

研究報告書

「レアメタルフリー新型化合物系薄膜太陽電池の開発」

研究タイプ: 大挑戦型(※大挑戦型課題として延長無)

研究期間: 平成23年10月～平成27年3月

研究者: 荒木 秀明

1. 研究のねらい

現在、太陽電池材料としてシリコン系が主流であるが、更なる高効率化、低コスト化が求められており、様々な材料を用いた太陽電池の開発研究が精力的に行われている。なかでも化合物半導体を用いた薄膜太陽電池は、その優れた光吸収特性を活かして、薄膜化による省資源、低コスト化が可能であり、大きな期待が寄せられている。一方で、 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ や CdTe など実用化を迎えた化合物系薄膜太陽電池には、毒性元素やレアメタルが構成元素として含まれており、将来的にはこれらを含まない新規材料を開発する必要がある。本研究では、新規材料として銅スズ硫化物の Cu_2SnS_3 を提案し、レアメタルフリーをキーワードに豊富かつ安価な銅・スズ・硫黄からのみで構成される銅スズ硫化物系光吸収材料を用いて、大規模量産化に適した新型化合物薄膜太陽電池の開発を目指す。 Cu_2SnS_3 (CTS)は、結晶構造や薄膜の基礎物性に関する研究報告が僅かにあるのみで、基礎物性の把握は非常に重要である。CTSの結晶構造とバンドギャップの関係や Cu/Sn 組成比に対する電気的特性、光学的特性をバルク結晶および薄膜試料を用いて明らかにし、把握した基礎物性に基づいてCTS薄膜を形成することで太陽電池光吸収層薄膜として高品質なCTS薄膜を得る作製条件を確立するとともに、得られたCTS薄膜を用いてCdSやZnO等のn型半導体材料をバッファ層に用いたヘテロ接合型太陽電池を作製し、光起電力特性の Cu/Sn 組成依存性、結晶粒系依存性など、CTS薄膜の物性と光起電力との関係を明らかにすることで、CTS薄膜の太陽電池光吸収層としてのポテンシャルを明らかにする。さらに、挑戦的な課題として Cu_2SnS_3 のSnをSiに置換した $\text{Cu}_2(\text{Si,Sn})\text{S}_3$ 固溶体を形成することで、バンドギャップ制御を試み、 $\text{Cu}_2(\text{Si,Sn})\text{S}_3$ 系のバンドギャップの Si/Sn 組成比依存性を明らかにするとともに、高効率太陽電池の光吸収層としての可能性を探る。新材料 Cu_2SnS_3 の基礎物性から太陽電池デバイスの作製、さらには元素置換によるバンドギャップ制御による高効率化までの幅広い研究を行い、高効率で安価な化合物系薄膜太陽電池の実現を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、 Cu_2SnS_3 (CTS)を光吸収層材料として用いた太陽電池を実現するために、(A) Cu_2SnS_3 の基礎物性評価、(B)CTS 薄膜太陽電池の作製、(C) $\text{Cu}_2(\text{Si,Sn})\text{S}_3$ 固溶体を形成による高効率化の各テーマに取り組んだ。

金属前駆体の硫化(硫化法)によりソーダライムガラス(SLG)基板上に Cu/Sn 組成比の異なるCTS薄膜を作製し、可視光領域において 10^4 cm^{-1} 台の光吸収係数を持ち、 $1.62 \leq \text{Cu}/\text{Sn} \leq 2.00$ の範囲において単斜晶構造CTSのバンドギャップは $E_g=0.91\text{--}0.99 \text{ eV}$ と比較的

ナローギャップな材料であることを明らかにするとともに、p 型の伝導性を示し、 $\text{Cu}/\text{Sn} \leq 2$ の Sn 過剰組成では生じる異相が高抵抗なため $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 台のキャリア濃度を示すが、 $\text{Cu}/\text{Sn} > 2$ では低抵抗な異相が生じ、キャリア濃度は 10^{21} cm^{-3} 台へ急激に増加することを明らかにした。

硫化法を用いて SLG/Mo/CTS/CdS/ZnO:Al/Al 構造の CTS/CdS ヘテロ接合型の薄膜太陽電池を作製し、2%以上の光電変換効率を示し、Sn 過剰組成とすることで良好な光起電力特性を得られることを見いだした。

さらに、同時蒸着法を用いて CTS 薄膜の高品質化に取り組み、同時蒸着膜を硫黄雰囲気中で短時間の熱処理を行うことで、結晶粒径が $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度に成長した緻密な CTS 薄膜を得ることができ、この CTS 薄膜 ($\text{Cu}/\text{Sn}=1.87$) を用いて作製したセルにおいて、変換効率 4.29 %の変換効率を得られ、 Cu_2SnS_3 がレアメタルフリー化合物系薄膜太陽電池の光吸収層材料として有望であることを示した。

更なる高効率化を目指して Cu_2SnS_3 の Sn を Si に置換した $\text{Cu}_2(\text{Si}, \text{Sn})\text{S}_3$ 固溶体結晶の合成を行い、その Si 組成比に依存してバンドギャップ E_g が増加することを見だし、元素置換によるバンドギャップの最適化による高効率化が可能であることを示した。

(2) 詳細

研究テーマ(A)「 Cu_2SnS_3 の基礎物性評価」

Cu、Sn、S を化学量論組成となるよう石英アンプル内に真空封入し、加熱溶融することで、 Cu_2SnS_3 バルク結晶試料を作製した。得られた単斜晶構造の Cu_2SnS_3 はバンドギャップ $E_g=0.85\text{eV}$ とナローギャップであり、比較的長波長な近赤外領域から太陽電池光吸収層材料として利用可能であることを明らかにした(学会発表 11)。

また、SLG 基板上に Cu/Sn 組成比の異なる Cu-Sn 合金ターゲットを用いて電子線蒸着によりプリカーサを作製し、硫黄と共に窒素雰囲気中で加熱することで硫化する硫化法を用いて Cu/Sn 組成の異なる CTS 薄膜を作製した。化学量論組成 ($\text{Cu}/\text{Sn}=2.00$) の試料は、単斜晶構造の Cu_2SnS_3 のみが観察されたが、Sn 過剰組成 ($\text{Cu}/\text{Sn}<2$) において CTS 相とともに $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ 相が生じ、Cu 過剰組成 ($\text{Cu}/\text{Sn}>2$) では $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$ を生じることを明らかにした(論文 3)。さらに全ての試料においてを持ち、また $\text{Cu}/\text{Sn} \leq 2$ の組成において光吸収係数可視光領域において 10^4 cm^{-1} 台の光吸収係数と $0.91 \sim 0.99 \text{ eV}$ の直接遷移型のバンドギャップを持つ比較的近ローギャップな材料であることを明らかにした(論文 2,3)。一方、Cu 過剰組成では、 $0.9 \sim 1.0 \text{ eV}$

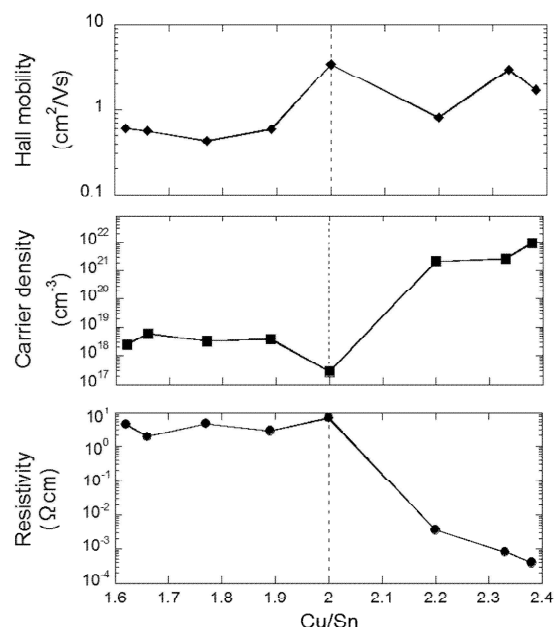


図 1 CTS 薄膜の電气的特性

付近に吸収端は見られず $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$ 等の Cu 過剰組成の化合物が生成されていると考えられる。ホール測定より評価した電気的特性では、Cu/Sn 組成比にかかわらず p 型の伝導性を示し、 $\text{Cu/Sn} \leq 2$ の組成比において $10^{17}\text{--}10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 台のキャリア濃度と $10^0 \text{ } \Omega \text{ cm}$ 台の抵抗率を示したが、 $\text{Cu/Sn} > 2$ になるとキャリア濃度は 10^{21} cm^{-3} 台へ増加し、抵抗率は $10^{-3} \text{ } \Omega \text{ cm}$ 台以下へと急激に減少した。一方、ホール移動度は Cu/Sn 比に殆ど依存せず $0.1\text{--}1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 台と Cu/Sn 比に対して殆ど変化しなかった。これは Sn 過剰組成で生じた $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ 相は高抵抗な異相であるのに対して、Cu 過剰組成で生じた $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$ 相は低抵抗な化合物であるためと考察した(論文 3)。

研究テーマ(B)「CTS 薄膜太陽電池の作製」

(1) 硫化法による CTS 薄膜太陽電池の作製
下部電極として Mo をコートした SLG 基板の上に硫化法を用いて CTS 薄膜を作製し、n 型バッファ層として CdS、窓層として ZnO:Al、上部電極に Al を積層し、SLG/Mo/CTS/CdS/ZnO:Al/Al 構造の CTS/CdS ヘテロ接合型の薄膜太陽電池を作製し、光起電力特性の Cu/Sn 組成比依存性を調べた。Cu 過剰組成において光起電力を示さなかった。Cu 過剰組成では、良導体に近い電気的特性を示すことから、短絡したためであると考えられる。一方 $\text{Cu/Sn} \leq 2$ の試料では変換効率 2%を超える光起電力が得られ、Sn 過剰組成とすることで良好な光起電力特性を得られることを見

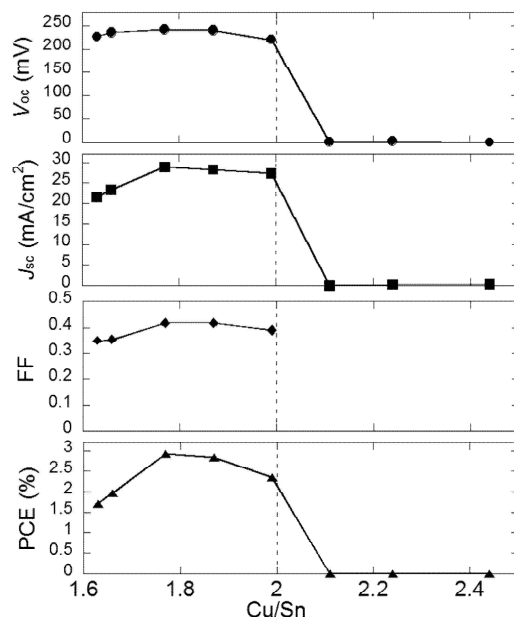


図 2 光起電力特性の組成依存性

いだした(論文 1)。最も高い変換効率を示した $\text{Cu/Sn}=1.77$ の太陽電池セルは、有効面積 0.118cm^2 において、変換効率 2.92%を示し、外部量子効率の測定の吸収端波長から見積もられた光吸収層のバンドギャップは $0.92\text{--}0.99 \text{ eV}$ であり、SLG 上に作製した CTS 薄膜の光吸収特性から評価された値と一致した(論文 3)。また、硫化処理温度に依存して CTS 薄膜の粒径が増大するに伴って、変換効率は向上し、 560°C 以上での硫化によって作製された試料において 2%以上の変換効率を得られ、CTS 系太陽電池特性と CTS の粒径依存性を明らかにした(論文 2,4)。

(2) 同時蒸着法による CTS 薄膜の高品質化

金属プリカーサの硫化による CTS 太陽電池の低い変換効率の原因の一つは、硫化時の剥離やスズ硫化物の再蒸発によるピンホールの形成であると考え、硫黄クラッキングセルと Cu、Sn の K-セルを用いた同時蒸着法により CTS 薄膜を作製した後、硫黄と共にアニール処理することで CTS 薄膜の結晶性を向上させ、CTS 薄膜太陽電池の高効率化を試みた。同時蒸着法を用いて SLG/Mo 基板の上に基板温度 300°C で作製した CTS 薄膜は、結晶粒径 $\sim 100 \text{ nm}$ 程度の柱状の微結晶の集合体ではあるものの緻密でフラットな薄膜となった。この同時蒸

着膜をそのまま用いて作製した太陽電池セルでは、光起電力特性は得られなかったが、硫黄と共に赤外線加熱炉で窒素雰囲気中、昇温 $2^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 、到達温度 570°C 、保持時間 5 分の Rapid thermal process(RTP)処理を行うことで、結晶粒径が $0.5\text{--}1\ \mu\text{m}$ 程度に成長した緻密な CTS 薄膜を得た。このようにして作製された Sn 過剰組成の CTS 薄膜を用いたセルにおいて 3% 以上の変換効率を得られることを示した(学会発表 7,8)。組成及び RTP 条件の最適化により、 $\text{Cu}/\text{Sn}=1.87$ の試料において、有効面積 $0.148\ \text{cm}^2$ 、開放電圧 $258\ \text{mV}$ 、短絡電流密度 $35.6\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子 0.467 、変換効率 4.29% と学内測定値ではあるが現時点での CTS 太陽電池の世界最高値が得られ、 Cu_2SnS_3 がレアメタルフリー化合物系薄膜太陽電池の光吸収層材料として有望であることを示した(図 3、著作物 1)。

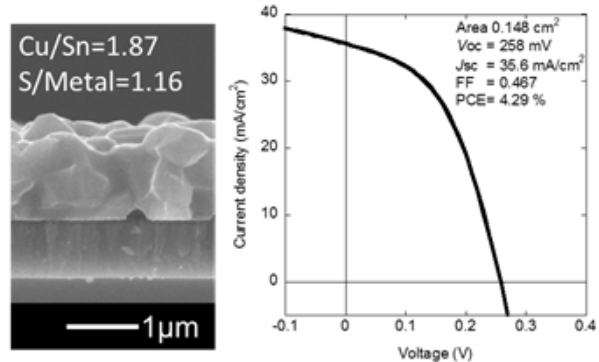


図 3 CTS 薄膜の断面 SEM と JV 曲線

(3) Cd フリーバッファ層を用いた CTS 系薄膜太陽電池の実現

従来の CdS バッファ層に代えて ZnO を RF スパッタによって同時蒸着 CTS 薄膜上に成膜し、SLG/Mo/CTS/ZnO/ZnO:Al/Al 構造のセルを作製した。セル化の作製直後は 0.5% 程度と僅かな変換効率であったが、セルを 150°C 、30 分の熱処理することによって、発電効率 1.9% への向上が見られた。これは CTS/ZnO 界面におけるスパッタリングダメージが熱処理によって軽減されたからではないかと考察した。規格化した量子効率測定の結果から、従来の CdS バッファ層を利用する場合に比べて、短波長領域での CdS による損失が減少しており、現状では、変換効率が CdS を用いたセルに及ばないものの、CdS、ZnO とともに CTS とのバンド接続が比較的良好な組み合わせであることを明らかにした(学会発表 11)。

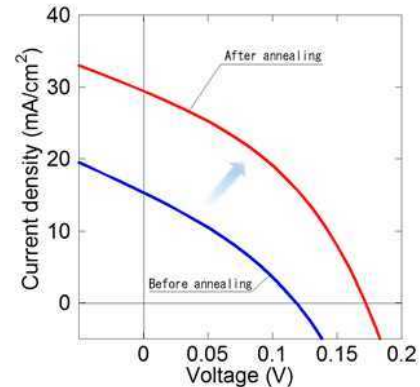


図 4 CTS/ZnO セルの JV 曲線

研究テーマ(C)「 $\text{Cu}_2(\text{Si},\text{Sn})\text{S}_3$ 固溶体の基礎物性評価とバンドギャップ制御による CTS 系薄膜太陽電池の高効率化」

(1) $\text{Cu}_2(\text{Si},\text{Sn})\text{S}_3$ 固溶体の基礎物性評価

挑戦的な課題として更なる高効率化を目指し、 Cu_2SnS_3 の Sn を Si に置換した $\text{Cu}_2(\text{Si},\text{Sn})\text{S}_3$ 固溶体について基礎的な知見を得るために合成

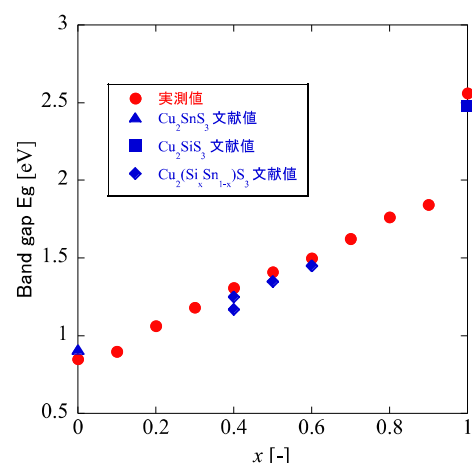


図 5 $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ の E_g の Si 組成比依存性

を試みた。 $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ の合成は非常に困難であり、スパッタ法によって作製された一部の組成についてのみ報告がなされているにとどまっていた。本研究では目的組成となるように Cu(5N)、Si(5N)、Sn(5N)、S(6N)を石英アンブル内に真空封入し、加熱溶融することで $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ の合成を行った。得られた $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ は、一部の組成領域において相分離が見られるものの、Si の含有量の増加に伴い格子定数は減少し、その Si 組成比の増加に依存してバンドギャップ E_g は、 $x=0-0.9$ の範囲で 0.85 eV から 1.84 eV まで単調に増加し、 $x=0.9-1.0$ においてバンドギャップ $E_g=1.84$ eV から 2.56 eV への急激に変化することを明らかにした(学会発表 10)。

(2) $\text{Cu}_2(\text{Si},\text{Sn})\text{S}_3$ 薄膜太陽電池の作製

$\text{Cu}_2(\text{Si},\text{Sn})\text{S}_3$ 固溶体の作製の結果に基づいて薄膜を作製し、Si/Sn 組成の制御による $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ 薄膜のバンドギャップ制御を試みた。Glass 基板及び Glass/Mo 基板上に EB 蒸着により Si/Cu/Sn の順で作製した積層プロカーサと比較用の Si を含まない Cu/Sn 積層膜プロカーサを作製し、作製したプロカーサと硫黄を一緒にガラス容器に入れ、窒素雰囲気下で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 580°C で 2 時間保持後、自然冷却によって $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ 薄膜を得た。得られた薄膜試料の Si 組成は Glass 基板上において $x=0.46$ 、Mo 基板上では $x=0.36$ であり、X 線回折スペクトルから Si 含有によって回折ピークは高角度側へシフトし、Sn が Si に置換することで生じた格子定数の減少を確認した。また、Glass 基板上に作製した試料の透過率及び反射率の測定から光吸収係数 α を求め、Tauc プロットからバンドギャップを見積もった結果、CTS($x=0$)において $E_g=0.9\text{eV}$ 、 $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ ($x=0.46$)において $E_g=1.25\text{eV}$ が見積もられ、 $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ バルク結晶試料から求められたバンドギャップの Si 依存性の結果とほぼ一致しており、単接合型太陽電池に適したバンドギャップへのワイドギャップ化に成功した(学会発表 5)。しかしながら、Mo 基板上に作製した $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ ($x=0.36$)薄膜を用いて太陽電池セル化を試みたが、光起電力を得るに至らなかった。セルとして動作させるためには今後、薄膜の単相化や Cu/(Si+Sn)組成比の最適化などを進める必要がある。

本研究領域に参画する研究者は、研究総括の指導の下、平成 25 年度より、さきがけ成果結集プロジェクト「ペロブスカイトを用いた高効率有機-無機ハイブリッド太陽電池の創製と機構解明」に取り組んだ。ペロブスカイト型太陽電池は、新たな高効率太陽電池として平成 25 年に大きく注目され、高効率化の機構解明が急務となっており、本研究領域で特別に取り組んだ。

成果結集プロジェクトにて、本さきがけ研究で取り組んだ銅スズ硫化物を作製するために開発してきた硫化法を有機-無機複合 Pb 沃化物ペロブスカイトの作製に活用し、九州工業大学尾込助教、金沢大学當摩研究者の協力を得て、気相反応法によるペロブスカイト薄膜の作製を行った結果、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 粉末とともに FTO/ TiO_2 / PbI_2 試料を前駆体薄膜としてガラス容器に入れ、 140°C 、4 時間加熱することで $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜を形成し、FTO/ TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Spiro-MeOTAD/Au 構造のセルを作製し、3%を超える変換効率を成果として得た(学会発表 9)。

3. 今後の展開

これまで p 型 CTS 薄膜の単相化と結晶性向上に取り組み、高品質な CTS 薄膜が得られていると考えており、この CTS 薄膜の正・逆光電子分光から CTS の CBM と VBM を評価し、ヘテロ接合界面でのバンド接続を評価し、適切なバンド接続を実現する n 型層との接合により、さらに CTS 薄膜太陽電池の高効率化の実現を目指す。また、Mo 下部電極/CTS 界面での MoS_2 層の形成抑制やバッファ層、窓層の最適化、Al 上部電極の NiCr/Al への変更、反射防止膜の積層など、セル構造の最適化も進め高効率化を目指したい。

挑戦的課題である元素置換による CTS 系太陽電池の高効率化に関しては、同時蒸着により $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ 薄膜を作製することで異相の生成や元素置換による新たな欠陥などの抑制、デバイス構造の観点からは n 型バッファ層とのバンド接続の整合など、課題を一つ一つ解決することで、 $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ 薄膜を用いた太陽電池の実現を目指す。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、 Cu_2SnS_3 (CTS)を用いた新しい化合物系薄膜太陽電池の開発を行ってきた。作製された CTS 薄膜は、単斜晶構造の p 型半導体で、バンドギャップ $E_g=0.9\text{eV}-1.0\text{eV}$ 、 10^4cm^{-1} 以上の光吸収係数を持つことを明らかにするとともに、CdS/CTS のヘテロ接合太陽電池を世界で初めて実証して以来、変換効率の更新を続けてきた。特に、本さがけで導入した同時蒸着装置を用いて Cu_2SnS_3 層の結晶品質の向上に取り組み、太陽電池光吸収層として良好な CTS 薄膜を SLG/Mo 基板上に得る方法・条件を確立し、得られた高品質 CTS 薄膜を用いて CdS や ZnO 等の n 型ワイドギャップ材料をバッファ層に用いた太陽電池を作製し、光起電力特性の Cu/Sn 組成依存性など、CTS 薄膜の物性と光起電力との関係を明らかにするとともに、同時蒸着およびポストアニール処理により、4%を超える変換効率のセルの作製に成功するとともに、CdS 代替 n 型層として ZnO 層を用いたセルの作製にも成功している。これらの成果は、CTS 薄膜の太陽電池光吸収層としての高いポテンシャルを明らかにしており、当初の目的をある程度達成できたと考えている。

また、挑戦的な課題である $\text{Cu}_2(\text{Si}, \text{Sn})\text{S}_3$ 太陽電池の開発においては、まず $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ 固溶体結晶を作製し、その Si 組成比 x に依存してバンドギャップ E_g が増加することを明らかにし、目標の第一段階をクリアしたものと考えている。また、すでに一部の組成で $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ 薄膜の作製に成功しているが、太陽電池セルにおいて光起電力を得るには至っていない。今後、薄膜の結晶性の向上と Cu/(Si+Sn)組成比および Si/(Si+Sn)組成比の最適化により太陽電池特性取得を達成できると期待している。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

荒木研究者は、レアメタルを使用しない、新しい銅・スズ・硫黄の化合物 Cu_2SnS_3 (CTS) 材料を用いて、従来、化合物太陽電池として用いられる、いわゆる CIGS 材料($\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$) 材料

のもつ課題を解決することを目指し、これまでの亜鉛やセレンを含む $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTS) 材料の研究から派生した研究成果を活用して、挑戦的研究課題に取り組んだ。

本研究では、オリジナルな Cu_2SnS_3 系 (CTS 系) 材料について先駆的な検討を行った。レアメタルを使用せずかつ安価な銅・スズ・硫化の化合物 (CTS) 系材料の光電物性を調べ、新しい化合物薄膜太陽電池の光吸収層材料の可能性を検討した。CTS 材料の基礎物性の解明と欠陥制御、導電性制御にして地道に取り組む、成膜条件、組成、不純物制御の最適化を行うとともに、比較的高品質な CTS 薄膜が得られるようになった点を評価したい。具体的には、太陽電池光吸収層として CTS 薄膜を SLG/Mo 基板上に成膜する方法を開発し、硫化カドミウム (CdS) や酸化亜鉛 (ZnO) 等の n 型ワイドギャップ材料をバッファ層に用いた太陽電池を実際に作製した。光起電力特性の Cu/Sn 組成依存性など、CTS 薄膜の物性と光起電力との関係を系統的に調べ上げるとともに、蒸着およびポストアニール処理により、CTS セルで変換効率 4.3% を得た。新しい化合物材料を用いたセル開発としてこの 3 年半のさがけ研究期間での変換効率 2~4% の確認はかなり良い成果で大いに評価できる。特に電流密度 $35\text{mA}/\text{cm}^2$ を達成したことは非常に有望である。初期の目標以上の成果が得られており、研究は着実に進展している。

一方、CTS はもともとナローギャップ材料を目指しており、CTS 材料のみでは高効率には得られない。現時点で考えても「10 年後の PV 市場」は最低でもモジュール効率 20% の製品化が必要となろう。変換効率がまだ数% と低く、実用化までには道のりが長い。変換効率を上げるには、基礎的検討のみならず、セル構造や各種プロセス技術の精査が必要になる。低変換効率の原因を明らかにし、基礎データを積み上げ、高効率太陽電池の可能性を見極めて欲しい。これらの条件を基に、実デバイスとしてどこまで高効率化が達成できるか、今後の展開に期待したい。また、CTS が CZTS と比較してどのような可能性があるかを実験的に検証することが必要である。ケイ素、スズ (Si, Sn) 混晶系も含めた材料の可能性を探索し、最適バンドギャップ、そこでの高効率化と進めていただきたい。CTS 薄膜セル特性の内、開放電圧が極端に低い原因については究明が必要である。当初のレアメタルフリー、毒性化合物フリーの高効率化を進め、CIGS 系を代替できる可能性を示してほしい。単接合セルを目指す $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ 系固溶体については所望のバンドギャップの確認はできているがセル化については起電力を得ていない。この $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ 系固溶体のセル化については固溶体の基礎物性評価に十分留意して単層化を進める必要がある。今後、材料設計により、ある程度の電子物性予測が可能であり、希少金属を含まない系を広範な材料の中から選ぶとともに、資源制約のない安価な太陽電池創生に向けた一歩となることを期待している。そして、高効率太陽電池用 p 型光吸収層候補材料のポテンシャル評価に有用な「材料選択のガイドライン」作成も視野にいった検討もお願いしたい。

(1) 5. 主な研究成果リスト論文 (原著論文) 発表

1. Junpei Koike, Kotaro Chino, Naoya Aihara, Hideaki Araki, Ryota Nakamura, Kazuo Jimbo, Hironori Katagiri. “ Cu_2SnS_3 Thin-Film Solar Cells from Electroplated Precursors”. Japanese Journal of Applied Physics. 2012, Volume 51, pp. 10NC34-1~3.

2. Kotaro Chino, Junpei Koike, Shinya Eguchi, Hideaki Araki, Ryota Nakamura, Kazuo Jimbo,

Hironori Katagiri. "Preparation of Cu_2SnS_3 Thin Films by Sulfurization of Cu/Sn Stacked Precursors". Japanese Journal of Applied Physics. 2012, Volume 51, pp. 10NC35-1~4.

3. Naoya Aihara, Hideaki Araki, Akiko Takeuchi, Kazuo Jimbo, Hironori Katagiri. "Fabrication of Cu_2SnS_3 thin films by sulfurization of evaporated Cu-Sn precursors for solar cells". Physica Status Solidi C. 2013, Volume 10, pp. 1086-1092, Cover Picture: Phys. Status Solidi C 7-8/2013.

4. Naoya Aihara, Ayaka Kanai, Kazuki Kimura, Manami Yamada, Kotoba Toyonaga, Hideaki Araki, Akiko Takeuchi, Hironori Katagiri. "Sulfurization temperature dependences of photovoltaic properties in Cu_2SnS_3 -based thin-film solar cells". Japanese Journal of Applied Physics. 2014, Vol. 53, pp. 05FW13-1~5.

5. Hideaki Araki, Kotaro Chino, Kazuki Kimura, Naoya Aihara, Kazuo Jimbo, Hironori Katagiri. "Fabrication of Cu_2GeS_3 -based thin film solar cells by sulfurization of Cu/Ge stacked precursors". Japanese Journal of Applied Physics. 2014, Vol. 53, pp. 05FW10-1~4.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【学会発表】

1. Hideaki Araki, Naoya Aihara, Kotaro Chino, Junpei Koike, Ryota Nakamura, Kazuo Jimbo, Hironori Katagiri. "Preparation of Cu_2SnS_3 Thin Films by Sulfurization and Fabrication of Cu_2SnS_3 -based Solar Cells", European-MRS 2012 Spring Meeting (Congress Center, Strasbourg, France), Symposium B, abstract P2-31 (2012).

2. N. Aihara, H. Araki, A. Takeuchi, K. Jimbo, H. Katagiri. "Fabrication of Cu_2SnS_3 thin films by sulfurization of evaporated Cu-Sn precursors for solar cells". 18th. International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Univ. of Salzburg, Salzburg (Austria), Abstracts, p.122 (2012), Poster Award 受賞.

3. H. Araki, K. Chino, N. Aihara, K. Toyonaga, X. M. Khoo, N. Takahashi. "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ solar cells by sulfurization of stacked metallic precursors". 18th. International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Univ. of Salzburg, Salzburg (Austria), Abstracts, p.116 (2012), Poster Award 受賞.

4. Hideaki Araki, Kotaro Chino, Kazuki Kimura, Naoya Aihara, Kazuo Jimbo, Hironori Katagiri. "Fabrication of Cu_2GeS_3 -based Thin Film Solar Cells by Sulfurization of Cu/Ge Stacked Precursors". 2013 JSAP-MRS Joint Symposia (Doshisha Univ.), Symposium T, Abstract

19p-M2-4 (2013).

5. Kotoba Toyonaga, Naoya Aihara, Ayaka Kanai, Kazuki Kimura, Manami Yamada, Hideaki Araki. “Fabrication of $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ thin films for solar cells by sulfurization of Si/Cu/Sn precursors”. 23rd. International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Taipei (Taiwan), Technical Digest 3-P-58 (2013).

6. Hideaki Araki, Naofumi Takahashi, Naoya Aihara, Kotoba Toyonaga. “The vacuum-free preparation of Cu_2SnS_3 thin films by the sulfurization of precursors deposited using metal-organic decomposition”. 23rd. International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Taipei (Taiwan), Technical Digest 3-P-57 (2013).

7. Hideaki Araki, Ayaka Kanai, Kotoba Toyonaga, and Hironori Katagiri. “ Cu_2SnS_3 -BASED SOLAR CELLS WITH CO-EVAPORATED THIN FILMS”. Grand Renewable Energy 2014 International Conference and Exhibition, Tokyo Big Sight, Tokyo, Abstracts O-Pv-5-2 (2014).

8. A. Kanai, H. Araki, A. Takeuchi, H. Katagiri. “Annealing temperature dependence of photovoltaic properties of solar cells containing Cu_2SnS_3 thin films produced by co-evaporation”. 19th. International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Niigata, Abstracts p.8 (2014), Best Young Scientists Award 受賞.

9. H. Ebe, H. Araki. “Fabrication of Hybrid Perovskite Solar Cells Using Gas-Phase Reaction”. 19th. International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Niigata, Abstracts p.160 (2014).

10. K. Toyonaga, H. Araki. “Preparation and characterization of $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ ”. 19th. International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Niigata, Abstracts p.143 (2014).

11. Hideaki Araki, Ayaka Kanai, Kotoba Toyonaga, Naoya Aihara, Hironori Katagiri. “Fabricating of Cu_2SnS_3 -based photovoltaic cells using dry deposition processes”, 29th. European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, RAI Convention & Exhibition Center, Amsterdam, Netherlands, 3DV.2.9 (2014).

【招待講演】

1. 荒木秀明, 「In-Free 太陽電池のあれこれ」, JSPS 第 175 委員会「化合物薄膜太陽電池分科会」第 2 回研究会, 長岡, 2013.

【受賞】

1. 18th. International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Poster Award: H. Araki, “Fabrication of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ solar cells by sulfurization of stacked metallic precursors”.

【著作物】

1. 荒木秀明. “3 章 3. Cu_2SnS_3 系太陽電池”, 化合物薄膜太陽電池の最新技術 II, 監修: 和田隆博, シーエムシー出版, pp.99-105 (2014).