

# 有機酸塩および硫化水素を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 膜の作製と評価

## Fabrication and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by using hydrogen sulfide and organic acid salt

○廣瀬将人<sup>1</sup>, 田橋正浩<sup>1</sup>, 額瀬隆太<sup>1</sup>, 中村重之<sup>2</sup>, 吉野賢二<sup>3</sup>, 高橋誠<sup>1</sup>, 後藤英雄<sup>1</sup>

○Masato Hirose<sup>1</sup>, Masahiro Tahashi<sup>1</sup>, Ryuta Kouketsu<sup>1</sup>,

Shigeyuki Nakamura<sup>2</sup>, Kenji Yoshino<sup>3</sup>, Makoto Takahashi<sup>1</sup>, Hideo Goto<sup>1</sup>

中部大学<sup>1</sup>, 津山工業高等専門学校<sup>2</sup>, 宮崎大学

Chubu Univ.<sup>1</sup>, Tsuyama national college of technology<sup>2</sup>, Univ. of Miyazaki<sup>3</sup>

### 1. はじめに

近年、次世代型太陽電池として CIGS 太陽電池や CdTe 太陽電池がある。しかし、これらの太陽電池はレアメタルを使用しているため資源の枯渇が心配される。そこで我々は豊富かつ比較的安価な資源を用いた  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (以下 CZTS と略す) 光吸収層に注目した。片桐らは CZTS 太陽電池の高効率化には Cu-poor、Zn-rich の組成であることが望ましいと報告している<sup>(1)</sup>。そこで我々は Zn の仕込み組成を増加させて CZTS 膜の作製を試みた。本報では、CZTS 膜の結晶相におよぼす出発原料の組成や処理温度の影響について調べたので報告する。

### 2. 実験方法と評価方法

始めにナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、およびオクチル酸すずに含まれる金属モル比を Cu:Zn:Sn=2.0:1.0:1.0 および Cu:Zn:Sn=2.0:1.5:1.1 となるように混合した。次に青板ガラス基板上に、作製した混合溶液を回転速度 3000rpm で 30 秒間スピコートした。その後ただちに  $\text{N}_2$  雰囲気中にて処理温度 400°C、処理時間 15 分で熱処理を行った。この工程を 5 回繰り返すことで、膜厚 1.0 $\mu\text{m}$  のプリカーサ膜を得た。最後に得られたプリカーサの硫化を行った。Ar ガス雰囲気中にて室温から 10°C/min で目的の処理温度まで昇温し、雰囲気を Ar+ $\text{H}_2\text{S}$ (10%)の混合ガスに切り替えた後、90 分間保持して試料を作製した。この際の処理温度を 450°C、500°C、550°C と変化させた。得られた試料の結晶構造は X 線回折装置を、組成分析にはエネルギー分散型 X 線分光法を用いて調べた。

### 3. 実験結果

Fig.1 に Cu:Zn:Sn=2.0:1.0:1.0 の異なる処理温度で硫化した試料の X 線回折パターンを示す。全ての処理温度において単相の CZTS のピークが見られ、処理温度が 500°C 以上では (200) 面の回折ピークが見られた。また、処理温度の増加に伴い X 線強度が相対的に増加していることも分かった。このことから 500°C 以上で硫化を行うことで CZTS 膜の形成が促進されることが分かった。Table 1 に Cu:Zn:Sn=2.0:1.0:1.0 の条件のもとで異なる処理温度で硫化した試料の組成を示す。元素の比をとると、Cu/(Zn+Sn) の値は 0.7~0.8 を示し、Cu-poor であることが分かる。これはプリカーサの段階で Cu が減少しており、原料に使用したナフテン酸銅の蒸気圧が高いことから熱

処理を行うことで有機成分とともに Cu が蒸発したと考えられる。

プリカーサや仕込み組成 Cu:Zn:Sn=2.0:1.5:1.1 で作製した試料の結果などについては当日発表する。

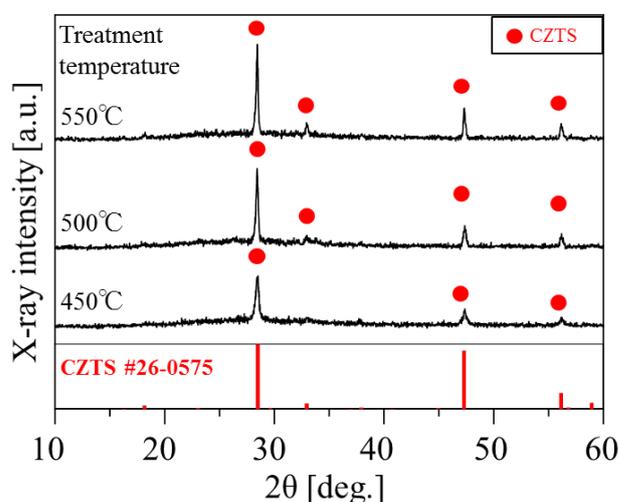


Fig.1. X-ray diffraction patterns of the samples sulfurized at different treatment temperatures.

Table 1. Composition of samples sulfurized at different treatment temperatures.

Treatment temperature	Atomic composition (at%)				Atomic ratio		
	Cu	Zn	Sn	S	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	S/Metal
550°C	23.88	15.10	13.99	47.04	0.82	1.08	0.89
500°C	22.21	14.80	16.11	46.87	0.72	0.92	0.88
450°C	21.78	15.17	13.68	49.46	0.75	1.11	0.98

### 4. 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) K. Yamaguchi, et al. : Technical Digest of 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), 5B-30-06 (2011).