13111

Cu-Sb-Bi 系硫化物ナノ結晶の精密合成と
塗布型太陽電池への応用Synthesis of Cu-Sb-Bi Sulfide Nanocrystals
for Solution-Processed Solar Cells

木田 徹也

研究代表者 Research leader: 木田 徹也 Tetsuya KIDA

熊本大学大学院自然科学研究科 教授

Graduate school of Science and Technology, Kumamoto University, Professor

E-mail: tetsuya@kumamoto-u.ac.jp

共同研究者 Co-researcher: 末廣 智 Satoshi SUEHIRO

一般財団法人ファインセラミックスセンター 材料技術研究所 研究員

Materials Research and Development Laboratory, Japan Fine Ceramics Center,
Researcher

抄録

P 型半導体の中でも、銅を含むカルコパライト型の半導体、例えば CuInSe_2 and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ は太陽電池材料として大きな注目を集めており、それらをナノサイズ化した半導体ナノ結晶は湿式法で薄膜を作製できる大きなメリットを有する。そこで本研究では、新しい半導体材料として銅-アンチモン-硫黄 (CAS) に着目し、 CuSbS_2 , Cu_3SbS_4 and $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ といったナノ結晶を合成し、その太陽電池材料としての特性を調べた。高沸点有機溶媒中での金属錯体の熱分解により、上記の半導体ナノ結晶を合成した。各種分析 (XRD, UV-Vis-NIR, TEM, 光電子分光測定) を行った結果、合成したものは、目的とする組成と結晶構造を有するナノ結晶であることが確認できた。合成したナノ結晶を用いて ITO/ZnO/CdS/CuSbS₂/Au の構造の太陽電池を作製し、その光応答を調べたところ、 CuSbS_2 については明瞭な光電変換特性を示すことがわかった。一方で、 Cu_3SbS_4 and $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ は光電変換特性を示さなかった。

ABSTRACT

P-type nanocrystals of copper-based chalcogenides such as CuInSe_2 and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ have attracted increasing attention in photovoltaics because of their prospects for cheap solution-processed solar cells. In this study, copper-antimony-sulfide (CAS) nanocrystals including CuSbS_2 , Cu_3SbS_4 and $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ were synthesized by a hot-injection method. The crystal phase control was achieved by changing the reaction temperature and starting precursor ratios. Crystal morphologies significantly depended on the crystal phase; CuSbS_2 and $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ were rod-like crystals while Cu_3SbS_4 was angulate crystals. Photoemission yield measurements

and UV-Vis-NIR spectroscopy revealed differences in the electronic structures of the three phases. Devices coupling CAS particulate films with dense CdS layers exhibited a diode like behavior, suggesting the formation of pn junction between them. Devices based on the structure of ITO/ZnO/CdS/CuSbS₂/Au exhibited a PV response with the power conversion efficiency of 0.01% under simulated sunlight, while devices with Cu₃SbS₄ and Cu₁₂Sb₄S₁₃ showed no PV response. Although the obtained efficiency is very low for practical applications, improving the film quality by sintering and optimizing the thickness would further improve the performance.

研究目的

化石燃料・原子力に代わり、太陽エネルギーの有効利用が大きな課題となっている。そこで、低コストで製造できる有機太陽電池が期待されているが、耐久性に乏しいという大きな問題がある。その解決策の1つとして、同じく塗布法により製造できる無機ナノ結晶を用いた太陽電池が有機太陽電池に代わるものとして期待されている。粒径 10 nm 以下の半導体ナノ結晶を使えば、簡易な塗布法によって成膜でき、高価な真空装置が無くても半導体膜を製造できる。

最近申請者は、上記太陽電池の大きな可能性に惹かれ、半導体ナノ結晶の精密合成と塗布型太陽電池の研究を開始した。これまでに下図に示す CuInS₂ (p 型) と CdS (n 型) ナノ結晶を積層した構造のセルにおいて光電変換特性を得ている。しかし、これまで報告された電池では、毒性の高い Cd, Pb, Se 等や稀少資源の In を含むため、更なる材料開発が不可欠である。そこで申請者は、希少金属や毒性の高い元素を含まない CuSbS₂ と CuBiS₂ に着目した。両化合物は太陽電池に適した高い光吸収係数と 1.4-1.5 eV の禁制帯幅を有することが報告されているが、その太陽電池への利用はほとんど検討されてない。そこで本研究では、湿式化学法によって高品質の CuSbS₂ と CuBiS₂ のナノ結晶を合成し、それを用いて薄膜を調製する手法の確立を目指す。化学的手法によれば膜の組成コントロールは容易であり、また真空プロセスに比べて大きなコストダウンも図れる。本研究ではさらに、調製したナノ結晶膜を用いて印刷法によ

り太陽電池を作製し、この新材料の可能性を明らかにした。今回は特に CuSbS₂ ナノ結晶を用いた塗布型太陽電池について詳細な検討を行った。

研究成果の概要

背景

CdTe^[1], Cu(In,Ga)Se₂^[2] といった既存の化合物薄膜太陽電池材料は希少、有毒元素を含んでいる事が問題となっている。そこで将来の太陽電池材料を見据えて、希少ではなく、有毒元素を含まない材料の探索が求められている。近年、Kumar と Person は密度汎用関数を用いた第一原理計算^[3]により、CuSbS₂ と CuBiS₂ は既存の p 型半導体太陽電池光吸収材料の代替材料になり得ることが報告されている。彼らの報告によると CuSbS₂ は直接遷移型のバンドギャップ 1.6-1.8 eV と強い光吸収係数 $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ）を持ち、CuInS₂ や CuZnSnS₄ の太陽電池光吸収材料と同等の性能が期待できる。他の研究グループも理論計算^[4]より CuSbS₂ の太陽電池としての可能性を予測している。また、CuSbS₂ は構成元素に稀少元素や有毒元素を含んでいないため、新しい低コスト太陽電池材料として期待できる。

過去、CuSbS₂ 薄膜は噴霧熱分解法^[5]、真空蒸着^[6]、化学溶液析出法^[7]、電着-硫化法^[8]、熱蒸着法^[9]といった方法で成膜されている。しかし、CuSbS₂ を用いた太陽電池の報告例は少なく、Lazcano らは^[10]化学溶液析出法を用いて CuSbS₂ 薄膜を成膜し、太陽電池を作製し

ているが、擬似太陽光照射下 (1 kW/cm^2) で 3451 mV , 0.18 mA/cm^2 といった性能が報告されているに過ぎない。そこで本研究では、申請者らがこれまでに得たナノ結晶の合成手法とデバイス作製技術を利用して CuSbS_2 ナノ結晶の太陽電池光吸収層としての可能性を評価した。

CuSbS_2 ナノ結晶の合成

CuSbS_2 ナノ結晶は文献^[15]を参考に少し修正を加えてホット・インジェクション法により合成した。 Cu(II) アセチルアセトナートと Sb(III) アセテート各 1.5 mmol と 5 ml のオレイルアミンを三口フラスコに加え、真空下で 120°C 30 分間加熱した後、 200°C まで昇温した。昇温後 200°C で 1 mol の硫黄 10 ml に溶かした硫黄-オレイルアミンを、上記の溶液にインジェクションし、その後 200°C で 60 分間加熱した。 80°C 付近まで自然冷却した後、2-プロパノールとヘキサンを加えて 50 mL とし、 6000 rpm で 5 分間遠心分離した。生じた沈殿にヘキサン 20 mL とオレイルアミン 3 滴を加え、 1500 rpm で 1 分間遠心分離することで粒子のサイズ選択を行った。分離液を 2 分割し、それぞれに 2-プロパノールを加えて 50 mL とした上で、 6000 rpm で 5 分間遠心分離を行った。生じた沈殿をトルエンに分散させることでインク溶液 (0.15 g/ml) を調製した。

物性評価

図 1 (a) に透過電子顕微鏡 (TEM) 像と走査電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。合成した粒子は $50 \text{ nm} \times 1 \mu\text{m}$ のロッド形状であった。このナノロッド形状の粒子はソルボサーマル法^[9]やホットインジェクション法^[15]を用いて合成報告されたものとはほぼ同じ形状であった。図 1 (b-d) に ITO ガラス基板上に CuSbS_2 インク溶液を用いてドロップキャストにより成膜した CuSbS_2 膜の SEM 像を示す。TEM で観察されたナノロッドが集合して緻密膜を形成していることがわかる。また結晶には、異形状のロッドやピンホールが見られた。

図 1 CuSbS_2 ナノロッドの TEM (a) 及び CuSbS_2 膜の表面 SEM 像 (b) – (d)

図 2 CuSbS_2 ナノロッドの XRD パターン

図 2 (a) に合成した CuSbS_2 ナノロッドの XRD パターンを示す。合成したナノロッドの XRD パターンはシュミレーションした Chalcostibite 構造の XRD パターン (space group: $Pnma$, $a = 6.018$, $b = 3.7958$, $c = 14.498$ and $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) とよく一致した。これは調製したナノロッド粒子が CuSbS_2 であることを示している。

図 3 に CuSbS_2 ナノロッドの UV-Vis-NIR スペクトルを示す。 CuSbS_2 ナノロッドの吸収端立ち上がりが約 1000 nm の位置で見られた。次に $(ah\nu)^2$ vs $h\nu$ プロットよりバンドギャップを見積もった。エネルギー 1.6 eV 以降の曲線を直線で外挿し、 x 軸との交点から E_g は $\sim 1.5 \text{ eV}$

図3 CuSbS₂ ナノロッドの UV-Vis-NIR スペクトル

と算出した。CuSbS₂ ナノロッドの平均的な元素組成比は ICP-AES を用いて Cu_{1.0}Sb_{1.0}S_{1.7} であることがわかった。硫黄元素が少し欠損した状態であった。

太陽電池作製と評価

まず ITO/CuSbS₂/CdS/Al 構造のデバイスを作製し、その特性を評価した。ITO ガラス基板 (15 Ω/sq.) は Kintec Company より購入し、使用前にアセトンや純粋で 5 分間超音波洗浄を行った。CuSbS₂ 膜 (膜厚: 400–1500 nm) は ITO ガラス基板の上に CuSbS₂ ナノロッドを含んだインク溶液をドロップキャストすることにより製膜した。表面に配位したオレイルアミンは膜の電子輸送を阻害するため、ナノ結晶用いた電子デバイスを作製する際には粒子表面のオレイルアミンを取り除かなければならない。そこで、メーヤワイン試薬 (C₂H₅)₃OBF₄ を用いてナノロッド表面からのオレイルアミンの除去を行った。メーヤワイン試薬といった強いアルキル化剤と反応させることでオレイルアミンは四級アミンへと変換でき、これによりナノ結晶表面への配位能力が減少するため、洗浄によってアミンを除去することができた。また、これらのアルキル化剤は金属硫化物とは反応しないので、粒子表面を腐食することは無い。CdS バッファ層 (膜厚 ~30 nm) は成膜した CuSbS₂ 層の上に化学溶液析出法を用いて成膜した。最後に

図4 Al/CdS/CuSbS₂/ITO-glass 構造のデバイスの電流-電圧 (I-V) 特性

Al 電極を真空加熱蒸着により取り付けてデバイスを作製した。

図4に CuSbS₂ ナノロッドの電流-電圧 (I-V) 特性を示す。このデバイスからは非線形な IV 特性が見られた。しかし逆バイアス側に大きなリーク電流が見られ、この構造では pn 接合が良好ではない。理由としては、SEM 像から明らかに CuSbS₂ 膜が粗いため、CdS との接合が不良であることが原因と考えられる。

そこでデバイス構造を修正して、ITO/ZnO/CdS/CuSbS₂/Au 構造の太陽電池を作製した。ITO 上に ZnO ナノ結晶をドロップキャストすることにより、ZnO 膜を作製した。この ZnO 薄膜は 300°C で 30 分間加熱して表面から有機物を除去した。CdS バッファ層 (膜厚 ~30 nm) は成膜した ZnO 層の上に化学溶液析出法を用いて成膜した。ZnO を製膜した基板をホットプレートで 90°C まで加熱し、0.015 M の硫酸カドミウムと 1.5 M のチオ尿素水溶液 (分量比 1:1) の混合溶液を基板に滴下した。この時の pH 値はアンモニア水溶液を用いて 10 程度に調整した。3 分間加熱を行った後、基板を取り出して純水でよく洗浄・乾燥を行った。この CdS 層上に CuSbS₂ 光吸収層 (膜厚: 500–1500 nm) を成膜した。トルエンに分散させた CuSbS₂ ナノ結晶の溶液 (0.23 mg/ml) をスピンコーティング (回転数 2000 rpm) することで、CuSbS₂

図5 作製した太陽電池の模式図 (Au/CuSbS₂/CdS/ZnO NCs/ITO-glass 構造)

図6 Au/CuSbS₂/CdS/ZnO NCs/ITO-glass 構造のデバイスの電流－電圧 (I - V) 特性. 光照射時 (赤線) および暗時 (黒線)

光吸収層を作製した. さらに上述した手法により結晶表面に吸着した配位子(オレイルアミン)を除去した. 最後に金電極を真空加熱蒸着により取り付け, Glass/ITO/ZnO/CdS/CuSbS₂/Au のデバイス構造を作製した (図5).

太陽電池測定は Keithly 2400 のソースメーターを用いて AM1.5 (100 mW/cm²) の擬似太陽照射下で行った. 図6に CuSbS₂ 太陽電池の電流－電圧 (I - V) 特性を示す. 明瞭な光誘起整流特性を観測し, 光電変換効率は 0.01% であった. また開放電圧 (V_{oc}) は 306 mV, 短絡電流値 (J_{sc}) は 0.17 mA/cm², 曲率因子は (FF) は 0.28 であった. 本実験で作製した太陽電池の変換効率は非常に低い, 太陽電池光吸収層として CuSbS₂ ナノロッドが作用することを明らかにできた.

まとめ

ホットインジェクション法を用いて CuSbS₂ ナノ結晶の合成を行った. CuSbS₂ ナノ結晶は約 50 nm × 1 μm のロッド形状を有していた. UV-Vis-NIR スペクトルから CuSbS₂ ナノロッドの光学的禁制帯幅を 1.3 eV と見積もった. 組成比は Cu_{1.0}Sb_{1.0}S_{1.7} と硫黄が少し欠損した状態であった. CuSbS₂ ナノロッドを n 型半導体である CdS と組み合わせてデバイスを作製したところ, ダイオード特性を観測した. さらに, Au/CuSbS₂/CdS/ZnO NCs/ITO-glass 構造の太陽電池において, 明瞭な光誘起整流特性を観測することができた. 変換効率: 0.01%, 開放電圧 (V_{oc}): 306 mV, 短絡電流値 (J_{sc}): 0.17 mA/cm², 曲率因子 (FF): 0.28 であった.

本研究では, アルキル化剤を用いて加熱処理をすることなくナノ結晶太陽電池を作製した. この手法は手早く太陽電池を作製することができるため, 太陽電池用の光吸収材料の探索に向いている. 今後, このナノ結晶を用いた成膜プロセス利用することで, 種々の材料 (Cu-Sb-S 系や Cu-Bi-S 系) の光吸収特性をスクリーニングする計画である.

参考文献

- [1] Britt, J.; Ferekides, C. Thin film CdS/CdTe Solar Cell with 15.8% Efficiency. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 2851–2852.
- [2] Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. Solar Cell Efficiency Tables (version 36). *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2010**, *18*, 346–352.
- [3] Kumar, M.; and Persson, C.; CuSbS₂ and CuBiS₂ as Potential Absorber Materials for Thin-Film Solar Cells. *J. Renewable Sustainable Energy* **2013**, *5*, 031616–031621.
- [4] Dufton, J. T. R.; Walsh, A.; Panchmatia, P. M.; Peter, L. M.; Colombara, D.; Islam, M. S. Structural and Electronic Properties of CuSbS₂ and CuBiS₂: Potential Absorber Materials for Thin-Film Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 7229–7233.
- [5] Manolache, S.; Duta, A.; Isac, L.; Nanu, M.; Goossens, A.; Schoonman, J. The Influence of the Precursor Concentration on CuSbS₂ Thin Films Deposited from Aqueous Solutions. *Thin Solid Films*, **2007**, *515*, 5957–

- 5960.
- [6] Rabhi, A.; Kanzari M.; Rezig B. Growth and Vacuum Post-annealing Effect on the Properties of the New Absorber CuSbS₂ Thin Films. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 3576–3578.
- [7] Nair, M. T. S.; Peña, Y.; Campos, J.; Garcia, V. M.; Nair, P. K. Chemically Deposited Sb₂S₃ and Sb₂S₃-CuS Thin Films. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2113–2120.
- [8] Rabhi, A.; Kanzari, M.; Rezig, B. Optical and Structural Properties of CuSbS₂ Thin Films Grown by Thermal Evaporation Method. *Thin Solid Films*, **2009**, *517*, 2477–2480.
- [9] Colombara, D.; Peter, L. M.; Rogers K. D.; Hutchings K. Thermochemical and Kinetic Aspects of the Sulfurization of Cu–Sb and Cu–Bi Thin Films. *J. Solid State Chem.* **2012**, 36–46.
- [10] Lazcano, Y. R.; Nair, M. T. S.; Nair, P. K. Photovoltaic p-i-n Structure of Sb₂S₃ and CuSbS₂ Absorber Films Obtained via Chemical Bath Deposition. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*, G635–G638.
- [11] Panthani, M. G.; Akhavan, V.; Goodfellow, B.; Schmidtke, J. P.; Dunn, L.; Dodabalapur, A.; Barbara, P. F.; Korgel, B. A. Synthesis of CuInS₂, CuInSe₂, and Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ (CIGS) Nanocrystal “Inks” for Printable Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16770–16777.
- [12] Xie, R.; Rutherford, M.; Peng, X. Formation of High-Quality I-III-VI Semiconductor Nanocrystals by Tuning Relative Reactivity of Cationic Precursors. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5691–5697.
- [13] Li, L.; Coates, N.; Moses D.; Solution-Processed Inorganic Solar Cell Based on in Situ Synthesis and Film Deposition of CuInS₂ Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 22–23.
- [14] Scheunemann, D.; Wilken, S.; Parisi, J.; Borchert, H. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 133902–133906.
- [15] Yan, C.; Su, Z.; Gu, E.; Cao, T.; Yang, J.; Liu, J.; Liu, F.; Lai, Y.; Lia J.; Liua Y. Solution-Based Synthesis of Chalcostibite (CuSbS₂) Nanobricks for Solar Energy Conversion. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 10481–10484.

外部発表成果

論文発表

1. Satoshi Suehiro, Keisuke Horita, Masayoshi Yuasa, Tooru Tanaka, Katsuhiko Fujita, Yoichi Ishiwata, Kengo Shimanoe and Tetsuya Kida, Synthesis of Copper-Antimony-Sulfide Nanocrystals for Solution-Processed Solar Cells, *Inorganic Chemistry*, *54* (2015), 7840–7845.

口頭・ポスター発表

1. Keisuke Horita, Satoshi Suehiro, Masayoshi Yuasa, Tetsuya Kida, and Kengo Shimanoe, “Cu₂ZnSnS₄ Nanocrystal Solar Cells Using Solution Processes”, The 15th IUMRS-ICA (International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia) (Fukuoka, Japan, 24 August, 2014)