## 第一原理計算による Cu₂SnS₃太陽電池材料の空格子欠陥の評価

## First-principle study of defect formation in photovoltaic semiconductor Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>

## <sup>O</sup>西原弘訓,前田毅,繁實章夫,和田隆博(龍谷大 理工) <sup>°</sup>H. Nishihara, T. Maeda, A. Shigemi and T. Wada (Department of Materials Chemistry, Ryukoku University) E-mail: nishihara@rins.ryukoku.ac.jp

【緒言】 Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>(CTS)は埋蔵量の少ない元素を含まないため新しい太陽電池材料として注目されている[1]。結晶構造についていろいろ議論があったが, 閃亜鉛鉱型構造を基本とする歪んだ単斜晶系(C1C1)の構造を持つことが明らかとなっている[2]。Cu, Snとも四面体的に4個のSに囲まれ, Cuは2種類, Snは1種類, Sは3種類(3Cuと1Snと結合する2種類と, 2Cuと2Snと結合する1種類)の非等価な位置がある。バンドギャップが0.87eVと小さいため多接合型太陽電池のボトムセルの光吸収層材料として期待されている[1,2]。ここでは第一原理計算によりCu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>中の空格子点欠陥の生成エネルギーやバンド構造に与える影響,空格子が形成される事による原子の変位などを調べ,いままで研究されてきたCuInS<sub>2</sub>などと比較して議論することを目的とした。

【計算法】 計算は文献[3]で用いられた方法と同じで、密度汎関数理論に基づいた平面波基底擬ポテンシャル法第一原理計算プログラムである CASTEP を用いた (ver7.02,交換相関項に対しては GGA-PBE 近似、平面波のカットオフエネルギーは 500eV)。96 個の原子からなる 16 倍の Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>のスーパーセルを考え、6 種類の非等価な原子を1 個ずつ抜いて空格子欠陥を作り 95 個の原子からなるスーパーセルとし、全体の格子定数は固定して、空格子点の周りの最近接原子 4 個とさらにそれらに結合している3 個ずつの第2 近接原子の合計 16 個の原子の変位を許して構造の最適化を行いスーパーセルの全エネルギーE<sub>t</sub>を求めた。たとえば Cu 空孔の生成エネルギーは、

 $E_F(V_{Cu}) = E_t(Cu_{31}Sn_{16}S_{48}) - E_t(Cu_{32}Sn_{16}S_{48}) + \mu_{Cu}$ 

で求められる。ここでµcuは Cu の化学ポテンシャルである。

【計算結果】 文献[3]にしたがって Fig. 1 のような模式的 3 元系状態図を考え,平衡状態にある 1~5 の各点における各元素の化学ポテンシャルを求めて空孔の生成エネルギーを評価したところ Fig. 2 の ような結果が得られた。Cu 空孔の生成エネルギーは Fig. 1 で Cu の頂点から遠く Cu 組成の少ない点 2,3,4 で低くなり,Sn 空孔の生成エネルギーはCu より大きく空格子欠陥はできにくいと考えられるが, Sn の頂点から離れた点 2,3 で低くなる。S の空格子欠陥は同様に頂点 S から離れた点 1,5 で低くな る。これらの特徴は CuInSe2 における傾向と類似している[3]。

結晶中に空格子欠陥ができるとその隙間を埋めるため周りの原子は空格子点に向かって移動するのが一般的であり、CuInSe2の場合らはそのような結果が得られている。しかし、Cu2SnS3においてはCuが抜けた場合、周りの4個のSは概ね空格子点に近づくが、2個のSnと結合したSでは遠ざかるという結果が得られた。これはCu-Sの結合よりSn-Sの結合が強いためと考えられる。Cuの空格子欠陥ができた場合のバンド構造は完全結晶の場合と比べて複雑となり、価電子バンド最高部のフェルミ準位の直上に若干の状態密度が現れ、アクセプター準位ができたものと考えられる。

[1] J. Koike et. al., Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 10NC34.

- [2] T. Nomura, T. Maeda, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 04CR08.
- [3] T. Maeda, and T. Wada, J. Phys. Chem. Solids **66** (2005) 1924.





Fig.1. Schematic phase diagram of ternary Cu-Sn-S system.



Fig.2. Calculated formation energies of Cu, Sn and S vacancies in Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> at 5 points shown in