

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02495

研究課題名(和文) 硫化錫におけるドーピングと固溶体形成：低融点金属を反応場としたカチオン導入の試み

研究課題名(英文) Doping and solid solution in SnS: introduction of cations using metals with low melting point as a reaction field

研究代表者

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

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)：本研究では、Snを中心とする低融点金属反応場における化学ポテンシャルを制御することにより、SnSのn型伝導化、および(Ge,Sn)S固溶体形成によるバンドギャップ制御を試みた。その結果、前者に関してはSnS結晶中のSb組成が0.02mol%のところでpn反転を確認した。本研究の当初の計画通り、従来とは異なる化学ポテンシャル環境の実現により、SnSに対するカチオンドーピングで初めてn型伝導を確認した。一方、固溶体形成については、第4元素としてBiを添加することにより、液相と固溶体が平衡することがわかった。これを蒸発源として用いることでバンドギャップの制御された固溶体結晶が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では従来困難であった、カチオンドーピングによるSnSのn型伝導化に初めて成功した。これにより、太陽電池におけるホモpn接合の実現などに対して重要な知見を与える。また、固溶体形成に関しては、プロセスの低温化という制約に対して、液相との平衡と分留を組み合わせることで解決策を提示した。いずれも、目的の結晶と熱力学的平衡にある液相の化学ポテンシャルを制御するという考え方に基づくものである。このような冶金的な考え方を半導体プロセスに適用することで、新奇の材料、およびプロセス開発に繋がることを期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we demonstrated to obtain the n-type conduction of SnS and to control the bandgap using (Ge,Sn)S solid solution by controlling the chemical potential in liquid phase containing Sn in equilibrium with SnS. In the former case, the change of conduction type from p to n was observed at the Sb composition of 0.02 mol% in the SnS crystal. As we planned in this study, n-type conduction was confirmed for the first time in cation doping of SnS by realizing a chemical potential environment different from the conventional one. On the other hand, the addition of Bi as a fourth element to the system results the equilibrium of (Ge,Sn)S solid solution with liquid phase. The solid solution crystals with a controlled band gap were obtained by evaporation based on the equilibrium.

研究分野：結晶成長

キーワード：化学ポテンシャル制御 反応場 二次元材料 固溶体 ドーピング pn反転

### 1. 研究開始当初の背景

SnS に代表される 14 族モノカルコゲナイドは、太陽電池や熱電素子、圧電素子などへの応用が期待される層状構造を有する物質群である。SnS は優れた光吸収特性を示すことから太陽電池として応用が検討され、近年、変換効率が 4.8% に更新された。[1] しかし、実用化にはさらに変換効率を向上させる必要がある。そのための課題として、以下の 3 つがある。

- ① 単相薄膜が得られる簡便な成膜手法の確立
- ② 結晶構造的・バンド接続的に整合した *pn* 接合の形成
- ③ バンドギャップエンジニアリング

①に関しては、成膜における硫黄の化学ポテンシャル制御が一つの鍵である。これについては、当グループのこれまでの研究により解決しつつある。第二相の生成等を抑制するためには、硫黄の化学ポテンシャルを低く制御する必要があるが、SnS における硫黄の化学ポテンシャルが最も低くなる、つまり Sn の化学ポテンシャルが最も高くなるのは Sn/SnS の二相平衡状態の場合である。そこで我々は二相平衡状態から、Sn と SnS の蒸気圧差を利用して SnS を単離することを着想した。[2] この手法により成膜した SnS は第二相を含まず、さらに、市販の SnS 粉末を蒸発源として成膜した薄膜に比べて結晶性が良いことをラマン分光等により確認している。

通常、SnS はノンドープで *p* 型伝導を示す。これまでは *n* 型伝導を示す CdS などの半導体を用いたヘテロ *pn* 接合が検討されてきた。しかし、SnS と CdS はバンド接続的に整合しているとはいえ、電子親和力の差は約 1 eV 程度とかなり大きい。したがって、課題の②に示したような接合を実現するためには、新たな *n* 型伝導を示す半導体を開拓するか、ドーピングにより SnS を *n* 型伝導化するかの 2 つの方法がある。特に後者に関しては、カチオンドーピングによる *n* 型化は困難であるとの認識であったが、近年の第一原理計算の結果などからプロセス環境の適切な制御により、*n* 型化が可能であることが報告されている。

SnS の直接バンドギャップは 1.3 eV 程度であり、太陽電池に用いるためにはワイドギャップ化が必要である。一般的には固溶体を利用したバンドギャップ制御が用いられるが、アニオン置換型の固溶体 Sn(S,Se) ではエンドメンバーのバンドギャップ値があまり変わらないため、には繋げられない。そこで、SnS と GeS との固溶体により制御することが考えられるが、図 1 に擬二元系状態図を示すように、この系は低温では全率固溶体を形成するものの、高温ではそれぞれの構造相変態に起因して、相分離を示す。[3]

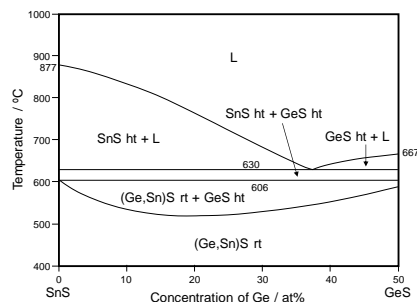


図1. SnS-GeS 系状態図.

### 2. 研究の目的

本研究では以上の課題②、③を踏まえ、「適切な反応場を用いることによる SnS の *n* 型化、およびバンドギャップ制御」を目的とした。

上で述べたように、我々のグループでは Sn/SnS の二相平衡を利用した化学ポテンシャル制御を検討してきた。一方でこの場合、SnS と平衡する Sn 液相を反応場として考えることができる。この「反応場を制御する」という考え方により、課題②、③に対して以下のようにアプローチする。

【研究 1】 SnS においては、Sn 空孔の形成エネルギーが低く、アクセプタとしてはたらくために、ドナー元素をドーピングした場合、電荷補償により高いキャリア濃度を有する *n* 型 SnS を得ることが難しい。そこでドープメントとして、Sb を選択し、Sn-Sb 液相と SnS とを平衡させることで、高 Sn ポテンシャル、高 Sb ポテンシャル環境を実現する。これにより、Sn 空孔の形成を抑制し、Sb が効率的にドーピングされることが期待できる。

【研究 2】 図 1 に示したように、固溶体 (Ge,Sn)S を作製するためには、500 °C 以下のプロセスが求められる。500 °C において SnS は液相と平衡するものの、(Ge,Sn)S はほとんどの組成範囲で固相の Ge としか平衡しない。したがって、第 4 の元素を添加し、新たな反応場の構築によって固溶体形成、バンドギャップ制御を試みる。

### 3. 研究の方法

【研究 1】 図 2 に 400°C における Sb-S-Sn 系等温断面図を示す。[4] 硫黄ポテンシャルが高い場合、三元化合物なども存在するため、複雑な状況となる。一方で、液相に目を向けると、Sb は液相中に 40% 程度溶解する。また、SnSb は 400 °C では存在するが、500 °C 以上では分解する。したがって、まずは液相と SnS との二相領域内のいくつかの組成の試料に対して平衡実験を行い、二相平衡を確認するとともに、SnS 中の Sb 濃度を調べた。仕込み組成として、硫黄を 40 mol% とし、アンチモン濃度 *x* を 0~19 mol% の間で種々の組成の試料を作製した。次に、二相試

料を蒸発源として石英アンブルに真空封入し、ブリッジマン炉を用いてバルク結晶成長を行った。得られた結晶に対してはXRD, SEM-EDSによる相同定, 組織観察, 組成分析を行い, ホール効果測定等により電気的特性を評価した。また, SnS中のSb濃度はICP-AESによって測定した。さらに, SnSと同じ結晶構造を有するSnSeについても, Biドーピングによる*n*型化を試みた。

【研究2】 第4の元素として, 低融点金属であるAl, Bi, Ga, Pb, Znについて検討した。平衡実験の前に, それぞれの系に対して化学ポテンシャル図を作成し, SnS, GeSとの平衡関係について調査した。その後, 実際に試料を作製し, 平衡関係を確認した。この平衡関係を基に二相試料を作製し, 研究1と同様の手法で固溶体のバルク結晶作製を試みた。

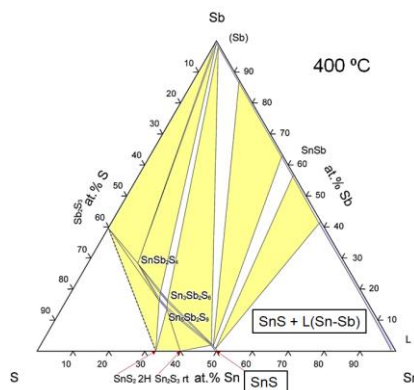


図2. Sb-S-Sn系等温断面図.

#### 4. 研究成果

【研究1】 図3および4に得られた結晶の実体写真と粉末XRD測定結果を, それぞれ示す。いずれも劈開性を有する結晶が得られたことから, それぞれは単結晶であると推察した。XRDの結果, アンチモン組成19 mol%の場合を除いて, 単相SnSであることを確認した。19 mol% Sbの場合は, 金属Sbの析出が見られた。そこで, 以後は単相SnS結晶に対して種々の分析を行った。図5にICP-AESによって得られたSnS結晶中のSb組成と仕込みのSb組成との関係を示す。仕込み組成に応じて, 結晶中のSb組成が系統的に変化していることから, 本手法では制御性良くドーピングが行えていると判断した。また, これは図4のXRDプロファイルにおいてもSb組成に応じてピークが高角側にシフトしている結果は上記と矛盾がない。図6に電気的特性評価とXRDプロファイルから評価した格子定数を, 結晶中のSb組成に対して示す。図の上側に示しているように, Sb組成0.02 mol%のところで*pn*反転していることがわかる。抵抗率, キャリア濃度の傾きがここで変化していることから, 伝導型が変わっていることが示唆される。当初の期待通り, 従来とは異なる化学ポテンシャル環境の実現により, SnSに対するカチオンドープで初めて*n*型伝導を確認した。

一方で, SnSeに対するBiドーピングについても同様に検討した。その結果, SnSe結晶中のBi組成が0.018 mol%程度で*pn*反転を確認した。キャリア濃度は $10^{15}$ – $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>程度であった。以上のことから, 本研究により新たなドーピング手法を提示できたと考える。



図3. SnS結晶の実体写真.

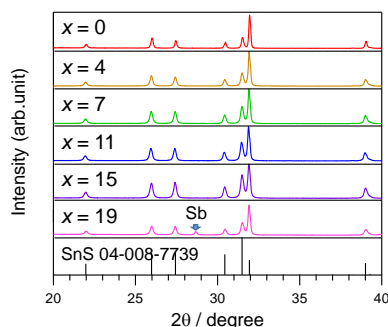


図4. 粉末XRDプロファイル.

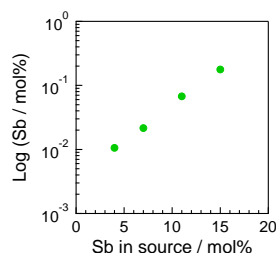


図5. 結晶中のSb濃度.

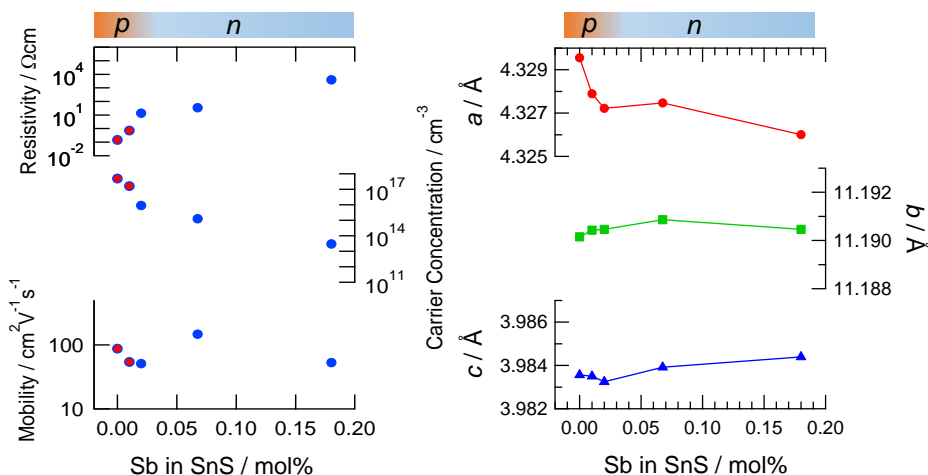


図6. (左) 電気的特性, (右) 格子定数のSb組成依存性.

【研究2】図7に527 °CにおけるGe-S<sub>2</sub>-X (X = Al, Bi, Ga, Pb, Zn) 系化学ポテンシャル図を示す。この図から、今回検討した低融点金属の中ではBiのみがGeSと平衡することがわかる。同様に、Sn-S<sub>2</sub>-X系についても検討した結果、BiのみがSnSと平衡しうることがわかった。そこで本研究では、添加する第4元素としてBiを検討することとした。実際にGe-S-Sn-Bi系において平衡実験を行った結果、いずれの組成においても(Ge,Sn)S、液相、およびGeが平衡することがわかった。Geの蒸気圧は硫化物に比べてかなり低いため、これを蒸発源として用いた場合にGeの存在は影響しないと考えられる。そこで、SnSと同様にブリッジマン炉を用いて結晶成長を行った。その結果、不純物としてBiやGeが混入しているものの、(Ge,Sn)S固溶体結晶を得ることができた。固溶体領域における組成の誤差は、いずれも1 mol%未満であり、組成均一な固溶体が得られたと考えられる。図8に格子定数、図9に間接バンドギャップのカチオン組成依存性を示す。いずれも先行研究で得られているナノ粒子に関する結果と同様の傾向を示しており、本研究によって、これまで困難であった固溶体作製に対する新しい手法を提示できた。

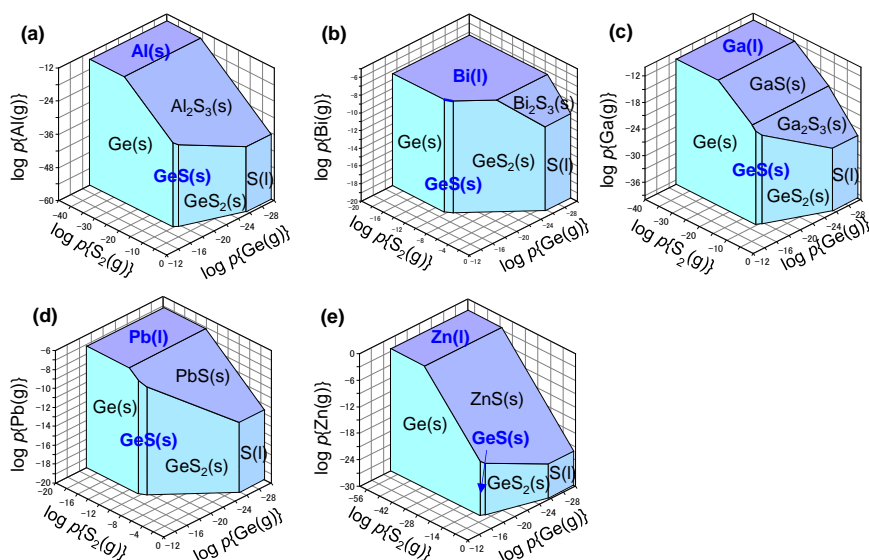


図7. 527 °C における化学ポテンシャル図. (a) Ge-S<sub>2</sub>-Al 系, (b) Ge-S<sub>2</sub>-Bi 系, (c) Ge-S<sub>2</sub>-Ga 系, (d) Ge-S<sub>2</sub>-Pb 系, (e) Ge-S<sub>2</sub>-Zn 系

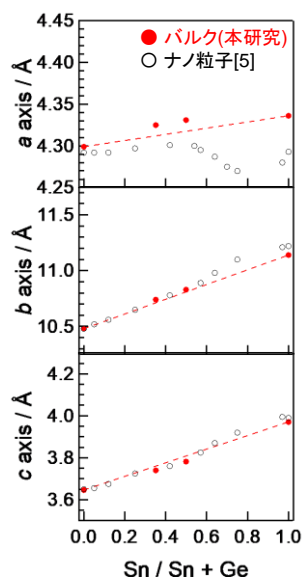


図8. 格子定数の組成依存性.

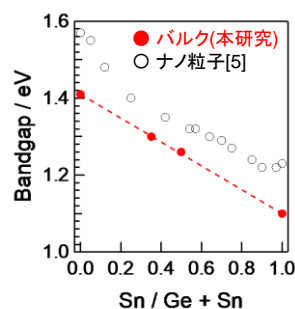


図9. バンドギャップの組成依存性.

#### 参考文献

- [1] H. S. Yun et al., *Adv. Energy Mater.* **9**, 1901343 (2019).
- [2] 野瀬他, 特願 2020-530205 「高純度カルコゲナイド材料及びその製造方法」
- [3] R. L. Magunov and I. R. Magnov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **37**, 1347-1348 (1992).
- [4] G. H. Moh, *Chem. Erde* **34**, 1-61 (1975).
- [5] Im et al., *RSC Adv.* **4**, 15695 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件(うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)

1. 著者名 Suzuki Issei, Lin Zexin, Kawanishi Sakiko, Tanaka Kiyohisa, Nose Yoshitaro, Omata Takahisa, Tanaka Shin-Ichiro	4. 巻 24
2. 論文標題 Direct evaluation of hole effective mass of SnS-SnSe solid solutions with ARPES measurement	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 634 ~ 638
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP04553A	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 -

〔学会発表〕 計10件(うち招待講演 0件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 石谷 康平, 勝部 涼司, 野瀬 嘉太郎
2. 発表標題 蒸留操作を用いたn-SnSe薄膜の作製
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡 遥輝, 石谷 康平, 野瀬 嘉太郎
2. 発表標題 Ge-S-Bi三元系における相平衡
3. 学会等名 2021年度多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshitaro Nose, Kohei Ishigai
2. 発表標題 Deposition of n-type SnSe thin films doped with Bi
3. 学会等名 31st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-31) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大澤 育巳, 石谷 康平, 野瀬 嘉太郎, 永岡 章, 西岡 賢祐
2. 発表標題 SnSバルク結晶へのSbドーピング
3. 学会等名 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 石谷 康平, 武村 友輝, 勝部 涼司, 野瀬 嘉太郎
2. 発表標題 錫モノカルコゲナイド混晶Sn(S,Se) の単結晶作製
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 市川 智士, 勝部 涼司, 野瀬 嘉太郎
2. 発表標題 低融点金属溶媒を利用した (Ge,Sn)Sの作製
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kohei ishigai, Tomoki Takemura, Ryoji Katsube, Takashi Harada, Shigeru Ikeda, Yoshitaro Nose
2. 発表標題 Novel Processing Route of tin monosulfide thin films based on distillation
3. 学会等名 The 30th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-30) & Global Photovoltaic Conference 2020 (GPVC 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石谷 康平, 勝部 涼司, 野瀬 嘉太郎
2. 発表標題 蒸留を用いたSn(S,Se)固溶体の単結晶成長
3. 学会等名 資源・素材学会関西支部 第17回「若手研究者・学生のための研究発表会」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野瀬 嘉太郎, 石谷 康平, 大澤 育巳, 永岡 章, 西岡 賢祐
2. 発表標題 カチオンドーピングによるSnSの伝導型制御
3. 学会等名 第19回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Haruki Watari, Kohei Ishigai, Yoshitaro Nose, Ikumi Osawa, Akira Nagaoka, Kensuke Nishioka
2. 発表標題 Control of conduction type in SnS by cation doping
3. 学会等名 The 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-33) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------