

令和 6 年 5 月 12 日現在

機関番号：53101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04142

研究課題名(和文) 局所瞬時加熱によるCZTS/CdS結晶再成長メカニズムの解明

研究課題名(英文) Elucidation of CZTS/CdS crystal regrowth mechanism by local instantaneous heating

研究代表者

島宗 洋介 (Shimamune, Yosuke)

長岡工業高等専門学校・電気電子システム工学科・教授

研究者番号：50417408

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：CZTS薄膜太陽電池においてレーザーを用いた局所瞬時加熱により、CZTS/CdS結晶再成長を促し、結晶欠陥低減による太陽電池性能改善を試みた。ソーダライムガラス基板/下部電極Mo(900nm)/光吸収層CZTS(400nm)/n型バッファCdS(70nm)/窓層Al-dope ZnO(300nm)の小面積(0.16cm<sup>2</sup>)セルを形成し、表面から波長445nmレーザーを照射した。エネルギー密度135-153mJ/mm<sup>2</sup>secの範囲において、照射光波長500-1000nmの領域で量子効率に改善が見られ、短絡電流密度5.8mA/cm<sup>2</sup>から9.7-11.9mA/cm<sup>2</sup>に大きく改善した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、Cu-Zn-Sn-Sの汎用元素からなるCZTS化合物半導体を光吸収層に用いた薄膜太陽電池の性能改善を実現する局所瞬時加熱という新しい結晶再成長技術に関するものである。CZTS/CdS積層構造へのレーザー照射によって結晶再成長が起こりうることを実証し、さらに結晶再成長を実現する有効なエネルギー範囲を明らかにしており、その学術的意義がある。また、本手法は光吸収層となる化合物半導体を形成するために必要な熱処理が、レーザーによって局所瞬時加熱で代替できる可能性を示しており、Society5.0に必須な膨大なセンサデバイス駆動用電源をLSI上に実装する技術として期待でき、社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：We have attempted to improve the performance of CZTS thin-film solar cells by promoting CZTS/CdS crystal re-growth and reducing crystal defects through local instantaneous heating using a laser. A small-area (0.16 cm<sup>2</sup>) cell was formed with a soda-lime glass substrate/bottom electrode Mo (900 nm)/optical absorbing layer CZTS (400 nm)/n-type buffer CdS (70 nm)/window layer Al-dope ZnO (300 nm) and irradiated with a 445-nm laser from the surface. In the energy density range of 135-153 mJ/mm<sup>2</sup>sec, improvement in quantum efficiency was observed in the irradiation light wavelength range of 500-1000 nm, and the short circuit current density improved significantly from 5.8 mA/cm<sup>2</sup> to 9.7-11.9 mA/cm<sup>2</sup>.

研究分野：半導体製造プロセス

キーワード：化合物薄膜太陽電池 結晶成長 レーザ

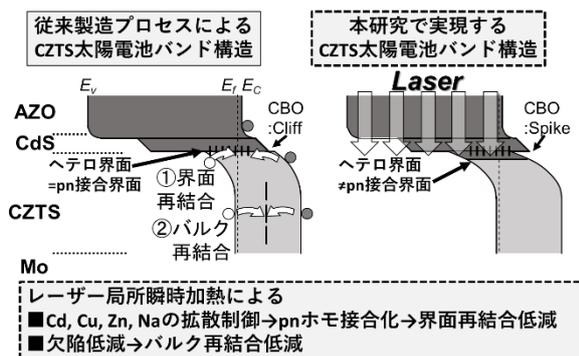
### 1. 研究開始当初の背景

第5世代通信移動通信システム(5G)のサービス開始に伴い、IoT デバイスが普及する Society5.0 時代が到来している。一方、膨大な IoT デバイスの電力源の確保は、喫緊の課題である。光、熱、振動のエナジーハーベスタは、その候補であるが、熱や振動は、物理的ストレスとなるため、デバイスの信頼性劣化の原因となり得る。一方、光は物理的ストレスが小さく、エナジーハーベスタとして適しており、高効率・低環境負荷の太陽電池の実現が急務である。太陽電池の光吸収層として、Si 系薄膜よりも光吸収係数が 100 倍程度大きく、省資源型の CIGS(Cu<sub>2</sub>(InGa)Se<sub>2</sub>)系化合物薄膜が商用化されているが、In(インジウム)は希少資源のため低コスト化に課題があり、最近では毒性が指摘されているため、資源的な制約がなく、安全な代替材料の開発が重要である。

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>(CZTS)化合物薄膜は CIGS と同じカルコゲナイド系の直接遷移型半導体でバンドギャップが太陽光を吸収するために適した 1.5eV で光の吸収係数が 10<sup>4</sup>cm<sup>-1</sup> と優れた光学的特性を持ちながら、構成元素がいずれも地球上に豊富に存在する汎用元素であることから、環境調和型太陽電池材料として注目を集めてきた。しかしそのセル変換効率は 11%程度で停滞しており、原因として考えられているバルク再結合および CZTS/バッファ層界面再結合の低減が課題である(図 1(左))。CZTS のバルク多結晶では、Cu<sub>Zn</sub> アンチサイト欠陥や V<sub>Cu</sub> 空孔欠陥を介在したキャリア再結合が生じる。また、CZTS/CdS 界面では、p 型 CZTS 上に n 型の CdS を形成するため、界面準位を内在しやすいヘテロ界面に pn 接合が位置することから界面準位を介在したキャリア再結合が生じる。伝導帯オフセット(CBO)が cliff 状態であるとさらに再結合が促進されると考えられている(図 1(左))。

従来の技術では CZTS 薄膜は、Cu-Zn-Sn-S を含有する前駆体を加熱処理(500~600℃)することで形成する。その後 CdS などのバッファ層を溶液成長によって形成した後アニール(200~300℃)処理を行い、CZTS/CdS バッファ構造を形成する。これらの熱処理は、Na を多量に含有するソーダライムガラス(SLG)基板および下部電極 Mo を含めた積層構造全体に加わるものであり、拡散しやすい Na や Zn などは容易に界面偏析する。一方バルク中では濃度均衡が破られ、空孔欠陥などが生じやすい環境が形成されるという課題がある。

申請者は、従来の熱処理に代わり、レーザーを用いた局所瞬時加熱によって、バルク欠陥低減およびヘテロ界面での過剰な原子相互拡散を制御することで、キャリア再結合を抑制した CZTS/CdS 積層構造を実現する(図 1(右))。



### 2. 研究の目的

本研究では、レーザー照射による局所瞬時加熱という非平衡状態において CZTS バルクおよび CZTS/CdS ヘテロ界面で生じる原子の拡散過程およびバンド構造変調を明らかとし、新しい結晶成長制御プロセスを確立し、世界最高変換効率の CZTS 薄膜太陽電池の実現を目的とする。

### 3. 研究の方法

本研では CZTS/CdS ヘテロ界面へのレーザー照射による結晶状態への影響を明らかにするため、CZTS 化合物薄膜太陽電池の上部 Al 電極を除いた Soda Lime Glass(SLG)基板/下部電極 Mo/光吸収層 CZTS/バッファ層 CdS/窓層 Al-doped ZnO(AZO)からなる積層構造試料を準備し、それらの試料に各種条件においてレーザー照射を行い、試料の結晶構造、モフォロジーの評価分析を行い、さらに上部 Al 電極を形成して完成させた太陽電池の電気的特性の評価を行った。積層構造試料は次のように準備を行った。Soda Lime Glass (SLG)基板上に下部電極である Mo を RF スパッタ法(200W, Ar 20sccm, 0.6Pa, 60min)により厚さ 800-900nm 成膜し、その後 Cu:Zn:Sn:S 組成比 20:16:13:51 の焼結体ターゲットを用いて Cu-Zn-Sn-S 系前駆体薄膜を RF スパッタ法(50W, Ar20sccm, 0.4Pa, 60min)により 400nm 成膜した。Cu-Zn-Sn-S 系前駆体を結晶化するために、5%H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 雰囲気酸化で気相硫化(560℃, 1atm, 60min)を行った。つづけて溶液成長法とその後の大気中熱処理 300℃30min により CdS を 70nm 形成した。さらに AZO を RF スパッタ法(100W, Ar 10sccm, 0.6Pa, 70min)により 300nm 形成し、レーザー照射対象となる SLG/Mo/CZTS/CdS/AZO 構造を準備した。レーザー照射後、歯形状マスクを用いて DC スパッタ法(150W, Ar 20sccm, 0.66Pa, 60min)により Al 上部電極を 300nm 形成し、4mm × 4mm サイズの小面積セルに素子分離を行い太陽電池セルを完成させた。レーザー照射装置は波長

445nm のレーザモジュールと XY 平面内の稼働機構システムに加えて独立し Z 方向ピエゾステージ備え、XYZ 照射位置制御可能な仕様とした。出力は 66-220mW、レーザモジュールと試料表面間距離を Z 軸の調整により 8.9-14.9mm の間で制御した。またこのときスポットサイズは 0.4-0.7mm の範囲で変化した。またレーザモジュールの操作速度は 50-100 mm/min とし、レーザ照射パターンは、ピッチ 0.5mm のライン&スペース状とした。レーザ照射後の試料は、結晶性を RIGAKU 社製の X-ray Diffraction (XRD)分析装置 Miniflex で評価し、試料の積層構造の断面のモフォロジを Zeiss 社製の電界放出型走査電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope :FE-SEM)装置 Ultra-55 で観察した。また、太陽電池の電気特性および量子効率を日本分光社製のソーラーシミュレータ YQ-250BX で評価した。太陽電池の電気特性測定条件は、温度 25°C、AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup> の標準テスト条件とした。

#### 4. 研究成果

レーザ照射後に計測を行った XRD 回折パターンを図 2 に示す。比較対象として、レーザ照射を行わない試料の回折パターン(“Ref”)も示す。28.6°、34.5°、40.2°近傍の回折は、それぞれ CZTS ケステライト相の(112)、Al-doped ZnO ウルツ相の(002)、Mo 立方晶(110)に由来するものである。CZTS(112)の回折パターンと照射エネルギーのパワーやレーザモジュール-試料表面間距離、走査スピードとの間に明確な傾向が見られないため、スポットサイズ、出力、走査速度から試料表面のレーザ照射径に投入されるエネルギー密度に換算し、それをパラメータとして CZTS(112)回折ピーク強度および半値幅を調べたところ、エネルギー密度 133-153mJ/mm<sup>2</sup>s の範囲でピーク強度の増大と半値幅の縮小が見られた。一方、実験条件では最もエネルギー密度が高い 220mJ/mm<sup>2</sup>s では、ピーク強度が低下し半値幅が拡大することがわかる。これはレーザ照射エネルギー密度 133-153mJ/mm<sup>2</sup>s において CZTS 結晶子がレーザ照射に伴い再成長していることを示す。さらに高いエネルギー密度 220mJ/mm<sup>2</sup>s では結晶子が縮小、つまり CZTS 相が消失する傾向を示している。

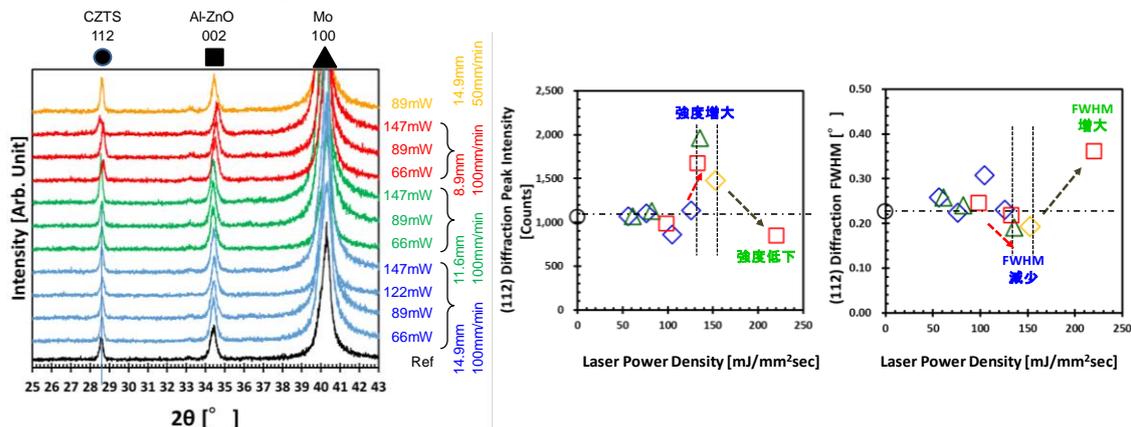


図 2 レーザ照射試料の X 線回折パターン(左)および試料表面でのレーザによる照射エネルギー密度と CZTS(112)回折パターンのピーク強度(中)と半値幅(右)

図 3 に FE-SEM による断面観察像を示す。図中の青い太枠線が囲んだ条件は、XRD パターンでピーク強度増大と半値幅縮小が見られたエネルギー密度 133-153mJ/mm<sup>2</sup>s に該当するものであり、CZTS 結晶粒径が Ref やそれよりもレーザ照射エネルギー密度の小さい条件と比較して拡大していることがわかる。緑の太枠線で囲んだ試料は XRD パターンで CZTS(112)回折の強度低下と半値幅拡大が見られた 220mJ/mm<sup>2</sup>s のものである。CZTS と AZO との間に白い領域がところどころ広がっている様子が見える。Z-contrast を強調する ESB モードで撮影した観察像を右下に示してある。220mJ/mm<sup>2</sup>s 以外の試料には CZTS と AZO との間に白く見える領域が均一に存在していることがわかる。これは質量の大きい Cd を有する CdS 層が均一に形成されていることを示している。一方、220mJ/mm<sup>2</sup>s の試料には、それが確認できない。これは CdS 層と CZTS 界面において相互拡散が起きていることを表している。XRD でも CZTS(112)回折強度低下が起きていることから、220mJ/mm<sup>2</sup>s というエネルギー密度では CdS/CZTS 間での相互拡散、CZTS 相の分離が生じていると考えられる。一方、エネルギー密度 133-153mJ/mm<sup>2</sup>s においては、CZTS/CdS での過剰な相互拡散を抑制したまま CZTS 結晶の再成長が生じていると考えられる。

図 4 にレーザ照射後の試料で作成した太陽電池セルの電気特性、外部量子効率を示す。CZTS/CdS 界面の過剰な拡散を抑え、結晶粒径増大、結晶子拡大を確認したエネルギー密度 133-153J/mm<sup>2</sup>s において、短絡電流密度が Ref 5.8mA/cm<sup>2</sup> に対して 9.7-11.9mA/cm<sup>2</sup> に大きく改善されていることがわかる。外部量子効率では 500-1000nm の領域で改善されている。これは SLG/Mo/CZTS(Eg=1.4-1.5eV)/CdS(Eg=2.3-2.6eV)/AZO(3.3-3.7eV)積層構造において、おもに CZTS と CdS による吸収が寄与している領域である。これらのことから、キャリアの再結合中心となるような欠陥をレーザ照射によって低減したと推察される。エネルギー変換効率は Ref が 1.2% に対して、133-153mJ/mm<sup>2</sup>s のレーザ照射によって 1.9-2.8% へ改善することができた。

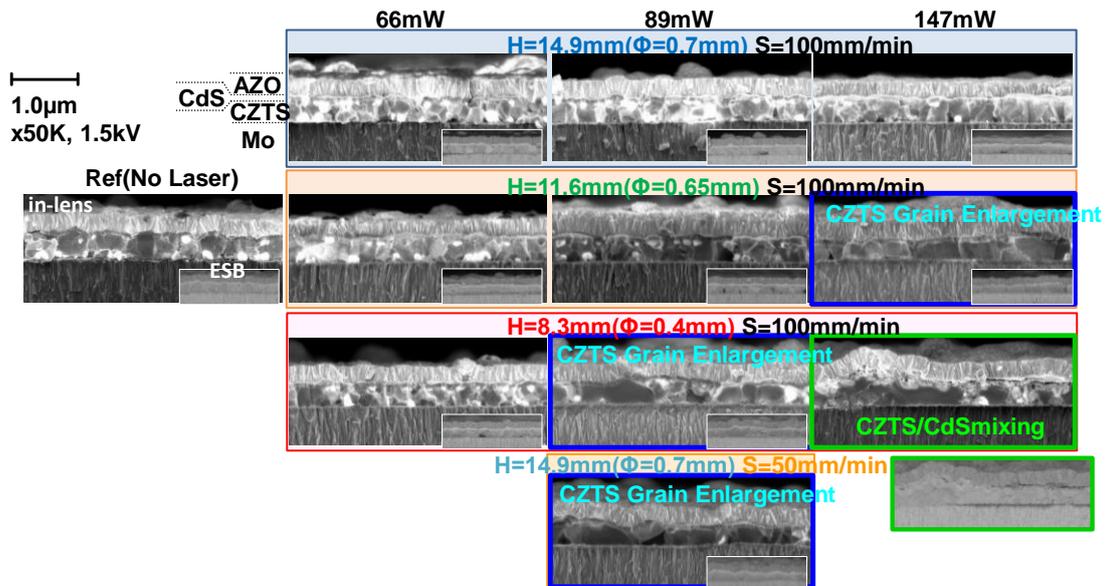


図 3 レーザ照射試料の FE-SEM による断面観察像。各試料の写真右下に Energy Selective Backscattered electron (ESB)像を示してある。

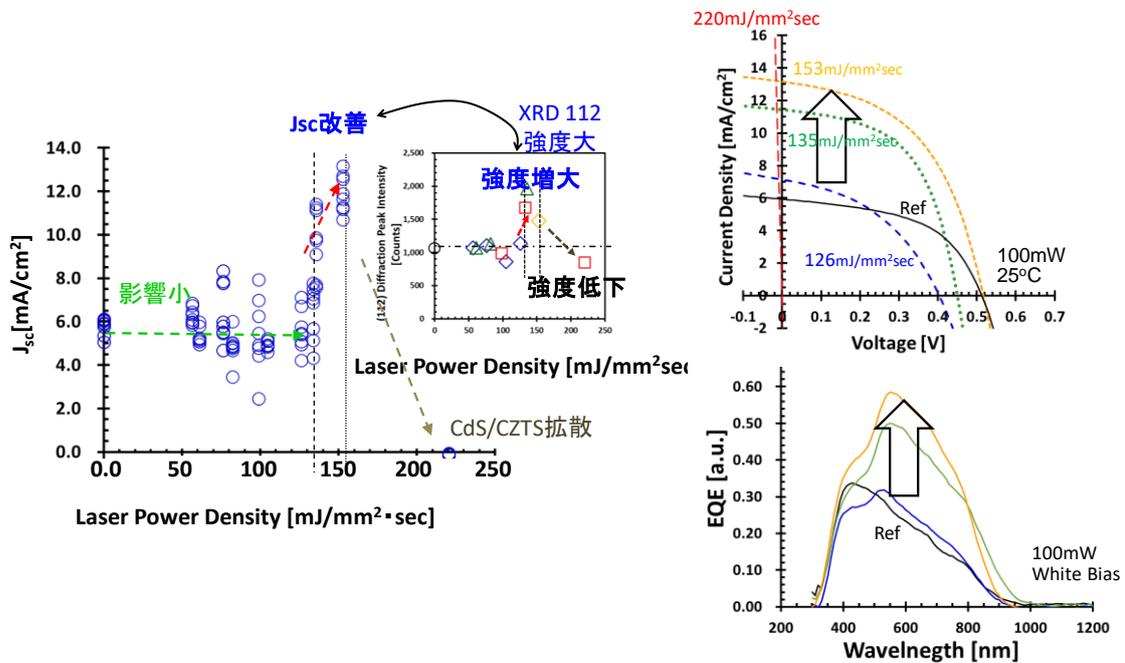


図 4 レーザ照射後の試料で作成した太陽電池セルの短絡電流密度のレーザー照射エネルギー密度依存(左)および代表的 JV カーブ(右上)とその外部量子効率(右下)

当初目的としていた世界最高変換効率の達成は実現できていないが、リファレンスに対して短絡電流を 2 倍近く改善する効果が認められたことから、ベースプロセス改善によってさらなる CZTS 薄膜太陽電池の性能改善に寄与できると期待できる。本研究においてレーザー照射による CZTS 結晶再成長効果と外部量子効率改善効果を明らかにし、それらが生じる最適照射エネルギー密度範囲が存在していることを初めて明らかにした。これらの成果は、太陽電池のような化合物半導体の積層構造を有するデバイスにおいて低サーマルバジェットの新しい結晶化技術への波及が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

|  |                 |
|--|-----------------|
| 1. 著者名<br>Yosuke Shimamune, Hiromichi Tamaki and Kazuo Jimbo                                 | 4. 巻<br>-       |
| 2. 論文標題<br>Effect of post laser annealing on stacked structure of CZTS thin film solar cells | 5. 発行年<br>2023年 |
| 3. 雑誌名<br>Japanese Journal of Applied Physics  | 6. 最初と最後の頁<br>- |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.35848/1347-4065/acc665.  | 査読の有無<br>有      |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-       |

〔学会発表〕 計29件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>田巻拓道, 神保和夫, 島宗洋介                  |
| 2. 発表標題<br>レーザー照射によるポストアニールのCZTS薄膜太陽電池へ与える影響 |
| 3. 学会等名<br>令和4年 第32回電気学会東京支部新潟支所研究発表会        |
| 4. 発表年<br>2022年                              |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Hiromichi Tamaki, Kazuo Jimbo and Yosuke Shimamune                                   |
| 2. 発表標題<br>Effect of post laser annealing on stacked structure of CZTS thin film solar cells    |
| 3. 学会等名<br>33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-33) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2022年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>田巻 拓道, 神保 和夫, 島宗 洋介             |
| 2. 発表標題<br>CZTS薄膜太陽電池へのレーザー照射による電池特性への影響調査 |
| 3. 学会等名<br>第11回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム、AM1-2    |
| 4. 発表年<br>2021年                            |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>田巻拓道, 神保和夫, 島宗洋介                        |
| 2. 発表標題<br>ポストアニールによるCZTS太陽電池特性への影響調査              |
| 3. 学会等名<br>令和3年(第31回)電気学会東京支部新潟支所研究発表会, NGT-21-028 |
| 4. 発表年<br>2021年                                    |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>島宗 洋介, 神保 和夫                                       |
| 2. 発表標題<br>レーザーを用いたCZTS 薄膜太陽電池開発                              |
| 3. 学会等名<br>第18回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 第1回日本太陽光発電学会学術講演会, D-16 |
| 4. 発表年<br>2021年   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|