n-InSe 単結晶電極の光アノード挙動

(1988 年 3 月 3 日 受理)

富士川計吉*・武田義幸・魚崎浩平**・喜多英明**

湿式太陽電池用アノード材料として理想的なエネルギーギャップをもちながらこれまで詳細な検討が行なわれていない n-InSe 単結晶について、溶液との接触界面における静的および動的挙動を調べた。

レドックス対を含む溶液と n-InSe の接触において $-0.35\text{ V vs. SCE in } 1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ NaOH}$ より正の酸化還元電位をもつレドックス対の場合、光起電力がレドックス対の酸化還元電位の正移動にともなって増大し、その増加分は酸化還元電位の正方向への移動分に等しかった。一方、 -0.35 V より負の平衡電位をもつレドックス対溶液中では光起電力はほとんどが 0 であった。これは、半導体のフラットバンド電位がこれらの溶液中で約 -0.35 V に固定されていることを意味している。これらの結果とは対照的に S^{2-} を含む溶液中ではフラットバンドの負方向移動が観測された ($-0.95\text{ V vs. SCE in } 1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ NaOH}$)。AES による表面観察の結果 S の特異吸着が認められた。

また、光アノード溶解過程を AES による電極表面観察、*in situ* モニター電極による電極からの溶解化学種の検出、および溶液の紫外線吸光分析の結果に基づいて検討し、 S^{2-} を含む溶液で溶解が抑制されることを確認した。

1 緒 言

半導体電極を用いる光エネルギー変換に関する研究が活発に進められているが、半導体電極とくに n 型半導体の光照射下での安定性の欠如が本システムの最大の問題点である。

層状化合物半導体の van der Waals 面は高い安定性をもつことが予想され、 MoS_2 などの遷移金属カルコゲニドを中心に詳細な検討が行なわれている¹⁾。これに対して同じ層状構造をとる III-V 族化合物半導体 (GaSe, InSe など) に関する研究はほとんど行なわれていない。なかでも InSe は太陽エネルギー変換素子として最適のエネルギーギャップ ($1.1\sim 1.3\text{ eV}$)²⁾ をもっており、この半導体の湿式太陽電池電極としての可能性を検討することは非常に重要である。著者らはすでに p-InSe 単結晶上の光電気化学的水素発生反応について詳細な報告をした³⁾。しかし、n-InSe 電極のアノード特性については McCann ら⁴⁾および Levy-

Clement ら⁵⁾の簡単な報告しかない。

本研究では種々のレドックス対を含む溶液中での光起電力と酸化還元電位との関係およびインピーダンス測定に基づき n-InSe/電解質界面の電位分布を評価し、さらに光アノード溶解過程を種々の手法で検討した。

2 実 験

2.1 電極および電解質溶液の調製

電極としてブリッジマン法⁶⁾によりつくられた n-InSe 単結晶を使用した。これは Se 層と In 層が二層ずつ交互に配列する層状構造を有し、Se と Se の間の結合はきわめて弱い (van der Waals 結合)⁷⁾。電極表面の清浄性をたもつため、Se-Se 面を毎実験に先立ちへき開することによって新しい面をつくった。電極表面 (約 0.20 cm^2) の反対面に In によってオーミックコンタクトをとり、銀導電性接着剤 (藤倉化成, ドータイト D-550) を用いて Cu 板を接着し、これに外部導線を溶接した。電極表面以外は溶液に接触しないように、エポキシ樹脂接着剤を用いて InSe 電極をガラスホルダーに固定した。

電解液は市販の高純度試薬および精製水によって調製した。種

室蘭工業大学, 050 室蘭市水元町

** 北海道大学理学部化学科, 060 札幌市北区北 10 西 8

- 1) J. Gobrecht, H. Gerischer, H. Tributsch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, 1331(1978); H. Tributsch, *ibid.*, **82**, 169(1978); H. Tributsch, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1086(1978).
- 2) J. C. Merle, R. Bartiromo, E. Borsella, M. Piacentini, A. Savoia, *Solid State Commun.*, **28**, 251(1978); N. Piccioli, R. LeToullec, F. Bertrand, J. C. Chervin, *J. Phys.*, **42**, 1129(1981).
- 3) K. Uosaki, S. Kaneko, H. Kita, A. Chevy, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 599(1986).
- 4) J. F. McCann, J. Pezy, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1735(1981).

- 5) C. Levy-Clement, N. Le Nagard, O. Gorochov, A. Chevy, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 790(1984); C. Levy-Clement, B. Theys, *ibid.*, **131**, 1300(1984); R. Tenne, B. Theys, J. Rioux, C. Levy-Clement, *J. Appl. Phys.*, **57**, 141(1985).
- 6) A. Chevy, A. Kuhn, M. S. Martin, *J. Cryst. Growth*, **57**, 118(1977).
- 7) W. Kautek, J. Gobrecht, H. Gerischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**, 1034(1980).

々のレドックス剤溶液は、あらかじめ HClO_4 , H_2SO_4 あるいは NaOH を所定濃度にした溶液に、 0.1 M ($\text{M}=\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) の還元体および酸化体を溶解し調製した。これらを以後、たとえば $0.1 \text{ M } \text{S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}$ のように表記する。ただし、 $0.1 \text{ M } \text{Se}^{2-}/\text{Se}_x^{2-}$ のみは以下の順序で調製した。(1) $10 \text{ wt}\%$ NaOH 50 ml を希ガスにより十分に脱気し、(2) Se 粉末 1 g および $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 4.5 g を $10 \text{ wt}\%$ NaOH 中で溶解、白濁状態としたのち、(3) 脱気しながら 80°C まで加温する。液が透明になったら、(4) 室温から 0°C まで冷却しふたたび白色固体を析出させる。(5) この白色固体を脱気した $20 \text{ wt}\%$ NaOH で2～3回洗浄後デカンテーションにより分離し、(6) 白色固体を、脱気した NaOH 溶液に所定濃度 (0.1 M) になるように溶解した。

2.2 測定法

2.2.1 光電気化学測定：測定はバイレックスガラス製三極室型セルを用い、参照電極として飽和カロメル電極 (S.C.E.) を使用して行なった。

500 W Xe ランプおよび 150 W タングステンハロゲンランプを光源とし、また、電極上への照射光強度調節のために ND フィルターを使用した。電解液中の溶存酸素は電気化学測定の開始前30分間および測定中に Ar を通気して追い出した。ポテンシostat (北斗電工 HA-501) および関数発生器 (北斗電工 HB-105) を用いて、定電位および電位走査による電気化学測定を行なった。

2.2.2 インピーダンス測定：電極界面のインピーダンス測定は、周波数応答解析器 (NF 回路設計ブロック, S-5720 B) およびポテンシostatとオンラインで結合したパーソナルコンピュータ (NEC PC-8801) 制御システムを使い、 $1 \text{ Hz}\sim 10 \text{ kHz}$ の周波数域で暗時に行なった。

2.2.3 走査型 AES および分光光度法による測定：AES 測定は JEOL JAMP (3 keV electrons) により行なった。 $8\times 10^{-3} \text{ Pa}$ のアルゴン雰囲気下、イオン電流密度約 $140 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の 3 kV イオンビームによる電極面のエッチングを一定時間行なったのち、AES 測定をすることにより半導体表面からの深さ方向の元素分析を行なった。

電極からの溶解化学種の同定のために、分光光度計 (島津 UV-240) を用いて電解室溶液中の可視および紫外の吸収スペクトル測定を行なった。 1 M NaOH あるいはこれに S^{2-} を溶存した溶液を対照液として用いた。

3 結果および考察

3.1 電流電位関係

$0.5 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$ 中の暗時の開回路電位 V_0 は -0.30 V であり、光照射下の開回路電位 V_0^* は -0.35 V であった。

図1に定常法により求めた電流電位関係を示した。図中に示すように、光を照射すると 1.4 V 一定分極下の光電流は約 0.2 sec 以内に一定値を与えた。 V_0^* もほぼ同様の応答時間で変化した。分極電位が正に大きくなるにつれて、光アノード電流はオーミックに増加した。さらに、電流は電極の厚さに比例的であった。これらの結果から電流電位関係のオーミック特性は、 InSe のC軸方向の電気抵抗が大きいといわれている事実⁸⁾を考慮にいれると

表面近傍の過程に起因するのではなく結晶のC軸方向の抵抗成分に由来すると推測できる。

3.2 種々のレドックス剤溶液中の静的特性

以上の結果から、本電極の界面状態に関する情報を与える変数は、開回路電位 (V_0 および V_0^*) であるといえる。以下においてこれらの変数を検討する。

3.2.1 光起電力とレドックス溶液の酸化還元電位との関係：

種々のレドックス溶液中の V_0^* と Pt 電極を用いて測定した同じ溶液中の酸化還元電位 V_r により次式で定義される光起電力 V_{ph} の光強度依存性を、相対光強度を 1.0 から 0.06 まで変えて測定した結果を図2に示した。

$$V_{ph} = V_0^* - V_r \quad (1)$$

光起電力は測定に用いた光強度の範囲でほぼ一定の値を与え、測定条件下でバンドがほぼ平らになっていることを示唆している。

Fig.1 A current-voltage curve and current response curve on $n\text{-InSe}$ in $0.5 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$ solution

● ; In the dark, ○ ; Under illumination

Fig.2 Effect of light intensity on V_{ph}
Numbers correspond to those in Table 1

8) R. W. Damon, R. W. Redington, *Phys. Rev.*, **96**, 1498 (1954).

Table 1 List of static characteristics of n-InSe

No.	Redox couple (0.1 M)	Original soln. ^{a)}	V_r/V	V_0^*/V	$V_{ph}/V^{b)}$
1	S^{2-}/S_x^{2-}	B	-0.62	-1.04	0.42
2	Se^{2-}/Se_x^{2-}	B	-0.93	-1.00	0.07
3	$Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$	B	0.52	-0.35	0.87
4	Fe^{2+}/Fe^{3+}	A	0.46	-0.31	0.77
5	I^-/I_3^-	A	0.33	-0.35	0.68
6	Sn^{2+}/Sn^{4+}	A	0.03	-0.39	0.42
7	—	A	—	-0.35	0.05
8	—	B	—	-0.65	0.05

Potentials are given with respect to S. C. E.

a) A; 0.5 M H_2SO_4 , B; 1.0 M NaOH.b) $V_{ph} = V_0^* - V_r$. Fig. 3 Relation between V_{ph} and V_r

Numbers in this figure correspond to those in Table 1

Fig. 4 Mott-Schottky plots of n-InSe

また、 V_{ph} の値は溶液の種類に依存して変化している。種々のレドックス剤溶液中で測定した結果を表1にまとめた。また、図3は V_{ph} を V_r に対しプロットしたものである。3から7のレドックス系の結果は傾きが1の直線上に集中しており、これらの溶液との接触において InSe のフラットバンドポテンシャル V_{FB} が約 -0.35 V に固定されていることを示す。一方、 Na_2S を加えた溶液（以下 S^{2-}/S_x^{2-} と略記する）では V_{ph} がこの直線から大きくはずれており V_{FB} がかなり負電位方向に移っていることを示唆している。このことを確認するために界面インピーダンス測

Fig. 5 V_{FB} of n-InSe in the various concentrations of sulfide in 1M NaOH (●), ○; in 1M NaOH without sulfide

Fig. 6 Auger spectra of various n-InSe surfaces

---; On n-InSe contacted with S^{2-} solution

定を行なった。

3.2.2 界面のインピーダンス解析: 実測されたインピーダンスを半導体バルク抵抗 R_b と空間電荷層容量 C_{sc} の直列結合回路モデルに基づいて解析した。これから求めた C_{sc} を用いて Mott-Schottky plot をした結果を図4に示した。縦軸の値が0になる電位として求まるフラットバンド電位 V_{FB} は 1M NaOH 中では -0.60 V であるのに対し、 S^{2-}/S_x^{2-} が添加された溶液ではこれが -0.95 V となり、 V_{FB} が S^{2-}/S_x^{2-} の存在によって負に約 0.35 V 移動したことを示している。

このようにして求めた V_{FB} を S^{2-}/S_x^{2-} 濃度の対数に対してプロットしたのが図5である。図5中の○は Na_2S を添加しない溶液中の結果である。 V_{FB} は Na_2S の濃度に依存しており直線で近似すると傾きは -140 mV/decade であった。以上の結果から CdS や CdSe 電極について報告⁹⁾されているように HS^- あるいは S^{2-} が InSe 電極表面に特異吸着することにより、伝導帯のバ

- 9) K. W. Frese, Jr. D. G. Canfield, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 2614(1984); K. W. Frese, Jr. D. G. Canfield, *ibid.*, 132, 1649(1985).

ンド端つまり V_{FB} が負に移動したものと考えられる。

3.2.3 AES による硫黄の特異吸着の確認：清浄な InSe および 0.5 M H_2SO_4 あるいは 1 M NaOH にそれぞれ 1 分間浸漬処理した 3 種類の試料を AES により観察した。三つの試料の Auger スペクトルはたがいにほとんど一致しており、InSe の構成元素である In と Se のほかに表面不純物として存在していると考えられる C のピークのみがみられた (図 6)。ところが 1 M NaOH に 0.1 M S^{2-}/S_x^{2-} を含んだ溶液に 1 分間接触させた InSe の Auger スペクトルには新たに S の強いピークが出現した (図 6, 点線)。この結果は InSe に S が吸着することを明白に示している。

3.3 電極の動的特性

つぎに n-InSe 電極の光アノードとしての可能性を検討するために溶解挙動について測定した。

Fig. 7 UV absorption spectra of dissolved Se ion in alkaline solution

—; NaOH contacted with InSe, ---; NaOH + S^{2-} contacted with InSe, - · -; NaOH contacted with Se, · · ·; NaOH + S^{2-} contacted with Se

Fig. 8 Time dependence of photocurrent density of n-InSe at 2.5 V with respect to V_{FB} in 0.5 M H_2SO_4 (—), 1.0 M NaOH (----) and 1.0 M NaOH + 0.1 M Na_2S (- · -)

3.3.1 非電気化学過程による溶解：InSe を 1 M NaOH あるいはこれに 0.1 M S^{2-}/S_x^{2-} を添加した溶液に浸漬したのちこれらの溶液の紫外線吸収スペクトルを図 7 に示す。これらの溶液はそれぞれ 230 nm (実線) と 280 nm (破線) に吸収ピークを示す。一方、比較のために Se の粉末を上記と同じように調製した溶液に浸漬したのちの結果が、それぞれ同図の (一点破線) および (二点破線) である。二種の溶液中のピークはたがいによく一致する。InSe あるいは Se を浸漬しない溶液中では、この波長域にいかなる吸収もみられず、また In の粉末および InO_2 を各溶液に浸漬した溶液は、これらに対応するピークを示さなかった。これらの結果は、これらの電解質溶液に接触した InSe 表面から Se が非電気化学的に溶解することを示している。なお、これらのピーク強度はある程度以上は増加せず、溶解平衡の存在を示唆する。

3.3.2 光アノード溶解とその抑制：図 8 に一定電位における光アノード電流の経時変化を示した。これらの電流は、観測された全電流から暗電流 (光電流に対し、 H_2SO_4 中で 186%, NaOH 中で 18% 以下に相当する電流で、実験の前後でほとんど変化しなかった) を差し引いて求めた値である。0.5 M H_2SO_4 溶液中では光電流は定常値を示すが、電極表面が初期の暗緑色から赤色に

Fig. 9 Cyclic voltammograms on Au monitor electrode in NaOH + S^{2-} (—) and NaOH solution (- · -) after passing photoanodic current at InSe electrode and that of H_2SeO_4 solution (----), Sweep rate; $0.03 V \cdot s^{-1}$

Fig. 10 SEM photograph of n-InSe electrode after photoanodic reaction

Fig. 11 AES line analysis

Fig. 12 Sputtering time dependence of intensity of Auger peaks

速やかに変化した。1.0 M NaOH 溶液中では、周期約 2 秒および振幅約 $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の電流振動をとまないうちに表面が徐々に赤変した。これらとは対照的に 1.0 M NaOH に $0.1 \text{ M S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}$ を含んだ溶液中では光電流が安定に流れ、通電時間 4000 秒後においても変色がみられなかった。

溶解挙動をさらに詳細に検討するために InSe 電極の近傍に Au 電極をモニター電極として設け、ダブルポテンショスタット法により InSe 電極から溶液への溶出化学種の検出を試みた。図

9 に示すように NaOH 溶液中では InSe 電極上で光アノード反応実施後には Au モニター電極上で反応前には観測されなかった還元電流 (図中の矢印の領域) が観測された。一方、溶液中に S^{2-} を含む場合は光アノード反応後もボルタンモグラムに差はなく、 S^{2-} の存在による溶解抑制効果が確認された。 H_2SeO_4 溶液中の Au 電極のボルタンモグラム (破線) と光アノード溶解後 (NaOH 中) のボルタンモグラムが一致したことから、溶解化学種は -0.75 V 付近に還元電位をもつ SeO_4^{2-} と推測した。この電流の観測される電位において、Au 電極表面に赤い析出物が肉眼で観測された。これは蛍光 X 線分析により Se と確認された。 S^{2-} を溶液に含む場合はこのような赤色析出物もみられなかった。

3.3.3 SEM および走査型 AES による InSe 表面の観察:

1 M NaOH 溶液中で $+1.9 \text{ V}$ (実測の V_{FB} から逆バイアス 2.5 V) を印加し光アノード溶解させたものの InSe の SEM 像を図 10 に示す。斜線でハッチした部分は赤色に変わった部分を示す。図上の矢印位置で AES 線分析を行なった (図 11)。その結果 Se の分布の多い部分が存在しており、この部分は赤色の部分と一致する。つまり、光アノード溶解は不均一に進行することを示している。

1 M NaOH に $0.1 \text{ M S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}$ を含んだ溶液中で $+1.5 \text{ V}$ 印加し十分間光電気化学反応させた InSe を試料とし、AES 測定した。Ar スパッタリング前のスペクトルは図 7 (破線) に一致した。この試料を 5 秒間隔で Ar スパッタリングしながら、スパッタリングごとの InSe 表面における In, Se, S および C の各ピーク高さの経時変化を図 12 に示した。明らかに S は表面層付近にのみ存在することを示している。

4 結 論

n-InSe の光起電力はこれと接触するレドックス溶液の酸化還元電位に依存し、フラットバンド電位が固定されていることがわかった。しかし、 $\text{S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}$ を含む溶液中では光起電力測定とインピーダンス測定よりフラットバンド電位が負方向に約 0.35 V 移動することがわかった。AES 測定に基づきこれが S の特異吸着であることを示した。また、後者の場合には電極の溶解がいちじるしく抑制された。

n-InSe 単結晶を寄贈していただいた Dr. A. Chevy, AES 測定でご協力いただいた北海道工業開発試験所鈴木良和博士、三極室型セルを工作していただいた北海道大学理学部ガラス工作室木谷武男技官および吸光分析に便宜をはかっていただいた室蘭工業大学横田健之助教授に深く感謝致します。

Special Articles on
Chemistry and Technology of Energy Conversion

Photoanodic Behavior of n-InSe Single Crystal

Keikichi FUJIKAWA*, Yoshiyuki TAKEDA, Kohei UOSAKI**
and Hideaki KITA**

Muroran Institute of Technology; Mizumoto-cho, Muroran-shi 050 Japan

*** Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University;
Sapporo-shi 060 Japan*

The electrochemical behavior of van der Waals face of n-InSe single crystals in acidic and alkaline solutions with and without illumination was investigated.

Photovoltage, V_{ph} , depended linearly on the redox potential of the solution, V_r , when V_r was more positive than -0.35 V (vs. SCE) but V_{ph} was nearly zero when V_r was more negative than -0.35 V. These results suggest that the flat band potential, V_{FB} , of n-InSe is fixed at -0.35 V. However, large V_{ph} was observed in solutions containing S^{2-}/S_x^{2-} couple, although V_r of these solutions were much more negative than -0.35 V, suggesting the negative shift of V_{FB} . Impedance analysis confirmed the shift and AES measurements showed that sulfur was adsorbed on InSe surface. Thus, the specific adsorption of S^{2-} (or SH^-) onto InSe causes the negative shift of the conduction band edge, i.e., V_{FB} .

Photoanodic dissolution process was studied based on AES measurement, detection of dissolved species by *in situ* monitor electrode and UV spectra of solution. S^{2-} suppresses the dissolution quite significantly.

~~~~~