

Cu₂ZnSn(S,Se)₄薄膜のCdS層製膜前における表面処理の効果

水永慈郎、反保衆志、柴田肇
産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 化合物薄膜チーム

研究背景・目的

Cu(In,Ga)Se 1:1:2
Cu₂ZnSnSe 2:1:1:4
資源豊富な元素に変更

- テラワット発電に向け、資源豊富な元素による太陽電池の開発
- CIGS系太陽電池の技術を転用可能

TCO層
バッファ層
Cu₂ZnSnS₄/Se_{4-x}
モリブデン電極
基板ガラス

バッファ層製膜前の表面処理によって、並列抵抗・変換効率が大きく変化^{1,2)}

表面処理と太陽電池特性の解析

次世代太陽電池の有力材料

実験方法

CZTSSe太陽電池

Al Grid
ZnO: Al (Sputter) 350 nm
i-ZnO 60 nm
CdS (CBD) 40 nm
Cu₂ZnSn(S,Se)₄ 1.2 μm
Mo (Sputter)
Soda Lime Glass Sub.

- セレン化、硫化法 (ソーラーフロンティア社提供)
- CdSバッファ層製膜前の処理 (HCl, KCN, H₂SO₄, 大気下熱処理^{1,3)})

測定方法

- SEM, X線光電子分光法(XPS)
- IV曲線、外部量子効率

結果 (CZTSSe表面処理と太陽電池特性)

表面処理前

HCl + KCN

HCl: 金属酸化物、ZnSを除去
KCN: Cu₂Seを除去

η = 8.49%
V_{oc} = 0.439 V
J_{0,dark} = 4.9 × 10⁻³ mA/cm²
R_{s,dark} = 0.68 Ωcm²

J_{sc} = 34.4 mA/cm²
FF = 0.56
η_{dark} = 2.35
R_{sh,dark} = 160 Ωcm²

R_{sh}が低く、再結合中心が多いため、低変換効率

HCl + KCN + 熱処理

HCl + KCN + H₂SO₄ + 熱処理

H₂SO₄ + H₂O₂溶液 (20 nm程度のエッチング)

atomic% XPS	Cu	Zn	Sn	Se	O	S	Na
表面処理前	27	13	15	40	5	-	-
HCl, KCN, H ₂ SO ₄	25	12	16	45	2	1	-
HCl, KCN, H ₂ SO ₄ , 熱処理	22	15	16	37	10	-	-
HCl, KCN, H ₂ SO ₄ , 熱処理, NH ₃	26	12	15	46	1	-	-

表面層をエッチングし、粒界の酸化物を除去
R_{sh}, V_{oc}, FFが向上

η = 11.6%
V_{oc} = 0.493 V
J_{0,dark} = 2.9 × 10⁻⁵ mA/cm²
R_{s,dark} = 0.64 Ωcm²

J_{sc} = 35.6 mA/cm²
FF = 0.66
η_{dark} = 1.47
R_{sh,dark} = 2000 Ωcm²

考察 (CZTSSe太陽電池のV_{oc}, FFが低い原因は?)

I-V曲線

飽和電流密度が大きく、暗電流が大きい

- バンドギャップの制御
- ホール濃度増大、再結合中心濃度減少

I-V曲線

V_{oc} = 0.493 V
FF = 0.66

J_Lが順バイアス下にて減少している

外部量子効率測定

- 順バイアスを印加しながら、ロックインアンプを用いた量子効率測定
- 吸収・反射率を導出し、拡散長を見積もる⁴⁾

bias: 0.2 V

キャリア回収率

bias: 0.3 V

キャリア回収率

電界強度が弱まるとCdS/CZTSSe界面再結合が増え、キャリア回収率が低下
FFの上昇には、CdS/バッファ/CZTSSe界面の高品質化が必要

結論

- CdSバッファ層製膜前の表面処理と太陽電池特性
 - 大気下熱処理・NH₃処理により、表面の不完全性を除去
 - 硫酸系エッチング、酸化膜形成・除去を行うことで、R_{sh}が上昇
- 外部量子効率と分光光度シミュレーション
 - CdS/CZTSSe界面の再結合により、キャリア回収率は低下
 - 高効率化に向け、吸収層および界面の品質向上が重要

参考文献・謝辞

- D. Hironiwa, *et al.*, Thin Solid Films 582 (2015) 151.
- 古田, 山田他, 第76回応物秋季学術講演会, 15a-2M-12.
- I. Repins, *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 101(2012) 154.
- 中根, 藤原他, 第76回応物秋季学術講演会, 15a-2M-8.

謝辞: 本研究は(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援により実施されたものである。また、分光感度シミュレーションは岐阜大学藤原裕之教授の指導により実施されたものである。関係各位に感謝致します。