

S18021

# Li ドープ $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ , $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{In}(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ 中の S, Se および Li の局所構造と電子状態評価

## Local structure and electric structure analyses of S, Se and Li in $(\text{Cu},\text{Li})\text{In}(\text{S},\text{Se})_2$

別府 孝介, 楠本 峻大, 前田 毅, 和田 隆博  
Kosuke Beppu, Takahiro Kusumoto, Tsuyoshi Maeda, Takahiro Wada

龍谷大学理工学部  
Ryukoku University

e-mail: beppu@rins.ryukoku.ac.jp

化合物太陽電池材料 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{In}(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ 中の Li, S, Se 周りの局所構造を解明するため, Li-K 殻, Se-L<sub>3</sub> 殻, S-K 殻 XANES スペクトルを測定した. S/(S+Se)比を変化させても S-K 殻 XANES スペクトルの形状に大きな変化は見られなかった. これは, S 近傍構造がほとんど変化しなかったことを意味している. 同様に Se 近傍構造にも顕著な変化がないことを明らかにした. また, Li を固溶させていくと空気中において粉末表面の Li が  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  種へと酸化されやすくなることを見いだした.

S K-edge, Se L<sub>3</sub>-edge and Li K-edge XANES spectra were recorded to evaluate the local structure around S, Se and Li atoms for thin film solar cell materials  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{In}(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ . The change of S K-edge XANES spectra were hardly observed in response to change of S/(S+Se) ratio. This result indicates that the local structure around S atom in  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{In}(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$  does not change. Similarly, local structure around Se atom does not change. Furthermore, in air atmosphere, surface of  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{In}(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$  powder tends to be oxidized into  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  with increasing Li content.

**Keywords:** Solar cell, S K-edge, Se L<sub>3</sub>-edge, Li K-edge, XANES,  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{In}(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$

**背景と研究目的:** エネルギー問題や資源問題の観点から, 変換効率の高い薄膜太陽電池の開発が望まれている. 特に  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$  (CIGSSe)は高い光吸収係数を有し,  $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 比や  $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})$ 比を変化させることによるバンドギャップ ( $E_g$ ) の自在な制御が可能なることから高効率の化合物薄膜太陽電池材料として最も期待されている材料の一つである. さらに, 変換効率 20%以上の高効率 CIGSSe 太陽電池の作製のためには, CIGSSe 膜の成膜後, アルカリ金属化合物のポストデポジション処理 (PDT) が必要不可欠となっている. PDT を施すことでキャリア濃度を増大させ, 太陽電池の開放電圧を向上させることができ, 太陽電池の変換効率を向上させることが報告されている. 我々は第一原理計算を用いて, CISe 中の Cu とアルカリ金属の置換エネルギーに関して検討を行い, Na や K と比較して Li の置換エネルギーが低いことを見出した<sup>[1]</sup>. そこで  $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$  (CISSe)の Cu サイトを Li で置換した $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{In}(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ を合成し, 結晶構造と光学的性質について検討を行った<sup>[2,3]</sup>. その結果, Li は CISSe の Cu サイトに少量固溶することができ, その Li 固溶量は Se の量が増えるに従って増加することを見出した. さらに, Li の固溶により  $E_g$  が変化することが認められた.  $E_g$  に大きな影響を与える固溶体の価電子帯上端 (VBM) や伝導帯下端 (CBM) の準位は,  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{In}(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$  の配位状況など局所構造の変化により大きく影響される. そこで, 本研究では,  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{In}(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$  の S K 殻 Se L<sub>3</sub> 殻 Li K 殻 XAFS の測定を行い, 各元素種の局所構造の検討を行った.

**実験:** 原料粉末(Cu, In, S, Se, Li<sub>2</sub>S)を所定の比率で配合し, 遊星ボールミルを用いてN<sub>2</sub>雰囲気中で 1000 rpm で 5 h 混合・粉碎した後, N<sub>2</sub>雰囲気中, 550 °C で 30 min 焼成することで $(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)\text{In}(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ 粉末を合成した. X線回折により, 目的の化合物ができていることを確認した. 合成した試料につ

いてSe-L<sub>3</sub>殻, S-K殻の測定を立命館大学SRセンターBL-10において, Li-K殻の測定をBL-2で行った. Se-L<sub>3</sub>殻, S-K殻の測定については全電子収量 (TEY) 法と蛍光 (PFY) 法を用い, Li-K殻の測定についてはTEY法を用いた. 得られたスペクトルについてはAthena ver. 0.9.26を用いて解析した.

**結果および考察:** Fig. 1(A)に PFY 法で測定した(Cu<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)In(S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>)<sub>2</sub> の S-K 殻 XANES スペクトルを示す. CuInS<sub>2</sub> の S サイトに Se を固溶させると形状はほとんど変わらないもののポストエッジの強度のみが高くなっていた. この結果は, Se の固溶により S 周囲の 4 面体構造は変化しないものの, S-Cu および S-In 間距離が伸びたことにより S 3p 軌道の電子密度が低下し, S 3p 軌道への遷移確率が上昇したことを示唆している. また, それぞれの Cu サイトに Li を固溶させていくと 2482 eV 付近に大きな吸収が観測された. これは SO<sub>4</sub> 種に由来する吸収ピークに帰属できる. より表面敏感な TEY 法で測定を行うと, このピークは顕著になってきたことから, この結果は試料粉末の表面が酸化されていることを示している. また, Se 周囲の局所構造を Se-L<sub>3</sub> 殻 XANES スペクトルを用いて評価したが, S/(S+Se)比の変化, Li の固溶の有無のいずれの条件においても得られたスペクトルに顕著な変化は見られなかった. このことから(Cu<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)In(S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>)<sub>2</sub> 表面において S 含有量によらず, S 種のみが酸化されることが明らかとなった. さらに, Li-K 殻 XANES スペクトル (Fig. 1(B)) においても, S/(S+Se)比, Li の固溶量のいずれにもよらず, ほぼ同じスペクトルが得られていた. このスペクトルは参考文献のもの<sup>4)</sup>と比較することにより, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> のものと同定した. Li K 殻吸収端近傍の数 eV の範囲には Se-M<sub>4</sub> 殻と Se-M<sub>5</sub> 殻が存在している. (Cu<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)In(S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>)<sub>2</sub> には多量の Se が含有されているにもかかわらず, これらの Se-M 殻の吸収が観測されていないのは, Li-K 殻の TEY 法において検出している粉末表面の数 nm がほぼ全て Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に変化してしまったためだと考えられる. 以上の結果により軟 X 線 XAFS を用いることで(Cu<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)In(S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>)<sub>2</sub> 中の S および Se 周囲の局所構造を評価できることが明らかとなった. 今後の課題としては, 試料表面が酸化されてしまい, 固溶された状態での Li の状態を評価することができなかった. そのため, 試料作製時及び保存時に空気に触れないように保存し, Li の状態についてさらなる検討を進める予定である.

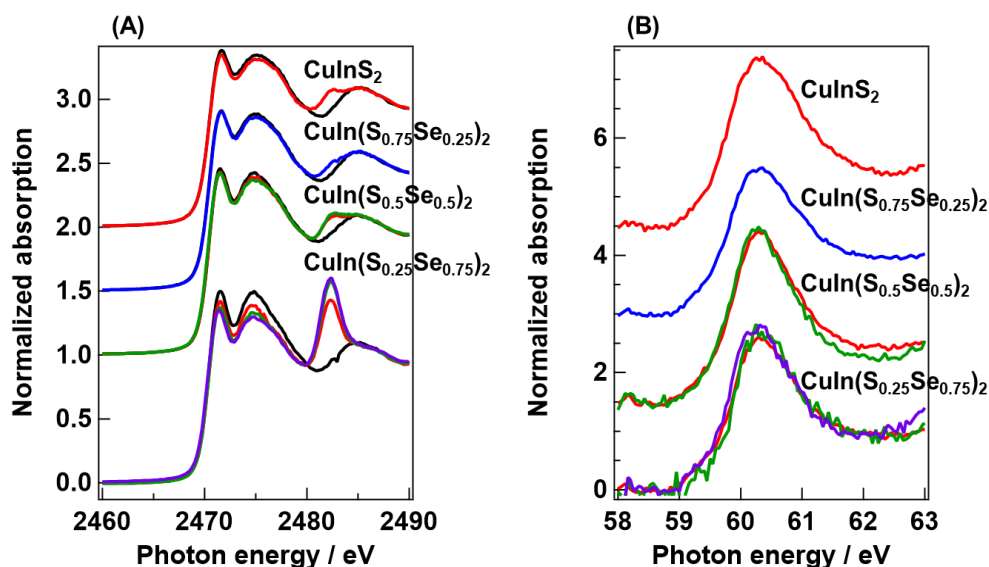


Fig. 1. (A) S K-edge and (B) Li K-edge XANES spectra of (Cu<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)In(S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>)<sub>2</sub>. Black line, x = 0.0; blue line, x = 0.05; red line, x = 0.1; green line, x = 0.2; purple line, x = 0.3.

### 参考文献

- [1] T. Maeda, A. Kawabata, T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 08KC20 (2015).
- [2] T. Maeda, C. Zhao, T. Wada, Thin Solid Films, 633, 172 (2017).
- [3] T. Kusumoto, T. Maeda, T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys., 57, 08RC15 (2018).
- [4] J. Tsuji, H. Nakamatsu, T. Mukoyama, K. Kojima, S. Ikeda, K. Taniguchi, X-Ray Spectrom. 31, 319 (2002).

### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

本研究成果は Japanese Journal of Applied Physics にて成果公開予定である.