

博士論文

**Cu₂ZnSn(S,Se)₄ 太陽電池セルの
高品質ヘテロ接合形成に関する研究**

**High Quality Hetero Junction Formation
of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Solar Cells**

2015 年 3 月

廣庭 大輔

立命館大学審査博士論文

**Cu₂ZnSn(S,Se)₄ 太陽電池セルの
高品質ヘテロ接合形成に関する研究**
**High Quality Hetero Junction Formation of
Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Solar Cells**

2015 年 3 月

March, 2015

廣庭 大輔

Daisuke Hironiwa

主査：高倉 秀行教授

Principal referee: Professor Hideyuki Takakura

Cu₂ZnSn(S,Se)₄ 太陽電池セルの高品質ヘテロ接合形成に関する研究

廣庭 大輔

2015 年 3 月

論文内容の要旨

太陽光発電システムの 2020 年の我が国の目標として、導入規模 28GW、モジュール変換効率 20%、モジュールワット単価 45 円が掲げられている。現在、量産化されている太陽電池では、この目標を同時に達成することは極めて困難である。そこで、理論変換効率が高く、材料が比較的安価であり、Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)の量産化技術を応用できる Cu₂ZnSn(S,Se)₄(CZTSSe)太陽電池に注目した。本研究では、CZTSSe 太陽電池を量産化するために必要な高効率化技術の開発を行った。

開発に先立ち、本研究で用いている CZTSSe 太陽電池を評価した。その結果、CZTSSe 吸収層内の様々なドナー欠陥とアクセプタ欠陥の存在、バッファ層と吸収層の界面付近の欠陥が、セル特性に大きな影響を及ぼしていることがわかった。これらが原因で、他の太陽電池と比較して、CZTSSe 太陽電池の開放電圧が低くなったと推測する。以上のことから、太陽電池特性を改善するためには、吸収層自体の品質の改善、バッファ層と吸収層の界面欠陥を不活性化することを目的としたバッファ層の開発が必要であることがわかった。

高効率な CIGS 太陽電池では、吸収層の高品質化のため、バンドギャップグレーディング構造が採用されている。デバイスシミュレータで、この構造の優位性を評価した結果、キャリア収集効率の改善により顕著にセル特性が向上することがわかった。

また、実デバイスの作製においては、バッファ層形成前に洗浄処理とアニール処理を加えることで太陽電池特性が顕著に向上した。特に、アニール処理を加えることによって、変換効率は 3.3%向上し、CZTSSe 吸収層の非輻射再結合となる欠陥の低減、キャリア濃度と正孔移動度が向上することがわかった。バッファ層と吸収層の界面の欠陥の影響を低減するために、(Zn,Mg)O バッファ層の開発を行った結果、スパッタリングダメージと太陽電池セルの表面反射の影響により特性が顕著に低下する結果が得られた。この問題を解決するために、薄い CdS 層と (Zn,Mg)O 層を積層したハイブリッドバッファ層を採用した。また、セルの表面反射を低減するために反射防止膜を形成し高効率化を行った。その結果、最も実績の高いバッファ層である CdS バッファ層より、0.3%の特性改善を得た。本研究では、最終的に、世界最高レベルである変換効率 11.5%を達成した。また、このハイブリッドバッファ層を用いれば、CZTSSe を高バンドギャップ化してもバッファ層との伝導帯の制御が可能であり、高い変換効率を得ることが期待できる。

目次

第 1 章 序章	3
1.1 背景	3
1.2 太陽電池の種類と現状	3
1.3 研究目的	9
第 1 章の参考文献.....	11
第 2 章 CZTSSe 太陽電池について	12
2.1 CZTSSe 太陽電池の研究背景.....	12
2.2 CZTSSe の特徴.....	13
2.3 CZTSSe 吸収層の作製方法	16
2.4 CZTSSe 太陽電池セルの作製方法.....	17
第 2 章の参考文献.....	20
第 3 章 CZTSSe 太陽電池の評価	22
3.1 CZTSSe 吸収層の評価	22
3.1.1 CZTSSe 吸収層の形状評価.....	22
3.1.2 CZTSSe 吸収層の構成元素の評価	23
3.1.3 CZTSSe 吸収層のホール効果の評価.....	25
3.1.4 CZTSSe 吸収層の Photoluminescence (PL) 評価.....	26
3.1.5 CZTSSe の物性について	31
3.2 CZTSSe 太陽電池セルの評価.....	33
3.2.1 電流密度-電圧特性.....	33
3.2.2 量子効率	34
3.2.3 太陽電池の温度特性	35
3.2.4 容量-電圧特性.....	37
3.2.5 拡散電位と空乏層の導出方法	38
3.3 まとめ	39
第 3 章の参考文献.....	41
第 4 章 光吸収層のバンドギャップグレーディング構造の最適設計	42
4.1 CZTSSe 太陽電池とバンドグレーディング構造	42
4.2 シミュレーションモデルの作成	42
4.3 バンドギャップグレーディング構造の効果.....	44
4.4 拡散長を変化させた場合のバンドギャップグレーディング構造.....	51
4.5 まとめ	55
第 4 章の参考文献.....	57

第 5 章 CZTSSe 吸収層への表面処理と熱処理の効果	58
5.1 バッファ層形成前処理	58
5.2 表面洗浄処理について	58
5.3 アニール処理について	60
5.3.1 アニール処理方法	60
5.3.2 アニール処理に伴う太陽電池特性とダイオードパラメータの変化	61
5.3.3 アニール処理に伴う量子効率の変化	64
5.3.4 アニール処理した CZTSSe 吸収層の PL 評価	66
5.3.5 アニール処理した CZTSSe 吸収層のキャリア濃度と正孔移動度の評価	69
5.3.6 アニール処理の効果についての考察	73
5.4 まとめ	74
第 5 章の参考文献	76
第 6 章 CZTSSe 太陽電池セルの高品質ヘテロ接合形成に関する研究	77
6.1 CZTSSe 太陽電池のバッファ層の開発目的	77
6.2 SCAPS による CBO 制御のシミュレーション	77
6.3 (Zn,Mg)O バッファ層を用いた CZTSSe 太陽電池の CBO 制御	82
6.3.1 (Zn,Mg)O/CZTSSe のバンドオフセットについて	82
6.3.2 (Zn,Mg)O の成膜方法とバンドギャップ	82
6.3.3 (Zn,Mg)O バッファ層を用いた CZTSSe 太陽電池セルの作製	84
6.3.4 スパッタリングダメージの低減を目的としたアニール処理	90
6.3.5 ハイブリッドバッファ層を用いた CZTSSe 太陽電池の作製	91
6.4 ハイブリッドバッファ層の J_{sc} 損失原因の解析	94
6.5 ハイブリッドバッファ層と反射防止構造の最適化	96
6.6 バッファ層と CZTSSe 吸収層のバンドオフセットについて	99
6.6 まとめ	99
第 6 章の参考文献	102
第 7 章 結論	104
7.1 結論	104
7.2 CZTSSe 太陽電池の量産化への展望	106
付録	108
付録① 評価装置一覧	108
付録② 高効率 CZTSSe 太陽電池の作製	109
謝辞	112
研究業績目録	113

第1章 序章

1.1 背景

2011年3月11日に発生した東日本大震災による地震と津波の影響により、東京電力の福島第一原子力発電所で放射性物質の放出をともなった原子力事故が起こった。この事故の影響により、脱原発の動きが加速し、再生可能エネルギーの利用が、今まで以上に注目されるようになった。再生可能エネルギーは太陽光発電、風力発電、地熱発電など数多くあるが、その中でも、現在、最も導入実績が高いのは太陽光発電である。太陽光発電は、他の再生可能エネルギーと比較して、小規模なシステムの設置が可能であり、住宅用システムとして設置・運用することが可能である。また、太陽光発電は、太陽光が照射される場所であればどこでも発電が可能である、自動・無人運転が可能で保守が容易である、駆動部分や高温・高電圧の部分がなく安全性に優れている、といったところも利点に挙げられる。¹⁾ また、日本では、再生可能エネルギー固定価格買い取り制度(FIT)が制定され、住宅用太陽光発電システムの普及が拡大するだけでなく、メガソーラーと呼ばれる中規模から大規模の太陽光発電所が設置されるようになった。しかし、FITの買い取り価格は、年々引き下げられており、将来的には廃止されると見込まれる。例を上げると、10kW以上のシステムの場合、2013年36円/kWhであったものが、2014年には32円/kWhまで引き下げられた。²⁾ このFITの縮小または廃止に伴い、太陽光発電の導入拡大に支障がでることが予想されている。現在、太陽光発電のシステムの価格は高価であり、FITに頼らないとシステムの導入拡大は厳しい状況にある。このような背景から、更なる太陽光発電の普及のためには、太陽光発電システム自体の高効率化、コストダウンが必要不可欠である。

1.2 太陽電池の種類と現状

太陽電池は、図 1.2.1 に示すように、Si系太陽電池、化合物系太陽電池、有機系太陽電池に分類できる。以降、それぞれの太陽電池についての説明を簡単に行う。

Si系太陽電池は、結晶系と薄膜系と Hetero-junction with Intrinsic Thin-layer (HIT)系に分類される。図 1.2.2 に Si 太陽電池の構造図を示す。結晶系 Si 太陽電池は、現在、世界中に最も導入が進んでいる太陽電池であり、高効率であり、かつ信頼性が高い。太陽電池用の結晶 Si を製造する工程では、まず、金属級 Si をシーメンズ法や冶金法によって、純度の高い Solar grade のポリシリコン材料を作製する。このポリシリコンを材料として、Czochralski(CZ)法によってインゴット化すると単結晶 Si が、キャスト法によってインゴット化すると多結晶 Si が形成される。このインゴットを、砥粒が付着したワイヤーで、スライスすることで、結晶 Si 太陽電池の光吸収層となる Si ウエハが作製される。

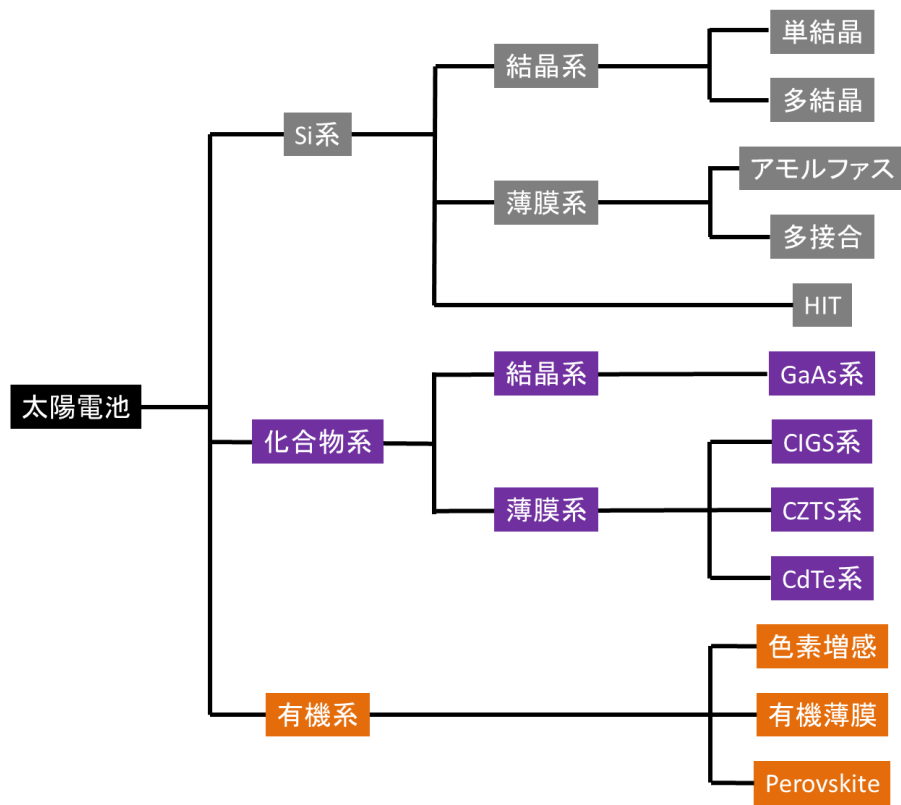


図 1.2.1 太陽電池の種類

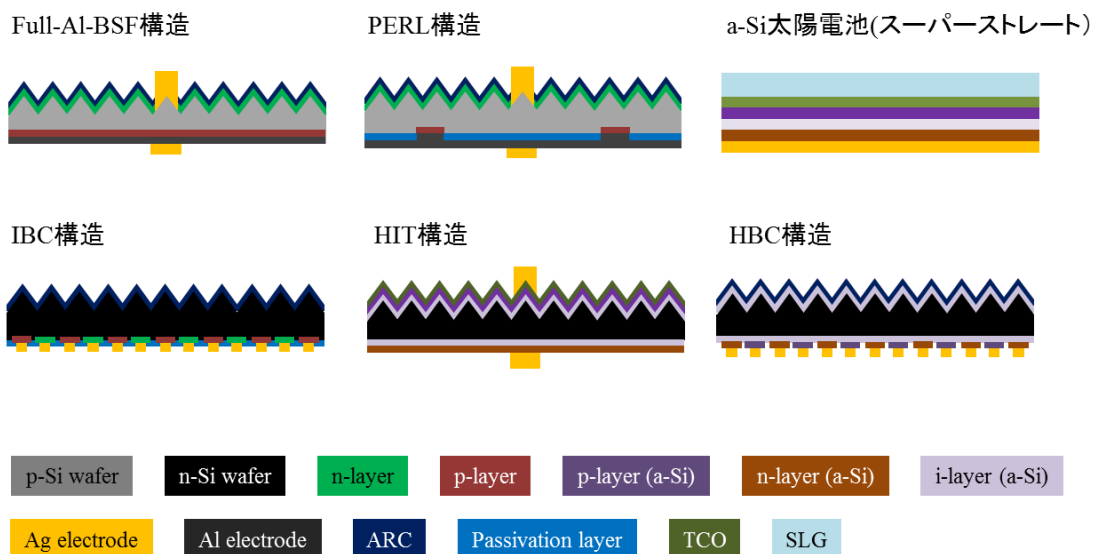


図 1.2.2 Si 太陽電池の構造図

2014年現在、量産化されているSiウエハの厚みは150~200 μm 程度である。スライス時にカーブロスがウエハの体積と同じくらい発生してしまうことから、1枚のウエハを作製するためには、400 μm 程度のSiインゴットが必要となる。近年量産化されている結晶Si太陽電池セルは、セルの構造から、3つに分類することができる。1つ目は、最もベーシックな構造であるFull-Al Back Surface Field (BSF) 構造である。この構造のセルでは、量産レベルにおいて単結晶では19%、多結晶では17%程度が実現されている。2つ目は、Passivated-Emitter and Rear-Localized (PERL) 構造セルである。これは、New South Wales 大学が1990年代に開発した変換効率が25%(4 cm^2)のPassivated-Emitter and Rear-Contact (PERC) セルを量産化用プロセスへの簡略化に成功したセルであり、単結晶で20%、多結晶で19%の効率で量産化が成功されている。³⁾ 3つ目は、Interdigitated Back Contact (IBC) 構造である。米国のSun power社が、量産化に成功しており、125mm角のセルサイズで24%の変換効率を実現している。モジュール変換効率も20%以上の変換効率を達成している。以上に説明した通り、既にSi太陽電池では、20%を超えるような高効率なものが、量産化に成功している。しかし、Si太陽電池の課題は、コスト低減がすでに限界に近づいていることである。その原因として、高純度のSi材料がセル1枚に対して300~400 μm 厚必要であるということ、また、電極材料に多量のAgが使用されているということが挙げられる。

このSiウエハの材料費の問題を解決するために、薄膜Si太陽電池の開発が進められている。薄膜Si太陽電池には、主にアモルファスSi(a-Si)とa-Siと微結晶Si($\mu\text{c-Si}$)を積層したタンデム型がある。a-Siは、 SiH_4 を材料に用いて、プラズマChemical Vapor deposition (CVD)法で作製される。a-Siは、光吸収係数が高く、1 μm 程度の膜厚で十分に可視光領域の光を吸収することができる。しかし、a-Siは、膜中に高密度に存在する欠陥の影響により、高い変換効率を得ることができないのが現状である。この高密度の欠陥を不活性化するために、10~20 atm%の水素を混入する技術が応用されているが、それでも変換効率は、8~9%と結晶Si太陽電池と比較して顕著に劣っている。このような背景から、a-Si太陽電池を高効率化するために考案されたのが、タンデム型の太陽電池である。その中で最も普及しているのが、a-Si/ $\mu\text{c-Si}$ のタンデム構造セルである。この構造では、トップ層であるバンドギャップ(E_g)が高いa-Si層で主に700nm以下の波長の光を吸収し、ボトム層である E_g が低い $\mu\text{c-Si}$ 層で主に700nm以上の波長の光を吸収している。この異なる E_g の太陽電池を組み合わせにより、太陽光を効率良く吸収し、かつ、直列に接続することで高い電圧を得ることができ、太陽電池の変換効率を向上させることができる。このタンデム構造によりモジュール変換効率は12%まで向上しているが、結晶Si系と比較するとまだまだ劣っていると言える。一方で、生産工程が顕著に短縮され、材料費も削減されていることから、価格面で優れていること、また、温度特性に優れているというメリットがある。

この結晶系Siと薄膜系Siを組み合わせたものがHIT太陽電池である。HIT太陽電池は、単結晶Siウエハにa-Siを堆積させた構造であり、a-Siと単結晶Siでヘテロ接合を形成している。この構造によって、パナソニックが101.8 cm^2 角という実用サイズにおいて、変換効

率 24.7%を達成している。また、Back Contact(BC)構造と HIT 構造を組み合わせた Hetero Back contact(HBC)構造によって、実用サイズ 143.7cm^2 で Si 系の世界最高変換効率である 25.6%を更新した。³⁾ HIT 構造の太陽電池は、結晶系 Si 太陽電池の中でも特に高変換効率であり、温度特性が高いというメリットがあるが、異なる a-Si 層を 4 層形成するため製造コストが非常に高くなるということや、セルの構造が極めて複雑であることがデメリットとして挙げられる。

次に、化合物太陽電池について説明を行う。図 1.2.3 に化合物薄膜太陽電池の構造図を示す。GaAs 系の太陽電池は、InGaP/GaAs/InGaAs 構造にて、シャープが 37.9%を達成している。³⁾ この系統の太陽電池は、高性能であるが、価格が著しく高価であるため、現在は、宇宙用の太陽電池としてのみでの実用化に至っている。CdTe 太陽電池は、米国の First Solar 社が、小型サイズ 0.478cm^2 で変換効率 20.4%の最高変換効率を達成している。³⁾ 該社は、高効率化だけでなく、低価格化も実現し、量産化にも成功している。その生産規模は、既に年間 1GW を超えており、CdTe 太陽電池は、広く世界に普及されるようになった。しかし、日本では、過去にカドミウム(Cd)によって発症したイタイイタイ病の被害を受けていることもあり、導入についてあまり積極的でないのが現状である。また、テルル(Te)はレアメタルであり、将来的に太陽電池の生産量が TW 級に広がった場合、材料調達で支障が出てくる懸念される。日本において、量産化に成功している化合物系の太陽電池は、Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)太陽電池である。ソーラーフロンティア社が、大量生産に唯一成功しており、宮崎県国富町に国内最大の 1GW スケールの太陽電池向上を稼働させたことが話題となった。また、該社は、小型サイズ 0.519cm^2 で、変換効率が 20.9%の世界最高水準の CIGS 太陽電池を作製した。³⁾ CIGS 太陽電池は、光吸収係数が高いことから、膜厚が $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度で太陽光を十分に吸収できる。そのため、材料の使用量が結晶系の太陽電池と比較して、非常に少ない。しかし、CdTe 太陽電池と同様に、レアメタルである In を使用しており、将来的に、材料調達において支障が出てくる懸念される。

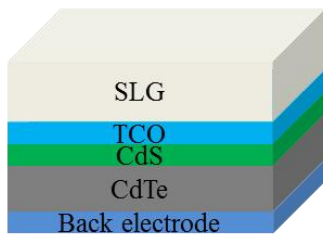
有機系の太陽電池は、シャープが色素増感型太陽電池で、11.9% (1cm^2) の効率を達成している。³⁾ 色素増感型太陽電池は、他の太陽電池ではない、デザイン性やカラーバリエーションに優れていることが特徴として挙げられる。また、近年、ペロブスカイト構造の太陽電池セルの変換効率の伸びが著しく、2002 年には変換効率が 2.2%であったものが、ここ数年の開発期間で、変換効率が 19.5%(KRICT)まで増加した。^{3,5)} 但し、有機系の太陽電池は、作製方法が他の太陽電池より簡易であることがメリットに挙げられる一方で、長期信頼性を確保できる技術が十分ではないため、量産化には至っていないのが現状である。図 1.2.4 に色素増感太陽電池とペロブスカイト太陽電池の構造図を示す。

それぞれの太陽電池に関して、多くの研究機関が研究開発に取り組んでおり、変換効率が近年急激に改善されている。米国の国立再生可能エネルギー研究所、National Renewable Energy Laboratory(NREL)が各太陽電池の最高変換効率の推移をグラフ化しているので図 1.2.5 に示す。

CIGS太陽電池



CdTe太陽電池



$\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}/\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}/\text{Ge}$
3 接合型太陽電池の構造

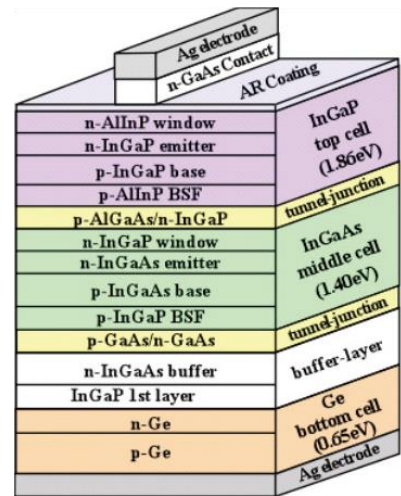
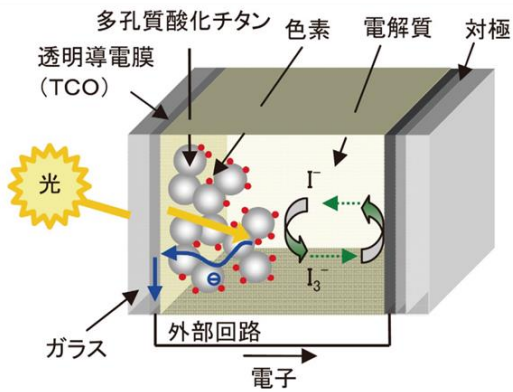


図 1.2.3 化合物太陽電池の構造図⁴⁾

色素増感型太陽電池



ペロブスカイト太陽電池

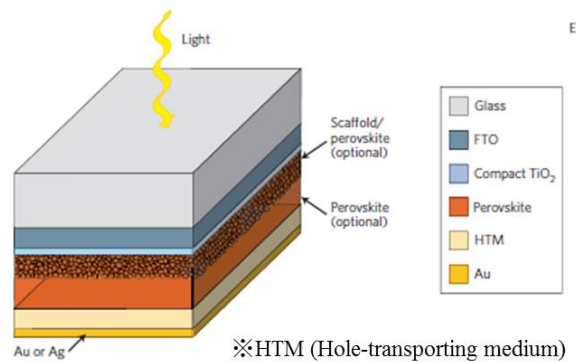


図 1.2.4 色素増感太陽電池とペロブスカイト太陽電池の構造図^{6,7)}

Best Research-Cell Efficiencies

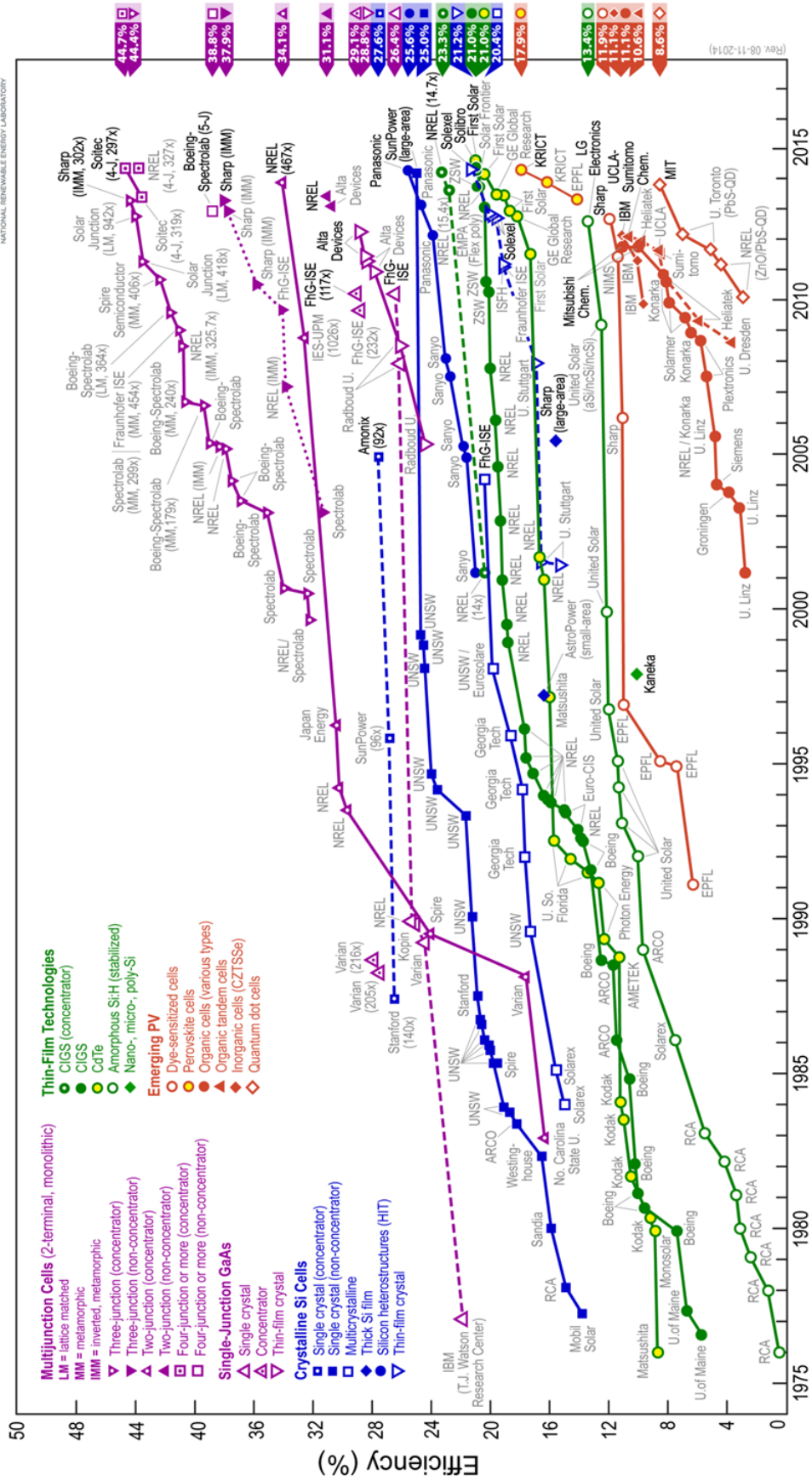


図1.2.5 各太陽電池の最高変換効率の推移⁸⁾

1.3 研究目的

「低炭素社会の実現のため、太陽光発電の導入規模を2020年に現状の20倍(28GW)を日本国政府の目標とする」と2009年4月9日、麻生内閣総理大臣が講演した。そのためには、太陽電池モジュールの高効率化、低コスト化、モジュールの信頼性の向上、モジュールだけではなく、太陽光発電システムの高性能化、信頼性の向上に向けた技術開発を行う必要がある。その中で、上記の目標を達成するためには、特に太陽電池モジュールの高効率化と低コスト化が重要な役割を担っており、その具体的な目標値は、モジュール変換効率を20%、モジュールコストを45円/Wと設定している。⁹⁾

1.2節で記述した通り、現在、地上用の太陽光発電モジュール(住宅用、商業用)として量産化に成功しているのは、結晶系Si太陽電池、薄膜Si太陽電池、CIGS太陽電池、CdTe太陽電池に限られる。結晶Si系太陽電池は、最も導入実績が高いFull Al-BSF構造の多結晶セルで、そのモジュール変換効率は、14%程度である。また、高効率なHIT構造において19.1%、IBC構造において20.1%が既に量産化されている。2014年8月現在、結晶Si系のモジュールは、平均価格が63.0円/Wで取引されている。¹⁰⁾ 結晶Si系モジュールに関しては、IBC構造において、既に2020年に達成すべき目標変換効率を達しているが、モジュールコストに関しては、目標値と比較して、約20円/Wの差が生じている。結晶Si系太陽電池の製造コストの大半は、材料であるSiウエハとAg電極である。また、高効率を達成しているHITやIBCでは、製造プロセスが複雑かつプロセス項数が多いため、製造コストは、他の結晶Si系太陽電池と比較して高価である。以上のことから、結晶Si系太陽電池では、大きなプロセス改善を伴うブレイクスルーがない限り、目標のモジュールコストを達成するのは非常に困難であると考えられる。

ソーラーフロンティア社とFirst solar社が高効率化技術と量産化技術を目覚ましく改善させていることもあり、化合物系の薄膜太陽電池の市場シェアが拡大している。現状での薄膜系太陽電池で最も太陽電池特性が高いのが、CIGS太陽電池であり、そのモジュール変換効率は、14%程度である。しかし、結晶Si系太陽電池と比較すると変換効率はまだまだ劣っている。しかし、近年、変換効率の改善は著しく、20%を超えるCIGS太陽電池が多数発表されるようになった。CIGS太陽電池は、結晶Si系のようにほぼ成熟された太陽電池ではなく、まだまだ不明な部分が多く開発段階の太陽電池である。そのため、更なる高効率化が期待されている。モジュールのコストに関しては、現在、平均価格が66.7円/Wで取引されている。⁹⁾ 薄膜太陽電池であることで搭載材料は少ないが、InやGaといった高価な材料を使用しているため、結晶Siモジュールと比較して、大きく取引価格が下回っているわけではない。また、将来の導入規模を考えた時に、Inといったレアメタルは、材料の調達不安定となることが推測され、価格が高騰化することが予想される。

このような背景から、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe)太陽電池が注目を集めている。¹¹⁻¹⁶⁾ 2014年現在、CZTSSe太陽電池の開発は、数多くの研究機関が精力的に進めており、ここ数年間

での変換効率の改善は著しい。IBM とソーラーフロンティアのグループが、12.7%を達成しており、それが 2014 年現在の世界最高変換効率となっている。¹⁷⁾ CZTSSe 太陽電池が、注目を集めている理由として、①レアメタルである In を使用しないことから、将来予想される TW 級の生産規模に十分対応できるポテンシャルを持つこと、②In や Ga の代替材料として Zn と Sn といった比較的安価な材料を使用すること、③理論変換効率が 30%以上であり 20%を超えるモジュールを量産化ができる可能性を持つこと、④CIGS 太陽電池の技術を応用できること、が挙げられる。¹⁸⁾

以上のことから、2020 年の導入規模、モジュール変換効率、モジュールコストを、CZTSSe 太陽電池において達成するために、CZTSSe 太陽電池セルの高効率化に向けた要素技術の開発を行うことを本研究の目的としている。具体的な内容として、まず、CZTSSe と CIGS の物性比較を行うことで、CZTSSe の特徴について調査を行った。その後、高効率 CIGS 太陽電池において既に実用化されているバンドギャップグレーディング構造を CZTSSe 吸収層に適用した場合の優位性に関して、シミュレーションを用いて調査した。実デバイスの作製においては、太陽電池化プロセスに新たに表面処理と熱処理を加えたときの効果について評価した。また、CZTSSe 太陽電池セルのヘテロ接合を高品質化するために、バッファ層と吸収層界面の評価、新規バッファ層の導入についての検討を行った。

第 1 章の参考文献

- 1) 浜川圭弘、桑野幸徳、太陽エネルギー工学、培風館 (1994).
- 2) 金澤祐治 (資源エネルギー庁)、第 11 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム (2014).
- 3) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 22, 701 (2014).
- 4) www.sharp.co.jp/corporate/rd/35/pdf/100_07_A4.pdf.
- 5) A. Kojima, K. Teshima, T. Miyasaka, Y. Shirai, in *Proc. 210th ECS Meeting (ECS, 2006)*.
- 6) <http://www.sharp.co.jp/corporate/rd/35/pdf/>.
- 7) M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, *Nat. Photonics*, 8, 506 (2014).
- 8) http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
- 9) D. Hironiwa, Noriyuki Sakai, Takuya Katou, Hiroki Sugimoto, Ryo Takai, Jakapan Chantana, and Takashi Minemoto, *Ext. Abstr. (61th Spring Meet. 2014)*; Japan Society of Applied Physics, 17p-F8-6.
- 10) *PV insights.com* (2014/8/18).
- 11) S. Siebentritt, *Thin Solid Films*. 10, 1016 (2013).
- 12) S. W. Shin, J. H. Han, Y. C. Park, G. L. Agawane, C. H. Jeong, J. H. Yun, A. V. Moholkar, J. Y. Leef, and J. H. Kim, *J. Mater. Chem.* 22, 21727 (2012).
- 13) H. Katagiri, *Thin Solid Films* 480, 426 (2005).
- 14) D. Aaron, R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, *Prog. Photovoltaics. Res. Appl.* 10, 1160 (2011).
- 15) B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey, and S. Guha, *Prog. Photovoltaics. Res. Appl.* 21, 72 (2013).
- 16) M. Patel and A. Ray, *Physica B* 407, 4391 (2012).
- 17) J. Kim, H. Hiroi, T. K. Todorov, O. Gunawan, M. Kuwahara, T. Gokmen, D. Nair, M. Hopstaken, B. Shin, Y. S. Lee, W. Wang, H. Sugimoto, D. B. Mitzi, High Efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells by Applying a Double $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ Emitter, *Adv. Energy Mater.* 10, 1-5 (2014).
- 18) S. Siebentritt, *Thin Solid Films*. 10, 1016 (2013).

第2章 CZTSSe 太陽電池について

2.1 CZTSSe 太陽電池の研究背景

現在、CIGS 太陽電池や CdTe 太陽電池といった化合物薄膜太陽電池の市場シェアが拡大している。その1つの理由として、結晶 Si 系太陽電池と比較して、搭載材料が少なく製造プロセスが簡略化されているため、モジュールコストが同等またはやや低いレベルに達したからである。しかし、これらの太陽電池は、レアメタルである In、または、Te を使用しているため、将来の材料調達の問題が付き纏う。In の地殻埋蔵量は 0.05 ppm であり、その埋蔵量は限られている。¹⁾ また、将来見込まれる TW 級の生産量を達成するためには、年間で In が 10,000 t 必要となる。現在、In の生産が可能な量は、年間で 600 t であり、十数倍の生産規模の拡大も必要とされる。²⁾ Te に関しては、In より地殻埋蔵量が更に低く、0.001 ppm 程度であり、In よりも問題は深刻であると言える。³⁾ それに対して、CZTSSe 太陽電池では、In の代替材料として使用される Zn と Sn の地殻埋蔵量は、それぞれ 71 ppm、5.5 ppm であり、材料が豊富である。³⁾ レアメタルについて将来的な問題についてのみ述べたが、レアメタルは現在でも高価格で取引をされているため、これらの材料がモジュール価格を引きあげているのは明らかである。2014 年 7 月において、CIGS の材料である In の建値は 72 円/g、Ga の建値は 100 円/g である。^{4,5)} それに対して、CZTSSe の材料である Sn の建値は 3.7 円/g、Zn は 0.26 円/g で非常に安価である。⁶⁾ よって、CZTSSe 太陽電池が量産化できるようになれば、材料費を格段に低下できるようになり、我が国の 2020 年目標値であるモジュールコスト 45 円/W の達成に近づく。よって、CZTSSe 太陽電池の開発は非常に重要な技術であると言える。

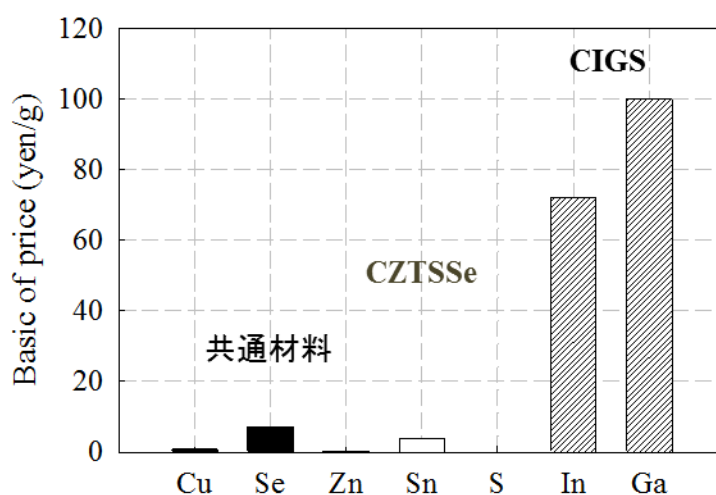


図 2.1 使用材料の建値を比較 ^{4,6)}

2.2 CZTSSe の特徴

CZTSSe の結晶構造は、ケステライト型構造である。ケステライト構造は、CIGS のカルコパイライト構造の In と Ga の部分を Zn と Sn に置き換えた構造である。(図 2.2.1)

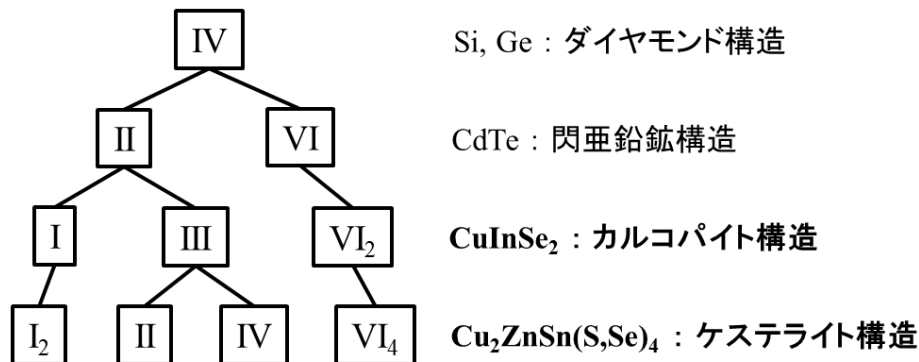


図 2.2.1 半導体の構造の関係性

ケステライト構造の骨格は、ダイヤモンド構造を 2 つ積み重ねた構造である。ケステライト構造と類似した構造に、スタナイト構造があり、c 軸に沿って(Cu,Sn)層、(Se,S)層、(Cu, Zn)層、(Se,S)層のように規則配列した構造がケステライト構造であり、c 軸に沿って(Zn, Sn)層、(Se,S)層、Cu 層、(Se,S)層というように規則配列した構造がスタナイト構造である。(図 2.2.2) カルコパイライト構造、ケステライト構造、スタナイト構造では、アクセプタ欠陥の形成エネルギーが、ドナー欠陥より低いため、n 型半導体にはならず、p 型半導体になりやすい。よって、CZTSSe、CIGS は p 型半導体になりやすい。⁸⁾

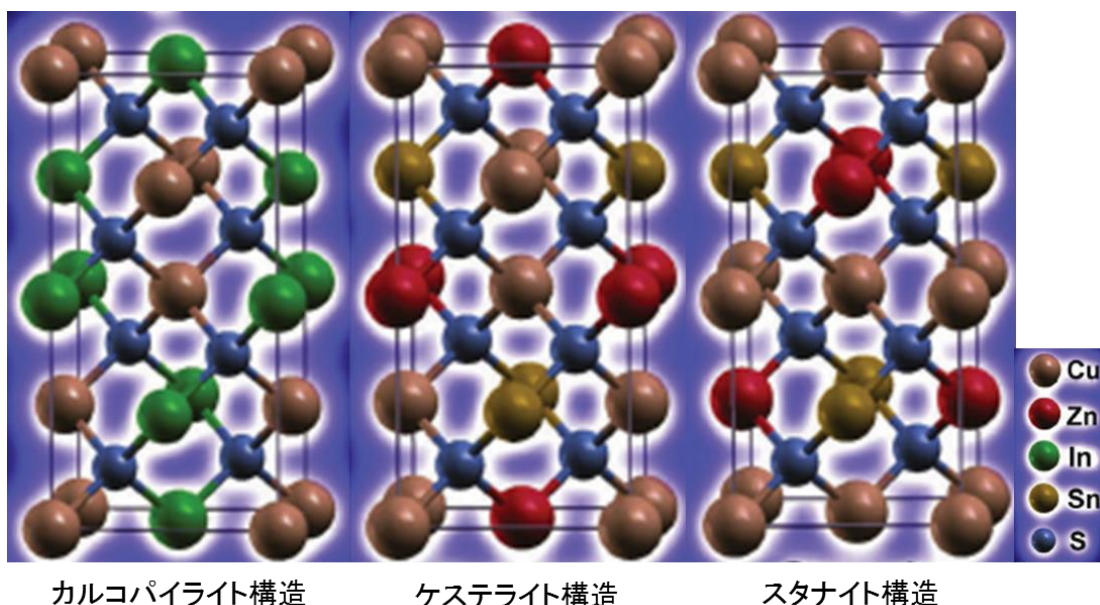


図 2.2.2 カルコパイライト構造、ケステライト構造、スタナイト構造⁷⁾

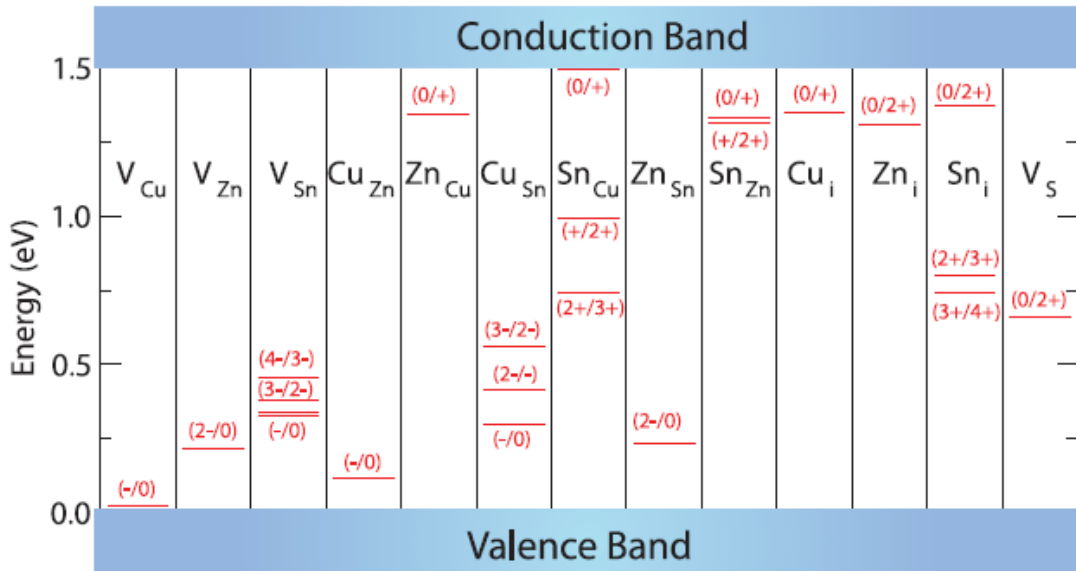


図 2.2.3 CZTS のバンドギャップ内に内在する欠陥のイオン化レベル⁷⁾

図 2.2.3 に、CZTS のバンドギャップ内の内在する欠陥のイオン化レベルを示す。カルコパイライト構造と比較して、ケステライトとスタナイト構造の方が、構成元素が多い。そのため、CIGS に比べて、CZTSSe の方が内在の欠陥種が多い。その内、 Cu_{Zn} 、 V_{Cu} 、 Zn_{Sn} 、 V_{Zn} 、 Cu_{Sn} の 5 種類は、Cu-poor な CZTS において、形成エネルギーが低いため形成されやすい。その中でも特に、 Cu_{Zn} は、 V_{Cu} 、 Zn_{Sn} より形成エネルギーが低いことから、 Cu_{Zn} が、CZTSSe の主要なアクセプタであると考えられている。⁸⁾

第一原理計算によって計算された CIGS と CZTS の相図を図 2.2.4 に示す。

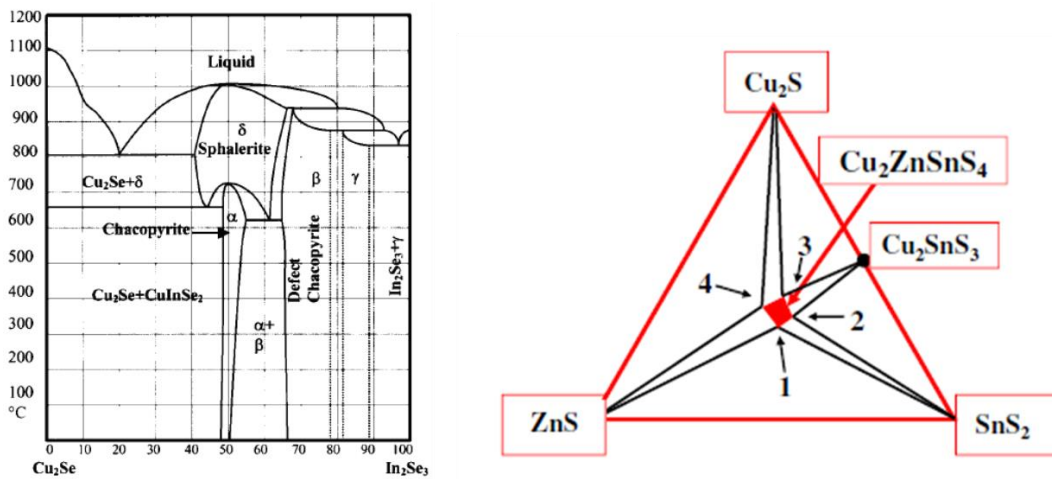


図 2.2.4 CIGS と CZTS の相図^{9,10)}

この図からわかることは、CZTS は、CIGS と比較して安定状態な部分が小さいということである。つまり、これは、CZTS または CZTSe を形成するとき、CIGS と比較して、副産物である異相 Cu_xS , ZnS , SnS , Cu_2SnS_3 、が形成されやすいことを意味する。特に Zn の扱いには注意する必要がある、Zn が多すぎると ZnS が、Zn が少なすぎると Cu_2SnS_3 が形成される。

CZTSSe は、 $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})$ 比を変化させることで、 E_g を 1.0eV から 1.5eV の範囲で制御することが可能である。^{7,11)} CZTSe の場合は E_g が 1.0eV、CZTS の場合は E_g が 1.5eV と報告されている。CIGS でも同様に、 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比を変化させることで、 E_g を 1.0 から 1.7eV の範囲で制御することが可能であることがよく知られている。(図 2.2.5)^{12,13)} この場合、 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比によって変化するのは、伝導帯底部 (E_c) のみであり、価電子帯頂部 (E_v) はほぼ変化しないと報告されている。¹⁴⁾ CZTSSe では、 $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})$ によって E_g が変化することは上記で述べたが、 E_g の変化の仕方は 2 種類報告例があり、現状では定まっていない。1 つは、 $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})$ 比に伴って、 E_c と E_v が両方動くモデルと、もう 1 つは、 E_c のみが動くモデルである。^{7,15)} このとき、どちらの説においても、 E_c と E_v はほぼ直線的に変化するとされている。(図 2.2.6)

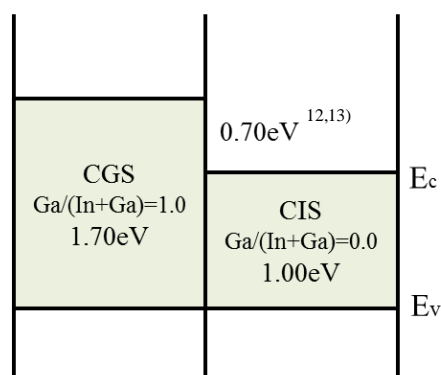


図 2.2.5 CIS と CGS のバンドオフセット^{12,13)}

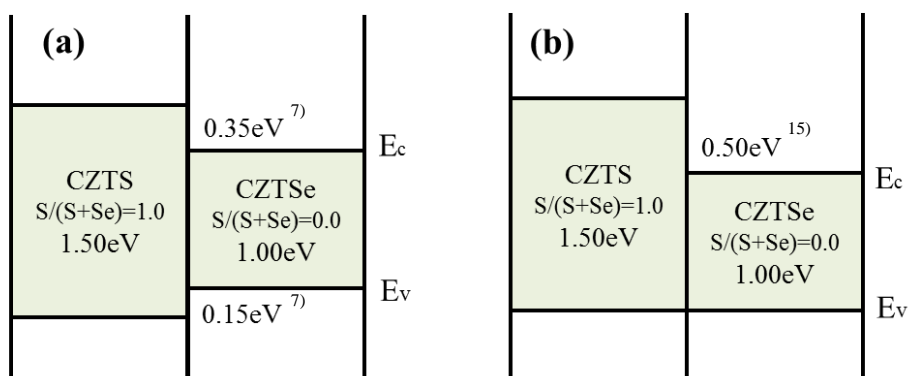


図 2.2.6 CZTS と CZTSe のバンドオフセット^{7,15)}

2.3 CZTSSe 吸収層の作製方法

CZTSSe の太陽電池特性は、CIGS や CdTe といった他の薄膜系太陽電池と比較して低い
ため、高効率化のために様々な方法での成膜が取り組まれている。¹⁴⁾ その中でも、実績のあ
る3種類の方法を紹介する。

まず、比較的多くの研究機関が採用している成膜方法として、真空プロセスによって合
金プレカーサーを作製して、硫化またはセレン化を行い、CZTSSe を作製する方法がある。
^{17,18)} (図 2.3.1) 合金プレカーサーを作製する方法は、主にスパッタリング、蒸着法が挙げら
れる。硫化またはセレン化時に、構成元素である Se,S が吸収層から脱離しやすいこと、Sn
が再蒸発しやすいことから、高圧力下での熱処理や Sn を供給しながらの熱処理など様々な
工夫がされている。本研究では、ソーラーフロンティア社と共同研究を行っているため、
我々は該社で作製された CZTSSe 吸収層を使用している。我々が用いている CZTSSe 吸収層
は、スパッタリング後に硫化とセレン化を加えることによって作製されている。¹⁹⁾

次に、CIGS 太陽電池において最も実績が高い同時蒸着法がある。^{20,21)} CIGS 太陽電池で
は、高い変換効率が実現されているが、CZTSSe 太陽電池においては、上記にも述べた Se,S
の脱離、Sn の再蒸着により、成膜が困難である。NREL では、高速蒸着や Sn 高圧下での蒸
着処理によって 9.2% と高い変換効率を得ている。²²⁾

最後に、非真空プロセスとアニールによる成膜プロセスについて紹介する。CZTSSe 太陽
電池の世界最高変換効率 12.7% (0.421cm^2) は、この方法を用いて達成されている。²³⁾ IBM
はヒドラジン懸濁液をグローボックス内でスピコートによって成膜し、アニールするこ
とによって CZTSSe 吸収層を作製している。²⁴⁾ 非真空プロセスを用いていることから、装
置コストを低減できるメリットがあるが、大気中では発煙反応を起こすヒドラジンを使用
していることから危険性が高いことがデメリットとして挙げられる。

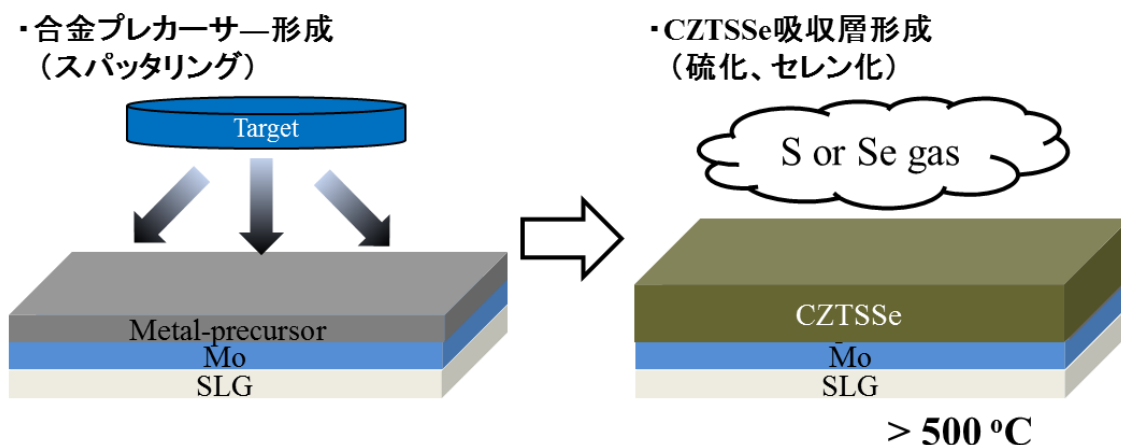


図 2.3.1 CZTSSe 吸収層の作製方法

2.4 CZTSSe 太陽電池セルの作製方法

本研究で作製した太陽電池セルの作製方法について述べる。CTZSSe 太陽電池は、前節でも述べたように共同研究先であるソーラーフロンティア社で作製されたものを使用している。作製方法は、スパッタリングによって、合金プレカーサーを成膜し、硫化とセレン化を施すことによって、CZTSSe 吸収層が作製されている。該社で作製された CZTSSe 吸収層は面内の均一性が優れており、5cm x 5cm の基板内では、構成元素の組成の分布、電気特性はほぼ均一である。

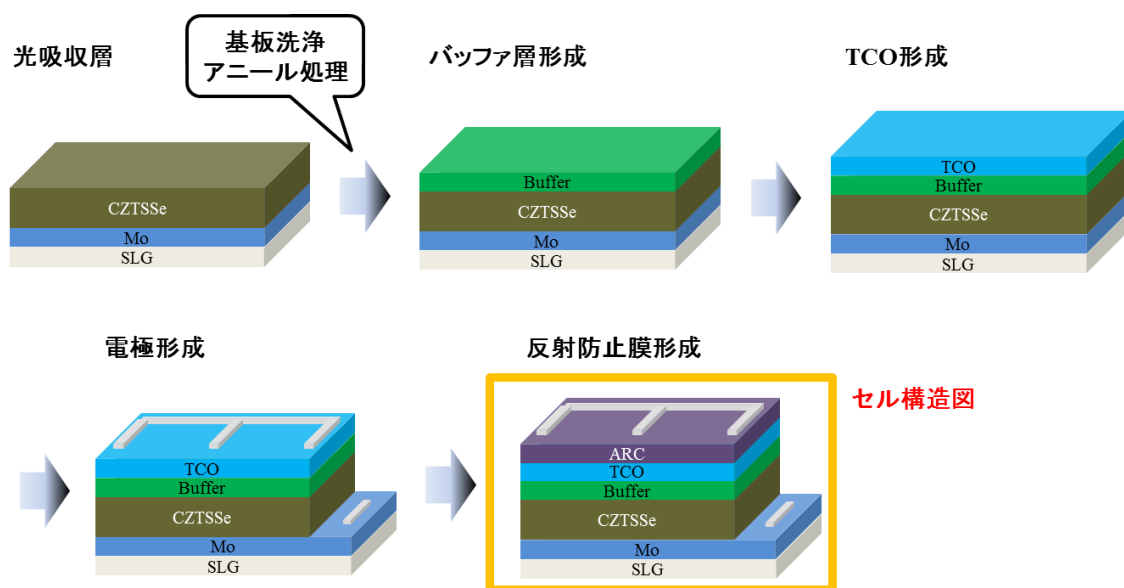


図 2.4.1 太陽電池セルの作製方法と構造図

本研究で作製している太陽電池セルの作製方法と構造図を図 2.4.1 に示す。受光面側から、取り出し電極/反射防止膜/透明導電膜/バッファ層/CZTSSe 吸収層/Mo 裏面電極/SLG となっている。なお、反射防止膜には絶縁材料を用いているため、透明導電膜上に形成された取り出し電極以外の部分に反射防止膜は形成されている。また、Mo 裏面電極から測定用プローブで直接電流を取り出すことができないため、Mo 裏面電極上にも取り出し電極を形成している。

太陽電池セルの作製方法について説明を行う。まず、CZTSSe 薄膜に対して、基板洗浄処理、アニール処理を行う。この効果については、5 章において実験結果を踏まえて詳細に記述する。

次にバッファ層を CZTSSe 吸収層上に形成する。バッファ層には高抵抗な CdS や ZnO などが用いられる。CIGS や CZTSSe 吸収層は、硫化やセレン化によって、合金プレカーサーを結晶成長させるため、その際に、大きなラフネスが形成されることや裏面電極に達する

ポイドが形成されることがある。そのため、高抵抗のバッファ層によって、CZTSSe 吸収層表面を完全に覆うことで、太陽電池セルのシャントパスを除去することが可能である。また、バッファ層の材料の選定によって、電子親和力と E_g を変化させることが可能である。このバッファ層の最適化によって、伝導帯位置オフセット (CBO) の最適化や短波長感度の向上による太陽電池特性の改善が可能である。この効果については、6 章において実験結果を踏まえて詳細に記述する。

次に透明導電膜 (TCO) をバッファ層上に形成する。TCO の役割として、拡散電位を生成すること、入射光によって発生した電子を収集すること、取り出し電極との接触抵抗を低減させることが挙げられる。TCO には、高い導電性と高い透過性が望まれる。TCO 内のドナー濃度が高いと、太陽電池セルの拡散電位が高くなり、開放電圧 V_{oc} を高くする理由の 1 つとなる。また、膜中の抵抗率が低くなることで、キャリア生成された部分から、取り出し電極までのキャリアの収集がスムーズに行われることになり、結果として、太陽電池セルの直列抵抗を低下させ、曲線因子 (FF) の向上に繋げることができる。しかし、TCO のドナー密度が多くなると、Free carrier absorption が起こり、TCO の長波長側の透過率が著しく低下するため、短絡電流密度 (J_{sc}) の低下が起こる。現在、TCO として使用されている代表的な材料として、ITO、ドーパントを含んだ ZnO がある。現在、CIGS、CZTSSe 太陽電池の世界最高変換効率を達成したセルに用いられている TCO は ITO である。本研究では、In フリーの太陽電池の開発を目的としているため、In を使用している ITO は使用せず、ZnO に Al ドーピングを行った AZO を使用している。この AZO は、AZO ターゲットを用いて、RF マグネトロンスパッタリングによって成膜している。

次に、TCO と Mo 裏面電極の上に、取り出し電極を形成する。取り出し電極の材料には、抵抗加熱蒸着機によって成膜した Al を用いた。本研究では、受光面側の電極パターンを 2 種類用いている。プロジェクトの開始時点では、セル面積が 0.16cm^2 、アクティブ面積が 0.12cm^2 となる電極パターン(a)を用いていたが、途中からセル面積が 0.31cm^2 、アクティブ面積が 0.25cm^2 となる電極パターン(b)を用いることになった。(図 2.4.3) その理由として、本研究で行われている要素技術の開発は、実デバイスへの応用が期待されるものであり、太陽電池セルの大型化をする必要があるためである。CZTSSe 吸収層の面内均一性が優れていることから、大型化によるセルの変換効率の低下は現状では見られていない。

最後に、メカニカルスクライブによって、太陽電池セルの pn 分離をおこなっている。TCO をスパッタリングによって形成する際に、基板端面にも、AZO が成膜されることから、AZO と Mo 電極が接触し、漏れ電流のパスが形成されてしまう。この漏れ電流のパスを除去するため、全てのセルにおいてスクライブを行った。また、このスクライブによって、セル面積の大きさを決定している。

上記した基板洗浄からメカニカルスクライブまでを行うことで太陽電池セルを作製することができる。また、反射防止膜となる MgF_2 を透明導電膜上に成膜している場合がある。(図 2.4.3.c)

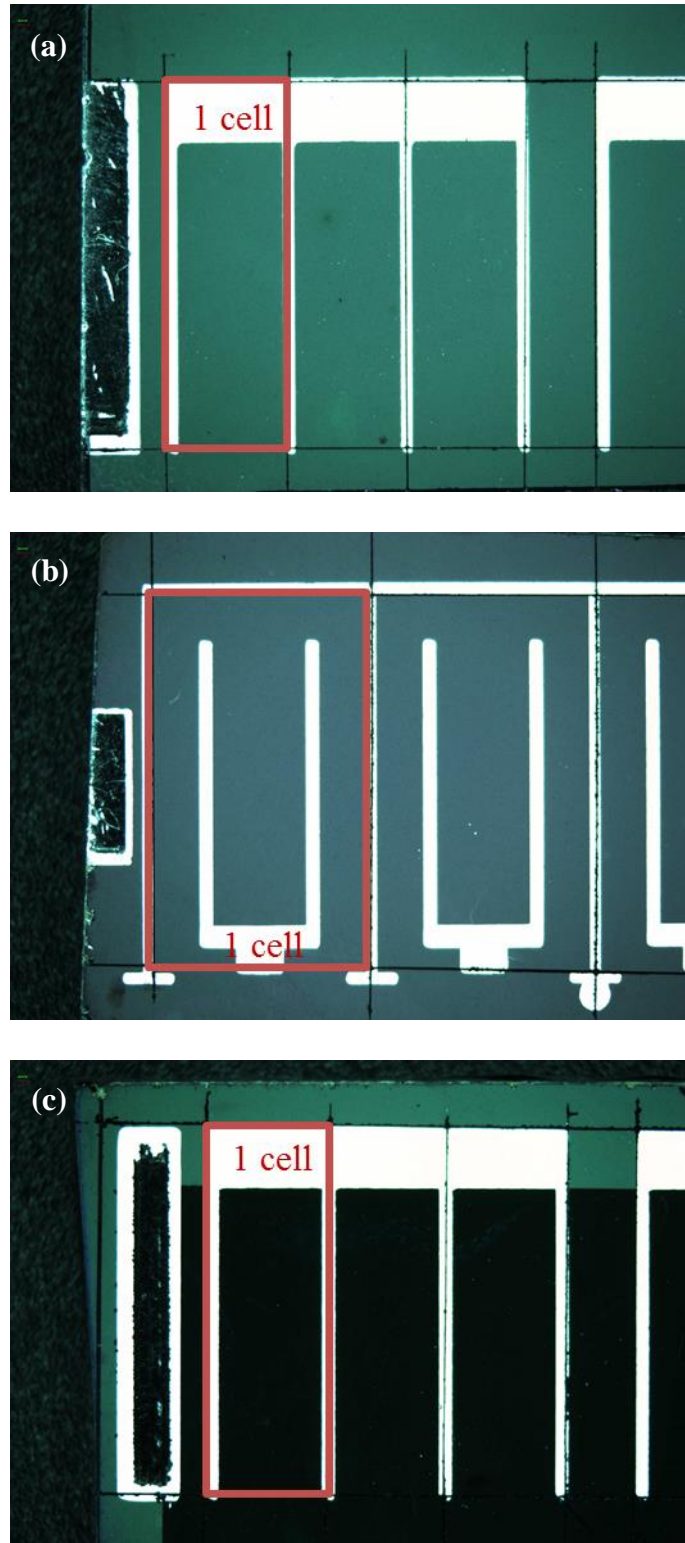


図 2.4.5 CZTSSe 太陽電池セル (a) アクティブエリア 0.12 cm^2
(b) アクティブエリア 0.25 cm^2 , (c) アクティブエリア 0.12 cm^2 (AR 付)

第2章の参考文献

- 1) Tolcin AC. 2011 USGS indium commodity summary. See <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/mcs-2011-indiu.pdf>.
- 2) Phipps G, Mikolajczak C, Guckes T. 2008 Indium and gallium: long-term supply. *Renew. Energy Focus* 9, 58 (2008).
- 3) Taylor SR, McLennan SM. 1985 *The continental crust: its composition and evolution: an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*. Palo Alto, CA: Blackwell Scientific Publishing.
- 4) <http://www.bnet-japan.com/market/>
- 5) 小谷太郎、宇宙で一番美しい周期表入門、青春新書インテリジェンス、2007.
- 6) <http://www.tokkin.co.jp/tatene>
- 7) A. Walsh, S. Chen, S. Wei, and X. Gong, *Adv. Energy Mater.* 2, 400 (2012).
- 8) I. Repins, N. Vora, C. Beall, S. Wei, Y. Yan, M. Romero, G. Teeter, H. Du, B. To, M. Young, and R. Noufi. In *Materials Res. Soc. Spring Meeting, San Francisco, CA, 25–29 April 2011*. See <http://www.nrel.gov/docs/fy11osti/51286.pdf>.
- 9) J. S. Park, Z. Dong, S. Kim, and J. H. Perepezko, *J. Appl. Phys.* 87, 3683 (2000).
- 10) T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 04DP07, (2011).
- 11) S. Siebentritt, and S. Schorr, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 20, 512 (2012).
- 12) M. Murata, D. Hironiwa, N. Ashida, J. Chantana, K. Aoyagi, N. Kataoka, and T. Minemoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 04ER14 (2014).
- 13) A. Chiril, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y. E. Romanyuk, G. Bilger, and A. N. Tiwari, *Nat. Mater.* 10, 857 (2011).
- 14) J. S. Park, J. Seo, S. W. Park, W. J. Jung, N. M. Park, J. Kim, and C. W. Jeon, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 10NC21 (2012).
- 15) N. Terada, *Ext. Abstr. (60th Spring Meet., 2013); Japan Society of Applied Physics*, 27p-G5-2.
- 16) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 22, 701 (2014).
- 17) H. Katagiri, *Thin Solid Films* 480, 426 (2005).
- 18) A. Redinger, D. M. Berg, P. J. Dale, and S. Siebentritt, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 3320 (2011).
- 19) T. Kato, H. Hiroi, N. Sakai, and H. Sugimoto, *Proc. 28th European Photovoltaic Solar Energy Conf. Exhib., 2013*, P2125.
- 20) S. Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, S. Ishizuka, and K. Matsubara, *Prog. Photovoltaics. Res. Appl.* 18, 453 (2010).
- 21) T. Nakada, *Electron. Mater. Lett.* 8, No. 2 179 (2012).

- 22) I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W. C. Hsu, A Goodrich, and R. Noufi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 101, 154 (2012).
- 23) J. Kim, H. Hiroi, T. K. Todorov, O. Gunawan, M. Kuwahara, T. Gokmen, D. Nair, M. Hopstaken, B. Shin, Y. S. Lee, W. Wang, H. Sugimoto, D. B. Mitzi, High Efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells by Applying a Double $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ Emitter, *Adv. Energy Mater.* 10, 1-5 (2014).
- 24) S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, *Energy Environ. Sci.*, 5, 7060, (2012).

第3章 CZTSSe 太陽電池の評価

3.1 CZTSSe 吸収層の評価

3.1.1 CZTSSe 吸収層の形状評価

CZTSSe 吸収層の上面からの Scanning Electron Microscopy (SEM) 画像を図 3.1.1.1 に示す。図 3.1.1.1 から、CZTSSe の結晶粒径は、1~2 μm 程度の大きさである。断面 Transmission Electron Microscope (TEM) 像を、図 3.1.1.2 に示す。CZTSSe の厚みは、1~2 μm 程度であり、1 つの結晶粒が CZTSSe 吸収層の表面から裏面まで達していることがわかる。CZTSSe の結晶粒界については、どのような特性を持っているかは未知だが、CIGS と同様にポテンシャルバリアを形成している可能性があるため、吸収層の表面から裏面までに存在しないことが望ましい。¹⁾

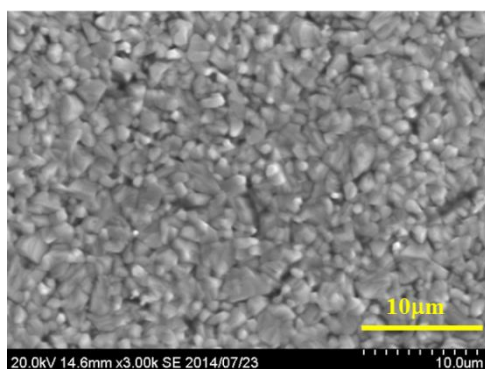


図 3.1.1.1 CZTSSe 吸収層の SEM 像

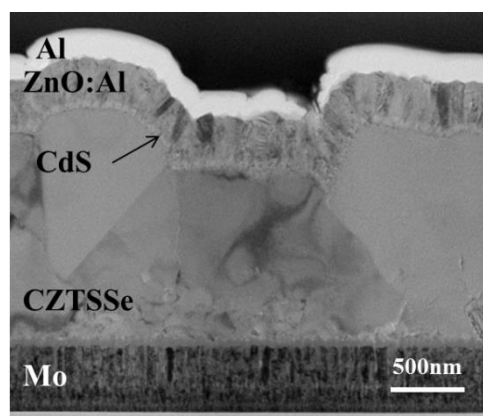


図 3.1.1.2 CZTSSe 太陽電池の断面 TEM 像

Atomic Force Microscopy (AFM) によって、CZTSSe の凹凸評価を行った。鳥瞰図を図 3.1.1.3(a)に、面内粗さ解析結果を図 3.1.1.3(b)に示す。この結果から、得られた二乗平均粗さ (RMS) は 164nm であった。同時に測定を行った蒸着法で作製した CIGS は 3.1nm であり、CZTSSe 吸収層の表面では非常に凹凸が大きいことがわかった。

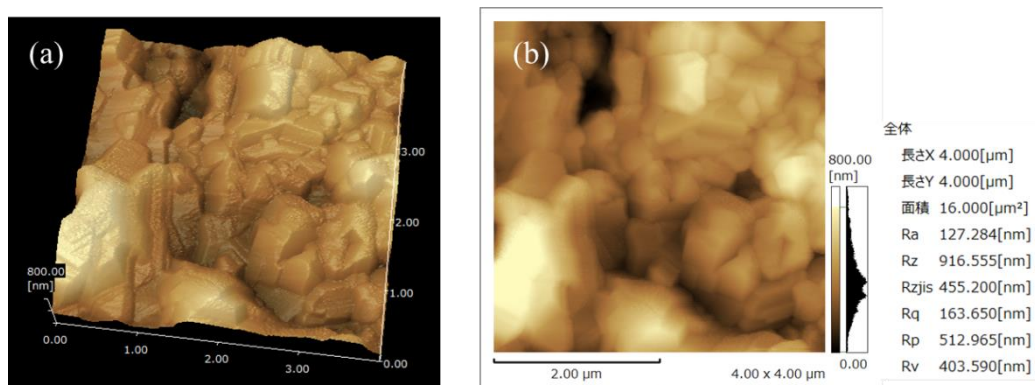


図 3.1.1.3 (a)AFM 鳥瞰図 (b)AFM 面内粗さ解析

3.1.2 CZTSSe 吸収層の構成元素の評価

CZTSSe 吸収層の構成元素を評価するために、SEM-Energy Dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS)によって分析を行った。EDS を評価するための加速電圧は 20kV とし、CZTSSe 吸収層の深さ方向全体を評価した。分析結果を、表 3.1.2.1 に示す。Cu/(Sn+Zn)比が 0.79、Zn/Sn 比が 1.12 であり、高変換効率が得られる CZTSSe で報告されている、Cu-poor、Zn-rich の状態であるということがわかった。²⁴⁾

表 3.1.2.1 SEM-EDS での CZTSSe 組成分析結果

(atm/%)						
Cu	Zn	Sn	S	Se	Cu/(Sn+Zn)	Zn/Sn
21.2	14.2	12.7	5.23	46.6	0.79	1.12

CZTSSe 吸収層内で構成元素の組成比にムラがないかを評価するために、EDS のマッピングを行った。その結果を図 3.1.2.1 に示す。マッピングの結果から、構成元素の面内ばらつきはほぼないということがわかった。

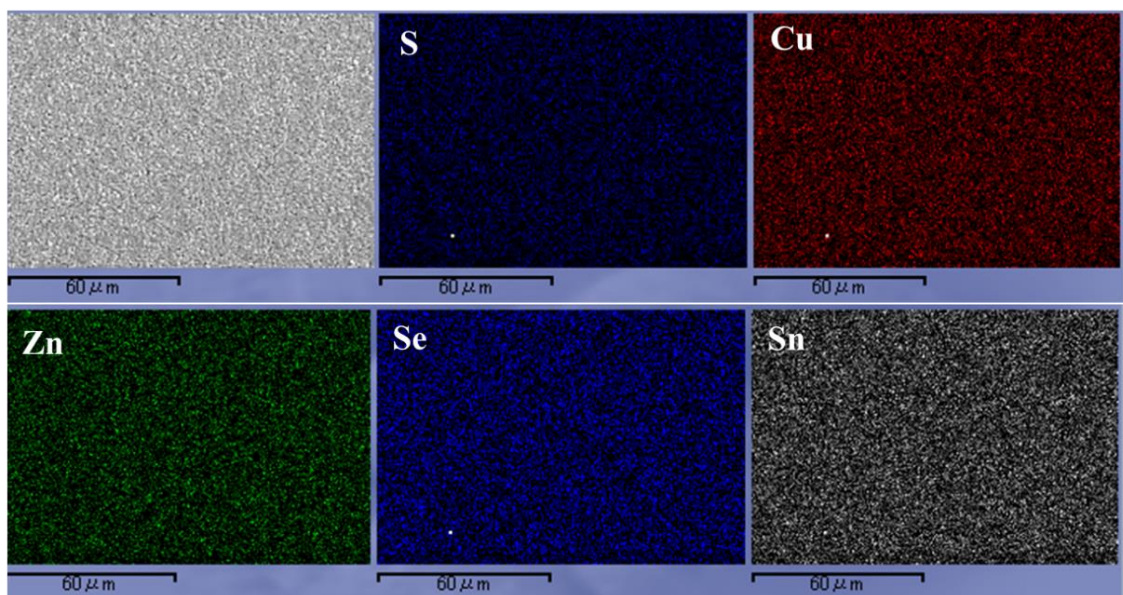


図 3.1.2.1 SEM-EDS による構成元素の面内分析

また、CZTSSe 吸収層内に副産物である異相 Cu_xS 、 ZnS 、 SnS 、 Cu_2SnS_3 の有無を分析するため、X-ray Diffraction (XRD)で評価を行った。XRD は、Grazing Incidence X-ray Diffraction (GI-XRD)を用い、入射角度を $\omega = 0.1 \sim 3^\circ$ まで変化させ、CZTSSe 表面から吸収層全体の評価を行った。 $\omega = 0.1^\circ$ のときの X 線の侵入深さが 40 nm であり、 $\omega = 3.0^\circ$ のときの侵入深さが 1.2 μm である。また、CZTSSe 吸収層内に Cu_xS が存在する場合、XRD で評価すると CZTSSe のピークと Cu_xS のピークが重なり、 Cu_xS の存在を見落としてしまう場合がある。そのため、

ラマン分光による評価も加えて実施した。ラマン分光の励起光には、YAG レーザー第 2 高調波で波長が 532nm のレーザー光を用い、CZTSSe 表面から約 0.3 μm の領域の評価を行った。XRD の評価結果を図 3.1.2.2 に、ラマン分光の評価結果を図 3.1.2.3 に示す。図 3.1.2.2 から、GI-XRD の X 線入射角度を高くするに伴い、検出強度が強くなっている。これは、入射角度を下げると CZTSSe 吸収層表面で入射 X 線が反射されやすくなるからである。GI-XRD での分析結果から、CZTSSe 表面付近では、位相の存在は確認できず、裏面側で、ZnS と Cu_xS の存在が確認できた。また、ラマン分光においては、CZTSSe のピークしか確認できず、表面から 0.3 μm の深さまで、異相が高濃度に存在することはないことがわかった。

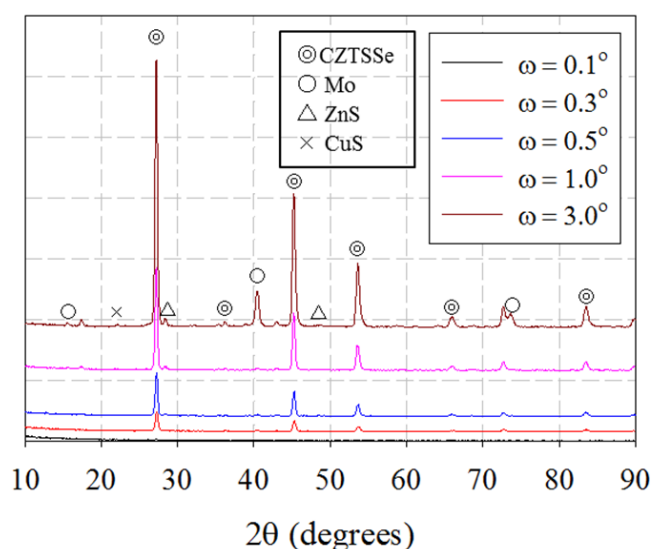


図 3.1.2.2 CZTSSe 吸収層の GI-XRD 評価結果

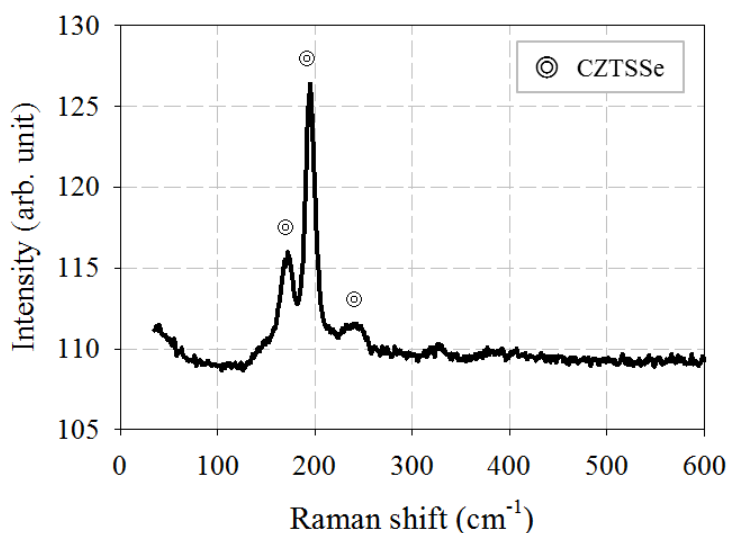


図 3.1.2.3 CZTSSe 吸収層のラマン分光評価結果

3.1.3 CZTSSe 吸収層のホール効果の評価

CZTSSe 吸収層の抵抗率 ρ 、キャリア濃度、正孔の移動度 μ_h を測定するために、ホール効果の評価を行った。ホール効果の測定条件を表 3.1.3.1 に示す。CZTSSe のパラメータを比較評価するために、CIGS 吸収層の評価も実施した。このとき、評価を行った CIGS は立命館大学において MBE で作製されたものであり、セル特性は 12%程度であった。ホール電圧を測定するために、Mo 電極なしの CZTSSe/SLG 基板、CIGS/SLG 基板を準備し、図 3.1.3.1 のようにプローブとサンプルを接触させた。測定結果を表 3.1.3.2 に示す。この表から、特徴的であるのが、CZTSSe は CIGS と比較して、正孔の移動度が顕著に小さいことである。この特徴は、我々の使用している CZTSSe 基板に限らず、多研究機関においても類似した結果が報告されている。⁵⁾ CZTSSe 吸収層の移動度が小さいのは、Spatial potential fluctuation の効果、または、再結合プロセスが、Band to Acceptor (FA) プロセス、または、Donor to Acceptor (DA) プロセスで支配的に行われていることが原因と考えられる。⁶⁾ この方法で測定したキャリア濃度と正孔の移動度は、実際に太陽電池で電子と正孔が移動する向きとは 90° 異なる方向において電流と電圧の変化を測定することで得られた結果である。よって、ホール効果で得られた情報は、多数の結晶粒界の情報を含んだものとなり、この内容を考慮して、結果の解釈を行う必要がある。

表 3.1.3.1 ホール効果測定条件

○オーミックチェック

抵抗測定方法		高抵抗
印加電圧	最小	0.1 μ A
	最大	1.0 μ A

○比抵抗測定

抵抗測定方法	高抵抗
印加電圧	1.0 μ A

○比抵抗測定

ホール測定方法	AC 電圧
抵抗測定方法	高抵抗
AC 磁場周波数	100mHz
ロックインアンプ	ミディアム
AD変換レンジ	100 μ V
アンプ利得	36dB
印加電圧	1.0 μ A

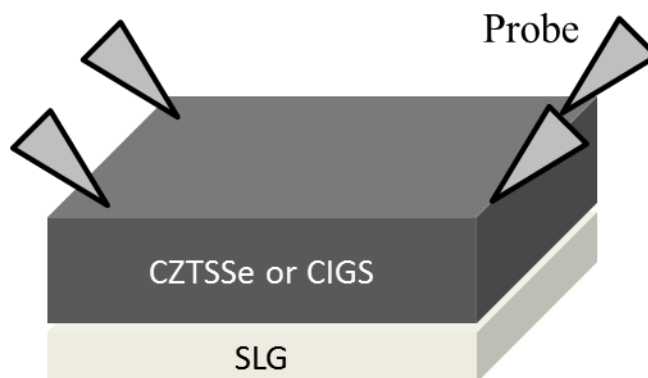


図 3.1.3.1 ホール効果測定時の電極固定方法

表 3.1.3.2 ホール効果の測定結果

	キャリアタイプ	正孔移動度	キャリア濃度	抵抗率
		μ_p (cm ² /Vs)	n (1/cm ³)	ρ (Ω cm)
CZTSSe	P	0.532	4.19×10^{16}	2.85×10^2
CIGS	P	2.32	1.44×10^{17}	1.87×10^1

3.1.4 CZTSSe 吸収層の Photoluminescence (PL) 評価

3.1.4.1 室温での CZTSSe 吸収層の PL 評価

CZTSSe 吸収層の再結合のメカニズムを調査するために PL 評価を行った。励起光には、波長 532nm、パルス幅 1ns、周波数 15kHz のレーザー光を用いた。レーザースポットは、0.8mm x 1.0 mm の楕円形を用いて、その面積は 1.02 mm²であった。このとき、レーザーの単位面積当たりの強度は、0.52 μ J/cm²であった。この強度にした理由は、100mW/cm²、AM1.5G の条件下において、E_g が 1.05eV の CZTSSe 基板で発生するキャリアの総量と合わせるためである。比較評価を行うために、セル特性が 10%程度 の CIGS の評価を同条件で測定した。図 3.1.4.1 に、典型的な CZTSSe と CIGS の PL スペクトルを示す。

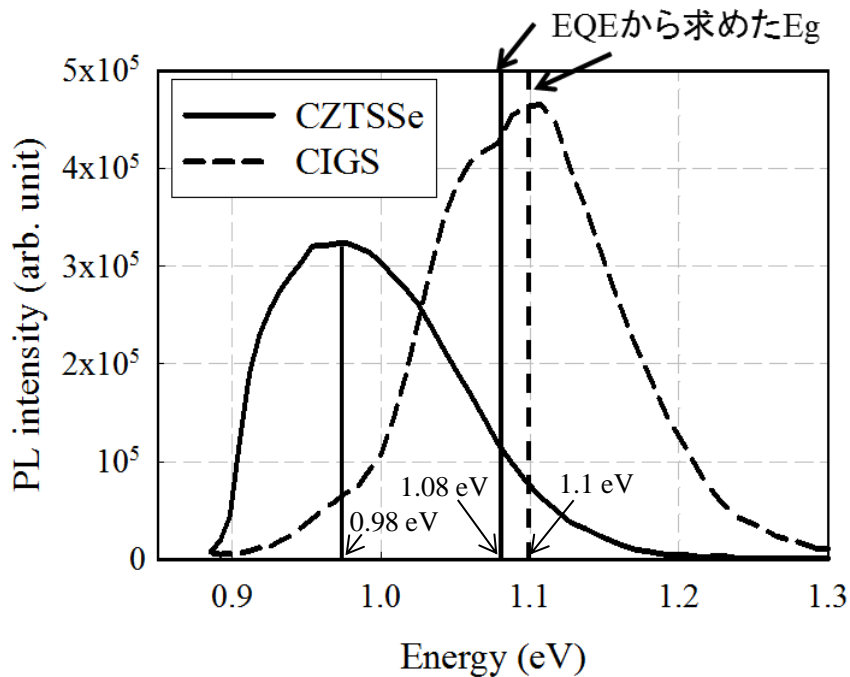


図 3.1.4.1 CZTSSe と CIGS の PL スペクトル

図 3.1.4.1 の結果から、外部量子効率(EQE)の吸収端から求めた吸収層の E_g より、PL のピーク位置のエネルギーが小さいことがわかった。CZTSSe では、EQE から求めた E_g は 1.08eV なのに対し、PL スペクトルのピークエネルギーが 0.98eV と、 0.1eV の差があった。一方、CIGS では、EQE から求めた E_g は 1.10eV なのに対し、PL スペクトルのピークエネルギーが 1.11eV とほぼ差はない。また、特徴的であるのが、CIGS の PL スペクトルは、ピークエネルギーを中心に左右対称であるのに対し、CZTSSe では、ピーク波長から低エネルギー側と高エネルギー側で PL 強度の減衰の仕方が異なり、高エネルギー側で尾を引いたような形状になっている。これらの原因を説明するモデルとして、PL 発光の主となる発光プロセスが、Band to Band (FB) プロセスでは行われておらず、Band to acceptor (FA) プロセス、または、Donor to Acceptor (DA) プロセスで行われていることが原因と言われているモデル (モデル A) と、様々な電荷をもつ欠陥が高密度に存在することによって spatial potential fluctuation が起こっているというモデル (モデル B) がある。

モデル A のイメージ図を図 3.1.4.2 (a) に示す。図中の点線の矢印が CZTSSe の支配的な再結合プロセスになっているとする。高エネルギー側で尾を引いたような減衰の仕方をしていいるのは、支配的な再結合プロセスより、高エネルギーで再結合しているプロセスが多数存在しているからである。それに対して、モデル B の考え方は、再結合プロセスは、全て FB プロセスで起こっていると考える。高密度のドナー欠陥、アクセプタ欠陥が存在していることにより、図 3.1.4.2 (b) に示すように、バンドの接続が揺らぐ。 E_c と E_v の位置に高低が生じることにより、電子は E_c の底の部分に、正孔は E_v の頂の部分に、存在しやすくなる。この E_c の底の部分に溜まっている電子と E_v の頂にある正孔がフォノンの放出を伴って再結合をすることで E_g より低いエネルギーで再結合が起こることになる。この再結合プロセスの影響によって、支配的な再結合プロセスより高エネルギー側で尾を引いたような減衰の仕方をしていると考える。

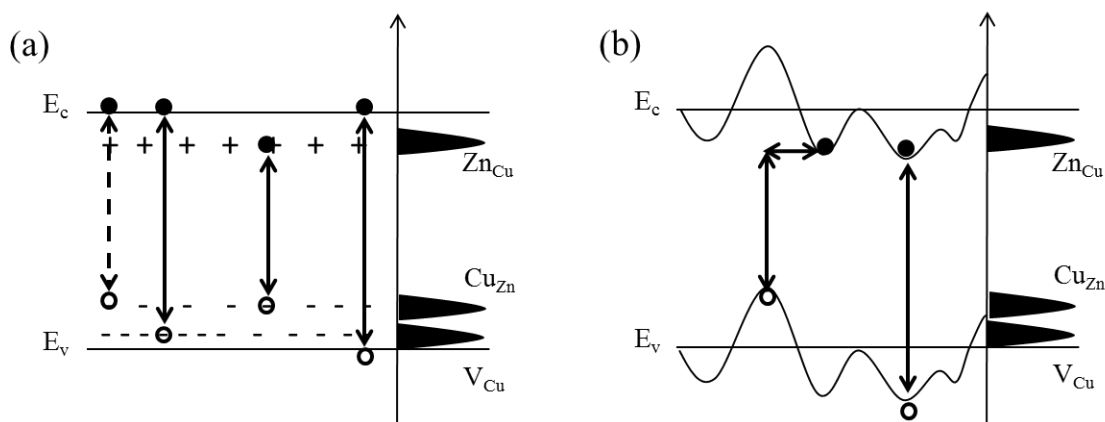


図 3.1.4.2 PL 発光 (a)モデル A, (b)モデル B⁶⁾

また、EQE から求めた E_g と PL スペクトルのピーク位置のエネルギーとの差については次の様に考えることができる。モデル A の場合、CIGS では支配的なアクセプタ V_{Cu} のイオ

ン化レベルが 0.03 eV であり、室温でアクセプタはほとんどがイオン化されているため、少数キャリアは価電子帯の正孔と再結合することになり、EQE と PL の E_g はほぼ同じになったと考えることができる。一方で、CZTSSe での支配的なアクセプタ Cu_{Zn} のイオン化エネルギーは 0.12 eV であり、室温ではイオン化しない Cu_{Zn} が存在する。そのため、 Cu_{Zn} が保持している正孔と生成された電子が再結合することとなり、EQE の E_g の大きさより 0.12 eV 小さいピークエネルギーを持つ PL スペクトルが得られることになる。このように考察すると、やや値のずれはあるものの図 3.1.4.1 の結果の説明が可能である。モデル B の場合は、CIGS は spatial potential fluctuation の影響がなく、EQE と PL の E_g はほぼ同じであると考えられる。一方で、CZTSSe では spatial potential fluctuation の影響が大きく、フォノンを介した再結合が起こるため、EQE で測定した E_g より、PL の E_g が小さくなると考えられる。以上より、CZTSSe で起こる EQE と PL の E_g の差についても、モデル A とモデル B どちらでも説明が可能である。

この節では、CZTSSe の EQE と PL の E_g の差、PL スペクトルがピークエネルギーに軸を取った場合に対象ではない理由について考察を行った。モデル A とモデル B の 2 つのモデルについて述べたが、どちらが正しいモデルなのかは現在のところは立証できない。しかし、いずれも様々な準位にアクセプタ欠陥、ドナー欠陥が高濃度に存在していることが原因で起こる現象である。

前節で述べた CZTSSe の移動度が、CIGS と比較して顕著に低いのは、CIGS と比較して、アクセプタ欠陥、ドナー欠陥が高濃度に存在しており、上記の 2 つのモデルのどちらかが影響を及ぼしていると考えられる。

3.1.4.2 液体窒素内での CZTSSe 吸収層の PL 評価

CZTSSe 吸収層のアクセプタの起源を評価するために、低温時の PL 評価を行った。CZTSSe 光吸収層を冷却するために、液体窒素の中に CZTSSe 光吸収層を浸漬した。励起光には、室温評価時と同様に、波長 532nm、パルス幅 1ns、周波数 15kHz のレーザー光を用いた。レーザースポットは、0.8mm x 1.0 mm の楕円形を用いて、その面積は 1.02 mm² であった。このとき、レーザー光の単位面積当たりの強度は、1.59 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ とした。液体窒素の容器である石英製デュワー瓶と液体窒素自体の励起光の反射・屈折・吸収の影響により、CZTSSe 吸収層に十分な励起光が到達しなくなったため、レーザー光の強度を増加させた。図 3.1.4.3 に液体窒素で冷却したときと室温のときの PL スペクトルを示す。図中の 77K は液体窒素内での測定、300K は室温での測定結果を示す。なお、このときの室温での PL スペクトルの測定は、デュワー瓶に液体窒素を入れていない状態で、上記測定条件で行った。

CZTSSe 吸収層を冷却することで、PL スペクトルの強度が顕著に向上している。これは、液体窒素によって CZTSSe 基板を冷却することによって、非輻射再結合となる欠陥が不活性

化されたことによるものである。そのため、室温時と比較して顕著に PL 光を取り出せるようになった。

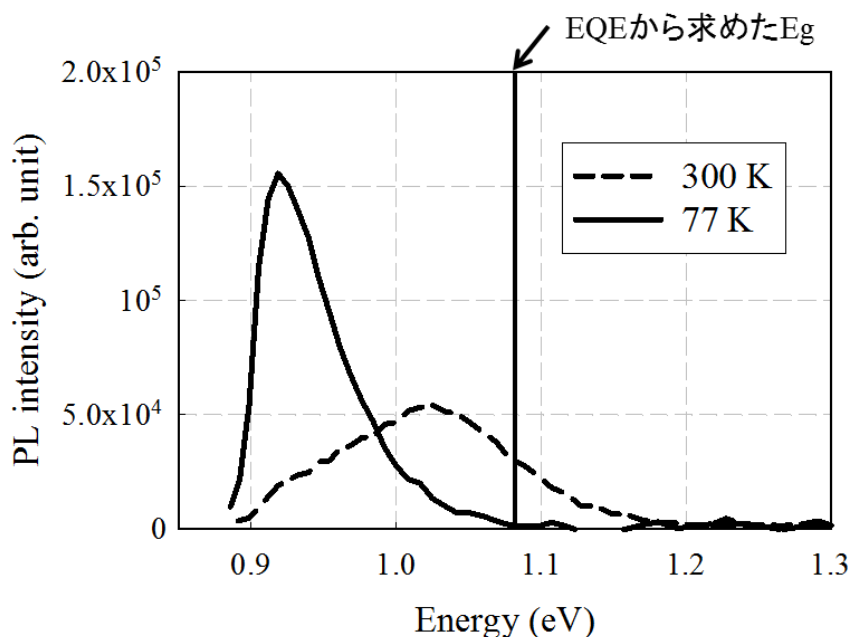


図 3.1.4.3 液体窒素内と室温での CZTSSe の PL スペクトル評価

その他に注目すべきことは、PL のピーク強度のエネルギー位置が低エネルギー側にシフトしていることである。この CZTSSe 基板においても、EQE から求めた E_g は 1.08eV であり、先ほどの基板とは若干異なっているが、PL スペクトルのピークエネルギーとの差は 0.06eV であった。液体窒素によって冷却することによって、PL のピークエネルギーの位置は 0.1eV 低エネルギー側にシフトし、EQE から求めた E_g との差は 0.16eV となった。この現象がどのようになっているのか、上記で示したモデル A で考察した PL 発光モデルを図 3.1.4.4、モデル B で考察した PL 発光モデルを図 3.1.4.5 に示す。

まず、モデル A で考察した場合についての説明を行う。CZTSSe では、イオン化エネルギーが 0.1eV 以上の Cu_{Zn} の存在割合が高いと考えられる。そのため、液体窒素化では、 Cu_{Zn} の存在起因で発生した正孔を価電子帯に放出することができず、 Cu_{Zn} が形成するアクセプタレベルに正孔は束縛されたままとなる。そのため図 3.1.4.4(a)のように、励起光によって発生した自由電子はアクセプタレベルに束縛された正孔と再結合することとなり、低エネルギーな PL 光が発生することとなる。一方で、室温での測定時は、 Cu_{Zn} 起因で発生した正孔の一部は価電子帯に放出され、残った正孔は束縛されたままとなっている。そのため、図 3.1.4.4(b)に示すように、PL 発光の主となる発光プロセスが、FB プロセスと FA プロセスの 2 種類考えられる。PL スペクトルのピーク強度位置が、冷却測定時と EQE から求めた E_g の間に存在しているのは、この 2 種類の PL 発光プロセスが同時に存在しているからだと考えられる。

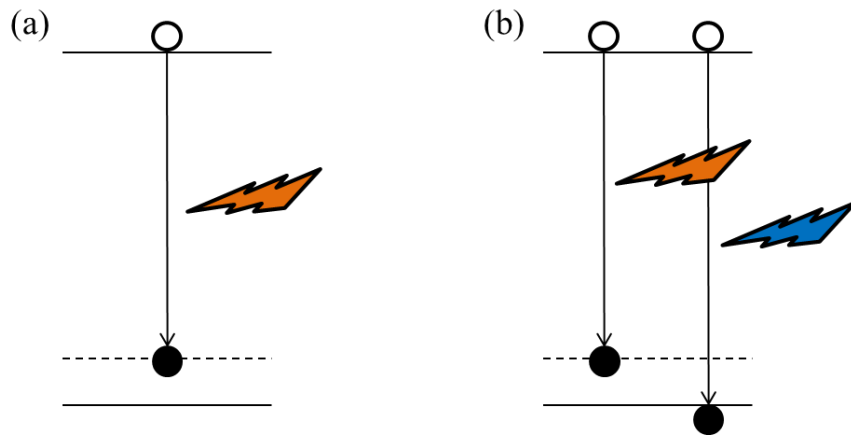


図 3.1.4.4 PL 発光モデル_A (a)冷却時, (b)室温時

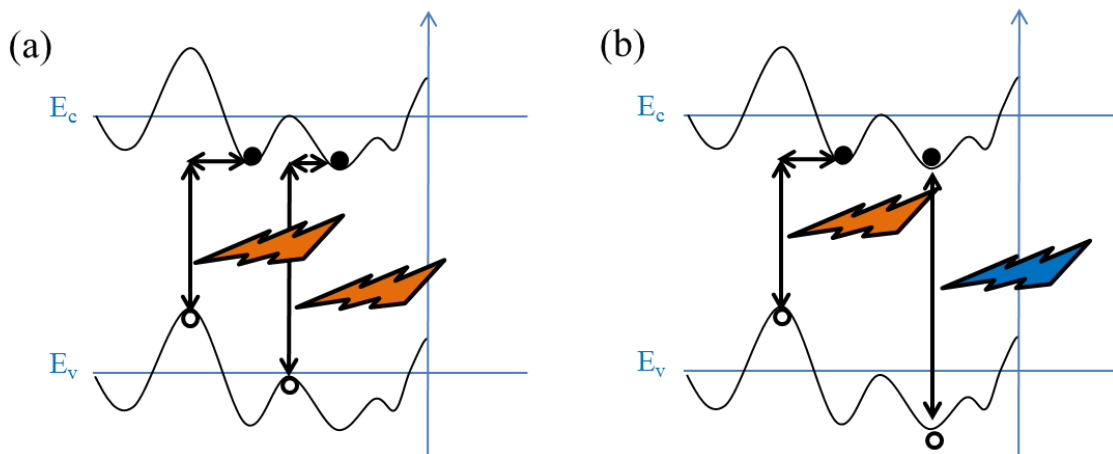


図 3.1.4.5 PL 発光モデル_B (a)冷却時, (b)室温時

次に、モデル B で考察した場合についての説明を行う。室温時では、励起光によって発生した電子と正孔は、伝導帯の底部、価電子帯の頂部以外でも存在ができる。そのため、フォノンを介さない再結合プロセスが可能である。しかし、低温時では、光生成キャリアは、伝導帯の底部、価電子帯の頂部にしか存在ができないため、フォノンを介した再結合が主な再結合プロセスとなる。そのため、冷却時の PL スペクトルのピーク強度位置は低エネルギー側にシフトすることとなる。こちらのモデルにおいても、PL スペクトルのピーク強度位置が、冷却測定時と EQE から求めた E_g の間に存在しているのは、この 2 種類の PL 発光プロセスが同時に存在しているからだと考えられる。

以上、モデル A とモデル B の両方の視点から、冷却時に PL のピーク位置が低エネルギー側にシフトする理由について考察を述べた。モデル A とモデル B の両方の考察結果から、CZTSSe では、CIGS とは異なり、イオン化レベルが高いアクセプタ欠陥が p 型の起源とな

っていると考えられる。また、モデル A が正しいと考えた時に、その支配的なアクセプタは Cu_{Zn} であるという可能性が高い。

3.1.5 CZTSSe の物性について

この節では、CZTSSe 膜の特性を考察する上で重要な、太陽光スペクトルで値付けした光吸収係数、比誘電率、有効質量、有効状態密度、真性キャリア密度について述べる。これらのパラメータは、後節に CZTSSe について論じるにあたって重要なパラメータとなる。

3.1.5.1 光吸収係数

直接遷移型の半導体の光吸収係数 α は、次式で表すことができる。^{7,8)}

$$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} = A_{\alpha}(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3-1)$$

A_{α} は光吸収係数定数、 h はプランク定数、 ν は周波数、 E_g は吸収層のバンドギャップである。CZTSSe の E_g が 1.08eV のとき、デバイスシミュレータ SCAPS を用いて、 A_{α} を変化させて、Gokmen らが報告している実験データとフィッティングを行った。⁵⁾ その結果、 A_{α} が $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$ のとき、Gokmen らの測定データと最も類似した結果となった。このときの光吸収係数は $4.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ であり、浸透深さ（生成キャリアの発生率が表面を 1 としたときに $1/\alpha$ となる深さ）は $0.23 \mu\text{m}$ となった。このとき、横軸に CZTSSe 表面からの深さ、縦軸にキャリアの発生率をプロットしたグラフを図 3.1.5.1 に示す。

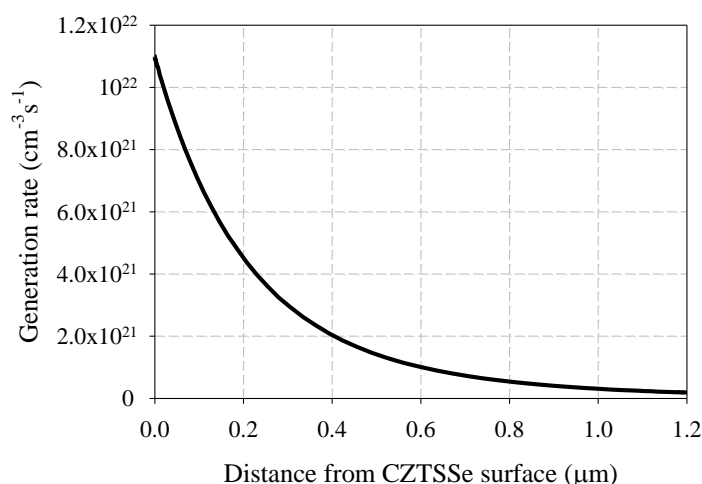


図 3.1.5.1 キャリア生成度 ($\alpha = 4.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)

3.1.5.2 比誘電率

図 3.1.5.2 から、CZTSSe の E_g と比誘電率 ϵ_r の関係式は次式のように近似できる。

$$\epsilon_r = 12 - 3.51E_g \quad (3-2)$$

式(3-2)より、CZTSSeの E_g が 1.08eV のとき、 ϵ_r は 8.2 となった。なお、図中の E_A はアクセプタレベルを示す。

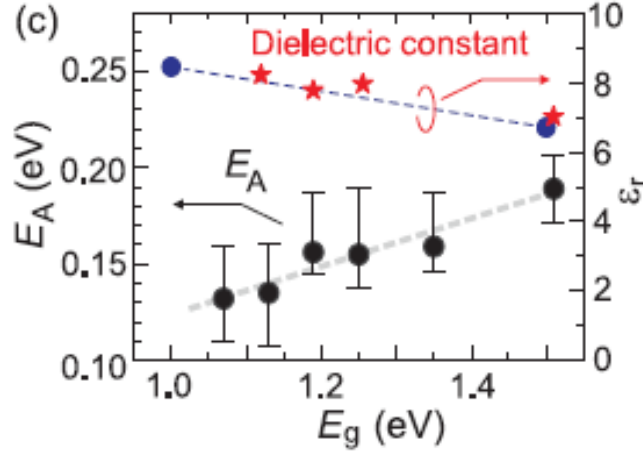


図 3.1.5.2 CZTSSe の比誘電率⁵⁾

3.1.5.3 有効質量、有効状態密度、真性キャリア密度

Persson の報告より、CZTS の電子の有効質量 m_n は 0.19、正孔の有効質量 m_p は 0.47、CZTSe の電子の有効質量 m_n は 0.08、正孔の有効質量 m_p は 0.255 とする。CZTS と CZTSe の値は異なり、この値は S/(S+Se)によって、直線的に変化すると仮定する。よって、CZTSSe の E_g は 1.08eV のとき、有効質量 m_n は 0.0976、正孔の有効質量 m_p は 0.289 とした。この値を用いて電子の有効状態密度 N_c と正孔の有効状態密度 N_v の計算は次式を用いて行った。¹⁰⁾

$$N_c = 2\left(\frac{2\pi m_n kT}{m^2}\right)^{3/2} \quad (3-3)$$

$$N_v = 2\left(\frac{2\pi m_p kT}{m^2}\right)^{3/2} \quad (3-4)$$

k はボルツマン定数 1.38×10^{-23} (J/K)、 h はプランク定数 6.62×10^{-34} (J/K)、 m は電子の質量 9.11×10^{-31} (kg)である。このとき、計算された N_c は 7.66×10^{17} (cm^{-3})、 N_v は 3.91×10^{18} (cm^{-3})となった。

次に、この値を用いて、真性キャリア密度 n_i を算出した。算出には次式を用いた。¹⁰⁾

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \times \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (3-5)$$

このとき、計算された n_i は 1.5×10^9 (cm^{-3})となった。

3.1.5.4 3.1.5 節のまとめ

表 3.1.5.1 に CZTSSe の E_g が 1.08eV のときの各物性を記載する。それぞれのパラメータについての詳細を以降に記載する。

表 3.1.5.4 CZTSSe の物性

光吸収係数	cm^{-1}	4.3×10^4
浸透深さ	μm	0.23
比誘電率		0.82
電子の有効質量 m_n		0.0976
正孔の有効質量 m_p		0.289
電子の有効状態密度 N_c	cm^{-3}	7.66×10^{17}
正孔の有効状態密度 N_v	cm^{-3}	3.91×10^{18}
真性キャリア密度 n_i	cm^{-3}	1.5×10^9

3.2 CZTSSe 太陽電池セルの評価

3.2.1 電流密度-電圧特性

太陽電池の評価方法として、ソーラーシミュレータを用いて AM1.5、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 25°C の条件で電流密度-電圧 (J-V) 特性評価を行った。測定した J-V 特性から、短絡電流密度(J_{sc})、開放電圧(V_{oc})、曲線因子(FF)、変換効率(η)を求めることができる。これらを以降、まとめて太陽電池特性と呼ぶ。また、測定した J-V 特性を、太陽電池の等価回路の電流と電圧の関係式

$$J = J_{sc} - J_0 \exp\left\{\frac{q(V - R_s J)}{nkT}\right\} - \frac{V - R_s J}{R_{sh}} \quad (3-6)$$

に、フィッティングすることで、ダイオード因子 n 、逆飽和電流密度 J_0 、直列抵抗 R_s 、並列抵抗 R_{sh} を算出した。¹¹⁾ これらを以降、まとめてダイオードパラメータと呼ぶ。図 3.2.1.1 に本研究を始めたときの典型的な J-V 特性を、表 3.2.1.1 に上記の方法で算出した太陽電池特性とダイオードパラメータを示す。ここで、ダイオード因子 n は、拡散電流が支配的になる場合は 1、再結合電流が支配的になる場合は 2 を示す。本論文では、ダイオードの良し悪しを判断するパラメータとして、このダイオード因子を使用することとする。

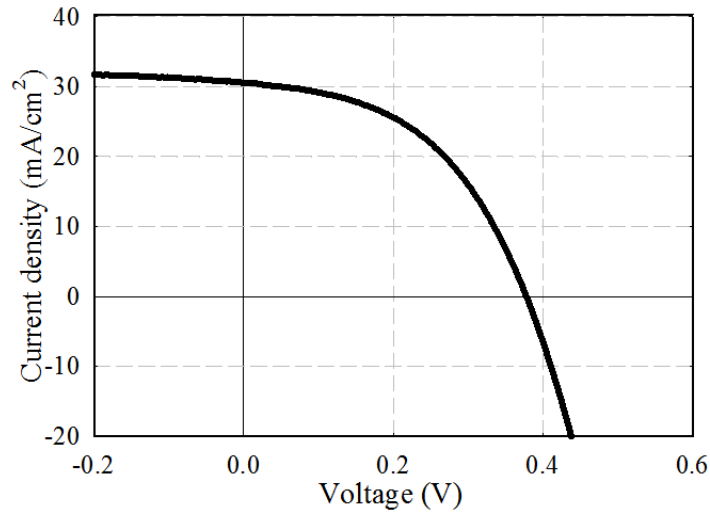


図 3.2.1.1 J-V 特性

表 3.2.1.1 太陽電池特性とダイオードパラメータ

J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω cm ²)	R_{sh} (Ω cm ²)	n	J_0 (A/cm ²)
30.6	0.378	47.6	5.49	0.87	176	3.20	3.0×10^{-7}

3.2.2 量子効率

太陽電池の波長感度を評価するために、量子効率 (QE) の測定を行った。量子効率とは、太陽電池に吸収された光子が電子にどれくらい変換できるのかを表したものである。太陽電池セルの状態、測定した量子効率は外部量子効率 (EQE) である。EQE は、光吸収層表面や吸収層を覆っているバッファ層や透明導電膜の反射・透過の影響を含む。それに対し、内部量子効率 (IQE) は、反射の影響を受けない量子効率であり、IQE と EQE は次式の関係式で表せる。¹²⁾

$$IQE = \frac{EQE}{(1-R)} \quad (3-7)$$

図 3.2.2.1 に、EQE と IQE を比較したグラフを示す。IQE では、反射の影響がないため、EQE と比較して量子効率が高くなっていることがわかる。

測定した外部量子効率から、吸収層の E_g を導出する。横軸に $(EQE \cdot h\nu)^2$ 、縦軸に $h\nu$ をプロットしたグラフを図 3.2.2.2 に示す。グラフの立ち上がりの部分に近似直線を引き、近似直線と x 軸の交点から、 E_g を求めることができる。本研究で作製している CZTSSe 太陽電

池は、 E_g が 1.05~1.09eV であり、その中でも 1.08eV の E_g のものが多く、最も高い特性が得られている。

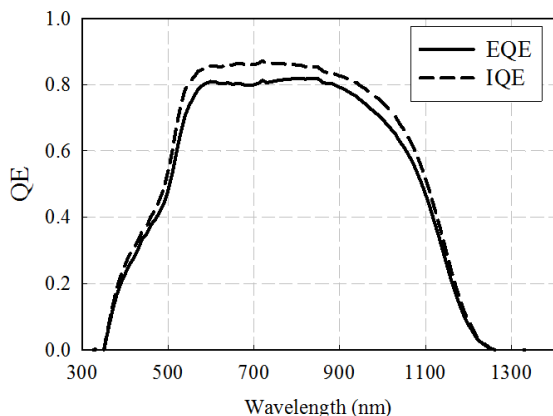


図 3.2.2.1 EQE と IQE

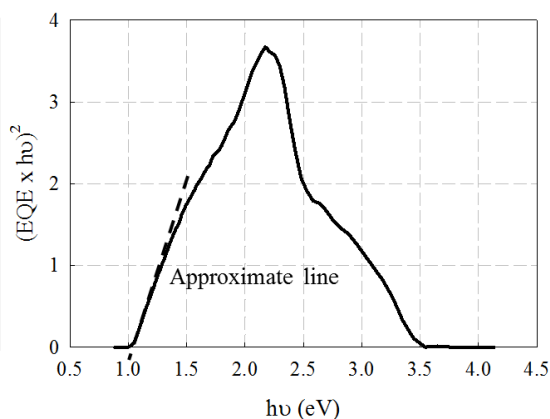


図 3.2.2.2 EQE から E_g の求め方

3.2.3 太陽電池の温度特性

CZTSSe 太陽電池の J-V 特性を、温度を変化させて評価した。装置の仕様上、測定した温度は 200 K~320 K までの範囲とした。比較を行うために、MBE 法によって作製した CIGS 太陽電池の評価も同時に行った。J-V 特性の温度依存性を評価した結果を表 3.2.3.1 と図 3.2.3.1 に示す。この結果から、測定温度が室温のときの変換効率(η)を 100%としたとき、CZTSSe 太陽電池の η の温度係数は-2.1 %/K、CIGS 太陽電池の温度特性は-3.4 %/K であり、CZTSSe 太陽電池の方が初期値は低いが、 η の温度係数は優れているという結果が得られた。この値は、一般的な結晶 Si 系太陽電池と同等レベルであり、優れた η の温度係数であると言える。

表 3.2.3.1 CZTSSe 太陽電池と CIGS 太陽電池の J-V 特性の温度依存性

CZTSSe 太陽電池					CIGS 太陽電池				
Temp. K	J_{sc} mA/cm ²	V_{oc} V	FF	η %	Temp. K	J_{sc} mA/cm ²	V_{oc} V	FF	η %
200	34.5	0.492	63.1	10.7	200	33.5	0.648	64.0	13.9
220	34.6	0.480	64.2	10.7	220	33.6	0.638	63.3	13.6
240	34.2	0.471	64.9	10.4	240	33.9	0.626	63.0	13.4
260	34.7	0.447	64.7	10.0	260	33.5	0.612	62.5	12.8
280	34.9	0.430	64.6	9.7	280	33.7	0.570	60.4	11.6
300	34.6	0.408	65.2	9.2	300	33.6	0.568	59.3	11.3
320	34.9	0.391	63.2	8.6	320	33.9	0.534	56.2	10.2

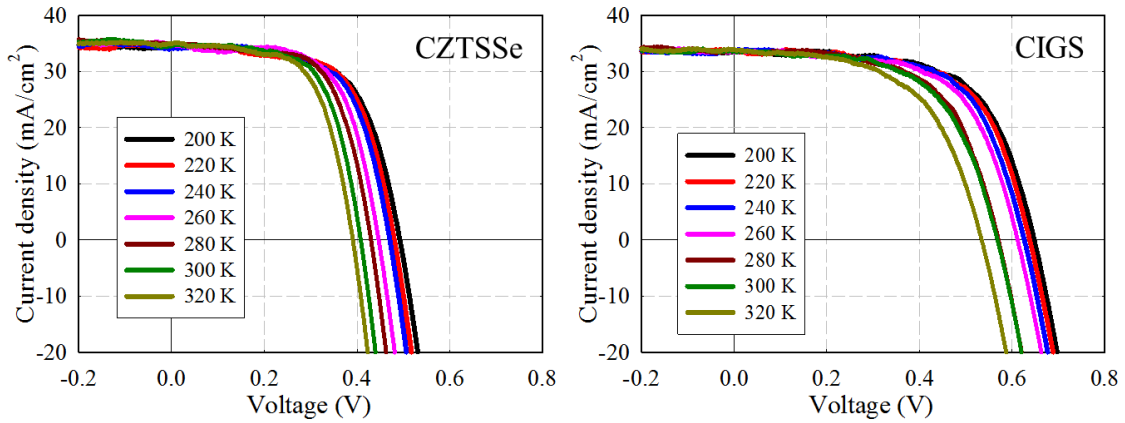


図 3.2.3.1 CZTSSe 太陽電池と CIGS 太陽電池の J-V 特性の温度依存性

太陽電池セルの V_{oc} の支配的な損失部分が、光吸収層/バッファ層界面なのか、光吸収層自体なのかを判断するために、測定温度が $0K$ のときの V_{oc} を求めた。¹³⁾ その求め方は、 $200^{\circ}C$ から $320^{\circ}C$ まで測定した V_{oc} から近似直線を作成し、その近似直線から $0K$ のときの V_{oc} を算出する方法である。図 3.2.3.2 に、横軸に J-V 特性を測定したときの温度を、縦軸に V_{oc} をプロットしたグラフを示す。

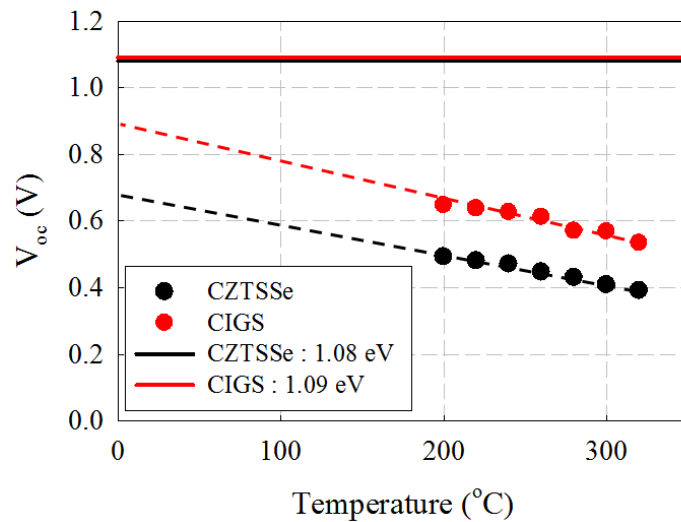


図 3.2.3.2 CZTSSe 太陽電池と CIGS 太陽電池の V_{oc} の温度依存性

V_{oc} と測定温度の関係式は、次式で表すことができる。

$$V_{oc} = \frac{E_A}{q} - \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_{00}}{J_{sc}}\right) \quad (3-8)$$

E_A は再結合の活性化エネルギー、 q は電荷素量、 n はダイオード因子、 k はボルツマン定数、 J_{00} は逆飽和電流密度のプレファクターである。よって、 $0K$ のときの V_{oc} は再結合の活

性化エネルギーと一致することがわかる。図 3.2.3.2 のプロットした点から近似直線を追加することによって、 $V_{oc} @ 0K$ を求めた。その結果、CZTSSe 太陽電池の $V_{oc} @ 0K$ は 0.689 V、CIGS 太陽電池の $V_{oc} @ 0K$ は 0.875eV となった。EQE から求めた CZTSSe 太陽電池の E_g は 1.08eV、CIGS 太陽電池の E_g は 1.09eV となり、 E_g と $V_{oc}@0K$ の差である $V_{oc} \text{ deficit}$ は、CZTSSe 太陽電池では 0.391 V、CIGS 太陽電池では 0.215 V となった。この $V_{oc} \text{ deficit}$ が大きいほど、 V_{oc} の損失はバッファ層/吸収層が主要因であり、小さいほど、 V_{oc} の損失は吸収層自体が主要因であるとされている。よって、CZTSSe 太陽電池が CIGS 太陽電池と吸収層の E_g がほぼ同じであるのに、 V_{oc} が低い原因は、バッファ層と CZTSSe 界面の欠陥による損失の影響が大きいからであると推測できる。この結果から、CZTSSe 太陽電池の V_{oc} の改善を行うためには、吸収層表面層の改質、バッファ層の改善を効果的に行う必要があることがわかった。

3.2.4 容量-電圧特性

太陽電池セルの吸収層のキャリア濃度 p を、容量-電圧 (C-V) 法を用いて測定した。C-V の測定には、LCR メーターを用いた。LCR メーターと太陽電池セルを接続したときに、太陽電池セルの静電容量 C と損失係数 D が表示される。 D は、直流損失/静電容量の比となり、この D が小さいほど理想コンデンサに近くなる。太陽電池セルは、それぞれ周波数依存性を持つことが多いので、周波数を調整することにより、 D の値をなるべく低くすることをを行う。 C と印加電圧 V との関係式は以下になる。¹⁰⁾

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(p+n)}{q\epsilon pn} (V_D - V) \quad (3-9)$$

n はエミッタ層のキャリア濃度、 q は電子の電荷で $1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$ 、 ϵ は誘電率であり真空誘電率 $8.8542 \times 10^{-12} \text{F/m}$ と CZTSSe の比誘電率 8.2 の積、 V_D は拡散電位である。CZTSSe 吸収層は p 型半導体であり、高濃度にドナーを持つ TCO と接合することで拡散電位が形成されるため、 $n > p$ となると考えられる。よって、式(3-9)は式(3-10)に書き換えることができる。

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon p} (V_D - V) \quad (3-10)$$

図 3.2.4.1 に、CZTSSe 太陽電池の C-V 測定結果を示す。近似直線の傾き $2/q\epsilon p$ から吸収層のキャリア濃度 p を求めることができる。図中のデータから、キャリア濃度は、 $1.12 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ となった。

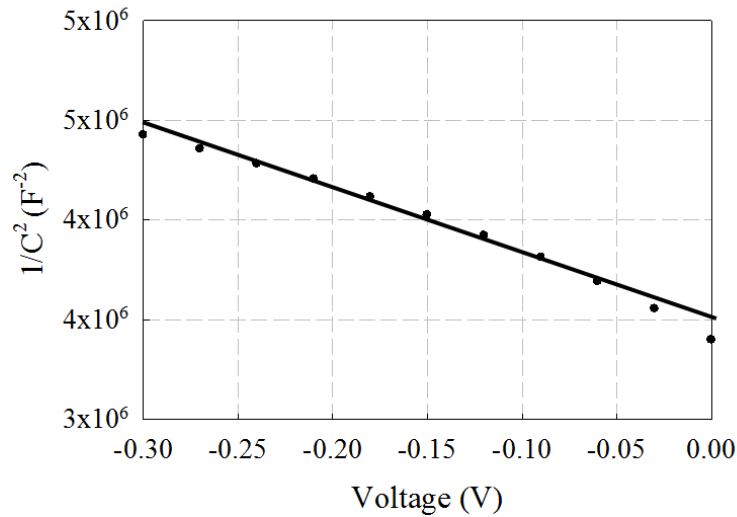


図 3.2.4.1 CZTSSe 太陽電池の C-V 特性

3.2.5 拡散電位と空乏層の導出方法

pn 接合を形成した場合、両領域の不純物濃度で定まる内部電位を拡散電位 V_{bi} と呼ぶ。ここでは、 V_{bi} の導出方法について説明を行う。 E_g が 1.08eV の CZTSSe 吸収層と TCO のキャリア濃度から拡散電位を次式から導出する。

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{np}{n_i^2}\right) \quad (3-10)$$

p は CZTSSe 吸収層のキャリア濃度、 n は TCO のキャリア濃度、 n_i は真性キャリア密度とした。 p は前節で測定した値 $1.12 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ を、 n は AZO をホール効果によって測定し得られた値 $4.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ を、真性キャリア密度は前節で算出した $1.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ を用いて計算した場合、 V_{bi} は 1.092 eV となった。

pn 接合によって内部電界ができていない領域を空乏層と呼ぶ。この領域の幅を空乏層幅 W とし、その算出方法の説明を行う。 E_g が 1.08eV の CZTSSe 吸収層に形成される空乏層幅 W は次式を用いて算出する。

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r V_{bi}}{qp}} \quad (3-11)$$

ε_0 は真空の誘電率 $8.8542 \times 10^{-12} \text{F/m}$ 、 ε_r 比誘電率は前節で算出した値 8.2 である。この値を用いた空乏層は $0.298 \mu\text{m}$ であった。以降、空乏層幅を求めている場合があるが、そのときは、この節で記載した方法で算出を行っている。

3.3 まとめ

・結晶粒径の評価 (SEM)

CZTSSe の結晶粒は 1~2 μm 程度の大きさであり、1 つの結晶粒が CZTSSe 吸収層の表面から裏面まで達していることがわかった。よって、結晶粒は十分大きいことがわかった。

・表面粗さ評価 (AFM)

CZTSSe 吸収層表面の二乗平均粗さ (RMS) は 164nm であり、同時に測定を行った蒸着法で作製した CIGS は 3.1nm と比較して顕著に大きい。表面の凹凸が非常に大きいことがわかった。

・構成元素の組成、面内ばらつき評価 (SEM-EDS)

Cu/(Sn+Zn)比が 0.79、Zn/Sn 比が 1.12 であり、Cu-poor、Zn-rich の状態であるということがわかった。また、EDS のマッピング評価を行った結果、面内での組成のばらつきはほぼないことがわかった。

・異相評価 (GI-XRD とラマン分光)

表面から中層付近には異相が検出されない。裏面付近で、ZnS と Cu_xS の存在を確認することができた。

・正孔移動度とキャリア濃度評価 (ホール効果)

Mo 電極なしの基板で、CZTSSe のホール効果を測定することができた。その結果、CZTSSe の μ_p は $0.532 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、CIGS の μ_p は $2.32 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と CIGS と比較して顕著に低いという結果が得られた。

・非輻射再結合と各再結合モデルの評価 (PL 評価)

CZTSSe では、EQE から求めた吸収層の E_g と、PL スペクトルの強度が最も高くなるエネルギーで 0.1 eV の差が見られた。また、CIGS の PL スペクトルは、ピークエネルギーを中心に左右対称であるのに対し、CZTSSe では、ピーク波長から低エネルギー側と高エネルギー側で PL 強度の減衰の仕方が異なり、高エネルギー側で尾を引いたような形状になっている。これは、CZTSSe の吸収層において、様々な準位にアクセプタ欠陥、ドナー欠陥が高濃度に存在していることが原因であると考えられる。

・CZTSSe の物性について

光吸収係数、比誘電率、有効質量、有効状態密度、真性キャリア密度は、表 3.1.5.1 を参照

- **量子効率の評価**

外部量子効率の長波長側の吸収端から求めた E_g は 1.08 eV であった。

- **太陽電池の温度係数の評価**

CZTSSe 太陽電池の η の温度係数は 2.1 %/K であり、結晶 Si 系太陽電池と同等レベルの優れた値となった。また、 V_{oc} deficit は、CZTSSe では 0.391V、CIGS では 0.215V となり、CZTSSe の V_{oc} の損失は、バッファ層と CZTSSe 界面の欠陥による損失の影響が大きいということが推測できる。

- **容量-電圧特性の評価**

LCR メーターを用いて容量 C と印加電圧 V との関係を測定し、キャリア濃度の導出方法を示した。代表的なセルを評価した結果、キャリア濃度は $1.12 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ という値が得られた。

- **拡散電位と空乏層幅の算出**

拡散電位と空乏層幅の算出方法を示した。代表的なセルの評価をして結果、拡散電位は 1.092 eV、空乏層は 0.298 μm となった。

第3章の参考文献

- 1) T. Nakada, *Electron. Mater. Lett.* 8, No. 2 179 (2012).
- 2) W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, H. J. Hovel, T. K. Todorov, T. Zhu, and D. B. Mitzi, *Adv. Energy Mater.* 10, 1 (2013).
- 3) T. Fukano, S. Tajima, T. Ito, *Appl. Phys. Express* 6, 062301 (2013).
- 4) I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W. C. Hsu, A. Goodrich, R. Noufi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 101, 154 (2012).
- 5) T. Gokmen, O. Gunawan, and D. B. Mitzi, *J. Appl. Phys.* 114, 114511 (2013).
- 6) M. J. Romero, H. Du, G. Teeter, Y. Yan, and M. M. Al-Jassim, *Phys. Rev. B* 84, 165324 (2011).
- 7) F. Luckert, D. I. Hamilton, M. V. Yakushev, N. S. Beattie, G. Zoppi, M. Moynihan, I. Forbes, A. V. Karotki, A. V. Mudryi, M. Grossberg, J. Krustok, and R. W. Martin, *Appl. Phys. Lett.* 99, 062104 (2011).
- 8) F. Smaïlia, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 54, 10304 (2011).
- 9) C. Persson, *J. Appl. Phys.* 107, 053710 (2010).
- 10) 菅博, 川畑敬志, 矢野満明, 田中誠, (図説) 電子デバイス (改訂版), 産業図書, 1990.
- 11) 浜川圭弘, 桑野幸徳, 太陽光エネルギー工学, 培風館, 1994.
- 12) S. S. Hegedus, and W. N. Shafarman, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 12, 155 (2003).
- 13) V. Nadenau, U. Rau, a) A. Jasenek, and H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* 87, 584 (2000).

第4章 光吸収層のバンドギャップグレーディング構造の最適設計

4.1 CZTSSe 太陽電池とバンドグレーディング構造

現在、CIGS 太陽電池は、CIGS 光吸収層のバンドギャップの深さ方向のプロファイルを制御することで高効率を達成している。¹⁴⁾ この構造のことをバンドギャップグレーディング構造と呼ぶ。バンドギャップの大きさをコントロールすることで、フォトンの吸収と光生成キャリアの収集を効果的に行うことができる。CIGS では、Ga/(In+Ga)を調整することで、 E_g を 1.0~1.7eV まで変化させることができる。⁵⁾ このとき、 E_g の増加に伴い、 E_v は変化せず、 E_c だけがほぼ直線的に高くなるとされている。実デバイスを作製する際、一般的に CIGS 太陽電池は、Ga/(In+Ga)比を調整するために三段階法を用いて作製されている。

CZTSSe 太陽電池では、S/(S+Se)比を変化させることで、CZTSSe の E_g を 1.0~1.5eV まで調整することができる。^{6,7)} CIGS 太陽電池において、バンドギャップグレーディング構造に顕著な効果が現れているため、CZTSSe 太陽電池でも効果が見込まれると予想されるが、現状、CZTSSe 太陽電池のバンドギャップグレーディング構造の報告例はない。その主となる原因として、CZTSSe では、作製時に Sn 抜けが起こりやすいため、三段階法を用いた作製が困難であるということと、S と Se が CZTSSe 内で拡散しやすいためグレーディング構造を形成しにくいということがある。⁸⁾

本研究では、ソーラーフロンティア社で作製された CZTSSe 基板によって太陽電池の高効率化を行っているため、CZTSSe 吸収層は作製していない。しかし、CZTSSe の光吸収層のバンドギャップグレーディング構造の最適設計をシミュレーションすることで、CZTSSe 太陽電池の特性がどれくらい高効率化するのかを調査した。なお、シミュレーションは、Gent 大によって開発された solar cell capacitance simulator (SCAPS)を用いて行った。⁹⁻¹³⁾

4.2 シミュレーションモデルの作成

シミュレーションを行う際の CZTSSe 太陽電池は、 n^+ -ZnO(300nm)/i-ZnO(50nm)/CdS(50nm)/CZTSSe/(1.2 μ m)とし、実デバイスに類似した構造とした。表 4.2.1 に、シミュレーションに用いたパラメータを示す。CZTSSe の E_g は、1.0 から 1.5eV までの間で変更した。このとき、CZTSSe の電子親和力(χ)は、CdS の χ を 4.4eV とし、第一原理計算で報告されているバンドオフセットの値を用いて計算した。¹⁴⁾ S/(S+Se)比の変更に伴い E_c と E_v が両方とも変化し、CZTSSe のときの χ は 4.65eV、CZTS のときの χ は 4.3eV とし、S/(S+Se)比の変化に伴い、 ΔE_c と ΔE_v は直線的に変化するとした。(図 4.2.1) ϵ_r は比誘電率であり、 E_g が 1.0 から 1.5 eV に変化するに伴い、8.51 から 6.75 の間で直線的に変化させている。 A_α は、光吸収係数を求める際の定数であり、それぞれ単膜評価された光吸収係数から SCAPS を用いてフィッティングすることで求めた値である。 N_D は shallow donor density、 N_A は shallow acceptor

density、 N_c は電子の状態密度、 N_v は正孔の状態密度、 μ_n は電子の移動度、 μ_p は正孔の移動度、Defect type は欠陥の種類、Defect distribution は欠陥の分布の仕方、 E_d は E_v からの欠陥位置、 W_d は欠陥の存在範囲、 N_t は欠陥密度、 δ_e は電子の捕獲断面積、 σ_h は正孔の捕獲断面積である。CZTSSe 裏面の設定条件は、 E_c と E_v のバンドオフセットが 0 となるような仕事関数が設定されており、表面再結合は $1 \times 10^7 \text{cm/s}$ とした。

表 4.2.1 SCAPS パラメータ

Parameter	n ⁺ -ZnO	i-ZnO	CdS	CZTSSe
Thickness(μm)	0.3	0.05	0.05	1.2
$E_g(\text{eV})$	3.5	3.3	2.4	1.0 - 1.5
$\chi(\text{eV})$	4.8	4.8	4.4	4.65 - 4.3
$A_\alpha(\text{cm}^{-1}\text{eV}^{1/2})$	1×10^7	2.5×10^7	10^5	5×10^4
ϵ_r	9	9	10	8.51 - 6.75
$N_D(\text{cm}^{-3})$	4.2×10^{20}	1.0×10^{11}	1.0×10^{13}	-
$N_A(\text{cm}^{-3})$	-	-	-	2.5×10^{16}
$N_c(\text{cm}^{-3})$	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	7.66×10^{17}
$N_v(\text{cm}^{-3})$	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	3.91×10^{18}
$\mu_n/\mu_p(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	7.1/1.8	4/1	4/1	16/4
Defect type	Donor	Donor	Donor	Acceptor
Defect distribution	Gaussian	Gaussian	Gaussian	Gaussian
$E_d(\text{eV})$	1.65	1.65	1.2	0.8
$W_d(\text{eV})$	0.1	0.1	0.1	0.1
$N_t(\text{cm}^{-3})$	10^{18}	10^{18}	10^{18}	4×10^{14}
$\sigma_e/\sigma_h(\text{cm}^2)$	$10^{-12}/10^{-15}$	$10^{-12}/10^{-15}$	$10^{-17}/10^{-13}$	$2 \times 10^{-14}/2 \times 10^{-14}$

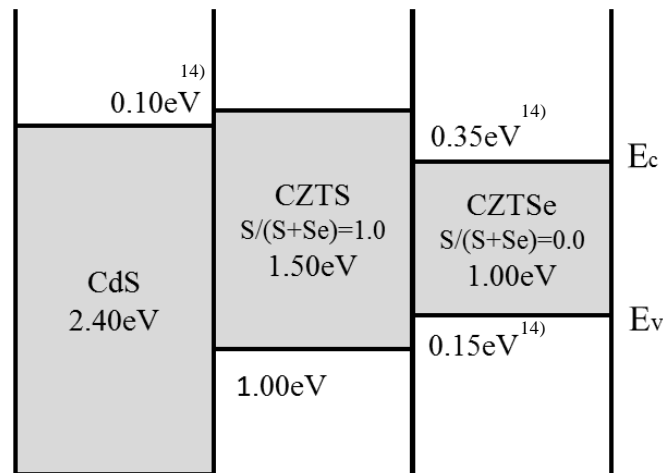


図 4.2.1 CdS/CZTS/CZTSe のバンドオフセット¹⁴⁾

図 4.2.1 に、バンドギャップグレーディングをシミュレーションする際の簡易なバンド図を示す。Eg1 は CZTSSe の最表面の Eg、Eg2 はバンドギャップグレーディングを変化させるポイントの Eg、Eg3 は CZTSSe の裏面の Eg とした。Eg2 と Eg3 は 1.0 から 1.5eV までの範囲で変化させた。Eg1 に関しては、CdS/CZTSSe 界面の欠陥の影響をさけるため、CdS の χ が CZTSSe の χ より大きくなるようにした。つまり、CZTSSe 最表面の Eg は 1.0 から 1.3eV の範囲で変化をさせた。Y の値はバンドグレーディングを変化させるポイントまでの CZTSSe 表面からの深さである。このシミュレーションでは、Y の値を空乏層内と空乏層外に設けて、どちらが最適設計となるのかを比較した。前章で述べた CZTSSe の物性を用いて空乏層幅を算出すると、CZTSe の空乏層幅は $0.198\mu\text{m}$ 、CZTS の空乏層幅は $0.211\mu\text{m}$ となった。よって、Y の値は、空乏層内の $0.1\mu\text{m}$ と空乏層外の $0.5\mu\text{m}$ の 2 条件とした。

上記のパラメータを設定し、実デバイスと構造が類似している、Eg1、Eg2、Eg3 が 1.1eV であるバンドギャップグレーディングがない構造（フラット構造）と比較して、グレーディング構造がどれだけメリットがあるのかをシミュレーションを用いて計算により調べた。

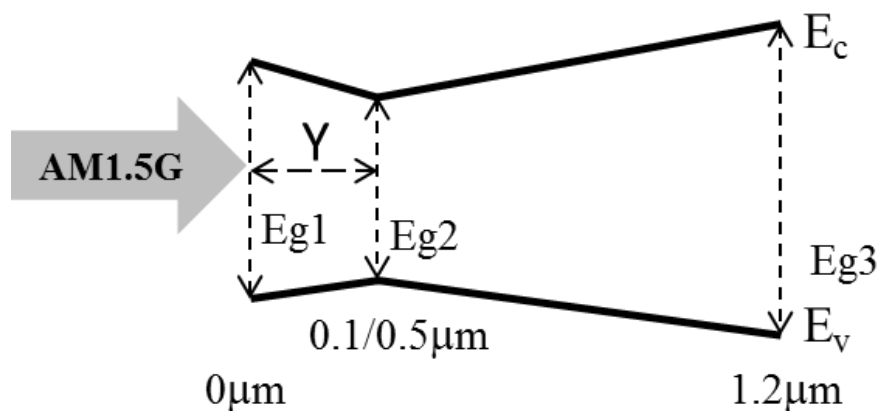


図 4.2.1 SCAPS に用いたモデルの簡易バンド図

4.3 バンドギャップグレーディング構造の効果

図 4.3.1 の(a)から(d)に $Y = 0.1\mu\text{m}$ 、(e)から(g)に $Y = 0.5\mu\text{m}$ のときのシミュレーションの結果を示す。Eg1 を 1.0eV から 1.3eV まで変化させた結果、Eg1 = 1.3eV のときに最も変換効率が高かったため、Eg1 = 1.3eV のときの結果だけを表示している。x 軸に Eg2、y 軸に Eg3 をとり、z 軸は Eg が 1.1eV のフラット構造の太陽電池特性に対する増減率を示している。増減率は、(各バンドギャップグレーディング構造の特性 - フラット構造の特性) / (フラット構造) という式を用いて計算している。数字の減少、または濃い青色になるほど、フラット構造より特性が低く、数字の増加、またはオレンジ色に近づくほど、フラット構造より特性が高くなるように表示した。

$Y = 0.1 \mu\text{m}$, $E_{g1} = 1.3 \text{ eV}$

$Y = 0.5 \mu\text{m}$, $E_{g1} = 1.3 \text{ eV}$

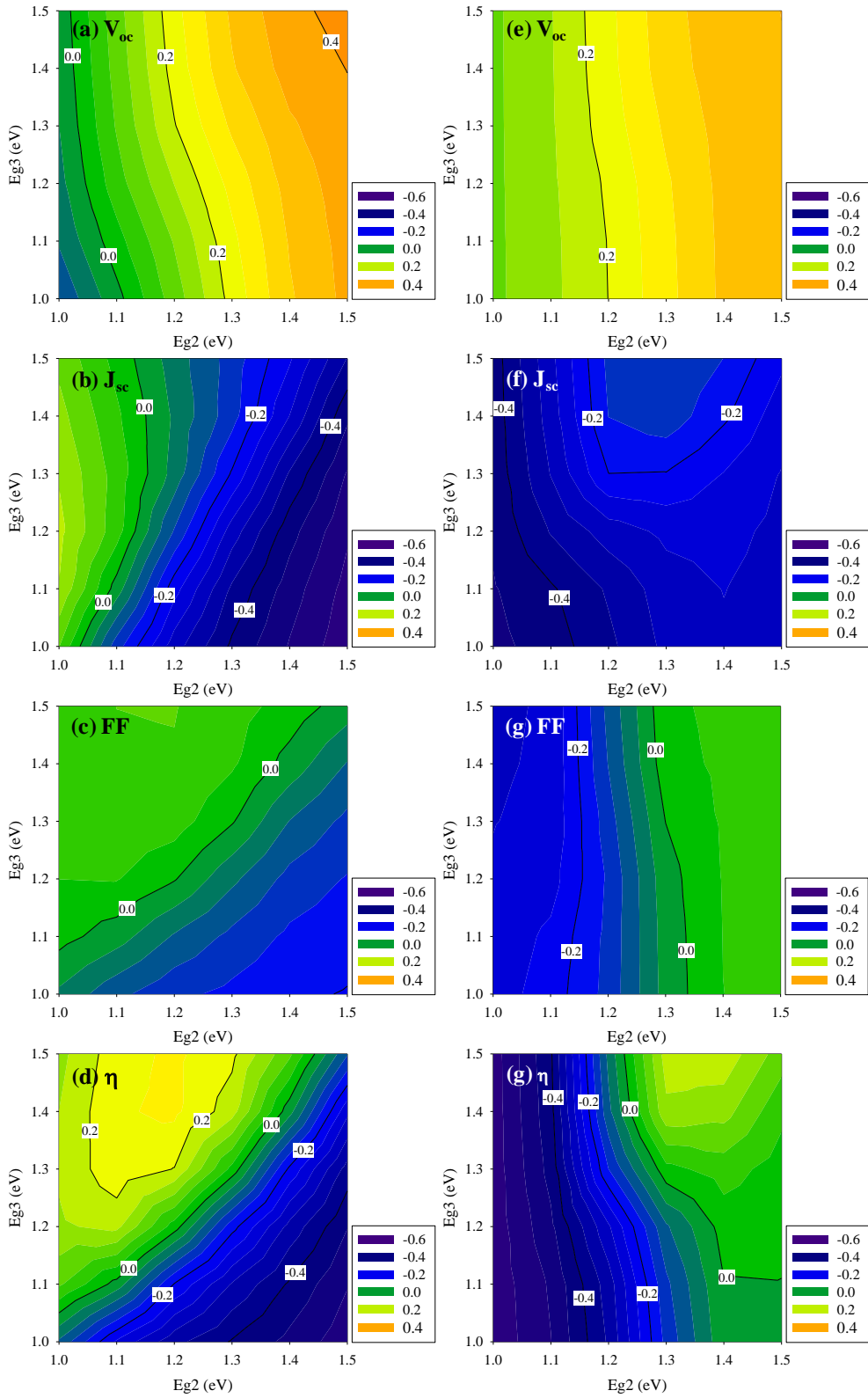


図 4.3.1 太陽電池特性の増減率の比較マップ

図 4.3.1(a),(e)を見たとき、フラット構造と比較して、殆どの領域で、 V_{oc} が向上していることがわかる。これは、 $Eg2$ が高くなり、CZTSSe 表面側の Eg が高くなったことに影響されている。 V_{oc} は、順バイアスを印加することで注入された電流と入射光によって生成された光電流が一致するときの電圧である。 $Eg2$ を高くすることで、CZTSSe 表面の Eg が向上することにより、拡散電位が向上したため、 V_{oc} が向上したと言える。 $Eg2$ の値が同じときに、(a)より(e)の方で V_{oc} が高くなっているのは、 Y の値が大きいため、表面側の平均的な Eg が高いからである。

次に、 J_{sc} を見たとき、図 4.3.1(b)では、 $Eg2$ の値が $1.0\sim 1.05\text{eV}$ の範囲のときに、ややフラット構造より向上していることがわかる。 $Eg2$ の値が $Eg1$ と $Eg3$ より高い場合、空乏層より深い領域で発生したキャリアが取り出せなくなるため、 J_{sc} が低下することになる。一方、 $Eg2$ の値が 1.05eV と少し高い程度であれば、空乏層によって E_c が低エネルギー側に曲げられ障壁が低下しキャリア収集への影響がなくなる。また、 $Eg2$ より $Eg3$ の Eg を高くすることで、深い領域で発生したキャリアをドリフトによって取り出しやすくなる。この影響が、図 4.3.1(b)の $Eg2 = 1.0\text{eV}$, $Eg3 = 1.2\text{eV}$ の部分で現れている。しかし、 $Eg3$ を更に高くしていくと、ドリフトの効果が大きくなるはずであるのに J_{sc} は低下している。これは、 Eg が大きくなったことで、低エネルギーの光が吸収できなくなり、生成キャリア量が減少したからである。

図 4.3.1(f)では、フラット構造に対して、 J_{sc} が全体的に低下している。これは、 Y を空乏層外に設定しているため、平均的な Eg が 1.1eV より高く光生成キャリアの総量が少ないということ、 $Eg3$ が $Eg2$ より高い場合は、空乏層と Y の間に少数キャリアの収集を妨げるような障壁ができていたり、または、 $Eg2$ から $Eg3$ への正のドリフト電界が小さく、収集効率が低下していることが挙げられる。

FF は、短絡状態と比較して最適動作電圧を印加したときに、光生成キャリアの収集効率がどれだけ低下したかで、その大きさが決まる。図 4.3.1 (c)では、 $Eg2$ より $Eg3$ の値が小さくなったときに、表面側から裏面側へ低下する E_c の負の傾斜が形成され、発生した少数キャリアが裏面側へ移動するため収集効率が低下し FF が低下している。(g)に関しては、 $Eg2$ を 1.3eV より小さくすると、空乏層までの間で空乏層端から裏面側への E_c の負の傾斜が現れ、この影響によってキャリアの収集が抑制され、FF が低下することに繋がっている。

以上の結果から、変換効率が最も高くなったのは、 $Y=0.1\ \mu\text{m}$ のとき、 $(Eg1, Eg2, Eg3) = (1.3\ \text{eV}, 1.2\ \text{eV}, 1.5\text{eV})(\text{Grading}_1)$ 、 $Y=0.5\ \mu\text{m}$ のとき、 $(Eg1, Eg2, Eg3) = (1.3\ \text{eV}, 1.4\ \text{eV}, 1.5\text{eV})(\text{Grading}_2)$ であった。このバンドギャップグレーディング構造を形成したときの J-V 特性を図 4.3.2 に、それぞれの太陽電池特性を表 4.3.1 に、QE を図 4.3.3 に、フラット構造と比較して示す。

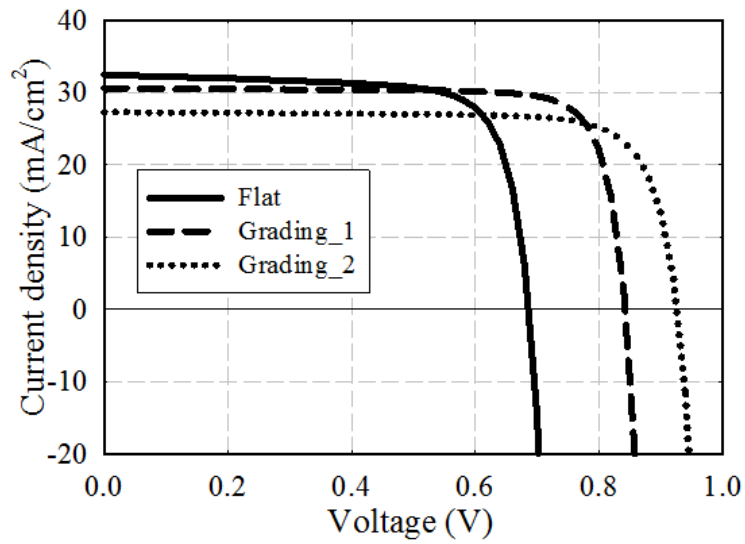


図 4.3.2 J-V 特性 (Flat, Grading_1, Grading_2 の比較)

表 4.3.1 太陽電池特性 (Flat, Grading_1, Grading_2 の比較)

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Flat 1.1 eV	0.687	32.5	75.6	16.9
Grading_1	0.842	30.6	81.8	21.1
Grading_2	0.924	27.3	79.4	20.0

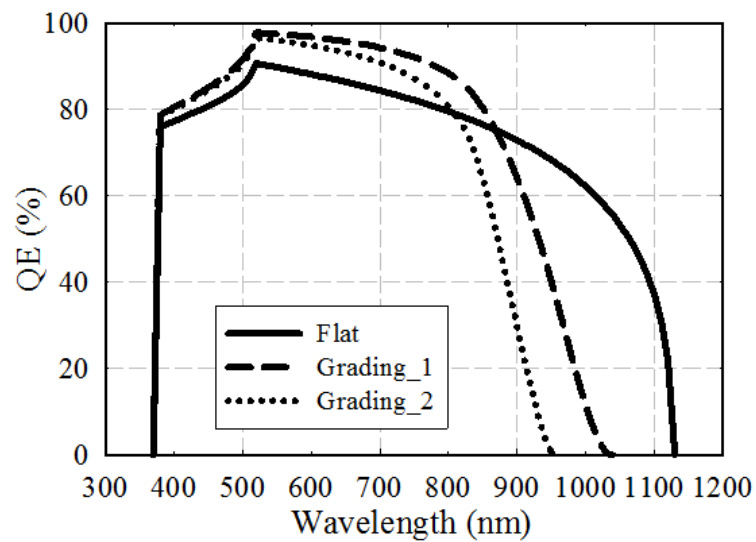


図 4.3.3 QE (Flat, Grading_1, Grading_2 の比較)

Grading_1、Grading_2 は、1.1eV の Flat 構造に比べて、主に V_{oc} と FF の改善がされたことにより大幅に出力が向上した。それぞれの太陽電池特性がどのように変化したのかをキャリアの発生度、再結合度を用いて考察を行った。

図 4.3.4 に、Flat 構造、Grading_1、Grading_2 のそれぞれの短絡状態の光生成キャリア発生度をグラフ化したものを示す。

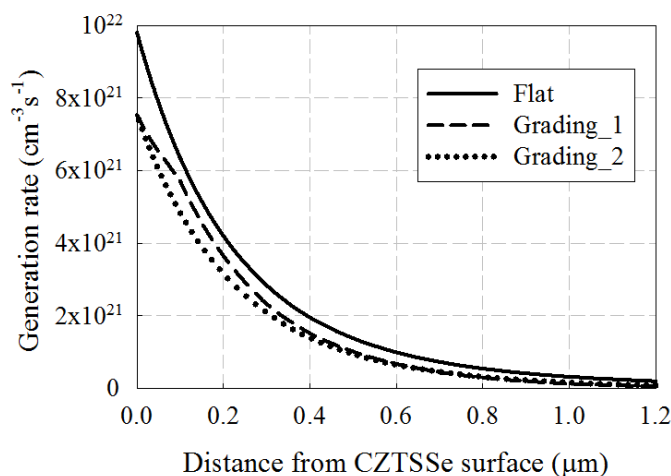


図 4.3.4 光生成キャリア発生度

図 4.3.4 に示すキャリアの発生度の積分値を計算すると、Flat 構造は $2.52 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、Grading_1 は $2.01 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、Grading_2 は $1.83 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ である。割合で見ると、Grading_1 は Flat 構造の 80%、Grading_2 は 72% 程度であった。一方で、 J_{sc} の割合をみると、Grading_1 は Flat 構造の 94%、Grading_2 は 84% 程度であり、キャリアの発生率の積分値の割合ほどの J_{sc} の低下は見られない。図 4.3.5 にキャリアの再結合度を示す。

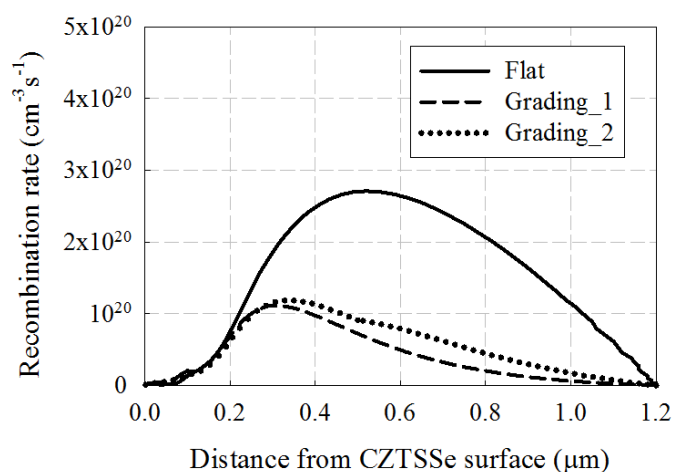


図 4.3.5 短絡状態のキャリアの再結合度

再結合度の大きさは、キャリア発生度に依存するため、図 4.3.4 と類似したグラフの形状になるはずである。しかし、太陽電池セルでは、表面に pn 接合が形成されていることから、空乏層が形成されているため電界が存在する。そのため、ドリフトの効果により、表面付近の再結合度は低く、ドリフトの効果がなく、かつ光生成キャリア量が多い空乏層よりやや外側の部分で再結合度が最も高くなっている。図 4.3.5 を見ると、Flat 構造の再結合度が、グレーディング構造と比較して、顕著に高いことがわかる。Flat 構造では、キャリア発生度が高いものの、再結合度も高い。それと比べて、グレーディング構造は、キャリア発生度は低い、再結合度は低い。つまり、グレーディング構造は、キャリアの発生量は少ないが、有効にキャリアを取り出すことができている。これは、図 4.3.3 において、400~800nm の波長領域において QE が向上している理由に繋がっている。以上のことから、Grading_1、Grading_2 構造は、1.1 eV の Flat 構造と比較して、光生成キャリアの総量は少ないものの、収集効率を高めることで、 V_{oc} と FF を高い値に維持しつつ J_{sc} を高めていることがわかる。

図 4.3.5 の説明で述べたように、光生成キャリア発生度に伴い再結合度は高くなるが、空乏層の存在により、CZTSSe 吸収層の表面は再結合度が低くなっている。CZTSSe 太陽電池に順バイアスを印加すると、空乏層幅が狭くなるため、空乏層に欠陥が存在すると、短絡状態では空乏層だった部分の再結合度が高くなる。よって、空乏層内に欠陥が存在する場合、順バイアスを印加すると、光電流が低下するため、注入電流と早くに釣り合うことになる。それ故に、短絡状態の空乏層付近の欠陥量は V_{oc} に大きく影響を及ぼす。図 4.3.6 に、Flat 構造、Grading_1、Grading_2 に電圧 0.6 V 印加したときの再結合度を示す。同じ電圧を印加したときに、Flat 構造の再結合度が、Grading_1、Grading_2 と比較して顕著に高い。この再結合度の差が V_{oc} の差に影響されている。

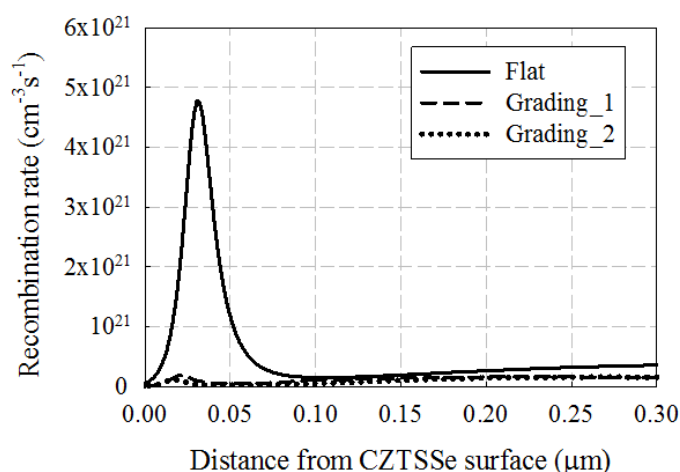


図 4.3.6 0.6 V 印加したときのキャリアの再結合度

次に、FF についての考察を行った。FF は、 J_{sc} 、つまり短絡状態の電流に対して、最適動作点のときに電流がどれだけ減少したかの割合で考えた。短絡状態であっても、

最適動作点であっても、発生するキャリアの総量は同じである。よって、最適動作点のときの再結合度の積分値から短絡状態の再結合度の積分値を差し引いた値が、FFの大きさの指標となる。図4.3.7に、短絡状態の再結合度（図4.3.5のスケールを変更したグラフ）と最適動作点（ V_{mpp} ）の再結合度を示す。短絡状態と最適動作点の再結合度の積を表4.3.2に示す。グレーディング構造を形成することで、順バイアスを印加した場合においても、再結合度の増加はFlat構造と比較して抑制されることが明確になった。

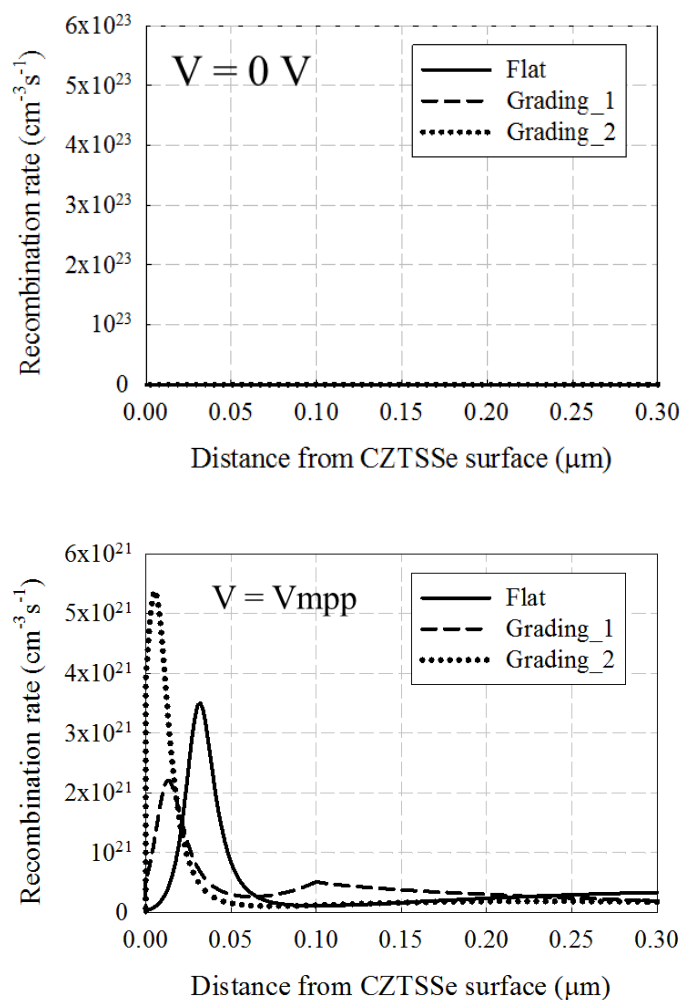


図 4.3.7 キャリアの再結合度（短絡状態と最適動作点）

表 4.3.2 キャリアの再結合度の積分値（短絡状態と最適動作点）

	短絡状態	最適動作点	差
Flat	1.85×10^{20}	3.64×10^{20}	1.79×10^{20}
Grading_1	4.99×10^{19}	1.81×10^{20}	1.31×10^{20}
Grading_2	6.38×10^{19}	2.00×10^{20}	1.36×10^{20}

今回のシミュレーションから、Grading_1の方が、Grading_2と比較して高い特性が得られた。つまり、Yの位置を空乏層内にし、Eg1からEg2まで負の傾斜を形成し、Eg2からEg3まで正の傾斜を形成するダブルグレーデッド構造によって最も高い変換効率が得られることがわかった。図4.3.8に、Flat構造とGrading_1の短絡状態のバンド図を示す。Grading_1では、バッファ層とTCO層をCZTSSe吸収層と接続することで、pn接合が形成され、空乏層が形成されることにより、表面側の E_c 位置が低エネルギー側に曲げられている。よって、実デバイスでは、短絡状態において、シングルグレーデッド型の構造になっていることがわかった。

以上、バンドギャップグレーディング構造の優位性について説明を行ってきた。本シミュレーションモデルを用いた場合、グレーディング構造を採用することによって、1.1eVのフラット構造と比較して、 V_{oc} とFFが顕著に向上することによって、変換効率が向上することがわかった。これは、吸収層を高バンドギャップ化しつつ、なおかつ、光生成キャリアの収取効率を高めることができた結果である。

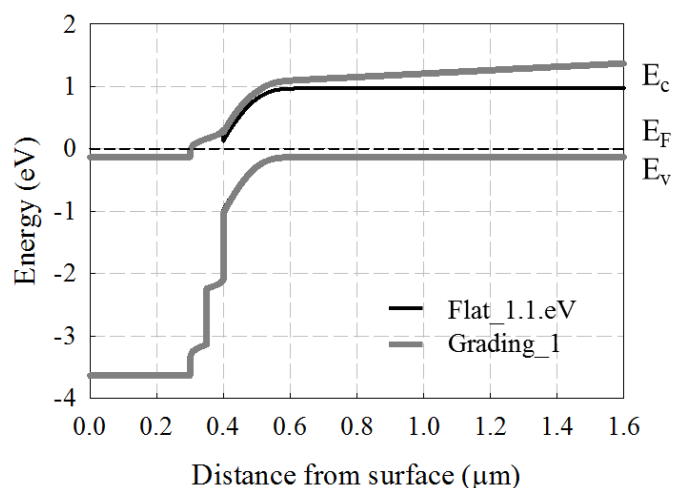


図 4.3.8 Flat 構造と Grading 構造のバンド図

4.4 拡散長を変化させた場合のバンドギャップグレーディング構造

前節では、表 4.2.1 に示す移動度、欠陥位置、欠陥密度を設定して、最適バンドギャップグレーディング構造を求めた。欠陥位置と欠陥密度に関しては、筑波大学の CZTSSe の分析結果を参考にして設定している。移動度に関して、前章でホール効果を測定した結果、 μ_p は $0.40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ となったと記述した。しかし、この値を用いて、J-V 特性をシミュレーションすると、 J_{sc} が実デバイスと比較して顕著に低いという結果になった。ホール効果測定で求めた μ_p より 10 倍高い $4.0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を設定することで、実デバイスに近い J_{sc} が得られるようになった。よって、この値を用いて前節までシミュレーションを行ってきた。ホール効

果での測定結果は、実デバイスでキャリアが移動する方向と垂直の方向で測定しているの
で、結晶粒界の影響を実デバイスより顕著に受けているため、実デバイスの移動度より小
さかったと考えられる。

移動度の大小は、少数キャリアの拡散長の変化につながることは、次式から明らかであ
る。¹⁵⁾

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (4-1)$$

$$D = \mu \frac{kT}{q} \quad (4-2)$$

L は拡散長、D は拡散定数、 μ は移動度を示す。前節のシミュレーションの条件 $\mu_p = 4.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用いた場合、電子の拡散長 L_n は $0.64 \text{ }\mu\text{m}$ 、正孔の拡散長 L_p は $0.32 \text{ }\mu\text{m}$ となつた。ここで、電子の移動度は、正孔の移動度の 4 倍と設定している。また、正孔は拡散で移動するわけではないが、正孔が移動できる距離を表すために便宜上、正孔の拡散長というパラメータを用いている。一方で、ホール効果の値 $\mu_p = 0.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用いた場合、拡散長はそれぞれ、 L_n は $0.20 \text{ }\mu\text{m}$ 、 L_p は $0.10 \text{ }\mu\text{m}$ となった。このとき、短絡状態の再結合は、図 4.4.1 のようになる。再結合度の積分値は、 L_n は $0.64 \text{ }\mu\text{m}$ のときは $1.85 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 L_n は $0.20 \text{ }\mu\text{m}$ のときは $6.99 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となり、顕著に増加していることがわかる。

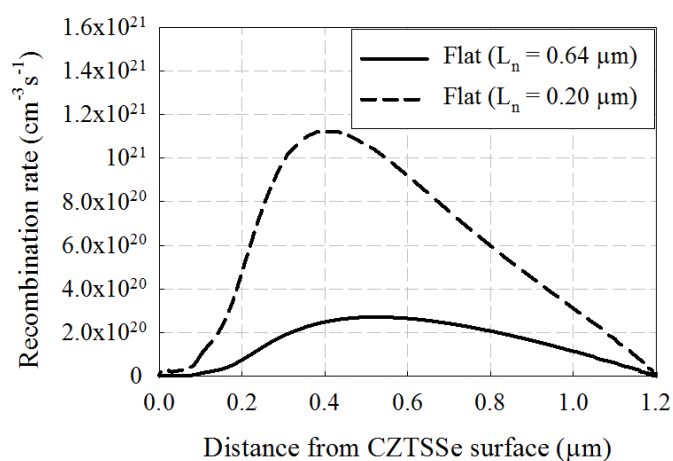


図 4.4.1 短絡状態のキャリアの再結合度（拡散長大小の比較）

もし、ホール効果で求めた値が真値であった場合、バンドギャップグレーディングによる効果はどのように変化するかをシミュレーションによって改めて調査した。このとき、Y の値は前節で最も特性が良かった $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ とした。

図 4.4.2 に、シミュレーションの結果を示す。Eg1 を 1.0 eV から 1.3 eV まで変化させた結果、Eg1 = 1.2 eV のときに最も変換効率が高かったので、Eg1 = 1.2 eV のときの結果だけを示している。移動度が低くなる、つまり、拡散長が小さくなる場合、Eg2 から Eg3 にかけて正の傾きを形成することが重要である。拡散長が長い図 4.3.1 の(b)と(c)と、拡散長が短い図

4.4.2 の(b)と(c)を比較して見ると、図 4.4.2 の(b)と(c)の方が E_{g3} を大きくしたときの特性の増加率が大きい。つまり、拡散長が短い場合、 E_{g2} から E_{g3} にかけて正の傾斜をつけることが重要になるということがわかった。 V_{oc} に関しては、 E_{g2} から E_{g3} にかけての正の傾斜をつけるために、 E_{g1} が 1.2eV であり、拡散長が長いときの E_{g1} の 1.3eV より低いため、グレーディング構造を導入したときの V_{oc} の増加率は拡散長が長いときに比べて小さい。

以上の結果から、拡散長が L_n は 0.20 μm 、 L_p は 0.10 μm のとき、変換効率が最も高くなったのは、 $(E_{g1}, E_{g2}, E_{g3}) = (1.2 \text{ eV}, 1.1 \text{ eV}, 1.5 \text{ eV})$ (Grading_3)であった。このバンドギャップグレーディング構造を形成したときの J-V 特性を図 4.4.3 に、それぞれの太陽電池特性を表 4.4.1 に、QE を図 4.4.4 に、バンド図を図 4.4.5 に、フラット構造と比較して示す。

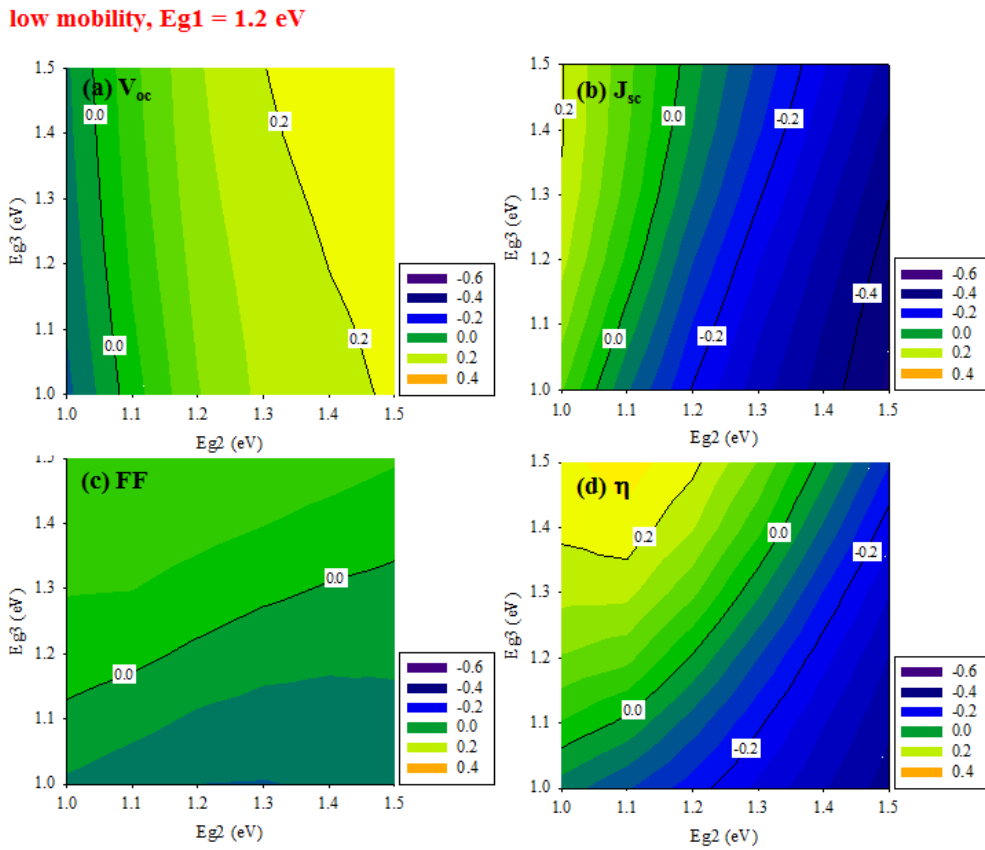


図 4.4.2 太陽電池特性の増減率の比較マップ (拡散長：小)

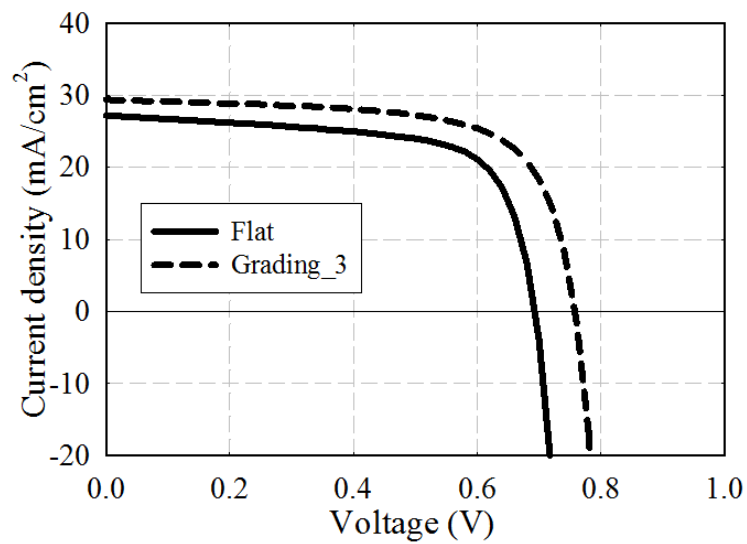


図 4.4.3 J-V 特性 (Flat, Grading_3 の比較)

表 4.4.1 太陽電池特性 (Flat, Grading_3 の比較)

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Flat 1.1 eV	0.693	27.3	68.2	12.9
Grading_3	0.741	29.8	73.6	16.2

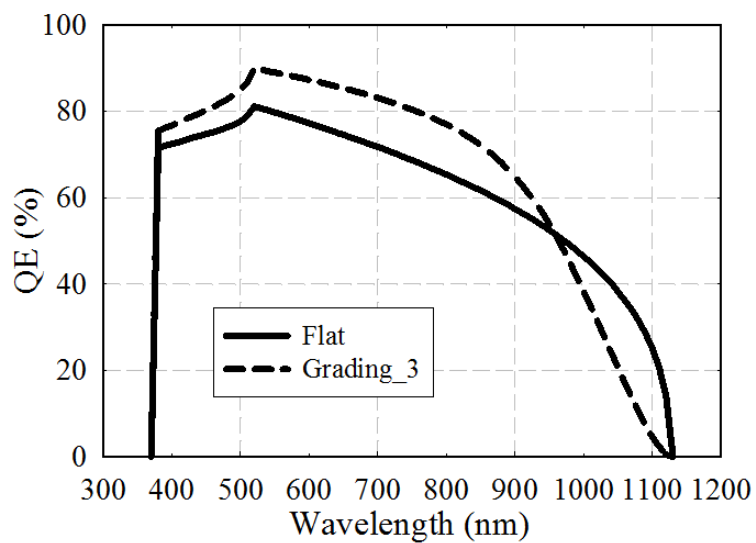


図 4.4.4 J-V 特性 (Flat, Grading_3 の比較)

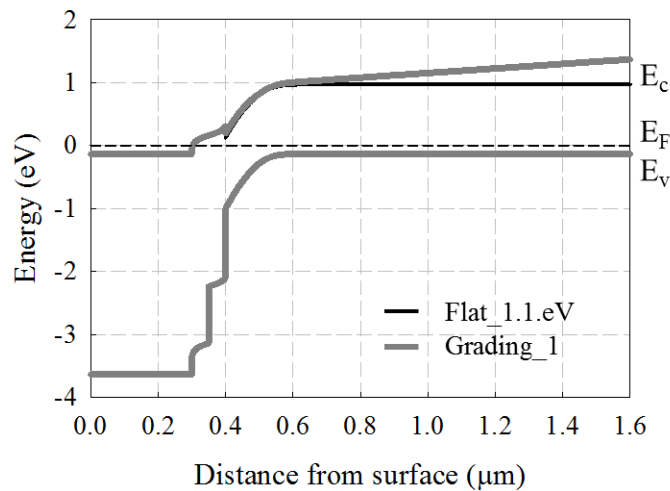


図 4.4.5 Flat 構造と Grading 構造のバンド図

一方、拡散長が L_n は $0.64 \mu\text{m}$ 、 L_p は $0.32 \mu\text{m}$ と長いとき、変換効率が最も高くなったのは、 $(Eg1, Eg2, Eg3) = (1.3 \text{ eV}, 1.2 \text{ eV}, 1.5 \text{ eV})$ (Grading_1)であった。この結果から、拡散長によってバンドギャップグレーディングの構造を変化させる必要があるということがわかった。特に、拡散長が短い場合は、 $Eg2$ から $Eg3$ に正の傾斜を形成し、拡散長が短い影響を補填するために、ドリフトの効果をもたらす必要があることがわかった。以上の考え方は、移動度の変化に限らず、拡散長に影響するパラメータ、ライフタイム、欠陥密度、欠陥の種類などに共通することであり、これらのパラメータを把握することで、その吸収層のバンドギャップグレーディング構造を最適化することができる。

4.5 まとめ

デバイスシミュレータ SCAPS を用いて、CZTSSe 吸収層にバンドギャップグレーディング構造を採用した場合、 Eg が 1.1 eV のフラット構造の吸収層に対して、どれだけ特性が向上するのかをシミュレーションした。

$Eg1$ は CZTSSe の最表面の Eg 、 $Eg2$ はバンドギャップグレーディングを変化させるポイントの Eg 、 $Eg3$ は CZTSSe の最表面の Eg とした。 $Eg1$ は 1.0 から 1.3 eV 、 $Eg2$ と $Eg3$ は 1.0 から 1.5 eV の間で Eg を変化させ、それぞれの太陽電池特性の変化をグラフ化した。また、最表面から $Eg2$ までの距離を Y とし、 Y を空乏層の内側と外側の 2 条件でシミュレーションを行った。(図 4.3.1)

その結果、 $Y = 0.1 \mu\text{m}$ (空乏層内) のとき、 $(Eg1, Eg2, Eg3) = (1.3 \text{ eV}, 1.2 \text{ eV}, 1.5 \text{ eV})$ (Grading_1)の構造で、最も高いセル特性が得られた。 1.1 eV のフラット構造と比較し

て、 J_{sc} はやや劣るが、 V_{oc} とFFは顕著に向上した。第一の効果に、光吸収層の E_g が高くなることで、空乏層付近の再結合を低減し、 V_{oc} を向上させたことが挙げられる。第二の効果に、光吸収層の E_g が高くなることで光生成キャリアの総量は減少したが、収集効率が大幅に改善したことにより、 J_{sc} の低減を抑制し、FFを向上させたことが挙げられる。一方、 $Y = 0.5 \mu\text{m}$ (空乏層外) のとき、Grading_1より変換効率が低いという結果になった。光吸収層の表面付近の E_g が高いため V_{oc} は高くなったが、光生成キャリアの総量と収集効率が低下したため、 J_{sc} と V_{oc} が低くなるという結果が得られた。以上の結果から、Grading_1のようなダブルグレーディング構造において、最も高いセル特性が得られることがわかった。

実デバイスにおいて、拡散長がシミュレーション条件より低いことが予想できたので、拡散長を変化させて上記と同条件でシミュレーションを行った。その結果、最適バンドギャップグレーディング構造が、 $(E_{g1}, E_{g2}, E_{g3}) = (1.2 \text{ eV}, 1.1 \text{ eV}, 1.5 \text{ eV})$ (Grading_3)となり、Grading_1と比較して、 E_{g2} から E_{g3} への正のドリフトの効果を重視する設計となった。拡散長の大小によって、ドリフトの効果を優先する設計にするか、光生成キャリアの総量を増加させる設計にするかを変える必要がある。以上の考え方は、移動度の変化に限らず、拡散長に影響するパラメータ、ライフタイム、欠陥密度、欠陥の種類などに共通することであり、これらのパラメータを把握することで、その吸収層のバンドギャップグレーディング構造を最適化することが必要である。

第4章の参考文献

- 1) J. S. Park, J. Seo, S. W. Park, W. J. Jung, N. M. Park, J. Kim, and C. W. Jeon, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 10NC21 (2012).
- 2) J. Song, S. S. Li, C. H. Huang, O. D. Crisalle, and T. J. Anderson, *Solid-State Electron.* 48, 73 (2004).
- 3) A. Chiril, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y. E. Romanyuk, G. Bilger, and A. N. Tiwari, *Nat. Mater.* 10, 857 (2011).
- 4) Y. Hirai, Y. Hidaka, Y. Kurokawa, and A. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 10NC03 (2012).
- 5) M. Murata, D. Hironiwa, N. Ashida, J. Chantana, K. Aoyagi, N. Kataoka, and T. Minemoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 04ER14 (2014).
- 6) A. Walsh, S. Chen, S. Wei, and X. Gong, *Adv. Energy Mater.* 2, 400 (2012).
- 7) S. Siebentritt, and S. Schorr, *Prog. Photovoltaics* 20, 512 (2012).
- 8) D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, and D. A. R. Barkhouse, *Phil. Trans. R. Soc. A.* 371, 20110432 (2013).
- 9) M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degraeve, *Thin Solid Films* 361, 527 (2000).
- 10) S. M. Schlessner, J. Pettersson, T. Törndahl, and M. Edoff, *Prog. Photovoltaics* 21, 561 (2013).
- 11) J. Verschraegen, and M. Burgelman, *Thin Solid Films* 515, 6276 (2007).
- 12) J. Marlein, K. Decock, and M. Burgelman, *Thin Solid Films* 517, 2353 (2009).
- 13) P. Chelvanatha, M. I. Hossain, and N. Amin, *Curr. Appl. Phys.* 10, 387 (2010).
- 14) A. Walsh, S. Chen, S. Wei, and X. Gong, *Adv. Energy Mater.* 2, 400 (2012).
- 15) 菅博, 川畑敬志, 矢野満明, 田中誠, (図説) 電子デバイス (改訂版), 産業図書, 1990

第5章 CZTSSe 吸収層への表面処理と熱処理の効果

5.1 バッファ層形成前処理

前章で記載した通り、本研究では、ソーラーフロンティア社で作製された CZTSSe 基板を用いて、セルプロセスの改善を行っている。当初の CZTSSe 太陽電池の変換効率は 5% 以下であり、他の研究機関と比較して顕著に低い結果だった。そこで、CZTSSe 太陽電池の高効率化を図るために、バッファ層形成前処理技術についての検討を行った。

5.2 表面洗浄処理について

まず、ソーラーフロンティア社から受け取った CZTSSe 吸収層の洗浄方法についての検討を行った。該社の推奨洗浄条件がアンモニア水(NH_4OH)と純水の浸漬によるものであったが、本研究でセル試作を行った結果、 R_{sh} が極端に低いために FF が低いセルが多数発生した。その結果、表面に金属不純物または抵抗率が低い異相が残留しているのではないかと考え、塩酸(HCl)とシアン化カリウム(KCN)での洗浄の検討を行った。各洗浄条件を表 5.2.1 に示す。また、 NH_3 洗浄と HCl 洗浄と HCl+KCN 洗浄を行った CZTSSe 吸収層の太陽電池特性を図 5.2.1 と表 5.2.2 に示す。

表 5.2.1 CZTSSe 基板洗浄条件

NH_4OH	2 mol/l	1min	R.T.	攪拌なし
HCl	1 mol/l			300rpm
KCN	1wt%			

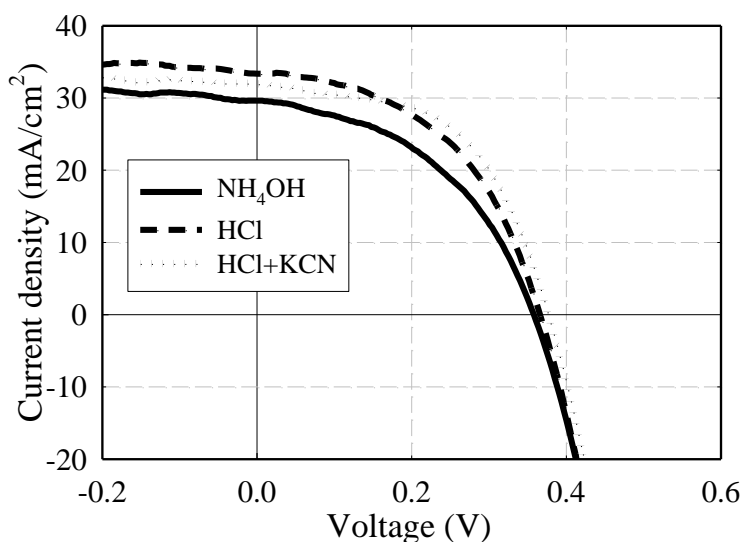


図 5.2.1 J-V 特性 (洗浄方法の比較)

表 5.2.2 太陽電池特性 (洗浄方法の比較)

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
NH ₄ OH	29.6	0.358	45.0	4.77
HCl	33.4	0.366	48.7	5.94
HCl+KCN	32.0	0.376	54.2	6.52

太陽電池特性の結果から、HCl+KCN 洗浄で最も高いセル特性が得られた。また、HCl 洗浄を行うことで、漏れ抵抗が低いセルの発生率が顕著に低下することがわかった。セル特性の改善と漏れ抵抗の低いセルの発生率減少の原因を解明するために、分析を行った。

HCl+KCN エッチング前後の GI-XRD とラマン分光測定結果を図 5.2.2、5.2.3 に示す。

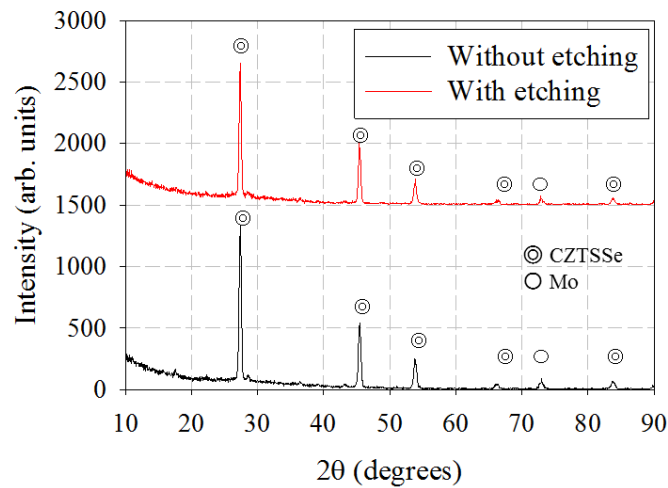


図 5.2.2 エッチング前後の GI-XRD ($\omega = 0.1^\circ$)

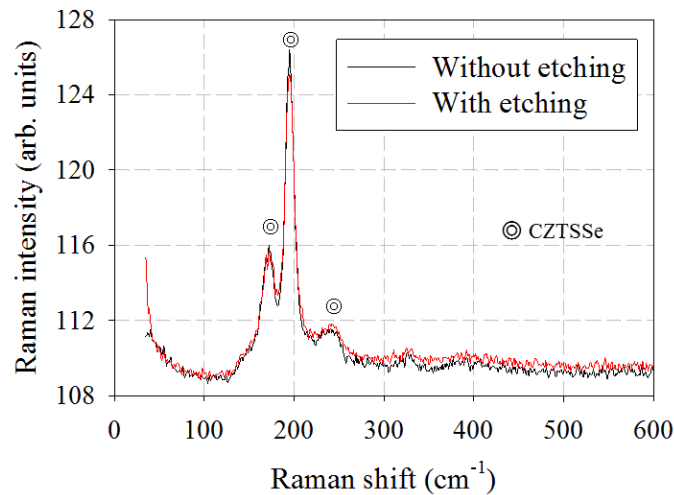


図 5.2.3 エッチング前後のラマン分光

GI-XRD の入射角度は 0.1° であり、X 線の浸透深さは 40nm 程度であった。一方、ラマン分光は 532nm のレーザー光を用いており、レーザー光の浸透深さは、180 nm 程度であった。GI-XRD とラマン分光の測定結果から、エッチング前後で測定結果に差は見られなかった。以上の結果より、HCl+KCN エッチングをすることによって、CZTSSe 吸収層の極表面に付着している不純物が除去できたと推測する。東京工業大学において、HCl 洗浄前後のソーラーフロンティア社製の CZTSSe 吸収層を X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 評価した結果、CZTSSe 吸収層表面の酸化物が除去されたことがわかった。¹⁾ また、KCN エッチングにおいては、CIGS と同様に表面の Cu_xS といった異相が除去されていると推測する。

CZTSSe 吸収層の洗浄の効果については、明確になっていない部分があるが、洗浄工程は特性向上と漏れ抵抗の低いセルの発生率を減らすためには必要不可欠である。よって、以降の実験では、HCl+KCN 洗浄を必ず行うこととした。

5.3 アニール処理について

5.3.1 アニール処理方法

CZTSSe 太陽電池の高効率化のために、CZTSSe 吸収層の洗浄処理の後、ランプ加熱炉を用いてアニール処理を行った。アニール条件を表 5.3.1.1 に、アニール時の温度プロファイルを図 5.3.1 に示す。CZTSSe の表面酸化を防止するために、 N_2 雰囲気としている。サンプル挿入後に、ロータリーポンプで 5 Pa 以下まで真空引きを行い、その後、 N_2 を 5 l/min 流し、炉内を大気圧とした。

表 5.3.1.1 アニール条件

Annealing temperature : w/o, 100-300 (°C)
Atmosphere : N_2 , Atmospheric pressure
Ramp-up time : 17 min
Keeping time : 30 min
Ramp-down : natural cooling

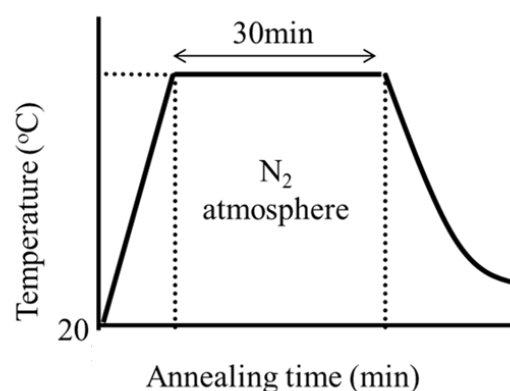


図 5.3.1.1 アニール処理の温度プロファイル

アニール温度の最適化をするために、アニール温度を変更し、CZTSSe 太陽電池セルの特性比較を行った。図 5.3.1.2 に太陽電池セルの作製フローを示す。まず、前節で記述した洗浄条件により、CZTSSe 吸収層の洗浄を行った。その後、アニール処理を 100~300°C の範囲

で行った。CZTSSe では、S や Sn といった元素が脱離しやすく、組成変化の懸念をなくすために、アニール温度は 300°C までとした。その後、バッファ層として、Chemical Bath Deposition(CBD)により、CdS を 60nm 成膜し、スパッタリングによって、AZO を 300nm、50Ω/□成膜し TCO とした。電極は、抵抗加熱蒸着によって NiCr と Al を成膜した。

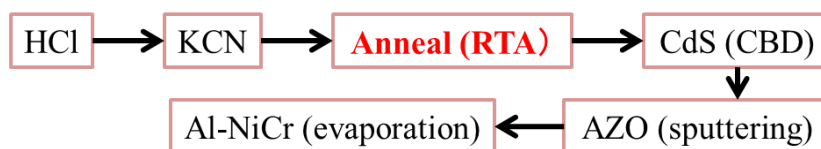


図 5.3.1.2 太陽電池セルの作製フロー

5.3.2 アニール処理に伴う太陽電池特性とダイオードパラメータの変化

図 5.3.2.1 に、アニール温度に対する各太陽電池特性の変化を示す。このグラフから、250°C 付近で、 J_{sc} と V_{oc} が最も高いことがわかる。また、FF に関しては、200°C 付近で最大となり、結果として、200°C 付近でセル特性が最大となった。各アニール条件に対し、J-V 特性を比較したグラフを図 5.3.2.2 に、太陽電池特性を表 5.3.2.1 に示す。

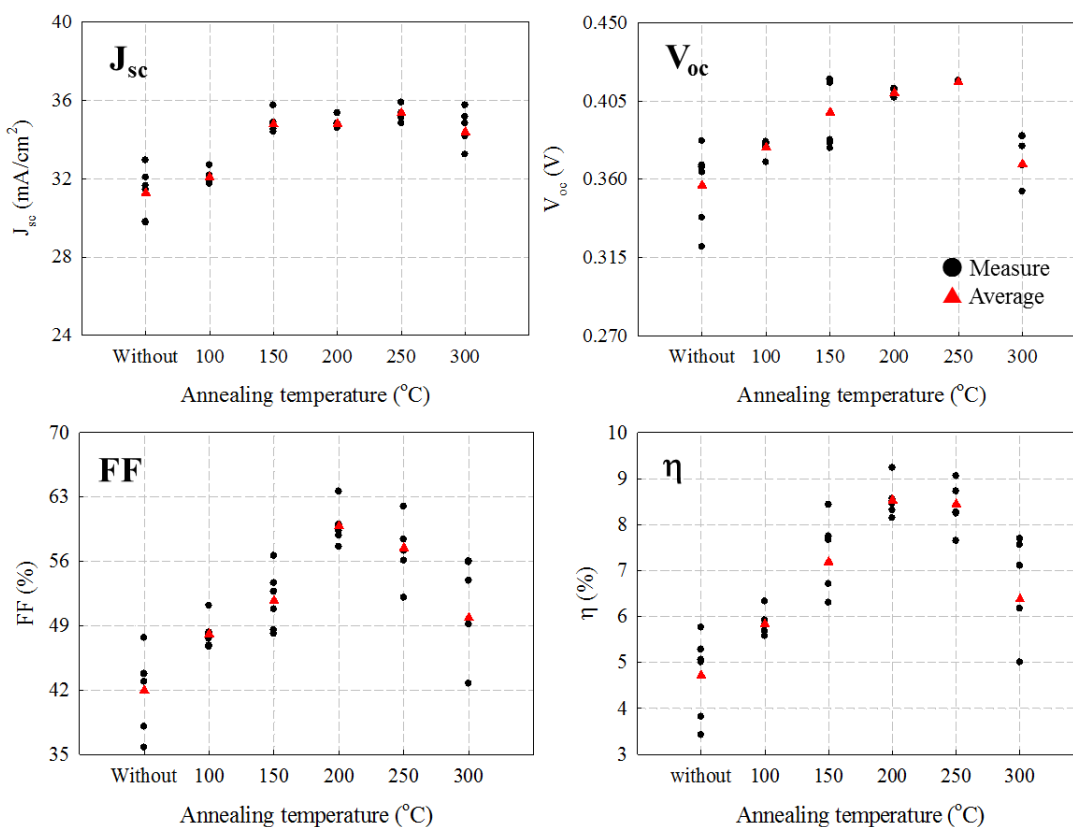


図 5.3.2.1 アニール温度に伴う太陽電池特性の変化

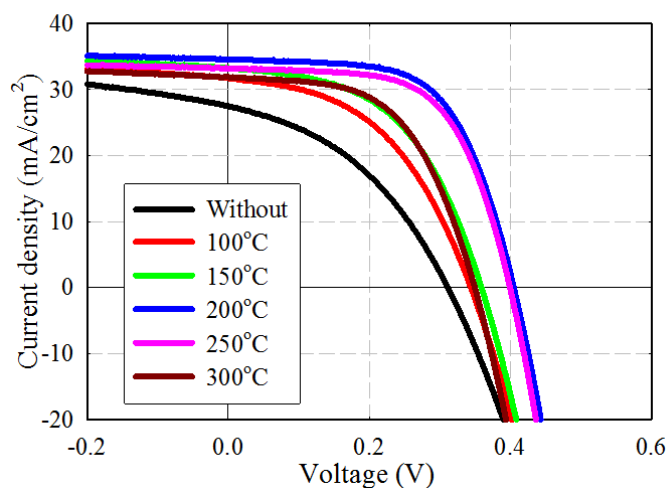


図 5.3.2.2 アニール温度と J-V 特性

表 5.3.2.1 アニール温度と太陽電池特性²⁾

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Without	30.6	0.378	47.6	5.49
100°C	30.3	0.374	48.2	5.46
150°C	34.8	0.414	56.6	8.17
200°C	34.0	0.414	62.7	8.83
250°C	33.6	0.413	62.0	8.62
300°C	34.1	0.380	56.0	7.26

アニールなしの太陽電池の変換効率が 5.49%に対し、200°Cでアニールした太陽電池の変換効率は 8.83%であり、変換効率の差が 3.34%と大幅に向上した。それぞれの太陽電池に対して、ダイオードパラメータを求めた表を表 5.3.2.2 に、グラフ化したものを図 5.3.2.3 に示す。アニール温度 200°Cにおいて、ダイオード因子 Ideality factor と J_0 が最小となり、 R_{sh} に関しては最大となった。これは、アニール処理によって、CZTSSe 太陽電池セルの pn 接合付近の品質が改善したからだと考えられる。一方、 R_s に関しては、温度の上昇に伴い低下しており、他のパラメータとは異なる挙動を示した。 R_s がなぜアニール温度に対してこのような挙動を示しているのかは 5.3.5 節において考察を述べる。

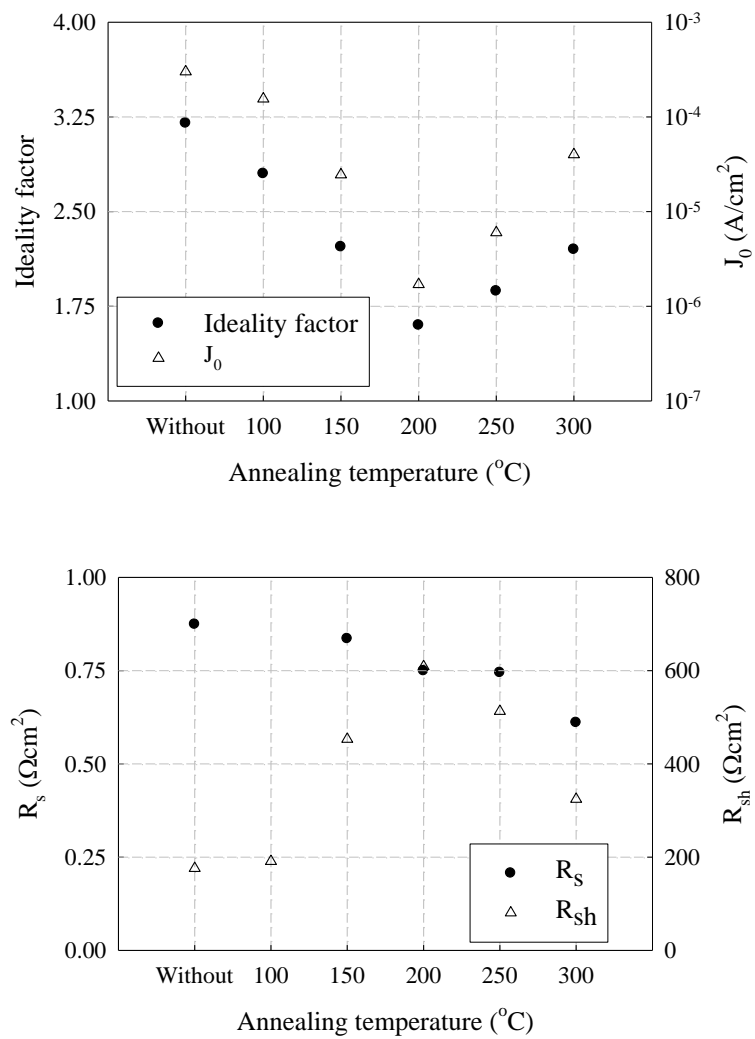


図 5.3.2.3 アニール温度に伴うダイオードパラメータの変化

表 5.3.2.2 アニール温度とダイオードパラメータ²⁾

	Ideality factor	J_0	R_s	R_{sh}
		A/cm ²	Ωcm ²	Ωcm ²
Without	3.2	3.0×10^{-4}	0.87	176
100°C	2.8	1.6×10^{-4}	1.39	191
150°C	2.22	2.5×10^{-5}	0.84	453
200°C	1.6	1.7×10^{-6}	0.75	609
250°C	1.87	6.0×10^{-6}	0.74	513
300°C	2.2	4.0×10^{-5}	0.61	324

5.3.3 アニール処理に伴う量子効率の変化

各アニール条件に対して、量子効率がどのように変化しているのかを評価した。(図 5.3.3.1) セルの表面反射の影響をなくすために、IQE で比較評価を行った。150°C以上のアニールを加えることにより、全波長領域の IQE が改善している。長波長領域で生成したキャリアは吸収層の表面を通過して、表面電極に収集される。吸収層の改善で J_{sc} の変化がある場合は、長波長領域だけの変化が確認できるはずである。しかし、本研究の結果では、アニールなしと 100°Cアニールの状態では、150°C以上のアニール処理のものと比較して全波長領域の IQE が低い。これは、アニールなしとアニール 100°Cのセルは吸収層表面付近の欠陥の影響を受けているということを示している。それ故、アニール処理は、アニール後に形成される CdS 層との pn 接合を改質しているということになると考えられる。これは、Ideality factor と J_0 がアニールによって顕著に改善していることと一致する結果となった。

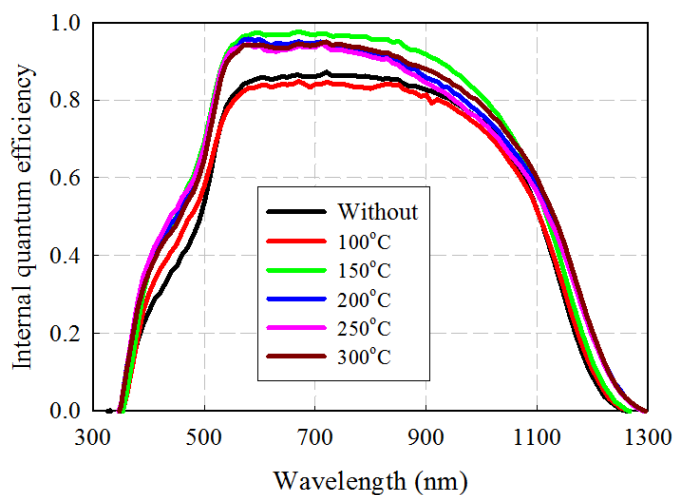


図 5.3.3.1 アニール温度に伴う IQE の変化

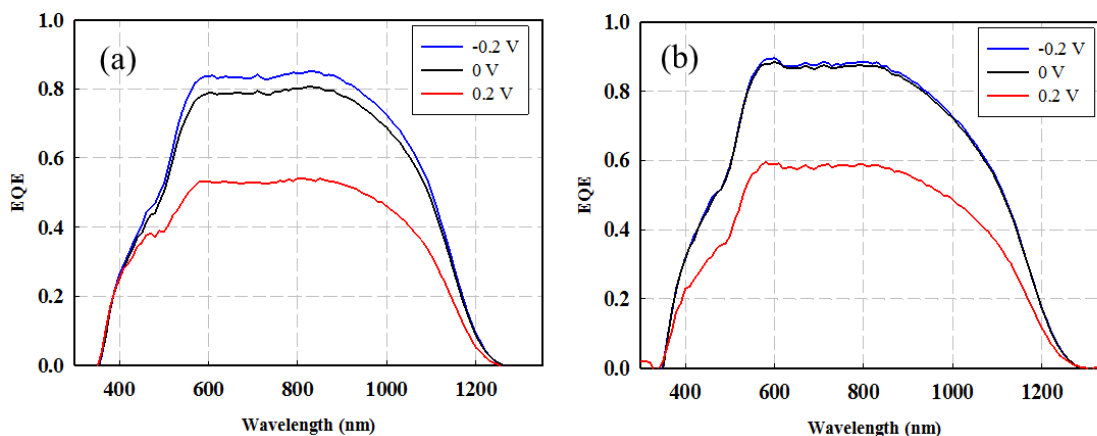


図 5.3.3.2 EQE バイアス依存性 (a)アニール処理なし、(b)アニール処理 200°C

更に、アニールをしていないセルと、200°Cでアニールしたセルのバイアス依存性を評価した。(図 5.3.3.2) バイアスは、0.2 V を正と負の両方で印加した。デバイスシミュレータ SCAPS を用いて作成した、短絡状態においてバイアスを印加したときのバンド図を図 5.3.3.3 に示す。このとき、シミュレーション条件は表 4.2.1 に示すパラメータを用い、CZTSSe の E_g は 1.1 eV とした。図 5.3.3.3 から、正の電圧を印加することで、短絡状態の空乏層幅はやや小さくなり、空乏層内の電界も小さくなることがわかった。一方で、負の電圧を印加することで、空乏層幅はやや大きくなり、空乏層内の電界は大きくなることがわかった。負の電圧を印加することで、アニール処理なしのセルの EQE が向上している。これは、アニール処理を施したセルの空乏層内の電界が大きくなったことにより空乏層内のキャリアの収集効率が向上したこと、または、空乏層の外側の欠陥を不活性化したという解釈ができる。よって、アニール処理なしのセルでは、空乏層付近に欠陥が多く存在していることが予測できる。正の電圧を印加した場合、両方のセルで EQE が顕著に低下した。これは、空乏層内で不活性化されていた欠陥が活性化したことによって低下したと解釈ができる。アニール処理 200°C を施したセルでも顕著な低下が確認でき、CZTSSe 吸収層表面付近には、まだまだ高密度の欠陥が存在していることがわかった。

ここで、図 5.3.3.1 の EQE の長波長側の吸収端を拡大したグラフを図 5.3.3.4 に示す。アニール温度を高くしていくことで、長波長側の吸収端が長波長側へシフトしていくことを確認した。この傾向は、後で結果を示す PL 評価においても類似した結果が得られている。今回の実験で用いた基板では、200°C のアニール処理をすることで、CZTSSe の E_g が 1.07 eV から 1.04 eV に変化した。これは、 $S/(S+Se)$ 比で考えると、0.14 から 0.08 へ変化したことになる。アニール処理によって、CZTSSe 表面から S または S と何らかの化合物が脱離したと考え、アニール処理前後の CZTSSe の XRD とラマン測定を行った。Dimitrievska らは、 $S/(S+Se)$ が変化することで、XRD とラマンのピーク位置が変化すると報告しているが、予想とは異なり、XRD とラマンのピーク位置が移動することはなかった。³⁾ また、SIMS によって、深さ方向の S と Se の移動が起こっていないかを評価したが、アニール前後で S と Se の深さ方向のプロファイルに差は見られなかった。以上の結果から、アニール処理によって、 E_g が低下した理由に関して、2 つの仮説を立てた。1 つ目は、アニール処理によって、隣接している S と Se が格子緩和しているという説である。2 つ目は、アニール処理によって、複合欠陥が形成されたという説である。Chen らは、 $2Cu_{Zn}+Sn_{Zn}$ は、再結合中心としての影響は少ないが、 E_g を低下させるということを報告している。⁴⁾ また、Scragg、Huang らは $Zn_{Cu}+Cu_{Zn}$ が E_g を低下させるということを報告している。^{5),6)} 現状では、どちらの説が正しいかを判断するには至っていない。

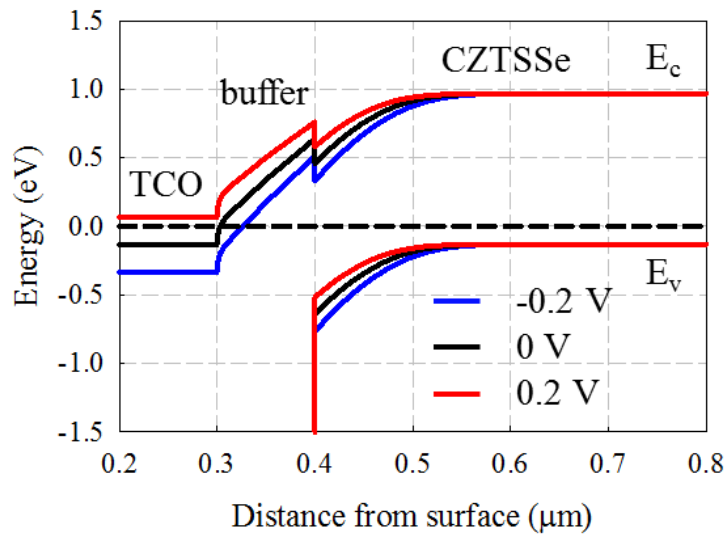


図 5.3.3.3 -0.2V, 0V, 0.2V 印加時のバンド図 (短絡状態)

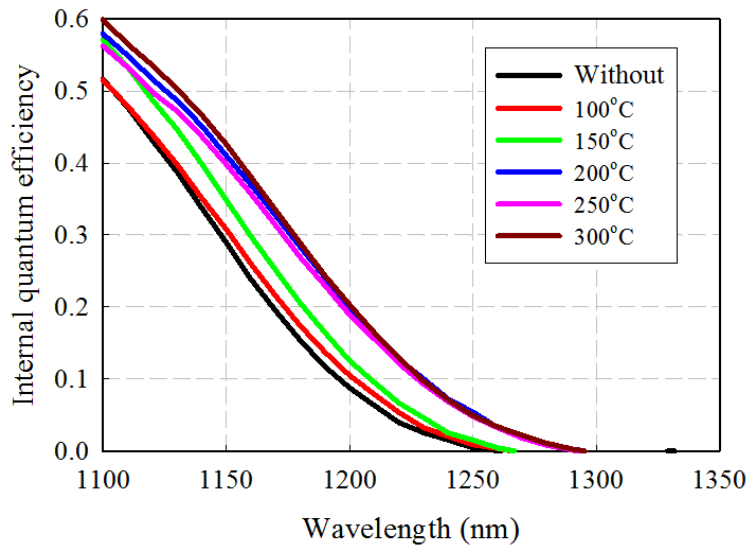


図 5.3.3.4 アニール温度に伴う IQE の変化 (長波長側吸収端近辺)

5.3.4 アニール処理した CZTSSe 吸収層の PL 評価

それでは、なぜ、アニール処理によって、太陽電池特性が向上したのかを明らかにするために、PL スペクトルと Time resolved PL (TR-PL) の評価を行った。図 5.3.4.1 に PL スペクトルを、図 5.3.4.2 に TR-PL の波形を、図 5.3.4.3 に PL peak intensity と τ_1 、 τ_2 をプロットした

グラフを示す。ここで、 τ_1 と τ_2 は、TR-PL の波形を次式でフィッティングすることで求めたライフタイムである。

$$Fit = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (5-1)$$

A_1 と A_2 は定数、 τ_1 は TR-PL ライフタイムの早く減衰する要素、 τ_2 は TR-PL ライフタイムのゆっくり減衰する要素である。 τ_1 は吸収層表面部分で再結合した部分の情報を、 τ_2 は吸収層内で再結合した部分の情報を評価しているとされている。^{7,8)}

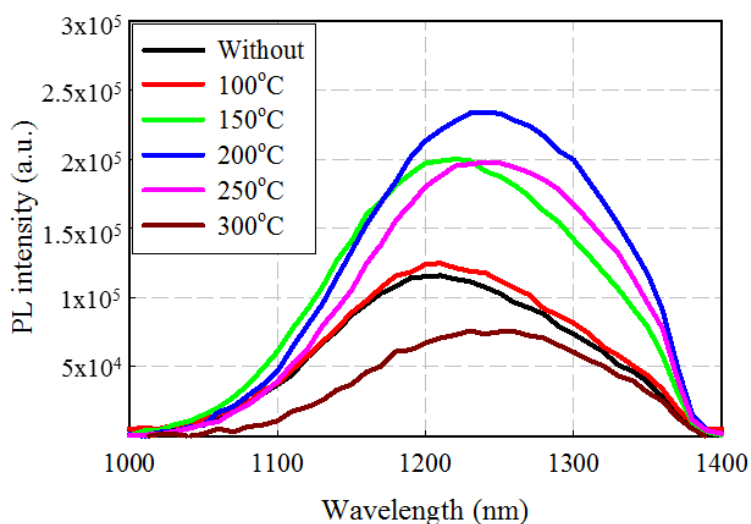


図 5.3.4.1 アニール温度と PL スペクトル²⁾

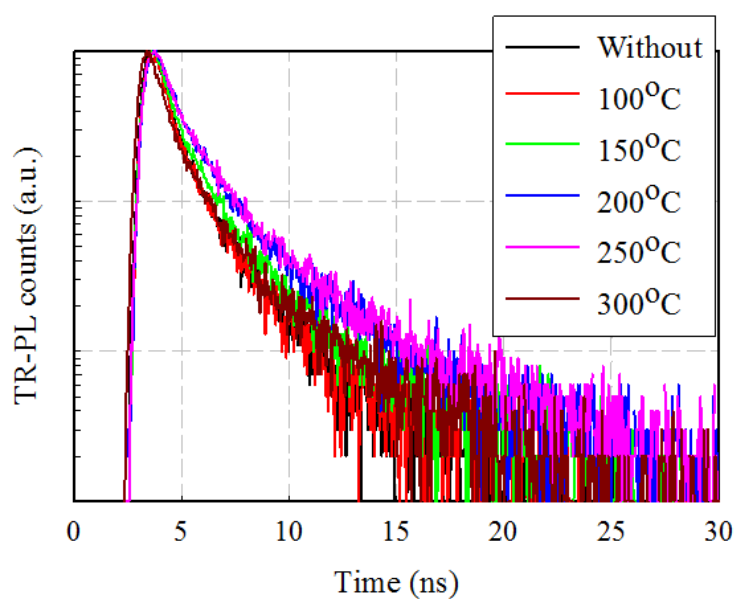


図 5.3.4.2 アニール温度と TR-PL

図 5.3.4.1 より、アニールをすることで、PL 発光強度が向上していることがわかる。200°C のアニールを加えることで、PL の発光強度が最も高くなった。PL 発光強度が高くなるということは、非輻射再結合となる欠陥が減少したことに繋がる。よって、この PL スペクトルの評価から、光生成キャリアの再結合を促す非輻射再結合となる欠陥が減少したことが考えられる。図 5.3.4.2 の TR-PL の波形から減衰するまでの時間が長くなっていることがわかる。

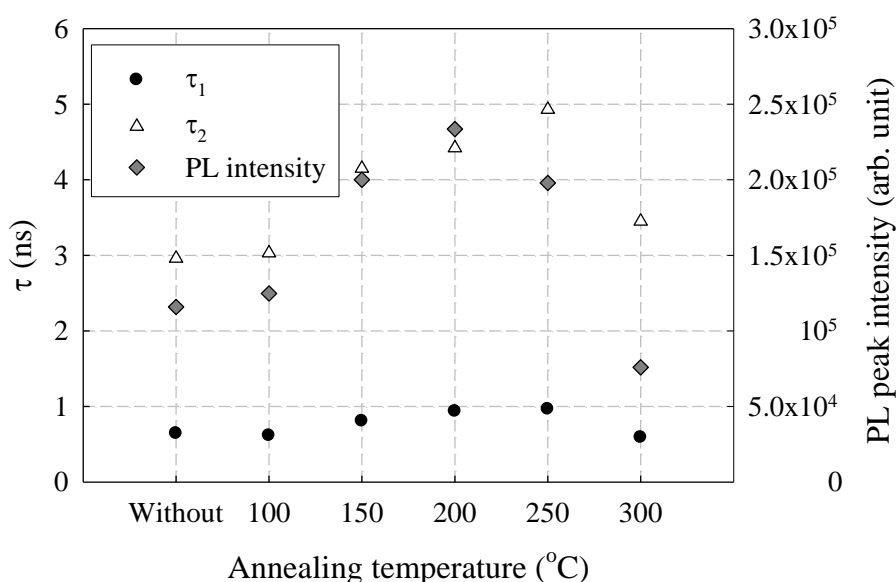


図 5.3.4.3 アニール温度と τ_1 と τ_2 と PL peak intensity

図 5.3.4.3 より、PL peak intensity、 τ_1 、 τ_2 がアニール温度 150°C から 250°C 付近で向上していることが明らかである。この結果から、アニール処理の効果の 1 つとして、非輻射再結合となる欠陥が減少したことにより、少数キャリアのライフタイムが向上したことが改めて認識できる。この測定した PL peak intensity を横軸に、縦軸にそれぞれの太陽電池特性をプロットしたグラフを図 5.3.4.4 に示す。この結果から、 V_{oc} 、FF と PL peak intensity に正の相関性が見られた。一方で、PL peak intensity と J_{sc} には、 V_{oc} と FF のような相関性は見られなかった。PL peak intensity と J_{sc} の相関性がないことに関しては、5.3.6 節に考察を加えて説明を行う。

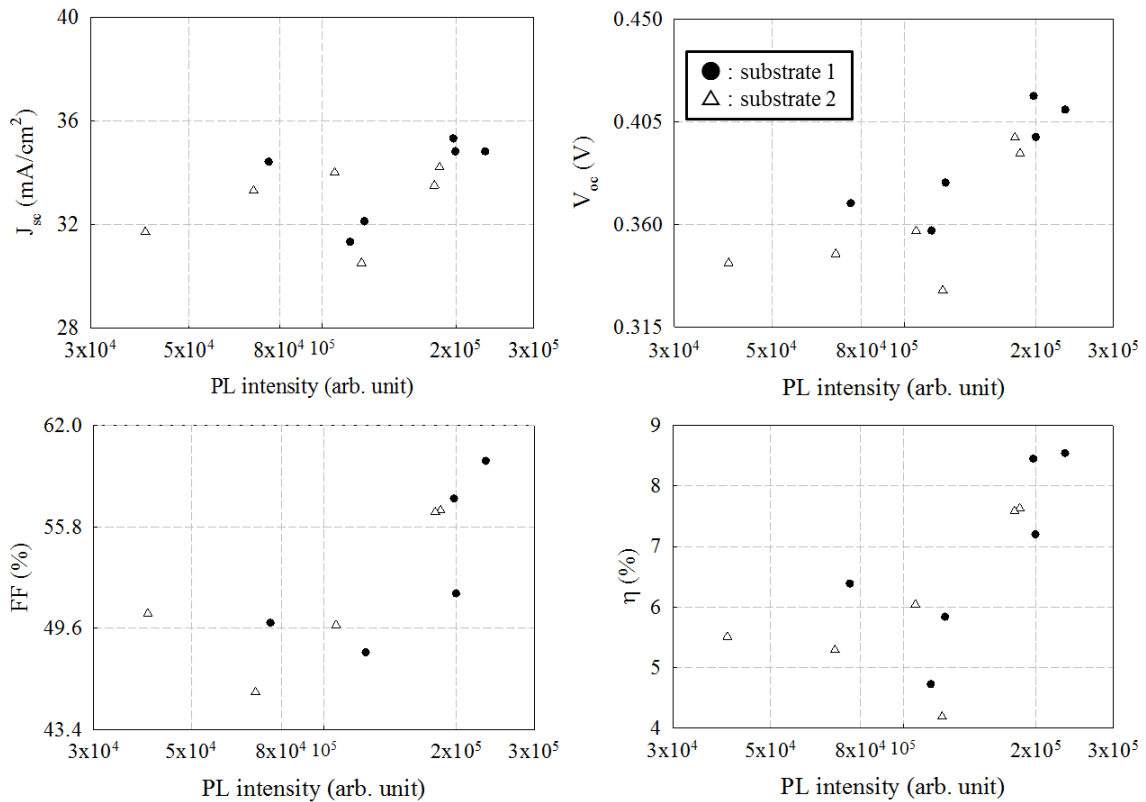


図 5.3.4.4 太陽電池特性と PL peak intensity の関係性²⁾

5.3.5 アニール処理した CZTSSe 吸収層のキャリア濃度と正孔移動度の評価

以上の結果より、アニール処理により変化しているのは非輻射再結合となる欠陥の量だけではなく、他に物性値が変化をしていると予想できる。よって、C-V 特性とホール測定の評価を追加で行った。図 5.3.5.1 は、横軸にアニール温度、縦軸に C-V 測定で評価した吸収層のキャリア濃度をプロットしたグラフである。キャリア濃度は、250°C に至るまで温度の増加に伴い増加し、アニール温度が 300°C になるとキャリア濃度は低下する。一方、ホール測定で評価したキャリア濃度と正孔移動度を図 5.3.1.2 に示す。キャリア濃度は、200°C に至るまで温度の増加に伴い増加し、アニール温度が 300°C になるとキャリア濃度は低下し、C-V 特性で評価したキャリア濃度と同一の傾向が見られた。両測定方法の結果から、セル特性が高い 150°C から 250°C の間で、キャリア濃度が増加する傾向があることがわかった。これは、アクセプタである V_{Cu} または Cu_{Zn} の濃度がアニールによって増加したことが一つの可能性として考えられる。上述した PL スペクトルの評価では、アニール温度を 300°C 以上にするすることで、PL の発光強度が低下した。これは、高温でアニール処理を行うことで、非輻射再結合となる欠陥が新たに形成されたからだと推測する。300°C のアニール処理によって、

キャリア濃度と PL 発光強度が低下していることから、高温でアニールすることで Zn_{Cu} のようなドナータイプの欠陥が新たに発生したと考える。ここで、C-V 特性で評価したキャリア濃度とホール効果によって評価したキャリア濃度の絶対値が異なるのは、C-V 特性は実デバイスのキャリアの流れと同じで表面から裏面への縦方向のキャリアの応答性から評価しているのに対し、ホール効果は吸収層の横方向の抵抗測定を利用して評価しており、キャリアの応答性の向きの差であると考えられる。

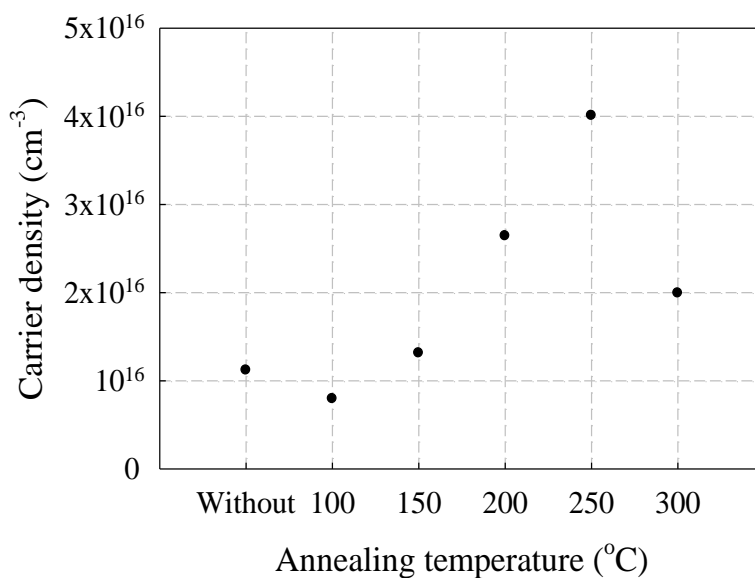


図 5.3.5.1 アニール温度と C-V 測定²⁾

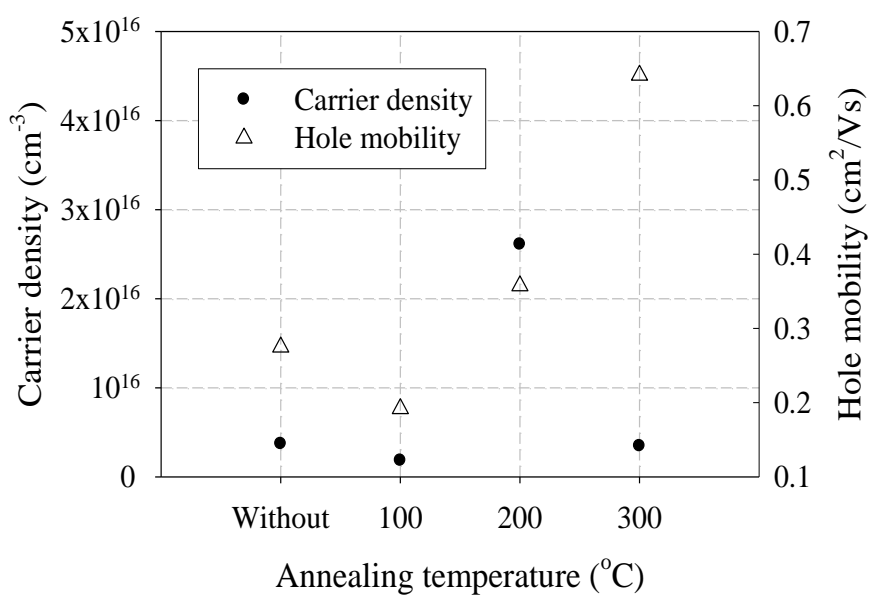


図 5.3.5.2 アニール温度とホール効果測定²⁾

正孔の移動度は、前章でも記述したように、実際のセルとは 90° 異なる向きの電流と電圧を測定しているため、結晶粒界の情報を含んでいることになる。アニール処理によって、結晶粒の大きさは変化していないことから、アニールの効果を相対的に評価することに関しては問題がないと考える。図 5.3.5.2 の結果を見ると、正孔の移動度は、 300°C に至るまで温度の増加に伴い増加している。この原因が、CZTSSe 吸収層内の構成元素が熱の影響での拡散によって移動していることで起こったと推測し、Secondary Ion Mass Spectrometry(SIMS) によって、深さ方向の構成元素のプロファイルを測定した。SIMS の測定イメージ図を図 5.3.5.3 に示す。

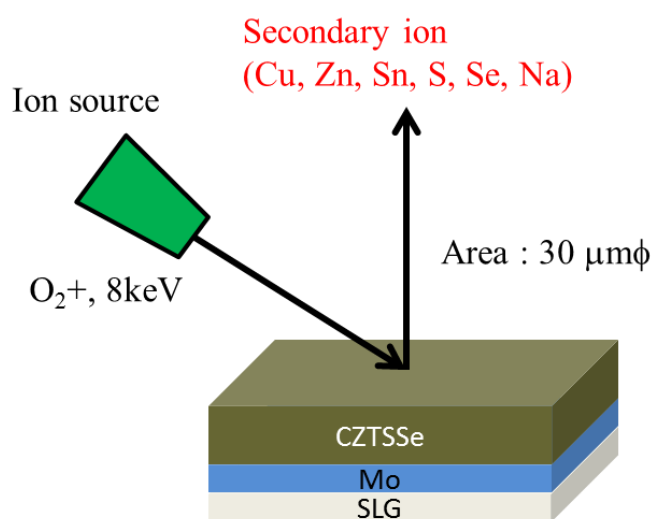


図 5.3.5.3 SIMS 測定イメージ図

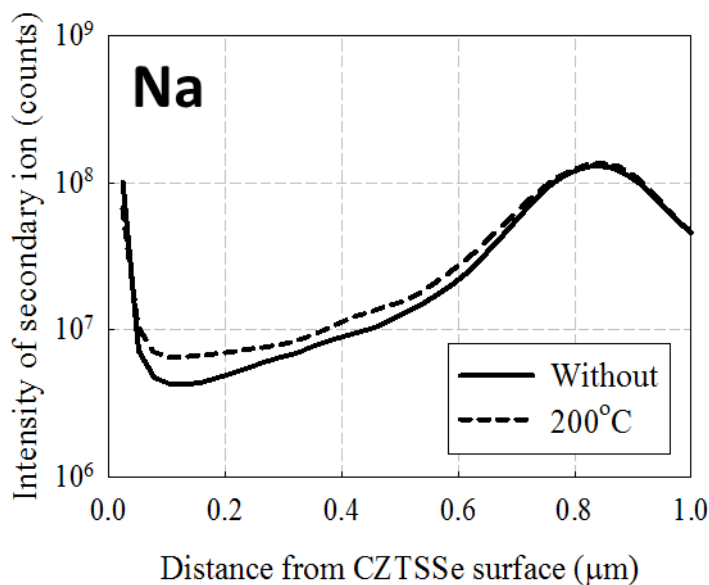


図 5.3.5.4 アニール前後の Na の SIMS プロファイル²⁾

アニール処理をしていない CZTSSe 吸収層と 200°C でアニール処理をした CZTSSe 吸収層の比較評価を行った。その結果、CZTSSe の構成元素である Cu, Zn, Sn, S, Se のプロファイルは、アニール有無で差はなく、完全に重なるという結果が得られ、構成元素のアニールによる移動はなかった。一方、Na の SIMS プロファイルはアニール有無で差が見られた。図 5.3.5.4 より、200°C のアニール処理を加えることで、Na が裏面から拡散していることがわかった。

CIGS の場合、CIGS の結晶が成長する際に、Na が裏面の SLG から拡散されることで Na_{Cu} が形成される。この Na は、冷却時に CIGS 吸収層の表面、または結晶粒界にはじき出されることで、 V_{Cu} が形成され、キャリア濃度を高められる。⁹⁾ Na により、CIGS 吸収層の物性が変わる現象は Na 効果と呼ばれており、高キャリア濃度化もこの Na 効果の現象の 1 つとされている。CZTSSe の場合、この Na 効果に対する明確な報告はされていないが、類似した効果が得られていると考える。¹⁰⁾ CZTSSe 吸収層内に、 Zn_{Cu} や Sn_{Cu} といったドナー欠陥が存在した場合、アニール処理によって Na が拡散することで、これらの欠陥が Na_{Cu} に変化する。アニール処理後、室温に戻るときに、Na ははじき出されて、結果的に V_{Cu} が形成されることとなる。NREL の報告では、CZTSe 内の Na 濃度を増加することで、アクセプタの位置が価電子帯頂部(E_v)に対して浅くなると報告されている。¹¹⁾ これらの結果から、ドナー欠陥とアクセプタ欠陥の種類が減少することで、図 5.3.5.4 に示すように、Spatial potential fluctuation の影響が低減されると考える。¹²⁾ つまり、伝導帯底部(E_c)と E_v のエネルギーのゆがみが小さくなることにより、電子と正孔の移動度が向上したと考えられる。以上のことから、正孔の移動度がアニール温度の増加に伴い増加した理由は、上記の Spatial potential fluctuation の影響が低減されたことによると考え、正孔の移動度の増加に伴い、 R_s が低下していると考え。また、上記に記載した C-V 特性とホール効果の評価から、アニール処理を加えた場合にキャリア濃度が増加する理由は、Na の効果によって V_{Cu} が増加したからだと考えることもできる。

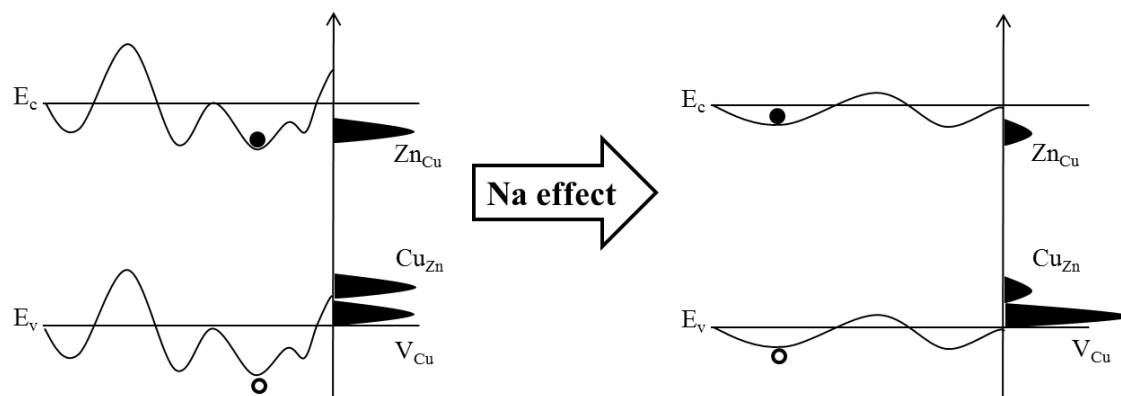
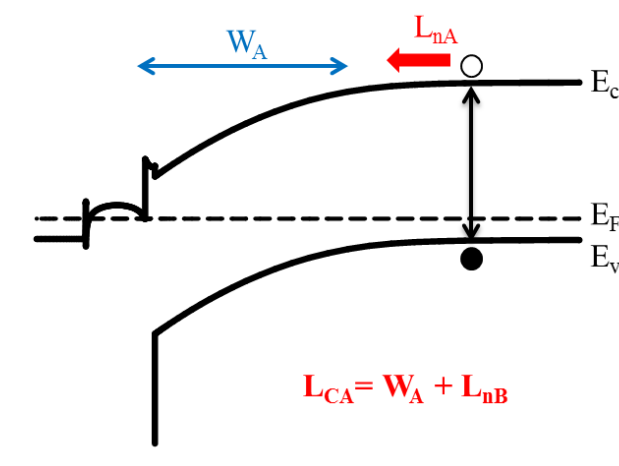


図 5.3.5.4 Na 効果と Spatial potential fluctuation⁹⁾

5.3.6 アニール処理の効果についての考察

ここで、アニール処理の効果についての考察をまとめる。アニール処理を加えることで、太陽電池特性が劇的に改善することがわかった。この原因を明らかにするために、PL、C-V、ホール効果の評価を行ったところ、アニール処理によって、CZTSSe 吸収層の PL 発光強度、キャリア濃度、正孔の移動度が変化することが分かった。PL 発光強度が向上するに伴い、 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF が向上することが予想されたが、PL 発光強度と J_{sc} との相関は見られなかった。相関性がない原因を、PL 発光強度は大きく異なるが、 J_{sc} がほぼ同じである 2 つの条件を比較して考察した。図 5.3.6.1(a) に、PL 発光強度とキャリア濃度が低い、アニール温度 300°C の条件(Case_A)、図 5.3.6.2(b) に、PL 発光強度とキャリア濃度が高い、アニール温度 200°C の条件(Case_B)のバンド図を示す。

(a) Case A (Low lifetime, low carrier density / 300°C)



(b) Case B (High lifetime, high carrier density / 200°C)

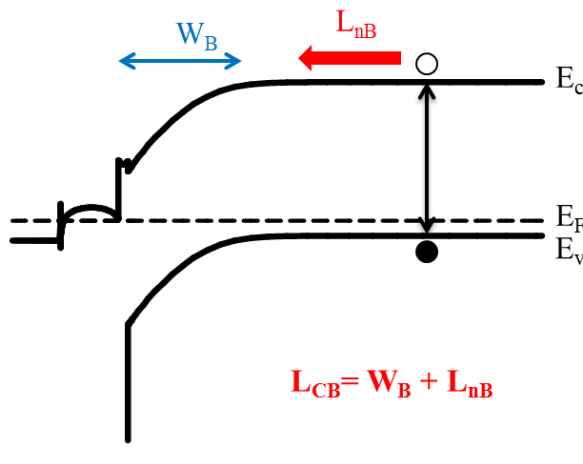


図 5.3.6 アニール温度は異なるが J_{sc} が同じ場合のバンド図

バンド図は、デバイスシミュレータ SCAPS によって作成した。Case_A の空乏層幅を W_A 、拡散長を L_{nA} 、キャリアの収集長さを L_{CA} とし、Case_B でも同様に、空乏層幅を W_B 、拡散長を L_{nB} 、キャリアの収集長さを L_{CB} とした。ここで、キャリア濃度と空乏層幅には密接な関係があり、キャリア濃度が向上すれば、空乏層幅は狭くなる。¹³⁾ よって、C-V 特性とホール効果の評価から、Case_A は、Case_B に比べて、キャリア濃度が低いことから、空乏層幅は $W_A > W_B$ となる。また、PL の評価から、Case_A は、Case_B に比べて、ライフタイムが短いことから、空乏層幅は $L_{nA} < L_{nB}$ となる。CZTSSe 吸収層の E_g は、両方の条件でほぼ同じであることから光生成キャリアの総量に差はないため、 J_{sc} の大きさは、キャリアの収集長さ ($L_c = W + L_n$) で決まると考えられる。アニール処理を加えることにより、一方では、ライフタイムの向上により拡散長が増加し、もう一方では、キャリア濃度の向上により空乏層幅が狭くなり、結果として、キャリアの収集長さが増減しないということが起こっていると推測する。以上のことが、PL 発光強度と J_{sc} の相関性が得られない原因だと考える。

最後に、このアニール処理を加えるタイミングについて検証したので結果を簡単に述べる。CdS 形成後、AZO 形成後、Al 電極形成後に同様の熱処理を加えた結果、CdS 形成前にアニールをした結果とほぼ同様の結果が得られた。その中でも、CZTSSe 吸収層の上に何も成膜されていない状態で最も高いセル特性が得られていた。また、バッファ層の検討を行う際にバッファ層と CZTSSe 吸収層との相互作用の影響をなくすために、バッファ層形成前にアニールすることとした。

5.4 まとめ

太陽電池特性を改善するために、バッファ層形成前に前処理工程を加えた。前処理工程は、CZTSSe 吸収層を洗浄する工程とアニールをする工程の 2 工程から成る。

CZTSSe 吸収層の洗浄には、HCl と KCN を用いた。HCl 洗浄を行うことによってセル特性と極端に漏れ抵抗の低いセルの発生を抑制する、KCN 洗浄をすることによってセル特性が向上するという結果が得られた。HCl 洗浄によって CZTSSe 表面の酸化物が除去され、KCN 洗浄によって Cu_xS といった異相が除去されていると推測している。しかし、これらの推測を明確にするような評価結果は得られていない。

CZTSSe 吸収層に $150^{\circ}C$ から $250^{\circ}C$ のアニールを加えることによって、太陽電池特性、ダイオードパラメータが改善した。アニールの効果を分析するために PL 評価を行った結果、 $150^{\circ}C$ から $250^{\circ}C$ のアニール処理を加えたものでは、PL 発光強度、PL ライフタイムが向上した。これは、アニールによって、非輻射再結合となる欠陥が減少したからである。C-V 特性とホール効果の評価の結果、 $150^{\circ}C$ から $250^{\circ}C$ の範囲で、キャリア濃度が向上していくことがわかった。SIMS で構成元素の深さ方向のプロファイルを評価した結果、裏面からの Na の拡散が促進されることがわかった。キャリア濃度の変化は、Na 効果によるものと考え

られる。300°Cのアニールを加えると、250°Cのアニールと比較して、PL 発光強度、ライフタイムが低下し、また、キャリア濃度が低下することがわかった。高温のアニール処理を加えることで、 Zn_{Cu} のようなドナー性の欠陥が増加したことが原因に挙げられる。一方で、正孔の移動度は、300°Cでも増加していくことがわかった。これは、アニール処理の効果により、Spatial potential fluctuation の影響が低減されたからだと推測される。

結論として、150°Cから 250°Cの範囲でアニールを加えることによって、CZTSSe 吸収層の非輻射再結合となる欠陥が減少し、Na 効果によってキャリア濃度と正孔の移動度が向上することがわかった。

第 5 章の参考文献

- 1) A. Nakajun, Ext. Abstr. (61th Spring Meet., 2014); Japan Society of Applied Physics, 18p-D7-8.
- 2) D. Hironiwa, N. Sakai, T. Kato, H. Sugimoto, Z. Tang, J. Chantana, T. Minemoto, Thin Solid Films, publish on website, in press (2014).
- 3) M. Dimitrievska, H. Xie, A. Fairbrother, X. Fontane, G. Gurieva, E. Saucedo, A. Perez-Rodriguez, S. Schorr, and V. Izquierdo-Roca, Appl. Phys. Lett. 105, 031913 (2014).
- 4) S. Chen, L. W. Wang, A. Walsh, X. G. Gong, and S. H. Wei, App. Phys. Lett. 101, 223901 (2012).
- 5) J. J. S. Scragg, L. Choubac, A. Lafond, T. Ericson, and C. Platzer-Bjorkman, Appl. Phys. Lett. 104, 041911 (2014).
- 6) D. Huang, and C. Persson, Thin Solid Films 535, 265 (2013).
- 7) S. Shirakata, and T. Nakada, Phys. Status Solidi C 6, No. 5, 1059 (2009).
- 8) S. Shirakata, and T. Nakada, Thin Solid Films, 6151, 515 (2007).
- 9) T. Nakada, Electron. Mater. Lett. 8, No. 2, 179 (2012).
- 10) T. Prabhakar, and N. Jampana, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 95, 1001 (2012).
- 11) J. V. Li, D. Kuciauskas, M. R. Young, and I. L. Repins, Appl. Phys. Lett. 102, 163905 (2013).
- 12) M. J. Romero, H. Du, G. Teeter, Y. Yan, and M. M. Al-Jassim, Phys. Rev. B 84 165324 (2011).
- 13) S. Johnston, T. Unold, I. Repins, A. Kanevce, K. Zaunbrecher, F. Yan, J. V. Li, P. Dippo, R. Sundaramoorthy, K. M. Jones, and B. To, J. Vac. Sci. Technol. A 30 04D111 (2012).

第6章 CZTSSe 太陽電池セルの高品質ヘテロ接合形成に関する研究

6.1 CZTSSe 太陽電池のバッファ層の開発目的

現在、CZTSSe 太陽電池の高効率化に向けた研究が盛んに行われているが、CZTSSe 太陽電池のほぼ全部がバッファ層に CdS を用いている。^{1,2)} 20%を超えるような高効率な CIGS 太陽電池にも CdS は使われており、使用実績が最も高いバッファ層と言える。³⁻⁵⁾ これは、Ga/(In+Ga)比が 0.3 の CIGS に対して、CdS/CIGS 界面の CBO が適切であるということと、CIGS に対して良質な pn 接合を形成できるからである。しかし、CdS はいくつかの欠点をもっている。CdS は、E_g が 2.4eV であることから 520nm 以下の波長の光を吸収する。CdS をバッファ層として、光吸収層を覆うことにより、520nm 以下の光が一部吸収され、短波長の感度が低下してしまうため、J_{sc}が低下する要因となる。また、CdS の E_g は不変であることから、CIGS 吸収層の E_g が高くなった場合、CBO が不適切となる。理論上、太陽電池の吸収層の E_g は、1.4~1.5 eV 付近で最も高い変換効率が得られると言われている。現在、高効率な CIGS 太陽電池の E_g は 1.2eV 付近であり、理想的な E_g より、やや低い E_g で最も高い変換効率が得られている。⁶⁾ これは、光吸収層の品質の影響が大きいとされているが、バッファ層と高 E_g の吸収層の CBO の最適化ができていないことも影響の 1 つに挙げられる。これらの問題を解決するために、CIGS 太陽電池では、CdS の代替材料として、(Zn,Mg)O や Zn(O,S)、Zn(S,O,OH)の研究が既に行われており、実用化まで至っている例もある。⁷⁻¹²⁾ 一方で、現在、CZTSSe 太陽電池に対してのバッファ層の開発についての報告はわずかしかない。^{13,14)} そこで、本研究では、CZTSSe 吸収層に対して、2 元同時スパッタリングで成膜した(Zn,Mg)O バッファ層により、バッファ層と CZTSSe 界面の CBO の制御をすることで、太陽電池特性が改善できるかどうかの検証を行った。

6.2 SCAPS による CBO 制御のシミュレーション

光吸収層とバッファ層の界面の CBO 制御について説明を行う。CBO が負の状態を cliff、CBO が正の状態を spike と呼ぶ。¹⁵⁾ 図 6.2.1 に、cliff のときのバンド図と spike のときのバンド図を示す。実際に、spike と cliff の状態で太陽電池特性がどのように変化するかを SCAPS によってシミュレーションを行った。現状では、CZTSSe と CdS、または ZnO 界面のバンドオフセットはまだ定かとはなっていない。よって、比較的物性値が明らかになっている CIGS を想定して考察を行った。シミュレーションモデルの簡易図を図 6.2.2 に示す。また、SCAPS でシミュレーションを行う際に用いたパラメータを表 6.2.1 に示す。ここで、シミュレーションを行う際の重要なパラメータについて述べる。CIGS が 1.10eV のときの ZnO との CBO は約-0.2eV とされている。¹⁶⁾ よって、Ga/(In+Ga)が 0.3、E_g が 1.3eV のとき、ZnO とのバンドオフセットは-0.4eV とする。このシミュレーションでは、バッファ層/CIGS

界面の CBO を調整するために、(Zn,Mg)O を想定したバッファ層を用いる。(Zn,Mg)O は、 E_g の増加に伴い、 E_v の位置はほぼ変化せず、 E_g の増加分に伴った分の電子親和力 (χ) が低下し、それに伴い E_c の位置だけが增加するという特徴を持つ。¹⁶⁾ 以上の条件から、CIGS の E_g が 1.3eV、(Zn,Mg)O の E_g が 3.7eV のとき、(Zn,Mg)O/CIGS の CBO が 0 となることがわかった。

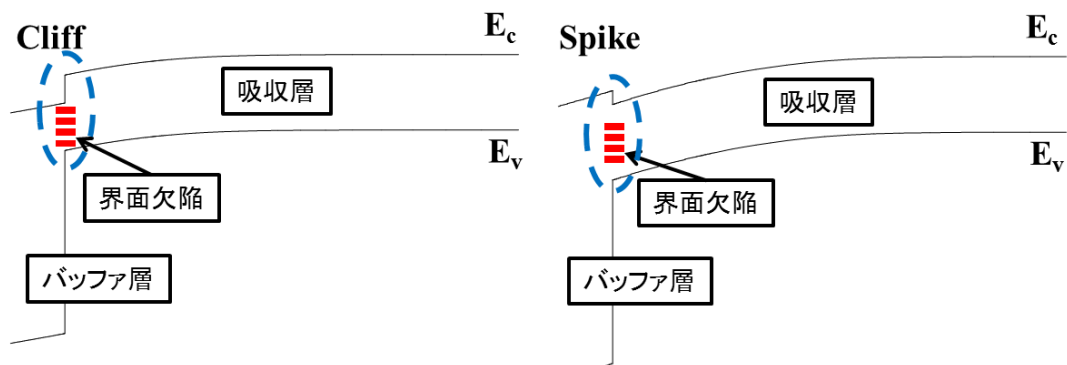


図 6.2.1 Cliff と Spike のバンド図

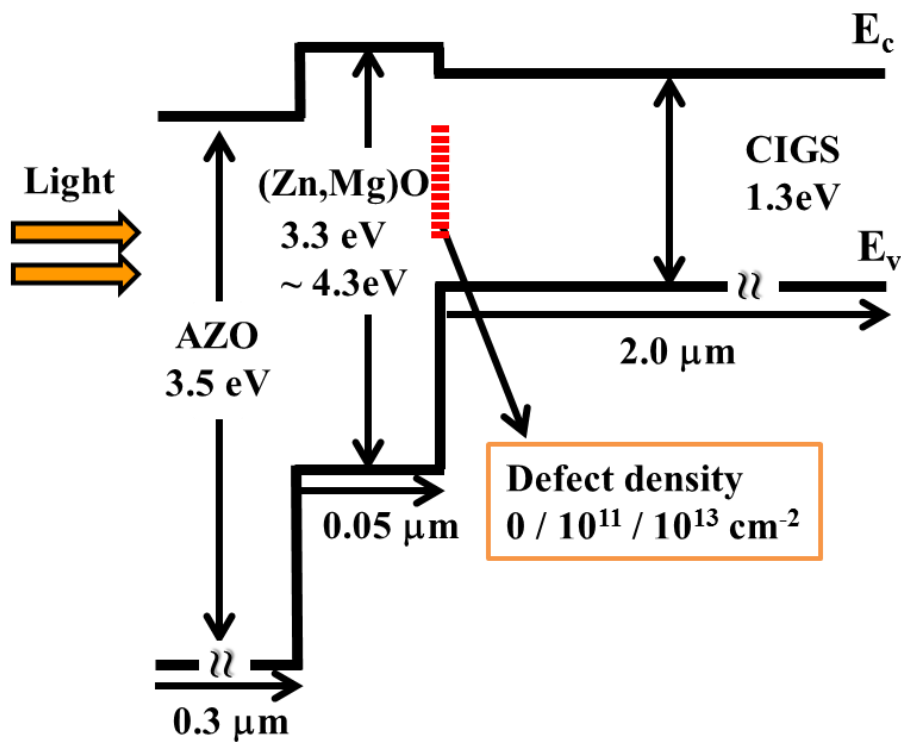


図 6.2.2 シミュレーションモデルの簡易図

表 6.2.1 シミュレーションのパラメータ

Parameter	n ⁺ -ZnO	(Zn,Mg)O	(Zn,Mg)O/CIGS	CIGS
Thickness(μm)	0.3	0.05		2.0
E _g (eV)	3.5	3.3-4.3		1.3
χ(eV)	4.8	4.8-3.8		4.4
A _v (cm ⁻¹ eV ^{1/2})	1x10 ⁷	2.5x10 ⁷		5x10 ⁴
ε _r	9	9		10
N _D (cm ⁻³)	4.2×10 ²⁰	1.0×10 ¹¹		-
N _A (cm ⁻³)	-	-		1.0×10 ¹⁷
N _c (cm ⁻³)	2.2×10 ¹⁸	2.2×10 ¹⁸		2.0×10 ¹⁸
N _v (cm ⁻³)	1.8×10 ¹⁹	1.8×10 ¹⁹		2.0×10 ¹⁸
μ _n /μ _p (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	7.1/1.8	4/1		8/2
Defect type	Donor	Donor	Neutral	Acceptor
Defect distribution	Gaussian	Gaussian	Single	Gaussian
E _d (eV)	1.65	1.65	0.6	0.8
W _d (eV)	0.1	0.1		0.1
N _t (cm ⁻³)	10 ¹⁸	10 ¹⁸	0, 10 ¹¹ , 10 ¹³	1x10 ¹⁵
σ _e /σ _h (cm ²)	10 ⁻¹² /10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹² /10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁹ /10 ⁻¹⁹	2x10 ⁻¹⁴ /2x10 ⁻¹⁴

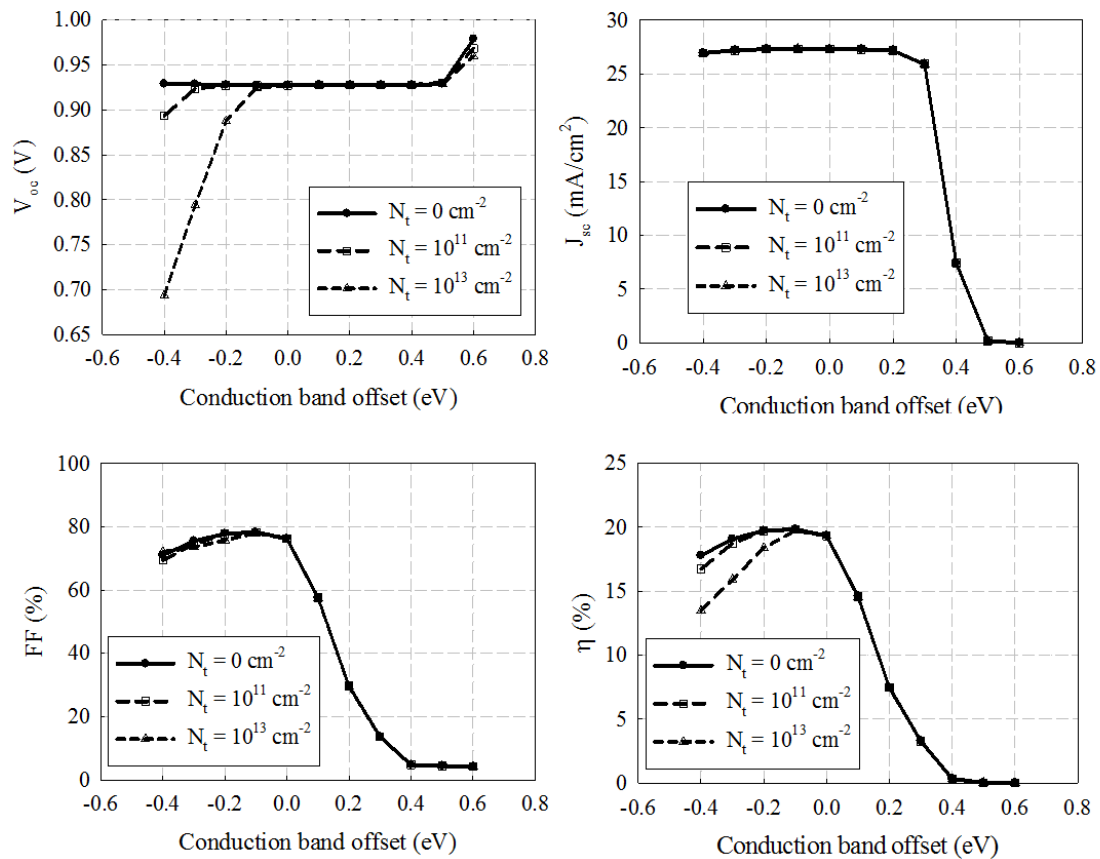


図 6.2.3 CBO の変化と太陽電池特性 (CIGS 太陽電池)

図 6.2.3 に、(Zn,Mg)O の E_g を変化させ、CBO を変化させたときの、それぞれの太陽電池特性を示す。この結果を踏まえて、それぞれの太陽電池特性について考察を行う。

J_{sc} は、CBO が -0.4 から 0.2 eV まで、ほぼ一定の値であり、0.3 eV でやや低下し、0.4 eV より高くなると急激に低下する。短絡状態で、CBO が -0.4eV、0eV、+0.4eV のときのバンド図を図 6.2.4 (a) に示す。CBO が +0.4eV のとき、短絡状態において、(Zn,Mg)O の E_c が CZTSSe の E_c より高いことがわかる。このとき、図 6.2.4 (b) に示すように、光電流は spike によって遮られることとなり J_{sc} は低下する。これが、 J_{sc} が急激に低下する原因であり、Minemoto らのシミュレーション結果と類似した結果が得られた。¹⁵⁾ この CBO が 0.4eV という数字が CBO 制御するための重要な数値となる。

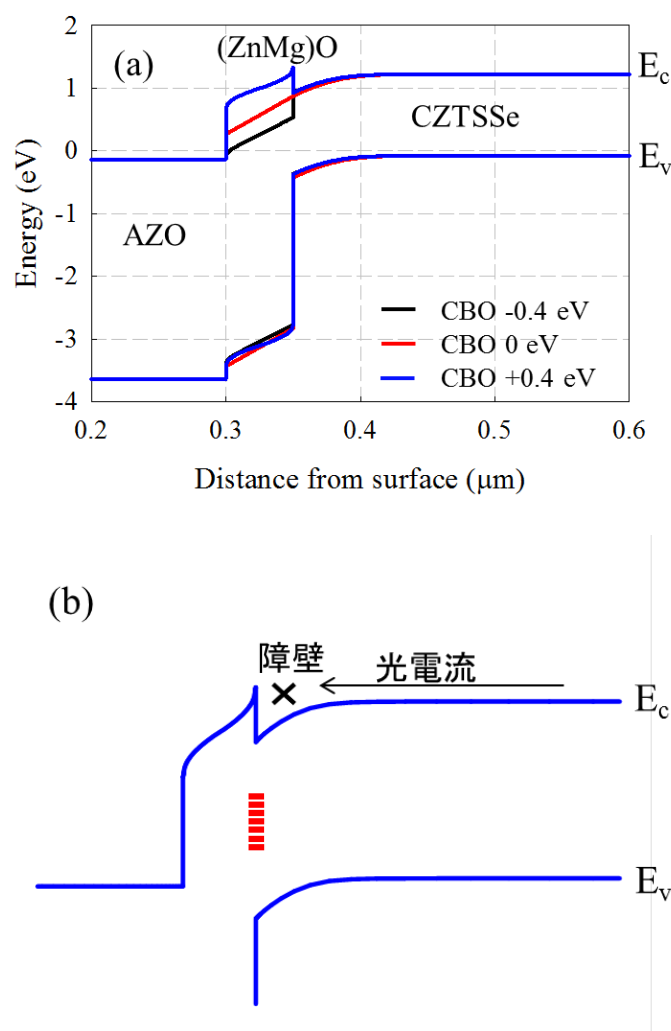


図 6.2.4 短絡状態のバンド図

V_{oc} とは、太陽電池の開放状態の電圧のことであり、言い換えると光電流と順バイアスを行ったときの注入電流が丁度釣り合うときの電圧である。 V_{oc} は、バッファ層/CIGS 界面の

欠陥量(N_t)の影響で CBO に対する傾向が大きく異なる。 N_t が 0 cm^{-2} のとき、CBO の値が -0.4 から 0.5 eV の範囲で V_{oc} の値は一定である。一方、界面に欠陥が存在し、CBO が負の場合、CBO の値が小さくなるに伴い、 V_{oc} の値は低下する。図 6.2.5 のように、CBO が負のときに形成されている cliff は、順バイアス印加時に伴う注入電子にとって、光吸収層に移動する際の障壁となる。この障壁部分に欠陥が存在すると、注入されたキャリアの再結合が界面付近で促されることになり、光吸収層に流れてくる注入キャリア量が減るため、注入キャリアは光電流と早く釣り合うことから、 V_{oc} が低下することになる。CBO が 0.5eV 以上で V_{oc} が高くなっている理由は、高い spike が注入される電流の抑制になっているからだと考えられる。

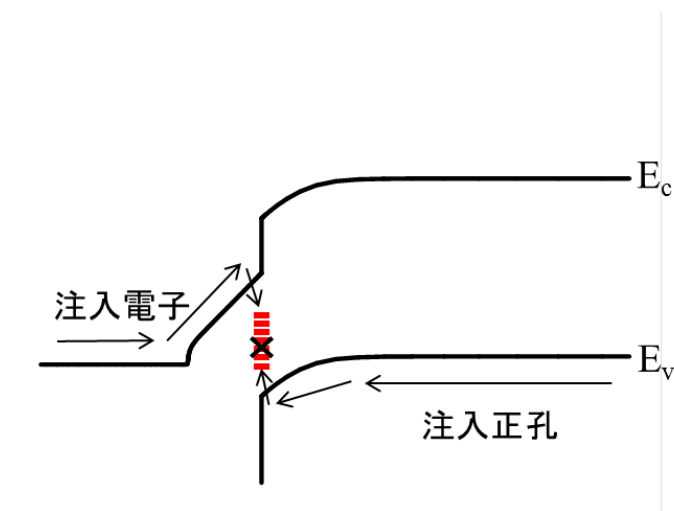


図 6.2.5 短絡状態のバンド図 (cliff)

FF は、CBO が負であっても正であっても FF は低下する。図 6.2.6 に、印加電圧を 0.6 V としたときの CBO が -0.4eV , 0eV , 0.4 eV のバンド図を示す。

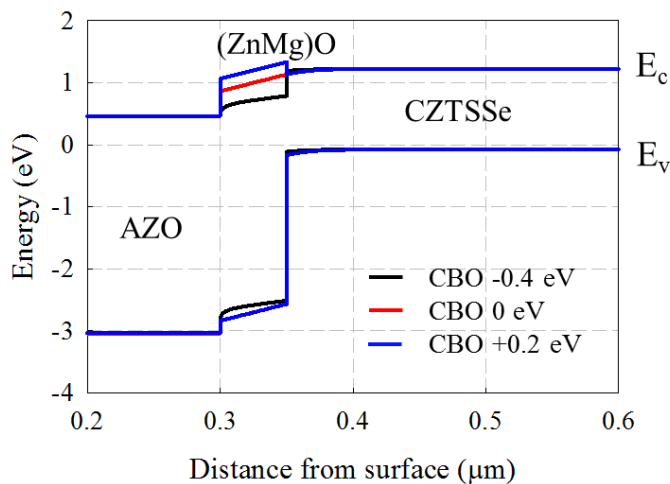


図 6.2.6 電圧を 0.6V 印加した場合のバンド図

FFはCBOが負のときは V_{oc} と同じ理由で(Zn,Mg)OとCIGS吸収層の界面の欠陥の影響により低下する。一方でCBOが正のときは、順バイアスを印加したときに、(Zn,Mg)Oの E_c が高くなり、CZTSSe吸収層の E_c より高くなるため、光電流が妨げられることになる。spikeが高くなるに伴い、短絡状態と比較して印加電圧をかけたときの光電流が低下する大きさが大きくなるのでFFの値は低下する。

J_{sc} 、 V_{oc} 、FF全てを掛け合わせたのが η であり、このシミュレーションから得られた結果では、特性が最も高いCBOの値は $-0.1\sim 0\text{eV}$ であった。この範囲から、CBOが0を下回っても上回っても η は顕著に低下してしまうため、このCBOの制御は非常に重要であることがわかる。

6.3 (Zn,Mg)O バッファ層を用いた CZTSSe 太陽電池の CBO 制御

6.3.1 (Zn,Mg)O/CZTSSe のバンドオフセットについて

CIGS 太陽電池では、CIGS の E_g が 1.3eV 、 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比が 0.3 のとき、 CdS/CIGS の CBO は 0 と報告されている。^{17,18)} CZTSSe に関しては、物性の評価がまだ進んでおらず、 CdS/CZTSSe の CBO について報告されている例は少ない。鹿児島大学では、正・逆光電子分光装置(IPES/PES)を用いて、 CdS/CZTSSe のバンドオフセットの評価が行なっている。しかし、この評価は、CZTSSe 吸収層の品質に大きく影響されることが問題である。よって、本研究では、 E_g を ZnO と MgO の同時スパッタリングで調整できる(Zn,Mg)Oをバッファ層に用いた CZTSSe 太陽電池を作製し、実験によって、バンドオフセットの最適化を試みた。また、CZTSSe に対して CBO を一致させることで、太陽電池の高効率化を行った。

6.3.2 (Zn,Mg)O の成膜方法とバンドギャップ

(Zn,Mg)O は、 $\text{Mg}/(\text{Zn}+\text{Mg})$ 比を変更することで、 E_g は $3.3\sim 7.7\text{eV}$ まで調整できる材料である。¹⁹⁾ 本研究での(Zn,Mg)Oは、 ZnO と MgO を同時にスパッタリングすることで成膜した。スパッタリングは、RF マグネトロンスパッタリングを用いた。2 元同時スパッタリング装置の概略図を図 6.3.2.1 に、スパッタリングの条件を表 6.3.2.1 に示す。使用したターゲットは、フルウチ化学社で作製された ZnO 、 MgO ターゲットを用い、ターゲットの直径は 76.2mm 、純度はそれぞれ 4N 、バックングプレートなし、であった。

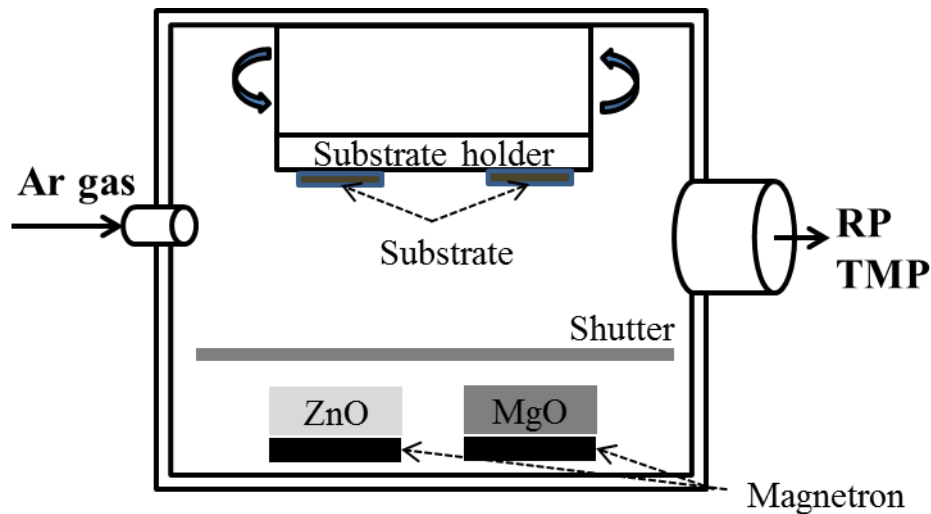


図 6.3.2.1 2元同時スパッタリング装置の概略図

表 6.3.2.1 スパッタリング条件

Back pressure (Pa)	5×10^{-4}
Working pressure (Pa)	0.1
Ar flow rate (sccm)	3.5
ZnO Power (W)	60 - 95
MgO Power (W)	35 - 230

最初に、ZnO と MgO の POWER を変えて、Mg/(Zn+Mg)比が異なる(Zn,Mg)O 膜を成膜し、Mg/(Zn+Mg)比に対する(Zn,Mg)O の E_g を求めた。(Zn,Mg)O の E_g を求めるにあたって、石英上に 300nm の厚みの(Zn,Mg)O を成膜した。本実験では、Mg/(Zn+Mg)比を 0~0.52 の範囲で制御し、スパッタリングの時間は、膜厚が 300nm になるようにそれぞれの条件で調整した。(Zn,Mg)O/石英基板の透過率と反射率を測定し、この測定結果を用いて、縦軸に $(\alpha hu)^2$ 、横軸に hu をプロットしたグラフを図 6.3.2.2 に示す。(Zn,Mg)O の E_g は、低エネルギー側の立ち上がりの部分に近似直線を引き、近似直線と x 軸の交点から求めている。Mg/(Zn+Mg)比(Mg content)を横軸に、透過率と反射率から求めた(Zn,Mg)O の E_g を縦軸にプロットしたグラフを図 6.3.2.3 に示す。なお、Mg content は EDS の測定によって求めた。図 6.3.2.3 より、Mg content と (Zn,Mg)O の E_g の関係性は直線的であり、Mg content が 0 から 0.52 の変化に対し、 E_g が 3.3 から 4.41eV に変化することがわかった。このグラフは、Minemoto らが報告している結果と類似している。¹⁹⁾

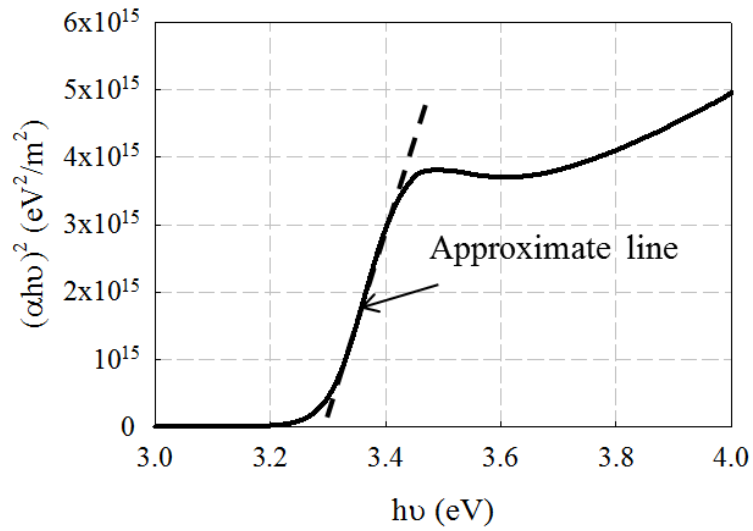


図 6.3.2.2 (Zn,Mg)O の E_g の求め方

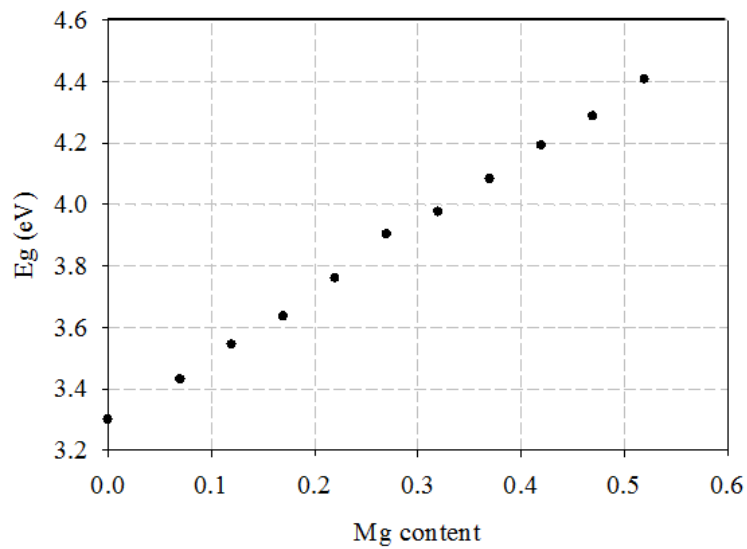


図 6.3.2.3 Mg content と (Zn,Mg)O の $E_g^{20)}$

6.3.3 (Zn,Mg)O バッファ層を用いた CZTSSe 太陽電池セルの作製

前節で作製した (Zn,Mg)O バッファ層を用いて、CZTSSe 太陽電池セルを作製した。ソーラーフロンティア社で作製された基板に、5章で述べた前処理を加えた。その後、 E_g が 3.54 から 4.41 eV で 50nm の (Zn,Mg)O バッファ層を CZTSSe 吸収層にスパッタリングによって直接成膜した。その後、透明導電膜として AZO を同スパッタリング装置で成膜した。AZO は、

300nm 成膜し、シート抵抗は約 $50\Omega/\square$ であった。Burstein Moss shift の効果により、AZO の光学 E_g は 3.5eV となった。電極には、抵抗加熱蒸着機を用いて Al/NiCr 電極を成膜した。(Zn,Mg)O の E_g に対する太陽電池特性を図 6.3.3.1 と表 6.3.3.1 に示す。CBD によって CdS を 50nm 成膜し、これを ref セルとして、太陽電池特性の比較を行った。その結果、ref セルの変換効率(η)が 7% 程度あるのに対し、(Zn,Mg)O をバッファ層に用いたセルでは、最も η が高いものにおいても 3% に達せず、顕著に η が低いという結果になった。ref セルと比較して、全てのパラメータは低いが、特にその中でも J_{sc} が低いことがわかった。また、図 6.3.3.1 より、(Zn,Mg)O の E_g が 4.3eV のところで、急激に J_{sc} が低下していることがわかる。この結果から、この E_g の辺りで (Zn,Mg)O/CZTSSe 界面の CBO が 0.4eV 付近になっていると予想できる。図 6.3.3.2 に示した太陽電池の J-V 特性 (図 6.3.3.2) からも、(Zn,Mg)O の E_g が 4.41eV のセルの J-V 特性では、 J_{sc} が顕著に低く、直列抵抗が非常に高いことが明白であり、CBO の障壁の影響が出ていることが予想できる。(Zn,Mg)O バッファセルでは、ref セルに対して J_{sc} が低く、その原因を解析するために、外部量子効率の測定を行った結果を図 6.3.3.3 に示す。EQE の測定結果から、(Zn,Mg)O を成膜した太陽電池では、全波長領域において ref セルと比較して、EQE が低いという結果が得られた。これは、CZTSSe 吸収層表面側で欠陥密度が高いため、CZTSSe 吸収層の深い位置で光生成されたキャリアも取り出せていないことが原因であると考えられる。

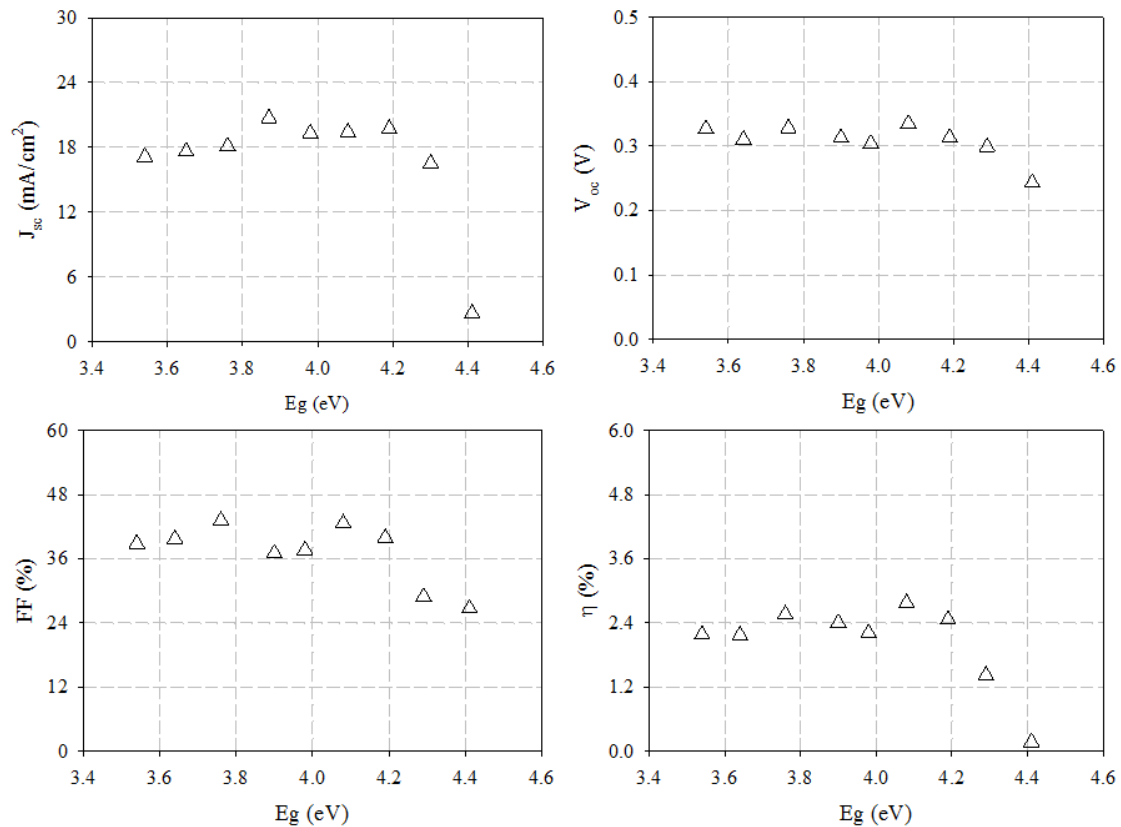


図 6.3.3.1 (Zn,Mg)O の E_g と太陽電池特性²⁰⁾

表 6.3.3.1 (Zn,Mg)O の E_g と太陽電池特性²⁰⁾

buffer	J_{sc}	V_{oc}	FF	η
	(mA/cm ²)	(V)	(%)	(%)
(Zn,Mg)O, $E_g = 3.54$ eV	15.9	0.332	44.4	2.35
(Zn,Mg)O, $E_g = 3.76$ eV	18.8	0.323	45.3	2.76
(Zn,Mg)O, $E_g = 3.98$ eV	20.1	0.310	39.0	2.44
(Zn,Mg)O, $E_g = 4.19$ eV	19.9	0.326	38.2	2.47
(Zn,Mg)O, $E_g = 4.41$ eV	3.5	0.312	25.8	0.29
CdS, $E_g = 2.4$ eV	34.2	0.361	58.5	7.22

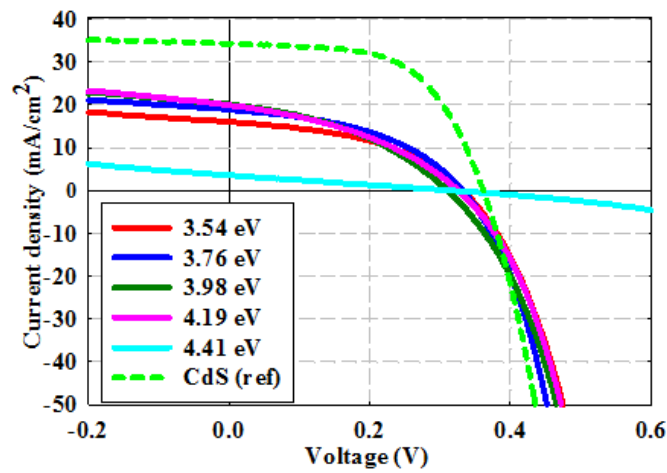


図 6.3.3.2 (Zn,Mg)O バッファ層を用いた CZTSSe 太陽電池の J-V 特性²⁰⁾

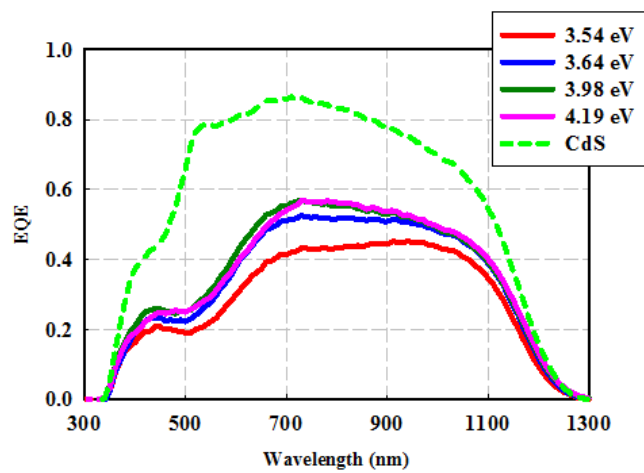


図 6.3.3.3 (Zn,Mg)O バッファ層を用いた CZTSSe 太陽電池の EQE²⁰⁾

また、短波長側では、EQE が階段状になっていることがわかる。これは、図 6.3.3.4 の EQE と IQE の比較より、IQE では階段状になっていないことがわかる。EQE は、IQE から反射の影響を差し引いたものであることから、この階段状の波形が、反射の影響であることがわかった。

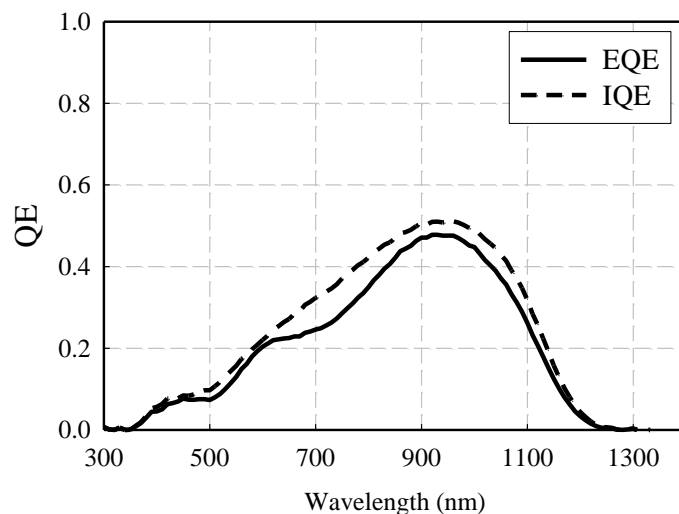


図 6.3.3.4 (Zn,Mg)O バッファ層を用いた CZTSSe 太陽電池の EQE と IQE

J_{sc} が顕著に低下している原因を明らかにするために、PL スペクトルの評価を行った。(Zn,Mg)O スパッタリング前後の PL スペクトルを図 6.3.3.5 に示す。その結果、スパッタリングによって、スパッタリング前に検出されていた PL 発光強度がほぼ 0 になった。この結果より、(Zn,Mg)O のスパッタリングによって、非輻射再結合となる欠陥が大量に生成されたことがわかる。

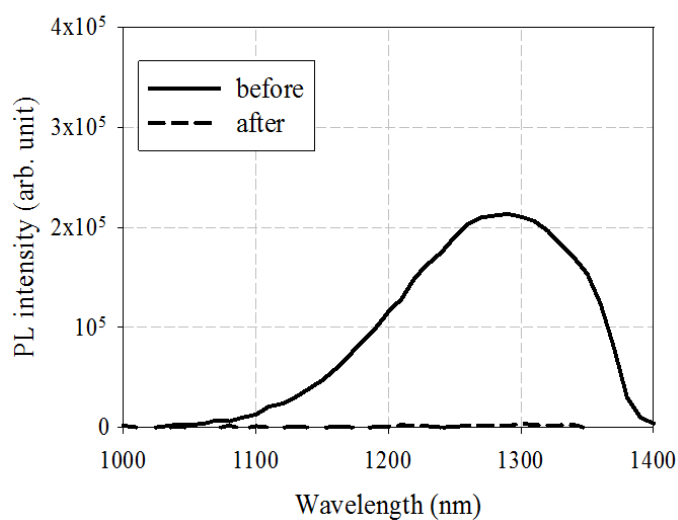


図 6.3.3.5 スパッタリング前後の PL スペクトル²⁰⁾

図 6.3.3.6, 図 6.3.3.7 に、(Zn,Mg)O/CZTSSe 界面の Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) 画像を示す。STEM の観察は、材料科学技術振興財団 (MST) において、収束イオンビーム (FIB) によって断面観察用サンプルを作製した後、観察された。図 6.3.3.6 では、倍率は 4M 倍、加速電圧は 200 kV で観察した明視野像を示す。明視野像では、回折条件を満たしている部分が暗く見えるのが特徴である。この STEM 像からは、スパッタリングの影響によって CZTSSe 吸収層表面の膜質が低下していることや、スパッタリングのエネルギーの影響により新しい層ができているといった現象は見られなかった。

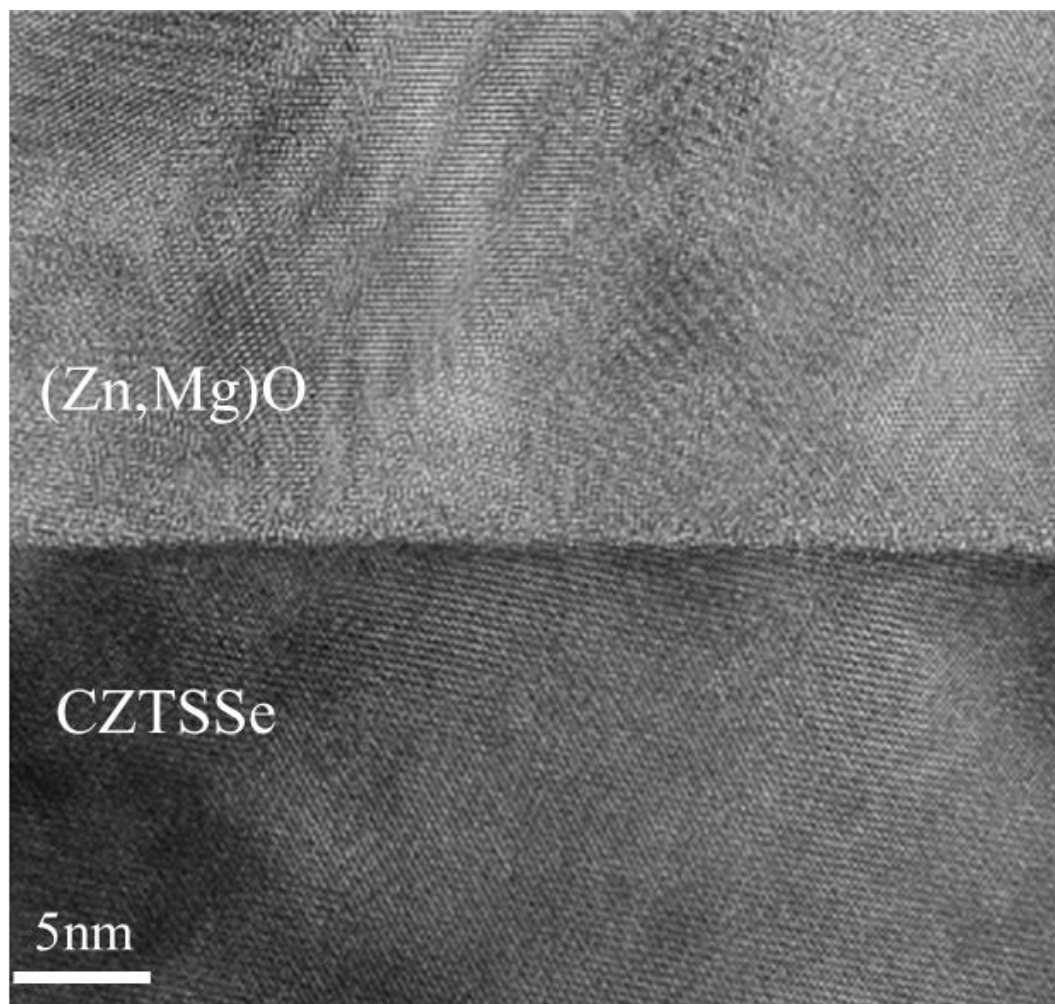


図 6.3.3.6 (Zn,Mg)O/CZTSSe 界面の断面 STEM 像 (4M 倍)

図 6.3.3.7 では、倍率は 32M 倍、加速電圧は 200 kV で観察した明視野像を示す。この STEM 像から、CZTSSe 吸収層の表面がぼやけていることがわかる。表面から 1nm 程度の範囲で、スパッタリングのダメージにより、結晶構造が崩れていることがわかる。また、(Zn,Mg)O と CZTSSe では結晶の配列している向きが異なっていることがわかる。よって、スパッタリングによって成膜された (Zn,Mg)O は、基板である下層の CZTSSe の結晶構造を受け継がず、エピタキシャル成長をしていないことが明確となった。

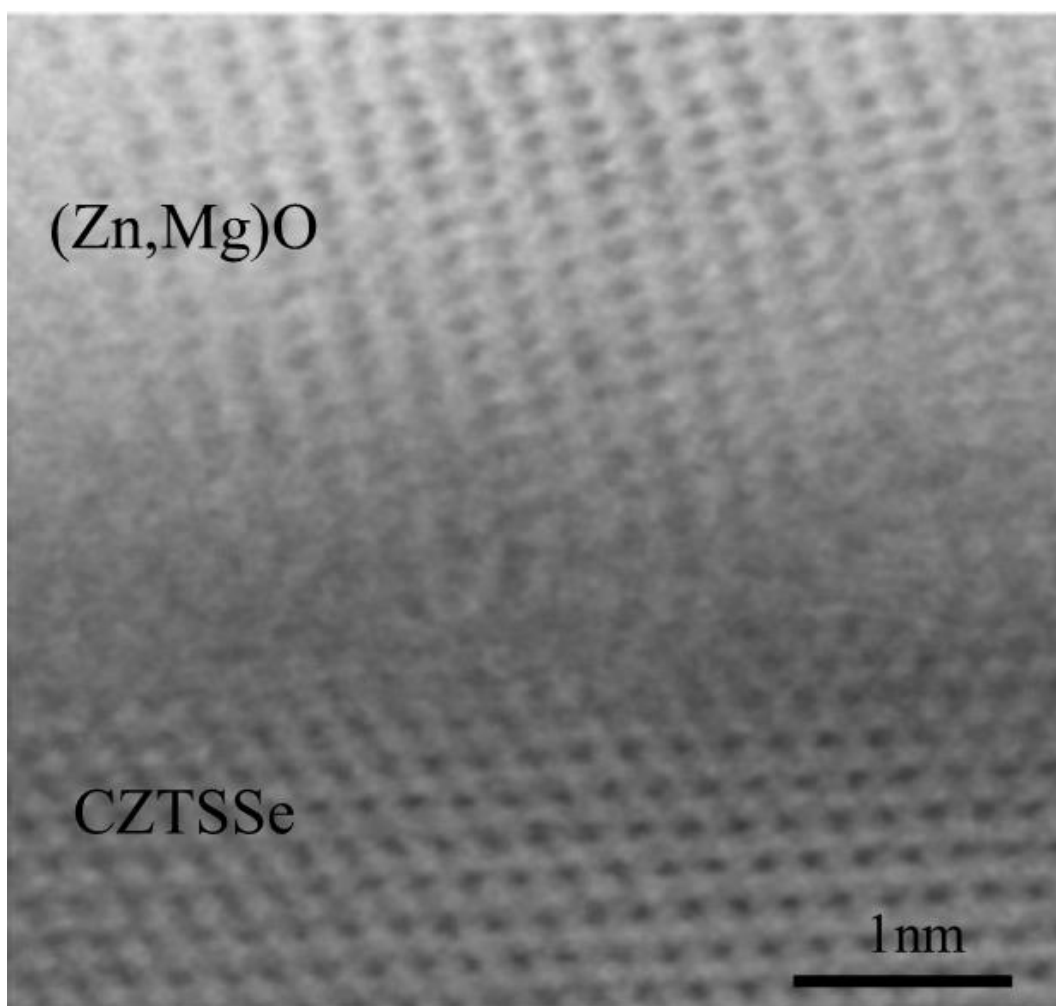


図 6.3.3.7 (Zn,Mg)O/CZTSSe 界面の断面 STEM 像 (32M 倍)

次に、(Zn,Mg)O/CZTSSe 界面の相互作用を評価するために SIMS で分析を行った。SIMS 分析の結果を、図 6.3.3.8 に示す。図 6.3.3.8 より、Zn と Mg が CZTSSe 吸収層内でも検出されていることがわかる。本実験でのスパッタリングは、基板加熱をしておらず、基板ホルダーを水冷していることから、CZTSSe 吸収層は高温にはさらされていない。よって、Zn と Mg が CZTSSe 吸収層に熱拡散しているとは考えにくく、スパッタリングのエネルギーによって、打ち込まれたと考える方が自然である。結晶 Si 系太陽電池において、Si ウエハに P または B をイオン注入した場合に、打ち込みのダメージが生じることはよく知られており、類似した現象が起こっていると推測する。以上の結果から、(Zn,Mg)O を CZTSSe 吸収層上に直接成膜すると、Zn と Mg がスパッタリングによって打ち込まれ、CZTSSe の結晶を歪ませ再結合中心となる欠陥が生じ、太陽電池特性を顕著に低下させることがわかった。

次に、このスパッタリングダメージの問題を解決するために、熱処理によって CZTSSe 吸収層の膜質を回復させる方法、スパッタリングダメージを抑制する方法を検討した。

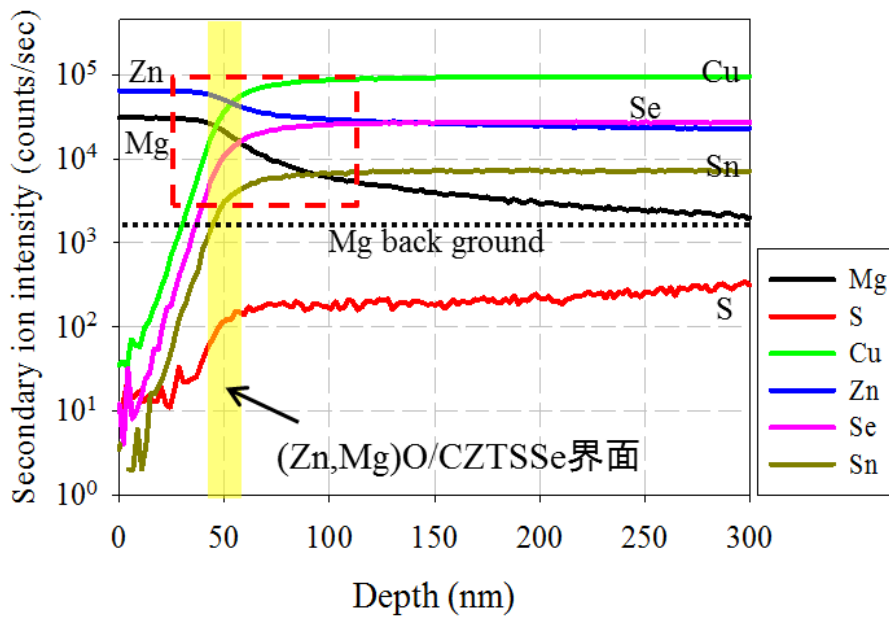


図 6.3.3.7 (Zn,Mg)O/CZTSSe 基板の SIMS 評価

6.3.4 スパッタリングダメージの低減を目的としたアニール処理

CIGS 太陽電池では、Zn 系のバッファ層をスパッタリングで形成する際に形成されたスパッタリングダメージの影響を低減するために、バッファ層または TCO 形成後にアニール処理を施す方法が報告されている。このアニール処理によって、Zn が CIGS 内に拡散することで欠陥密度を減少させることや、熱回復によって結晶の品質を向上することができるとされている。^{21,22)} CZTSSe 太陽電池でも同様の効果が得られると予想し、前節で述べた CZTSSe 太陽電池をアニール処理し、太陽電池特性が向上するのかどうかを評価した。実験方法は、マッフル炉を用いて、大気中で 200°C のアニールを実施し、数分おきに太陽電池セルを取り出し、ソーラーシミュレータで J-V 特性の測定を行った。アニール処理は (Zn,Mg)O バッファ層の E_g が 3.54eV から 4.41eV の間の 5 条件のセルに加えられた。横軸に、アニールの時間をとり、縦軸にそれぞれの太陽電池特性をプロットしたグラフを図 6.3.4.1 に示す。CIGS 太陽電池では、アニールによって、ZnO/CIGS 界面のダメージが低下し、 J_{sc} と V_{oc} が改善するという結果が報告されているが、CZTSSe 太陽電池の場合、アニール処理によって、すべての太陽電池特性が低下することになった。²²⁾ アニール温度を 150°C に変更して、同検討を行ったが、類似した結果が得られ、全ての太陽電池特性が低下した。以上の結果より、熱処理によって CZTSSe 太陽電池の太陽電池特性を向上させることはできないことがわかった。

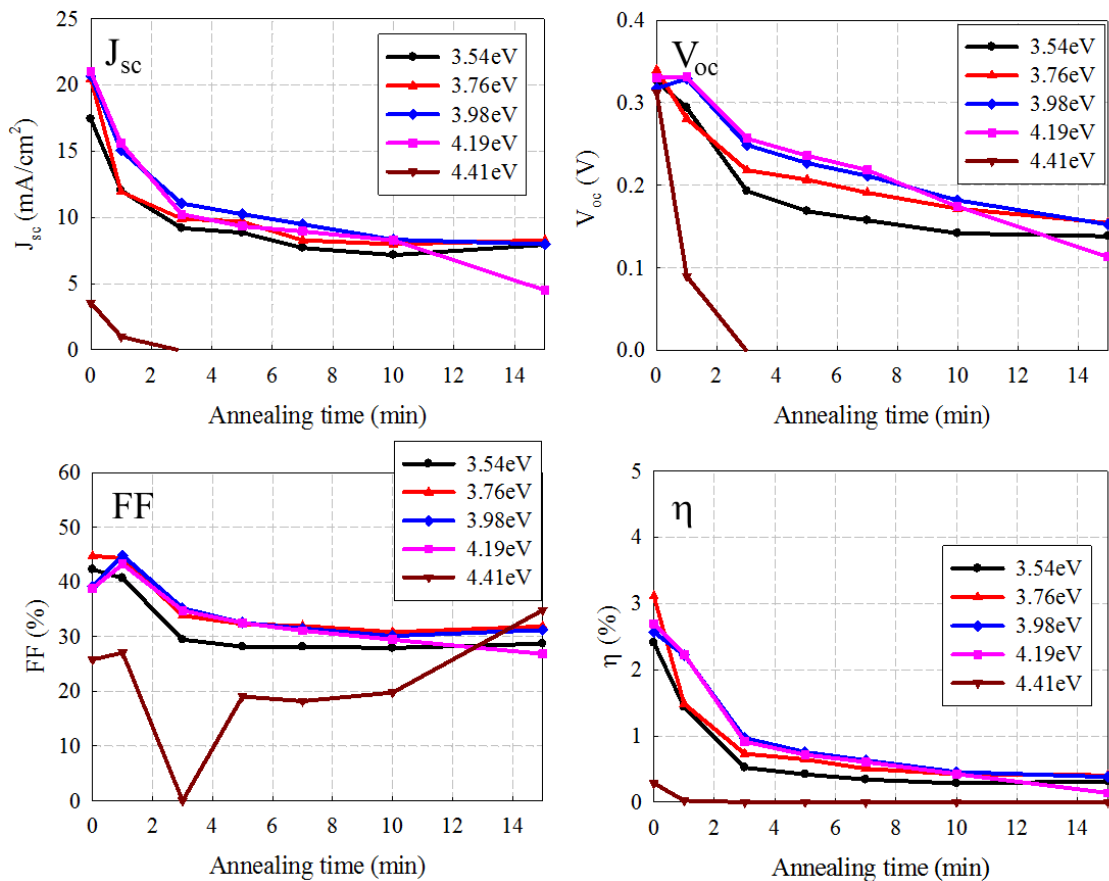


図 6.3.4.1 アニール処理を加えた(Zn,Mg)O バッファセルの太陽電池特性

6.3.5 ハイブリッドバッファ層を用いた CZTSSe 太陽電池の作製

次に、スパッタリングダメージを抑制するために、(Zn,Mg)O をスパッタリングする前に、薄い CdS 層の形成を行った。(Zn,Mg)O 膜と CdS 膜を組み合わせたバッファ層をハイブリッドバッファ層とする。このハイブリッドバッファ層の目的として、薄い CdS 膜によって、CZTSSe 吸収層へのスパッタリングダメージを抑制し、(Zn,Mg)O によって、CZTSSe との CBO を制御することである。CdS 層は膜厚が大きいほど、520nm 以下の短波長感度を低下させることになるが、スパッタリングダメージへの耐性は強くなることが予想できる。CZTSSe 吸収層に CdS を 10nm または 50nm 成膜し、同条件で(Zn,Mg)O をスパッタリングによって成膜した前後の PL 発光強度を図 6.3.5.1 に示す。図 6.3.5.1 より、CdS 層の厚みが 10nm の場合、スパッタリング後の PL 発光強度はやや低下する程度であり、図 6.3.3.5 の CZTSSe 吸収層に直接(Zn,Mg)O を成膜したものと比較して PL 発光強度は顕著に高いことがわかる。一方、CdS 層を 50nm 成膜したものに関しては、スパッタリング前と比較して、更に PL の発光強度が高いことがわかる。これは、CdS の厚膜化によってスパッタリングダメージが完

全に除去されたことと、CZTSSe 吸収層へのパッシベーションの効果が現れているからだと考えられる。

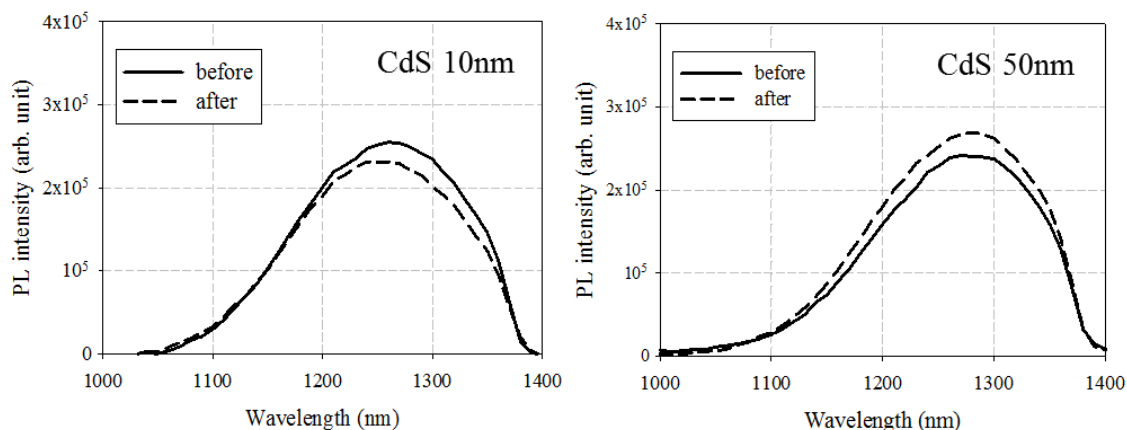


図 6.3.5.1 スパッタリング前後の PL 発光強度²⁰⁾

図 6.3.5.2 に、(Zn,Mg)O を直接成膜して作製した太陽電池セルと CdS を 10nm 形成したセル、50nm 形成したセルの V_{oc} の温度依存性 (V_{oc} -T) の結果を示す。

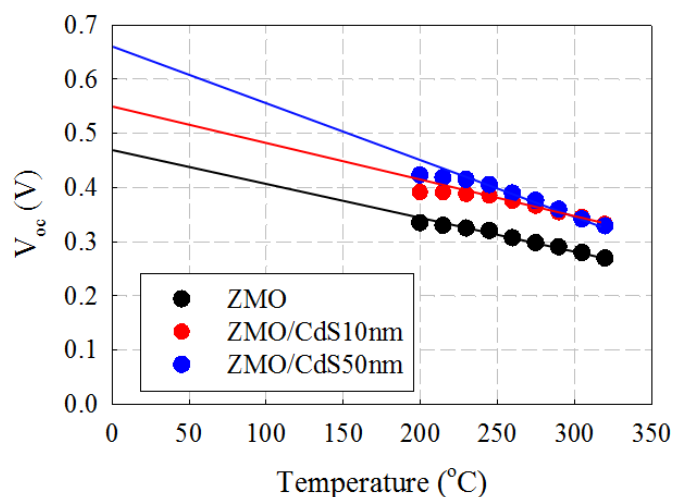


図 6.3.5.2 (Zn,Mg)O 下の CdS 厚みと V_{oc} -T 評価

この結果から、0K のときの V_{oc} 、活性化エネルギーは、それぞれ直付けのときは 0.478V、CdS10nm のときは 0.553V、CdS50nm のときは 0.656V であり、CdS 層が厚くなるに伴い小さくなっていることがわかった。よって、CdS 層が、バッファ/CZTSSe 界面の再結合中心となる欠陥の密度を減少させていることを改めて確認することができた。

ハイブリッドバッファ層下層の CdS の膜厚比較を行った結果、CdS の短波長感度の吸収とスパッタリングダメージのバランスから、CdS 10nm で最も太陽電池特性が高くなった。

この結果を踏まえて、CdS を CZTSSe 吸収層上に 10nm 形成し、その上に E_g が異なる (Zn,Mg)O 層を 50nm 形成し、太陽電池特性がどのように変化するかを調査した。それぞれの太陽電池特性を示したグラフを図 6.3.5.3 に示す。図 6.3.5.3 の結果から、(Zn,Mg)O を CZTSSe 吸収層に直付けしていた太陽電池と比較して、ハイブリッドバッファ層の太陽電池特性は顕著に高いことは明らかである。(Zn,Mg)O の E_g が 3.5 から 3.9 eV 付近で、ref である 50nm の CdS をバッファ層として作製した太陽電池セルと比較し、セル特性は同等となった。

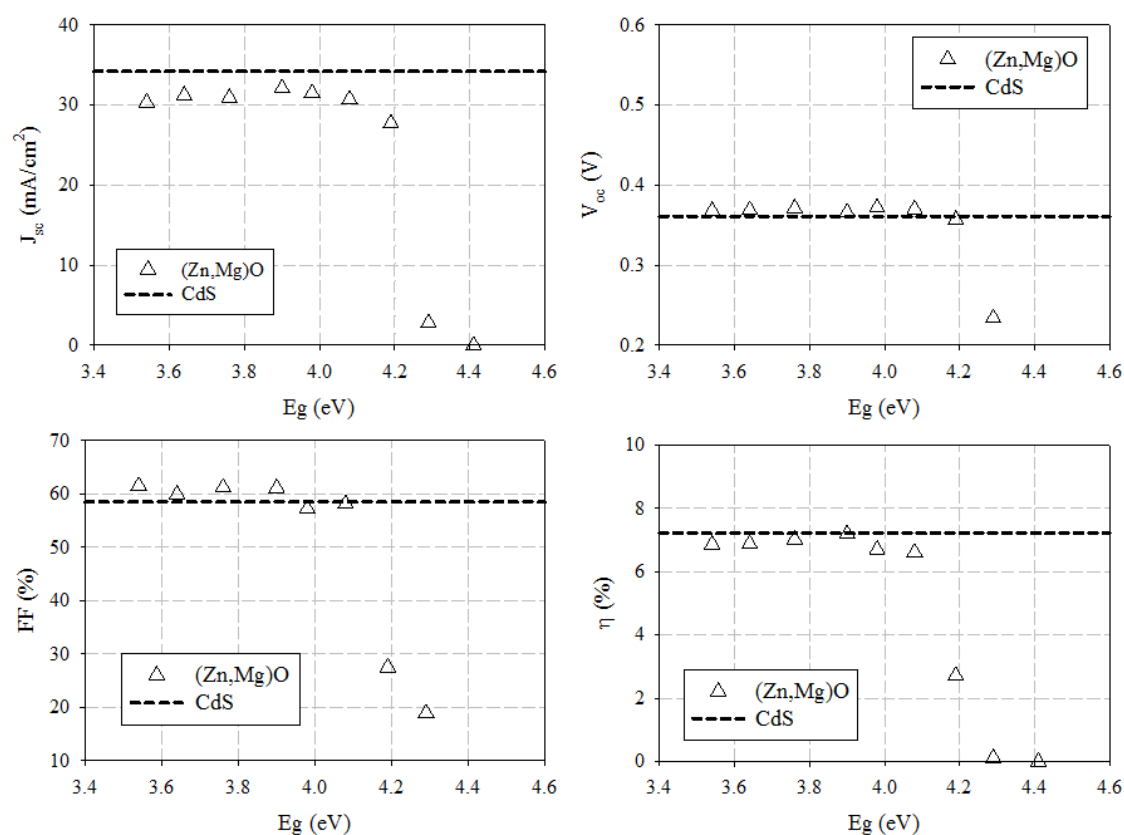


図 6.3.5.3 (Zn,Mg)O の E_g と太陽電池特性 (ハイブリッドバッファ層) ²⁰⁾

J-V 特性と太陽電池特性を図 6.3.5.4 と表 6.3.5.1 に示す。高 E_g の材料を使用していることから、ref セルと比較して、 J_{sc} は改善すると予想していたが、 J_{sc} は ref セルより低い結果となった。一方で、 V_{oc} と FF が高いことにより、変換効率は同等という結果が得られた。これは、CdS より抵抗率が高く、更に膜の均一性が高い (Zn,Mg)O 膜を TCO と CZTSSe 間に形成することで、漏れ電流の成分が減少したからだと考えられる。図 6.3.5.4 より、(Zn,Mg)O の E_g が 4.19 eV のとき、J-V 特性が S 字カーブになっていることがわかる。この結果から、 E_g が 4.19 eV のところで、(Zn,Mg)O と CZTSSe 界面の spike に影響され始めていると考えられる。

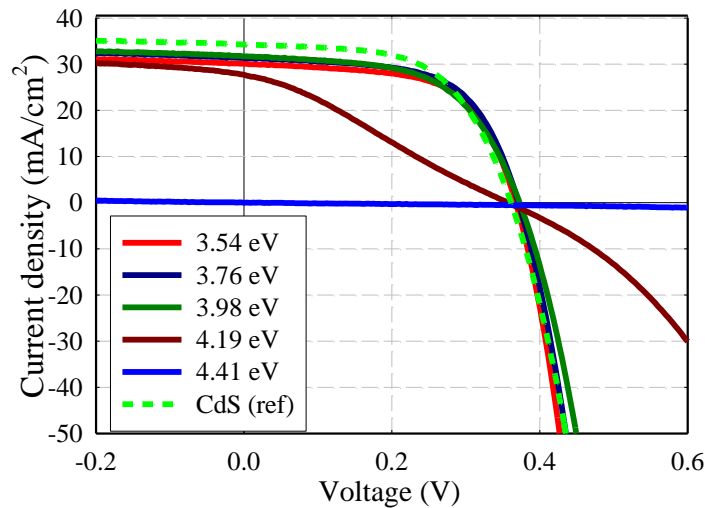


図 6.3.5.4 (Zn,Mg)O バッファ層と J-V 特性 (ハイブリッドバッファ) ²⁰⁾

表 6.3.5.4 (Zn,Mg)O バッファ層と太陽電池特性 (ハイブリッドバッファ) ²⁰⁾

buffer	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
(Zn,Mg)O, $E_g = 3.54$ eV	30.1	0.368	61.5	6.80
(Zn,Mg)O, $E_g = 3.76$ eV	31.4	0.371	60.9	7.09
(Zn,Mg)O, $E_g = 3.98$ eV	31.3	0.357	54.9	6.13
(Zn,Mg)O, $E_g = 4.19$ eV	27.1	0.354	35.6	2.46
(Zn,Mg)O, $E_g = 4.41$ eV	0.0	0.000	0.0	0.00
CdS, $E_g = 2.4$ eV, 50 nm	34.2	0.361	58.5	7.22

6.4 ハイブリッドバッファ層の J_{sc} 損失原因の解析

ハイブリッドバッファ層は、CdS より高 E_g のバッファ層を用いているにも関わらず、 J_{sc} の改善は見られなかった。ここで、ハイブリッドバッファを用いたセルが ref セルである CdS バッファと比較して、 J_{sc} が低かった原因について考察を行う。原因を考察するために、電流の損失がどの波長領域で起こっているのかを判断するために、EQE を測定した。その結果を図 6.4.1 に示す。EQE の結果から、300-500nm の範囲で、(Zn,Mg)O バッファ層を用いたセルの方が EQE は高いが、500-700nm の範囲で ref セルである CdS の方が高いことがわかった。

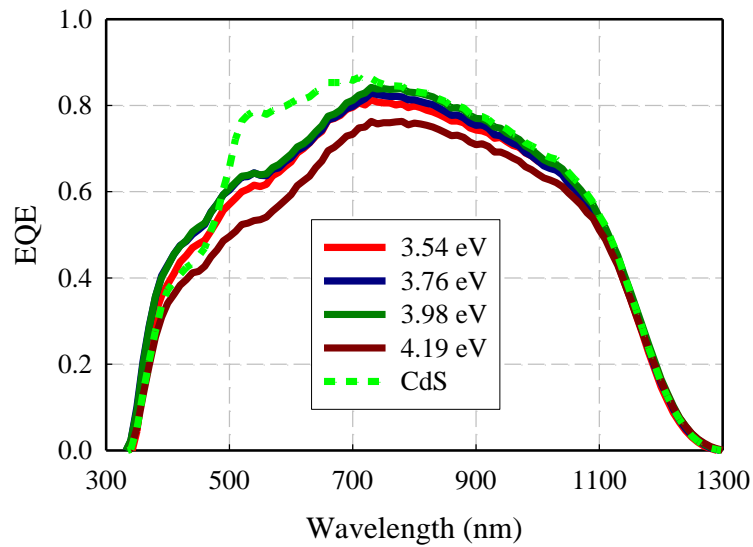


図 6.4.1 (Zn,Mg)O バッファ層と EQE (ハイブリッドバッファ) ²⁰⁾

測定した EQE の形状から、光の干渉が影響していると考えられたので、AZO/バッファ層/CZTSSe 基板の反射率を測定した。バッファ層には、(Zn,Mg)O、(Zn,Mg)O/CdS(10nm)、CdS(10nm)を用いた。図 6.4.2 より、CdS の膜厚は大きいほど、反射率が低下することがわかった。この結果から、ハイブリッドバッファ層を用いた太陽電池の J_{sc} を低下させている原因として、反射率が高いことが大きな影響を及ぼしていることがわかった。²³⁾

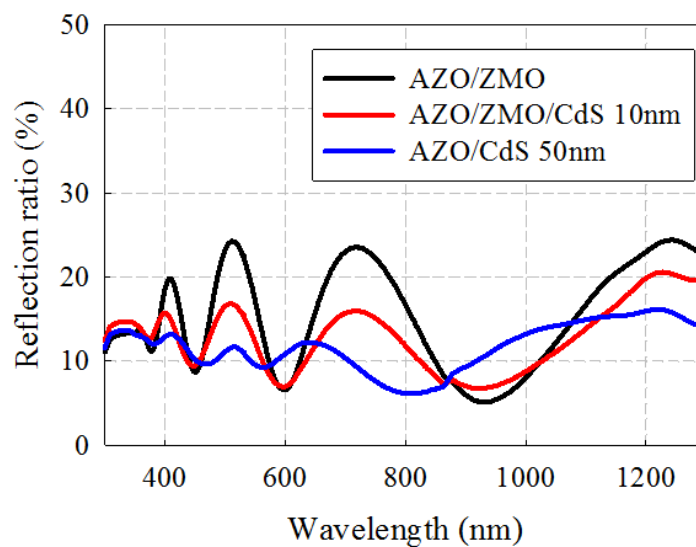


図 6.4.2 (Zn,Mg)O 下の CdS 層の厚みと反射率

この反射の影響を除いた場合の量子効率を確認するため、内部量子効率の評価を行った。図 6.4.3 より、CdS なしのセルでは、スパッタリングダメージの影響で、EQE が全波長領域で顕著に低く、特に短波長感度が低いことがわかる。これは、スパッタリングのダメージが表面に形成されたことを示しており、特に、正孔の再結合を促す欠陥が多く発生したため、短波長になるほど、IQE が低下したことが考えられる。(Zn,Mg)O/CdS(10nm)のハイブリッドバッファ層では、refセルと比較して、500nm までの波長領域は高いが、500 から 900nm の波長領域の IQE は低い。これは、CdS なしの IQE の波形と傾向が似ている波形が得られており、CdS 10nm では、スパッタリングダメージが完全に抑制できていないという結果を示している。ZMO 下に CdS を 50nm 成膜していたセルに関しては、500nm までの短波長感度は CdS の吸収によって、顕著に低下している。一方で、500nm~900nm の波長領域では、IQE はほぼ 1 であり、スパッタリングのダメージの影響はほぼ受けていない。以上の結果から、refセルより、太陽電池特性を向上させるためには、反射防止構造の最適化とスパッタリングダメージの低減を同時に行う必要がある。

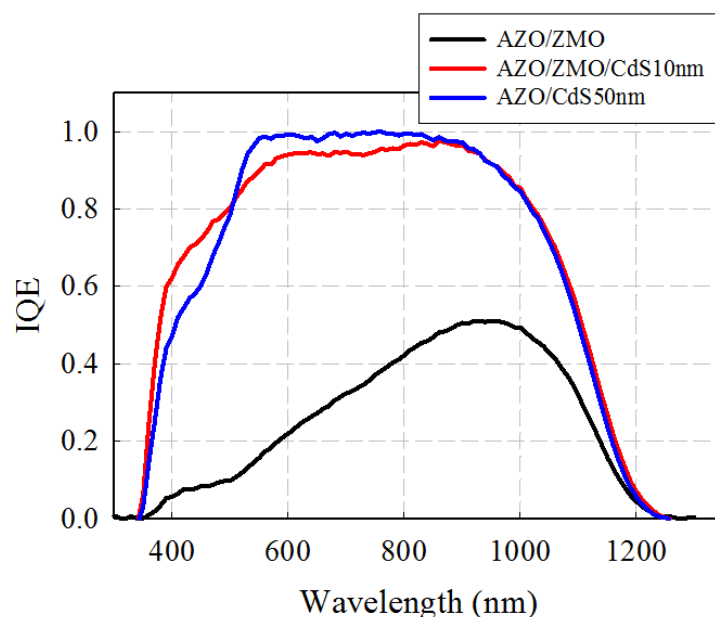


図 6.4.3 (Zn,Mg)O 下の CdS 層が 0,10,50nm のときの IQE の比較

6.5 ハイブリッドバッファ層と反射防止構造の最適化

前節に、太陽電池特性を向上させるためには、スパッタリングダメージの抑制と反射率の低減を同時に行う必要があるということを記述した。そこで、スパッタリングダメージを抑制しつつ、高い短波長感度を維持するために、ハイブリッドバッファ層下層の CdS 層の厚みの調整を行った。図 6.5.1 に、横軸に CdS の厚みを、縦軸に PL 強度比をとったグラフを示す。この PL 強度比とは、(Zn,Mg)O 成膜後の PL ピーク強度を成膜前の PL ピーク強

度で割った値である。この結果から、CdS の膜厚を 20 nm 以上にすることで、スパッタリングダメージが完全に除去できると判断した。よって、ハイブリッドバッファ層の下層の厚みは 20 nm とした。

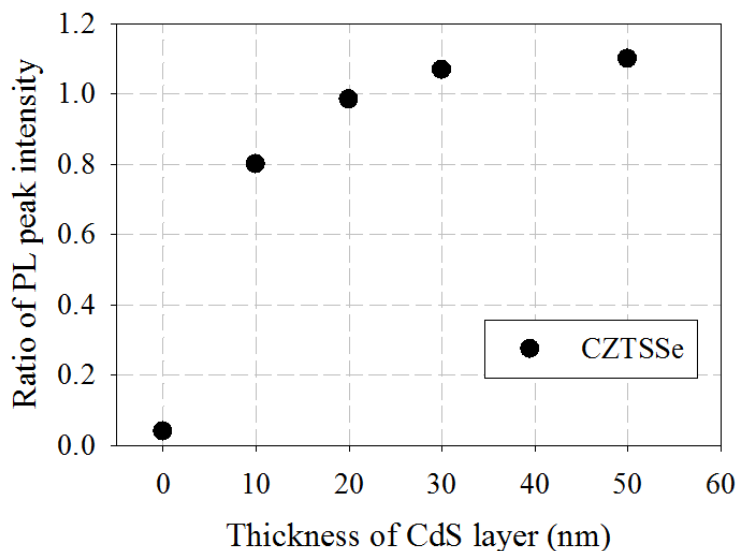


図 6.5.1 CdS の厚みの変化に伴う PL 強度比²³⁾

次に、(Zn,Mg)O をバッファ層として用いると、CdS をバッファ層として用いた場合と比較して反射率が高くなるため、反射防止膜となる MgF₂ を TCO 上に成膜した。反射防止膜の最適膜厚は光学シミュレータ TFCalc を用いて計算した結果、100~120 nm 付近で最も反射率が低くなるという結果が得られた。そこで、ハイブリッドバッファ層[(Zn,Mg)O/CdS 20nm]をバッファ層として用いた太陽電池に、反射防止膜として MgF₂ を 120 nm 成膜した。表 6.5.1 に、反射防止膜有無の太陽電池特性を、図 6.5.2 に反射防止膜有無の J-V 特性を示す。また、図 6.5.3 に、反射防止膜有無の EQE を示す。比較として、CdS をバッファ層とした太陽電池の評価も行った。

表 6.5.1 反射防止膜有無の太陽電池特性 (ハイブリッドバッファと CdS)²³⁾

	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
Hybrid	34.1	0.439	0.601	9.00
Hybrid with ARC	36.2	0.470	0.637	10.9
CdS	33.6	0.450	0.611	9.25
CdS with ARC	35.5	0.474	0.631	10.6

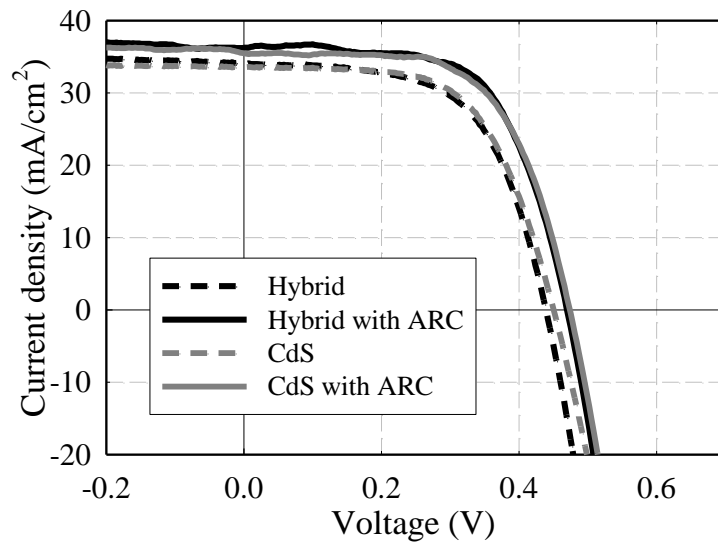


図 6.5.2 反射防止膜有無の J-V 特性 (ハイブリッドバッファと CdS) ²³⁾

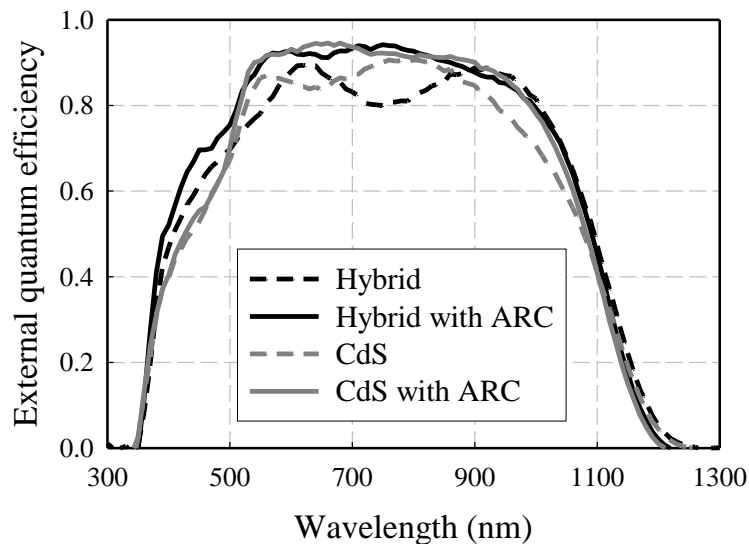


図 6.5.3 反射防止膜有無の EQE (ハイブリッドバッファと CdS) ²³⁾

反射防止膜を形成したことによって、反射防止膜を形成していないときに見られた反射の損失に伴う EQE の損失がなくなった。結果として、CdS バッファ層と比較して、ハイブリッドバッファ層を用いた方が、500 nm 以下の短波長感度が向上し、 J_{sc} が予想通り改善した。結論として、ハイブリッドバッファ層と反射防止膜を組み合わせることで、CdS バッファ層を用いたセルよりも変換効率が高い太陽電池構造を得ることができた。

6.6 バッファ層と CZTSSe 吸収層のバンドオフセットについて

図 6.3.3.1 と図 6.3.5.3 より、CZTSSe 吸収層に(Zn,Mg)O バッファ層を直接成膜し作製した太陽電池と 10 nm 厚の CdS を用いたハイブリッドバッファ層を用いた太陽電池では、 J_{sc} が顕著に低下する(Zn,Mg)O の E_g が異なる。(Zn,Mg)O バッファセルでは、(Zn,Mg)O の E_g が 4.3 eV であるのに対して、ハイブリッドバッファセルでは、(Zn,Mg)O の E_g は 4.1eV であり、その差は 0.2eV である。前節でのシミュレーションの結果、CBO が 0 となる(Zn,Mg)O の E_g は、 J_{sc} が顕著に低下する E_g から 0.4 eV 引いたところであると述べた。よって、CBO が 0 となる(Zn,Mg)O バッファ層の E_g は、(Zn,Mg)O バッファセルでは、3.9 eV であるのに対して、ハイブリッドバッファセルでは、3.7eV であった。この差は、CdS を挿入したことによって生じた差なのか、また、(Zn,Mg)O バッファ層を形成する際に生じたスパッタリングダメージによる影響なのかは現在のところは明らかになっていない。

①第一原理計算で報告されている CdS/CZTSSe のバンドオフセットを用いた場合と②鹿児島大学の PES/IPES 評価によって導きだされた CdS/CZTSSe のバンドオフセットを用いた場合の CBO が 0eV となる(Zn,Mg)O の E_g を計算した。

まずは、①の第一原理計算の報告結果から計算を行う。第一原理計算では、CBO(CdS/CZTS)の値が-0.1eV であり、 $S/(S+Se)$ の増加に伴い、 E_c と E_v が両方移動するとされている。²⁴⁾ CBO(CZTS/CZTSe)は 0.35eV であり、VBO(CZTS/CZTSe)は 0.15eV である。このとき、CBO(CdS/CZTSSe(1.08eV))は 0.19eV となる。CBO(CdS/ZnO)が-0.4eV と仮定すると、CZTSSe との CBO が 0 となる(Zn,Mg)O の E_g は、3.51eV となる。

次に、②の PES/IPES 分析の報告結果から計算を行う。分析結果では、CBO(CdS/CZTS)の値が-0.1eV であり、 $S/(S+Se)$ の増加に伴い、 E_c だけが移動するとされている。²⁵⁾ CBO(CZTS/CZTSe)は 0.5eV であり、VBO(CZTS/CZTSe)は 0.15eV である。このとき、CBO(CdS/CZTSSe(1.08eV))は 0.32eV となる。CBO(CdS/ZnO)が-0.4eV と仮定すると、CZTSSe との CBO が 0 となる(Zn,Mg)O の E_g は、3.38eV となる。

以上の結果から、我々が実験から求めた CZTSSe 1.08eV と CBO が 0 となる(Zn,Mg)O の E_g が 3.9eV に対して、計算①では 3.51eV、計算②では 3.38eV と、値がそれぞれ異なる。よって、今後、真値を求めるために更なる評価と分析が必要とされる。

6.6 まとめ

CZTSSe 太陽電池の CBO 制御と短波長感度の改善を行うために、(Zn,Mg)O バッファ層の検討を行った。

まず初めに、デバイスシミュレータ SCAPS を用いて、CBO の値によって太陽電池特性がどのように変化するかをシミュレーションした。現状では、ZnO/CZTSSe のバンドオフセットが不明であるため、比較的物性値が明らかとなっている CIGS をモデルとした。その結

果、CBO が+0.4eV のところで、spike の影響を受けて J_{sc} が顕著に低下することがわかり、この CBO が+0.4eV という数字をバッファ層と吸収層の CBO が 0 になる場所を探するための重要な指標とした。

次に、 E_g を ZnO と MgO の同時スパッタリングで調整できる (Zn,Mg)O をバッファ層に用いた CZTSSe 太陽電池を作製し、実験によって、バンドオフセットの最適化を試みた。このとき作製した、ref セルとなる CdS をバッファ層とした CZTSSe 太陽電池は変換効率が 7% 程度であった。一方で、(Zn,Mg)O をバッファ層として用いた CZTSSe 太陽電池は、変換効率が 3% 以下であった。特に、 J_{sc} が ref セルに対して低いことがわかり、原因を解明するために、分光感度の評価を行った。その結果、全波長領域において、EQE が低いという結果が得られたのと、EQE の波形が階段状になっているということが分かった。全波長領域の EQE が低いのは、CZTSSe 表面側の欠陥密度が高いことが原因と考えられ、PL 評価においても、表面付近で非輻射再結合を促す欠陥密度が非常に高くなっていることがわかった。SIMS で評価した結果、Zn と Mg が CZTSSe 吸収層に打ち込まれていることがわかり、CZTSSe 表面の結晶の歪みが特性を顕著に低下させていることがわかった。スパッタリング EQE の波形については IQE を評価した結果、階段状の波形でなくなることから、反射率の影響であったことがわかった。

(Zn,Mg)O バッファを用いた CZTSSe 太陽電池の高効率化を行うために、アニール処理によって形成されていたスパッタリングダメージを除去する方法と薄い緩衝膜を挿入してスパッタリングダメージを抑制する方法を検討した。Zn 系のバッファ層が成膜された CIGS 太陽電池にアニール処理を加えることで、Zn が CIGS 内に拡散することで欠陥密度を減少させ、熱回復によって結晶の品質を向上することが報告されている。(Zn,Mg)O バッファを用いた CZTSSe 太陽電池においても、同様のアニール処理を行ったが太陽電池特性は全て低下する結果となった。次に、スパッタリングダメージを抑制するために、(Zn,Mg)O をスパッタリングする前に薄い CdS 形成した。この (Zn,Mg)O/CdS の積層膜をハイブリッドバッファとする。ハイブリッドバッファを採用することで、ref セルと同等の変換効率を得た。内訳をみると、 V_{oc} と FF に関しては ref セルより高くなった。その理由は、CdS より抵抗率が高く、更に膜の均一性が高い (Zn,Mg)O 膜を TCO と CZTSSe 間に存在することで、漏れ電流の成分が減少したからだと考えられる。 J_{sc} に関しては、ref セルより低くなったので、EQE の評価を行った。その結果、スパッタリングダメージと反射の影響によって、ref セルの EQE より低くなっていることがわかった。

更なる特性の改善のため、ハイブリッドバッファ層下層の CdS 層の厚み調整と反射防止膜の成膜を行った。スパッタリングダメージを完全に抑制するためには、CdS を 20 nm 以上にする必要があることがわかった。また、反射防止膜である MgF_2 の最適膜厚は 100~120nm であることがわかった。そこで、(Zn,Mg)O/CdS 20nm のハイブリッドバッファ層を用い、 MgF_2 を 120 nm 形成した太陽電池セルを作製した。その結果、Ref としていた CdS をバ

ッファ層として用いていたセルより、変換効率が向上した。これは、短波長感度の向上に伴う J_{sc} の向上によるものである。

(Zn,Mg)O バッファセルとハイブリッドバッファセルでは、 J_{sc} が顕著に低下する(Zn,Mg)O の E_g が異なる。よって、CBO が 0 となる(Zn,Mg)O バッファ層の E_g は、(Zn,Mg)O バッファセルでは、3.9 eV であるのに対して、ハイブリッドバッファセルでは、3.7eV であった。この差は、CdS を挿入したことによって生じた差なのか、また、(Zn,Mg)O バッファ層を形成する際に生じたスパッタリングダメージによる影響なのかは現在のところは明らかになっていない。第一原理計算と PES/IPES 分析結果から、CBO が 0 となる(Zn,Mg)O の E_g を計算した。その結果、第一原理計算では 3.51eV、PES/IPES 分析結果では 3.38eV となった。それぞれの評価方法で値が異なるため、今後、真値を求めるために更なる評価と分析が必要とされる。

第 6 章の参考文献

- 1) W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, H. J. Hovel, T. K. Todorov, T. Zhu, and D. B. Mitzi, *Adv. Energy Mater.* 10, 1 (2013).
- 2) T. Fukano, S. Tajima, and T. Ito, *Appl. Phys. Express* 6, 062301 (2013).
- 3) P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, *Prog. Photovoltaics. Res. Appl.* 19, 894 (2011).
- 4) A. Chirila, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, and A. N. Tiwari, *Nat. Mater.* 12, 1107 (2013).
- 5) P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, and M. Powalla, *Phys. Status Solidi: Rapid Res. Lett.* 8, 219 (2014).
- 6) P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, and M. Powalla, *Phys. Status Solidi RRL* 8, No. 3, 219 (2014).
- 7) T. Minemoto, Y. Hashimoto, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura, and Y. Hamakawa, *J. Appl. Phys.* 89, 8327 (2001).
- 8) T. Minemoto, Y. Hashimoto, W. Shams-Kolahi, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura, and Y. Hamakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 75, 121 (2003).
- 9) T. Nakada, M. Mizutani, Y. Hagiwara, and A. Kunioka, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 67, 255 (2001).
- 10) K. Kushiya, *Sol. Energy* 77, 717 (2004).
- 11) T. Minemoto, A. Okamoto, and H. Takakura, *Thin Solid Films* 519, 7568 (2011).
- 12) D. H. Shin, J. H. Kim, Y. M. Shin, K. H. Yoon, E. A. Al-Ammar, and B. T. Ahn, *Prog. Photovoltaics. Res. Appl.* 21, 217 (2013).
- 13) D. Aaron. R. Barkhouse, R. Haight, N. Sakai, H. Hiroi, H. Sugimoto, and D. B. Mitzi, *Appl. Phys. Lett.* 100, 193904 (2012).
- 14) K. Ernits, K. Muska, M. Danilson, J. Raudoja, T. Varema, O. Volobujeva, and M. Altosaar, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 10, 1155 (2009).
- 15) T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama, and M. Kitagawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 67, 83 (2001).
- 16) T. Minemoto, Y. Hashimoto, T. Satoh, and T. Negami, H. Takakura, and Y. Hamakawa, *J. Appl. Phys.*, 89, No. 12, 15, 8327 (2001).
- 17) S. H. Wei and A. Zunger, *J. Appl. Phys.* 78, 3846 (1995).
- 18) D. Schmid, M. Ruckh, and H. W. Schock, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 41–42, 281 (1996).
- 19) T. Minemoto, T. Negami, S. Nishiwaki, H. Takakura, and Y. Hamakawa, *Thin Solid Films* 372, 173 (2000).

- 20) D. Hironiwa, N. Matsuo, N. Sakai, T. Katou, H. Sugimoto, J. Chantana, Z. Tang, and T. Minemoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 106502 (2014).
- 21) S. Shimakawa, Y. Hashimoto, S. Hayashi, T. Satoh, and T. Negami, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 92, 1086 (2008).
- 22) K. Okuda, J. Chantana, Y. Fujita, D. Hironiwa, and T. Minemoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 05FW04 (2014).
- 23) D. Hironiwa, J. Chantana, N. Sakai, T. Kato, H. Sugimoto, T. Minemoto, *Curr. Appl. Phys.* 15, 383 (2015).
- 24) A. Walsh, S. Chen, S. Wei, and X. Gong, *Adv. Energy Mater.* 2, 400 (2012).
- 25) N. Terada, S. Yoshimoto, K. Chochi, T. Fukuyama, M. Mitsunaga, H. Tampo, H. Shibata, K. Matsubara, S. Niki, N. Sakai, T. Kato, and H. Sugimoto, *Ext. Abstr. (Spring Meet., 2014); European Materials Research Society, A.O10_1.*

第7章 結論

7.1 結論

本論文では、CZTSSe 太陽電池の高効率化を行うために、太陽電池化プロセスの改善方法について議論を行った。その中で、CIGS 太陽電池と CZTSSe 太陽電池の物性と特性値の差を明瞭化し、特性改善のための道筋を示した。

下記に各章でのまとめを記載する。

- ・第3章では、CIGS 吸収層と比較して CZTSSe 吸収層の評価を行った。

CZTSSe の結晶粒は 1~2 μm 程度の大きさであり、1つの結晶粒が CZTSSe 吸収層の表面から裏面まで達しており、結晶粒は十分大きいことがわかった。しかし、CIGS 太陽電池と比較して、CZTSSe 太陽電池の太陽電池特性は低い。ホール効果を評価した結果、CZTSSe の正孔の移動度は、CIGS と比較して、顕著に低いことがわかった。この原因について考察するために PL スペクトルの評価を行った。その結果、CZTSSe の PL スペクトルは、ピークエネルギーから高エネルギー側に尾を引いた形状となった。これは、Spatial potential fluctuation の効果、または、再結合プロセスが、Band to Acceptor (FA) プロセス、または、Donor to Acceptor (DA) プロセスで支配的に行われていることが原因と考えられる。以上から、CZTSSe では、様々な準位にアクセプタ欠陥、ドナー欠陥が高濃度に存在していることが考えられ、生成キャリアの移動度を低下させている原因となっていると考えられる。

- ・第4章では、CZTSSe 吸収層にバンドグレーディング構造を応用した場合の優位性についてデバイスシミュレータ SCAPS を用いて検証した。

検証の結果、ダブルグレーディング構造で最も高い変換効率が得られた。1.1 eV のフラット構造と比較して、 J_{sc} はやや劣るが、 V_{oc} と FF は顕著に向上した。第一の効果に、光吸収層の E_g が高くなることで、空乏層付近の再結合を低減し、 V_{oc} を向上させたことが挙げられる。第二の効果に、光吸収層の E_g が高くなることで光生成キャリアの総量は減少したが、収集効率が大幅に改善したことにより、 J_{sc} の低減を抑制し、FF を向上させたことが挙げられる。

実デバイスにおいて、拡散長がシミュレーション条件より低いことが予想できたので、拡散長を変化させて上記と同パラメータを用いてシミュレーションを用いて計算を行った。その結果、拡散長が大きいときと比較して、 E_{g2} から E_{g3} への正のドリフトの効果を重視する設計となった。拡散長の大小によって、ドリフトの効果を優先する設計にするか、光生成キャリアの総量を増加させる設計にするかを変える必要がある。以上の考え方は、移動度の変化に限らず、拡散長に影響するパラメータ、ライフタイム、欠陥密度、欠陥の種類などに共通することであり、これらのパラメータを把握することで、それぞれの吸収層に

合った最適バンドギャップグレーディング構造を設計することが必要であることがわかった。

・第5章では、CZTSSe 太陽電池の変換効率を向上するために、バッファ層形成前処理（洗浄工程+アニール処理）を新たに加えたので、その効果について記述した。

洗浄工程では、HCl と KCN 洗浄を用いた。HCl 洗浄によって CZTSSe 吸収層表面の酸化物を除去、KCN 洗浄によって、CZTSSe 表面の異相を除去した。その結果、これらの洗浄により、漏れ抵抗の低いセルの発生の抑制と太陽電池特性の改善に成功した。

CZTSSe 吸収層に 150°C から 250°C のアニールを加えることによって、太陽電池特性、ダイオードパラメータが改善した。この温度領域のアニールによって、非輻射再結合となる欠陥が減少し、また、吸収層のキャリア濃度が向上していることがわかった。SIMS 評価の結果、裏面からの Na の拡散が促進されていることがわかり、キャリア濃度の変化は、Na 効果によるという考えに至った。300°C のアニールを加えると、250°C のアニールと比較して、PL 発光強度、ライフタイムが低下し、また、キャリア濃度が低下することがわかった。高温のアニール処理を加えることで、Zn_{Cu} のようなドナー性の欠陥が増加したことが原因に挙げられる。一方で、正孔の移動度は、300°C でも増加していくことがわかった。これは、アニール処理の効果により、Spatial potential fluctuation の影響が低減されたからだと推測した。

・第6章では、CZTSSe 太陽電池の変換効率を向上するために、(Zn,Mg)O バッファ層を用いて、CBO 制御と短波長の改善を試みた。

まず初めに、デバイスシミュレータ SCAPS を用いて、CBO の値によって太陽電池特性がどのように変化するかをシミュレーションを用いて計算した。その結果、CBO が +0.4eV のところで、spike の影響を受けて J_{sc} が顕著に低下することがわかり、この CBO が +0.4eV という数字をバッファ層と吸収層の CBO が 0 になる場所を探すための重要な指標とした。

次に、(Zn,Mg)O をバッファ層に用いた CZTSSe 太陽電池を作製し、実デバイスを用いて、バンドオフセットの最適化を試みた。このとき作製した ref セルとなる CdS をバッファ層とした CZTSSe 太陽電池は変換効率が 7% 程度であった。一方で、(Zn,Mg)O をバッファ層として用いた CZTSSe 太陽電池は、変換効率が 3% 以下であった。太陽電池特性の内訳を見ると、特に、J_{sc} が ref セルに対して低いことがわかり、その原因は、スパッタリングダメージと表面反射であることがわかった。

(Zn,Mg)O バッファ層を用いた CZTSSe 太陽電池の高効率化を行うために、アニール処理によって成膜時に生じたスパッタリングダメージを除去する方法と、薄い緩衝膜を挿入してスパッタリングダメージを抑制する方法を検討した。CIGS 太陽電池で実績のあるアニール処理を行ったが、太陽電池特性は全て低下する結果となり、望ましい効果は得られなかった。次に、スパッタリングダメージを抑制するために、(Zn,Mg)O をスパッタリングする前

に緩衝膜として CdS を 10nm 形成した。この積層膜をハイブリッドバッファとした。ハイブリッドバッファを採用することで、ref セルと同等の変換効率を得た。内訳をみると、 V_{oc} と FF に関しては ref セルより高くなった。その理由は、CdS より抵抗率が高く、更に均一性が高い(Zn,Mg)O 膜を TCO と CZTSSe 間に存在することで、漏れ電流の成分が減少したからだと考えられる。 J_{sc} に関しては、ref セルより低くなったのは、スパッタリングダメージと反射の影響である。更なる特性の改善のために、スパッタリングダメージ抑制を目的とした CdS の膜厚調整、反射率を低減するために反射防止膜である MgF_2 の形成を行った。その結果、ハイブリッドバッファ層下層の CdS 膜厚を 20nm、 MgF_2 の膜厚を 120 nm にすることで、ref としていた CdS をバッファ層として用いたセルより高い変換効率を得られた。これは短波長感度の向上に伴う J_{sc} の向上によるものである。

CBO が 0 となる(Zn,Mg)O バッファ層の E_g は、(Zn,Mg)O バッファセルでは、3.9 eV であるのに対して、ハイブリッドバッファセルでは、3.7eV であった。この差は、CdS を挿入したことによって生じた差なのか、また、(Zn,Mg)O バッファ層を形成する際に生じたスパッタリングダメージによる影響なのかは現在のところは明らかになっていない。第一原理計算と PES/IPES 分析結果から CBO が 0 となる(Zn,Mg)O の E_g を計算した。その結果、第一原理計算では 3.51eV、PES/IPES 分析結果では 3.38eV となった。それぞれの評価方法で値が異なるため、今後、真値を求めるために更なる評価と分析が必要とされる。

7.2 CZTSSe 太陽電池の量産化への展望

本研究では、CZTSSe 太陽電池の量産化に向けて、高効率化を行うための要素技術の開発を行ってきた。本研究の成果として、5%程度だった変換効率を 10%以上に改善することができたことが挙げられる。しかし、この CZTSSe 太陽電池を量産化するためにはまだまだ多くの課題が残っている。2020 年に量産化をすることを目標とした場合を想定し、量産化に向けての考察を行った。

まず、一つ目に挙げられる大きな課題としては、変換効率が他の太陽電池モジュールと比較して、顕著に低いということがある。CZTSSe の材料費自体が安価であっても変換効率が顕著に低いことは問題になる。ここで一つの例を挙げて考察する。CZTSSe 太陽電池が現状のセルの最高変換効率に近い 12%でモジュールを生産ができたとする。一方で、CIGS 太陽電池においては、2014 年現在 14%でモジュールの量産化が行われている。この 2 種類のモジュールを用いて、同じ電力容量の太陽光発電システムを設置すると考えると CZTSSe の方が、CIGS と比較してモジュールの台数が増えることになる。CZTSSe は In と Ga を使用しないことから、CIGS と比較して、吸収層作製のために使用する材料の費用は削減できる。しかし、モジュール台数が増加すると、モジュールの部材であるアルミ枠、端子ボックス、モジュールを設置するための架台の費用が追加で必要となり、総合的に見

たとき、システムの設置コストが余分にかかってしまうことになる。かつて、a-Si 太陽電池が、結晶系 Si 太陽電池に比べて、使用材料が少ないということで注目されていたが、上記した理由で衰退することとなった。そのため、CZTSSe 太陽電池を他の太陽電池に置き換えるためには、CIGS 太陽電池または CdTe 太陽電池と同等の出力を達成しなければならない。

二つ目に挙げられる課題としては、モジュール化に向けた素子の大型化である。現在、主流となっている結晶 Si 系太陽電池においても小型のセルから、156cm 角の大きさに拡大をするだけで非常に大きな労力を要してきた。CZTSSe 太陽電池は、CIGS 太陽電池と類似したモジュール構造で量産化を想定されているため、結晶 Si 系太陽電池セルよりも、非常に大きなサイズでセルの大型化を行わなければならない。よって、将来の生産を見越して、小型セルならではの構造設計ではなく、大型化を見越した構造設計を考えていかなければならない。

三つ目の課題に、長期信頼性があげられる。現状、CZTSSe 太陽電池の長期信頼性の研究は行われていない。太陽光モジュールは、太陽光をエネルギーとするため、当然、屋外に設置されることとなる。つまり、屋外暴露という非常に劣悪な環境に設置されることとなる。また、2014 年現在、ほとんどの太陽電池メーカーがモジュールの保証期間を 15 年間としているため、非常に厳しい品質審査を合格しなくならなくなった。モジュールの品質試験には、耐高温耐高湿試験 (85°C/85%)、熱ショック試験 (-40°C~80°C)、ホットスポット試験、荷重試験等、その他多数の環境試験が挙げられる。モジュールを製品化するためには、これらの環境試験を全て合格しなければならない。

上記に記載した課題以外にも、生産ラインで高歩留まりを確保すること、外観の優位性など量産化のためには多くの課題があるが、ここでは、上記の大きな 3 つの課題だけを考えて場合、2020 年の量産化を想定したときにどのような時間軸で開発を進めるべきなのかを 2020 年から逆算をして考える。まず、製品を販売するためには、その地域の認証機関からの認証を取得する必要がある。認証機関は、日本だと JET、米国だと UL が挙げられる。通常、新製品の認証を得るためには、認証機関または代理の試験期間において半年以上の環境・品質試験を行う必要がある。このときに、品質試験を行うモジュールは実際に量産化に用いる生産ラインで作製したものをを用いなければならない。よって、少なくとも 2019 年末までには、CZTSSe 太陽電池モジュールの変換効率が他の太陽電池モジュールと同等レベルであり、なおかつ、大型化にも成功をしておかなければならない。2020 年の目標が変換効率 20%、モジュール価格が 45 円/W であるため、2019 年には、これらの目標値を達成する必要がある。非常に厳しい目標ではあるが、従来の太陽電池モジュールでは、劇的な変換効率の改善とコストダウンが見込めないため、CZTSSe 太陽電池モジュールの開発を積極的に進める必要がある。

付録

付録① 評価装置一覧

SEM : SU-1500 (HITACHI 製)

TEM : H-9000NAR (日立ハイテクノロジーズ製) MST 評価

AFM : SPM-9700 (SHIMADZU 製)

EDS : Product x-act (HORIBA 製)

XRD, GI-XRD : XPert PRO (PANalytical 製)

ラマン分光光度計 : NRS-3000 シリーズ (日本分光製)

ホール効果 : 8400 Series (東陽テクニカ製)

PL, TR-PL : 小型近赤外蛍光寿命測定装置 C12132 (HAMAMATSU)

ソーラーシミュレータ : TriSOL Solar Simulator (OAI 製)

分光感度測定器 : CEP-25RR (分光計器製)

クライオスタット : (理工貿易製)

LCR メーター : 4284A (HEWELETT PACKARD 製)

SIMS : PHI ADEPT1010 (アルバック・ファイ製) MST 評価

表面形状測定装置 : DektakXT (BRUKER 製)

シート抵抗測定器 : Resistivity Processor Model Σ -5+ (NPS 製)

反射率・透過率測定器 : UV-3100 (SIMADZU 製)

HAADF-STEM : JEM-ARM200F (日本電子製) MST 評価

付録② 高効率 CZTSSe 太陽電池の作製

第 5 章から第 6 章にかけて、CZTSSe 太陽電池の高効率化に向けての検討を行ってきた。本研究を進めていく上で、ソーラーフロンティア社の CZTSSe 吸収層の高品質化が行われてきた。それと同時に、本論文では記述をしていないが、①CZTSSe 層の高品質化に伴うアニール条件の微調整、②ハイブリッドバッファ層の下層となる CdS 層の成膜条件の改善、③ ZnO 形成時の条件変更によるスパッタリングダメージの低減、④取り出し電極の設計見直し、を同時に行ってきた。

①アニール温度を 200°C から 150°C に変更

②CdS 形成の CBD レシピ変更

<変更前> CBD のバスの温度 : 60°C

(CH₃SOO)₂Cd 0.0116M / H₂NCSNH₂ 0.05M / CH₃COONH₄ 0.1M / NH₄OH 0.4M

<変更後> CBD のバスの温度 : 80°C

CdSO₄ water(3/8) 0.00098M // H₂NCSNH₂ 0.05M / NH₄OH 2.05M

③ZnO のスパッタリング条件変更

<変更前> WP : 0.25 Pa / RF POWER : 100W / Sputtering time : 20 min

<変更後> WP : 0.1 Pa / RF POWER : 50W / Sputtering time : 35 min

④取り出し電極の設計見直し

NiCr 50 nm / Al 250 nm から Al 750 nm に変更

本研究で得られた最高変換効率の J-V 特性を図 7.1、太陽電池特性とダイオードパラメータを表 7.1、EQE を図 7.2 に示す。セルの面積は、active area で 0.118 cm²であった。

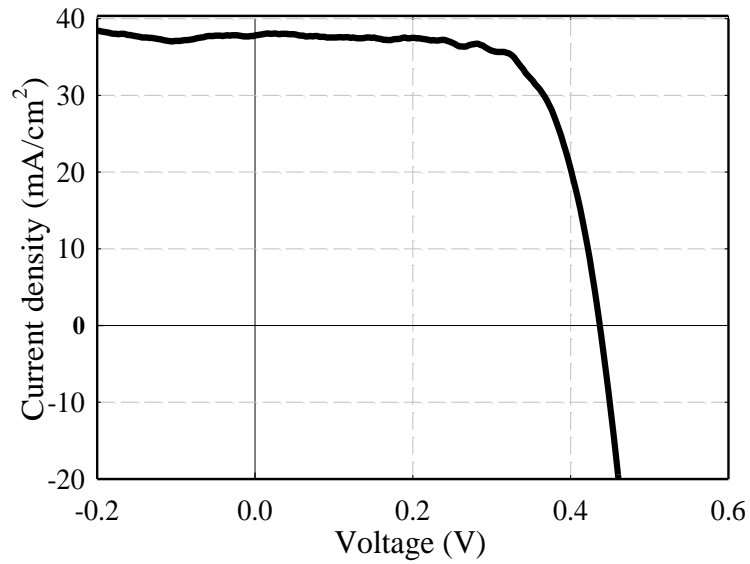


図 7.1 立命館での最高変換効率セルの J-V 特性

表 7.1 立命館での最高変換効率セルの太陽電池特性とダイオードパラメータ

J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	n	J_0 (A/cm ²)	R_s (Ω cm ²)	R_{shunt} (Ω cm ²)
37.8	0.437	0.694	11.5	1.47	3.6×10^{-7}	0.339	536

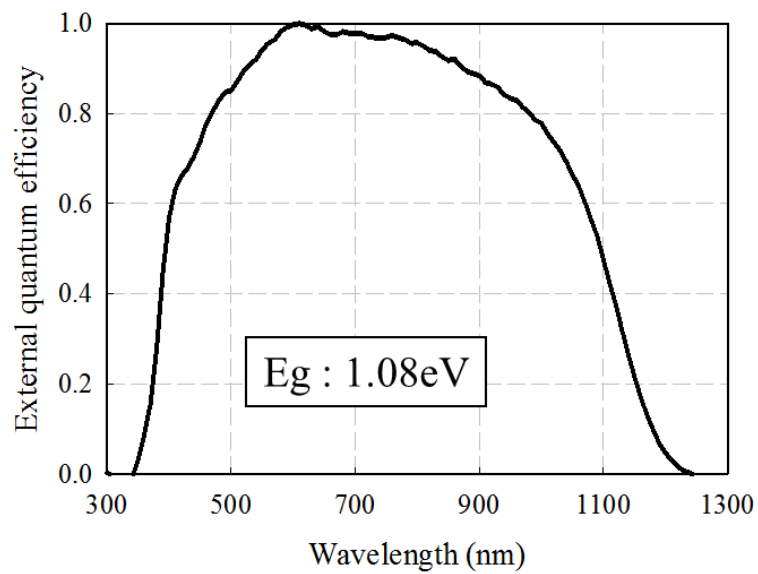


図 7.2 立命館での最高変換効率セルの EQE

セル構造は、 MgF_2 (100nm) / Al (750nm) / ZnO:Al (300nm) / ZnO (50nm) / CdS (10nm) / CZTSSe / Mo / SLG であり、まだ、(Zn,Mg)O バッファ層を適用していない。今後、(Zn,Mg)O バッファ層を導入することで、更なる高効率化が期待できる。

世界最高変換効率 12.7%には及ばなかったが、高い変換効率の実現ができており、世界的にみても高いレベルで研究をしていることが証明できた。

謝辞

本研究の遂行及び論文作成にあたり、研究内容についてご指導、ご鞭撻を賜りました立命館大学理工学部 高倉秀行教授、福井正博教授、峯元高志准教授に深く感謝を致します。

本研究は、「NEDO 太陽光発電システム次世代高性能技術の開発 CIS 系薄膜太陽電池研究開発」にて実施されており、研究助成に深く感謝いたします。

本研究を通じて、CZTSSe 基板を提供して頂き、また、技術的なご指導をして頂きましたソーラーフロンティア株式会社の田中良明様、加藤拓也様、杉本広紀様、酒井紀行様に深く感謝致します。また、本研究プロジェクトにおいて多岐にわたるご指導を頂きました産業技術総合研究所太陽光発電工学研究センター 仁木栄研究センター長様、柴田肇様、反保衆志様、鹿児島大学 寺田教男教授、光永将宏様、筑波大学 秋本克洋教授、櫻井岳暁准教授、龍谷大学 和田隆博教授、前田毅様、東京工業大学 山田明教授に深く感謝いたします。

本研究にあたり、ラマン分光評価の際にご協力いただきました大阪大学池田茂准教授に深く感謝いたします。

本研究に関する副論文の提出にあたり、研究内容と英文についてのアドバイスをして頂いた立命館大学 Jakapan Chantana 氏、唐澤国氏に深く感謝いたします。

最後に、本研究において、数々のご協力を頂いた峯元研究室の学生、特に、村田雅氏、松尾寿大氏に深く感謝を致します。

研究業績目録

A. 学術誌発表論文

1. “Phosphorous Gettering on Spherical Si Solar Cells Fabricated by Dropping Method”
D. Hironiwa, T. Minemoto, C. Okamoto, H. Takakura, Y. Hamakawa
Jpn. J. Appl. Phys., 45 6A (2006) 4939-4942.
2. “Crystal Quality Improvement of CuInS₂ Thin Film by Two Step Fabrication Method with Bismuth addition”
S. Fukamizu, **D. Hironiwa**, T. Minemoto
Applied Mechanics and Materials 372 (2013) 563-566.
3. “Optimum bandgap profile analysis of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with various defect densities by SCAPS”
M. Murata, **D. Hironiwa**, N. Ashida, J. Chantana, K. Aoyagi, N. Kataoka, T. Minemoto
Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 04ER14.
4. “Post-annealing effect on buffer-free CuInS₂ solar cells with transparent conducting Zn_{1-x}Mg_xO:Al films”
K. Okuda, Y. Fujita, J. Chantana, **D. Hironiwa**, T. Minemoto
Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 05FW04.
5. “Simulation of optimum band-gap profile of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells with different optical and defect properties”
D. Hironiwa, M. Murata, N. Ashida, Z. Tang, T. Minemoto
Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 071201.
6. “Sputtered (Zn,Mg)O buffer layer for band offset control in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells”
D. Hironiwa, N. Matsuo, N. Sakai, T. Kato, H. Sugimoto, J. Chantana, T. Zeguo, T. Minemoto
Jpn. J. Appl. Phys. 53, (2014) 106502.
7. “Impact of Annealing Treatment Before Buffer Layer Deposition on Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Solar Cells”
D. Hironiwa, N. Sakai, T. Kato, H. Sugimoto, T. Zeguo, J. Chantana, T. Minemoto
Thin Solid Films, In press, (2014).

8. “Raman scattering peak position of Cu(In,Ga)Se₂ film to predict its near-surface [Ga]/([Ga]+[In]) and open-circuit voltage”
J. Chantana, **D. Hironiwa**, T. Watanabe, S. Teraji , K. Kawamura, T. Minemoto
Thin Solid Films, publish on website.

9. “Investigation of Cu(In,Ga)Se₂ absorber by time-resolved photoluminescence for improvement of its photovoltaic performance”
J. Chantana, **D. Hironiwa**, T. Watanabe, S. Teraji , K. Kawamura, T. Minemoto
Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 130, (2015) 567-572.

10. “Controlled back slope of Ga/(In+Ga) profile in Cu(In,Ga)Se₂ absorber fabricated by multi layer precursor method for improvement of its photovoltaic performance”
J. Chantana, **D. Hironiwa**, T. Watanabe, S. Teraji , K. Kawamura, T. Minemoto
Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 130, (2015) 223-228.

11. “Evaluation of Junction Quality of Buffer-Free Zn(O,S):Al/ Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells”
Y. Mizumoto, J. Chantana, **D. Hironiwa**, A. Yamamoto, K. Yabuki, A. Nakaue, T. Minemoto
Appl. phys express accept. (2014).

12. “Influence of conduction band minimum difference between transparent conductive oxide and absorber on photovoltaic performance of thin-film solar cell”
M. Murata, J. Chantana, N. Ashida, **D. Hironiwa**, T. Minemoto
Jpn. J. appl. phys accept. (2015).

13. “Evaluation of sputtering damage in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells with CdS and (Cd, Zn)S buffer layers by photoluminescence”
N. Matsuo, **D. Hironiwa**, J. Chantana, N. Sakai, T. Kato, H. Sugimoto, T. Minemoto
Jpn. J. appl. phys accept. (2015).

14. “Application of multi-buffer layer of (Zn,Mg)O/CdS in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells”
D. Hironiwa, J. Chantana, N. Sakai, T. Kato, H. Sugimoto, T. Minemoto
Curr. Appl. Phys. 15 (2015) 383-388.

※学術誌発表論文#1,3,4,5,6,12,13 の著作権は、応用物理学会に帰属します。

B. 国際会議発表

1. “Phosphorus gettering for spherical Si solar cells”
D. Hironiwa, C. Okamoto, T. Minemoto, M. Murozono, H. Takakura, Y. Hamakawa
Technical Digest of International PVSEC-15, (2005) pp.1291-1292
2. “Impact of phosphorus gettering on spherical Si crystals”
T. Minemoto, **D. Hironiwa**, H. Takakura
Proceedings of 21th ECPSEC, (2006) pp. 965-968
3. “Crystal Quality Improvement of CuInS₂ Thin Film by Two Step Fabrication Method with Bismuth addition”
S. Fukamizu, **D. Hironiwa**, T. Minemoto
2013 the 2nd International Conference on Advance Materials Design and Mechanics
4. “Post-annealing effect on buffer-free CuInS₂ solar cells with transparent conducting Zn_{1-x}Mg_xO:Al films”
K. Okuda, Y. Fujita, J. Chantana, **D. Hironiwa**, T. Minemoto
JSAP-MRS Joint Symposium (2013)
5. “Theoretical analysis of optimum bandgap profile of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with optical and defect properties”
M. Murata, J. Chantana, **D. Hironiwa**, K. Aoyagi, N. Kataoka, T. Minemoto
2013 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2013)
6. “Raman Peak Position of Cu(In,Ga)Se₂ Film for Predication of Ga/(In+Ga) Content near Its Surface and Open-Circuit Voltage”
J. Chantana, **D. Hironiwa**, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, T. Minemoto
2014 European Material Research Society Spring Meeting (Lille, France, 2014)
7. “Impact of Annealing Treatment Before Buffer Layer Deposition on Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Solar cells”
D. Hironiwa, N. Sakai, T. Katou, H. Sugimoto, R. Takai, J. Chantana, T. Minemoto
2014 European Material Research Society Spring Meeting (Lille, France, 2014)

8. “Numerical analysis of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with high defect density layer at back side of absorber”

N. Ashida, M. Murata, **D. Hironiwa**, H. Uegaki, J. Chantana, T. Minemoto

2014 19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (Niigata, Japan, 2014)

9. “Fabrication of superstrate-type Cu(In,Ga)Se₂ solar cells by Lift-off process using transparent back electrode”

H. Arai, **D. Hironiwa**, J. Chantana, Y. Niizawa, T. Minemoto

Global Photovoltaic Conference 2014 (Busan, Korea, 2014)

C. 国内会議発表

1. 「球状 Si 太陽電池におけるリングゲッターリング処理」
廣庭大輔, 岡本親扶, 峯元高志, 室園幹夫, 高倉秀行, 濱川圭弘
第 66 回応用物理学会学術講演会 2005 年
2. 「 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜太陽電池の将来展望」
峯元高志, 廣庭大輔
第 60 回応用物理学関係連合講演会 2013 年
3. 「 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ の欠陥・光学特性と最適バンドプロファイル」
村田 雅, Jakapan Chantana, 廣庭 大輔, 峯元 高志
第 10 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム 2013 年
4. 「 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x,\text{Se}_{1-x})_4$ 太陽電池へのバッファ層形成前のアニール処理効果」
廣庭大輔, 加藤拓也, 杉本広紀, 白間英樹, 田中良明, 高井諒, J. Chantana, 峯元高志
第 61 回応用物理学会春季学術講演会 2014 年
5. 「バッファフリー $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜太陽電池の特性と接合界面」
水本雄太, 廣庭大輔, J. Chantana, 峯元高志
第 11 回「次世代の太陽光発電」シンポジウム 2014 年
6. 「 $\text{ZnO:Al}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 接合のスパッタダメージ依存性」
新井 裕之, 廣庭 大輔, 新澤 雄高, 峯元 高志
第 11 回「次世代の太陽光発電」シンポジウム 2014 年
7. 「フォトルミネッセンスを用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ 太陽電池のスパッタダメージの定量化」
松尾寿大, 廣庭大輔, 石崎雄也, 酒井紀行, 加藤拓也, 杉本広紀, 峯元高志
第 11 回「次世代の太陽光発電」シンポジウム 2014 年