

多段階蒸着法による CZTS 薄膜の直接成長と太陽電池への応用 Direct Growth of Photovoltaic Grade CZTS Thin Films by Multi-stage Co-evaporation

豊田中研¹, 長岡高専², JST-CREST³

○三瀬貴寛¹, 田島伸¹, 深野達雄¹, 樋口和夫¹, 鷲尾司^{2,3}, 神保和夫^{2,3}, 片桐裕則^{2,3}

Toyota CRDL¹, Nagaoka NCT², JST-CREST³

○T. Mise¹, S. Tajima¹, T. Fukano¹, K. Higuchi¹, T. Washio^{2,3}, K. Jimbo^{2,3}, and H. Katagiri^{2,3}

E-mail: e1635@mosk.tytlabs.co.jp

はじめに

次世代の低コスト化合物系太陽電池材料としてケステライト系 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜を光吸収層として光電変換効率 12.6%の太陽電池セルが報告されている[1]。これまでの傾向として低温で堆積した金属プリカーサを 500°C以上の高温で大気圧硫化(セレン化)する2工程が必須となっている。これらのプロセスが必要な理由として①カルコゲン(S,Se)元素の蒸気圧が高い、② SnS_2 の揮発性が高く再蒸発しやすい、③真空中で Zn の付着係数が低いことが挙げられる。

本報告では環境負荷が低い $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)薄膜に着目し、1工程で直接形成する手法として分子線エピタキシー(MBE)装置による多段階蒸着法を検討した。上記の3問題のために真空蒸着法による CZTS 薄膜の作製と物性評価および太陽電池に関する報告例は非常に少ない。そこで今回は高品質な $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ 薄膜を得るために用いられる Cu 過剰組成を経由した薄膜成長法を CZTS 薄膜に初めて適用した結果について報告する。

実験方法および結果と考察

CZTS 薄膜は全フラックス量を一定とした多段階蒸着法により Mo/ガラス基板上に基板温度 $T_{\text{sub}} = 430\text{--}470^\circ\text{C}$ (一定)で成膜した。第一段階で Cu-Zn-Sn-S を照射して Cu 過剰組成膜を形成後、第二段階で Zn-Sn-S を照射して Cu 不足組成に転換した。プロセス制御には放射温度計を用い、 T_{sub}

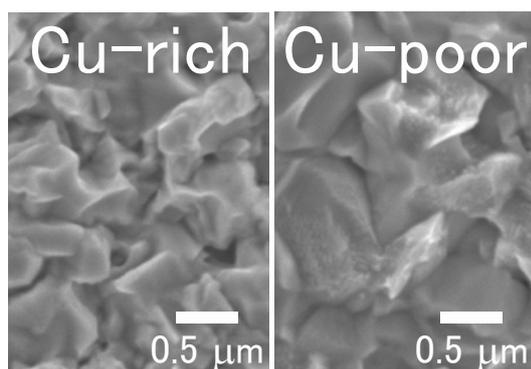


Fig. 1. Top view SEM photographs of Cu-rich and Cu-poor CZTS thin films ($\text{Zn}/\text{Sn} = 1.3$).

の in situ 観測から各ステージの終端点を決定した。元素再蒸発対策として成膜中は S_2 (thermally cracked) と Sn フラックスを基板表面に過剰供給した。第一段階終了時 $[\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 1.1]$ と第二段階終了時 $[\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.83]$ における CZTS 薄膜の表面 SEM 写真を Fig. 1 に示す。第一段階終了後に結晶粒の成長が促進した[2]。これらの薄膜を用いた太陽電池の試作結果については当日報告する。

謝辞

本研究の一部は CREST「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術創出」の助成による。

参考文献

- [1] W. Wang, et al., Adv. Energy Mater. DOI: 10.1002/aenm.201301465.
[2] T. Mise, S. Tajima, T. Fukano, K. Higuchi, T. Washio, K. Jimbo, H. Katagiri, WCPEC-6 (2014).