

CZTSe太陽電池のポストアニール効果

反保衆志、金江玟、金信浩、柴田肇、松原浩司、仁木栄
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

研究の目的

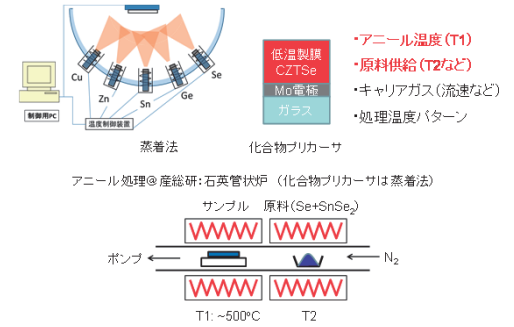
関連材料の変換効率

- CIGS太陽電池 (21.7%) : 同時蒸着法
- $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 太陽電池 (12.6%) : ヒドラジン溶液法+アニール(セレン化・硫化)
- $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 太陽電池 (11.6%) : 蒸着法+アニール(セレン化)
- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 太陽電池 (9.13%) : スパッタ法+アニール(硫化)

CZTSe系材料の課題と本研究の目的

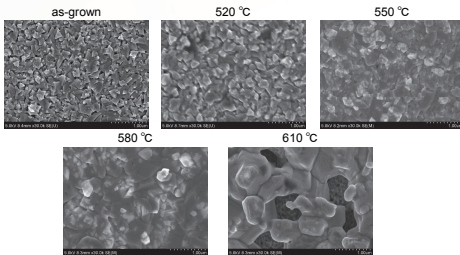
- Sn化合物の高い蒸気圧のため組成の制御が困難であり、同時蒸着法の適用が困難
- 高効率化(高品質化)にはアニール処理が必須である。
- 本研究ではその条件を熱力学計算により明らかにする。

実験



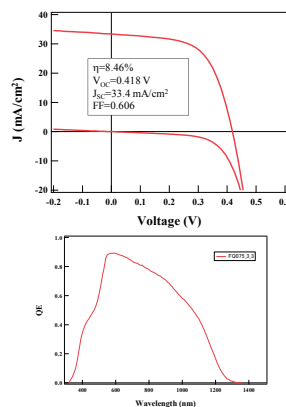
アニール処理とPV特性について

アニール処理による表面形態の変化

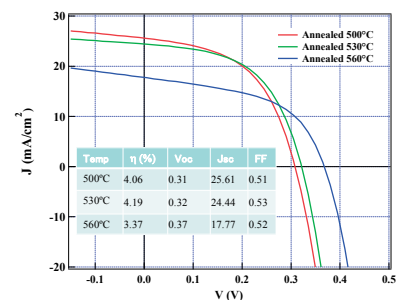


アニール温度の上昇に伴い粒径は増大
しかしながら、ポイドの発生、MoSeの形成

CZTSe太陽電池特性



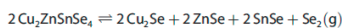
アニール条件によるPV特性変化



アニール条件とPV特性の関係について
系統的な調査は少ない

分解反応の熱力学解析

アニール処理時の分解反応



Number	Reaction	ΔG_r° (kJ mol ⁻¹) at 550 °C	p (mbar)
(R3)	$2\text{Cu}_2\text{Se} = 4\text{Cu} + \text{Se}_2(\text{g})$	201	2×10^{-10}
(R4)	$2\text{ZnSe} = \text{Zn}_2\text{Se} + \text{Se}_2(\text{g})$	189	1×10^{-10}
(R5)	$\text{SnSe}_2 = \text{Sn}_2\text{Se}_3 + \text{Se}_2(\text{g})$	270	2×10^{-11}
(R6)	$2\text{ZnSe} = 2\text{Zn} + \text{Se}_2(\text{g})$	304	5×10^{-11}
(R7)	$2\text{SnSe} = 2\text{Sn} + \text{Se}_2(\text{g})$	200	5×10^{-11}
(R8)	$2\text{SnSe}_2 = 2\text{SnSe} + \text{Se}_2(\text{g})$	45	-1

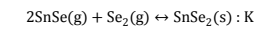
Table 3. Equilibrium vapour pressures of the by-products of Se loss from $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.	
Vaporization reaction ^(a)	Vapour pressure at 550 °C (mbar) ^(b)
$\text{Cu}_2\text{Se} = 4\text{Cu} + \text{Se}_2(\text{g})$	1.2×10^{-11}
$\text{ZnSe} = \text{Zn} + \text{Se}_2(\text{g})$	6.4×10^{-11}
$\text{ZnSe} = \text{ZnSe}_2 + \frac{1}{2}\text{Se}_2(\text{g})$	5×10^{-11}
$\text{SnSe}_2 = \text{SnSe} + \text{Se}_2(\text{g})$	3.6×10^{-11}

ChemPhysChem 2012, 13, 3035 – 3046

SnSe₂はSnSeに容易に分解し、その蒸気圧もかなり大きい
⇒その効果を考慮したアニールが必要

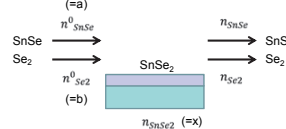
制御パラメータの影響について熱力学解析

処理温度・処理雰囲気がSn抜けへの影響を調査



control parameters: $n_{\text{SnSe}_2}^0, n_{\text{Se}_2}^0, p_T$, temperature ($\rightarrow K$)

output: $n_{\text{SnSe}_2}, n_{\text{SnSe}}, n_{\text{Se}_2}$



計算方法

$$\begin{cases} n_{\text{SnSe}} = n_{\text{SnSe}}^0 - n_{\text{SnSe}_2} \\ n_{\text{Se}_2} = n_{\text{Se}_2}^0 - \frac{1}{2}n_{\text{SnSe}_2} \\ n_T = n_{\text{SnSe}} + n_{\text{Se}_2} \\ p_{\text{SnSe}} = \frac{n_{\text{SnSe}}}{n_T} p_T \\ p_{\text{Se}_2} = \frac{n_{\text{Se}_2}}{n_T} p_T \end{cases}$$

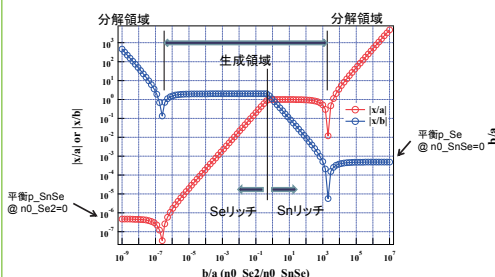
$$K = \frac{1}{p_{\text{SnSe}}^2 p_{\text{Se}_2}} = \frac{(n_{\text{SnSe}} + n_{\text{Se}_2})^3}{n_{\text{SnSe}}^2 n_{\text{Se}_2} p_T^3} = \frac{(n_{\text{SnSe}}^0 + n_{\text{Se}_2}^0 - \frac{3}{2}n_{\text{SnSe}_2})^3}{(n_{\text{SnSe}}^0 - n_{\text{SnSe}_2})^2 (n_{\text{Se}_2}^0 - \frac{1}{2}n_{\text{SnSe}_2}) p_T^3}$$

$$= \frac{(1 + \frac{b}{a} - \frac{3x}{2a})^2}{(1 - \frac{x}{a})^2 (\frac{b}{a} - \frac{1x}{2a}) p_T^3}$$

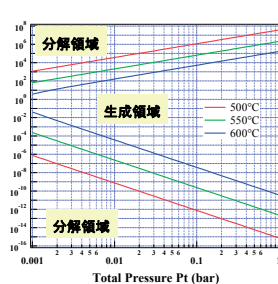
$p_T, K, b/a$ を入力することによりx/aの3次方程式となる

解析結果

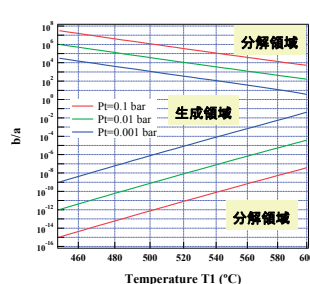
分解・生成反応その1



計算方法その1(圧力依存)



計算方法その2(温度依存)



まとめ

- アニール処理によりCZTSe太陽電池で最大8.46%を達成した。
- 熱力学計算より、分解・生成反応における温度、圧力の依存性の計算を行い、処理条件の指針を与えた。
- 計算より、同一温度でも(供給)圧力を高くすることにより分解反応が抑制されることを定量的に明らかにした。