

## 真空蒸着法により作製した SnS 薄膜の評価

岩崎和也<sup>1</sup>・中村重之<sup>2</sup>・荒木秀明<sup>3</sup>・赤木洋二

## Evaluation of SnS Thin Films Prepared by Thermal Evaporation

Kazuya IWASAKI<sup>1</sup>, Shigeyuki NAKAMURA<sup>2</sup>, Hideaki ARAKI<sup>3</sup> and Yoji AKAKI

(Accepted September 30, 2016)

**Abstract** Tin(II) Sulfide (SnS) thin films are one of the most promising materials for high efficiency solar cells without using rare metals. In this work, SnS thin films were deposited on glass substrates by thermal evaporation at different substrate temperatures. SnS thin film prepared at substrate temperature of 300 °C had relatively low resistivity, flat surface and few void. This evaporated film was annealed in H<sub>2</sub>S atmosphere from 100 to 500 °C for 1 hour. The results of crystalline structure and band gap of the thin film annealed at 200 °C indicated SnS phase and direct energy band gap of 1.25 eV, respectively. Moreover the number of void in the thin film annealed above 300 °C was decreased. Therefore the high quality SnS thin film can be prepared by annealing in H<sub>2</sub>S atmosphere between 200 °C and 300 °C.

**Keywords** [SnS thin film, Thermal evaporation]

## 1 序論

現在化合物太陽電池は吸収層として Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>や CdTe を用いることで高効率を達成している。しかしこれらの材料ではレアメタルである In、Ga の資源量の不足や、Cd、Te の環境に対する影響などの問題が懸念されている。そこでこれらに代わる材料として SnS が注目されている。SnS は構成元素である Sn、S 両方とも資源が豊富であるため安価で、かつ無害であるため先に挙げたような問題がない。さらに SnS のバンドギャップは太陽電池としての最適値 1.4eV に近い 1.3eV<sup>1)</sup>であり、高い光吸収係数をもっているため、安価かつ無害な高効率太陽電池の吸収層として期待されている。SnS 薄膜の作製方法としてはスプレー熱分解法<sup>1)</sup>、真空

蒸着法<sup>2),3)</sup>、スパッタリング法<sup>4)</sup>、原子層堆積(ALD)法<sup>5),6)</sup>など様々な方法による報告がある。現在 ALD 法により成膜した SnS 薄膜を熱処理した薄膜を用いた太陽電池で 4.36%<sup>5)</sup>の効率が達成されている。しかし SnS 薄膜太陽電池の理論変換効率は約 30%といわれているため、さらなる改善が必要とされている。この低い効率の原因としては SnS 膜中や界面における欠陥、ヘテロ接合を形成する際の伝導帯オフセットが適していないことなど<sup>6)</sup>が挙げられている。

また、ALD 法により最も高い効率が報告されている一方、この方法では成膜速度が遅く、低コスト化が困難であるといった欠点もある。これまでに装置構成が簡単で、低コスト化が可能な真空蒸着法を用いて室温のガラス基板上に SnS 粉末を堆積させた

1 九州大学大学院電気電子工学専攻

2 津山工業高等専門学校電気電子システム

3 長岡工業高等専門学校物質工学科

Department of Electrical and Electronic Engineering, Kyushu Univ.

Department of Electrical and Electronics System, NIT, Tsuyama Coll.

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

が、この方法では SnS に起因する回折ピークが得られる一方、組成比において硫黄の不足がみられた。さらに膜表面に凹凸、断面においてはポイドが多く、膜が脆いことから太陽電池に用いるには適していないと考えた。そこで本研究では膜質の改善のために蒸着時に基板を加熱した状態で SnS 薄膜の作製をし、さらに組成比の改善のために成膜した薄膜を硫化水素(H<sub>2</sub>S)雰囲気中で熱処理することで、高品質な薄膜の作製をすることを目的とした。

## 2 実験方法

### 2.1 SnS 薄膜の作製

SnS 薄膜は真空蒸着法によりガラス基板上に SnS 粉末(99.9%)を 0.50g 堆積させることで作製した。この時の基板温度は 150~300°C とした。また、基板温度 300°C で成膜した薄膜は H<sub>2</sub>S 雰囲気中、1 時間 100~500°C で熱処理を行った。

### 2.2 薄膜の評価

作製した薄膜に対し、結晶構造を X 線回折(XRD, Rigaku SmartLab)、組成比をエネルギー分散型 X 線分析(EDS, BRULER QUANTAX FlatQUAD)、透過率・反射率を紫外可視近赤外分光光度計(Hitachi U-4000)、抵抗率を抵抗率計(Mitsubishi Chemical Loresta-EP)、表面・断面形態を走査型電子顕微鏡(SEM, Hitachi SU8020)により評価を行った。また、測定した透過率・反射率よりバンドギャップを推定した。

## 3 結果と考察

### 3.1 蒸着時における基板温度の影響

基板温度を変化させて作製した SnS 薄膜の XRD パターンと SnS (No. 01-075-1803)の JCPDS カードを Fig. 1 に示す。全ての膜で斜方晶 SnS に起因する回折ピークが得られた。しかし SnS の回折ピークの近くには Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の回折ピークが存在し、基板温度の変化によってこれらの生成物が異なる可能性がある。Kawano らによると基板温度が室温では Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> が生成され、基板温度の上昇により Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の生成が抑制される<sup>2)</sup>とある。そのためさらに詳細に分析する必要があると考える。また組成比は全ての膜で粉末の組成比とほぼ同様の結果となり S-poor を示した。

各基板温度における SnS 薄膜の表面形態を Fig. 2 に示す。基板温度 150、200°C で成膜した薄膜に対し、250、300°C で成膜した薄膜では表面が平滑にな

っていることがわかる。また Fig. 3 に示す断面 SEM 像より測定した膜厚では基板温度 150、200°C では約 5μm であったのに対し、250、300°C では約 2.7μm と基板温度の上昇により減少した。これは膜の密度の上昇に起因するものであり、これにより膜中のポイドの減少もみられた。

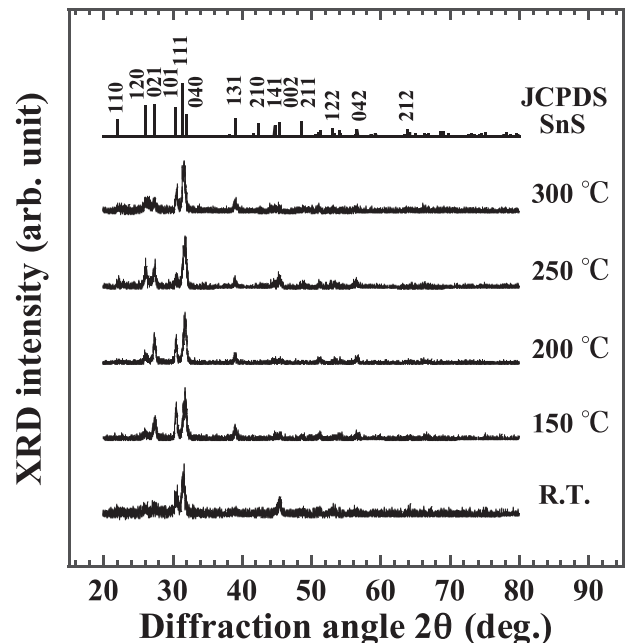


Fig. 1 XRD patterns of SnS thin films prepared at different substrate temperatures.

透過・反射スペクトルにおいては、250°C以上の基板温度で干渉縞がみられた。これは先述したように基板温度の上昇により膜が平滑になっているためである。また、透過率と反射率の測定結果より式(1)を用いることで光吸収係数  $\alpha$  が求められる。

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

ここで、 $d$  は薄膜の膜厚、 $T$  は透過率、 $R$  は反射率である。さらに直接遷移型バンドギャップである半導体の場合、光吸収係数  $\alpha$ 、プランク定数  $h$ 、振動数  $\nu$ 、バンドギャップ  $E_g$  の間には式(2)の関係がある。

$$(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

式(2)より  $(ah\nu)^2=0$  となる時のエネルギーがバンドギャップ  $E_g$  であるため、 $(ah\nu)^2$  対  $h\nu$  のグラフを描くことによりバンドギャップの推定を行った。その結果、基板温度が室温の時 1.45eV、150~200°C の時 1.35eV、250~300°C の時 1.25eV と基板温度の上昇により減少する結果となった。これは Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の生成が抑制されたためだと考えたが、Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> のバンドギャップは作製方法などによって異なっており、

1.2-1.57eV<sup>7)</sup>、2.0eV<sup>8)</sup>といった報告がありこれからは十分な検討ができていない。

抵抗率の測定結果においては基板温度が室温の場合 350Ωcm であったのに対し、基板温度 300℃で作製した薄膜では 96Ωcm と減少した。抵抗率はキャリア密度と移動度に反比例しており、基板温度の上昇により膜中の欠陥が減少し、移動度が向上したことが抵抗率の減少に起因していると考えられる。

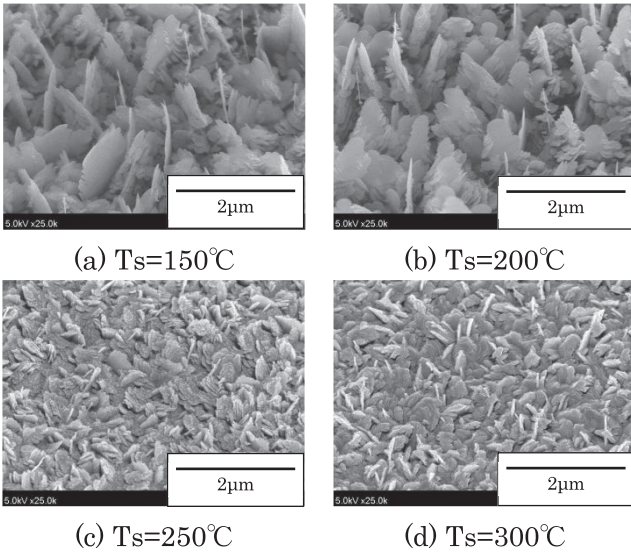


Fig. 2 Surface SEM images of SnS thin films prepared at different substrate temperatures.

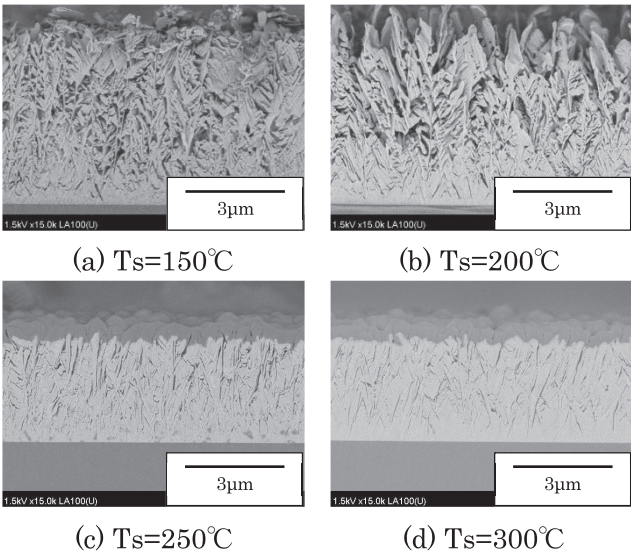


Fig. 3 Cross section SEM images of SnS thin films prepared at different substrate temperatures.

### 3.2 H<sub>2</sub>S 雰囲気中における熱処理の影響

蒸着時における基板温度の上昇により表面の平滑化、ボイドの減少、抵抗率の減少がみられた。しかし組成比においては硫黄の不足がみられたため、最

もボイドが少ない基板温度 300℃で成膜した薄膜の H<sub>2</sub>S 雰囲気中での熱処理温度の影響を調査した。

各熱処理温度における薄膜の XRD パターンと SnS (No. 01-075-1803)、SnS<sub>2</sub> (No. 00-021-1231)の JCPDS カードを Fig. 4 に示す。300℃以下で熱処理した薄膜では斜方晶 SnS に起因する回折ピークが得られ、(111)面に強く配向していることがわかる。また、300℃以上で熱処理した薄膜では SnS 以外に SnS<sub>2</sub> や SnO<sub>2</sub> に起因する回折ピークも得られた。SnS<sub>2</sub> が生成されるのは高温において SnS よりも安定であるためである<sup>9)</sup>。SnO<sub>2</sub> に関しては基板内に残存する酸素が高温で析出するためだと考える。

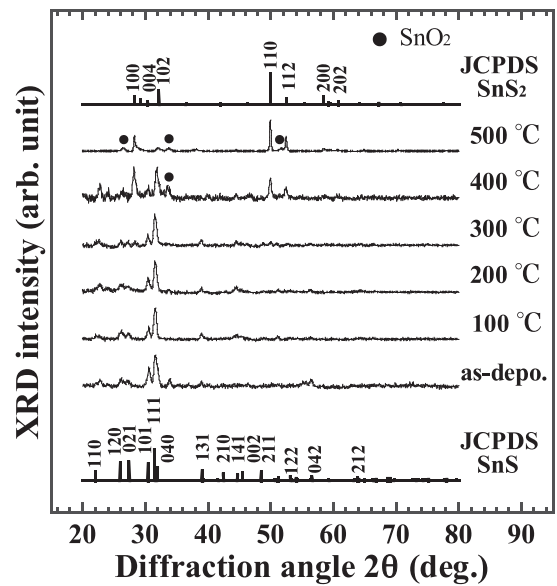


Fig. 4 XRD patterns of SnS thin films annealed in H<sub>2</sub>S atmosphere.

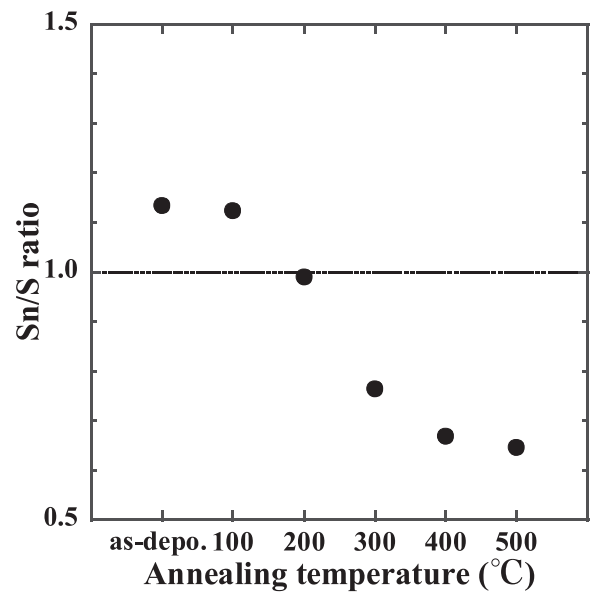


Fig. 5 Sn/S ratio of SnS thin films annealed in H<sub>2</sub>S atmosphere.



Fig. 5 に SnS 薄膜の Sn/S 比を示す。200°C で熱処理をすることによって Sn/S が 0.99 と最も SnS のストイキオメトリに近づく結果が得られた。しかしこれ以上の熱処理温度では SnS<sub>2</sub> や SnO<sub>2</sub> の影響により SnS のストイキオメトリから離れる結果となった。

透過率と反射率の測定結果より光吸収係数  $\alpha$  を算出し、 $(\alpha h\nu)^2$  対  $h\nu$  のグラフを描くことより推定したバンドギャップは 300°C 以下の熱処理温度において SnS の文献値<sup>9)</sup>に近い 1.25eV が得られた。しかし熱処理温度 500°C では 2.3eV と SnS<sub>2</sub> の文献値<sup>10)</sup>に近い値を示した。

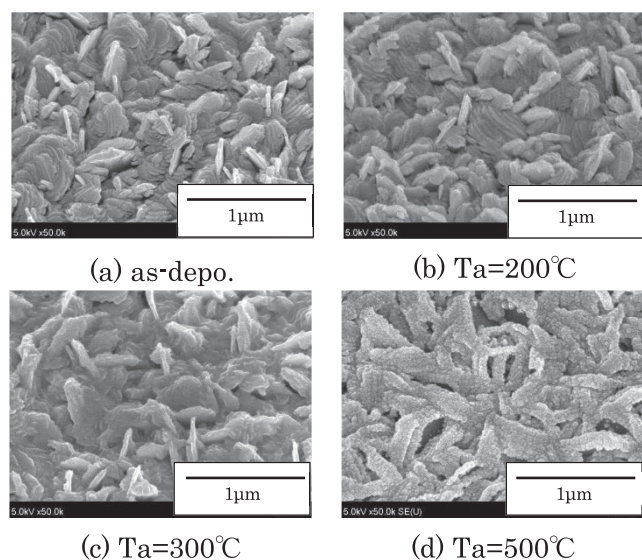


Fig. 6 Surface SEM images of SnS thin films annealed in H<sub>2</sub>S atmosphere.

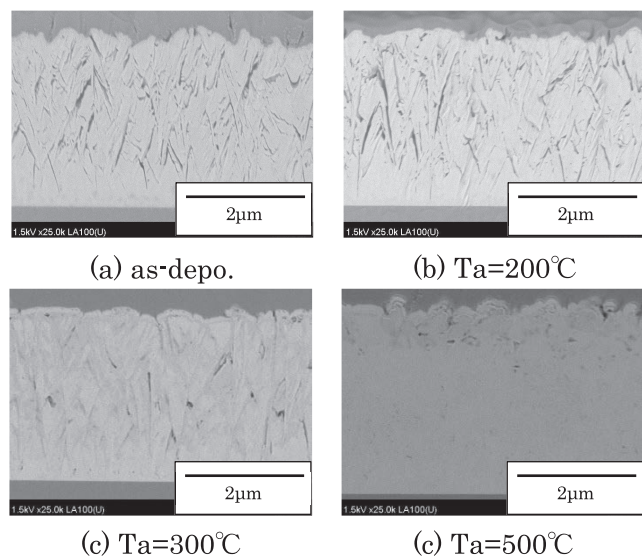


Fig. 7 Cross section SEM images of SnS thin films annealed in H<sub>2</sub>S atmosphere.

Fig. 6, Fig. 7 に各熱処理温度における薄膜の表面形態と断面形態を示す。表面形態においては 400°C 以下の熱処理温度によって大きな違いはみられなかった。しかし断面形態においては 300°C 以上の熱処理温度の上昇によりさらなるポイドの減少がみられた。これは XRD パターンにおいて検出された SnS<sub>2</sub> に起因するものだと考える。ALD 法により作製された SnS 薄膜では H<sub>2</sub>S 雰囲気中 1 時間 400°C で熱処理を行っても SnS 薄膜を得られている<sup>9)</sup>が、本研究で作製した薄膜では 400°C で熱処理を行った場合 SnS<sub>2</sub> が生成されてしまう。そのため高品質な薄膜の作製にはポイドの減少が重要ではないかと考える。

#### 4 結論

真空蒸着法を用いて SnS 薄膜の作製を行った。この時、基板温度を室温として SnS 粉末を蒸着しただけでは表面の凹凸、膜中のポイドが多いため、膜質の改善として基板温度の影響を調査した。結晶構造においては基板温度の変化に関わらず、SnS に一致する回折ピークが得られ、組成比は全ての膜で硫黄の不足がみられた。しかし、250°C 以上の基板温度において膜の平滑化、膜中のポイドの減少、抵抗率の減少がみられた。

次に組成比の改善として、最もポイドが少ない基板温度 300°C でした薄膜に対し、H<sub>2</sub>S 雰囲気中 1 時間 100~500°C で熱処理を行った。200°C で熱処理した薄膜では結晶構造、組成比、バンドギャップにおいて SnS に一致する結果が得られた。また、300°C 以上で熱処理した薄膜ではさらなるポイドの減少がみられた。しかしこれらの薄膜では膜中に SnS<sub>2</sub> が存在しているため、200~300°C の間で熱処理することで良質な SnS 薄膜が得られると考える。

#### 参考文献

- 1) K. T. R. Reddy, N. K. Reddy and R. W. Miles: Photovoltaic properties of SnS based solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 90, pp.3041-3046, 2006.
- 2) Y. Kawano, J. Chantana and T. Minemoto: Impact of growth temperature on the properties of SnS film prepared by thermal evaporation and its photovoltaic performance, Curr. Appl. Phys., 15, pp.897-901, 2015.
- 3) V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, R. E. Brandt, J. R. Poindexter, Y. S. Lee, L. Sun, A. Polizzotti, H. H. Park, R. G.

- Gordon and T. Buonassisi: 3.88% Efficient Tin Sulfide Solar Cells using Congruent thermal Evaporation, *Adv. Mater.*, 26, pp.7488-7492, 2014.
- 4) T. Ikuno, R. Suzuki, K. Kitazumi, N. Takahashi, N. Kato and K. Higuchi: SnS thin film solar cells with  $Zn_{1-x}Mg_xO$  buffer layers, *Appl. Phys. Lett.*, 102, p.193901, 2013.
  - 5) P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S. W. Lee, H. H. Park, S. B. Kim, C. Yang and R. G. Gordon: Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, 4, p.1400496, 2014.
  - 6) P. Sinsermsuksakul, K. Hartman, S. B. Kim, J. Heo, L. Sun, H. H. Park, R. Chakraborty, T. Buonassisi and R. G. Gordon: Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer, *Appl. Phys. Lett.*, 102, p.053901, 2013.
  - 7) A. J. Ragina, K. V. Murali, K. C. Preetha, K. Deepa and T. L. Remadevi: UV irradiated wet chemical deposition and characterization of nanostructured tin sulfide thin films, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 23, pp.2264-2271, 2012.
  - 8) M. Khadraoui, N. Benramdane, C. Mathieu, A. Bouzidi, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui and R. Desfeux: Optical and electrical properties of  $Sn_2S_3$  thin films grown by spray pyrolysis, *Solid State Commun.*, 150, pp.297-300, 2010.
  - 9) W. Albers, C. Haas, H. J. Vink and J. D. Wasscher: Investigations on SnS, *J. Appl. Phys.*, 32, pp. 2220-2225, 1961.
  - 10) B. Thangaraju and P. Kallannan: Spray pyrolytic deposition and characterization of SnS and  $SnS_2$  thin films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33, pp.1054-1059, 2000.