

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03850

研究課題名(和文) 銅アンチモン、銀アンチモン硫化物薄膜の精密合成と太陽光エネルギー変換への応用

研究課題名(英文) Precise syntheses of copper antimony, silver antimony sulfide thin films and their applications to solar energy conversion systems

研究代表者

池田 茂 (Ikeda, Shigeru)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：40312417

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：光機能材料として期待されている銅、アンチモン、硫黄からなるCu-Sb-S化合物の基礎物性を明らかにするため、高い光機能が期待されるCuSbS₂化合物に着目して、それらの単相バルク固体と単結晶を合成し、構造と物性との関係を明らかにすることである。Cu-Sb-S三元系等温断面図を実験的に作成して不定比性を調査した結果、熱力学的にはCu過剰、S不足組成をとる傾向があることを明らかにした。この結果を踏まえて、さまざまな不定比をもつCuSbS₂バルク試料を作製し、物性を評価したところ、化学量論組成に近い組成の試料が良好な電気特性を示すことが明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Copper antimony disulfide (CuSbS₂) is a promising candidate for solar absorber materials in view of its high photoabsorption property and earth-abundant constituent elements. In this study, we fabricated CuSbS₂ crystals with various non-stoichiometric compositions and investigated their optical and electric properties for its applications in photovoltaics. Band gap energies of CuSbS₂ crystals thus-obtained were almost constant irrespective to their compositions. Hall-resistivity measurements showed that the CuSbS₂ crystal with the compositional formula close to the stoichiometric composition (Cu/Sb/S = 1.03/1.00/1.86) showed the best properties among the samples prepared in this study. We also successfully obtained a CuSbS₂ single crystal by using a zone melting method. The electrical properties and thermal conductivity of the thus-obtained single crystal suggested its applicability for photofunctional and thermoelectric systems.

研究分野：光機能性化合物半導体の合成と物性評価

キーワード：化合物半導体 バルク結晶 不定比性 単結晶 光機能性材料 太陽エネルギー変換

1. 研究開始当初の背景

銅、インジウム、ガリウム、セレンおよび硫黄の化合物である $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ (CIGS) からなる太陽電池は、結晶シリコンと同程度の高い変換効率が得られる唯一の薄膜型太陽電池である。また、CIGS の優れた光電変換機能を水分解などの人工光合成型化学反応系に利用する研究や、可視光から赤外光までの広帯域 (400~1200 nm) を受光できる特性を活かしたイメージセンサとしての応用も検討されており、半導体光デバイスとして広範な応用が期待されている。他方、資源リスクの高いインジウムを主要成分に含む CIGS 化合物の代替材料として、銅・亜鉛・スズ・硫黄・セレン化合物、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) が特に太陽電池の分野で盛んに検討されている。変換効率は年々向上しており、最近の報告では、12.6% の変換効率が得られている。研究代表者らは、電気化学的に製膜したセレンフリー CZTS において、世界最高レベルの変換効率 (8%) を実現している。しかしながら、4~5 元素からなる CZTSSe の均質製膜が難しいことや、p 型の半導体特性を決定する浅いアクセプター欠陥が CIGS に比べて得られにくく、CIGS に匹敵する変換効率の達成が本質的に難しいことなど、抱える課題は多く、CIGS 代替となるには今後十分な検証が必要である。豊富な元素からなり、構成元素が比較的少ないシンプルな組成をもつ新たな化合物半導体を探索・開発することは、このような点から重要である。

研究代表者らは CZTSSe とは異なる新たな代替材料として、銅 (あるいは銀)、アンチモン (Sb)、硫黄からなる 3 元素系の化合物半導体に注目している。Sb は、インジウムの 600 倍以上の確認埋蔵量がある元素であり、最近の理論的研究からは、 CuSbS_2 等の組成からなる Cu-Sb-S 化合物が、太陽光吸収に適したバンドギャップ ($E_g = 1.4 \sim 1.6 \text{ eV}$) をもつうえ、高い光吸収係数を持つことが予想されている。最近の研究代表者らの実験では、 CuSbS_2 の組成からなる化合物の多結晶薄膜を用いて、CIGS 薄膜太陽電池と同じ構造で作製した素子が、変換効率 3% 超の太陽電池特性を示すことを明らかにしている (。Cu-Sb-S 化合物を光吸収層とする太陽電池で有意な変換効率が得られた例はこれまでになく、研究代表者らの系において初めて実現されたものである。また、 CuSbS_2 、 Cu_3SbS_3 および Cu_3SbS_4 からなるサイズ均一なナノ粒子を選択的に形成させることにも成功しており、これらを電極基板上に塗布した薄膜の光電気化学測定から、いずれも p 型の半導体特性および光応答性を有することを明らかにした。さらに、 CuSbS_2 の Cu を Ag に置換した AgSbS_2 化合物からなるナノ粒子についても選択合成にも成功している。

2. 研究の目的

現状では、これら $\text{Cu}(\text{Ag})\text{-Sb-S}$ 化合物の平衡

組成や不定比性などの構造、結晶生成および成長機構、電気特性、価電子帯と伝導帯の位置 (エネルギー構造) など、多くの基礎物性が実験的に明らかにされていない。ここでは、Cu-Sb-S 化合物のなかでも CuSbS_2 化合物に着目して、それらの基礎物性の解明に関する研究を実施する。化合物半導体では、電気特性や光学特性の制御には量論組成からのずれ (不定比性) が重要であることから、これを中心に検証する。 Cu-Sb-S 3 元系バルク結晶のさまざま温度での等温断面図を作成し、平衡組成について調査することで、異相を含まない、さまざまな不定比性をもつ CuSbS_2 バルク結晶を得る。そのようにして得られた CuSbS_2 の各種物性評価を行うことで、太陽電池や水の光分解デバイスとしての応用に重要なパラメータと不定比性との関係を明らかにする。また、物性キャラクタリゼーションを深化させ、さらなる理解を深めるため、単結晶の合成とその評価を行うことも目的とした。

3. 研究の方法

カーボンコートした石英管に Cu 粉末 (99.9% 高純度化学)、Sb 粉末 (99.9% 高純度化学) および S 粉末 (98% 高純度化学) を真空封入し真空封入しこれを 600 で数時間保持して元素を反応させ、さらに 900 に昇温することで均一な液相状態とすることで、元素を均一に混合させた。均一混合された試料を所定温度 (ここでは主に 400) で 3 日以上保持することで、その温度における熱平衡状態とし、室温に急冷した。得られたバルク結晶をスライス、研磨してウェハとした。試料の一部は乳鉢で粉砕し粉末試料とした。原料粉末の仕込み比を変えることで試料組成を制御した。単結晶を作製する際は、より純度の高いショット原料 (Cu (99.999% 高純度化学)、Sb (99.999% 高純度化学) および S (99.999% 高純度化学) を用い、上記と同様の手順で得たバルク結晶を再度石英管に真空封入し、中心温度 700 のゾーンメルト炉にセットし成長速度 4~5 mm/day で 10 日間成長を行った。

得られた試料は粉末 X 線回折 (XRD)、ラマン分光分析、走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX)、ICP 分析により構造と組成 (組成分布) を評価した。また、粉末化した試料の拡散反射スペクトルを測定し、得られた反射強度を Kubelka-Munk (KM) 変換することで光吸収特性を評価した。電子物性の評価には、ホール効果測定を用いた。また、単結晶試料については熱伝導度測定を行った。

4. 研究成果

(1) CuSbS_2 バルク結晶の不定比性の調査
 CuSbS_2 の許容可能な不定比範囲を明らかにするため、4 つの異なる Cu/Sb/S 仕込み比、すなわち、Cu 過剰・Sb 不足 (Cu/Sb/S = 35/15/50)、S 過剰 (Cu/Sb/S = 23/23/54)、S 不足 (Cu/Sb/S = 30/30/40) および Cu 不足・Sb

過剰 (Cu/Sb/S = 15/35/50) 組成を有する前駆体を用いることにより、CuSbS₂ と他の相あるいは化合物の混晶を調製した。400 °C で 1 週間保持して得た試料について XRD 測定を行った。その結果、Cu 過剰・Sb 不足 (Cu/Sb/S = 35/15/50) 組成の前駆体から得られた試料では、CuSbS₂ に加えて、高い Cu 組成を有する 2 つの異なる相 (Cu₁₂Sb₄S₁₃ 及び Cu₃SbS₄) が含まれていることが確認された。S 過剰 (Cu/Sb/S = 23/23/53) の前駆体から得られた試料では、CuSbS₂、Cu₃SbS₄ および Sb₂S₃ の 3 相が含まれていた。また、S 不足 (Cu/Sb/S = 30/30/40) の前駆体を用いると、CuSbS₂、Cu₃SbS₃、および Sb 単体の 3 相からなる試料が得られ、Cu 欠損・Sb 過剰 (Cu/Sb/S = 15/35/50) の前駆体から得られた試料は、CuSbS₂、Sb₂S₃、および Sb 単体から構成されていた。なお、いずれの XRD パターンとも熱処理時間を長くしても変化しなかったことから、熱平衡状態における生成物分布が得られていると判断した。

対応するウェハ形状の試料について SEM/EDX 測定を行い、それぞれ試料に含まれる 3 つの相の組成分析を行い、それらの元素含有量を Cu-Sb-S 三元相図の等温断面にプロットした (図 1)。図中のハッチ部分が、3 相が熱平衡状態で存在する領域を示し、灰色の領域によって与えられる 4 つの混合物に含まれる CuSbS₂ 相の点によって囲まれる領域が、400 °C における CuSbS₂ の不定比領域を示す。図 2 の拡大図に見られるように、CuSbS₂ 化合物の不定比領域は、Cu 過剰、Sb 過剰、および S 不足側に広がっていることが明らかになった。

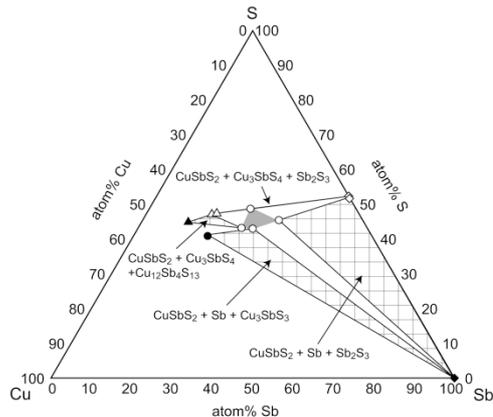


図 1 Cu-Sb-S 三元相図の等温断面

(2) 不定比組成 CuSbS₂ バルク結晶の物性
CuSbS₂ 結晶の不定比性が、光学特性や電気特性におよぼす影響を調べるために、構成元素の組成比の異なる 5 種類の CuSbS₂ バルク結晶を作製した。ICP 分析によって決定されたこれらの試料の組成はそれぞれ、Cu_{0.77}Sb_{1.00}S_{1.49} (試料 A)、Cu_{0.94}Sb_{1.00}S_{1.58} (試料 B)、Cu_{1.08}Sb_{1.00}S_{1.87} (試料 C)、Cu_{1.03}Sb_{1.00}S_{1.86} (試料 D) および Cu_{1.19}Sb_{1.00}S_{1.80} (試料 E) である。図 2 の 400 °C の Cu-Sb-S 三元状態図にプロットすると、いずれの試料

も CuSbS₂ 相が単一で存在する灰色の領域にあることが確認された。なお、これらの試料の単相であることは、粉末化した試料の XRD およびラマン分光分析によっても確認している。

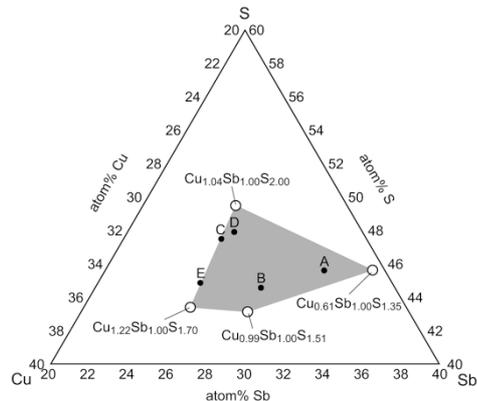


図 2 図 1 の拡大図 (CuSbS₂ 不定比周辺)

試料 A、試料 C および試料 E について拡散反射スペクトル測定を行った結果、スペクトルの立ち上がりにわずかな違いが見られた。試料 A の吸収端が 875 nm であったのに対して、試料 C および D では、より短い波長領域 (約 860 nm) の吸収端を有していた。試料 A は他の試料と比較して Cu が非常に不足していたため、Cu 空孔に起因するアクセプター性の浅い欠陥が多く存在し、これが吸収端付近の弱い吸収を生じ、吸収端の長波長シフトがもたらされたと推察された。スペクトルから推定された試料 A、C および D のバンドギャップエネルギーは、それぞれ 1.42, 1.45 および 1.44 eV となり、文献で報告されている CuSbS₂ のバンドギャップ値に相当した。

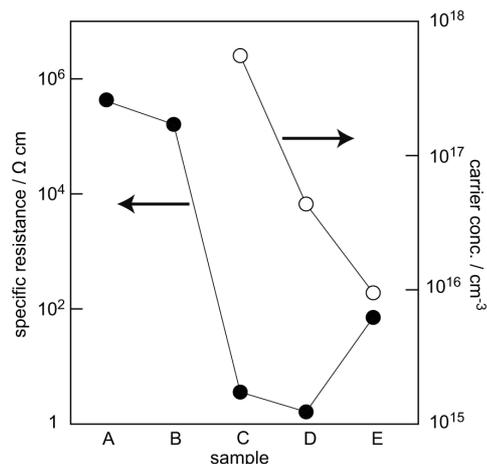


図 3 各バルク結晶の比抵抗と正孔濃度

これら 5 つの不定比性を有する CuSbS₂ 結晶の電気的特性を、ホール効果および抵抗率測定を用いて評価した。結果を図 3 に示す。Cu 不足・S 不足の組成である試料 A および B は、いずれも高い抵抗率を示し、ホール効果測定は行えなかった。化学量論に近い組成の試料 C および D では、比抵抗が大幅に低下した一方、Cu 含有量がさらに多い試料 E では、比

抵抗が増加した。ホール効果測定は、試料 C、D および E で可能であり、いずれも p 型の半導体特性が確認された。正孔濃度は C、D、E で単調に減少した。また、5 つの試料の中で、化学量論に最も近い化学組成を有するサンプル D が移動度 $7.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の最良値を示した。

理論的研究によると、CuSbS₂ 結晶では、Cu 空孔 (V_{Cu}) の形成エネルギーが比較的小さいと予想されている。 V_{Cu} は比較的の浅いアクセプター性の点欠陥であると考えられており、光機能性材料として利用するには望ましい点欠陥である。一方、光生成キャリアの再結合中心となるドナー性欠陥となる S 空孔 (V_{S}) の形成エネルギーも小さいと考えられている。これらのことから、Cu 不足・S 不足組成の試料 A、B の高い比抵抗は過剰な V_{S} の存在に起因し、S 含有量が比較的多い試料 C、D では、 V_{S} が減少するため良好な電気特性を示したと推察された。化学量論組成よりも大幅に Cu が過剰な試料 E での電気特性が良好でなかったのは、 V_{Cu} のためと説明できる。

(3) CuSbS₂ 単結晶の作製

ゾーン熔融法を用いた CuSbS₂ 単結晶の作製を試みた。各種条件を検討した結果、成長温度 600 °C、炉内温度勾配 40 °C/cm、成長速度 3~4 mm/日の条件で単結晶が得られた。単結晶各部の組成を EDX 測定により観察したところ、端部を除いて組成は均一であり、わずかに Cu 過剰な化学量論に近い組成 ($\text{Cu}_{1.03}\text{Sb}_{0.99}\text{S}_{1.98}$) であることがわかった。上記のバルク結晶による実験結果と比較すると、 V_{Cu} をある程度含み V_{S} が少ない理想に近い組成であると予想される。期待どおり、ホール効果測定から見積もった正孔濃度、導電率、移動度はそれぞれ $8.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、0.8 S/cm、 $65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の Cu(In,Ga)Se₂ や Cu₂ZnSnS₄ に相当する良好な電気特性が得られた。

また、CuSbS₂ 単結晶試料について熱伝導率測定を行った結果、室温で 0.9 W/mK の極めて低い熱伝導率が得られた。この結果は、CuSbS₂ 化合物が光機能性材料だけでなく、高性能熱電材料として利用できる可能性を示している。

(4) 本研究の総括

以上、本研究では、光機能性材料として期待される CuSbS₂ 化合物に着目して、それらの単相バルク固体および単結晶の作製とそれらの物性評価を行った。Cu-Sb-S 三元系等温断面図を実験的に作成し、CuSbS₂ の不定比性を調査した結果、熱力学的には Cu 過剰、S 不足組成をとる傾向があることが明らかになった。これらの結果を踏まえて、さまざまな不定比をもつ CuSbS₂ バルク試料を作製し、物性を評価したところ、光学特性(バンドギャップおよび電子エネルギー構造)については不定性は大きな影響を与えないこと、

Cu 過剰、S 不足を抑える、すなわち化学量論組成に近い組成の試料が良好な電気特性を示すことが明らかになった。単結晶については、化学量論組成に近い均一な試料の作製にも成功し、これが、Cu(In,Ga)Se₂ などの太陽電池に使われている化合物半導体に相当する良好な電気特性を有するほか、熱電変換材料としても期待される低熱伝導率を有することを明らかにした。これらの成果は、CuSbS₂ 化合物の光機能材料および熱電材料としての応用の可能性を示すものである。

<参考文献>

- D. B. Mitzi *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1301465 (2014)
S. Ikeda *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1301381 (2014)
A. Zunger *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **3**, 43 (2013)
S. Ikeda *et al.*, *Thin Solid Films*, **550**, 700 (2014)
S. Ikeda *et al.*, *RSC Adv.*, **4**, 40969 (2014)
B. Krishnan, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **26**, 4770 (2015)
D. O. Scanlon *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **116**, 7334 (2012).
A. Nagaoka *et al.*, *Renewable Energy* **79**, 127 (2015).
A. Nagaoka *et al.*, *J. Cryst. Growth* **341**, 38 (2012).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 16 件)

Shigeru Ikeda, Takato Kawaguchi, Yuriko Koda, Naoki Iiyama, Takashi Harada, Shuji Nakanishi, Shigeru Nakatsuka, Yoshitaro Nose, Structural and Electric Properties of CuSbS₂ Compound Semiconductor Bulk Crystals, 査読有, *Jpn. J. Appl. Phys.*, accepted for publication (2018)

Thi Hiep Nguyen, Takato Kawaguchi, Jakapan Chantana, Takashi Minemoto, Takashi Harada, Shuji Nakanishi, Shigeru Ikeda, Structural and Solar Cell Properties of an Ag-containing Cu₂ZnZnS₄ Thin Film Derived from Spray Pyrolysis, 査読有, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 5455-5463 (2018), 10.1021/acsami.7b14929

Wilman Septina, Minori Sugimoto, Ding Chao, Qing Shen, Shigeru Nakatsuka, Yoshitaro Nose, Takashi Harada, Shigeru Ikeda, Photoelectrochemical Water Reduction over Ag-Alloyed Wide Gap Cu(In,Ga)S₂ Thin Film Photocathodes, 査読有, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 12502-12508 (2017), 10.1039/C7CP01348E

Feng Jiang, Shigeru Ikeda, Zeguo Tang, Takashi Minemoto, Wilman Septina, Takashi Harada, Michio Matsumura, Impact of Alloying Duration of an Electrodeposited

Cu/Sn/Zn Metallic Stack on Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Absorbers for Thin-film Solar Cells, 査読有, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **23**, 1884-1895 (2015), 10.1002/pip.2638

[学会発表](計 25 件)

Shigeru Ikeda, Thi Hiep Nguyen, Takashi Harada, Thin Tilm Solar Cells Prepared by Chemical Routes, 14th International Conference on Modern Materials and Technologies, Perugia (2018)

池田 茂, 多元系化合物半導体を用いた太陽光 - 水素エネルギー変換, 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京 (2018), 10.1021/acsami.7b14929

Takato Kawaguchi, Naoki Iiyama, Yuriko Koda, Takashi Harada, Shuji Nakanishi, Shigeru Nakatsuka, Yoshitaro Nose, Shigeru Ikeda, Structural and Electric Properties of CuSbS_2 Compound Bulk Crystal, 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Otsu (2017)

Shigeru Ikeda, Surface-Modified Chalcogenide Thin Films as Efficient Photocathodes for Water Reduction, 2017 MRS Spring Meeting & Exhibit, Phoenix (2017)

Shigeru Ikeda, Takato Kawaguchi, Shotaro Fujikawa, Takashi Harada, Shuji Nakanishi, Photoelectrochemical Hydrogen Evolution from Water Using Modified Chalcopyrite Thin Films, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis, Kyoto (2017)

Shigeru Ikeda, Feng Jiang, Qing Shen, Yoshitaro Nose, Takashi Harada, Hydrogen Evolution from Water Using Modified Chalcogenide Photocathodes, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science2016, Honolulu (2016)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

池田 茂 (IKEDA Shigeru)
甲南大学・理工学部・教授
研究者番号 : 40312417

(2)研究分担者

原田 隆史 (HARADA Takashi)
大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・技術専門職員
研究者番号 : 00379314

(3)連携研究者

野瀬 嘉太郎 (NOSE Yoshitaro)
京都大学・工学研究科・准教授
研究者番号 : 00375106

峯元 高志 (MINEMOTO Takashi)
立命館大学・理工学部・教授
研究者番号 : 80373091