

プリカーサ処理過程と硫化処理過程における熱処理条件が $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 膜の結晶成長と組成におよぼす影響

梶間雄太^{*1}, 廣瀬将人¹, 田橋正浩¹, 高橋誠¹, 吉野賢二², 後藤英雄¹ (1.中部大学, 2.宮崎大学)

Effect of heat treatment condition in precursor preparation and sulfurization processes
on crystal growth and composition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films

Yuuta Kajima^{*1}, Masato Hirose¹, Masahiro Tahashi¹, Makoto Takahashi¹, Kenji Yoshino², Hideo Goto¹
(1.Chubu Univ, 2.Univ. of Miyazaki)

1. 研究背景

近年、主として使用されているシリコン系太陽電池は、高純度なシリコン結晶を使用している。そのため高コストであるという問題がある。また希少金属を用いた太陽電池も高コストである。そこで我々は低コストで作製できる $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (以下 CZTS と略す) 太陽電池に注目した。これまでに本研究室の片岡らは有機酸塩を原料に Cu-Sn-Sn プリカーサ膜を作製しこれをジエチルサルファ (以下、DES) で硫化することで CZTS 膜の作製に成功している。⁽¹⁾しかしこれまでに CZTS 膜の組成におよぼすプリカーサ膜の処理温度の影響についてはほとんど調べられていない。そこで本報では、プリカーサ膜成膜時における処理温度と硫化時の処理温度が得られる膜の組成や結晶相におよぼす影響について調べたので報告する。

2. 実験方法および評価方法

出発原料にナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、およびオクチル酸すずを用いた。これらに含まれる金属のモル比が Cu:Zn:Sn=2.0:1.0:1.0 となるように混合した。この混合溶液を青板ガラス基板上に滴下し、回転速度 3000rpm で 30 秒のスピンコートを行なった。その後、ただちに窒素雰囲気中で、30 分の熱処理を行った。この際、処理温度は 400-500℃とした。この塗布から熱処理までの工程を 5 回繰り返すことで、膜厚 1μm のプリカーサ膜を得た。最後に得られたプリカーサを窒素と DES の混合ガスのもとで熱処理を施すことによって CZTS 膜を得た。そのさい DES の原料供給量を 20μmol/min 一定とし、処理温度は 450-600℃、処理時間を 30-90 分とした。得られた試料の結晶構造の解析には X 線回折 (XRD) を組成分析にはエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用いた。

3. 実験結果

得られた試料の組成分析結果より、仕込み組成とプリカーサに含まれる元素濃度比 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ の関係を Fig1 に示す。プリカーサ処理温度が 400℃の時には $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ の値は仕込み組成とほぼ同じ値であったが、温度の増加に伴い $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ の値は減少した。

次の Fig2 に仕込み組成とプリカーサに含まれる Zn/Sn の関係を示す。プリカーサ処理温度が 400℃では Zn/Sn の値は 1 より小さい 0.86 を示したが、処理温度の増加に伴い Zn/Sn の値は増加した。これらのことから Cu と Zn はほとんど減少せずに Sn が減少したと考えられる。一般的には蒸気圧の高い Zn が熱処理により減少することが考えられるが、本法で採用した原料は有機酸塩であるため、金属元素単体が蒸発したので

はなく、有機成分をともなって Sn が減少したと考えられる。詳細については当日報告する。

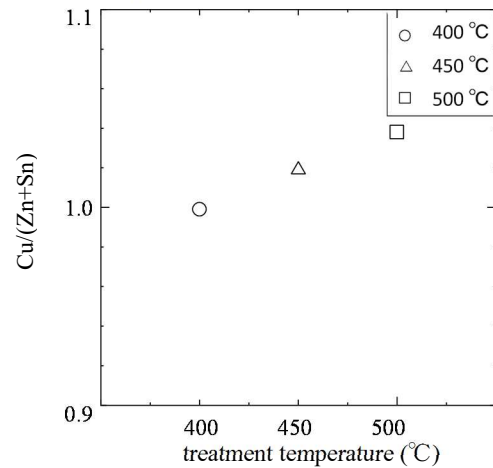


Fig1. The relationship between atomic ratio of $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ in precursor and treatment temperature.

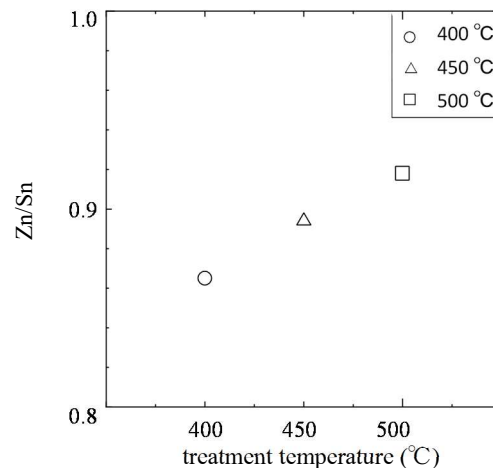


Fig2. The relationship between atomic ratio of Zn/Sn in precursor and treatment temperature.

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(16K06277)および中部大学特別研究費 A からの助成を受けて実施したものである。

文 献

- (1) 片岡裕貴 他: “硫化原料ジメチルサルファとジエチルサルファの違いが $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 膜の形成におよぼす影響”, 電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会 講演予稿集 Po2-1 (2016).