

塗布型 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜に対する S 雰囲気アニールの影響Effects of Annealing under Sulfur Atmosphere on Spray-Coated $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin Films東工大院理工¹、凸版印刷²、東工大 PVREC³○杉本寛太¹、桑名潤¹、後藤仁憲¹、陶山直樹¹、張毅聞²、黒川康良¹、山田明^{1,3}Dept. Physical Electronics, Tokyo Tech.¹, Technical Research Institute, Toppan Printing Co. Ltd²,
Photovoltaics Research Center, Tokyo Tech.³K. Sugimoto¹, J. Kuwana¹, M. Goto¹, N. Suyama¹, Y. Zhang², Y. Kurokawa¹, A. Yamada^{1,3}E-mail: sugimoto.k.ah@m.titech.ac.jp

【はじめに】

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe)化合物は光吸収係数が大きいこと、使用する元素の埋蔵量が多いこと、S/Se 比よりバンドギャップを制御できることから低コスト化及び高効率化が期待できる材料である。太陽電池作製時の低コスト化のため、本研究室では非真空プロセスであるナノ粒子塗布法による CZTSSe 膜作製を行ってきた^[1, 2]。高効率化には太陽光のスペクトルによくマッチした 1.4eV ヘワイドギャップ化させることが必要であるが、S/Se 比を上げるとセル特性、特に短絡電流が低下する課題がある。本発表ではワイドギャップ化を目的とした S 雰囲気アニールによる S 化が及ぼす影響について解析を行ったので報告する。

【実験方法】

各構成元素のヨウ素化合物及びナトリウム化合物よりナノ粒子を合成しナノ粒子塗布法によってプリカーサを塗布した。従来^[1]とは異なり Cu, Zn, Sn, Se の 4 元素で CZTSe ナノ粒子を合成し、チオ尿素を添加して塗布溶液とした。塗布膜に対して S, Sn の蒸気雰囲気中でアニール処理を行い CZTS 膜とした。太陽電池特性は Al/ZnO/CdS/CZTSSe/Mo/SLG 構造で評価を行った。

【結果及び考察】

Fig. 1 に S 雰囲気アニール CZTS 膜を用いたセル断面の STEM 像(a)と Zn の面分析結果(b)を示す。CdS/CZTS 界面や CZTS 膜中にコントラストが異なり Zn が偏在している箇所が存在することが観察された。その領域は Fig. 2 に示す TEM-EDX スペクトル(a)より Zn と S が主成分であり、電子線回折測定結果(b)から ZnS 結

晶であることが確認できた。セル断面の EBIC 測定より、CdS/CZTS 界面に ZnS が析出した箇所では EBIC の強度の減少及び pn 接合界面位置が変化した。以上のことから、S 雰囲気中のアニールで CZTSe 膜の Se を S に置換して作製した CZTS 膜では膜中に ZnS が析出し、接合界面となる膜表面に存在する場合は光電流の低下原因となることが分かった。アニール過程における ZnS 形成の機構については当日報告する。

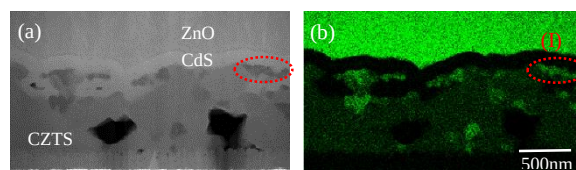


Fig. 1. (a) Cross-sectional dark-field STEM image and (b) corresponding TEM-EDX mapping for Zn element in the CZTS solar cell after S annealing.

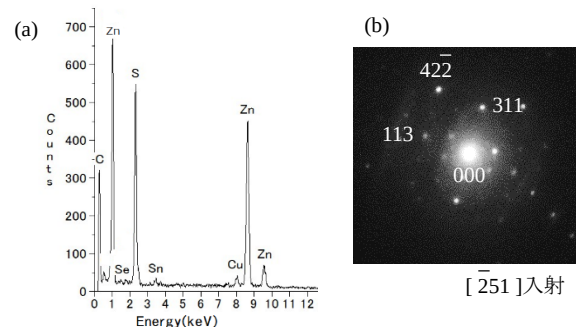


Fig. 2. (a) TEM-EDX spectrum and (b) electron diffraction pattern at the point (I) shown in Fig. 1(b).

【参考文献】

- [1] Y. Zhang *et al.*, Appl. Phys. Express 5 (2012) 012301.
[2] Y. Zhang *et al.*, 28th EU PVSEC (2013) 3BV.5.5.

【謝辞】

本研究は ALCA「先端的低炭素化技術開発」の支援を受けて実施した。関係者各位に感謝する。