

機関番号：13102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：平成21年度～平成22年度

課題番号：21760231

研究課題名 非真空プロセスによる超低コスト環境調和型薄膜太陽電池の作製に関する研究

研究課題名 preparation of low-cost and environmental friendly solar cell by non-vacuum process

研究代表者 田中 久仁彦 (TANAKA KUNIHICO)

長岡技術科学大学 工学部 助教

研究者番号：30334692

研究成果の概要（和文）：

本研究では構成元素が地殻に豊富に存在し、安価で毒性のない $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (以下 CZTS) を心臓部とする薄膜太陽電池を、超低コストで簡単に作製するために非真空下で作製し、効率の改善を試みた。その結果、低濃度硫化水素での加熱処理による CZTS 粒径増大および、CdS 界面層堆積時に Cd イオンを含むアルカリ溶液に事前に浸すことで効率が改善することがわかった。また急速加熱でも CZTS の粒径が大きくなり、更なる効率改善の可能性があることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) solar cells by non-vacuum process was investigated. The CZTS is a promising material for the absorbing layer of thin film solar cells because all constituent elements of CZTS are abundant in the crust of the Earth and nontoxic. The efficiency of the CZTS solar cell was improved by sulfurization with low concentration hydrogen sulfide and the process that immersed CZTS thin films in the aqueous contained Cd ions before buffer layer deposition.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：作製・評価技術

1. 研究開始当初の背景

Si 不足, 太陽電池の高価格が太陽電池の普及拡大を妨げている。そのため、非シリコン

系太陽電池を低コストで供給することが重要課題のひとつとなっている。本申請で扱う $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (以下 CZTS) は、すでに実用化された

CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (以下 CIGS) 太陽電池光吸収層の稀少元素 In, Ga を Zn, Sn で, 有毒な Se を S で置換した化合物半導体である. この CZTS は構成元素がいずれも地殻に豊富に存在し, 安価で無毒である. 加えて CIGS と同様に太陽電池光吸収層に適した光学特性を持つ. 従って, CIGS の代わりに CZTS を用いるだけで従来よりも安価で環境に優しい太陽電池となる. これまで三元同時スパッタ法にて真空下で堆積した CZTS を用いた Al:ZnO/CdS/CZTS 構造の太陽電池において変換効率 6.77% が報告されており, 実用可能レベルといわれる 10% も現実味を帯びてきた. しかし, 実用化された CIGS に CZTS が取って代わるには, 前述した豊富, 安価, 無毒という材料特性以外の優位性も必要である. そこで, 申請者は太陽電池をより安く簡単に作るため, 全ての半導体層を非真空下で積層し CZTS 太陽電池を作製する研究を行ってきた. CZTS については非真空下での堆積例が無かったが, 申請者が光化学溶液堆積法により初めて非真空下での CZTS 薄膜の堆積に成功した. さらに, 太陽電池に利用可能な高品質 CZTS 薄膜を非真空下で作製するゾルゲル・硫化法を開発した. そして, Al:ZnO をゾルゲル法で, CdS を化学溶液堆積法 (CBD 法) で, CZTS をゾルゲル・硫化法で, つまり太陽電池に必要な半導体三層をいずれも非真空下で積層して太陽電池を構築し, 発電効率 1.6% を達成した. これにより, 環境に優しい太陽電池を安価で簡単に供給できる可能性を示すことができた. 今後は, この効率を実用可能な 10% 以上にすることが最重要課題となる. そのためには心臓部である CZTS 層, 高効率化に不可欠ということはわかっている CdS 層を改善することが重要となってくる. しかし, ゾルゲル・硫化法での CZTS の成長過程, CIGS 系太陽電池と同様と考えられるものの CdS の明確な役割は不明である.

2. 研究の目的

本研究では CZTS, CdS 堆積条件の最適化による効率改善を第一の目的とし, さらに, CZTS,

CdS 堆積条件の最適化を通して CZTS の成長過程, CdS の役割を明らかにし, 更なる効率改善の指針を得ることを第二の目的とした.

3. 研究の方法

① 硫化時硫化水素濃度依存

CZTS の組成比が物性に与える影響を S 含有量の観点から調べるため, 硫化時の硫化水素濃度を 0.1%~20% の範囲で変化させ, CZTS 膜質, CZTS 薄膜成長過程を調べた

② 急速加熱 = Rapid Thermal Process (RTP)

の検討: 未硫化分, 残渣成分の低減には高温硫化が有効だが, 長時間高温に曝すと表面状態が悪化する. よって, 昇温, 降温を含め短時間で硫化する必要がある. また, 数秒で高温にして硫化する RTP は一般的に薄膜の結晶粒サイズ増大に有効であることが知られている. 本研究では RTP で硫化を行い, RTP の有用性の検討を行った.

③ CdS 堆積条件について: Cd イオンを含むアルカリ溶液に事前に浸す partial electrolyte treatment (PET) の導入を含め CdS 堆積条件の最適化を行い, CdS 界面層が CZTS 太陽電池に与える影響の検討を行った.

4. 研究成果

① 硫化時硫化水素濃度依存

硫化時の硫化水素濃度を 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 10, 20% と変化させて硫化を行った. その結果, Fig. 1 に示すように 3% 以下では結晶粒が大きくなり, 5% 以上では結晶粒が小さくなることがわかった. 特に, 硫化濃度 0.5%, 1% では粒径が 2 μm 程度と非常に大きくなることがわかった. ただし, 0.1% では数 100nm と粒径が小さく, 硫化が十分にできないことがわかった. 以上のことから, 0.1% では硫化が不十分であり, 1.0~3.0% の低濃度とそれ以上の高濃度では成長のプロセスが異なることがわかった. 途中生成物を見るために 250°C で硫化を行った結果, 低濃度硫化水素では Cu₇2S₄ が, 高濃度では CuS が中間生成物として生成されていることがわかった. これらが粒径成長に与える効果については更な

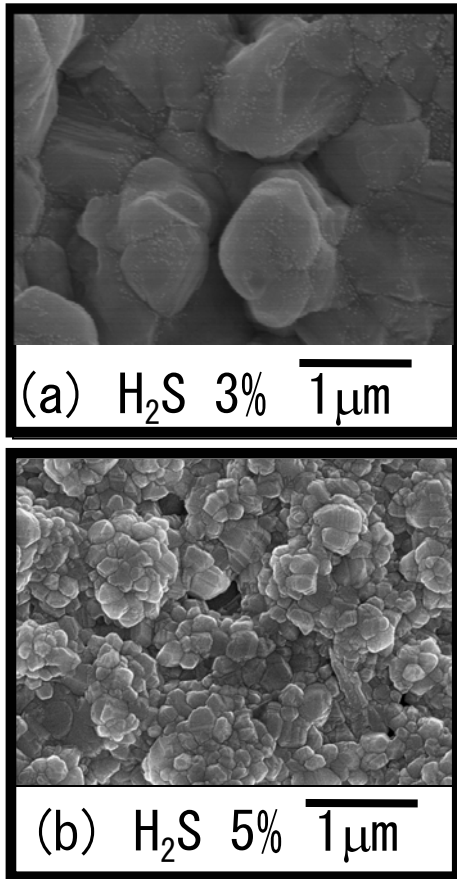


Fig. 1 硫化水素濃度による粒径の違い

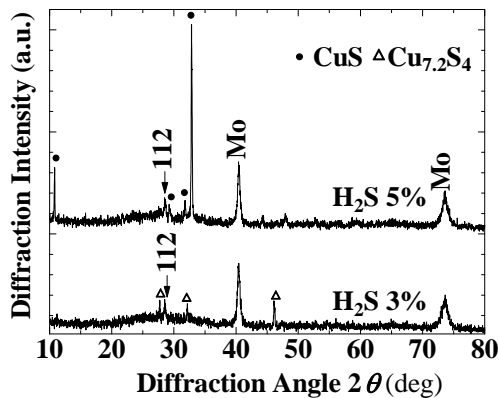


Fig. 2 硫化水素濃度による XRD の違い

る調査が必要である。粒径が大きくなった 0.1~ 3.0%濃度について、素子化を行った。その結果 3.0%のもので本研究申請時の 1.61% を大きく上回り最高効率 2.23% と改善することができた。Fig. 3 に電流密度—電圧特性曲線 (JV 特性曲線) を示す。他の硫化水素濃度のものではあまりよい効率が得られなかつ

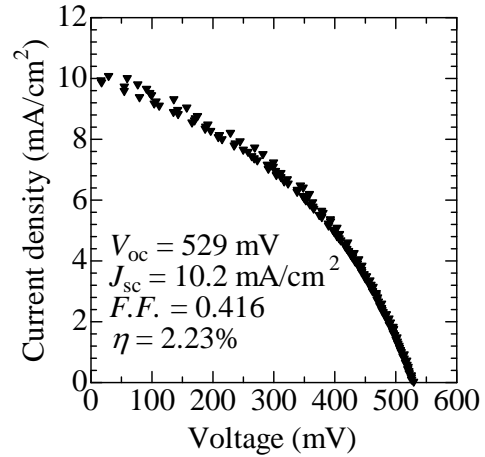


Fig. 3 硫化水素濃度 3% で硫化した CZTS 薄膜を用いた太陽電池の J-V 特性曲線

た。これは、まだ、CdS 堆積条件の検討が硫化水素毎に不十分だったからだと考えている。今後、CdS 堆積条件を最適化すれば、最も粒径が大きかった 0.5% で更なる効率の改善が望める。

以上のことから、ゾルーゲル硫化法で CZTS を作製する場合、低濃度硫化水素で硫化した方が良質な CZTS 薄膜が得られることがわかった。

② RTP の検討

RTP による CZTS 薄膜作製の導入として、硫化水素濃度 5%、昇温速度 100°C/min 一定として硫化温度依存性について調査した。その結果、300°C 以上で硫化すると基板から薄膜が剥離することが、剥離を抑制するには、250°C 以下の硫化が有効であることが判明した。しかし、硫化温度 250°C で硫化した CZTS 薄膜は結晶性が低いという問題を有していた。

結晶性の良い CZTS 薄膜を作製するために、250°C で一度硫化処理 (=プレアニール処理) した後、高温で硫化する 2 段階ステップの硫化プロセスを導入した。その結果、プレアニール処理を施すことによって、300°C 以上で硫化しても基板から剥離せずに CZTS 薄膜を作製することができた。2 段階ステップの硫化プロセスについて、硫化温度依存性を調査した結果、400°C 程度では粒径が数 100nm 程度で

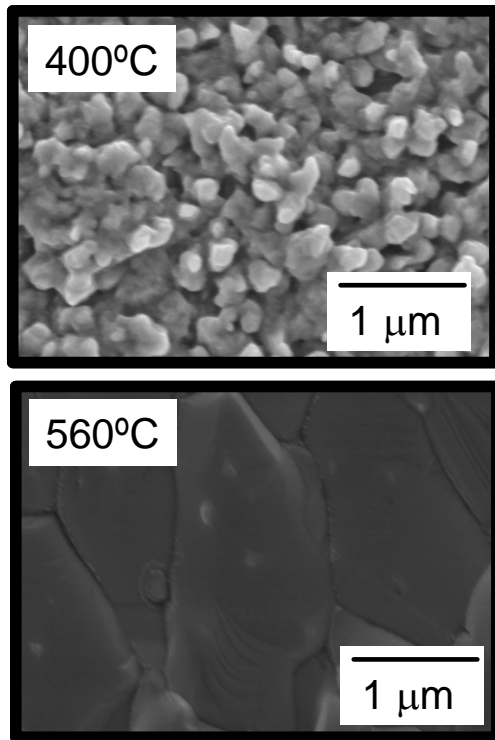


Fig. 4 RTP 炉で硫化した CZTS 薄膜の SEM

あるが、500°C以上で硫化すれば、単相かつ結晶粒径が $2\mu\text{m}$ 以上の CZTS 薄膜が得られることがわかった。このように粒径が成長する原因は、細かな CZTS 結晶の凝集による再結晶化、あるいは Cu_xS の溶融に伴い発生する液相からのフラックス成長によるものであると考えている。薄膜の光学特性について評価した結果、薄膜の透過スペクトルは硫化温度の違いによって異なる振る舞いを示すこと

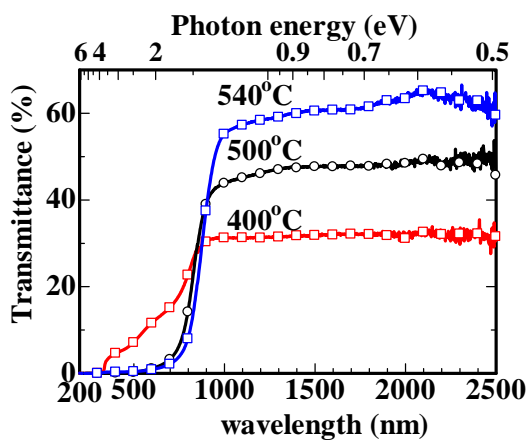


Fig. 5 RTP 炉で硫化した CZTS 薄膜の透過率

が分かった。300°Cから400°Cで硫化した薄膜ではフリーキャリア吸収による赤外線領域での透過率の低下、反射率の増加を確認した。一方、540°C以上で硫化した薄膜では、赤外線領域の透過率がほかの硫化温度よりも高くなった。これは、薄膜のS含有量が47%以上と十分に硫化されており、S欠陥によるフリーキャリア吸収が減少したためである。

以上より、欠陥が少なく、十分に硫化された薄膜を得るためには少なくとも450°C以上で硫化することが必要であることが分かった。また、RTPを導入することにより、従来の抵抗加熱炉よりも粒径が大きい CZTS が得られることがわかった。

これらの結果を踏まえ、CZTS 薄膜太陽電池を試作した。500°Cで硫化した CZTS 薄膜を用いて、CZTS 薄膜太陽電池を作製した結果、変換効率1.05%を得た。従来の硫化炉で作製した太陽電池の変換効率2.23%と比較して、半分以下の値であった。硫化炉で作製した薄膜よりも RTP で作製した薄膜のほうが CZTS 薄膜の粒径は大きく、結晶性は良好であるため、1%よりも高い変換効率を得られる可能性が高い。しかし、作製した太陽電池は大きな漏れ電流を示しており、pn接合の形成が良好でないことが判明した。pn接合はCdS層の堆積条件に大きく影響を受けるため、今後はCdS層の堆積を最適化し効率を改善する必要がある。

③CdS堆積条件について

硫化水素濃度3%で硫化した CZTS 薄膜を用いて太陽電池を作製する際、これまでと同様の方法でCdSを堆積した結果、効率は0.145%程度にしかならなかった。そこで、CIGS系の効率改善に行われている、CdS堆積前にCdイオンを含むアルカリ溶液に事前に浸す partial electrolyte treatment (PET) の導入を行った。その結果、前述のFig. 3に示すように、2.23%と大幅に効率を改善することができた。そこで、PETが CZTS 薄膜に対してどのように作用しているのかを調べるために、初めにPETを施した CZTS 薄膜表面の組成をグロー放電発光分光

で調べた。その結果、PETを行うことにより、CZTS表面にCdが添加されていることがわかった。続いて、PETを施したCZTS薄膜にAl電極をつけ、Al/PET-CZTS/CZTS/Moの電流密度-電圧特性を調べた。J-V特性は光照射AM1.5、 $100[\text{mW}/\text{cm}^2]$ 照射下で四端子法により測定した。PET時間0, 30, 120, 180minの光照射時、非照射時のJ-V特性をFig. 6(a), (b)に示す。Fig. 6(a)から、PET 0minではCZTSとAl電極がショットキー接触しているものの、PET時間が長くなるに従い、逆方向電流が減っていることから、CZTSにPETを施すことによってpn接合が形成されていることがわかった。さらに、Fig. 6(b)より、PETの時間経過によって開放電圧と短絡電流の増加が見られ、PET180minの条件では開放電圧455[mV]、短絡電流 $0.339[\text{mA}/\text{cm}^2]$ となった。整流特性が表れたのは、CZTS表面のCuがCdと置換し、表面がn型化したためではないかと考えている。PET時間が増加すると共に開放電圧、短絡電流密度が増

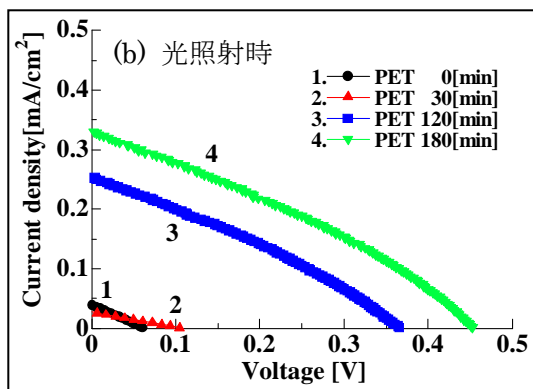
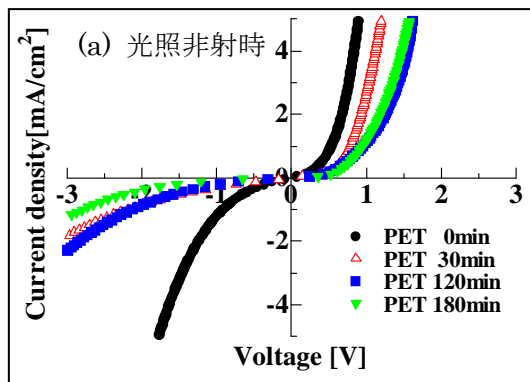


Fig. 6 Al/PET-CZTS/CZTS/Mo の J-V 特性曲線

加したのはCdがより多く表面に浸透し表面のn型化が進んだためではないかと考えている。

以上のように、PETを施すことにより、CZTS表面がn型化されている可能性が示唆された。今後、これがなぜ高効率化につながるのかを詳しく検討する必要がある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① Kazuya Maeda, Kunihiko Tanaka, Yuki Fukui, Yuya Nakano Hisao Uchiki; Dependence on annealing temperature of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sol-gel sulfurizing method; Japanese Journal of Applied Physics; **50** (2011) 01BE10. 査読有り
- ② Kazuya Maeda, Kunihiko Tanaka, Yuya Nakano, Hisao Uchiki; Annealing Temperature Dependence of Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Prepared by Sol-gel Sulfurization Method, Physics, **50** (2011) 05FB08. 査読有り
- ③ Kazuya Maeda, Kunihiko Tanaka, Yuki Fukui Hisao Uchiki; H_2S Concentration Dependence of Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Prepared under Nonvacuum Condition; Japanese Journal of Applied Physics, **50** (2011) 05FB09. 査読有り

[学会発表] (計11件)

- ① Kazuya Maeda, Kunihiko Tanaka, Yuki Fukui, Hisao Uchiki; Dependence on annealing temperature of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films Prepared by sol-gel sulfurizing method; 3rd International symposium on organic and inorganic electronic materials and related nanotechnologies; 2010/6/23; Toyama International Conference Center
- ② Kazuya Maeda, Kunihiko Tanaka, Hisao Uchiki; Annealing temperature dependence of properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

thin films prepared by sol-gel sulfurizing method; 17th International Conference of Ternary and Multinary Compounds; 2010/9/28; Crescent Beach Hotel, Baku, Azerbaijan.

- ③ Kazuya Maeda, Kunihiko Tanaka, Hisao Uchiki; H₂S concentration dependence of properties of Cu₂ZnSnS₄ thin film prepared under non-vacuum condition; 17th International Conference of Ternary and Multinary Compounds; 2010/9/28; Crescent Beach Hotel, Baku, Azerbaijan.

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 久仁彦 (TANAKA KUNIHICO)

研究者番号 : 30334692