

アイズディン ビン スピー

氏 名 AIZUDDIN BIN SUPEE

学位の種類 博士 (工学)

学位記番号 博第1064号

学位授与の日付 平成29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 Electrochemical Deposition of SnS and FeS_xO_y Thin Films using Complexing Agents for Solar Cells Applications
(太陽電池応用を目指した SnS、FeS_xO_y 薄膜の錯化剤を用いた電気化学堆積)

論文審査委員 主査 教授 市村 正也
教授 曾我 哲夫
准教授 分島 彰男

論文内容の要旨

In this doctoral thesis, the electrochemical deposition (ECD) of semiconductor materials (SnS and FeS_xO_y thin films) either with/without complexing agents were studied. These materials are environmental friendly, non-toxic, and cheap, with abundance of the constituent elements in nature. Thus, they are viable as candidates for low cost solar cells applications. The thesis consists of seven chapters. In the first chapter, an overview of different thin film deposition methods was introduced, and the advantages and disadvantages of ECD were explained.

In the second chapter, the effects of complexing agents [ethylenediaminetetraacetic (acid-EDTA[CH₂N(CH₂COOH)₂]₂) and L(+)-tartaric acid (C₄H₆O₆)] with different concentration on ECD of SnS thin films were studied. The SnS films were deposited on indium-tin-oxide (ITO)-coated glass substrate by three steps pulse ECD from a solution containing Na₂S₂O₃ and SnSO₄. All the deposited SnS films exhibited p-type conductivity behaviour. The films with complexing agents generally showed less oxygen content and larger sulfur content than those deposited without the agents. Larger crystalline size and larger optical transmittance were observed for SnS

deposited with tartaric acid concentration larger than 30 mM.

In the third chapter, previous condition of SnS ECD with/without 100 mM tartaric acid was adopted in the fabrication of ZnO/SnS heterostructures. Initially, SnS was deposited on ITO and then followed by the deposition of ZnO on SnS film by two steps pulse ECD from a solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Both the heterostructures fabricated with/without tartaric acid showed clear rectifying properties. However, photovoltaic properties were not improved by the addition of tartaric acid.

In the fourth chapter, FeS_xO_y thin films were fabricated on the ITO substrate by galvanostatic ECD using a solution of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and FeSO_4 . Both L(+)-tartaric acid and lactic acid ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) under different concentrations were used as the complexing agents. All the deposited films were amorphous. With the complexing agents, the thickness was increased, and oxygen content was reduced significantly compared with the sample deposited without the agents. In the photoelectrochemical measurement, p-type conductivity was confirmed. The photoresponsivity was not influenced significantly by the complexing agent, suggesting that the oxygen content does not drastically affect the properties of the deposited films.

In the fifth chapter, previous condition of FeS_xO_y ECD with/without complexing agents was implemented in the fabrication of ZnO/ FeS_xO_y heterostructures. The 30 mM tartaric acid and 56 mM lactic acid were selected as the complexing agents in the FeS_xO_y depositions. ZnO was deposited on FeS_xO_y by two steps pulse ECD from a solution containing $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. The rectifying properties were confirmed for the ZnO/ FeS_xO_y heterostructures fabricated with/without complexing agents. However, photovoltaic properties were not improved by the reduction of oxygen content in the FeS_xO_y film.

In the sixth chapter, three steps pulse electrochemical deposition was used to deposit FeS_xO_y thin films from solution containing $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and FeSO_4 . All the deposited films were amorphous. In Raman measurements, peaks attributed to marcasite and Fe_{1+x}S were observed. The O/Fe ratio is larger than unity. The films under condition A with $V_2 = -0.6$ V and condition B with $V_2 = -0.4$ V showed a band gap which is estimated around 2.3-2.45 eV, larger than literature value of Fe_2O_3 (2.1 eV). In the photoelectrochemical measurement, n-type behaviour was confirmed.

Finally in the seventh chapter, the conclusion and recommendation for the future research are included.

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。また、Cd、Seは毒性があり、民生用太陽電池の原材料としては好ましくない。そこで、これら材料に代わる、安価豊富で毒性のない元素からなる新たな太陽電池材料の研究が活発に行われている。また、最終的なコストを下げるためには、原材料を安価にすることに加え、簡便安価で生産性の高い製造方法を開発する必要がある。この研究では、そのような技術的課題の解決を目指し、安価かつ無毒な太陽電池材料であるSnS、FeS₂の薄膜を、簡便安価な薄膜作製である電気化学堆積法(メッキ法)で作製している。特に、これまでほとんど報告例のない、錯化剤(complexing agent)を添加した溶液をもちいてこれら薄膜堆積を行っている点に新規性がある。得られた主要な結果は以下のとおりである。

まず、錯化剤としてエチレンジアミン四酢酸(EDTA)と酒石酸を用い、SnS薄膜の堆積を行った。スズ源として硫酸スズ、硫黄源としてチオ硫酸ナトリウムを用いた。錯化剤の添加により、堆積膜中に混入する酸素の量が顕著に減少した。(2章)

SnSはp型半導体であり、n型半導体を積層させることでpnヘテロ接合太陽電池を構成できる。酒石酸を用いて堆積したSnS薄膜上に、n型半導体であるZnO薄膜を電気化学堆積により堆積して、ヘテロ接合太陽電池を作製した。しかし、酒石酸添加による酸素量減少は太陽電池特性の向上にはつながらなかった。(3章)

次いで、酒石酸を錯化剤として用い、硫酸鉄およびチオ硫酸ナトリウムを含む溶液から、FeS₂薄膜を堆積した。SnSの場合と同じように、錯化剤添加によって膜中の酸素量が顕著に減少した。(4章) そのFeS₂膜を用い、ZnOとのヘテロ接合を作製したが、錯化剤を用いない場合と比べ接合の特性は向上しなかった。(5章) また、錯化剤を加えず三段パルス印加で堆積したところ、一定電流で堆積した同じ組成の膜に比べ、禁制帯幅が大きくなることがわかった。(6章)

これら結果のうち、錯化剤、特に酒石酸の持つ顕著な効果を明らかにした点は、学術的に意義あるものと評価できる。それが太陽電池特性の向上につながっていない点は残念であるが、貴重な試みとして一定の意味があったと評価してよいだろう。これら成果は、Mater. Sci. Semicond. Process., Jpn. J. Appl. Phys., Trans. Mater. Res. Soc. Jap.に計3編の論文として発表されており、工学の学位を授与するに十分な研究成果ということが出来る。

以上より、Aizuddin bin Supee氏への学位授与は可とすることが適当である。