



Title	Fabrication of Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> Semiconductor Thin Films using A Spray Pyrolysis Method for Photovoltaic Applications
Author(s)	Nguyen Thi, Hiep
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/69612">https://doi.org/10.18910/69612</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## Abstract of Thesis

Name (NGUYEN THI HIEP)	
Title	Fabrication of Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> Semiconductor Thin Films using A Spray Pyrolysis Method for Photovoltaic Applications 太陽電池への応用を目的としたCu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> 半導体薄膜のスプレー熱分解法による作製
<b>Abstract of Thesis</b>	
<p>Kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) compound has been studied extensively because it has optimum band gap energy of 1.4 eV for sunlight absorption and a high absorption coefficient of more than 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>. Less-toxic and earth-abundant features of all of the constituent elements in the compound are also advantageous for its practical applications. The current highest power conversion efficiency of CZTS-based thin film solar cells has reached 9.2 % by vacuum sputtering method. However, non-vacuum process used less energy consumption is more environmentally friendly. Among various techniques, spray pyrolysis is an attractive technique because of its simplicity and easiness to deposit the thin film in a large scale, it also does not require vacuum at any stage during the deposition. Therefore, in this study, structural and electrical controls of the CZTS thin films prepared by a facile spray pyrolysis deposition method were investigated to obtain a film optimal for high efficiency solar cells.</p> <p>Firstly, fabrication of CZTS thin film by controlling several conditions for a smooth and homogeneous film with large grain size appreciable was investigated. CZTS film was fabricated on an Mo-coated glass substrate using a spray pyrolysis deposition of a precursor film from an aqueous solution containing Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and thiourea. Annealing of the thus-obtained precursor film in sulfur vapor at temperatures ranging from 580 ° C to 600 ° C resulted in successful formation of homogeneous CZTS films.</p> <p>In the second, effects of precursor compositions on structural and photovoltaic properties of spray-deposited CZTS thin films were investigated. Removal of the Cu<sub>2-x</sub>S impurity in the CZTS thin film was succeeded by reduction in the concentration of Cu in the precursor solution: this results in improvement of structural features (grain sizes and compactness) as well as electric properties. A solar cell based on the CZTS film with an empirically optimal composition showed conversion efficiency of 8.1%.</p> <p>For further improvement of film quality, an attempt was made to reduce the antisite defects in CZTS film different amounts of silver and indium were added to precursor solution for substitution. Incorporation of Ag to CZTS films improved the grain size and reduced amount of unfavorable Cu<sub>Zn</sub> defect (a dominant defect) in comparison with those in bare CZTS films; it also improved the band alignment at the p-n junction with CdS layer. These alterations contributed to enhancement of device performance.</p> <p>Thus, this study demonstrated a capability of non-vacuum spray pyrolysis for fabrication of high quality CZTS absorber thin films with promising perspective for practical photovoltaic applications.</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( NGUYEN THI HIEP )		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査 教 授	中西 周次
	副 査 教 授	福井 賢一
	副 査 教 授	平井 隆之
	副 査 教 授	池田 茂 (甲南大学理工学部)

## 論文審査の結果の要旨

高性能・抵コストな太陽電池の開発は循環型社会構築の観点から重要な課題である。現在、結晶性シリコンから成る太陽電池が主に流通しているが、太陽電池のさらなる普及に向けては、製造プロセスのより簡易な新型太陽電池の開発が急務である。 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) 化合物は、太陽光吸収に適した1.4 eVのバンドギャップエネルギーと $10^4 \text{ cm}^{-1}$ を超える高い吸収係数を有し、自然界に豊富に存在する元素から構成されるという特長も備えることから、太陽電池の光吸収層として広く研究されている。現在、CZTSを光吸収層として用いた薄膜太陽電池の最大エネルギー変換効率は9.2%である。これは真空プロセスにより調整されたCZTS薄膜において達成されているが、本格的な社会実装を見据えた際には、より低エネルギー消費で環境負荷の小さな非真空プロセスで得られることが望ましい。

こうした背景の下、本研究では、非真空プロセスの一種であるスプレー熱分解法による高質なCZTS薄膜の形成について体系的に調べられている。学位論文においては、まず、化合物半導体太陽電池の動作原理と関連研究の世界的動向を概説すると共に、論文でとりあげるCZTS太陽電池の特徴と、CZTS薄膜形成法に関する具体的課題が提示されている。その上で、以下の研究成果について論述している。

本研究では、まず、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ およびチオ尿素から成る前駆体溶液を用いたスプレー熱分解法により、大面積にわたりCZTS薄膜が得られることが確認された。このCZTS薄膜には微量の $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ 不純物が含まれるが、溶液組成の調整によりこの不純物濃度を限界まで下げることにより、結晶粒径および密度の向上を介して、CZTS薄膜の電気的特性が向上することが示された。こうして得られたCZTS薄膜を搭載した太陽電池は8.1%のエネルギー変換効率を示した。これは、真空プロセスで形成された同種の太陽電池特性に匹敵する値である。次いで、CZTS薄膜のさらなる高質化を目指し、薄膜中の原子欠陥の除去に取り組んでいる。CZTS中ではCuがZnサイトを占有したアンチサイト欠陥 ( $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ ) がキャリアの再結合中心となってエネルギー変換効率の低下を導く主要な欠陥であることを念頭に、 $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ の抑制が期待されるAgを前駆体溶液中に含有させている。その結果、目論み通りに $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ が減少し、太陽電池のエネルギー変換効率が5.8%（参照実験値）から7.1%まで向上することが確認されている。

以上のように、本研究においては、薄膜中の不純物の除去ならびにキャリア再結合を促進する欠陥の除去がCZTS薄膜の高質化を図る上で本質的に重要であることが明確に示されている。これは、化合物半導体太陽電池の性能向上につながる重要な基礎的知見であり、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。