18p-A28-5

CZTS 薄膜表面に与えるアンモニア溶液処理の効果

Effects of Ammonia Solution Treatment of CZTS Thin Film Surface

防衛大[1]，長岡高専[2]　○宮崎　尚[1]，青野　祐美[1]，岸村　浩明[1]，片桐　裕則[2]

Natl. Def. Acad.[1], Nagaoka Nat. College of Tech.[2],

○Hisashi Miyazaki[1], Masami Aono[1], Hiroaki Kishimura[1], Hironori Katagiri[2]

E-mail: miyazaki@nda.ac.jp

Cu_2ZnSnS_4（CZTS）は、禁制帯幅が約 1.4 eV で吸収係数が 10^{-4} cm^{-1} と比較的高く、化合物薄膜太陽電池材料として期待されている。CZTS 薄膜太陽電池を作製する際、バッファ層として $CuInSe_2$（CIS）系材料と同様、溶液成長（CBD）法で CdS を堆積させることが多い。CIS 系材料の上に CBD 法によって CdS を堆積する場合、Cd が銅空孔（V_{Cu}）または Cu と置換し、表面に n 型層を形成することや、低抵抗 Cu_2Se 層の除去、高抵抗層の被膜によるシャントパスの低減、アンモニアのエッチングによる薄膜表面の清浄化などが報告されている。しかし、CBD-CdS バッファ層を CZTS 薄膜上に堆積する際、薄膜へどのような影響があるかは、あまり知られていない。そこで本研究では、CZTS 薄膜にアンモニア溶液がどのような影響を及ぼすのか調べた。

CZTS 薄膜は、Mo/青板ガラス基板上に、CZTS シングルターゲットを用いて、プリカーサを作製し、それを N_2＋H_2S ガスを用いて硫化することにより得た。CZTS 薄膜堆積後、濃度を変化させたアンモニア溶液に浸漬させ、試料とした。浸漬温度は 20 ℃から 80 ℃の範囲で変化させ、浸漬時間は 30 秒と固定した。試料の評価には、SEM、EDX、XPS、Raman 散乱分光法を用いた。

表 1 に、XPS で測定したアンモニア溶液に浸漬させた CZTS 薄膜と、超純水に浸漬させた CZTS 薄膜の、それぞれの組成比について示す。浸漬温度は 333 K である。アンモニア水に浸漬させた試料は、相対的に Cu 組成および Sn 組成の減少が確認できた。また、Cu 組成よりも Sn 組成の減少が激しいことが確認できた。

表 1．333 K でアンモニアおよび超純水に浸漬させた CZTS 薄膜の XPS による表面組成

	Cu/metal	Zn/Sn	Cu/S	S/metal
NH_4OH	0.31	1.03	0.24	1.28
H_2O	0.34	1.21	0.35	0.99

CIS 系材料では、In などの 13 族元素の溶出はほとんど見られない。しかし、CZTS 材料では、表 1 に示したように Sn の溶出が確認されている。このことは、CBD 法で CdS を堆積する際に、アンモニアによって CZTS 薄膜最表面の状態が変化している可能性が高いことを示しており、CIS 系材料と同様の堆積条件では、高い変換効率が望めないことを示唆している。

© 2014 年　応用物理学会