

提出日 2019年3月10日

氏名：金明玉

所属：総合文化研究科 広域科学専攻  
先端科学技術センター (RCAST)

学年または身分：修士1年

**研鑽タイトル Research Title**CuGaS<sub>2</sub> 薄膜中間バンド型太陽電池への応用に向けた、成膜条件と物性の評価**研修概要 Research Outline**

IREC での研究目的は、RCAST での研究で確認した、様々な研究課題を解決することであった。RCAST で、CuGaS<sub>2</sub> (CGS) 太陽電池の作成を試みたものの、主に CGS の結晶性の問題で、動作する太陽電池を作成することが困難であった。薄膜太陽電池研究を長年研究している IREC の研究者と相談しながら、この問題を解決することを目標としていた。その方法として、まず結晶性の向上のため、RCAST で成膜した CGS に、硫黄雰囲気中で加熱処理 (Reactive Thermal Annealing under Sulfur Condition, RTA\_S) を行った。また、異なる方法で IREC でもサンプルを成膜し、比較評価を行った。CGS の膜質だけでなく、CGS 上に成膜する n 型半導体も太陽電池動作に大きな影響を及ぼす。CuGaS<sub>2</sub> 薄膜上の最適な n 型半導体を模索するため、CdS、ZnOS、CdZnS In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> という物質を CuGaS<sub>2</sub> 薄膜上に成膜した。

IREC で、RCAST からのサンプルと IREC で作ったサンプルに RTA\_S 処理を行った後、CGS の光吸収領域が確認できる光透過測定、CGS の結晶が確認できる Raman 分光測定、そして断面と表面の構造が確認できる SEM 測定 を行った。その結果、光透過測定からは、加熱処理前の条件に関係なく、サンプルが一般的に報告されている CGS のように、2.4eV 以上のエネルギーを持つ光を吸収することが測定された。このことから、RTA\_S 処理を行うことで、初期条件に関係なく、CGS が形成されることと考えられる。Raman 分光からも RTA\_S 処理を行い、CGS が形成されたことが確認できた。SEM 測定からは、今までは見られなかった、結晶粒が見られるようになった。IREC で作ったサンプルに比べると、結晶粒のサイズが小さかったが、結晶粒が見られるようになったのは、大きな進展である。今後、RTA\_S 処理条件を最適化することで、結晶粒のサイズを増加させる予定である。

RCAST に戻ってからは、結晶性の評価のために XRD 測定、そして正確な光学特性の評価のために反射・透過測定とフォトウミネッセンス測定を行った。XRD 測定で、RTA\_S 処理前は弱かった CGS のピークが、加熱処理を行うことで鋭く、強くなり、アモルファスだった CGS が結晶化したことが確認できた。前 RCAST で真空状態と Ar 雰囲気での加熱処理を行っても見られなかった、初めての結晶性の向上である。また、CGS と Cr を添加した CGS (Cr:CGS) の反射・透過測定とフォトウミネッセンス測定を比較した。

Cr:CGS の目的は、CGS が 2.4eV 以下のエネルギーを持つ光も、吸収できるようにすることであった。光学特性の評価から、Cr を添加することで、2.4eV より低くても、1.5eV 以上のエネルギーを持つ光は、吸収できることが確認できた。このような特性を生かして、より広いスペクトルの光が吸収できる、中間バンド型太陽電池を作成したい。

今後は、IREC で作った CuGaS<sub>2</sub> 薄膜上 CdS、ZnOS、CdZnS In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> のサンプルを用いて、太陽電池構造を完成させ、太陽電池動作を確認しつつ、IREC で成膜したサンプルと RCAST で成膜し IREC で RTA\_S 処理を行ったサンプルの物性比較を行いたい。また、Raman 分光の結果から、CGS の物性が CGS の下に存在する基板に依存することが確認できたため、より正確なデータの理解のため、様々な基板上に組成比を変えた CGS を成膜し、可能であれば、IREC との研究を続けていきたい。今回のインターンで出た結果を用いて、2019 年春応用物理学会でポスター発表をすることができた。残りの研究成果は、東京大学で開催される、LIMMS-NEXTPV 共同ワークショップのポスター発表で、報告する予定である。

### 研修先について About the laboratory visited

Catalonia Institute for Energy Research (IREC) では、エネルギー効率の向上や洋上風力、バイオマス、太陽光、太陽熱などの再生可能エネルギーに関する研究がされている。研究所は、Sescelades Campus と Barcelona に位置しており、私が研究をしていた Materials for Solar Systems Group は、Barcelona にあった。様々な国からの学生たちが研究インターンで訪問して、研究室の皆が新しく入った人々に実験方法を教えていた。IREC では、CIGS や CZTS のような薄膜太陽電池の研究を長年しており、同じ分野の研究をしている学生たちが、私のように元の研究室でできない実験を行いノウハウを教わるため、訪問していた。

### 研修内容 What you learned

IREC でのインターンを通じて、様々な測定方法、成膜方法、そして RTA\_S 処理の最適化方法と各々の段階の意味について勉強することができた。IREC での指導教員の指導のもとで、実験技術だけでなく、実験の原理も勉強することで、理解が深まり、実験を計画する方法もより明確になった。IREC で使えるように習った装置は、組成比の評価のための XRF 装置、RTA\_S 処理のための電気炉、そして RTA\_S 処理前のプリカーサーを成膜するための DC スパッター装置である。その他にも、Raman 分光測定、透過測定、SEM & EDX 測定、n 型半導体の成膜のための CBD 法にも参加し、原理を教わった。

実験だけでなく、指導教員や共同研究者と、研究について効果的にコミュニケーションする方法も教わり、とても勉強になった。週単位で進捗状況、現在の課題、今後の実験計画を報告することで、RCAST にいる指導教員とも帰国後、早く今後の研究方向について相談することができた。インターンが終わった後も、このように IREC の指導教員に報告することで、インターンの間できなかった研究を続けたいと思う。

**研修先で特に印象に残ったこと The most impressive thing**

インターンの間、IRECの研究者の研究に対する熱意と、他の研究者と常に活発な研究に関する議論をすることが、印象的だった。Raman 分光の測定を行った際、IREC の Raman チームが、測定データを解析するレポートまで書いて、今回の結果と、このデータをより明確に理解するために、今後どのようなサンプルが必要かについて、ディスカッションをしてもらい、とても感銘を受けた。また、実験の合間に、実験室にいる他の研究者と、常に研究の現状を話し合うことで、その時点に必要な測定を提案し、測定してもらった。そのおかげで、短い期間であったが、いい結果が得れた。私も今後、私が他の研究者を手伝えるようなことがあれば、IRECの研究者のようになりたいと思った。



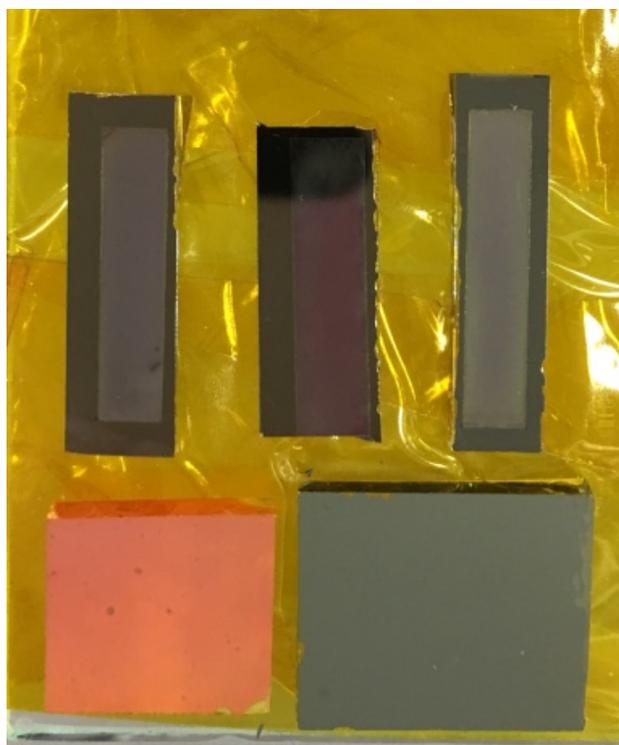
硫黄雰囲気での加熱処理を行うためサンプルを入れる様子



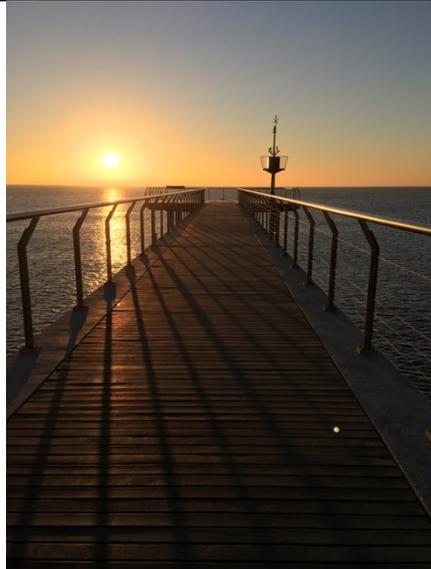
組成比評価のために使った XRF 装置



硫黄雰囲気での加熱処理を行う前の  
CuGa プリカーサーを作るための DC スパッター装置



異なるサンプルの上に n 型半導体を成膜した様子。上の 3 つは RCAST で成膜し、IREC で硫黄雰囲気での加熱処理を行ったサンプル。左下のサンプルは IREC で Mo 上に成膜したサンプル。右下のサンプルは IREC で FTO 上に成膜したサンプル。



宿から研究所の間にある海辺での日の出



週末に訪問した Girona



週末に訪問した Sitges