

Cu₂ZnSn(S_xSe_{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**The effect of annealing process before buffer layer deposition on Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ solar cell**立命館大学¹、昭和シェル石油² ○廣庭 大輔¹,酒井紀行²、加藤 拓也²、杉本 広紀²、高井 諒¹、Jakapan Chantana¹、峯元 高志¹Ritsumeikan University¹, Showa Shell Sekiyu K.K.² ○Daisuke Hironiwa¹Noriyuki Sakai², Takuya Katou², Hiroki Sugimoto², Ryo Takai¹, Jakapan Chantana¹ and Takashi Minemoto¹

E-mail: hironiwa@fc.ritsumei.ac.jp

【はじめに】 現在、Cu(In,Ga)Se₂(CIGSe)は、20 %以上の変換効率が達成されており、化合物薄膜太陽電池の中で、最も高い変換効率を達成できる材料である。しかし、レアメタルである In を含んでいることから、将来的に、材料の供給難が懸念されている。このような背景から、In フリーの Cu₂ZnSn(S,Se)₄(CZTSSe)太陽電池が注目を集めている。しかし、CZTSSe の現在の最高変換効率は 12.6 %であり、CIGSe と比較して、大きく劣っている。現在、報告されている CZTSSe 太陽電池は、CIGSe 太陽電池の技術を流用しているものが殆どである。CZTSSe と CIGSe は、物性的に類似していない点が多くある。そのため、更なる高効率化のためには、CZTSSe 用のセルプロセスの開発が必要であると考えられる。その第一段階として、アニール処理による高効率化とその効果についての調査を行ったので報告する。

【実験内容】 昭和シェル石油社で作製された CZTSSe 薄膜を用いて、Al-NiCr/ZnO:Al(AZO)/CdS/CZTSSe/Mo/ソーダライムガラス構造の太陽電池セルを作製した。まず、CZTSSe 薄膜の洗浄を行うために、HCl と KCN 溶液でエッチングを行った。その後、化学析出法によって、バッファ層となる CdS を 60 nm 形成した。RF マグネトロンスパッタリング法によって透明導電膜となる AZO を 300 nm、抵抗加熱蒸着法によって Al-NiCr 電極を形成し、太陽電池セルとした。このとき、作製した太陽電池のアクティブエリアは 0.12 cm²であった。今回の実験では、バッファ層である CdS を形成する前に、100～300 °C のアニール処理 (N₂ 雰囲気) を行い、CZTSSe 太陽電池の変換効率の改善を試みた。これらの条件でアニールを施した CZTSSe 薄膜をフォトルミネッセンス(PL)で、太陽電池セルをソーラーシミュレータ下での電流-電圧特性と外部量子効率(EQE)によって評価し、アニールによって太陽電池特性が改善した原因について調査を行った。C-V 特性等の他の方法での評価結果については学会にて報告する。

【結果と考察】 図 1 に、横軸にアニール温度、縦軸に CZTSSe の変換効率(η)をプロットしたグラフを示す。アニール温度が 200°C のとき η が最も高くなった。アニールなしのセルと比較して、全ての太陽電池特性 (短絡電流密度 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF)) において改善が見られた。アニールなしセルと最適温度でアニールしたセルの EQE を比較した結果、CZTSSe 薄膜のバンドギャップがアニール処理を加えることにより、1.07 eV から 1.04 eV に変化していることがわかった。これは、S/(S+Se)比が、0.14 から 0.08 に低下したことに相当し、S が脱離していることが考えられる。次に、CZTSSe 基板の PL スペクトルを評価した。その結果、アニール処理を行うことで、PL のピーク強度が増加した。これは、非輻射再結合として働く欠陥の密度が低下したからだと考えられる。また、この PL のピーク強度と η に相関性があることがわかった (図 2)。アニール処理によって、非輻射再結合となる欠陥が減少したことが、特性向上の主となる原因であることがわかった。

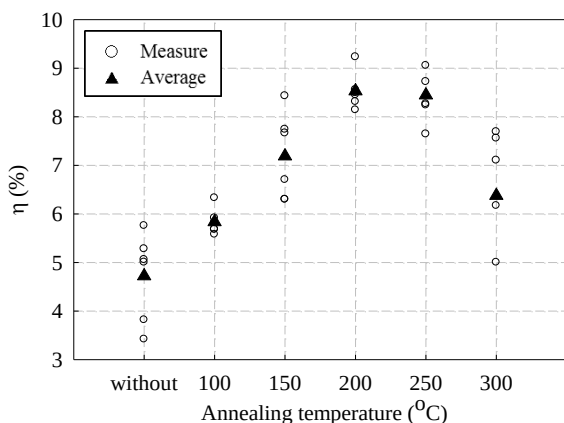


図 1. CZTSSe 太陽電池の変換効率とアニール温度

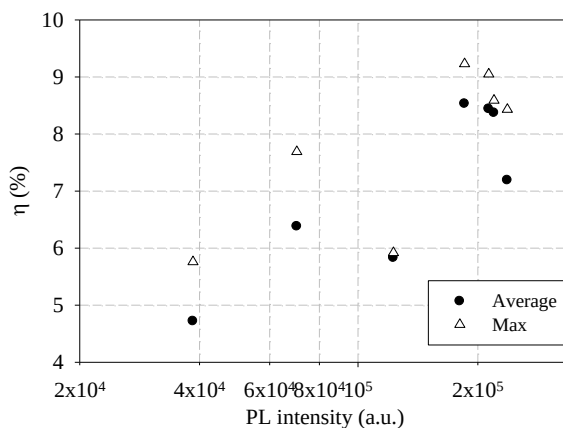


図 2. CZTSSe 太陽電池の変換効率と PL 強度

謝辞：本研究は、NEDO の“太陽光発電システム次世代高性能技術の開発”の下で行われた。