

Cu₂ZnSnS₄ 形成における熱処理条件の効果

Effects of annealing conditions on formation of Cu₂ZnSnS₄ using rapid thermal annealing

○(M2)吉川 奎太¹, 清水 智弘¹, 田中 秀吉², 伊藤 健¹, 新宮原 正三¹
(関西大学¹, 情報通信研究機構²)

°Keita Yoshikawa¹, Tomohiro Shimizu¹, Syukichi Tanaka², Takeshi Ito¹, Shoso Shingubara¹
(Kansai Univ.¹, NICT²)

E-mail: k966531@kansai-u.ac.jp

[序論]

CZTS(Cu₂ZnSnS₄)は高い光吸収係数と適切なバンドギャップを持ち、構成元素に地球上で豊富な低毒性の元素を用いているために、安全かつ安価で高効率な太陽電池を実現する材料として期待されている。CZTS の作製方法の中でも、非真空プロセスである電解めっき法は大面積化・低コスト化の面で有望な方法として注目されている[1]。電解めっき法を用いた作製では、電着した金属前駆体の熱処理条件は CZTS 結晶の成長や品質に大きな影響を与えることが知られている[2]。これまで我々は電着した金属前駆体の熱処理を前熱処理(合金形成)と硫化熱処理(CZTS 形成)の 2 工程に分け、特に前熱処理工程の温度や時間が形成される CZTS の結晶性にどのような影響を与えるか調べてきた。本研究ではさらに、熱処理に急速加熱炉を用いて、昇温レートや熱処理時間が CZTS の結晶成長や不純物相の形成にどのような影響を及ぼすかを調査した。

[実験手順]

Si 基板上にスパッタ堆積させた Mo 薄膜を電極として CuZn, Sn の順に電解めっきを行った。この CuZn/Sn 層を前駆体と呼ぶ。前駆体膜は合計膜厚が約 1.2μm で、元素組成比が化学量論比に近くなるよう堆積させた。この前駆体を用いて Ar 雰囲気中でプレアニールを 350°C、10~120 分と加熱時間を変えて行った。その後、CS₂ 雰囲気中で 550°C、240 分間、硫化熱処理し CZTS 薄膜を形成した。また熱処理時の昇温速度は 2.3°C/sec 一定で行った。作製した試料は SEM, EDX, XRD, ラマン分光測定, 光電流応答特性の測定により評価した。

[結果]

SEM 及び EDX を用いて、プレアニール 60 分行った CZTS 薄膜の断面の元素分布を観察した。その結果を図 1 に示す。図 1(a)の SEM 像では密で大きな結晶が形成されていたが、白く見える直径 1μm 程度の小さな粒塊が見られた。図 1(b)の EDX マッピングでは、赤、緑、青がそれぞれ Cu, Zn, Sn を示しており、SEM 像では白く写った部分に Zn の偏析が見られた。

次に、図 2 は作製した CZTS 膜を XRD により測定した結果である。この結果からプレアニール 60 分の試料で CZTS のメインピークが最も鋭く、また単相に近い結果を示しており、プレアニール時間の最適化が CZTS 膜の改善に寄与すると考えられる。

[参考文献]

- [1] F. Jiang, S. Ikeda *et al.*, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 15, no. 3–4, pp. 326–334, 2013.
[2] L. Vauche *et al.*, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 212, no. 1, pp. 103–108, 2015.

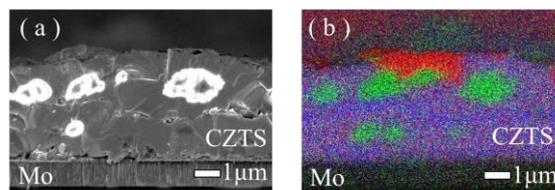


Fig. 1 Cross-sectional (a)SEM and (b)EDX mapping images for CZTS film after pre-annealing for 60 min

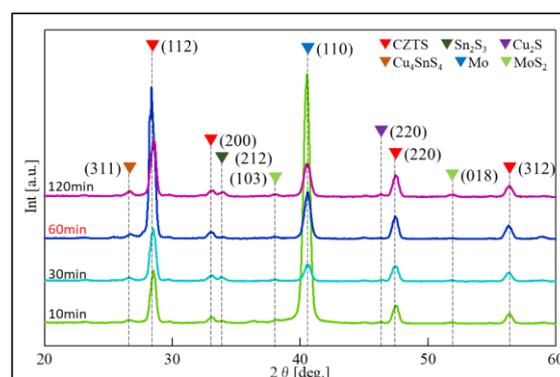


Fig. 2 XRD patterns for CZTS films with different pre-annealing duration.