

塗布熱処理法によって成膜したプリカーサー膜と硫化水素を用いて 作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 膜の特性におよぼす硫化開始温度の影響

Effect of starting temperature of sulfurization on properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films
fabricated by using precursor films formed by dipping-pyrolysis process and
hydrogen sulfide

中部大¹, 津山高専², 大阪大³, 甲南大⁴, 宮崎大⁵ ○(B4)宇野 直暉¹, 田橋 正浩¹,
高橋 誠¹, 中村 重之², 原田 隆史³, 池田 茂⁴, 吉野 賢二⁵, 後藤 英雄¹

Chubu Univ.¹, Tsuyama College², Osaka Univ.³, Konan Univ.⁴, Univ. of Miyazaki⁵, °Naoki Uno¹,

Masahiro Tahashi¹, Makoto Takahashi¹, Shigeyuki Nakamura², Takashi Harada³,

Shigeru Ikeda⁴, Kenji Yoshino⁵, Hideo Goto¹,

E-mail: tahashi@isc.chubu.ac.jp

1. 研究背景

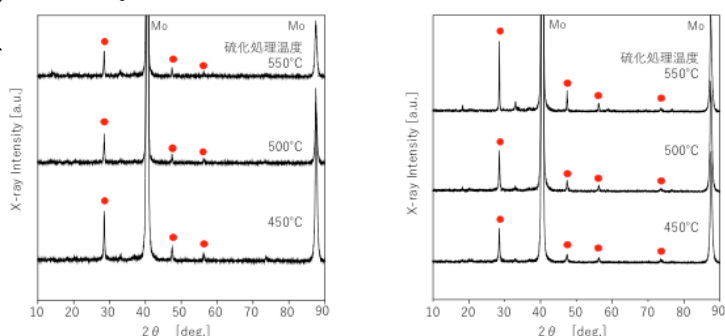
我々は高変換効率・低コストで作製できる $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 太陽電池に注目し研究を行っている。これまで我々は銅、亜鉛、および錫の有機酸塩と塗布熱処理法によって作製した Cu-Zn-Sn プリカーサー膜を硫化水素 (H_2S) で硫化することで CZTS 膜を作製できることを、また、「Cu-Zn-Sn プリカーサー膜作製工程」と「硫化処理工程」における膜組成変化について報告してきた。特に硫化処理工程で膜中の Zn 濃度が大きく減少することを明らかにした。我々の硫化処理はプリカーサー膜をアルゴンガス気流下で処理温度 450-550°C まで加熱してから H_2S ガスを供給し硫化反応を行わせるものである。そのため、プリカーサー膜の温度が、亜鉛の融点 419°C から処理温度に達するまでの間、亜鉛が蒸発し、その結果、膜中の Zn 濃度が減少したと考えた。本発表では、この Zn 濃度減少を解決するために、 H_2S ガスの供給を処理温度に達してからではなく、亜鉛の融点以下の 400°C からガス供給を開始し、プリカーサー膜表面近傍で亜鉛の気体原子と H_2S を反応させて膜表面に硫化亜鉛の被膜を形成し亜鉛の蒸発抑制を試みた結果を報告する。

2. 実験方法および評価方法

プリカーサー膜は金属のモル比が Cu: Zn: Sn = 2.0: 1.0: 1.0 のナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、およびオクチル酸錫からなる混合溶液をガラス基板上にスピコート法 (回転速度 3000rpm, 30 秒) で塗布し、窒素雰囲気下 400°C で 15 分間熱処理して作製した。この工程を 3 回繰り返すことで膜厚 1μm のプリカーサー膜を作製した。CZTS 膜はプリカーサー膜をアルゴンガスと 10% H_2S の混合ガスの下、450-550°C で 90 分間熱処理して作製した。本研究では、 H_2S ガスの供給開始温度を (1) 亜鉛の融点以下である 400°C から、と (2) 処理温度 450-550°C に達した後から、の二つのパターンで成膜を行った。なお、作製した試料の結晶構造解析には X 線回折法 (XRD) を組成分析にはエネルギー分散型 X 線分析法 (EDX) を用いた。

3. 実験結果

Fig.1 は 2 種類のガス供給パターンで作製した試料の X 線回折パターンである。Fig.1(a) の H_2S ガス供給を処理温度に達してから行った場合は、どの処理温度においても CZTS の回折線ピークが観測されるが全体的に幅広で、また、処理温度の上昇に伴い回折ピーク強度は減少する傾向が見られた。一方、Fig.1(b) の H_2S ガスを 400°C から供給開始した場合は、Fig.1(a) と比べてスペクトル全体のノイズが小さく CZTS の回折ピークは全体に鋭く、かつ回折線ピーク強度は処理温度の上昇と共に増加する傾向が見られた。これは一般に薄膜作製時に基板温度を上昇させると膜の結晶性が向上する傾向と一致している。なお、ガス供給パターンと膜生成物、組成、表面モフォロジー、結晶性などとの詳細な関係については当日報告する。



(a) H_2S gas flowed at reaction temperature (450°C, 500°C, 550°C) (b) H_2S gas flowed at 400°C (reaction temperature: 450°C, 500°C, 550°C)

Fig.1 X-ray diffraction patterns of CZTS films prepared by two different H_2S gas supply methods