SnSe を用いたセレン化法による $Cu_2ZnSnSe_4$ 薄膜の作製と評価

Fabrication and characterization of $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films by selenization using SnSe.

佐賀大院工　○辻 俊一，宮原 諒也，嘉藤 祐介，田中 徹，齊藤 勝彦，郭 其新
Saga Univ. : ○S. Tsuji, R. Miyahara, Y. Kato, T. Tanaka, K. Saito and Q. Guo.
E-mail: 17576015@edu.cc.saga-u.ac.jp

1. はじめに

$Cu_2ZnSnSe_4$(CZTSe)は，低コスト・高効率薄膜太陽電池材料として有望視されており，変換効率 11.8%が報告されている[1]．セレン化において Sn の再蒸発を抑制するために，Se と共に SnSe を使用した報告例はあるが[2]，SnSe を用いることによる膜特性への影響について検討した報告例は少ない．膜組成制御の観点から，SnSe を用いたセレン化条件と膜特性の関係について詳細に検討することは重要である．そこで本研究では，Cu/(Zn+Sn)比を幅広く変化させたプリカーサに対して SnSe を用いてセレン化を行うことで，そのセレン化条件と膜特性の関係を調べた．

2. 実験方法

Mo を堆積させた青板ガラス(Mo/SLG)基板上に，ZnSe は真空蒸着法，Cu 及び Sn は RF マグネトロンスパッタ法を用いて Sn/Cu/ZnSe/Mo/SLG 構造のプリカーサを作製した．プリカーサの仕込み値として Zn/Sn 比は 1 で一定の下，Cu/(Zn+Sn)比を 0.2，0.4，0.6，0.8，1.0 と 5 種類変化させた．それぞれのプリカーサに対し，Se と SnSe の混合雰囲気下にて 500℃でセレン化を行い，CZTSe 薄膜を作製した．この際，SnSe 封入量を 0.5g，1.0g，1.5g と変化させた．作製した薄膜は，X 線回折(XRD)，走査型電子顕微鏡(SEM)，エネルギー分散型 X 線分光(EDX)等を用いて評価した．

3. 結果と考察

Fig. 1 に Cu/(Zn+Sn) = 0.6 のプリカーサを用いて，異なる SnSe 封入量の下，20 分間のセレン化により作製した薄膜の XRD プロファイルを示す．SnSe 量 1.0g 以上の場合，CZTSe 及び Mo からの回折線に加えて，SnSe からの回折ピークが確認された．また，SnSe 量によって CZTSe からの回折ピーク強度に違いが見られた．Fig. 2 に SnSe 量 1.5g 一定の下，20 分間のセレン化により作製した薄膜の組成比の仕込み値 Cu/(Zn+Sn)比による変化を示す．Cu/(Zn+Sn) = 0.6 以下で作製した場合，Se/(Cu+Zn+Sn)比が高くなる傾向にあった．これらの薄膜について，SEM 及び EDX 測定を行った結果，膜表面に多量の SnSe 及び $SnSe_2$ を確認できたことから，Cu/(Zn+Sn) = 0.6 以下ではセレン化の際に膜表面近傍に Sn-Se 化合物が残留あるいは生成された結果，Se/(Cu+Zn+Sn)比が高くなる傾向にあると考えられる．

[1] S. Giraldo et al., Energy Environ. Sci., **11** (2018) 582.
[2] T. Schwarz et al., Acta Mater., **132** (2017) 276.

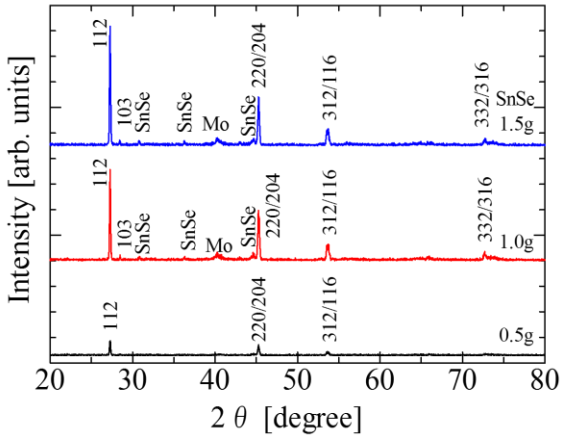

Fig. 1 XRD patterns of CZTSe films fabricated by selenization of precursor with Cu/(Zn+Sn) = 0.6 under various SnSe amounts.

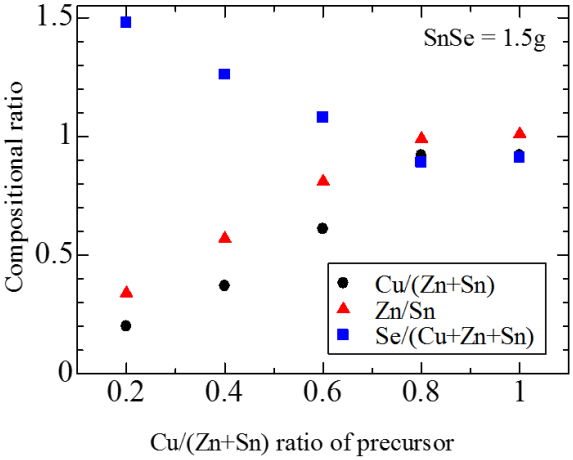

Fig. 2 Compositional ratios of CZTSe films fabricated by selenization of precursors with various Cu/(Zn+Sn) ratio.

© 2018年 応用物理学会