

Cu₂ZnSnS₄ ナノ粒子塗布膜の Se 化アニールと Sn 蒸気の添加効果

Selenization of Cu₂ZnSnS₄ Nanoparticle Layers and Effect of Supplying Sn Vapor

早大先進理工¹, 早大材研² ○森内 洸太¹, 瀧 駿也¹, 宇留野 彩¹, 小林 正和^{1,2}

Dept. of Elec. Eng. and Biosci.¹, Kagami. Mem. Res. Inst. for Mat. Sci. & Tech.², Waseda Univ.

○ Kota Moriuchi¹, Shunya Taki¹, Aya Uruno¹, and Masakazu Kobayashi^{1,2}

E-mail: unconsciousness@moegi.waseda.jp

【はじめに】Cu₂ZnSn(S,Se)₄(CZTSSe)は構成元素の大半が地殻中に豊富に存在することから太陽電池応用が期待されている材料である。これまでに CZTS 薄膜のアニール温度(T_{CZTS})と Se 温度(T_{Se})を独立に制御し、Cu₂ZnSnS₄(CZTS)ナノ粒子塗布膜を Se 雰囲気下でアニール(Se 化アニール)することで、CZTSSe 薄膜の作製を行っている。前回の秋季応用物理学会では、特に T_{Se}と副生成物形成の関係について詳細に報告した[1]。しかしながら、Se 蒸気のみを供給するだけでは、副生成物形成が抑制できないことが明らかとなった。CZTSSe 膜における副生成物は、Sn の脱離によって CZTSSe が分解することで、形成することが知られている。そのため Se 蒸気に加え、Sn 蒸気を供給することで、Sn の脱離を抑制でき、副生成物の形成が抑制できると考えた。そこで本研究では Se 化アニール中に Sn 蒸気の添加を試みた。

【実験概要】空間的に 2 つのゾーンに分けられたガラス管内に CZTS ナノ粒子塗布膜と Se 粉末、Sn 粒を入れ、真空下で封止し、Se 化アニールを行った。CZTS 膜の膜厚は 0.5~1μm とし、T_{CZTS}は 480~525°C、T_{Se}は 150~230°C、Sn の温度(T_{Sn})を 170~600°C と変化させて、CZTSSe 膜を作製した。評価には X 線回折(XRD) θ -2 θ 法、Raman 分光法を用いた。Raman 測定は常温下で行い波長 532nm のレーザ光を光源に用いた。レーザ光の進入深さは表面から約 50nm である。

【実験結果】T_{Sn}を 170,500,600°C と変化させて作製した CZTSSe 膜の Raman 分光スペクトルを Fig.1 に示す(T_{CZTS}:500°C, T_{Se}:170°C, 一定)。T_{Sn}:170°C で作製した膜からは、副生成物である Cu_xSe 由来のピークが支配的に現れた。T_{Sn}:500°C になると CZTSe や CZTS 由来のピークも確認できたが、依然として Cu_xSe 由来のピークが支配的であった。さらに T_{Sn}:600°C まで上昇させると Cu_xSe 由来のピークがほとんど見られなくなった。このことから、Sn 蒸気を供給することで、Sn の脱離が抑制され、表面領域において副生成物の形成が抑制されたことが明らかとなった。また XRD の結果では、T_{Sn}:170°C のとき CZTSSe 由来の回折ピークが殆ど消失していた。T_{Sn}:500°C のとき依然として CZTSSe 由来の回折ピークは不明瞭だったが、T_{Sn}:600°C まで上昇させると明瞭な CZTSSe 由来の回折ピークが確認された。これより Sn 蒸気を供給することで、膜全体においても CZTSSe の分解が十分に抑制できたことがわかった。以上により Se 化アニールの際、Se 蒸気に加え Sn 蒸気を添加することで、副生成物の形成を抑制できることが明らかとなった。

本研究の一部は早稲田大学特定研究課題の援助による。

三井金属(株)の協力を感謝する。

[1] 瀧 駿也 他, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 15a-A34-1

[2] N. J. Carter et al. J. Mater. Chem. C, 3, 7128 (2015)

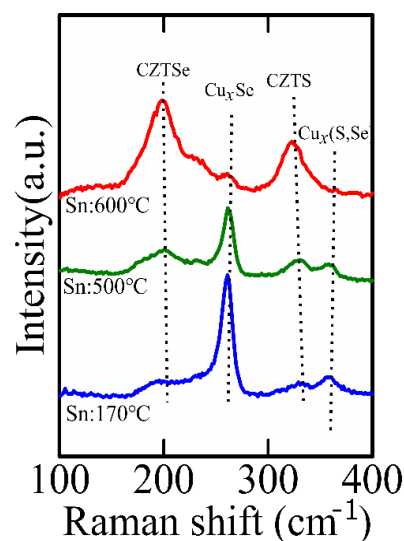


Fig.1 様々な Sn 温度で作製した CZTSSe 膜の Raman 分光スペクトル