

硫化法による SnS 薄膜成長と SnS 太陽電池の試作

Growth of SnS thin films by Sulfurization for SnS solar cells.

東京理科大学 総合研究機構/理工学部

平松昂、久富一真、永易京、森賢志、平野卓三、清水翼、杉山睦

T. Hiramatsu, K. Hisatomi, H. Nagayasu, S. Mori, T. Hirano, T. Shimizu and M. Sugiyama

Research Institute for Science and Technology /

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

Abstract Tin monosulfide (SnS) has the potential to be used as a low-cost absorber material for applications in thin film photovoltaic solar cells. Sn precursors, deposited on soda-lime glass substrates using RF sputtering, were sulfurized by S vapor at 150~540°C. Single-phase-SnS thin films were obtained by sulfurization higher than 350°C. We fabricate SnS-related solar cells conversion efficiency of 1.4%.

1. はじめに

現在、太陽電池材料として Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)や Cu₂ZnSnS₄(CZTS)の実用化及び研究開発が進んでいる。これらは太陽電池に適した光吸収係数と禁制帯幅を持つが、CIGS は希少金属 In, Ga や有害元素 Se を含む。また CZTS は 4 元化合物であるため組成制御が困難である。一方、SnS は高い光吸収係数(>10⁴)と太陽電池に適した禁制帯幅 [1]を持ち、原料が地殻中に豊富に存在し、環境負荷が少なく、2 元化合物であるために組成制御が容易である。そのため、次世代太陽電池材料として期待されている。しかし、SnS 太陽電池における世界最高変換効率は 2.4% [2]に留まっている。その要因は SnS の諸物性に未解明な部分が多いということにある。そこで我々は、S 粉末を用いた低コストで工業的な硫化法 [2]における SnS 薄膜の成長過程の調査、SnS 太陽電池のバンドアライメントの検討 [3]、PL 測定等を用いた SnS 薄膜の欠陥の調査 [4]と 3 つのコンセプトにおいて研究を行ってきた。今回は硫化法における SnS の成長過程の調査について報告する。

2. 実験方法

RF マグネトロンスパッタ法によりソーダライムガラス基板の上に Sn を 600nm 程度堆積させ Sn プレカーサとした。その後、S 源として S 粉末を加熱、気化させ、N₂ ガスフローに乗せ Sn プレカーサをアニールし SnS を成長させた。硫化条件は、硫化時間 0~40 分、硫化温度 200~540°C と変化させた。得られた試料について XRD 測定、SEM 観察及び EDX 測定を行った。

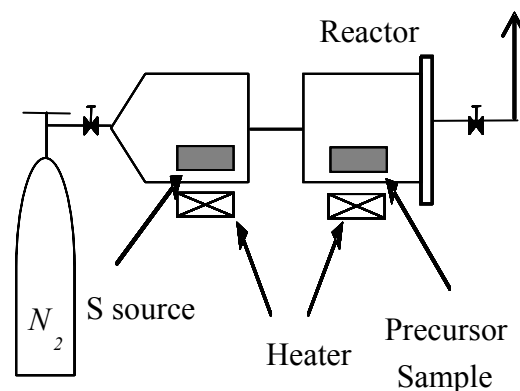


Fig.1 Schematic diagram of sulfurization equipment.

3. 実験結果及び考察

硫化温度に対するSnSの成長過程

Fig.2 に XRD パターンを基に作成した、S-rich 下における SnS 系薄膜の硫化温度に対する成長メカニズムを示す。低温成長では、緩やかな固相成長により SnS が成長する。高温成長になると異相である、 SnS_2 、 Sn_2S_3 から S の脱離を介し、SnS が成長する。よって S-rich 下では、異相が混在してしまうという問題がある。

Fig.3 に硫化温度 350°C における S 流量に対する SnS 系薄膜の XRD パターンを示す。S 流量減少に伴う、異相の成長の抑制が確認できる。

また、Fig.4 に硫化温度 350°C における S 流量に対する SnS 系薄膜の表面 SEM 像を示す。S 流量の減少に伴う、表面平坦性の改善が見られた。以上より、S 供給量が、成長する SnS 系化合物に影響を与え、またその相の制御が可能であると考えられる。

4. 結論

SLG 基板上に RF マグネトロンスパッタ法を用いて堆積した Sn 薄膜をドライプロセスによる硫化法を用い、SnS 薄膜を成長

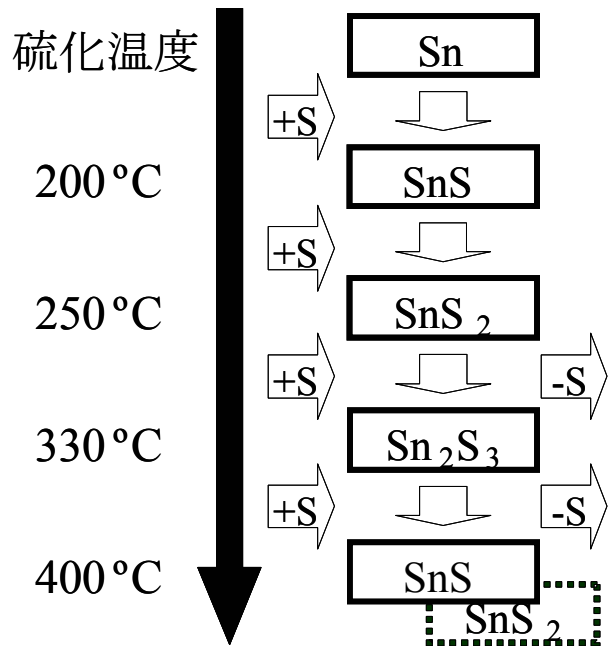


Fig.2 Schematic diagram of the reaction pathways of SnS as a function of sulfurization temperature.

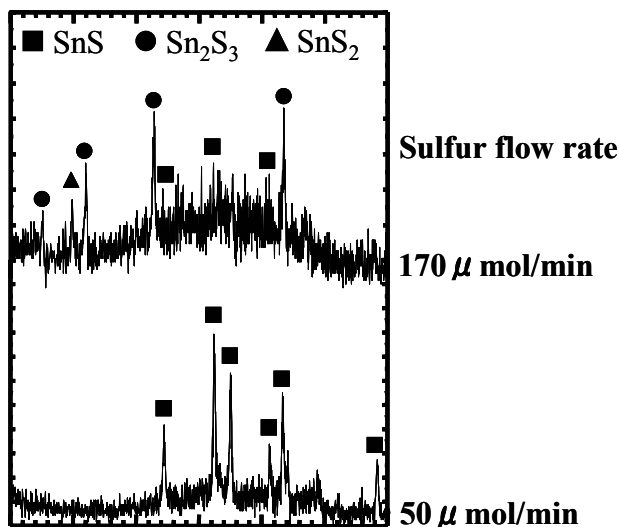
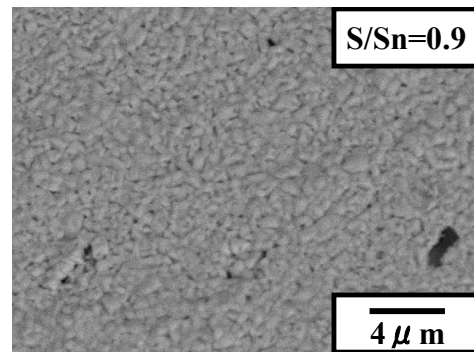
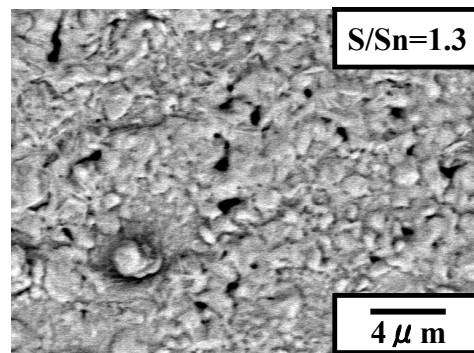


Fig.3 XRD patterns of sulfurized Sn precursors as a function of Sulfur flow rate.



(a) $50 \mu\text{mol/min}$



(b) $170 \mu\text{mol/min}$

Fig.4 SEM image of SnS-related thin films grown by sulfurization of Sn precursor at (a) $50 \mu\text{mol}$ and (b) $170 \mu\text{mol}$ and (b) 350°C .

した。SnS は,S-rich 下においては、SnS₂、Sn₂S₃ を介し、成長すると考えられる。また、S 流量制御により、成長する SnS 系化合物の相の制御が可能であると考えられる。

謝辞

本研究の一部は、東京理科大学 総合研究機構先端デバイス研究部門、太陽光発電研究部門、およびグリーン&セーフティー研究センターの援助を受けた。

参考文献

[1] J.Vidal, S.Lany, M.d'Avezac, A.Zunger, A.Zakutuyev, J.Francis and J.Tate, Appl. Phys. Lett. **100**, 032104 (2012).

[2] P. Sinsermsuksasui, K.Hartman, S.B.Kim, J.Heo, L.Sun, H.H.Prak, R.Chakraborty, T.Buonassisi and R.G.Gordon, Materials Research Society(MRS) 2012 Fall Meeting, Symposium E: Photovoltaic Technologies–Materials, Devices, and Systems, Boston, MA, USA, Nov.26-30 (2012) E19.54 (poster).

[3] M.Sugiyama, Y.Murata, T.Shimizu. K.Ramya, C.Venkataiah, T.Sato and K.T.R.Reddy, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 05FH03 (2011).

[4] T.Hiramatsu, T.Hirano and M.sugiyama, 2012 年(平成 24 年)秋季 第 73 回応用物理学会術講演会 於愛媛大学 13a-H8-17 2012-9-11~14.