

塗布熱処理法によって成膜したプリカーサ膜とジメチルセレンを用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 膜の作製

Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films using precursor films formed by dipping-pyrolysis process and dimethylselenide.

中部大学¹, 宮崎大学² 梶間雄太¹, 廣瀬将人¹, 田橋正浩¹, 高橋誠¹, 吉野賢二², 後藤英雄¹

Chubu Univ.¹, Univ. of Miyazaki²

○Yuta Kajima¹, Masato Hirose¹, Masahiro Tahashi¹, Makoto Takahashi¹, Kenji Yoshino², Hideo Goto¹

1. 研究背景

近年、主として使用されているシリコン系太陽電池は、高純度なシリコン結晶を使用している。そのため高コストであるという問題がある。またインジウムやガリウムなどの希少金属を用いた太陽電池は高コストである。そこで我々は低コストで作製できる $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe と略す) 太陽電池に注目した。これまでに本研究室の鈴木らは有機酸塩を原料に Cu-Zn-Sn プリカーサ膜を作製しこれをジメチルセレン (DMSe) でセレン化することで CZTSe 膜の作製に成功している。⁽¹⁾しかしこれまでに「Cu-Zn-Sn プリカーサ膜の作製工程」や「CZTSe 膜の作製工程」の各段階での組成が明確になっていない。そこで本報では、「Cu-Zn-Sn プリカーサ膜の作製工程」および「CZTSe 膜の作製工程」の処理温度が、得られる膜の組成比や結晶相におよぼす効果について調べたので報告する。

2. 実験方法および評価方法

出発原料にナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、およびオクチル酸すずを用いた。これらに含まれる金属のモル比が Cu:Zn:Sn=2.0:1.0-1.7:2.0 となるように混合した。この混合溶液を青板ガラス基板上に滴下し、回転速度 3000rpm で 30 秒のスピンコートを行なった。その後、ただちに窒素雰囲気中で、30 分の熱処理を行った。この際、処理温度は 400-500°C とした。この塗布から熱処理までの工程を 3 回繰り返すことで、膜厚 1 μm の Cu-Zn-Sn プリカーサ膜を得た。最後に得られたプリカーサを窒素と DMSe の混合ガスのもとで熱処理を施すことによって CZTSe 膜を得た。そのさい DMSe の原料供給量を 10 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 一定とし、セレン化処理温度は 450-600°C、処理時間を 90 分とした。得られた試料の結晶構造の解析には X 線回折 (XRD) を組成分析にはエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用いた。

3. 実験結果

Fig.1 に組成比 Cu:Zn:Sn=2.0:1.7:2.0 でプリカーサ処理温度 400°C の条件で得られた CZTSe 膜の X 線回折パターンを示す。どのセレン化温度においても CZTSe のピークが見られた。また 27°付近にある (112)面のピークに注目すると、セレン化処理温度 500°C でその半値幅は最も狭くなり結晶性に優れることがわかった。

Fig.2 に組成比 Cu:Zn:Sn=2.0:1.7:2.0 でプリカーサ処理温度 400°C の条件で得られた CZTSe 膜のセレン化処理温度と CZTSe 膜に含まれる元素濃度比 Cu/(Zn+Sn) 及び Zn/Sn の関係を示す。セレン化処理温度に対して Cu/(Zn+Sn) の値は 0.95

付近で一定の値となった。また Zn/Sn の値はセレン化処理温度の増加に伴い増加した。増加した原因として、450-550°C では Zn が減少するが、600°C では揮発性のある SnSe が蒸発したことによって Sn が大幅に減少したためと考えられる。またプリカーサ膜と CZTSe 膜の詳細については当日報告する。

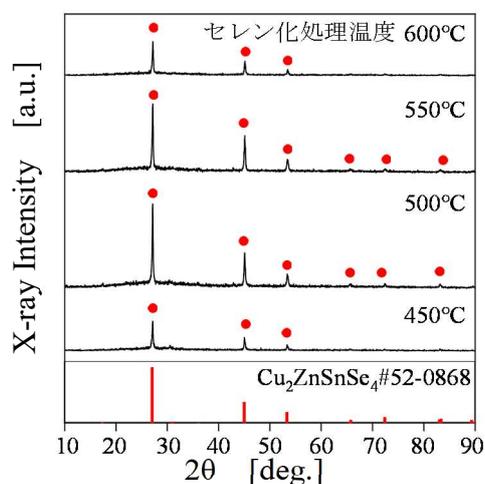


Fig.1 X-ray diffraction pattern of CZTSe films.

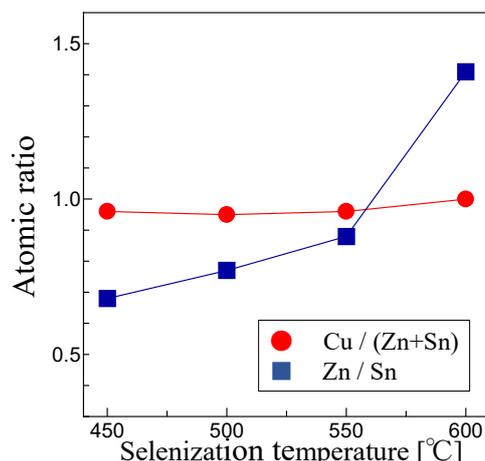


Fig.2 The relationships between selenization temperature and atomic ratio Cu/(Zn+Sn) and Zn/Sn in CZTSe films.

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) 鈴木善雄 他: “プリカーサ溶液中の金属濃度が $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 膜の結晶におよぼす影響”, 電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会 講演予稿集 Po2-5(2016)