

化合物薄膜太陽電池への応用を目的とした スズ硫化物系材料水溶液中合成法の開発に関する基礎的研究

Basic study for development of aqueous synthesis method of tin sulfides for applying to thin-film compound semiconductor solar cells

東北大学 環境 〇馬淵 隆, 横山 俊, 高橋 英志, 田路 和幸

Tohoku Univ. 〇Takashi Mabuchi, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji

E-mail: hideyuki@mail.kankyo.tohoku.ac.jp

1. 結論

硫化スズ(II)(SnS)やスズを含む複合硫化物である Cu_2SnS_3 および $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 等は、太陽電池に適したバンドギャップを有するp型半導体であり、その高い光吸収係数($>10^4\text{cm}^{-1}$)から新規薄膜太陽電池材料として注目を集めている。さらに、これらの材料を構成する元素は地殻中に豊富に存在し、毒性も持たないことから、低コストで低環境負荷な太陽電池の実現へ向けて応用が期待されている。一方で、これらの材料は気相法や有機溶媒中合成法で合成可能であることが報告されている^[1]が、より低コスト且つ低環境負荷で合成可能な水溶液中での合成例はほとんど報告されていない。この要因の一つとしては、 Sn^{2+} が OH^- や S^{2-} 等のイオンと錯体を形成し溶解することに起因する。また、複合硫化物を合成する上では、各金属イオン、及び錯体種により硫化反応速度が異なることで、均質な生成物が得られないことが課題となる。

そこで、本研究では計算科学により水溶液中での各金属イオンの錯体状態を計算予測し、最適な錯化剤、pH、硫化物イオン源を検討することによりSnS合成時の Sn^{2+} 溶出を抑制すること、及び反応速度を制御することで均質な複合硫化物を合成することを目的とする。

2. 実験

スズイオン源として SnCl_2 、錯化剤としてエチレンジアミン四酢酸(EDTA)及びクエン酸、硫化物イオン源として Na_2S 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、チオ尿素(TU)及びチオアセトアミド(TAA)、pH調整試薬として NaOH 及び HCl を用いた。これらの試薬を用いて各pH、錯化剤、硫化物イオン濃度の下で水溶液中でのスズ硫化物の合成を行い、沈殿物をX線回折(XRD, 理学株式会社; $\text{CuK}\alpha$; 40 kV; 30mA)、濾液を誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES, Thermo Scientific, iCAP 6000 duo)を用いて評価した。

3. 結果及び考察

3.1. 硫化反応でのSn溶出量

Fig. 1(a)に、pH9及びpH5のスズ錯体水溶液に、 $\text{Sn}:\text{S}=1:1$ となる濃度の Na_2S 水溶液を添加し、硫化させた場合の各反応時間におけるSn溶出率を示す。グラフから、pH5で硫化させた場合はpH9で硫化させた場合と比較し、反応溶液へのSn溶出率が1/4程度に低下したことが確認された。また、Fig. 1(b)にpH5で Na_2S を用いて硫化した場合の、SnとSの比をそれぞれ1:1~1:2に制御した際の各反応時間におけるSn溶出率を示す。グラフから、 $\text{Sn}:\text{S}=1:1$ ではすべての反応時間で2%以上のSnが溶出していることがわかる。一方で、 $\text{Sn}:\text{S}=1:1.1$ 及び $1:2$ では、反応時間1分では溶出率がほ

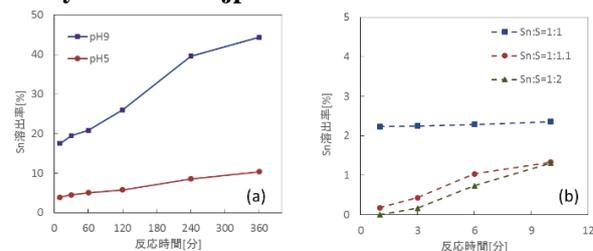


Fig. 1 (a)pH9及びpH5での硫化反応時Sn溶出率、(b)Sn:Sを1:1, 1:1.1, 1:2に制御した場合のSn溶出率

ぼ0%となった。これらのことから、投入した Sn^{2+} のすべてを硫化物として沈殿させるためには、pH5以下、 $\text{Sn}:\text{S}=1:1.1$ 以上が必要なことが明らかとなった。

3.2. 硫化反応沈殿物の結晶相評価

Fig. 2(a)に、pH5で Na_2S を用いて硫化した場合の、各濃度での沈殿物の結晶相評価結果を示す。図から、すべての条件でヘルツェンベルグ型SnSと閃亜鉛型SnSの2相に分離していることがわかる。一方で、Fig. 2(b)に示すように、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を用いて硫化した場合は、ヘルツェンベルグ型SnSの単相となることが確認された。

Na_2S を用いて硫化した際に単相とならない要因としては、塩基性である Na_2S の添加により溶液のpHが変動し、スズイオンの錯体状態が変化したことによる可能性がある。上記の要因も含め、SnSの結晶相を決定する要素の検討結果、及び複合硫化物の合成条件の検討結果については、学会当日に発表する。

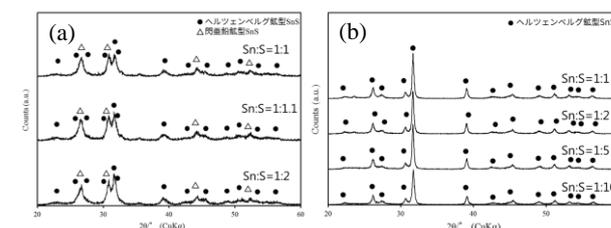


Fig. 2 (a) Na_2S 、(b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で硫化した場合の各濃度における沈殿物のXRDプロファイル

4. 結論

Sn^{2+} を水溶液中で硫化させる場合、投入した Sn^{2+} のすべてを硫化物として沈殿させるためには、pH5以下、 $\text{Sn}:\text{S}=1:1.1$ 以上が必要なことが明らかとなった。また、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を用いて硫化した場合は、ヘルツェンベルグ型SnSの単相となることが確認された。

Acknowledge

本研究は東北大学国際高等研究教育院 博士研究教育院生 研究費 (NO. 40101118)により行われた。

1) M. P. Suryawanshi, et al. *Materials Technology* **28**, 98-109, (2013).