

# Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> 薄膜の結晶成長におよぼすジメチルセレン供給量の影響

## Effects of dimethyl selenide supply rate on crystal growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films

○山田諒太<sup>1</sup>, 田橋正浩<sup>1</sup>, 高橋誠<sup>1</sup>, 吉野賢二<sup>2</sup>, 後藤英雄<sup>1</sup>(1.中部大学, 2.宮崎大学)

○Ryota Yamada<sup>1</sup>, Masahiro Tahashi<sup>1</sup>, Makoto Takahashi<sup>1</sup>, Kenji Yoshino<sup>2</sup>, Hideo Goto<sup>1</sup>

(1. Chubu Univ., 2. Univ. of Miyazaki)

e-mail : te14017-9792@sti.chubu.ac.jp

### 1. 緒言

Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (以下 CZTSe と略す) 薄膜のプリカーサをスピコート法で作製した。得られたプリカーサ膜をジメチルセレン (以下 DMSe と略す) で熱処理することで CZTSe 薄膜を作製した。前回に報告した CZTSe 薄膜における微細組織を観察すると、連続膜ではなく結晶粒間に大きな隙間が見られた<sup>[1]</sup>。これは変換効率の低下の原因となると考えたため本研究では連続膜を有する CZTSe 薄膜の作製を目的とした。これまでにセレン化、硫化法が結晶粒形態におよぼす影響については多くの研究が行われており、前田らは Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 膜の作製において、硫化時の H<sub>2</sub>S 濃度が膜に大きな影響をおよぼすと報告している<sup>[2]</sup>。

そこで本報ではセレン化時における DMSe の供給量を制御することで、連続な結晶粒を有する CZTSe 薄膜の作製を試みた。

### 2. 実験方法および評価方法

出発原料にはナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、およびオクチル酸スズを用いた。これらの溶液を Cu:Zn:Sn=2:1.5:1.1 となるように混合した。得られた混合溶液を青板ガラスの基板の上に回転速度 3000rpm でスピコートした後、ただちに処理温度 450°C、処理時間 15 分、窒素雰囲気中で熱処理した。この工程を 5 回繰り返すことで、膜厚 0.8μm のプリカーサ膜を得た。これを窒素と DMSe の混合ガス中で熱処理することで CZTSe 薄膜を作製した。その際、処理時間を 90 分、処理温度を 500°C 一定とし、DMSe の供給量を 1~20μmol/min の範囲で変化させた。試料の結晶構造の解析には XRD(リガク社製 Rint 2100)を、微細組織の観察には SEM (日本電子製 JSM-6510LA) を用いた。

### 3. 実験結果

図 1 に試料の X 線回折パターンを示す。DMSe の供給量が 3μmol/min 以上の試料では単相の CZTSe のピークが得られた。また供給量の増加に伴い CZTSe のピークが先鋭化した。図 2 に試料の表面、断面形態を示す。DMSe の供給量の増加に伴い結晶粒径が増加し、10μmol/min の試料で結晶粒間の隙間が減少し、20μmol/min の試料では連続膜は得られず結晶粒間に非常に微細な結晶が析出した。試料の組成分析およびバンドギャップなどについては当日報告する。

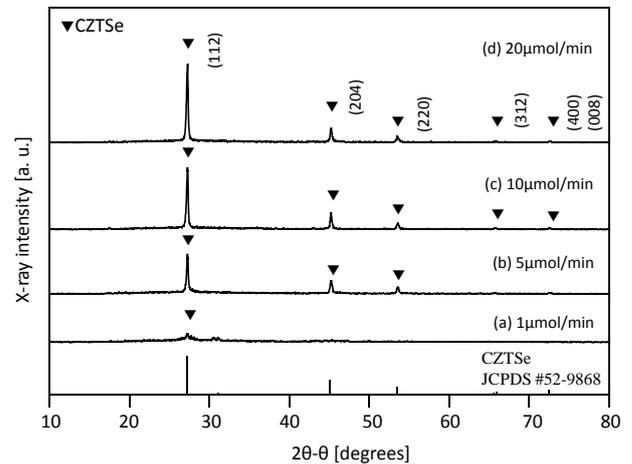


図 1 試料の X 線回折パターンにおよぼす DMSe 供給量の影響

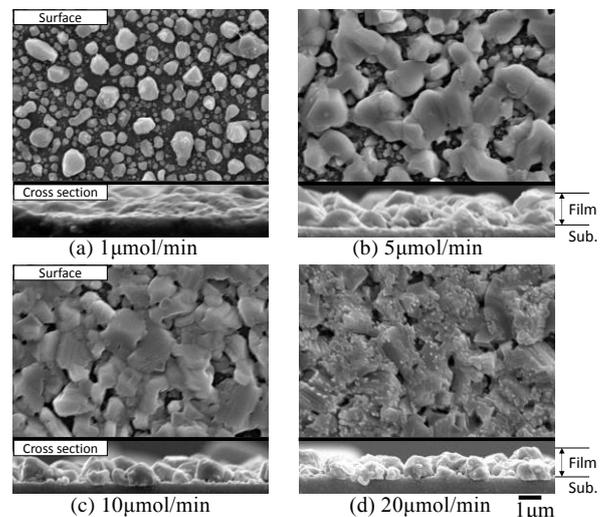


図 2 試料の結晶粒形態におよぼす DMSe 供給量の影響

### 文献

- [1] 山田諒太, 田橋正浩, 高橋誠, 吉野賢二, 後藤英雄: “ナフテン酸銅, ナフテン酸亜鉛およびオクチル酸スズとジメチルセレンを用いた Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> 薄膜の作製, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集, 12p-A26-8 (2015).
- [2] Kazuya Maeda, Kunihiko Tanaka, Yuki Fukui, Hisao Uchiki : “Influence of H<sub>2</sub>S concentration on the properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films and solar cells prepared by sol-gel sulfurization”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, No.95, pp.2855-2860 (2011).