

塗布熱処理法によって成膜したプリカーサ膜と 硫化水素を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 膜の作製

Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films using precursor films formed by dipping-pyrolysis process and hydrogen sulfide.

中部大学¹, 津山工業高等専門学校², 宮崎大学³

○梶間雄太¹, 廣瀬将人¹, 田橋正浩¹, 中村重之², 高橋誠¹, 吉野賢二³, 後藤英雄¹

Chubu Univ.¹, National Institute of Technology, Tsuyama College², Univ. of Miyazaki³,

○Yuta Kajima¹, Masato Hirose¹, Masahiro Tahashi¹, Shigeyuki Nakamura², Makoto Takahashi¹, Kenji Yoshino³, Hideo Goto¹

1. 研究背景

我々は低コストで作製できる $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 太陽電池に注目した。これまでに我々是有機酸塩を原料に用い塗布熱処理法によって Cu-Zn-Sn プリカーサ膜を作製し、これを硫化水素で硫化することで CZTS 膜の作製に成功している。(1)しかしこれまでに「Cu-Zn-Sn プリカーサ膜の作製工程」や「CZTS 膜の作製工程」の各段階での組成が明確になっていない。そこで本報では、「Cu-Zn-Sn プリカーサ膜の作製工程」および「CZTS 膜の作製工程」の処理温度が、得られる膜の組成や結晶相におよぼす効果について調べたので報告する。

2. 実験方法および評価方法

出発原料にナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、およびオクチル酸すずを用いた。これらに含まれる金属のモル比が Cu: Zn: Sn = 2.0: 1.0: 1.0 となるように混合した。この混合溶液を青板ガラス基板上に滴下し、回転速度 3000rpm で 30 秒のスピコートを行なった。その後、ただちに窒素雰囲気中で、15 分の熱処理を行った。この際、処理温度を 400°C-500°C と変化させた。このスピコートから熱処理までの工程を 3 回繰り返すことで、膜厚 1μm のプリカーサ膜を得た。最後に得られた Cu-Zn-Sn プリカーサをアルゴンガスと硫化水素の混合ガスの中で熱処理を施すことによって CZTS 膜を得た。その際に硫化水素の原料供給量を 10%一定とし、硫化処理温度は 450-550°C、硫化処理時間を 90 分とした。得られた試料の結晶構造の解析には X 線回折 (XRD) を組成分析にはエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用いた。

3. 実験結果

Fig.1 にプリカーサ処理温度 400°C 一定で作製した CZTS 膜の X 線回折パターンを示す。どの処理温度においても CZTS のピークが見られた。また 27° 付近にある (112) 面のピークに注目すると、硫化処理温度 550°C でその半値幅は最も狭くなり結晶性に優れることがわかった。

Fig.2 に硫化処理温度と CZTS 膜に含まれる元素濃度比 Cu/(Zn+Sn) 及び Zn/Sn の 関係を示す。硫化温度による元素濃度比 Cu/(Zn+Sn) と Zn/Sn の値はほとんど変化しなかった。このことから硫化温度が組成比に与える効果は少ないと考えられる。また、硫化後の組成は Cu-rich, Zn-poor となっている。これは蒸気圧が高い Zn が蒸発したと考えられる。Cu-Zn-Sn

プリカーサ膜と CZTS 膜の詳細については当日報告する。

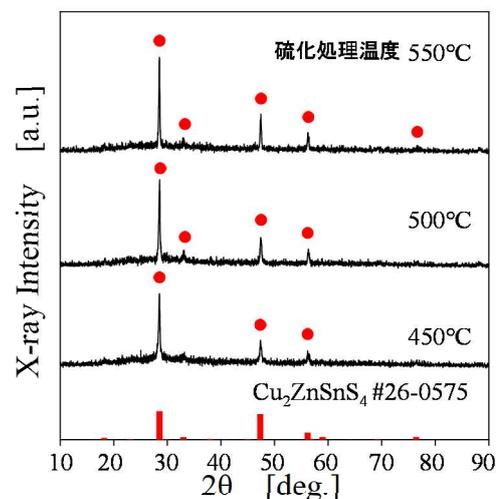


Fig.1 X-ray diffraction patterns of the samples heat-treated in hydrogen sulfide.

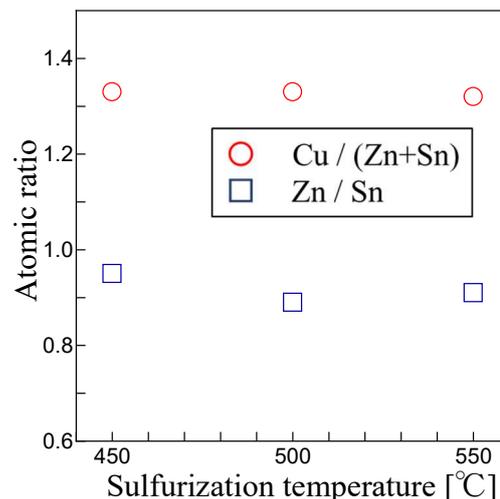


Fig.2 The relationships between treatment temperature and atomic ratio Cu/(Zn+Sn) and Zn/Sn contained in CZTS films.

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) 梶間雄太 他: “Cu-Zn-Sn プリカーサを硫化水素で硫化した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 膜の特性評価”, 電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会 講演予稿集 Po2-3 (2016).