

# CTSe系太陽電池の開発

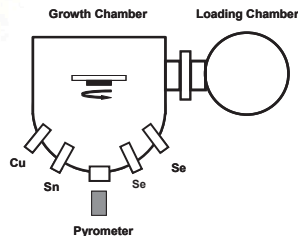
Kang Min Kim  
産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター

## 研究の目的

**Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> (CTSe), Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (CTS)** とは、  
バンドギャップ = 0.4–1.1 eV (CTSe), 0.93–1.77 eV (CTS)  
光吸収係数 : ~10<sup>4</sup>–10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>  
希少金属不使用  
Ge添加によるバンドギャップ制御可能  
→Cu<sub>2</sub>-IV-VI<sub>3</sub> (IV族:Sn,Ge; VI族:S,Se) 化合物太陽電池材料を多接合太陽電池のボトムセルとして使用可能  
現在のCTS系(Cu<sub>2</sub>Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>S<sub>3</sub>)太陽電池の最高変換効率率は、豊田中央研究所が変換効率6%を報告している。  
Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (CTS)に関する研究報告例は多くある。しかし、Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> (CTSe)の研究報告例は数少ない。(CTSeに関する多くの特性はよく理解されていない)  
→CTSeを同時蒸着法を用いて作製し、その成長条件及び物性を調べる

## 実験

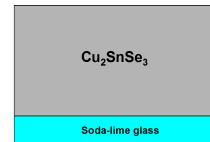
製膜方法:同時蒸着法



成膜条件

成膜温度: 325 °C ~ 425 °C  
膜厚: ~1 μm  
Se vapor pressure > 4 × 10<sup>-6</sup> Torr

Sample structure



## 結果および考察

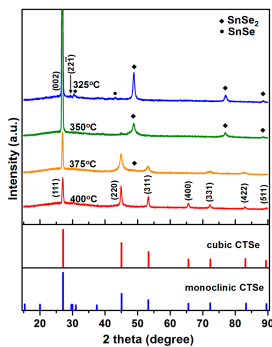
### Compositional and Structural Analysis

Elemental composition of CTSe films grown at various temperatures

Substrate temperature (°C)	Cu (at%)	Sn (at%)	Se (at%)	Cu/Sn	Se/(Cu+Sn)
325	33.5	17.4	49.1	1.93	0.96
350	33.6	16.9	49.5	1.99	0.98
375	33.3	17.2	49.5	1.94	0.98
400	33.2	17.1	49.7	1.94	0.99
425	64.7	0.6	34.7	107.8	0.53

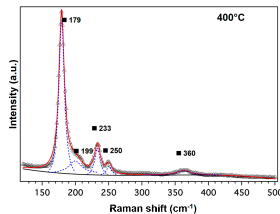
基板温度400 °Cまでは化学量論的組成に近いCTSe成膜が可能である。  
基板温度425 °Cでは蒸気圧の高いSnがCTSe膜中から再蒸発し、CTSe成膜が困難である。

### X線回折パターン

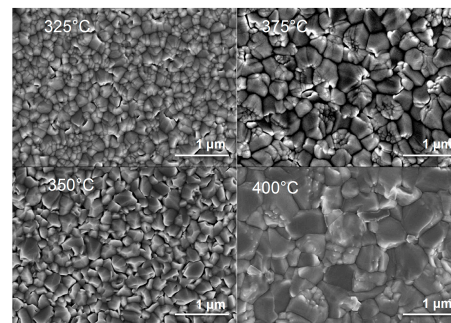


CTSe結晶構造は、成膜温度(T<sub>g</sub>)によって変化  
T<sub>g</sub> ≤ 350 °C : (002) preferential orientation, monoclinic structure  
T<sub>g</sub> > 350 °C : randomly oriented, cubic structure  
T<sub>g</sub> = 400 °C : 異相を含まないCTSe相が形成

### ラマン測定



### SEM表面観察



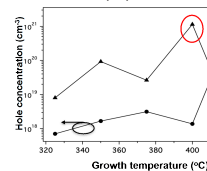
成膜温度が高いほどCTSeの結晶粒は大きくなり、緻密な膜の形成ができる。

### Electrical and Optical Analysis

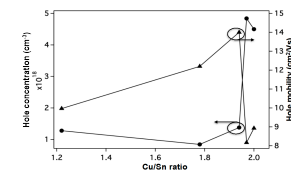
Hall measurement results

Substrate temperature (°C)	Conductivity	n <sub>p</sub> (cm <sup>-3</sup> )	μ <sub>H</sub> (cm <sup>2</sup> /Vs)	ρ (Ωcm)
325	P-type	7.05 × 10 <sup>17</sup>	8.87	0.99
350	P-type	1.67 × 10 <sup>18</sup>	11.4	0.32
375	P-type	3.14 × 10 <sup>18</sup>	10.1	0.19
400	P-type	1.38 × 10 <sup>18</sup>	14	0.32
425	P-type	2.52 × 10 <sup>21</sup>	6.35	2.48 × 10 <sup>-3</sup>

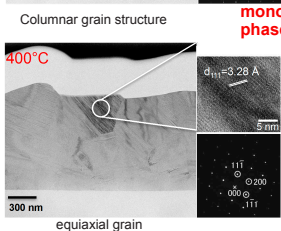
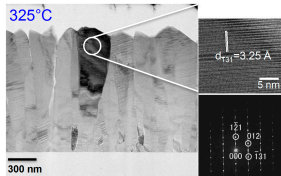
Substrate temperature dependence of electrical properties



Cu/Sn ratio dependence of electrical properties

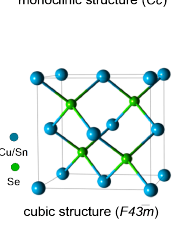
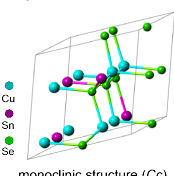


### TEM Results



monoclinic to cubic phase transformation

### Crystal structure of CTSe



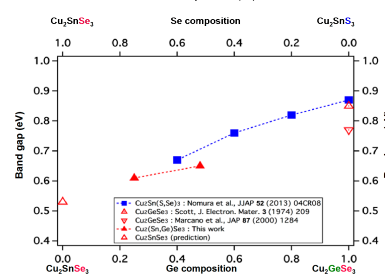
## 結論

同時蒸着法で作製したCTSe薄膜は成膜温度により、その結晶構造の変化を確認した。(成膜温度 ≤ 350 °C、Monoclinic 構造、成膜温度 > 350 °C、Cubic 構造)

電気特性は製膜条件によって生じる異相に影響を受ける。

CTSeの光吸収係数は~10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>、バンドギャップが0.6eV以下である。

CTSeは高い光吸収係数をもつ、低バンドギャップの半導体材料であることを明らかにした。



CTSeバンドギャップ: 0.4–1.1 eV  
光吸収係数 : ~10<sup>4</sup>–10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>  
Scott, J. Electron. Mater. 3 (1974) 209  
Marciano et al., JAP 90 (2001) 1847  
Babu et al., Mat. Chem. Phys. 96 (2006) 442  
Bhasker et al., Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 8529  
Zhai et al., PRB 84 (2011) 075213