

片桐 裕則

長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科
教授

Next 次世代を目指す化合物薄膜太陽電池の高性能化

§ 1. 研究実施体制

(1)「研究代表者(片桐)」グループ

- ① 研究代表者:片桐 裕則 ((独)国立高等専門学校機構 長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科、教授)
- ② 研究項目
 - ・ CZTSSe(Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄)薄膜の開発
 - ・ CZTS(Cu₂ZnSnS₄)薄膜の高品質化

(2)「共同研究(仁木)」グループ

- ① 研究分担グループ長:仁木 栄((独)産業技術総合研究所、太陽光発電工学研究センター、研究センター長)
- ② 研究項目
 - ・ 物性・デバイスの評価
 - ・ 界面形成技術の開発
 - ・ 高性能化のための新材料、新構造の探索

(3)「共同研究(和田)」グループ

- ① 研究分担グループ長:和田 隆博 (龍谷大学 理工学部 物質化学科、教授)
- ② 研究項目
 - ・ 第一原理計算による CZTS 系新規多元材料の電子構造の解明

§ 2. 研究実施の概要

地球温暖化を止め、来るべき低炭素社会に向けた太陽電池の実用化・産業化を検討する際には、変換効率と共に、使用する原材料の安定供給を考慮する必要がある。すなわち、化石エネルギー資源を代替する太陽電池を産業として持続的に生産可能であることが材料選択の重要な観点となってくる。そこで本研究では、大規模量産化に適した新型薄膜太陽電池の材料開発の観点から、希少金属を含まない CZTSSe ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$) 薄膜の開発および CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) 薄膜の高品質化を目標としている。

(1) 片桐グループでは、「脱希少金属 CZTS 系光吸収層の高品質化」を目的とし、CZTS 化合物ターゲットを用いたシングルスパッタ・硫化法による作製技術の確立を目指した。これまでに行った同時スパッタ・硫化法の研究成果より、化学量論組成よりも銅が少なく亜鉛が多い組成で作製すると太陽電池の変換効率が向上することが明らかとなった。この組成で予めターゲットを作製することができれば、簡便なシングルスパッタで最適な組成を持つプリカーサを作製することが可能となる。さらに、硫化水素雰囲気下で測定できる耐食型 TG/DTA 熱分析システムを構築した。本システムでは、実際にプリカーサを硫化しながら熱分析が可能である。この分析結果を硫化条件に反映させる事により、CZTS 薄膜の形態制御の可能性を見いだした。その結果、バンプフリーな表面モロロジーを持つ CZTS 光吸収層の作製に成功し、変換効率の面内分布に優れたサンプルの作製ができるようになった。

(2) 仁木グループでは、CZTSSe 系薄膜太陽電池のための、物性・デバイス評価、界面形成の開発、および新材料、新構造の探索を軸に研究開発を進めている。25 年度は、まず CZTSe の類縁物質である CTSe の同時蒸着法による薄膜成長の研究を行った。得られた薄膜の性質は薄膜堆積温度と Cu/Sn 組成比に大きく依存することが確認され、結果として CTSe の単相が得られる成膜条件を明らかにした。また得られる CTSe の単相の結晶構造にも、薄膜堆積温度依存性があることを見出した。すなわち CTSe の単相の結晶構造は、薄膜堆積温度が 350°C 以下においては (002) 面が薄膜面に垂直な方向に強く配向している単斜晶系の結晶構造であるが、薄膜堆積温度が 350°C 以上においては無秩序に配向した立方晶系の結晶構造であることが明らかとなった。

また H25 年度はデバイスの評価を行うための基礎データの収集を行った。片桐グループの CZTS セルに対して室温 PL 測定を行った結果、高効率なセルではこのバンド端発光の PL 発光強度が強くなる事が分かる。言い換えるならば、バンド端発光の PL 発光強度は太陽電池性能と相関がある。従って PL 法は高性能な CZTS 太陽電池を実現するための指針の一つを与えることができる手法であることが分かる。また時間分解 PL 測定も行い、バンド端発光の発光寿命は非常に短くて 1 ns 以下であり、またその値は太陽電池効率とは強い相関を持たないことを確認した。

(3) 和田グループでは、「第一原理計算による CZTS 系新規多元材料の電子構造の解明」を目的とし、CZTS を中心とした各種 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 系化合物半導体の相の安定性と電子構造に関する研究を行い、20% 以上の変換効率が得られている CuInSe_2 (CIS) 系化合物との違いについて検討を進めている。今年度は、CZTS 系化合物の各構成原子の拡散の容易さについて評価し、CIS 系化合物と比較することで高品質薄膜を作製するためのプロセスについて検討した。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

1. K.M. Kim, H. Tampo, H. Shibata, and S. Niki, "Growth and characterization of co-evaporated Cu_2SnSe_3 thin films for photovoltaic applications", *Thin Solid Films* **536**, 111 (2013)
2. S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, "First-principles calculations of diffusion of constituent atoms in CuGaSe_2 ", *Phys. Status Solidi A* 210, No.7, 1317-1321 (2013)
(DOI: 10.1002/pssa.201200860)
3. T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, "First-principles calculations of the diffusions of constituent atoms in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ", *Proc. 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pp.2366-2369 (2013).
4. H. Tampo, K. Makita, H. Komaki, A. Yamada, S. Furue, S. Ishizuka, H. Shibata, K. Matsubara, and S. Niki, "Composition Control of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Based Solar Cells Grown by Coevaporation", *Thin Solid Films* **551**,27 (2014)
5. K.M. Kim, H. Tampo, H. Shibata, and S. Niki, "Temperature induced phase transformation in coevaporated Cu_2SnSe_3 thin films" *Materials Letters* **116**, 61 (2014)