

立命館大学審査博士論文

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

2018 年 3 月

March 2018

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

河野 悠
KAWANO Yu

研究指導教員: 峯元 高志 教授
Supervisor : Professor MINEMOTO Takashi

論文概要

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 Sn_2S_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、 Sn_2S_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 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°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 (H_2S) ガス雰囲気中にて熱処理を行った。その結果、 500°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 Sn_2S_3 、 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 mA/cm²、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 mA/cm² 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

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 Sn_2S_3 secondary phase was disappeared at the optimized growth temperature. Sn_2S_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 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°C.

To obtain larger SnS crystal grains without the re-evaporation, the SnS thin films were annealed under H_2S gas. The largest SnS grains were obtained at the annealing temperature of 500°C. However, Sn_2S_3 and 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)/ZnO:Al (transparent conductive layer, 300 nm)/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 demonstrated the conversion efficiency of 2.9% (short-circuit current density: 23.0 mA/cm², 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 mA/cm².

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.

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的	4
第 2 章 SnS 薄膜太陽電池について	6
2.1 SnS の物性について	6
2.2 SnS の作製方法と SnS 太陽電池の現状について	13
第 3 章 SnS 膜および SnS 薄膜太陽電池の作製と評価	18
3.1 3 章の概要	18
3.2 3 章の研究背景	18
3.3 SnS 膜の作製方法	19
3.4 SnS 太陽電池の作製条件	22
3.5 実験結果	24
3.6 SnS 膜の成長温度が物性に与える影響のまとめ	36
第 4 章 H ₂ S ガス雰囲気中にて熱処理を行った SnS 膜の物性評価	40
4.1 4 章の概要	40
4.2 4 章の研究背景	40
4.3 SnS 膜の熱処理方法	41
4.4 SnS 膜の熱処理結果	42
4.5 H ₂ S ガス雰囲気中での熱処理が SnS 膜に与える影響のまとめ	48
第 5 章 ZnO 膜および CdS 膜の厚みを変えた SnS 太陽電池の評価	50

5.1	5 章の概要	50
5.2	5 章の研究背景	50
5.3	実験方法	51
5.4	ZnO 膜厚と CdS 膜厚の変化が SnS 太陽電池に与えた結果	55
5.5	ZnO 膜および CdS 膜の厚みの影響のまとめ	71
第 6 章 結論		74
6.1	本論文のまとめ	74
6.2	今後解決すべき課題	75

第 1 章 序論

本章では、エネルギー問題の実状をふまえ、光吸収層に Tin(II) Sulfide(硫化錫, 以後 SnS と表記) をもつ太陽電池の作製により、その解決策とするまでの経緯について述べる。また、SnS 薄膜および SnS 薄膜太陽電池の概要を紹介し、現在の課題と共に研究の到達目標について述べる。

1.1 研究背景

2017 年現在、電気エネルギーは私たちの生活にとって最も身近なエネルギーであり、私達はその恩恵を毎日受けている。その一方で、電気エネルギーを取り出すために主に用いられる核燃料と化石燃料の埋蔵量は有限であるうえ、副産物として原子力発電では処理の困難な放射性廃棄物を、化石燃料を用いた火力発電では二酸化炭素を発生させる。

温室効果ガスである二酸化炭素の排出は、地球の平均気温が上昇している原因の 1 つとして、国際的な取り組みである気候変動枠組条約第 21 回締約国会議 (21st Conference of the Parties, COP21) にて採択された協定 [1.1] において、21 世紀後半には人間の活動に起因して排出される温室効果ガスの総量をゼロにする目標が定められた。この協定にて定められた削減目標の達成に向け、今日も世界中の国々が活動している。

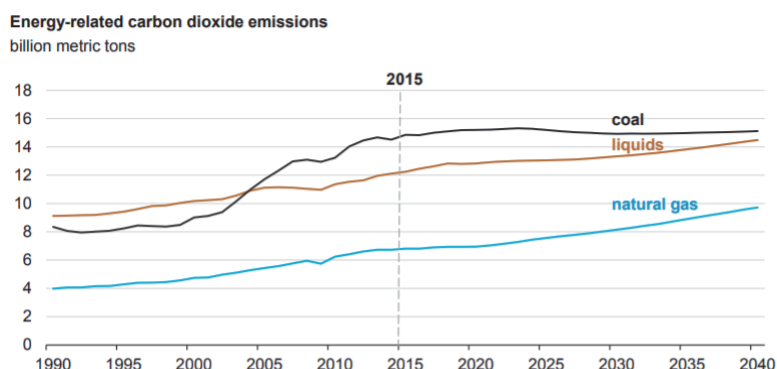


図 1 世界中で排出している消費エネルギーに起因する二酸化炭素量と将来予測 [1.2]

しかし現状では、人間の消費エネルギーに起因する二酸化炭素の排出量は増加しており [1.2, 1.3] 2016 年には 33.4×10^9 t が排出されたと報告されている [1.2]。図 1 縦軸に世界中で排出している消費エネルギーに起因する二酸化炭素量 (単位: 10^9 t) と将来予測を示す。このため、持続可能な社会の形成のために、現在の化石と核燃料に替わるエネルギーの確立は、いち早く解決しなければならない世界規模の課題である。こうしたなかで、その解決方法の 1 つとして、従来主流であった化石と核燃料に代わり太陽光、水力、風力、地下熱などを利用する再生可能エネルギーが注目されている。

図 2 に 1991 年から 2016 年の世界中で利用されたエネルギーの発電方法の推移 (縦軸: 石油

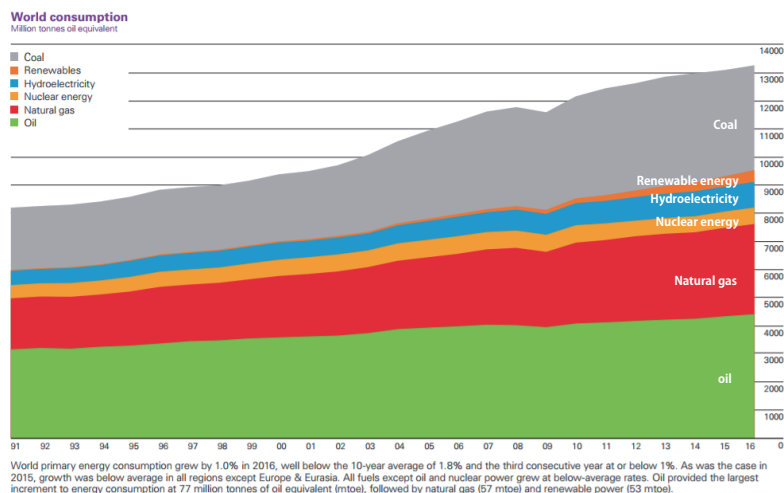


図2 世界で利用されるエネルギーのエネルギー源 [1.3]

1×10⁶ t 分) を示す。図2に示したように、水力発電を除く再生可能エネルギーに起因する発電の導入も徐々に進んでいる [1.3]。再生可能エネルギーは、自然界に様々な形で存在するエネルギー源を用いて電気エネルギーを得る方法であり、発電プロセスにおいて廃棄物を発生しない。中でも、太陽光発電は次のような特徴を持つ。

- 太陽光が当たる場所であれば発電可能
- 設置規模に合わせた設計が可能であり、設置場所の制限が少ない
- 規模の大小に関わらず一定の効率で発電可能
- 稼動部を持たないため管理が容易、無振動、無騒音
- 天候によって発電量が変化し、夜間の発電は不可

加えて、地球が太陽から受けるエネルギーは膨大であり、計算上は、2016年時点の1年間に地球全体で人工的に生産、消費されるエネルギー 5.563×10^{20} J [1.3]*¹ と太陽から30分間に得られるエネルギー 6.26×10^{20} J とが同程度となる。これらは、太陽定数の 1.366 kW/m^2 と地球の半径 6371 Km より計算できる。*²

もちろん、太陽からのエネルギーは天候等により大きく変化し、そのエネルギーのうちの70%は地球環境の維持に必要とされているため、得られるエネルギーの全てを発電に充てるのは不可であるが、それでも日々太陽から膨大なエネルギーが我々に与えられていることは変わらない。これらの特徴が注目され、太陽電池は環境意識の高まりと共に一般家庭や公共機関等へ徐々に導入されつつある。また、2012年7月より導入された再生可能エネルギーの固定価格買い取り制度、2020年

*¹ 2016年に地球上で消費されたと推定されるエネルギー: $13276.3 \times 10^6 \text{ t}$ (石油換算)

$1 \times 10^6 \text{ t (石油換算)} = 4.19 \times 10^{16} \text{ J}$ より、 $(13276.3 \times 10^6 \text{ t} \times 4.19 \times 10^{16} \text{ J}) / (1 \times 10^6 \text{ t}) = 5.563 \times 10^{20} \text{ J}$

*² $1.366 \text{ W/m}^2 \times \text{地球の表面積の半分} (4 \times 3.14 \times (6371 \times 10^3)^2 \times 2^{-1}) = 3.482 \times 10^{17} \text{ W}$

$1 \text{ W} \cdot \text{s} = 1 \text{ J}$ なので $5.563 \times 10^{20} \text{ J} / 3.482 \times 10^{17} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} = 1600 \text{ s}$ 即ち 26.7 分となる

までに一次エネルギーの収支がゼロ即ち、消費するエネルギー分を何らかの方法で自家発電するゼロ・エネルギー・ハウスを新築家屋に積極的に導入するよう政策目標として定められた事等が、太陽電池の普及を後押ししている。しかし、太陽電池の高エネルギー変換効率化と低コスト化は未だ改善の余地があり、エネルギー問題解決のために世界中で日夜研究が行われている。太陽電池の現状としては、Si を原材料とした太陽電池が主流であり、Si 自体は、地殻中に存在する元素の中で酸素に次いで 2 番目に多く、ほぼ無尽蔵に存在する材料である。

その一方で、間接遷移型半導体である Si は物理的性質上、太陽光を十分吸収するために直接遷移型半導体の約百倍の厚みを要する。そのため、太陽電池の低コスト化による普及を目指す観点より、Si の代替材料として、薄い膜で太陽光を十分に吸収できる化合物半導体を用いた化合物薄膜太陽電池の研究が盛んに行われている。また、バルク結晶のウエハを用いる Si 系太陽電池と比較すると、薄膜太陽電池は 1 度に 1m^2 以上の面積で成膜出来るため、生産性も優位である。

化合物薄膜太陽電池はその光吸収材料によって幾つかに分類され、用途に応じた環境下で活躍している。現在、小面積セルで高効率を達成し、企業による生産が行われている化合物薄膜太陽電池としては、宇宙用や集光型太陽電池などの超高効率太陽電池である GaAs、一般家庭用からメガソーラーとして用いられている Cu(In,Ga)Se₂、CdTe を光吸収層に用いたものがある。しかしながら、その構成材料として希少な元素である In(Indium)、環境負荷の高い As(Arsenic)、Cd(Cadmium)、Te(Tellurium) 等の元素が使用されている。埋蔵資源という意味においては、元素も化石燃料と同様に、その埋蔵量は有限である。そのため、埋蔵量の少ない元素は利用後に回収し、再利用する等の配慮が必要である。また、環境負荷の高い元素は、その利用時および処分時において特に慎重に取り扱う必要があり、状況によりその使用が制限され得るものである。よって、希少な元素、環境負荷の高い元素を含む材料は将来、資源の枯渇による使用の制限の恐れ、すなわち元素的な制約を引き起こすリスクを有する。そのため、今後想定される、太陽電池の爆発的な普及には、材料そのものの豊富さは考慮すべき要項である。

1.2 研究目的

本研究では、持続可能な社会の形成を実現する太陽電池の更なる普及のために、元素的な制約の問題を回避し、太陽電池の材料として期待される半導体材料である SnS に注目した。SnS は、太陽電池材料として未だ報告が少ない物質であるものの、以下の特長を持つ。

- Sn(Tin) と S(Sulfur) のありふれた 2 元素より生成されるため、容易かつ長期的に安定して作製可能である
- 環境負荷の少ない元素と化合物のみを使用するため、運用が容易である
- 昇華性を持つため薄膜の形成方法に幅がある
- 単接合太陽電池の光吸収層に適し、理論上のエネルギー変換効率は 32.9% [1.4]
- 光吸収係数が 10^4 cm^{-1} 以上であり、少ない材料で十分に光を吸収可能 [1.5]

上に記したとおり、SnS は単接合太陽電池への利用に適した性質の材料の一つである。その一方で、これまで報告されてきた SnS 太陽電池のエネルギー変換効率は、本研究を始めた 2011 年時点で最も高いもので 1.3% [1.5] にとどまっており、他の化合物薄膜太陽電池と比較して非常に低い値となっていた。これは、SnS を光吸収層に用いた際の太陽電池デバイスとしての構造設計が十分検討されていない点、高品質な SnS 結晶の成長技術が未確立である点がその原因として考えられた。そこで、本研究は、SnS 薄膜太陽電池の変換効率が理論値に対して低い原因を明らかにし、太陽電池デバイスとしての構造設計、SnS 結晶の高品質化を行い、その原因の改善と共に太陽電池性能を向上させることを目的とした。

参考文献

- [1.1] http://unfccc.int/meetings/paris_nov_2015/meeting/8926.php
- [1.2] IEA international energy outlook 2017 (2017)
- [1.3] BP Statistical Review of World Energy (June 2017).
- [1.4] W. Shockley and H.J. Queisser, "Detailed balance limit of Efficiency of p - n junction solar Cells, J. Appl. Phys. 32 (1961) 510.
- [1.5] K. T. R. Reddy, N. K. Reddy, R. W. Miles, "photovoltaic properties of SnS based solar cells", Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 3041.

第 2 章 SnS 薄膜太陽電池について

本章では、他研究機関の報告を基に、SnS の物理的性質および光学的・電気的性質について報告し、SnS が薄膜太陽電池の光吸収層に適した材料である点を述べる。加えて、これまで報告されてきた SnS の成膜方法と共にその太陽電池特性について述べる。なお、本章では SnS の代表的と思われるデータの記述に留めているおり、より詳細な情報は N.K.Reddy らによる報告 [2.1]、J.A.A. Arvizu らによる報告 [2.2] 等を参考にされたい。

2.1 SnS の物性について

本節では、SnS 太陽電池の物性について触れ、SnS が薄膜太陽電池の光吸収層に適した材料である点を述べる。

2.1.1 SnS の結晶構造および相図について

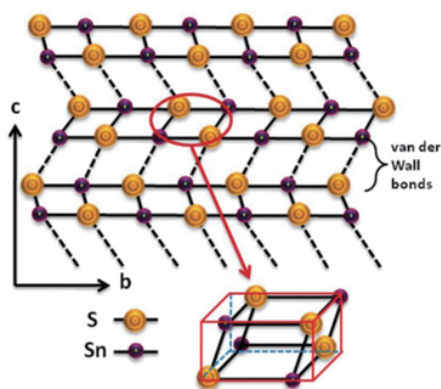


図 3 SnS の結晶構造 [2.3]

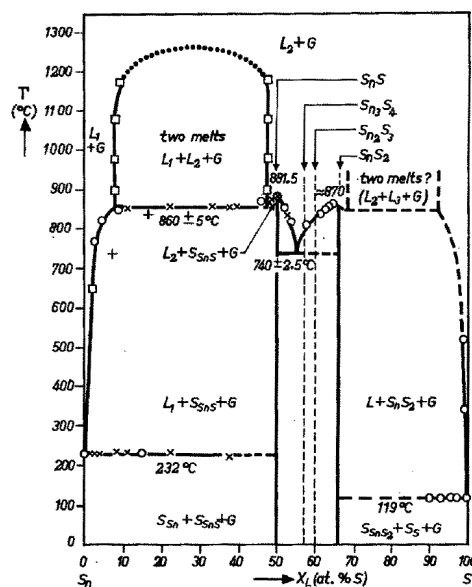


図 4 SnS の二元相図 [2.4]

まず、SnS の物理的性質について述べる。図 3 に SnS の結晶構造 [2.3] を、図 4 に SnS の状態図 [2.4] を示す。SnS は斜方晶 (orthorhombic) で構成される結晶構造を持つ。SnS 結晶の密度は 5.08 g/cm^3 [2.5]、格子定数はそれぞれ XRD(X-Ray Diffraction) より求められたもので $a=4.334 \text{ \AA}$ 、 $b=11.200 \text{ \AA}$ 、 $c=3.987 \text{ \AA}$ [2.6] と報告されている。また、熱膨張係数は 296-878 K 間で $3.767 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [2.7]、融点は 1153 K とこれまでに報告されている [2.8]。図 4 に示した SnS の状態図では、Sn と S 化物として SnS の他に Sn_3S_4 、 Sn_2S_3 、 SnS_2 等、いくつかの異相がある事が示されている。これらの異相の持つ物性については 2.1.4 にて詳細を述べる。

2.1.2 SnS の光学特性について

次に、SnS の光学特性について述べる。これまでに、SnS のバンドギャップは 1.35 eV [2.9]、光吸収係数は 10^4 cm^{-1} [2.10] が報告されている。SnS の電子親和力についてはいくつか報告があり、A.Schneikhart らによって $\chi=3.8 \text{ eV}$ [2.11]、M.Sugiyama らによって $\chi=4.0 \text{ eV}$ [2.12]、M.Devika らによって $\chi=2.7 \text{ eV}$ [2.13]、L.A.Burton らによって $\chi=3.6 \text{ eV}$ (真空準位から価電子帯の底が 4.7 eV、バンドギャップが 1.1 eV) [2.14]、T.Ikuno らによって $\chi=3.7 \text{ eV}$ [2.15] が報告されている。これらの値は太陽電池の光吸収層に応用した際、伝導帯不連続量 (Conduction Band Offset、以後 CBO と表記) を決定し、太陽電池の変換効率に大きく影響するパラメータである [2.16]。CdS ならびに ZnO と SnS の電子親和力を比較したものを図 5-図 9 に載せる。

図 10 に示した比誘電率については $\epsilon=12.41$ が、屈折率は $n=3.52$ がこれまでに報告されており [2.17]、屈折率-波長依存性は A.P.Lambros らによって報告されている [2.18]。

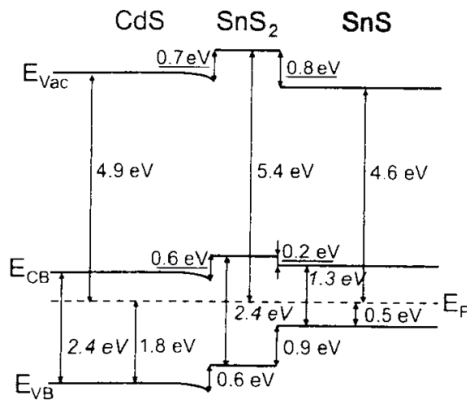


図 5 A.Schneikhart らの報告による SnS の真空準位 [2.11]

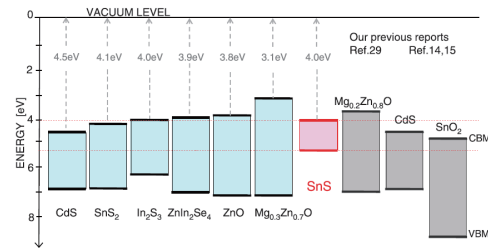


図 6 M.Sugiyama らの報告による SnS の真空準位 [2.12]

2.1.3 SnS の電気特性について

SnS は p 型半導体であり、バルク結晶でのホール移動度は $90 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が報告されている [2.4]。また、キャリア密度は $6.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗値として $20 \sim 30 \Omega \cdot \text{cm}$ が報告されている [2.19, 2.20]。

2.1.4 SnS の異相について

SnS は Sn と S による化合物であるが、同じ Sn と S による化合物には、他にも Sn_3S_4 、 Sn_2S_3 、 SnS_2 等が存在する。特に Sn_2S_3 はそのバンドギャップが 0.95 eV [2.21]、抵抗値が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ と高抵抗であるため [2.21]、SnS の混在が太陽電池特性に好ましくない影響を及ぼす恐れがある。ま

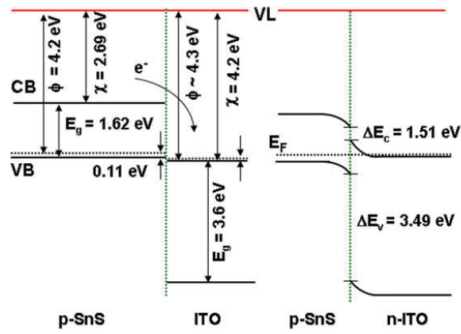


図7 M.Devika らの報告による SnS の真空準位 [2.13]

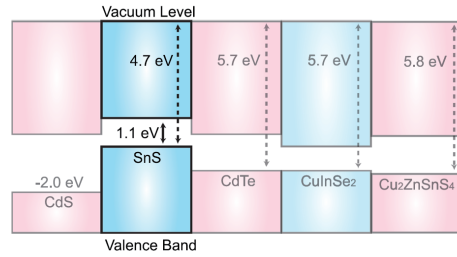


図8 L.A.Burton らの報告による SnS の真空準位 [2.14]

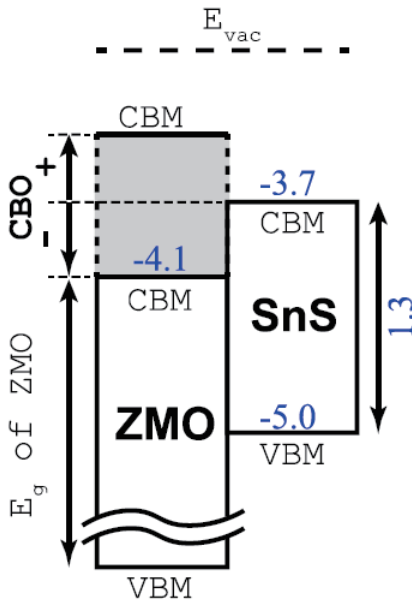


図9 T.Ikuno らの報告による SnS の真空準位 [2.15]

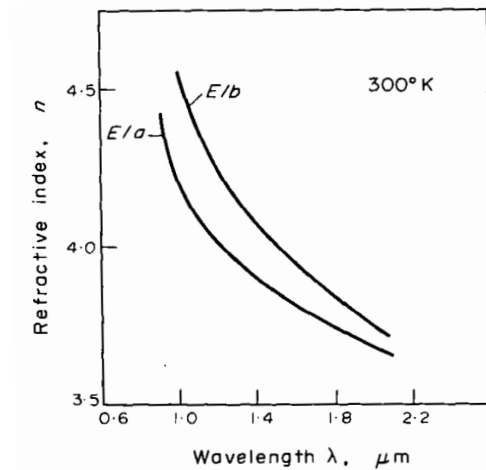


図10 A.P.Lambros らによる SnS の屈折率-波長依存性 [2.18]

た、 SnS_2 については、バンドギャップが 2.44 eV [2.22] の n 型半導体であり [2.23]、その移動度は $51.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と報告されている [2.23]。このため、 SnS_2 が SnS 中に混在すると、欠陥の増加等、太陽電池特性に悪影響を与えるものと予想される。一方で、この SnS_2 の物性より、SnS 太陽電池の n 層として期待されているものの、未だ高い変換効率は達成されていない [2.24]。なお、この SnS_2 は六方晶の結晶構造をもつ [2.25]。

2.1.5 SnS 結晶粒界のバンドについて

SnS の結晶粒界については、F.Y.Ran ら [2.26] によって、価電子帯・伝導帯共に下へ 0.05 eV バンドの曲がりがあり、ドナー型の欠陥を含んでいるモデルが報告されている。このモデルを元に、太陽電池デバイス中の SnS の結晶粒界の働きを考えると、ホールが結晶粒界よりはじき出される事になるため、SnS の結晶粒界は電子-ホールの再結合中心にはなりにくい事が考えられる。

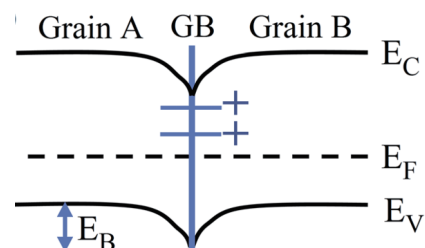


図 11 SnS 結晶粒界のバンドモデル [2.26]

表 1 に SnS の物理的性質、光学的性質、電気的性質の一覧を載せる。

表 1 SnS の諸物性

	SnS	Ref.
結晶構造	斜方晶 (orthorombic)	[2.6]
密度 d	5.08 g/cm ³	[2.5]
格子定数	a=4.334、 b=11.200、 c=3.987	[2.6]
熱膨張係数 296-878K 間	$3.767 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$	[2.7]
融点 T_{melt}	1153 K	[2.8]
光吸収係数 α	$> 10^4 \text{cm}^{-1}$	[2.10]
バンドギャップ E_g	1.35 eV	[2.10]
電子親和力 χ	2.7 ~ 3.8 eV	[2.11, 2.15]
比誘電率 ϵ	12.41	[2.17]
屈折率 n	3.52	[2.17]
伝導型タイプ	p 型	[2.4]
移動度 μ_p	90 cm ² /V · s	[2.4]
キャリア密度 c	$6.3 \times 10^{14} \sim 1.2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$	[2.19, 2.20]
抵抗値	20~30 $\Omega \cdot \text{cm}$	[2.19, 2.20]

2.1.6 SnS の蒸気圧について

SnS 薄膜を堆積させるにあたって、SnS 原料が S+Sn となる温度・圧力領域と SnS として昇華する温度・圧力領域を明らかにさせるため、SnS の蒸気圧を計算した。本項では、SnS 原料が S+Sn となるモデルを中心にその計算方法と計算結果について述べる。

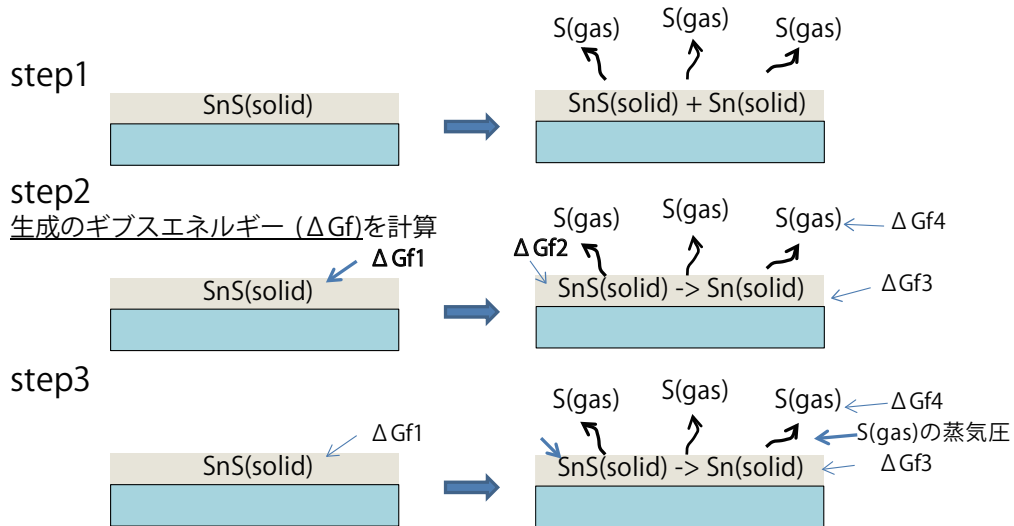


図 12 SnS から Sn と S に分解するの蒸気圧の計算過程

SnS の蒸気圧を計算するにあたって、まず、化学反応モデルの構築を行った。(図 12-step1) 対象となる化学モデルは次の通りである。

$\text{SnS(solid)} \rightarrow \text{S(gas)} + \text{Sn(solid)}$: 固体の SnS の一部が S と Sn に分解

$\text{SnS(solid)} \rightarrow \text{SnS(gas)}$: 固体の SnS が昇華して気体の SnS に

次に、生成のギブスエネルギー (ΔG_f) の計算を行った。(図 12-step2)

それぞれ、

ΔG_f1 : 固体の SnS の生成ギブスエネルギー、 $\Delta G_{fo}S(\text{gas})$ と表記

ΔG_f2 : 1 部分解した固体の SnS の生成ギブスエネルギー、 $\Delta G_{fo}SnS(\text{solid})$ と表記

ΔG_f3 : 固体 Sn より分解した Sn の生成ギブスエネルギー、 $\Delta G_{fo}Sn(\text{solid})$ と表記

ΔG_f4 : 固体 SnS より分解した S の生成ギブスエネルギー、 $RT[pS(\text{gas})aSn(\text{solid})/aSnS(\text{solid})]$ と表記すると、次の関係性となる。

$\Delta G_f = \Delta G_{fo}S(\text{gas}) - \Delta G_{fo}SnS(\text{solid}) + \Delta G_{fo}Sn(\text{solid}) + RT \ln[pS(\text{gas})aSn(\text{solid})/aSnS(\text{solid})]$

ΔG_{fo} : 標準生成ギブスエネルギー

R: 気体定数 (=8.314)

T: 計算モデル中の反応温度 (K)

$p_{SnS(gas)}$: 反応モデル中の $SnS(gas)$ の圧力

続いて、ギブスエネルギーの変化分 (ΔG) を計算し、得られた化学反応モデルの式を圧力について解いた。(図 12-step3)

$$\Delta G = \Delta G_{fo}S(gas) - \Delta G_{fo}SnS(solid) + RT \ln[p_{SnS(gas)}]$$

$$\Delta \text{energypotential} = [\Delta G_{fo}S(gas) - \Delta G_{fo}SnS(solid)] + RT \ln[p_{SnS(gas)}/Po] = 0$$

$$p_{SnS(gas)} = po \times \exp[-(\Delta G_{fo}S(gas) - \Delta G_{fo}SnS(solid)) \times 10^5 / RT]$$

po : 大気圧 ($=10^5$ Pa)

以上の計算より求めた、 SnS の蒸気圧計算結果を図 13 に示す。

図 13 において、各番号の領域は次の反応が起こる領域であることを示している。

① $SnS(solid) \rightarrow SnS(solid)$: 反応なし

② $xSnS(solid) \rightarrow S(gas) + Sn(solid) + SnS(solid)$: 個体 SnS 源が分解して $S(gas)$ と $Sn(solid)$ を生成

③ $xSnS(solid) \rightarrow SnS(gas) + SnS(solid)$: 個体 SnS 源が昇華して $SnS(gas)$ を生成

④ $xSnS(solid) \rightarrow S(gas) + Sn(solid) + SnS(gas) + SnS(solid)$: 個体 SnS 源が分解して $S(gas)$ と $Sn(solid)$ 、 $SnS(gas)$ を生成

このため、抵抗加熱法にて SnS バルクを原料として SnS 膜を作製する際には、領域③の雰囲気にて SnS 原料を加熱する事で、 $S(gas)$ と $SnS(gas)$ の混在を防ぐ事ができ、 Sn_2S_3 、 SnS_2 等の異相が形成されにくい環境で SnS 膜を堆積できるものと考えられる。

2.1.7 電子ビームの加速電圧と SnS 中の電子の拡散について

本研究では走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope、SEM)、エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy、EDS) を用いて SnS 膜の分析方法を行っている。そのため、加速電圧に応じた電子ビームにより、 SnS 膜中でどのように電子が拡散するか、またその範囲を予測するため、モンテカルロ法によって事前にシミュレーションを行った。シミュレーションのソフトウェアには monte CARlo SI-mulation of electroN trajectory in sOlids(CASINO) [2.27] を用いた。

図 14 に加速電圧 (V_{acc})1~5 kV の電子ビームによる電子の SnS 膜中の広がり、加速電圧 1~5 kV にて撮影した SnS 膜の SEM 像との電子ビームによる SnS 膜中の電子の広がりを、図 15 に同

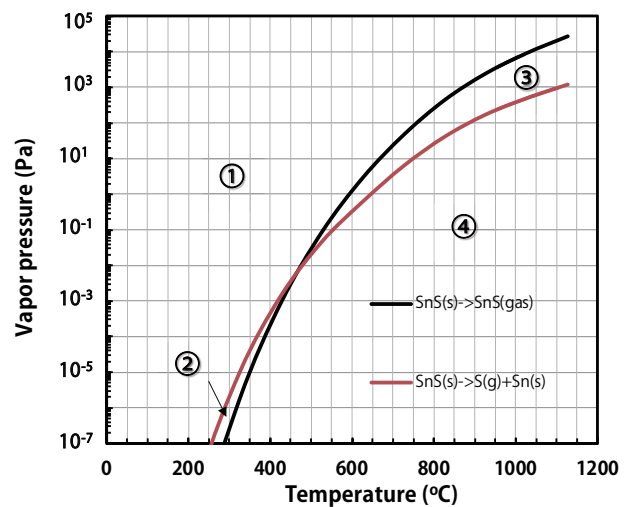


図 13 SnS の蒸気圧の計算結果

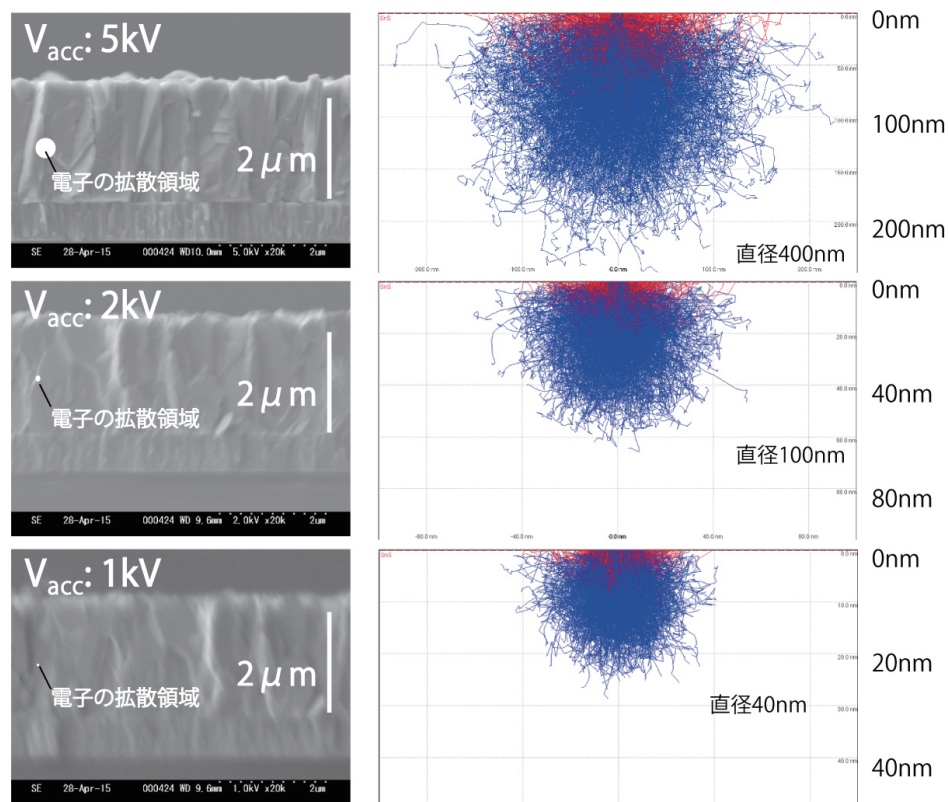


図 14 加速電圧 1~5 kV の電子ビームによる電子の SnS 膜中の広がり

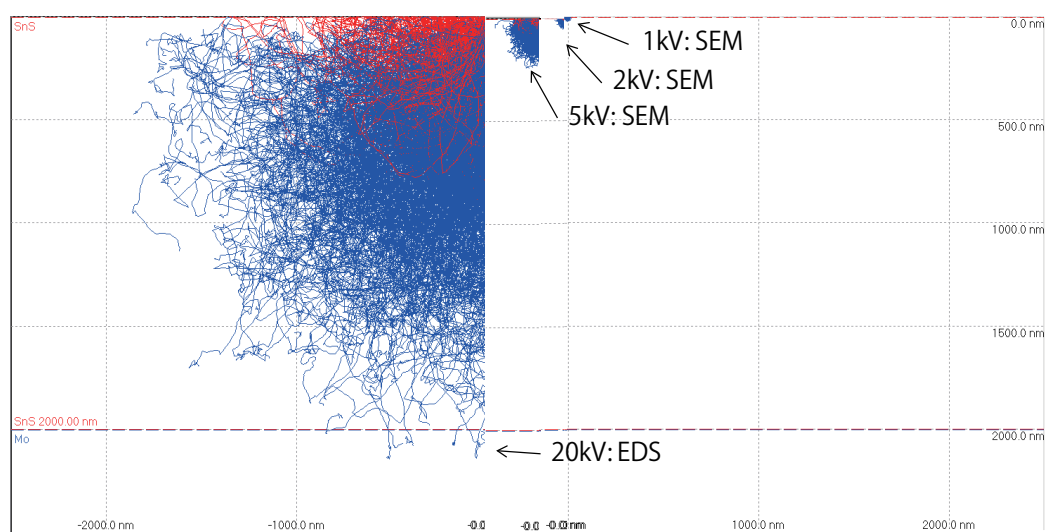


図 15 加速電圧 1~20 kV の電子ビームによる電子の SnS 膜深さ方向への広がり

ースケールで比較した加速電圧別の電子が広がる範囲のシミュレーション結果を示す。シミュレーションの結果、SnS 膜では加速電圧 1 kV であれば直径 40 nm・深さ 30 nm、加速電圧 2 kV であれば直径 100 nm・深さ 70nm、加速電圧 5 kV であれば直径 400 nm・深さ 250 nm、20 kV であれば直径 4000 nm・深さ 2000 nm の拡散となる事が推定された。

2.2 SnS の作製方法と SnS 太陽電池の現状について

SnS 薄膜太陽電池は 1978 年に p-SnS/Mg によるヘテロジャンクション太陽電池としての試みが報告されて以来 [2.28]、スプレー法 [2.29, 2.30]、電着法 [2.31, 2.32]、S 化法 [2.33]、化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition、以後 CVD) 法 [2.34, 2.35]、ホットウォール法 [2.36, 2.37]、化学溶液析出 (Chemical Bath Deposition 以後 CBD) 法 [2.38–2.40]、スパッタ法 [2.41]、抵抗加熱蒸着法 [2.42–2.45]、電子ビーム蒸着法 [2.46]、原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition、以後 ALD) 法 [2.47] らによる SnS 薄膜堆積ならびに太陽電池の作製が試みられている。特に、P.Sinsermsuksakul らによる取り組みでは、ALD 法にて堆積した SnS 膜上に Zn(O,S) 膜を用いる事で、4.63% の変換効率を達成している。

表 2 にこれまで報告された代表的な SnS 太陽電池の変換効率の一覧を示す。

表 2 これまでに報告された SnS 太陽電池の特性

SnS 光吸収層の作成方法	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	変換効率 %	発表年	Ref.
スプレー法	9.6	0.26	0.53	1.3	2006	[1.5]
スパッタ法	12.1	0.270	0.64	2.5	2013	[2.15]
蒸着法	20.7	0.3341	0.563	3.88	2014	[2.45]
ALD 法	20	0.372	0.58	4.36	2014	[2.47]
ALD 法	24.9	0.261	0.44	2.9	2015	[2.48]

参考文献

- [2.1] N.K. Reddy, M. Devika and E.S.R. Gopal, "Review on Tin (II) Sulfide (SnS) Material: Synthesis, Properties, and Applications", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 0 (2015) 1-40.
- [2.2] J.A.A. Arvizu, M.C. Piedrahita and O.V. Galan, "SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years", 26 (2015) 4541-4556.
- [2.3] N.K. Reddy, M. Devika, M. Prashantha, K. Ramesh and K.R. Gunasekhar, "In situ structural studies on orthorhombic SnS micro-crystals", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 60 (2012) 10102.
- [2.4] W. Albers, C. Haas, H.J. Vink, and J.D. Wasscher, "Investigations on SnS", *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 2220.
- [2.5] T.H. Patel, *J Cryst growth* 253 (2003) 52-58.
- [2.6] H. Wiedemeier and H.G.V. Schnering, "Renement of the structures of GeS, GeSe, SnS and SnSe", *Z. Kristallogr.* 148 (1978) 295.
- [2.7] H. Wiedemer and F.J. Csillag, "The thermal expansion and high temperature transformation of SnS and SnSe", *Z. Kristallogr.* 149 (1979) 17.
- [2.8] K.C. Mills, "Thermodynamic data for inorganic sulphides", selenides and tellurides, London, Butter worths (1974).
- [2.9] K.T.R. Reddy, P.P. Reddy, P.K. Datta and R.W. Miles, "Formation of polycrystalline SnS layers by a two-step process", *Thin Solid Films* 403-404 (2002) 116.
- [2.10] M. Ichimura, K. Takenchi, Y. Ono and E. Arai, "Electrochemical deposition of SnS thin flms", *Thin Solid Films* 361 (2000) 98.
- [2.11] A. Schneikhart, H.J. Schimper, A. Klen and W. Jaegermann, "Efficiency limitaions of thermally evaporated thin-film solar cells", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 305109.
- [2.12] M. Sugiyama, K.T.R. Reddy, N. Revathi, Y. Shimamoto and Y. Murata, "Band offset of SnS solar cell structure measured by X-ray photoelectron spectroscopy", *Thin Solid Films* 519 (2011) 7429.
- [2.13] M. Devika, N.K. Reddy, K. Ramesh, F. Patolsky and K.R. Gunasekhar, "Weak rectifying behaviour of p-SnS/n-ITO heterojunctions", *Sol. Stat. Electro.* 53 (2009) 630.
- [2.14] L.A. Burton and A. Walsh, "Band alignment in SnS thin-film solar cells: Possible origin of the low conversion Efficiency", *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 132111.
- [2.15] T. Ikuno, R. Suzuki, K. Kitazumi, N. Takahashi, N. Kato and K. Higuchi, "SnS thin film solar cells with $Zn_{1-x}Mg_xO$ buffer layers", *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 193901.
- [2.16] T. Minemoto, T. Matui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama and M. Kitagawa, "Theoretical analysis of the effect of conduction band offset

- of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation", Sol. Energy. Mater. Sol. Cells 67 (2001) 83.
- [2.17] M. Devika, T.K.R. Reddy, N.K. Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, E.S.R. Gopal and K.R. Gunasekhar, "Microstructure dependent physical properties of evaporated tin sulfide films", J. Appl. Phys. 10 (2006) 023518.
- [2.18] A.P. Lambros, D. Geraleas and N.A. Economou, "Optical absorption edge in SnS", J.Phys. Chem. Solids 35 (1974) 537.
- [2.19] H. Noguchi, A. Setiyadi, H. Tanamura, T. Nagatomo and O. Omoto, "Characterization of Vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials", Sol. Energy Mater. Sol. Cells 35 (1994) 325.
- [2.20] N.K. Reddy and K.T.R. Reddy, "Electrical properties of spray pyrolytic tin sulfide thin films", Sol. Stat. Electro. 49 (2005) 902.
- [2.21] U.V. Alpen, J. Fenner and E. Gmelin, "Semiconductors of the type MeIMeIVS3", Mater. Res. Bull. 10 (1975) 175.
- [2.22] B. Thangaraju and P. Kaliannan, "Spray pyrolytic deposition and characterization of SnS and SnS₂ thin flms", J. Phys. D: Appl. Phys. 33(200) 1054.
- [2.23] G. Lucovsky, J.C. Mikkens Jr, W.Y. Ling, R. M. White and R.M. Martin, "Optical photon anisotropies in the layer crystals SnS₂ and SnSe₂", Phys. Rev. B 14 (1976) 1663.
- [2.24] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver and A. Ortiz, "Fabrication of SnS₂/SnS hetero-junction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition", Thin Solid Films 480-481 (2005) 452.
- [2.25] C. Kaito, Y. Saito and K. Fujita, "Studies on the structure and mophology of ultra particles of metallic sulfides", J. Cryst. Growth 94 (1989) 967.
- [2.26] F.Y. Ran, Z. Xiao, H. Hiramatsu, H. Hosono and T. Kamiya, "Growth of high-quality SnS epitaxial films by H₂S flow pulsed laser deposition", Applied Physics Letters 104 (2014) 072106.
- [2.27] <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/index.html>
- [2.28] C. Clemen, X. I. Saldana, P. Munz and E. Bucher, "photovoltaic properties of some semiconducting layer structures", Phys. Stat. Sol. A 49 (1978) 437.
- [2.29] T.H. Sajeesh, A.R. Warriar, C.S. Kartha and K.P. Vijayakumar, "Optimization of parameters of chemical spray pyolysis technique to get n and p-type layers of SnS", Thin Solid Films 518 (2010) 4370.
- [2.30] N.K. Reddy and K.T.R. Reddy, "Growth of polycrystalline SnS films by spray pyrolysis", Thin Solid Films 325 (1998) 4.
- [2.31] S. Cheng, Y. Chen, Y. He and G. Chen, "The structure and properties of SnS thin films prepared by pulse electro-deposition", Mat. Let. 61 (2007) 1408.
- [2.32] M. Gunasekaran and M. Ichimura, "Photovoltaic cells based on pulsed "Electrochemi-

- cally deposited SnS and photochemically deposited CdS and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ", Sol. Energy Mater. Sol. Cells 91 (2007) 774.
- [2.33] T. Minemura, K. Miyauchi, K. Noguchi, K. Ohtsuka, H. Nakanishi and M. Sugiyama, "Preparation of SnS films by low temperature sulfurization", Phys. Stat. Sol. C 6 (2009) 1221.
- [2.34] L.S. Prise, I.P. Parkin, M.N. Field, A.M.E. Hardy, R.J.H. Clark, T.G. Hibbert and K.C. Molloy, "Atomispheric pressure chemical vapour deposition of tin(II) sulfide films on glass substrates from $\text{Bu}_3\text{SnSnO}_2\text{CCF}_3$ with hydrogen sulfide", J. Mater. Chem. 10 (2000) 527.
- [2.35] A. Ortiz, J.C. Alonso, M. Garcia and J. Toriz, "Tin sulohide films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition", Semicond. Sci. Technol. 11 (1996) 243.
- [2.36] S.A. Bashkirov, V.V. Lazenka, V.F. Gremenok and K. Bente, "Microstructure of SnS thin films obtained by hot wall vacuum deposition method", J. Adv. Micro. Res. 6 (2011)153.
- [2.37] S.A. Bashkirov, V.F. Gremenok, V.A. Ivanov, V.V. Lazenka and K. Bente," Tin sulfide thin films and Mo/p-SnS/n-CdS/ZnO heterojunctions for photovoltaic applications", Thin Solid Films 520 (2012) 5807.
- [2.38] M.T.S. Nair and P.K. Nair, "Simplified chemical deposition technique for good quality SnS thin films", Semicond. Sci. Technol. 6 (1991) 132.
- [2.39] M. Ristov, G. Sinadinovski, M. Mitreski and M. Ristova, "Photovoltaic cells based on chemically deposited p-type SnS", Sol. Energy. Mater. Sol. Cells 69 (2001) 17.
- [2.40] D. Avellaneda, G. Delgado, M.T.S. Nair and P.K. Nair, "Structural and chemical transformation in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells", Thin Solid Films 515 (2007) 5771.
- [2.41] K. Hartman, J.L. Johnson, M.I. Bertoni, D. Recht, M.J. Aziz, M.A. Scarpulla and T. Buonassisi, "SnS thin-films by RF sputtering at room temperature", Thin Solid Films 519 (2011) 7421.
- [2.42] O.E. Ogah, G. Zoppi, I. Forbes and R.W. Miles, "Thin films of tin sulphide for use in thin film solar cell devices", Thin Solid Films 517 (2009) 2485.
- [2.43] W. Li, S.W. Min, Q.I.N. Juan, W.L. Jun, and W.G. Pu, "Preparation of SnS/ZnO heterojunction solar cells", shu-solarE R and D Lab., shanghai university, (2008) 100.
- [2.44] O.E. Ogah, K.R. Reddy, G. Zoppi, I. Forbes and R.W. Miles, "Annealing studies and electrical properties of SnS-based solar cells", Thin Solid Films 519 (2011) 7425.
- [2.45] V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, R.E. Brandt, J.R. Poindexter, Y.S. Lee, L. Sun, A. Polizzotti, H.H. Park, R.G. Gordon and T. Buonassisi, "3.88% Efficient tin sulfide solar cells using congruent thermal evaporation", Adv. Mater. 26 (2014) 7488.
- [2.46] A. Tanusevski and D. Poelman,"Optical and photoconductive properties of SnS thin

- films prepared by electron beam evaporation", Sol. Energy Mater. Sol. Cells 80 (2003) 297.
- [2.47] 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. (2014) 1400496.
- [2.48] H.H. Park, R. Heasley, L. Sun, V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, P. Sinsermsuksakul, D. Chua, T. Buonassisi and R.G. Gordon, "Co-optimization of SnS absorber and Zn(O,S) buffer materials for improved solar cells", Prog. Photovolt: Res. Appl. 23 (2015) 901-908.

第 3 章 SnS 膜および SnS 薄膜太陽電池の作製と評価

3.1 3 章の概要

本章では、太陽電池の光吸収層に適した SnS 膜を作製するため、SnS 膜の成長温度に注目した。SnS 膜堆積時の基板温度を変化させる事により、SnS 膜の成長温度を制御し、堆積した SnS 膜の物性評価および太陽電池デバイスにした際の太陽電池特性評価を行い、より化合物薄膜太陽電池の光吸収層に適した膜の作製条件を追求した。その結果、SnS 膜堆積時の成長温度を変化させると、結晶粒の大きさ、結晶性、電気特性に変化が見られた。より高い成長温度ほど物性が改善する傾向が観察された一方で、成長温度が一定以上になると SnS 膜が再蒸発したため、正確な基板温度の制御と適切な成長温度の設定が重要である事が判明した。

3.2 3 章の研究背景

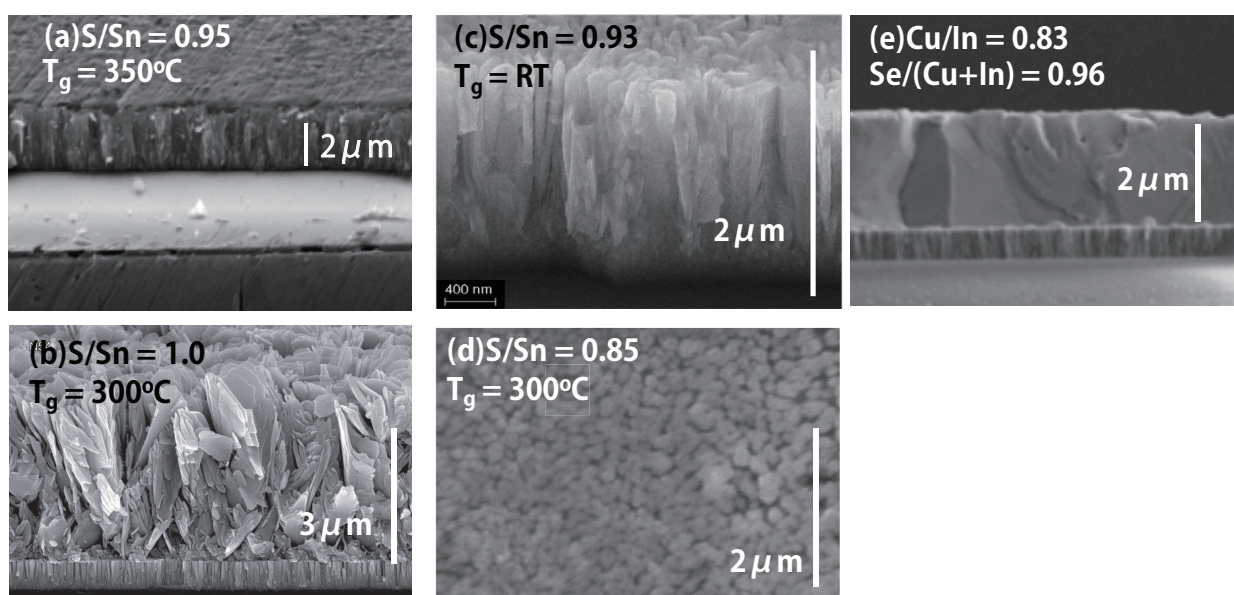


図 16 他研究機関にて報告された SnS 膜の表面・断面 SEM 像 (a)SnS 粉末を原料に用いた真空蒸着法 [3.5] (b) ホットウォール法 [3.6] (c)SnS ターゲットを用いたスパッタ法 [3.7] (d) スプレー法 [3.8] (e) 立命館大学にて蒸着法を用いて作製した CuInSe₂ 膜

SnS 薄膜太陽電池の高効率化にあたって、これまで他研究機関にて報告されていた SnS 薄膜太陽電池の短絡電流密度 (J_{SC}) の低さに注目した。基準太陽光 [3.1] をもとに計算すると、バンドギャップ 1.35 eV [3.2] の SnS 膜であれば 34.5 mA/cm² の J_{SC} が見込まれる。しかし一方で、本研究を開始した 2011 年の段階では、SnS の太陽電池への応用例そのものが少なく [3.3]、報告されていた値の中で最も高いもので 9.6 mA/cm² [3.4] であり、 J_{SC} の大幅な向上が期待された。図 16

に示したように、これまで他研究機関にて報告されていた SnS 膜は、同じ薄膜太陽電池の光吸収層である CuInSe₂ 膜と比較すると結晶粒の大きさが小さかった。また、SnS 膜の成長温度と膜の物性について詳細に研究した先行例がこれまでに無かった。そこで本章は、①SnS 膜の成長温度と物性の関係を明らかにする事、②結晶粒の増大によって SnS 膜の物性改善を図り、SnS 薄膜太陽電池の J_{SC} を改善する事の 2 つを研究の目的とした。

3.3 SnS 膜の作製方法

本節では SnS 膜、SnS 太陽電池の作製環境および作製条件について述べる。

3.3.1 ガラス基板の洗浄

薄膜堆積時、基板上に異物が残っていると薄膜が均一に成膜されない。また、基板上有機・無機物の残留があると、堆積する薄膜に不純物として混入する恐れがある。そのため、以下の工程にて Soda-Lime Glass(ソーダライムガラス, 青板ガラス, 以後 SLG と表記) を洗浄し、SLG 上の有機・無機物の除去を行った。本項ではその条件について述べる。

i) Na 偏析面の判定

SLG には Na の偏析があり、偏析のある面/ない面の混用は薄膜および太陽電池デバイスへの影響が考えられる。そのため本研究では、偏析の少ない側に成膜を行った。Na の偏析判定には 254 nm の紫外光ランプの照射を用い、目視でより青白く発光が確認される側を Na 偏析の多い側と判断し、反対側に成膜を行った。

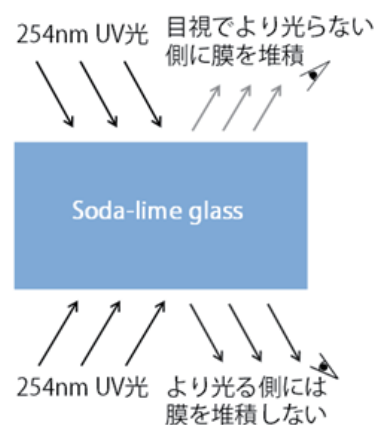


図 17 SLG の Na 偏析面判定

ii) 表面異物の除去

SLG を純水に浸して超音波洗浄を 5 分間行った後、10wt% に希釈したアルカリ洗剤 (クリーンエース, アズワン製) の洗浄液に浸し、約 80℃ になるようウォーターバスにて 30 分間湯煎した。次に、加熱したアルカリ洗剤溶液に浸したまま、超音波洗浄を 5 分間行った。

iii) SLG 表面の中性化

再度 SLG を純水に浸して超音波洗浄を 5 分間行った後、アルカリ性となった基板表面を中和するため、酢酸を 10wt% に希釈した水溶液に SLG を浸し、超音波洗浄を 5 分間行った。

iv) 表面異物の除去および脱水

純水に浸して超音波洗浄を 5 分間行い、これを 2 度繰り返した。この後、SLG 基板を純度 99% のアセトンに浸して約 80℃ にて 3 分間煮沸し、基板表面を脱水させ、エアブローにより SLG 表

面を乾燥させ洗浄を完了した。なお、4章に用いた SnS 膜においてのみ、より乾きムラが少なくなるよう作業工程を改善したため、イソプロピルアルコールを用いて SLG 表面を脱水した。

3.3.2 Mo 裏面電極の作製条件

洗浄した SLG 基板の上に、裏面電極として Mo 膜を堆積した。本項では Mo 膜の堆積方法について述べる。

Mo 膜は高周波 (Radio frequency, 以後 RF と表記) スパッタ法にて、約 800 nm を SLG 上に堆積している。まず、真空引きを行った反応チャンバー内に Ar ガス^{*3}を充填させ、プラズマが立った後に 1.1 Pa になるよう真空弁の開度を調整している。Mo の密度はスパッタ時の Ar 圧力に依存し、密度の低い Mo ほど電気抵抗も低くなるが SLG 上から剥がれ易くなる。そのため、今回は Mo 膜が SLG 基板から剥がれず、かつ抵抗の低い膜の得られる Ar 圧力 1.1 Pa にてスパッタを行った。なお、Ar ガスの流量はガス充填からスパッタ完了まで一定の 9.5 c.c.m である。スパッタ時の Mo ターゲットと SLG 基板の距離は 700 mm であり、熱によるスパッタへの影響を減らすため Mo ターゲット、SLG 基板共に水冷にて冷却した。スパッタのターゲット^{*4}は直径 150 mm、厚さ 5 mm、純度 99.95% のターゲットを用いた。また、スパッタ時のターゲットへの印加電圧は 410 W とした。

Mo 裏面電極の堆積条件を表 3 に示す。

表 3 Mo 裏面電極の堆積条件

項目	値
Mo 膜スパッタ時の圧力	1.1 Pa
スパッタ時の Ar ガス流量	9.5 c.c.m
Mo ターゲットの純度	99.95%
Mo ターゲットの直径	150 mm
Mo ターゲットの印加電力	410 W
Mo 膜の成膜時間	19 min
狙う Mo 膜の厚み	800 nm

3.3.3 SnS の作製条件

SnS 薄膜を堆積するにあたって、本研究では SnS 結晶を原料にした真空蒸着法を採用した。その主な理由は、SnS は昇華性の物質であるため、Sn と S を別々の状態で供給する必要が無く、Sn と

^{*3} 大陽日酸株式会社製

^{*4} フルウチ化学株式会社製

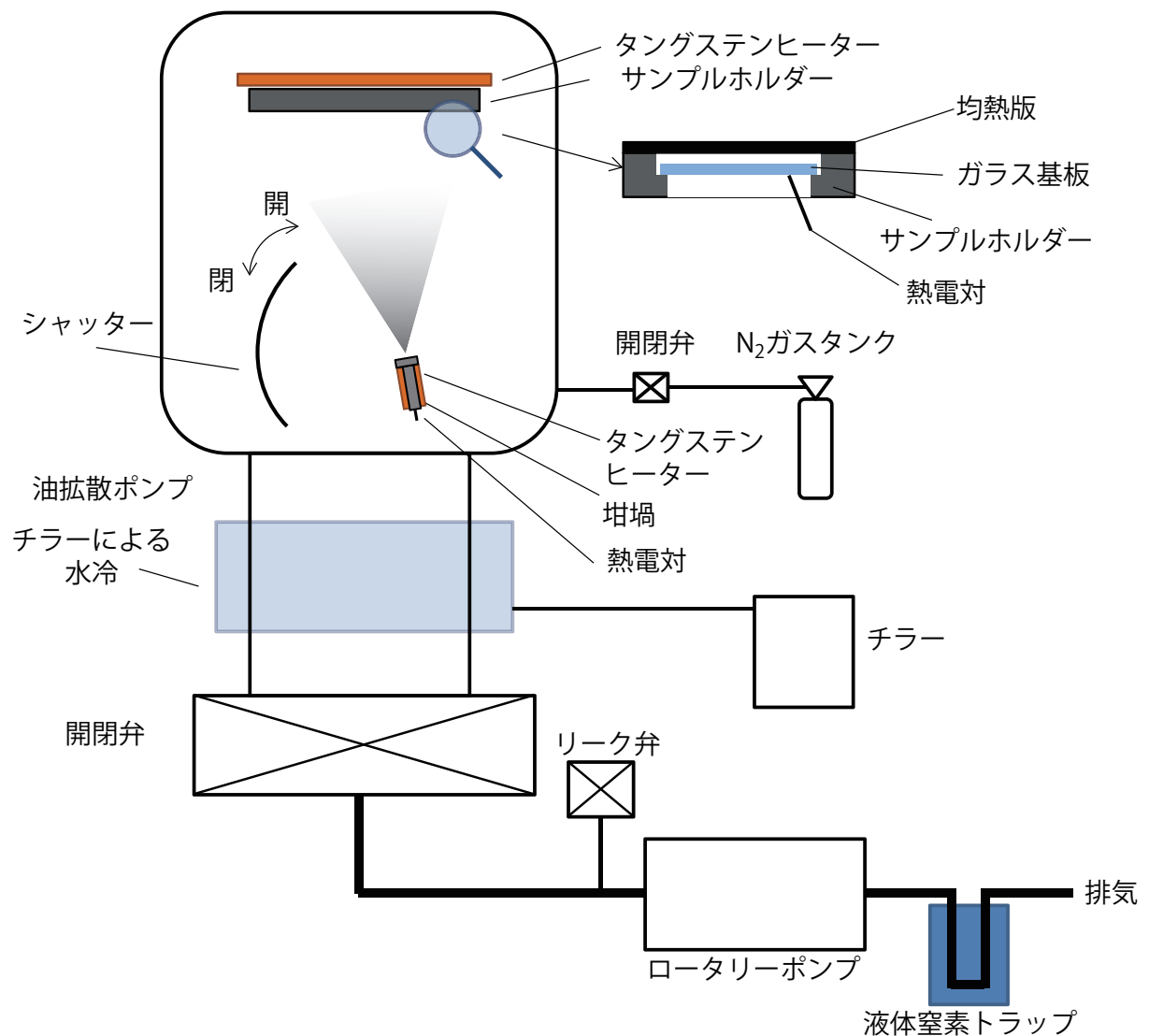


図 18 SnS 膜成膜装置概略図

S 組成を 1:1 に容易に制御出来るためである。Sn と S 源を別に用意し蒸着を行う場合、S の蒸気圧が高く、綿密な組成の制御は困難である。蒸着源に用いる SnS 粉末^{*5}は、窒化ボロンの坩堝 (デンカ株式会社製) に入れた。SnS 粉末を坩堝内に入れた状態で加熱すると、SnS 粉末の突沸が発生し、蒸着した SnS 膜上に坩堝より飛散した SnS 粉末が付着した。これを防ぐ為、坩堝内にセットした SnS 粉末の上から、石英ウールにてカバーをした。蒸着の際、坩堝温度は 575℃ に制御した。また、坩堝の出口から基板の表面までの距離は 200 mm とした。蒸着に際し、基板は SUS304 (株式会社ニラコ製) の板を削り出して作製したホルダーにセットし、基板の裏面側には熱の均一性を高めるため、カーボンの板 (株式会社ニラコ製) を敷いた。蒸着時の温度については、坩堝側は坩

^{*5} 株式会社高純度化学製 (SNI02PB、純度 99.9%)

堦の底面に、基板側はダミー基板表面にそれぞれ熱電対を接触させ、その温度をフィードバックしている。また、坩堦、基板加熱用ヒーター共に、曲げ加工したタングステン線に電流を流して加熱している。真空の環境については、ロータリーポンプと油拡散ポンプを用いた。また、油拡散ポンプと蒸着チャンバーはチラーによって水冷した。図 18 に SnS 成膜に用いた装置の概略図を示す。

表 4 SnS 膜の成長温度による影響の観察に用いた実験値

項目	値
SnS 膜蒸着時の基板表面温度	温度制御なし $\sim 250^{\circ}\text{C}$
坩堦温度	575°C
坩堦加熱前のチャンバー内真空度	$5.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$
SnS 粉末供給量	1.5 mg
成膜時間	120 min

表 4 に実験にて設定した詳細な数値を示す。本章での実験は、他機関にて報告されていた SnS 膜の光吸収係数より、SnS 膜厚が $2 \mu\text{m}$ あれば十分に光が吸収できる仮定の下に行った。そのため、効率の期待できる 200°C での成膜時に $2 \mu\text{m}$ になるよう原料の SnS 粉末の量および堆積時間を制御しており、その堆積条件を他の成長温度での実験条件にも適用している。

3.4 SnS 太陽電池の作製条件

本項では、前項までで説明した SnS/Mo/SLG 上に堆積させた CdS 膜、ZnO 膜、ZnO:Al(以後、AZO と表記) の堆積条件について述べる。なお、特に説明しない限り SnS 太陽電池の構造および各層の厚みは図 19 に示したものをを用いている。

3.4.1 CdS 膜の役割と堆積方法

本節では、SnS/Mo/SLG 上に堆積させた CdS 膜の役割と堆積条件について述べる。

CdS 膜は SnS 膜上に形成され、絶縁層としての役割を担う。SnS 膜形成後に何等かの原因で Mo 膜が露出している面があった場合、AZO 膜と接触する可能性がある。Mo 膜と AZO 膜が接触すると、+極と - 極が接触し短絡状態となるため太陽電池としての性能を著しく悪化させる。特に、CdS 膜は溶液成長法で堆積するため、ピンホールのみなら

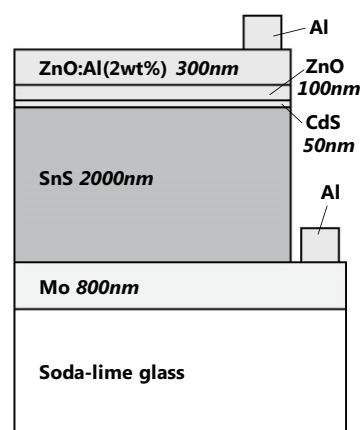


図 19 SnS 太陽電池の構造

ず SnS 結晶の隙間、SnS 結晶の側面をカバーできると考えられる。

また、CdS 膜は電子の通り道でもあるため、高抵抗の膜でありつつ、価電子帯にて電子の移動の妨げにならない電子親和力も求められる。加えて、後続の ZnO 膜、AZO 膜がスパッタ法により成膜されるため、SnS 膜上への Ar イオンの衝突によるダメージを緩衝する役割も持つ。

CdS 膜は化学析出法にて堆積を行い、反応液として酢酸カドミウム^{*6}($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 0.0001 mol/l、チアウレア^{*7} 0.005 mol/l、酢酸アンモニウム ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{NH}_3$) 0.01 mol/l、アンモニア水^{*8}(28wt%) 0.40 mol/l を混合させた溶液を約 80 °C に加熱し、溶液中に SnS 膜を浸し、SnS 膜上に CdS 膜を堆積させた。

3.4.2 ZnO 膜および ZnO:Al 膜の役割と堆積方法

本節では、CdS/SnS/Mo/SLG 上に堆積させた ZnO 膜および AZO 膜の堆積条件について述べる。

ZnO 膜は CdS 膜と同様、絶縁層としての働きを担っている。ZnO 膜は CdS 膜よりバンドギャップが広いため、より光を SnS 膜まで透過させつつ絶縁を実現できる。AZO 膜については、①SnS 膜まで光を透過させつつ、②光電子を電極まで流す 2 つの役割が求められる。

ZnO 膜、AZO 膜共に室温で RF スパッタ法にて堆積している。ZnO 膜、AZO 膜のターゲット^{*9}には ZnO 中に Al_2O_3 が 2 wt% 混ざったものを用い、共に直径 76.2 mm、純度 99.99% のものを用いた。ZnO 膜はターゲットに 50 W を 20 分間印加し Ar ガス^{*10}圧 0.25 Pa にて 100 nm を、AZO 膜は 110 W を 50 分間印加しガス圧 0.4 Pa にて 300 nm を堆積している。なお、スパッタターゲットと基板の距離は 80 mm であり、Ar ガス流量は共に 10 c.c.m とし、堆積ムラを減らすためにスパッタ時は基板を回転させた。

3.4.3 Al 膜の堆積方法

本節では、AZO/ZnO/CdS/SnS/Mo/SLG 上に堆積させた Al 膜の堆積条件について述べる。

取り出し電極である Al は約 1 μm を抵抗加熱蒸着法によって堆積させた。蒸着法の手順として、チャンバー内のタングステンボート上に材料である Al 線^{*11}を置き、 5×10^{-4} Pa まで真空引きした後、タングステンボートへ電流を流し加熱する事で AZO 膜上へ堆積させた。なお、タングステンボートと基板の距離は 250 mm にて成膜を行った。

^{*6} 純度 99.9%、和光純薬工業株式会社製

^{*7} 試薬特級、ナカライテスク株式会社

^{*8} 濃度 28wt%、ナカライテスク株式会社

^{*9} フルウチ科学株式会社製

^{*10} 大陽日酸株式会社製

^{*11} (純度 99.999%、フルウチ化学株式会社製)

3.5 実験結果

本節では 3.3 節および 3.4 節にて述べた実験方法にて作製した SnS 膜および SnS 薄膜太陽電池の評価結果について述べる。

3.5.1 SEM による表面・断面像の観察および SEM-EDS による組成の評価

本項では SEM による膜の表面・断面形状の観察結果について述べる。

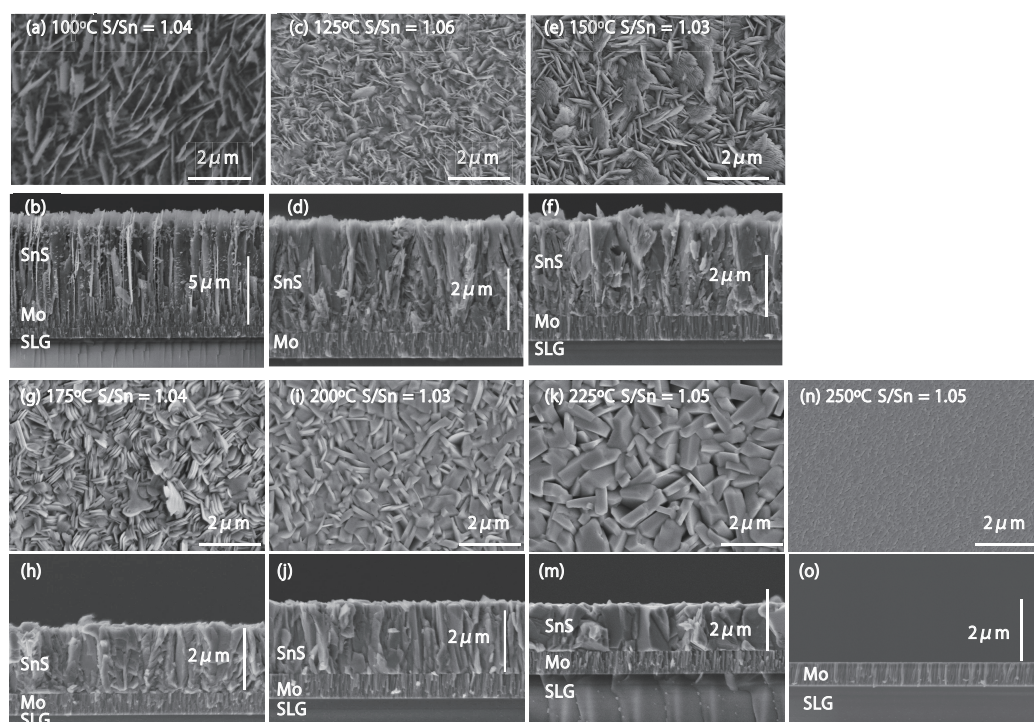


図 20 成長温度を変化させた SnS 膜の SEM 表面像、(a,b)100℃ にて成長、(c,d)125℃ にて成長、(e,f)150℃ にて成長、(g,h)175℃ にて成長、(i,j)200℃ にて成長、(k,m)225℃ にて成長、(n,o)250℃ にて成長

図 20 に、成長温度を変化させた SnS 膜の表面・断面 SEM 像を示した。このうち、(a,b) は温度制御を行わず SnS 膜を堆積させ、(c,d) は 125℃、(e,f) は 150℃、(g,h) は 175℃、(i,j) は 200℃、(k,m) は 225℃ にて成長させた。なお、(a,b) の温度制御を行わない条件では、SnS 粉末の入った坩堝からの輻射熱で、基板の温度が 100℃ 前後まで上昇したため、成長温度を 100℃ とした。膜表面像を観察すると、温度制御を行わなかった 20(a,b) の膜では、フレーク状の膜が重なり合った様な形状が確認された。これらのフレーク状の形状は、SnS 膜の成長温度の上昇と共に観察されなくなっている。このフレーク状の結晶は、スプレー法で堆積した SnS 膜においても似た形状の膜が報告されている。[3.8] 表面 SEM 像にて、200℃ 付近である図 20(i,j) ではフレーク状の SnS 結晶が観察されにくくなるのと対照的に、角ばった SnS 結晶が観察されるようになっている。図

20(k,m) から、これらの角ばった SnS 結晶は、成長温度が高くなるにつれて大きく成長する事が観察された。そこで、更に大きな結晶になるよう成長温度を上げたが、図 20(n,o) に示したように、成長温度が 250℃ になると SnS 膜は Mo/SLG 基板上から再蒸発した。SEM 断面像膜厚の評価を行ったところ、成長温度の制御を行わない図 20(a,b) の膜では、SnS 膜が 8 μm 程堆積し、成長温度が上がると共に膜厚は薄くなる傾向が観察された。この際、膜厚と同時に測定していた重量より、堆積した SnS 膜の密度を次項にて評価した。堆積した SnS 膜の組成については、成長温度に関わらず、概ね S/Sn が 1.0 程度であったが、やや S-rich の傾向が見られた。これは、坩堝内の SnS 粉末を加熱した際、SnS の状態で昇華して基板に堆積されたものと、S と Sn とに分解し、そのうち S が単体の気体として基板までたどり着いたものがあるためだと考えられる。

3.5.2 SnS 膜密度の分析結果

SnS 膜の堆積面積と前項 3.5.1 での SEM 断面膜厚、デポ前後での基板の質量差より密度を割り出し、堆積した SnS 膜が SnS バルク結晶の密度にどれほど近いかを評価した。その結果を図 21 に示す。図 21 は縦軸に算出した密度を、横軸に SnS 膜の成長温度を取っている。密度の高い SnS 膜ほど、より大きな結晶の成長した、密な膜であると考えられる。そのため、密度の評価を行う事で、堆積させた SnS 膜の結晶品質の評価につながると考えた。今回の結果では、成長温度が高くなるにつれ、密度も高くなる傾向が観察された。なお、250℃ にて堆積させた SnS 膜では、膜が再蒸発したため密度の測定が出来なかった。今回作製した SnS 膜の結晶の密度は、高い密度が得られた 200℃ にて成

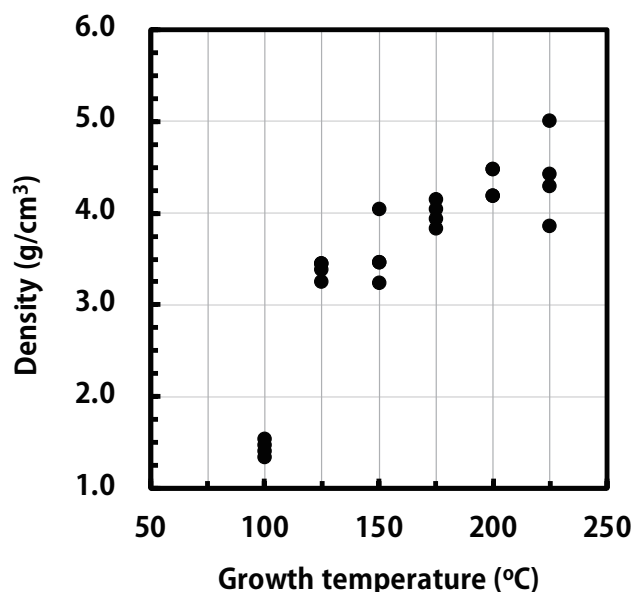


図 21 成長温度と SnS 膜の密度との関係

長させた膜で平均 4.33 g/cm³、225℃ にて成長させた膜で平均 4.39 g/cm³ であり、他研究機関で報告されていた 4.6 g/cm³(film) [3.2]、5.05 g/cm³(bulk) [3.9]、5.27 g/cm³(bulk) [3.9] より低い結果となった。これらの結果から、基板の成長温度を変化させる事により SnS 結晶の密度をある程度制御できる事が分かった。一方で、再蒸発によって SnS 膜の成長温度の上限が制限されているため、今回報告する方法ではより高い SnS 結晶密度を実現出来なかった。その事から、より高い結晶密度を持つ SnS 膜を堆積させるためには、SnS 膜の蒸気圧の計算結果より、N₂、Ar 等不活性ガス雰囲気下にて背圧を高く保つことで SnS 膜の昇華を抑制させる事で、より高温での熱処理が可能になり、更にバルク結晶の値に近い密度を持った SnS 膜の作製が可能になると考えられる。

3.5.3 XRD による SnS 膜の分析結果

本節では X-Ray Diffraction(X 線回折, 以後 XRD と表記) による SnS 膜の分析結果より、結晶の成長と SnS 膜堆積時の基板温度の関係について述べる。

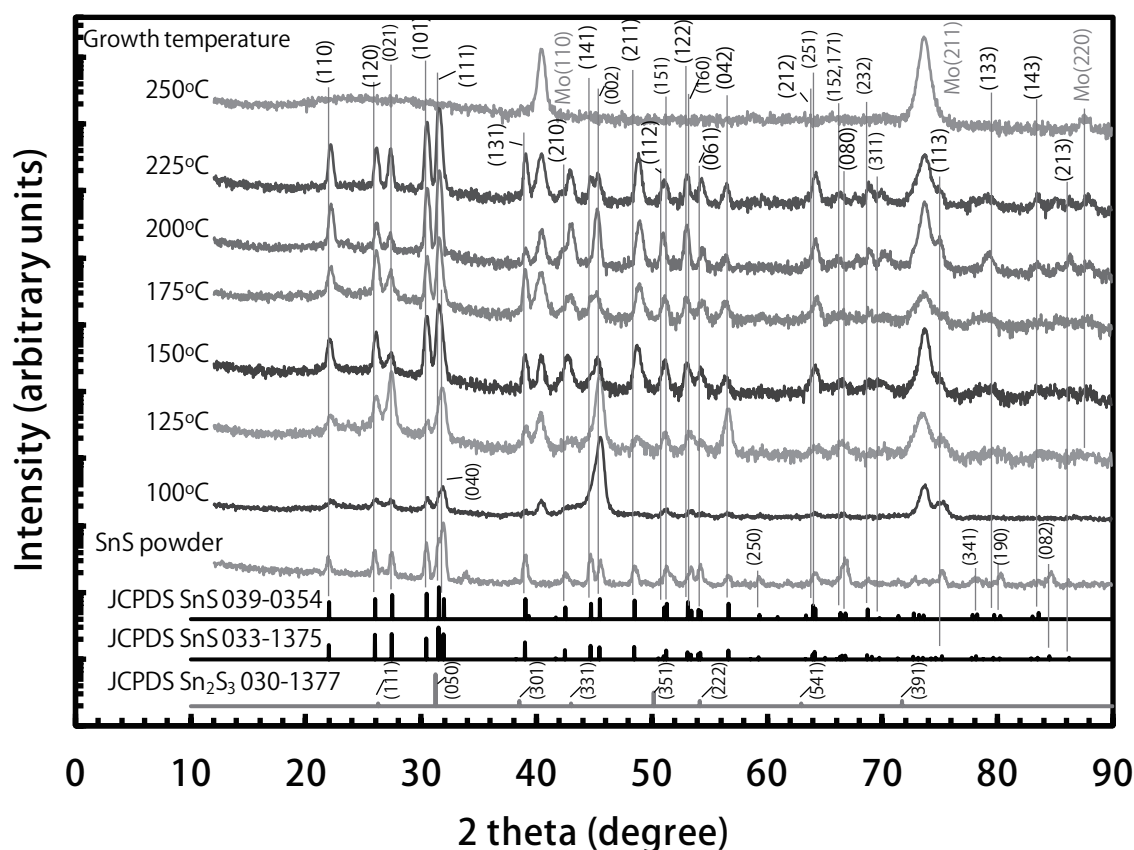


図 22 成長温度を変えた際の SnS 膜の XRD 分析結果

成長温度を変化させて堆積した SnS 膜の XRD 分析を行い、膜の評価を行った。その結果を図 22 に示す。今回、堆積させた全ての膜で SnS 結晶の回折パターンが観察された。しかし、Sn₂S₃、SnS₂ 等の異相は SnS と回折ピーク位置が重なるため、XRD では評価出来なかった。先行研究による SnS 結晶および Sn₂S₃ 結晶の XRD ピーク位置を表 5 に示す。今回作製した SnS 膜のうち、基板温度 250°C にて堆積を試みた SnS 膜については、膜が全て再蒸発したため、SLG 基板上に堆積した、Mo 結晶のピークのみが観察された。結晶性については、今回最も高い XRD ピーク強度が得られた (111) 配向の半値幅 (Full Width at Half Maximum, 以後 FWHM と表記) より評価した。

特に強いピークが得られた 30°~32.5° の XRD 結果を図 23 に、それらの成長温度別に XRD

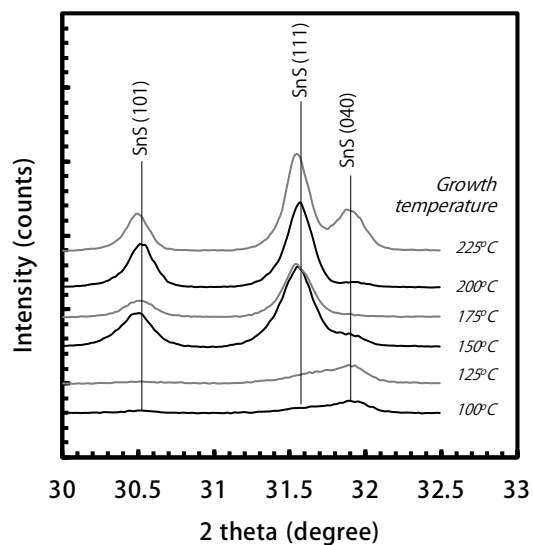


図 23 成膜時の成長温度を変えた SnS 膜の XRD 分析結果 (30°-32.5° 抜粋)

表 5 先行研究による SnS, Sn₂S₃ の XRD ピーク位置

JCPDS 00-039-0354(*) SnS [3.12, 3.13]	JCPDS 00-014-0619(*) Sn ₂ S ₃ [3.14, 3.15]
	(020) 12.636 / 40%
	(120) 16.102 / 75%
(110) 22.011 / 40%	(130) 21.499 / 100%
	(220) 23.772 / 35%
(120) 26.010 / 50%	(111) 26.587 / 15%
	(140) 27.335 / 30%
(021) 27.473 / 65%	(230) 27.681 / 25%
(101) 30.474 / 70%	(310) 30.917 / 25%
(111) 31.532 / 100%	(211) 31.937 / 15%
(040) 31.972 / 50%	(240) 32.533 / 35%
	(150) 33.537 / 45%
	(250) 37.934 / 20%
(131) 39.046 / 50%	(160) 39.856 / 25%

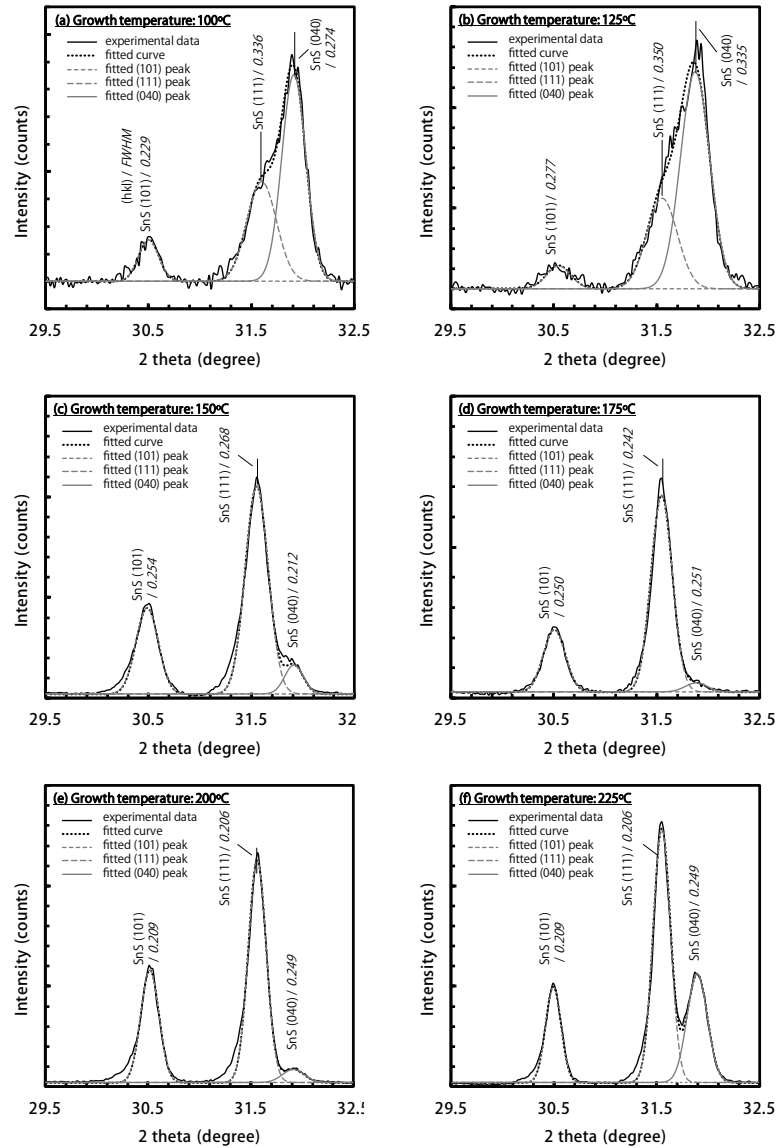


図 24 SnS 膜結晶の XRD ピーク分離結果, 成長温度はそれぞれ (a)100℃、(b)125℃、(c)150℃、(d)175℃(e)200℃、(f)225℃、(g)250℃

表 6 フィットtingを用いた XRD ピーク分離による SnS 結晶の配向ごとの半値幅

配向	100℃	125℃	150℃	175℃	200℃	225℃
(101)	0.229	0.227	0.254	0.250	0.209	0.209
(111)	0.336	0.350	0.268	0.242	0.206	0.206
(040)	0.274	0.335	0.212	0.251	0.249	0.249

カーブのフィッティングを行い、ピーク分離を行った結果を図 24 および表 6 に示す。なお、フィッティングによる各 SnS 結晶配向のピーク分離は Fityk [3.11] によって行った。今回作製した SnS 膜の SnS 結晶について、主配向である (111) ピークは成長時の基板温度の上昇と共に小さくなる傾向が確認された。FWHM が小さくなるという事は、得られる XRD ピークの幅が鋭くなるという事が示唆される。これは、(111) ピーク周辺にあった Sn_2S_3 および SnS_2 といった異相の影響が少なくなったためであると考えられる。今回の分析結果より、SnS 膜堆積時の基板温度のより高い SnS 膜ほど、より異相の少ない膜が出来ている可能性が示唆されたと考えている。図 24 および表 6 に示した様に、XRD 分析では SnS と Sn_2S_3 とで回折ピークが重なり、異相の同定が出来なかった。そこで、次項 3.5.4 ではラマン分光法を用い、さらに詳細に評価した結果を示す。

3.5.4 ラマン分光法による SnS 膜の分析結果

本項では、ラマン分光法による分析結果を元に、異相の成長と SnS 膜堆積時の基板温度の関係について述べる。

本論文のラマン分光法は日本分光株式会社製の NRS-3100(光源: 532 nm YAG レーザー) を用いて測定した。その結果を図 25 に示す。

ラマン分光法では、SnS に起因するピークは 158、186、211 cm^{-1} 付近に出現する [3.16]。今回、全ての分析結果において SnS に由来するピークが検出された。SnS 由来のピークに加えて、SnS 膜堆積時の成長温度が 100~150°C の膜では、302 cm^{-1} にて Sn_2S_3 に由来すると考えられるピークが検出された。3.5.1 項に示した SEM 表面像での評価結果より、100~150°C の基板温度にて SnS 膜を堆積した際見られたフレーク状の結晶が、175°C 以上で確認されなくなっている。同様の温度にて、 Sn_2S_3 のピークが検出されなくなっている点から、このフレーク状の結晶は Sn_2S_3 である可能性が考えられる。

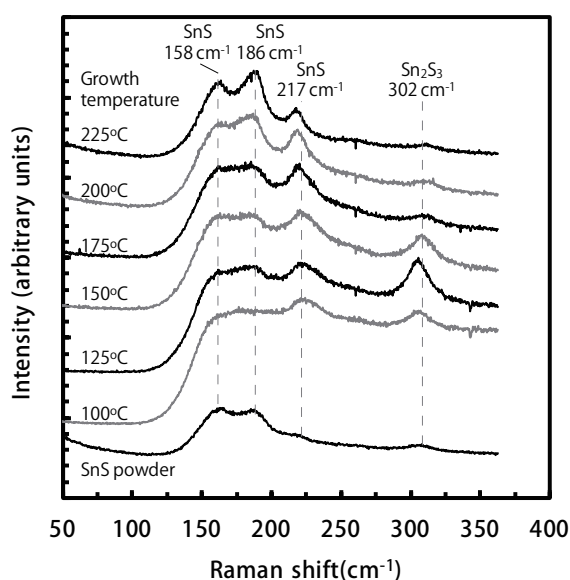


図 25 異なる温度で成長させた SnS 膜のラマン分光法結果

3.5.5 ホール効果測定による電気特性の評価

本項では、ホール効果測定により、電気特性と SnS 膜堆積時の基板温度の影響について述べる。

作製した SnS 膜の電気特性を評価するため、van der pauw 法にてホール効果測定を行った。また、後に述べる光学特性の評価にて、Mo/SLG 上に堆積した SnS と、SLG 上に堆積させた SnS の特性が同じか確認するため、①ガラス基板上に堆積した SnS 膜②Mo/SLG 上に堆積した SnS 膜を、エポキシ接着剤を用い引きはがして準備したサンプルの 2 条件にて測定した。ホール効果測定による電気特性の評価結果を図 26 に示す。図 26 では縦軸にそれぞれ (a) キャリア密度、(b) 比抵抗、(c) ホール移動度を取り、横軸に SnS 膜の成長温度を示している。今回、成長温度が高くなるにつれて (a) に示したキャリア密度は低くなり、(b) に示した抵抗値は高くなった。また、(c) に示したホール移動度も高くなる傾向にあった。また、SLG 基板上に成長させた SnS 膜と、Mo/SLG 基板上に成長させ引きはがしてホール効果測定を行ったサンプルとで同様の傾向が観察された点から、両者間では近い物性の SnS 膜が形成されている事が確認された。なお、100℃ にて堆積した SnS 膜は抵抗値が低く、測定が出来なかった。抵抗値が低くなった理由としては、SnS 膜内に多数の欠陥があり、キャリア密度の上昇と共に縮退に近い状態になったためだと考えられる。電気的極性については、測定が出来なかった 100℃ の SnS 膜を除き、全ての膜で p 型が示された。

抵抗値については、SnS と比較して Sn_2S_3 の方が高抵抗であるが [3.17]、100~150℃ で成長させた SnS 膜については、 Sn_2S_3 が含まれるにも関わらず抵抗値が低く測定された。このことか

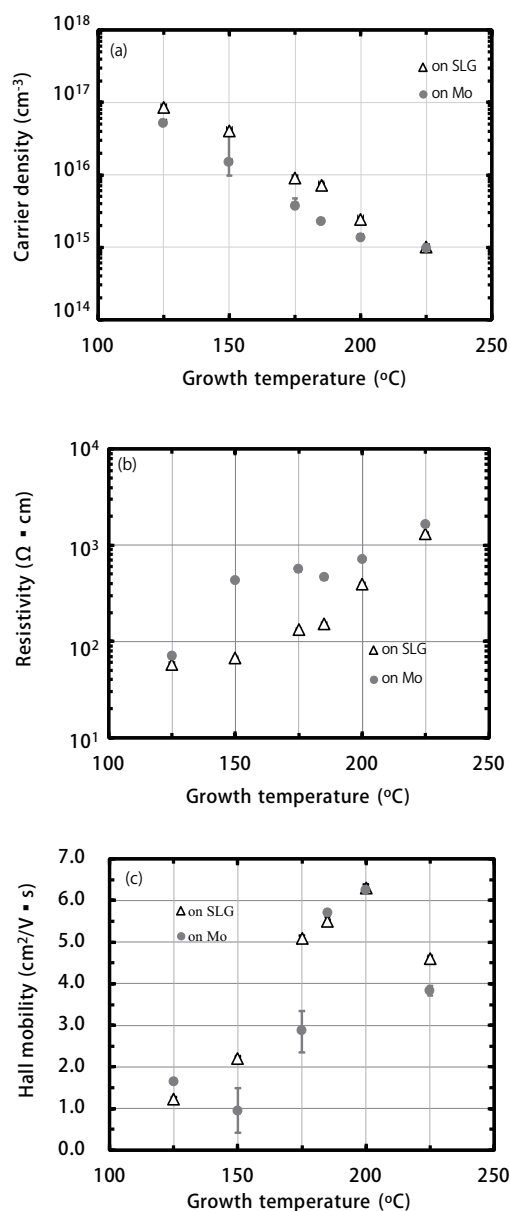


図 26 成長温度の異なる SnS 膜の電気特性 (a) キャリア密度, (b) 比抵抗, (c) ホール移動度

ら、SnS 膜中に Sn_2S_3 が含まれていても、SnS 膜そのものの抵抗値は高くない事が分かった。図 26(a) に示した SnS 膜のキャリア密度と、3.5.1 項に示した SEM 表面像、3.5.4 項に示したラマン分光法による分析結果より、 Sn_2S_3 が含まれていると考えられる成長温度 $100\sim 150^\circ\text{C}$ の SnS 膜ではフレーク状の結晶が多く、抵抗値が低い事が分かった。対照的に、成長温度が $175\sim 225^\circ\text{C}$ の SnS 膜では、 Sn_2S_3 が含まれないものの、キャリア密度に変化が見られる。これは、より高い成長温度によって Sn 欠陥の少ない SnS 結晶が成長したためではないかと考えられ、同様の成果が J.vidal らのグループからも報告されている [3.18]。図 26(c) に示した移動度については、成長温度が高くなるにつれて上がる傾向にあるが、SnS が成膜出来た最高温度の 225°C では、 200°C と比較してむしろ下がっている。これは、 225°C から既に SnS 膜の再蒸発が始まっており、SnS 結晶中の欠陥が増えたためではないかと推察している。

3.5.6 光学特性の分析による SnS 膜の評価

本項では、透過率・反射率の評価により、光学特性と SnS 膜堆積時の基板温度の関係について述べる。

SnS 膜の持つ光学特性を明らかにし、またその成長温度との関係を解明するため、透過率・反射率の測定と評価を行った。これらの分析に用いた SnS 膜は、SLG 基板上に直接成長させた膜であるが、成長時の温度測定を徹底している点、前項 3.5.5 にて、SLG 基板上に成長させた膜と Mo/SLG 基板上に成長させた膜とで物性にあまり差が無かった点からも、SnS 薄膜太陽電池の光吸収層に用いた SnS 膜の物性と同等であると考えている。図 27(a) に透過率の測定結果を、図 27(b) に反射率の測定結果を示す。また、透過率・反射率の測定結果より算出した吸収率を図 27(c) に、光吸収係数を図 27(d) に示す。図 27(d) に示した光吸収係数を見ると、成長温度の上昇と共に、光吸収係数も高くなる傾向にあるようにも読み取れるが、これは膜厚が成長温度の上昇と共に薄くなったために起きた現象であると考えている。これは、光吸収係数を算出する際、その波長帯において十分に光を吸収できる膜厚を有する時、膜厚が厚いほど早くに光吸収係数が飽和し、光吸収係数が低く算出されがちなためである。

そこで、膜厚の異なる SnS 膜を作製し、極力薄い厚みの SnS 膜にて光吸収係数の算出を行った。その実験結果を図 28(a) に示す。図 28(a) では、 200°C にて成長させた SnS 膜の膜厚を変えて光吸収係数の分析を行った。その結果からも、膜厚が薄い方が光吸収係数を高く算出できる事が分かる。一方で注意を必要とするのが、膜の厚みを薄くすると、膜の物性が変わる恐れがある点である。膜堆積時の昇温・降温時間が同じであれば、薄い膜の方がより多くのエネルギーを受け取り、結晶性が改善する可能性がある。図 28(b) に光吸収係数よりバンドギャップを求めた結果を示す。今回作製した SnS 膜において、 1.3 eV と、 1.5 eV の 2 か所にて吸収端が確認された。SnS の吸収端が 2 つある点については、他の研究機関による報告でも確認されており、SnS 固有の物性であると考えられる [3.2, 3.19]。なお、主なバンドギャップである 1.3 eV 近辺のバンドギャップの大きさについては、 $1.26\text{ eV}\sim 1.28\text{ eV}$ の間の安定した数値となり、バンドギャップの成長温度による影響は観察されなかった。

次に、光吸収係数より求めたアーバックエネルギーの成長温度との関係を図 29 に示す。アーバッ

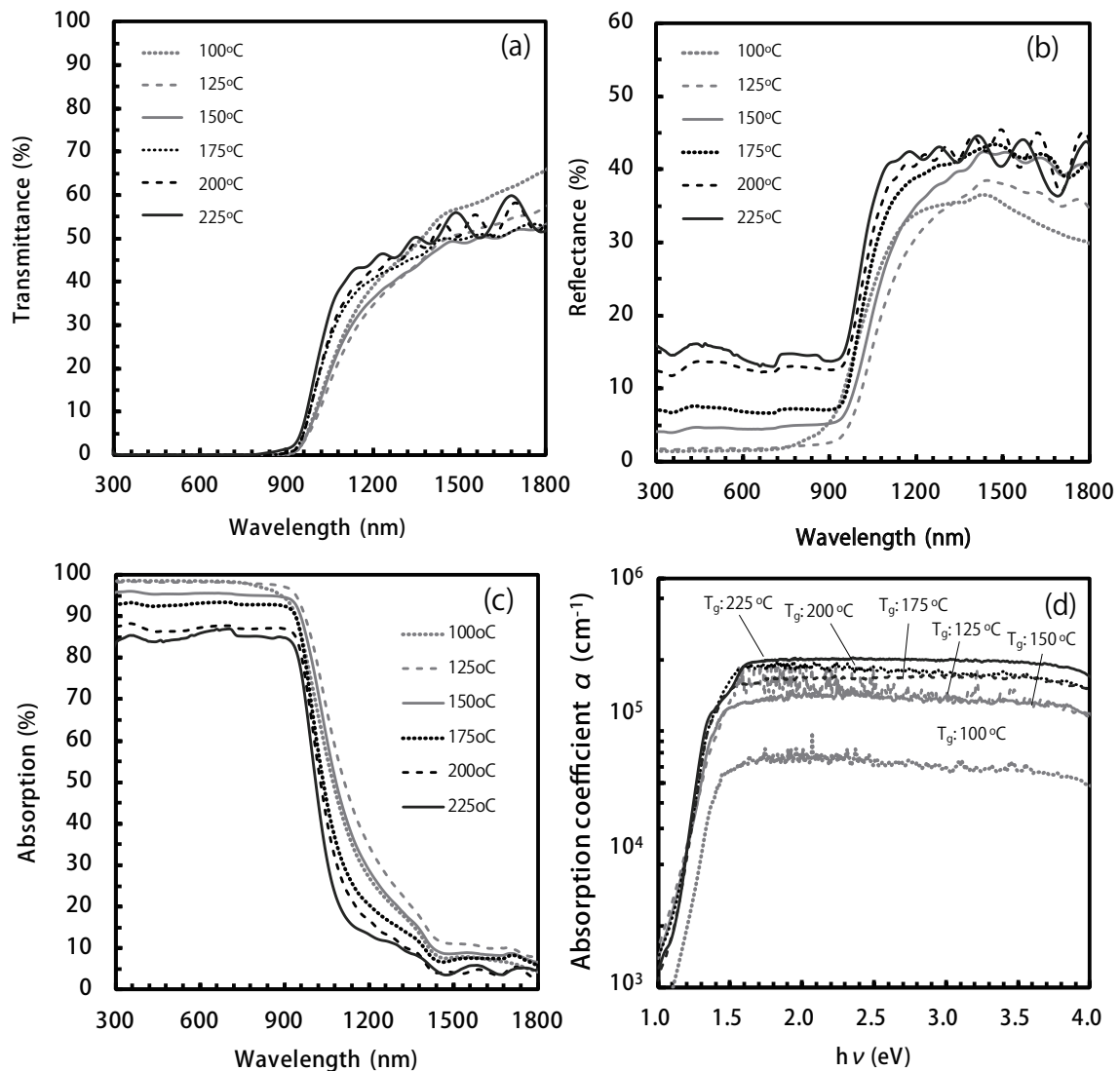


図 27 異なる温度にて成長させた SnS 膜の光学特性分析結果、(a) 透過率、(b) 反射率、(c) 吸収率、(d) 光吸収係数

クエネルギーはバンド端から尾を引くように存在する欠陥準位に影響を受けるため、値が小さいほど結晶の品質が良い事を示し、次の式に示すように光吸収係数の傾きから求められる [3.20] [3.21]。

$$E_{urb} = \{d(\ln\alpha)/d(h\nu)\}^{-1}$$

アーバックエネルギーについては、成長温度が高くなるほど低い数値となる傾向が確認され、成長温度 150°C 以上でおよそ飽和した。このことから、より高温下での成長が、バンドの曲がりの少ない、より高品質な SnS 膜を作製できた事が示唆されたと考えている。今回作製した SnS 膜のアーバックエネルギーの最小値は 92.3 meV であった。これは、同様の機能が求められる材料と比

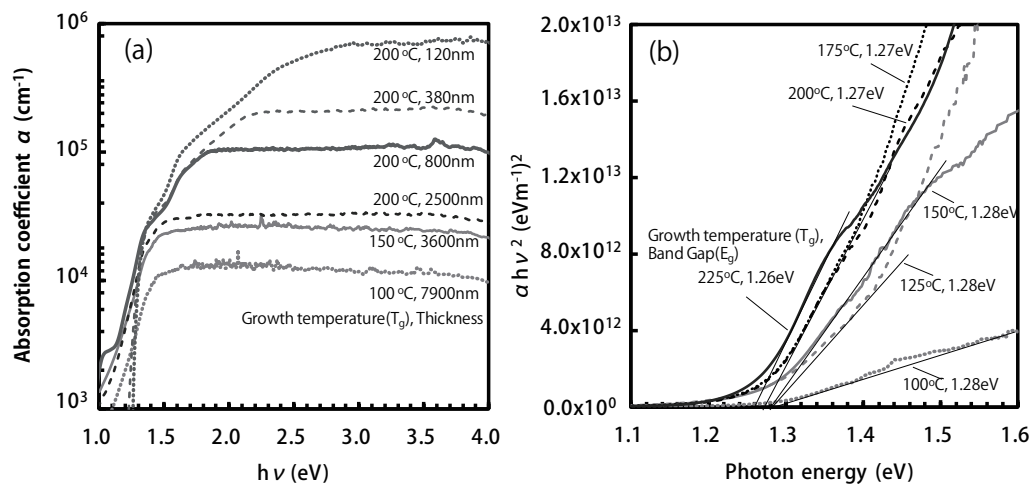


図 28 (a) 異なる膜厚と成長温度で堆積させた SnS 膜の光吸収係数、(b) 成長温度の異なる SnS 膜のバンドギャップ

較すると、CuInSe₂ 膜の 7 meV [3.22]、CdTe 膜の 8 meV [3.23] らに対して 10 倍以上大きい値となり、更なる膜品質の向上が期待される結果となった。

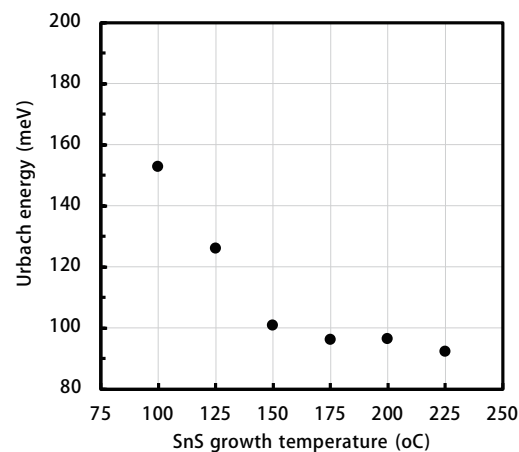


図 29 成長温度の異なる SnS 膜のアーバックエネルギー

3.5.7 デバイス化による SnS 膜の光吸収層としての評価

本項では、太陽電池デバイスの性能と、成膜した SnS 膜の成長温度との関係について述べる。図 30 および表 7 に 175°C、200°C、225°C にて成長させた SnS 膜を光吸収層に用いた太陽電池の J-V 特性結果を示す。なお、150°C 以下にて成長させた SnS 膜上については、CBD 法にて CdS 膜を

形成する際に溶液と SnS 膜が反応し、膜の剥離・コロイドの発生により太陽電池として動作しなかったため、本論文にはデータを掲載しない。今回作製した SnS 薄膜太陽電池の特性は、200℃にて成長させた SnS 膜を用いたセルが最も良く発電し、225℃にて成長させた SnS 膜を用いたセルはむしろ変換効率が下がる結果となった。この傾向は、図 26(c) に示したホール移動度によく似ており、結晶の成長によって電気特性が最も改善した 200℃にて太陽電池の性能も向上し、再蒸発が始まっている可能性の高い 225℃では電気特性が低下し、太陽電池の性能も低下したものと考えられる。

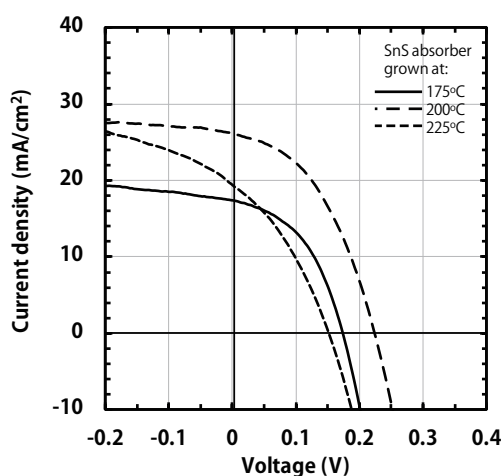


図 30 成長温度の異なる SnS 光吸収層を用いた SnS 薄膜太陽電池の J-V 特性

表 7 成長温度の異なる SnS 光吸収層を用いた SnS 薄膜太陽電池のパラメータ

SnS 膜成長温度 (°C)	175	200	225
短絡電流密度 (mA/cm ²)	17.4	26.1	19.3
開放電圧 (V)	0.172	0.223	0.151
曲線因子	0.454	0.435	0.347
変換効率 (%)	1.36	2.53	1.01
直列抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.675	0.832	0.798
並列抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	157	213	41

J-V 特性に続いて、図 31(a) に内部量子効率 (Internal Quantum Efficiency, 以後 IQE と表記) の逆バイアス依存性を、図 31 に IQE カーブを、図 32 に IQE カーブより求めたバンドギャップを示す。図 31(a) に示した IQE の逆バイアス依存性については、SnS 膜の成長温度が 200℃の太陽

電池が全ての波長域において、最も逆バイアスの依存性が少ない。これは、他の 2 条件と比較して移動度が高く、逆バイアスにより空乏層が短くなっても、その影響が低いためであると考えている。今回測定した電気特性はホール移動度であり、電子の移動度では無い。しかしながら、ホールの移動度が向上したという結果より、SnS 結晶の品質が改善したとも考えられ、ホール移動度の向上と連動して電子の移動度も向上すると考えている。図 31 に示した IQE カーブでは、4 つの顕著な変化点が確認され、それぞれバンドギャップで 3.2、2.4、1.5、1.3 eV に相当する個所であった。これは、SnS 薄膜太陽電池に用いている各層のバンドギャップに対応していると考えられ、3.2 eV は ZnO 窓層に、2.4 eV は CdS バッファ層に、1.5 eV と 1.3 eV は SnS 光吸収層の固有のバンドギャップである。なお、SnS 膜にバンド端が 2 つ観察される事については、前項 3.5.6 にて述べている。図 31 に示した IQE カーブのうち、175℃ にて成長させた SnS 膜を用いたデバイスについては、750 nm 以降で著しく IQE が悪化している。これは、175℃ にて成長させた SnS 膜のキャリア密度が高く、空乏層幅が狭くなった事、励起キャリアの拡散長が短い事の 2 点が原因として考えられる。一方で、200℃、225℃ にて成長させた SnS 膜は、拡散長が改善したためか、750 nm 以降の IQE も改善している。しかしながら、まだ十分な拡散長ではなく、より一層の拡散長の改善により、更なる J_{SC} の向上が見込まれる。また、225℃ にて成長させた SnS 膜を光吸収層に用いたデバイスでは、600 nm 以下の領域において、最も IQE が低かった。これは、再蒸発が始まっている SnS 膜であるため、SnS 膜表面に多数の欠陥が存在し、励起した電子が再結合しやすい状態にあるためだと考えている。図 32 に示したバンドギャップの導出には、 $h\nu$ と $(h\nu) \times \{\ln(1 - EQE)\}^2$ のプロットの切片より行っている [3.24]。この方法によるバンドギャップの導出においても、1.5 eV 付近と 1.3 eV 付近に 2 つのバンド端が観察された。また、1.3 eV 付近のバンドギャップについては、1.28~1.32 eV と図 28 にて求めた値と近い値が得られた。今回の結果より、蒸着法にて作製した SnS 膜を太陽電池の光吸収層に用いる場合、200℃ にて成膜すると結晶も大きく、移動度の高い膜が得られる事が分かった。また、この膜を用いて太陽電池を作製すると、2.53% の変換効率が得られた。

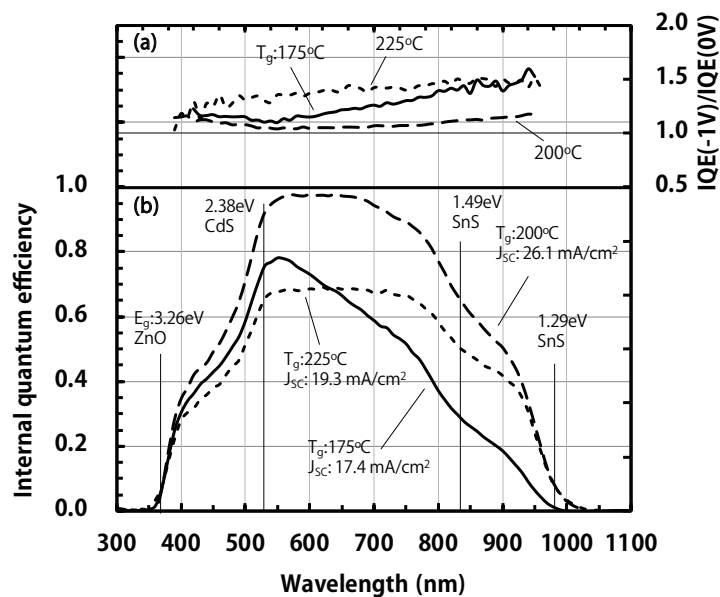


図 31 異なる成長温度を光吸収層に用いた SnS 薄膜太陽電池の (a) 内部量子効率の逆バイアス (-1V) 依存性と (b) 波長別の内部量子効率

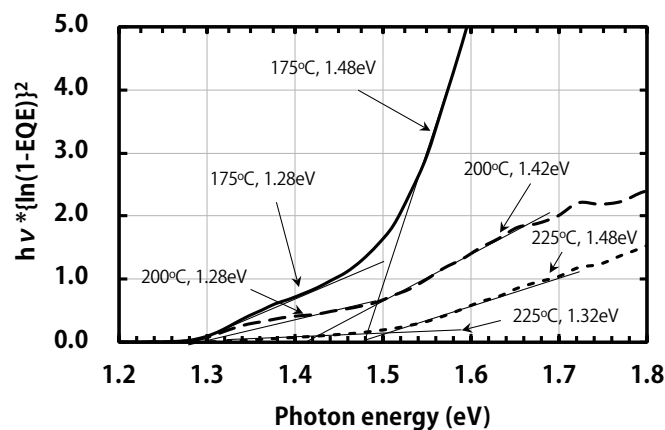


図 32 内部量子効率より求めた SnS 光吸収層のバンドギャップ

3.6 SnS 膜の成長温度が物性に与える影響のまとめ

本章では、SnS 膜堆積時の基板温度が SnS 膜の物性に与える影響について述べた。その結果の一覧を表 8 に示す。

表 8 成長温度が SnS 膜に与える影響

分析対象	分析方法	より低温で成長	適温で成長	より高温で成長
結晶外観	SEM 表面像	フレーク状	角ばった結晶	角ばった結晶
組成 (S/Sn 比)	EDS	およそ 1.0	およそ 1.0	およそ 1.0
膜厚	SEM 断面像	より厚くなる	-	より薄くなる
密度	膜厚と質量	より低密度	4.3g/cm ³ 程度	4.3 程度で飽和
結晶性	XRD 半値幅	半値幅が広い	0.2 程度	適温と同程度
結晶性	アーバックエネルギー	より大きい	90 meV 程度	適温と同程度
異相	XRD ピーク	検出なし	検出なし	検出なし
異相	ラマン分光法	Sn ₂ S ₃ を検出	検出なし	検出なし
キャリア密度	ホール効果	より大きい	2×10 ¹⁵ cm ⁻³ 程度	より低くなる
比抵抗	ホール効果	より低い	800 Ω・cm 程度	より高くなる
ホール移動度	ホール効果	より小さい	6 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ 程度	やや低くなる
光吸収係数	透過・反射率	膜厚に依存	膜厚に依存	膜厚に依存
バンドギャップ	透過・反射率	1.3 eV、1.5 eV	1.3 eV、1.5 eV	1.3 eV、1.5 eV
バンドギャップ	IQE	1.3 eV、1.5 eV	1.3 eV、1.5 eV	1.3 eV、1.5 eV

今回、基板の成長温度を変化させる事により SnS 膜の物性を薄膜太陽電池の光吸収層としてより適したものに改善出来る事が分かった。特に、成長温度を上げる程、より適した物性になる傾向が確認されたが、その一方で、再蒸発によって SnS 膜の成長温度の上限が制限されているため、今回報告した方法では更に適した SnS 膜の物性を実現出来なかった。そのため、より高温下で SnS 膜を成長させ薄膜太陽電池の光吸収層に適した SnS 膜を得るためには、SnS 膜の蒸気圧を考慮し、N₂、Ar 等の不活性ガス雰囲気下での熱処理等が必要であると考えられる。

参考文献

- [3.1] IEC60904-3 Editon2.0 (2008)
- [3.2] P. Sinsermsuksakul, J. Heo, W. Noh , A.S. Hock and R.G. Gordon, "Atomic Layer Deposition of Tin Mono sulfide Thin Films", *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1116-1125.
- [3.3] J. Malaquias, P.A. Fernandes, P.M.P. Salome, A.F. da Cunha,"", *Thin Solid Films* 519 (2011) 7416.
- [3.4] K.T.R. Reddy, N.K. Reddy and R.W. Miles, "Photovoltaic properties of SnS based solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 3041-3046.
- [3.5] O.E. Ogah, G. Zoppi, I. Forbes and R.W. Miles," Thin films of tin sulphide for use in thin film solar cell devices" *Thin Solid Films* 517 (2009) 2485-2488.
- [3.6] S.A. Bashkirov, V.F. Gremenok, V.A. Ivanov, V.V. Lazenka and K. Bente, "Tin sulfide thin films and Mo/p-SnS/n-CdS/ZnO heterojunctions for photovoltaic applications", *Thin Solid Films* 520 (2012) 5807-5810.
- [3.7] K. Hartman, J.L. Johnson, M.I. Bertoni, D. Recht, M.J. Aziz, M.A. Scarpulla and T. Buonassisi, "SnS thin-films by RF sputtering at room temperature", *Thin Solid Films* 519 (2011) 7421-7424.
- [3.8] T.H. Sajeesh, A.R. Warriar, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, "Optimization of parameters of chemical spray pyrolysis technique to get n and p-type layers of SnS", *Thin Solid Films* 518 (2010) 4370-4374.
- [3.9] T.H. Patel, *J. Cryst. growth* 253 (2003) 52-58.
- [3.10] B.B. Nariya, *Chalcogenide lett.* 6 (2009) 549-554.
- [3.11] fityk.nieto.pl
- [3.12] A. Sugaki, A. Kitakaze and H. Kitazawa, *Scientific Reports* 16 (1985) 199.
- [3.13] H. Wiedemeier and V. Schnering, *Zeitschrift fur kristallographie* 148 (1978) 295.
- [3.14] Mosburg et. al., *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 424C (1961) 347.
- [3.15] *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 913.
- [3.16] L.S. Price, I.P. Parkin, A.M.E. Hardy, R.J.H. Clark, T.G. Hibbert and K.C. Molloy, "Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS, Sn₂S₃, and SnS₂) on Glass", *Chem. Mater.* 11 (1999) 1792-1799.
- [3.17] T.G. Hibbert, M.F. Mahon, K.C. Molloy, L.S. Price and I.P. Parkin, "Deposition of tin sulfide thin films from novel, volatile (fluoroalkythiolato)tin(IV) precursors", *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 469-743.
- [3.18] J. Vidal, S. Lany, M. d'Avezac, A. Zunger, A. Zakutayev, J. Francis, J. Tate, "Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS", *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 032104.

- [3.19] V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, R.E. Brandt, J.R. Poindexter, Y.S. Lee, L. Sun, A. Polizzotti, H.H. Park, R.G. Gordon and T. Buonassisi, "3.88% Efficient Tin Sulfide Solar Cells using Congruent Thermal Evaporation", *Adv. Mater.* 26 (2014) 7488-7492.
- [3.20] J. Krustok, H. Collan, M. Yakushev, and K. Hjelt, "The role of spatial potential fluctuations in the shape of the PL bands of multinary semiconductor compounds" *Phys. Scr.* 179 (1999) 1999.
- [3.21] V. Srikant and D. R. Clarke, "Optical absorption edge of ZnO thin films: The effect of substrate" *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 6357.
- [3.22] T. Shioda, S. Chichibu, T. Irie, H. Nakanishi and T. Kariya, "Influence of nonstoichiometry on the Urbach's tails of absorption spectra for CuInSe₂ single crystals", *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 1106-1111.
- [3.23] J.T. Mullins, J. Carles and A.W. Brinkman, "High temperature optical properties of cadmium telluride", *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 6374-6379.
- [3.24] S. Jung, S. Ahn, J.H. Yun, J. Gwak, D. Kim, K. Yoon, "Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique", *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 990-996.

第 4 章 H_2S ガス雰囲気中にて熱処理を行った SnS 膜の物性評価

4.1 4 章の概要

本章では、より高品質な SnS 膜を作製し SnS 太陽電池の効率を更に向上させるため、 H_2S ガス雰囲気中にて SnS 膜を熱処理し、より大きな SnS 結晶が成長するよう研究を行った。 H_2S ガスを充満させた雰囲気中で SnS 膜を熱処理し、結晶の増大と太陽電池の性能向上を図った結果、 H_2S ガス雰囲気中で 500°C にて SnS 膜を熱処理すると結晶粒が増大した。しかし、膜表面に Na を含む異相が現れキャリア密度が高くなったため、太陽電池の光吸収層には不向きな物性となった。このことから、SnS 膜も他の太陽電池材料と同様に、高温下にて熱処理を行う際は Na 等の SLG 基板から拡散する元素の制御が重要である事が判明した。

4.2 4 章の研究背景

本節では、前 3 章の結果を受けて、どのような過程を経て堆積した SnS 膜の H_2S ガス雰囲気中での熱処理に着想したかを述べる。

これまでの研究結果より、SnS 膜の再蒸発が起こらない条件下においては、より高い温度にて堆積させた SnS 膜ほど電気特性が優れ、より太陽電池の光吸収層に適した物性が示される事が分かった。このことから、SnS 膜の再蒸発を抑えるような環境下にて堆積時の温度以上の加熱処理を加えることで、SnS 膜の品質を更に改善できると考えた。また、これまでの実験結果から、高温下での熱処理は SnS 膜中より S の抜けを起こす事が分かっているため、S の供給源として熱処理炉内に H_2S ガスを充満させた。 H_2S ガスの圧力によって SnS 膜の再蒸発を抑えつつ、分解した H_2S ガスの S を SnS 膜中へ供給する事で、SnS 膜の結晶サイズの増大を図った。

4.3 SnS 膜の熱処理方法

本節では、SnS 膜をどのような環境下にて熱処理したかについて述べる。

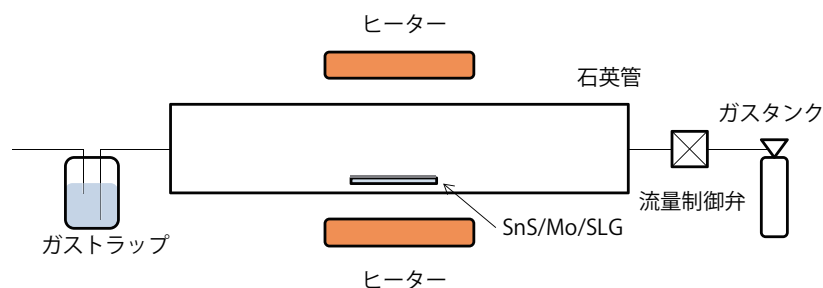


図 33 熱処理に用いた反応炉概略図

図 33 に SnS 膜の熱処理に用いた反応炉の概要を示す。熱処理に用いた反応炉は石英管の中にサンプルを入れ、管の上下からヒーターにて加熱する構造になっている。また、加熱時に流すガスについては石英管の入り口に流量調整弁を設けてあり、弁の開閉によってガスの流量を制御している。今回用いた H_2S ガス^{*12}は H_2S ガス濃度 $5 \pm 0.5\%$ であり、残りの $95 \pm 0.5\%$ は Ar ガスにて希釈している。 H_2S ガスは 0.2 MPa の圧力にて石英管内に充満させ、石英管を $200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 間で 100°C ずつ条件を変え、それぞれ 60 分間加熱を行った。これらの条件を表 9 に示す。なお、石英管内で反応に用いた H_2S ガスは、出口側に設けた NaOH によるガストラップにて回収した。

表 9 H_2S ガスによる SnS 膜の熱処理パラメータ

反応ガス	$\text{H}_2\text{S}(5 \pm 0.5\%) + \text{Ar}(95 \pm 0.5\%)$
ガス圧力	0.2 MPa
熱処理温度	200°C 、 300°C 、 400°C 、 500°C
熱処理時間	60 min
降温時間	自然降温

^{*12} 住友精化株式会社製

4.4 SnS 膜の熱処理結果

本節では 4.3 節で述べた方法にて熱処理した SnS 膜の分析結果について述べる。

4.4.1 SEM 像による表面・断面形状の評価

本項では、SEM 像による膜形状の分析結果に触れ、熱処理温度が SnS 膜形状に与える影響について述べる。

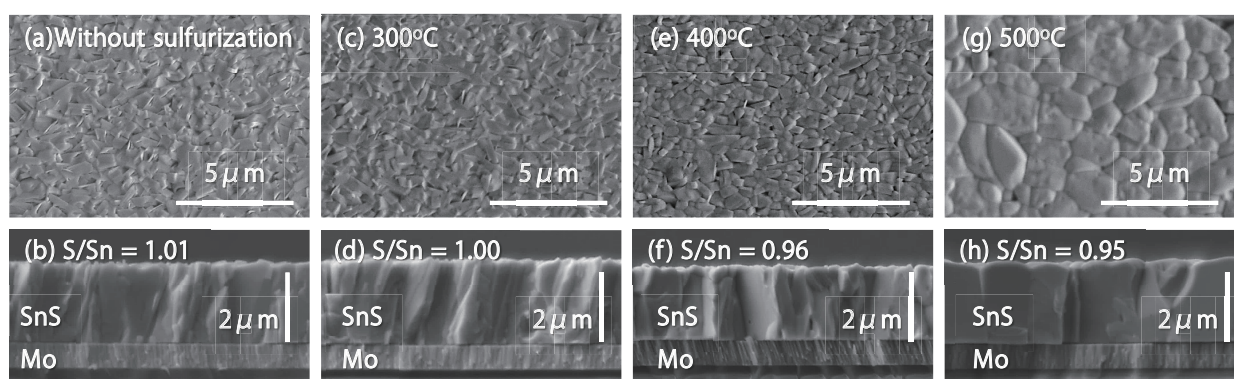


図 34 H_2S ガス中にて熱処理を行う前 (a,b) および熱処理温度 300°C(c,d), 400°C(e,f), 500°C(g,h) の SnS 膜の SEM 表面・断面像

図 34 に H_2S ガス中にて熱処理を行った SnS 膜の表面・断面 SEM 像を示す。図 34 の (c,d) に示した 300°C にて熱処理した膜では、膜形状に顕著な変化が見られなかった。一方で、図 34(e,f) と (g,h) に示した 400°C、500°C にて熱処理を行った膜では、SnS 結晶の成長が確認され、最も大きな結晶は 500 °C にて熱処理を行った SnS 膜中で確認された。膜厚については、 H_2S ガス中での熱処理前後では変化が見られなかった。これまで、真空中で 300°C 以上の温度にて SnS 膜を熱処理すると、堆積した SnS 膜は再蒸発していたが、今回のように H_2S ガス雰囲気中で熱処理する事により、再蒸発せずに高温下で結晶を成長させる事が出来た。また、熱処理温度の上昇と共に S/Sn 比は緩やかに減衰し、最も大きい結晶は 500°C にて熱処理した SnS 膜で得られた。

4.4.2 SEM-EDS による元素分布の評価

本項では SEM-EDS による元素マッピングを元に、 H_2S ガス中の熱処理後に観察された異相について述べる。

図 35 に H_2S ガス中で 500°C にて熱処理した SnS 膜表面の元素マッピング結果を示す。なお、(a) は SEM 像、(b) は Na の検出個所を、(c),(d) はそれぞれ S と Sn の検出個所を示している。(a) に示した SEM 像より、 H_2S ガス中で熱処理を加えた SnS 膜表面には、① 異相の無い領域② 塊状の異相もしくは、ひも状の異相がある領域の 2 種類の領域が確認された。このうち、異相のある領域②では、異相に沿って Na, S が多く含まれる事が分かった。このうち、Na は SLG 基板中に含まれていたものが熱処理により SnS 膜表面まで上がってきたためだと考えられる。Na の検出とは対照的に、異相の領域において Sn

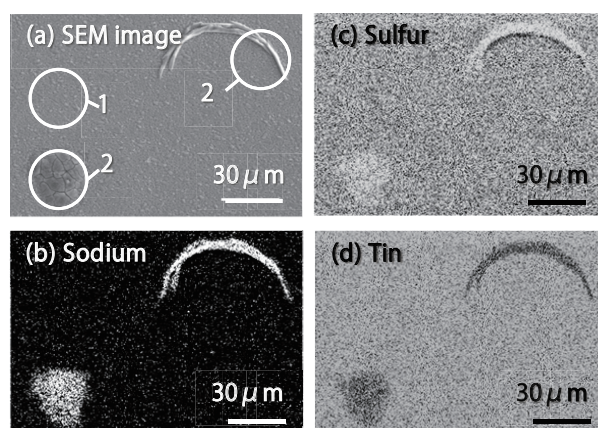


図 35 H_2S ガス中で 500°C にて熱処理した SnS 膜の (a) 表面 SEM 像、(b) Na, (c) S, (d) Sn マッピング結果

の検出量が低くなった。これは、SnS の理論的な組成が $\text{S}/\text{Sn}=1.0$ であるのに対し、異相の Sn_2S_3 は $\text{S}/\text{Sn}=1.5$ 、 SnS_2 は $\text{S}/\text{Sn}=2.0$ であり、相対的に Sn の含有量が低くなったためであると考えられる。また、分析に用いた加速電圧は 20 kV であったため、Sn の含有量が低い領域は膜表面だけでなく膜中にまで広がっている可能性がある。更に詳細な議論をするため、 H_2S ガス中で 500°C にて熱処理を加えた SnS 膜の組成分析結果の詳細を図 36 および表 10 に示す。これらの結果より、異相が成長している領域では S/Sn 比が 2 を超えており、SnS、 Sn_2S_3 、 SnS_2 に加えて別の形で S が膜中に存在する可能性があると考えられる。特に、異相の領域では Na の検出量が著しく増えていることから、Na と S の化合物 (NaS_x) が形成された可能性があると考えている。加えて、Na は 400°C にて熱処理した膜の異相においても検出されているため、前項 4.4.1 の結果より、 NaS_x がフラックスとして働き、SnS 結晶を成長させた可能性も考えられる。異相および NaS_x 形成の他にも、Sn の含有量が低い領域が形成された理由として、Na が Sn サイトに侵入し、アクセプタである Na_{Sn} [4.1] が形成されている可能性も考えられる。

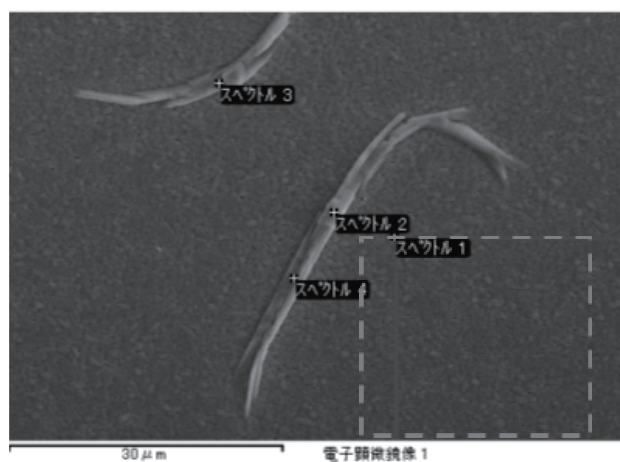


図 36 H_2S ガス中で 500°C にて熱処理した SnS 膜の組成分析箇所

表 10 H_2S ガス中で 500°C にて熱処理した SnS 膜中の異相の有無と組成の詳細

測定箇所	Sn 検出量	S 検出量	Na 検出量	S/Sn
SnS(スペクトル 1)	50.1	47.7	N/A	0.95
異相①(スペクトル 2)	16.4	47.5	34.5	2.89
異相②(スペクトル 3)	19.4	48.0	31.9	2.47
異相③(スペクトル 4)	17.2	47.5	33.7	2.76

4.4.3 ラマン分光法による異相の同定

本項では、ラマン分光法により、熱処理した SnS 膜を分析し、膜表面にて観察された異相の同定を行った。

図 37 に、 H_2S ガス中で $200^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ にて熱処理した SnS 膜と、熱処理する前の SnS 膜のラマン分光法による分析結果を示す。図 37(a) には異相の無い領域の分析結果を、(b) には異相のある領域の分析結果を示した。(a) に示した異相の無い領域 (1) では、異相の無い SnS のみの膜が熱処理温度に関わらず成長している事が分かった。一方で、異相のある領域 (2) の分析結果からは、熱処理温度が 500°C まで上がって行くにつれ、 Sn_2S_3 および SnS_2 といった異相が明確に観察された。これは、ガラス基板から SnS 膜表面近傍まで拡散した Na が、 H_2S ガスより分解された S と反応し NaS_x を形成し、その近傍が S-rich 環境になり易くなり、異相の成長を助けた可能性が考えられる。異相の形成は S 化温度の上昇によって特に顕著になる傾向が見られた。

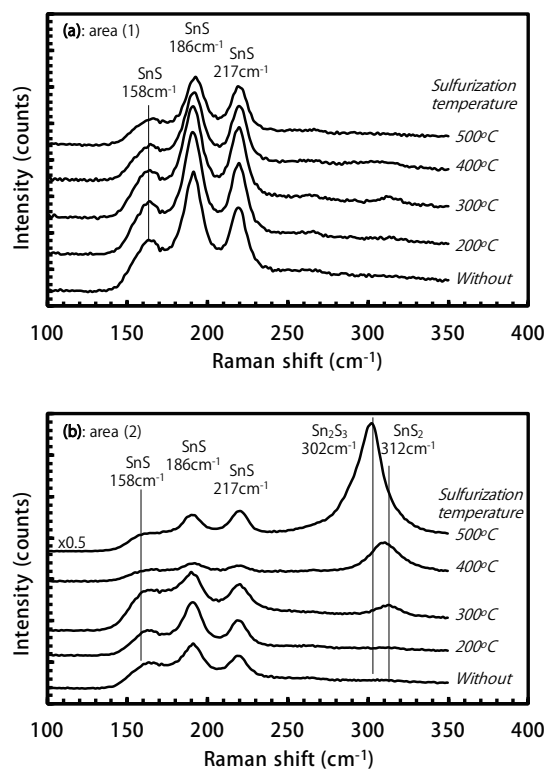


図 37 H_2S ガス雰囲気中での熱処理前後の SnS 膜のラマン分光法結果 (a) 異相の無いエリア (b) 異相のあるエリア

4.4.4 ホール効果測定による電気特性の評価

本項では、ホール効果測定による分析を行い、 H_2S ガス中での熱処理温度が SnS 膜の電気特性へどのような影響を与えるかについて述べている。

図 38 にホール効果測定による分析結果を載せている。縦軸にそれぞれ (a) キャリア密度、(b) 比抵抗、(c) ホール移動度を示し、横軸に S 化温度を示している。(a) のキャリア密度については、 S 化温度の上昇と共に増加する傾向が確認され、対照的に (b) に示した抵抗値は小さくなっている。特に、 400°C 以上の熱処理においてその傾向が顕著に表れている。これは、 Na が SnS 中に拡散してアクセプタである Na_{Sn} を形成しているためだと考えられ、他論文でその可能性が示唆されている [4.1, 4.2]。(c) に示した移動度についても、 H_2S ガス中での熱処理温度の上昇と共に低くなっている。移動度が低下した理由として、①異相である Sn_2S_3 および SnS_2 の形成 ②熱による Na の SnS 膜中への蓄積の 2 つが考えられる。①の異相の影響については 3.5.5 項にも同様の傾向があり、異相が少ないほど移動度が高くなる傾向があるため、熱処理によって異相が現れ移動度が低下したものと考えられる。②の Na の影響については、移動度もキャリア密度、比抵抗と同じように、 400°C 以上の熱処理において、著しい数値の低下が確認される。このため、SLG 基板中から拡散した Na が SnS 膜中においてキャリアの移動を妨げる振る舞いをしている事も移動度が低下した原因の 1 つとして考えられる。

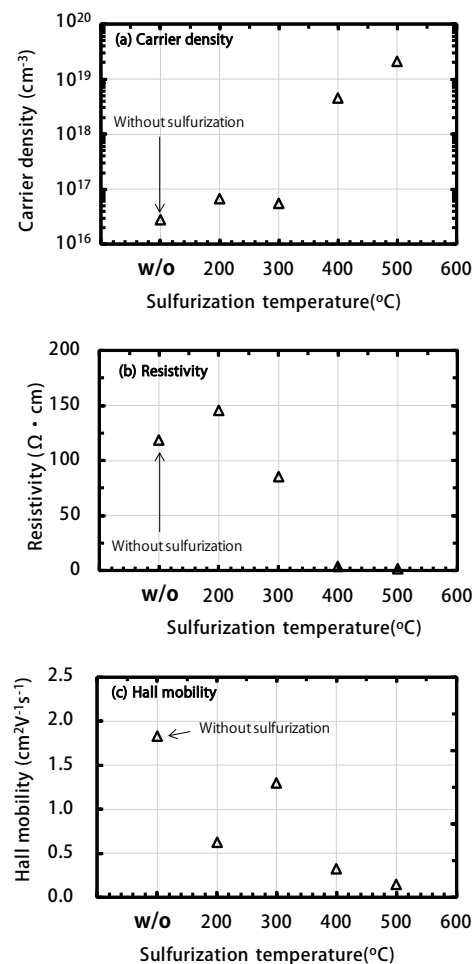


図 38 H_2S ガス雰囲気中での熱処理前後での SnS 膜の (a) キャリア密度 (b) 比抵抗 (c) 移動度

4.4.5 光学特性分析による膜品質の評価

本項では、透過率・反射率の測定結果を元に算出したアーバックエネルギーと、 H_2S ガス中での熱処理温度が膜に与える影響について述べる。

図 39 にアーバックエネルギーと膜の成長温度の関係を示す。この図では、縦軸にアーバックエネルギーを、横軸に H_2S ガス中での熱処理温度 (上側) および 3.5.6 項にて示した SnS 膜堆積時の基板温度 (下側) を示す。

図 39 に示した様に、 SnS 膜の成長温度が高くなるほどアーバックエネルギーは小さくなった。これは、 SnS 膜堆積時の基板温度を高くした事による、 SnS 結晶の増大化と、 SnS 膜中に含まれる異相 (Sn_2S_3) が成長していない点が寄与し、 SnS 結晶の品質が向上しているものと考えている。

H_2S ガス中にて熱処理を加えた膜については、熱処理温度が高くなると、アーバックエネルギーが高くなる結果となり、結晶の大きさは増大したが SnS 結晶の品質は低下する結果となった。これは、 SnS 膜中に Sn_2S_3 、 SnS_2 といった異相が生成されたうえ、SLG 基板から拡散した Na により SnS 膜中に多数の欠陥が生成されたためだと考えている。今回最も低かったアーバックエネルギーは 92.3 meV であり、 H_2S ガス中での熱処理を行わない、単に Mo/SLG 基板上に成長温度を制御しながら堆積させた膜にて得られた。この 92.3 meV のアーバックエネルギーは他の太陽電池の光吸収層と比較すると高く、微結晶 Si で 35 meV [4.3], ペロブスカイト膜で 16 meV [4.4], CdTe 膜で 8 meV [4.5], CISE 膜で 7 meV [4.6] といった文献が報告されている。そのため、よりアーバックエネルギーの低い、高品質な SnS 膜を作るためには、例えば、Na フリーな石英基板上や、アルカリバリア層を設けた基板上にて SnS 膜を成長させるなど、Na の SnS 膜中への過剰な拡散を抑える必要がある事を、今回の研究より明らかに出来た。

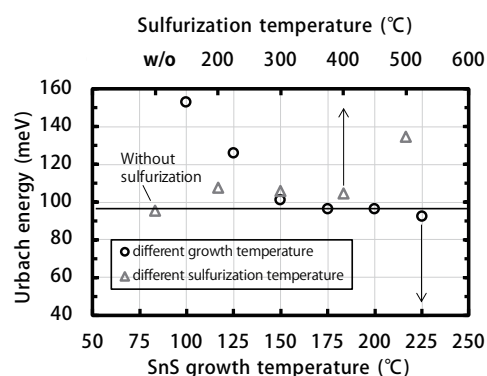


図 39 堆積時の成長温度を変えた SnS 膜 および H_2S ガス雰囲気中での熱処理前後の SnS 膜のアーバックエネルギー

4.5 H₂S ガス雰囲気中での熱処理が SnS 膜に与える影響のまとめ

本章では、より高温下で SnS 膜を熱処理し SnS 結晶の成長を促すため、Ar ガスで薄めた H₂S ガス中にて熱処理した結果について述べた。今回熱処理した温度のうち、最も高い 500℃ にて熱処理を行ったところ、SnS 結晶も最も大きく成長した。また、組成の S/Sn 比は熱処理温度の増加と共に緩やかに減少し、500℃ にて熱処理を行った膜で S/Sn = 0.95 であった。一方で、塊状およびひも状の異物がしっかりと観察されるようになった。ラマン分光法による材料の同定の結果、Sn₂S₃、SnS₂ といった異相である事が分かった。加えて、EDS による元素マッピングの結果から、Sn₂S₃、SnS₂ といった異相中には Na を多数含み、S が少ない事が判明した。SnS 膜の異相中に Sn が少なく検出された理由としては、測定点に Sn₂S₃、SnS₂ といった S-rich な相が成長していた事が分かった。電気特性については、結晶粒が著しく大きくなる熱処理温度 400℃ 以上において、キャリア密度の増加、比抵抗と移動度の低下が観察された。この理由としても、異相の成長および SLG 基板より供給された Na の影響が考えられる。同様に、アーバックエネルギーに注目した結晶品質の評価結果についても、結晶粒が著しく大きくなる熱処理温度 400℃ 以上において、アーバックエネルギーの増加、すなわち結晶品質の低下が見られた。以上の結果より、太陽電池の光吸収層としての性能向上を目的に、SnS 膜の結晶の増大を試みるのであれば、Na の制御が非常に重要な要素となる事が分かった。なお、H₂S ガス中にて熱処理を行った SnS 膜を用いて太陽電池を作製した結果については、200℃、300℃ にて熱処理したものは、熱処理しなかった膜と同等の性能を示し、400℃ にて熱処理した SnS 膜を用いた太陽電池は短絡したため、性能の評価は不可であった。また、500℃ にて熱処理した SnS 膜を用いた太陽電池については CdS バッファ層の堆積時に SnS 膜が剥離し、太陽電池の作製が出来ない結果となった。

参考文献

- [4.1] B.D. Malone, A. Gali, and E. Kaxiras, "First principles study of point defects in SnS", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 26176-26183.
- [4.2] V. Steinmann, R.E. Brandt, R. Chakraborty, R. Jaramillo, M. Young, B.K. Ofori-Okai, C. Yang, A. Polizzotti, K.A. Nelson, R.G. Gordon, and T. Buonassisi, "The impact of sodium contamination in tin sulfide thin-film solar cells", *APL Materials* 4 (2016) 026103.
- [4.3] A. Gordijn, L. Hodakova, J.K. Rath, and R.E.I. Schropp, "Influence on cell performance of bulk defect density in microcrystalline silicon grown by VHF PECVD", *J. Non-Crystal. Sol.* 352 (2006) 1868-1871.
- [4.4] M. Samiee, S. Konduri, B. Ganapathy, R. Kottokkaran, H.A. Abbas, A. Kitahara, P. Joshi, L. Zhang, M. Noack, and V. Dalal, "Defect density and dielectric constant in perovskite solar cells", *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 153502.
- [4.5] J.T. Mullins, J. Carles and A.W. Brinkman, "High temperature optical properties of cadmium telluride", *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 6374-6379.
- [4.6] T. Shioda, S. Chichibu, T. Irie, H. Nakanishi and T. Kariya, "Influence of nonstoichiometry on the Urbach's tails of absorption spectra for CuInSe₂ single crystals", *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 1106-1111.

第 5 章 ZnO 膜および CdS 膜の厚みを変えた SnS 太陽電池の評価

5.1 5 章の概要

本章では、SnS 太陽電池を構成する膜のうち、ZnO 膜および CdS 膜の厚みを変化させ、適切な膜厚にする事で、SnS 太陽電池の性能向上を図った。

5.2 5 章の研究背景

本節では、SnS 太陽電池の性能向上のために、なぜ ZnO 膜および CdS 膜の厚みを変える試みに至ったかについて述べる。SnS 太陽電池の構造を検討する際、SnS 層上の AZO, ZnO, CdS 層の厚みを変える事で、これらの層で吸収される光エネルギーが減り、結果として SnS 層まで到達する光エネルギー量が理論値に近づく。

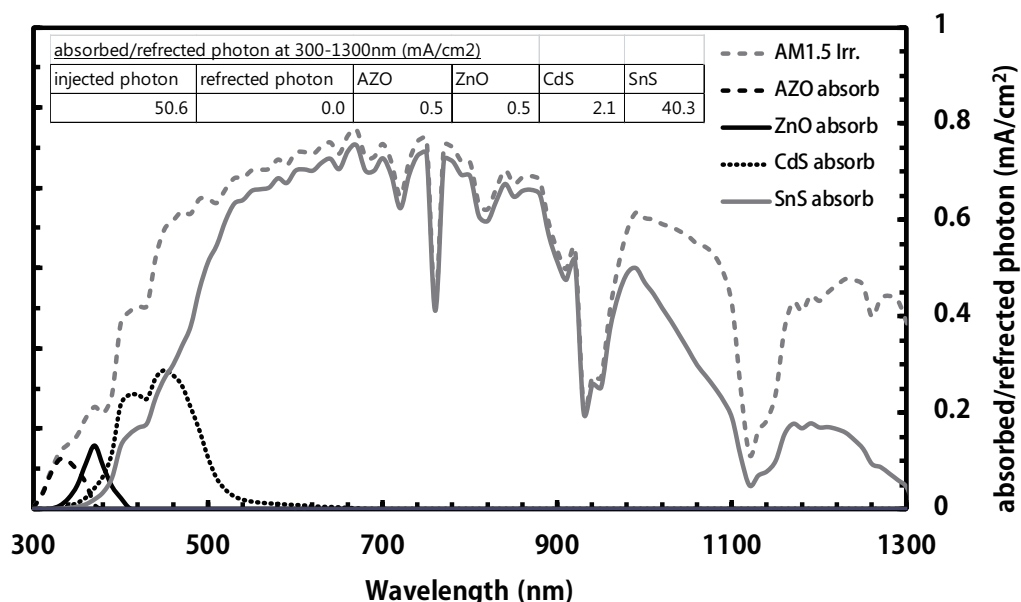


図 40 各層で吸収される入射エネルギーの量

図 40 に本研究で用いた AZO(300 nm)/ZnO(100 nm)/CdS (50 nm)/SnS(2000 nm) /Mo/SLG 構造の太陽電池に入射されるエネルギーと、各層で想定される光エネルギーの吸収量を示す。横軸は入射光の波長、縦軸は入射光のエネルギーおよび光の吸収量の大きさを示している。なお、この入射エネルギーとその吸収量の計算方法は 5.3.2 項にて述べる。図 40 に示したように、AZO 層、ZnO 層、CdS 層にてそれぞれ入射光の吸収があり、これらの吸収は SnS 層での光電子生成に寄与しないため、変換効率の損失の一因となっている。より多くの光エネルギーを SnS 層まで届けるには AZO 層、ZnO 層、CdS 層を可能な限り薄くする事が望ましい。その一方で、各層を過剰に薄くすると、それぞれの層に期待される役割を果たせなくなるため、むしろ変換効率を下げる結果

となる事が推定される。そのため、本章では SnS 太陽電池の AZO 層、ZnO 層、CdS 層の厚みを変え、各層の役割を維持しつつ SnS 層までより多くの光が到達する条件を求めた。

5.3 実験方法

本節では、5 章にて行った検討の方法と、その条件について述べる。5 章での検討は、始めに事前検討として、計算により AZO 膜、ZnO 膜、CdS 膜の厚みを変えた場合に想定される電流値を求めた。

5.3.1 各層の厚みを変えた際の電流値の計算方法

本項では、各層の光吸収係数から短絡電流密度を算出する方法について述べる。

短絡電流密度の計算は、次の仮定にて行った。

1) セル表面に当たる光の決定: 基準太陽光 [5.1]

2) セル内に入射する光子数の計算:
波長毎に入射光より反射光を差し引く

セルに入射する各波長の光子数 $(\lambda) = AM1.5G(\lambda) - \text{反射率}(\lambda)$

3) SnS 層までたどり着く光子数 (λ) を計算: 各波長 (λ) 毎に、AZO 層、ZnO 層、CdS 層にて吸収される光子数を計算し、セルに入射する光子数 (λ) との差を計算する

SnS 層に入射する光子数 (λ)
 $= AM1.5G(\lambda) - \text{反射率}(\lambda) - (AZO \text{ 層での吸収 } (\lambda)(t) + ZnO \text{ 層での吸収 } (\lambda)(t) + CdS \text{ 層での吸収 } (\lambda)(t)) = \{AM1.5G(\lambda) * (1 - \text{反射率}(\lambda))\} * \{exp(-\alpha_{AZO} \cdot t_{AZO})(\lambda)\} * \{exp(-\alpha_{ZnO} \cdot t_{ZnO})(\lambda)\} * \{exp(-\alpha_{CdS} \cdot t_{CdS})(\lambda)\}$

このうち、 α_{AZO} 、 α_{ZnO} 、 α_{CdS} は各膜の光吸収係数を、 t_{AZO} 、 t_{ZnO} 、 t_{CdS} は各膜の膜厚を表す。

4) SnS 層内で吸収される光子数 $(\lambda)(t)$ を計算

$= \text{光吸収層のある地点 } (t) \text{ に到達した光子数 } (\lambda)(t) * (1 - SnS \text{ の光吸収係数})$

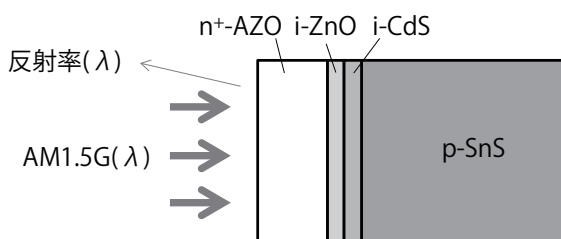


図 41 セルに入射する光子数の計算イメージ

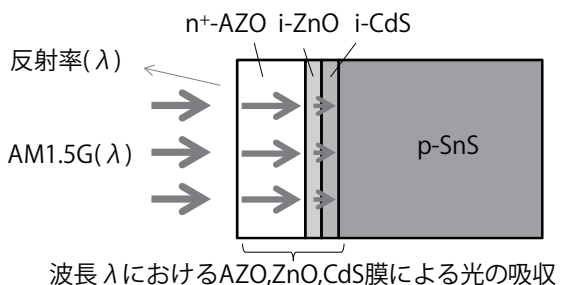


図 42 SnS 層に入射する光子数の計算イメージ

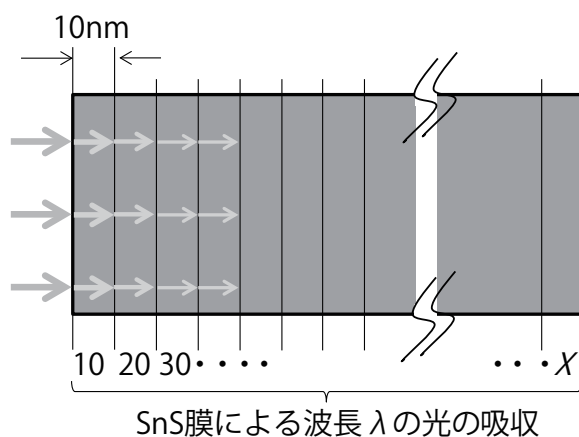


図 43 SnS 層に入射する光子数の計算イメージ

数 $(\lambda)(t)$

$$= \{AM1.5G(\lambda) - \text{反射率}(\lambda) - (\text{AZO 層での吸収}(\lambda)(t) + \text{ZnO 層での吸収}(\lambda)(t) + \text{CdS 層での吸収}(\lambda)(t) - (\text{対象の地点までの SnS 層での光吸収}(\lambda)(t)))\} * \text{対象の地点での SnS 層での光吸収}(\lambda)(t)$$

$$= \{AM1.5G(\lambda) * (1 - \text{反射率}(\lambda))\} * \{\exp(-\alpha_{\text{AZO}} \cdot t_{\text{AZO}})(\lambda)\} * \{\exp(-\alpha_{\text{ZnO}} \cdot t_{\text{ZnO}})(\lambda)\} * \{\exp(-\alpha_{\text{CdS}} \cdot t_{\text{CdS}})(\lambda)\} * \{\exp(-\alpha_{\text{SnS}} \cdot (t - 1))(\lambda)\} * \{(1 - \exp(-\alpha_{\text{SnS}} \cdot t))(\lambda)\}$$

なお、今回は計算を簡略化するために光吸収層の膜厚方向を 10 nm 毎に刻んだ。^{*13 *14}

5) 各地点で吸収された後に取り出されるフォトン数 $(\lambda)(t)$ の計算:

各地点で吸収されたフォトン数 $(\lambda)(t)$ に取り出し効率 (t) ^{*15*16} を掛ける

ある地点 t から取り出されるフォトン数 = 吸収されたフォトン数 $(\lambda)(t) * \text{キャリア拡散長} (t)$

$$= \text{吸収されたフォトン数}(\lambda)(t) * \exp(-Ln^{-1})$$

今回、計算を簡略化するため、次の仮定を導入した。

①反射率は考慮しない事

②SnS 膜内にて吸収された光は全て電流として取り出せる事

実際には①②共に現実的ではないものの、各層の膜厚を変えた際の影響のみを明確にするため、仮定として取り入れた。

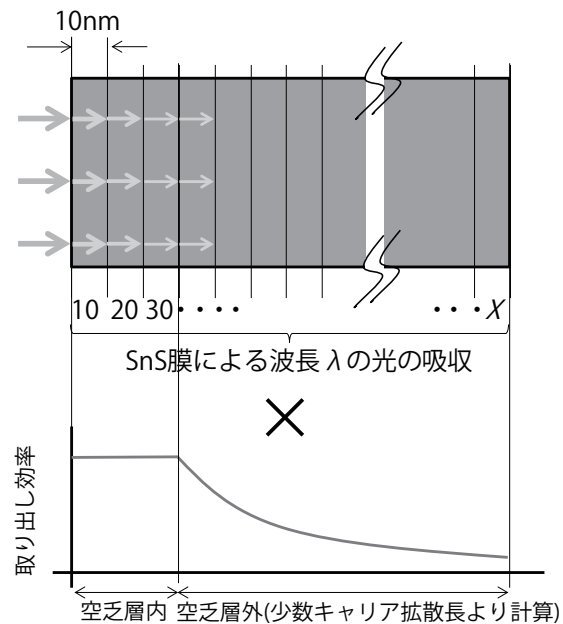


図 44 SnS 層で吸収された後に取り出されるフォトン数 $(\lambda)(t)$ の計算イメージ

^{*13} 例えば、SnS 層表面側から膜厚深さ方向に 20 nm 地点 ($t = 20 \text{ nm}$) にて吸収されるフォトン数:
 $= \{(\text{SnS 膜に入射したフォトン数}(\lambda) - 10 \text{ nm地点} (t = 10 \text{ nm}) \text{ で吸収されたフォトン数})\} * \text{波長}(\lambda) \text{ の光吸収係数} * 10 \text{ nm分の膜厚}$

^{*14} 同様に、SnS 層表面側から膜厚深さ方向に $X \text{ nm}$ 地点 ($t = X \text{ nm}$) にて吸収されるフォトン数:
 $(\text{SnS 膜に入射したフォトン数}(\lambda) - \text{SnS 層表面} \sim X \text{ nm地点までに吸収されたフォトン数}(\lambda)(t = 0 \sim X - 1 \text{ nm}) - * \text{波長}(\lambda) \text{ の光吸収係数} * 10 \text{ nm分の膜厚}$

^{*15} 取り出し効率は空乏層内、空乏層外でそれぞれ指定する

^{*16} 空乏層外の取り出し効率は少数キャリア拡散長 (Ln) により計算する

5.3.2 厚みの異なる ZnO 層と CdS 層を持つ SnS 太陽電池の量子効率計算条件

本章では、5.3.2 項にて示した計算方法を元に、表 11 の条件下で計算を行った。

表 11 SnS 太陽電池の量子効率の計算条件

パラメータ	Sn 検出量
空乏層幅 W	200 nm
SnS 膜内の電子の拡散長 L_n	100 nm
光吸収係数 α	各層の透過率と反射率の実測値より算出
AZO 膜厚	300 nm
ZnO 膜厚	0 nm、50 nm、100 nm
CdS 膜厚	0 nm、10 nm、30 nm、50 nm、80 nm
SnS 膜厚:	2000 nm

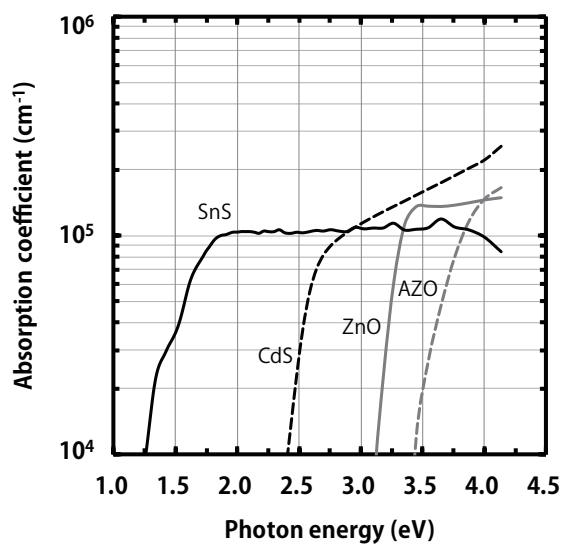


図 45 計算に用いた光吸収係数

このうち、空乏層幅は C-V 測定による推定値を用い、SnS 膜内の電子の拡散長 L_n は実測 IQE カーブ形状と計算 IQE カーブ形状が近くなる値を選択した。計算に用いた光吸収係数を図 45 に示す。

5.3.3 厚みの異なる ZnO 層と CdS 層を持つ SnS 太陽電池の作製条件

本項では、今回の検討に用いた SnS 太陽電池の作製条件について述べる。今回の検討における SnS 太陽電池の作製条件は以下の通りである。

- 1) SLG 基板: 20 mm * 20 mm * t0.55 mm
- 2) SLG 基板の洗浄条件: 3.3.1 項に示した条件にて行った。
- 3) Mo 層: 3.3.2 項にて示した条件にて行った。
- 4) SnS 層: 3.3.3 項にて示した条件を基にしている。特記事項を下記に示す。

SnS 膜の厚み: 2000 nm

SnS 膜成長温度: 185°C

SnS 粉末を入れた坩堝の温度: 550°C

5) CdS 層: 3.4.1 項に示した条件にて行い、膜厚のみ 0 nm(CdS 膜の堆積無し)、10 nm、30 nm、50 nm、80 nm となるよう成膜時間を変化させた。

6) ZnO 層: 3.4.2 項に示した条件にて行い、膜厚のみ 0 nm(ZnO 膜の堆積無し)、50 nm、100 nm となるよう成膜時間を変化させた。

7) AZO 層: 3.4.2 項に示した条件にて行った。8) Al 電極: 3.4.3 項に示した条件にて行った。

5.4 ZnO 膜厚と CdS 膜厚の変化が SnS 太陽電池に与えた結果

本節では、ZnO 膜と CdS 膜の厚みを変化させた際、SnS 太陽電池の電流密度-電圧 (J-V) 特性、EQE-波長依存性にどのような影響が与えられるか評価を行った結果について述べる。

5.4.1 ZnO 膜と CdS 膜の厚みが IQE の波長依存性へ与える影響の計算結果

本項では、5.3.2 項にて示した計算方法および 5.3.3 項に示した計算条件の下、ZnO 膜厚、CdS 膜厚を変化させた際に得られた IQE カーブの形状および短絡電流密度 J_{SC} の変化について述べる。

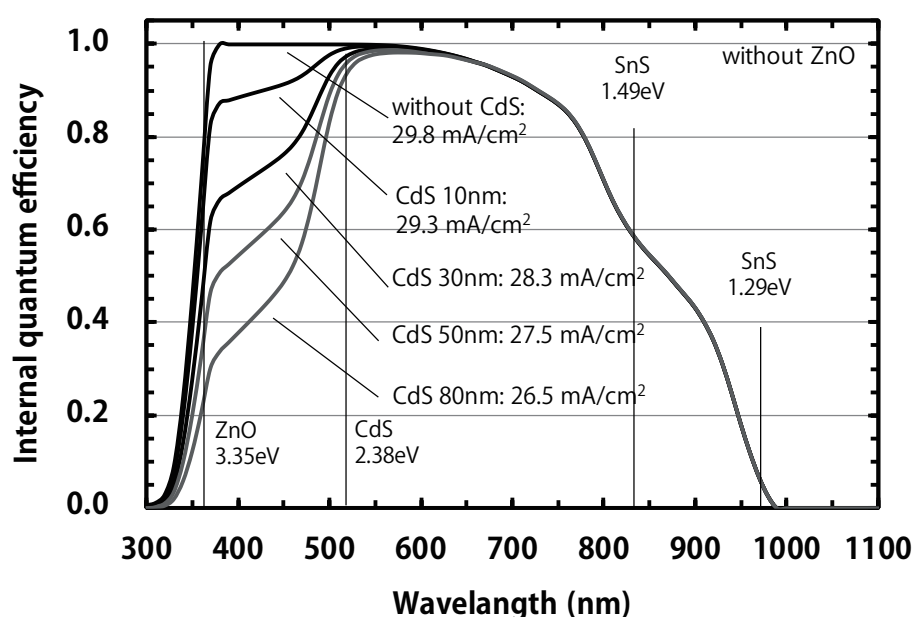


図 46 ZnO 膜を持たない構造の SnS 太陽電池の計算上の IQE カーブ

図 46 に ZnO 膜を持たない SnS 太陽電池の IQE カーブを、図 47 に ZnO 膜厚 50 nm の場合の IQE カーブを、図 48 に ZnO 膜厚 100 nm の場合の IQE カーブを示した。これらの図は特定の ZnO 膜厚に対し、CdS の膜厚を変化させた際に IQE カーブがどのように変化するかを計算した結果を示している。今回の計算結果では、何れの ZnO 膜厚においても IQE カーブはほぼ同じ形状が得られ、IQE カーブには ZnO 膜厚より CdS 膜厚の方がより強く影響する事が確認出来た。これは、ZnO に対し CdS の方が低いバンドギャップと高い光吸収係数を持つためだと考えられる。

IQE カーブの立ち上がりについては、何れの条件においても AZO 膜のバンドギャップと膜厚にて決定するため、AZO 膜の条件が同じ今回の計算結果では、IQE カーブの立ち上がり結果は全て同じとなった。300 nm~350 nm は ZnO 膜の吸収の影響が出やすい波長帯であるものの、変化量は最大でも 0.5 mA/cm² と顕著な影響は観察されなかった。これは、ZnO 膜の上段に堆積された

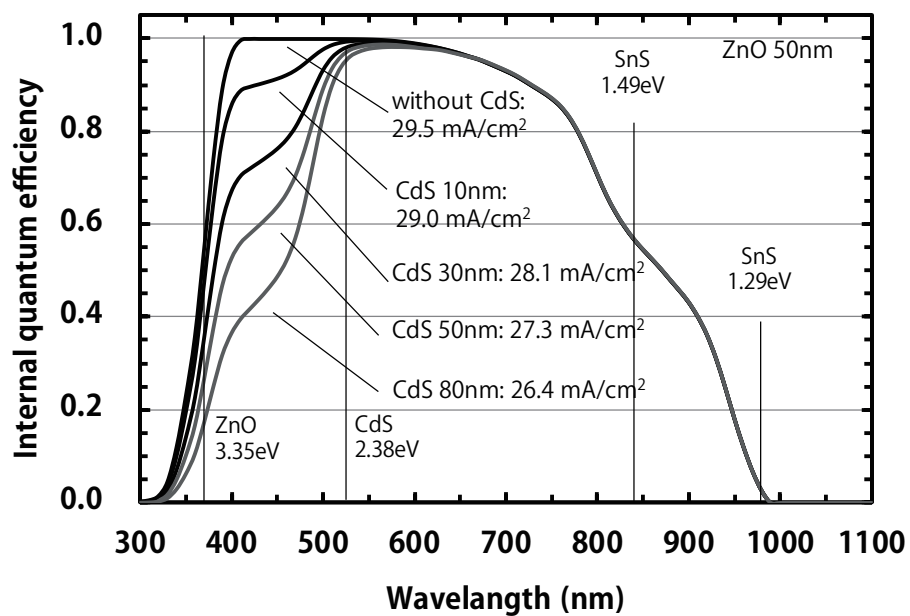


図 47 ZnO 膜厚 50 nm の SnS 太陽電池の計算上の IQE カーブ

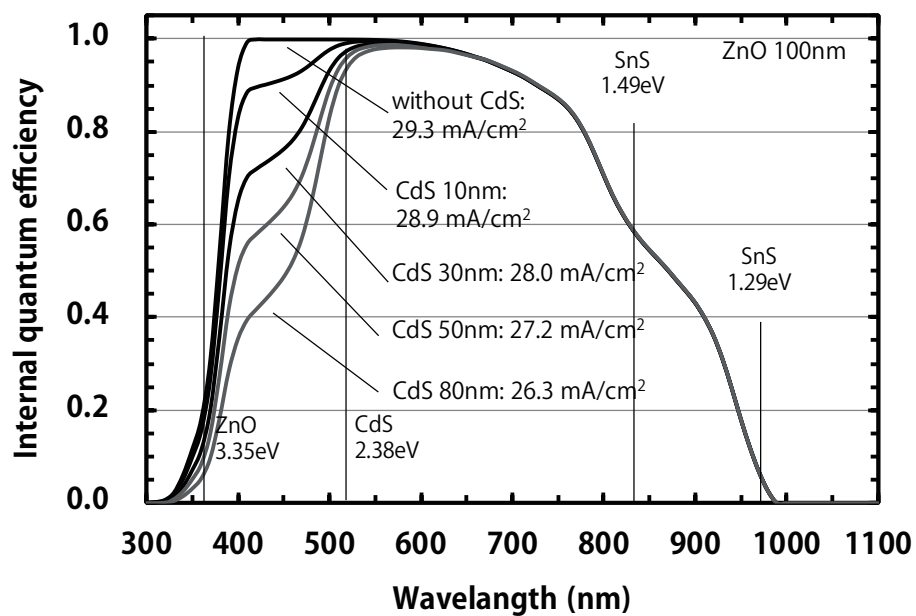


図 48 ZnO 膜厚 100 nm の SnS 太陽電池の計算上の IQE カーブ

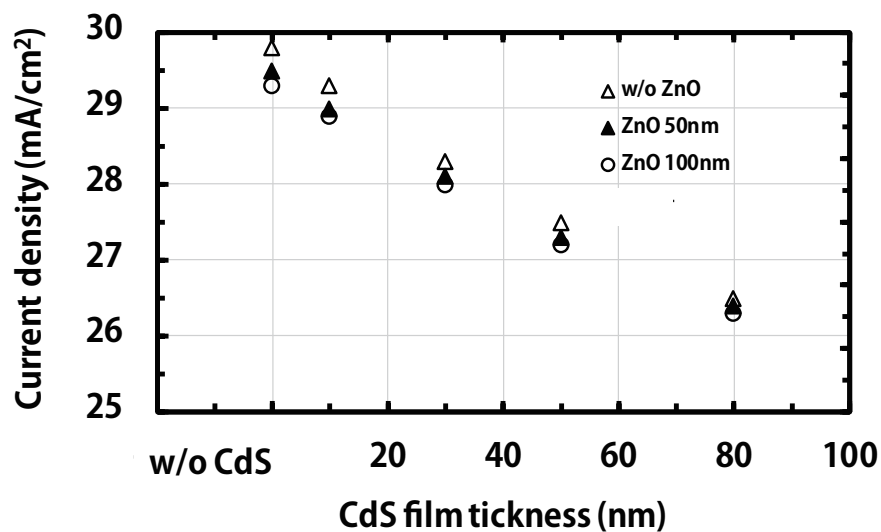


図 49 異なる ZnO, CdS 膜厚を持つ SnS 太陽電池の短絡電流密度計算結果

AZO 膜の膜厚が 300 nm と十分あり、ZnO 膜が吸収できる波長帯の光子の大多数が AZO 膜にて吸収されたためであると考えられる。対照的に、CdS 膜による光吸収の影響が出やすい 350 nm~520 nm の波長帯では、CdS 膜の膜厚に対して IQE カーブ形状が変化し、最大で 3 mA/cm² の差が確認された。これは、本研究における SnS 太陽電池の構造上、ZnO 膜に対し CdS 膜が吸収できる光子数が多いためである事が原因として挙げられる。

図 49 に示した計算結果より、ZnO 膜 100 nm と CdS 膜 80 nm にて最大で 26.3 mA/cm² が見込まれるのに対し、ZnO 膜と CdS 膜を持たない構造の場合は最大 29.8 mA/cm² 見込まれる事が分かった。なお、グラフとしては示していないが、ZnO 膜と CdS 膜に加えて AZO 膜を薄くしてゆくと、AZO 膜を持たない構造で最大 30.3 mA/cm² の短絡電流密度が見込まれる結果となった。

5.4.2 ZnO 膜と CdS 膜の厚みを変えた SnS 太陽電池の特性評価結果

本項では、実際に ZnO 膜と CdS 膜の膜厚を変えた SnS 太陽電池を作製した結果について述べる。以下に作製した SnS 太陽電池パラメータと ZnO 膜、CdS 膜の膜厚を示す。

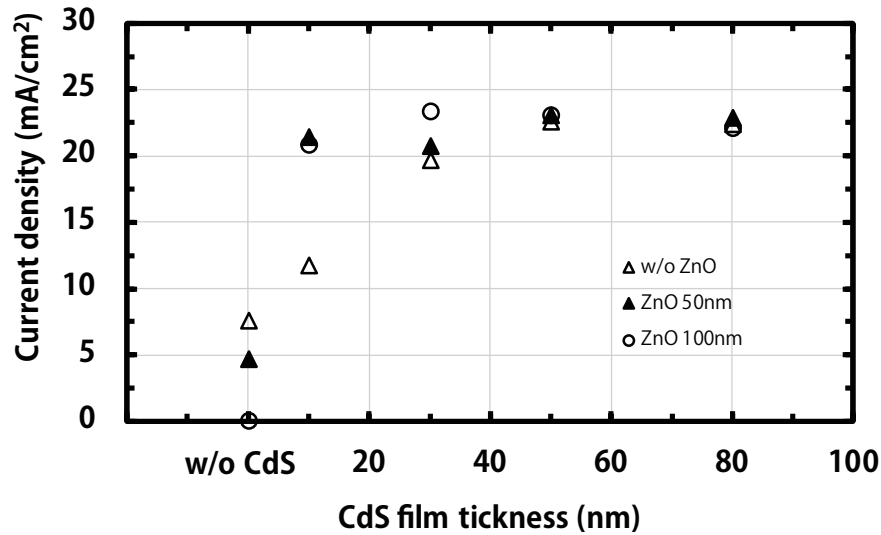


図 50 ZnO 膜と CdS 膜の厚みと SnS 太陽電池の短絡電流密度

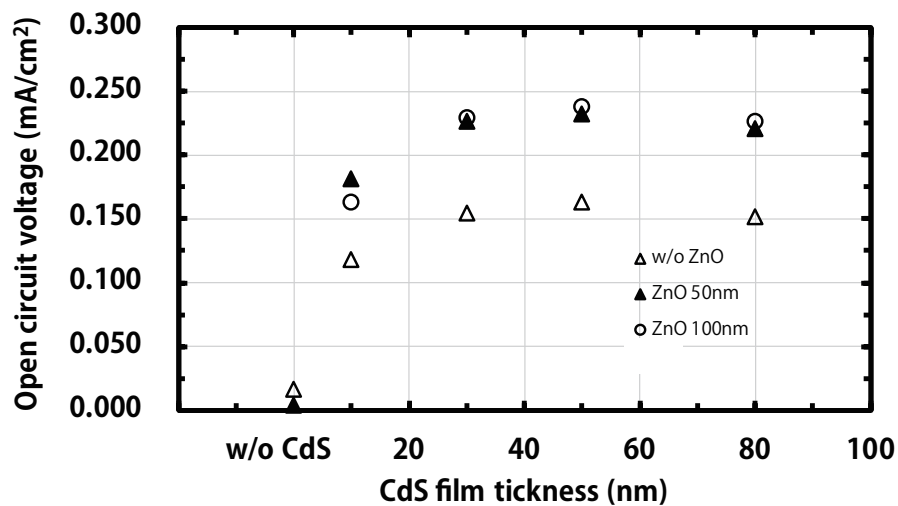


図 51 ZnO 膜と CdS 膜の厚みと SnS 太陽電池の開放電圧

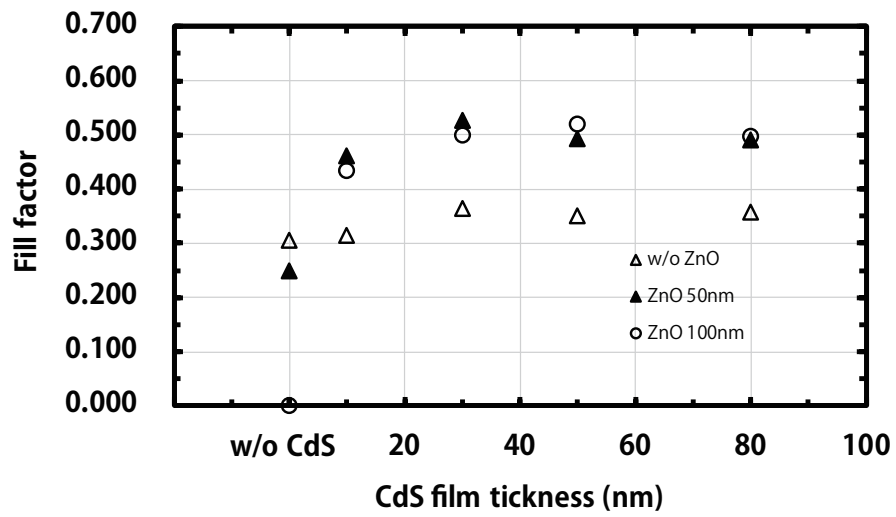


図 52 ZnO 膜と CdS 膜の厚みと SnS 太陽電池の曲線因子

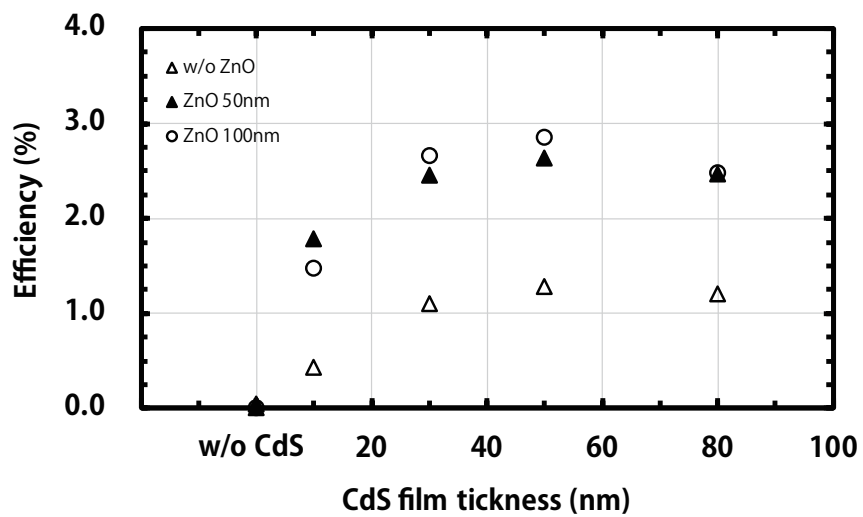


図 53 ZnO 膜と CdS 膜の厚みと SnS 太陽電池の変換効率

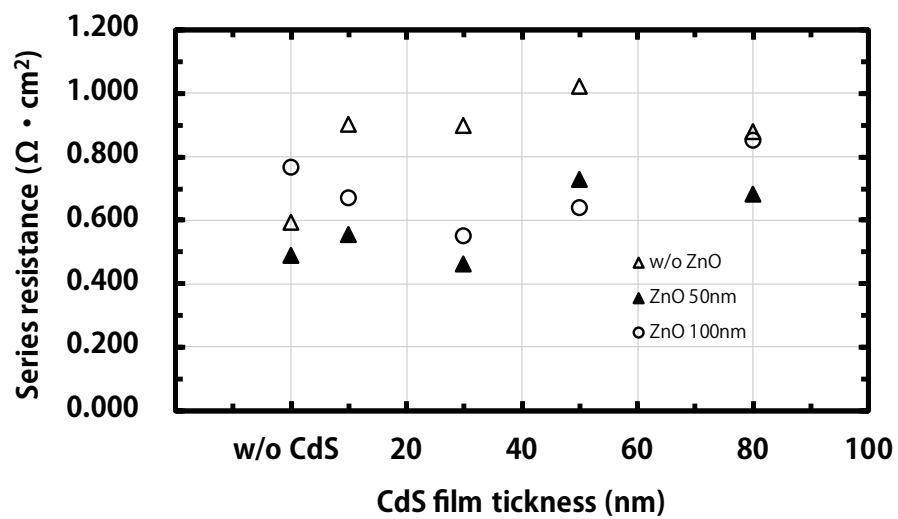


図 54 ZnO 膜と CdS 膜の厚みと SnS 太陽電池の直列抵抗

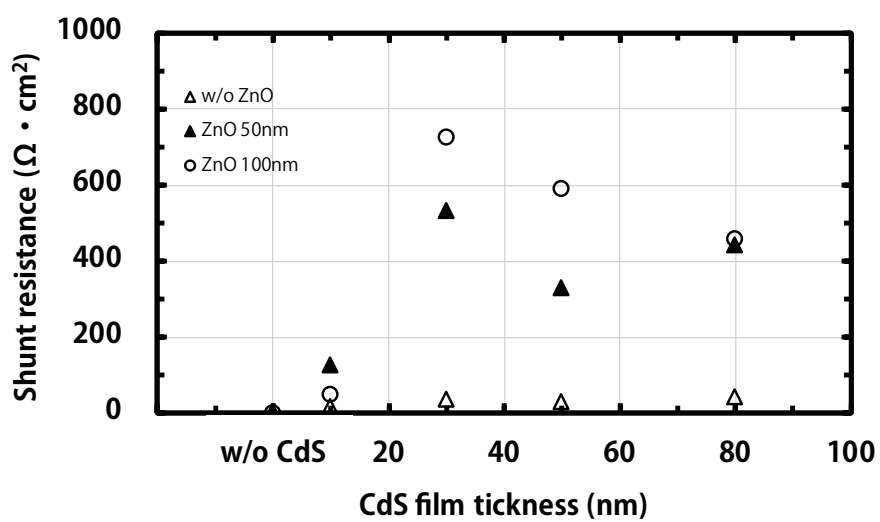


図 55 ZnO 膜と CdS 膜の厚みと SnS 太陽電池の並列抵抗

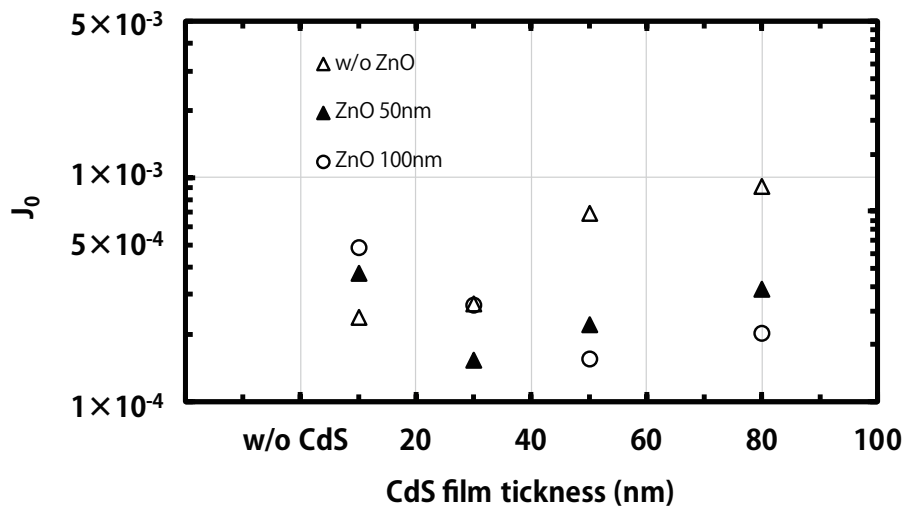


図 56 ZnO 膜と CdS 膜の厚みと SnS 太陽電池の逆飽和電流

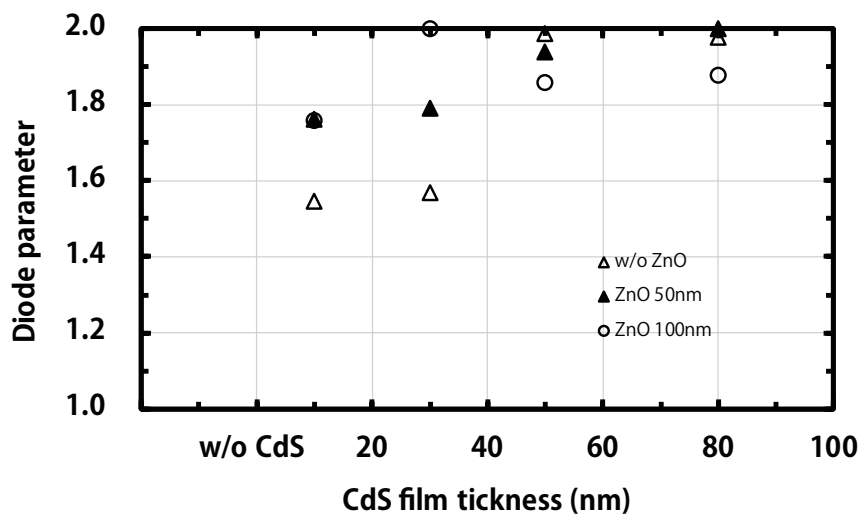


図 57 ZnO 膜と CdS 膜の厚みと SnS 太陽電池のダイオードパラメータ

図 50 に SnS 太陽電池の短絡電流密度 (J_{SC}) と CdS 膜と ZnO 膜厚の関係を示した。今回作製した SnS 太陽電池においては、CdS 膜を持たない構造では、CdS 膜を有する構造と比較して半分以上の J_{SC} のみ得られた。一方で、ZnO 膜を持たない構造の SnS 太陽電池においても、CdS 膜の厚みが 30 nm 以上であれば概ね 20 mA/cm² 以上の J_{SC} が得られた。ZnO 膜の厚みについては、50 nm と 100 nm で顕著な差は無いものの、膜厚 50 nm の方が総じて膜厚 100 nm より高い J_{SC} が得られた。ZnO 膜を持たない構造の SnS 太陽電池が 20 mA/cm² 以上の J_{SC} を得るために 30 nm 以上の CdS 膜の厚みを必要とするのに対し、50 nm 以上の厚みを持つ ZnO 膜を有する構造の SnS 太陽電池では、CdS 膜の厚みは 10 nm 以上あれば 20 mA/cm² 以上の J_{SC} が得られる事が分かった。

図 51 に SnS 太陽電池の開放電圧 (V_{OC}) と CdS 膜厚と ZnO 膜厚の関係を示した。今回作製した SnS 太陽電池においては、CdS 膜のみの構造である場合、得られた V_{OC} が概ね 0.15 V と、ZnO 膜を有する構造に対して低い結果となった。CdS 膜の厚みが 10 nm 以下の SnS 太陽電池構造の場合、 V_{OC} は 0.2 V 未満となり、膜厚 30 nm 以上の CdS 膜を有する構造の SnS 太陽電池にて 0.2 V 以上の V_{OC} が得られた。CdS 膜のみの構造の SnS 太陽電池の V_{OC} が 0.15 V 付近であるのに対し、50 nm 以上の ZnO 膜を有する SnS 太陽電池の V_{OC} は 0.225 V 近辺となった。ZnO 膜の厚みについては、膜厚 50 nm と 100 nm にて V_{OC} に顕著な変化は見られなかったものの、100 nm の ZnO 膜の厚みを有する構造の方がやや高い傾向が確認された。

図 52 に SnS 太陽電池の曲線因子 (Fill Factor, FF) と CdS 膜厚と ZnO 膜厚の関係を示した。今回作製した SnS 太陽電池においては、CdS 膜のみの構造の SnS 太陽電池において、得られた FF は 0.4 以下に留まった。ZnO 膜を有する構造の SnS 太陽電池については、CdS 膜の厚みが 10 nm 以下の構造の SnS 太陽電池にて FF が 0.5 以下となった。FF が 0.5 以上となるにはそれぞれ CdS 膜の厚みが 30 nm 以上、ZnO 膜の厚みが 50 nm 以上必要である事が分かった。なお、ZnO 膜厚が 50 nm、100 nm のどちらでも FF の値に大きな変化は確認されなかった。

図 53 に SnS 太陽電池の変換効率 (Efficiency, Eff.) と CdS 膜厚と ZnO 膜厚の関係を示した。今回作製した SnS 太陽電池においては、変換効率と CdS 膜厚と ZnO 膜厚の関係は図 51 に示した V_{OC} と CdS 膜厚と ZnO 膜厚の関係によく似た傾向である事が分かった。CdS 膜の厚みについては、CdS 膜のみでは変換効率が 1% 強に留まっている。ZnO 膜のみの構造の SnS 太陽電池においても、変換効率がほとんど得られていない点から、変換効率の改善には他のパラメータと同様、CdS 膜と ZnO 膜の両方を有する SnS 太陽電池の構造にする必要がある事が分かった。50 nm もしくは、100 nm 以上の ZnO 膜を有する構造の SnS 太陽電池において、CdS 膜の厚み 80 nm の構造の SnS 太陽電池にて効率が落ちている。これは、CdS 膜の厚み増加が原因ではなく、図 51 より、 V_{OC} 低下による影響が強いと考えられる。ZnO の膜厚については、50 nm より 100 nm の厚みを持つ構造の SnS 太陽電池の方が、より高い変換効率を示した。

図 54 に SnS 太陽電池の直列抵抗 (Series Resistance, R_S) と CdS 膜厚と ZnO 膜厚の関係を示した。 R_S は CdS 膜が厚い程高くなる傾向が確認されたが、ZnO 膜の厚みに対しては明確な傾向は観察されなかった。今回の検討で作製した全ての SnS 太陽電池にて、概ね 1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下の R_S が得られた。

図 55 に SnS 太陽電池の並列抵抗 (Shunt Resistance, R_{Sh}) と CdS 膜厚と ZnO 膜厚の関係を示した。このうち、ZnO 膜を持たない構造の SnS 太陽電池では R_{Sh} が極端に低く、太陽電池が短絡する結果となった。ZnO 膜を持たない場合、CdS 膜を持たない構造および、CdS 膜の厚みを 10 nm~80 nm に変化させても、 R_{Sh} の値は $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満であった。同様に、CdS 膜を堆積しなかった場合および CdS 膜の厚みが 10 nm の場合は、ZnO 膜の厚みに関わらず、得られた R_{Sh} の値は $200 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満であった。CdS 膜の厚みが 30 nm 以上かつ ZnO 膜の厚みが 50 nm 以上の場合、 $300 \sim 700 \Omega \cdot \text{cm}^2$ の R_{Sh} の値となった。30 nm 以上の CdS 膜の厚みを持つ構造の SnS 太陽電池の場合、膜厚 50 nm の ZnO 膜に対し、膜厚 100 nm の ZnO 膜を持つ SnS 太陽電池の方が R_{Sh} の値は高くなる傾向となった。

図 56 に SnS 太陽電池の逆飽和電流 (J_0) と CdS 膜厚と ZnO 膜厚の関係を示した。30 nm 以上の厚みの CdS 膜を有する構造の SnS 太陽電池において、CdS 膜が厚い程 J_0 は小さくなる傾向が見られた。ZnO 膜の厚みについては、ZnO 膜の厚みが薄い程 J_0 の値は小さくなる傾向が観察された。

図 57 に SnS 太陽電池のダイオードパラメータ (n) と CdS 膜厚と ZnO 膜厚の関係を示した。 n の値は CdS 膜が厚くなる程高くなる傾向が観察された。CdS 膜の厚みが 30 nm 以上ある際、ZnO 膜の厚みに関わらず n の値は 1.8~2.0 付近となった。

これらの結果より、SnS 太陽電池が短絡しないためには CdS 膜と ZnO 膜を有する構造が有効であった。特に、 V_{OC} と FF、 R_{Sh} は CdS 膜と ZnO 膜の厚みの増加によって改善する事が分かった。今回の結果から、以下の 2 点が更に考えられる。

①太陽電池の特性改善に ZnO 膜単体より CdS 膜と ZnO 膜の組み合わせが有効であったため、短絡を引き起こすシャントパスが ZnO 膜の堆積されない領域で起きていると考えられる。そのため、CdS 膜等、液相成長法によって堆積されたバッファ層は SnS 太陽電池の V_{OC} と FF、 R_{Sh} の改善に必要である。

②太陽電池の特性改善に CdS 膜単体より CdS 膜と ZnO 膜の組み合わせが有効であったため、短絡を起こすシャントパスを防ぐためには ZnO 膜のように絶縁性能に長けた材料を堆積するか、CdS 膜を更に厚く堆積させる必要がある。ただし、CdS 膜を厚く堆積させると、CdS 膜自身による光の吸収により、SnS 光吸収層まで到達する光の量を減らす結果となる。

5.4.3 ZnO 膜と CdS 膜の厚みが内部量子効率へ与える影響について

本項では、前項に引き続き実際に ZnO 膜と CdS 膜の厚みを変えた SnS 太陽電池を作製した結果について述べる。以下に作製した SnS 太陽電池の IQE カーブと ZnO 膜、CdS 膜の膜厚を示す。

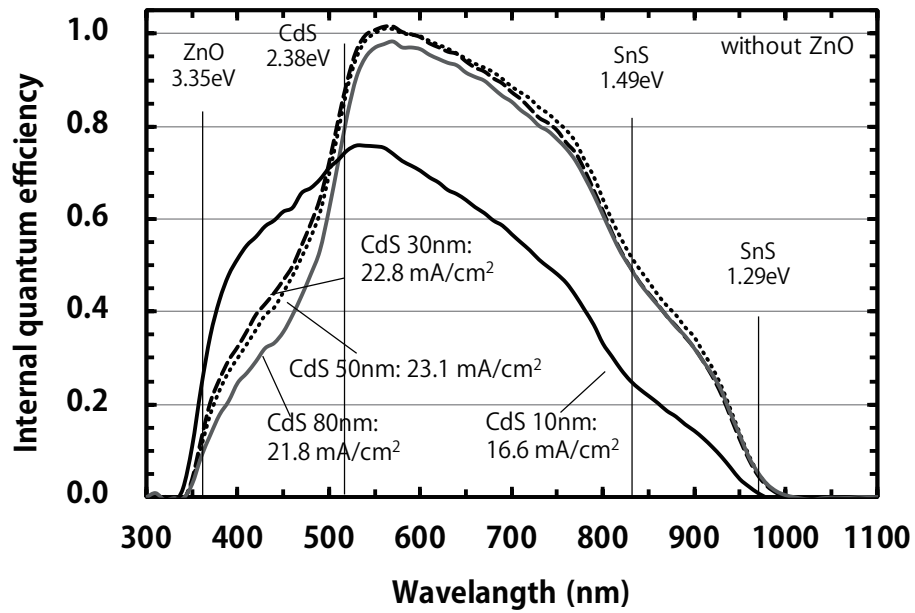


図 58 ZnO 膜を持たない SnS 太陽電池の IQE-波長特性

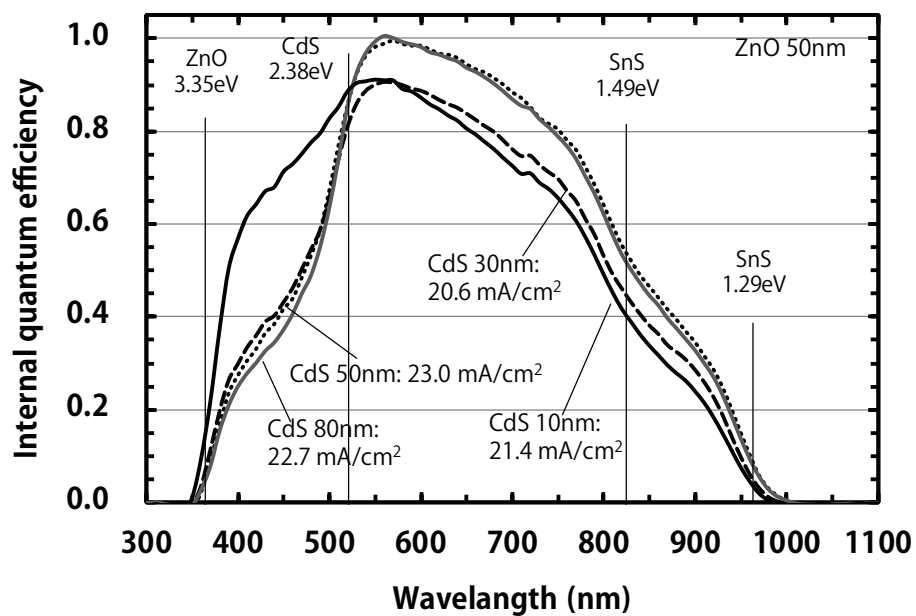


図 59 50 nm の ZnO 膜を堆積した SnS 太陽電池の IQE-波長特性

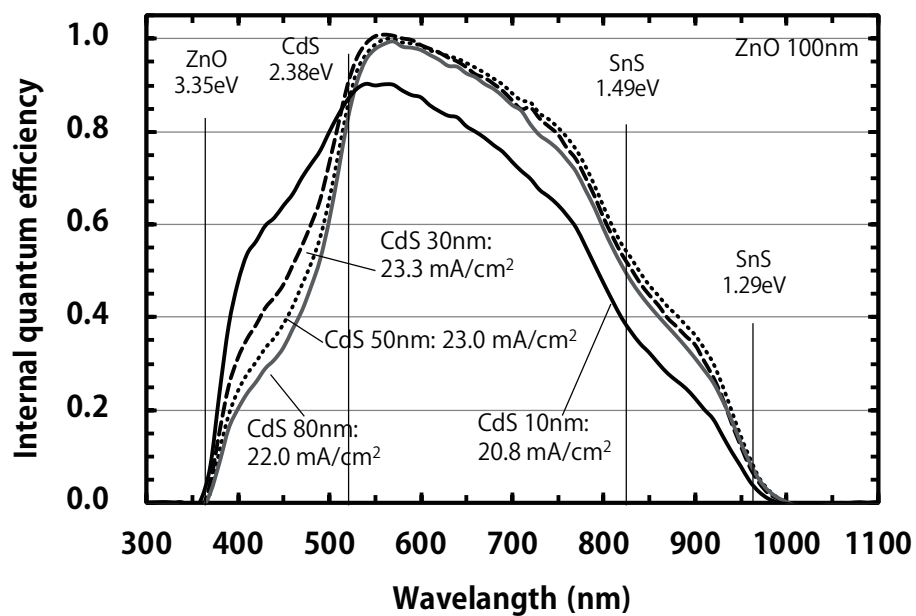


図 60 100 nm の ZnO 膜を堆積した SnS 太陽電池の IQE-波長特性

CdS 膜厚 10 nm~80 nm までの SnS 太陽電池で、ZnO 膜を持たない構造の IQE 曲線を図 58 に、ZnO 膜厚 50 nm の IQE 曲線を図 59 に、ZnO 膜厚 100 nm の IQE 曲線を図 60 に示した。IQE カーブの立ち上がりから ZnO 膜の吸収端である 370 nm においては、ZnO 膜の堆積が無い場合と ZnO 膜厚 50 nm、ZnO 膜厚 100 nm で僅かな差が見られ、ZnO 膜が厚く堆積している程 300 nm~370 nm の IQE は低くなる結果となった。CdS 膜の厚みについては、まず、CdS 膜を持たない構造の SnS 太陽電池は短絡したため、光電流が十分得られず IQE 曲線の観察が出来なかった。CdS 膜厚 10 nm 以上の構造の SnS 太陽電池については、CdS 膜の吸収端がある 520 nm までの領域において、CdS 膜が厚く堆積している程 IQE は低くなった。これらの結果は事前に 49 項にて行った計算による検討と同じ傾向が確認された。また、CdS 膜が 10 nm の SnS 太陽電池は、より CdS 膜を厚く堆積させた SnS 太陽電池と比較し、550 nm 付近に来る IQE 曲線のピークが低くなり、IQE 曲線が立ち下がる約 1000 nm までその傾向が続く結果となった。これらの結果から考えられる点として、次の点が挙げられる。①CdS 膜厚 10 nm の構造の SnS 太陽電池では、太陽電池性能が短絡気味であったため、より CdS 膜の厚いサンプルと比較すると IQE の値が低かった可能性がある。②IQE のピークとなる 550 nm 以降の IQE が CdS 膜厚、ZnO 膜厚に関係なく減衰したのは、SnS 膜の電子の拡散長が CdS 膜厚、ZnO 膜厚に関係しないためであると考えられる。

5.4.4 ZnO 膜と CdS 膜の厚みが短絡電流密度 (J)-電圧 (V) 特性に与える影響について

本項では、前項に引き続き実際に ZnO 膜と CdS 膜の膜厚を変えた SnS 太陽電池を作製した結果について述べる。以下に作製した SnS 太陽電池の J-V 特性と ZnO 膜、CdS 膜の膜厚を示す。

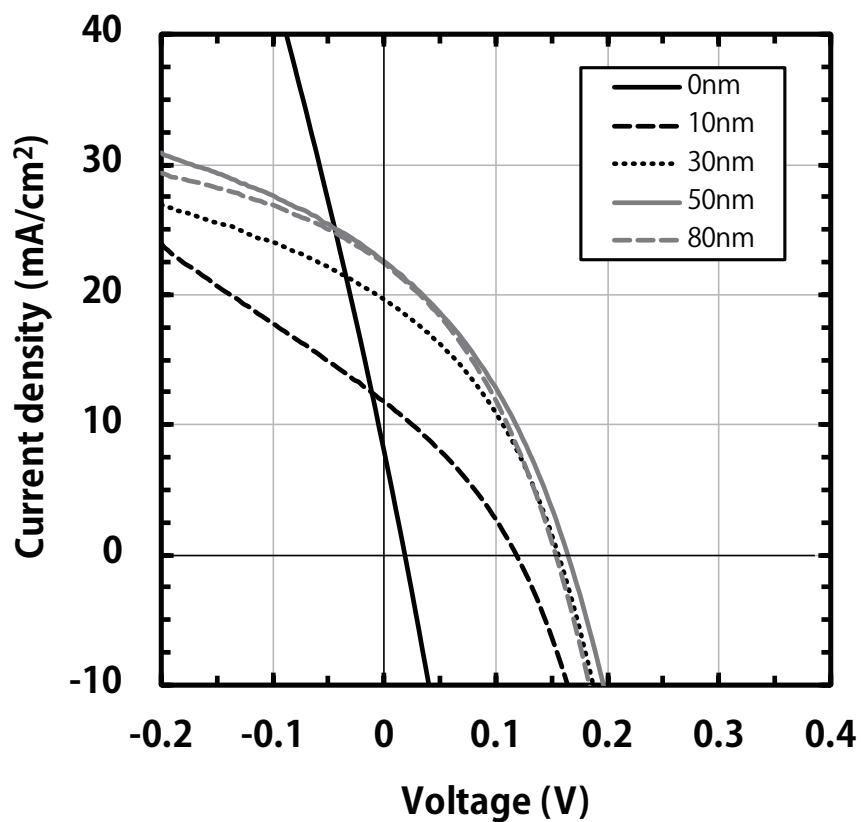


図 61 ZnO 膜を持たない SnS 太陽電池の J-V 特性

図 61、図 62、図 63、に示した J-V 曲線の太陽電池パラメータを次の表に示す。

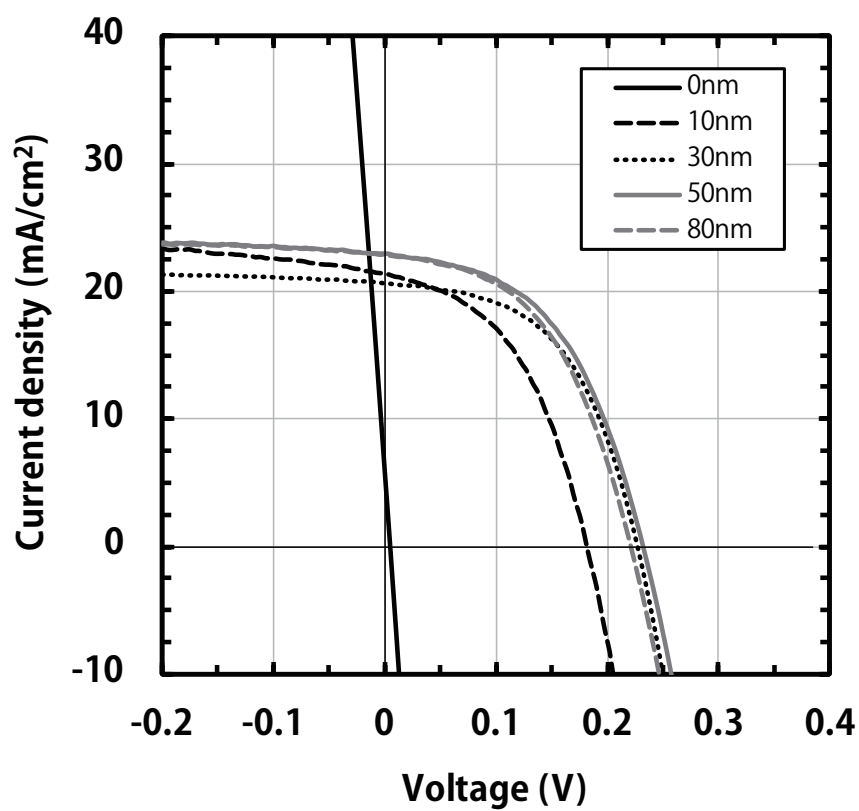


図 62 50 nm の ZnO 膜を堆積した SnS 太陽電池の J-V 特性

表 12 ZnO 膜を持たない構造の SnS 太陽電池の電池特性

CdS 膜厚	0 nm	10 nm	30 nm	50 nm	80 nm
J_{SC} (mA/cm ²)	7.5	11.7	19.6	22.5	22.3
V_{OC} (V)	0.016	0.118	0.154	0.163	0.151
FF	0.305	0.314	0.365	0.350	0.357
Eff.(%)	0.04	0.43	1.10	1.29	1.20
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.593	0.879	0.880	0.946	0.847
R_{Sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	3.1	16.0	23.0	27.0	33.5
J_0	-	2.36×10^{-4}	2.74×10^{-4}	6.95×10^{-4}	9.17×10^{-4}
n	-	1.55	1.57	1.99	1.98

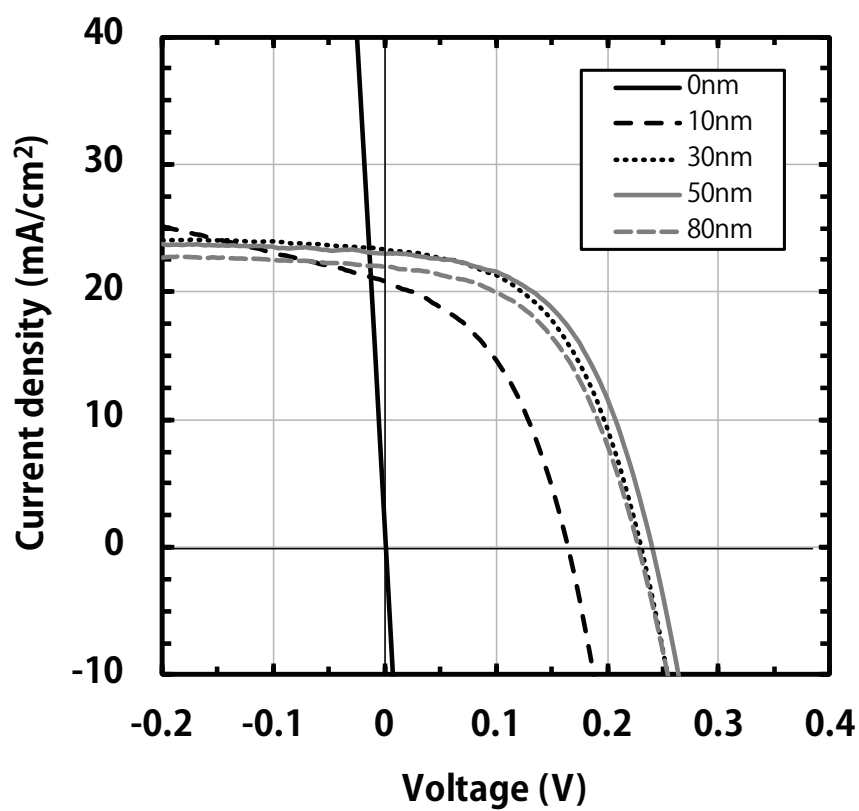


図 63 100 nm の ZnO 膜を堆積した SnS 太陽電池の J-V 特性

表 13 50 nm の ZnO 膜を堆積した SnS 太陽電池の電池特性

CdS 膜厚	0 nm	10 nm	30 nm	50 nm	80 nm
J_{SC} (mA/cm ²)	4.6	21.4	20.7	23.0	22.8
V_{OC} (V)	0.004	0.181	0.226	0.232	0.22
FF	0.250	0.461	0.526	0.493	0.491
Eff.(%)	-	1.79	2.46	2.63	2.46
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.488	0.556	0.463	0.728	0.682
R_{Sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1.0	125.7	531.2	330.0	441.7
J_0	-	3.75×10^{-4}	1.52×10^{-4}	2.21×10^{-4}	3.17×10^{-4}
n	-	1.76	1.79	1.94	2.00

表 14 100 nm の ZnO 膜を堆積した SnS 太陽電池の電池特性

CdS 膜厚	0 nm	10 nm	30 nm	50 nm	80 nm
J_{SC} (mA/cm ²)	0.0	20.8	23.3	23.0	22.0
V_{OC} (V)	0.000	0.163	0.229	0.238	0.226
FF	0.434	0.499	0.520	0.498	
Eff.(%)	-	1.47	2.66	2.85	2.48
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.768	0.480	0.591	0.670	0.866
R_{Sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.8	52.0	690.0	478.0	702.0
J_0	-	4.87×10^{-4}	2.71×10^{-4}	1.54×10^{-4}	2.01×10^{-4}
n	-	1.76	2	1.86	1.88

ZnO 膜を持たない構造の SnS 太陽電池の J-V 特性と太陽電池パラメータが CdS 膜厚に対してどのように変化したか、図 61 および表 12 にて示した。同様に、ZnO 膜の厚みが 50 nm の場合を図 62 および表 13 に、ZnO 膜の厚みが 100 nm の場合を図 63 および表 14 に示した。

ZnO 膜を持たない構造の SnS 太陽電池では、CdS 膜の厚みを増すと共に J_{SC} 、 V_{OC} 、FF らの太陽電池特性が改善したものの、 R_{Sh} で $300 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と ZnO 膜のある構造の SnS 太陽電池と比較すると低い値となった。

これに対し、ZnO 膜が 50 nm の構造では、CdS 膜を持たない構造の SnS 太陽電池こそ短絡したものの、CdS 膜が 10 nm 以上あれば R_{Sh} は改善し、CdS 膜 30 nm では R_{Sh} が $758 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 V_{OC} は 0.226 V に改善した。ZnO 膜の厚みが 100 nm の場合、傾向は ZnO 膜が 50 nm の場合と似ており、CdS 膜を持たない構造の SnS 太陽電池は短絡した。CdS 膜厚 10 nm の構造にて R_{Sh} が改善し、今回の作製条件の中では、CdS 膜厚 30 nm 以上の構造にて R_{Sh} 、 V_{OC} 共に高い水準となった。また、CdS 膜厚 30 nm 以上の構造では、CdS 膜厚の増加と共に J_{SC} が下がる結果となった。今回、 J_{SC} 、 V_{OC} 、FF の高い 100 nm の ZnO 膜、50 nm の CdS 膜を持つ構造にて変換効率 2.9% を達成した。

本章での検討結果より、SnS 太陽電池の短絡を防ぐには、CdS 膜と ZnO 膜共に必要である事が分かった。また、CdS 膜の厚みの制御により、300~520 nm にて SnS 光吸収層まで到達する光の量に変化し、それに伴い、 J_{SC} の値も変化する事を計算と実デバイスより確認する事が出来た。SnS 太陽電池の短絡を抑えるために CdS 膜と ZnO 膜の両方が必要であった事より、SnS 膜の表面および結晶の隙間等に CdS 膜を堆積させる必要性と、透明電極と Mo 膜が導通しないよう、ZnO 膜により光電子の漏れを防ぐ必要がある事が改めて分かった。

5.5 ZnO 膜および CdS 膜の厚みの影響のまとめ

本節では、本章にて行った CdS 膜と ZnO 膜の厚みを変化させた際の SnS 太陽電池の評価結果の成果について述べる。今回の検討により、次の事が分かった。

1) 短絡電流密度 (J_{SC}) について

事前に AZO 膜と ZnO 膜と CdS 膜と SnS 膜の光吸収係数より計算した結果によれば、ZnO 膜および CdS 膜の厚みを変えることで、SnS 膜まで到達するフォトン数が増え、 J_{SC} が増加することが分かり、特に CdS 膜にてより高い J_{SC} 改善効果が見込まれることが分かった。実際に SnS 太陽電池を作製すると、CdS 膜と ZnO 膜の厚みが薄いと短絡し、SnS 太陽電池から光電流が取り出せないため、膜厚が一定の J_{SC} を得るには 30 nm 以上の CdS 膜を堆積するか、CdS 膜厚 10 nm 以上かつ ZnO 膜厚 50 nm 以上が必要である事が判明した。CdS 膜のみ、ZnO 膜のみのそれぞれの構造と比較すると、CdS 膜と ZnO 膜の両方を持つ構造の方が J_{SC} は高い結果が得られた。このため、一定の J_{SC} を得るには ZnO 膜と CdS 膜の両方が必要である事が分かった。

2) 開放電圧 (V_{OC}) について

CdS 膜のみの構造の SnS 太陽電池の V_{OC} が 0.15 V 付近であるのに対し、50 nm 以上の ZnO 膜を有する SnS 太陽電池の V_{OC} は 0.225 V 近辺となった事からも、 V_{OC} を改善するのに ZnO 膜は有効である事が判明した。 J_{SC} と同様、CdS 膜のみ、ZnO 膜のみのそれぞれの構造と比較すると、CdS 膜と ZnO 膜の両方を持つ構造の方が高い V_{OC} が得られた。このため、 V_{OC} についても、一定の値を達成するには ZnO 膜と CdS 膜の両方が必要である事が分かった。

3) 曲線因子 (FF) について

FF が 0.5 以上となる為に CdS 膜の厚みが 30 nm 以上、ZnO 膜の厚みが 50 nm 以上必要である事が分かった。FF についても、CdS 膜のみ、ZnO 膜のみのそれぞれの構造と比較すると、CdS 膜と ZnO 膜の両方を持つ構造の方が高い FF を達成した。この事からも、FF 改善には ZnO 膜と CdS 膜の両方が必要である事が分かった。

4) 変換効率について

CdS 膜のみの構造の SnS 太陽電池では、変換効率が 1% 強に留まっている。ZnO 膜のみの構造の SnS 太陽電池においても、変換効率がほとんど得られていない点から、変換効率の改善には他のパラメータと同様、CdS 膜と ZnO 膜の両方を有する SnS 太陽電池の構造にする必要がある事が分かった。また、CdS 膜と ZnO 膜の厚みを変えた際の変換効率の推移は V_{OC} の推移と形状がよく似ている事から、変換効率は V_{OC} の影響が強く出た事が分かった。今回作製した SnS 太陽電池では、膜厚 50 nm の ZnO 膜より膜厚 100 nm の ZnO 膜を導入した方が変換効率は改善し、ZnO 膜の厚み 100 nm、CdS 膜の厚み 50 nm にて変換効率 2.9% を達成した。

表 15 に CdS 膜の厚みおよび ZnO 膜の厚みが SnS 太陽電池の特性に与えた影響の一覧を示す。

表 15 CdS 膜と ZnO 膜の厚みを変えた際の SnS 太陽電池への影響

	CdS 膜	ZnO 膜
J_{SC}	CdS 膜のみだと 30 nm 以上必要 CdS 膜厚 50 nm→80 nm にて J_{SC} 微減 ZnO 膜と併用する際は 30 nm 以上必要	膜厚 50 nm と 100 nm で J_{SC} に大差なし
V_{OC}	CdS 膜のみでは V_{OC} を上げきれない	ZnO 膜は 50nm 以上必要 膜厚 50 nm より 100 nm にて V_{OC} が微増
FF	CdS 膜のみでは FF を上げきれない	ZnO 膜は 50 nm 以上必要 膜厚 50 nm より 100 nm にて FF が微増
Eff.	CdS 膜 30 nm 以上必要	ZnO 膜は 50 nm 以上必要 膜厚 50 nm より 100 nm にて Eff. が微増
R_S	影響は少ない	影響は少ない
R_{Sh}	CdS 膜のみでは R_{Sh} を上げきれない	ZnO 膜が無いと短絡 膜厚 50 nm より 100 nm にて R_{Sh} が増加
J_0	CdS 膜が厚いほど J_0 が高くなる傾向	ZnO 膜が厚いほど J_0 は小さくなる
n	CdS 膜が 30 nm 以上にて n 値も高くなる	ZnO 膜が無いと n 値が高くなる

参考文献

[5.1] IEC60904-3 Editon2.0 (2008)

第 6 章 結論

6.1 本論文のまとめ

本論文は、太陽電池の光吸収層に適した物性を持ち、毒性の強い元素および希少な元素を含まない硫化錫 (SnS) を太陽電池に応用した。

まず、SnS 膜の作製条件の検討として、成膜時の基板温度が SnS 膜の物性に与える影響について調べた。その結果、SnS 膜の物性は成長時の基板温度に敏感に依存する事が分かった。SnS 膜の成長温度を適切に設定する事で、結晶サイズの増大と結晶密度の向上、XRD 半値幅改善、異相の形成がない事、アーバックエネルギーの改善、結晶性の改善が見られた。また、電気特性も改善し、ホール移動度の増加とキャリア密度の低下が観察された。なお、組成については成長温度に依存せず、概ね S/Sn 比は 1.0 となった。バンドギャップについては 1.3 eV と 1.5 eV の 2 つの吸収端が観察され、光吸収係数は 1.3 eV 付近の光において $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ を示し、SnS 膜が太陽電池の光吸収層として適した物性を持つ事を示した。

次に、SnS 膜の再蒸発を抑えつつ、より高品質な SnS 膜を形成させるため、 H_2S ガス雰囲気中での熱処理を行った。今回、最も高い 500°C にて熱処理を行ったところ、SnS 膜結晶も最も大きく成長した。また、組成の S/Sn 比は熱処理温度の上昇と共に緩やかに減少し、 500°C にて熱処理を行った膜で S/Sn = 0.95 であった。一方で、 Sn_2S_3 、 SnS_2 らの異相も観察され、キャリア密度の極端な増加とホール移動度の低下が起こり、アーバックエネルギー値の増加など結晶性の悪化も確認された。これらの異相中には Na が多く含まれ、基板である SLG より不純物が拡散した事が考えられる。

最後に、SnS 太陽電池の高効率化を図り、CdS 膜と ZnO 膜の厚みを変えた際の太陽電池への影響を計算と実際に作製したデバイスにより評価した。内部量子効率 (IQE) については、事前の結果によれば、ZnO 膜および CdS 膜の厚みを変えることで、SnS 膜まで到達する光子数が増え、 J_{SC} が増加することが分かり、特に CdS 膜にてより高い J_{SC} 改善効果が見込まれる事が分かった。実際に SnS 太陽電池を作製すると、CdS 膜と ZnO 膜の厚みが薄いと短絡し、SnS 太陽電池から光電流が取り出せないため、 J_{SC} 、 V_{OC} 、FF、 R_{Sh} らは低い値となった。CdS 膜のみの構造および ZnO 膜のみの構造の SnS 太陽電池では電池特性が短絡気味となり、 J_{SC} 、 V_{OC} 、FF、 R_{Sh} らのパラメータを改善するためには、CdS 膜と ZnO 膜の両方を有する SnS 太陽電池の構造にする必要がある事が分かった。また、CdS 膜と ZnO 膜の厚みを変えた際の変換効率の推移は V_{OC} の推移と形状がよく似ている事から、変換効率は V_{OC} の影響が強く出た事が分かった。本研究にて作製した SnS 太陽電池において ZnO 膜の厚み 100 nm、CdS 膜の厚み 50 nm の構造の下、変換効率 2.9% を達成した。

6.2 今後解決すべき課題

今後の展開として、まず、開放電圧と曲線因子向上のため、SnS 膜と ZnO:A 膜、ZnO 膜、CdS 膜らの伝導帯不連続量を適切化する検討として、(Zn,Mg)O 膜、(Zn,Cd)S 膜の導入が必要であると考えられる。次に、短絡電流密度向上のため、Mo 電極側から CdS 膜側へゆくにつれ光吸収層の真空準位が大きくなるよう、SnS 膜に加えて SnSe 膜と GeS 膜等によるグレーテッドバンド構造の採用の検討が必要であると考えられる。

謝辞

本研究および本論文に取り組むにあたり、終始懇切丁寧にご鞭撻を賜り、主査としてもご指導頂きました立命館大学理工学部電気電子工学科 峯元 高志 教授に謹んで感謝の意を表します。本論文の副査としてご指導頂きました立命館大学理工学部電気電子工学科 田口 耕造 教授、立命館大学理工学部電気電子工学科 荒木 努 教授、甲南大学理工学部機能分子化学科 池田 茂 教授にこの場を借りて御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、適切なご指導、ご助言をいただきました立命館大学理工学部電気電子工学科 高倉 秀行 特任教授、青柳 健大 研究員、廣庭 大輔 研究員、Jakapan Chantana 研究員、唐 澤国 研究員に深く感謝いたします。

SnS 研究チームとして共に日々の研究活動を行い、度々私の未熟な思いつきに協力していただきました石西 弘和氏、小谷 侑士氏、末永 大地氏、小野寺 拓也氏、後藤 友孝氏にならびに歴代太陽光発電研究室の皆様に深く御礼申し上げます。

そして、最後になりましたが、このような素晴らしい環境下にて、これまでならびにこれからも、私の目標への追及を快諾していただきました妻と両親、兄弟へのお礼を記させていただきます。甚だ身勝手ではありますが、今後の私自身の活躍をもって皆様へのお礼とさせていただきます。

本研究の一部は公益財団法人 村田学術振興財団による平成 24 年度 研究助成 (自然科学) の元で行われました。

2017 年 11 月末日

河野 悠

発表論文

Yu Kawano, Jakapan Chantana and Takashi Minemoto, "Impact of growth temperature on the properties of SnS film prepared by thermal evaporation and its photovoltaic performance", Current Applied Physics 15 (2015) 897-901.

Yu Kawano, Yuto Kodani, Jakapan Chantana and Takashi Minemoto, "Effects of Na and secondary phases on physical properties of SnS thin film after sulfurization process", Japanese Journal of Applied Physics 55 (2016) 092301-1~092301-4.

国際会議での発表

Yu Kawano and Takashi Minemoto, “Effect of growth temperature of tin(II) sulfide thin films for solar cell absorber” , International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia 2012, BEXCO, Busan, Korea, Aug. 2012.

Yu Kawano and Takashi Minemoto, ”Effect of S/(S+O) ratio of $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ buffer layer for Tin(II) sulfide thin film solar cells”, 22nd International photovoltaic science and engineering conference, dragon hotel, Hangzhou, China, Nov. 2012.

Yu Kawano, Hirokazu Isonishi, Yuto Kodani, Daichi Suenaga and Takashi Minemoto, “Effect of Annealing Temperature of Tin(II) Sulfide Solar Cells with CdS Buffer Layers” , 23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference, taipei international convention center, Taipei, Taiwan, Oct. 2013.

Yu Kawano and Takashi Minemoto, “Tin(II) sulfide solar cells with optimized growth temperature of thin film absorbers” , Asia-Pacific Forum on Renewable Energy 2013, jaju grand hotel, Jeju, Korea, Nov. 2013.

国内会議での発表

河野悠, 峯元高志, “真空蒸着法による SnS 薄膜の作製と太陽電池への応用”, 第 59 回 応用物理学学会春季学術講演会, 早稲田大学, 東京, Mar. 2013.

河野悠, 峯元高志, ” SnS 薄膜を用いた薄膜太陽電池の作製”, 第 9 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 京都テルサ, 京都, May. 2013.

河野悠, 峯元高志, ” $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ バッファ層を用いた硫化スズ薄膜太陽電池の作製”, 第 73 回 応用物理学学会学術講演会, 愛媛大学, 愛媛, Sep, 2012.

河野悠, 峯元高志, “SnS 薄膜太陽電池における光吸収層とバッファ層の検討”, 第 60 回 応用物理学春季学術講演会, 神奈川工科大学, 神奈川, Mar. 2013.

河野悠, 峯元高志, ” 熱処理が CdS/SnS 太陽電池に与える影響について”, 第 61 回 応用物理学学会春季学術講演会, 青山学院大学, 神奈川, Mar.2014.

河野悠, 小谷侑人, 末永大地, 石西弘和, 呉斌, 峯元高志, “蒸着法にて作製した SnS 光吸収層の高品質化に向けた検討”, 第 11 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 宮崎観光ホテル, 宮崎, Jul. 2014.

受賞

第 33 回（2012 年秋季）応用物理学会 講演奨励賞 受賞, Mar. 2013.

河野悠, 峯元高志, ” $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ バッファ層を用いた硫化スズ薄膜太陽電池の作製”, 第 73 回 応用物理学会学術講演会, 愛媛大学, 愛媛, Sep, 2012. による