

ZnSe を含む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 stacked precursors containing ZnSe.

佐賀大学大学院理工学研究科 ○宮原 諒也, 齊藤 勝彦, 郭 其新, 田中 徹
 Saga Univ. : R. Miyahara, K. Saito and Q. Guo, T. Tanaka
 E-mail: 19708023@edu.cc.saga-u.ac.jp

1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe)は、地球上に比較的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ため、低コストかつ高効率な薄膜太陽電池材料として期待されている[1]. 大面積化に有利なセレン化法において、これまで我々は、Cu/Sn/Zn 金属プリカーサの場合、Zn 蒸着膜の膜厚制御が困難なため再現性に課題があるが、Zn の代わりに ZnSe を用いると良質な CZTSe 薄膜を再現性良く得ることができることを報告してきた[2]. この ZnSe を含むプリカーサを用いたセレン化法において、Se, SnSe 混合雰囲気下での熱処理により CZTSe 薄膜を作製した報告例はあるが[3], プリカーサ構造として Cu 薄膜を最上面にした報告例は少ない. そこで、本研究では ZnSe 薄膜を用いた Cu top 構造のプリカーサ膜のセレン化による CZTSe 薄膜作製において、Se, SnSe 混合雰囲気下にて熱処理条件が膜特性に及ぼす影響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

青板ガラス(SLG)基板上に Mo を堆積させた後、真空蒸着法を用いて ZnSe 薄膜を堆積させた. 次に RF マグネトロンスパッタ法を用いて Sn 薄膜及び Cu 薄膜を堆積させ、Cu/Sn/ZnSe/Mo/SLG 構造のプリカーサを作製した. その後、本プリカーサを Se と SnSe 混合雰囲気下にて 450°C, 500°C, 550°C の温度で 20 分間熱処理を行うことで、CZTSe 薄膜を作製した. 作製した薄膜は、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(XRD)等を用いて評価した.

3. 結果と考察

Fig. 1 に 500°C で 20 分間熱処理することで作製した CZTSe 薄膜の SEM 像を示す. 平均粒径は約 3 μm と大きく緻密な多結晶薄膜が得られていることが確認された. Fig. 2 に CZTSe 薄膜の EDX 測定結果を示す. 450°C における熱処理では Zn/Sn 比が低く、Cu/(Zn+Sn)比が高い組成を有する薄膜が得られた. また、熱処理温度を上げるにつれ Zn/Sn 比は増加し、Cu/(Zn+Sn)比は減少する傾向が見られた. この原因として、熱処理温度を上げることによって ZnSe が表面に向かってより拡散されたことによるものではないかと考えられる. 本実験では、500°C でセレン化を行ったサンプルにおいて、最も良好な薄膜が得られた.

[1] D. Park et al, Thin Solid Films, 519 (2011) 7386. [2] 辻俊一 他, 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 21p-431B-1 (2018). [3] K. Kim et al, Current Applied Physics, 17 (2017) 366.

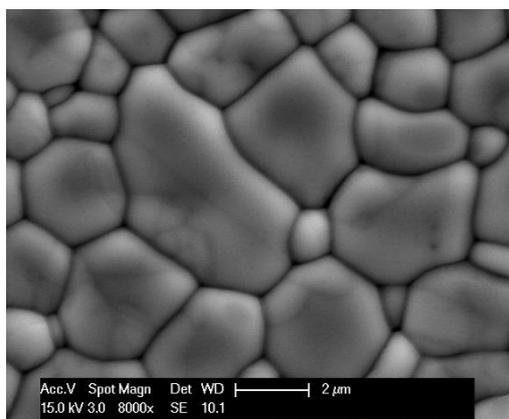


Fig. 1. SEM image of CZTSe films fabricated by selenization of precursor at 500°C for 20 min.

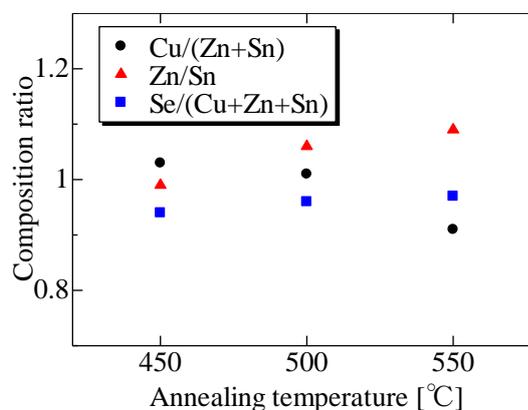


Fig. 2. Composition of CZTSe films fabricated by selenization of precursor at various annealing temperatures for 20 min.