

# CZTSe太陽電池のNa添加効果

反保 衆志  
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

## 研究の背景および目的

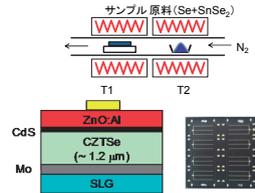
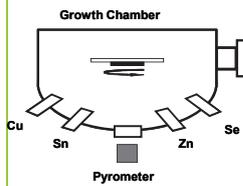
- TW時代に向けた低コストかつ豊富な材料の利用は必須である。  
2030年: 3TW、2040年: 20TW 累積導入\*1 (現在60GW生産量)  
(CIGS系材料においても対応が困難)
  - **Na**や**K**等のアルカリ金属添加はCIGSの高効率化に欠かせない技術である。
  - CIGS系材料の派生材料であるCZTSe材料系においても **11.6%**\*2 の変換効率が**NaF**添加により達成されている。
  - しかしながら、CZTSやCZTSe系材料系において、同効果の系統的な検討が少なく解明が待たれている。
- ⇒ 本研究では、Na添加が太陽電池特性に与える影響その原因について検討する。

\*1 日米欧「The Terawatt Workshop」Statement (2016年3月)  
\*2 Adv. Energy Mater. 5, 1401372 (2015)

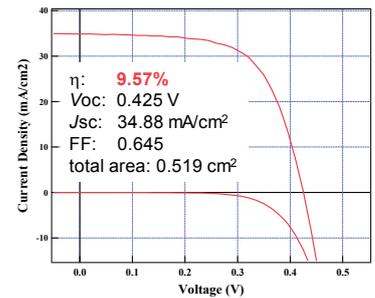
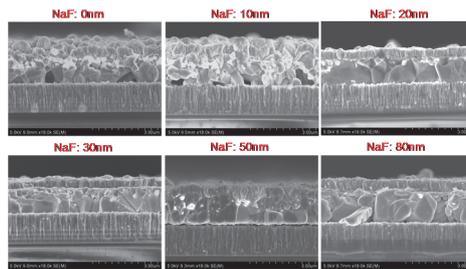
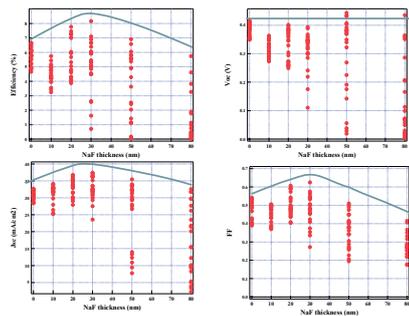
## 実験

製膜方法: 同時蒸着法 (MBE装置)  
製膜温度: 340°C  
CZTSe組成: Cu/(Zn+Sn) ~ 0.8, Zn/Sn ~ 1.5  
膜厚: ~1.2 μm

CZTSe製膜後の処理  
NaF (真空蒸着\*): 0 - 80 nm  
基板温度 (T1): 500-560°C  
供給原料: (固体) SeおよびSnSe<sub>2</sub>



## 結果

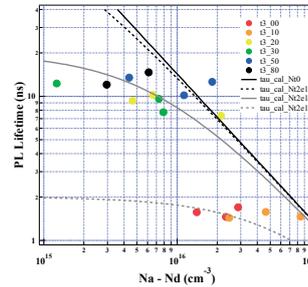
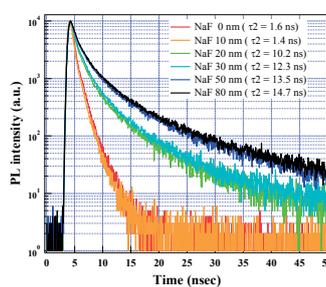
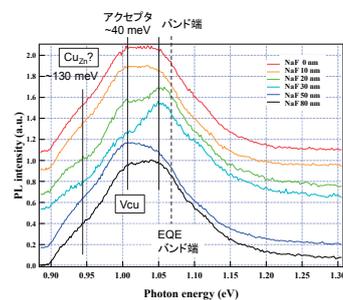


変換効率の向上はおもにも、**Jsc**と**FF**の向上に起因している

NaF ≥ 20 nm: 大きな粒径および平坦な界面  
NaF ≥ 50 nm: CZTSeの剥離が発生しやすい

Rsh (Ω cm²)	Rs (Ω cm²)	n	J <sub>0</sub> (A/cm²)	E <sub>g</sub> (eV)	E <sub>g</sub> /q - Voc (V)
715	0.59	1.7	4.16 × 10 <sup>-6</sup>	1.03	0.605

## 考察



$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}$$

$$\tau_r = \frac{1}{Bp}$$

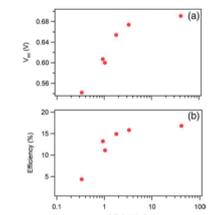
$$\tau_{nr} = \tau_{SRH} = \frac{1}{\sigma_e v_{th} N_t}$$

NaF添加とともに、発光寿命は単調に増加している。(2 ⇒ 15 ns)

NaF添加は、欠陥密度の減少にも寄与

## 考察

### CIGSの発光寿命と効率、Vocの関係



Vocの寿命依存の経験式  
 $V_{oc} = C1 \log(\tau) + C2$   
に従い増大すると期待されるが

平均の寿命  $\tau_{ave}$  (下式) は  
 $\tau_1$  (界面再結合) に律速  
 $\tau_{ave} = (N_1 \tau_1 + N_2 \tau_2) / (N_1 + N_2)$

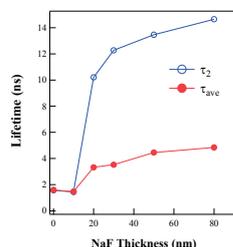


Fig. 8. Lifetime and efficiency vs. carrier density for samples from the same growth run but coated in air for different amounts of time. Thin Solid Films 517 (2009) 2360-2364

## 結論

- Na添加により、CZTSe薄膜の結晶形態(結晶粒の肥大化や界面の平坦性向上)が大きく変化した。
- Na添加により、ほぼ単調にPLの発光寿命は増加し(無添加の2 nsから15 nsへ)、非発光センターの密度も減少した。
- 適量のNa添加により、 $J_{sc}$ やFFが向上し、変換効率9.57%のCZTSe太陽電池作製に成功した。