

平成 22 年 6 月 16 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19760013
 研究課題名（和文）電解めっきプレカーサを用いた新型太陽電池光吸収層薄膜の作製に関する研究
 研究課題名（英文）Study on preparation of absorber thin films of new type solar cell by using electrodeposited precursors
 研究代表者
 荒木 秀明 (ARAKI HIDEAKI)
 長岡工業高等専門学校・物質工学科・准教授
 研究者番号：40342480

研究成果の概要（和文）：

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)は、地殻中に豊富な元素から成り、バンドギャップ 1.4-1.5eV で、光吸収係数が 10^4cm^{-1} と高く、太陽電池光吸収層材料として最適な新規材料である。本研究は、めっき法を用いて Cu/Zn/Sn 積層あるいは Cu-Zn-Sn 合金プレカーサを作製し、これを硫化することで CZTS 薄膜を作製し、glass/Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al/Al 構造をもつ薄膜太陽電池デバイスの作製を試みた。その結果、最も高い変換効率のもので、開放電圧 606mV、短絡電流 12.1mA/cm^2 、変換効率 3.55%を得た。

研究成果の概要（英文）：

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films are one of the most promising materials for low-cost thin-film solar cells since they consist of abundant materials and have a band-gap energy of 1.4 - 1.5 eV and an absorption coefficient of over 10^4cm^{-1} . CZTS thin films were prepared by sulfurization of electrodeposited Cu/Sn/Zn (stacked layers) or Cu-Zn-Sn precursors. Photovoltaic cells with the structure glass/Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al/Al were fabricated using the CZTS films by sulfurizing the electrodeposited precursors. The best photovoltaic cell performance was obtained with Zn-rich samples. An open-circuit voltage of 606 mV, a short-circuit current of 12.1mA/cm^2 and an efficiency of 3.55% were achieved.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	0	1,500,000
2008年度	300,000	90,000	390,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,300,000	240,000	2,540,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：新機能材料，太陽電池材料

科学研究費補助金研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

太陽光発電は、クリーンで無尽蔵な発電システムである。高い変換効率を有する太陽電池材料として GaAs や CdTe, Cu(In, Ga)Se₂ などが盛んに研究されている。しかし、広く一般に普及させるためには、ヒ素(As)やカドミウム(Cd), セレン(Se)といった有毒元素の扱いや、インジウム(In), ガリウム(Ga)といった稀少元素の資源が今後の問題になる。本研究の新型材料 Cu₂ZnSnS₄ (以下 CZTS) 薄膜は、次世代薄膜太陽電池光吸収層として開発されている Cu(In, Ga)Se₂ 薄膜の稀少元素 In, Ga を Zn, Sn で置換し、有毒元素 Se を S で置換した化合物半導体である。この CZTS 薄膜は、太陽電池光吸収層材料として最適なバンドギャップ E_g=1.4~1.6eV を持ち、直接遷移で光吸収係数が 10⁴cm⁻¹程度と高く、約 1μm 程度までの薄膜化が可能である。また、環境負荷となる汚染物質である As, Cd, Se などを含むせず、In, Ga といった稀少元素を含まず、地殻中に豊富に存在する元素だけで構成され、次世代薄膜太陽電池の材料として最適なものの一つと考えられる (K. Ito *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, Vol. 27, No. 11, pp. 2094-2097 (1988))。

この新型材料 CZTS を用いて太陽電池デバイスを構成すれば、安価なガラス板上に作製可能であるためコストの軽減化が可能であり、しかも結晶 Si 太陽電池に比べて製造に伴うエネルギー消費量が少ないため、環境負荷への影響が小さく、次世代太陽電池材料として有望であると考えられる。

すでに、CZTS 薄膜は、スパッタ法や E-B 蒸着・気相硫化法等で作製され、ZnO/CdS 窓層との積層構造の CZTS 系薄膜太陽電池において、変換効率 5.45% が得られている (H. Katagiri, Thin Solid Films, Vol. 480-481, pp. 426-432 (2005))。しかし、これらの方法の場合、セルの面積化のために、非常に高価な大型高真空排気装置が必要であることや製膜時間が長いという問題があった。

2. 研究の目的

本研究では、低コストに CZTS 薄膜を作製するプロセスを開発するため、高価な真空排気装置を必要としない非真空プロセスによる CZTS 薄膜の作製を試みた。既に Mo 基板へ Cu, Sn, Zn プレカーサの電解めっき後、硫化アニールを行う二段階プロセスにより、比較的厚い CZTS 膜の作製に成功しており (R. Satomi *et al.*, J. Ecotechnology Research, Vol. 8, No. 2, pp. 208-209 (2002)), この技術に基づいて、非真空プロセスの一つである電解めっき法として、

(1) 定電流めっき法による Cu/Sn/Zn 積層プレ

カーサの作製

(2) 定電位めっき法による Cu/Sn/Zn 積層プレカーサの作製

(3) Cu-Zn-Sn 合金プレカーサの作製

と、3つのタイプのプレカーサを作製し、そのプレカーサを硫黄雰囲気中で加熱・硫化することで、CZTS 薄膜を作製し、結晶学的評価および組成評価、表面形態観察を行い次世代太陽電池光吸収層薄膜としての最適な製膜条件を検討するとともに、ZnO 窓層/CdS バッファ層を用いた太陽電池デバイス化を行い、非真空プロセスによる CZTS 薄膜太陽電池の低コスト化の可能性を見極めることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 定電流めっき法による Cu/Sn/Zn 積層プレカーサを用いた CZTS 薄膜太陽電池の作製

Mo 薄膜コートしたガラス基板を Pd でコーティングした後、本補助金により導入された電気化学測定システム (HZ-5000 ; Hokuto Denko Corp.) を用いた定電流法により Cu, Zn, Sn の各めっき層を積層した Mo/Pd/Cu/Sn/Zn プレカーサを作製した。

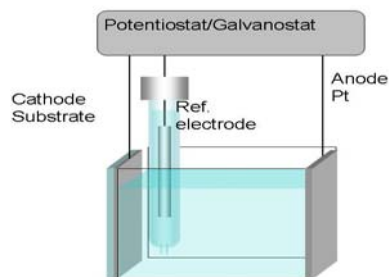


図1 めっき装置の概略図

このようにして作製された積層めっきプレカーサをパイレックスガラスコンテナ(容積 65 cm³)中にプレカーサと硫黄 100 mg を入れて、図2に示す硫化炉を用いて大気圧の窒素雰囲気中で、10 °C/min で加熱、600 °C で2時間保持した後、放冷することで硫化した。

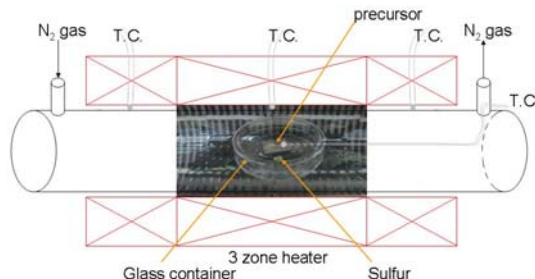


図2 硫化炉の概略図

プレカーサ及び硫化後の試料に対して、X線回折装置 XRD (Rigaku, Miniflex) による評価、蛍光 X 線分析装置 XRF (Rigaku, ZSX

Mini II)による組成分析, 走査電子顕微鏡 SEM (JEOL, JSM-6060LV)による表面観察を行い, プレカーサの各金属層の電解めっき時間および硫化温度の最適化を行うとともに, CZTS 上に chemical bath deposition (CBD)法により硫化カドミウム CdS バッファ層および RF スパッタ法により酸化亜鉛 ZnO:Al 透明導電窓層, 蒸着によりアルミニウム上部電極を形成し,

glass/Mo/Pd/CZTS /CdS/ZnO:Al/Al 構造を作製し, ソーラーシミュレータを用いて, AM1.5, 100mW/cm²照射下で電流密度-電圧 ($J-V$) 特性を測定することで, 太陽電池としての特性評価を行った。素子構造及び作製された試料の概観を図 3 に示す。

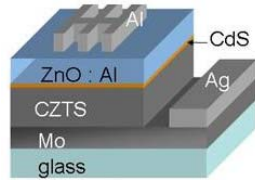


図 3 上: 素子構造, 下: 作製した素子の概観

(2) 定電位めっき法による Cu/Sn/Zn 積層プレカーサを用いた CZTS 薄膜太陽電池の作製

ガラス基板上に下部電極として, Mo を蒸着させたものをアンモニア水でエッチング処理し, 基板とした。この glass / Mo 基板に, 参照電極として Ag / AgCl を用い, 電気化学測定システムを用いて定電位電解めっきを行った。300 rpm で溶液を攪拌しながら, 定電位法でそれぞれ Cu めっきを $-0.7 \text{ V vs. Ag / AgCl}$, Sn めっきを $-0.75 \text{ V vs. Ag / AgCl}$, Zn めっきを $-1.2 \text{ V vs. Ag / AgCl}$ で, 順に行い, Mo/Cu/Sn/Zn 積層プレカーサを作製した。電解時の析出に必要な電荷量を変化させる事によって, 各層の膜の厚さを変化させ, 金属積層プレカーサ全体としての組成を変化させた。Cu, Sn, Zn の各層のめっき液は, くえん酸三ナトリウム $0.1\text{M-Na}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3)$ 水溶液に, それぞれ Cu めっき液として 0.05M-CuSO_4 , Sn めっき液として 0.05M-SnCl_2 , Zn めっき液として 0.05M-ZnSO_4 となるように加え調整したものを使用した。

このように定電位電解めっき法を用いて得られた金属プレカーサを窒素雰囲気下でプレアニール処理を行った後, 再度, 窒素雰囲気中で硫黄とともに 580°C に加熱することで硫化を行い, CZTS 薄膜を作製した。また, 硫化後, 異相の除去をするために, 新たに濃塩酸を用いたエッチング処理を試みた。濃塩酸エッチング処理を行うことで SnS などの異相を取り除き CZTS 単層を得た。得られた CZTS 薄膜は XRD による構造評価, XRF による組成評価, SEM による形態観察を行った後, CZTS 薄膜上へ CBD 法を用いて CdS を堆積させ,

ZnO:Al 窓層, Al 上部電極を形成し, glass/Mo/CZTS /CdS/ZnO:Al/Al 構造の太陽電池セルを作製し, ソーラーシミュレータを用いて $J-V$ 特性を測定し, 組成比の最適化等を行った。

(3) Cu-Zn-Sn 合金プレカーサを用いた CZTS 薄膜太陽電池の作製

ガラス基板上に下部電極として, Mo を蒸着させたものをアンモニア水でエッチング処理し, 基板とした。この glass / Mo 基板に, 参照電極として Ag / AgCl を用い, 電気化学測定システムを用いて SnCl_2 , CuSO_4 , ZnSO_4 , $\text{Na}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3)$ を含む水溶液中で, 定電位電解めっきを行い, ワンステップめっきによる Cu-Zn-Sn 合金プレカーサの作製を試みた。溶液濃度・めっき電位を変化させることでプレカーサの組成比の最適化を行った。

得られた Cu-Zn-Sn 合金プレカーサと硫黄 100mg をガラスコンテナに入れ, 大気圧窒素雰囲気下で 600°C , 2 時間で硫化を行うことで, CZTS 薄膜を得た。得られた CZTS 薄膜は, XRD による構造評価, XRF による組成評価, SEM による形態観察を行った後, CZTS 薄膜上へ CBD 法を用いて CdS を堆積させ, ZnO:Al 窓層, Al 上部電極を形成し, glass/Mo/CZTS /CdS/ZnO:Al/Al 構造の太陽電池セルを作製し, ソーラーシミュレータを用いて $J-V$ 特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 定電流めっき法による Cu/Sn/Zn 積層プレカーサを用いた CZTS 薄膜太陽電池の作製

Mo コートしたガラス基板を陰極として, 電解めっきにより, 銅, スズ, 亜鉛の順に積層膜を作製した。各元素の組成はめっき時間を変化させることで制御した。この積層膜を硫黄とともにガラスコンテナにいれ, 大気圧の窒素ガス中で 600°C , 2 時間, 加熱することで硫化を行い, CZTS 薄膜を作製した。このようにして得られた CZTS 薄膜の組成は $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.96$, $\text{Zn}/\text{Sn}=0.95$, $\text{S}/\text{Metal}=0.90$ であった。この CZTS を用いて glass/Mo/Pd /CZTS/CdS/ZnO:Al/Al 構造を形成し, デバイス化を行った。作製したデバイスの $J-V$ 特性を測定した結果, AM1.5 照射下, 有効面積 0.129cm^2 において, 開放電圧 262mV , 短絡電流 $9.85\text{mA}/\text{cm}^2$, 曲線因子 0.379 , 変換効率 0.98% が得られた。図 4 に得られた太陽電池特性を示す。

本成果は, 非真空プロセスである電解めっき・硫化法により作製した光吸収層を用いた CZTS 太陽電池において, 初めて変換効率を報告 (PVSEC17, Fukuoka (2007)) したものであり, 非真空プロセスを用いて低コストで CZTS 系薄膜太陽電池が作製できる可能性を示したものである。

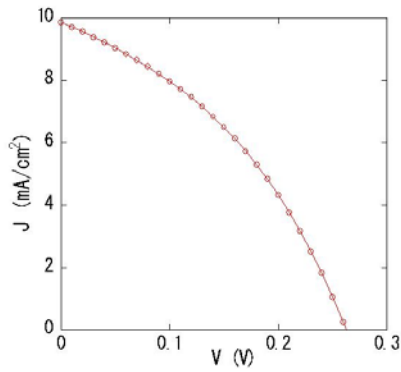


図4 J - V 特性

(2) 定電位めっき法による Cu/Sn/Zn 積層プレカーサを用いた CZTS 薄膜太陽電池の作製

定電位電解めっき法を用いて、Cu めっき、Sn めっき、Zn めっきを順に行い、glass/Mo/Cu/Sn/Zn 積層プレカーサを作製した。金属プレカーサを窒素雰囲気下でプレアニール処理により合金化を図った後、再度、窒素雰囲気中で硫黄とともに加熱することで硫化を行い、CZTS 薄膜を形成した。また、硫化後、異相の除去をするために、新たに濃塩酸を用いたエッチング処理を試みた。濃塩酸エッチング処理を行うことで SnS などの異相を取り除き CZTS 単相を得た。

試料作製の各段階における X 線回折の結果を図 5 に示す。

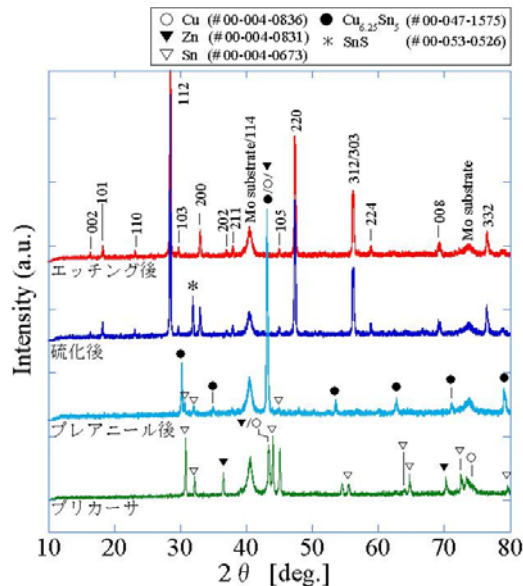


図5 XRD パターン

プレカーサとプレアニール処理後と比較すると、プレアニール後に $\text{Cu}_{6.25}\text{Sn}_5$ のピークが確認され、金属が合金化していることがわかる。また、硫化後の試料において CZTS (PDF #00-026-0575) に帰属されるピークのほかに、SnS に帰属されるピークが確認された。また、

表 1 XRF による組成分析結果

	Cu/Sn	Cu/Zn	Zn/Sn	Cu/(Zn+Sn)	S/metal
エッチング前	1.87	1.58	1.19	0.86	0.93
エッチング後	2.07	1.64	1.26	0.92	0.94

ZnS 特有のピークは CZTS と重なっており、確認できなかった。この試料に対して、濃塩酸エッチング処理を行うことで SnS のピークはエッチングにより無くなり、CZTS 特有のピークのみとなった。また、XRF による組成分析の結果を表 1 に示す。Cu/Sn 比に注目すると、エッチング前は、Cu に対して Sn-rich であり、また XRD の結果からも、SnS が偏析していることがわかる。同様に、Cu/Zn 比がエッチング前は Cu に対して Zn-rich でもあることから、硫化後の試料には SnS だけでなく ZnS も偏析していると考えられる。これらの不純物異相の除去を行うために濃塩酸エッチングを行った結果、Cu/Sn 比、Cu/Zn 比は増加した。SnS、ZnS は濃塩酸に可溶であることから、偏析した SnS はエッチングによって取り除かれたため Cu / Sn が増加したと考えられる。得られたエッチング後の CZTS 薄膜表面の SEM 画像を図 6 に示す。

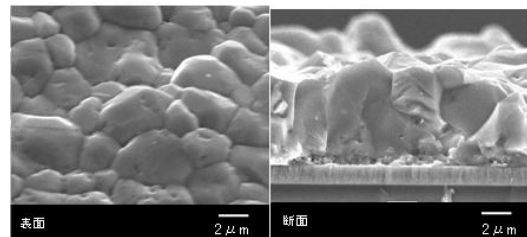


図6 SEM 像

このようにして得られた CZTS 薄膜上へ CBD 法を用いて CdS を堆積させ、ZnO:Al 窓層、Al 上部電極を形成し、glass/Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al/Al 構造の太陽電池セルを作製した。図 7 に作製されたセルの J - V 特性を測定した結果を示す。

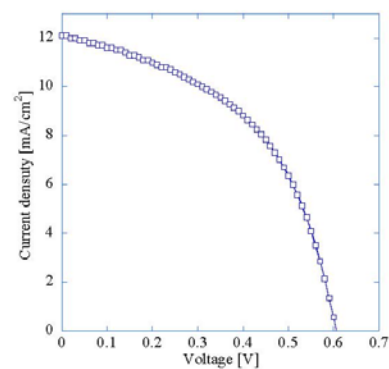


図7 J - V 特性

最も変換効率の高いセルにおいて開放電圧 606mV, 短絡電流密度 12.1mA/cm², 曲線因子 0.484, 変換効率 3.55%の特性が得られた。また, 作製した CZTS 薄膜の禁制帯幅は, 量子効率測定による吸収端から約 1.46eV と推定された。この結果は, 非真空プロセスを用いた CZTS 薄膜太陽電池として現在報告されている中で最も高い変換効率であり, 蒸着法による積層プレカーサを用いたものとほぼ同等の結果である。これは, 真空プロセスを用いたものに迫る変換効率を持つ素子を, めっきプロセスを用いても作製が可能であること示しており, 今後プロセスの最適化により, 低コストで環境調和型 CZTS 薄膜太陽電池を実現できると期待できる。

(3) Cu-Zn-Sn 合金プレカーサを用いた CZTS 薄膜太陽電池の作製

合金めっきプレカーサは, SnCl₂, CuSO₄, ZnSO₄, Na₃(C₃H₅O(COO)₃) を含む水溶液中で電気化学促成システムを用いた定電位電解めっきにより glass/Mo 基板上に作製した。溶液濃度・めっき電位を変化させることでプレカーサの組成比の最適化を行い, 電解電位 -1.1~1.2 V vs. Ag/AgCl において, Cu/(Zn+Sn)=0.97, Zn/Sn=1.4 のプレカーサを得た。このプレカーサと純硫黄 100mg をガラスコンテナに入れ, 大気圧窒素雰囲気下で 600°C, 2 時間で硫化を行った。その結果, Cu/(Zn+Sn)=1.0, Zn/Sn=1.1, S/metal=0.89 の組成比を持つ CZTS 薄膜が得られた。プレカーサ及び硫化後の CZTS 薄膜の XRD 結果を図 8 に示す。

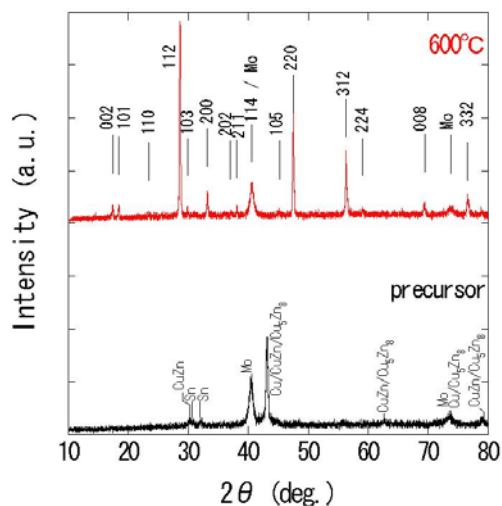


図 8 XRD パターン

プレカーサでは Sn や合金相に帰属されるピークが観察され, 硫化後の試料のピークは, Mo 基板によるものを除いて全て CZTS に帰属され, CZTS 単相が得られたものと考えられる。

この CZTS 薄膜の表面および断面の SEM 像を図 9 に示す。

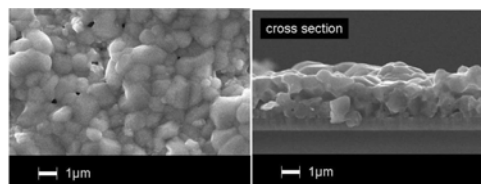


図 9 SEM 像

この CZTS 薄膜を用いて glass/Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al/Al 構造の太陽電池デバイス化を行い, 有効面積 0.15cm², AM1.5 照射下において, 開放電圧 540mV, 短絡電流密度 12.6mA/cm², 曲線因子 0.464, 変換効率 3.16%を得た。図 10 に得られた太陽電池特性を示す。

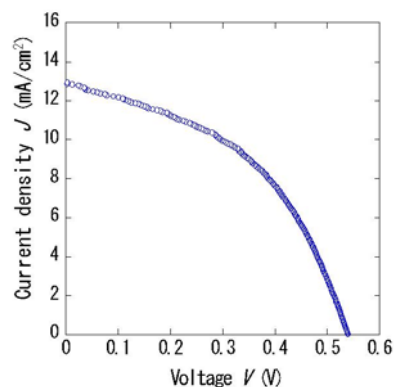


図 10 J-V 特性

本成果は, ワンステップで作製された合金プレカーサを用いて, 非真空プロセスを用いたものとしては世界でもトップレベルの変換効率を有する CZTS 薄膜太陽電池を形成できることを示したものであり, より低コスト化できる可能性を示した。

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 4 件)

- ① Hideaki Araki, Yuri Kubo, Aya Mikaduki, Kazuo Jimbo, Win Shwe Maw, Hironori Katagiri, Makoto Yamazaki, Koichiro Oishi and Akiko Takeuchi, PREPARATION OF Cu₂ZnSnS₄ THIN FILMS BY SULFURIZING ELECTROPLATED PRECURSORS, Technical Digest of the International PVSEC-17, 査読無, 2007, pp. 825-826.
- ② H. Araki, Y. Kubo, W. S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi and A. Takeuchi, Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors, 16th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Abstract, 査読無, 2008,

ID 233.

- ③ Hideaki Araki, Yuki Kubo, Kazuo Jimbo, Win Shwe Maw, Hironori Katagiri, Makoto Yamazaki, Koichiro Oishi, and Akiko Takeuchi, Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors, Physical Status Solidi C, 査読有, Vol.6, No. 5, 2009, pp.1266-1268.
- ④ Hideaki Araki, Yuri Kubo, Aya Mikaduki, Kazuo Jimbo, Win Shwe Maw, Hironori Katagiri, Makoto Yamazaki, Koichiro Oishi and Akiko Takeuchi, Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing electroplated precursors, Solar Energy Materials and Solar Cells, 査読有, Volume 93, Issues 6-7, 2009, Pages 996-999.

〔学会発表〕(計3件)

- ① H. Araki, Y. Kubo, A. Mikaduki, K. Jimbo, W. S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi and A. Takeuchi, PREPARATION OF $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ THIN FILMS BY SULFURIZING ELECTROPLATED PRECURSORS, 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-17) Fukuoka International Congress Center, Dec.2-7, 2007, ABSTRACT p.103
- ② H. Araki, Y. Kubo, W. S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi and A. Takeuchi, Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors, 16th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Technical University Berlin, Germany, Sep.15-19, 2008, Abstract ID 223.
- ③ 久保祐貴, 小池惇平, 高山穂高, 知野広太郎, 荒木秀明, めっき・硫化法を用いた CZTS 系薄膜太陽電池の作製, 第6回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 朱鷺メッセ:新潟コンベンションセンター, 2009年7月2-3日, 第6回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム予稿集, pp.224-227.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒木 秀明 (ARAKI HIDEAKI)

長岡工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号: 40342480