

第一原理計算から見た CZTS 系太陽電池材料の欠陥構造 — CIS 系材料との違い —

龍谷大理工 〇前田 毅、中村哲士、和田隆博

E-mail: tmaeda@ad.ryukoku.ac.jp

【緒言】 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) や $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) が In フリー太陽電池光吸収層の材料の候補として注目を集めている。現在では、IBM のグループによって $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) 太陽電池で 11.1% が達成されている。これまで我々は第一原理計算により、 CuInSe_2 (CIS) および関連化合物の電子構造および格子欠陥について研究を行ってきた。CZTS 系太陽電池材料の第一原理計算は 2009 年頃から活発になり、結晶構造の安定性[1,2]、電子構造[1,3]、格子欠陥[4,5]の研究が行われ、CIS 系材料との違いが明らかになってきた。 $\text{CuInSe}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ というように多元化することで、結晶構造、電子構造、格子欠陥の種類が多様化する特徴がある。そこで、本発表では第一原理計算から見た CZTS 系太陽電池材料の CIS 系材料との違いについて欠陥構造を中心に議論する。

【 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 系化合物における格子欠陥 — CIS との違い —】

我々は CIS 中の Cu 空孔の形成エネルギーが In 空孔の形成エネルギーと比較して小さいことを報告した[6]。CZTS は 4 元系材料であるため、格子欠陥の種類も複雑になる。変換効率の高い CZTS 薄膜は Cu-poor および Zn-rich の条件で作製されており[7]、欠陥形成の組成依存性が非常に重要である。そこで我々は化学ポテンシャル(組成依存性)を考慮した CZTS における空孔(V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} , V_{S})の形成エネルギーを以前に報告した[4]。CZTS 中の V_{Cu} の形成エネルギーは他の V_{Zn} , V_{Sn} , V_{S} 空孔と比較して小さい。しかし、CZTS における Cu 空孔形成エネルギーは、全ての熱力学的条件において CIS の場合と比較してかなり大きい。そのため、CZTS では、CIS の場合ほど Cu 空孔は形成されないと考えられる。また、CZTS 系材料では空孔だけでなく、アンチサイトや複合欠陥の形成の組成依存性も重要となる。そのため、アンチサイト欠陥(Cu_{Zn} , Cu_{Sn} , Zn_{Cu} , Zn_{Sn} 等)および複合欠陥($\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}$, $\text{Cu}_{\text{Sn}}+\text{Sn}_{\text{Cu}}$, $\text{Zn}_{\text{Sn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$)の形成エネルギーについても評価した。アンチサイト欠陥 Cu_{Zn} の形成エネルギーは Cu-poor, Zn-rich 条件にもかかわらず、他の Cu_{Sn} , Zn_{Cu} , Zn_{Sn} , Sn_{Cu} , Sn_{Zn} と比較してかなり低く、 V_{Cu} の形成エネルギーよりも小さな値となった。このため CZTS の $\text{Cu}_2\text{S-A}$ [A: $\text{ZnS}:\text{SnS}_2=1:1$]の状態図においては Cu-poor 側だけではなく、Cu-rich 側にもケステライト型の CZTS の固溶域が存在する[8]。また、複合欠陥 $\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}$ (0.39 eV)の形成エネルギーも小さく、 $\text{Cu}_{\text{Sn}}+\text{Sn}_{\text{Cu}}$ (2.11 eV)および $\text{Zn}_{\text{Sn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$ (0.93 eV)と比較してかなり小さい。これらの結果から、CZTS では V_{Cu} , Cu_{Zn} および複合欠陥 $\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}$ の3種類の欠陥が形成しやすいと考えられる。最も形成エネルギーの低い Cu_{Zn} の欠陥準位は、 V_{Cu} と比較してバンドギャップ中の深い位置に形成される[5]。そのため、深い欠陥準位を形成する Cu_{Zn} の形成を抑え、浅い欠陥準位を形成する V_{Cu} を形成する条件で p 形の CZTS 膜を作製することが望ましいと考えられる。

[1] T. Maeda, S. Nakamura and T. Wada, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1165**, 1165-M04-03 (2009).

[2] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, Appl. Phys. Lett. **94**, 041903 (2009).

[3] T. Wada, S. Nakamura, and T. Maeda, Prog. Photovolt: Res. Appl. **20**, 520-525 (2012).

[4] T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 04DP07 (2011).

[5] A. Walsh, S. Chen, S.-H. Wei, and X.-G. Gong, Adv. Energy Mater. **2**, 400 (2012).

[6] T. Wada and T. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 05FA02 (2011).

[7] H. Katagiri *et al.*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1165**, 1165-M04-01 (2009).

[8] I.D. Olekseyuk *et al.*, J. Alloys Compd. **368**, 135 (2004).