

Title	薄膜太陽電池におけるSnS/ZnS界面の安定性と電子物性
Author(s)	DAHULE ROHIT SANJAY
Citation	
Issue Date	2025-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/19937
Rights	
Description	Supervisor: 前園 涼, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	DAHULE, Rohit Sanjay		
学 位 の 種 類	博士（マテリアルサイエンス）		
学 位 記 番 号	博材第 601 号		
学 位 授 与 年 月 日	令和 7 年 3 月 21 日		
論 文 題 目	Stability and electronic properties of SnS/ZnS interfaces in thin film solar cells		
論 文 審 査 委 員	前園 涼	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	大島 義文	同	教授
	上田 純平	同	准教授
	桶菰 興資	同	准教授
	小口多美夫	大阪大学	特任教授

論文の内容の要旨

Thin-film solar cells utilizing tin sulfide (SnS) and zinc sulfide (ZnS) represent a promising avenue for advancing photovoltaic technologies. This research investigates the stability and electronic properties of bulk, surface, and interface structures between SnS and ZnS, addressing the critical need to enhance semiconductor interface efficiency and stability. A comprehensive approach employs first-principles calculations and advanced high-throughput interface structure search techniques to explore the structural and electronic characteristics of SnS and ZnS heterostructures.

The analysis begins with an examination of the bulk and surface properties using density functional theory (DFT). Results indicate that bulk SnS has a bandgap of 0.92 eV, while ZnS demonstrates a wider bandgap of 2.08 eV. The evaluation of surface stability reveals that SnS (100) and ZnS (110) exhibit lower surface energies than other low-index surfaces, establishing them as the most stable surfaces. Additionally, the assessment shows slight decreases in bandgap for surface structures, with SnS (100) at 0.91 eV and ZnS (110) at 1.87 eV, attributed to surface reconstructions and atomic rearrangements.

The pristine SnS/ZnS interface structure, modeled from SnS (100) and ZnS (110) surfaces, exhibits a staggered type-II band alignment that facilitates spatial separation of electron and hole states, significantly reducing charge recombination. This energy offset is crucial for optimized photovoltaic performance, with the electronic structure featuring a conduction band offset of 0.18 eV, a valence band offset of 1.28 eV, and a bandgap of 0.857 eV. These findings highlight the potential of the SnS/ZnS interface to enhance thin-film solar cell efficiency.

To investigate the effects of defects on the SnS/ZnS heterostructure, various interface compositions were analyzed by incorporating ad-atoms such as Sn, S, and Zn. Six distinct configurations were generated to simulate realistic defect conditions. Results show that interfaces with balanced atomic distributions from both SnS and ZnS retained their semiconducting properties, with a bandgap of 0.43 eV. Conversely, configurations dominated by a single element whether Sn-rich, S-rich, or Zn-rich exhibited metallic behavior characterized by overlapping valence and conduction bands near the Fermi level. This metallic behavior adversely affects device performance by increasing recombination rates and hindering effective charge transport. Additionally, introducing ad-atoms significantly alters the electronic structure, leading to reduced bandgaps in certain configurations. For instance, (Sn,S)-rich and (Zn,S)-rich interfaces displayed bandgaps of 0.27 eV and 0.32 eV, respectively, due to additional electronic states introduced within the bandgap.

In summary, this research underscores the importance of interface engineering in the development of SnS/ZnS heterostructures for solar energy applications. By tailoring interface compositions and reducing defect-induced alterations in electronic properties, the structural and operational stability of SnS/ZnS-based solar cells can be improved. These results contribute to advancing the understanding of interface phenomena, providing insights that are essential for the development of reliable and sustainable photovoltaic technologies.

Keywords: Thin-film solar cells, SnS, ZnS, Interface stability, First-principles calculations, Electronic properties

論文審査の結果の要旨

異種物質を原理レベルで接合させて機能性を付与する技術は、半導体接合による整流などでも広く知られるように人類が利用する重要な基盤テクノロジーである。接合系で実現する機能物性は、界面において実現される原子配列によって支配的に影響を受ける。界面は、しかしながら物質系の内部にあり、その原子配列を直接に観測することはできない。そこで量子力学的な方程式を第一原理でシミュレーションすることで原子配列を予測しようとする研究が進みつつある。こうした研究が実現すれば、化学組成を細かく調整することで原子配列がどのような機序で変化するかを解明できるようになり、機能性を向上させるための物質設計指針に繋げることができる。とはいえ「界面における原子配列」と一言にいえども、その可能性は無限にあるため、「具体的な原子配列を与えて計算する」という第一原理シミュレーションを最初の一步を踏み出すことができない。そこで申請者は、遺伝的アルゴリズムを用いたヒューリスティック探索で次々と候補構造を生成し、界面生成エネルギー値を評価関数とすることで、物理的に実現可能性の高い界面原子配置を絞り込んで同定しようという着想に至り、挑戦を展開したのが本研究の内容である。遺伝的探索アルゴリズムを応用した構造探索という着想は、バルク結晶系に対する適用はよく普及してきたが、界面を対象とする場合には、バルク系のような簡素な空間対称性に頼ることができないため、探索が著しく困難をきたす。遺伝的な構造更新に際しても、界面特有の拘束条件を取らねばならず、実装が非常に難しい問題である。申請者は、この着想を具体的に「薄膜太陽電池の吸収層とバッファ層の界面」という応用インパクトの高い問題に適用する研究を企画し、中国や韓国との国際共同研究を主導して、ZnS/SnS 半導体界面で実現しうる界面原子配列を絞り込んだ。予測された界面原子配列を用いた第一原理シミュレーションは実験結果とよく整合する結果を再現する。これら研究は高く評価され、高インパクトな学術誌に筆頭原著論文として採録されている[下記いずれも筆頭原著、Q1 ジャーナル、Adv. The. Simu., 4, 2000315 (2021); J. Mater. Chem. C, 10, 5514 (2022); J. Phys. Chem. C (2024)]。以上、本論文は、実験的同定の難しい界面原子構造をシミュレーション同定する道を切り拓き、最先端のデータ科学的探索手法を駆使することで、その先に続く接合界面物性の第一原理予測の地平拡大に大きく貢献する新たな知見を提供した業績として学術的に貢献するところが大きい。よって博士(マテリアルサイエンス)の学位論文として十分価値あるものと判断した。