

CZTS 系薄膜太陽電池の作製と評価

Fabrication and characterization of CZTS-based thin film solar cells

長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科, 科学技術振興機構 CREST

片桐 裕則

Hironori Katagiri

Department of Electrical & Electronics Systems Engineering

Nagaoka National College of Technology

JST-CREST

Abstract In 1996, we reported a new type of thin film solar cells having the structure of SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al and achieved the conversion efficiency of 0.66% for the first time. Recently, using CZTS compound target, we achieved over 6.4% efficiency with CZTS films prepared by the single sputtering followed by sulfurization. In this article, the development of CZTS-based thin film solar cells will be reviewed.

1 はじめに

資源小国・エネルギー消費大国である我が国にとって、希少元素を含まず汎用原料だけで構成できる太陽電池、すなわち、将来における持続的な生産可能性を視野に入れた太陽電池の研究開発には大きな意義がある。ここでは、光吸収層に希少元素を含有しない、脱希少金属を目指した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (以下 CZTS) 系薄膜太陽電池のこれまでの研究開発成果を紹介する。CZTS は I₂-II-IV-VI₄ の 4 元化合物半導体で、3 元系カルコパイライト CuInSe_2 (以下 CIS) の Se を S で置換し、希少元素の In を Zn と Sn で半分ずつ置換した材料である[1]。CZTS の各構成元素は地殻中に豊富に存在し(Cu:50 ppm, Zn:75 ppm, Sn:2.2 ppm, S:260 ppm), 毒性が低い特徴を持っている。一方, CIS 中の In および Se の地殻中の含有量は 0.05ppm 以下である[2]。

筆者らは、1995 年に本材料の研究開発に着手し、翌年に 0.66% の CZTS 系太陽電池では世界初となる変換効率を報告した[3]。これまで、作製方法の改善と CZTS 薄膜の高品質化を通して変換効率の向上に努めてきた。また、広範囲の組成比を持つセルを作製し、変換効率マップを作成している。Fig. 1 に、CZTS 系薄膜太陽電池の変換効率の推移を示す。2007 年以降、他研究機関での報告が増加していることがわかる。2011 年には、IBM が小面積 CZTSSe セルで 10.1% [4]、CZTS セルで 8.4% [5]を、またソーラーフロンティアは第 21 回太陽光発電国際会議(PVSEC-21)の口頭発表において、

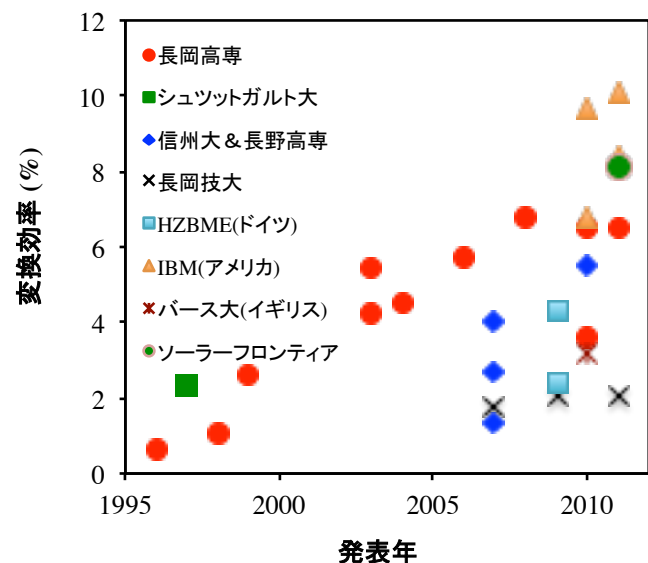


Fig. 1 Chronology of CZTS-based thin film solar cells.

5cm 角のミニモジュールで 8.1%の変換効率を報告している。ここでは、筆者らが採用してきた硫化法による開発の現況と課題を紹介する。

2 CZTS 薄膜太陽電池の作製

筆者らは、SLG/Mo/CZTS/CdS/AZOAl 構造の CZTS 薄膜太陽電池を作製している。基板にはソーダライムガラス(SLG)を用い、裏面電極 Mo を約 $1\mu\text{m}$ の厚みでスパッタコートしている。CZTS 薄膜を硫化法で作製した後、バッファ層 CdS を溶液成長法(CBD 法)で、窓層 ZnO:Al を rf スパッタ法で、くし形集電極 Al を真空蒸着法で積層して太陽電池を構成している。構造的には、CIS 太陽電池の光吸収層 CIS を CZTS に置き換えたものである。筆者らは、真空製膜装置によるプリカーサの作製とプリカーサの硫化という 2 段階作製法で CZTS 薄膜を作製して来た。プリカーサとは、金属組成比は CZTS 化学量論比に近いものの、硫黄含有量が少ない状態の前駆体を意味している。Table1 に、1995 年の研究開始時より 2008 年までの本研究室における作製プロセスの変遷と、それに伴った太陽電池特性の一覧を示す。

Table 1 Fabrication process and corresponding photovoltaic properties.

	プロセス 1	プロセス 2	プロセス 3	プロセス 4	プロセス 5	プロセス 6	プロセス 7	
作製手法	EB蒸着-積層膜	EB蒸着-積層膜	EB蒸着-積層膜	EB蒸着-積層膜	EB蒸着-積層膜	EB蒸着-5周期積層膜	同時スパッタ-混合膜	
プリカーサ成膜	プリカーサ	Zn/Sn/Cu	ZnS/Sn/Cu	ZnS/Sn(SnS ₂)/Cu	ZnS/Sn/Cu	ZnS/Cu/Sn	5*(ZnS/SnS ₂ /Cu)	Cu-ZnS-SnS
基板温度	150	150	200→400	150	150	200→400	非加熱	
硫化システム	バイレックス管	石英管	石英管	SUSチャンバー	SUSチャンバー	SUSチャンバー	SUSチャンバー	
雰囲気	H ₂ S(5 vol%) 窒素バランス	H ₂ S(5 vol%) 窒素バランス	H ₂ S(5 vol%) 窒素バランス	H ₂ S(5 vol%) 窒素バランス	H ₂ S(5 vol%) 窒素バランス	H ₂ S(5 vol%) 窒素バランス	H ₂ S(20 vol%) 窒素バランス	
硫化処理	処理温度/時間	500°C/1, 3h	530°C/1+6h	550°C/1, 3h	550°C/3h	520°C/3h	540°C/1h	580°C/3h
	昇温降温過程	20°C/min (to 300°C)	10°C/min (to 200°C)	10°C/min (to 200°C)	10°C/min (to 200°C)	5°C/min (to 520°C)	10°C/min (to 540°C)	5°C/min (to 580°C)
		10, 2°C/min (to 500°C)	2°C/min (to 530°C)	2°C/min (to 550°C)	2°C/min (to 550°C)	-	-	-
		2°C/min (to 300°C)	2°C/min (to 300°C)	2°C/min (to 300°C)	2°C/min (to 300°C)	Natural Cooling	Natural Cooling	5°C/min (to 200°C)
組成比	測定手法	EPMA	EPMA	EPMA	EPMA	EDS	EDS	ICP
	Cu/(Zn+Sn)	0.96	0.99	0.936	0.96	0.85	0.73	0.87
	Zn/Sn	0.916	1.01	1.02	1.08	1.03	1.7	1.15
セル特性	Voc (mV)	400	372	522	530, 659, 582	629	644	662
	Jsc (mA/cm ²)	6	8.36	14.1	14.8, 10.3, 15.5	12.5	9.23	15.7
	曲線因子	0.277	0.347	0.355	0.46, 0.63, 0.60	0.58	0.66	0.55
	セル面積 (cm ²)	0.187	0.105	0.128	0.16, 0.11, 0.11	0.113	0.113	0.155
	変換効率 (%)	0.66	1.08	2.62	3.46, 4.25, 5.45	4.53	3.93	5.74
備考	CZTS最初の電池	プリカーサ1層目 Zn→ZnSへ変更	Mo, AZO等 積層膜の改善	硫化剤,Cd源の変 Na ₂ S併用で5.45%	積層順変更による モホロジー改善	多周期プリカーサ Cu-poor, Zn-rich	純水リソスの併用で 6.77%	

3 変換効率マップ

2004 年以降の研究を通して、変換効率向上のためには Cu-poor, Zn-rich 組成が望ましいことが明らかになってきた。高効率を実現するための組成比範囲を明らかにするために、Cu/(Zn+Sn)比で 0.75-1.25、Zn/Sn 比で 0.80-1.35 という広い範囲の組成比を持つ CZTS 光吸収層を用いたセルを作製した。このシリーズでは、アニール室付き 3 源同時蒸着装置を用いた。その結果、高効率セルは Cu-poor, Zn-rich の範囲内であっても比較的狭い領域内に存在することが明らかとなった。CZTS 薄膜の作製手法は前節で述べた手法とほぼ同一であるが、Sn 源として SnS の代わりに Sn を用いた。さらに、硫化水素濃度は機器のダメージを押さえるために 5%の濃度に変更した。薄膜の化学組成は、蛍光 X 線装置(XRF)により測定した。XRF は非破壊検査であるため、予め組成比を把握した CZTS 光吸収層を用いて太陽電池を構成することができる。Fig. 2 は、組成比に対応した変換効率の分布

を示している。高効率セルを得るために、各組成比は狭い領域内に限られていることが分かる。このグラフより、望ましい組成比として、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ は約 0.85、 Zn/Sn は 1.1–1.3、 Cu/Sn は 1.8–2.0 であることが分かる。我々は、これを組成比における活性領域もしくは活性組成比と呼んでいる。そこで、このような活性組成比を提供する CZTS 化合物ターゲットを準備することができれば、単純なシングルスパッタで CZTS 薄膜を作製できる可能性が生じる。この簡便な作製手法は、コスト削減の観点から大きな利点となることが期待できる。

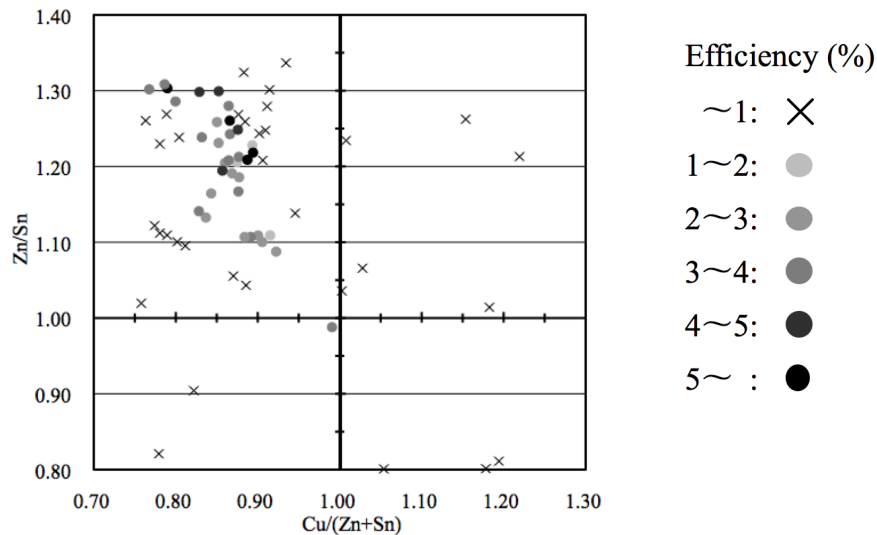


Fig. 2 Distribution of the conversion efficiency on the composition map.

4 化合物ターゲットを用いた CZTS 光吸収層の作製

化学量論組成の CZTS 化合物ターゲットを用いて、RF スパッタ法で薄膜を作製した。SEM 観察では、平坦な表面と緻密な柱状構造であることが明らかとなった。XRD 測定では、この薄膜は強い 112 配向性を示した。しかし、光学的測定からは約 1.2eV と通常の CZTS 薄膜の約 1.5eV より小さな光学的バンドギャップを示し、セル化を試みたものの発電特性を得るにはいたらなかった。これらのことより、基板非加熱による単純なスパッタ法では、光吸収層として満足できる CZTS 薄膜は作製できないことが明らかとなった。一般に、化合物ターゲットを用いてスパッタ法で作製した薄膜組成のターゲット組成からのずれは、ターゲット密度及びスパッタ条件に依存する。硫化後の薄膜で活性組成を持つ必要があることから、我々はターゲット組成を調整する必要性が生じた。

再調整済みの組成を持つ 3 インチの CZTS 化合物ターゲットを用い、40W の RF 電力で 4 時間のスパッタを行った。硫化条件は、昇温レート 5°C/分、500°C 3 時間保持、下降レート 5°C/分である。XRF で確認した組成比は $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.798$ 、 $\text{Cu}/\text{Sn}=1.68$ 、 $\text{Zn}/\text{Sn}=1.10$ 、 $\text{S}/\text{Metal}=1.08$ であった。Fig. 3 は、シングルスパッタ・硫化法で得られたセルの電流-電圧特性と SLG/Mo/CZTS の断面 SEM 像である。SEM 像より平坦な表面が確認できるものの、膜中には小さな空隙の存在も認められる。この光吸収層を用いて、6.48% の変換効率と 682mV の開放電圧を得る事に成功した。

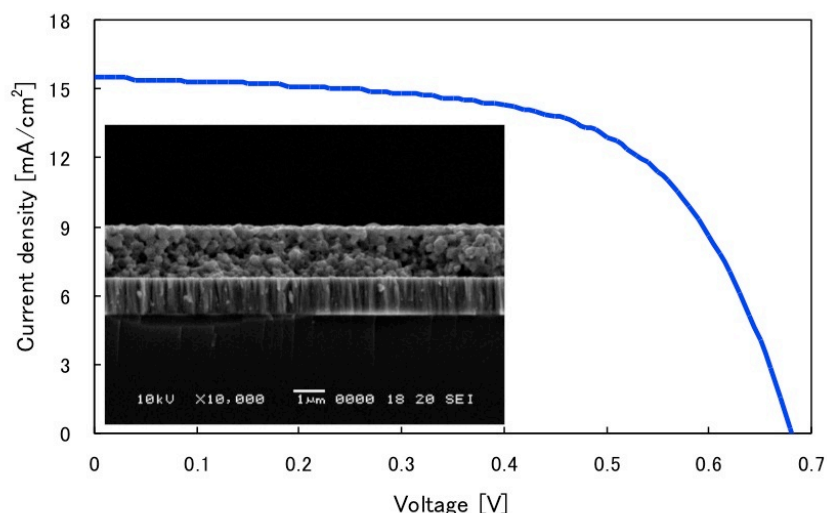


Fig. 3 J-V properties and SEM image of SLG/Mo/CZTS structure prepared by single sputtering followed by sulfurization.

5 まとめ

本稿では、硫化法による CZTS 薄膜の作製法と CZTS 薄膜太陽電池への応用を紹介した。1996 年当時 0.66% であった変換効率を、2008 年に 6.77% まで向上させる事ができた [6]。硫化法による CZTS 薄膜で高効率太陽電池を得るためには、Cu-poor, Zn-rich 組成の中でもかなり狭い領域で組成制御しなければならない。組成調整を行った CZTS 化合物ターゲットを用い、簡便なシングルスパッタ・硫化法で 6.48% を記録した。

これまでの研究期間でプロセスや組成測定手法などに多くの変更を加えてきた。そのため、Table 1 に示すように、データの一貫性に欠ける部分も存在する。特に、組成比に対する開放電圧の変化には傾向が見られない。しかし、開放電圧を増大させる要素には光吸収層のバンドギャップの拡大と、pn 接合における逆方向飽和電流密度の減少とが含まれている。また、最近では光吸収層と界面層とのコンダクション・バンド・オフセットを重要視する声も挙がっている。CZTS は 1.5eV 程度と単接合太陽電池の光吸収層としては理想的な値に近いことから、より良好な pn 接合界面を構成するための材料開発並びに成膜技術の開発に注力して行く必要がある。

参考文献

- 1) K. Ito and T. Nakazawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) pp.2094-2097.
- 2) J. Emsley: "The Elements" (Oxford Univ. Press, Oxford, 1998) 3rd ed., p. 289.
- 3) H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota: in: Tech. Dig. 9th Int. PVSEC, Miyazaki, pp.745-746, 1996.
- 4) D. A. R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov and D. B. Mitzi : *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20** (2012) 6–11.
- 5) B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey and S. Guha : *Progress in Photovoltaics* **2** (2011) 1174.
- 6) H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito and T. Motohiro: *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 041201.