

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(III)

Crystal Structure Analysis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Film Using Anomalous Dispersion Effect (III)

野崎 洋^a, 鷺尾 司^a, 岸田 佳大^a, 深野 達雄^a, 片桐 裕則^b

Hiroshi Nozaki^a, Tsukasa Washio^a, Yoshihiro Kishida^a, Tatsuo Fukano^a, Hironori Katagiri^b

^a(株)豊田中央研究所, ^b長岡工業高等専門学校

^aToyota Central R&D Labs., Inc., ^bNagaoka National College of Technology

低コスト、低環境負荷の太陽電池材料として研究されている、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 系材料の X 線回折測定を行い、試料の作製条件による格子定数の変化を調べた。その結果、高温時に格子定数が増大し、a 軸に比べ c 軸の方が膨張率が比較的大きいことを確認した。この加熱前後における格子定数の差は、作製条件が異なる試料毎に異なることを確認した。この差は、各サイトにおける原子占有率の差に由来すると推測される。

キーワード： 太陽電池, リートベルト解析, 異常分散

背景と研究目的：

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (以下, CZTS)系薄膜太陽電池は、希少元素(In)や有毒元素(Se)を含まないため、先行する Cu(In,Ga)Se_2 (以下, CIGS)系薄膜太陽電池に比べて低コストで低環境負荷という観点から注目されるようになった。しかし、変換効率は CIGS に比べて半分以下というのが現状である。この要因の一つとして CZTS の物性が不明確な点が挙げられる。例えば、結晶構造についていえば、CIGS は Chalcopyrite 構造として古くから知られているのに対し、CZTS が Kesterite 構造と決定されたのは最近という状況である。

そこで、本報告では、測定温度を変えた粉末 X 線回折のデータを基に、Rietveld 解析を行うことにより、CZTS の格子定数を精密に求めることを目的とした。

実験：

測定試料は、組成比が $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.85$, $\text{Zn}/\text{Sn}=1.06$ 程度の CZTS 薄膜を基材上から削り取り、直径 0.2 mm のガラスキャピラリーに封入して作製した。測定は SPring-8 の共用ビームライン BL19B2 にて行い、試料を室温 (RT) 下または 200°C に加熱した状態で行った。測定波長は Cu-K 吸収端前の 0.60 Å とし、回折線はイメージングプレートに記録した。また、得られた回折線を用いて Rietveld 解析を行い、格子定数を精密化した。格子定数の精密化に用いた指標として、Rietveld 解析における、(I)観測強度の総和に対する実測強度と観測強度の残差二乗和を示す R_{wp} , (II) R_{wp}

と R_{wp} の最小値 R_e とを比較した実測強度と計算強度の一致の程度を示す(実質的な一致の良さ) S を用いた。 R_{wp} , S が一般に妥当なフィッティングだと判断される $R_{wp} \leq 8.0$, $S = 2.0$ 程度となるまで、格子定数を精密化した。

結果および考察：

図1は CZTS の粉末 X 線回折パターンであり、図2は典型的な Rietveld 解析例である。図1より、Rietveld 解析に用いた試料は不純物を含まないことを確認した上で Rietveld 解析を行った。図2は、 R_{wp} , S が一般に妥当なフィッティングだと判断される $R_{wp} \leq 8.0$, $S = 2.0$ 程度となるまで格子定数を精密化した結果である。図2中の(A)は実測値、(B)は理論値、(C)は実測値と理論値との残差を示している。

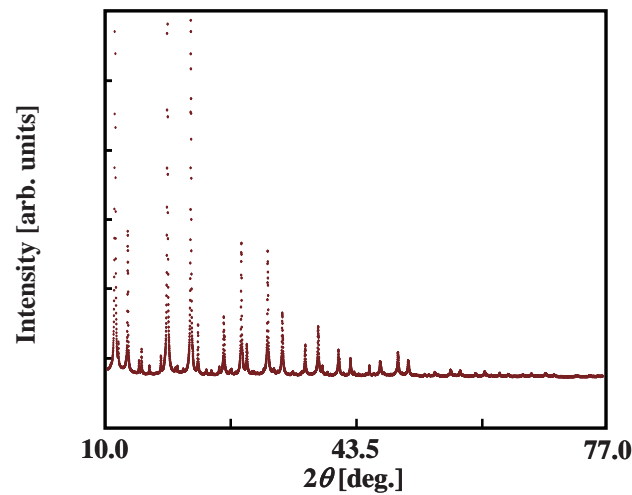


図1. CZTS の粉末 X 線回折パターン

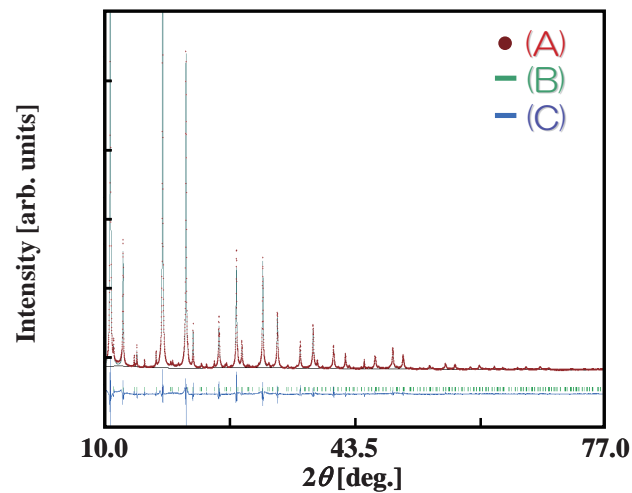


図2. CZTS の典型的な Rietveld 解析例 [A : 実測値, B : 計算値, C : 残差(実測値 - 計算値)]

表 1 に, CZTS を室温(RT)下または 200°C に加熱した状態で測定した回折線を Rietveld 解析して得られた R_{wp} および S の値を示す。どちらの試料も $R_{wp} \leq 8.0$, $S=2.0$ 程度であることを確認した上で, それぞれの格子定数を求めた。表 2 に, 試料を室温(RT)下または 200°C に加熱した状態において, 精密化した CZTS の格子定数を示す。Cu/(Zn+Sn) が 0.85, Zn/Sn が 1.06 程度である本試料においては, 測定温度を室温から 200°C にすることにより, a 軸が 0.0061-0.0069 Å (0.12%), c 軸が 0.0154-0.0180 Å (0.15%) 程度増大することを確認した。加熱前後における格子定数の変化は, 作製条件が異なる試料毎に異なることも確認した。この結果は, 各サイトにおける原子占有率の差に由来すると推測される。

表 1. Rietveld 解析の R_{wp} 値および S 値

	at RT	at 200°C
R_{wp}	4.22	4.67
S	2.07	2.13

表 2. 試料温度の異なる CZTS 薄膜の格子定数

axis	lattice constant [Å]			
	at RT		at 200°C	
a	5.4629	± 0.0002	5.4694	± 0.0002
c	10.9180	± 0.0005	10.9346	± 0.0008

今後の課題:

今後は, 作製条件を変えた場合の CZTS の Rietveld 解析を行う予定である。