

## 新しい薄膜光電変換材料の開発と安価な太陽電池の製作

Preparation of new photoactive semiconducting thin films and application to low cost solar cells

代表研究者 東京工業大学総合理工学研究科教授 坂田 忠良  
Prof., Dept. of Electronic Chem., Graduate School  
at Nagatuta, Tokyo Inst. of Tech.  
Tadayoshi SAKATA

協同研究者 東京工業大学総合理工学研究科助手 工藤 昭彦  
Res. Assoc., Dept. of Electronic Chem., Graduate  
School at Nagatuta, Tokyo Inst. of Tech.  
Akihiko KUDO

Various preparation methods were developed to prepare semiconducting FeS<sub>2</sub> films aiming at a photoactive FeS<sub>2</sub> for a low cost solar cell. Direct chemical reaction of FeS with elementally sulphur and sulfurization of high purity iron sheets in sulphur vapor were found to form FeS<sub>2</sub> by measuring their X-ray diffraction. The optical and electrical properties of the FeS<sub>2</sub> films were also studied. The band gap determined from the optical absorption was 0.9 eV, which agreed well with the reported value. Although the results of the X-ray diffraction and the optical measurements confirmed that the prepared films are FeS<sub>2</sub> of pyrite structure, the dark electrical conductivity was so large that the photocurrents measured were poor due to the large dark currents.

### 序および研究目的

太陽エネルギーの実用化をめざして近年いろいろな方法で研究が行なわれている。低コスト太陽電池の開発もその一つである。現在、新しい半導体材料の探索、そしてその製造技術の確立が大きな課題となっている。

FeS<sub>2</sub> は安価で無害であるので非常に魅力のある半導体である。また原料である鉄も硫黄も地球上に多量に存在する。さらに、バンドギャップが 0.95 eV であること、吸収係数が  $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  であり薄膜として十分適用できることなどの長所も有する<sup>1)</sup>。

この半導体の単結晶における湿式電池としての光電特性について、I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub> レドックスカップルにおいて、4.5 W/cm<sup>2</sup> の光照射下、1~2 A/cm<sup>2</sup> の光電流が生じたと報告されている。また、この Valence Band が T<sub>2g</sub> 軌道であることから光腐食しにくく安定であることが分かった。しかし、

V<sub>oc</sub> が 200 mV しか得られていず理論値の 500 mV とかなりの差が生じている<sup>2)</sup>。

ところで、太陽電池として実用化させるためには、安価で質のよい多結晶薄膜を作ることが必要である。パイライト薄膜を作製するために、MOCVD (metal organic chemical vapor-deposition)<sup>3)</sup>, CSP (chemical spray pyrolysis)<sup>4)</sup>, plasma-assisted sulfurization of iron films<sup>5)</sup>, flash evaporation<sup>6)</sup> などさまざまな方法が試みられている。しかし、先ほど単結晶においてそうであったように、十分な V<sub>oc</sub> が得られずにいるのが現状である。

H. Tributsch らはこの原因として、硫黄のショットキー欠陥によりバンド間にアクセプター準位が生じ、光生成電子がそれを経由することによって暗電流が増大し、V<sub>oc</sub> を減少させるとしている<sup>7)</sup>。この仮説は、S. Fiechter らの ICPAES (inductively coupled plasma with atomic emis-

sion spectroscopy) によって支持されている<sup>8)</sup>。

このことについて、鉄酸化物から硫化すると FeS を経由せずに FeS<sub>2</sub> を直接生成することから S 欠陥を防げること<sup>9)</sup>、硫黄蒸気でアニーリングすると S 欠陥がつぶれることなど<sup>10)</sup>、S ショットキー欠陥を改善するためいくつかの工夫が報告されている。しかし V<sub>∞</sub> 増大のための決定的成果は出ていない。

本研究では、1. において、さまざまな方法、条件で鉄の硫化を行い、質の良いパイライト薄膜の作成条件を探索した。そして 2. において、最も良かったと思われる方法、条件により作成されたパイライト薄膜の質を客観的に評価判断する目的で実験を行った。

## 研究経過および成果

### 1. 薄膜作製方法の探索

#### 1-1. 行った実験

##### ◎Pyrite Disk の作製

塩化鉄(II)水溶液(1 N)(関東化学 特級)を硫化ナトリウム水溶液(1 N)(和光純薬 特級)と混合し、生じた黑色沈澱物をろ過し、硫化鉄(FeS)を得た。

得られた硫化鉄(FeS)と硫黄(関東化学 特級)をモル比 1:1 から 1:4 の割合で混合し、Disk 成形器を用いて Disk にした。これを窒素気流中、電気炉にて 175°C 2 日間 → 250°C 2 日間 → 500°C 1 日間温度を変化させて反応を行なった。これらを Sample 1.1~Sample 1.4 とした。

##### ◎Iron Sheet と熔融硫黄の反応による Pyrite

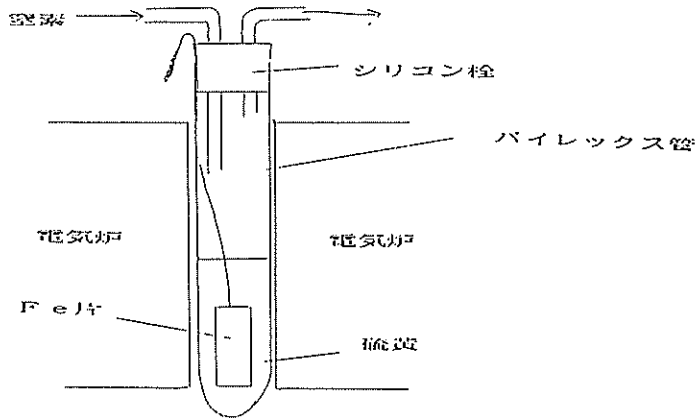


Fig. 1. 鉄-熔融硫黄の反応管.

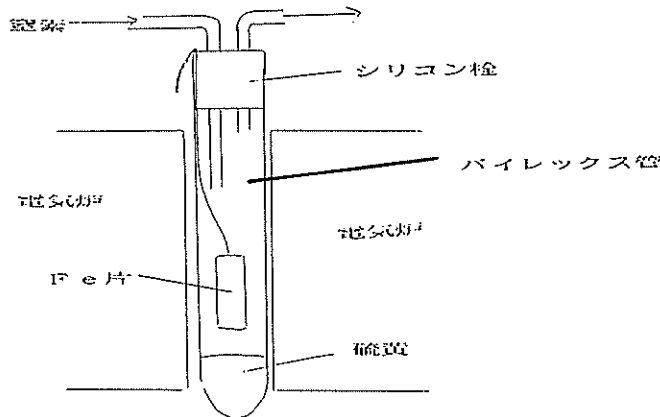


Fig. 2. 鉄-硫黄蒸気の反応管.

### Sheet の作製

紙やすり (2000 番) でよく磨いた鉄板 (ニコラ 99.5%) を Fig. 1 のようにパイレックス反応管に入れ窒素気流中にて 2 日間 300°C に保つことにより熔融硫黄中で反応させた。鉄板は金色の光沢を帯び、抵抗は 2 Ω (by Tester) であった。これを Sample 2 とした。

### ◎Iron Sheet と硫黄蒸気の反応による Pyrite Sheet の作製

紙やすり (2000 番) でよく磨いた鉄板 (ニコラ 99.5%) を Fig. 2 のようにパイレックス管に入れ温度を Table 1 に示すように 150°C~300°C, 保持時間を 0.5~24 h まで変えて、それぞれ硫黄蒸気下で硫化した。これらを Sample 3.1~Sample 3.9 とした。

### ◎Fe film と硫黄蒸気の反応による Pyrite Film の作製

Table 1. Iron Sheet と硫黄蒸気の反応条件

| Sample | 保持温度 (°C) | 保持時間 (h) |
|--------|-----------|----------|
| 3.1    | 150       | 2.0      |
| 3.2    | 150       | 4.0      |
| 3.3    | 200       | 0.5      |
| 3.4    | 200       | 2.0      |
| 3.5    | 200       | 4.0      |
| 3.6    | 200       | 24.0     |
| 3.7    | 250       | 2.0      |
| 3.8    | 250       | 4.0      |
| 3.9    | 300       | 0.5      |

ガラス基盤に鉄 (ニコラ 99.5%) を 1300 Electron Beam gun (E. B gun) を用いて真空蒸着させたものを、Fig. 2 の反応管で、硫黄蒸気と反応させた。これらを Sample 4.a~Sample 4.b とした。

### 1-1-1. X線回折

適当なパイライト生成条件を判断する上で、重要であると思われるサンプルについて X 線回折測定を行った。Disk のサンプルはメノウ乳鉢で粉末にしたものを、その他のものはそのままサンプル台に固定し、1 deg/min で掃引しながら CuKα 線 (40 kV 20 mA) を照射した。

### 1-1-2. 光電特性

得られたサンプルを電極にして、湿式太陽電池としての光電特性を調べた。光源に 500 W Xe ランプ、電解質溶液に 4 M ヨウ化カリウム溶液、ま

Table 2. Iron Film-硫黄蒸気反応条件

| Sample | 保持温度 (°C), 保持時間 (h) |
|--------|---------------------|
| 4.a    | 200, 3.0            |
| 4.b    | 200, 1.0 → 350, 1.0 |

Table 3. FeS-S 混合 Disk 抵抗の変化

| Sample | 175°C<br>2 days | → | 250°C<br>2 days | → | 500°C<br>2 days |
|--------|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|
| 1.1    |                 |   | 0.4             |   | 0.8             |
| 1.2    |                 |   | 5.4             |   | 2.1             |
| 1.3    |                 |   | 20.0            |   | 3.0             |
| 1.4    |                 |   | 75.0            |   | 2.0             |

(単位 Ω)

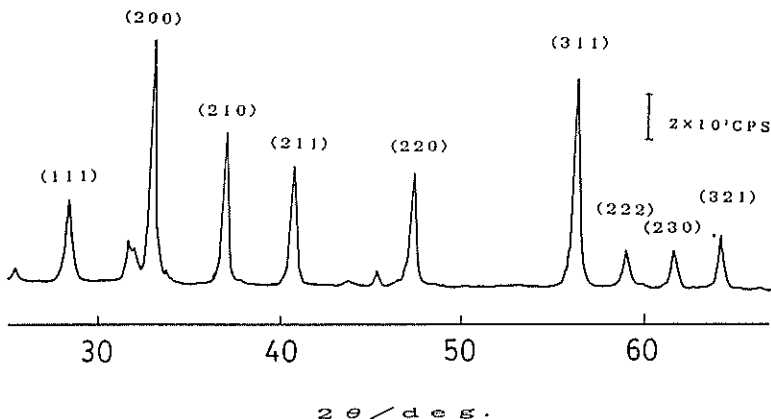


Fig. 3. FeS-S 混合 Disk 反応後の X 線チャート.

たは、4 M 硫化ナトリウム、参照極は Ag/AgCl 電極を用いた。光源をチョップして、明、暗状態を作った。Rest Potential 付近から 0 mV までの範囲を 5 mV/s で掃引した。

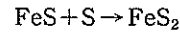
## 1-2. 実験結果

### 1-2-1. Pyrite Disk

Sample 1.1~1.4 に於ける温度変化に伴う抵抗の変化を Tester で測定したところ Table 3 のようになった。

175°C 2 日間保った Disk の伝導性は認められなかったが、その後 250°C 2 日間保ったところ、抵抗が小さくなり伝導性を帯びた。さらに 500°C 2 日間経るとさらに伝導性が増した。表面は、黒色から多孔質で青光りをした色に変化した。250°C 付近で、なんらかの化学反応が起こったものと考えられる。500°C 2 日後の Sample 1.3 の X

線チャートを Fig. 3 に示す。これより Pyrite であることが同定された。これは、



の反応式に従って Pyrite が生成したものと思われる。また 500°C 2 日後の抵抗値はすべて一定値に収束する傾向が見られるので、すべてのサンプルにおいて pyrite が生成したものと考えられる。Sample 1.4 の湿式太陽電池としての光電特性を調べた暗電流が非常に大きく、光電流を観測することができなかった。

### 1-2-2. Iron Sheet と熔融硫黄の反応による Pyrite Sheet の作製

Sample 2 の X 線チャートを Fig. 4 に示す。Pyrite であることが同定された。同様に光電特性を調べたが、この時も大きな暗電流が流れ光電流を観測できなかった。

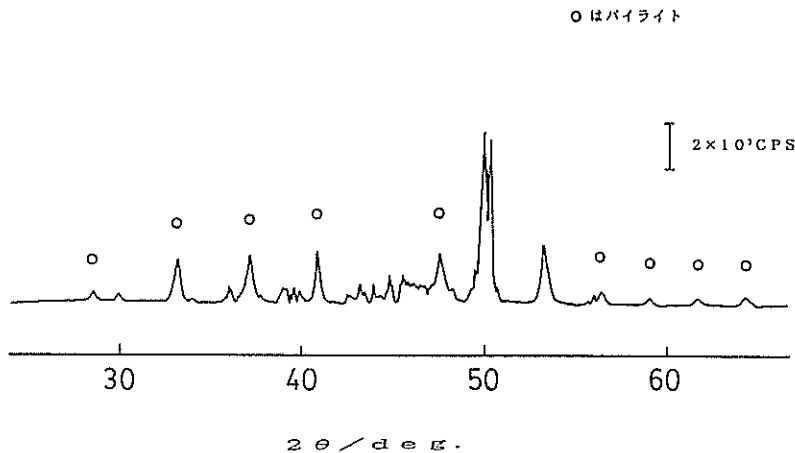


Fig. 4. Iron Sheet-熔融硫黄反応後の Sample 2 の X 線チャート.

Table 4. Iron sheet と硫黄蒸気の反応によるパイライトサンプル

| Sample | 保持温度 (°C) | 保持時間 (h) | Appearance |
|--------|-----------|----------|------------|
| 3.1    | 150       | 2.0      | ほとんど変化なし   |
| 3.2    | 150       | 4.0      | "          |
| 3.3    | 200       | 0.5      | "          |
| 3.4    | 200       | 2.0      | 金色のきれいな膜   |
| 3.5    | 200       | 4.0      | "          |
| 3.6    | 200       | 24.0     | 多少歪のある金色の膜 |
| 3.7    | 250       | 2.0      | ぼろぼろダークグレー |
| 3.8    | 250       | 4.0      | "          |
| 3.9    | 300       | 0.5      | "          |

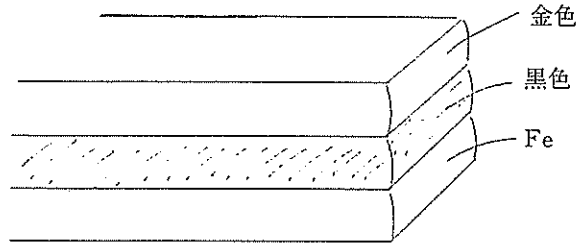


Fig. 5. Iron Sheet-硫黄蒸気反応後の Sample 3.4 の断面図.

○はパイライト

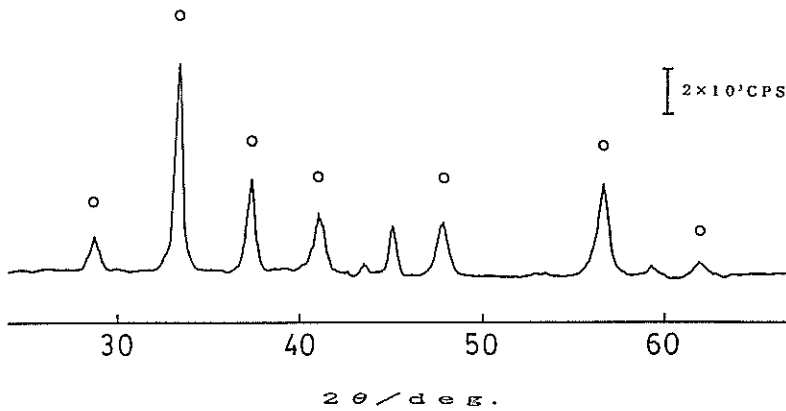


Fig. 6. Iron Sheet-硫黄蒸気反応後の Sample 3.4 の X線チャート.

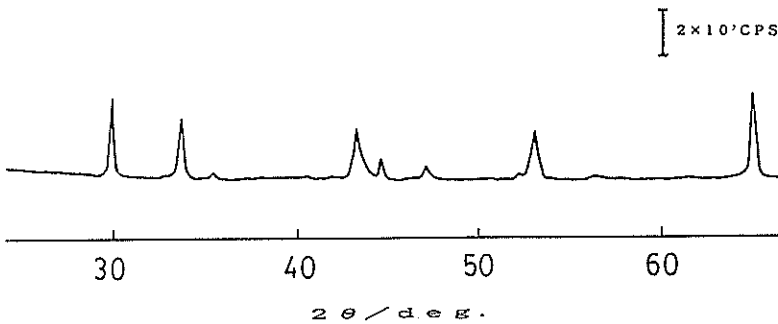


Fig. 7. Iron Sheet-硫黄蒸気反応後の Sample 3.9 の X線チャート.

2-2-3. Iron Sheet と硫黄蒸気の反応による Pyrite Sheet の作製  
得られたサンプルは Table 4 に示す通りである。

Sample 3.4 の断面図は Fig. 5 のようであった。金色部分が厚くなり歪が生じたものが Sample 3.6。歪がはがれて黒色の部分が見えたものが Sample 3.7~3.9 である。Sample 3.4 と 3.9

の XRD チャートは Fig. 6, Fig. 7 のようになった。金色のきれいな膜である Sample 3.4 は Pyrite であることが同定された。Sample 3.9 は未だ同定されていないが、なんらかの硫化物であろう。

湿式光電池としての光電特性はすべてのサンプルで光を on, off したときに数 mA の光電流が認められた。Sample 3.4 で測定された光電流を

Fig. 8, Fig. 9 に示す。

Sample 3.1~3.9 において、表面状態が異なっているにもかかわらず、すべての同程度の光電流であったこと、チョップした光に対する光電流の反応が非常に遅いことなどから、光エネルギーによる電子移動が起こっているのか疑わしい。光源からの熱的影響で電子の受渡しが増加した可能性が高く、本質的に光電流は得られていないと思われる。

#### 1-2-4. Fe film と硫黄蒸気の反応による Pyrite Film の作製

Sample 4.a, 4.b の反応後の様子を Table 5 に示す。

Fig. 10, Fig. 11 に Iron Film と硫黄蒸気反応後の X 線チャートを示す。この X 線回折測定から Sample 4.b は Pyrite であることが分かった。4.a は未同定である。Pyrite の生成条件が 350°C 付近であることが分かる。

また、この製法によって得られた Pyrite 薄膜は前述の他の製法による薄膜と比べ、非常にきれいで均一な薄膜であった。しかし薄膜のガラス基板との密着性が非常に悪く湿式における光電特性

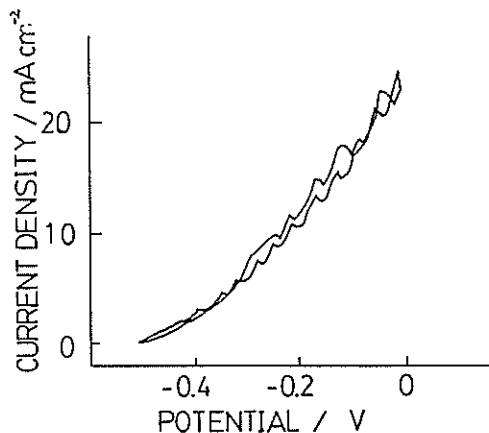


Fig. 8. Sample 3.4 KI 溶液中での光電流。

を調べることができなかったが、乾式太陽電池などへの応用の可能性があることから、その光学的、電気的性質を文献値と比較評価することは、十分に意味のあることであると考えそれらの測定を行った。次章でそれらについて述べる。

## 2. 鉄蒸着膜硫化によって得られた Pyrite Film の光学的及び電気的評価

### 2-1. Experimental

#### 2-1-1. Preparation

ガラス基板に鉄 (ニラコ 99.5% or 99.9999%) を Table 6 に示すように 200~1,700Å それぞれ E. B gun により真空蒸着させ、窒素気流中で硫黄蒸気と 350°C で 1 時間反応させた。金色に輝く薄膜が得られた。これらを Sample 4.1~4.7 とした。

#### 2-1-2. Characterization

膜厚は、段差計 (Sloan Dektak 3030) により、吸収スペクトルは 340 形自記分光光度計 (日立) により、それぞれ測定し、その結果を用いて Sample 4.1 の吸収係数を算出した。またバンド

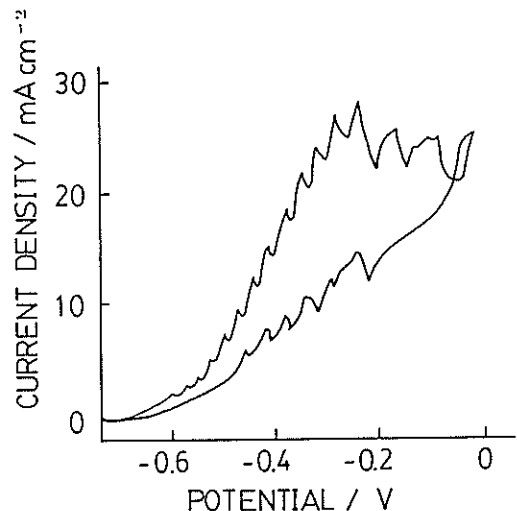


Fig. 9. Sample 3.4 NaS 滴濁中での光電流。

Table 5. Iron Film と硫黄蒸気の反応によって作ったサンプル

| Sample | 保持温度 (°C), 保持時間 (h) | Appearance   |
|--------|---------------------|--------------|
| 4.a    | 200, 3.0            | 透けたこげ茶色, 歪なし |
| 4.b    | 200, 1.0 → 350, 1.0 | 金色, 歪なし      |

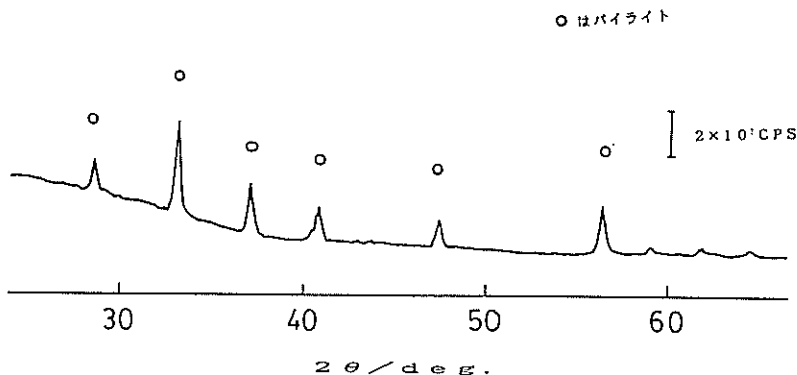


Fig. 10. Iron Film-硫黄蒸気反応後の Sample 4.a の X 線チャート.

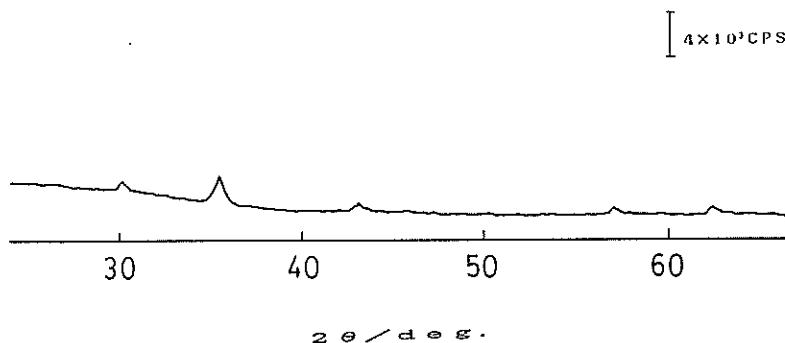


Fig. 11. Iron Film-硫黄蒸気反応後の Sample 4.b の X 線チャート.

Table 6. 硫化前のサンプルと硫化後の膜厚

| Sample | Fe 薄膜の作製条件             | Thickness (Å) |
|--------|------------------------|---------------|
| 4.1    | Fe 500Å, S             | 2200          |
| 4.2    | Fe 1700Å, S            | 4700          |
| 4.3    | Fe 500Å, S             | 2200          |
| 4.4    | Fe (6 N) 1500Å, S      | 4500          |
| 4.5    | Fe (6 N) 1000Å, S      | 3000          |
| 4.6    | Fe (6 N) 500Å, S (6 N) | 2000          |

間の直接遷移に基づき吸収係数  $\alpha$  は一般に、

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^2$$

によって与えられる。縦軸に  $(\alpha h\nu)^2$ , 横軸に  $h\nu$  をプロットし直線部分の延長線と横軸と交点から  $E_g$  を求めた。その結果を Fig. 15 に示す。

半導体-金属間のショットキーバリアーによる整流作用を調べるため、Sample 4.1 に仕事関数の大きい Au を 1,000Å 蒸着させ、Fig. 12 のような装置を組み AB 間と電流電圧曲線を書いた。

抵抗率は、四端子法を用いて測定された。Sample 4.2~4.6 に、Fig. 13 のように Au を蒸着させ、AD 間に 0~1.0 mA の電流を流し、BC 間の電圧降下を測定したものである。グラフの傾きから  $R$  を算出し、

$$\rho = R \times S / L \quad S: \text{断面積} \quad L: \text{BC 間の長さ}$$

から  $\rho$  を得た。室温と液体窒素温度、光照下と無照射下、それぞれ抵抗率の測定を行った。光源には 500 W Xe ランプを用いた。

## 2-2. Results

Fig. 14 は吸収係数の波長依存性を示している。以前 H. Tributsch らによって報告された  $\alpha$  は、 $6.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  (at 632.8 nm) である。本実験によって得られた値はそれと同程度のオーダーとなった。バンドギャップについては、Fig. 15 から  $E_g = 1.0 \text{ eV}$  を得た。この値も文献値の

$$E_g = 0.95 \pm 0.1 \text{ eV}$$

に近い値になった<sup>2)</sup>。

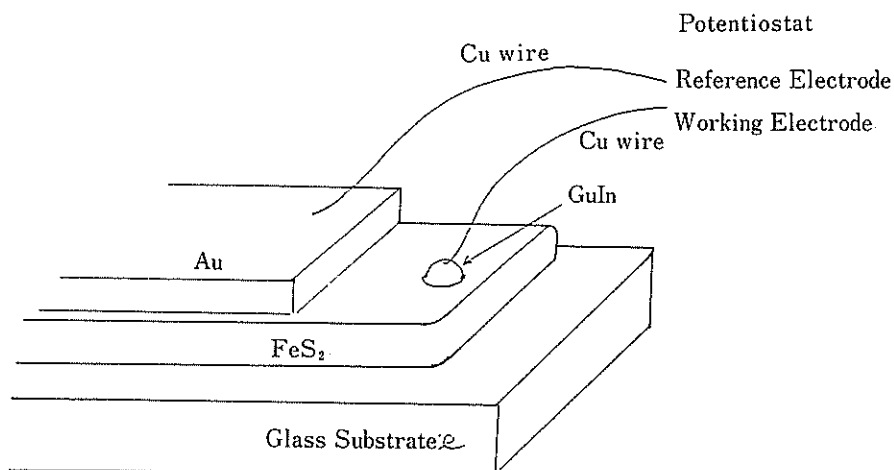


Fig. 12. 整流作用測定図.

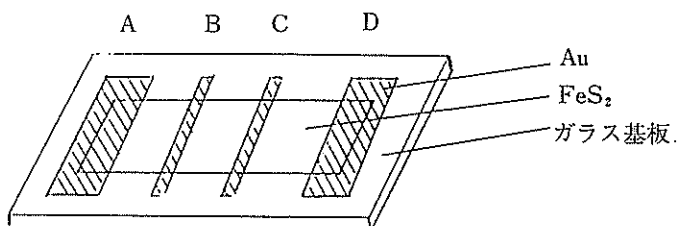


Fig. 13. 四端子法測定図.

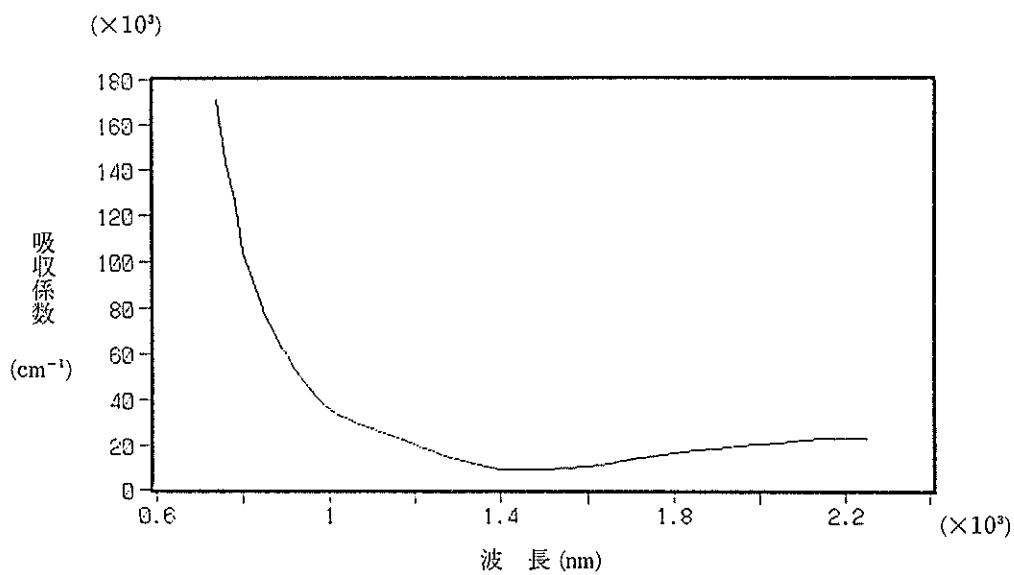


Fig. 14. 吸収係数の波長依存性.



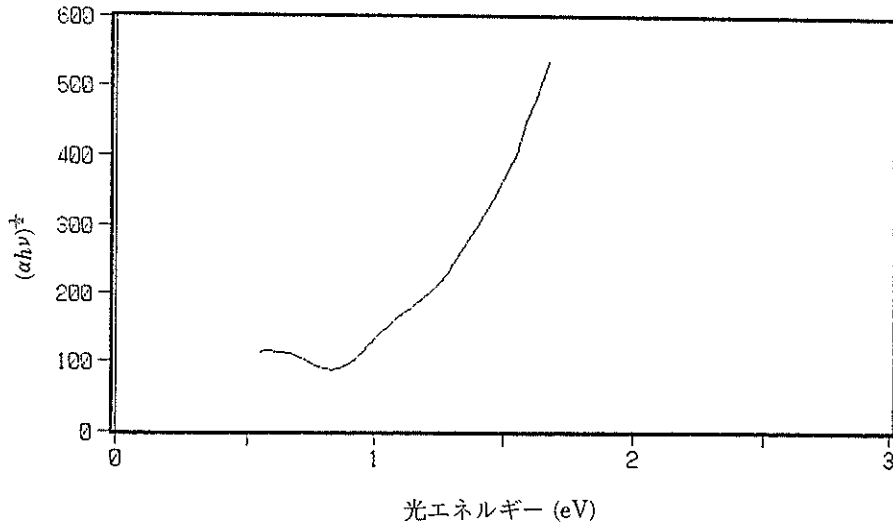


Fig. 15.

Table 7. 各条件における抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )

| Sample | 室温   |       | 液体窒素温度 |       |
|--------|------|-------|--------|-------|
|        | Dark | Light | Dark   | Light |
| 4.2    | 0.76 | 0.76  | 11.4   | 11.1  |
| 4.3    | 0.77 | 0.77  | —      | —     |
| 4.4    | 1.53 | 1.53  | —      | —     |
| 4.5    | 0.81 | 0.81  | —      | —     |
| 4.6    | 0.66 | 0.66  | —      | —     |

また, Au-FeS<sub>2</sub> (金属-半導体) 接合において整流作用は認められずこの接合界面はほぼオーミック接合であることが分かった。

Sample 4.2~4.6 の抵抗率を Table 7 に示す。室温, 暗状態における抵抗率は,  $\rho=1.0 \Omega\text{cm}^{10)}$  が報告されている。すべてのサンプルにおいてこの値とよい一致を示しているが, サンプルの純度に対する依存性は認められなかった。室温では Photo Conductivity の効果は現れていないが, 液体窒素温度では, 数%程度の効果が表れている。これは低温において, Conduction Band 上の Majority Carrier の密度が小さくなり, 光生成電子がすぐに再結合しなかったためであると考えられる。

### 2-3. 結果に対する考察

鉄 Film と硫黄蒸気の反応によって得られた薄

膜は,  $\alpha=0.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  (at 840 nm)  $E_g=1.0 \text{ eV}$ ,  $\rho=1.0 \Omega\text{cm}$  となった。この結果は, 文献値とほぼ一致し, パイライトの性質をよく反映しているといえる。このように, 非常に簡単な方法でパイライト薄膜が得られることが分かった。低温において抵抗率が上がることから, 半導体としての性質も十分認められるにもかかわらず, 液体窒素温度では Photo Conductivity が観測されてはいるが, ほとんど微々たるものであったことなど, 太陽電池への応用を考える上で非常に厳しい結果であった。

このような光電特性の低迷の原因として考えられることは, 序章でも述べたように, 第一に, シットキー欠陥 (S 欠陥) である。この対策として他にも, 水素処理することによって光電的性質を改善できること<sup>11)</sup>や, Ru をドーパしたパイライトの Photo Conductivity が増加すること<sup>4)</sup>なども報告がなされており, 検討すべきことと考えている。

第二に, 不純物や構造的欠陥 (ショットキー欠陥ではないもの) の影響が挙げられる。今回, Table 7 に示したように, 不純物による抵抗率の変化を見ることはできなかったが, ガラス基板-パイライト界面近くでの光生成電子の Life Time と空気-パイライト界面近くでのそれとは, 後者

の方が長いことを報告されている。これによるとスライドガラスに含まれているナトリウム、カリウムイオンがパンライト中に侵入し構造的欠陥を与えたり、ガラス基盤との膨張、圧縮率の違いが歪を生じさせるためであるとされている。したがって、ナトリウム、カリウムイオンが含まれていない、石英ガラス基板を用いた場合との比較検討をすべきであろう。さらに、極微量の酸素が薄膜の質に悪影響を及ぼしている可能性もあることからアンブル中などクリーンな雰囲気下で作製する必要がある。

また、光電特性増大のための、全く別のアプローチの仕方として、他の金属硫化物と混晶をつくり、バンドギャップを現在の 1.0 eV からさらに増大させることによって、Majority Carrier を減らすという方法が考えられる。

#### 今後の課題と発展

以上述べたようにパイライト ( $\text{FeS}_2$ ) 薄膜は簡単な方法で作れることが分かったが、まだ光電特性は良くない。今後の課題は光電特性の良い半導体膜を作る方法を見いだすことである。最初に述べたようにパイライト光半導体の潜在的な可能性は大きいので今後もさらに努力して研究を継続するつもりである。

謝 辞 本研究にたいし多大なご援助をいただいた日産科学振興財団にたいし深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) A. Ennaoui, S. Fiechter and H. Tributsch: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1579 (1985).
- 2) A. Ennaoui, S. Fiechter and H. Tributsch: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 97-106 (1986).
- 3) G. Chatzitheodorou, S. Fiechter and H. Tributsch: *Mat. Res. Bull.*, **21**, 1481-1487 (1986).
- 4) G. Smestad *et al.*: *Sol. Energy. Mat.*, **18**, 299-313 (1989).
- 5) S. Bausch *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 25 (1990).
- 6) C. De Las Heras and C. Sanchez: *Thin Solid Films.*, **199**, 259-267 (1991).
- 7) M. Birkholz, S. Fiechter, A. Hartmann and H. Tributsch: *Phys. Rev.*, **B. 43**(11), 926-936 (1991).
- 8) J. Luck, A. Hartmann and S. Fiechter: *Z. Anal. Chem.*, **334**, 441 (1989).
- 9) G. Smestad *et al.*: *Sol. Energy. Mat.*, **20**, 149-165 (1990).
- 10) C. De Las Heras, I. J. Ferrer and C. Sanchez: *Appl. Surface. Sci.* **50**, 505-509 (1991).
- 11) N. Alonso-Vante, G. Chatzitheodorou, S. Fiechter and H. Tributsch: *Sol. Energy. Mat.*, **18**, 9-21 (1988).