

## n 型 SnS の合成とその電気特性

### Synthesis and electrical properties of n-type bulk SnS

○井口 雄喜<sup>1</sup>、杉山 太樹<sup>1</sup>、柳 博<sup>1</sup>、Xiao Zewen<sup>2</sup>、神谷 利夫<sup>2</sup>、細野 秀雄<sup>2</sup>

(1. 山梨大学、2. 東京工業大学)

○Yuki Iguchi<sup>1</sup>, Taiki Sugiyama<sup>1</sup>, Hiroshi Yanagi<sup>1</sup>, Zewen Xiao<sup>2</sup>, Toshio Kamiya<sup>2</sup>, Hideo Hosono<sup>2</sup>

(1.University of Yamanashi, 2.Tokyo Institute of Technology.)

E-mail:hyanagi@yamanashi.ac.jp

非毒性で地球上に豊富な資源から成る次世代太陽電池材料候補として硫化第一錫(SnS)が注目されている。SnS は太陽光を最も効率よく利用できるバンドギャップ  $E_g \sim 1.3$  eV を持ち、既存の太陽電池材料である  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ , CdTe, GaAs 等と遜色ない吸収係数 ( $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) を持つ。[1] しかしながら、現在までに試作された SnS 太陽電池は最大でも変換効率 4.36% である。[2] これは n 型の SnS がごく最近までは存在せず、試作された SnS 太陽電池全てがヘテロ接合によるものであることに一因があると考えられ、更なる変換効率の向上のためには n 型 SnS を実現しホモ接合による太陽電池の作製が不可欠であると考えられる。これまでの n 型 SnS に関する研究は大きく 2 つのアプローチ方法によりなされてきた。1 つ目は価数の異なるカチオンを  $\text{Sn}^{2+}$  サイトに置換する方法で、主として Sb が利用されてきた。[3] しかし、Sb ドーピングを行ったものでは n 型伝導は確認されておらず、第一原理計算からは  $\text{Sb}^{3+}$  のドーピングでは n 型化はしないとされている。[4] 2 つ目は、等価原子である  $\text{Pb}^{2+}$  を  $\text{Sn}^{2+}$  サイトに置換する手法であり、n 型化が実現している。しかし、 $\text{Sn}^{2+}$  に比べ  $\text{Pb}^{2+}$  のイオン半径が大きく、格子定数が 2% 程変化してしまう。また、Pb は毒性元素のため、Pb の利用は SnS の利点を減少させてしまう。従って SnS 太陽電池の性能を最大限に引き出すためには、非毒性で、かつ格子定数の変化が小さい n 型の実現が重要である。

本研究では格子定数の変化が少なく、毒性のない n 型 SnS を、 $\text{S}^{2-}$  サイトに  $\text{Cl}^-$  を置換することで実現した。試料は真空にした石英管中で固相反応法により合成した。得られた粉末は放電プラズマ焼結法 (SPS) により高密度焼結体化し、各種の測定に用いた。

$\text{SnS}_{1-x}\text{Cl}_x$  ( $x = 0.01 \sim 0.05$ ) を合成したところ、X 線回折測定 (XRD) より単相の粉末試料が得られたことが明らかとなった。一方 SPS による焼結により、Fig.1. に示すように微量の Sn の析出が認められた。リートベルト解析の結果から、その析出量はいずれの試料においても 1% 未満であることが明らかとなった。また n 型伝導を示す異相は認められなかった (検出下限  $\sim 10^{-1}\%$ )。Cl<sup>-</sup> 添加による格子定数の変化は  $10^{-1}\%$  以下であった。この焼結体を用いて室温で電気測定を行った結果、 $x \geq 0.02$  の試料で Seebeck 係数、Hall 係数ともに負の値を示し Cl<sup>-</sup> 添加により n 型 SnS が実現したことが明らかとなった。典型的な室温での電気特性を Table I に示す。

#### REFERENCES

- [1] K. T. Ramakrishna, *et al.*, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **90**, (2006) 3041.  
 [2] P. Sinsermsuksakul, *et al.*, *Adv. Energy Mater* (2014) 1400496.  
 [3] P. Sinsermsuksakul, *et al.*, *Chem Matter.*, **24**, (2012) 4556.  
 [4] Z. Xiao, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, (2015) 152103.

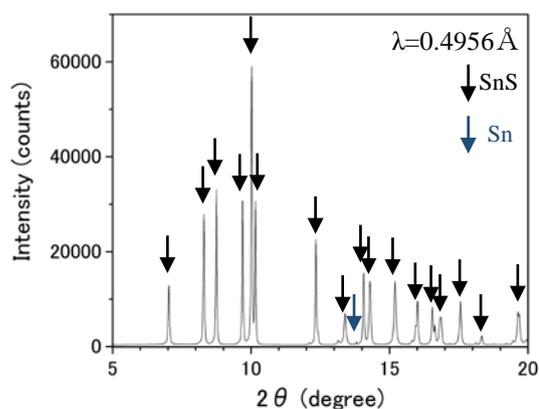


Fig.1 XRD pattern of  $\text{Cl}^-$  doped SnS ceramic disk. Black and dark blue arrows show SnS and Sn, respectively.

Table I. Electrical properties of a typical  $\text{Cl}^-$  doped SnS ceramic disk at room temperature.

|   |                      |
|---|----------------------|
| Conductivity ( $\text{S cm}^{-1}$ )                           | $4.3 \times 10^{-3}$ |
| Hall coefficient ( $\text{cm}^3 \text{ C}^{-1}$ )             | -160                 |
| Hall mobility ( $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) | 0.7                  |
| Carrier density ( $\text{cm}^{-3}$ )                          | $4 \times 10^{16}$   |
| Seebeck coefficient ( $\mu\text{V K}^{-1}$ )                  | -330                 |