

高濃度アルカリ金属制御によるカルコゲナイド系半導体の ワイドレンジバンドエンジニアリングの開発

長岡工業高等専門学校 教育研究技術支援センター

神保 和夫

1. はじめに

本研究は、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) にアルカリ金属のナトリウム (Na) を添加するという見識を変え、 $(\text{Na}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSnS}_4$ (NCZTS) としての化合物半導体と捉えて光吸収層の探究を行った。Na / (Cu + Na) 比率の調整により、CZTS よりも高エネルギー側におけるワイドレンジでのバンドギャップ制御の技術創生を目的として取り組んだ。

2. 研究内容

CZTS は、汎用金属である銅 (Cu), 亜鉛 (Zn), 錫 (Sn) と硫黄 (S) を主成分とする化合物半導体である。主に光吸収材料として研究開発が行われており、レアメタルフリーの薄膜太陽電池の用途として有望である。¹⁾ 結晶構造はケステライトに分類され、間接遷移型であり、バンドギャップは太陽電池材料として最適な 1.5 eV 付近を示す。^{2,3)} 太陽電池特性の改善には、基板に用いるソーダ石灰ガラス (SLG) から熱処理時に拡散する Na 成分が効果的であるとされ研究が進められてきたが、未解明な部分の 1 つである。そこで、Na による Cu 置換の高濃度制御を行い、CZTS と NZTS の 2 種材料間における、光学特性を連続的に制御可能な NCZTS の形成による新しいバンドエンジニアリングに取り組むこととした。

ごく最近になり、Cu を Na で完全に置換した $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ (NZTS) の報告が上がっており、興味深い。まだ報告数が少なく未知の部分が多いものの、これまでの報告では次の事が述べられている。「結晶構造はケステライト構造で安定」、「直接遷移型でバンドギャップは 3.18 eV」、「単相の結晶を形成には、Na-poor, Sn-rich が好ましい」とされる。⁴⁻⁷⁾ 変換効率の更なる高みを目指して、吸収波長の異なる異種の光吸収層を組み合わせたタンデム型の太陽電池開発も進められており、NCZTS の組成制御による新しいタンデム型太陽電池実現に波及する可能性を探った。

3. 実験方法

本研究チームは、これまでに太陽電池向けの CZTS について研究を継続してきた。薄膜の大面积化や量産を考慮して、コスト削減と運用面に有利なスパッタ法で前駆体を製膜する事を選択した。あらかじめ特定の組成に金属と硫黄量を調整した CZTS ターゲットを用いて、スパッタによる緻密で平坦な前駆体を得ている。また、これに硫黄成分を含有した雰囲気での熱処理 (硫化) を加える二段階作製法に取り組んできた。

図 1 に今回の実験で前駆体の作製に使用した 3 源同時 RF スパッタ装置の模式図と、前駆体から目標とする薄膜までの作製工程のイメージを示す。前駆体の作製には、3 イン

チのスパッタリングターゲットを 3 つ用意した。1 つは化学両論組成の薄膜が得られるように調整された CZTS ターゲットで、カソード 1 (CA1) に取り付けた。そして、SnS ターゲットをカソード 2 (CA2) に、ZnS ターゲットをカソード 3 (CA3) に組成調整用として取り付けた。3 つのターゲットそれぞれの投入電力を 0-80 W の範囲において変える事で、Cu, Zn, Sn の組成比の制御を行った。スパッタの製膜条件は 0.35 Pa, Ar 流量 20 cm³min⁻¹, 基板回転数 30 rpm, 基板とターゲット間距離は 85 mm とした。さらに、Na 比率の調整には NaF を E-B 蒸着により積層し、目的の組成比率に近づけた。この得られた前駆体を硫化し、化合物の形成を目指した。硫化条件については、保持温度を 723 K, 773 K, 823 K, 保持温度は 30 min, 60 min, 120 min のいずれかを組み合わせて検討した。加熱中の雰囲気は N₂+H₂S (5%) で、石英管反応炉を用いた。基板には Na 成分を含有しないノンアルカリガラスを用いた。

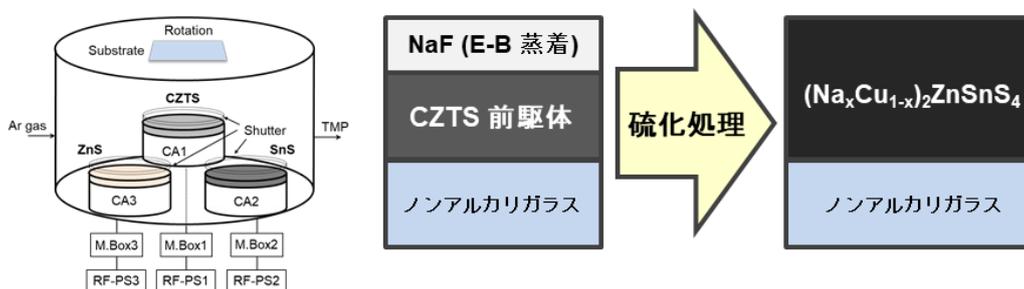


図 1. 前駆体の作製に用いた 3 源同時スパッタ装置の模式図及び薄膜作製のイメージ

4. 実験結果

作製した硫化物薄膜に対して次の各種評価を行った。なお、本実験に関連した成果の一部については PVSEC-35 にて発表を行った。⁸⁾ まずは、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による組成分析を行った結果について述べる。Na, Cu, Zn, Sn, S を対象として得た分析値を元に、各組成比率を算出した。図 2-1 に Na/(Na+Cu) に対する (Na+Cu)/(Zn+Sn) をプロットしたグラフを示す。マーカーの形状及び色の違いにより、硫化条件を区

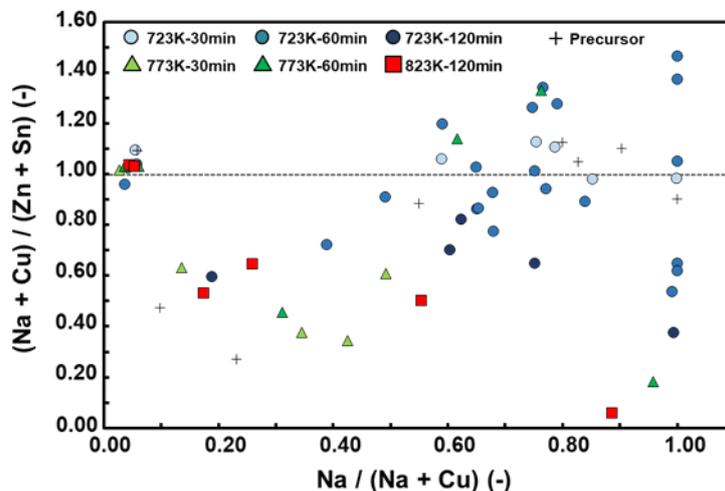


図 2-1. 作製した試料の EDS 組成分析による Na/(Na+Cu) に対する (Na+Cu)/(Zn+Sn)

別した。また、参考値としてスパッタ時の前駆体についても一部示した。CZTS の化学両論組成であれば、Na を含有しないため $\text{Na} / (\text{Na} + \text{Cu}) = 0$ を示し、 $(\text{Na} + \text{Cu}) / (\text{Zn} + \text{Sn}) = 1$ となる。一方で、NZTS なら、 $\text{Na} / (\text{Na} + \text{Cu}) = 1$ を示し、 $(\text{Na} + \text{Cu}) / (\text{Zn} + \text{Sn}) = 1$ で同じ値となる。 $\text{Na} / (\text{Na} + \text{Cu})$ の調整に伴い、Na と Cu の含有量が共に過不足なければ、図中に記した $(\text{Na} + \text{Cu}) / (\text{Na} + \text{Cu}) = 1$ の点線付近にプロットが示される。CZTS の組成に近い試料については、硫化条件によらず、比較的点線に近い試料が得られている事がわかる。 $\text{Na} / (\text{Na} + \text{Cu}) = 0.00\text{--}1.00$ の範囲でプロットが一樣に分布しているのに対して、 $\text{Na} / (\text{Zn} + \text{Sn}) = 0.10\text{--}0.45$ では Na の含有量が不十分な試料が多かった。Na 含有量が多い試料では、773 K 以上の硫化時に Na の検出量が著しく減少する傾向が見られた。図 2-2 に $\text{Na} / (\text{Na} + \text{Cu})$ に対する Zn / Sn のグラフを示す。図中の点線は目標とした $\text{Zn} / \text{Sn} = 1$ を示しており、試料の殆どが Zn-poor を示すものの、 $\text{Zn} / \text{Sn} = 0.70\text{--}1.00$ の範囲に調整する事ができた。図 2-3 は $\text{Na} / (\text{Na} + \text{Cu})$ に対する S / Metal のグラフを示す。ここでの Metal については、Na を含む Cu, Zn, Sn の和であり、 $\text{S} / \text{Metal} = 1$ を目指した。 $(\text{Na} + \text{Cu}) / (\text{Zn} + \text{Sn})$ や Zn / Sn の組成比率については、比較的低温の硫化温度である 723 K は調整しやすいが、前駆体の NaF の積層量が増加すると S 成分の不足が生じやすい傾向が見られた。

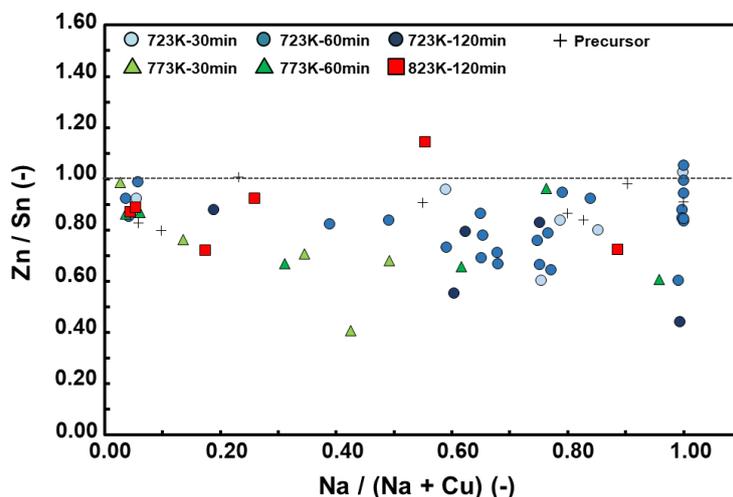


図 2-2. 作製した試料の EDS 組成分析による $\text{Na} / (\text{Na} + \text{Cu})$ に対する Zn / Sn

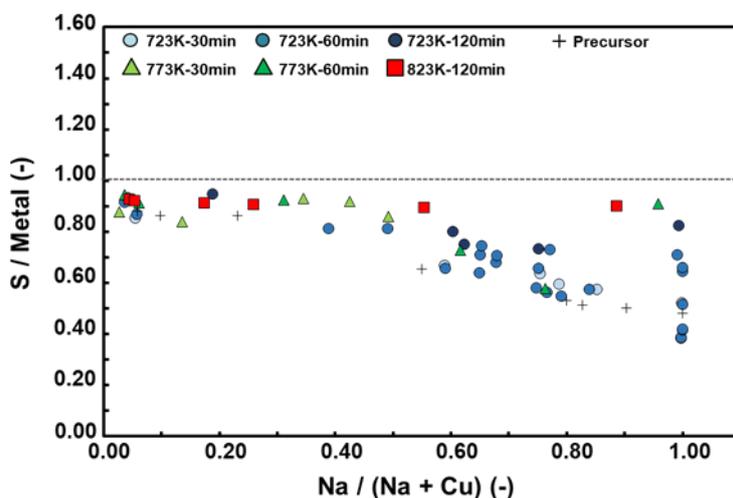


図 2-3. 作製した試料の EDS 組成分析による $\text{Na} / (\text{Na} + \text{Cu})$ に対する S / Metal

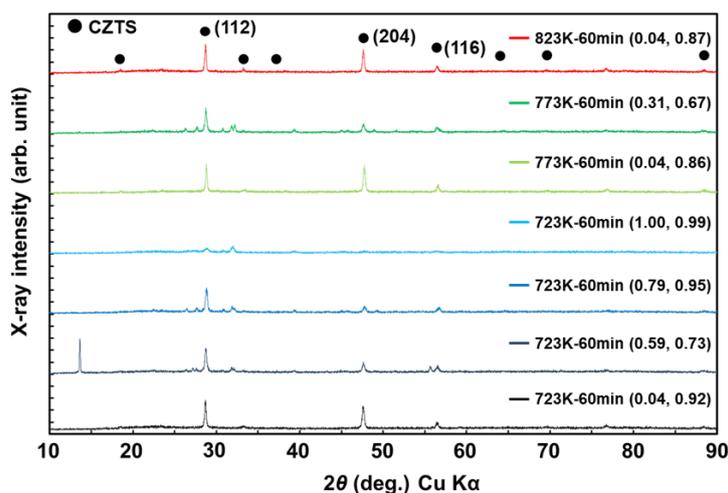


図 3. 組成調整過程における X 線回折結果の一部

Na と Cu の比率の違いにより、硫化物の生成には各々の硫化温度と時間の調整が必要であり、Na 含有量が多い試料の生成条件は、CZTS よりも 50–100 K 程低いと推測する。

異なる組成比率を持つ試料について、X 線回折例を図 3 に示す。横軸は 2θ で 10–90 度に対して、縦軸は任意単位の回折強度である。図中の右側に添えた試料名は、硫化の温度と時間で記しており、括弧内の数字は $\text{Na} / (\text{Na} + \text{Cu})$ と $(\text{Na} + \text{Cu}) / (\text{Zn} + \text{Sn})$ を示している。 $\text{Na} / (\text{Na} + \text{Cu}) = 0.04$ の 723–823 K で硫化した試料は、組成比も化学両論比に近く、CZTS に対応する 3 強線が確認できることから CZTS が生成されている様子が推定される。一方で、 $\text{Na} / (\text{Na} + \text{Cu}) = 1.00$ の試料では、CZTS のメインピークと近い位置にピークが確認できるが、32 度付近の他に目立つピークは確認できなかった。その他、組成の異なる試料において、低角度側及び CZTS の 112 面付近の 25–35 度付近にピークが生じた。NZTS の回折ピークについては現在データが乏しく、結晶構造上 ZnS の回折ピークも極めて近い位置に出現する事から判別には慎重を要する。

作製した試料の中から、 $(\text{Na} + \text{Cu}) / (\text{Zn} + \text{Sn}) = 1$ 付近の各目標とする組成比率を持つ試料 Film-A–F を選び、表 1 に硫化条件及び各種組成比率を示した。Film-A, B は硫化温度が 723 K と 823 K で 100 K の差があるが、CZTS の組成比に近い試料である。Film-C–E は $\text{Na} / (\text{Na} + \text{Cu})$ 比率が 0.59–1.00 と異なり、 $(\text{Na} + \text{Cu}) / (\text{Zn} + \text{Sn}) = 0.98–1.11$, $\text{Zn} / \text{Sn} = 0.80–1.03$ の範囲で比較的一定である。

これらの試料に対して二次電子像 (SEM) による表面モフォロジー観察を行った。図 4

表 1. 目標値付近の試料における硫化条件及び各種組成比率

Sample No.	Sulfurization Temp. (K), Time (min)	Na / (Na + Cu)	(Na + Cu) / (Zn + Sn)	Zn / Sn	S / Metal
Film-A	723, 60	0.04	1.03	0.85	0.93
Film-B	823, 60	0.04	1.04	0.87	0.93
Film-C	723, 30	0.59	1.06	0.96	0.67
Film-D	723, 30	0.79	1.11	0.84	0.59
Film-E	723, 30	0.85	0.98	0.80	0.57
Film-F	723, 30	1.00	0.99	1.03	0.52

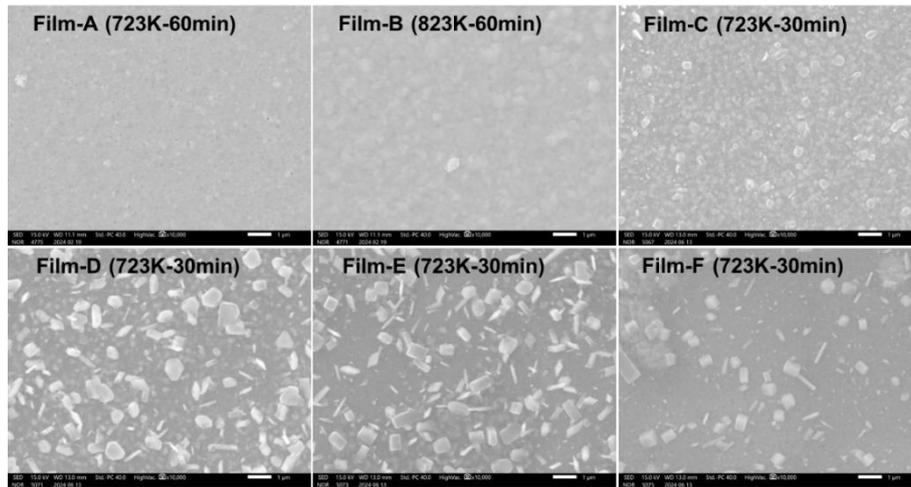


図 4. Film-A-F の SEM 表面像

に Film-A-F の SEM 表面像を示す。CZTS 組成に近い Film-A では 723 K と硫化温度も低い事から 0.2 μm 程の結晶が密に形成されている様子がわかる。ほぼ近い組成を持つ Film-B では、823 K と比較的高い温度により 0.5 μm 程に粒成長している様子が見て取れた。Film-C-E はいずれも 723 K の硫化であり、Film-A に近い平坦で密な結晶が得られている。一方で、コントラストの明るい 0.5 μm 程の結晶が点在している様子が観察された。

作製した薄膜のうち、723–823 K で 60 min 硫化した試料及び、723 K においては 30 min の硫化を施した試料について、波長 300–1200 nm の透過及び反射率を測定し、光吸収係数を算出した。図 5 はその光学特性のグラフである。横軸は波長をエネルギーに換算して示し、縦軸は $(\alpha h\nu)^2$ をプロットした。CZTS に近い組成を持つ Film-A, B は、硫化温度によらず 1.5 eV 付近での立ち上がりが確認できた。それに対して、Film-C-E は Na / (Na + Cu) 比率が 0.59–1.00 と大きく異なるものの、バンド端は 1.45–1.60 eV の範囲で示された。一方で、773 K の硫化条件下には 1.2 eV 程で立ち上がりのある試料も確認している。今回の実験においては、Na, Cu, Zn, Sn の組成比率と硫化条件により、1.20–1.60 eV の範囲でバンドが変化する結果となった。

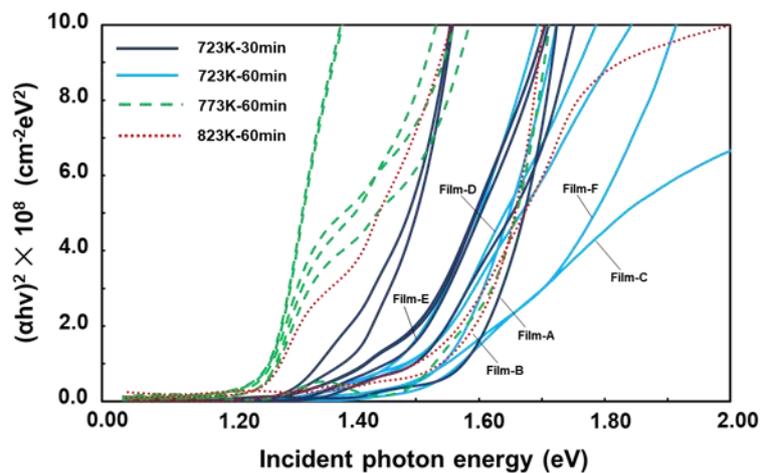


図 5. 723–823 K で硫化した試料の光学特性

5. まとめ

3 源スパッタ装置を用いて、CZTS, ZnS, SnS ターゲットにより前駆体の Cu, Zn, Sn の組成調整を行った。さらに E-B 蒸着により NaF を積層する事で硫化後の各組成比率を制御した。 $\text{Na} / (\text{Na} + \text{Cu}) = 0.04\text{--}1.00$ の制御に加えて、 $(\text{Na} + \text{Cu}) / (\text{Zn} + \text{Sn}) = 0.98\text{--}1.11$, $\text{Zn} / \text{Sn} = 0.80\text{--}1.03$ の組成調整を行う事で、バンド端は 1.45–1.60 eV を得た。その他の組成比率の結果を考慮すると 1.20–1.60 eV が今回の実験で示したバンド調整範囲となった。作製手法や組成比率の調整により、さらに吸収波長の異なる薄膜が得られる可能性を示唆している。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。また、施設及び X 線回折は長岡工業高等専門学校オープンソリューションセンターで、SEM・EDS は中越技術支援センターにて実施しました。共同研究者で本校教授の島宗洋介氏と関係者各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Green, E. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, D. Hinken, M. Rauer, J. Hohl-Ebinger, X. Hao, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 32 (7), 425-441, 2024.
- 2) H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota: in: *Tech. Dig. 9th Int. PVSEC*, Miyazaki, 745–746, 1996.
- 3) S. Tajima, M. Umehara, M. Hasegawa, T. Mise, T. Itoh, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 25 14–22, 2017.
- 4) J. He, Y. Guo, W. Huang, X. Zhang, J. Yao, T. Zhai, F. Huang, *Inorg. Chem.*, 57 (16), 2018.
- 5) E. M. Heppke, T. Bredow, M. Lerch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 648 e202200216, 2022.
- 6) S. Engberg, M. Gansukh, F. Martinho, E. Stamate, O. Hansen, J. Schou, S. Canulescu, *Ceram. Int.*, 48 (15) 21483-21491, 2022.
- 7) Z. Akil, Z. Mostera, H. Boutaleb, K. Amara, F. Khelfaoui, M. Elkeurti, *Can. J. Phys.*, 100 (9) 405–422, 2022.
- 8) K. Jimbo, Y. Shimamune, *PVSEC-35, Tu2-P42-09, Numazu (Japan)*, 2024.