



先端研究施設共用促進事業 フォトンファクトリーの産業利用促進 利用報告書

課題番号: 2012I003
研究責任者: 辻 良太郎、株式会社カネカ R&D 企画部 カネカ基盤技術協働研究所
利用施設: 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9A, 9C
利用期間: 2012年4月～2013年3月

高効率太陽電池を目指した CZTS 薄膜の解析と制御 Analysis and structural control of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for high-efficiency solar cells

辻 良太郎¹、外山 利彦²
Ryotaro Tsuji¹, Toshihiko Toyama²

¹株式会社カネカ、²大阪大学
¹Kaneka Corporation, ²Osaka University

アブストラクト:

高効率薄膜太陽電池材料として期待されている $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) に関して、変換効率向上に向けて問題となるバンドギャップ (E_g) 変動ならびに膜中異相形成に関し、XAFS 測定・解析を行った。S-K 端 XANES 測定より、今回用いた作製法であれば CZTS 中には ZnS 相などの副次異相の形成は見られなかった。Zn-K 端低温 EXAFS 測定で得られた動径構造関数から、作製した CZTS は全てケステライト構造を有することが示された。さらにプロセス温度に応じて構造乱れが低減し、結晶性が向上することが示唆され、これが E_g 変動の要因である可能性が高い。これらの知見を基に太陽電池作製を行い変換効率の向上を達成した (6.9%)。

Abstract:

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), which is a promising material for high-efficiency thin-film solar cells, was studied using XAFS analyses with an address on the bandgap shift as well as the phase separation. XANES spectra around sulfur K-edge indicated that any secondary phases such as ZnS phase were not detected. Radial distribution functions obtained from low-temperature EXAFS spectra around zinc K-edge revealed that CZTS thin films fabricated basically consisted of a kesterite structure, and structural disorders tended to decrease with an increase in the process temperature, which is most relevant for the bandgap shift. On the basis of observations described above, the conversion efficiency of CZTS thin-film solar cell was improved to 6.9%.

キーワード: CZTS、太陽電池、ケステライト、スパッタリング、XAFS

1. はじめに: 近年環境保護・資源保護の観点から再生可能エネルギーの有効利用が望まれており、特に東北大震災以降は喫緊の課題として重要視されている。中でも太陽光発電は設置場所の制限が少ないことから原子力発電代替の有力候補として盛んに研究開発・事業化が進められている。しかし現状の太陽電池はコストが高く、更なる高効率化と低コスト化が必須である。 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) は、資源豊富で環境調和性の高い元素で構成され、直接遷移型で太陽光スペクトル対し好適なバンドギャップ (E_g) を有することから、高効率低コスト薄膜太陽電池材料として期待されている [1]。我々は、作製プロセスの簡略化および大面積化への対応を考慮し、薄膜作製法として単一の CZTS 焼結ターゲットを用いるスパッタリング法で得た CZTS 膜に硫

化アニールを施す方法を採用した。本方法ではスパッタ製膜直後の CZTS 膜と硫化アニール後の CZTS 膜の E_g において 0.3 eV の違いが見られた。光吸収層の E_g は、太陽電池性能に直結することから [2]、 E_g 制御のための鍵となる構造的要因を探るべく、XAFS 解析を行った。

2. 実験: CZTS膜は、RFマグネトロンスパッタリング法により、ソーダライムガラス基板上に製膜した。製膜後、チューブ炉を用い、アニール温度 (T_{ann}) 250, 400, 550 °C、 T_{ann} 保持時間3時間、 H_2S (5%) / N_2 (95%) 混合ガス雰囲気中で硫化アニール処理を施した。CZTS単結晶は、融液成長法により得られた。XAFS測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設においてXAFS測定 (Zn-K端およびS-K端)を実施

した。Zn-K端測定は、透過法でBL-9Cで行った。太陽電池と同様のMo電極付ソーダライムガラス基板上に製膜したCZTS膜を基板から削り落とし、BN粉末と混合後、圧縮して、ペレット化した。クライオスタット中で冷却し、測定温度30~50 Kで測定を行った。S-K端測定は、BL-9Aで行った。基板から削り落とししたCZTS粉末を導電性粘着テープ上に塗り、転換電子収量法と蛍光収量法で測定した。XAFSスペクトル解析は、FEFF/IFEFFITソフトウェアパッケージを用いて行った [3]。

3. 結果および考察：異なる T_{ann} でアニールした CZTS 膜の光吸収スペクトルおよび $(\alpha hv)^2 - hv$ プロット[4]から得た E_g を図 1 に示す。 T_{ann} の増加にともない、 E_g は最大 0.3 eV 増加する。

アニール前および低温でアニールした CZTS 膜の E_g は通常報告されている値 (1.4~1.5 eV)

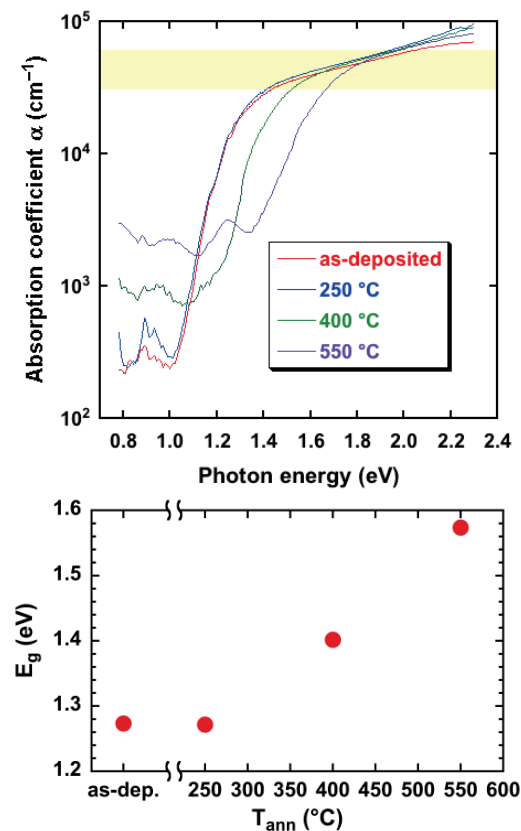


図 1 異なる T_{ann} でアニールした CZTS 膜の光吸収スペクトル (上) および E_g (下)。 E_g は、スペクトルの肩近傍 (上図中着色領域) で $(\alpha hv)^2 - hv$ プロットを行い算出した。

に比べて 0.2~0.3 eV 小さい。このような小さな E_g は、他の作製法でもプロセス温度の低い CZTS 膜で報告例があるが[1,5-7]、その構造要因は明

らかとなっていない。

CZTS における E_g 変動の要因として考えられる構造変化は次の 3 つである。

- 1) 組成変化
- 2) 副次異相形成
- 3) 結晶構造変化

Todorov らは、膜中 Zn 比が増加すると E_g が増加する傾向にあると報告している[8]。EDX 分析により得られた CZTS 膜の膜中組成を表 1 に示す。 $T_{\text{ann}} \leq 400$ °C の範囲では、組成変化はほとんど生じていないが、 E_g の増加は $T_{\text{ann}} = 400$ °C で既に観測されている。また、Todorov らの結果では、光学吸収端だけでなく、バンド間遷移領域である $hv > 1.8$ eV の高エネルギー領域においてもスペクトル変動があるが、本試料では as-deposited 膜以外の変動は少ない。

表 1 CZTS 膜中元素濃度

| T_{ann} | Cu (at%) | Zn (at%) | Sn (at%) | S (at%) |
|------------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| as-deposited | 25.7 | 15.3 | 10.8 | 48.2 |
| 250 °C | 26.1 | 15.1 | 11.1 | 47.7 |
| 400 °C | 25.6 | 15.7 | 11.0 | 47.7 |
| 550 °C | 24.4 | 17.4 | 10.5 | 47.7 |

次に、CZTS では作製中に 2 元または 3 元硫化物への相分離を容易に起こすことが報告されているが[9]、その精確な把握は困難であった。特に ZnS 相は XRD 分析において主回折ピークが CZTS と重なること、ラマン散乱分光法において通常用いられる緑色レーザー光に対し透明であるために散乱強度が弱いことから、断面像での組成分析[10]など局所的な分析手法以外での検出が困難であった。これに対し、Just らが、CZTS ではアニオン (S) に対してカチオン (Cu, Zn, Sn) が等距離にあり、かつ相互作用が強いことから、S-K 端の XANES スペクトル分析より全ての異相検出が可能であること、特に ZnS 相については、3 atom% 以上含有されていれば、スペクトル分離により検出可能であることを報告した [11]。

そこで我々は S-K 端 XANES 測定を実施した。図 2 に蛍光収量法測定の結果を示す。

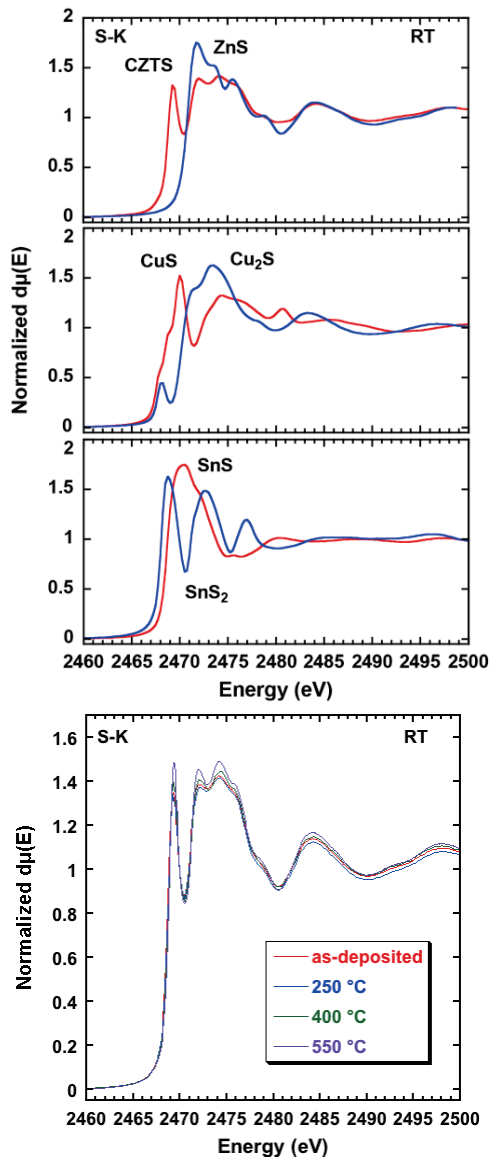


図2 (上) CZTS 単結晶粉末および市販 ZnS, Cu₂S, CuS, SnS₂, SnS 結晶粉末の S-K 端 XANES スペクトル. (下) 異なる T_{ann} でアニールした CZTS 膜の S-K 端 XANES スペクトル.

図2(下)の CZTS 膜試料のスペクトルで見られる 2469 eV のピークおよび 2471~2476 eV における3つのピークは、図2(上)に示す単結晶 CZTS や Just らの報告中のスペクトル形状と一致する。ただし T_{ann} の増加にともないピーク形状がより明瞭になる傾向にあり、結晶性の向上が示唆される。一方、標準試料として測定を行った ZnS, CuS, Cu₂S, SnS, SnS₂ (図2) の XANES スペクトルとは、全く形状が異なり、これらのスペクトルと CZTS スペクトルとの合形状とも合致しないため、ZnS 相等の副次異相の混入は見られないと結論付けた。

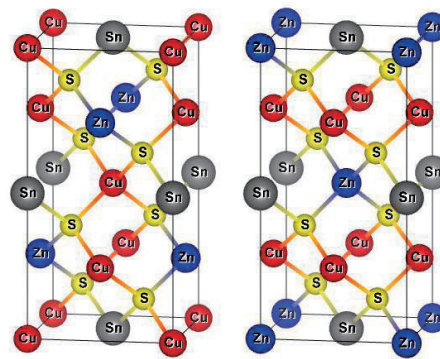


図3 ケステライト構造(左)とスタンナイト構造(右)

異相の存在以外に、CZTS 結晶においてはケステライト構造とスタンナイト構造の混在について議論がなされている[12]。図3に示すように両者の結晶構造は Cu と Zn が一部置換した関係にある。第一原理計算の結果によると[13]、CZTS において最も安定な構造は、ケステライト構造であるが、スタンナイト構造もケステライトに次ぐ安定構造であり、1原子当たりのエネルギー差は、わずか数 meV しかない。さらに Cu と Zn はイオン半径が近いので、容易に入れ替わり易い、すなわちスタンナイト構造に転移し易いため、両者は混在し得ると報告されている。また、第一原理計算により、スタンナイト構造の E_g は、ケステライト構造の E_g より 0.2~0.3 eV 程小さいと見積もられている[13]。実験的には、XRD では原理的に判別困難であり、中性子散乱から混在が示唆されている[12]。

Justらは、FEFF6を用いた第一原理計算から、ケステライト構造とスタンナイト構造の Zn-K 端の動径構造関数(RSF)において距離 R が 7.7 Å および 9.4 Å の領域に違いが生じるとの報告をしている[14]。そこで FEFF8 を用いて同様の計算を行った。図4に計算結果を示す。まず k 空間における EXAFS 振動を比較すると k=6.8, 7.4, 9.7 Å⁻¹付近にてケステライトとスタンナイトの違いが顕著であることがわかる。また R 空間において Justらの報告同様に 5.3 Å, 7.7 Å および 9.4 Å の領域でスペクトル形状が異なることが明らかとなった。

5.3 Å 近傍の領域のスペクトル形状の差は、虚部スペクトルに示されるように散乱経路の違いによる位相変化に起因する。図5に 5.3 Å 近傍のケステライト構造およびスタンナイト構造の虚部スペクトルを示す。同領域では、ケステライト構造では、Zn-Cu 間、スタンナイト構造では、Zn-Sn 間で電子波干渉が生じ、両者に共通する Zn-Zn 間での干渉信号に対して、位相が同相(ケステライト)と逆相(スタンナイト)となり、

最終的なスペクトル形状の違いとなって現れる。

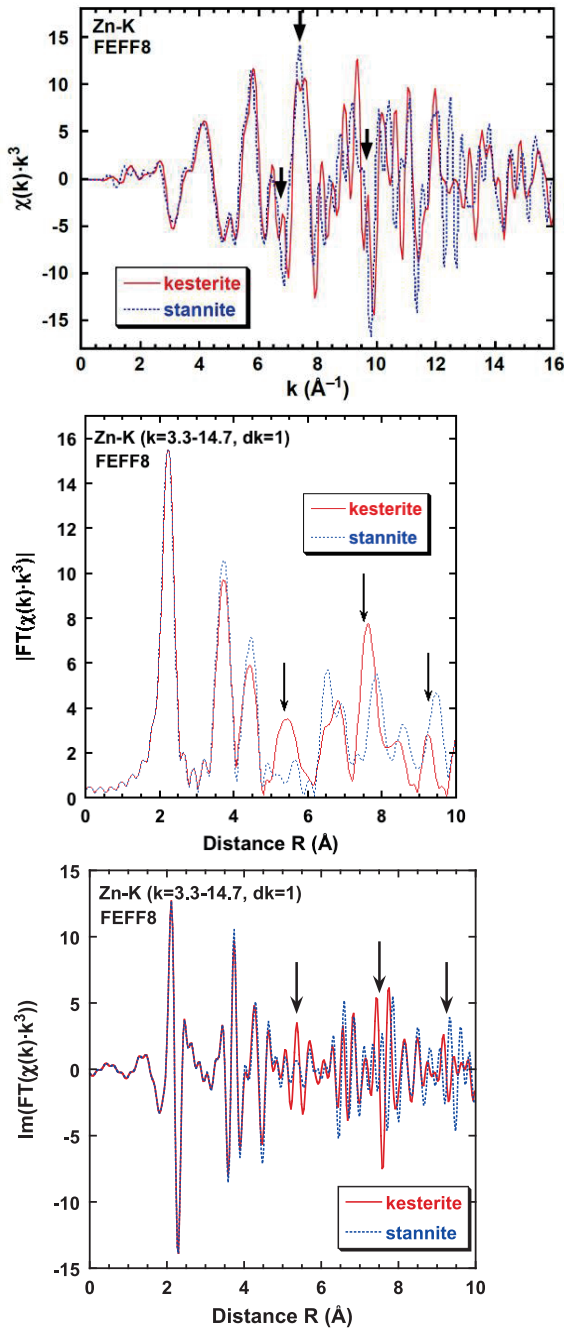


図4 ケステライト構造(実線)およびスタンナイト構造(点線)のZn-K端k空間EXAFS振動(上)およびRSF(絶対値:中、虚部:下)(FEFF8計算結果、位相シフト補正あり)

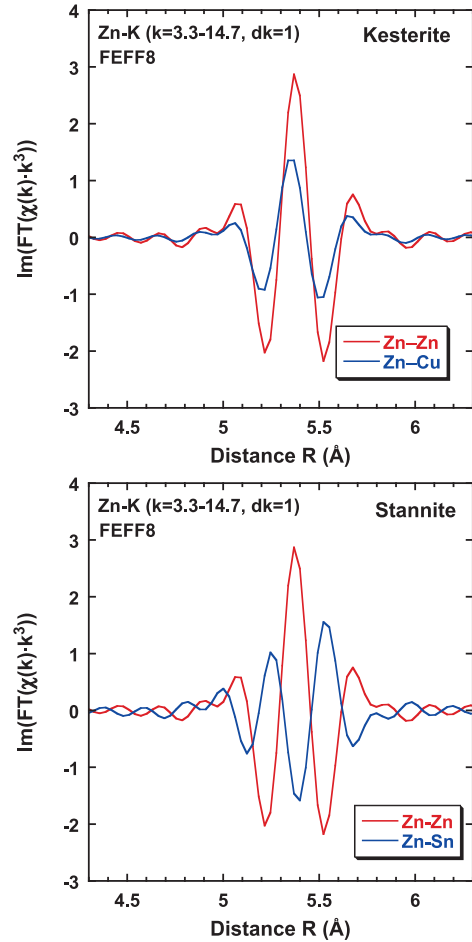


図5 5.3 Å近傍のZn-K端RSF(FEFF8計算結果)(ケステライト構造:上、スタンナイト構造:下)(位相シフト補正あり)

次に CZTS 膜および単結晶 CZTS に関する Zn-K 端近傍の EXAFS スペクトル (図 6) および RSF (図 7) の実験結果を示す。すべての試料において、図 6 に示すようにケステライトに特徴的な振動構造が見られる。また RSF においても 5.3 Å のピークが 400 °C、550 °C の試料で明瞭にみられ、7.7 Å の領域では全試料において理論計算のケステライトによる位相を示した。さらに図 8 に 550 °C アニール後の試料の RSF と図 4 のケステライト構造の FEFF8 計算結果を示す。以上の結果から今回作製した試料は全て基本的にケステライト構造を有することが示唆された。したがって、前述した 3 つの要因以外の構造変化によって E_g の増加が生じていることとなる。

T_{ann} の増加により S-K XANES および Zn-K RSF 形状が明瞭になり、単結晶 CZTS とより合致することから、 E_g の増加要因として膜の結晶性が考えられる。そこで結晶性を定量的に評価するため、第一近接のピークのみを Artemis からフィッティングして Debye-Waller 値を算出した。

表 2 にフィッティング結果をまとめて示す。Debye-Waller 値は、400°C以上のアニールを施すことにより減少し、550°Cアニール試料では、単結晶 CZTS の値とほぼ一致することから、少なくとも第一近接である Zn-S 原子間距離のバラツキが減少し、結晶性が向上していることが明らかとなった。これら値は図 1 の E_g 増加傾向と相関を有しており、近接する数原子間内での構造乱れの低減による結晶性の改善が、 E_g 増加の要因である可能性が高いと思われる。

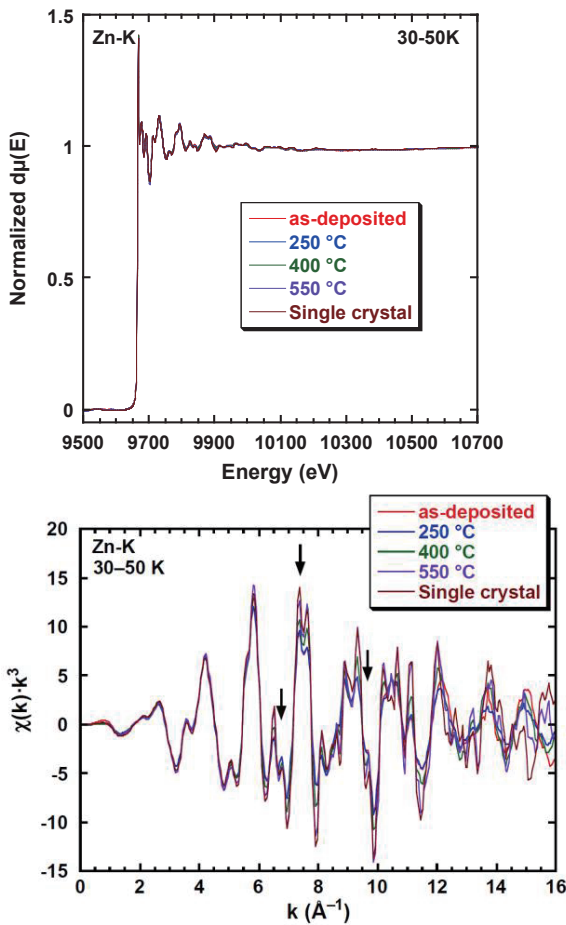


図 6 異なる T_{ann} でアニールした CZTS 膜および単結晶 CZTS の Zn-K 端近傍の EXAFS スペクトル (エネルギー領域：上、k 空間：下)

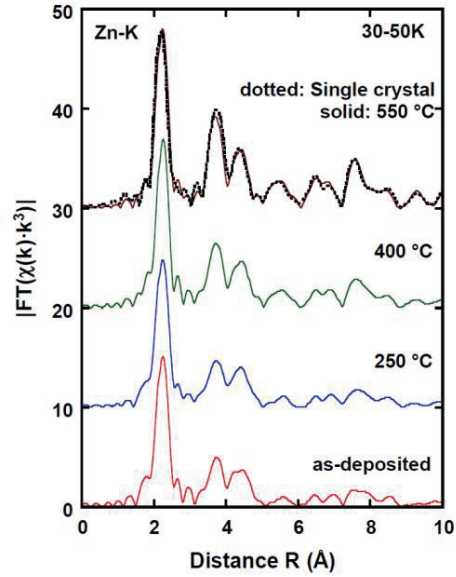


図 7 異なる T_{ann} でアニールした CZTS 膜および単結晶 CZTS の Zn-K 端近傍の RSF (位相シフト補正あり)。

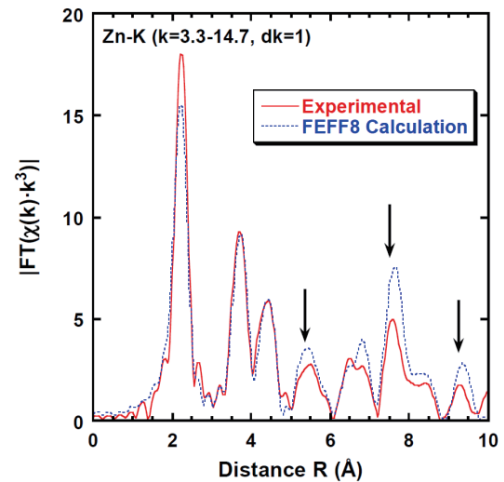


図 8 Zn-K 端 RSF (位相シフト補正あり)：実験結果 ($T_{ann} = 550$ °C) (点線) および FEFF8 計算結果 (ケステライト構造) (実線)。FEFF8 計算で得られた 256 path のスペクトルを実験結果へ Artemis によりフィッティングを行った。

表 2 Zn-K 端 RSF 第一ピークへのフィッティングから求めた Debye-Waller 値

| T_{ann} | Debye-Waller factor (\AA^2) |
|----------------|--|
| as-deposited | 0.0048 ± 0.0004 |
| 250 °C | 0.0049 ± 0.0003 |
| 400 °C | 0.0040 ± 0.0002 |
| 550 °C | 0.0037 ± 0.0002 |
| Single crystal | 0.0038 ± 0.0006 |

4. まとめ： CZTS に関して、変換効率向上に

向けて問題となる E_g 変動ならび膜中異相形成に関し、XAFS 測定・解析を行った。S-K 端測定より、CZTS 中の副次異相は形成されないことが明らかとなった。Zn-K 端低温測定で得られた RSF から、作製した CZTS は、原則としてケステライト構造を有すること、プロセス温度に応じて構造乱れが低減し、結晶性が向上することが示され、結晶性の向上が、 E_g 変動の主たる要因であると示唆された。

本研究の目的である E_g 変動の要因に関して、当初最も疑わしいと予測したケステライト構造とスタンナイト構造の構造転移とは異なる結論となったが、要因の特定を少なくとも定性的には得ることができた。CZTS の E_g 変動に関する実験的な証拠はこれまで報告されておらず、またこれまで考えられていた要因とも異なったことから、CZTS 太陽電池の産業化に向けてその意義は大きい。

加えて、S-K 端測定では、上述の結果以外にも多くの知見を得た。詳細は省略するが Zn 濃度の異なる多くの CZTS の測定を行った結果、今回用いた作製法であれば、Zn 濃度にかかわらず CZTS 中の副次異相はほとんど形成されないことが明らかとなった。ただし CZTS 膜厚が薄い場合あるいは長時間空气中に放置した場合には、 CuSO_4 などの硫酸塩相に起因していると推察されるスペクトルが観測された。また、この硫酸塩相由来成分は水浴で除去可能であるとの知見も得た。これらの情報は作製プロセスの最適化に有用であった。

本研究の今年度の目標として変換効率 10%達成を目指し、そのうち先端研究施設共用促進事業の成果の寄与を 5%程度と設定していた。XAFS 測定で明らかとなった結晶性の改善にともなう E_g 増加の効果により、開放電圧が 248 mV (変換効率 1.4%) から 519 mV (変換効率 3.4%) に倍増した。さらに、作製プロセスの最適化を図り、主に短絡電流を増加させた結果、変換効率は 6.9%を達成した。この時、開放電圧も、654 mV まで増加した。この 6.9%の太陽電池に使用したものと同一作製条件の CZTS 膜についても XAFS 解析を行い、高い結晶性を維持していることを確認した。本事業の寄与を定量化することは困難であるが、 E_g 増加の効果は主に開放電圧に現れることを考慮し、変換効率の増加率 4.9 倍 (6.9%/1.4%) に対して開放電圧の増加率 2.6 倍 (654 mV/248 mV) であるから、目標の半分程度の寄与はあったのではないかと考えられる。特に異相を生じることなくケステライト構造の CZTS 薄膜を形成する技術としての有用性を示すことができた点で、非常に有意義であったも

のと考える。

参考文献

- [1] H. Katagiri and K. Jimbo, Proc. 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011, 003516.
- [2] W. Shockley and H. J. Queisser, J. Appl. Phys. **32** (1961) 510.
- [3] B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Rad. **12** (2005) 537.
- [4] J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover, New York, 1975, p. 34.
- [5] K. Ito and T. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) 2094.
- [6] K. Moriya, K. Tanaka, and H. Uchiki, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 5780.
- [7] Y. B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. Uday Bhaskar, and V. Sundara Raja, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **93** (2009) 1230.
- [8] T. Todorov, M. Kita, J. Carda, and P. Escrivano, Thin Solid Films **517** (2009) 2541.
- [9] A. Nagoya, R. Asahi, R. Wahl, and G. Kresse, Phys. Rev. B **81** (2010) 113202.
- [10] T. Katou, H. Hiroi, N. Sakai, S. Muraoka, and H. Sugimoto: Proc. 27th European PV Solar Energy Conference & Exhibition, 2012, 3CO.4.2.
- [11] J. Just, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, S. Schorr, and T. Unold, Appl. Phys. Lett. **99** (2011) 262105.
- [12] S. Schorr, Thin Solid Films **515** (2007) 5985.
- [13] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 041903.
- [14] J. Just, D. Lützenkirchen-Hecht, T. Unold, S. Schorr, H.-W. Schock, and R. Frahm, DESY ANNUAL REPORT (2010).

成果発表状況：

学会・論文発表

- (1) 小西崇文、妹尾佑一、岡本博明、口山崇、辻良太郎、外山利彦、山本憲治、寺井健悟、中島悠斗、堤保雄、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜における光学吸収端のブルーシフト II、第 73 回応用物理学会学術講演会 (2012) 13a-H8-7.
- (2) 外山利彦、辻良太郎、高効率太陽電池を目指した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の XAFS 解析と制御、物構研サイエンスフェスタ (第 30 回 PF シンポジウム) (2013) .
- (3) 外山利彦、辻良太郎、高効率太陽電池を目指した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の XAFS 解析と制御、つくば先端機器共用施設連携ワークショップ 2013 (2013) .
- (4) 外山利彦、口山崇、辻良太郎、山本憲治、小西崇文、岡本博明、寺井健悟、中島悠斗、堤保雄、Sn 蒸気輸送を施した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜における固相再成長、第 60 回応用物理学会

春季学術講演会 (2013) 27a-G5-6.

- (5) 外山利彦、口山崇、辻良太郎、山本憲治、小西崇文、岡本博明、寺井健悟、中島悠斗、堤保雄、前西隆一郎、新晶子、弓達新治、白方祥、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜における光学吸収端のブルーシフト III、第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (2013) 27p-G5-3.
- (6) Toshihiko Toyama, Takafumi Konishi, Yuichi Seo, Ryotaro Tsuji, Kengo Terai, Yuto Nakashima, Hiroaki Okamoto and Yasuo Tsutsumi, Grain Growth in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Using Sn Vapor Transport for Photovoltaic Applications, Applied Physics Express **6** (2013) 075503.
- (7) Toshihiko Toyama, Takafumi Konishi, Yuichi Seo, Ryotaro Tsuji, Kengo Terai, Yuto Nakashima, Ryuichiro Menishi, Shoko Arata, Shinji Yudate, Hiroaki Okamoto, Yasuo Tsutsumi, and Sho Shirakata, Bandgap shift in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ fabricated at a low temperature (投稿予定) .

特許
なし

新聞・雑誌発表
なし.