

CuInS₂-Cu₂ZnSnS₄ 結晶の作製と評価

Growth and characterization of CuInS₂-Cu₂ZnSnS₄ crystals

長岡工業高等専門学校

小川 貴史, 中村 謙太, 安芸 恵太, 大石 耕一郎,
深井 翔太, 山崎 誠, 片桐 裕則

Takashi Ogawa, Kenta Nakamura, Keita Aki, Koichiro Oishi,
Shota Fukai, Makoto Yamazaki, Hironori Katagiri
Nagaoka National College of Technology

Abstract CuInS₂-Cu₂ZnSnS₄ crystals were synthesized in the range of $x = 1.05$ and $y = 0.0\sim 1.0$ in Cu_{2(2.00-x)((2In)_y(ZnSn)_(1.00-y))_xS₄. We investigated the possibility of replacing In in CuInS₂ crystals with Zn-Sn. The FWHM of 112 diffraction peaks increased in the region $0.3 \leq y \leq 0.5$ in the powder X-ray diffraction. Derived lattice constants a and c showed the linear dependence on the composition ratio between In and Zn-Sn in the region $0.0 \leq y \leq 0.2$ and $0.6 \leq y \leq 1.0$.}

1. はじめに

CuInS₂ や Cu₂ZnSnS₄¹⁾は、太陽電池材料として最適な 1.5eV 程度の禁制帯幅を持つ化合物である。CuInS₂ を含むカルコパイライト系の太陽電池材料は、盛んに研究が行われており、Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜太陽電池の実用化に至っている。一方、Cu₂ZnSnS₄ は原料コストの面から注目されており、現在、薄膜太陽電池で 8.4%のエネルギー変換効率が報告されている²⁾。そこで本研究では、レアメタルである In を廉価な Zn-Sn での程度置き換えが可能かを検討するために、組成制御が比較的容易な熔融法により、CuInS₂-Cu₂ZnSnS₄ のバルク結晶の作製と評価を行った。

2. Cu₂ZnSnS₄ の結晶構造

CuInS₂ は、カルコパイライト構造に結晶化する。Cu₂ZnSnS₄ は、その結晶構造が未だ議論されているが、正方晶系の類似化合物である。Cu₂ZnSnS₄ の結晶構造モデルを Fig.1 に示す。空間群 $I\bar{4}$ のモデルは、1978 年に Hall らが kesterite 鉱物試料 (Cu_{1.98}(Zn_{0.73}Fe_{0.29}Cd_{0.01})Sn_{0.94}S_{4.00})の単結晶 X 線回折による構造解析から報告³⁾して以来、鉱物名 kesterite の Cu₂ZnSnS₄ の結晶構造として広く引用されている。空間群 $I\bar{4}2m$ のモデルは、合成した kesterite の単結晶 X 線回折(Bonazzi et al., 2003)や中性子線回折(Schorr et al., 2007)の構造解析によって提案されたモデル⁴⁻⁶⁾である。相違点は、 $I\bar{4}$ の $2c$ (0,1/2,1/4)と $2d$ (0,1/2,3/4)における Cu と Zn の ordering が、 $I\bar{4}2m$ では不秩序(disorder)になっているところである。なお、Hall らによって示された stannite Cu₂(Fe,Zn)SnS₄ の結晶構造も空間群 $I\bar{4}2m$ に属し³⁾、その構造は Cu₂FeSnS₄ 及び Fe-rich の Cu₂(Fe,Zn)SnS₄ に対してのみ Bonazzi らや Schorr らによっても確認されている^{4,5)}が、Fig.2 に示す $I\bar{4}2m$ のモデルとは、 $2a$ (0,0,0)や $4d$ (0,1/2,1/4)を占める原子が異なる。

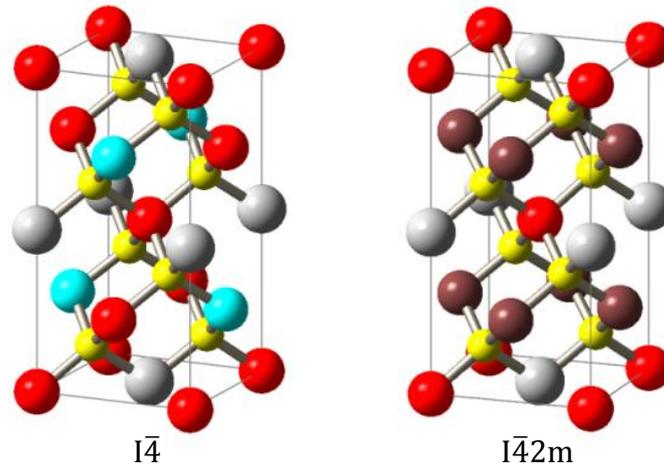


Fig.1 Crystal structure models for the kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: $I\bar{4}^3$ (left); $I\bar{4}2m^{4-6}$ (right). Red, aqua, white and yellow spheres represent Cu, Zn, Sn and S atoms, respectively. The 4d site (0,1/2,1/4) in the $I\bar{4}2m$ model is occupied by Cu and Zn atoms with site occupancy factors 0.5, shown as brown spheres.

3. 溶融法による結晶作製

原料には、Cu(5N)、In(5N)、S(6N)、Zn-Sn 合金を用いた。Zn-Sn 合金は、Zn(5N)、Sn(5N)をモル比 1:1 で真空封入($\leq 3.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$)し、溶融して作製した。

0.003mol の $\text{Cu}_{2(2.00-x)}((2\text{In})_y(\text{ZnSn})_{(1.00-y)})_x\text{S}_4$ 結晶が得られるように秤量した原料を Al_2O_3 タンマン管内に充填し、石英アンブル内に $3.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以下で真空封入して、 $1250^\circ\text{C} \cdot 10$ 時間の溶融を行った。

4. 試料の評価及び考察

試料は、粉末 X 線回折(リガク Miniflex)により評価した。作製した試料群($x = 1.05:\text{Cu}-5\% \text{poor}$)の粉末 X 線回折パターンを Fig.2 に示す。左側に全体図、右側に最も強い 112 回折ピーク近傍の拡大図を示した。112 回折ピークのピーク位置と括弧内の半値幅は 1 ピークのガウシアン・フィッティングを適用して算出した。作製した試料のすべてのパターンに、101,103,211 回折ピークが見られたことから、試料中に正方晶系に結晶化している領域が存在していることが確認された。また、組成の変化に伴い、回折ピークのシフトが観察された。

Fig.3 に充填組成による 112 回折ピークの半値幅の変化を示す($x = 1.05:\text{Cu}-5\% \text{poor}$)。 $y \leq 0.2$, $y \geq 0.6$ での半値幅は、 $0.20 \sim 0.25^\circ$ 程度の値となっているが、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ の範囲では、半値幅が広がっており、結晶性の低下が示唆される。また、Fig.2 において、 $0.2 \leq y \leq 0.6$ の 112 回折ピークはガウス形ではなく、特に $y = 0.5$ の 112 回折ピークは明らかに 2 ピークである。

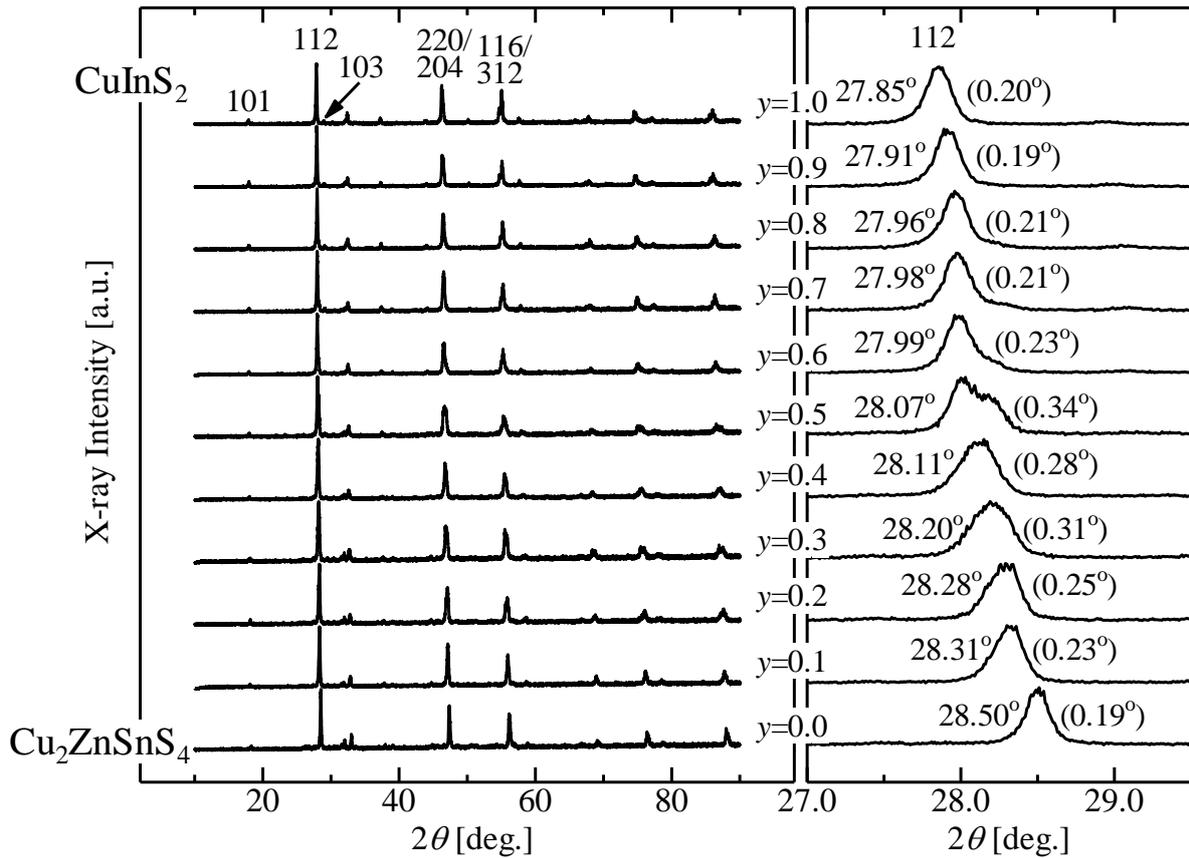


Fig.2 Powder X-ray diffraction patterns of $\text{Cu}_{1.90}((2\text{In})_y(\text{ZnSn})_{(1.00-y)})_{1.05}\text{S}_4$ crystals ($x = 1.05:\text{Cu-5\%poor}$).

Fig.2 の粉末 X 線回折パターンに全回折パターン・フィッティングを施し格子定数を求め、組成に対する変化を調べた。Fig.4 に充填組成による格子定数の変化のグラフを示す($x = 1.05:\text{Cu-5\%poor}$)。 $0.0 \leq y \leq 0.4$ の試料については Fig.1 に示した $I\bar{4}2m$ のモデルを、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ の試料についてはカルコパイライト構造のモデルを用いてパターン・フィッティングを行った。縦軸左は格子定数 a 、縦軸右は格子定数 c を、横軸は y の値を表している。図中の直線は、それぞれ $0.0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.6 \leq y \leq 1.0$ のデータに対して最小二乗法により線形近似を施したものである。 $0.0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.6 \leq y \leq 1.0$ の範囲内では、組成比 y に対してほぼ線形に変化しており、それぞれ、ケステライト・タイプ構造、カルコパイライト構造で固溶して、Vegard 則に従っているものと考えられる。一方、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ の領域では、格子定数が異なる変化を示している。同じ領域で 112 回折ピークの半値幅も広がっていることから、共晶となっているものと思われる。同様の研究は Schorr らによって報告されており⁷⁾、 miscibility gap として $0.40 \leq y \leq 0.80$ の領域が示されているが、今回、我々が得た結果とは明らかな差がある。In を Zn-Sn でどの程度置換可能かという観点から、より詳細な検討が必要であると考えている。

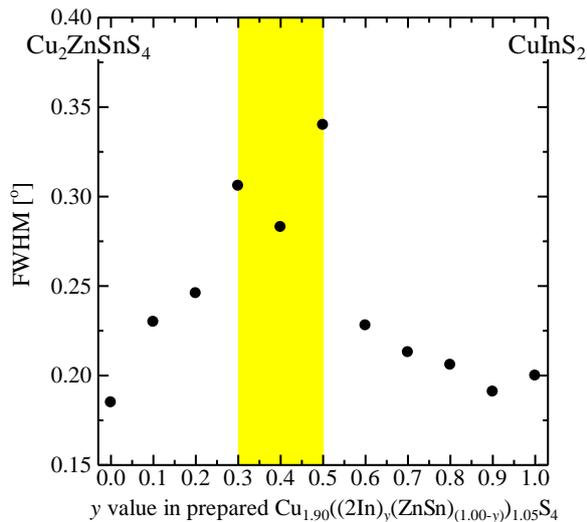


Fig.3 Composition dependence of the FWHM of 112 diffraction peaks ($x = 1.05$, Cu-5% poor).

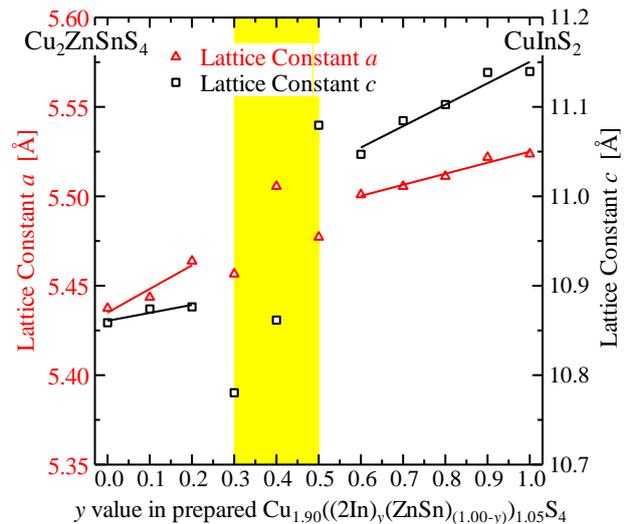


Fig.4 Composition dependence of the lattice constants ($x = 1.05$, Cu-5% poor).

5. まとめ

溶融法により $\text{Cu}_{1.90}((2\text{In})_y(\text{ZnSn})_{(1.00-y)})_{1.05}\text{S}_4$ 結晶を作製し、粉末 X 線回折により評価した。得られた試料の回折ピーク位置は、組成に応じて移動した。

$0.0 \leq y \leq 0.2$ 及び $0.6 \leq y \leq 1.0$ の範囲における In と Zn-Sn の組成比と格子定数の関係は、Vegard 則に従うと考えられる。一方、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ の範囲では格子定数が他とは異なる変化を示し、半値幅が増加したことから、共晶となっているものと思われる。

謝辞

本研究は、公益財団法人ユニオンツール育英奨学会の平成 20・22・23 年度研究助成金を受けて行われました。

参考文献

- 1) 片桐裕則 応用物理 Vol.77, No.7, (2008.07.10) pp.831-835.
- 2) B. shin et al., Prog. Photovolt:Res. Appl. (2011) DOI:10.1002/pip.1174.
- 3) S. R. Hall et al., Can. Mineral. **16** (1978) pp.131-137.
- 4) P. Bonazzi et al., Can. Mineral. **41** (2003) pp.639-647.
- 5) S. Schorr et al., Eur. J. Mineral. **19** (2007) pp.65-73.
- 6) S. Schorr, Sol. Energy Mat. Sol. Cells **95** (2011) pp.1482-1488.
- 7) S. Schorr et al., Thin Solid Films **517** (2009) pp.2508-2510.