

氏名	ヤン カイ 楊 凱 YANG KAI
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博第 926 号
学位授与の日付	平成 26 年 3 月 23 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当 課程博士
学位論文題目	Fabrication of Thin Films of Semiconductor Alloys Containing Cu- and Fe-Sulfides by the Electrochemical Deposition Method (電気化学堆積法による Cu 及び Fe を含む硫化物混晶薄膜の 作製)
論文審査委員	主査 教授 市村正也 教授 曾我哲夫 准教授 Niraula Madan

論文内容の要旨

In this doctoral thesis, the electrochemical deposition (ECD) of p-type $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-x}\text{O}_x$ (CZTSO), FeS_xO_y thin films were studied. These films are environment- friendly and toxic free material, which are promising candidates as either transparent conduction film or solar cell.

We introduce a brief background on thin film, the different thin films deposition technique, explain the advantages of the ECD technique. The ECD techniques are classified according to the nature of applied bias, and the cyclic voltammogram is explained. Finally we introduce basic properties of Cu_2S , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, and FeS_2 , which are basic constituents of the films deposited in this work.

$\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ thin films were deposited on the indium-tin-oxide (ITO)-coated glass from solutions containing $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, CuSO_4 and ZnSO_4 by the ECD and photochemical deposition (PCD) methods. Films with different Zn/Cu ratios were deposited. The

$\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ thin films had a wide band gap of 3.0-3.6 eV. The $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ film showed p-type conduction and photosensitivity in the photoelectrochemical (PEC) measurement. Moreover, we fabricated $\text{ZnO}/\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}/\text{ITO}$ heterojunction, and rectification properties were confirmed. We annealed $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ in a nitrogen atmosphere for an hour at different temperatures up to 400°C. The optical transmission increased with increasing annealing temperature, whereas the bandgap did not vary significantly.

CZTSO thin films were deposited on the ITO substrate by the DC and two-step pulsed ECD methods from aqueous solutions containing CuSO_4 , ZnSO_4 , SnSO_4 , and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. The films deposited by pulsed ECD contained smaller amount of oxygen than those deposited by DC ECD. The films had band gap energies in a range from 1.5 eV and 2.1 eV. By a PEC measurement, it was confirmed that CZTSO films showed p-type conduction and photosensitivity. CZTSO/ ZnO heterojunctions exhibited rectification properties. CZTSO thin films deposited by pulsed ECD were sulfurized at 300°C. After the sulfurization, the oxygen amount decreased clearly. The optical transmission became higher, but the bandgap did not change clearly. Relatively strong X-ray diffraction (XRD) peaks of CZTS were observed, and weak photovoltaic effects were confirmed for heterojunction with ZnO .

FeS_xO_y thin films were fabricated by the ECD method. The composition was $\text{Fe}:\text{S}:\text{O} \approx 1:1:1$ when the FeSO_4 concentration was 40 mM, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ concentration 100 mM, and the deposition temperature 15 ~ 40°C. In the PCE measurement, the deposited FeS_xO_y film showed p-type conduction and photoconductivity. The band gap was estimated to be 1.2 eV. The Raman spectra results showed that Fe atoms in FeS_xO_y are bonded to both O and S atoms so that new vibrational bands are formed. Moreover, a $\text{ZnO}/\text{FeS}_x\text{O}_y$ heterostructure was fabricated, and rectification properties were confirmed. After annealing at 100 ~ 400°C in a nitrogen atmosphere for an hour, the Fe content did not vary significantly, while O and S contents depend on the annealing temperature. The optical transmission and the bandgap increased with increasing annealing temperature. After the 400°C annealing, the XRD peaks of Fe_3O_4 were observed and the conduction type was changed to n-type.

We give conclusion of this work and suggestions for the future works.

論文審査結果の要旨

太陽電池の主要な材料はシリコンだが、純化精製に要するコスト、エネルギーが大きいため、より簡易なプロセスで作製できる化合物太陽電池の研究が活発に行われている。CuInSe₂、CdTeが実用化されているが、In、Se、Teは希少な元素であり、生産量が拡大すれば資源の枯渇の恐れがある。そこで、希少な元素を含まない太陽電池用化合物材料の研究が活発に行われている。本論文の研究もそのような研究のひとつであり、無害かつ豊富な金属元素(Cu、Zn、Sn、Fe)の硫化物、酸化硫化物の薄膜を電気化学堆積法にて作製している。電気化学堆積法は、簡便安価な装置で大面積堆積が可能な手法であり、太陽電池作製に適している。つまりこの研究は、安価な手法にて安価な材料の薄膜堆積をすることで、太陽電池の製造コストを大きく減少させることを目的としている。得られた主要な結果は以下のとおりである。

Cu_xZn_yS(CZS) : CZSはCu_xS(p型、バンドギャップE_g=約2eV)とZnS(n型、E_g=3.6eV)の混晶半導体である。電気化学堆積法にて作製したCZS膜は、p型の伝導性を持ち、E_g=3~3.6eVであった。つまり、透明なp型半導体を得られた。透明なn型半導体であるZnOとのヘテロ接合を作製したところ、整流性を示した。したがって、CZSは可視-紫外の発光、受光素子に応用可能と考えられる。CZSを窒素雰囲気中でアニールしたところ、p型の伝導性を保ちつつ透過率が大きくなった。

Cu₂ZnSnS_{4-x}O_x (CZTSO) : Cu₂ZnSnS₄(CZTS)は、希少な元素を含まない太陽電池材料として注目を集めている。酸素Oは硫黄Sと同じVI族元素であるため、硫黄の一部が酸素に置き換わったCZTSOも太陽電池材料として有望である。堆積されたCZTSO膜は1.2~1.5eVのバンドギャップをもつp型半導体で、ZnOとのヘテロ接合は整流性を示した。また弱い光起電力特性も観測された。

FeSO : 鉄はもっとも豊富な金属元素であり、鉄化合物は究極の太陽電池材料といえる。これまでFeS₂を太陽電池に応用する試みがなされてきたが、発電の報告はない。またFeS₂はバンドギャップが0.95eVで、最適値より小さいという問題もある。電気化学堆積によってFe:S:O ≈ 1:1:1 のFeSO膜が得られ、バンドギャップが約1.2eVのp型半導体であることが確認された。また、ZnOとのヘテロ接合を作製したところ、整流性が得られたが、光起電力特性は得られなかった。

この研究で薄膜作製を行ったCZS、CZTSO、FeSOは、いずれも過去にほとんど報告のない、新しい半導体材料である。CZSが透明p型半導体であることを初めて見出したことは、透明エレクトロニクス応用にとって重要な貢献である。また、FeSOが太陽電池に適するバンドギャップを持っており、ZnOとの接合がヘテロpn接合になることを実証したことは、太陽電池材料開発に大きなインパクトを持つと考えられる。なお、これらの研究結果は4編の学術雑誌論文として公表されており、博士(工学)を授与するに十分な成果と言える。

以上より、よってYang Kai氏への学位授与は可とすることが適当である。