

Cu₂SnS₃ 太陽電池作製条件の検討宮田悠史¹・荒木秀明²・中村重之³・瀬戸悟⁴・山口利幸⁵・赤木洋二⁶Study of Cu₂SnS₃ Solar Cells Fabricating RequirementsYuji MIYATA¹, Hideaki ARAKI², Shigeyuki NAKAMURA³, Satoru SETO⁴,
Toshiyuki YAMAGUCHI⁵, and Yoji AKAKI

(Accepted September 30, 2016)

Abstract Cu₂SnS₃ thin films have been expected for low-cost and non-toxic absorber material of compound solar cells. However, the reported power conversion efficiencies of Cu₂SnS₃ based thin films solar cells have unachieved 10% because of unfine Cu₂SnS₃ film quality. In this work, Cu₂SnS₃ thin films were prepared through sulfurization of evaporated Cu-Sn precursors that Cu/Sn ratios were 2.00 and 1.75. This work found its improvement of generated voids in thin films, absorption, and composition by preparation under conditions: Cu/Sn ratio of 1.75, substrate temperature Ts of 300 °C, annealing temperature of 500 °C, and deposition rate of 1 Å/s. Cu₂SnS₃ thin film that were prepared by these conditions showed band gaps of 1.01 eV, absorption coefficient over 10⁴ cm⁻¹ and Cu/Sn ratio of 1.92.

Keywords [Cu₂SnS₃, thin films, solar cell]

1 序論

2011年に起こった東日本大震災における福島第一原子力発電所の事故を契機に、日本の電力供給事情は厳しさが増しており、2014年度の日本の総発電電力量に対し火力発電が占める割合は、2010年度に比べて20%強増加している¹⁾。燃料に有限な化石燃料を使用する火力発電は、大気汚染ガスを排出することや将来の資源枯渇による電力安定供給が不安視されることが懸念材料である。そこで、環境に優しい再生可能エネルギーである太陽光、風力、地熱等を利用した発電方法に注目が集まっている。なかで

も太陽光はエネルギー量が膨大且つ無尽蔵であり²⁾、これを利用し発電する太陽電池は、風力や地熱のように設置する場所を特に選択せず、保守が容易であるという利点を有する。

現在、太陽電池市場では結晶Si系が主流であるが、化合物系のCu(In,Ga)Se₂太陽電池も普及してきており、欧米ではCdTe太陽電池も普及してきている。しかし、レアメタルであるInやGaは、テラワット規模の生産に移行した場合に原料供給が行き詰まる可能性が予期され、毒性の強いCdやTeの使用も避けたい。そこで、地殻中に豊富に存在し且つ無毒なSnとZnでそれらを置換したCu₂ZnSn(S,Se)₄も盛ん

1 矢崎部品株式会社

Yazaki Parts Co., Ltd.

2 長岡工業高等専門学校 物質工学科

Dept. of Chemical Science and Engineering, NIT, Nagaoka Coll.

3 津山工業高等専門学校 電気電子工学科

Dept. of Electrical Electronics Engineering, NIT, Tsuyama Coll.

4 石川工業高等専門学校 電気工学科

Dept. of Electrical Engineering, NIT, Ishikawa Coll.

5 和歌山工業高等専門学校 電気情報工学科

Dept. of Electrical and Computer Engineering, NIT, Wakayama Coll.

に研究されているが、元素の数が多く高品質な結晶薄膜が得られにくいため効率は 13%³⁾弱にとどまっている。そのため、取り扱う元素を減らすことで組成制御の単純化が期待できる Cu_2SnS_3 (CTS)についても近年研究が進められている。報告されている CTS 薄膜の作製方法の多くが Cu-Sn プリカーサを蒸着法やスパッタリング法等によって作製し、それを硫化することで CTS 薄膜が形成されている^{4,13)}。本研究でも CTS 薄膜の作製方法として硫化法を採用し、Cu-Sn プリカーサ膜の作製方法として作製コストが安く良質な薄膜が得られやすい蒸着法を採用する。しかし、蒸着法によりプリカーサ膜を作製し、それを S/Sn 粉末とともに熱処理して形成された CTS 薄膜をベースにした太陽電池で報告されている最高変換効率は 5%未満である⁴⁾。効率が低い原因として、金属プリカーサの高温における硫化で体積が膨張し薄膜に剥離が生じることや熱処理の過程で生成される錫硫化物(SnS)の再蒸発によりボイドが形成されること等が挙げられる。これらを抑制するために S 雰囲気における短時間アニールも検討されている⁵⁾。しかし、本研究では薄膜の質を追求するには反応性の良い H_2S ガスを利用する方が粉末による硫化より良いと考え、 H_2S ガスを利用した硫化で形成した CTS 薄膜の作製条件の検討を行う。

2 実験方法

真空蒸着法によりガラス基板上に堆積させた Cu-Sn プリカーサ膜に硫化を施し、 Cu_2SnS_3 (CTS)薄膜の形成を試みた。合計質量が 0.5 g、Cu と Sn のモル比 (Cu/Sn 比) が 2.00、1.75 になるように Cu と Sn の粉末を秤量し、抵抗加熱法によりガラス基板上に堆積させ Cu-Sn プリカーサ膜を作製した。ただし、蒸着レートは 5 \AA/s (Cu/Sn=2.00) と 1 \AA/s (Cu/Sn=1.75)、基板温度 T_s は R.T. (Cu/Sn=1.75, 2.00) と $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (Cu/Sn=1.75) とした。準備した Cu-Sn プリカーサ膜に対し、 H_2S ガス雰囲気中において 1 時間硫化を施した。作製した膜に対し、X 線回折 (XRD) 装置、走査型電子顕微鏡 (SEM)、紫外可視近赤外分光光度計、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) により評価を行った。

3 結果と考察

3.1 Cu/Sn=2.00

Fig. 1 に Cu/Sn=2.00 で作製した膜の XRD パターンを示す。熱処理温度 T_a が $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下で硫化した膜は CuS 結晶が支配的であり、 $275 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上で熱処理

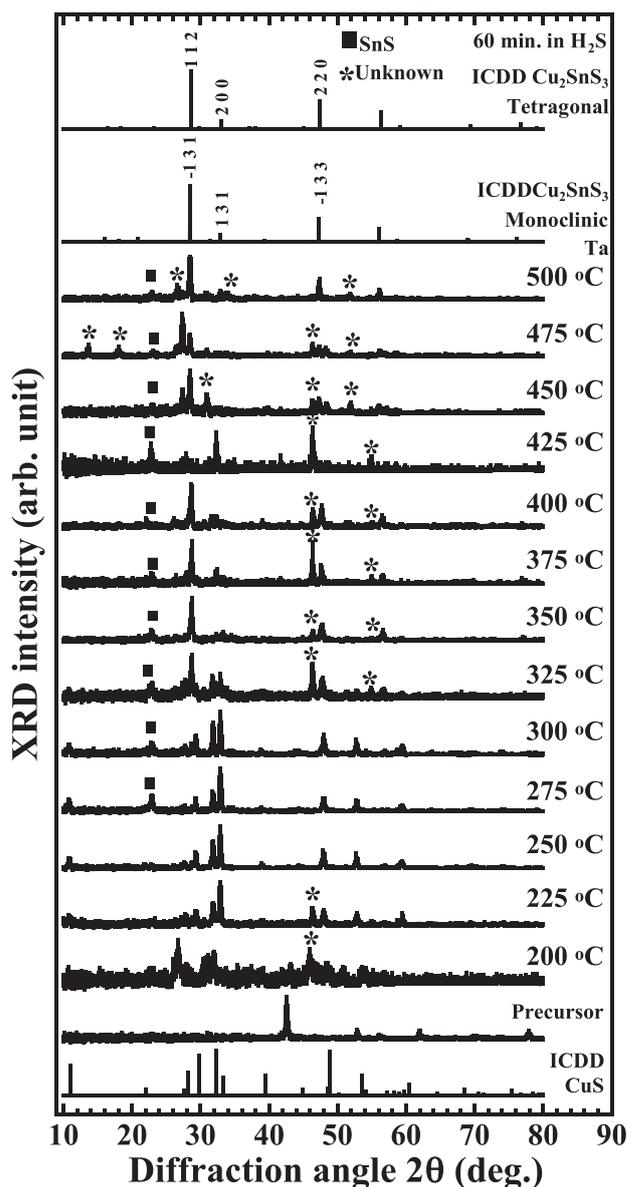


Fig. 1 XRD patterns of Cu-Sn precursor and sulfurized thin films.

を施した膜は SnS 結晶の回折ピークを示したが、熱処理温度 T_a が $325 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上で硫化した膜は ICDD カードの正方晶 Cu_2SnS_3 結晶及び単斜晶 Cu_2SnS_3 結晶に起因する回折ピークを示し、CTS 結晶の生成を示唆した。この CTS 結晶が生成される熱処理温度は、Cu/Sn=2.02 で作製した Cu-Sn 蒸着膜の上に S を堆積させ熱処理している Schurr らの報告¹⁴⁾と概ね一致する。一方、ピーク強度こそ非常に弱いものの、不純物相が多数観測された。しかし、熱処理温度 T_a の上昇に伴いそれらの回折ピーク強度が減少していることから、さらに熱処理温度 T_a を上昇させることで CTS 単相に近づくと考える。つまり、低温領域 ($T_a < 325 \text{ }^\circ\text{C}$) で Cu-Sn プリカーサ膜と H_2S ガスが反応して CuS 結晶や SnS 結晶が生成され、それらの

化合物が 300 °C より高温で反応することで CTS 結晶が生成されると考える。また、熱処理温度 Ta の上昇に伴いより反応が促進され、不純物層の回折ピーク強度が減少したと考える。

Fig. 2 に熱処理温度 Ta が 200 °C、275 °C、325 °C、500 °C で硫化した膜の表面形態、Fig. 3 に硫化した膜の断面形態と組成マッピングの結果を示す。熱処理温度 Ta が 300 °C までは金属化合物 CuS に起因する角ばった粒子が多数確認でき、熱処理温度 Ta が 325 °C 以上で硫化した薄膜では、角ばった粒子が丸みを帯びて数が減少し且つ起伏が激しい表面形態が確認できた。断面組成マッピングの結果より、元素

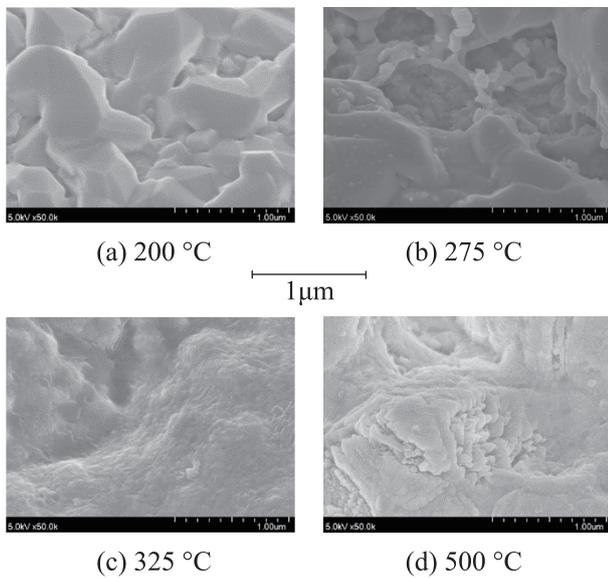
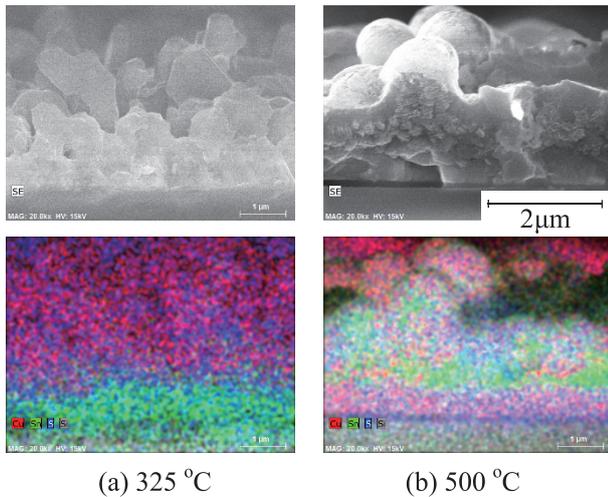


Fig. 2 Surface SEM images of sulfurized films at 200, 275, 325, and 500 °C.



[Cu:Red, Sn:Light green, S:Blue, Si(glass):Gray]

Fig. 3 Results cross-sectional SEM images (upper) and cross-sectional composition mapping (lower) of the sulfurized films annealed at 325 and 500 °C.

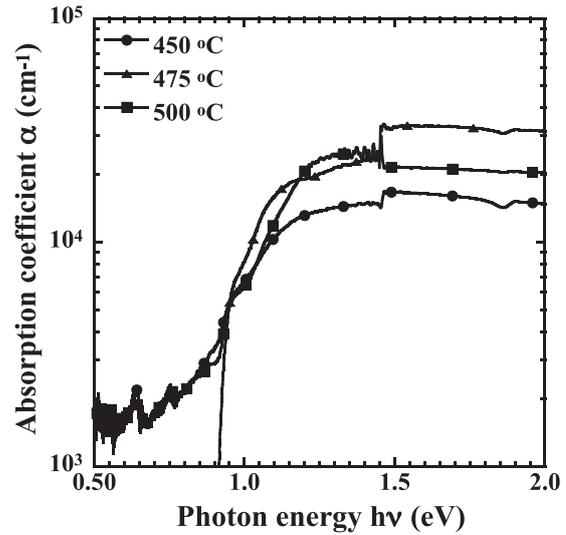


Fig. 4 Absorption coefficient(α) for the sulfurized films annealed from 450 to 500 °C.

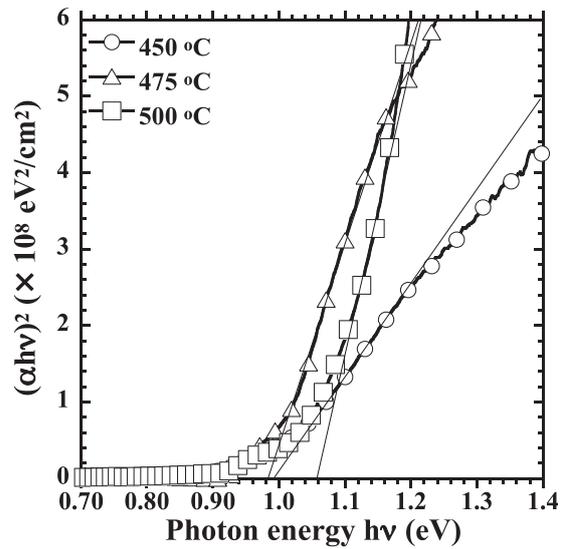


Fig. 5 Graph of $(\alpha hv)^2$ versus hv of sulfurized films annealed from 450 to 500 °C.

がかなり偏析している様子が観察でき、熱処理温度が高くなるほど、Sn が膜表面に存在している様子が伺える。つまり、蒸気圧の高い Sn 系の化合物が再蒸発を起こし、Fig. 3 に示す断面形態で観察できるような膜中の多数のボイドと表面の凹凸の主要因となっていると考える。

作製した薄膜の光透過率と反射率を分光光度計により測定し、次式(1)より光吸収係数を算出した。

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T} \quad (1)$$

ここで、 α は光吸収係数、 d は膜厚、 R は反射率、 T は透過率である。算出した光吸収係数の算出結果を Fig. 4 に示す。また、算出した光吸収係数を用い

て描いた $(\alpha h\nu)^2$ 対 $h\nu$ のグラフを Fig. 5 に示す。CTS 薄膜のバンドギャップ値として報告されている 1.0 eV 以上のエネルギーを持つ光に対して、 $6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 以上の光吸収係数を示した。Fig. 6 より作製した CTS 薄膜のバンドギャップは、0.98~1.06 eV と推定され、正方晶構造 (1.00~1.35 eV)^{9,10} 及び単斜晶構造 (0.90~1.00 eV)^{4,7,15} CTS 薄膜としての報告値に概ね一致するバンドギャップを示した。結晶構造の測定結果とバンドギャップの推定結果より、作製した薄膜は正方晶構造及び単斜晶構造の CTS 結晶が存在していると考えられる。

3.2 Cu/Sn=1.75

Fig. 6 に基板温度 T_s が室温と 300 °C、Cu/Sn=1.75 で蒸着した Cu-Sn プリカーサを硫化した膜の XRD パターンを示す。作製した全ての薄膜が ICDD カードの単斜晶及び正方晶 Cu_2SnS_3 結晶に起因する鋭い回折ピークを示した。Cu/Sn=1.75 で蒸着した膜を硫化した膜に対し、結晶性が明らかに改善した。一方で、回折角 2θ が 27.2 °及び 32.3 °において、それぞれ特定の結晶に帰属することのできない明瞭な回折ピークを観測した。このうち、 2θ が 27.2 °のピークは Cu-K β 線であると推測している⁵⁾。Fig. 7 には基板

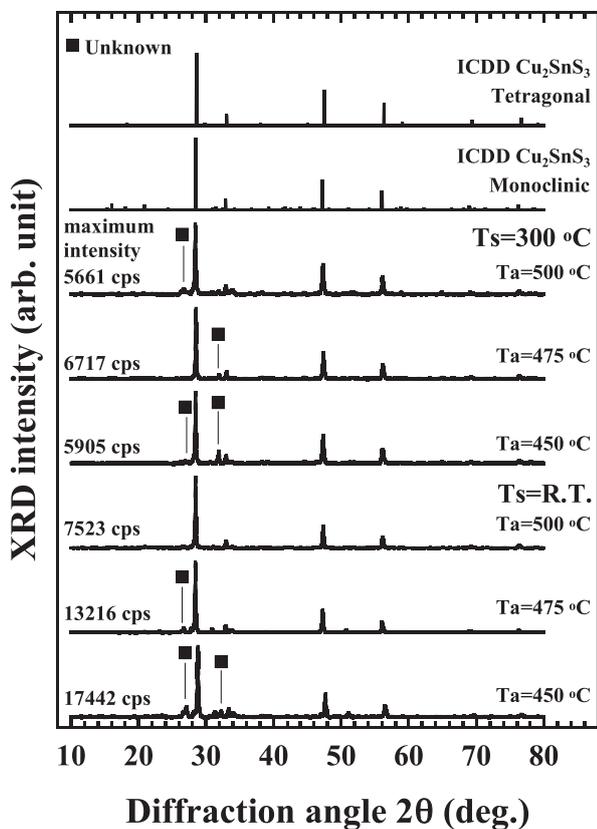


Fig. 6 XRD patterns of sulfurized films annealed from 450 to 500 °C.

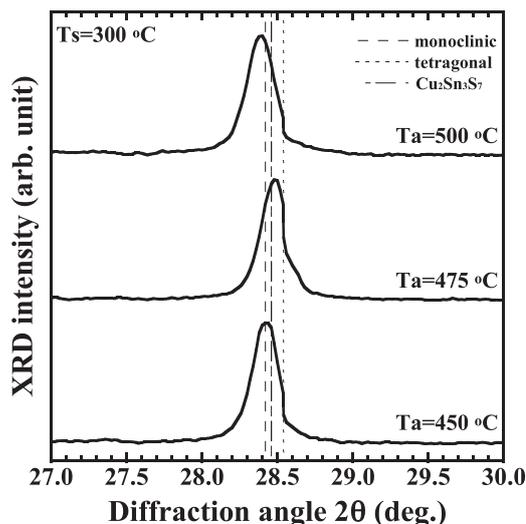


Fig. 7 XRD patterns of sulfurized films prepared at substrate temperature 300 °C.

温度 $T_s=300$ °C でプリカーサを作製し硫化した膜の拡大 XRD パターンを示す。 2θ が 28.4 °に存在するメインピークの高角度側にショルダーが観測され、不純物である $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ 相⁷⁾の影響を受けているのではないかと推測しており、その判別にはラマン分光法などの詳細な分析が必要である。

Fig. 8 に作製した薄膜の表面形態を示す。全ての膜が結晶粒の直径が約 100 nm であり、この結晶粒径は、Kanai ら⁵⁾によって報告されている同時蒸着法により作られた Cu-Sn-S 膜を S 粉末とともに熱処理した薄膜の粒径の約 1 μm に比べ小さかった。これは、熱処理温度が低いことが要因として考えられる⁵⁾。Fig. 9 に作製した薄膜の断面形態を示す。熱処理温度の上昇に伴い、薄膜中のボイドの減少が確認され、基板加熱の有無に関係なく Cu/Sn を 1.75 で蒸着し熱処理を施すことで薄膜中のボイドの生成を抑制することができた。さらに、基板温度 T_s が室温で作製した Cu-Sn プリカーサ膜を硫化した CTS 薄膜に比べ、 T_s が 300 °C で作製した Cu-Sn プリカーサ膜を硫化した CTS 薄膜の基板-膜間のボイドは減少した。

500 °C で硫化した薄膜の断面組成マッピングの結果を Fig. 10 に示す。作製した薄膜中において、概ね一様に元素が存在している様子が観察できた。Table 1 には作製した薄膜の Cu/Sn 比及び S/metal 比を示す。硫化した全ての薄膜において、熱処理温度による組成比への大きなばらつきは確認されなかった。また、作製した薄膜の Cu/Sn 比は、CTS 薄膜をベースにした太陽電池において、電池特性が最も良好になると報告されている若干の Cu-poor (Cu/Sn \approx 1.9)⁵⁾ を示した。

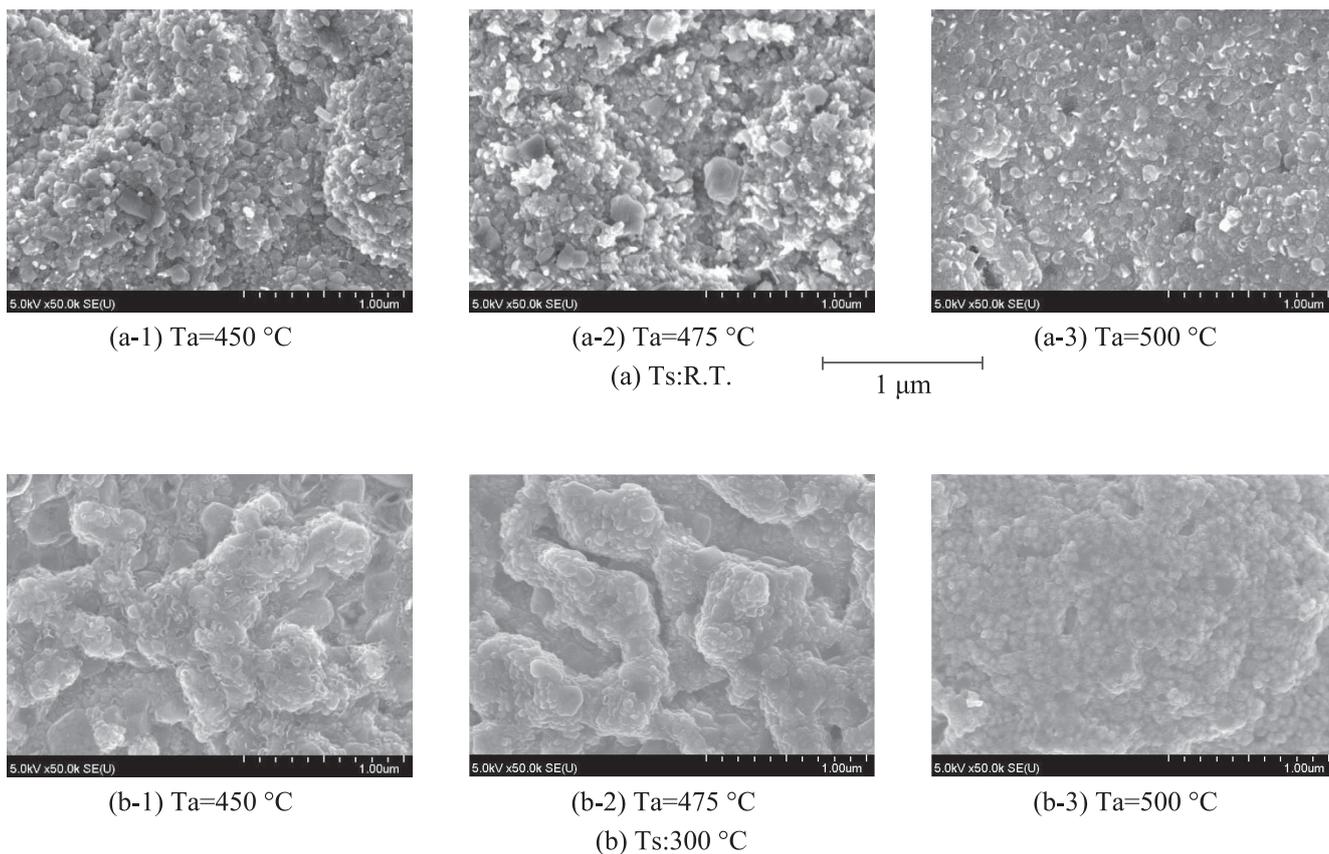


Fig.8 Surface SEM images of sulfurized films (precursor Cu/Sn ratio:1.75).

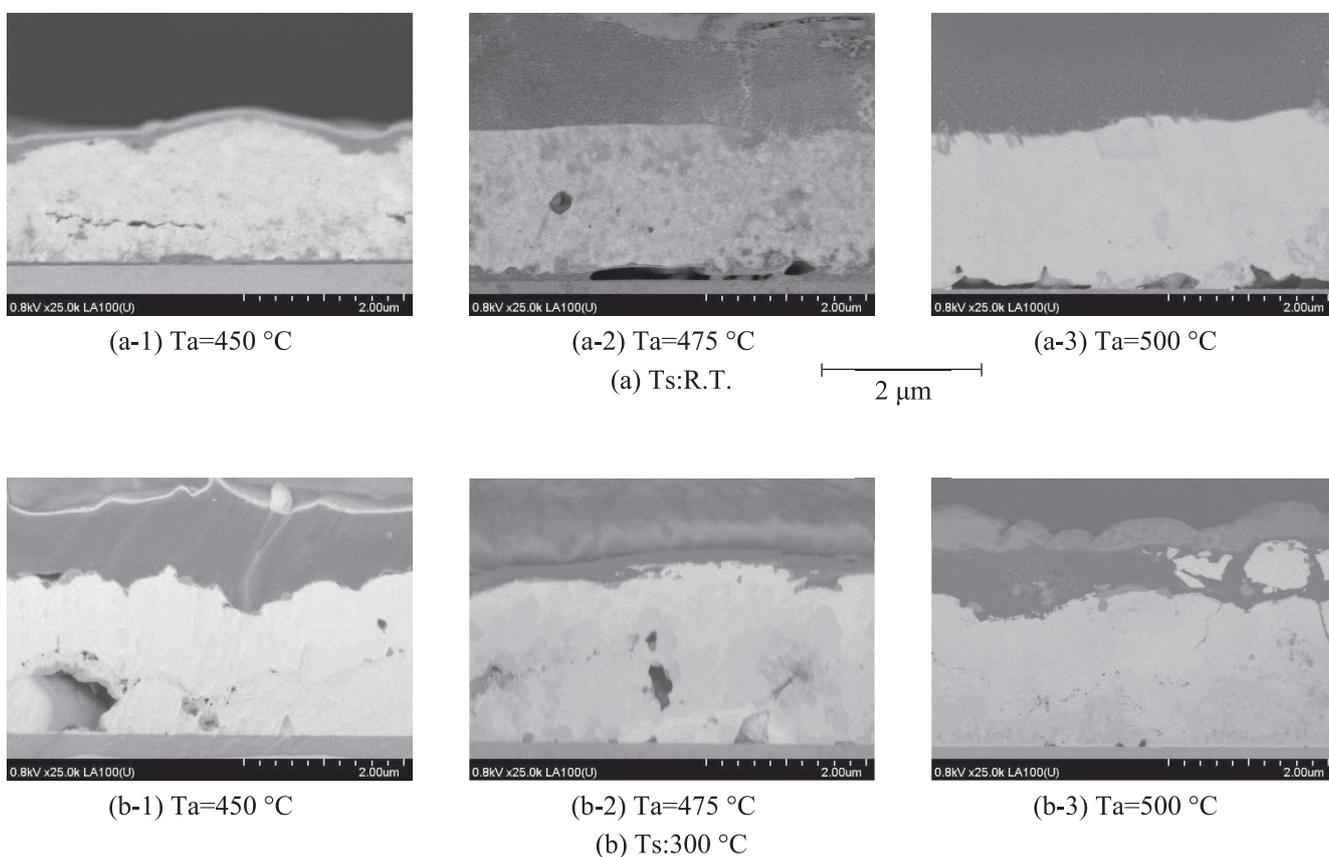


Fig.9 Cross-sectional SEM images of sulfurized films (precursor Cu/Sn ratio:1.75).

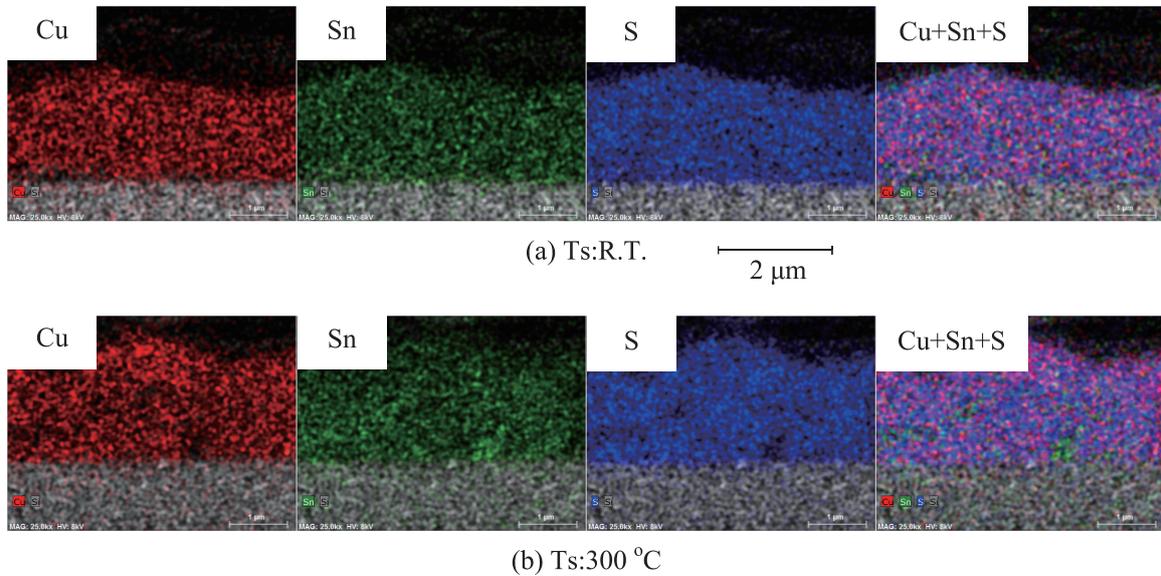
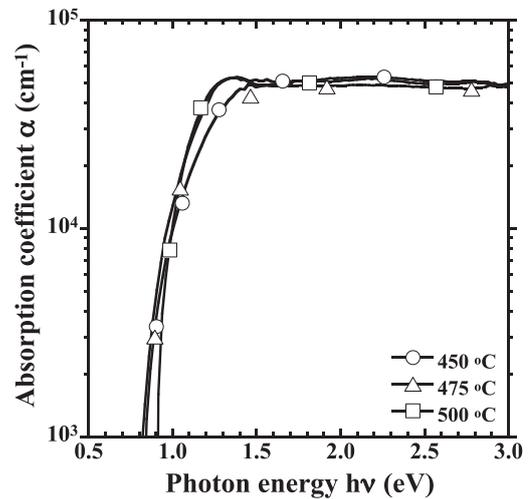


Fig. 10. Results of cross-sectional composition mapping of the sulfurized films annealed at 500 °C.

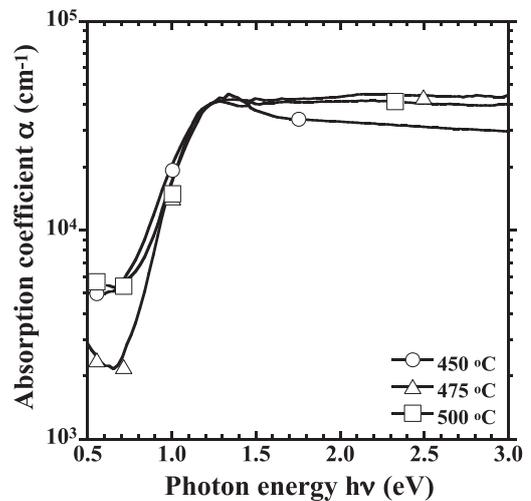
作製した薄膜の光吸収係数の計算結果及び $(\alpha h\nu)^2$ 対 $h\nu$ のグラフをそれぞれFig. 11及びFig. 12に示す。基板温度 T_s が室温で作製した Cu-Sn プリカーサ膜を硫化した CTS 薄膜は、1.0 eV より高エネルギーの光に対し、 $9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 以上の光吸収を示した。一方で、基板温度 T_s が 300 °C で作製した Cu-Sn プリカーサ膜を硫化した CTS 薄膜は、 $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 以上の光吸収を示した。つまり、基板温度 T_s が 300 °C で作製した Cu-Sn プリカーサ膜を硫化した方が、光吸収が良好になることを示した。これは、基板温度 T_s が R.T. で作製したプリカーサ膜を硫化した薄膜の断面形態で観測した基板-膜間のポイドが影響しているのではないかと考える。Fig. 12 より作製した薄膜のバンドギャップは 0.88 eV~1.05 eV と推定され、文献値^{4-7,9,10,15)}に概ね一致した。結晶構造の測定結果とバンドギャップの推定結果より、Cu/Sn が 1.75 で蒸着した膜を硫化した膜においても、正方晶構造及び単斜晶構造の CTS 結晶が存在していると考えられる。

Table 1. Composition of prepared films.

Substrate temperature T_s	Annealing temperature T_a	Cu/Sn	S/metal
R.T.	precursor	1.74	—
	450 °C	1.86	0.94
	475 °C	1.84	0.80
	500 °C	1.96	0.90
300 °C	precursor	1.74	—
	450 °C	1.90	1.05
	475 °C	1.92	0.89
	500 °C	1.92	0.88

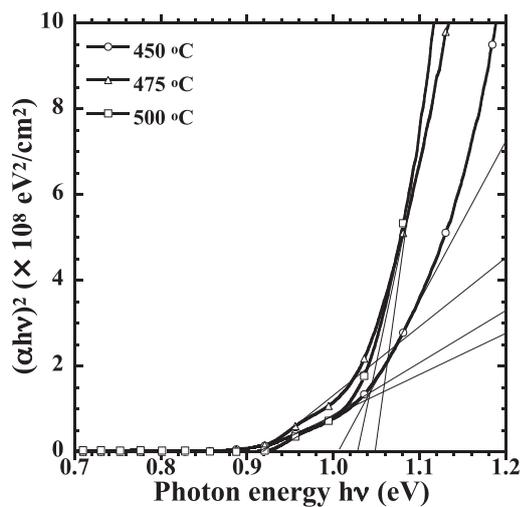


(a) T_s :R.T.

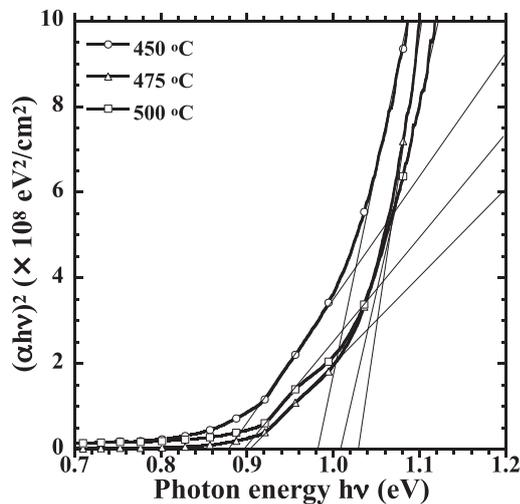


(b) T_s :300 °C

Fig. 11 Calculated absorption coefficient(α) for the sulfurized films.



(a) Ts:R.T.



(b) Ts:300 °C

Fig. 12 Graph of $(\alpha hv)^2$ versus hv of sulfurized films.

4 結論

Cu₂SnS₃(CTS)薄膜をベースにした太陽電池の光電変換効率は実用化には程遠い数%に留まっている。その要因として、金属プリカーサの熱処理に伴う体積膨張によって形成される薄膜中のボイドや最適な太陽電池構造が分かっていないこと等が挙げられる。本研究では、薄膜中のボイド形成を極力抑制するためのCTS薄膜の作製条件について検討を行った。蒸着原料のCu/Snを1.75、蒸着スピードを低速(1 Å/s)、基板温度Tsを300 °Cに設定して作製したプリカーサ膜をH₂S雰囲気中において500 °C以上で熱処理し硫化を施すことにより、CTS薄膜の膜質向上に寄与することが分かった。この条件で作製したCTS薄膜は、膜中のボイド生成を低減することができ、光吸収を改善し、膜のCu/Sn比の最適化を達成した。し

かし、さらなるボイド低減や光吸収改善等が課題となる。

今後は、熱処理温度をさらに向上させることでさらに膜質の向上を図ること。また、実際にCTS薄膜をベースにした太陽電池を作製し、最適な電池構造や作製条件について検討していく。

参考文献

- 1) 経済産業省:平成 26 年度エネルギーに関する年報 (エネルギー白書 2015), 150 (2015).
- 2) 山口真史:イラスト・図解 太陽電池&太陽光発電のしくみがよくわかる本, 株式会社技術評論社, 10 (2010).
- 3) Wei Wang, Mark T. Winkler, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Teodor K. Todorov, Yu Zhu, and David B. Mitzi: Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, *Advanced Energy Materials*, 1301465 (2014).
- 4) Mitsuki Nakashima, Junya Fujimoto, Toshiyuki Yamaguchi and Masanobu Izaki, Cu₂SnS₃ thin-film solar cells fabricated by sulfurization from NaF/Cu/Sn stacked precursor, *Applied Physics Express*, 042303 (2015).
- 5) Ayaka Kanai, Kotoba Toyonaga, Kotaro Chino, Hironori Katagiri and Hideaki Araki, Fabrication of Cu₂SnS₃ thin-film solar cells with power conversion efficiency of over 4%, *Japanese Journal of Applied Physics*, 08KC06 (2015).
- 6) Naoya Aihara, Hideaki Araki, Akiko Takeuchi, Kazuo Jimbo and Hironori Katagiri, Fabrication of Cu₂SnS₃ thin films by sulfurization of evaporated Cu-Sn precursors for solar cells, *Physica Status Solidi C*, 1086-1092 (2013).
- 7) Naoya Aihara, Ayaka Kanai, Kazuki Kimura, Manami Yamada, Kotoba Toyonaga, Hideaki Araki, Akiko Takeuchi and Hironori Katagiri, Sulfurization temperature dependences of photovoltaic properties in Cu₂SnS₃-based thin-film solar cells, *Japanese Journal of Applied Physics*, **53**, 05FW13 (2014).
- 8) M. Bouaziz, J. Ouerfelli, S. K. Srivastava, J. C. Beméde and M. Amlouk, Growth of Cu₂SnS₃ thin films by solid reaction under sulphur atmosphere, *Vacuum*, 783-786 (2011).
- 9) Kotaro Chino, Junpei Koike, Shinya Eguchi, Hideaki Araki, Ryota Nakamura, Kazuo Jimbo, and Hironori Katagiri, Preparation of Cu₂SnS₃ Thin Films by Sulfurization of Cu/Sn Stacked Precursors, *Japanese*

- Journal of Applied Physics, 10NC35 (2012).
- 10) D. M. Berg, Rabie Djemour, Levent Gütay, Guillaume Zoppi, Susanne Siebentritt and Phillip J. Dale, Thin film solar cells based on the ternary compound Cu_2SnS_3 , Thin Solid Films, 6291-6294 (2012).
 - 11) Takeshi Nomura, Tsuyoshi Maeda and Takahiro Wada, Fabrication of Cu_2SnS_3 solar cells by screen-printing and high-pressure sintering process, Japanese Journal of Applied Physics, 05FW01 (2014).
 - 12) P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé and A. F. da Cunha, Study of Ternary Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 Thin Films Prepared by Sulfurizing Stacked Metal Precursors, Journal of Physics D: Applied Physics, 215403 (2010).
 - 13) M. Bouaziz, M. Amlouk, S. Belgacem, Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 sprayed thin films, Thin Solid Films, 2527-2530 (2009).
 - 14) R. Schurr, A. Hölzing, R. Hock, Real-time investigations on the formation reactions during annealing of sulfurized Cu-Sn precursors, Thin Solid Films, 7412-7415 (2011).
 - 15) Ayaka Kanai, Hideaki Araki, Akiko Takeuchi, and Hironori Katagiri, Annealing temperature dependence of photovoltaic properties of solar cells containing Cu_2SnS_3 thin films produced by co-evaporation, Physica Status Solidi B, 1239-1243 (2015).