

# CZTSe太陽電池の熱処理効果

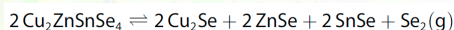
反保 衆志  
革新デバイスチーム

## 要旨

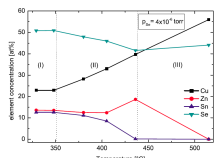
Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>(CZTSe)の製膜を蒸着法により試み、太陽電池の試作を行った。CZTSeの組成はCu/Sn=2となる組成に自動的に制御されることが分かった。また、CZTSeの高温成長時には顕著なSn抜けが起こったが、Se雰囲気のアニールでは高温時にもSn抜けが起こらないことが分かった。

## 研究の目的

CZTSeはCIGSに比べて、分解しやすく(熱処理、高温製膜による)高品位膜が得にくい原因としては、揮発性のSnSe生成により、CZTSeの分解が起こりやすい



Ref. ChemPhysChem 13 (2012) 3035.



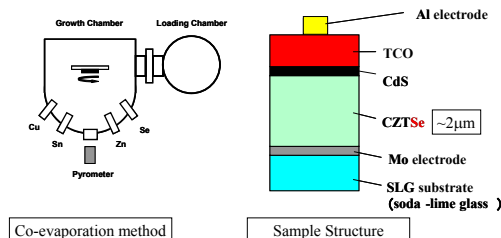
同時蒸着法では、高温製膜時に顕著なSn抜けが起こる(CIGSでは550°Cで同時蒸着時の分解は顕著ではない)

⇒同時蒸着で製膜後にアニール処理を行う。

FIG. 1. (Color online) Element concentrations of Cu, Zn, Sn, and Se deduced from EDX as a function of the substrate temperature. Regions (I) no significant co-evaporation, Region (II) Sn loss, Region (III) Se and Zn loss.

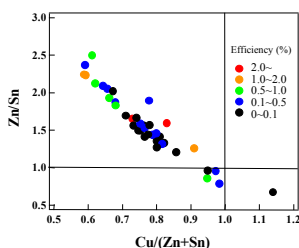
Ref. Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 092111.

## 実験



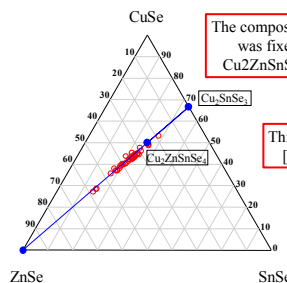
## 結果および考察

### Relation between composition and efficiency for CZTSe



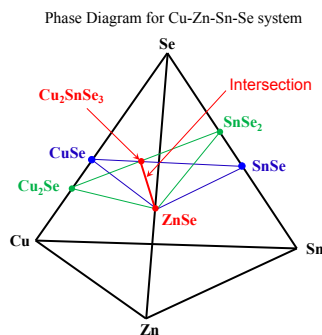
- Highest efficiency out of stoichiometry
- Highest efficiency Cu/(Zn+Sn)~0.8 Zn/Sn~1.6
- The compositions were on a special line despite independent source supply.

### Triangular plot of the composition of CZTSe



Why Cu/Sn~2?

### Why Cu/Sn~2?



#### Cu/Sn~2 (Experimental Results)

Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>

1. Experimental Results

w(x+y+z+w)=0.5, then

$$x+y=w \quad (1)$$

2. Assumption

Formal charges are applicable in CZTSe films.

Cu $\rightarrow$ Cu<sup>2+</sup>, Zn $\rightarrow$ Zn<sup>2+</sup>, Sn $\rightarrow$ Sn<sup>4+</sup>, Se $\rightarrow$ Se<sup>2-</sup>

By charge neutrality

$$x+2y+4z-2w=0 \quad (2)$$

From (1) and (2)

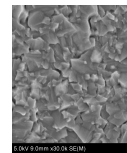
$$x=2z, \text{ that is, Cu/Sn}=2$$

The results of Cu/Sn~2 can be explained by the formal charges.

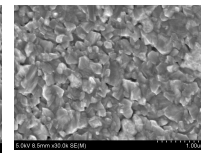
(Of course, it is just one possibility, but very simple and acceptable assumption.)

- Triangular plot of Cu<sub>2</sub>Se-ZnSe-SnSe<sub>2</sub> consists of normal valency compounds.
- Triangular plot of CuSe-ZnSe-SnSe shows of [Se]=50 at% for all points.
- [Se] composition was always ~50 at% from EMPA measurements.
- CuSe-ZnSe-SnSe plot was adopted.
- ZnSe-Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>-Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> line are in common for both plots

### アニール前



### アニール後



	growth temp.	annealing temp.	[Cu]	[Zn]	[Sn]	[Se]
sample 1	370	-	21.1	17.8	10.7	49.5
sample 2	500	-	51.4	10.9	0.0	37.1
sample 3	370	-	23.3	14.7	12.1	49.7
sample 4	370	520	23.1	15.0	11.7	49.8

- 同時蒸着法による高温成長時の顕著なSn抜け
- Se雰囲気下での高温アニール時のSn抜けなし
- 同上アニール時には組成ずれもなし

## 結論

- 同時蒸着法では、Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>(CZTSe)の組成がZnSe-Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>上に固定され、その原因は形式電荷が成り立つことにより説明できることを示した。
- 520°CのSe雰囲気でのポストアニールでは、顕著なSn抜けが起こらず、組成も大きく変化しないことが分かった。