

## 研究テーマ「鉄の太陽電池（硫化鉄/酸化鉄ヘテロ接合太陽電池）」

2015年10月

名古屋工業大学 市村正也

### 概要

太陽電池を安価かつ大量に生産が可能な半導体材料として、鉄化合物に着目する。鉄は地殻の約5%を占め、資源は無尽蔵である。また、その酸化物も硫化物も自然界に豊富に存在する。酸化鉄はn型半導体、硫化鉄はp型半導体であり、その二つを接合させることでヘテロ接合太陽電池を構成することができる。本研究では、電気化学堆積法により硫化鉄薄膜を作製し、その特性改善のために、硫黄粉末を用いてアニール処理を施した。その結果、400°Cでのアニール後、酸素比の減少とパイライトへの結晶化を確認した。また、メスバウアー分光による測定も行ったところ、アニール前後で鉄原子の結合状態に大きな変化がないことが分かった。

### 研究発表

#### 国際会議発表

6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC 2014)

T. Kajima, S. Kawai, M. Ichimura, "Sulfur annealing of electrochemically deposited iron sulfide films and its impact on properties of pn heterojunction with ZnO"

#### 論文投稿

Materials Letters 投稿中

M. Ichimura, T. Kajima, S. Kawai, K. Mibu, "Mössbauer study of electrochemically deposited amorphous iron-sulfide-oxide thin films"

太陽電池の低コスト大量生産が可能な半導体材料として、鉄化合物に着目する。鉄は地殻の約 5% を占め、資源は無尽蔵である。その酸化物である酸化鉄は赤さびの主要成分であり、硫黄との化合物である硫化鉄も自然界に豊富に存在する。酸化鉄は n 型半導体、硫化鉄は p 型半導体であり、その二つを接合させることでヘテロ接合太陽電池を構成することができる。

申請者はこれまでに、酸化鉄、硫化鉄の薄膜をメッキの手法である電気化学堆積法にて作製し、それらの半導体性質を確認した。電気化学法は水溶液に基板を浸し通電して薄膜を堆積させる手法であり、装置は簡便安価で、大面積化も容易である。本研究では、酸化鉄/硫化鉄の太陽電池実現を目指し、作製した硫化鉄薄膜に硫黄アニール処理を施してその特性改善を図った。

試料作製溶液には二次純水(50 ml)に硫黄の供給源である  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  を 100 mM、その後、鉄の供給源である  $\text{FeSO}_4$  を 30 mM 溶かし、クールスターラーを用いて  $15^\circ\text{C}$  に調整したものを用いた。溶液の pH は無調整(約 4.5)とした。基板には ITO ネサガラスを使用した。この基板を超音波洗浄機を用いてアセトンで 5 分間、二次純水で 5 分間洗浄を行った。次に洗浄した基板の ITO 面に電気化学堆積法を用いて硫化鉄薄膜を堆積した。対向電極は白金(Pt)、参照電極は飽和カロメル電極(SCE)とし、作用電極に ITO 基板を用い、この 3 電極を水溶液中に設置し、堆積電位をポテンショスタットで印加することで硫化鉄を堆積させた。堆積電位は  $-1$  (V vs. SCE)、堆積時間は 1.5 分間とした。堆積後はすぐに、薄膜に窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。

次に、硫化鉄薄膜に以下の手順で硫黄アニール処理を施した。まず硫化鉄薄膜上に硫黄粉末を 30 mg のせ、基板のソーダガラス側および薄膜側からガラス板で挟み、その後全体をアルミホイルで包んだ。そして、この状態の試料を電気炉内へ入れ、ロータリーポンプにより 10 分間真空引きを行った後、1 時間アニール処理を行った。アニール温度は  $300^\circ\text{C}$  および  $400^\circ\text{C}$  とした。

アニール処理前および処理後の薄膜は、表面粗さ計、オージェ電子分光 AES 測定、XRD 測定を行うことで評価した。以下、アニール前の試料を As-deposited、また  $300^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$  で硫黄アニールした試料を  $300^\circ\text{C}$ -annealed、 $400^\circ\text{C}$ -annealed とそれぞれ名付け、この 3 つの試料について評価を行った。また、アニール前と  $400^\circ\text{C}$  アニールの試料については  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルを、内部転換電子メスバウアー分光法を用いて室温にて測定し、鉄の結合状態や磁性の有無を観察した。

As-deposited 試料は、膜厚およそ  $0.3 \mu\text{m}$  の黒く密着性ある薄膜であった。AES 測定により得た各試料の組成比結果を表 1 に示す。As-deposited では鉄に対する酸素比が 0.42 であることから酸素を多く含む硫化鉄薄膜であることがわかる。一方、 $400^\circ\text{C}$  で硫黄アニールを施すことで硫黄比が大きく増加し、酸素比が減少することが確認された。 $300^\circ\text{C}$ -annealed では硫黄比の増加は確認できたが、酸素比は As-deposited よりも増加する結果となった。

図 1 は各試料の XRD 測定結果を示す。また、ITO 基板のピーク位置を \* 記号、パイライトのピーク位置を破線で示す。As-deposited では ITO 基板以外のピークは観測されず、鉄と硫黄それぞれの単体のピークは観測されなかったため、薄膜はアモルファスであるが、化合物として形成されていると考えられる。 $300^\circ\text{C}$ -annealed ではパイライトの(200)回折ピークが観測され、 $400^\circ\text{C}$ -annealed ではパイライトの(111)、(200)、(210)、(211)、(220)、(311)の回折ピーク

が観測された。

メスバウアー分光測定では、図 2 に示すように As-deposited、400°C-annealed いずれにおいてもダブルレットピークが観測され、磁気分裂は観測されなかった。As-deposited はピークの幅が広いが、アイソマーシフト、四極子分裂幅は 400°C-annealed とほぼ同じであり、FeS<sub>2</sub> パイライトの文献値ときわめて近い。このことは、アニール前においてもパイライトと同様に、鉄原子には 6 個の陰イオンが配位していることを示している。つまり、アニール前はアモルファスだが、局所的な原子配置は結晶パイライトと大きく違わないと予想される。これにより、アモルファスであってもパイライトに類似した半導体特性が現れていると考えられる。

Table.1 AES 測定から算出した組成比

試料	S/Fe	O/Fe
As-deposited	1.47	0.42
300°C-annealed	1.90	0.59
400°C-annealed	2.32	0.10

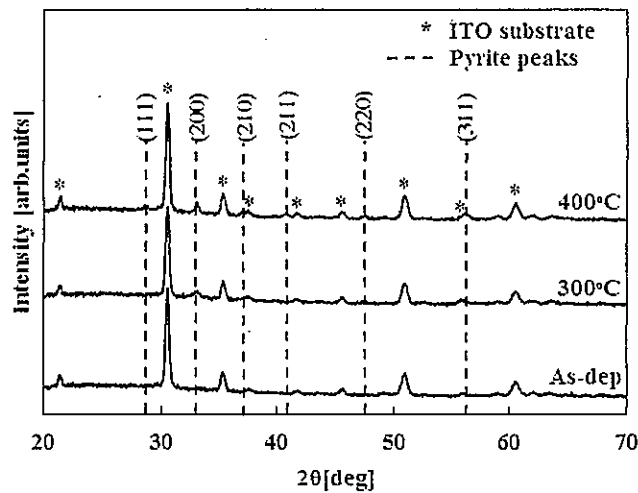


図 1 硫化鉄薄膜のアニール前後の X 線回折

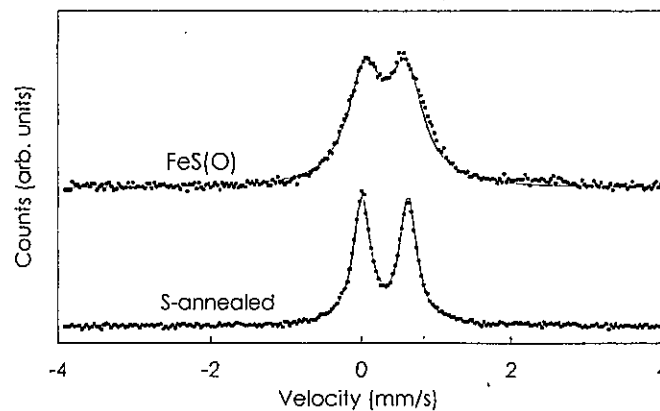


図 2 硫化鉄薄膜のアニール前と 400°C アニール後のメスバウアー分光スペクトル