

## 論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨の公表

学位規則第 8 条に基づき、論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

○氏名	河野 悠 (かわの ゆう)	
○学位の種類	博士 (工学)	
○授与番号	甲 第 1232 号	
○授与年月日	2018 年 3 月 31 日	
○学位授与の要件	本学学位規程第 18 条第 1 項 学位規則第 4 条第 1 項	
○学位論文の題名	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	
○審査委員	(主査) 峯元 高志	(立命館大学理工学部教授)
	荒木 努	(立命館大学理工学部教授)
	田口 耕造	(立命館大学理工学部教授)
	池田 茂	(甲南大学理工学部教授)

### <論文の内容の要旨>

本学位論文は、硫化錫 (SnS) 多結晶薄膜の蒸着法による高品質化と薄膜太陽電池への応用に関するものであり、6 章から構成されている。第 1 章では太陽電池についてクリーンなエネルギー変換デバイスであること、半導体デバイスであることに由来する特徴を述べている。さらに、毒性の強い元素や希少な元素を含まない SnS を用いた太陽電池の魅力と高効率化という研究目的が述べられている。第 2 章では、SnS の電子物性と光学特性、SnS 薄膜太陽電池の本研究と他研究機関の研究の状況がまとめられている。第 3 章では、本太陽電池の各構成層の成膜方法、SnS 薄膜堆積時の基板温度が結晶粒径の増加に与える効果と共に光電特性に悪影響を与える異相発生に及ぼす影響が述べられている。第 4 章では、SnS 薄膜の結晶成長促進のための熱処理実験についてまとめられている。第 5 章では、SnS 光吸収層の上に堆積されるバッファ層の膜厚の最適化について述べられている。第 6 章で、本論文のまとめと今後の高効率化の課題が述べられている。

本論文における SnS 薄膜太陽電池は、2010 年代前半に SnS 薄膜の主流の成長法であったスプレー法などの不純物を含みやすい方法ではなく、蒸着法という真空プロセスで不純物を極力低減しつつ成長条件を制御可能な方法を用いたことを特徴としている。更に、太陽電池性能向上の指標となる半導体物性の詳細な検討を行った。蒸着法における成長温度およびデバイス構造の最適化を行うことで、2013 年時点で世界最高の変換効率 2.9% を達成した。特に、太陽電池の性能指標の一つである短絡電流密度においては従来に対して約 2.4 倍の値を達成し、今後の大きな性能向上を期待させる結果であった。

#### ＜論文審査の結果の要旨＞

本論文では、毒性の強い元素や希少な元素を含まない **SnS** 多結晶薄膜を用いた新規な薄膜太陽電池の高効率化に焦点を当てている。本太陽電池は今後の地球規模での太陽光発電システムの普及の一翼を担う新材料として可能性が検討されているが、2018 年現在でも世界最高変換効率は 5%未満であり、高効率化が切望されている。**SnS** 薄膜太陽電池の研究の初期である 2010 年代前半では、簡易な成長法ながら不純物を含みやすいスプレー法が **SnS** 薄膜の形成方法の主流であり、また、半導体としての物性評価が不十分であった。こういった状況において本論文は、不純物混入を極力低減でき、かつ、結晶成長条件の制御が可能な蒸着法を用いた点に特徴がある。さらに、得られた **SnS** 薄膜に対して、半導体評価の手法を用いて、光学特性、電子物性、異相の発生条件などを明らかにした点に特徴がある。具体的には、まず、**SnS** 薄膜を蒸着法で成長する際の基板温度が結晶粒径と異相の発生に与える影響を明らかにした。基板温度を 100～250℃の間で変化させたところ、基板温度の上昇により結晶粒径が増大し、200～225℃において結晶粒径が膜厚と同程度である約 2  $\mu\text{m}$  の大きさに達し、これに伴って太陽電池性能に悪影響を与える **Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>** という異相の発生を抑制できることが明らかになった。光学的手法によって求めた禁制帯幅は 1.3 eV であり太陽電池の光吸収層に適した値であることを確認した。さらに、バンド端近傍の光吸収係数が  $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  であることを明らかにした。この値は既に太陽電池モジュールとして実用化されている光吸収層材料である **CuInSe<sub>2</sub>** 系多結晶薄膜と同程度の値であった。また、バンド端近傍の欠陥密度を反映した半導体品質の指標であるアーバックエネルギーをこの材料で初めて明らかにし、その値は 92.3 meV であった。ただし、**CuInSe<sub>2</sub>** の 7 meV と比較すると 10 倍以上高い値であり、品質改善の余地があることが分かった。また、移動度については  $6.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  という値が得られ、この値はバルク多結晶の値である  $90 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と比較して 1/10 以下であり、改善の余地があることが明らかになった。一方、ホール濃度が  $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  であることを明らかにし、この値は太陽電池として適した値であった。更なる結晶品質の向上には成長温度（即ち、基板温度）の上昇が有効であると考えられるが、250℃では **SnS** が基板から再蒸発するために **SnS** 薄膜を得ることができなかった。再蒸発を抑えつつ結晶成長を促進させるために、硫化水素 (**H<sub>2</sub>S**) 雰囲気下で 500℃の熱処理を行った。その結果、**CuInSe<sub>2</sub>** 並みの大きな結晶粒が得られたが、**Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>** と **SnS<sub>2</sub>** という異相が発生したために太陽電池性能を得ることはできなかった。本実験では、太陽電池性能の向上には至らなかったが、異相除去が可能となれば、飛躍的な性能向上を期待させる結果が得られた。一連の結晶成長の検討により高品質化された **SnS** 薄膜を用いて、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, 2000nm)/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した。その結果、2013 年時点で最高変換効率である 2.9%(短絡電流密度 23.0 mA/cm<sup>2</sup>、開放電圧 0.238 V、曲線因子 0.520) を得ることに成功した。特に、当時スプレー法で作製した **SnS** 薄膜を用いた太陽電池では短絡電流密度が 9.6 mA/cm<sup>2</sup> が世界最高であったところ、

本研究ではその 2.4 倍の値を得ることに成功した。本論文では、当時、世界最高の変換効率を達成するとともに、今後の更なる高効率化のための可能性と課題（即ち、太陽電池構造の最適化、高温条件下での異相を抑えた結晶品質向上）を明らかにした。

以上の論文審査と公聴会での口頭試問結果を踏まえ、本論文は博士学位を授与するに相応しいものと判断した。

#### ＜試験または学力確認の結果の要旨＞

本論文の主査は、学位申請者が本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在学期間中に、研究指導を通じて日常的に研究討論を行ってきた。また、本論文提出後、主査および副査はそれぞれの立場から論文の内容について評価を行った。

本論文の公聴会は、2018 年 2 月 7 日（水）15 時 30 分～16 時 30 分ウエストウイング 4 階電子システム系会議室において行われた。公聴会では、学位申請者による論文要旨の説明の後、審査委員は学位申請者河野悠に対する口頭試問を行った。各審査委員および公聴会参加者より、SnS 薄膜の結晶成長過程、SnS 薄膜の電子物性、SnS 薄膜の太陽電池光吸収層としての可能性、更なる高効率化の手法などの質問がなされたが、いずれの質問に対しても学位申請者の回答は適切なものであった。審査委員は、論文内容および公聴会での質疑応答を通して、学位申請者が十分な学識を有し、博士学位に相応しい学力を有していると確認した。

以上の諸点を総合し、学位審議委員会は、学位申請者に対し、本学学位規程第 18 条第 1 項に基づいて、「博士（工学 立命館大学）」の学位を授与することが適当であると判断する。