

Cu₂ZnSnSe₄ 化合物プリカーサの硫化法による Cu₂ZnSn(S,Se)₄ 薄膜の結晶化過程

Crystallization process of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ thin films by sulfurization using
Cu₂ZnSnSe₄ compound precursors

○中嶋 崇喜¹, 上西一熙¹, 山口 利幸¹, 笹野 順司², 伊崎 昌伸²

¹和歌山高専, ²豊橋技術科学大学

○M. Nakashima¹, K. Uenishi¹, T. Yamaguchi¹, J. Sasano², M. Izaki²

¹N. I. T. Wakayama College, ²Toyohashi Univ. of Technology

E-mail: nakashima@wakayama-nct.ac.jp

1. はじめに

Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (CZTSSe)は、レアメタルを使用しない薄膜太陽電池材料として期待されており、今までに hydrazine 溶液法を用いた CZTSSe 薄膜太陽電池で 12.6%の変換効率が報告されている¹⁾。また、プリカーサ形成後熱処理プロセスを併用する方法も多く用いられている。今回、我々は Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe)化合物を用いて蒸着法によりプリカーサを形成後、硫化処理を行うことで CZTSSe 薄膜を作製し、その結晶化過程を調べたので報告する。

2. 実験方法

蒸着材料として CZTSe, Zn, Sn, Se, NaF を使用し、タングステンボートやアルミナるつぼの蒸着源を有する真空蒸着機により、各材料を連続に Mo/ソーダライムガラス基板上に蒸着させ CZTSe プリカーサを形成した。この時、CZTSe 蒸着時の基板温度を 300 °C 一定とし、Zn, Sn, Se, NaF 蒸着時の基板温度 T °C を 300 °C~550 °C まで変化させた。次にプリカーサと Sn, S をガラス管内に真空封入し、電気炉で 550 °C, 30 min の硫化処理を行い、CZTSSe 薄膜を作製した。

3. 結果

図 1 に作製したプリカーサ及び硫化後の薄膜のラマン分光スペクトルを示す。 $T=450$ °C で作製したプリカーサでは 180cm⁻¹に Cu₂SnSe₃ (CTSe)のピークが見られ、 $T=550$ °C では、出発材料に用いた CZTSe のピークが見られた。550 °C で硫化後、 $T=450$ °C のサンプルでは 311cm⁻¹の unknown ピークが、 $T=550$ °C のサンプルでは CZTSSe に対応するピークがそれぞれ観測された。これらのことから、蒸着時の基板温度により結晶化過程が変化していると考えられる。また、 $T=450$ °C で作製した薄膜を用いた太陽電池では 574mV の V_{oc} を示し、 $T=550$ °C の $V_{oc}=449$ mV より高い値が得られた。他の特性は当日報告する。

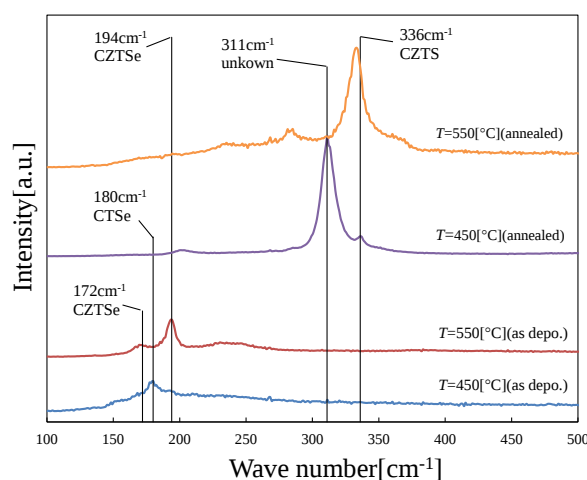


図 1. ラマン分光スペクトル

参考文献

1) W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi, Adv. Energy Mater. 4 (2014) 1301465.