

# Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 薄膜太陽電池特性の Cu/Sn 組成比依存性

Dependence of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-based thin film solar cell properties on Cu/Sn composition ratio

(1) 長岡工業高等専門学校

(2) 独立行政法人科学技術振興機構, さきがけ

栗飯原直也<sup>(1)</sup>, 豊永詞<sup>(1)</sup>, 荒木秀明<sup>(1,2)</sup>, 神保和夫<sup>(1)</sup>, 片桐裕則<sup>(1)</sup>

Naoya Aihara<sup>(1)</sup>, Kotoba Toyonaga<sup>(1)</sup>, Hideaki Araki<sup>(1,2)</sup>, Kazuo Jimbo<sup>(1)</sup>, Hironori Katagiri<sup>(1)</sup>

(1) Nagaoka National College of Technology

(2) Japan Science and Technology Agency, PRESTO

**Abstract** Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (CTS) is formed from non-toxic materials that are abundant in Earth's crust and other low-cost elements. In this study, we examined the dependence of the electrical and photovoltaic properties of CTS thin films on the Cu/Sn composition ratio at different sulfurization temperatures. The device using the CTS thin films in the Cu-rich side exhibited no photovoltaic effect, whereas a relatively high conversion efficiency was obtained in the Cu-poor side. This is due to a low electrical resistivity found in the samples with a Cu-rich compositions and thus affecting the electrical properties.

## 1. はじめに

Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>(CTS) は I<sub>2</sub>-IV-VI<sub>3</sub> 族の三元化合物半導体であり, 安価で地殻中に豊富に存在する汎用無毒性材料で構成される. 加えて 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> 以上の光吸収係数と 0.93-1.77 eV のバンドギャップが報告されており, 単説型薄膜太陽電池の光吸収層としては適切な物性を有している. CTS を光吸収層とした太陽電池素子としては, 1987 年, ショットキー接合による太陽電池素子において 0.11%<sup>[1]</sup>の変換効率が報告された. 近年では, スーパーストレート型の CTS 薄膜太陽電池において 1.97%<sup>[2]</sup>の報告や, 電解めっきプリカーサの硫化により CTS 薄膜を形成し, サブストレート型の太陽電池素子を作製することで変換効率 0.54%<sup>[3]</sup>の報告が成されている. 本研究室でも CTS を光吸収層としたサブストレート型の太陽電池素子において, 既に 2.92%の変換効率を報告している<sup>[4]</sup>. 本研究では, 異なる硫化温度で作製した CTS 薄膜に対する電気的特性と光電変換特性の Cu/Sn 組成比依存性について評価した.

## 2. 実験方法

Cu-Sn 合金ターゲットを用いて, 電子ビーム蒸着法によりソーダライムガラス(SLG)基板上と Mo コート SLG(SLG/Mo)基板上にプリカーサを作製した. 蒸着条件は 2.0×10<sup>-4</sup> 以下まで真空排気後, 成膜圧力 6.0×10<sup>-4</sup> Pa 以下, 基板加熱温度 150 °C とした. Cu/Sn 組成比はターゲットの組成比を変化させることで制御した. 得られたプリカー

サは固体硫黄(99.9999%)と共に石英製カプセルへ入れ、電気炉中の石英管内に置き加熱・硫化することでCTS薄膜を作製した。硫化条件は真空引きをせずにN<sub>2</sub>パージ後、室温から昇温速度10°C/min、到達、保持温度を560, 580°Cの2パターン、保持時間2時間、N<sub>2</sub>ガス流量20 sccmとした。加熱後は自然冷却した。SLG基板上的CTS薄膜に対してホール測定による電気的特性の測定を行った。SLG/Mo基板上的CTS薄膜に対して化学浴堆積法によりCdSバッファ層を、rfスパッタ法によりZnO:Al窓層を堆積後、抵抗加熱真空蒸着法によりAl楕形上部電極を形成することでSLG/Mo/CTS/CdS/ZnO:Al/Al構造の太陽電池素子を作製した。その後、ソーラーシミュレーターを用いて25°C, AM1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>, 照射下での電流密度-電圧(J-V)特性を測定した。

### 3. 結果および考察

Table 1に硫化後のCTS薄膜に対する蛍光X線分析(XRF)による組成比を示す。CTSの化学両論組成に対してCu-poor, Cu-richの2パターンを作製した。またすべてのサンプルにおいてS/Metalが1に近いことから硫化は適切に行われたといえる。Figure 1にX線回折(XRD)パターンを示す。Cu-poor側においてCu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>の単斜晶構造(PDF #04-010-5719)に帰属するピークが観察されたが、Cu-rich側においてメインピークの高角度側へのシフトが観察された。またCu-poor側において14.5°, 34°, 49.5°付近に帰属できなかった異相のピークが存在する。これらは硫化時に石英管内に残留した酸素が反応し生成した酸化物の可能性もある。Figure 2に走査型電子顕微鏡(SEM)による硫化後の表面と断面形態を示す。全サンプルにおいて観察される空隙や結晶間の細孔は、Sn系硫化物の昇華が激しく生じたためだと考えられる。Cu-poor側においてCu-rich側の微細な結晶と比較して結晶粒が明瞭であった。またCu-poor側の表面形態は、560°Cと比較して580°Cにおける結晶粒径が増大しており、断面形態においても1-2 μm程度の結晶が観察された。

Figure 3に得られたCTS薄膜の光学特性を $(ah\nu)^2-h\nu$ プロットによって示す。全てのサンプルにおいて可視光域において10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>以上の光吸収係数を示した。またCTSを直接遷移型の半導体と仮定した場合、外挿により0.92 eV付近の弱い光吸収の後に0.99 eVまたは0.95 eV付近の光吸収を示したが、Cu-rich側では光吸収端が確認できなかった。Table 2に組成比と硫化温度に対する電気的特性、光電変換特性を示す。光起電力特性のCu/Sn比依存性については、Cu-poor側において2%以上の変換効率が得られたが、Cu-rich側において起電力を殆ど示さなかった。これはホール測定により観察されたCu-rich側におけるCTS薄膜の低抵抗化により短絡したためだと考えられる。

### 4. 結論

電子ビーム蒸着法により作製したCu-Sn合金プリカーサの硫化によりCTSの化学両論組成に対してCu-poor側, Cu-rich側と2パターンのCTS薄膜を作製した。XRDよりCu-poor側においてCu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>の単斜晶構造に帰属するピークが観察された。CTS薄

膜のバンドギャップは外挿により 0.92 eV 付近の弱い光吸収の後に 0.99 eV または 0.95 eV 付近の光吸収を示した。光起電力特性の Cu/Sn 組成比依存性については、Cu-poor 側において 2% 以上の変換効率を得たが、Cu-rich 領域においてすべての光電変換特性は、ほぼ示さなかった。これはホール測定より観察された Cu-rich 側における CTS 薄膜の低抵抗化により短絡したためだと考えられる。

**謝辞** 本研究は JST 戦略的創造研究推進事業さきがけの一環として行われたものである。

### 参考文献

- [1] T. A. Kuku and O. A. Fukolujo, *Solar Energy Materials*, **16** (1987) 199-204.
- [2] Q. Chen *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **376** (2012) 327-330.
- [3] D. M. Berg *et al.*, *Thin Solid Films* **520**, 6291-6294 (2012).
- [4] N. Aihara *et al.*, *ICTMC-18 Abstract P08-P02* (2012).

Table 1. Composition ratio of the sulfurized films determined by XRF.

Sulfurization temperature [°C]	Note	Substrate	Composition ratio	
			Cu/Sn	S/Metal
560	Cu-poor	SLG/Mo	1.77	1.12
		SLG	1.77	1.03
	Cu-rich	SLG/Mo	2.24	1.08
		SLG	2.21	0.99
580	Cu-poor	SLG/Mo	1.82	1.12
		SLG	1.85	1.04
	Cu-rich	SLG/Mo	2.22	1.08
		SLG	2.22	1.00

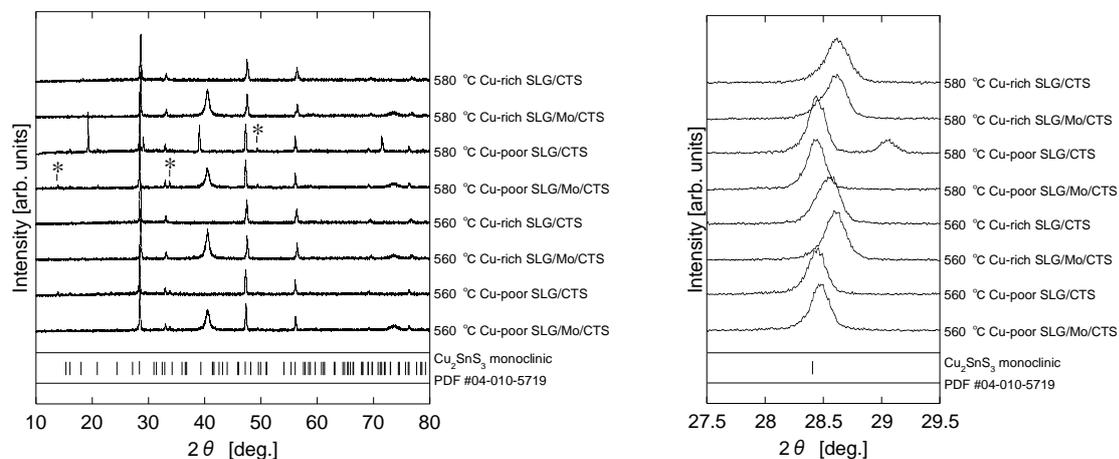


Figure 1. XRD spectra and zoomed-in spectra at diffraction angles,  $2\theta$ , around  $28.5^\circ$  of the sulfurized films on the Mo coated SLG and SLG substrates.

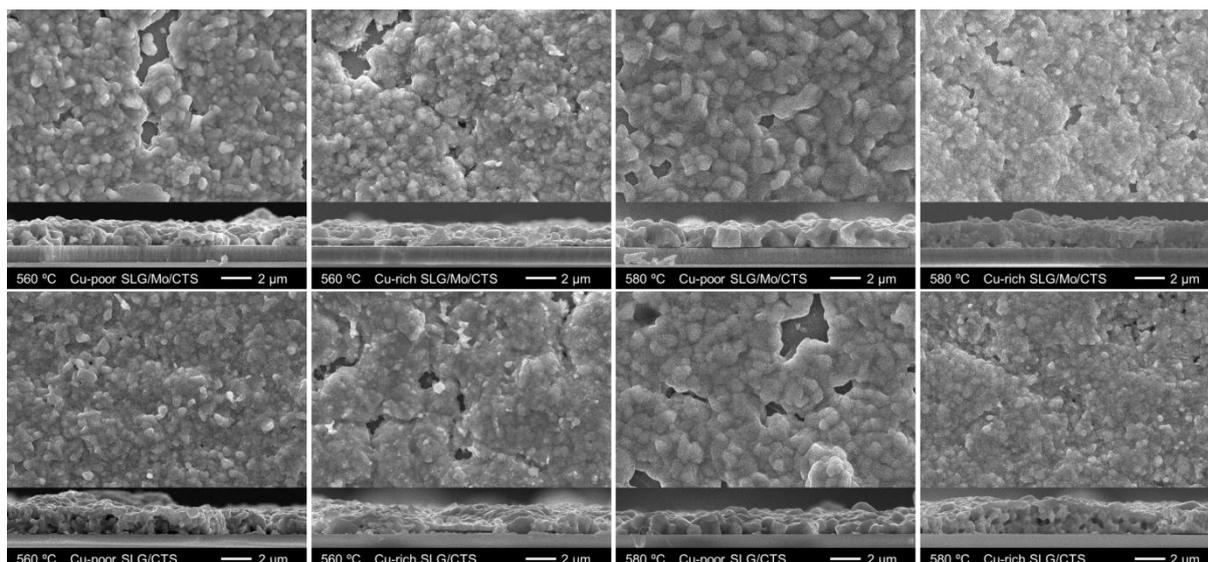


Figure 2. Surface morphology and cross-sectional SEM images of the sulfurized films on the SLG/Mo and SLG substrates.

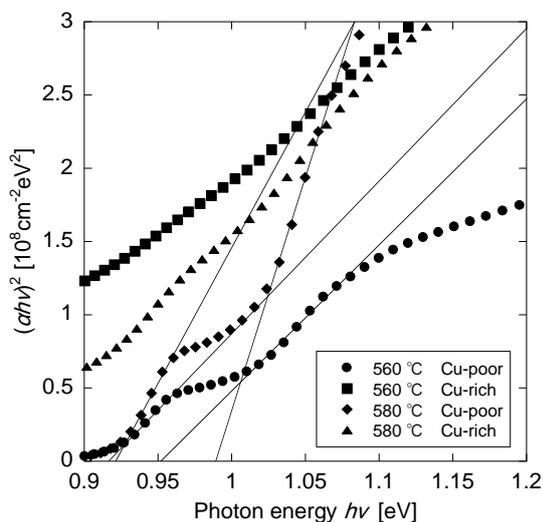


Figure 3. Square of the absorption coefficient of the sulfurized films as a function of photon energy.

Table 2. Dependence of photovoltaic and electrical properties of CTS thin films on Cu/Sn composition ratios including the best performance cell data<sup>[3]</sup>.  $R_s$  is the series resistance and  $R_{sh}$  is the parallel resistance.

Temp. [°C]	Note	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [-]	$\eta$ [%]	$R_s$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$R_{sh}$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	Resistivity [ $\Omega$ cm]	Carrier concentration [cm <sup>-3</sup> ]	Mobility [cm <sup>2</sup> /Vs]
560	Cu-poor	242	28.9	0.416	2.92 <sup>[4]</sup>	3.7	37.8	4.62	$9.55 \times 10^{18}$	0.142
560	Cu-rich	0	0.20	-	0	-	-	$8.64 \times 10^{-3}$	$5.15 \times 10^{21}$	1.40
580	Cu-poor	224	28.0	0.389	2.44	3.13	20.4	7.31	$1.43 \times 10^{18}$	0.598
580	Cu-rich	0	4.80	-	0	-	-	$2.02 \times 10^{-3}$	$1.21 \times 10^{21}$	2.56