

平成 30年 8月 31日

豊橋技術科学大学長 殿

学位審査委員会  
委員長

福本昌宏 印



## 論文審査，最終試験及び学力の確認の結果報告

このことについて，学位審査会を実施し，下記の結果を得ましたので報告いたします。

学位申請者	中嶋 崇喜		
申請学位	博士（工学）	専攻名	大学院工学研究科博士後期課程 機械工学専攻
博士学位 論文名	Study on Fabrication and Characterization of Chalcogenide-based Thin Film Photovoltaic Devices of Environmental Harmony Type（環境調和型カルコゲナイド系薄膜太陽電池の作製と特性評価に関する研究）		
論文審査の 期間	平成 30年 7月 26日 ～ 平成 30年 8月 31日		
公開審査会 の日	平成30年 8月 8日	最終試験の 実施日	平成30年 8月 8日
論文審査の 結果※	合格	最終試験の 結果※	合格
学力の確認日	平成30年 8月 8日	学力の確認の 結果※	合格

## 審査委員会(学位規程第6条)

学位申請者にかかる博士学位論文について，論文審査，公開審査会，最終試験及び学力の確認を行い，別紙論文内容の要旨及び審査結果の要旨のとおり確認したので，学位審査委員会に報告します。

委員長

戸高 義一 印

委員

伊崎 昌伸 印

安井 利明 印

小林 正和 印

印

印

印

※論文審査の結果，最終試験の結果及び学力の確認の結果は「合格」又は「不合格」の評語で記入すること。

## 論文内容の要旨

本論文は、代表的再生可能エネルギー源である太陽電池の中でも近年期待されている $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 系ならびに $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 系などの環境調和型カルコゲナイド系薄膜太陽電池の高効率化を目的として、アルカリ金属などの添加効果ならびにその形成技術に関する研究を行ったものであり、全7章から構成されている。第1章では、地球温暖化などの観点に立って太陽電池の重要性、カルコゲナイド系太陽電池の位置付け・動向・課題について記述し、本研究の背景と目的を述べている。第2章では、真空蒸着法と熱処理を用いて形成した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 太陽電池の外部量子効率などの太陽電池特性を報告している。第3章では、真空蒸着法により形成したSn/Cuプリカーサの硫化により形成した $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 太陽電池の太陽電池特性におよぼすCu/Sn比の影響を報告している。第4章では、NaF/Sn/Cuプリカーサの硫化により作製した $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 太陽電池の太陽電池特性におよぼすNaF/Cu比の影響を報告している。また、第5章では、NaF/Sn/Cuプリカーサの硫化後にKF添加と加熱を行うことによって、 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 太陽電池特性におよぼすKF添加効果について報告している。第6章では、NaF/Sn/(Cu+Ag)プリカーサの硫化により作製した $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$ 太陽電池のバンドギャップエネルギーならびに太陽電池特性におよぼすAg/(Ag+Cu)比の影響について報告している。第7章では、本研究で得られた成果をまとめると共に、今後の課題と展望について述べている。

## 審査結果の要旨

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 系ならびに $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 系などの環境調和型カルコゲナイド系薄膜太陽電池の高効率化のために、アルカリ金属やAgを添加するための形成技術を検討するとともに、それらの添加量の影響を明らかにするとともに、その機構を検討した結果、以下の成果を得た。

1) 成膜の際のSnやZnの再蒸発による不足を抑制し組成制御を容易にするための $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ を蒸着原料とした低コスト段階真空蒸着法を提案し、作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 太陽電池が、350nmから1400nmの広い波長領域で外部量子効率を示すとともに、加熱処理により開放電圧(Voc)が増加することを明らかにした。2)  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 太陽電池の組成が厚さ方向で変化すること、開放電圧(Voc)と短絡電流密度(Jsc)がプリカーサのCu/Sn比によって変化することを示し、Cu-poorとなるCu/Sn=1.67において開放電圧(Voc)約248mVが得られることを明らかにした。3) NaF/Sn/Cuプリカーサを用いて作製した $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 太陽電池の太陽電池特性がNaF/Cu比によって変化することを見出し、NaF/Cu比を最適化することによって、変換効率4.63% (当時世界最高値)を達成し、それが0.92eVまでの非常に広い光エネルギー範囲で外部量子効率を示すことに由来することを明らかにした。4) さらにKFを添加したKF/NaF/Cu/Snプリカーサを用いKを添加することによって、 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 太陽電池の開放電圧(Voc)が増大することを示し、キャリア密度の増加が影響していることを示した。5) NaF/Sn/(Cu+Ag)プリカーサを用いるとともに、570°Cで加熱することによって形成した $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$ 太陽電池が、変換効率4.07%の光電変換機能を示すことを初めて(当時)報告し、Ag添加によって結晶粒子径の増大とバンドギャップエネルギーの制御が可能であることを明らかにした。

このように、 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 太陽電池へのNa添加による高い変換効率の実現やK添加による開放電圧(Voc)の増大、ならびにAgを添加した $(\text{Cu,Ag})_2\text{SnS}_3$ 太陽電池の光電変換機能の発現に成功するとともに、蒸着原料であるプリカーサの最適化による成膜技術の改善、ならびに外部量子効率を中心とした太陽電池特性の系統的評価に基づく太陽電池性能の向上に貢献する新規な技術を明らかにした。以上の成果は関連分野に対する学術・技術的貢献とともに、産業応用上の高い貢献性を有するものである。

以上により、本論文は博士(工学)の学位論文に相当するものと判定した。

(要旨は1ページ以上可)