

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：56203

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23651080

研究課題名(和文)有機界面層を用いた環境調和型薄膜太陽電池の無毒化と高効率化

研究課題名(英文)Development of CZTS Solar Cells Using Organic Buffer Layer

研究代表者

森宗 太郎 (Morimune, Taichiro)

香川高等専門学校・電子システム工学科・講師

研究者番号：30455167

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>(CZTS)は構成元素が豊富に存在し、人体に無害であり、太陽電池に適した光学特性をもっている。しかし変換効率を向上させるために有害元素を含むCdSを界面層に用いていることが問題となっている。そこでCdを使用しない環境にやさしいCZTS薄膜太陽電池を作製することを目的とし、CdS代替材料として炭素から構成される無害な有機材料に注目した。ゾルゲル硫化法で作製したCZTSと様々な有機材料の組み合わせを検討した結果、フラーレンC60の膜厚が約5 nmのときに最大変換効率0.47%であり、界面層が無い場合に比べて大きく向上していた。

研究成果の概要(英文)：Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) is a semiconductor material consisting of abundant and therefore low-cost non-toxic elements. These solar cells were typically fabricated using chemically deposited cadmium sulfide (CdS) buffer layers. However the use of cadmium is undesirable from the viewpoint of environmental safety. In this work, we studied on the effect of a wide variety of organic buffer layer materials on the solar cell performance and present the results for CZTS solar cells with optimized buffer layer. As a result, fullerene-C60 buffer demonstrated the highest CZTS solar cell efficiencies. The p-type CZTS absorber layers were deposited by sol-gel sulfurization onto Mo-coated soda lime glass (SLG). C60 buffer layer were deposited by vacuum deposition. ZnO:Al window layers were deposited by sol-gel solution method. The thicknesses of the C60 layer was varied. The highest power conversion efficiency 0.47% was obtained the thickness of C60 buffer layer of 5 nm.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：CZTS 界面層 環境調和 C60 無毒化

### 1. 研究開始当初の背景

(1)  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)は構成元素が地殻に豊富に存在し安価で毒性がないため、これを光活性層とする薄膜太陽電池の低コスト化と簡易作製プロセス化が期待されている。これまで Al/Al:ZnO/CdS/CZTS/Mo の構造で最大変換効率 6.77 % が報告されていたが<sup>1)</sup>、大きな問題点の一つに界面層として有毒元素 Cd を含む CdS を用いていることが挙げられた。このことは CZTS の無毒という特徴を相殺しており、有毒材料を含まない界面層材料の検討が必要であった。

(2) 従来使用されている CdS 界面層が変換効率向上にどのように寄与しているのか諸説あるものの正確には不明であり、界面層は可視光が透過し、抵抗率が高ければよいことがわかっている。

### 2. 研究の目的

(1) 本研究では、界面層として非常に薄い厚さで可視光に対してほぼ透明な状態でも半導体特性を示し、高抵抗で無毒な様々な有機薄膜材料について検討し、CdS に代わる界面層物質を見つけることを目的とした。

(2) 最終的には有機界面層として可溶な高分子材料を適用することにより、非真空下でのデバイス作製を目的とした。

### 3. 研究の方法

以下の3点について研究代表者と研究分担者で担当しながらデバイスの作製と評価を繰り返すことで、最適な材料と作製条件について検討した。

(1) Mo/CZTS 薄膜の作製 (担当: 田中)

ガラス基板上に Mo 電極を陽極として成膜し、その上に光吸収層である CZTS 層を従来する方法 (CBD 法) で成膜した。

(2) 有機材料の成膜とデバイス特性 (担当: 森宗, 辻)

溶液法で成膜可能な高分子系材料は現有するスピンコーターで成膜する。また蒸着法で成膜可能な低分子系材料は有機分子蒸着装置によって成膜した。作製したデバイス評価確認は本学が現有するソーラーシミュレータを用いた I-V 特性と光電流スペクトル測定によって行い、どのような特徴を持つ有機材料が界面層として適しているか絞り込んだ。

(3) 光学的、電気的特性評価による作製方法と素子構造の検討 (担当: 森宗, 辻)

X 線結晶解析により CZTS 上に成膜された材料の結晶性や仕事関数、導電率などの関係を明確にしなが材料物性を調べた。また非透明材料である CZTS の吸収は光音響分光測

定により求め、吸収スペクトルと光電流スペクトルを比較しながら電荷発生メカニズムについて検討した。

### 4. 研究成果

(1) 素子構造と作製法

本研究で作製した太陽電池構造を図 1 に示す。



図 1 作製する太陽電池

CZTS 吸収層はゾルゲル硫化法で長岡技術科学大学にて作製し、有機界面は本研究室にて作製した。具体的には長岡技術科学大学で CZTS 吸収層堆積後、本研究室において希釈アンモニア溶液で CZTS 表面をエッチングし、その上に有機薄膜を作製した後、特性を評価した。太陽電池は 4mm 四方程度の「王」の形をした電極を蒸着した後、その周りをカッティングして 4.5mm 四方の太陽電池を作る。1 枚の試料基板から 16 個ほどの太陽電池ができるようにした。

界面層として使用した有機薄膜は以下の通りである。

高分子系材料 (スピンコート法)

- ・PCBM フラーレン誘導体の一種 (有機太陽電池材料)
- ・P3HT チオフェン誘導体の一種 (有機トランジスタ, 有機太陽電池材料)
- ・Pedot : PSS 導電性高分子 (有機 EL や有機太陽電池の正孔輸送性材料)

低分子系材料 (真空蒸着法)

- ・Alq3 (有機 EL 用材料)
- ・CuPc 銅フタロシアニン (有機太陽電池材料)
- ・C60 フラーレン誘導体の一種 (有機太陽電池材料)

蒸着法で作製したものは蒸着装置内部の膜厚モニターで膜厚を調節した。スピンコート法により作製したものは溶液塗布時の回転数で膜厚調整を行った。

(2) 様々な有機材料と J-V 特性

有機界面層を代えてそれぞれ光照射時と非照射時の J-V 特性を測定した。図 2 に CuPc:40nm, CuPc:80nm, Alq3:40nm, P3HT 0.016wt%, P3HT 0.22wt%, P3HT : PCBM 混合膜の非照射時における電圧 - 電流密度特性を示す。CuPc では膜厚が厚くなると逆バ

イアス電圧方向の漏れ電流が大きくなり、pn接合をきれいに形成していないと考えられる。同様に Alq3 でも整流特性を示していたが暗電流は多いことがわかる。P3HT 0.22wt% ,P3HT0.016wt% ,P3HT:PCBM(1:1)の混合膜についても漏れ電流が大きいことが分かった。

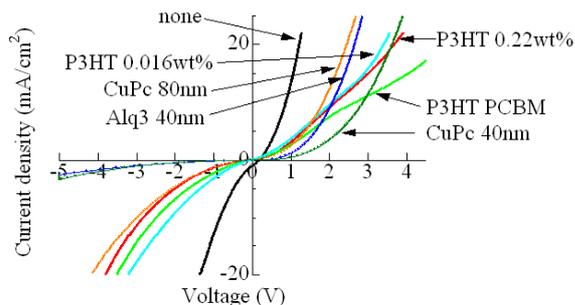


図 2 各有機材料の電圧 - 電流密度特性(非照射時)

### (3) C<sub>60</sub> 薄膜とデバイス特性

次に高い電子輸送性と耐熱性を持ち、図 3 に示すように CdS と似た吸収特性を持つフラーレン(C<sub>60</sub>)に注目した。

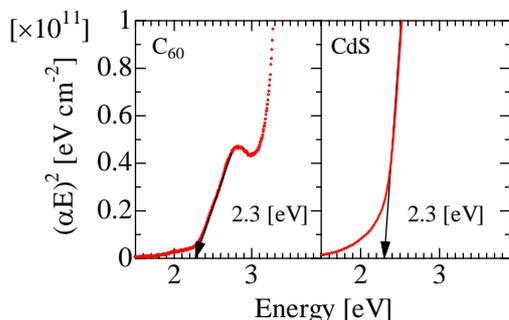


図 3 C<sub>60</sub> と CdS の吸収スペクトル

C<sub>60</sub> 界面層の膜厚を 0~200 nm の間で変化させて、発電特性と界面層膜厚変化について調べた。図 4 に作製した CZTS 薄膜太陽電池の発電特性をまとめた。図 4 より、変換効率  $\eta$  のピークは C<sub>60</sub> の膜厚が 5 nm のときに得られ、その発電特性は  $V_{oc}=448$  mV、 $J_{sc}=3.61$  mA/cm<sup>2</sup>、 $F.F.=0.29$ 、 $\eta=0.47\%$ 、 $R_s=90.4$  Ωcm<sup>2</sup>、 $R_{sh}=138$  Ωcm<sup>2</sup>であった。また、C<sub>60</sub> の膜厚が薄くなるに伴い  $J_{sc}$  は増加しており、 $R_s$  は低下していた。

図 5 は作製した CZTS 薄膜太陽電池の IPCE スペクトルを示している。C<sub>60</sub> の膜厚を薄くするに伴い、IPCE が大きくなり、ピーク波長が低波長側にシフトすることが確認できた。C<sub>60</sub> を CZTS 薄膜太陽電池の界面層に用いた結果、 $\eta$  は C<sub>60</sub> の膜厚が約 5 nm のときに最大値をとり 0.47%であった。また C<sub>60</sub> の膜厚を厚くするに伴い  $\eta$  は減少した。これは伝導帯の連続性と  $R_s$  が影響していると考えている。

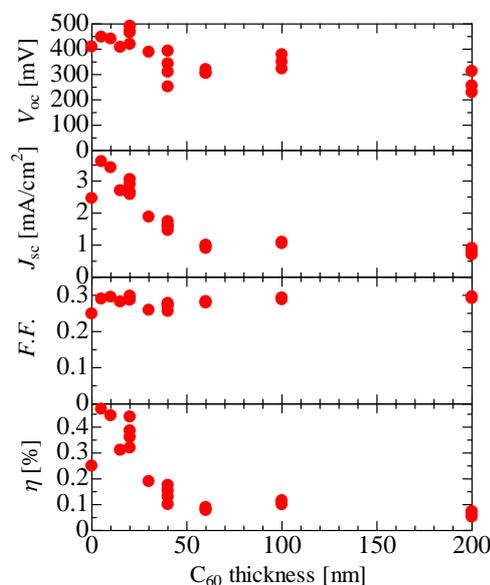


図 4 太陽電池の発電特性

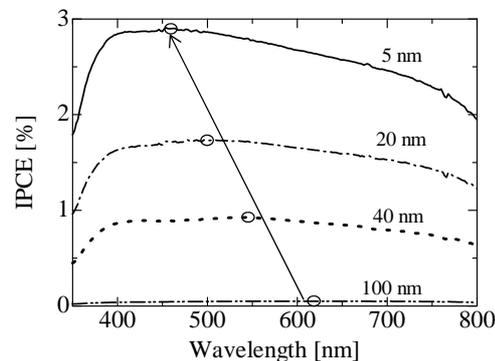


図 5 IPCE スペクトルの C<sub>60</sub> 膜厚依存性

## 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 4 件)

森宗太郎，月本功，”有機デバイスを題材にした専攻科特別実験” 論文集「高専教育」第 3 7 号 2013年3月発刊，査読有，pp. 267 ~ 272

Kunihiko Tanaka, Masato Kurokawa, Katsuhiko Moriya, and Hisao Uchiki, "Surface Morphology Improvement of Three-dimensional Solar Cell with Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Absorber" Journal of Alloys and Compounds, 査読有,571 (2013) 98–102.

Takumi Aizawa, Kunihiko Tanaka, Kota Tagami, and Hisao Uchiki, "Investigation of

ZnO:Al Window layer of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Film Solar Cells Prepared by Non-Vacuum Processing” *Physica Status Solidi*, 査読有, C 10, No. 7–8 (2013) 1050–1054.  
Kunihiko Tanaka, Minoru Kato, Koichi Goto, Yuya Nakano, Hisao Uchiki, “Face-to-face Annealing Process of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Films Deposited By Spray Pyrolysis Method” *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, **51** (2012) 10NC26 (4pages).

〔学会発表〕(計 13件)

Taichiro Morimune, Haruka Takimoto, Kunihiko Tanaka, Hisao Uchiki, Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori : Fabrication and Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Film Solar Cells with  $\text{C}_{60}$  Buffer Layers, Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics M&BE7, Fukuoka, March 17-19, 2013  
Yusuke Sato, Hirotake Kajii, Taichiro Morimune, and Yutaka Ohmori, Improved characteristics of P3HT:PCBM photodetectors with

indium-tin-oxide electrodes modified by self-assembled monolayers, International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2013), September 24-27, 2013, Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka, Japan (PS-5-7, September 26, 2013)

瀧本晴加, 中山裕太郎, 森宗太郎: 窒素中で作製した溶液法  $\text{ZnO:Al}$  薄膜の特性評価, 第19回高専シンポジウム in 久留米, 久留米高専, 2014年1月25日

佐藤舞, 瀧本晴加, 森宗太郎: 薄膜太陽電池構造における  $\text{Mo/CZTS}$  界面の評価, 第19回高専シンポジウム in 久留米, 久留米高専, 2014年1月25日

森宗太郎, 瀧本晴加, 西丸大貴: 有機材料を用いた CZTS 薄膜太陽電池の作製,

第9回先端工学研究発表会, 香川大学, 2014年2月3日

Taichiro Morimune, Haruka Takimoto, Tanaka Kunihiko, Hisao Uchiki, Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori: “Environment friendly Solar Cells based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{C}_{60}$ ” Seventh International Conference Molecular Electronics and Bioelectronics M&BE7, E-P28, March. 2013.

瀧本晴加, 森宗太郎, 田中久仁彦, 打木久雄, 梶井博武, 大森裕: “ $\text{C}_{60}/\text{AZO}$  界面層の熱処理について”, 第18回高専シンポジウム 講演要旨集 P403 PC-07, 平成25年1月26日

Taichiro Morimune, Tomoki Ishikawa, Kunihiko Tanaka, Hisao Uchiki, Hirotake Kajii and Ohmori Yutaka: “Photovoltaic properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{PEDOT:PSS}$  based thin film solar cells” KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, OTM-O-15, 15-18 Sep. 2011.

Taichiro Morimune, Tomoki Ishikawa, Kunihiko Tanaka, Kota Tagami, Hisao Uchiki, Hirotake Kajii and Yutaka Ohmori “Fabrication and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells with  $\text{C}_{60}$  buffer layers” ECO-MATES2011 International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society, Volume 1, OES-2, 125-126, 28-30 Nov. 2011.

森宗太郎, 石川朋希, 田中久仁彦, 打木久雄, 梶井博武, 大森裕: “有機材料を界面層に用いた環境調和型 CZTS 太陽電池の開発”, 四国地区高専シーズ発表会-物質・化学分野-発表会予稿集 p4-5, 平成23年度8月26日  
高橋亮輔, 富樫亮介, 石川朋希, 森宗

太一郎, 田中久仁彦, 打木久雄, 田上  
皓太, 梶井博武, 大森裕: “ Pedot:PSS  
界面層の抵抗率を制御した

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>薄膜太陽電池の作製”, 第  
17回高専シンポジウム 講演要旨  
集 P404 PC06, 平成24年1月28  
日

石田恵理, 石川朋希, 瀧本晴加, 森宗  
太一郎, 矢木正和, 田中久仁彦, 田上  
皓太, 打木久雄: “ 薄膜太陽電池構造  
におけるCZTS薄膜の物性評価”, 第1  
7回高専シンポジウム 講演要旨集

P405 PC07, 平成24年1月28日

石川朋希, 森宗太一郎, 田中久仁彦,  
打木久雄, 田上皓太, 梶井博武, 大森  
裕: “ C60を界面層に用いた

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>薄膜太陽電池の試作”, 第  
17回高専シンポジウム 講演要旨  
集 P406 PC08, 平成24年1月28  
日

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等 なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森宗 太一郎 (MORIMUNE, Taichiro)  
香川高等専門学校・電子システム工学科・  
講師  
研究者番号: 30455167

### (2) 研究分担者

辻 憲秀 (TSUJI, Norihide)  
香川高等専門学校・電子システム工学科  
・教授  
研究者番号: 40099875

### (3) 研究分担者

田中 久仁彦 (TANAKA, Kunihiko)  
長岡技術科学大学・工学部・准教授  
研究者番号: 30334692