

超臨界流体セレン化・硫化法による アモルファス酸化物薄膜からの CZTS 薄膜の作製

Fabrication of CZTS thin film from amorphous oxide thin film
by supercritical selenization/sulfurization

○中安 祐太¹、筈居 高明¹、岡 伸人¹、

正直 花奈子²、窪谷 茂幸²、片山 竜二²、角谷 正友³、本間 格¹

(1. 東北大多元研、2. 東北大金研、3. 物材機構)

○Yuta Nakayasu¹, Takaaki Tomai¹, Nobuto Oka¹,

Kanako Shojiki², Shigeyuki Kuboya², Ryuji Katayama², Masatomo Sumiya³, Itaru Honma¹

(1.IMRAM, 2.IMR, 3.NIMS)

E-mail: to7ka13@mail.tagen.tohoku.ac.jp

1. 緒言 我々の研究グループでは、CIS/CZTS 薄膜作製における既存技術である気相セレン化・硫化の代替として、超臨界流体セレン化・硫化法を提案してきた^{1,2)}。本手法では、高毒性の $\text{H}_2\text{Se}/\text{H}_2\text{S}$ の代わりに固体原料である SeO_2/S_8 を用いるため、プロセスの安全性の向上が期待できる。さらに、超臨界流体反応場では溶質が高拡散性かつ高密度に供給されるため、反応速度が向上し、プロセスの低温・高速化が可能である。これまでスピコート法により前駆体を作製してきたが、本研究では、前駆体中の不純物を減らすために RF スパッタ法へと変え、より品質の高い $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)/ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) 薄膜を作製し、構造・光学特性評価を行った。

2. 実験 【Cu-Zn-Sn 酸化物薄膜の作製】 500 nm の Mo を成膜したガラス基板の上に、Cu-Zn-Sn 酸化物 ($\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn} = 2.00:1.60:1.00$) ターゲットを用いた RF スパッタ法により、800 nm のアモルファス状の Cu-Zn-Sn 酸化物薄膜を作製した。

【CZTS/CZTSSe 薄膜の作製】 作製した前駆体基板、 S_8 : 50 mmol/L、およびエタノール: 1.75 ml、または SeO_2 : 1.25 mmol/L を溶解させたエタノール: 1.75 ml、を容量 10 ml の超臨界バッチ型リアクターに投入し、400 °C で 40 分間、硫化反応/同時セレン化・硫化反応を行った。

3. 結果と考察 Fig.1 に CZTS/CZTSSe 薄膜の SEM 画像を示す。結晶粒径が数 μm 程度あり、従来法より粒径が約 10 倍増大した。Fig. 2 に CZTS 薄膜の光導電性測定の結果を示す。暗電流時と光照射時で導電性が約 10 倍上昇することが確認され、半導体として良好な性能を示した。また、PL 測定の結果からバンド端発光も確認された。

4. 結言 今回、前駆体薄膜の作製法をスピコート法から RF スパッタ法に変えることにより、CZTS 薄膜粒径が増大し、良好な光導電性を示した。発表では、他の構造・光学特性評価結果についても詳しく説明する。

5. 参考文献 1) Y. Nakayasu *et al.*, *APEX*, **8**, 021201 (2015). 2) T. Tomai *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **101**, 48(2015).

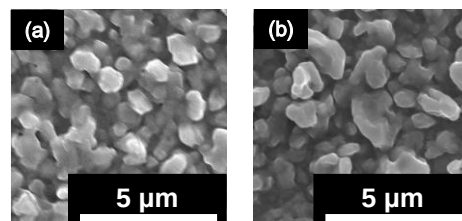


Fig. 1 SEM 表面画像 (a)CZTS (b)CZTSSe

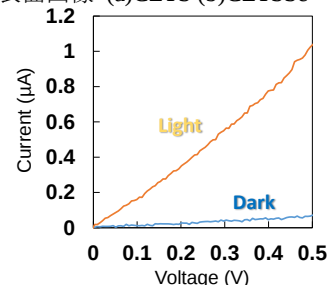


Fig. 2 CZTS の C-V 測定結果