

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「太陽光を利用した独創的クリーン  
エネルギー生成技術の創出」  
研究課題「NEXT 次世代を目指す化合物  
薄膜太陽電池の高性能化」

## 研究終了報告書

研究期間 平成22年10月～平成29年3月

研究代表者:片桐 裕則  
(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)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

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。

- 片桐グループでは、CZTS 薄膜の高品質化を達成するため、(1)TG/DTA 熱分析による基礎データを参考に硫化プロセスの最適化を図ることとした。(2) 同時蒸着装置を用いて CIGS における 3 段階作製法の適用を検討した。また、CZTSSe 薄膜の開発に関しては、(3) CZTS プリカーサ上に Se を真空蒸着しポストアニールする手法を検討した。(3) の CZTSSe 薄膜の開発に関しては、CZTS 化合物ターゲットを用いて作製した硫化物プリカーサに原子半径の大きな Se を後工程で混入させることが困難で、良好な CZTSSe 薄膜の開発ができなかった。そこで、硫化物 100% の CZTS 薄膜の高品質化に特化することとした。
  - (1) では (a) 硫化条件の最適化・(b) Na 添加効果の検証を行った。(a) 硫化条件の最適化では、TG/DTA 熱分析結果を反映させたマルチステップ昇温パターンを考案し、セル  $J-V$  特性のばらつき抑制と歩留まり向上を達成した。その結果、これまでの 2-3 倍の面積を持つセルにおいても、6% 台の変換効率が得られることを確認した。(b) Na 添加効果の検証では、同時スパッタ装置により NaF をドーピングした CZTS プリカーサを作製した。GD-OES による Depth Profile から高効率セルにおいては、CZTS 最表面に 15nm 程度のごく薄い Na-rich, Cu-deficit 層が存在することを見出した。この極薄層の存在が開放電圧の向上に寄与しているものと考えられる。
  - (2) の真空蒸着法による CZTS 薄膜形成における問題点として① S および Zn の蒸気圧が高い② 基板への S および Zn の付着率が低い③ 高温成膜時に S および  $\text{SnS}_x$  が再蒸発する、等が指摘されている。そのため、成膜条件に対する膜質の再現性が低く、低温堆積プリカーサを高温硫化したセルより変換効率が低いのが現状である。そこで、MBE 装置を用いた同時蒸着法で高品質 CZTS 薄膜の直接成長を試みた。その結果、上記の問題のため、1 段階同時蒸着法による高品質薄膜の形成は不可能であるとの結論に至った。そこで、多段階蒸着プロセスを検討した。第 1 段階では、Cu, Zn, Sn, S の 4 元素を同時蒸着し Cu-rich 組成とし、第 2 段階では Cu ビームの照射を止め Cu の熱拡散によって均質な Cu-poor 組成を持つ CZTS 薄膜を成長させた。これらの切り替えタイミングは、放射温度計による基板温度の in-situ モニタリングによって決定できることを見出し、本成果を J. Vac. Sci. Technol. A **33**, 021206 (2015) に発表した。その結果、アニール処理を行わない真空蒸着法では世界最高となる 4.73% の変換効率のセルの作製に成功した。
- 仁木グループでは、CZTS 系薄膜太陽電池の欠陥・界面・粒界の評価および高性能化技術の開発を目標とした。同グループでは、MBE 法による結晶成長を得意とするが、蒸気圧が著しく高い硫化物 100% の CZTS に関しては実績がない。そこで、欠陥制御、組成制御の観点から、S を含まない CZTSe の成長から開始した。基板温度 370°C では結晶品質が向上せず、変換効率も低い状況であった。成膜後の熱処理条件を最適化することによって、8.5% の変換効率を達成した。
- 和田グループでは、第一原理計算を用いて CZTS 系化合物半導体の相の安定性と電子構造を明らかにし、さらに CZTS 系化合物における欠陥構造や欠陥の安定性を評価した。相の安定性については第一原理計算を用いて求めた各相の生成エンタルピーを比較することでを行い、欠陥の安定性については熱力学的観点(生成エネルギー)と動力学(原子拡散の活性化エネルギー)観点の両面から検討した。

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

1. T. Mise, S. Tajima, T. Fuknao, K. Higuchi and H. Katagiri: "In situ monitoring during multistage Coevaporation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films", J. Vac. Sci. Technol. A 33, 021206 (2015).

#### 概要:

CZTS 薄膜を直接形成する手法として MBE 装置による多段階蒸着法を検討し、高効率セルの作製を目指した。構成元素の蒸気圧が高いために、真空蒸着法による CZTS 薄膜の作製と物性評価および太陽電池に関する報告例は非常に少ない。放射温度計を用いた基板温度のその場観察を行うことによって、照射元素ビームの切り替えタイミングを定めた。ブレークオフ実験によって CZTS 薄膜形成過程を明らかにした上で、高品質 CZTS 薄膜の作製に成功した。(本論文は、JVSTA の Editor's Picks として HP で紹介されている。)

2. H. Tampo, K. M. Kim, S. Shinho, H. Shibata, K. Matsubara and S. Niki: " Sodium incorporation in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -based solar cells", PVSEC-25 in Busan, Korea (2015).

#### 概要:

CZTSe 太陽電池に NaF を製膜後に添加することにより変換効率が向上し、最大で 9.57% の変換効率が得られた。CZTSe への Na 添加により、発光寿命が単調に増加することを明らかにした。(2 から 10 nsec へ) また、Na 添加は深い準位のトラップの一ケタ以上の低減、結晶粒径の増大や平坦性の向上と多くの効果が発現することを示した。CZTSe 太陽電池の特性として Na 添加は主に短絡電流密度の向上に寄与することを示した。

3. T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, "First Principles Calculations of Defect Formation in In-Free Photovoltaic Semiconductors  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ", Jpn. J. Appl. Phys. 50, 04DP07 (2011). (DOI: 10.1143/JJAP.50.04DP07)

#### 概要:

第 1 原理計算による In フリー太陽電池材料 CZTS および CZTSe における格子欠陥の評価を行った。CZTS, CZTSe の各元素空孔の形成エネルギーを算出して CIS の場合と比較した。CZTS, CZTSe で Cu 空孔形成エネルギーが Cu 不足、Zn 過剰、S(Se) 過剰条件において最も低くなることを明らかにした。しかしながら、これらの値は CIS の場合よりも大きなことが判明したため、両者における Cu 空孔は CIS の場合ほど容易には形成されないことを明らかにした。(本論文は、JJAP-Most Cited Articles 2012 に選ばれた。)

### <科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. マルチステップ硫化法の開発

#### 概要:

耐食型 TG/DTA 熱分析システムと XRF による組成分析結果を用いて、CZTS 核形成温度及び粒成長温度に対応する特異温度領域を明らかにした。硫化熱処理において、これらの特異温度領域を通過する際に複数のステップを設けることでバンプ、ポイドの形成が抑制されることを明らかにした。その結果、セル特性の面内分布と歩留まりを向上させることができた。

## 2. ポストアニール処理による同時蒸着 CZTSe 薄膜の高品質化

### 概要:

基板温度 370°C の低温で同時蒸着した CZTSe では結晶品質が低く、高い変換効率が得られなかった。そこで、成膜後の熱処理による高品質化を図った。熱処理温度の上昇に伴い結晶粒が肥大化するものの、580°C では CZTSe/Mo 界面でのポイド形成が顕著となり、610°C では表面から裏面までの抜けが発生した。そこで、550°C の処理温度において、Se や SnSe<sub>2</sub> の供給量等を最適化することによって、8.5% の高い変換効率を達成した。

## 3. 高品質 CZTS および CZTSe 薄膜作製に関する基礎研究

### 概要:

CZTS 及び CZTSe の金属原子拡散について検討し、CZTS 中の Cu 拡散の活性化エネルギーは 1.12 eV であり、CIS の場合とほぼ等しい値であることを明らかにした。Zn 拡散の活性化エネルギー (1.35 eV) は Cu の場合と同程度で、移動経路もほぼ同じであった。それらに対して、Sn 拡散の活性化エネルギー (2.94 eV) は、Cu や Zn と比較して非常に高かった。これらのことから、CZTS や CZTSe の薄膜作製には状態図の問題から CIGS 膜のように単純な三段階法を用いることが難しいと考えられるが、比較的速い Cu や Zn の拡散を利用した新たな薄膜作製プロセスを用いることでより品質の高い薄膜が得られる可能性があることがわかった。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ①「片桐」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
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	H22.10～
山崎 誠	同上	教授	H22.10～
竹内 麻希子	同上	准教授	H22.10～
島宗 洋介	同上	准教授	H27.4～
大石 耕一郎	長岡工業高等専門学校 機械工学科	准教授	H22.10～
荒木 秀明	長岡工業高等専門学校 物質工学科	准教授	H22.10～
小林 正和	早稲田大学先進理工学部	教授	H22.10～
田中 久仁彦	長岡技術科学大学電気系	准教授	H24.4～
神保 和夫	長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科	研究補佐員	H22.10～H23.3
藤田 学	長岡工業高等専門学校 電子機械システム工学専攻	専攻科学生	H22.10～H23.3
星野 雄斗	長岡工業高等専門学校 電子機械システム工学専攻	専攻科学生	H22.10～H23.3
中村 竜太	長岡工業高等専門学校 電子機械システム工学専攻	専攻科学生	H22.10～H23.3
中村 竜太	長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科	研究補佐員	H23.4～H24.3
同上	長岡技術科学大学 電気電子情報工学専攻	修士学生	H24.4～H26.3
鷺尾 司	長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科	PD	H23.6～H27.3
進士 智一	長岡工業高等専門学校 電子機械システム工学専攻	専攻科学生	H23.10～H24.3
進士 智一	長岡技術科学大学 電気電子情報工学専攻	修士学生	H24.4～H26.3
山口 幸士	長岡工業高等専門学校 電子機械システム工学専攻	専攻科学生	H22.10～H24.3
樋口 健人	長岡工業高等専門学校 電子機械システム工学専攻	専攻科学生	H23.10～H25.3
田中 涼	長岡工業高等専門学校 電子機械システム工学専攻	専攻科学生	H24.4～H26.3
山崎 拓	長岡工業高等専門学校 電子機械システム工学専攻	専攻科学生	H24.4～H26.3
大脇 佑二郎	長岡工業高等専門学校 電子機械システム工学専攻	専攻科学生	H25.4～H27.3
和田 直也	長岡工業高等専門学校 電子機械システム工学専攻	専攻科学生	H25.4～H27.3

浅生田 愛	長岡工業高等専門学校 電子機械システム工学専攻	専攻科学生	H25.5～H27.3
江平 大	長岡工業高等専門学校 電子機械システム工学専攻	専攻科学生	H26.4～H28.3
本間 勇輝	長岡工業高等専門学校 電子機械システム工学専攻	専攻科学生	H27.4～H28.3
桑原 理絵	長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科	PD	H27.4～H27.9
樋口 晶枝	長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科	研究補佐員	H27.4～H28.3
太田 新一	長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科	PD	H27.6～H28.3
三瀬 貴寛	豊田中央研究所 光材料研究室	客員研究員	H24.11～H27.6
深野 達雄	豊田中央研究所 光材料研究室	主任研究員	H24.11～H28.3
樋口 和夫	豊田中央研究所 光材料研究室	室長 主席研究員	H24.11～H28.3
田島 伸	豊田中央研究所 光材料研究室	主任研究員	H25.7～H28.3
北川 文孝	豊田中央研究所 光材料研究室	主席研究員待遇	H25.7～H28.3
荒木 達哉	長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科	5年生	H27.8～H28.3
加藤 兼斗	長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科	5年生	H27.8～H28.3
長谷川 溪太	長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科	5年生	H27.8～H28.3
前田 隆宏	長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科	5年生	H27.8～H28.3

#### 研究項目

- ・ CZTS 系薄膜の光学特性の評価
- ・ CZTS 系薄膜の構造特性の評価
- ・ CZTS 系薄膜およびデバイスの作製・評価
- ・ 同時蒸着法による高品質 CZTS 薄膜及びデバイスの作製・評価
- ・ CZTS セル用ターゲットの作製と評価

#### ②「仁木」グループ

##### 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
仁木 栄	産業技術総合研究所 再生可能エネルギー研究センター	研究センター長	H22.10～
松原 浩司	産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター	研究センター長	H22.10～
柴田 肇	同上	チーム長	H22.10～

石塚 尚吾	同上	主任研究員	H22.10～
反保 衆志	同上	主任研究員	H23.4～

研究項目

- ・ 界面・粒界・欠陥の評価と制御
- ・ 薄膜・デバイス作製と評価

③「和田」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
和田 隆博	龍谷大学 理工学部	教授	H22.10～
中村 哲士	龍谷大学 大学院理工学研究科 物質化学専攻	D1～3	H22.10～H.25.3
西原 弘訓	龍谷大学 科学技術共同研究センター	研究補助員	H26.1～

研究項目

- ・ 第1原理計算による材料開発

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

- ① 韓国の Chonnam National University の Photonic and Electric Thin Film Laboratory との間で片桐グループは太陽光発電に関する研究で連携を行っている。2012年9月に GPVC で韓国を訪問した際に、Prof. Kim の招きにより同大学を訪問し、CZTS 太陽電池に関する講演を行った。
- ② マレーシアの UKM (UNIVERSITI KEBANGSAAN MALAYSIA) の SERI (SOLAR ENERGY RESEARCH INSTITUTE) と片桐グループは太陽光発電に関する研究で連携を行っている。SERI の Assoc. Prof. Dr. Nowshad Amin 氏の招きにより、2013年2月に UKM を訪問し、CZTS 太陽電池に関する講演を行った。
- ③ メキシコ工科大学の松本教授の依頼により、同大学のドクターコース2年生1名 Mr. Arturo Lopez Mendez を2013年12月より1年間、片桐研究室で指導した。

## § 3 研究実施内容及び成果

### 3. 1 脱希少金属 CZTS 系光吸収層の高品質化 (長岡工業高等専門学校 片桐グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

##### ① 研究のねらい

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 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た。

##### ② 研究実施方法

片桐グループではこれまで、同時スパッタ法で作製した Cu-Zn-Sn-S 混合プリカーサを硫化する 2 段階作製法で CZTS 薄膜を作製してきた。CZTS 薄膜の高品質化を達成するため、(1)TG/DTA 熱分析による基礎データを参考に硫化プロセスの最適化を図った。(2)同時蒸着装置を用いて CIGS における 3 段階作製法の適用を検討した。また、CZTSSe 薄膜の開発に関しては、(3)CZTS プリカーサ上に Se を真空蒸着しポストアニールする手法を検討した。

##### ③ 研究結果

#### (1)硫化プロセスの最適化

片桐グループでは、大面積化に有利な 2 段階作製法で CZTS 系光吸収層を作製している。1 段階目となるプリカーサ作製に関しては、従来の研究で発電に適した金属組成比を明らかにしてきた。ここでは、2 段階目となる「硫化プロセスの検討」と「光吸収層作製条件の最適化」について述べる。H23 年度より、実プロセス同様の硫化水素雰囲気で使用できる「耐食型 TG/DTA システム」を用いて熱分析を行い、硫化プロセスの検討及び最適化を進めた。H23-24 年度は、試料として市販の厚さ  $5\mu\text{m}$  の Mo フォイル単体および同様に同時スパッタ法で作製した CZTS 混合プリカーサ(Cu-ZnS-Sn)薄膜(以下 Mo/CZTS-Pre)、さらに、CZTS の構成元素である Cu, Zn, Sn, CTS( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ), ZnS の粉末を用いた。Mo/CZTS-Pre を用いた熱分析前後の XRD 測定結果の比較より、熱分析後には CZTS の 3 強線が観察されており、本システムで Mo/CZTS-Pre が硫化され CZTS 薄膜が作製できることを確認した。Mo 単体および Mo/CZTS-Pre の TG 測定結果の比較より、 $300^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$  程度までの間で、急激な CZTS プリカーサの硫化が起きること、最高温度到達後の 90 分程度の間、緩やかな硫黄の取り込みを示唆する TG の増量を確認した。H24-25 年度は、試料として CZTS 化合物ターゲットを用いてシングルスパッタで成膜した Mo/CZTS-Pre を用いている。図 1 に、熱分析の温度プロファイルと得られた TG スペクトルを示す。さらに、図中には XRF で確認した組成比の推移も示した。TG スペクトルより、室温から温度上昇と共に質量は増加し、 $210-432^\circ\text{C}$  で一旦減少し、その後再び増加に転じている。XRF の結果より、室温- $520^\circ\text{C}$  で S が増加し、 $380-520^\circ\text{C}$  で Sn が減少していることが分かる。後述するが、仁木グループの MBE 法による CZTSe 成膜において、基板温度が  $370^\circ\text{C}$  を超えると急激に組成制御が困難に、特に Sn の組成が急激に減少することが見出されており、本測定結果と良い相関が得られている。図 2 は、3 個のサンプルの TG/DTA 測定結果で横軸を温度として示したものである。TG, DTA 共に 3 サンプルで絶対値に差はあるものの、スペクトル形状としては再現が取れている。以上の事より、 $330-430^\circ\text{C}$  の範囲を特異温度領域と捉え、硫化昇温パターンを再検討し最適化を図る事とした。

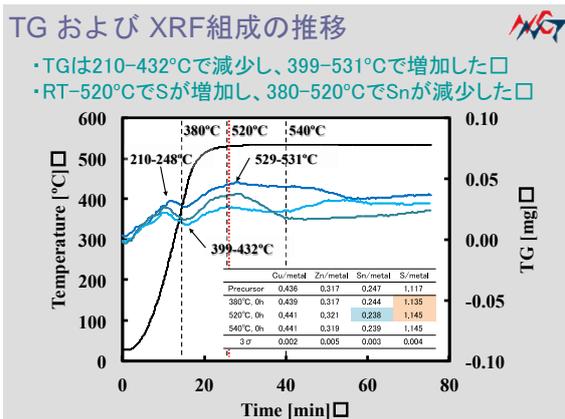


図 1. Mo/CZTS-Pre の TG スペクトル及び各温度で硫化した CZTS 薄膜の組成比

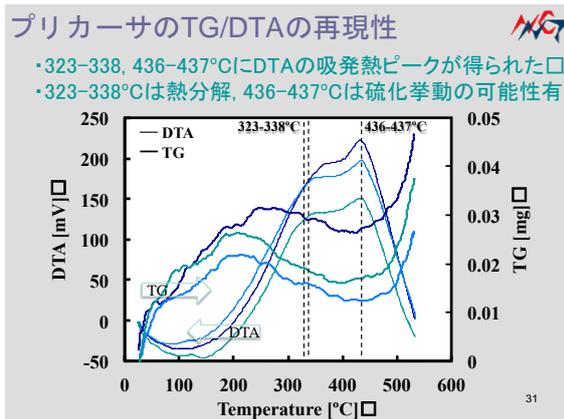


図 2. Mo/CZTS-Pre の TG/DTA スペクトルの再現性

図 3 に、H24 年度の成果として得られた従来の硫化手法による CZTS セルの J-V 特性を示す。これは、CBD-CdS 成膜時の浸漬時間をパラメータとしたセル特性の比較である。それぞれ、25mm×25mm サイズの基板上に作製した 4mm×4mm サイズのセル約 16 個の J-V 特性を示している。浸漬時間の増加に伴って、短絡電流密度が減少する様子がうかがえるものの、1 基板上のセル特性のバラツキが大きく定量的な解析には大きな障害となっていた。一方、H24-25 年度の TG/DTA 分析で明らかとなった特異温度領域の昇温レートを制御して作製したサンプルの J-V 特性を図 4 に示す。硫化条件が改善されたことにより、1 基板上のセル間の特性にバラツキがほとんど見られない。SEM 観察の結果、従来の硫化で頻繁に生じていたバンプの形成が大幅に抑制されている事が明らかとなった。従来形成されていたバンプ内部が空洞である事も確認されている事から、バンプフリーのモホロジーを持つことによって、Mo/CZTS 界面の直列抵抗成分の局所的な増大が抑えられ、変換効率の面内分布が著しく向上したものと考えられる。

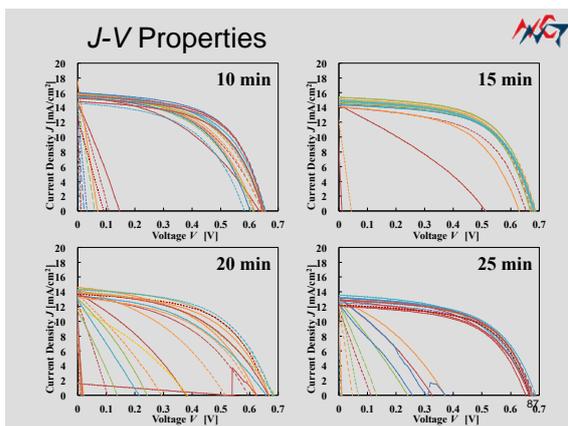


図 3. 従来の硫化法によるセル特性例

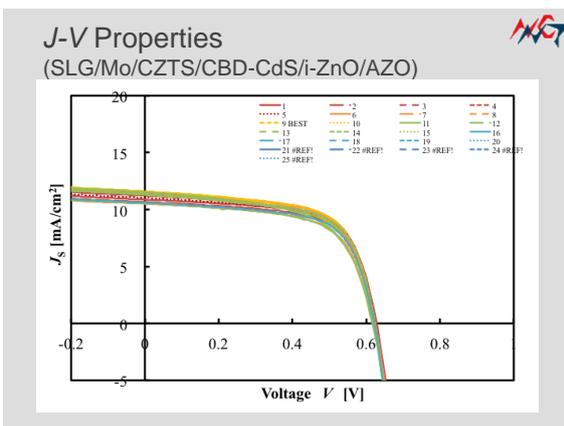


図 4. セル特性の面内分布の改善

図 4 において、J-V 特性のばらつきは抑えられたものの、変換効率そのものは 4% 台と従来の最高値よりかなり低い状況であった。硫化法においては、硫化時におけるバンプの形成のみならず、ボイドの形成や蒸気圧の高い構成元素の再蒸発に伴う組成ずれによって、セル J-V 特性が大きく影響を受ける。そこで、TG/DTA 熱分析結果を反映した硫化条件の再検討を行い、マルチステップ昇温パターンを開発した。

図 5 に、有効照射面積  $A=0.30, 0.51\text{cm}^2$  のセルの  $J$ - $V$  特性を示す。本セルは、CZTS 化合物ターゲットを用いてシングルスパッタを行ったのち、マルチステップ硫化法で作製した光吸収層を用いている。硫化時の最高保持温度は  $540^\circ\text{C}$  であるが、TG/DTA で示唆された  $330\text{--}430^\circ\text{C}$  の特異温度領域において、複数のステップ状の温度保持を行っている。  $A=0.30\text{cm}^2$  のセルでは  $\eta=6.4\%$ 、 $V_{oc}=646\text{mV}$ 、 $J_{sc}=17.1\text{mAcm}^{-2}$ 、 $FF=0.58$  であり、 $A=0.51\text{cm}^2$  のセルでは  $\eta=6.3\%$ 、 $V_{oc}=649\text{mV}$ 、 $J_{sc}=16.9\text{mAcm}^{-2}$ 、 $FF=0.58$  を記録した。マルチステップ硫化法で面内における不均一性が改善されたことによって、従来の 2~3 倍のセル面積を有するにも関わらず、これまで同様に 6% 台の変換効率が得られている。

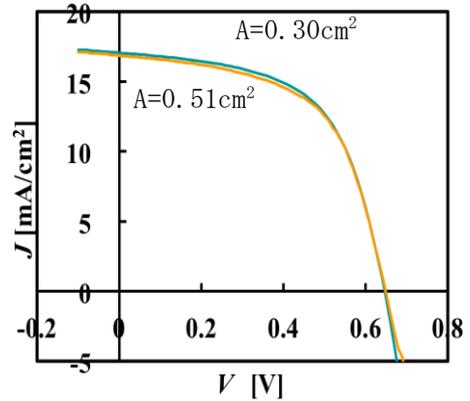


図 5 マルチステップ硫化法により作製した CZTS セルの  $J$ - $V$  特性

次に、CZTS セルにおける Na 添加効果を検証するため、NaF をドーブした CZTS プリカーサを作製した。CZTS プリカーサ膜厚  $700\text{nm}$  に対し、 $50\text{nm}$  に相当する NaF 膜厚分を CZTS 深さ方向で Bottom, Middle, Top の各領域で同時スパッタを行い CZTS:NaF プリカーサとした。硫化後の表面 SEM 像から、Bottom よりも Middle, Top に NaF を入れたサンプルの方で粒径がやや大きくなることが確認された。また XRD による CZTS112 面に対応する回折ピークの半値幅は、Top サンプルが最も狭い値を示した。図 6 に、これらのセルの  $J$ - $V$  特性および GD-OES で観察した CZTS 光吸収層の最表面近傍の Depth Profile を示す。 $J$ - $V$  特性より、Middle, Top では Bottom のサンプルに比較して約  $70\text{mV}$  開放電圧が大きいことがわかる。同時に、GD-OES の Depth Profile より、Middle, Top のサンプルでは CZTS 最表面に  $15\text{nm}$  程度のごく薄い Na-rich, Cu-deficit 層が存在することが明らかとなった。この CZTS/CdS 界面の Cu-deficit 層の存在が開放電圧の向上に寄与しているのではないかと考えている。

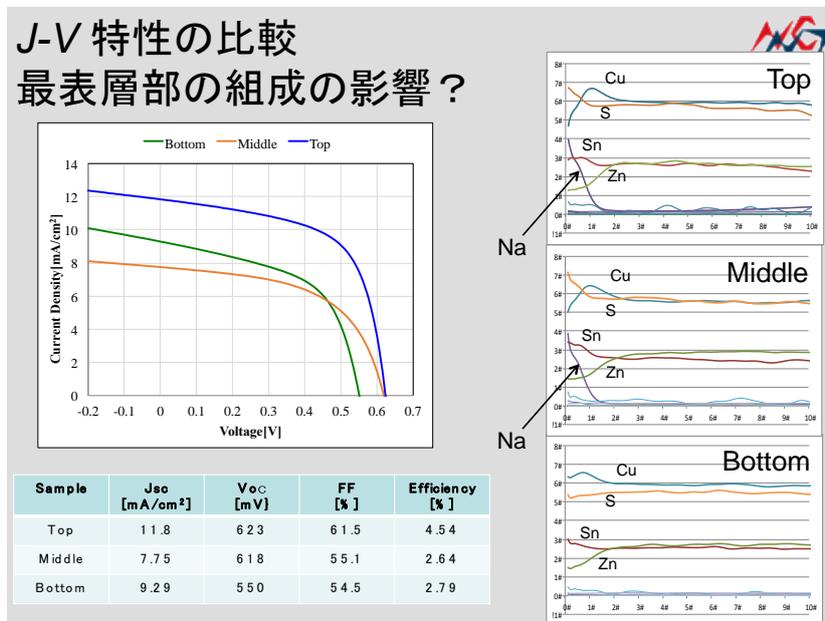


図 6 NaF を Bottom, Middle, Top に同時スパッタしたプリカーサで作製したセルの  $J$ - $V$  特性、および GD-OES による最表面 Depth Profile

## (2-1) 同時蒸着法による高品質 CZTS 薄膜の作製

小形水冷 MBE 装置を用いて同時蒸着法による高品質 CZTS 薄膜の作製に挑戦した。Cu, Zn, Sn の蒸発には従来の K-cell を用い、S に関してはバルブドクラッキングセルを新たに導入した。これにより、各元素のビームをセル温度で制御できるようになった。しかし、高品質化を目指して基板温度を上昇させると著しい Sn の再蒸発によって CZTS 薄膜内の組成比制御が不可能となってしまった。本装置では、この Sn の再蒸発を補償する程まで Sn ビーム強度を上昇できないことから、単純な同時蒸着もしくは3段階法では高品質 CZTS 薄膜が作製できないとの結論に至った。そこで、本装置では基板温度を低く抑えて精密に組成制御したプリカーサを作製し、硫化することで CZTS 薄膜を作製することとした。図 7 に、硫化前後の SLG/Mo/CZTS 薄膜断面 SEM 像の比較を示す。

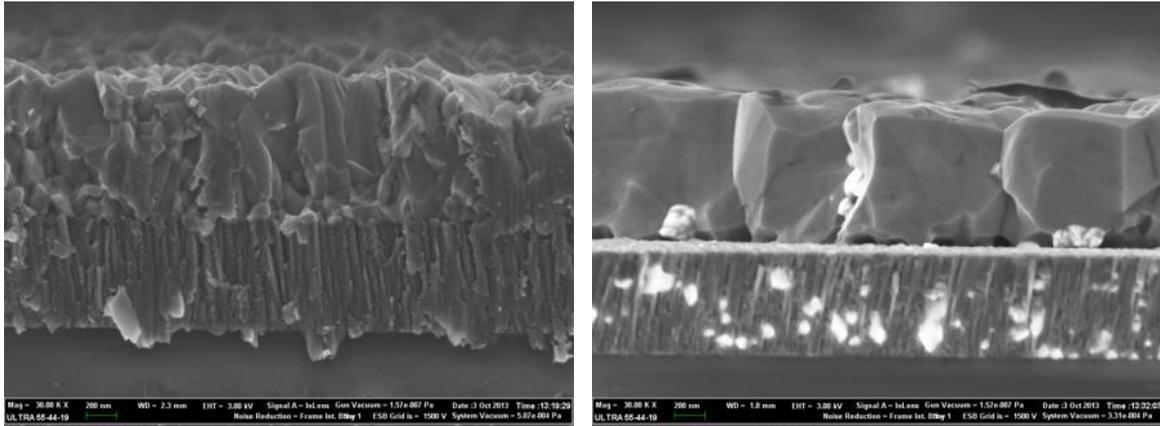


図 7 同時蒸着法で作製した CZTS 薄膜の断面 SEM 像の比較(左:as-grown, 右:硫化後)

図 7 左は、MBE 装置において基板温度 420℃、Cu:1070℃、Sn:1080℃、Zn:250℃、S:190℃の条件で 1 時間成膜した as-grown の CZTS 薄膜であり、図 7 右は同一サンプルを硫化処理したものである。左図の as-grown 膜では、基板温度が低いために結晶粒が成長できていないことが分かる。一方、右図の硫化後のサンプルでは大きく成長した結晶粒が確認できるものの、ZnS と見られる異相が析出することも見て取れる。なお、硫化前後における大幅な組成ずれは認められず、Cu/(Zn+Sn)=0.93、Zn/Sn=1.12 であった。これらを光吸収層としてセル化した結果、as-grown 膜ではほとんど発電に至らず、硫化膜では 4% 台の変換効率が得られている。

## (2-2) MBE 装置を用いた多段階同時蒸着法による CZTS の直接成長

CZTS 光吸収層のさらなる高品質化を目的とし、液体窒素シュラウド装備の MBE 装置を用いた多段階蒸着法による CZTS 薄膜の直接成長を行った。真空蒸着法による CZTS 薄膜形成における問題点として①S および Zn の蒸気圧が高い②基板への S および Zn の付着率が低い③高温成膜時に S および SnS<sub>2</sub> が再蒸発する、等が指摘されている。そのため、成膜条件に対する膜質の再現性が低く、低温堆積プリカーサを高温硫化したセルより変換効率が低いのが現状である。そこで、MBE 装置を用いた同時蒸着法で高品質 CZTS 薄膜の直接成長を試みた。その結果、基板温度が低いと 2 元素の異相が残存し、基板温度を上げると組成制御が困難となるため、1 段階同時蒸着法による高品質薄膜の形成は不可能であるとの結論に至った。そこで、多段階蒸着プロセスを検討した。第 1 段階では、Cu, Zn, Sn, S の 4 元素を同時蒸着し Cu-rich 組成とし、第 2 段階では Cu ビームの照射を止め Cu の熱拡散によって均質な Cu-poor 組成を持つ CZTS 薄膜を成長させた。これらの切り替えタイミングは、放射温度計による基板温度の in-situ モニタリングによって決定できることを見出した。図 8,9 に、CZTS 薄膜の 2 段階蒸着プロセス、および放射温度計による基板温度モニタリングの例を示す。

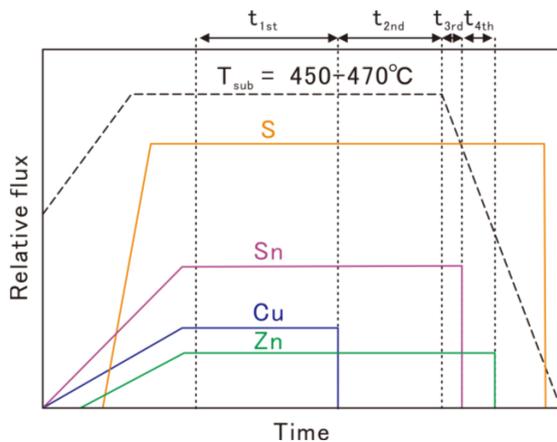


図 8 CZTS 薄膜の 2 段階蒸着プロセス

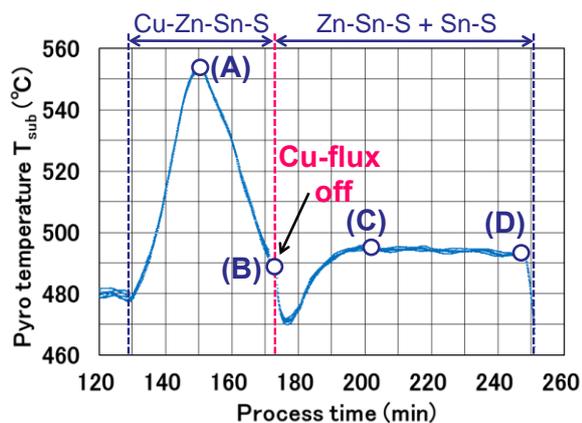


図 9 放射温度計による表面温度変化

基板ヒーター出力を一定に保ったまま、Cu, Zn, Sn, S の全ビームを照射し続けると、放射温度計による基板表面モニタ温度は一旦大きく上昇したのち下降する。ここで、Cu ビームをシャッターで閉じると、逆に小さな谷状の変化を示したのち、ほぼ平衡状態に落ち着く。これらの温度変化の発現理由を調査するため、図 9 中のポイント A, B, C, D で成膜を中止したサンプルを作製し、各種 (XRF, XRD, Raman) の評価を行った。その結果、A 点に到達するまでは Sn が膜中にほとんど存在せず、主に CuS と ZnS が基板上に成膜されており CZTS はごくわずかしかな成長していないことが分かった。その後、B 点に向かって Sn が取り込まれていき、B 点では若干 Cu-rich な化学量論比に近い組成の CZTS が得られることが分かった。B 点で Cu の供給を停止したのちは、Zn, Sn, S を照射し続けることによって Cu-poor 組成に変化して行く。これらのモニタ温度変化は、CIGS 系と同様、薄膜の組成変化に伴う放射率の変化が原因であることが本研究で明らかになった。本手法で作製した CZTS 薄膜を光吸収層として SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO:Ga 構造の太陽電池を構成し、4.73% の変換効率を得た。図 10 に、STC 下で測定した J-V 特性を示す。なお、薄膜太陽電池評価用として知られる James R. Sites の手法により算出したデバイスパラメータは、 $n=2.0$ ,  $J_0=8.5 \times 10^{-5} \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $R_s=0.60 \Omega \text{ cm}^2$ ,  $G_{sh}=4.5 \text{ mScm}^{-2}$  であった。これらの値を、高効率な CIGS セルで得られている値と比較すると、 $n$ ,  $J_0$ ,  $G_{sh}$  に改善が必要であることがわかる。特に  $G_{sh}$  に関しては 2 桁程度も大きな値であり、pn 界面で大きな漏れ電流が流れていることがわかる。そこで、低加速電圧 FE-SEM により MBE-CZTS 表面の観察を行った。図 11 に、加速電圧 800V, WD:2.1mm で撮影した表面の In-lens 像を示す。チャンバー壁に設置された検出器で観察する一般的な SE2 像とは異なり、照射電子プローブの周辺に設置された検出器で観察しているため、表面の凹凸情報の少ない平坦に見える

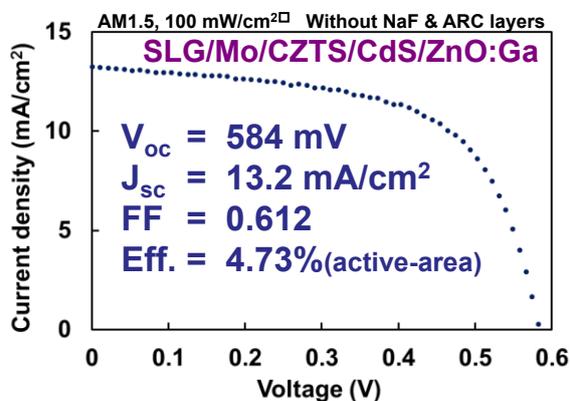


図 10 MBE-CZTS セルの J-V 特性

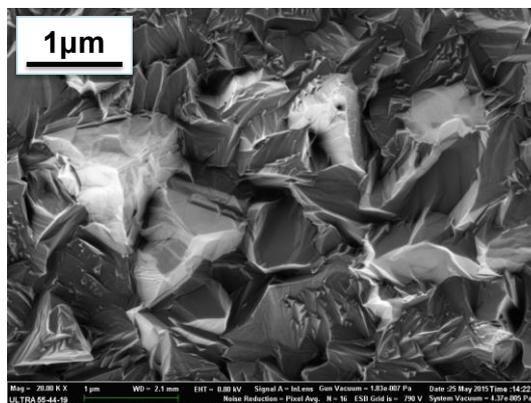


図 11 低加速電圧 FE-SEM による MBE-CZTS 表面 In-lens 像

画像が特徴的である。しかしながら、CZTS が三角錐状に成長しており、先端が極めて鋭利である様子が明瞭に確認できる。そのため、たとえ表面被覆性に優れた溶液成長法による CdS 界面層であっても、三角錐頂上部はうまく覆いきれず、接合漏れ電流が大きくなったものと考えている。

さらに、NaF を Mo 基板上に蒸着した基板を用いることによって、アニール処理を行わない真空蒸着法では世界最高となる 5.3% の変換効率のセルの作製に成功した。

### (3) CZTSSe 薄膜の開発

CZTSSe 薄膜の開発には、CZTS 化合物ターゲットを用いてシングルスパッタで作製した CZTS プリカーサに Se を蒸着した後、電気炉でポストアニールする手法を用いた。表 1 にアニール温度に対する組成の変化を示す。本表より、プリカーサ段階では全く含有されていない Se が、Se 蒸着・ポストアニールのセレン化処理により、薄膜中に取り込まれたことが分かる。Se/(S+Se) で表示できる Se 含有率は 540°C のサンプルで 0.276、560°C のサンプルで 0.311 とアニール温度の上昇によって増加している。これらの 2 サンプルで得られた J-V 特性の比較を図 12 に示す。540°C のセルで  $V_{oc}=481$  mV,  $J_{sc}=14.0$  mAcm<sup>-2</sup>, FF= 0.48 で変換効率 3.19%、560°C のセルで  $V_{oc}=429$  mV,  $J_{sc}=15.9$  mAcm<sup>-2</sup>, FF= 0.45 で変換効率 3.07% の特性が得られている。Se 含有率の高い 560°C のセルでは、相対的に  $V_{oc}$  が低下し  $J_{sc}$  が上昇している。これは、Se 含有率の増加に伴って、CZTSSe 光吸収層の禁制帯幅  $E_g$  が狭くなったことに起因している。 $E_g$  の狭ギャップ化に伴う  $V_{oc}$  の低下は合理的ではあるものの、従来の CZTS セルに比べて  $J_{sc}$  の増加が見られていない。これは、本作製法による CZTSSe 結晶品質そのものに問題があり、欠陥が非常に多いことに起因するものと考えている。

表 1 セレン化処理前後の XRF による組成の変化

Sample	Cu [at%]	Zn [at%]	Sn [at%]	S [at%]	Se [at%]	Se/(S+Se)
Precursor	20.8	14.9	11.7	52.5	0	0
540°C	23.1	15.3	12.0	35.9	13.7	0.276
560°C	22.8	15.2	11.9	34.5	15.6	0.311

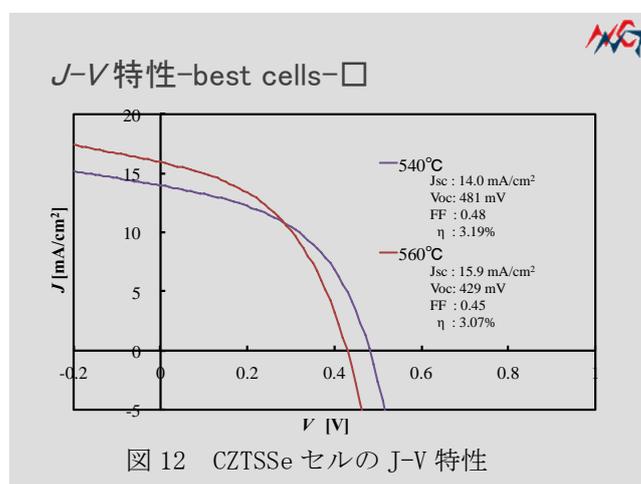


図 12 CZTSSe セルの J-V 特性

### 3. 2 CZTS 系薄膜太陽電池の欠陥・界面・粒界の評価および高性能化技術の開発 (産業技術総合研究所 仁木グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

##### ① 研究のねらい

CZTS系太陽電池は研究開発の歴史も浅く、基礎的な物性データも十分ではない。長岡高専および産総研で作製した薄膜、デバイスについて、CIS系で実績のある各種評価手法を用いて系統的な評価を行い、高効率化のための課題を明らかにするとともにデータベース化を図る。さらに、CZTS系光吸収層に最適な周辺素材の見直し・最適化を図る。

##### ② 研究実施方法

仁木グループにおいては、現在までに欠陥制御、組成制御の観点から S(硫黄)を含まない、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe)太陽電池の研究開発に取り組んできた。作製手法は、同時蒸着法およびメタルプリカーサを用いたセレン化法を採用した。化学量論的組成からの組成のずれが CZTSe 薄膜の電氣的・光学的物性に与える影響を調査した。また、時間分解 PL 測定によりキャリアのライフタイム測定も行っている。研究成果としては大きく分けて、(1)Na 添加効果と太陽電池特性向上、(2)プリカーサ利用による CZTSe 太陽電池に関するものがある。

##### ③ 研究結果

###### (1)Na 添加効果と太陽電池特性向上。

CZTSe は  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)系材料の類縁物質として、希少金属である Ga、In(III 族元素)を資源的に豊富であり安価な Zn(II 族元素)、Sn(IV 族元素)で置換した材料系である。CIGS が I-III-VI<sub>2</sub> 族半導体(3 元化合物)であるのに対して、CZTSe は I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> 族半導体(4 元化合物)である。構成する元素が増えたということは、単純には組成制御のパラメータや欠陥の組み合わせが増えるため、材料としての扱いは困難になる。CIGS 系では分解(生成)反応において Se の分解分圧が高いという大きな問題を抱えるが、それは 2 元化合物である、ZnSe や GaAs などとあまり大差はない。これは、Cu、In、Ga、 $\text{Cu}_2\text{Se}$ 、 $\text{In}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  の(分解)蒸気圧が成長温度において十分低いためである。一方、CZTSe においては、Se の高い蒸気圧にくわえて、 $\text{SnSe}_2$ 、ZnSe、Zn などが高い蒸気圧を有するため、CZTSe 化合物は熱平衡温度にくらべてかなり低い温度での成長を余儀なくされる。仁木グループでは、CZTSe 製膜に CIGS で実績のある真空蒸着法(MBE 法)を利用したが、MBE 法では高真空中で製膜を行うため、CZTSe 製膜時の高い蒸気圧が大きな問題となった。

研究当初には、MBE 法により製膜の温度依存性について調査を行った。その結果 370°Cを超えると急激に組成制御が困難に、特に Sn の組成が急激に減少することが分かった。これは、Sn 系の化合物の蒸気圧が高く、いったん CZTSe 化合物を形成しても分解反応が進むことにより説明できる。この現象に関しては、MBE 法により CZTSe を製膜する他のグループからも発表されている。研究当初は、この 370°Cで製膜を行い、その後処理を行わずに太陽電池を作製した。

CZTSe はその化学式  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  に従えば構成元素の原子濃度は  $[\text{Cu}] : [\text{Zn}] : [\text{Sn}] : [\text{Se}] = 2 : 1 : 1 : 4$  であり、その化学量論組成からのずれ、不定比性は小さい化合物であると考えられている(CISは  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  状態図において、1:1 の領域から  $\text{In}_2\text{Se}_3$  側に CIS 相としての状態を有する。)しかしながら、化学量論比付近では大きな変換効率が得られないということが、片桐らによって報告されていた( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  において)。そこで、CZTSe における組成制御と太陽電池特性を明らかにすることを最初の目標として研究を進めた。

図 13 に一定の温度(370°C)で MBE 製膜した場合の CZTSe 薄膜の組成を示す。この図で特徴的なことは、Cu、Zn、および Sn の供給量は独立に変更しているにもかかわらず、組成がある一定のラインに乗ることである。このラインは、 $\text{ZnSe}-\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  を結ぶ組成を表している。別の観点からは  $[\text{Cu}] : [\text{Sn}] = 2 : 1$  である組成を意味するラインである。この原因については、現在のところはっきりとしていない。CZTSe は 370°Cに近い温度領域で ZnSe と  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  の反応からも形成されるが、その二つの化合物のバランスにより CZTSe が形成されると考えると合理的である。

CIGS 太陽電池では、Na を中心としたアルカリ金属の添加は変換効率の高効率化に必須の技術である。その効果や原因については完全には理解されていないが、CIGS においては、結晶粒径への影響、キャリア濃度への影響、結晶粒界の不活性化などの効果が報告されている。そこで本研究では、CZTSe における変換効率への組成の影響に加えて Na 組成の影響を合わせて調査した。

図 14 に CZTSe 太陽電池の組成 (Na 含む) と変換効率の関係を示す。なお、CZTSe 薄膜の組成の評価は EPMA で行い、加速電圧を 7kV とすること (表面敏感) で評価した。(表面に偏析しやすい Na の組成評価のためである。) なお、CZTSe 薄膜は製膜後に熱処理は行わずに、その後順次、膜を堆積させ Al/AZO/i-ZnO/CdS/CZTSe/Mo/SLG 構造の太陽電池を作製した。本構造は、CIGS 太陽電池の光吸収層 (まさに CIGS 層) を除いて全く同じ構成である。図 14 では、横軸は  $TP = ([Sn]/[Zn]+[Cu])/2$  で表記している。これは、CZTSe の組成が  $ZnSe-Cu_2ZnSnSe_4$  ライン上にあるため  $Cu_{2x}ZnSn_xSe_{(1+3x)}$  と表記した際の  $x$  の値に相当する。すなわち、ZnSe を 0 ( $TP=0$ )、 $Cu_2ZnSnSe_4$  を 1 ( $TP=1$ ) とした場合に特定のサンプルの組成を表すパラメータである。

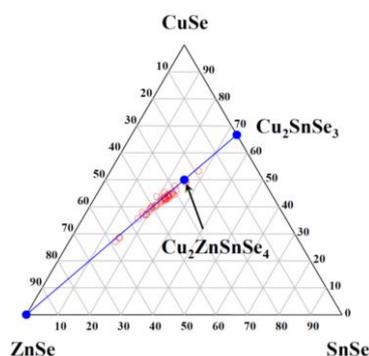


図 13 製膜した CZTSe 薄膜の組成

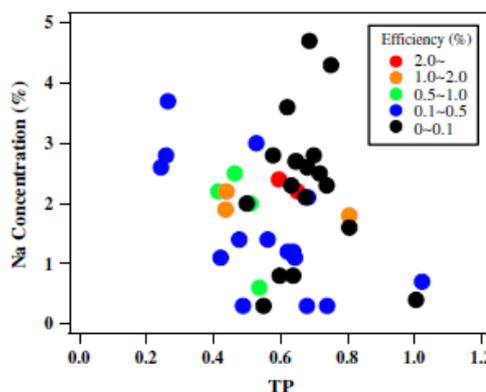


図 14 CZTSe 太陽電池と組成 (Na 含む) 関係

図 14 より  $TP \sim 0.65$  付近で  $TP$  が大きくなると急激に効率が減少することが分かった。また、 $TP$  が 0.65 以下付近 ( $Cu/Zn+Sn \sim 0.8$ ,  $Zn/Sn \sim 1.6$ ) において、 $[Na]$  が 2% 付近で最も高い変換効率 ( $\sim 2\%$ ) が得られることが分かった。つまり、 $[Na]$  は多すぎても、少なすぎても変換効率が減少し 2% 付近 (EPMA 評価値) が適当である。なお、本研究で作製した太陽電池において、Na の大小は、結晶構造や異相形成、さらには結晶形態には大きな影響は与えないことが示された。しかしながら、CV 測定によるキャリア濃度に若干の違いがみられており、Na は CZTSe の欠陥生成に影響すると考えている。

ここまでの研究では、Na は基板から拡散するものを制御せずに利用し、また  $370^\circ\text{C}$  と比較的低温で製膜しているため、結晶品質 (粒径や欠陥濃度 (キャリア濃度)) が低いものであった。そこでまず、製膜後に熱処理による結晶品質の向上に取り組んだ。CIGS では  $500^\circ\text{C}$  以上で製膜を行い、さらに高温にすることにより品質の高い薄膜が得られることが実証されている。(実際は利用する基板が SLG ベースである場合が多く、あまり高温にはできない。) また、MBE を利用している CZTSe を製膜しているグループからも熱処理に関して報告されている。本研究においても、熱処理することにより結晶品質の向上、それによる変換効率の向上を目指した。

図 15 に製膜後に熱処理した場合の表面形態の SEM 観察像を示す。図に示す通り、as-grown 試料に比べて、熱処理の温度を上昇させることにより結晶粒が肥大化することが分かる。しかしながら、 $580^\circ\text{C}$  では、Mo/CZTSe 界面でのボイド形成が顕著となり、 $610^\circ\text{C}$  においては表面から裏面の Mo 基板までの膜の抜けが発生し太陽電池としては不適切な構造となっている。熱処理条件に関しては、温度以外にも Se や  $SnSe_2$  の供給量や処理圧力を制御することにより、 $550^\circ\text{C}$  の熱処理条件において変換効率 8.5% の CZTSe 太陽電池が得られた。

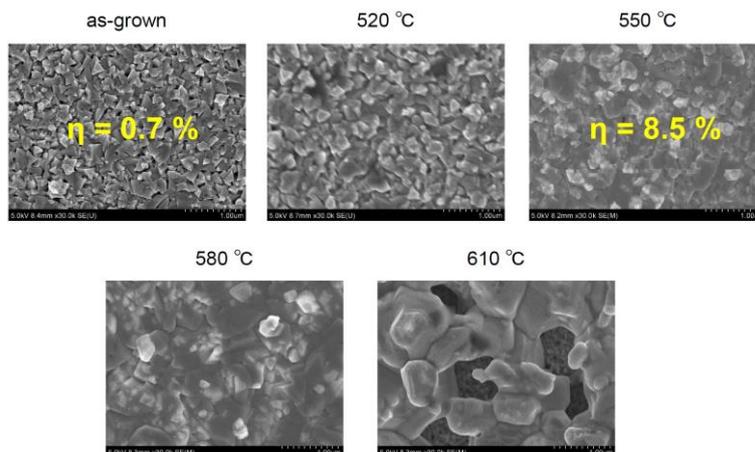


図 15 熱処理温度による表面形態の変化

熱処理により粒径が大きく、欠陥が少ない(キャリア濃度が低い) CZTSe 薄膜が得られているが、さらなる高効率化を目指して、(基板からの拡散に頼らない) Na 添加に関する研究を進めた。MBE で製膜した CZTSe 薄膜上に NaF を真空蒸着法(MBE とは別装置)により堆積し(Na 添加量は NaF の膜厚により調整)、その後熱処理することにより Na を添加した。

## (2) プリカーサ利用による CZTSe 太陽電池

ここまでの研究においては、CZTSe 薄膜は同時蒸着により製膜していたが(熱処理の有無はあるが)、CZTSe はプリカーサを利用することによっても形成できる。製膜法にはそれぞれ一長一短であるが、大規模に実用化している CIGS 太陽電池の製膜方法はメタルプリカーサ法が採用されている。これ以降では、2 種類のプリカーサ(メタルプリカーサ、化合物プリカーサ)を利用した CZTSe 薄膜の形成および電池化に関する成果を説明する。

CIGS で実用化されている方法であり、メタル原料をプリカーサとし、その後セレン化や硫化を通して薄膜を形成手法が、「メタルプリカーサ法」である。本研究では、当初 3 種類の金属(Cu、Zn、Sn)のすべての組み合わせによる 3 層積層構造(6 種類)を試し、Zn/Cu/Sn/基板積層構造が最も太陽電池として適している(高い効率が得られる)ことを示した。ただし、同時蒸着と同様な条件での(セレン化)熱処理では、ち密な CZTSe 薄膜が得られない問題があった。そこで、ち密な膜を得るために熱処理の条件の最適化に取り組んだ。その結果、550°C 程度で最終的にセレン化の熱処理を通常行うが、その処理前に 300°C で加熱保持(プレアニール)することにより、最終的にち密な CZTSe 薄膜が得られることが分かった。これは、300°C に保持する際に  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  が形成され、それにより CZTSe へのスムーズな反応(副反応の少ない)が進行するためである。

プレアニールがない場合には大小大きさの異なる結晶粒からなり、ボイドも存在する形態である。一方、プレアニールを行うことにより均一で大きな結晶粒からなり、ボイド等も少ない形状を示した。この形態の変化は太陽電池特性にも大きく影響し、開放電圧が大きく向上することが分かった。これはプレアニールによるち密性向上により膜中の欠陥を大きく減少させたためである。

本研究では当初、二つのプリカーサを積層した構造(ZnSe/ $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ /基板(図(16))、 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ /ZnSe/基板)により太陽電池の作製を試みた。その結果、後者の構造では現在のところ原因は不明であるが、ZnSe の分解反応により組成の制御が困難であることが分かった。(Zn 組成が極端に低くなる)そこで、前者の構造(ZnSe/ $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ /基板)により研究を進めたが、この構造においては CZTSe の組成制御に関して問題が生じた。ZnSe の膜厚を増やすことで、CZTSe 薄膜の Zn/Sn 比を制御することができるが、CZTSe 太陽電池に適した組成(Zn/Sn>1.3)以上にしようとすると未反応の ZnSe が大量に表面に残留した。この残留 ZnSe により短絡電流密度が大幅に減少し、トータルの組成としては適しているにもかかわらず、むしろ太陽電池としての特性は悪化した。そこで本研究では、Zn を ZnSe に分離することなく反応させ、太陽電池に適した Zn/Sn 比に制御した CZTSe 薄膜を得るために図 16 に示すような 3 層構造のプリカーサ導入を試みた。

図 17 に、2 層構造および 3 層構造プリカーサによる CZTSe 薄膜の JV 特性を示す。3 層構造では Zn/Sn 比を 1.3 に制御することが可能であり、その結果変換効率を大幅に上昇させることに成功した。

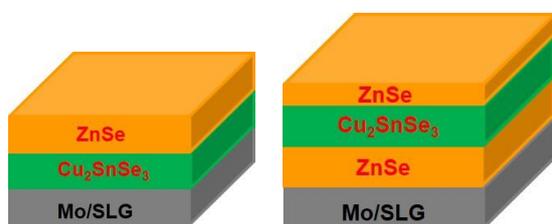


図 16 2 層構造、3 層構造のプリカーサの模式図

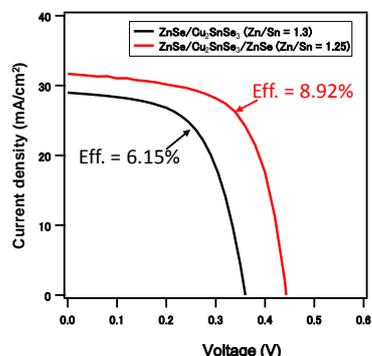


図 17 2 層構造、3 層構造を利用した CZTSe 太陽電池の JV カーブ

本研究ではメタルプリカーサとは別の手法として、化合物プリカーサの利用も試みた。プリカーサとしては ZnSe および  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  を利用した。この二つのプリカーサを利用した理由の一つとしては、二つの化合物から CZTSe 形成への反応は、CZTSe 形成に最も近い最終反応だからである。実際、メタルプリカーサを利用した場合でも、セレン化の温度上昇とともにさまざまな化合物を形成して最終的にはその二つの化合物が形成され、それが反応することにより CZTSe が形成される。また、 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  をプリカーサとして利用する別のメリットは、同時蒸着と同様な条件で製膜した  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  の粒径が大きいことがあげられる。図 18 に示す通りプレアニールにより、結晶粒径が増大しラマン測定より結晶品質が向上することが分かった。その結果、図 19 に示す通り並列抵抗が増大し効率が增大することが分かった。

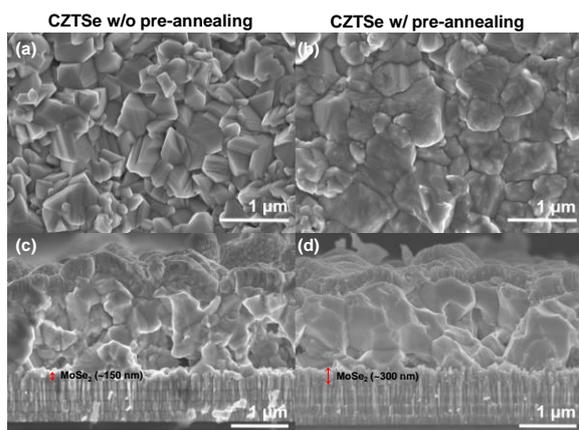


図 18 プレアニールの有無による形態の変化

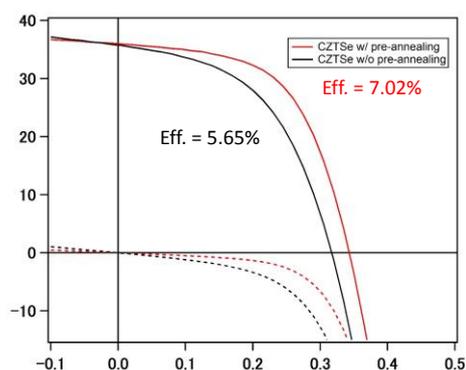


図 19 プレアニールの有無による JV 特性の変化

### 3. 3 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 (龍谷大学 和田グループ)

#### (1) 研究実施内容及び成果

##### ① 研究のねらい

CZTS 系多元系化合物半導体の電子構造を明らかにし、現在高効率化合物薄膜太陽電池が得られている  $\text{CuInSe}_2$ (CIS)や最近注目を集め始めた  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (CTS)と比較して、高効率太陽電池材料としての可能性について検討する。 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)や  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) 等の4元化合物の高品質化を行うためには、欠陥制御を精密に行う必要があり、これらの化合物の欠陥の形成エネルギーや相の安定性を評価することで、新規多元系材料の高品質化や太陽電池の変換効率の向上の指針を得る。

## ② 研究実施方法

第一原理計算を用いて CZTS 系化合物半導体の相の安定性と電子構造を明らかにし、さらに CZTS 系化合物における欠陥構造や欠陥の安定性を評価する。相の安定性については第一原理計算を用いて求めた各相の生成エンタルピーを比較することで行い、欠陥の安定性については熱力学的観点(生成エネルギー)と動力学(原子拡散の活性化エネルギー)観点の両面から検討した。

## ③ 研究結果

### 相の安定性

$\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$  化合物には、ケステライト(KS)型、スタンナイト(ST)型及びウルツスタンナイト(WST)型構造の3つの結晶構造が報告されている。KS型及びST型は両方とも正方晶系で、空間群はそれぞれ  $\bar{I}4$  と  $\bar{I}42m$  で似ているため、X線回折の消滅則からは判断出来ず、さらにX線構造解析ではCuとZnが区別できないため、これらの結晶構造の区別が非常に難しい。H23年度において我々は理論計算と中性子回折による実験から CZTSe が KS 型構造を有することを明らかにした。 $\text{Cu}_2\text{Zn/IVS}_4$  と  $\text{Cu}_2\text{Zn/IVSe}_4$  [IV: Si, Ge, Sn]ではKS相が安定で、 $\text{Cu}_2\text{/ISnS}_4$  と  $\text{Cu}_2\text{/ISnSe}_4$  [II: Cd, Hg]ではST相が安定となった。 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ (AZTSe)はST相、WST相、KS相の順に安定で、この結果はCZTSeと同様であった。我々は実際にAZTSeを合成し、X線回折データを用いたリートベルト解析により、AZTSeがKS相であることを確認した。

### CZTSの電子構造

第一原理計算により CZTS 系化合物の電子構造に関して、次のことを明らかにした。CZTS の価電子帯上端は Cu 3d+S 3p で構成されている。これが、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe)になると価電子帯が Cu 3d+Se 4p になる。また、さらに CZTSe の Cu を Ag で置換した  $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ (AZTSe)では価電子帯は Ag 4d+Se 4p で構成される。伝導帯下端は、CZTSe と AZTSe ともに Sn 5s+Se 4p で構成される。AZTSe の場合には Ag 4d は、CZTSe の Cu 3d と比較して低いエネルギーに位置する。そのため、AZTSe の価電子帯上端は、CZTSe と比較して低くなる。そのため、AZTSe の禁制帯幅(計算値 0.94 eV, 実験値 1.33 eV)は CZTSe(計算値 0.63 eV, 実験値 1.05 eV)と比較して広くなると考えられる。

### CZTSの中性空孔の形成エネルギー

片桐グループでは、Cu 不足、Zn 過剰条件で作製した CZTS 太陽電池が高い効率を示すことを報告している。したがって、Cu 不足、Zn 過剰条件において形成される格子欠陥の研究は重要である。それで、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、CZTS の Cu, Zn, Sn, S 空孔の形成エネルギーを算出した。特に、今回は CZTS と同じ元素を含む  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (CTS)や 20%以上の変換効率が達成されている  $\text{CuInSe}_2$ (CIS)と比較するために、同じ Version の計算プログラムを用いて計算を行った。用いた計算プログラムは Materials Studio CASTEP ver.70 である。

CZTS は 4 元系化合物なので Zn:Sn の比率を 1:1 に固定した Cu-(Zn<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>)-S 擬 3 元系と Cu<sub>2</sub>S-ZnS-SnS<sub>2</sub> 擬 3 元系の二つの場合について検討した。Cu-(Zn<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>)-S 擬 3 元系モード状態図を図 20(a)に、さらに代表的な点 1~5 における各元素の中性空孔の生成エネルギーを図 20(b)に示す。また、Cu<sub>2</sub>S-ZnS-SnS<sub>2</sub> 擬 3 元系モード状態図を図 21(a)に、さらに代表的な点 1~4 における各元素の中性空孔の形成エネルギーを図 21(b)に示す。

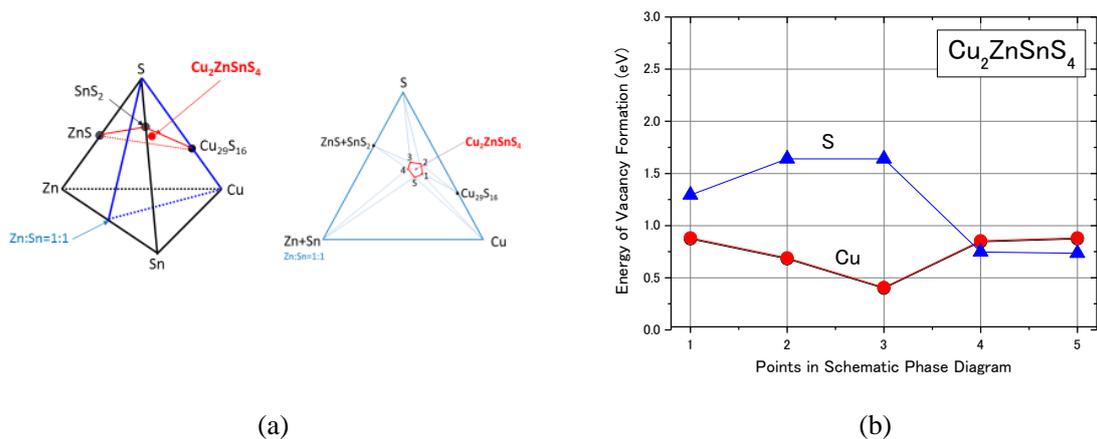


図 20 Cu-(Zn<sub>1/2</sub>Sn<sub>1/2</sub>)-S 系擬 3 元状態図(a)と同図に示した代表的な点における Cu と S の中性空孔の形成エネルギー(b)

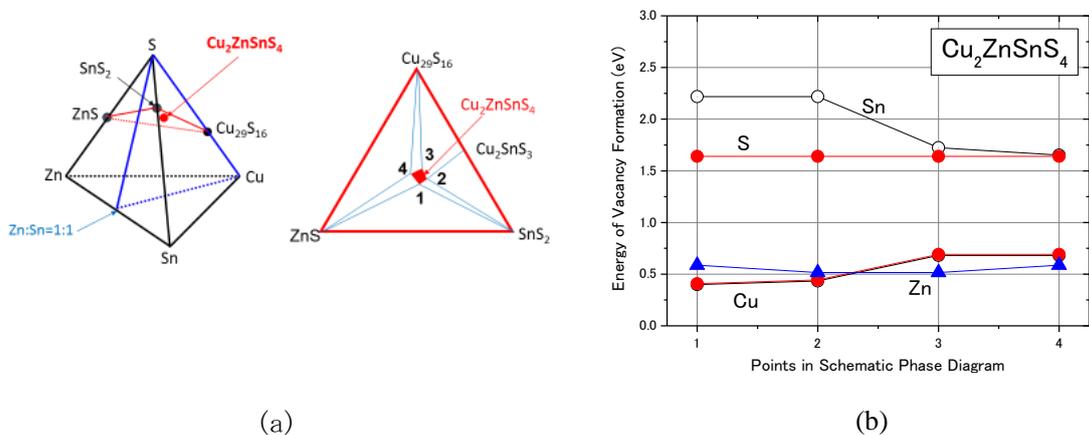


図 21 Cu<sub>2</sub>S-ZnS-SnS<sub>2</sub> 擬 3 元系模式状態図(a)と同図に示した代表的な点 1~4 における Cu, Zn, Sn, S の各元素の中性空孔の形成エネルギー(b)

図 20(b)や図 21(b)からわかるように Cu の空孔形成エネルギーが Sn や S の空孔形成エネルギーと比較して小さいことがわかる。図 21(b)から Zn の空孔形成エネルギーは Cu の同程度で小さい。また、Cu と Zn の置換エネルギーが小さいことを確認している。

### CZTS の中性空孔の生成エネルギーの Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> や CuInSe<sub>2</sub> との比較

CZTS の欠陥形成の特徴を明らかにするために、Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>(CTS)や CuInSe<sub>2</sub>(CIS)の中性空孔の生成エネルギーを CZTS の場合と同じ Version のプログラムを用いて計算を行った。計算プログラムの種類や Version が異なると、擬ポテンシャル等の各種パラメーターが異なるので得られるエネルギーを直接比較することができない。得られた CTS と CIS の計算結果を図 22 と図 23 に示す。これらの図を見ると、CTS や CIS も CZTS の場合と同様に Cu の空孔の形成エネルギーが他の元素の空孔形成エネルギーに比べて小さいことがわかる。Cu 空孔がこれらの化合物の p 型伝導の起源と考えられるので CZTS は CTS や CIS と大きな違いはないと考えられる。現在、CIS 太陽電池の変換効率が 20%以上、CZTS 太陽電池が 12%レベル、CTS 太陽電池が 6%程度であることを考慮すると、これらの化合物中の空孔が直接太陽電池の変換効率と関係していると考えにくい。CZTS の場合には、Cu と Zn のように類似している原子価の異なる元素から構成されていること、CTS の場合には単斜晶系で対称性が低いこと等が影響して、変換効率を下けている可能性が考えられる。バッファー層と光吸収層の界面を含めたさらなる研究が必要と考えられる。

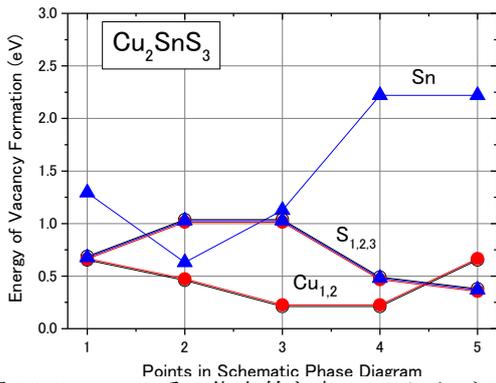


図 22 Cu-Sn-S 系の代表的な点 1~5 における Cu, Sn, S の各元素の中性空孔の形成エネルギー

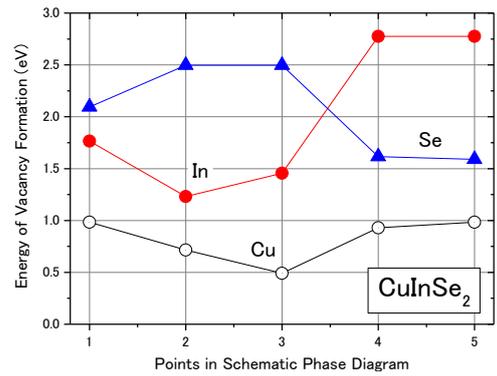


図 23 Cu-In-Se 系の代表的な点 1~5 における Cu, In, Se の各元素の中性空孔の形成エネルギー

### CZTS の各構成原子の Cu 空孔を介した拡散の活性化エネルギー

第一原理計算を用いて CZTSe と CZTS の各構成原子の Cu 空孔を介した拡散の活性化エネルギーを求めた。CZTS と CZTSe を比較すると、CZTS の方が全体として原子移動の活性化エネルギーが大きい。CZTS 及び CZTSe のいずれにおいても活性化エネルギーは、Cu  $\approx$  Zn  $<$  Sn の順で大きくなる。CZTS や CZTSe における Cu 拡散の活性化エネルギーは、CuInSe<sub>2</sub> や CuInS<sub>2</sub> に近い値である。また、Zn 拡散の活性化エネルギーは、Cu の拡散と同程度で、Sn の拡散の活性化エネルギーは、Cu や Zn と比較して非常に大きい。

原子拡散の活性化エネルギーを用いて、Cu 空孔を介した原子の拡散係数  $D$  を求めた。その結果が図 24 である。また、Pohl らが第一原理計算を用いて求めた CuInSe<sub>2</sub>(CIS) の計算結果も参考に示した。Pohl は Cu 空孔の濃度が 1% であると仮定して計算している。本研究では、Cu 空孔は CIS では 18% で、CZTS と CZTSe に対しては 7.5% と仮定した。CZTS や CZTSe 膜の薄膜形成温度は約 530 °C (800 K) である。それで、 $T=800\text{K}$  における CZTSe 中の Cu 拡散の拡散係数を CIS と比較すると、CZTSe の Cu 拡散は僅かに CIS の Cu 拡散より速いと考えられ、Zn 拡散は少し遅い程度である。このように、CZTS 及び CZTSe 中の Cu や Zn の拡散は、CIS 中の Cu 拡散と同様に速いと考えられる。

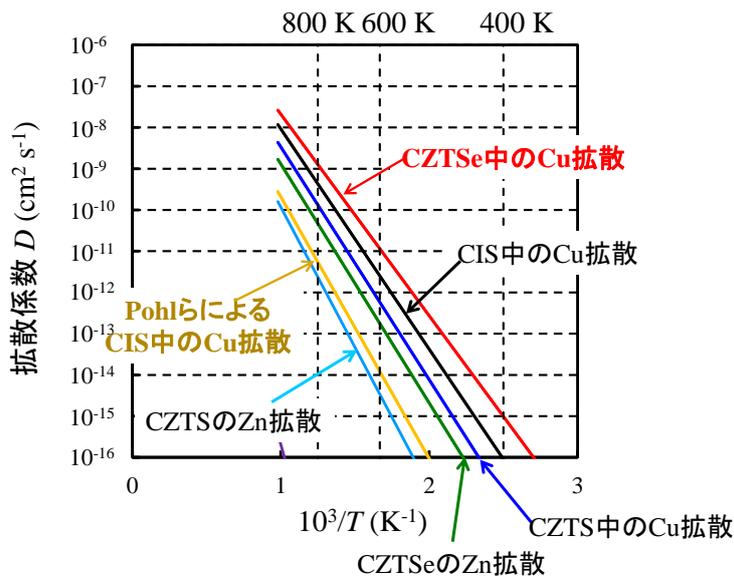


図 24 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>(CZTS)及び Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>(CZTSe)の原子拡散の拡散係数

### CZGS および CGS 中の中性空孔の生成エネルギー

CuZnSnS<sub>4</sub> や Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 系光吸収層のワイドバンドギャップ化のために固溶される Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub>(CZGS)と Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>(CGS)について検討した。Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub>(CZGS)や Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>(CGS)中の中性空孔の生成エネルギーを CZTS の場合と同じ CASTEP ver. 7.0 のプログラムを用いて計算を行った。得られた CZGS と CGS の計算結果を図 25, 図 26 に示す。これらの図を見ると、CZGS や CGS においては対応する CZTS や CTS の場合より少し形成エネルギーは低いが、ほぼ似ていて、Cu の空孔の形成エネルギーの観点から見ると、CZTS, CTS, CZGS, CGS はいずれもよく似ていることが明らかとなった。

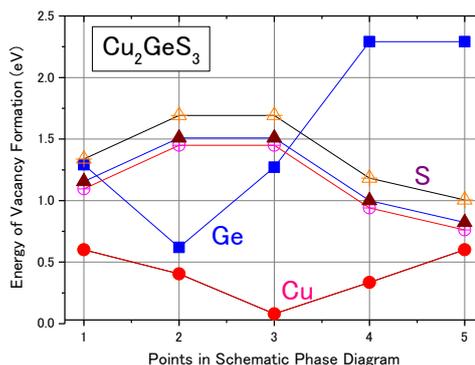
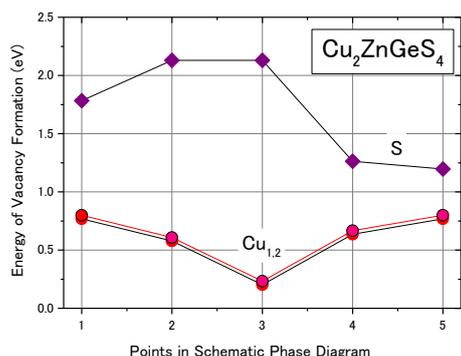


図 25 Cu-(Zn<sub>1/2</sub>Ge<sub>1/2</sub>)-S 系の代表的な点 1~5 における Cu, S の各元素の中性空孔の形成エネルギー

図 26 Cu-Ge-S 系の代表的な点 1~5 における Cu, Ge, S の各元素の中性空孔の形成エネルギー

### CZTS および CZGS 中の複合欠陥の生成エネルギー

さらなる検討のため、CZTS や CZGS 中の Cu 原子が Zn 原子の位置を占めたり (Cu<sub>Zn</sub>), Cu 原子が Sn 原子や Ge 原子の位置を占めたり (Cu<sub>Sn</sub>, Cu<sub>Ge</sub>) するような複合欠陥の生成エネルギーを CASTEP ver. 7.0 を用いて計算を行った。得られた計算結果を図 27 と図 28 に示す。複合欠陥の計算誤差は単原子の空孔の場合よりも大きいですが、それを考慮しても、Cu-rich の点 3 や点 4 においては、Zn サイトへに Cu が入る場合のエネルギーが負となり、Cu<sub>Zn</sub> 欠陥が生成しやすいことが推測された。太陽電池を作製する場合には、Cu<sub>Zn</sub> のようなアンチサイト欠陥が出来るだけ生成しないように Cu 不足、IV 足元素 (Sn, Ge) 過剰組成で薄膜が形成される。

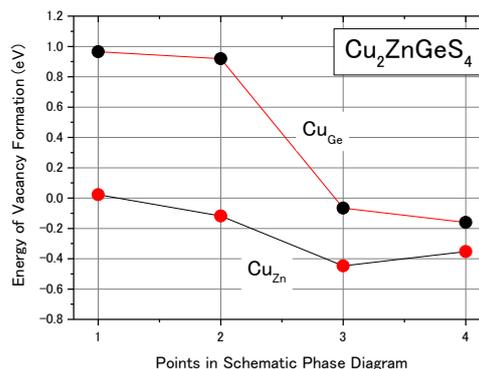
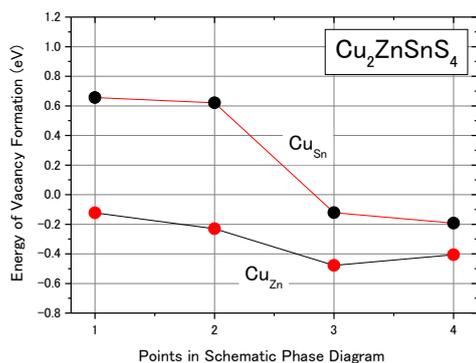


図 27 Cu<sub>2</sub>S-ZnS-SnS<sub>2</sub> 擬 3 元系模式状態図(図 17(a))の代表的な点 1~4 における Cu<sub>Zn</sub> 及び Cu<sub>Sn</sub> アンチサイト欠陥の形成エネルギー

図 28 Cu<sub>2</sub>S-ZnS-GeS<sub>2</sub> 擬 3 元系模式状態図の代表的な点 1~4 における Cu<sub>Zn</sub> 及び Cu<sub>Ge</sub> アンチサイト欠陥の形成エネルギー

## § 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 22 件)

1. 著者、論文タイトル、掲載誌 巻、号、発行年

1. T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, "First Principles Calculations of Defect Formation in In-Free Photovoltaic Semiconductors  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 04DP07 (2011). (DOI: 10.1143/JJAP.50.04DP07).
2. S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, "Phase Stability and Electronic Structure of In-Free Photovoltaic Materials  $\text{Cu}_2\text{IIInSnSe}_4$  [II: Zn, Cd, Hg]", *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 05FF01 (2011). (DOI: 10.1143/JJAP.50.05FF01).
3. T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, "First principles calculations of vacancy formation in In-free photovoltaic semiconductor  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ", *Thin Solid Films*, **519**, 7513-7516 (2011). (DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.094).
4. T. Wada, S. Nakamura, and T. Maeda, "Ternary and multinary Cu-chalcogenide photovoltaic materials from  $\text{CuInSe}_2$  to  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and other compounds", *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **20**, 520-525 (2012). (DOI: 10.1002/pip.2183).
5. T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, "First-principles study on Cd doping in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 10NC11 (2012). (DOI: 10.1143/JJAP.51.10NC11).
6. S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, "First-principles study of diffusion of Cu and In atoms in  $\text{CuInSe}_2$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 04CR01(2013). (DOI: 10.7567/JJAP.52.04CR01).
7. S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, "First-principles calculations of diffusion of constituent atoms in  $\text{CuGaSe}_2$ ", *Phys. Status Solidi A* **210**, No.7, 1317-1321 (2013) (DOI: 10.1002/pssa.201200860).
8. K.M. Kim, H. Tampo, S. Shibata, S. Niki, "Growth and characterization of coevaporated  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  thin films for photovoltaic applications", *Thin Solid Films*, **536** (2013) 111.
9. H. Tampo, K. Makita, H. Komaki, A. Yamada, S. Furue, S. Ishizuka, H. Shibata, K. Matsubara, S. Niki, "Composition Control of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Based Solar Cells Grown by Coevaporation", *Thin Solid Films*, **551** (2013) 27.
10. T. Maeda, A. Kawabata, and T. Wada, "First-principles study on alkali-metal effect of Li, Na, and K in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ", *Phys. Status Solidi C* **12**, No. 6, 631– 637 (2015). (DOI 10.1002/pssc.201400345).
11. Y. Hirata, H. Tampo, S. Minoura, H. Kasowaki, A. Nakane, K.M. Kim, H. Shibata, S. Niki, H. Fujiwara, "Dielectric functions of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  semiconductors", *J. Appl. Phys.*, **117** (2015) 015702-1.
12. Takahiro Mise, Shin Tajima, Tatsuo Fukano Kazuo Higuchi and Hironori Katagiri: "In situ process monitoring during multistage Coevaporation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **33**, 21206, Mar/Apr 2015.
13. T. Mise, S. Tajima, T. Fukano, K. Higuchi and H. Katagiri, "Influence of chemical composition on the properties of directly coevaporated Cu–Zn–Sn–S-based thin films and solar cells", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 012303 (2016). (doi.org/10.7567/JJAP.55.012303).
14. T. Mise, S. Tajima, T. Fukano, K. Higuchi, T. Washio, K. Jimbo and H. Katagiri, "Improving the photovoltaic performance of co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin-film solar cells by incorporation of sodium from NaF layers", *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2016). DOI: 10.1002/pip.2745.
15. H. Nishihara, T. Maeda, A. Shigemi and T. Wada, "First principles study of defect formation in photovoltaic semiconductor  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  for comparison with  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{CuInSe}_2$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 04ES08 (2016). (doi.org/10.7567/JJAP.55.04ES08).
16. K.M. Kim, S. Kim, H. Tampo, S. Shibata, K. Matsubara, S. Niki, "Effect of pre-annealing on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  solar cells prepared from stacked Zn/Cu/Sn metal precursors", *Materials Letters*, **176** (2016) 78-82.
17. A. Nakane, H. Tampo, M. Tamakoshi, S. Fujimoto, K.M. Kim, S. Kim, H. Shibata, S. Niki, and H. Fujiwara, "Quantitative determination of optical and recombination losses in thin-film photovoltaic devices based on external quantum efficiency analysis", *J. Appl. Phys.*

120 (2016) 06045.

18. T. Nagai, Y. Uda, S. Takaki, K. Isowaki, S. Kawamura, K. Kawasaki, H. Tampo, K.M. Kim, S. Kim, H. Shibata, K. Matsubara, S. Niki, Norio Terada, "Electronic structure of CZTSe surface and CdS/CZTSe heterointerface", *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 (2017) 06570.
19. Kang Min Kim, Hitoshi Tampo, Shinho Kim, Hajime Shibata, Shigeru Niki, HyukSu Han, "Improved performance in Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> solar cells using a sandwich-structured ZnSe/Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>/ZnSe precursor", *Current Applied Physics* 17 (2017) 366-369.
20. K.M. Kim, H. Tampo, S. Shibata, K. Matsubara, S. Niki, "Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin-film solar cells prepared from a stacked ZnSe/Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>/ZnSe precursors", (to be submitted).
21. H. Tampo, K.M. Kim, S. Kim, S. Shibata, S. Niki "Improvement of minority carrier lifetime and conversion efficiency by Na incorporation in Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> solar cells", (to be submitted).
22. H. Tampo, K.M. Kim, S. Kim, S. Shibata, S. Niki "Enhancement of morphology and conversion efficiency Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> solar cells by sodium incorporation", (to be submitted).
23. H. Nishihara, T. Maeda, A. Shigemi and T. Wada, "First-principles study of defect formation in the photovoltaic semiconductors Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub> for comparison with Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, and CuInSe<sub>2</sub>", *Jpn. J. Appl. Phys.* 56, 04CS08 (2017). (doi.org/10.7567/JJAP.56.04CS08).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. K. Yamaguchi, T. Washio, K. Jimbo and H. Katagiri, "COMPOSITION DEPENDENCE OF PHOTOVOLTAIC PROPERTIES IN Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>", Technical Digest of 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), 5B-30-06.
2. H. Tampo, K. Makita, H. Komaki, A. Yamada, S. Furue, S. Ishizuka, H. Shibata, K. Matsubara and S. Niki, "Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> SOLAR CELLS FABRICATED WITH MOLECULAR BEAM EPITAXY", Technical Digest of 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), 5B-30-07.
3. S. Nakamura, T. Maeda, T. Tabata and T. Wada, "First principles studies of Indium-free photovoltaic compounds Ag<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>", Proceeding of the 37th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (Washington State Convention Center, Seattle, Washington, USA), pp. 785-786 (2011). (DOI: 10.1109/PVSC.2011.6186521).
4. T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, "First-principles study of In-free compounds, I<sub>2</sub>-II-IVSe<sub>4</sub> (I= Cu, Ag; II= Zn, Cd, Hg; IV= Si, Ge, Sn; VI= S, Se)", Proc. 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (5-9 September 2011 Hamburg, Germany), pp. 2836-2839 (2011).
5. T. Maeda, S. Nakamura and T. Wada, "FIRST-PRINCIPLES STUDIES ON Cd AND Zn DOPING IN Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> AND Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>", Technical Digest of 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21) 5B-30-09.
6. S. Nakamura, T. Maeda and T. Wada, "FIRST-PRINCIPLES STUDIES ON In-FREE PHOTOVOLTAIC I<sub>2</sub>-II-VI-VI<sub>4</sub> COMPOUNDS, Ag<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> AND RELATED COMPOUNDS", Technical Digest of 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21) 4D-3P-20.
7. 片桐 裕則, 「汎用原料を用いた Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>(CZTS)薄膜太陽電池の紹介」, *Journal of Vacuum Society of Japan*, vol. 55, No. 12, pp.34-41, 2012.
8. 片桐 裕則 (分担執筆), 「太陽電池技術ハンドブック」第1編 6.4.3 「日本発の CZTS 系太陽電池」および第2編第18勝 「CZTS 研究」, オーム社, 2013.5
9. 片桐 裕則, 「汎用原料を用いた CZTS 薄膜太陽電池の開発」, *日本 MRS ニュース*, Vol. 25, No. 3, pp.3-4, 2013.8.
10. T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, "First-principles calculations of the diffusions of constituent atoms in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>", Proc. 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, pp. 2366-2369 (2013).
11. 片桐 裕則 (分担執筆), 「新太陽エネルギー利用ハンドブック 第V編 太陽光発電

- 技術」第2章6節「CZTS太陽電池」, 日本太陽エネルギー学会, 2013.12.
12. 片桐 裕則(分担著者), 「化合物薄膜太陽電池の最新技術 II(硫化法による CZTS 太陽電池の作製)」, シーエムシー出版, 2014/10/24.
  13. 柴田肇、反保衆志、仁木栄(分担著者), 「化合物薄膜太陽電池の最新技術 II(蒸着法による CZTSe 太陽電池の作製)」, シーエムシー出版, 2014/10/24.
  14. 前田 毅、和田隆博(分担著者), 「化合物薄膜太陽電池の最新技術 II(第一原理計算を用いた化合物薄膜太陽電池材料の設計)」, シーエムシー出版, 2014/10/24.
  15. “Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin Film Solar Cells” Edited by Kentaro Ito, WILEY, 第8章分担執筆、2015年3月.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

- ① 招待講演 (国内会議 11 件、国際会議 29 件)  
1. 発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日

**国内会議**

1. 片桐 裕則、神保 和夫、「脱希少金属を目指した CZTS 系薄膜太陽電池の開発」、2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、2011.3.24-27
2. 片桐裕則、神保和夫、「希少金属を含まない CZTS 系薄膜太陽電池の開発」、2011 年秋季第 72 回応用物理学学会学術講演会シンポジウム SY7006、山形大学、2011.8.29.
3. 片桐裕則、Next 次世代を目指す化合物薄膜太陽電池の高性能化、2011 年秋季第 72 回応用物理学学会学術講演会シンポジウム SY7002、山形大学、2011.8.29.
4. 和田隆博、「基礎講座 化合物薄膜太陽電池 —CIS 太陽電池から CZTS 太陽電池へ—」、日本学術振興会 産学協力研究委員会 次世代の太陽光発電システム第 175 委員会 第 9 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、京都テルサ、2012/5/31~6/1.
5. 片桐 裕則、「CZTS 系薄膜太陽電池の作製と評価」、多元系機能材料研究会 2012 年度年末講演会、2012.11.30 (新潟大学五十嵐キャンパス) .
6. 片桐 裕則、「硫化法による CZTS 系薄膜太陽電池」、日本学術振興会 薄膜第 131 委員会 第 263 研究会、2012.12.18 (メルパルク大阪) .
7. 片桐 裕則:「ドライプロセスによる CZTS 薄膜太陽電池」、第 60 回応用物理学学会春季学術講演会(27a-G5-2)、2013.3.27 (神奈川工科大学) .
8. 片桐 裕則:「脱希少金属を目指す CZTS 薄膜太陽電池の開発」、日本学術振興会 結晶成長の科学と技術第 161 委員会 第 81 回研究会、2013.5.10(東北大学金属材料研究所).
9. 片桐 裕則:「CZTS 薄膜太陽電池の高効率化に向けた試行錯誤」(招待講演)、第 5 回薄膜太陽電池セミナー、2013. 11. 15 (名古屋大学野依記念学術交流館)
10. 片桐 裕則:「硫化法による CZTS 薄膜太陽電池」、日本学術振興会 第 145 委員会 第 136 回研究会、2013. 12. 12 (明治大学駿河台キャンパス)
11. 片桐 裕則:「化合物半導体は可能性の宝庫! ~CZTS 薄膜太陽電池の開発~~」、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、2015. 19. 14 (タワーホール船堀)

**国際会議**

1. R. Nakamura, K. Yamaguchi, K. Jimbo and H. Katagiri, “Abundant-type solar cells prepared by sputtering of CZTS compound target”, 7<sup>th</sup> Workshop on the Future Direction of Photovoltaics, Tokyo Tech Front, March 3-4, 2011.
2. H. Katagiri and K. Jimbo, “DEVELOPMENT OF RARE METAL-FREE CZTS-BASED THIN FILM SOLAR CELLS”, IEEE-PVSC37, Seattle, USA, June 24, 2011.
3. H. Katagiri, “Thin Film CZTS Solar Cells: Research for Sustainable PV Expansion”, II-VI2011, Mayan Riviera, Mexico, August 22, 2011.
4. H. Katagiri, “DEVELOPMENT OF CZTS THIN FILM SOLAR CELLS FOR SUSTAINABLE PV EXPANSION”, 21<sup>st</sup> PVSEC, Fukuoka, December 1, 2011.
5. T. Wada, S. Nakamura, and T. Maeda, "Cu-chalcogenide photovoltaic materials from CuInSe<sub>2</sub>

- to  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and other ternary and multinary compounds", International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA2012), Nara, Japan, June 3rd - 7th, 2012.
6. T. Wada, S. Nakamura, and T. Maeda, "Present status and future prospects of Cu-chalcogenide photovoltaic materials, from  $\text{CuInSe}_2$  to  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and other ternary and multinary compounds", 18th International Conference on Ternary and Multinary Compounds 2012 (ICTMC-18), University of Salzburg, Salzburg, Austria, August 27-31, 2012.
  7. Hironori Katagiri, "Survey of Development of CZTS-based Thin Film Solar Cells", 3<sup>rd</sup> Int. Conf. on Photonics, Penang, Malaysia, October 1-3, 2012.
  8. Hironori Katagiri, "Development of CZTS-based thin film solar cells for sustainable PV industry", 2012 Taiwan Association for Coating and Thin Film Technology, Taipei, Taiwan, November 9-10, 2012.
  9. Hironori Katagiri, "Development of CZTS-based Thin Film Solar Cells for Sustainable PV Industry", Global Photovoltaic Conference 2012, Busan, Korea, November 19-21 2012.
  10. T. Wada, "Polycrystalline Photovoltaic Materials from  $\text{CuInSe}_2$  to  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and Other Materials", The 4th Thailand-Japan Joint Workshop on Photovoltaics, Sukosol Hotel, Bangkok, Thailand, 8th December 2012.
  11. Hironori Katagiri, Tsukasa Washio, Kazuo Jimbo, Hideaki Araki, Koichiro Oishi, Akiko Takeuchi and Makoto Yamazaki, "Survey of development of CZTS-based thin film solar cells", 142<sup>nd</sup> Annual Meeting of TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), San Antonio, USA, March 3-7<sup>th</sup> 2013.
  12. Hironori KATAGIRI, "Fabrication Process for CZTS Thin Film Solar Cells", 9th Workshop on the Future Direction of Photovoltaics, pp.162-169, 2013.3.7-8 (東京工業大学百年記念館)
  13. Hironori Katagiri, "CZTS THIN FILM SOLAR CELLS FOR SUSTAINABLE PV EXPANSION", Photovoltaic Technical Conference PVTC 2013, 2013.5.22-24 (Aix en Provence, France)
  14. T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, "First principles calculations on diffusion of Cu, In, Ga atoms in  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ", 2013 JSAP-MRS Joint Symposia Symposium T: Ternary and Multinary Cu-Chalcogenide Photovoltaic Materials, CIS, CZTS and Other Compounds, Doshisha University Kyotanabe Campus Kyoto, September 16-20, 2013.
  15. Hironori Katagiri, Tsukasa Washio, Kazuo Jimbo, "CZTS Thin Film Solar Cells by Sulfurization Process", 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013.9.18-20 (同志社大学京田辺キャンパス)
  16. Hironori Katagiri, Tsukasa Washio, Kazuo Jimbo, "Overview of CZTS-Based Thin Film Solar Cells", Solid State Devices and Materials 2013, 2013.9.24-27 (ヒルトン福岡シーホーク)
  17. Hironori Katagiri: "Development of abundant and non-toxic CZTS solar cells" (Invited Talk), 15<sup>th</sup> Samahang Pisika ng Visayas at Mindanao Nat. Phys. Conf., Davao, Philippines, 2013.10.25.
  18. Hironori Katagiri: "Investigation of Rare-Metal Free Thin Film Solar Cells", Proceedings of 1<sup>st</sup> International Conference of Global Network for Innovative Technology, pp. 28-30, Penang, Malaysia, 2013.12.5.
  19. Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo and Tsukasa Washio: "Development of Earth-abundant CZTS Thin Film Solar Cells for with Sulfurization Technique", 2014 Materials Research Society Spring Meeting, Moscone West Convention Center, San Francisco, CA, USA, 2014.4.25.
  20. T. Wada and T. Maeda, "Development of Cu Chalcogenide Photovoltaic Materials,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and Related Compounds", The 40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-40), Colorado Convention Center, Denver, Colorado, USA, June 8-13, 2014.
  21. Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo and Tsukasa Washio: "CZTS Thin Film Solar Cells For PV-Expansion", The 3<sup>rd</sup> International GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN 2014), Nagaoka Univ. of Tech., Nagaoka, Japan, 2014.6.22
  22. T. Wada and T. Maeda, "Development of Cu Chalcogenide Photovoltaic Materials,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and Related Compounds", The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka University, Fukuoka, Japan, August 24 -30, 2014.

23. T. Maeda and T. Wada, "First Principles insights on characteristics of CuInSe<sub>2</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> based photovoltaic semiconductors", 19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, (ICTMC-19) Symposium II: "Advanced characterization of solar cells", Toki Messe, Niigata, JAPAN September 1-5, 2014.
24. Hironori Katagiri: "Recent Progress and future aspects of CZTS solar cells", The 19<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds, TOKI MESSE-Niigata Convention Center-, Niigata, Japan, 2014.9.2.
25. Hironori Katagiri: "Development of CZTS Thin Film Solar Cells by 2-stage Process", Science & Applications of Thin Films Conference & Exhibition, Altin Yunus Resort & Thermal Hotel, Çeşme, Izmir, Turkey, 2014.9.16.
26. Hironori Katagiri: "Pioneering Achievement of Earth-abundant CZTS Thin Film Solar Cells", The 6<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto (Japan), 23-27 November 2014.
27. Hironori Katagiri: "Pioneering Work of CZTS-based Thin Film Solar Cells", International Conference on Energy Harvesting, Storage and Conversion (IC-EEE2015), Cochin, Kerala, India, 5-7 February 2015.
28. Hironori Katagiri: "Pioneering Work of Earth-Abundant CZTS Thin Film Solar Cells", The 5<sup>th</sup> International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, Niigata, Japan, 16-19 June 2015.
29. Hironori Katagiri: "Pioneering Achievement of CZTS Thin Film Solar Cells", TACT 2015 International Thin Film Conference, Tainan, Taiwan, 15-18 Nov. 2015.

② 口頭発表 (国内会議 23 件、国際会議 17 件)

1. 発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日

**国内会議**

1. 中村 竜太, 神保 和夫, 片桐 裕則(長岡高専)、「CZTS 化合物ターゲットを用いた薄膜太陽電池の作製」、2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、2011.3.24-27
2. 前田 毅, 中村哲士, 和田隆博(龍谷大)、「第一原理計算による In フリー太陽電池材料 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> および関連化合物の格子欠陥の評価」、2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、2011.3.24-27
3. 中村哲士, 前田 毅, 和田隆博(龍谷大)、「第一原理計算による In フリー太陽電池材料 Ag<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> の合成と禁制帯幅の評価」、2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、2011.3.24-27
4. 田端隆博, 前田 毅, 和田隆博, 「In フリー太陽電池材料(Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>)<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> の合成と評価」、2012 年春季 第 59 回 応用物理学関係連合講演会 17p-C1-12, 早稲田大学 早稲田キャンパス, 2012.3.15-18.
5. 反保衆志, 山田昭政, 柴田肇, 古江重紀, 小牧弘典, 石塚尚吾, 牧田紀久夫, 松原浩司, 仁木栄, 「容量電圧法による新しいキャリアプロファイル評価」、第 59 回応用物理学関係連合講演会、17p-C1-9, 早稲田大学、2012/3/15-18
6. 反保衆志, 牧田紀久夫, 小牧弘典, 山田昭政, 古江重紀, 石塚尚吾, 柴田肇, 松原浩司, 仁木栄, 「同時蒸着法による Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> 太陽電池」、第 59 回応用物理学関係連合講演会、17p-C1-21, 早稲田大学、2012/3/15-18.
7. 反保衆志, 山田 昭政, 柴田 肇, 古江 重紀, 小牧弘典, 石塚尚吾, 牧田紀久夫, 松原浩司, 仁木栄, 「容量電圧法による新しいキャリアプロファイル評価」、第 59 回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学、2012/03/17
8. 中村哲士, 前田 毅, 和田隆博(龍谷大)、「第一原理計算による CuInSe<sub>2</sub> 中の Cu および In の拡散の評価」、2012 年 秋季 第 73 回応用物理学学会学術講演会、愛媛大学・松山大学、2012.9.11-14.
9. 前田毅, 中村哲士, 和田隆博(龍谷大)、「第一原理計算から見た CZTS 系太陽電池材料の

- 欠陥構造－ CIS 系材料との違い－」、平成 24 年度応用物理学会・多元系機能材料研究会年末講演会、新潟大学(五十嵐キャンパス)2012.11.30-12.1.
10. 柴田肇、反保衆志、牧田紀久夫、山田昭政、松原浩司、仁木栄、「CZTS 系太陽電池の作製－蒸着法の現状と課題－」、平成 24 年度応用物理学会・多元系機能材料研究会、2012.11.30-12.1.
  11. 鷺尾 司、神保 和夫、片桐 裕則:「TG/DTA を用いた CZTS 硫化温度の最適化」、第 11 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、宮崎観光ホテル、セッション 6 化合物系太陽電池、予稿集 pp. 47-48, 2014.7.4.
  12. Kim KangMin、Kim Shinho、反保衆志、柴田肇、仁木栄、「ゲルマニウム添加した  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  薄膜の成長及びその太陽電池特性」、応用物理学会、北海道大学、2014/09/18
  13. 西原弘訓、前田毅、繁實章夫、榊間博、和田隆博、「第一原理計算による  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  太陽電池材料の空格子欠陥の評価」、第 53 回セラミックス基礎科学討論会、京都テルサ(京都府民総合交流プラザ)、2015 年 1 月 8-9 日
  14. 西原弘訓、前田毅、繁實章夫、和田隆博、「第一原理計算による  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  太陽電池材料の空格子欠陥の評価」、2015 年 第 62 回応用物理学会春季学術講演会、東海大学 湘南キャンパス、2015 年 3 月 11-14 日
  15. 三瀬貴寛、田島 伸、深野達雄、樋口和夫、鷺尾 司、神保和夫、片桐裕則:「多段階蒸着法による CZTS 薄膜太陽電池の高効率化」、第 12 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、ホテル華の湯、セッション 7 結晶 Si と化合物太陽電池、予稿集 pp. 29-30, 2015.5.29.
  16. 反保衆志、金江玟、金信浩、柴田肇、仁木 栄、「 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  太陽電池における Na 添加効果」、秋季応用物理学会 2015/09/15
  17. 金 江玟、反保 衆志、柴田 肇、松原 浩司、仁 木 栄、「バイレイヤー法による CZTSe 太陽電池」、秋季応用物理学会 2015/09/15
  18. 中根章裕、反保衆志、藤本祥平、金江玟、柴田肇、仁木栄、藤原裕之、「分光感度シミュレーションによる  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  太陽電池の光学・再結合損失の評価」、秋季応用物理学会 2015/09/15
  19. 金信浩、金江玟、反保衆志、柴田肇、仁木栄、「変換効率 12.3% の  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$  太陽電池の特性評価」、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 2016 年 9 月
  20. 反保衆志、金江玟、金信浩、柴田肇、仁木栄、「 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  太陽電池における Na 添加効果 (2)」、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 2016 年 9 月
  21. 中根章裕、反保衆志、金江玟、柴田肇、藤原裕之、「分光感度スペクトル解析による  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  太陽電池のキャリア収集長評価」、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 2016 年 9 月
  22. 反保衆志、金信浩、金江玟、柴田肇、仁木栄、「CZTSe 太陽電池の表面処理効果」、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月
  23. 藤本祥平、反保衆志、金信浩、金江玟、柴田肇、仁木栄、藤原 裕之、「低アーバックエネルギーを示す  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  薄膜の光学特性: Cu-Se 系化合物半導体との比較」、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月

#### 国際会議

1. T. Maeda, S. Nakamura and T. Wada, "First Principles Calculations of Defect Formation in In-free Photovoltaic Semiconductors  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ ", 2011 MRS Spring Meeting Symposium YY: Computational Semiconductor Materials Science, San Francisco, CA, USA, April 26 - 29, 2011.
2. T. Maeda, S. Nakamura and T. Wada, "FIRST-PRINCIPLES STUDIES ON Cd AND Zn DOPING IN  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  AND  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ", 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka, Japan, November 28th to December 2nd, 2011.
3. K. Makita, H. Komaki, H. Tampo, A. Yamada, S. Furue, S. Ishizuka, H. Shibata, K. Matsubara,

- S. Niki, "Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Solar Cells Fabricated with Molecular Beam Epitaxy", PVSEC-21, Fukuoka, 2011/11/28
4. K. Yamaguchi, T. Washio, K. Jimbo and H. Katagiri, "COMPOSITION DEPENDENCE OF PHOTOVOLTAIC PROPERTIES IN Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>", 21<sup>st</sup> PVSEC, Fukuoka, December 2<sup>nd</sup>, 2011
  5. H. Tampo, K. Makita, H. Komaki, A. Yamada, S. Furue, S. Ishizuka, H. Shibata, K. Matsubara, and S. Niki, "Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> SOLAR CELLS FABRICATED WITH MOLECULAR BEAM EPITAXY", 21<sup>st</sup> PVSEC, Fukuoka, December 2<sup>nd</sup>, 2011
  6. H. Tampo, K. Makita, H. Komaki, A. Yamada, S. Furue, S. Ishizuka, H. Shibata, K. Matsubara, and S. Niki, "Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Solar Cells Grown by Coevaporation", International Union of Materials Research Society, Busan, Aug. 28, 2012
  7. H. Tampo, K. Makita, H. Komaki, A. Yamada, S. Furue, S. Ishizuka, H. Shibata, K. Matsubara, S. Niki, "Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Solar Cells Grown by Coevaporation", IUMRS-ICA 2012, Korea Busan, 2012/08/28
  8. T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, "Chemical bonds in CuInSe<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and other solar cells compounds", The 22<sup>nd</sup> international Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-22), Hangzhou China, Nov. 5 - 9, 2012.
  9. K. Kim, H. Tampo, H. Shibata, S. Niki, "Effect of substrate temperature on the growth of Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> Thin Films", 2013 JSAP-MRS joint symposia, Kyoto, 2013/09/18
  10. T. Maeda and T. Wada, "First-principles study on alkali-metal effect of Li, Na, and K in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>", 19<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-19), Toki Messe, Niigata, JAPAN, September 1-5, 2014.
  11. Tsukasa Washio, Kazuo Jimbo and Hironori Katagiri: "Optimization of Sulfurization Condition of CZTS Thin Films by TG DTA", 19<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-19), Toki Messe, Niigata, JAPAN, September 1-5, 2014.
  12. T. Maeda, A. Kawabata, and T. Wada, "First-principles insight on alkali-metal effect of Li, Na, and K in CuInSe<sub>2</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> related semiconductors", 2015 MRS Spring Meeting & Exhibit, B5.o7, San Francisco, USA, April 1-5, 2015.
  13. H. Tampo, K.M Kim, S. Kim, H. Shibata, K. Matsubara, S. Niki, "Sodium incorporation in Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>-based solar cells", Korea Busan, PVSEC-25, 2015/11/17.
  14. H. Tampo, K.M. Kim, S. Kim, H. Hajime, and S. Niki, "Na effect on minority-carrier lifetime for Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> solar cells", ICTMC-20, 2016/9/7.
  15. Y. Shimamune, K. Jimbo, G. Nishida, M. Murayama, A. Takeuchi and H. Katagiri, "CZTS formation by continuous processing of co-evaporation followed by sulfurization using MBE", Singapore, PVSEC-26, 2016/10/27.
  16. S. Kim, K. M. Kim, H. Tampo, H. Shibata and S. Niki, "Ge incorporated CZTSe thin-film solar cell with efficiency of 12.3%", PVSEC-26, 2016/10/28.
  17. H. Tampo, K. M. Kim, S. Kim, H. Shibata and S. Niki, "Efficiency improvement of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> solar cell with 10.7% by Na incorporation", PVSEC-26, 2016/10/28.

③ ポスター発表 (国内会議 9 件、国際会議 20 件)

1. 発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日

国内会議

1. 田端隆博・前田 毅・中村哲士・和田隆博(龍谷大)、「In フリー太陽電池材料 Ag<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> の合成および非真空法による薄膜作製」、日本学術振興会 産学協力研究委員会 次世代の太陽光発電システム第 175 委員会 第 8 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、じゅうろくプラザ、岐阜、2011/6/30- 7/1(金)。
2. 中村哲士・前田 毅・和田隆博(龍谷大)、「第一原理計算による Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> 系太陽電池材料、I<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> [I:Cu, Ag], Cu<sub>2</sub>II<sub>2</sub>SnSe<sub>4</sub> [II: Zn, Cd, Hg]および Cu<sub>2</sub>ZnIVSe<sub>4</sub> [IV: Si, Ge, Sn] の相の安定性と電子構造の評価」、日本学術振興会 産学協力研究委員会 次世代の太陽光発電システム第 175 委員会 第 8 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、じゅうろくプラザ、岐阜、2011/6/30-7/1。

3. 前田 毅・中村哲士・和田隆博(龍谷大)、「第一原理計算による In フリー太陽電池材料  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  および関連化合物の格子欠陥の評価」、日本学術振興会 産学協力研究委員会 次世代の太陽光発電システム第 175 委員会 第 8 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、じゅうろくプラザ、岐阜、2011/6/30-7/1.
4. 中村哲士、前田 毅、和田隆博、「第一原理計算による  $\text{CuInSe}_2$  中の Cu 拡散の評価」、日本学術振興会 産学協力研究委員会 次世代の太陽光発電システム第 175 委員会 第 9 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、京都テルサ、2012/5/31~6/1.
5. 鷺尾 司、神保和夫、片桐裕則、「TG/DTA による CZTS 硫化処理の最適化」、日本学術振興会 産学協力研究委員会 次世代の太陽光発電システム第 175 委員会 第 9 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、京都テルサ、2012/5/31~6/1.
6. 和田 直也、神保 和夫、鷺尾 司、片桐 裕則:「DC スパッタ法による Mo 薄膜の作製と評価」、第 2 回有機・無機エレクトロニクスシンポジウム、2014.7.11、(信州大学 工学部)
7. 江平 大、神保 和夫、鷺尾 司、片桐 裕則:「同時蒸着・硫化法による CZTS 薄膜の作製」、第 2 回有機・無機エレクトロニクスシンポジウム、2014.7.11、(信州大学 工学部)
8. 大脇 佑二郎、神保 和夫、鷺尾 司、片桐 裕則:「フラッシュランプ併用加熱による CZTS 薄膜の作製」、第 2 回有機・無機エレクトロニクスシンポジウム、2014.7.11、(信州大学 工学部)
9. 鷺尾 司、神保 和夫、片桐 裕則:「CZTS プリカーサにおける硫化過程の TG/DTA」、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、19p-PB3-13、2014.9.19(北海道大学 札幌キャンパス)

#### 国際会議

1. S. Nakamura, T. Maeda and T. Wada, "Phase Stability and Electronic Structure of In-free Photovoltaic Materials  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$  by First-principles Calculations", 2011 MRS Spring Meeting Symposium YY: Computational Semiconductor Materials Science, San Francisco, CA, USA, April 26 - 29, 2011.
2. T. Tabata, T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, "Preparation and properties of In-free photovoltaic material  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ ", E-MRS 2011 SPRING MEETING IUMRS ICAM 2011 & E-MRS / MRS BILATERAL CONFERENCE on ENERGY Symposium R: Advanced inorganic materials and concepts for photovoltaics, Congress Center, Nice, France, May 10-12, 2011.
3. S. Nakamura, T. Maeda, T. Tabata, and T. Wada, "FIRST-PRINCIPLES STUDY OF INDIUM-FREE PHOTOVOLTAIC COMPOUNDS  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  AND  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ", 2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Washington State Convention Center, Seattle, WA, USA, 19 Jun - 24 Jun 2011.
4. T. Maeda, S. Nakamura and T. Wada, "First-principles study of In-free photovoltaic compounds,  $\text{I}_2\text{-II-IVSe}_4$  (I= Cu, Ag; II= Zn, Cd, Hg; IV= Si, Ge, Sn)", 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (26th EU PVSEC), CCH Congress Centre and International Fair Hamburg, Germany, 5-9 September, 2011.
5. S. Nakamura, T. Maeda and T. Wada, "FIRST-PRINCIPLES STUDIES ON In-FREE PHOTOVOLTAIC  $\text{I}_2\text{-II-VI-VI}_4$  COMPOUNDS,  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  AND RELATED COMPOUNDS", 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka, Japan, November 28th to December 2nd, 2011.
6. H. Katagiri, T. Kamimura, T. Washio and K. Jimbo, "ZINC OXIDE BUFFER LAYERS FOR CZTS THIN FILM SOLAR CELLS PREPARED BY OPEN ATMOSPHERE TYPE CVD APPARATUS", 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21) 4D-3P-22, Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka, Japan, November 28th to December 1st, 2011.
7. T. Shinji, T. Washio, K. Jimbo and H. Katagiri, "NON-VACUUM PROCESSING OF  $\text{Cu}_2\text{O}$  THIN FILMS USING OPEN ATMOSPHERE TYPE CVD TECHNIQUE", 21st

- International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21) 4D-3P-31, Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka, Japan, November 28th to December 1st, 2011.
8. Tsukasa Washio, Ryota Nakamura, Kazuo Jimbo and Hironori Katagiri, "Optimization of sulfurization process of CZTS by TG/DTA", European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS Spring 2012), Symposium B, Strasbourg, France, May 14-18, 2012.
  9. S. Nakamura, T. Maeda and T. Wada, "Diffusion mechanism of constituent atom in CuInSe<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub> by first-principles calculations", 18th International Conference on Ternary and Multinary Compounds 2012 (ICTMC-18), University of Salzburg, Salzburg, Austria, August 27-31, 2012.
  10. S. Nakamura, T. Maeda and T. Wada, "First-Principles Study of Diffusion of Constituent Atom in CuInSe<sub>2</sub>", 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2012), Kyoto, Japan, September 25-27, 2012.
  11. H. Tampo, "Automatic fixed composition of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>-based materials by coevaporation method", 2013 MRS Spring Meeting, USA San Francisco, 2013/04/02
  12. K. M. Kim, H. Tampo, H. Shibata and S. Niki, "Effect of substrate temperature on the growth of Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> Thin Films", 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto, Sep. 19, 2013
  13. T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, "First-principles calculations of diffusion of constituent atoms in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>", 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (28th EU PVSEC), Parc des Expositions Paris Nord Villepinte, Paris, France, 30 Sep - 04 Oct 2013.
  14. K. Kim, H. Tampo, H. Shibata, S. Niki, "Characterization of Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> thin films prepared by coevaporation and postannealing", Grand Renewable Energy 2014, Tokyo, 2014/07/31
  15. T. Mise, S. Tajima, T. Fukano, K. Higuchi, T. Washio, K. Jimbo and H. Katagiri, "Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>Thin Films Grown by Multi-stage co-evaporation", The 6<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 3TuPo.5.10, Kyoto (Japan), 23-27 November 2014.
  16. T. Washio, K. Jimbo and H. Katagiri, "Study of Sulfurization Condition for Controlling the Morphology of CZTS Thin Films", The 6<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 3TuPo.6.14, Kyoto (Japan), 23-27 November 2014.
  17. "First-principles study of defect formation in photovoltaic semiconductor Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>", H. Nishihara, T. Maeda, A. Shigemi and T. Wada, International Conference Solid State Devices and Materials (SSDM) 2015, Sapporo Convention Center, September 27-30, 2015.
  18. K.M. Kim, H. Tampo, H. Shibata, K. Matsubara, S. Niki, "Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> solar cells prepared from stacked ZnSe/Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> precursors", Korea Busan, PVSEC-25, 2015/11/17.
  19. H. Katagiri, T. Araki, T. Maeda, K. Jimbo and Y. Shimamune, "Fabrication of CZTS thin film solar cells by tin vapor transport method", Singapore, PVSEC-26, 2016/10/26.
  20. Y. Honma, H. Katagiri, Y. Shimamune and K. Jimbo, "Impact of flash lamp annealing on CZTS thin film solar cells", Singapore, PVSEC-26, 2016/10/26.

#### (4)知財出願

##### ①国内出願 (2件)

1. キャリアプロファイル解析方法、キャリアプロファイル解析装置及び半導体デバイス設計方法、反保 衆志、山田 昭政、柴田 肇、松原 浩司、仁木 栄、2012/2/24、2012-038543
2. 太陽電池の製造方法、金江 玟、反保衆志、柴田肇、松原浩司、仁木栄、2015/09/11、特願 2015-179791

#### (5)受賞・報道等

##### ①受賞

1. JJAP - Most Cited Articles 2012 賞: T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, "First Principles Calculations of Defect Formation in In-Free Photovoltaic Semiconductors Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>", Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 04DP07 (2011). (DOI:

- 10.1143/JJAP.50.04DP07) が JJAP - Most Cited Articles 2012 に選ばれた。
2. Young Researcher Award 受賞, ICTMC-19 International Conference Ternary and Multinary Compound September 1-5, 2014, Toki Messe (Niigata Convention Center), Niigata, Japan: T. Maeda, [Thu-O-1A] “First-Principles study on alkali-metal effect of Li, Na, and K in  $\text{Cu}_2\text{SnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{SnSnSe}_4$ ”
  3. HAMAKAWA AWARD 受賞: 片桐 裕則、2014年11月京都にて開催された WCPEC-6 において第1回の同賞を受賞
  4. 平成29年度 文部科学大臣表彰 科学技術賞 研究部門 受賞: 片桐 裕則、「希少元素を用いない CZTS 薄膜太陽電池の研究」, 2017年4月19日, 文部科学省

②マスコミ(新聞・TV等)報道

半導体産業新聞、2011年1月26日、第1923号、(2)面、  
「列島縦断 産官学の未来像 第7部 新潟県」において「省資源・無毒性薄膜太陽電池を開発」のタイトルで本研究が CREST に選定されたことが紹介された。

③その他

展示会等への出展

「龍谷大学 理工学部 和田研究室」, PVJapan2015, 2015年7月29日(水) - 7月31日(金), 東京ビッグサイト, 主催: 一般社団法人 太陽光発電協会

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

②社会還元的な展開活動

§5 研究期間中の活動

5. 1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成23年10月20日	セミナー講演	インテックス大阪4号館内 特設会場	80人	先端科学技術フォーラム2011「発展する CIS 太陽電池の現状とこれからの展望」で、(希少金属を用いない次世代化合物薄膜太陽電池の開発)を講演
平成24年3月13日	セミナー講演	東京江東区産業会館	3人	情報機構(株)主催セミナーにおいて、(CZTS 太陽電池の研究開発-特徴、実用化への課題・展望-)を講演
平成24年3月21日	セミナー講演	東京千代田区 総評会館	9人	サイエンス&テクノロジー(株)主催セミナーにおいて、(In フリーCZTS 薄膜太陽電池の開発と製造技術)を講演
平成24年6月17日	地域での講演	アオーレ長岡	20人	暮らしとエネルギー展で、(エッ?雪国ながおかで太陽電池?)を講演

平成 24 年 9 月 15 日	地域での講演	まちなかキャンパス長岡	40 人	まちなか大学「長岡発！低炭素化社会実現のための戦略」第 3 講 エネルギーの“地産地消&自給自足”最前線を視る(その 1)で、(長岡で生まれた CZTS 太陽電池)を講演
平成 24 年 11 月 27 日	地域での講演	サンライズ南魚沼	30 人	南魚沼市地球温暖化対策地域協議会に招かれ、(エッ高専で太陽電池？～～長岡で生まれた CZTS 太陽電池～～)を講演
平成 25 年 2 月 4 日	地域での講演	長岡商工会議所	40 人	NAZE 技術部会環境対策事業講演会に招かれ、(太陽電池の原理と構造～～硫化法による CZTS 薄膜太陽電池～～)を講演
平成 25 年 2 月 8 日	地域での講演	酒田市勤労者福祉センター	30 人	酒田産業技術フォーラムに招かれ、(脱希少金属を目指した CZTS 薄膜太陽電池の開発)を講演
平成 25 年 3 月 15 日	地域での講演	燕三条地場産業振興センター	15 人	平成 24 年度第 3 回「ソフトエネルギー研究会」にて、(自然エネルギー利用についての総括～～太陽電池の将来展望、リユース・リサイクル～～)を講演
平成 26 年 6 月 6 日	地域での講演	まちなかキャンパス長岡	30 人	サイエンスカフェに招かれ、(省エネから創エネへ！雪国長岡発の太陽電池)を講演
平成 27 年 6 月 20 日	地域での講演	長岡市四郎丸コミュニティセンター	20 人	四郎丸地区福社会講演会に招かれ、(再生可能エネルギー「太陽光発電」について)を講演

## § 6 最後に

- 研究達成度に関しては、決して満足のいくものではない。新たな真空成膜機器・評価装置を導入しても、使いこなすまでの時間がなかなか捻出できず、研究に反映できない状況がこれまで続く状況であった。
- 平成 26 年 10 月 16 日、長岡工業高等専門学校では「外部競争的資金獲得者に係る学内措置内規」を制定した。研究代表者の片桐はこの内規の適用を受けることとなり、校長との面談のうえ、平成 27、28 年度の授業分担および校務分掌に関し大幅に負担軽減していただくこととなった。このために、平成 27 年度の年次研究計画書(C)におけるエフォートを、従来の 20% から 40% に倍増して記載することができた。24 年度導入の FE-SEM を用いた観察時間も大幅に増やすことができるようになり、MBE-CZTS の極表面における ZnS の分布や三角錐状の鋭利なモホロジーなどを明らかにすることができた。
- 平成 27 年 4 月、長岡工業高等専門学校電気電子システム工学科に島宗氏が准教授として新採用された。前職の民間企業における研究所では C-MOS デバイスの開発に携わっておられた。早速、本研究プロジェクトに参加していただき、光照射-走査型プローブ顕微鏡システムを用いた解析を担当していただくこととなった。本システムは、単色光を CZTS 光吸収層表面に照射しながら KFM 測定を行い、光の ON-OFF に伴う粒界の電位の変化を調査し、効率向上に寄与しようとするものである。現状、電位像とトポ像との切り分けに苦労している。これは、CZTS 表面モホロジーの荒れが原因である。表面のみならず光吸収層の膜厚方向に走る界面の挙動・物性も太陽電池デバイスとしては重要であると考えている。そのため、表面および断面を平滑化したうえで KFM 測定を行う予定である。
- 一方、平成 23 年 6 月から研究員として参加していた鷺尾氏が平成 27 年 3 月で退職した。また、平成 27 年 4 月から 1 年間の予定で参加をお願いしていた桑原氏が 9 月末で退職した。それぞれにご事情があつてのことではあるが、高等専門学校という学校種の魅力の低さが最も大きな要因ではないかと考えている。研究員として高専の研究室に任期限定で採用された場合、その先が見通せないのが実情であろう。
- TG/DTA 熱分析を基礎データとして構築したマルチステップ硫化法に関しては、今少しの追加実験が必要である。研究開始から昨年までは M 社製の CZTS ターゲットを用いていたが、同社の方針変更に伴ってターゲットの供給が断たれてしまった。(CZTS 化合物ターゲットそのものの作製を中止した。)現在は、T 社製のターゲットを用いている。ターゲット原材料の違い、作製プロセスの違いから、マルチステップ硫化に対して全く同一の結果が得られているわけではない。T 社との共同研究を通して、ターゲット作製手法と最適な硫化法の確立を目指したい。
- 仁木グループによる  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$  太陽電池の変換効率 12.3% は大きな成果であった。Se が S に比べて蒸気圧が低く(比較的)扱い易かったこともあろうが、なんと言っても、CIGS で培った同時蒸着法に関する実績、セル化に関するノウハウの蓄積が大きかったと思う。IBM の 12.6% を凌駕するために、仁木グループでは CZTSe から硫化の方向を目指し、片桐グループでは CZTS からセレン化の方向を目指す方針であった。仁木グループでは年内にセレン化硫化アニール炉を構築し、VI 族元素の Graded Profile を実現し、開放電圧の向上を図る予定である。片桐グループでは、前述したように、原子半径の小さな S を大きな Se で置換しようとしたことから高品質 CZTSSe 薄膜には到達できなかった。しかし、硫化に関しては実績を有していることから、仁木グループより提供される CZTSe をベースに最表面の硫化を行い、変換効率の向上を達成したいと考えている。
- 和田グループには、第一原理計算を用いた CZTS 系材料の欠陥生成エネルギーの計算・評価を通して、CZTS, CTS, CIS の Cu 空孔(P型伝導の起源)の形成エネルギーに大きな差がないことが明らかとした。変換効率における現状の大きな差を見ると、光吸収層そのものの改質とともに、バッファ層、pn 接合界面のパッシベーション技術の開発が重要であることを示唆している。
- 他研究機関を巻き込んだ Big Project 研究代表者というのは、やはりかなり荷の重い仕事で

あった。もっと、チーム内ミーティングを頻繁に開催すればよかった。TG/DTA で得ていた硫化時の特異温度領域は、仁木グループによる Sn の激減する基板温度 370°C とほぼ一致していた。片桐グループのマルチステップ硫化法と仁木グループの 300°C プレアニール法も、よく似た手法であった。もっと早い時期に情報の共有化を計っていたら、仁木グループの 9.57% も早い時期に達成できていたかもしれない。反省することしきりである。

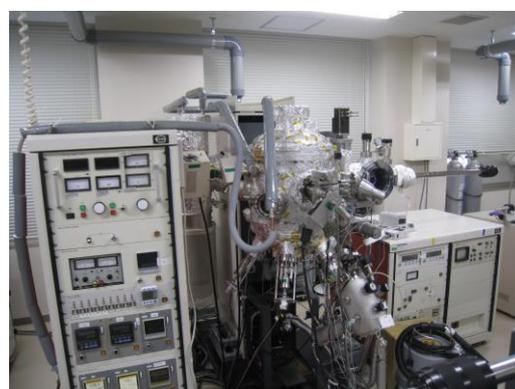
- 片桐グループの MBE-CZTS は、各種評価結果によれば、光吸収層としては十分に高品質化されている。デバイス特性を劣化させている主因は、CZTS の三角錐状の表面モロロジーであると考えている。GD-OES のグロー放電によるエッチングは、FIB 処理されたサンプルの表面ダメージを除去できるほどのソフトエッチングが可能である。グロー放電のエネルギーは鋭利な先端に集中しやすい。そこで、年度末までに MBE-CZTS 表面を GD-OES でエッチングしたのちセル化を図る予定である。さらに、平面用イオンリング装置が導入できれば、GD-OES のグロー放電と併用することで、KFM 観察用の CZTS 表面および断面の前処理がスムーズに行えると考えている。単色光照射下での KFM 測定によって、Grain Boundary に関する新たな情報を取得し、変換効率の向上につなげていきたい。



研究参加者集合写真



導入した極低加速電圧走査電子顕微鏡



研究で使用した MBE 装置



導入したケルビンプローブフォース顕微鏡



導入した X 線光電子分光装置を  
操作する学生