

「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」  
平成 22 年度採択研究代表者

H22 年度  
実績報告

片桐 裕則

(独)国立高等専門学校機構 長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科・教授

Next 次世代を目指す化合物薄膜太陽電池の高性能化

## §1. 研究実施の概要

地球温暖化を止め、来るべき低炭素社会に向けた太陽電池の実用化・産業化を検討する際には、変換効率と共に、使用する原材料の安定供給を考慮する必要がある。すなわち、化石エネルギー資源を代替する太陽電池を産業として持続的に生産可能であることが材料選択の重要な観点となってくる。そこで、本研究では、大規模量産化に適した新型薄膜太陽電池の材料開発を行う。

平成 22 年度は研究の発足にあたり、今後の研究展開に必要となる既存装置の改修や基礎的データの収集と分析装置の整備に着手した。

## § 2. 研究実施体制

### (1)「研究代表者(片桐)」グループ

① 研究分担グループ長:片桐 裕則 (長岡高専 電気電子システム工学科、教授)

#### ② 研究項目

- ・ CZTSSe(Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>)薄膜の開発
- ・ CZTS(Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>)薄膜の高品質化

### (2)「協同研究(仁木)」グループ

① 研究分担グループ長:仁木 栄 (産総研 太陽光発電研究センター、副センター長)

#### ② 研究項目

- ・ 物性・デバイスの評価
- ・ 界面形成技術の開発
- ・ 高性能化のための新材料、新構造の探索

(3)「協同研究(和田)」グループ

①研究分担グループ長:和田 隆博 (龍谷大学 理工学部 物質化学科、教授)

②研究項目

- ・ 第一原理計算による CZTS 系新規多元材料の電子構造の解明

### §3. 研究実施内容

#### 1. 脱希少金属 CZTS 系光吸収層の高品質化

片桐グループ(長岡高専)では、CZTSSe( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ )薄膜の開発および CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ )薄膜の高品質化を目標としている。本グループでは、脱希少金属系材料である CZTS 薄膜の作製と太陽電池への応用を手がけて来た。これまでのベストデータは、開放電圧  $V_{oc} = 610\text{mV}$ 、短絡電流密度  $J_{sc} = 17.9\text{mAcm}^{-2}$ 、曲線因子  $FF = 0.621$ 、セル有効面積  $0.149\text{cm}^2$  で、真性変換効率  $\eta = 6.77\%$  である。これらの値は、CZTS が約  $1.5\text{eV}$  の禁制帯幅という単接合太陽電池に最適な光学的特性を持つことを考慮すると、到底満足できる値ではない。特に開放電圧は  $610\text{mV}$  であり、同程度の禁制帯幅を持つ CdTe 系太陽電池の  $845\text{mV}$ 、GaAs 系太陽電池の  $1\text{V}$  以上と比較して著しく低い値にとどまっている。そこで、本グループでは、CZTS 系光吸収層の高品質化を目指すと共に、太陽電池の高効率化の阻害要因である低開放電圧の原因を早急に明らかにする必要がある。

22 年度は、化合物 CZTS ターゲットを用いたシングルスパッタ・硫化法により CZTS 薄膜を作製し、この CZTS を光吸収層とした SLG/Mo/CZTS/CBD-CdS/ ZnO:Al/Al 構造のセルで  $6.48\%$  の変換効率と  $682\text{mV}$  の開放電圧を達成した。図 1 に、標準測定条件下(STC)での J-V 曲線および各特性値を示す。変換効率の更新にはいたらなかったものの、開放電圧は従来の値より大幅に向上している。今回、化合物 CZTS ターゲットを採用したことから、光吸収層 CZTS の表面モロロジーが、従来の同時スパッタ・硫化膜と、大きく異なることが明らかとなっている。開放電圧は

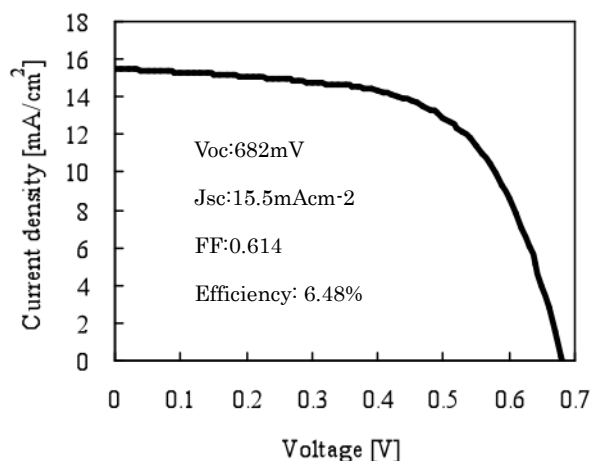


図 1 シングルスパッタ・硫化法による CZTS 薄膜太陽電池の J-V 特性

pn 接合における逆方向飽和電流密度の影響を強く受けるため、光吸収層の作製手法によるモロロジーの変化および界面におけるキャリアの再結合のメカニズムを明らかにして行く必要がある。

また、22 年度には CZTSSe 薄膜の作製にも着手し、XRD による構造評価および分光光度計による光学的評価を行った。図 2 に、Se 含有率をパラメータとした XRD パターンの比較を示す。Se 含有率の増加に伴う XRD ピークの低角度側へのシフトがはっきりと見て取れる。このシフトは、S に比べて原子半径の大きな Se が結晶格子中に取り込まれたことによる面間隔の増大に対応している。さらに、Se 含有率をパラメータとした光吸収特性の比較を、図 3 に示す。Se 含有率の増加と共に、光吸収の立ち上がりが低エネルギー側にシフトしている。これは、CZTS のバンドギャップが約  $1.5\text{eV}$  であるのに対し CZTSe では約  $1.0\text{eV}$  と見積もられていることから、極めて妥当な結果であっ

たと言える。

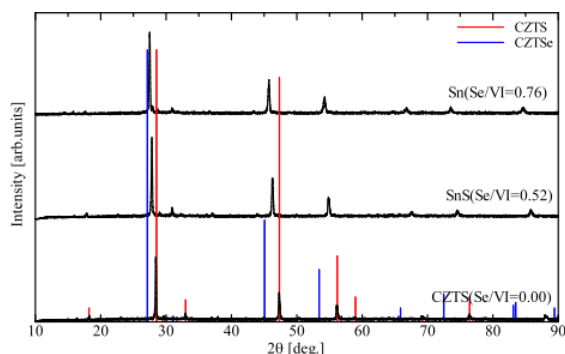


図2 CZTSSe 薄膜の XRD パターンの比較

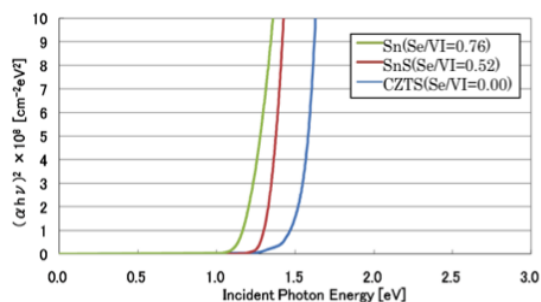


図3 CZTSSe 薄膜の光吸収特性の比較

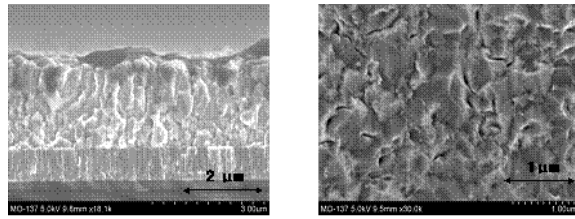
## 2. CZTS 系薄膜太陽電池の欠陥・界面・粒界の評価および高性能化技術の開発

仁木グループ(産総研)では、CZTSSe( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ )系薄膜太陽電池の結晶評価および高性能化のための新材料、新構造の探索を目標としている。本グループでは、同じくカルコゲナイト系材料である CIGSe( $\text{Cu}_2\text{InGaSe}_4$ )系薄膜太陽電池の実用化で実績があり、これらの技術を CZTSSe 系の開発に効果的に波及させることが可能である。22 年度は、結晶およびデバイス評価のために、CZTSSe 系薄膜の積層実験を行った。積層法は、CIGSe 系で実績ある多元蒸着法を用いて行った。原理は、Cu、Zn、Sn、Se 等の原料元素を高温状態で分子線化して供給・製膜するもので、供給量を精密に制御することが可能であり高性能化の有効な手法である。得られた薄膜層は、走査型電子線顕微鏡(SEM)、X線回折(XRD)、X線マイクロアナライザー(EPMA)等により評価した。

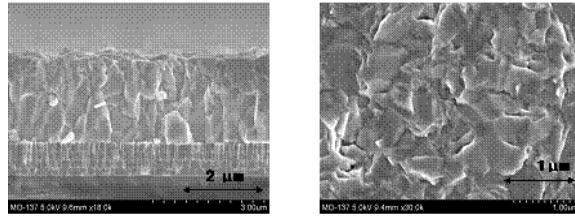
製膜に関して、基板はソーダ石灰ガラス(SLG)上に Mo 膜を積層したものを適用している。製膜温度は300~450°C、また各原料元素は同時供給(同時蒸着法)している。典型的な製膜時の背景真空度は、Se 蒸気圧が支配的で $\sim 1 \times 10^{-6}$  torr であった。現在の製膜条件下では、製膜速度2~2.5 $\mu\text{m}$ /時程度である。図4には、製膜した CZTSe 薄膜層(製膜温度350°Cおよび400°C)の表面および断面の SEM 写真を示す。これより、高温成長時において比較的大きな( $\sim 1\mu\text{m}$ )グレインが観察される。表面モロロジーは、実績ある CIGSe 系と遜色なく良好である。図5には、上記2サンプルの XRD ピークを示す。図中には、計算より予測される主な回折角(2 $\theta$ )を示している。これより観測されるピークはほぼ予測と合致しており、良好な多結晶薄膜が得られたと判断している。EPMAによる組成分析では、350°Cサンプルにおいて Cu/(Zn+Sn)比 $\sim 0.95$ 、Zn/Sn 比 $\sim 0.74$ 、400°Cサンプルでは Cu/(Zn+Sn)比 $\sim 0.99$ 、Zn/Sn 比 $\sim 0.75$ であった。2種サンプルでは各原料元素のセル温度は同一であることから、Cu/(Zn+Sn)比の相違は高温製膜時の Zn、Sn の脱離傾向を反映していると考えられる。

また、今年度はデバイス試作のために、構造およびプロセスの基礎検討も行った。構造は、SLG/Mo(p型電極)基板上に CZTSe 光吸収層および CdS/ZnO 層を形成、n型電極として Al を適用した。これより、膜剥離等のプロセス上の課題は散見されず、今後のデバイス化に適用可能

と判断した。



(a) 製膜温度～350°C



(b) 製膜温度～400°C

図4 CZTSe 薄膜層の表面・断面写真

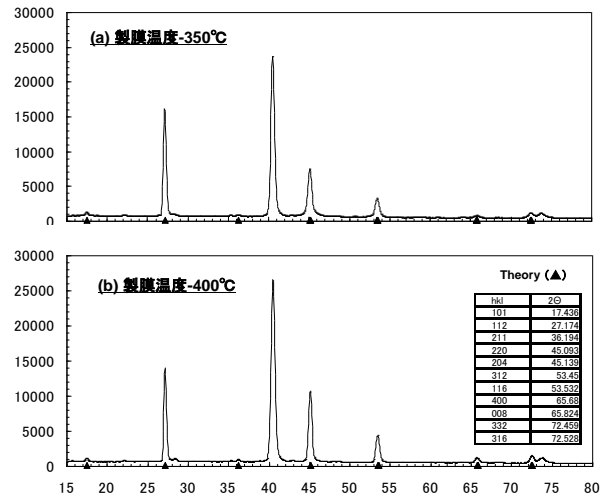


図5 CZTSe 薄膜層のXRD ピーク

### 3. 第一原理計算による CZTS 系新規多元材料の電子構造の解明

片桐グループでは、Cu 不足、Zn 過剰条件で作製した CZTS 太陽電池が 6.7% の効率を示すことを報告している。したがって、Cu 不足、Zn 過剰条件において形成される格子欠陥の研究は重要であると考えられる。それで、本年度は、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、CZTS の Cu, Zn, Sn, S 空孔および CZTSe における Cu, Zn, Sn, Se 空孔の形成エネルギーを算出して、CIS の場合と比較した。CZTS および CZTSe で Cu 空孔形成エネルギーが、Cu 不足、Zn 過剰、S(Se)過剰条件において最も低くなった。しかし、図6と図7からわかるように、Cu 不足、Zn 過剰、S(Se)過剰条件である図6の点3において、CZTS および CZTSe における Cu 空孔の形成エネルギーは、CIS よりもかなり大きい。このことから、CZTS および CZTSe における Cu 空孔は CIS の場合ほどには容易に形成されないと考えられる。

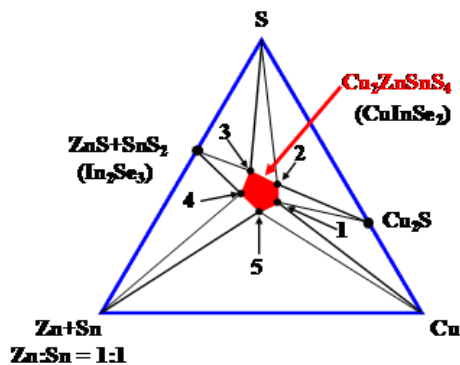


図6 Cu-(Zn<sub>1/2</sub>Sn<sub>1/2</sub>)-S 系擬3元状態図

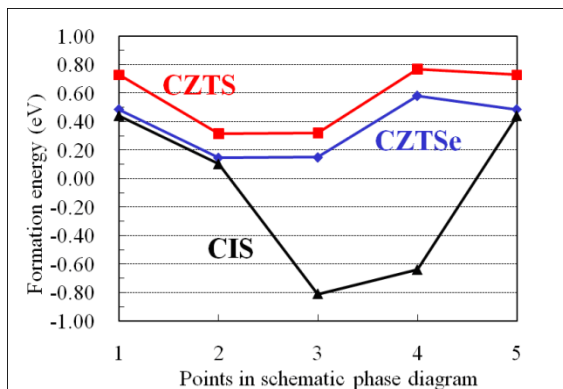


図7 CZTS、CZTSe および CIS の図6の各点における Cu 空孔の形成エネルギー

## §4. 成果発表等

### (4-1) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 0 件)