

ゾルゲル硫化法を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の作製における

塩素フリー溶液の検討

Examination of Cl-free coating solution for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sol-gel sulfurization method

長岡技術科学大学 電気系

佐久間 広太, 田中 久仁彦, 打木 久雄

Kota Sakuma, Kunihiko Tanaka, Hisao Uchiki

Department of Electrical Engineering, Nagaoka University of Technology

Abstract Thin film solar cells with $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) absorber layer prepared by sol-gel sulfurization had smaller $F.F.$ and lower efficiency compared with those cells prepared under vacuum processes. One of the reasons for the small $F.F.$ is due to impurity in the CZTS absorber layer because impurities promote recombination of photo-induced carriers. Our CZTS thin films contained Cl, which is one of the impurities, since the Sn source was chloride. Therefore, preparation of CZTS thin films by sol-gel sulfurization with Cl-free coating solutions was examined. On SLG substrates, CZTS film thickness distribution and segregation at surface were reduced. However, on Mo substrates, an interfacial layer between CZTS and Mo was observed.

1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)は単接合薄膜太陽電池の光吸収層として最も研究されている物質の一つである。CZTSは直接遷移型半導体で、バンドギャップが1.4-1.5 eV程度、かつ大きな吸収係数 10^4 cm^{-1} 台を持つ。さらに、構成元素が豊富、毒性が極めて少ないなどの利点がある。そのため、低コスト化、環境安全および省資源に適した材料であるといえる。これまでの我々の研究では、CZTS太陽電池の光吸収層、界面層および窓層、すべての半導体層を非真空のもとで作製し、低コスト化を図っている[1-2]。最高効率は4.1%であり、2012年現在のCZTS太陽電池最高効率(8.4%)と比較すると半分程度である[3]。効率が低い原因の一つとしてfill factor ($F.F.$)が小さいことが挙げられる。 $F.F.$ が小さい原因の一つは、CZTS光吸収層に含まれている不純物であると考えている。光吸収層中の不純物は、光生成キャリアをトラップする準位を作り、太陽電池特性向上の妨げとなる。我々が作製したCZTS光吸収層には、錫の原料に塩素化合物を用いているため、硫化後のCZTS薄膜に不純物としていくらかの塩素が含まれてしまう。原料には有機金属化合物を使用しているため、塩素以外にも炭素や酸素などの不純物が含まれている可能性があるが、まずは塩素に注目し、本研究ではゾルゲル硫化法によるCZTS薄膜の作製において、塩素フリー溶液を検討した。

2. 実験方法

CZTS 薄膜をソーダライムガラス(SLG)基板および Mo/SLG 基板上にゾルゲル硫化法によって堆積させた。CZTS 原料溶液は錫源を換えた 2 種類を用意し、従来の塩化錫を使用した溶液と有機金属化合物であるオクチル酸錫を使用した塩素フリー溶液との比較を行った。他の金属源には酢酸銅および酢酸亜鉛を使用した。溶媒には 2-メトキシエタノールを使用し、安定剤としてモノエタノールアミンを加えた。他の錫源として、酢酸錫、硫酸錫、硝酸錫および錫酸ソーダなどを用いて溶液の作製を試みたが、酢酸銅および酢酸亜鉛とともに溶媒中に入れると、オクチル酸錫以外では沈殿が生じてしまった。異なる溶媒により溶ける可能性はあるが、従来の塩素化合物を用いた溶液と比較するためにも、従来の溶媒で可溶であるオクチル酸錫のみ用いて実験した。金属組成比は $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.80$ および $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.15$ とした。金属イオン濃度は、塩化錫を用いた溶液では、1.75 M とした。塩素フリー溶液は、オクチル酸錫の粘性が高く、堆積しづらいため、1.05 M とした。溶液を基板上にスピコートした後に 300°C, 5 min 乾燥を行い、所定の厚さになるまでこの工程を繰り返した。最後にプリカーサを硫化水素 3%+窒素雰囲気中で 530°C, 1 h 硫化し、CZTS 薄膜を得た。

Table 1. Sol-Gel Solution conditions.

| Solution | Cl | Cl-free |
|-------------------------|---|---|
| Metal source | Cu(II) acetate monohydrate Zn acetate dihydrate Sn(II) chloride dihydrate | Cu(II) acetate monohydrate Zn acetate dihydrate Sn(II) octylate |
| Metal concentration | 1.75 M | 1.05 M |
| Metal composition ratio | Cu / (Zn + Sn) = 0.80, Zn / Sn = 1.15 | |

3. 結果および考察

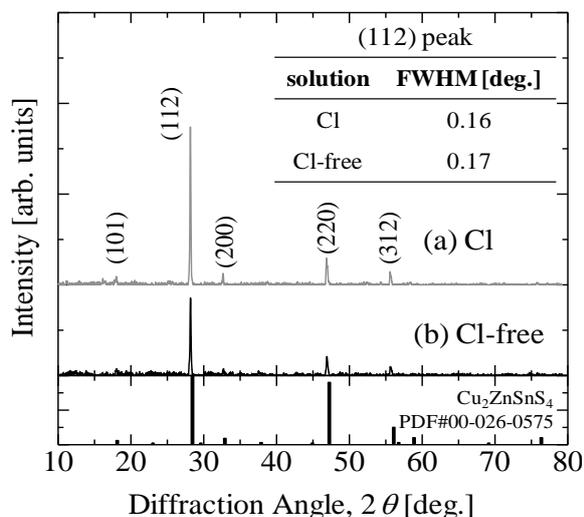


Fig. 1. XRD patterns of CZTS film.

Fig. 1 に SLG 基板上に堆積した CZTS 薄膜の XRD パターンを示す。錫源に塩化錫を用いたものを(a)に、オクチル酸錫を用いたものを(b)に示す。共に CZTS のピークが確認できる。これより CZTS 薄膜が堆積しているといえる。また(112)面ピークの半値幅は同程度であった。

Table. 2 に CZTS 薄膜の EDX による組成分析結果を示す。原料溶液は $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.80$ および $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.15$ としていたのに対し、組成比を比較すると、塩素溶液を用いた CZTS 薄膜は塩素フリーのものに比べ、より Cu-poor になっていた。

Table 2. Metal composition ratio of CZTS thin films.

| | Metal composition [at. %] | | | | Composition ratio | | |
|---------|---------------------------|------|------|------|-------------------|-------|---------|
| | Cu | Zn | Sn | S | Cu/(Zn+Sn) | Zn/Sn | S/Metal |
| Cl | 19.8 | 13.5 | 13.0 | 53.7 | 0.75 | 1.04 | 1.16 |
| Cl-free | 21.1 | 13.6 | 10.8 | 54.5 | 0.86 | 1.26 | 1.20 |

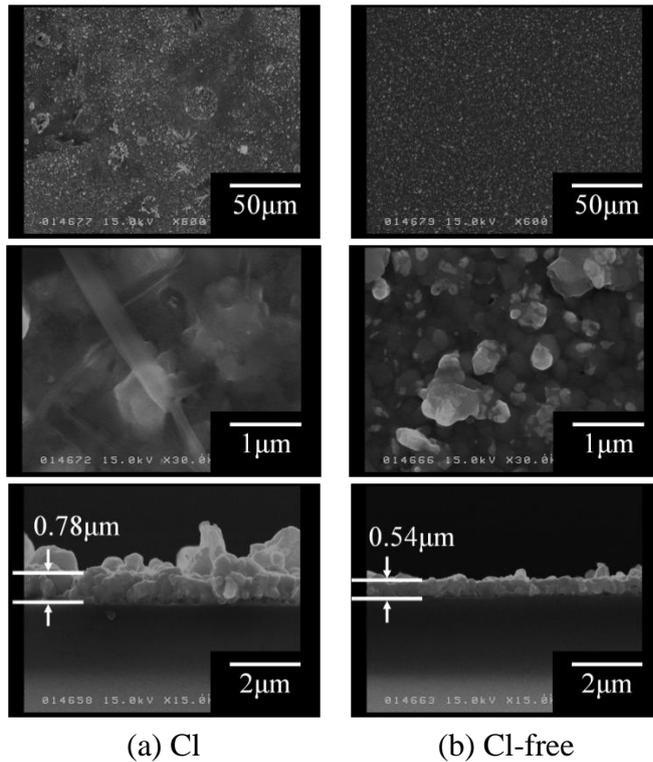
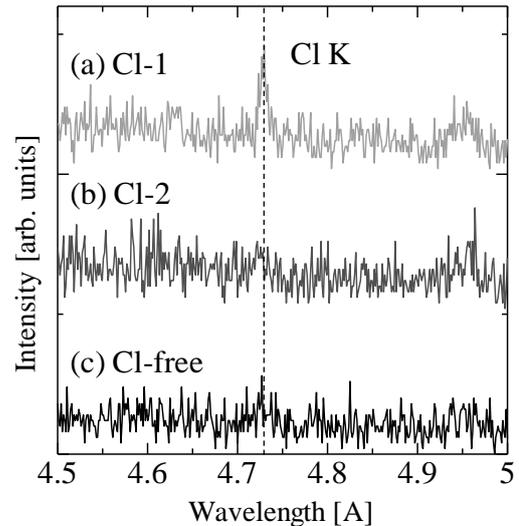


Fig. 2. SEM images of CZTS film.



Cl-1 and Cl-2 are at different points on CZTS film.

Fig. 3. EPMA spectrum of CZTS films.

Fig. 2 に SLG 基板の上に堆積した CZTS 薄膜の表面および断面 SEM 画像を示す。錫源に塩化錫を用いたものを(a)に、オクチル酸錫を用いたものを(b)に示す。表面 SEM 画像の Fig. 2(a)と(b)より、塩化錫を用いた膜には、膜表面に結晶の凝集部があるが、オクチル酸錫を用いた膜にはムラがなく、一様に CZTS が堆積していることがわかる。

Fig. 3 に SLG 基板の上に堆積した CZTS 薄膜の EPMA スペクトルを示す。CZTS 膜中に塩素が残留しているかどうかを確かめた。(a)および(b)は塩素溶液を用いた CZTS 膜の測定箇所を変えた 2 点を、(c)は塩素フリー溶液を用いて作製した CZTS 膜の観測結果を示している。塩素溶液を使用した(a)の CZTS 薄膜のスペクトルには、塩素の特性 X 線のピークが確認でき、硫化後の膜に塩素が残留していることがわかる。また、(a)と(b)を比較すると、測定箇所の違いでピーク強度が異なっており、これは塩素が他の元素と反応し塩素化合物として凝集した結果であると考えている。

この表面状態の分布の原因は、CZTS 膜中に残渣した塩素の影響であると考えている。反応性の強い塩素が金属源と反応および凝集することで、CZTS 膜の組成変動が

起こり、表面状態の分布が生じていると考えている。断面 SEM 画像より、Fig. 2(a)と(b)を比較すると、膜厚の違いを加味しても、オクチル酸錫を用いて作製した CZTS 薄膜は平坦である。平坦度は界面層や窓層堆積時に重要である。

Fig. 4 に Mo/SLG 基板の上に堆積したプリカーサ(金蒸着有り)、CZTS 薄膜および太陽電池化後の断面 SEM 画像を示す。Fig. 3(a)および(b)から、Mo/SLG 基板の上に CZTS 膜を堆積させると、CZTS と Mo 基板との間に中間層が生じているが、プリカーサの時点では特に Mo と反応している様子はないことがわかる。Fig. 3(c)に示すように、CZTS 薄膜は太陽電池化中に中間層部から剥離した。中間層の原因としては、プリカーサの時点で特に Mo と反応している様子がないことから、硫化中に溶液と Mo とが反応して生じたものか、もしくは硫化中に生じた MoS_x ではないかと考え検討をしている。

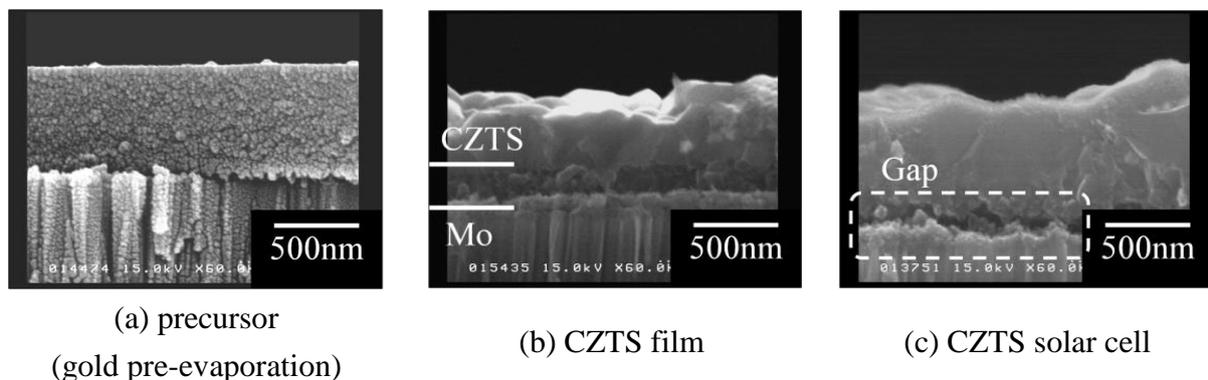


Fig. 4. SEM images of precursor and CZTS films on Mo.

4. 結論

CZTS 薄膜を SLG および Mo/SLG 基板の上にゾルゲル硫化法を用いて作製し、従来の塩素化合物を使用した溶液と塩素フリー溶液を比較した。SLG 基板の上では、塩素フリー溶液を用いて作製した CZTS 薄膜は表面状態の分布がなく、一様に堆積できていた。しかし、Mo/SLG 基板の上に堆積させると、CZTS と Mo 基板との間に中間層が生じ、太陽電池化中に剥離してしまう。今後、太陽電池化のため、中間層の生じない条件の検討が必要である。

5. 参考文献

- [1] K. Tanaka *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 91 (2007) 1199-1201.
- [2] K. Tanaka *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 (2009) 583-587.
- [3] B. Shin *et al.*, Prog. Photovolt. Res. Appl. (2011) DOI : 10.1002/pip.1174.