

飽和蒸気圧硫化法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜太陽電池の作製 Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cells by sulfurization under saturated vapor pressure

信州大¹、長野高専² ○小坂一友¹、今井靖¹、百瀬成空²、Myo Than Htay¹、橋本佳男¹
Shinshu Univ.¹ and NIT Nagano Coll.² Kazutomo Kosaka[○], Osamu Imai¹, Noritaka Momose²,
Myo Than Htay¹, and Yoshio Hashimoto¹
E-mail : 21w2029k@shinshu-u.ac.jp(小坂), myoth@shinshu-u.ac.jp(Myo)

【はじめに】

近年、地殻中に豊富な元素のみで構成されている $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜太陽電池への期待が高まっている。しかしながら、現在の変換効率が理論変換効率よりも低いことが課題であり^[1]、短絡電流密度と開放電圧の改善が求められている。特性悪化の主な要因の一つとして、高品質な CZTS 薄膜の形成が難しいことがあげられる。本研究では、特定温度における硫黄の飽和蒸気圧で硫化する飽和蒸気圧硫化法によって、高品質な CZTS 薄膜の作製を検討し、デバイス特性への影響を調査した。

【実験方法】

CZTS 薄膜は、スパッタリング法により Mo をコーティングしたソーダライムガラス基板上に Cu-Zn-Sn 合金プリカーサを堆積させたものを、飽和蒸気圧硫化法を用いて作製した。特定反応温度における硫黄の導入量を過剰に設定し、真空状態で密閉したアンブルの中で加熱反応することで過飽和の蒸気圧を得た。本実験では反応温度 (470~590 °C) を制御して硫黄蒸気圧 (1.0~4.3 atm) を調整した試料について調査した。CZTS 薄膜太陽電池の構造は SLG/Mo/CZTS/CdS/ In_2O_3 である。

【結果と考察】

図 1 に飽和蒸気圧硫化法で作製した CZTS 薄膜 (470 °C, 1.0 atm、485 °C, 1.5 atm、540 °C, 3.3 atm、590 °C, 4.3 atm) の EPMA 組成比を従来の方法で作製した試料(590 °C, 1.5atm)と比較して示した。本飽和蒸気法では気圧の上昇と共に Cu/(Zn+Sn)及び(Cu+Zn+Sn)/S 比が減少する傾向が確認された。一方、Zn/Sn 比は低い気圧ではばらつきが大きく、気圧の上昇と共にばらつきが抑制され Sn の含有量が低下する結果が得られた。最も高い過飽和蒸気圧の条件 (590 °C, 4.3 atm) では、従来の試料に比べ、更に Cu-Poor の膜が得られていることが分かった。図 2 にデバイス特性と外部量子効率の結果を示した。従来のデバイス (590 °C, 1.5 atm) では、短絡電流密度が 12.2 mA/cm²、開放電圧が 567 mV であったのに対し、本飽和蒸気法の 590 °C, 4.3 atm 条件で作製したデバイスは短絡電流密度が 17.9 mA/cm²、開放電圧が 621 mV となり、両方に大きな改善が見られ、光電変換効率も 1.5 倍以上向上した。外部量子効率の結果からは、高い過飽和蒸気圧条件で作製したデバイスは従来より、長波長側での効率の改善が認められており、主に CZTS 光吸収膜の結晶性の向上が特性の改善に寄与していると考えられる。

【参考文献】

[1] Y.Chang et al., nature energy 3,(2017)764

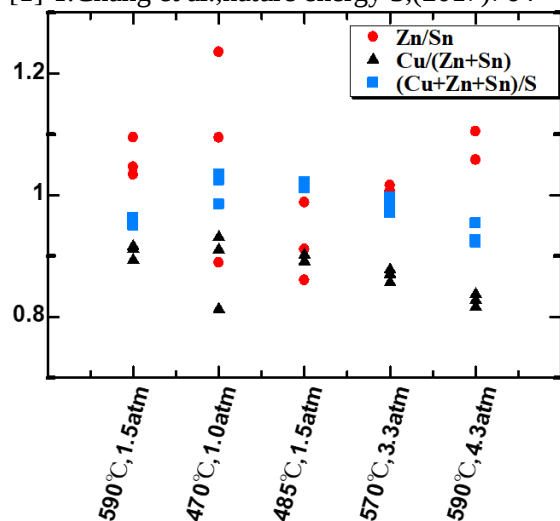


図 1 EPMA による CZTS 薄膜の組成比

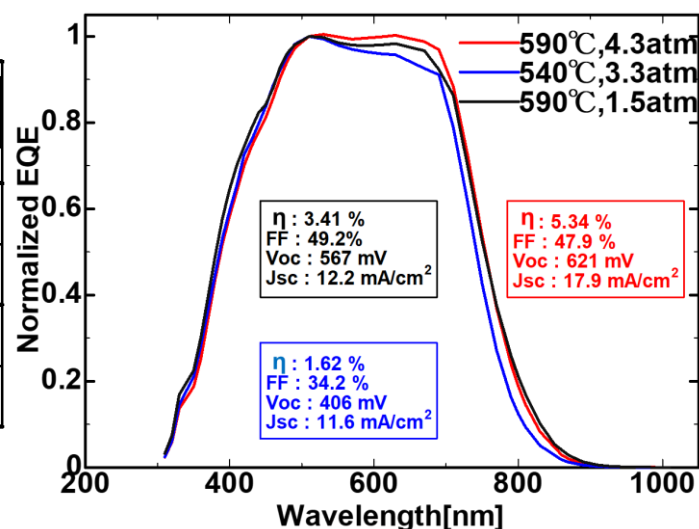


図 2 デバイス特性と外部量子効