

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760005

研究課題名(和文) 資源戦略に基づく太陽電池用硫化物半導体の探索

研究課題名(英文) Sulfide semiconductors for solar cells based on natural resources

研究代表者

後藤 民浩 (Gotoh, Tamihiro)

群馬大学・理工学研究院・准教授

研究者番号：10311523

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：太陽電池の光吸収層として適した光学特性を有する硫化物半導体薄膜の光・電子物性について調べた。硫黄粉末量、反応温度を変化させた粉末試料を作製し、真空蒸着法で薄膜した試料について光学顕微鏡を用い表面の平坦性の良い作製条件を見出した。硫化すず(SnS)薄膜はバンドギャップ1.30-1.36 eV、アーバックエネルギー0.5-1.2 eVであり、ミッドギャップ領域に弱光吸収を示した。ミッドギャップ吸収は400 程度の熱処理により2%以下に減少した。熱処理により局在準位密度が減少し、キャリア移動度が大幅に向上が生じている可能性があり、400 程度の熱処理が膜の高品質化に有効である。

研究成果の概要(英文)：Optical and electrical properties of sulfide semiconductor films for solar cells absorber were investigated. Tin sulfide (SnS) films exhibit optical bandgap of 1.30-1.36 eV for indirect or nondirect transitions, Urbach energy of 0.12-0.14 eV and mid-gap absorption at 0.5-1.2 eV. The mid-gap absorption was reduced to less than 2% of as-deposited films by thermal annealing up to 400C. These results indicate that heat-induced structural change causes the reduction of gap-states in SnS films.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：硫化物半導体 硫化すず バンドギャップ 光吸収係数 太陽電池材料 硫化プロセス ゼーベック係数 ギャップ内準位

1. 研究開始当初の背景

Cu(InGa)Se₂をはじめとするカルコパイライト型化合物半導体は大きな光吸収係数 (>10⁵ cm⁻¹)と太陽電池に適したバンドギャップ (~1.4 eV)を有することから、薄膜太陽電池として高い変換効率 (>20%)を実現している。一方、この材料は希少元素であるInやSeを含むことから、生産量が増大した場合、十分な量を供給できない可能性がある。この課題の解決を目指して希少元素を主成分としない光吸収層の探索が始められ、いくつかの代替材料が提案されている。しかしながら、これらの材料による太陽電池の変換効率は10%程度にとどまっており、実用化にはさらなる性能向上が求められている。

資源的に豊富な硫黄は多くの化合物半導体を形成し、太陽電池に適した光学物性を示す化合物が存在する。一方、多くの硫化物半導体は硫黄の格子欠損がギャップ内準位を形成し、膜質の低下を招いていると考えられる。そこで格子欠損を低減し、安定な硫化物の形成方法の開発を目指す。光学特性が太陽電池に適している硫化すず(SnS)を硫黄ガス熱処理することで、高品質化を試みる。様々な条件で作製した薄膜試料の原子欠損や不純物欠陥の調査には光熱偏向分光法を用いる。この手法はバンドギャップや光吸収係数、バンドギャップ内の電子状態密度を同時に測定できる。本研究により、太陽電池に最適な光吸収特性を持つ硫化物半導体薄膜のギャップ内準位の形成メカニズムを解明し、欠陥密度の低減を目指す。

2. 研究の目的

資源戦略に基づき、地表付近に豊富に存在する硫黄の化合物による薄膜太陽電池の実現を目指す。特に SnS は太陽電池材料として理想的な光学物性パラメータ(バンドギャップ~1.3 eV、光吸収係数>10⁵ cm⁻¹)を持つ。硫

黄ガス熱処理により高品質な硫化物薄膜を作製・高品質化し、光熱偏向分光法により光学物性パラメータとギャップ内準位密度を評価する。太陽電池の光吸収層として最適な硫黄量・温度条件を明らかにし、硫化物半導体薄膜のギャップ内準位の形成メカニズムを理解することを目的とする。

3. 研究の方法

試料作製には、主に現有の真空蒸着装置を使用する。真空蒸着により作製した SnS 薄膜に対して硫黄ガス熱処理を行なう。反応容器としてガラス管を用い、各種薄膜と硫黄粉末を封入する。硫黄粉末量、温度(400 程度)を変化させ様々な条件下で試料を作製する。作製条件によっては膜の剥離やひび割れなどが生じるので、光学顕微鏡で試料表面を注意深く観察し、良好な硫化条件を探索する。様々な条件下で作製した試料に対して、1) 組成分析、2) X 線回折、3) 分光透過率、4) 電気伝導、5) 熱起電力、6) 原子間力顕微鏡の各種測定を行ない、組成・構造、光学バンドギャップ、光吸収係数、導電率、多数キャリアなどの基礎物性を調査する。薄膜太陽電池に求められる最適な光学物性パラメータ(バンドギャップ 1.4 eV、光吸収係数>10⁵ cm⁻¹)および低欠陥密度の作製条件を探る。そして、小面積 pn 接合を試作し、本研究で探索した硫化物半導体薄膜が太陽電池として機能することを実証する。

4. 研究成果

すず粉末と硫黄粉末をガラス管に封入し、硫化すず粉末を作製した。硫化すず粉末を蒸着源とし、真空蒸着法によりSnS薄膜を作製した。硫黄粉末量、反応温度をパラメータにとり、各種試料を作製した。光学顕微鏡で試料表面を観察したところ、金属薄膜を硫化した試料に比べ、硫化物粉末を蒸着した試料の表面の平坦性が良好であった。分光透過率、電気伝導、熱起電力、サブギャップ光吸収の各種測定を行ない、光学バンドギャップ、電

気抵抗率、多数キャリアなどの基礎物性を調査した。代表的な結果として硫化物粉末の真空蒸着により作製したSnS薄膜の物性値として、バンドギャップ：1.30-1.36 eV、電気抵抗率： $\sim 100 \text{ m}$ 、p型伝導性が得られた。図1に金属薄膜を硫化して得られたSnS薄膜の写真を示す。



図1 硫化処理により作製したSnS薄膜
(左からSn薄膜、硫化温度100, 200, 300, 400)

光熱偏向分光法による評価から蒸着直後のSnS薄膜には多量のギャップ内準位が存在することが明らかになった。そこで真空中の熱処理および硫黄ガス熱処理によるギャップ内準位の低減を試みた。様々な試料について調べたところ、図2に示すように300 の熱処理によりサブギャップ光吸収強度が2桁減少することを見出した。この結果は熱処理がギャップ内の欠陥準位の低減に有効であることを示している。さらに熱起電力測定から熱処理によるゼーベック係数の増加を見出した。ゼーベック係数の絶対値の増加はキャリア密度の減少と対応する。電気抵抗率の熱処理温度依存性と結び付けて考察すると、熱処理によりキャリア移動度の大幅な向上が生じている可能性がある。キャリア移動度の大幅な向上はギャップ内準位の大幅な減少と対応する。SnS薄膜は200 程度で結晶化することがわかっており、結晶化とともにギャップ内準位密度が減少した可能性がある。また、Sn空孔がアクセプタとして働き、p型伝導性を示すものと思われる。本研究より真空蒸着法で作製し

たSnS薄膜の高品質化の指針が得られ、資源戦略として有望な硫化物薄膜太陽電池の実現可能性を示した。

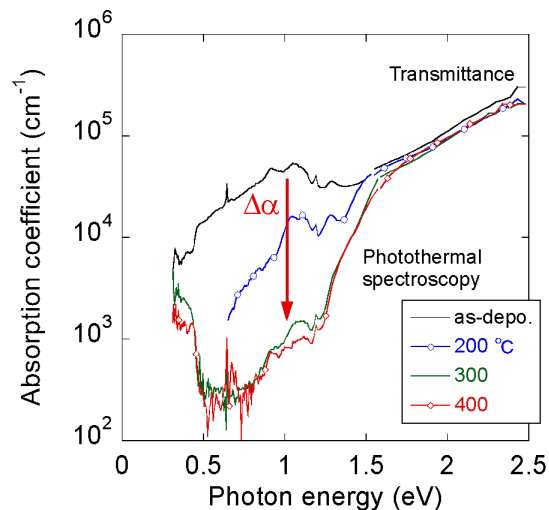


図2 SnS 薄膜のサブギャップ光吸収

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

- (1) 後藤民造, 相変化材料の特性コントラストの起源, NEW GLASS 査読無 Vol.29, No.1, (2014) 18-22.
- (2) T. Gotoh, Effect of annealing on carrier concentration in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films, Canadian Journal of Physics 査読有 92 (2014) 1-3.
DOI:10.1139/cjp-2013-0583
- (3) T. Gotoh, K. Yazawa, K. Imai, Electrical Properties of SnS films deposited by thermal evaporation of sulfurized Sn powder, Key Engineering Materials 査読有 596 (2014) 21-25.
DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.534.36
- (4) K. Kaneda and T. Gotoh, Electrical properties of DC-sputtered amorphous InGaZnO_4 films, Key Engineering Materials 査読有 534 (2013) 36-39.
DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.534.36
- (5) T. Gotoh, Sub-gap absorption study of SnS films deposited by thermal evaporation of sulfurized Sn powder, Phys. Status Solidi C 査読有 9 (2012) 2407-2410.

DOI:10.1002/pssc.201200274

(6) T. Gotoh, Sub-gap states in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase change films, Journal of Non-Crystalline Solids 査読有 358 (2012) 2366-2368.

DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2011.11.020

(7) T. Gotoh and K. Kaneda, Sub-gap absorption study of amorphous InGaZnO_4 films by photothermal deflection spectroscopy, Journal of Non-Crystalline Solids 査読有 358 (2012) 2450-2452.

DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2011.12.013

〔学会発表〕(計 16 件)

(1) 後藤民浩：熱処理による $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜のキャリア濃度変化、第 61 回応用物理学会関係連合講演会 (2014 年 3 月 19 日相模原市)

(2) T. Gotoh, K. Yazawa, Sub-gap states in In-S films deposited by thermal evaporation, 5th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Japan, Dec. 19, 2013.

(3) 後藤民浩、今井健人、矢澤広祐：n 型ワイドギャップ In-S 薄膜の光吸収スペクトル、第 74 回秋季応用物理学会学術講演会 (2013 年 9 月 19 日京田辺市)

(4) T. Gotoh, Effect of annealing on carrier density in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films, 25th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, Toronto, Canada, Aug. 20, 2013.

(5) 後藤民浩、矢澤広祐、今井健人：SnS 蒸着膜の電気伝導特性、第 60 回応用物理学会関係連合講演会 (2013 年 3 月 28 日厚木市)

(6) T. Gotoh, K. Yazawa, K. Imai, Electrical Properties of SnS Films by Thermal Evaporation of Sulfurized Sn Powder, 4th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Japan, Dec. 7, 2012.

(7) 後藤民浩：SnS 半導体薄膜の作製とギャップ内準位の評価、プロセス研究会(2012 年

10 月 20 日東京都大田区)

(8) 後藤民浩：SnS 蒸着膜のギャップ内準位評価、第 73 回秋季応用物理学会学術講演会 (2012 年 9 月 12 日松山市)

(9) T. Gotoh, Sub-gap Absorption Study of SnS Films Deposited by Thermal Evaporation of Sulfurized Sn Powder, Fifth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, Nara, Japan, June. 6, 2012.

(10) 後藤民浩、金田健児： $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相変化薄膜の熱起電力特性、第 59 回応用物理学会関係連合講演会 (2012 年 3 月 16 日東京都新宿区)

(11) 金田健児、後藤民浩：直流スパッタ法によるアモルファス InGaZnO_4 薄膜の作製と熱処理効果、第 59 回応用物理学会関係連合講演会(2012 年 3 月 16 日東京都新宿区)

(12) 金田健児、後藤民浩：直流スパッタ法によるアモルファス InGaZnO_4 薄膜の作製と評価、第 3 回薄膜太陽電池セミナー (2011 年 10 月 24 日さいたま市)

(13) 後藤民浩：光熱偏向分光法による相変化薄膜のギャップ内準位の評価、プロセス研究会(2011 年 9 月 17 日東京都大田区)

(14) 後藤民浩：光熱偏向分光法による $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜のギャップ内準位の評価、第 72 回秋季応用物理学会学術講演会 (2011 年 8 月 31 日山形市)

(15) T. Gotoh, Sub-gap states in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase change films, 24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, Nara, Japan, Aug. 23, 2011.

(16) T. Gotoh and K. Kaneda, Sub-gap absorption study of amorphous InGaZnO_4 films by photothermal deflection spectroscopy, 24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, Nara, Japan, Aug. 23, 2011.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

後藤 民浩 (GOTOH, Tamihiro)

群馬大学・理工学研究院・准教授

研究者番号：10311523

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：