

## 博士論文要旨

### 論文題名：蒸着法にて作製した SnS 膜の高品質化と 薄膜太陽電池への応用

立命館大学大学院理工学研究科  
電子システム専攻博士課程後期課程

カワノ ユウ  
河野 悠

本論文は、硫化錫 (SnS) 薄膜の作製条件の検討と薄膜太陽電池への応用に関する研究成果をまとめたものである。SnS は希少な元素である In や Te 等を含まず、薄膜太陽電池の光吸収層に適した物性を持ち、バンドギャップが 1.3 eV である事より理論上のエネルギー変換効率が 32.9%に達し、従来用いられる材料の代替として期待できる。

本論文では同薄膜の作製法がスプレー法等の不純物を含有し易い方法を主流としていたところに、成長条件を制御し不純物の混入を極力抑えた方法である蒸着法によって高品質な同薄膜を作製し、物性の詳細な評価により太陽電池性能向上のための課題を明確にした。

本論文では SnS 膜堆積時の基板温度が物性に与える影響として特に、結晶粒の大きさ、光吸収係数、異相の有無、アーバックエネルギー、ホール移動度とキャリア密度に注目した。

まず、SnS 結晶粒は、光生成電子が粒界を横断せずに移動出来るよう膜厚と同程度の大きさが求められる。本論文では膜厚と同程度の 2000 nm の大きさに成長した SnS 結晶を確認した。一方で同じ膜には 500 nm 程度の大きさの結晶粒もあり、更なる成長を必要とする結果となった。光吸収係数は、ある厚みの膜に入射した光の吸収率から求められる係数であり、より大きい方が望ましい。本論文では SnS 膜のバンドギャップである 1.3 eV 付近の光において  $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  と、他の材料と比較しても十分高い光吸収係数が示された。

異相である  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  結晶は SnS 膜中で不純物として振舞う為、存在しない方が望ましい。本論文では、SnS 膜の高品質化により、 $\text{Sn}_2\text{S}_3$  結晶の生成が抑えられる事を明らかにした。

高品質な膜ほど値が小さくなるアーバックエネルギーは、バンド端からバンド内へ尾を引くように存在する欠陥準位の影響を受ける。本論文において、世界で初めて SnS 膜のアーバックエネルギーとして 92.3 meV を報告した。これは、同じ化合物薄膜太陽電池の光吸収層である  $\text{CuInSe}_2$  膜の 7 meV、CdTe 膜の 8 meV と比較すると 10 倍以上高い値となり、更なる膜の高品質

化が望まれる結果となった。

キャリアの移動し易さを示すホール移動度はより大きい方が望ましく、本論文では最大で  $6.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を達成した。一方で SnS のバルク結晶にて  $90 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  が報告されていることから、SnS 膜の更なる高品質化に伴うホール移動度の改善が期待される。また、キャリア密度については、SnS 膜の高品質化により太陽電池の光吸収層に適した物性である  $10^{15}\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  が得られた。

SnS 膜の堆積時の基板温度が高いほど物性が改善した一方で、 $225^\circ\text{C}$  を超える基板温度にて堆積を試みると同膜が再蒸発し、それ以上の基板温度上昇による膜の高品質化は望めなくなった。そこで次に、SnS 膜の再蒸発を抑える為に硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ガス雰囲気中にて熱処理を行った。その結果、 $500^\circ\text{C}$  にて熱処理した SnS 結晶が特に大きく成長した。しかし、高温での熱処理に伴い  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ 、 $\text{SnS}_2$  らの異相が観察され、薄膜太陽電池の光吸収層には適さない物性を示した。

SnS 膜の高品質化に続いて、Al (グリッド表面電極, 1000 nm) / ZnO:Al (透明電極層, 300 nm) / ZnO (第二バッファ層, 100 nm) / CdS (第一バッファ層, 50 nm) / SnS (光吸収層, 2000 nm) / Mo (裏面電極, 800 nm) / ソーダライムガラス構造の太陽電池を作製、評価した。この結果、変換効率 2.9% (短絡電流密度  $23.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、開放電圧 0.238 V、曲線因子 0.520) を達成した。この値は SnS 膜を光吸収層に用いた太陽電池において、2013 年時点で世界最高であった。特に短絡電流密度については、当時スプレー法にて作製した SnS 膜にて報告された  $9.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$  が世界最高値であったのに対し、本論文による SnS 膜の高品質化により約 2.4 倍高い値を達成した。

今後、SnS 薄膜太陽電池が実用化され、希少な元素を用いない太陽電池として市場に出回るためには、開放電圧の向上による高効率化が必須であり、バッファ層や透明電極の材料・組成制御による太陽電池構造の最適化に加えて、更なる SnS 膜の品質向上が求められる。

## **Abstract of Doctoral Thesis**

### **Title: Preparation and optimization of evaporated absorber for tin(II) sulfide thin film solar cells**

Doctoral Program in Advanced Electrical,  
Electronic and Computer Systems  
Graduate School of Science and Engineering  
Ritsumeikan University

カワノ ユウ

KAWANO Yu

Tin sulfide (SnS) compound semiconductor is considered as the one of the most intriguing materials as the absorber in thin film solar cells since it is not composed of rare elements (e.g. Indium and Tellurium). It has an energy band-gap of 1.3 eV, thus theoretically estimating its photovoltaic performances with conversion efficiency up to 32.9%.

Spray pyrolysis was popular method to deposit SnS thin films when we started this research in early 2010's. In this work, the SnS thin films were deposited by thermal evaporation which can improve thin film properties than spray pyrolysis with less impurities.

Here, the effects of growth temperature of thermal evaporation method on the properties of SnS absorber thin films were examined for the improvement of the photovoltaic performances. This research mainly discussed the result of the analysis on crystal grain size, absorption coefficients, secondary phases, Urbach energy and electrical properties on the SnS thin film absorbers.

SnS crystal grain sizes are needed to be grown near the thin film thickness because the generated electron carrier should avoid crossing crystal grain boundaries. The larger crystal grain sizes of 500~2000 nm were grown at an optimized growth temperature. It shows that our SnS crystal grains need more larger size.

The absorption coefficients were calculated from SnS thin film thickness and absorptance. Our SnS thin film showed  $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  at the energy band-gap 1.3 eV. That absorption

coefficient was comparable to other thin film solar cell absorbers.

The  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  secondary phase was disappeared at the optimized growth temperature.  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  was undesirable phase in solar cell performances. This lead to the decrease in the Urbach energy of SnS thin film at 92.3 meV, thus suggesting the decrease in band tails in SnS thin film or improving its film quality. That was over 10 times higher than those of other thin film solar cells absorbers, i.e., 7 meV on  $\text{CuInSe}_2$  and 8 meV on CdTe. It suggests that our SnS thin film qualities need to be improved more.

The hall mobility was enhanced to  $6.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Moreover,  $90 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  hall mobility was reported in bulk, suggesting the potential of the improvement in our SnS thin films. In addition, carrier density was around  $10^{15}\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  which was appropriate for thin film solar cell absorbers.

These SnS thin film properties were improved with higher growth temperature. On the other hand, the SnS thin film began to re-evaporate from the substrates when the growth temperature was above  $225^\circ\text{C}$ .

To obtain larger SnS crystal grains without the re-evaporation, the SnS thin films were annealed under  $\text{H}_2\text{S}$  gas. The largest SnS grains were obtained at the annealing temperature of  $500^\circ\text{C}$ . However,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  and  $\text{SnS}_2$ , secondary phases appeared on SnS thin film. These secondary phases deteriorated film quality.

Then, the optimized SnS thin films were used for solar cell absorber with a structure of Al (top-contact grid layer, 1000 nm)/ $\text{ZnO}:\text{Al}$  (transparent conductive layer, 300 nm)/ $\text{ZnO}$ (2nd buffer layer, 100 nm) /CdS(1st buffer layer, 50 nm)/SnS(absorber, 2000 nm)/Mo (back contact layer, 800 nm)/soda-lime glass(substrate). That solar cell demonstrates the conversion efficiency of 2.9% (short-circuit current density:  $23.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , open-circuit voltage: 0.238 V, fill factor: 0.520), where the highest conversion efficiency of SnS thin film solar cells in 2013. It is noted that our SnS thin film solar cell achieved 2.4 times higher current density than previous reports with  $9.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

To further improve the photovoltaic performances, increasing open-circuit voltage with the novel structure of the SnS thin film solar cell and enhanced properties of SnS thin film absorbers will be needed.