

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 S 及び Sn 近傍構造の解明 Study on local structure of S and Sn 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 S 及び Sn 近傍構造を解明するため、S-K 殻および Sn-L₃ 殻 XANES スペクトルを測定した。本研究では、薄膜の構造を解明するために参照試料である $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 粉末の測定を行った。S 固溶量を増加させても、S-K 殻 XANES はほとんど変化しなかった。これは、S の固溶量を増加させても S 近傍構造（配位原子や対称性）がほとんど変化しなかったことを意味している。一方、Sn-L₃ 殻 XANES は Se/S 比によって変化した。この結果は Sn 近傍構造の対称性が Se/S により規則的に変化していることに起因していると結論した。

S-K edge and Sn-L₃ edge XANES spectra were recorded to determine the local structure of S and Sn atoms for compound solar cell materials $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin films. In this study, we analyzed the local structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ powders by XAFS to elucidate the structure of thin films. From the S-K edge XANES spectra of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ powders, we found that the S-K edge XANES spectra hardly changed with increase in the concentration of S atom. This is because the local structures (coordinated atoms and symmetry) of S atom site in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ do not change. On the other hand, the Sn-L₃ edge XANES changed with the Se/S ratio. This result clearly shows the local symmetry of Sn in the samples regularly changes with the Se/S ratio.

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 CZTSSe 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 薄膜の構造を明らかにするため、CZTSSe 粉末の S 及び Sn 近傍構造の解明を行うことを目的とする。特に、CZTSSe の S と Se の固溶量の違いで S および Sn の局所構造がどのように変化するのかを明らかにし、薄膜の構造解析のための一助とする。

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、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 S-K 殻 XANES スペクトルを示す。S の固

容量を変化させても S-K 殻 XANES の形状はほとんど変化しなかった。このことから、Se/S 比は S 近傍構造に影響を与えないことがわかった。通常ケステライト構造を有する $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ では S に 2 つの Cu と 1 つの Zn および 1 つの Sn が配位した四面体構造をしている。今回の結果は Se/S 比が変化しても配位している原子や構造が変化しないことを示している。また、2485 eV に大きな吸収が確認された。これは SO_4 種に由来する吸収ピークであり、CZTSSe の表面が酸化されていることが示唆された。粉末作製直後ではこの SO_4 種に由来するピークが確認されなかったことから、空気中の酸素と S が反応したと考えられる。このような不純物はデバイスにした際に電気特性に影響を与えるため、S 系の化合物は空気に触れないように保存する必要がある。また、この表面の SO_4 種は通常の XRD 等では確認できないことから、全電子収量法による試料の表面評価は有効であると考えられる。

次に Sn- L_3 殻 XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。Sn- L_3 殻 XANES には s_1 , s_2 及び p_1 の三つのプレッジピークが観測された。 s_1 および s_2 ピークは Sn 近傍の対称性によりそのピークの形状が異なり、四面体対称性が高いときほどシャープなピークになることが知られている[3]。これらのピークの形状から Se/S 比による Sn 近傍構造の変化を調べた。 s_2 近傍を拡大した図を Fig. 3 に示す。X = 0, 1 の時に吸収ピークがシャープになり、X = 0.2, 0.8 ではピークがブロードに、X = 0.4, 0.6 では比較的シャープなピーク形状になった。これは S の固容量により Sn の局所構造が規則的に変化

していることが考えられる。CZTSSe は閃亜鉛構造を二段積み重ねたケステライト構造を有している。X = 0.25, 0.75 では非対称に Se サイトを S が置換するため、Sn 近傍の対称性が減少すると考えられる。一方、X = 0, 0.5, 1 では Se サイトを S が対称的に置換しているため、Sn は高い四面体対称性を有していると考えられる。この Sn 近傍構造の変化が Sn- L_3 殻 XANES にあらわれたと考えられる。このような変化は Sn-K 殻 XANES には見られなかった。以上より、Sn- L_3 殻 XANES により CZTSSe の Sn 近傍構造を明らかにできると結論した。

今後の課題： 作製した CZTSSe 薄膜の構造解析を行い、アニールによる CZTSSe の構造変化を評価する。

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).
- [3] S. Yamazoe, H. Kou, T. Wada, J. Mater. Res., 26, 1504 (2011).

論文発表状況・特許状況

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

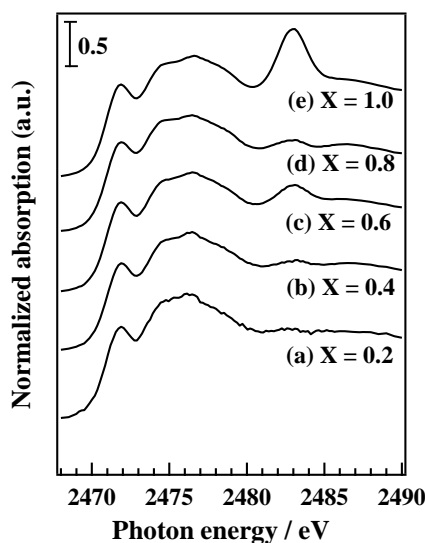


Fig. 1 S-K edge XANES spectra of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ powders

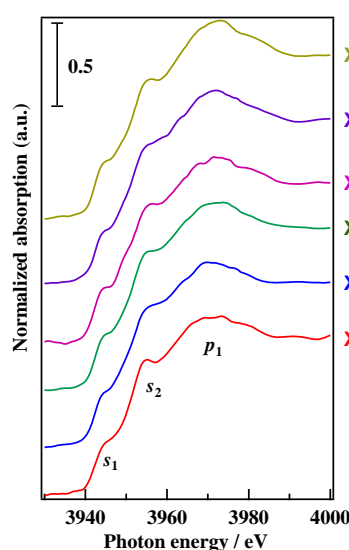


Fig. 2 Sn- L_3 edge XANES spectra of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ powders

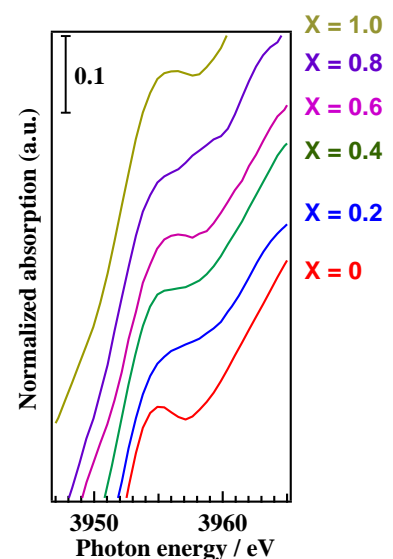


Fig. 3 Extended Sn- L_3 edge XANES spectra of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ powders