

## 共電着法を用いて作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ 光電極の光電気化学特性

(阪工大工) 濱田優衣・東本慎也

Photoelectrochemical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  photoelectrodes prepared by co-electrodeposition (*School of Engineering, Osaka Institute of Technology*) Yui Hamada, Shinya Higashimoto

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) compound semiconductors have attracted attention as photoelectrodes for hydrogen production by water splitting because they have a band gap that can absorb almost all visible light and are composed of inexpensive and abundant elements. To improve the performance of CZTS photoelectrode, it is expected to suppress the generation of Sn-derived defects by replacing with Ge, resulting in an increase of the carrier concentration. In this study, we fabricated Cu-Zn-Sn-Ge alloys by the co-electrodeposition, followed by heat treatment in the presence of solid S to fabricate  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  (CZTGS). It was observed that the PEC properties of CZTS photoelectrode was significantly improved by Ge doping.

**Keywords :** co-electrodeposition;  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  (CZTGS); photoelectrochemical water splitting; cathodic photocurrent

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS)化合物半導体は、約 1.5 eV のバンドギャップを有し、また、安価で豊富な元素から構成され、水の光分解による水素生成用光電極として注目されている<sup>1)</sup>。CZTS 光電極の性能の向上に向けて、Sn の同族元素である Ge により同型置換により、Sn 由来の欠陥の抑制、そしてキャリア濃度の増加による電気抵抗率の低下が期待できる。また、当研究室では、Cu, Zn および Sn のイオンを含有する混合溶液から、共電着により CZTS の作製に成功してきた。

本研究では、Cu, Ge, Zn, Sn の各種溶液濃度を変えて、共電着法により合金を Mo 基板上に析出させ、続く固体 S 共存下での熱処理により、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  (CZTGS) 光電極の作製を行った。CZTGS はケステライト構造を有し、Ge がドーピングされていることを確認した。図 1 には、CZTS と CZTGS 光電極上で得られた光電流特性を示した。両電極ともに光の照射下でカソード光電流が発現し、Ge ドーピングにより、高い光電流を与える CZTS 光電極の作製に成功した。CZTS への Ge ドーピングが結晶構造や電子状態へ及ぼす影響についても併せて言及する。

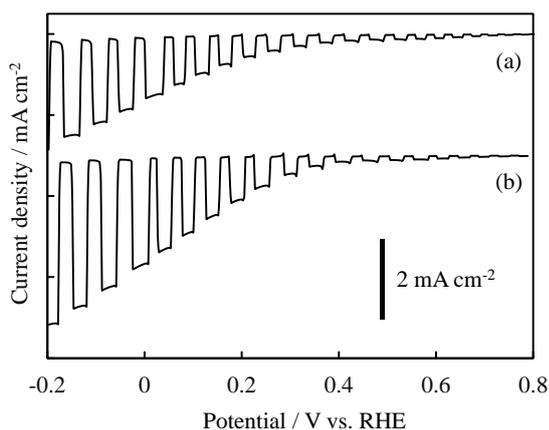


図 1 硫酸ナトリウム水溶液 (pH: 10) 中での水の光分解を伴う光電流。

a) CZTS b) CZTGS (6 mM  $\text{CuSO}_4$ , 6 mM  $\text{ZnSO}_4$ , 4 mM  $\text{SnCl}_2$ , 3 mM  $\text{GeO}_2$ )

1) F. Jiang, Gunawan, T. Harada, Y. Kuang, T. Minegishi, K. Domen, S. Ikeda, Pt/ $\text{In}_2\text{S}_3$ / $\text{CdS}$ / $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Film as an Efficient and Stable Photocathode for Water Reduction under Sunlight Radiation, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 13691.