

CZTS 太陽電池から広がる化合物系太陽電池の開発

Development of compound semiconductor solar cells spreading from CZTS solar cells

長岡高専¹, ○荒木 秀明¹

NIT Nagaoka Col.¹, ○Hideaki Araki¹

E-mail: h-araki@nagaoka-ct.ac.jp

将来の低炭素社会実現のために、資源的な制約を受けず大規模量産が可能な太陽電池材料として注目を集めてきた材料の一つに $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)がある。CZTS は $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)の3価の元素と6価の元素を豊富にある元素と毒性の低い元素に置換することで得られる代表的なレアメタルフリー太陽電池材料である。この CZTS 薄膜を光吸収層として用いた CZTS 太陽電池は、1988年に信州大学の伊東らによって初めて光起電力が報告された^[1]。その後、長岡高専の片桐らは、1996年の変換効率0.66%^[2]の報告を皮切りに、変換効率の向上に取り組み、2008年には変換効率を6.77%^[3]まで向上させるとともに、Cu-poor, Zn-richの化学組成において、高い変換効率を得られることを明らかにするなど^[4]、先駆的な研究に取り組まれてきた。現在では、トップデータとして CZTS の硫黄の一部を Se に置換した CZTSSe 太陽電池において変換効率12.6%^[5]が報告されるまでになっている。これら一連の CZTS 研究は、著者らにとって「CIGS 以外にも化合物太陽電池の可能性のある多元系材料がまだあるかもしれない」と考えるきっかけにもなっている。著者らもこれまでに、金属前駆体薄膜(プリカーサ)の硫化による CZTS 太陽電池の研究や CZTS の元素置換をした材料探索などに取り組んできた。金属プリカーサは、真空蒸着、スパッタ、電解めっき等の様々な方法で作製可能で、これらによって得られたプリカーサを硫

黄と共に加熱することで容易に硫化物が得られ、プリカーサの構成元素を変えることで目的の硫化物の作製を試みることができる。この方法を用いて $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ^[6], Cu_2SnS_3 ^[7], Cu_2GeS_3 ^[8]を用いた太陽電池の研究に取り組んできた。特に Cu_2SnS_3 (CTS)は、CZTS と同様にレアメタルフリーの太陽電池材料であり、最近、Na を添加した CTS 太陽電池において反射防止膜を用いて4.8%^[9]の変換効率が報告されるとともに、Sn の一部を Ge に置換することによって6%^[10]を超える変換効率が報告されるなど、将来の太陽電池光吸収層として魅力ある多元系材料の一つとなっている。

本講演では、長岡高専における CZTS 太陽電池の開発を振り返るとともに、そこから派生した多元系材料 Cu_2SnS_3 を中心に、これまでの取り組みについて紹介する。

謝辞

本研究の一部は、JST, JSPS 科研費 16H04336 の助成を受け、長岡高専地域共同テクノセンター施設にて実施された。また、長岡高専 片桐裕則教授、神保和夫氏より、素子作製・評価について、ご指導とご協力を賜りました。深く感謝いたします。

参考文献

- [1] K. Ito and T. Nakazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 2094(1988).
- [2] H. Katagiri *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **49**, 407 (1997).
- [3] H. Katagiri *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **1**, 041201 (2008).
- [4] H. Katagiri *et al.*, *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.* **1165**, M04-01, 125 (2009).
- [5] W. Wang, *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1301465 (2014).
- [6] K. Chino, *et al.*, *RENEWABLE ENERGY 2010 Proceedings*, P-Pv-15 (2010).
- [7] J. Koike, *et al.*, *PVSEC-21 Technical Digest*, 4D-3P-26 (2011); *J. Koike, et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 10NC34 (2012).
- [8] H. Araki, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 05FW10 (2014).
- [9] J. Chantana, *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **168**, 207 (2017).
- [10] M. Umehara *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **6**, 045501 (2013).