

硫化法による Ag-Sn-S 薄膜の作製

秋田駿斗¹・荒木秀明²・中村重之³・
瀬戸悟⁴・山口利幸⁵・赤木洋二⁶

Fabrication of Ag-Sn-S Thin Films by Sulfurization Method

Hayato AKITA¹, Hideaki ARAKI², Shigeyuki NAKAMURA³,
Satoru SETO⁴, Toshiyuki YAMAGUCHI⁵ and Yoji AKAKI⁶

(Accepted October 2, 2017)

Abstract In this work, Ag-Sn-S thin films were deposited on glass substrates by vacuum deposition method at Ag, Sn or SnS powder. The results of crystalline structure major peaks were confirmed in the obtained crystal structure of Ag_3SnS_6 crystal and Ag_2SnS_3 crystal. In addition, possible to confirm the light absorption coefficient of about 10^4 cm^{-1} over for all the films. morphological observation, the surface of the round granular shape changed to an elongated shape as the sulfurization temperature increased, and the film became coarse after 500 °C. It was also found that voids can be reduced by using SnS for the sample. It was found that the transmittance gradually decreased as the wavelength became shorter, and the transmittance sharply decreased near the wavelength of 1000 nm. It was found that the band gap is about 1.1 to 1.34 eV close to the ideal band gap of 1.4 eV of the solar cell.

Keywords [Ag-Sn-S thin film , Sulfurization method]

1 序論

Cu(In,Ga)Se₂(CIGSe)に代わる、安全安価な元素から構成される代表的な薄膜太陽電池として Cu₂ZnSn(S,Se)₄(CZTSSe)と Cu₂SnS₃(CTS)が挙げられる。これらは CIGSe セルからインジウムまたはガリウムを亜鉛やスズで置き換えており、低コストで、地中に豊富に存在し、非毒性の元素から構成さ

れる。CTS は構成元素が CZTSSe よりも少なく、バンドギャップが 0.90-1.00 eV と報告されており、太陽電池の新たな吸収層材料として期待されている。しかしながら、CTS の現在における最高変換効率は 4.63 %であり¹⁾、CIGSe の 22.3 %と比べるとはるかに低い²⁾。その為、更なる変換効率の向上が求められ

1 矢崎部品株式会社

2 長岡工業高等専門学校 物質工学科

3 津山工業高等専門学校 電気電子工学科

4 石川工業高等専門学校 電気工学科

5 和歌山工業高等専門学校 電気情報工学科

6 都城工業高等専門学校 電気情報工学科

Yazaki Parts Co., Ltd.

Department of Chemical Science engineering , NIT, Nagaoka Coll.

Department of Electrical Electronics engineering , NIT, Tsuyama Coll.

Department of Electrical engineering , NIT, Ishikawa Coll.

Department of Electrical Computer engineering , NIT, Wakayama Coll.

Department of Electrical Computer engineering , NIT, Miyakonjo Coll.

ている。現在、CTSのSnの一部をGeに置換した $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.83}\text{Ge}_{0.17}\text{S}_3$ を光吸収層とした太陽電池において6%を超える変換効率が報告されている³⁾。これより、各元素を置換することによって得られる化合物系は新しい光吸収層材料として期待できる。私は、新しい光吸収層材料としてAg-Sn-S(ATS)材料に焦点を当てた。ATS材料の中でも、 Ag_2SnS_3 はバンドギャップが1.26 eV⁴⁾、 Ag_8SnS_6 は1.48 eV⁵⁾であることが報告されている。これは太陽電池に最適な1.4 eVに近いことから薄膜太陽電池材料として期待できる。現在報告されているATS薄膜の作製方法として、化学溶液析出法(CBD)がある。しかし、単相の結晶が得られず、結晶の質が悪いという結果が得られている。そこで、本研究では、単相の結晶構造を有する Ag_2SnS_3 もしくは Ag_8SnS_6 薄膜の作製を目的とする。

2 実験方法

2.1 Ag-Sn-S薄膜の作製

Ag:Sn = 2:1で蒸着総量0.5 gとなるよう、それぞれの元素粉末を秤量した。その後、真空蒸着法により、300°Cに加熱したガラス基板上にAg、Snの順で蒸着を行い、glass/Ag/Snプリカーサを作製した。また、Ag:SnS = 2:1で蒸着総量0.5 gとなるよう秤量し、真空蒸着法により、室温のガラス基板上にAg、300°Cに加熱した基板にSnの順で蒸着を行い、glass/Ag/SnSプリカーサを作製した。同様にAg:SnS = 2:1で蒸着総量0.5 gとなるよう秤量し、真空蒸着法により、室温のガラス基板上にSnS、300°Cに加熱した基板にAgの順で蒸着を行い、glass/SnS/Agプリカーサを作製した。作製したこれらのプリカーサを H_2S 雰囲気中で流量50 ml/min.、熱処理時間60min.で硫化温度を400~550°Cに変化させ、硫化処理を行った。

2.2 薄膜の評価

作製した薄膜に対し、結晶構造の分析をX線回折(XRD, Rigaku Smartlab)、表面、断面形態の観察を走査型電子顕微鏡(SEM, Hitachi SU8020)、透過率と反射率を紫外可視近赤外分光光度計(Hitachi U-4000)により測定した。また、透過率と反射率から次式(1)に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、 T は透過率、 R は

反射率である。

3 結果と考察

3.1 結晶構造

glass/Ag/Snプリカーサを硫化処理することによって作製した薄膜のXRDパターンをFig.1(a)に、glass/Ag/SnSプリカーサを硫化処理することによって作製した薄膜のXRDパターンをFig.1(b)に、glass/SnS/Agプリカーサを硫化処理することによって作製した薄膜のXRDパターンをFig.1(c)に示す。Fig.1(a)の結果より、glass/Ag/Snを硫化した場合には、全ての硫化温度でJCPDSカードNo.00-038-0434の $\text{Ag}_8\text{SnS}_6(022)$ 面に強く配向していることが確認できた。また、JCPDSカードNo.00-001-0984の(101)面 SnS_2 結晶に起因するピークも全ての温度で確認できた。それに加え350~450°Cでは、JCPDSカードNo.00-039-0140の(-331)面 Ag_2SnS_3 結晶に起因するピークを確認できた。また、Fig.1(b)の結果より、glass/Ag/SnSプリカーサを硫化した膜で全ての硫化温度でJCPDSカードNo.00-038-0434の $\text{Ag}_8\text{SnS}_6(022)$ 面に強く配向していることが確認でき、JCPDSカードNo.00-001-0984の(101)面 SnS_2 結晶、JCPDSカードNo.01-071-3677の(110)面 SnS 結晶に起因するピークが確認できた。また、400°C、450°CのJCPDSカードNo.00-039-0140の(-331)面の Ag_2SnS_3 結晶に起因するピークを確認できた。Fig.1(c)より、glass/SnS/Agプリカーサを硫化した場合には、400~500°Cの硫化温度でJCPDSカードNo.00-039-0140の(-331)面 Ag_2SnS_3 結晶に起因するピークを確認できた。また、全ての温度において、JCPDSカードNo.01-071-3677の(110)面 SnS 結晶に起因するピークが確認できた。また、550°CではJCPDSカードNo.00-038-0434の $\text{Ag}_8\text{SnS}_6(022)$ 面に起因するピークを確認できた。今回作製したAg-Sn-S薄膜では、共通して Ag_8SnS_6 結晶、 Ag_2SnS_3 結晶、 SnS_2 結晶が確認できたが、glass/Ag/SnS、glass/SnS/Agを硫化した膜ではそれに加えて全ての硫化温度で SnS 結晶が確認できた。これは、作製試料に SnS を使用した為であると考えられる。また、glass/Ag/Sn、glass/Ag/SnSにおいて300°C、500°Cでは Ag_2SnS_3 結晶に起因するピークが無いこと、glass/SnS/Agにおいて硫化温度が上昇するにつれて Ag_2SnS_3 のピーク強度が低下し、550°Cでは無くなることから、硫化温度350~500°Cの間で Ag_2SnS_3 結晶が生成されると考える。他にも、蒸着順を変化させることにより、生成される結晶の変化

が見られた。これは、硫化時における反応の違いによるものと考えられる。

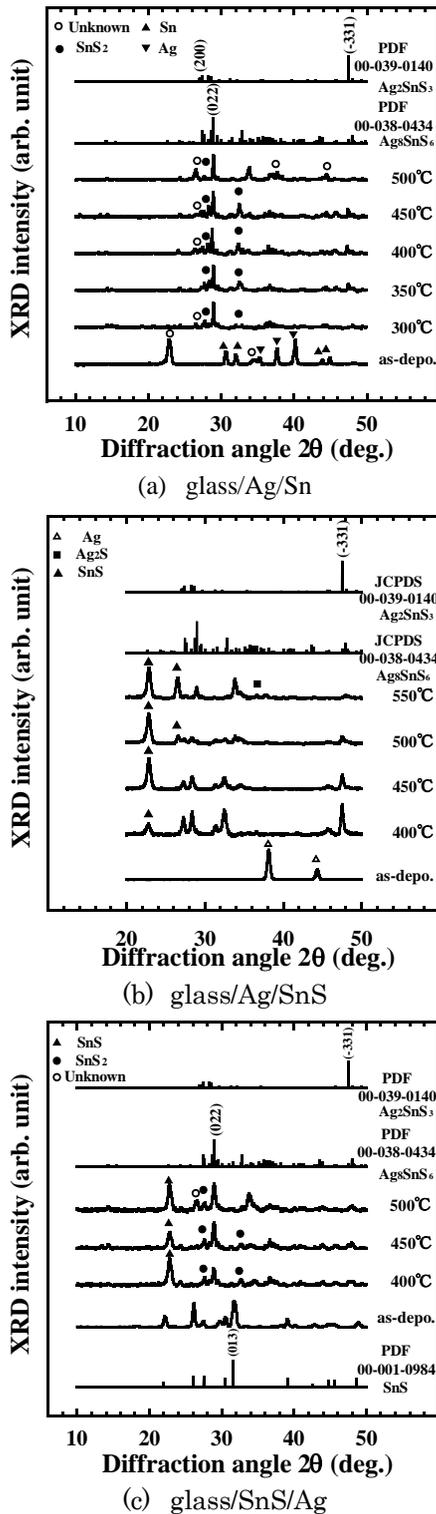


Fig. 1 XRD patterns of Ag-Sn-S thin films.

3.2 形態観察

glass/Ag/Sn プリカーサ及び硫化処理することによって作製した薄膜の表面形態を Fig.2、glass/Ag/SnS

プリカーサを硫化処理することによって作製した薄膜の表面形態を Fig.3 に、glass/SnS/Ag プリカーサを硫化処理することによって作製した薄膜の表面形態を Fig.4 に示す。

Fig.2 の結果より、300 °C では丸い粒形であった表面が、硫化温度が上昇するにしたがって細長い形へ変化し、膜が粗くなったが 450 °C では平らな膜が見られた。しかし、500 °C では逆に細かな粒形が見られた。300 °C で見られた粒形は、斜方晶系 Ag_8SnS_6 結晶 (002) 面が強く表面に現れている為と考える。硫化温度が上昇するにつれて細長い形に変化したのは、立方晶系 Ag_2SnS_3 結晶 (-331) 面が増えるため、その影響が出るためであると考えられる。Fig.3 の結果から、400 °C で見られた細長い形が 450 °C になると大きくなっており、glass/Ag/Sn と同様の傾向があると考えられる。しかし、500 °C では膜の表面に細かい粒形が目立つようになっている。Fig.4 の結果から、400 °C で見られた細長い形が 450 °C になると大きくなっており、500 °C では膜の表面に細かい粒形が目立つようになっていることから、glass/Ag/SnS と同様の傾向があると考えられる。今回の結果では、行った条件全てで、450 °C 以降では作製した膜表面が粗くなっていくことが分かる。これは、Sn の再蒸発により膜の結晶構造が変化したためであると考えられる。

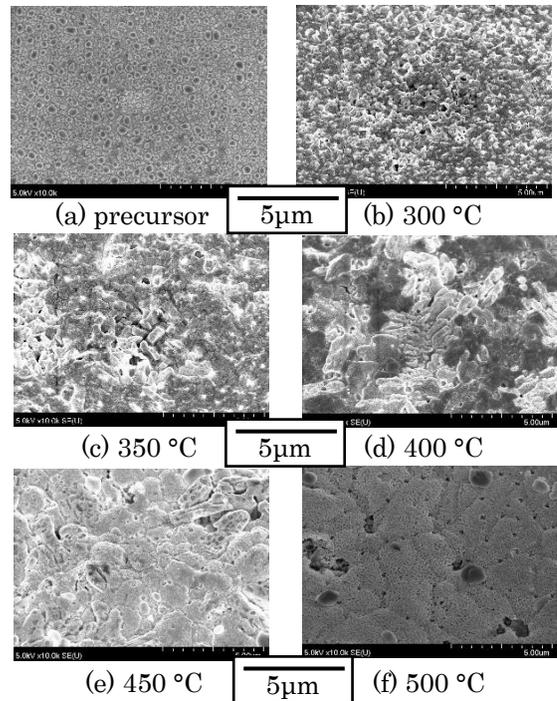


Fig.2 Surface morphology of glass/Ag/Sn precursor and sulfurized Ag-Sn-S thin films.

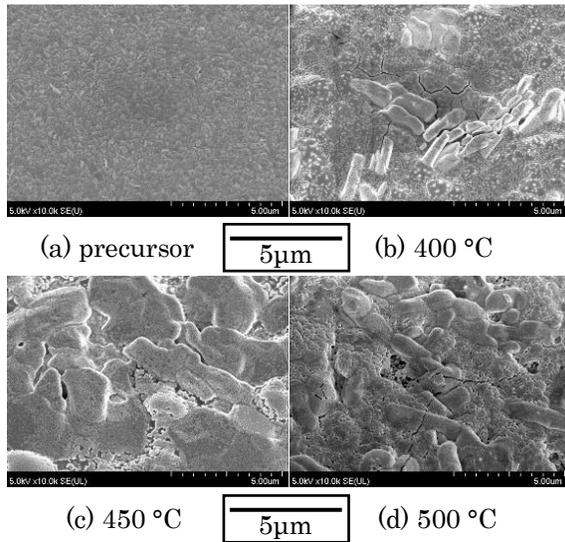


Fig.3 Surface morphology of glass/Ag/SnS precursor and sulfurized Ag-Sn-S thin films.

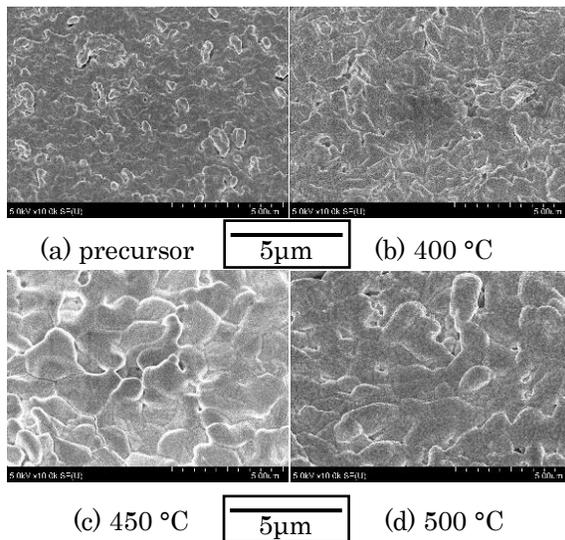


Fig.4 Surface morphology of glass/SnS/Ag precursor and sulfurized Ag-Sn-S thin films.

glass/Ag/Sn プリカーサを硫化処理することにより作製した薄膜の断面形態を Fig.5、glass/Ag/SnS プリカーサを硫化処理することにより作製した薄膜の断面形態を Fig.6、glass/SnS/Ag プリカーサを硫化処理することにより作製した薄膜の断面形態を Fig.7 に示す。Fig.5 より、450 °C では膜厚が他の温度と比べ厚くなっている。また、300 °C で硫化した膜は二層になっていた。これは硫化が不十分であったため、Ag が反応せずに残ってしまったと考える。450 °C 以降の膜はそれ以前の膜と比べてボイドが多い傾向がある。これは Sn 系の再蒸発によりできたものであると考える。Fig.6 より glass/Ag/SnS で

は、Fig.5 の glass/Ag/Sn と比べボイドが減少していることが確認できる。glass/SnS/Ag でも同じ傾向が得られたが、550 °C ではボイドが多くなる結果となった。これより、試料を Sn から SnS に変更することでボイドを減少させることができるが、550 °C ではボイドが多くなると思われる。

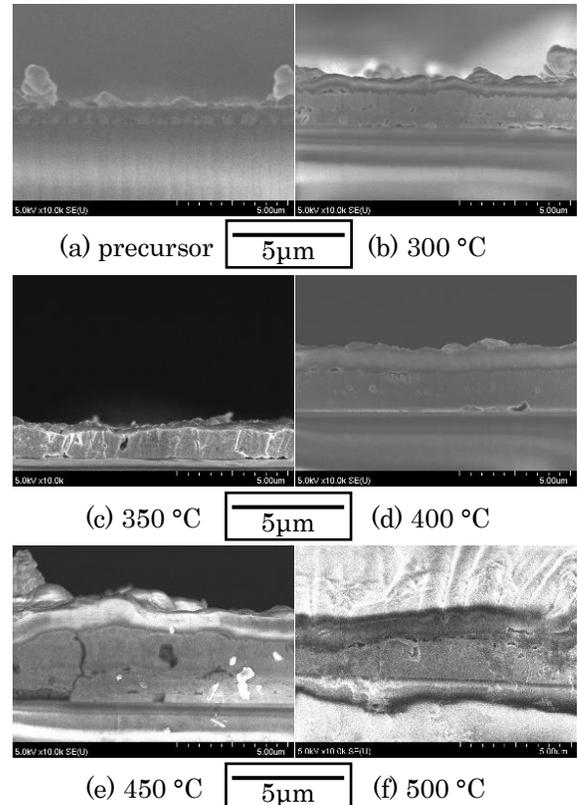


Fig.5 Cross-sectional form of glass/Ag/Sn precursor and Ag-Sn-S thin film prepared by sulfurizing glass/Ag/Sn precursor.

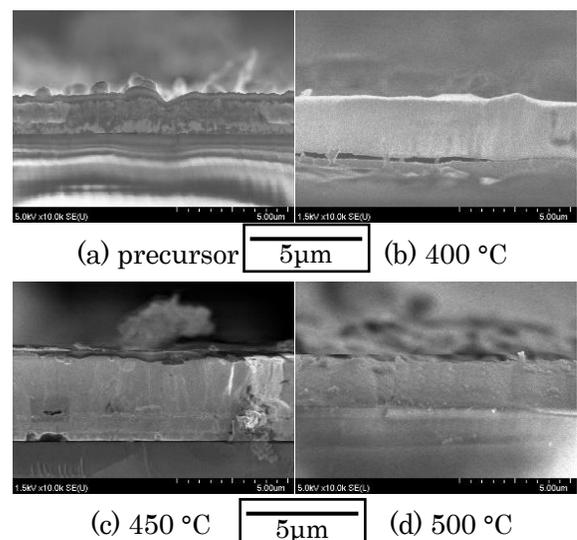


Fig.6 Cross-sectional form of glass/Ag/SnS precursor and Ag-Sn-S thin film prepared by sulfurizing glass/Ag/SnS precursor.

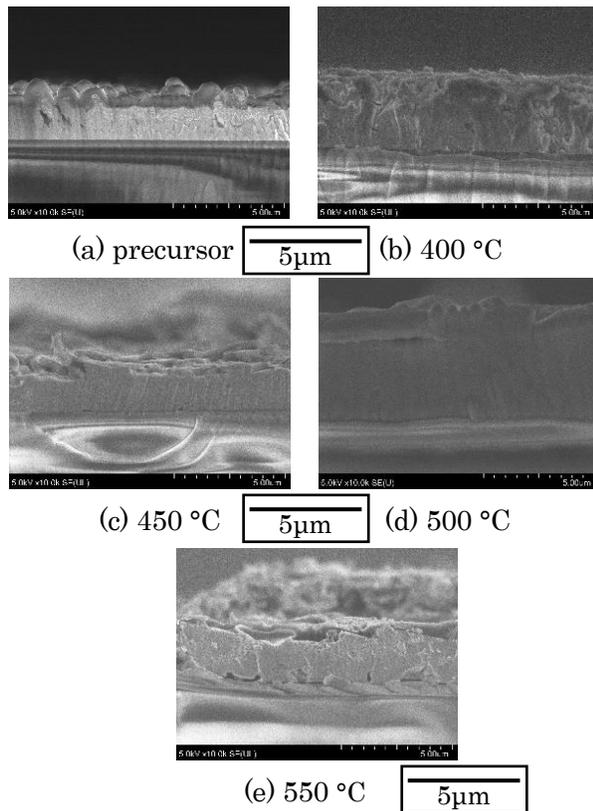


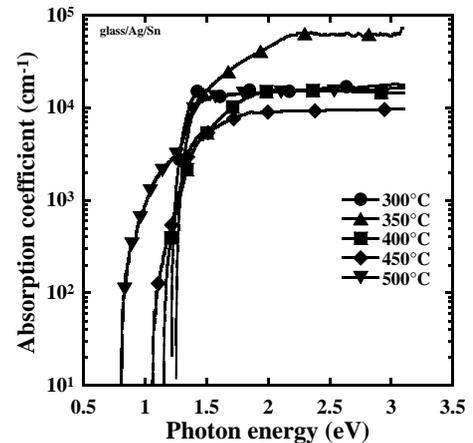
Fig.7 Cross-sectional form of glass/SnS/Ag precursor and Ag-Sn-S thin film prepared by sulfurizing glass/SnS/Ag precursor.

3.3 光学特性

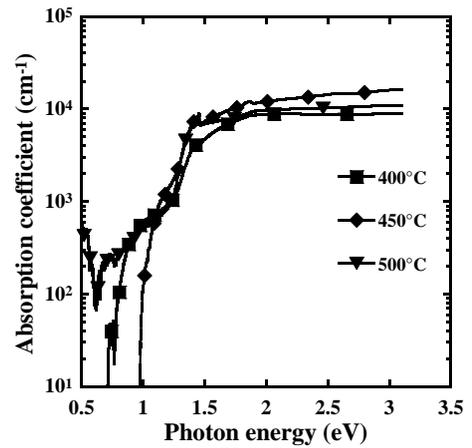
glass/Ag/Sn プリカーサを硫化処理することによって作製した薄膜の透過率は、波長が短くなるにつれて透過率が徐々に減少し、波長が 1000 nm 付近にて急激に減少していることが分かった。波長 1000 nm の光は約 1.24 eV のエネルギーをもつ粒子としても扱われることからバンドギャップが 1.24 eV 付近であると考えられる。反射率は、硫化温度が上がると反射率が減少する傾向が得られた。これは、硫化温度が低い場合では硫化が不十分であり、膜中に残っている金属により反射率が高くなるが、硫化温度が高くなると硫化が進むため反射率が減少するためと考える。透過率と反射率から計算した光吸収係数を Fig.8(a)、glass/Ag/SnS プリカーサを硫化処理することによって作製した薄膜の透過率と反射率から計算した光吸収係数を Fig.8(b)に、glass/SnS/Ag プリカーサを硫化処理することによって作製した薄膜の透過率と反射率から計算した光吸収係数を Fig.8(c)に示す。Fig.8 より、全ての膜で約 10^4 cm^{-1} 以上の光吸収係数を確認できた。また、glass/Ag/Sn を硫化した薄膜では、光吸収係数が急激に降下する位置が、硫化温度上昇に伴い低い値になる傾向がみ

られる。glass/Ag/SnS、glass/SnS/Ag では 2 回に分けて降下していることが分かる。

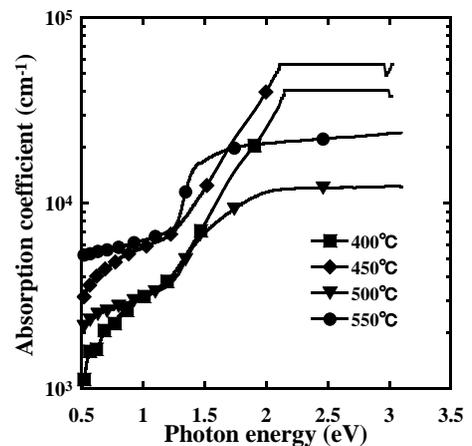
glass/Ag/SnS、glass/SnS/Ag における光吸収係数が二回にわたって下降している理由としては、glass/Ag/Sn と比べ全ての温度で SnS 結晶ができていることから、SnS の光吸収係数による影響であると考ええる。



(a) glass/Ag/Sn



(b) glass/Ag/SnS



(c) glass/SnS/Ag

Fig.8 Light absorption coefficient of Ag-Sn-S thin film

また、光吸収係数から $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ グラフを描くことによってバンドギャップを推定したグラフを Fig.9 に示す。Fig.9 より、バンドギャップは、約 1.1~1.34 eV であった。また、glass/Ag/SnS を硫化した膜のバンドギャップは約 1.24~1.29 eV であり、文献値である Ag_2SnS_3 のバンドギャップ 1.26 eV に近い値であった。

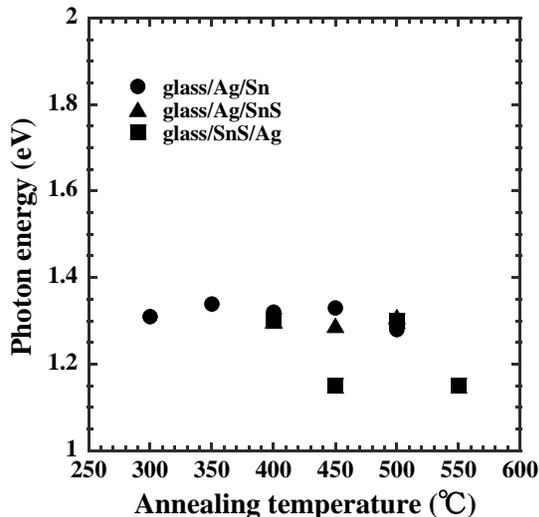


Fig.9 Band gap of Ag-Sn-S thin film.

4 結論

作製した Ag-Sn-S 薄膜の X 線回折より得られた結晶構造は、 Ag_8SnS_6 結晶、 Ag_2SnS_3 結晶が主なピークが確認できた。また、試料に SnS を使用することでボイドを減少させることができると分かった。バンドギャップは太陽電池の理想的なバンドギャップ 1.4 eV に近い約 1.1~1.34 eV となった。しかし、薄膜は複数の結晶構造からなり、単層の膜は得られなかった。また、光吸収係数が約 10^4 cm^{-1} であった。この値は、現在主流な化合物系太陽電池と近く、新たな太陽電池材料として期待できる。これらのことから、更なる膜の改善と作製方法の検討が必要である。

参考文献

- 1) Mitsuki Nakashima, Junya Fujimoto, Toshiyuki Yamaguchi and Masanobu Izaki: Cu_2SnS_3 thin-film solar cells fabricated by sulfurization from NaF/Cu/Sn stacked precursor, Applied Physics Express, 8, (2015) p.042303.
- 2) SOLAR FRONTIER Press Release, December 8,

2015.

- 3) Mitsutaro Umehara, Yasuhiko Takeda, Tomoyoshi Motohiro, Takenobu Sakai, Hiroki Awano and Ryosuke Maekawa: $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ ($x = 0.17$) Thin-Film Solar Cells with High Conversion Efficiency of 6.0%, Applied Physics Express, 6, (2013), p.045501.
- 4) A.O. Fedorchuk, O.Ye. Zhbakov, G. Lakshminarayana, I.V. Kityk, Y. Tokaichuk, G.L. Myronchuk, G.Ye. Davydyuk, O.V. Yakymchuk, O.V. Parasyuk: Synthesis and spectral features of Ag_2SnS_3 crystals, Materials Chemistry and Physics, 135, (2012) pp.249-253.
- 5) Lin-Ya Yeh, Kong-Wei Cheng, Preparation of chemical bath synthesized ternary Ag-Sn-S thin films as the photoelectrodes in photoelectrochemical cell, Journal of Power Sources, 275, (2015) pp.750-759.