

スプレー熱分解法による $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ 薄膜太陽電池の作製

Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ Thin Film Solar Cells Using Spray Pyrolysis Method

大阪大学

○藤川祥太郎、Nguyen Thi Hiep、原田隆史、中西周次、池田茂

Osaka University

○Shotaro Fujikawa, Nguyen Thi Hiep, Takashi Harada, Shuji Nakanishi, Shigeru Ikeda*

*E-mail: sikedata@chem.es.osaka-u.ac.jp

[はじめに] 結晶シリコン系太陽電池や $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 系化合物薄膜太陽電池に代わる新規太陽電池材料として4元系カルコゲナイド化合物 ($\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$) が注目されている。中でも $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) は広く知られているが、CZTSのSnをGeに置き換えた $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ (CZGS) も地殻中に豊富な元素のみで構成されている点や高い吸収係数を持っている点から、新たな光吸収材料として期待されている。また、CZGSは2.0 eVを超える広いバンドギャップを有しており、高効率タンデム型太陽電池のトップセルとしても理想的である。

われわれは、化合物半導体の非真空製膜法として、スプレー熱分解法に注目して、これまでにさまざまな薄膜を合成してきた。この方法は、大気下での高速製膜が可能であるうえ、スプレー溶液の濃度を変化させることで、容易に薄膜組成を調整できる利点がある。本研究では、このスプレー熱分解法を用いたCZGS薄膜の製膜とそのデバイス特性を検討した。

[実験] 所定濃度の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 GeO_2 、 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ を含む水溶液を、320 °Cに加熱したMoコートガラス基板に噴霧し、前駆体薄膜を作製した。この前駆体薄膜を、硫黄粉末と共にガラス管に減圧封入し、600 °Cで所定時間、熱処理を行うことでCZGS薄膜を得た。さらに、CdSをCBD法で、 ZnO:ITO をスパッタリングで堆積し、最後にAlを蒸着して、Mo/CZGS/CdS/ ZnO:ITO :Al構造の太陽電池を作製した。作製したCZGS薄膜の物性は、SEM、ICP、XRD、Raman等により評価した。

[結果] 得られた前駆体薄膜のRamanスペクトル分析を行ったところ Cu_{2-x}S に帰属されるピークのみが確認された。いっぽう、この前駆体薄膜を硫黄を含むアンブル中で熱処理すると、CZGSに特徴的なピークが観測された。硫化処理後の薄膜のXRD測定の結果を見ても、前駆体薄膜には無い明瞭なCZGS由来の回折線が見られた。

得られたCZGS薄膜をもとに作製した太陽電池の光照射時 (AM 1.5G) および暗時のJ-V曲線を図1に示す。短絡電流密度が小さい太陽電池しか現状では得られていないが、いくつかのデバイスで有意な特性が得られ、最大0.8%の変換効率を得た。デバイスのEQEスペクトルの立ち上がりは、CZTSブルーシフトしており、ワイドバンドギャップ化されていることも確認された。

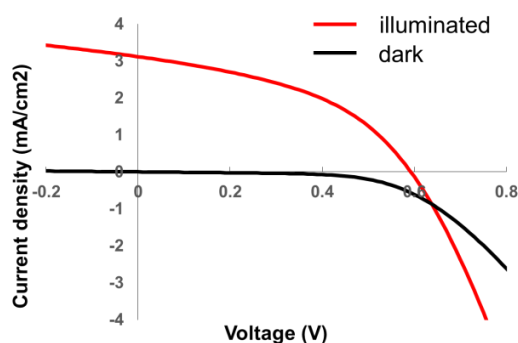


図1 CZGS 薄膜をもとに作製した太陽電池の J-V 曲線

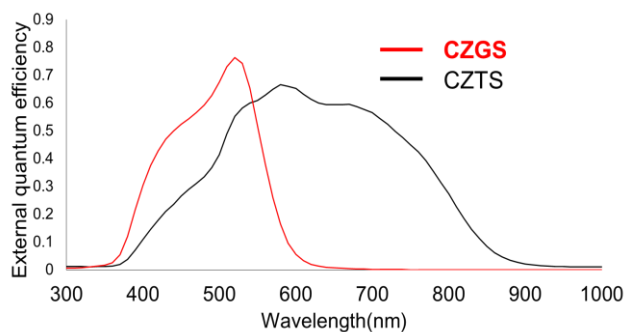


図2 CZGS、CZTS 太陽電池の EQE スペクトルの比較