

銅・亜鉛・錫・硫黄から創出するエネルギー変換材料を グラファイト上に実現する技術の確立

所属： 長岡工業高等専門学校 教育研究技術支援センター

助成対象者：神保 和夫

共同研究者：島宗 洋介

所属： 長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科 教授

概要

薄膜太陽電池分野では下部電極に Mo が広く用いられてきた。しかし、既に Mo もレアメタルであり、代替材料の検討が必要である。CZTS 太陽電池の Mo/SLG をグラファイト基板に置き換えて、MgF₂/Al/AZO/CdS/CZTS/Graphite 構造の太陽電池を作製した。CZTS ターゲットを用いて RF スパッタにより NaF/Na:CZTS/CZTS/Graphite の前駆体をグラファイト基板上に準備した。この前駆体を用いて、625 °C, 1 h の硫化を行った。NaF を 20 nm 蒸着した試料で $\eta = 2.37\%$, $V_{oc} = 543$ mV, $J_{sc} = 10.7$ mA/cm², $FF = 40.8\%$ の値を得た。Na/(Na + Cu + Zn + Sn) = 0.030–0.082 の狭い範囲において、効率が得やすい傾向を見出した。今回の実験結果から、Mo/SLG をグラファイト基板に置き換えられる可能性を示した。

abstract

From the early stage of CZTS development, composing of copper (Cu), zinc (Zn), tin (Sn), and sulfur (S), Mo-coated substrates have been used. However, Mo has become a rare metal in recent years. We focus on graphite as a bottom electrode and the substrate. This works is development of the CZTS solar cells with MgF₂/Al/AZO/CdS/CZTS/Graphite structure. The CZTS precursor of NaF/Na:CZTS/CZTS/Graphite was prepared by RF sputtering method using a CZTS and NaF: CZTS target. CZTS films were obtained by

gas-phase sulfurization at 625 ° C for 1 h. J-V measurement of the precursor with a 20 nm thick NaF showed $\eta = 2.37\%$, $V_{oc} = 543$ mV, $J_{sc} = 10.7$ mA/cm², and $FF = 40.8$ %. The cell characteristics tended to be easily obtained in the narrow range of $\text{Na}/(\text{Na} + \text{Cu} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.030\text{--}0.082$. These results suggest that CZTS on graphite with NaF control has the potential for realizing the low cost CZTS solar cell.

研究内容

「背景」 モリブデン (Mo) は薄膜太陽電池の下部電極として開発当初から使われてきた。

¹⁾ 本報告は、次世代へ向けた太陽電池の発展を見据えて、代替電極としてグラファイト上に薄膜太陽電池を形成するためのアプローチである。温室効果ガスの排出の抑制や、脱炭素社会への変革に向けて、太陽電池は再生可能エネルギーの比率を上げるために必要な主力エネルギー源となっている。

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) は、汎用材料である銅 (Cu), 亜鉛 (Zn), 錫 (Sn), 硫黄 (S) を主成分とする太陽電池の光吸収層 ²⁾ であり、バンドギャップは 1.5 eV 付近、構成元素に In, Ga などの稀少元素や、Se, Te などの有毒性元素を含まず、太陽電池のエネルギー変換材料として有望である。1996 年の報告 ³⁾ から 25 年を超えた現在、当時と太陽電池を取り巻く環境は変化している。⁴⁾ CIGS 薄膜太陽電池 ⁵⁾ や CZTS 太陽電池にはガラス系基板上に下部電極として Mo が一般的に用いられてきた。⁶⁾ しかし、近年におけるレアメタルの定義には Mo もすでに含まれており、供給不足や枯渇問題に直面する前に代替材料を検討する必要があると考える。⁷⁾ そこで、グラファイト (C) に着目した。また、1 mm の板材を用いる事で、ガラス基板を必要とせず、下部電極を兼ねた太陽電池を構成する事が可能となる。

「目的」 グラファイトを基板に用いた、新しい構造を持つ薄膜太陽電池において変換効率を向上させる技術の確立を目指した。前駆体の作製は、スパッタ法による緻密な組成制御により、ナトリウムを含む金属組成比率を調整し、作製プロセスの基礎技術開発に取り組んだ。

「結果」 グラファイトに関しては比較的安価である市販ベースの冷間静水圧プレス

(CIP: Cold Isostatic Pressing) 材の表面に、ボイド緩和のためのバフ研磨 (小林研業) を加えて使用した。これまでの薄膜太陽電池はアルカリ成分を含むガラスを主に使用している。特に、ソーダライムガラス (SLG) は、600 °C 前後に軟化点が生じ⁸⁾、この温度帯を超える CZTS 薄膜の挙動やポテンシャルについては不明な点が多い。

これまで使用していた Mo/SLG 基板と異なり、グラファイト基板にはアルカリ成分である Na が含まれていないため、Na 効果⁹⁾が生じない。そこで、あらかじめ前駆体に一定の Na を含有させるべく、NaF/Na:CZTS/CZTS/Graphite 構造の前駆体とした。^[2]

前駆体作製にあたり、2 つの CZTS ターゲットを用意した。1 つは、Na 成分を含まない CZTS ターゲット (Kojundo Chemical Lab.) で、Cu-poor, Zn-rich に組成調整されている。硫化時におけるモフォロジー悪化と、グラファイトへの Na 成分流出を抑制する狙いとしてベース層に用いた。もう 1 つは、Na 源として NaF を混合させた Na:CZTS ターゲット (Toshima Manufacturing)¹⁰⁾ で、金属組成比率は Cu-poor, Zn-rich に調整されている。ターゲットサイズは共に 3 inch ϕ で、Na 成分によるコンタミネーションを防ぐために、別々のスパッタ装置で製膜を行った。ベース層の CZTS には (K-science, KS-701KAM) を用いて、投入電力 50 W, 製膜時間 1 h, 4.0×10^{-1} Pa, Ar 20 sccm, 基板回転速度 6 rpm, T/S 75 mm とした。メイン層は、Na:CZTS ターゲット (Tokki, SPM-303) を用いて、投入電力 80 W, 製膜時間 1 h, 3.5×10^{-1} Pa, Ar 20 sccm, 基板回転速度 30 rpm, T/S 85 mm とした。Na 成分の調整を行うために、NaF を E-B 蒸着法により、膜厚モニタの値で 20, 40, 80nm と製膜し、パラメータとした。また、NaF を蒸着しない試料も作製して 4 つの試料を比較した。

CZTS はそれらの前駆体に硫化を加える二段階作製法にて作製した。硫化処理は、均温熱処理装置 (THERMORIKO, GFA430VN) を用いて、硫化水素 ($N_2 + H_2S$ 5 vol%) 20 sccm を流しながら大気圧で加熱を行った。昇温は 10 °C/min, 降温も 300 °C まで同レートとして、その後自然冷却とした。ラファイトへ前駆体を製膜し 600–750 °C で硫化を行った。

X 線回折の結果より、前駆体については CIP 材自体のメイン及びサブピークのみが検出された。600–750 °C で硫化した試料のいずれにおいても、CZTS のピークである 28.4° (112), 47.3° (204), 56.1° (116) に対応する 3 強線が確認できた。¹¹⁾ また、特に目立つ異相ピークも検出されなかった。各試料について、FE-SEM (Zeiss, Ultra-55) による表面のモフォロジー観察を行った。また、ICP (Shimadzu, ICPS-7510) による組成分析により金属組成比率や Na 比率を求めた。グラファイト基板上に 600 °C を超える硫化温度

η 及び V_{oc} のグラフを示す。また、図 3 には J_{sc} 及び FF のグラフを示した。Na/(Na + Cu + Zn + Sn) = 0.061 までは、 V_{oc} , FF は共に増加傾向にあり η も増加する。 J_{sc} については、11.1–10.7 mA/cm² と僅かに減少している。Na/(Na + Cu + Zn + Sn) = 0.061 を超えるとセル特性は悪化し、Na の過剰供給による影響が明らかである。¹⁶⁾ Na/(Na + Cu + Zn + Sn) = 0.030–0.082 の狭い範囲において、最適な Na 比率が存在する事を示唆している。各セルに対して量子効率測定も行なった。照射光エネルギーは 50 μ W/cm² 一定で、測定波長範囲を 300–100 nm とし、100 mW/cm² のホワイトバイアスを加えて AC 測定とした。その結果、550 nm 付近で最大となり、NaF = 20 nm における最大量子効率は 49.6% となった。400–500 nm 付近では、NaF を蒸着した事により表面付近の CZTS に Na が拡散した事による効果が見られた。¹³⁾ 吸収端は 870 nm 付近とみられる事から、バンドギャップは 1.40–1.43 eV を示した。¹²⁾

「今後」今回の取り組みで、変換効率は 0.78%¹⁷⁾ から 2.37%^[1] に向上した。 FF が 40.8% と低い事から、接合部および結晶端面におけるリーク電流が大きいことを示している。グラファイトに特化した基板表面処理や界面層とのマッチングの必要性があり、安定な界面の提供は、 J_{sc} と V_{oc} の両方を改善する可能性がある。界面の不純物元素の低減は、シャント抵抗を向上させ、電荷再結合を低減することに結び付くと考える。

引用文献

- 1) W. Chen and R. Mickelsen, Proc. Soc. Photo Opt. Instrum. Eng. **248**, 62 (1980).
- 2) M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, D. Hinken, M. Rauer, and X. Hao, Prog. Photovolt. Res. Appl. **30**, 687 (2022).
- 3) K. Ito and T. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 2094 (1988).
- 4) H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **49**, 407 (1997).
- 5) A. Sharmin, K. Kumar, S. M. M. Al Mamun, and M. Hossain, AIP Adv. **12**, 115025

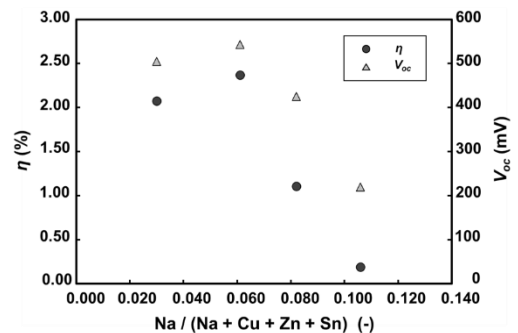


図 2. Na/(Na + Cu + Zn + Sn) の変化に対する、 η 及び V_{oc} のグラフ

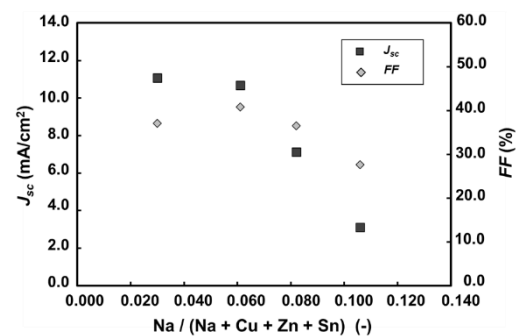


図 3. Na/(Na + Cu + Zn + Sn) の変化に対する、 J_{sc} 及び FF のグラフ

(2022).

- 6) H. Katagiri and K. Jimbo, 37th IEEE PVSC **1**, 003516 (2011).
- 7) M. F. Islam, N. M. Yatim, and M. A. Hashim, J. Adv. Res. Fluid Mech. Thermal Sci. **81**, 73 (2021).
- 8) S. Yeo and Y. W. Lee, J. Nucl. Mater. **515**, 245 (2019).
- 9) H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, Appl. Phys. Express **1**, 041201 (2008).
- 10) S. Tajima, M. Umehara, M. Hasegawa, T. Mise, and T. Itoh, Prog. Photovolt. Res. Appl. **25**, 14 (2017).
- 11) K. Sun, F. Liu, C. Yan, F. Zhoua, J. Huanga, Y. Shenb, R. Liu, and X. Hao, Solar Energy Mater. Solar Cells **157**, 565 (2016).
- 12) K. J. Tiwari, R. Chetty, R. C. Mallik, and P. Malara, Sol. Energy **153**, 173 (2017).
- 13) T. Fukano, S. Tajima, and T. Ito, Appl. Phys. Express **6**, 062301 (2013).
- 14) K. Jimbo, NSG F. Mat. Sci. Eng. Rep. **2021**, 12 (2021).
- 15) D. Aaron, R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, Prog. Photovolt. Res. Appl. **20**, 6 (2012).
- 16) H. Ehira, K. Jimbo, and H. Katagiri, AIP Conf. Proc. **1865**, 050004 (2017).
- 17) K. Jimbo, Y. Shimamune, and H. Katagiri, The 67th JSAP Spring Meeting 2020, 14a-PA5-9 (2020).

本助成に関わる成果物

[論文発表]

- [1] Kazuo Jimbo and Yosuke Shimamune, "CZTS solar cells on graphite without Mo-coated glass substrate" Jpn. J. Appl. Phys. **62** (2023) SK1009.

[ポスター発表]

- [2] Kazuo Jimbo and Yosuke Shimamune, "Development of CZTS solar cells on graphite", PVSEC-33 (Photovoltaic Science and Engineering Conference), Wep-32-46, Nagoya (Japan), 2022.