

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Study of Growth of Cu ₂ ZnSn(S,Se) ₄ Thin-Films by Spray-Printing Process and Their Application to Solar Cells
著者(和文)	杉本寛太
Author(English)	Kanta Sugimoto
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11178号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山田 明,中川 茂樹,間中 孝彰,波多野 睦子,宮島 晋介,片桐 裕則
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11178号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	杉本 寛太	
		氏名	職名	氏名	職名
論文審査 審査員	主査	山田 明	教授	宮島 晋介	准教授
	審査員	中川 茂樹	教授	片桐 裕則	学外審査員 (長岡高专教授)
		間中 孝彰	教授		
		波多野 睦子	教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Study of Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ Thin-Films by Spray-Printing Process and Their Application to Solar Cells」(スプレー法を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ 薄膜の作製および太陽電池応用に関する研究)と題し、英文7章より構成されている。

第1章「Introduction and objective of this thesis」では、全世界の電力消費量の増加と地球温暖化が問題となるなか、発電時に二酸化炭素を排出しない太陽光発電が注目され、その更なる普及のため、本研究の目的がレアメタルを含まない $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe)太陽電池の新規製造プロセスの開発であると述べている。

第2章「Fundamentals of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells」では、CZTSSeの基礎物性および各種非真空プロセスを用いた作製法の比較についてまとめている。価電子が異なる3種類のカチオンとVI族元素から構成されるCZTSSeは、組成の僅かなずれが二次相の析出を引き起こし、Cu空孔、 Cu_{Zn} ならびに Zn_{Cu} などの点欠陥により伝導型が支配される。このため高効率太陽電池を実現するためには組成制御に優れた製造プロセスの開発が重要であると指摘している。

第3章「Spray-printing method for $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin films using nanoparticles」では、本論文が提案するCZTSSe薄膜作製手法およびデバイス作製法についてまとめている。スプレー印刷・焼結法はナノ粒子合成、スプレー印刷、焼結の三つの工程からなる。ナノ粒子合成およびスプレー印刷に関しては最適化により緻密なプリカーサ膜の作製に成功したことが述べられ、焼結プロセスの開発が今後の課題であるとしている。

第4章「Investigation of growth mechanism of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin films」では、CZTSSe膜の焼結過程についてまとめている。CZTSSe膜の焼結は、プリカーサ膜をSn、S、Se粉末とともに焼結用ケースに導入、一定の速度にて600℃まで昇温、保持することにより行っている。その結果、CZTSSeは昇温時においてS雰囲気の中徐々に結晶化が進み、550℃以上においてSeが蒸発するとともに結晶が成長、粒径の増大が進むことを明らかにしている。また、600℃でのセレン化過程における体積膨張によってCZTSSe膜中に欠陥が生じることが新たな課題であると述べている。

第5章「Solar cell application and improvement in efficiency by control of sintering condition」では、第4章にて明らかとなった結晶成長後のセレン化の緩和に向けて、昇温速度の高速化についてまとめている。CZTSSe薄膜のアニール後の表面形態および結晶性の評価から、昇温過程を高速化することによりCZTSSe薄膜の結晶化の抑制に成功、膜中キャリア濃度の減少に伴う空乏層幅の拡大により太陽電池特性が向上し、変換効率7.5%が得られたと述べている。

第6章「Effect of annealing after CdS buffer layer deposition on $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cell performance」では、CdS製膜後のポストアニールの影響についてまとめている。ポストアニールによってCdSの結晶性が改善されCdS/CZTSSe界面におけるキャリアの再結合が減少、また膜中の未反応セレン化合物の蒸発によりCZTSSe結晶粒界が低抵抗化され太陽電池特性が向上することを明らかにしている。

第7章「Summary and future directions」では本論文の成果を要約し、CZTSSe太陽電池の更なる高効率化並びに今後の展望についてまとめている。

以上を要するに本論文は、量産に適した新規CZTSSe薄膜作製プロセスの課題を明らかにし、その改善方法を提案、焼結条件の検討ならびに新たなデバイス化工程の導入により変換効率の向上を実現したものであり、工学上及び工業上貢献するところが大きい。よって、我々は本論文が博士(工学)の学位論文として十分に価値あるものと認める。