

# CZTSe太陽電池の 表面処理効果

産業技術総合研究所

\*1 太陽光発電研究センター

\*2 エネルギー・環境領域

反保衆志\*1、金信浩\*1、柴田肇\*1、仁木栄\*1,\*2

# なぜCZTS太陽電池なのか？

## 今後の太陽電池の加速的導入およびその期待

### the Terawatt Workshop

2016.3.17-18:開催  
日米独の国立研究機関から  
PVの今後についての声明発表

日 (AIST)、米 (NREL)、独 (Fraunhofer ISE)

2016年0.3 TW累積導入<sup>\*2</sup>  
2030年**3 TW**累積導入予測<sup>\*1</sup>  
2040年**20 TW**累積導入期待<sup>\*1</sup>

<sup>\*1</sup> Statement of “the Terawatt Workshop”

<sup>\*2</sup> ITRPV 2017

将来的に  
**数TW/年以上の生産が必要<sup>\*1,3</sup>**

<sup>\*3</sup> Science **356** (6334), 141-143, 2017 by the Terawatt Workshop

## TWスケールPV時代に対応できる材料が必要

In資源量(最大15 GW/年)<sup>\*4</sup>

Ga資源量(最大 25 GW/年)<sup>\*4</sup>

Te資源量(最大 5 GW/年)<sup>\*4</sup>

<sup>\*4</sup> USGS Circular 1365 (2010).

希少金属の**In, Ga** (III族)を  
**Zn** (II族)、**Sn** (IV族)で置換

$\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se} \Rightarrow \text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S, Se})_4$  **CZTS太陽電池**

### CZTS太陽電池の特徴

- ・希少金属フリー
- ・CIGSの基本技術を利用可能
- ・結晶シリコンをベースとしたタンデム型太陽電池に適用可能

# CZTS太陽電池の現状と課題

- CZTSSe太陽電池: **12.6%**

産総研ではGe混晶により**12.3%**達成<sup>\*a</sup>

<sup>\*a</sup> S. Kim *et al.*, Appl. Phys. Express **9** (2016) 102301.

- CZTSe太陽電池: **11.6%**

JST-CRESTプロジェクトにより**11.7%**達成<sup>\*b</sup>

<sup>\*b</sup> H. Tampo *et al.*, to be submitted.

CIGS太陽電池の変換効率22.6%と比較して  
10ポイント変換効率が低い

低い変換効率の原因の特定とその対応が必要

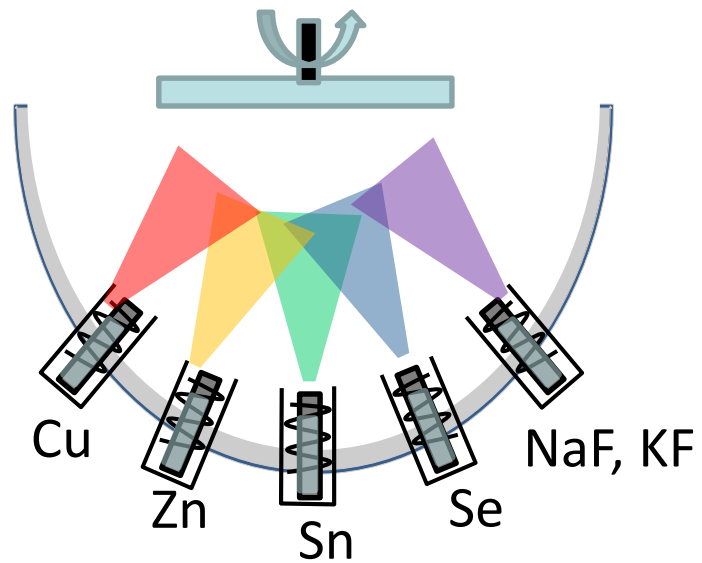
⇒大きな開放電圧損失の解明と対応策必要

⇒**Na添加効果と表面処理効果**

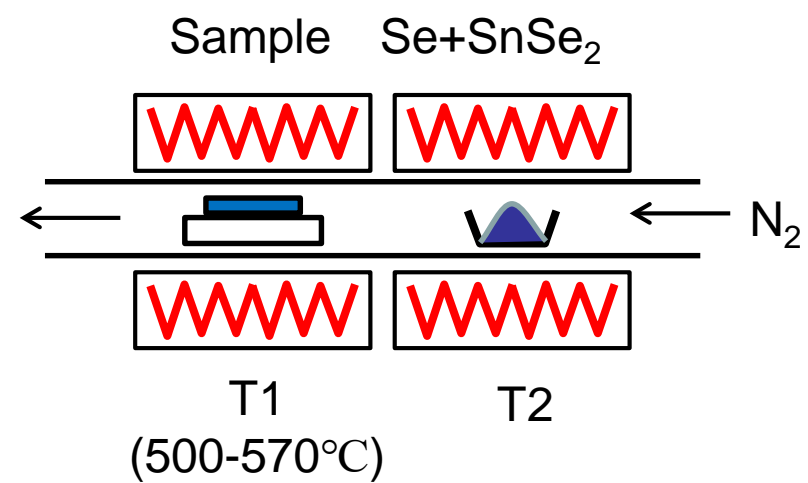
# 実験方法

## CZTSe製膜

growth: co-evaporation (MBE)  
 gr. temp.: 340°C  
 CZTSe composition:  
 Cu/(Zn+Sn) ~ 0.8  
 Zn/Sn ~ 1.5

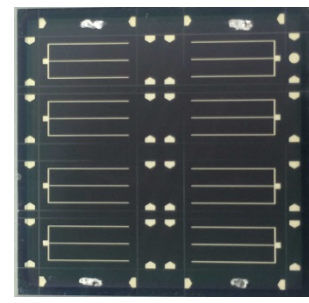
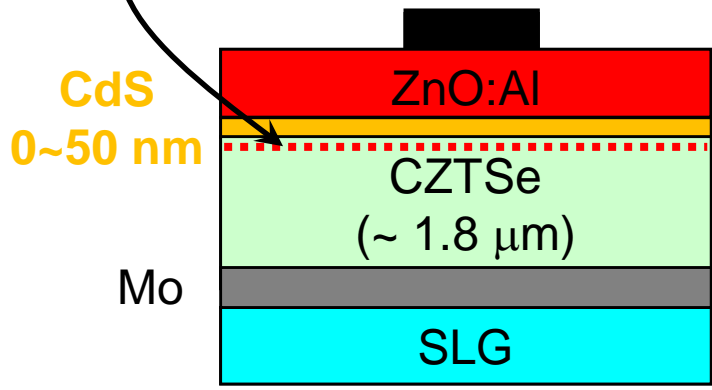


## 熱処理

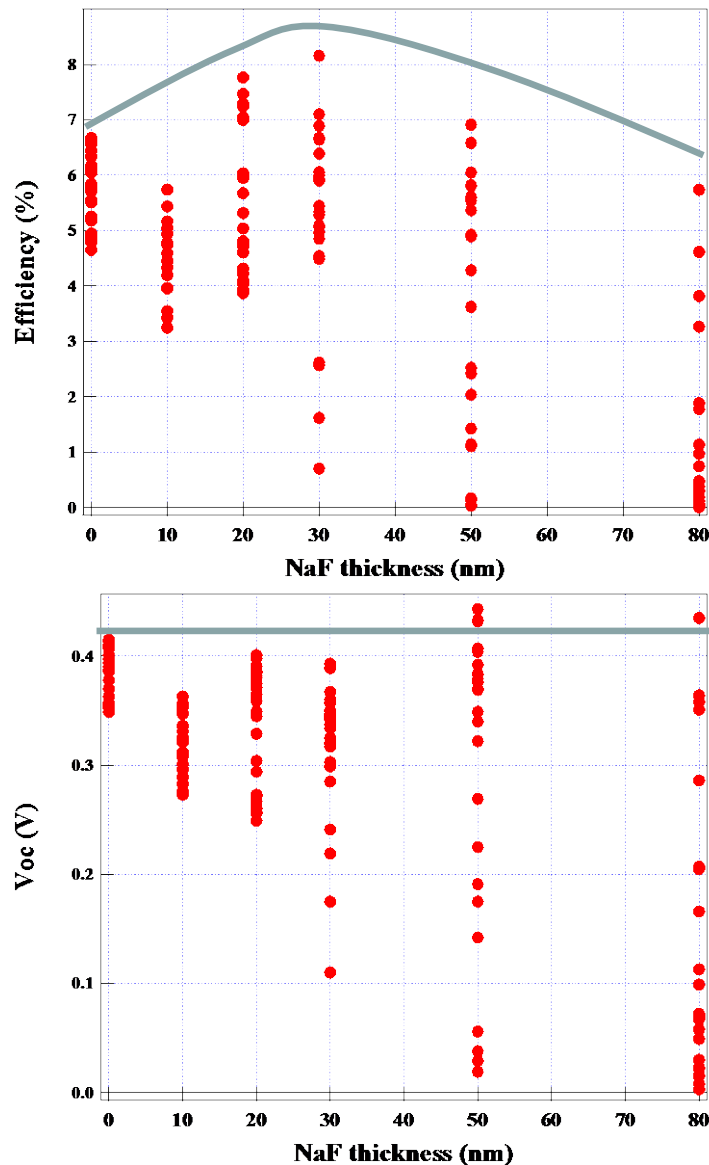


表面処理: 酸素プラズマ処理@RT

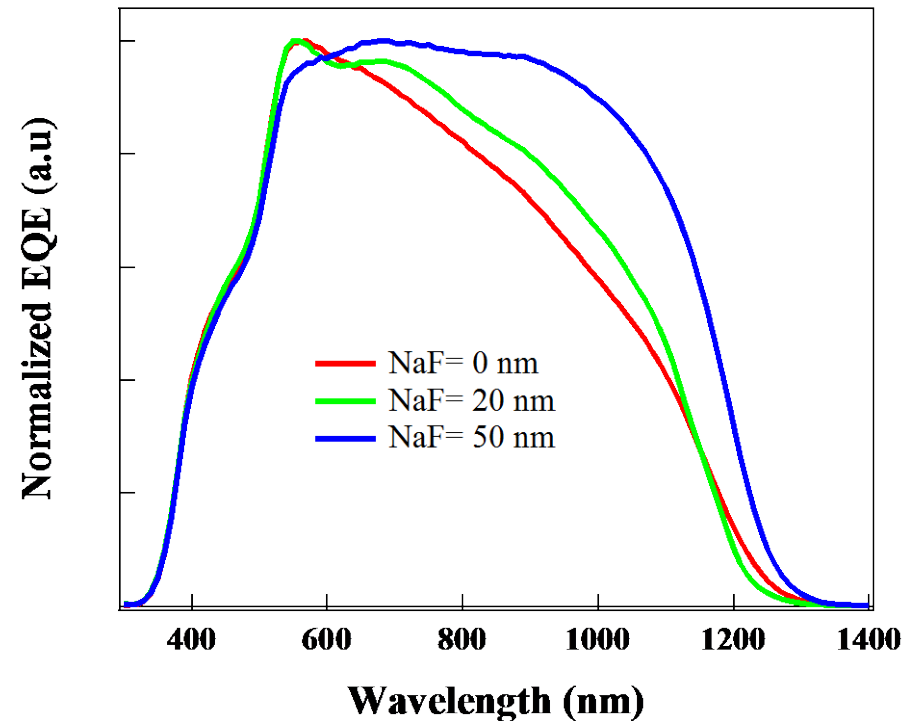
## デバイス構造



# NaF添加による太陽電池特性の向上

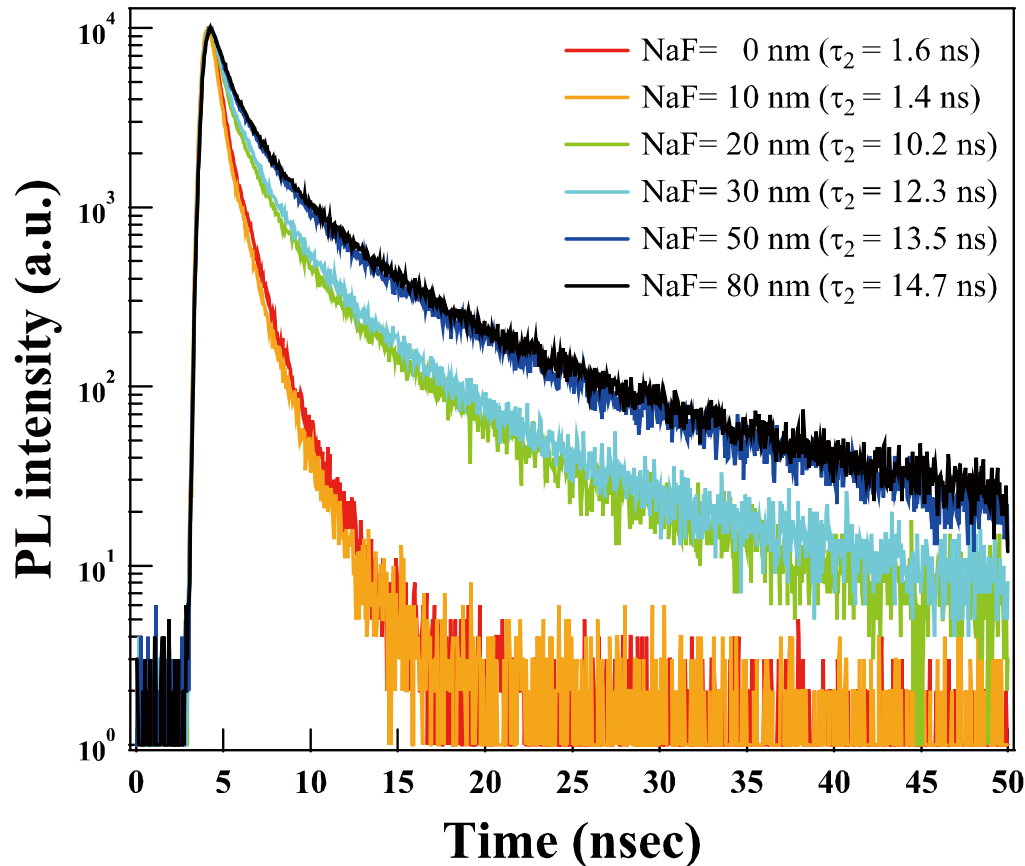


NaF添加による効率の向上は、  
主として $J_{SC}$ と $FF$ の向上による  
 $V_{oc}$ は向上しない



H. Tampo et al., JAP, submitted.

# NaF添加による発光寿命の増大

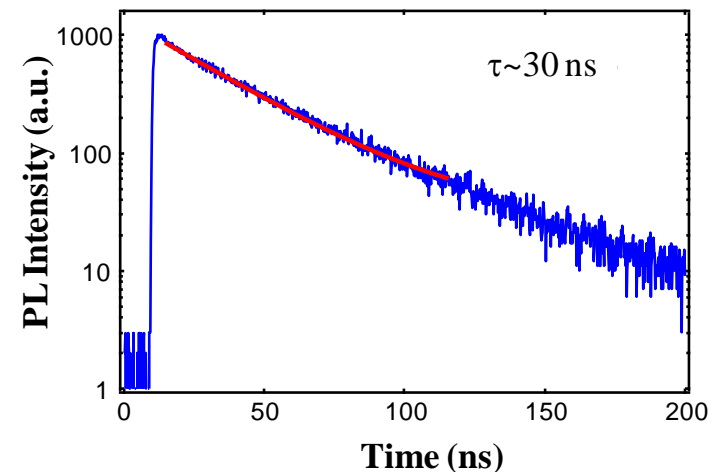


$$L_D = \sqrt{D_e \tau_e}$$

$$= \sqrt{\frac{kT}{q} \mu_e \tau_e}$$

$\tau_e$ : (minority carrier) lifetime  
 $\mu_e$ : (minority carrier) mobility

CIGSセルのPL減衰曲線\*1



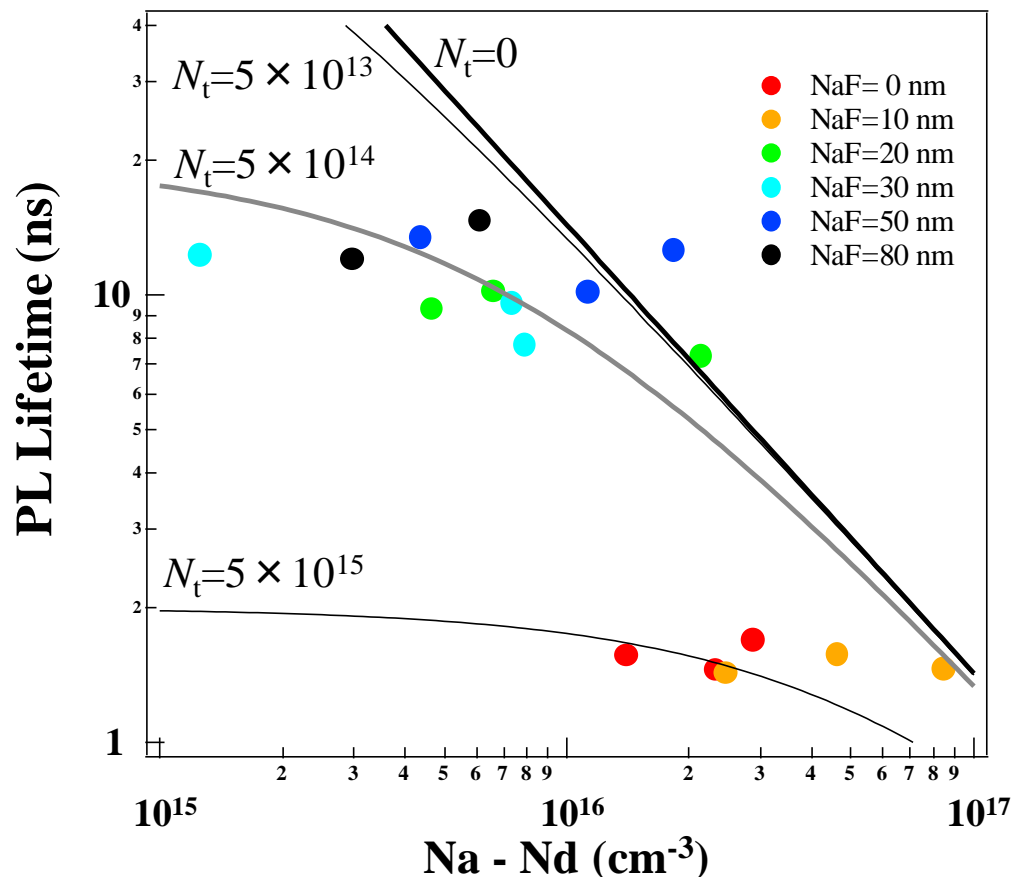
\*1 Y. Kamikawa et al., JJP 55 (2016) 022304.

少数キャリア寿命 $\tau_2$ はNa添加に伴い2nsから15 nsに単調に増大している

H. Tampo et al., JAP, submitted.

# NaF添加によるバルク欠陥の低減

$\tau_2$  (バルク項) SRH律速としてを  $N_t$  を算出



$$B = 7 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$$

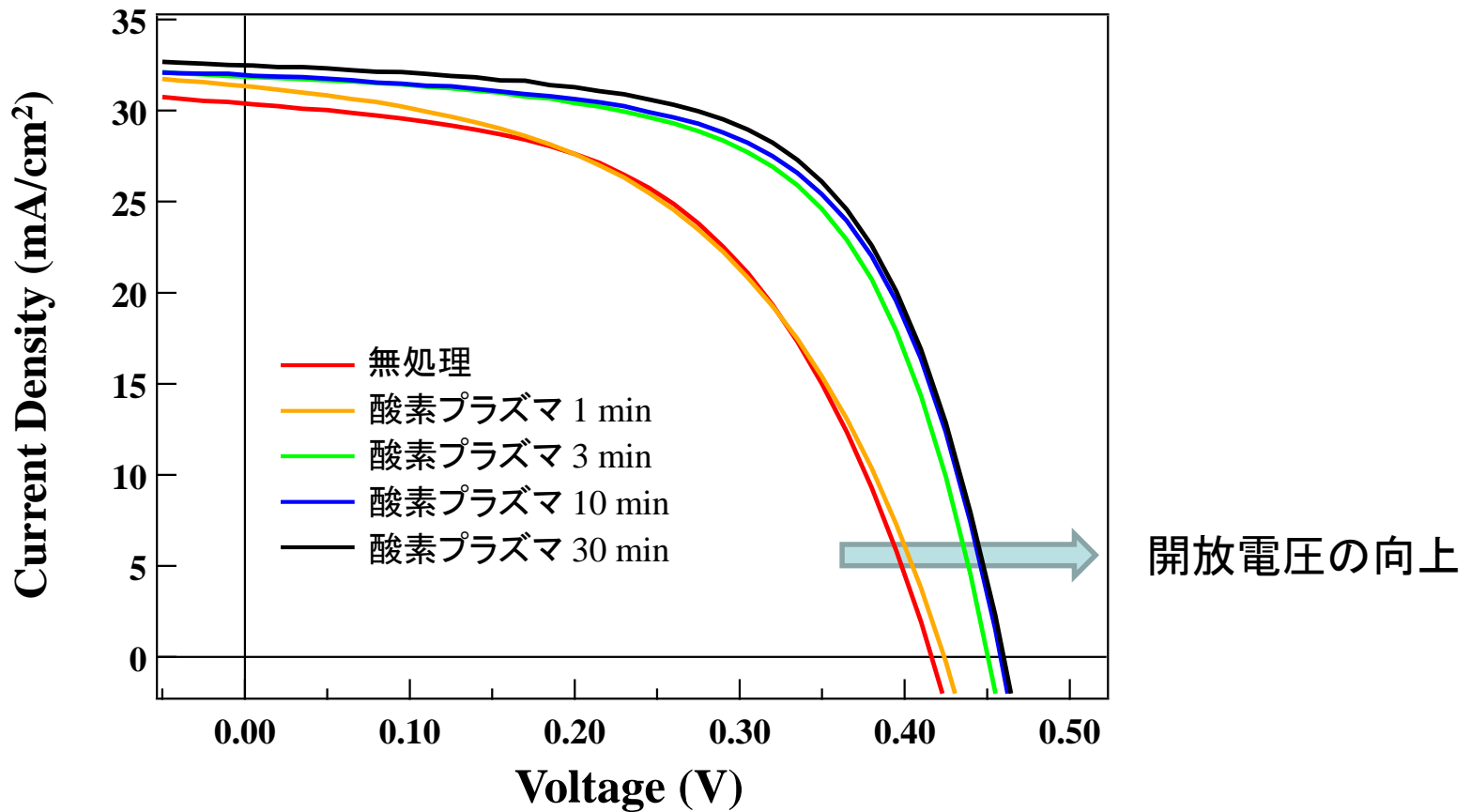
$$\sigma = 1 \times 10^7 \text{ cm}^2$$

$$v_{th} = 1 \times 10^7 \text{ cm/s}$$

Na添加によりキャリア濃度は減少し、非発光再結合中心の密度は1桁減少

H. Tampo et al., JAP, submitted.

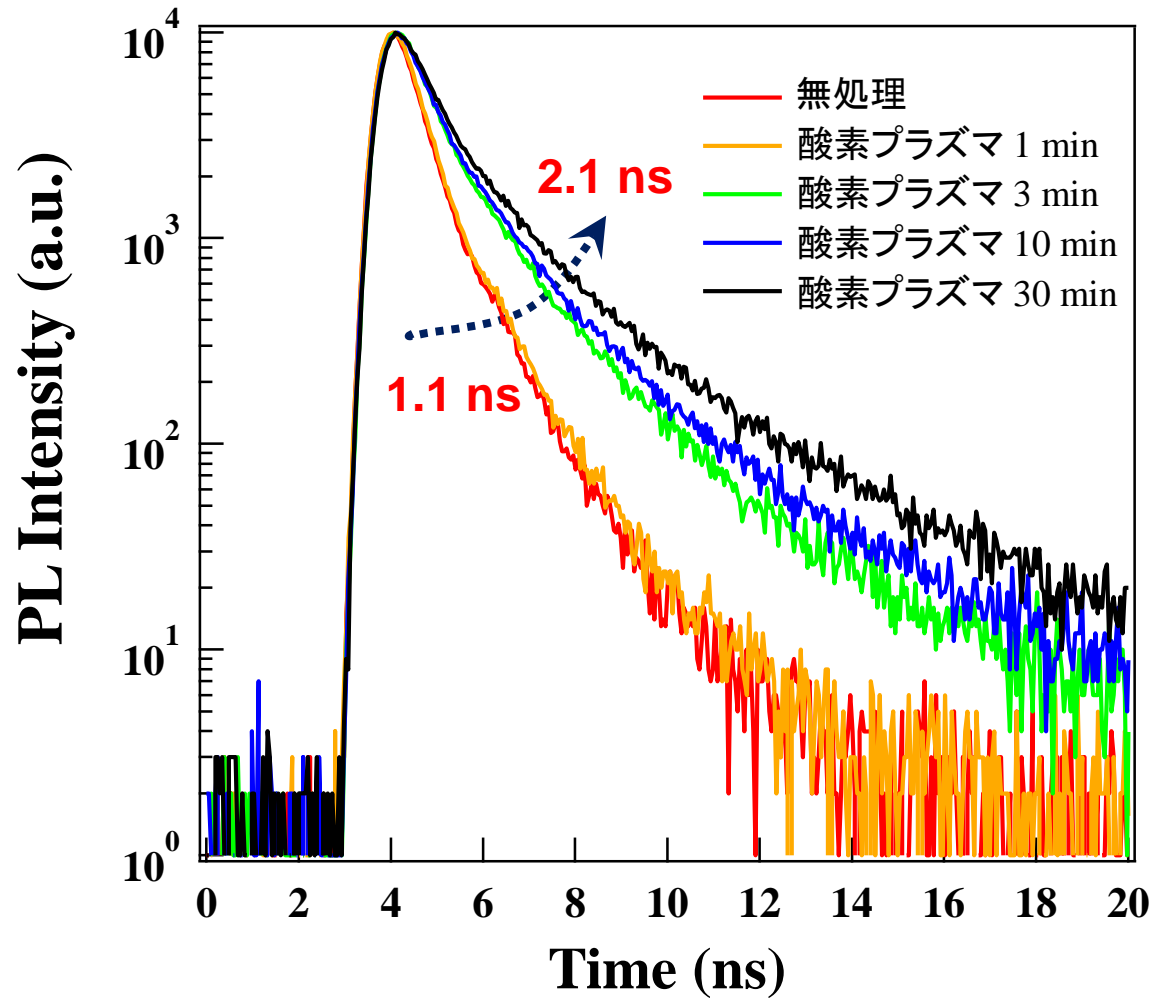
# 表面処理(酸素プラズマ)による開放電圧の向上



H. Tampo et al., to be submitted.

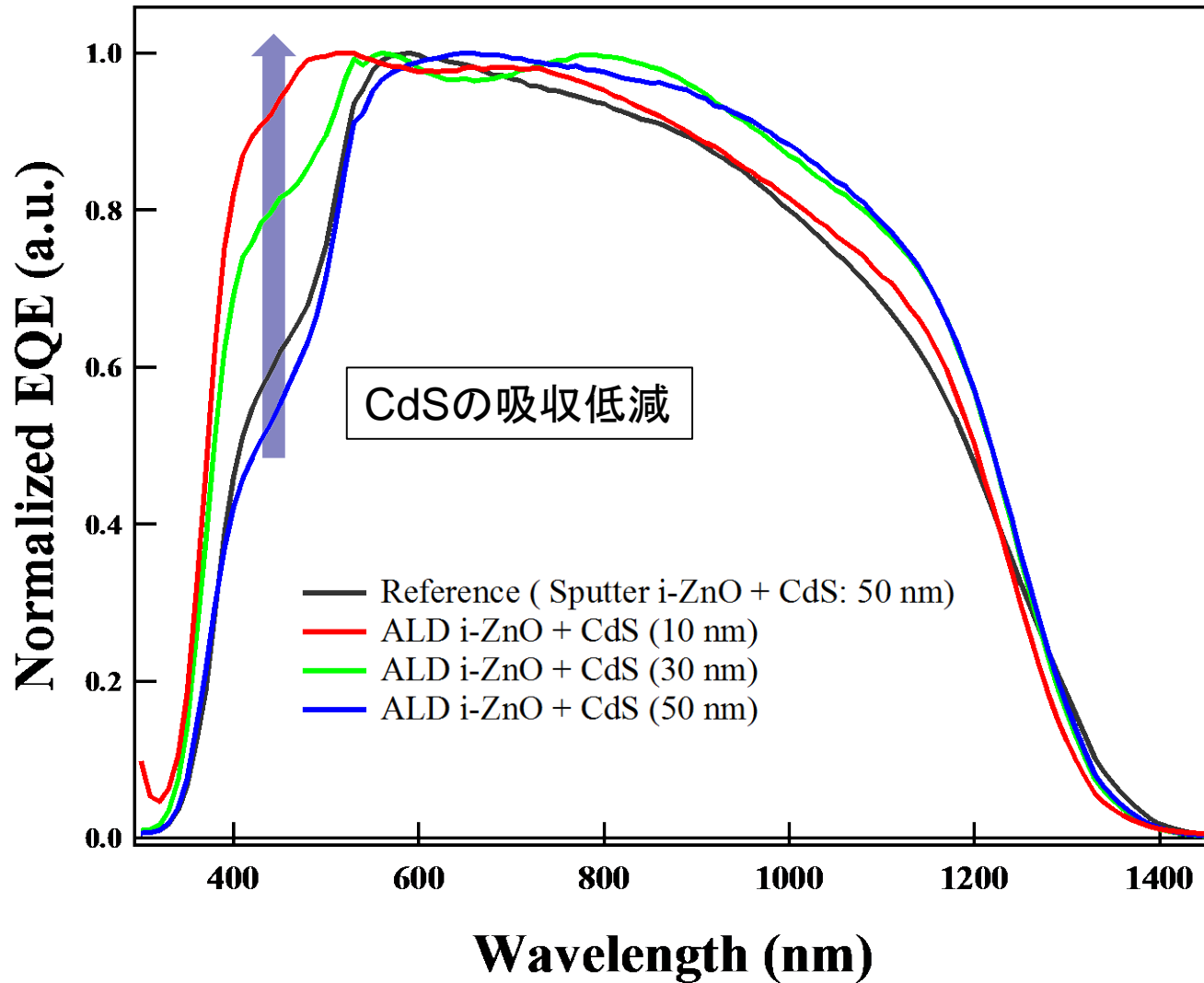


# 酸素プラズマ処理により寿命の向上



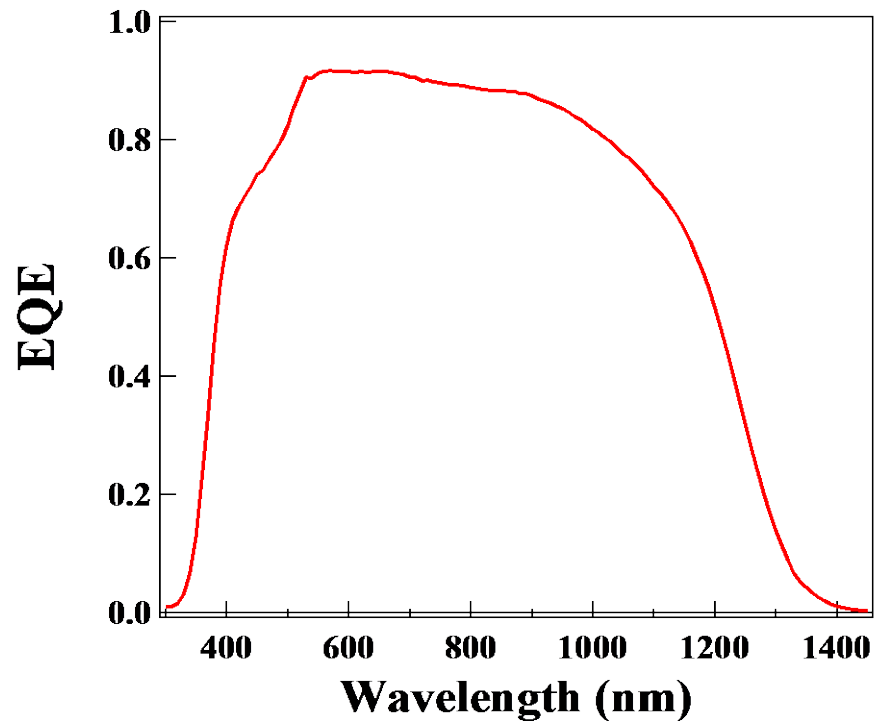
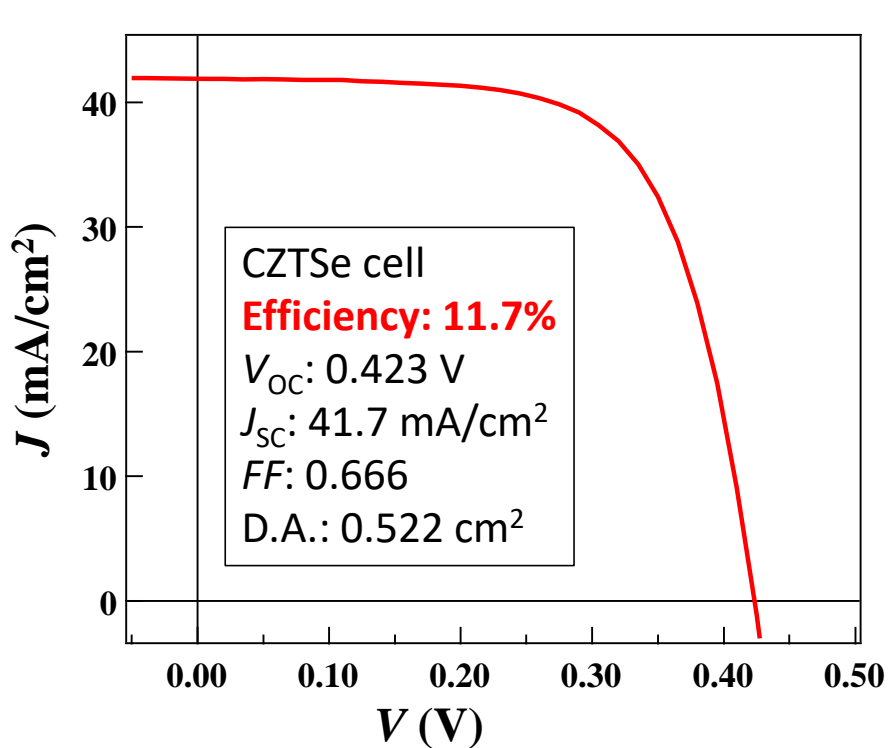
H. Tampo et al., to be submitted.

# CdS/バッファ層最適化による吸収損失低減



H. Tampo et al., to be submitted.

# ベストセル



従来報告のCZTSe太陽電池では最も高い変換効率達成！！

H. Tampono et al., to be submitted.

# まとめ

- Na添加によるCZTSe薄膜のバルク品質の向上(欠陥の1桁減少)により太陽電池特性が向上した。  
(主として $J_{SC}$ 、 $FF$ が向上)
- 酸素プラズマによる表面処理により表面再結合が抑制され、その結果として $V_{OC}$ が向上した。
- さらに、CdS膜厚の最適化により、従来報告例で最も高い変換効率**11.7%**のCZTSe太陽電池作製に成功した。