

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：13102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20355

研究課題名（和文）安価・無毒・高効率次世代CTS系太陽電池における新規電子輸送構造の最適化

研究課題名（英文）Optimization of electronic structure in eco-friendly and low-cost CTS-system thin film solar cell

研究代表者

金井 綾香 (Kanai, Ayaka)

長岡技術科学大学・工学研究科・助教

研究者番号：90960849

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、汎用で安価かつ無毒な元素から構成されたCu<sub>2</sub>Sn<sub>1-x</sub>GexS<sub>3</sub> (CTGS) における成膜方法の最適化や薄膜における諸特性の調査及び太陽電池の作製に取り組み、伝導帯エネルギー傾斜構造における次世代高効率太陽電池の実現及びその指針の構築を目指した。得られたCTGS薄膜に対して低温フォトルミネッセンス測定や室温ホール効果測定を実施し、[Ge]/([Ge]+[Sn]) (IV族比) を0.0-0.2の範囲で変化させても浅いアクセプタ準位や移動度を維持できることが分かった。以上より、伝導帯エネルギー傾斜構造の硫化物系太陽電池に求められる欠陥特性や電気特性などの有用な知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、太陽光や風力、地熱などを用いて発電する地球にやさしい再生可能エネルギーが次世代のクリーンエネルギーとして非常に注目されており、研究が推進されている。特にその中でも太陽光発電は、無尽蔵な太陽光を用いる発電方法であり次世代を担う電力インフラとして期待されている。本研究で得られた成果は安価で無毒な元素のみから構成されている伝導帯エネルギー傾斜構造硫化物系太陽電池の実現に向けた有用な知見を含んでおり、将来における変換効率向上への突破口となるデバイス構造の指針を示す重要な情報として役立つことが期待される。

研究成果の概要（英文）：In order to realize next-generation high-efficiency solar cells with graded conduction band structures, Cu<sub>2</sub>Sn<sub>1-x</sub>GexS<sub>3</sub> (CTGS), which is composed of inexpensive and non-toxic elements, has been investigated for the various properties of the thin films and solar cells with different [Ge]/([Ge]+[Sn]) ratios (group IV ratios). The shallow acceptor levels and mobility of CTGS thin films can be maintained even when the group IV ratio is changed in the range of 0.0-0.2 by low-temperature photoluminescence and room-temperature Hall effect measurements. Based on the above, useful insights are obtained into the defect characteristics and electrical properties required for sulfide-related solar cells with graded conduction band structures are obtained.

研究分野：半導体

キーワード：硫化物 太陽電池 薄膜 半導体

## 1. 研究開始当初の背景

現状の電力インフラは火力発電や原子力発電を基盤として成り立っているが、化石燃料の枯渇や環境汚染などの課題が残っている。近年ではこれらの問題に対し、再生可能エネルギーを代替の発電方法として運用する試みが促進されている。中でも太陽光発電は、無尽蔵な太陽光を用いる発電方法であり次世代を担う電力インフラとして期待されている。しかし現状、製造されている太陽電池は製造工程の煩雑さやレアメタルの含有などの理由からコストが嵩むことが課題とされていることに加え、毒性元素の使用により環境や人体への汚染の可能性も問題として挙げられている。以上を踏まえ、近年では銅(Cu)、錫(Sn)、硫黄(S)といった汎用で安価かつ無毒な元素から構成された p 型半導体である  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS) が次世代光吸収材料として注目されている。しかし、現在のエネルギー変換効率は約 5% [A. Kanai et al., SOLMAT 231, 111315 (2021)] であり非常に低く、CTS 太陽電池を普及させるには更なる高効率化が必須である。その低い変換効率の一因に、多層構造の CTS 太陽電池において電子が界面やバルク内に存在する欠陥準位により再結合し、電子を電流として取り出しにくいという課題が挙げられていた。この課題を解決するための 1 つの手法として「伝導帯エネルギー傾斜構造(以後、伝導帯傾斜構造)」というものがある。これは、伝導帯のエネルギー位置を薄膜の深さ方向に意図的に傾斜させることにより、電子を効率よく取得するというものであり、この伝導帯傾斜構造を CTS 系薄膜太陽電池において実現することで更なる高効率化が見込まれる。近年では、この構造を CTS でも実現するために CTS にゲルマニウム(Ge)を添加した  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$  (CTGS) 半導体が注目されており、これを用いた太陽電池の高効率化が試みられている [M. Umehara et al., APEX 9, 072301 (2016)]。この CTGS の特徴として伝導帯が Sn と Ge の混成軌道で構成されているため、 $[\text{Ge}]/([\text{Ge}]+[\text{Sn}])$  組成比(以後、IV 族比)の違いで伝導帯のエネルギー位置を制御することができるという点にある。しかしながら、CTGS 薄膜の硫化処理中に生成する硫化ゲルマニウム(GeS)や S の蒸気圧が高く、再蒸発してしまうといった問題から安定した成膜方法が確立できていないことや、CTGS 薄膜における IV 族比の違いに対する欠陥物性や電気特性に関する知見が少ないことなどからエネルギー傾斜構造への十分な知見が少ないことが課題であった。

## 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では CTS 系太陽電池におけるエネルギー傾斜構造を実現することや、それらに対する高効率化への指針を構築することを目指し、以下に示す 3 つの目的設定を行った。

- (1) GeS 蒸気及び S 蒸気を混合生成した中で成膜する新規手法による成膜方法の最適化
- (2) IV 族比を変化させた CTGS 薄膜における光学・電気特性の調査
- (3) 伝導帯傾斜構造への挑戦及び研究指針の構築

## 3. 研究の方法

洗浄したガラス基板上に高周波マグネトロンスパッタリング法を使用して硫化錫(Sn-S)層、Cu層、Ge層を堆積し、積層前駆体を作製した。この時、CTGS 薄膜の IV 族比は Cu/Sn-S 層の膜厚を固定した状態で Ge 層の堆積膜厚を調整することで制御した。この得られた積層前駆体に対し、S 蒸気の中で硫化処理し、CTGS 薄膜を成膜した。また上記の成膜方法とは別に、成膜した CTS 薄膜を GeS 蒸気と S 蒸気を混合させた中で硫化処理することで CTGS 薄膜を成膜した。この時、異なる IV 族比の CTGS 薄膜を得るために硫化温度を変化させて Ge-S 蒸気の生成量を制御した。これらの得られた CTGS 薄膜の元素組成比は電子プローブマイクロアナライザー (EPMA)、結晶構造は X 線回折 (XRD) や Raman 分光測定、バンドギャップ ( $E_g$ ) の推定は UV-vis-NIR 分光光度計、形態観察は電界放出走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、電気特性(すなわち、キャリア濃度や移動度)は van der Pauw 法を使用したホール測定を用いて各種評価を行った。また、光学特性においては低温フォトルミネッセンス (LT-PL) 測定を用いた。この PL 観測の励起光源には CW  $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$  レーザの第二高調波 (532 nm) を用いた。このときの測定温度は 6-60 K の範囲で実施した。最後に、CTGS 薄膜太陽電池の変換効率については電流-電圧 (J-V) 測定を実施することで算出した。

## 4. 研究成果

本研究を実施することにより明らかになった主な成果について以下に記載する。

- (1) 積層前駆体の硫化処理及び本研究で提案した GeS 及び S の混合雰囲気中での硫化処理を用いて成膜した CTGS 薄膜に対し結晶構造、表面粗さ、モフォロジーなどの各特性をそれぞれ調査し

た。XRD 測定より成膜した CTGS 薄膜は全て単斜晶構造の  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$  であることを確認した。また得られた CTGS 薄膜における CTGS (200) の半値幅は、CTGS の IV 族比が増加するにつれて比較的增加傾向となった。つまり、成長方法に関係なく IV 族比が大きいと結晶品質が劣っている可能性があるということが示唆された。また、積層前駆体の硫化処理により成膜した CTGS 薄膜においては IV 族比が約 0.2 までの薄膜しか形成できなかった。これは IV 族比が 0.2 以上の薄膜は基板から剥離してしまい、膜として形成できなかったことが原因である。この要因としては IV 族比の増加とともに粒が凝集し、表面粗さが大きくなることに起因していると考えている。その一方、GeS 及び S の混合雰囲気中での硫化処理において成膜した CTGS 薄膜では IV 族比は 0.7 まで増加した。これは一度 CTS 薄膜を形成してから Ge を拡散させることで粒の凝集などを防ぐことが出来たのではないかと考えている。しかし、この点については更なる確認が必要である。以上より、CTGS 薄膜の成膜条件により CTGS 薄膜の IV 族組成比の制御可能領域に違いが観測されたことから、伝導帯傾斜構造を実装する際には最適な成長方法を選択することが重要であることが明らかになった。

(2) CTGS 薄膜の得られた PL スペクトルを調査し、IV 族比の変化が CTGS 薄膜の欠陥特性に与える影響を調査した。ここでは(1)において積層前駆体の硫化処理で成膜した CTGS 薄膜の検討結果のみを示す。本研究では主に CTGS 太陽電池において IV 族比が 0.2 付近で最も発電することから、IV 族比を 0.0 - 0.19 の範囲に絞って評価を行った。Figs. 1(a) - (c) に得られた CTS (IV 族比 = 0.00) 及び CTGS 薄膜 (IV 族比 = 0.14, 0.19) に対する低温 (6 K) 下での PL スペクトルをそれぞれ示す。Fig. 1(a) より、CTS 薄膜の PL スペクトルから 0.782 ( $P_1$ ), 0.832 ( $P_2$ ), 0.862 ( $P_3$ ), 0.885 ( $P_4$ ), および 0.933 ( $P_5$ ) eV に 5 つの明瞭なピークが観測された。一方、CTGS 薄膜 (IV 族比 = 0.14, 0.19) の PL スペクトルの場合、PL ピークの数は CTS と同様であったが、PL ピークの位置が IV 族比の増加とともに高エネルギー側にシフトすることが観測された。これは、IV 族比の増加とともに CTGS 薄膜内の欠陥準位の位置が変化するためであると考えている。次に、PL スペクトルの温度特性を評価した際に得られた PL スペクトルを Figs. 1(d) - (e) にそれぞれ示す。Fig. 1(d) より、CTS 薄膜の PL スペクトルにおける温度特性から推定された結果をもとにアレニウスの式より活性化エネルギー ( $E_a$ ) 値を推定した結果、 $E_a < 20$  meV という比較的浅い値を持つことがわかった。また、CTGS 薄膜より推定された  $E_a$  値も CTS 薄膜の値と同様であることがわかった。現在、報告されている第一原理計算より、CTS の浅い準位は Cu 欠損のアクセプタであることが報告されている [L. L. Baranowski et al., Chem. Mater. 26, 4951 (2014)]。つまり、CTGS 薄膜の IV 族比の増加は CTGS のアクセプタ準位に影響を与えないことがこれらの結果から示唆されたといえる。次に、様々な成膜条件及び IV 族比の異なる CTGS 薄膜に対し、室温下でホール効果測定を行うことで太陽電池特性に直結するキャリア濃度や移動度への影響も同様に調査した。その結果、積層前駆体の硫化処理により成膜した CTGS 薄膜における移動度は  $1 - 6 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  の範囲で IV 族比及び  $[\text{Cu}]/([\text{Sn}]+[\text{Ge}])$  組成比などに関わらず一定のままであることが明らかになった。以上より、発電組成である Cu 不足組成の CTGS 薄膜では、IV 族比を 0.0

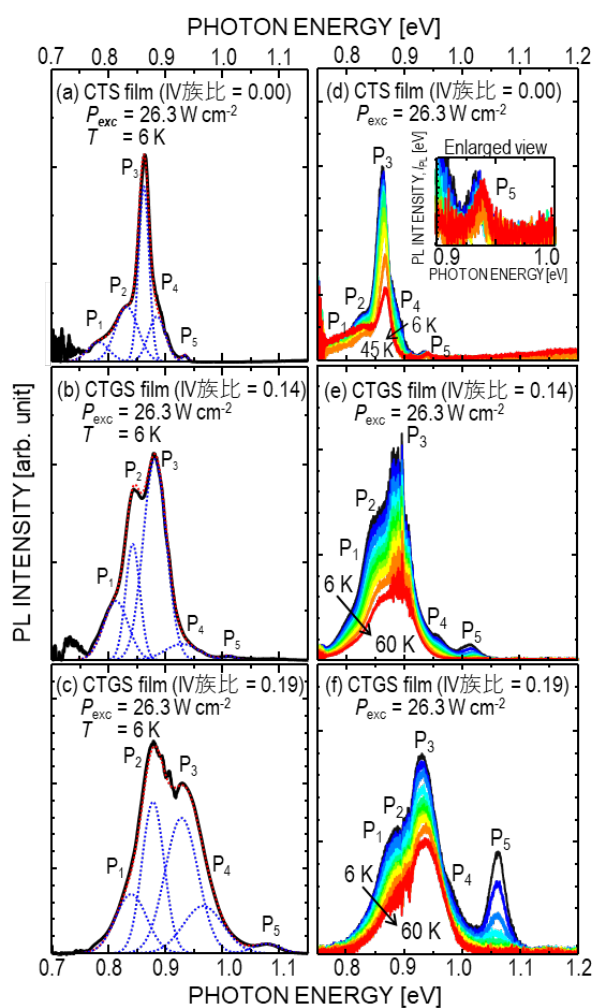


Fig. 1. PL spectra of CTGS with IV group ratios = (a) 0.00, (b) 0.14, and (c) 0.19 at 6 K and  $P_{\text{exc}}$  of  $26.3 \text{ W cm}^{-2}$ . The obtained PL spectra are shown as black solid curves. The blue dashed curves indicate the fitting results using Gaussian peaks and the red dashed curves are a summation of these Gaussian peaks. Temperature dependence of PL spectra with  $P_{\text{exc}}$  of  $26.3 \text{ W cm}^{-2}$  of CTGS with IV group ratio = (d) 0.00, (e) 0.14, and (f) 0.19 in range of 6 - 60 K.

-0.2 の範囲で変化させても浅いアクセプタ準位や移動度を維持しながら、伝導帯のエネルギー位置を制御できると推定される。従って、CTGS は伝導帯傾斜構造太陽電池の光吸収層として非常に有望であることが明らかになった。

(3) 本研究では(1)及び(2)で得られた成果をもとにエネルギー傾斜構造太陽電池の作製を試みた。しかし、太陽電池素子の作製及び発電までには至らなかった。この要因として成膜方法における条件がまだ最適化されていないことや n 型半導体側の最適化が必要であると考えている。しかし、本研究で得られた成果はエネルギー傾斜構造を CTS 系薄膜太陽電池において実現するために有用な知見であり CTGS のみならず、CuZnSnS<sub>4</sub> や SnS などの硫化物半導体にも通用する指針を構築することが出来たといえる。

本研究で得られた成果は安価で無毒な元素のみから構成されている次世代エネルギー傾斜構造 CTGS 太陽電池の高効率化に向けた有用な知見を含み、将来の変換効率向上への突破口となるデバイス構造の指針を示す重要な情報として役立つことが期待される。以上の成果は査読付き論文や国内外の発表を通して報告した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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<br>Ayaka Kanai, Kusatsu Keina, Sugiyama Mutsumi  | 4. 巻<br>61                    |
| 2. 論文標題<br>Influence of Cd, S and Na atoms on photoluminescence in tin sulfide thin films   | 5. 発行年<br>2022年               |
| 3. 雑誌名<br>Japanese Journal of Applied Physics   | 6. 最初と最後の頁<br>125501 ~ 125501 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.35848/1347-4065/ac9caf  | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |
| 1. 著者名<br>Ayaka Kanai, Ryoma Hata, Mutsumi Sugiyama, Kunihiko Tanaka  | 4. 巻<br>56                    |
| 2. 論文標題<br>Photoluminescence properties of Cu-poor Cu <sub>2</sub> Sn <sub>1-x</sub> GexS <sub>3</sub> thin films with varying Ge/(Ge+Sn) ratio                   | 5. 発行年<br>2023年               |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Physics D: Applied Physics   | 6. 最初と最後の頁<br>265102 ~ 265102 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1088/1361-6463/accc42   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |
| 1. 著者名<br>Ayaka Kanai, Ray Ohashi, Kunihiko Tanaka, Hideaki Araki, Mutsumi Sugiyama   | 4. 巻<br>35                    |
| 2. 論文標題<br>Effects of the growth process on surface morphology of Cu <sub>2</sub> (Sn <sub>1-x</sub> Gex)S <sub>3</sub> thin films                                | 5. 発行年<br>2024年               |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Materials Science: Materials in Electronics  | 6. 最初と最後の頁<br>526 ~ 526       |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1007/s10854-024-12248-6   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |
| 1. 著者名<br>Ayaka Kanai, Soichiro Saito, Hideaki Araki, Kunihiko Tanaka   | 4. 巻<br>57                    |
| 2. 論文標題<br>Influence of thiourea concentration during deposition of a CdS buffer layer on the electric properties of Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> solar cells | 5. 発行年<br>2023年               |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Physics D: Applied Physics   | 6. 最初と最後の頁<br>025502 ~ 025502 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1088/1361-6463/ad00c7   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |

|   |                 |
|---|-----------------|
| 1. 著者名<br>Ayaka Kanai, Kunihiko Tanaka, Mutsumi Sugiyama  | 4. 巻<br>-       |
| 2. 論文標題<br>Effect of Ge inclusion on surface morphologies and the growth mechanism of Cu <sub>2</sub> (Sn <sub>1-x</sub> Gex) <sub>3</sub> S films grown by the sulfurization of Ge/Cu/SnS precursors | 5. 発行年<br>2024年 |
| 3. 雑誌名<br>Thin Solid Films  | 6. 最初と最後の頁<br>- |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.tsf.2024.140410   | 査読の有無<br>有      |
| オープンアクセス<br>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<br>-       |

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>金井 綾香, 杉山睦, 荒木秀明, 田中久仁彦                       |
| 2. 発表標題<br>環境調和型化合物薄膜太陽電池の現状                             |
| 3. 学会等名<br>日本太陽光発電学会 Women in Photovoltaics分科会研究会 (招待講演) |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>金井 綾香, 齋藤 聡一郎, 荒木 秀明, 田中 久仁彦   |
| 2. 発表標題<br>n-CdS層成膜時の(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS濃度がCu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> (CTS)太陽電池の電気特性に与える影響 |
| 3. 学会等名<br>第83回応用物理学会秋季学術講演会  |
| 4. 発表年<br>2022年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>羽田 涼馬, 金井 綾香, 杉山 睦, 田中 久仁彦  |
| 2. 発表標題<br>フォトルミネッセンス観測によるCu <sub>2</sub> Sn <sub>1-x</sub> GexS <sub>3</sub> の基礎物性の調査 |
| 3. 学会等名<br>第83回応用物理学会秋季学術講演会   |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Ayaka Kanai, Ryoma Hata, Mutsumi Sugiyama and Kunihiko Tanaka   |
| 2. 発表標題<br>Influence of Ge/(Ge+Sn) ratio on morphology and structure properties of Cu <sub>2</sub> (Sn <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> )S <sub>3</sub> film |
| 3. 学会等名<br>the 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-33)   |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Ryoma Hata, Ayaka Kanai, Mutsumi Sugiyama and Kunihiko Tanaka  |
| 2. 発表標題<br>Investigation of basic physical properties in Cu <sub>2</sub> Sn <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> S <sub>3</sub> by observation of photoluminescence |
| 3. 学会等名<br>the 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-33)  |
| 4. 発表年<br>2022年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Mutsumi Sugiyama, Ayaka Kanai, Kusatsu Keina                         |
| 2. 発表標題<br>Influence of S and Cd atom on photoluminescence in tin sulfide films |
| 3. 学会等名<br>2022 MRS Fall Meeting & Exhibit                                      |
| 4. 発表年<br>2022年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>金井 綾香, 杉山 睦, 荒木 秀明, 田中 久仁彦                       |
| 2. 発表標題<br>Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> 系太陽電池の特徴と高効率化技術 |
| 3. 学会等名<br>第70回応用物理学会秋季学術講演会                                |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>大橋 零, 金井 綾香, 荒木 秀明, 田中 久仁彦  |
| 2. 発表標題<br>Ge/(Ge+Sn)組成比がCu <sub>2</sub> (Sn,Ge)S <sub>3</sub> 薄膜太陽電池の電気特性に与える影響 |
| 3. 学会等名<br>第70回応用物理学会秋季学術講演会   |
| 4. 発表年<br>2023年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Y. Igarashi, R. Ohashi, A. Kanai, and K. Tanaka  |
| 2. 発表標題<br>Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> thin films growth in controlled Sn-S vapor for grain boundary suppression |
| 3. 学会等名<br>第33回 日本MRS年次大会   |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>R. Ohashi, Y. Igarashi, A. Kanai, and K. Tanaka  |
| 2. 発表標題<br>Effects of changing the sulfurization temperature in GeS <sub>x</sub> and S vapor on morphology and crystal structure of Cu <sub>2</sub> Sn <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> S <sub>3</sub> thin films |
| 3. 学会等名<br>第33回 日本MRS年次大会   |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>金井 綾香, 田崎 傑士, 荒木 秀明, 田中 久仁彦   |
| 2. 発表標題<br>温度依存J-V測定におけるCu <sub>2</sub> (Sn <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> )S <sub>3</sub> 太陽電池の電気特性評価 |
| 3. 学会等名<br>2024年度第71回応用物理学会春季学術講演会   |
| 4. 発表年<br>2024年  |



〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(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 |
|---------|---------|
|---------|---------|