

安価で安全な太陽電池のキーマテリアル： n型硫化スズ薄膜

多元物質科学研究所
金属資源プロセス研究センター
助教 鈴木 一誓

2022年7月14日

本発表のポイント

安価で安全な太陽電池のキーマテリアル: n型硫化スズ薄膜
東北大学 多元物質科学研究所 鈴木一誓

太陽電池材料としてのSnSの優位性

- 光吸収が強いため、2~3 μm で十分に光吸収が可能(シリコン系太陽電池 ~500 μm)
 - 安全な元素からなり、CdTeのように有害元素(Cd)を含まない
 - 安価な元素からなり、Cu(In,Ga)Se₂やCdTeのように希少・高価元素(In,Ga,Te)を含まない
- SnS太陽電池の原料コストは、シリコン系の1/7、CdTeの1/2、CIGSの1/14。**

硫化スズ(SnS)の現状

- 安全で安価であり、薄膜太陽電池に適した光学特性のため、太陽電池として約20年間研究されてきた。
- 従来はp型SnS薄膜しか存在せず、n型CdS等とのヘテロ接合で研究されてきたが、変換効率は4-5%。
- **n型SnS薄膜があればホモ接合が実現でき、高効率化への道が拓かれる。**

n型SnS薄膜を作製するための技術的ソリューション

従来法: 蒸気圧の高い**硫黄Sの蒸発により生成する欠陥**によりSnS薄膜がn型化できなかった

本技術: 反応活性の高い**硫黄プラズマ**を成膜中に**薄膜の堆積部に照射**することで、**欠陥の生成を抑制し、n型SnS薄膜を製造する。**

⇒ 高効率なSnS太陽電池製造の基盤技術

太陽電池 = 再生可能エネルギーの中核

☐ 持続可能な開発目標(SDGs)

2015年国連サミットにて採択



気候変動を抑制するため
自然エネルギーの利用の促進

☐ 菅総理大臣 所信表明(2020/10/26)

- 2050年までに温室効果ガス排出を全体としてゼロ。
- 次世代型太陽電池が鍵となる。

太陽電池開発の目標

NEDO, PV challenges 他

2019年実績

13 円/ kWh(メガソーラー)

25-30円 / kWh(家庭用)



2030年目標

7 円/ kWh

参考)LNG火力 13.7 円/kWh

石油火力 30.6 円/kWh

現状の太陽電池の製造コスト低減と高効率化...限界が迫る

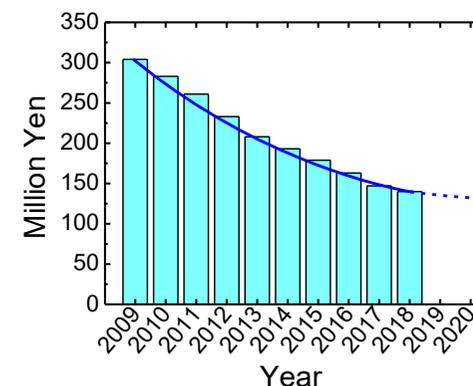
「新材料・新構造等の革新的技術」によるゲームチェンジの必要性大



- 超高効率を達成する新しい機構の太陽電池
- 低コスト材料・プロセスで製造可能な太陽電池

次世代太陽電池の開発が世界的な潮流
(誰もが Feasible な次世代エネルギーを探している状況)

5kW発電システムの導入設置費用



用いられている太陽電池

- **結晶シリコン系太陽電池** シェア: ~95%
シリコンの光吸収が弱く、300ミクロンほどの厚板が必要となる
- **化合物薄膜太陽電池** シェア: ~5%
光吸収の強い化合物を用いた太陽電池
光吸収層はたった2~3ミクロンで十分に太陽光を吸収できる

- ◆ 原料コストの安さ!
- ◆ 軽量で設置場所を選ばない!

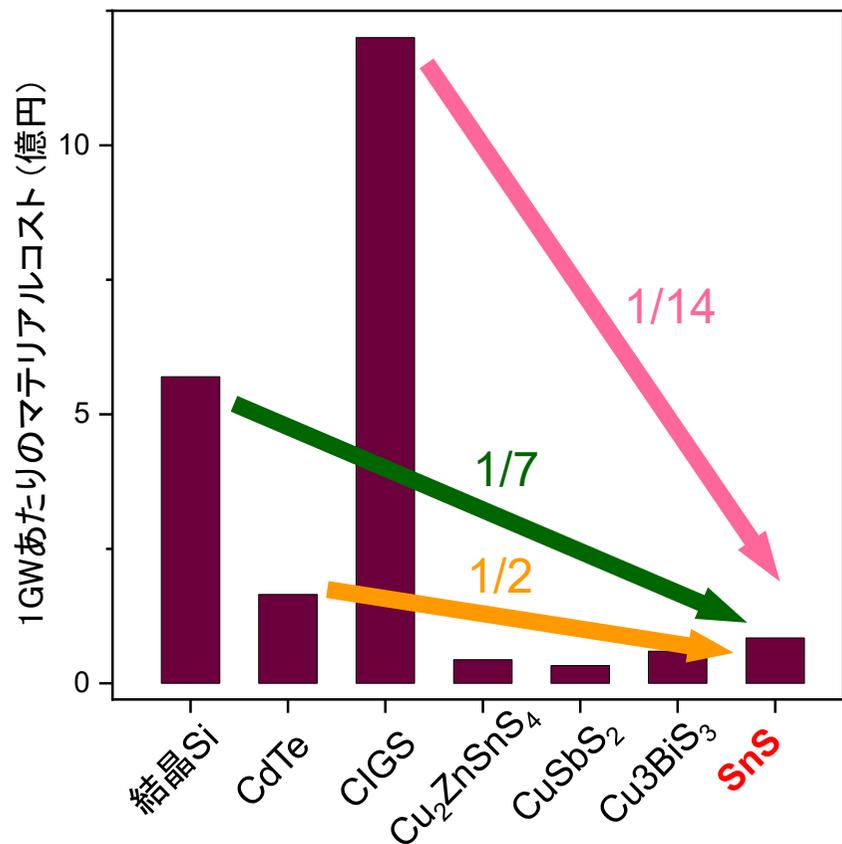


薄膜太陽電池の爆発的な普及には、安全で豊富な元素からなる新しい材料が必要

有名な代替材料

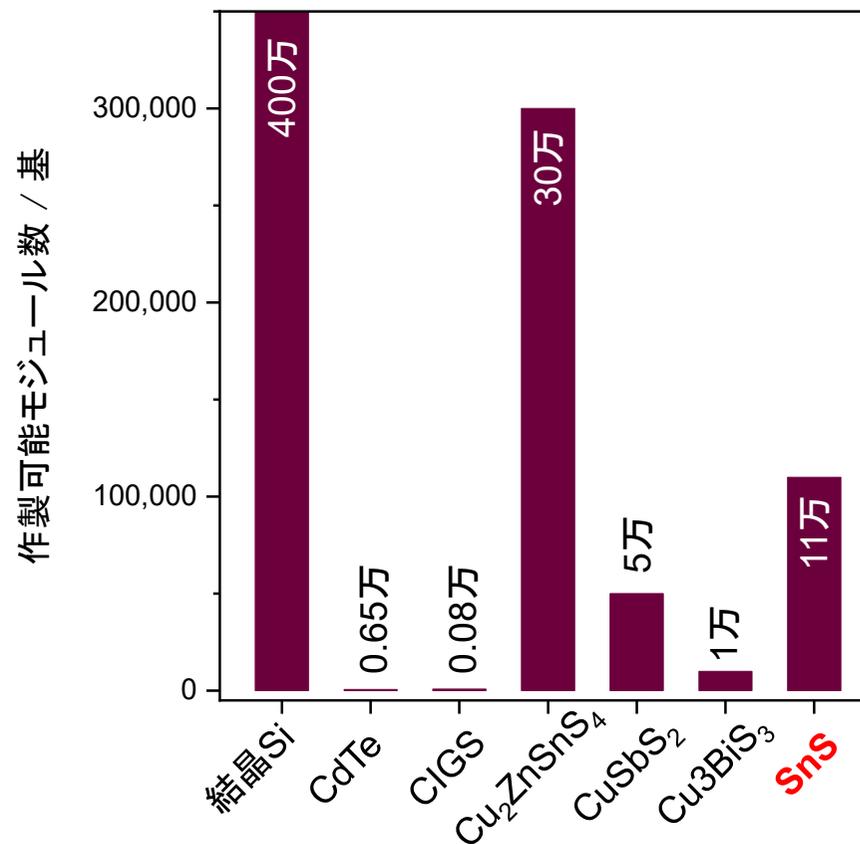
- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$... 変換効率~12% 組成制御が難しい
- 有機系(ペロブスカイト) ... 安定性・大面積化に不安あり Pbの毒性
- SnS ... 組成がシンプルで制御しやすい、安価で安全

変換効率20%を仮定した場合の
1 GWモジュールの材料コスト



T. J. Whittles, "Electronic Characterization of Earth - Abundant Sulfides for Solar Photovoltaics" 2018
 ※1ポンド=150円として計算

埋蔵量から試算した
作製可能な1 GWモジュール基数



T. J. Whittles, "Electronic Characterization of Earth - Abundant Sulfides for Solar Photovoltaics" 2018

SnSは原材料コスト、豊富な資源の観点から、新しい太陽電池材料の有望候補

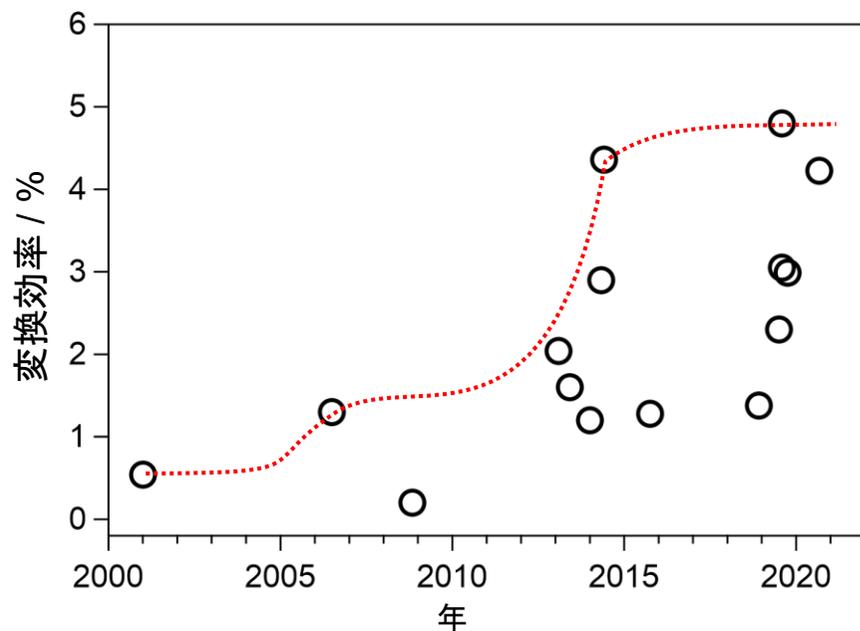
太陽電池材料としてのSnS

安価で安全な太陽電池のキーマテリアル: n型硫化スズ薄膜
東北大学 多元物質科学研究所 鈴木一誓

- SnSは基本的にp型伝導性しか示さず、**n型SnS薄膜は存在しなかった**
- SnS薄膜太陽電池は、異なる半導体の接合、ヘテロ接合が20年以上研究されてきた。
(例えばp型SnS薄膜/n型CdS薄膜接合)

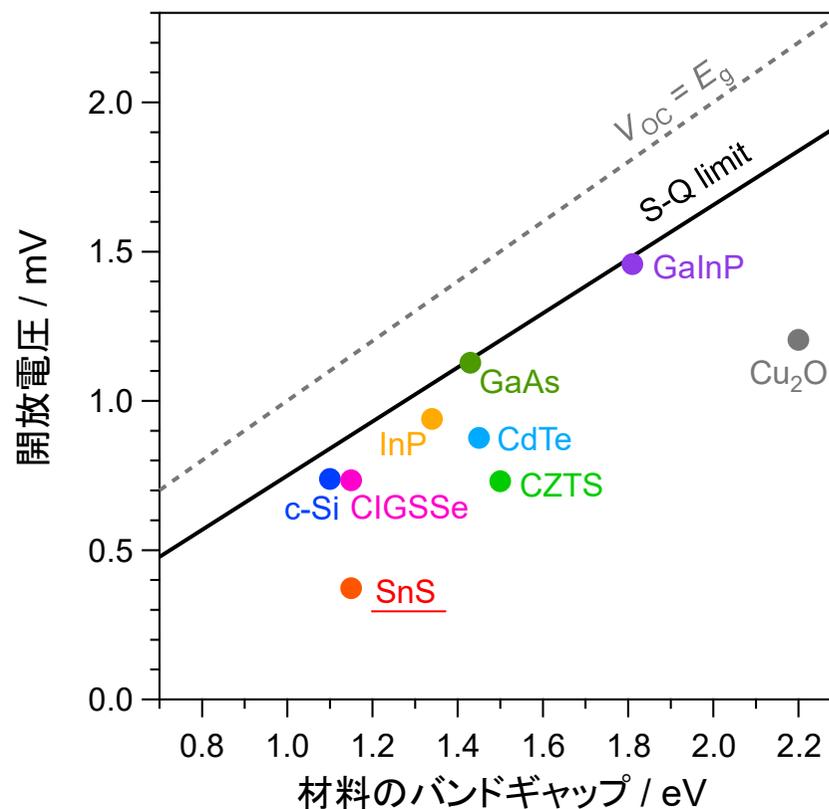


SnSヘテロ接合太陽電池の変換効率



**変換効率が4-5%で停滞して、
既に10年が経とうとしている**

バンドギャップと開放電圧の関係



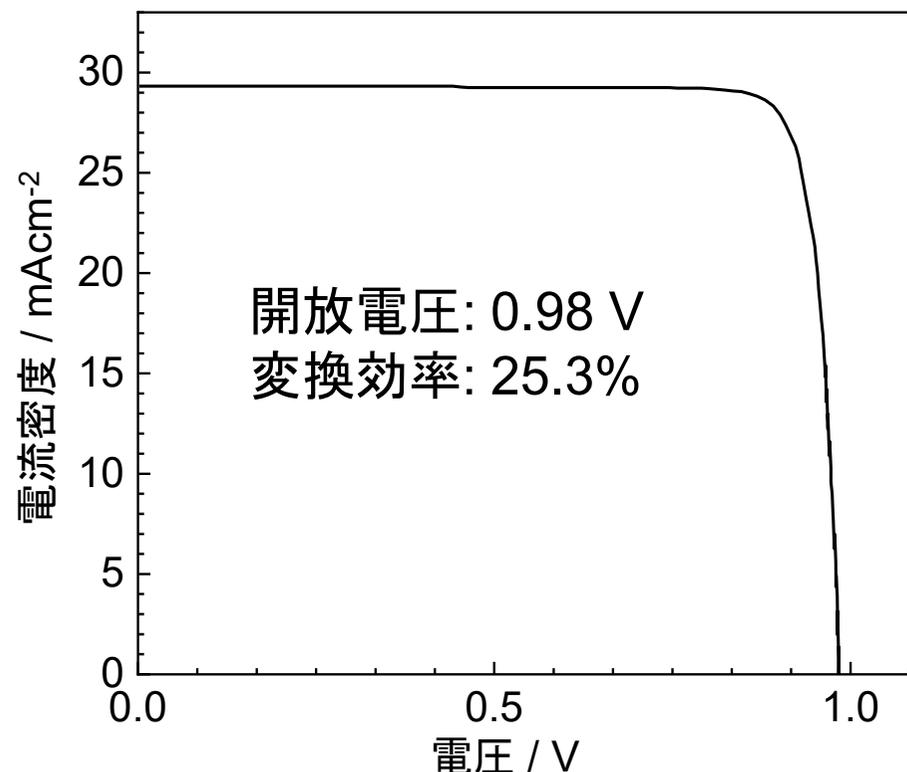
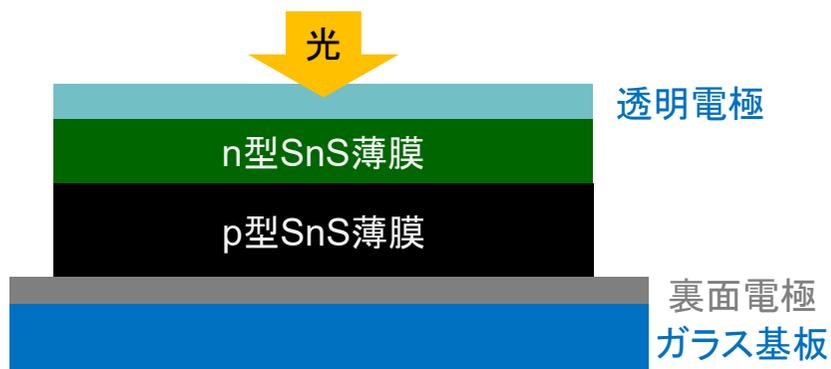
**開放電圧を向上するブレークスルーが必要
p型SnS薄膜とn型SnS薄膜のホモ接合**

- n型SnSとp型SnSを接合したホモ接合により、SnS太陽電池の開放電圧・変換効率が向上すると期待されている

補足資料①

S. Lin et al., "Numerical analysis of SnS homojunction solar cell" *Superlattice Microstruct.* 2016

SnSホモ接合太陽電池の特性をシミュレートした研究



SnSホモ接合により、開放電圧 0.98 V、変換効率 25.3%が実現できることが報告された

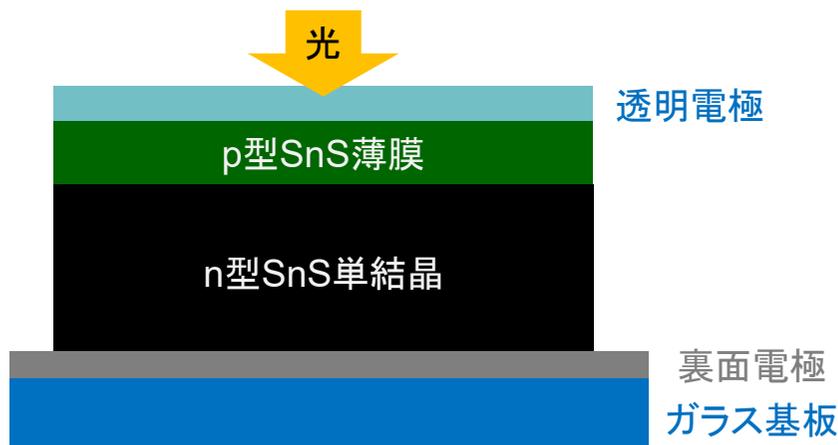
※ 従来のSnSの最高記録は、開放電圧 0.40 V、変換効率 4.8%

- n型SnSとp型SnSを接合したホモ接合により、SnS太陽電池の開放電圧・変換効率が向上すると期待されている

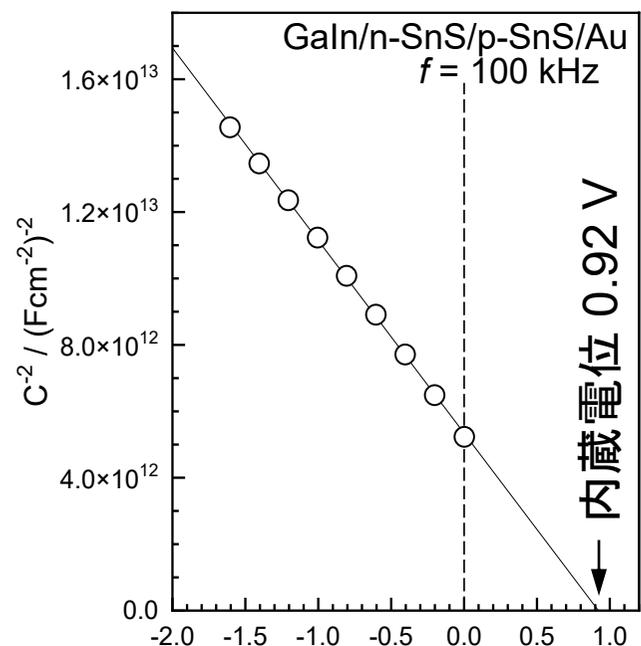
補足資料②

S. Kawanishi, I. Suzuki et al.,
“SnS Homo Junction Solar Cell with n-Type Single Crystal and p-Type Thin Film” *Solar RRL*, 2021

n型SnS単結晶を用いてホモ接合を作製し、
実験的に特性を評価した研究



界面のキャパシタンスー電圧測定



開放電圧 = 内蔵電位 - 0.2 V程度

SnSホモ接合は少なくとも0.7-0.8 Vの開放電圧が実現可能であることが実験的に示された

最近のn型SnSに関する研究

- 5年ほど前から、焼結体や単結晶ではn型SnSが報告されている

[1] Yanagi et al., APEX, 2016
[2] Yanagi et al., Inorg. Chem. 2018
[3] Kawanishi et al., Crystal Growth Des. 2020

2016～ n型 ハロゲン(Cl/Br)ドープ SnS

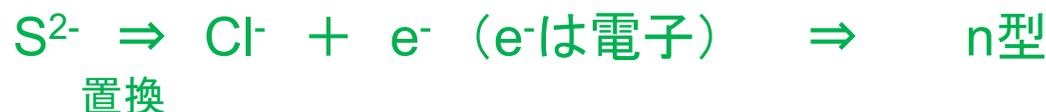
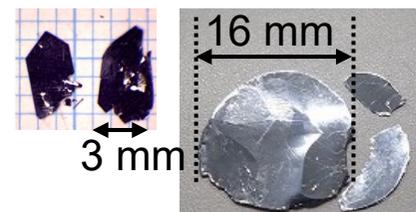
n型ペレット



柳先生(山梨大)^[2]

n型単結晶

柳先生(山梨大)^[3]
川西先生(東北大)^[4]



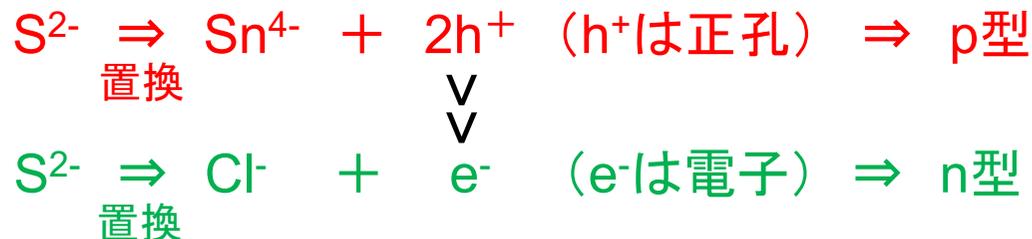
しかし、薄膜太陽電池の実用化に必要な n型SnS薄膜 は報告がなかった

n型SnS薄膜の作製が難しい理由

Sの蒸気圧がSnよりも極めて高いため、薄膜を作製する真空プロセスでは、S欠損したSnSができやすい。

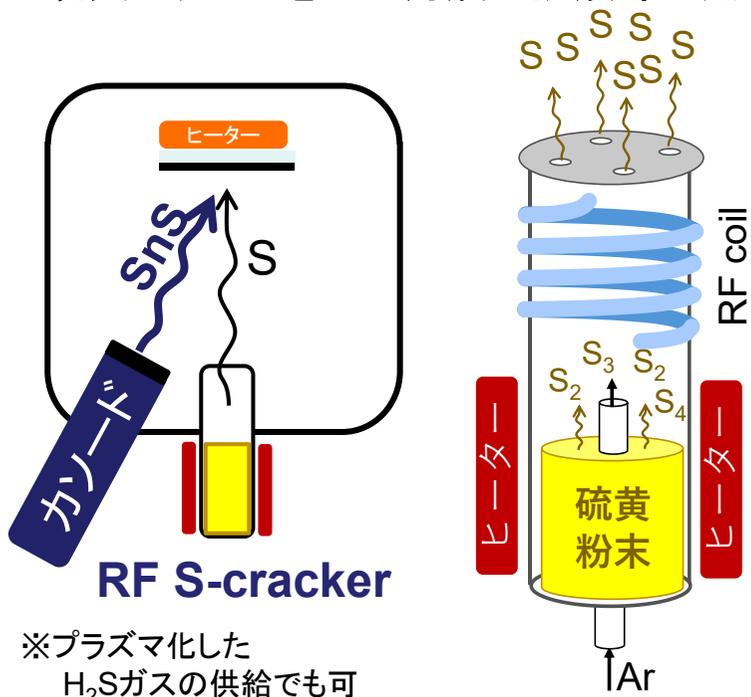
その場合、Sの占有すべき場所をSnが占有する欠陥が生成し、p型となる

蒸気圧 (@ 500 °C)
Sn: 1×10^{-6} Pa以下
S: 4×10^5 Pa



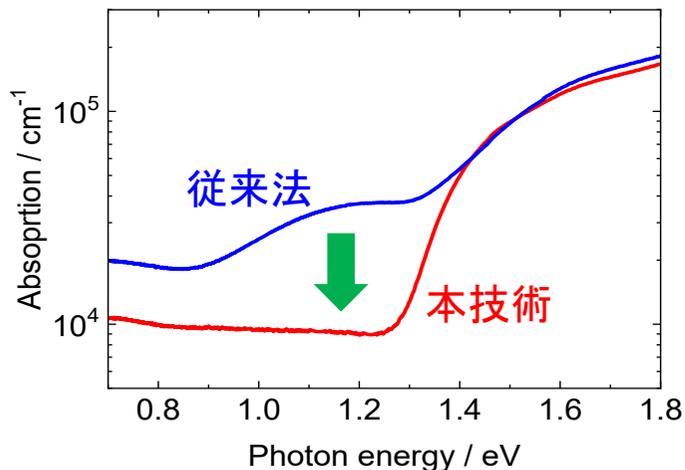
本技術 わずかに過剰な硫黄を供給しながらSnS薄膜を作製し、硫黄欠乏を抑制する
⇒ **n型化に成功!**

硫黄プラズマをSnS薄膜の成膜部に照射



※プラズマ化した
 H_2S ガスの供給でも可

cf.) 酸素ラジカル・窒素ラジカル源を用いた
GaNやZnOなどの半導体薄膜の成膜



**硫黄不足による欠陥の生成が抑制され
焼結体や単結晶の場合と同様にn型化した!**

本技術により得られたn型SnS薄膜

安価で安全な太陽電池のキーマテリアル: n型硫化スズ薄膜
東北大学 多元物質科学研究所 鈴木一誓



I. Suzuki, S. Kawanishi et al., "N -type electrical conduction in SnS thin films" Phys. Rev. Mater. 2021

	従来法 Sプラズマ無	本技術 Sプラズマ有
伝導性の型	P型	N型
S/Sn比 (EPMA)	1.079	1.085
伝導度 Scm^{-1}	1.8×10^{-4}	0.1
移動度 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	1.8	0.23
キャリア密度 cm^{-3}	6.1×10^{14}	2.6×10^{18}
Cl濃度	4.6×10^{18}	3.7×10^{18}



日経新聞本紙に掲載(2022.1.16)
※著作権保護のためぼかしを入れています

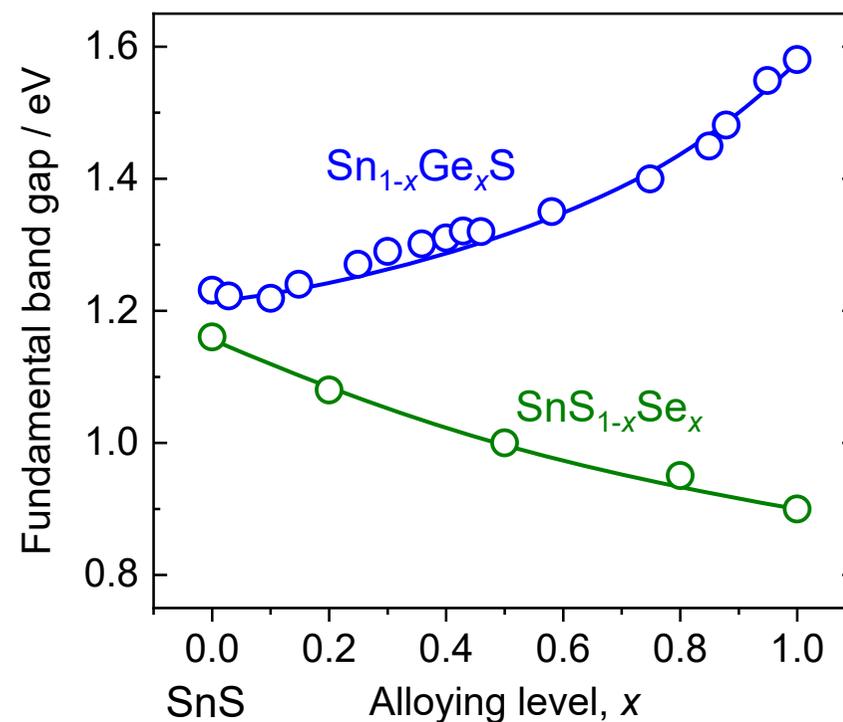
- 本技術で作製したn型薄膜は、**含まれるClの60-70%がキャリア電子を生成した。**すなわち、Cl濃度をコントロールすることで、キャリア密度の制御が可能である。

**高効率なSnSホモ接合薄膜太陽電池を実現するための基盤技術、
『N型伝導性のSnS薄膜の作製方法』を確立した**

➤ 安価で安全なSnSホモ接合薄膜太陽電池の光吸収体

➤ 赤外域でのフォトディテクター

GeSやSnSeと混晶化することでバンドギャップを制御可能。
 幅広い波長領域で応用可能なフォトディテクターとなりうる。



H.S. Im et al., RSC Adv. 4 (2014)

Y.-M. Han et al., J. Mater. Chem. A. (2015)

- 本技術(n型SnS薄膜)を用いたホモ接合太陽電池素子の作製は現在進行中である
- 適切な透明電極・裏面電極の調査・開発や、実用的なサイズの薄膜を高速で作製する技術の開発(現時点では1~5 cm角程度)が望ましい
- 多接合型(タンデム型)構造で25%を超える変換効率が期待されるが、そのためにはバンドギャップ制御のための混晶化技術を開発する必要がある

研究室における研究の短期目標:
SnSホモ接合太陽電池が有望な次世代太陽電池であることの実証

実用化に向けた観点の研究に興味ある企業様との協働を期待

- 大面積・高速成膜が可能なプロセスの開発
- 変換効率10%超えを目指す「作り込み技術」の確立
- 25%以上の超変換効率を狙った混晶化技術の開発

- 発明の名称 : n型SnS薄膜、光電変換素子、太陽光電池、n型SnS薄膜の製造方法、およびn型SnS薄膜の製造装置
- 出願番号 : 2020-108143,
PCT/JP2021/017400
- 出願人 : 東北大学、山梨大学
- 発明者 : 鈴木一誓、川西咲子、柳博

東北大学

産学連携機構 総合連携推進部

Website <https://www.rpip.tohoku.ac.jp/jp/>

TEL 022-795-5275

FAX 022-795-5286

E-mail souren@grp.tohoku.ac.jp