

二段階めっきを用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 形成における熱処理条件の影響

Influence of annealing conditions on formation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ using two step electroplating

○(M1)吉川 奎太¹, 清水 智弘¹, 田中 秀吉², (M1)丹羽 良輔¹, 新宮原 正三¹
(関西大学¹, 情報通信研究機構²)

○Keita Yoshikawa¹, Tomohiro Shimizu¹, Syukichi Tanaka², Ryosuke Niwa¹, Shoso Shingubara¹
(Kansai Univ.¹, NICT²)

E-mail: k966531@kansai-u.ac.jp

[序論]

CIGS($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}$)太陽電池は高い光吸収係数と太陽光発電に適切なバンドギャップを持つことから、高効率化と Si 型太陽電池の欠点である薄膜化の実現化が可能であるとして注目されている[1]。しかし、CIGS 太陽電池の構成元素である In, Ga がレアメタルであり、また Se は強い毒性を持っているために、低コスト化や供給の安定化、安全性の面で課題が存在する。そこで注目されたのが CZTS($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$)太陽電池である。CZTS は CIGS に近い物性を有し、その構成元素に地球上で豊富な元素を用いているために、安全かつ安価で高効率な太陽電池を実現する材料として期待されている。そこで本研究では、非真空プロセスである二段階めっきにより作製した Sn/CuZn の前駆体に、低毒性の CS_2 を用いた硫化熱処理を行うことで安全かつ低コストな CZTS の形成を目指した。また硫化熱処理過程に着目し、CZTS 形成に及ぼす影響を調べた。

[実験手順]

Si 基板の上に Mo を堆積させた基板を用いて、CuZn, Sn の順に電解めっきにより前駆体を作製した。めっき膜はそれぞれ、CuZn は -1.23V で 12.5 分間、Sn は -1.0V で 125 秒間、合計膜厚が約 $1.0\ \mu\text{m}$ かつ元素数比が化学量論比に近くなるよう堆積した。この前駆体を用いて Ar 雰囲気中で 10 分~120 分と条件を変えながらプレアニールを行った。その後に CS_2 雰囲気中で 550°C , 240 分の間、硫化熱処理し CZTS 薄膜を形成した。作製した試料は SEM, EDX, XRD, ラマン分光測定, 光電流応答特性の測定により評価した。

[結果]

EDX を用いて、プレアニールした CZTS 前駆体の断面の元素分布を観察した。その結果を図 1 に示す。図は赤=Cu, 緑=Zn, 青=Sn をそれぞれ示しており、10 分間のプレアニールの後では試料中の元素が均一に分布していた。一方で 120 分間のプレアニールを行った試料では Zn の偏在が観察され、これは硫化の際に二次相の形成を促し得ると考えられる。

次に、図 2 は作製した CZTS 膜を XRD により測定した結果である。最も単相に近い結果を示したのはプレアニール 120 分の試料であり、これは EDX から予想された結果とは異なっていた。これら結果についてはさらに断面 TEM 観察を用いて詳細に検討する予定である。

[参考文献]

[1] I. Repins *et al.* *Prog. Photovolt Res. Appl.*, vol. 15, no. February 2013, pp. 659–676, 2007.

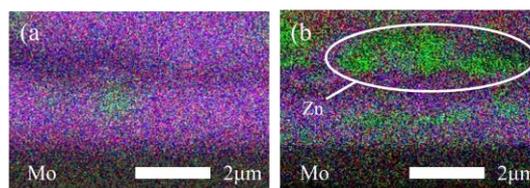


Fig. 1 Cross-sectional EDX mapping for CZTS precursors after pre-annealing (a) for 10min, (b) for 120min.

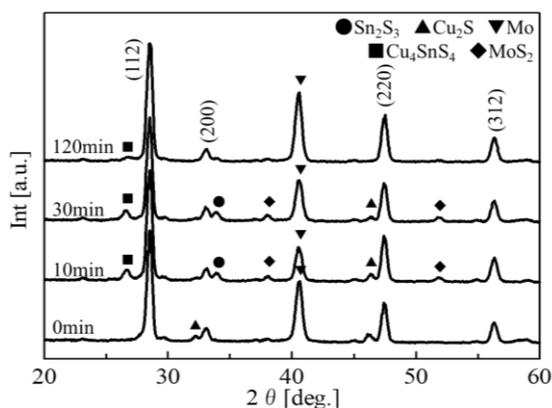


Fig. 2 XRD patterns for CZTS films with different pre-annealing duration.