

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
山梨大学 大学院総合研究部	特任助教	原 康祐

研究テーマ

低温連続成膜プロセスを用いたSnS/BaSi<sub>2</sub>太陽電池の開発

研究報告

### 1. 研究の背景と目的

太陽電池を基盤電源の一つとし温室効果ガス排出を大きく削減するためには、資源豊富な材料で安価かつ高効率な新規太陽電池を創出することが不可欠である。しかし、現在実用化されている太陽電池のうち、結晶Si太陽電池は低い光吸収係数のために高コストなバルク結晶が必要であり、薄膜太陽電池はIn、Se、Cd、Teなどの希少元素が必要という課題がある。SnS半導体とBaSi<sub>2</sub>半導体は、太陽電池応用に適した物性を有するとともに、資源豊富な元素から成るため、次世代太陽電池の構成材料として期待できる。しかし、SnSやBaSi<sub>2</sub>を主な光吸収層として用いた太陽電池の発電効率は、未だ5%未満に留まっている。この要因の一つは、SnS(3.6 eV)とBaSi<sub>2</sub>(3.3 eV)の電子親和力が低く、既存の太陽電池構造ではバンドアラインメントが不適切であることである。そこで、本研究では、p型SnSとn型BaSi<sub>2</sub>のヘテロ接合という新しい太陽電池構造を提案し、その実現を目指した。SnSとBaSi<sub>2</sub>の電子親和力が同程度であるため、pnホモ接合同様のバンドアラインメントが期待でき、理論上、24%を超える高効率太陽電池の実現が可能である。

ただし、SnS/BaSi<sub>2</sub>ヘテロ接合の作製には課題がある。SnSの適正成膜温度は300℃以下と低く、BaSi<sub>2</sub>の適正成膜温度500℃以上と大きな差がある。また、BaSi<sub>2</sub>は高真空中でも高温では残留ガスにより表面酸化が起こるため、500℃以上でBaSi<sub>2</sub>を成膜した後に300℃未満でSnSの成膜を行っては、界面に酸化層が形成されヘテロ接合が作製できない。そこで、本研究では、300℃以下の低温で連続してBaSi<sub>2</sub>とSnSを成膜した後に、アニールによって結晶化を行う新しいプロセスについて調査を行った。この新しい積層構造作成プロセスによりSnS/BaSi<sub>2</sub>ヘテロ接合構造を実現し、p-SnS/n-BaSi<sub>2</sub>ヘテロ接合太陽電池を実現することが目的である。

### 2. 研究成果および考察

図1(a)に、BaSi<sub>2</sub>とSnSをそれぞれの成膜に適切な温度で、Si基板上に成膜した試料の断面観察画像を示す。SnSとBaSi<sub>2</sub>の膜形成が確認できるが、SnS層はポーラスであることが分かる。SnS層のポーラス化はSnS太陽電池において発電効率を下げる要因として知られている。また、オージェ電子分光(AES)により決定した元素濃度プロファイル(c)から、SnS/BaSi<sub>2</sub>界面において、酸素濃度が顕著に高くなっていることが分かる。これは、650℃でのBaSi<sub>2</sub>成膜後に250℃まで下げる間に、真空中残留ガスにより酸化が起こったためと考えられる。

一方、図1(b)には、BaSi<sub>2</sub>とSnSを150℃で低温連続成膜し、その後400℃で10 minアニールした試料の断面観察画像である。SnS層が緻密であることが確認できる。このように、400℃で10 minのポストアニールが、SnS層の緻密化に効果的であることが分かった。これは、SnS/BaSi<sub>2</sub>太陽電池だけではなく、他のSnSベース太陽電池の高効率化にもつながる知見である。また、AESによる深さ方向元素濃度プロファイルより、SnS/BaSi<sub>2</sub>界面の酸素濃度は低く、期待通りに酸化を抑制できることが分かった。以上より、低温連続成膜とポストアニールにより、緻密なSnS/BaSi<sub>2</sub>ヘテロ接合の形成に成功した。

しかしながら、元素濃度プロファイルを詳しく見ると、BaとSの相互拡散が起こっていることが確認できる。これは、SnSとBaSi<sub>2</sub>の化学反応によりBaSが生成したためと考えられる。この結果として、SnSからSnが遊離し、表面に析出している。この界面での相互拡散の抑制には、さらなるプロセス条件の最適化が必要である。

低温連続成膜とポストアニールで作製したSnS/BaSi<sub>2</sub>ヘテロ接合にITO透明導電膜とAl電極を成膜し、太陽電池特性を調査した。10 mm × 10 mmの試料は面内不均一性のために整流性が確認できなかったが、均一な2 mm × 3 mmの領域を切り出して測定すると、整流性を示した。図2に、室温で測定した電流密度 - 電圧特性の光照射の有無による比較を示す。光照射により曲線が上方にシフトしており、発電が確認できる。しかしながら、その発電効率は  $2 \times 10^{-5} \%$  と非常に低い値である。この要因として

は、SnS/BaSi<sub>2</sub>ヘテロ接合界面での相互拡散が考えられる。BaSi<sub>2</sub>は化学量論組成から組成比がずれるとキャリア密度が増大することが知られている。よって、相互拡散によりBaSi<sub>2</sub>層からBaが抜けた結果、界面近傍でSi過剰となりキャリア密度が増大した可能性がある。これは、BaSi<sub>2</sub>中の空乏層幅が狭くなり、キャリアの収集可能距離が短くなることにつながる。したがって、SnS/BaSi<sub>2</sub>太陽電池の高効率化には、界面での相互拡散の抑制が不可欠と考えられる。

以上により、低温連続成膜とポストアニールにより、緻密なSnS/BaSi<sub>2</sub>ヘテロ接合の形成に成功するとともに、初めてSnS/BaSi<sub>2</sub>ヘテロ接合による発電を実現した。しかし、発電効率は低いため、今後、界面での相互拡散の抑制などの改善が必要である。

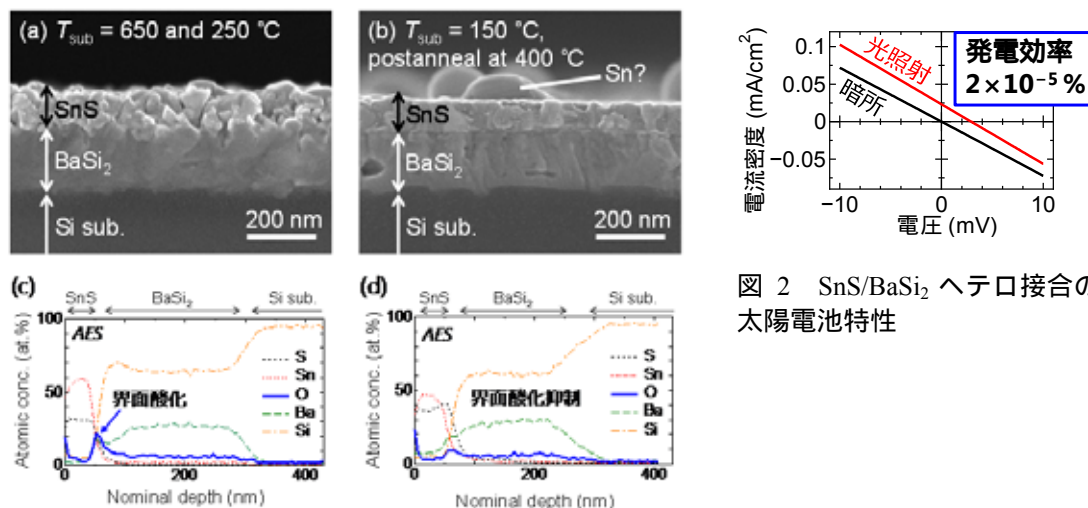


図 1 SnS/BaSi<sub>2</sub> 積層構造の走査型電子顕微鏡像とオージェ電子分光により解析した深さ方向元素濃度プロファイル

図 2 SnS/BaSi<sub>2</sub> ヘテロ接合の太陽電池特性

### 3. 将来展望

本研究により初めてSnS/BaSi<sub>2</sub>ヘテロ接合による発電を観測することができたが、その効率(2×10<sup>-5</sup>%)は、理論上期待される値(> 24%)と比べると非常に低い。本研究で調べた範囲ではSnS/BaSi<sub>2</sub>界面での相互拡散が避けられず、それが低い発電効率の最大の要因と考えられる。しかし、今後、成膜条件とポストアニール条件の最適化や、あえて極薄酸化層を界面に形成するなどの手法により、相互拡散を抑制できる可能性がある。これにより、発電効率の上昇が期待できる。また、基板をSiに代えて安価なガラスなどとするすることで、作製コストの低下も見込める。以上により、安価で高効率な太陽電池の実現が期待できる。

### 4. 研究発表

#### 【学術論文】

1. Kosuke O. Hara, Keisuke Arimoto, Junji Yamanaka, and Kiyokazu Nakagawa, Fabrication of SnS/BaSi<sub>2</sub> heterojunction by thermal evaporation for solar cell applications, *Japanese Journal of Applied Physics* **58**, SBBF01 (2019).

#### 【学会発表】

1. Kosuke O. Hara, Keisuke Arimoto, Junji Yamanaka, and Kiyokazu Nakagawa, "Formation of SnS/BaSi<sub>2</sub> Heterojunction by Sequential Thermal Evaporation toward Solar Cell Applications", 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2018), PS-6-05, Tokyo, Japan, September 9-13, 2018.
2. 原 康祐、有元 圭介、山中 淳二、中川 清和、"連続蒸着とポストアニールによる SnS/BaSi<sub>2</sub> ヘテロ接合の作製"、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、19p-436-4、2018 年 9 月 18-21 日。
3. 原 康祐、瀧澤 周平、有元 圭介、山中 淳二、中川 清和、"近接蒸着による BaSi<sub>2</sub> 薄膜作製"、第 66 回応用物理学会春季学術講演会"、11p-W834-5、東京、2019 年 3 月 9-12 日。
4. Kosuke O. Hara, Keisuke Arimoto, Junji Yamanaka, and Kiyokazu Nakagawa, "Elucidating the SnS/BaSi<sub>2</sub> Interface Reaction for SnS/BaSi<sub>2</sub> Heterojunction Solar Cells", 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2019), Singapore, June 23–28, 2019.