

Cu₂SnS₃ 薄膜太陽電池特性の Cu/Sn 組成比依存性

Dependence of Cu₂SnS₃-based thin film solar cell properties on Cu/Sn composition ratios

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

(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

Naoya Aihara⁽¹⁾, Kotoba Toyonaga⁽¹⁾, Hideaki Araki^(1,2), Kazuo Jimbo⁽¹⁾, Hironori Katagiri⁽¹⁾

(1) Nagaoka National College of Technology

(2) Japan Science and Technology Agency, PRESTO

1. はじめに

三元化合物半導体 Cu₂SnS₃ (CTS) は, 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 10⁴ cm⁻¹ 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, 化合物系薄膜太陽電池の光吸収層として期待され, すでに 2.92% の変換効率を報告している^[1]. 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検討した.

2. 実験方法

CTS 薄膜の Cu/Sn 組成比を制御するために, まず Cu/Sn 組成比の異なる 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 コートした SLG (SLG/Mo) 基板上に堆積した. 得られたプリカーサは固体硫黄と共に石英製プラグカプセルへ入れ, 電気炉中の石英管中に置き加熱し硫化した. 硫化条件は真空引きをせずに N₂ 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 パターンとし, 保持時間 2 時間, N₂ ガス流量 20 sccm とした. 加熱後は自然冷却(約 2 時間)した. SLG 基板上の 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 基板上の CTS 薄膜に対して SLG/Mo/CTS/CdS /ZnO:Al/Al 構造の太陽電池素子を作製し, ソーラーシミュレーターを用いて 25 °C, AM1.5, 100 mW/cm², 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 Cu₂SnS₃ 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. 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 側においてすべての光電変換特性が 0 に近くなった. これは電気的特性から, 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.

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	1.04
	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

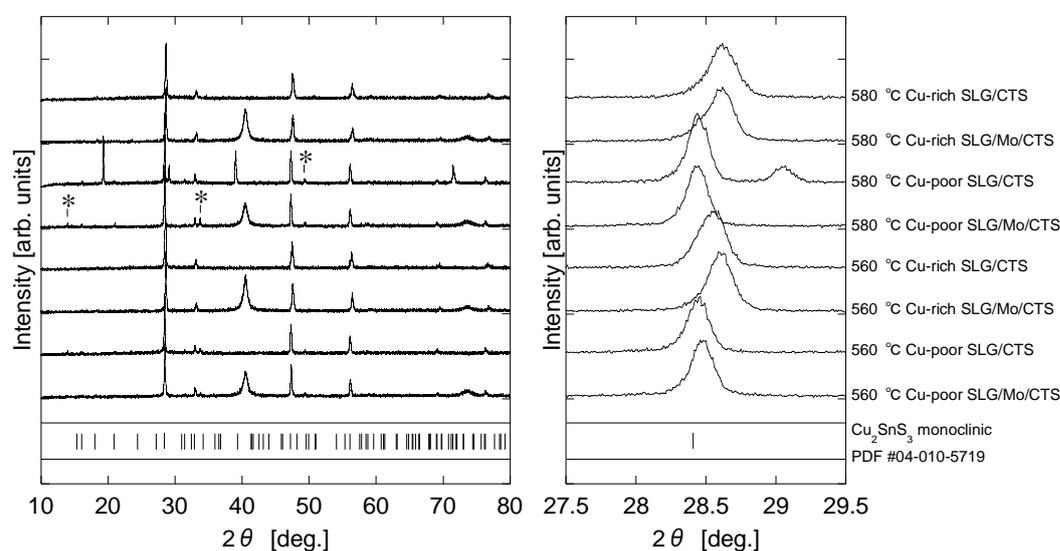


Figure 1. XRD spectra and zoomed-in spectra at diffraction angles, 2θ , around 28.5° of the sulfurized films on the Mo coated SLG and SLG substrates.

Table 2. Dependence of photovoltaic and electrical properties of CTS thin films on Cu/Sn composition ratios including the best performance cell data^[1]. R_s is the series resistance and R_{sh} is the parallel resistance.

Temp. [°C]	Note	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [-]	η [%]	R_s [Ωcm^2]	R_{sh} [Ωcm^2]	Resistivity [Ωcm]	Carrier concentration [cm ⁻³]	Mobility [cm ² /Vs]
560	Cu-poor	242	28.9	41.6	2.92 ^[1]	3.7	37.8	4.62	9.55×10^{18}	0.142
	Cu-rich	0	0.20	-	0	-	-	8.64×10^{-3}	5.15×10^{21}	1.40
580	Cu-poor	224	28.0	38.9	2.44	3.13	20.4	7.31	1.43×10^{18}	0.598
	Cu-rich	0	4.80	-	0	-	-	2.02×10^{-3}	1.21×10^{21}	2.56

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] N. Aihara *et al.*, ICTMC-18 Abstract P08-P02 (2012)