



報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所

## 不純物ドーピングによる硫化スズ薄膜の n 型化に成功

～有害元素を含まない実用的な薄膜太陽電池の実現に期待～

### 【発表のポイント】

- 次世代ソーラーパネルの実用化に貢献する n 型伝導性<sup>注1</sup>の硫化スズ薄膜の作製に成功
- プラズマ化した硫黄<sup>注2</sup>を供給しながら塩素ドーピング<sup>注3</sup>した硫化スズ薄膜を作製することで n 型化に成功
- pn ホモ接合<sup>注4</sup>による硫化スズ薄膜太陽電池の高効率化に大きな期待

### 【概要】

硫化スズは、毒性のある元素を含まず、地球上に豊富に存在する元素のみから構成されることから、環境適応型の太陽電池材料として、次世代ソーラーパネルへの応用が期待されています。ただし高効率な発電のためには、p 型伝導性と n 型伝導性をもつ硫化スズを作り分け、それらを組み合わせた pn ホモ接合を作る必要があります。しかし、通常の方法で作製された硫化スズ薄膜は p 型伝導性をもっており、n 型化が難しいことが障壁となっていました。東北大学 多元物質科学研究所の鈴木一誓助教、川西咲子助教らのグループは、有害元素を含まない実用的な硫化スズ薄膜太陽電池の作製に不可欠な、n 型伝導性の硫化スズ薄膜の作製に世界で初めて成功しました。

研究グループは、硫化スズ薄膜の n 型化を阻害する格子欠陥<sup>注5</sup>を低減する新しいプロセスを開発し、塩素ドーピングによって硫化スズ薄膜を n 型化することに成功しました。この技術によって、実用的な pn ホモ接合の硫化スズ薄膜太陽電池への道が拓かれました。

本研究成果は、2021年12月9日に Physical Review Materials 誌に掲載されました。

### 【問い合わせ先】

(研究に関すること)  
東北大学多元物質科学研究所  
助教 鈴木一誓(すずき いっせい)  
電話: 022-217-5215  
E-mail: issei.suzuki@tohoku.ac.jp  
助教 川西 咲子(かわにし さきこ)  
電話: 022-217-5155  
E-mail: s-kawa@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)  
東北大学多元物質科学研究所  
広報情報室  
電話: 022-217-5198  
E-mail: press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

## 【研究の背景】

2015年に国連にて採択されたSDGs（持続可能な開発目標）では、クリーンなエネルギーの普及がその一つとして掲げられています。その実現のためには、レアメタルや有害元素を含むCIGS系太陽電池やCdTe太陽電池などに替わる、次世代ソーラーパネルの開発が不可欠です。

硫化スズは、毒性のある元素を含まず、地球上に豊富に存在する元素のみから構成されることから、環境適応型の太陽電池材料として、次世代ソーラーパネルへの応用が期待されています。高効率な発電のためには、p型伝導性とn型伝導性をもつ硫化スズを作り分け、それらを組み合わせたpnホモ接合を作ることが必要となります。しかし、通常の方法で作製された硫化スズ薄膜はp型伝導性をもっています。硫化スズ薄膜がn型化された例は、有害元素を含む硫化鉛との混晶半導体<sup>注6</sup>を除くとこれまでありませんでした。したがって、過去20年にわたって、p型層に硫化スズ薄膜を、n型層に硫化カドミウム等の他の半導体の薄膜を用いたpnヘテロ接合太陽電池が研究されてきましたが、変換効率は5%程度で停滞しており、実用レベルには及んでいません。実用的な薄膜太陽電池に応用可能なn型伝導性の硫化スズ薄膜が存在しないことが、pnホモ接合の形成による高効率化への道を閉ざしていました。

## 【研究の内容】

硫化スズは、塩素ドーピングをすることでn型伝導性を示すことが焼結体や単結晶<sup>注7</sup>にて報告されています。しかし、薄膜太陽電池に必要な硫化スズ薄膜については、n型化に成功した例がこれまでありませんでした。硫化スズの構成元素である硫黄は、もう一つの構成元素であるスズよりも蒸発しやすい性質を持っています。研究グループは、これまでの硫化スズ薄膜の作製方法では、薄膜を作製する際に一部の硫黄が薄膜中にとりこまれずに蒸発してしまい、欠損した硫黄に起因した格子欠陥が塩素ドーピングした硫化スズ薄膜のn型化を阻害しているという仮説を立てました。そこで、塩素ドーピングした硫化スズ薄膜を作製する際にプラズマ化した硫黄を供給することで、硫黄の欠損を低減する新たなプロセスを開発しました（図1）。これにより、不純物ドーピングによって硫化スズ薄膜をn型化することに世界で初めて成功しました（図2）。得られたn型硫化スズ薄膜は、約 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の高いキャリア密度<sup>注8</sup>を有しており、 $10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ 台の高い電気伝導度を示します。ドーピングする塩素の濃度を変えることで、電気伝導度を制御することが可能であり、太陽電池に適した物性の薄膜を作製することができます。

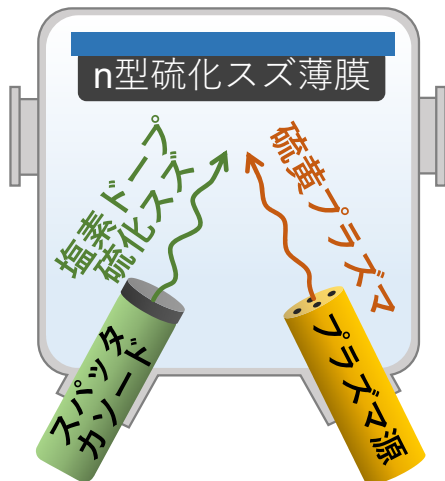


図1 n型硫化スズ薄膜の作製に用いた新しい技術の模式図。プラズマ化した硫黄を供給しながら塩素ドープ硫化スズ薄膜を作製することで、n型伝導性をもつ硫化スズ薄膜が得られた。



図2 世界で初めて作製に成功した有害元素を含まないn型伝導性の硫化スズ薄膜。

### 【今後の展望】

硫化スズ太陽電池は pn ヘテロ接合による太陽電池の試作と改良が繰り返されてきましたが、その発電効率は 5%で留まっており、実用化への目処が立っていません。本研究で確立した n 型硫化スズ薄膜を作製する新しいプロセスは、硫化スズ薄膜太陽電池において過去 20 年続いてきた pn ヘテロ接合での研究を pn ホモ接合という新たなフェーズへ転換する画期的な成果です。

安全で豊富な元素のみから構成されるという高い魅力をもつ硫化スズは、学界・産業界からの注目度が高い材料です。本成果によって実用的な硫化スズ薄膜太陽電池への道が拓かれたことで、硫化スズに関連した研究が活発化し、変換効率が飛躍的に向上することが期待されます。

本研究グループにおいても、本プロセスによって得られた n 型硫化スズ薄膜を用いたホモ接合太陽電池の作製を進めています。SDGs の達成期限である 2030 年までの実用化を目指して、その高効率化に取り組んでいきます。

本研究は JSPS 科研費 (18KK0133、19H02430)、村田学術振興財団、および「物質・デバイス領域共同研究拠点」における「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」の共同研究プログラムの助成を受けたものです。

### 【論文情報】

タイトル：N-Type Electrical Conduction in SnS Thin Films (n型伝導性のSnS薄膜)

著者：Issei Suzuki, Sakiko Kawanishi, Sage R. Bauers, Andriy Zakutayev, Zexin Lin, Satoshi Tsukuda, Hiroyuki Shibata, Minseok Kim, Hiroshi Yanagi and Takahisa Omata

掲載誌：Physical Review Materials (材料科学の専門誌)

DOI：10.1103/PhysRevMaterials.5.125405

### 【研究チーム】

|                            |   |
|----------------------------|---|
| 東北大学多元物質科学研究所              | 鈴木一誓 助教、川西咲子 助教、<br>林澤鑫、佃諭志 講師<br>柴田浩幸 教授、小俣孝久 教授 |
| 米・国立再生可能エネルギー研究所<br>(NREL) | Sage R. Bauers 博士<br>Andriy Zakutayev 博士          |
| 山梨大学大学院総合研究部               | Kim Minseok 博士<br>柳博 教授                           |

### 【用語説明】

#### 注1. n型伝導性

半導体には、電荷を運ぶキャリアが電子であるn型伝導性をもつものと、ホールであるp型伝導性をもつものがある。それぞれを、n型半導体やp型半導体とも呼ぶ。

#### 注2. プラズマ化した硫黄

プラズマとは、固体・液体・気体に次ぐ、物質の状態である。気体分子にエネルギーを加えると、原子から電子が離れ、活性化したプラズマ状態となる。本研究では、気体の硫黄に高周波電場を印加してプラズマ化することで、薄膜中に取り込まれやすいようにしている。

#### 注3. 塩素ドーピング

半導体には、不純物を添加（ドーピング）することで電気的特性が制御できるという性質がある。一般的にp型伝導性をもつ硫化スズは、ハロゲン元素（塩素や臭素）をドーピングすることでn型伝導性を示すようになることが焼結体や単結晶では報告されていたが、薄膜では成功した例がなかった。

注4. pnホモ接合

n型伝導性とp型伝導性を示す同一の半導体材料による接合。異種の半導体材料のpn接合のことを、pnヘテロ接合と言う。

注5. 格子欠陥

原子が規則正しく並んだ結晶において、その配列を乱す要素のこと。硫化スズでは、硫黄とスズが規則正しく並んでいるが、例えば硫黄が欠損すると配列が乱れてしまう。

注6. 混晶半導体

二種類以上の半導体が混合し均一な結晶となったもの。硫化スズと硫化鉛の混晶半導体は、n型伝導性を有することが知られている。

注7. 焼結体や単結晶

焼結体は粉末を融点以下の温度で焼き固めたものであり、例えば陶磁器などもこれに該当する。単結晶は、ひとつの結晶からなる塊であり、例えば宝石のダイヤモンドなどもこれに該当する。硫化スズの焼結体や単結晶は大面積化することが難しく、実用化の観点からは薄膜で太陽電池を作製することが必要となる。

注8. キャリア密度

単位体積あたりの電荷を担うキャリアの個数。n型の硫化スズにおいては、単位体積あたりの自由電子の数に相当する。材料の電気伝導度はキャリア密度に比例する。