

金属積層プリカーサを用いたセレン化法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 薄膜の作製 Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films by selenization of metal precursors

佐賀大院工 ○嘉藤 祐介, 辻 俊一, 田中 徹, 齊藤 勝彦, 郭 其新, 西尾 光弘
Saga Univ. : Y. Kato, S. Tsuji, T. Tanaka, K. Saito, Q. Guo, and M. Nishio
E-mail : 16576006@edu.cc.saga-u.ac.jp

1. はじめに

$\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 族化合物半導体 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) は、地球上に豊富に存在する材料で構成されており、高い光吸収係数を有する直接遷移型半導体であるので、低コスト・高効率薄膜太陽電池材料として有望視されている[1]。CZTSe 薄膜の作製には多源蒸着法やセレン化法が用いられており、これまで我々は、多源蒸着法による実験を進めてきた[2]が、今回は大面積化に有利なセレン化法に着目した。セレン化法とは、あらかじめ積層したプリカーサ膜を Se 雰囲気中で熱処理する方法であり、本研究ではより大面積化が容易と考えられる単一金属膜の積層プリカーサを用いた。これまでに、同様のプリカーサを用いた研究例は報告されている[3]が、熱処理温度や時間が膜特性に与える影響などの詳細は明らかにされていない。本研究では、単一金属積層プリカーサ膜を用いて、その構造や熱処理条件が膜特性に与える影響を明らかにすることで、太陽電池に適した CZTSe 薄膜の作製条件を明らかにすることを目的として研究を行った。

2. 実験方法

Mo を堆積させた青板ガラス(Mo/SLG)基板上に、Cu, Sn は RF マグネトロンスパッタ法, Zn は蒸着法を用いて、Cu/Sn/Zn/Mo/SLG および Sn/Cu/Zn/Mo/SLG 構造の 2 種類のプリカーサを積層した。その後、Se と SnSe 混合雰囲気下にて 470°C , 500°C の温度で 10~30 分間の熱処理を行った。プリカーサの組成比は、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.8$, $\text{Zn}/\text{Sn}=1$ となるように各膜厚を制御した。作製したサンプルは、走査型電子顕微鏡(SEM), エネルギー分散型 X 線分光法(EDX), X 線回折装置(XRD)等を用いて評価した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に Sn/Cu/Zn プリカーサを熱処理温度 500°C にて熱処理時間を変化させ作製した薄膜の XRD プロファイルを示す。全てのピークは、CZTSe および Mo からの回折線に対応付けられ、異相からのピークは見られなかった。したがって 10 分間の熱処理によって CZTSe が形成されていることが分かった。Fig.2 に、これらの薄膜の熱処理時間による組成比の変化を示す。熱処理時間 10 分では化学量論組成に近い薄膜が得られている。熱処理時間を長くすると、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Se})$ 比は減少しプリカーサの仕込み値に近づいているが、 Sn/Zn 比も低下していることが分かる。この原因としては、熱処理時間と共に反応が進み、下部より Zn が上部に拡散してきたことに加えて、Sn の再蒸発が生じている可能性が考えられる。本実験では、Sn/Cu/Zn プリカーサの 500°C , 25~30 分熱処理を施したサンプルにおいて、最も良質な薄膜が得られた。

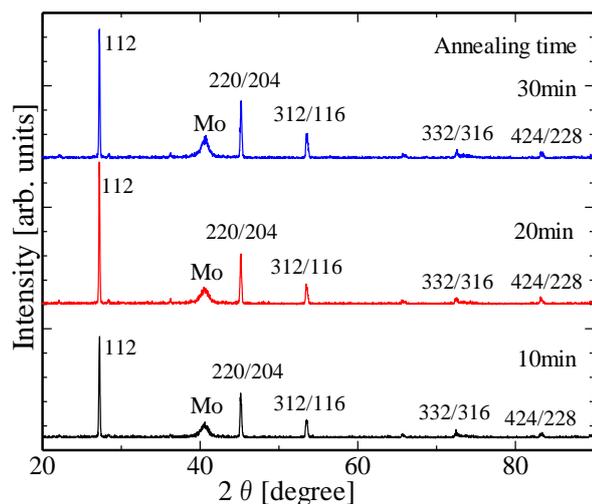


Fig.1 XRD patterns of CZTSe films fabricated from Sn/Cu/Zn precursors at various annealing times.

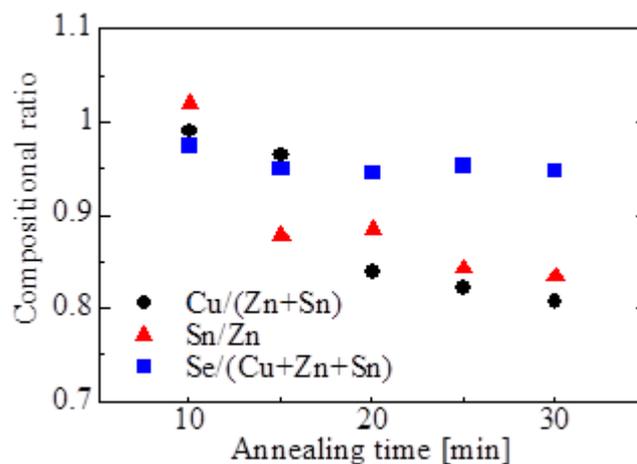


Fig.2 Compositional ratios of CZTSe films fabricated from Sn/Cu/Zn precursor at various annealing times.

[1] G. Zoppi et al. Prog. Photovoltaics, 17 (2009) 315. [2] T. Tanaka et al. J. Appl. Phys. 111 (2012) 053522.

[3] K. M. Kim et al. Mater. Lett. 176 (2016) 78.