

## 第 58 回セラミックス基礎科学 討論会

楠 本 峻 大

Takahiro KUSUMOTO

物質化学専攻修士課程 2019 年度修了

### 1. はじめに

2020 年 1 月 9 日から 10 日の期間に開催された第 58 回セラミックス基礎科学討論会に参加した。この学会で、私は「 $\text{AgInS}_2$  および  $\text{AgGaS}_2$  への Li 固溶効果」というタイトルで口頭発表を行った。

### 2. 研究背景

$\text{CuInSe}_2$  (CIS) や  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) や関連するカルコパイライト化合物は薄膜太陽電池の最も有望な材料の 1 つである。いくつかの研究グループは CIGS 太陽電池の変換効率が 20% 以上を達成したと報告している。ソーラーフロンティアはアルカリ金属フッ化物を用いた表面処理を行なうことで  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$  薄膜太陽電池が変換効率 22.9% を達成したと報告した。

最近、カルコパイライト型  $\text{CuInSe}_2$  に対するアルカリ金属、Li、Na や K の効果について第一原理研究を行った。 $\text{CuInSe}_2$  中の Li、Na や K の拡散メカニズムを明らかにするために、我々は  $\text{CuInSe}_2$  中の Li、Na や K の置換や移動エネルギーを計算した。Li の共有結合半径 (1.37 Å) が Cu の共有結合半径 (1.27 Å) に匹敵することと、Na (1.55 Å) や K (1.96 Å) と比べ非常に小さいことから  $\text{CuInSe}_2$  中の Cu から Li に置換するエネルギー ( $\text{Li}_{\text{Cu}}$ ) は  $\text{Na}_{\text{Cu}}$  や  $\text{K}_{\text{Cu}}$  と比べかなり低かった。したがって、我々は  $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{Se}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$  のようなリチウム化合物を CIGS 膜にポストデポジションを行い高温でアニールすればいくつかの Li 原子が CIGS 結晶の Cu 原子と置換し、いくつかの  $\text{Li}_{\text{Cu}}$  原子を形成するのではないかと予測した。

実際に、 $(1-x)\text{CuInSe}_2 - (x)\text{LiInSe}_2$  の状態図が報

告されており、 $0.0 < x < 0.5$  では閃亜鉛鉱型構造を基本としたカルコパイライト型構造を有する単相固溶体領域となり、 $0.7 < x < 1.0$  ではウルツ鉱型構造を基本構造とする  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造を有する単相固溶体領域となることが報告されている。

また、 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{InS}_2$  および  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{GaS}_2$  試料を合成し、単相のカルコパイライト型固溶体領域を有することを明らかにし、Li の固溶量の増加に伴い価電子体上端 (VBM) のエネルギー準位が低下することで禁制帯幅が拡大することを報告した。

最近の太陽電池の動向として、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  に少量の Ag を固溶させることで変換効率を向上させる報告があり、最高変換効率 23.35% を達成している。これらのことから Ag を含んだ太陽電池材料が注目されている。しかし、 $\text{AgInS}_2$  や  $\text{AgGaS}_2$  に対する Li 置換効果についての報告は確認されていない。

以上のことより、 $(\text{Ag}, \text{Li})\text{InS}_2$  および  $(\text{Ag}, \text{Li})\text{GaS}_2$  の結晶的、光学および電子的性質を明らかにするため  $(\text{Ag}, \text{Li})\text{InS}_2$  および  $(\text{Ag}, \text{Li})\text{GaS}_2$  を合成し、Li の固溶範囲の決定と光学特性と電子構造を評価した。

### 3. 実験操作

$(\text{Ag}, \text{Li})\text{InS}_2$  および  $(\text{Ag}, \text{Li})\text{GaS}_2$  粉末の合成

Ag、In、Ga、S および  $\text{Li}_2\text{S}$  を  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x)\text{InS}_2$  および  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x)\text{GaS}_2$  の化学量論比となるように秤量した。この後、粉末を遊星ボールミルにより  $\text{N}_2$  ガスに置換し 1000 rpm で 5 時間混合、粉碎した。その後 5%  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  ガス雰囲気中で  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x)\text{InS}_2$  は  $800^\circ\text{C}$  30 分、 $(\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x)\text{GaS}_2$  は  $650^\circ\text{C}$  30 分保持の条件で焼成を行なった。

$(\text{Ag}, \text{Li})\text{InS}_2$  および  $(\text{Ag}, \text{Li})\text{GaS}_2$  粉末の物性評価

$(\text{Ag}, \text{Li})\text{InS}_2$  および  $(\text{Ag}, \text{Li})\text{GaS}_2$  の結晶学的性質について X 線回折測定を行い、相を同定し、リートベルト解析から格子定数を決定した。拡散反射スペクトルから得られたスペクトルデータを解析し、

バンドギャップエネルギー ( $E_g$ ) を算出し、イオン化エネルギーから価電子帯上端 (VBM) を推定し、VBM に  $E_g$  を加え伝導帯下端 (CBM) を推定した。

#### 4. 結果, 考察

図 1 に (Ag, Li)InS<sub>2</sub> の X 線回折 (XRD) 図を示す。全組成範囲で単相の斜方晶  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型の (Ag, Li)InS<sub>2</sub> が得られ、XRD ピークは Li 含有量の増加にともない高角度側へシフトした。また、Li 固容量の増加に伴い、格子定数  $a$ ,  $b$  および  $c$  は単調に小さくなる傾向を示した。

(Ag, Li)InS<sub>2</sub> の拡散反射スペクトルの反射端は Li 固容量が増加すると 2 段になる傾向が強くなり、 $E_g$  の遷移が 2 つあることが確認された。(Ag, Li)InS<sub>2</sub> の  $E_g$  は Li 固容量が増加するとともに増加することが分かった。

図 2 に (Ag, Li)InS<sub>2</sub> のイオン化エネルギーから決定した VBM および VBM と  $E_g$  から推定した CBM のエネルギー単位を示す。(Ag, Li)InS<sub>2</sub> の VBM のエネルギー単位は Li 固容量の増加に伴い、VBM のエネルギー単位を低下させる。一方、下かぎー単位をいをすることが分かり、g 2018 CBM は Li 固容量の増加に伴い上昇した。

(Ag, Li)InS<sub>2</sub> の VBM が低下するのは、AgInS<sub>2</sub> に

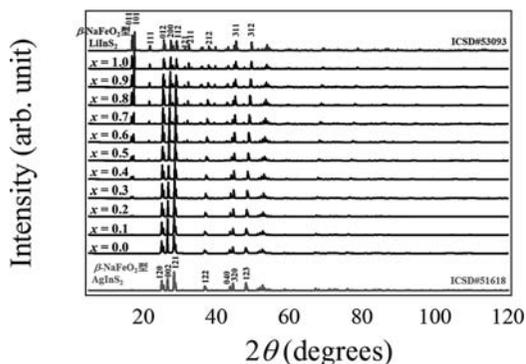


図 1 (Ag, Li)InS<sub>2</sub> の XRD 図形

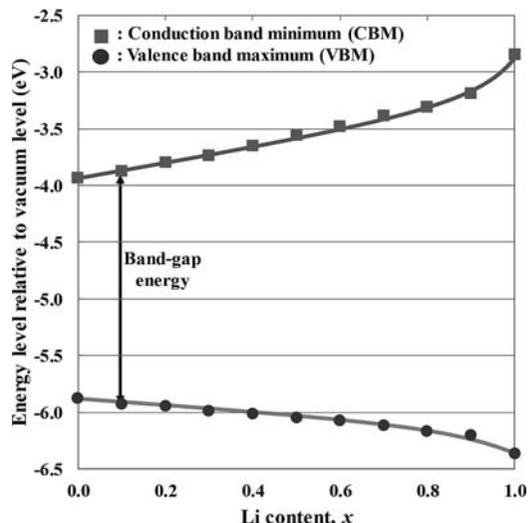


図 2 (Ag, Li)InS<sub>2</sub> の VBM, CBM

において、VBM を構成する Ag 4d 軌道と S 3p 軌道の結合が作る反結合性軌道によるものが、Ag から Li に置換されることで S 3p の非結合性軌道に変化し、エネルギー単位が低下し、CBM を構成する In 5s もしくは Li 2S 軌道と S 3p 軌道の反結合性軌道が In-S の原子間距離が短くなることで原子間相互作用が大きくなり、反結合性軌道が上昇することで CBM が上昇することが説明できる。

#### 5. 学会を通じて

学会発表を通じて、他大学、他研究機関等に自らの研究について説明することのむずかしさを改めて実感した。また、幅広い分野の研究グループが参加しており、専門性の高い知識を多用せず、基本的な科学知識を用いて結果を説明することの難しさを実感した。この経験は修士論文発表における公聴会以外にも、社会人として同僚や上司、取引先など様々な相手に自分自身の報告をわかりやすく簡潔に伝えるために活かして行きたい。