

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：13501

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B)）

研究期間：2018～2021

課題番号：18KK0133

研究課題名（和文）次世代薄膜太陽電池材料SnS：ホモ接合実現に向けた固体化学の追究

研究課題名（英文）Next Generation Thin Film Solar Cell Material SnS: Pursuit of Solid State Chemistry for Homojunction

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） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：NREL(米国)で行ったコンビナトリアルスパッタリング法による製膜条件の最適化によりn型SnS薄膜を実現した。n型実現のためにはギャップ内準位を減少させる原子状硫黄の供給が重要であった。TU Darmstadt(独国)で行ったXPS測定の結果からSnS太陽電池においてpn界面における界面欠陥を抑制できれば0.7Vと高い開放電圧が期待できることが明らかとなった。n型単結晶上にp型薄膜を製膜することでホモ接合太陽電池を試作した。変換効率は1.4%と既存のヘテロ接合太陽電池のそれに比べて劣っていたが、開放電圧は0.36Vと高くホモ接合太陽電池の有用性を示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

n型SnS薄膜実現のために本質的に重要な制御因子を解明し、解決手法を実証した意義は大きい。これに加えてSnS太陽電池における高Vocの実現可能性の科学的根拠を与えた。これらにより環境親和性が高く資源制約の少ない高効率SnSホモ接合薄膜太陽電池への道を拓いたことで、次世代太陽電池材料に新たな選択肢を提供した。

研究成果の概要（英文）：The n-type SnS thin film was realized by optimizing the film deposition conditions using a combinatorial sputtering method at NREL (USA). N-type SnS thin film was realized by supplying atomic sulfur, which reduces the number of in-gap states. It was found that SnS solar cells are expected to have a high open-circuit voltage of ~0.7 V if the interface defects at the p-n interface are suppressed, according to the XPS measurements performed at TU Darmstadt (Germany). A prototype homojunction solar cell was fabricated by forming a p-type thin film on an n-type single crystal. The conversion efficiency of 1.4% was lower than that of existing heterojunction solar cells, but the open-circuit voltage was as high as 0.36 V, demonstrating the effectiveness of homojunction solar cells.

研究分野：無機材料科学

キーワード：SnS 太陽電池 コンビナトリアル製膜

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 薄膜太陽電池の主流である CIGS や CdTe は毒性元素 (Cd) や希少元素 (In, Ga, Te) を構成元素に含むことが課題である。これに対して SnS は約 1.1 eV のバンドギャップを持ちバンドギャップ直上から高い光吸収係数 ( $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) を有しつつ資源豊富で非毒性元素のみから構成されており、次世代薄膜太陽電池材料として注目されている。SnS は容易にアクセプター型の欠陥を生じることからドーピングを行わなくても p 型伝導を示すだけでなく n 型化を困難にしていた。このことから n 層に CdS や Zn 系化合物を用いる pn ヘテロ接合を用いた太陽電池の研究が行われてきたが、得られた変換効率は 5% 未満であり [ ], SnS の物性を充分生かしているとは言えない。低い変換効率の要因は SnS 価電子帯上端が浅い (イオン化ポテンシャルが小さい) ことにある。このため CdS などの従来用いられてきた n 層との組み合わせでは大きな開放電圧を得ることができない。これを解決する手法が SnS の n 型化を実現しホモ接合で太陽電池を製作することである。

(2) SnS の n 型化を目指した研究は Sn サイトの置換ドーピングにより行われてきた。しかし異価カチオンのドーピングでは n 型化は実現しておらず [ ], 第一原理計算でも異価カチオンドーピングによる n 型化が困難であることが示されている。 [ ] これに対して代表者らは  $S^{2-}$  サイトへの Cl 置換ドーピングによる n 型化を試みた結果、バルク焼結体 [ ] と単結晶 [ ] において n 型化を実現した。

### 2. 研究の目的

(1) コンビナトリアル RF マグネトロンスパッタリング装置による製膜条件の最適化により Cl ドープ n 型 SnS 薄膜を実現すること、SnS 薄膜太陽電池で高い開放電圧が実現しうることを実験的に実証すること、pn ホモ接合による太陽電池を試作することを本研究の目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) SnS 薄膜は National Renewable Energy Laboratory (NREL, 米国) 保有のコンビナトリアル RF マグネトロンスパッタリング法により作製した。基板には 50 mm × 50 mm の石英ガラスを用い、基板両端が 221 から 341 になる温度勾配を付けて製膜した。2 インチのターゲットには undoped SnS を用いた。製膜前に Cl doped SnS ターゲットを用いて製膜雰囲気中に塩素を供給した。薄膜中の硫黄欠損を抑制するために固体硫黄を原料とする RF プラズマ源を使用した。

(2) SnS/MoO<sub>3</sub> 界面の電子構造の解明は Technische Universität Darmstadt (TUD, ドイツ) の XPS in-situ 測定-複合製膜統合装置 (The Darmstadt Integrated System for Materials Research, DAISY-MAT) を用いて行った。東北大学で育成した n 型 SnS 単結晶を真空中で劈開し、劈開表面上に MoO<sub>3</sub> 薄膜を真空蒸着により製膜した。MoO<sub>3</sub> 製膜と XPS 測定を繰り返し行うことで界面の電子構造を測定した。単結晶の劈開、真空蒸着、XPS 測定 DAISY-MAT 装置内を真空搬送することで大気暴露することなく行った。

### 4. 研究成果

(1) 基板温度 333 °C 領域の薄膜を切り出して評価した結果を中心に成果を記す。XRD 測定の結果、得られた薄膜は単相で 400 配向した多結晶薄膜であった。SEM、AFM 観察から結晶粒の大きさは 10 nm から 200 nm であった。TOF-SIMS の結果から硫黄プラズマ供給の有無にかかわらず Cl は膜中に均一に分布していることが明らかになった。Cl 濃度は  $\sim 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  であった。

(2) 硫黄プラズマ供給あり/なしで製膜した際に得られた試料のホール測定ならびにゼーベック測定の結果を表 1 に示す。硫黄プラズマなしで得られた薄膜はホール係数、ゼーベック係数ともにプラスで p 型伝導を示すことが明らかとなった。これに対し硫黄プラズマ供給ありで得られた薄膜はホール係数、ゼーベック係数ともにマイナスであり、n 型伝導を示す SnS 薄膜が実現したことが明らかとなった。これらの薄膜の XPS 測定を行ったところ、伝導型の変換に伴う明確なフェルミ準位のシフトを観察することができた。

表 1. 電気特性

	硫黄プラズマなし	硫黄プラズマあり
ホール係数 ( $\text{cm}^3\text{C}^{-1}$ )	$+4.8 \times 10^3$	-2.6
ゼーベック係数 ( $\mu\text{V K}^{-1}$ )	$+1.4 \times 10^4$	-63
キャリア濃度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.4 \times 10^{15}$	$2.4 \times 10^{18}$
移動度 ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	1.5	0.24

(3) 硫黄プラズマの供給の有無による Cl 濃度はほとんど変わらなかったにもかかわらず伝導型

は異なっていた。このことの原因を解明するために光吸収スペクトルを測定した。図1に測定結果を示す。図から明らかなように硫黄プラズマ供給なしで製膜した p 型薄膜のバンドギャップ内領域 (<math>1.1\text{ eV}</math>)での光吸収係数は  $2 \times 10^4\text{ cm}^{-1} \sim 4 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$  と硫黄プラズマを供給しつつ製膜した n 型薄膜の光吸収係数 ( $9 \times 10^3\text{ cm}^{-1} \sim 2 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$ )の倍以上であった。これは p 型薄膜のバンドギャップ内には多数の欠陥準位が存在していることを示唆している。SnS に生成しやすい欠陥のほとんどはアクセプター型の欠陥でありホールを生成する。従って p 型薄膜においては Cl ドープにより生成したキャリア電子より多数のギャップ内準位により生成したホールが優勢であり p 型伝導を示したと考えられる。製膜中の硫黄プラズマ供給は効果的にギャップ内準位を低減し、結果として意図しないホールの生成を抑制することで Cl ドープによるキャリア電子を補償することなく n 型伝導発言に至ったと考えられる。

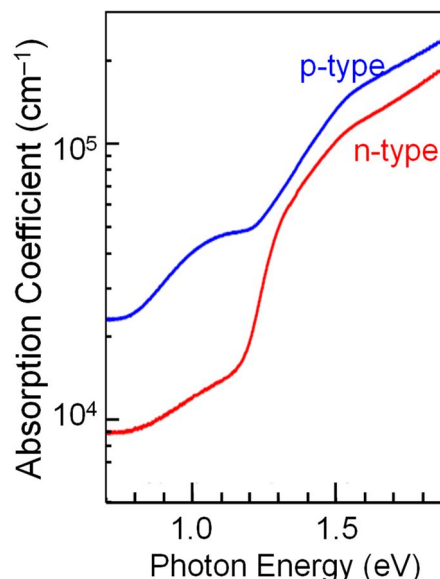


図1. 光吸収スペクトル

(4) n 型単結晶上への  $\text{MoO}_3$  の製膜ならびに XPS 測定の結果から、SnS は  $\text{MoO}_3$  との界面近傍で  $0.95\text{ eV}$  程度と大きく屈曲していることが明らかとな

った。このことは SnS のフェルミ準位が少なくとも価電子帯上端から  $0.95\text{ eV}$  の範囲で制御し得ることを示しており、この界面における欠陥によるピンニング準位が存在しないことを示している。このことより SnS を用いた pn 界面における欠陥生成を抑制できれば大きな開放電圧の実現が期待できることを実験的に示すことができた。pn ホモ接合が実現すれば格子不整合がなく欠陥準位の少ない界面の実現が期待できるため、高い開放電圧を実現する有効な手法であると言える。

(5) n 型単結晶上に p 型 SnS 薄膜を RF マグネトロンスパッタリング法で製膜することで pn ホモ接合を作製した。さらに  $10\text{ nm}$  の  $\text{ZnO}$  を製膜し、上部電極として ITO 堆積することでホモ接合太陽電池を作製した。得られたホモ接合太陽電池の開放電圧は  $360\text{ mV}$  を達成し、これはこれまでに報告された SnS 系ヘテロ接合太陽電池の最高の開放電圧と同程度の大きさである。また、ホモ接合型太陽電池の内蔵電位は  $0.92\text{ eV}$  で、SnS のバンドギャップ ( $1.1\text{ eV}$ ) に近く、ヘテロ接合型の報告値 ( $0.7\text{ eV}$ ) よりも大きくなっていった。一方、ホモ接合太陽電池の変換効率は  $1.4\%$  とこれまでに報告されているヘテロ接合太陽電池の変換効率よりも小さい値であった。これは主に短絡電流密度が  $7.5\text{ mA cm}^{-2}$  と低いことが原因と考えられる。本研究では太陽電池構造の最適化を行うところまでは至らなかった。そのためホモ接合の持つポテンシャルを十分引き出せたとは言えない。構造や各層の物性の最適化により光生成キャリアの収集効率を高め従来のヘテロ接合太陽電池と同等の短絡電流密度を改善すること、開放電圧を高めることで変換効率の向上が期待できる。

#### < 引用文献 >

- P. Sinsersuksakul, 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).
- P. Sinsersuksakul, 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); 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).
- 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  $\text{SnCl}_2$  self-flux, *Inorg. Chem.* 57, 6769 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2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 有
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 該当する

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 1件/うち国際学会 7件）

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 Sakiko Kawanishi, Issei Suzuki, Takahisa Omata, and Hiroyuki Shibata
2. 発表標題 Solution growth of large single crystals of n-type tin monosulfide
3. 学会等名 22nd American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-22 (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 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 鈴木一誓、リntaxシン、野上大一、川西咲子、小俣孝久
2. 発表標題 n型SnS単結晶/MoO <sub>3</sub> 接合を用いた太陽電池の高変換効率化
3. 学会等名 2022年 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木一誓、リntaxシン、野上大一、川西咲子、小俣孝久
2. 発表標題 n型SnS単結晶/MoO <sub>3</sub> 接合を用いた太陽電池の変換効率の向上
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2022年・年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木一誓、川西咲子、リntaxシン、小俣孝久、Binxiang Huang、Andreas Klein
2. 発表標題 SnS 単結晶/MoO <sub>3</sub> 界面の電子構造と太陽電池への応用
3. 学会等名 第41回電子材料研究討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 リntaxシン、鈴木一誓、川西咲子、小俣孝久
2. 発表標題 大きなバンド屈曲を示すn型SnS/MoO <sub>3</sub> 接合の太陽電池への応用
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021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 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



1. 発表者名 井上 和俊、Rizky、 梶 俊智、柳 博
2. 発表標題 Brドープn型SnS単結晶育成と物性評価
3. 学会等名 太陽電池研究会年末講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Rizky、柳 博
2. 発表標題 接昇華法により作製したSnS薄膜に対するBr添加の影響
3. 学会等名 太陽電池研究会年末講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 孝一、井上 和俊、Rizky、大岩 正和、柳 博
2. 発表標題 近接昇華法を用いたSnS薄膜の作製と評価
3. 学会等名 太陽電池研究会年末講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 n型SnS薄膜、光電変換素子、太陽電池、n型SnS薄膜の製造方法、およびn型SnS薄膜の製造装置	発明者 鈴木 一誓、川西 咲子、柳 博	権利者 山梨大学、東北大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-108143	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

Materials Discovery Team@NREL  
https://sites.google.com/view/materialsdiscovery/home

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	川西 咲子  (Kawanishi Sakiko)  (80726985)	東北大学・多元物質科学研究所・助教   (11301)	
研究分担者	鈴木 一誓  (Issei Suzuki)  (60821717)	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			
米国	National Renewable Energy Laboratory			
ドイツ	Technische Universität Darmstadt			