

第 58 回セラミックス基礎科学 討論会

中 田 誠 矢
Seiya NAKATA

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 日にウインクあいちで開催された第 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、「太陽電池材料 $(\text{Cu}, \text{Li})_2\text{GeS}_3$ 系固溶体の結晶構造と光学特性」というタイトルで口頭発表を行った。

2. 研究背景

近年、ソーラーフロンティアはアルカリ金属フッ化物で処理を行った $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ (CIGS) 太陽電池で、最高変換効率 23.35% を達成しており、CIGS 膜に対するアルカリ金属の添加に注目が集まっている。CIGS 太陽電池はレアメタルである In や Ga を含んでいることから、レアメタルを含まない $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) や Cu_2SnS_3 (CTS) 太陽電池が注目されている。最近、我々は Cu_2SnS_3 の Cu の一部を Li に置き換えた $(\text{Cu}, \text{Li})_2\text{SnS}_3$ を合成して、結晶構造、光学的特性を報告した。CTS 系太陽電池の最高変換効率 6.73% は Ge を含んだ $\text{Cu}_2(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_3$ で達成されている。そこで、本研究では、 Cu_2GeS_3 の Cu の一部を Li で置換した $(\text{Cu}, \text{Li})_2\text{GeS}_3$ 系固溶体を合成し、その結晶構造と光学的性質について評価し、 CuGeS_3 の Cu サイトの Li 置換が電子構造に与える影響について検討した。

3. 実験操作

元素粉末 (Cu, Ge, S) 及び Li_2S 粉末を $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{GeS}_3$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) の比率で配合し、遊星ボールミルを用いて N_2 ガス雰囲気・1000 rpm で 5 h 混合した後、5% $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ ガス中で 600°C 、30 min 焼成を 2 回行うことで $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2$

GeS_3 を合成した。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 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{GeS}_3$ の禁制帯幅を求めた。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、イオン化エネルギーと禁制帯幅から、価電子帯上端 (VBM) 及び伝導帯下端 (CBM) の位置を求めた。

4. 結果, 考察

図 1 に $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{GeS}_3$ 粉末の X 線回折図形を示す。 $x \geq 0.15$ の試料では、 $22222=26^\circ$ 付近にウルツ鉱構造を基本とする $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{GeS}_3$ のピークが確認された。そのため、閃亜鉛鉱型を基本とした単斜晶系の $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{GeS}_3$ の Li の固溶範囲は $0.00 \leq x \leq 0.10$ であると分かった。

また、リートベルト解析より格子定数 a, b, c は、Li の固溶量が増加してもほぼ一定で、 β は小さくなることが分かった。

図 2 に $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{GeS}_3$ の拡散反射スペクトル及び Tauc プロットを示す。Li の固溶量が増加するに

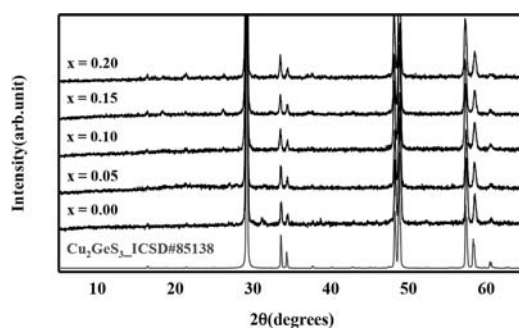


図 1 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{GeS}_3$ 粉末の X 線回折図形

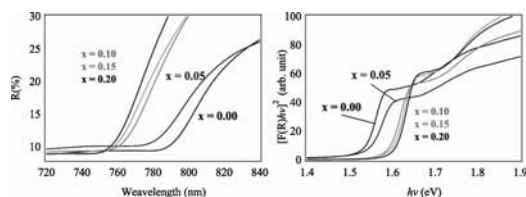


図 2 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{GeS}_3$ の拡散反射スペクトル及び Tauc プロット

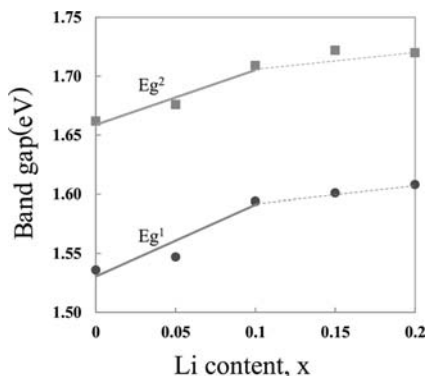


図3 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{GeS}_3$ の禁制帯幅

つれ、拡散反射スペクトルは低波長側へシフトし、 T_{auc} プロットは高エネルギー側へシフトした。また、 Cu_2SnS_3 は吸収スペクトルが2段になることが報告されており、本研究で測定した $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{GeS}_3$ の拡散反射スペクトルも2段になっていた。そのため禁制帯幅は E_{g^1} , E_{g^2} の2つを算出した。

図3に $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{GeS}_3$ の禁制帯幅 E_{g^1} , E_{g^2} を Li 含有量の関数として示す。 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{GeS}_3$ の禁制帯幅 E_{g^1} は $x=0.00$ の 1.54 eV から $x=0.10$ の 1.59 eV まで、 E_{g^2} は $x=0.00$ の 1.66 eV から $x=0.10$ の 1.71 eV までともに Li 含有量が増えるにつれ直線的に増加した。

図4に光電子収量分光 (PYS) 法で求めた価電子帯上端 (VBM) 及び伝導帯下端 (CBM) を示す。 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{GeS}_3$ 固溶体の 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った。

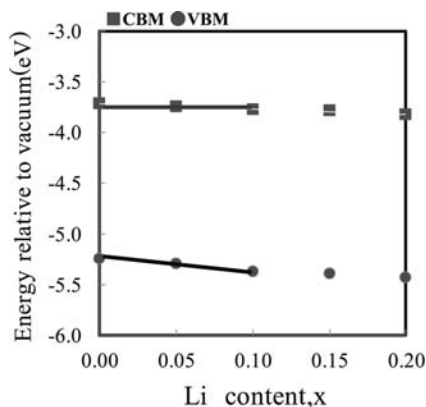


図4 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{GeS}_3$ の VBM と CBM

このことから、 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{GeS}_3$ の Cu と Li の置換は CBM の位置を変化させることなく禁制帯幅を広くしたいときに有効であると考えられる。

5. 学会を通じて

今回の学会は私にとって3回目の学会発表であった。対外発表では、様々な立場からの質疑があり、自分の研究を新しい視点で見ることができた。また、学会のように対外発表ができるということは、そう多いことではないので、今後の自分にとって良い経験となった。

最後に今回の発表を行うにあたって、このような貴重な機会を与えてくださり、ご指導をいただいた和田隆博教授や前田毅博士、研究室の皆様方に深く感謝致します。