

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(II) Crystal Structure analysis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film using anomalous dispersion effect (II)

野崎 洋^a, 鷺尾 司^a, 田島 伸^a, 深野 達雄^a, 片桐 裕則^b
H. Nozaki^a, T. Washio^a, S. Tajima^a, T. Fukano^a, H. Katagiri^b

^a(株)豊田中央研究所, ^b長岡高等専門学校

^aTOYOTA CENTRAL R&D LABS. INC., ^bNAGAOKA NATIONAL COLLEGE OF TECHNOLOGY

無毒で低コストの太陽電池材料の 1 つとして、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)の研究が進められている。その変換効率には結晶構造が大きく関わっていると考えられる。そこで、本研究では CZTS 薄膜材料を用いて結晶構造を詳細に調べた。解析の結果、焼成温度により特定のサイトの固溶状態が異なることがわかった。

キーワード： 太陽電池，リートベルト解析，硫化物

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 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (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、粉末 X 線回折のデータを基に Rietveld 解析を行うことで、結晶構造を詳細に調べることが目的とした。

実験：

測定試料は、組成がストイキオメトリで作製温度が 580℃と 540℃である CZTS 薄膜(580S と 540S)を基板から削り取り、乳鉢で粉碎した後に直径 0.2mm のガラスキャピラリに封入して作製した。粉末 X 線回折実験は、産業利用 I ビームライン BL19B2 にて行った。測定波長は 1.39 Å とし、回折線はイメージングプレートに記録した。Rietveld 解析は、CZTS を Kesterite 構造と固定して 2a-2d の各サイトの占有率を可変させることにより行った。

結果および考察：

表 1 に Rietveld 解析により得られた構造パラメータおよび格子定数などを示す。表 1(A)は作製温度 580℃の CZTS の解析結果であり、表 1(B)は作製温度 540℃の CZTS の解析結果である。作製温度 580℃および 540℃のいずれにおいても、2a(Cu)サイトへの Zn の固溶、2b(Sn)サイトへの Cu の固溶があることがわかった。また、2c(Cu)サイトへの Sn または Zn の固溶はないことがわかった。一方で、2d(Zn)への Cu 固溶の有無、格子定数および 8g(S)サイトの原子位置は 580S と 540S とで異なる結果が得られた。現状では、Rietveld 解析により得られた組成は、Zn が多く Sn が少なく得られる傾向があるため、構造モデルをより詳細に検討しながら解析を進める必要があると考えられる。

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。

表 1. 作製温度が異なる CZTS 薄膜の Rietveld 解析結果 [(A)580S, (B)540S]

(A)

580S									
site	atom	occupancy g	x	y	z	B [\AA^2]	composition ratio		
2a-Cu	Cu	0.639 \pm 0.052	0	0	0	3.73	Cu	4.12	
	Zn	0.361 \pm -					Zn	2.19	
2b-Sn	Sn	0.842 \pm 0.008	0	0	1/2	1.93	Sn	1.68	
	Cu	0.158 \pm -					S	8.00	
2c-Cu	Cu	1.000 \pm -				3.75	Cu/(Zn+Sn)	1.06	
	Zn	0.000 \pm -	0	1/2	1/4		Zn/Sn	1.30	
2d-Zn	Sn	- \pm -				1.74	lattice constant [\AA]		
	Zn	0.734 \pm 0.077	0	1/2	3/4		a	5.44115 \pm 0.00014	
8g-S	Cu	0.266 \pm -				2.64	c	10.86401 \pm 0.00056	
	S	1.000 \pm -	0.242	0.249	0.128				

Rwp = 5.80, Rp = 4.13, RR = 9.78, Re = 3.47, S = 1.6711, d1 = 0.2826, d2 = 0.2920

(B)

540S									
site	atom	occupancy g	x	y	z	B [\AA^2]	composition ratio		
2a-Cu	Cu	0.739 \pm 0.036	0	0	0	3.67	Cu	3.82	
	Zn	0.261 \pm -					Zn	2.52	
2b-Sn	Sn	0.829 \pm 0.006	0	0	1/2	2.00	Sn	1.66	
	Cu	0.172 \pm -					S	8.00	
2c-Cu	Cu	1.000 \pm -				1.87	Cu/(Zn+Sn)	0.91	
	Zn	0.000 \pm -	0	1/2	1/4		Zn/Sn	1.52	
2d-Zn	Sn	- \pm -				3.68	lattice constant [\AA]		
	Zn	1.000 \pm -	0	1/2	3/4		a	5.45212 \pm 0.00015	
8g-S	Cu	0.000 \pm -				2.27	c	10.88289 \pm 0.00056	
	S	1.000 \pm -	0.234	0.255	0.129				

Rwp = 6.14, Rp = 4.44, RR = 11.08, Re = 3.54, S = 1.7330, d1 = 0.2518, d2 = 0.1871