

スパッタリング法による n 型 SnS 薄膜の作製

Fabrication of n-type SnS thin films by sputtering deposition

東北大¹, NREL², 山梨大³ °鈴木 一誓¹, 川西 咲子¹,Sage Bauers², Andriy Zakutayev², 柴田 浩幸¹, Minesok Kim³, 柳 博³, 小俣 孝久¹Tohoku Univ.¹, NREL², Univ. of Yamanashi³, °Issei Suzuki¹, Sakiko Kawanishi¹, Sage Bauers²,Andriy Zakutayev², Hiroyuki Shibata¹, Minesok Kim³, Hiroshi Yanagi³, Takahisa Omata¹

E-mail: issei.suzuki@tohoku.ac.jp

【緒言】硫化錫(II) (SnS) は、太陽電池に適したバンドギャップと高い光吸収能を有することから、次世代の薄膜太陽電池の光吸収体として期待される。SnS は Sn のアンチサイト (Sn_S) や Sn 空孔 (V_Sn) のアクセプター型欠陥が形成されやすく n 型化が難しい[1]。これまでの SnS 太陽電池は CdS 等の n 型半導体とのヘテロ接合が採用されてきたが、その変換効率は最高でも 4.4%に留まっている[2]。近年、ハロゲン (Cl や Br) ドープにより n 型の SnS 焼結体や単結晶が得られることが明らかとなり、ホモ接合による SnS 太陽電池の高効率化への道が拓かれた[3]。しかし、薄膜形態の n 型 SnS はこれまで報告がなく、ホモ接合素子の実現に向けて解決すべき課題として残されていた。本研究では、スパッタリング法による Cl ドープ SnS 薄膜の堆積を、硫黄プラズマの照射下で行うことでアクセプターとなる欠陥の生成を抑制し、n 型 SnS 薄膜の堆積に成功した。

【実験方法】220~340°Cに加熱した SiO_2 ガラス基板上にスパッタリング法によって Cl ドープ SnS 薄膜を堆積した。同時に硫黄蒸気への高周波の印加により生成した硫黄プラズマを薄膜の堆積部に照射した。得られた薄膜の電気伝導度、ホール係数、光吸収スペクトルを測定した。

【結果と考察】各温度で得られた SnS 薄膜はいずれも、硫黄プラズマを照射しない場合は p 型伝導体、した場合は n 型伝導体となった。Table 1 に一例として基板温度 286°C で作製した薄膜の電気的特性と Cl 濃度を示す。n 型および p 型薄膜のいずれもドナーである Cl を同程度含むことから、堆積部に反応性の高い硫黄プラズマを供給することで電子を補償する欠陥 (Sn_S や V_Sn) の生成が抑制され、n 型伝導性を発現したと推測される。Figure 1 に種々の基板温度で堆積した薄膜の光吸収スペクトルを示す。n 型伝導体となった薄膜では、1.3 eV 付近から始まる直接バンドギャップに起因する急峻な吸収のみが観察されたのに対し、p 型伝導体となった薄膜では、0.9~1.2 eV にブロードな吸収も観察された。このブロードな吸収は、バンドギャップ内に状態密度の大きな欠陥準位が存在することを示しており、硫黄プラズマの照射により欠陥の生成が抑制されたという上記の推察を支持している。

[1] J. Vidal et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2012[2] P. Sinsermsuksakul et al., *Adv. Energy Mater.* 2014[3] H. Yanagi et al., *APEX*, 2016 / Y. Iguchi et al. *Inorg. Chem.* 2018

Table 1. Conductivity (σ), Hall mobility (μ), carrier concentration (N) and Cl concentration (C_{Cl}) of the SnS thin films fabricated with and without S-plasma at a substrate temperature of 286 °C.

	p-type SnS w/o S-plasma	n-type SnS w/ S-plasma
σ / Scm^{-1}	9.3×10^{-5}	4.1×10^{-1}
$\mu / \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	1.8	0.82
N / cm^{-3}	3.2×10^{14}	3.1×10^{18}
$C_{\text{Cl}} / \text{cm}^{-3}$	4.6×10^{18}	3.7×10^{18}

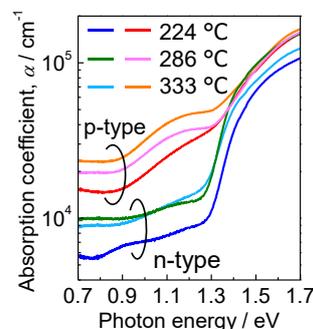


Figure 1. Absorption spectra of the n-type and p-type SnS thin films.