

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：54701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420888

研究課題名(和文) 資源豊富な元素を用いた次世代型CZTSSe薄膜太陽電池の作製に関する研究

研究課題名(英文) Study on fabrication of next-generation CZTSSe thin film solar cells using abundant elements in resources

研究代表者

山口 利幸 (YAMAGUCHI, Toshiyuki)

和歌山工業高等専門学校・電気情報工学科・教授

研究者番号：60191235

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：資源豊富な元素(銅、亜鉛、錫、硫黄、セレン)で構成される次世代のCZTSSe薄膜太陽電池を作製するために、化合物からの連続成膜法を用いて作製条件を検討した。2段目の硫黄蒸着量を変化させることで、CZTSSe薄膜中の硫黄含有量を制御できた。CZTSSe及びCZTSe薄膜太陽電池を作製した結果、それぞれの変換効率1.55%と3.93%が得られ、研究開始時のデータを更新した。また、連続成膜後に熱処理を追加することで、開放電圧が向上した。

研究成果の概要(英文)：In order to fabricate next-generation CZTSSe thin film solar cells which consist of earth-abundant elements (Cu, Zn, Sn, S and/or Se), the preparation conditions of the sequential evaporation method using compounds were examined. The S content in the CZTSSe thin film was controlled by changing the amount of sulfur evaporation in the second step. CZTSSe and CZTSe thin film solar cell were fabricated and demonstrated the efficiency of 1.55% and 3.93%, respectively. These values were updated our previous performance. Moreover, the open circuit voltage was improved by adding the thermal treatment after the sequential evaporation.

研究分野：太陽電池

キーワード：薄膜太陽電池 化合物薄膜 連続成膜法

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災による福島原発事故以来、再生可能エネルギーへの期待が一層高まり、従来の地球温暖化対策だけでなく、電気エネルギー供給の面でも注目されるようになってきた。再生可能エネルギーの中でも太陽光発電は日本が得意とする技術分野であるが、将来の普及拡大のためには、資源的制約の無い、安価な太陽電池の開発が重要な課題である。NEDO 太陽光発電ロードマップ(PV2030+)によれば、2050年の国内の1次エネルギー需要の5~10%を太陽光で賄うことを想定し、国内向けの生産レベルとして25~35GW/年の実現が想定されている。また、海外市場に向けた貢献として、世界の年間設置量の1/3程度を我が国の産業が供給できるようにするために、海外生産も含め2050年の生産量として300GW/年程度を想定している。このようなロードマップの下で、シリコン結晶系に次ぐ次世代太陽電池として期待されているのがCu(In,Ga)Se₂薄膜太陽電池である。研究室レベルの小面積セルで20.3%という高い変換効率が見られ[1]、太陽電池モジュールもソーラフロンティアなどから市販されている。しかしながら、Cu(In,Ga)Se₂薄膜太陽電池は希少金属のインジウムやガリウムを光吸収層の構成元素として用いているため、原材料供給の面から生産量は数10GW/年程度が限界であると見積もられている[2]。このような背景のもと、希少元素を含まず汎用原料だけで構成できる太陽電池の研究開発には大きな意義がある。本研究では、光吸収層に資源豊富な元素を用いたCu₂ZnSn(S,Se)₄薄膜太陽電池に着目して、その成膜技術の検討を通じて、性能向上を目指す。

当該太陽電池は、長岡高専の片桐らが2008年にCu, SnS, ZnSを同時スパッタしたプリカーサをH₂Sガス中で硫化処理したCu₂ZnSnS₄薄膜太陽電池で6.77%の変換効率を報告[3]して以来、急速に注目を集めるようになった。2011年にはIBMのShinらが単体元素を同時蒸着した後570°Cで5分アニールすることで、効率8.4%のCu₂ZnSnS₄薄膜太陽電池を作製した[4]。また、Sを含まないCu₂ZnSnSe₄については、2012年に、アメリカのNational Renewable Energy LaboratoryのRepinsらが、単体元素の同時蒸着法で作製したCu₂ZnSnSe₄太陽電池で、効率9.15%を報告した[5]。一方、SとSeを混晶にしたCu₂ZnSn(S,Se)₄薄膜太陽電池で、2013年、IBMがhydrazine溶液のスピンコーティング方式を用いて、効率11.1%の本材料系における世界最高効率を報告した[6]。国内外の研究機関でもCu₂ZnSn(S,Se)₄薄膜太陽電池の開発が積極的に進められており、太陽光発電国際会議や三元多元化合物に関する国際会議などでも研究成果が発表されるなど近年特に注目されている分野である。

2. 研究の目的

近年、再生可能エネルギーへの期待が一層高まり、安全・安心な太陽光発電が注目されている。将来の普及拡大に向けた課題は、資源的制約の無い、低コストな太陽電池を開発することである。本研究では、希少元素のInやGaを含まず、資源上の制約が少なく、原材料費が安価であるという利点を持っている、次世代型のCu₂ZnSn(S,Se)₄(以下CZTSSe)薄膜太陽電池の高性能化を目指して、成膜技術を検討することを目的とする。具体的には、取扱い面での安全性を考慮しCu₂ZnSnSe₄(以下CZTSe)化合物を蒸着材料に用い、かつ、著者がCu(In,Ga)Se₂薄膜太陽電池で開発した連続成膜法[7]を活用した成膜技術を用い、薄膜及び太陽電池を作製し、その性能との関係を明確にする。

3. 研究の方法

本研究で作製するCZTSSe薄膜太陽電池の構造を図1に示す。

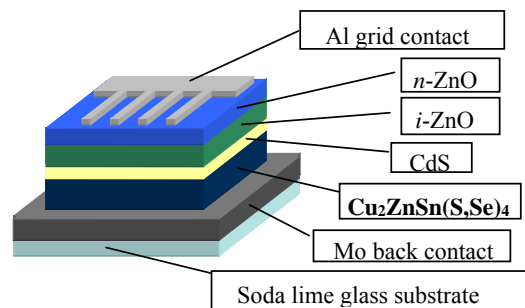


図1. CZTSSe 薄膜太陽電池の構造

本研究では、薄膜中のS含有量に応じて、以下の実験を行った。

(1) CZTSe化合物へのS添加によるCZTSSe薄膜太陽電池の作製

図2に示す温度プロファイルの連続成膜法を用いた。Moソーダライムガラス基板上で600°Cで5分間Preheatingした後、1段目にCZTSe+S、2段目にZn+Sn+Se、3段目にNaF+Seを連続的に蒸着させてCZTSSe薄膜を作製した。このときの、各材料のmol比をCZTSe:Zn:Sn:NaF=1.2:3.5:1.2:0.096とした。また、2段目と3段目のSe量をそれぞれ2[g]一定として、S量を0~0.5[g]まで変化させた。

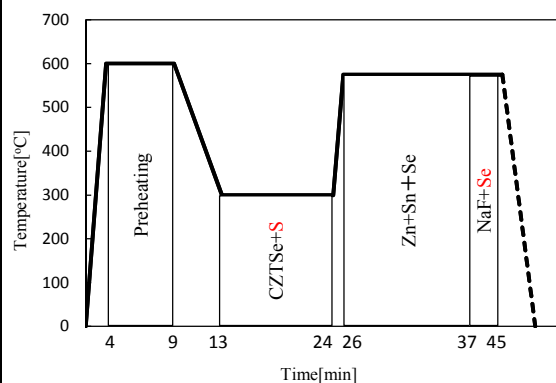


図2. CZTSSe 作製時の温度プロファイル

(2)連続成膜法による CZTSe 薄膜太陽電池の作製(I)

Mo/ソーダライムガラス基板上に真空蒸着装置 (VPC-1100) を用いて CZTSe 薄膜を連続成膜法により成膜した。成膜時の温度プロファイルを図 3 に示す。基板を 600[°C], 5[min] でプリヒーティングを行い、1 段目に CZTSe を 300[°C] で、2 段目に Zn, Sn, Se を 575[°C] で、最後の 3 段目で Na₂Se を同じ基板温度で真空蒸着し、その後自然冷却を行った。このときの各材料のモル比を Zn: Sn: Cu₂ZnSnSe₄: Na₂Se = $x:1.2:1.2:0.024$ (Se=2.0[g]) とし、Zn 比 x を 2.0, 3.0 に変化させた。さらに、連続成膜法により作製した薄膜と Sn(0.052[mmol]), Se(0.261[mmol]) とを一緒にパイレックスガラス管内に真空封入し、500[°C], 30[min] の熱処理を行った。連続成膜法のみを試料を as deposited、連続成膜法+熱処理を試料を annealed と表記する。

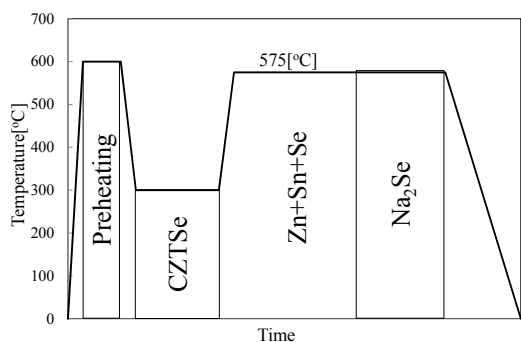


図 3. CZTSe 作製時の温度プロファイル

(3)連続成膜法による CZTSe 薄膜太陽電池の作製(II)

上記(2)の研究結果より Zn 蒸着量 $x=3.0$ が適していることが明らかになったので、本実験では、3 段目の蒸着材料を NaF と Se に変更して、CZTSe 薄膜を連続成膜法により成膜した。基板を 600[°C], 5[min] で Preheating を行い、300[°C] まで基板温度を下げ CZTSe 化合物を蒸着し、その次に 575[°C] まで昇温し Zn+Sn+Se の蒸着を行い、引き続き 575[°C] で NaF+Se を蒸着した。このときの各材料の mol 比を Zn: Sn: CZTSe = 3: 1.2: 1.2 とし、NaF/CZTSe 比を 0~0.10 まで変化させた。2 段目と 3 段目の Se 量はそれぞれ 2.0[g] 一定とした。

4. 研究成果

(1) CZTSe 化合物への S 添加による CZTSSe 薄膜太陽電池の作製

図 4 に、EPMA 分析による薄膜中の S/(S+Se) 比と蒸着材料の S 量との関係を示す。薄膜中の S/(S+Se) 比は、S 蒸着量の増加とともに 0~0.58 まで単調に増加していた。このことより、CZTSe と S を同時蒸着することで薄膜中の S/(S+Se) 比を制御できることが分かった。

図 5 に、S 量を変化させて作製した薄膜の XRD パターンを示す。JCPDS カードと照合した結果、すべての薄膜で、ケステライト構

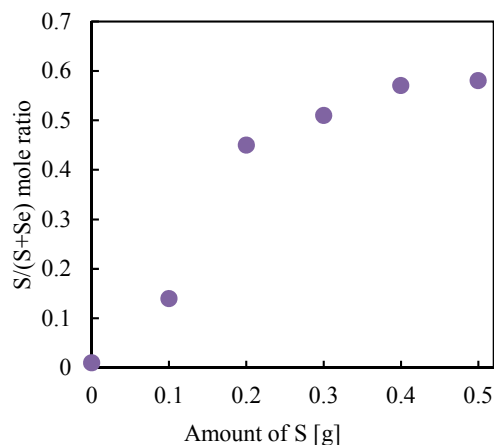


図 4. 薄膜中の S/(S+Se) 比と S 蒸着量の関係

造の CZTSSe に対応する回折線が観測された。さらに、S 添加量を増やしていくと、回折ピークが高角度側にシフトしていることが分かった。図 6 に、X 線回折ピーク位置から計算した格子定数と薄膜中の S/(S+Se) 比の関係を示す。この直線は、JCPDS カードの正方晶である Cu₂ZnSnSe₄ と Cu₂ZnSnS₄ の格子定数を結んだもので、薄膜の格子定数がベガード則に従って変化していることがわかる。

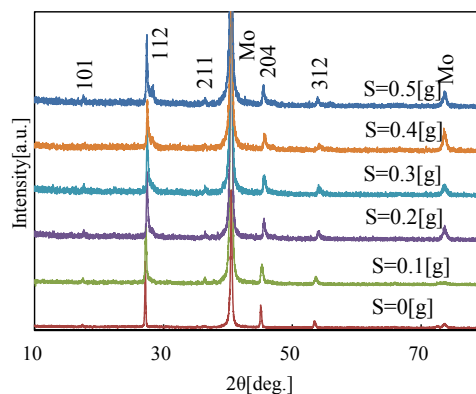


図 5 薄膜の XRD パターン

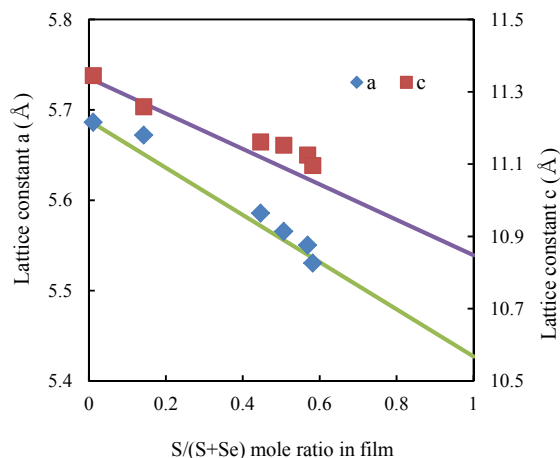


図 6. 格子定数と薄膜中の S/(S+Se) 比の関係

CZTSSe 薄膜を用いて太陽電池を作製した。

その結果、S 蒸着量 $S=0.2$ [g] で作製した薄膜中の $S/(S+Se)=0.45$ の時、本研究室の従来データを上回る開放電圧 $V_{oc}=244$ [mV]、短絡電流密度 $J_{sc}=16.4$ [mA/cm²]、曲線因子 $FF=0.39$ 、変換効率 $\eta=1.55$ [%] の太陽電池特性が得られた。その太陽電池特性を図 7 に示す。

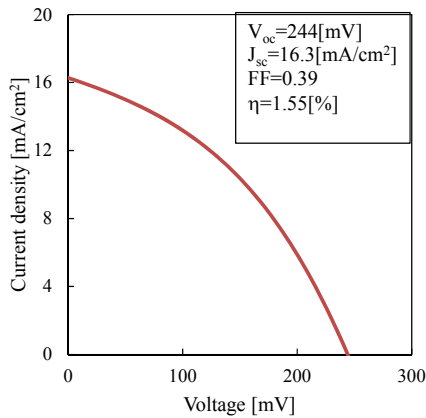


図 7. CZTSSe 薄膜太陽電池の J-V 特性

さらに、特性をより向上させるため、連続成膜法と熱処理法を組み合わせた新たな成膜法を考案した。CZTSe 化合物を用いて、CZTSe、Zn+Sn+Se、Se+NaF の順に連続成膜した薄膜を硫黄と錫の混合雰囲気中で熱処理する方法で CZTSSe 薄膜を作製し、薄膜中の $S/(S+Se)$ 比が 0.95 付近に制御できた。この $S/(S+Se)$ 比は、太陽光スペクトルに整合する活性層のバンドギャップの理論最適値 1.4~1.5eV に対応している。この薄膜を用いて CZTSSe 薄膜太陽電池を作製した結果、連続成膜法のみで作製した場合の開放電圧 244[mV] より大きな 460[mV] を得ることができた。

(2) 連続成膜法による CZTSe 薄膜太陽電池の作製(I)

作製した薄膜の組成分析の結果、as deposited の場合、Zn 比 2.0 では Cu:Zn:Sn:Se=22.65:13.51:13.80:50.04[%] で、Zn 比 3.0 では同組成は、22.52:13.73:13.45:50.30[%] になった。このことから、蒸着時の Zn 比の増加に伴い薄膜中の Zn 量も増加し、Zn 比 3.0 では Zn-rich を示した。熱処理後は、大幅に Zn 量が増加し、Zn-rich の傾向が強く観られた。これは、熱処理時に Sn が再蒸発したため、相対的に膜中の Zn 量が増加したと考えられる。

図 8 に、作製した薄膜の XRD パターンを示す。得られた X 線回折ピーク位置と JCPDS カードとを照合した結果、全てのサンプルで CZTSe のピークを確認することができた。しかし、as deposited のサンプルでは、異相である SnSe のピークが観られた。また、熱処理した薄膜で MoSe₂ のピークが観られた。さらに、構成元素間特有の格子振動を観察する Raman 測定を行った。全サンプルで報告されている CZTSe の値と一致するピークが観られ、異相の Raman ピークは観られなかった。Raman 測定は、XRD と違い薄膜の表面に近い

領域の情報を得ている。従って、SnSe は、薄膜表面ではなく、深部に形成されていると考えられる。

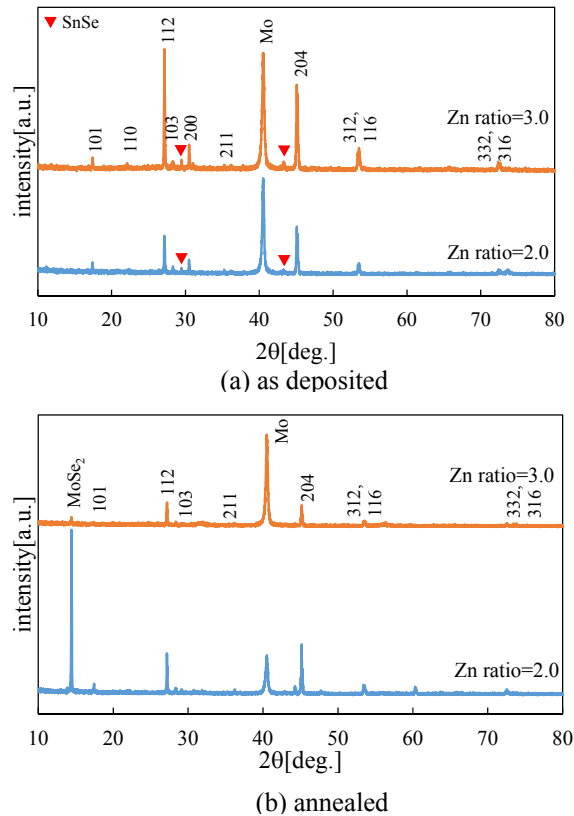


図 8. 薄膜の XRD パターン

図 9 に薄膜表面の SEM 像を示す。Zn 比の違いによる結晶粒の変化は観られなかった。熱処理後、結晶粒が大きくなった。しかし、所々空隙が観られ、表面モフォロジーが悪くなった。これは、熱処理時の Sn の再蒸発が原因であると考えられる。

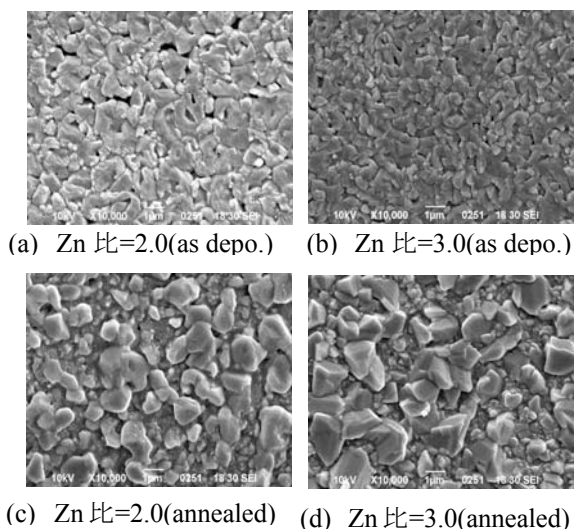
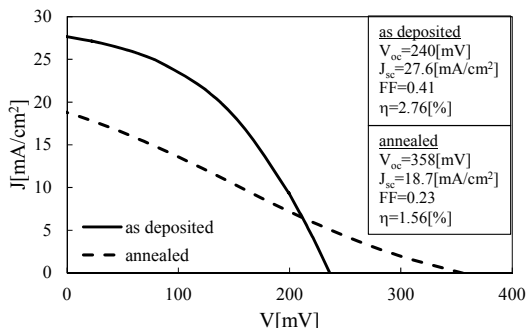


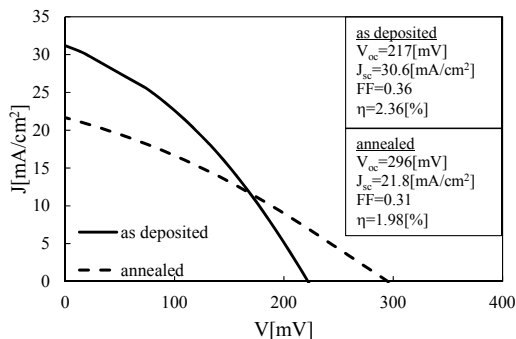
図 9. 薄膜表面の SEM 像

図 10 に CZTSe 薄膜太陽電池の J-V 特性の測定結果を示す。熱処理後、開放電圧 V_{oc} が

増加した。一方、短絡電流 J_{sc} 、曲線因子 FF は減少した。これは、薄膜中の空隙によるキャリア再結合や表面モフォロジーの悪化による直列抵抗の増加が原因であると考えられる。Zn 比=2.0(as deposited)のサンプルにおいて、変換効率 $\eta=2.76[\%]$ が得られ、従来より特性が向上した。



(a) Zn 比=2.0



(b) Zn 比=3.0

図 10. CZTSe 薄膜太陽電池の J-V 特性

(3)連続成膜法による CZTSe 薄膜太陽電池の作製(II)

薄膜の組成分析の結果、NaF 無添加では Zn 量がやや多いが NaF を添加させると化学量論組成に近づいた。NaF を添加した場合、Cu/(Zn+Sn)比は 0.71~0.81 で、Zn/Sn 比は 1.02~1.17 の範囲にあり、Cu-poor, Zn-rich の組成になっていた。このことから、連続成膜法で薄膜の組成比を制御できることが示された。また、NaF 添加の有無に関わらず、ケステライト構造の CZTSe からの回折線に対応したピークが観測された。よって、連続成膜法で単相の CZTSe が作製できることが分かった。CZTSe 薄膜を用いて太陽電池を作製し、発電特性を評価した。NaF/CZTSe=0[%]の時は変換効率 2.14[%]であったが、NaF を添加することで開放電圧や短絡電流密度の向上が見られ、NaF/CZTSe=6.7[%]のサンプルで、本研究で最大の変換効率 3.93[%]の値が得られた。そのときの J-V 特性を図 11 に示す。開放電圧 $V_{oc}=274[mV]$ 、短絡電流密度 $J_{sc}=33.3[mA/cm^2]$ 、曲線因子 $FF=0.43$ であった。Na₂Se を用いて連続成膜法により作製した CZTSe 薄膜太陽電池の前回の変換効率を更新した。

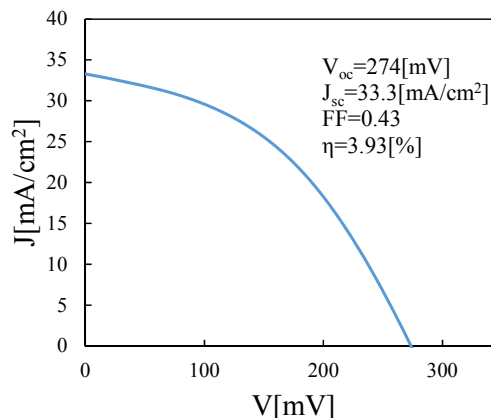


図 11. NaF を用いて作製した CZTSe 薄膜太陽電池の J-V 特性

引用文献

- [1] P.Jackson, D.Hariskos, E.Lotter, S.Paetel, R.Wuerz, R.Menner, W.Wischmann and M.Powalla, Prog. Photovolt: Res. Appl. 19(2011) pp.894-897.
- [2] A.Feltrin, A.Freundlich, Renewable Energy 33 (2008) pp.180-185.
- [3] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, App. Phys. Express 1 (2008) 041201.
- [4] B.Shin, O.Gunawan, Y.Zhu, N.A.Bojarczuk, S.J.Chey and S.Guha, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2011) DOI:10.1002/pip.1174.
- [5] I. Repins, C.Beall, N.Vora, C.DeHart, D.Kuciauskas, P.Dippo, B.To, J.Mann, W.C.Hus, A.Goodrich and R.Noufi, Solar Energy Materials and Solar Cells 101 (2012) pp.154-159.
- [6] T. K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D. B. Mitzi, Advanced Energy Materials 3 (2013) pp.34-38.
- [7] T. Yamaguchi, Y. Asai, K. Yufune, S. Niiyama, T. Imanishi: Phys. Status Solidi C 6, No.5 (2009) 1229.

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 6 件)

- ① T. Yamaguchi, T. Yamada, M. Nakashima, J. Sasano, M. Izaki, “NaF addition to Cu₂ZnSnSe₄ thin films prepared by sequential evaporation from compound”, Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics (in press). 査読有
- ② M. Nakashima, T. Yamaguchi, S. Yukawa, J. Sasano, M. Izaki, “Effect of annealing on the morphology and compositions of Cu₂ZnSnSe₄ thin films fabricated by thermal evaporation for solar cells”, Thin Solid Films 621 (2017) pp.47-51. 査読有
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.11.035>
- ③ Mitsuki Nakashima, Toshiyuki Yamaguchi,

Kengo Kusumoto, Shohei Yukawa, Junji Sasano and Masanobu Izaki, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin Films by Selenization of Precursor using $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Compound for Photovoltaic Applications", *Physica Status Solidi C* Vol.12 (2015) pp.729-732. 査読有 DOI: 10.1002/pssc.201400279

- ④ Mitsuki Nakashima, Toshiyuki Yamaguchi, Yuichi Mizui, Junji Sasano and Masanobu Izaki, " $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin Films Prepared by Annealing in Sulfur, Selenium and Tin Mixing Atmosphere for Photovoltaic Applications", *Technical Digest of The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC6)* (Kyoto, Nov.23-27, 2014) pp.393-394. 査読有

[学会発表] (計 27 件)

- ① 中嶋崇喜, 榎田大樹, 山口利幸, " $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 化合物を用いた蒸着法による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜太陽電池の作製 II", 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016.9.13-16, 朱鷺メッセ国際会議場(新潟県新潟市)
- ② T. Yamaguchi, T. Yamada, M. Nakashima, J. Sasano, M. Izaki, "NaF addition to $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films prepared by sequential evaporation from compound", 20th International Vacuum Congress (Busan, Korea, Aug. 21-26, 2016)
- ③ T. Yamaguchi, M. Nakashima, T. Sakamoto, " $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin Films Fabricated by Sequential Evaporation using $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Compound and Their Photovoltaic Applications", *International Symposium on Advances in Material Science* (Shanghai, China, Aug. 20-21, 2016)
- ④ 中嶋崇喜, 榎田大樹, 山口利幸, " $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 化合物を用いた連続蒸着法による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜太陽電池の作製", 第 13 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム, 2016.5.19-20, アオーレ長岡(新潟県長岡市)
- ⑤ 中嶋崇喜, 山田竜也, 山口利幸, "化合物を用いた連続蒸着法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 薄膜への NaF 添加", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016.3.19-22, 東京工業大学(東京都)
- ⑥ M. Nakashima, T. Yamaguchi, S. Yukawa, J. Sasano, M. Izaki, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells prepared by evaporation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ compound and effect of annealing", 25th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Busan, Korea, Nov. 15-20, 2015)
- ⑦ M. Nakashima, T. Yamaguchi, S. Yukawa, J. Sasano, M. Izaki, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin film solar cells by thermal crystallization using $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ compound in S/Se atmosphere", 25th

International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Busan, Korea, Nov. 15-20, 2015)

- ⑧ 山田竜也, 中嶋崇喜, 山口利幸, 伊崎昌伸, "連続蒸着法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 薄膜への NaF の添加", 平成 27 年電気関係学会関西連合大会, 2015.11.14-15, 摂南大学(大阪府寝屋川市)
- ⑨ 中嶋崇喜, 湯川翔平, 山口利幸, "化合物を用いた連続蒸着法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 薄膜の作製と熱処理効果", 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015.9.13-16, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)
- ⑩ 中嶋崇喜, 水井裕一, 山口利幸, "CZTSe 化合物プリカーサの硫化・セレン化法による $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜太陽電池の作製", 第 12 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム, 2015.5.28-29, 磐梯熱海ホテル華の湯(福島県郡山市)
- ⑪ Mitsuki Nakashima, Toshiyuki Yamaguchi, Kengo Kusumoto, Shohei Yukawa, Junji Sasano and Masanobu Izaki, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin Films Prepared by Annealing from Precursor Using $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Compound in Selenium and Tin Mixing Atmosphere", 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2014.11.23-27, 京都国際会議場(京都府京都市)
- ⑫ Mitsuki Nakashima, Toshiyuki Yamaguchi, Kengo Kusumoto, Shohei Yukawa, Junji Sasano and Masanobu Izaki, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin Films by Selenization of Precursor using $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Compound for Photovoltaic Applications", 19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, 2014.9.1-5, 朱鷺メッセ国際会議場(新潟県新潟市)

[その他]

ホームページ: 和歌山工業高等専門学校 電気情報工学科 教員・研究紹介 山口利幸
<http://www.wakayama-nct.ac.jp/gakka/denki/denki-staff/denki-yamaguchi/denki-yamaguchi.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 利幸 (YAMAGUCHI, Toshiyuki)
和歌山工業高等専門学校・電気情報工学科・教授
研究者番号: 60191235

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

中嶋 崇喜 (NAKASHIMA, Mitsuki)
和歌山工業高等専門学校・技術支援室・技術専門職員