

急速加熱法を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の改善

Improvement of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film by rapid thermal process

中野裕也、田中 久仁彦、打木 久雄
(長岡技術科学大学)

Yuya Nakano, Kunihiko Tanaka, Hisao Uchiki
Nagaoka University of Technology

Abstract

CZTS thin films were fabricated by a rapid thermal process (RTP) from precursors prepared by a sol-gel method. Precursors were fabricated with metal concentration of 0.35~1.75 M. The peaks of CuMoO_4 and MoSn_2 existed in the XRD pattern of the precursor of metal concentration 1.75 M. The cell with metal concentration of 1.05 M, sulfurized at 520 °C recorded efficiency of 0.928%.

1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (以下 CZTS)は約 1.5 eV のバンドギャップ、 10^4 cm^{-1} 台の光吸収係数を有する直接遷移型半導体である。CZTS は構成元素に希少元素や毒性元素を含んでいないため、環境負荷が小さい材料である。以上の特長から、CZTS は薄膜太陽電池材料として期待され、現在盛んに研究されている。

我々は CZTS 薄膜太陽電池の低コスト化、作製プロセスの簡略化を目指し、非真空下での CZTS 薄膜太陽電池の作製方法に関して研究を行っている[1-3]。前回、我々は急速加熱法(Rapid Thermal Process: RTP)を用いて Mo を蒸着したソーダライムガラス(Soda Lime Glass: SLG)基板上に CZTS 薄膜を作製し、硫化温度依存性を検討した。その結果、プリカーサを 250°C、60 min でプレアニールした薄膜では、硫化温度 450°C 以上で硫化することで単相の CZTS が形成されることが分かった。また光吸収係数の点から 560°C での硫化が最適であることが判明した[3]。しかし、560°C の硫化では SLG の歪点を大きく超えるため、肉眼で確認できるほどの基板歪曲が生じた。そこで硫化温度を下げたところ、歪曲しない温度では、CZTS 膜が大きな粒の層と緻密な粒の層という 2 層化が生じた。これまでは Mo/SLG 上に直接吸収層を塗布すると Mo が劣化して膜が剥離してしまうため、Mo 劣化防止装用の低濃度溶液と光吸収層用の高濃度溶液という 2 種類のゾルゲル溶液をスピコート法により塗布、乾燥させることでプリカーサを形成していた。この 2 種類の溶液を用いていることが 2 層化の原因と考えている。この 2 層部分での薄膜剥離を観測したので、2 層化をなくすために今回は劣化防止用の溶液を塗布せず Mo/SLG 基板上への CZTS 光吸収層の直接堆積を試みた。

2. 実験方法

Mo/SLG 基板上にゾルゲル溶液をスピコート法により塗布、乾燥し、プリカーサを作製した。プリカーサ溶液の金属濃度を変化させ、濃度依存を調査した。作製したプリカーサを $\text{H}_2\text{S}(5\%) + \text{N}_2$ 雰囲気中で硫化し、CZTS 薄膜を形成した。硫化時にお

る基板からの薄膜の剥離を防止するために 250°C、1 h でプレアニールを行った。その後、540°C で 1 h 硫化し、CZTS 薄膜を作製した。昇温速度は 100°C/min 一定とした。Fig. 1 に温度プロファイルを示す。

次にプリカーサの作製方法について述べる。プリカーサはゾルゲル溶液をスピコート法により塗布し、乾燥させることで形成した。今回は金属濃度 0.35 M, 0.70 M, 1.05 M, 1.75 M の溶液にてそれぞれ CZTS を作製した。ゾルゲル溶液は 2-メトキシエタノール(2-metho)中に酢酸銅、酢酸亜鉛、塩化錫を金属モル比 $Cu/(Zn+Sn) = 0.87$ 、 $Zn/Sn = 1.15$ で溶解させて作製した。安定剤として、金属濃度 0.35, 0.70, 1.05 M の溶液は酢酸アンモニウムと純水を、濃度 1.75 M の溶液はモノエタノールアミンを使用した。

プリカーサは各溶液を目標の膜厚になるまで Mo/SLG 基板の上に塗布、乾燥(300°C、5 min)することで作製した。塗布、乾燥回数を Table 1 に示す。

これらのプリカーサを $N_2+H_2S(5\%)$ 雰囲気中で硫化し、CZTS 薄膜を作製した。硫化条件は上記のとおりである。

薄膜の断面形状を走査型電子顕微鏡(SEM)、構造・結晶性を X 線回折(XRD)にて評価した。

薄膜の断面形状を走査型電子顕微鏡(SEM)、構造・結晶性を X 線回折(XRD)にて評価した。

Table 1 The number of coat and dry times of fabricated precursors.

	Conventional process(0.35 M → 1.75 M)	0.35 M	0.70 M	1.05 M	1.75 M
Times	3 → 5	15	8	6	5

3. 結果および考察

Mo 劣化防止装用の低濃度溶液は使用せず、光吸収層用の高濃度溶液のみでプリカーサを作製できた。ただし金属濃度 0.35, 1.75 M のプリカーサは硫化後、時間経過によって薄膜が Mo ごと剥離した。元々低金属濃度溶液を用いていたのは直接 1.75 M の溶液を塗布すると Mo が Cu との反応で劣化し、膜が剥離するからであったため 1.75 M については同じく Mo が劣化したことによるものと考えている。0.35 M のプリカーサについては加熱回数の増加による熱劣化が剥離の原因と考えている。

SEM による薄膜断面の構造評価を行った。各金属濃度溶液によるサンプルの SEM 断面画像を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より全金属濃度溶液のサンプルにて 2 層化が生じておらず、Mo と CZTS 薄膜の密着性が良いことを確認できた。また膜厚は 700 nm~1 μm と、光吸収層として十分な厚さを確認できた。

次に X 線回折により結晶性の評価を行った。Fig. 3 にプリカーサの、Fig. 4 に硫化後の XRD パターンを示す。Fig. 3 より濃度 0.35, 0.70, 1.05 M のサンプルでは Mo と MoO_2 、 MoO_3 といったピークが確認できた。また濃度 1.75 M のサンプルでは $CuMoO_4$

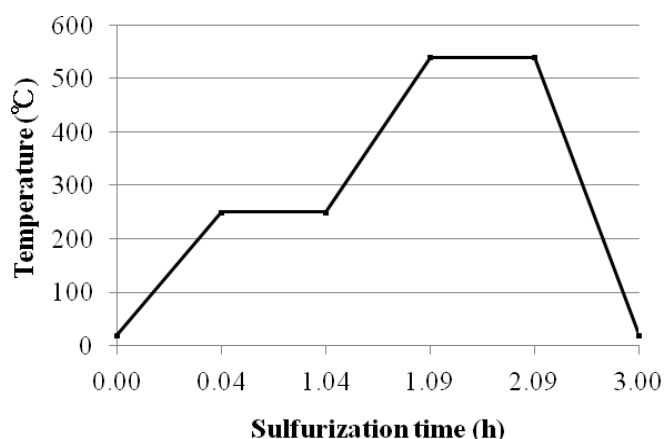


Fig. 1 Scheme of the entire preheating and sulfurization process

や MoSn_2 といった Mo と金属との反応が確認できた。Fig. 4 より、全てのプリカーサを硫化したサンプルの XRD パターンから Mo 、 CZTS 、 MoS_2 に起因するピークが確認できた。この結果より、金属濃度によらず CZTS 単相の薄膜が得られることが分かった。また溶液濃度が濃くなるほど結晶性が良くなることが判明した。しかし濃度 1.75 M のサンプルでは Mo が Cu や Sn と反応してしまうため、吸収層を直接 Mo 上に堆積する場合、濃度 1.05 M での作製が最適であることが判明した。

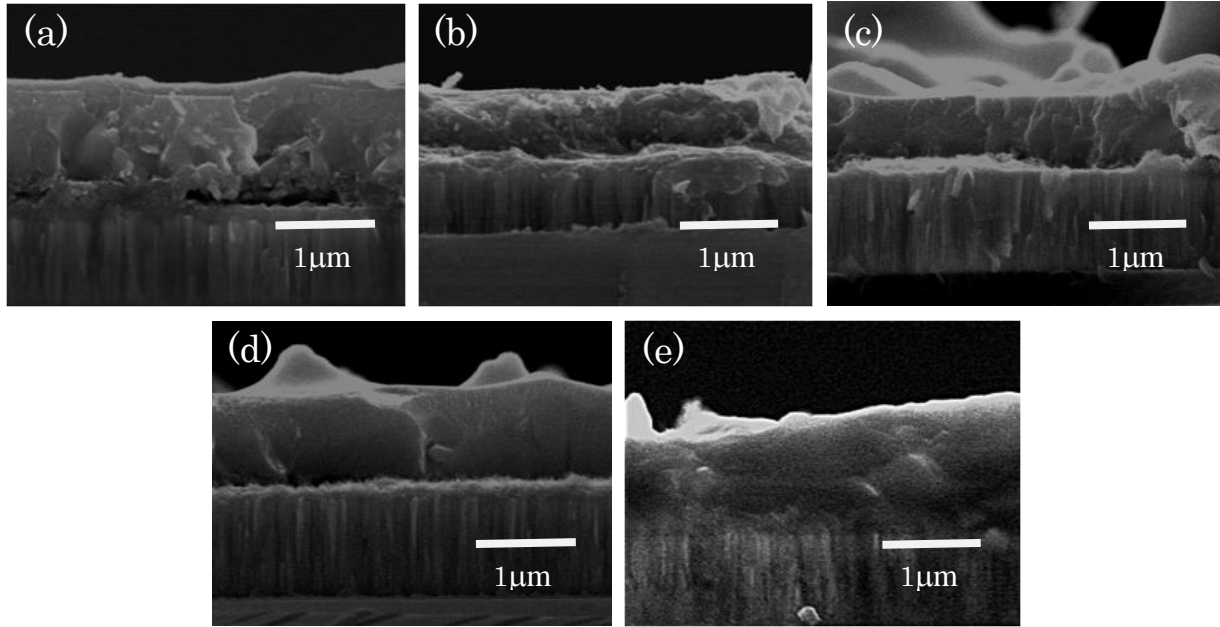


Fig. 2 Cross section SEM images of molar ratio 1.75M/0.35 M (a), 0.35 M(b), 0.70 M(c), 1.05 M(d), 1.75 M(e)

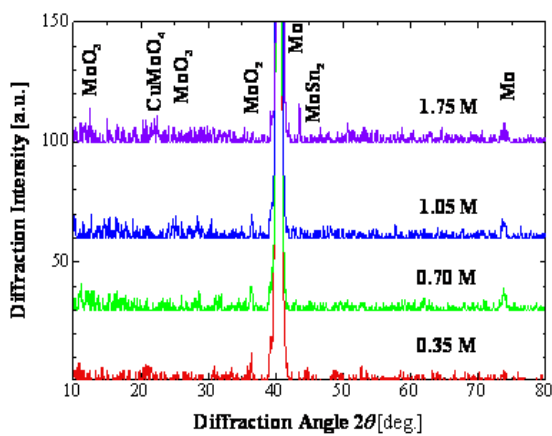


Fig. 3 XRD pattern of the precursors prepared by metal concentration 0.35, 0.70, 1.05, 1.75 M

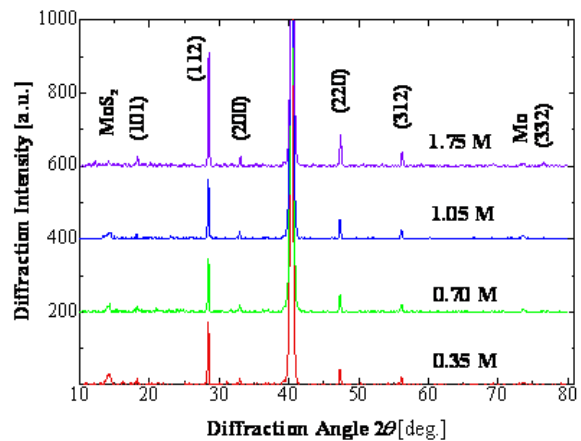


Fig. 4 XRD pattern of samples preheated at 250°C for 1 h and sulfurized at 540°C for 1 h

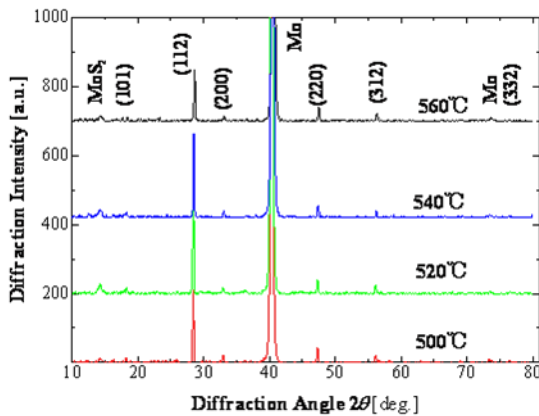


Fig. 5 XRD patterns of films preheated at 250°C for 1 h and sulfurized at 500°C to 560°C.

Table 2 Result of I-V measurement

	500°C	520°C	540°C	560°C
Voc[mV]	382	427	352	446
Isc[mA]	0.804	1.273	0.303	0.571
Jsc[mA/cm ²]	5.51	8.72	2.07	3.91
F.F.[%]	25.3	24.9	21.5	21.6
Efficiency[%]	0.532	0.928	0.157	0.378
Rsh[Ω cm ²]	71	51	133	90
Rs[Ω cm ²]	65	48	214	145

Fig. 5 に金属濃度 1.05 M、硫化温度 500~560°C の XRD パターンを、Table 2 にそれぞれの I-V 測定の数値結果を示す。XRD の結果より、硫化温度 520°C の結晶性が最も良く、540, 560°C と悪くなった。I-V 測定結果から 540, 560°C では直列抵抗が増加していることが分かった。基板が歪曲したことによって薄膜が剥離し、これにより直列抵抗が増加したものと考えている。520°C のサンプルは開放電圧：427 mV、短絡電流密度：8.72 mA/cm²、F.F.：24.9%、効率 0.928% を記録した。これは現状の最高記録(開放電圧：518 mV、短絡電流密度：6.02 mA/cm²、F.F.：34%、効率 1.05%)と比較し、開放電圧と F.F. が低い結果となった。F.F. は開放電圧によって制限され、開放電圧は漏れ電流によって低下する。漏れ電流の多さは pn 接合の形成が不十分であることが原因であり、界面層の堆積条件を最適化することによって、発電効率の向上が可能であると考えている。

4. まとめ

劣化防止用の溶液を塗布せずにプリカーサを作製し、溶液の金属濃度依存について調査した。CZTS 薄膜は RTP を用いたゾルゲル・硫化法によって作製した。金属濃度 0.35, 1.75 M にて作製したサンプルは時間経過で剥離した。SEM の断面画像から単一濃度の溶液で作製することで CZTS を 1 層で形成できることが分かった。プリカーサの XRD パターンの溶液濃度依存性から 0.35~1.05 M のサンプルは Mo, MoO 系のピークが、1.75 M のサンプルでは CuMoO₄, MoSn₂ のピークが確認できた。硫化後の XRD パターンから溶液濃度に依存せず CZTS 単相が形成できていることが判明した。また結晶性から金属濃度 1.05 M が最適だと判明した。金属濃度 1.05 M について硫化温度依存を調査したところ、硫化温度 520 °C にて発電効率 0.928% を記録した。

参考文献

- [1] K. Tanaka, N. Moritake, and H. Uchiki: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **91** (2007) 1199.
- [2] N. Moritake, Y. Fukui, M. Oonuki, K. Tanaka, and H. Uchiki: Phys. Status Solidi C **6** (2009), 1233.
- [3] 応用物理学会多元機能性材料研究会 平成 22 年度成果報告集 pp. 50 – 53.