

超臨界流体セレン化・硫化プロセスにより作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜の構造特性評価

Structural characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin films fabricated
by supercritical selenization and sulfuration process

東北大多元研¹, 東北大金研², 東理大総研³ °中安 祐太¹, 菅居 高明¹, 岡 伸人¹, 正直 花奈子², 片山 竜二²,
小林 大造³, 中田 時夫³, 本間 格¹

IMRAM¹, IMR², RIST TUS³, °Yuta Nakayasu¹, Takaaki Tomai¹, Nobuto Oka¹, Kanako Shojiki², Ryuji Katayama²,
Taizo Kobayashi³, Tokio Nakada³, Itaru Honma¹

E-mail: to7ka13@mail.tagen.tohoku.ac.jp

1. 緒言 近年, CZTS 系太陽電池の光吸収層である $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) 薄膜の研究が盛んに行われている. CZTSSe 薄膜の作製手法には, セル変換効率のトップデータ(12.6%^[1])を記録しているヒドラジン溶液法の他に, CIGS 系太陽電池光吸収層の一般的な作製法であるセレン化・硫化法等がある. 我々は, 反応場に超臨界流体を用いた新奇セレン化・硫化法^[2]を用いることによって, 従来のセレン化・硫化法と比較し, 低温・高速かつ安全・安価な原料を用いて酸化物前駆体膜から CZTSSe 薄膜にコンバージョンできることを実証してきた. 本研究では, 作製した CZTSSe 薄膜の構造、及び、光学特性評価を行った.

2. 実験 【CZTSSe 薄膜の作製】 Mo を蒸着したガラス基板上に, CuO-ZnO-SnO_2 薄膜をスピコート法により作製し, SeO_2 を溶解させ, S 単体を混合させた超臨界エタノール中 400 °C でセレン化・硫化反応を行った.

【CZTSSe 構造特性評価】 成膜後に X 線回折(XRD)およびラマン分光法から薄膜の構造解析, 走査型電子顕微鏡(SEM)で薄膜の表面観察を行った. また, エネルギー分散型 X 線分光器(EDX)を用いて, 深さ方向に対する元素組成測定を行った. フォトルミネッセンス(PL)測定から CZTSSe のバンドギャップ算出を行った後, 光電特性についても評価した.

3. 結果と考察 Fig.1 に CZTSSe 薄膜の XRD 測定結果を示す. Se/S 組成変化に伴って, ケステライト構造(112)面のピークシフトが確認され, 単一ピークであることから, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ 完全固溶体であると判断できる. Fig. 2 (a)に本実験で作製した CZTSSe 薄

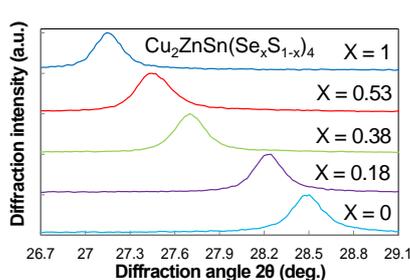


Fig. 1 CZTSSe 薄膜 XRD 測定結果

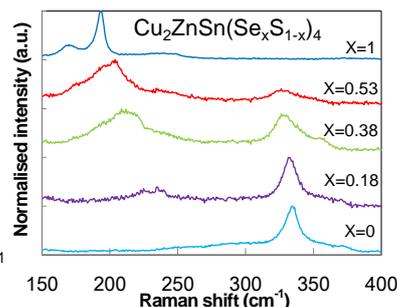


Fig. 2 CZTSSe 薄膜ラマン分光測定結果

膜および(b)に文献の CZTSSe 単粒子のラマン分光測定結果を示す. この結果から, Se/S 組成の違いによるラマン

シフトが文献データと概ね一致していることが確認された.

4. 結言 今回, 超臨界流体セレン化・硫化プロセスにより作製した CZTSSe 薄膜について構造特性評価を行い, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ 固溶体が形成されていることが確認された. 発表では, 光電特性評価結果についても詳しく説明する.

5. 参考文献 [1]W. Wang, *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1002 (2013). [2]中安祐太, 他, 化学工学会年会研究発表講演要旨集, 第78巻, ROMBUN No.O208.