論文特集「機能性薄膜」

(日本化学会誌, 1983, (6), p.763~768)

© 1983 The Chemical Society of Japan

ポリ(*p*-フェニレンスルフィド)蒸着薄膜の光起電力効果

(1982 年 11 月 1 日 受理)

三十尾久仁夫・田坂 茂・宮田清蔵*・雀部博之**

ポリ(*p*-フェニレンスルフィド)(PPS) 蒸着薄膜を用いて作製した MIM (金属-絶縁体-金属) 素子に関して電気伝導機構および光起電力効果を測定した。

PPS は 350°C 以上に加熱すると蒸着可能となる。蒸着時間と蒸着源温度を制御して膜厚 500~1500 Å の薄膜を得た。このようにして構成したアルミニウム (Al)-PPS-銅 (Cu) 素子は暗状態で整流特性, 300 nm の光照射下では開放端電圧 0.5 V 短絡電流 1.8×10^{-9} A/cm², 変換効率 0.21% の光起電力効果が観察された。これらの挙動は仕事関数の小さなアルミニウムと PPS の界面で Schottky 障壁が形成されていることによると考えられる。この障壁の状態を明らかにするために, 電流電圧特性および電気容量の電圧特性を調べた。電極と PPS との界面における空乏層の厚みは 80 Å, Schottky 障壁の高さは 1.05 eV であった。

1 緒 言

最近, 光エネルギーを直接に電気エネルギーへ変換する光電変換機能を備えた素子の研究がさかに行なわれており, 太陽電池や光センサーなどへ応用されている。これらの素子に用いられている材料はほとんどがシリコンやガリウムヒ素のような無機半導体であり, 有機物質はほとんど用いられていない。しかしながら, 有機高分子材料は安価, 軽量で加工性がよく, 大面積化が容易であるという特徴をもつので素子の作製にさいして有利であり, うまく光電変換機能を与えることができれば太陽電池への応用も期待される。

一般に光起電力効果が発現するのは, その物質が光を吸収して生成した電子あるいは正孔を空間的に分離して分布させることに起因するが, 分離を行なう作用としては Denver 効果, 接合により形成された障壁あるいは自発分極に基づく内部電界などが挙げられる。後者の自発分極に基づく光電変換は, Glass¹⁾ や Fridkin²⁾ により最近報告されたものである。これは自発分極し結晶すなわち強誘電体結晶を高電場下において配向させ内部電界を形成し, 光によって生成した担体 (キャリア) はこの内部電界に沿って移動して光起電力効果を発現するものである。著者らはポリ(フッ化ビニリデン)がこのような内部電界による光起電力効果を示すことを明らかにした³⁾。しかしこの場合, 強誘電体は絶

縁体なので発生する電流が大変小さい。また薄膜化すると膜の厚み方向に含まれる自発分極した結晶数が減少して内部電界が弱くなるなどの効果のために, 光電変換効率は非常に低いという欠点がある。

障壁による電荷分離を行なう方法としては pn 接合, ヘテロ接合および Schottky 障壁を利用したものなどがある。有機物質ではナフタセン⁴⁾やフタロシアニン⁵⁾⁶⁾の薄膜を異種電極金属でサンドイッチすると整流特性や光起電力効果を示すことが知られている。Ghosh ら⁵⁾はマグネシウムフタロシアニン (MgPc) をアルミニウム (Al) と銀 (Ag) でサンドイッチした素子の光起電力効果について定量的研究を行ない, Al と MgPc との界面に形成された Schottky 障壁に基づく内部電界によって光電変換特性が発現することを報告している。同様な結果はクロロフィル⁷⁾やメロシアン系色素⁸⁾についても得られている。

最近, ポリアセチレンのような共役系高分子に電子供与体または電子受容体をドーブし, 電荷移動錯体を形成すると導電率が飛躍的に向上することが明らかとなった⁹⁾。ドーパントの量を変えることで半導体から金属的伝導体まで制御が可能である。このような高分子半導体を用いた光起電力効果の研究もさかに行なわれている。白川ら¹⁰⁾は p 型半導体化したポリアセチレンと n 型半

東京農工大学工学部材料システム工学科, 184 小金井市中町

** 現在 東京農工大学工学部電子工学科, 184 小金井市中町

- 1) A. M. Glass, D. van der Linde, T. J. Negrn, *Appl. Phys. Lett.*, 25, 233(1974).
- 2) V. M. Fridkin, "Photoferroelectrics", Springer Verlag, Berlin-N. Y. (1979) Chapter 6.
- 3) H. Sasabe, T. Nakayama, S. Miyata, E. Fukada, *Polym. J.*, 13, 967(1981).

- 4) A. K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.*, 44, 2781(1973).
- 5) A. K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw, C. A. Rowe, Jr., *ibid.*, 45, 230(1974).
- 6) F. Fan, L. R. Faulkner, *J. Chem. Phys.*, 69, 3334(1978).
- 7) C. W. Tang, A. C. Albrecht, *ibid.*, 63, 953(1975).
- 8) 工藤一浩, 塩川祥子, 森泉豊栄, 入山啓治, 杉 道夫, 電気学会論文誌 A, 101, 347(1981).
- 9) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 578.
- 10) 小長井 誠, 高橋 清, 西畑一宏, 白川英樹, 池田期次, 電気学会論文誌 A, 101, 103(1981).

導体のシリコンを用いてヘテロ接合を形成し、変換効率 4.3% の太陽電池を作製した。また MacDiarmid ら¹¹⁾はポリアセチレンと多硫化ナトリウム溶液との界面に発現する Schottky 効果を利用して光化学太陽電池を作製した。大東ら¹²⁾は種々の電極金属と P 型ポリアセチレンの組み合わせによる Schottky 型太陽電池に関して報告している。

ポリアセチレンは吸収スペクトルが太陽光スペクトルと一致し高い変換効率が期待されているが、それ自身が酸化されやすい。この問題の解決が将来の発展に大きく影響すると考えられている。他に高分子を用いた太陽電池としてはポリ(*N*-ビニルカルバゾール)とトリニトロフルオレノンの 1:1 電荷移動錯体とクロム電極との Schottky 接合¹³⁾、無機高分子であるポリ窒化硫黄とガリウムヒ素とのヘテロ接合¹⁴⁾などが報告されている。

一方、ポリ(*p*-フェニレンスルフィド)(以下 PPS と略記する)はポリアセチレンとは異なり共役二重結合をもたないが、五フッ化ヒ素¹⁵⁾¹⁶⁾、三酸化硫黄¹⁷⁾などの電子受容体をドーピングすると導電率が飛躍的に増加する。PPS は熱安定性にすぐれ、しかも溶融加工性のあるエンジニアリングプラスチックであって、この点でポリアセチレン、ポリチアジル (SN)_x とは異なり大きな利点を有している。

著者らはこの高分子に着目し真空蒸着法を用いて薄膜化し、その構造を明らかにした¹⁸⁾。蒸着過程では主鎖の切断が起こり分子量は低下するが、蒸着物の結晶構造は蒸着前の高分子の結晶構造と同じである。しかしながら、結晶性および結晶の完全性ははるかに向上し数百点以上の電子線回折を与えた。

結晶の完全度が向上すると薄膜中のトラップ単位が相対的に減少すると考えられ、その電気伝導性は電極界面からの電子放出による Schottky 放出伝導が優勢となると考えられる。著者らはこのような考え方に基づいて PPS の蒸着薄膜を異種金属でサンドイッチした金属 (M)-絶縁体 (PPS)-金属 (M) 素子を作製した。PPS はドーピングを行っていないので絶縁体であるが、暗状態で整流特性、照射射下で光起電力効果が観察された。

高分子を用いた蒸着薄膜の研究はポリエチレン¹⁹⁾²⁰⁾とポリプロピレン²¹⁾について構造および電気物性が報告されているが、負性

抵抗やトンネル効果などの高電界での電導機構が中心であり光起電力効果の報告はなされていない。

本報告では PPS 蒸着薄膜を用いた MIM 素子における光電変換特性の発現機構を従来から報告されている有機材料を用いたセルの特性と比較しながら詳細に検討する。

2 実 験

2.1 試料の作製

Phillips 社製の PPS パウダー (Ryton V-1) を用いた。PPS は $\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{S} \right]_n$ の骨格をもつ結晶性高分子で、本試料は mp 280 °C, ガラス転移点 92 °C を有する。よく洗浄したスライドガラス上に銅を蒸着したものを基板とし、その上にまず PPS を蒸着し、さらに対電極として Al を蒸着して図 1 に示すような Cu/PPS/Al サンドイッチ構造とした。PPS の蒸着は蒸着源上にパウダー試料を置き、ヒーターで加熱することにより行なった。真空度は金属、高分子ともに $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Pa とし、膜厚は蒸着時間を変えて制御した。また図 1 に示すように蒸着源温度および基板温度は温度コントローラーで制御した。

一般に、蒸着薄膜の構造と物性は蒸着速度や基板温度に強く依存することが知られている。PPS の場合にも条件により構造の差がみられ、とくに基板温度が結晶の完全性に大きな影響を与えた。したがって、本実験では蒸着物がフィルム状でピンホールのない均一な薄膜の得られる条件として蒸着源温度 400 °C, 基板温度 180 ~ 200 °C を選んだ。膜厚の測定は容量ブリッジを用いて測定した蒸着 PPS の電気容量、電極面積および蒸着前の試料の比誘電率 ($K=2.6$) を用いて概算した。

2.2 電気物性の測定

電流電圧特性は直流電圧または超低周波の三角波電圧を試料に印加し、エレクトロメーター (タケダ理研 TR-8651) および X-

Fig. 1 (a) Schematic diagram of an apparatus for the vacuum evaporation

(b) Illustration of stepwise preparation of the photovoltaic cells

11) S. N. Chen, A. J. Heeger, Z. Kiss, A. G. MacDiarmid, S. C. Gau, D. L. Peebles, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 96 (1980).

12) 塚本 遼, 大東弘二, 松村輝一郎, 高橋昭夫, *Polym. Prepr. Jpn.*, **30**, 1120(1981).

13) P. J. Reucroft, H. Ullal, *Solar Energy Materials*, **2**, 217(1979/1980).

14) M. J. Cohen, J. S. Harris, Jr., *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 812(1978).

15) R. R. Chance, L. W. Shacklette, G. G. Miller, D. M. Ivory, J. M. Sowa, R. L. Elsenbaumer, R. H. Baughman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 348.

16) L. W. Shacklette, R. L. Elsenbaumer, R. R. Chance, H. Eckhardt, J. E. Frommer, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1919(1981).

17) 前田一彦, 黒岩光之, 田坂 茂, 宮田清蔵, *Polym. Prepr. Jpn.*, **30**, 1256(1981).

18) 宮田清蔵, 三十尾久仁夫, 田坂 茂, 雀部博之, IUPAC 講演要旨, 1982 年 7 月.

19) Y. Miyoshi, K. Chino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **6**, 181 (1967).

20) J. Gazsó, *Thin Solid Films*, **21**, 43(1974).

21) C. A. Hogarth, T. Iqbal, *Int. J. Electron.*, **47**, 349 (1979).

Y レコーダー (横河 3078 型) により記録した。また光起電力測定は光源に水銀ランプ (光強度 30 mW/cm^2) を用い、波長依存性はキセノンランプを分光して用いた。さらに各バイアス電圧下での容量変化は Henisch²²⁾ と同様な低周波振動法により測定した。なお、これらの測定はすべて室温、空気中で行なっている。

3 結果と考察

3.1 電流電圧特性

Cu/蒸着 PPS/Al サンドイッチセルの暗状態および水銀ランプ光を Al 電極側から照射したときの電流電圧特性を図 2 に示す。測定試料の膜厚は約 $500 \text{ \AA}$ である。暗状態では整流特性を示し、Cu 電極側を正にバイアスしたときが順方向となる。また光照射下において光起電力効果が観察され、この場合はセルの Cu 電極側が正極となる。これは有機色素セルなどで報告されている特性と一致するもので⁵⁾, Al と PPS との界面で Schottky 型の障壁が形成されていると仮定することで説明できる。しかしながら、整流比 (順方向電流/逆方向電流) は図 2 からみると通常の Schottky 型の有機セルにくらべて小さいものであり、バルク内の電導に制御されている可能性も考えられる。また試料によっては Al 電極側を正にバイアスしたときに順方向特性を示すものも見られた。

これらの挙動を説明するためには単純に Al と PPS との界面だけを考えるのではなく、Cu と PPS との界面およびバルク電導機構を考慮する必要がある非常に複雑となる。したがって、ここでは Schottky 型の障壁が PPS と Al との界面に生じている可能性を示す素子、すなわち有機色素セルと一致する特性を示すものについて詳細に実験を行なった。

図 2 において光照射下では開放端電圧 0.5 V 、短絡電流 $1.8 \times 10^{-7} \text{ A}$ を示す光起電力効果、すなわち、フォトダイオード特性が発現した。しかし、その電流電圧特性は暗状態での電流電圧特性とは大きく異なっており、高い電圧下では電流がいちじるしく増

Fig. 2 Dark and photo current-voltage characteristic for the Cu/PPS/Al sandwich cell

The forward bias direction is for copper positive.
The thickness of the PPS film was $500 \text{ \AA}$.

22) H. K. Henisch, "Rectifying Semiconductor Contacts", Clarendon, Oxford (1957) p. 152.

加している。この点は無機半導体素子にみられる特性とは一致しない。これは以前から報告されている有機色素セルの光起電流のバイアス依存性と同様な特性であり、通常は光励起されたエキシトンの自由キャリアーに解離する確率が電界に依存するためと考えられている⁹⁾。なお、真空中で測定を行なうと光起電流の値は約 1 ケタ減少することから、PPS 蒸着薄膜は空気中の酸素の影響を受けて可逆的なドーピングが行なわれているものと考えられる。

つぎに Cu/PPS/Al セルの電導機構を調べるため、暗状態での電流電圧特性について検討を行なった。一般に絶縁体薄膜の電導機構としては高電界域においてバルクに制御される Pool-Frenkel 放出電導や空間電荷制限電流、電極金属に制御される Schottky 放出電導などが挙げられる²³⁾²⁴⁾。PPS の場合、電流の対数と電圧の平方根をプロットすると直線が得られることから Schottky 放出電導あるいは Pool-Frenkel 放出電導と推定されるが、Al/PPS/Al セルのような同種金属を用いたものは整流特性が見られないことから電極金属に依存しており、前者の方が優勢であると考えられる。

一方、前に述べたように Cu/PPS/Al セルの光電流値が酸素存在下で可逆的に増加することから、PPS は p 型半導体的性質を有していると考えられる。したがって、以下では Schottky 接合の機構について半導体理論を用いた解析を試みる。Schottky 型ダイオードの暗状態での順方向電流 I と電圧 V の関係は次式で表わされる。

$$I = I_0 \exp(qV/nkT) \quad (1)$$

(1) 式で I_0 は逆方向電流、 q は電子の電荷、 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。また n は理想因子と呼ばれ、理想状態の電流電圧特性からのずれを表わす因子で理想的な素子では $n=1$ となる。

(1) 式から $\ln I-V$ の関係を図 2 の結果についてプロットしたものを図 3 に示す。低電界域で Ohm 則にしたがうが高電界側で直線を与える。しかしながら、直線の傾きから得られる理想因子は $n=5.1$ となり理想値からかなりずれている。通常、無機半導体を用いた素子では $n \approx 1$ 、ポリアセチレンは $n \approx 2.2$ ¹⁰⁾、メロシアン系色素は $n \approx 3.5$ ⁹⁾ と報告されており、PPS の場合かなり大きい値である。これは PPS の抵抗が絶縁体領域にあることのほかに、結晶性が向上したといっても電気的にはまだトラップが多数存在しており、その効果も寄与していると考えられる。

以上の結果から、Cu/PPS/Al セルの電導機構は PPS と Al との界面に形成された障壁によって制御されるが、理想因子が非常に大きいことからバルク内の効果も強く影響し、この効果が整流比の低下に寄与していると考えられる。なお、逆方向電流 I_0 は次式で表わされ図 3 の切片 I_0 から障壁の高さを見積ることができる。

$$I_0 = RT^2 \exp(-q\phi_b/kT) \quad (2)$$

(2) 式で R は Richardson 定数、 ϕ_b は障壁の高さである。

23) 大石嘉雄, 中島達二, 川辺和夫, 家田正之, "誘電体現象論", 電気学会 (1972) p. 220.

24) P. R. Emtage, W. Tantraporn, *Phys. Rev. Lett.*, 8, 267 (1962).

Fig. 3 Forward current-voltage characteristic of a Cu/PPS/Al sandwich cell

図3の直線部分を外挿すると $I_0 = 7.7 \times 10^{-12} \text{ A/cm}^2$ が得られ、(2)式に代入して ϕ_b を求めると 1.05 eV となった。

3.2 容量電圧特性

Al と PPS の界面に形成された障壁の状態を詳細に検討するために各バイアス電圧下における接合容量の変化を測定した。Schottky の理論によると一様に不純物を添加した半導体において接合容量 C は次式で表わされる。

$$C = K \epsilon_0 A / W = [q K \epsilon_0 N_d / 2(\phi_0 + V_R)]^{1/2} A \quad (3)$$

(3)式で K は材料の比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 A は電極面積、 W は障壁の空乏層幅、 N_d は半導体に添加した不純物濃度、 ϕ_0 は拡散電位、 V_R は逆バイアス電圧である。

このように Schottky 障壁が形成されていれば、バイアス電圧により空乏層幅が変化するので接合容量 C も変化し、 $(1/C^2) - V$ プロットは直線を与える。また直線の傾きから N_d 、電圧軸の接片から ϕ_0 が求められる。測定は Henisch と同様の方法を用い振幅 $V_0 = 2 \text{ V}$ 、周波数 $f = 10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ Hz}$ の三角波電圧をセルに印加して、そのときの電流値および印加電圧を X-Y レコーダーに記録し、その記録図形から容量を計算した。印加電圧 V に対して得られる二つの電流値の差を $j_+ - j_-$ とすると接合容量は $C = (j_+ - j_-) / 8 V_0 f$ で表わされる。

Cu/PPS/Al サンドイッチセルについて $(1/C^2) - V$ プロットした結果を図4に示す。試料の膜厚は約 1400 Å であり暗状態で周波数を変えて測定した。 $1/C^2$ と V の関係は3種の周波数に対していずれも直線を与え、空乏層の存在が示された。したがって、このような系にも(3)式がよく適合することがわかる。また拡散電位も各周波数に対して一致し、 $\phi_0 = 2.44 \text{ V}$ が得られたが、この値は有機色素セルと比較して非常に大きいものであった⁵⁾⁸⁾。さらに測定周波数を高くすると容量のバイアス電圧依存性はみられなくなる。これは長い時定数をもつトラップやバルク内部の容量成分および大きな絶縁抵抗の影響によるものと考えられる。0.1 Hz での不純物濃度を求めると $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となり、空乏層幅は 80 Å 程度であった。不純物濃度の値は有機色素セルの値より

Fig. 4 Capacitance-voltage characteristics for the Cu/PPS/Al sandwich cell at the frequencies of 0.1, 0.01, and $1.5 \times 10^{-3} \text{ Hz}$

Fig. 5 Absorption and action spectra for the evaporated poly(*p*-phenylene sulfide)

1~2ケタ大きく、したがって(3)式から明らかなように空乏層幅も非常に小さいものであった。これは不純物としてトラップが多数存在していることによると思われる。

3.3 光電変換特性

蒸着 PPS の可視吸収スペクトルおよび短絡光起電流スペクトルを図5に示す。ここで分光したキセノンランプ光は Al 電極側から照射したもので、短絡光電流の値は試料の単位面積に 1 W の光が入射したときの電流値へ換算しており、電極の光透過率は考慮していない。両者とも膜厚は 1400 Å 程度である。吸収スペクトルは 280 nm 付近でピークを示し長波長側での吸収は見られない。このピークはベンゼン環の電子が励起状態へ遷移 ($\pi \rightarrow \pi^*$) したことによると考えられるが、ベンゼン単体にくらべ多少長波長側へシフトしているのはパラ位の硫黄原子と相互作用を示すためである。短絡光電流スペクトルは吸収スペクトルとよく対応しており短波長域で急増し、やはり 280 nm 付近にピークをもつ。一方、短絡光電流の値は PPS の膜厚に依存せず、Cu 側から光を照射したとき、いちじるしく低下してしまうことから Al/PPS 界面で電荷分離が行なわれていると考えられる。

つぎに短絡光電流 I_{sc} および開放端電圧 V_{oc} の入射光強度に対する変化を測定した。図6にその結果を示す。光は Al 電極側から水銀ランプ光を照射し減光フィルターにより強度を変えた。

Fig. 6 Dependence of short-circuit photocurrent and open-circuit photovoltage on the intensity of the incident light for the Cu/PPS/Al sandwich cell

The thickness of the PPS film was 1400 Å

Fig. 7 Dependence of the power conversion efficiency on the intensity of the incident light for the Cu/PPS/Al sandwich cell

The thickness of the PPS film was 1400 Å

膜厚は 1400 Å 程度のものを用いた。短絡電流は光強度に比例して増加してゆく。なお、 I_{sc} の値は Al 電極の透過率を補正していない。これに対して開放端電圧ほとんど変化せず、強度の小さい領域で急激に低下する。フタロシアニンなどのセルでは光強度が大きくなると I_{sc} は飽和する傾向を示すのに対して異なる特性であり、PPS の場合はメロシアン系色素の特性と類似するものであった⁸⁾。

図 7 には Al 電極の透過率を補正したエネルギー変換効率 η_T と光強度の関係を示す。変換効率は光強度に依存せず、ほとんど一定であった。

最後にセルのエネルギー変換効率を評価するために吸収スペクトルのピーク波長付近 300 nm の単色光 (光強度 12.3 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) を用いて電流電圧特性を測定した。その結果を図 8 に示す。膜厚が 500 Å 程度の試料について開放端電圧 0.5 V, 短絡電流 $1.8 \times 10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$, 曲線因子 $FF=0.28$ が得られた。ここで曲線因子というのは最大供給電力を与える電流および電圧の積と短絡電流および開放端電圧の積との比として表わされ、電流電圧曲線から実際に取り出すことのできる電力を推定する尺度となるものである。ポリアセチレンは $FF=0.32$ ¹⁰⁾, メロシアン系色素は $FF=0.25$ ⁸⁾ と報告されており、PPS と同程度のものである。エネ

Fig. 8 Current-voltage characteristic for the Cu/PPS/Al cell in the photovoltaic mode

ルギー変換効率は電極の光透過率を考慮して 0.21% となった。

以上の結果から、Cu/PPS/Al サンドイッチセルの種々の特性、すなわち整流特性および光起電力効果は PPS と Al との界面に形成された Schottky 障壁に起因するものと考えられる。しかしながら、PPS は p 型半導体的特性を示すものの、伝導度は絶縁体領域にありトラップも多数存在するため半導体の理論を適用することには問題があると思われる。すなわち整流比が悪い、短絡電流の値が小さい、不純物濃度や拡散電位が非常に大きいことなどは PPS の絶縁性に起因していると考えられる。したがって、このような系に対してはバルクの特性を考慮した理論が必要である。

PPS は五フッ化ヒ素や三酸化硫黄をドーピングすると、褐色からブルーブラックに変化し半導体となることが知られているが蒸着物でも同様のことが起こる。このようにドーピングした薄膜は Schottky 接合が理想に近くなるとともに電導性の向上で光電流が増加し、さらに呈色効果により太陽光の吸収効率が向上するなどの効果で大きな変換効率が期待されると思われる。

4 結 論

(1) ポリ(*p*-フェニレンスルフィド)を蒸着して構成した MIM 素子は Cu/PPS/Al の場合、整流効果および光起電力効果を示した。300 nm の単色光照射下で開放端電圧 0.5 V, 短絡電流 $1.8 \times 10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$, 変換効率 0.21% が得られた。

(2) Cu/PPS/Al セルにおいて Cu 電極側を正にバイアスした場合に順方向電流が得られることから、PPS と Al 電極との界面に Schottky 障壁が形成されていると考えられる。

(3) 接合容量のバイアス電圧依存性の解析は半導体に用いられる理論で、ある程度の解析が可能であるが、得られた障壁の特性値は絶縁体である PPS を反映した値となった。

(4) PPS 蒸着薄膜の吸収スペクトルの極大を示す波長で光起電流が最大となり、また光起電流は膜厚に依存しないことから Al/PPS 界面で電荷分離が行なわれていると考えられる。

(5) エネルギー変換効率はフタロシアニンセルなどと異なり

光強度に対してほとんど一定であった。

ては絶縁体であり、セルの特性はバルクの特性を考慮する必要がある。

(6) PPS は p 型半導体的性質を有しているが電導度に関し

ある。

Special Articles on Functional Thin Films

Photovoltaic Properties of Evaporated Poly(*p*-phenylene sulfide)

Kunio MISOH, Shigeru TASAKA, Seizo MIYATA*
and Hiroyuki SASABE**

*Department of Material Systems Engineering, Faculty of Technology,
Tokyo University of Agriculture and Technology; Nakamachi,
Koganei-shi 184 Japan*

*** Department of Electronic Engineering, Faculty of Technology, Tokyo
University of Agriculture and Technology; Nakamachi,
Koganei-shi 184 Japan*

Photovoltaic properties of MIM(metal-insulator-metal) type cells fabricated by copper(Cu), poly(*p*-phenylene sulfide) (PPS) and aluminum (Al) were studied. It is possible to evaporate PPS on a substrate by heating it at temperature above 350°C. The thickness of evaporated films, in the range from 500 to 1500 Å, was controlled by the evaporation time and temperature. The MIM cells thus obtained showed a rectification effect in the dark as well as a photovoltaic effect under the illumination of light. The power conversion efficiency obtained was 0.12% for monochromatic light at 300 nm. These behaviors are explained by the formation of Schottky barrier on the surface between Al and PPS. In order to characterize the barrier states, the capacitance of the cell under various bias fields was measured by using a low frequency oscillographic method, and the $1/C^2$ vs. V plots showed a linear relation, which implies the presence of the depletion layer.

~~~~~