

氏名（本籍） ^{かな}金 ^い井 ^{あや}綾 ^か香（東京都）
学位の種類 博士（工学）
学位記番号 甲第 1124 号
学位授与の日付 2022 年 3 月 19 日
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目 **Cu₂SnS₃ 系薄膜太陽電池の高効率化に向けた
欠陥評価とデバイス構造の最適化**

論文審査委員 （主査）教授 杉山 睦
教授 吉川 昭雄 教授 永田 肇
准教授 中山 泰生 教授 飯田 努

論文内容の要旨

世界に普及している太陽電池の 9 割以上はシリコン (Si) が原料である。しかし、Si は光吸収係数が 10^3 cm^{-1} 程度と低いことから、数百 μm の膜厚が必要であり、製造プロセスのコストが高くなる課題を抱えている。その問題を解決すべく、 10^5 cm^{-1} 以上の高い光吸収係数を持ち、簡便なプロセスで製造可能な $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ (CIGSSe) や CdTe などの化合物太陽電池が研究されている。これらは Si 太陽電池と比較し、製造プロセス工程を半分以下に、膜厚を約 100 分の 1 にまで薄くすることにより、コストの大幅削減が可能となった。しかし、これらは原料にレアメタルや毒性元素を含むことから、資源枯渇や環境汚染の課題が残っている。このような背景から、地殻に豊富であり安価かつ無毒な元素から構成される太陽電池材料が求められている。Cu₂SnS₃ (CTS) は、銅 (Cu)・錫 (Sn)・硫黄 (S) から構成される p 型半導体であり、 10^4 cm^{-1} 以上の高い光吸収係数や長波長側まで吸収できる約 0.95 eV の禁制帯幅を有するため、次世代超低コスト太陽電池材料として注目を集めている。近年では、2020 年に CTS 太陽電池の世界最高変換効率 (PCE) = 5.1% が報告され、その他にも CTS 太陽電池に関する研究が盛んに行われている。しかし、Shockley-Queisser 限界から推測される理論的な PCE ($\geq 30\%$) と比較し、現状の PCE は未だ低いことが問題であり、この要因として以下の 3 つの点が考えられる。1 つ目は、CTS 薄膜に内在する欠陥起源の解明及び、その欠陥制御がされていない点である。太陽電池における p-n 界面や空乏層・バルク層など様々な領域における再結合は、複雑に影響し合い、PCE を制限している。特に太陽電池は p-n 界面の欠陥による再結合の影響が PCE に多大な影響を及ぼすため、CTS 太陽電池を高効率化に導くためには、欠陥起源の明確化や制御方法の確立が必要となる。2 つ目

は、化合物太陽電池の PCE 改善に寄与する Na 添加方法が最適化されていない点である。高効率 CIGSSe 太陽電池は、Na 元素の存在が PCE を増加させる役割を担うことが知られている。また、Na が CIGSSe 薄膜のキャリア濃度や結晶粒界などに与える影響に関する研究が盛んになってからは、基板からの拡散や PDT 法などの Na 添加法が確立しつつある。従って、CTS 太陽電池において Na がどのような働きをするのかを検討し、添加方法を確立することは、高効率化に必須である。3 つ目は、CTS 太陽電池におけるデバイス構造が最適化されていない点である。高効率 CIGSSe 太陽電池では、光吸収層の元素組成比を深さ方向で変化させることにより、伝導帯下端や価電子帯上端のエネルギー位置を制御し、バンド構造を傾斜させることによりキャリアの再結合を抑制している。近年、このような手法を応用して CTS 太陽電池においても $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$ 固溶体 ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{SnS}_3$ (CATS)) を形成することにより、価電子帯上端のエネルギー位置を、 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{GeS}_3$ 固溶体 ($\text{Cu}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_3$ (CTGS)) を形成することにより、伝導帯下端のエネルギー位置を制御できることが明らかになってきた。この性質を利用し、CTS 太陽電池も CIGSSe 太陽電池と同様にバンド傾斜構造を施すことにより、高効率化が期待できる。しかし、CATS 及び CTGS 太陽電池における光学特性・電気特性に対する影響は未だ明らかになっておらず、バンド傾斜構造の実現のための一歩として、基礎物性の解明を行う必要がある。

以上を踏まえ、上記の 3 点を全て解明かつ改善することが CTS 太陽電池の高効率化に繋がる。本論文では、CTS 太陽電池に存在する様々な欠陥が太陽電池特性に与える影響を解明するために、CTS 太陽電池の光吸収層や p-n 界面、Na 元素が拡散した部位などそれぞれの領域に存在する欠陥が、太陽電池特性に与える影響を光学特性及び電気特性から相補的に検討した。また、それらの知見を踏まえ、バンド傾斜構造の CTS 系太陽電池の実現を目指し、CATS 及び CTGS における Ag/Cu+Ag 組成比 (以下 Ag 濃度) 及び、Ge/Ge+Sn 組成比 (以下 Ge 濃度) を制御した際に、薄膜や太陽電池へ及ぼす影響を検討した。以下、各章ごとの内容を述べる。

第 2 章では、研究背景及び目的として、太陽電池の基礎的な原理の説明や本論文で主に取り扱う CTS について概説し、その研究の歴史や諸物性を述べたのち、CTS 太陽電池の利点と問題点を指摘し、物性解明及び太陽電池構造の最適化の必要性を記した。

第 3 章では、CTS 薄膜及び太陽電池の作製方法や、それらに対して諸特性を測定する際に用いた評価法について概説した。

第 4 章では、CTS 太陽電池の再結合メカニズムの解明への第一歩として、CTS 太陽電池の p-n 界面に存在する欠陥を解明するために、低温フォトルミネッセンス (PL) 測定を用いて薄膜や太陽電池、多様な p-n 界面などに対して検討した。その結果、CTS 太陽電池にのみ 0.87 eV のエネルギー位置に発光が観察された。この発光は n 型半導体として硫化カドミウム (CdS) 層を成膜した場合にしか観察されなかったことから、n-CdS/p-CTS 接合を形

成する際に Cd^{2+} イオンが CTS 表面に拡散し、 Cd_{Cu} ドナーが形成することに由来する現象であることが示唆された。実際、この接合に対し熱処理を行うと Cd^{2+} イオンがより拡散し、0.87 eV における発光強度が相対的に増大した。さらに、熱処理を施した CTS 太陽電池における光起電力特性も全体的に増加したことから、p 型半導体である CTS 薄膜の表面が n 型化することで、p-n 接合界面がヘテロ接合から浅いホモ接合に変化し、界面付近の欠陥が抑制されることが示唆された。以上の結果から、これまで未解明であった CTS 薄膜や太陽電池に存在する欠陥単位のモデルを提案し、CTS 太陽電池の PCE 増加に寄与する界面付近の欠陥抑制の手法として、p-n 界面に存在する Cd_{Cu} ドナーを形成させることが有効であることが示された。

第 5 章では、CTS 太陽電池において PCE を増加させる手法として用いられている Na 添加に着目し、太陽電池の各領域（空乏層・バルク層・裏面接合など）にどのような影響を与えるのかについて調査した。Na が CTS 太陽電池の PCE に及ぼす要因を明らかにするために、CTS 薄膜内の Na 量を制御した CTS 太陽電池に対し、全体の定量的な評価が可能な電気化学インピーダンス法 (EIS) や外部量子効率測定などを用い、キャリア拡散長やキャリア濃度、PCE との関係性を検討し、各領域への影響を分離した。その結果、Na の拡散が CTS 薄膜の結晶成長を促進し、粒界を減少させることにより非輻射再結合 (NRC) の要因となる欠陥を抑制されることが示唆された。また、その欠陥抑制の影響を受け、CTS 太陽電池の空乏層領域が広がることにより PCE が増加することが EIS 測定から明らかになった。さらに、NaF 堆積だけでなく、Na などのアルカリ金属を含む Soda-Lime Glass 基板を使用し、Na を薄膜の上下から拡散することにより、界面に存在する欠陥の影響を受ける曲線因子や並列抵抗の値が改善することにより、より高い PCE が得られることが分かった。以上の知見を太陽電池の作製方法にフィードバックすることにより、2021 年における CTS 太陽電池の世界最高 PCE = 5.24% を更新することが出来た。

第 6 章では、バンド傾斜構造を施した高効率 CTS 系太陽電池の実現の一步として、CATS 及び CTGS 薄膜の組成比が薄膜物性や太陽電池特性に与える影響を解明するべく、Ag 濃度を制御した CATS 薄膜及び、Ge 濃度を制御した CTGS 薄膜を成膜し、それらに対する光学特性や電気特性などを評価した。最初に、金属前駆体の硫化処理で成膜した CATS 薄膜における影響を調査した。Ag を含有することにより、結晶成長時の融点が下がることに由来し、Ag 濃度に対して粒径が増大することが SEM 測定から観察された。また、CATS 薄膜内の粒界が減少することにより、粒界に存在する NRC の数が抑制され、キャリア寿命が増加することが分かった。それらの薄膜を太陽電池に応用した結果、Ag 濃度 3% の CATS 太陽電池が最も高い PCE が得られることが分かった。以上の結果より、CATS 太陽電池において Ag 濃度の制御により太陽電池の PCE 向上の期待ができることが明らかになった。次に、同時蒸着法で成膜した CTGS 薄膜における影響を調査した。XRD 測定から硫化前の CTGS(200) XRD ピークの半値幅は Ge 濃度とともに増加し、異相も含むことが観察された。この結果は、蒸気圧の高い GeS_x や S を含む CTGS 薄膜において、低温条件(300 °C)での同

時蒸着法を用いて欠陥が少ない単相薄膜を得るのは困難であることを示唆している。その一方、 N_2+S 雰囲気で硫化した CTGS(200) XRD ピークの半値幅は、硫化前のものと比較し全体的に減少し、異相も観察されなかった。これは硫化処理が CTGS 薄膜の欠陥抑制に有効であることを示している。その一方、室温 PL を測定した結果、Ge 濃度 5%付近まで CTGS に由来する発光の強度は増加したが、14%より高い濃度領域ではピーク形がブロードになり、その発光強度は減少傾向を示した。これは Ge 濃度の増加に伴い、薄膜内の NRC に由来する欠陥が増加している可能性を示唆している。以上の結果から、CATS 及び CTGS 薄膜において Ag 及び Ge 濃度が数%以上になると薄膜内の NRC の数が増加し、太陽電池特性に悪影響を及ぼす可能性が示された。従って、CTS 系太陽電池においてバンド傾斜構造を作製する際には、Ag 及び Ge 濃度が比較的低い領域($x < 10\%$)で制御することが、高効率太陽電池を達成する上で重要であることが示唆された。

第 7 章においては、第 4 章から第 6 章を取り纏めた上で、本論文の総括を述べた。

本論文で扱う CTS 太陽電池は、現状のどの太陽電池よりも遥かに安い材料で生産できるため、世界の太陽電池産業において大きなインパクトとなる。また本論文で得られた知見は、化合物薄膜太陽電池材料である CATS や CTGS などの CTS 系半導体における物性研究の礎となることに加え、太陽電池の材料設計による高効率化において基盤となる研究成果であると考えられる。更に、CTS 系材料の持つ物性を活かした新規光・電子デバイスなど、独創的で多岐にわたるイノベーションの創出などの波及効果も期待できると推測される。

論文審査の結果の要旨

世界に普及している太陽電池の 9 割以上はシリコンが原料であるが、シリコン系太陽電池の高効率化・低価格化は理学的・工学的に限界を迎えている。その課題を解決すべく、 $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS)や CdTe など次世代型化合物薄膜太陽電池が提案され、シリコン系太陽電池と比較して製造プロセス工程を半分以下にでき、製造コストの大幅削減が可能となった。しかし、これらは原料にレアメタルや毒性元素を含むことから、資源枯渇や環境汚染の課題が残っている。

このような背景のもと、地殻中に豊富で、安価かつ無毒な元素である $Cu \cdot Sn \cdot S$ から構成される Cu_2SnS_3 (CTS)が、「第三世代型超低コスト薄膜太陽電池」材料として注目を集めている。CTS は直接遷移型半導体であることから可視光領域において 10^4 cm^{-1} 以上の高い光吸収係数を持ち、約 0.95 eV の禁制帯幅を有する p 型半導体であるため、薄膜太陽電池材料に適しており、研究開発が近年盛んに行われている。しかし、本研究を始めた 2019 年時点における CTS 薄膜太陽電池の最高変換効率は 4.8%であり、太陽電池の理論的な変換効率(30%)よりも大幅に低い。本論文では、この CTS 薄膜半導体に着

目し、それを光吸収層材料に応用した CTS 薄膜太陽電池の高効率化を目指し、CTS 薄膜太陽電池における「欠陥の解明及び制御」と「エネルギーバンド構造の最適化」の 2 つを中心として研究を行った。

本論文は、以下の 7 つの章で構成されている。

第 1 章では、本論文の概要を簡潔に示しており、特に太陽電池の需要増加の背景や抱えている課題などを説明し、本論文における目的とその価値について説明した。

第 2 章では、基本的な半導体薄膜系や太陽電池の原理について説明し、近年の太陽電池の現状について述べた。また、本論文の研究背景・目的として、この論文で主に取り扱う CTS について概説し、その研究の歴史や諸物性を述べた後、CTS の利点と欠点を指摘し、CTS 薄膜の物性解明及び太陽電池構造の最適化の必要性を記した。

第 3 章では、CTS 薄膜及びそれを光吸収層として用いた太陽電池の作製方法や、薄膜や太陽電池の諸特性を測定する際に用いた評価法についても概説した。また、一般的な装置・評価の原理・化合物太陽電池の基礎について、付録 B・C・D にそれぞれ示した。

第 4 章では、CTS 薄膜太陽電池における輻射再結合に寄与する欠陥に着目し、CTS 薄膜太陽電池の p-n 界面に存在する欠陥を解明するために、フォトルミネッセンス測定を用いて薄膜や太陽電池、多様な p-n 界面などに検討を行い、これまで未解明であった CTS 薄膜や太陽電池に存在する欠陥準位のモデルを提案した。

第 5 章では、CTS 薄膜太陽電池における非輻射再結合に寄与する欠陥に着目し、NaF 層との硫化処理が CTS 薄膜の欠陥にどのように影響を与え、変換効率の改善に至るのかについて調査した。特に CTS におけるキャリア濃度の変化や空乏層幅への影響など太陽電池特性に強く影響するパラメータに関して定量的な研究を行うために、世界トップレベルの CTS 薄膜太陽電池を作製し、従来の評価に加えこれまでに行われていなかった電気化学インピーダンス法などを取り入れることにより、太陽電池を様々な角度から解析することで、定量的に Na 効果が CTS 太陽電池に与える影響を調査した。

第 6 章では、太陽電池構造の観点からキャリアの再結合を抑制するためにバンドグレーディング構造を施した高効率 CTS 系薄膜太陽電池の実現の第一歩として、CTS の伝導帯下端及び価電子帯上端を制御することが出来る、 $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$ (CATS) や $\text{Cu}_2(\text{Sn,Ge})\text{S}_3$ (CTGS) 固溶体において I 族・IV 族組成比が薄膜や太陽電池のキャリア寿命やキャリア濃度などの太陽電池の特性に直結するパラメータに与える影響を調査した。

第 7 章においては、第 4-6 章を取り纏めた上で、本論文の総括および今後の展望を記した。

本論文で扱う CTS 薄膜太陽電池は、現状のどの太陽電池よりも遥かに安い材料で生産できるため、世界の太陽電池産業において大きなインパクトとなる。また本論文で得られた知見は、化合物系薄膜太陽電池材料である CATS や CTGS などの CTS 系半導体における物性研究の礎となることに加え、太陽電池の材料設計による高効率化において基盤となる研究成果であると考えられる。特に太陽電池は、光が照射され励起した電子と正孔が再結合せず電極まで移動するかが重要であり、これらの制限要因となる欠陥物性を明らかにして制御したことは、CTS 太陽電池の変換効率向上に大きなインパクトを与えることができる。また、CATS や CTGS の形成により禁制帯幅を制御し、深さ方向にバンドグレーディングをつける方法を確立すれば、デバイス特性も格段に向上することから、第三次世代型「超高効率」「超低コスト」薄膜太陽電池の作製が実現できる。更に、CTS 系材料の持つ物性を活かした新規光・電子デバイスなど、独創的で多岐にわたるイノベーションの創出などの波及効果も期待できると推測される。以上を踏まえ、本論文が博士(工学)の学位論文として十分に価値のあるものと認められる。