

表面密閉法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 膜の作製

Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by surface sealing method

中部大 [○]田橋 正浩, 東 利樹, 高橋 誠, 後藤 英雄

Chubu Univ., [○]Masahiro Tahashi, Riki Higashi, Makoto Takahashi, Hideo Goto

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

1. 研究背景

近年では、高効率な薄膜太陽電池として $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ が開発され市販されている。この中に含まれる In と Ga はレアメタルであるため価格の変動が危惧される。そこで我々はレアメタルを使用せず、資源が豊富で比較的安価な原料を使用した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (以下 CZTS と略す) 光吸収層に注目した。CZTS 膜の作製において組成ズレが大きな問題となっている。そこで我々は、CZTS の組成ズレを抑制することを目的に表面密閉法を用いた。あらかじめ準備しておいた Cu, Zn, Sn, S を含むプリカーサ膜に硫化処理を施す際、膜の表面をガラス基板で覆うことで Zn と Sn の減少を抑えようと試みた。本報では、表面密閉法によって CZTS 膜の作製を行ったので報告する。

2. 実験方法および評価方法

プリカーサ膜の原料には、酢酸銅(II)一水和物、酢酸亜鉛(II)二水和物、塩化スズ(II)二水和物、およびチオ尿素を用いた。これらに含まれる Cu, Zn, Sn のモル比を 2: 1: 1 一定とし、これら金属と S のモル比が $S/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})$ の値を 1 から 2 まで変化させた。ここに溶媒である水とエタノールを加えたのち粘性調整剤としてポリビニルアルコールを加えて 45 °C のもとで攪拌した^[1]。得られた混合溶液をガラス基板上に 200 μL 滴下し、回転速度 3000 rpm で 30 秒間のスピンコートを行った。その後ただちに大気中 80 °C で乾燥させた。この工程を 3 回繰り返し、膜厚 1.0 μm のプリカーサ膜を得た。さらに得られたプリカーサ膜の上に石英板を置き、さらに石英板をプリカーサ膜表面に密着させるため、これらをステンレス板で挟み込んだ後にネジで固定した。その際にトルクドライバーを用いて一定の力でネジを締めた。窒素雰囲気のもと 550 °C で 60 分の硫化処理を施すことで CZTS 膜を得た。得られた試料の構造解析は X 線回折装置 (XRD) を、組成分析には EDX を、表面の微細構造観察には走査電子顕微鏡を用いた。

3. 実験結果

図 1 に試料の X 線回折パターンを示す。出発原料に含まれる金属 mol 比 $S/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})$ すなわち $S/\text{Metal}=1$ で作製した試料では、CZTS の回折ピークが見られたものの、酸化物 SnO_2 の回折ピークも見られた。これは酢酸などに含まれる酸素が原因と考えられる。そこで、出発原料に含まれる S の濃度を増大させて金属 mol 比 $S/\text{Metal}=1.5$ となる条件で作製した。その結果、単相の CZTS の回折ピークが見られた。出発原料に含まれる S の濃度を増大させることで膜中に残存する酸素と反応し、 SO_x として酸素は除去されたと考えられる。その他の詳細な結果については当日発表する。

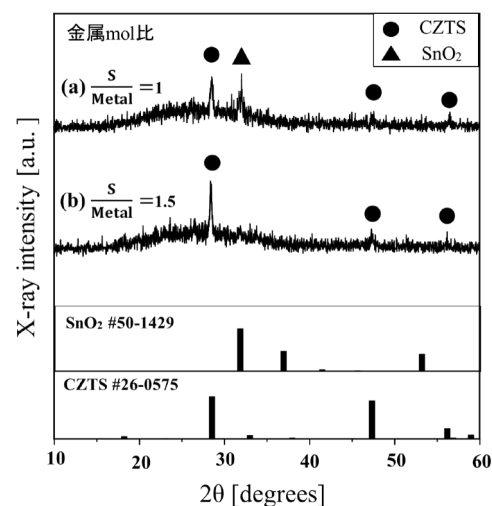


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of samples

【謝辞】

本研究の一部は、科学研究費補助金 (16K06277) からの助成を受けて実施したものである。