

Se 蒸気圧制御アニールによる $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ の作製と太陽電池応用

Fabrication of CZTSSe by the Annealing under Controlled Se Vapor Pressure and Application to the Solar Cell

○梅嶋 悠人¹、瀧 駿也¹、上村 一生¹、宇留野 彩¹、張陰峰²、小林 正和^{1,3}

(1. 早大先進理工, 2. 早大 ICSEP, 3. 早大材研)

○Yuto Umejima¹, Shunya Taki¹, Kazuki Kamimura¹, Aya Uruno¹ and Zhang Xianfeng², Masakazu Kobayashi^{1,3}

(1.Waseda Univ. Dept. of Elec. Eng. and Biosci. ¹, 2.Waseda Univ. ICSEP, 3.Waseda Univ. Lab. for Mat. Sci. & Tech.)

E-mail: yuto.umejima@akane.waseda.jp

【はじめに】 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe)は Se 組成の調整により、禁制帯幅を 1.05~1.51eV まで制御できる。このことから太陽電池の光吸収層への応用が期待されている。我々は、ボールミル法によって作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) ナノ粒子を塗布し、その後に Se 雰囲気中でアニールすることにより CZTSSe 薄膜の作製を行っている^{[1][2]}。特に CZTS と Se の温度を独立に温度制御することで、薄膜の高品質化を図っている。今回、CZTS と Se の温度加熱を相関的に変化させることで Se 組成の変化を系統的に評価した。また、Se 組成が一定となった条件を用いて太陽電池作製を行った。

【実験概要】 CZTS ナノ粒子塗布膜と Se 粉末の距離を 18cm 離して封管し、Se 蒸気圧制御アニールを用いて CZTS に Se を拡散させた。その際 CZTS のアニール温度 $T_{\text{CZTS}}=400\sim550^\circ\text{C}$ 、印加 Se 温度 $T_{\text{Se}}=150\sim180^\circ\text{C}$ の範囲で変化させた、CZTS 塗布膜の膜厚は 1.5 μm 、昇温時間 $t_r=60\text{min}$ 、保持時間 $t_h=60\text{min}$ 、徐冷は自然冷却とした。その後 XRD の θ - 2θ 法により得られた回折位置を用いて Se/(S+Se) を算出し、Se 温度と CZTS 温度に対する等高線図を求めた。太陽電池構造は $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CZTSSe}/\text{Mo}/\text{Glass}$ とし、電流密度-電圧(J-V)や分光感度特性によって評価した。

【実験結果】 Fig.1 に T_{Se} や T_{CZTS} に対する Se 組成を示す。図から明らかなように Se 組成は CZTS や Se の温度変化に対してなだらかに変化している。このことより、一定の法則に従って S の脱離と Se の拡散が進んでいると考えられる。今回の実験範囲では Se 組成を 0.4 まで制御することが可能であった。Se 温度の変化に対する組成変化は急峻であるが、Se の蒸気圧が高いことが影響していると考えられる。アニール時間等の変化に対する Se 組成の変化については現在検討中である。

CZTSSe 層の作製後に n 型層と電極層を形成し、太陽電池を作製した。同一組成の CZTSSe 層を吸収層とし、他の構造は変化させなかった場合でも CZTS 塗布膜のアニールにおける印加 T_{Se} が高いほど太陽電池特性が良くなる傾向が見出された。アニールが CZTSSe の膜質、特に電気的特性に影響を与えていると考えている。

本研究の一部は早稲田大学特定研究課題の援助による。本研究の原料提供元の三井金属(株)に感謝する。[1] 浜口他,第 58 回応用物理学会春季学術講演会(2011), 24a-KW-1, [2] 梅嶋他,第 62 回応用物理学会春季学術講演会(2015),12p-A26-5

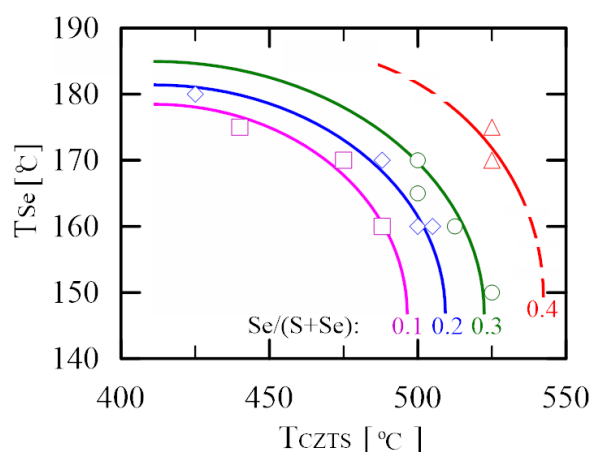


Fig.1 Se 蒸気圧制御アニールにより作製した CZTSSe の Se 組成比