

溶液プロセスを用いた硫化鉄太陽電池の  
電子構造評価に関する研究

土江 貴洋

2015年3月

博士(工学)

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科

# 目次

## 1 章 背景

1.1 研究背景	
1.1.1 クリーンエネルギーと太陽電池の導入量	1
1.1.2 太陽電池概要	2
1.1.3 無機化合物太陽電池	3
1.2 硫化鉄( $\text{FeS}_2$ )	
1.2.1 $\text{FeS}_2$ の材料特性	5
1.2.2 $\text{FeS}_2$ 太陽電池の現状と課題	6
1.3 硫化亜鉛( $\text{ZnS}$ )	
1.3.1 n 型バッファ層材料	8
1.3.2 $\text{ZnS}$ バッファ層の研究開発	8
1.4 溶液プロセス	
1.4.1 スプレープロセスによる $\text{FeS}_2$ 薄膜作製	9
1.4.2 化学溶液法による $\text{ZnS}$ 薄膜作製	10
1.5 電子構造評価	
1.5.1 バンドギャップとイオン化ポテンシャルの評価	11
1.5.2 フェルミ準位の評価	12
1.6 研究目的	13
1.7 論文の構成	14
参考文献	15

## 2 章 静電噴霧法による $\text{FeS}_2$ 薄膜の作製と評価

2.1 緒言	18
2.2 $\text{FeS}_2$ 薄膜の作製手法	
2.2.1 静電噴霧法における噴霧形態	19
2.2.2 噴霧装置の構成	20
2.2.3 硫化アニール装置	21
2.2.4 評価手法	22
2.3 $\text{FeCl}_3$ 溶液を用いた $\text{FeS}_2$ 薄膜形成	
2.3.1 噴霧形態の変化と薄膜の均一性の影響	23
2.3.2 結晶構造解析	24
2.3.3 光学バンドギャップ測定	27
2.3.4 イオン化ポテンシャル測定	29
2.3.5 XPS 測定によるフェルミ準位の評価	30
2.3.6 XPS 測定による結合状態解析	31
2.4 Fe-acetylacetonate 溶液を用いた $\text{FeS}_2$ 薄膜形成	
2.4.1 前駆体溶液の調製	30
2.4.2 結晶構造解析	30
2.4.3 光学バンドギャップ測定	33
2.4.4 イオン化ポテンシャル測定	33
2.4.5 XPS 測定によるフェルミ準位の評価	34
2.4.6 XPS 測定による結合状態解析	35
2.5 結言	37
参考文献	38

<b>3 章 化学溶液法による ZnS 薄膜の作製と評価</b>	
3.1 緒言.....	40
3.2 CBD 法による ZnS 薄膜の作製	
3.2.1 CBD 法の反応メカニズム.....	41
3.2.2 反応溶液の調製と薄膜堆積.....	42
3.2.3 評価手法.....	42
3.3 NH <sub>3</sub> 濃度による ZnS 薄膜の電子構造への影響	
3.3.1 NH <sub>3</sub> 濃度と反応溶液の pH の関係.....	43
3.3.2 結晶構造解析.....	45
3.3.3 光学バンドギャップ測定.....	47
3.3.4 イオン化ポテンシャル測定.....	48
3.3.5 XPS 測定によるフェルミ準位の評価.....	49
3.3.6 XPS 測定による結合状態解析.....	51
3.4 結言.....	53
参考文献.....	54
<b>4 章 FeS<sub>2</sub>/ZnS ヘテロ接合太陽電池の作製</b>	
4.1 緒言.....	55
4.2 硫化アニールの影響	
4.2.1 TCO 膜への影響.....	56
4.2.2 ZnS 薄膜の結晶構造への影響.....	57
4.2.3 ZnS 薄膜の電子構造への影響.....	58
4.2.3 ZnS 薄膜の組成への影響.....	60
4.3 FeS <sub>2</sub> /ZnS 太陽電池の作製と評価	
4.3.1 FeS <sub>2</sub> /ZnS 太陽電池の作製.....	61
4.3.2 電気特性評価.....	62
4.4 バンドオフセットに関する考察	
4.4.1 素子構造によるバンドオフセットへの影響.....	63
4.4.2 バンドオフセットの制御.....	64
4.4.3 硫化アニールのバンドオフセットへの影響.....	65
4.5 結言.....	66
参考文献.....	67
<b>5 章 高効率化に向けた要素技術開発</b>	
5.1 緒言.....	68
5.2 静電噴霧法によるナノ粒子作製手法	
5.2.1 ナノ粒子作製用 ESD 装置の構成.....	69
5.2.2 試料作製と評価.....	70
5.3 静電噴霧法における ZnS, ZnO 粒子のサイズ制御	
5.3.1 噴霧状態の制御.....	71
5.3.2 試料の形態観察.....	73
5.3.3 結晶構造解析と結合状態解析.....	75
5.3.4 噴霧条件による粒子サイズ制御.....	78
5.3.5 ZnO 系との比較.....	81
5.4 高伝導度溶液を用いた ZnS 量子ドットの作製	
5.4.1 高伝導度溶液の調製.....	83
5.4.2 Cone-jet mode の形成と印加電圧の決定.....	84
5.4.3 結晶構造解析.....	85
5.4.4 ZnS 粒子径のフローレート依存性.....	86

5.5	FeS <sub>2</sub> 量子ドットの作製	
5.5.1	FeS <sub>2</sub> 量子ドットのバンドギャップ .....	87
5.5.2	FeS <sub>2</sub> 粒子の作製と結晶構造解析 .....	88
5.5.3	FeS <sub>2</sub> 粒子の粒子径 .....	89
5.5.4	FeS <sub>2</sub> 量子ドット堆積膜の作製手法 .....	90
5.6	結言.....	92
	参考文献.....	93
<b>6章</b>	<b>総括</b>	
6.1	本研究の総括 .....	95
6.2	今後の展望.....	96
	研究業績 .....	97
	謝辞 .....	100

# 1 章 背景

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 クリーンエネルギーと太陽電池の導入量

現代の電気エネルギーの生産は化石燃料を用いた火力発電や、放射性元素を利用した原子力発電に大きく依存している。これらは限られた資源を消費して電気エネルギーを生産していることから、将来的な人口増加に伴う需要の加速により、資源の枯渇が危惧されている。また近年の地球温暖化問題の原因とされる CO<sub>2</sub> の排出をさらに増大させる要因となる。一方、太陽光、太陽熱、水力、波力や風力発電は自然のエネルギーを電気エネルギーに変換、利用するクリーンエネルギー技術であり、持続型社会の構築に必要不可欠な技術とされる。中でも太陽光発電は膨大な太陽光のエネルギーを利用する技術であり、限りある資源の消費を抑える技術として期待されている。

太陽光発電は水力、風力発電に比べ、簡便に設置可能なことから、導入初期は灯台などの僻地における小規模の独立した電源として使用されてきた。近年、太陽光発電の導入量が増えるに従い、スケールメリットを生かした低価格化が推し進められ、メガワットクラスの大規模発電においても使用され始めた。低価格化に伴い、太陽光発電の導入量は大幅に増加し、図 1.1 に示すように全世界の太陽電池導入量は 2012 年において累計 100 GW を超えたと報告されている[1]。現在も年間 30 GW を超えるペースで導入が進んでおり、2050 年にはテラワットスケールへ到達すると見込まれている。

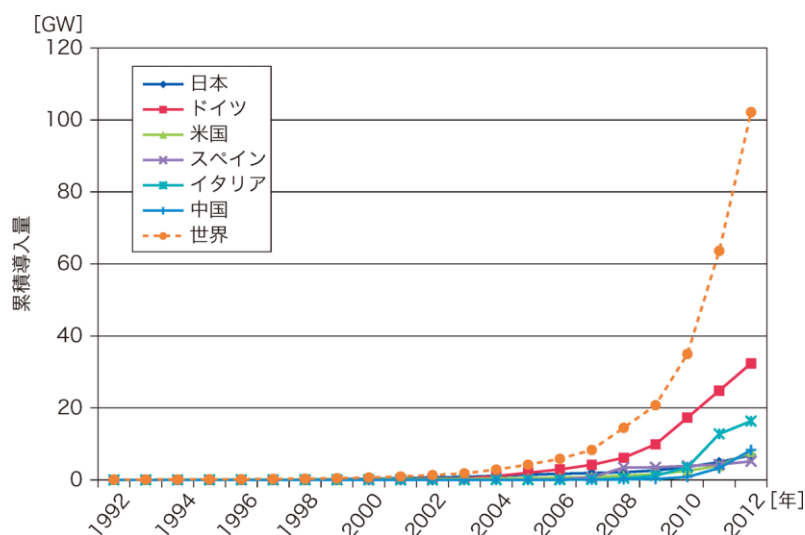


図 1.1 主要国と世界の太陽光発電の導入推移（累積）  
([1]NEDO 再生可能エネルギー技術白書 第 2 版より抜粋)

## 1.1.2 太陽電池概要

太陽電池は p 型半導体材料と n 型半導体材料を接合した pn 接合により構成されており、様々な種類の太陽電池が実用化され、用途に応じて利用されている。太陽電池素子の素子構造において、p 型と n 型半導体材料が同一の接合をホモ接合、異なる接合をヘテロ接合と呼び、ホモ接合構造の代表的な太陽電池が単結晶シリコン太陽電池である。また CdTe 系や Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS)系太陽電池は p 型半導体の光吸収層と n 型バッファ薄膜のヘテロ接合太陽電池である。

ヘテロ接合では p 型、n 型半導体の材料選定により様々な物性を制御できるため、表 1.1 に示すように無機、有機材料を含む多種類の材料を用いて様々なタイプの太陽電池が開発されている[1,2]。シリコン系、無機化合物系の太陽電池は主として屋外における大規模発電用として実用化されている。また有機化合物系の太陽電池はプラスチック基板上に作製した軽量なフレキシブル太陽電池として、建築物の壁や屋内など様々な場所に設置可能な小規模電源としての用途が期待され、研究開発が行われている。

太陽電池の低価格化は急務とされるが、最も生産量の多い単結晶シリコン太陽電池はウェハの精製コストがボトルネックとなり大幅な低価格化が困難である。また有機材料は原料が C,H,O,N 等で構成されるため、化学工学を用いた大量合成によるコスト削減が期待されているが、主流となる有機材料が未だ決定されていないため、現状は僅かに生産された高価な材料を用いなければならない。一方、無機化合物系材料は原料化合物の生産、精製プロセスが既に確立されているため、原料化合物が非常に安価に入手可能である。そのため無機化合物系太陽電池は低価格太陽電池の大量生産に適していると考えられる。

表 1.1 太陽電池の種類と接合材料

	単結晶 シリコン	無機化合物系		有機化合物系	
		Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	CdTe	有機薄膜	ペロブスカイト
p型半導体	Si	CIGS	CdTe	π共役系 高分子	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbBr <sub>3</sub>
n型半導体	Si	CdS	CdS	C <sub>60</sub> 誘導体	TiO <sub>2</sub>
接合	ホモ	ヘテロ	ヘテロ	ヘテロ	ヘテロ
変換効率	25.6%	21.7%	21.0%	11.1%	20.1%
特徴	最も主流	高温特性が良好		フレキシブル化が可能	

[1] NEDO 再生可能エネルギー技術白書 第2版、

[2] NREL Best Research-Cell Efficiencies, Rev. 12-08-2014をもとに作成

### 1.1.3 無機化合物太陽電池

無機化合物系材料として代表的な CdTe 及び CIGS 太陽電池の素子構造について図 1.2 に示す。薄膜太陽電池の素子構造として、スーパーストレート構造とサブストレート構造が存在し、これらは光の入射方向と薄膜の積層順が異なる。主として CdTe 系太陽電池はスーパーストレート構造、CIGS 系太陽電池はサブストレート構造の太陽電池が作製されている[3,4]。

主に CdTe 系太陽電池は米 First solar 社、CIGS 系太陽電池は日本のソーラーフロンティア社によって販売されており、シリコン系太陽電池において見られる高温時における特性劣化が少ないことが報告されている。しかし、これらの太陽電池はいずれも Cd, Se 等の毒性元素を含んでおり、In, Te 等の希少元素も使用されていることから、大量生産された太陽電池は適切な回収措置が講じられなければ、環境汚染や希少元素の枯渇といった問題を引き起こす。そのため米 First solar 社では生産された CdTe 太陽電池の管理、リサイクルを行っている。また CIGS に対しては In を含まず、CIGS のカルコパイライト構造に類似したケステライト構造を有する Cu(Zn,Sn)S<sub>2</sub> (CZTS)が提案され、高効率化に向けた研究が行われている[5,6]。同様に無機化合物材料として ZnO, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, SnS, CuO, FeS<sub>2</sub>, FeSi<sub>2</sub> 等の数多くの材料が提案され、研究が行われている[7-12]。表 1.2 に種々の光吸収層のバンドギャップと、バンドギャップ以上の波長領域における典型的な光の吸収係数 $\alpha$ を示す[5,8-16]。FeS<sub>2</sub> は鉄の 3d 軌道により構成される状態密度が高く、非常に強い光吸収を示すことが知られている[13]。太陽電池の光吸収層において、吸収係数が高い材料を用いることは、吸収層の厚みを減少させ、原料使用量の低減につながる。一般に、単結晶 Si 太陽電池において 200  $\mu\text{m}$ , CdTe 系、CIGS 系太陽電池において数 $\mu\text{m}$  の光吸収層を必要とするが、吸収係数の高い FeS<sub>2</sub>, FeSi<sub>2</sub> は数 100nm の薄膜においても十分な吸収が可能である。

加えて、Wadia らにより行われたこれらの半導体の材料コストの概算において、FeS<sub>2</sub> は最も低い原料コストを有しており、将来的なテラワットスケールの太陽電池の需要に対して最も低価格で供給可能な材料であると報告されている[17]。このように FeS<sub>2</sub> は無機化合物系材料の中でも吸収係数が高いため、太陽電池の薄膜化が可能であり、コストメリットに優れるといった利点を有している。

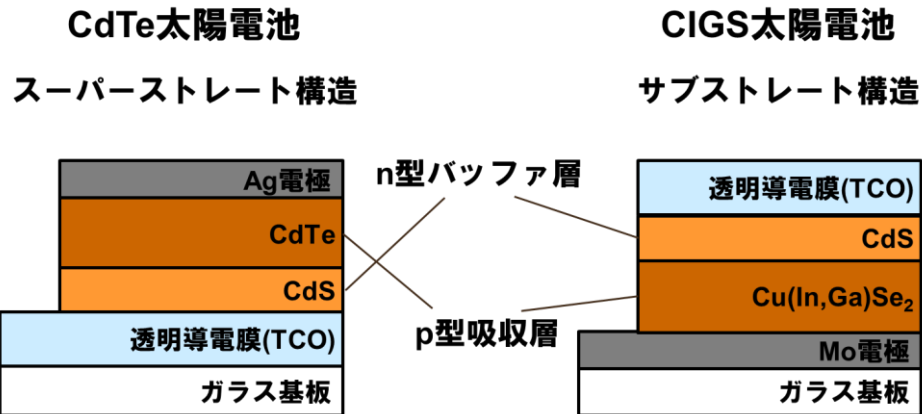


図 1.2 CdTe 及び CIGS 太陽電池の素子構造

表 1.2 太陽電池材料のバンドギャップと吸収係数 $\alpha$

吸収層材料	バンドギャップ	$\alpha / \text{cm}^{-1}$	Ref.
Si	1.1 eV	$>10^3$	[14]
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	1.2-1.8 eV	$>10^4$	[15]
CdTe	1.5 eV	$>10^4$	[16]
Cu(Zn,Sn)Se <sub>2</sub>	1.0-1.5 eV	$>10^4$	[5]
Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	1.5 eV	$>10^4$	[8]
SnS	1.1 eV	$>10^4$	[9]
Cu <sub>2</sub> O	2.1 eV	$>10^4$	[10]
FeS <sub>2</sub>	0.9 eV	$>10^5$	[11]
FeSi <sub>2</sub>	0.9 eV	$>10^5$	[12]



## 1.2 硫化鉄(FeS<sub>2</sub>)

### 1.2.1 FeS<sub>2</sub>の材料特性

FeS<sub>2</sub>は一般に図 1.3 のようなパイライト鉱石として産出しており、0.95 eV の間接遷移型のバンドギャップを有することから幅広い波長領域において光を吸収する化合物半導体である[13]。その結晶構造は図 1.3 に示す立方晶の蛍石構造をとる[18]。FeS<sub>2</sub>は $\alpha = 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  ( $h\nu > 1.3 \text{ eV}$ )の非常に高い吸収係数を示し、その逆数の  $1/\alpha$  は 20 nm となる[19]。これは 20 nm の膜厚において入射光の 63%を吸収することを示しており、数 100 nm 程度の膜厚においてほぼ全ての入射光を吸収可能となる。また FeS<sub>2</sub>の少数キャリアの拡散長は最大で 1  $\mu\text{m}$  と報告されており、膜厚に対して十分に長いことから光吸収により生じたキャリアが再結合により失活せずに取り出せると期待される[20]。移動度も最大で $\mu = 300 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と高く、太陽電池として大電流を取り出せる可能性を有する[21]。

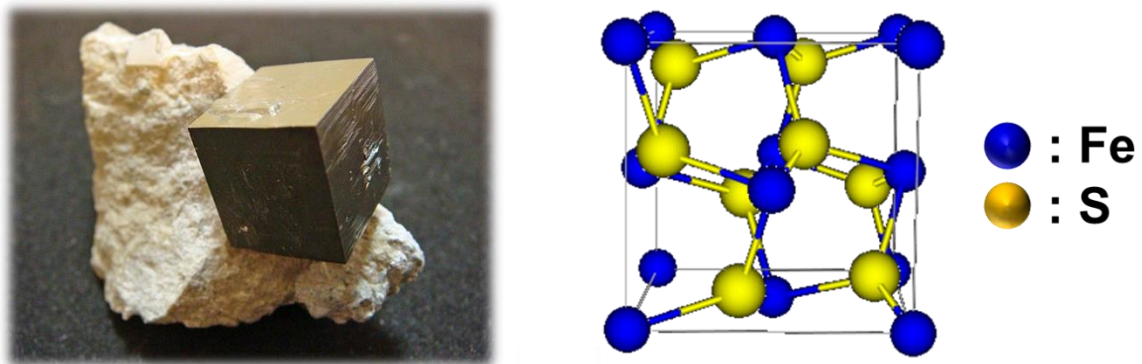


図 1.3 パイライト鉱石と FeS<sub>2</sub>の結晶構造

## 1.2.2 FeS<sub>2</sub>太陽電池の現状と課題

太陽電池の理論限界変換効率とバンドギャップの関係は、Shockley–Queisser limit と呼ばれ、ホモ接合型太陽電池の最大変換効率が示されている[22]。また変換効率の最大値は 1.4 eV 付近において 33%程度とされる。これより、FeS<sub>2</sub>のバンドギャップ 0.95 eV に対して 29.5%が理論限界効率となる。Altermatt らにより算出されたシミュレーションにおける FeS<sub>2</sub> 太陽電池の変換効率は、FeS<sub>2</sub> 層のキャリア濃度、寿命、膜厚等に依存するが、最大 18.5%を示すと報告されている[23]。また Wadia らの材料コスト試算において、変換効率 20%の単結晶 Si 太陽電池に対して、FeS<sub>2</sub> 太陽電池は 4%の変換効率において、その発電コストは等価となると報告されている[17]。そのため、FeS<sub>2</sub> 太陽電池の高効率化の可能性は十分に高く、変換効率目標は 4%程度の低い値においても、低コスト代替材料としての優位性を示すことが可能である。

表 1.3 に実際に作製された FeS<sub>2</sub> 太陽電池の報告例を示す[24-26]。1993 年に報告された最高変換効率はパイライト鉱石を用いた光電気化学セル(Photoelectrochemical cell: PEC)において 2.8%と報告されている[24]。一方、FeS<sub>2</sub> 薄膜の作製は多く報告されているが、薄膜における太陽電池の作製報告は少なく、最高変換効率は 0.03%と非常に低い[25]。この原因として作製された FeS<sub>2</sub> 薄膜の物性がバルクと異なることが考えられる。詳細な要因として、FeS<sub>2</sub> 薄膜内におけるキャリア拡散長の不足(短いキャリア寿命)、不純物の混入におけるトラップ準位の形成、pn 接合界面におけるトラップ準位の存在、バンド不連続によるバンドオフセットの存在が考えられる。また、それぞれの作製プロセスの影響も考慮に入れる必要がある。表 1.4 に様々な原料、作製手法、アニール手法により作製された FeS<sub>2</sub> 薄膜の物性を示す[27-31]。p 型、n 型伝導性およびバンドギャップ  $E_g$  が作製プロセスにより異なる。加えて、バンドギャップ以外のイオン化ポテンシャル及び、フェルミ準位等のバンド図については詳細な議論が行われていない。このように様々なプロセスにより作製された FeS<sub>2</sub> 薄膜は、その物性に適したヘテロ接合材料を選択する必要があると考えられる。CIGS 太陽電池において、CIGS/CdS 界面におけるバンドアライメントにより高効率化が報告されていることから、FeS<sub>2</sub> 太陽電池においても p 型、n 型半導体材料のバンド図解析を行う必要があり、高効率化に向けた指針を得る必要がある[32]。

表 1.3 FeS<sub>2</sub> 太陽電池の変換効率と素子構造

変換効率	種類	FeS <sub>2</sub>	pn接合	Ref.
2.8%	PEC	鉱石	<i>n</i> -FeS <sub>2</sub> /HI, CaI <sub>2</sub>	[23]
0.03%	ヘテロ接合	粒子堆積膜	<i>p</i> -FeS <sub>2</sub> /CdS	[24]
0%	ヘテロ接合	薄膜	<i>p</i> -FeS <sub>2</sub> /ZnO	[25]

表 1.4 FeS<sub>2</sub> 薄膜の作製手法と物性

前駆体	手法	アニール	伝導性	$E_g$	Ref.
Fe-AA*	スピコート	H <sub>2</sub> S, 硫黄	<i>p</i>	0.95 eV	[26]
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ディップコート	硫黄	<i>n</i>	0.87 eV	[27]
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ディップコート	硫黄	<i>p</i>	0.99 eV	[28]
FeCl <sub>3</sub>	スプレー	硫黄	<i>p</i>	0.73 eV	[29]
FeCl <sub>3</sub>	スプレー	硫黄	<i>p</i>	0.82 eV	[30]

## 1.3 硫化亜鉛(ZnS)

### 1.3.1 n型バッファ層材料

n型バッファ層として用いられている CdS は、水溶性 Cd イオンの有毒性、イタイイタイ病等の公害問題を起こす危険性から、非毒性の代替材料が強く求められている。CIGS 太陽電池における n 型バッファ層の代替材料として、ZnSe, (Zn, Mg)O, ZnS, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 等が提案され、様々な手法による薄膜作製が報告されている[33-36]。その中でも、1.4.2 項において後述する化学溶液法(Chemical bath deposition: CBD)により作製される ZnS 薄膜が注目を集めている。ZnS はバンドギャップ  $E_g$ : 3.8 eV を有するワイドバンドギャップ材料であるため、CdS( $E_g$ : 2.4 eV)と比較し、短波長領域における透過率が高く、より多くの光を吸収層へと導くことが可能となる[37]。また FeS<sub>2</sub> と同じ硫化物材料であるため、FeS<sub>2</sub> 太陽電池のヘテロ接合界面において FeS<sub>2</sub> 中の硫黄の脱離を抑止することが出来る。これは FeS<sub>2</sub> の酸化反応が非常に進みやすく、高温においてほぼ全ての金属酸化物と反応し、FeO<sub>x</sub> を生成するためである[38]。これらより FeS<sub>2</sub> 太陽電池の n 型バッファ層として ZnS 薄膜が適していると考えられる。

### 1.3.2 ZnS バッファ層の研究開発

ZnS バッファ層の作製についての研究は多く行われ、そのプロセスも CdS と同様の CBD 法だけでなく、原子層堆積法(Atomic layer deposition: ALD)、化学気相堆積法(Chemical vapor deposition: CVD)、分子線エピタキシー法(Molecular beam epitaxy: MBE)等の手法が報告されている[39-41]。

また CIGS 太陽電池への応用も行われており、CdS を用いた場合の最高変換効率 20.2%に対して、CBD 法による ZnS を用いた場合 18.1%と、CdS の代替材料として有望であることが示されている[42]。

ここで CBD 法により作製された ZnS 薄膜は主成分の ZnS の他に ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub> 等を含むことから Zn(S,O,OH)と示される場合と、プロセスを含めて CBD-ZnS と示される場合がある。本研究においては CBD-ZnS と示す。

## 1.4 溶液プロセス

### 1.4.1 スプレープロセスによる FeS<sub>2</sub> 薄膜作製

材料のコストメリットに優れる FeS<sub>2</sub> を用いた低コスト太陽電池の作製のためには、安価なプロセスによる薄膜作製が求められる。そのため、本研究では真空装置を用いないプリントプロセスによる薄膜作製に着目した。

近年、プリント技術を応用した電子デバイス作製はプリンテッドエレクトロニクスとして注目されており、大気圧下において薄膜を形成するため、高スループット、大面積に堆積可能といった利点を有している。これらの利点により大量生産が容易に可能であり、各種電子デバイスの低価格化を推し進めることが出来る。プロセスに使用するプリント技術としてはグラビア印刷等の凹凸版印刷や、スクリーン印刷等の孔版印刷、インクジェット等のスプレープロセス、スピコート、ドクターブレード等のコーティングプロセスが挙げられる[43-46]。この中でパターニング等の微細加工を必要としない均一膜についてはスピコートやスプレープロセスが適当であると考えられる。

これらのプロセスの特徴として、スピコートは枚葉式プロセスであり、基板 1 枚ごとに溶液を滴下し、基板回転の遠心力により薄膜を形成する[46]。一方、スプレープロセスではスプレーノズルを固定し、基板を移動させることで、薄膜を形成する。そのため、図 1.4 に示すようなフレキシブル基板を用いたロールトゥロール等の連続プロセスへの応用が可能となり、より大規模生産に適したプロセスといえる[45]。一般に太陽電池の吸収層材料は $\mu\text{m}$  スケールの厚膜であり、ナノスケールの表面ラフネスの影響が比較的少ないことから、プリントプロセスにより大規模生産が可能であり、更なる低コスト化が可能と考えられる。以上のことから、本研究においてスプレープロセスによる FeS<sub>2</sub> 薄膜の作製を試みた。

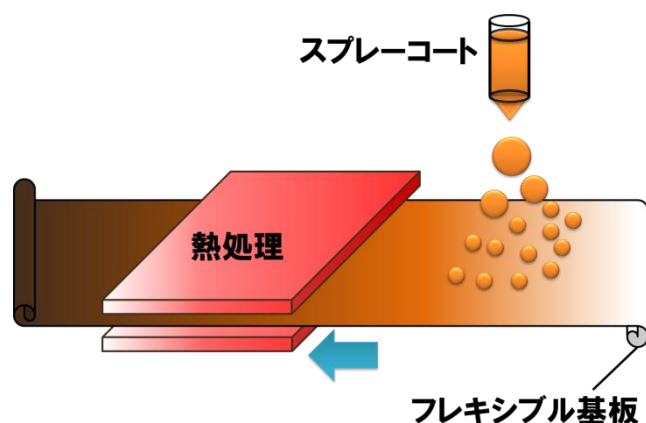


図 1.4 スプレープロセスと熱処理炉を組み合わせたロールトゥールプロセスの模式図

### 1.4.2 化学溶液法による ZnS 薄膜作製

化学溶液中における薄膜作製プロセスとして、高温高压水溶液下において薄膜成長を行う水熱合成法や、ゾルゲル溶液を用いたディップコート、反応性イオンを用いた CBD 法等が挙げられる。

この中で CBD 法は CIGS 太陽電池の n-CdS バッファ層の形成に用いられている。これは CBD 法において、スパッタ法やプラズマ化学気相成長法(Plasma-enhanced chemical vapor deposition: PECVD)などの真空法において課題とされる CIGS 層へのプラズマダメージを回避可能であることに加え、化学溶液によるエッチング効果により CIGS/CdS 界面の高品質化に寄与するためである[47]。

CBD 法の利点として、大気圧下で比較的低温( $\sim 80^{\circ}\text{C}$ )において薄膜が形成可能な点、図 1.5 に示すように水溶液中の固液(基板-反応溶液)界面における成長であるため、凹凸のある表面への追従性が良く、膜厚の均一性が良い点が挙げられる。またこの利点を生かしたバッチ式プロセスへの応用に向いており、大面積、大量の基板上への成膜処理が可能である[48-50]。

このような利点から CIGS 太陽電池において CBD 法による ZnS バッファ層の研究開発が行われており、高効率の太陽電池が開発されていることから本研究における  $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  ヘテロ接合太陽電池の ZnS 薄膜の作製手法として CBD 法を用いた。

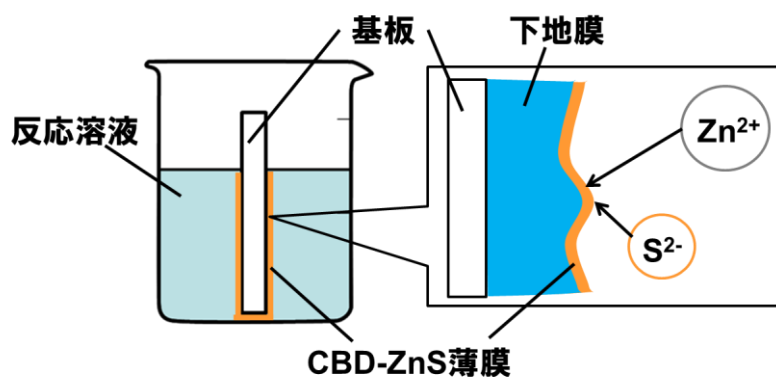


図 1.5 CBD 溶液中における ZnS 薄膜成長の概要

## 1.5 電子構造評価

### 1.5.1 バンドギャップとイオン化ポテンシャルの評価

ヘテロ接合界面における p, n 型半導体の電子物性は、太陽電池の効率を決定する開放電圧( $V_{oc}$ )、短絡電流( $J_{sc}$ )、フィルファクター( $FF$ )へ大きく影響を与えるため、半導体の電子状態を解明することは非常に重要となる。FeS<sub>2</sub> 薄膜において透過率測定における吸収端の測定と、バンドギャップ  $E_g$  の算出は広く行われている[27-31]。しかし、バンドギャップが存在するエネルギー準位について測定を行った報告は非常に少ない。1.2.2 において述べたように FeS<sub>2</sub> 薄膜は作製プロセスによりバンドギャップが変化することが報告されている。そのため本研究において作製した FeS<sub>2</sub> 薄膜のバンドギャップが、エネルギー準位のどの位置に存在するか予測することは非常に困難である。そこで、本研究において図 1.6 に示す光電子収率分光測定(Photoelectron yield spectroscopy: PYS)を用いたイオン化ポテンシャル $\chi$ の測定による電子構造評価を試みた。PYS 測定は図 1.6 に示すように試料に対して 4–7 eV の分光した紫外線を入射し、試料近傍に設置した光電子検出管により検出される光電子の数を計測することで、イオン化ポテンシャルを直接測定できる測定手法である[51]。この手法により、図 1.7 に示すようにイオン化ポテンシャルより、真空準位から価電子帯上端(Valence band maximum: VBM)のエネルギー準位を決定した後、バンドギャップ  $E_g$  より伝導帯下端(Conduction band minimum: CBM)のエネルギー準位を決定することが可能となる。

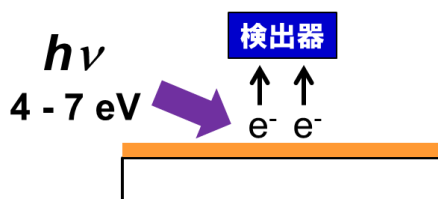


図 1.6 PYS 測定の模式図

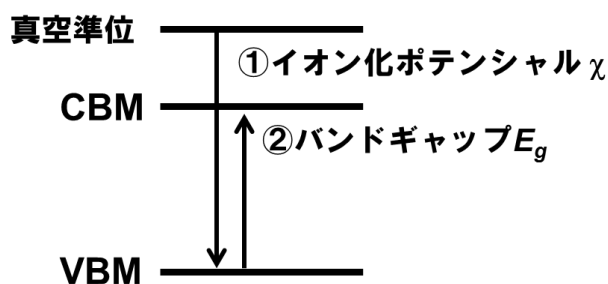


図 1.7 CBM と VBM のエネルギー準位の評価手法

## 1.5.2 フェルミ準位の評価

FeS<sub>2</sub>, ZnS 薄膜単体のバンド図に加えて、FeS<sub>2</sub>/ZnS ヘテロ接合界面におけるバンドオフセットに着目した。バンドオフセットは伝導帯、価電子帯それぞれに存在し、それぞれ伝導帯オフセット(Conduction band offset: CBO)、価電子帯オフセット (Valence band offset: VBO)と呼ばれている。近年、CIGS、CZTS 太陽電池における CdS との接合界面のバンドオフセットの測定が報告されており、特に CBO の改善による変換効率の上昇が報告されている[52,53]。

バンドオフセットの評価には、FeS<sub>2</sub>, ZnS 薄膜におけるフェルミ準位の測定が必要となる。一般に、フェルミ準位の測定手法としてケルビンプローブ原子間力顕微鏡 (Kelvin probe force microscopy: KFM)や、逆光電子分光法(Inverse photoelectron spectroscopy: IPES)と紫外光電子分光法(Ultraviolet photoelectron spectroscopy: UPS)を組み合わせた手法により測定が行われるが、本研究においては各原子の内殻準位の結合状態も同時に測定可能な X 線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)を用いた[52-54]。

フェルミ準位の測定により図 1.8 のようにヘテロ接合界面におけるバンドオフセットが算出可能となる。特に p 型半導体を吸収層として用いる場合、伝導帯に存在する CBO が電子伝導に大きく寄与するため、CBO の評価とその制御は太陽電池の高効率化に重要な課題となる。

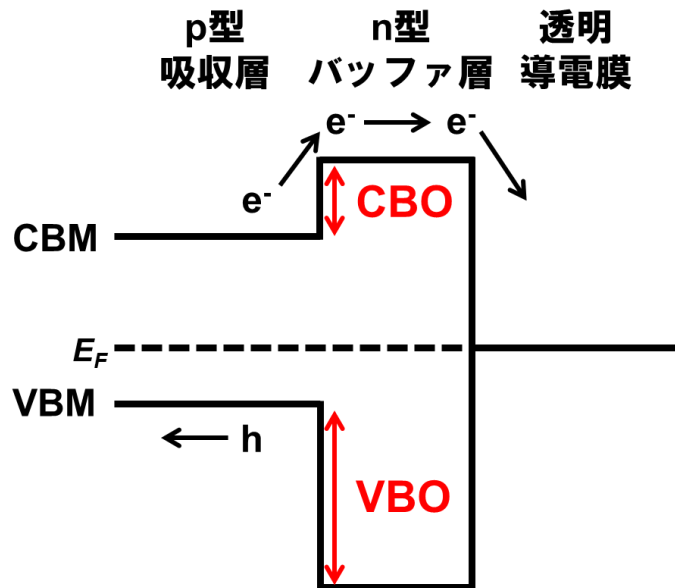


図 1.8 ヘテロ接合界面におけるバンドオフセット(CBO, VBO)



## 1.6 研究目的

本研究は  $\text{FeS}_2$  太陽電池の高効率化のため、溶液プロセスを用いた  $\text{FeS}_2$  薄膜、 $\text{ZnS}$  薄膜の作製とバンド図の解析を通じて、高効率化への指針を得ることを目的とした。

低価格化が強く求められる太陽電池において、 $\text{FeS}_2$  は元素戦略上、優位であるため、大量生産が可能な溶液プロセスによる  $\text{FeS}_2$  太陽電池の開発が必要とされる。本研究は、 $\text{FeS}_2$  太陽電池の変換効率が低い原因として、薄膜の電子構造に着目し、溶液プロセスにより作製した  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{ZnS}$  薄膜のバンド図の解析を行うことにより、 $\text{FeS}_2$ ,  $\text{ZnS}$  薄膜の電子構造について明らかにする。

また  $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  太陽電池の素子構造が、薄膜のバンド図に与える影響について検討し、ヘテロ接合界面におけるバンドオフセットについて考察する。その結果より、バンドオフセットの改善に必要な要素技術を提案する。

バンドオフセットを改善するための要素技術の一つとして、量子閉じ込め効果によるバンドギャップ拡大を示す量子ドットを提案し、スプレー法による量子ドットのサイズ制御法の確立と  $\text{FeS}_2$  量子ドットの作製を目指した。

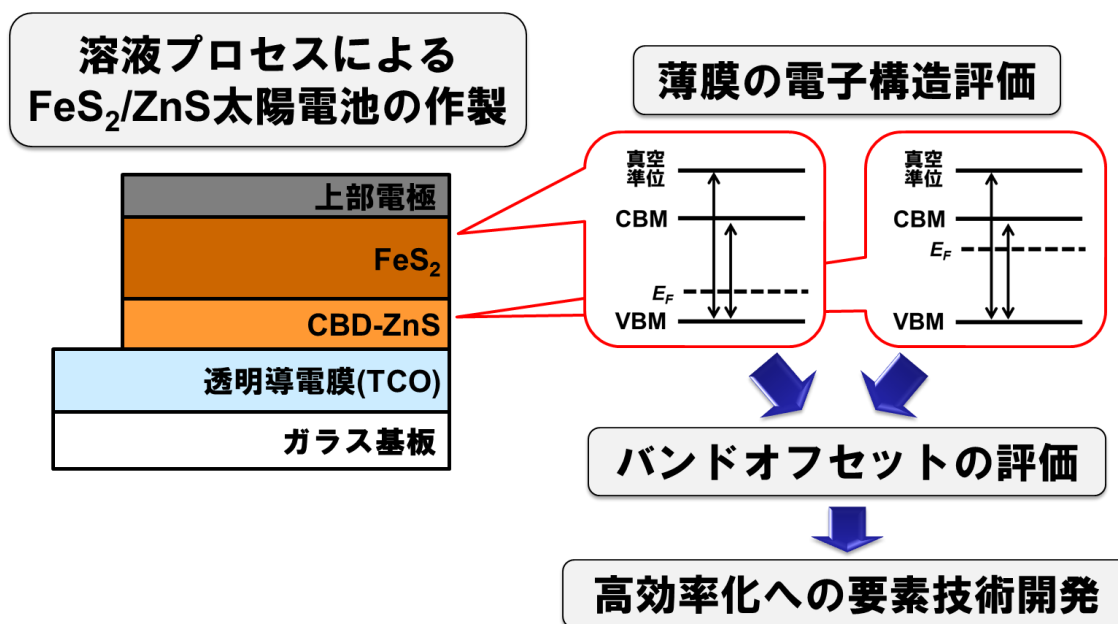


図 1.9 本研究の概要

## 1.7 論文の構成

本論文は全6章で構成され、以下にその概要を示す。

**1章**  $\text{FeS}_2$  太陽電池の研究背景について述べる。新規太陽電池材料として  $\text{FeS}_2$  を提案し、 $\text{FeS}_2$  太陽電池の現状と課題を示す。また高スループットで生産性に優れる溶液プロセスとして、スプレープロセスと化学溶液法を用いた  $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  ヘテロ接合太陽電池の優位性について述べる。そして  $\text{FeS}_2$  太陽電池の高効率化に必要なとなるバンド図解析の必要性と本研究における評価手法を示す。

**2章** スプレープロセスの一つである静電噴霧法を用いた  $\text{FeS}_2$  薄膜の作製とバンド図評価の結果を述べる。高品質な  $\text{FeS}_2$  薄膜の作製を目指し、前駆体材料やアニール条件が  $\text{FeS}_2$  薄膜のバンド図に与える影響について述べる。

**3章** 化学溶液法による  $\text{ZnS}$  薄膜の作製とバンド図評価の結果を述べる。反応溶液の濃度と  $\text{ZnS}$  薄膜のバンド図の関係を評価し、フェルミ準位制御について検討した結果を示す。

**4章**  $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  ヘテロ接合太陽電池の素子構造としてサブストレータ構造とスーパーストレータ構造を想定し、それぞれの素子作製プロセスが薄膜のバンド図に与える影響について述べ、 $\text{FeS}_2$  太陽電池に適した素子構造を探索する。そして  $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  太陽電池の素子特性について、バンド図評価より得られたバンドオフセットの関係より考察を行い、特性向上に必要な要素技術を提案する。

**5章**  $\text{FeS}_2$  太陽電池の高効率化に必要な要素技術の一つとして、量子閉じ込め効果による  $\text{FeS}_2$  のバンドギャップ拡大を提案する。 $\text{FeS}_2$  量子ドットの作製手法として、静電噴霧法を用い、モデル材料である  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnO}$  粒子の量子ドットスケールにおける粒子サイズ制御について検討した結果を示す。得られた結果より、 $\text{FeS}_2$  量子ドットへの応用を行い、新規量子ドット作製手法としての静電噴霧法の有用性を示す。

**6章** 本研究において得られた成果を総括し、今後の展望について述べる。

## 参考文献

1. NEDO 再生可能エネルギー技術白書 第2版
2. NREL Best Research-Cell Efficiencies, Rev. 12-08-2014
3. N. Amina, K. Sopian, and M. Konagai: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** (2007) 1202.
4. T. Wada, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, T. Satoh, S. Hayashi, T. Negami, and H. Miyake: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **67** (2001) 305.
5. B.-T. Jheng, P.-T. Liu, and M.-C. Wu: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **128** (2014) 275.
6. J. Ge, J. Jiang, P. Yang, C. Peng, Z. Huang, S. Zuo, L. Yang, and J. Chu: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **125** (2014) 20.
7. S.-Y. Lin, and J.-J. Wu: *Electrochimica Acta* **152** (2015) 61.
8. E. J. Luber, M. H. Mobarok, and J. M. Buriak: *ACS Nano*, **7**(9) (2013) 8136.
9. V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, R. E. Brandt, J. R. Poindexter, Y. S. Lee, L. Sun, A. Polizzotti, H. H. Park, R. G. Gordon, and T. Buonassisi: *Adv. Mater.* **26** (2014) 7488.
10. T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, and J. Nomoto: *Appl. Phys. Express* **4** (2011) 062301.
11. M. Vahidi, S. W. Lehner, P.R. Buseck, and N. Newman: *Acta Materialia* **61** (2013) 7392.
12. Z. Liu, S. Wang, N. Otagawa, Y. Suzukia, M. Osamura, Y. Fukuzawa, T. Ootsuka, Y. Nakayama, H. Tanoue, and Y. Makita: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** (2006) 276.
13. J. Muscat, A. Hung, S. Russo, and I. Yarovsky: *Phys. Rev. B* **65** (2002) 054107.
14. M. A. Green, and M. J. Keevers: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. **3** (1995) 189.
15. J. Kaneshiro, N. Gaillard, R. Rocheleau, and E. Miller: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** (2010) 12.
16. S. J. Ikhmayies, and R. N. Ahmad-Bitar: *Mater. Sci. Semicond. Process.* **16** (2013) 118.
17. C. Wadia, A. P. Alivisatos, and D. M. Kammen: *Environ. Sci. Technol.* **43** (2009) 2072.
18. J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, L. K. Fervel: *Anal. Chem.* **10** (1938) 475.
19. P. P. Altermatt, T. Kiesewetter, K. Ellmer, and H. Tributsch: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **71** (2002) 181.
20. J. Puthussery, S. Seefeld, N. Berry, M. Gibbs, and M. Law: *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 716.

21. C. de las Heras, I. J. Ferrer and C. Sanchez: *J. Phys.: Condens. Matter* **6** (1994) 10177.
22. W. Shockley and H. J. J. Queisser: *Appl. Phys.* **32** (1961) 510.
23. P. P. Altermatt, T. Kiesewetter, K. Ellmer, and H. Tributsch: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **71** (2002) 181.
24. A. Ennaoui, S. Fiechter, Ch. Pettenkofer, N. Alonso-Vante, K. Bükler, M. Bronold, Ch. Höpfner and H. Tributsch: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **29** (1993) 289.
25. L. K. Ganta, T. P. Dhakal, S. Rajendran, and C. R. Westgate: *MRS Online Proceedings Library* **1447** (2012).
26. S. Kawai, R. Yamazaki, S. Sobue, E. Okuno, and M. Ichimura: *APL Mater.* **2** (2014) 032110.
27. S. Seefeld, M. Limpinsel, Y. Liu, N. Farhi, A. Weber, Y. Zhang, N. Berry, Y. J. Kwon, C. L. Perkins, J. C. Hemminger, R. Wu, and M. Law: *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 4412.
28. F. Wang, L. Huang, Z. Luan, J. Huang, and L. Meng: *Mater. Chem. Phys.* **132** (2012) 505.
29. L. Huang, F. Wang, Z. Luan, and L. Meng: *Mater. Lett.* **64** (2010) 2612.
30. B. Ouertani, J. Ouerfelli, M. Saadoun, B. Bessaïs, H. Ezzaouia, and J. C. Bernède: *Mater. Charact.* **54** (2005) 431.
31. G. Smestad, A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Tributsch, W. K. Hofmann, and M. Birkholz: *Sol. Energy Mater.* **20** (1990) 149.
32. T. Nakada, M. Hongo, and E. Hayashi: *Thin Solid Films* **431** (2003) 242.
33. S. Siebentritt, T. Kampschulte, A. Bauknecht, U. Blieske, W. Harneit, U. Fiedeler, and M. Lux-Steiner: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **70** (2002) 447.
34. Z. -H. Li, E. -S. Cho, and S. J. Kwon: *Appl. Surf. Sci.* **314** (2014) 97.
35. C.A. Rodríguez, M.G. Sandoval-Paz, G. Cabello, M. Flores, H. Fernández, and C. Carrasco: *Mater. Res. Bull.* **60** (2014) 313.
36. Z. Y. Zhong, E. S. Cho, and S. J. Kwon: *Thin Solid Films* **547** (2013) 22.
37. W. Witte, D. Hariskos, and M. Powalla: *Thin Solid Films* **519** (2011) 7549.
38. H. T. T. Ellingham: *J. Soc. Chem. Ind. (London)* **63** (1944) 125.
39. J. R. Bakke, J. S. King, H. J. Jung, R. Sinclair, and S. F. Bent: *Thin Solid Films* **518** (2010) 5400.
40. V. Dimitrova and J. Tate: *Thin Solid Films* **365** (2000) 134.
41. M. M. Islam, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Sakurai, S. Niki, T. Sakurai, and K. Akimoto: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** (2009) 970.
42. T. Nakada and M. Mizutani: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) L165.
43. P. Kopola, T. Aernouts, R. Sliz, S. Guillerez, M. Ylikunnari, D. Cheyns, M.

- Välimäki, M. Tuomikoski, J. Hast, G. Jabbour, R. Myllylä, and A. Maaninen: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **95** (2011) 1344.
44. K. Nomura, H. Ushijima, R. Mitsui, S. Takahashi, and S. Nakajima: Microelectron. Eng. **123** (2014) 58.
45. J. -W. Kang, Y. -J. Kang, S. Jung, M. Song, D. -G. Kim, C. S. Kim, and S. H. Kim: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **103** (2012) 76.
46. K. Xiong, L. Hou, M. Wu, Y. Huo, W. Mo, Y. Yuan, S. Sun, W. Xu, and E. Wang: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **132** (2015) 252.
47. T. Nakada: Thin Solid Films **361** (2000) 346.
48. G. L. Agawane, S. W. Shin, A. V. Moholkar, K. V. Gurav, J. H. Yun, J. Y. Lee, and J. H. Kim: J. Alloys Compd. **535** (2012) 53.
49. W. -L. Liu, C. -S. Yang, S. -H. Hsieh, W. -J. Chen, and C. -L. Fern: Appl. Surf. Sci. **264** (2013) 213.
50. H. Lekiket and M. S. Aida: Mater. Sci. Semicond. Process. **16** (2013) 1753.
51. K. Kanai, M. Honda, H. Ishii, Y. Ouchi, and K. Seki: Org. Electron. **13** (2012) 309.
52. N. Terada, R. T. Widodo, K. Itoh, S. H. Kong, H. Kashiwabara, T. Okuda, K. Obara, S. Niki, K. Sakurai, A. Yamada, and S. Ishizuka: Thin Solid Films **480** (2005) 183.
53. N. Terada, S. Yoshimoto, K. Chochi, T. Fukuyama, M. Mitsunaga, H. Tampo, H. Shibata, K. Matsubara, S. Niki, N. Sakai, T. Katou, and H. Sugimoto: Thin Solid Films Online published.
54. W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, and S. Lee: Surf. Sci. Reports **66** (2011) 1.

## 2章 静電噴霧法による $\text{FeS}_2$ 薄膜の作製と評価

### 2.1 緒言

本章では  $\text{FeS}_2$  薄膜の作製手法として、スプレー法の一種である静電噴霧(Electro spray deposition; ESD)法を用いた。また得られた  $\text{FeS}_2$  薄膜のバンド図の評価により前駆体材料、硫化アニールプロセスが与える影響について検討を行った。

静電噴霧法は噴霧溶液に対して高電圧の印加により、噴霧溶液をノズルより引き出し、対向電極となる基板へ噴霧を行うスプレー手法である。図 2.1 に示すように、噴霧時に生成する帯電液滴が基板上に選択的に収集される為、原料溶液の利用効率が非常に高い。また電界分布に従って液滴が飛散するため、他のスプレー法と比較し、複雑な形状を有する基板表面や壁面に対して均一な薄膜を得ることが出来るといった特徴を有する[1]。このような特徴により、自動車の塗装において利用されている他、有機トランジスタや有機太陽電池の薄膜形成手法として研究が行われている[2,3]。

本章において  $\text{FeS}_2$  薄膜の作製は、前駆体材料の製膜と硫化アニールにより行った。まず静電噴霧法により  $\text{FeS}_2$  前駆体溶液の噴霧を行い、前駆体薄膜を作製した。前駆体溶液の噴霧条件として、印加電圧と噴霧形態に着目し、均一薄膜の形成のため、各種条件の最適化を行った。次に、前駆体薄膜に対して硫黄蒸気雰囲気下においてアニールを行う硫化アニールを行い、前駆体の熱分解、硫化反応を経て  $\text{FeS}_2$  の形成を行った。そして作製された  $\text{FeS}_2$  薄膜のバンドギャップやフェルミ準位等のバンド図の評価を行い、前駆体材料、硫化アニールの諸条件が与える影響について検討を行った。

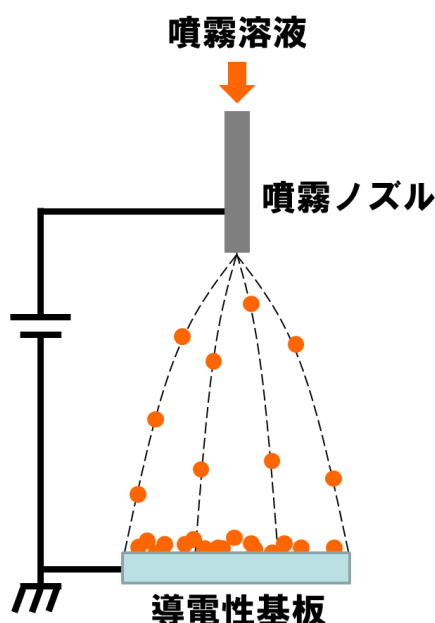


図 2.1 静電噴霧法における基板上への噴霧のイメージ図

## 2.2 FeS<sub>2</sub> 薄膜の作製手法

### 2.2.1 静電噴霧法における噴霧形態

静電噴霧(Electro spray deposition: ESD)法において印加した電圧により、ノズル先端に電界が集中する。噴霧溶液はノズル先端において高電界により引き出され、基板へと飛散する。その噴霧形態は各種噴霧条件により、様々な種類に変化することが知られている[4]。

噴霧溶液の吐出速度一定の条件下において印加電圧を増加させた場合、図 2.2 に示すように噴霧形態が 3 段階に変化する様子が観察される。Dripping mode は印加電圧が低い状態において、ノズル先端に噴霧溶液の液だまりを形成し、液だまりが一定の大きさを超えると、大きな液滴として基板へと飛散する。印加電圧の上昇に従い、Cone-jet mode へと変化する。Cone-jet mode では噴霧溶液がノズル先端において Taylor cone と呼ばれる円錐を形成し、円錐の頂点において微小な液滴が生成する[5]。更に印加電圧を上昇させると Taylor cone が分裂し、複数の Taylor cone を形成する Multi-jet mode と呼ばれる噴霧形態へと変化する。本研究では微小な液滴の生成により、均一な薄膜を得ることが可能な Cone-jet mode 及び Multi-jet mode により噴霧を行った。

ESD 法による薄膜形成は SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 等の金属酸化物材料において多く報告されている[6]。金属酸化物の前駆体として金属アルコキシドや、金属塩をエタノールに溶解させた前駆体溶液が用いられる。ESD 法において、噴霧溶液を引き出す力は溶液の誘電率に依存するため、高誘電率の極性溶媒が望ましい。またノズル壁面における表面張力を減少させるため、粘度の低い溶媒が求められる。これらの理由により噴霧溶液はエタノールやメタノール等のアルコール溶液や、酢酸等を微量混ぜた水系溶液が用いられる。本研究では粘度が低く、蒸気圧が高いため蒸発・乾燥が容易なエタノールを噴霧溶液の溶媒として用い、ESD 法により FeS<sub>2</sub> 前駆体薄膜の形成を行った。

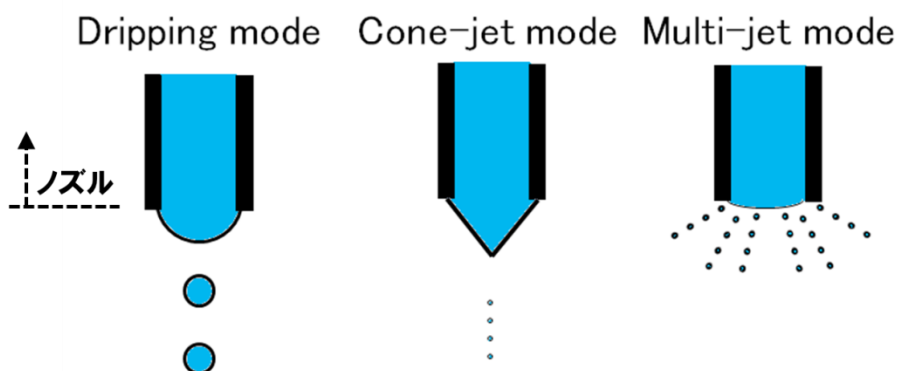


図 2.2 ESD 法における様々な噴霧状態

## 2.2.2 噴霧装置の構成

前駆体溶液として  $\text{FeCl}_3$  及び  $\text{Fe(III)-acetylacetonate}$  を 10 mM の濃度にて溶解させたエタノール溶液を調製した。前駆体溶液を噴霧する ESD 装置の構成概要図を図 2.3 に示す。噴霧ノズルは先端 90°カットされたステンレス吸上針 22 ゲージ(外径: 0.7 mm, 内径: 0.4 mm)を使用した。シリンジポンプによりフローレートを 0.2 - 0.6 ml/h に制御し、前駆体溶液の吐出速度を決定した。噴霧ノズルと基板となる対抗電極間への高電圧印加により所定時間の噴霧を行った。ノズル先端 - 基板間距離は 20 - 80 mm とした。静電噴霧を行う電源には +20 kV の印加が可能な直流高電圧電源(Model

PS-375, Stanford Research Systems)を用い、ノズル先端における噴霧形態を観察するため、W. D. = 80 mm の光学顕微鏡を設置した。基板には  $\text{SiO}_2$  100 nm 付 Si ウェハー、又は高耐久性 TCO 付ガラス基板(No. 0052, ジオマテック)を用いた。また一部の試料は基板をホットプレートにより加熱した状態において噴霧を行った。

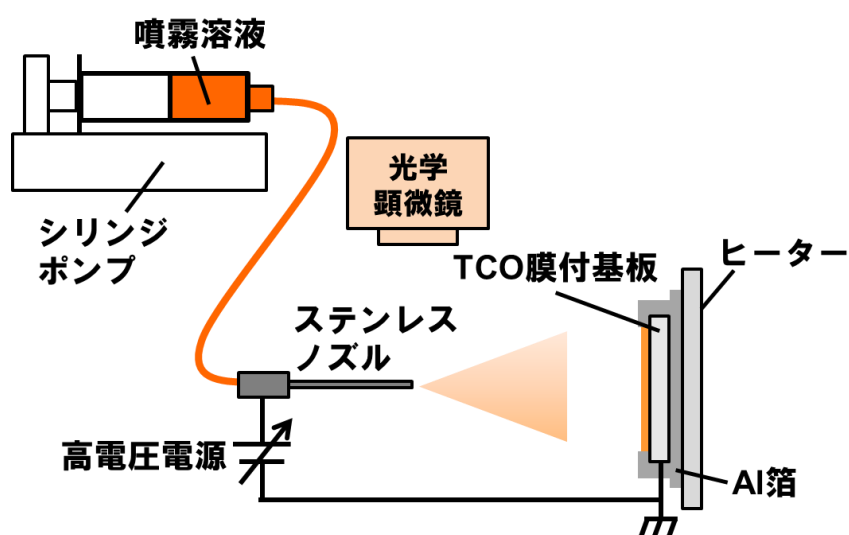


図 2.3 ESD 装置の概略図



### 2.2.3 硫化アニール装置

一般に、前駆体薄膜より  $\text{FeS}_2$  薄膜を形成するためには、硫化アニールが必要とされる。硫化アニールの手法として、主に① $\text{H}_2\text{S}$ +不活性ガス雰囲気下におけるアニール、②固体硫黄を  $120^\circ\text{C}$  以上に加熱し、昇華又は蒸発により生成した硫黄蒸気をキャリアガスにより試料へ送り、硫黄蒸気中におけるアニール、③密閉状態において試料と固体硫黄を  $450^\circ\text{C}$  以上に加熱し、硫黄蒸気を充満させた状態におけるアニールの3種類が用いられている[7-9]。硫黄蒸気は  $\text{H}_2\text{S}$  と比べ、反応性が高く、不純物相を低減した高品質な  $\text{FeS}_2$  薄膜の形成が可能と報告されている。③の密閉状態におけるアニールは真空ポンプ又は耐圧容器が必要となり、スループットの低下を引き起こすため、②の硫黄蒸気をフローする形式の硫化アニールを試みた。

本研究において、図 2.4 に示す試料と固体硫黄を独立して加熱可能な2ゾーン式の管状炉を開発した。固体硫黄として硫黄華(99%)を用いた。固体硫黄は様々な結晶構造を有するが、融点はいずれも  $120^\circ\text{C}$  以下であるため、硫黄温度は  $120^\circ\text{C}$  に制御した[10]。液化硫黄より蒸発する硫黄蒸気、又は固体硫黄より昇華した硫黄蒸気は窒素ガスにより試料へ搬送される。このような硫黄蒸気雰囲気下において所定温度、所定時間の前駆体薄膜のアニールを行った。キャリアガスの流量は  $500\text{ sccm}$  とし、アニール時間は所定温度へ到達した後の維持時間とした。

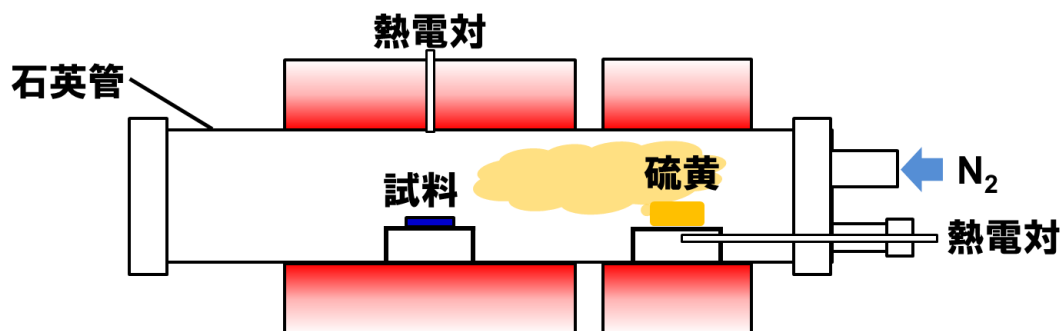


図 2.4 硫化アニール装置の概略図

## 2.2.4 評価手法

得られた薄膜試料の評価には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて形態観察を行った。また XPS を用いた化合物構造解析及び、X 線回折測定(XRD)を用いた結晶構造解析を行った。また簡易的な p 型、n 型伝導性の評価としてホットプローブ法を用いた。

バンド図の解析として、PYS 測定によりイオン化ポテンシャルを、紫外可視近赤外透過分光測定(UV-Vis-NIR)により光学バンドギャップ  $E_g$  を、XPS 測定における価電子帯スペクトルの測定によりフェルミ準位と CBM の差  $\Delta(E_F-E_V)$  をそれぞれ算出した。

詳細な算出過程を以下に示す。UV-Vis-NIR 測定より求められた透過スペクトルに対して、膜厚を用いて吸収係数を算出し、Tauc プロットの外挿線より光学バンドギャップ  $E_g$  を算出した。Tauc プロットは  $(\alpha h\nu)^n$  vs.  $h\nu$  のプロットの直線部分における外挿線より光学バンドギャップを求める手法である[11]。測定する半導体材料が直接遷移型半導体の場合は  $n = 2$  を、間接遷移型半導体の場合は  $n = 1/2$  を用いる。FeS<sub>2</sub> は間接遷移型半導体のため  $n = 1/2$  を用いた。また PYS 測定により得られた分光光電子収率の外挿線とベースラインの交点を試料のイオン化ポテンシャルとした。

XPS 測定における結合エネルギー(Binding energy) 0 eV は理想的には試料の  $E_F$  と同一である。しかし、試料表面における帯電状態により結合エネルギーは容易に変化する。そのため、初めに Cu/Au 薄膜試料において Cu 2p<sub>3/2</sub>: 932.63eV、Au 4f<sub>7/2</sub>: 83.95eV となるよう、XPS 装置を校正し、結合エネルギーの直線性を補正した[12]。そして試料表面に電子線蒸着装置により Au を 1 nm 程度堆積した後、試料測定時に検出される Au 4f<sub>7/2</sub> より試料の結合エネルギーの補正を行った。その価電子帯スペクトル(~5 eV)の外挿線より VBM のエネルギーを算出した。また Au 4f<sub>7/2</sub> ピークが確認される範囲において、Ar イオンスパッタリングにより試料表面をエッチングし、試料表面から内部において測定を行い、薄膜内部における化合物状態解析を行った。

## 2.3 FeCl<sub>3</sub> 溶液を用いた FeS<sub>2</sub> 薄膜形成

### 2.3.1 噴霧形態の変化と薄膜の均一性への影響

FeCl<sub>3</sub> 溶液を用いて、印加電圧を 0 kV から増加させた場合、4 kV 程度において噴霧溶液がノズル先端の表面張力を超え、パルス状の Dripping mode により噴霧が開始される。更に印加電圧を上昇させることで、Cone-jet mode へと変化し、図 2.5 に示す状態となる。この状態において円錐の先端から連続的に微小液滴が生成され、基板へと飛散する。しかし、溶液の一部がノズル外壁へ這い上がり、液だまりを形成する状態が観察された。この液だまりにより Cone-jet mode における噴霧がパルス状となり不安定になるため、更に印加電圧を上昇させた Multi-jet mode により噴霧を行った。これらの噴霧形態により短時間噴霧を行い、作製された前駆体薄膜の光学顕微鏡像を図 2.6 に示す。図 2.6(a) は Cone-jet mode の噴霧により形成された微小な粒子と、大きな液滴が飛散、乾燥した跡と考えられる円状の痕跡が観察される。一方、図 2.6(b) の Multi-jet mode における噴霧試料は微小な粒子が均一に堆積した状態が観察される。これらの結果より、薄膜の均一性の向上には、より高電圧の印加により液だまりの形成を回避可能な Multi-jet mode における噴霧が望ましいと推察される。

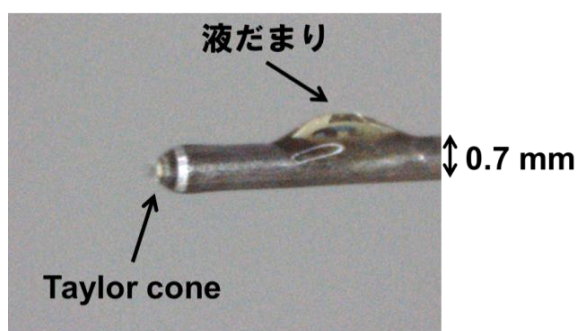


図 2.5 ノズル先端の光学顕微鏡像

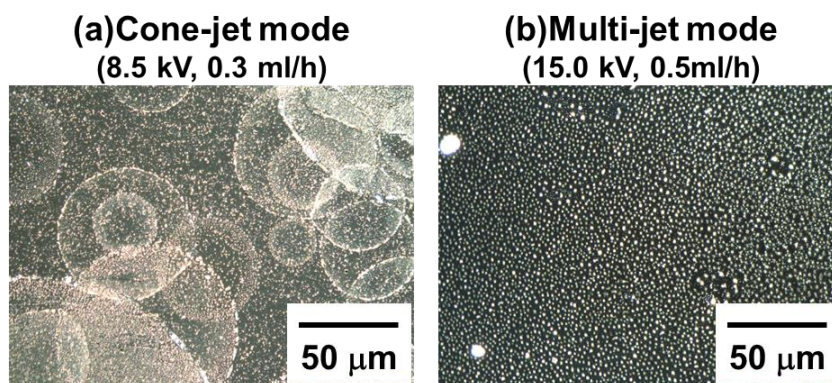


図 2.6 異なる噴霧形態において作製した FeCl<sub>3</sub> 薄膜の光学顕微鏡像

### 2.3.2 結晶構造解析

印加電圧 10.0 kV の Multi-jet mode において 200  $\mu$ L の溶液を TCO 付ガラス基板に噴霧し、前駆体薄膜を形成した。次に所定の温度にて硫化アニールにより、試料を作製した。図 2.7 に硫化時間を 0.5 h に固定し、硫化アニール時の試料温度を変化させた試料の XRD 測定結果を示す。また粉末回折スタンダードとして JCPDS No. 26-0801 FeS<sub>2</sub>(Pyrite)の回折パターンを示す[13]。TCO 基板のピークが多く判別は困難であるが、FeS<sub>2</sub>(Pyrite)の回折パターンが確認された。

詳細な結晶相を解析するため、SiO<sub>2</sub>/Si 基板に前駆体薄膜を堆積し、450°C にて硫化アニールを行った試料の XRD 測定結果を図 2.8 に示す。FeS<sub>2</sub> (Pyrite)の回折パターンが明確に確認され、その強度比も一致することから、本研究において作製した硫化アニール装置により FeS<sub>2</sub> (Pyrite)の多結晶薄膜が形成されたことが確認された。同時に確認された  $2\theta = 29.3^\circ, 54.7^\circ$ におけるピークは FeS<sub>2</sub> 薄膜の不純物相と考えられる。報告されている不純物相には斜方晶の FeS<sub>2</sub>(Marcasite) (No. 37-0475)や、六方晶の FeS (Troilite) (No. 76-0961)が挙げられる[14,15]。しかし、いずれの回折パターンと一致しないことや、FeS<sub>x</sub> には組成に依存した多種の結晶相が存在するため、不純物相の同定は困難である。FeS<sub>2</sub>(Marcasite)と FeS (Troilite)のバンドギャップは 0.34, 0.04 eV と FeS<sub>2</sub>(Pyrite)のバンドギャップ 0.95 eV と比較し、大幅に低いため、薄膜の電子物性の向上には不純物相の低減が求められる[16,17]。

次に硫化アニール時間の影響について検討した。図 2.9 に硫化温度を 450°C に固定し、硫化時間を変化させた試料の XRD 測定結果を示す。硫化時間 1 h において不純物相のピーク強度が最も低く、硫化時間の増加と共に不純物相のピーク強度が増加している。本研究において開発した硫化アニール装置は長時間の安定的な硫黄蒸気の供給が困難であり、2 h 以上の硫化アニールでは硫黄の供給が時間と共に減少するため、不純物相を形成すると推察される。これらより、硫化時間として 1 h が適当と考えられる。

不純物相の低減のため、2回の硫化アニールを行った試料の XRD 測定結果を図 2.10 に示す。2 回目の硫化アニールにより 29.3°の不純物相のピーク強度は僅かに低減したが、大幅な低減は困難であることが確認された。

これらの結果より硫化温度 450°C、硫化時間 1 h の硫化アニールにより、FeCl<sub>3</sub> 前駆体は FeS<sub>2</sub>(Pyrite)へと変化し、不純物相を含む状態であることが確認された。

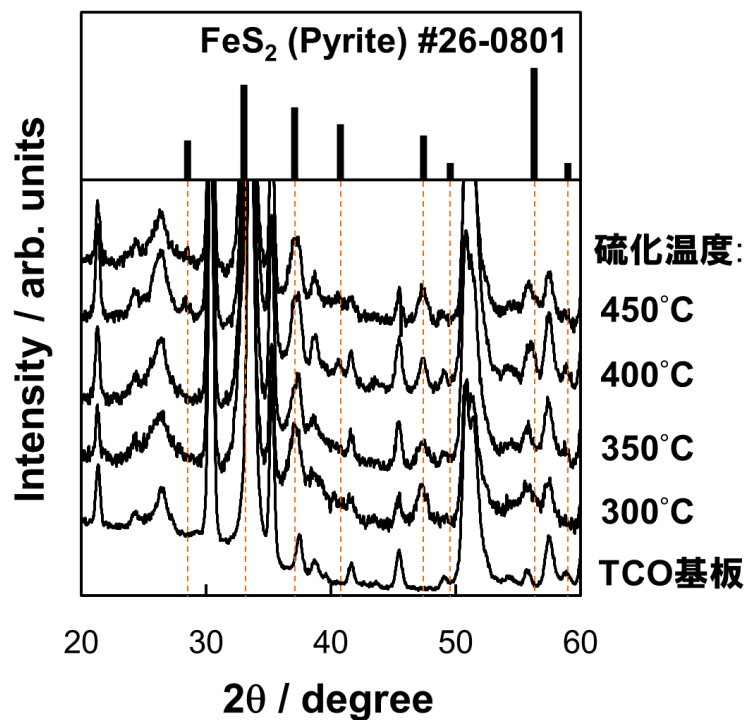


図2.7 所定温度において0.5 hの硫化アニールにより TCO 基板上に作製した FeS<sub>2</sub> 薄膜の XRD 測定結果

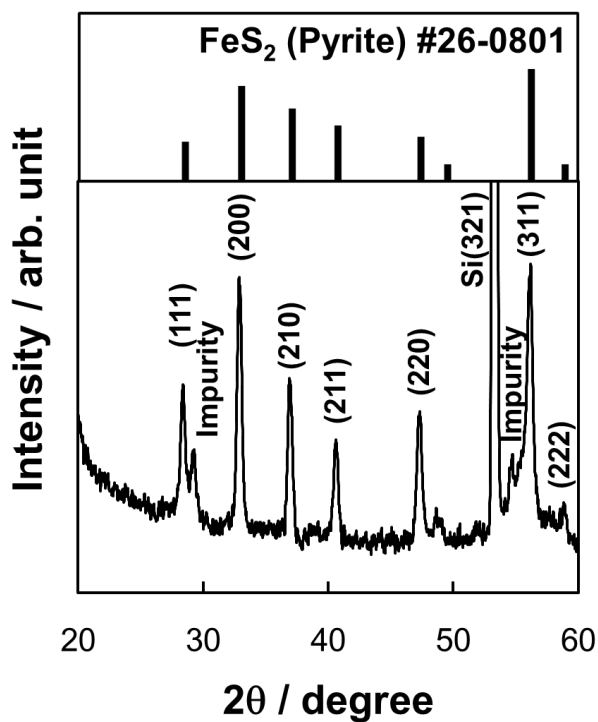


図 2.8 450°Cにおいて0.5 hの硫化アニールにより Si 基板上に作製した FeS<sub>2</sub> 薄膜の XRD 測定結果

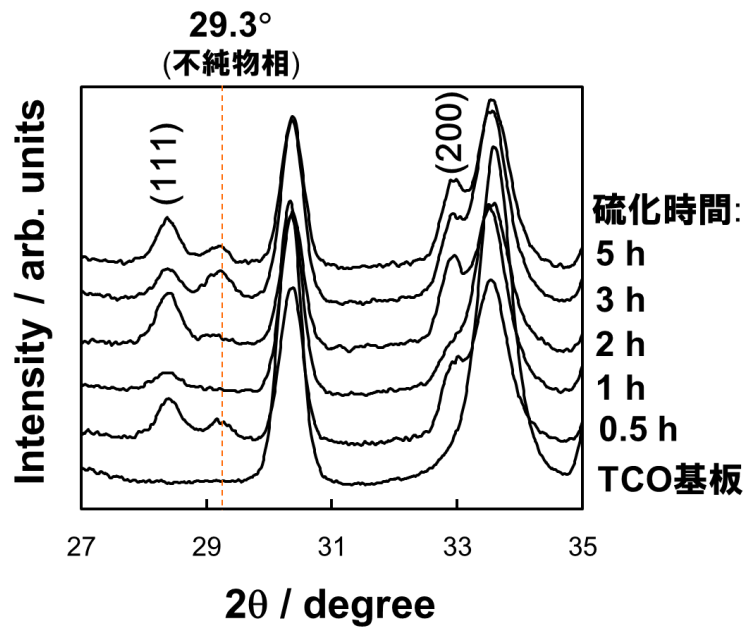


図 2.9 450°Cにおいて所定時間の硫化アニールにより作製した FeS<sub>2</sub> 薄膜の XRD 測定結果

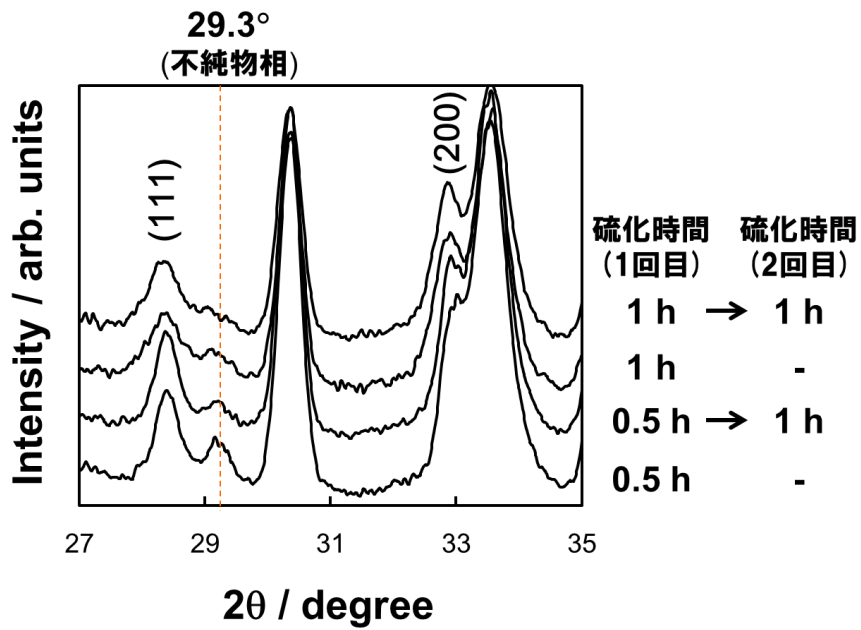


図 2.10 450°Cにおいて2回の硫化アニールにより作製した FeS<sub>2</sub> 薄膜の XRD 測定結果

### 2.3.3 光学バンドギャップ測定

図 2.11 に硫化温度  $450^{\circ}\text{C}$  における硫化時間 0.5 h と 1 h の試料の透過率を示す。また図 2.12 に  $T_{\text{auc}}$  プロットを示す。硫化時間を増加させることで 1000 nm 付近の吸収端が明瞭となり、 $T_{\text{auc}}$  プロットの外挿線より算出されるバンドギャップが増加していることが確認された。しかし、いずれの硫化条件においても  $\text{FeS}_2$  バルクのバンドギャップ  $0.95\text{ eV}$  よりも大幅に低い。 $\text{FeS}_2$  は間接遷移型半導体のため、その  $T_{\text{auc}}$  プロットはブロードとなることが報告されている [7-9]。さらに本研究における薄膜において不純物相による影響、粒界や結晶欠陥に起因する光散乱や Cl 等の不純物の残留が考えられる [18-20]。特に 1 eV 付近の上昇は結晶欠陥、粒界における強い散乱と考えられる。

そこで、より高品質な  $\text{FeS}_2$  薄膜の形成のため、静電噴霧時にプレアニールを行った。 $\text{FeCl}_3$  は  $200^{\circ}\text{C}$  において結晶水と共に一部の Cl が水分と反応し、 $\text{Fe-OH}$  を形成することが報告されている [21]。そのためプレアニールにより  $\text{Fe-O}$  結合を増加させ、Cl 不純物の低減を試みた。プレアニールの手法として静電噴霧時に基板を  $200^{\circ}\text{C}$  に加熱し、前駆体の堆積と熱分解を同時に行った。図 2.13 に静電噴霧時にプレアニールを行った試料の  $T_{\text{auc}}$  プロットを示す。外挿線より求められるバンドギャップは  $0.76\text{ eV}$  と、本研究の  $\text{FeCl}_3$  前駆体を用いた系における最大値を示した。この結果より、基板加熱による前駆体の熱分解は Cl 不純物を低減可能であり、 $\text{FeS}_2$  薄膜の高品質化に寄与することが明らかとなった。

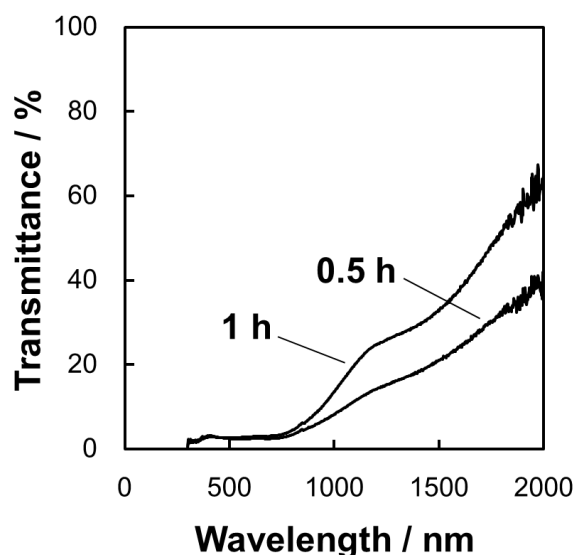


図 2.11  $450^{\circ}\text{C}$  において所定時間の硫化アニールにより作製した  $\text{FeS}_2$  薄膜の透過率

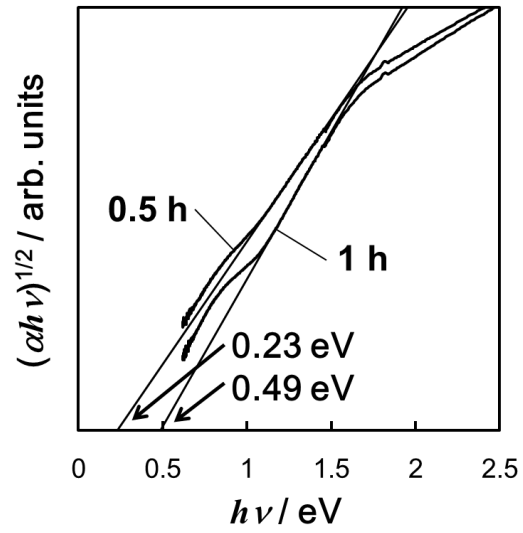


図 2.12 透過率測定より算出した Tauc プロット

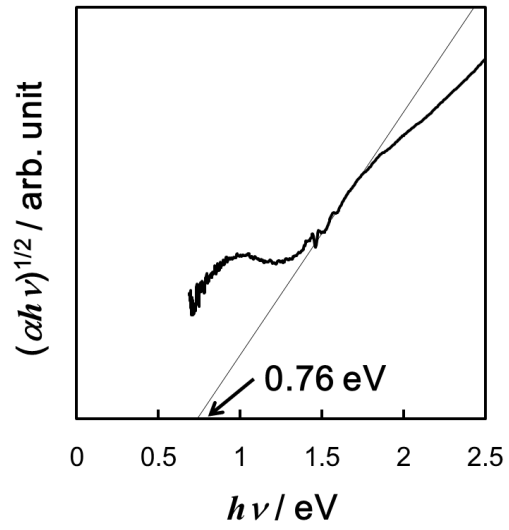


図 2.13 静電噴霧時にプレアニールを行った前駆体薄膜より作製した  $\text{FeS}_2$  薄膜の Tauc プロット



### 2.3.4 イオン化ポテンシャル測定

図 2.14 に静電噴霧時の基板加熱によりプレアニールを行った試料のイオン化ポテンシャル測定結果を示す。外挿線とグラウンドレベルの交点より求められるイオン化ポテンシャルは 5.07 eV と算出された。バルク  $\text{FeS}_2$ (Pyrite)のイオン化ポテンシャルは 4.9 から 5.9 eV との範囲で報告されているため、一定の一致を示した[22]。本研究におけるイオン化ポテンシャル測定装置は大気中における測定手法であることから、試料の表面汚染や、酸化物被膜に大きく影響を受ける。そのため、 $\text{FeS}_2$  薄膜のイオン化ポテンシャルは表面近傍における酸化膜や単体硫黄の残留物の影響を受けている可能性がある。しかし、一般に化合物半導体のイオン化ポテンシャル測定は、UPS による高真空環境下において行われる為、本手法は迅速、簡便に膜質の評価が可能な手法といえる。

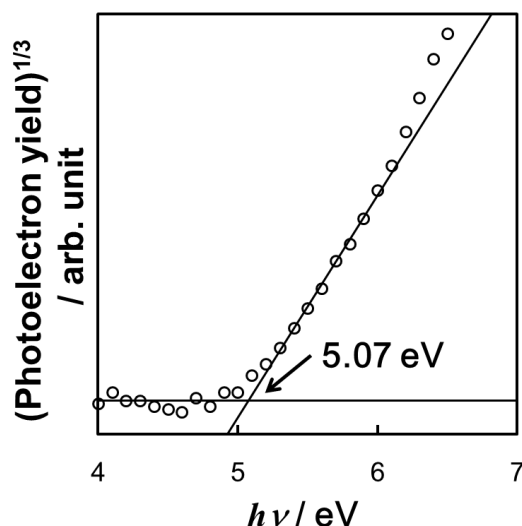


図 2.14 静電噴霧時にプレアニールを行った前駆体薄膜より作製した  $\text{FeS}_2$  薄膜の PYS 測定結果

### 2.3.5 XPS 測定によるフェルミ準位の評価

図 2.15 に静電噴霧時の基板加熱によりプレアニールを行った試料の XPS 測定における価電子帯スペクトルを示す。外挿線とグラウンドレベルの交点より求められる VBM のエネルギーはフェルミ準位より  $-0.3$  eV と算出された。これは XPS 測定におけるエネルギー分解能の限界により、試料のフェルミ準位は VBM 近傍に存在していると考えられる。また  $\text{FeS}_2$  鉱石における XPS 測定結果も同様の結果を示す一方、本研究における試料は VBM を構成する Fe 3d 軌道のピーク強度が弱いことが確認された[23]。これは試料中の  $\text{FeS}_2$  を構成する結晶欠陥に起因すると考えられる。図 2.16 にバンドギャップ  $E_g$ 、イオン化ポテンシャル、フェルミ準位の評価より作製したバンド図を示す。 $\text{FeCl}_3$  前駆体を用いて作製した  $\text{FeS}_2$  薄膜はバンドギャップのみバルクと異なる結果が得られた。この原因について、結晶欠陥由来の散乱により吸収端が不明瞭になったことが原因と考えられる。

$\text{FeS}_2$  において過剰量の S 原子はアクセプタを形成し、S 原子の不足はドナーを形成すると報告されていることから、本研究において作製した  $\text{FeS}_2$  薄膜は p 型であり、過剰量の S を含む状態であると考えられる[25]。元素分析として Electron probe micro analyzer (EPMA) 測定及び XPS 測定による定量分析は測定領域や試料によるばらつきが大きく、高精度な測定は困難であった。

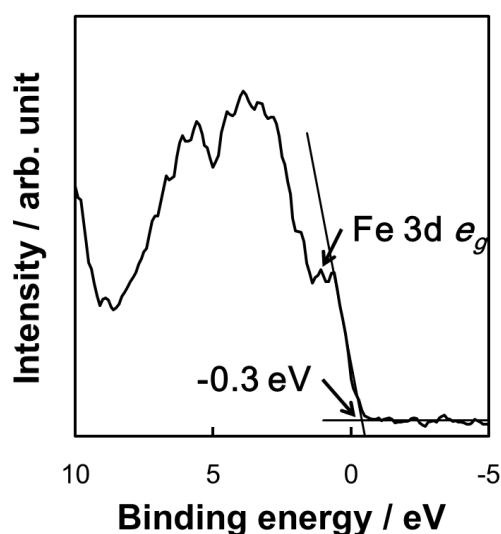


図 2.15 静電噴霧時にプレアニールを行った前駆体薄膜より作製した  $\text{FeS}_2$  薄膜の価電子帯スペクトル

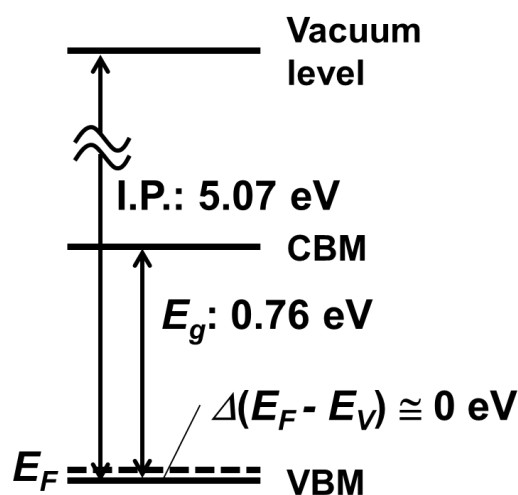


図 2.16  $\text{FeCl}_3$  より作製した  $\text{FeS}_2$  薄膜のバンド図

### 2.3.6 XPS 測定による結合状態解析

図 2.17 に静電噴霧時の基板加熱によりプレアニールを行った試料の XPS 測定における S 2p スペクトルを示す。スペクトル解析により FeS<sub>2</sub>成分の他、S 不足となる FeS 成分、S 過剰となる FeS<sub>x</sub>成分が確認された[25]。これらの量論比と異なる Fe-S 結合成分が FeS<sub>2</sub>のフェルミ準位を決定づけると考えられる。他の影響として C, O, Cl 等の不純物成分の影響が考えられる。図 2.18 に示す O 1s スペクトルにおいて、酸化物または水酸化物に起因するピークが確認された他、C 1s スペクトルにおいてもピークが確認された[25]。また Cl 2p スペクトルにピークは確認されなかったが、XPS 測定の検出限界以下においても半導体材料の不純物元素として働く可能性がある。そのため、より詳細な議論を行うためには Fe-S 結合や不純物成分の定量分析と薄膜中におけるキャリア濃度の関係を明らかにする必要がある。本研究において、絶縁性基板を用いた試料のキャリア濃度の測定は困難であるため、不純物成分の一つである Cl の影響について次節において検討を行った。

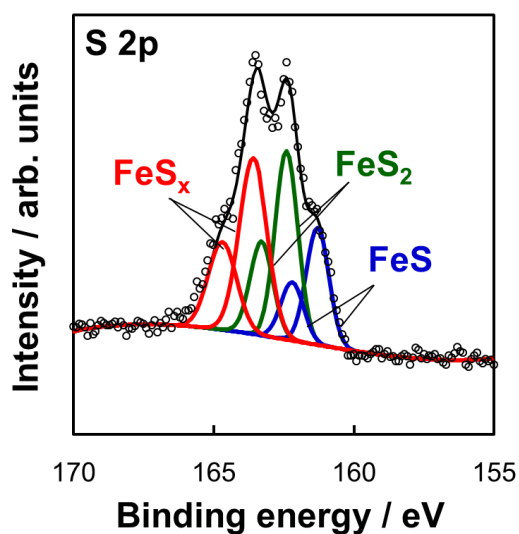


図 2.17 静電噴霧時にプレアニールを行った前駆体薄膜より作製した FeS<sub>2</sub> 薄膜の S 2p スペクトル  
(スペクトル分離における点は測定結果を、実線はフィッティング結果を示す)

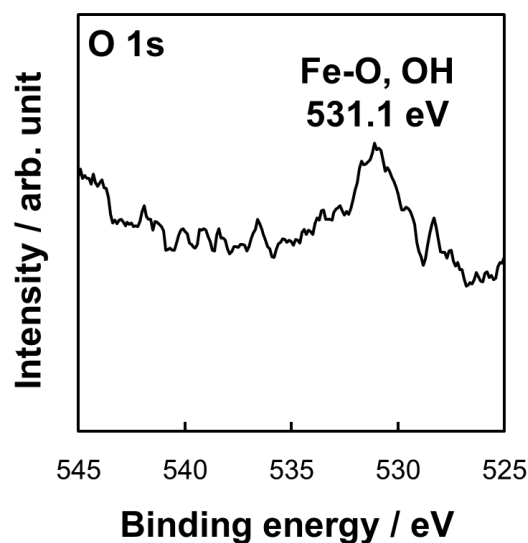


図 2.18 静電噴霧時にプレアニールを行った前駆体薄膜より作製した FeS<sub>2</sub> 薄膜の O 1s スペクトル

## 2.4 Fe-acetylacetonate 溶液を用いた FeS<sub>2</sub> 薄膜形成

### 2.4.1 前駆体溶液の調製

Cl を含まない前駆体材料として Fe(III)-acetylacetonate(Fe-AA)を選定し、10mM の濃度のエタノール溶液を調製した。

前駆体材料の変更に伴い、熱分解反応の差が影響する可能性がある。FeCl<sub>3</sub> の熱分解は大気雰囲気下、200°C 付近において全ての Cl 原子が脱離するのに対して、Fe-AA は窒素雰囲気下、350°C 付近において配位子の acetylacetonate を全て脱離すると報告されている[21,26]。また FeCl<sub>3</sub> 及び Fe-AA より作製した FeO<sub>x</sub> の場合、それぞれ 300°C 以上及び 400°C 以上における硫化アニールより FeS<sub>2</sub> を形成すると報告されている [29,30]。これらより 450°C 以上の硫化アニールを行う場合において前駆体材料の熱分解温度による影響は少なく、前駆体に含まれる Cl の影響を検討できる。

### 2.4.2 結晶構造解析

Multi-jet mode における噴霧により Fe-AA 前駆体薄膜を形成し、所定の温度にて硫化アニールを行った試料の XRD 測定結果を図 2.19 に示す。2.3.2 項と同様に基板のピークが多く、結晶構造の判別は困難であるが、37.1°、56.4° 付近のピークより FeS<sub>2</sub>(Pyrite)の形成が確認された[13]。

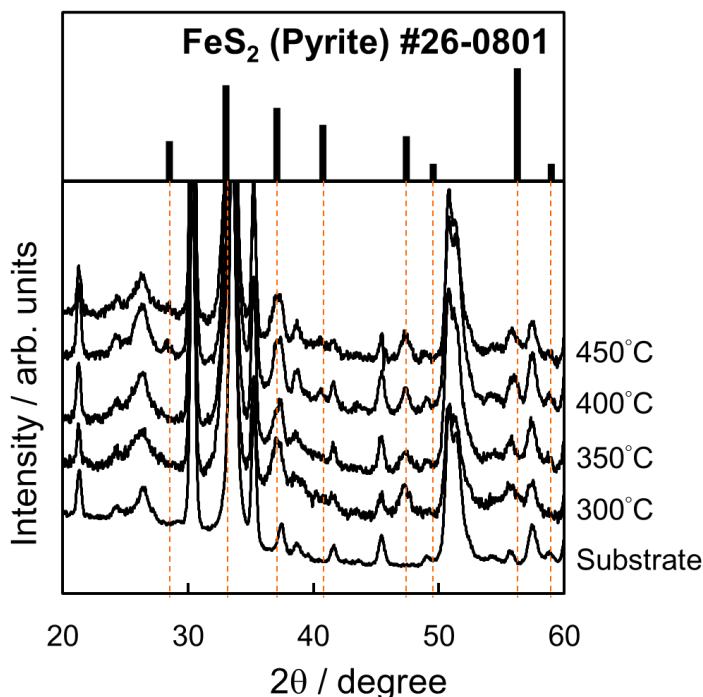


図 2.19 Fe-AA 前駆体より作製した FeS<sub>2</sub> 薄膜の XRD 測定結果

### 2.4.3 光学バンドギャップ測定

Fe-AA を前駆体として用いて所定温度における 0.5 h の硫化アニールにより作製した試料の光学バンドギャップを表 2.1 に示す。バンドギャップは 450°C の硫化温度において 0.92 eV とバルクに近い値を示した。前駆体の熱分解温度である 350°C よりも十分に高い温度において FeCl<sub>3</sub> と Fe-AA を用いた系においてバンドギャップが異なることから、Cl 不純物によるバンドギャップの減少効果が存在していると考えられる。しかし 500°C の硫化温度条件においてバルクよりも低い値を示したことから、Cl の影響だけでなく、高温における硫化アニールによる欠陥の生成も影響していると考えられる。

表 2.1 Fe-AA 前駆体を用いて所定温度において 0.5 h の硫化アニールにより作製した FeS<sub>2</sub> 薄膜のバンドギャップ

硫化温度	バンドギャップ
300°C	0.58 eV
400°C	0.61 eV
450°C	0.92 eV
500°C	0.56 eV

### 2.4.4 イオン化ポテンシャル測定

図 2.20 に硫化温度 450°C の試料のイオン化ポテンシャル測定結果を示す。外挿線とグラウンドレベルの交点より求められるイオン化ポテンシャルは 4.94 eV と算出された。この結果は FeCl<sub>3</sub> 前駆体を用いた場合とほぼ同一の値を示している。このことより、前駆体の差はイオン化ポテンシャルに影響を与えないことが示された。

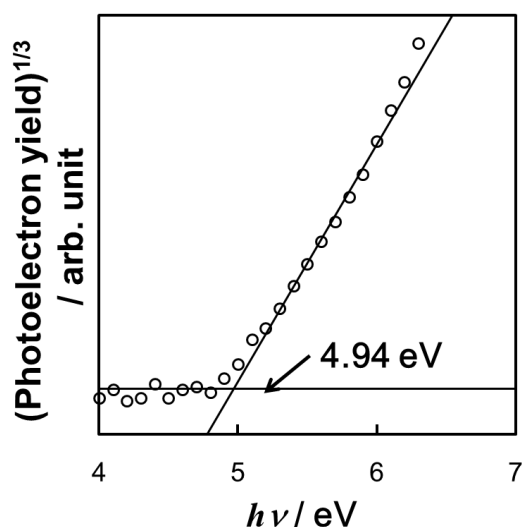


図 2.20 Fe-AA 前駆体より作製した FeS<sub>2</sub> 薄膜の PYS 測定結果

## 2.4.5 XPS 測定によるフェルミ準位の評価

図 2.21 に硫化温度 450°C の試料の XPS 測定における価電子帯スペクトルを示す。外挿線とグラウンドレベルの交点より求められる VBM のエネルギーはフェルミ準位より -0.5 eV と算出された。この結果は FeCl<sub>3</sub> 前駆体を用いた場合とほぼ同一の値を示したことから、前駆体の差はフェルミ準位にも影響を与えないと推察される。図 2.22 に FeS<sub>2</sub> 試料のバンドギャップ  $E_g$ 、イオン化ポテンシャル、フェルミ準位の評価より作製したバンド図を示す。Fe-AA 前駆体を用いて作製した FeS<sub>2</sub> 試料はバルクと同一のバンド図となることが確認され、高品質な FeS<sub>2</sub> 薄膜を形成する前駆体として Fe-AA が適していることが明らかとなった。

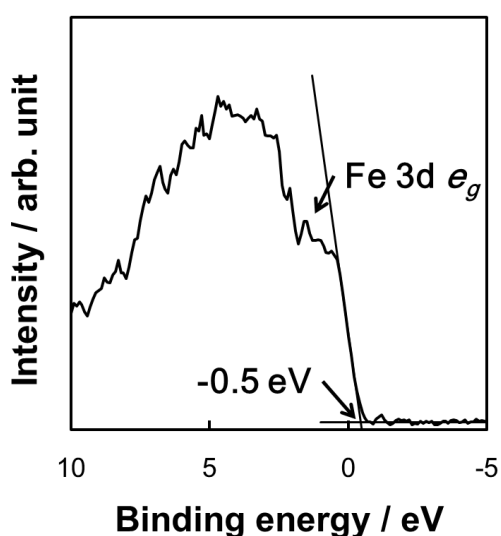


図 2.21 Fe-AA 前駆体より作製した FeS<sub>2</sub> 薄膜の価電子帯スペクトル

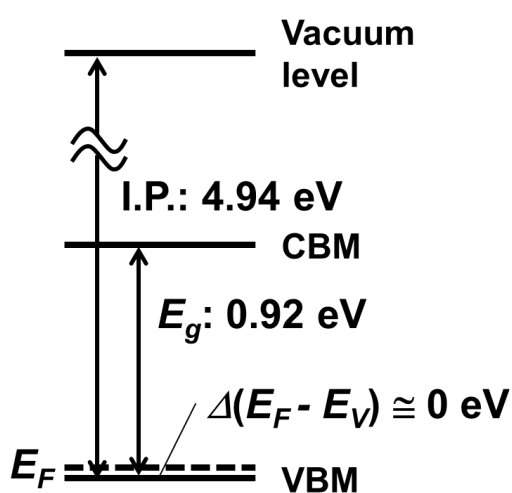


図 2.22 Fe-AA 前駆体より作製した FeS<sub>2</sub> 薄膜のバンド図

#### 2.4.6 XPS 測定による結合状態解析

図 2.23 に XPS 測定における S 2p スペクトルを示す。FeCl<sub>3</sub>と同様に、Fe-AA を前駆体とした場合においても、主成分の FeS<sub>2</sub>成分の他、S 不足状態の FeS 成分、S 過剰状態の FeS<sub>x</sub>成分が確認された。前駆体材料と各成分のピーク面積の割合を図 2.24 に示す。Fe-AA を用いた場合において FeS 成分が相対的に多いことが確認された。これは Fe-AA は配位子の熱分解温度が FeCl<sub>3</sub>よりも高いため、同一の硫化温度において硫化反応が遅いためと考えられる。一般に、S 不足である FeS 成分はドナー準位を形成するが、Fe-AA を用いた試料においても p 型伝導性を示すことから、FeS<sub>x</sub>成分の過剰が伝導性を決定する主要因となっていることが推察される。また表 2.2 に示した各成分のピーク位置は、FeS, FeS<sub>2</sub>に由来するピーク位置が同一であることに對して、FeS<sub>x</sub>成分のピーク位置は FeCl<sub>3</sub>を用いた場合において 0.3 eV のシフトが確認された。これは S の導入量の変化に起因すると考えられ、FeCl<sub>3</sub>を用いた場合、より過剰量の S が導入されていると推察される。

また過剰量の FeS<sub>x</sub>成分はバンドギャップに影響を及ぼす可能性がある。FeCl<sub>3</sub>系におけるバンドギャップの減少は CBM 又は VBM のエネルギー準位が変化するのではなく、バンド端の不明瞭さに依ると考えられる。これはアモルファス半導体において Urbach tail と呼ばれる CBM や VBM を構成する原子軌道が一意に決定されない状態に酷似しており、FeS<sub>2</sub>においても報告されている[29,30]。この Urbach tail は不純物や、粒界における結晶欠陥、FeS, FeS<sub>x</sub>成分の混在に起因すると考えられる。しかし、Fe-AA を用いた試料において、バンドギャップがバルクと同一の値を示すことから、結晶欠陥に起因する散乱や、ドナーとなる FeS 成分よりも、FeS<sub>x</sub>成分や Cl 不純物の影響が大きいことが示唆される。

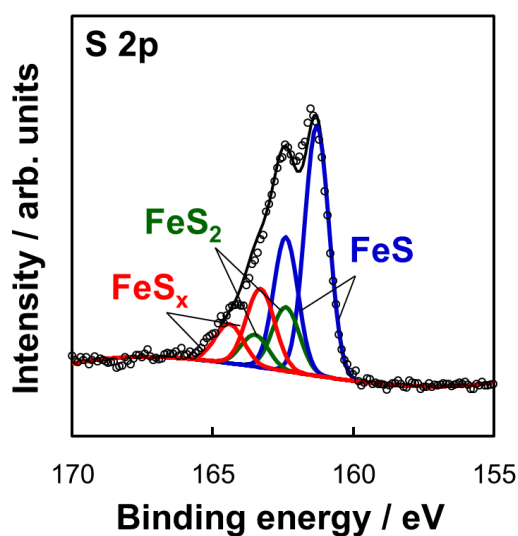


図 2.23 Fe-AA 前駆体より作製した FeS<sub>2</sub> 薄膜の S 2p スペクトル (スペクトル分離における点は測定結果を、実線はフィッティング結果を示す)

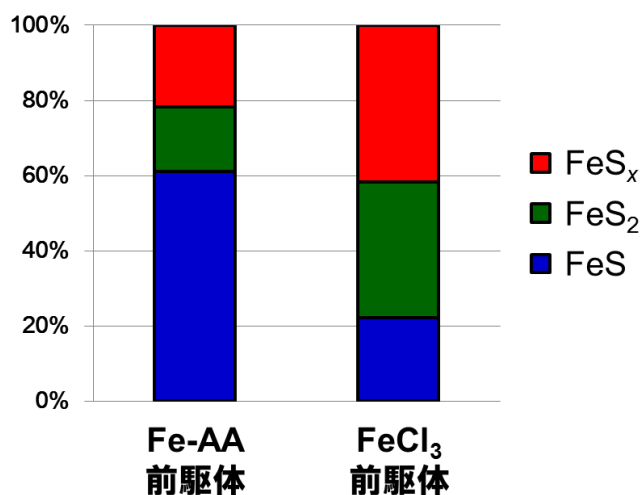


図 2.24 S 2p スペクトルより算出した Fe-S 結合成分のピーク面積比

表 2.2 S 2p<sub>3/2</sub> のスペクトル分離結果における各成分のピーク位置

	FeS <sub>x</sub>	FeS <sub>2</sub>	FeS
FeCl <sub>3</sub>	163.6 eV	162.4 eV	161.3 eV
Fe-AA	163.3 eV	162.4 eV	161.3 eV



## 2.5 結言

本章はスプレープロセスの一つである ESD 法を用いた前駆体薄膜の作製を行い、硫化アニール装置により  $\text{FeS}_2$  薄膜を形成した。光学バンドギャップ、イオン化ポテンシャル、フェルミ準位の評価により、得られた薄膜のバンド図の明らかにした。その結果、噴霧溶液となる前駆体溶液として  $\text{FeCl}_3$  溶液と  $\text{Cl}$  を含まない  $\text{Fe(III)-acetylacetonate}$  溶液を用いた場合において、イオン化ポテンシャル、フェルミ準位は前駆体に依存しない一方、 $\text{FeCl}_3$  を前駆体とした場合にバンドギャップが狭くなることが確認された。

またバンドギャップを決定する要因として、XPS 測定結果より考察を行った。その結果、 $\text{FeCl}_3$  系において過硫化物である  $\text{FeS}_x$  成分が  $\text{Fe-AA}$  系と比較し、相対的に多く存在することが確認された。 $\text{FeS}_2$  系において  $\text{FeS}_x$  はアクセプタとして働くため、 $\text{FeCl}_3$  系では  $\text{Cl}$  等の不純物の残留や過剰量の  $\text{FeS}_x$  により、見かけのバンドギャップが狭く見積もられたと推察される。これらの結果より、本研究において ESD 法と硫化アニールにより作製した  $\text{FeS}_2$  薄膜は、前駆体に依存せず p 型であり、より高品質な薄膜を得ることが可能な  $\text{Fe-AA}$  が前駆体として適していることが明らかとなった。

## 参考文献

1. A. Jaworek and A.T. Sobczyk: *J. Electrostat.* **66** (2008) 197.
2. J. Ju, Y. Yamagata, and T. Higuchi: *Adv. Mater.* **21** (2009) 4343.
3. T. Fukuda, K. Takagi, T. Asano, Z. Honda, N. Kamata, K. Ueno, H. Shirai, J. Ju, Y. Yamagata, Y. Tajima: *Phys. Status Solidi: Rapid Res. Lett.* **5** [7] (2011) 229.
4. I. W. Lenggoro, K. Okuyama, J. F. de la Mora, and N. Tohge: *J. Aerosol Sci.* **31** (2000) 121.
5. G. Taylor: *Proc. R. Soc. London Ser. A* **280** (1964) 383.
6. K. Nakaso, B. Han, K. H. Ahn, M. Choi, and K. Okuyama: *J. Aerosol Sci.* **34** (2003) 869.
7. R. Morrish, R. Silverstein, and Colin A. Wolden: *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 17854.
8. A. J. Clayton, S. J. C. Irvine, V. Barrioz, W. S. M. Brooks, G. Zoppi, I. Forbes, K. D. Rogers, D. W. Lane, K. Hutchings, and S. Roncallo: *Thin Solid Films* **519** (2011) 7360.
9. B. Ouertani, J. Ouerfelli, M. Saadoun, B. Bessaïs, H. Ezzaouia, and J. C. Bernède: *Mater. Charact.* **54** (2005) 431.
10. B. Meyer: *Chem. Rev.*, **76** (1976) 367.
11. J. Tauc: *Mater. Res. Bull.* **3** (1968) 37.
12. 日本工業規格(JIS) K0145.
13. J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, and L. K. Fervel: *Anal. Chem.* **10** (1938) 475.
14. T. Chattopadhyay and H.G. von Schnering: *J. Phys. Chem. Solids* **46** (1985) 113.
15. H.E., Prewitt, and C.T. *Acta: Crystallogr., Sec. B* **38** (1982) 1877.
16. C. Wadia, Y. Wu, S. Gul, S. K. Volkman, J. Guo, and A. P. Alivisatos: *Chem. Mater.* **21** (2009) 2568.
17. J. Muscat, A. Hung, S. Russo, and I. Yarovsky: *Phys. Rev. B*, **65** (2002) 054107.
18. F. Wang, L. Huang, Z. Luan, J. Huang, and L. Meng: *Mater. Chem. Phys.* **132** (2012) 505.
19. N. Hamdadoua, A. Khelil, and J. C. Bernède: *Mater. Chem. Phys.* **78** (2003) 591.
20. D. Wana, Y. Wanga, B. Wanga, C. Maa, H. Sunb, and L. Wei: *J. Cryst. Growth* **253** (2003) 230.
21. S. B. Kanungo and S. K. Mishra: *J. Therm. Anal.* **46** (1996) 1487.
22. S. Middy, A. Layek, A. Dey, and P. P. Ray: *J. Mater. Sci. Technol.* **30** [8] (2014) 770.
23. C. M. Eggleston, J.-J. Ehrhardt, and W. Stumm: *Am. Mineralogist* **81** (1996) 1036.
24. F. W. Herbert, A. Krishnamoorthy, K. J. Van Vliet, and B. Yildiz: *Surf. Sci.* **618** (2013) 53.
25. N. K. Sahu, A. Prakash, and D. Bahadur: *Dalton Trans.* **43** [12] (2014) 4892.
26. G. Smestad, A. D. Silva, H. Tributsch, S. Fiechter, M. Kunst, N. Meziani, and M. Birkholz: *Sol. Energy Mater.* **18** (1989) 299.

27. S. Seefeld, M. Limpinsel, Y. Liu, N. Farhi, A. Weber, Y. Zhang, N. Berry, Y. J. Kwon, C. L. Perkins, J. C. Hemminger, R. Wu, and M. Law: *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 4412.
28. G. Smestad, A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Tributsch, W. K. Hofmann, M. Birkholz, and W. Kautek: *Sol. Energy Mater.* **20** (1990) 149.
29. P. Lazić, R. Armiento, F. W. Herbert, R. Chakraborty, R. Sun, M. K. Y. Chan, K. Hartman, T. Buonassisi, B. Yildiz, and G. Ceder: *J. Phys.: Condens. Matter* **25** (2013) 465801.
30. J. Puthussery, S. Seefeld, N. Berry, M. Gibbs, and M. Law: *J. Am. Chem. Soc.* **133** [4] (2011) 716.

### 3 章 化学溶液法による ZnS 薄膜の作製と評価

#### 3.1 緒言

一般的に CIGS 太陽電池は ITO/i-ZnO/n-CdS/p-CIGS/Mo の素子構造を有する。この中で CdS は n バッファ層として用いられ、化学溶液法(Chemical bath deposition; CBD)による堆積が主流となっている[1,2]。これは CBD 法において、スパッタ法やプラズマ化学気相成長法(Plasma-enhanced chemical vapor deposition; PECVD)などの真空法における CIGS 層へのプラズマダメージが無いことに加え、化学溶液によるエッチングと元素拡散により CIGS/CdS 界面の高品質化に寄与するためである[3]。また図 3.1 に示すように水溶液中の固液(基板-反応溶液)界面における成長であるため、凹凸のある表面への追随性が良く、膜厚の均一性も良い[4]。

近年、Cd の毒性への危惧から、代替材料として環境対応材料である ZnS が注目を集めている。ZnS はバンドギャップ  $E_g$ : 3.8 eV を有するワイドバンドギャップ材料であるため、CdS ( $E_g$ : 2.4 eV)と比較し、短波長領域における透過率が高く、より多くの光を吸収層へと導くことが可能となる[4,5]。既に CIGS 太陽電池において CdS を用いた場合の最高変換効率 20.2%に対して、ZnS を用いた場合 18.1%と、CdS の代替材料として有望であることが示されている[6]。

CBD 法による ZnS 薄膜の堆積について様々な種類の反応溶液を用いた薄膜作製が報告されている。本研究においては、Agawane ら、Liu らのクエン酸錯体を利用した手法を用いた[7,8]。本章では、FeS<sub>2</sub>/ZnS 界面のバンドオフセットを解明するため、化学溶液法による ZnS 薄膜の作製と、得られた薄膜のバンド図の評価を行った。

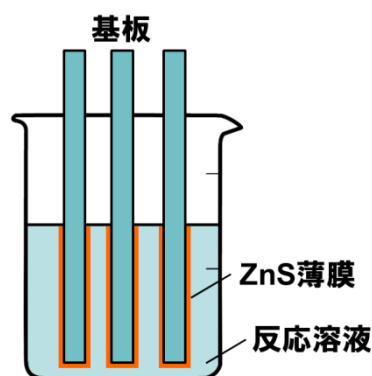


図 3.1 CBD 法による ZnS 薄膜成長の概要

## 3.2 CBD 法による ZnS 薄膜の作製

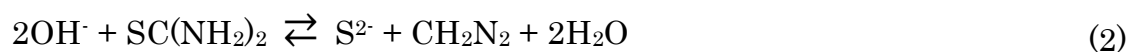
### 3.2.1 CBD 法の反応メカニズム

CBD 法の反応メカニズムとして  $\text{Zn}^{2+}$  イオンと  $\text{S}^{2-}$  イオンの反応による ZnS の生成と報告されている。詳細として、以下の反応式が提案されている [7,8]。

亜鉛塩 ( $\text{Zn}^{2+}$ -salt) とチオ尿素 ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) とアンモニア水 ( $\text{NH}_3$  aq.) の混合水溶液中において、式(1)の反応により  $\text{NH}_4^+$  イオンと  $\text{OH}^-$  イオンが生成される。



70°C 以上の水溶液温度において、式(2)に示す  $\text{OH}^-$  イオンとチオ尿素の反応により  $\text{S}^{2-}$  イオンが生成される。



ZnS の水溶液中における溶解度積は非常に小さく、生成した  $\text{S}^{2-}$  イオンにより式(3)の反応が進行する。



ここで、式(3)の反応速度を制御し、薄膜の均一性や、成膜速度を制御するため、式(4)のように Zn 錯体を形成する配位子が添加される。



添加される配位子としてクエン酸やヒドラジン等が報告されている [7-9]。本研究において非毒性で取り扱いの容易なクエン酸錯体を用いて、CBD 法による ZnS 薄膜の作製を行った。

### 3.2.2 反応溶液の調製と薄膜堆積

反応溶液の調製のため、酢酸亜鉛二水和物  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (試薬特級, ナカライテスク)、チオ尿素  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  (試薬特級, 和光純薬工業)、クエン酸三ナトリウム二水和物  $\text{Na}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (試薬特級, ナカライテスク)をそれぞれ 1.0 M の濃度にて溶解させた水溶液を調製した。また 28% アンモニア水(試薬特級, ナカライテスク)を 5 倍希釈した水溶液を 3.0 M の濃度の母液として用いた。

ZnS 薄膜を堆積させる基板として高耐久性 TCO 付ガラス(No.0052, ジオマテック)及び石英ガラス(英興)を用いた。基板洗浄としてアセトン、イソプロパノール、超純水の順に、超音波洗浄を 5 分を行い、窒素ブローによる乾燥を行った。その後、カプトンテープにより裏面のマスキングを行い、表面にのみ薄膜が堆積する基板とした。

それぞれの母液を用いて、表 3.1 に示す所定の濃度の反応溶液を調製した。この溶液に対して洗浄済みの基板を垂直に懸架し、 $80^\circ\text{C}$  のホットバスに所定時間浸漬し、反応を進行させた。反応後、基板を引き上げ、カプトンテープを剥離し、超純水により洗浄、窒素ブローによる乾燥を行い、試料とした。

表 3.1 CBD 法による反応溶液の濃度と反応条件

	反応溶液A	反応溶液B
$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	80 mM	30 mM
$[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$	160 mM	60 mM
$[\text{Na}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3)]$	200 mM	80 mM
$[\text{NH}_3]$	180 mM	180 mM
pH	pH 10	pH 11
反応温度	$80^\circ\text{C}$	$80^\circ\text{C}$
反応時間	1 h	2 h

### 3.2.3 評価手法

薄膜試料の評価として段差計による膜厚測定及び、SEM を用いた形態観察を行った。また XRD を用いた結晶構造解析を行った。バンド図の評価は 2 章と同様の手法により行った。ただし、ZnS は吸収端が紫外領域に存在することから、TCO 付ガラス基板の吸収端により試料の吸収端の測定が困難となる。そのため透過率測定は石英基板に堆積した試料において行った。

### 3.3 NH<sub>3</sub>濃度による ZnS 薄膜の電子構造への影響

#### 3.3.1 NH<sub>3</sub>濃度と反応溶液の pH の関係

Agawane ら、Liu らにより反応溶液中の濃度、pH、反応温度、反応時間が ZnS 薄膜の組成や透過率に与える影響について報告されている[7,8]。本研究において pH 調整を簡便に行うため、NH<sub>3</sub>濃度による pH の規格化を行った。表 3.1 に示す反応溶液 A の濃度条件において、反応溶液中の NH<sub>3</sub>濃度と pH の関係を図 3.2 に示す。NH<sub>3</sub>水溶液は pH が最大 12 程度であるため、NH<sub>3</sub>濃度 180 mM において反応溶液中の pH は 10.0 に到達し、その後 NH<sub>3</sub>濃度の上昇に伴い飽和していることが確認された。同様に表 3.1 に示す反応溶液 B の場合、図 3.3 に示すように NH<sub>3</sub>濃度 120 mM において pH 11.0 へ到達していることが確認された。

図 3.4 に反応溶液 A における NH<sub>3</sub>濃度 210 mM の濃度において作製した試料の表面 SEM 像を示す。緻密な薄膜の形成が観察される一方、多くの二次粒子の付着も観察された。基板と水溶液の界面において反応が進行する薄膜成長と異なり、二次粒子は水溶液中において生成し、薄膜へ付着する[7]。二次粒子の付着は薄膜のラフネスが増大する原因となることから、減少させることが望ましい。また断面 SEM 像より膜厚は約 60 nm であると確認された。

図 3.5 に反応溶液 B における NH<sub>3</sub>濃度 180 mM の濃度において作製した試料の表面 SEM 像を示す。同様に広い領域において緻密な薄膜の形成が確認された。また反応溶液 B の試料において、反応溶液 A の試料と比較し、二次粒子の付着が減少していることが確認された。反応溶液 B は Zn<sup>2+</sup>イオンの濃度が低く、反応溶液中における均一核生成と二次粒子の成長を抑止していると推察される。また段差計による膜厚測定により、反応時間 1 h において約 40 nm、2 h において約 90 nm の膜厚を有しており、40 nm/h 程度の成膜レートであることが確認された。Liu らの報告では 200 – 300 nm/h の成膜レートと報告されている。反応溶液の濃度、温度、pH が同一条件において、成膜レートが異なることは、反応活性点となる反応容器中の壁面の面積、基板の面積変化や、基板の垂直懸架手法の違いと考えられる。

これらの結果より、本研究において均一な膜厚を有する ZnS 薄膜を得るためには、二次粒子の生成を抑止可能な反応溶液 B が適していると考えられる。

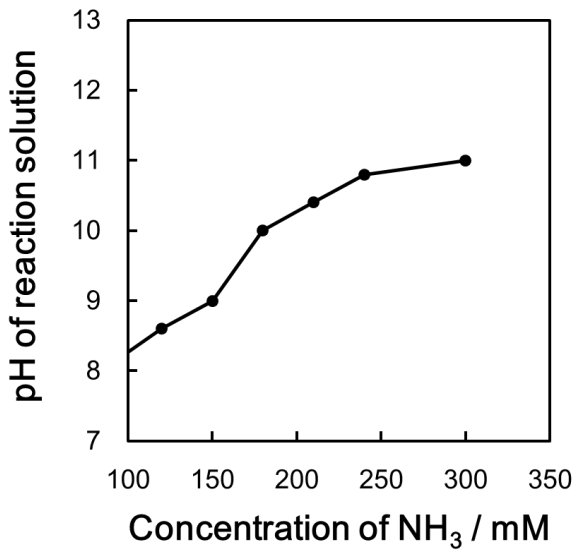


図 3.2 反応溶液 A における NH<sub>3</sub> 濃度と pH の関係

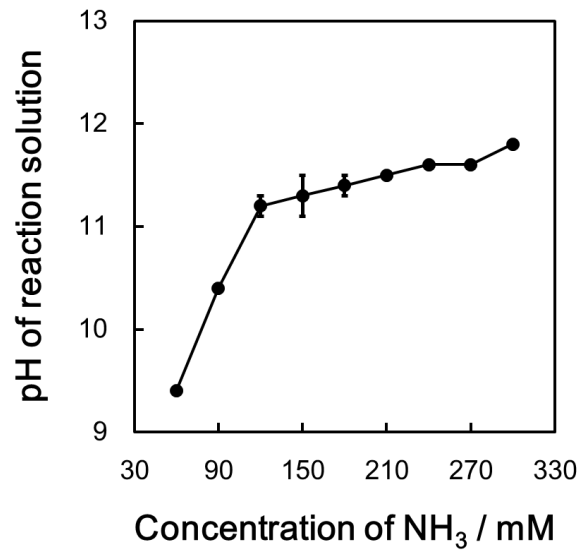


図 3.3 反応溶液 B における NH<sub>3</sub> 濃度と pH の関係

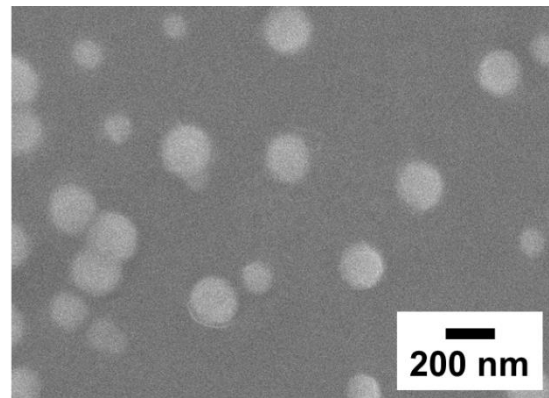
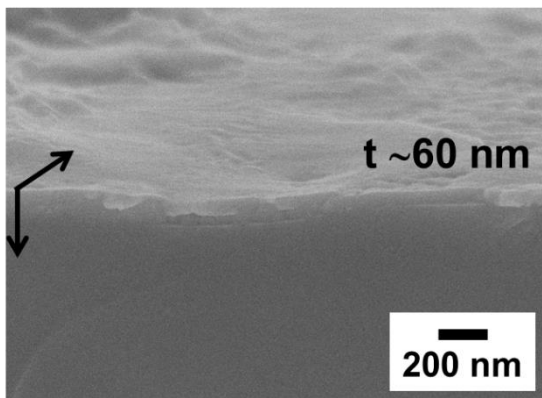


図 3.4 NH<sub>3</sub> 濃度 210 mM の反応溶液 A により作製した ZnS 薄膜の断面 SEM 像と表面 SEM 像

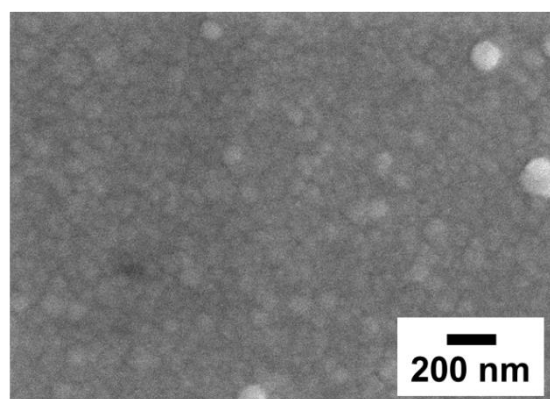
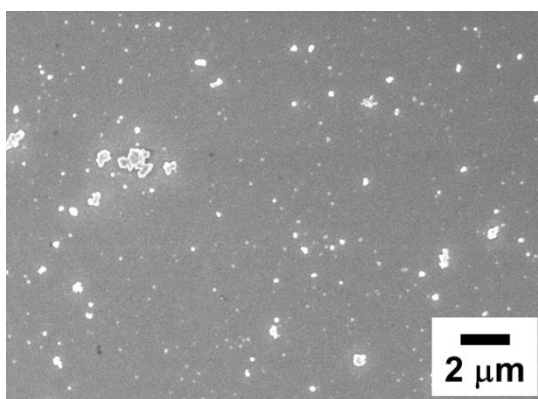


図 3.5 NH<sub>3</sub> 濃度 180 mM の反応溶液 B により作製した ZnS 薄膜の表面 SEM 像



### 3.3.2 結晶構造解析

図 3.6 に反応溶液 A において  $\text{NH}_3$  濃度を変化させ、作製した試料の XRD 測定結果を示す。また図 3.7 に反応溶液 B における XRD 測定結果を示す。併せて、粉末回折標準として六方晶構造の  $h\text{-ZnS}$ (No. 010677) と立方晶構造の  $c\text{-ZnS}$ (No. 05-0566) の回折パターンを示す[10]。反応溶液 A, B において  $\text{NH}_3$  濃度の上昇に伴い、ピーク強度が増加していくことが確認され、ピークシフトが確認されないことから、いずれの濃度においても水溶液中において成長する薄膜の結晶構造は同一であることが示唆された。それぞれのピークはブロードであるが、立方晶構造の  $\text{ZnS}(c\text{-ZnS})$  のパターンに近似している。またそれぞれのピークは標準と比較し、高角度へのシフトが確認された。これは CBD 法において薄膜中に含まれる  $\text{ZnO}$  や  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  の混入による結晶の歪みによるものと考えられる。

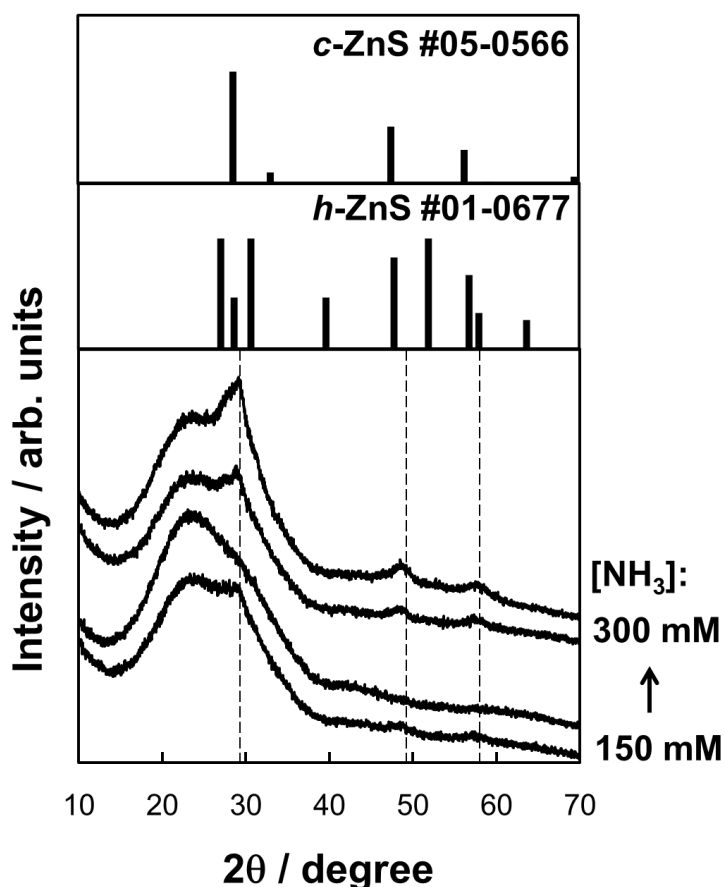


図 3.6 反応溶液 A において所定の  $\text{NH}_3$  濃度において作製した  $\text{ZnS}$  薄膜の XRD 測定結果

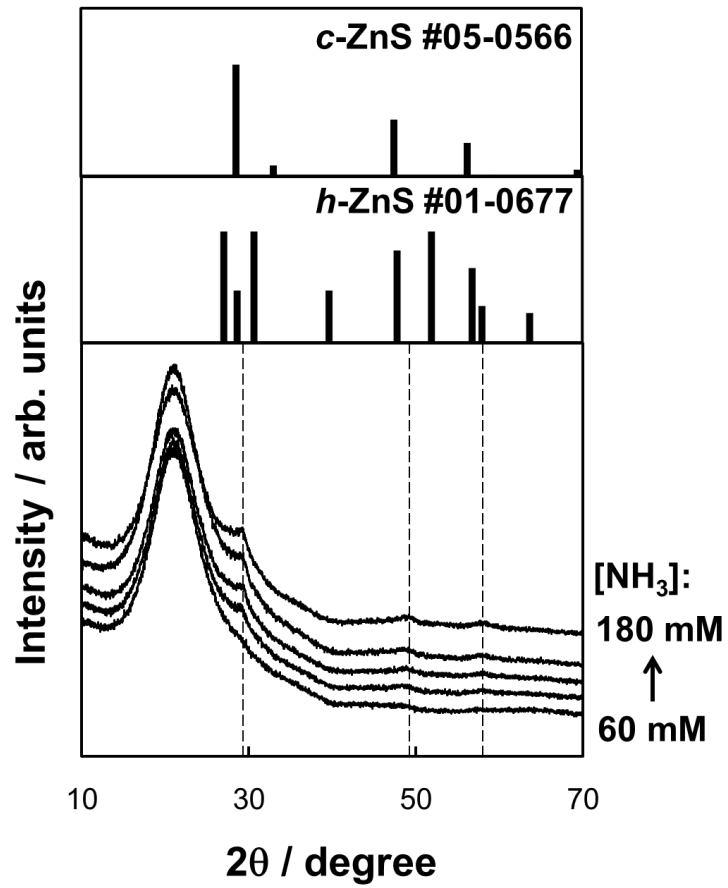


図 3.7 反応溶液 B において所定の NH<sub>3</sub> 濃度において作製した ZnS 薄膜の XRD 測定結果

### 3.3.3 光学バンドギャップ測定

図 3.8 に反応溶液 B の  $\text{NH}_3$  濃度 180 mM の条件において石英基板上に堆積した試料の透過率を示す。300 – 800 nm の波長領域において平均 95% の透過率を示す石英基板に対して、ZnS 薄膜を堆積した場合においても 80% 以上の高い透過率を示すことが確認された。350 – 500 nm における透過率の上昇は、膜厚に依存した干渉が原因と考えられる。

図 3.9 に透過率より算出した Tauc プロットを示す。ZnS は直接遷移型半導体であるため、 $n = 2$  を適用し、Tauc プロットの extrapolation より、バンドギャップ  $E_g$  は 3.8 eV と算出された。これは  $c\text{-ZnS}$  のバンドギャップ 3.5 eV と大きく異なる[11]。CBD 法により成膜された ZnS 薄膜は 3.8 - 4.0 eV の高いバンドギャップを示すことが報告されており、本研究においても同様の値が得られた[7,8]。

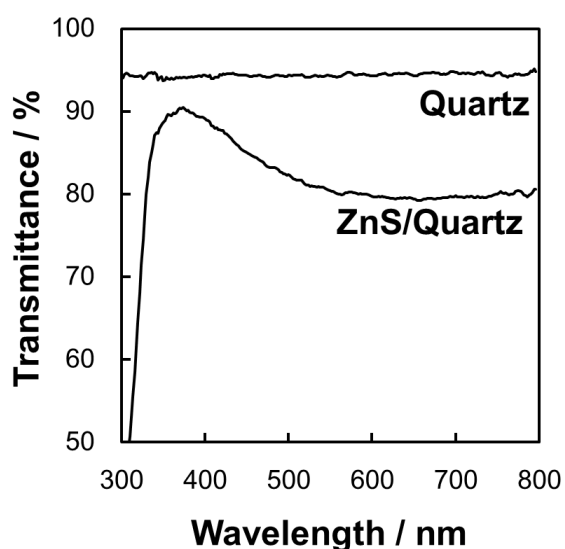


図 3.8  $\text{NH}_3$  濃度 180 mM の反応溶液 B により石英基板上に作製した試料の透過率

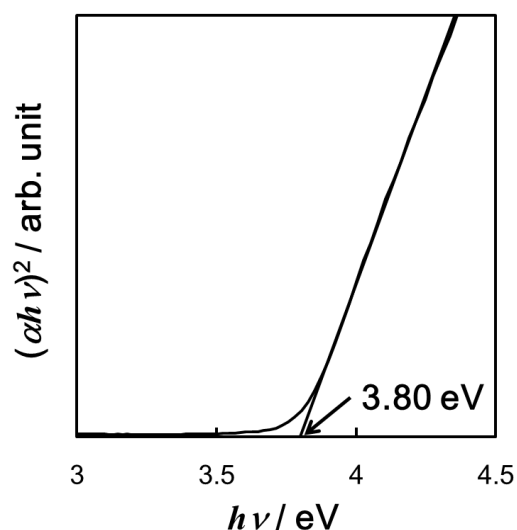


図 3.9 透過率測定より算出した Tauc プロット

### 3.3.4 イオン化ポテンシャル測定

図 3.10 に反応溶液 B の  $\text{NH}_3$  濃度 180 mM の条件において作製した試料のイオン化ポテンシャル測定結果を示す。外挿線とグラウンドレベルの交点より求められるイオン化ポテンシャルは 6.30 eV と算出された。これは ZnS のイオン化ポテンシャル 7.6 eV と大きく異なる [12]。光電子の検出法による差異を検証するため、真空中における測定結果を図 3.11 に示す。イオン化ポテンシャルとして 6.36 eV と 6.86 eV の異なる値が得られた。6.3 eV 付近のイオン化ポテンシャルは大気中の測定においても確認されることから、水溶液中の成長により薄膜表面に生成した Zn-O 結合や Zn-OH 結合の影響を受けていると推察される。一方、真空中の測定により高エネルギー領域に新たに確認された 6.86 eV のイオン化ポテンシャルは、より ZnS に近い状態にあると考えられる。大気中、真空中に関わらず、PYS 測定における紫外線照射により生成する光電子は表面近傍から得られるため、試料表面には主成分の ZnS と、ZnO、Zn(OH)<sub>2</sub> 等の異なる状態が存在すると考えられる。

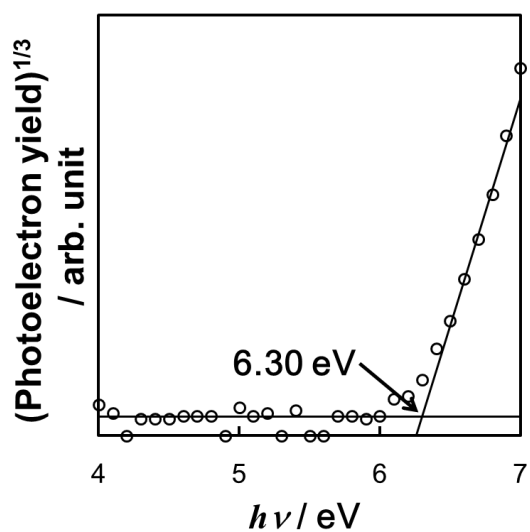


図 3.10  $\text{NH}_3$  濃度 180 mM の反応溶液 B により作製した ZnS 薄膜の PYS 測定結果(大気中測定)

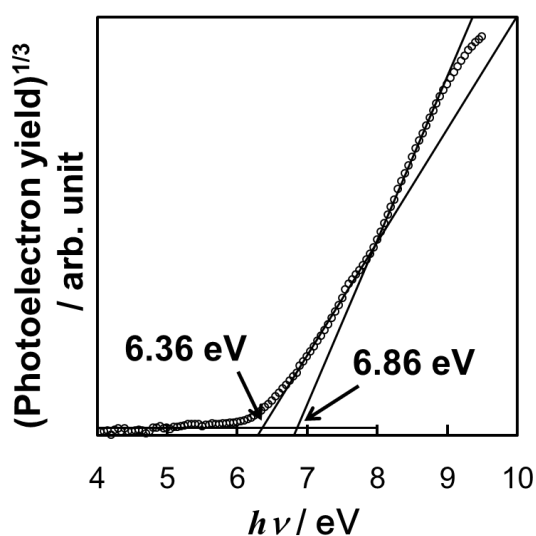


図 3.11  $\text{NH}_3$  濃度 180 mM の反応溶液 B により作製した ZnS 薄膜の PYS 測定結果(真空中測定)

### 3.3.5 XPS 測定によるフェルミ準位の評価

図 3.12 に反応溶液 B の  $\text{NH}_3$  濃度 180 mM の条件において作製した試料の XPS 測定における価電子帯スペクトルを示す。外挿線とグラウンドレベルの交点より求められる VBM のエネルギーはフェルミ準位より 1.4 eV と算出された。また図 3.13 にバンドギャップ  $E_g$ 、イオン化ポテンシャル、フェルミ準位の評価より作製したバンド図を示す。イオン化ポテンシャルがバルク ZnS と比較し、1.3 eV 程度低い一方、バンドギャップは  $\alpha\text{-ZnS}$  と比較し 0.4 eV 高い値が得られた。またフェルミ準位は p 型半導体となる位置に存在していることが明らかとなった。ここで ZnS における真性フェルミ準位への電子正孔の有効質量による影響は、数 10 meV であるため、非常に少ないと考えられる。またホットプローブ法による pn 判定は、電圧計の測定限界以下であったため、試料の伝導性判定は困難であった。

p 型 ZnS 薄膜の報告としては、Echendu らにより水溶液系における電気化学析出において、Zn/S 比を制御することにより p 型、n 型の ZnS 薄膜が作製可能であることが報告されている[13]。本研究において作製した ZnS 薄膜が p 型を示す原因として反応溶液の pH に着目した。Liu らにより反応溶液 B の濃度において pH と Zn/S 比の関係を検討しており、pH 11.0 を境界に 10.5 以下では S 不足、11.5 以上において S 過剰の組成比であると報告されている[8]。ZnS において点欠陥  $V_S$ ,  $V_{Zn}$  がそれぞれドナー、アクセプタ準位を形成すると報告されていることから、S 不足において n 型、S 過剰において p 型伝導を示すと推察される[14]。これらより本研究において作製した ZnS 薄膜は反応溶液の pH が 11.0 より高いため、S 過剰の組成比となりアクセプタ準位を形成していると考えられる。そこで pH 11.0 未満となる  $\text{NH}_3$  濃度 60, 90 mM の濃度条件において作製した試料のフェルミ準位を評価した。その結果、表 3.2 に示すように  $\text{NH}_3$  濃度 60 mM の条件において真性半導体に近い結果が得られ、反応溶液の pH によりフェルミ準位を制御可能であることが示唆された。

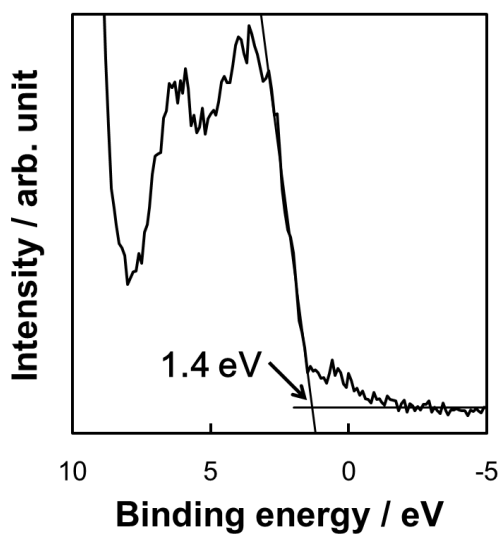


図 3.12 NH<sub>3</sub> 濃度 180 mM の反応溶液 B により作製した ZnS 薄膜の価電子帯スペクトル

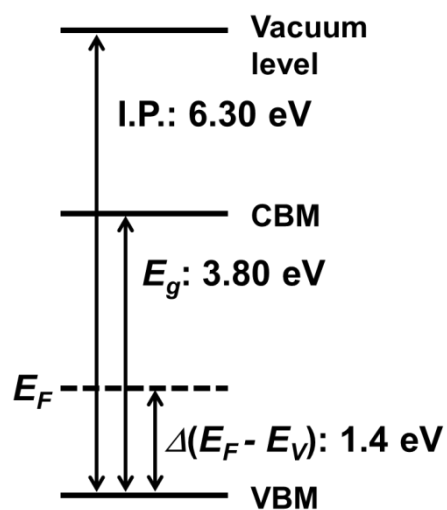


図 3.13 NH<sub>3</sub> 濃度 180 mM の反応溶液 B により作製した ZnS 薄膜のバンド図

表 3.2 NH<sub>3</sub> 濃度を変化させた反応溶液 B により作製した ZnS 薄膜の  $\Delta(E_F - E_V)$

[NH <sub>3</sub> ]	$\Delta(E_F - E_V)$
60 mM	1.91 eV
90 mM	1.40 eV
180 mM	1.40 eV

### 3.3.6 XPS 測定による結合状態解析

図 3.14 に XPS 測定における Zn 2p、S 2p、O 1s スペクトルを示す。Zn 2p スペクトルより  $2p_{3/2}$ 、 $2p_{1/2}$  の結合エネルギーとして 1021.7 eV、1044.8 eV が確認された。これは Zn-S 結合に由来すると考えられるが、Zn-O 結合も 0.3 eV 程度の差の位置に存在すると報告されていることから、Zn 2p スペクトルより ZnS、ZnO 成分を判別することは困難である[14]。また S 2p スペクトルより  $2p_{3/2}$ 、 $2p_{1/2}$  の結合エネルギーとして 161.5 eV、162.8 eV が確認された。CBD-ZnS の S-Zn 結合に由来する S 2p ピークはそれぞれ 161.5、162.5 eV と報告されていることから、観測されたピークは S-Zn 結合と考えられる[15]。次に O 1s スペクトルより 2 種類の結合エネルギーとして 531.4 eV、529.8 eV が確認された。これらのピークは ZnO 薄膜において報告されている ZnO 結晶領域の Zn-O 結合と、欠陥領域における Zn-O 結合、又は Zn(OH)<sub>2</sub> に由来すると考えられる[16,17]。ZnO の欠陥領域(531.4 eV)と Zn(OH)<sub>2</sub>(531.5 eV)はほぼ同じ位置に存在するため、これらの判別は困難である。

これらの結果より、CBD-ZnS 薄膜中に Zn-S 結合の他に、Zn-O 又は Zn(OH)<sub>2</sub> の結合を有していることが確認された。*h*-ZnS と *h*-ZnO は同じ六方晶構造を形成するが、その格子定数は *h*-ZnO のほうが小さく、Zn-O 結合距離が短い。そのため、本研究において作製した CBD-ZnS 中に含まれる Zn-O 結合により *c*-ZnS の結晶格子の面間隔が減少するため、XRD 測定において高角度側へのピークシフトが確認されたと推察される。

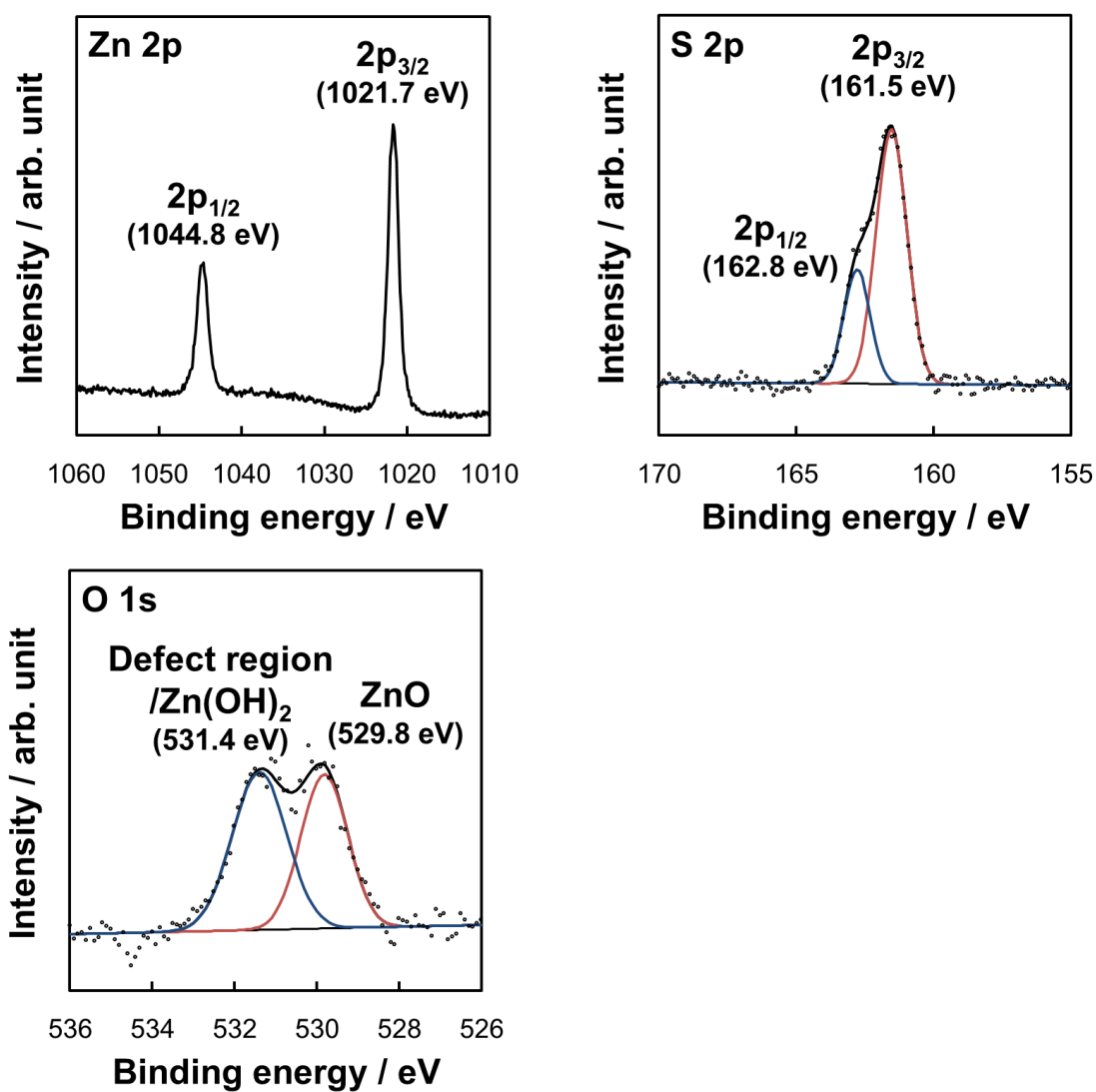


図 3.14 NH<sub>3</sub>濃度 180 mM の反応溶液 B により作製した ZnS 薄膜の Zn 2p, S 2p, O 1s スペクトル  
(スペクトル分離における点は測定結果を、実線はフィッティング結果を示す)



### 3.4 結言

本章では  $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  太陽電池の作製のため、 $\text{FeS}_2$  に対応する材料として  $\text{ZnS}$  を提案し、CBD 法による  $\text{ZnS}$  薄膜の作製を行った。得られた薄膜は  $\text{Zn-O}$  結合を含んだ  $c\text{-ZnS}$  微結晶薄膜であり、その透過率は非常に高いことが確認された。そして薄膜のバンド図の解析よりバンドギャップ  $3.8 \text{ eV}$  に対して、 $\Delta(E_F - E_V)$  が  $1.4 \text{ eV}$  と  $p$  型半導体の値が得られた。CBD 法において作製される  $\text{ZnS}$  の薄膜組成は反応溶液の  $\text{pH}$  に依存すると報告されていることから、得られた薄膜の組成は  $\text{S}$  過剰状態になっていることが示唆された。また  $\text{S}$  不足状態の  $\text{ZnS}$  において真性半導体に近い状態が得られたことから、反応溶液の  $\text{pH}$  制御により、フェルミ準位が真性半導体から  $p$  型半導体の範囲において制御が可能であることが明らかとなった。

## 参考文献

1. T. Nakada: *Thin Solid Films* **361** (2000) 346.
2. T. Nakada, M. Hongo, and E. Hayashi: *Thin Solid Films* **431** (2003) 242.
3. T. Wada, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, T. Satoh, S. Hayashi, T. Negami, and H. Miyake: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **67** (2001) 305.
4. T. Kobayashi, T. Kumazawa, Z. J. L. Kao, and T. Nakada: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **123** (2014) 197.
5. C.A. Rodríguez, M.G. Sandoval-Paz, G. Cabello, M. Flores, H. Fernández, and C. Carrasco: *Mater. Res. Bull.* **60** (2014) 313.
6. T. Nakada and M. Mizutani: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) L165.
7. G. L. Agawane, S. W. Shin, A. V. Moholkar, K. V. Gurav, J. H. Yun, J. Y. Lee, and J. H. Kim: *J. Alloys Compd.* **535** (2012) 53.
8. W. -L. Liu, C. -S. Yang, S. -H. Hsieh, W. -J. Chen, and C. -L. Fern: *Appl. Surf. Sci.* **264** (2013) 213.
9. H. Ke, S. Duo, T. Liu, Q. Sun, C. Ruan, X. Fei, J. Tan, and S. Zhan: *Mater. Sci. Semicond. Process.* **18** (2014) 28.
10. J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, and L. K. Frevel: *Anal. Chem.* **10** (1938) 457.
11. R. S. S. Saravanana, D. Pukazhselvanb, and C. K. Mahadevana: *J. Alloys Compd.* **517** (2012) 139.
12. S. K. J. Al-Ani, A. Kh. Ba-Yashoot, M. N. Makadsi, A. M. Ai-Sharbaty: *Turk J Phys* **31** (2007) 259.
13. O. K. Echendu, A. R. Weerasinghe, D. G. Diso, F. Fauzi, and I. M. Dharmadasa: *J. Electron. Mater.* **42** [4] (2013) 692.
14. M. Bär, A. Ennaoui, J. Klaer, T. Kropp, R. Sáez-Araoz, N. Allsop, I. Lauermann, H.-W. Schock, and M. C. Lux-Steiner: *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 123503.
15. P. A. Luque, M. A. Quevedo-Lopez, and A. Olivas: *Mater. Lett.* **106** (2013) 49.
16. J. Duchoslav, R. Steinberger, M. Arndt, and D. Stifter: *Corrosion Sci.* **82** (2014) 356.
17. S. Lee, Y. Jeong, S. Jeong, J. Lee, M. Jeon, and J. Moon: *Superlattices Microstruct.* **44** (2008) 761.

## 4 章 FeS<sub>2</sub>/ZnS へテロ接合太陽電池の作製

### 4.1 緒言

本章では、図 4.1 に示す FeS<sub>2</sub>/ZnS 太陽電池の素子構造の作製プロセスが薄膜に与える影響について検討した。FeS<sub>2</sub> 太陽電池の素子構造として、CIGS 太陽電池と同様のサブストレータ構造と、反対側より積層するスーパーストレータ構造が考えられる [1,2]。サブストレータ構造において FeS<sub>2</sub> を形成するための硫化アニールにより、FeS<sub>2</sub>/Mo 界面において MoS<sub>2</sub> を形成すると報告されている [3]。界面における MoS<sub>2</sub> 生成の影響について検討は行われていないが、太陽電池素子における界面準位の形成、直列抵抗成分の存在は好ましくない。スーパーストレータ構造においては Mo 電極が硫化アニールに曝されないため、良質な FeS<sub>2</sub>/Mo 界面の形成が期待される一方、TCO 膜と ZnS 薄膜が硫化アニールに曝される。そこで、硫化アニールがそれぞれの薄膜に与える影響について検討した。

スーパーストレータ構造を有する FeS<sub>2</sub>/ZnS 太陽電池素子を作製し、電気特性の評価を行った。そして FeS<sub>2</sub>/ZnS 界面のバンドオフセットについて、これまでの測定により得られたバンド図を用いて考察した。これらの結果より、FeS<sub>2</sub>/ZnS 太陽電池の高効率化に向け、バンドオフセットの改善に必要となる要素技術について提案を行った。

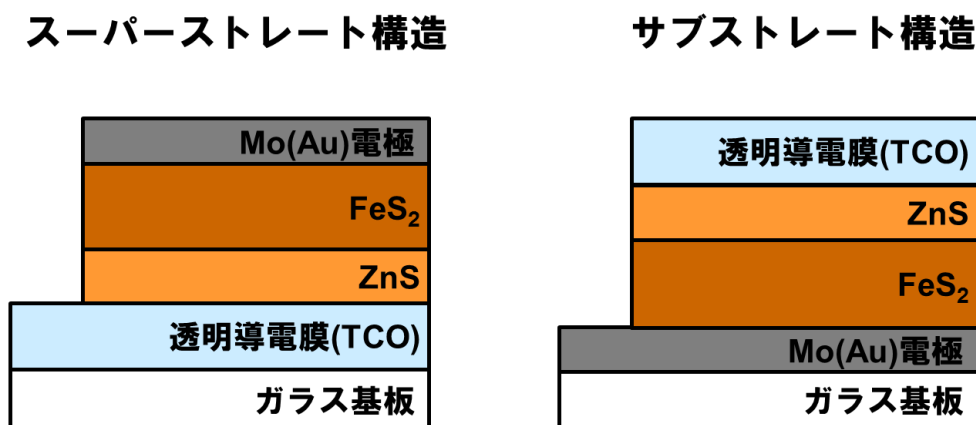


図 4.1 FeS<sub>2</sub>/ZnS 太陽電池の素子構造概要図

## 4.2 硫化アニールの影響

### 4.2.1 TCO 膜への影響

本研究において用いた高耐久性 TCO 付ガラス基板(No.0052, ジオマテック)は、通常の  $\text{InSnO}_x$  (ITO) 薄膜において困難とされる高耐酸性や  $500^\circ\text{C}$  のアニールにおける耐熱性を有している。本研究において硫黄蒸気雰囲気下における硫化アニール耐性について透過率及び XRD 測定により検討した。図 4.2 に所定の温度において 0.5 h の硫化アニールを行った TCO 基板の透過率を示す。 $500^\circ\text{C}$  のアニールを施した試料においてのみ短波長領域における減少、長波長領域における増加が確認された。基板であるソーダライムガラスのガラス転移点は  $700^\circ\text{C}$  以上であることから、 $500^\circ\text{C}$  における硫化アニールにより TCO 膜が変質していると考えられる。

図 4.3 に硫化温度  $450^\circ\text{C}$  において 0.5 h の硫化アニールを行った TCO 基板の XRD 測定結果を示す。全てのピーク位置に変化がなく、新たなピークも確認されないため、 $\text{SnS}$  や  $\text{In}_2\text{S}_3$  等の結晶相は生成していないことが確認された。

これらの結果より、硫化温度  $450^\circ\text{C}$  における硫化アニールによる TCO 基板への影響は少なく、 $\text{FeS}_2$  薄膜を形成する基板として適していることが確認された。

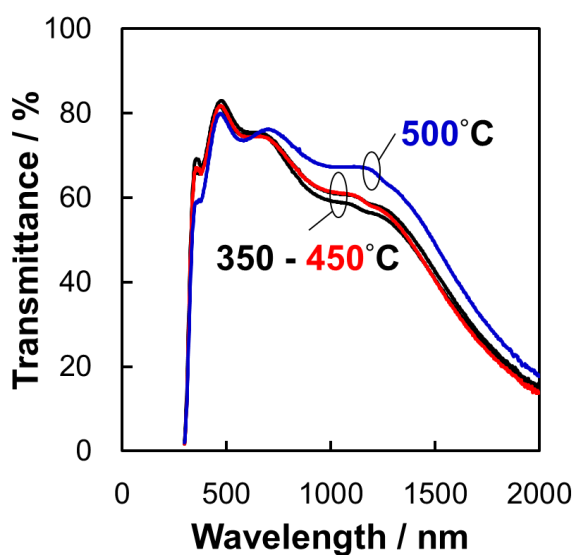


図 4.2 所定温度において硫化アニールを行った TCO 膜付ガラス基板の透過率

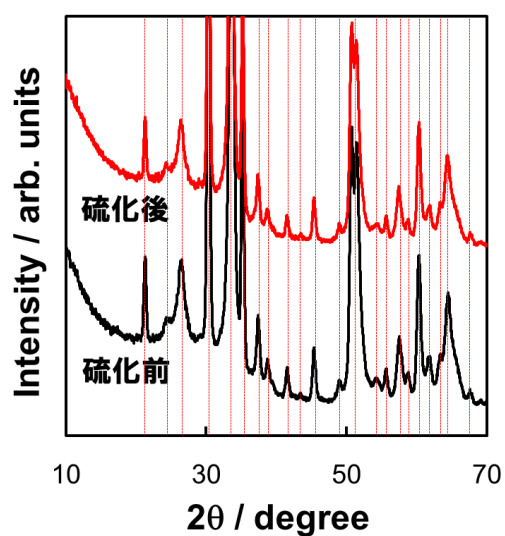


図 4.3  $450^\circ\text{C}$  において硫化アニールを行った TCO 膜付ガラス基板の XRD 測定結果

#### 4.2.2 ZnS 薄膜の結晶構造への影響

図 4.4 に 450°C において 1 h の硫化アニールを行った ZnS 薄膜の XRD 測定結果を示す。3.3.2 項において確認された 3 本のピークはいずれも低角度側へシフトし、*c*-ZnS の回折パターンと良い一致を示した[4]。ZnS 薄膜のアニールにおいて *c*-ZnS は低温相、*h*-ZnS は高温相として報告されており、その相転移温度は 1000°C 以上と報告されていることから、450°C の硫化アニールにより低温相の *c*-ZnS を生成したと考えられる[5]。

また図 4.5 に示す Tauc プロットより光学バンドギャップが硫化前後において 3.80 eV から 3.42 eV へと減少していることが確認された。*c*-ZnS のバンドギャップは 3.5 eV と報告されており、硫化アニール後の ZnS 薄膜はバンドギャップも *c*-ZnS とほぼ同一の値を示した[6]。

これらの結果より、CBD 法による堆積直後の *c*-ZnS, ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub> を含む薄膜は硫化アニールによる脱水、硫化反応を経て、*c*-ZnS 単相へと変化したと推察される。

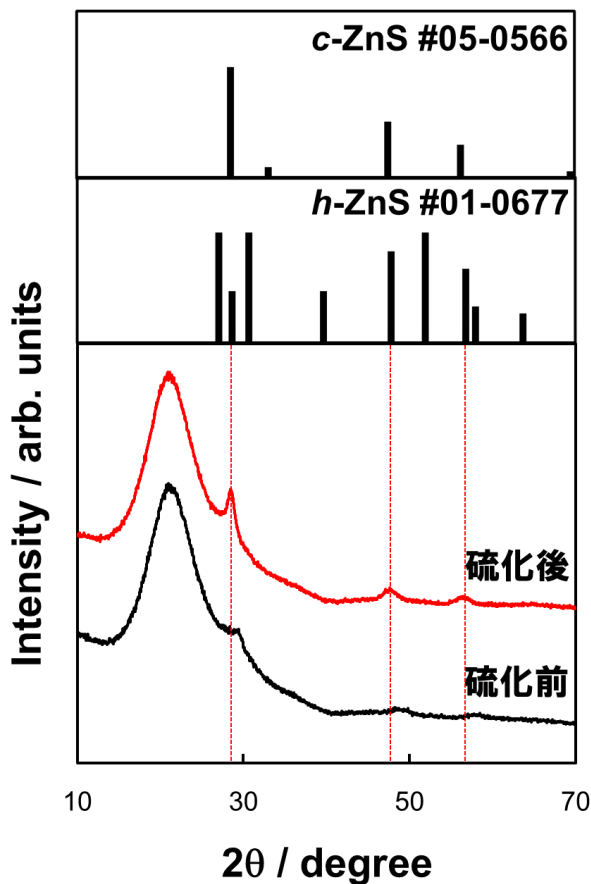


図 4.4 450°C において硫化アニールを行った ZnS 薄膜の XRD 測定結果

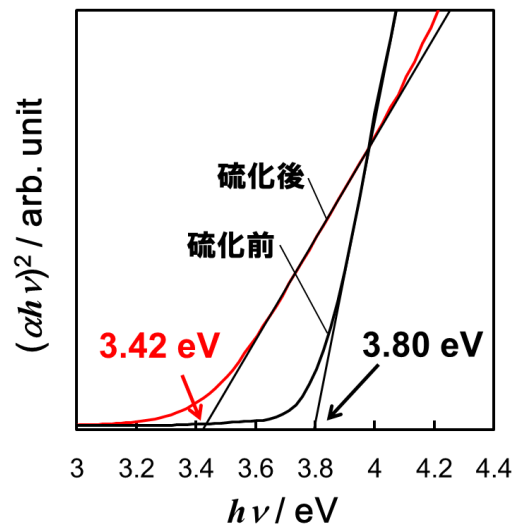


図 4.5 450°C において硫化アニールを行った ZnS 薄膜の Tauc プロット

### 4.2.3 ZnS 薄膜の電子構造への影響

硫化アニールにより ZnS 薄膜の結晶構造が変化することが明らかになったことから、ZnS 薄膜の電子構造にも影響を与えていると考えられる。

図 4.6 に 450°C において 1 h の硫化アニールを行った ZnS 薄膜の PYS 測定結果を示す。ZnS 薄膜のイオン化ポテンシャルは硫化アニール前と比較し 1.11 eV の減少が確認された。これは結晶構造が *c*-ZnS へ変化したことが主要因と考えられる。また 3.3.4 項と同様に 2 種類の異なるイオン化ポテンシャルが確認され、*c*-ZnS の他に ZnO 成分の混在が示唆された。

図 4.7 に硫化アニール後の試料の XPS 測定における価電子帯スペクトルを示す。VBM のエネルギーはフェルミ準位より 1.2 eV と算出された。これらの結果から得られた硫化アニール後の ZnS 薄膜のバンド図を図 4.8 に示す。硫化アニール前と同様にフェルミ準位は p 型半導体となる位置に存在していることが明らかとなった。

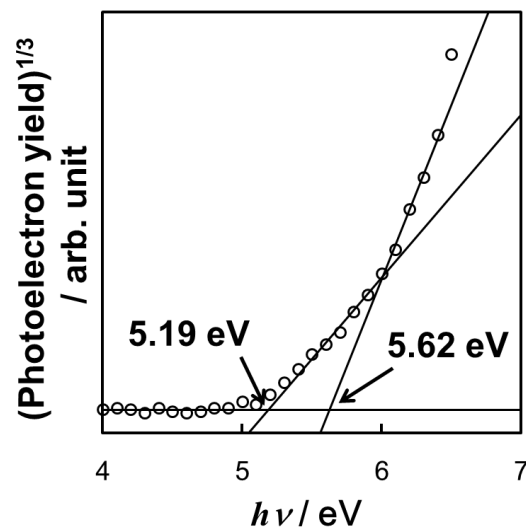


図 4.6 450°C において硫化アニールを行った ZnS 薄膜の PYS 測定結果

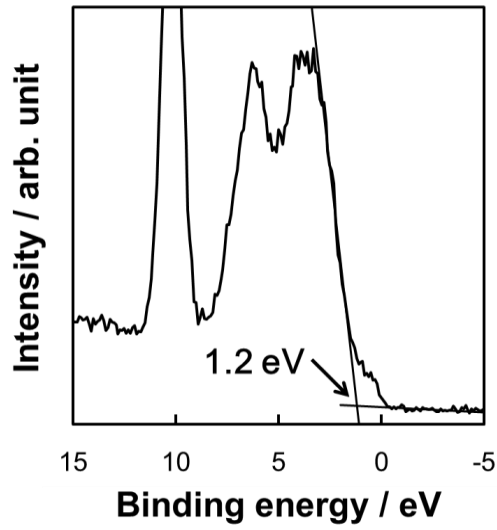


図 4.7 450°Cにおいて硫化アニールを行った ZnS 薄膜の価電子帯スペクトル

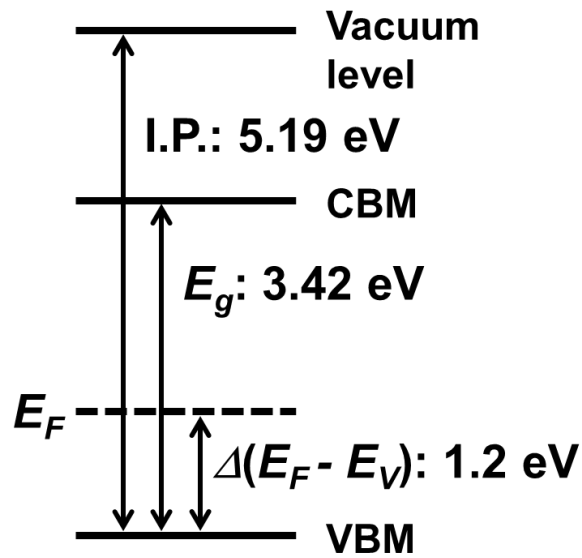


図 4.8 硫化アニールを行った ZnS 薄膜のバンド図

#### 4.2.4 ZnS 薄膜の組成への影響

図 4.9,10 に硫化アニール前後における ZnS 薄膜の O 1s, S 2p スペクトルを示す。O 1s スペクトルにおいて、CBD 法により堆積した ZnS 中の ZnO(529.8 eV)のピークは硫化アニールにより消失し、CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(532.3 eV)に帰属されるピークが新たに確認された[7]。これは硫化アニールによる加熱縮合反応によるものと考えられる。450°C のアニールにより Zn(OH)<sub>2</sub>は ZnO へ脱水縮合し、さらに硫黄により c-ZnS へと変化したと考えられる。その際の残留物が O 1s スペクトルに検出されたと考えられる。また S 2p スペクトルにおいて高エネルギー側に新たなピークが確認された。これは FeS<sub>2</sub>と同様に過剰量の硫黄が ZnS に反応した状態であると考えられる。これらの結果より、堆積直後の ZnS 薄膜に含まれる ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub>成分は、硫化アニールによる熱分解、硫化反応を経て c-ZnS を形成すると推察される。また一部の ZnS は過剰に S が含まれる状態であり、これにより V<sub>Zn</sub>のアクセプタ準位を形成することが示唆された。

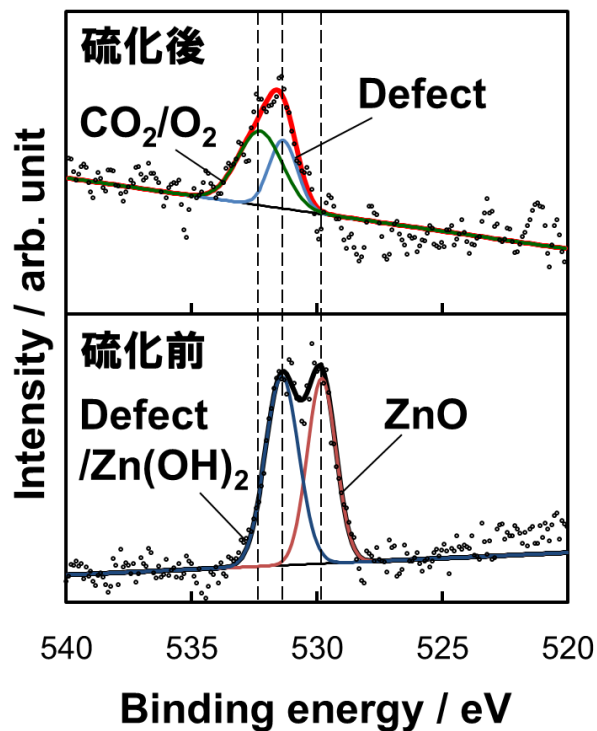


図 4.9 450°C において硫化アニールを行った ZnS 薄膜の O 1s スペクトルスペクトル分離における点は測定結果を、実線はフィッティング結果を示す。

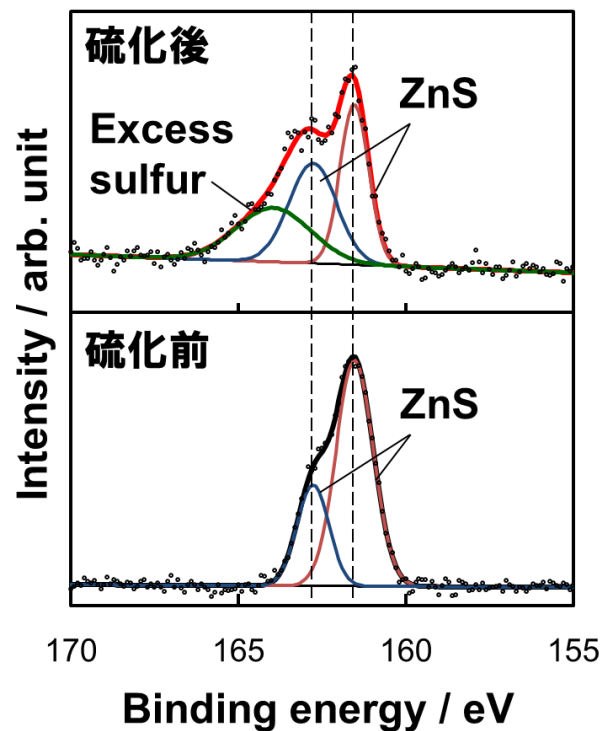


図 4.10 450°C において硫化アニールを行った ZnS 薄膜の S 2p スペクトルスペクトル分離における点は測定結果を、実線はフィッティング結果を示す。



## 4.3 FeS<sub>2</sub>/ZnS 太陽電池の作製と評価

### 4.3.1 FeS<sub>2</sub>/ZnS 太陽電池素子の作製

図 4.11 に作製した FeS<sub>2</sub>/ZnS 太陽電池の素子の概略図を示す。はじめに 15mm 角の TCO 膜付ガラス基板に CBD 法により 90 nm の ZnS 薄膜を堆積した。次に、ESD 法により Fe-AA 前駆体溶液を 10.0 kV の印加電圧により Multi-jet mode において、400  $\mu$ L 噴霧し、前駆体薄膜を形成した。その後、450°C において 1 h の硫化アニールにより約 40 nm の FeS<sub>2</sub> 薄膜を形成した。それぞれの膜厚は段差計により測定を行った。最後に Au 電極を抵抗線加熱蒸着法により 50 nm 堆積した。作製した素子は半透明の黒色で、素子面積は約 1 cm<sup>2</sup>であった。

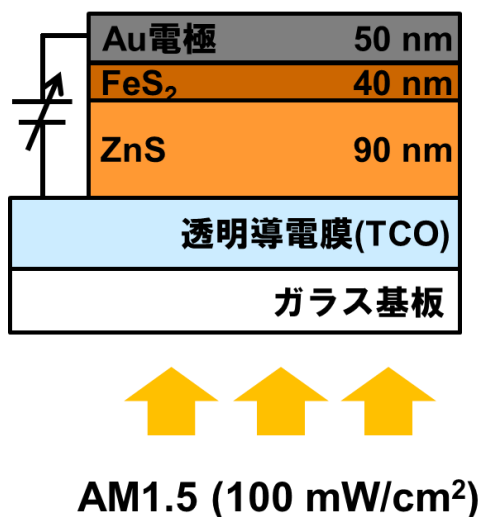


図 4.11 FeS<sub>2</sub>/ZnS 太陽電池の素子構造の概要図

### 4.3.2 電気特性評価

図 4.12 に作製した素子の AM1.5 の照射時の  $I$ - $V$ 特性を示す。照射時においても  $I = V \cong 0$  であることから、光吸収により生成したキャリアが取り出せていないと考えられる。この原因として  $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  界面、 $\text{FeS}_2$  薄膜内におけるキャリアの失活や、 $\text{FeS}_2$ ,  $\text{ZnS}$  層の膜厚最適化の必要性が考えられる。素子が半透明であることは、 $\text{FeS}_2$  層の膜厚不足を示している。また  $\text{ZnS}$  層は厚い膜の場合、直列抵抗成分が増加し特性を悪化させることから、リークパスとなるピンホールを形成しない範囲において十分に薄い膜が求められる。

また本研究と同様に、他の研究においても  $\text{FeS}_2$  太陽電池の変換効率が得られていない[1,2]。この原因として、 $\text{FeS}_2$  薄膜や  $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  接合界面の欠陥による短いキャリア寿命や、pn 接合不良等が挙げられる。特に  $\text{FeS}_2$  内部における不純物相と電気特性の関係については、硫化アニール条件に依存すると推察される。また界面準位については接合材料種に依存した元素拡散やトラップ準位の形成が考えられるため、様々な n バッファ材料において知見を得る必要がある。

太陽電池の変換効率が低い原因の一つとして、本研究において得られた薄膜のバンド図をもとに、 $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  界面のバンドオフセットについて考察を行った。

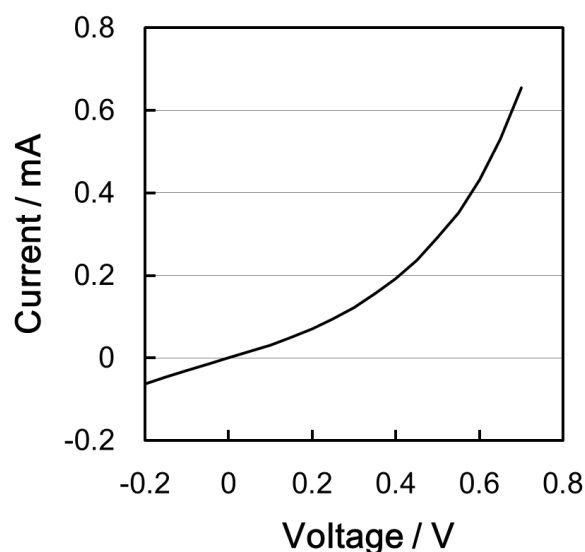


図 4.12  $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  太陽電池の  $I$ - $V$ 特性

## 4.4 バンドオフセットに関する考察

### 4.4.1 素子構造によるバンドオフセットへの影響

FeS<sub>2</sub>/ZnS 太陽電池を通常サブストレータ構造により作製した際に、FeS<sub>2</sub>/ZnS 界面において形成するバンド図を図 4.13 に示す。CBD 法により作製される ZnS はバンドギャップが大きいいため、約 1.5 eV の伝導帯オフセット(CBO)が存在している。同様にスーパーストレータ構造において作製した際のバンド図を図 4.14 に示す。硫化アニールにより ZnS 薄膜のバンドギャップが減少し、CBO が 1.3 eV へ減少していることが確認された。また両構造において、図 4.13, 14 の Type I 型(Straddling gap)の接合が形成していることが明らかとなった[8]。よって、FeS<sub>2</sub> の光吸収により生成した電子が FeS<sub>2</sub>/ZnS 界面の CBO を越えることが出来ないため、キャリアが失活し、光電流として取り出せていないと考えられる

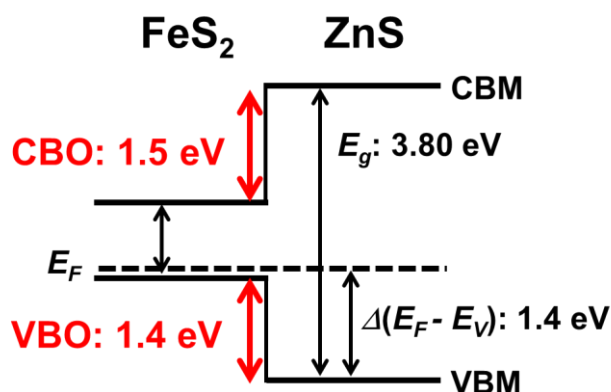


図 4.13 サブストレータ構造の素子における FeS<sub>2</sub>/ZnS 界面のバンドオフセット

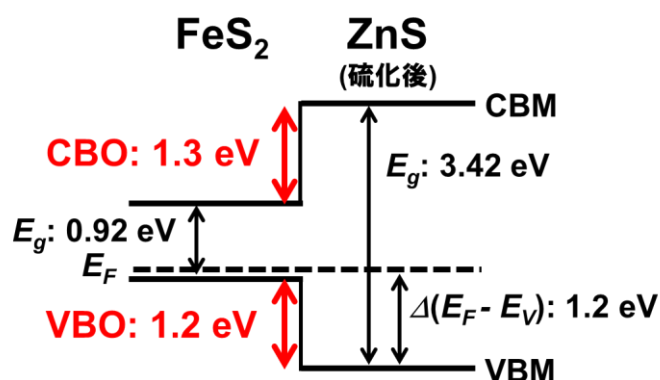


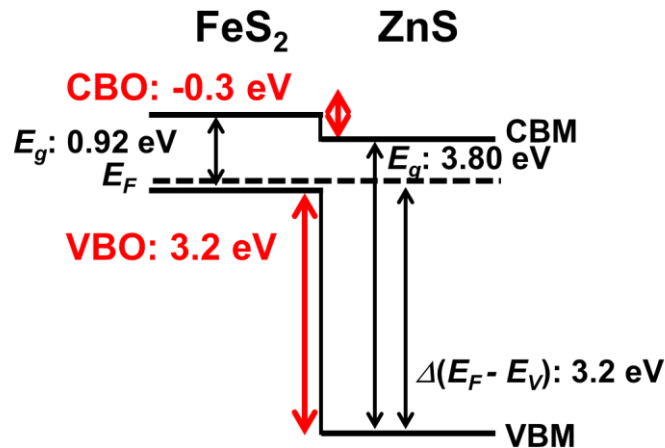
図 4.14 スーパーストレータ構造の素子における FeS<sub>2</sub>/ZnS 界面のバンドオフセット

#### 4.4.2 バンドオフセットの制御

FeS<sub>2</sub> 太陽電池の変換効率の向上にはバンドオフセットの制御が不可欠となる。特に CBO に着目した場合、図 4.15 に示すように(a)ZnS へのドナードーピングによるフェルミ準位の制御、(b)FeS<sub>2</sub> のバンドギャップ拡大によるバンドオフセットの制御が期待される。ZnS は蛍光体材料として様々な元素のドナー、アクセプタのドーピングが報告されていることから、ドナードーピングによりフェルミ準位を制御可能であると考えられる[9-11]。ZnS のドナーとして一般的な Al については CBD 法における共析により ZnS: Al<sup>3+</sup>薄膜の作製が報告されており、薄膜の抵抗率が 10<sup>7</sup> Ω·cm から 10<sup>3</sup> Ω·cm へと減少することが報告されている[11]。また Al のドナー準位について蛍光分光法により CBM から約 0.6 eV 程度とされていることから、図 4.13(a)のように CBO を大幅に低減可能であると推測される[12]。

また CIGS 太陽電池において、CIGS の組成制御によりバンドギャップを増加させ、バンドオフセットが低減可能であると報告されている[13]。これより FeS<sub>2</sub> 太陽電池においても、FeS<sub>2</sub> のバンドギャップを拡大することで CBO の低減が可能と考えられる。FeS<sub>2</sub> において Zn ドープによるバンドギャップの拡大が報告されている他、FeS<sub>2</sub> ナノ粒子において量子効果によるバンドギャップの拡大が報告されている[14,15]。また図 4.15(b)に示すように、0 eV の CBO を得るためには、FeS<sub>2</sub> のバンドギャップとして 2.4 eV が必要であると算出される。バンドギャップの増加は FeS<sub>2</sub> の吸収波長域の狭域化を引き起こし、短絡電流  $J_{sc}$  を低下させる一方、太陽電池の開放端電圧  $V_{oc}$  の増加も予想される。これらのバンドギャップと変換効率の関係について、太陽電池材料の最適なバンドギャップは 1.4 eV と報告されていることから、FeS<sub>2</sub> のバンドギャップを 1.4 eV まで拡大することは、バンドオフセットの低減と開放端電圧の上昇において効果的であることが示唆される[16]。これらの手法の併用によりバンドオフセットの改善と変換効率の向上が期待される。

### (a) ZnSのフェルミ準位制御



### (b) FeS<sub>2</sub>のバンドギャップ制御

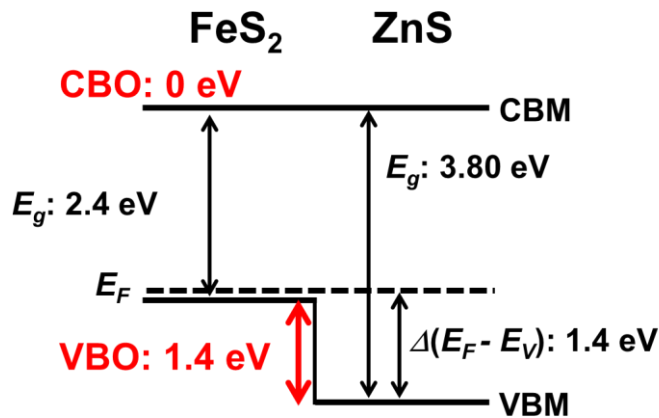


図 4.15 伝導帯バンドオフセットの低減手法の概要図  
(a) ZnS へのドナードーピングによるフェルミ準位制御  
(b) FeS<sub>2</sub>のバンドギャップ制御

#### 4.4.3 硫化アニールのバンドオフセットへの影響

バンドオフセットの制御手法として、ZnSと同様にFeS<sub>2</sub>のフェルミ準位の制御が考えられる。これまでの検討結果より、高品質なFeS<sub>2</sub>薄膜の形成には、硫化アニールは必須となるプロセスである。短時間の硫化アニールでは不純物相が残留し、膜質の低下につながるということが報告されている[3]。一方、本研究においてFeS<sub>x</sub>等の過硫化物が確認されたことから、硫化アニールによりアクセプタとして働くFeS<sub>x</sub>が生成し、得られた薄膜はp型伝導を示す。そのため長時間の硫化アニールによって不純物相を低減すると同時に、フェルミ準位を制御することは困難と予想される。これらより、FeS<sub>2</sub>薄膜の膜質の向上とフェルミ準位の制御の両立には、キャリア濃度を正確に制御可能な硫化アニール手法の開発や、適量のドナー、アクセプタのドーピングによるFeS<sub>2</sub>のフェルミ準位の外部制御が必要であると考えられる。

## 4.5 結言

本章では  $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  太陽電池の素子構造として、裏面から光を照射するスーパーストレート構造を選択し、太陽電池素子の作製と評価を行った。スーパーストレート構造は Mo 等の下部電極の硫化を防止することが可能である一方、TCO 及び ZnS への硫化アニールの影響を検討することが必要となる。そこで、硫化アニールをそれぞれの薄膜に対して行い、アニール前後における評価を行った結果、TCO 膜の透過率と結晶構造へ影響しないことに対して、ZnS 薄膜は結晶構造が  $\alpha\text{-ZnS}$  へと変化し、バンドギャップ、イオン化ポテンシャル、フェルミ準位が変化することが確認された。これらの結果より太陽電池の素子構造により ZnS 薄膜のバンド図が変化するため、素子作製プロセスを考慮に入れたバンド図の制御が必要であることが明らかとなった。

また作製したスーパーストレート構造の  $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  太陽電池素子は変換効率 0% の結果が得られた。その原因の一つとしてバンドオフセットに着目し、考察を行った。バンド図の評価より得られた  $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  界面における接合は Type I となり、大きなバンドオフセットが存在することが確認された。これより  $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  太陽電池の高効率化には、ZnS 薄膜のフェルミレベルの制御、又は  $\text{FeS}_2$  薄膜のバンドギャップの拡大によるバンドオフセットの制御が有効と考えられる。

## 参考文献

1. C. Steinhagen, T. B. Harvey, C. J. Stolle, J. Harris, and B. A. Korgel: *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 2352.
2. S. Kawai, R. Yamazaki, S. Sobue, E. Okuno, and M. Ichimura: *APL Mater.* **2** (2014) 032110.
3. S. Seefeld, M. Limpinsel, Y. Liu, N. Farhi, A. Weber, Y. Zhang, N. Berry, Y. J. Kwon, C. L. Perkins, J. C. Hemminger, R. Wu, and M. Law: *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 4412.
4. J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, and L. K. Fervel: *Anal. Chem.* **10** (1938) 475.
5. S. B. Qadri, E. F. Skelton, D. Hsu, A. D. Dinsmore, J. Yang, H. F. Gray, and B. R. Ratna: *Phys. Rev. B* **60** (1999) 9191.
6. J. -C. Lee and D. -H. Park: *Mater. Lett.* **57** (2003) 287.
7. S. Lee, Y. Jeong, S. Jeong, J. Lee, M. Jeon, and J. Moon Superlattices Microstruct. **44** (2008) 761.
8. N. Terada, S. Yoshimoto, K. Chochi, T. Fukuyama, M. Mitsunaga, H. Tampo, H. Shibata, K. Matsubara, S. Niki, N. Sakai, T. Katou, and H. Sugimoto: *Thin Solid Films Online* published.
9. L. Qia, B. I. Lee, J. M. Kim, J. E. Jang, and J. Y. Choe: *J. Lumin.* **104** (2003) 261.
10. S. S. Kumar, M. A. Khadar, S. K. Dhara, T. R. Ravindran, and K. G. M. Nair: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **251** (2006) 435.
11. K. Nagamani, P. Prathap, Y. Lingappa, R. W. Miles and K.T. R. Reddy: *Phys. Proc.* **25** (2012) 137.
12. P. Prathap, N. Revathi, Y. P. V. Subbaiah, K. T. R. Reddy, and R. W. Miles: *Solid State Sci.* **11** (2009) 224.
13. T. Nakada, M. Hongo, and E. Hayashi: *Thin Solid Films* **431** (2003) 242.
14. B. Mao, Q. Dong, Z. Xiao, C. L. Exstrom, S. A. Darveau, T. E. Webber, B. D. Lund, H. Huang, Z. Kang, and J. Huang: *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 12060.
15. S. Middya, A. Layek, A. Dey, and P. P. Ray: *J. Mater. Sci. Technol.* **30** [8] (2014) 770.
16. W. Shockley and H. J. J. Queisser: *Appl. Phys.* **32** (1961) 510.

## 5章 高効率化に向けた要素技術開発

### 5.1 緒言

太陽電池の高効率化技術の一つとして、バンドギャップの拡大が挙げられる。多元系化合物半導体において、組成比の制御によるバンドギャップの拡大は開放端電圧  $V_{oc}$  の増加と変換効率の向上が報告されている。バンドギャップと変換効率の関係はホモ接合太陽電池の理論限界変換効率より  $E_g = 1.4 \text{ eV}$  付近において最大となることが示されている[1]。一方、組成比の制御を伴わない手法として、種々の材料系において量子閉じ込め効果を用いたバンドギャップの拡大が行われている[2,3]。

一般に、量子ドット等のナノ粒子は溶液法におけるボトムアップ法により作製されるが、スプレー法を用いたトップダウン法による作製も行われている[4,5]。ESD法は薄膜のコーティング法として用いられる一方、液滴、粒子の作製手法としても用いられている[6,7]。スプレー法により生成される液滴のサイズはインクジェット法において  $10 \mu\text{m}$  程度、超音波噴霧法において  $1 \mu\text{m}$  程度であるのに対して、ESD法はサブミクロンサイズの微小な液滴を生成可能であるため、より微小な粒子を得る手法として適している。これまで ESD法により有機分子、生体分子や金属酸化物ナノ粒子の作製は報告されているが、半導体粒子の作製について報告例は少ない[8-12]。また Lenggoro らと Choy らにより金属-チオ尿素錯体溶液を用いて、ZnS、CdS ナノ粒子の作製を報告されているが、粒子サイズの制御について詳細な議論はなされていない[11,12]。

そこで本章ではモデル材料として ZnS と ZnO を選定し、ESD法による半導体ナノ粒子の作製と、噴霧条件による粒子サイズ制御について検討を行った。これらの結果より ESD法における量子ドットスケールにおける粒子サイズ制御法の確立を目的とした。さらに、バンドギャップ  $1.4 \text{ eV}$  を有する  $\text{FeS}_2$  量子ドットの作製について検討を行った。



## 5.2 静電噴霧法によるナノ粒子作製手法

### 5.2.1 ナノ粒子作製用 ESD 装置の構成

ナノ粒子作製の ESD 装置の構成概要図を図 5.1 に示す。噴霧ノズルはガラスキャピラリ(外径: 1.0 mm, 内径: 0.6 mm)を、熱により延伸した後、任意の先端内径(10 - 50  $\mu\text{m}$ )に切断し、使用した。噴霧溶液として  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を 10 mM の濃度にてエタノールに溶解させた溶液を ZnO 前駆体溶液として用いた。ZnO 前駆体溶液に加えて、Zn : S = 1 : 2 の比率にてチオ尿素( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ )を溶解させた溶液を ZnS 前駆体溶液として用いた。また、Fe(III)-acetylacetonate を 10 mM の濃度にてエタノールに溶解させた溶液を  $\text{FeS}_2$  前駆体溶液とした。

前駆体溶液を噴霧ノズル内部に導入した後、上部電極として白金線をノズル内に挿入し、基板となる対抗電極間への高電圧印加により噴霧を行った。ノズル先端 - 基板間距離は 20 mm とした。静電噴霧を行う電源には -5 - 5 kV の直流電圧が印加可能な高電圧電源(Model PS350, Stanford Research Systems)を用い、基板には 5mm 角の Al 及び Ti 金属板を用いた。噴霧中の電流測定には、ピコアンメータ(Model 6335, Keithley Instruments)に耐圧回路を組み込み、測定を行った。

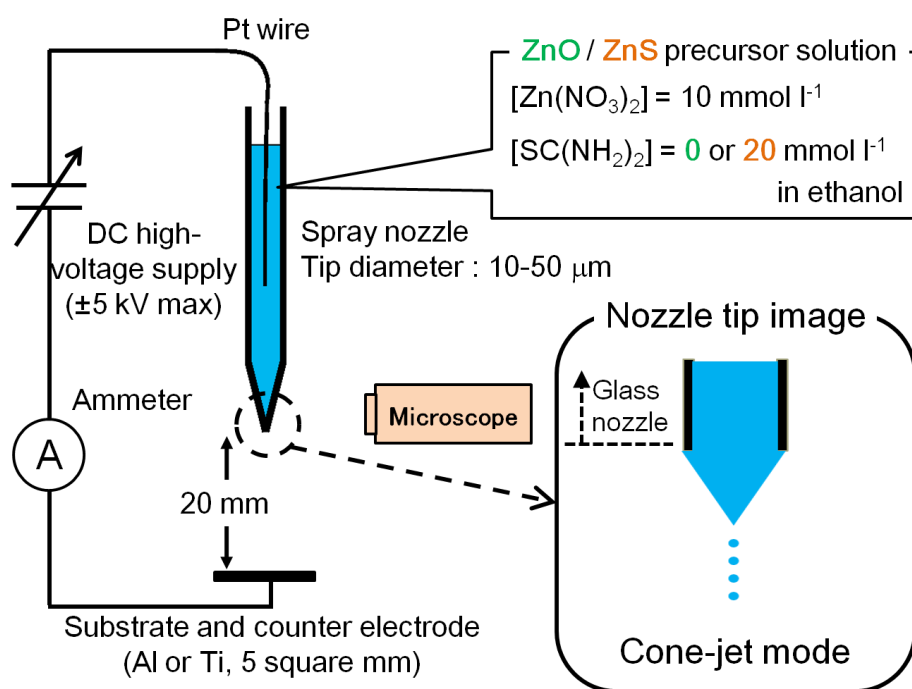


図 5.1 ESD 装置構成

## 5.2.2 試料作製と評価

ESD 法における噴霧状態の安定のため、全ての試料は安定噴霧状態である Cone-jet mode の噴霧形態下において作製した[13]。Cone-jet mode を形成する印加電圧の決定には、光学顕微鏡によるノズル先端形状の観察と、印加電圧－電流依存性における変曲点から求めた。また噴霧ノズル内に導入した溶液のメニスカスを光学顕微鏡により経時観察し、前駆体溶液のフローレートを決定した。これらの噴霧条件において、対向電極として使用した Al 及び Ti 基板へ噴霧を行い、前駆体粒子を堆積した。

基板上に堆積した ZnS, ZnO 前駆体粒子の熱分解により半導体ナノ粒子を形成した。熱分解には、空気雰囲気下又は 5 slm の窒素流通下、600°C において 0.5 h の焼成を行った。FeS<sub>2</sub> 前駆体粒子は硫黄蒸気雰囲気下、450°C において 1 h の硫化アニールを行った。

得られた試料の評価には SEM を用いて形態観察を行った。また XPS を用いた結合状態解析及び、XRD とラマン分光法を用いた結晶構造解析を行った。粒子径の精密測定として透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた粒子の高倍率観察を行い、粒子直径を測定した。TEM 観察試料の作製として、基板上の粒子を超音波処理によりエタノール中に分散し、粒子分散液体を TEM 観察用の Cu マイクログリッドへ滴下し、試料とした。

## 5.3 静電噴霧法における ZnS, ZnO 粒子のサイズ制御

### 5.3.1 噴霧状態の制御

図 5.2 に電圧印加前後におけるノズル先端の光学顕微鏡像を示す。電圧を印加していない状態と比較し、1.50 kV の高電圧印加時に Cone-jet mode の形成が確認された。明確に Cone-jet mode へ噴霧状態が変化する際は、光学観察により印加電圧を決定可能であるが、ESD 法には多様な噴霧状態が存在するため、明確な変化点を決定することは難しい。また微小な径の噴霧ノズルを使用する場合においては、光学顕微鏡の分解能から Cone-jet mode への変化を明確に確認することは難しい。

従って電流測定を併用し Cone-jet mode を形成する印加電圧範囲を決定した。Lenggoro らにより行われた印加電圧 - 電流依存性の測定によると、ESD 法において系の電流値が急激に上昇する印加電圧において Cone-jet mode を形成すると報告された。またその電流値は 100 nA 以下であることも報告されたため、本研究では分解能 10 fA を有するピコアンメータを用いた。噴霧ノズルに 25  $\mu\text{m}$  のノズルを用い、印加電圧を上昇させた際の電流依存性を図 5.3 に示す。印加電圧 1.50 kV を境界点として、電流値が急激に上昇し Cone-jet mode へ変化したことが確認された。この結果から、光学観察だけではなく電流測定からも Cone-jet mode を形成する印加電圧が推定可能であることが示された。また 1.90 kV 以上においては Multi-jet mode と呼ばれる不安定な噴霧状態へ変化していると推察された。従って、先端径 25  $\mu\text{m}$  の噴霧ノズルを用いた時、1.50 kV から 1.90 kV の印加電圧範囲において Cone-jet mode を形成することが示唆された。安定な噴霧状態を得るため、本研究では各先端径の噴霧ノズルについて Cone-jet mode を形成する印加電圧の範囲を印加電圧 - 電流依存性より決定し、噴霧を行った。

ESD 法における生成液滴のサイズについて、多くの報告により理論的に解析されている[14-16]。一例として Hartman らによると、Cone-jet mode における生成液滴サイズ及び電流値は式(1), (2)に従うと報告された[16]。

$$D = G \left( \frac{\rho \epsilon_0}{\gamma K} \right)^{1/6} Q^{1/2}, \quad (1)$$

$$I \approx (\gamma Q K)^{1/2}, \quad (2)$$

ここで  $D$  [m] は生成液滴サイズ、 $I$  [A] は電流値、 $G$  [-] は定数項、 $\epsilon_0$  [F/m] は真空の誘電率、 $Q$  [ $\text{m}^3/\text{s}$ ] は噴霧溶液のフローレート、 $K$  [S/m] は噴霧溶液の電気伝導度、 $\rho$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] は噴霧溶液の密度、 $\gamma$  [N/m] は噴霧溶液の表面張力を示している。同一の噴霧溶液を用いて噴霧を行う場合、噴霧溶液の物性値である  $K$ ,  $\gamma$ ,  $\rho$  は変化しない。よって、図 5.3 の 1.50 kV 以上の印加電圧における電流値  $I$  の増加は、式(2)によるとフローレート  $Q$  の増加を示唆している。フローレート  $Q$  の増加は式(1)より生成液滴サイズ  $D$  の増加

を意味する。これらの関係は印加電圧の制御により生成液滴サイズを制御可能であることを示唆している。

液滴サイズに影響を与える他の要素として、レイリー分裂という現象が知られている[17]。ESD 法では液滴が静電引力により生成するため、液滴表面が帯電しており、表面電荷の反発により液滴が2つ以上に分裂する現象が存在する。式(3)にレイリー限界と呼ばれるレイリー分裂の起きる条件を示す。

$$q_R = 2\pi(2\gamma\epsilon_0 d_R^3)^{1/2}, \quad (3)$$

式(3)は液滴サイズが  $d_R[\text{m}]$ 以下となるか、表面電荷が  $q_R[\text{C}]$ 以上となると液滴の分裂が起きることを示している。本研究では液滴中の溶媒はエタノールであるため、水と比較し、蒸気圧が高い。また他の ESD 法と比較し、フローレートが 1/10 - 1/100 であるため、より微小な液滴が生成していると考えられる。そのため液滴の比表面積の増加により蒸発速度は高速となる。これらの理由により本研究ではレイリー分裂による影響は小さいと推察される。詳細な考察は 5.3.4 項において行う。

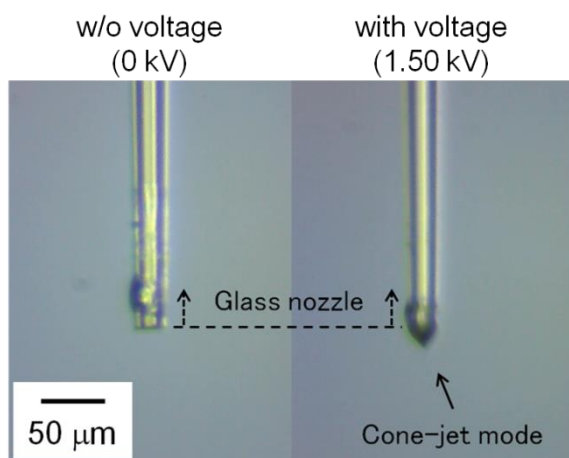


図 5.2 電圧印加前後におけるノズル先端の光学顕微鏡像

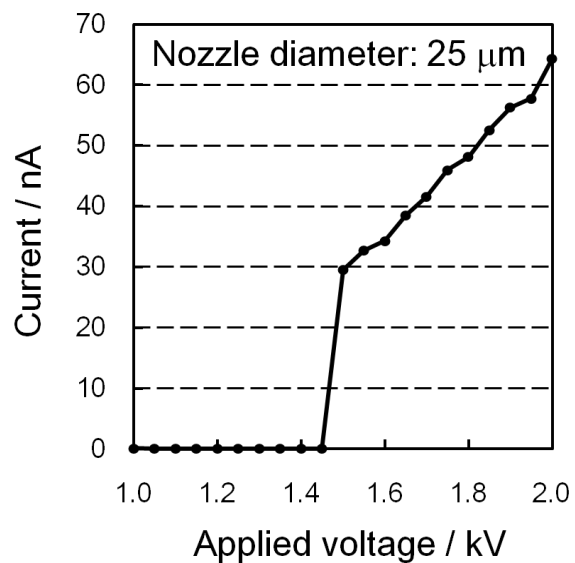


図 5.3 噴霧ノズル径 25  $\mu\text{m}$  を用いた場合における印加電圧－電流依存性

### 5.3.2 試料の形態観察

それぞれの試料は Cone-jet mode を形成する印加電圧範囲において噴霧を行い、前駆体粒子を金属基板上に堆積した後、窒素流通下において 600°C、30 分の焼成により前駆体粒子の熱分解を行い作製した。図 5.4 に先端内径 25 μm の噴霧ノズルを用い、印加電圧 1.80 kV にて噴霧を行った試料の表面 SEM 像を示す。ナノ粒子同士が凝集し薄膜を形成している状態が観察された。またナノ粒子間に多くの空隙が観察された。これは前駆体粒子の熱分解時に生成した分解物により体積収縮が発生し、空隙が生成したと推察される。

観察された SEM 像より正確な粒径を算出することは困難であるため、より高い分解能を有する TEM によりナノ粒子の観察を行った。図 5.5 に噴霧ノズル径 25 μm を用い、印加電圧 1.50 kV にて噴霧を行った試料の TEM 像を示す。通常、ESD 法や超音波噴霧等のエアロゾル系において生成した液滴及び粒子の粒径分散は経験的に式 (4) に示す対数正規分布に近似可能であることが知られている [18, 19]。

$$f(x) = a_0 \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\ln x/a_1}{a_2} \right)^2 \right], \quad (4)$$

本報告では、TEM 像より算出した粒径分散に対して、対数正規分布曲線を近似し、その近似曲線の最大値(モード径)を平均粒径、半値全幅(FWHM)を分散状態として算出した。図 5.5 において図中の近似曲線より平均粒径 9.7 nm、FWHM 3.1 nm と算出された。この平均粒径は本研究における最小の値であり、Lenggoro ら<sup>12)</sup>により報告された 20 nm を下回る。また 10 nm 以下であることから一般的な半導体材料における量子閉じ込め効果の発現領域に到達した。Choy により報告された平均粒径 9.9 nm の CdS 粒子に加え、本研究において平均粒径 9.7 nm の ZnS 粒子が得られたことから、ESD 法は 10 nm 以下の半導体粒子を作製可能な手法であることが示された。より微小な粒子の作製により、明確に量子効果を示す半導体ナノ粒子の作製が期待される。

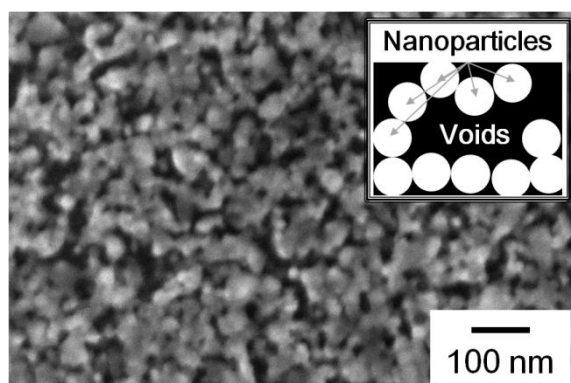


図 5.4 熱分解後の ZnS ナノ粒子堆積膜の表面 SEM 像  
(噴霧ノズル径: 25  $\mu\text{m}$ , 印加電圧: 1.80 kV)

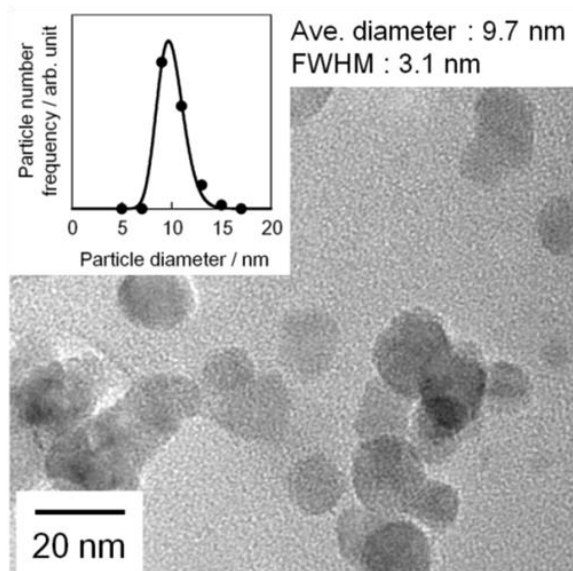


図 5.5 熱分解後のナノ粒子の TEM 像及び粒径分散  
(噴霧ノズル径: 25  $\mu\text{m}$ , 印加電圧: 1.50 kV)

### 5.3.3 結晶構造解析と結合状態解析

噴霧熱分解法による ZnS 粒子の作製は Okuyama らにより報告されている[18]。硝酸亜鉛とチオ尿素を用いた場合、窒素雰囲気下、600°C の熱分解により *h*-ZnS を形成すると報告されている。よって本研究では窒素雰囲気下、600°C にて焼成を行った。また焼成時間は ZnS の酸化防止のため 30 分とした。得られた粒子の XRD 測定と高分解能 TEM 観察により、結晶相とナノ粒子内部の結晶性についての詳細な情報を得た。また XPS 測定による結合状態分析を通じて酸化状態について検討を行った。

図 5.6 に Al 金属基板上に堆積した熱分解後の ZnS 試料の XRD 測定結果を示す。測定試料は先端内径 25  $\mu\text{m}$  の噴霧ノズルを用い、印加電圧 1.70 kV にて、約 80  $\mu\text{l}$  の噴霧溶液を噴霧後、熱分解を行い作製した。XRD 測定において明瞭な回折線を得るため、試料作製条件として 5.3.2 項の噴霧条件と比較し、印加電圧を増加させた。その結果、堆積レートが増加し、厚い粒子堆積膜を得た。試料の回折パターンは *h*-ZnS と一致するが、XRD 測定では試料が単相の *h*-ZnS か、両構造の混晶状態かを判別することは難しい。

図 5.7 に示す高分解能 TEM 像において観察された格子面の面間隔は 0.29 nm と算出された。これは *h*-ZnS の(101)面に対応しており、*c*-ZnS には 0.29 nm に対応した格子面は存在しない[21]。また格子面が粒子内部において連続していることから、ナノ粒子はウルツ鉱構造の ZnS 単相を形成していると示唆される。また XRD 測定結果より Scherrer の式を用いて結晶子径を算出した結果、各結晶面において約 20 nm と算出された。一方、TEM 像より算出された粒径は、平均粒径 25.9 nm、FWHM 12.9 nm であり、両者は一定の一致を示すことから粒子内部の結晶性が良好であることが示唆された。

図 5.8 に XPS 測定により得られた Zn 2p、S 2p、O 1s スペクトルを示す。試料には図 5.5 において示した試料を用いた。Zn 2p<sub>3/2</sub> 及び S 2p<sub>3/2</sub> 軌道の光電子スペクトルのピークは ZnS 中の Zn<sup>2+</sup>(1022.2 eV)、S<sup>2-</sup>(162.0 eV)の結合エネルギーを示しており、試料は ZnS を形成していると確認された[22-24]。また同時に O 1s 軌道のスペクトルにおいて *h*-ZnO 結晶及び ZnO 欠陥領域の O<sup>2-</sup>(529.9 eV, 531.4 eV)の結合エネルギーも確認されたため、試料の表面近傍において ZnO を形成していることが示唆された[26-28]。これは前駆体粒子中に含まれる微量な酸素により表面近傍において ZnO を形成したと推察される。

これらの測定により、得られたナノ粒子の内部は *h*-ZnS を形成しており、表面近傍において *h*-ZnO を形成していることが確認された。また得られたナノ粒子は高結晶性であることが示唆された。

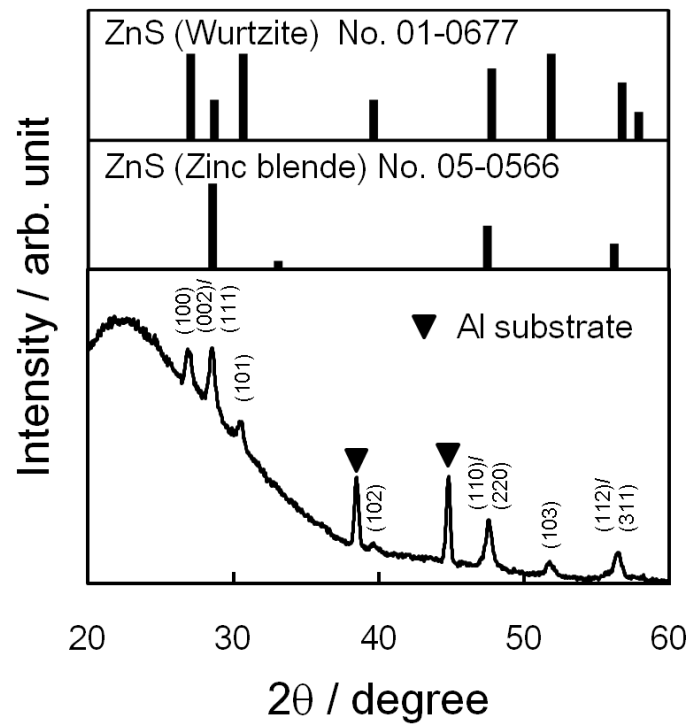


図 5.6 熱分解後の ZnS ナノ粒子の XRD 測定結果  
(噴霧ノズル径: 25  $\mu\text{m}$ , 印加電圧: 1.70 kV)

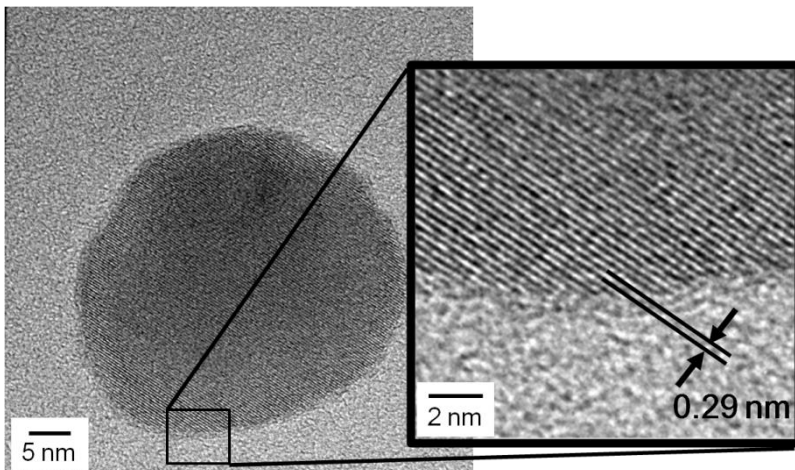


図 5.7 熱分解後の ZnS ナノ粒子の高分解能 TEM 像  
(噴霧ノズル径: 25  $\mu\text{m}$ , 印加電圧: 1.70 kV)



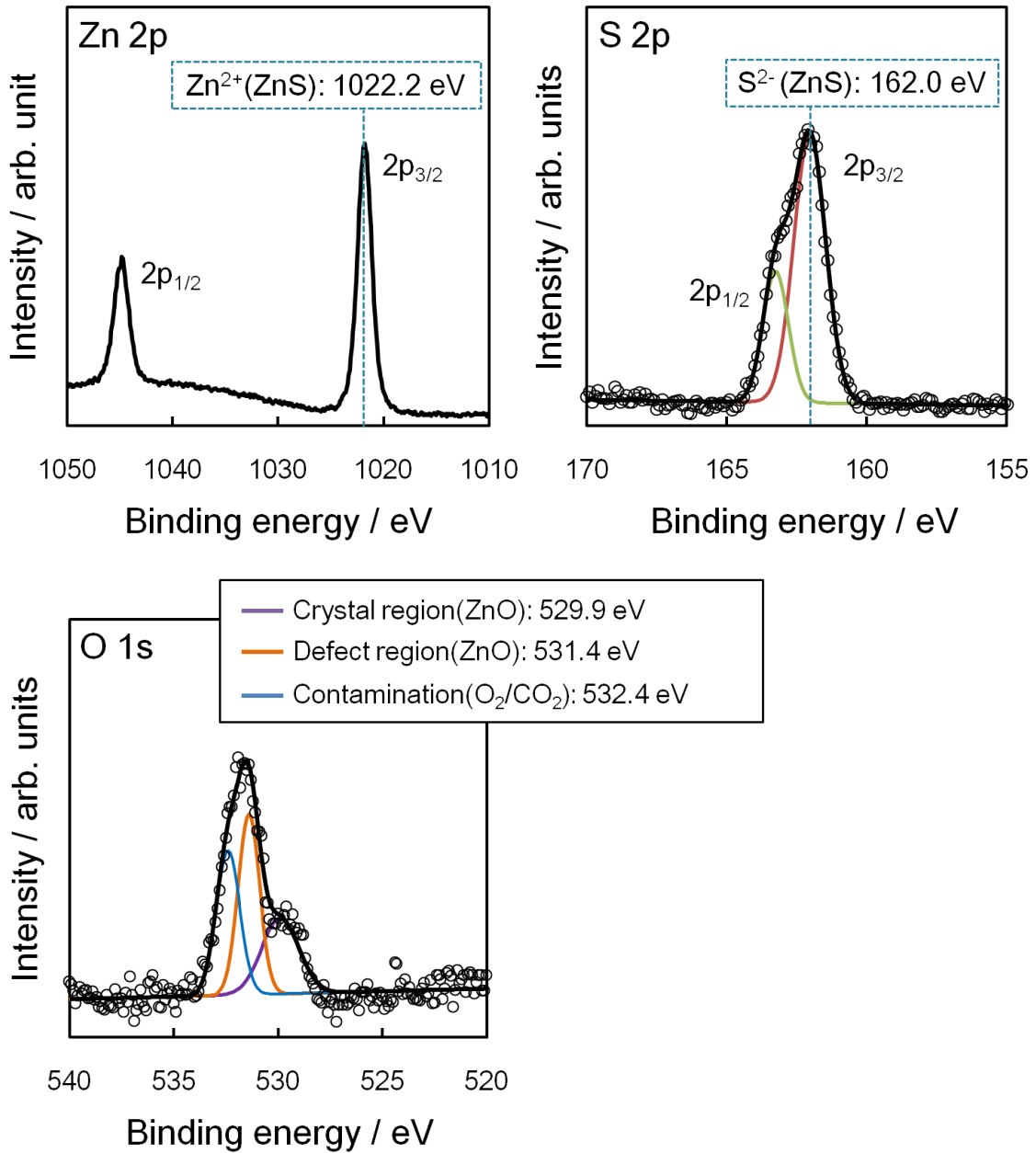


図 5.8 ZnS ナノ粒子堆積膜の Zn 2p, S 2p, O 1s スペクトル  
 (噴霧ノズル径: 25  $\mu\text{m}$ , 印加電圧: 1.50 kV)  
 スペクトル分離における点は測定結果を、実線はフィッティング結果を示す。

### 5.3.4 噴霧条件による粒子サイズ制御

ZnS ナノ粒子の粒子サイズ制御のため、噴霧時の噴霧ノズル径と印加電圧を制御パラメータとして粒子サイズの制御を行った。図 5.9 に印加電圧を変化させた時のナノ粒子の平均粒径を示す。印加電圧は先端径 25  $\mu\text{m}$  の噴霧ノズルを使用した際の Cone-jet mode を形成する印加電圧範囲内(1.50-1.90 kV)において制御しており、図中のエラーバーの幅は粒径の分散状態を示す、FWHM を示している。また各印加電圧におけるフローレートはそれぞれ 2.1 (1.50 kV)、2.5 (1.55 kV)、16.5 (1.70 kV)  $\mu\text{l/h}$  であった。図 5.9 より、印加電圧の減少に伴い、平均粒径の減少が確認された。本研究において得られたナノ粒子の最小粒径は 9.7 nm であり、Lenggoro らにより報告された 20 nm を下回った[11]。これは本研究における噴霧ノズル径(25  $\mu\text{m}$ )とフローレート(2.1  $\mu\text{l/h}$ )が、通常 ESD 法において適用される噴霧ノズル径(> 0.4 mm)とフローレート(> 50  $\mu\text{l/h}$ )を大幅に下回ったためと考えられる。

このように ESD 法は粒径 10 nm 以下の粒子を作製可能な手法である。しかし、このような微小スケールにおける粒子サイズ制御について報告例は無く、更に微小な粒子を得るためには、粒径を決定する要因の解明が必要となる。本項では実験的手法と半理論的手法により、制御パラメータを解明し、半導体ナノ粒子のサイズ制御法の確立を目的とした。

本研究においてシリンジポンプ等のフローレートの制御機器を用いていないため、フローレートは噴霧ノズル径と印加電圧により決定される。ここで 5.3.1 項に示した液滴の分裂現象(レイリー分裂)が発生しないと仮定すると、式(5)に示す生成液滴径  $D_{ZnS}$  と ZnS ナノ粒子径  $d_{ZnS}$  の関係が算出される。

$$D_{ZnS} = 16.0d_{ZnS}, \quad (5)$$

また式(1)中の定数項  $G$  については Gañán-Calvo により実験的に求められ、式(6)と示された[15]。

$$G = \frac{2.9}{\pi^{2/3}}, \quad (6)$$

式(1), (5), (6)よりフローレート  $Q$  と ZnS ナノ粒子  $d_{ZnS}$  の粒径の関係を示す式(7)が導かれる。

$$d_{ZnS} = \frac{2.9}{16.0\pi^{2/3}} \left( \frac{\rho\varepsilon_0}{\gamma K} \right)^{1/6} Q^{1/2} = \alpha Q^{1/2}, \quad (7)$$

ここで  $\alpha$  [ $\text{m}^{-1} \text{s}^{1/2}$ ] は噴霧溶液の物性値により決定される定数項である。これらの関係を用いて印加電圧と平均粒径の関係を考察すると、印加電圧の減少によりフローレート  $Q$  が減少し、式(5), (7)に従い液滴径  $D_{ZnS}$  と ZnS ナノ粒子径  $d_{ZnS}$  が減少したと推察

される。従って、印加電圧の制御により ZnS ナノ粒子の粒径を制御可能であることが示唆される。

これまでの結果及び考察より、フローレートは ESD 法において粒径を決定する大きな支配要因となっていると考えられる。そこで先端径 25  $\mu\text{m}$  の噴霧ノズルを使用した際の平均粒径とフローレートの関係を図 5.10 に示す。図 5.10 において近似曲線の寄与率は  $R^2 = 0.68$  であるが、式(7)の関係に一定の一致を示した。ZnS 前駆体溶液を用いた時、ZnS 粒子径  $d_{\text{ZnS,Experiment}}$  とフローレート  $Q$  の比例定数  $\alpha_{\text{ZnS,Experiment}}$  は近似曲線より、 $\alpha_{\text{ZnS,Experiment}} = 7.1 [(1 \times 10^{-9} \text{ m}^{-1} \text{ h})^{1/2}] = 1.3 \times 10^{-2} [(\text{m}^{-1} \text{ s})^{1/2}]$  と算出された。この結果より、本実験系において任意粒子径の ZnS 粒子を得るためのフローレートをあらかじめ決定することが可能となる。

実験的に求められた  $\alpha_{\text{ZnS,Experiment}}$  の検証のため、式(7)中の噴霧溶液の各物性値に文献値を代入し、 $\alpha_{\text{ZnS,Theory}}$  を算出した結果、 $\alpha_{\text{ZnS,Theory}} = 7.0 [(1 \times 10^{-9} \text{ m}^{-1} \text{ h})^{1/2}] = 1.3 \times 10^{-2} [(\text{m}^{-1} \text{ s})^{1/2}]$  と求められた。ここで ZnS 前駆体溶液の密度  $\rho$ 、電気伝導度  $K$  は Lenggoro らにより報告された値を用いたが、表面張力  $\gamma$  については文献値を得られなかったため、エタノールの表面張力の値を用いた[11]。ZnS 系及び ZnO 系において得られた比例定数  $\alpha$  を表 1 に示す。本項において ZnS 系の考察を行い、ZnO 系との比較は 5.3.5 項において行う。ZnS 系において  $\alpha_{\text{ZnS,Experiment}}$  と  $\alpha_{\text{ZnS,Theory}}$  が良い一致を示すことから、図 5.10 の実験的手法と、式(7)に示される半理論的手法により導かれた粒子径  $d_{\text{ZnS}}$  が合致することが確認され、レイリー分裂の影響が小さいことが示唆された。従って、定数項  $\alpha$  に含まれる噴霧溶液の物性値の制御によっても粒子径を制御可能であることが明らかとなった。これまで報告された式(1)は液滴径が  $\mu\text{m}$  スケールにおいて詳細な実験及び議論がなされているが、本研究のような nm スケールにおいても適用可能であることが初めて示された。

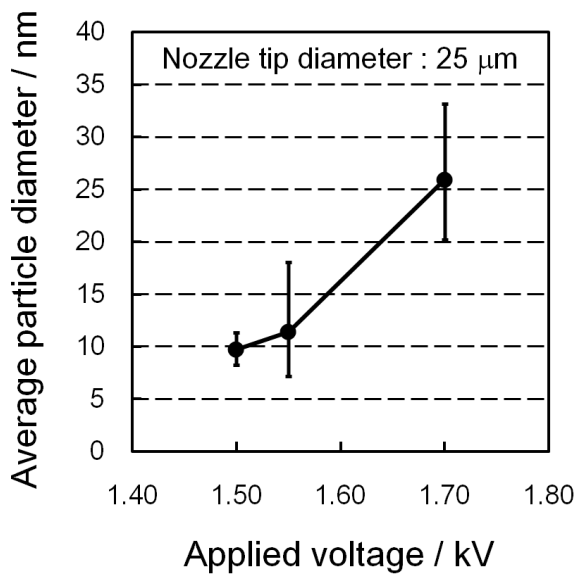


図 5.9 平均粒径と印加電圧の関係  
(噴霧ノズル径: 25 μm)

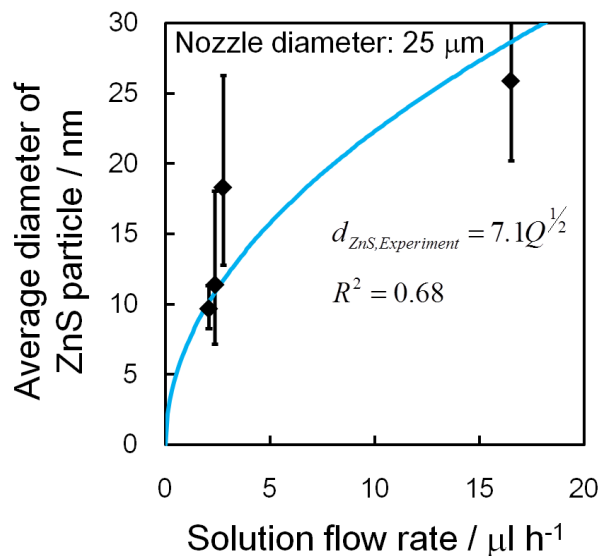


図 5.10 ZnS 粒子の平均粒径と  
フローレートの関係  
(噴霧ノズル径: 25 μm)

表 5.1 ZnS 系及び ZnO 系において実験的及び  
半理論手法により算出された比例定数  $\alpha$

	$\alpha \left[ (1 \times 10^{-9} m^{-1} h)^{1/2} \right]$	$\alpha \left[ (m^{-1} s)^{1/2} \right]$
ZnS, Experiment	7.1	$1.3 \times 10^{-2}$
ZnS, Theory	7.0	$1.3 \times 10^{-2}$
ZnO, Experiment	10.4	$2.0 \times 10^{-2}$

### 5.3.5 ZnO 系との比較

ZnO 前駆体溶液を使用した ZnO 系について、ZnS 系と同様に、各印加電圧において生成した ZnO ナノ粒子の粒径分布測定を行い、分散曲線を算出した。先端径 25  $\mu\text{m}$  の噴霧ノズル使用時に、得られた ZnO 粒子の平均粒径とフローレートの関係を図 5.11 に示す。ZnO 粒子の平均粒径  $d_{\text{ZnO}}$  は  $Q^{1/2}$  に比例し、近似曲線の寄与率  $R^2 = 0.93$  と良い一致を示した。ZnO 粒子径とフローレートの比例定数  $\alpha_{\text{ZnO,Experiment}}$  は、図 5.11 中の近似曲線より  $\alpha_{\text{ZnO,Experiment}} = 10.4 [(1 \times 10^{-9} \text{ m}^{-1} \text{ h})^{1/2}] = 2.0 \times 10^{-2} [(\text{m}^{-1} \text{ s})^{1/2}]$  と求められた。表 1 に示す  $\alpha_{\text{ZnS,Experiment}}$  と  $\alpha_{\text{ZnO,Experiment}}$  を比較すると、ZnO 系において大きい値を示した。比例定数  $\alpha$  は式(5), (7)が示すように噴霧溶液とナノ粒子材料の各物性値に依存する値である。仮に同一サイズの液滴が生成し、それらより単一の ZnS、ZnO 粒子を形成したとすると、ZnS、ZnO の物質量、密度より式(8)の関係が求まる。

$$d_{\text{ZnS}} = 1.18d_{\text{ZnO}} \quad (8)$$

しかし式(8)の関係は  $\alpha_{\text{ZnS,Experiment}}$  と  $\alpha_{\text{ZnO,Experiment}}$  の関係とは大小関係が異なる。従って、 $\alpha_{\text{ZnS,Experiment}}$  と  $\alpha_{\text{ZnO,Experiment}}$  の関係はナノ粒子材料の物性値ではなく、噴霧溶液の物性値の違いが主要因であると推察される。噴霧溶液の各物性値の中で、溶媒として用いたエタノールと比較し、最も変化量が大きい物性値として電気伝導度  $K$  が挙げられる。電気伝導度  $K$  は溶液中の溶質成分と濃度に大きく依存するため、チオ尿素を加えた ZnS 前駆体溶液において電気伝導度  $K$  が大きく、式(1)の関係から、より微小な液滴、微小なナノ粒子が生成したと推察される。

これらの関係より噴霧溶液中の電気伝導度  $K$  の上昇により、生成液滴径  $D$  とナノ粒子径  $d$  の減少が可能と示唆された。今後の検討課題としてフローレート  $Q$  の減少、電気伝導度  $K$  を上昇させた噴霧溶液の使用により、より微小な粒径を有し、量子効果を示すナノ粒子の作製が期待される。

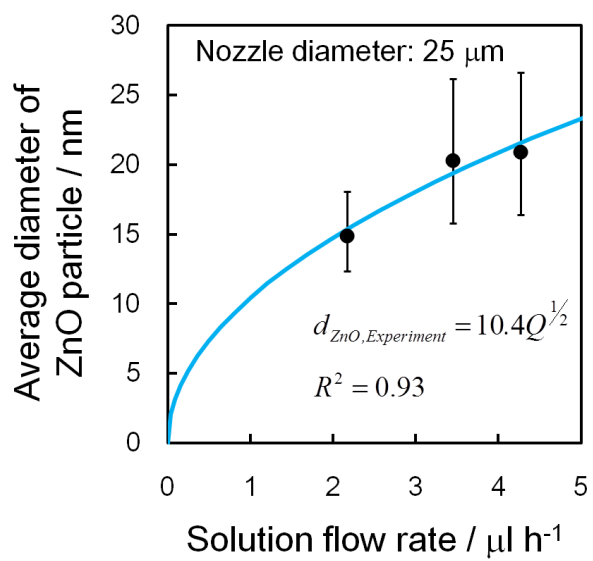


図 5.11 ZnO 粒子の平均粒径とフローレートの関係

## 5.4 高伝導度溶液を用いた ZnS 量子ドットの作製

### 5.4.1 高伝導度溶液の調製

ZnS 粒子の更なる微小化のためには式(7)より、フローレート  $Q$  の減少の他に、噴霧溶液の電気伝導度  $K$  の増加による ZnS 粒子径  $d_{ZnS}$  の減少が期待される。噴霧溶液のフローレートの減少は、基板への粒子堆積速度が減少するため、生産性の観点から好ましくない。そのため高いフローレートを維持し、生成ナノ粒子のサイズを減少させる手法として、電気伝導度の増加によるナノ粒子の微小化が挙げられる。

本節では、電気伝導度を増加させるため、ZnS 前駆体溶液に酢酸(CH<sub>3</sub>COOH: AcOH)を溶解させた噴霧溶液を用いて、ZnS ナノ粒子の作製を行った。ZnS 系と ZnS-AcOH 系の前駆体溶液の電気伝導度を表 5.2 に示す。それぞれの系を比較すると電気伝導度に大きな増加は確認されなかった。電気伝導度の増加が少ない原因として酢酸は弱酸であるため、電離度が低く、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、H<sup>+</sup>濃度が低いためと考えられる。本実験系ではエタノール溶媒への水分の混入は液滴の蒸発速度の低下、ZnO 成分の生成の原因となるため、電気伝導度の増加が可能なイオン種に限られる。一例として、硝酸エタノール溶液を添加した場合、電気伝導度は大幅に増加したが、ZnS 前駆体を不安定化させ、沈殿を生じたため、本報告では 99.7%の酢酸を加えた前駆体溶液を用いた。

表 5.2 各前駆体溶液の電気伝導度

前駆体溶液	電気伝導度 / S m <sup>-1</sup>
ZnS前駆体	$2.3 \times 10^{-2}$
ZnS前駆体+AcOH	$2.9 \times 10^{-2}$

#### 5.4.2 Cone-jet mode の形成と印加電圧の決定

ZnS-AcOH 系の噴霧溶液において、先端径 25  $\mu\text{m}$  の噴霧ノズルを用いた際の印加電圧-電流依存性を図 5.12 に示す。印加電圧 1.20 kV を境界点として、電流値が上昇し Cone-jet mode へ変化したことが確認された。この結果から、ZnS-AcOH 系において電流測定から Cone-jet mode を形成する印加電圧が決定される。また 1.90 kV 以上においては Multi-jet mode へ変化していると推察された。従って、先端径 25  $\mu\text{m}$  の噴霧ノズルを用いた際、1.20 kV から 1.90 kV の印加電圧範囲において Cone-jet mode を形成することが示唆された。本報告では Cone-jet mode における安定噴霧のため 1.30 kV 以上の印加電圧により噴霧を行った。

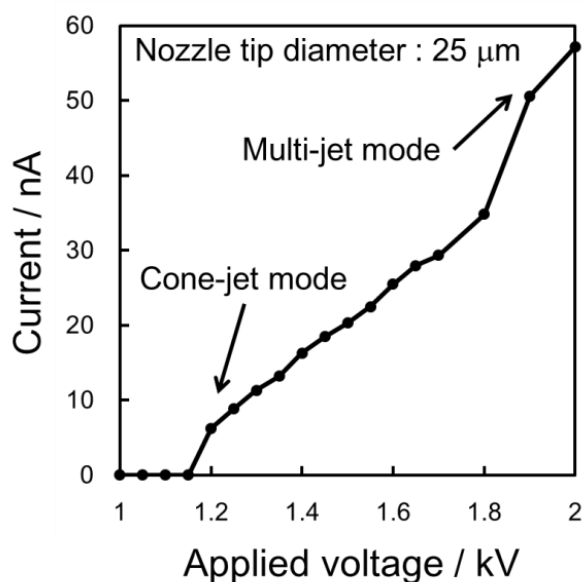


図 5.12 ZnS-AcOH 系噴霧溶液を用いた  
静電噴霧時の印加電圧-電流依存性



### 5.4.3 結晶構造解析

XRD 測定用の試料は回折パターンの明瞭な観測のため、ドロップキャスト法によりガラス基板上に厚膜試料を作製した。試料の XRD 測定結果を図 5.13 に示す。ZnS 系、ZnS-AcOH 系は主な結晶相として *h*-ZnS, *c*-ZnS の混在した回折パターンが得られた。また弱い ZnO の回折パターンが確認され、水分の混入による ZnO の生成が示唆された。これらより ZnS-AcOH 系においても熱分解反応により ZnS 結晶が生成することが確認された。

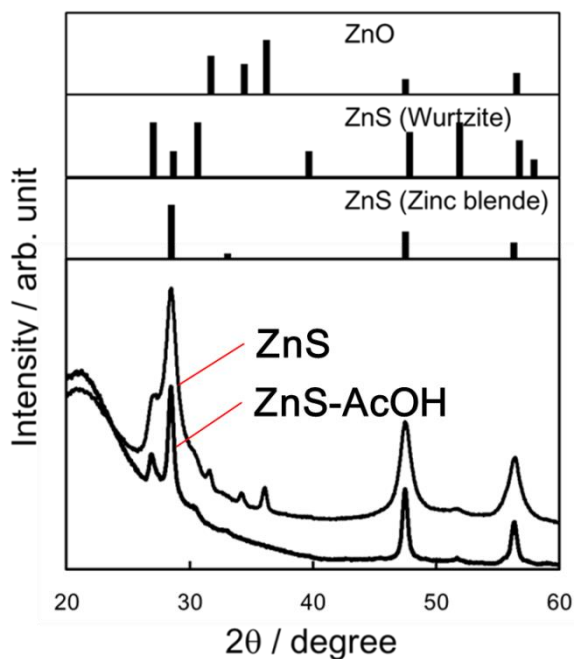


図 5.13 ZnS 系と ZnS-AcOH 系噴霧溶液を用いて熱分解反応により作製した厚膜試料の XRD 測定結果

#### 5.4.4 ZnS 粒子径とフローレート依存性

作製された粒子の TEM 像と粒径分布曲線を図 5.14 に示す。粒径分布への対数正規分布曲線の近似から求められた平均粒径は 3.4 nm、分布の半値幅 1.4 nm であり、ZnS 系の最小粒径 9.7 nm と比較し、大幅な粒子径の減少に成功した。これらの粒子径は量子閉じ込め効果の発現が十分に期待される領域である。

ZnS 粒子径に対するフローレート依存性を図 5.15 に示す。プロット点は平均粒径を、エラーバーの幅は分布曲線の FWHM をそれぞれ示している。ZnS-AcOH 系ではフローレートに依存せず、4 nm 程度でほぼ一定の粒径が確認された。これまでの ZnS 系及び ZnO 系においてフローレートに依存した粒径が確認される一方、ZnS-AcOH 系では依存性が異なることから 1 液滴から 1 粒子が生成せず、レイリー分裂が起きていることが示唆された。レイリー分裂は液滴の表面電荷密度と液滴の表面張力に関係しており、表面張力は溶媒種によりほぼ決定されることから、ZnS-AcOH 系では表面電荷密度が増加していることが示唆される。表面電荷密度を増加させる原因としては、電気伝導度の増加に確認されるような酢酸イオン、水素イオン濃度の増加や、直流高電圧印加による各種イオンの移動が関係していると考えられる。

また ZnS-AcOH 系では 0.7 から 2.3  $\mu\text{L}/\text{h}$  の範囲において一定の粒子径を有する ZnS 粒子が得られたことから、ZnS 系において課題とされた、粒子径の微小化と噴霧の高速化という相反する課題の両立を解決する手法と成り得ると考える。

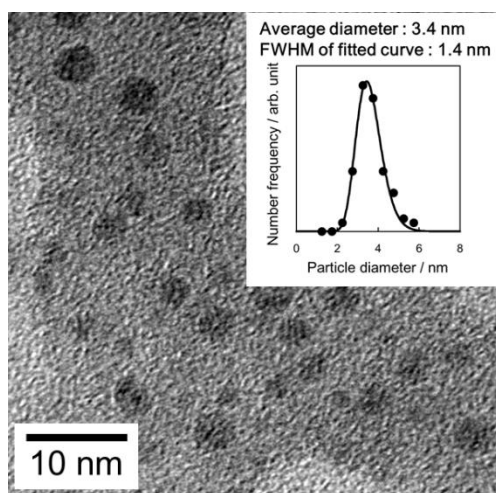


図 5.14 ZnS 粒子の TEM 像と粒径分布曲線

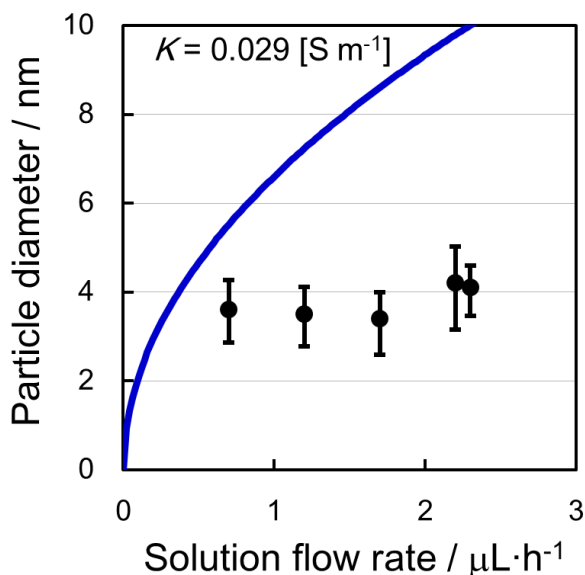


図 5.15 ZnS-AcOH 系における ZnS 粒子径と噴霧時のフローレートの関係(曲線は電気伝導度測定結果より求めた計算値)

## 5.5 FeS<sub>2</sub> 量子ドットの作製

### 5.5.1 FeS<sub>2</sub> 量子ドットのバンドギャップ

量子閉じ込め効果によるバンドギャップの拡大は簡易的に式(9)により算出される[29]。

$$\Delta E_g = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* d^2} \quad (9)$$

ここで $\Delta E_g$ はバンドギャップの増加量、 $\hbar$ はディラック定数、 $m^*$ は有効質量、 $d$ は粒子サイズである。FeS<sub>2</sub>の電子、ホールの有効質量はそれぞれ $m_e = 0.25 m_0$ ,  $m_h = 2.2 m_0$ と報告されていることから式(10)により $m^* = 0.22 m_0$ と算出される[30]。

$$m^* = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \quad (10)$$

図 5.16 に式(9)を用いて算出した FeS<sub>2</sub> 粒子のサイズとバンドギャップの関係を示す。FeS<sub>2</sub> 粒子は 6.7 nm において太陽電池に最適な 1.4 eV のバンドギャップを有することが算出される。従って本節ではバンドギャップの目標値として 1.4 eV を設定し、粒径 6.7 nm を有する FeS<sub>2</sub> 粒子の作製を目的とした。

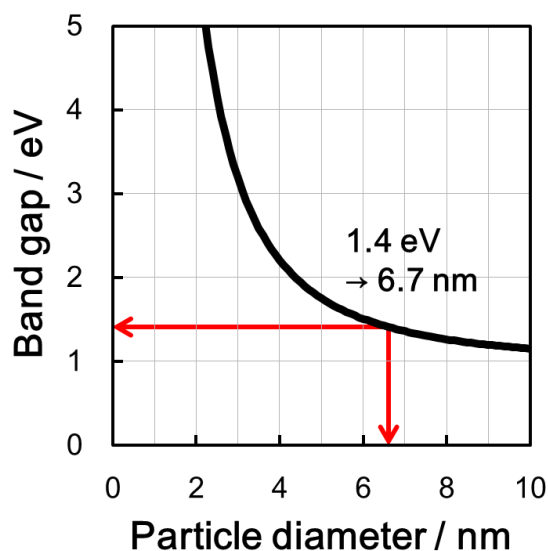


図 5.16 FeS<sub>2</sub> 粒子のサイズとバンドギャップの関係

### 5.5.2 FeS<sub>2</sub> 粒子の作製と結晶構造解析

Fe-AA 溶液を用いた場合において、噴霧時の印加電圧—電流特性より、1.1 kV より Cone-jet mode による噴霧が開始された。そこで、所定の印加電圧により Ti 基板へ Fe-AA 前駆体粒子を噴霧し、粒子堆積膜を作製した。その後、硫化アニールにより FeS<sub>2</sub> 粒子を作製した。

FeS<sub>2</sub> 粒子の結晶構造解析として XRD 測定を行った場合、ピーク強度が低いため結晶構造の同定が困難であることから、ラマン分光法測定による結晶構造解析を行った。図 5.17 にラマン分光測定の結果を示す。いずれの試料においても、FeS<sub>2</sub> (Pyrite: P) の振動モード ( $A_g$ : 341 cm<sup>-1</sup>,  $E_g$ : 377 cm<sup>-1</sup>,  $T_g(3)$ : 427 cm<sup>-1</sup>) のピークが一致し、FeS<sub>2</sub> (Marcasite: M) の振動モード (323 cm<sup>-1</sup>) の弱いピークも確認された[31,32]。よって試料は FeS<sub>2</sub>(Pyrite) を主成分とし、不純物相として Marcasite 相を含む FeS<sub>2</sub> 粒子であると考えられる。

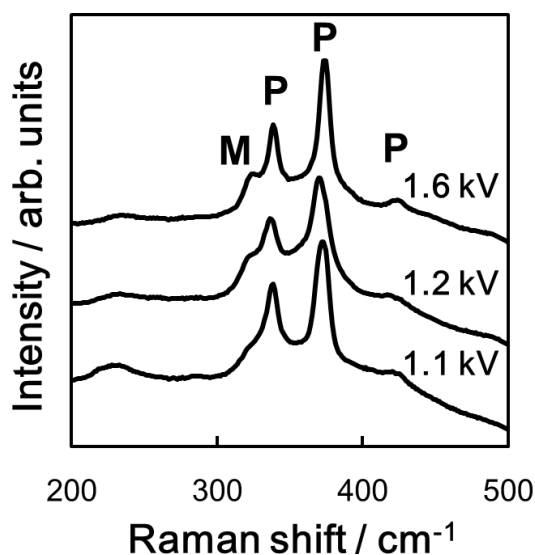


図 5.17 印加電圧の変化により噴霧し、作製した FeS<sub>2</sub> 粒子のラマン分光測定結果

### 5.5.3 FeS<sub>2</sub> 粒子の粒子径

図 5.18 に印加電圧 1.6 kV にて噴霧、作製された FeS<sub>2</sub> 粒子の TEM 像を示す。粒子径 20 nm 程度の大粒径の粒子と共に、5 nm 程度の微小な粒子が観察された。これはレイリー分裂によるものと考えられ、粒子径の分散が大きく、対数平均分布へのフィッティングによる平均粒径の算出が困難であった。しかし大粒径の粒子、小粒径の粒子は、それぞれの粒子径に大きな差がないことから、レイリー分裂を起こさずに生成した粒子と、レイリー分裂により微小化された粒子と考えられる。

これらの結果より高電導度溶液を用いた ZnS 粒子と同様に Fe-AA 溶液を用いた場合においてもレイリー分裂による微小化が可能であることが明らかとなった。また粒子サイズが目標とした 6.7 nm を下回ったため、1.4 eV 以上のバンドギャップを有していることが期待される。

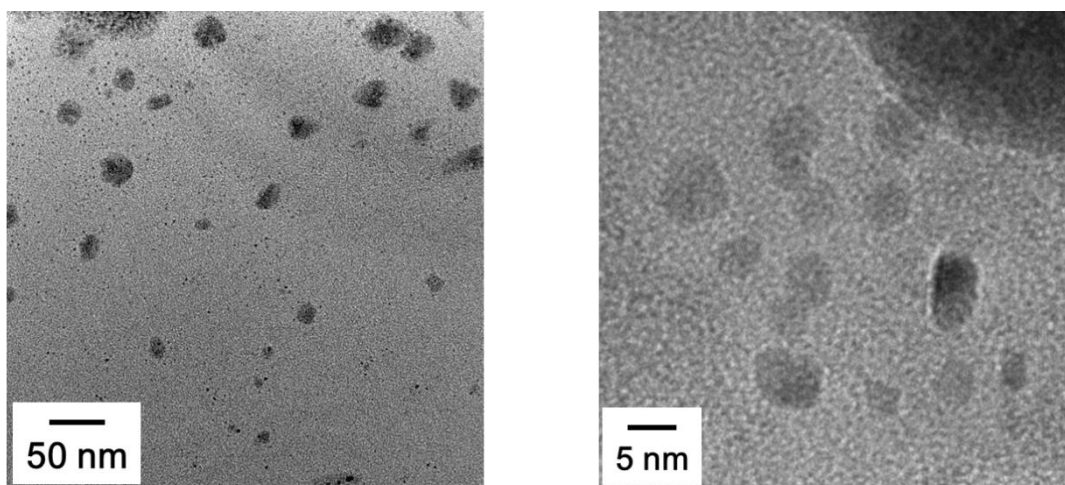


図 5.18 1.6 kV の印加電圧により噴霧し、作製した FeS<sub>2</sub> 粒子の TEM 像

#### 5.5.4 FeS<sub>2</sub> 量子ドット堆積膜の作製手法

ESD 法において量子ドットスケールの半導体粒子が得られたことから、スプレー法による半導体粒子堆積膜の直接形成が可能であることが示唆された。その作製手法として、インライン型の粒子堆積膜作製の手法が挙げられる。これは ZnS, CdS 粒子の作製において報告されている他、生成した粒子の回収技術と粒径計測法が報告されている[11]。本研究においては図 5.19 に示す ESD 法と硫化アニール、粒子堆積基板を組み合わせた装置により FeS<sub>2</sub> 量子ドットの堆積膜が形成可能と考えられる。静電噴霧を行う対向電極にはリング電極を用いて、生成した液滴、粒子を窒素ガスにより管状炉へと導入する。適切な硫黄ガス供給機構により、前駆体粒子は基板へと到達するまでに硫黄蒸気によりアニールされ、FeS<sub>2</sub> を形成した後に基板へと到達する。

このような手法により作製された粒子堆積膜の概要図と取り得るバンド図を図 5.20(a)に示す。FeS<sub>2</sub> の粒子表面には酸化膜や硫黄欠陥層が形成されるため、それぞれの粒子内部において量子井戸構造を形成するとともに、粒子同士の界面において表面酸化物又は硫黄欠陥によるバリアが存在すると考えられる。ここで、不純物相である FeS<sub>2</sub> (Marcasite)、FeS (Troilite)及び、鉄酸化物の一つである Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetite)はバンドギャップがそれぞれ 0.34 eV, 0.04 eV 及び 0.1 eV であり FeS<sub>2</sub> (Pyrite)よりも低い[33,34]。この場合、粒子表面をリークパスとしてキャリアが伝導するため、低変換効率となることが報告されている[35]。そのため、粒子表面は 2.2 eV のバンドギャップを有する Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hematite)等により被膜される必要がある[36]。この場合、図 5.20(b)に示すように FeS<sub>2</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 間に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のフェルミ準位に依存した CBO 又は VBO が存在するが、量子ドットスケールの極めて薄い領域においてはホッピングやトンネル伝導によりはキャリアの取り出しは可能であると考えられる。

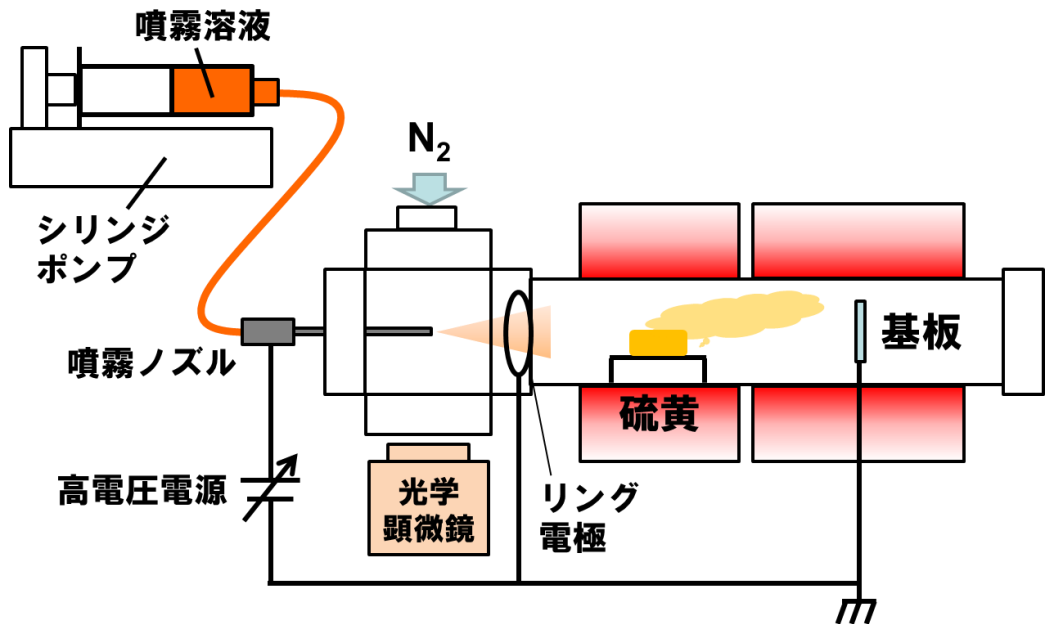


図 5.19 インライン型  $\text{FeS}_2$  量子ドット積層膜の作製装置の概略図

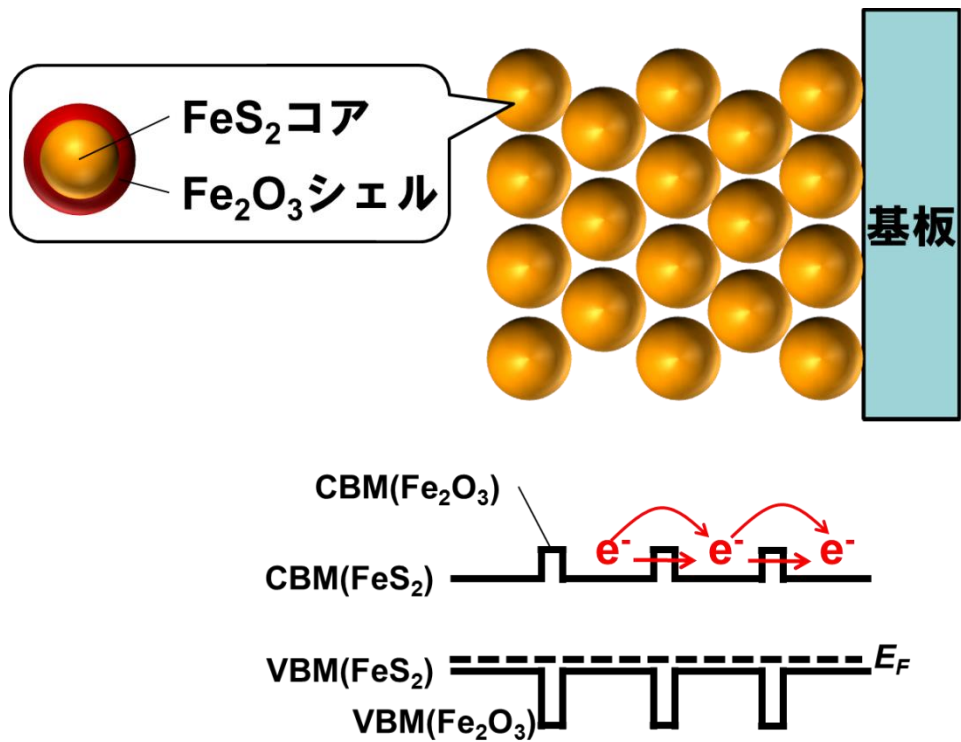


図 5.20  $\text{FeS}_2$  量子ドット積層膜の概要図とバンド図

## 5.6 結言

本章では  $\text{FeS}_2$  太陽電池の高効率化へ向けた要素技術開発として、量子閉じ込め効果によるバンドギャップの拡大を提案し、ESD 法による  $\text{FeS}_2$  量子ドットの作製を行った。

初めに ESD 法における量子ドットスケールにおける粒子サイズ制御法の確立を行った。モデル材料として  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnO}$  を選定し、より微小な噴霧ノズルの使用や低いフローレートの適用により、 $\text{ZnS}$  粒子の平均粒径を最小 9.7 nm への縮小に成功した。そして粒子サイズ制御のため、粒子径  $d$  とフローレート  $Q$  の関係について考察を行った。 $\text{ZnS}$  系、 $\text{ZnO}$  系にて得られたナノ粒子の粒径は  $Q^{1/2}$  に比例することが確認された。これは噴霧溶液の各物性値と、噴霧条件(噴霧ノズル先端径、印加電圧)の設定により、ナノ粒子径が算出可能であることを示唆している。従来、液滴径とフローレートの関係は  $\mu\text{m}$  スケールにおける議論が中心であったが、本研究により nm スケールにおいても適用可能であることが初めて示唆された。

また噴霧溶液の変化が粒子径へ与える影響についても検討を行った結果、酢酸を添加した  $\text{ZnS}$  系において最小粒径は 3.4 nm へと到達し、様々な材料系において量子閉じ込め効果が観測可能な領域へ到達した。これは生成した液滴のレイリー分裂による微小化と考えられ、噴霧速度の高速化と粒子の微小化の両立を可能とすることが示された。

これらの結果を応用し、 $\text{FeS}_2$  量子ドットの作製を行った。 $\text{Fe-AA}$  を前駆体として作製した粒子は粒子径として約 5 nm を有しており、レイリー分裂により生成した粒子であることが示唆された。この結果により、1.4 eV 以上のバンドギャップを有する  $\text{FeS}_2$  粒子が作製可能であることが示された。

これらの結果により、プリント技術の一つである ESD 法は、薄膜のコーティングだけでなく、量子効果を有する粒子堆積膜の作製プロセスとして有用であることが示されたと考える。



## 参考文献

1. W. Shockley and H. J. J. Queisser: *Appl. Phys.* **32** (1961) 510.
2. M. B. Sahana, C. Sudakar, A. Dixit, J.S. Thakur, R. Naik, and V.M. Naik: *Acta Mater.* **60** (2012) 107.
3. G. Rajesh, N. Muthukumarasamy, E. P. Subramanian, M. R. Venkatraman, S. Agilan, V. Ragavendran, M. Thambidurai, S. Velumani, J. Yi, and D. Velauthapillaijkai: *Superlattices Microstruct.* **77** (2015) 305.
4. R. N. Bhargawa, D. Gallagher, X. Hong, and A. Nurmikko: *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 416.
5. J. van Erven, R. Moerman, and J. C. M. Marijnissen: *Aerosol Sci. Technol.* **39** (2005) 941.
6. J. Heinzl and C. H. Hertz: *Adv. Electron Electron Phys.* **65** (1985) 91.
7. T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu, and J. C. Sturm: *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 519.
8. A. Jaworek and A.T. Sobczyk: *J. Electrostat.* **66** (2008) 197.
9. A. Jaworek: *Powder Technol.* **176** (2007) 18.
10. K. Nakaso, B. Han, K. H. Ahn, M. Choi, and K. Okuyama: *Aerosol Sci.* **34** (2003) 869.
11. I. W. Lenggoro, K. Okuyama, J. F. de la Mora, and N. Tohge: *J. Aerosol Sci.* **31** (2000) 121.
12. K. L. Choy: *Mater. Sci. Eng. C* **16** (2001) 139.
13. G. Taylor: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **280** (1964) 383.
14. J. F. de la More and J. G. Loscertales: *J. Fluid Mech.* **260** (1994) 155.
15. A. M. Gañan-Calvo, J. Davila, and A. Barrero: *J. Aerosol Sci.* **28** (1997) 249.
16. R. P. A. Hartman, D. J. Brunner, D. M. A. Camelot, J. C. M. Marijnissen, and B. Scarlett: *J. Aerosol Sci.* **31** (2000) 65.
17. N. Tohge, M. Tatsumisago, T. Minami, K. Okuyama, M. Adachi, and K. Kousaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1086.
18. S. Basak, D. R. Chen, and P. Biswas: *Chem. Eng. Sci.* **62** (2007) 1263.
19. M. Adachi, K. Okuyama, Y. Kousaka, S. W. Moon, and I. H. Seinfeld: *Aerosol Sci. Technol.* **12** (1990) 225.
20. K. Okuyama, I. W. Lenggoro, and N. Tagami: *J. Mater. Sci.* **32** (1997) 1229.
21. J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, and L. K. Frevel: *Anal. Chem.* **10** (1938) 457.
22. S. W. Lu, and H. K. Schmidt: *Mater. Res. Bull.* **43** (2008) 583.
23. J. Nanda and D. D. Sarma: *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 2504.
24. D. E. Dunstan, A. Hagfeldt, M. Almgren, H. O. G. Siegbahn, and E. Mukhtar: *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 6797.

25. S. Mahamuni, A. A. Khosravi, M. Kundu, A. Kshirsagar, A. Bedekar, D. B. Avasare, P. Singh, and S. K. Kularni: *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 5237.
26. S. Lee, Y. Jeong, S. Jeong, J. Lee, M. Jeon, and J. Moon: *Superlattices Microstruct.* **44** (2008) 761.
27. K. Kotsis and V. Staemmler: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 1490.
28. H. T. Cao, Z. L. Pei, J. Gong, C. Sun, R. F. Huang, and L. S. Wen: *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 1480.
29. E. J. H. Lee, C. Ribeiro, T. R. Giraldi, E. Longo, and E. R. Leite, and J. A. Varela: *Appl. Phys. Lett.* **84** [10] (2004) 1745.
30. P. P. Altermatt, T. Kieseewetter, K. Ellmer, and H. Tributsch: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **71** (2002) 181.
31. S. Seefeld, M. Limpinsel, Y. Liu, N. Farhi, A. Weber, Y. Zhang, N. Berry, Y. J. Kwon, C. L. Perkins, J. C. Hemminger, R. Wu, and M. Law: *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 4412.
32. M. Vahidi, S. W. Lehner, P.R. Buseck, and N. Newman: *Acta Mater.* **61** (2013) 7392.
33. C. Steinhagen, T. B. Harvey, C. J. Stolle, J. Harris, and B. A. Korgel: *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 2352.

## 6 章 総括

### 6.1 総括

太陽電池材料として、 $\text{FeS}_2$  は元素戦略において優位であるため、大量生産が可能な溶液プロセスによる  $\text{FeS}_2$  太陽電池の開発が期待される。本研究は、 $\text{FeS}_2$  太陽電池の変換効率が低い原因として、薄膜の電子構造に着目した。静電噴霧法や化学溶液法の溶液プロセスにより作製した  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{ZnS}$  薄膜の電子構造解析により  $\text{FeS}_2$  太陽電池のヘテロ接合界面のバンド図解析を行った。その結果から高効率化に必要な要素技術として、静電噴霧法による量子ドットスケールにおける粒子サイズ制御法の確立と  $\text{FeS}_2$  量子ドットの作製を検討した。

以下に各章の主要な結果を述べる

2 章において、静電噴霧法を用いた  $\text{FeS}_2$  薄膜の作製を行い、得られた  $\text{FeS}_2$  薄膜のバンド図の評価を行った。噴霧溶液となる Fe 前駆体溶液として  $\text{FeCl}_3$  と Fe-AA 溶液を用いた場合において、イオン化ポテンシャル、フェルミ準位は前駆体に依存しない一方、 $\text{FeCl}_3$  を前駆体とした場合にバンドギャップが狭くなることが確認された。また作製した  $\text{FeS}_2$  薄膜は、前駆体に依らず p 型であり、より高品質な薄膜を得ることが可能な Fe-AA が前駆体として適していることが明らかとなった。

3 章において、CBD 法による  $\text{ZnS}$  薄膜の作製を行った。そして得られた薄膜のバンド図の解析よりバンドギャップ 3.8 eV に対して、 $\Delta(E_F - E_V)$  が 1.4 eV と p 型半導体の値が得られた。また反応溶液の pH 制御により、 $\text{ZnS}$  薄膜のフェルミ準位が真性から p 型半導体の範囲において制御可能であることが確認された。

4 章において、 $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  太陽電池の素子構造として、スーパーストレート構造を選択し、太陽電池素子の作製と評価を行った。まず TCO 及び  $\text{ZnS}$  への硫化アニールをそれぞれの薄膜に対して行い、素子構造が作製プロセスへ与える影響について検討した。その結果、TCO 膜は硫化アニールによって透過率と結晶構造へ影響がないのに対して、 $\text{ZnS}$  薄膜は結晶構造が  $\alpha\text{-ZnS}$  へと変化し、バンド図が変化することが確認された。これらの結果より太陽電池の素子構造により  $\text{ZnS}$  薄膜のバンド図が変化するため、素子作製プロセスを考慮に入れたバンド図の制御が必要であることが明らかとなった。また  $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  太陽電池素子の変換効率が 0% である原因として、 $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  界面において Type I 型の大きなバンドオフセットが存在することを明らかとした。

5 章において、 $\text{FeS}_2$  太陽電池の高効率化へ向けた要素技術開発として、量子閉じ込め効果によるバンドギャップの拡大を提案し、ESD 法による量子ドットスケールにおける粒子サイズ制御法の確立と、 $\text{FeS}_2$  量子ドットの作製を行った。ESD 法における生成液滴径とフローレ

ートの関係は $\mu\text{m}$  スケールにおける議論が中心であったが、本研究により  $\text{nm}$  スケールにおいても適用可能であることが初めて示唆された。またレイリー分裂による粒子の微小化に成功し、最小粒径は、 $\text{ZnS}$  系において  $3.4 \text{ nm}$ 、 $\text{FeS}_2$  系において約  $5 \text{ nm}$  と、ESD 法において量子ドットサイズの粒子が作製可能であることが示された。

## 6.2 今後の展望

本研究により  $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  接合界面において大きなバンドオフセットの存在が明らかとなり、 $\text{FeS}_2$  太陽電池の変換効率の向上が困難であることが示唆された。今後、 $\text{FeS}_2$  薄膜の膜質改善と共に、バンドオフセットの低減のため、フェルミ準位を制御する要素技術開発が求められる。

$\text{FeS}_2$  薄膜の膜質改善には、硫化アニール手法の改善が求められる。不純物相を含まない高品質な  $\text{FeS}_2$  薄膜の形成のためには、長時間の硫黄蒸気雰囲気下のアニール処理が必要とされるが、短時間のアニールにより量論比の  $\text{FeS}_2$  を形成可能な前駆体薄膜や、プラズマ種に代表される異なる硫黄源の供給機構の開発が必要とされる。

$\text{FeS}_2$ 、 $\text{ZnS}$  薄膜において、フェルミ準位は硫黄の量論比に関係することから、膜質の維持と硫黄の組成比によるフェルミ準位の同時制御は困難であるため、金属元素のドーピングによるフェルミ準位の制御によりバンドオフセットの低減が期待される。また  $\text{FeCdS}_x$  のような 3 元系硫化物の使用によるバンドギャップの拡大においても、バンドオフセットの低減が期待される。

$\text{FeS}_2$  太陽電池は安価な材料により構成されることから、材料コストメリットに優れ、数%の変換効率においても、プロセスコストが十分に低減可能であれば、発電コストは非常に安価となる。そのため、あらゆる場所に設置可能となる軽量、薄膜のフレキシブル太陽電池への応用が期待される。本研究で用いた溶液プロセスをはじめとした、薄膜の低温形成技術はフレキシブル基板への応用を可能とするため、今後更なる発展が期待される。

# 研究業績

## I. 投稿論文

1. Takahiro Doe, Yasuaki Ishikawa, Masahiro Horita, Takashi Nishida, and Yukiharu Uraoka "Size Control of ZnS Nanoparticles by Electro-Spray Deposition Method", Japanese Journal of Applied Physics, 51, 03CC02, (2012)

## II. 学会発表

### International conference

1. Takahiro Doe, Masahiro Horita, Takashi Nishida, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Fabrication of Semiconductor Nanoparticles using Electro Spray Deposition Method", The 2011 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai(IMFEDK 2011), Kansai Univ., Japan, May, (2011)
2. Takahiro Doe, Masahiro Horita, Takashi Nishida, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Fabrication of ZnS Nanoparticles using Electro Spray Process", The Eighteenth International Workshop on Active- Matrix Flatpanel Displays and Devices(AM-FPD 11), Ryukoku Univ., Japan, Jul, (2011)
3. Yasuaki Ishikawa, Takahiro Doe, Masahiro Horita, Takashi Nishida, and Yukiharu Uraoka, "Nano Order Size ZnO Particles Fabricated by Electro Spray Pyrolysis", 24th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2011), Kyoto ANA Hotel, Japan, Oct, (2011)
4. Takahiro Doe, Yasuaki Ishikawa, Masahiro Horita, Takashi Nishida, and Yukiharu Uraoka, "Downsizing to Quantum Dots Range of Zinc Sulfide Particles Using Electro Spray Pyrolysis Route", 2011 GIST-NAIST-NCTU Joint Symposium on Advanced Materials, GIST Oryong-hall, Korea, Nov, (2011)
5. Takahiro Doe, Shinji Araki, Masahiro Horita, Takashi Nishida, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Dependence of Semiconductor Nanoparticle Size on Spray Condition in Electro-Spray Deposition Method", The 2012 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai(IMFEDK 2012),

Kansai Univ., Japan, May, (2012)

6. Takahiro Doe, Yasuaki Ishikawa, Shinji Araki, Masahiro Horita, and Yukiharu Uraoka, "Diameter Control of ZnS Particles in Nano-scale by Electro Spray Deposition Method", The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics(ICFPE 2012), Tokyo Univ., Japan, Sep, (2012)
7. Takahiro Doe, Kyohei Nabesaka, Shinji Araki, Masahiro Horita, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Particle Diameter Analysis by Semi-theoretical Method in Electro-Spray Deposition Process", The 38th International Micro & Nano Engineering Conference (MNE 2012), Centre de Congrès Pierre Baudis, France, Sep, (2012)
8. Takahiro Doe, Yasuaki Ishikawa, Kyohei Nabesaka, Masahiro Horita, and Yukiharu Uraoka, "Temperature Dependence of Sulfur Vapor Annealing of FeS<sub>2</sub> Films by Electro Spray Deposition Method", *26th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2013)*, Royton Sapporo, Japan, Oct, (2013)
9. Takahiro Doe, Yasuaki Ishikawa, Syunsuke Uchiyama, Masahiro Horita, and Yukiharu Uraoka, "Precursor Dependence of Formation of FeS<sub>2</sub> films via Electro-spraying and Sulfuration Annealing", The 2014 MRS Fall Meeting, Hynes convention center, USA, Dec, (2014)

## 国内学会発表

1. 土江 貴洋, 堀田 昌宏, 西田 貴司, 石河 泰明, 浦岡 行治 "ESD 法による半導体ナノ粒子堆積膜の作製", 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大, 3 月, (2011)
2. 土江 貴洋, 石河 泰明, 堀田 昌宏, 西田 貴司, 浦岡 行治 "静電噴霧熱分解法における ZnO ナノ粒子の噴霧条件依存性", 電気情報通信学会 シリコン材料デバイス研究会(SDM), 奈良先端大, 12 月, (2011)
3. 土江 貴洋, 荒木 慎司, 堀田 昌宏, 西田 貴司, 石河 泰明, 浦岡 行治 "静電噴霧法を用いたナノスケールにおける粒子サイズ制御法", 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大, 3 月, (2012)
4. 土江 貴洋, 石河 泰明, 鍋坂 恭平, 堀田 昌宏, 浦岡 行治 "静電噴霧法による量子ドットの作製", 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大, 9 月, (2013)
5. 土江 貴洋, 石河 泰明, 鍋坂 恭平, 堀田 昌宏, 浦岡 行治 "静電噴霧法による ZnS 量子ドットの作製", 薄膜材料デバイス研究会 第 10 回研究集会, 龍谷大, 11 月, (2013)
6. 土江 貴洋, 石河 泰明, 内山 俊祐, 堀田 昌宏, 浦岡 行治 "静電噴霧法により作製した FeS<sub>2</sub> 薄膜の前駆体溶液依存性", 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大, 9 月, (2014)

## 謝辞

本研究は多くの方々のご協力の下で行われました。末文ではありますが、皆様に感謝の辞を述べさせていただきます。

本研究は奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 情報機能素子科学研究室において、浦岡行治教授のご指導を賜り、博士論文として提出させていただきました。浦岡行治教授には本研究を進めていく過程において、配慮に満ちたご支援と多大なる激励をいただきました。ここに深く感謝致します。

石河泰明准教授には、研究の全般において数多くのご指導、ご助言をいただきました。また、研究に対する取り組み方や博士課程の学生としての在り方、そして社会人として生活していく心構えなど、絶え間ないご指導と激励をいただきました。ここに深く感謝致します。

研究室における実験装置の取り扱いや研究を遂行するための適切な環境整備まで、研究環境全般においてご指導とご協力いただき、また研究内容に対して有益なご指摘をいただいた堀田昌宏助教、西田貴司助教に深く感謝致します。

研究室での進捗報告会などでは上沼睦典助教、鄭彬特任助教、藤井茉美特任助教より有益なご助言、ご指摘をいただき、感謝申し上げます。

凝縮系物性学研究室の大門寛教授には、本研究の解析において有意義かつ適切なご指導をいただきました。ここに深く感謝致します。

超分子集合体科学研究室の松尾貴史准教授には、異なる分野からの視点で数々の有益なご教示をいただきました。ここに深く感謝致します。

情報機能素子科学研究室 博士後期課程の先輩である、小原孝介氏、東條陽介氏、川村悠実氏、町田絵美氏、呂莉氏、上岡義弘氏、西城理志氏、山崎浩司氏には本研究を進めるにあたり有益なご助言を数多くいただきました。また研究生活に対する姿勢など多くのご指導ご鞭撻を賜りました。厚くお礼申し上げます。

情報機能素子科学研究室配属時の先輩である、旭健史郎氏、今澤孝則氏、川野健太郎氏、布施和志氏、堀口昌吾氏、丸山智己氏には、研究室での生活や研究活動に対する心構え、研究に関わる知識など、広くご指導いただきました。厚くお礼申し上げます。

情報機能素子科学研究室 博士前期課程 2年間の研究生活を共に過ごし、多大な協力をいただいた柿原康弘氏、紺谷拓哉氏、谷真衣氏、張敏氏、分銅衡介氏、三浦佑太氏に深く感謝致します。

情報機能素子科学研究室の後輩である、Juan Paolo Soria BERMUNDO 氏、上武央季氏、番貴彦氏、山崎はるか氏、吉嗣晃治氏、Yana Mulyana 氏、荒木慎司氏、浦川哲氏、長田至弘氏、門圭祐氏、何超氏、鍋坂恭平氏、菱谷大輔氏、吉永征矢氏、梅原智明氏、木瀬香保利氏、末永慧氏、高尾透氏、竹之内俊亮氏、長尾博之氏、本田竜規氏、姜雲



建氏、Kulchaisit CHAIYANAN 氏、内山俊祐氏、岡崎駿氏、岡田広美氏、多田雄貴氏、仁枝嘉昭氏、藤本裕太氏、來福至氏、劉洋氏には、研究だけでなく、研究活動以外でも様々な協力をいただき、最後まで充実した研究活動、学生生活を進めることができました。ここに深く感謝致します。

本研究を円滑に進めるにあたり、様々な面でサポートしていただきました秘書の森田由紀子氏、高尾布由子氏をはじめとする研究室の皆様に深く感謝致します。

最後に、本研究を進めるに当たり、精神的な支えであった友人達と、常に支えとなっていた両親と家族に心から感謝致します。