

太陽電池効率改善のための Cu_2SnS_3 単結晶作製法の確立と光学特性の解析

研究代表者 長岡技術科学大学 大学院 工学研究科 電気電子情報工学専攻
准教授 田中久仁彦

1. 研究背景

現在、太陽電池は Si 系が主流である。しかし、Si 系は今後の材料の確保や、日影に弱いなどの問題があることから、Si 系に次ぐ太陽電池として $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 系 (以下 CIGS 系) 太陽電池が実用化され、販売数を伸ばしている。しかし、CIGS 系太陽電池は稀少で高価な In, Ga, 有毒な Se を含むことが問題となっている。この解決策として、地殻に豊富に存在し安価な汎用元素 Cu, Zn, Sn, S からなる $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) を心臓部=光吸収層とする太陽電池が盛んに研究されるようになった。ところが

CZTS はポテンシャル揺動があり、効率が上がりにくいという問題点が明らかになってきた。そこで、CZTS に代わる汎用元素からなる光吸収層材料として Cu_2SnS_3 (CTS) が注目されている。CTS はレアメタルフリーで有毒元素を含まない環境調和半導体である。Fig. 1 に Si, CIGS, CTS 構成元素のクラーク数と価格を示す。Si 系太陽電池は CIGS, CTS 系より膜厚を 100 倍程度にする必要があるので実効的には点線で示された位置になる。Fig. 1 を見ると明らかな様に CTS は Si, CIGS と比較して原料費が安く、また、CIGS と比較して原料が豊富にあることが分かる。加えて光学特性から発電効率の理論限界が 26% であることが判明しているため、CTS は Si 系に代わる低価格で環境にやさしい太陽電池材料として期待されている。しかし、CTS 太陽電池の現最高効率は 4.6%[1] とかなり低い。効率が低い主な原因は開放電圧が低いことにある。

CTS 太陽電池では Cu-poor ($\text{Cu}/\text{Sn} < 2.0$) でのみ発電することが知られており、発電には空孔やアンチサイト(Cu と Sn の入れ替わり)などの欠陥が大きく関与していることがわかる。したがって効率改善には欠陥の基礎物性を理解することが必要不可欠である。

欠陥を理解するには、初めに欠陥を含まない単結晶の諸特性を調べ、その後、欠陥を含む試料の諸特性と比較することが非常に重要である。しかし、CTS は様々な結晶構造をとるため、太陽電池光吸収層として利用可能な monoclinic 構造のみを持つ単相 CTS 単結晶

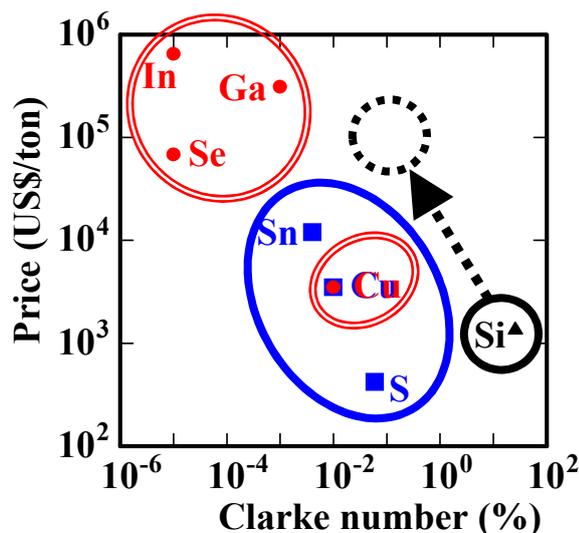


Fig.1 地球における存在量と市場価格

の作製が難しく、これまでその作製は報告されていなかった。

また、欠陥の諸特性を調べるには、欠陥に非常に敏感な光励起発光スペクトル（以下 PL スペクトル）をはじめとする光学特性を調べるのが有効である。しかし、CTS 薄膜からの PL スペクトルの報告がわずかにあるものの、*monoclinic* CTS 単結晶は作製が難しいことから、*monoclinic* CTS 単結晶からの PL スペクトルを観測したという報告はこれまでなかった。

そこで本研究では、初めに *monoclinic* CTS 単結晶を作製することを目的とした。続いて、*monoclinic* CTS 単結晶ならびに CTS 薄膜の光学特性を調べ、CTS 太陽電池の高効率化に向けて基礎データを収集することを目的とした。

2. 単結晶の作製

2.1 単結晶作製方法並びに分析方法

原料である Cu_2S , SnS_2 , S , CuI を CTS の化学量論組成の通りに秤量し、長さ 150 mm、内径 12 mm の石英アンプルに 10^{-2} Pa 以下の圧力で真空封入した。このとき CuI の含有量を調整することで、輸送材であるヨウ素のアンプル内濃度 i を 1.5, 2.0, 2.6, 3.0 mg/cm^3 で変化させた。結晶成長には 1 ゾーンの管状電気炉を用い、アンプルの原料部 750°C 、成長部 650°C の条件で 2 週間保持した。結晶成長後はアンプルを水槽に落とすことで室温まで急冷した。また、冷却レートによる特性比較のため、急冷せず $52^\circ\text{C}/\text{day}$ で徐冷したサンプルも作製した。作製した試料は EPMA による組成分析およびラマンスペクトルの観測により評価した。 $i = 2.0 \text{ mg}/\text{cm}^3$ のサンプルにおいては、X 線回析 (XRD) および透過型電子顕微鏡 (TEM) による観測から結晶構造を判別した。XRD においては結晶のサイズが小さいため、結晶を乳鉢で粉状に砕いてから粘土の表面に付けて観測した。

2.2 実験結果と考察

サンプルの作製条件、結晶の形状および組成比を Table 1 に示す。また、Fig. 2 に代表として S20, S15, S20s の外観を示す。 $i = 2.0 \text{ mg}/\text{cm}^3$ 以上のサンプルにおいてはトゲ状の結晶が得られ、 $i = 1.5 \text{ mg}/\text{cm}^3$ のサンプルはフレーク状の結晶のみが得られた。また、徐冷したサンプル S20s においては、急冷したサンプルから得られた結晶に比べて光沢があった。これは CTS が 650°C 以下の温度で複数の結晶構造や異相を有する[2-3]ためであると考察している。

i が減少するにしたがってサンプル中の Cu 比が減少し、S 比は増加していることがわかる。 $i = 2.0 \text{ mg}/\text{cm}^3$ の条件で得られたサンプルの組成は、CTS における化学量論組成とほぼ等しい結果となった。一方で、 $i = 1.5 \text{ mg}/\text{cm}^3$ のサンプルにおいては極端に Cu-rich, Sn-poor 組成の結果が得られた。

Table 1 各サンプルの作製条件および組成比

サンプル名	ヨウ素濃度 (mg/cm ³)	冷却レート	結晶の形状	組成比		
				Cu	Sn	S
S30	3.0	急冷	トゲ状 (2~3 mm)	2.23	0.98	2.79
S26	2.6	急冷	トゲ状 (2~3 mm)	2.20	1.00	2.80
S20	2.0	急冷	トゲ状 (2~3 mm)	2.05	1.01	2.94
S15	1.5	急冷	フレーク状 (1 mm 未満)	2.86	0.82	2.32
S20s	2.0	52°C/day	トゲ状 (1 mm 未満)	2.23	1.08	2.69

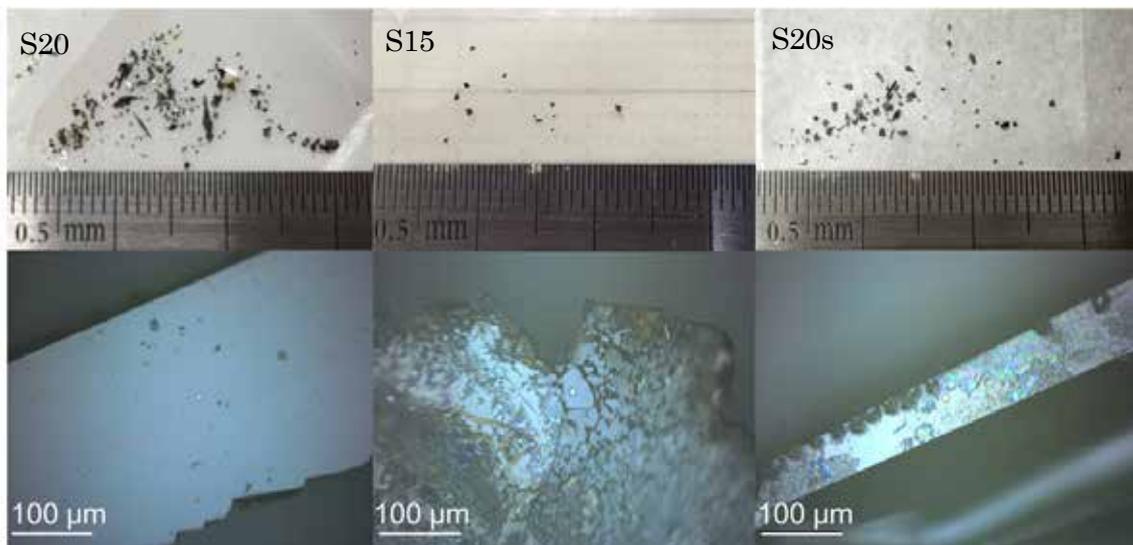


Fig.2 各サンプルの外観(光学顕微鏡像)

Fig. 3 に各サンプルのラマンスペクトルを示す. 急冷したサンプルにおいては, 290-295 cm^{-1} および 354-357 cm^{-1} に二つの支配的なピークが観測された. これらのピークは monoclinic 構造の CTS における報告例と一致している[4-5]. $i = 1.5 \text{ mg/cm}^3$ および徐冷されたサンプルにおいては 312-314 cm^{-1} にピークが見られ, monoclinic 構造以外の異相が含まれていることがわかる.

以上の結果を踏まえて, 化学量論比組成に最も近い急冷で作製した $i = 2.0 \text{ mg/cm}^3$ サンプル S20 について, XRD による更なる解析を行った. Fig. 4 にサンプル S20 の XRD パターンを示す. 試料の量が少なく粘土表面に試料を固定して測定したため, 比較用に粘土の XRD も示してある. XRD の結果から作製した S20 は明らかに tetragonal 構造でないことがわかる. 一方, 観測されたすべてのピークが monoclinic CTS の ICDD データ (01-070-6338) と一致していることがわかる. 各ピークの位置は triclinic CTS の ICDD データ (00-027-0198) と一致しているが, 強度比は monoclinic 構造の方が類似している.

monoclinic 構造なのか triclinic 構造なのかを明確に判断するために, また単結晶になっていることを確認するために S20 について, TEM による制限視野電子回折 (SAED) 像の

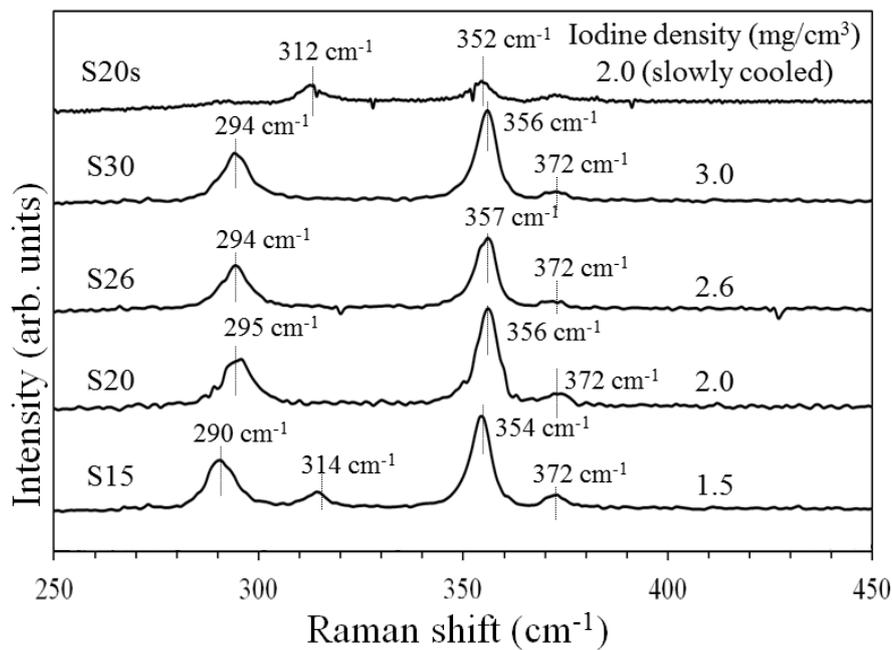


Fig.3 各サンプルのラマンスペクトル

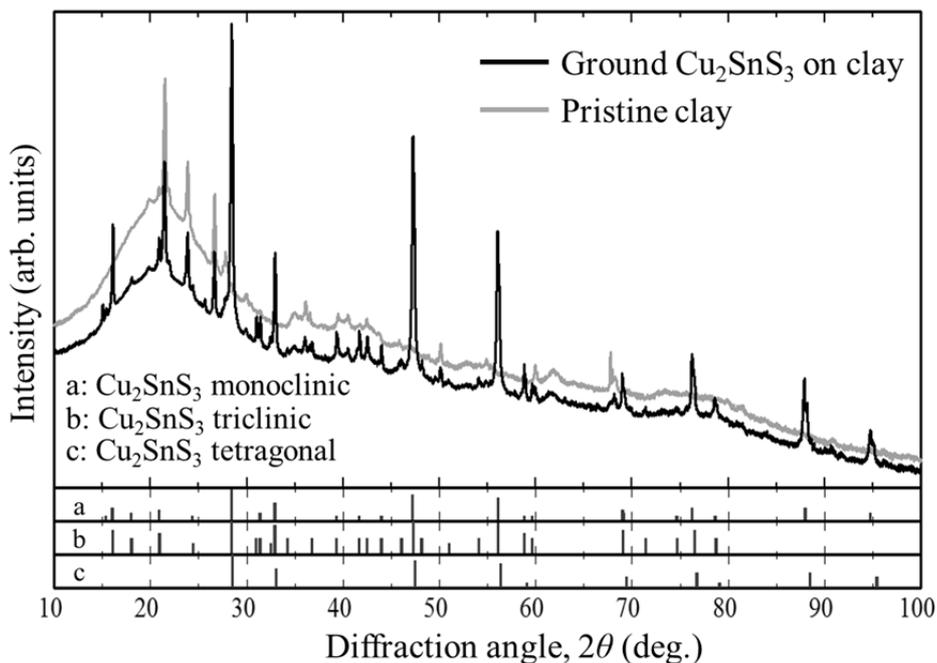


Fig.4 各サンプルのX線回折

観測を行った. Fig. 5(a)に S20 の制限視野電子回折 (SAED) 像を示す. SAED 像からは等間隔に整列したスポットがみられ, かつデバイ・シェラー環がみられなかったことから, S20 は単結晶であることがわかる. 得られた SAED 像と monoclinic CTS の結晶構造からシミュレーションし得られた回折像を比較した結果, 一致していることがわかった. また, SAED 像のスポット間隔から面間隔を算出した値は, monoclinic CTS の計算値とよく一致した. これらの結果から, 作製された結晶は monoclinic 構造を有する CTS 単結晶であることが分かった.

比較のために Fig. 5(b)に徐冷で作製した S20s の SAED を示す. 徐冷したサンプルでは

monoclinic CTS 回折パターンを当てはめた場合に誤差が大きく、また、monoclinic 構造では存在しないスポットも観測されたことから、複数の結晶構造を有することがわかった。以上より、monoclinic 構造を持つ CTS 単結晶を得るには急冷が必要不可欠であることがわかった。

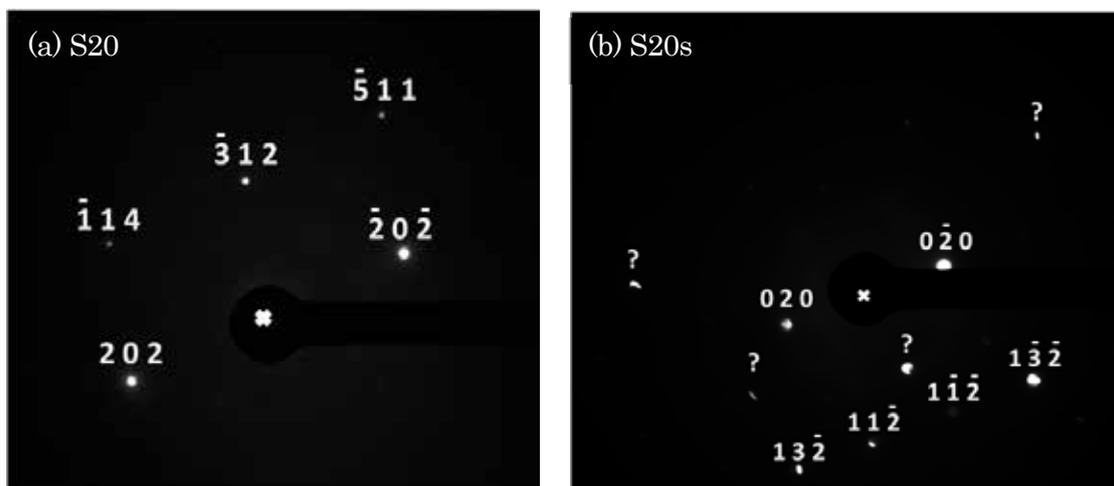


Fig.5 (a)サンプル S20 のならびに、(b)サンプル S20s の SAED 像

3. 単結晶の光学特性

前節で述べたように、CTS 単結晶バルクの作製が可能となったため、PL スペクトルの観測を行った。

3.1 試料ならびに測定方法

発光スペクトルの観測を $i = 2.0 \text{ mg/cm}^3$ (試料 A), $i = 3.0 \text{ mg/cm}^3$ (試料 B) について行った。なお、XRD 測定の際に粉末にしているため、本節で観測している試料は前節で分析したものとは別の試料である。試料の励起光源には波長 650 nm の半導体レーザーを使用した。試料はクライオスタットに取り付け、測定時の試料温度を変化させた。励起強度は ND フィルターにより変化させた。試料からの発光はモノクロメータ ($f = 200 \text{ mm}$) で分光し、InP/InGaAs 光電子増倍管ならびにフotonカウンターにより検出した。

3.2 実験結果と考察

Fig. 6 に温度 4.2 K, 励起強度 12 mW における試料 A, B からの発光スペクトルを示す。双方の試料で 0.93 eV 付近に幅の狭いスペクトルが、0.87 eV 付近で幅の広いスペクトルが観測された。

初めに 0.87 eV の幅の広いスペクトルについて検討する. Fig. 7 に試料 B の 0.87 eV の発光の励起強度依存性を示す. 励起強度が増加するに従い 2.2 meV/decade で高エネルギー側にシフトしている. これはドナー・アクセプタ対 (DAP) 再結合発光の特徴である. これは我々が以前に薄膜の CTS において報告しているものと近い値である[6]. したがって, 0.87 eV の幅の広い発光は DAP 再結合発光に起因しているといえる.

続いて 0.93 eV の発光について検討する. 試料 A では 0.93 eV 付近のピークは 3 つに分裂しているのに対し, 試料 B では分裂していない. これは, 試料 B は発光強度が低かったため, 分光器のスリットを広げて観測しており, 分解能が低下しているからである. 0.93 eV 付近の発光は, CTS のバンドギャップの報告値 0.93 eV に近いことから[7, 8]励起子再結合発光によるものと推測できる. Fig. 6 をみると試料 B では試料 A と比較すると DAP 再結合発光に対する励起子発光強度が低い. これは, 試料 B は組成比がずれており結晶の品質が低くなっているためである.

Fig. 8 に試料 A の 0.93 eV 付近の発光の温度依存性を示す. 高エネルギー側から順に FX, BX1, BX2 と置く. BX1, BX2 は温度上昇とともに発光強度が急激に弱くなること, FX の低エネルギー側で観測されることから束縛励起子による発光と推測できる. また, FX は高エネルギー側に裾を引いていることから自由励起子による発光と推測できる. Fig. 7 に対し, BX1, BX2 をガウス分布と仮定し, また, 観測されたスペクトルと BX1, BX2 に対応するガウス分布の差分を自由励起子発光と仮定

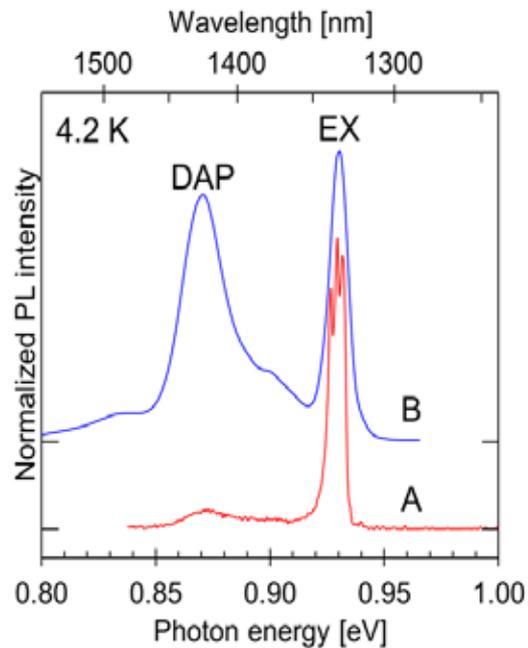


Fig.6 CTS 単結晶からの発光

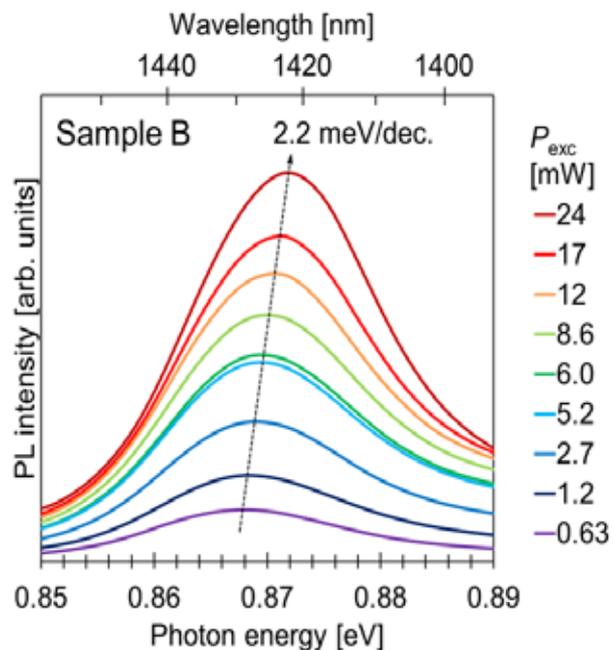


Fig.7 DAP 再結合発光の励起強度依存性

してスペクトル分離をし、発光強度の温度依存性から束縛エネルギーに対応する活性化エネルギー（アレニウスプロット）を求めた。その結果、自由励起子の束縛エネルギーは 6.6 meV、束縛励起子 BX1, BX2 の束縛エネルギーはそれぞれ 4.8 meV, 5.2 meV となった。

4. CTS 薄膜の透過スペクトル

CTS と同様の汎用元素で構成されている $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ に於いてはポテンシャル揺動が存在するため効率が向上しないと推測されている。文献[9]では励起子が存在する試料ではポ

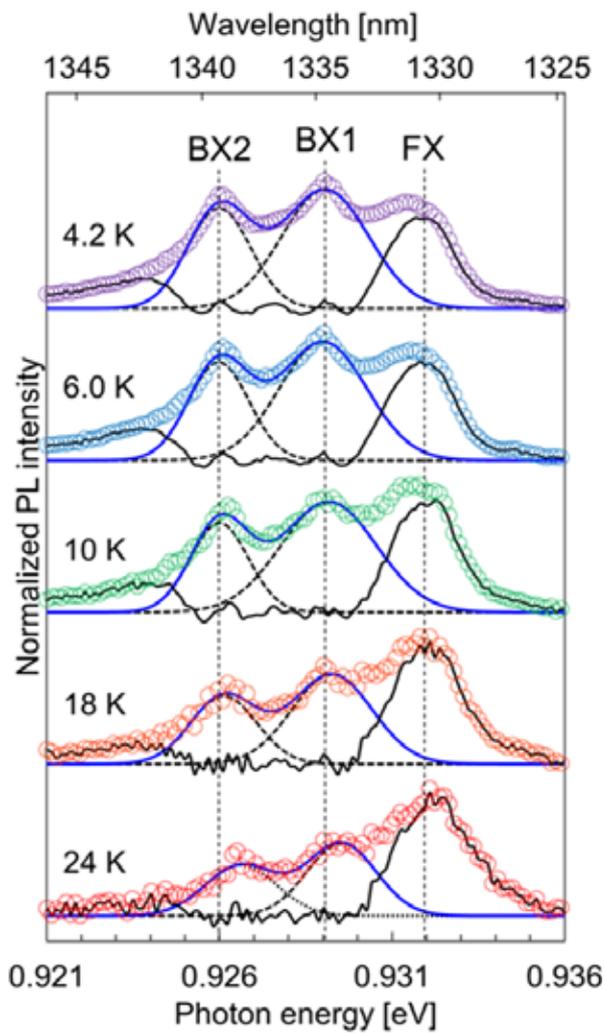


Fig.8 励起子発光の温度依存性

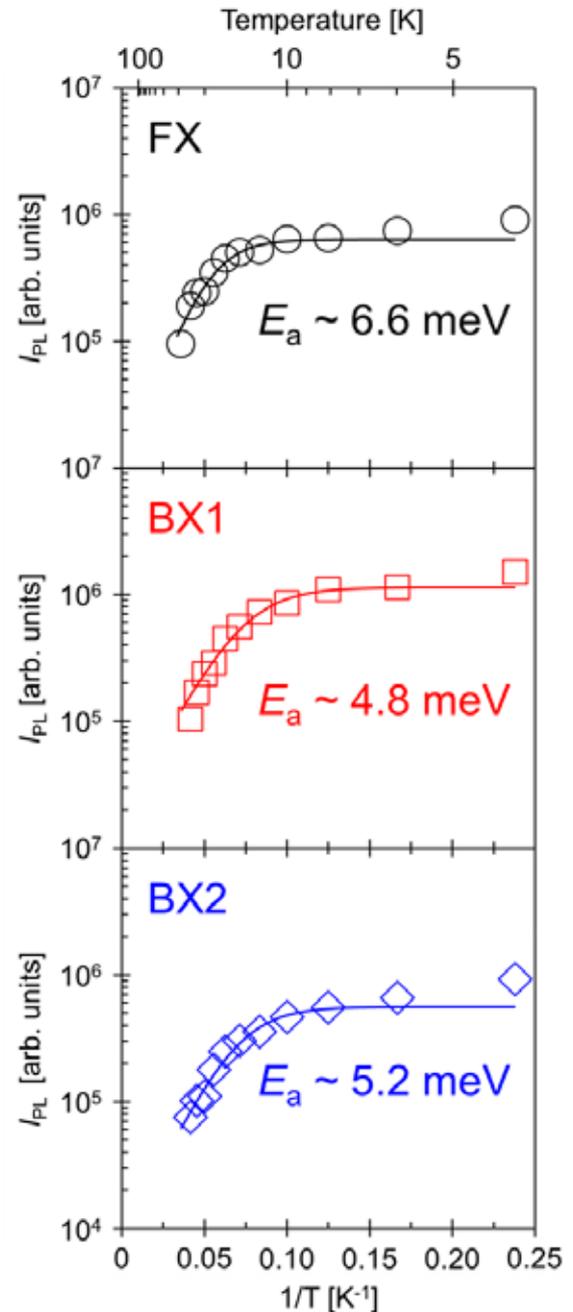


Fig.9 励起子発光強度の温度依存性

テンシヤル揺動が無いと述べられている。過去に、CTS 薄膜の発光スペクトルの組成比依存の検討を行った際、励起子に起因する発光はみられなかった。しかし、励起子発光が観測されない試料でも励起子に起因する吸収が観測されることはある。そこで、CTS 薄膜の透過スペクトルの観測を行った。

4.1 観測方法

フィラメントランプを光源とし、InGaAs CCD を取り付けたポリクロメータ($f=163$ mm)で透過スペクトルの観測を行った。なお、試料はクライオスタットで 6 K まで冷却した。観測は Cu-rich (Cu/Sn=2.10)、化学量論比組成(Cu/Sn=2.01)、Cu-poor (Cu/Sn=1.89) の薄膜について行った。

4.2 実験結果と考察

Fig.10 に温度 6 K における CTS 薄膜透過スペクトルの組成比依存性を示す。0.93 eV 付近に吸収のピークが観測された。Cu-poor の試料ではややくぼみが明確ではないが、Cu が多くなるに従い吸収のくぼみが大きくなっていることがわかる。このエネルギーは Fig. 6 に示した励起子発光エネルギーに対応していることから、励起子による吸収であると推測できる。したがって、CTS 薄膜ではポテンシヤル揺動が無く、太陽電池光吸収層として用いたとき、高い効率が得られる可能性を持つことが示唆された。

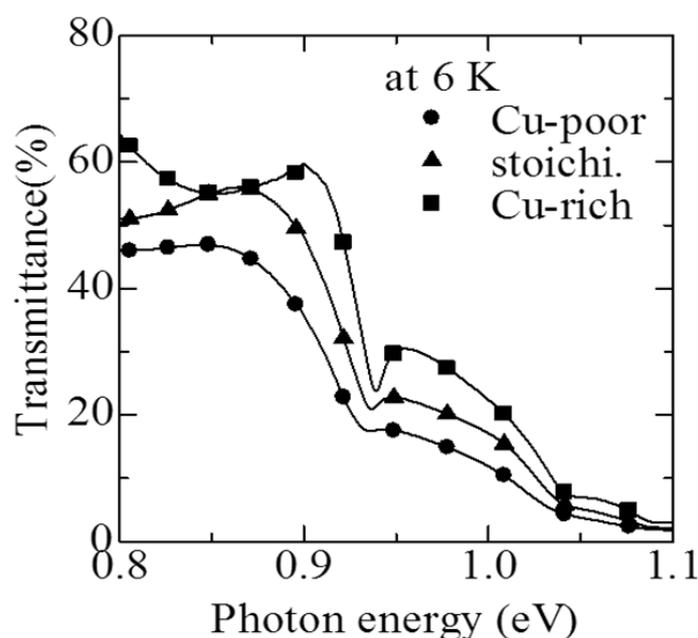


Fig.10 CTS 薄膜透過スペクトルの組成比依存性

5. まとめ

Cu_2SnS_3 (CTS)を光吸収層とする太陽電池が研究されているが、太陽電池に用いられる monoclinic 構造 CTS 単結晶が作られていないことから、基礎物性がほとんど知られていなかった。本研究では急冷過程を導入することで、monoclinic 構造 CTS 単結晶を作製することに初めて成功した。この CTS 単結晶の発光スペクトルを観測することで、CTS において初めて励起子発光を観測することに成功した。また、CTS 薄膜の透過スペクトルにおいて励起子に対応する吸収を観測した。励起子吸収があることからポテンシャル揺動が無く、太陽電池吸収層として用いたとき高い効率を得られる可能性を持つことが示唆された。

謝辞

本研究は JFE21 世紀財団の研究助成により行ったものです。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] M. Nakashima, et al., Appl. Phys. Express **8**, 042303 (2015).
- [2] P. A. Fernandes, et al., Phys. D: Appl. Phys. **43**, 215403 (2010).
- [3] S. Fiechter, et al, J. Phys. Chem. Solids **64**, 1859 (2003).
- [4] D. M. Berg, et al., Appl. Phys. Lett. **100**, 192103 (2012).
- [5] U. Chalapathi, et al., Vacuum **117**, 121 (2015).
- [6] N. Aihara et al., Appl. Phys. Lett. **107**, 032101 (2015).
- [7] D. M. Berg et al., Thin Solid Films **520**, 6291 (2012).
- [8] N. Aihara et al., Phys. Status Solid C **10**, No. 7-8, 1086 (2013).
- [9] A. P. Levanyuk and V. V. Osipov, Usp. Fiz. Nauk **133**, 427 (1981).