

# $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜のCdS層製膜前 における表面処理の効果

太陽光発電研究センター  
化合物薄膜チーム  
西永慈郎

# 研究背景・目的

Cu (In,Ga) Se 1: 1: 2



Cu Zn Sn Se 2: 1: 1: 4

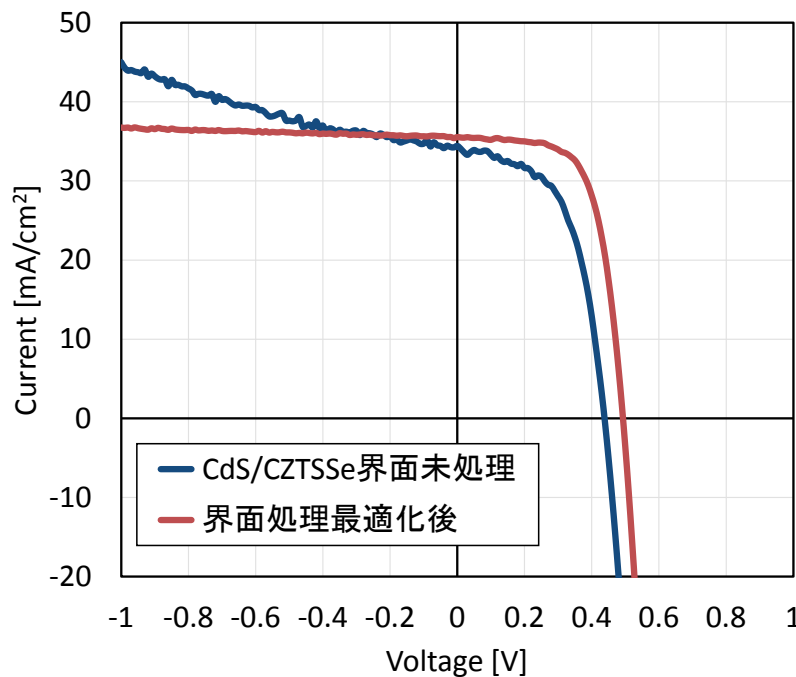
資源豊富な元素に変更

- 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



→ 次世代太陽電池の有力材料

CZTSSe太陽電池

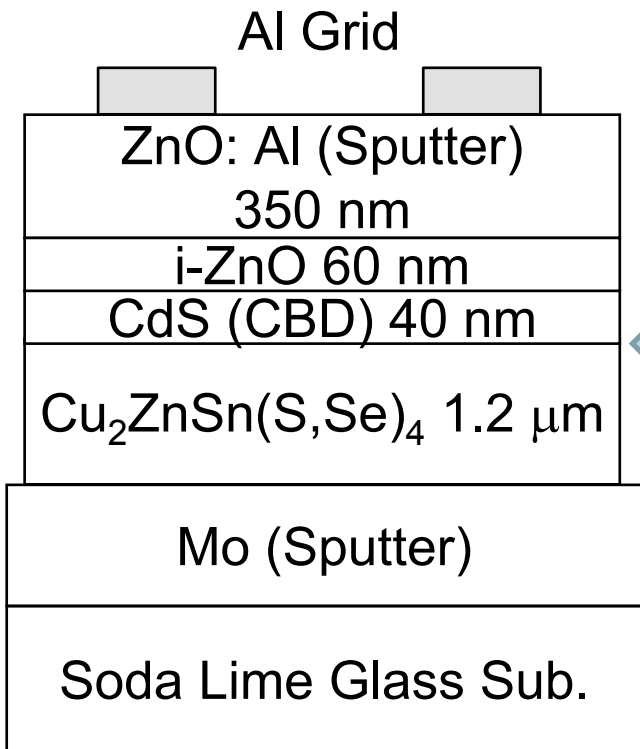


バッファ層製膜前の表面処理によって、並列抵抗・変換効率が大きく変化<sup>1,2)</sup>

表面処理と太陽電池特性の解析

<sup>1)</sup>D. Hironiwa, T. Minemoto, *et al.*, Thin Solid Films 582 (2015) 151. <sup>2)</sup>古田健人, 山田明, 第76回応物秋季学術講演会, 15a-2M-12.

# 実験方法

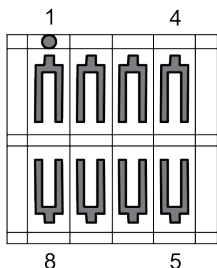


## CZTSSe太陽電池

- 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, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 大気下熱処理<sup>1,3)</sup>)

## 測定方法

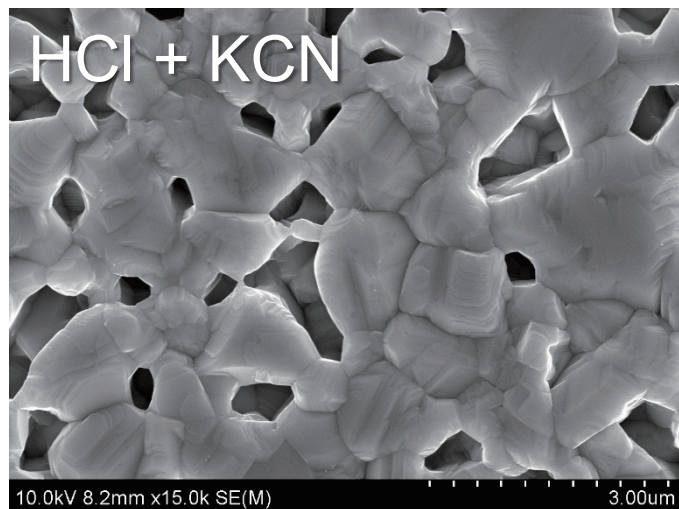
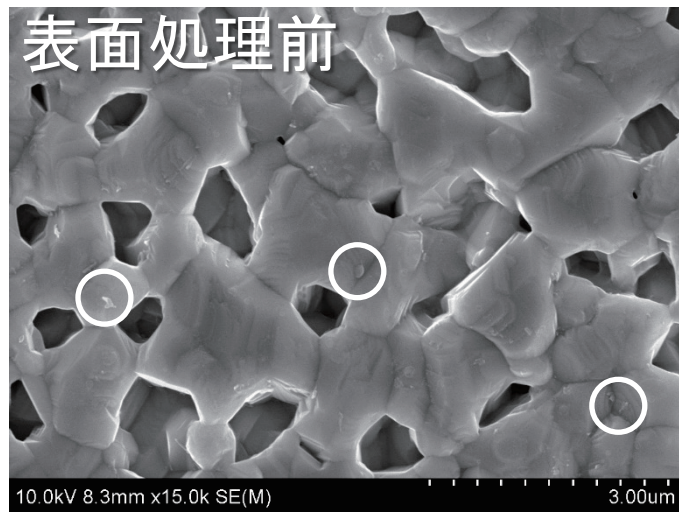
- SEM, X線光電子分光法(XPS)
- IV曲線、外部量子効率



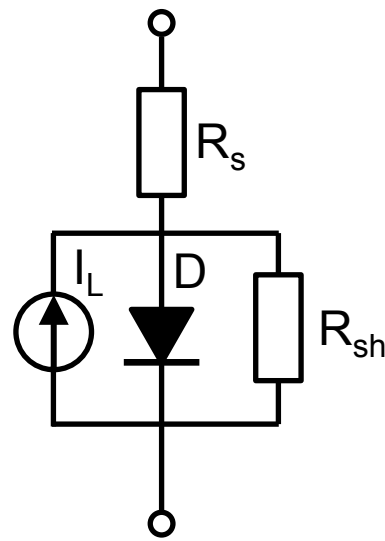
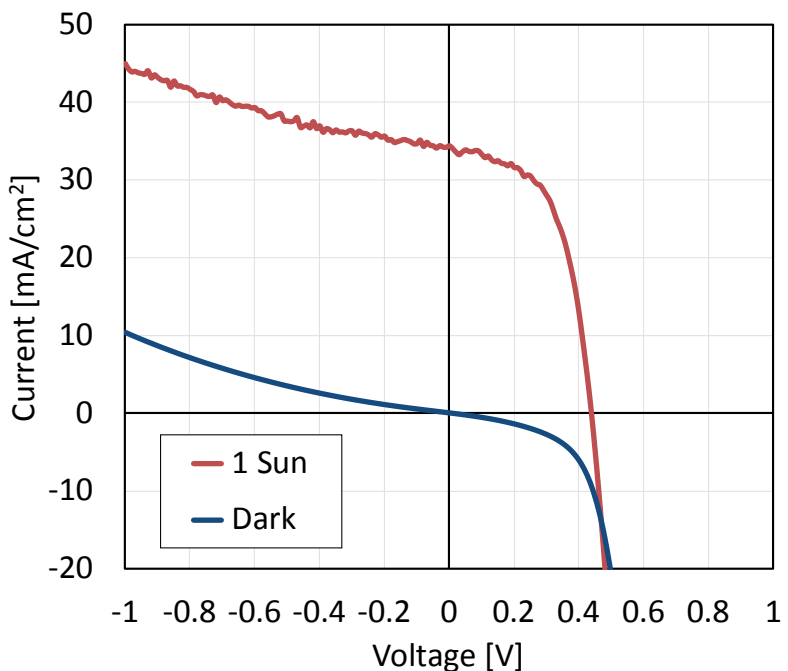
Active area:  
0.33 cm<sup>2</sup>

<sup>1)</sup>D. Hironiwa, *et al.*, Thin Solid Films 582 (2015) 151. <sup>3)</sup>I. Repins, *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 101(2012) 154.

# SEM像 HCl, KCNエッチング



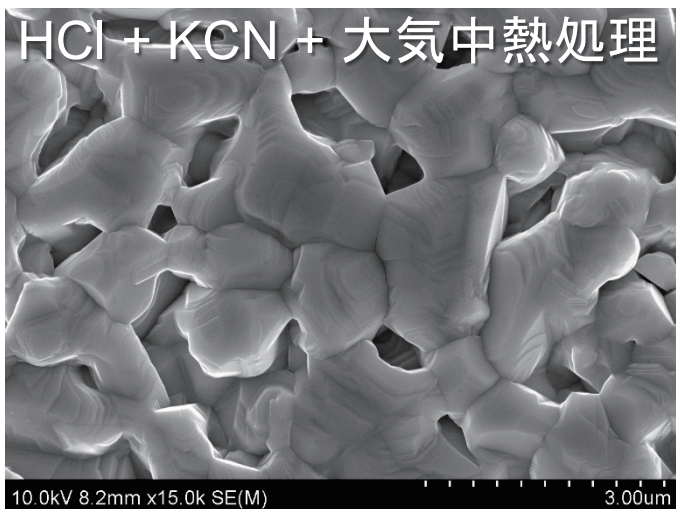
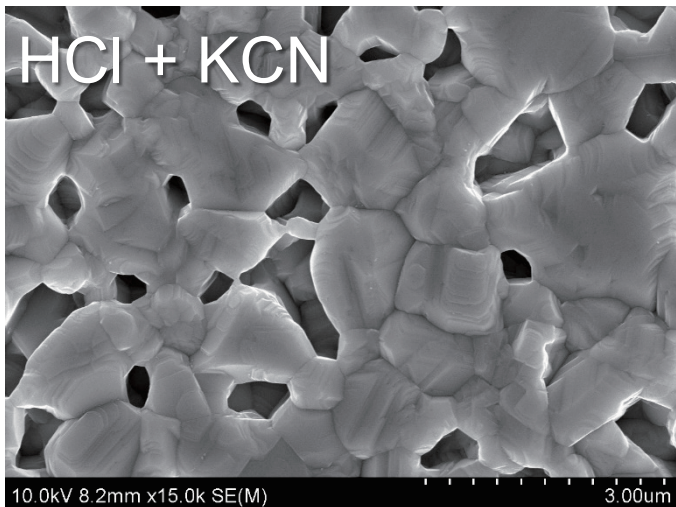
HCl: 金属酸化物、ZnSを除去  
 KCN: Cu<sub>2</sub>Se を除去



$\eta = 8.49\%$	$J_{sc} = 34.4 \text{ mA/cm}^2$
$V_{oc} = 0.439 \text{ V}$	$FF = 0.56$
$J_{0,dark} = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$	$n_{dark} = 2.35$
$R_{s,dark} = 0.68 \text{ } \Omega\text{cm}^2$	$R_{sh,dark} = 160 \text{ } \Omega\text{cm}^2$

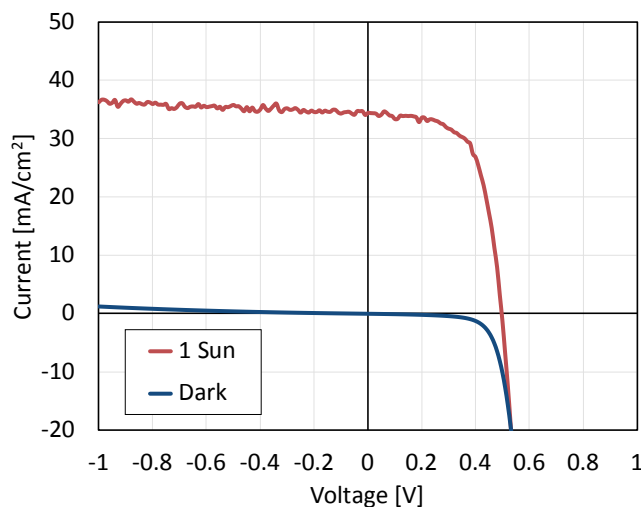
$R_{sh}$  が低く、再結合中心が多いため、低変換効率

# SEM像 大気中熱処理



大気中熱処理 (150°C 15 min)

atomic% XPS	Cu	Zn	Sn	Se	O	S	Na
表面処理前	27	13	15	40	5	-	-
HCl, KCN, 熱処理	21	15	16	34	14	-	-
HCl, KCN, 熱処理, NH <sub>3</sub>	27	15	15	38	4	-	-



酸化膜を形成させ、  
NH<sub>3</sub>処理によって、不  
純物、欠陥等を除去  
↓  
R<sub>sh</sub>, V<sub>oc</sub>, FFが向上

$\eta = 11.1\%$

$V_{oc} = 0.497 \text{ V}$

$J_{0,dark} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$

$R_{s,dark} = 0.60 \text{ } \Omega\text{cm}^2$

$J_{sc} = 34.4 \text{ mA/cm}^2$

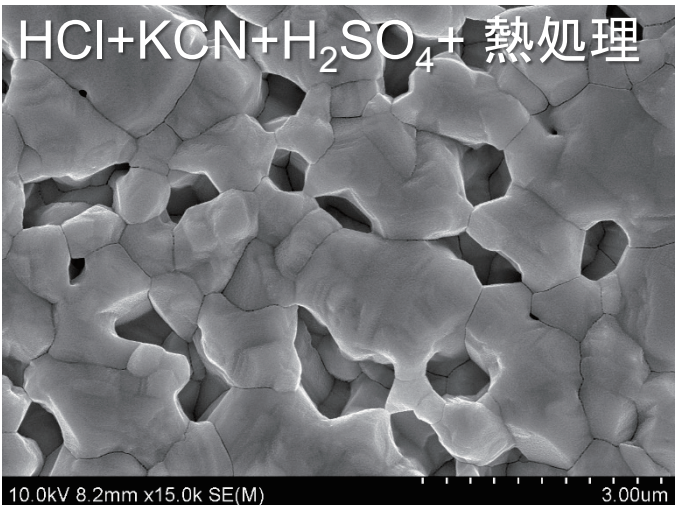
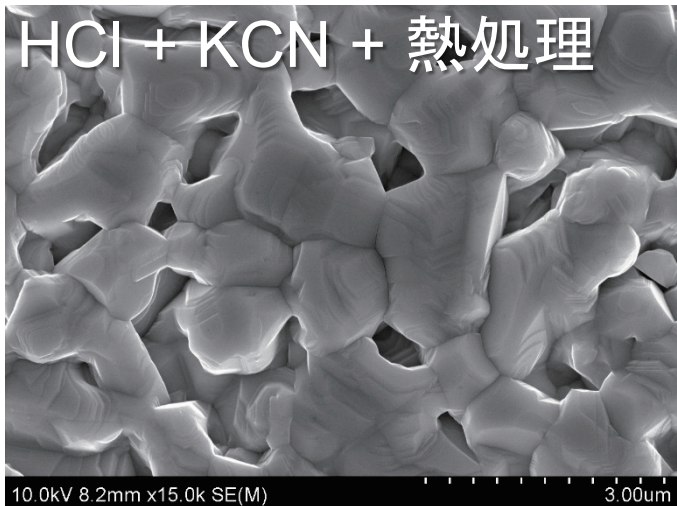
$FF = 0.65$

$n_{dark} = 1.7$

$R_{sh,dark} = 1300 \text{ } \Omega\text{cm}^2$

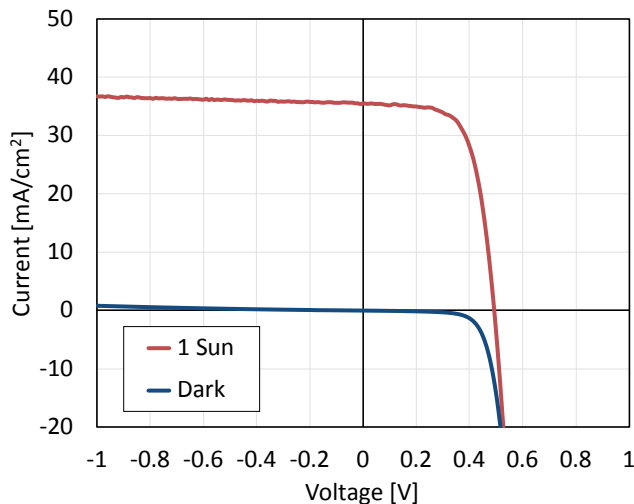


# SEM像 硫酸系エッチャントの導入



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	12	16	45	<b>2</b>		
HCl, KCN, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 熱処理	22	15	16	37	10	-	-
HCl, KCN, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 熱処理, NH <sub>3</sub>	26	12	15	46	<b>1</b>		



表面層をエッチングし、  
粒界の酸化物を除去  
↓  
R<sub>sh</sub>, V<sub>oc</sub>, FFが向上

$$\eta = 11.6\%$$

$$V_{oc} = 0.493 \text{ V}$$

$$J_{sc} = 35.6 \text{ mA/cm}^2$$

$$FF = 0.66$$

$$J_{0,dark} = 2.9 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$$

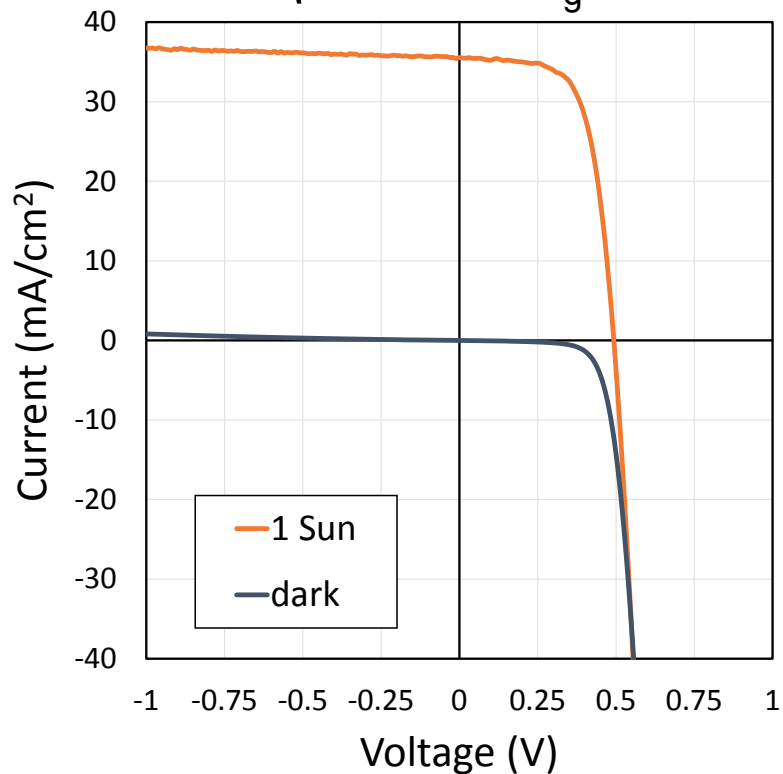
$$n_{dark} = 1.47$$

$$R_{s,dark} = 0.64 \text{ } \Omega\text{cm}^2$$

$$R_{sh,dark} = 2000 \text{ } \Omega\text{cm}^2$$

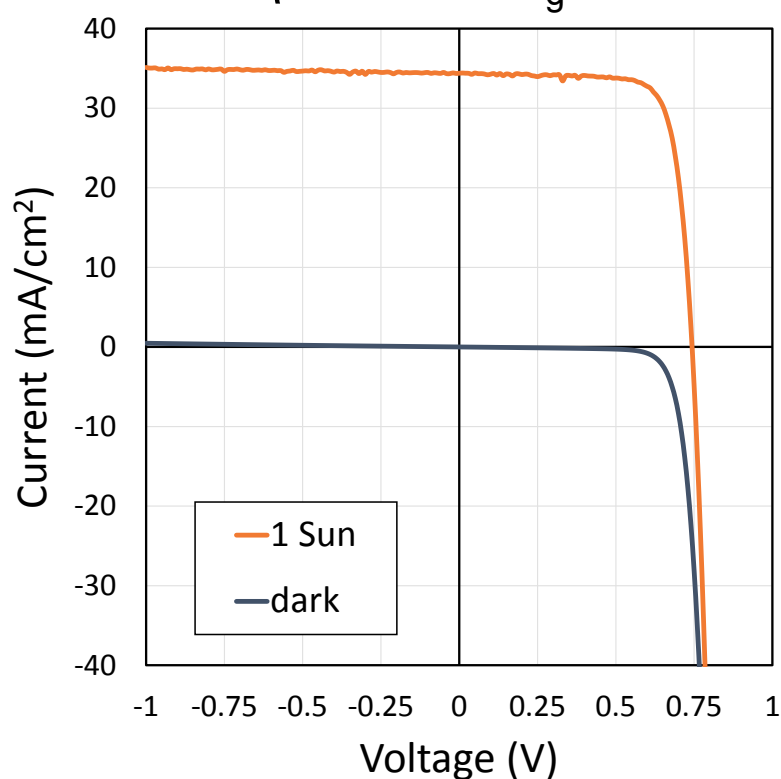
# CIGS太陽電池との比較

CZTS:  $\eta = 11.6\%$   $E_g = 1.13$  eV



$V_{oc} = 0.493$  V,  $FF = 0.66$

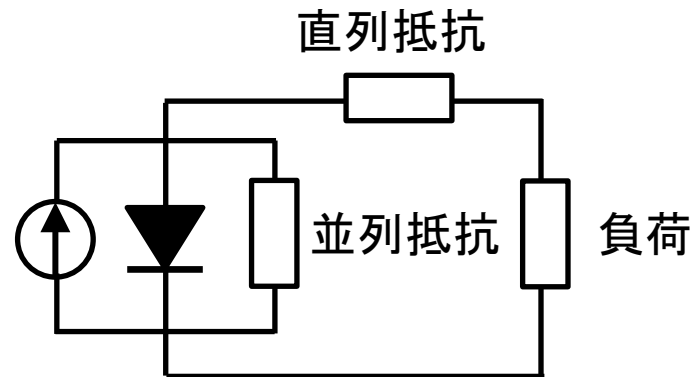
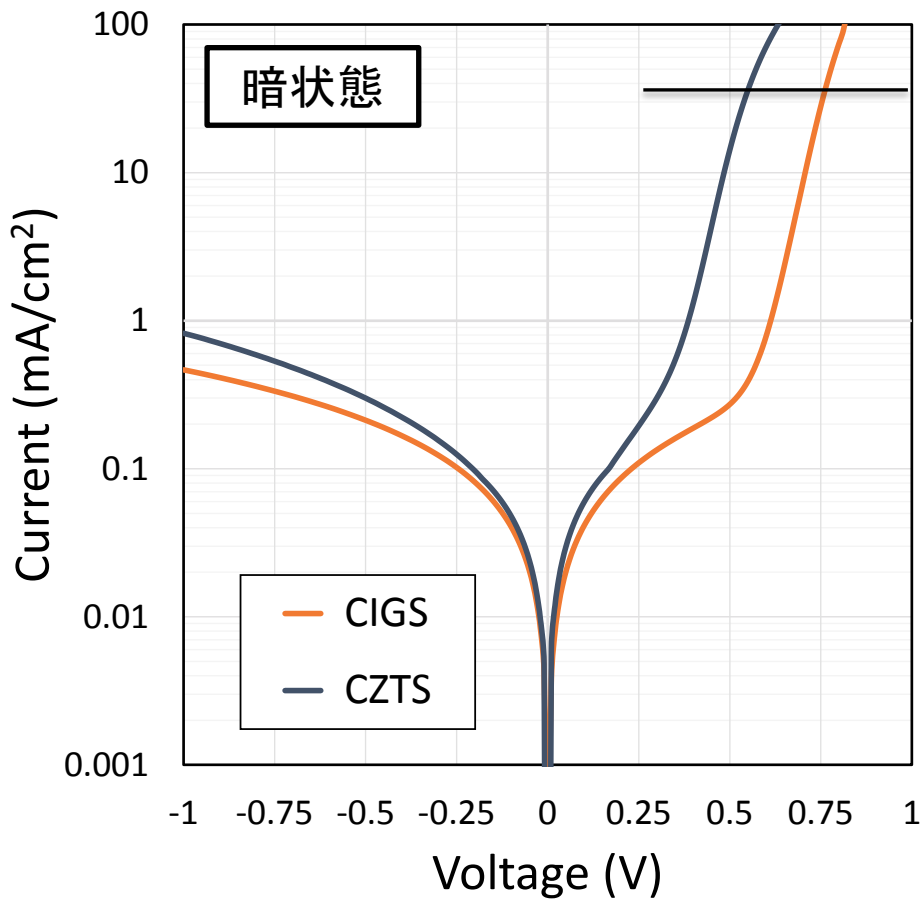
CIGS:  $\eta = 19.9\%$   $E_g = 1.18$  eV



$V_{oc} = 0.743$  V,  $FF = 0.78$

**CZTS太陽電池の  $V_{oc}$ , FFが低い根本的原因とは？**

# CIGS太陽電池との比較



## CZTS

$$J_{0,dark} = 3 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2, n_{dark} = 1.5$$

$$R_{s,dark} = 0.64 \text{ } \Omega\text{cm}^2, R_{sh,dark} = 2000 \text{ } \Omega\text{cm}^2$$

## CIGS

$$J_{0,dark} = 3 \times 10^{-8} \text{ mA/cm}^2, n_{dark} = 1.4$$

$$R_{s,dark} = 0.26 \text{ } \Omega\text{cm}^2, R_{sh,dark} = 2500 \text{ } \Omega\text{cm}^2$$

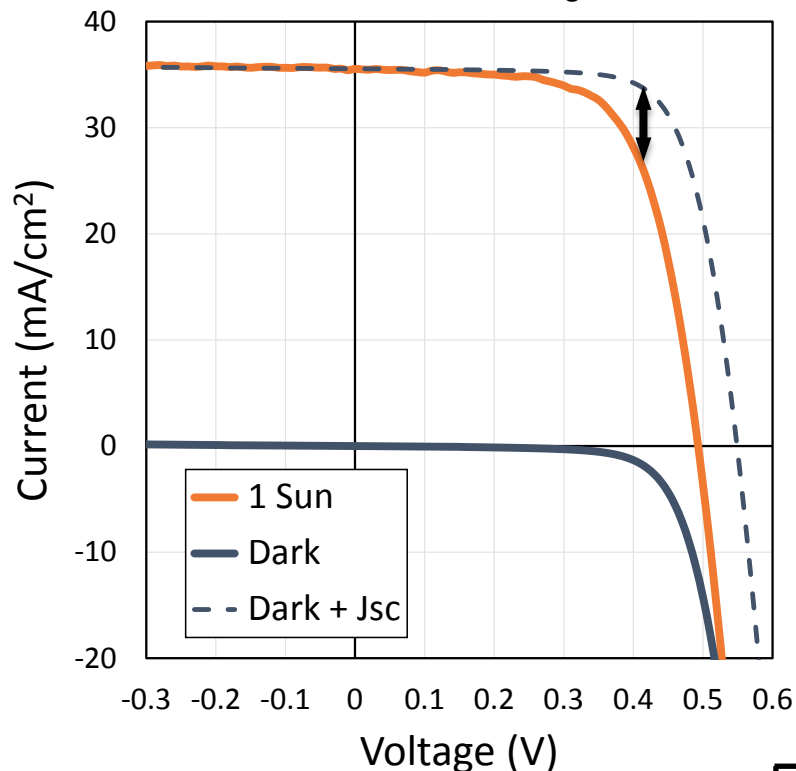
飽和電流密度を改善させる工夫が必須

- 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

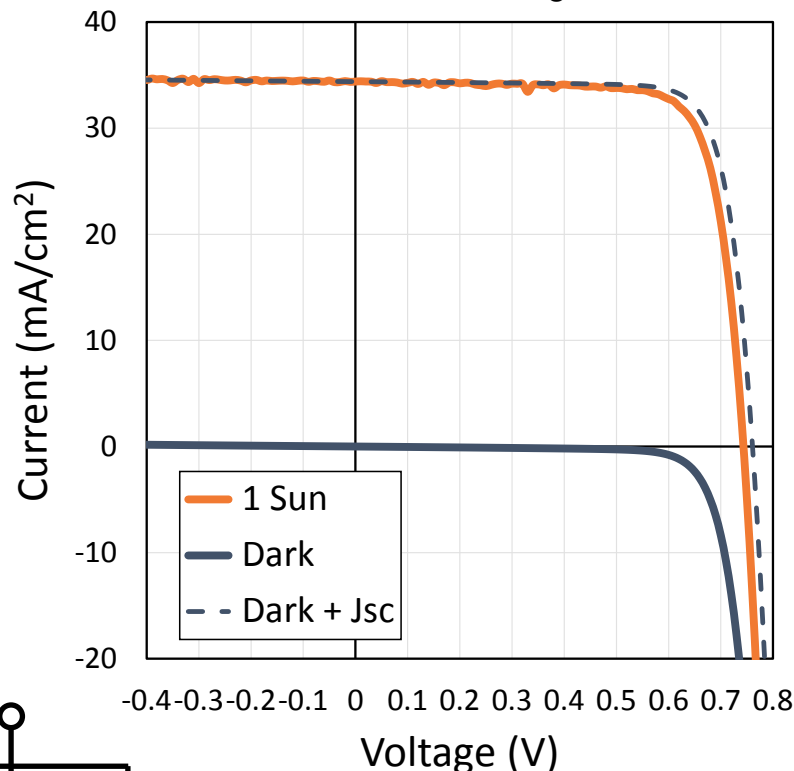


# CIGS太陽電池との比較

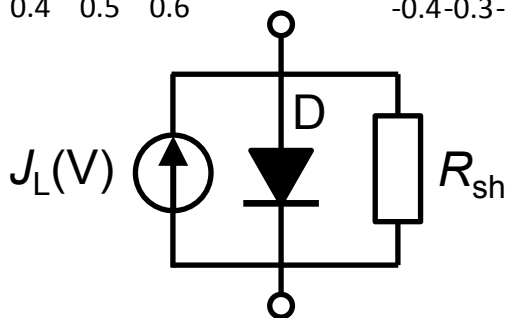
CZTS:  $\eta = 11.6\%$   $E_g = 1.13$  eV



CIGS:  $\eta = 19.9\%$   $E_g = 1.18$  eV

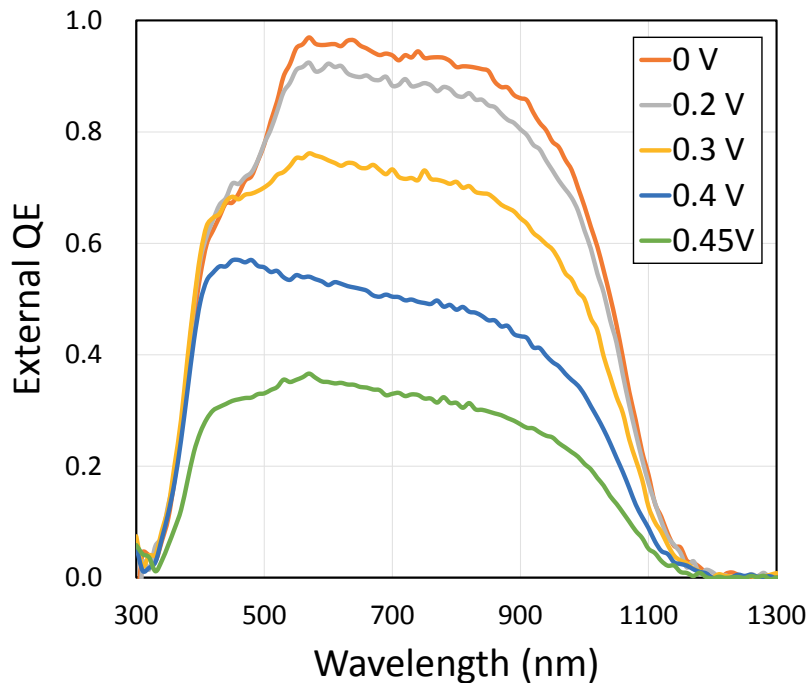


順バイアス下にて、  
光電流が減少している

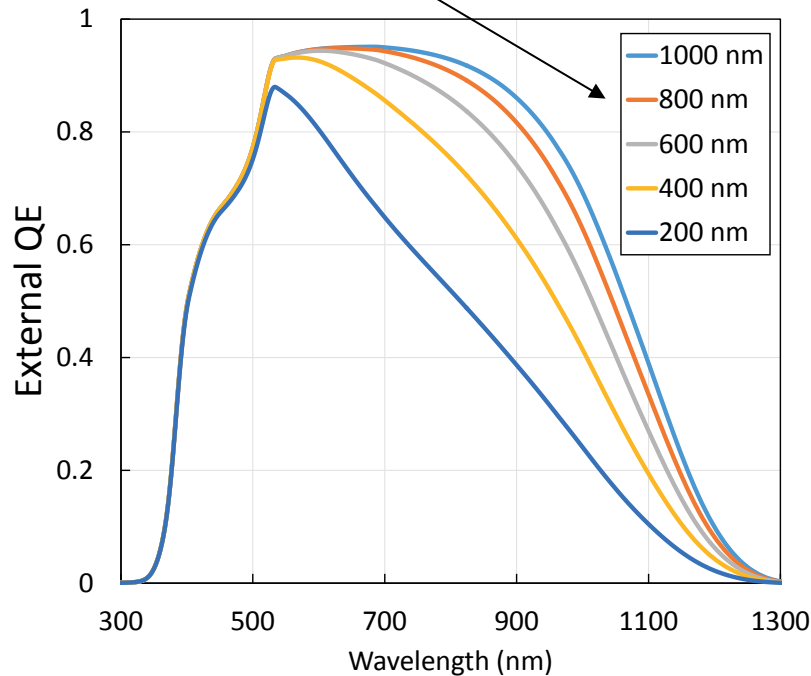


# 比較 (実験と分光感度シミュレーション)

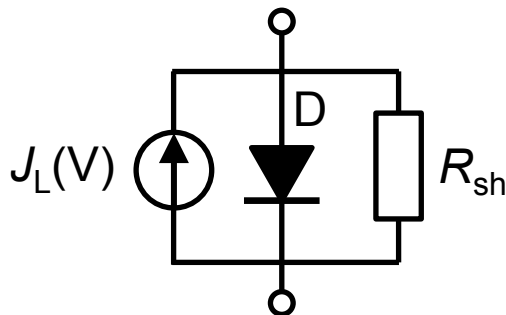
実験値



キャリア収集長: 拡散長+空乏層厚



- 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

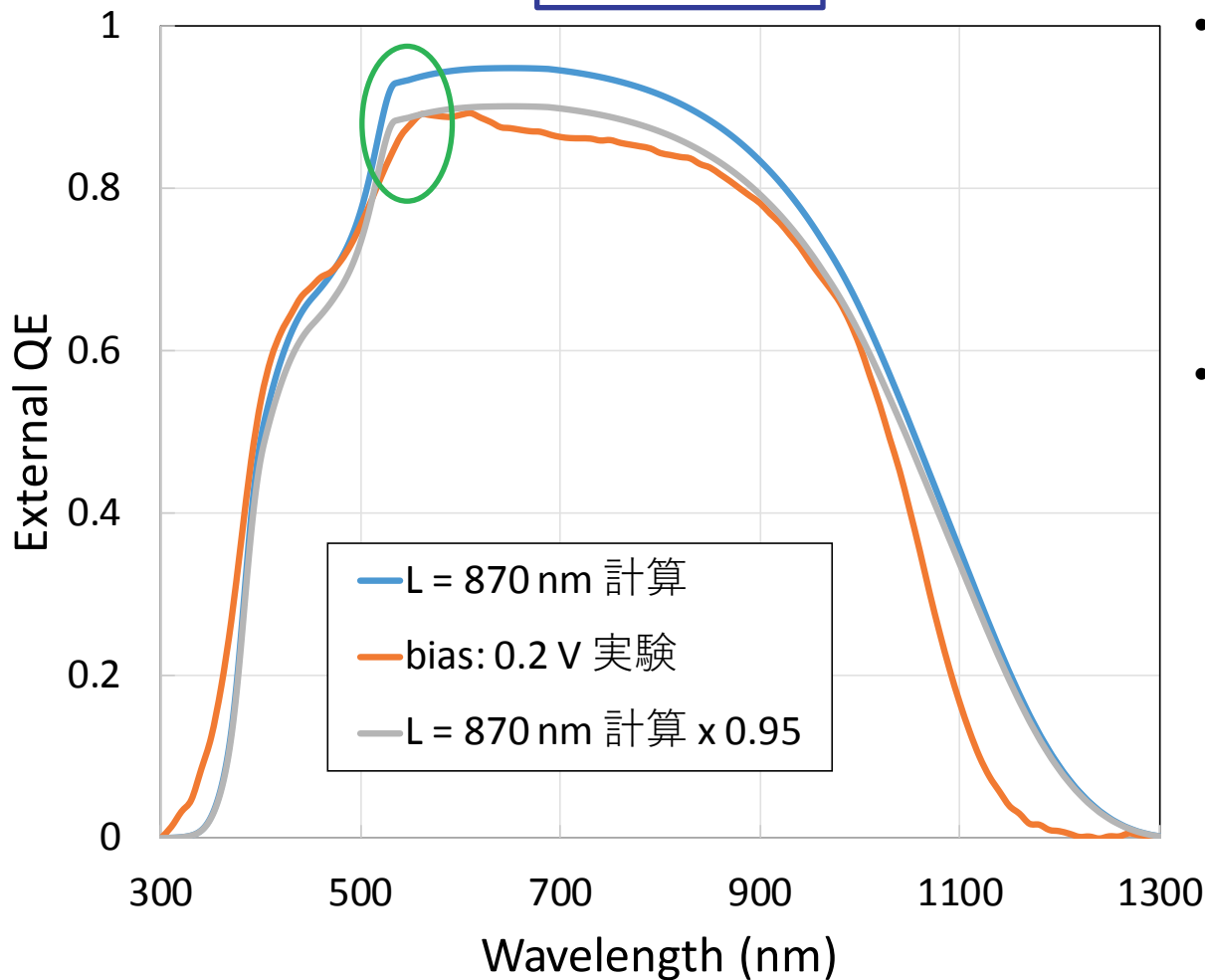


吸収・反射率を導出し、光学・再結合損失を評価<sup>4)</sup>

<sup>4)</sup>中根, 藤原他、第76回応用物理学会 秋季学術講演会, 15a-2M-8.

# キャリア回収率の定義

bias: 0.2 V

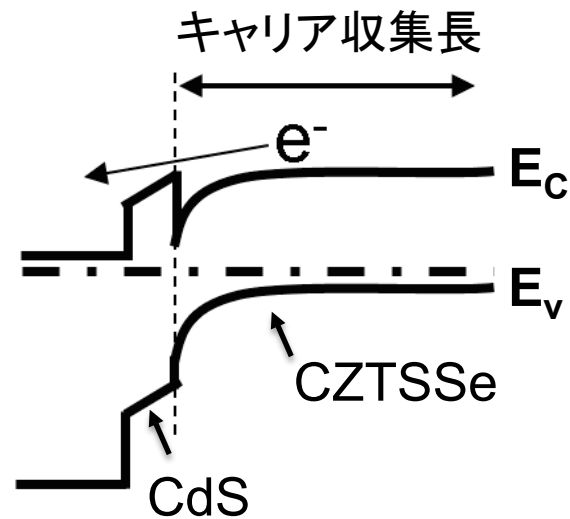


キャリア回収率: 95%, キャリア収集長: 870 nm

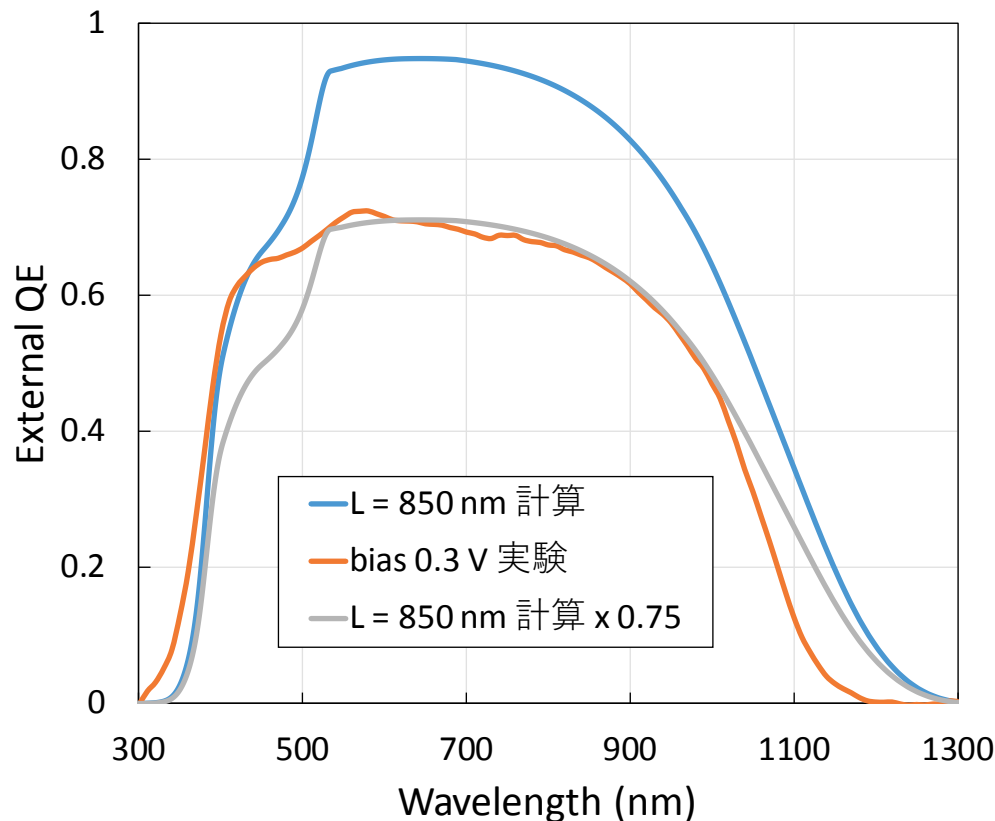
- 逆方向バイアス印可時の 600 nm 付近の QE を  $QE_{sat}$  とし、実験値に合わせて、キャリア回収率を計算

$$\text{回収率} = \frac{QE}{QE_{sat}} \quad (\text{定数})$$

- キャリア収集長 ( $L_{col}$ ) を変数として、実験値と比較



# 正バイアス下におけるキャリア回収率



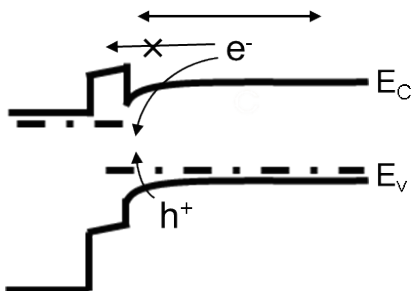
bias: 0.0 V

キャリア回収率: 98%  
 キャリア収集長: 1000 nm  
 空乏層厚: 200 nm

bias: 0.3 V

キャリア回収率: 75%  
 キャリア収集長: 850 nm  
 空乏層厚: 110 nm

キャリア収集長の変化分は、  
 空乏層厚の変化が主



電界強度が弱まると  
 CdS/CZTSSe界面再  
 結合が増え、キャリア  
 収集率が低下

FFの上昇には、CdSバッファ  
 /CZTS界面の高品質化が必要

# まとめ

## ➡ 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・ $\text{NH}_3$ 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

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。