

第 64 回応用物理学会
春季学術講演会

陳 清

Qing CHEN

物質化学科専攻修士課程 2年

1. はじめに

私は、2017年3月14日から17日に東京都パシフィコ横浜で開催された第64回応用物理学会春季学術講演会に参加し、「 $\text{Cu}_2(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})\text{S}_3$ 系太陽電池材料の結晶構造と光学的性質」という題目で発表を行った。

2. 研究背景

新興工業国の安価な Si 太陽電池に対抗できる太陽電池である $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) 薄膜太陽電池の最高変換効率は 22.6% (ZSW (ドイツ)) と報告されている。しかし、レアメタル (In,Ga) の使用の資源面からの制限があり、レアメタルフリー化合物太陽電池が注目されている。その組成は $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) 薄膜太陽電池で最高変換効率は 12.6% (IBM) となっている。近年、新たなレアメタルフリー化合物太陽電池として Cu_2SnS_3 (CTS) 系太陽電池が注目を集めている。CTS 太陽電池の最高変換効率は和歌山高専が報告されている 4.63% となっており、Ge を固溶した CGTS 太陽電池の最高変換効率は 6.73% となっている。CTS 系太陽電池の最高変換効率は CIGS 及び CZTSSe に比べ、非常に低い。この原因として、CTS 系太陽電池のバンド構造が CIGS 系太陽電池のように最適化されていないことが考えられる。

CTS 太陽電池のようなヘテロ接合太陽電池では価電子帯や伝導帯のオフセットが変換効率に大きく影響することが知られている。そのため、CTS 系太陽電池を高効率化する上で、CGTS 光吸収層の価電子帯上端 (VBM) や伝導帯下端 (CBM) の位置は非常に重要なパラメータである。本研究では、

$\text{Cu}_2(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})\text{S}_3$ 固溶体を合成し、粉末 X 線回折データを用いた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) でイオン化エネルギーを測定した。そして、イオン化エネルギーから VBM の位置を決定し、それに禁制帯幅を加えることで CBM の位置を算出した。

3. 実験操作

Cu, Ge, Sn, S の各元素粉末を $\text{Cu}_2(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})\text{S}_3$ ($x = 0.0 \sim 1.0$) の比率で秤量し、遊星ボールミルを用いて N_2 雰囲気中で混合・粉砕した。混合粉末を H_2S ガス雰囲気・ 600°C ・30 min の条件で粉砕・焼成を繰り返すことで、 $\text{Cu}_2(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})\text{S}_3$ 試料を合成した。拡散反射スペクトルは紫外-可視-近赤外分光法 (JASCO; V-670) を用いて測定し、PYS 法によりイオン化エネルギーを測定した。

4. 実験結果

Fig. 1 に合成した $\text{Cu}_2(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})\text{S}_3$ 系試料の 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、全組成で CGTS 系固溶体が得られたことを確認した。すべて回折ピークは単斜晶系の単位格子で指数付けられ、格子定数は Ge の固溶量の増加とともに Cu_2SnS_3 の $a = 6.653(7) \text{ \AA}$, $b = 11.532(5) \text{ \AA}$, $c = 6.656(2) \text{ \AA}$ から、 Cu_2GeS_3 の $a = 6.416(3) \text{ \AA}$, $b =$

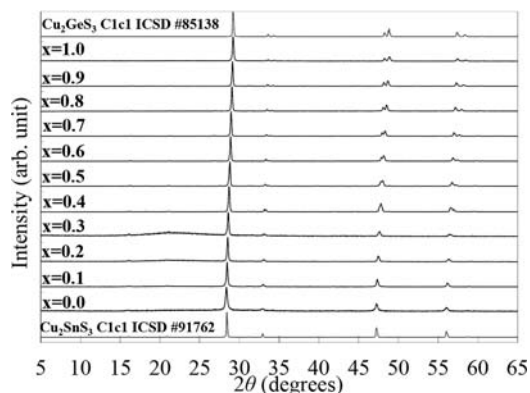


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{Cu}_2(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})\text{S}_3$

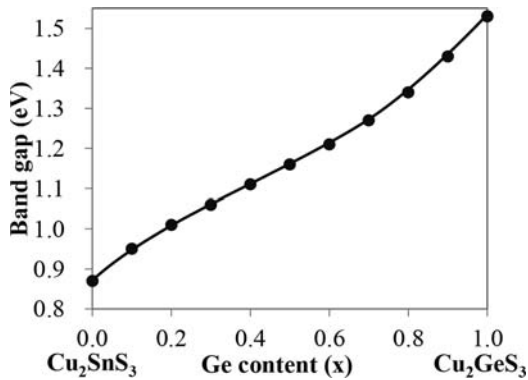


Fig. 2 Band-gap energies of $\text{Cu}_2(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})\text{S}_3$

11.303(2) Å, $c=6.434(9)$ Å までほぼ直線的に小さくなった。

Fig. 2 に $\text{Cu}_2(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})\text{S}_3$ 固溶体の禁制帯幅を示した。CGTS 固溶体の禁制帯幅は Ge の固溶量が増加するとともに 0.87 eV ($x=0$, Cu_2SnS_3) から 1.53 eV ($x=1.0$, Cu_2GeS_3) まで単調に広がった。また、 $\text{Cu}_2(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})\text{S}_3$ 固溶体の VBM の位置（真空準位からの深さ）は Ge の固溶量が増加してもほとんど変

化しなかったが、CBM の位置が大きく上昇することが分かった。この結果は、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の Sn サイトを Ge で置換した場合や CuInSe_2 の In サイトを Ga で置換した場合と同様の結果であった。

5. 学会を通じて

今回の学会発表は私にとって初めての学会であり、非常にいい経験になりました。学内の発表会と違って、学会に出席しているほとんどの方々は専門家であるため、自分の研究内容を正確に伝えること、そして、質疑応答での質問をしっかりと理解した上の解答は簡単なことではないことを改めて感じました。このように学生時代に次々と新しいことを経験させていただけることは、今後の自分にとって大きなプラスとなると思います。

最後になりましたが、今回の発表で、ご指導を頂いた和田隆博教授や研究室の皆様方に深く感謝したいと思います。