

整理番号	H28-J-122	報告者氏名	柳 博
------	-----------	-------	-----

研究課題名 低コスト・低環境負荷 SnS 高効率太陽電池の実証研究

<代表研究者> 機関名： 山梨大学 職名： 教授 氏名： 柳 博

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

■ n 型 SnS 単結晶の育成

n 型伝導を示す Cl 添加 SnS 単結晶の育成を、Cl 源でもある SnCl₂ をフラックスに用いる手法で行った。フラックスに SnCl₂ を用いることで異種元素の混入を防ぐことができ、より純度の高い単結晶を得ることができると考えられる。実際の実験では、フラックス兼 Cl 源の SnCl₂ と SnS の混合比を変えることで Cl 添加量の制御を試みたが、単結晶中に含まれる塩素量は約 0.15 at.% とほぼ一定値を保った。得られた試料が単結晶であることの確認は、単結晶 X 線回折法とラウエ法により行った。得られた板状結晶に垂直に X 線を入射することで得られたラウエ写真には明瞭なスポットが観察され、このスポット位置は bc 面のラウエ写真のシミュレーション像と一致した。単結晶 X 線回折法より得られた格子定数はこれまでの報告値と一致した。得られた板状結晶の Hall 効果測定を行ったところ、Hall 係数はマイナスで n 型 SnS 単結晶が得られたことが分かった。キャリア濃度は約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で縮退しており、室温での移動度は約 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

■ p 型 SnS 薄膜の製膜

不純物を添加しない p 型 SnS 薄膜を、近接昇華法により製膜を行った。基板と原料を 500℃ から 700℃ の範囲で加熱し製膜を行った。原料基板間距離は約 2mm、雰囲気は真空 (~15 Pa) で行った。基板には MgO、SrTiO₃ 単結晶や石英ガラス基板を用いた。当初の予想に反し、単結晶基板を用いた場合は板状結晶が基板表面に対して垂直に立ったような表面形態を有する薄膜が得られた。一方、石英ガラス基板を用いた場合は基板面に平行に板状結晶が成長したような表面形態を有する薄膜が得られた。石英ガラス基板でも熔融石英ガラス基板を用いた場合と合成石英ガラス基板を用いた場合で粒径の違いが認められた。これは表面にある OH の量に関係しており、雰囲気中の水蒸気圧を制御することで粒径制御ができることを見出すことにつながった。粒径の増大と共に移動度は増大し、最大約 $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達した。キャリア濃度は粒径に寄らずほぼ一定であり、約 10^{18} cm^{-3} であった。最後に n 型単結晶上に p 型薄膜の製膜を試みたが、現時点では p 型の連続薄膜が得られておらず、pn 特性を評価できる試料の実現には至らなかった。

＜研究発表（口頭、ポスター、誌上別）＞

■ 口頭発表

1. 井口 雄喜, 井上 和俊, 柳 博
「n 型 SnS 単結晶の育成とその電気特性」(7a-S21-4),
第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡 (2017 年 9 月 7 日).

■ ポスター発表

1. Yuki Iguchi, Taiki Sugiyama, and Hiroshi Yanagi
“Electrical properties of SnS films deposited by close spaced sublimation method”(3pP12)
The 10th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-10), Tokyo, Japan (3 July 2017).
 2. Kazutoshi Inoue, Yuki Iguchi, Hiroshi Yanagi
“Single crystal growth of Cl doped n-type SnS by flux method”(3pP14)
The 10th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-10), Tokyo, Japan (3 July 2017).
 3. Yuki Iguchi, Taiki Sugiyama and Hiroshi Yanagi
“ELECTRICAL PROPERTIES OF SnS FILMS DEPOSITTED ON SEVERAL SUBSTRATES BY CSS METHOD”(P29)
The 6th International Seminar on Green Energy Conversion, Koumi, Nagano, Japan (13 September 2017).
 4. 井口雄喜, 井上和俊, 柳博
「フラックス法による n 型バルク SnS 単結晶の作製」(1PE11),
日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム (2017 年 9 月 19 日).
- 原著論文
1. Yuki Iguchi, Taiki Sugiyama, Kazutoshi Inoue, and Hiroshi Yanagi
The relationship between carrier concentration and Cl concentration in n-type SnS
(in preparation)

<研究の目的、経過、結果、考察 (5000 字程度、中間報告は 2000 字程度) >

■ 研究の目的

SnS は「非毒性の元素から構成」され、「高い変換効率実現に最適なバンドギャップ(E_g)」と「高い吸収係数(α)」を有し、「高いホール移動度を有し高い電子移動度が期待される」ことから太陽電池材料として有望視されている。しかし SnS は不純物を添加しなくても Sn 欠陥が容易に生成するため p 型伝導を示す半導体である。仮に SnS ホモ接合で太陽電池を作製した際、SnS のバンドギャップから期待される最大の変換効率は 25%以上であるにもかかわらず n 型 SnS が 2015 年まで実現しなかったため、n 層に ZnS や CdS をもちいたヘテロ接合太陽電池が作製されてきた。この場合、変換効率の報告値が低いだけでなく、期待される理論効率自体が大幅に下がってしまう。従って、SnS の物性を生かした高効率太陽電池を実現するためにはホモ接合太陽電池の作製が不可欠である。しかし長らく信頼性のある n 型が実現していなかった。これに対して我々は、SnS に Cl を添加することにより n 型 SnS を実現した。[Hiroshi Yanagi, Yuki Iguchi, Taiki Sugiyama, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono, *Appl. Phys. Express*, **9**, 051201 (2016)] この成果により SnS ホモ接合による高効率太陽電池実現に向けた道が開けた。信頼性のある n 型 SnS の報告例として $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$ がある。[F.-Y. Ran, Z. Xiao, H. Hiramatsu, H. Hosono, and T. Kamiya, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 072106 (2014).] $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$ は $x > 0.2$ で再現性良く n 型伝導を示す。しかし、典型的な毒元素である Pb を 20%も含んでしまうと SnS の「非毒性元素からのみ構成される」という長所を打ち消してしまう。これに対して我々が見出した Cl 添加 SnS の場合、わずか数%程度の添加量で n 型伝導を示す、これに加えて Cl 源である SnCl_2 は食品添加物に使われたこともある安全な物質である。以上のことを踏まえ本研究では、SnS ホモ接合太陽電池実現の要素技術となる①「フラックス法による n 型 SnS 単結晶の育成」と ②「近接昇華法による p 型 SnS 薄膜の作製」を実現し、pn ホモ接合太陽電池作製の要素技術を確立し、SnS ホモ接合太陽電池の実現を目指す。

■ 実験方法

➤ Cl 添加 n 型 SnS 単結晶の育成

不純物の混入を防ぐ目的で、 SnCl_2 を自己フラックスとして用いたフラックス法により Cl 添加 SnS 単結晶の育成を試みた。原料の Sn 金属 (99.999%)、S 粉末 (99.999%)、 SnCl_2 粉末 (99.9%) は窒素雰囲気グローブボックス内で秤量・混合した後、石英ガラス管中に真空封入した。この際溶質である SnS のモル濃度を 5 mol% から 30 mol% の範囲で変化させて実験を行った。室温での石英ガラス管内の真空度は約 4 Pa であった。その後、12 時間かけて 520°C まで加熱し、24 時間保持することで SnS を焼成した。その後、240°C までの冷却時間を 3 時間から 72 時間の間で変化させて実験を行った。240°C まで冷却した後、12 時間で室温まで下げた。フラックスである SnCl_2 はエタノールに溶けるため、得られた試料をエタノールで洗浄し、その後アセトンで洗浄することで試料を得た。

➤ 近接昇華法による p 型 SnS 薄膜の作製

SnS は Sn 欠陥が容易にできるため、積極的な不純物添加を行わなくても p 型伝導を示す。そこで近接昇華法による製膜に用いる原料粉には不純物を添加していない SnS を用いた。SnS 粉末は上記と同様に、窒素雰囲気中のグローブボックス内で原料である Sn 金属と S を粉砕・混合した後、石英ガラス管中に真空封入し 520°C で 12 時間焼成させることで得た。

得られた粉末はカーボン製台座中の穴の中に表面が均質になるように入れ、その上に基板を原料粉が入った穴に蓋をする形で設置した。この際の原料粉と基板との間の距離は約 2 mm になるようにした。その後、このカーボン製台座を真空中に排気できる赤外線加熱電気炉内に設置した。基板には MgO (100) 単結晶、 SrTiO_3 (100) 単結晶、熔融石英ガラス、合成

石英ガラスを用いた。基板サイズは $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 1\text{ mm}$ である。電気炉内を 15 Pa まで真空排気し炉内温度を上げることで原料粉を昇華させ基板上に堆積させることで製膜を行った。製膜時の電気炉温度は 500°C から 700°C の範囲で実験を行った。

➤ 評価方法

フラックス法により作製した試料はラウエ法と単結晶 X 線回折法により構造を解析した。試料組成は波長分散型 EPMA により評価した。伝導型は Hall 効果測定により行った。Hall 効果測定は 50 K から 300 K の温度範囲で行った。また、電気伝導度測定を 140 K から 300 K の温度範囲で行った。薄膜試料の表面形態は SEM による観察した。

■ 実験結果と考察

➤ Cl 添加 n 型 SnS 単結晶の育成と評価

今回の実験で得られた試料は全て板状結晶であった。 520°C から 240°C までの冷却時間を 36 時間に固定し、 SnCl_2 フラックスに対する溶質である SnS の量を増やせずに従い得られる結晶のサイズが大きくなり、 $16.7\text{ mol}\%$ で最大の結晶 ($2 \times 5\text{ mm}^2$ 程度) が得られた。この溶質濃度で 240°C までの冷却時間を 3 時間から 72 時間まで変化させたところ、 24 時間までは徐々に結晶サイズが大きくなり、 36 時間で結晶は大きくなるとともに長方形になり、 72 時間にかけて結晶は縦横比をほぼ保ちつつ徐々に成長した。 72 時間で結晶のサイズは $2.5 \times 5.5\text{ mm}^2$ 程度であった。以上の結果より、徐冷時間は 36 時間が最適と考え以後の実験の試料は徐冷時間を 36 時間で作製した。

結晶の構造を決定するために、板状結晶に垂直に X 線を入射して背面ラウエ写真を得た。得られた写真には明瞭なスポットが認められ、このスポット位置は bc 面のラウエ写真のシミュレーション像と一致した。単結晶 X 線回折法より得られた格子定数はこれまでの報告値と一致した。SnS の結晶構造は bc 面内方向に広がった層が a 軸方向に積層した斜方晶である。ラウエ写真とシミュレーションの結果から板状の面が bc 面である考えられる。単結晶 X 線回折による構造解析の結果、得られた結晶構造パラメーター ($a = 11.182\text{ nm}$, $b = 3.9717\text{ nm}$, $c = 4.3155\text{ nm}$) は既報の SnS の値 ($a = 11.1800\text{ nm}$, $b = 3.9820\text{ nm}$, $c = 4.3290\text{ nm}$) [D. Bucchia, and J. C. Maurin. *Acta Cryst.*, **B37**, 1903-1905 (1981).] と良く一致していた。以上の結果より、得られた試料は単結晶であることが確認された。また、得られた板状結晶は容易に劈開する。この劈開前後の面を EPMA により組成分析したところ、劈開前は明らかにキンク部分に Cl の析出が認められ、その濃度は最大 $1.7\text{ at.}\%$ 程度であったが、劈開後の Cl は面内に均質に分布しており、その Cl 濃度は $0.15\text{ at.}\%$ であることが明らかとなった。以上の結果より、Cl 添加 SnS 単結晶がフラックス法で育成でき、Cl の添加による格子定数の有意な変化は認められないことが明らかとなった。格子定数の有意な変化が認められないことは、不純物を添加しない p 型 SnS との間で pn ホモ接合作製する際に転位が入る可能性が少ないことを意味しており、n 型 SnS 実現のための添加物としての Cl は、pn ホモ接合作製に適した添加物であることが明らかとなった。

板状結晶の面内方向の Hall 測定を、van der Pauw 法により行った。室温で得られたホール係数は $-23\text{ cm}^3/\text{C}$ と負の値であり、得られた単結晶は n 型伝導を示すことが明らかとなった。室温でのキャリア濃度は $\sim 1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ であり、温度依存性の測定結果からキャリアは縮退していることが明らかとなった。室温での面内方向の移動度は約 $100\text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。 2 端子法で面直方向の電気伝導度を測定したところ、面内方向に比べ約 5 桁低かった。接触抵抗の問題まで考慮出来ていないため正確なことは更なる研究が求められるが、試料中のキャリア濃度は一定であることを考えると、面直方向の移動度は面内方向に比べ桁で低いことが示唆されたといえると考えている。

以前に報告した Cl 添加多結晶のバルク SnS においては 0.5 at.% で n 型化し、その時のキャリア濃度は $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、Cl 添加量が 1.8 at.% 以上でキャリア濃度は $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となった。[Hiroshi Yanagi, Yuki Iguchi, Taiki Sugiyama, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono, *Appl. Phys. Express*, **9**, 051201 (2016)] キャリア濃度 $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の多結晶試料は今回の単結晶試料と同様にキャリアは縮退していた。キャリアの散乱機構を調べたところ、多結晶試料ではイオン化不純物散乱が支配的であったが、同じ温度範囲において今回作製した単結晶試料では格子散乱の方が支配的であった。これは、単結晶と多結晶のキャリア生成効率の違いから来ているものと考えられる。約 10^{18} cm^{-3} の試料を得るために必要な Cl 添加量は単結晶試料では 0.15 at.% であったのに対し、多結晶試料では 1.8 at.% と単結晶試料の 12 倍であったためである。単結晶試料も低温域においてはイオン化不純物散乱に近い傾向を示した。

➤ 近接昇華法により製膜された p 型 SnS 薄膜の評価

X 線回折測定の結果、近接昇華法で得られた薄膜は、基板の種類により多少の配向の変化は認められたが、いずれの場合も多結晶薄膜であった。520°C 以下の低温で製膜した場合、膜中に異相として SnS_2 が認められたが、高温で製膜することで単相膜を得ることができた。

SEM 観察の結果、 $\text{MgO}(100)$ 単結晶基板や $\text{SrTiO}_3(100)$ 単結晶基板を用いた場合は大きさが 1 から 2 μm 程度の板状結晶が基板面に対して垂直に立ったような表面形態を有することが明らかとなった。この表面の凹凸は SrTiO_3 単結晶基板に対し MgO 単結晶基板の方が大きく見受けられた。一方、石英ガラス基板を用いた場合、基板面に平行な板状結晶が成長したような表面形態を有する薄膜が得られた。石英ガラス基板でも熔融石英ガラス基板を用いた場合と合成石英ガラス基板を用いた場合で粒径の違いが認められ、熔融石英ガラスを用いた場合は 12 μm 程度、合成石英ガラス基板を用いた場合は 18 μm 程度であった。当初は基板内部に含まれている OH 基が加熱時に基板から離脱し、この影響で粒径の変化が現れると考えた。しかし IR 測定の結果、基板中の OH 基ではなく、基板表面の OH 基のみが変化していることが明らかとなった。そこで熔融石英ガラスを用いた製膜時に水蒸気を導入すると粒径が 12 μm 程度から 14 μm 程度まで増大した。以上のことより、雰囲気中の水蒸気圧を制御することで粒径制御ができることを見した。

室温での Hall 測定を van der Pauw 法により行った結果、粒径の増大と共に移動度は増大し、 MgO や SrTiO_3 単結晶基板上の薄膜の移動度が 0.2~0.3 cm^2/Vs であったのに対し、熔融石英ガラス基板上の薄膜では 5 cm^2/Vs であり、合成石英ガラス基板上では最大値の 20 cm^2/Vs が得られた。先程行った水蒸気を導入して製膜した熔融石英ガラス基板上の薄膜の移動度は 10 cm^2/Vs であり、粒径は 15% しか増加していないにもかかわらず移動度は 2 倍となった。ここまで得られた移動度を粒径に対してプロットしたところほぼ直線上にのることから、高移動度を得るためには粒径の増大が重要であり、その為には製膜時の水蒸気圧の制御が有効であることが明らかとなった。ここで得られた結果は、p 型 SnS のキャリア散乱因子が主に粒界散乱であるとの報告とも一致する。[F.-Y. Ran, Z. Xiao, H. Hiramatsu, H. Hosono, and T. Kamiya, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 072106 (2014).] 一方キャリア濃度は基板や粒径に寄らずほぼ一定であり、 $3\sim 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。

最後にフラックス法により育成した板状の n 型 SnS 単結晶上に p 型 SnS 薄膜の製膜を近接昇華法により試みた。本研究課題終了時点までには n 型 SnS 単結晶上に p 型 SnS は島状に成長し、p 型 SnS の連続薄膜は得られていない。近接昇華法の製膜時間は数分と短いですが SnS 原料側は昇華する温度になっているため、低温側の n 型単結晶も温度の影響を受け表面が平坦でなくなっている可能性もある。それにより、島状成長になっていると現時点では考えている。従って、製膜時の SnS 単結晶基板の温度を下げつつ基板上に堆積する p 型 SnS の横方向の膜成長を促していくことが今後の課題であると考えている。