

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2012年6月14日(14.06.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/077526 A1

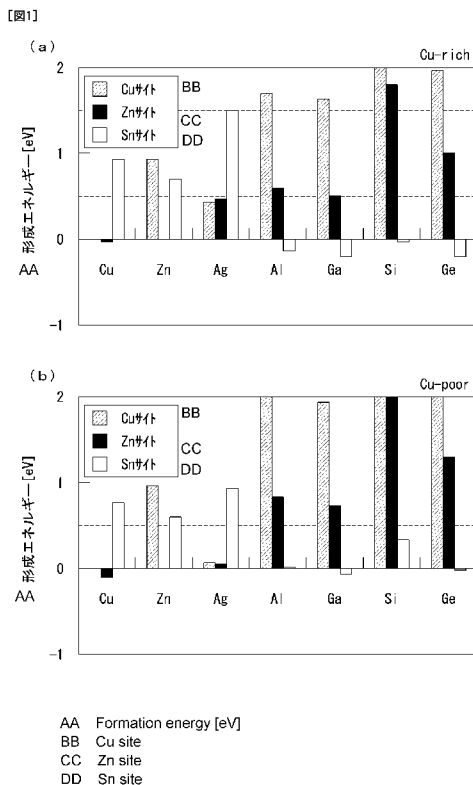
- (51) 国際特許分類:  
H01L 31/0749 (2012.01) H01L 31/032 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077458
- (22) 国際出願日: 2011年11月29日(29.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2010-271947 2010年12月6日(06.12.2010) JP  
特願 2011-241670 2011年11月2日(02.11.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社豊田中央研究所(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1 Aichi (JP). 株式会社豊田自動織機(KA-BUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2-1 Aichi (JP).

- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 名兒耶 彰洋(NAGOYA Akihiro) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 旭 良司(ASAHI Ryoji) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 深野 達雄(FUKANO Tatsuo) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 間 広文(HAZAMA Hirofumi) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 佐伯 優美(SAIKI Yumi) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 下 俊久(SHIMO Toshihisa) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2-1 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 合田 信弘(GODA Nobuhiro) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2-1 株式会社豊田自動織機

[続表有]

(54) Title: COMPOUND SEMICONDUCTOR

(54) 発明の名称: 化合物半導体



(57) Abstract: A compound semiconductor which comprises major constituent elements that have a relationship represented by the general formula  $(\text{Cu}_{1-w}\text{A}_w)_{2(1+a)}(\text{Zn}_{1-x}\text{B}_x)_{1+b}(\text{Sn}_{1-y}\text{C}_y)_{1+c}(\text{S}_{1-z}\text{Se}_z)_{4(1+d)}$  and in which a CZT-SX compound is the main phase. In the formula,  $-0.3 \leq a \leq 0.3$ ,  $-0.3 \leq b \leq 0.3$ ,  $-0.3 \leq c \leq 0.3$ , and  $-0.3 \leq d \leq 0.3$ ;  $0 \leq w < 0.5$ ,  $0 \leq x < 0.5$ ,  $0 \leq y < 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 1.0$ , and  $0 < x+y+z+w$ ; element A is one or more elements selected from the Group-Ia elements, the Group-IIa elements, the Group-IIb elements (excluding Cu), and the Group-IIb elements; element B is one or more elements selected from the Group-IIa elements and the Group-Ib elements; element C is one or more elements selected from Zn, the Group-IIIb elements, and the Group-IVb elements; and the case where  $x=y=z=0$  and element A is Ag and the case where  $x=y=w=0$  are excluded.

(57) 要約: 主構成元素が一般式:  $(\text{Cu}_{1-w}\text{A}_w)_{2(1+a)}(\text{Zn}_{1-x}\text{B}_x)_{1+b}(\text{Sn}_{1-y}\text{C}_y)_{1+c}(\text{S}_{1-z}\text{Se}_z)_{4(1+d)}$  で表される関係を有し、CZT-SX系化合物を主相とする化合物半導体。但し、 $-0.3 \leq a \leq 0.3$ ,  $-0.3 \leq b \leq 0.3$ ,  $-0.3 \leq c \leq 0.3$ ,  $-0.3 \leq d \leq 0.3$ ;  $0 \leq w < 0.5$ ,  $0 \leq x < 0.5$ ,  $0 \leq y < 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 1.0$ ,  $0 < x+y+z+w$ 。元素Aは、Ia族元素、IIa族元素、Ib族元素(Cuを除く)及びIIb族元素から選ばれるいずれか1種以上の元素。元素Bは、IIa族元素及びIb族元素から選ばれるいずれか1種以上の元素。元素Cは、Zn、IIIb族元素及びIVb族元素から選ばれるいずれか1種以上の元素。 $x=y=z=0$ 、かつ、元素A=A gであるもの、及び、 $x=y=w=0$ であるものを除く。



内 Aichi (JP). 中川 敏 (NAKAGAWA Satoshi)  
[JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 - 1  
株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 畠山 文夫, 外 (HATAKEYAMA Fumio  
et al.); 〒4880821 愛知県尾張旭市長坂町南山 2 8  
4 7 番地 2 5 アンダンテ特許事務所内 Aichi  
(JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,  
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,

PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,  
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ  
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー  
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：化合物半導体

### 技術分野

[0001] 本発明は、化合物半導体に関し、さらに詳しくは、C Z T S系化合物の1又は2以上のサイトをドーパントXで置換したC Z T S X系化合物相を主相とする化合物半導体に関する。

### 背景技術

[0002] 光電素子とは、光量子のエネルギーを何らかの物理現象を介して電気的信号に変換（光電変換）することが可能な素子をいう。太陽電池は、光電素子の一種であり、太陽光線の光エネルギーを電気エネルギーに効率よく変換することができる。

[0003] 太陽電池に用いられる半導体としては、単結晶S i、多結晶S i、アモルファスS i、GaAs、InP、CdTe、CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>（C I G S）、Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>（C Z T S）などが知られている。

これらの中でも、C I G SやC Z T Sに代表されるカルコゲナイト系の化合物は、光吸収係数が大きいので、低コスト化に有利な薄膜化が可能である。特に、C I G Sを光吸収層に用いた太陽電池は、薄膜太陽電池中では変換効率が高く、多結晶S iを用いた太陽電池を超える変換効率も得られている。しかしながら、C I G Sは、環境負荷元素及び希少元素を含んでいるという問題がある。

一方、C Z T Sは、太陽電池に適したバンドギャップエネルギー（1.4～1.5 eV）を持ち、しかも、環境負荷元素や希少元素を含まないという特徴がある。

[0004] このような薄膜化が可能な光電変換材料に関し、従来から種々の提案がなされている。

例えば、非特許文献1には、C I G Sを用いた太陽電池であって、光電変換効率が19.5%であるものが記載されている。

[0005] 非特許文献2には、C Z T Sを用いた太陽電池であって、光電変換効率が6.7%であるものが記載されている。

非特許文献3には、 $Cu_2ZnSnSe_4$  (C Z T S e) を用いた太陽電池であって、光電変換効率が2.16%であるものが記載されている。

非特許文献4には、 $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xSn(S_{1-y}Se_y)_4$ の組成を持つ光電変換材料が記載されている。但し、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ である。

非特許文献12には、 $Cu_2ZnSn(S_{1-x}Se_x)_4$ の組成を持つ材料であって、光電変換効率が9.6%であるものが記載されている。

[0006] 非特許文献11の図10には、様々な天候を想定し、太陽電池材料のバンドギャップが1.2 eVから1.6 eVであると、高い光電変換効率が得られることが理論的に示されている。

C Z T S eのバンドギャップに関し、非特許文献4では0.85 eV、非特許文献5では1.02 eVと記載されている。一方、非特許文献6及び7では、C Z T S eのバンドギャップについて1.44 eVと記載されている。非特許文献14には、C Z T S eのバンドギャップは約1 eVであり、異相であるZ n S eの析出のためにバンドギャップが1.5 eVと測定されるとの記載がある。

非特許文献15には、理論計算では、バンドギャップがC Z T Sに対して1.50 eV、C Z T S eに対して0.96 eVと計算されている。

非特許文献8には、粗い近似のもと、バンドギャップが、C Z T Sに対して1.2 eV、C Z T S eに対して0.8 eVと計算されている。精度は、 $\pm 0.4$  eVと評価されている。

さらに、非特許文献9、10、13には、バンドギャップの理論計算方法が記載されている。

[0007] 非特許文献16には、

(a)  $Cu/Sn/ZnS$ 前駆体を530℃で硫化させると、 $Cu/(Zn+Sn)=0.99$ 、 $Zn/Sn=1.01$ 、 $S/金属=1.07$ 、変換効率=1.08%であるC Z T S光吸収層が得られる点、

(b)  $\text{Cu}/\text{SnS}_2/\text{ZnS}$ を5周期積層させた多周期前駆体を硫化させると、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.73$ 、 $\text{Zn}/\text{Sn}=1.7$ 、 $\text{S}/\text{金属}=1.1$ 、変換効率=3.93%であるCZTS光吸収層が得られる点、及び、

(c) 同時スパッタリング法を用いて作製した前駆体を硫化させると、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.87$ 、 $\text{Zn}/\text{Sn}=1.15$ 、 $\text{S}/\text{金属}=1.18$ 、変換効率=5.74%であるCZTS光吸収層が得られる点、が記載されている。

[0008] また非特許文献2及び非特許文献16には、Moコートソーダライムガラス(SLG)上にCZTSを形成した後、イオン交換水で洗浄すると、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})\sim 0.85$ 、 $\text{Zn}/\text{Sn}\sim 1.25$ 、 $\text{S}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})\sim 1.10$ 、変換効率=6.77%であるCZTS光吸収層が得られる点が記載されている。

[0009] 非特許文献17には、光電素子の光吸収層として用いられる材料ではないが、光触媒として用いられるスタナイト型の複合硫化物 $\text{A}^{\text{I}}_2-\text{Zn}-\text{A}^{\text{IV}}-\text{S}_4$  ( $\text{A}^{\text{I}}=\text{Cu}$ 及び $\text{Ag}$ ； $\text{A}^{\text{IV}}=\text{Sn}$ 及び $\text{Ge}$ )が開示されている。

[0010] さらに、非特許文献18には、CZTS系化合物の金属組成成分について記載されている。同文献には、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.75\sim 1.0$ 、 $\text{Zn}/\text{Sn}=1.0\sim 1.3$ の範囲において、1%以上の変換効率を得られる点が記載されている。

[0011] CZTSは、安価で資源量が豊富であり、しかも、理想的なバンドギャップを持つ材料である。しかしながら、CZTSは、CIGSに比べて光電変換効率が低い。

この問題を解決するために、CZTSにSeをドーピングすることも提案されている。しかしながら、SeドーピングCZTSであっても、CIGSに比べて光電変換効率は低い。

## 先行技術文献

## 非特許文献

[0012] 非特許文献1：R.N.Bhattacharya, Appl.Phys.Lett. 86, 253503(2006)

非特許文献2 : H.Katagiri, Appl.Phys.Exp. 1, 041201(2008)

非特許文献3 : Mellikov E, Solar Energy Mater. Solar Cells 93, 65(2009)

非特許文献4 : altosaar M, Phys.Stat.Sol.(a)205, 167(2008)

非特許文献5 : M.Grossberg, Thin Solid Films In Press, Corrected Proof, available online Nov. 2008

非特許文献6 : Babu GS, J.Phys.D: Appl.Phys. 41, 205305(2008)

非特許文献7 : Matsushita H, J.Cryst.Growth 208, 416(2000)

非特許文献8 : J.M.Raulot, J.Phys.Chem.Solids 66, 2019(2005)

非特許文献9 : J.Paier et al., Phys.Rev.B 78, 121201(2008)

非特許文献10 : J.Paier et al., Phys.Rev. B79, 115126(2009)

非特許文献11 : J.J.Loferski, J.Appl.Phys. 27, 777(1956)

非特許文献12 : Teodor K, Adv. Mater. 22, E156(2010)

非特許文献13 : Nagoya A, Phys.Rev. B81, 113202(2010)

非特許文献14 : Ahn S, Appl.Phys.Lett. 97, 021905(2010)

非特許文献15 : Chen S, Appl.Phys.Lett. 94, 041903(2009)

[0013] 非特許文献16 : H.Katagiri et al., Thin Solid Films 517(2009)2455-2460

非特許文献17 : I.Tsuji et al., Chem.Mater., Vol.22, No.4, 2010

非特許文献18 : 第六回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム予稿集、p26

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明が解決しようとする課題は、C Z T S系化合物をベースとし、低コストであり、しかも、相対的に高い光電変換効率を有する新規な化合物半導体を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0015] 上記課題を解決するために本発明に係る化合物半導体は、以下の構成を備えていることを要旨とする。

(1) 前記化合物半導体は、主構成元素(C u、Z n、S n、S、S e、元

素A、元素B及び元素C)及び不可避免の不純物を含み、前記主構成元素は、次の(1)式の関係を満たす。

$$(Cu_{1-w}A_w)_{2(1+a)}(Zn_{1-x}B_x)_{1+b}(Sn_{1-y}C_y)_{1+c}(S_{1-z}Se_z)_{4(1+d)} \cdots (1)$$

但し、

$$-0.3 \leq a \leq 0.3, -0.3 \leq b \leq 0.3,$$

$$-0.3 \leq c \leq 0.3, -0.3 \leq d \leq 0.3。$$

$$0 \leq w < 0.5, 0 \leq x < 0.5, 0 \leq y < 0.5, 0 \leq z \leq 1.0,$$

$$0 < x + y + z + w。$$

前記元素Aは、Ia族元素、IIa族元素、Ib族元素(Cuを除く)及びIIb族元素から選ばれるいずれか1種以上の元素。

前記元素Bは、IIa族元素及びIb族元素から選ばれるいずれか1種以上の元素。

前記元素Cは、Zn、IIIb族元素及びIVb族元素から選ばれるいずれか1種以上の元素。

$x = y = z = 0$ 、かつ、元素A = Agであるもの、及び、 $x = y = w = 0$ であるものを除く。

(2) 前記化合物半導体は、CZTSX系化合物相を主相とする。

## 発明の効果

[0016] 高い光電変換効率を得るためには、バンドギャップ $E_g$ が適切な範囲にあることに加えて、光吸収率 $\alpha$ が高いことが必要である。CZTS系化合物のCuサイト、Znサイト、Snサイト、又は、Sサイトのいずれか1以上のサイトを特定の元素で置換すると、光吸収率 $\alpha$ が増加し、あるいは、バンドギャップ $E_g$ が増加する。

また、光吸収率 $\alpha$ を増加させる作用があるドーパントは、一般に、バンドギャップ $E_g$ を減少させる傾向がある。そのため、光吸収率 $\alpha$ を増加させる作用があるドーパントを単独で添加すると、バンドギャップ $E_g$ が適切な範囲から外れ、かえって光電変換効率が低下する場合がある。

これに対し、光吸収率 $\alpha$ を増加させるがバンドギャップ $E_g$ を減少させる作

用があるドーパントと、バンドギャップ  $E_g$  を増加させる作用があるドーパントとを同時に添加すると、バンドギャップ  $E_g$  が適切な範囲に維持されたまま、光吸収率  $\alpha$  が増加する。

### 図面の簡単な説明

[0017] [図1] 図 1 (a) は、Cu が過剰である CZTS の Cu サイト、Zn サイト又は Sn サイトを各種の元素で置換したときの形成エネルギーである。図 1 (b) は、Cu が不足している CZTS の Cu サイト、Zn サイト又は Sn サイトを各種の元素で置換したときの形成エネルギーである。

[図2] 図 2 (a) は、Cu が過剰である CZTS の Cu サイト、Zn サイト又は Sn サイトを各種の元素で置換したときの形成エネルギーである。図 2 (b) は、Cu が不足している CZTS の Cu サイト、Zn サイト又は Sn サイトを各種の元素で置換したときの形成エネルギーである。

[図3] 図 3 (a) は、Cu が過剰である CZTS の Cu サイト、Zn サイト又は Sn サイトを各種の元素で置換したときの形成エネルギーである。図 3 (b) は、Cu が不足している CZTS の Cu サイト、Zn サイト又は Sn サイトを各種の元素で置換したときの形成エネルギーである。

[図4] 図 4 (a) は、計算により求めた CZTS の誘電率虚数部である。図 4 (b) は、計算により求めた CZTS<sub>e</sub> の誘電率虚数部である。

[0018] [図5] 試料 1 (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) の X 線回折パターンである。

[図6] 試料 1 (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) の吸収係数  $\alpha'$  を示す図である。

[図7] 試料 1 (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) の誘電率  $\epsilon$  の実験値及び電子計算による計算値を示す図である。

[図8] Ag 添加量の I-V 特性への影響を示す図である。

[図9] Ag 添加量の  $V_{oc}$  への影響を示す図である。

[図10] 図 10 (a) は、Ag<sub>a</sub>' Zn<sub>b</sub>' Sn<sub>c</sub>' S<sub>d</sub>' の X 線回折パターンである。図 10 (b) は、(Cu<sub>0.75</sub>Ag<sub>0.25</sub>)<sub>a</sub>' Zn<sub>b</sub>' Sn<sub>c</sub>' S<sub>d</sub>' の X 線回折パターンである。

[図11] 図 11 (a) は、(Cu<sub>0.95</sub>Ag<sub>0.05</sub>)<sub>a</sub>' Zn<sub>b</sub>' Sn<sub>c</sub>' S<sub>d</sub>' の X 線回折パターンである。図 11 (b) は、Cu<sub>a</sub>' Zn<sub>b</sub>' Sn<sub>c</sub>' S<sub>d</sub>' の X 線回折パターンである。

## 発明を実施するための形態

[0019] 以下に、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。

### [1. 化合物半導体]

本発明に係る化合物半導体は、以下の構成を備えている。

(1) 前記化合物半導体は、主構成元素 (C u、Z n、S n、S、S e、元素A、元素B及び元素C) 及び不可避免の不純物を含み、前記主構成元素は、次の(1)式の関係を満たす。

$$(C u_{1-w} A_w)_{2(1+a)} (Z n_{1-x} B_x)_{1+b} (S n_{1-y} C_y)_{1+c} (S_{1-z} S e_z)_{4(1+d)} \cdots (1)$$

但し、

$$-0.3 \leq a \leq 0.3, -0.3 \leq b \leq 0.3,$$

$$-0.3 \leq c \leq 0.3, -0.3 \leq d \leq 0.3,$$

$$0 \leq w < 0.5, 0 \leq x < 0.5, 0 \leq y < 0.5, 0 \leq z \leq 1.0,$$

$$0 < x + y + z + w.$$

前記元素Aは、Ia族元素、IIa族元素、Ib族元素 (C uを除く) 及びIIb族元素から選ばれるいずれか1種以上の元素。

前記元素Bは、IIa族元素及びIb族元素から選ばれるいずれか1種以上の元素。

前記元素Cは、Z n、IIIb族元素及びIVb族元素から選ばれるいずれか1種以上の元素。

$x = y = z = 0$ 、かつ、元素A = A gであるもの、及び、 $x = y = w = 0$ であるものを除く。

(2) 前記化合物半導体は、C Z T S X系化合物相を主相とする。

[0020] [1. 1. 組成]

[1. 1. 1. a、b、c、d]

本発明に係る化合物半導体は、一般式： $C u_{2(1+a)} Z n_{1+b} S n_{1+c} S_{4(1+d)}$ で表され、かつ、所定の結晶構造を取る相を含む、いわゆるC Z T S系化合物のC uサイト、Z nサイト、S nサイト及びSサイトのいずれか1以上のサイトを特定の元素Xで置換したもの (本発明においては、これを「C Z T S X系

化合物」という)を主相とする。「C Z T S X系化合物相を主相とする」とは、X R Dパターンの最強線がC Z T S X系化合物由来の回折ピークであることをいう。

本発明に係る化合物半導体のベース材料であるC Z T S系化合物の組成は、特に限定されるものではなく、目的に応じて任意に選択することができる。すなわち、本発明において、「C Z T S系化合物」というときは、C u、Z n、S n、及びSを主成分とし、p型半導体として機能するすべての化合物をいう。

一般式： $Cu_{2(1+a)}Zn_{1+b}Sn_{1+c}S_{4(1+d)}$ で表されるC Z T S系化合物において、 $a \sim d$ が所定の範囲にあり、かつ、所定の結晶構造を取る相を含むときは、C Z T S系化合物は、p型半導体として機能する。この点は、C Z T S X系化合物も同様である。

[0021] 一般に、C uが欠損しているC Z T S系化合物 ( $2a < b + c$ ) は、化学量論組成を有するC Z T S系化合物 ( $2a = b + c$ ) に比べて変換効率が高いことが知られている。

これに対し、C Z T S X系化合物においては、C uサイト原子が化学量論量以上である場合であっても、ドーパントXの種類及び量を最適化すると、高い変換効率を得られる場合がある。しかしながら、C uサイト原子が少なすぎる場合、及び、多すぎる場合のいずれも、異相が生成しやすくなる。特に、C uサイト原子が多い場合は、少ない場合に比べて異相が生成しやすくなる。

従って、 $a$ は、 $-0.3$ 以上である必要がある。 $a$ は、さらに好ましくは、 $-0.2$ 以上である。また、 $a$ は、 $0.3$ 以下である必要がある。 $a$ は、さらに好ましくは、 $0.1$ 以下である。

[0022] また、過剰のZ nを含むC Z T S系化合物 ( $b > c$ ) は、化学量論組成を有するC Z T S系化合物 ( $b = c$ ) に比べて変換効率が高いことが知られている。

これに対し、C Z T S X系化合物においては、Z nサイト原子が化学量論

量以下である場合であっても、ドーパントXの種類及び量を最適化すると、高い変換効率が得られる場合がある。しかしながら、Znサイト原子が少なすぎる場合、及び、多すぎる場合のいずれも、異相が生成しやすくなる。特に、Znサイト原子が多い場合は、少ない場合に比べて異相が生成しやすくなる。

従って、bは、 $-0.3$ 以上である必要がある。bは、さらに好ましくは、 $-0.2$ 以上である。また、bは、 $0.3$ 以下である必要がある。bは、さらに好ましくは、 $0.1$ 以下である。

[0023] 同様に、 $S_n$ が欠損しているCZTS系化合物 ( $b > c$ ) は、化学量論組成を有するCZTS系化合物 ( $b = c$ ) に比べて変換効率が高いことが知られている。

これに対し、CZTSX系化合物においては、 $S_n$ サイト原子が化学量論量以上である場合であっても、ドーパントXの種類及び量を最適化すると、高い変換効率が得られる場合がある。しかしながら、 $S_n$ サイト原子が少なすぎる場合、及び、多すぎる場合のいずれも、異相が生成しやすくなる。特に、 $S_n$ サイト原子が多い場合は、少ない場合に比べて異相が生成しやすくなる。

従って、cは、 $-0.3$ 以上である必要がある。cは、さらに好ましくは、 $-0.2$ 以上である。また、cは、 $0.3$ 以下である必要がある。cは、さらに好ましくは、 $0.1$ 以下である。

[0024] さらに、過剰のSを含むCZTS系化合物 ( $2a + b + c < 4d$ ) は、化学量論組成を有するCZTS系化合物 ( $2a + b + c = 4d$ ) に比べて変換効率が高いことが知られている。

これに対し、CZTSX系化合物においては、Sサイト原子が化学量論量以下である場合であっても、ドーパントXの種類及び量を最適化すると、高い変換効率が得られる場合がある。しかしながら、Sサイト原子が少なすぎる場合、及び、多すぎる場合のいずれも、異相が生成しやすくなる。特に、Sサイト原子が多い場合は、少ない場合に比べて異相が生成しやすくなる。

従って、 $d$ は、 $-0.3$ 以上である必要がある。 $d$ は、さらに好ましくは、 $-0.2$ 以上である。また、 $d$ は、 $0.3$ 以下である必要がある。 $d$ は、さらに好ましくは、 $0.1$ 以下である。

[0025] [1. 1. 2.  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $w$ ]

(1) 式中、 $w$ は、元素AによるCuサイトの置換量を表す。元素Aは、その種類に応じて、光吸収率 $\alpha$ を増加若しくは減少させ、又は、バンドギャップ $E_g$ を増加若しくは減少させる効果がある。このような効果は、元素AによるCuサイトへのドーピングだけでなく、他の元素による他のサイトへのドーピングによっても得られる。従って、 $w$ は、 $0$ 以上であれば良い。 $w$ は、さらに好ましくは、 $0.001$ 以上である。

一方、元素Aによる置換量が過剰になると、異相が生成し、かえって変換効率が低下する。従って、 $w$ は、 $0.50$ 未満である必要がある。 $w$ は、さらに好ましくは、 $0.20$ 以下、さらに好ましくは、 $0.14$ 以下である。

[0026] (1) 式中、 $x$ は、元素BによるZnサイトの置換量を表す。元素Bは、その種類に応じて、光吸収率 $\alpha$ を増加若しくは減少させ、又は、バンドギャップ $E_g$ を増加若しくは減少させる効果がある。このような効果は、元素BによるZnサイトへのドーピングだけでなく、他の元素による他のサイトへのドーピングによっても得られる。従って、 $x$ は、 $0$ 以上であれば良い。 $x$ は、さらに好ましくは、 $0.001$ 以上である。

一方、元素Bによる置換量が過剰になると、異相が生成し、かえって変換効率が低下する。従って、 $x$ は、 $0.50$ 未満である必要がある。 $x$ は、さらに好ましくは、 $0.20$ 以下、さらに好ましくは、 $0.10$ 以下である。

[0027] (1) 式中、 $y$ は、元素CによるSnサイトの置換量を表す。元素Cは、その種類に応じて、光吸収率 $\alpha$ を増加若しくは減少させ、又は、バンドギャップ $E_g$ を増加若しくは減少させる効果がある。このような効果は、元素CによるSnサイトへのドーピングだけでなく、他の元素による他のサイトへのドーピングによっても得られる。従って、 $y$ は、 $0$ 以上であれば良い。 $y$ は、さらに好ましくは、 $0.001$ 以上である。

一方、元素Cによる置換量が過剰になると、異相が生成し、かえって変換効率が低下する。従って、 $y$ は、0.50未満である必要がある。 $y$ は、さらに好ましくは、0.20以下、さらに好ましくは、0.09以下である。

[0028] (1) 式中、 $z$ は、 $S_e$ によるSサイトの置換量を表す。 $S_e$ は、光吸収率 $\alpha$ を増加させ、かつ、バンドギャップ $E_g$ を減少させる効果がある。このような効果は、 $S_e$ によるSサイトへのドーピングだけでなく、他の元素による他のサイトへのドーピングによっても得られる。従って、 $z$ は、0以上であれば良い。 $z$ は、さらに好ましくは、0.001以上である。

$S_e$ による置換量が過剰になっても、異相は生成しない。従って、 $z$ は、1.0以下であれば良い。しかしながら、 $S_e$ による置換量が過剰になると、バンドギャップが過度に小さくなる。従って、 $z$ は、0.50以下が好ましい。 $z$ は、さらに好ましくは、0.25以下である。

[0029] (1) 式中、「 $0 < x + y + z + w$ 」は、Cuサイト、Znサイト、Snサイト及びSサイトから選ばれるいずれか1以上のサイトが特定の元素Xで置換されていることを表す。元素Xによる置換ドーピングは、1つの元素及び1つのサイトにおいて行われる単独置換ドーピングでも良く、あるいは、2種以上の元素及び／又は2種以上のサイトにおいて行われる複合置換ドーピングでも良い。

一般に、光吸収率 $\alpha$ を増加させる作用があるドーパントは、同時にバンドギャップ $E_g$ を減少させる作用を持つ場合が多い。従って、光吸収率 $\alpha$ を増加させるがバンドギャップ $E_g$ を減少させる作用があるドーパントと、バンドギャップ $E_g$ を増加させる作用があるドーパントとを用いて複合置換ドーピングを行うと、バンドギャップ $E_g$ を適切な範囲に維持したまま、光吸収率 $\alpha$ を増加させることができる。

[0030] なお、(1) 式中、「 $x = y = z = 0$ 、かつ、元素A = Agであるものを除く」とは、(1) 式から、一般式： $(Cu_{1-w}Ag)_2(1+a)Zn_{1+b}Sn_{1+c}S_{4(1+d)}$ で表される組成物が除かれることを表す。

また、(1) 式中、「 $x = y = w = 0$ であるものを除く」とは、(1) 式

から、一般式： $Cu_{2(1+a)}Zn_{1+b}Sn_{1+c}(S_{1-z}Se_z)_{4(1+d)}$ で表される組成物が除かれることを表す。

[0031] [1. 1. 3. A、B、C]

元素Aは、Cuサイトを置換する元素を表す。元素Aは、具体的には、Ia族元素(Li、Na、K、Rb、Cs、Fr)、IIa族元素(Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)、Cuを除くIb族元素(Ag、Au)、及び、IIb族元素(Zn、Cd、Hg)から選ばれるいずれか1種以上の元素からなる。

元素Bは、Znサイトを置換する元素を表す。元素Bは、具体的には、IIa族元素(Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)及びIb族元素(Cu、Ag、Au)から選ばれるいずれか1種以上の元素からなる。

元素Cは、Snサイトを置換する元素を表す。元素Cは、具体的には、Zn、IIIb族元素(B、Al、Ga、In、Tl)及びIVb族元素(C、Si、Ge、Sn、Pb)から選ばれるいずれか1種以上の元素からなる。

[0032] 元素A、B、Cは、その種類に応じて、光吸収率 $\alpha$ を増加若しくは減少させ、あるいは、バンドギャップEgを増加若しくは減少させる作用がある。そのため、元素A、B、Cの組み合わせ、並びに、元素A～C及びSeの添加量を最適化すると、光吸収率 $\alpha$ を増加させ、及び／又は、バンドギャップEgを適切な範囲に維持することができる。

[0033] CZTSX系化合物は、

元素Aが、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ag、Cd及びZnから選ばれるいずれか1種以上の元素からなり、

元素Bが、Mg、Ca、Sr及びCuから選ばれるいずれか1種以上の元素からなり、

元素Cが、Ge、Al及びGaから選ばれるいずれか1種以上の元素からなる  
ものが好ましい。

元素A、B、Cとして上記の元素を選択すると、光吸収率 $\alpha$ を増加させ、及び／又は、バンドギャップEgを適切な範囲に維持するのが容易化する。

[0034] これらの内、K、Mg、Ca、Sr以外の元素は、それぞれ、対応する所定のサイトを比較的容易に置換することができる。

一方、K、Mg、Ca及びSrは、単独置換ドーピングでは対応サイトに入りにくい場合がある。しかしながら、K等の元素と他の元素とを組み合わせる複合置換ドーピングを行うと、K等の元素により対応サイトを比較的容易に置換することができる。

[0035] CZTSX系化合物は、特に、

元素Aが、Li、Na、Ag、Cd及びZnから選ばれるいずれか1種以上の元素からなり、

元素Bが、Mg、Ca及びCuから選ばれるいずれか1種以上の元素からなり、

元素Cが、Ge、Al及びGaから選ばれるいずれか1種以上の元素からなる

ものが好ましい。

元素A、B、Cとして上記の元素を選択すると、光吸収率 $\alpha$ を増加させ、及び／又は、バンドギャップ $E_g$ を適切な範囲に維持するのがさらに容易化する。

[0036] 元素A、B、Cを用いて複合置換ドーピングを行う場合において、元素A、B、Cの組み合わせを最適化すると、バンドギャップ $E_g$ を適切な範囲に維持したまま、光吸収率 $\alpha$ を増加させることができる。

複合置換ドーピングは、具体的には、

(1) (a) Zn@Cu、Cd@Cu、Mg@Cu、Ca@Cu及びSr@Cu、並びに、(b) Cu@Znから選ばれるいずれか1種以上の元素による第1ドーピング、

(2) (a) Ag@Cu、Li@Cu、Na@Cu及びK@Cu、(b) Mg@Zn、Ca@Zn及びSr@Zn、並びに、(c) Al@Sn、Ga@Sn及びGe@Snから選ばれるいずれか1種以上の元素による第2ドーピング、並びに、

(3) S e @ S による第3ドーピング、  
から選ばれるいずれか2種以上のドーピングを行うものが好ましい。

但し、「X@Y」は、Yサイトを元素Xにより置換することを表す。

複合置換ドーピングとして上述の組み合わせを選択すると、対応サイトを比較的容易に置換することができ、光吸収率 $\alpha$ を増加させ、及び／又は、バンドギャップE<sub>g</sub>を適切な範囲に維持するのがさらに容易化するという利点がある。

[0037] 特に、複合置換ドーピングは、

A l @ S n + S e @ S、G a @ S n + S e @ S、G e @ S n + S e @ S、  
Z n @ C u + A l @ S n、Z n @ C u + G a @ S n、  
A g @ C u + S e @ S、L i @ C u + S e @ S、N a @ C u + S e @ S、  
K @ C u + S e @ S、M g @ C u + A l @ S n、  
M g @ C u + G a @ S n、M g @ Z n + S e @ S、  
C a @ C u + A l @ S n、C a @ C u + G a @ S n、  
C a @ Z n + S e @ S、S r @ C u + A l @ S n、  
S r @ C u + G a @ S n、S r @ Z n + S e @ S、  
C d @ C u + A l @ S n、又は、C d @ C u + G a @ S n  
が好ましい。

複合置換ドーピングとして上述の組み合わせを選択すると、対応サイトを比較的容易に置換することができ、光吸収率 $\alpha$ を増加させ、及び／又は、バンドギャップE<sub>g</sub>を適切な範囲に維持するのがさらに容易化するという利点がある。

[0038] 化合物半導体は、前記主構成元素が次の(1')式の関係を満たすものが好ましい。

$$(C u_{1-w} A_x)_{2(1+a)} Z n_{1+b} (S n_{1-y} C_y)_{1+c} S_{4(1+d)} \cdots (1')$$

但し、

$$-0.3 \leq a \leq 0.3, -0.3 \leq b \leq 0.3,$$

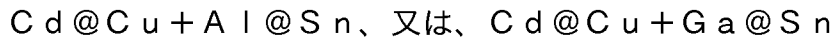
$$-0.3 \leq c \leq 0.3, -0.3 \leq d \leq 0.3。$$

$$0 \leq w < 0.5, 0 \leq y < 0.5, 0 < y + w.$$

前記元素Aは、Zn及びCdから選ばれるいずれか1種以上の元素。

前記元素Cは、Al及びGaから選ばれるいずれか1種以上の元素。

また、(1')式で表される化合物半導体の中でも、



の複合置換ドーピングが行われているものが好ましい。

#### [0039] [1. 2. 結晶構造]

一般に、CZTS系化合物は、ケステライト構造、スタナイト構造、あるいは、ウルツースタナイト構造を取るといわれている。これらの内、ケステライト構造が熱力学的に最も安定であるため、既存の製造プロセスで得られるCZTS系化合物は、通常、ケステライト構造を取る。しかしながら、製造条件によっては、一部がスタナイト構造又はウルツースタナイト構造になっている場合もある。

この点は、CZTSX系化合物も同様であり、通常は、ケステライト構造を取るが、製造条件によっては、一部がスタナイト構造又はウルツースタナイト構造になっている場合もある。

[0040] 本発明に係る化合物半導体は、ケステライト構造を取るCZTSX系化合物相のみからなるのが好ましいが、スタナイト構造又はウルツースタナイト構造を取るCZTSX系化合物相が含まれていても良い。また、本発明に係る化合物半導体は、これらの結晶構造を取るCZTSX系化合物相以外の相（異相）や不可避免の不純物が含まれていても良い。但し、変換効率に悪影響を及ぼす異相や不可避免の不純物は、少ないほど良い。

異相としては、例えば、Cu<sub>2</sub>(S、Se)、Sn(S、Se)<sub>2</sub>、Zn(S、Se)、Sn(S、Se)、Cu(S、Se)などがある。

#### [0041] [1. 3. バンドギャップEg]

本発明において、「バンドギャップEg」とは、価電子帯上端と伝導帯下端のエネルギー差をいう。ドーパントは、その種類によって、バンドギャップ

$E_g$ を増加させる作用があるものと、減少させる作用があるものに大別される。そのため、元素A～Cの種類、並びに、元素A～C及びSeの量を最適化すると、化合物半導体のバンドギャップ $E_g$ の第1原理計算による値を1.2 eV以上1.6 eV以下の範囲に調整することができる。

[0042] CZTS系化合物に対して元素Xを単独置換ドーブした場合において、置換ドーブ量 $n_x$ に対するバンドギャップ $E_g$ の変化率 $k_x (= dE_g / dn)$ は、第1原理計算により求めることができる。表1に、第1原理計算により求めた $k_x$ の一例を示す。

そのため、次の(2)式を満たすように、元素A～Cの種類、並びに、元素A～C及びSeの量を最適化すると、化合物半導体のバンドギャップ $E_g$ の第1原理計算による値を1.2 eV以上1.6 eV以下の範囲に調整することができる。

$$1.2(\text{eV}) \leq 1.49 + \sum n_x k_x \leq 1.6(\text{eV}) \quad \dots (2)$$

但し、 $n_x$ は、各サイトを置換する元素X（前記元素A、前記元素B、前記元素C、又は、Se）の濃度（at%）。

$k_x$ は、前記元素Xの置換ドーブ量 $n_x$ に対するエネルギーギャップ $E_g$ の変化率（ $dE_g / dn$ ）。

[0043]

[表1]

| 単独置換ドーピング | $k=dE_g/dn$ |
|-----------|-------------|
| Li@Cu     | 0.055       |
| Na@Cu     | 0.045       |
| Ge@Sn     | 0.043       |
| K@Cu      | 0.033       |
| Al@Sn     | 0.033       |
| Ca@Zn     | 0.023       |
| Mg@Zn     | 0.016       |
| Ga@Sn     | 0.012       |
| Sr@Zn     | 0.012       |
| Ag@Cu     | 0.010       |
| Se@S      | -0.011      |
| Zn@Cu     | -0.068      |
| Mg@Cu     | -0.050      |
| Ca@Cu     | -0.030      |
| Sr@Cu     | -0.022      |
| Cu@Zn     | -0.037      |

[0044] [1. 4. 光吸収率 $\alpha$ ]

CZTS系化合物の第1原理計算による光吸収率 $\alpha$ は、1. 42である。一方、CZTS系化合物に対して、ある種の元素Xをドーピングすると、第1原理計算による光吸収率 $\alpha$ を $\alpha > 1. 42$ にすることができる。

しかしながら、単独置換ドーピングにより光吸収率 $\alpha$ を増加させると、バンドギャップ $E_g$ が減少し、かえって変換効率が低下する場合がある。

これに対し、CZTS系化合物に対して、光吸収率 $\alpha$ を増加させる作用があるドーパントと、バンドギャップ $E_g$ を増加させる作用があるドーパントとを用いて複合置換ドーピングを行うと、バンドギャップ $E_g$ を適切な範囲に維持しながら、第1原理計算による光吸収率 $\alpha$ を $\alpha > 1. 42$ とすることができる。

ここで、「光吸収率 $\alpha$ 」とは、HSE法によって計算された誘電率 $\epsilon(E)$ と太陽光スペクトル強度 $I(E)$ を用いて、次式によって評価される値をいう。

$$\alpha \equiv \int I(E) \operatorname{Im} \epsilon(E) dE / \int I(E) dE$$

但し、 $\text{Im} \varepsilon(E)$ は、誘電率の虚数部で、エネルギー $E$ を持つ光による電子の励起確率を示す。

[0045] [1. 5. 用途]

本発明に係る化合物半導体は、光電素子の光吸収層として好適である。

[0046] [2. 化合物半導体の製造方法]

本発明に係る化合物半導体は、

(a) Cu、Ag、Zn及びSn、並びに、元素A～Cを含む金属、硫化物、酸化物、水酸化物等からなる前駆体を作製し、

(b) 必要に応じて前駆体を還元した後、前駆体を硫化及び／又はセレン化させる

ことにより得られる。

例えば、化合物半導体を膜状に形成する場合、基板上に構成金属元素を含む前駆体膜を形成する。前駆体膜の形成方法は、特に限定されるものではなく、種々の方法を用いることができる。前駆体膜の形成方法としては、具体的には、スパッタ法、真空蒸着法、パルスレーザー堆積(PLD)法、メッキ法、化学溶液析出(CBD)法、電気泳動成膜(EPD)法、化学気相成膜(CVD)法、スプレー熱分解成膜(SPD)法、スクリーン印刷法、スピコート法、微粒子堆積法などがある。

[0047] 前駆体の硫化は、硫黄蒸気、あるいは、硫化水素雰囲気中において、前駆体を所定の温度に加熱することにより行う。最適な硫化温度は、前駆体の組成により異なるが、通常は、550～580℃程度である。

また、硫化温度を最適化し、あるいは、窒素などの不活性雰囲気中で加熱・結晶化を進めると、所定の結晶構造を持つCZTSXが得られる。

[0048] 前駆体のセレン化は、セレン蒸気、あるいは、セレン化水素雰囲気中において、前駆体を所定の温度に加熱することにより行う。最適なセレン化温度は、前駆体の組成により異なるが、通常は、300～600℃程度である。

また、セレン化温度を最適化し、あるいは、窒素などの不活性雰囲気中で加熱・結晶化を進めると、所定の結晶構造を持つCZTSXが得られる。

[0049] [3. 化合物半導体の作用]

高い光電変換効率を得るためには、バンドギャップ  $E_g$  が適切な範囲にあることに加えて、光吸収率  $\alpha$  が高いことが必要である。CZTS系化合物のCuサイト、Znサイト、Snサイト、又は、Sサイトのいずれか1以上のサイトを特定の元素で置換すると、光吸収率  $\alpha$  が増加し、あるいは、バンドギャップ  $E_g$  が増加する。

[0050] また、光吸収率  $\alpha$  を増加させる作用があるドーパントは、一般に、バンドギャップ  $E_g$  を減少させる傾向がある。例えば、CZTSのSサイトをSeで置換し、又は、ZnサイトをCuで置換すると、光励起確率が高まるため、高い光吸収率  $\alpha$  が得られるが、一方で、バンドギャップ  $E_g$  は小さくなる。そのため、光吸収率  $\alpha$  を増加させる作用があるドーパントを単独で添加すると、バンドギャップ  $E_g$  が適切な範囲から外れ、かえって光電変換効率が低下する場合がある。

これに対し、光吸収率  $\alpha$  を増加させるがバンドギャップ  $E_g$  を減少させる作用があるドーパントと、バンドギャップ  $E_g$  を増加させる作用があるドーパント（例えば、SnサイトのAl、Ga、Geなど）とを同時に添加すると、バンドギャップ  $E_g$  が適切な範囲に維持されたまま、光吸収率  $\alpha$  が増加する。また、これらの置換元素はエネルギー的に安定であるため、温度や光によって変化することなく安定である。

## 実施例

[0051] (実施例1)

[1. 計算方法]

CZTS又はCZTSe、及び、これらに対する各種元素置換ドーピングを施した組成について、第1原理計算プログラムVASP（密度汎関数法を用いた平面波-PAW法）により、安定構造、ドーピング形成エネルギー、バンドギャップ、及び、誘電率を計算した。安定構造の計算では、交換ポテンシャルGGAを用いた。構造予測の精度は、1%以内である。

[0052] バンドギャップ及び誘電率の計算には、HSE法（非特許文献9）を用い

た。HSE計算に用いたスクリーニングパラメータは0.2、平面カットオフは350 eV、k点は4×4×4－8×8×8を用い、収束を確認した。良く知られている太陽電池材料CIS、CIS<sub>e</sub>、CGS、CGS<sub>e</sub>に対して評価したところ、HSE法によるこれら化合物半導体のバンドギャップ予測精度は、0.2 eV以内であった。HSE法を用いて、CZTSに対して1.49 eV（非特許文献10）、CZTS<sub>e</sub>に対して0.89 eVのバンドギャップを得た。

[0053] [2. ドーピング形成エネルギー]

各種元素置換ドーピングを含むCZTS又はCZTS<sub>e</sub>のスーパーセル（64原子）に対して、ドーピング形成エネルギーΔHを以下の式で評価した。

$$\Delta H = (E_D - E_{sc}) - \sum \Delta n_\alpha \mu_\alpha$$

ここで、E<sub>D</sub>はドーピングを含むセルの全エネルギー、E<sub>sc</sub>はドーピングのない結晶の全エネルギー、Δn<sub>α</sub>は元素αの欠損数／導入数、μ<sub>α</sub>はαのケミカルポテンシャルである。

ケミカルポテンシャルは、プロセス条件に依存して変化する。Cu、Zn、Sn、Sのケミカルポテンシャルの値は、非特許文献13に記載されている方法により、共存相との熱平衡条件から求めた。他の元素のケミカルポテンシャルは、表2に示した相との相平衡状態から計算した。ΔHが小さい程、安定なドーピングであることを示す。特に、ΔHが負の場合、熱的な励起等の外部エネルギーを与えなくても、セルフドーピングが起こり得ることを意味する。

[0054]

[表2]

| 析出相                            | 空間群                                          | 析出相                             | 空間群                  | 析出相                            | 空間群                                           |
|--------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------|----------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|
| Ag <sub>2</sub> S              | P2 <sub>1</sub> /C                           | Cu <sub>2</sub> O               | Pn-3m                | SeS                            | Fm-3m                                         |
| Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | P6 <sub>1</sub> , I4 <sub>1</sub> /amd, R-3c | ZnO <sub>2</sub>                | Pa-3                 | KS                             | P-62m                                         |
| GaS                            | P6 <sub>3</sub> /mmc, R-3m                   | ZnO                             | P6 <sub>3</sub> mc   | K <sub>2</sub> S               | Fm-3m                                         |
| Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | Cc                                           | SnO                             | P4/nmm01             | K <sub>2</sub> S <sub>3</sub>  | Gmc2 <sub>1</sub>                             |
| SiS <sub>2</sub>               | Ibam, I-42d                                  | SnO <sub>2</sub>                | Pbcn                 | K <sub>2</sub> S <sub>5</sub>  | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> |
| GeS                            | Prma                                         | SO <sub>2</sub>                 | gas                  | Li <sub>2</sub> S              | Fm-3m                                         |
| GeS <sub>2</sub>               | I-42d, Pc, P2 <sub>1</sub> /c                | CuSe                            | P6 <sub>3</sub> /mmc | NaS                            | P6 <sub>3</sub> /mmc                          |
| Cu <sub>3</sub> N              | Pm-3m                                        | Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> | P-421m               | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> | I-42d                                         |
| Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub> | Ia-3                                         | ZnSe <sub>2</sub>               | Pa-3                 | Na <sub>2</sub> S <sub>5</sub> | Prma                                          |
| Sn <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Fd-3m                                        | ZnSe                            | F-43m                | MgS                            | Fm-3m                                         |
| SN                             | P2 <sub>1</sub> /c                           | ZnSe                            | P6 <sub>3</sub> mc   | CaS                            | Fm-3m                                         |
| S <sub>2</sub> N               | P4 <sub>2</sub> nm                           | SnSe                            | Fm-3m                | SrS                            | Fm-3m                                         |
| Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | Prma                                         | SnSe                            | Prma                 | SrS <sub>2</sub>               | I4/mcm                                        |
| Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | Prma                                         | SnSe <sub>2</sub>               | P-3m1                | SrS <sub>3</sub>               | Aba2                                          |

## [0055] [3. 置換ドーパ量の評価]

第1原理計算により、置換ドーパ材Xについて、置換ドーパ量  $n_x$  に対するバンドギャップの変化率  $dE_g/dn_x$  を求めた。ここで、 $E_g$  は、バンドギャップである。単独置換ドーパに対するバンドギャップの変化は、 $n_x \times dE_g/dn_x$  で求まる。複合置換ドーピングを行った材料のバンドギャップの変化は、 $\Delta E_g = \sum dE_g/dn_x \times n_x$  によって近似される。

一方、太陽電池材料として適切なバンドギャップ  $E_g = 1.2 \text{ eV} \sim 1.6 \text{ eV}$  を満たす条件より、 $n_x$  の上限を求めた。

[0056] [4. 光吸収率  $\alpha$  の評価]

HSE法を用いて光吸収率  $\alpha$  を算出した。CZTSに対して光吸収率  $\alpha = 1.42$  を得た。これより大きいと、変換効率の向上効果があると判断される。

## [0057] [5. 結果]

## [5. 1. 形成エネルギー]

図1～図3に、CZTSに対する各種ドーピングの形成エネルギーを示す。プロセス条件として、(1) Cu過剰条件、(2) Cu不足条件での結果

を示した（非特許文献13）。安定なドーピングを1.0 eV以下の形成エネルギーとすると、計算結果から以下のような置換ドーピングの候補（グループ1）を得た。

グループ1：

Zn@Cu、Ag@Cu、Cu@Zn、Ag@Zn、Al@Zn、  
Ga@Zn、Cu@Sn、Ag@Sn、Zn@Sn、Al@Sn、  
Ga@Sn、Si@Sn、Ge@Sn、Se@S、Li@Cu、  
Na@Cu、Li@Zn、Na@Zn、Mg@Zn、Ca@Zn、  
Mg@Sn。

[0058] また、Al、Ga、Si、Geは、CuサイトやZnサイトに比べて、Snサイトへのドーピングが圧倒的に安定である。同様に、MgはZnサイトが、CuはZnサイトが、それぞれ、他のサイトに比べて安定である。以上を考慮し、グループ1の中より以下のような適切な候補（グループ2）を得た。

グループ2：

Zn@Cu、Ag@Cu、Cu@Zn、Ag@Zn、Zn@Sn、  
Al@Sn、Ga@Sn、Si@Sn、Ge@Sn、Se@S、  
Li@Cu、Na@Cu、Li@Zn、Na@Zn、Mg@Zn、  
Ca@Zn。

[0059] [5. 2. 誘電率虚数部]

図4に、計算により求めたCZTS及びCZTSeの誘電率虚数部を示す。2.5 eV付近にあるピークが、価電子帯から伝導帯への電子遷移を表す。CZTSに比べCZTSeは誘電率が大きいため、高い光吸収特性を得るためには、SをSeに置換することが効果的であることがわかる。

しかしながら、CZTSのバンドギャップは1.49 eVで太陽電池材料として適切な値を持つ一方、CZTSeは0.89 eVと小さい。

従って、適切なSe置換量に調節することが重要である。

[0060] [5. 3. 単独置換ドーピング]

表3に、単独置換ドーピングの計算結果を示す。表3中、「 $E_g$ 」は置換ドーピング量  $n$  (at %) のときのバンドギャップ、「 $\alpha$ 」は置換ドーピング量  $n$  (at %) のときの光吸収率である。また、「 $n$  (at) @  $E_g = 1.6 \text{ eV}$ 」は、 $k_x$ を用いて計算された  $1.6 \text{ eV}$  のバンドギャップを得るのに必要な置換ドーピング量  $n$  (at %) である。「 $n$  (at) @  $E_g = 1.5 \text{ eV}$ 」等も同様である。

[0061] 表3に示すように、Seを12.5 at %ドーピングすると、光吸収率 $\alpha$ がCZTSの1.42から1.79まで向上する。一方、バンドギャップは、1.35 eVと若干小さくなる。しかしながら、太陽電池材料としては、まだ適切な範囲である。

Se量を25 at %まで増やすと、 $\alpha$ は2.34まで向上し、バンドギャップは1.23 eVまで減少した。それ以上Se量を増加させると、バンドギャップが1.2 eV以下になり、効率が落ちる。このような場合には、バンドギャップを増加させる置換ドーピングを複合させることにより、最適なバンドギャップ1.2~1.6 eVに調節することが可能である。

[0062] 表3より、グループ2の元素の内、単独置換ドーピングに対してバンドギャップを大きくする元素（グループ3）と、バンドギャップを小さくする元素（グループ4）の存在を確認した。

グループ3：

Ag@Cu、Al@Sn、Ga@Sn、Ge@Sn、Li@Cu、  
Na@Cu、Mg@Zn、Ca@Zn。

グループ4：

Zn@Cu、Cu@Zn、Se@S。

なお、Cd@Cuの単独置換ドーピングについては計算を行っていないが、後述する複合置換ドーピングの計算値及び実験結果から、Cd@Cuがバンドギャップを小さくする元素（グループ4に属する元素）であることがわかる。

[0063] これらのドーピングに対して、 $E_g = 1.2 \sim 1.6 \text{ eV}$  の条件から、ドー

プ量の上限が評価された。また、光吸収率 $\alpha$ の値から、Se@S (26 at %以下) でCZTSより性能が向上することが確認された。

[0064] [表3]

| 単独置換ドーピング      | Eg_(eV) | n (at%) | $\alpha$ | k=dEg/dn | n (at%)<br>@Eg=1.2eV | n (at%)<br>@Eg=1.3eV | n (at%)<br>@Eg=1.4eV | n (at%)<br>@Eg=1.5eV | n (at%)<br>@Eg=1.6eV |
|----------------|---------|---------|----------|----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Li@Cu          | 1.84    | 6.25    | 0.93     | 0.0549   |                      |                      |                      | 0.10                 | 1.93                 |
| Na@Cu          | 1.78    | 6.25    | 1.04     | 0.0450   |                      |                      |                      | 0.13                 | 2.35                 |
| Ge@Sn          | 1.76    | 6.25    | 1.09     | 0.0425   |                      |                      |                      | 0.13                 | 2.49                 |
| K@Cu           | 1.70    | 6.25    | 1.26     | 0.0332   |                      |                      |                      | 0.17                 | 3.18                 |
| Al@Sn          | 1.70    | 6.25    | 1.01     | 0.0329   |                      |                      |                      | 0.17                 | 3.21                 |
| Ca@Zn          | 1.64    | 6.25    | 1.34     | 0.0233   |                      |                      |                      | 0.24                 | 4.53                 |
| Mg@Zn          | 1.60    | 6.25    | 1.30     | 0.0161   |                      |                      |                      | 0.35                 | 6.56                 |
| Ga@Sn          | 1.57    | 6.25    | 1.17     | 0.0125   |                      |                      |                      | 0.46                 | 8.47                 |
| Sr@Zn          | 1.57    | 6.25    | 1.48     | 0.0116   |                      |                      |                      | 0.49                 | 9.11                 |
| Ag@Cu          | 1.56    | 6.25    | 1.31     | 0.0104   |                      |                      |                      | 0.55                 | 10.16                |
| Se@S (12.5at%) | 1.35    | 12.50   | 1.79     | -0.0113  | 26.02                | 17.18                | 8.34                 |                      |                      |
| Se@S (25.0at%) | 1.23    | 25.00   | 2.34     | -0.0106  | 27.82                | 18.36                | 8.91                 |                      |                      |
| Zn@Cu          |         |         |          | -0.0679  | 4.34                 | 2.86                 | 1.39                 |                      |                      |
| Mg@Cu          |         |         |          | -0.0500  | 5.89                 | 3.89                 | 1.89                 |                      |                      |
| Ca@Cu          |         |         |          | -0.0300  | 9.81                 | 6.48                 | 3.14                 |                      |                      |
| Sr@Cu          |         |         |          | -0.0220  | 13.38                | 8.83                 | 4.29                 |                      |                      |
| Cu@Zn (1/2)    | 1.26    | 6.25    | 1.83     | -0.0368  | 7.99                 | 5.27                 | 2.56                 |                      |                      |
| CZTS           | 1.49    |         | 1.42     |          |                      |                      |                      |                      |                      |

[0065] [5. 4. 複合置換ドーピング]

表4に、複合置換ドーピングの結果を示す。表4中、S e @ S以外のドーピング量は、表3中のnと同一である。また、C d @ C uのドーピング量は、12.5%である。

バンドギャップの計算値は、単独置換ドーピングの $k = d E_g / d n$ と、ドーピング量nを掛け合わせて、ドーピング種毎に加算して推定した値 $(1.49 + \sum n * k)$ と良く一致した。表4より、単独置換ドーピングの計算値(表3)から任意の複合置換ドーピングに対してバンドギャップを正確に推定できることがわかった。すなわち、ドーピング元素Xに対して、濃度 $n_x$ (at%)と、表3の $k_x$ を用いて、

$$1.2 \leq 1.49 + \sum n_x k_x \leq 1.6$$

となるように各元素Xの濃度を調整することにより、最大効率が得られるバンドギャップ1.2~1.6 eVにすることができる。

[0066] 表4に示されるように、光吸収率 $\alpha$ がC Z T Sのそれ( $\alpha = 1.42$ )より大きくなる条件から、特に、

Z n @ C u + G a @ S n、A g @ C u + S e @ S、M g @ Z n + S e @ S、  
N a @ C u + S e @ S、L i @ C u + S e @ S、C a @ Z n + S e @ S

等の複合置換ドーピングによって、高性能な太陽電池材料が得られることが示された。

また、C d @ Z n + A l @ S n、及び、C d @ C u + G a @ S nについては、 $E_g$ の計算値が1.2 eVを下回ったが、 $\alpha$ は、他の例と同等以上であった。従って、これらは、ドーピングによってはバンドギャップが1.2 eV以上を維持し、かつ光吸収率を増大させることが期待される。

表4に示すC d @ C u + A l @ S n及びC d @ C u + G a @ S nの結果は、C dのドーピング量を12.5%として計算しており、その時のバンドギャップが、それぞれ1.11 eV及び1.00 eVである。ドーピング量が0%(C u<sub>2</sub>Z n S n S<sub>4</sub>)ではバンドギャップが1.49 eVであることから、C d @ C u + A l @ S n (6.25%)及びC d @ C u + G a @ S n (6.25%)をドーピングして1.2 eVとなるC dのドーピング量を $E_g$ から求めると、それ

ぞれ 9.54% 及び 7.40% となる。

従って、 $\text{Cd@Cu+Al@Sn}$  (6.25%) は 9.54% まで、 $\text{Cd@Cu+Ga@Sn}$  (6.25%) は 7.40% まで Cd をドーピングしてもバンドギャップが 1.2 eV 以上を維持し、かつ光吸収率を増大させることができると考えられる。

[0067] [表4]

| 複合置換ドーピング                     | $E_g$ (eV) | $1.49 + (\sum n \cdot k)$ | $\alpha$ |
|-------------------------------|------------|---------------------------|----------|
| $\text{Al@Sn+Se@S}$ (12.5at%) | 1.56       | (1.56)                    | 1.26     |
| $\text{Ga@Sn+Se@S}$ (12.5at%) | 1.42       | (1.43)                    | 1.47     |
| $\text{Ge@Sn+Se@S}$ (12.5at%) | 1.56       | (1.53)                    | 1.48     |
| $\text{Zn@Cu+Al@Sn}$          | 1.27       | (1.28)                    | 1.55     |
| $\text{Zn@Cu+Ga@Sn}$          | 1.16       | (1.15)                    | 1.78     |
| $\text{Ag@Cu+Se@S}$ (12.5at%) | 1.42       | (1.42)                    | 1.68     |
| $\text{Li@Cu+Se@S}$ (25.0at%) | 1.55       | (1.57)                    | 1.57     |
| $\text{Na@Cu+Se@S}$ (25.0at%) | 1.58       | (1.51)                    | 1.59     |
| $\text{K@Cu+Se@S}$ (25.0at%)  | 1.52       | (1.44)                    | 1.78     |
| $\text{Mg@Cu+Al@Sn}$          | 1.40       | (1.39)                    | 1.37     |
| $\text{Mg@Cu+Ga@Sn}$          | 1.27       | (1.26)                    | 1.59     |
| $\text{Mg@Zn+Se@S}$ (12.5at%) | 1.45       | (1.45)                    | 1.64     |
| $\text{Ca@Cu+Al@Sn}$          | 1.51       | (1.51)                    | 1.48     |
| $\text{Ca@Cu+Ga@Sn}$          | 1.39       | (1.38)                    | 1.65     |
| $\text{Ca@Zn+Se@S}$ (12.5at%) | 1.45       | (1.50)                    | 1.70     |
| $\text{Sr@Cu+Al@Sn}$          | 1.56       | (1.56)                    | 1.61     |
| $\text{Sr@Cu+Ga@Sn}$          | 1.44       | (1.43)                    | 1.77     |
| $\text{Sr@Zn+Se@S}$ (12.5at%) | 1.50       | (1.43)                    | 1.49     |
| $\text{Cd@Cu+Al@Sn}$          | 1.11       | —                         | 1.67     |
| $\text{Cd@Cu+Ga@Sn}$          | 1.00       | —                         | 1.88     |

[0068] (実施例 2)

[1. 試料の作製]

各種原料 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ 、Zn、SnS、S、Cd、Al、Ga) を所定の割合で秤量し、乳鉢にてよく混ぜ、圧粉成型を行った。圧粉成型体を石英管に真空封入した。その後、900℃、48時間マッフル炉にて反応させた。得られた試料を粉碎し、放電プラズマ焼結装置で750℃、5分、50MPaの条件で焼結させた。

試料 1 ( $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{S} = 2 : 1 : 1 : 4$  となるように秤量した試料) の X 線回折パターンは、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  のピークと一致し、異相ピークは観測されなかった (図 5)。各種ドーピングを行った試料は、試料 1 の組成を基準としている。

[0069] [2. 試料表面の研磨]

試料表面の研磨は、ビューラー社のダイヤモンド研磨剤 (粒度が 1 mm) を用いて鏡面を出した。鏡面が出た試料で誘電率  $\epsilon$  の光エネルギー  $E$  依存性を測定した。測定装置には、J. A. ウーラム社の分光エリプソメータ (M2000-U) を用いた。

試料 1 の誘電率  $\epsilon_1$ 、 $\epsilon_2$  のいずれも、電子計算による  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の誘電率の光エネルギー依存性と良い一致を示した (図 6)。誘電率が電子計算結果と一致したことから、十分表面を研磨できていると判断し、すべての試料を同じ条件で研磨した。

[0070] [3. 合成材のバンドギャップの評価]

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  のような直接遷移型半導体の場合、バンドギャップ  $E_g$  は吸収係数  $\alpha'$  の光エネルギー  $E$  依存性から得られる ( $E - E_g \propto (\alpha E)^2$ )。吸収係数  $\alpha'$  の光エネルギー  $E$  依存性は、J. A. ウーラム社の分光エリプソメータ (M2000-U) により求めた。吸収係数  $\alpha'$  から試料 1 のバンドギャップ  $E_g$  は、1.58 eV であることがわかった (図 7)。

[0071] [4. 合成材の太陽光の吸収率の評価]

誘電率  $\epsilon(E)$  と太陽光スペクトル強度  $I(E)$  を用いて、太陽光の吸収率  $\alpha$  を次式によって評価した。

$$\alpha \equiv \int I(E) \operatorname{Im} \epsilon(E) / \int I(E) dE$$

ここで、 $\operatorname{Im} \epsilon(E)$  は、誘電率の虚数部  $\epsilon_2(E)$  で、エネルギーを持つ光による電子の励起確率を示す。試料 1 では、 $\alpha = 1.66$  を得た。ドーピングを行った試料の  $\alpha$  がこれより大きいと、変換効率の向上効果があると判断される。

[0072] [5. 結果]

表5に、合成した試料のバンドギャップ $E_g$ と太陽光の吸収率 $\alpha$ を示す。CuサイトにZn、SnサイトにAlを同時ドーピングすることで太陽光吸収率 $\alpha$ が向上し、かつバンドギャップは1.2～1.6 eVの範囲に収まった。同様に、CuサイトにZn、SnサイトにGaを同時にドーピングすることでも太陽光吸収率 $\alpha$ が向上し、バンドギャップ $E_g$ は1.2～1.6 eVの範囲に収まった。

CuサイトにZnをドーピングした結果とCuサイトにCdをドーピングした結果を比較すると、ほとんど変わらない結果となり、CuサイトへのCdドーピングも太陽光の吸収率の増大に有効であった。

[0073] Cuサイトの一部をZn又はCdで置換することで光励起確率が高まり、高い太陽光の吸収率が得られるが、一方で、バンドギャップは小さくなる。バンドギャップの減少は、光電変換効率を低下させる原因となる。そこで、Cuサイトの置換と同時にSnサイトの一部をAl、Gaなどのバンドギャップを大きくする元素で置換すると、太陽電池材料として最大効率が得られるバンドギャップ（1.2 eV以上1.6 eV以下）にすることができる。

[0074] [表5]

| 合成材                                                                                           | バンドギャップ $E_g$ (eV) | 太陽光の吸収率 $\alpha$ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------|
| 試料 1 ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ )                                                          | 1.58               | 1.66             |
| $(\text{Cu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01})_2\text{Zn}(\text{Sn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{S}_4$   | 1.45               | 1.89             |
| $(\text{Cu}_{0.975}\text{Zn}_{0.025})_2\text{Zn}(\text{Sn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})\text{S}_4$ | 1.41               | 2.10             |
| $(\text{Cu}_{0.99}\text{Cd}_{0.01})_2\text{Zn}(\text{Sn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{S}_4$   | 1.46               | 1.88             |
| $(\text{Cu}_{0.975}\text{Cd}_{0.025})_2\text{Zn}(\text{Sn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})\text{S}_4$ | 1.39               | 2.24             |
| $(\text{Cu}_{0.975}\text{Zn}_{0.025})_2\text{Zn}(\text{Sn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05})\text{S}_4$ | 1.43               | 1.90             |
| $(\text{Cu}_{0.975}\text{Cd}_{0.025})_2\text{Zn}(\text{Sn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05})\text{S}_4$ | 1.43               | 1.91             |

[0075] (参考例 1)

[1. 試料の作製]

以下の手順に従い、太陽電池を作製した。

(1) ソーダライムガラス (SLG) 基板上にMo背面電極層 (層厚: ~1

$\mu\text{m}$ ) をスパッタ法により形成した。

(2) Mo 背面電極層の上に、Cu-Ag-Zn-Sn-S 前駆体膜をスパッタ法により形成した。次いで、大気圧、20%  $\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$  ガス雰囲気中、550～580℃、3 h の硫化処理により、前駆体膜を CZTSX ( $X = \text{Ag}$ ) 光吸収層 (層厚: 1～2  $\mu\text{m}$ ) にした。Ag 置換量は、0%、10%、25%、50% 又は 100% とした。

(3) CBD 法を用いて、CZTSX 膜の上に CdS 膜を形成した。

(4) スパッタ法を用いて、CdS 膜の上に、Ga: ZnO 窓層 (層厚: ～400 nm) 及び楕形 Al 表面電極層 (層厚: ～0.6  $\mu\text{m}$ ) をこの順で形成した。

(5) 作製した太陽電池の有効受光面積は、約 0.16  $\text{cm}^2$  であった。

## [0076] [2. 試験方法]

### [2. 1. 組成分析]

CZTSX 膜の組成を ICP により測定した。

### [2. 2. 太陽電池特性]

作製された太陽電池を用いて、I-V 特性 (短絡電流密度 ( $J_{sc}$ )、開放端電圧 ( $V_{oc}$ )、形状因子 (F.F.)、及び、変換効率 ( $E_{ff}$ )) を評価した。測定には、太陽光シミュレータを用いた。測定は、エアマス 1.5 (AM1.5) の疑似太陽光を太陽電池に当て、時間を置かずに測定を開始し、約 20 sec で測定を完了した。

なお、変換効率 ( $E_{ff}$ )、開放端電圧 ( $V_{oc}$ )、短絡電流密度 ( $J_{sc}$ )、形状因子 (F.F.)、及び、照射面の単位面積当たりの疑似太陽光エネルギー ( $E_{sun}$ ) には、次の (a) 式の関係が成り立つ。

$$E_{ff} = V_{oc} \times J_{sc} \times F.F. \div E_{sun} \quad \cdots (a)$$

### [2. 3. X線回折]

CZTSX 膜の X 線回折パターンを測定した。

## [0077] [3. 結果]

### [3. 1. 組成分析]

得られたCZTSX膜の $a' / (b' + c')$ 比は0.9、 $b' / c'$ 比は1.2、 $d' / (a' + b' + c')$ 比は1.5であった。

[0078] [3.2. I-V特性]

図8に、太陽電池のI-V特性を示す。図8より、以下のことがわかる。

(1)  $Ag_{a'}Zn_{b'}Sn_{c'}S_{d'}$ 膜 ( $Ag$  100%膜) を光吸収層に用いた太陽電池は、発電しなかった。

(2)  $(Cu_{0.5}Ag_{0.5})_{a'}Zn_{b'}Sn_{c'}S_{d'}$ 膜 ( $Ag$  50%膜) を光吸収層に用いた太陽電池は、 $Cu_{a'}Zn_{b'}Sn_{c'}S_{d'}$ 膜 ( $Cu$  100%膜) を光吸収層に用いた太陽電池に比べて、 $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、及び、 $F.F.$ がいずれも低い。

(3)  $(Cu_{0.75}Ag_{0.25})_{a'}Zn_{b'}Sn_{c'}S_{d'}$ 膜 ( $Ag$  25%膜) を光吸収層に用いた太陽電池の $V_{oc}$ 及び $J_{sc}$ は、 $Ag$  50%膜に比べて向上し、 $Cu$  100%膜に近い値が得られた。しかしながら、 $Ag$  25%膜の $F.F.$ は、 $Cu$  100%膜に比べて低い。

(4)  $(Cu_{0.9}Ag_{0.1})_{a'}Zn_{b'}Sn_{c'}S_{d'}$ 膜 ( $Ag$  10%膜) を光吸収層に用いた太陽電池は、 $Cu$  100%膜を光吸収層に用いた太陽電池と同等以上の $J_{sc}$ 及び $F.F.$ を示し、かつ、 $Cu$  100%膜より高い $V_{oc}$ を示した。

[0079] 図9に、 $Ag$ 添加による $V_{oc}$ 向上効果を示す。図9より、以下のことがわかる。

(1)  $(Cu_{1-x}Ag_x)_{a'}Zn_{b'}Sn_{c'}S_{d'}$ 膜において、 $0 < x \leq 0.15$ とすると、 $Cu$  100%膜と同等以上の $V_{oc}$ が得られる。

(2)  $(Cu_{1-x}Ag_x)_{a'}Zn_{b'}Sn_{c'}S_{d'}$ 膜において、 $0.025 \leq x \leq 0.10$ とすると、 $0.67V$ 以上の $V_{oc}$ が得られる。

(3)  $(Cu_{1-x}Ag_x)_{a'}Zn_{b'}Sn_{c'}S_{d'}$ 膜において、 $0.03 \leq x \leq 0.07$ とすると、 $0.69V$ 以上の $V_{oc}$ が得られる。

(4)  $(Cu_{1-x}Ag_x)_{a'}Zn_{b'}Sn_{c'}S_{d'}$ 膜において、 $x = 0.05$ とすると、最も高い $V_{oc}$ が得られる。

$Ag$ 添加の一つの効果として、 $V_{oc}$ の向上が期待できる。 $Ag$ を添加した場合と添加しない場合のI-V測定結果の比較により、 $V_{oc}$ の向上を確認できた。

。

太陽電池の $V_{oc}$ は、バンドギャップによって決定され、バンドギャップが広がると $V_{oc}$ が向上する。 $Ag$ 添加による $V_{oc}$ の向上は、 $Ag@Cu$ の $k$ 値が正であること（表3）と良く一致した。

[0080] [3. 3. X線回折]

図10及び図11に、 $(Cu_{1-x}Ag_x)_aZn_bSn_cS_d$ 膜のX線回折パターンを示す。図10及び図11より、 $x \geq 0.25$ の時に、CZTSとは異なるピークが検出され、構造が変化していることがわかる。

[0081] 以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

### 産業上の利用可能性

[0082] 本発明に係る化合物半導体は、薄膜太陽電池、光導電セル、フォトダイオード、フォトトランジスタ、増感型太陽電池などの光吸収層として用いることができる。

## 請求の範囲

### [請求項1]

以下の構成を備えた化合物半導体。

(1) 前記化合物半導体は、主構成元素 (C u、Z n、S n、S、S e、元素A、元素B及び元素C) 及び不可避免の不純物を含み、前記主構成元素は、次の(1)式の関係を満たす。

$$(C u_{1-w} A_w)_{2(1+a)} (Z n_{1-x} B_x)_{1+b} (S n_{1-y} C_y)_{1+c} (S_{1-z} S e_z)_{4(1+d)} \cdots (1)$$

但し、

$$-0.3 \leq a \leq 0.3, -0.3 \leq b \leq 0.3,$$

$$-0.3 \leq c \leq 0.3, -0.3 \leq d \leq 0.3,$$

$$0 \leq w < 0.5, 0 \leq x < 0.5, 0 \leq y < 0.5,$$

$$0 \leq z \leq 1.0, 0 < x + y + z + w.$$

前記元素Aは、Ia族元素、IIa族元素、Ib族元素 (C uを除く) 及びIIb族元素から選ばれるいずれか1種以上の元素。

前記元素Bは、IIa族元素及びIb族元素から選ばれるいずれか1種以上の元素。

前記元素Cは、Z n、IIIb族元素及びIVb族元素から選ばれるいずれか1種以上の元素。

$x = y = z = 0$ 、かつ、元素A = A gであるもの、及び、 $x = y = w = 0$ であるものを除く。

(2) 前記化合物半導体は、C Z T S X系化合物相を主相とする。

### [請求項2]

前記元素Aは、L i、N a、K、M g、C a、S r、A g、C d及びZ nから選ばれるいずれか1種以上の元素からなり、

前記元素Bは、M g、C a、S r及びC uから選ばれるいずれか1種以上の元素からなり、

前記元素Cは、G e、A l及びG aから選ばれるいずれか1種以上の元素からなる

請求項1に記載の化合物半導体。

[請求項3] 前記元素Aは、Li、Na、Ag、Cd及びZnから選ばれるいずれか1種以上の元素からなり、

前記元素Bは、Mg、Ca及びCuから選ばれるいずれか1種以上の元素からなり、

前記元素Cは、Ge、Al及びGaから選ばれるいずれか1種以上の元素からなる

請求項1に記載の化合物半導体。

[請求項4] (1) (a) Zn@Cu、Cd@Cu、Mg@Cu、Ca@Cu及びSr@Cu、並びに、(b) Cu@Znから選ばれるいずれか1種以上の元素による第1ドーピング、

(2) (a) Ag@Cu、Li@Cu、Na@Cu及びK@Cu、(b) Mg@Zn、Ca@Zn及びSr@Zn、並びに、(c) Al@Sn、Ga@Sn及びGe@Snから選ばれるいずれか1種以上の元素による第2ドーピング、並びに、

(3) Se@Sによる第3ドーピング、  
から選ばれるいずれか2種以上の複合置換ドーピングが行われている  
請求項1に記載の化合物半導体。

但し、「X@Y」は、Yサイトを元素Xにより置換することを表す。

[請求項5] 前記複合置換ドーピングは、

Al@Sn+Se@S、Ga@Sn+Se@S、  
Ge@Sn+Se@S、Zn@Cu+Al@Sn、  
Zn@Cu+Ga@Sn、Ag@Cu+Se@S、  
Li@Cu+Se@S、Na@Cu+Se@S、  
K@Cu+Se@S、Mg@Cu+Al@Sn、  
Mg@Cu+Ga@Sn、Mg@Zn+Se@S、  
Ca@Cu+Al@Sn、Ca@Cu+Ga@Sn、  
Ca@Zn+Se@S、Sr@Cu+Al@Sn、

$Sr@Cu+Ga@Sn$ 、 $Sr@Zn+Se@S$ 、  
 $Cd@Cu+Al@Sn$ 、又は、 $Cd@Cu+Ga@Sn$   
 である請求項4に記載の化合物半導体。

[請求項6] 前記主構成元素は、次の(1')式の関係を満たす請求項1に記載の化合物半導体。

$$(Cu_{1-w}A_w)_{2(1+a)}Zn_{1+b}(Sn_{1-y}C_y)_{1+c}S_{4(1+d)} \cdots (1')$$

但し、

$$-0.3 \leq a \leq 0.3, -0.3 \leq b \leq 0.3,$$

$$-0.3 \leq c \leq 0.3, -0.3 \leq d \leq 0.3.$$

$$0 \leq w < 0.5, 0 \leq y < 0.5, 0 < y + w.$$

前記元素Aは、Zn及びCdから選ばれるいずれか1種以上の元素  
 。

前記元素Cは、Al及びGaから選ばれるいずれか1種以上の元素  
 。

[請求項7]  $Zn@Cu+Al@Sn$ 、 $Zn@Cu+Ga@Sn$ 、  
 $Cd@Cu+Al@Sn$ 、又は、 $Cd@Cu+Ga@Sn$   
 の複合置換ドーピングが行われている請求項6に記載の化合物半導体  
 。

[請求項8] 価電子帯上端と伝導帯下端のエネルギー差（バンドギャップ）の第1原理計算による値が、1.2 eV以上1.6 eV以下である請求項1に記載の化合物半導体。

[請求項9] 価電子帯上端と伝導帯下端のエネルギー差（バンドギャップ）の第1原理計算による値が、(2)式の関係を満たす請求項1に記載の化合物半導体。

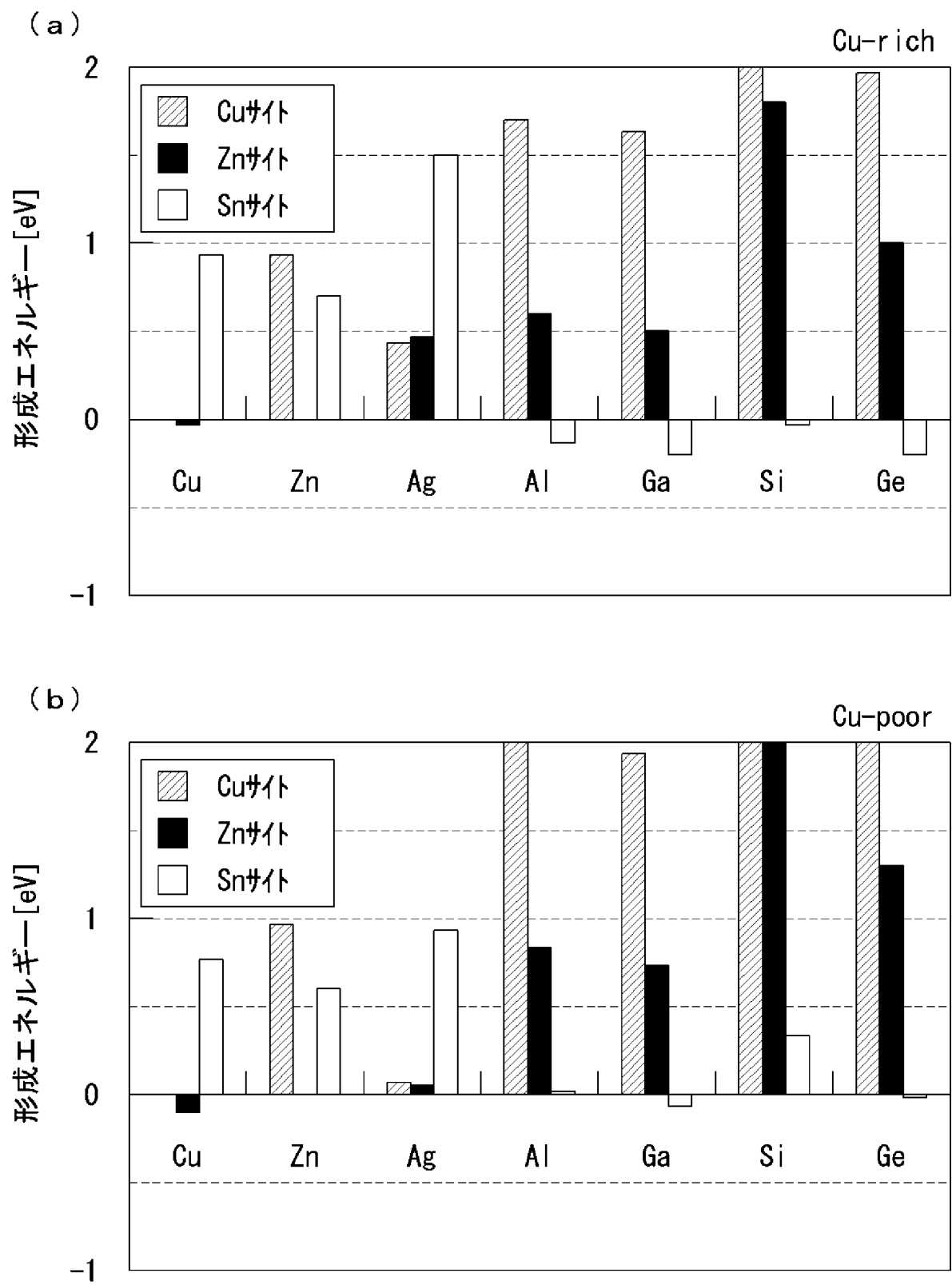
$$1.2(eV) \leq 1.49 + \sum n_x k_x \leq 1.6(eV) \cdots (2)$$

但し、 $n_x$ は、各サイトを置換する元素X（前記元素A、前記元素B、前記元素C、又は、Se）の濃度（at%）。

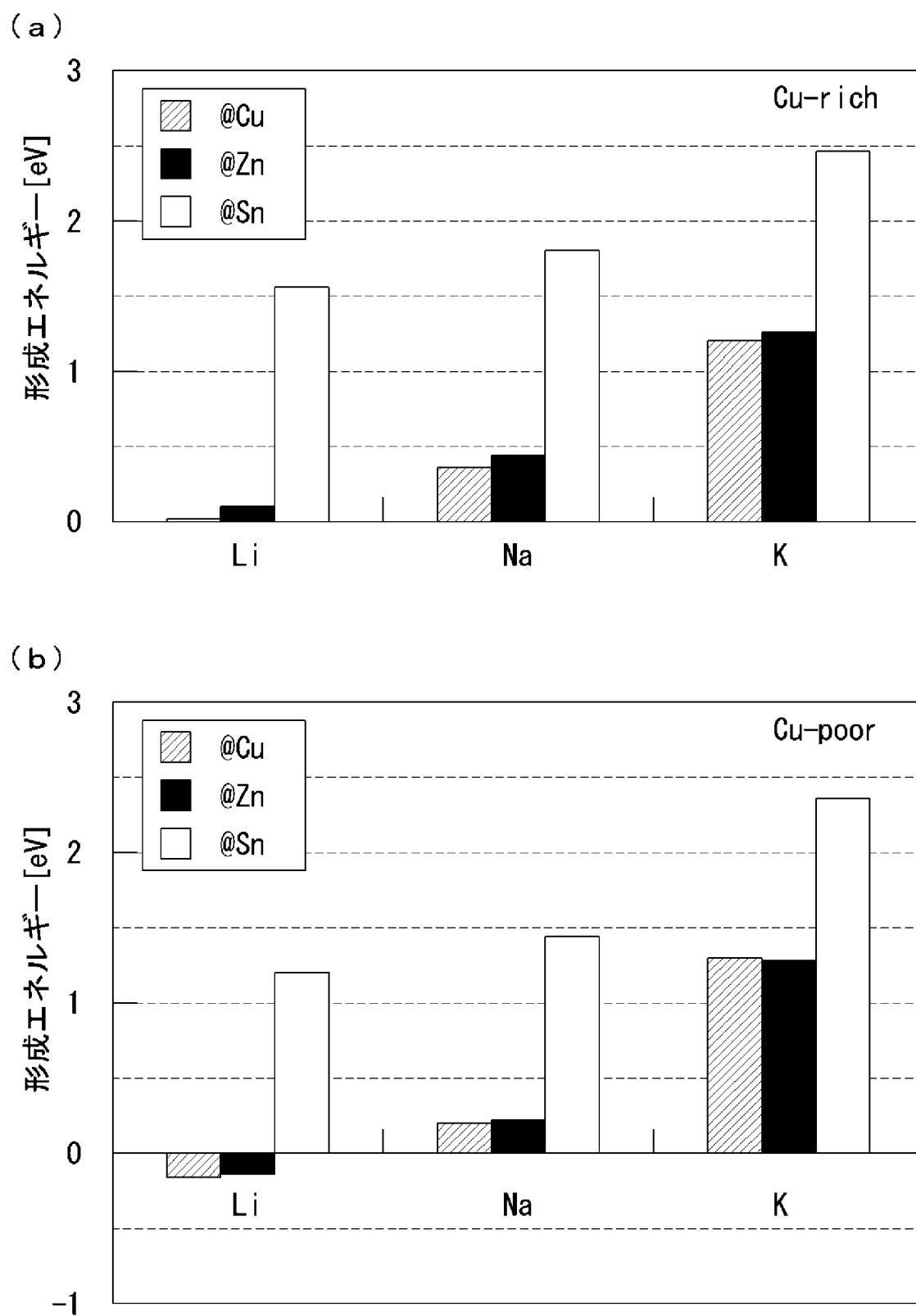
$k_x$ は、前記元素Xの置換ドーピング量  $n_x$ に対する前記バンドギャップ  $E_g$ の変化率 ( $d E_g / d n$ )。

[請求項10] 第1原理計算による光吸収率  $\alpha$ は、 $\alpha > 1.42$ である請求項1に記載の化合物半導体。

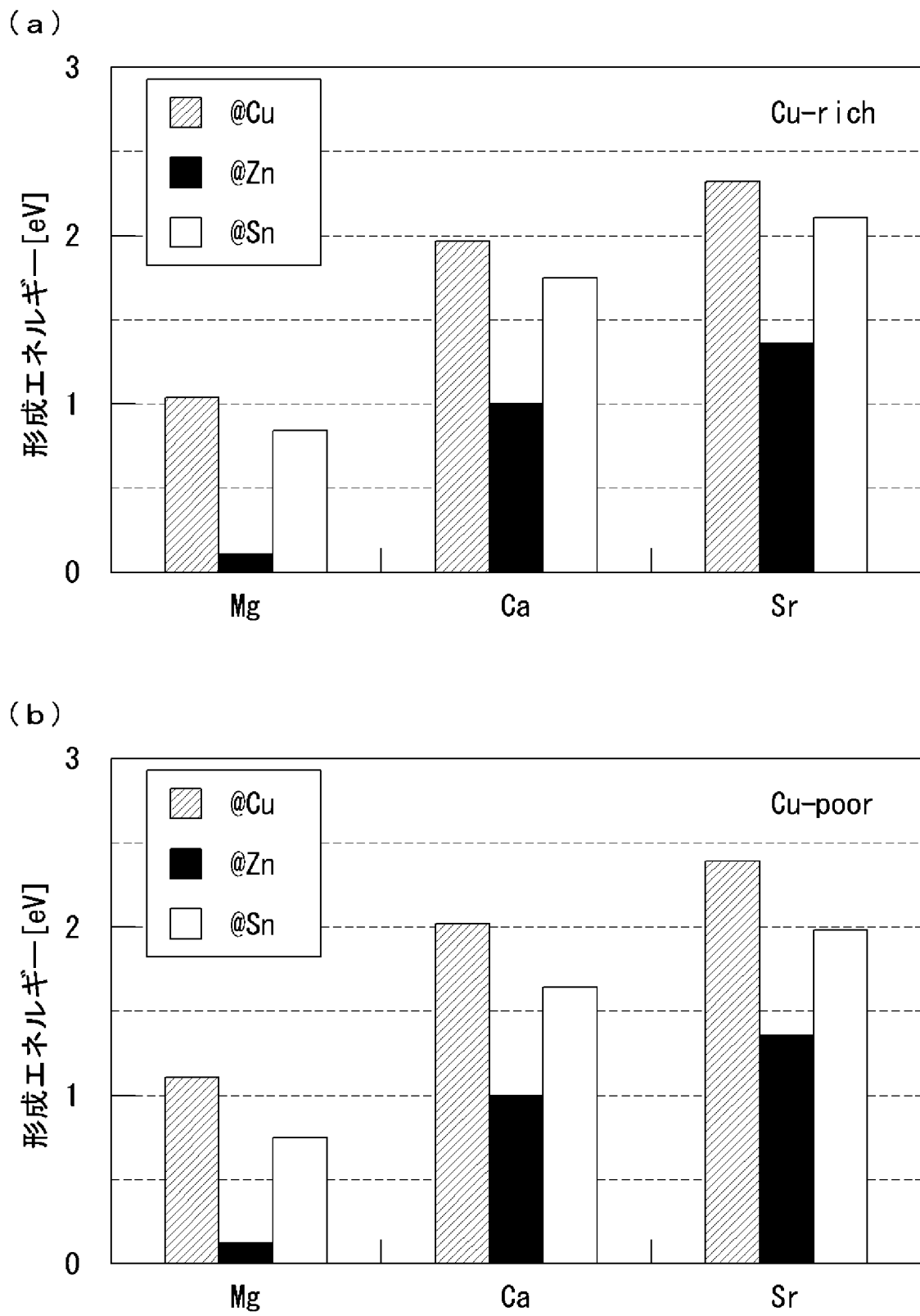
[図1]



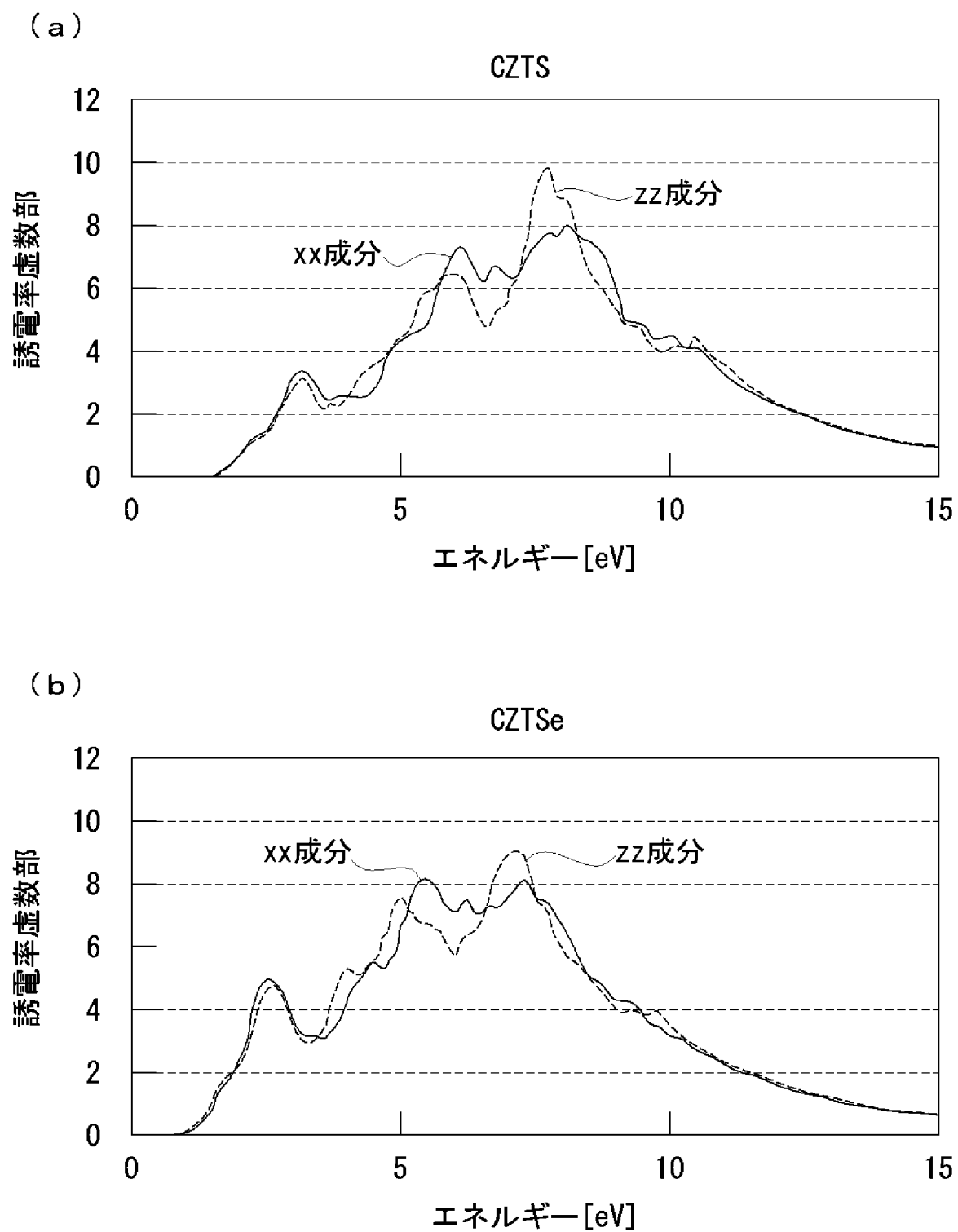
[図2]



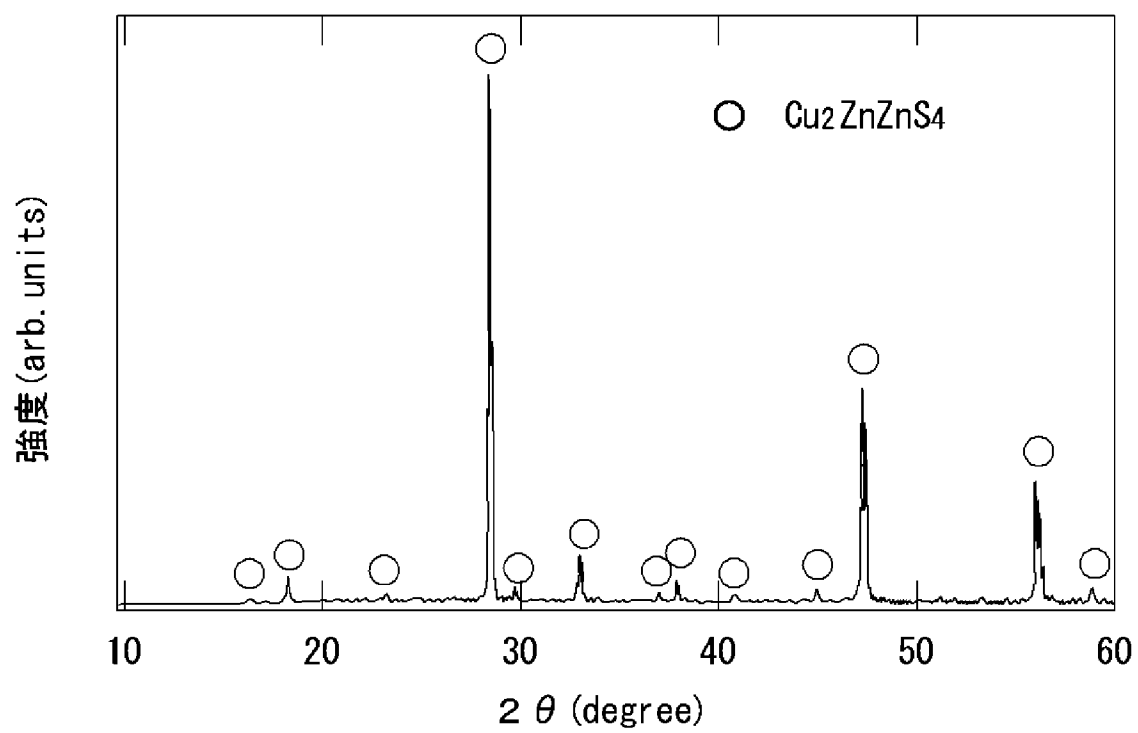
[図3]



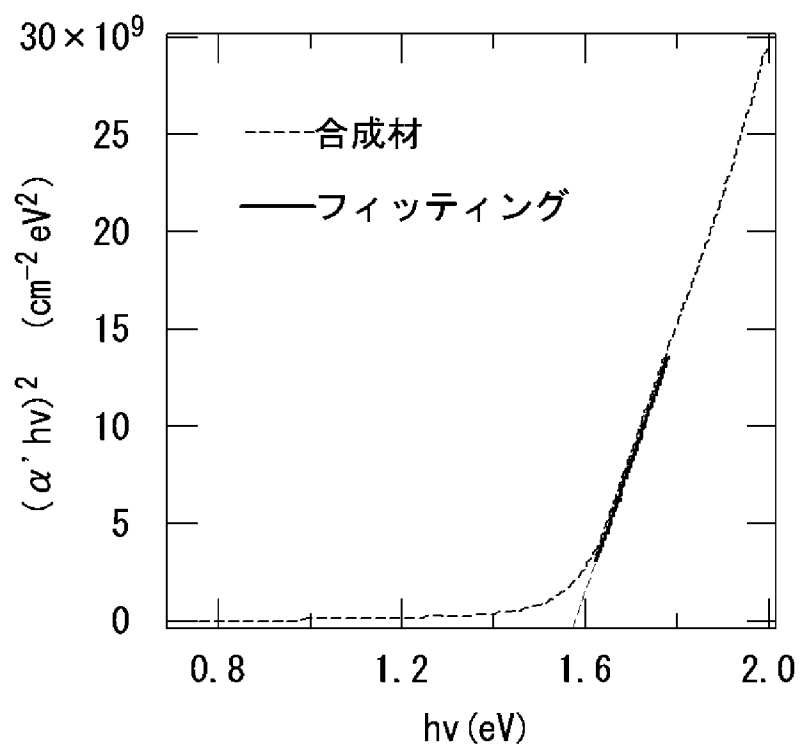
[図4]



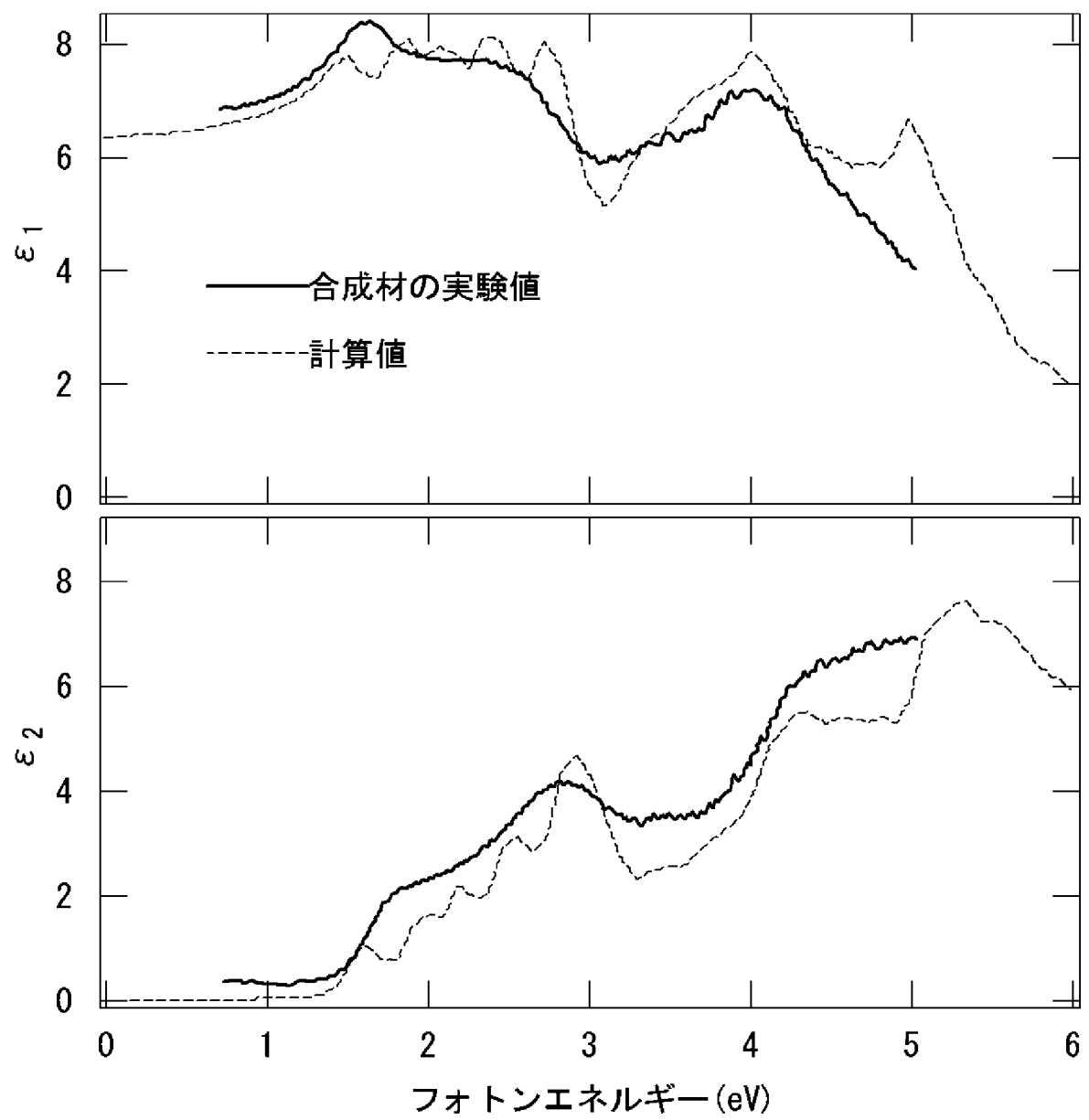
[図5]



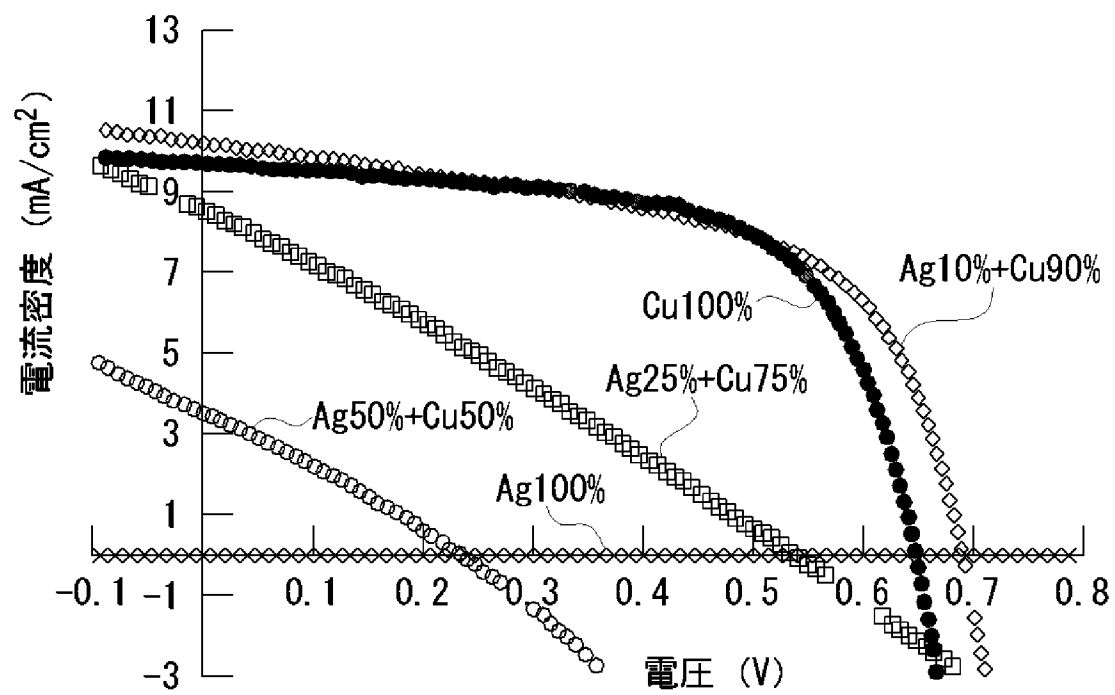
[図6]



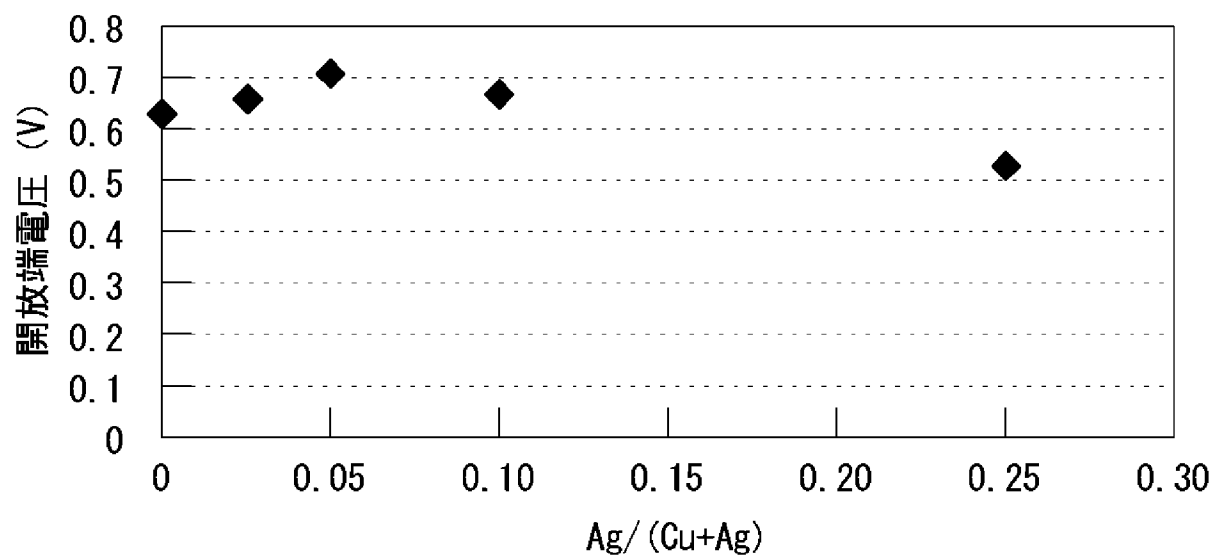
[図7]



[図8]

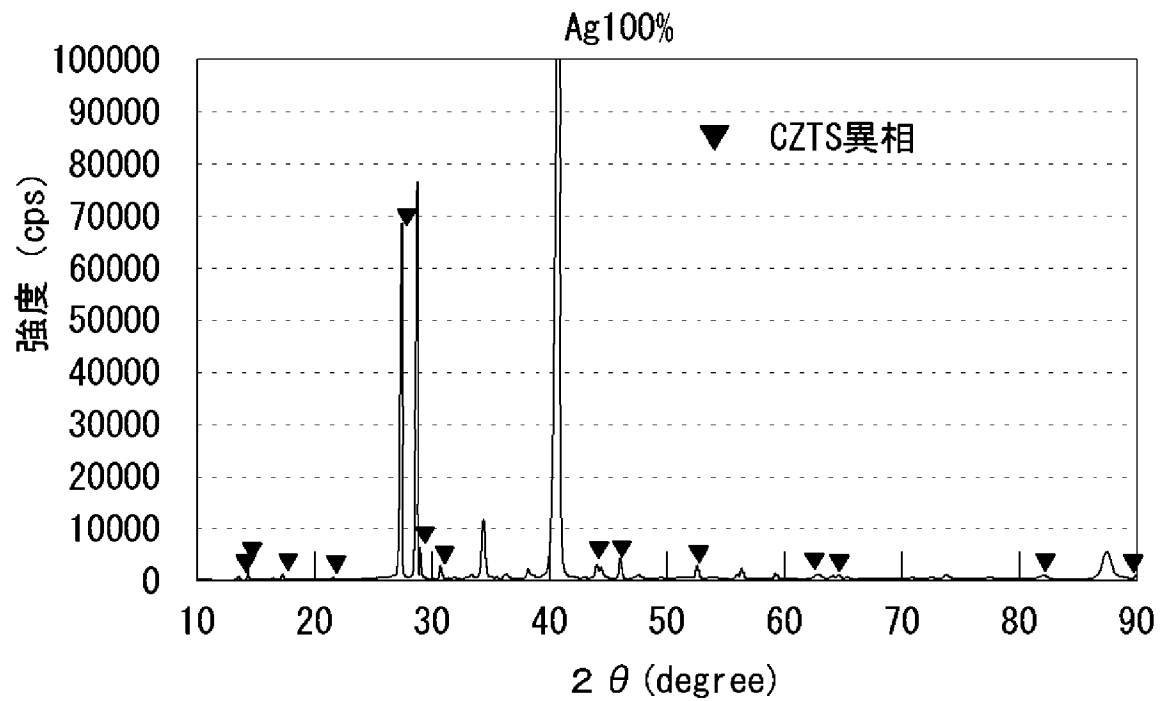


[図9]

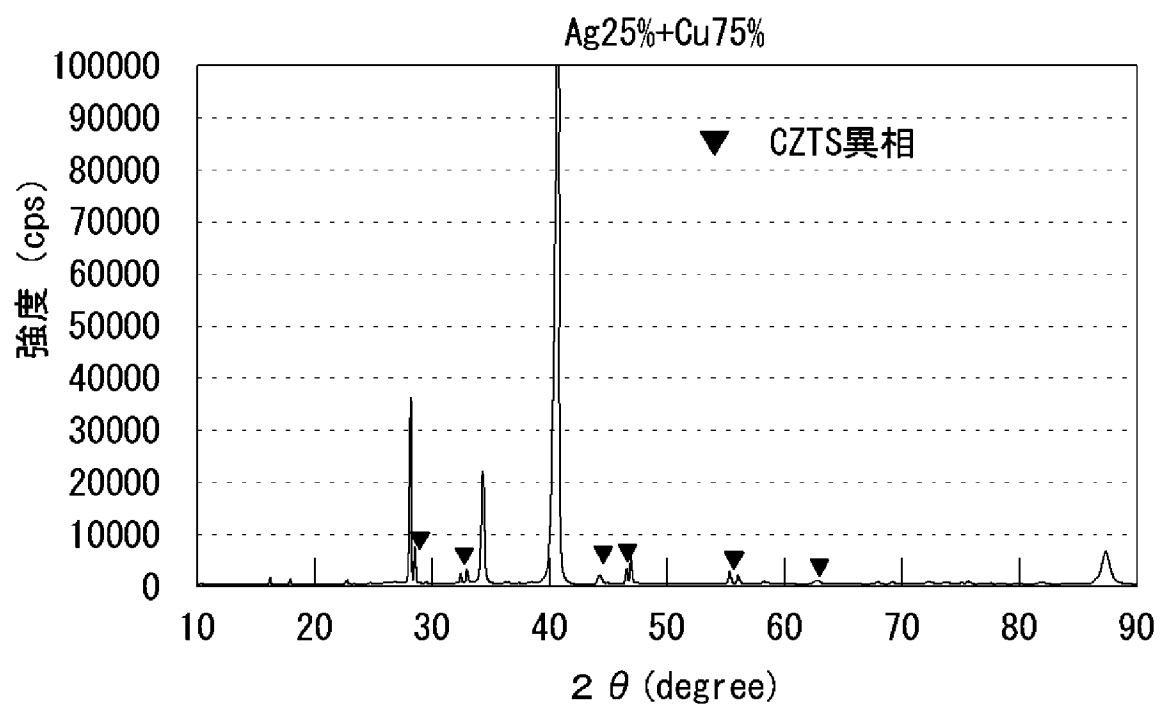


[図10]

(a)

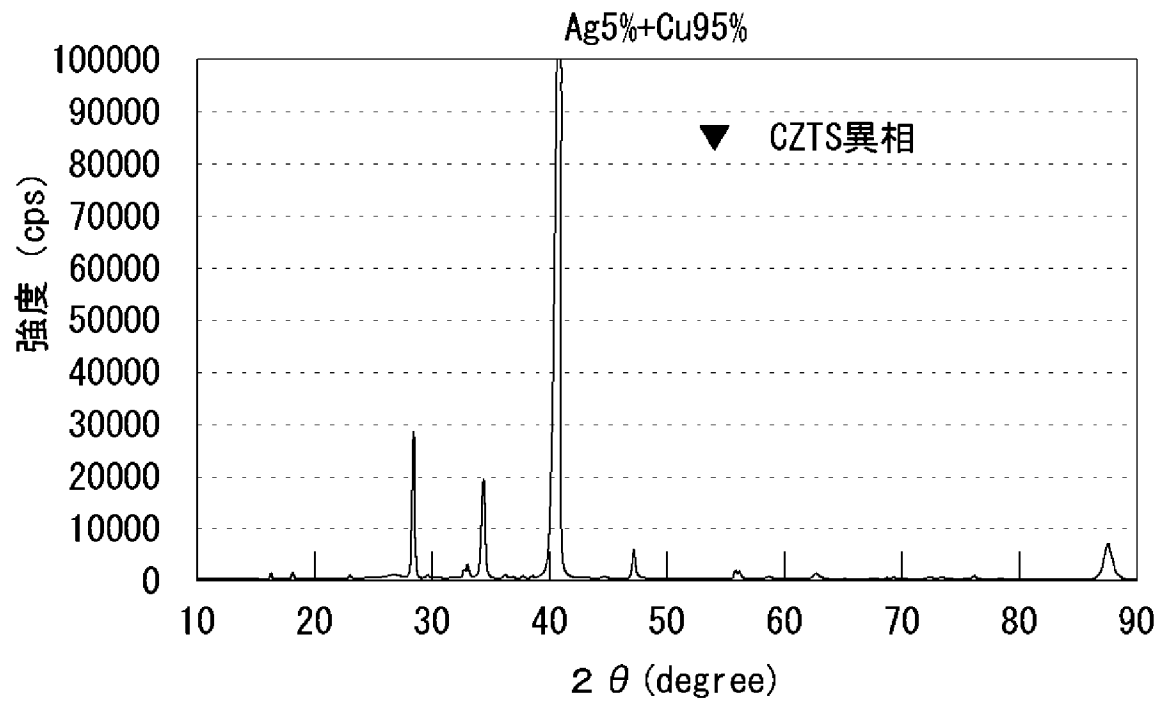


(b)

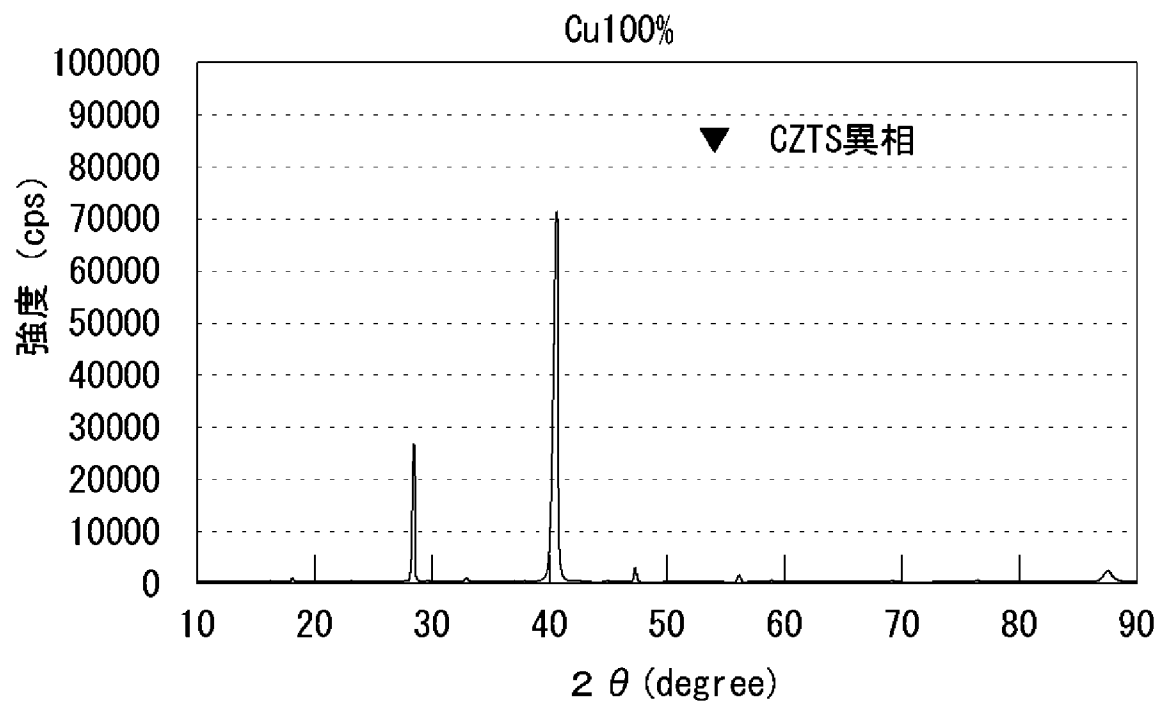


[図11]

(a)



(b)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077458

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/0749(2012.01) i, H01L31/032(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | M.Altosaar, "Cu <sub>2</sub> Zn <sub>1-x</sub> Cd <sub>x</sub> Sn(Se <sub>1-y</sub> Sy) <sub>4</sub> solid solutions as absorber materials for solar cells", physica status solidi (a), Vol.205, No.1, January 2008, p.167-170 | 1-10                  |
| X         | Shigeo IGARASHI, "Ga Tenka shita Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> Usumaku Taiyo Denchi", Dai 57 Kai Extended Abstracts, Japan Society of Applied Physics and Related Societies, 2010 Spring, 20p-TE-7                        | 1-10                  |
| Y         | X.Y.Shi, "Thermoelectric properties of tetrahedrally bonded wide-gap stannite compounds Cu <sub>2</sub> ZnSn <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> Se <sub>4</sub> ", Applied Physics Letters, Vol.94, No.12 (2009), 122103           | 1-10                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 January, 2012 (05.01.12)

Date of mailing of the international search report

17 January, 2012 (17.01.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/077458

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | I.Tsuji, "Novel Stannite-type Complex Sulfide Photocatalysts $AI_2$ -Zn-AIV- $S_4$ (AI = Cu and Ag; AIV = Sn and Ge) for Hydrogen Evolution under Visible-Light Irradiation", Chemistry of Materials, Vol.22, No.4 (2010), p.1402-1409                | 1-10                  |
| A         | WO 2010/095608 A1 (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 26 August 2010 (26.08.2010), & JP 2010-215497 A                                                                                                                       | 1-10                  |
| A         | R.N.Bhattacharya, High efficiency thin-film $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ photovoltaic cells using a $Cd_{1-x}Zn_xS$ buffer layer, Applied Physics Letters, Vol.89, No.25 (2006), 253503                                                                       | 1-10                  |
| A         | H.Katagiri, "Enhanced Conversion Efficiencies of $Cu_2ZnSnS_4$ -Based Thin Film Solar Cells by Using Preferential Etching Technique", Applied Physics Express, Vol.1, No.4 (2008), 041201                                                             | 1-10                  |
| A         | E.Mellickov, "Monograin materials for solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol.93, No.1 (2009), p.65-68                                                                                                                              | 1-10                  |
| A         | M.Grossberg, "Radiative recombination in $Cu_2ZnSnSe_4$ monograins studied by photoluminescence spectroscopy", Thin Solid Films, Vol.517, No.7 (2009), p.2489-2492                                                                                    | 1-10                  |
| A         | G Suresh Babu, "Growth and characterization of co-evaporated $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films for photovoltaic applications", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol.41, No.20 (2008), 205305                                                            | 1-10                  |
| A         | H.Matsushita, "Thermal analysis and synthesis from the melts of Cu-based quaternary compounds $Cu$ -III-IV- $VI_4$ and $Cu_2$ -II-IV- $VI_4$ (II=Zn, Cd; III=Ga, In; IV=Ge, Sn; VI=Se)", Journal of Crystal Growth, Vol.208, No.1-4 (2000), p.416-422 | 1-10                  |
| A         | J.M.Raulot, "Ab initio investigation of potential indium and gallium free chalcopyrite compounds for photovoltaic application", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol.66, No.11 (2005), p.2019-2023                                         | 1-10                  |
| A         | J.Paier, "Dielectric properties and excitons for extended systems from hybrid functionals", Physical Review B, Vol.78, No.12 (2008), 121201                                                                                                           | 1-10                  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077458

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | J.Paier, "Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study", Physical Review B, Vol.79, No.11 (2009), 115126                            | 1-10                  |
| A         | J.Loferski, "Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion", Journal of Applied Physics, Vol.27, No.7 (1956), p.777-784                       | 1-10                  |
| A         | T.Todorov, "High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber", Advanced Materials, Vol.22, No.20 (2010), E156-E159                                                                            | 1-10                  |
| A         | A.Nagoya, "Defect formation and phase stability of Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> photovoltaic material", Physical Review B, Vol.81, No.11 (2010), 113202                                                         | 1-10                  |
| A         | S.Ahn, "Determination of band gap energy (E <sub>g</sub> ) of Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> thin films: On the discrepancies of reported band gap values", Applied Physics Letters, Vol.97, No.2 (2010), 021905 | 1-10                  |
| A         | S.Chen, "Crystal and electronic band structure of Cu <sub>2</sub> ZnSnX <sub>4</sub> (X = S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights", Applied Physics Letters, Vol.94, No.4 (2009), 041903          | 1-10                  |
| A         | H.Katagiri, "Development of CZTS-based thin film solar cells", Thin Solid Films, Vol.517, No.7 (2009), p.2455-2460                                                                                                    | 1-10                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31/0749(2012.01)i, H01L31/032(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 2 年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                              | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | M.Altosaar, "Cu <sub>2</sub> Zn <sub>1-x</sub> Cd <sub>x</sub> Sn(Se <sub>1-y</sub> Sy) <sub>4</sub> solid solutions as absorber materials for solar cells", physica status solidi (a), Vol.205, No.1, January 2008, p.167-170 | 1-10           |
| X               | 五十嵐重雄, 「Ga 添加した Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> 薄膜太陽電池」, 第 5 7 回応用物理学関係<br>連合講演会 講演予稿集, 2010 春, 20p-TE-7                                                                                                                    | 1-10           |
| Y               | X.Y.Shi, "Thermoelectric properties of tetrahedrally bonded wide-gap stannite compounds<br>Cu <sub>2</sub> ZnSn <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> Se <sub>4</sub> ", Applied Physics Letters, Vol.94, No.12 (2009), 122103        | 1-10           |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

濱田 聖司

2 K

9 2 0 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                    |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                                                                  | 関連する<br>請求項の番号 |
| Y                     | I.Tsuji, "Novel Stannite-type Complex Sulfide Photocatalysts $\text{Al}_2\text{-Zn-AIV-S}_4$ (AI = Cu and Ag; AIV = Sn and Ge) for Hydrogen Evolution under Visible-Light Irradiation", Chemistry of Materials, Vol.22, No.4 (2010), p.1402-1409                   | 1-10           |
| A                     | WO 2010/095608 A1 (豊田中央研究所) 2010.08.26, & JP 2010-215497 A                                                                                                                                                                                                         | 1-10           |
| A                     | R.N.Bhattacharya, High efficiency thin-film $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ photovoltaic cells using a $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ buffer layer, Applied Physics Letters, Vol.89, No.25 (2006), 253503                                          | 1-10           |
| A                     | H.Katagiri, "Enhanced Conversion Efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Based Thin Film Solar Cells by Using Preferential Etching Technique", Applied Physics Express, Vol.1, No.4 (2008), 041201                                                            | 1-10           |
| A                     | E.Mellikov, "Monograin materials for solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol.93, No.1 (2009), p.65-68                                                                                                                                            | 1-10           |
| A                     | M.Grossberg, "Radiative recombination in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ monograins studied by photoluminescence spectroscopy", Thin Solid Films, Vol.517, No.7 (2009), p.2489-2492                                                                                   | 1-10           |
| A                     | G Suresh Babu, "Growth and characterization of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for photovoltaic applications", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol.41, No.20 (2008), 205305                                                           | 1-10           |
| A                     | H.Matsushita, "Thermal analysis and synthesis from the melts of Cu-based quaternary compounds $\text{Cu-III-IV-VI}_4$ and $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ (II=Zn, Cd; III=Ga, In; IV=Ge, Sn; VI=Se)", Journal of Crystal Growth, Vol.208, No.1-4 (2000), p.416-422 | 1-10           |
| A                     | J.M.Raulot, "Ab initio investigation of potential indium and gallium free chalcopyrite compounds for photovoltaic application", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol.66, No.11 (2005), p.2019-2023                                                      | 1-10           |
| A                     | J.Paier, "Dielectric properties and excitons for extended systems from hybrid functionals", Physical Review B, Vol.78, No.12 (2008), 121201                                                                                                                        | 1-10           |
| A                     | J.Paier, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study", Physical Review B, Vol.79, No.11 (2009), 115126                                                                               | 1-10           |
| A                     | J.Loferski, "Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion", Journal of Applied Physics, Vol.27, No.7 (1956), p.777-784                                                                    | 1-10           |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                       |                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                     | 関連する<br>請求項の番号 |
| A                     | T.Todorov, "High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber", Advanced Materials, Vol.22, No.20 (2010), E156-E159                                                                            | 1-10           |
| A                     | A.Nagoya, "Defect formation and phase stability of Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> photovoltaic material", Physical Review B, Vol.81, No.11 (2010), 113202                                                         | 1-10           |
| A                     | S.Ahn, "Determination of band gap energy (E <sub>g</sub> ) of Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> thin films: On the discrepancies of reported band gap values", Applied Physics Letters, Vol.97, No.2 (2010), 021905 | 1-10           |
| A                     | S.Chen, "Crystal and electronic band structure of Cu <sub>2</sub> ZnSnX <sub>4</sub> (X = S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights", Applied Physics Letters, Vol.94, No.4 (2009), 041903          | 1-10           |
| A                     | H.Katagiri, "Development of CZTS-based thin film solar cells", Thin Solid Films, Vol.517, No.7 (2009), p.2455-2460                                                                                                    | 1-10           |