

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02430

研究課題名(和文) 環境調和型次世代太陽電池材料SnSの非平衡欠陥制御と薄膜のn型化

研究課題名(英文) Control of non-equilibrium defects and n-type thin film of environmentally friendly next-generation solar cell material SnS

研究代表者

柳 博 (Yanagi, Hiroshi)

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：30361794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：薄膜中のCl濃度を上げるためにClドープ粉末および単結晶を原料に用いて製膜を試みたところ、最大1.8 at.%のCl濃度を実現した。ギャップ内準位の低減を目的に製膜手法・条件の最適化を行うことで、ギャップ内領域の吸収係数が $<2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ の高配向膜の作製に成功した。キャリア濃度は $<10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と見積もられた。またundoped単結晶の育成条件の最適化を行うことでSn/S比のわずかな変化によりp/n伝導型の制御ができることを見出した。さらにn型単結晶上に昇華法によるp型SnSを製膜してpnホモ接合を作製した結果整流性を観察することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

簡便な昇華法などの製膜手法で欠陥濃度の低い薄膜を実現したことやundoped単結晶での不純物添加に頼らず伝導型の制御を実現したことはSnS太陽電池の高効率化に寄与していくものと考えられる。SnSは環境親和性が高く資源制約も少ない材料である。今回の研究成果は近い将来低コスト高効率太陽電池を実現しうる薄膜材料として期待させるものである。

研究成果の概要(英文)：To increase the Cl concentration in the films, we fabricated thin films using Cl-doped powders and single crystals as source materials and achieved a maximum Cl concentration of 1.8 at.%. By optimizing the film preparation method and conditions to reduce the in-gap states, a highly oriented film with an absorption coefficient of $<2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ in the bandgap region was successfully fabricated. The carrier concentration was estimated to be $<10^{16} \text{ cm}^{-3}$. It was also found that the p/n conduction type can be controlled by a slight change in the Sn/S ratio by optimizing the growth conditions of undoped single crystals. Furthermore, p-type SnS was deposited on n-type single crystals by the sublimation method to fabricate pn homojunctions, and clear rectifying properties were observed.

研究分野：無機材料科学

キーワード：SnS 太陽電池 昇華法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) クリーンエネルギーの代表格である太陽電池のさらなる普及は社会的要請である。現在主流の Si 太陽電池は多量の原材料を必要とすることが課題である。これに対して薄膜太陽電池は原料が少なく済み、軽量化も可能であり設置場所の自由度が上がるメリットもある。薄膜太陽電池の現在の主流は CIGS や CdTe であるが、これらは希少元素 (In, Ga, Te) や毒性元素 (Cd) を含むことが課題である。これに対して SnS はバンドギャップが太陽電池に適している 1.1 eV であることや薄膜化が可能な高い光吸収係数 ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) を有すること、資源が豊富で有害元素を含まないため環境親和性が高いことなどから次世代薄膜太陽電池の候補材料に挙げられる。

(2) SnS を用いた太陽電池の研究は、既に作製技術が確立されている p 型 SnS と n 型 CdS との pn ヘテロ接合太陽電池の研究が活発であるが、ヘテロ接合では接合界面のエネルギー障壁や界面欠陥の問題が大きく、変換効率は 4% 程度に留まっており実用化には程遠い。この状況を打破するために n 型 SnS とこれを用いた pn ホモ接合の実現が待望される中、著者は塩素ドーピングにより n 型伝導を多結晶焼結体と単結晶で実現し高効率化が期待できる pn ホモ接合実現への道を拓いた。

(3) 次なる課題は n 型 SnS 薄膜の実現である。これまでの研究で $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$ で n 型薄膜が実現しているが、n 型化を実現するためには毒性元素である Pb で Sn を 20 at.% 置換する必要があり、SnS の環境親和性が高いという特徴を失わせてしまう。これに対して著者らによる n 型化は塩素ドーピングによるものであり優位性は明らかである。そこでこの塩素ドーピング SnS による n 型薄膜の実現が求められている。

2. 研究の目的

(1) 塩素ドーピング SnS 薄膜実現のための課題は、薄膜中の塩素濃度を n 型化に十分な濃度まで上げることが困難であったことにある。SnS は、CdTe と同様に安価で簡便、高速製膜可能な製膜手法である近接昇華法の適応が可能である。この製膜手法では原料と基板の位置が近く組成ずれを起こし難い長所を有するが、基板温度が上昇する短所も有する。そこで本研究では、原料のみを加熱、昇華でき基板温度の上昇を抑えることができる製膜装置を新たに導入し、高塩素濃度の薄膜を実現し、n 型化を目指すことである。この目的を達成するため、単結晶のアニール実験により塩素濃度とアニール温度の関係性も明らかにすることとする。

(2) SnS の伝導型制御が困難である本質的な原因はアクセプター型の欠陥が容易に生成することにある。この欠陥生成を抑制する手法を確立することは高品位な薄膜作製や pn ホモ接合の実現には欠かせない。そこで欠陥生成を抑えた単結晶育成技術を確立することも本研究の目的とする。

3. 研究の方法

(1) SnS ならびに X ドーピング SnS 粉末 (X: ハロゲン元素) は固相反応法で合成した。Sn と S、 SnX_2 を窒素雰囲気グローブボックス内で秤量、混合し石英ガラス管中に真空封入する。その後 520 °C に加熱することで目的の粉末を得た。X ドーピング SnS 単結晶は SnX_2 をフラックスに用いたフラックス法により育成した。原料粉末をグローブボックス内で混合後真空封入し、520 °C で 24 時間加熱後徐冷することで単結晶を得た。単結晶のアニールは真空中 ($\sim 10^0 \text{ Pa}$) で 250 °C から 500 °C の温度範囲で行った。アニール時間は 10 分である。

(2) 本研究では、これまでの課題であった製膜中に薄膜の温度が上がることで、製膜後の冷却過程の冷却速度が遅いことを解決するために、原料のみの加熱が可能であり、製膜後試料を速やかに冷却できる装置を作製した。この装置では石英ガラス製の原料皿に塩素ドーピング SnS 粉末を置き、赤外線ランプで発せられた光を石英ガラスロッドに集光し、原料皿の下面から照射することで原料粉末を加熱する方法を取る。これにより原料のみが加熱され、基板の温度は低温に維持できる。また赤外線ランプを切ることで急冷が可能である。基板には石英ガラスを用い、基板-原料粉末間距離は 0.5 から 1.5 cm で調整した。

4. 研究成果

(1) 近接昇華法の課題は原料粉末に塩素ドーピング SnS 粉末を用いても薄膜中に塩素が十分な量取り込まれないことであった。この原因は製膜中に原料粉末の温度だけではなく基板温度も上昇することであった。そこでまず、塩素ドーピング n 型 SnS 単結晶を用いたアニール実験によりアニール温度と塩素濃度や電気特性の変化を明らかにした。アニール温度 300 °C 前後から塩素濃度の減少が始まり、500 °C 以上では塩素濃度は 0.2 at.% 程度まで減少し伝導型は n 型から p 型に変化した。アニール前のキャリア濃度は $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であったが、250 °C のアニールで 1 桁以

上減少して $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となり、移動度も $114 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ から $70 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ へと減少した。その後、 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ のアニールでキャリア濃度は $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ まで低下し、移動度も $7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ とさらに低下した。当初の予測としてはアニールにより単結晶の結晶性が向上し欠陥濃度が低下することにより移動度が上昇することが期待されたが実際には低下した。これは塩素が抜ける過程で欠陥を誘起したためと推測される。

(2) 近接昇華法による製膜は $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上で行っていたため薄膜中の塩素が抜け n 型化が困難であったことが単結晶のアニール実験で明確になった。この課題解決のために新たに導入した製膜装置を用いて製膜に取り組んだ。製膜条件の最適化を進めたところ、塩素濃度は 0.19 から 1.14 at.% の薄膜が得られた。この塩素濃度は近接昇華法による薄膜 (0.08 at.%, p 型) や n 型伝導を示す単結晶 (0.1 から 0.4 at.%) や多結晶焼結体 ($> 0.26 \text{ at.}\%$) に比べ十分に高い濃度であることが分かる。これらの薄膜の電気特性の一部を表 1. に示す。原料加熱温度が $900 \text{ }^\circ\text{C}$ での製膜で比較的低い電気抵抗率の薄膜が得られ Hall 測定を実施することができた。Hall 係数は正の値であり p 型であることが明らかとなった。しかしそのキャリア濃度は $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であり、近接昇華法による薄膜に比べて 1 桁以上低い値であった。基板を加熱しないことにより intrinsic な欠陥により生じたホールを塩素ドーピングでかなり補償できたことを示している。原料加熱温度を下げると抵抗率は上昇傾向を示し、 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ での製膜では $900 \text{ }^\circ\text{C}$ に比べて 5 桁高い値であった。製膜温度の低下に伴う移動度の減少が 1 桁未満だとすると、キャリア濃度が 5 桁程度下がったこととなる。この $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ は真性半導体のキャリア濃度である。

表 1. SnS 薄膜の電気特性

| 原料加熱温度 ($^\circ\text{C}$) | 700 | 800 | 900 |
|---|-------------------|-------------------|----------------------|
| 塩素濃度 (at.%) | 1.14 | 0.99 | 0.25 |
| 電気抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$) | 6.4×10^8 | 5.7×10^4 | 2.2×10^3 |
| Hall 係数 (cm^3C^{-1}) | - | - | $+1.9 \times 10^3$ |
| キャリア濃度 (cm^{-3}) | - | - | 3.3×10^{15} |
| 移動度 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) | - | - | 0.9 |

(3) 欠陥生成を抑制するために原料を融点以上に加熱し、その後徐冷することで単結晶育成を試みた。条件最適化を行ったところハロゲン元素存在下で単結晶を育成することで表 2. に示すようにキャリア濃度を 10^{13} cm^{-3} まで低減した結晶を得ることができた。EPMA による組成分析を行ったところ、原料に添加したハロゲン元素は検出限界以下であった。つまり undoped で p/n 両方の型の SnS 単結晶育成に成功したと言える。

表 2. undoped SnS 単結晶の電気特性

| | p 型単結晶 | n 型単結晶 |
|---|----------------------|----------------------|
| Seebeck 係数 ($\mu\text{V K}^{-1}$) | +130 | -1.52×10^5 |
| Hall 係数 (cm^3C^{-1}) | $+6.4 \times 10^4$ | -5.2×10^3 |
| 電気抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$) | 3.1×10^3 | 5.2×10^3 |
| キャリア濃度 (cm^{-3}) | 9.7×10^{13} | 1.0×10^{13} |
| 移動度 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) | 21 | 116 |

< 引用文献 >

- P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S.W. Lee, H. H. Park, S. B. Kim, C. Yang, and R. G. Gordon, Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells, *Adv. Energy Mater.* 4, 1400496 (2014).
H. Yanagi, Y. Iguchi, T. Sugiyama, T. Kamiya, and H. Hosono, n-type conduction in SnS by anion substitution with Cl, *Appl. Phys. Express* 9, 051201 (2016).
Y. Iguchi, K. Inoue, T. Sugiyama, and H. Yanagi, Single-crystal growth of Cl-doped n-type SnS using SnCl₂ self-flux, *Inorg. Chem.* 57, 6769 (2018).
F.-Y. Ran, Z. Xiao, Y. Toda, H. Hiramatsu, H. Hosono, and T. Kamiya, n-type conversion of SnS by isovalent ion substitution: Geometrical doping as a new doping route, *Sci Rep* 5, 10428 (2015).
A. Dussan, F. Mesa, and G. Gordillo, Effect of substitution of Sn for Bi on structural and electrical transport properties of SnS thin films, *J. Mater. Sci.* 45, 2403 (2010); P. Sinsermsuksakul, R. Chakraborty, S. B. Kim, S. M. Heald, T. Buonassisi, and R. G. Gordon, Antimony-doped tin(II) sulfide thin films, *Chem. Mater.* 24, 4556 (2012); B. D. Malone, A. Gali, and E. Kaxiras, First principles study of point defects in SnS, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 26176 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|---|--------------------------|
| 1. 著者名 Suzuki Issei, Kawanishi Sakiko, Bauers Sage R., Zakutayev Andriy, Lin Zexin, Tsukuda Satoshi, Shibata Hiroyuki, Kim Minseok, Yanagi Hiroshi, Omata Takahisa | 4. 巻 5 |
| 2. 論文標題 n-type electrical conduction in SnS thin films | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review Materials | 6. 最初と最後の頁 125405-1-8 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.5.125405 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 該当する |

| | |
|--|---------------------------------|
| 1. 著者名 Kawanishi Sakiko, Suzuki Issei, Bauers Sage R., Zakutayev Andriy, Shibata Hiroyuki, Yanagi Hiroshi, Omata Takahisa | 4. 巻 5 |
| 2. 論文標題 SnS Homojunction Solar Cell with n Type Single Crystal and p Type Thin Film | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Solar RRL | 6. 最初と最後の頁 2000708 ~ 2000708 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/solr.202000708 | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 1件/うち国際学会 6件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 I. Suzuki, S. Kawanishi, S.R. Bauers, A. Zakutayev, H. Shibata, M. Kim, H. Yanagi, T. Omata |
| 2. 発表標題 N-type conduction in Cl-doped SnS thin film |
| 3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021（国際学会） |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 I. Suzuki, S. Kawanishi, S.R. Bauers, A. Zakutayev, H. Shibata, M. Kim, H. Yanagi, T. Omata |
| 2. 発表標題 N-Type SnS Thin Films Applicable for Homojunction Solar Cells |
| 3. 学会等名 2021 Virtual MRS Spring Meeting & Exhibit（国際学会） |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 I. Suzuki, S. Kawanishi, S.R. Bauers, A. Zakutayev, H. Shibata, H. Yanagi, T. Omata |
| 2. 発表標題 Fabrication of pn Homojunction of SnS and Its Photovoltaic Properties |
| 3. 学会等名 2021 Virtual MRS Spring Meeting & Exhibit (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 中川瞭、柳博 |
| 2. 発表標題 キャリア濃度抑制を目指したSnS薄膜の製膜 |
| 3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Issei Suzuki, Sakiko Kawanishi, Sage Bauers, Andriy Zakutayev, Binxiang Huang, Zexin Lin, Hiroyuki Shibata, Andreas Klein, Hiroshi Yanagi, Takahisa Omata |
| 2. 発表標題 N-Type SnS and Its Application to Homojunction PV |
| 3. 学会等名 2022 Virtual MRS Spring Meeting & Exhibit (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 鈴木一誓, 川西咲子, Bauers Sage, Zakutayev Andriy, 柴田浩幸, Kim Minseok, 柳博, 小俣 孝久 |
| 2. 発表標題 n型SnS の作製とホモ接合太陽電池への展開 |
| 3. 学会等名 第40回電子材料研究討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 川西咲子, 鈴木一誓, Bauers Sage, Zakutayev Andriy, 柴田浩幸, 柳博, 小俣孝久 |
| 2. 発表標題 pnホモ接合SnSの作製と太陽電池特 |
| 3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 鈴木一誓, 川西咲子, Bauers Sage, Zakutayev Andriy, 柴田浩幸, Kim Minseok, 柳博, 小俣 孝久 |
| 2. 発表標題 スパッタリング法によるn型SnS薄膜の作製 |
| 3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 鈴木一誓, 川西咲子, Bauers Sage, Zakutayev Andriy, 柴田浩幸, Kim Minseok, 柳博, 小俣 孝久 |
| 2. 発表標題 n型SnS薄膜のスパッタリング法による作製 |
| 3. 学会等名 資源・素材 2020 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 鈴木一誓, 川西咲子, Bauers Sage, Zakutayev Andriy, 柴田浩幸, Kim Minseok, 柳博, 小俣 孝久 |
| 2. 発表標題 n型SnS薄膜の作製 |
| 3. 学会等名 日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|------------------------------|
| 1. 発表者名 鈴木一誓、川西咲子、小俣孝久、柳博 |
| 2. 発表標題 n 型SnS 単結晶の電子状態 |
| 3. 学会等名 応用物理学会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 H. Yanagi, Y. Iguchi, K. Sato, K. Inoue, I. Suzuki, S. Kawanishi |
| 2. 発表標題 Growth of Halogen Doped n-Type SnS Single Crystals Using Self-Flux |
| 3. 学会等名 MRM2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiroshi Yanagi, Yuki Iguchi, Koichi Sato, Sakiko Kawanishi, and Issei Suzuki |
| 2. 発表標題 Growth of Cl-doped n-type SnS single crystals and their electrical properties |
| 3. 学会等名 ICAE2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|---|
| 山梨大学工学部応用化学科柳研究室 https://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~hyanagi/links.html |
|---|

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------------------|---|--------------------------------------|----|
| 研究 分 担 者 | 鈴木 一誓 (Suzuki Issei) (60821717) | 東北大学・多元物質科学研究所・助教 (11301) | |
| 研究 分 担 者 | 川西 咲子 (Kawanishi Sakiko) (80726985) | 東北大学・多元物質科学研究所・助教 (11301) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
| | |