

博 士 論 文

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 系太陽電池材料の結晶構造評価および

印刷/高圧焼結法による太陽電池の作製

2014 年 1 月

龍谷大学大学院 理工学研究科

博士後期課程 物質化学専攻

T11D501 高 峰

博士論文要旨

CuInSe₂(CIS)は直接遷移型の化合物半導体で、光吸収係数が大きいため多結晶薄膜で高効率太陽電池が得られる。現在では、Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)太陽電池は、ドイツの太陽エネルギーおよび水素研究センター（ZSW: Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung）が最高変換効率 20.8%を達成している。日本では 2007 年から昭和シェル石油の子会社であるソーラーフロンティアが CIS 系太陽電池の大量生産を行っている。しかしながら、CIGS は希少金属の In や Ga を含んでいるため、今後の生産量の増大に資源的な制約が生じることが懸念されている。また、太陽電池のコスト面からも新興工業国の Si 系太陽電池と対抗できる太陽電池材料の開発が必要である。そこで近年、CuInS₂ や CuInSe₂ の 3 族の In を 2 族の Zn と 4 族 Sn で置き換えた Cu₂ZnSnS₄(CZTS)及び Cu₂ZnSnSe₄(CZTSe)が、レアメタルフリーの化合物太陽電池材料として活発に研究されている。CZTS と CZTSe は共に直接遷移型の化合物半導体であり、高い光吸収係数(10^4 cm^{-1})を有する。CZTS 系太陽電池の最高変換効率は、2010 年まで日本の長岡高専の 6.7%であったが、ここ数年の間に活発な研究が行われ、2013 年には IBM が 12.6%を達成した。しかし、CZTS 太陽電池は CIS 太陽電池と比べて、研究の歴史が浅いため、基礎物性も十分に理解されていない。そのため、CZTS 太陽電池の変換効率は CIS 系太陽電池の半分程度でしかなく、更なる変換効率の向上が求められている。また、CuInSe₂(3 元化合物)から Cu₂ZnSnS₄(4 元化合物)になると太陽電池を作製時に制御するパラメーターが多くなり複雑になる。そのため、CZTS 系化合物の基礎物性の解明と太陽電池作製プロセスの確立が必要となる。

本研究では、まず CZTS 系化合物を合成し、結晶構造や光学特性などの基礎物性を評価し、次にスクリーン印刷/高圧焼結法を用いて Cu₂ZnSn(S,Se)₄ 系太陽電池を作製したものであり、7 章から構成されている。

第 1 章では、CIS 系太陽電池の開発の現状や CIS の結晶構造および基礎物性を述べた後、CZTS 太陽電池の開発の現状及び CZTS の結晶構造と基礎物性を述べた。更に、CIS 系薄膜太陽電池の作製方法およびスクリーン印刷/高圧焼結法を用いた Cu₂ZnSn(S,Se)₄ 系太陽電池の作製プロセスについて記載した。

第 2 章では、CZTS 系化合物の合成と薄膜作製方法および評価方法などについて説明した。

第 3 章では、CZTSe の結晶構造と禁制帯幅の決定について記載した。2010 年頃まで CZTSe はケステライト型とスタンナイト型の 2 種類の結晶構造が報告されており、それらの構造の違いも十分理解されず、混同して用いられていた。これは、ケステライト型とスタンナイト型は結晶構造が似ており、同じ正方晶系で原子番号の近い Cu と Zn の配置のみが異なるためである。Cu と Zn は原子番号が近い X 線の原子散乱因子がほぼ等しく、X 線回折ではこれら 2 つの構造を区別することができない。そこで、中性子回折を行い CZTSe の結晶構造はケステライト相であると決定した。また、CZTSe は禁制帯幅も最近まで 0.9, 1.02 および 1.44 eV と様々な値が報告されていた。そこで、粉末の拡散反射スペクトルと膜の透

過スペクトルから禁制帯幅を求めたところ、それぞれ 0.99 および 1.05 eV であった。このことから、CZTSe の禁制帯幅は CIS の禁制帯幅に近い約 1eV であると結論づけた。

第 4 章では、Cu 不足組成の CZTSe の結晶構造と禁制帯幅について記載した。CIS では Cu 不足領域にカルコパイライト構造を持つ $\text{Cu}_{1-x}\text{InSe}_2$ 相が広がって存在しており、Cu 空孔を形成することで p 型の CIS を得ている。しかし、CZTSe における Cu 不足側にケステライト相が広がっているとの報告はない。そこで各元素を $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ の比率で遊星型ボールミルで混合後、 N_2 雰囲気中 550°C で焼成し、Cu 不足の CZTSe 試料を作製した。 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ の $0 \leq X \leq 0.075$ の範囲でほぼ単一相が得られたが、 $X > 0.075$ では SnSe_2 の不純物が析出した。そのため、Cu 不足の $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 相の存在領域は $0 \leq X \leq 0.075$ の範囲で、CIS の場合より狭いことが明らかになった。リートベルト法で求めた $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4 (0 \leq X \leq 0.075)$ の格子定数 a , c は $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比の減少とともに少し短くなり、 c/a も小さくなった。また、X 線吸収微細構造(XAFS)の結果からは $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比の減少とともに Cu, Zn および Se 周りの局所構造は大きな変化は見られなかったが、Sn 近傍構造に変化が見られた。また、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比が減少しても ZnSe や Cu_2SnSe_3 の不純物相は生成しないことを確認した。

第 5 章では、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の結晶構造と禁制帯幅について述べた。X 線回折データを用いたリートベルト法により $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ の結晶構造を解析した。S の固溶量の増加とともに、格子定数 a と c はともに短くなり、 c/a 比は少し大きくなった。CIS 系太陽電池の場合には CuInSe_2 の In を Ga で置換することで禁制帯幅を太陽電池の光吸収層として理想的な禁制帯幅は 1.4 eV に近づける。そして、高い変換効率の太陽電池が得られているのは、禁制帯幅 = 1.1 ~ 1.2 eV の $0.15 < \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) < 0.30$ の範囲である。CZTSe の場合、Se の一部を S で置換して $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 固溶体を作製することで禁制帯幅を広げている。そこで、スクリーン印刷/高圧焼結法を用いて $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 膜を作製した。膜の紫外・可視・近赤外吸収スペクトルと粉末の拡散反射スペクトルから $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の禁制帯幅を決定した。 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体膜の禁制帯幅は S の固溶量の増加とともに広くなり、CZTSe ($X=0.0$) のときの 1.05 eV から、CZTS ($X=1.0$) のとき 1.51 eV まで変化した。

第 6 章では、スクリーン印刷/高圧焼結法による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 太陽電池の作製について述べた。CZTSSe 粉末に有機溶媒を加えてインクを調製した。それをスクリーン印刷法により Mo 付きソーダライムガラス基板上に堆積させ、乾燥させた。次に加圧焼結を行い、さらに各種雰囲気中で熱処理して CZTSSe 膜を得た。次に、CZTSSe 膜の上に溶液成長 (CBD) 法により CdS 層を、次に RF スパッタ法で i-ZnO 層及び ITO 層、続いて楕型 Ag 電極を堆積して Ag/ITO/i-ZnO/CdS/CZTSSe/Mo/SLG 構造の CZTSSe 太陽電池を作製した。太陽電池の変換効率を向上させるために、S/(S+Se) 比、粉末の合成条件、焼成雰囲気、膜の焼成温度、セルのポストアニール条件など様々な条件について検討した。変換効率が最も高かったのは配合組成 $\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{1.25}\text{Sn}(\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{4.5}$ で、5% $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 雰囲気中で 550°C 焼成した CZTSSe 膜を用いて作製した太陽電池で、変換効率 $E_{\text{ff}}=2.63\%$ で、開放電圧 $V_{\text{oc}}=372\text{mV}$ 、短絡電流密度 $J_{\text{sc}}=18.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 、フィルファクター $FF=37.8\%$ であった。

第 7 章では、2 章から 6 章までに記載した研究結果について総括した。

Abstract of Doctoral Thesis

In Chapter 1, the purpose of this study is described for general introduction. The results obtained in this study are described in the following six chapters.

In Chapter 2, preparation process and characterization methods used in this study are described with explanation of the fundamental principle of the analyses.

In Chapter 3, for the $\text{Cu(I)}_2\text{-Zn(II)-IV-VI}_4$ compounds, three types of crystal structure have been reported: kesterite, stannite, and wurtz-stannite. We analyzed the crystal structure of CZTSe by neutron powder diffraction. CZTSe has a kesterite-type structure. The crystallographic structures of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ powders were analyzed by Rietveld analysis using X-ray diffraction data. The crystal structures were refined on the basis of the tetragonal kesterite-type crystal structure (space group: $I\bar{4}$, No. 82) by Rietveld refinement. The refined lattice parameters of CZTSe are $a = 5.692(3) \text{ \AA}$, $c = 11.340(2) \text{ \AA}$, and $c/a = 1.99$. The determined u_x , u_y , and u_z are 0.251(2), 0.240(2), and 0.128(4), which are in good agreement with the reported values (ICSD# 95117). The final values of the R factors are $R_{\text{wp}} = 5.29\%$ and $R_p = 3.88\%$. Various E_g values of CZTSe, including 1.44 eV, 1.0 eV, and 0.9 eV, have been reported. Therefore, the band gap of the CZTSe was determined from the Tauc plots of CZTSe thin film. From the Tauc plots, the band gap of the CZTSe film was 1.05 eV. Our present result is in good agreement with that of 1.0 eV.

In Chapter 4, the crystal structure of Cu-poor $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ was analyzed by X-ray diffraction and X-ray absorption fine structure (XAFS). The kesterite-type $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ could be prepared in the range of $0 \leq x \leq 0.075$. The lattice parameters were refined by the Rietveld analysis of X-ray diffraction data. The lattice constants, a and c , decreased with a decrease in the $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ ratio. However, there was little change in the c/a value. On the other hand, the position of the Se atom (u parameters) changed considerably. The XAFS study showed that the local structure of Sn in CZTSe changed with a decrease in the $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ ratio, and the local structural changes in Cu, Zn, or Se could not be clearly observed. This local structural change around Sn is due to the disordering of Cu, Zn and Sn atoms. The diffuse reflectance spectra showed that the band gap of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ is 0.98 eV and that the band gaps do not depend on the $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ ratio in the range of $0 \leq x \leq 0.075$.

In Chapter 5, preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZTSSe) solid solutions from elemental

powders is described. All CZTSSe materials were analyzed by Rietveld analysis on basis of kesterite structure with space group of $I\bar{4}$ (No. 82). Rietveld analysis showed that the lattice parameters, a and c , monotonically decreased with increasing S content. Moreover, local structures of Cu and S atoms were investigated by X-ray absorption near the edge structure (XANES). Although the local structure of S atom in CZTSSe hardly changed against the S/Se ratio, we found that the surfaces of CZTSSe powders were slightly oxidized. On the other hand, Cu-K edge XANES showed that the S/Se ratio could be easily determined from the XANES spectra. The band gap energies of the CZTSSe materials were determined by transmittance and diffuse reflectance spectra. The transmittance spectra were recorded using CZTSSe films fabricated by a printing and high-pressure sintering (PHS) process. The band gap energy, E_g , monotonically increased from 1.05 eV for CZTSe to 1.51 eV for CZTS.

In Chapter 6, fabrication of CuZnSn(S,Se)_4 (CZTSSe) solar cells by a screen printing and high-pressure sintering (PHS) process is described. CZTSSe powders with a Cu-poor and Zn-rich composition of $\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{1.25}\text{Sn(S}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{4.5}$ were synthesized by mixing the elemental powders and post-heating at 200-600°C. Then, we deposited CZTSSe films by PHS. The obtained CZTSSe films were post-annealed at 550-600°C for 10 min under various atmospheres. The CZTSSe solar cell with a device structure of Ag/ITO/i-ZnO/CdS/CZTSSe/Mo/soda-lime glass showed an efficiency of 2.63%, with a V_{oc} of 372 mV, a J_{sc} of 18.7 mA/cm², and an FF of 37.8%.

Finally, Chapter 7 summarizes this work.

目 次

第 1 章	序論	
1.1	本研究の背景	1
1.2	CuInSe ₂ 系太陽電池	4
1.3	Cu ₂ ZnSnS ₄ の系太陽電池	11
1.3.1	レアメタルとしての In 資源	11
1.3.2	Cu ₂ ZnSnS ₄ (CZTS)太陽電池の開発の歴史	12
1.4	Cu ₂ ZnSnS ₄ 系及び関連化合物の結晶構造と物性	15
1.5	Cu ₂ ZnSnSe ₄ 及び Cu ₂ ZnSnS ₄ の結晶構造と物性	18
1.6	CIS および CZTS 系薄膜の作製方法	20
1.6.1	CIS 薄膜の作製方法	20
1.6.2	CZTS 薄膜の作製方法	23
1.7	スクリーン印刷/高圧焼結法	26
1.7.1	メカノケミカルプロセス(MCP)法	26
1.7.2	スクリーン印刷法	27
1.7.3	高圧焼結法	28
	引用文献	30
第 2 章	CZTS 膜の作製方法および評価方法	
2.1	CZTS 系化合物の合成と薄膜の形成	33
2.2	CZTS の粉末および薄膜の評価法	35
2.2.1	粉末 X 線回折(XRD)	35
2.2.2	リートベルト解析	36
2.2.2.1	格子定数の精密化	36
2.2.2.2	リートベルト解析	36
2.2.3	XAFS 測定	38
2.2.4	走査型電子顕微鏡(SEM)観察	39
2.2.5	紫外-可視-近赤外吸収分光法	40
2.2.5.1	透過吸収スペクトル	40
2.2.5.2	拡散反射スペクトル	41
2.2.5.3	禁制帯幅の決定方法	42
2.3	太陽電池の作製プロセス	43
2.3.1	溶液成長法による CdS バッファ層の形成	44
2.3.2	RF スパッタ法による ZnO、ITO 薄膜および Ag 楕形電極の形成	45
2.4	太陽電池特性の評価	46
2.4.1	太陽光照射下の J-V 特性	46
2.4.2	分光感度測定	48

引用文献	49
第 3 章 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 化合物薄膜太陽電池材料	
3.1 はじめに	50
3.2 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の合成および薄膜の形成	50
3.3 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 粉末および薄膜の評価	51
3.3.1 X 線回折による $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の相の同定	52
3.3.2 リートベルト法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 結晶構造解析	53
3.3.3 中性子回折による $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ の結晶構造解析	54
3.4 スクリーン印刷/焼結法より作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 膜の微構造	56
3.5 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ の禁制帯幅の決定	56
3.6 まとめ	58
引用文献	58
第 4 章 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 化合物薄膜太陽電池材料の合成と評価	
4.1 はじめに	59
4.2 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の合成と薄膜の形成	59
4.3 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 結晶構造および薄膜の評価	60
4.3.1 X 線回折による $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の相の同定	60
4.3.2 リートベルト法による $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ の結晶構造解析	62
4.4 XAFS 測定による $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ の局所構造解析	64
4.4.1 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 中の Cu、Zn および Se 周りの局所構造	64
4.4.2 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 中の Sn 周りの局所構造	67
4.5 スクリーン印刷/高圧焼結法による $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 膜の作製	69
4.6 拡散反射測定による $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の禁制帯幅の決定	70
4.7 まとめ	72
引用文献	72
第 5 章 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 系化合物薄膜太陽電池材料の合成と評価	
5.1 はじめに	73
5.2 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 粉末の合成と薄膜の形成	73
5.3 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 粉末および薄膜の評価	74
5.3.1 X 線回折による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 粉末の相の同定	75
5.3.2 リートベルト法による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の結晶構造解析	76
5.4 XAFS 測定による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ の局所構造解析	79
5.4.1 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 固溶体の Cu の周りの局所構造	79
5.4.2 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 固溶体の S 及び Sn の周りの局所構造	82

5.5	スクリーン印刷/高圧焼結法による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 膜の作製	84
5.6	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の禁制帯幅の決定	86
5.6.1	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体粉末の拡散反射測定による禁制帯幅の決定	86
5.6.2	膜の透過率測定による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の禁制帯幅の決定	87
5.7	まとめ	90
	引用文献	90
第 6 章	スクリーン印刷/高圧焼結法による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ 太陽電池の作製と評価	
6.1	はじめに	92
6.2	スクリーン印刷/高圧焼結法による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ 太陽電池作製プロセスの最適化	94
6.3	ホットプレス(HP)温度の検討	96
6.4	金属組成比の検討	100
6.5	$\text{S}/(\text{S}+\text{Se})$ 比の検討	101
6.6	粉末の焼成温度と膜の硫化温度の検討	103
6.7	焼成雰囲気の検討	108
6.8	まとめ	110
	引用文献	111
第 7 章	総括	113
	外部発表リスト	116
	謝辞	120

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景

21 世紀に入り技術、経済は発展し、地球に住む私たちの生活は豊かになった。また、人口は増大し、40 年前の 30 億人から 65 億人(2008 年)を超えるまでになった。そして次の 40 年、つまり 2050 年にはさらに 25 億人増え 90 億人になると予測されている。しかし一方で、人類に残されたエネルギー資源の可採年数は石油が 41 年、天然ガスが 65 年と残り少ない。また、化石エネルギーから温室効果ガスである CO_2 を排出し、地球温暖化という地球規模の環境問題を引き起こすという問題がある。日本では、2007 年に開催された G8 サミットで 2050 年までに温室効果ガス排出量を半減するという長期目標を掲げ、低炭素化社会の実現にむけて、エネルギー革新技術が活発に研究されている。太陽電池は、太陽光を用いるためエネルギーの枯渇の心配がなく、排気ガス、騒音および有害物質の発生が少ないクリーンなエネルギー源として期待されている。太陽電池は Si 系、化合物系、有機系と様々な種類がある。現在、最も普及している太陽電池は単結晶 Si 及び多結晶 Si を用いたバルク結晶 Si 太陽電池である。このシリコン太陽電池は厚さが 150-300 μm 程度の Si 結晶基板を用いている。また、化合物薄膜太陽電池には CdTe 、 Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS)などが知られている。

CdTe 太陽電池を製造している First Solar(米)は、太陽電池の生産量で 2009 年には世界第 1 位、2010 年は第 3 位の太陽電池メーカーである。小面積 CdTe 太陽電池セルの世界最高変換効率は First Solar による 19.5% (2013 年)まで向上したと発表されている。しかしながら、 CdTe 太陽電池は重金属で有害な Cd を含むため、日本においては CdTe 太陽電池の開発に本格的に取り組んでいる企業はない。

一方、 CuInSe_2 (CIS)系化合物は高効率薄膜太陽電池材料として期待されている。CIS は直接遷移型の半導体で Si の約 100 倍の光吸収係数を持つために 1~2 μm 程度の厚みで太陽光を十分に吸収することができ、薄膜化が可能なため、低コストが期待できる。また、CIS の禁制帯幅は 1.04 eV であり、単接合太陽電池の光吸収層としての理想値である 1.4 eV よりも小さい。それで禁制帯幅が 1.68 eV の CuGaSe_2 を固溶させた Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS)や、禁制帯幅が 1.53 eV の CuInS_2 との固溶体 Cu(In,Ga)(Se,S)_2 (CIGSS)が検討されてきた。

現在の CIS 太陽電池の最高変換効率は小面積セルで 20.8%であり、更に高い変換効率が期待できる材料である。また、光劣化がなく長期信頼性に優れ、優れた耐放射線特性を有し宇宙用太陽電池としての応用も検討されている。シリコン太陽電池の製造工程と比べ、CIS 太陽電池はその半分の工程で済み、原料の純度はシリコン太陽電池ほど超高純度である必要はなく、99.99%程度でも高効率を得られることが低コスト化に寄与している。

2004 年に NEDO(独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構)は、日本の太陽光発電技術開発の推進目標として太陽光発電ロードマップ(PV2030)を策定した。これは太陽光発電の低コスト化に向けた技術開発指針として利用されている。更に 2008 年には PV2030 を見直し、新たに PV2030+を策定した[1]。CIS 系太陽電池は、2017 年にはセル変換効率 25%、2025 年には 30%を目標とし、更なる低コスト化を目指している。

CIGS 太陽電池は、日本では、2007 年より、ソーラーフロンティア(昭和シェル石油)により商業生産が開始された。ソーラーフロンティアでは 2006 年に 20 MW/年規模の第一工場、2009 年には 60 MW/年規模の第二工場、2011 年 7 月からは 900 MW/年規模の第三工場が稼働している。しかしながら、このような背景から希少金属である In の需要が高まっている。産業技術総合研究所では、変換効率 15%、面積 20 m^2 の 3 kW の CIGS 太陽電池モジュールで必要となる原料を、Cu 45 g、In 49 g、Se 112 g と試算している。Si で作製すると 15 kg となり、CIGS モジュールは省資源であるとしている。In の輸入価格は 532 \$/kg(2010 年)、一方 Ga は 245 \$/kg(2010 年)である。日本でのインジウムの需要の 8 割強は透明電極用 ITO(Indium Tin Oxide)ターゲット材を占めており、最大の産出国である中国では、国内資源を守り内需を優先する政策を実施している。そのため、資源的な制約で今後の生産量の増大が制限されることが懸念される。

長岡高専の片桐らは、 CuInS_2 の III 価の In を II 価の Zn と IV 価の Sn で置き換えた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)に注目し、太陽電池材料として研究を行ってきた。彼らは CZTS 太陽電池のパイオニアとして、1996 年から CZTS 太陽電池の作製について報告している。2008 年には変換効率 6.8%を達成し[2]、それから CZTS 太陽電池が In フリー化合物太陽電池として国内外で注目を集め、活発に研究が行われるようになった。現在の CZTS 系太陽電池の世界最高変換効率は、IBM が報告した変換効率 12.6%である[3]。IBM は、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe)を光吸収層として用いている。

しかし、CZTS は CIS と比べて、研究の歴史が浅いため、基礎物性も十分に理解されてい

ない。そのため、CZTS 太陽電池の変換効率は CIS 系太陽電池の半分程度でしかなく、更なる変換効率の向上が求められている。また、 CuInSe_2 (3 元化合物) から $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (4 元化合物) になると太陽電池を作製時に制御するパラメータが飛躍的に多くなり、複雑になる。そのため、CZTS 系化合物の基礎物性の解明と太陽電池作製プロセスの確立が必要となる。本研究では、まず CZTS 系化合物を合成し、結晶構造や光学特性などの基礎物性を評価した。次に、低コストプロセスとして期待できるスクリーン印刷/高圧焼結法を用いて $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 系太陽電池を作製した。

本研究は、4 つの課題に注目して行った。

- (1) $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 化合物薄膜太陽電池材料
- (2) $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 化合物薄膜太陽電池材料
- (3) $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 系化合物薄膜太陽電池材料
- (4) スクリーン印刷/高圧焼結法による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 太陽電池の作製

である。それぞれの研究背景について現在問題となっている点を以下にまとめた。

(1) 2010 年頃まで $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) はケステライト型とスタンナイト型の 2 種類の結晶構造が報告されており、それらの構造の違いも十分理解されず、混同して用いられていた。これは、ケステライト型とスタンナイト型は結晶構造が似ており、同じ正方晶系で原子番号の近い Cu と Zn の配置のみが異なるためである。Cu と Zn は原子番号が近いので X 線原子散乱因子がほぼ等しく、X 線回折ではこれら 2 つの構造を区別することができない。また、CZTSe は禁制帯幅も 0.9, 1.02 および 1.44 eV と様々な値が報告されていた。そこで、私は中性子回折により CZTSe の結晶構造を決定し、粉末の拡散反射スペクトルと膜の透過スペクトルから禁制帯幅を決定した。

(2) CIS では Cu 不足領域に $\text{Cu}_{1-x}\text{InSe}_2$ のカルコパイライト相の領域が広がっており、Cu 空孔を形成することで p 型の CIS を得ている。しかし、CZTSe における Cu 不足側のケステライト相領域の広がりに関する研究は報告されていない。そこで Cu 不足の $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ を合成し、ケステライト型 CZTSe 相の存在領域を決めた。リートベルト解析および X 線吸収微細構造(XAFS)を用いて、 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 固溶体の結晶構造と局所構造を研究した。

(3) 太陽電池の光吸収層として理想的な禁制帯幅は 1.4 eV であるため、CIS 系太陽電池の場合 CuInSe_2 の In を Ga で置換することで禁制帯幅を増大させている。そして、高い変換効率の太陽電池が得られているのは、禁制帯幅=1.1~1.2eV の $0.15 < \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) < 0.30$

の範囲である。CZTSe の場合、Se の一部を S で置換して $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 固溶体を作製することで禁制帯幅を広くすることが出来る。そこで、スクリーン印刷/高圧焼結法を用いて $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 膜を作製した。膜の紫外・可視・近赤外吸収スペクトルと粉末の拡散反射スペクトルから $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の禁制帯幅を決定した。また、X 線回折データを用いたリートベルト解析により $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ の結晶構造を解析した。

(4) 低コストプロセスとして期待できるスクリーン印刷/高圧焼結法を用いて $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜を作製した。次に、作製した CZTSSe 膜の上に溶液成長 (CBD) 法により CdS 層を、次に Rf スパッタ法で i-ZnO 層及び ITO 層、続いて楕型 Ag 電極を堆積して Ag/ITO/i-ZnO/CdS/CZTSSe/Mo/SLG 構造の太陽電池を作製した。本研究では、太陽電池の変換効率を向上させるために、S/(S+Se)比、粉末の合成条件、焼成雰囲気、膜の焼成温度、セルのポストアニール条件など様々な CZTSSe 膜の作製条件について検討した。

1.2 CuInSe₂ 系太陽電池

CIS 系太陽電池の特徴

CuInSe_2 (CIS) はカルコパイライト型構造 (図 1-1) を持つ I-III-VI₂ 族化合物半導体の 1 種である。CIS の禁制帯幅は Si とほぼ同じ、1.04 eV で、太陽光の吸収に最適な 1.4 eV に比較して少し小さい。それで、通常バンドギャップが 1.68 eV の CuGaSe_2 との固溶体である $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) やバンドギャップが 1.53 eV の CuInS_2 との固溶体が太陽電池の光吸収層として用いられる。また、 CuInSe_2 を主成分とする太陽電池は一般的に CIS 太陽電池と呼ばれている。カルコパイライト (黄銅鉱) 型構造は閃亜鉛鉱型構造を基本格子にして、c 軸方向に 2 倍の周期を持つ。そのため、カルコパイラ

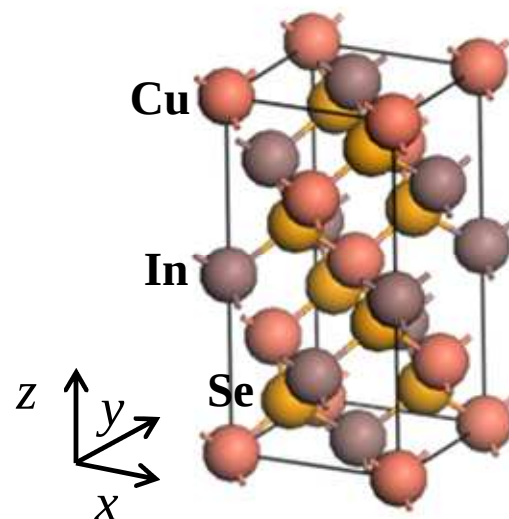


図 1-1 カルコパイライト型 CuInSe_2 の結晶構造

イト型構造のブリュアンゾーンは、閃亜鉛鉱型構造のブリュアンゾーンに比べ、 c 軸方向の周期が 2 倍になったことに対応して $1/2$ になり、閃亜鉛鉱型構造の Z 点はカルコパイライト型構造の Γ 点に折り返される。これによって、カルコパイライト型構造の化合物は直接遷移型のバンド構造になる。CIS は Si と比較して 100 倍程度の光吸収係数($1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)を持つために $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度の厚みで太陽光を十分に吸収する事が出来る(図 1-2)。CIS

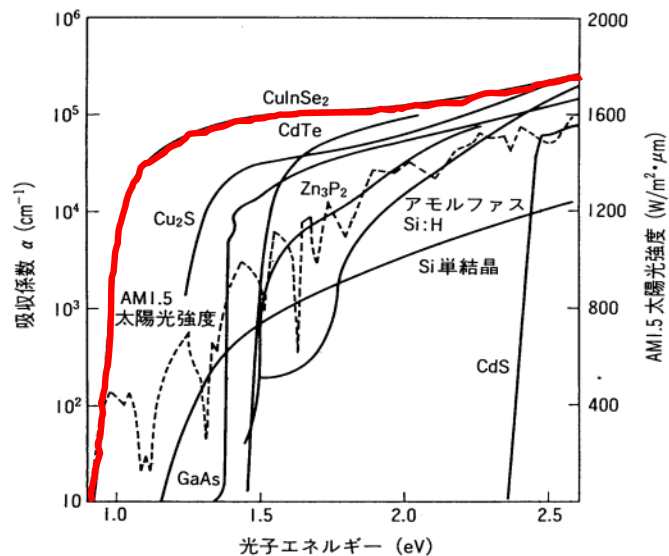


図 1-2 太陽電池に用いられる代表的な材料の光吸収係数[5]

系太陽電池には、(1)高い変換効率、(2)光劣化がなく長期信頼性に優れている、(3)低コスト、(4)優れた耐放射線特性、(5)Na 効果による変換効率の向上、(6)優れた意匠性、(7)安全性、(8)超高純度の原料は必要でない、といった特徴がある[4]。

(1) 高い変換効率

最近、ドイツの太陽エネルギーおよび水素研究センター (ZSW: Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung) は小面積 CIGS セルで、最高変換効率 20.8% を達成した。また、昭和シェル石油の子会社であるソーラーフロンティアは $30 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ のサブモジュールで 19.7% の変換効率を達成している。

(2) 光劣化がなく長期信頼性に優れる

米国の国立再生可能エネルギー研究所 (NREL: The National Renewable Energy Laboratory NREL) に設置された CIGS 太陽電池モジュールでは、10 年以上の屋外暴露試験の実績があり、長期安定性が実証されている。

(3) 低コスト

CIGS 太陽電池は基板材料に安価なソーダライムガラスを用いる。これはソーダライムガラスの熱膨張係数が CIGS とほぼ同じであるため、膜の剥離がなく、ソーダライムガラスに含まれる Na が CIGS 太陽電池の高効率化に必要な Na 源となっている。

(4) 優れた耐放射線特性

日本の宇宙航空研究開発機構(JAXA: Japan Aerospace Exploration Agency)では、CIGS 太陽電池の宇宙応用を目指し、電子線及びプロトン照射実験が行われている。CIGS 太陽電池は、GaAs 系太陽電池及びシリコン系に比べ、優れた耐放射線特性を有することが実証されている[6]。

(5) Na 効果による変換効率の向上

Na は、結晶シリコンを用いた半導体デバイスの性能を低下させる。CIGS 太陽電池では、逆に Na が存在する方が変換効率は高くなる。Na 添加することで、CIGS 太陽電池のキャリア濃度が高くなる。この Na 効果は、まだ十分理解されていないが、Na により CIGS 薄膜の酸化が促進され、 O_{Se} が形成し、ドナーである Se 空孔と粒界を補償するモデルや、CIGS 中のドナーの In_{Cu} や Ga_{Cu} と Na が置換することで電氣的に中性な Na_{Cu} が生成することによるパッシベーションモデル、Na が In や Ga と置換して Na_{In} や Na_{Ga} が生成することによるアクセプターの増加モデルなどが提案されている。

(6) 優れた意匠性

CIGS は、光吸収係数が大きく、ほとんどの波長領域の可視光を吸収するので、黒色に見える。そのため、CIGS 太陽電池は黒色を基調としており、幅広く住宅の外観にマッチするため、意匠性に優れている。2007 年にはソーラーフロンティアがグッドデザイン賞を受賞した。

(7) 安全性

CIGS は常温、常圧下で安定な化合物である。また、酸や水に溶けにくいいため、化学的にも安定である。CIGS の環境に対する安全性については、European and

German Programs で検討され、ZSW で製造される CIGS モジュールは環境と人体に対して重大な影響を及ぼさないと結論付けられている[7]。

(8) 超高純度は必要でない

太陽電池に用いられるシリコンは 99.9999%(6N)以上という高純度のものが使用される。それに対し、CIGS 太陽電池では、99.99%(4N)程度の原料を用いても高効率を得られるため、低コスト化に有利である。

表 1-1 高効率 CIGS 太陽電池の太陽電池特性

セル構造	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	効率 (%)	面積 (cm ²)	研究機関	発表年	文献
ZnO:Al/ZnO/CdS/CIGS	757.4	34.8	0.792	20.8	0.501	ZSW	2013	[8]
ZnO:Al/ZnO/CdS/CIGS	736.3	35.08	0.789	20.4	0.520	EMPA	2013	[9]
ZnO:Al/ZnO/CdS/CIGS	740	35.4	0.775	20.3	0.502	ZSW	2011	[10]
ZnO:Al/ZnO/CdS/CIGS	720	36.3	0.768	20.1	0.503	ZSW	2010	[10]
ZnO:Al/ZnO/CdS/CIGS	691.8	35.74	0.810	20.0	0.419	NREL	2008	[11]
ZnO:Al/ZnO/CdS/CIGS	718.5	34.3	0.784	19.3	0.50	シュツットガルト大	2007	[12]
ZnO:Al/ZnO/CdS/CIGS	697	35.5	0.775	19.2	0.50	HZB/ショット社	2007	[13]

表 1-1 に高効率 CIGS 太陽電池の変換効率を示した。近年、NREL の CIGS 太陽電池の変換効率が 20%を超え、その高いポテンシャルが再確認された。また、2013 年にはスイス連邦材料試験研究所 (EMPA : Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology) がフレキシブル基板で変換効率 20.4%を達成した。更に、2013 年には ZSW により 20.8%の変換効率が報告された。このような高効率 CIGS 太陽電池の典型的なデバイス構造を図 1-3 に示す。ソーダライムガラス基板上に Mo 裏面電極層、その上に CIGS 光吸収層、CdS バッファ層、ZnO:Al 透明電極層、MgF₂ 反射防止膜、Al/Ni 取り出し電極という構造である。一般に、Mo 層はスパッタ法、CIGS 層は多元蒸着法やセレン化法で形成される。CdS 層は溶液成長法(CBD: Chemical bath deposition)、透明導電膜はスパッタ法や CVD(Chemical vapor deposition)法で形成される。

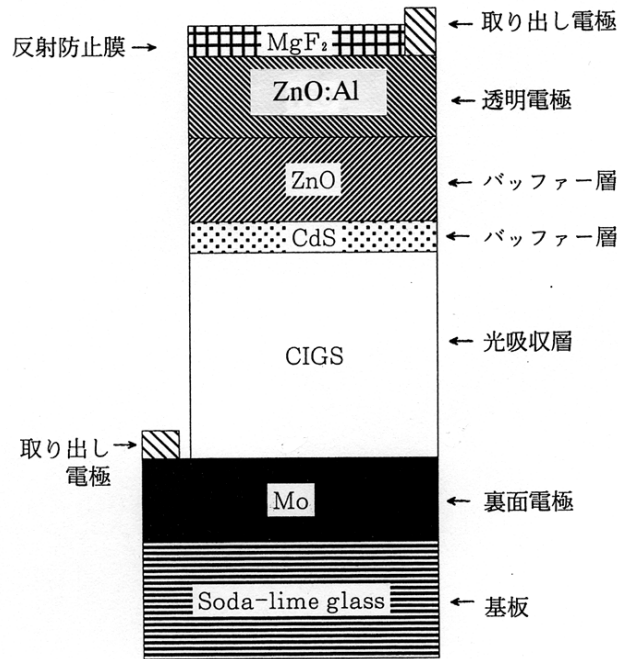


図 1-3 CIGS 太陽電池のデバイス構造[14]

典型的な CIGS 太陽電池の特性

太陽電池は p-n 接合から構成されるために、図 1-4 に暗状態(光を照射しない)と光照射時の電流-電圧(I - V)特性を示した。暗状態は、p-n 接合の整流特性に相当する。この太陽電池に光を照射すると光により生成した伝導電子と正孔がキャリアになり電流が流れる。太陽電池の特性を議論するときには、図 1-4 の第 IV 象限に描かれた曲線を図 1-5 に示すようにプロットすることが多い。太陽電池の性能は一般に以下のような特性で示される。

開放電圧 V_{OC} 出力端子を開放した場合に生じる電圧

(外部抵抗が無限大の時の出力端子間の電圧)

短絡電流 I_{SC} 出力端子に負荷をかけずに短絡した状態で流れる電流

(外部抵抗が 0Ω の時に流れる電流)

曲線因子 FF
(フィルファクター) $V_{OC} \times I_{SC}$ と $V_{max} \times I_{max}$ の面積比を示し、次式で定義される。

$$FF = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{SC}} \times 100(\%)$$

変換効率 η 入射エネルギー P_{in} に対する最大出力 $V_{max} \times I_{max}$ の割合。ここで、 V_{max} と I_{max} はそれぞれ最適負荷点における電圧、電流である。すなわち、次式で定義される。

$$\eta = \frac{V_{max} \times I_{max}}{P_{in}} \times 100$$

FF を用いると変換効率 η は次の式になる。

$$\eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \times 100(\%)$$

図 1-5 に ZSW により報告された CIGS 太陽電池の電流-電圧特性を示した[10]。黒丸で示された電流-電圧特性において、開放電圧 V_{oc} は 0.740 V であり、短絡電流密度 J_{sc} は 35.4 mA/cm^2 である。この曲線の曲線因子 FF は 77.5%で、変換効率 η は 20.3%である。

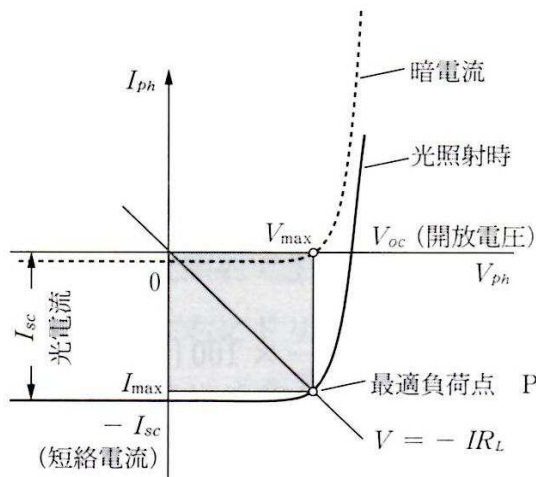


図 1-4 太陽電池の電流-電圧特性[5]

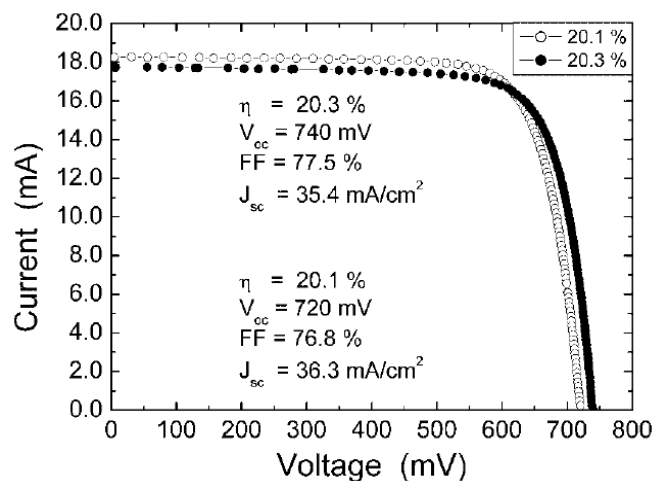


図 1-5 ZSW により報告された
CIGS 太陽電池の太陽電池特性[10]

CuInSe₂ の結晶構造

CuInSe₂ 系は I-III-VI₂ 族化合物半導体の一種であり、II-VI 族化合物半導体(ZnSe)の II 族を I 族の Cu と III 族の In で置換することによって導くことができる。図 1-6 にセン亜鉛鉱型構造(a)とカルコパイライト(黄銅鉱)型構造 (b)を比較して示す。CIS の結晶構造はカルコ

パイライト型構造であり、その構造は閃亜鉛鉱を2段に積み重ねたことで正方晶系になり、閃亜鉛鉱のカチオンサイトにI族とIII族の金属元素を交互に規則正しく配している。アニオンと結合する4つのカチオンが1価と3価であるためアニオン－カチオン間の距離が異なることから c 軸の長さは a 軸の長さの約2倍になり、そのためカルコパイライト型構造の特徴が現れる。

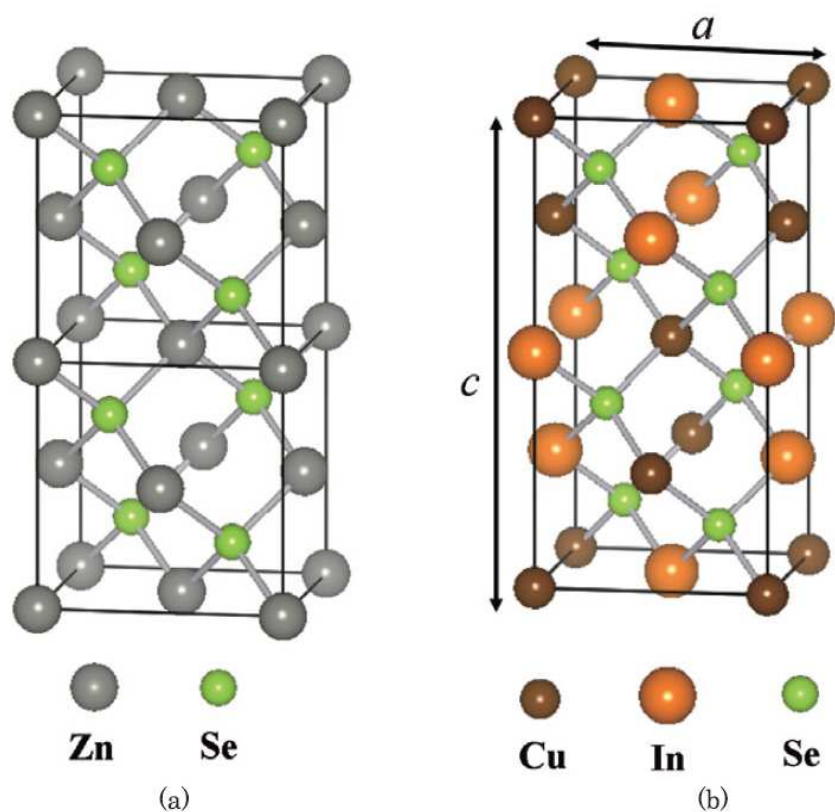


図 1-6 セン亜鉛鉱型構造(a)とカルコパイライト(黄銅鉱)型構造(b)

CuInSe_2 は図 1-6 のように閃亜鉛鉱型構造(立方晶系)を2つ重ねたようなカルコパイライト型構造(正方晶系)を持つ。カルコパイライト型は化学結合論的にはダイヤモンド構造の延長線上にあり、共有結合性とイオン結合性を持ち、また、常温、常圧で安定であり、酸や水に溶けにくく、化学的にも安定な化合物である。空間群は $I\bar{4}2d$ であり、その結晶構造パラメータを表 1-2 に示した。

表 1-2 CuInSe₂ の結晶構造パラメータ

結晶系	正方晶系
空間群	$I\bar{4}2d$ (No.122)
格子定数 a	5.77 Å
格子定数 c	11.55 Å
c/a	2.001
ICSD#	628086

1.3 Cu₂ZnSnS₄ 系太陽電池

1.3.1 レアメタルとしての In 資源

図 1-7 と図 1-8 に日本におけるインジウムとガリウムの輸出入価格の推移を示す[15, 16]。インジウムの輸入価格は 2005 年をピークに、近年は下落傾向にあるが、その変動は大きい。更に、インジウムの輸入先は、中国、韓国が多く、特に最大の産出国である中国では、国内資源を守り内需を優先する政策を実施しており、将来的にもインジウムの価格は変動しやすいと考えられる。一方、Ga は In と比べて変化は小さいが、高騰している。Ga は In と同様に中国からの輸入が大きく占めている。日本でのインジウムの需要の 8 割強は透明電極用 ITO(Indium Tin Oxide)ターゲット材が占めており、太陽電池向けのインジウムは透明導電膜の需要増大に伴い供給が不安定になることが懸念されている。そこで、CuInSe₂ や CuInS₂ の In を Zn と Sn で置き換えた Cu₂ZnSnSe₄(CZTSe)や Cu₂ZnSnS₄(CZTS)が In フリー化合物薄膜太陽電池材料として注目を集めている。

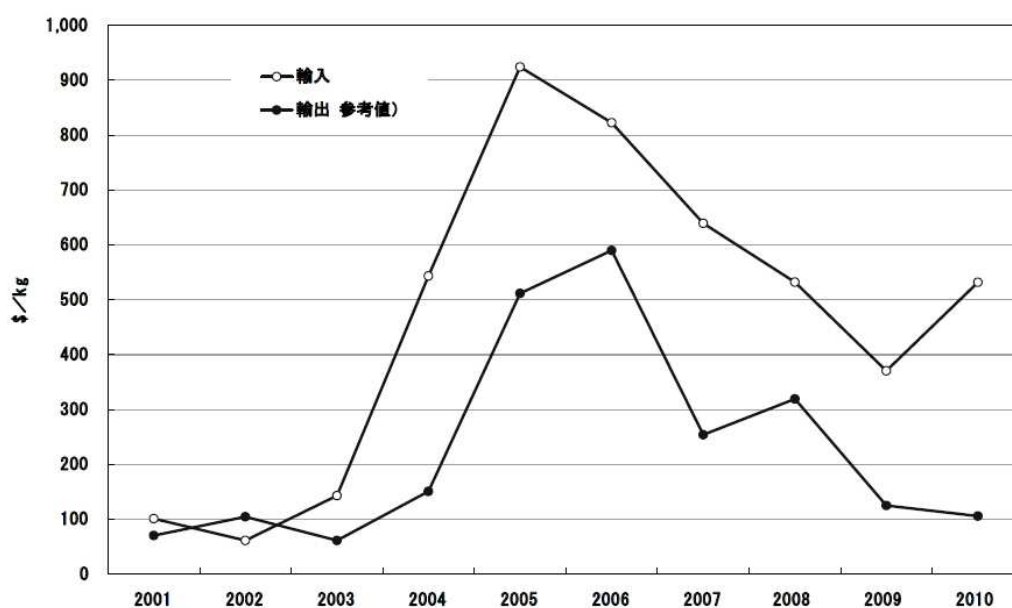


図 1-7 インジウムの輸出価格と輸入価格[15]

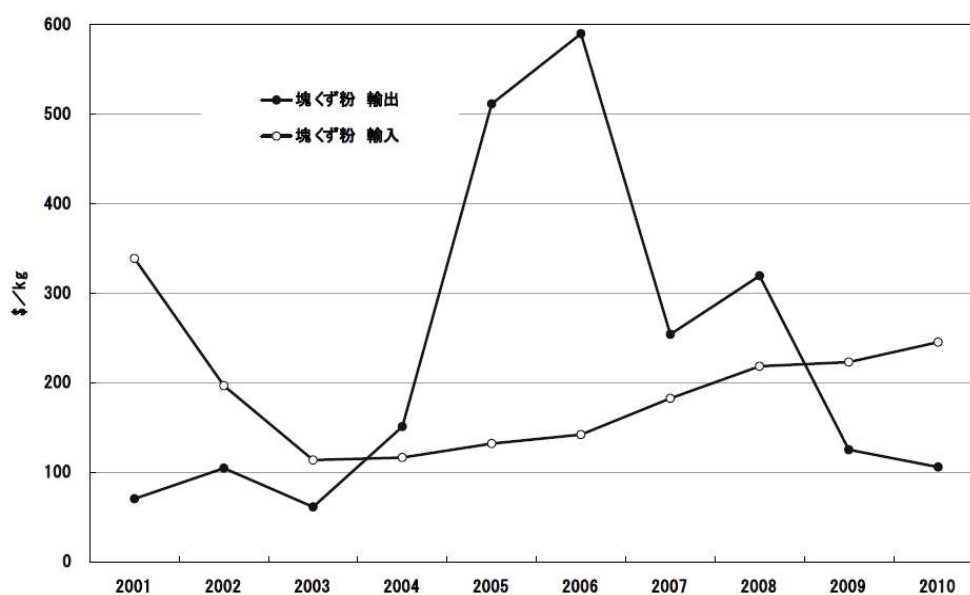


図 1-8 ガリウムの輸出価格と輸入価格[16]

(但し、輸入は Ga、Hf、Nb、Re の合計、輸出は Ga、In、Nb、Re を含む)

1.3.2 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)太陽電池の開発の歴史

1988 年、信州大学の伊藤らは原子ビームスパッタ法により CZTS 薄膜の作製に成功し、1.45 eV の禁制帯幅を報告した[17]。これは、単接合太陽電池の光吸収層の最適値(1.4

eV)に近い。1996 年、長岡高専の片桐らは、電子ビーム蒸着と硫化法により CZTS 薄膜を作製し、CdS とのヘテロ接合を用いて、400 mV の開放電圧(V_{oc})と 0.66%の変換効率を報告した[18]。彼らは、図 1-9 に示した CIGS 太陽電池における、CIGS 光吸収層を CZTS で置き換えたデバイスを作製することに成功している。1997 年、ドイツの Friedlmeier らは、同時蒸着法により CZTS 膜を作製し、2.3%の変換効率を報告した。片桐らは、着実に CZTS 太陽電池の変換効率を向上させ、2008 年には 6.77%を報告した[2]。それ以降、CZTS が In フリー化合物太陽電池として国内外から注目を集め、活発に研究が行われるようになった。IBM の Mitzi らのグループでは、2010 年に有毒なヒドラジンを用いて $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 太陽電池を作製し、変換効率 9.6%を達成した[19]。その後も、IBM は $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 太陽電池の変換効率を向上させ、10.1%[20]、11.1%[21]を経て、現在では世界最高変換効率 12.6%[3]を報告している。表 1-3 に小面積 CZTS 太陽電池の変換効率をまとめた。

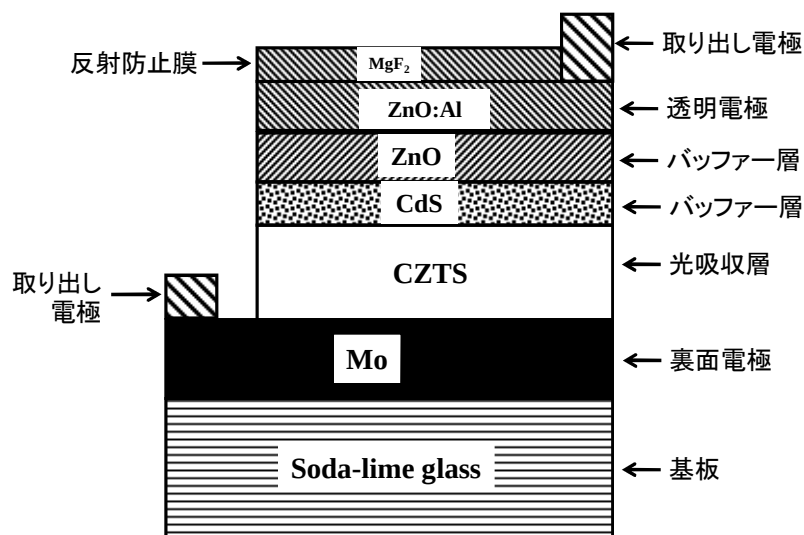


図 1-9 典型的な CZTS 太陽電池のデバイス構造

表 1-3 代表的な CZTS 太陽電池の特性

セル構造	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	変換効率(%)	面積(cm ²)	研究機関	発表年	文献
MgF ₂ /ZnO/CdS/CZTSSe	513	35.2	0.698	12.6	0.42	IBM	2013	[3]
MgF ₂ /ZnO/CdS/CZTSSe	460	34.5	0.698	11.1	-	IBM	2012	[21]
MgF ₂ /ZnO/CdS/CZTSSe	517	30.8	0.637	10.1	0.447	IBM	2011	[20]
MgF ₂ /ZnO/CdS/CZTSe	377	37.4	0.649	9.15	-	NREL	2012	[22]
ZnO:Al/ZnO/CdS/CZTS	610	17.9	0.621	6.77	0.149	長岡高専	2008	[2]

また、ソーラーフロンティアは、CZTSSe 太陽電池のサブモジュールを開発し、変換効率 10.8% ($V_{oc}=502$ mV、 $J_{sc}=33.5$ mA/cm²、 $FF=0.64$) を報告している。図 1-9 に典型的な CZTS 太陽電池のデバイス構造を示す。図 1-9 を図 1-3 の CIGS 太陽電池のデバイス構造と比較すると、CIGS 光吸収層を CZTS 光吸収層に置き換えた構造になっていることがわかる。これは、20 年以上研究が続けられている CIGS 太陽電池で開発した技術の多くを CZTS 太陽電池に応用できる可能性があることを意味し、デバイス設計上有利である。図 1-10 に CZTS 太陽電池の電流-電圧特性を示した。開放電圧 V_{oc} は 0.517 V であり、短絡電流密度 J_{sc} は 30.8 mA/cm² である。この曲線で求められた曲線因子 FF は 63.7 % で変換効率 η は 10.1% である。図 1-5 の CIGS 太陽電池の電流-電圧特性と比較すると、特に開放電圧(V_{oc}) が低く、 FF も低いことが挙げられる。

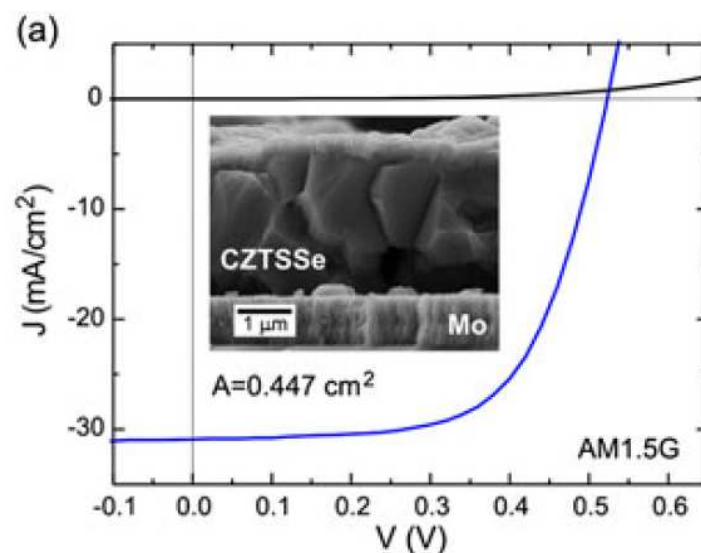


図 1-10 IBM が開発した変換効率 10.1% の CZTS 系太陽電池の電流-電圧特性[20]

現在の CZTS 系太陽電池の変換効率は、CIGS 太陽電池の変換効率の半分程度である。CuInSe₂ (3 元化合物) から Cu₂ZnSnS₄ (4 元化合物) になると太陽電池を作製時に制御するパラメータが非常に多くなり、複雑になる。そのため、CZTS 系材料の基礎物性の解明と太陽電池作製プロセスの確立が必要となる。

1.4 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 及び関連化合物の結晶構造と物性

化合物半導体の材料設計

化合物半導体の材料設計指針(図 1-11)として、これまでシリコンやゲルマニウムといった IV 族元素を複数の他の元素で置き換えて、元素あたりの平均価電子が 4 になるように行われてきた。まず、IV 族半導体の Si から出発し、III 族元素と V 族元素に分けた GaAs といった III-V 族化合物半導体、さらに II 族元素と VI 族元素に分けた ZnSe や CdTe といった II-VI 族半導体である。次に、II 族元素を I 族元素と III 族元素に分けた I-III-VI₂ 族半導体が考えられる。I-III-VI₂ 族化合物半導体には、 CuInSe_2 や CuGaSe_2 、 CuInS_2 といった CIGS 系太陽電池に重要な半導体が含まれる。I₂-II-IV-VI₄ 族化合物半導体は、I-III-VI₂ 族化合物半導体の III 族元素を II 族と IV 族で置き換えることで導かれる。現在よく知られている I₂-II-IV-VI₄ 族化合物半導体は $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ や $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ であり、近年レアメタルフリーの化合物薄膜太陽電池材料として活発に研究が行われている。この I₂-II-IV-VI₄ 族化合物半導体は、四元化合物であるため、さまざまな結晶構造が考えられる。次に、I₂-II-IV-VI₄ 族化合物の結晶構造について述べる。

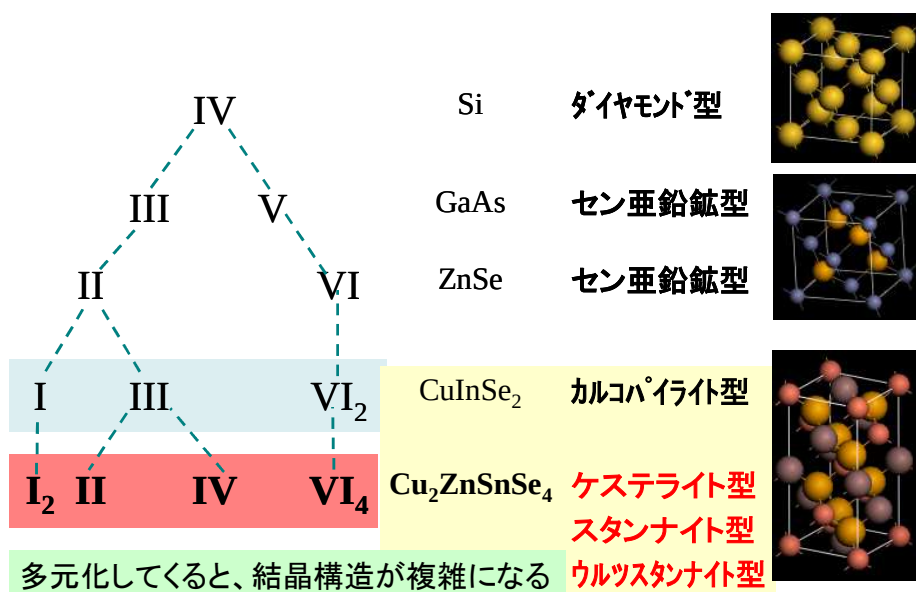


図 1-11 化合物半導体の材料設計指針

I₂-II-IV-VI₄ 族化合物の結晶構造

I₂-II-IV-VI₄ 族化合物(I=Cu, Ag, II=Fe, Mn, Zn, Cd, Hg, IV=Si, Ge, Sn, VI=S, Se)は、鉱物の研究から知られていた。Cu₂FeSnS₄ は、スタンナイト(黄錫鉱)として天然に存在する鉱物である。また、Cu₂(Zn,Fe)SnS₄ は、ケステライト(黄錫亜鉛鉱)として知られている。一方、Cu₂MnGeS₄ はウルツスタンナイト型構造を有している。スタンナイト型構造及びケステライト型構造は正方晶で、ウルツスタンナイト型構造は斜方晶である。図 1-12 に構造の関係を図示する。

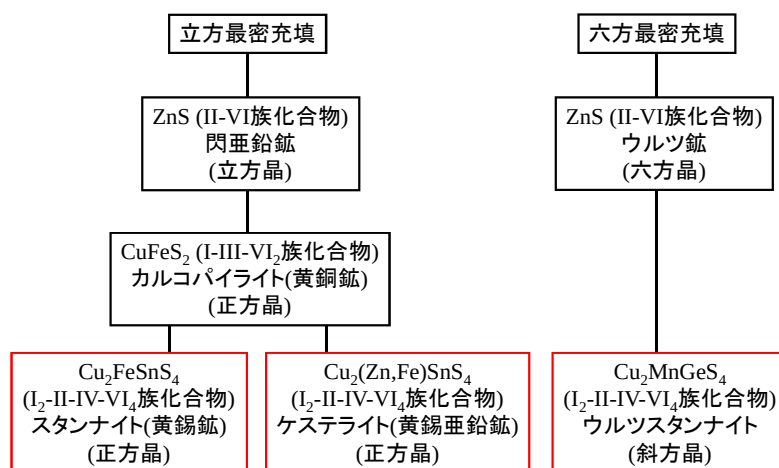


図 1-12 四面体配位の構造を持つカルコゲン化合物の結晶構造

Se や S の立方最密充填と六方最密充填の二つの出発点がある。立方最密充填では、S の立方最密充填構造の四面体サイトの半分に、Zn が占有した閃亜鉛鉱が存在する。これは II-VI 族化合物半導体に属している。この ZnS の Zn(II)を Cu(I)と Fe(III)に置き換えたのがカルコパイライト型構造の I-III-VI₂ 族半導体である。I-III-VI₂ 族半導体には、CuInSe₂ や CuGaSe₂、CuInS₂といった化合物薄膜太陽電池材料として重要な半導体がある。I 族元素と III 族元素が *c* 軸方向に沿って規則配列することから、正方晶系に属する。さらに、正方晶系の I-III-VI₂ 族化合物の III 族元素を II 元素と IV 族元素に置き換えたものが I₂-II-IV-VI₄ 族化合物であり、構造の自由さから、スタンナイト型構造とケステライト型構造の二つをとることが知られている。構造の違いについては後述する。一方、六方最密充填構造では、S の六方最密充填構造の四面体サイトの半分に、Zn が占有したウルツ鉱型の ZnS が存在し、

この II 族元素を I 族元素、II 元素と IV 族元素に置き換えたのがウルツスタンナイト型構造である。これら、 $I_2-II-IV-VI_4$ 族化合物の結晶構造をカルコパイライト型 $I-III-VI_2$ 族化合物と比較して図 1-13 に示した。

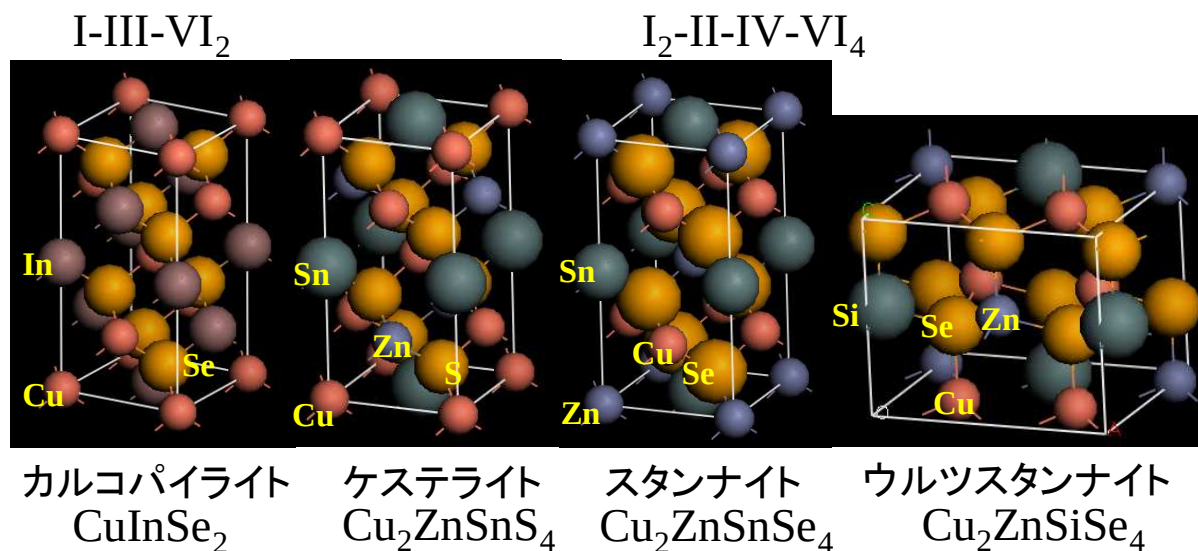


図 1-13 $I-III-VI_2$ 族化合物と比較して示した $I_2-II-IV-VI_4$ 族化合物の結晶構造

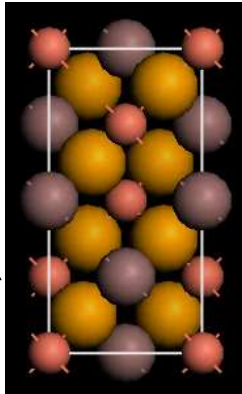
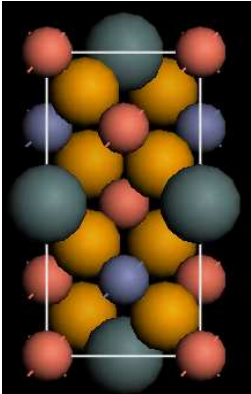
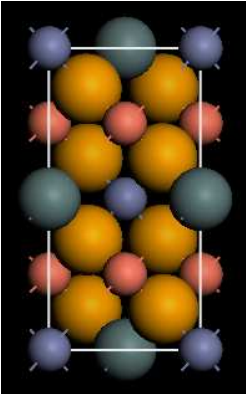
カルコパイライト型構造		ケステライト型構造		スタンナイト型構造	
正方晶系	$I\bar{4}2d$	正方晶系	$I4$	正方晶系	$I\bar{4}2m$
 (Cu, In) Se (Cu, In) Se (Cu, In) Se (Cu, In) Se (Cu, In)		 (Cu, Sn) Se (Cu, Zn) Se (Cu, Sn) Se (Cu, Zn) Se (Cu, Sn)		 (Zn, Sn) S Cu S (Zn, Sn) S Cu S (Zn, Sn)	
a (Å)	5.782	a (Å)	5.693	a (Å)	5.697
c (Å)	11.620	c (Å)	11.342	c (Å)	11.330
c/a	2.00	c/a	1.99	c/a	1.99

図 1-14 ケステライト型構造とスタンナイト型構造の違い

CZTSe は、ケステライト型構造[23]及びスタンナイト型構造として報告されており[24]、CZTS はケステライト型構造として報告されている[25]。また、 $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ はスタンナイト型構造[26, 27]、 $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ はウルツスタンナイト型構造として報告されている[28]。ケステライト型およびスタンナイト型構造は正方晶系で、空間群はそれぞれ $I\bar{4}$ と $I\bar{4}2m$ である。ウルツスタンナイト型構造は斜方晶系(空間群: $Pmn2_1$)に属している。図 1-14 にケステライト型構造とスタンナイト型構造の違いを示した。ケステライト型構造は、カルコパイライト型構造を持つ CIS の単位格子の In を Sn と Zn に置き換えた構造で、 c 軸に沿って(Cu, Sn)層、Se 層、(Cu, Zn)層、Se 層のように規則配列した構造である。一方、スタンナイト型構造は、 c 軸に沿って(Zn, Sn)層、Se 層、Cu 層、Se 層というように規則配列している。これらの構造は、X 線を用いて解析するのは難しい。これは、Cu と Zn は周期律表の隣り合う元素であるため、X 線に対する原子散乱因子がほぼ等しく、X 線回折では違いが出ないからである。

1.5 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 及び $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の結晶構造と物性

ケステライト型(KS)[29]及びスタンナイト型(ST)CZTSe 結晶構造データを表 1-4 に示す。報告されている CZTSe と CZTS の結晶構造パラメータを表 1-5 に示す。

表 1-4 ケステライト型及びスタンナイト型 CZTSe 結晶構造データ[29]

結晶構造: ケステライト型			結晶構造: スタンナイト型		
結晶系: 正方晶系、空間群: $I\bar{4}$			結晶系: 正方晶系、空間群: $I\bar{4}2m$		
格子定数: $a=5.693 \text{ \AA}$, $c=11.342 \text{ \AA}$, $c/a=1.99$			格子定数: $a=5.697 \text{ \AA}$, $c=11.330 \text{ \AA}$, $c/a=1.99$		
$u_x(\text{Se})=0.251$, $u_z(\text{Se})=0.240$, $u_z(\text{Se})=0.128$			$u_x(\text{Se})=0.245$, $u_z(\text{Se})=0.129$		
元素	サイト	座標	元素	サイト	座標
Cu	2a	0, 0, 0	Cu	4d	0, 1/2, 1/4
Cu	2c	0, 1/2, 1/4	Zn	2a	0, 0, 0
Zn	2d	0, 1/2, 3/4	Sn	2b	0, 0, 1/2
Sn	2b	0, 0, 1/2	Se	8i	x, x, z
Se	8g	x, y, z			

表 1-5 CZTSe と CZTS の結晶構造パラメータ

物質名	構造	空間群	a (Å)	c (Å)	c/a	$u_x(\text{Se})$	$u_y(\text{Se})$	$u_z(\text{Se})$	E_g (eV)	備考
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	KS	$\bar{I}4$	5.693	11.342	1.99	0.251	0.240	0.128	1.05	[29]
	KS	$\bar{I}4$	5.68	11.36	2.00	—	—	—	1.40-1.65	[30]
	ST	$\bar{I}42m$	5.688	11.338	1.99	0.259	—	0.129	—	ICSD#95117 [31]
	ST	$\bar{I}42m$	5.693	11.042	1.94	—	—	—	1.44	[25]
	ST	$\bar{I}42m$	5.776	11.677	2.02	—	—	—	1.5	[22]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	KS	$\bar{I}4$	5.450	10.867	1.99	0.244	0.244	0.127	1.51	[27]
	KS	$\bar{I}4$	5.428	10.864	2.00	—	—	—	—	[26]
	ST	$\bar{I}42m$	5.434	10.856	2.00	0.2561	—	0.128	—	ICSD#171983 [32]

ケステライト型 CZTSe の格子定数は $a=5.693$ Å, $c=11.340$ Å, $c/a=1.99$ である[29]。ケステライト型構造では、Cu のサイトが 2a サイトと 2c サイトの二種類が存在するため、Cu-Se の結合も 2 種類存在する。そのため、CZTSe では Cu[2a]-Se、Cu[2c]-Se、Zn-Se、Sn-Se の四種類の化学結合が存在する。ケステライト型 CZTSe では、 $d(\text{Cu}[2a]\text{-Se})=2.446$ Å、 $d(\text{Cu}[2c]\text{-Se})=2.413$ Å、 $d(\text{Zn-Se})=2.473$ Å、 $d(\text{Sn-Se})=2.518$ Å である。一方、スタンナイト型 CZTSe の格子定数は、 $a=5.688$ Å、 $c=11.338$ Å、 $c/a=1.99$ で、 $d(\text{Cu-Se})=2.438$ Å、 $d(\text{Zn-Se})=2.428$ Å、 $d(\text{Sn-Se})=2.541$ Å である[29]。ケステライト型 CZTS では、単位格子中に Cu[2a]-S、Cu[2c]-S、Zn-S、Sn-S の四種類の化学結合が存在する。これらの原子間距離 $d(\text{Cu}[2a]\text{-S})$ 、 $d(\text{Cu}[2c]\text{-S})$ 、 $d(\text{Zn-S})$ 及び $d(\text{Sn-S})$ と表し、格子定数 a 、 c 及び S の座標(u_x , u_y , u_z)の関係を考える。

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ のバンドギャップは、1.05 [29], 1.44 [27], 1.5 [24], ~ 1.65 eV [30] と、様々な値が報告されていた。また、CZTS は片桐らによると約 1.5 eV であると報告されている。 CuInSe_2 と CuInS_2 では、バンドギャップがそれぞれ 1.04 eV と 1.53 eV であることから、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ のバンドギャップが過大評価されている可能性がある。

中村らは CZTSe の結晶構造を第一原理計算からケステライト相、スタンナイト相およびウルツスタンナイト相の生成エンタルピーを計算し、ケステライト相の生成エンタルピーが最も小さいことから、ケステライト相が安定であることを予測している[33,34]。

表 1-6 に CZTS 及び CZTSe の基礎物性を示す。このように、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ と $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ の基礎物性は、 CuInSe_2 とよく似ていることがわかる。太陽電池の光吸収層の禁制帯幅を制御する目的で、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ に $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ を固溶させた $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) を太陽電池の光吸収層として用いた報告が近年増加している。

表 1-6 CZTS 及び CZTSe の基礎物性

	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	CuInSe_2
禁制帯幅	1.5 eV	1.02 eV	1.04 eV
光吸収係数	$\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [37])
融点	1253 K[35]	1061 K[36]	1259 K

1.6 CIS および CZTS 系薄膜の作製方法

現在、CIS 化合物太陽電池や CZTS 化合物太陽電池の最も重要な構成要素である光吸収層は、主にスパッタ法により形成したプレカーサー膜を硫化するプロセスや蒸着法などの真空プロセスにより形成されている。しかし、真空プロセスでは、高価な真空設備が必要となり、製造工程も複雑であるため、太陽電池の製造コストが高くなるという欠点がある。また、大面積薄膜を製造する際に、各元素の面内分布の均一性を保つことが難しいという欠点もある。以下に CIS 及び CZTS 系薄膜の主な真空および非真空製造プロセスについて記載する。

1.6.1 CIS 薄膜の作製方法

通常、太陽電池に用いられる CIGS 膜は多元蒸着法やセレン(硫化)化法で作製される。これらは、いずれも真空中で CIGS や CZTS 膜を形成する方法である。これらの方法を用いると、高品質で変換効率の高い CIGS 膜を作製することができるが、製造装置にコストがかかることが欠点である。

多元蒸着法

高効率 CIS 太陽電池では、CIS 光吸収層の形成に多元蒸着法(図 1-15)が用いられる。しかし、Cu、In、Se を同時蒸着しただけでは高効率太陽電池は得られない。そこで、1990 年代半ばまでは主に Cu 過剰組成($\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})>1$)の CIGS 膜の上に(In,Ga)過剰組成($\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})<1$)の CIGS 膜を堆積するバイレイヤー法が用いられていた。そして、1990 年のはじめにさらに改良された「三段階法」が NREL で開発された。

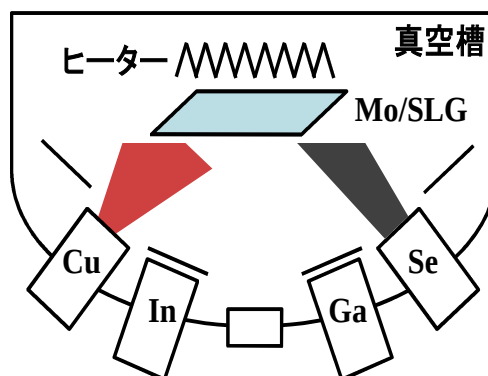


図 1-15 多元蒸着法の模式図

NREL はこの方法を用いて変換効率 20%を達成している。三段階法による CIGS 膜の作製プロセスを図 1-16 に示す。最初に、Mo 裏面電極との密着性の向上と裏面電界(BSF)効果を狙って、膜厚 $0.2\mu\text{m}$ 程度の CuGaSe_2 を基板温度 350°C で蒸着する。この段階は第ゼロ段階である。第 1 段階で In、Ga、Se を照射すると、それぞれの元素が拡散し、CIS の基本骨格をつくる $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 膜となる。第 2 段階で基板温度を 550°C に高めるとともに、Cu、Se のみを蒸着する。

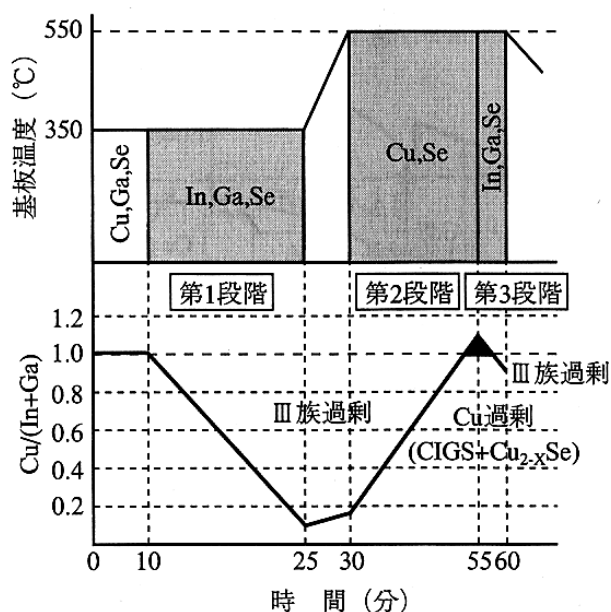


図 1-16 三段階法による CIGS 膜の作製プロセス

そうすると徐々に膜中の Cu 濃度が高くなり、CIGS 膜中の Cu の濃度の増加とともに $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ は層状構造の $\text{Cu}(\text{In,Ga})_5\text{Se}_8$ 、スタンナイト型の $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ 、カルコパイライト型の $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ へと相が変化し、最終的には Cu 過剰組成($\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})>1$)の $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ になる。しかし、そのような変化に関わらず基本的に Se の積み重なりは最密

充填構造が維持され基本的な構造の変化はない。このことが、三段階法で高品質の CIGS 膜が得られる理由の一つであると言われている。また、この段階における膜は $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ 擬 2 元系相図から、液相 Cu-Se と固相 CIGS の 2 相共存状態と推定され、Cu-Se 液相が CIGS 結晶のフラックスとして働き、結晶粒の急激な成長が起こる。つまり、液相 Cu-Se が CIGS 薄膜表面に存在し、これを介して CIGS 結晶粒が成長する。しかし、CIGS 膜表面に Cu-Se 系化合物が残っていると太陽電池特性に悪影響を与えるため、第 3 段階で In, Ga, Se のみを蒸着することによって、表面の Cu-Se を CIGS に変え、最終的にわずかに III 族過剰な組成($\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) < 1$)の CIGS 膜にする[38]。

セレン化法

「セレン化法」は、米国の ARCO Solar Industries が 1980 年代に開発した技術の流れを継承している。図 1-17 で示すように、まず Mo 裏面電極上に Cu、In の順に金属膜を形成する。その積層膜を H_2Se ガス中で熱処理すると、表面の In が H_2Se と反応して In_2Se_3 が生成する。次に、その In_2Se_3 中に裏面から Cu が、表面から Se が拡散して次第に In_2Se_3 が CIS に変化する。このように、セレン化法も三段階法と同じように In_2Se_3 を先につくり、その中に Cu と Se を拡散させるプロセスである。セレン化法は大面積製薄膜形成技術として工業的に確立されている方法であるが、熱処理時間が長いことや、危険なガスである H_2Se を用いているという欠点がある。

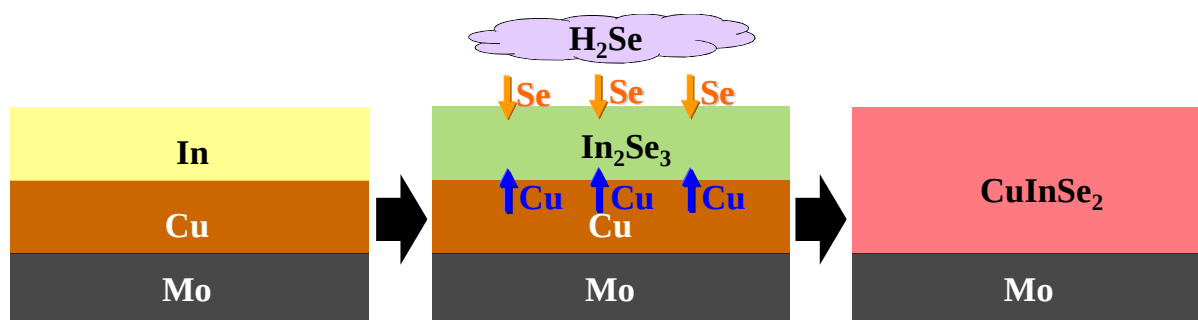


図 1-17 セレン化法によって CIS 膜を作製するときの化学反応

1.6.2 CZTS 薄膜の作製方法

CZTS 化合物半導体の作製方法としては、これまで種々の提案がある。例えば、三段階法を開発した NREL は、二段階で CZTSe 膜を作製するプロセスを報告した[22]。高効率 CIS 太陽電池は、三段階法で作製される。CuIn₃Se₅ から CuInSe₂ への変化は相が変化するが Se の積み重なりは立方最密充填構造が維持され、基本的な結晶構造が変化しないことが、三段階法で高品質 CIGS 膜が得られる理由の一つであると考えられる[39]。高効率 Cu₂ZnSnS₄ 薄膜の形成方法は確立されていない。

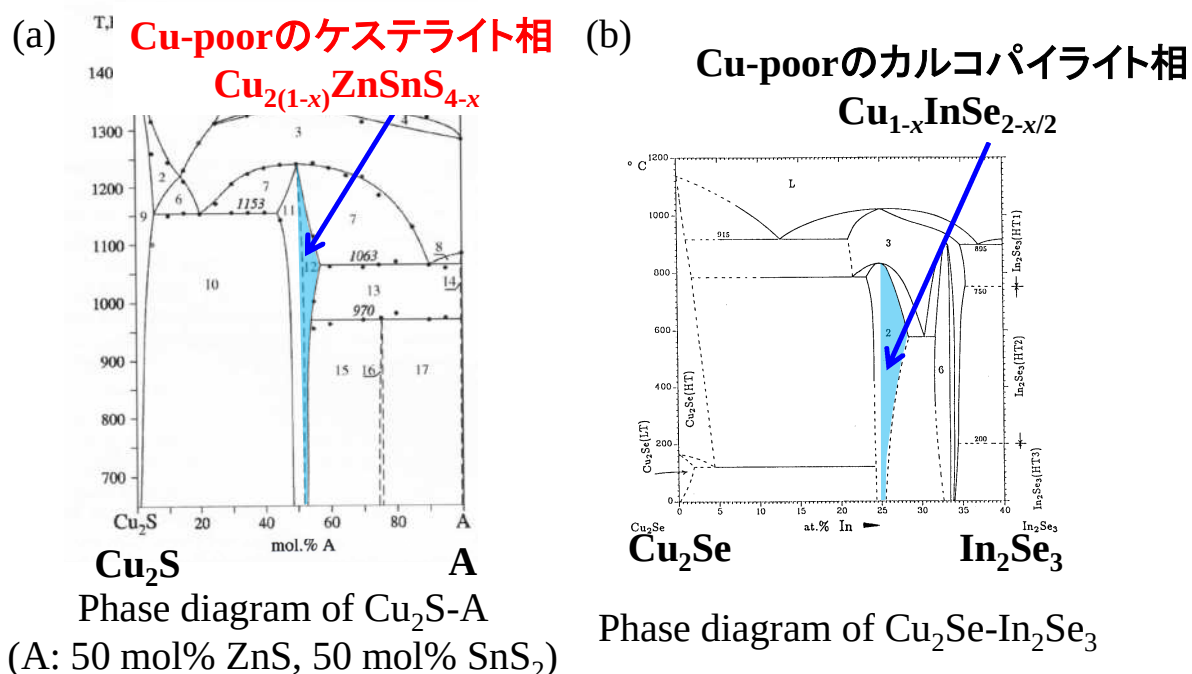


図 1-18 Cu₂S-(50 mol% ZnS, 50 mol% SnS₂)系状態図(a)[29]と Cu₂Se-In₂Se₃ 系状態図[40]

図 1-18 に Cu₂S-(50 mol% ZnS, 50 mol% SnS₂)系状態図(a)と Cu₂Se-In₂Se₃ 系状態図を示した。CuInSe₂ の Cu₂Se-In₂Se₃ 系状態図に対応する Cu₂ZnSnS₄ の Cu₂S-(50 mol% ZnS, 50 mol% SnS₂)系では、Cu-poor Cu₂ZnSnSe₄を連続的に生成することができないと考えられる。そのため、三段階法を応用することが難しいと考えられる。一方、三段階法を開発した NREL は、二段階プロセスで CZTSe 膜を作製して 9.15%の変換効率を得ている。彼らは図 1-19 に示す温度プロファイルと堆積条件で製膜を行った。まず、第一段階で Cu-rich 組成

($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) > 1$)の CZTS を堆積させ、粒成長させる。12.5 分で CuSe が生成し、基板温度が下がる。ここで Cu 源を止め、Zn と Sn は蒸着しつづけて膜の組成を Cu-rich 膜から Cu-poor 膜に変化させる。約 20 分で過剰な Cu-Se は全て膜中に取り込まれる(第二段階)。このプロセスは CIGS 膜の形成に三段階法が開発される前に用いられていたボーイング法に相当する。このように、CuSe フラックスの量を変化させることで膜の組成を制御できると考えられている[41]。

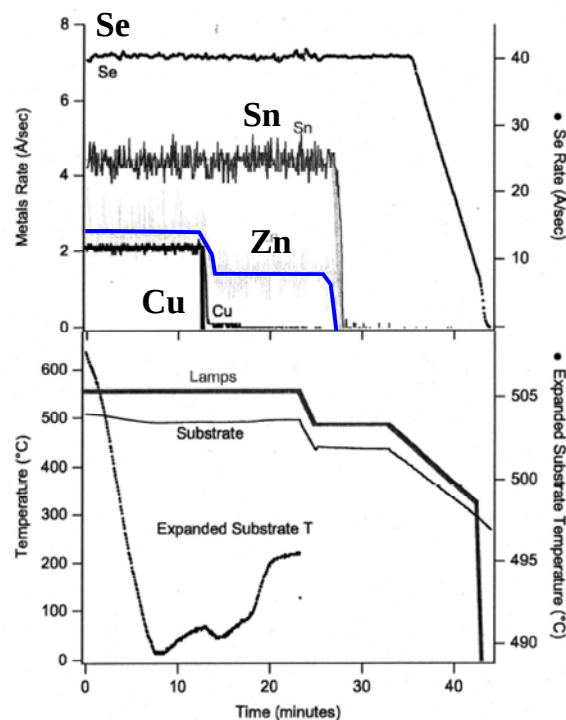


図 1-19 NREL が行った多元蒸着法による CZTSe 膜形成
の温度プロファイルと堆積条件[22]

片桐らは、三源同時 RF マグネトロンスパッタを用いて Mo コートした SLG 基板上に Cu-Zn-Sn-S 系の前駆体膜を作製し、硫化水素雰囲気下で硫化している[2]。しかし、この方法によると、硫黄や SnS の融点が低いため、スパッタ時にプラズマの影響により硫黄が選択的に蒸発してしまい、所望の組成比の CZTS 薄膜を得ることは困難である。また、スパッタのような真空プロセスを用いる場合、設備投資額が大きく、電力消費が多く、コストが割高となってしまう。

CZTS の製膜においては、CIGS の製膜技術として利用されているスパッタリングや真空蒸着などの真空ドライプロセスに加えて、非真空ウェットプロセスであるナノパウダーインクプロセスやヒドラジン溶液を用いた塗布プロセスが広く検討されている。化合物太陽電池の更なる普及を図るためには、発電コストを更に低減することが不可欠である。最近、印刷工程を利用した低コストの製膜方法によりCZTS層を形成する方法が提案されている。この方法によると、高価な真空装置を必要とせず、工程もシンプルとなるため、発電コストが大幅に低下させることが出来る。また、面内各元素の分布が均一となり、変換効率が向上することも見込まれる。

IBM と東京応化工業が共同開発したCZTSSe 太陽電池では、ヒドラジン溶液を用いる湿式製膜法が採用されている。ヒドラジンは金属カルコゲン化合物(Cu_2S 、 In_2Se_3)やカルコゲン元素(Se 、 S)を溶解することができ、CIGS を構成する元素しか用いないため不純物が生成されない。また加熱処理の際、 Se 雰囲気が必要としない点も特徴である。プレカーサー膜を形成する方法はスピコーティング法を用い

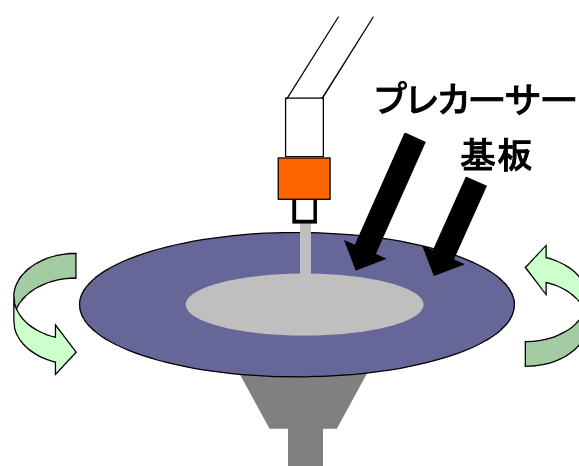


図 1-20 スピコーティング法

て、図 1-20 のように回転している基板上に原料溶液を吐出させて薄膜を作製する。この方法により、小面積の CZTS 系太陽電池で 10.1%を達成している[42]。現在、最も高い変換効率 12.6%が得られている $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜は、ヒドラジン溶液を用いたスピコーティング法で堆積されたものである[3]。ヒドラジン(N_2H_4)を用いる湿式製膜 CZTSSe 太陽電池では、膜組成が分子レベルで均一だという長所があり、セレン(Se)化も不要であり、不純物(他の製法では混入しやすい酸素 O 、塩素 Cl 、炭素 C)を含まず、 μm オーダーの大粒径 CZTSSe 薄膜が可能になるなどの利点がある。しかし、この方法では、有毒で爆発しやすい溶媒であるヒドラジンを使用するため、取扱に特別な注意を払う必要があり、環境への負荷が高いという問題がある。そのため、この方法では、工業的規模による量産化が困難であると言われている。

Guo らはナノ粒子印刷法によって、変換効率 7.2% の CZTSSe 太陽電池を作製した[43]。

彼らのプロセスは、バインダを使用せずナノ粒子のみをアニールプロセスにより結晶化する方法である。その結果、塗布過程中にナノ粒子が凝集しやすく、結晶化した後の光吸収層に空隙が多数存在し、直列抵抗が高くなり、変換効率が低下する問題がある。また、バインダを用いないため、表面粗さが高く、表面に欠陥が多数存在し、変換効率が低下する問題もある。

Zhang らは金属化合物粒子を有機溶媒に分散させた化合物半導体薄膜形成用インクを塗布して CZTSSe 膜を形成し、変換効率 5.4%を示す CZTSSe 太陽電池を作製した[44]。この方法は、S 原子又は Se 原子を含む化合物を含有するバインダおよび金属化合物粒子を分散した化合物半導体薄膜形成用インクを塗布または印刷し、乾燥および熱処理することにより形成された化合物半導体薄膜を光吸収層として用いているため、従来の方法で形成した化合物半導体膜のように、空隙ができ易いという欠点が克服される。しかし、大量のインクを調整するためには時間がかかる。また、インクが非常に酸化しやすい等の問題点が存在する。

池田らは電着法を用いて CZTS 太陽電池を作製し、変換効率 8.0%を達成した[45]。電着法では、電解液中に腐食しない 2 枚の電極を浸し、直流電圧を印加することによって、電解液に含まれる電着物質の陽イオンを負極に移動させ、基板上で還元して金属にして付着させる方法である。常温で金属層が得られ、装置が簡単かつ安価、大面積膜の作製が可能で小面積 CIGS 太陽電池で 10%以上の変換効率が達成されているが[46]、広い面積での均一性、高堆積率が課題である。

本研究では、非真空法の一つである固体粒子焼結法で膜を作製している。我々が用いている膜の作製方法について記載する。

1.7 スクリーン印刷/高圧焼結法

1.7.1 メカノケミカルプロセス(MCP)

龍谷大学では CIGS 太陽電池の超低コスト製造プロセスの開発を目指して、メカノケミカルプロセス(MCP)とスクリーン印刷法/焼結法を組み合わせた CIGS 薄膜の作製プロセスの開発に取り組んできた[47-49]。MCP 法は一般に粉碎、摩擦、圧縮などの機械的エネルギーにより物理化学的变化を起こすプロセスである。図 1-21 に MCP 法による CuInSe_2 の合

成メカニズムを示す。①ポットの中に元素粉末と玉石を充填する。②遊星ボールミルにより機械的エネルギーを与えることによって、Cu、In、Se の元素粉末が CuInSe_2 に合成される。③、④その時の生成熱によって一瞬で反応が起こり、全ての元素粉末が反応して CIS が合成される。この方法は、高いエネルギー効率、高い生産性、短いサイクルタイムという特徴を有している。合成した CIS 粉末に有機溶剤を加えペースト状にしたものをスクリーン印刷によって基板に塗布する。

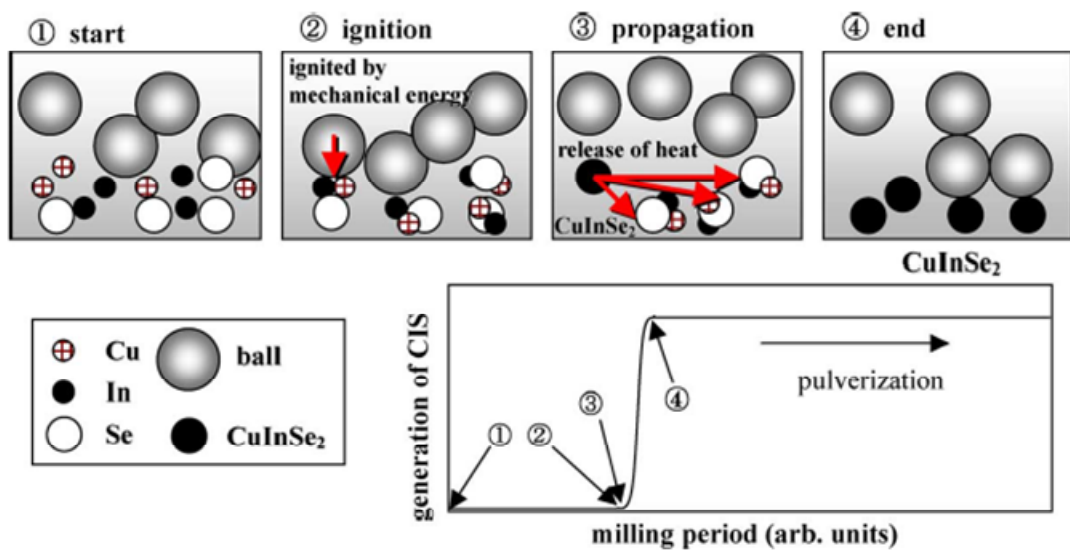


図 1-21 MCP 法による CuInSe_2 の合成メカニズム

1.7.2 スクリーン印刷法

合成した CIS 粉末が入っているポットに、エチレングリコールモノフェニルエーテル (EGMPE)を加え、800rpm で 10h 混合し、スクリーン印刷用のインクを調整した。スクリーン印刷法の模式図を図 1-22 に示した。まず、調整したインクをスクリーン版の孔上部に乗せ、孔の下部にはソーダライムガラス

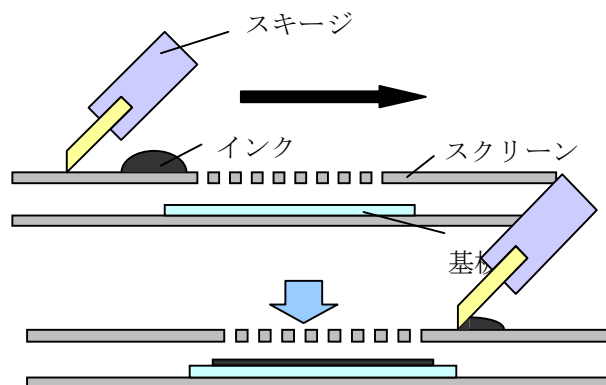


図 1-22 スクリーン印刷法の模式図

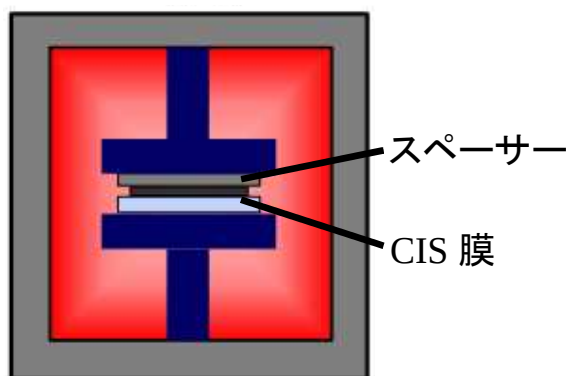
基板や Mo 電極を形成したソーダライムガラス基板を置く。このインクをスキージで加圧移動させて孔の部分を通過することでインクを押し出し、基板上に膜を印刷する。

スクリーン印刷は必要とする部分に孔を空けたスクリーンを四方に緊張させて枠に固定し、スキージによって枠に入れたインクを加圧移動させ、スクリーンを透過させて押し出し、被印刷物に印刷する方法である。粘性やスクリーン版を調節することによって膜厚を制御することができる。スクリーン印刷によると、大面積の膜を低コストで製造することが可能になる。

1.7.3 高圧焼結法

高圧焼結法を用いると、焼結時の緻密化温度が低くなり、粒径が比較的小さく、気孔の無い緻密な焼結体を作製することができる。焼成温度と圧力はそれぞれ 100~500℃、2~10MPa でおこなった。昇温速度は 20℃/min、焼成雰囲気は N₂ とした。図 1-23 に高圧焼結法の模式図を示す。

加熱



高圧焼結(hgih-pressure sintering)

図 1-23 高圧焼結法の模式図

これまでの研究室の研究により、高圧焼結プロセスによる CIS 膜の高密度化の効果が得られている。図 1-24 は高圧焼結を行った際と、加圧焼結を行わなかった場合の CIS 膜の SEM 像を示している。高圧焼結プロセスを導入することにより、研究室の従来法で作製した CIS 膜に対して、CIS 膜の表面・断面空隙が減少し、高密度な CIS 膜が得られることが明らかとなっている。

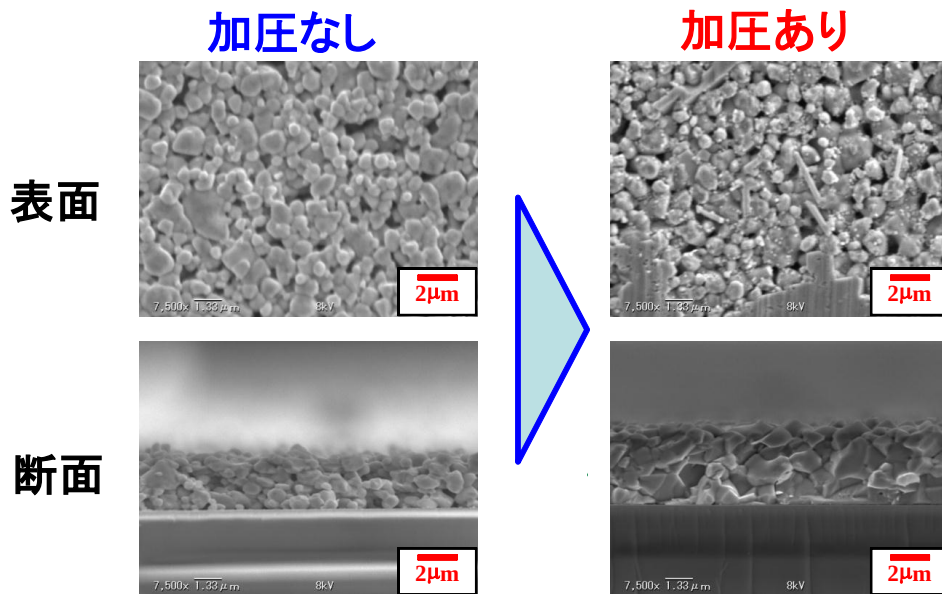


図 1-24 高圧焼結の効果

この高圧焼結プロセスを導入したことで変換効率 3.2% ($V_{oc}=0.284V$, $J_{sc}=26.2 \text{ mA/cm}^2$, $FF=0.429$) の CIGS 太陽電池が得られている。(図 1-25) [50, 51]。

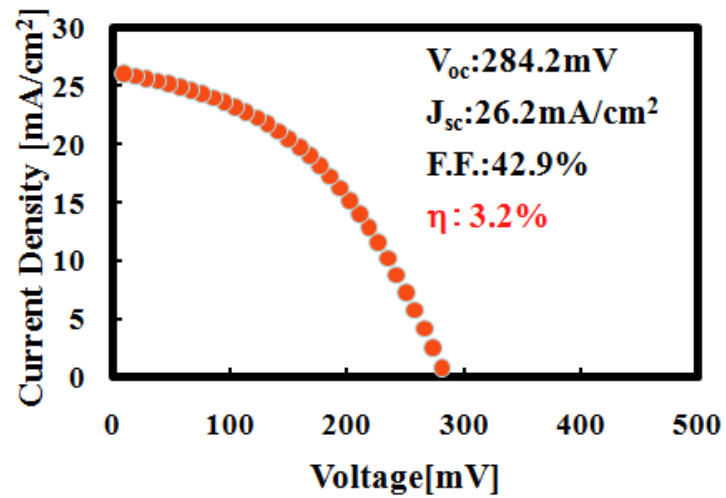


図 1-25 印刷/高圧焼結法を用いて試作した CIGS 太陽電池の電流-電圧特性[50]

引用文献

- 1) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, 太陽光発電ロードマップ (PV2030+) http://www.nedo.go.jp/library/pv2030_index.html
- 2) H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, Appl. Phys. Express **1**, 041201 (2008).
- 3) W. Wang , M. T. Winkler , O.Gunawan , T.Gokmen , T.K. Todorov , Y.Zhu , and D. B. Mitzi, Adv. Energy Mater. (2013). DOI: 10.1002/aenm.201301465
- 4) 中田時夫, CIGS 太陽電池の基礎, 日刊工業新聞社 (2010).
- 5) 濱川圭弘, 太陽電池, コロナ社 (2004).
- 6) S. Kawakita, M Imaizumi, T. Sumita, K. Kushiya, T. Ohshima, M. Yamaguchi, S. Matsuda, S. Yoda, and T. Kamiya, Proc. 3rd World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion, p. 693, (2003).
- 7) W. Thumm, A. Finke, B. Neumeier, B. Beck, A. Kettup, H. Steinberger, and P. D. Moskowitz, Proc. 1st World Conf. Photovoltaic Energy Conversion, p.262 (1994).
- 8) A. Chirilă, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, and A. N. Tiwari, Nature Materials **12**, 1107(2013). (doi:10.1038/nmat3789)
- 9) ZSW press release October 2013: “ZSW produces world record solar cell.
<http://www.zsw-bw.de/en/support/news/news-detail/zsw-stellt-weltrekord-solarzelle-her.html>
- 10) P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, Prog. Photovolt. Res. Appl. **19**, 894 (2011).
- 11) I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, R. Noufi, Prog. Photovolt: Res. Appl. **16**, 235 (2008).
- 12) P. Jackson, R. Wuerz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Scholotzer, G. Bilger, and J. H. Werner, Prog. Photovolt. Res. Appl. **15**, 507 (2007).
- 13) J. Windeln *et al.*, 24th EU-PVSEC 3D.5.4 (2009).
- 14) 和田隆博, 「実用化の始まった CIS 太陽電池」, 電気学会誌 **127**, 9 月号, 603 (2007).

- 15)独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 鉱物資源マテリアルフロー2011 インジウム(In), (2012).
- 16)独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 鉱物資源マテリアルフロー2011 ガリウム(Ga), (2012).
- 17)K. Ito and T. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 2094 (1988).
- 18)H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota, Tech. Dig. 9th Photovolt. Sci. Eng. Conf., Miyazaki, p. 745 (1996).
- 19)T. K. Todorov, K. B. Reuter, and D. B. Mitzi, Adv. Energy Mater. **22**, E156 (2010).
- 20)D. A. R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, Prog. Photovolt: Res. Appl. **20**, 6 (2012).
- 21)T. K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, Adv. Energy Mater. **3**, 34 (2013).
- 22)I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W.-C. Hsu, A. Goodrich, R. Noufi, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **101**, 154 (2012).
- 23)P. M. P. Salomé, P. A. Fernandes, and A. F. da Cunha, Thin solid Films **517**, 2531 (2009).
- 24)R. A. Wibowo, E. S. Lee, B. Munir, and K. H. Kim, Phys. Status Solidi A **204**, 3373 (2007).
- 25)M. Grossberg, J. Krustok, K. Timmo, and M. Altosaar, Thin solid Films **517**, 2489 (2009).
- 26)O. V. Parasyuk, L. D. Gulay, Y. E. Romanyuk, and L. V. Priskach, J. Alloys Compd. **329**, 202 (2001).
- 27)H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsusi, and T. Takizawa, J. Crystal Growth **208**, 416 (2000).
- 28)D. M. Schleich and A. Wold, Mater. Res. Bull. **12**, 111 (1977).
- 29)F. Gao, S. Yamazoe, T. Maeda, K. Nakanishi, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 10NC29 (2012).
- 30)G. S. Babu, Y. B. K. Kumar, P. U. Bhaskar, and V. S. Raja, Semicond. Sci. Technol. **23**, 085023 (2008).
- 31)I. D. Olekseyuk, L. D. Gulay, I. V. Dydchak, L. V. Priskach, O. V. Parasyuk, and O. V. Marchuk, J. Alloys Compd. **340**, 120 (2002).
- 32)P. Bonazzi, L. Bindi, G. P. Bernardini, and S. Menchetti, Can. Mineral. **41**, 639 (2003).

- 33) S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 121203 (2010).
- 34) S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 05FF01 (2011).
- 35) I. V. Olekseyuk, I. V. Dudchak, and L. V. Piskach, *J. Alloys Compd.* **368**, 135 (2004).
- 36) I. V. Dudchak and L. V. Piskach, *J. Alloys Compd.* **351**, 145 (2003).
- 37) K. Kodera, S. Minoura, K. Miyazaki, S. Niki, and H. Fujiwara, *Tech. Dig. PVSEC-21*, 3B-3O-03 (2011).
- 38) 和田隆博・前田毅, *日本結晶成長学会誌* 36, 4(2009)
- 39) 和田隆博, *太陽電池の基礎と応用* (小長井誠, 山口真史, 近藤道雄 編著), 5.3.3 「3段階法」, 培風館 (2010 年).
- 40) P. Villars, A. Prince, and H. Okamoto, *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams 7* (ASM International, 1995).
- 41) A. Weber, R. Mainz, and H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* **107**, 013516 (2010).
- 42) D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A. J. Kellock, S. J. Chey, L. Gignac, and A. G. Schrott, *Thin Solid Films* **517**, 2158 (2009).
- 43) Q. Guo, G. M. Ford, W. C. Yang, B. C. Walker, E. A. Stach, H. W. Hillhouse, and R. Agrawal, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17384 (2010).
- 44) Y. W. Zhang, N. Suyama, M. Goto, M. Yin, and A. Yamada, *Appl. Phys. Express* **6**, 072302 (2013).
- 45) F. Jiang, S. Ikeda, T. Harada, and M. Matsumura, *Adv. Energy Mater.* (2013). DOI: 10.1002/aenm.201301381
- 46) S. Duchemin, J. Bougnot, A. E. Ghzizal, K. Belghit, 1989. In: Palz, W., Wrixon, G.T., Helm, P. (Eds.), *Proceedings of the 9th EPVSEC*, Freiburg, Germany, pp. 476–479.
- 47) T. Wada, H. Kinoshita, and S. Kawata, *Thin Solid Films* **431-432**, 11 (2003).
- 48) T. Wada and H. Kinoshita, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 1987 (2005).
- 49) T. Wada, Y. Matsuo, S. Nomura, Y. Nakamura, A. Miyamura, Y. Chiba, A. Yamada, and M. Konagai, *phys. stat. sol. (a)* **203**, 2593 (2006).
- 50) T. Wada, J. Kubo, S. Yamazoe, A. Yamada, and M. Konagai, *Proc. 25th European Photovoltaic Solar Energy Con.Exhib/5th* 3465 (2010).
- 51) 和田隆博, *コンバーテック* 2011 年 7 月号 No. 460, pp.72-75 (2011).

第 2 章 CZTS 膜の作製方法および評価方法

本章では化合物の合成や薄膜の作製、合成した化合物や薄膜の評価方法、太陽電池の作製方法と太陽電池の評価方法について述べる。また、実験で使用した試薬および装置に関する詳細と、実験・分析の原理や具体的な手法について述べる。実験の具体的な条件等については、各章の実験方法の項に記載する。

2.1 CZTS 系化合物の合成と薄膜の形成

本章では、CZTS 系化合物半導体の粉末の合成方法および膜の作製・評価方法について述べる。また、実際に太陽電池セルの作製するプロセスと太陽電池特性の評価法についても述べる。出発物質として元素粉末 Cu, Zn, Sn, S, Se を所定の組成比で秤量後、ジルコニア製の球石とともにジルコニア製ポット（容量 60ml）に充填、遊星型ボールミル（premium line P-7）を用いて粉砕・混合を行った。混合中の酸化を防ぐためにポット内を N_2 ガスで満たした。粉砕・混合後の粉末にエチレングリコールモノフェニルエーテル(EGMPE)を所定量添加し、回転数 800rpm で 5 時間混合し、インクを調整した。調整したインクをスクリーン印刷法でソーダライムガラス(SLG)基板または Mo 電極を形成した SLG 基板に塗布し、 N_2 雰囲気中で乾燥し、溶媒を除去した。得られた膜はホットプレス装置を用いて 100-450°C の温度で 30min 保持して焼結した。

次に膜をガラスシャーレに入れ、Sn と Se の雰囲気中で焼成した。膜を入れたガラスシャーレは N_2 雰囲気中、最高温度 550°C、保持時間 10min の条件で熱処理を行った。熱処理の温度プログラムを図 2.1 に示す。

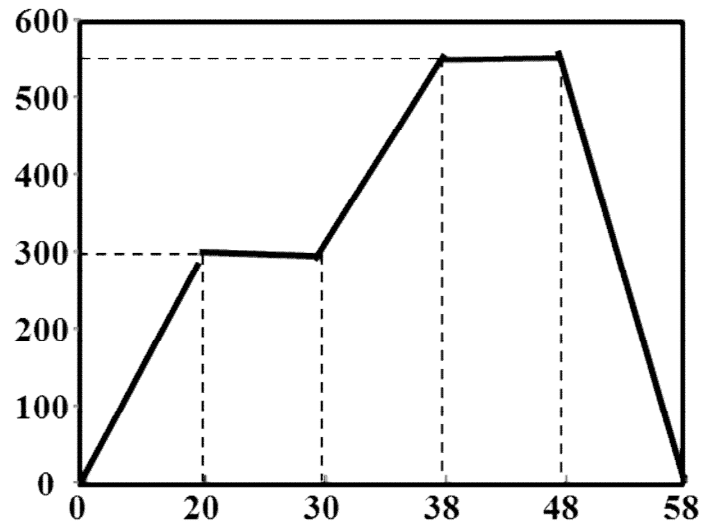


図 2.1 膜の熱処理の温度プログラム

アニール処理は昇温速度 20°C/min、保持温度を 550°Cで 10min 保持し、降温速度 20°C/min で行った。図 2.2 に CZTS 粉末の合成から膜のアニールまでの実験手順を示した。

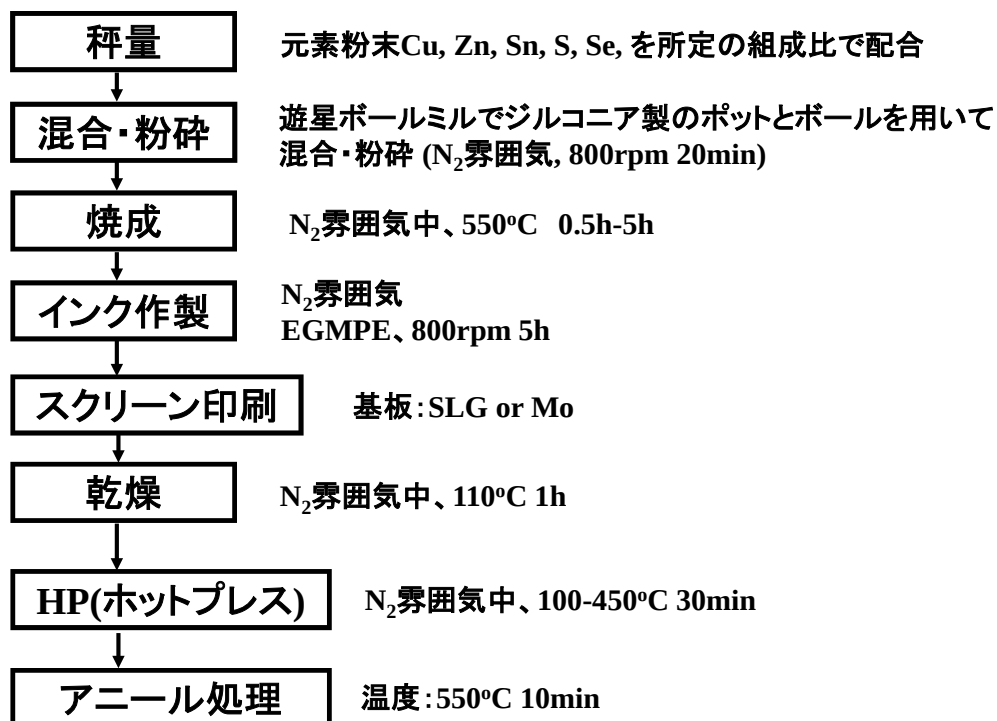


図 2.2 プレカーサー作製までの実験操作

2.2 CZTS の粉末および薄膜の評価法

2.2.1 粉末 X 線回折(XRD)

合成した CZTS 粉末や CZTS 膜における相を同定するために X 線回折を用いた。遊星ボールミルにより粉砕・混合した粉末試料は専用のガラス試料板に広げ、X 線回折装置にセットした。薄膜試料の場合は、専用の試料ホルダを用いて X 線回折装置にセットした。X 線回折の条件を表 2.1 にまとめた。

表 2.1 X 線回折の条件

装置	RINT2500
使用線源	Cu-K α 線($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)
走査軸	$2\theta/\theta$
計数単位	cps
開始角度	5.000°
終了角度	65.000°
オフセット	0.000°
ステップ	0.020°
スキャンスピード	$4.000^\circ/\text{min}$
管電圧	40.0kV
管電流	100.0mA

結晶相の同定は得られたピークを無機化合物の結晶構造データベースである ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) や ICDD (International Centre for Diffraction Data) 粉末回折データベース等のデータと比較することにより行った。

結晶面間隔 d は回折角 θ から Bragg の式を用いて計算できる[1]。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n \text{ は正の整数}) \quad (2-1)$$

ここで、結晶の面間隔を d 、X 線と平面のなす角を θ 、任意の整数 n 、X 線の波長 λ とする。また回折ピークの形状は試料の状態に応じて変化することが知られており、とくに半値幅

(FWHM; Full Width at Half Maximum)は試料における結晶子サイズや歪みに依存する。

2.2.2 リートベルト解析

2.2.2.1 格子定数の精密化

試料を 2 時間メノウ乳鉢で十分に粉碎した後に、試料板に詰めて平らにした。これを粉末 X 線回折測定装置 (RINT2400) で X 線回折測定を行った。X 線回折測定によって得られたデータにより、ピークトップ法でピークの位置を決定した。Si を外部標準に用いてそれぞれの格子定数や結晶構造パラメータをリートベルト解析で精密化した。

表 2.2 リートベルト解析のための粉末 X 線回折の測定条件 (精密測定)

	走査軸	測定方法	計測単位	開始角度	終了角度
通常測定	$2\theta/\theta$	連続	cps	5.000°	65.000°
精密測定	$2\theta/\theta$	step scan	counts	5.000°	120.00°
	ステップ幅	スキャンスピード	計測時間	管電圧	管電流
通常測定	0.040°	$2.000^\circ/\text{min}$	—	40kV	30 mA
精密測定	0.040°	—	4 秒	50kV	200 mA
	発散スリット	散乱スリット	受光スリット		
通常測定	1.0° D.S	1.0° S.S	0.3 mm		
精密測定	0.5° D.S	0.5° S.S	0.15 mm		

通常測定は試料を合成した直後に行い、相の同定を目的とした。また精密測定は、通常測定で相の同定した後、ピークがシャープで結晶性の良い試料にのみ行い、そのデータを用いてリートベルト解析による結晶構造パラメータの精密化を行った。

2.2.2.2 リートベルト解析

リートベルト解析はオランダ人結晶学者ヒューゴ・リートベルト(Hugo M. Rietveld)によって

最初に提案された。1967 年に、 WO_3 の角度分散中性子データを使った報告が行われた[2]。しかしながら、すぐには注目されず 1969 年の論文 [3] でリートベルト法の全体像を報告してからユーザーが増え始めた。リートベルト法は、粉末 X 線回折や粉末中性子回折で得られた回折強度から、結晶の構造パラメータを精密化する方法である。測定された回折強度データと結晶の構造モデルを入力として与え、構造パラメータなどを動かすことで、計算された回折強度と測定された回折強度ができるだけ一致するように精密化する。

精密化する結晶構造パラメータは、格子定数、原子の座標、原子の各サイトでの占有率、原子変位パラメータ(温度因子)である。またこれ以外に、測定方法や試料の状態や装置に由来するパラメータも精密化される。たとえばバックグラウンド、ゼロ点シフト、試料変位パラメータ、試料透過パラメータ、表面粗さパラメータ、プロファイルの対称性に関するパラメータなどである。結晶の構造モデルをはじめに与える必要があるので、未知の構造を決定することはできない。

リートベルト解析では、粉末試料について測定した回折データを非線形最小二乗法で処理することによって結晶構造パラメータを直接精密化する。単結晶を合成できない物質や多結晶材料の結晶構造を解析するのに役立つ方法である。

次にリートベルト解析の原理について記載する。 i 番目の回折データに対する回折強度の計算値 $y_i(c)$ は、ブラッグ反射強度の和 $y_iB(c)$ にバックグラウンド強度 $y_ib(c)$ を加えたものに等しい(次式)

$$y_i(c) = y_iB(c) + y_ib(c) \quad (2-2)$$

このうち $y_iB(c)$ はピークの面積に関係した結晶構造パラメータ(原子座標、占有率、温度因子)、ピーク的位置を与えるパラメータ(格子定数)及びピークの形を表現するのに必要なプロファイルパラメータを含み、 $y_ib(c)$ はバックグラウンドを含む。重みつき残差二乗和を最小とする 1 組のパラメータ x を求めることによって、最も確からしい構造モデルに達しようというのが、リートベルト解析の基本的な方法である[4]。

R 因子の内 R_{wp} や R_p は試料と測定条件にかなり依存する。 R_{wp} や R_p を以下に示す。

$R_p = R$ プロファイル: 観測強度(y)と計算強度(cal)の一致度を示す。

$$R_p = \sum |y - y_{cal}| / \sum y$$

$R_{wp} = R$ weighted: R プロファイルに重み付けを行った信頼度因子

たとえば高いバックグラウンドを与える試料を扱う場合、 R_{wp} はその定義式から明らかなよ

うに、非常に低くなってしまう。統計的に予想される最良の R_{wp} が R_e なので、 R_e を R_{wp} に付記しておくか、 $S = R_{wp}/R_e$ で定義される goodness-of-fit indicator [5]を明記しておくべきである。 S が 1.3 以下に下がったならば、解析が成功したとみなしてよいとされる。

2.2.3 XAFS 測定

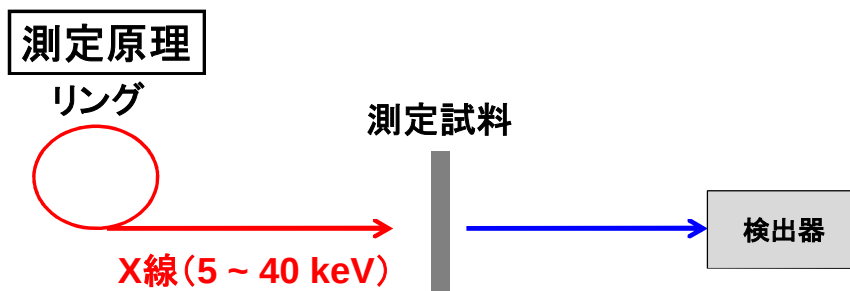
X 線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) は、X 線吸収スペクトル上で X 線の吸収端付近に見られる固有の構造である。XAFS の解析によって X 線吸収原子の電子状態やその周辺構造 (隣接原子までの距離やその個数) などの情報を得ることができる。X 線結晶構造解析とは異なり、試料には長距離秩序を必要とせず、結晶物質に限られない。図 2.3 に XAFS 測定の原理を概略図で示した。

XAFS はそのエネルギー領域によって XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) と EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) に分けられる。XANES の一部分を吸収端領域と呼ぶ場合もある。XAFS という頭字語は XANES と EXAFS を合わせた領域を指す言葉として後から考案された[6]。

吸収端の前後 50 eV 程度までの領域に見られる構造をエックス線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure) と呼ぶ。通常、XANES (ゼインズ、ザーネス) と略される。

XANES 領域よりも高エネルギー側で、吸収端から 1000eV 程度までの領域に見られる構造を広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼ぶ。通常、EXAFS (イグザフス) と略される。

XANES よりも高いエネルギー領域では、励起された内殻電子が X 線吸収原子から放出される (光電子)。放出された光電子は隣接する原子により散乱され、光電子とその散乱波との干渉により、内殻電子の励起確率、すなわち X 線吸収係数が変化する。EXAFS 領域における振動構造はこの効果による。



試料が吸収するX線の量を測定する

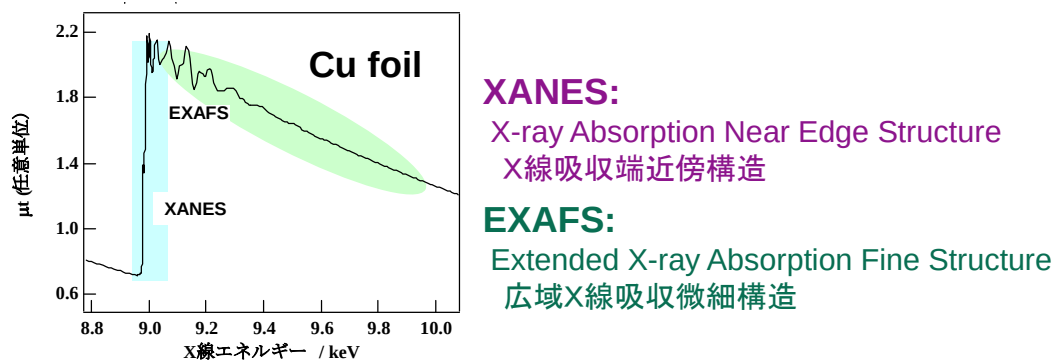


図 2.3 XAFS 測定の実験原理

2.2.4 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

焼成後の膜試料の表面および断面微構造観察を行うために、走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) を用いた。表 2.3 に SEM 観察の条件を示した。

表 2.3 SEM 観察の条件

試料前処理	なし
使用装置	KEYENCE VE-9800
加速電圧	5kV
試料傾斜	0°
倍率	2000 倍、7500 倍

2.2.5 紫外-可視-近赤外吸収分光法

合成した CZTS 粉末や作製した CZTS 系膜の禁制帯幅を求めるために、紫外-可視-近赤外分光法 (Hamamatsu Photonics; PMA-12 および JASCO; V-670)を用いた。粉末の禁制帯幅は拡散反射率測定から求め、膜の禁制帯幅は透過吸収測定から求めた。測定で得られた拡散反射スペクトルおよび透過スペクトルから直接遷移型半導体と仮定して禁制帯幅を算出した。

2.2.5.1 透過吸収スペクトル

CIS や CZTS などの半導体は禁制帯幅(E_g)よりも大きなエネルギーを持つ光を吸収し、 E_g よりも低いエネルギーの光は透過する性質を持つ。紫外-可視-近赤外分光装置(装置名: JASCO V-670)を用いて透過率および拡散反射測定を行った。測定条件は表 2.4 に示す。

表 2.4 紫外-可視-近赤外分光光度測定の実験条件

光源	検出範囲	波長 繰返精度	検出器
ハロゲンランプ	190nm~2700nm	±0.05nm	InGaAs フォトダイオード

紫外-可視-近赤外光源を用いて発生した光をガラス基板に形成した膜に照射して、その時の透過光を測定することで禁制帯幅の評価を行うことができる。膜を形成していないガラス基板をリファレンスとして測定し、ガラス基板に形成した膜試料の測定結果をガラス基板の透過率を割る。これにより、試料のみの透過吸収スペクトルが得られる。図 2.4 に薄膜試料の透過率測定方法を示す。

薄膜試料の透過率測定

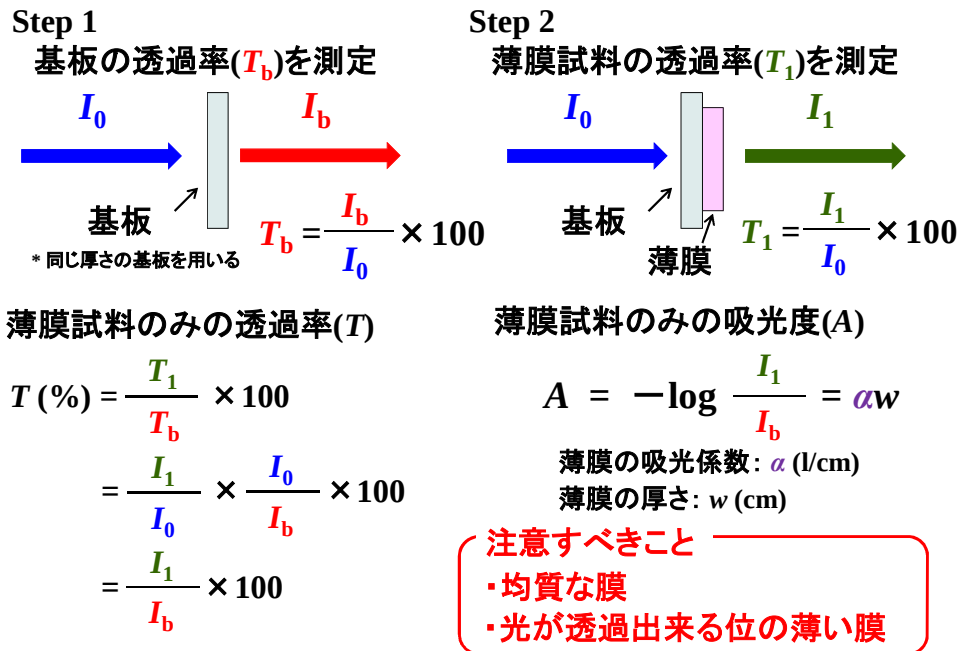


図 2.4 薄膜試料の透過率測定

2.2.5.2 拡散反射スペクトル

粉体試料に光を照射すると、図 2.5 に示すように種々の方向に反射する。一部は粉体表面で正反射するが、粉体の形状が様々であるために、鏡面上の正反射光に比べてその方向は多様になる。残りの光は粉体内に屈折して侵入し、その粉体内で反射したり、あるいは他の粉体表面で反射さ

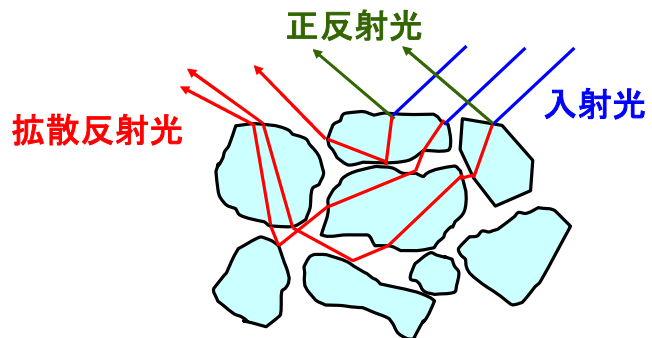


図 2.5 粉体試料での光拡散の模式図

れたり、再度屈折侵入を繰り返したりして拡散する。このように拡散した光の一部は再度空气中に放射される。この拡散反射光が粉体内を通過したり反射したりする間に、粉体に吸収があればその光は弱められ、結果として透過スペクトルに類似した拡散反射スペクトルが得られる。図 2.6 に粉末試料の拡散反射の測定方法を示す。

拡散反射法：相対拡散反射率

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S}$$

$F(R_{\infty})$: K-M関数、 R_{∞} : 絶対反射率、
K : 吸光係数、S : 散乱係数

・絶対反射率を測定することは非常に難しい

→ 相対拡散反射率を使う

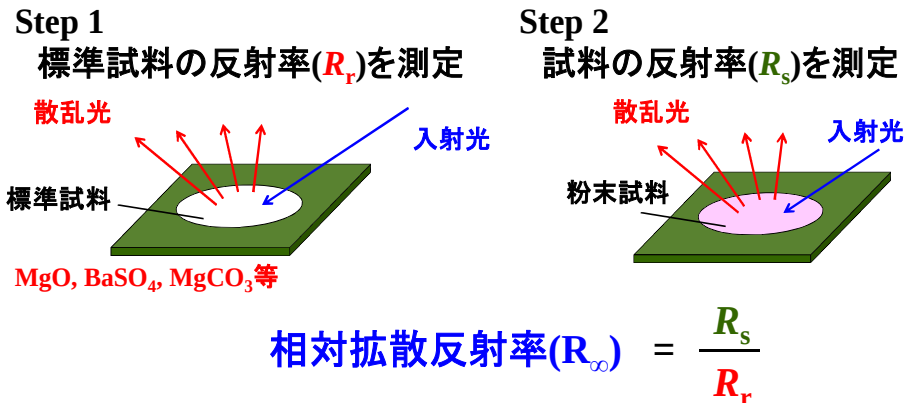
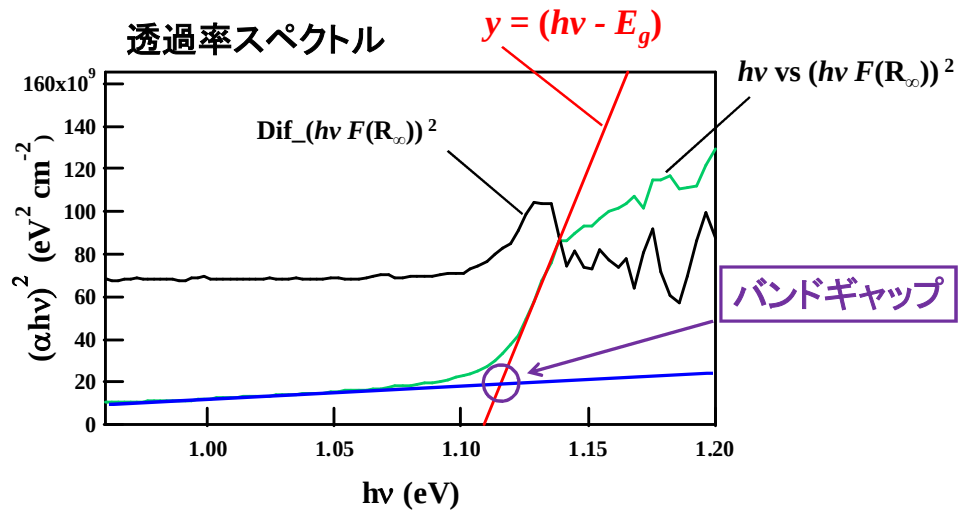


図 2.6 薄膜試料の拡散反射測定

2.2.5.3 禁制帯幅の決定方法

透過率からバンドギャップを求めるため、透過率 T から吸光度 A を求め、膜厚で割る事により吸光定数 a を求める。 $y=(ah\nu)^{1/n}$ における吸収端が $y=(h\nu-E_g)$ に比例するので、 x 軸を $h\nu$ 、 y 軸を $(ah\nu)^2$ でプロットしたグラフを作成し、グラフの近似線から $(ah\nu)^2=0$ となる x 軸との交点から禁制帯幅(エネルギーギャップ)を算出している。CZTSSe は直接遷移型半導体なので $n=1/2$ である。

拡散反射スペクトルから直接遷移型半導体を仮定して、 $(h\nu F(R_{\infty}))^2 = (h\nu - E_g)$ の式を用いて計算し変換する。こうして得られたグラフを微分し変曲点を求め接線を引く。またバックグラウンドにも接線を引き、この 2 つの直線の交点の x 座標が禁制帯幅の大きさとなる。図を用いて透過率および拡散反射のバンドギャップの算出した方法を図 2.7 に示した。



バックグラウンドが 0 で無いときはバックグラウンドを引き、
 $y = (h\nu - E_g)$ との交点を求める

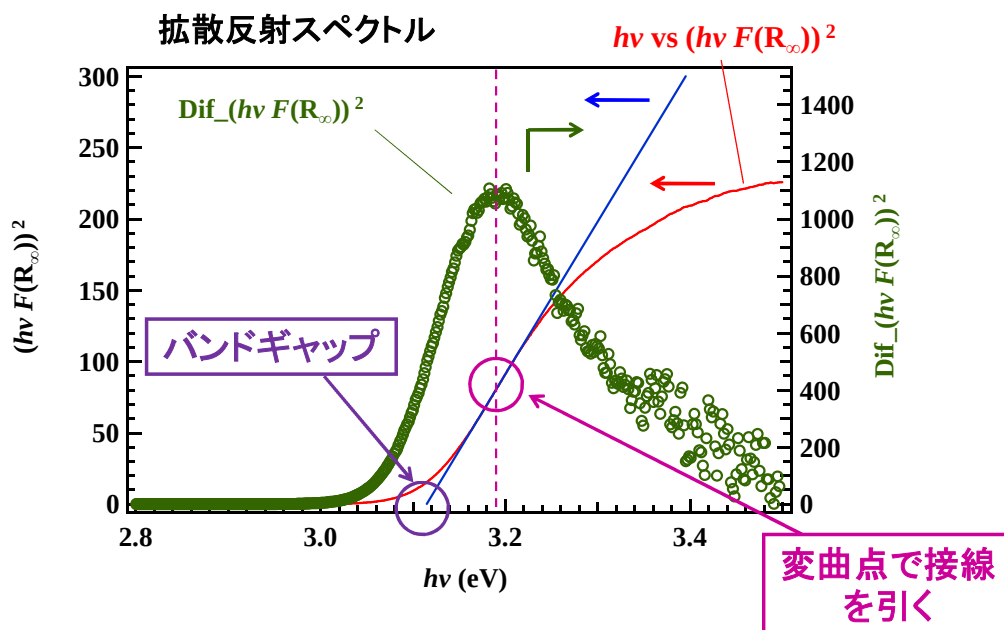


図 2.7 UV-vis-NIR スペクトルからの直接遷移半導体の禁制帯幅の求め方

2.3 太陽電池の作製プロセス

印刷/高圧焼結法で太陽電池を試作し、特性を評価した。試作したのはサブストレート構造の太陽電池である。Mo 電極を形成したソーダライムガラス(SLG)基板上にスクリーン印刷/高圧焼結法で CZTSSe 膜を形成し、Ag/ITO/i-ZnO/CdS/CZTSSe/Mo/ソーダライムガラス

の構造を持つ太陽電池を作製した。CdS 膜は溶液成長(CBD:Chemical Bath Deposition)法により、高抵抗バッファ層 i-ZnO、透明導電膜 ITO 層、および Ag 電極は RF スパッタ法により形成した。CZTSSe 太陽電池のデバイス構造の概略図を図 2.8 に示す。

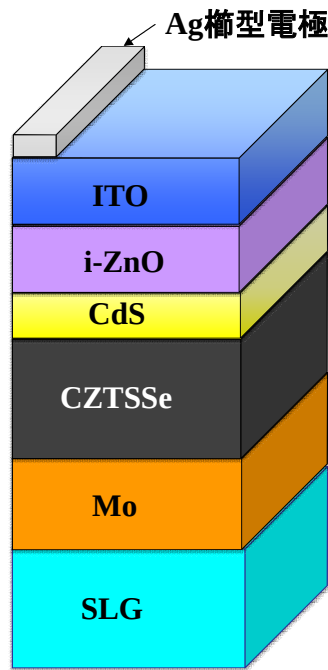


図 2.8 CZTSSe 太陽電池のデバイス構造

2.3.1 溶液成長法による CdS バッファ層の形成

溶液成長(CBD:Chemical Bath Deposition)法は、水溶液中での金属塩(CdSO_4 など)、硫化物(チオウレア)および錯化剤(アンモニア)の化学反応に基づくイオン反応を用いている。

① 表面被覆性に優れた高抵抗膜が形成でき、② 低温プロセス、③ 低コスト、大面積化が可能、④ 装置が簡単などの利点がある。

今回の実験で行った CBD 法による CdS 膜の形成には、以下の試薬を用いた。

(試薬)

- ・Cd 塩: 酢酸カドミウム $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- ・硫化物: チオウレア $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$
- ・錯化剤: 酢酸アンモニウム $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, アンモニア水 NH_4OH

2.3.2 RF スパッタ法による ZnO、ITO 薄膜および Ag 櫛形電極の形成

CdS 層の上に RF(Radio-Frequency)スパッタ法によって i-ZnO 層および ITO 透明導電膜および Ag 櫛型電極を堆積させた。図 2.9 に RF スパッタ装置の概略図を示した。直流グロー放電装置に絶縁体のターゲットを用いてスパッタしようとしても、ターゲット表面が正電位に帯電し、陽極とターゲット表面との間の電位差が消失するため、スパッタ放電を維持することはできない。一方、直流グロー放電装置の直流電源を高周波(RF)電源に代えると、絶縁体ターゲットの表面にイオンと電子が交互に衝突し、ターゲット表面における正電位の帯電は見られない。このため、高周波電源を用いると絶縁物ターゲットを用いても、グロー放電が維持される。この場合、プラズマ中の電子はイオンよりも移動度が大きいから、ターゲット表面は直流的にバイアスされ、絶縁物ターゲットでもスパッタされる。

薄膜形成条件の一例を表 2.5 に示した。薄膜形成の詳細については第 6 章で述べる。

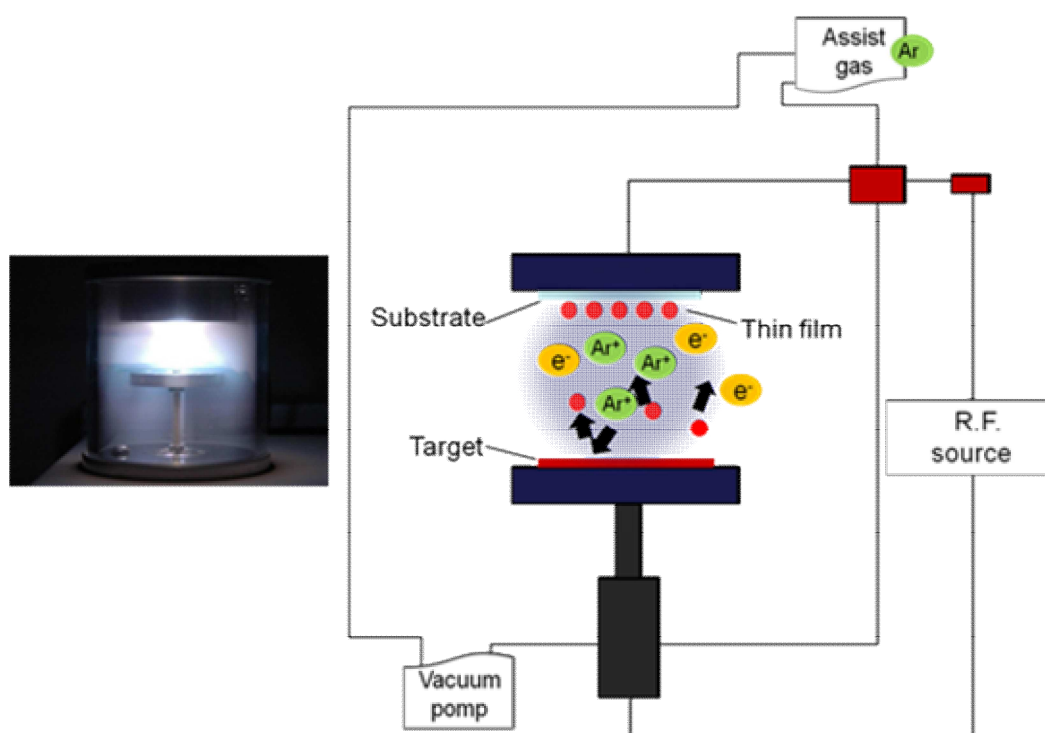


図 2.9 高周波(RF)スパッタ装置の概略図

表 2.5 スパッタ成膜条件

ターゲット	i-ZnO	ITO (In ₂ O ₃ ・10%SnO ₂)	Ag
R.F. power	50 W	50 W	50 W
T/S 間距離	35 mm	35 mm	35 mm
スパッタガス	Ar	Ar	Ar
プレスパッタ	50 W, 2 min	50 W, 2 min	50 W, 2 min
到達真空度	3×10^{-3} Pa	3×10^{-3} Pa	3×10^{-3} Pa
基板温度	設定なし	設定なし	設定なし
成膜圧力	1.3 Pa	1.2 Pa	1.5 Pa
成膜時間	24 min	30 min	9 min
目標膜厚	100 nm	200 nm	200 nm

2.4 太陽電池特性の評価

2.4.1 太陽光照射下の J-V 特性

太陽光のスペクトルは大気圏外では図 2.10 に示すような形状であるが、地表に到達するまでに大気中の空気分子との散乱、水蒸気や酸素などの吸収等により変化する。また、図 2.11 に示すように、太陽からの入射角度により太陽光スペクトルは変化する。国際電気標準会議(IEC: International Electrotechnical Commission)規格では太陽電池評価用の基準太陽光として、宇宙用の AM0、赤道直下用の AM1.0、温帯地域用の AM1.5G を定義している(IEC 60904-3)。日本においては、AM1.5G の基準太陽光、 1000 W/m^2 の放射照度、温度 25°C で測定することが規格化されている(JIS C8913 等)。しかし、日本で基準太陽光を使用しての測定は困難である。そのため、擬似的な太陽光として基準太陽光と似た分光スペクトルを持つソーラーシミュレーターが太陽電池の照射光源として使用されている[7-9]。

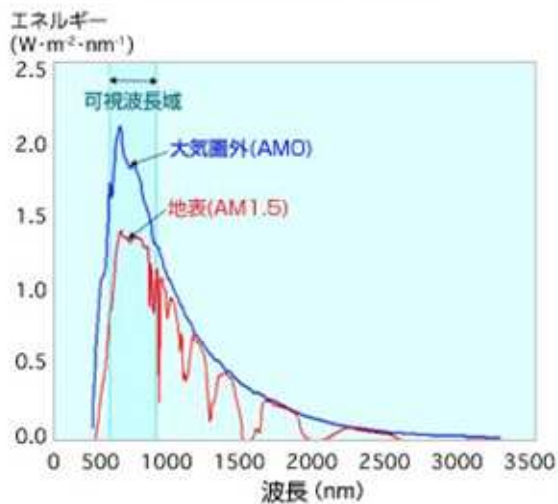


図 2.10 基準太陽光のスペクトル[7]

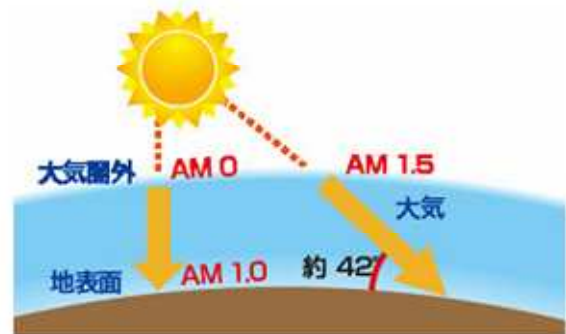


図 2.11 基準太陽光[7]

作製した太陽電池はソーラーシミュレーター(Wacom Electric WXS-50S-1.5)を用いて、電流-電圧(I - V)特性を評価した。太陽電池の特性は「入射光の照度・スペクトル」と「温度」に大きく依存するため、ソーラーシミュレーターの光源に太陽光に比較的近い波形をもつキセノンランプを使用し、太陽電池を 25°C に保って測定した。測定条件は表 2.6 に示した。

表 2.6 ソーラーシミュレーターを用いた
基準太陽光照射下の J - V 特性の測定条件

装置	Wacom Electric WXS-50S-1.5
掃引電圧	-500~1000mV
受光面積	0.344cm^2
測定温度	25°C
日射強度	$100\text{mW}/\text{cm}^2$
AM	1.5

図 2.12 は作製した太陽電池の模式図である。一つのセルには測定可能なポイントが 6 ヶ所ある。そのポイントを図のように①~⑥と番号付けし、全てのサンプルで統一した。一つの測定ポイントの受光面積は 0.344cm^2 である。

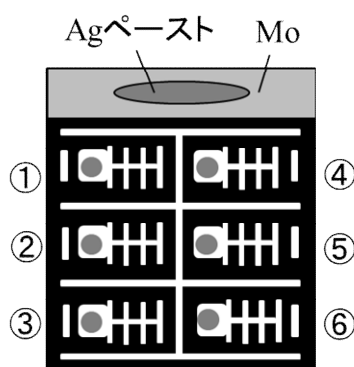


図 2.12 太陽電池の模式図

(但し、基板の一辺は 25mm)

2.4.2 分光感度測定

分光感度とは太陽電池の特定波長(λ)における、入射光強度(W)と出力電流値(A)の比である。すなわち、1W あたりの出力電流のため、太陽電池の性能評価には欠かせない測定指標のひとつである。

$$Q(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{W(\lambda)} \quad \begin{array}{l} Q(\lambda) \text{ 分光感度 (A/W)} \\ A(\lambda) \text{ 出力電流 (A)} \\ W(\lambda) \text{ 照射強度 (W)} \\ \lambda \text{ 波長 (nm)} \end{array} \quad (2-3)$$

もう一つの評価尺度として、量子効率(外部量子効率 QE: Quantum Efficiency)がある。量子効率とは、太陽電池に毎秒吸収された光子に対して何個の電子を発生させるかの比率(%)を示した値である。

(外部)量子効率(QE)=毎秒発生した電子数 / 毎秒吸収された光子数

(外部)量子効率(QE)と分光感度 $Q(\lambda)$ には以下の関係式が成り立つ。

$$QE, IPCE = \frac{Q(\lambda) \times 1240}{\lambda} \times 100 [\%] \quad (2-4)$$

作製した太陽電池は分光感度測定装置(Bunkoukeiki Co. Ltd., SM-251) を用いて、外部量子効率(EQE)を評価した(今回用いた分光感度測定装置 SM-251 では測定可能な波長範囲が 300~1100 nm である)。測定条件を表 2.7 に示した。

表 2.7 分光感度の測定条件

波長領域	300~1100 nm
波長純度	約 20 nm
照射面積	10 mm
照射強度	100 μ W/cm ² 以上
電流取得	DC 10pA~1 A
電圧印加	0 ~ ±20V
光量測定検知器	Si-PD 分光感度校正データ付
光源ランプ	キセノンランプ 150W オゾンレス型

引用文献

- 1) B. D. Culity, “Elements of X-Ray Diffraction”, Addison-Wesley; 2nd edition (1978).
- 2) H. M. Rietveld, Acta Cryst. **22**, 151 (1967).
- 3) H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. **2**, 65 (1969).
- 4) 中井泉、泉富士夫, 「粉末 X 線解析の実際」, 朝倉新書 (2005).
- 5) R. A. Young, “The Rietveld Method,” Oxford University Press, Oxford, Chap. 1 (1993).
- 6) 太田 俊明, X 線吸収分光法-XAFS とその応用, アイピーシ (2002).
- 7) 西川宜弘, ソーラシミュレータの規格と分光放射計「S-2440」 月刊ディスプレイ, **12**, 86 (2009).
- 8) 小長井誠、山口真史、近藤道雄(編), 「太陽電池の基礎と応用」, 培風館 (2010).
- 9) 佐藤勝昭, 「太陽電池のキホン」, ソフトバンククリエイティブ (2011).

第3章 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 化合物薄膜太陽電池材料

3.1 はじめに

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)及び $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe)は、 $I_2-II-IV-VI_4$ 族化合物である。このような 4 元系化合物は、ケステライト型構造、スタンナイト型構造、ウルツスタンナイト型構造の 3 つの結晶構造が知られている。CZTSe の結晶構造はケステライト型[1]とスタンナイト型の両方が報告されている[2]。ケステライト型及びスタンナイト型構造は両方とも正方晶系で、空間群はそれぞれ $I\bar{4}$ と $I\bar{4}2m$ と似ている。ケステライト型構造は、CIS の単位格子中の In を Sn と Zn に交互に置き換えた構造で、 c 軸に沿って(Cu, Sn)層、Se 層、(Cu, Zn)層、Se 層のように規則配列した構造である。一方、スタンナイト型構造は、 c 軸に沿って(Zn, Sn)層、Se 層、Cu 層、Se 層というように規則配列している。Cu と Zn の原子番号はそれぞれ 29 と 30 であるため、それぞれの元素の X 線に対する散乱因子はほぼ等しく、結晶構造が似ているため、X 線回折を用いてケステライト型とスタンナイト型を区別するのは難しい。

CZTS および CZTSe は直接遷移型の半導体であり、CZTS のバンドギャップは 1.5eV 付近である[3]。しかし、CZTSe のバンドギャップは、1.44 eV[2], 1.02 eV[4]および 0.9 eV[5]と様々な値が報告されている。

本章では $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe)の結晶構造および禁制帯幅の決定について述べる。

3.2 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の合成および薄膜の形成

出発原料として、元素粉末 Cu(99.9%), Zn(99.0%), Sn(99.9%), Se(99.9%)を用いた。使用した試薬を表 3.1 にまとめた。

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の合成

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe)は元素粉末 Cu, Zn, Sn, Se を所定の比で秤量後、混合中の酸化を防ぐために N_2 ガスをジルコニア製の球石とともにジルコニア製ポット(容量 60ml)に充填した。それを、遊星型ボールミル(premium line P-7)を用いて 800rpm、20min で粉砕・混合を

行った。しかし、メカノケミカルプロセス(MCP)のみでは CuInSe_2 の場合とは異なり、CZTSe は合成できなかった。そのため、 N_2 雰囲気中 550°C で 5h 焼成した。X 線回折を用いて、焼成前、焼成後の CZTSe 粉末の相の同定を行った。その結果、遊星ボールミル混合後に加熱する方法で単相の CZTSe が合成可能であることが確認できた。

表 3.1 CZTSe 粉末の合成に使用した試薬

元素名	純度	形体	メーカー名
Cu	99.9%	Powder 45 μm	(株)高純度化学研究所
Zn	99.0%	Powder ca.7 μm	(株)高純度化学研究所
Sn	99.9%	Powder 38 μm	(株)高純度化学研究所
Se	99.9%	Powder 850 μm	(株)新興化学工業
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^*$ (EGMPE)	95.0% (SAJ-級)	密度(20°C) 1.103 ~ 1.109 g/cc	キシダ化学

*エチレングリコールモノフェニルエーテル

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 薄膜の作製

合成した CZTSe 粉末にエチレングリコールモノフェニルエーテル(EGMPE)を所定量添加し、回転数 800rpm で 5 時間混合し、インクを調整した。調整したインクは、スクリーン印刷により SLG(ソーダライムガラス)基板に塗布し、 110°C で 1h 加熱して溶媒を乾燥させた。この膜を N_2 ガス雰囲気中でホットプレスを用いて 450°C 、30min 保持で焼結した。

3.3 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 粉末および薄膜の評価

合成した CZTSe 粉末の相の同定は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折装置 (Rigaku RINT2000)を用いて行なった。また、スクリーン印刷/焼結法で形成した膜は、走査電子顕微鏡 [SEM: Scanning Electron Microscope] (KEYENCE VE-9800)を用いて観察した。

3.3.1 X 線回折による $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の相の同定

図 3.1 にシミュレーションで描いたスタンナイト型(a)およびケステライト型(b)の XRD 図形とともに、遊星型ボールミルで混合しただけの焼成前の粉末(c)および N_2 雰囲気中 550°C で 5h 焼成した粉末(d)の XRD 図形を示す。焼成前の粉末では、未反応物が多量に存在するが、 N_2 雰囲気中 550°C で 5h 焼成することで CZTSe の単相が得られる。結晶構造の類似性のため、シミュレーションで描いたスタンナイト型(a)およびケステライト型(b)の XRD 図形に違いは見られない。そのため、XRD 図形から合成した CZTSe がケステライト相かスタンナイト相かを区別することが出来ない。

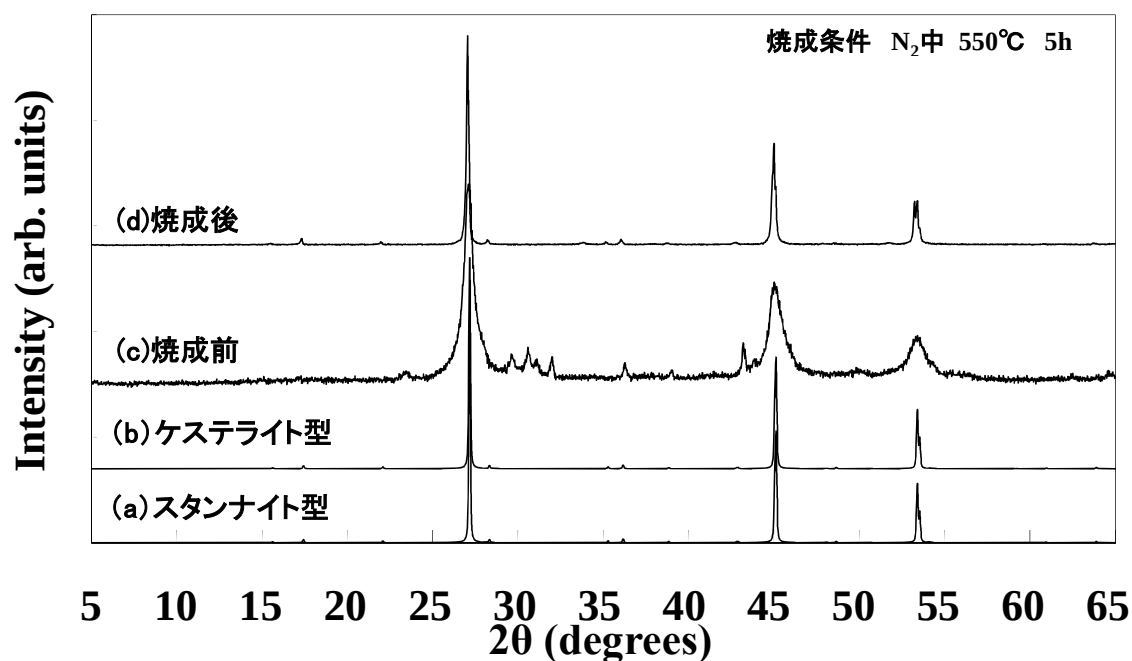


図 3.1 焼成前の CZTSe 粉末(c)および 550°C で焼成した CZTSe 粉末(d)の X 線回折図形。シミュレーションで描いたスタンナイト型(a)およびケステライト型(b)の XRD 図形も参考に示した。

3.3.2 リートベルト法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ の結晶構造解析

CZTSe の結晶構造をリートベルト法で解析するために X 線回折の精密測定を行った。合成した CZTSe 粉末を乳鉢で約 2 時間微粉碎して測定試料にした。開始角度 5.000° 、終了角度 120.000° 、ステップスキャン、計数時間 4 秒、管電圧 50 kV、管電流 200 mA の条件で精密測定を行った。表 3.2 にリートベルト-解析で精密化した格子定数 a , c , c/a 比, u -パラメータ (Se 原子の座標) および各元素の温度因子を示す。スタンナイト型とケステライト型の結晶構造は両方とも正方晶系で、スタンナイト型の空間群は $\bar{I}4_2m$ (No.121)、ケステライト型の空間群は $\bar{I}4$ (No.82) でよく似ており、X 線の消滅則も同じである。今回は両方の構造モデルを用いて解析を行った。リートベルト解析で決定したスタンナイト型構造に基づいた格子定数は $a = 5.697 \text{ \AA}$ 、 $c = 11.330 \text{ \AA}$ となり、ケステライト型構造に基づいた格子定数は $a = 5.692 \text{ \AA}$ 、 $c = 11.340 \text{ \AA}$ とほぼ同じになった。また、スタンナイト型構造(図 3.2)では $R_{wp}=5.29\%$ 、ケステライト型構造(図 3.3)でも $R_{wp}=5.29\%$ になり、両方の構造モデルで R ファクターに全く差が出なかった。この結果からもわかるように、X 線回折のみでは CZTSe の結晶構造がケステライト型であるかスタンナイト型であるかを決定することは出来ない。

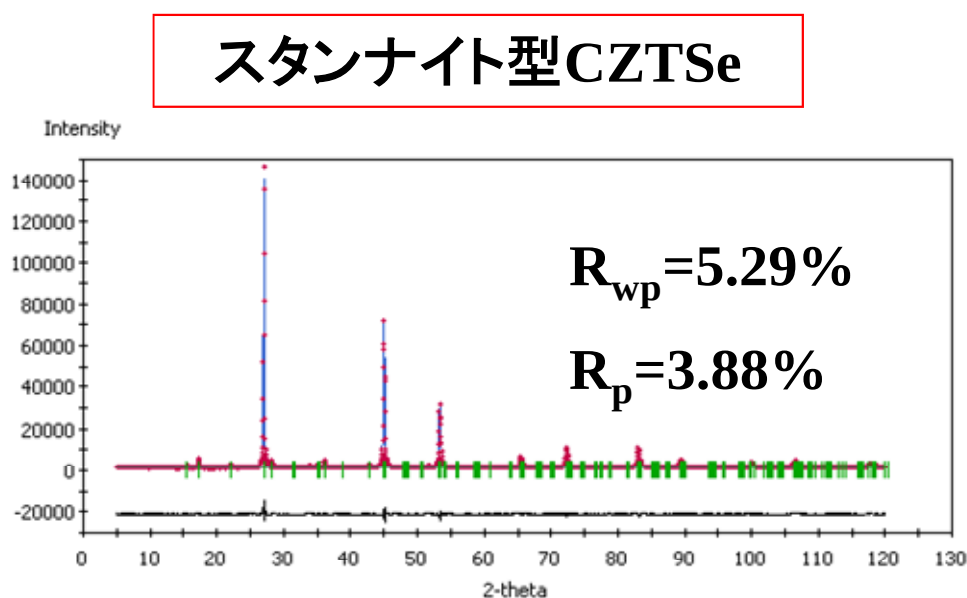


図 3.2 スタンナイト型構造に基づいた CZTSe の粉末 X 線回折データを用いた
リートベルト解析のフィッティングパターン

ケステライト型 CZTSe

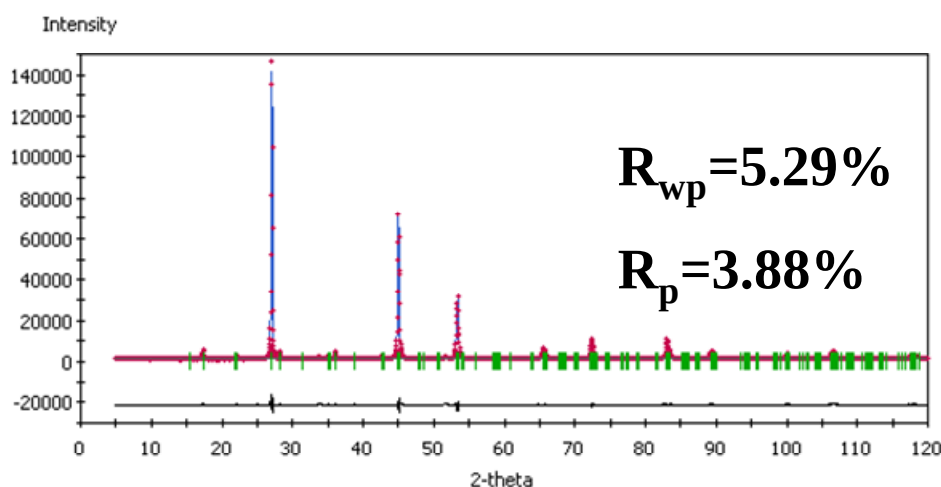


図 3.3 ケステライト型構造に基づいた CZTSe の粉末 X 線回折を用いた
リートベルト解析のフィッティングパターン

表 3.2 スタンナイト型とケステライト型構造に基づいた CZTSe のリートベルト解析結果の比較

	a (Å)	c (Å)	c/a	$u_x(\text{Se})$	$u_y(\text{Se})$	$u_z(\text{Se})$	$U_{\text{eq}}(\text{Cu})$	$U_{\text{eq}}(\text{Zn})$	$U_{\text{eq}}(\text{Sn})$	$U_{\text{eq}}(\text{Se})$
スタンナイト型	5.69(7)	11.33(0)	1.99	0.24(5)	0.24(5)	0.12(9)	0.050	0.084	0.028	0.029
ケステライト型	5.69(2)	11.34(0)	1.99	0.24(1)	0.24(0)	0.12(8)	0.050	0.084	0.028	0.029

3.3.3 中性子回折による $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ の結晶構造解析

図 3.4 に示すようにケステライト型とスタンナイト型の結晶構造は、同じ正方晶系で原子番号の近い Cu と Zn の配置のみが異なる。しかも、Cu と Zn は電子数が近いので X 線に対する原子散乱因子がほぼ等しく、X 線回折ではこれら 2 つの構造を区別することができない。

そこで、日本原子力研究開発機構(HERMES, JRR-3)で中性子回折(測定波長 λ : 1.8204 Å)を行った。図 3.5 に、その CZTSe の中性子回折図形を示す。スタンナイト型とケステライト型 CZTS の中性子回折図形のシミュレーションと比較すると、非常によく似ているが、ケス

テライト型構造では $2\theta=20^\circ$ 付近に 101 回折が観察されるのに対して、スタンナイト型では、それよりも少し低い角度に 200 回折が観察される。得られた中性子回折図形では、ケステライト型構造を特徴づける $2\theta=20^\circ$ 付近の 101 回折が観測されたことから今回合成した CZTSe は室温ではケステライト型構造を有することがわかった。

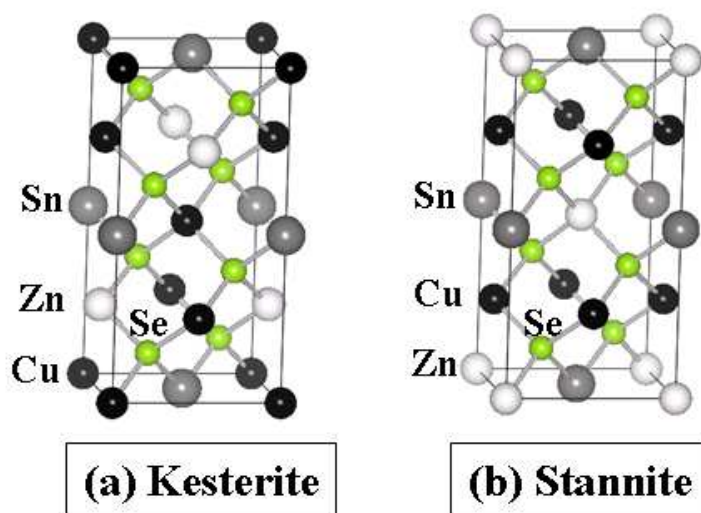


図 3.4 CZTSe の結晶構造

(a)ケステライト型、(b) スタンナイト型

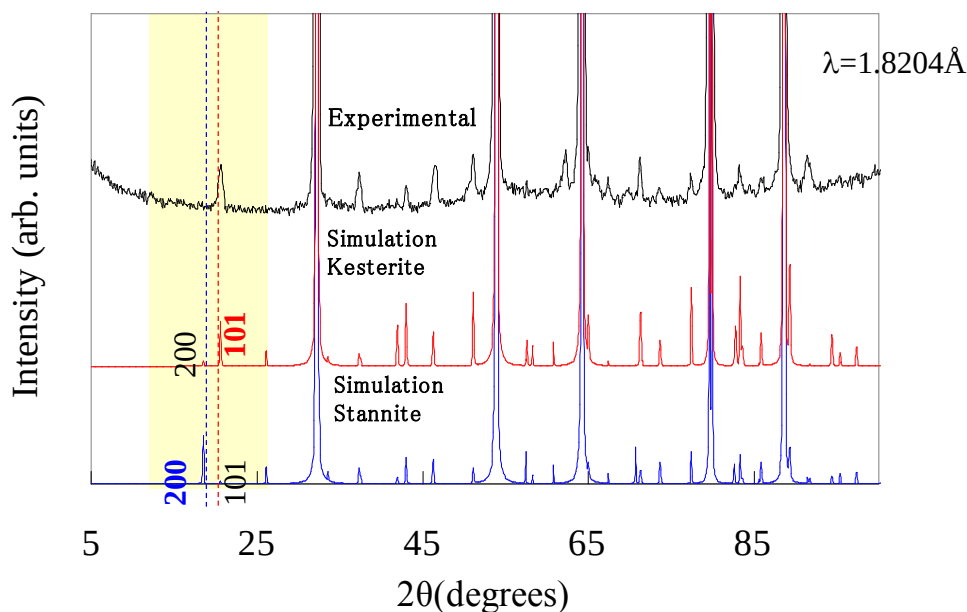


図 3.5 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ の中性子回折図形。シミュレーションで描いたスタンナイト型およびケステライト型構造の CZTSe の粉末中性子回折図形を参考に示す。

3.4 スクリーン印刷/焼結法より作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 膜の微構造

合成した CZTSe 粉末を用いてインクを調整し、ソーダライムガラス基板上に、スクリーン印刷/焼結法で CZTSe 膜を作製した。図 3.6 に $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ の表面および断面 SEM 示す。これらの SEM 写真からわかるように今回作製した CZTSe 膜の粒は小さく、表面には孔が見られた。また、今回作製した CZTSe 膜の厚さは約 $3\mu\text{m}$ であった。この膜を用いて、透過率を測定し、CZTSe の禁制帯幅を求めた。

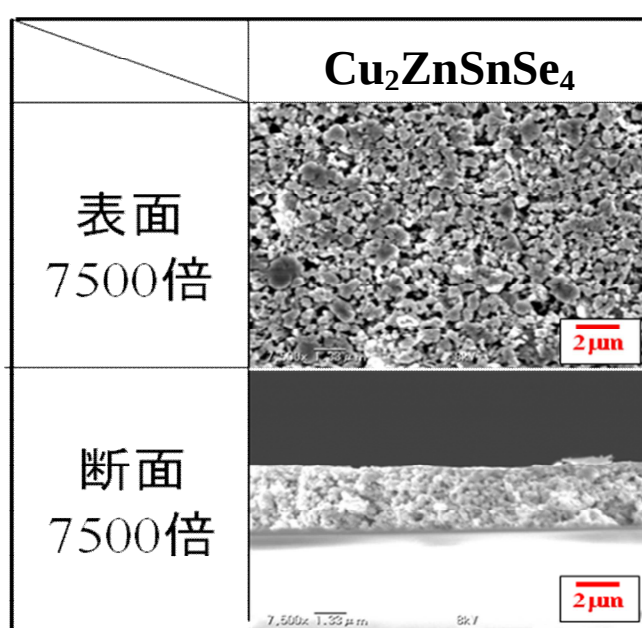


図 3.6 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 膜の表面および断面 SEM 像

3.5 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ の禁制帯幅の決定

図 3.7 に CZTSe の粉末の拡散反射スペクトルを示す。CZTSe 粉末の拡散反射スペクトルの相対拡散反射率スペクトルと波長の関係で、バンドギャップの $h\nu$ とクベルカ-ムンクの式で補正した吸光係数と $h\nu$ 掛けたものの関係を示す。この CZTSe 粉末の拡散反射スペクトルから、CZTSe は 1100 nm 近傍に吸収端を持つことがわかる。挿入図のように $h\nu$ に対して、クベルカ-ムンクの式で補正した吸光係数と $h\nu$ 掛けたものをプロットすることで求めた CZTSe の禁制帯幅は 0.99 eV であった。

図 3.8 に CZTSe 膜の可視・近赤外の透過スペクトルを示す。この図から、CZTSe 膜は 1100nm 近傍に吸収端を持つことがわかる。この透過スペクトルから直接遷移半導体を仮定して、 $h\nu$ に対し $(\alpha h\nu)^2$ をプロットすることで CZTSe の禁制帯幅(バンドギャップ)を求めたところ、1.05 eV であった。

CZTSe の禁制帯幅は 1.44 eV[2], 1.02 eV[4]および 0.9 eV[5]と様々な値が報告されている。粉末の拡散反射スペクトルと膜の透過スペクトルから禁制帯幅を求めたところ、それぞれ 0.99 eV および 1.05 eV であり、Ahn ら[4]の報告している 1.02 eV に近い値であった。このことから、CZTSe の禁制帯幅は約 1eV であると結論づけた。

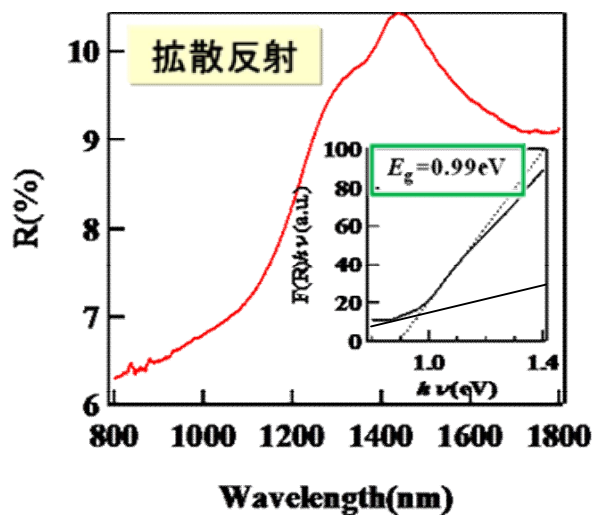


図 3.7 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の拡散反射スペクトル

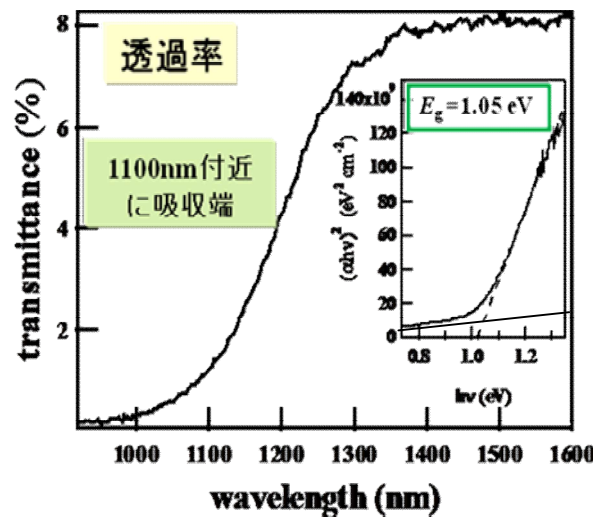


図 3.8 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 膜の透過スペクトル

3.6 まとめ

1. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) は元素粉末を原料に用いたメカノケミカルプロセスだけでは合成出来ないが、不活性雰囲気中 550°C で 5h 焼成することで合成できた。
2. 粉末中性子回折より $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ はケステライト型の結晶構造を持つことを明らかにした。
3. 粉末の拡散反射スペクトルや印刷/高圧焼結法で作製した膜の透過スペクトルから $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ の禁制帯幅は約 1 eV であると結論づけた。

引用文献

- 1) G. S. Babu, Y. B. K. Kumar, P. U. Bhaskar, and V. S. Raja, Semicond. Sci. Technol. **23**, 085023 (2008).
- 2) R. A. Wibowo, E. S. Lee, B. Munir, and K. H. Kim, Phys. Status Solidi A **204**, 3373 (2007).
- 3) S. Schorr, Thin Solid Films **515**, 5985 (2007).
- 4) S. Ahn, S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Shin, K. Yoon, D. Park, H. Cheong, and J. H. Yun, Appl. Phys. Lett. **97**, 021905 (2010).
- 5) G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, P. J. Dale, J. J. Scragg, and L. M. Peter, Prog. Photovolt. Res. Appl. **17** (2009) 315.

第 4 章 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 化合物薄膜太陽電池材料の合成と評価

4.1 はじめに

第 3 章では、X 線回折と中性子回折を用いて解析した $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) の結晶構造と透過スペクトルと拡散反射スペクトルから求めた禁制帯幅について述べた。粉末 X 線回折ではケステライト型構造とスタンナイト構造は区別できなかったが、粉末中性子回折を用いることで CZTSe の結晶構造がケステライト型であると結論付けた [1]。この結果は、中村らが第一原理計算を用いて計算したケステライト相の生成エンタルピーがスタンナイト相やウルツスタンナイト相の生成エンタルピーと比較して小さく、低温ではケステライト相が最も安定であるという結果と一致している[2]。また、CZTSe の禁制帯幅は CIS の禁制帯幅に近い約 1eV であると結論づけた。

CuInSe_2 (CIS)においては Cu 不足領域にカルコパイライト相の領域が広がっている[3]。CIS は p 型半導体として使用するため、化学組成の比率が $\text{Cu}/\text{In} < 1$ となるようにして、Cu 空孔を形成することで p 型の CIS を得ている。NREL によって報告されている高効率 CIGS 太陽電池が得られる化学組成は $0.7 < \text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga}) < 0.95$ であり、Cu 不足組成のカルコパイライト相の領域である[4]。しかし、CZTSe のケステライ相の存在領域がどの程度まで Cu 不足側に広がっているについて研究した報告はない。また、Cu 不足組成の CZTSe における基本的な性質を理解することは、高効率 CZTSe 太陽電池の開発にとって重要である。

CZTSe の場合にも CuInSe_2 の場合と同様に Cu の不足組成側にケステライト相領域が広がっていると考えられるので、ケステライト型 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ の単一相が得られる領域を決定し、次に X 線回折データを用いたリートベルト法および XAFS を用いて $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ の結晶構造解析を行った。さらに、 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の拡散反射スペクトルを測定して、Cu 不足組成の CZTSe の禁制帯幅を決定した。

4.2 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の合成と薄膜の形成

第 3 章に $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の合成に使用した試薬をにまとめた。 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe)は元素粉末 Cu, Zn, Sn, Se を所定量秤量し、遊星ボールミルを用いて粉碎・混合

を行い、 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ ($0 \leq x \leq 0.1$)粉末を合成した。3章で述べたように、 CuInSe_2 の場合とは異なり、CZTSeの場合にはMCPだけでは合成できなかった。それで、粉碎・混合した粉末を N_2 雰囲気中 550°C で5h焼成してCZTSe粉末を得た。さらに、得られたCZTSe粉末を用いてインクを調整し、スクリーン印刷/焼結法で薄膜の作製を行った。得られたCZTSe膜は走査電子顕微鏡(SEM)で観察し、粉末の拡散反射スペクトルを測定して、Cu不足組成のCZTSeの禁制帯幅を決定した。

4.3 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ の結晶構造および薄膜の評価

合成した $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の相の同定は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折装置(Rigaku RINT2000)を用いて行なった。Cu不足組成のCZTSeの結晶構造はX線回折(XRD)の精密測定を行い、X線データを用いたリートベルト法で解析した。XAFS測定は高エネルギー加速器研究機構(KEK)の放射光科学研究施設(Photon Factory)のXAFS実験ステーション KEK PF BL9A と Spring-8 BL01B1 で行った。Cu-K殻、Zn-K殻の測定には $\text{Si}(111)$ の二結晶分光器を用い、Se-K殻およびSn-K殻の測定には $\text{Si}(311)$ の二結晶分光器を用いた。全ての測定は透過法で行った。解析はREX2000 Ver. 2.5.9(Rigaku)及びFEFF ver. 8.0[5]を用いて行った。また、スクリーン印刷/焼結法で形成した膜は、走査電子顕微鏡(KEYENCE VE-9800)を用いて観察した。

4.3.1 X線回折による $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の相の同定

図4.1に示すように $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ 擬二元系状態図ではCu不足側にカルコパイライト型構造を持つ CuInSe_2 相の固溶領域が存在する[3]。また、 $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ 擬二元系状態図には、 $\text{Cu}_{(1-x)}\text{InSe}_2$ のさらにCu不足側に CuIn_3Se_5 や CuIn_5Se_8 等の化合物が存在している。 CuInSe_2 の場合と同様にCZTSeの場合にもCuの不足組成側にケステライト相の領域が広がっていると考えた。それで、CZTSeの場合にも $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ の組成で合成を行い、ケステライト相領域がどの程度まで広がっているか調べた。

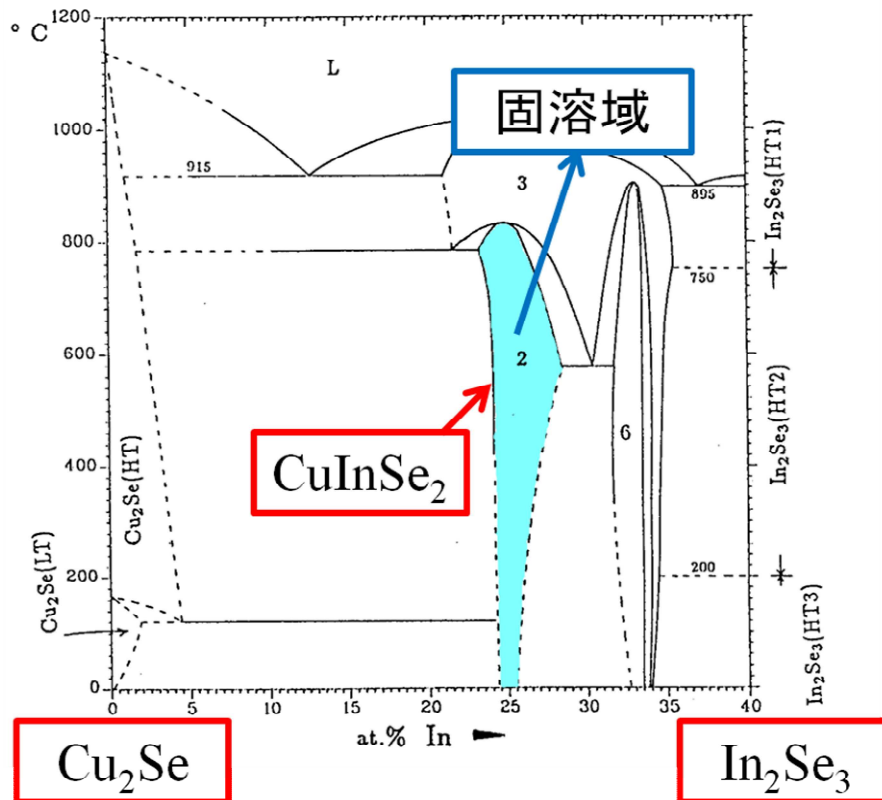


図 4.1 Cu_2Se - In_2Se_3 擬二元系状態図

図 4.2 に CZTSe の Cu 不足組成である $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ ($0 \leq X \leq 0.1$) 粉末の X 線回折図形を示す。 $0 \leq X \leq 0.075$ の範囲でほぼ単一相の $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ が得られ、 $X > 0.075$ では SnSe_2 が不純物として析出した。このことから、CZTSe の Cu 不足領域では $0 \leq X \leq 0.075$ の範囲でケステライト型構造を持つ CZTSe が存在すると考えられる。 $\text{Cu}_{(1-X)}\text{InSe}_2$ の場合、カルコパイライト型 $\text{Cu}_{(1-X)}\text{InSe}_2$ 相は、 $0 \leq X \leq 0.180$ の範囲で合成ができた[6]。したがって、ケステライト型 $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ の存在領域は $\text{Cu}_{(1-X)}\text{InSe}_2$ よりはるかに狭いことが分かった。

図 4.2 からわかるように Cu の不足量(x)の増加、つまり $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比が減少するとともに、 $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ の X 線回折ピークは全体として高角側に少しシフトする。これは、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比の減少とともに $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ の格子定数が小さくなるためである。 $\text{Cu}_{(1-X)}\text{InSe}_2$ 系の場合も $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ 系と同様に Cu の不足量(x)の増加とともに回折ピークが高角度側にシフトし、格子定数が小さくなることが知られている。

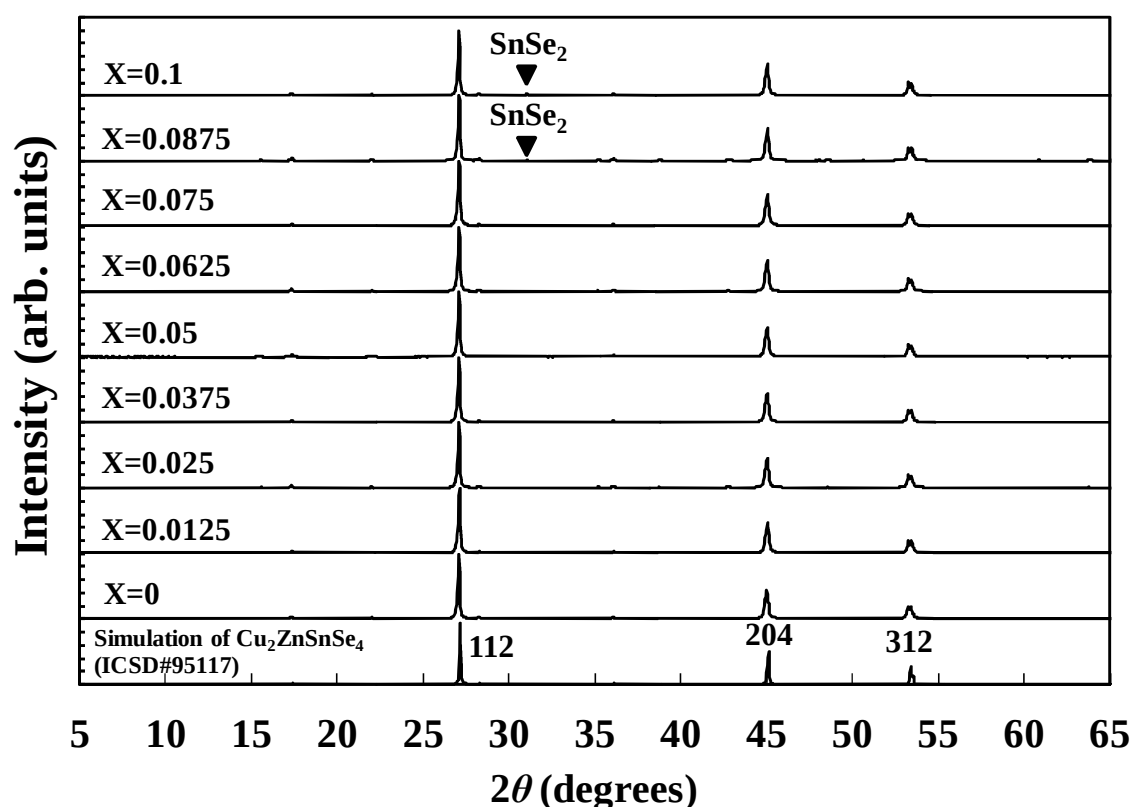


図 4.2 $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の XRD 図形

4.3.2 リートベルト法による $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ の結晶構造解析

Cu不足組成の $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ ($0 \leq X \leq 0.075$)の結晶構造をリートベルト法で解析するために、X線回折の精密測定を行った。合成したCZTSe粉末を乳鉢で約2時間微粉砕して測定試料にした。開始角度 5.000° 、終了角度 120.000° 、ステップスキャン、計数時間4秒、管電圧50kV、管電流200mA、の条件でX線回折測定を行った。Cu不足組成の $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ ($0 \leq X \leq 0.075$)試料の結晶構造は、X線回折データを用いたリートベルト法で解析した。

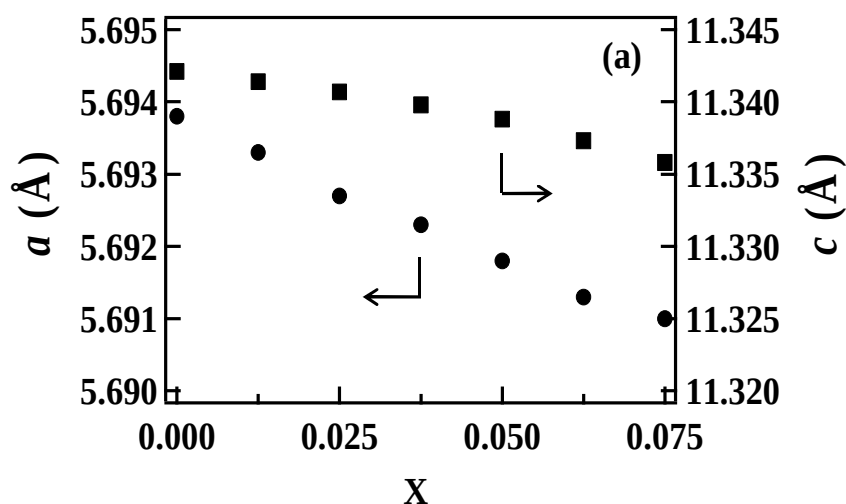
結晶構造は、リートベルト解析によってケステライト型の結晶構造に基づいて精密化した。リートベルト解析によって精密化した Cu 不足組成の $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ の結晶構造パラメータを表 4.1 にまとめた。

表 4.1 X 線回折データを用いたリートベルト解析によって精密化した Cu 不足組成の $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ の結晶構造パラメータ.

X	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a	u_x	u_y	u_z
0.0	5.69(7)	11.34(4)	1.99	0.25(1)	0.24(0)	0.12(8)
0.025	5.69(3)	11.33(9)	1.99	0.24(7)	0.24(0)	0.12(8)
0.05	5.69(2)	11.34(0)	1.99	0.24(6)	0.23(9)	0.12(8)
0.075	5.69(0)	11.33(5)	1.99	0.24(4)	0.23(8)	0.12(8)

リートベルト解析によって精密化した Cu 不足組成の $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ の格子定数 a , c と c/a を図 4.3(a)と(b)に示した。リートベルト法で求めた $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ の($0 \leq X \leq 0.075$)の結晶構造は Cu/(Zn+Sn)比の減少とともに、格子定数 a と c はともに短くなり、 c/a はほぼ一定の値を示す。 $\text{Cu}_{(1-X)}\text{InSe}_2$ の場合、Cu/In 比の減少とともに、格子定数 a と c はともに短くなり、 c/a も小さくなった。これは $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ と $\text{Cu}_{(1-X)}\text{InSe}_2$ の違いである。

図 4.3(c)に示した u パラメーターの変化を示した。ここで、 u パラメータは Se の座標に相当する。図からわかるように u パラメーターは Cu/(Zn+Sn)比の減少とともに、 $u_x(\text{Se})$, $u_y(\text{Se})$ が小さくなり、 $u_z(\text{Se})$ は大きくなる。Cu/(Zn+Sn)の比に対する Se 位置の座標の変化は、格子定数 a および c に影響を与える。



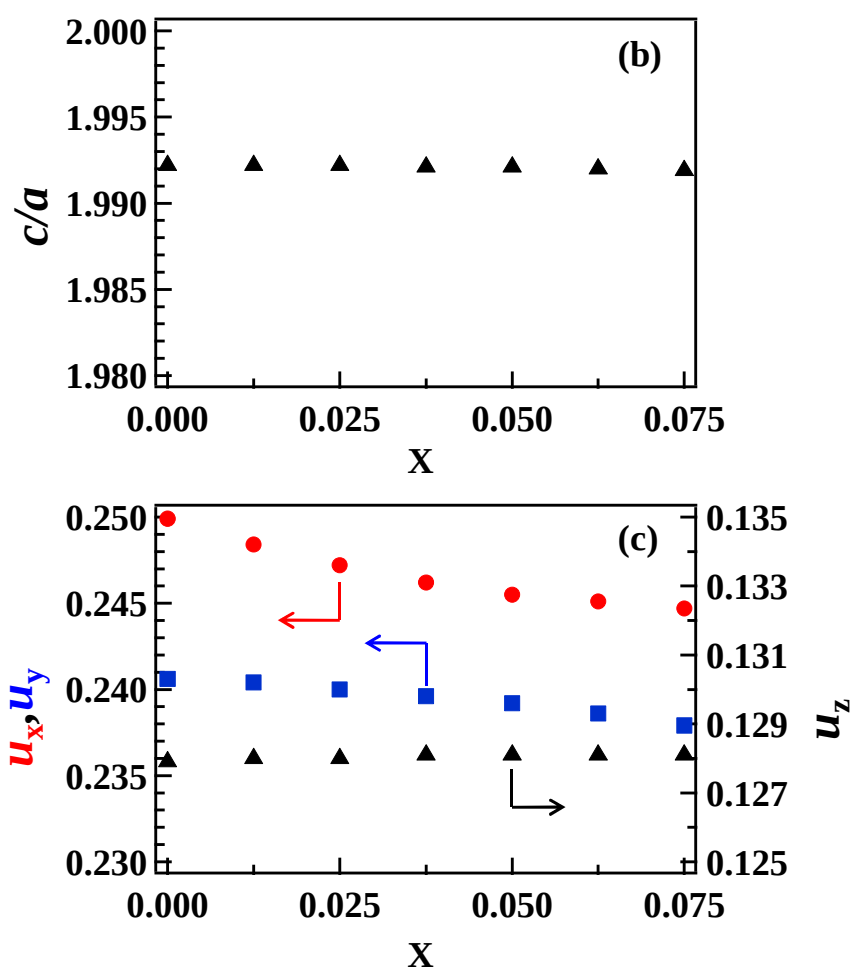


図 4.3 X 線回折データを用いたリートベルト解析によって精密化した Cu 不足組成の $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ の (a) 格子定数 a と c 、(b) c/a 、(c) u パラメーター

4.4 XAFS 測定による $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ の局所構造解析

4.4.1 $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ 中の Cu、Zn および Se 周りの局所構造

我々は、X 線吸収微細構造(XAFS)解析による Cu 不足組成の $\text{Cu}_{1-X}\text{InSe}_2$ の結晶構造の詳細な研究について報告した[7]。XAFS 解析は、Cu 空孔を含んだ ClSe や CZTSe の局所構造の変化を評価するための有効な手法である。

$\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ ($X = 0, 0.05, 0.075$)について Cu 量に対する各元素の局所構造の変化を X 線吸収微細構造(XAFS)解析により調べた。Cu-K、Zn-K および Se-K 殻の XANES および EXAFS のスペクトルをそれぞれ図 4.4 の (A) (B)、図 4.5 の (C) (D)、図 4.6 の (E) (F)

に示す。すべての XANES 及び EXAFS のスペクトルは Cu の不足量 X 値の増加に伴って大きな変化はなかった。これらの結果から、Cu、Zn 及び Se の原子の局所構造は X 値の増加に伴って大きく変化しないと考えられる。 $\text{Cu}_{(1-X)}\text{InSe}_2$ の場合、Cu および In の原子の局所構造はほとんど $0 \leq X \leq 0.180$ の範囲で X 値の増加とともに変化しない。一方、 X 値の増加とともにより多くの Cu 空孔が形成されるので、Se 原子の局所構造が X 値の増加に伴って徐々に変化した。 Cu 不足組成の $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ の Cu と Zn 原子の局所構造の変化は、 $\text{Cu}_{(1-X)}\text{InSe}_2$ 中の Cu と In 原子の場合と同様ではない。さらに、 $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ の Se 原子の周りの構造の変化も観察されなかった。もし Cu 空孔が $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ に形成された場合には、Se-M ($M = \text{Cu}, \text{Zn}$ および Sn) の配位数が減少する。 $\text{Cu}_{1.85}\text{ZnSnSe}_4$ に対しての Se-M の配位数は約 3.85 である。この値は、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ($X=0$) サンプルに対しての 4 つの Se-M 結合数に近い。 $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ ($0 \leq X \leq 0.075$) における配位数の小さな差は、Se K 殻の XANES と EXAFS スペクトルに影響を与えなかった。そのため、 X 値の増加とともに、Se K 殻の XANES と EXAFS スペクトルは変化しなかったと考えられる。

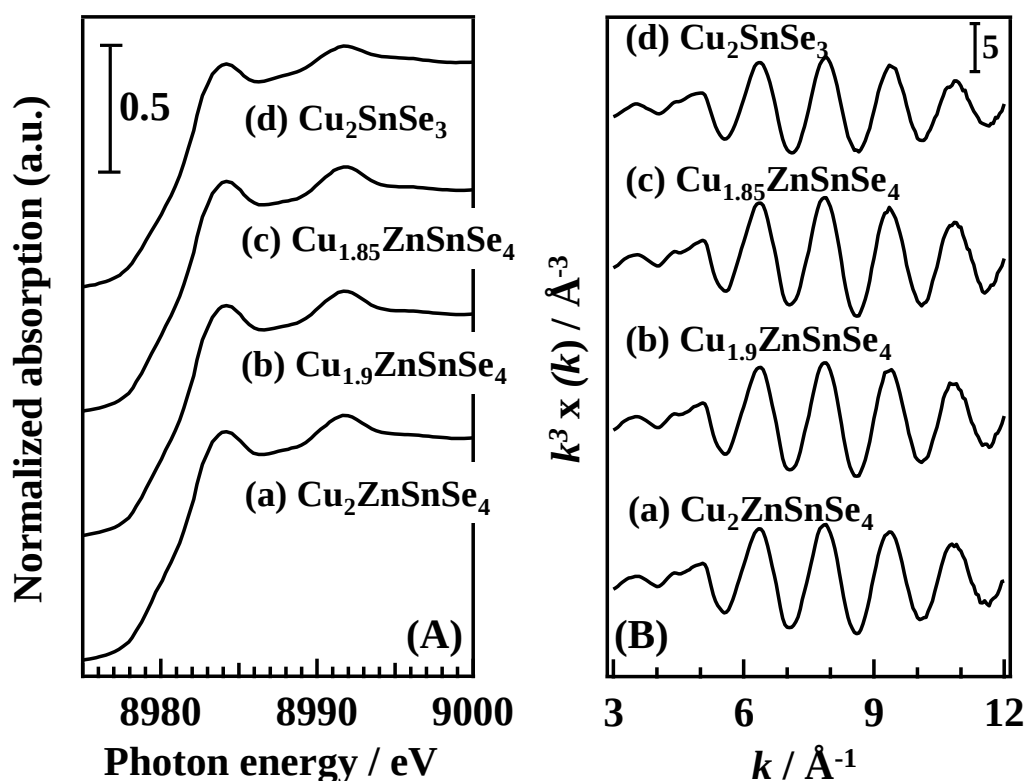


図 4.4 $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の Cu-K 殻 XANES スペクトル(A)と EXAFS 振動(B)

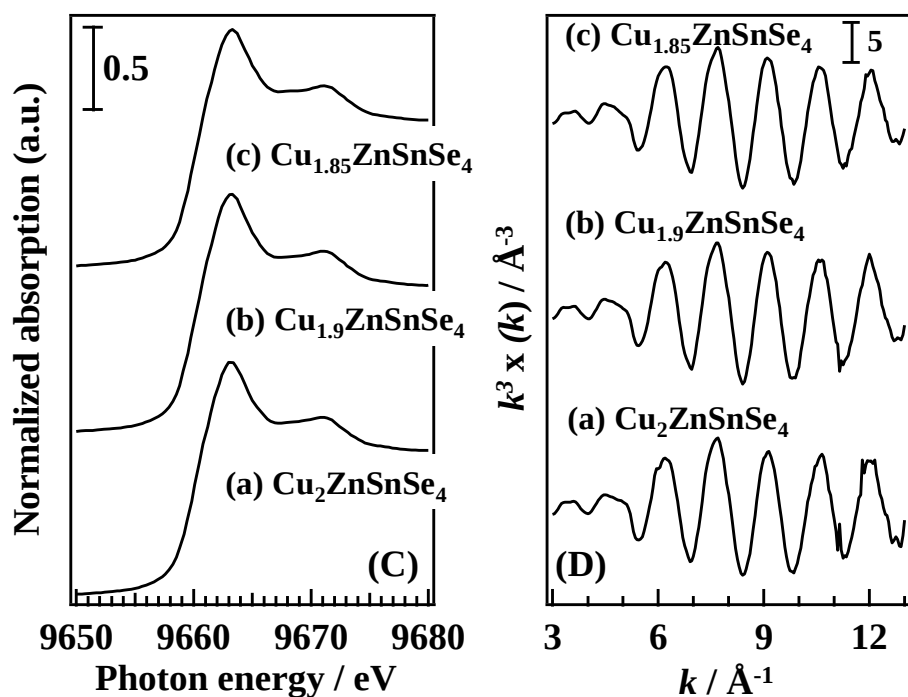


図 4.5 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の Zn-K 殻 XANES スペクトル(C)と EXAFS 振動(D)

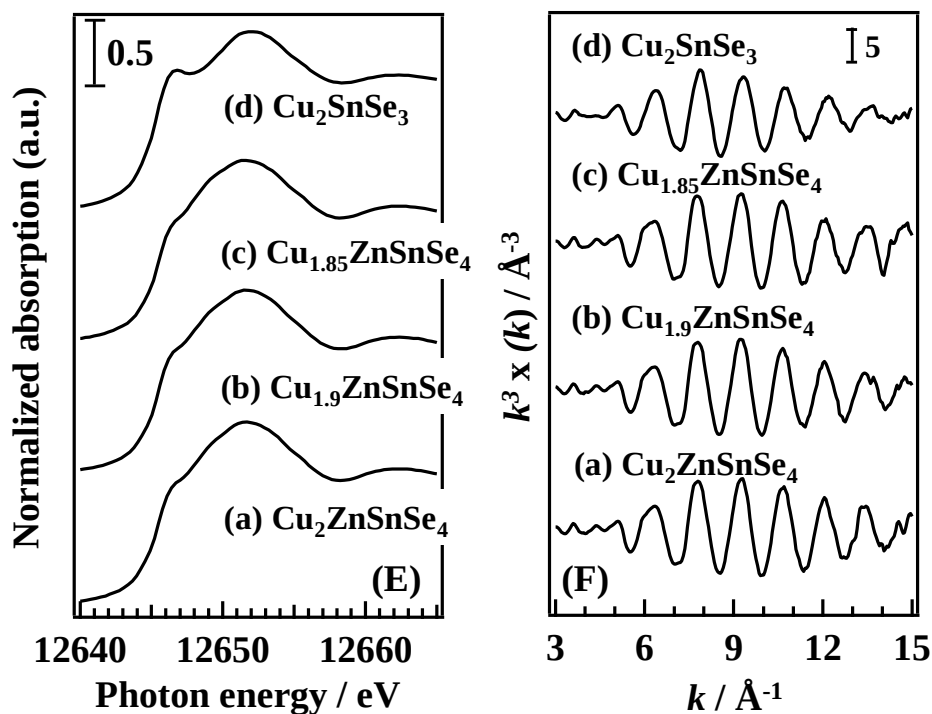


図 4.6 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の Se-K 殻 XANES スペクトル(E)と EXAFS 振動(F)

4.4.2 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 中の Sn 周りの局所構造

$\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ ($x = 0, 0.05, 0.075$)について各元素の局所構造の変化を XAFS 測定により調べた。 Cu-K 、 Zn-K 、 Se-K 殻の XANES と EXAFS 振動から $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比が減少しても Cu 、 Zn 、 Se 周りの局所構造に大きな変化が見られなかった。しかし、 Sn 周りの局所構造については、はっきりした変化がみられた。

図 4.7 に $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の Sn-K 殻の XANES スペクトル(A)と XANES のポストエッジピーク(B)を示す。 x の増加、つまり $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ の比が減少するとともに、ポストエッジピーク強度は増大し、ピークトップ位置は高エネルギー側にシフトした。図 4.8 に $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の Sn-K 殻の EXAFS 振動を示す。図 4.8 から EXAFS 振動も変化していることから、 CZTSe の Cu 不足の領域では Sn 周りの局所構造が大きく変化していると考えられる。また、 Sn-K 殻の XANES の形状から $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比が減少しても不純物相として Cu_2SnSe_3 が生成していないことが確認出来た。

X 線回折データを用いたリートベルト解析により求めた Sn-Se の結合長は x 値の増加に伴って $2.513\text{\AA}$ ($x=0$)から $2.539\text{\AA}$ ($x=0.0750$)と、徐々に増加することが見出された。この構造変化は Sn の電子状態に影響を与えられと考えられる。さらに、 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ の EXAFS パターンが Cu_2SnSe_3 の EXAFS パターンに似てきた。 Cu_2SnSe_3 は単斜晶系構造 [space group Cc (No. 9), ICSD#97966] であり、 Sn の周りには 4 つの Sn-Se の結合を有する。この局所構造は、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 中の Sn 周りの局所構造と類似する。しかし、 Cu_2SnSe_3 の場合には、4 つの Sn-Se の結合長が異なっている。異なる結合長の存在が EXAFS 振動を低減させる。したがって、 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ における $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ の比の減少とともに 4 つの Sn-Se の結合の結合長は徐々に変化すると考えられる。以上の結果から、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ の比が減少することにより、 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ における電子状態と Sn 原子周りの局所構造が変化することを見出した。

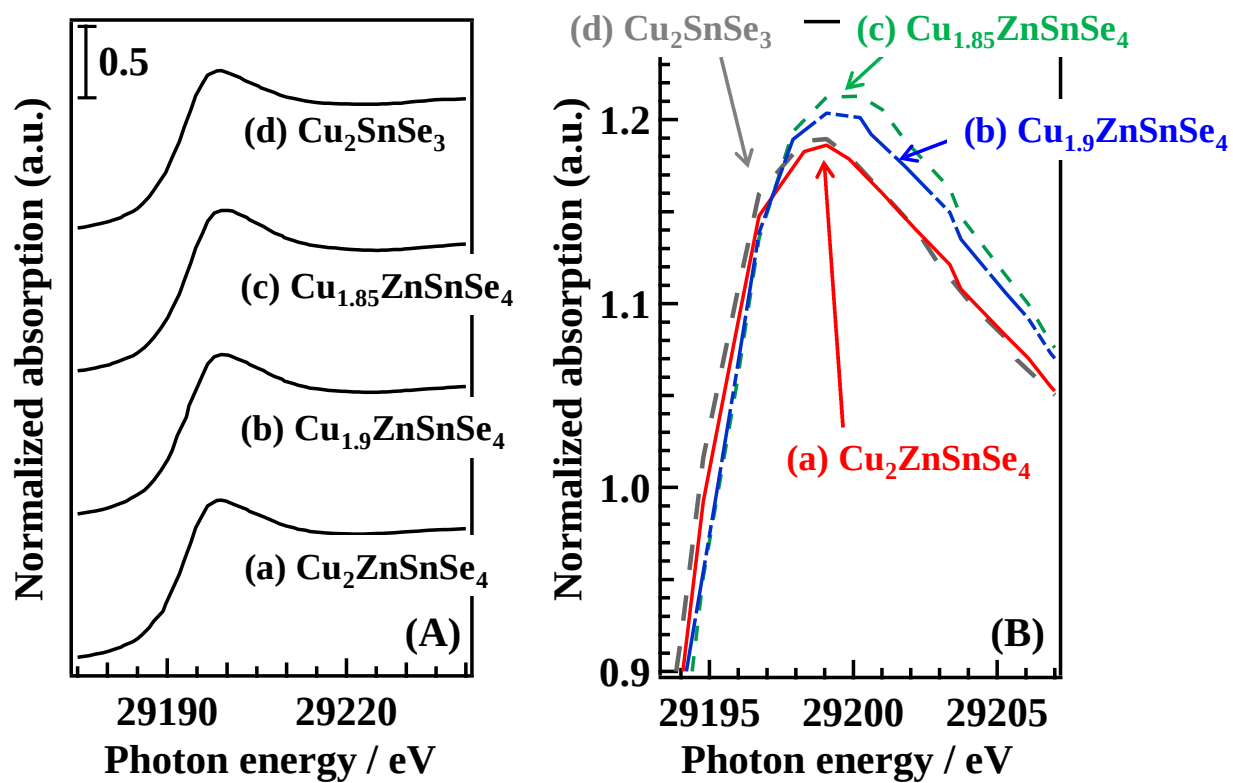


図 4.7 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の Sn-K 殻 XANES スペクトル(A)と XANES のポストエッジピーク(B)

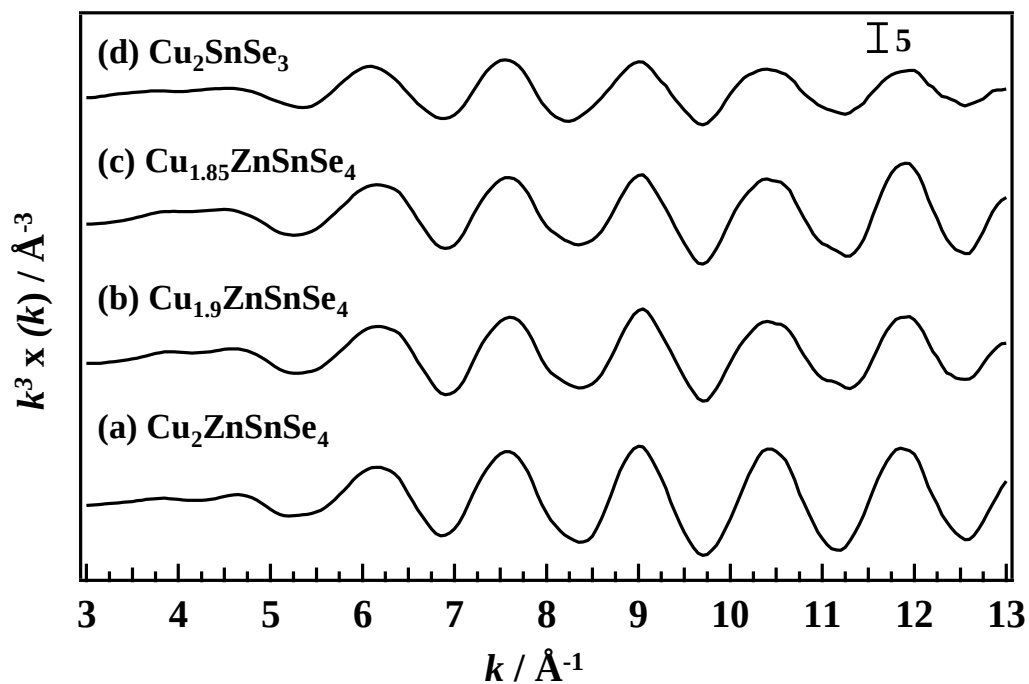


図 4.8 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の Sn-K 殻の EXAFS 振動

4.5 スクリーン印刷/高圧焼結法による $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 膜の作製

合成した $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末を用いてインクを調製し、ソーダライムガラス基板上に、スクリーン印刷法でインクを塗布し、高圧焼結法で焼結して $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 膜を作製した。 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 膜の作製条件を表 4.2 に示した。

表 4.2 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 膜の作製条件

ホットプレス (HP)条件

基板	SLG
温度	450 °C
保持時間	30 min
圧力	6 MPa
押し板	SLG

図 4.9 はソーダライムガラス基板上に堆積した $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 膜の表面と断面の SEM 像である。 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ の厚さは、約 $3.0\ \mu\text{m}$ であった。 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 膜の結晶粒子は、大きな孔もなく、よく焼結している。結晶粒子の大きさは $1\ \mu\text{m}$ より小さい。このように、 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 膜の結晶粒径は約 $2\ \mu\text{m}$ CIS 膜の結晶粒径よりも小さい[8]。CIS の場合、結晶粒成長のフラックスとして CuSe を添加したので、その効果により CIS の結晶粒径が大きくなったと考えている。

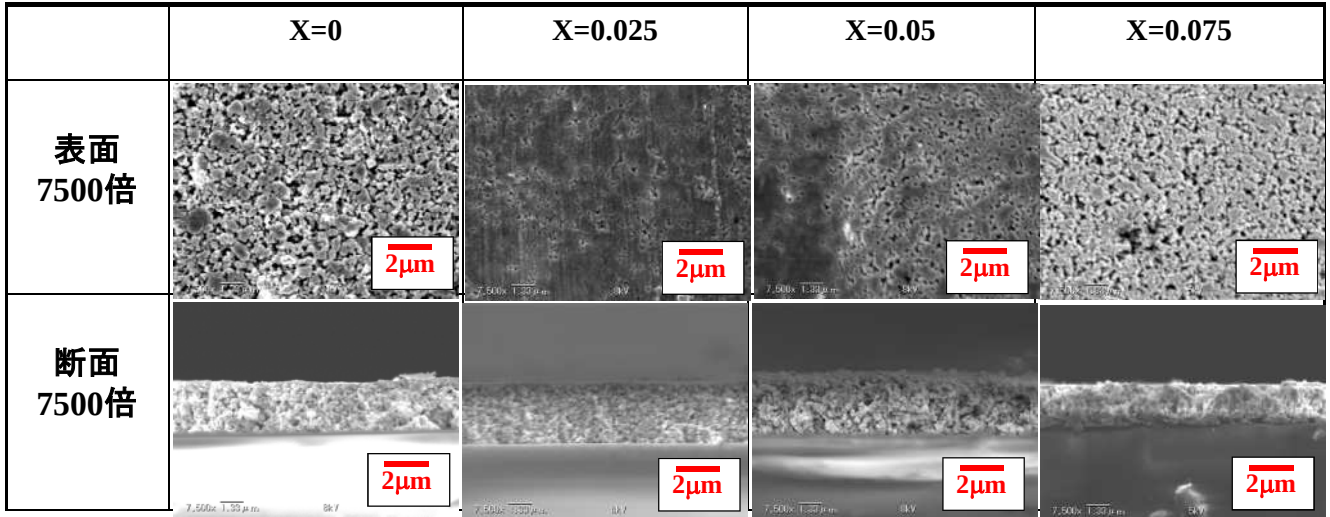


図 4.9. Cu 不足組成の $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ 膜の表面および断面の SEM 像

4.6 拡散反射測定による $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の禁制帯幅の決定

$\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ ($0 \leq X \leq 0.075$) の禁制帯幅 (バンドギャップ) を決定するために、粉末の拡散反射スペクトルを測定した。図 4.10 に $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ ($0 \leq X \leq 0.075$) の相対拡散反射率スペクトルと波長の関係を示した。光の吸収端の波長は $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ の比率が増加してもほとんど変化しない。禁制帯幅を決定するため、図 4.11 に $h\nu$ とクベルカ-ムンクの式で補正した吸光係数と $h\nu$ 掛けた値を 2 乗した Tauc プロットを示す。 Tauc プロットから Cu 空孔を含まない $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の禁制帯幅は 0.98eV と決定した。この値は第 3 章で述べたように約 1.0eV の値である。

図 4.11 のデータから直接遷移半導体を仮定して求めた $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ の禁制帯幅の組成依存性を図 4.12 にまとめた。拡散反射スペクトルから決定した $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ の禁制帯幅は $X=0, 0.025, 0.050, 0.075$ に対してそれぞれ、0.98, 0.99, 0.98, 0.98eV であり、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比が変化しても、大きな変化を認められなかった。 $\text{Cu}_{(1-X)}\text{InSe}_2$ の場合には、 $0 \leq X \leq 0.180$ の範囲で X の値を増加とともに、禁制帯幅は広くになった。[6] このように、 $\text{Cu}_{2(1-X)}\text{ZnSnSe}_4$ の禁制帯幅の組成依存性は $\text{Cu}_{(1-X)}\text{InSe}_2$ の場合とは異なることが分かった。

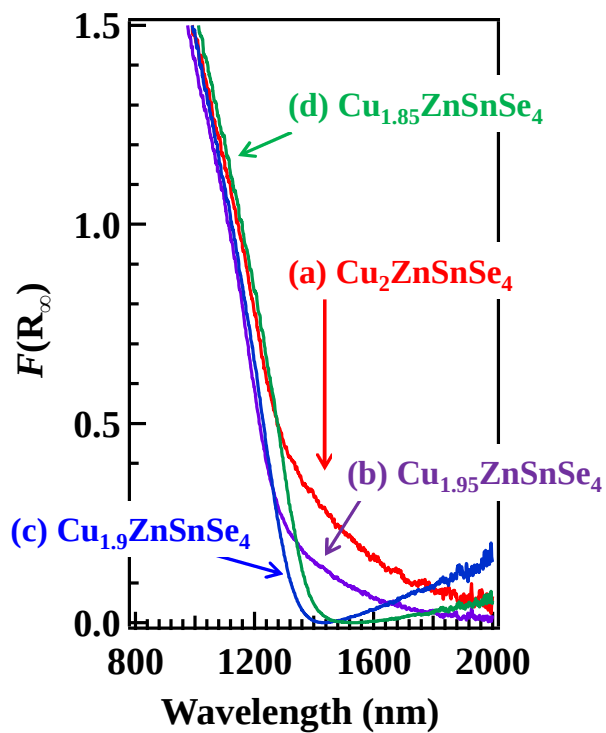


図 4.10 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の拡散反射スペクトル

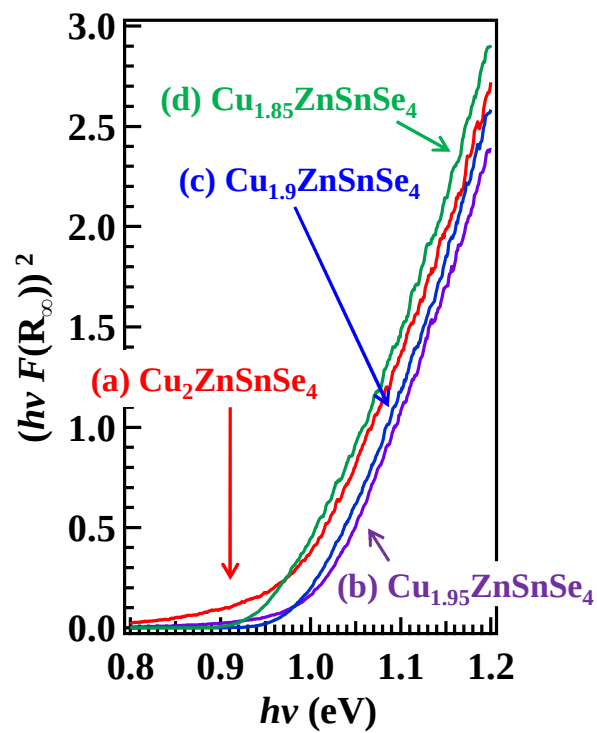


図 4.11 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 粉末の拡散反射スペクトルの Tauc プロット

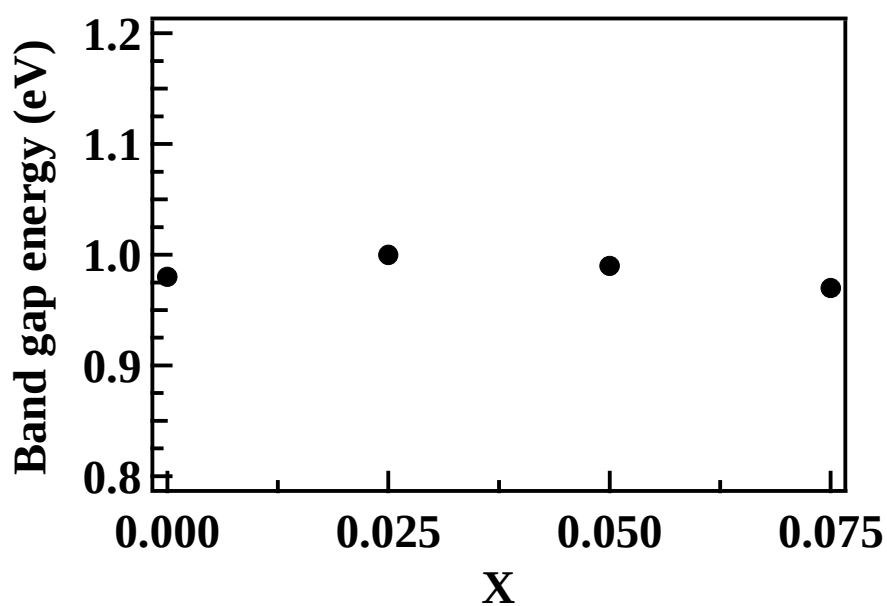


図 4.12 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ の禁制帯幅の組成依存性

4.7 まとめ

1. $0 \leq X \leq 0.075$ の範囲でケステライト型 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ の単一相試料が得られた。結晶構造パラメータは、X 線回折データを用いたリートベルト解析により精密化した。 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比の減少とともに、格子定数 a, c は小さくなり、 c/a ほぼ一定の値を示す。また、Se の座標に相当する u パラメータはほとんど変化しない。
2. $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ ($x = 0, 0.05, 0.075$)について Cu 量に対する各元素の局所構造の変化を X 線吸収微細構造(XAFS)により調べた。Cu-K、Zn-K、Se-K 殻 XANES と EXAFS 振動から $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比が減少しても Cu、Zn、Se 近傍構造に大きな変化が見られなかった。しかし、Sn 近傍構造に変化がみられた。
3. 粉末の拡散反射スペクトルから求めた $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ のバンドギャップは 0.98 eV であり、 $0 \leq X \leq 0.075$ の範囲で禁制帯幅は $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比に依存しない。

引用文献

- 1) F. Gao, S. Yamazoe, T. Maeda, K. Nakanishi, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 10NC29 (2012).
- 2) S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 121203 (2010).
- 3) J. S. Park, Z. Dong, Sungtae Kim, and J. H. Perepezkoa, J. Appl. Phys. **87**, 15 (2000).
- 4) P. Jackson, R. Würz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schlötzer, G. Bilger, and J. H. Werner, Prog. Photovolt. Res. Appl. **15**, 507 (2007).
- 5) K. Nishi, K. Shimizu, M. Takamatsu, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Tanaka, S. Yoshida, and T. Hattori, J. Phys. Chem. B, **102**, 10190 (1998).
- 6) S. H. Han, A. M. Hermann, F. S. Hasoon, H. A. Al-Thani, and D. H. Levi, Appl. Phys. Lett. **85**, 576 (2004).
- 7) S. Yamazoe, H. Kou, and T. Wada, J. Mater. Res., **26**, 1504 (2011).
- 8) J. Kubo, Y. Matsuo, and T. Wada, MRS Proc. **1165** (2009) 1165.

第 5 章 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 系化合物薄膜太陽電池材料の合成と評価

5.1 はじめに

太陽電池の光吸収層として理想的な禁制帯幅は 1.4 eV である。そのため、CIS 系太陽電池の場合 CuInSe_2 の In を Ga で置換することで禁制帯幅を調節する。そして、高い変換効率の太陽電池が得られているのは、 $0.15 < \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) < 0.30$ の組成範囲の $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ 固溶体薄膜を用いた場合で、その禁制帯幅は約 1.1~1.2eV である。CZTSe の場合、Se の一部を S で置換して $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 固溶体を作製することで禁制帯幅を制御することが出来る。CZTSe の禁制帯幅は約 1.0eV で CZTS の禁制帯幅は約 1.5eV である。CZTS 系太陽電池の変換効率は、2010 年まで日本の長岡高専の 6.7%であったが[1]、ここ数年の間に活発な研究が行われ 2013 年には IBM が 12.6%を達成した[2]。IBM のグループは Cu 不足、Zn 過剰組成の CZTSSe 固溶体で薄膜を形成しており、典型的な化学組成は $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.8$, $\text{Zn}/\text{Sn}=1.1$, $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})=0.4$ である。12.6%の効率を示した CZTSSe 太陽電池の禁制帯幅は 1.13eV であると報告されている。CZTSe 固溶体を光吸収層に用いた太陽電池で高い変換効率を達成するためには、CZTSSe 固溶体の結晶構造や光学特性などの基礎物性を十分に理解する必要がある。

第 5 章では、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZTSSe) 固溶体を合成し、その固溶体の結晶構造をリートベルト法で解析した。合成した CZTSSe 粉末を用いてインクを調整して、スクリーン印刷法でインクを塗布して、高圧焼結法を用いて比較的緻密な微構造を持つ CZTSSe 膜を作製した。作製した粉末の拡散反射スペクトルや膜の透過スペクトルから、CZTSSe 固溶体の禁制帯幅を決定した。

5.2 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 粉末の合成と薄膜の形成

CZTSSe 粉末は、元素粉末 Cu(99.9%), Zn(99.0%), Sn(99.9%), Se(99.9%), S(99.0%) を原料に用いて合成した。CZTSSe 粉末の合成に使用した試薬を表 5.1 にまとめた。

表 5.1 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の合成に使用した試薬

元素名	純度	形体	メーカー名
Cu	99.9%	Powder 45 μm	(株)高純度化学研究所
Zn	99.0%	Powder ca.7 μm	(株)高純度化学研究所
Sn	99.9%	Powder 38 μm	(株)高純度化学研究所
Se	99.9%	Powder 850 μm	(株)新興化学工業
S	99.0%	Powder	(株)高純度化学研究所
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	95.0% (SAJ-級)	密度(20°C) 1.103 ~ 1.109 g/cc	キシダ化学

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体は Cu, Zn, Sn, Se, S の元素粉末を所定量秤量し、ジルコニア製の玉石とともにポットに充填して後、ポット内を N_2 ガスで置換した。それを、遊星型ボールミル(premium line P-7)を用いて 800rpm、20min で粉砕・混合を行い、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体を合成した。しかし、第 3 章で述べた CZTSe と同様にメカノケミカルプロセス(MCP)だけでは CZTSSe 固溶体は合成できなかった。それで、MCP で得られた粉末を N_2 雰囲気中 550°C で 5h 焼成して CZTSSe 固溶体の単相を得た。焼成前、焼成後の試料を X 線回折($\text{Cu-K}\alpha$)を用いて分析した。

合成した CZTSSe 粉末にエチレングリコールモノフェニルエーテル(EGMPE)を所定量添加し、回転数 800rpm で 5 時間混合し、CZTSSe のスクリーン印刷用のインクを調整した。インクは、スクリーン印刷法で SLG(ソーダライムガラス)基板上に塗布し、110°C で 1h 乾燥して、有機溶剤を除去した。この膜をホットプレス装置を用いて、温度 450°C で 30min 加圧焼結して、比較的緻密な微構造を有する CZTSe 膜を作製した。

5.3 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 粉末および薄膜の評価

合成した $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 粉末の相の同定は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折装置(Rigaku RINT2000)を用いて行なった。合成した CZTSSe 粉末について Cu-K 殻の XAFS 測定を立命館大学 SR センターの BL-3 で行った。Si(220) 分光結晶を用いて測定を行い、測定方法は粉末試料については透過法を、薄膜試料については蛍光法を用いた。得られ

た XAFS スペクトルはリガクの Rex2000 Ver. 2.5.9 を用いて解析した。また、スクリーン印刷/焼結法で形成した膜は、走査電子顕微鏡(KEYENCE VE-9800)を用いて観察した。

5.3.1 X 線回折による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 粉末の相の同定

図 5.1 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の X 線回折図形を示す。CZTSSe 固溶体の回折ピークは、正方晶系のケステライト型構造(空間群: $I\bar{4}$, 格子定数 $a=5.7 \text{ \AA}$ と $c=11.4 \text{ \AA}$)に基づいて指数づけることができる。これらの X 線回折図形から $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体は $x=0.0\sim 1.0$ の全組成領域において合成可能なことがわかる。図 5.1 から $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体は S の固溶量の増加とともに回折ピークが全体に高角側にシフトする。これは、共有結合半径が Se に比較して小さい S の固溶量の増加とともに、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ の格子定数が小さくなるためである。

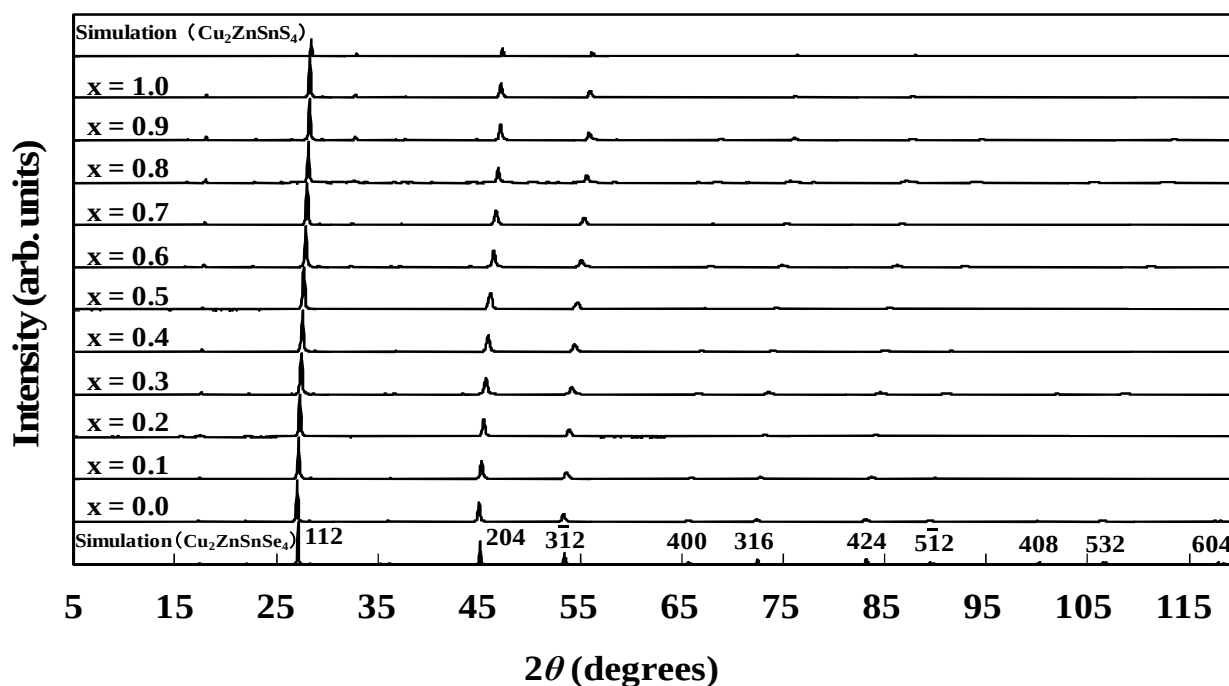


図 5.1 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の X 線回折図形

5.3.2 リートベルト法による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の結晶構造解析

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の結晶構造をリートベルト法で解析するためにX線回折の精密測定を行った。合成した粉末を乳鉢で約2時間微粉碎して測定試料にした。開始角 5.000° 、終了角度 120.000° 、ステップスキャン、計数時間4秒、管電圧50kV、管電流200mAの条件でX線回折の精密測定を行った。 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の結晶構造は、粉末X線回折データを用いたリートベルト法で精密化した。リートベルト法による精密化はケステライト型構造に基づいて行った。リートベルト解析で決定したCZTSeの結晶構造パラメータは表5.2にまとめた。得られたCZTSe($x=0.0$)の格子定数は $a=5.692(3) \text{ \AA}$ 、 $c=11.340(2) \text{ \AA}$ と $c/a=1.99$ である。Se(S)の原子座標(x, y, z 座標)である u パラメータ u_x, u_y, u_z は、それぞれ $0.251(2)$ 、 $0.240(2)$ と $0.128(4)$ であり、Rファクターの最終的な値は、 $R_{\text{wp}}=5.29\%$ と $R_p=3.88\%$ であった。Babuらにより報告されたケステライト型CZTSeの格子定数は $a=5.68 \text{ \AA}$ 、 $c=11.36 \text{ \AA}$ と $c/a=2.00$ である[3]。今回決定したCZTSeの結晶構造パラメータは、Babuらが報告している値とよく一致している。CZTS($x=1.0$)の格子定数は、 $a=5.450 \text{ \AA}$ 、 $c=10.867 \text{ \AA}$ と $c/a=1.99$ である。決定したSの原子座標 u_x, u_y と u_z はそれぞれ 0.244 、 0.244 と 0.127 であり、Rファクターは $R_{\text{wp}}=4.24\%$ と $R_p=3.83\%$ であった。Schleichらにより報告されているケステライト型CZTSの格子定数は $a=5.428 \text{ \AA}$ 、 $c=10.864 \text{ \AA}$ と $c/a=2.00$ である[4]。今回決定したCZTSの結晶構造パラメータはSchleichらにより報告された値とよく一致している。

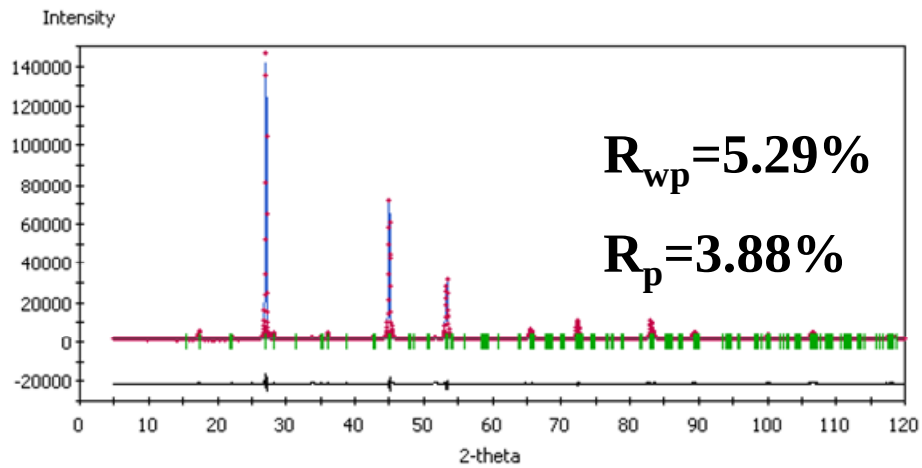
図5.2にケステライト型(a)CZTSe($x=0.0$)および(b)CZTS($x=1.0$)の粉末X線回折を用いたリートベルト解析のフィッティングパターンを示す。図5.2における赤色の点線はCZTSeおよびCZTSのXRD図形を示し、このXRD図形と重なった青色の線がリートベルト解析による計算値を示している。そして、図の最も下にある黒色のラインがこの2つの回折強度の差を表したディファレンスプロファイル(各角度における測定値と計算値の誤差)である。リートベルト法で解析したケステライト型CZTSeおよびCZTSは実測値(赤色の点線)と計算値(青色の線)はほぼ一致しており、 R_{wp} がCZTSeとCZTSに対してそれぞれ 5.29% と 4.24% と十分に小さな値であることから、得られた結晶構造パラメータの精度は十分に高いと考えられる。

表 5.2 粉末 X 線回折データを用いたリートベルト解析で決定した

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4(\text{CZTSe})$ と $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4(\text{CZTS})$ の結晶構造パラメータ

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a	u_x	u_y	u_z
CZTSe	5.69(2)	11.34(0)	1.99	0.25(1)	0.24(0)	0.12 (8)
CZTS	5.45(0)	10.86(7)	1.99	0.24(4)	0.24(4)	0.12 (7)

ケステライト型CZTSe



ケステライト型CZTS

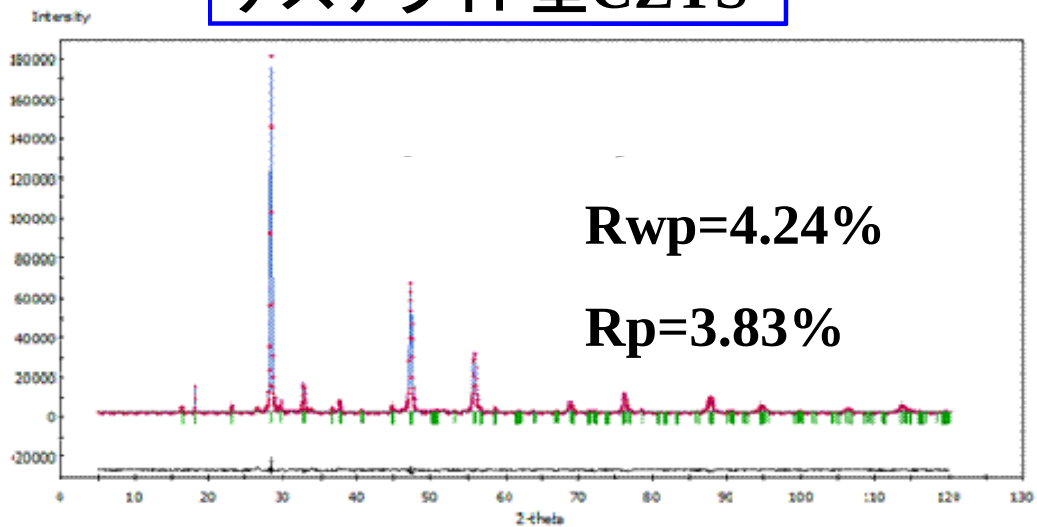


図 5.2 ケステライト型 CZTSe($x=0.0$) (a)および CZTS ($x=1.0$) (b)の粉末 X 線回折データを用いたリートベルト解析のフィッティングパターン

リートベルト法で精密化した CZTSSe 固溶体の格子定数 a , c と c/a を、図 5.3(a)と(b)に示した。リートベルト法で求めた $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ の結晶構造は S の固溶量の増加とともに、格子定数 a と c はともに短くなり、 c/a 比は少し大きくなった。これは、S(1.02 Å)の共有結合半径が Se(1.17 Å)の共有結合半径より小さいからである[6]。

図 5.3(c)に示した u パラメーターは S の固溶量の増加とともに、 $u_x(\text{Se})$ が小さくなり、 $u_y(\text{Se})$ は大きくなるが、 $u_z(\text{Se})$ はほとんど変化しなかった。

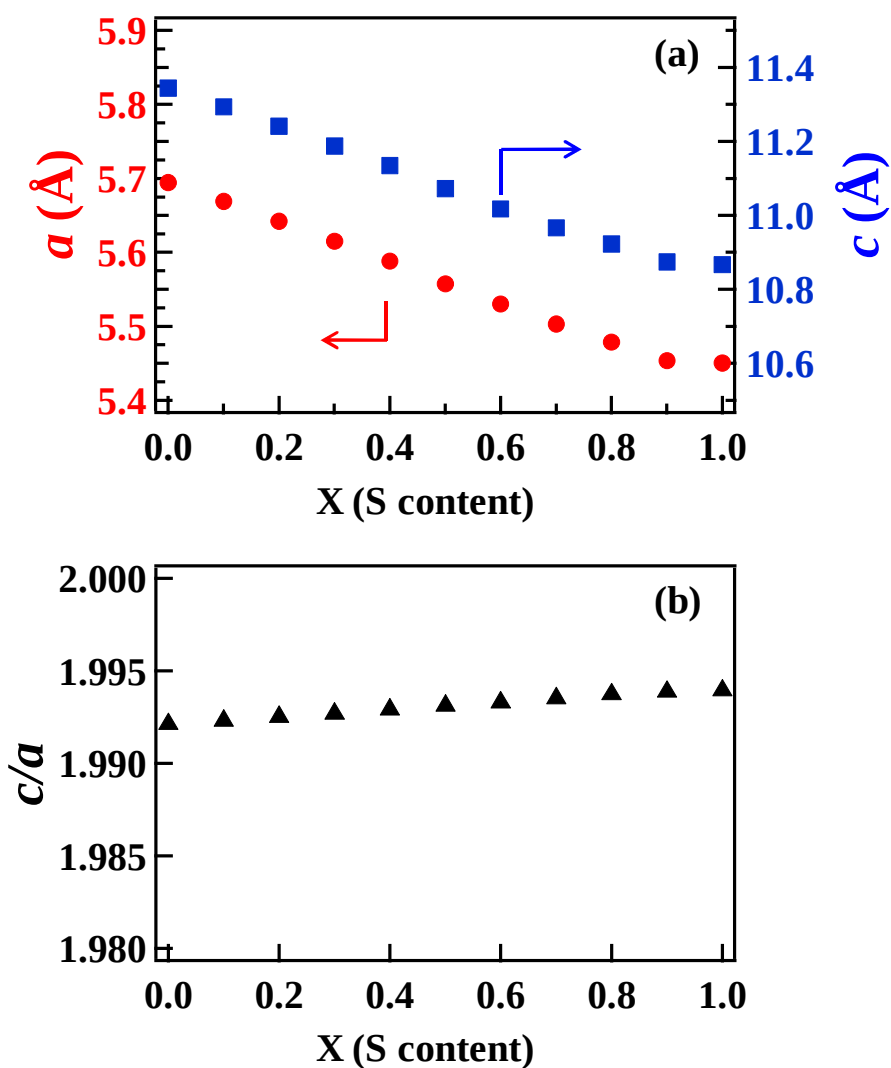


図 5.3 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ($0.0 \leq X \leq 1.0$) 固溶体の格子定数 a と c (a) および c/a (b)

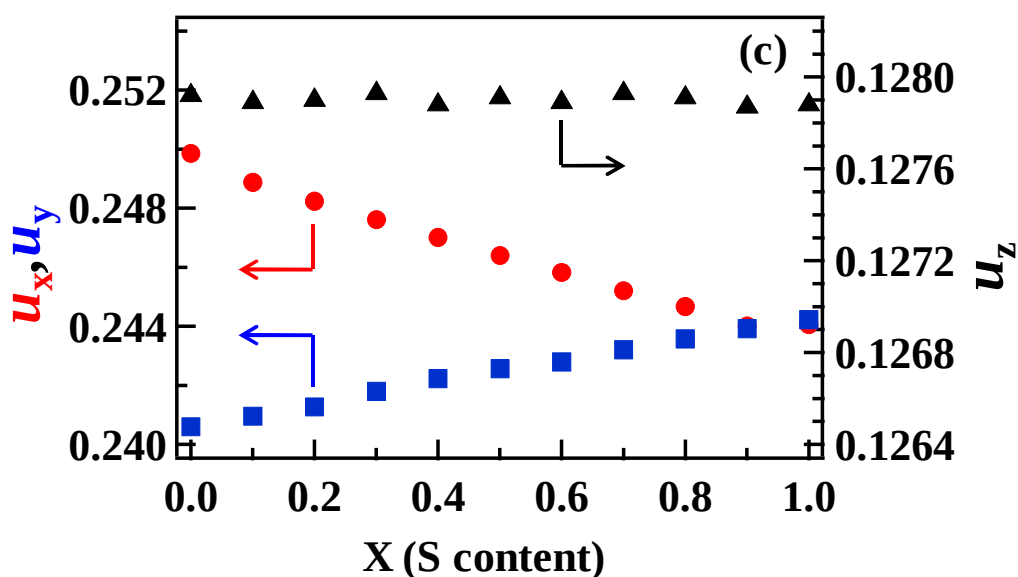


図 5.3 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ($0.0 \leq X \leq 1.0$) 固溶体の u パラメーター(c)の組成依存性
(但し、 u パラメーターは Se および S の座標を表す)

5.4 XAFS 測定による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ の局所構造解析

CZTSe の Se サイトに S を固溶させた CZTSSe 系化合物半導体では、S 固溶量の増加にともない、変換効率が向上する。S を固溶させることで CZTSSe の結晶構造、特に c/a が変化することはわかっているが、実際に各原子の局所構造がどのように変化するかを検討した例はない。本研究では、これまで CZTSSe 系材料の構造解析にほとんど用いられてこなかった XAFS による構造解析により、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 系化合物に含まれる Cu、Zn、Sn、S および Se の局所構造を明らかにするとともに、S の固溶による CZTSSe の構造変化について詳しく検討を行った。

5.4.1 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 固溶体の Cu の周りの局所構造

スクリーン印刷/高圧焼結法で作製した CZTSSe 薄膜の Cu-K 殻の XAFS 測定を行い、Cu の近傍構造を明らかにすることで、焼結温度が CZTSSe の構造に与える影響を調べた。特に、CZTSSe の S の固溶量の違いで熱的安定性がどのように変化するかについて着目して研究を行った。

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$) の組成になるように Cu、Zn、Sn、S、

Se 元素粉末を所定量ボールミルで混合した。混合した試料を N_2 雰囲気中で $500^\circ C$ 、2 時間焼成して $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ 固溶体を合成した。 Cu_2S , Cu_2Se , Cu_2SnS_3 , Cu_2SnSe_3 等の参照物質も同様の方法で合成した。合成した CZTSSe 粉末の Cu-K 殻の XAFS 測定は、立命館大学 SR センターの BL-3 で行った。 $Si(220)$ 分光結晶を用いて測定を行い、測定方法は粉末試料については透過法を、薄膜試料については蛍光法を用いた。得られたスペクトルはリガクの Rex2000 Ver. 2.5.9 を用いて解析した。

図 5.4 に $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$) 粉末の Cu-K 殻 XANES スペクトルを示す。S の固容量が増加するに従い、p2, p3 のピーク強度が増加することがわかった。 $Cu_2ZnSnSe_4$ の中性子回折の結果やこれらの粉末の XRD 図形から、これら粉末は全てケステライト構造を有していることがわかる。すなわち、Cu 原子に、Se(もしくは S)は四面体 4 配位している。S の固容量の増加による XANES の変化は、Se サイトが S により置換されるためと考えられる。また、XANES が系統的に変化していることから、Cu-K 殻 XANES より Se/S 比を決定できることがわかった。結晶構造と Se/S 比を同時に測定できる手法は Cu-K 殻 XANES だけであり、薄膜太陽電池の構造解析に非常に有効であると考えられる。

スクリーン印刷/高圧焼結法により作製した $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ 薄膜の Cu-K 殻 XANES を測定した。図 5.5 に $Cu_2ZnSn(S_{0.2}Se_{0.8})_4$ 膜の Cu-K 殻 XANES を示す。 $Cu_2ZnSn(S_{0.2}Se_{0.8})_4$ 膜の Cu-K 殻 XANES スペクトルは図 5.4 の $x = 0.2$ の XANES スペクトルと一致した。このことからスクリーン印刷/加圧焼結を行っても Se/S 比は変化しないことがわかった。次にこの膜を N_2 中で S および Se 粉末が存在する雰囲気中、 $550^\circ C$ で加熱処理した。加熱処理後の Cu-K 殻 XANES を図 5.5 に示す。加熱処理により p2 および p3 のピーク強度が大きくなったことから、Se/S 比が変化していることがわかる。XANES の形状から、加熱処理により Se サイトはほぼ S で置換されていることがわかった。以上の結果より、アニール中の炉の雰囲気が $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ 薄膜の Se/S 比を制御するのに重要であると結論づけた。

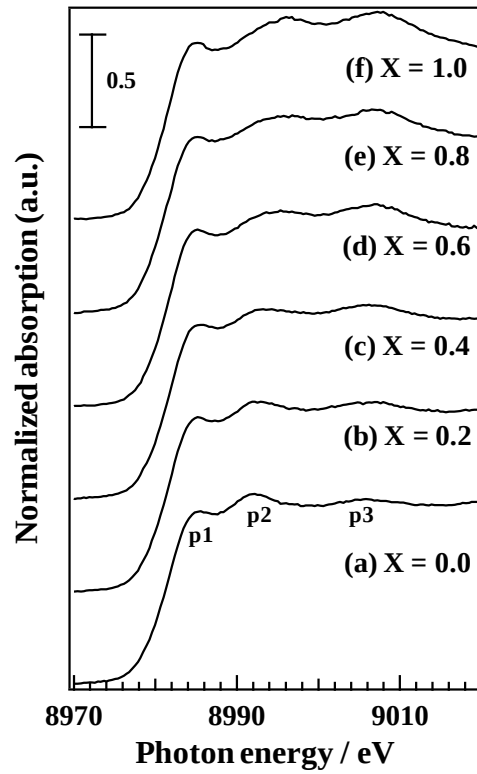


図 5.4 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 粉末の Cu-K 殻 XANES スペクトル

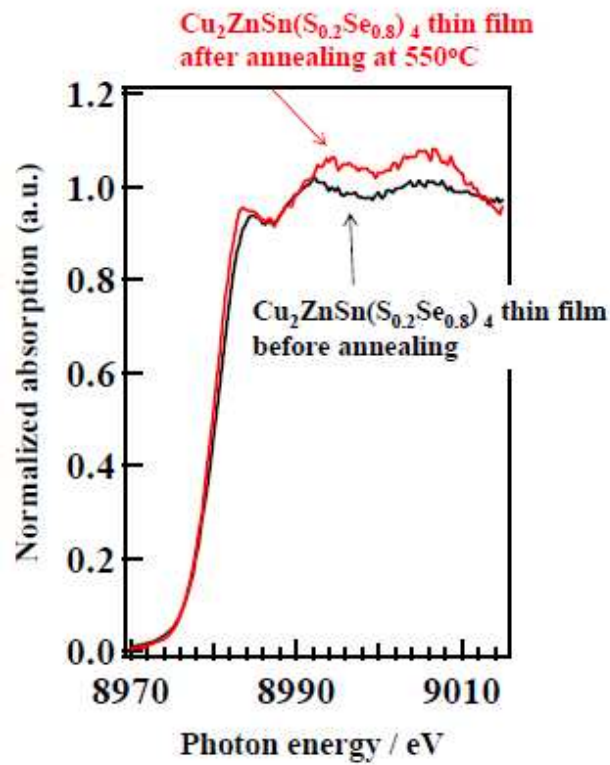


図 5.5 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_4$ 膜の Cu-K 殻 XANES スペクトル

5.4.2 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 固溶体の S 及び Sn の周りの局所構造

図 5.6 に $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$) 粉末の S-K 殻 XANES スペクトルを示す。S の固溶量を変化させても S-K 殻 XANES の形状はほとんど変化しなかった。このことから、Se/S 比は S 近傍構造に影響を与えないことがわかった。通常ケステライト構造を有する $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ では S に 2 つの Cu、1 つの Zn および 1 つの Sn が配位した四面体構造をしている。今回の結果は Se/S 比が変化しても配位している原子や構造が変化しないことを示している。また、2485 eV に大きな吸収が確認された。これは SO_4 種に由来する吸収ピークであり、このことから CZTSSe 粉末の表面が酸化されていることが示唆された。粉末の合成直後ではこの SO_4 種に由来するピークが確認されなかったことから、空气中で保存している間に CZTSSe の S と空气中的酸素が反応したと考えられる。このような不純物はデバイスにした際に電気特性に影響を与えるため、CZTSSe 膜は空気に触れないように保存する必要がある。また、この表面の SO_4 種は通常の XRD 等では確認できないことから、全電子収量法による試料の表面評価は CZTSSe 膜の微量不純物の分析に有効であると考えられる。

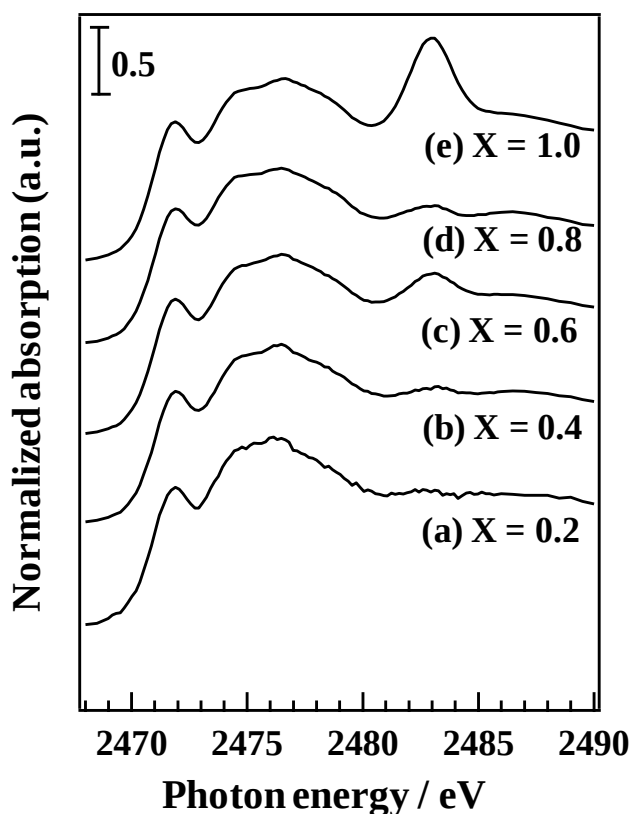


図 5.6 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 粉末の S-K 殻 XANES スペクトル

Sn-L₃ 殻 XANES スペクトルを図 5.7 に示す。Sn-L₃ 殻 XANES には s₁, s₂ 及び p₁ の三つのプレッジピークが観測された。s₁ および s₂ ピークは Sn 近傍の対称性によりそのピークの形状が異なり、四面体対称性が高いときほどシャープなピークになることが知られている [7]。これらのピークの形状から Se/S 比による Sn 近傍構造の変化を調べた。s₂ 近傍を拡大した図を図 5.8 に示す。X = 0.0, 1.0 の時に吸収ピークがシャープになり、X = 0.2, 0.8 ではピークがブロードに、X = 0.4, 0.6 では比較的シャープなピーク形状になった。これは S の固溶量により Sn の局所構造が規則的に変化していることを示唆している。CZTSSe は閃亜鉛構造を二段積み重ねたケステライト構造を有している。X = 0.25, 0.75 では非対称に Se サイトを S が置換するため、Sn 近傍の対称性が低下すると考えられる。一方、X = 0.0, 0.5, 1.0 では Se サイトを S が対称的に置換しているため、Sn は高い四面体対称性を有していると考えられる。この Sn 近傍構造の変化が Sn-L₃ 殻 XANES にあらわれたと考えられる。このような変化は Sn-K 殻 XANES には見られなかった。これらのことから、Sn-L₃ 殻 XANES により CZTSSe の Sn 近傍構造を明らかにできると結論づけた。

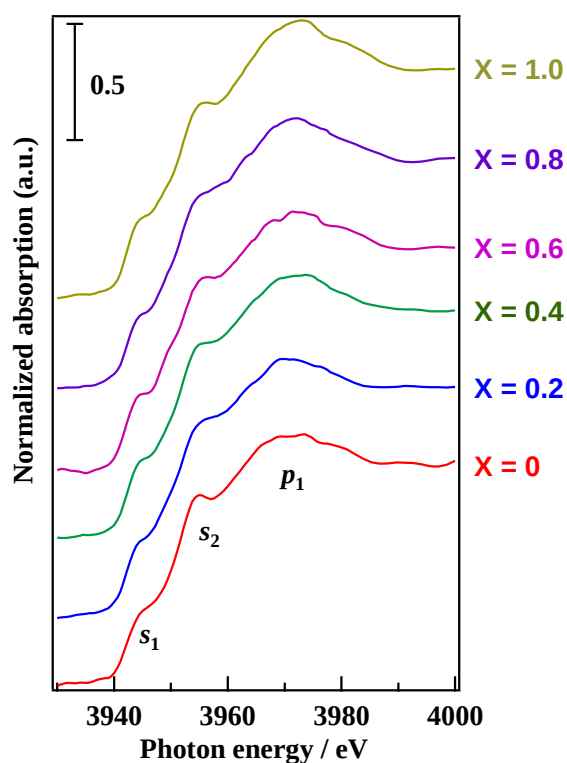


図 5.7 Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ 粉末の Sn- L₃ 殻 XANES スペクトル

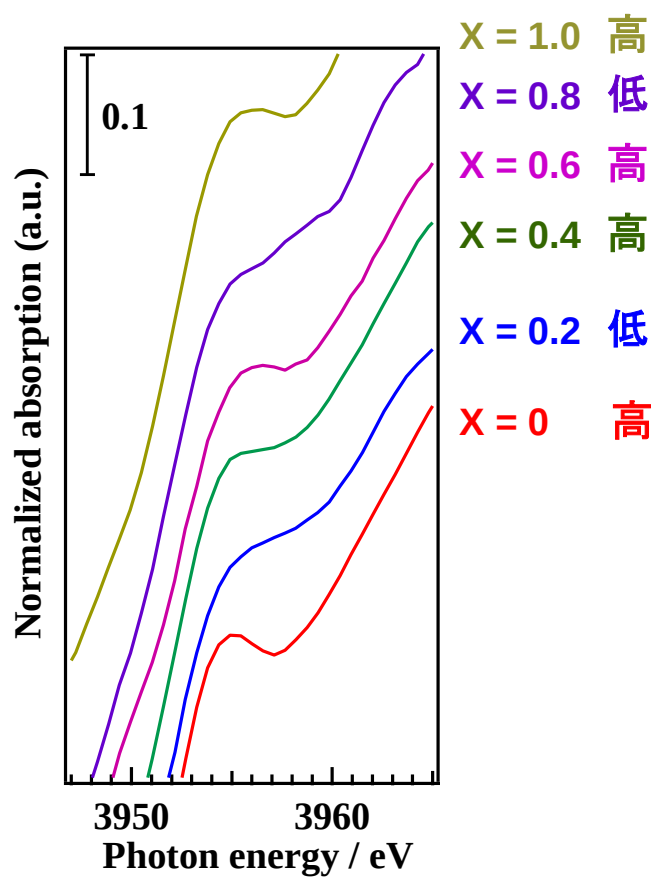


図 5.8 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 粉末の Sn-L₃ 殻 XANES スペクトルの s_2 ピーク近傍の拡大図

5.5 スクリーン印刷/高圧焼結法による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 膜の作製

合成した CZTSSe 粉末を用いて印刷用のインクを調製し、そのインクをソーダライムガラス基板上にスクリーン印刷法で塗布した。溶媒を乾燥させた後、高圧焼結法で CZTSSe 粒子を焼結して CZTSSe 膜を作製した。HP の条件を表 5.3 に示した。

表 5.3 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 膜の作製条件

ホットプレス (HP)条件	
基板	SLG
温度	450 °C
保持時間	30 min
圧力	6 MPa
押し板	SLG

印刷/高圧焼結法によって作製した CZTSSe 膜の X 線回折図形を図 5.9 に示す。この X 線回折図形から $X=0.0 \sim 1.0$ のケステライト型 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体膜であると確認された。粉末の時と同様に、S の固溶量の増加とともに回折ピークは高角度側にシフトしている。これは、S の固溶により $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ の格子定数が短くなるためである。また、ZnSe や Cu_2SnSe_3 、ZnS や Cu_2SnS_3 の不純物相は観測されなかった。

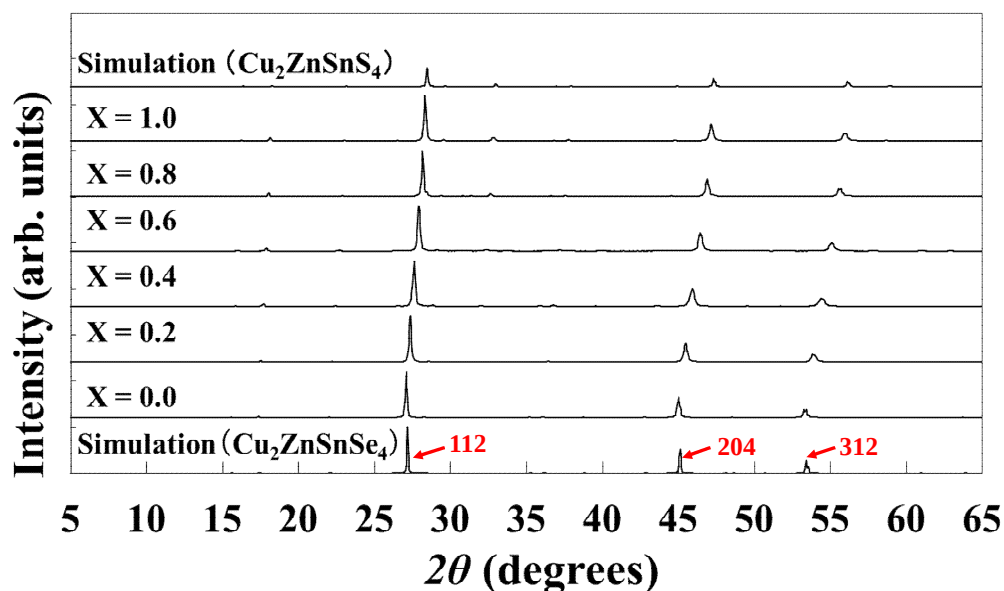


図 5.9 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体膜の X 線回折図形

図 5.10 はソーダライムガラス基板上に堆積した CZTSe と CZTS 膜の表面と断面の SEM 像を示している。CZTSe 膜と CZTS 膜の厚さは、それぞれ 3.0 と $1.8\ \mu\text{m}$ であった。CZTSe 膜や CZTS 膜中の粒子は、大きな孔もなく、よく焼結している。粒子のサイズは CZTSe と CZTS とともに $1\ \mu\text{m}$ より小さい。

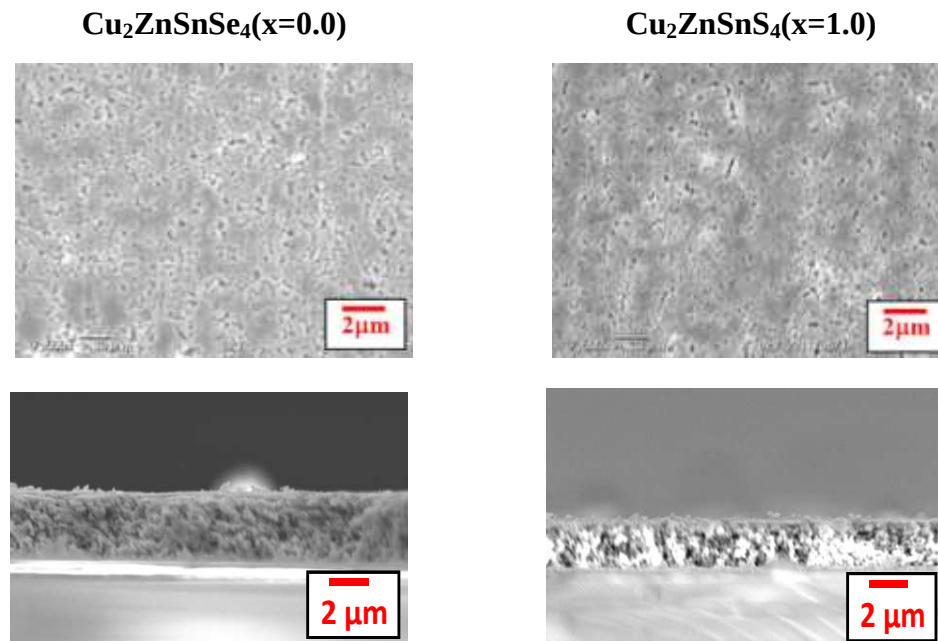


図 5.10 CZTSe および CZTS 膜の表面および断面微構造

5.6 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の禁制帯幅の決定

5.6.1 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体粉末の拡散反射測定による禁制帯幅の決定

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ の禁制帯幅は第 3 章で述べたように約 1eV である。 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の禁制帯幅は 1.5eV と報告されている[8-11]。CZTSSe 太陽電池の開放電圧は光吸収層である CZTSSe の禁制帯幅で決定されるので、CZTSSe 固溶体の禁制帯幅と組成の関係を明らかにすることは非常に重要である。 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ($0.1 \leq x \leq 1.0$) 固溶体の禁制帯幅がどのように変化するかを調べるために、粉末の拡散反射スペクトルを測定した。図 5.11 に $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の拡散反射スペクトルを示した。光の吸収端の波長は S の固溶量の増加とともに短波長側にシフトしていることから、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の禁制帯幅は S の含有量の増加と

ともに広くなることが推定される。

拡散反射スペクトルから直接遷移半導体を仮定して求めた $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の禁制帯幅の組成依存性を図 5.12 に示す。図 5.12 より $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の禁制帯幅は S の固溶量の増加とともに直線的に広くなり、X=0.0 の 0.99eV から、X=1.0 の 1.45eV に変化した。

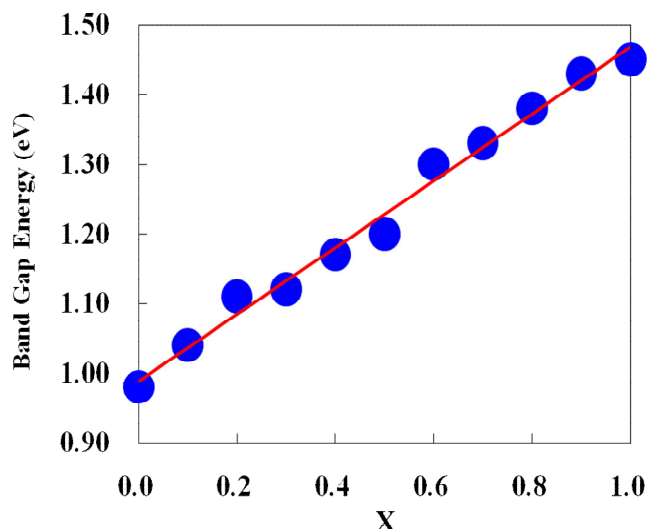
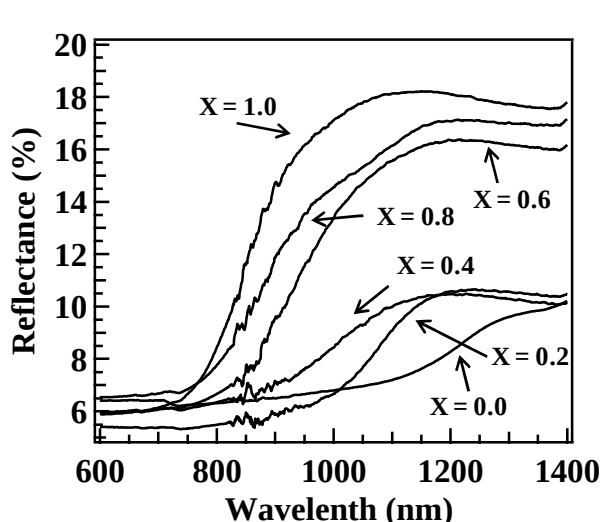


図 5.11 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体粉末の拡散 図 5.12 粉末の拡散反射スペクトルから求めた
反射スペクトル $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の禁制帯幅

禁制帯幅は、第 3 章や第 4 章で述べた方法と同様に粉末の拡散反射スペクトルの Tauc プロットにより算出した。決定した CZTS の禁制帯幅 1.45eV は文献値 1.45 eV[12]や 1.5eV[8-11]とよく一致した。

5.6.2 膜の透過率測定による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の禁制帯幅の決定

ソーダライムガラス基板上に形成した CZTSSe 固溶体膜の透過スペクトルを紫外-可視-近赤外分光装置(装置名: JASCO V-670)を用いて測定した。図 5.13 に印刷/高圧焼結法で作製した x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 及び 1.0 の CZTSSe 膜の透過スペクトルを示した。CZTSSe 膜(X=0) および CZTS 膜(X=1.0)はそれぞれ 1100nm と 850nm 近傍に吸収端を持つことがわかる。光の吸収端波長は S の固溶量の増加とともに短波長側にシフトした。このことから、

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体膜の禁制帯幅は S の固溶量の増加とともに広くなることがわかる。図 5.14 は、CZTSSe 固溶体膜の透過スペクトルから直接遷移半導体を仮定して、 $h\nu$ に対し $(\alpha h\nu)^2$ をプロットしたものである。透過スペクトルの吸収端は S の固溶量の増加とともに高いエネルギー側にシフトする。CZTSe ($X=0.0$) と CZTS ($X=1.0$) の禁制帯幅 (E_g) の値は、それぞれ 1.05eV と 1.51eV であった。

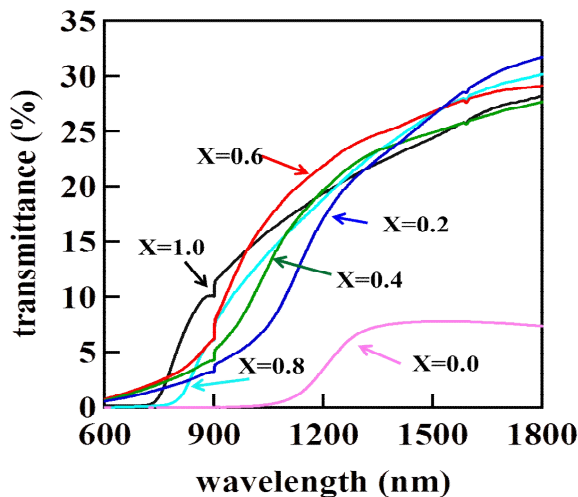


図 5.13 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体膜の透過スペクトル

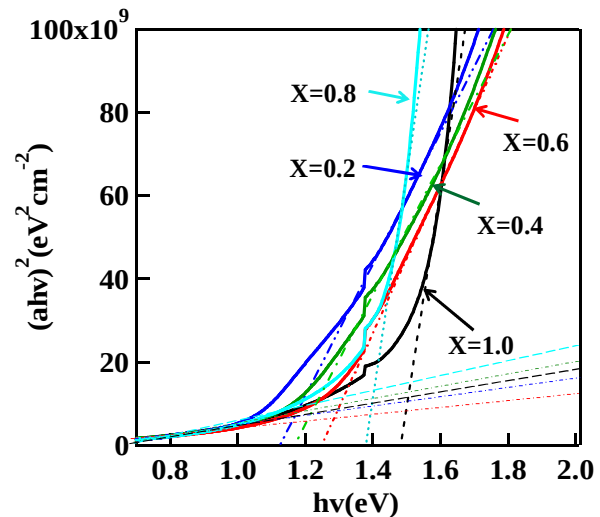


図 5.14 $h\nu$ に対し $(\alpha h\nu)^2$ をプロットした CZTSSe 膜の禁制帯幅

表 5.5 に透過スペクトルと拡散反射スペクトルから求めた $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の禁制帯幅をまとめた。 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体膜の禁制帯幅は S の固溶量の増加とともに広くなり、CZTSe ($X=0.0$) のとき最も狭い 1.05eV から、CZTS ($X=1.0$) のとき最も広い 1.51eV に変化する。これら値は最近報告されている CZTSe の文献値 1.0 eV および CZTS 文献値 1.5eV とほぼ一致している。

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の禁制帯幅の組成依存性を図 5.15 に示す。膜の透過スペクトルから求めた禁制帯幅は、粉末の拡散反射スペクトル決定した値より少し大きい傾向がある。

表 5.5 粉末の拡散反射スペクトルおよび膜の透過スペクトルから求めた

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の禁制帯幅

S 含有量 X	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
透過率から求めた禁制帯幅 (eV)	1.05	1.17	1.21	1.32	1.41	1.51
拡散反射率から求めた禁制帯幅 (eV)	0.99	1.11	1.17	1.3	1.38	1.45

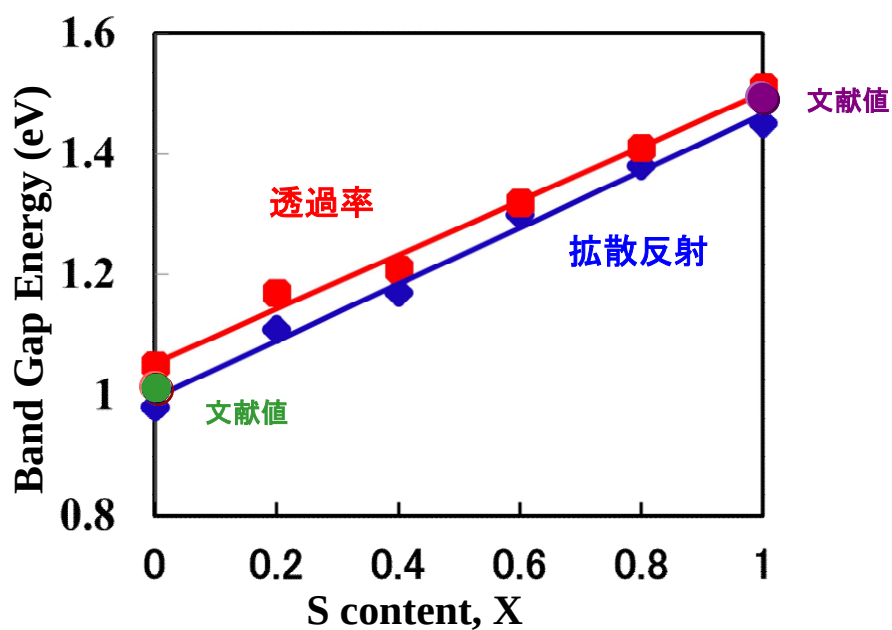


図 5.15 粉末の拡散反射スペクトルおよび膜の透過スペクトルから求めた

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の禁制帯幅

5.7 まとめ

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZTSSe)固溶体を元素の混合物を N_2 ガス中で、温度 550 °C で 5 時間を加熱することで合成し、得られた粉末を用いて CZTSSe 固溶体の結晶構造と禁制帯幅を決定した。

1. CZTSSe 固溶体の結晶構造はケステライト構造(空間群 $\bar{I}4$)に基づいて X 線回折データを用いてリートベルト法で解析した。CZTSSe 固溶体の格子定数 a および c は、S 含有量が増加とともに小さくなった。
2. X 線吸収端近傍構造 (XANES)により Cu と S 原子の局所構造を調べた。CZTSSe 中の S 原子の局所構造は S/Se の比に対してほとんど変化しなかった。しかし、S-K 殻 XANES スペクトルにおいて SO_4 種に由来する吸収ピークが観察されたことから、CZTSSe 粉末の表面が酸化されやすいことが示唆された。また、Cu の K 殻の XANES スペクトルから S/Se の比を容易に決定できることを見いだした。
3. CZTSSe 固溶体の禁制帯幅を透過率および拡散反射率スペクトルから決定した。透過率から求めた CZTSSe 固溶体の禁制帯幅は、CZTSe の 1.05eV から CZTS の 1.51eV まで直線的に変化した。

引用文献

- 1) H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, Appl. Phys. Express **1**, 041201 (2008).
- 2) W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, Adv. Energy Mater. DOI: 10.1002/aenm.201301465
- 3) G. S. Babu, Y. B. K. Kumar, P. U. Bhaskar, and V. S. Raja, Semicond. Sci. Technol. **23**, 085023 (2008).
- 4) D. M. Schleich and A. Wold, Mater. Res. Bull. **12**, 111 (1977).
- 5) ICSD#171983.
- 6) Gary L. Miessler, D.A. Tarr, Inorganic Chemistry, Prentice Hall, 2003, p. 45.
- 7) S. Yamazoe, H. Kou, T. Wada, J. Mater. Res., **26**, 1504 (2011).
- 8) N. Kamoun, H. Bouzouita, and B. Rezig, Thin Solid Films **515**, 5949 (2007).
- 9) T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, A. Yoshida, and

- H. Ogawa, J. Phys. Chem. Solids **66**, 1978 (2005).
- 10) J. Seol, S. Lee, J. Lee, H. Nam, and K. Kim, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **75**, 155 (2003).
- 11) H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, and S. Miyajima, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **65**, 141 (2001).
- 12) N. Nakayama and K. Ito, Appl. Surf. Sci. **92**, 171 (1996).

第 6 章 スクリーン印刷/高圧焼結法による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 太陽電池の作製と評価

6.1 はじめに

現在、太陽電池の主流は結晶 Si 型である。太陽電池のさらなるコスト削減のためには、薄膜化が重要な課題となっている。 CuInSe_2 (CIS) は直接遷移型の化合物半導体で Si の約 100 倍の高い光吸収係数 $10^4\text{-}10^5\text{cm}^{-1}$ を持つため $1\sim 2\mu\text{m}$ の光吸収層の薄膜太陽電池で高い変換効率が得られる。そこで商用電源との競合を目指して $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS) 太陽電池が、各国の研究機関で精力的に研究されている。研究室レベルの小面積セルでは、ドイツ ZSW より 20.8% が、アメリカ NREL より 20.0% が達成され、スイス EMPA からはポリイミド上に作製したフレキシブルセルで 20.4% が報告されている。さらに、日本のソーラーフロンティアからは、30cm 角サイズのサブモジュールで 17.8% を達成したとの報告がなされている。今後、来るべき低炭素社会の実現に向けて、更なる変換効率の改善を図りながら、世界的な規模での量産化が進むものと期待されている。しかし、CIGS 系太陽電池は今後生産量が急増し、2020 年には年間生産量でもう一つの化合物薄膜太陽電池である CdTe 系を超えるという調査報告も出ている。ただし、生産量が大幅に増えた場合には、希少金属の In や Ga などの供給に懸念が出る可能性が指摘されている[1]。

一方、NEDO 太陽光発電ロードマップ (PV2030+) によれば、2050 年の国内の 1 次エネルギー需要の 5~10% を太陽光で賄うことを想定し、国内向けの生産レベルとして 25~35GW/年の実現が想定されている。また、海外市場に向けた貢献として、世界の年間設置量の約 1/3 を日本企業が供給できるようにするために、海外生産も含め 2050 年の生産量として 300GW/年程度を想定している。このようなロードマップ下で、結晶シリコン系に次ぐ次世代太陽電池として期待されている CIGS 系太陽電池の生産量が、年産数十 GW 程度に留まってしまうことは強く認識される必要がある。さらに、結晶系シリコン太陽電池の供給限界も 90GW/年という試算もなされており、太陽電池用原材料の確保は最重要課題の一つとなってきた[2]。

希少元素を含まず汎用原料だけで構成できる太陽電池、すなわち、将来における持続的な生産可能性を視野に入れた太陽電池の研究開発には大きな意義がある。 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 系薄膜太陽電池は日本で生まれた希少金属を含まない太陽電池である。CZTS は

$I_2-II-IV-VI_4$ の 4 元化合物半導体で、カルコパイライト構造を持つ $CuInSe_2$ の Se を S で置換し、希少元素の III 族 In を II 族 Zn と IV 族 Sn で半分ずつ置換した化合物である。CZTS の構成元素は地殻中に豊富に存在し (Cu : 50 ppm、Zn : 75 ppm、Sn : 22 ppm、S : 260 ppm)、毒性が低いという特徴を持っている。一方、CIS 中の In および Se の地殻中の含有量は 0.05 ppm 以下である。

1988 年、信州大学の伊東らは原子ビームスパッタ法で CZTS 薄膜を作製し、その光学的特性が太陽電池の光吸収層として最適であることを見いだした。さらに、Cd をドーピングした酸化スズ (CTO) 薄膜とのヘテロ接合ダイオードを構成し、CZTS 系で初めてとなる 165 mV の光起電力を報告している[3]。片桐らは、1995 年に CZTS の研究開発に着手し、翌年に Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo/SLG 基板構造の太陽電池で 0.66% の変換効率を報告した[4]。図 6-1 に、CZTS 系薄膜太陽電池の変換効率の推移を示す[1]。この図からも、CZTS 系薄膜太陽電池の変換効率は時間軸に対して、ほぼ直線的に向上していることが分かる。1996 年に 0.66% でスタートした変換効率は 2008 年では 6.77% まで向上している[5]。CZTS 太陽電池のポテンシャルの高さに触発されて、2007 年以降、他研究機関での報告が急激に増加した。ソーラーフロンティアは 2013 年 6 月の 39th IEEE PVSC の発表において、5cm 角のミニモジュールで 9.19% (CZTS)、10.8% (CZTSSe) の変換効率を報告している。また、2010 年には、IBM が小面積 CZTSSe セルで 9.6% [6]、その後 10.1% [7]、11.1% [8] と報告した。2013 年 12 月、IBM は CZTS 太陽電池の変換効率が過去最高の 12.6% に達したと発表した[9]。これまでの記録は 2012 年 8 月に達成した 11.1% であり、1 年間で 1.5% の変換効率の向上に成功したことになる。

しかし、IBM は毒性が高く、引火性液体危険物であるヒドラジンを用いるので、このままでは大量生産が難しいと言われている。そのため、CZTS 太陽電池の様々な製造プロセスが研究されている。長岡高専やソーラーフロンティアが用いているのが、スパッタ法で Cu-Zn-Sn-S 系のプレカーサー膜を形成し、そのプレカーサー膜を H_2S や H_2Se の雰囲気中で処理するプロセスである。このプロセスは、ソーラーフロンティアが CIGS 太陽電池の製造に用いているプロセスと類似していて、大量生産に適したプロセスの一つと考えられる。さらなる低コスト化には、スパッタ装置等の真空装置を用いない CZTS 膜の製造プロセスが求められている。

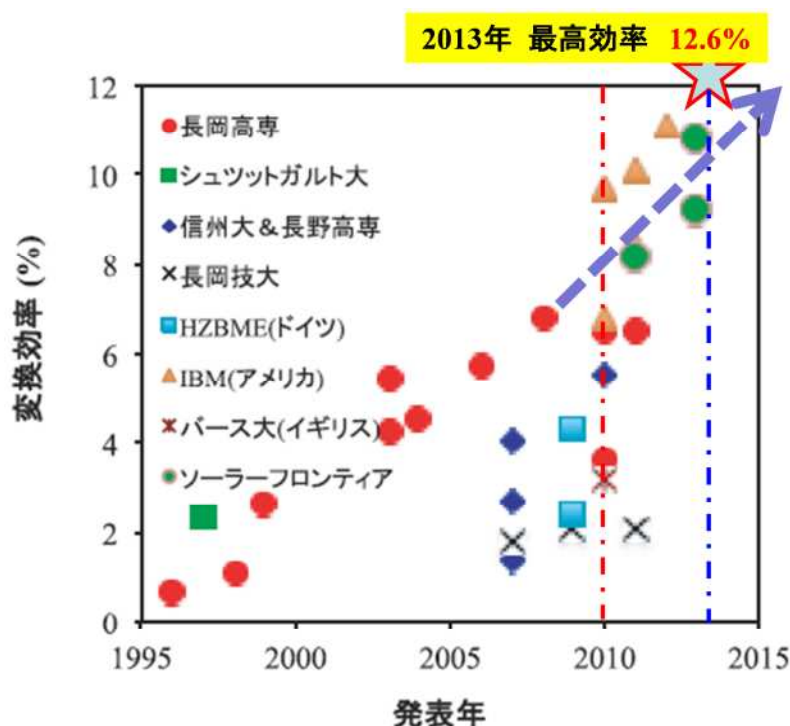


図 6-1 CZTS 系薄膜太陽電池の変換効率の推移[1]

6.2 スクリーン印刷/高圧焼結法による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 太陽電池作製プロセスの最適化

第 5 章の結果を踏まえて、印刷/高圧焼結法を用いて CZTSSe 太陽電池の作製を行った。CZTSSe の組成は、IBM が高い変換効率を達成したときのバンドギャップ値である約 1.2eV となるように $\text{Cu}_{1.9}\text{ZnSn}(\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_4$ にしている。Cu 不足組成にしたのは、第 4 章で述べたように Cu 空孔を形成し、p 型の CZTSSe を得るためである。CZTSSe 光吸収層の作製条件は第 5 章に記載した。

表 6-1 に近年報告されている CZTS 系太陽電池の変換効率と金属組成比 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ および Zn/Sn をまとめて示す。この表の朱色で塗られている Cu, Zn, Sn は、報告されている金属比から Sn を 1 として計算したそれぞれの金属比率である。この報告されている金属比率を Cu-Zn-Sn の状態図にプロットしたものを図 6-2 に示した。図 6-2 に示した近年の各研究機関の結果から、高効率を示した CZTS 系吸収層の組成が Cu 不足、Zn 過剰組成であることが理解できる。

また、片桐らは、真空成膜したプリカーサを硫化水素雰囲気中で加熱硫化処理する 2 段階作製法により、オフ・ストイキオメトリである Cu-poor, Zn-rich 領域において高効率 CZTS

太陽電池が得られることを報告して来た。これより、従来の硫化水素を用いた作製法と同様、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) \div 0.8$ 、 $\text{Zn}/\text{Sn} \div 1.2$ の活性領域近傍において高効率セルが構成できていることが分かる[1]。

表 6-1 報告されている CZTS 系太陽電池の変換効率と化学組成

	組成	$E_{\text{ff}}(\%)$	$\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$	Zn/Sn	Cu	Zn	Sn	年	著者	文献
●	CZTSe	9.15	0.86	1.15	1.85	1.15	1	2012	I. Repins	[10]
◆	CZTS	5.2	0.73	1.27	1.66	1.27	1	2012	A. Fairbrother	[11]
■	CZTSSe	5.4	0.9	1.1	1.89	1.10	1	2011	A Redinger	[12]
■	CZTSSe	9.67	0.8	1.2	1.76	1.20	1	2010	T. Todorov	[6]
■	CZTSSe	7.2	0.79	1.11	1.67	1.11	1	2010	Q. Guo	[13]
●	CZTSe	3.2	0.83	1.15	1.78	1.15	1	2009	G. Zoppi	[14]
◆	CZTS	6.7	0.85	1.25	1.91	1.25	1	2008	H. Katagiri	[5]

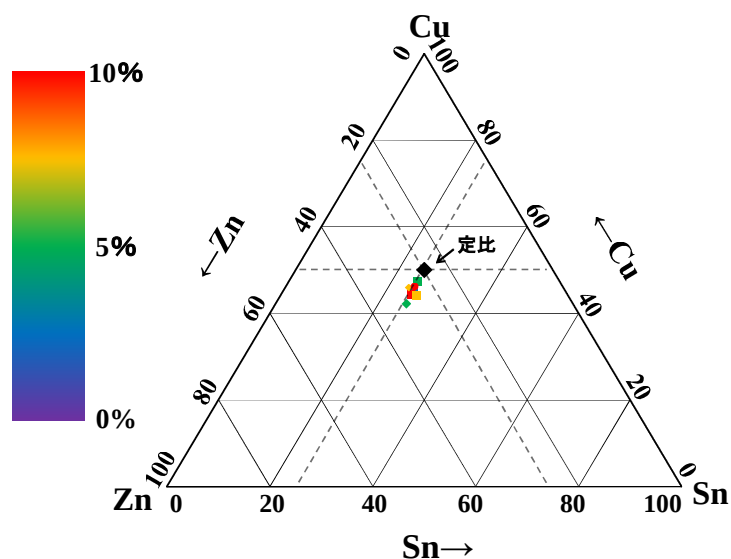


図 6-2 高効率 CZTS 系太陽電池の組成分布 [5, 6, 10-14]

高効率な組成領域には偏りがあり、 Cu/Sn 組成比と Zn/Metal 組成比では、分布の様子が異なることがわかる。長岡高専の片桐らは変換効率 4% 以上のサンプルが Cu/Sn 比が

1.8～1.9 と比較的狭い範囲であるのに対し、Zn/Metal 比は 0.25～0.31 と広い範囲に分布していることを示した。特に、Cu/Sn 組成比が2.0を超えた場合は変換効率が低く、ほぼ1%以下であることから、Cu/Sn 組成比の重要性が理解できる。以上より、変換効率を左右する金属組成は Cu/Sn 組成比が支配的である[15]。

本研究では、低コスト非真空プロセスとして期待できるスクリーン印刷/高圧焼結法を用いて $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ 薄膜太陽電池を作製した。図 6-3 に太陽電池作製プロセスの特性要因図を示す。太陽電池の変換効率を向上させるために、S/(S+Se)比、粉末の合成条件、HP処理の温度、膜の焼成雰囲気、膜の焼成温度、エッチング処理、p-n 接合形成デバイス化の条件などについて検討した。

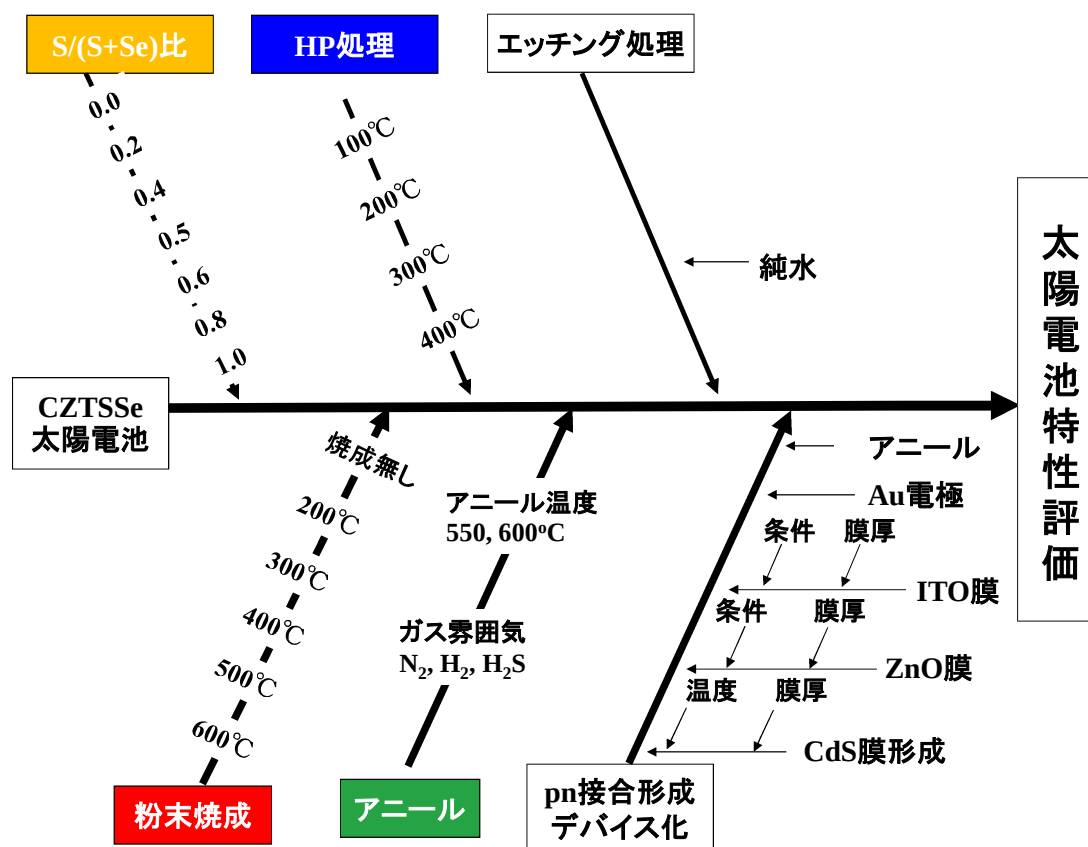


図 6-3 CZTSSe 膜形成のために行った形成条件の検討

6.3 ホットプレス(HP)温度の検討

最初、遊星型ボールミルを用いて粉碎・混合を行い、CZTSSe 固溶体粉末を合成した。し

かし、メカノケミカルプロセス(MCP)だけでは CZTSSe は合成できなかった。それで、MCP で得られた粉末を N_2 雰囲気中 550°C 、5h 焼成して CZTSSe を得た。続いて CZTSSe 粉末に有機溶媒を加えてインクを調製した。それをスクリーン印刷法により Mo 付きソーダライムガラス基板上に堆積させ、乾燥させた。次に、圧力 6MPa、 $100\text{--}400^{\circ}\text{C}$ の条件で 30min 加圧焼結を行い、さらに N_2 雰囲気中で 550°C 、10min 熱処理して CZTSSe 膜を得た。実験操作を図 6-4 に示す。

ホットプレスの温度の最適条件を得るために、 100°C から 400°C までの温度条件で CZTSSe 膜を形成し、太陽電池を作製と評価した。また、ソーラーシミュレーターを用いて作製した太陽電池の電気特性を測定した。一般に、CZTSSe 膜の酸化と剥離を防止するために、ホットプレス(HP)の温度は低温が望ましい。

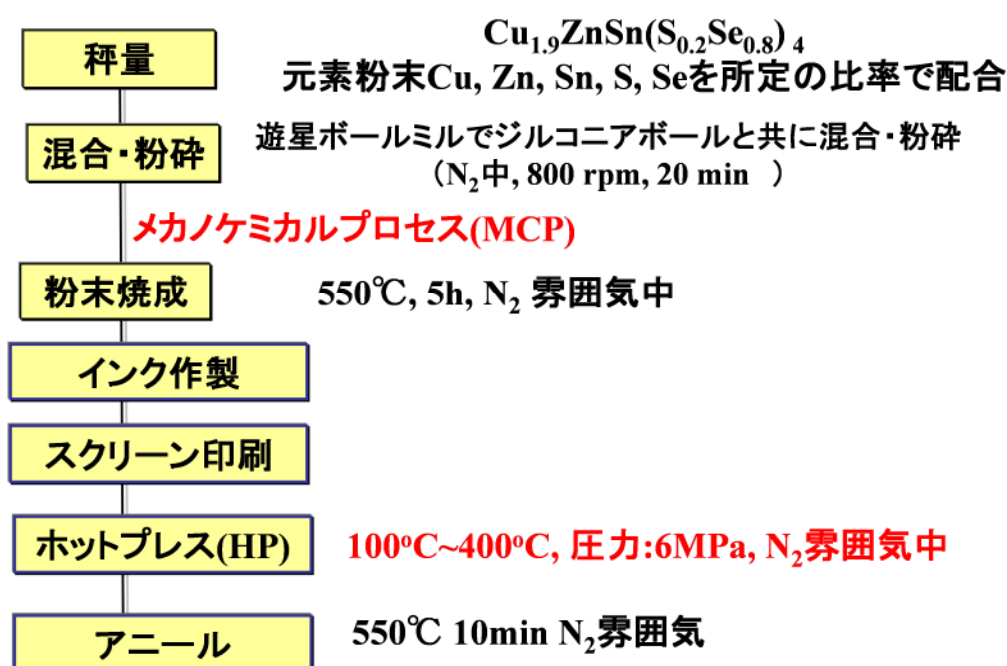


図 6-4 CZTSSe 膜の形成プロセス

試作した太陽電池のデバイス構造を図 6-5 に示す。作製した CZTSSe 膜の上に溶液成長 (CBD) 法により CdS 層(100nm)を、次に RF スパッタ法で i-ZnO 層(100nm)及び ITO 層(200nm)、続いて楕型 Ag(200nm)電極を堆積して Ag/ITO/i-ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG 構造の CZTSSe 太陽電池を作製した。詳しい作製条件を表 6-2 に示す。左は CZTSSe 膜の作

製条件で、右は太陽電池の作製条件となっている。

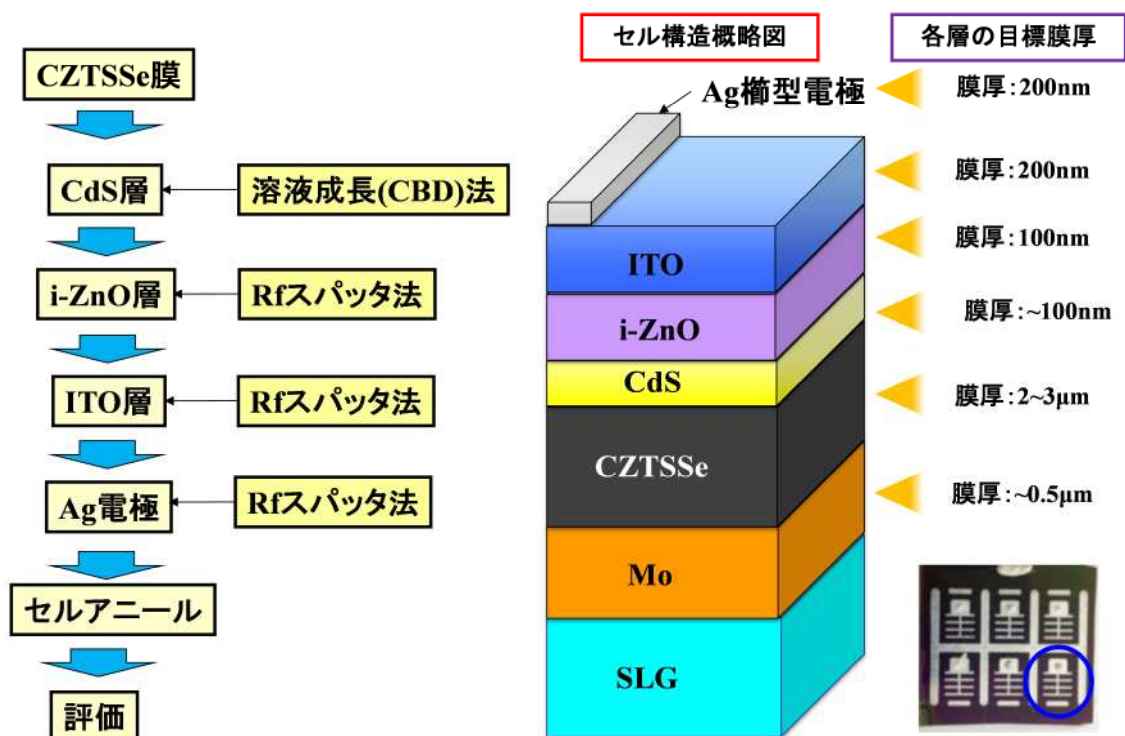


図 6-5 CZTSSe 太陽電池のデバイス構造と各層の作製プロセス

表 6-2 CZTSSe 膜の作製条件

CZTSSe 膜の作製条件	
高圧焼結 (ホットプレス)	100°C~400°C × 30 min 圧力: 6MPa
膜の焼成	550°C × 10 min N ₂ 雰囲気
エッチング	水 20 min

高圧焼結時の圧力は、ホットプレスの温度条件が 100°C、200 °C のときは 100°C、200°C に到達した時から 6MPa で加圧し、ホットプレスの温度条件が 300°C、400°C のときは 200 °C に到達した時から 6MPa で加圧した。圧力の開放は 30min 保持後に行った。

図 6-6 は温度 100°C、200°C、300 °C、400 °C で 30min 高圧焼結を行った CZTSSe 膜の表面および断面微構造である。図より、高圧焼結は温度、圧力に関わらず空孔のない緻密な膜を作製できることが分かった。膜厚が 3μm 以下の CTSSe 膜が得られた。図 6-7 は高圧

焼結を行った CZTSSe 膜の X 線回折図形を示す。この結果より、インクを作製するときに用いた CZTSSe 粉末と同様に不純物相がなく、単相の CZTSSe 膜が作製できているのが確認できた。

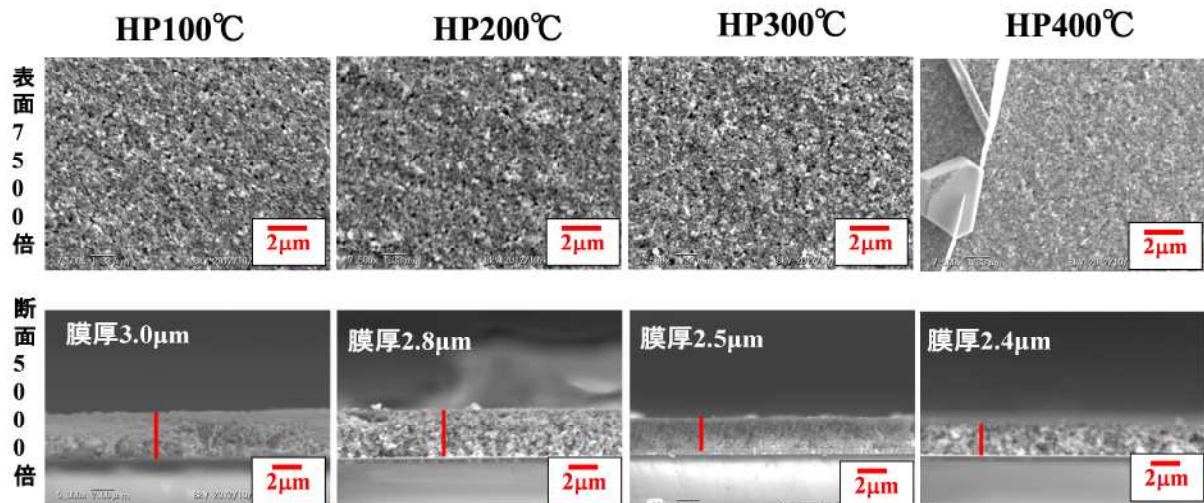


図 6-6 HP 温度を変化させて焼結した CZTSSe 膜の表面および断面微構造

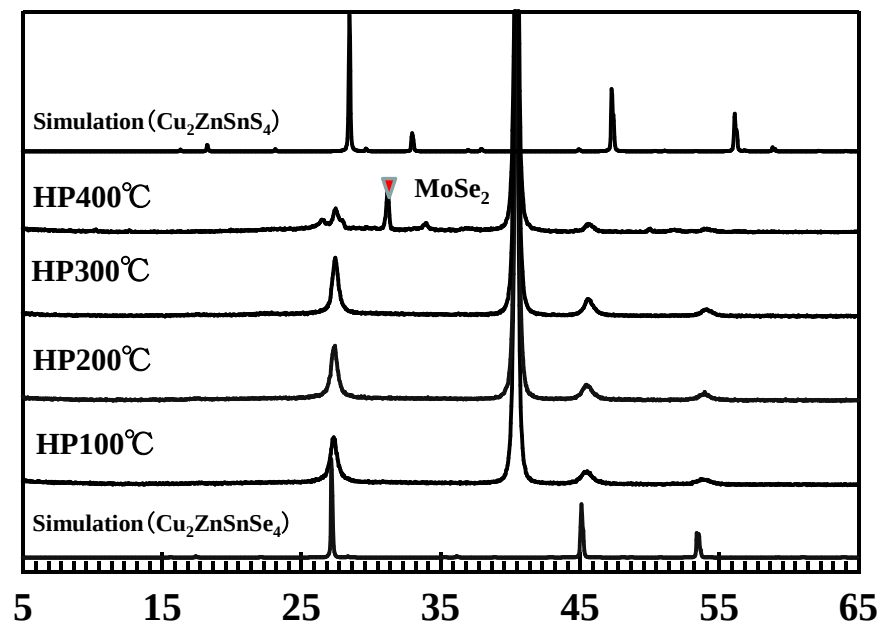


図 6-7 HP 温度を変化させて焼結した CZTSSe 膜の XRD 図形

表 6-3 は試作した CZTSSe 太陽電池の特性である。表 6-3 の CZTSSe 太陽電池は 100°C~400°Cの温度で 30 min 高圧焼結して、550°C で 10 min 熱処理した CZTSSe 膜を用いて試作した。表 6-3 に示した CZTSSe 太陽電池の中で最も高い変換効率が得られたのは、100°C で 30 min 高圧焼結して、550°C で 10 min 熱処理した CZTSSe 膜を用いたセルであった。そのセルの太陽電池特性は変換効率 E_{ff} : 0.08%、開放電圧 V_{oc} : 122 mV、短絡電流密度 J_{sc} : 2.53 mA/cm²、曲線因子(フィルファクター) FF : 0.244 であった。この実験結果から、HP 温度は、100°C が最適であると判断した。

表 6-3 HP の温度を変化させて作製した CZTSSe 太陽電池の特性

サンプル名	HP	Voc (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	E_{ff} (%)
CZTSSe	100°C	122	2.53	0.244	0.08
CZTSSe	200°C	52	0.83	0.244	0.01
CZTSSe	300°C	40	0.08	0.277	0.00
CZTSSe	400°C	17	0.22	0.255	0.00

この高圧焼結法時の装置であるホットプレスのチャンバーが大きいと、N₂ 雰囲気を持することが難しく、高温では膜が酸化されてしまう恐れがある。そのため、今回は酸化を防ぐために比較的低温の 100°C で CZTSSe 太陽電池を作製するべきであると判断した。

6.4 金属組成比の検討

6.2 に述べたように高い変換効率を示す CZTS 系吸収層の組成は Cu 不足、Zn 過剰組成である。そこで、長年 CZTS 系太陽電池を研究し、高効率の太陽電池を報告している片桐らが報告している Cu/(Zn+Sn) = 0.85, Zn/Sn =1.25 の金属組成比を採用した。ホットプレス温度 100°C で作製した Cu_{1.9}Zn_{1.25}Sn(S_{0.2}Se_{0.8})_{4.5} 膜を用いて作製した太陽電池の変換効率の結果を表 6-4 に示す。この結果より、単なる Cu-不足組成よりも Cu 不足かつ Zn 過剰の組成にすることで、全体的に太陽電池の V_{oc} が向上し、 J_{sc} も大きくなり、結果として変換効率の向上が見られた。

表 6-4 金属組成比の異なる 2 種類の CZTSSe 太陽電池の特性

サンプル名	HP	Voc (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	$E_{ff}(\%)$
$\text{Cu}_{1.9}\text{ZnSn}(\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_4$	100°C	122	2.53	0.244	0.08
$\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{1.25}\text{Sn}(\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_{4.5}$	100°C	163	11.6	0.332	0.62

6.5 S/(S+Se) 比の検討

太陽電池の光吸収層として理想的な禁制帯幅は 1.4 eV であるため、CIS 系太陽電池の場合 CuInSe_2 の In を Ga で置換することで禁制帯幅を調節する。そして、高い変換効率の太陽電池が得られているのは、禁制帯幅=1.1~1.2eV の $0.15 < \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) < 0.30$ の範囲である。CZTSe の場合、Se の一部を S で置換して $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 固溶体にするすることで禁制帯幅を広げる。IBM グループは CZTSSe の S/Se の比率を変化させて、禁制帯幅を制御することによって、12%以上の変換効率を達成している[9]。太陽電の特性と CZTSSe 膜の禁制帯幅を図 6-8 に示す。

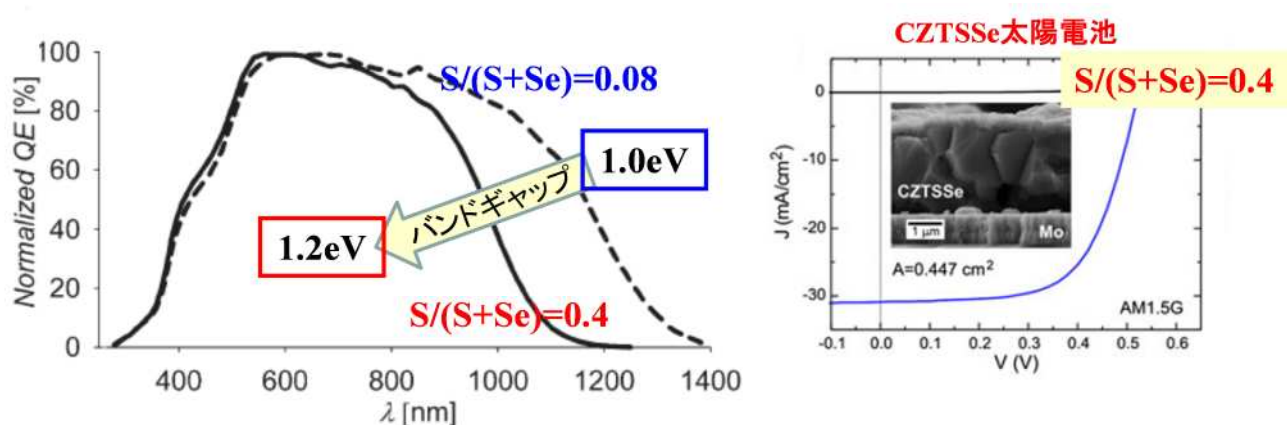


図 6-8 IBM が報告している S/(S+Se)比の異なる 2 種類の CZTSSe 太陽電池の J-V 特性と量子効率 EQE [6]

ホットプレス温度 100°C で作製した $\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{1.25}\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{4.5}$ 組成の膜を用いて作製した太陽電池の変換効率を表 6-5 に示す。変換効率は S の量の増加とともに、0.39% (X=0.0) から 0.43% (X=0.2), 1.20% (X=0.4)と変化した。さらに S の量が増加すると 0.7% (X=0.5), 0.3% (X=0.6), 0.05% (X=0.8), 0.004% (X=1.0)と低下した。この結果より、 $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})=0.4$ (X=0.4) で得られたセルは開放電圧 V_{oc} 、短絡電流密度 J_{sc} 、曲線因子 FF いずれも高い値を示し、変換効率が最も高かった。それで、試作する CZTSSe 太陽電池の化学組成を、 $\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{1.25}\text{Sn}(\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{4.5}$ (x=0.4) と決めた。

表 6-5 硫黄の固溶量を変化させた $\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{1.25}\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_{4.5}$ 組成の太陽電池の変換効率

X	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [-]	E_{ff} [%]
0.0	141	9.57	0.286	0.39
0.2	153	9.90	0.281	0.43
0.4	265	11.83	0.385	1.20
0.5	255	9.25	0.324	0.76
0.6	236	4.09	0.304	0.30
0.8	113	1.62	0.265	0.05
1.0	46	0.34	0.286	0.004

図 6-9 は変換効率が最も高かった $\text{CuZnSn}(\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_4$ 太陽電池の J - V 特性を示す。この太陽電池の変換効率は $E_{ff}=1.20\%$ で、開放電圧 $V_{oc}=265$ mV、短絡電流密度 $J_{sc}=11.8$ mA/cm²、フィルファクター $FF=38.5\%$ であった。図 6-10 はこの $\text{CuZnSn}(\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_4$ 太陽電池の外部量子効率(EQE)である。400 nm 以下の吸収は窓層として用いた ZnO 膜($E_g=3.37$ eV)による光吸収であり、400~500 nm 付近の吸収は CdS バッファ層($E_g=2.42$ eV)による光吸収である。600~1100 nm における吸収は CZTSSe 層による吸収である。600~1100 nm の範囲で長波長側になるとともに EQE が大きく減少しているのは、CZTSSe 膜の品質が悪いた

めであり、CZTSSe 膜中の欠陥や不純物が原因であると考えられる。また、EQE から求めた J_{SC} は 9.9 mA/cm^2 であり、ソーラーシミュレータを用いて測定した値と比較的良く一致していた。

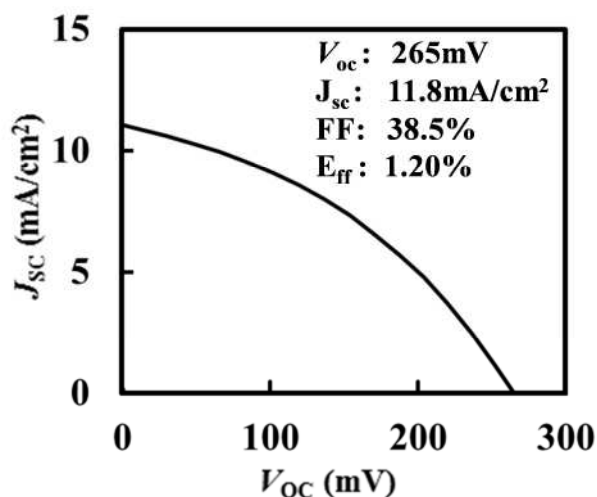


図 6-9 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_4$ 太陽電池の J - V 特性

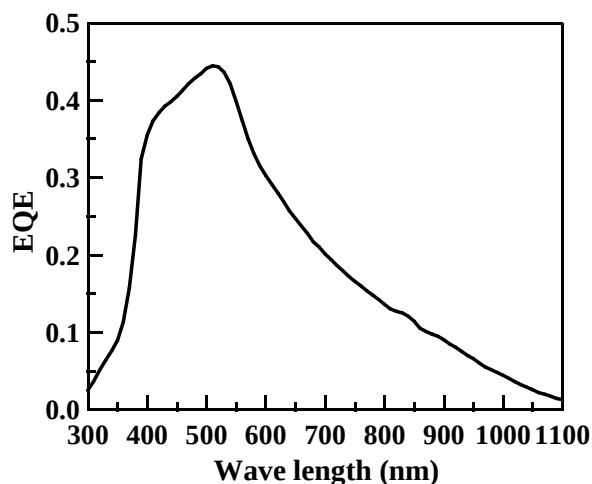


図 6-10 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_4$ 太陽電池の EQE

6.6 粉末の焼成温度と膜の硫化温度の検討

CZTSSe 太陽電池の特性に与える CZTSSe 粉末の焼成温度と CZTSSe 薄膜の熱処理温度について検討した。実験操作を図 6-11 に示す。Cu, Zn, Sn, S, Se の元素粉末(純度 99.9%)を $\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{1.25}\text{Sn}(\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{4.5}$ の比率で所定量秤量し、ジルコニア製の玉石とともにポットに充填して後、ポット内を N_2 ガスで置換した。それを、遊星型ボールミルを用いて 950rpm で 40min の条件で粉砕・混合を行い、得られた混合粉末を N_2 雰囲気 200-600°C で 30min 焼成して CZTSSe 粉末を得た。続いて CZTSSe 粉末に有機溶媒を加えてインクを調製した。それをスクリーン印刷法で Mo 付きソーダライムガラス基板上に堆積させ、溶媒を乾燥させた。次に、圧力 6MPa、100°C の条件で 30 min 加圧焼結を行い、さらに N_2 雰囲気中で 550 と 600°C の二つの条件で 10 min 熱処理して CZTSSe 膜を得た。

図 6-12 に原料粉末をボールミルで混合後、焼成なしおよび 200, 300, 400, 500, 600°C の各温度で 30 min 焼成した CZTSSe 粉末の X 線回折図形を示す。配合組成

$\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{1.25}\text{Sn}(\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{4.5}$ の焼成なしおよび 200 と 300°C で焼成した粉末は結晶性が低く、

ケステライト型構造に特徴な 002 および 101 の回折ピークを観察することはできなかった。このことから、CZTSSe は CuInSe_2 とは異なり元素粉末の機械的な混合だけでは合成できないことがわかる。400-600°C と焼成温度が高くなるとともに、未反応物が減少し、CZTSSe 粉末の結晶性が高くなる。同様の結果は Zhang らによって報告されている[16]。しかし、600°C で焼成した粉末に不純物相として SnS_2 が存在していた。高い温度で焼成することで結晶性の良い CZTSSe 粉末が得られるが、温度が高すぎると CZTSSe の一部が分解して不純物 SnS_2 が生成することがわかった。

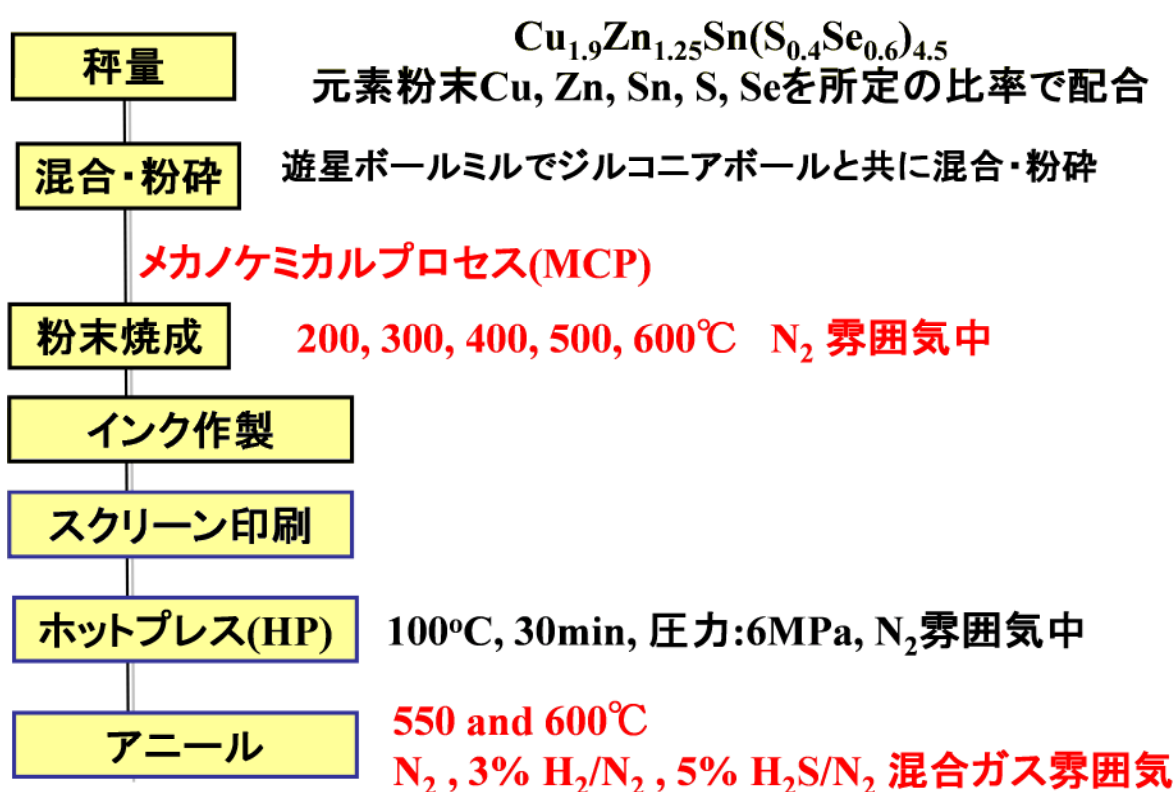


図 6-11 CZTSSe(x=0.4)粉末の合成および薄膜作製プロセス

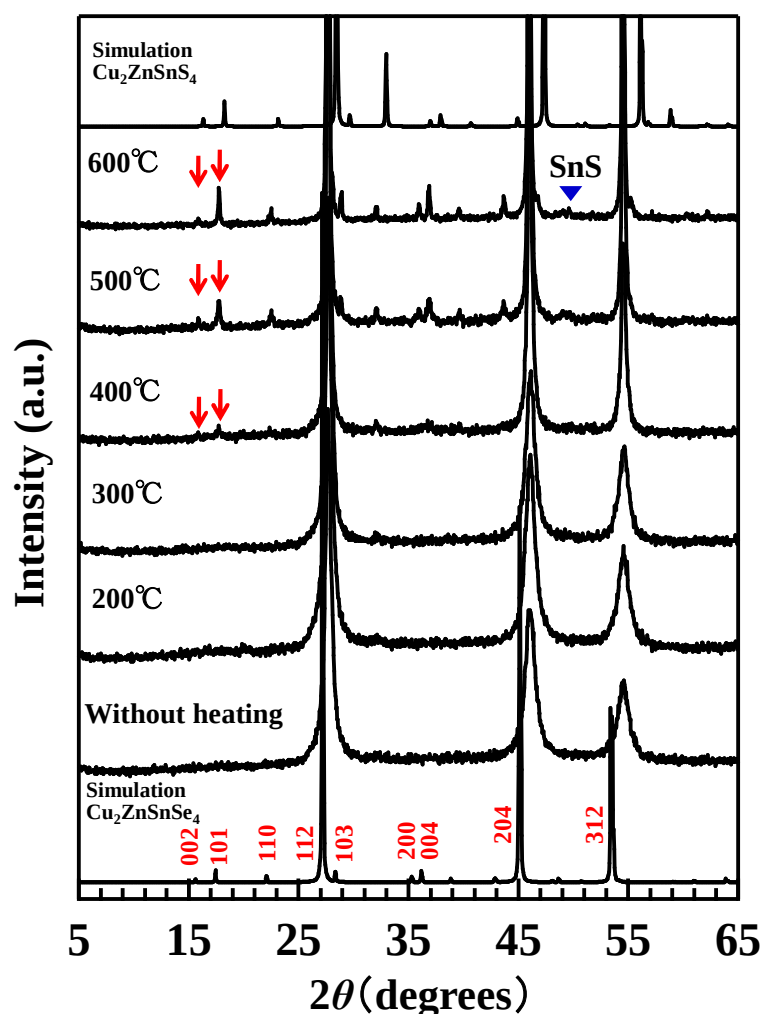


図 6-12 焼成なしおよび 200-600°C で焼成した配合組成 $\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{1.25}\text{Sn}(\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{4.5}$ 粉末の XRD 図形

焼成なしおよび 300 °C, 500 °C で焼成した CZTSSe 粉末に有機溶媒を加えてインクを調製した。それをスクリーン印刷法により Mo 付きソーダライムガラス基板上に堆積させた後、乾燥させた。次に、圧力 6MPa, 100°C の条件で 30min 加圧焼結を行い、さらに 5% $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 雰囲気中で 550°C、10min 熱処理して CZTSSe 膜を得た。得られた CZTSSe 膜の XRD 図形を図 6-13 (a)および(b)に示す。図 6-13 (a)は焼成なしおよび 300 °C, 500 °C で焼成した CZTSSe 粉末を用いて作製した膜を HP しただけの CZTSSe 膜の XRD 図形である。図 6-13 の(b)は、それらの CZTSSe 膜を 5% $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 雰囲気中、550°、10min 熱処理した膜の XRD 図形である。HP しただけの CZTSSe 膜の回折ピークの強度は弱く、半値幅も広い。このた

め、HP 直後の CZTSSe 膜は結晶性が低いことがわかる。一方、5% $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 雰囲気中、 550°C で 10min 熱処理した CZTSSe 膜の回折ピークの強度は HP 直後の CZTSSe 膜より強くなり、半値幅も狭くなる。また、いずれの XRD 図形でも、CZTSSe 膜中に Cu-S および Sn-S 系の不純物は確認されなかった。

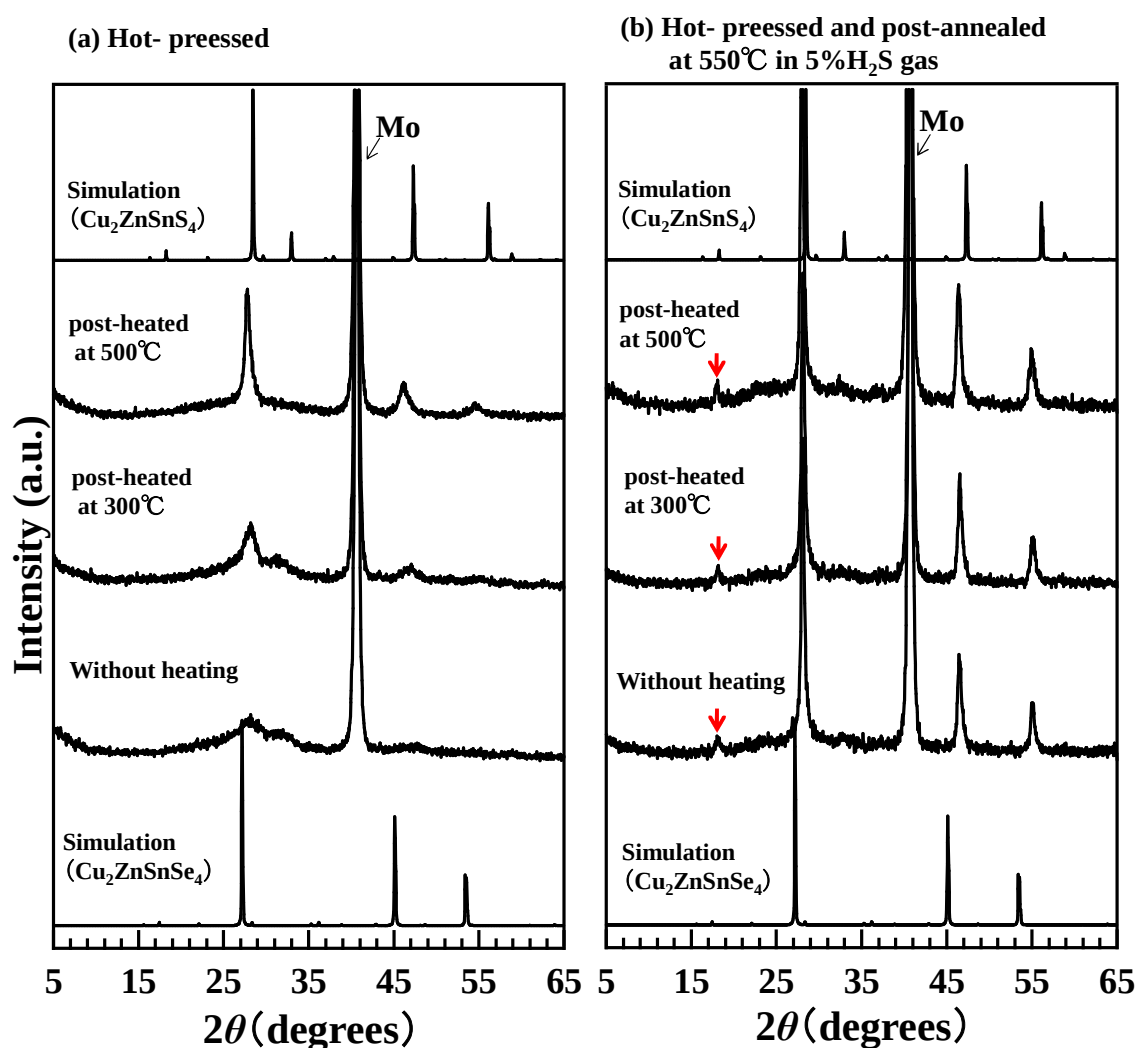


図 6-13 HP した CZTSSe 膜(a)および HP の後、5% $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 雰囲気中、 550°C で 10min 熱処理した CZTSSe 膜(b)の XRD 図形

焼成なしおよび 200°C , 300°C , 400°C で焼成した CZTSSe ($x=0.4$)粉末に有機溶媒を加えてインクを調製した。それをスクリーン印刷法により Mo 付きソーダライムガラス基板上に堆積させ、乾燥させた。次に、圧力 6MPa, 100°C の条件で 30min 加圧焼結を行い、さらに

5% H₂S/N₂ 雰囲気中で 550°C あるいは 600°C で 10min 熱処理して CZTSSe 膜を得た。

粉末の焼成温度を変えて作製した CZTSSe 膜を用いて作製した太陽電池の特性を、図 6-14 に示す。5% H₂S/N₂ 雰囲気中で 550°C, 10min 熱処理した CZTSSe 膜を用いて作製した CZTSSe 太陽電池の変換効率は 1.69% (焼成なし), 1.49% (焼成 200°C), 1.83% (焼成 300°C), and 1.42% (焼成 400°C)である。また、5% H₂S/N₂ 雰囲気中で 600°C, 10min 熱処理した CZTSSe 膜を用いて作製した CZTSSe 太陽電池の変換効率は 1.31% (焼成なし), 1.07% (焼成 200°C), 2.63% (焼成 300°C), 1.63% (焼成 400°C)である。両方とも粉末の焼成条件が 300°C の CZTSSe 膜を用いて作製した太陽電池において開放電圧 V_{oc} および 短絡電流密度 J_{sc} が最大の値になり、変換効率が最も高かった。

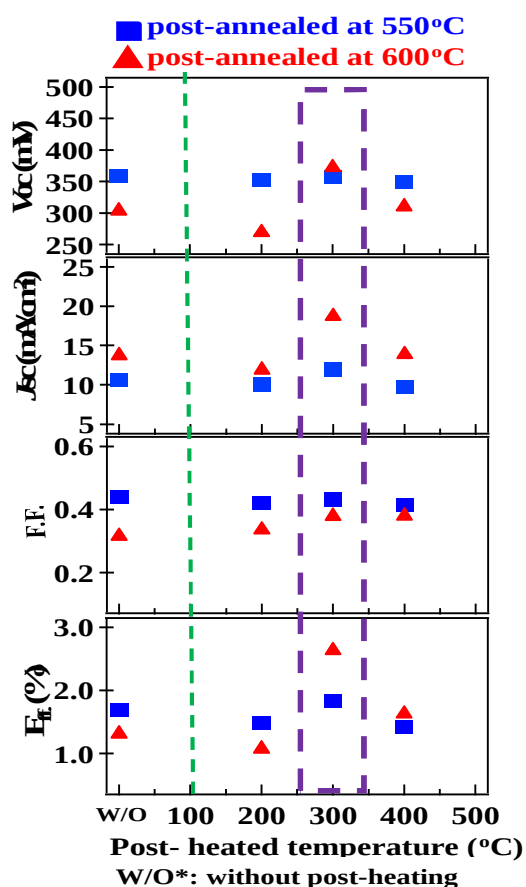


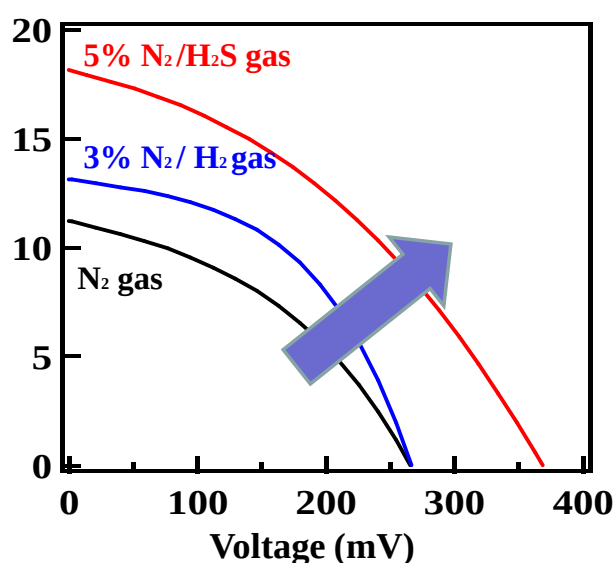
図 6-14 粉末の焼成温度を変化させて作製した CZTSSe 膜を用いた太陽電池の特性

多結晶薄膜太陽電池の性能は、光吸収層の微細構造および光吸収層中の結晶粒の品質に依存する。CZTSSe 粉末の焼成温度は CZTSSe 膜中での微細構造と結晶粒に大きな

影響を与える。したがって、300°C 以下の比較的低い温度で焼成した CZTSSe 粉末は、400°C 以上の温度で合成した粉末よりも粒成長しやすいので、比較的緻密な微細構造を有する CZTSSe 膜が得られやすいと考えている。

6.7 焼成雰囲気の検討

300 °C で焼成した CZTSSe 粉末に有機溶媒を加えてインクを調製した。それをスクリーン印刷法により Mo 付きソーダライムガラス基板上に堆積させ、乾燥させた。次に、圧力 6MPa, 100°C, 30min の条件で加圧焼結を行い、さらに N₂ (a)、3% H₂/N₂(b)雰囲気中で 550°C, 10min および 5% H₂S/N₂ 雰囲気中で 600°C, 10min 熱処理した CZTSSe 膜を用いて作製した太陽電池の *J*-*V* 特性を図 6-15 に示す。5% H₂S/N₂ 雰囲気中 600°C で 10min 焼成した太陽電池で、変換効率 $E_{ff}=2.63\%$ が得られた。N₂ および 3% H₂/N₂ 雰囲気中、500°C で 10 min 焼成した太陽電池の変換効率 E_{ff} は、それぞれ 1.2%と 1.67%であった。5%H₂S/N₂ ガス中で焼成することによって、N₂ や 3% H₂/N₂ ガス中で焼成した場合よりも開放電圧や短絡電流密度が高くなることがわかった。最も高い変換効率の高い太陽電池は、100°C, 30min の条件で HP を行い、5% H₂S/N₂ 雰囲気中 600°C で 10 min 焼成した太陽電池で、変換効率 $E_{ff}=2.63\%$ (開放電圧 $V_{oc}=372$ mV、短絡電流密度 $J_{sc}=18.7$ mA/cm²、フィルファクター $-FF=37.8\%$) が得られた。



gas	Voc [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [-]	η [%]
N ₂	265	11.8	0.385	1.20
3%H ₂	267	13.0	0.479	1.67
5%H ₂ S	372	18.7	0.378	2.63

図 6-15 N₂ (a)、3% H₂/N₂(b) および 5% H₂S/N₂(c)雰囲気中で熱処理した CZTSSe 膜を用いて作製した CZTSSe 太陽電池の J - V 特性

図 6-16 は変換効率 2.63%を示した CZTSSe 太陽電池の外部量子効率(EQE)である。図より、400 nm 以下の吸収は窓層として用いた ZnO 膜($E_g=3.37$ eV)による光吸収であり、400~500 nm 付近の吸収は CdS バッファ層($E_g=2.42$ eV)による光吸収である。550 nm の EQE は比較的大きく値 0.72 であった。太陽電池の EQE から見積もられる CZTSSe 光吸収層の禁制帯幅は約 1.2 eV である。この値は、第 5 章で述べた Cu₂ZnSn(S_{0.4}Se_{0.6})₄ 粉末の禁制帯幅とよく一致した[17]。

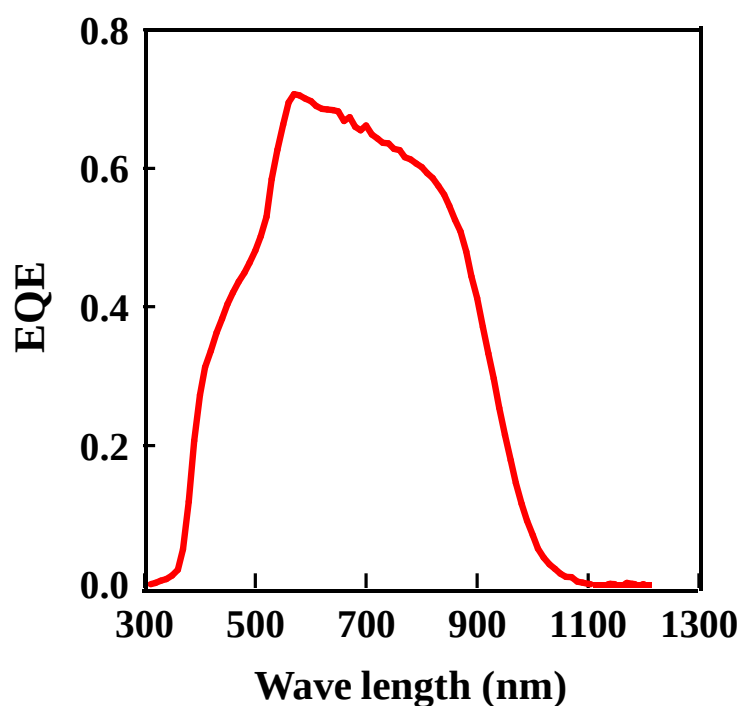


図 6-16 変換効率 2.63%の CZTSSe 太陽電池の外部量子効率(EQE)

図 6-17 は変換効率 2.63%の太陽電池の断面 SEM 像を示す。断面 SEM 観察用のサンプルは、断面試料作製装置 (JEOL IB-09010CP) によって加工し、SEM (JEOL JSM-6510) を用いて観察した。CZTSSe 光吸収層の厚さは約 $3.0\ \mu\text{m}$ で、粒径は $1\ \mu\text{m}$ 以下であった。この条件で作製した CZTSSe 膜の粒径は、報告されている高効率 CZTSSe 太陽電池に比べてかなり小さい[9]。図 6-17 の SEM 写真のように太陽電池 CZTSSe 層の断面に孔が開いている箇所が観察された。この理由のため、CZTSSe 膜と CdS バッファ層の p-n 接合界面に問題が生じた可能性がある。これは、デバイスの性能の低下の原因と考えられる。したがって、今後 CZTSSe 光吸収層の膜品質を改善することによって、さらなる変換効率の向上は期待できる。

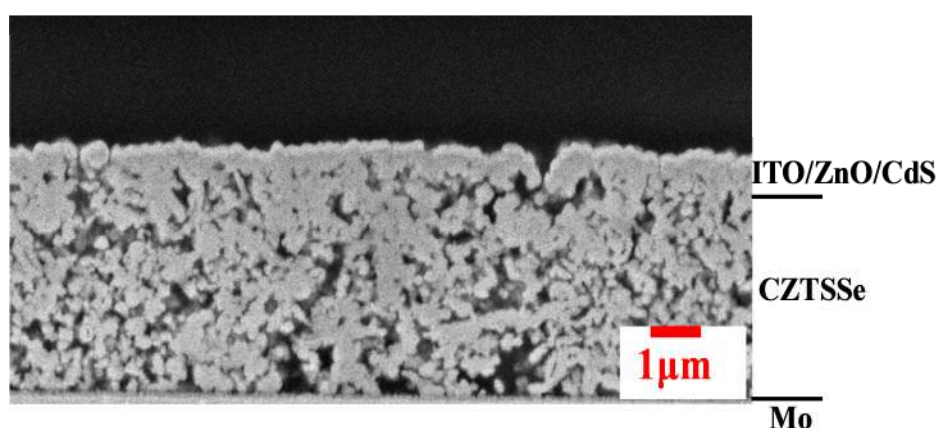


図 6-17 変換効率 2.63%が得られた CZTSSe 太陽電池の断面 SEM 像

6.8 まとめ

印刷/高圧焼結法を用いて $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) 太陽電池を作製した。CZTSSe 粉末を Cu 不足、Zn 過剰組成の $\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{1.25}\text{Sn}(\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{4.5}$ になるように元素粉末を配合して、遊星ボールミルを用いて混合粉碎し、得られた粉末を $200\text{--}600^\circ\text{C}$ で焼成することで CZTSSe 粉末を合成した。その後、印刷/高圧焼結法で CZTSSe 膜を作製した。その後、得られた CZTSSe 膜を N_2 , $3\%\text{H}_2/\text{N}_2$, $5\%\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ ガス雰囲気中で $550\text{--}600^\circ\text{C}$ の条件で焼成した。作製した CZTSSe 太陽電池のデバイス構造は $\text{Ag}/\text{ITO}/\text{i-ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTSSe}/\text{Mo}/\text{SLG}$ である。変

換効率が最も高かったのは、配合組成が $\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{1.25}\text{Sn}(\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{4.5}$ で、5% $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 雰囲気中で 600°C 焼成した CZTSSe 膜を用いて作製した太陽電池で、変換効率 $E_{\text{ff}}=2.63\%$ で、開放電圧 $V_{\text{oc}}=372\text{ mV}$ 、短絡電流密度 $J_{\text{sc}}=18.7\text{ mA/cm}^2$ 、フィルファクター $FF=37.8\%$ であった。

引用文献

- 1) 片桐 裕則, 日本 MRS ニュース (MRS-J), Vol.25 No.3, 3-4 (2013).
- 2) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, 太陽光発電ロードマップ (PV2030+) http://www.nedo.go.jp/library/pv2030_index.html
- 3) K. Ito and T. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, 2094 (1998).
- 4) H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota, Tech. Dig. 9th Photovolt. Sci. Eng. Conf., Miyazaki, p.745 (1996).
- 5) H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, Appl. Phys. Express **1**, 041201 (2008).
- 6) T. K. Todorov, K. B. Reuter, and D. B. Mitzi, Adv. Energy Mater. **22**, E156 (2010).
- 7) D. A. R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, Prog. Photovolt, Res. Appl. **20**, 6 (2012).
- 8) T. K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, Adv. Energy Mater. **3**, 34 (2013).
- 9) W. Wang , M. T. Winkler , O.Gunawan , T.Gokmen , T.K. Todorov , Y.Zhu , and D. B. Mitzi, Adv. Energy Mater. (2013). DOI: 10.1002/aenm.201301465
- 10) I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W.-C. Hsu, and A. Goodrich , Sol. Energy Mater. Sol. Cells **101**, 154 (2012).
- 11) A. Fairbrother, E. G. Hemme, V. I. Roca, X. Fontané, F. A. P. Agudelo, O. V. Galán, A. P. Rodríguez, and E. Saucedo, J. Am. Chem. Soc. **134**, 8018 (2012).
- 12) A Redinger, D. M. Berg, P. J. Dale, and S. Siebentritt, J. Am. Chem. Soc. **133**, 3320 (2011).
- 13) Q. Guo, G. M Ford, W. C Yang, B. C Walker, E. A. Stach, H. W. Hillhouse, and R. Agrawal, J. Am. Chem. Soc. **132**, 17384 (2010).
- 14) G. Zoppi, I. Forbes¹, R. W. Miles¹, P. J. Dale, J. J. Scragg, and L. M. Peter, Prog.

- Photovolt: Res. Appl. **17**, 315 (2009).
- 15) H. Katagiri, J. Vac. Soc. Jpn. **55**, 548 (2012).
- 16) Y. Zhang, T. Yoshihara, and A. Yamada, Appl. Phys. Express **5**, 012301 (2012).
- 17) F. Gao, T. Maeda, and T. Wada, MRS Proc. **1538**, 179 (2013).

第 7 章 総括

本論文は、次世代化合物薄膜太陽電池材料として有望な $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) 及び $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 系化合物を合成し、結晶構造や光学特性などの基礎物性を評価した結果について記載した。また、低コストプロセスとして期待できるスクリーン印刷/高圧焼結法を用いて $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 系太陽電池を作製に関する研究をまとめたものである。本研究は 2 つの部分に分けられる。

- 1) CZTS 系化合物の合成と CZTS 系化合物の結晶構造や光学特性などの評価
- 2) スクリーン印刷/高圧焼結法を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 系太陽電池の作製

である。本研究で太陽電池の作製に用いたスクリーン印刷/高圧焼結法は、セラミック作製プロセスを太陽電池の作製に応用したもので、組成制御が容易である、大面積膜の作製が容易である、プロセスが単純で生産性が高い等の特徴をもつ

以下に得られた成果をまとめて記載する。

● CZTS 系化合物の合成と CZTS 系化合物の結晶構造や光学特性などの評価

2010 年頃まで $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 等の $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 族化合物の結晶構造は、ケステライト型とスタンナイト型の 2 種類が報告されていて、それらの構造の違いも十分理解されず、混同して用いられていた。 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ に含まれる Cu と Zn の原子番号はそれぞれ 29 と 30 であるため、X 線原子散乱因子がほぼ等しく、X 線回折を用いた方法ではケステライト相とスタンナイト相を見分けることが難しい。そこで、中性子回折を用いて CZTSe の結晶構造はケステライト型構造であると決定した。また、CZTSe の禁制帯幅もそれまで 0.9, 1.02 および 1.44 eV と様々な値が報告されていた。そこで、粉末の拡散反射スペクトルと膜の透過スペクトルから禁制帯幅を求め、CZTSe の禁制帯幅は約 1eV であると決定した。(第 3 章)

$\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ の擬二元系では、カルコパイライト型構造を持つ CuInSe_2 相が、Cu 不足領域 ($\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{In}) < 1$) まで広がっている。そして、Cu 不足の CuInSe_2 相が安定に存在している。このように、 CuInSe_2 中に Cu 空孔が存在することで、p 型の CIS 膜を得ている。しかし、CZTSe の Cu 不足側のケステライト相の領域の広さに関する研究は報告されていない。そこで Cu 不足組成の $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 試料を合成したところ、 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ の $0 \leq x \leq 0.075$ の範囲でほぼ単一相の試料が得られたが、 $x > 0.075$ では SnSe_2 が不純物として析出した。

X線回折データを用いたリートベルト法で精密化した $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ ($0 \leq x \leq 0.0875$) の格子定数 a , c は $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比の減少とともに少し短くなり、 c/a も小さくなった。また、X線吸収微細構造(XAFS)の測定結果から、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比の減少とともに Cu, Zn および Se 周りの局所構造は大きな変化は見られなかったが、Sn 近傍構造に変化が見られた。また、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比が減少しても ZnSe や Cu_2SnSe_3 の不純物相は存在していないことを確認した。(第4章)

CIGS 太陽電池で高い変換効率を得られているのは、禁制帯幅=1.1~1.2eV に相当する $0.15 < \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) < 0.30$ の組成範囲である。CZTSe の場合、Se の一部を S で置換して $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 固溶体を作製ことで禁制帯幅を制御することが出来る。そこで、スクリーン印刷/高圧焼結法を用いて $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 膜を作製した。膜の紫外-可視-近赤外吸収スペクトルと粉末の拡散反射スペクトルから $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の禁制帯幅を決定した。 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 固溶体の禁制帯幅は S の固容量の増加とともに広くなり、CZTSe ($x=0.0$)のときの 1.05eV から、CZTS ($x=1.0$)のとき 1.51eV まで変化した。また、X線回折データを用いたリートベルト法により $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ の結晶構造を解析した。S の固容量の増加とともに、格子定数 a と c はともに短くなり、 c/a 比は少し大きくなった。 u パラメーターは S の固容量の増加とともに、 $u_x(\text{S},\text{Se})$ が小さくなり、 $u_y(\text{S},\text{Se})$ は大きくなった。 $u_z(\text{S},\text{Se})$ はほとんど変化しなかった。但し、 u パラメーターは S や Se の座標である。(第5章)

● スクリーン印刷/高圧焼結法を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 系太陽電池の作製

CZTSSe 粉末に有機溶媒を加えてインクを調製した。それをスクリーン印刷法により Mo 付きソーダライムガラス基板上に堆積させ、乾燥させた。次に、加圧焼結を行い、さらに各種雰囲気中で熱処理して CZTSSe 膜を得た。次に、作製した CZTSSe 膜の上に溶液成長(CBD)法により CdS 層を、次に RF スパッタ法で i-ZnO 層及び ITO 層、続いて楕型 Ag 電極を堆積して Ag/ITO/i-ZnO/CdS/CZTSSe/Mo/SLG 構造の太陽電池を作製した。太陽電池の変換効率を向上させるために、S/(S+Se)比、粉末の合成条件、焼成雰囲気、膜の焼成温度、セルの熱処理条件などについて検討した。変換効率が最も高かったのは $\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{1.25}\text{Sn}(\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{4.5}$ の組成で、5% $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 雰囲気中で 600°C 焼成した CZTSSe 膜を用いて作製した太陽電池で、変換効率 $E_{\text{ff}}=2.63\%$ (開放電圧 $V_{\text{oc}}=372$ mV、短絡電流密度 $J_{\text{sc}}=18.7$ mA/cm²、フィルファクター $FF=37.8\%$) であった。以上のように、私はスクリーン印刷

/高圧焼結法が $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 系太陽電池の作製プロセスとして適用可能であることを示した。今後、CZTSSe 光吸収層の品質を向上させることで、さらなる変換効率の向上が期待される。(第 6 章)

外部発表リスト

博士論文に含めた原著論文(査読有り)

- 1) “Fabrication and Characterization of In-free $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ Solar Cell Materials”
F. Gao, S. Yamazoe, T. Maeda, and T. Wada
Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 10NC28 (2012). (DOI: 10.1143/JJAP.51.10NC28)
- 2) “Structural and Optical properties of In-free $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cell Materials”
F. Gao, S. Yamazoe, T. Maeda, K. Nakanishi, and T. Wada
Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 10NC29 (2012). (DOI: 10.1143/JJAP.51.10NC29)
- 3) “ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ -type thin film solar cells using printing and high-pressure sintering process”
F. Gao, T. Maeda, and T. Wada
Jpn. J. Appl. Phys., in press.

博士論文に含めた国際会議報告(査読有り)

- 1) "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells by printing and high-pressure sintering process",
F. Gao, T. Maeda, and T. Wada
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **1538**, pp. 21-25 (2013). (DOI: 10.1557/opl.2013.1026)

博士論文には含めなかった原著論文(査読有り)

- 1) “A structural study of Cu-In-Se compounds by X-ray absorption fine structure”
S. Yamazoe, **H. Kou**, and T. Wada ,
J. Meter. Res. **26**, 1504 (2011). (DOI: 10.1557/jmr.2011.63)
- 2) “Crystallographic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ Solid solution”
M. Morihama, **F. Gao**, T. Maeda, and T. Wada ,

国際会議報告

- 1) "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ and fabrication of their films by printing and high-pressure sintering process"
T. Wada, **F. Gao**, T. Maeda and S. Yamazoe
Proc.26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, pp. 2452-2455 (2011).
- 2) "STRUCTURAL ANALYSIS OF $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ BY X-RAY DIFFRACTION AND X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE"
S. Yamazoe, **F. Gao**, T. Maeda and T. Wada
Technical Digest of 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), 4D-3P-05 (2011).
- 3) "FABRICATION AND PROPERTIES OF In-FREE PHOTOVOLTAIC $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ FILMS BY PRINTING AND HIGH-PRESSURE SINTERING PROCESSES"
F. Gao, T. Maeda, S. Yamazoe and T. Wada
Technical Digest of 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21) ,4D-3P-12 (2011).
- 4) " Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ films by printing and high-pressure sintering"
F. Gao, T. Maeda, and T. Wada
Technical Digest of 22st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-22) 3-O-33 (2012).
- 5) "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})\text{Se}_4$ solar cells by printing and high-pressure sintering process" ,

M. Morihama, **F. Gao**, T. Maeda, and T. Wada

Technical Digest of 23st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-23) (2013).

国際会議発表

- 1) "FABRICATION AND PROPERTIES OF In-FREE PHOTOVOLTAIC $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ FILMS BY PRINTING AND HIGH-PRESSURE SINTERING PROCESSES"

F. Gao, T. Maeda, S. Yamazoe and T. Wada

21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21),
Fukuoka (2011)

- 2) "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ films by printing and high-pressure sintering",

F. Gao, T. Maeda, and T. Wada,

22st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-22),
Hangzhou (2012)

- 3) "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells by printing and high-pressure sintering process",

F. Gao, T. Maeda, and T. Wada

The 2013 MRS Spring Meeting, Symposium YY: Computational Semiconductor Materials Science, San Francisco (2013).

- 4) " $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ -type thin film solar cells using printing and high-pressure sintering process

F. Gao, T. Maeda, and T. Wada

2013 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2013),
Fukuoka (2013)

- 5) "Fabrication and Characterization of In-free $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells by printing and

high-pressure sintering process”

F. Gao, T. Maeda and T. Wada

28th European PV Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC 2013),
Paris (2013)

国内学会発表

1. 「Cu 空孔を含む $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_4$ 系太陽電池材料の合成と評価」

高峰, 前田 毅, 和田 隆博 第7回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム
2010年7月8日～9日, 北九州国際会議場

3. 「Cu 空孔を含む $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{ZnSnSe}_{4-x}$ 系太陽電池材料の合成と評価」

高峰, 前田 毅, 和田 隆博 <第71回> 秋季応用物理学関係連合講演会
2010年9月14日～9月15日, 長崎大学 文教キャンパス

4. 「X線回折および XAFS を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 系化合物の構造解析」

高峰, 山添誠司, 前田 毅, 和田隆博 第8回「次世代の太陽光発電システム」
シンポジウム
2011/6/30(木), 7/1(金), じゅうろくプラザ, 岐阜

5. 「スクリーン印刷/高圧焼結法による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 薄膜の作製」

高峰, 前田 毅, 和田 隆博, 第4回薄膜太陽電池セミナー
2012年10月18日(木)、19日(金), 龍谷大学アバンティ響都ホール

謝 辞

本研究を遂行し論文をまとめるにあたり、終始懇切なるご指導、御教示を賜った龍谷大学 理工学部 和田隆博教授に深く感謝の意をあらわします。

本論文の校閲、審査の労を取っていただき、有益な御助言をいただいた、龍谷大学 理工学部 大柳満之教授、青井芳史准教授、宮武智弘教授、富崎欣也教授に心より感謝の意を表します。

また、研究を遂行するにあたり、御助言や論文の内容など全般に渡りご検討ならびにご指導いただきました東京大学 山添誠司博士に深く御礼申し上げます。

また、太陽電池の作製やEQEの測定でお世話になった東工大の山田明教授に深く感謝を申し上げます。

また、龍谷大学 前田毅博士には、終始全般に渡り多大な御助言を頂きました。ここに深く感謝を申し上げます。

電子顕微鏡をはじめ様々な面で有益な御指導、御助言、御協力を賜りました今井崇人実験講師に深く感謝の意を表します。

実験結果を議論するにあたり、龍谷大学 中村勝匡氏、榊間博博士、藤井一郎博士、繁實章夫博士、ならびに和田研究室の方々に深く感謝致します。

本研究の一部は、私が独立行政法人 科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術開発事業(ALCA)「非真空プロセスによる未来型化合物薄膜太陽電池の高性能化技術開発(代表 東京工業大学 山田 明教授)」のリサーチアシスタントとして研究した成果であり、関係各位に感謝します。

本研究は、これらの多くの方々のご指導ご協力により達成されたものであり、ここに心より厚く御礼申し上げます。