

希釈 H₂S ガスを用いた Cu₂Sn_{1-x}Ge_xS₃ 光吸収層の作製

Preparation of Cu₂Sn_{1-x}Ge_xS₃ light-absorber layer utilizing diluted H₂S gas

信州大¹, 長野高専²

○小林 純^{1†}, ミョータンテイ^{1†}, 百瀬 成空², 伊東 謙太郎¹, 橋本 佳男¹

Shinshu Univ.¹, NIT Nagano Coll²

○Jun Kobayashi^{1†}, Myo Than Htay^{1†}, Noritaka Momose², Kentaro Ito¹, and Yoshio Hashimoto¹

E-mail: 17w2032c@shinshu-u.ac.jp[†], myoth@shinshu-u.ac.jp[†]

【研究背景】Cu₂Sn_{1-x}Ge_xS₃ (CTGS) 化合物はバンドギャップエネルギーを 0.94~1.3 eV の範囲で調整が可能であり光吸収係数が高い (10⁴ cm⁻¹) ことから薄膜太陽電池の光吸収材料として期待されている^[1]. 希釈 H₂S ガスを用いた硫化法は制御性もよいことから大面積化, 量産化に可能な手法である. 本研究では 希釈 H₂S ガスを用いた Cu₂Sn_{1-x}Ge_xS₃ 光吸収層の作製に注目し, その最適化について調査した結果を報告する.

【実験方法】CTGS 薄膜は Mo コートしたソーダライムガラス上に Cu-Sn-Ge を同時スパッタして堆積したプリカーサを H₂S:Ar (1:19) 混合ガス雰囲気中に加熱・硫化することで作製した. 硫化プロセスには Fig.1 に示す 2 つの硫化プログラムを用い, 膜質への影響を調査した. また, プリカーサ堆積時の基板加熱条件および構成元素の比率を変えて実験を行った.

【結果及び考察】Fig.2 に一段 (One step) または二段階 (Two steps) で硫化した CTGS 薄膜の断面 SEM 像を比較して示す. 従来の一段階硫化法^[2]では CTGS 膜の剥離が顕著であるのに対して, 二段階硫化法を用いた試料では良好な膜が形成されていることがわかった. また, 二段硫化法では結晶の粒径が比較的大きいことが確認された. 従来の一段硫化法では高い温度において急激な硫化反応に伴い膜の膨張やひずみが顕著に表れることによって空隙や剥離が現れたと考えられる. 一方, 二段硫化法では比較的低い温度での硫化反応により急激な膨張が抑制され, 後段の N₂ 雰囲気中での熱処理により結晶性の向上が得られたと思われる. Fig.3 にプリカーサ堆積時の基板加熱温度を室温と 120℃に設定して作製した CTGS 薄膜の表面 SEM 像を示す. 120℃で作製した試料では比較的平坦な連続膜が得られたのに対して, 室温で堆積した試料ではむらや剥離が生じていることが分かった. CTGS 薄膜の Cu/[2(Sn+Ge)]比が 0.72~1.07 の範囲では, X 線回折結果から光吸収材料として有望視されている単斜晶のみが確認されたが, 0.72 より小さい組成では SnS の斜方晶も混在していることが確認された.

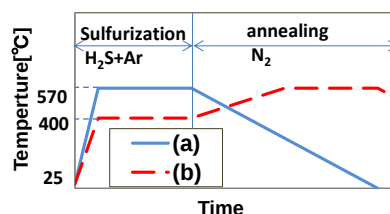


Fig.1 Heating patterns of (a)one and (b)two steps sulfuration

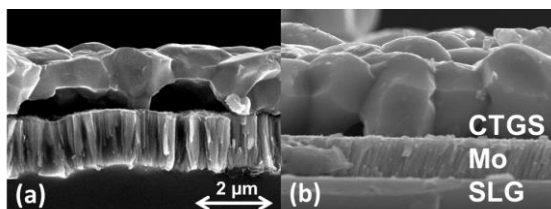


Fig.2 Cross-sectional SEM images of CTGS thin films sulfurized by (a) one and (b) two steps processes

【参考文献】

[1] M. T. Htay, *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cell, **140** (2015) 312.

[2] 小林 純 他, 電子情報通信学会技術報告 電子部品・材料, CPM2017-73 (2017)

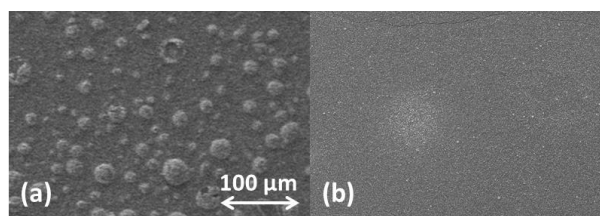


Fig.3 Surface SEM images of CTGS thin films prepared from precursor deposited at (a) room temperature and (b) 120 °C