

Cu₂(Ge_xSn_{1-x})S₃系太陽電池材料の結晶構造と光学的性質

Crystallographic and optical properties of Cu₂(Ge_xSn_{1-x})S₃ photovoltaic materials

陳 瀟、前田 毅、和田隆博 (龍谷大 理工)

Q. Chen, T. Maeda, and T. Wada (Ryukoku Univ.)

E-mail: twada@rins.ryukoku.ac.jp

【緒言】 Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)薄膜太陽電池の最高変換効率は22.6%に達している。しかし、CIGS太陽電池は構成元素に希少金属であるInとGaを含むため、希少金属を含まない太陽電池材料が求められている。最近、和歌山高専がCu₂SnS₃ (CTS)系太陽電池で変換効率4.63%[1]、豊田中研がCu₂(Ge_xSn_{1-x})S₃ (x=0.17)太陽電池で変換効率6.0%を報告している[2]。我々もタンデム太陽電池のボトムセルとしてCu₂SnS₃ (CTS)系太陽電池に興味を持ち、Cu₂(Sn,Ge)Se₃の結晶構造と光学的性質を報告してきた[3]。本研究ではCu₂(Ge_xSn_{1-x})S₃を合成し、リートベルト法で結晶構造の精密化を行うとともに、拡散反射スペクトルから禁制帯幅、光電子収量分光法(PYS)から求めたイオン化エネルギーから価電子帯上端(VBM)を求めた。そして、求めたVBMと禁制帯幅から伝導帯下端(CBM)の位置を決定した。

【実験方法】 Cu, Ge, Sn, Sの各元素粉末をCu₂(Ge_xSn_{1-x})S₃ (x=0.0-1.0)の比率で秤量し、遊星ボールミルを用いてN₂雰囲気中で混合・粉砕した。混合粉末をH₂Sガス雰囲気・600°C・30minの条件で粉砕・焼成を繰り返すことで、Cu₂(Ge_xSn_{1-x})S₃試料を合成した。光学特性は、紫外-可視-近赤外分光法(JASCO; V-670)を用いて拡散反射スペクトルを測定し、光電子収量分光法によりイオン化エネルギーを測定した。

【結果】 Fig.1にCu₂(Ge_xSn_{1-x})S₃粉末X線回折図形を示す。この図からGe量が増加するとともに回折ピークが高角度側にシフトしたことから、Cu₂(Ge,Sn)S₃固溶体が得られたことを確認した。格子定数はGeの固溶量の増加とともにCu₂SnS₃のa = 6.653(7) Å, b = 11.532(5) Å, c = 6.656(2) Åから、Cu₂GeS₃のa = 6.416(3) Å, b = 11.303(2) Å, c = 6.434(9) Åまで直線的に小さくなった。Cu₂(Ge_xSn_{1-x})S₃固溶体の禁制帯幅はFig.2に示すように、Geの固溶量が増加するとともに0.87 eV (x=0, Cu₂SnS₃)から1.53 eV (x=1.0, Cu₂GeS₃)まで単調に増加した。光電子収量分光法により求めたCu₂(Ge_xSn_{1-x})S₃固溶体のイオン化エネルギーからVBMの位置を決定し、粉末の拡散反射スペクトルによって決定した禁制帯幅を加えることでCBMの位置を算出した。Cu₂(Ge_xSn_{1-x})S₃固溶体のVBMはGeの固溶量が増加してもあまり変化しないが、CBMが大きく上昇することが分かった。

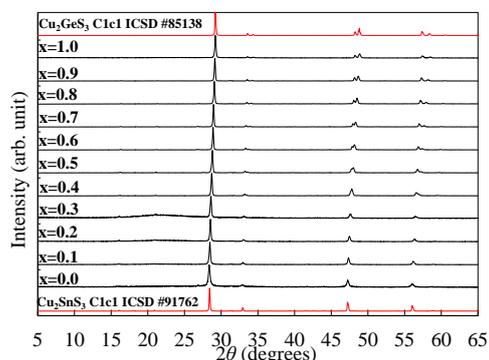


Fig.1 X-ray diffraction patterns of Cu₂(Ge_xSn_{1-x})S₃

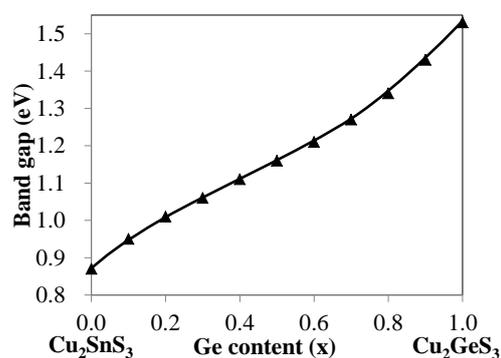


Fig.2 Band-gap energies of Cu₂(Ge_xSn_{1-x})S₃

[1] M. Nakashima, J. Fujimoto, T. Yamaguchi, and M. Izaki, Appl. Phys. Express **8**, 042303 (2015).

[2] M. Umehara, Y. Takeda, T. Motohiro, T. Sakai, H. Awano, and R. Maekawa, Appl. Phys. Express **6**, 045501 (2013).

[3] M. Morihama, T. Maeda, I. Yamauchi, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FW06 (2014).