

次亜塩素酸ナトリウム表面処理による CZTS 薄膜への影響

Effect of CZTS Thin Films by NaClO Surface Treatment

防衛大材料¹ ○宮崎 尚¹, 山崎 大地¹, 青野 祐美¹, 岸村 浩明¹

長岡高専² 神保 和夫¹, 片桐 裕則²

Natl. Def. Aca.¹, NITNC², °Hisashi Miyazaki¹, Daichi Yamasaki¹, Masami Aono¹,

Hiroaki Kishimura¹, Kazuo Jinbo², Hironori Katagiri²

E-mail: miyazaki@nda.ac.jp

Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) は、光吸収係数が比較的高く、安価で豊富な元素が用いられているため、太陽電池用光吸収層として期待されている材料である。しかし、CZTS 薄膜太陽電池の変換効率は、理論限界に遠く及ばない。様々な原因が考えられエチルが、そのうちの一つに、CZTS 表面および CZTS 薄膜とバッファ層である CdS の界面の影響が考えられる。我々の研究グループでは、この問題を解決するために様々な溶液処理を CZTS 薄膜に施すことで、表面にどのような変化をもたらすかを報告してきた。我々は、実験条件策定の際には標準電極電位、すなわち酸化力の強さに注目している。例えば、過酸化水素水を用いた実験では、表面に酸化被膜の形成が示唆される結果となった。本実験では、過酸化水素水よりも酸化力の弱い、次亜塩素酸イオン (HClO) を含む次亜塩素酸ナトリウムを用いて、CZTS 薄膜表面処理を行った。その結果について報告する。

試料には、Mo/SLG 基板の上に CZTS シングルターゲットをスパッタリングで堆積させ、その薄膜を硫化処理したものを用いた。次亜塩素酸ナトリウム (NaClO、10 wt.%) を用いた。濃度を変化させる際は、超純水を用いて希釈した。試料の溶液への浸漬時間、溶液濃度および溶液温度を変化させて実験を行った。実験終了後、SEM 像を観察したところ、薄膜表面に張り状の物質や粒状の物質を多く確認したため、これらの除去のために、超純水でリンスを行った。その後、表面形態を SEM で、構造特性を Raman 散乱分光法で、組成比を EDX および XPS を用いて評価した。

表 1 に NaClO 溶液による処理前後の XPS 測定によって得られた酸素とナトリウムの組成比を示す。それぞれの組成比は、超純水で処理した試料で規格化した。NaClO 溶液で処理した試料の酸素組成比は確実に増加していることが確認された。これは、表面の酸化が進んでいることを示唆している。NaClO 溶液の濃度を変化させても O 濃度はほとんど変化がなかった。しかし、Na 濃度は大きく変化した。溶液温度を上昇させると、さらに O 濃度と Na 濃度が増加した。EDX 測定の結果では、Na 濃度は減少傾向にあったこの結果は、表面 SEM 像および EDX による面分析の結果とも一致する。そのため、この処理を行うことで、Na が何らかの形で表面と反応している可能性があることがわかった。

Table 1. Normalized surface composition ratio of CZTS treated by NaClO solution and ultra pure water

	Ultra pure water	30 sec., 0.1 wt.%, RT	30 sec., 10 wt.%, RT	30 sec., 10 wt.%, 80°C
O	1	2.5	2.6	3.1
Na	1	0.5	9.5	14.2

[1]山崎他、多元系化合物・太陽電池研究会 2016 年度年末講演会講演論文集 P-04