

CuSbS₂ 結晶中の Cu/Sb 比がキャリア濃度へ及ぼす影響

竹内 麻奈人^{a)}・富永 姫香^{a)}・永岡 章^{b)}・池田 茂^{c)}・吉野 賢二^{d)}

Effect of Cu/Sb ratio on carrier concentration of CuSbS₂ crystal

Manato TAKEUCHI, Himeka TOMINGA, Akira NAGAOKA,
Shigeru IKEDA, Kenji YOSHINO

Abstract

CuSbS₂ bulk crystals were fabricated in vertical furnace from 600 to 1000 °C. CuSbS₂ single phase could be evaluated above 900 °C by means of X-Ray diffraction and Raman spectroscopy, respectively. The carrier concentration of CuSbS₂ single phase decreased with increasing growth temperature. It was assumed that the lattice defect of Sb atoms in Cu site is decreased in CuSbS₂ bulk crystal.

Keywords: Compound semiconductor, CuSbS₂, Bulk Crystal

1. はじめに

現在、Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS)太陽電池を用いた薄膜多結晶太陽電池が実用化されており最大変換効率がSi太陽電池(=25.3%)に匹敵する22.6%を達成している¹⁾。また、InをZn, Snに置換したCu₂ZnSnS₄ (CZTS)太陽電池でも低コストの製造であるにも関わらず、最大変換効率12.6%が報告されている²⁾。しかし、CIGS太陽電池では多結晶を用いたデバイスであるためTrappingである欠陥がキャリアの再結合を促進させ粒界を形成し、電流を妨げるため、さらなる高効率化が困難である^{3,4)}。また、原料にInやGaのクラーク数(In=1×10⁻⁵, Ga=1×10⁻³)が低い元素を使用するため、資源枯渇の可能性が大きい⁵⁾。CZTSでも、原料のCuとZnが周期律表で隣接しているため各々のイオン半径や電気陰性度が類似し、結晶構造中の欠陥の制御が困難である⁶⁾。そのため、CZTS太陽電池の変換効率はいまだに従来のCIGSには及ばない。このような背景から、従来のCIGSをベースにした材料ではなく、別の新たな化合物半導体を模索する必要がある。

そこで、注目したのがCuSbS₂の材料である。この材料の原料として使われているSbのクラーク数がInよりも大きいことから資源的に安定している⁵⁾。また、高い光吸収係数係数(>10⁴ cm⁻¹)を持つP型半導体であることからCIGSと物性が似ている⁷⁾。この材料のバンドギャップは太陽電池に最も適している1.4~1.5 eVに近い1.52 eVであること

が報告されており⁸⁾、Sb化合物の中で最も太陽電池に適した材料である。したがってCuSbS₂でCIGSに匹敵する物性値を実現できれば、安価で高効率な太陽電池を実現できる可能性がある。現在、CuSbS₂太陽電池は熱蒸着法⁹⁾や電着法¹⁰⁾、溶液成長法¹¹⁾、スピコート法¹²⁾によって吸収層を成膜する報告がある。しかし、この得られた薄膜において膜内での組成の不均一性や、膜表面の不均一性などの要因により詳細にCuSbS₂の化合物としての測定を行うことが困難であるため、CuSbS₂の物性値が未知である。固体物性、電気的特性などに関する報告がないためこの材料としての詳細な物性が知られていない。そこで、本研究では薄膜多結晶を用いた物性評価ではなく、単一相のCuSbS₂の特徴を調査する基礎研究を目的に実験を行った。

2. 実験

石英管(内径10 mm、厚さ1.5 mm)を王水(硝酸:硫酸=3:1)で1時間洗浄した後、フッ化水素で再度1時間洗浄を行った。この石英管にアセトンで熱分解してカーボンコートした後、Cu (99.999%、高純度科学株式会社)、Sb (99.999%、高純度科学株式会社)、S (99.999%、高純度科学株式会社)を化学量論比に加え、真空度~10⁻⁶ Torrにおいて真空封入を行った。これを600 °Cで24時間保持して元素同士を反応、均一に混合させ、600~1000 °Cで再度24時間加熱した後、炉内で冷却してバルク結晶成長させた¹³⁾。得られたサンプルの構造特性と結晶化度を粉末X線回折(XRD)法、組成分析をエネルギー分散型X線分析(EDX)、電気特性をホール効果測定により分析した。

XRD測定は加速電圧を40 kV、管電流を40 mA、光源はCuKaを1.54 Åで測定を行った。また、XRD結果より、

- a) 工学専攻エネルギー系コース大学院生
- b) 京都大学 日本学術振興会特別研究員PD
- c) 甲南大学理工学部教授
- d) 電子物理工学科教授

格子定数、半値幅の算出も行った。EDXではS-5500型日立走査型電子顕微鏡を用いて、加速電圧を20 kVとして測定を行った。ホール測定はEcopia社製HMS-3000SP Hall Effect Measurement Systemを使用した。オーミック電極としてAuをスパッタリングし、磁束密度を0.5 T、測定温度を300 Kとして測定を行った。ラマン分光分析には日本分光NRS-3100Tを用いて励起波長レーザー532 nm、出力を7 mWで測定した。ピーク位置のキャリブレーションにはSi単結晶を使用した。測定方法は、同一試料で3箇所測定した。

3. 結果

3.1 結晶成長

作製したCuSbS₂バルク結晶の結晶画像とラマン顕微鏡による顕微画像をFig. 1に示す。バルク結晶の大きさは25 mmである。1000 °Cで作製した試料は劈開しやすく結晶断面に鏡面が存在した。また、700, 800 °Cで作製した試料の結晶表面上には不純物が混在し、600, 900, 1000 °Cでは不純物が混在していないことを確認した。

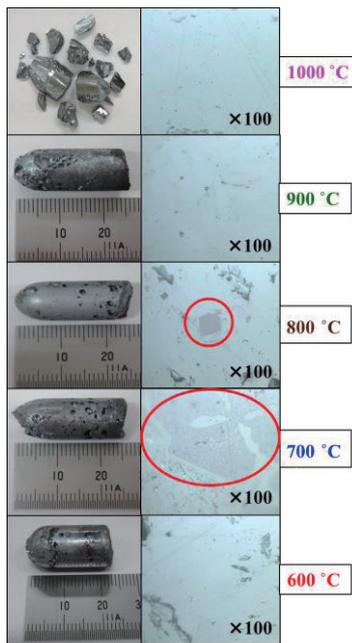


Fig. 1 (左) CuSbS₂の結晶画像、
(右) ラマン顕微鏡画像によるCuSbS₂の表面拡大画像

3.2 結晶構造と異相

作製したCuSbS₂の結晶構造や結晶中に混在する異相を調べるためにX線回折やラマン分光分析による評価を行った。Figs. 2, 3に成長温度を変化した際のXRD測定結果とXRD測定より算出した半値幅の結果を示す。Figs. 1, 4にラマン分光分析のラマン顕微鏡画像、ラマン分光分析測定結果を示す。Fig. 2より、作製した試料がICDDと良く一致したことから斜方晶のChalcostibite構造を持つことを確認した¹⁴⁾。Figs. 2, 3, 4より900 °C以上から、半値幅が減少し、141

cm⁻¹、335 cm⁻¹のピークから異相を含まない単一相のCuSbS₂が得られたことを確認した¹⁵⁾。600 °Cの試料は、XRDでは異相が確認できなかったが、Fig. 4より156 cm⁻¹、247 cm⁻¹のピークから異相のCu₃SbS₄が混在していることを確認した¹⁵⁾。700, 800 °Cの試料ではFig. 2よりSb₂S₃の異相が混在し¹⁶⁾、Fig. 3では316 cm⁻¹、355 cm⁻¹でCu₁₂Sb₄S₁₃のピークを確認した¹⁷⁾。

それゆえ、Figs. 2, 4より、成長温度800 °C以下は異相としてSb₂S₃、Cu₃SbS₄、Cu₁₂Sb₄S₁₃が混在し、成長温度を900 °C以上にすることで結晶中の反応性が向上して、単一相のCuSbS₂が得られる。

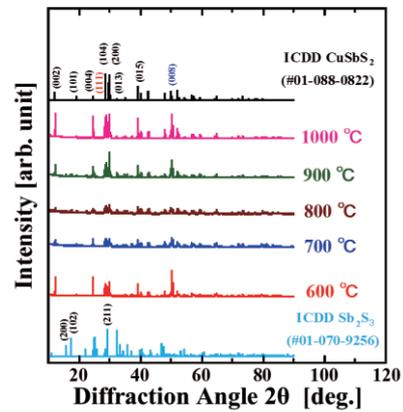


Fig. 2 X-ray diffraction patterns

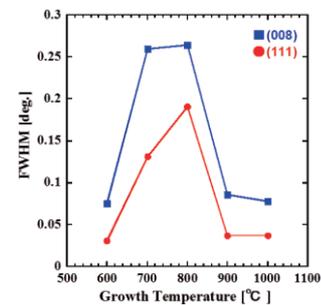


Fig. 3 XRDより算出した(008), (111)面の半値幅

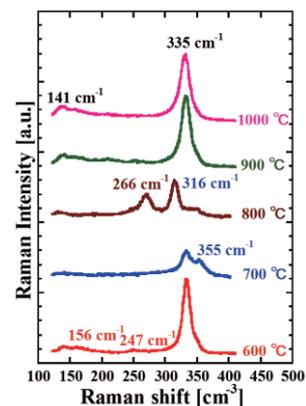


Fig. 4 各成長温度におけるラマン分光分析結果

3.3 組成分析と点欠陥

作製した CuSbS₂ の組成やキャリア濃度と成長温度の関係性を調べるために、EDX 組成分析とホール効果測定による評価を行った結果を Figs. 5, 6 に示す。Fig. 5 の各線は各構成元素の化学量論的組成比を示す。また、Fig. 5 の組成分析結果より成長温度 600~1000 °C の構成元素をまとめたものを Table 1 とする。Fig. 5 より成長温度 800°C 以下の試料はすべての箇所において Cu-rich、S-poor 組成を示した。成長温度 900°C 以上で作製した試料はすべての測定箇所において化学的組成比に近い測定結果が得られた。このことから 800 °C 以下の試料には点欠陥として S 空孔 (V_S)、Sb サイトに置換した Cu(Cu_{Sb}) が考えられる。しかし、ホール効果測定より P 型を示したため、アクセプター欠陥である Cu_{Sb} が多く含まれていることが考えられる。また、密度汎関数理論(DFT)シミュレーションにより、CuSbS₂ の点欠陥の生成エネルギーを計算すると、Cu_{Sb} は V_S よりも生成エネルギーが小さい¹⁸⁾。このことから、本研究において作製したすべての試料では Cu_{Sb} が支配的になっていると考えられる。

Fig. 6 では、800 °C 以下は異相を含む CuSbS₂、900 °C 以上は単一相の CuSbS₂ のキャリア濃度を示している。この結果から、900 °C 以上の単一相の CuSbS₂ で成長温度を大きくすることでキャリア濃度が減少していることを示した。そこで、XRD、EDX、ラマン分光分析より単一相の CuSbS₂ で最も結晶品質が良い 1000 °C の試料を用いて Cu/Sb の組成制御を行い、そのキャリア濃度を測定した結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 では Cu の含有率が減少するにしたがってホール濃度が減少することを確認した。これは、Sb サイトの Cu (Cu_{Sb}) が減少したと考えられる。

それゆえ、成長温度を大きくしたことでキャリア濃度が減少したのは、結晶中の Cu_{Sb} の含有率が影響していることが考えられる。

4. 結論

高純度の Cu、Sb、S を用いて、バルク結晶の作製を試みた。成長温度 600 °C~1000 °C と変化させた。

XRD やラマン分光の結果より、成長温度 900 °C 以上で反応性が向上し、単一相の CuSbS₂ が得られ、格子定数が ICDD カードの値と良く一致したことから、斜方晶の Chalcocite 構造を持つことを確認した。また、ラマン分光より、成長温度 600 °C では Cu₃SbS₄、700, 800 °C では Cu₁₂Sb₄S₁₃ の異相が混在した CuSbS₂ であることを確認した。

EDX 組成分析の結果より、800 °C 以下の試料は封入量に比べ Cu-rich、S-poor 組成を示した。一方、900 °C 以上の試料は成長温度を大きくしたことにより、結晶中の反応性が向上し、仕込み組成比に近づくことを示した。ホール効果測定ではすべての試料において金の電極でオーミック特性が得られ、伝導型は P 型を示したので、DFT シミ

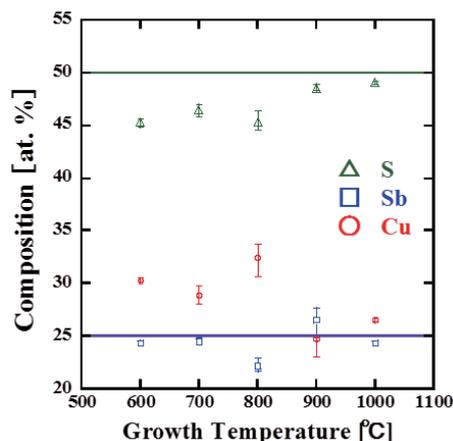


Fig. 5 EDX 組成分析結果

Table 1 各成長温度における構成元素の組成分析結果

成長温度[°C]	Cu	Sb	S
600	30.277	24.413	45.630
700	28.867	24.557	45.580
800	32.470	22.167	45.370
900	24.780	26.533	48.630
1000	26.577	24.380	49.040

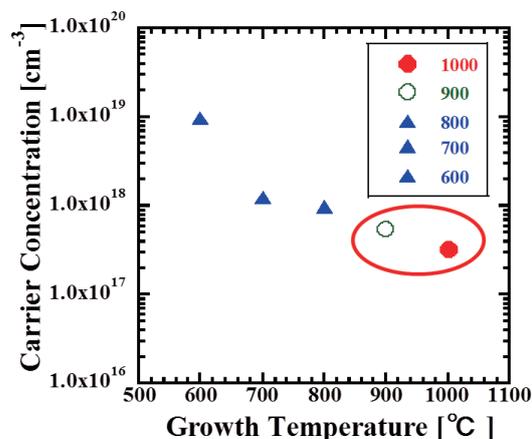


Fig. 6 キャリア濃度の温度依存性

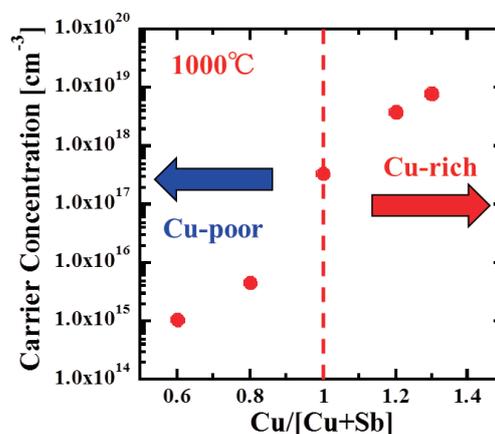


Fig. 7 Cu/Sb 比の組成変化のキャリア濃度

レーションの結果にしたがい、アクセプター性欠陥である Cu_{Sb} が豊富に含まれていることが考えられる。単一相の CuSbS_2 を持つ試料のキャリア濃度は成長温度を大きくすることで、減少傾向を示したのは、成長温度を大きくしたことで、結晶中の Cu_{Sb} が減少したことが要因と考えられる。

参考文献

- 1) M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A. W. Y. Ho-Baillie: "Solar cell efficiency tables", *Prog. Photovolt Res*, Vol.26, 3-12, 2018.
- 2) W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi: "Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency", *Adv. Energy Mater.*, Vol.4, 1301465, 2014.
- 3) J. B. Li, V. Chawla, B. M. Clemens: "Investigating the Role of Grain Boundaries in CZTS and CZTSSe Thin Film Solar Cells with Scanning Probe Microscopy", *Adv. Mater.*, Vol.24, 720-723, 2012.
- 4) J. Eid, A. Usman, I. Gereige, J. V. Duren, V. Lyssenko, K. Leo, O. F. Mohammed: "Ultrafast pump-probe reflectance spectroscopy: Why sodium makes $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells better", *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, Vol.140, 33-37, 2015.
- 5) 元素を知る事典: 先端材料への入門, 海鳴社, 村上 雅人 著, P57.
- 6) S. K. Wallace, D. B. Mitzi, A. Walsh: "The Steady Rise of Kesterite Solar Cells", *ACS Energy Lett.*, **2** (2017) 776-779.
- 7) L. Yu, R. S. Kokenyesi, D. A. Zunger: "Inverse Design of High Absorption Thin-Film Photovoltaic Materials", *Adv. Energy Mater.*, Vol.3, 43-48, 2013.
- 8) D. J. Temple, A. B. Kehoe, J. P. Allen, G. W. Watson, D. O. Scanlon: "Geometry, Electronic Structure, and Bonding in CuMCh_2 (M=Sb, Bi; Ch=S, Se): Alternative Solar Cell Absorber Materials?", *J. Phys. Chem.*, Vol.116, 7334-7340, 2012.
- 9) A. D. Saragih, D. H. Kuo, T. T. A. Tuan: "Thin film solar cell based on p - CuSbS_2 together with Cd-free GaN/InGaN bilayer", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, Vol.28, 2996-3003, 2017.
- 10) W. Septina, S. Ikeda, Y. Iga, T. Harada, M. Matsumura: "CuSbS₂ as a Promising Earth-Abundant Photovoltaic Absorber Material: A Combined Theoretical and Experimental Study", *Thin Solid Films.*, Vol.550, 700-704, 2014.
- 11) C. Macias, S. Lugo, Á. Benitez, I. López, B. Kharissov, A. Vázquez, Y. Peña: "Thin film solar cell based on CuSbS_2 absorber prepared by chemical bath deposition (CBD)", *Materials Research Bulletin.*, Vol.87, 161-166, 2017.
- 12) Y. C. Choi, E. J. Yeom, T. K. Ahu, S. I. Seol: "CuSbS₂-sensitized inorganic heterojunction solar cells fabricated using a metal-thiourea complex solution.", *Angewandte Chemie.*, Vol.54, 4005-4009, 2015.
- 13) A. Nagaoka, K. B. Han, S. Misra, T. Wilenski, T. D. Sparks, M. A. Scarpulla: "Growth and characterization of Arsenic doped CdTe single crystals grown by Cd-solvent traveling-heater method", *Journal of Crystal Growth*, Vol.467, 6-11, 2017.
- 14) ICDD No. 01-088-0822.
- 15) B. John, G. G. Silvena, A. L. Rajesh: "Temperature dependent solvothermal synthesis of Cu-Sb-S nanoparticles with tunable structural and optical properties", *Mater. Research Bulletin*, Vol.95, 267-276, 2017.
- 16) ICDD No. 01-070-9256.
- 17) T. Rath, A. J. MacLachlan, M. D. Brown, S. A. Haque: "Structural, optical and charge generation properties of chalcostibite and tetrahedrite copper antimony sulfide thin films prepared from metal xanthates", *J. Mater. Chem. A.*, Vol.3, 24155-24162, 2015.
- 18) B. Yang, L. Wang, J. Han, Y. Zhou, H. Song, S. Chen, J. Zhong, L. Lv, D. Niu, J. Tang: "CuSbS₂ as a Promising Earth-Abundant Photovoltaic Absorber Material: A Combined Theoretical and Experimental Study", *Chem. Mater.*, Vol.26, 3135-3143, 2014.