

異常分散効果を利用した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 膜材料の粉末 X 線構造解析 Crystal Structure analysis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film using anomalous dispersion effect

野崎洋, 深野達雄, 田島伸, 太田慎吾
H. Nozaki, T. Fukano, S. Tajima, S. Ohta

(株) 豊田中央研究所
Toyota Central R&D Labs., Inc.

現存の太陽電池材料は、高純度 Si や希少金属を必要とする、または有害物質を含むといった問題がある。そこで、安価で害のない次世代太陽電池材料として $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) が注目されている。CZTS は2種類の結晶形態が知られているが、原子番号が隣り合う Cu と Zn の一部が入れ替わっているだけなので、通常の X 線結晶構造解析では結晶形態を判別することが難しい。そこで、放射光を用いて異常分散効果により結晶形態の判別を試みた。その結果、薄膜上の CZTS は Kesterite 構造となっていることがわかった。

キーワード： 太陽電池, 異常分散, 結晶構造解析

【背景と目的】

再生可能エネルギー利用に不可欠の太陽電池には原料供給に伴うコスト高といった問題が生じている。例えば、Si 太陽電池では高純度 Si の供給、次世代 Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) 化合物太陽電池では希金属原料の供給などである。これらの問題の無い太陽電池として $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) が近年注目されている。最近、変換効率 6% を越える研究結果が報告されるようになったが、CZTS の物性に関する知見は少なく、CZTS 膜では結晶構造すら完全には決定できていない。組成、特に Cu の組成をふった時に、変換効率の高い組成域と低い組成域があり、変換効率が低い組成域では副生成物が形成され、電気伝導性が高いため一部が短絡状態となって、変換効率が低くなるとされている。しかし、その前提として CZTS の結晶構造は変化していないという仮定がある。CZTS の結晶構造は Stannite 構造か Kesterite 構造のいずれかをとる。これらの構造の違いは、原子番号が隣同士の Cu と Zn の一部が入れ替わっているに過ぎない。したがって、これらを通常の実験室系 X 線回折装置で区別するのは非常に困難である。

そこで、今回の実験では、異常分散効果を利用した粉末 X 線回折を行い、結晶構造モデルから計算した粉末 X 線回折による回折線強度の入射エネルギー依存性と比較することにより、CZTS 膜の結晶構造を決定した。

【実験】

試料は、540°C と 580°C で生成し、Cu の組成を化学量論組成、Cu-rich そして Cu-poor の3種類用意した。測定用の試料は、基板上に作製した各組成の膜を削り取り、直径 0.2mm のガラスキャピラリーに封入して作製した。実験は、産業用ビームライン BL19B2 にて行った。測定波長は、Cu-K 吸収端前の 1.39, 1.40, 1.41, 1.42, 1.43, 1.46, および 1.50 Å だった。回折線はイメージングプレートに記録した。

【結果および考察】

シミュレーションの結果、Kesterite 構造または Stannite 構造のときに、112 最強線に対する 002 ピーク強度、101 ピーク強度は、最大で 15% 変化することがわかった。そこで、本実験の解析としては、まず 112 最強線に対する 002 ピーク、101 ピーク強度の波長依存性を求めた。

図 1 に最強回折ピーク 112 で規格化した 002 ピーク強度の波長依存性を示す。図中の実線は、Kesterite 構造および Stannite 構造をとったときのシミュレーション値である。全ての試料において、

ピーク強度の波長依存性は、赤線で示した Kesterite 構造のシミュレーション値に近い変化を示した。今回の作製条件の範囲では基本的に全て Kesterite 構造をとりやすいと考えられる。しかし、絶対的なピーク強度は試料作製条件により異なるので、原子位置・占有率に違いが生じている可能性がある。

【今後の課題】

今後は、固溶サイトの存在も含め、詳細な Rietveld 解析により結晶構造を決定し、太陽電池性能と結晶構造の相関を調べる。また、さらに性能が高い CZTS は Stannite 構造をしていると言われており、今後検証する予定である。

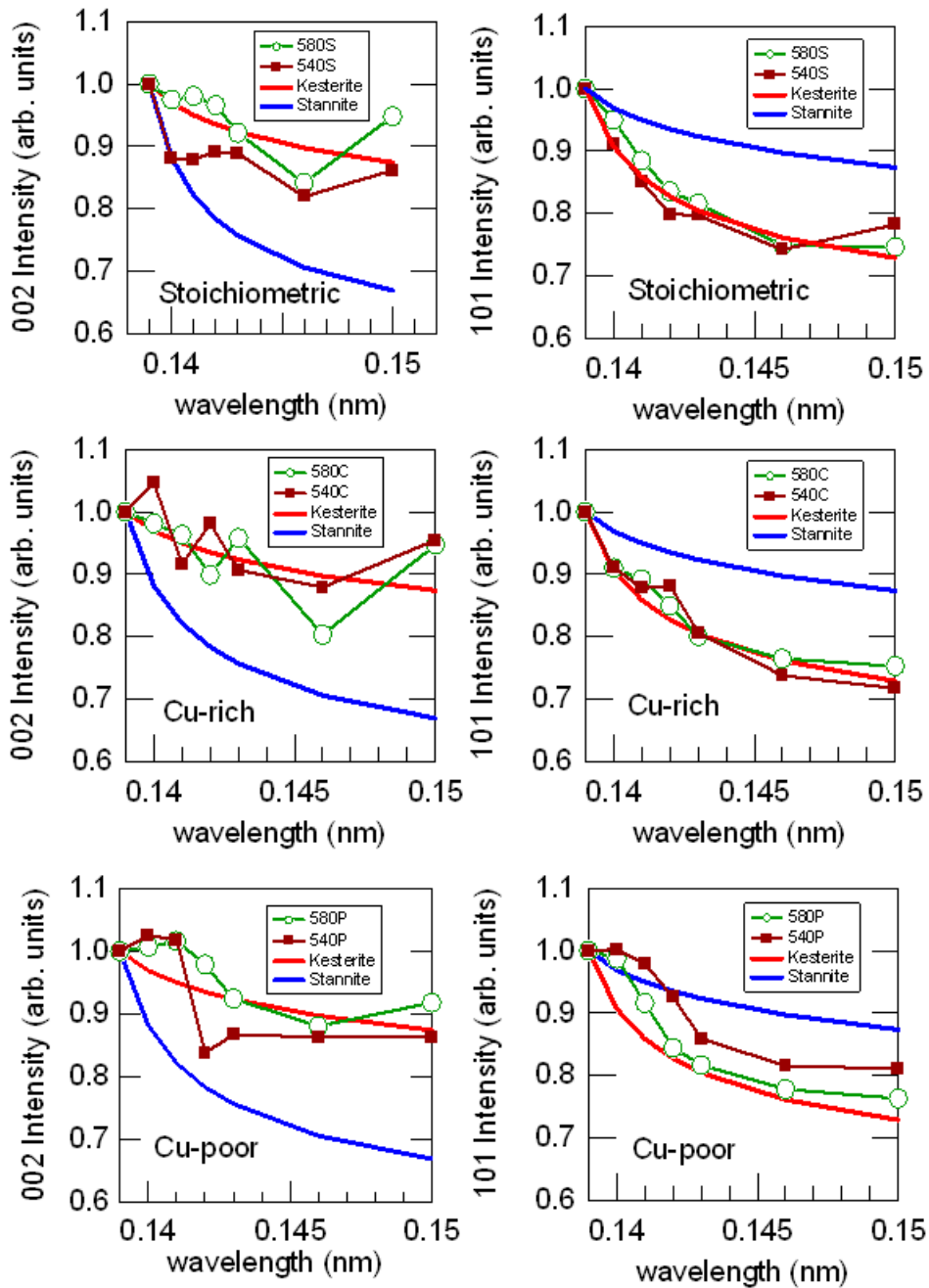


図 1. 112 最強ピーク強度で規格化した 002, 101 ピーク強度の波長依存性
 上段：化学量論組成，中段：Cu-Rich 組成，下段：Cu-poor 組成