

## PVSEC-26 Photovoltaic Science and Engineer Conference

辻 健 助

Kensuke TSUJI

物質化学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

2016年10月24日~28日に開催されたPVSEC-26に参加し、私は「 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge},\text{Sn})(\text{S},\text{Se})_4$  solar cells prepared by slit coating and sintering process」というタイトルでポスター発表を行った。

### 2. 研究背景

近年  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) 太陽電池で変換効率 20%以上が達成され CIGS 太陽電池を商品化する企業が増加している。しかし CIGS 太陽電池はレアメタルを材料に使っているために今後資源的制約が予想される。そこでレアメタルフリー太陽電池である  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) 太陽電池が注目されている。片桐らのグループでは CZTS 太陽電池でスパッタ・硫化法を用いて 6.7% の変換効率を達成している。また IBM のグループで吸収層の作製方法にヒドラジン法を用いて  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTSSe) 太陽電池を作製し 12.6% の変換効率を達成した。また我々は非真空法の堆積プロセスで CZTSSe 膜の作製を行なった。我々は固体粒子を溶媒中に分散させて、基板上にコーティングを行い吸収層を作製するためそのインクの形成を行った。スクリーン印刷及び高圧焼結により CZTSSe 薄膜を作製し CZTSSe 太陽電池で 2.1% の変換効率を達成した。最近の我々の研究では、 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})\text{Se}_4$  (CZGTSe) 固溶体を作製し Ge の含有量を増加させることによりバンドギャップが  $x=0.0$  の時 0.99 eV から  $x=1.0$  の時 1.35 eV まで直線的に増加していくことを確認した。その後スクリーン印刷及び高圧焼結法により CZGTSSe 太陽電池を作製し 2.68% の変換効率を達

成した。しかしスクリーン印刷及び高圧焼結法には吸収層に凸凹になってしまうという問題点があった。そこで我々はスリットコーティングおよび焼結法を用いて CZGTSSe 太陽電池を作製した。

### 3. 実験

#### 3.1 実験操作

##### CZGTSSe 粉末の作製

$\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Se}$  を  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})(\text{S},\text{Se})_4$  の化学量論比で秤量した。その時  $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Ge} : \text{Sn} : \text{S} : \text{Se} = 1.9 : 1.25 : x : 1-x : 1.8 : 2.7$  の比とした。この時の組成は  $\text{Cu}$  不足,  $\text{Zn}$  過剰な組成でこれは片桐らのグループによって変換効率 MAP が報告されている。この後粉末を遊星ボールミルにより  $\text{N}_2$  ガスに置換し 1000 rpm で 5 時間混合, 粉碎した。

##### CZGTSSe 薄膜の作製

$\text{N}_2$  ガス雰囲気中で遊星ボールミルにより試料粉末と有機溶媒を 800 rpm で 10 時間混合粉碎した。これにより作製したインクをスリットコーティング法を用いて吸収層を作製した。その後有機溶媒を飛ばすため  $110^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  ガス雰囲気下でアニールを行った。その後 5% の硫化水素ガス雰囲気中で  $550^\circ\text{C}$  で補足原料として  $\text{Sn}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Ge}$  粉末を用いて焼成を行なった。この時作製した CZGTSSe 薄膜は大よそ  $1.5 \mu\text{m}$  であった。

##### CZGTSSe デバイスの作製及びその評価

我々は  $\text{Au}/\text{ITO}/i\text{-ZnO}/\text{CdS}/\text{CZGTSSe}/\text{Mo}/$  ソーダライムガラス (SLG) の構造で CZGTSSe 太陽電池デバイスを作製した。このとき CdS は化学浴積法 (CBD) で 75 nm を堆積し,  $i\text{-ZnO}$ , ITO, Au 電極を RF スパッタで堆積させた。この CZGTSSe デバイスの受光面積  $0.34 \text{ cm}^2$  で電流電圧測定を行った。(J-V 測定) この時の測定条件は  $1,000 \text{ W/m}^2$ , 1.5 G,  $25^\circ\text{C}$  の条件のもとソーラーシミュレーターにて測定を行い, いくつかのデバイスを外部量子効率 (EQE) 測定を行った。

### 3.2 結果・考察

Fig. 1 に  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})(\text{S,Se})_4$  太陽電池の変換効率の Ge 依存性を示す。CZGTSSe 太陽電池の効率は  $x=0.0$  の時 2.2% から  $x=0.2$  のとき 3.4% に向上し、 $x=0.4$ ,  $x=0.5$  の時 2.6%, 2.3% へとそれぞれ変換効率は減少していった。このとき  $x=0.0$  のとき (CZTSSe) に比べ  $x=0.2$ , 0.3 のとき変換効率は向上するのが確認できた。 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})\text{Se}_4$  試料においてバンドギャップは  $x=0.0$  のとき 0.99 eV であったのに比べ  $x=0.2$  のとき 1.08 eV であったと推定されたために CZGTSSe デバイスでもバンドギャップの拡大による開放電圧の上昇が期待された。

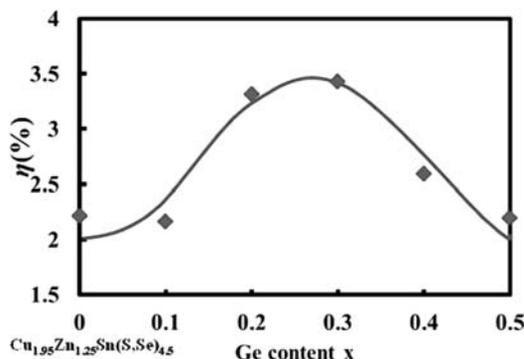


Fig. 1  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})(\text{S,Se})_4$  太陽電池の変換効率の Ge 依存性

Fig. 2 に最高変換効率を達成した  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})(\text{S,Se})_4$  デバイスの I-V 特性を示す。このときスクリーン印刷および焼結法で作製したデバイス特性変換効率 2.68% ( $V_{oc}=286$  mV,  $J_{sc}=22.1$  mA/cm<sup>2</sup>,  $FF=0.45$ ) よりも向上させることに成功し、スリットコーティング法により作製した  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})(\text{S,Se})_4$  デバイス特性は変換効率 6.6% ( $V_{oc}=386$  mV,  $J_{sc}=33.4$  mA/cm<sup>2</sup>,  $FF=0.51$ ) が得られた。

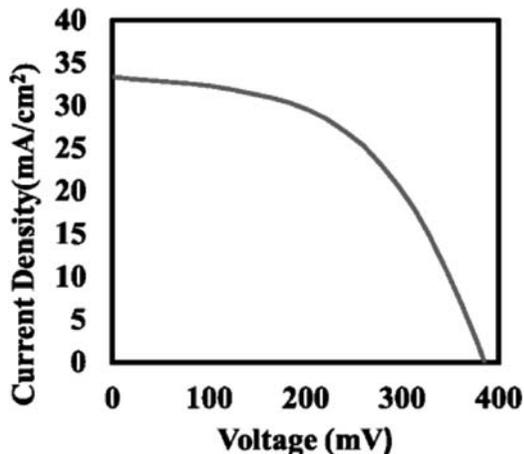


Fig. 2 スリットコーティング法を用いた  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})(\text{S,Se})_4$  太陽電池の I-V 特性

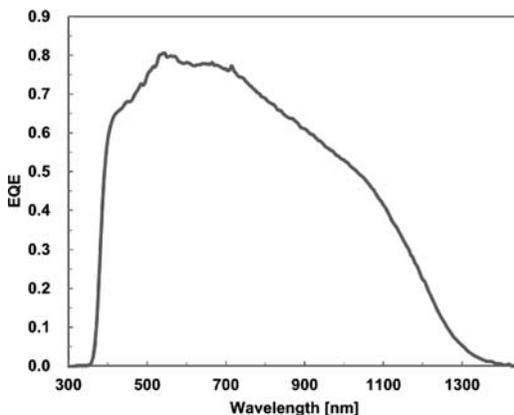


Fig. 3 スリットコーティング法を用いた  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})(\text{S,Se})_4$  太陽電池の外部量子効率 (EQE)

Fig. 3 に外部量子効率 (EQE) 特性を示す。Fig. 3 より外挿を行いこのデバイスのバンドギャップを求めるとおよそ 1 eV となった。

## 4. 学会を通じて

学会発表を通じて、他大学等に研究を説明することのむずかしさを改めて実感した。また英語での説明は日本語との違いに戸惑ったが今後の参考とし、これからの研究に生かしていきたいと考えている。