

Journal of Ternary and Multinary Compounds

Vol. 2021

令和3年 応用物理学会 多元系化合物・太陽電池研究会

年末講演会論文集

2022年1月15日

ISBN 978-4-86348-791-8

令和3年 応用物理学会 多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会
“Workshop on Ternary and Multinary Compounds”

2021年12月4日 (土)
開催場所：オンライン(Zoom)

プログラム

2021年12月4日 (土)

研究会委員長 開会挨拶 和田隆博 (龍谷大学) 13:00-13:10

招待講演・口頭発表 13:10-13:55, 14:45-15:00, 16:20-16:50

I-1招 喜多 隆 神戸大学
太陽電池のエネルギー変換効率と高効率化への道

I-2招 西脇 志朗 EMPA
CIS系光吸収層を用いた太陽電池の高効率化技術

O-1 池田 茂 甲南大学
水分解光触媒の現状

O-2 石塚 尚吾 産業技術総合研究所
CIS系太陽電池の現在とこれからの研究開発課題

ショートプレゼンテーション(ポスター発表は録画) 13:55-14:30, 15:00-16:15

V-1 高橋和樹 東京理科大学
Vertically aligned MoS₂を用いた水分解による H₂ 生成の検討

V-2 内田悠登 東京理科大学
液体センサへ向けたMoS₂薄膜のナノ構造制御の検討

V-3 Jiaqi Liu 筑波大学
The self-flux method in sputtered BiVO₄ films for enhanced
photoelectrochemical performance

V-4 重枝佑輔 宮崎大学
高い熱電性能指数ZTを示すカルコパイライト化合物ZnSnSb₂

V-5 岡本晃一 宮崎大学
熱電変換材料(Cu_{1-x}Ag_x)₂ZnSnS₄の伝導メカニズム

V-6 高橋龍輝 津山工業高等専門学校
Ge 添加Cu₂SnS₃熱発電素子の焼結圧力の影響

V-7 渡 遥輝 京都大学
Ge-S-Bi三元系における相平衡

V-8 Hamidou TANGARA 筑波大学
Impact of quasi-fermi level splitting and sub-bandgap absorptivity
on the Voc loss in CIGS solar cells

- V-9 立野智也 東京理科大学
宇宙環境下におけるCu(In,Ga)Se₂太陽電池と熱電素子の
ハイブリッドデバイス実現に向けた検討
- V-10 野田拓真 長岡技術科学大学
微粒子塗布法による太陽電池光吸収層Cu₂Sn_{1-x}Si_xS₃薄膜の作製"
- V-11 岡村和哉 長岡技術科学大学
二源系ミスト CVD 法で作製したCu₂SnS₃薄膜の組成比均一化
- V-12 渡辺海斗 長岡技術科学大学
CuBr_{1-x}I_x/ZnO ナノロッド透明太陽電池の効率改善
- V-13 宮城祥吾 長岡技術科学大学
発光分光による異なる硫化温度で作製したCu₂SnS₃薄膜の評価
- V-14 阿部 司 長岡技術科学大学
発光分光による太陽電池光吸収層材料Cu_xSn_(1-y)Ge_yS₃ の欠陥の検討"
- V-15 住吉壱心 京都大学
ZnSnP₂バルク結晶のPL,TRPL評価
- V-16 高橋昌也 長岡工業高等専門学校
Cu₂GeS₃/ZnS積層プリカーサの硫化による Cu₂ZnGeS₄薄膜の作製
- V-17 伊能駿豪 東京理科大学
SnS内のNがSnS薄膜へ与える影響の検討
- V-18 道岡黎史 東京理科大学
Cd フリー且つオールドライプロセスに向けた SnS 太陽電池の検討
- V-19 荒井雄太 東京理科大学
フレキシブル基板を用いたSnO₂系可視光透過型 CO₂センサの作製及び感度特性評価
- V-20 小椋望未 岡山理科大学
EPMA による THM-CuInSe₂結晶の評価
- V-21 Shukur Gofurov 筑波大学
Effects of sulfur incorporation into BiVO₄ for photocatalytic applications

講演奨励賞 表彰式 16:50-16:55

研究会副委員長 閉会挨拶 杉山 睦（東京理科大学） 16:55-17:00

意見交換会 17:00-

微粒子塗布法による太陽電池光吸収層 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_3$ 薄膜の作製	1
<i>Preparation of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_3$ thin film by fine particle coating method</i>	
野田 拓真, 田中 久仁彦	
長岡技術科学大学	
二源系ファインチャネルミストCVD法で作製したCu_2SnS_3薄膜の組成比均一化	6
<i>Compositional uniformity of Cu_2SnS_3 thin films Prepared by dual-source fine channel mist CVD method</i>	
岡村 和哉, 友野 巧也, 齋藤 蓮, 田中 久仁彦	
長岡技術科学大学	
$\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x/\text{ZnO}$ナノロッド透明太陽電池の効率改善	10
<i>Efficiency improvement of $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x/\text{ZnO}$ nanorod transparent solar cells</i>	
渡辺 海斗, 藤島 睦, 辻本 直也, 田中久仁彦	
長岡技術科学大学	
太陽電池材料$\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y\text{S}_3$からの発光スペクトルのCu/IV族比依存性	14
<i>Cu/IV ratio dependence of photoluminescence spectra from solar cell material $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y\text{S}_3$</i>	
阿部 司, 田中 久仁彦	
長岡技術科学大学	
$\text{Cu}_2\text{GeS}_3/\text{ZnS}$積層プリカーサの硫化による$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$薄膜の作製	18
<i>Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ thin films by sulfurization of $\text{Cu}_2\text{GeS}_3/\text{ZnS}$ stacked precursors</i>	
高橋 昌也, 大橋 亮太, 佐藤 春夫, 荒木 秀明	
長岡工業高等専門学校	

微粒子塗布法による太陽電池光吸収層 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_3$ 薄膜の作製Preparation of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_3$ thin film by fine particle coating method野田 拓真, 田中 久仁彦[†]

長岡技術科学大学

Noda Takuma, Kunihiro Tanaka[†]

Nagaoka University of Technology

E-mail [†]tanaka@vos.nagaokaut.ac.jp

Abstract $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x$ (Cu-Sn-Si) precursors were prepared by fine particle coating method, which is a low cost and a non-vacuum process, and then the $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_3$ (CTSis) thin films were fabricated through a sulfurization process. The prepared CTSis thin films were evaluated by XRD, EPMA.

1. はじめに

現在、広く使用されている太陽電池として Si 単接合太陽電池があるが、単接合太陽電池としての変換効率は理論限界に近付いている^[1]。そこで多接合化が容易な化合物太陽電池の研究が行われている。化合物太陽電池である GaAs 太陽電池は最高変換効率 18.2%^[2]を達成している。しかし GaAs 太陽電池は希少金属である Ga、As や、毒性のある As を含む。そこで汎用かつ無毒な元素のみで構成される Cu_2SnS_3 (CTS)が着目されている。CTS は直接遷移半導体であり光吸収係数が大きい($>10^4 \text{ cm}^{-1}$)ので太陽電池に適している^[3-5]。しかしバンドギャップエネルギー(E_g)が 0.85~1.04 eV^[4,6]であり、多接合太陽電池のボトムセルとしては適しているものの、トップセルに用いるには E_g を広げる必要がある。そこで CTS の Sn の一部を Si で置き換えた $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_3$ (CTSis)に着目した。CTSis は E_g を 0.85~2.56 eV^[6]の間で調整できる。CTSis 薄膜は蒸着法で作製報告例がある^[7,8]が、蒸着法は真空プロセスのため、手間がかかり高価になりやすい。非真空での CTSis 薄膜の作製例では Si 源として PCS や HMDS を用いているが、どちらも C を含むためサンプルに C が残る問題がある^[9]。そこで純元素の Si を使用し、CTS、CIGS 薄膜の作製報告^[10,11]があるドクターブレード法により成膜した。本研究では直径 100 nm 以下の微粒子粉末をドクターブレード法により基板に塗布する微粒子塗布法により CTSis 薄膜を安価に簡易プロセスで作製することを目的に実験を行った。

2. 作製方法

塗布するペーストには単体の Cu、Sn、Si の 100 nm 以下の微粒子を溶媒中に分散させたものを用いた。微粒子は軽いため溶媒中に分散しやすいこと、体積に対する表面積が大きく反応しやすいことから用いた。溶媒には純水を使用し、均一に分散させるために分散剤として Triton X-100 を添加した。組成比については、初めから多接合太陽電池を作製するのは難しいため、本研究では単接合太陽電池に適した $E_g=1.4\sim1.5 \text{ eV}$ となる $\text{Si}/(\text{Sn}+\text{Si})=0.67$ を採用した。基板への成膜はドクターブレード法によってガラス基板上に塗り広げることで行った。カプトンテープを用いて基板を固定し、ペーストを基板上に載せた。載せたペーストをブレード(へら)を使用して掻き取ることで均一の厚さに成膜した。成膜したプリカーサをホットプレート上で加熱することで溶媒及び分散剤を蒸発させた。その後、酸化した Cu、Sn の微粒子の還元と、Cu と Si の

化合物の形成を目的に $\text{N}_2+\text{H}_2(5\%)$ 雰囲気中で加熱処理を行った。 N_2+H_2 雰囲気下で加熱したサンプルは硫黄粉末と共に真空封入した。サンプルが封入された石英管を電気炉で加熱することで CTSiS 薄膜を形成した。作製したサンプルは XRD、EPMA により各種評価した。

3. 結果及び考察

Fig. 1 に N_2+H_2 雰囲気中での加熱処理前及び後の XRD パターンを示す。加熱処理を行うことで CuO や SnO のピークが弱くなっており、単体の Cu が検出されている。また Si のピークが弱くなっていることから、Si が CuSi といった化合物に変化していると推測できる。

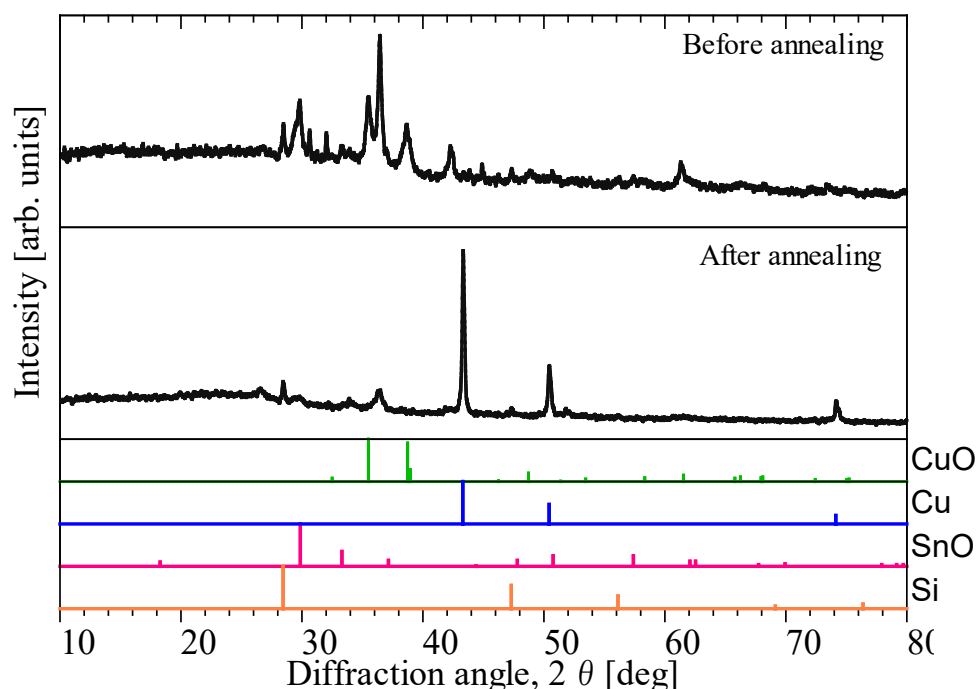


Fig. 1 XRD pattern of after heating in N_2+H_2 .

Fig. 2 に作製したサンプルの XRD パターンを示す。CTSiS は CTS と Cu_2SiS_3 (CSiS) の混晶であり、CTS と CSiS の間にピークがあるので CTSiS を形成していることがわかる。硫化時間が短い・硫化温度が低いサンプルでは、Fig. 2 に示すように CTSiS に対する CuS の割合が低くなっており、異相が減っていることがわかる。硫化時間が長いと形成した CTSiS が加熱されて分解し、SiS や CuS といった異相に変化したと推測している。これは石英管内で気体となった S が CTSiS の形成によって吸収され、圧力が下がったことで CTSiS が分解したからだと考えている。

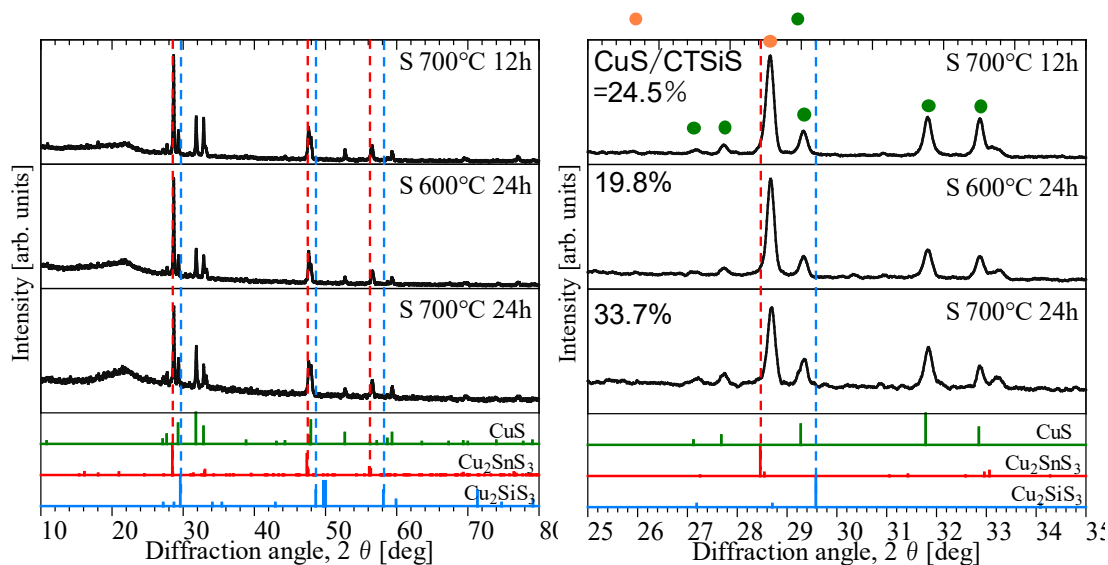


Fig. 2 XRD pattern of after sulfurized.

続いて Table 1 に EPMA の結果を、Table 2 に XRD のピークシフトから求めた $\text{Si}/(\text{Sn}+\text{Si})$ を示す。EPMA の結果から温度を下げる、時間を短くすることで Cu の含有量が増えていることが分かる。これは CTSiS の分解が防がれたことで Cu が抜けにくくなったためと考えている。 $\text{Si}/(\text{Sn}+\text{Si})$ 比では、XRD のピークシフトから求めたものとペーストの仕込み組成は近い値だが、ピークシフトと EPMA は一致しない。この理由として Fig. 3 に示す様にサンプルに多数の穴が開いていることから EPMA では基板の Si を検出しており、Si が多く含まれているように誤って検出したためと考えた。そこで、以降は Mo コート基板上に製膜を行うことで基板の Si を検出するのを防いだ。

Table 1 EPMA results

	Cu/(Sn+Si)	Si/(Sn+Si)	S/metal
composition ratio	1.80	0.33	1.00
700°C 12h	2.83	0.77	0.53
600°C 24h	1.46	0.84	0.54
700°C 24h	0.61	0.92	0.47

Table 2 XRD shifts

XRD shifts	700°C 12h	600°C 24h	700°C 24h
Si/(Sn+Si)	0.19	0.20	0.22



Fig. 3 after sulfurized sample.

Fig. 4 に Mo コート基板上に作製したサンプルの XRD パターンを示す。加熱温度・時間を短くし、500°C12 時間の加熱処理によってほぼ異相を取り除くことができた。一方で Mo のピークも確認されていることから膜厚が薄いのか、穴を介して基板の Mo を検出していると考えている。

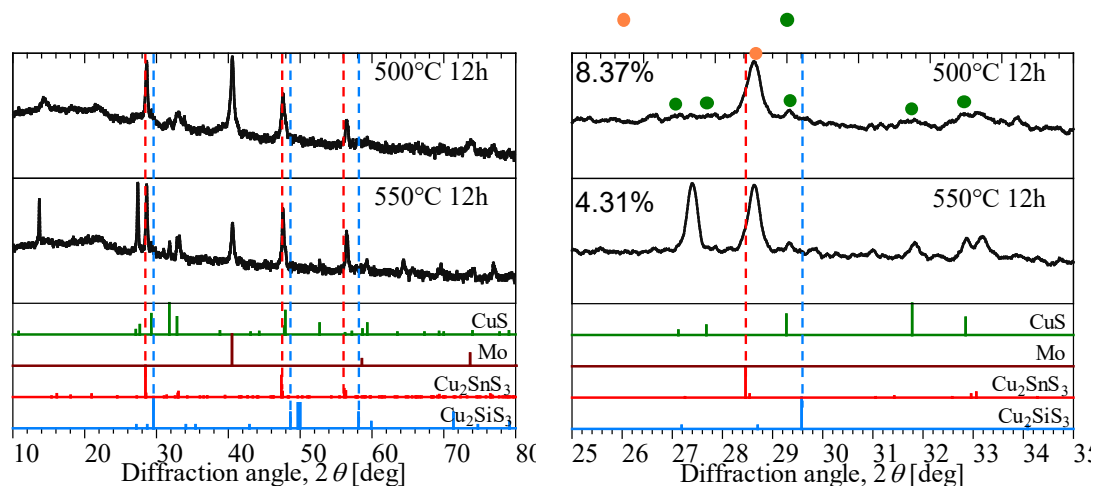


Fig. 4 XRD pattern of after sulfurized (on Mo coated substrate).

続いて Table 3 に EPMA の結果を、Table 4 に XRD のピークシフトから求めた $\text{Si}/(\text{Sn}+\text{Si})$ を示す。 $\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Si})$ 比では 600°C 24h のサンプルより $\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Si})$ 比が増えている。仕込み比よりも Cu が多く含まれていることから、Sn や Si が抜けていることが推測される。

S/metal 比は理想的な値に近いため硫化条件は適切なものに近づいている。

一方で $\text{Si}/(\text{Sn}+\text{Si})$ 比では、XRD のピークシフトから求めたものと EPMA の結果は一致していない。これは Si が十分に反応せず Si が CTSiS に取り込まれていない、あるいは Sn が抜けて相対的に Si や Cu が増えたためと推測している。よって今後、Sn の抜けを抑え、Si を十分に反応させる硫化条件の調整が必要である。

4. 結論

微粒子塗布法によって CTSi プリカーサを成膜し、真空封入による石英管内での硫化処理により CTSiS 薄膜を作製した。酸化したプリカーサを水素雰囲気中での加熱処理によって CuO、SnO を還元した。XRD 及び EPMA 結果より異相をわずかに含むものの CTSiS を堆積させることに成功した。

Table 3 EPMA results

	$\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Si})$	$\text{Si}/(\text{Sn}+\text{Si})$	S/metal
composition ratio	1.80	0.33	1.00
500°C 12h	2.33	0.61	1.16
550°C 12h	2.34	0.59	0.94

Table 4 XRD shifts

XRD shifts	500°C 12h	550°C 12h
$\text{Si}/(\text{Sn}+\text{Si})$	0.16	0.16

謝辞

本研究の一部は八洲環境技術振興財団の研究助成を受けたものです。

参考文献

- 1) W. Shockley, Hans J. Queisser, J. Appl. Phys. **32**, 13-17 (1996).
- 2) R. Venkatasubramanian, et.al., Conference Record of the IEEE Photo voltaic Specialists Conference, 565, (2019).
- 3) N. Aihara et al., Appl. Phys. Lett., **107**, 032101, (2015).
- 4) N. Aihara, et al., Appl. Phys. Lett., **108**, 092107, (2016).
- 5) T. Nomura, et.al, Phys. Stat. Solidi C, **10**, 1093, (2013).
- 6) K. Toyonaga, H. Araki, Phys. Stat. Solidi C, **6**, 753–756, (2015).
- 7) Y. Chang et.al Chin. Phys. Lett, **28**, 10, (2011).
- 8) R. Bodeux, M. W. Diouf, J. All. Comp., **741**, 855-860, (2018).
- 9) 阿部 規方 他, 多元系化合物・太陽電池研究会 成果報告集, 41-44, (2018).
- 10) B. Arindam et al., Vacuum, **156**, 298-301, (2018).
- 11) M. Kaelin et al., Solar Energy, **77**(6), 749-756, (2004).

二源系ファインチャンネルミスト CVD 法で作製した Cu₂SnS₃ 薄膜の組成比均一化

Compositional uniformity of Cu₂SnS₃ thin films Prepared by dual-source fine channel mist CVD method

岡村 和哉, 友野 巧也, 齋藤 蓮, 田中 久仁彦

長岡技術科学大学

Kazuya Okamura, Takuya Tomono, Ren Saito, Kunihiro Tanaka

Nagaoka University of Technology

Abstract : In our previous study, Cu-Sn precursor deposited by mist CVD was peeling due to volume expansion during sulfurization to obtain CTS. Therefore in this study, to deposit CTS thin film without sulfurization process, both Cu-Sn source and S source used simultaneously mist CVD method, which named dual-source mist CVD method, was applied. By adjusting the Cu and Sn lifting gases, the thin films were prepared with the band gap of monoclinic CTS, showing X-ray diffraction peaks attributed to (133), (333) and (200) peaks of monoclinic CTS and Raman peaks.

1. はじめに

近年、太陽電池の作製における問題点として、スパッタ法および蒸着法など真空装置を利用した成膜プロセスのコストが高い点が挙げられる。そこで、本研究ではファインチャンネルミスト chemical vapor deposition (CVD)法という真空装置を利用しない「原料霧化」技術を用いた成膜プロセスを採用した^[1]。また、現在化合物太陽電池の主流である CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ 太陽電池にはレアメタルが使われており、その点も高コストの原因となっている。そこで、レアメタルを使用せず、バンドギャップが 0.94 eV 程度、光吸収係数が 10⁴ cm⁻¹ 以上で、現在報告されている最高変換効率が 5.2%であるなど太陽電池の光吸収層に適した特性を持った Cu₂SnS₃(CTS)に注目した^[2-5]。

これまで本研究室では、ファインチャンネルミスト CVD 法を用いて EagleXG ガラス基板（以下 Eagle 基板）上に Cu と Sn を含む前駆体を堆積させ、硫化水素を含む雰囲気中で熱処理(=硫化)することにより CTS 薄膜を作製してきた^[6]。しかし、この手法では硫化炉を用いる関係上手法が複雑になるほか、体積膨張により膜が剥げやすい現象が確認されていた^[7]。そこで本研究では、Cu、Sn を含む溶液と S を含む溶液を個別に作り、これらから別々に発生させたミストを混合して製膜することで、硫化プロセスを経ずに Eagle 基板上へ CTS 薄膜堆積することを試みた。

2. 実験方法

本研究では Cu 源と Sn 源を溶かした溶液、および S 源を溶かした溶液をそれぞれミスト化し、Eagle 基板上に吹き付けることで CTS 薄膜の作製を行った。

ミスト溶液は溶媒を純水として用い、溶質として塩化銅二水和物(CuCl₂・2H₂O)と塩化錫五水和物(SnCl₄・5H₂O)を溶かした Cu-Sn(CT)溶液、およびチオ尿素(CH₄N₂S)を溶かした S 溶液をそれぞれ作製した^[8]。また、仕込み組成比は Cu/Sn=1.8 とし、モル濃度は 0.28 mol/L として統一した。

二源系ファインチャンネルミスト CVD 法の概略図を Fig. 1 に示す。まず 2 つのガラス瓶の中に CT 溶液、および S 溶液をそれぞれ投入したのち、それぞれの溶液を水中に設置した超音波生成ユニットによりミスト化した。次にガラス瓶内を浮遊するミストを N₂ Lift gas によって持ち上げ、N₂ Carrier gas によって混合瓶に輸送、ミスト状

態で CT 溶液と S 溶液を混合した。この次に、370℃に加熱したファインチャンネルに 60 min の間送り込み、基板上に流すことで Cu_2SnS_3 薄膜を作製した。また、本研究では組成比をコントロールし均一にするために、CT 側の N_2 Lift gas 流量を変更しミスト量を調整した。なお、 N_2 Lift gas を調整した際は全体の流量を統一するために N_2 Carrier gas も調整を行った。この条件を Table 1 に示す。

以上により作製したサンプルについて結晶構造同定を X 線回折(X-ray diffraction, XRD)、透過反射率測定を分光光度計で評価した。また、表面・断面像観測を走査電子顕微鏡(scanning electron microscope, SEM)、組成比分析を電子プローブマイクロアナライザ(electron probe micro analyzer, EPMA)によって行った。加えて、結晶構造の同定をラマン分光法にて行った。

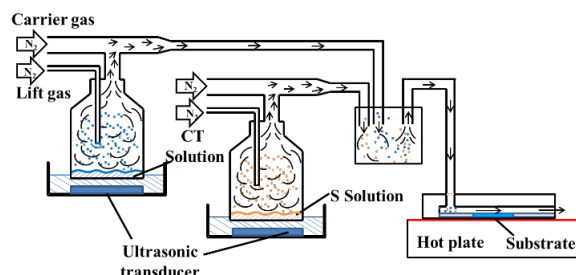


Fig. 1 Dual-source fine channel mist CVD method.

Table1 Experimental conditions.

Condition	CT side gas [L/min]		S side gas [L/min]	
	Lift	Carrier	Lift	Carrier
①	1.5	1.0	1.5	1.0
②	1.0	1.5		
③	0.75	1.75		

3. 結果および考察

Fig. 2 に作製したサンプルを示す。解析個所として、ミストの流入部から上流(Up)、中流(Middle)、下流(Down)に分けて評価を行った。Fig. 2 を見ると、条件①から③へ、つまり CT 側 N_2 Lift gas を減らす条件になるにつれ、灰白色の膜が下流側に広がっていることがわかる。

Fig. 3 に作製したサンプルの XRD パターンを示す。この図から、基準となる条件①では上流側のみ微弱な CTS のピークが確認できるが、 SnO_2 も堆積していることがわかる。これは S が上流で消費されたため、下流で硫化物を形成できないためと考えている。また、条件②では、上流側で顕著なピークが見られるが、中流と下流では SnO_2 が堆積している。そして、CT 側 Lift gas を半分にした条件③では、全体に CTS の顕著なピークが見られ、より広い面積で成膜できたことが確認できる。これに関しては、

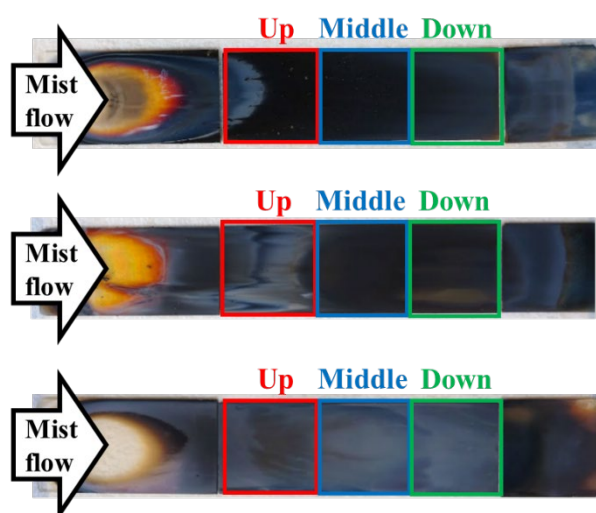


Fig. 2 Optical images of prepared CTS thin films.

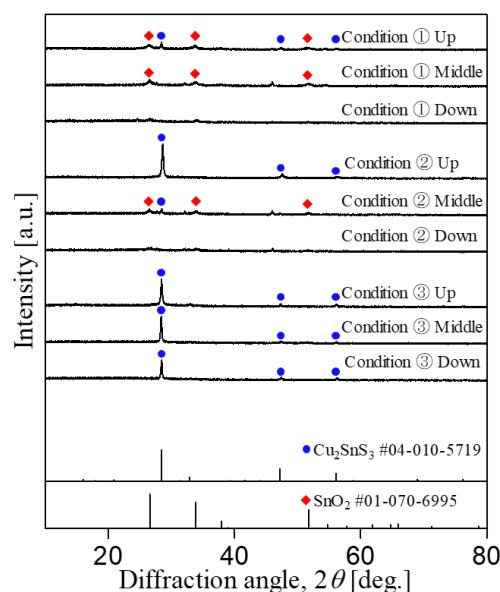


Fig. 3 XRD results of CTS thin films.

CT 側 Lift gas が減ることによって CT ミスト量が減り、相対的な S 量が増えることで全体へ堆積したと推測した。また、ここで確認できたピークのみでは単斜晶系 CTS と立方晶系 CTS の判別が困難であるため、次項でラマン分光法による確認を行った。

Fig. 4 に、Fig. 3 で最も均一に堆積できた条件③における中流ピークのラマン分光測定結果を示す。結果として、単斜晶系 CTS と一致している位置にピークを確認することができた^[9]。よって、Fig. 3 で確認できた XRD パターンは単斜晶系 CTS の ($\bar{1}33$), ($\bar{3}33$), (200)であると推測できる。一方、正方晶系 CTS と考えられるピークも出ていた^[10]。よって、二源系ミストファインチャネルミスト CVD によって、正方晶系 CTS が一部混在しているものの、単斜晶系 CTS を作製できたと推測した。

Table 2 に EPMA によるサンプルの組成比測定結果を示す。条件①と②では、Cu/Sn 比が上流と下流で大きく異なり、S/Metal 比も理想比より小さい値となっている。これは、私達の過去の研究結果から Cu は高温であるほど堆積しやすいことが分かっており、ミスト流入による基温度低下に起因すると考えた^[6]。一方、条件③では中流と下流において組成比が均一化し、理想比に近くなっていることがわかる。これは、CT 側 Lift gas を減らすことで合計ミスト量が減り、ミスト吹き付けによる基板温度低下が抑制されたためであると推測した^[6]。

Fig. 5 に SEM による表面・断面観察結果を示す。なお、観察したサンプルについては各条件において、CTS の XRD ピークがでており最も組成が理想比に近いものを選択した。まず表面について見ると、条件①と比較して、条件②と③では結晶が成長していることが確認できる。これは、ミスト量が減り基板温度の低下が抑制されたためであると考えた。次に断面観察から、すべての条件において膜厚が 1-2 μm 程度であり、光吸収層として十分な膜厚が可能であることが確認できた。

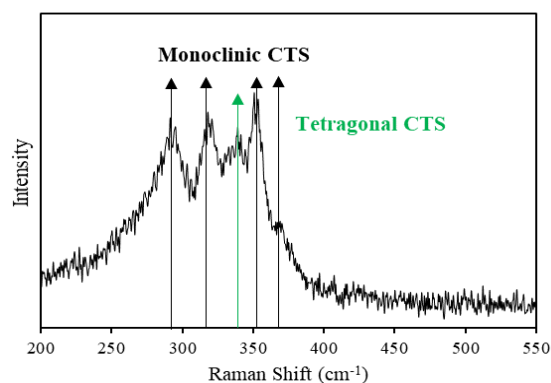
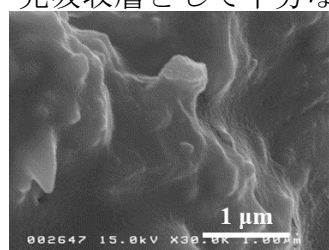


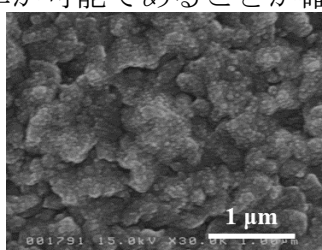
Fig. 4 Raman scattering spectrum.

Table 2 Measured composition ratio.

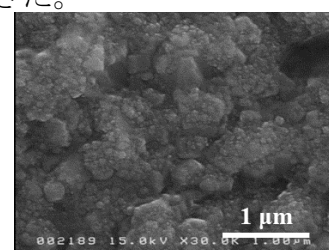
Condition	Position	Composition Ratio	
		Cu/Sn	S/Metal
①	Up	0.520	0.508
	Middle	3.785	0.249
	Down	7.742	0.252
②	Up	1.079	0.554
	Middle	4.253	0.432
	Down	7.267	0.307
③	Up	0.858	0.851
	Middle	2.067	0.799
	Down	1.979	0.800



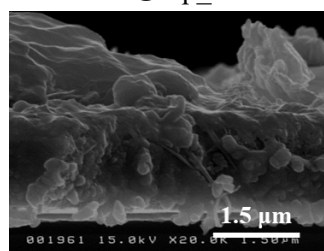
Condition①Up_Surface



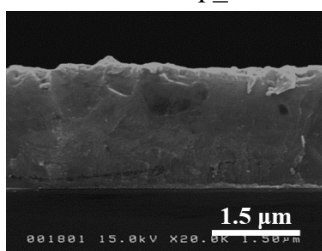
Condition②Up_Surface



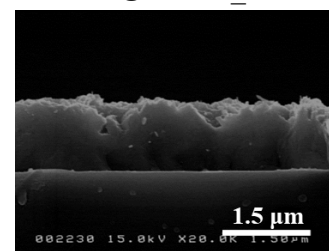
Condition③Middle_Surface



Condition①Up_Cross-section



Condition②Up_Cross-section



Condition③Middle_Cross-section

Fig. 5 Surface and cross-sectional images observed by SEM.

Fig. 6 に各条件のサンプルについて、分光光度計により測定した透過率、反射率を示す。この測定結果から、それぞれのサンプルにおいて透過率の急な低下が見られたため、半導体となっていると推測した。次に、Fig. 6 の結果から $(ah\nu)^2$ プロットを求めて算出したバンドギャップを Fig. 7 に示す。この結果から、条件③は条件①と②よりもバンドギャップが高エネルギー側にシフトしていることがわかる。そして、条件③のバンドギャップについては、一般的に報告されている単斜晶系 CTS の範囲内 ($E_g = 0.92 - 1.02$ eV) の範囲内に収まっている^[3]。条件③でバンドギャップが適正值になった理由としては、組成のずれが小さくなり、理想比に近づいたためであると推測した^[11]。

4. まとめ

本研究では、二源系ミスト CVD 法によって硫化炉を使用せず CTS 薄膜を作製した。また、大面積で均一に堆積させるために、CT 側 Lift gas を操作した。CT 側 Lift gas を半分に減らすことで、理想的な組成比の薄膜を作製できた。これは、相対的な S 量が増えたほか、全体ミスト量が少なくなりミスト流入による温度低下が抑制されたためと推測した。この条件のサンプルについて、XRD は単斜晶系 CTS のピークを示し、ラマン分光法による測定により正方晶系 CTS が一部混在しているものの単斜晶系 CTS のピークが確認できた。また、SEM により光吸収層として適した膜厚堆積を確認した。加えて、透過反射測定と $(ah\nu)^2$ プロットから単斜晶系 CTS 薄膜の特徴を有することを確認した。今後は、アニールを検討し、単相の単斜晶系 CTS ならびに素子化を試みたい。

謝辞 本研究の一部は内田エネルギー科学振興財団の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] T. Kawaharamura, Jpn. J. Appl. Phys., **53**, 05FF08 (2014).
- [2] J. Chantana, et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **206**, 110261 (2020).
- [3] N. Aihara, et al., Appl. Phys. Lett., **108**, 092107 (2016).
- [4] A. Kanai, M. Sugiyama, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **231**, 111315 (2021).
- [5] P. R. Ghediya, et al., J. Electron. Mater., **49**, 6403 (2020).
- [6] K. Tanaka, M. et al., Thin Solid Films, **679** 137820, (2020).
- [7] 立石秀斗 他, 平成 27 年度多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会論文集, 133 (2015).
- [8] G. Sunny, et al., Optik, **144**, 266 (2017).
- [9] D. M. Berg, et al., Appl. Phys. Lett., **100**, 192103 (2012).
- [10] S. Deas, S. B. Krupanidhi, AIP Advance, **6**, 025217 (2016).
- [11] M. Heidariramsheh, et al., Sol. Energy, **224**, 218 (2021).

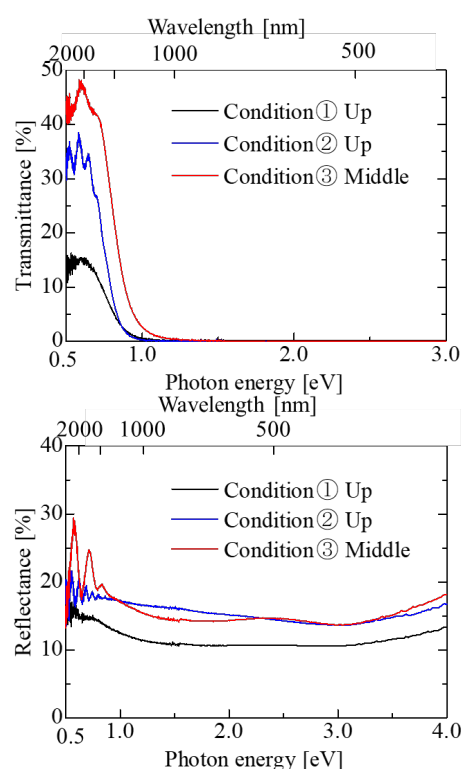


Fig. 6 Transmittance and reflectance spectra.

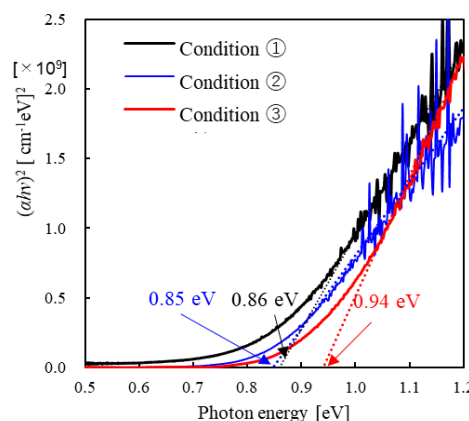


Fig. 7 $(ah\nu)^2$ plot with band gap estimation.

CuBr_{1-x}I_x/ZnO ナノロッド透明太陽電池の効率改善 Efficiency improvement of CuBr_{1-x}I_x/ZnO nanorod transparent solar cells

渡辺 海斗、 藤島 睦、 辻本 直也、 田中久仁彦
長岡技術科学大学

Kaito WATANABE, Chikashi FUJISHIMA, Naoya TSUJIMOTO, Kunihiro
TANAKA

Nagaoka University of Technology

Abstract ZnO seed layer was deposited on a conductive glass substrate by spin coating method, and n-type semiconductor ZnO nanorods were fabricated by hydrothermal synthesis method. Then, CuBr_{1-x}I_x (CuBrI), a p-type semiconductor, was deposited on the nanorods by dip coating method. The power generation was increased by varying the seed layer deposition conditions.

1. はじめに

透明太陽電池は可視光を透過し、人体に有害な紫外光を吸収して電力に変換する太陽電池である。しかし、太陽光のうち紫外光が占める割合は 6%しかない。それを最大限利用するには従来の太陽電池以上の pn 接合の構造的な工夫が必要となる¹⁻³⁾。そこで本研究では透明 n 型半導体に構造制御が容易な ZnO ナノロッドを用い⁴⁻⁶⁾、透明 p 型半導体の CuBr_{1-x}I_x (CuBrI) で埋めることで透明太陽電池を作製した⁷⁻⁹⁾。そして、ZnO ナノロッド層の堆積条件を変化させることで効率改善を試みた。

2. 実験方法

①2-メトキシエタノール 10 ml とモノエタノールアミン 1.5 ml に、酢酸亜鉛二水和物を溶かして溶液を作製した。スピコート法を用いて F 添加 SnO₂ (F-doped tin oxide, FTO) 基板上に堆積させ、ホットプレート上で乾燥させることで ZnO シード層を作製した。スピコート条件は 3000 rpm で 30sec、乾燥時間は 5 min とし、本報告では溶液濃度、スピコート回数、乾燥温度を変化させ観察を行った。

②純水 100 ml に酢酸亜鉛とヘキサメチレンテトラミンを 32.5 mM、ポリエチレンジアミン 0.3 ml を溶かし成長溶液を作製した。この成長溶液の中に上述の ZnO シード層を堆積させたサンプルを入れ、24 時間 90°C に保持することで ZnO ナノロッドを作製した。

③2-メトキシエタノール 11.4 ml、モノエタノールアミン 8.6 ml、純水 6.0 ml に CuI と CuBr を溶かした溶液を作製した。この溶液を保持時間 2 min、引き上げ速度 0.70 mm/sec で 1 回ディップコートを行い ZnO ナノロッドに塗布した。次に、窒素雰囲気中で昇温レート 1°C/min、170°C、5 min のアニールを行って透明太陽電池を作製した。

④Fig. 1 のようにペースト状のカーボンと銀を塗布し乾燥させて簡易的に電極を作製した。

サンプルは走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope, SEM)、X 線回折分析(X-ray diffraction, XRD)、電流-電圧特性(I-V 特性)により評価した。

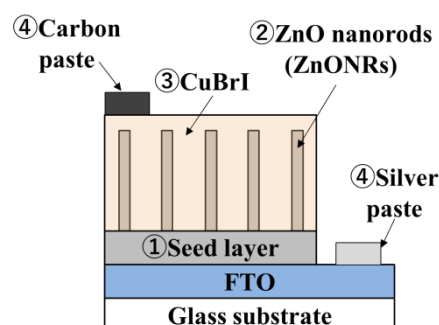


Fig. 1 Schematic structure

3. 結果および考察

3.1 先行研究

バッファ層として高抵抗 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ を導入し導電膜への部分的短絡を抑制することで $I_{\text{sc}}:6.67(\mu\text{A})$ 、 $V_{\text{oc}}:27.7(\text{mV})$ の発電量を得られた¹⁰⁾。しかし、バッファ層は制御困難で部分的短絡が抑制しきれないこと、また、再現性が得にくいといった問題からそれ以上の発電量は観測できずバッファ層の検討を取りやめた。

部分的短絡を抑制することでより大きな発電量の増加を見込めると分かったため、それまで行われていなかった構造的に導電膜に最も近い所にあるシード層堆積条件の最適化を行う必要があった。

本報告ではシード層堆積条件について、溶液濃度を従来濃度の 1.75 M と 0.90 M、スピコート回数を 1~3 回、乾燥温度を 300°C と 500°C とした。

以下に発電量が多く再現性も得られた条件についての結果を示す。

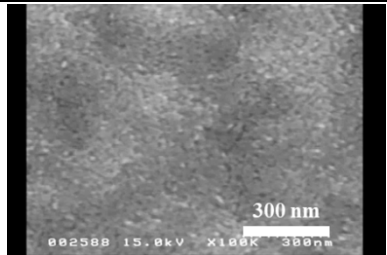
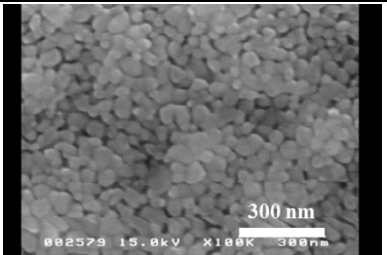
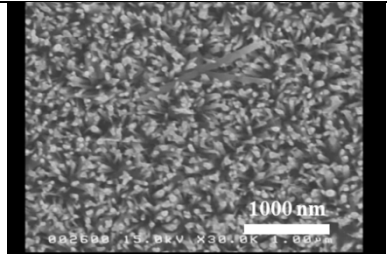
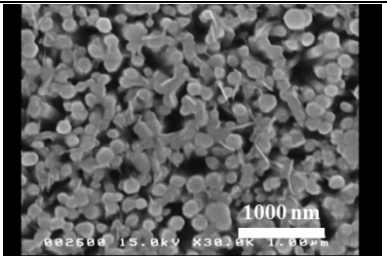
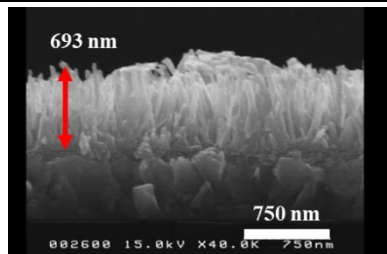
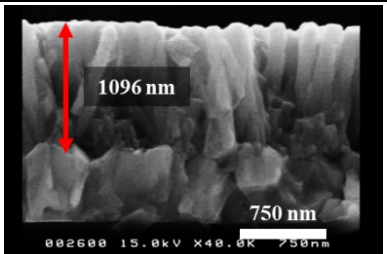
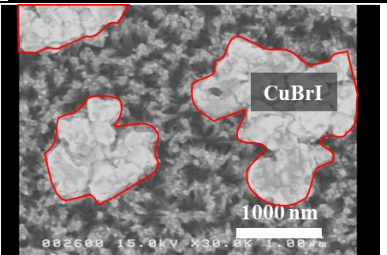
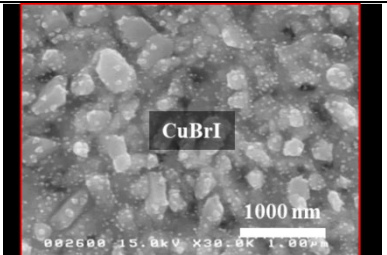
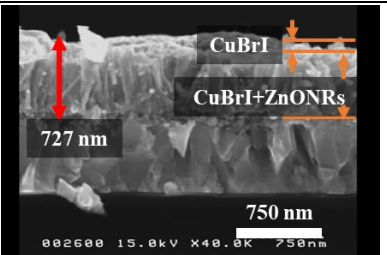
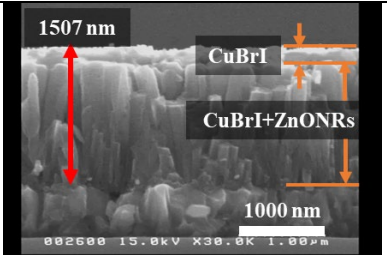
	Drying at 300°C	Drying at 500°C
Seed layer surface		
Nanorods surface		
Nanorods cross section		
pn junction surface		
pn junction cross section		

Fig. 2 SEM images

3.2 シード溶液濃度 0.90 M のシード層堆積条件変化

従来の約半分の溶液濃度(0.90M)について、乾燥温度を 300°Cと 500°C、スピンコート回数を 1~3 回で行った中から、乾燥温度:300°Cと 500°C、スピンコート回数:3 回の結果について Fig. 2 に SEM による各構造の表面と断面形態、Fig. 3 に透明太陽電池の XRD、Fig. 4 に I-V 特性を示す。

従来濃度と同様に各段階の SEM 像を見ると乾燥温度を 300°Cから 500°Cにしたとき、シード層表面の粒径は平均 16.5 nm から 50.4 nm と大きくなった。ナノロッドの太さも平均 54.5 nm から 152 nm、長さも 693 nm から 1096 nm と増加した。CuBrI も乾燥温度上昇に伴って表面に広がっている。また、ナノロッドと pn 接合の断面を比較すると、300°C乾燥では 693 nm から 727 nm、500°C乾燥では 1096 nm から 1507 nm と上昇幅が増加している。従って、乾燥温度上昇に伴って CuBrI はロッド上部にも多く堆積していた。他の条件でも同様の結果だった。

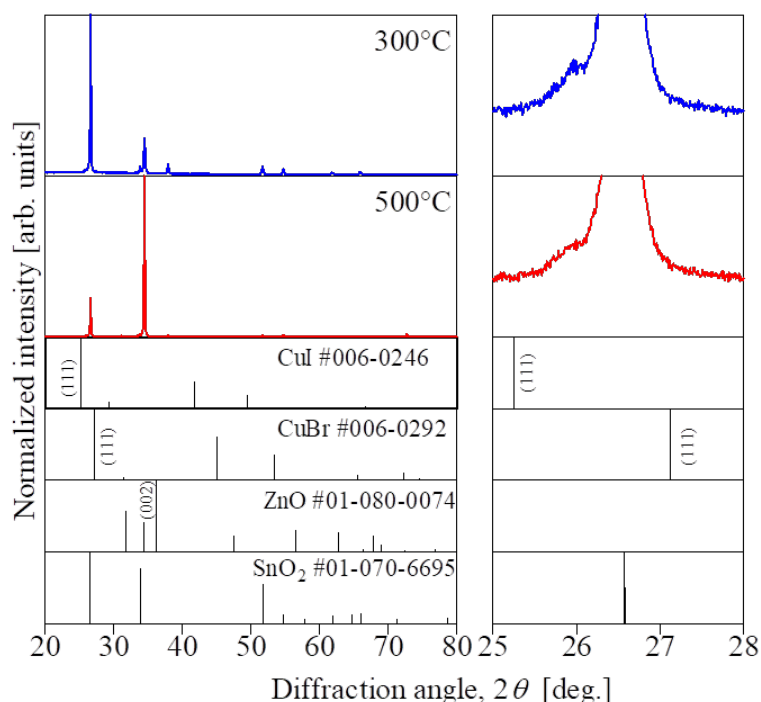


Fig. 3 XRD of solar cells

Fig. 3 左図より、(002)優先配向したウルツ鉱構造の ZnO が形成されていることが分かり、乾燥温度上昇に伴って結晶性が向上していることが分かった。また、右図より 26°付近に二つのピークが重なって現れている。高角度側のピークは FTO 基板に含まれる酸化スズ(SnO₂)のピークである。低角度側のピークは CuI の(111)と CuBr の(111)の間に位置しており、CuBrI 薄膜の報告⁹⁾にある CuBr_{0.4}I_{0.6}のピークと一致する。従って、CuI と CuBr が混晶を作り、閃亜鉛鉱構造の CuBrI となっていることが分かった。他の条件でも同様の結果だった。

スピンコート回数が 1、2 回の場合、乾燥温度を変化させても発電量は増加しなかった。Fig. 2 の SEM による形態観察結果から分かるように、乾燥温度を 300°Cから 500°Cにしたことによって、導電膜への短絡を抑制するようにシード層の結晶がそれぞれの隙間や穴を塞ぐように成長した。また、CuBrI 堆積条件に適合したアスペクト比のロッドになったため pn 接合面が増えた。従って、V_{oc}が大きく増加したサンプルを作ることができたといえる。

スピンコート回数を 1~3 回変化させた場合、コート数が 1、2 回だと発電確率は低いままだった。しかし、スピンコート 3 回の場合はシード層の穴が減り短絡を抑制するため発電確率が高くなったと考えている。

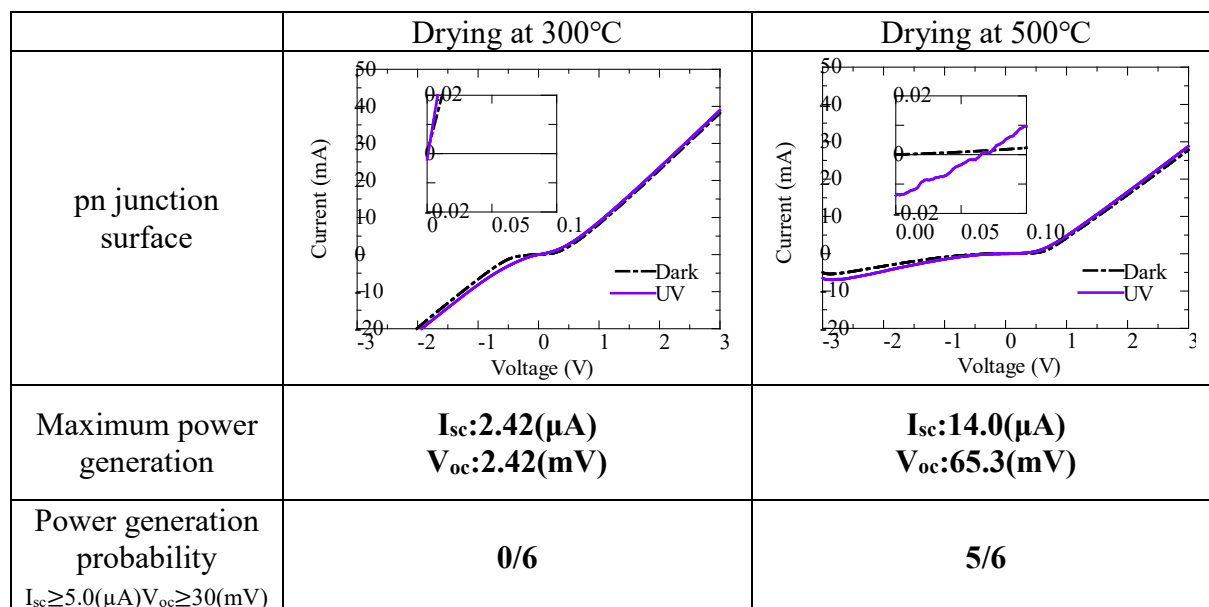


Fig. 4 I-V characteristics and power generation

4. まとめ

溶液濃度、スピンコート回数、乾燥温度といったシード層堆積条件を変化させて透明太陽電池を作製した。SEM による観察の結果、乾燥温度上昇に伴ってシード層の粒径とナノロッドのアスペクト比が増加し、また、ロッド上部に CuBrI が多く堆積した。XRD の結果より、(002)優先配向した ZnO が形成されていることが分かり、乾燥温度上昇に伴って結晶性が向上していることが分かった。また、CuBrI の形成も確認できた。他のシード層堆積条件では発電の改善が見られなかったことを踏まえると 3.2 節の I-V 特性から、シード層溶液の濃度、スピンコート回数、乾燥温度の最適化によって、短絡部の低減で発電量や発電確率は改善することが分かった。

参考文献

- 1) R. Lunt, Appl. Phys. Lett., **101**, 043902 (2012).
- 2) M. Warasawa, Y. Watanabe, J. Ishida, Y. Murata, S. Chichibu and M. Sugiyama, Jpn. J. Appl. Phys., **52**, 021102 (2013).
- 3) R. Lunt and V. Bulovic, Appl. Phys. Lett., **98**, 113305 (2011).
- 4) E. Caloppini, J. Rochford, H. Chen, G. Saraf, Y. Lu, A. Hagfeldt and G. Boschloo, J. Phys. Chem. B, **110**, 16159 (2006).
- 5) H. Gao et al., Mater. Res. Bull., **43**, 3345 (2008).
- 6) L. Vayssieres, Adv. Mater., **15**, 464 (2003).
- 7) B. Bouhafs, H. Heireche, W. Sekkal, H. Aourag, M. Ferhat and M. Certier, Phys. Stat. Solidi B, **209**, 339 (1998).
- 8) K. Tanaka, R. Mori, J. Solid State Chem., **293**, 121786 (2021).
- 9) T. Harada, S. Tao, T. Imamura, K. Moriya, N. Saito and K. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., **57**, 02CB05 (2017).
- 10) 渡辺 海斗、森 涼太、田中 久仁彦、令和 2 年度 応用物理学会多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会論文集 23 (2020).

太陽電池材料 $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y\text{S}_3$ からの発光スペクトルの Cu/IV 族比依存性 Cu/IV ratio dependence of photoluminescence spectra from solar cell material $\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y\text{S}_3$

阿部 司, 田中 久仁彦*
長岡技術科学大学
Tsukasa Abe, Kunihiro Tanaka
Nagaoka University of Technology
*Email : tanaka@vos.nagaokaut.ac.jp

Abstract $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ (CTGS) which is composed of non-toxic elements is a promising candidate for the absorber layer of single junction solar cells. However, there are few reports on the basic properties of CTGS. Therefore, CTGS with Cu-poor, Cu-almost stoichiometric, and Cu-rich compositions were prepared and the photoluminescence spectra were observed. As a result, dominated luminescence was observed around 1.4 eV, which has a sharp and slightly sharp peaks. The sharp and slightly sharp peaks were attributed to exciton and donor acceptor pair recombination luminescence, respectively. The slightly sharp peak was weak in Cu-rich composition, it is considered to be caused by Cu vacancy.

1. はじめに

近年, 化合物太陽電池である $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS)太陽電池は最高変換効率 23.35%^[1]を達成し, 注目されている. しかし, CIGS の Se は有毒な元素であり, 廃棄時の環境への悪影響が懸念される. そのため, 無毒な元素を用いた太陽電池材料の研究は重要である. CIGS の代替材料の一つに Cu_2SnS_3 (CTS)が挙げられる. CTS は無毒な元素から構成されており, 直接遷移半導体で 10^4 cm^{-1} 以上の大きい光吸収係数を有し, 薄膜化が可能な点から関心を集めている^[2-4]. しかし, バンドギャップエネルギー(E_g)が 0.92~0.95 eV 程度であり^[5], 単接合太陽電池で最適とされる 1.4 eV を達成できない. そこで, CTS と Cu_2GeS_3 (CGS)の混晶である $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ (CTGS)という材料が注目されている. CTGS は無毒な元素で構成されている. また CGS の光吸収係数は 10^4 cm^{-1} 以上と報告されている^[6]ため, CTS と CGS の混晶である CTGS も同程度の光吸収係数を有すると予測される. さらに, $\text{Ge}/(\text{Sn}+\text{Ge})$ 比によって E_g が 0.86~1.53 eV の範囲で変化し^[7], 最高変換効率 6.7%^[8]を達成している. しかし, 現在 CTGS の物性報告は少なく, 十分に調べられていない. また, CTS の変換効率は Cu/Sn 比に依存していることが報告されているが^[9], CTGS においても同様の特性があるか調査されていない. そこで本研究では Cu 量を変えて CTGS を作製し, フォトルミネッセンス(PL)観測により欠陥の検討を行った.

2. 実験方法

CTGS は固相成長により作製した. 原料には Cu_2S (フルウチ化学, 3N), SnS_2 (高純度化学研究所, 3N), GeS_2 (高純度化学研究所, 4N), S(高純度化学研究所, 4N)を使用した. 原料粉末を 1 時間混合しペレット状に加圧成型した後, 石英アンプルへ真空封入した. この時, ペレットとは別に 50 mg の S を封入した. その後, 管状電気炉で加熱し固相成長させた. 固相成長の温度条件は昇温レートを $2^\circ\text{C}/\text{min}$ として 400°C まで昇温し 24 時間保持, その後 750°C まで昇温して 72 時間保持したのち, 急冷した. 試料の仕込み組成比は文献^[10]より 1.4 eV に近づけるため $\text{Ge}/(\text{Sn}+\text{Ge})=0.8$ とし, $\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Ge})$ 比を変更して作製した.

作製した試料は XRD により化合物の同定, EPMA により組成比の調査, PL 観測により物性調査を行った. PL 観測においては, 励起光源に $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ レーザーの第二高調波(波長:532 nm)を用い, 励起光強度依存性及び試料温度依存性を調べた. 試料温度依存性は 6~300 K の範囲で観測した. 観測試料の PL はポリクロメータ(焦点距離:

750 mm, スリット幅 0.1 mm)で分光し, InGaAs-CCD により検出した. なお, 刻線数は 150 mm^{-1} の回折格子を使用し, 波長分解能は約 0.87 nm である.

3. 結果および考察

EPMA による組成分析結果を Table 1 に示す. 表中の Cu, Sn, Ge, S は EPMA の実際の測定値であり, $\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Ge})$, $\text{Ge}/(\text{Sn}+\text{Ge})$, S/metal は測定値から計算した値である. Table 1 より, $\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Ge}) = 1.85$ の Cu-poor 組成と $\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Ge}) = 1.92$ の化学量論組成に近い組成(以下, 名目上 Cu-stoichiometric と表記), $\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Ge}) = 2.25$ の Cu-rich 組成の試料が得られたと判断した. またどの試料も $\text{Ge}/(\text{Sn}+\text{Ge})$ が約 0.8, S/metal が 1 未満となった. 文献^[10]で示されている $\text{Ge}/(\text{Sn}+\text{Ge})$ 比と E_g の関係より, これらの試料の E_g は約 1.4 eV と推定した.

Table 1 EPMA results.

	Cu	Sn	Ge	S	$\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Ge})$	$\text{Ge}/(\text{Sn}+\text{Ge})$	S/metal
Cu-poor	36.70	3.59	16.24	43.48	1.85	0.82	0.77
Cu-stoichiometric	35.16	3.51	14.81	46.52	1.92	0.81	0.87
Cu-rich	39.69	3.32	14.33	42.67	2.25	0.81	0.75

CTGS 試料の XRD パターンを Figs. 1, 2 に示す. Fig. 1 より, 全試料で単斜晶 CGS (PDF 01-0088-0827) に似た傾向の XRD パターンが確認された. また, Fig. 2 よりメインピークが単斜晶 CTS (PDF 01-070-6338) と単斜晶 CGS のメインピーク間で観測された. 他のピークに関しても単斜晶 CGS よりも低角度側に存在することが確認された. そのため, 作製した CTGS 試料は単斜晶構造であると考えている. EPMA と XRD より Cu 量を変化させた CTGS 試料を作製できたと判断し, PL 観測を行った.

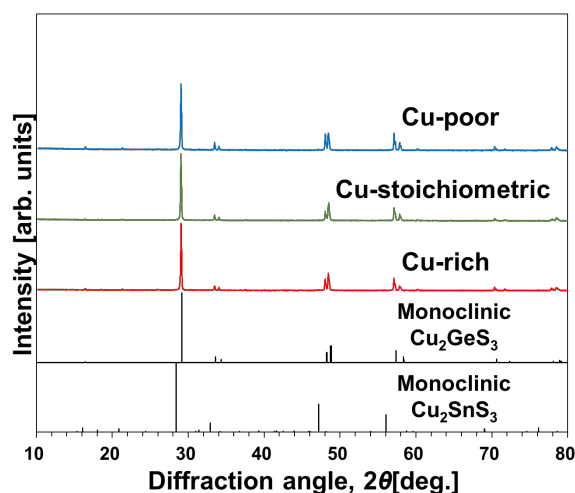


Fig. 1 XRD patterns. (10~80°)

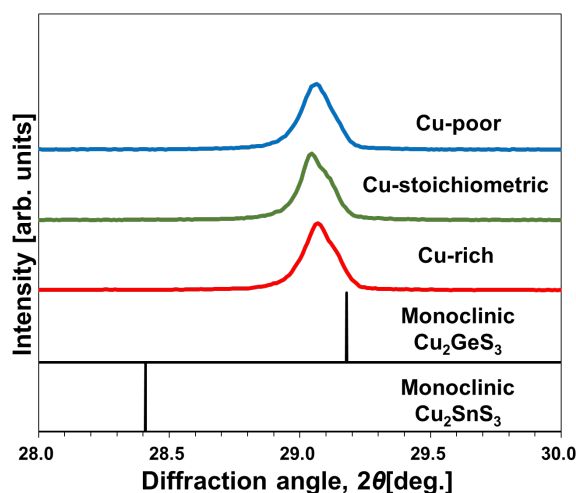


Fig. 2 XRD patterns. (28~30°)

Fig. 3 に試料温度依存性の観測結果を示す. Fig. 3 より, 全試料で 1.4 eV 付近に鋭いピーク(P1)とそれより低エネルギー側にやや鋭いピーク(P2)が観測された. Cu-rich 組成 CTGS 単結晶の PL 報告^[10]において, 高エネルギー側に鋭い励起子発光と低エネルギー側にややブロードなドナー・アクセプタ対(DAP)再結合発光が観測されている. そのため, P1 は励起子発光, P2 は DAP 再結合発光である可能性がある. 各組成の P1 と P2 を比較すると, Cu-rich 組成で発光強度が弱いことが分かる. そのため P1, P2 に含まれる発光は Cu-rich 組成で生じる確率が低い, Cu 空孔(V_{Cu})を起因としている可能性がある. また, 強度が弱い原因としては, 非放射再結合が多い, 発光の基となるキャリアが少ないことが考えられ, Cu-rich 組成では発電効率が低くなると推測している.

また, Cu-rich 組成の 0.9~1.2 eV にかけて幅の広い発光(P3)が観測された. この発光は Cu-rich 組成だけでなく Cu-poor, Cu-stoichiometric 組成でも観測された. Fig. 4 に各組成の P3 について拡大したものを示す. Fig. 4 より, 全ての組成で P3 の形状が似ていることが分かる. よって, これらの発光は同一の発光機構の可能性が高いと考えている. また, 観測範囲が 0.9~1.2 eV と E_g の推測値である 1.4 eV よりも深い準位の発光であるため起因となる欠陥は効率低下の要因になり得ると推測している.

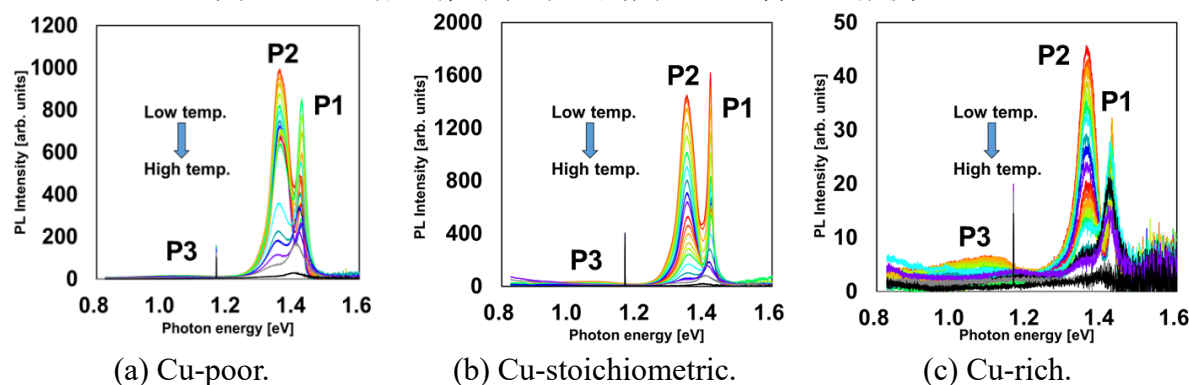


Fig. 3 Temperature dependence of PL spectra from CTGS.

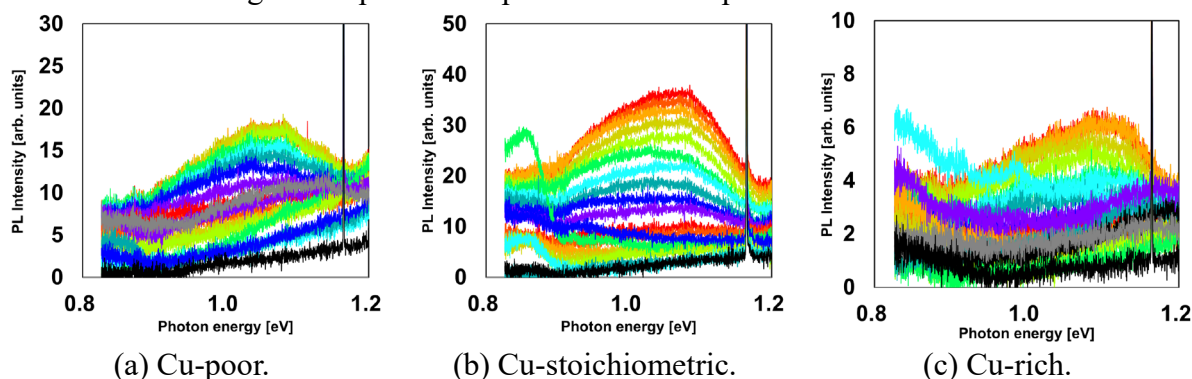


Fig. 4 Expanded temperature dependence of PL spectra from CTGS.

P1 と P2 の分析のために Cu-stoichiometric 組成の PL スペクトルをピーク分離した. Fig. 5 にピーク分離の結果を示す. P1 は紫の peak1, 赤の peak2 に, P2 は緑の peak3, オレンジの peak4 に分離された.

Fig. 6 に Cu-stoichiometric 組成における各ピークの積分強度 I_{PL} の励起強度 P_{exc} 依存性を示す. 半導体の PL 観測では式(1)のべき乗則が成立することが知られている.

$$I_{PL} \propto P_{exc}^{\gamma} \quad (1)$$

欠陥に関する発光は $\gamma < 1$ となり, 励起子発光またはバンド間(BB)再結合発光では $1 < \gamma < 2$ となる. peak1 は $\gamma > 1$, E_g の推測値である 1.4 eV 付近で観測されたことから励起子発光と推測した. peak2~peak4 は $\gamma < 1$, ピークシフト量が 10 meV/dec.以下であったことから DAP 再結合発光と考えている.

Fig. 7 に各ピークの積分強度 I_{PL} の試料温度依存性を示す. Fig. 7 より文献の式^[11]を用いてフィッティングを行い, 活性化エネルギーを求めた. その結果, 全てのピークで活性化エネルギーが 26 meV 以下となった. この結果と発光機構の解

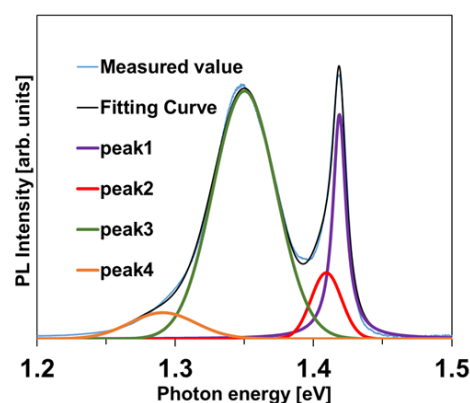


Fig. 5 Peak separation results of Cu-stoichiometric CTGS.

析結果より, peak2~peak4 は浅い準位の DAP 再結合発光と考えた. 室温相当のエネルギーである 26 meV よりも浅い位置にある欠陥準位は室温下で電子が熱励起されるため, キャリアの再結合中心にならない. そのため peak2~peak4 の起因となる欠陥は発電効率低下の要因になる可能性が低いと判断した.

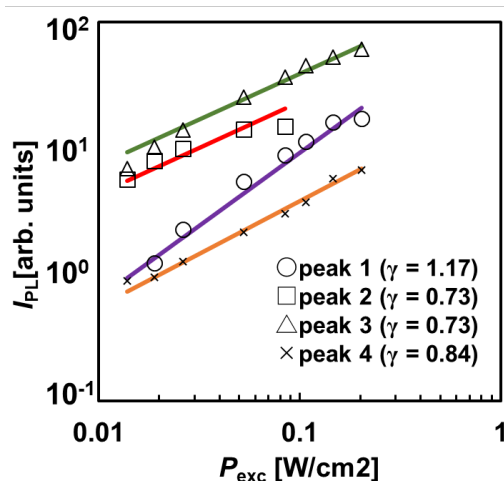


Fig. 6 Relationship between I_{PL} and P_{exc}^γ .

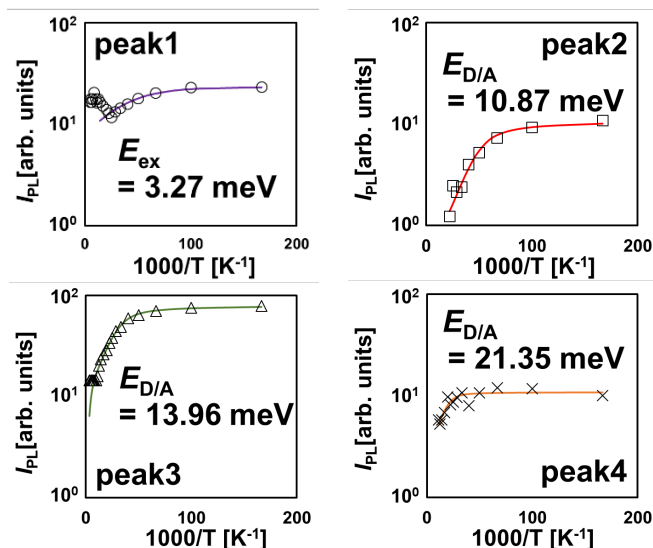


Fig. 7 Relationship between temperature and integrated PL intensity.

4. 結論

Cu 量を変えて CTGS を作製し, PL 観測により物性調査を行った. XRD と EPMA より作製した試料は Cu-poor と Cu-stoichiometric, Cu-rich 組成の単斜晶 CTGS であると判断した. CTGS 試料の PL を観測した結果, 1.4 eV 付近に鋭いピーク P1 とそれより低エネルギー側にやや鋭いピーク P2 が観測された. P1 と P2 は Cu-rich 組成で発光強度が弱い点より, これらの発光は V_{Cu} を起因としている, Cu-rich 組成は発電効率が低くなると推測した. 分析を行った結果, P1 と P2 に含まれる発光は浅い準位の DAP 再結合発光と推測し, 起因となる欠陥は発電効率低下の要因になる可能性が低いと考えている. さらに, 0.9~1.2 eV にかけて幅の広い発光 P3 が観測された. P3 は深い準位の発光であるため起因となる欠陥は効率低下の要因になり得ると推測している.

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP20H02680 の助成を受けたものである.

参考文献

- [1] M. A. Green et al., Prog. Photovolt. Res., **30** (2022) 630.
- [2] T. Nomura et al., Phys. Status Solidi C **10** (2013) 1093.
- [3] K. Chino et al., Jpn. J. Appl. Phys., **51** (2012) 10NC35.
- [4] N. Aihara et al., Phys. Status Solidi C **10** (2013) 1086.
- [5] A. Kanai et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **231** (2021) 111315.
- [6] H. Araki et al., Jpn. J. Appl. Phys., **53** (2014) 05FW10.
- [7] H. Araki et al., Phys. Status Solidi C **14** (2017) 1600199.
- [8] M. Umehara et al., Appl. Phys. Express, **9** (2016) 072301.
- [9] S. Sasagawa et al., Jpn. J. Appl. Phys., **57** (2018) 08RC11.
- [10] N. Aihara, K. Tanaka, AIP Advances, **8** (2018) 095323.
- [11] N. Aihara et al., Phys. Status Solidi B **254** (2017) 1700118.

Cu₂GeS₃/ZnS 積層プリカーサの硫化による Cu₂ZnGeS₄ 薄膜の作製 Fabrication of Cu₂ZnGeS₄ thin films by sulfurization of Cu₂GeS₃/ZnS stacked precursors

高橋 昌也, 大橋 亮太, 佐藤 春夫, 荒木 秀明
長岡工業高等専門学校 物質工学科

Masaya Takahashi, Ryota Ohashi, Haruo Sato, Hideaki Araki
National Institute of Technology, Nagaoka College, Department of Materials Engineering

Abstract The fabrication of Cu₂ZnGeS₄ (CZGS) was realized by depositing ZnS on a co-evaporated Cu₂GeS₃ film by RF sputtering, followed by sulfurizing. After sulfurization, CZGS thin films with Cu/Ge ratios of 2.1 and 1.6, and Zn/Ge ratios of 1.5 and 2.0 were obtained. The thin films obtained after sulfurization were assigned to tetragonal CZGS with ZnS segregation on the basis of X-ray diffraction and Raman measurements. The CZGS film with a Cu-poor and significantly Zn-rich composition showed a higher V_{oc} and lower J_{sc} than did the CZGS film with a Cu-rich and Zn-rich composition. This suggests that good p-n junctions were formed in CZGS films with Cu-poor cells but the efficiency decreased because of the increase in series resistance due to ZnS segregation.

1. はじめに

近年, 単接合型太陽電池として Si 太陽電池にて 27.7 %, CIGS 太陽電池にて 23.35 %, ペロブスカイト太陽電池にて 25.5 %が報告されている¹⁾。さらなる変換効率向上のために多接合型太陽電池の開発が進められている。現時点では, トップセルに 2.1 eV のバンドギャップを持つ AlGaInP を用いた 6 接合型太陽電池にて 47.1 %が報告されている²⁾。しかし, 希少元素 In, Ga や有毒元素 As が主な構成元素となっているため, 将来的に大量生産が容易ではない。そこで, 我々は手始めに主に汎用材料から構成されており, 10^4 cm^{-1} という高い光吸収係数³⁾とトップセルに適切な $\sim 2.2 \text{ eV}$ のワイドなバンドギャップ³⁻⁸⁾を持つ Cu₂ZnGeS₄(CZGS)に着目した。CZGS 薄膜太陽電池は酸化物プリカーサを硫化することによって開放電圧(V_{oc})=0.70 V を得られる⁹⁾ ことや, スプレー蒸着した薄膜を硫化することによって変換効率(PCE)=0.74%が得られる⁶⁾ ことが報告されている。また, 我々のグループにおいて金属積層プリカーサの硫化によって CZGS 薄膜太陽電池を作製し, PCE=0.39 %, V_{oc} =0.62 V を報告してきた⁴⁾。そこで本研究では, 変換効率向上のために同時蒸着 Cu₂GeS₃(CGS)薄膜上に RF マグネトロンスパッタ法を用いて ZnS を成膜し, 硫化することで緻密な CZGS 薄膜の作製を試みた。

2. 実験方法

Eagle XG 基板上に下部電極として DC マグネトロンスパッタ法で厚さ 1.3 μm となるように成膜した Mo 層上に, 同時蒸着装置を用いて基板加熱なしで Cu, Ge, S を 3 時間, 成膜した。また, Ge セルの温度は 1200 °C, Cu セルの温度を 1060 °C, S セルの温度は 150 °C とし, 800 °C で熱クラッキングすることで同時蒸着し, CGS 薄膜を作製した。得られた CGS 薄膜上に RF マグネトロンスパッタ法で ZnS の膜厚が 296 nm となるように積層した。この Eagle XG/Mo/CGS/ZnS 積層プリカーサを硫黄 100 mg の入ったガラス容器に入れて, 窒素雰囲気下の管状炉を用いて 570 °C まで 10 °C/min で昇温, 2 時間保持, 放冷させることで硫化処理を行った。得られた CZGS 薄膜は X 線

回折分析(XRD), ラマン分光により化合物の同定と結晶構造の解析, 蛍光 X 線分析(XRF)を用いて組成分析及び膜厚評価, 走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて断面及び表面形態観察を行った。得られた CZGS 薄膜に Chemical bath deposition 法を用いて n 型 CdS バッファ層を堆積させ, 大気下で 200 °C, 30 min アニールを行った¹⁰⁾。次に, RF マグネトロンスパッタ法で透明導電窓層として ZnO:Al を成膜し, 真空蒸着法で櫛型上部電極として Al を蒸着した。作製した Eagle XG/Mo/CZGS/CdS/ZnO:Al/Al 構造の CZGS 薄膜太陽電池セルは, ソーラーシミュレーターを用いて AM1.5, 100 mW/cm² 照射下で光起電力特性を評価した。

3. 結果および考察

Table 1.に Eagle XG/Mo 上に同時蒸着により作製した CGS 薄膜とその薄膜に ZnS を積層して硫化することによって得られた CZGS 薄膜を XRF 測定の結果を示す。

Table 1. Compositions of CGS and obtained CZGS.

	Thickness (μm)	CZGS-1(Cu-rich)			Thickness (μm)	CZGS-2(Cu-poor)		
		Cu/Ge	Zn/Ge	S/Metal		Cu/Ge	Zn/Ge	S/Metal
Cu ₂ GeS ₃	0.73	1.9	-	0.81	0.65	1.3	-	0.85
Cu ₂ ZnGeS ₄	1.3	2.1	1.5	1.3	1.3	1.6	2.0	1.3

Cu/Ge=1.9 の CGS 薄膜を用いて作製された CZGS-1 は, Cu/Ge=2.1 と, CZGS の化学量論比に近く, 僅かに Cu-rich な組成となった。一方, Cu/Ge=1.3 と大幅に Ge 過剰な CGS 薄膜を用いて作製した CZGS-2 は, Cu/Ge=1.6 と大幅に Cu-poor となるとともに Zn/Ge=2.0 の著しく Zn 過剰な組成となった。蒸気圧の高い硫化ゲルマニウムとして再蒸発したため CGS 時に比べ CZGS-1, -2 では Ge が減少したと考えられる。硫化後の CZGS 組成の最適化について CGS の膜厚や組成, ZnS の膜厚等の更なる検討が必要である。

Fig.1 にこれらの薄膜の XRD 回折パターンを示す。Tetragonal 構造 CZGS と Cubic 構造 ZnS に帰属されるピークが観察され, CZGS が形成されたことが確認できた。また, 著しく Zn 過剰な CZGS-2 の ZnS のピークは, CZGS-1 と比べて明瞭であり, 多くの ZnS の偏析があると考えられる。Fig.2 にこれらの薄膜のラマンスペクトルを示す。290, 314, 357, 403 cm⁻¹ 付近に CZGS に帰属できるピークが観察された¹¹⁾。これら

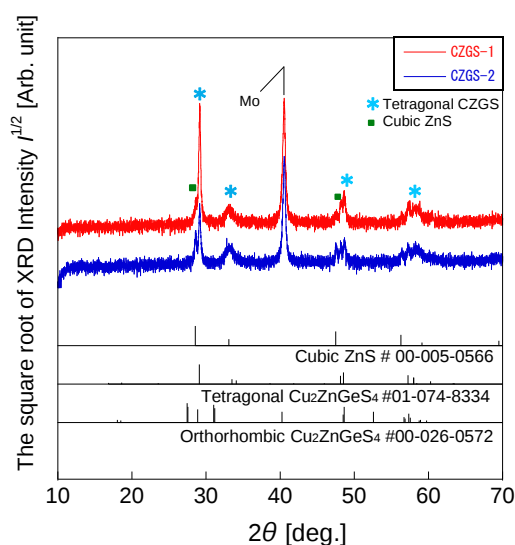


Fig. 1 XRD patterns of CZGS thin films.

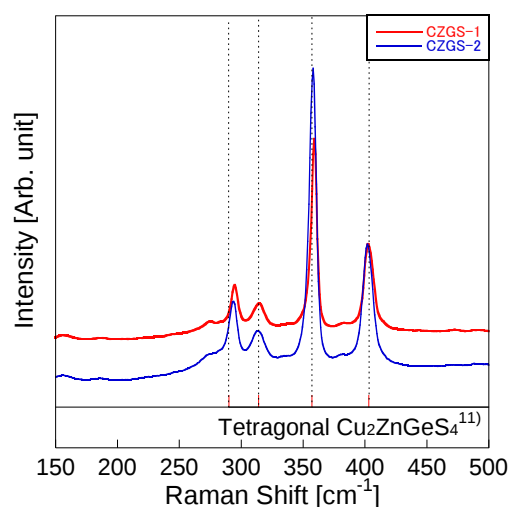


Fig. 2 Raman spectra of CZGS thin films.

の結果より，同時蒸着 CGS 薄膜に ZnS を成膜してから硫化することで CZGS を作製できることが分かった。また，類似化合物である $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ では，Cu-poor かつ Zn-rich な組成において，良好なセル特性が得られることが報告されていることから¹²⁾，本実験においても Zn-rich な組成となるようにプリカーサを作製したが，結果として，余剰な ZnS が異相として偏析したと考えられる。今後，組成比の最適化に向けて積層する ZnS の膜厚を減らすことによって CZGS 形成時の ZnS の偏析が抑制され，単相の CZGS が形成できると期待される。

Fig.3 に作製した CZGS 薄膜の断面及び表面 SEM 像を示す。Fig.3 (a)の断面観察より，CZGS 層は CZGS-1, -2 とともに， $1.3\ \mu\text{m}$ 程度であり，Mo と CZGS 界面に厚さ $0.4\ \mu\text{m}$ 程度の MoS_2 と考えられる層が形成されることが分かった。Fig.3 (b)の表面観察より，ピンホール等の空隙の無い緻密な薄膜が得られたことが確認された。

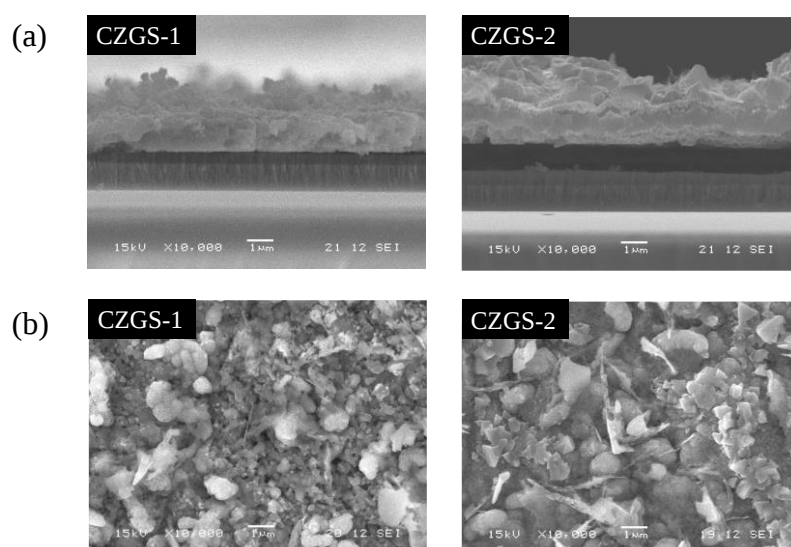


Fig.3 (a) Cross-sectional SEM images of CZGS thin films. (b) Surface SEM images of CZGS thin films. CZGS-2 of (a) has a gap because the interface between Mo and CZGS was peeled off when the SEM sample was prepared.

Fig. 4 に作製した CZGS セルの入射光の波長に対する外部量子効率と外部量子効率の一次微分値を示す。CZGS-1, -2 とともにバンドギャップは，一次微分の極小値の波長から $2.3\ \text{eV}$ であると推定され，CZGS の文献値のバンドギャップ $\sim 2.2\ \text{eV}$ ³⁻⁸⁾ に近く，CZGS が光吸収層として機能していることが示唆された。

作製した CZGS 薄膜太陽電池セルの光起電力特性を Table 2.及び Fig. 5 に示す。CZGS-2 よりも CZGS-1 の方が良好な変換効率(PCE)が得られた。開放電圧(V_{oc})においては CZGS-2 の方が高く，CZGS-1 に比べ，CZGS-2 のセルの方が，より良好な p-n 接合が形成されていると考えられる。しかし，CZGS-2 では，Zn/Ge=2.0 の著しい Zn 過剰組成であったため ZnS の偏析が多かったと考えられ，高抵抗となり，直列抵抗成分が増大したため，効率は低くなったと考えられる。

Table 2. Photovoltaic characteristics of the best cells.

	Area[cm^2]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF[-]	PCE[%]
CZGS-1 (Cu-rich)	0.204	0.477	0.487	0.416	0.0967
CZGS-2 (Cu-poor)	0.230	0.621	0.236	0.319	0.0467

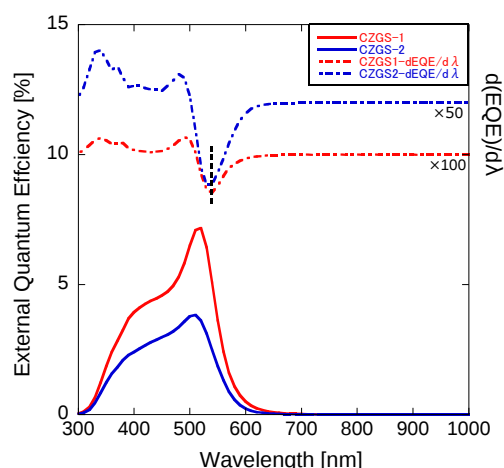


Fig. 4 EQE spectra and the first EQE derivative of typical CZGS solar cells.

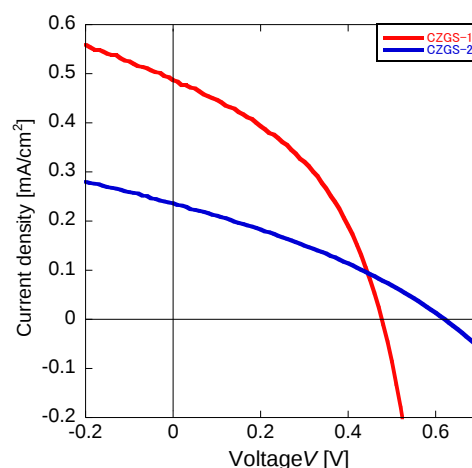


Fig. 5 J-V characteristics of CZGS solar cells.

4. 結論

Eagle XG/Mo 上に同時蒸着により作製した CGS 薄膜に RF マグネトロンスパッタ法にて ZnS を積層して CGS/ZnS 積層プリカーサを作製し、これを硫黄と共に 570°C で 2 時間、硫化することによって CZGS 薄膜を作製した。作製した CZGS セルの光吸収端波長から見積もられたバンドギャップは約 2.3 eV であり、タンデム型太陽電池のトップセルとしての活用が期待される。また、Cu-poor 組成のセルにおいて、高い開放電圧が得られ、Cu-poor 組成において良好な p-n 接合の形成が示唆されたが、Zn/Ge 比が著しく高く、直列抵抗が増大し、変換効率は低くなったと考えられる。Zn 組成の最適化により、さらに光起電力特性を向上が期待される。

謝辞

本研究の一部は、科研費 JP19H02663 の助成を受けました。また、分析の一部は長岡高専オープンソリューションセンターで実施されました。

参考文献

- 1) M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis and X. Hao, Prog. Photovolt. Res. Appl., **29**, 567 (2021).
- 2) J. F. Geisz, R. M. France, K. L. Schulte, M. A. Steiner, A. G. Norman, H. L. Guthrey, M. R. Young, T. Song and T. Moriarty, Nat. Energy, **5**, 326 (2020).
- 3) A. M. Ayala, N. R. Mathews, M. Pal, G. K. Gupta, A. Dixit and X. Mathew, Thin Solid Films, **676**, 68 (2019).
- 4) K. Chino, J. Koike H. Takayama, Y. Kubo and H. Araki, RE2010 Proc., P-Pv-15 (2010).
- 5) L. Huang, H. Deng, J. He, X. Meng, J. Tao, H. Cao, L. Sun, P. Yang and J. Chu, Mater. Lett., **159**, 1 (2015).
- 6) S. Ikeda, S. Fujikawa, T. Harada, T. H. Nguyen, S. Nakanishi, T. Takayama, A. Iwase and A. Kudo, Appl. Energy Mater., **2**, 6911 (2019).
- 7) J. Li, X. Gao, L. Han, X. Yang and H. Liu, Mater. Lett., **163**, 111 (2016).
- 8) L. Shi, P. Yin, H. Zhu and Q. Li, Langmuir, **29**, 8713 (2013).
- 9) G. Chen, W. Wang, S. Chen, Z. Whang, Z. Huang, B. Zhang and X. Kong, J. Alloy. Compd., **718**, 236 (2017).
- 10) D. Motai, R. Ohashi and H. Araki, Jpn. J. Appl. Phys., (2021) ; (in press).
- 11) M. Courel, T. G. Sanchez, N. R. Mathews and X. Mathew, J. Phys. D. Appl. Phys., **51**, 095107 (2018).
- 12) H. Katagiri, K. Jimbo, M. Tahara, H. Araki and K. Oishi, Proc. Mater. Res. Soc. Symp., **1165**, M04-01 (2009).