

スピコート Cu-Zn-Sn 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 spin-coated Cu-Zn-Sn precursor film and dimethyl selenide

中部大¹, 大阪大², 甲南大³, 宮崎大⁴ °田橋 正浩¹, 高橋 誠¹, 後藤 英雄¹, 原田 隆史²,

池田 茂³, 吉野 賢二⁴

Chubu Univ.¹, Osaka Univ.², Konan Univ.³, Univ. of Miyazaki⁴ °Masahiro Tahashi¹,

Makoto Takahashi¹, Hideo Goto¹, Takashi Harada², Shigeru Ikeda³, Kenji Yoshino⁴

E-mail: tahashi@isc.chubu.ac.jp

1. 研究背景

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。これまでに有機酸塩溶液を原料に 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 膜を作製している。これまでは CZTSe 膜の構造解析には XRD のみを用いてきたが、CZTSe の回折ピークとその異相となる Cu_2SnSe_3 (CTSe と略す) および ZnSe からの回折ピークはどれも極めて近い角度に存在するため、XRD のみで CZTSe が形成されたか否かを判断することは難しい状況にあった。そこで本報では XRD だけでなくラマン分光法を用いて構造解析を行ったので報告する。

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、およびオクチル酸スズを用いた。これらに含まれる金属のモル比が Cu: Zn: Sn= 2.0: 1.0: 1.0 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 秒のスピコートを行なった。その後、ただちに窒素雰囲気中において 400°C で 30 分の熱処理を行った。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 1μm 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。このとき DMSe の原料供給量を 10μmol/min 一定とし、セレン化処理温度は 450-550°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) とラマン分光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

図 1 に得られた XRD パターンを示す。どの処理温度においても 27.2°, 45.1°そして 53.5°に強い回折ピークが見られる。これらのピークは CZTSe, CTSe, ZnSe からの回折ピークと一致しており、XRD だけではこれら物質を同定することは難しい。そこでラマン分光による構造解析を行った。図 2 に得られた試料のラマンスペクトルを示す。450°C と 500°C では、183 cm⁻¹ と 193 cm⁻¹ に強いピークが見られる。これらはそれぞれ CTSe と CZTSe のピークであることが分かった。また 231 cm⁻¹, 234 cm⁻¹, 250 cm⁻¹ 付近にもブロードなピークが見られる。ここにはそれぞれ CTSe, CZTSe そして ZnSe のピークがあり、

これらの温度で得られた試料は CZTSe だけでなくその反応過程で形成される CTSe と ZnSe が含まれていることが分かった。550°C になると 183 cm⁻¹ にある CTSe のピークと 250 cm⁻¹ の ZnSe のピークは消失し、172cm⁻¹ にも CZTSe のピークが現れ、CZTSe のピークのみが検出される結果となった。このことから 550°C でセレン化処理することで単相の CZTSe 膜が得られることが分かった。

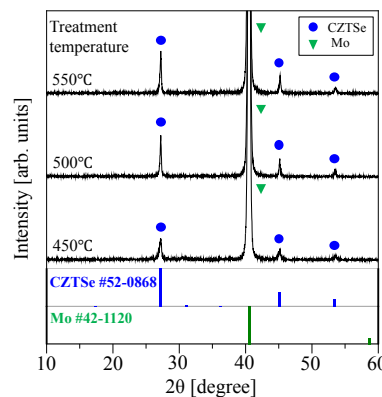


図 1 XRD パターン

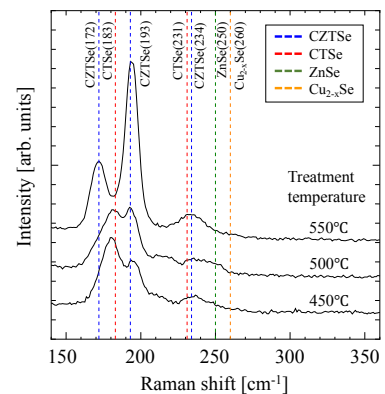


図 2 ラマンスペクトル

謝辞 本研究は、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。