

## Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 薄膜太陽電池における高効率化の検討

内村友宏<sup>1</sup>・荒木秀明<sup>2</sup>・中村重之<sup>3</sup>・赤木洋二<sup>4</sup>

### Investigation of high efficiency in Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> thin film solar cells

UCHIMURA Tomohiro<sup>1</sup>, ARAKI Hideaki<sup>2</sup>, NAKAMURA Shigeyuki<sup>3</sup>, and AKAKI Yoji<sup>4</sup>

(Accepted September 27, 2021)

**Abstract** In this study, we investigated the effect of H<sub>2</sub>S concentration on Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (CTS) thin films and the film thickness of CdS buffer layer to further improve conversion efficiency. CTS thin films were fabricated by sulfurization of Cu/Sn/glass stacked precursors deposited by a vacuum evaporation. After deposition, the precursor was crystallized by annealing in H<sub>2</sub>S atmosphere for 20 minutes at 500 °C. The H<sub>2</sub>S concentration was changed from 2 to 6%. From Hall effect measurement, the highest mobility and lowest carrier density were obtained at the H<sub>2</sub>S concentration of 2%. For examination of CdS thickness, thin films were prepared by changing deposition time from 10 to 16 minutes using the chemical bath deposition method. The highest conversion efficiency of 1.16% was obtained at for 14 minutes. It is considered that the leakage current decreased due to the increase in film thickness.

**Keywords** [ Thin film solar cells, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, Vacuum evaporation, H<sub>2</sub>S annealing ]

#### 1 序論

持続可能な低炭素社会の実現に向け、太陽光発電への期待はますます高まっており、2050年には現在の約10倍である数TW(テラワット)の年間導入量になると予測されている。しかし、現在主流である結晶シリコン太陽電池の高い生産コストや原料枯渇の可能性を考えると、この要求に応えることは難しい。そこで近年、化合物薄膜太陽電池が注目を集めている。化合物薄膜太陽電池は、薄膜化が可能な光吸収係数の大きな材料を利用するため省資源で、製造コストも安く、化合物の組み合わせによって原料コス

トを安くできるという特徴を持っている。現在製品化されているものとしては Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> (CIGS) や CdTe があるが、それらは希少金属の In、Ga、Se、Te、有毒元素の Cd、Te を使用しており、安定供給や環境負荷の面で不安がある。このような背景から本研究室では、将来の大規模導入を見据え、希少金属や有毒元素を使用しない Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (CTS) 半導体に注目している。この材料は、10<sup>4</sup>cm<sup>-1</sup>以上の高い光吸収係数と 0.93eV のバンドギャップを有していることから<sup>1)</sup>、2 接合タンデム型太陽電池のボトム層としての使用が期待されている。例えば、CTS をボトム層に、Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>(CZTS)をトップ層に用いた場合、

1 東北大学工学研究科 Graduate School of Engineering, Tohoku University

2 長岡工業高等専門学校物質工学科 Department of Materials Engineering, National Institute of technology(KOSEN), Nagaoka College

3 津山工業高等専門学校総合理工学科 Department of Integrated Science and Technology, National Institute of technology(KOSEN), Tsuyama College

4 都城工業高等専門学校電気情報工学科 Department of Electrical and Computer Engineering, National Institute of technology(KOSEN), Miyakonjo College

理論変換効率は 40%以上であり<sup>2)</sup>、高効率・低コスト・低環境負荷の太陽電池が実現可能となる。しかしながら、CTS 薄膜太陽電池の最高変換効率は 5.1%と低く<sup>3)</sup>、実用化のためには 10%以上変換効率を向上させる必要がある。この低い変換効率の要因としては、結晶粒径が小さいこと、蒸気圧の高い SnS の再蒸発などによるボイドの形成、表面荒さが大きいこと等が挙げられる<sup>4)</sup>。

そこで我々は、更なる膜の高品質化を狙うために、H<sub>2</sub>S ガスを利用した熱処理を行うことで硫化及びアニールを行う、H<sub>2</sub>S アニールに着目した。このアニールの特徴としては、抜けやすい S 原子を一定量供給できること、固体硫黄を使った硫化に比べて省資源であることが挙げられる。このような特徴を有していることから CIGS の製造プロセスにも使用されている<sup>5)</sup>。さらに、化学浴体積(CBD)法による CdS 薄膜の成膜条件は、CTS 薄膜の表面形態と密接に関係しており、CTS 薄膜の成膜条件にあった CdS 薄膜の成膜条件を検討する必要がある。

よって、本研究では、H<sub>2</sub>S 濃度を変化させることで CTS 薄膜の高品質化を狙うとともに、CdS 薄膜の膜厚の最適化を行うことで、更なる高効率化を目指すことを研究目的とした。

## 2 実験

### 2.1 CTS 薄膜における H<sub>2</sub>S 濃度の検討

基板温度を Cu、Sn とともに室温とし、真空蒸着法により Cu/Sn/glass プリカーサを成膜した。この時、蒸着時の仕込み組成比を Cu/Sn=1.75 とした。その後、作製したプリカーサ膜を N<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>S の混合ガス雰囲気中で 500°C、20 分間アニールを行い、CTS 薄膜を作製した。この時、混合ガス中の H<sub>2</sub>S 濃度を 2、4、6%と変化させることで H<sub>2</sub>S 濃度に対する CTS 薄膜の結晶の品質を検討した。

### 2.2 CdS 薄膜における膜厚の検討

CdS 薄膜における膜厚の検討を行うため、glass/Mo/Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>/CdS/ZnO:Al/Al 構造の太陽電池を作製し、その影響を調べた。Mo 付き glass 基板に、電子ビーム蒸着により glass/Mo/Sn/Cu プリカーサ膜を成膜し、S 粉末と共に 570°C で 2 時間のアニールを行うことで CTS の成膜を行った。その後、CdS 薄膜は化学浴堆積(CBD)法、Al 添加 ZnO は RF スパッタリング法、Al 電極は真空蒸着法より作製を行った。ここで、CdS の成膜時間を 10、12、14、16 分とし、膜厚を変化させた。

### 2.3 評価方法

作製した薄膜の結晶構造をリガク SmartLab X線回折(XRD)装置、表面形態を日立 SU8020 走査型電子顕微鏡(SEM)、元素マッピング・組成分析を BRUKER QUANTAX FlatQUAD 5060 エネルギー分散型 X線分析装置(EDS)、電気的特性を Nanometrics HL5500 ホール効果測定装置にて評価を行った。さらに、デバイスの太陽電池特性を JASCO YQ-250BX ソーラーシミュレータ(AM1.5 100mW/cm<sup>2</sup>)、外部量子効率を分光計器 SML-250J 分光感度測定装置(波長範囲 : 300~1400nm)にて評価を行った。

## 3 実験結果と考察

### 3.1 CTS 薄膜における H<sub>2</sub>S 濃度の検討

Fig. 1 に異なる H<sub>2</sub>S 濃度で作製した CTS 薄膜の XRD パターンを示す。全ての H<sub>2</sub>S 濃度で単斜晶構造 CTS に帰属される回折ピークと SnS 結晶に帰属される回折ピークが確認された。また、6%では、unknown ピークも確認された。Fig. 2 に H<sub>2</sub>S 濃度を変化させた時の CTS と SnS の第一ピーク強度を示す。H<sub>2</sub>S 濃度を増加させると、CTS ピーク強度は減少し、SnS ピーク強度は増加する結果となった。これは、H<sub>2</sub>S 濃度増加によって、Sn と S の反応がさらに増加し、SnS の異相形成に繋がっていると考える。結果的に、H<sub>2</sub>S 濃度 2%において最も SnS ピーク強度が減少し、単相に近い薄膜が得られた。

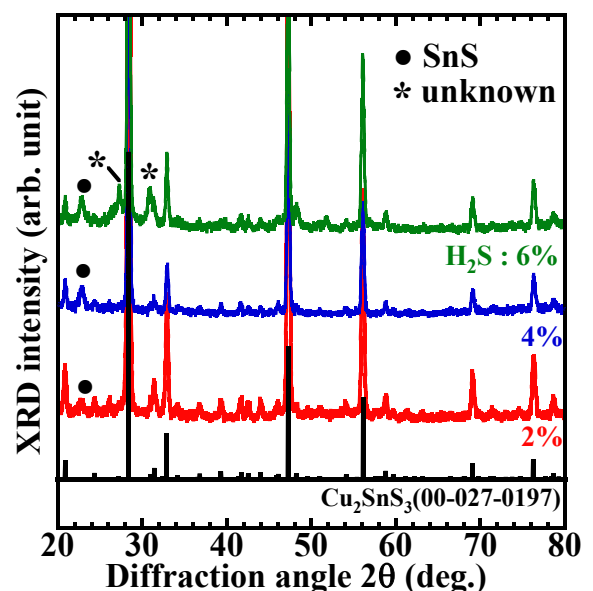


Fig. 1 XRD patterns of CTS thin films prepared at different H<sub>2</sub>S concentrations

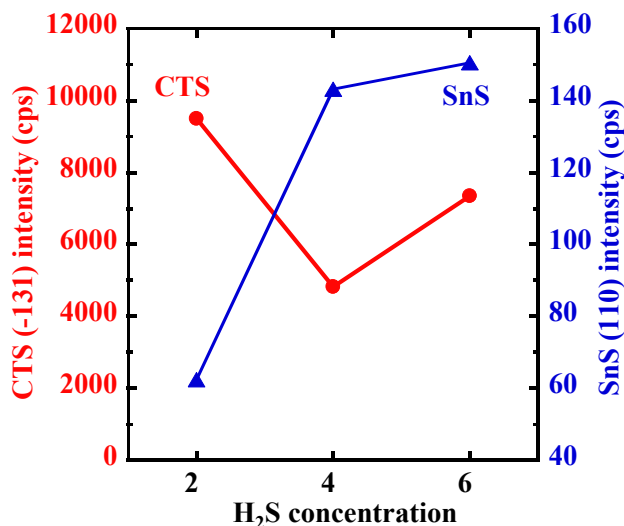


Fig. 2 CTS (-133) and SnS (110) intensity of CTS thin films prepared at different H<sub>2</sub>S concentrations

Fig. 3 に H<sub>2</sub>S 濃度を変化させた時の組成比を示す。H<sub>2</sub>S 濃度の増加によって、Sn および S 組成は減少し、Cu 組成は増加するという結果になった。この結果より、アニール中の H<sub>2</sub>S 濃度の増加は、膜中の S 組成の増加に繋がらないということが分かった。また、Sn と S 組成が減少していることから、H<sub>2</sub>S 濃度の増加により、SnS 蒸発が増加していると考えられる。さらに、プリカーサ時の Cu/Sn 比は 1.75 であるのに対し、アニール後の全ての薄膜で Cu/Sn 比は 2 以上となった。

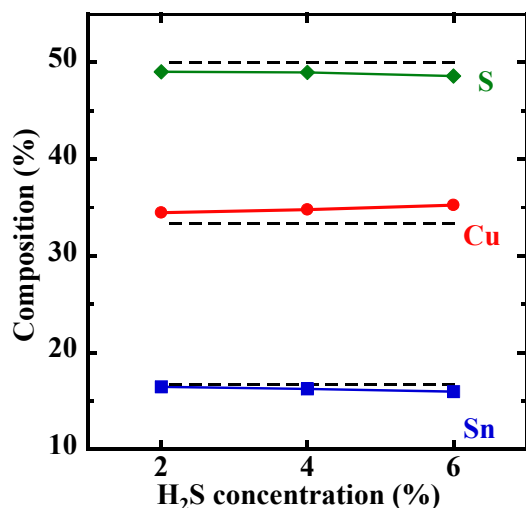
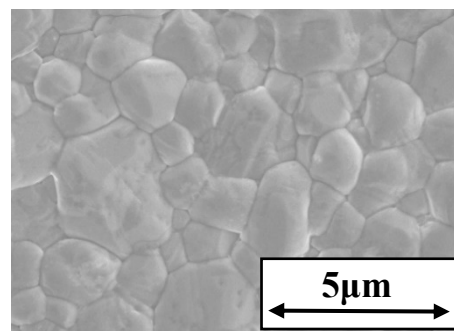


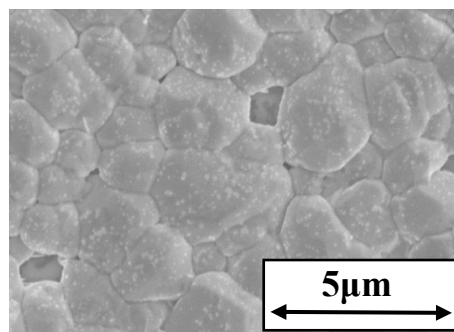
Fig. 3 Composition of CTS thin films prepared at different H<sub>2</sub>S concentrations

Fig. 4 に異なる H<sub>2</sub>S 濃度で作製した CTS 薄膜の表面形態を示す。全ての H<sub>2</sub>S 濃度において 1~2.5μm 程度の粒径が得られ、変換効率 5.1% を達成している薄膜の結晶粒径よりも 2 倍以上の結晶を得ることが

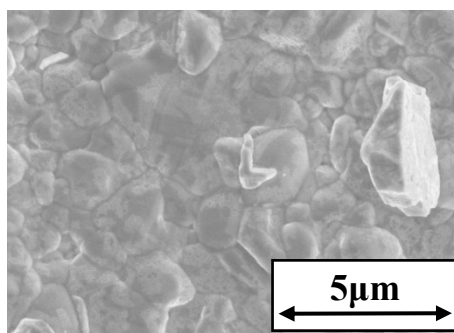
出来た<sup>4)</sup>。この結果より、H<sub>2</sub>S アニールが固体硫黄を使ったアニールに比べて結晶成長に効果的であることが分かった。特に 2% では、密で平坦な膜が形成されており、小さい結晶粒と表面の荒さを改善することが出来た。しかしながら、4% では、SnS の再蒸発によって形成されたものだと考えられる多数のボイドが確認され、6% にすると、ボイドに加えて異相に起因したと考えられるものも確認された。



(a) 2%



(b) 4%



(c) 6%

Fig. 4 Surface SEM images of CTS thin films prepared at different H<sub>2</sub>S concentrations

Fig. 5 に H<sub>2</sub>S 濃度を変化させた時の電気的特性を示す。H<sub>2</sub>S 濃度を増加させると、キャリア密度は増加し、移動度は減少する傾向が見られた。2、4% において、キャリア密度は  $2\sim 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  であり、変換効率 2.9% を達成している薄膜と同等の結果となった<sup>6)</sup>。また、6% にすると、キャリア密度は 1 桁増加し、比較的高いキャリア密度になった。これは、XRD

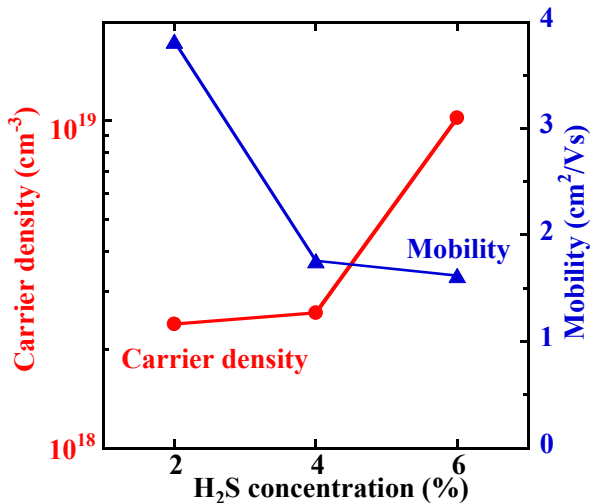


Fig. 5 Carrier density and mobility of CTS thin films prepared at different H<sub>2</sub>S concentrations

や表面 SEM 像で観察された異相により増加したと考える。さらに、2%の時の移動度は、変換効率 2.9% を達成している薄膜に比べて 5 倍以上大きい結果となった<sup>6)</sup>。これは、大粒径でボイドのない薄膜を得られたことが要因だと考える。結果的に、2%において適切なキャリア密度と高い移動度が実現でき、高品質な膜が得られたと考える。

### 3.2 CdS 薄膜における膜厚の検討

Fig. 6 に CdS 薄膜の成膜時間を変化させて作製した太陽電池デバイスの断面元素マッピングを、Fig. 7

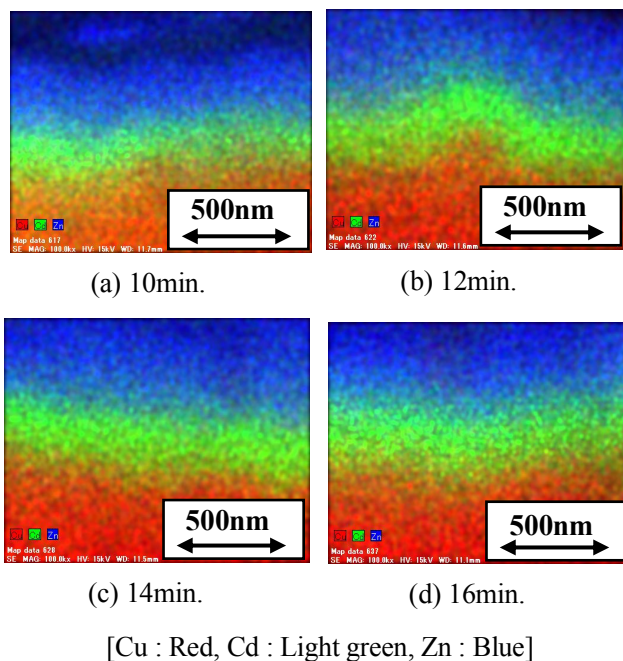


Fig. 6 Cross sectional mapping of CTS thin film solar cells with varying deposition time of CdS thin films

に断面元素マッピングから推定した CdS 薄膜の膜厚を示す。断面元素マッピングより、CdS 薄膜は荒い CTS 薄膜の表面を覆うように形成されていることが確認できた。また、成膜時間を長くすると、膜厚は顕著に増加しており、成膜時間による膜厚制御が可能であることが分かった。

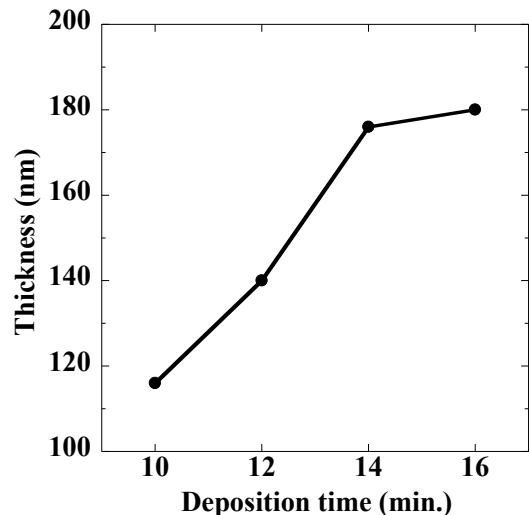


Fig. 7 Cross sectional mapping of CTS thin film solar cells with varying deposition times of CdS thin films

Fig. 8 に CdS 薄膜の成膜時間を変化させて作製した太陽電池デバイスの I-V 特性を、Fig. 9 に太陽電池特性を示す。成膜時間を長くすると、変換効率は向上する傾向が見られ、14 分の時に最も高い変換効率 1.16% が得ることができた。しかし、16 分にすると変換効率は減少した。この時、10~14 分の成膜時間によって最も変化が見られたパラメータは開放電圧と曲線因子であり、短絡電流密度は大きな変化

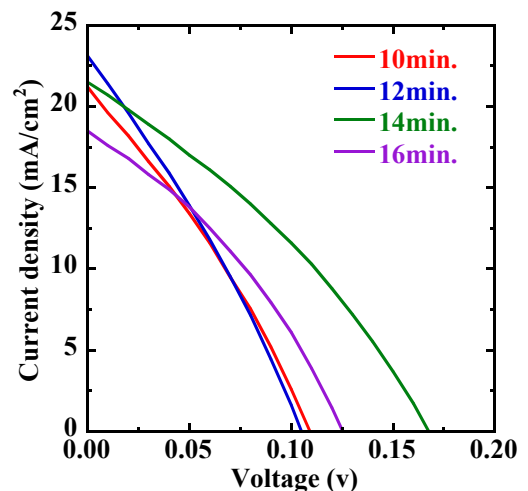


Fig. 8 I-V curve of CTS thin film solar cells with varying deposition times of CdS thin films

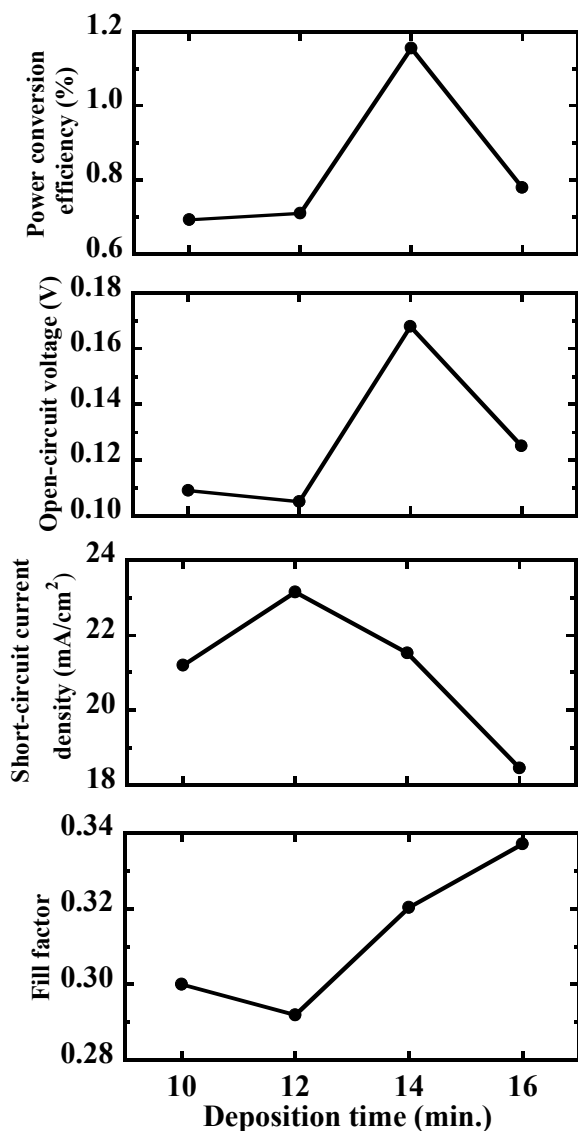


Fig. 9 Device performance of CTS thin film solar cells with varying deposition times of CdS thin films

は見られなかった。これは、膜厚が厚いことで、漏れ電流が流れるのを防いだことが要因であると考えられる。漏れ電流に影響する並列抵抗を計算すると、10分では  $37.9\Omega$  であり、14分では  $64.3\Omega$  と2倍近く増加していた。並列抵抗が大きいほど漏れ電流は小さくなるため、膜厚増加によって漏れ電流が減少していることが裏付けられた。しかしながら、16分では並列抵抗が14分の時と変わらないが、変換効率が減少する結果になった。これは、成膜時間が長いことでCTS内にCdが拡散し、再結合中心になったことで少数キャリア拡散長が減少したと考えている。

Fig. 10 に CdS 薄膜の成膜時間を変化させて作製した太陽電池デバイスの外部量子効率を示す。10分から14分と成膜時間を増加させると、500~1300nmの広い波長範囲で外部量子効率が徐々に改善した。

しかしながら、16分にすると低下した。この結果は、太陽電池特性の結果と一致しており、成膜時間が外部量子効率に影響を及ぼすことが分かった。

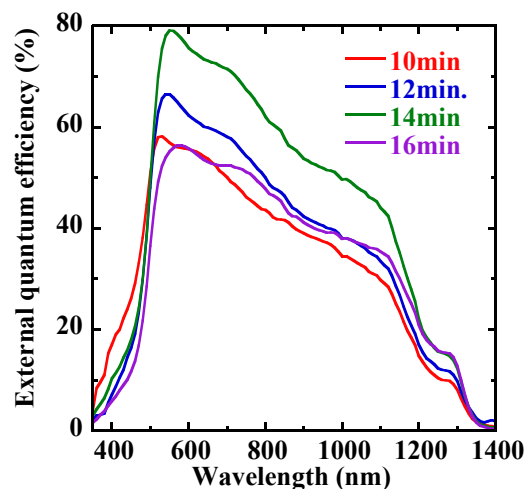


Fig. 10 EQE of CTS thin film solar cells with varying deposition times of CdS thin films

#### 4 まとめ

CTS 薄膜の更なる高品質化を狙うために、H<sub>2</sub>S 濃度が薄膜に与える影響について調査した。XRD より、H<sub>2</sub>S 濃度 2%において、SnS ピーク強度が最も減少し、単相に近い薄膜が得られた。組成分析より、H<sub>2</sub>S 濃度増加に伴い、S および Sn 組成が減少し、Cu 組成が増加したことから、SnS 蒸発が顕著に増加している可能性があることが分かった。表面形態より、全ての薄膜において1~2.5 $\mu$ m程度の粒径が得られ、最高変換効率を達成している薄膜よりも2倍以上の粒径を得ることが出来た。ホール効果測定より、2%において、高い変換効率を達成している薄膜のキャリア密度と同等の値が得られる一方で、5倍以上の高い移動度が実現できた。これは、大粒径でポイドのない薄膜が得られたことが要因だと考える。これらの結果から、H<sub>2</sub>S 濃度を2%において最も高品質な薄膜を得ることができた。

また CTS 太陽電池の更なる高効率化にむけて、CdS の成膜時間を変化させ、膜厚の検討を行った。その結果、成膜時間14分において最も高い変換効率1.16%が得られた。これは、膜厚増加によって漏れ電流が抑制された結果、曲線因子と開放電圧が改善され変換効率向上に繋がったと考える。

#### 参考文献

1) Titilayo A. Kuku, Olaosebikan A. Fakolujo:

- Photovoltaic characteristics of thin films of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  
Solar Energy Materials, 16, 199-204 (1987)
- 2) S. P. Bremner, M. Y. Levy, C. B. Honsberg : Analysis of tandem solar cell efficiencies under AM1.5G spectrum using a rapid flux calculation method, PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS, 16, 225-233 (2008)
  - 3) Jakapan Chantana, Kanta Tai, Haruki Hayashi, Takahito Nishimura, Yu Kawano, Takashi Minemoto : Investigation of carrier recombination of Na-doped  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  solar cell for its improved conversion efficiency of 5.1%”, Solar Energy Materials & Solar Cells, 206, 110261 (2020)
  - 4) Vasudeva Reddy Minnam Reddy, Mohan Reddy Pallavolua, Phaneendra Reddy Guddetib, Sreedevi Gedia, Kishore Kumar Yarragudi Bathal Reddy, Babu Pejjaia, Woo Kyoung Kima, Thulasi Ramakrishna Reddy Kotteb, Chinho Parka : Review on  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , and  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  thin films and their photovoltaic performance, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 76, 39-74 (2019)
  - 5) 中田時夫、日刊工業新聞社、CIGS 太陽電池の基礎技術、p106
  - 6) Naoya Aihara, Hideaki Araki, Akiko Takeuchi, Kazuo Jimbo, Hironori Katagiri : Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin films by sulfurization of evaporated Cu-Sn precursors for solar cells, physic status solidi c, 10, 1086-1092 (2013)