

平成 30 年 5 月 10 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05980

研究課題名(和文) 欠陥低減機構の解明および高効率レアメタルフリー環境調和太陽電池の創製

研究課題名(英文) Investigation of defect reduction mechanism and development of high efficiency rare-metal free and environmentally friendly solar cell

研究代表者

田中 久仁彦 (Tanakaka, Kunihiro)

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30334692

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>(CZTS)太陽電池では欠陥がポテンシャル揺動を引き起こし、効率低下の原因となる可能性が指摘されている。本申請では組成比を変化させたCZTSの発光を分析することで、ポテンシャル揺動量を低減する方法を模索し、効率改善を図ることを目的とした。さまざまな組成比をもつCZTSの発光スペクトルからポテンシャル揺動を求めた結果、Cuを減らすことによりポテンシャル揺動を低減できることが分かった。また、試料成長温度によりポテンシャル揺動量は大きく変化しないこと、発光スペクトルの観測からモストアニールによりポテンシャル揺動量の低減を確認することができた。

研究成果の概要(英文)：Potential fluctuations have been suspected that one of the cause of low efficiency of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells. In this study photoluminescence of samples with various chemical composition was investigated to reveal how to reduce potential fluctuations. Chemical composition dependence of potential fluctuations estimated from the photoluminescence showed that potential fluctuation could be reduced by Cu-poor chemical compositions. Growth temperature dependence of potential fluctuations was investigated from observation of photoluminescence. As a result, the potential fluctuations were almost not depend on growth temperature. From the observation of the emission spectrum, it was also confirmed that the amount of potential fluctuation was reduced by post annealing.

研究分野：半導体光物性

キーワード：薄膜太陽電池 ポテンシャル揺動 発光スペクトル Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> CZTS

1. 研究開始当初の背景

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>(CZTS)は構成元素が地殻に豊富に存在し安価で有毒元素を含まず、加えて太陽電池光吸収層に適した光学特性を持つため、CZTSを主体とする薄膜太陽電池の研究が盛んに行われてきた。しかし、CZTS太陽電池の最高効率 $9.2\%$ であり、これはCZTSの光吸収係数とバンドギャップから推測される理論限界効率の約 $1/3$ である。加えて、近年、効率改善が頭打ちとなってきた。その理由の一つとしてCZTSは基礎物性の研究があまりされていないことにある。

これまで、CZTS太陽電池ではCu-poor, Zn-richにすると効率改善することが明らかとなっていた。しかし、その理由は明確にはなっていなかった。申請者は非真空下での製膜プロセスであるゾルゲル・硫化法を開発し、この方法でCu-poorのCZTS薄膜を作製すると、CZTS薄膜を構成する粒子の径が大きくなり効率が改善することを明らかにした(Sol. Mater Sol. Cells **95** (2011) 838)。しかし、他の製法でも必ずしも粒径が大きくなるわけではない。このことから、組成比を変えることでCZTS内に発生する欠陥が効率に関与していることが明らかとなった。

そこで、CZTSの光励起発光スペクトル(PLスペクトル)を観測することで、Cu-poor, Zn-richで効率改善する理由を検討してきた(Sol. Mater Sol. Cells **126** (2014) 143)。その結果、CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>(CIGS)とは異なり、Cu-poor, Zn-rich双方でポテンシャル揺動(価電子帯、伝導帯の揺らぎ)があること、ポテンシャル揺動は欠陥の一種であるCu<sub>Zn</sub>(Znと置換したCu)に起因している可能性が高いこと、ポテンシャル揺動がCIGSと比べて大きいことがわかった。このポテンシャル揺動はキャリアをトラップすることでキャリア移動を阻害して効率を下げる。したがって、組成比とポテンシャル揺動の大きさとの関係、ポテンシャル揺動の大きさと発電効率の関係を明らかにすれば、効率改善の方針を立てることができる。一方、CZTSを作製する場合、どのような手法で作製しても最初にCu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>(CTS)とZnSが生成され、その後CTSがZnSを取り込んでCZTSができる。よって、初期状態では必ずZn欠損の状態=Cu<sub>Zn</sub>ができやすい状況を経由する。このことから、CZTS作製過程の途中で発光スペクトルを観測すればCu<sub>Zn</sub>の生成過程が明らかになり、Cu<sub>Zn</sub>を減らす指針を得ることが可能となる。

2. 研究の目的

以上のように、CZTSではポテンシャル揺動を減らすことができれば効率改善できる可能性があることがわかった。そこで、本研究では、CZTSの組成比を変化させた試料のPLスペクトル、CZTS生成過程途中のPLスペクトル、ポストアニールした試料のPLスペクトルを観測することでポテンシャル揺動を低減する方法を明らかとし、高効率

CZTS太陽電池を作製することを目的とした。

3. 研究の方法

PLスペクトルの組成比依存性についてはスパッタ法で作製した薄膜を、CZTS生成過程途中のPLスペクトルならびにポストアニール効果の検討については固相成長で作製したバルクを試料として用いた。

CZTS薄膜は以下の様に作製した。Cu, Zn, Snの金属ターゲットを使用しソーダライムガラス(SLG)基板上にRFマグネトロンスパッタリング法によりCu/Sn/Zn/SLG金属積層プリカーサを室温で堆積させた。これを硫化水素(3%)+窒素雰囲気中で500°C、1時間加熱処理することによりCZTS薄膜を作製した。組成比は各金属層の厚さを変化させることにより制御した。

CZTSバルクは以下の様に作製した。Cu, Zn, Sn, Sを目的の組成比になるように秤量し、これを混合、加圧成形したものを真空封入したアンプル中で加熱することにより固相成長により作製した。バルク中の組成分布をなくすため、24時間成長後、再び粉碎し固相成長を行うプロセスをさらに2回繰り返した。

試料からのPLは以下のように測定した。試料はNd<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub>レーザーの第二高調波(532nm)で励起した。試料からの発光は焦点距離163mmのポリクロメータで分光した後、InGaAs CCDにより検出した。試料温度はPLの組成比依存性についてはクライオスタットにより5K~220Kで変化させ、生成過程のPLについては室温で観測した。また、励起強度はNDフィルタを用いて変化させた。

4. 研究成果

(1) 組成比依存

Fig. 1に測定した試料の組成比を示す。

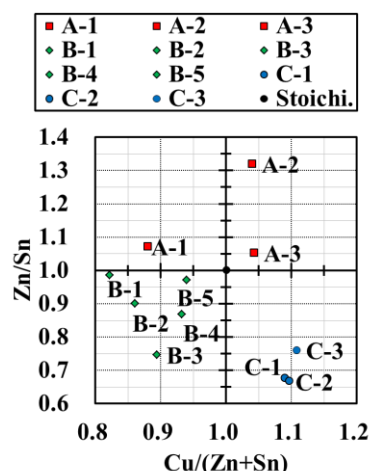


Fig. 1 試料の組成比

組成比の測定結果から、試料をA (Zn-rich), グループB (Cu-poor, Zn-poor), グループC (Cu-rich, Zn-poor)の三種類に分類した。試料の5KにおけるPLスペクトルをFig. 2に示す。図から、グループA, B, Cはそれぞれ約

1.2, 1.30, 1.45 eV にピークを持つことがわかった. 本報告書には示さないが, 反射-透過スペクトルから求めたグループ A, B, C それぞれのバンドギャップは 1.52-1.54 eV, 1.53-1.60 eV, 1.42-1.44 eV となった. バンドギャップが小さいにもかかわらずグループ C の PL スペクトルはピークが高エネルギー側にある. また, グループ C はラマン散乱より異相 (Cu<sub>2</sub>SnS<sub>7</sub>) が含まれていることがわかっている. よって, このグループ C の発光はグループ A, B とは起源が異なっていると判断し, 以降は主にグループ A, B の試料について分析を行った.

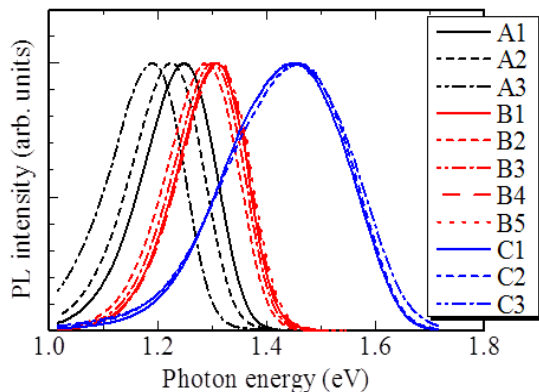


Fig. 2 PL スペクトル  
組成比依存性

グループ A, B 試料の PL スペクトルの励起強度依存性を調べた結果, 励起強度に対する PL スペクトルピークエネルギーのシフト量がグループ A, B でそれぞれ 14-21, 17-18 meV/decade と 10 meV/decade より大きかったためグループ A, B の試料にはポテンシャル揺動があること, 発光の起源は不純物-バンド間遷移, またはバンド間遷移であることがわかった. 試料の組成比からさらに詳しく, 発光起源を検討した結果, グループ A は Sn-poor であることから Sn 欠陥が寄与していること, 報告されている Sn 欠陥の生成エネルギーから Cu<sub>Sn</sub> または Zn<sub>Sn</sub> であると推測した. また, グループ A のなかでも Cu-rich の試料の方が発光強ピークが低エネルギー側にあること, つまり, 低エネルギー側の発光が強くなることからグループ A の発光起源は Cu<sub>Sn</sub> に由来すると推測した. グループ B は Zn-poor であるためグループ B の発光起源は Zn 欠陥に関係しており, 報告されている欠陥生成エネルギーから V<sub>Zn</sub> または [V<sub>Zn</sub>+Sn<sub>Zn</sub>] 複合欠陥であると結論付けた.

続いて, これらに関してポテンシャル揺動の導出を行った. Siebentnitta らによると, 状態密度の裾が Urbach tail の様になっている場合は指数関数的に, ポテンシャル揺動が大きい場合は欠陥の様に扱うことができ, 状態密度がガウス分布になると報告されており, PL スペクトルの低エネルギー側の形状はそれぞれ次の式で表すことができる (Physica B 376-377 (2006) 831).

$$I_{LE}(E) \propto \exp\{-(E_0-E)/\gamma\} \text{ (tail like)}$$

$$I_{LE}(E) \propto \exp\{-(E_0-E)^2/2\gamma^2\} \text{ (defect like)}$$

ここで,  $\gamma$  はポテンシャル揺動の大きさ,  $E_0$  は平均発光のエネルギーである. これらの式を PL スペクトルの低エネルギー側にフィッティングした. 代表例として, いくつかの結果を Fig. 3 に示す

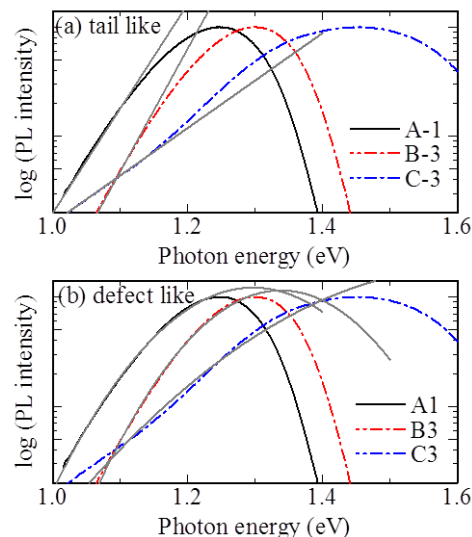


Fig. 3 PL スペクトル  
フィッティングの結果

図に示す様に, defect like の方が実験結果によくあっていることがわかった. そこで, table 1 に defect like をフィッティングすることで求めたポテンシャル揺動の大きさを示す.

table 1 ポテンシャル揺動(defect like)

sam	$\gamma$ (meV)	sam	$\gamma$ (meV)	sam	$\gamma$ (meV)
ple	ple	ple	ple	ple	ple
A-1	102	B-1	95	C-1	131
A-2	104	B-2	94	C-2	160
A-3	108	B-3	95	C-3	188
		B-4	97		
		B-5	99		

グループ C はポテンシャル揺動が大きいからこれは異相が多いと推測している. table 1 と Fig. 1 より, Cu-poor となるとポテンシャル揺動が少なくなる傾向がわかった. これまでも多くの研究者が Cu-poor にすると発電効率が改善されると報告していた. 本研究から, Cu-poor とすることにより効率が改善する理由の一つとして, ポテンシャル揺動量の減少であることが示唆された. さらに組成を精密に制御することにより, 更なるポテンシャル揺動量の削減が期待できる.

## (2) 試料成長温度依存性

CZTS は初めに CTS が形成されたのちに ZnS が取り込まれて生成されることが知られている. また, (1) 組成比依存 で示したように Cu-poor の方がポテンシャル揺動が少なくなることがわかった. そこで, 組成比が

Cu-poor, 具体的には  $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.85$ ,  $\text{Zn}/\text{Sn}=1.0$  となるように原料を混合・加圧成形し, 試料成長温度を  $300^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$  で変化させて固相成長で CZTS を作製し, 成長温度によりポテンシャル揺動量がどの様に変化するかを検討した.

XRD の測定結果より,  $300^\circ\text{C}$  ではまだ CZTS 以外の硫化物を異相として多く含んでいるものの,  $400^\circ\text{C}$  以上では CZTS が形成されていることがわかった. この試料の発光スペクトルを 5 K にて観測した結果を Fig. 4 に示す.

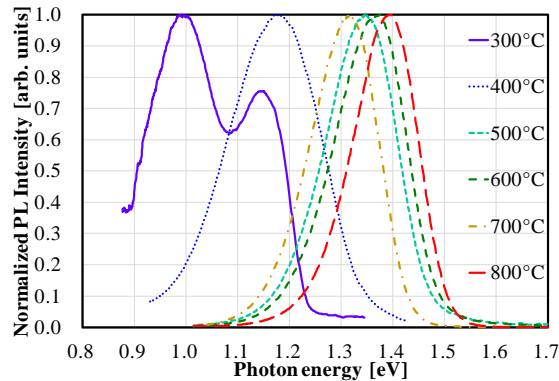


Fig. 4 PL スペクトル  
試料成長温度依存

PL スペクトルを見ると  $300^\circ\text{C}$  は明らかに PL スペクトルの形状が異なり CZTS が形成されていないことがわかる.  $400^\circ\text{C}$  を越えると  $700^\circ\text{C}$  を除き成長温度上昇とともに高エネルギー側にシフトしていることがわかる.  $700^\circ\text{C}$  だけは成長後の組成比がずれており, それが原因で PL スペクトルのピークの動きが他と異なると考えている. なお, 成長温度  $700^\circ\text{C}$  の試料の組成比がずれるのは再現性があった. この原因については今後検討が必要である. また, PL スペクトルの励起強度依存性を観測した結果, いずれの試料も励起強度が増加するとともに発光のピークが高エネルギー側にシフトし, またそのシフト量が  $10\text{ meV/decade}$  であったことから, いずれの試料にもポテンシャル揺動があり, また発光の起源は不純物-バンド間遷移, あるいはバンド間遷移であることがわかった.

続いて Fig.4 の PL スペクトルに対し defect like の式をフィッティングし, ポテンシャル揺動量を算出した. その結果を table 2 に示す.

table 2 ポテンシャル揺動量 成長温度依存

Temperature ( $^\circ\text{C}$ )	$\gamma$ (meV)
400	102.1
500	101.9
600	100.1
700	94.0
800	99.0

table 2 より成長温度の上昇とともにわずかにポテンシャル揺動は減少するがほとんど差

が無いことがわかった. したがって, 試料成長温度の制御ではポテンシャル揺動を減らすのは難しいことがわかった.

### (3) ポストアニールによるポテンシャル揺動低減の検討

ポテンシャル揺動は CZTS 内で形成されるアンチサイトなどの欠陥準位より生じると推測されている. これらは試料成長後のアニール (ポストアニール) で削減されるとの報告がある. しかし, PL スペクトルの観測によりポテンシャル揺動の減少とその減少量を調べた報告例は無い. そこで, ポストアニールした試料の PL スペクトルを観測することで, ポストアニールのポテンシャル揺動量への影響を検討した.

前節のポテンシャル揺動の試料成長温度依存性検討の結果より, 試料成長温度でポテンシャル揺動に大きな差が無いことがわかった. そこで,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  で試料を成長させ, その後,  $160^\circ\text{C}$  でポストアニールを 24 時間行い, PL スペクトルの変化を調べた. Fig. 5 にポストアニール前後の PL スペクトルの変化を示す (-P がポストアニール後を示す). ポストアニールをするとピークエネルギーが少し高エネルギー側にシフトし, PL スペクトルの幅が狭くなっていることがわかる. これらのスペクトルに defect like の式をフィッティングした結果, ポテンシャル揺動量はポストアニール前は  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  でそれぞれ  $94.9\text{ meV}$ ,  $97.6\text{ meV}$  だったのに対し, ポストアニール後は  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  でそれぞれ  $87.6\text{ meV}$ ,  $94.8\text{ meV}$  とポテンシャル揺動が減少傾向にあることがわかった. また, PL スペクトルの観測からもポテンシャル揺動量減少の確認が可能であることがわかった.

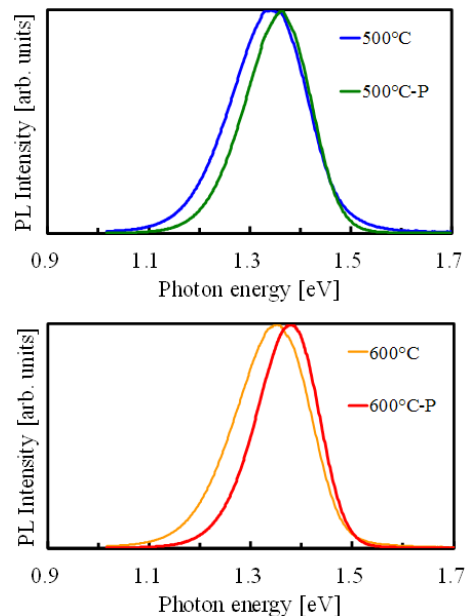


Fig. 5 PL スペクトル  
ポストアニールの影響

今回のポストアニールではポテンシャル



揺動量の低減量はそれほど多くない。今後はさらに詳しくポストアニール条件を検討していく必要がある。

#### (4) まとめ

本研究ではポテンシャル揺動の組成比依存、試料成長温度依存、ポストアニールの効果を調べた。その結果、Cu-poor とするとポテンシャル揺動量が減ること、成長温度はあまり影響しないこと、ポストアニールが有効であることが判明した。

現状は傾向がわかった程度であり、更に詳しく減少させる条件を検討する必要がある。当初の予定では太陽電池を作製して効率改善を検討する予定だった。しかし、申請者が所有するスパッタリング装置では組成比制御が難しく、太陽電池を作製し効率検討するまでには至らなかった。ポテンシャル揺動量を削減する方針を得ることができたので、今後これを活用し効率を向上させる方法を検討していきたい。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Chemical composition dependence of photoluminescence from  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films with potential fluctuations, Kunihiko Tanaka, Yoshiaru Takamatsu, and Shinya Miura, *Physica Status Solidi C*, **14** (2017) e1600138 (5 pages). 査読有
- ② 発光分光法による  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の欠陥低減機構の検討, 高松良春, 田中久仁彦, 平成 29 年度多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会 文集 p.13-16. 査読無, <http://annex.jsap.or.jp/tmc/report/index.html>
- ③ 発光分光による  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜中における欠陥の調査, 三浦進也, 高松良春, 田中久仁彦, 平成 27 年度多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会 論文集 p. 96-99. 査読無, <http://annex.jsap.or.jp/tmc/report/index.html>

[学会発表] (計6件)

- ① Investigation of Photoluminescence from  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Depending on Growth Temperature, Yoshiharu Takamatsu, Kunihiko Tanaka, 2017 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, June 18-21, 2017, Fukui, Japan, PO1-40.
- ② Chemical Composition Dependence of Photoluminescence from  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Films with potential fluctuation, Kunihiko Tanaka, Yoshiharu Takamatsu, Shinya Miura, International Conference on Ternary and Multinary Compounds 20, September 5-9, 2016, Halle, Germany, Ref 18.

③ 発光分光法による  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の欠陥低減機構の検討, 高松良春, 田中久仁彦, 平成 29 年度多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会, P03

④  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  発光スペクトルの成長温度依存性の検討, 高松良春, 田中久仁彦, 第 64 回応用物理学会 春季学術講演会, 15p-P16-4

⑤ 化学量論比組成に近い組成を持つ  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜発光の組成比依存, 田中久仁彦, 三浦進也, 高松良春, 第 63 回応用物理学会 春季学術講演会, 20p-P14-7

⑥ 発光分光による  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜中における欠陥の調査, 三浦進也, 高松良春, 田中久仁彦, 平成 27 年度多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会, P27

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://femto5.nagaokaut.ac.jp/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

田中 久仁彦 (TANAKA, Kunihiko)  
長岡技術科学大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：30334692

##### (2) 研究分担者

安井 寛治 (YASUI, Kanji)  
長岡技術科学大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：70126481