

患者の金を利用した薄膜太陽電池に関する検討

SPS 法で作製した硫化鉄試料の電気伝導特性

山口博之¹, 金子駿也¹, 長南安紀¹, 小谷光司¹, 小宮山崇夫¹,
杉山重彰², 菅原靖², 関根崇²¹ 秋田県立大学システム科学技術学部知能メカトロニクス学科² 秋田県産業技術センター

サステナブルで高性能な太陽電池材料として期待される硫化鉄（患者の金）であるが、その課題は接合における低い光起電力にある。この低い光起電力は硫化鉄試料に内因的に存在するノンストイキオメトリ（硫黄欠損）や残留不純物に由来するとの研究報告が多数なされており、本研究では SPS 法・真空焼結法で作製した試料、ならびに秋田県産黄鉄鉱について、ストイキオメトリに注意しながら電子物性を調べた。これまでに SPS 法により硫化鉄試料を作製した報告が見当たらず SPS 処理中の焼結に必要な温度が不明であったが、収縮の様子を観察した結果、硫化鉄は 700 K 以上で焼結が進むことがわかった。773 K で 20 分焼結させることで熱分解せずに相対密度 84% の試料を得た。SPS 処理時間が長いほど硫黄／鉄の濃度比が増加し、その濃度比が増加すると正のゼーベック係数が減少（正孔濃度が上昇）した。SPS 試料の活性化エネルギーは 13 meV で、CVD 法で得た他の人工結晶や天然結晶のそれに比して低かった。SPS 法により硫黄欠損が少なく深い準位の密度も低い硫化鉄試料を合成できる可能性が示唆された。

キーワード：硫化鉄, 黄鉄鉱, 太陽電池, SPS, ストイキオメトリ

現在使用されている太陽電池はシリコン（Si）で構成されているものが主流を占める。ただ、Si を得るには原料の酸化シリコン（SiO₂）を還元する必要がある。また、Si は間接遷移型半導体であることから光吸収係数が低く、太陽光を十分に吸収して光エネルギーを取り込むには 300 μm もの厚みが必要になる。このように Si は材料コストがかかる一方で、近年の世界的に太陽電池の需要が急増し、Si 太陽電池は価格が高騰している。このような背景のもと、安価でサステナブルな別の材料を用いた薄膜太陽電池の開発が望まれている。

代替材料の有力候補の一つとして期待されているのが患者の金、すなわち硫化鉄（FeS₂：黄鉄鉱）である。FeS₂ は過去には硫酸の原料としての利用価値があり、重要な工業的資源と重宝されていた。秋田県には火山や温泉の多いことから、硫化物である

FeS₂ も多く埋蔵されていることが予想できるが、事実、小坂鉱山（秋田県鹿角郡小坂町）や阿仁鉱山（秋田県北秋田郡阿仁町、現、北秋田市）といった鉱山は、日本国内でも FeS₂ の有力な産出地として知られていた。しかしながら原油から硫黄（S）が化学的に得られるようになった現在、FeS₂ の工業的用途は失われ、その価値は下落してしまった。ところが、後述するように FeS₂ の薄膜太陽電池原材料としての優れたポテンシャルが知られるようになり、近年世界中の研究者の注目を浴びている。

FeS₂ は可視～近赤外領域での光吸収係数 α が非常に高く（ $\alpha \sim 6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ）、太陽光エネルギーを吸収するには膜厚が 20 nm もあれば十分である。光吸収係数が高いとされる CdTe や CIGS でさえも 1 μm の厚さが必要であることを考慮すれば、これは大きな優位性と言える。Si で必要な厚さ 300 μm と比較す

ると 1000 分の 1 であり材料が少なく済むため、必然的に太陽電池のコスト削減につながる。バンドギャップの大きさも 1.1~1.2 eV と理想値 1.34 eV に近いので理論的な値として変換効率は 30%程度が見込める。さらに、地表面付近での埋蔵量が多く毒性も低いといった数々の長を有するため、次世代薄膜太陽電池の原材料として利用できる安価でサステイナブルな材料と言える。すでに FeS₂ において高い光電流が得られることは報告されており太陽光照射で効率的に光キャリアが生成されることは確認されている。(Yu Bi, Yongbo Yuan, Christopher L. Exstrom, Scott A. Darveau, and Jinsong Huang, 2011) 一方で、FeS₂ を用いた接合における光起電力は最大で 0.1 eV という低い値に長い間とどまっており、これが FeS₂ 太陽電池の実用化を妨げている。(AhmedEnnaoui, and HelmutTributsch, 1984) 課題となっている低い起電力の原因についてはいくつかの可能性が議論されているが、数々の研究報告の結果から、光起電力を高めるには内因的に存在する化学量論比からのずれ(ノンストイキオメトリ)による硫黄欠損をなくす(欠損に起因する高い残留キャリア密度および高い暗電流を抑制する)ことが重要とされている。(Sudhanshu Shukla et al., 2016) また FeS₂ は 873 K から熱分解し FeS+S へ変化し、それに伴い硫黄欠損量 x が増加する。(Weizhi Lv, Dunxi Yu, JianqunWu, Lian Zhang, and Minghou Xu, 2015) 合成時に高温処理の時間をなるべく短縮すれば硫黄欠損の量を抑制できる可能性がある。そこで本研究では、SPS 法、真空焼結法で作製した FeS₂ 試料および秋田県産天然黄鉄鉱について、ストイキオメトリに注意し硫黄欠損量を評価したうえで、電子物性との関連を調べた。また、今後 PLD (パルスレーザー堆積) 法を用いて FeS₂ 薄膜を作製するためのターゲットとして、高密度の FeS₂ ペレットを用意することも目指した。

試料の準備

SPS 法は硬質材料を得るのに有効な手段として知られている。加圧した状態で原料にパルス通電を行い内部発生するジュール熱を利用することで、短時間の熱処理で高密度の試料を得ることができる。(関

根 崇, 仁野 章弘, 菅原 靖, 杉山 重彰, 泰松 斉, 2016) したがって SPS 法は、硫黄欠損の少ない FeS₂ 試料を得るのにも有効な手段となる可能性がある。我々は秋田県産業技術センターの通電加熱焼結装置(住友石炭鉱業: SPS-2080)を用いて SPS 法による焼結体を用意した。純度 3N の FeS₂ 粉末試薬(80mesh)を真空度 6 Pa, 一軸加圧 50 MPa, 昇温速度 50 K/min, 焼結温度 773 K, 焼結時間 10 および 20 min で焼結した。この他、純度 3N の FeS₂ 粉末試薬を 200 MPa で加圧整形した後、同センターの真空焼結装置(富士電波工業: ハイマルチ 5000)を用い、真空度 4 Pa, 昇温速度 33 K/min, 焼結温度 650 K, 焼結時間 30 min で真空焼結させた試料も用意した。さらに秋田県大館市釈迦内鉱山産の天然黄鉄鉱(図 1)を購入し、水晶群の中に析出している硫化鉄結晶を選別しこれも試料とした。



図 1 秋田県大館市釈迦内鉱山産天然黄鉄鉱。

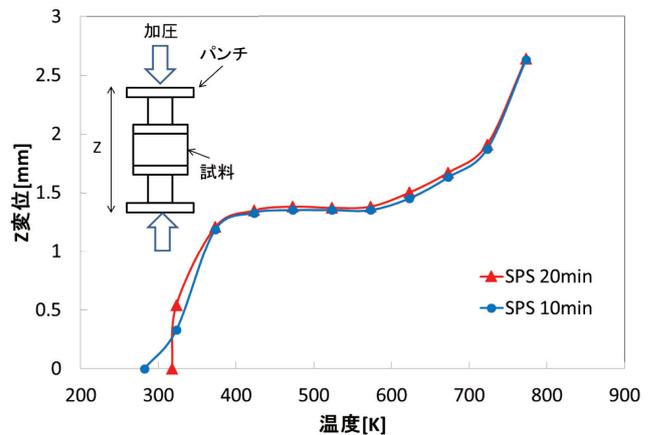


図 2 SPS 処理による試料の Z 変位(収縮)の温度依存性(インセットは試料への加圧の模式図)。

実験結果および考察

図 2 に SPS 処理中の粉末試料における加圧軸方向収縮による Z 変位の温度依存性を示す。300~400 K および 600 K 以上、の領域で粉末試料の収縮が進んでいる様子が分かる。300~400 K では粒子の再配列が生じ、600 K 以上で焼結が始まり、700 K 以上で焼結が急激に進んでいることが分かる。

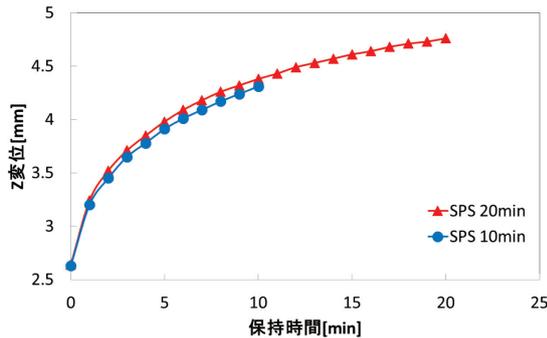


図 3 SPS 処理における試料の収縮 Z 変位の焼結時間依存性.

図 3 に 773 K に温度を保持して焼結したときの試料収縮の時間依存性を示す。焼結開始後 10 分で 1.7 mm 収縮し、さらに 10 分の経過で 0.4 mm 収縮し、緻密化が進んでいることが分かる。試料の充填率(理想的単結晶と比較した相対密度)を評価した結果、真空焼結試料が 50%, SPS-10min 試料が 78%, SPS-20min 試料が 84%, 天然黄鉄鉱が 99%であった。スパッタリングや PLD 用の市販ターゲットの相対密度がおおむね 80~90%以上であることを考慮すれば、SPS 焼結処理を 20 分施した試料にはまずまずの密度を与えられたといえる。図 3 を見る限り、縮小による Z 変位は SPS 焼結時間を増やせばもう少し緻密化できそうである。ただ、焼結時間経過に伴う収縮の度合いはなまってきており、より充填率を高める(90%以上)には焼結温度をより高くするなどしたほうがよさそうである。

次に、真空中 773 K で SPS 焼結させたことによる FeS₂ 試料の熱分解の有無を確認するために XRD (X 線回折) による分析を行った。図 4 を見る限り、少なくとも XRD の検出感度を超える不純物は析出していないことから、773K での SPS 焼結で熱分解は

しなかったと判断した。

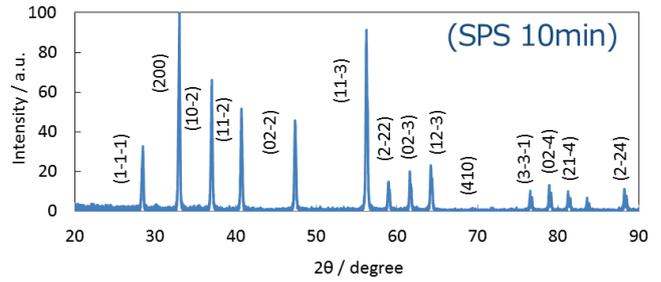


図 4 773 K で 10 分間で SPS 焼結した FeS₂ 試料の XRD パターン.

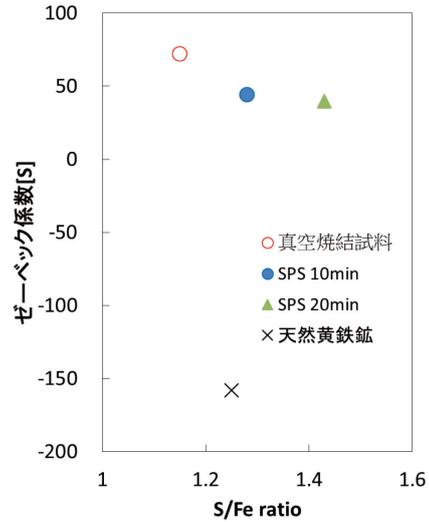


図 5 各種 FeS₂ 試料におけるゼーベック係数と、SEM-EDX での硫黄／鉄の信号強度比の相関。

図 5 に SEM-EDX (走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光装置) により評価した、各種試料の硫黄 (S) / 鉄 (Fe) の原子数比およびゼーベック係数の相関を示す。SEM-EDX で得た Fe に対する S の信号強度比は、真空焼結試料で 1.15, SPS-10min, SPS-20min がそれぞれ 1.28, 1.43, 天然黄鉄鉱で 1.25 となった。原料の粉末試薬で 1.27 であったので、粉末試料の S/Fe 比率を 2 : 1 と仮定すれば、真空焼結試料, SPS-10min, SPS-20min 試料, 天然黄鉄鉱での S/Fe 比率はそれぞれ 1.81, 2.01, 2.25, 1.95 と見積もることができる。SPS-20min 試料で硫黄の比率が 2 を超えた(原料試薬よりも S/Fe 比率が増した)理由はまだ明らかにできていないものの、SPS 処理を 20 分施すことで、硫黄の比率が最も高く硫黄欠損の少ない試料が得られたと言える。ゼーベック

係数は真空焼結試料, SPS-10min, SPS-20min 試料では正の値 (p 型半導体) をとり, 天然黄鉄鉱では負の値を示した (n 型半導体). ゼーベック係数 S はキャリア濃度と負の相関にあり, 初等的な半導体物理によれば次式で表される. (G. D. Mahan, 1998)

$$S = \frac{k_B}{e} \left(\ln \frac{n_0}{n} + \delta \right)$$

ここで, k_B はボルツマン定数, e は素電荷, δ は 1 程度の定数であり, n_0 は以下で表される (m はキャリアの質量, T は温度, \hbar はプランク定数).

$$n_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{2mK_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

したがって図 5 の結果は, 硫黄／鉄の原子数比が増大するに従い正孔濃度も増大し, この正孔の起源は過剰な硫黄 (格子間硫黄, 鉄置換硫黄, 鉄欠損など) に由来することを示唆している. 天然黄鉄鉱では硫黄／酸素の原子数比が SPS-10min 試料と同等の値であるにもかかわらず, ゼーベック係数は SPS-10min とは異なり負の値を示したが, これは天然黄鉄鉱に含まれる微量な残留不純物の影響と考えられる. 黄鉄鉱は黄銅鉱 (CuFeS_2) と同時に産出される場合が多く, また水晶も鉱石の中に含まれることが多い. 実際, 実験に用いた天然黄鉄鉱の周辺には細かい水晶 (SiO_2) が多数析出していた (図 1). すでに, 天然黄鉄鉱においては Si, 銅 (Cu) およびアルミニウム (Al) がドナーとして働くことが報告されている. (R. Schieck, A. Hartmann, S. Fiechter, R. Könenkamp, and H. Wetzels, 1990) 本研究において用いた天然黄鉄鉱の場合でも, ごく微量の残留不純物 (Si および Cu) が n 型電気伝導を引き起こした可能性が高い.

接合界面に深い欠陥準位が高密度で存在する場合, 光キャリアの寿命が短くなったり, 接合における逆バイアスでの漏れ電流が大きくなったりする. 以下のように活性化エネルギーからギャップ間準位の深さを評価した. 図 6 が各種 FeS_2 試料における電気伝導率の温度依存性である. 真空焼結, SPS-10min, SPS-20min 試料の室温での電気伝導率はそれぞれ 0.5, 870, 1150 mS/cm であり, いずれも半導体的な

温度変化を示した. 真空焼結試料の電気伝導率が著しく低いのは充填率が低いこと, それに伴う試料の劣化, が原因と推測される. アレニウスプロットの傾きから見積もった活性化エネルギーは真空焼結, SPS-10min, SPS-20min 試料についてそれぞれ 15.4, 11.6, 13.5 meV である. Schieck らによれば, 人工結晶の場合, 化学気相成長 (Chemical Vapor Transport : CVT) 法で得られた試料, ならびに高温溶液成長 (High Temperature Solution Growth : HTSG) 法で得られた試料, の室温での電気伝導率はそれぞれ 60, 570~1250 mS/cm であり, いずれも n 型伝導である. 活性化エネルギーは CVT 試料で 200~380, HTSG 試料で 350 meV と報告されている. (R. Schieck, et al., 1990) これらに比べ本研究で得られた試料は, 電気伝導率は同等である一方, 伝導型は p 型で活性化エネルギーも 10 meV 程度と小さい点で異なる. CVT や HTSG 試料のキャリア (電子) が硫黄欠損に由来する一方, 本研究で得た SPS 試料のキャリア (正孔) は過剰な硫黄に由来するもので, 後者は前者に比べエネルギー準位の深さが浅いものと解釈できる.

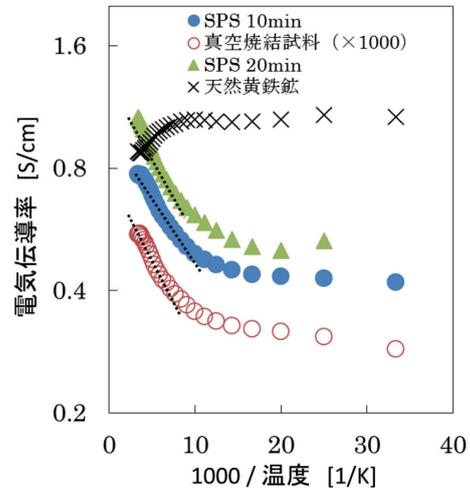


図 6 各種 FeS_2 試料における電気伝導率の温度依存性 (アレニウスプロット).

図 6 で示されるように, 本研究で用いた天然黄鉄鉱試料の電気伝導率は温度上昇に伴い, 30 から 100 K にかけて約 1050 mS/cm で一定, 100 から 300 K にかけて 870 mS/cm まで緩やかに減少した. このような電気伝導率の温度依存性はスペインやアメリカ, 日本で産出された黄鉄鉱試料でも同様に報告されて

おり、すべての不純物がイオン化している出払い領域として解釈されている。(R. Schieck, et al., 1990)

本研究で作製した FeS₂ 試料と市販 ZnO ターゲットを用い、貼りあわせ法にて構築したヘテロ接合の電流 (I) - 電圧 (V) 特性を図 7 に示す。

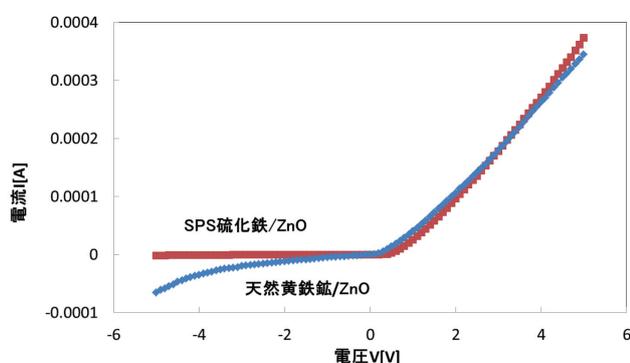


図 7 FeS₂ 試料 (SPS-10min 試料および天然黄鉄鉱) と ZnO のヘテロ接合における I-V 特性。

天然黄鉄鉱を用いた場合、ショットキー特性が見られる一方、暗電流も大きくリーキーであるのに対し、SPS-10min 試料では暗電流も小さく、pn 接合で典型的にみられる良好な I-V 特性が観測できた。整流比は前者が 5.26 であるのに対し、後者は 250 である。これは SPS-10min 試料では界面での欠陥準位濃度が低いことを示唆する。

結論

太陽電池材料として高い性能を期待される一方でまだ実用化されていない硫化鉄であるが、それは光起電力が低く変換効率が低いためである。その原因とされているのが硫黄欠損に由来するノンストイキオメトリであり、本研究ではノンストイキオメトリと電子物性の相関を調べた。SPS 法により作製することで相対密度 84% の試料が得られたが、その試料は硫黄の原子濃度比が高く p 型電気伝導を示し、活性化エネルギーも約 10 meV と小さかった。SPS 法で得た試料は AZO とのヘテロ接合においても漏れ電流が少なく整流性の高い良好な I-V 特性を示した。SPS 法を採用することで、深い準位となる硫黄欠損が少なく残留不純物に由来する欠陥も少ない硫化鉄試料が得られることが示唆された。

謝辞

本研究の一部は、「平成 30 年度ユース研究助成・地域活性化支援事業研究費」の補助により行われた。また、秋田大学の布田潔先生には天然黄銅鉱・黄鉄鉱に関する貴重なご助言を頂いた。ここに記して、謝意を表す。

文献

- Yu Bi, Yongbo Yuan, Christopher L. Exstrom, Scott A. Darveau, and Jinsong Huang (2011). Air Stable, Photosensitive, Phase Pure Iron Pyrite Nanocrystal Thin Films for Photovoltaic Application. *Nano Lett.* 11, 4953-4957.
- Ahmed Ennaoui, and Helmut Tributsch (1984). Iron sulphide solar cells. *Solar Cells* 13, 197-200.
- Sudhanshu Shukla, Guichuan Xing, Hu Ge, Rajiv Ramanujam Prabhakar, Sinu Mathew, Zhenghua Su, Venkatram Nalla, Thirumalai Venkatesan, Nripan Mathews, Thirumany Sritharan, Tze Chien Sum, and Qihua Xiong (2016). Origin of Photocurrent Losses in Iron Pyrite (FeS₂) Nanocubes. *ACS Nano* 10, 4431-4440.
- Weizhi Lv, Dunxi Yu, Jianqun Wu, Lian Zhang, and Minghou Xu (2015). The chemical role of CO₂ in pyrite thermal decomposition. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35, 3637-3644.
- 関根 崇, 仁野 章弘, 菅原 靖, 杉山 重彰, 泰松 斉, (2016). 「TiC-SiC 硬質セラミックスの合成と機械的性質. 粉体および粉末冶金」 63, 912-917.
- G. D. Mahan (1998). Good Thermoelectrics. *Solid State Physics*, 51, 81-157.
- R. Schieck, A. Hartmann, S. Fiechter, R. Könenkamp, and H. Wetzl (1990). Electrical properties of natural and synthetic pyrite (FeS₂) crystals. *J. Mater. Res.*, 5, 1567-1572.

〔 2019年6月30日受付
2019年7月9日受理 〕

Synthesis of FeS₂ by SPS Method

Fool's gold as a hopeful candidate of Solar Energy Material

Hiroyuki Yamaguchi¹, Syun-ya Kaneko¹, Yasunori Chonan¹, Koji Kotani¹, Takao Komiyama¹,
Shigeaki Sugiyama², Yasushi Sugawara², Takashi Sekine²

¹ Department of Intelligent Mechatronics, Faculty of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University

² Akita Prefectural Industrial Technology Center

Iron pyrite (Fool's gold, FeS₂) is a hopeful candidate for a sustainable and high performance solar energy material. However, the conversion efficiency of FeS₂ based solar cells is still low due to its low photovoltage. This has been attributed to non-stoichiometry resulting from sulfur vacancies and residual impurities. In this work, we studied the stoichiometry and electronic properties of FeS₂ specimens prepared by SPS (Spark Plasma Sintering) and vacuum sintering, and natural crystal mined in Akita prefecture. During the SPS procedure, FeS₂ powders shrank significantly and sintered above 700 K. We obtained FeS₂ ceramics with a relative density of 84% without thermal decomposition via SPS treatment at 773 K for 20 minutes. By increasing SPS sintering time, both the atomic ratio of sulfur to iron in specimens and hole density increased. The activation energy of carriers was estimated to be 13 meV which is small compared to the previous reported values. SPS could be a useful method for synthesizing FeS₂ without the creation of sulfur vacancies and deep level defects.

Keywords: FeS₂, iron pyrite, solar cell, SPS, stoichiometry