

非真空プロセスによる CZTS 系太陽電池の作製

大阪大学太陽エネルギー化学研究センター

池田 茂

CZTS は、CIGS のⅢ族元素をⅡ族の Zn とⅣ属の Sn で置き換えるという原子価制御の手法によって実現されたバルク金属（レアメタルフリー）光吸収層である。この材料の太陽電池への応用は、長岡高専の片桐らによって 1996 年に実証され、金属プリカーサの同時スパッタと硫化による製膜法を用いて、現在までに最高 6.8%の変換効率が得られている¹⁾。最近では、IBM の研究グループが 8.4%を報告しており²⁾、本格的な研究を開始したソーラーフロンティア社では、サブモジュールで 9%を超える変換効率を実現している。

CZTS 薄膜の非真空製膜については、ナノパウダーインクやヒドラジン溶液³⁾を用いた塗布プロセスが広く検討されている。前者は、CZTS や金属微粒子を適当なバイндаと混合したインクとして、これを Mo コートガラス基板 (Mo/glass) 上にスクリーン印刷等の方法で塗布し、焼結あるいはセレン化/硫化するものである。後者は、ヒドラジンが Cu₂S、SnSe、S、Se などのプリカーサ化合物および単体を溶解させることを利用したものである（ただし、ZnSe は溶解せずスラリー状になる。）。Mo/glass 上にこの原料溶液（スラリー）をスピコートし、焼結することで、S の一部が Se と置換した CZTS (CZTSSe) からなる薄膜を形成させる。これによって得られた太陽電池は、最高 11.1%の変換効率を達成している。分子レベルで均一で、なおかつ不純物を含まない原料溶液を利用した画期的なプロセスとして注目されているが、ヒドラジンが大気中では不安定な物質であることから、これを取扱うための十分な設備と注意が必要となる。

CZTS 系太陽電池を非真空ウェットプロセスで作製する興味深い方法に、電気化学堆積がある。これは、電解質中に溶解させた金属イオン等の電気化学的な還元反応を利用する製膜方法である。電位をかけた基板上でのみ反応がおこるため、原料の利用効率の点では他のプロセスよりも圧倒的に高いというメリットもある一方、電解質に含まれる不純物が混入することなどのデメリットもある。太陽電池への応用では、フランス国立科学研究センターのグループが CIGS 系薄膜についての先駆的な研究を行っており、2004 年に発表された報告において 11.3%の変換効率を得ている⁴⁾。CZTS については、電気化学堆積によって堆積させた Cu、Zn および Sn を含む前駆体薄膜を硫化する方法が検討されており、ごく最近、7.3%の最高変換が報告された⁵⁾。筆者らも同様のプロセスを用いた CZTS 薄膜の作製に取り組んでおり、現在のところ、5.6%の変換効率を得ている。別途取り組んできた CuInS₂ 薄膜⁶⁾と比較すると、均一性や緻密性を改善する必要があると思われる、電気化学堆積条件の最適化を現在検討している。

文献

- 1) H. Katagiri et al., *Appl. Phys. Express*, **1**, 041201 (2008).
- 2) S. Guha et al., *Prog. Photovolt.*, DOI: 10.1002/pip.1174
- 3) D. B. Mitzi et al., *Adv. Energy Mater.*, DOI: 10.1002/aenm.201200348.
- 4) D. Lincot et al., *Solar Energy*, **77**, 725 (2004)
- 5) S. Ahmed et al., *Adv. Energy Mater.*, **2**, 253 (2012).
- 6) S. Ikeda, et al., *Electrochim. Acta*, **79**, 189 (2012).