

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ 薄膜の CdS 層製膜前における表面処理の効果

Surface treatment of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ layers before CdS layer depositions

○西永慈郎¹、反保衆志¹、酒井紀行²、加藤拓也²、杉本広紀²、柴田肇¹、仁木栄¹

(1. 産総研、2. ソーラーフロンティア株式会社)

○Jiro Nishinaga¹, Hitoshi Tampo¹, Noriyuki Sakai², Takuya Kato², Hiroki Sugimoto², Hajime

Shibata¹, Shigeru Niki¹ (1.AIST, 2. Solar Frontier K.K.)

E-mail: jiro.nishinaga@aist.go.jp

はじめに： $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe)太陽電池は光吸収係数が高く、希少金属を使用しない太陽電池として期待されている。CZTSSe 層に CdS バッファ層を製膜する際、直前の表面処理によって変換効率が大きく変化することが報告されている^{1,2)}。今回、様々な表面処理後の元素組成を X 線光電子分光法(XPS)により評価し、太陽電池特性と関連付けて調査した。

実験結果と考察：本研究ではソーラーフロンティア社によるセレン化/硫化法で作製された CZTSSe 吸収層を用いた。CZTSSe/Mo/SLG 基板を塩酸、KCN 溶液、硫酸によって化学処理した後、大気下にて 150℃、15 分間熱処理を行った。その後、化学溶液析出(CBD)法により、CdS 層を製膜後、Al grid / Al-doped ZnO / i-ZnO を積層させ、太陽電池とした。図 1 に CZTSSe 層の表面 SEM 像を示す。(a)は CZTSSe 製膜直後であり、グレイン間に小さな構造物 (Cu_2Se 、白丸)が確認できる。この構造物は KCN 処理後に除去される。(b)は硫酸処理後の SEM 像であり、粒界に存在する金属酸化物が除去される。表 1 に XPS 測定による表面処理後の元素組成を示す。各表面処理は NH_3 処理を行っており、CBD 法を再現している。表中 2 と 3 を比較すると、酸素濃度が減少していることがわかる。この結果は、大気下熱処理をすることで、Cu, Zn, Sn 酸化物が形成され、 NH_3 溶液によって除去されることを示している。

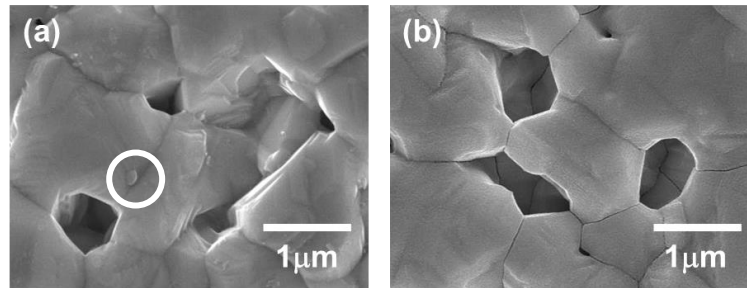


図 1. CZTSSe 層の SEM 像 (a) 表面処理前 (b) 硫酸処理後

表 1. XPS 測定による CZTSSe 層表面の元素組成

	atomic%	Cu	Zn	Sn	Se	O	S	Cu/(Zn+Sn)
1	表面処理前	27	13	15	41	5	-	0.99
2	HCl, KCN, NH_3	26	14	15	35	9	-	0.90
3	HCl, KCN, Air-anneal, NH_3	27	16	16	37	4	-	0.87
4	HCl, KCN, H_2SO_4 , Air-anneal, NH_3	21	9	13	55	2	-	0.95

この大気下アニールによって、並列抵抗が向上し、変換効率が 11.0%となった。また、硫酸処理を導入することで、酸素濃度がさらに減少し、変換効率が 11.5%と向上した。

¹⁾D. Hironiwa, et al., Thin Solid Films **582** (2015) 151. ²⁾古田健人,山田明,第 76 回応物秋季学術講演会

謝辞：本研究は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援により実施されたものである。関係各位に感謝致します。