

太陽電池化合物 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{SnS}_3$ の合成と光学的特性Synthesis and optical properties of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{SnS}_3$ photovoltaic semiconductor

中田誠矢、前田毅、和田隆博 (龍谷大 理工)

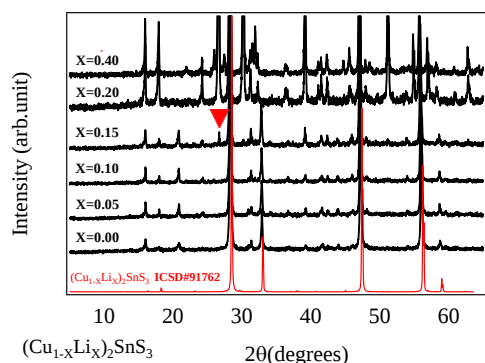
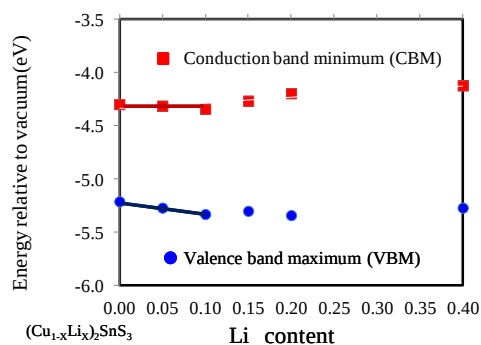
S. Nakata, T. Maeda, and T. Wada (Ryukoku Univ.)

E-mail: t140387@mail.ryukoku.ac.jp

【緒言】 近年、ZSW は RbF のポストデポジション処理を行った $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)太陽電池で変換効 22.6%を報告している。CIGS 膜に対する Na, K, Rb, Cs 等のアルカリ金属の添加効果について注目が集まっている。我々は、第一原理計算で CuInSe_2 系化合物におけるアルカリ金属元素の置換エネルギーを計算し、Cu と Li が置き換わった Li_{Cu} が形成しやすいと予測した[1]。そのことから、 CuInS_2 の Cu を Li に置換した $(\text{Cu,Li})\text{InS}_2$ を合成して、結晶構造や光学的特性について研究した[2]。資源的な観点からレアメタルを使用していない Cu_2SnS_3 (CTS)太陽電池も活発に研究されているが、アルカリ金属の添加効果に関する研究は少なく、特に Li の置換効果に関する研究はほとんどない。そこで本研究では、 Cu_2SnS_3 の Cu を Li で置換した $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{SnS}_3$ を合成し、その結晶構造と光学的性質を評価した。

【実験】 Cu, Sn, Sの元素粉末及び Li_2S 粉末を $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{SnS}_3$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.40$)の比率で配合し、遊星ボールミルを用いて N_2 雰囲気・1000 rpmで5 h混合・粉砕した後、5% $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ ガス中で $700^\circ\text{C} \cdot 30 \text{ min}$ 焼成した。粉末X線回折で相の同定を行い、X線回折データを用いたリートベルト法で結晶構造パラメーターを精密化した。また、粉末の拡散反射スペクトルから $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{SnS}_3$ の禁制帯幅を求め、光電子収量分光(PYS)法によりイオン化エネルギーを測定して価電子帯上端(VBM)の位置を決定し、VBMの位置に禁制帯幅を加えることで伝導帯下端(CBM)の位置を決定した。

【結果】 図1に $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{SnS}_3$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.40$)粉末のX線回折図形を示す。 Cu_2SnS_3 のCuを $x=0.05$ や 0.10 程度Liで置換すると回折ピークは低角度側にわずかにシフトした。しかし、 $x=0.15$ になると $2\theta=28^\circ$ 付近に不純物ピークが確認された。そのため、 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{SnS}_3$ のLiの固溶範囲は $0.00 \leq x \leq 0.10$ の範囲であると結論した。 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{SnS}_3$ 粉末の拡散反射スペクトルはLiの固溶量の増加とともに短波長側に連続的にシフトした。 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{SnS}_3$ の禁制帯幅はLiの固溶量の増加に伴い Cu_2SnS_3 ($x=0.00$)の 0.91eV から $x=0.10$ の 0.99eV まで増加した。図2に $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{SnS}_3$ 試料の価電子帯上端(VBM)と伝導帯下端(CBM)の位置の組成依存性を示す。VBMはLiの固溶とともに低下し、CBMはほぼ一定であることが分かる。このことから、 Cu_2SnS_3 のCuとLiの置換はCBMの位置を変化させないで禁制帯幅を広くしたいときに効果があると考えられる。

図1 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{SnS}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.40$)のX線回折図形図2 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{SnS}_3$ のVBMとCBMの位置の変化[1] T. Maeda, A. Kawabata, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys., **54**, 08KC20 (2015).[2] T. Maeda, C. Zhao, and T. Wada, Thin Solid Films **633**, 172 (2017).