

有機酸塩およびジメチルセレンで作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 膜の膜質の評価

Evaluation of film quality of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ film fabricated by organic acid salt and dimethylselenide

○廣瀬将人¹, 田橋正浩¹, 片岡裕貴¹, 高橋誠¹, 吉野賢二², 後藤英雄¹

○Masato Hirose¹, Masahiro Tahashi¹, Hiroki Kataoka¹, Makoto Takahashi¹, Kenji Yoshino², Hideo Goto¹

中部大学¹, 宮崎大学²

Chubu Univ.¹, Univ. of Miyazaki²

1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (以下 CZTSe と略す) 太陽電池は、原料にレアメタルを使用しないため資源の枯渇の心配が少なく、安価であることから注目されている。本研究では Cu-Zn-Sn プリカーサの原料に有機酸塩を、セレン化原料にジメチルセレン (以下 DMSe と略す) を用いることで CZTSe 膜を作製した。しかし微細組織を観察すると結晶粒部分と下地部分の二層に分かれることが確認された。これは発電効率の低下が示唆される⁽¹⁾。我々はこの二層化の原因として、結晶粒部分における原料の蒸発と考え、プリカーサの段階で原料の蒸発を抑制できないかと考えた。本報では、CZTSe 膜の膜質におよぼすプリカーサの処理温度の影響について調べたので報告する。

2. 実験方法と評価方法

Cu-Zn-Sn プリカーサの原料には有機酸塩であるナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、およびオクチル酸すずを用いた。始めにこれに含まれる金属モル比を $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}=2.0:1.5:1.1$ となるように混合した。次に青板ガラス基板上に、作製した混合溶液を回転速度 3000rpm で 30 秒間のスピンコートを行った。その後ただちに N_2 雰囲気中にて 15 分間の熱処理を行った。この際、プリカーサの処理温度を 400、450、500℃と変化させた。この工程を 5 回繰り返すことで、プリカーサ膜を得た。最後にキャリアガスである N_2 と DMSe の混合ガス中にて、処理温度 500℃で 90 分間のセレン化を行うことで CZTSe 膜を得た。キャリアガスである N_2 の流量は 100mL/min、DMSe の供給量は 20 $\mu\text{mol}/\text{min}$ とした。原料の吸発熱および質量変化を示差熱・熱重量同時測定 (以下 TG-DTA と略す) 装置で、得られた試料の結晶構造を X 線回折装置で調べた。

3. 実験結果

Fig.1.にプリカーサ原料に用いた混合溶液の TG-DTA 結果を示す。DTA より 250℃と 450℃において吸熱反応が起きていることが分かる。また、TG より 450℃以上において値が一定となっていることから 450℃で全て化学反応を終えたことが分かる。Fig.2.にプリカーサの処理温度を変化させて作製した試料の X 線回折パターンを示す。全ての処理温度において単相の CZTSe のピークが得られた。

作製した試料の表面および断面の微細構造や組成などについては当日発表する。

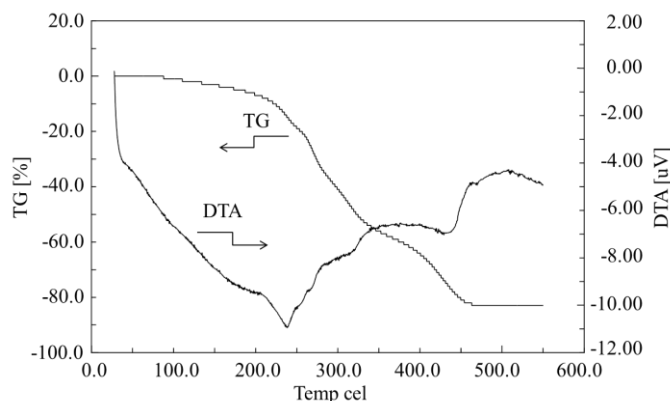


Fig.1. TG-DTA of mixed solution including Cu, Zn, and Sn.

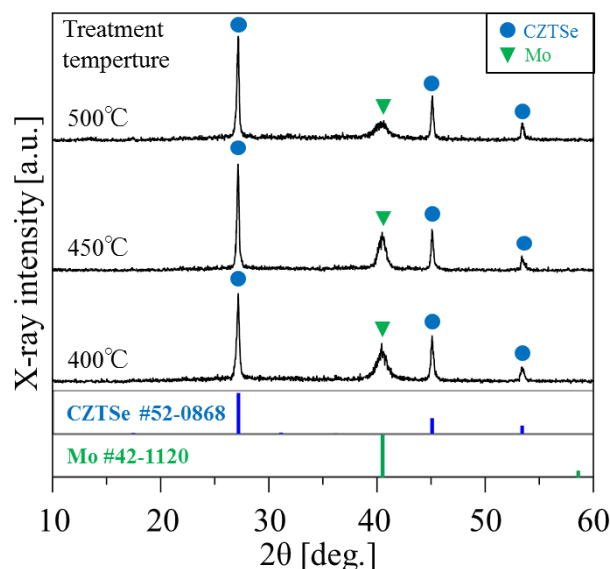


Fig.2. X-ray diffraction patterns of samples depending on treatment temperature of precursor.

4. 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(16K06277) および中部大学特別研究費 A からの助成を受けて実施したものである。

文 献

- (1) 廣瀬将人 他: " $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 膜の結晶相および組成におよぼす水素分圧の影響", 第 77 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集, 13p-D61 (2016).