

「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

H26 年度
実績報告書

片桐 裕則

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 ((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)

② 研究項目

- ・ CZTS($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$)薄膜の高品質化

(2) 「共同研究(仁木)」グループ

① 主たる共同研究者:仁木 栄((独)産業技術総合研究所、太陽光発電工学研究センター、研究センター長)

② 研究項目

- ・ 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

(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の観点から、希少金属を含まない 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。

(1) 片桐グループでは、「脱希少金属 CZTS 系光吸収層の高品質化」を目的とし、(a)硫化条件の最適化・(b)Na 添加効果の検証・(c)蒸着法による CZTS 薄膜の直接成長を行った。(a)硫化条件の最適化では、TG/DTA 熱分析結果を反映させたマルチステップ昇温パターンを考案し、セル $J-V$ 特性のばらつき抑制と歩留まり向上を達成した。その結果、これまでの 2-3 倍の面積を持つセルにおいても、6%台の変換効率が得られることを確認した。(b)Na 添加効果の検証では、同時スパッタ装置により NaF をドーピングした CZTS プリカーサを作製した。GD-OES による Depth Profile から高効率セルにおいては、CZTS 最表面に 15nm 程度のごく薄い Na-rich, Cu-deficit 層が存在することを見出した。この極薄層の存在が開放電圧の向上に寄与しているものと考えられる。(c)

の真空蒸着法による CZTS 薄膜形成における問題点として①S および Zn の蒸気圧が高い②基板への S および Zn の付着率が低い③高温成膜時に S および SnS_x が再蒸発する、等が指摘されている。そのため、成膜条件に対する膜質の再現性が低く、低温堆積プリカーサを高温硫化したセルより変換効率が低いのが現状である。そこで、MBE 装置を用いた同時蒸着法で高品質 CZTS 薄膜の直接成長を試みた。その結果、上記の問題のため、1-step 同時蒸着法による高品質薄膜の形成は不可能であるとの結論に至った。

そこで、2 段階蒸着プロセスを検討した。図1に示すように第 1 段階では、Cu, Zn, Sn, S の 4 元素を同時蒸着し Cu-rich 組成とし、第 2 段階では Cu ビームの照射を止め Cu の熱拡散によって均質な Cu-poor 組成を持つ CZTS 薄膜を成長させた。これらの切り替えタイミングは、放射温度計による基板温度の in-situ モニタリングによって決定できることを見出した[1]。その結果、アニール処理を行わない真空蒸着法では世界最高となる 4.7%の変換効率のセルの作製に成功した。

(2) 産総研グループでは、「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」を目的として、CZTS 系薄膜およびそのデバイスの評価を行うための基礎データの収集を行ってきた。今年度は、メタルプリカーサおよびセレン化(硫化)による 2 段階製膜法における、プリカーサの処理条件が反応条件に与える影響を系統的に調査した。その結果、下地基板 (Mo

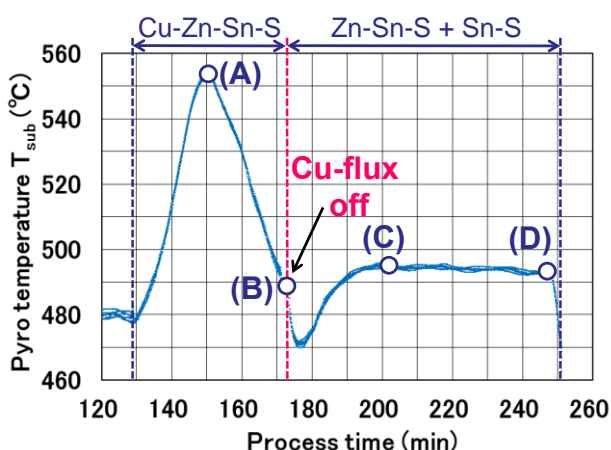


図 1 放射温度計による表面温度変化

層)との反応や CZTS 薄膜が形成されるまでの中間生成物がスムーズに形成できるような積層を利用することにより高効率化が達成されることを明らかにした。

(3) 和田グループでは、「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」を目的とし、CZTS を中心とした各種 I₂-II-IV-VI₄ 系化合物半導体の相の安定性と電子構造に関する研究を行い、20%以上の変換効率が得られている CuInSe₂(CIS)系化合物との違いについて検討を進めている。今年度は、Cu₂ZnSnS₄(CZTS)や CuInSe₂(CIS)系化合物の場合と比較検討するために関連化合物である Zn を含まない Cu₂SnS₃(CTS)の空孔形成について検討した。

[1] T. Mise, S. Tajima, T. Fukano, K. Higuchi and H. Katagiri, “*In situ* process monitoring during multistage Coevaporation of Cu₂ZnSnS₄ thin films,” J. Vac. Sci. Technol. A **33**, 021206 (2015)