

Sn 蒸気輸送を施した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜における固相再成長 III

Recrystallization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using Sn vapor transport III

阪大院工カネカ協働研¹, 明石高専², [○]外山 利彦¹, 辻 良太郎¹, 寺井 健悟², 堤 保雄²
KFTL, Osaka Univ.¹, Akashi Nat'l Col. of Tech.², [○]T. Toyama¹, R. Tsuji¹, K. Terai², Y. Tsutsumi²

E-mail: toyama@arl.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) は、資源豊富で環境調和性の高い元素で構成され、直接遷移型で太陽光スペクトル対し好適なバンドギャップを有することから、高効率薄膜太陽電池材料として期待されている [1]。これまでに、作製プロセスの簡略化を図るために、CZTS 焼結ターゲットをスパッタ製膜した CZTS 膜をプリカーサとして用い、 H_2S 雰囲気下で固相再成長を行ってきた。前回までに、Sn 蒸気輸送 (TVT) 法を用いることにより CZTS 結晶粒径が著しく増大し、太陽電池性能が向上したことを報告した [2,3]。今回は成長時間の異なる試料について評価を行ったので、その結果を報告する。

【実験方法】 CZTS 膜は、CZTS 焼結ターゲットを用いて、RF マグネトロンスパッタリング法により、SLG 基板上に製膜した。プリカーサ膜厚は $1\ \mu\text{m}$ である。製膜後、チューブ炉を用い、アニール温度 (T_{ann}) $550\ ^\circ\text{C}$ 、 T_{ann} 保持時間 (成長時間) t_{ann} : $20\sim 180\ \text{min}$ 、 H_2S (5%) / N_2 (95%) 混合ガス雰囲気中でアニール処理を施した。さらに、 SnS_2 粉末を蒸気化し (蒸気化温度 $850\ ^\circ\text{C}$)、前記混合ガスをキャリアガスとして輸送した。光吸収スペクトルは、透過率ならびに PDS により測定した。

【結果】 Fig. 1 に異なる t_{ann} で TVT プロセスを施した CZTS 膜の表面 SEM 像を示す。 t_{ann} 増加に応じて、結晶粒径は著しく増大し、 $t_{\text{ann}} = 90\ \text{min}$ で膜厚と同等の粒径を有することが明らかとなった。Fig. 2 に光吸収スペクトルを示す。短時間プロセスでは、subgap 領域の吸収が一旦増加するが、 t_{ann} 増加とともに再び減少する傾向が確認された。また、吸収端は、 t_{ann} 増加とともに単調にブルーシフトした。EDX 組成分析の結果では、著しく変化するような組成成分が検出されなかったことから、近接する数原子内の短距離秩序の改善に起因していると推察される [4]。組成比の異なるプリカーサを用いて成長させた CZTS 膜の結果と合わせて考察を行う。

[1] H. Katagiri and K. Jimbo, Proc. 37th IEEE PVSC, p. 003516, 2011. [2] T. Toyama *et al.*, Appl. Phys. Express **6**, 075503 (2013). [3] T. Toyama *et al.*, Tech. Dig. of PVSEC-23, p. 3-O-22 1123, 2013 [4] 外山ほか, 第 60 回応用物理学会春季講演会予稿集 27p-G5-3 (2013).

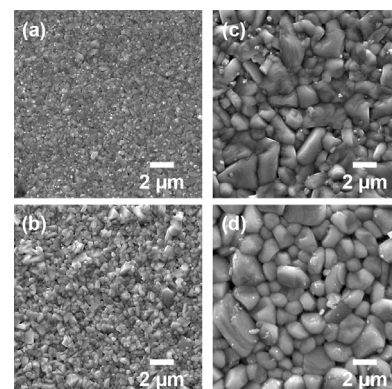


Fig. 1. SEM surface images of TVT-processed CZTS films as a function of t_{ann} [(a) 20 min, (b) 40 min, (c) 90 min, and (d) 180 min].

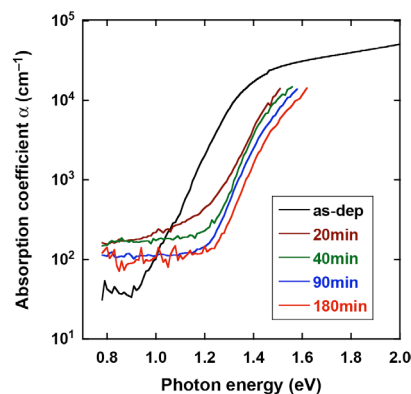


Fig. 2. Optical absorption spectrum of CZTS precursor (as-deposited film) and those of TVT-processed CZTS films with different t_{ann} .