

次世代化合物太陽電池材料 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜の Cu 近傍構造の解明 Study on local structure of Cu in next generation compound solar cell materials $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin films

山添 誠司
Seiji Yamazoe

龍谷大学理工学部
Ryukoku University

化合物太陽電池材料 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜の Cu 近傍構造を解明するため、Cu-K 殻 XANES スペクトルを測定した。参照試料である $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 粉末を測定した結果、S 固容量を増加させるに従い、Cu-K 殻 XANES が大きく変化することが明らかになった。これは Cu に配位している Se が徐々に S に置換されたことによるものと考えられる。また、Cu-K 殻 XANES から Se/S 比を明らかにできることを見出した。次に、スクリーン印刷/加圧焼結により作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 薄膜の Cu-K 殻 XANES を測定した。加圧焼結後の薄膜はインクと同様の Se/S 比を有していたが、その後のアニール処理により Se/S 比が大きく変化することが明らかとなった。これはアニール中に Se と S が置換されることが要因であると結論した。

Cu-K edge XANES spectra were recorded to determine the local structure of Cu atom for compound solar cell materials $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin films. From the results of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ powders, we found that the Cu-K edge XANES spectra changed with increase in the concentration of S atom. This is because the Se site in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ is substituted by S atom. Moreover, we found that the Se/S ratio in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ can be determined from the Cu-K edge XANES spectra. We also measured the Cu-K edge XANES spectra of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin films fabricated by screen printing/high pressure sintering processes. The fabricated thin film had as same composition as the used ink. However, the post-annealing process drastically changed the Se/S composition of the films. This is due to the substitution of S atom for Se atom during post-annealing.

背景と研究目的： 近年、安全面やコスト面の観点から汎用元素で構成される $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe)太陽電池が注目を集めており、9%以上の変換効率を達成している。しかし、高効率 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe)太陽電池 (20%以上) と比較するとその効率は低く、更なる研究が必要である。

我々はスクリーン印刷法を用いた非真空プロセスによる低コスト CIGSe 化合物太陽電池薄膜の開発に成功した[1]。この技術を応用して、次世代太陽電池材料である CZTSSe 薄膜太陽電池の開発を進めている。これまでの研究で CZTSe がケステライト構造を有していることや、メカノケミカルプロセスにより Cu, Zn, Sn, Se 元素粉末から室温で CZTSSe 粉末の微粒子を合成できることを見出している[2]。しかし、この微粉末を用いてインクを作製し、ガラス基板に湿布・焼結した場合、焼成条件により CZTSSe が分解することが明らかとなっている。また、多元蒸着法で作製した CZTSSe 薄膜も 550°C 以上の高温で作製すると

不純物相が形成することが報告されており、CZTSSe の熱的安定性が問題になっている。

本研究ではスクリーン印刷/加圧焼結法で作製した CZTSSe 薄膜の Cu-K 殻の XAFS 測定を行い、Cu 近傍構造を明らかにすることで焼結温度が CZTSSe の構造に与える影響を調べることを目的とする。特に、CZTSSe の S と Se の固容量の違いで熱的安定性がどの様に変化するのかについて着目して研究を行った。

実験： 測定に用いた試料はメカノケミカルプロセス/焼結法により作製した。 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 粉末 ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$)、 Cu_2S 、 Cu_2Se 、 Cu_2SnS_3 、 Cu_2SnSe_3 、 CuInSe_2 、 CuGaSe_2 の組成になるように Cu, Zn, Sn, In, Ga, S, Se 原料粉末を測りとり、ボールミルで混合した。混合した試料は N_2 雰囲気中で 500°C で 2 時間焼成して得た。X 線回折により、目的の化合物が合成できていることを確認した。作製した試料について Cu-K 殻の測定を立命館大学 SR センター BL-3 で行った。Si(220)分光結晶を用いて測定を行い、測定方法は

粉末試料については透過法を、薄膜試料については蛍光法を用いた。得られたスペクトルはリガクの Rex2000 Ver. 2.5.9 を用いて解析した。

結果および考察： Fig. 1 に測定した $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 粉末 ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$) の Cu-K 殻 XANES スペクトルを示す。S の固溶量が増加するに従い、p2, p3 のピーク強度が増加することがわかった。 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ の中性子線回折結果や、これら粉末の XRD パターンをリートベルト解析した結果から、これら材料は全てケステライト構造を有していることがわかっていいる。すなわち、Cu 原子は Se(もしくは S) と四面体配位している。S の固溶量の増加による XANES の変化は、Se サイトが S により置換されたためと考えられる。また、この XANES が系統的に変化していることから、Cu-K 殻 XANES より Se/S 比を特定できることがわかった。結晶構造と Se/S 比を同時に測定できる手法は Cu-K 殻 XANES だけであり、薄膜太陽電池の構造解析に非常に有効であると考えられる。

次にスクリーン印刷/加圧焼結により作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 薄膜の Cu-K 殻 XANES を測定した。Fig. 2 に $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_4$ 膜の Cu-K 殻 XANES を示す。スクリーン印刷/加圧焼結後の $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_4$ 膜の Cu-K 殻 XANES スペクトルは Fig. 1 の $x = 0.2$ の XANES スペクトルと一致した。このことからスクリーン印刷/加圧焼結を行っても Se/S 比は変化しないことがわかった。次にこの膜を N_2 中、S および Se 粉末が存在する炉の中、 550°C でポストアニールした。ポストアニール

後の Cu-K 殻 XANES を Fig. 2 に示す。ポストアニールにより p2 および p3 のピーク強度が大きくなったことから、Se/S 比が変化していることがわかる。XANES の形状から、ポストアニールにより Se サイトはほぼ S で置換されている。以上の結果より、アニール中の炉の雰囲気は $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 薄膜の Se/S 比を制御するのに重要であると結論した。

今後の課題： ポストアニールにおける Se/S 比の制御技術を確立する必要がある。これにより、バンドギャップの異なる $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 薄膜の形成が可能になると考えている。

参考文献

- [1] T. Wada, J. Kubo, S. Yamazoe, A. Yamada, M. Konagai, Proc. 25th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Valencia), 3465 (2010).
- [2] T. Maeda, S. Nakamura, H. Kou, T. Wada, K. Inoue, Y. Yamaguchi, Tech. Dig. PVSEC-19, CIG (2009).

論文発表状況・特許状況

F. Gao, S. Yamazoe, et al., Jpn. J. Appl. Phys., submitted.

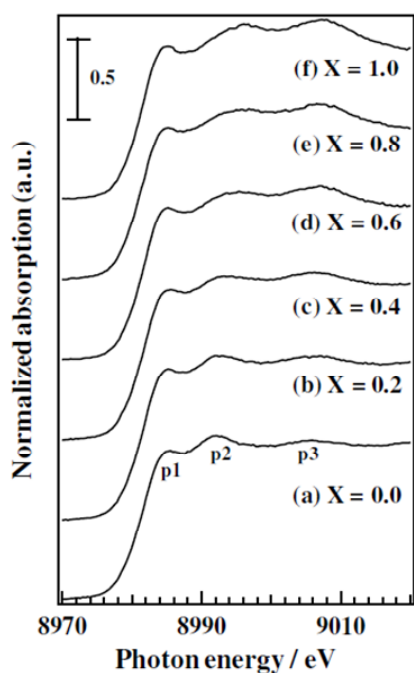


Fig. 1 Cu-K edge XANES spectra of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ powders

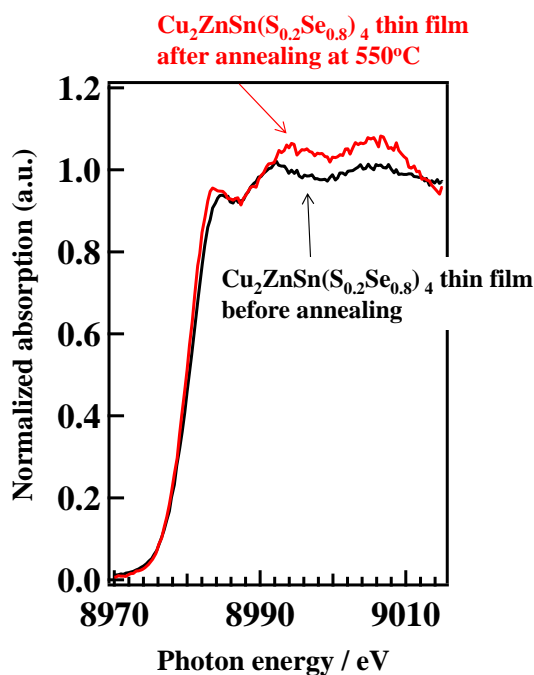


Fig. 2 Cu-K edge XANES spectra of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_4$ thin film before and after annealing at 550°C .