

表面密閉方法で作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 膜の結晶成長と 組成におよぼす締め付けトルクの影響

Influence of tightening torque on the crystal growth and

composition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films prepared by surface sealing method

中部大学¹, 宮崎大学² ○廣瀬将人¹, 宮地亮太¹, 田橋正浩¹, 高橋誠¹, 吉野賢二², 後藤英雄¹

○Masato Hirose¹, Ryota Miyachi¹, Masahiro Tahashi¹, Makoto Takahashi¹, Kenji Yoshino², Hideo Goto¹

Chubu Univ.¹, Univ. of Miyazaki²

1. はじめに

近年、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なく、安価である $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ が注目されている。スピコート法で作製したプリカーサ膜を H_2S や H_2Se で硫化・セレン化することにより $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ や $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (以下 CZTSe) 薄膜を得られると報告されている⁽¹⁾。しかし、この成膜方法は有毒な気体原料を使用しているため環境面での問題が懸念されている。また、供給した S および Se のうち、膜に取り込まれる量はごくわずかであり、供給した原料のほとんどが廃棄される問題がある。そこで我々は、大面積に成膜が可能な電析法でプリカーサ膜上にセレン膜を形成し、これを石英板で挟み込んだ状態で熱処理を施した。これにより揮発性の高い Se と Zn の蒸発を抑えることを試みた。本報では得られた試料の組成におよぼす締め付けトルク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

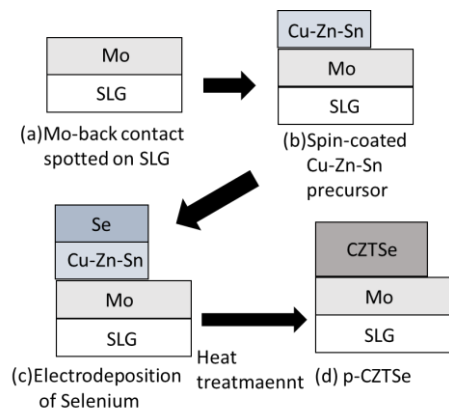


Fig.1. Schematic view of experimental process.

図1に実験過程の概略図を示す。まず、(a)青板ガラス基板に裏面電極として Mo を形成した。その上に、(b)ナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸すずを、モル比が $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}=2.0:5.0:2.0$ となるように混合した。作製した混合溶液を Mo を堆積させた青板ガラス基板に $100\mu\text{l}$ 滴下し、回転速度 3000rpm でスピコートした。その後、ただちに N_2 雰囲気中のもと、処理温度 450°C で 15 分間の熱処理を施すことでプリカーサ膜を得た。次に、(c)得られたプリカーサ膜を濃度 1mol/l 、 $\text{pH}6.0$ の亜セレン酸水溶液に浸漬させ、一定の電流を

流すことでプリカーサ膜の表面に Se を電析させた。対向電極には Pt 板を用いた。最後に、(d)プリカーサ膜を石英板に挟み込んだ状態で熱処理を施すことで CZTSe 膜を得た。

得られた試料の結晶構造の解析には X 線回折装置(リガク社製, Rint2100)を用いた。

3. 実験結果

Fig.2.に得られた試料の X 線回折パターンを示す。全ての試料で CZTSe のピークが得られた。蓋無でセレン化した場合では微弱なピークであったのに対し、石英板で蓋をした場合では蓋無の場合に比べて先鋭な CZTSe のピークが得られた。これは、プリカーサ膜中に含まれる Zn と Se の融点は極めて低く蒸気圧も高いこと、そして Se と Sn が結合して得られる SeSn もまた蒸気圧が高いため、これらの元素が蒸発したと考えられる。締め付け圧力を変化させた場合では、 0.1Nm の方が 0.12Nm より先鋭なピークが見られた。

作製した試料の締め付け圧力の違いによる組成への影響や断面形態などについては当日発表する。

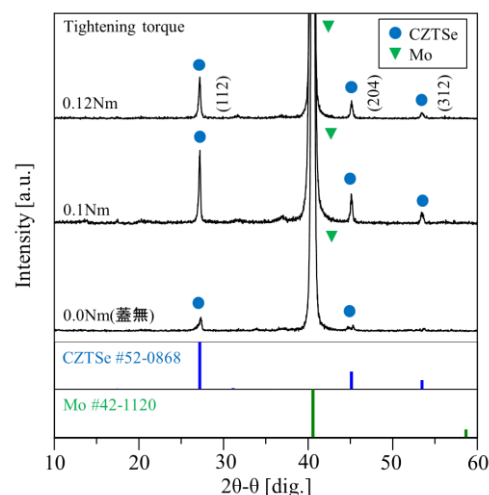


Fig.2. X-ray diffraction patterns of the samples heat-treated at different tightening torques.

4. 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(16K06277)からの助成を受けて実施したものである。

文 献

- (1) R. A. Wibowo et. al. : *Materials Chemistry and Physics*, **142**, pp.311-317 (2013).