

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

◎佐久間 広太, 田中 久仁彦, 打木 久雄

(長岡技術科学大学 電気系)

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。そこで、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 薄膜は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 原料溶液は錫源を変えた 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を比較した。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。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。

3. 結果および考察

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。

Fig. 2 に SLG 基板上に堆積した 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。

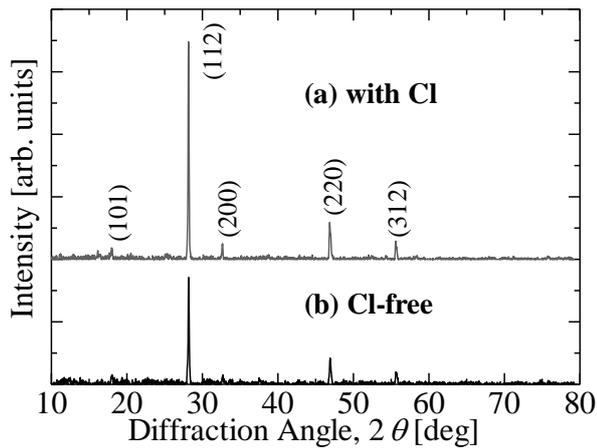
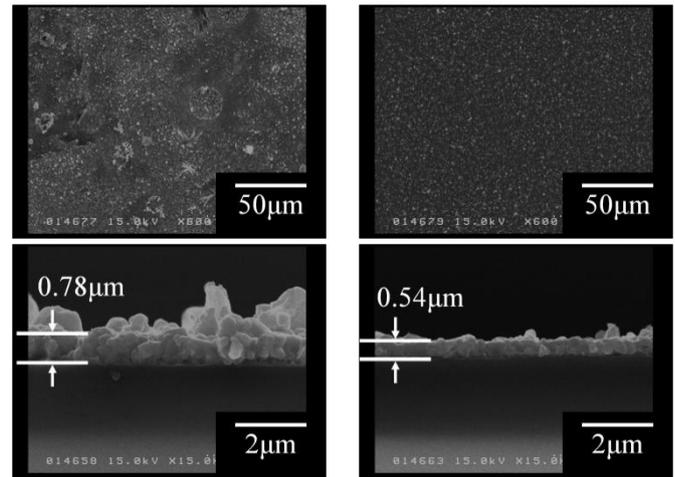


Fig. 1. XRD patterns of CZTS film.



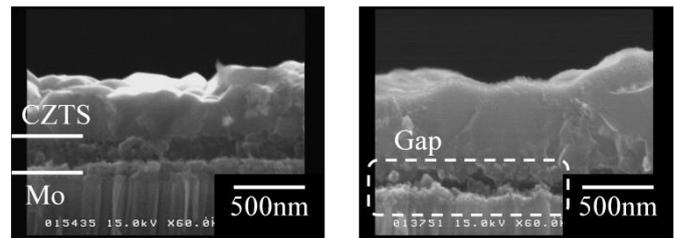
(a) with Cl

(b) Cl-free

Fig. 2. SEM images of CZTS film.

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. 3 に Mo/SLG 基板上に堆積した CZTS 薄膜と太陽電池化後の断面 SEM 画像を示す。Fig. 3(a)および(b)に示すように、Mo/SLG 基板上に CZTS 膜を堆積させると、CZTS と Mo 基板との間に中間層が生じ、太陽電池化後に剥離した。中間層の原因としては、溶液と Mo との反応、もしくは MoS_x の影響などを検討している。



(a) CZTS film

(b) CZTS solar cell

Fig. 3. SEM images of CZTS film on Mo.

4. まとめ

CZTS 薄膜を SLG および Mo/SLG 基板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、太陽電池化後に剥離してしまう。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.