

The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion に参加して

柴田 翔太郎

Shotaro SHIBATA

電子情報学専攻修士課程 2014 年度修了

1. はじめに

私は 2014 年 11 月 23 日から 11 月 27 日に Kyoto International Conference Center で開催された The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion に参加し、「Cu₂ZnSnSe₄ films directly synthesized by the reaction for one second from elemental metal precursor using a spot welding machine」という題目でポスター発表を行いました。

2. 研究背景

希少金属を含まない Cu₂ZnSn(S_{1-x}, Se_x)₄(CZTSSe) が次世代の太陽電池材料として注目されている。CZTSSe 薄膜の成膜法は大規模な真空装置や熱処理が必要なものが多く、それらの方法では原料利用において無駄が多く、装置が高価で製造コストが高い。以前の研究でスポット溶接機を用いて非真空で瞬間的に作製した Cu(In, Ga)S₂ 膜とマイクロ波照射を用いて瞬間的に作製した CZTSSe 膜の特性を報告した。本研究では瞬間的に大電流を流すことができるスポット溶接機を用いて熱処理を行わず、非真空でプリカーサ膜から直接 CZTSSe を作製し、その特性を調べた。

3. 実験方法

Mo (10 mm×10 mm×1 mm) 薄片を基板として用いた。基板の上へ金属元素を蒸着した (Mo/Sn/Zn/Cu)。スプレートの溶液を S, Se 粉末 (>99.9% pure) とエチレングリコールモノフェニルエーテルから作製した。金属基板の上へ懸濁液を直接スプレーして堆積させプリカーサとした。その後、プリカ

ーサ膜をデシケータ内で乾燥させた。プリカーサの組成は化学量論比を基準として S/(S+Se) 比, Sn/(Sn+Zn) 比を変化させた。スプレートの溶剤の乾燥後、基板の両端を銅電極で挟み 1 秒間通電し、さまざまな出力で反応させた。この時、反応膜の酸化を防ぐために Ar 雰囲気中で反応させた。

作製した膜は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。存在する面方位と格子定数は Cu-K_α を使った X 線回折装置 (XRD) とアルゴンレーザーを用いたラマン分光法で測定した。作製した試料の比率を電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) の波長分散分析法 (WDS) モードで測定した。

4. 実験結果と考察

図 1 は Sn/(Sn+Zn) 比を変化させたプリカーサ膜から作製した Cu-Zn-Sn-Se 膜の XRD パターンである。蒸着時の Sn/(Sn+Zn)=0.7 の組成が Cu₂ZnSnSe₄(CZTSe) の (112) ピークが高く、さらに不純物の量が少ないので CZTSe の作製に最も適していると考えられる。不純物である SnSe が Sn/(Sn+Zn) 比が 0.5 から 0.7 までは減少し、それより Snが増えると増加した。CZTSe の分解により SnSe が生成すると考えられる。単層のケステライト構造を持つ CZTSe はプリカーサの Sn/(Sn+Zn)=0.7 の時に最も広い反応出力で確認した。

図 2 に Sn/(Sn+Zn)=0.7 であるプリカーサから出力 0.57 kVA, 0.66 kVA, 0.98 kVA, 1.07 kVA で反

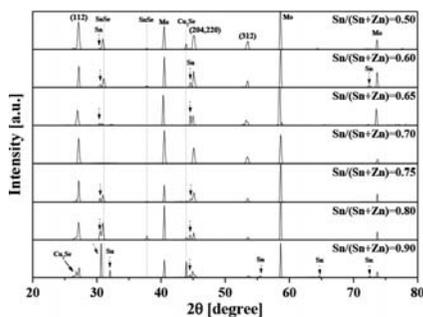


Fig. 1 XRD patterns of Cu-Zn-Sn-Se films prepared from precursor films at 0.66 kVA with several nominal Sn/(Sn+Zn) ratios.

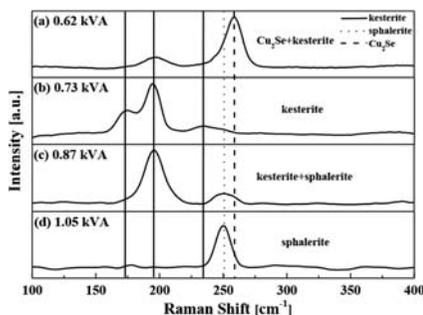


Fig. 2 Raman spectra of Cu-Zn-Sn-Se films prepared from elemental Cu-Zn-Sn-Se (1 : 0.3 : 0.7 : x) precursor on Mo substrate for applied powers of 0.62, 0.73, 0.87, and 1.05 kVA.

応させた試料のラマン分光法の結果を示す。反応出力が 0.62 kVA のとき、光沢のある Cu₂Se 層が膜表面を覆った。0.63 から 0.67 kVA の狭い範囲でケステライト（スタンナイト）構造を持つ単一の CZTSe 結晶を観察した。また、0.70 から 1.00 kVA の間ではケステライト（スタンナイト）構造と高温相のスファレライト構造の CZTSe 結晶が共存した。1.04 kVA を超えるとスファレライト構造を持つ ZnSe 結晶が析出した。

また、S/(S+Se) 比を変化させて反応させた CZTSSe 膜についても調べた。

図 3 に S/(S+Se) に対する (a) (112) ピークと (b) 格子定数を示す。CZTSSe 薄膜中に含まれる S 量が増加するにつれて、ピークにスプリットは見られなかった。また、ピーク位置が広角側にシフトす

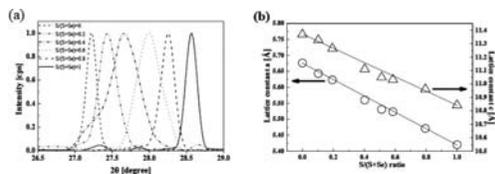


Fig. 3 (a) (112) peaks of Cu₂ZnSn(S_{1-x}Se_x)₄ and (b) lattice constants a and c of Cu₂ZnSn(S_{1-x}Se_x)₄ as a function of the S/(S+Se) ratio in the resulting films.

ることが分かった。S/(S+Se) に対する格子定数は直線的に減少し、ベガード則に従うことが分かった。以上のことより作製した CZTSSe の組成比通りに Se の S 置換が行われ混晶となっているのがわかった。

5. 結論

本研究ではプリカーサ膜にスポット溶接機を用いることにより 1 秒間の反応時間で CZTSSe 膜を作製することに成功した。Sn/(Sn+Zn)=0.7 において 0.66 kVA から 0.81 kVA の出力範囲でケステライト（スタンナイト）構造の CZTSe の単相を確認した。プリカーサの組成が Sn/(Sn+Zn)=0.7 において不純物の量が最小になった。反応出力が増加するにつれて Sn/(Sn+Zn) 比が減少した。CZTSSe の格子定数は S/(S+Se) に対して直線的に減少し、ベガード則に従うことが分かった。