

Cu₂ZnSnSe₄膜の結晶構造および組成におよぼす Cu-Zn-Sn プリカーサの成膜工程およびセレン化工程におけるキャリアガス中水素分圧の効果

Effect of hydrogen partial pressure in carrier gas in processes for preparation of Cu-Zn-Sn precursor and for selenization on crystal structure and composition of Cu₂ZnSnSe₄ films

中部大学¹, 宮崎大学² ○廣瀬将人¹, 田橋正浩¹, 高橋誠¹, 吉野賢二², 後藤英雄¹

Chubu Univ.¹, Univ. of Miyazaki², ○Masato Hirose¹, Masahiro Tahashi¹, Makoto Takahashi¹, Kenji Yoshino², Hideo Goto¹

1. はじめに

今回は溶液塗布法によりプリカーサを作製し、これをジメチルセレン (以下 DMSe) でセレン化することで CZTSe 膜を作製した。この際、キャリアガスに H₂ を用いることで、DMSe に含まれる炭素が膜中に取り込まれることを抑制し、結晶の緊密化に効果があることを見出した⁽¹⁾。しかし、その前段階であるプリカーサ膜の原料に有機金属原料を用いているため、プリカーサ膜中に炭素が含まれることが考えられる。そこで我々はセレン化工程だけではなく、プリカーサの成膜工程においても膜中に含まれる炭素濃度、結晶構造や組成におよぼす水素処理の効果について注目した。本報では CZTSe 膜の結晶構造および組成におよぼす Cu-Zn-Sn プリカーサの成膜工程およびセレン化工程におけるキャリアガス中水素分圧の効果を調べたので報告する。

2. 実験方法と評価方法

出発原料としてナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、およびオクチル酸すずを用い、これらに含まれる金属のモル比を Cu:Zn:Sn=2.0:1.5:1.1 となるように混合した。次に得られた混合溶液を青板ガラス基板上に回転速度 3000rpm で 30 秒間のスピコートを行った。その後ただちに N₂ 雰囲気中にて 450°C で 15 分の熱処理をした。この工程を 5 回繰り返すことで、膜厚約 1μm の膜を得た。次に N₂ および H₂ を混合させることで得られる水素分圧 0.0~1.0atm の雰囲気中にて 450°C で 15 分の熱処理を行い、Cu-Zn-Sn プリカーサを得た。最後にキャリアガス流量を 100ml/min 一定とし、水素分圧を 0.0~1.0atm で変化させたキャリアガスと DMSe の混合ガス中で熱処理を行うことで CZTSe 膜を得た。

得られた試料の構造解析には XRD を、微細組織の観察には SEM を、組成分析には EDX を用いた。ただし、C は EDX 測定の信頼性が低い参考値とする。

3. 実験結果

Fig.1. にプリカーサの成膜工程における原子濃度比 Cu/(Zn+Sn) と Zn/Sn の水素分圧依存性を示す。水素分圧を増加させるにつれて Zn/Sn は減少した。一方、Cu/(Zn+Sn) は水素分圧を増加させるにつれて増加した。これは高い蒸気圧を有する Zn は蒸発するが、銅とすずは蒸発することなく、それ

らの濃度変化は見られなかったためと考えられる。Fig.2. にプリカーサの成膜工程における残留炭素量の水素分圧依存性を示す。水素処理を行うことで、急激に残留炭素が減少していることが分かる。

得られた試料の結晶構造や形態などの詳細については当日発表する。

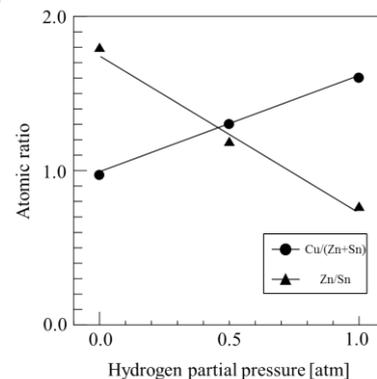


Fig.1. Hydrogen partial pressure dependences of atomic ratios, Cu/(Zn+Sn) and Zn/Sn.

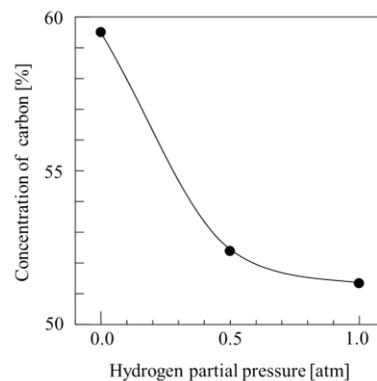


Fig.2. Hydrogen partial pressure dependence of concentration of residual carbon in samples.

4. 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(16K06277)および中部大学特別研究費 A からの助成を受けて実施したものである。

文献

- (1) 廣瀬将人 他: “Cu₂ZnSnSe₄膜の結晶相および組成におよぼす水素分圧の影響”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集, 14p-P8-4 (2015).