

研究成果報告書

所属機関 長岡技術科学大学

職名 教授 氏名 田中久仁彦

研究テーマ

元素戦略を考慮した総合的な環境保全に資する太陽電池の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

現在、市販太陽電池の1割がCuIn_{1-x}Ga_xSe₂薄膜太陽電池(=CIGS系)、9割が多結晶・単結晶シリコン太陽電池(=Si系)である。CIGS系は有毒のSe、高価で貴重なレアメタルのIn、Gaを含む。Siは光吸収量が少なくCIGS系の100倍の厚さが必要で原料消費が多く、かつSi系太陽電池は製法が複雑で高価である。そのため、無毒で安価で豊富な汎用元素からなるCu₂SnS₃(CTS)薄膜太陽電池が注目されている。CTSは光吸収量が多くCIGSと同じく非常に薄くすることが可能で、安価で環境に優しい太陽電池を実現できる。しかし、CTSはバンドギャップE_gが小さく、短波長の光を効率良く電力変換できず、未利用な光が多い。

このCTSのSnの一部をGeで置き換えると(=Cu₂Sn_{1-x}Ge_xS₃)Ge含有量でE_gを制御でき、CTSよりE_gを広げられるため高効率太陽電池を作ることが可能である。そのため、これまでCu₂Sn_{1-x}Ge_xS₃の低コスト薄膜化、基礎物性に関する研究を進めてきた(Jpn. J. Appl. Phys. **59** (2020) SCCB14, 他3報)。ところが、Geは希少で高価であり、また、Ge置換ではE_gの制御範囲が0.9~1.6 eVと狭い。単層(重ねない)太陽電池ではE_g = 1.4 eVで最大発電効率となるため、上記制御範囲でも問題ないが、更なる高効率化を狙うには、発電が得意な波長が異なる太陽電池を複数枚重ねた多接合太陽電池が有効であり、その場合、E_g = 1.9 eV、1.4 eV、1.0 eVの3種類を重ねると高効率を得ることが可能となる。そこで、Geより遥かに安価で豊富に存在し、かつ、E_gの制御範囲が1.0~2.6 eVと格段に広がる、Snの一部をSiで置換したCu₂Sn_{1-x}Si_xS₃(=CTSis)に着目した。

しかし、CTSisはまだ研究がほとんど進んでおらず、公表されている査読付き論文数は1桁と少ない。またCTSisは真空プロセスでの成膜しかできておらず、高品質なものがない。もし、大気圧下で高品質なCTSis薄膜を作製できればコストと環境負荷を減らすと同時にプロセスの簡略化が可能である。

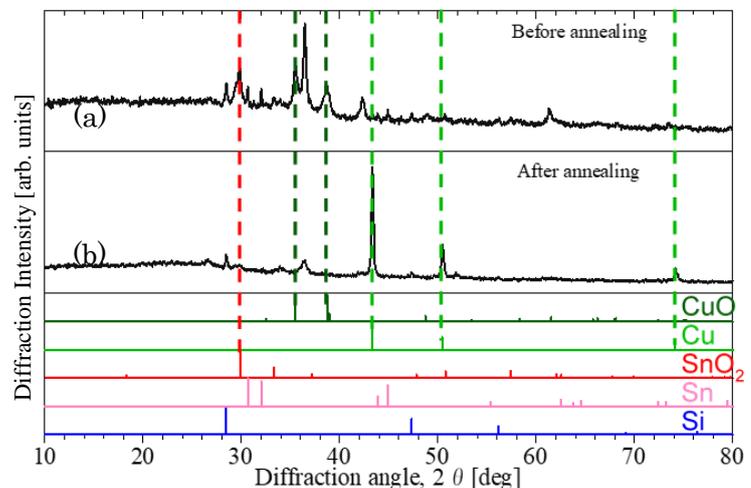
大気圧下での成膜法に溶液塗布法がある。しかし、Siを含む液体化合物は高価・有毒のものが多くこれを用いた溶液塗布による成膜は非常に難しい。一方、安価なSiを含む液体化合物はSiと酸素0の結合があり、これを切断して硫黄Sを付加することは不可能に近い。

そこで本研究では大気圧下成膜法である微粒子塗布法による高品質CTSis薄膜の作製法を確立し、多接合CTSis太陽電池作製のための基礎技術を確立することを目的とした。

2. 研究成果および考察

2-1 実験方法

CTSis薄膜は、分散剤としてTriton X-100を添加した純水にCu(粒径25 nm)、Si(粒径100 nm)、Sn(粒径100 nm)微粒子を分散させた塗布ペーストを作製し、これを基板上にドクターブレード法で塗布してCTSisプリカーサーを作製したのち、酸化した微粒子を還元し、硫黄を含む雰囲気下で加熱処理(=硫化)してCTSis薄膜の作製を試みた。作製した試料はX線回折(XRD)による同定、電子線マイクロアナライザー(EPMA)による組成分析、拡散反射による光学特性の分析により評価した。

Fig. 1 XRD pattern of after heating in N₂+H₂.

2-2 CTSiプリカーサーの還元

Fig. 1(a)にCTSiプリカーサー（還元前）のXRDを示した。これよりCuO、SnO₂など酸化物を含むことがわかる。過去の研究成果からCuとSiを先に結合させないとSiを含まないCTSが形成されてしまい、これにSiを取り込ませることが難しいことがわかっている。そのため、先にCuとSiを化合させる必要がある。しかし、CuO、SnO₂ができている場合Cu-Si結合が形成されないため還元する必要がある。そこで、N₂+H₂(5%)雰囲気下で加熱処理し還元を試みた。その結果、CuOやSnO₂のピークが減り、単体のCuやSnが検出されていることがわかる。またSiのピークが弱くなっていることから、SiがCu-Siといった化合物に変化していると推測できる。

2-3 硫化

Figs. 2(a), (b)に作製したサンプルのXRDならびにその拡大図をそれぞれを示す。(b)を見るとXRDのピークがCTSとCu₂SiS₃(CSiS)のピークの間に来ておりCTSisが形成されていることがわかる。しかし、(b)の●で示す様にCuSが異相として多く含まれていることがわかる。図中に29deg前後のCTSisとCuSのXRDピーク強度比CuS/CTSisを示している。CuS/CTSisの硫化温度・硫化時間による変化を見てみると、硫化温度が高いほど、また硫化時間が長いほどCuS/CTSisが大きい、つまりCuSが増えていることがわかる。SiSは蒸気圧が高くCTSisより脱離しやすいため、高温・長時間になるとSiSが抜け、過剰になったCuでCuSが形成されたと推測している。

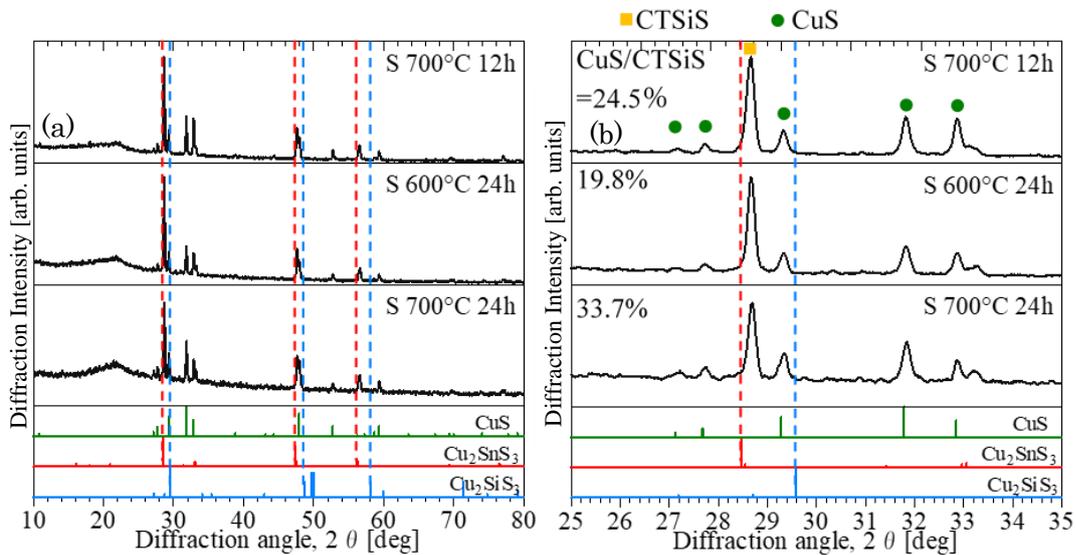


Fig. 2 XRD pattern of after sulfurization.

当初の予想ではSiを取り込みCTSisを生成するには高温・長時間硫化が必要と考えていたが、前述の様に硫化が高温・長時間なるとむしろ異相であるCuSが増加することがわかった。そこで、硫化時間を12時間とし、硫化温度を下げた硫化を行った。その結果をFigs. 3(a), (b)に示す。Figs. 3より温度を下げるとよりCuSが減っていることがわかる。

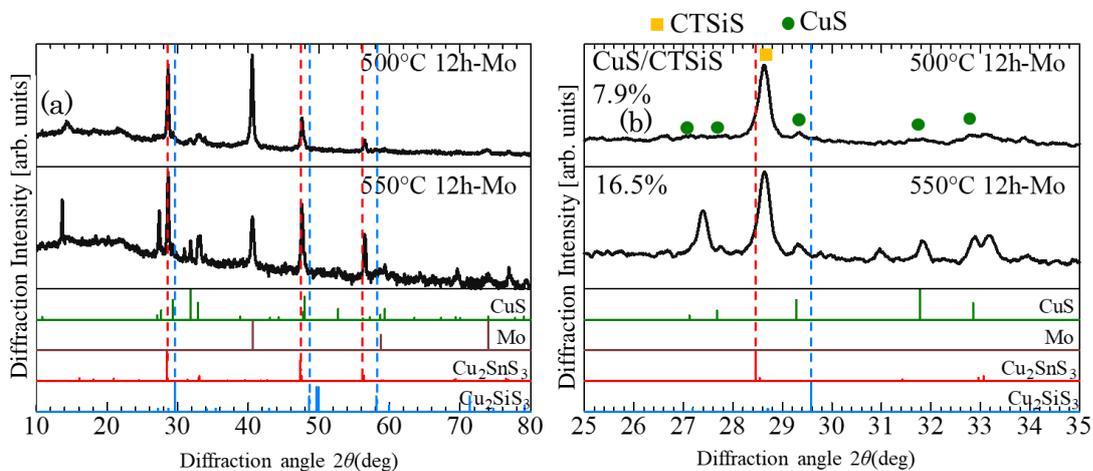


Fig. 3 XRD pattern of after sulfurized at lower temperature.

Table 1にEPMAから求めた組成比を、Table 2にXRDのピークシフトから求めた組成比Si/(Si+Sn)を示す。Table 1より硫黄は十分取り込まれているものの、ややCu-richとなっており、Si、Snが抜けていることがわかる。特にSi/(Si+Sn)が仕込み比より大きくなっていることからSnがより抜けていることが見て取れる。XRDから求めたSi/(Si+Sn)をみるとEPMAの結果と一致していないことがわかる。これはSiが十分に反応せずSiのCTSへの取り込みが少なく、CTSiS構成に寄与しないSiが膜中に残っていることを示す。

Fig. 4に500°C12h硫化試料の拡散反射から求めた $(\alpha h\nu)^2$ プロットを示す。Fig. 4よりバンドギャップが0.92 eVとCTSに近い。XRDやEPMAは表面から数 μm の領域の測定結果となるが、拡散反射は膜表面に近い部分を見ることになる。したがって、膜表面ではSiが多く抜けていることが予測される。

3. 将来展望

本研究では微粒子塗布法によるCTSiS薄膜作製を試みた。現状ではまだCuS異相が含まれており、Si取り込み量が少ないものの、CTSiSの作製に成功した。硫化温度や硫化時間で異相の量を制御できることがわかったためSiの取り込み量については硫化条件の見直しで対応できると考えている。また、Siの取り込み量をさらに増やすため、反応しやすいさらに粒径が小さいSiを用いることが挙げられる。太陽電池素子化するにはまだCTSiSの膜質は不十分であるものの、成膜の基本技術は確立できたため、今後、膜の高品質化を図り太陽電池素子作製を行っていく予定である。

4. 研究発表

学会発表

- (1) 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、野田拓真、田中久仁彦、2021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V-10、2021年12月4日
- (2) 太陽電池光吸収層 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_3$ 薄膜の微粒子塗布法による作製、野田拓真、田中久仁彦、第11回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム&防災・減災（エネルギー）シンポジウム、AM3-5、2021年12月25日

査読付き論文

- (1) 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、野田拓真、田中久仁彦、Journal of Ternary and Multinary Compounds **2021** (2021) 1-5.

Table 1 EPMA results.

	Cu/(Sn+Si)	Si/(Si+Sn)	S/metal
仕込み比	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 2 XRD shifts.

XRD shifts	500°C 12h	550°C 12h
Si/(Si+Sn)	0.16	0.16

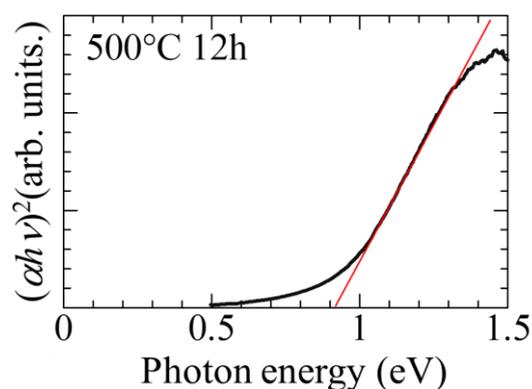


Fig. 4 $(\alpha h\nu)^2$ -plot derived from diffused reflection.