理論的に高い変換効率をもつため、その実現が期待される。

太陽電池を広く普及させるには、安価なプロセスで、かつ大面積化にも対応した結晶成長方法の開発が必要となる。本研究で採用する溶液プロセスの一種である静電スプレー堆積(ESD)法は、通常のスプレー法よりも微

細な液滴を電圧や電極間距離を制御して得ることができる。また、真空を必要としないので、真空蒸着法、MBE 法、MOCVD 法などのこれまでの成長方法より低コスト・省エネルギーで良質な薄膜を作製できる技術として期待される。しかしながら、これまで ESD 法を用いた無機半導体結晶成長の報告はほとんどなく、特に本研究で取り上げる太陽電池用半導体の成長についての報告はない。

本研究では ESD 法を用いて、1)CuInS $_2$ 及び γ -In $_2$ Se $_3$ 薄膜の最適作製条件を求める、2) CuInS $_2$ 及び In $_2$ Se $_3$ 薄膜の電気的特性に及ぼす不純物添加の効果、原料投入量比、成長温度などの影響を調べる、3) 太陽電池構造の薄膜積層技術の確立を行い、pn 接合型タンデム型太陽電池の実現を目指す。 さらに、薄膜太陽電池で用いられている有毒の CdS n 形バッファ層に替わる In $_2$ S $_3$ 、透明電極として用いるZnO についても、ESD 法による薄膜作製条件の確立を目指す。

3.研究の方法

CuInS $_2$ 及び $_{\gamma}$ -In $_2$ Se $_3$ 薄膜の ESD 成長では前駆体溶液原料として、CuCl $_2$, InCl $_3$, (NH $_2$) $_2$ CS (チオ尿素 $_1$ N-N ジメチルセレン化尿素を用いた。不純物添加には SnCl $_2$, SnCl $_4$, ZnCl $_2$, GeO $_2$ などの材料を用いた。これらの材料はエチルアルコール溶媒に溶かし、シリンジに入れた。なお ZnO の成長では、溶媒として純水とエチルアルコールの混液を使用した。基板には,ソーダライムガラスや ITO 透明電極付きガラスなどを用いた。各薄膜の成長では、各原料の溶媒への投入量比、原料及び不純物の濃度、基板温度、成長時間、印加電圧などを変化させた。

成長させた薄膜の結晶性は、1) X 線ディフ ラクトメータ(XRD)による成長した結晶の同 定や、結晶構造の同定などの結晶構造学的評 価、2) レーザラマンスペクトルによる結晶 の同定や構造評価、3) X 線光電子分光(XPS) による不純物混入の評価、などにより総合的 に評価した。薄膜の電気的特性は、Van der Pauw によるホール効果測定によって伝導形、 抵抗率、キャリヤ密度、移動度を求めた。光 学的評価は、光透過率の波長依存性の測定か ら求めた光吸収係数の光エネルギー依存性 をもとに、各半導体薄膜の Eg の見積もり、 バンドテイルの出現の様子などから行った。 太陽電池構造の積層薄膜の評価は、1) SEM に よる積層断面観察、2)AM1.5の擬似太陽光照 射時の電圧 - 電流特性の測定による太陽電 池特性(光開放電圧 Voc、光短絡電流 Isc、 フィルファクタ FF、変換効率η)などにより 行った。また、直列抵抗、シャント抵抗、光 電流、飽和電流などの値を変化させて、太陽 電池特性のシミュレーションを行い、実験結 果との比較検討を行った。

4. 研究成果

(1) アンドープ CuInS₂薄膜の ESD 成長と結晶 性評価

典型的な溶液濃度 $InCI_3=4.5 \times 10^{-3} mol/I$ 、Cu/In=1.2、S/(Cu+In)=2 モル比で、ソーダガラス上に成長させたアンドープ $CuInS_2$ の X 線回折パターンの基板温度依存性を図 1 に示す。 (112)面に強く配向した結晶が得られることがわかる。ラマンスペクトルのピークエネルギーから薄膜の結晶構造はカルコパイライト構造と閃亜鉛構造が混在していることが判明した。

アンドープ結晶の伝導形は欠陥の種類と強い関係がある。図2は溶液中のCu/In比と抵抗率及び伝導形の関係を調べたものである。およそCu/In比が0.9以上ではp形であり、0.9以下ではn形であることが判明した。また、成長温度の高いほうが抵抗率は減少する。成長層中へのC、O、CI などの混入はないことがXPS スペクトルから確かめられた。

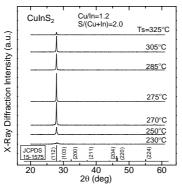


図 1 CuInS₂ の基板温度と XRD パターン

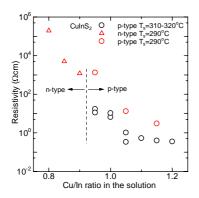


図2 溶液中の Cu/In 比と抵抗率、伝導形

(2) アンドープ γ - In_2Se_3 薄膜の ESD 成長と結晶性評価

ガラス基板上への γ - In_2Se_3 薄膜の成長では、溶液中の $InCl_3$ 濃度を $6x10^{-3}mol/I$ 、投入 Se/In モル比を 2.0 とした。3h の成長で成長膜厚は約 1μ mである。215 以下の低温成長では InSe が成長した。それ以上の温度では γ - In_2Se_3 が成長し、主たる成長面は(0006)面であった。250 以上の成長温度では、

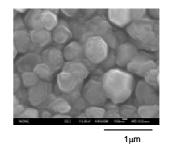


図 3 γ-In₂Se₃の表面 SEM 写真

(11-20)面の回折強度が強くなってくる。 y-In₂Se₃が成長していることはレーザラマン スペクトルからも確かめられた。MBE 成長で はα-In₂Se₃などの結晶も Se/In 比の大きさに よって成長するが、本実験の Se/In モル比の 範囲(1.5~3.5)では、α-In₂Se₃の成長は見ら れなかった。結晶表面の SEM 写真からは、図 3に示すように六角形の表面形態がはっき りと観察され、c 軸配向していることが XRD 回折パターンと同様に確認された。光吸収特 性から見積もられた Eg は 1.94eV であり、 235 以上の成長温度で Se/In モル比が 1.5 ~3.0 の範囲では、Eg は一定であった。アン ドープ結晶の伝導形はn形であり、抵抗率は およそ $10^2\Omega$ cm、キャリヤ密度はおよそ 10¹⁶cm⁻³であった。

(3) In₂S₃、 ZnO 薄膜の ESD 成長と結晶性評価 In₂S₃にはいくつかの結晶構造があること が知られている。InCl₃の溶液中の濃度を 3x10⁻³mol/l として、さまざまな成長温度で成 長させたときの薄膜のX線回折パターンを図 4に示す。成長温度が高くなるにつれて、回 折ピークが低角度側にシフトしていく様子 がわかる。JCPDS カードより 300 以下の低 温では立方晶のα-またはβ-In₂S₃が、300 以 上では正方晶β-In₂S₃が成長することが判明 した。レーザラマンスペクトルのピーク波数 や XPS スペクトルの In 3d_{5/2}の結合エネルギ ーからも結晶構造が成長温度に依存するこ とが確認された。CuInS2や γ-In,Se、と異なり、 (109)、(0012)、(309)面など複数の回折ピ - クが見られ、配向性は高くなかった。

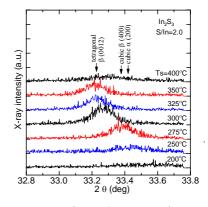


図4 In₂S₃の成長温度と XRD パターン

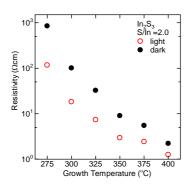


図 5 In₂S₃の抵抗率の成長温度依存性

光照射時と暗時の抵抗率の成長温度依存性を図5に示す。抵抗率は成長温度の上昇に伴い減少し、350 以上では10Ωcm以下となった。伝導形はn形で、電子密度は成長温度の上昇とともに増大して、350 以上では約10¹⁷cm⁻³で飽和した。移動度は成長温度の上昇に伴い緩やかに増大し、375 の成長のとき約20cm²/Vsであった。移動度の上昇は成長温度の上昇に伴う結晶性の向上のためと考えられ、400 ではSの蒸発による結晶性劣化のために移動度が減少したと考えられる。

ZnO 薄膜は、基板温度が 260 以上で成長することが XRD パターンから確かめられた。 Zn 原料として ZnCl₂、 酢酸亜鉛、 Zn アセチルアセトナートを用いたが、 ZnCl₂ のときが最も c 軸配向しており、 他の原料では (10-10), (10-11)面などの回折ピークも見られた。 c 軸配向している 300 で成長した薄膜の XRD 回折パターンと表面 SEM 写真を図 6 に示す。

Zn0 の抵抗率は、酢酸亜鉛を原料としたときが数十 Ω cm で、ZnCl $_2$ の場合が $10^3\Omega$ cm オーダーであった。c 軸配向した Zn0 で透明電極を形成する場合は、AI や Ga などの不純物を添加して抵抗率を下げる必要がある。光透過率は可視から赤外光の波長領域に対して、約80%以上と透明であった。

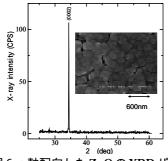


図 6 c 軸配向した ZnOの XRD パターンと表面 SEM 写真

(4) CuInS2への不純物添加と伝導性制御 ESD 法で成長させたアンドープ CuInS2の伝導形は、(1)で述べたように溶液中に投入する Cu/In 比に依存するが、不純物を添加して伝導形を制御することは重要である。図 7 は

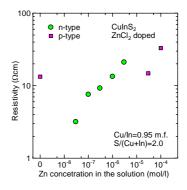


図7 Zn 投入量と抵抗率 (Cu/In=0.95)

ZnCI₂を n 形不純物として溶液中に添加した ときの、溶液中の Zn ドープ濃度と抵抗率の 関係を示したものである。なお、溶液中に投 入した Cu/In 比は 0.95 一定とした。アンド −プではp形であるが、Zn 投入量が 3x10⁻⁸ から 3x10⁻⁶mo I / I の範囲では、n 形に反転する ことがわかる。このことは、Zn 原子が In サ イトより Cu サイトに置換することを意味す る。抵抗率は Zn 濃度が増加するにつれて約3 から 20Ωcm に増加している。電子密度はおよ そ 10¹⁸cm⁻³ でほぼ一定であった。一方、電子 移動度は 3cm²/Vs から 0.07cm²/Vs に減少し た。Zn 投入量が 3x10⁻⁵mol/I 以上では、伝導 形はアンドープと同じくp形となった。Cu/In 比が 1.2 のときは Zn 添加量が 1x10-8mo I/I 以 上ですべてn形となっていた。そこで Zn 添 加量を 1x10-6mol/I と一定として、Cu/In 比を 変化させて抵抗率の変化を調べた結果が図 8である。伝導形はn形で、Cu/In 比が大き くなるに従い抵抗率は下がってくる。一方、 電子密度は 1.3x10¹⁸ から 8.2x10¹⁹cm⁻³ と増大 し、移動度は 0.85 から 0.7cm²/Vs とごくわず かに減少した。Cu/In 比が大きくなってくる と Cu₂S がより析出しやすくなり、その結果 成長した CuInS₂は Cu不足となり、p 形結晶が 成長すると考えられる。

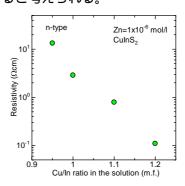


図 8 一定 Zn 添加量下での、抵抗率と Cu/In 比の関係

Ge を不純物として添加したとき、Cu/In 比が 0.95 のときは、Ge 投入量が 3x10-6mol/I以上でn形となった。抵抗率は Ge 投入量にほとんど依存せず、約 10Ωcm であった。しかし、電子密度は Ge 投入量の増加につれて増

大し、Ge 投入量が 1x10⁻⁴mo I / I では 3x10¹⁷cm⁻³になった。

Snもn形不純物として期待されたが、 $SnCl_2$ を添加した場合、Cu/In 比が 0.95 では、系統的にはn形にならなかった。 $SnCl_4$ を用いたときはn形にはならなかった。

(5) γ-In₂Se₃への不純物添加と伝導性制御

(2)で示したように、アンドープ γ -In $_2$ Se $_3$ は n形である。そこで、溶液中の In 濃度を 1x10⁻³mol/I 一定とし、Zn 濃度を 10⁻⁹~10⁻⁵ mol/I の範囲で変化させてγ-In₂Se₃ を成長さ せた。抵抗率の Zn 濃度依存性を図9に示す。 Zn 濃度が低いときは n 形伝導を示すが、10⁻⁷ 及び 10-6mol/I の不純物量では p 形伝導性を 示し、抵抗率は 5x10² ~ 5x10³ Ωcm であった。 また、正孔密度は 3x10¹³ ~ 2x10¹⁴cm⁻³ であった。 さらに高濃度に Zn を添加すると再び n 形と なり、自己補償効果が強いことが示唆される。 In サイトに Zn が置換することは XPS スペク トルより確認された。Se 3d の結合エネルギ ーは、Znをドープするとアンドープの場合に 比べて高エネルギー側に広がり、波形分離解 析から、Zn添加に基づくケミカルシフトが確 認された。

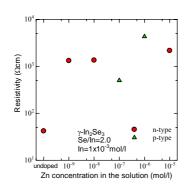


図 9 Zn 添加量とγ-In₂Se₃の抵抗率

(6)薄膜多層成長と太陽電池特性

上述の各成長条件をもとに、太陽電池構造の多層薄膜を ESD 法で連続的に成長させた。図 10 はガラス基板上の ITO 透明電極上に In_2S_3 、 $CuInS_2$ を連続的に成長させた積層薄膜の断面 SEM 写真である。約 $0.2\mu mo$ In_2S_3 表面は平坦であり、その上に約 $1.1\mu mo$ $CuInS_2$ が成長していることがわかる。この積層界面の平坦性は、MBE 成長などの真空プロセスで得られる界面の平坦性と同様である。

高効率タンデム型太陽電池の実現のためには、 $CuInS_2$ 並びに γ - In_2Se_3 ホモ接合太陽電池の作製が必要である。ITO 透明電極付きガラスを用い、スーパーストレート構造 $CuInS_2$ ホモ接合太陽電池構造を作製し、AM1.5 擬似太陽光照射時と暗時のダイオード特性を測定した。その結果を図 11 に示す。光開放電圧は 0.35V、変換効率 0.9%、フィルファクタ

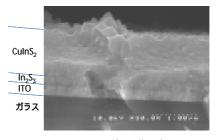


図 10 CuInS₂/In₂S₃ 積層膜の断面 SEM 写真

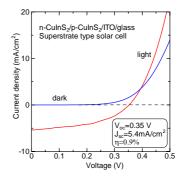


図 11 CuInS₂ ホモ接合太陽電池特性

0.47 であった。 $CuInS_2$ ホモ接合太陽電池の報告例は、筆者が知る限りではこれまでほとんど無い。なお、n 形層の成長には Ge を添加した。光開放電圧が低いことは、発生した電子や正孔が接合に到達する前に消滅する割合が高いことを示している。現在の構造では、低温で作製された ITO 透明電極上に 320 程度の高温の n π In_2S_3 が成長する際に ITO 劣化し、発生したキャリヤが In_2S_3 界面で消滅することが予想される。一方、ITO の抵抗率が高いためや、各層の膜厚などの調整をしていないため、効率はきわめて低かった。今後、ITO の低抵抗化や各膜厚の最適化を要する。

 γ - $\ln_2 Se_3$ スーパーストレート構造のホモ接合太陽電池は、成長条件が微妙に変化したためか、2n ドープ薄膜の伝導形が必ずしも p 形 にならず、太陽電池の作製に至らなかった。 p 形成長条件の再確認が課題として残った。 そこで、n 形 γ - $\ln_2 Se_3$ と p 形 $CuInS_2$ のヘテロ接合太陽電池を作製した。太陽電池特性を図 12 に示す。変換効率は 0.6% で、 $CuInS_2$ ホモ接

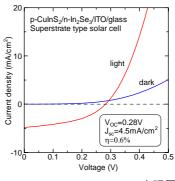


図 12 γ -In₂Se₃/CuInS₂ ヘテロ太陽電池特性

合太陽電池よりやや悪い。光開放電圧も 0.28V と低くなっている。これは CuInS2の場 合と同様の ITO 劣化に伴う光発生キャリヤの 消滅に加えて、 γ -In $_2$ Se $_3$ /CuInS $_2$ へテロ界面で の欠陥や、バンド不連続が影響していると考 えられる。また、膜厚などの最適化が図られ ていないため、直列抵抗が高いことにもよる。 p形CuInS。とn形In。S。のヘテロ接合太陽電 池も同様な構造で作製した。太陽電池特性は 上記の In₂Se₃/CuInS₂ ヘテロ接合太陽電池と ほぼ同じであった。CuInS2ホモ接合太陽電池 が今回の中では最も効率が高く、ヘテロ接合 界面でのバンド不連続や欠陥の発生が特性 に大きく影響することを示唆しており、本研 究で目指している2つのホモ接合太陽電池 のタンデム接続では、より効率が向上するこ とが期待できる。

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)

- 1) <u>加藤孝正</u>、中西 哲、堀本 海、福井慎 一、小野島紀夫、 静電スプレー法による 太陽電池用薄膜の作製、表面技術、無、 63、 362 (2012).
- 2) T. Kato, T. Hiramatsu, N. Onojima, Growth of γ -In₂Se₃ thin films by electrostatic spray deposition, Jpn. J. Appl. Phys. 有 , 50, 05FB11-1-2 (2011). DOI: 10.1143/JJAP, 50,05FB11.

[学会発表](計7件)

- 1) 伊坪正貴、小野島紀夫、<u>加藤孝正</u>、静電 スプレー法による Zn ドープ p 形 In₂Se₃ 薄膜及び pn 積層膜の成長、日本結晶成長 学会 NCCG-42 (2012.11) (九州大学).
- 2) T. Kato, U. Horimoto, N.Onojima, K. Hara, Incorporation of n-type dopants Zn, Sn and Ge into CuInS₂ grown by electrostatic spray pyrolysis deposition method, ICTMC-18 (2012.8) (ザルツブルグ、オーストリア).
- 3) T. Kato, U. Horimoto, S. Fukui, N. Onojima, Growth of Thin In₂S₃ for Buffer Layer of Solar Cells Prepared by Electrostatic Spray Pyrolysis Deposition Method, ICAMSE-12 (2012.7) (コロンボ、スリランカ).
- 4) 堀本 海、福井慎一、小野島紀夫、<u>加藤</u> <u>孝正</u>、静電スプレー法による太陽電池バッファ層薄膜 In_2S_3 の成長、 日本結晶成長学会 NCCG-41 (2011.11) (つくば国際会議場).
- 5) <u>T. Kato</u>, T. Hiramatsu, N. Onojima, Growth of γ-In₂Se₃ thin films by electrostatic spray deposition, ICTMC-17 (2010.9) (バクー、アゼルバイジャン).

- 6) <u>T. Kato</u>, A. Nakanishi, N. Onojima, Electrostatic spray pyrolysis deposition of CuInS₂ thin films, ICCG-16/ICVGE-13 (2010.8) (北京、中国).
- 7) N. Onojima, S. Fukui, U. Horimoro, <u>T. Kato</u>, Low-temperature preparation of ZnO films by electrostatic spray pyrolysis deposition for transparent conductive oxide, ZnO, transparent conductive film, electrostatic spray pyrolysis deposition, ICCG-16/ICVGE-13 (2010.8) (北京、中国).

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称:太陽電池用の薄膜形成装置及び薄膜形

成方法

発明者:加藤孝正、成島正樹、原 謙一 権利者:山梨大学、東京エレクトロン

種類:特願

番号: 2011-005310

出願年月日:2011年12月20日

国内外の別:国内

名称:薄膜形成装置及び薄膜形成方法 発明者:加藤孝正、成島正樹、原 謙一 権利者:山梨大学、東京エレクトロン

種類:PCT

番号: JP2012/050572

出願年月日: 2012年1月13日

国内外の別:国外

〔その他〕

ホームページ等

http://www.eng.yamanashi.ac.jp/gakka/denki/

6. 研究組織

(1)研究代表者

加藤 孝正 (KATO TAKAMASA) 山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教 授

研究者番号:90020479

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし