

スパッタ法で作製した  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜の単源、三源ターゲットによる

## 違いの検討

Difference in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by sputtering with  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  compound target and multi targets

中村竜太<sup>1</sup>、田中久仁彦<sup>1</sup>、打木久雄<sup>1</sup>、神保和夫<sup>2</sup>、鷲尾司<sup>2,3</sup>、片桐裕則<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>長岡技術科学大学、<sup>2</sup>長岡工業高等専門学校、<sup>3</sup>科学技術振興機構、CREST  
Ryota Nakamura<sup>1</sup>, Kunihiko Tanaka<sup>1</sup>, Hisao Uchiki<sup>1</sup>, Kazuo Jimbo<sup>2</sup>, Tsukasa Washio<sup>2,3</sup> and  
Hironori Katagiri<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Nagaoka University of Technology, <sup>2</sup>Nagaoka National College of Technology, <sup>3</sup>JST-CREST

**Abstract**  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films were prepared by single sputtering process with a CZTS compound target or co-sputtering with Cu, ZnS, and SnS targets followed by annealing in a  $\text{H}_2\text{S}$  contained atmosphere at several temperatures. Between CZTS thin films prepared by both of single and co-sputtering process annealed at 500 °C, there are no major difference in X-ray diffraction and chemical composition. However, there is a difference in SEM images. The solar cell prepared with the CZTS thin films deposited by single sputtering process followed by annealing at 500 °C shows higher efficiency of 4.40% while the efficiency of the solar cell prepared by co-sputtering process was 2.06%.

### 1. はじめに

現在、研究、実用化されている化合物系太陽電池の光吸収層として、 $\text{CuInGaSe}_2$ (CIGS)、CdTe、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)などの化合物が挙げられる。しかし、CIGSやCdTeには希少元素や有毒元素が使用されているため、大量生産時の資源上の制約や廃棄時の地球環境、人体への影響が懸念されている。

本研究対象となるCZTSは薄膜太陽電池の光吸収層として最も興味深い材料の一つである。なぜなら、CZTSの構成元素は地殻に多く存在し、毒性が低くかつ安価であり、加えて単接合型薄膜太陽電池に適した $10^4\text{cm}^{-1}$ 以上の光吸収係数と1.5eVの禁制帯幅をもつからである。

現在、IBMから蒸着法により作製したCZTS太陽電池で8.4%の変換効率が報告されている[1]。しかし、蒸着法は小面積の成膜に適しているものの、製品化の際の大面積、大量生産には適していない。一方、大面積、大量生産に適した成膜法としてスパッタ法がある。Cu、ZnS、SnSを同時に堆積させる三源同時スパッタでは、6.77%の変換効率を報告している[2]。しかし、この三源スパッタ法では、電源が3つ必要あるいは、電源が1つの場合、膜厚で組成比を制御する必要があるなどの欠点がある。そこで、これらを解決するために、本研究ではCZTS化合物ターゲットを用いた単源スパ

ッタでの成膜を試みた。ここでは、単源スパッタと従来の三源同時スパッタで作製した CZTS 薄膜の違いを検討したので報告する。

## 2. 実験方法

発電が確認されている Cu-poor、Zn-rich の組成に調整された CZTS 化合物ターゲットを用いて、RF マグネトロン単源スパッタにより前駆体を作製した。また、比較対象として Cu/ZnS/SnS をターゲットとし、三源同時スパッタ法でも前駆体を作製した。作製した前駆体は、窒素で調整された 5% 濃度の硫化水素雰囲気中でアニールした。アニールは、設定温度まで 5°C/min で昇温させ設定温度で 2 時間保持した後、100°C までは 5°C/min で冷却し、100°C から自然冷却させることで行った。本研究では、設定温度を 200、300、400、500°C と変化させて、単源スパッタと三源同時スパッタで作製した CZTS 薄膜のアニール温度依存性を調べた。

## 3. 結果および考察

Fig.1 にそれぞれの前駆体とアニール温度を変化させた CZTS 薄膜の XRD パターンを示す。 $2\theta = 28.4^\circ$ 、 $47.2^\circ$  と  $56.1^\circ$  のピークは、CZTS の (112)、(220) と (312) に起因している。単源スパッタのサンプルは前駆体の段階で XRD のピークを確認できるが、三源同時スパッタのサンプルは 300°C 以上にならないとピークを確認することができなかった。500°C でアニールを行うと単源スパッタ、三源同時スパッタのサンプルともに、ほぼ同じ XRD パターンを示している。

Fig.2 に単源、三源同時スパッタで作製した前駆体とアニール温度を変化させた CZTS 薄膜の化学組成比を示す。

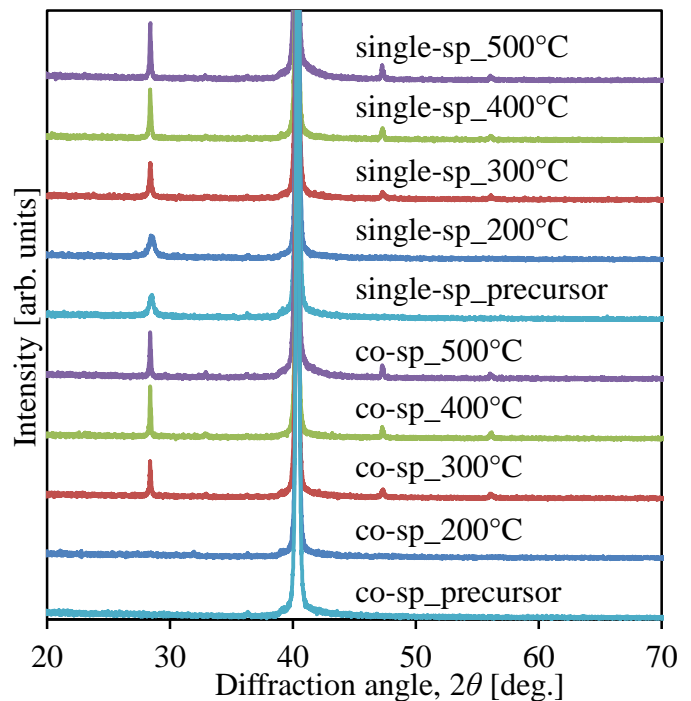


Fig. 1 XRD pattern of CZTS thin films

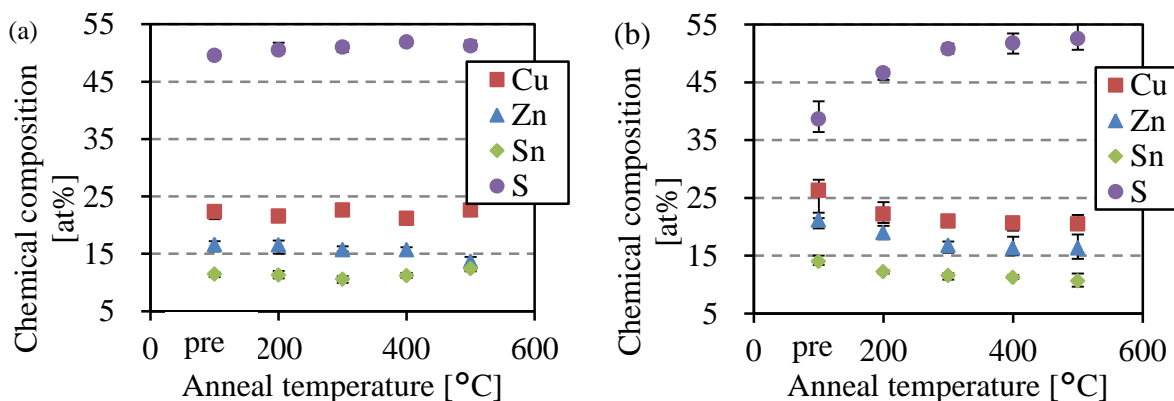


Fig. 2 Chemical composition of CZTS thin films

Fig.2 の(a)は単源スパッタ、(b)は三源同時スパッタを示している。どちらも CZTS 薄膜の金属組成比は、アニール温度が上昇してもほぼ一定である。しかし、硫黄の量に注目すると、三源同時スパッタでは温度上昇とともに硫黄の量が増えている。この硫黄量の増加は、前駆体の段階では硫黄が不足しているため、アニールの際に前駆体が硫黄を吸収するために生じる。一方、単源スパッタで硫黄量がアニール温度に依存しないのは、前駆体の段階で十分に硫黄が含まれており、アニールをしても硫黄を取り込まないからである。単源、三源同時、どちらの薄膜も 500°C でアニールをした際には、硫黄が十分に含まれていることがわかった。

XRD と化学組成比の結果より、前駆体の作製法が違ってもかかわらず 500°C でアニールした CZTS 薄膜の特性はほぼ同じであった。

Fig.3 に CZTS 薄膜の表面像を示す。Fig.3 の(a)は単源スパッタ、(b)は三源同時スパッタを示している。どちらの薄膜もアニール温度が上昇するにつれて粒径が大きくなっている。しかしながら、単源スパッタのサンプルは三源同時スパッタのサンプルよりも粒径が小さくなっている。また、三源同時スパッタのサンプルはアニール温度が 400°C 以上で空隙が発生している。三源同時スパッタでは前駆体が十分に硫黄を含んでいないため、アニール時に硫黄を吸収し体積膨張を起こす。この空隙は、太陽電池の特性に影響する。なお、単源スパッタのサンプルでは、前駆体に硫黄が十分に含まれているのでアニールしても硫黄を取り込む量が少なく体積膨張が起きないので、粒径が小さく緻密な膜となったと考えている。

Fig.4 に太陽電池光照射時(AM1.5G、100mW/cm<sup>2</sup>)の電流密度-電圧特性(*J-V* 特性)を示す。Fig.4 の(a)に単源スパッタ、(b)に三源同時スパッタの結果を示す。どちらの作製方法も 500°C でアニールしたサンプルでそれぞれの最高効率が得られ、単源スパッタで 4.40%、三源同時スパッタで 2.06%となった。Fig.4 に示すように変換効率は、アニール温度が上昇するにつれて向上している。整流特性に着目すると、単源スパッタでは 200°C でアニールしたサンプルのみオーミック特性を示すのに対し、三源同時スパッタでは 300°C 以下でオーミック特性を示している。このようなオーミック特性を示

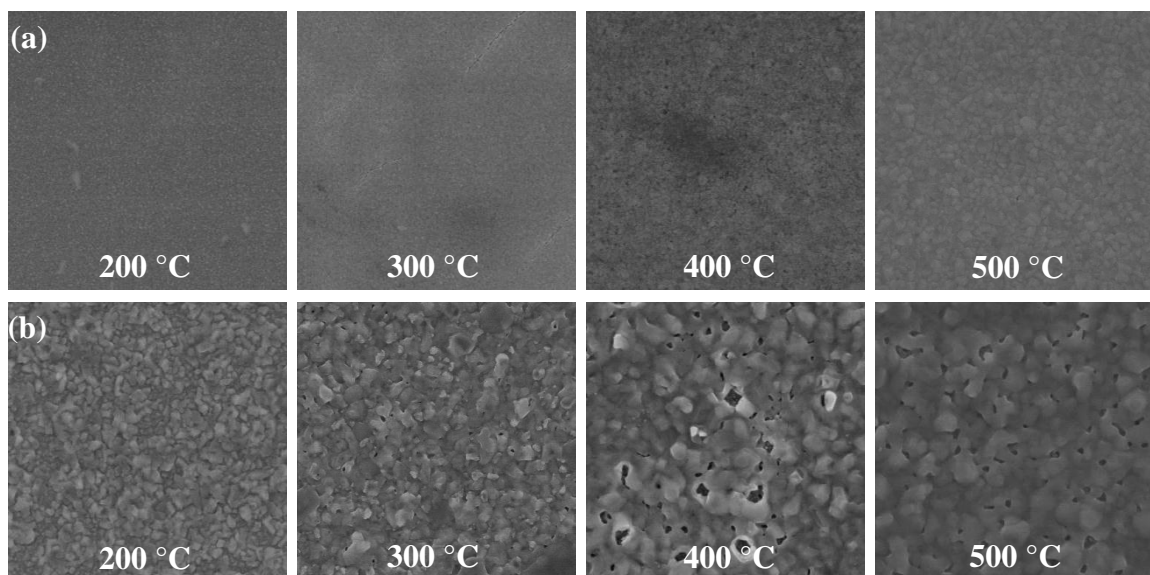


Fig. 3 surface morphology of CZTS thin films 5μm

した理由は、硫黄が不足しているため Fig.1 の XRD パターンに示すように CZTS が形成されなかったからである。500°C でアニールした、単源スパッタおよび三源同時スパッタにより作製した太陽電池の特性を比較すると、三源同時スパッタの方が単源スパッタより変換効率が低くなっていることがわかる。この低い変換効率は、Fig.3 に示す空隙に起因する。もう一つの効率が低い要因として挙げられるのは、組成比のずれである。同時スパッタでは前駆体作製時に、三つの RF 電源の電力を制御しているため、電力調整が少し違うだけで組成がずれてしまう。そのため、今回の作製時に組成制御が少しずれ、それが原因で効率が低くなった可能性がある。しかし、単源スパッタのサンプルの組成はターゲットの組成に依存しており、電力制御にはあまり影響されない。それゆえ、CZTS 化合物ターゲットを用いた単源スパッタは、CZTS 薄膜の作製に適しているといえる。

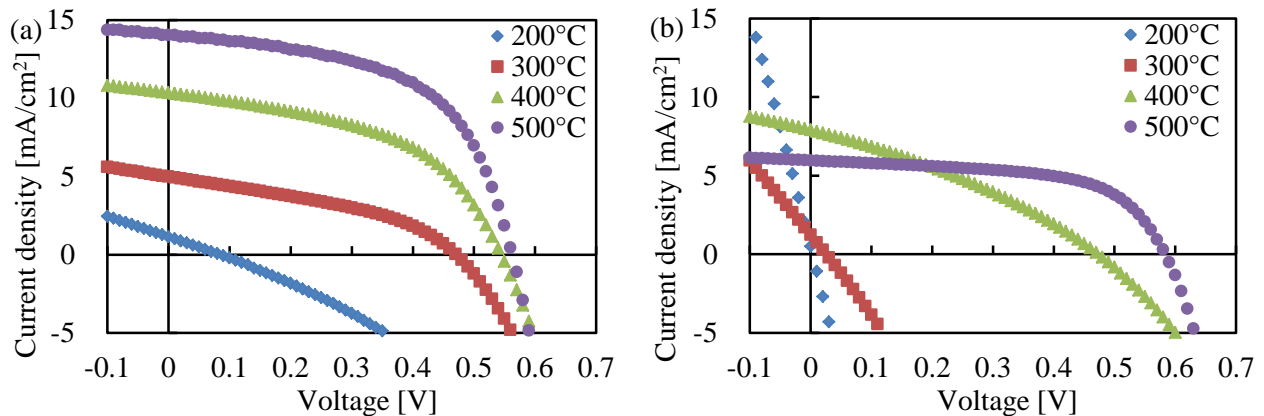


Fig. 4 *J-V* characteristics of CZTS solar cells

#### 4. 結論

本研究では、CZTS 化合物ターゲットを用いた単源スパッタと従来の三源同時スパッタで作製した CZTS 薄膜の違いを検討した。アニール温度が低いときと前駆体では、単源スパッタ、同時スパッタで XRD パターンと化学組成比に違いがみられた。しかし、500°C でアニールを行うと双方に大きな違いはなかった。500°C でアニールを行ったサンプルは、XRD パターンに大きな違いはなかったが、SEM 表面像では、三源同時スパッタの膜のみ空隙がみられた。この空隙は太陽電池特性に影響しており、単源スパッタでは 4.40%、同時スパッタでは 2.06% の変換効率と三源同時スパッタの方が低い効率となった。

#### 参考文献

1. Byungha Shin, Oki Gunawan, Yu Zhu, Nestor Bojarczuk, S. Jay Chey and Supratik Guha, Prog. Photovolt : Res. Appl. (2011) DOI: 10.1002/pip.1174.
2. Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Satoru Yamada, Tsuyoshi Kamimura, Win Shwe Maw, Tatsuo Fukano, Tadashi Ito, and Tomoyoshi Motohiro, Appl. Phys. Express 1 (2008) 041201.