

蒸着法によるCZTSe太陽電池 に関する研究

革新デバイスチーム 反保衆志

CIGS系材料(I-III-VI₂族半導体)



III族(In, Ga)フリー

CZTS系材料(I₂-II-IV-VI₄族半導体)

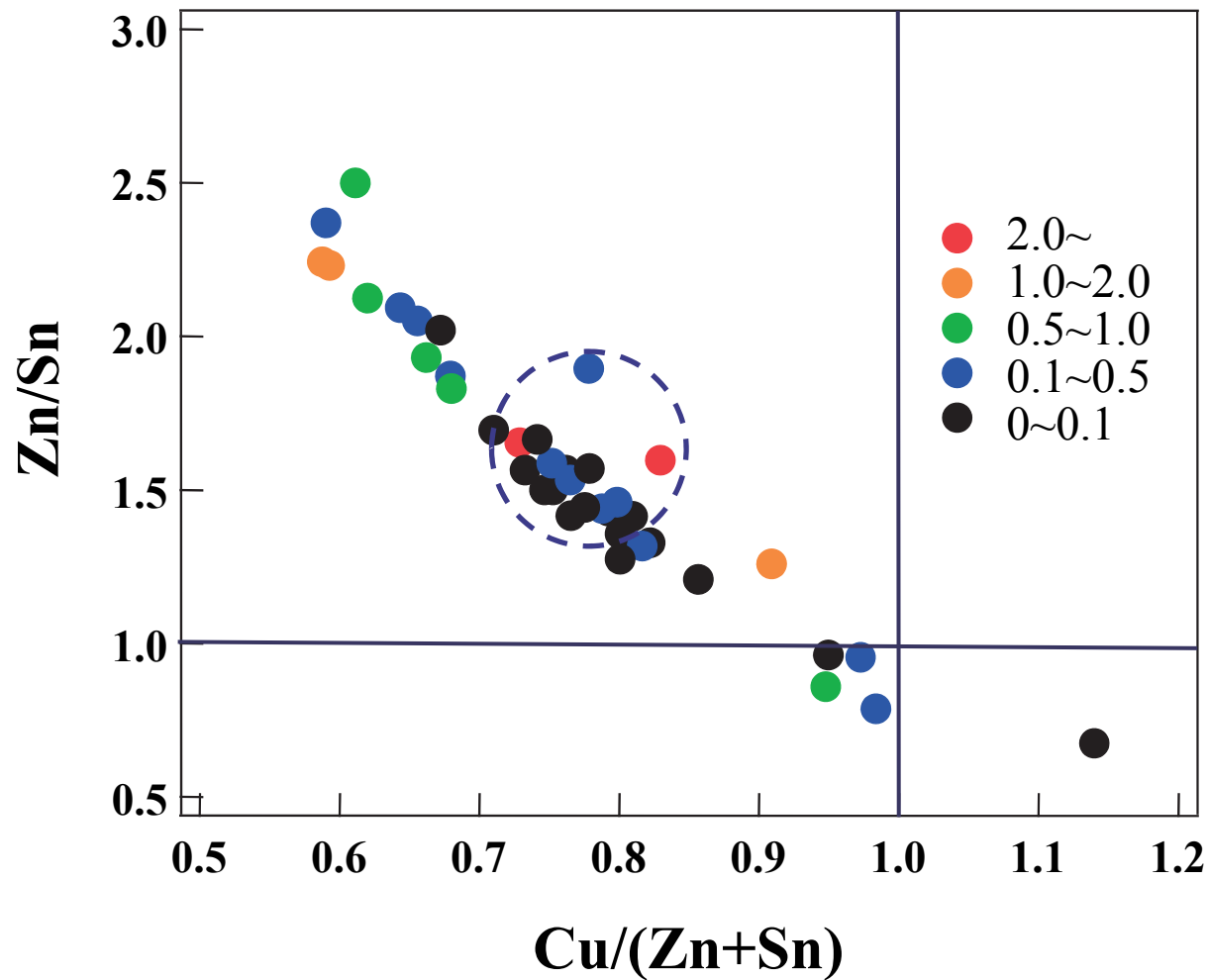
CZT(S,Se)^{*1}混晶半導体を用いてヒドラジン溶液成長により $\eta=10.1\%$ ^{*2}達成



本研究ではSを含まないCZTSeを蒸着法により製膜し評価

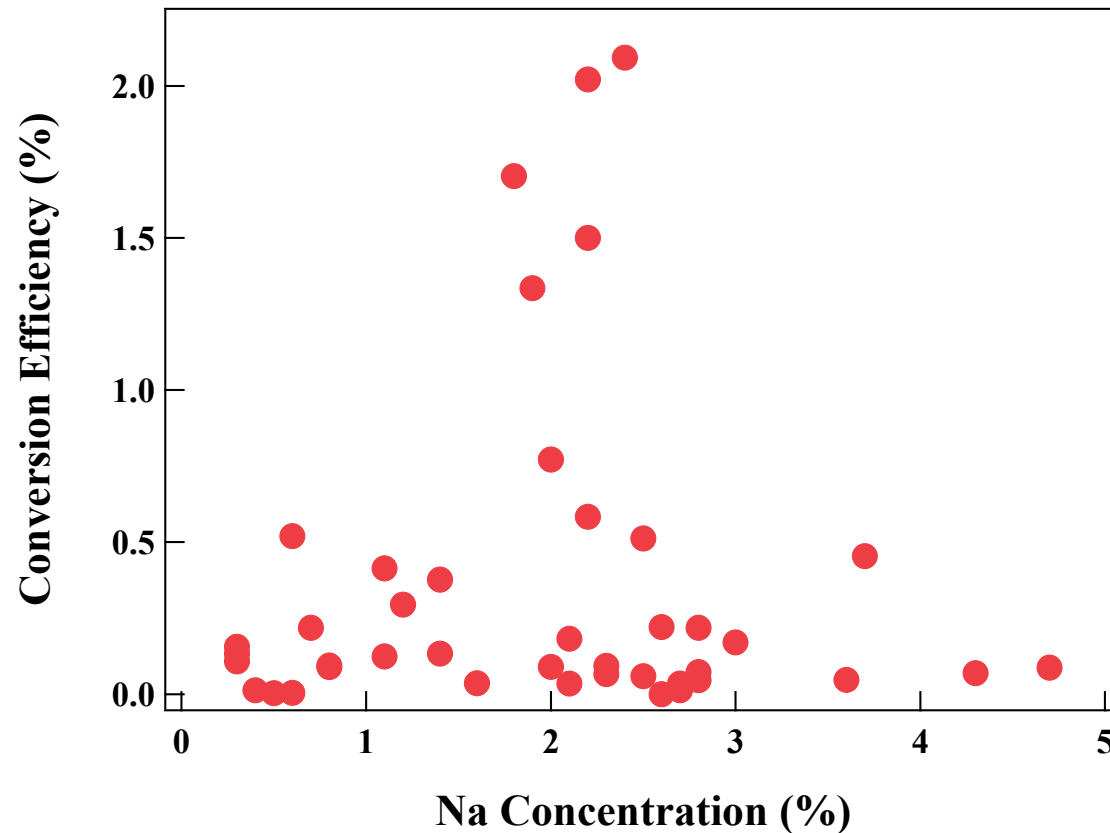
^{*1} Cu₂ZnSnS₄-Cu₂ZnSnSe₄混晶、^{*2}D. Aaron *et al.*, Prog. Photovolt: Res. Appl. **20** (2011) 6

変換効率と組成の関係について



- ・ストイキオメトリーからずれた組成領域で高い効率
Cu/(Zn+Sn)~0.8
Zn/Sn~1.5
- ・高い効率領域に低効率サンプルが存在
- ・規則性のある組成比

変換効率とNa組成の関係



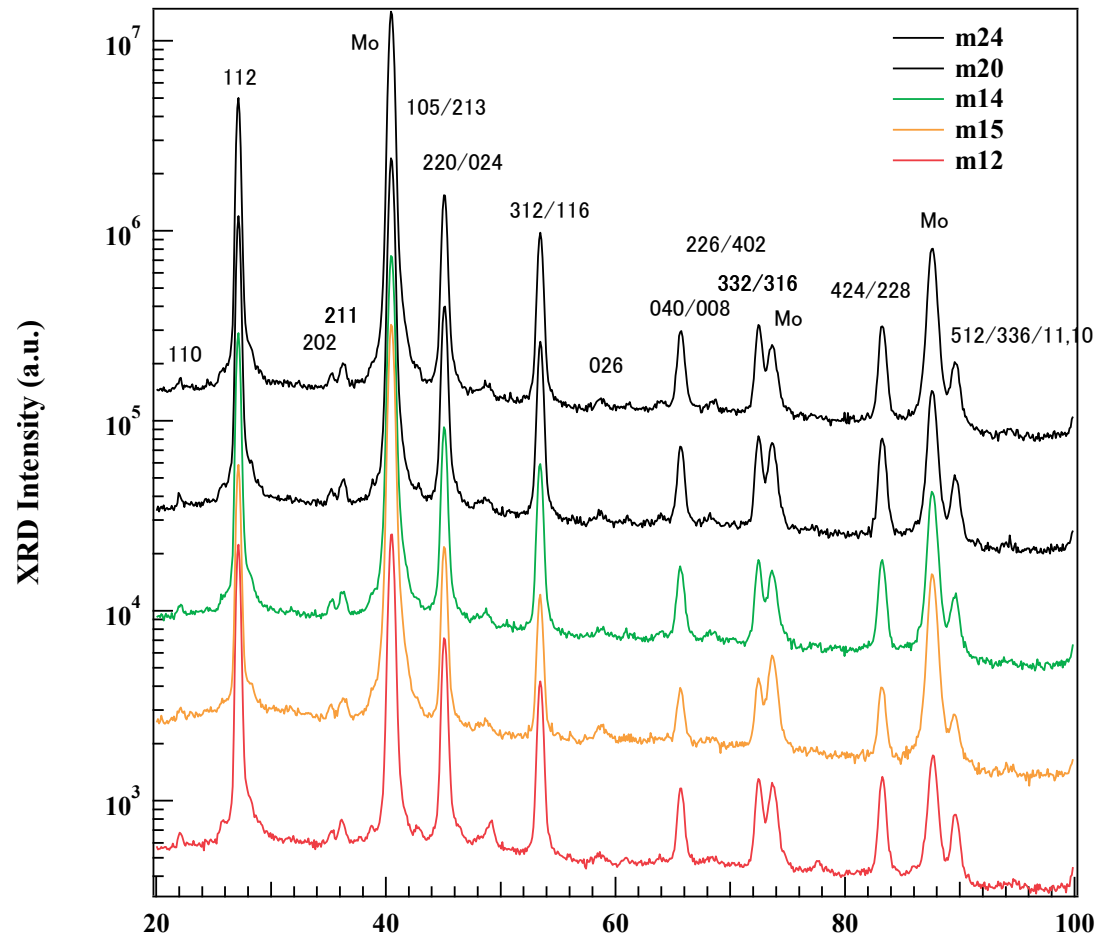
・Na組成が約2%付近で
効率の高いサンプル

組成と効率の関係を調査

- ① Cu/(Zn+Sn)~0.8, Zn/Sn~1.5
- ② [Na]~2%
- ①かつ②の条件で高効率(η~2%)

変換効率と膜特性の関係

< CZTSeのX線回折 >



変換効率と特性のまとめ

・X線回折、ラマン測定、SEM観察
⇒変換効率と構造に相関なし

・キャリアプロファイル
⇒低効率試料のキャリア濃度大
⇒組成およびNaの影響か？

蒸着法によるCZTSe太陽電池に関する研究

反保 衆志 革新デバイスチーム

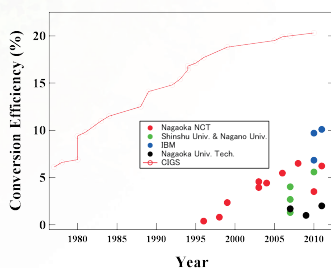
要旨

Cu₂ZnSnSe₄(CZTSe)の製膜を蒸着法により試み、太陽電池の試作を行った。また、変換効率とCZTSe薄膜の組成、諸特性との関係を調べた。CZTSeの組成を制御することにより、化学量論比から大きく離れた領域において高い変換効率(2.1%)が得られた。

研究の背景および目的

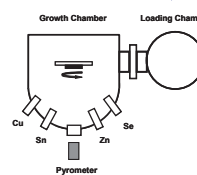
Cu₂ZnSnSe₄はIII族フリーのカルコゲナイド半導体(I₂-II-IV-VI₄)
比較CIGS系材料(I-III-VI₂)
多くのCu₂ZnSn(S,Se)₄(CZTSSe)の報告例あり
S含まないCu₂ZnSnSe₄(CZTSe)報告例稀少
(混晶の片側のCZTSeに関する多くの特性が不明)

→Sを含まないCZTSeをMBE成長(同時蒸着)し、その特性と変換効率の関係を明らかにする。

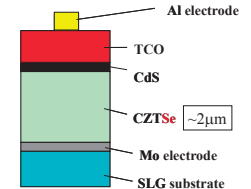


実験

CIGS太陽電池で実績のあるMBE装置の利用



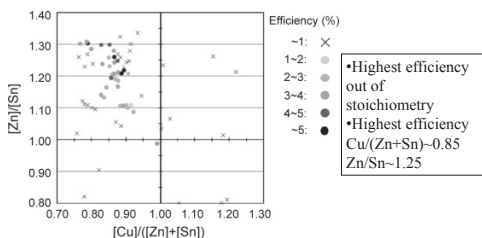
同時蒸着法の利用



サンプル構造

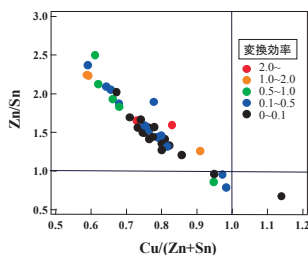
結果

CZTSの変換効率と組成の関係



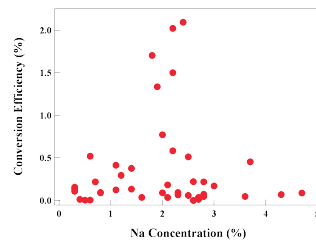
Ref: H. Katagiri et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1165(2009)M04

CZTSeの変換効率と組成の関係

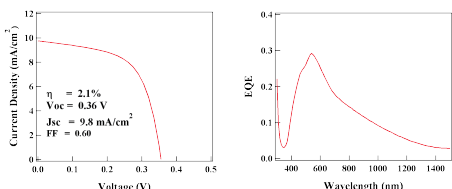


- ・ストイキオメリーからずれた組成領域で高い効率 Cu/(Zn+Sn)~0.8 Zn/Sn~1.5
- ・高い効率領域に低効率サンプルが存在
- ・規則性のある組成比

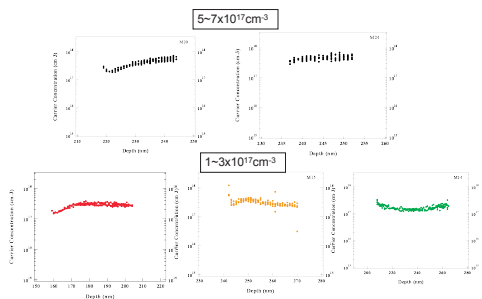
CZTSeの変換効率とNa組成の関係



最高効率を得た試料のPV特性

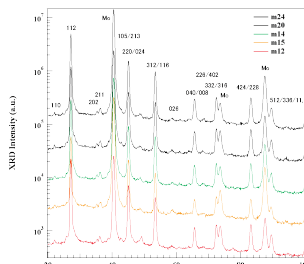


C-V法によるキャリアプロファイル

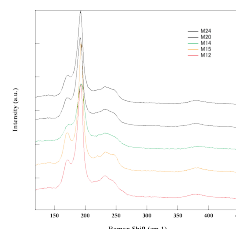


組成(CZTSe)およびNaがキャリア濃度に影響

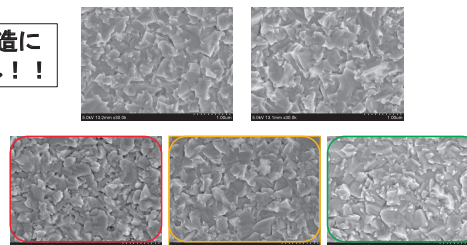
X線回折カーブ



ラマンスペクトル



SEM表面像



変換効率と構造に
明確な相関なし！！

結論

- ・CZTSeの組成と効率の関係を調査し、高い変換効率(最大2.1%)が得られる組成を明らかにした
 - ① CZTSe組成比 (Cu/(Zn+Sn)~0.8, Zn/Sn~1.5)
 - ② [Na]~2%
 - ①かつ②の組成領域で高い変換効率
- ・変換効率の違いによる膜の構造の差異は見られず、電気特性の違いが測定された。