

「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

H23 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. 研究実施体制

(1)「研究代表者(片桐)」グループ

① 研究代表者: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(Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄)薄膜の開発
- ・CZTS(Cu₂ZnSnS₄)薄膜の高品質化

(2)「共同研究(仁木)」グループ

① 研究分担グループ長:仁木 栄(産総研、太陽光発電工学研究センター、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)「共同研究(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

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

(1)片桐グループでは、CZTS 薄膜の高品質化を目標としている。これまでに、オフ・ストイキオメトリである Cu-poor, Zn-rich 領域において変換効率が上昇することを見いだして来た。23 年度においては、3 源同時スパッタ・固体硫黄硫化法で CZTS を作製し、SLG/Mo/CZTS/CdS/AZO/Al 構造とした約 200 サンプルの測定を通して、Cu/Sn 組成比に着目したセルの評価を行った。図 1 に金属組成比上の変換効率マップを示す。(a)は 100%スケール、(b)は 20%スケールとして拡大表示したものである。これより、従来報告の通り、 $Cu/(Zn+Sn) \approx 0.8$, $Zn/Sn \approx 1.2$ の活性領域近傍において高効率セルが構成できていることが分かる。

図 2 は、図 1(b)を Zn/Metal 目盛り(Zn 軸)と Cu/Sn 組成比目盛り線による座標空間で書き直したものである。図 2 からは、高効率な組成領域には偏りがあり、Cu/Sn 組成比と Zn/Metal 組成比では、分布の様子が異なることがわかる。変換効率 4%以上のサンプルに注目すると、1.8-1.9 (0.012)と狭い範囲の Cu/Sn ($\Delta Sn/(Cu+Sn)$) 組成比と、0.25-0.31

(0.060)と広い範囲の Zn/Metal ($\Delta Zn/Metal$) 組成比の分布であることがわかる。特に、Cu/Sn 組成比が 2.0 を超えた場合は変換効率が低く、ほぼ 1%以下であることから、Cu/Sn 組成比の重要性が理解できる。以上より、変換効率を左右する金属組成は Cu/Sn 組成比が支配的であることが明らかとなった¹⁾。今後は、効率を制限する要素の解明と制御性に優れた成膜技術の開発を目標とする。

(2)仁木グループでは、物性・デバイス評価、界面形成の開発、および新材料、新構造の探索を軸に研究開発を進めている。23 年度は、薄膜の特性と太陽電池の変換効率との関係を調べるために、CZTSe を用いた太陽電池を作製し、変換効率に影響を与える膜特性の影響を調査した。製膜法は、CIGSe 系で実績ある多元蒸着法を用いた。得られた薄膜の構造は SEM、XRD、ラマン測定、また電気特性は C-V 測定、さらに組成は EPMA により評価した。また、太陽電池は

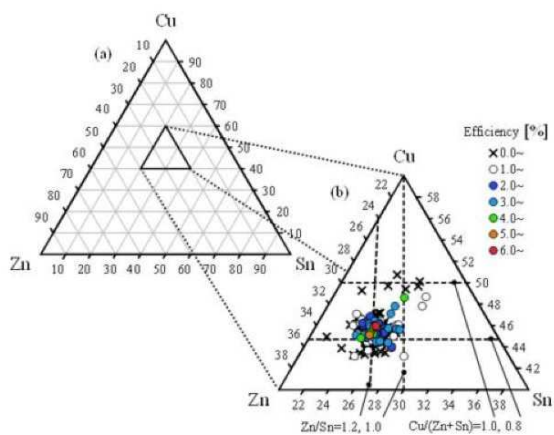


図 1 金属組成比上の変換効率マップ

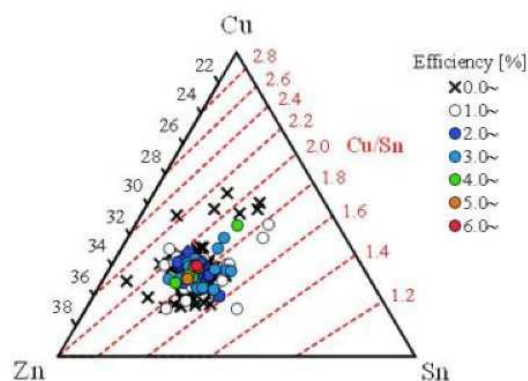


図 2 Cu/Sn 組成比に対する効率依存性

CIGSe 太陽電池をベースに作製した。図 3 に CZTSe の組成と太陽電池の変換効率の関係を示す。本研究で作製した CZTSe 薄膜の Se 組成は約 50% で一定であるので ($\pm 2\%$ 以内)、Zn/Sn 比および Cu/(Zn+Sn) 比により同図において CZTSe のすべての組成を表現できる。図 3 から分かるとおり、CZTSe 太陽電池は、化学量論比 (Zn/Sn=1、Cu/(Zn+Sn)=1) からずれた組成 (Zn/Sn=1.5、Cu/(Zn+Sn)=0.8) において最も大きな変換効率を示すことが分かった。この傾向は、CZTS で報告されているものと同様である。また、大きな変換効率を示す組成領域の中においても、変換効率がゼロに近い試料が同時に存在することが分かった。

効率に影響を与えている因子を明らかにするために、作製した試料の構造、および電気特性の評価を行った。作製した試料の SEM による表面観察、XRD 測定、ラマン測定を行ったところ、効率の違いによる構造的な違いは観測されなかった。効率の異なる様々な試料の XRD カーブを詳細に検討したものの、CZTSe と異なる相は観測されず、またすべての試料は (112) 優先配向を示し、面配向の比率にも違いは観測されなかった。従って、効率の違いによる構造の違いは観測されなかったが、C-V 法により CZTSe 膜の電気特性を評価したところ、高効率が得られた組成領域の中にある試料のキャリア濃度を測定した結果、変換効率がゼロに近い試料のキャリア濃度は、高効率な試料のキャリア濃度に比べて大きいことが分かった²⁾。今後は、キャリア濃度を大きくしている原因 (Na の混入量等) の解明とその制御法についての検討を進める。

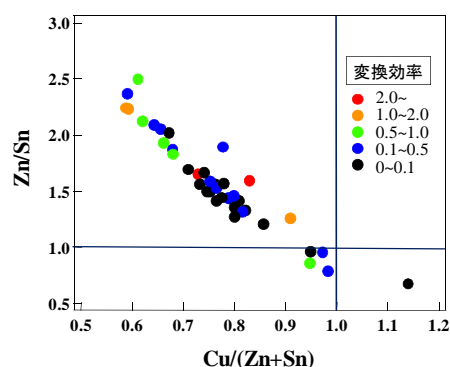


図 3 CZTSe 太陽電池の効率と組成の関係

(3) 和田グループでは、第 1 原理計算による新規多元材料の電子構造の解明を目標としている。 $I_2-IIIV-VI_4$ 化合物には、ケステライト(KS)型、スタンナイト(ST)型及びウルツスタンナイト(WST)型構造の 3 つの結晶構造が報告されている。KS 型及び ST 型は両方とも正方晶系で、空間群はそれぞれ $I\bar{4}$ と $I\bar{4}2m$ で似ているため、X 線回折の消滅則からは判断出来ず、さらに X 線構造解析では Cu と Zn が区別できないため、これらの結晶構造の区別が難しい。我々は理論計算と中性子回折による実験から CZTSe が KS 型構造を有することを明らかにした³⁾。

Cu_2ZnIVS_4 と $Cu_2ZnIVSe_4$ [IV: Si, Ge, Sn] では KS 相が安定で、 Cu_2IISnS_4 と $Cu_2IISnSe_4$ [II: Cd, Hg] では ST 相が安定となった³⁾。 Ag_2ZnSnS_4 (AZTSe) は ST 相、WST 相、KS 相の順安定で、この結果は CZTSe と同様であった^{4,5)}。我々は実際に AZTSe を合成し、X 線回折データを用いたリートベルト解析により、AZTSe が KS 相であることを確認した。

第 1 原理計算により次のことが明らかとなって来た。CZTSe の価電子帯上端は Cu 3d+Se 4p で構成されている。AZTSe では Ag 4d+Se 4p で構成されている。また、CZTSe と AZTSe の伝導帯下端は、両方とも Sn 5s+Se 4p で構成されている。AZTSe の Ag 4d は、CZTSe の Cu 3d と比較して低いエネルギーに位置する。したがって AZTSe の価電子帯上端は、CZTSe と比較して

低くなる。そのため、AZTSe の禁制帯幅 (計算値 0.94 eV, 実験値 1.33 eV)は CZTSe(計算値 0.63 eV, 実験値 1.05 eV)と比較して広い。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

1. K. Yamaguchi, T. Washio, K. Jimbo and H. Katagiri, "COMPOSITION DEPENDENCE OF PHOTOVOLTAIC PROPERTIES IN $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ", Technical Digest of 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), 5B-3O-06.
2. H. Tampo, K. Makita, H. Komaki, A. Yamada, S. Furue, S. Ishizuka, H. Shibata, K. Matsubara and S. Niki, "Cu₂ZnSnSe₄ SOLAR CELLS FABRICATED WITH MOLECULAR BEAM EPITAXY", Technical Digest of 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), 5B-3O-07.
3. S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, "Phase Stability and Electronic Structure of In-Free Photovoltaic Materials $\text{Cu}_2\text{IISnSe}_4$ [II: Zn, Cd, Hg]", Jpn. J. Appl. Phys. 50, 05FF01 (2011).(DOI: 10.1143/JJAP.50.05FF01)
4. S. Nakamura, T. Maeda, T. Tabata and T. Wada, "First principles studies of Indium-free photovoltaic compounds $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ", Proceeding of the 37th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (Washington State Convention Center, Seattle, Washington, USA), pp. 785-786 (2011).
5. S. Nakamura, T. Maeda and T. Wada, "FIRST-PRINCIPLES STUDIES ON In-FREE PHOTOVOLTAIC $\text{I}_2\text{-II-VI-VI}_4$ COMPOUNDS, $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ AND RELATED COMPOUNDS", Technical Digest of 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), 4D-3P-20.

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)