

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | カドミウムカルコゲナイド半導体単層薄膜・二層薄膜による光エネルギー変換の研究  |
| Author(s)    | 藤井, 政俊  |
| Citation     | 大阪大学, 1987, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/35312">https://hdl.handle.net/11094/35312</a>   |
| rights       |   |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。 |

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

|         |  |
|---------|--|
| 氏名・(本籍) | 藤 井 政 俊  |
| 学位の種類   | 理 学 博 士  |
| 学位記番号   | 第 7629 号   |
| 学位授与の日付 | 昭 和 62 年 3 月 26 日                                |
| 学位授与の要件 | 理学研究科無機及び物理化学専攻<br>学位規則第5条第1項該当                  |
| 学位論文題目  | カドミウムカルコゲナイド半導体単層薄膜・二層薄膜による光エネルギー変換の研究           |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教 授 河合 七雄<br>(副査)<br>教 授 池田 重良 教 授 金丸 文一 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 1 序

半導体光電極は、光エネルギーを化学エネルギーもしくは電気エネルギーに変換する材料として注目されている。今まで電極として単結晶を用いた研究が多く行なわれ、動作原理及び電極特性について、くわしく調べられている。最近では、電極特性の制御のため、電極の表面修飾や薄膜を用いた研究が必要なが認識されてきた。薄膜は多層化が容易なため、単一物質からは得られないような電極特性が得られることが期待される。しかし現在まで、薄膜の物性が電極特性に及ぼす影響自体が明らかにされていなかったため、多層化電極の電流特性の理解が進まなかったと考えられる。

本研究では、まず単層の薄膜を様々な作製条件下で作製し、その作製条件と、薄膜の物性及び電極特性の関係を明らかにすることを第一の目的とする。その上で、新しい電極特性を示すことが期待される二層膜を作製し、その電極特性をエネルギーダイヤグラムから説明することを試みた。

### 2 実験

用いた原料はカドミウムカルコゲナイド、(CdS, CdSe, CdTe)である。これらは、バンドギャップが可視光領域にあること、及び励起が直接遷移であることから、太陽光エネルギー変換薄膜材料として適している。薄膜作製はるつば加熱の真空蒸着法により基板温度、るつば温度、蒸着速度の制御下で行なった。

### 3 結果と考察

#### i) 単層膜

薄膜の物性、特にカドミウムとカルコゲンの濃度比が、作製条件によって大きく変化し、膜の電氣的

性質に大きな影響を与えることがわかった。化合物蒸着の場合、蒸発蒸気の濃度比、基板上への付着率、及び基板上での反応が、蒸着条件により変化するためである。適切な条件外で作製した膜では、電極特性が悪く、これは膜内にとり込まれた未反応物質の影響である。これらの実験からまとめた適切な蒸着条件及び、その条件下で作製した薄膜の電極特性を表1、表2に示す。

表 1

|                 | CdS         | CdSe | CdTe |
|-----------------|-------------|------|------|
| Substrate temp. | 120 - 300 C |      |      |
| Crucible temp.  | 950         | 850  | 750  |
| Heat treatment  | p → n       |      |      |

表 2

|                             | CdS       | CdSe      |
|-----------------------------|-----------|-----------|
| $N_D/cm^{-3}$               | $10^{19}$ | $10^{19}$ |
| Onset wavelength/ $\lambda$ | 600       | 800       |
| Rest potential/V            | -0.25     | -0.25     |
| Onset potential/V           | -1.20     | -0.55     |
| Barrier height/V            | 0.95      | 0.30      |
| In aq. EtOH + 0.1M LiCl     |           |           |

ii) 二層膜

n-CdS, n-CdSe, n-CdTe, p-CdTe, を組み合わせた2層膜において、p-n接合であるn-CdSe/p-CdTe及びp-CdTe/n-CdSeでは、エネルギーダイアグラムから想定されるp-n接合に特有の特性が得られた。

一方、n-CdSe/n-CdS及びn-CdTe/n-CdSeでは、ヘテロ接合界面に形成されるバンドのステップ及び曲がりにより、それぞれ電位降下及び、光生成した電荷の有効な分離が起こり、光電流の流れは最初の電位の負への移動が観察された。(図1)

n-CdSe/n-CdTeは、外側のバンドギャップが大きい窓構造になっている。CdSe層が薄くなるにつれて、長波長側の光応答が増大し(図2)、内側のCdTe層の光電流に対する寄与が増大していることがわかった。

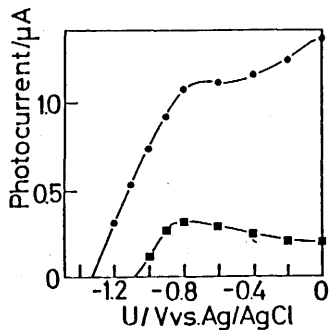


図1 Photocurrent vs bias voltage of CdSe/CdS/Te made at  $T_s = 125$  C in aq. EtOH + 0.1M LiCl. Under the irradiation of  $\lambda > 420$  nm (●), and  $\lambda > 560$  nm (■).

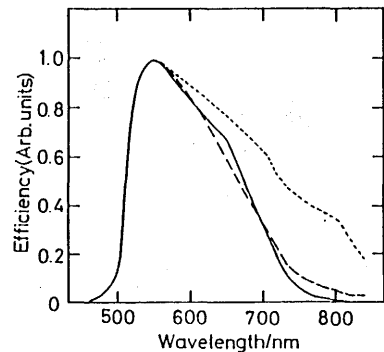


図2 Action spectra of heat treated CdSe/CdTe/Te at -0.7 V. CdSe 200 nm, : 100 nm, : 50 nm.

以上の二層膜の特性はヘテロ接合のバンドダイアグラムから理解することができ、さらに新しい電極特性の想定が可能な事を示唆した。

### 論文の審査結果の要旨

半導体光電極は光エネルギーを化学エネルギーあるいは電気エネルギーに変換する機能を持っている。このエネルギー変換過程は、電極表面近傍における光吸収、電荷分離、固液界面における化学反応を含んでいる。したがってエネルギー変換効率を高めるには薄膜および多層薄膜を利用することが重要となる。特に多層薄膜においては、界面におけるバンド構造の変化を利用することができ、また異なった物質の層において別の機能—電子の励起の電荷分離—を分担させることができる。

本研究では、まずカドミウムカルコゲナイド半導体であるCdS, CdSe, CdTeの単層薄膜を様々な条件で作製し、その作製条件と薄膜の物性及び電極特性の関係を明らかにすることを第一の目的としている。その上で二層膜を作製し光電極特性に支配的な要因である電荷分離を二層膜界面に形成される特有のバンド構造を用いて行わせた。また、二層それぞれに光吸収と溶液との反応を分担させる可能性のある二層膜を作製し、電極特性を測定した。その結果、単層膜ではみられない特異な電極特性を示し、この電極特性を単層膜で得られたデータを基礎にして作ったエネルギーダイアグラムから説明することを試みている。

CdS, CdSe, CdTe及びこれらを組み合わせた二層薄膜を真空蒸着法で作製した。XRDにより結晶構造をEPMAにより元素濃度比を、SEMによりモルフォロジーをインピーダンス・抵抗率の測定により電気的特性を明らかにした。光電極特性は、電流電位特性(I-V特性)及び入射光波長依存性(アクションスペクトル)の測定をエタノール水溶液もしくは、ポリサルファイド溶液中で行うことにより調べている。n-CdSe/n-CdS二層膜電極では光電流の立ち上がり電位が単層薄膜の場合の立ち上がり電位に比べ、負の方向に移動している。単層膜の結果にもとづいて二層膜のエネルギー・ダイアグラムを構成し、層間の界面部分に二層膜特有のステップ構造およびそれに伴ったバンドの曲がり形成されている。このバンドの曲がりに沿った電荷分離、ステップ構造によって光電気化学特性を説明した。

以上、II-VI族化合物半導体の単層および多層膜を作製し、薄膜電極-溶液系のエネルギー構造を実験的に決定し、これにもとづいて光電気化学特性を説明すること可能となった。以上の成果は理学博士を取得することに値する。