

硫化法を用いた SnS 薄膜のキャリア密度制御

Controlling the carrier density with a sulfur fraction
for sulfurization growth of SnS thin films

東京理科大学 総合研究機構/理工学部

久富一真, 永易京, 森賢志, 平松昂, 杉山睦

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

Research Institute for Science and Technology /

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

Abstract Tin monosulfide (SnS) has a high absorption coefficient and a suitable direct bandgap energy for solar cell. Moreover, SnS is composed of elements that are economical, safe for both the environment and the human body, and abundant in nature. This solar cell is able to be fabricated by sulfurization. Sulfurization is commercially the most desirable process because it can be used to prepare large-area films economically with a simple dry process. Sn precursor was prepared by RF sputtering method on a soda-lime glass substrate. It was sulfurized using S vapor in a quartz tube reactor. The carrier concentration of SnS thin films was controlled by sulfur flow rate. This result may indicate that Sn vacancy (V_{Sn}) acts as a shallow acceptor and is mainly responsible for the p-type conductivity of SnS.

1. はじめに

$Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ 、 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 、SnS 等のカルコゲナイド系半導体は、太陽電池材料として適切な光吸収係数やバンドギャップを有している。また、工業的に有利なセレン化法、硫化法を用いることができるため、簡便かつ低コストに大面積の薄膜を成長することができる。しかし、CIGSSe は構成元素 In、Ga が高価であり、CZTSSe は 5 元化合物であるため組成制御が難しい。一方、SnS は比較的安価で安全な Sn、S を用いており、2 元化合物であるため組成の制御も容易である。我々は S 源として S 粉末をそのまま用いた硫化法[1]による成長を行ってきた。しかし、硫化法による SnS 薄膜の成長メカニズムは未解明な点が多く、特にキャリア密度、移動度については報告例が少ない。今回は、硫化法による SnS 薄膜のキャリア密度を制御するために、硫化温度、硫化時間、硫黄流量を検討し成長を行った。

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 400nm 程度堆積させ Sn プレカーサとした。その後、S 粉末を加熱し気化させ、SnS を成長させた。硫化条件は、成長温度 330~540°C、硫化時間 40~90 分、硫黄流量 15~60 μ mol/min と変化させた。得られた試料についてホー

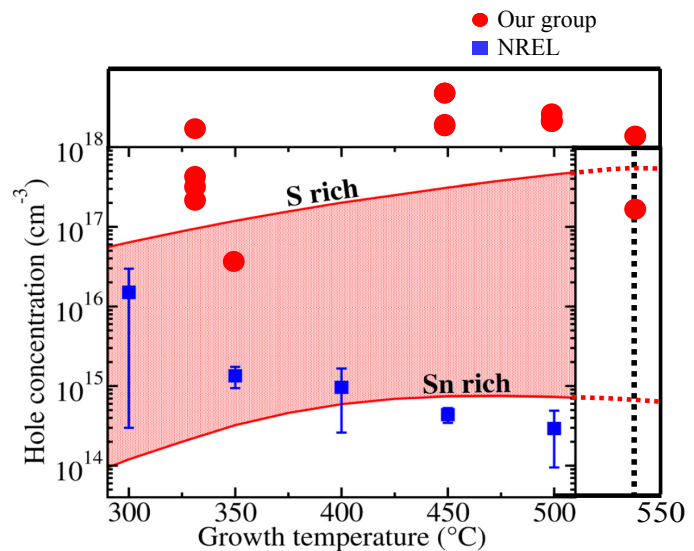


Fig.1 The carrier concentration of SnS films as a function of growth temperature with ref [2].

ル測定及び EDX 測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 はじめに

Fig.1に我々のグループが硫化成長したSnS薄膜の、硫化温度に対するキャリア密度の変化を、NRELの報告[2]と共に示す。NRELはPLD法(Pulsed Laser Deposition)にてSnSを成長している。硫化法で成長したSnS薄膜のキャリア密度がPLD法のそれと比べ高く、NRELが計算したSnSの成長温度に対するキャリア密度が取りうる領域(図中ピンク色の背景部分)のS-rich条件よりも更にキャリア密度が高くなった。硫化は、常に硫黄過剰供給下で成長を行うため、硫黄流量の制御が非常に重要であると共に、比較的キャリア密度の高いSnS薄膜が得られてしまうことを示している。そこで我々は硫化法におけるキャリア密度を制御するため、硫黄流量とS/Snを変化させた。

3.2 SnS 薄膜におけるキャリア密度の硫黄流量依存性

Fig.2に硫化温度350°C及び540°Cにおけるキャリア密度の硫黄流量依存性を示す。30~40 $\mu\text{mol/min}$ におけるキャリア密度が減少する結果が得られた。この考察は3.3に後述する。また硫化温度に対しては、350°Cの試料と比べ、540°Cの試料は総じてキャリア密度が低くなる傾向が見られた。540°Cでは硫黄の脱離が起こり350°Cに比べてS-poorの状態になる[3]。Zungerらのグループの報告によると、S-poorではS-richに比べSn vacancyが形成しにくい[2]。このため540°CではSnSの主なキャリア源となるSn vacancyが減少し、キャリア密度が減少したと考えられる。

3.3 SnS 薄膜におけるキャリア密度の S/Sn 依存性

Fig.3 にキャリア密度の S/Sn 依存性を示す。S/Sn が 0.6~0.8 においては S が増加するにつれてキャリア密度は減少する傾向にある。これは硫黄が十分に供給されず、Sn が残留した場合 Sn が蒸発[4]をし Sn vacancy を形成したと考えられる。また、0.8~1.0の間においてはキャリア密度が 10^{18}cm^{-3} と高い値で推移している。これは S-rich 条件下での成長となっており、Sn vacancy が形成しやすくなっているために高いキャリア密度となったと考えられる。また硫黄流量依存性においてキャリア密度が減少する点があるのも同様の理由と考えられる。

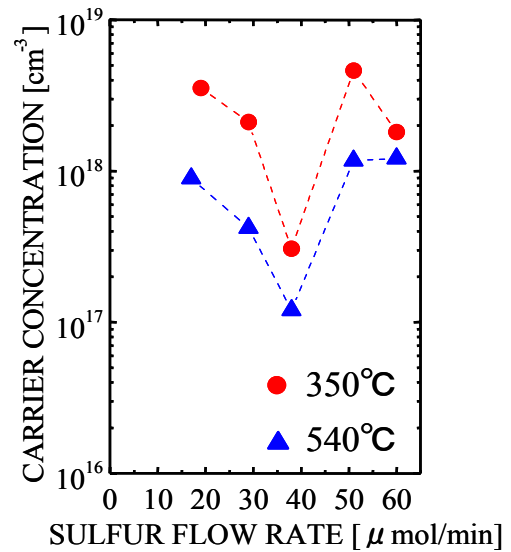


Fig.2 Carrier concentration of the SnS films as a function of sulfur flow rate.

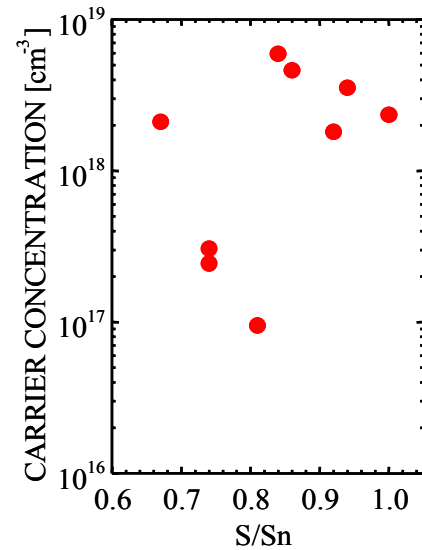


Fig.3 Carrier concentration of the SnS films as a function of S/Sn.

4. 結論

RF スパッタ法により SLG 上に Sn を堆積した。その後、硫化法により硫化温度 350~540°C で成長し、ホール測定により評価した。硫化温度 540°C、硫黄流量 32 μ mol/min において、キャリア密度が最も低い値を得た。また硫黄の供給量が少ない場合は Sn の蒸発により Sn vacancy が形成され、多い場合は S-rich 条件下となり Sn vacancy が形成されやすくなると考えられる。今後は電気特性の向上を目的とし、硫黄流量、硫化温度等の成長条件を検討する必要がある。

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] M.Sugiyama, K.Miyauchi, T.Minemura and H. Nakanish, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 8723 (2008).
- [2] J.Vidal, S.Lany, M.d'Avezac, A.Zunger, A.Zakutuyev, J.Francis and J.Tate, Appl. Phys. Lett. **100**, 032104 (2012).
- [3] T.Hiramatsu, T.Arai, T.Hirano, T.Shimizu and M.Sugiyama, 第 59 回応用物理学関係 連合講演会 於早稲田大学 18a-C1-4, 2012-03-16~18. .
- [4] A.Weber, R.Mainz and H.W.Schock, J. Appl. Phys. **107**, 013516 (2010).