総説

電着法による II-VI 化合物半導体薄膜の作製と その電氣的性質および太陽電池への応用

魚崎 浩平*, 高橋 誠*, 喜多 英明*

Preparation of II-VI Compound Semiconductor Films and Their Electronic Properties and Application for Solar Cells

Kohei UOSAKI*, Makoto TAKAHASHI and Hideaki KITA*

1. はじめに

太陽エネルギーを直接電気や化学エネルギーに変換することのできる乾式および湿式の太陽電池の実用化に向けて活発に研究が行われている。特に乾式の太陽電池は人工衛星や電卓の電源といった限られた用途についてすでに実用化されているが、太陽電池の幅広い分野での実用化を図るためには半導体の安価な製造法の確立が不可欠である。また太陽電池として使用するためには大面積の半導体を成長させる必要がある。半導体の単結晶は効率という観点からは理想的な太陽電池用材料であるがその製造価格は高く、また大面積化が困難であることから多結晶、特に薄膜半導体が近年太陽電池用材料として注目を集めている。半導体薄膜の作製法には、真空蒸着¹⁾、スパッタ法²⁾、化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition : CVD)³⁾、塗布法⁴⁾、電着法など多数の方法がある。各方法にはそれぞれ一長一短があるがなかでも電着法は

(1) 電着溶液の組成、電着電位、電着電量を制御することにより、任意の組成 (物性)、膜厚の薄膜を作ることができる。

(2) 低温プロセスである。

(3) プロセスが簡単であり、大面積試料作成のためのスケールアップが容易である。

(4) 不純物の添加 (ドーピング) が容易にできる。

といった大きな特徴を持っており、本法による半導体薄膜作製に関する研究がここ数年来非常に活発となっている。電着法による半導体薄膜の作製とその物性および太陽電池への応用に関する研究はシリコン (Si)^{5), 6)}、ゲル

マニウム (Ge)⁵⁾ といった IV 族半導体、リン化ガリウム (GaP)⁷⁾、ヒ化ガリウム (GaAs)⁸⁾、リン化インジウム (InP)⁹⁾ といった III-V 化合物半導体、カドミウムカルコゲナイド (CdX ; X=S, Se あるいは Te) を代表とする II-VI 化合物半導体さらに混晶半導体など幅広い材料について行われているが、ここでは常温で水溶液あるいは非水溶液からの電着が可能である II-VI 化合物半導体に関する報告について紹介する。

表 1 に代表的な II-VI 族化合物半導体の構造と性質を示した。

2. II-VI 族化合物半導体薄膜の電着

1940 年代に Gernes らは光沢めっきを目的として Cd-S や Cu-Cd-S などイオウを含む二元系、三元系の合金めっきについて報告している¹⁰⁾。彼らは例えば CdSO₄、Na₂S₂O₃ および NH₄Cl を含む溶液中から陰極にカドミウムとイオウを析出させた (カソード電着)。しかし析出した皮膜中のイオウ含量は 5 % にすぎず、化学量論比から大きくずれていた。またこの皮膜はくすんだ灰色の多孔質のものであり、つやだしを行うとすぐにはがれるという欠点を持っていたことから光沢めっきという観点からは実用的ではなく余り興味は持たれなかった。しかし 1976 年の Miller らによる電着 CdS 薄膜を用いた湿式太陽電池の報告¹¹⁾が契機となり、電着法による II-VI 半導体薄膜の作製が大きな注目を集めるようになった。II-VI 半導体薄膜の電着法には薄膜を陽極上に析出させるアノード電着と陰極上に析出させるカソード電着がある。以下両法について概説する。

2-1 アノード電着

本法はカドミウムカルコゲナイド、中でも硫化カドミウム (CdS) の電着生成に主として適用されている。カドミウムを陽極として、対応するカルコゲンイオン (X²⁻) を含む溶液で行われ、次式にしたがって電着が

* 北海道大学理学部 (〒060 北海道札幌市北区北10条西8丁目)
Faculty of Science, Hokkaido University (Nishi 8-cho-me, Kita 10-jo, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060)

表1 代表的なⅡ-VI化合物半導体の構造と性質

性 質 \ 化合物	Zn S	Zn Se	Zn Te	Cd S	Cd Se	Cd Te
結 晶 構 造	閃亜鉛鉱 ウルツ鉱	閃亜鉛鉱	ウルツ鉱	閃亜鉛鉱 ウルツ鉱	閃亜鉛鉱 ウルツ鉱	閃亜鉛鉱
密 度 /g・cm ⁻³	4.10 (閃) 4.06 (ウ)	5.42	5.54	4.82 (閃) 4.9 (ウ)	5.81 (閃)	6.20
融 点/℃	1020(転移) 1185(昇華)	>1100	1238.5	980(昇華)(閃) 780(ウ)	>1350 (閃)	1041
E _g (300K) /eV (吸収端/nm)	3.6 (340)	2.6 (475)	2.26 (540)	2.41 (520)	1.67 (740)	1.44 (850)
移動度(300K) /cm ² ・V ⁻¹ ・s ⁻¹	電子	140	530	340	650	1050
	正孔	5	28	110	—	80
一般的な電導型	n	n	p	n	n	n, p

進行する。

CdSのアノード電着薄膜生成機構について Miller ら¹²⁾, Peter¹³⁾および Yeh¹⁴⁾らが詳しい検討を加えている。図1は1 M NaHCO₃ 溶液中でのCd電極のサイクリックボルタモグラムである。点線はNa₂Sを含まない溶液(pH=8.2)中の結果, 実線は0.1 MのNa₂Sを含んだ溶液(pH=9.0)中の結果である。Na₂Sを含まない溶液中で-0.7V (vs. SCE) 付近に見られる大きな酸化ピークはCd(OH)₂の生成によるものである。Na₂Sを含む溶液中ではこのピークは消失し, 代わりに-1.2 V付近に小さな酸化ピークが現れる。またこのピークより正の電位で電流のプラトーがみられ, +0.1 Vより正の電位でアノード電流が急激に増加する。-1.2 V付近のピークに対応する電気量はCdS単分子層の生成に対応しており, Peterはこの領域を単分子領域と呼んでい

る。Peterによってプラトー領域と呼ばれた-1.2 Vから+0.1 Vの電位領域では厚さ約5 nmの, 緻密なCdS薄膜(バリアー薄膜)が成長する。定電流法による検討結果によると, この領域での薄膜の成長速度は図2に示すように薄膜中の電場に依存し, 高電場成長モデルで説明される。+0.1 Vより正の電位領域(Peterによる過不働態領域)ではCdSの成長は急激に加速され, 黄色い電位CdS薄膜が目に見えるようになる。この薄膜は500 nm程度までは均一に成長するがそれ以上の厚さに

図1 Cd電極のサイクリックボルタモグラム(100 mV・s⁻¹)
実線: 1 M NaHCO₃+0.1 M Na₂S溶液(pH=9.0)中
点線: 1 M NaHCO₃溶液(pH=8.2)中

図2 電流密度(測定値)と定電流過渡応答により求めた電場の関係

図3 過不動態領域の種々電位でのCd上でのCdSの成長
 L_f : 膜厚, R : ラフネスファクター

なるとクラックが発生する。この領域では定電流下でCdSの膜厚は過電圧の増加をほとんど伴わずに増加し、薄膜がバリアー型から多孔質構造に変化したことを示唆している。また電位ステップに対する電流の過渡応答は図3に示す通り拡散過程が律速であることを示している。電流の大きさから結晶格子中のイオン拡散の可能性は否定され、また Q と $t^{1/2}$ のプロットの傾きが電位に依存することから溶液内のイオン移動も考えられない。薄膜が多孔質であることから孔内のイオン移動が律速であり、イオン濃度や拡散の境界条件が電位に依存するという機構が考えられている。

CdSe 薄膜のアノード電着法による作製例も報告されている¹⁵⁾。

しかし一般にアノード電着においては薄膜の膜厚および組成(物性)を制御することが困難である。

2-2 カソード電着

現在ではアノード電着の欠点を持たない本法がⅡ-VI半導体薄膜電着法の主流となっている。この場合NiやTiといった金属を基板(陰極)とし、CdあるいはZnイオンとカルコゲンイオン(S, SeあるいはTe)を含む溶液中で両成分を基板上に還元的に共析させてⅡ-VI半導体薄膜を得る。この時カドミウムや亜鉛の析出の速度は一般にカルコゲナイドのそれと大きく異なっており、化学量論比に近い組成の半導体薄膜を得るのにはかなりの困難が伴う。実際前述のGernesらが得たCd-S薄膜の組成比が化学量論比から大きくずれていたのはCdの析出速度が $S_2O_3^{2-}$ の析出速度に比べて非常に大きくカドミウムとイオウが共析できなかったためである。Powerらは $Na_2S_2O_3$ と $CdSO_4$ を含むpH=2.8の硫酸酸性溶液中でPt電極上にCdS薄膜を定電位カソード電

着法で析出させることに成功した¹⁶⁾。彼らがGernesらと同様の電解質溶液を用いてCdSの作製に成功した理由はpHを2.8に下げることにより $S_2O_3^{2-}$ の加水分解を起こし、溶液中にコロイド状のイオンを生成させ電極上で次の反応を行わせたからである。

錯イオンを形成させ Cd^{2+} の活性を下げることににより、還元電位を負にシフトさせ、カドミウムの析出速度を $S_2O_3^{2-}$ の還元速度に近づける試みがMcCannらによって行われている¹⁷⁾。彼らは0.1 M $CdCl_2 \cdot H_2O$, 0.1 M EDTA, 10 mM $Na_2S_2O_3$, 0.2 M NH_3 および 0.2 M NH_4Cl を含む水溶液中でTi基板上にCdS薄膜のカソード電着を行った。ここでCdイオンはEDTA- NH_3 錯体として存在している。

太陽エネルギー変換材料としてはCdS ($E_g=2.41$ eV) よりもZnTe ($E_g=2.26$ eV), CdSe ($E_g=1.67$ eV), CdTe ($E_g=1.44$ eV)の方がより有利である。これら半導体薄膜の電着に最もよく用いられる電解質溶液は $CdSO_4$ - SeO_2 (CdSe)¹⁸⁾, $CdSO_4$ - TeO_2 (CdTe)¹⁹⁾, $ZnSO_4$ - TeO_2 (ZnTe)²⁰⁾を含む酸性溶液である。これらの系の電着機構はかなり詳細に検討されている。

Takahashiらは1 Mの $CdSO_4$ と1 mMの TeO_2 を含むpH=1.4の硫酸酸性溶液中でNi電極上の電流-電位関係を定電位法で測定した(図4)²¹⁾。電位0 V (vs. Ag/AgCl) 付近から負に分極していくと還元電流が徐々に増加し、-0.3 Vから-0.6 Vの範囲で電流はほぼ一定値を示し、電位をさらに負にすると還元電流が急激に増大する。-0.3 Vから-0.6 Vで観測される電流は図4の挿入図に示すように TeO_2 濃度に比例するが Cd^{2+} 濃度には依存せず、また溶液のかくはん速度にも依存することから TeO_2 (pH=1.4では主として $HTeO_2^+$ として存在)の拡散限界電流であることがわかった。-0.65 V付近よりの急激な還元電流の増加はCdの析出によるものである。X線回折によると-0.2 Vより正の電流では

図4 1 M $CdSO_4$ と 1 mM TeO_2 を含む pH=1.4 の硫酸水溶液中でのNi電極の電流-電位関係
 挿入図: -0.35 Vでの電流の TeO_2 濃度依存性

Te のみが、 $-0.25\text{ V} \sim -0.4\text{ V}$ では Te と CdTe が、さらに $-0.4\text{ V} \sim -0.65\text{ V}$ では CdTe のみが電着されている。また Te の含有量は電着電流が負になるにつれて減少している (図 5)²²⁾。これらの結果から CdTe の電着は

にしたがって Te がまず析出し、その上に Cd^{2+} が次式にしたがって CdTe を生成しながら還元されることを示している。

反応(3)の素過程として Danaher らは回転円板電極を用いた検討から次の2段階のプロセスを提案している²³⁾。

ここで反応(6)が素早く起こるため反応(5)と(6)の結果として反応(3)が起こることになる。

CdSe ($\text{CdSO}_4\text{-SeO}_2$ 系) の場合も比較的正の電着電位では遊離の Se が CdSe 薄膜中に含まれるという結果が報告されており、上に述べた CdTe 電着機構とはほぼ同じ機構が提案されている²⁴⁾。

酸性電解質溶液中では TeO_2 や SeO_2 の溶解度が低いためにアルカリ性の電解質溶液中での CdSe²⁵⁾ や CdTe²⁶⁾ の電着も試みられている。

カソード電着の大きな問題点は水素発生が電着反応と平行して起こるために電着薄膜の、ち密性や基板への密着性が悪いということである。Baranski らはジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジェチレングリコール(DEG)といった非水溶媒中での

CdS²⁷⁾ や CdSe²⁸⁾ さらには CdS-CdSe 混晶²⁹⁾ のカソード電着を試みている。

3. 生成薄膜の電気的特性

電着法により作製した半導体薄膜も電導型やトラップ準位のエネルギー³⁰⁾ など基本的には単結晶と同じような電気的特性を示す。しかし電着薄膜の結晶粒径は非常に小さく($\sim 100\text{ \AA}$)、粒界が多数存在する結果キャリアの平均自由行程(移動度)が小さくなる。多数キャリアの平均自由行程の低下は電気抵抗の増加を招き、少数キャリアの平均自由行程の減少は太陽エネルギー変換効率の低下を招く。

Bandyopadhyay らはアノード電着により作製した CdS 薄膜の少数キャリア(電子)の拡散距離が非常に短いということを報告している³¹⁾。

Ⅱ-VI 族化合物半導体の中で CdTe は組成を変化させるだけで p 型 (Te 過剰) あるいは n 型 (Cd 過剰) の電導型を示す唯一の物質であり³²⁾、電着法においては電位を制御することで組成ひいては電気特性を制御できる可能性がある。Takahashi らは電着 CdTe 薄膜について四探針法で求めた比抵抗、熱起電力法で求めた電導型それにインピーダンス法で求めたキャリア密度の電着電位依存性を測定した (図 6)³³⁾。電着電位が -0.4 V (vs. Ag/AgCl) より正で p 型、負で n 型の電導型を示した。この結果は図 5 の薄膜中の Te 含量が電着電位が負にな

図 5 図 4 と同一の溶液中で Ni 基板上に定電位電着により作製した薄膜の Te による X 線回折ピーク強度の電着電位依存性

図 6 図 4 と同一の溶液中で Ti 基板上に定電位電着により作製した薄膜の比抵抗(a)およびキャリア密度(b)の電着電位依存性
なお図中の p, n は電導型を表す

るほど減少するという結果と対応しており電着電位が比較的正であればTe過剰でp型、負であればCd過剰でn型となるものと考えられる。また-0.4V付近で比抵抗は極大、キャリア密度は極小を示している。電着p-CdTe薄膜においては電着電位が負になると比抵抗が増加するという結果はLlabresによっても報告されている³⁴⁾。一般に固体の比抵抗、 ρ 、は次式で与えられる³⁵⁾。

$$\rho = \frac{1}{e(\mu_h p + \mu_e n)} \dots\dots\dots (7)$$

ここでeは素電荷、 μ_h および μ_e は各々正孔および電子の移動度、pおよびnは各々正孔および電子の濃度である。p型薄膜 ($p \gg n$)、およびn型薄膜 ($p \ll n$) の比抵抗、 ρ_h と ρ_e 、は各々次のように示される。

$$\rho_h = \frac{1}{e\mu_h p} \dots\dots\dots (8)$$

$$\rho_e = \frac{1}{e\mu_e n} \dots\dots\dots (9)$$

図6の比抵抗およびキャリア濃度の値と式(8)、(9)を用いて μ_h および μ_e を決定することができる。これらの値を表2にまとめて示す。移動度の電着電位依存性はキャリア濃度の電着電位依存性に比べて小さく、比抵抗の電着電位依存性が主としてp、nの電着電位依存性に支配されていることがわかる。p型領域(電着電位>-0.4V)では電着電位が負になるにつれてキャリア(正孔)濃度が減少し、比抵抗が増加する。一方n型領域(電着電位<-0.4V)においては電着電位が負になるにつれてキャリア(電子)濃度が増加し比抵抗が減少する。p型からn型に変化するところ(電着電位-0.4V近傍)ではpもnも非常に小さいために比抵抗が大きくなる。

表2には単結晶に対して報告されている移動度の値³⁶⁾もあわせて示したが先の予想通り電着薄膜につい

表2 電着CdTe薄膜の電気特性

	電着電位/V vs. Ag/AgCl			
	-0.30	-0.35	-0.45	-0.60
伝導型(多数キャリア)	p (正孔)	p (正孔)	n (電子)	n (電子)
比抵抗/ $\Omega \cdot \text{cm}$	0.50	2.5	2.8	0.18
キャリア濃度/ cm^{-3}	6.2×10^{17}	1.0×10^{17}	9.0×10^{16}	2.4×10^{18}
移動度(μ_{eff})/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	20 (80)*	40 (80)*	25 (1050)*	15 (1050)*
$\mu_G/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	27	80	25	15
$L/\text{\AA}$	6.6	20	9.8	5.6

* () 内の値は単結晶中の移動度を示す

て得られた値は単結晶中の値に比べて小さかった。一般に多結晶中のキャリアの有効移動度、 μ_{eff} 、は次式で与えられる³⁷⁾。

$$\frac{1}{\mu_{\text{eff}}} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_I} + \frac{1}{\mu_N} + \frac{1}{\mu_G} \dots\dots\dots (10)$$

ここで μ_L 、 μ_I 、 μ_N および μ_G は各々結晶格子、イオン化した不純物、中性の不純物それに粒界での散乱により支配される移動度である。一方単結晶中のキャリアの移動度 μ_S は

$$\frac{1}{\mu_S} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_I} + \frac{1}{\mu_N} \dots\dots\dots (11)$$

と書ける³⁸⁾。 μ_L 、 μ_I および μ_N が多結晶と単結晶で同一の値をとるとすると μ_{eff} は次式で与えられる。

$$\frac{1}{\mu_{\text{eff}}} = \frac{1}{\mu_S} + \frac{1}{\mu_G} \dots\dots\dots (12)$$

この式と表1のデータを用いて計算した μ_G の値を表2にあわせて示した。一方 μ_G は次式で示すことができる³⁹⁾。

$$\mu_G = \frac{e\tau_G}{m^*} \dots\dots\dots (13)$$

ここで m^* はキャリアの換算質量、 τ_G はキャリアの粒界支配の緩和時間であり次式で与えられる³⁹⁾。

$$\tau_G = \frac{L}{v} \dots\dots\dots (14)$$

ここでLは粒界で支配されるキャリアの平均自由行程であり、またvは次式で示されるキャリアの平均熱速度である⁴⁰⁾。

$$v = [(3kT)/m^*]^{1/2} \dots\dots\dots (15)$$

これらの式を用いるとLは

$$L = \frac{\mu_G}{e} (3m^*kT)^{1/2} \dots\dots\dots (16)$$

で与えられる⁴⁰⁾。 μ_G の値と $T=300\text{K}$ 、 $m_e^*/m=0.14^{41)}$ 、 $m_h^*/m=0.35^{41)}$ を用いて(16)式により求めたLを表2に示した。これらの値は5~20 $\text{\AA}$ と予想通り非常に小さなものであった。

なお電着溶液中に AsCl_3 ⁴²⁾や CuSO_4 ^{19a), 43)}を共存させることによりアクセプターをドーブし、p-CdTeを得る試みもなされている。

4. 熱処理による特性変化

上述のように電着II-VI半導体薄膜の結晶粒径は小さくその結果多数キャリアおよび少数キャリアの平均自由行程は単結晶中の値に比べて短くなる。したがって電着薄膜をそのまま太陽電池に応用しても低効率しか得られない。このため結晶粒径の増大を目的とする電着薄膜の熱処理に関する研究が数多く行われている。熱処理により結晶粒径が増大するのみならず結晶構造、組成さらに電導型が変化(p型とn型が存在するCdTeの場合)

する場合がある。Abramovich らは Ti 基板上にカソード電着法で作製した $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($x = 1, 0.7, 0.2$) 薄膜 (厚さ数 μm) に種々温度で熱処理 (窒素気流下) を加え、結晶構造、結晶粒径および組成の変化を検討した⁴⁴⁾。その結果を表 3 に示す。電着薄膜はすべて閃亜鉛鉱型の構造であるが CdSe および $\text{CdSe}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ 薄膜においては熱処理により CdSe リッチの三元系合金でより安定な相として知られている⁴⁵⁾ ウルツ鉱型に変化している。 CdTe リッチの合金では閃亜鉛鉱型が安定相であり、熱処理による結晶型の変化は見られない。高温での熱処理により CdTe が失われ薄膜中の CdSe 含量が増加していることが表 3 でわかる。また Scherrer の式⁴⁶⁾

$$\bar{d}_B = \frac{K\lambda}{B_d \cos \theta} \dots\dots\dots (17)$$

$\bar{d}_B$: 平均粒径/ $\text{\AA}$, λ : X 線波長/ $\text{\AA}$, θ : ブラッグ角

B_d : 回折線ピークの半値幅/ラジアン,

K: 定数 (≈ 1)

を用いて求められた結晶粒径は電着薄膜の 100 $\text{\AA}$ 程度が熱処理により予想通り大幅に増加している。

Baranski らは DEG-水混合溶液中でカソード電着に

より作製した CdS 薄膜の比抵抗が窒素気流下 200 $^{\circ}\text{C}$ での熱処理により図 7 に示すように大幅に減少することを報告している⁴⁷⁾。しかし電着薄膜のキャリア濃度が決定されていないため、比抵抗の低下が結晶粒径増に伴う移動度の増加によるものか、キャリア濃度の減少によるもの

図 7 0.05 M $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, 0.1 M LiClO_4 および飽和イオウを含む DEG (10部) - 水 (1部) 混合溶液中から Mo ホイル上にカソード電着により作製した CdS 薄膜の比抵抗およびキャリア (電子) 濃度の熱処理 (窒素気流下, 200 $^{\circ}\text{C}$) 時間依存性

表 3 電着 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 薄膜の結晶構造と組成に及ぼす熱処理の効果

	熱 処 理 (N_2)	結 晶 構 造*	結 晶 粒 径 $D_{(110)}$ ($\text{\AA}$)	格 子 定 数 ($\text{\AA}$)	組 成 ($\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$)
(A) 0.03M SeO_2 +0.2M CdSO_4 +1M H_2SO_4	な し	ZB	100	$a = 6.06$	$x = 1$
	200 $^{\circ}\text{C}$	ZB+(W)	180	$a = 6.06$	$x = 1$
				$a = 6.60$	
	300 $^{\circ}\text{C}$	ZB+W	350	$a = 4.30$	$x = 1$
				$a = 7.03$	
	400 $^{\circ}\text{C}$	W	>5000	$a = 4.30$	$x = 1$
				$c = 7.03$	
(B) 0.02M SeO_2 +0.01M TeO_2 +0.2M CdSO_4 +1M H_2SO_4	な し	ZB	65	$a = 6.19$	$x = 0.7$
	200 $^{\circ}\text{C}$	ZB	65	$a = 6.19$	$x = 0.7$
				$a = 6.19$	
	400 $^{\circ}\text{C}$	ZB+(W)	140	$a = 4.39$	$x = 0.7$
				$c = 7.19$	
	500 $^{\circ}\text{C}$	W+(CdO)	240	$a = 4.39$	$x = 0.7$
				$c = 7.20$	
	600 $^{\circ}\text{C}$	W+(TiO $_2$)	390	$a = 4.37$	$x = 0.8$
				$c = 7.12$	
	700 $^{\circ}\text{C}$	W+(TiO $_2$)	>5000	$a = 4.30$	$x = 1$
				$c = 7.02$	
(C) 0.006M SeO_2 +0.024M TeO_2 +0.2M CdSO_4 +1M H_2SO_4	な し	ZB+(Cd)	70	$a = 6.40$	$x = 0.2$
	200 $^{\circ}\text{C}$	ZB+(Cd)	80	$a = 6.37$	$x = 0.25$
	350 $^{\circ}\text{C}$	ZB+(CdO)	130	$a = 6.39$	$x = 0.2$
	500 $^{\circ}\text{C}$	ZB+(CdO)	300	$a = 6.35$	$x = 0.3$
	600 $^{\circ}\text{C}$	ZB+(CdO)	570	$a = 6.35$	$x = 0.3$
	700 $^{\circ}\text{C}$	CdO+TiO $_2$	—	—	—

* ZB は閃亜鉛鉱構造, W はウルツ鉱構造を示す

か断定できないとしている。

CdTe は Te の過不足により p 型あるいは n 型となることから、熱処理により興味深い特性変化が起こる。Takahashi らはカソード電着により作製した CdTe 薄膜について He 気流下で熱処理を行い、組成および物性に及ぼす影響について詳細に検討を加えている⁴⁸⁾。熱処理により予想通り結晶粒径が増加す。さらに 350℃ 以上の熱処理では Te 含量が減少し、Te 過剰の p 型薄膜ではキャリア（正孔）濃度が減少する。さらに熱処理をつづけるとついには n 型 (Te 不足) に変化し、その後キャリア濃度（電子）は増加する。この時比抵抗は一たん増加し、p 型が n 型に変化した後減少する。これは主としてキャリア濃度の変化により説明されるが、キャリアの平均自由行程も p 型電着薄膜の 20 Å（正孔）が 500℃、4 時間での熱処理により 111 Å（電子）に増加している⁴⁹⁾。

Basol らは上の結果とは逆に、カソード電着により作製した n-CdTe 薄膜が 350℃ 3 分といった短い時間の熱処理により p 型に変化すると報告しているが、この場合酸素の存在が重要な役割を果たしているものと考えられている⁴⁹⁾。

5. 太陽電池への応用

最初に述べたように II-VI 族化合物半導体薄膜の電着に関する研究は半導体/溶液界面に形成される障壁を利用する湿式太陽電池への応用を意図した Miller らのアノード電着 CdS 薄膜に関する報告¹¹⁾をきっかけとして活発に行われるようになった。しかし、近年は湿式太陽電池のみならず半導体/金属界面に生じるショットキー障壁や n 型半導体/p 型半導体界面の p/n 障壁を利用する乾式太陽電池への応用についても検討され、かなり高い効率が報告されている。

5-1 湿式太陽電池

湿式太陽電池においては光照射により n 型半導体上でアノード反応が平衡電位より負の電位、また p 型半導体上でカソード反応が平衡電位より正の電位で起こることを利用して太陽エネルギーを電気エネルギーに変換する⁵⁰⁾。電着 II-VI 半導体薄膜を用いた湿式太陽電池では n 型半導体薄膜と S^{2-}/S_x^{2-} 、 Se^{2-}/Se_2^{2-} あるいは Te^{2-}/Te_2^{2-} などのレドックス系を含む溶液との組み合わせが最も良く研究されている。この時光照射により生成した酸化力の強い正孔 (h^+) が次式に従って平衡電位より負の電位で X^{2-} ($X=S, Se$ あるいは Te) を酸化する

対極（陰極）ではほぼ平衡電位に近いところで次式の

図8 0.1 M CdCl₂, 0.5 M HCl および 1 mM SeO₂ を含む水溶液中から 40℃ で Ti 基板上にカソード電着 (-0.465 V vs SCE) により作製し、空気中で熱処理 (430℃ 2 時間) を行った CdSe 薄膜を用いた CdSe/1 M Na₂S-1 M NaOH/CoS 湿式太陽電池の 66 mW・cm⁻² 太陽光照射下の電流-電位曲線

カソード反応が起こり、全体として化学的に何の変化も残さずに電気を取り出せることになる。電着薄膜はそのままでは再結合のため、効率が低い熱処理により特性は大幅に向上する。図8に Houston らの報告した CdSe/1 M Na₂S-1 M NaOH/CoS 系湿式太陽電池の 66 mW・cm⁻² 太陽光照射下での電流-電位関係を示したが、ここで得られた最大変換効率 4.24% は単結晶の値 8.1%⁵²⁾ の約半分である。熱処理の他、エッチング処理²¹⁾や他の表面処理⁵³⁾による特性向上に関する研究も多く行われている。

湿式太陽電池の一般的問題点はその不安定さである⁵⁴⁾。つまり反応(18)に競合して半導体そのもののアノード分解

やカルコゲンの析出

が起こる。前者はもちろん半導体自身の消耗につながり、後者は半導体表面組成の変化を招く。例えば CdSe 電極を S^{2-}/S_x^{2-} 系を含む溶液中で用いた場合表面付近に CdS_xSe_{1-x} の層が成長することが知られている⁵⁵⁾。

5-2 乾式太陽電池

地上に到達する太陽光強度 (AM 1) 下で太陽電池の最高の理論変換効率を与える半導体のエネルギーギャップは 1.5 eV 程度であることが知られており⁵⁶⁾、電着 II-VI 半導体薄膜の乾式太陽電池への応用は、ほとんどの場合 $E_g = 1.44$ eV の CdTe に限られている。

Fulop らは 80℃ でのカソード電着により得た n-CdTe 薄膜 (厚さ 4 μm) を真空中 300℃ で 1 時間熱処理後、金やニッケルを真空蒸着 (厚さ約 100 Å) することによりショットキー障壁を形成した⁵⁷⁾。AM 1 (100 mW/cm²) 照射下で太陽電池特性が測定され最高 8.9% (0.02 cm²) の変換効率が報告されている。また種々の化学的処理が

効率向上に大きな効果があることが指摘されている。なお受光面積の増加は効率の低下 (1 cm^2 では 6.2%) を招く。

Basol は ITO (酸化インジウム-酸化スズ透明電極) 上に CdS (厚さ約 $600 \text{ \AA}$)、さらにその上に n-CdTe ($1.2\text{--}1.5 \mu\text{m}$) をカソード電着した後、 400°C 8~10分空气中で熱処理することにより n-CdTe を p-CdTe に転換し、CdS/p-CdTe ヘテロ接合を形成した⁵⁸⁾。表面酸化物除去後、金を真空蒸着 (厚さ $100 \text{ \AA}$) することにより図 9 挿入図に示すような構造の太陽電池が得られる。Au/CdTe 界面 (ショットキー障壁) ではなく CdS/CdTe 界面 (ヘテロ接合) が光電変換に寄与していることは図 9 に示したスペクトル応答から明らかである。この時最高効率 9.35% (0.02 cm^2) が得られている。この場合も面積の増加は効率の低下を招く (4 cm^2 で 8.1%)。

Bhattacharya らもまた CdS/p-CdTe ヘテロ接合太陽電池を電着法により作製しているが、彼らは電着溶液中に AsCl_3 を共存させることにより p-CdTe 薄膜を得ている⁴³⁾。また CdS 層の形成には電着ではなく真空蒸着あるいは溶液成長法を用いており、約 5% の変換効率を報告している。

6. お わ り に

電着法により作製したⅡ-VI半導体薄膜 (特に CdTe) を用いることにより、単結晶を用いたものとはほぼ匹敵するような高い変換効率を示す太陽電池が構成されている。また電着法によるⅡ-VI族半導体薄膜の生成機構について単純な電着溶液を用いる場合についてかなり明確とな

っており、また生成薄膜の物性と電着条件の関係も確立されつつある。しかし太陽電池特性が測定されているのはいずれも小面積のものであり、電着法利用の本来の利点である大面積太陽電池に関する検討はほとんどなく今後は大面積薄膜の形成や太陽電池特性に関する研究を行わねばならない。特に組成、物性が面方向に様であり、基板との密着性が高く、ち密な大面積薄膜の電着法の確立を図る必要がある。また電着薄膜そのものの特性は悪く熱処理が不可欠であるが、熱処理による組成や物性の変化について今後さらに検討が必要であらう。

文 献

- (a) R. Glang, J.G. Kren and W.J. Patrick ; *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 407 (1963)
- (b) J. Aranda, J.L. Morenza, J. Esteve and J.M. Codina ; *Thin Solid Films*, **120**, 23 (1984)
- F. Wang and D.K. Reinhard ; *J. Appl. Phys.*, **55**, 3702 (1984)
- C.H. Wang, K.Y. Cheng, S.J. Yang and F. C. Hwang ; *J. Appl. Phys.*, **58**, 756 (1985)
- (a) D. Krpan, V. Gotovac and N.B. Urli ; *Electrochim. Acta*, **29**, 1233 (1984)
- (b) H. Minoura, T. Nakamura, Y. Ueno and M. Tsuiki ; *Chem. Lett.*, 913 (1977)
- D. Elwell ; *J. Cryst. Growth*, **52**, 741 (1981)
- D. Elwell and R.S. Feigelson ; *Solar Energy Mater.*, **6**, 123 (1982)
- J.J. Cuomo and R.J. Gambino ; *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 755 (1968)
- R.C. De Mattei, D. Elwell and R.S. Feigelson ; *J. Cryst. Growth*, **43**, 643 (1978)
- G.F. Fulop and R.M. Taylor ; *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 197 (1985)
- (a) D.C. Gernes, G.A. Lorenz and G.H. Montillon ; *Trans. Electrochem. Soc.*, **71**, 177 (1940)
- (b) D.C. Gernes and G.H. Montillon ; *Trans. Electrochem. Soc.*, **81**, 231 (1942)
- B. Miller and A. Heller ; *Nature*, **262**, 680 (1976)
- B. Miller, S. Menezes and A. Heller ; *J. Electroanal. Chem.*, **94**, 85 (1978)
- L.M. Peter ; *Electrochim. Acta*, **23**, 165 (1978)
- (a) L.-S.R. Yeh, R.G. Hudson and A. Damjanovic ; *J. Appl. Electrochem.*, **12**, 153 (1982)
- (b) A. Damjanovic, L.-S.R. Yeh and P.G. Hudson ; *J. Appl. Electrochem.*, **12**, 343 (1982)
- B. Miller, A. Heller, M. Robbins, S. Menezes, K.C. Chang and J. Thomson, Jr. ; *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1019 (1977)
- G.P. Power, D.R. Peggs and A.J. Parker ; *Electrochim. Acta*, **26**, 681 (1981)
- J.F. McCann and M.S. Kazacos ; *J. Electroanal. Chem.*, **119**, 409 (1981)
- (a) G. Hodes, J. Manassen and D. Cahen ; *Nature*, **261**, 403 (1976)
- (b) D. Silva and D. Haneman ; *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1554 (1980)
- (c) K. Colbow, D.J. Harrison and B.L. Funt ; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 547 (1981)
- (a) M.P.R. Panicker, M. Knaster and F.A. Kroger ; *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 566 (1978)

図 9 挿入図に示す構造を持つ太陽電池のスペクトル応答
A : ITO 側から照射した場合
B : Au 側から照射した場合, CdTe の膜厚: $1.4 \mu\text{m}$

- (b) W.J. Danaher and L.E. Lyons ; *Nature*, **271**, 139 (1978)
- (c) K. Uosaki, M. Takahashi and H. Kita ; *Electrochim. Acta*, **29**, 279 (1984)
- (d) W.J. Danaher and L.E. Lyons ; *Aust. J. Chem.*, **36**, 1011 (1981)
- (e) L.E. Lyons, G.C. Morris, D.H. Horton and J.G. Keys ; *J. Electroanal. Chem.*, **168**, 101 (1984)
- 20) H.J. Gerritsen ; *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 136 (1984)
- 21) M. Takahashi, K. Uosaki and H. Kita ; *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2304 (1984)
- 22) M. Takahashi, K. Uosaki and H. Kita ; *J. Appl. Phys.*, **55**, 3879 (1984)
- 23) W.J. Danaher and L.E. Lyons ; *Aust. J. Chem.*, **37**, 689 (1984)
- 24) M. Tomkiewicz, I. Ling and W.S. Parsons ; *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2016 (1982)
- 25) G. Hodes, J. Manassen and S. Neagu ; *Thin Solid Films*, **90**, 433 (1982)
- 26) G.F. Fulop, J.F. Betz, P.V. Meyers and M.E. Doty ; U.S. Pat. 4260427 (1981)
- 27) A.S. Baranski, W.R. Fawcett, A.C. McDonald and R.M. De Nobriga ; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 963 (1981)
- 28) A.S. Baranski and W.R. Fawcett ; *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 766 (1979)
- 29) A.S. Baranski, W.R. Fawcett, K. Gatner and A.C. McDonald ; *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 579 (1983)
- 30) (a) B.M. Basol and O.M. Stafsudd ; *Solid State Electron.*, **24**, 121 (1981)
- (b) B.M. Basol and O.M. Stafsudd ; *Thin Solid Films*, **78**, 217 (1981)
- 31) Bandyopadhyay and S.R. Chandhuri ; *Phys. Stat. Sol.* (a), **84**, 651 (1984)
- 32) 吉川敏治, 横田勝弘, 田村 進, 片山佐一 ; 応用物理, **48**, 1165 (1979)
- 33) (a) 高橋 誠 ; 学位論文, 北海道大学大学院理学研究科 (1986)
- (b) 魚崎浩平, 高橋 誠, 喜多英明 ; アイオニクス, **12**, 15 (1986)
- 34) J. Llabres ; *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 468 (1984)
- 35) 御子柴宣夫 ; 半導体の物理, p. 95 (1982, 培風館)
- 36) 今井哲二, 生駒俊明, 佐藤安夫, 藤本正友 ; 化合物半導体デバイス, p. 100 (1984, 工業調査会)
- 37) 高橋 清 ; 半導体工学, p. 109 (1977, 森北出版)
- 38) J.L. Boone ; *J. Appl. Phys.*, **57**, 1171 (1985)
- 39) R.M. Rose, L.A. Shepard and J. Wulff ; *Electronic Properties*, Chap. 4 (1966, John Wiley & Sons, Inc.)
- 40) J.N. Roy, S. Basu and D.N. Bose ; *J. Appl. Phys.*, **54**, 847 (1983)
- 41) D. De Nobel ; *Philips Res. Reports*, **14**, 361 (1959)
- 42) R.N. Bhattacharya and K. Rajeshwar ; *J. Appl. Phys.*, **58**, 3590 (1985)
- 43) R.N. Bhattacharya, K. Rajeshwar and R.N. Noufi ; *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 732 (1985)
- 44) M. Abramovich, M.J. P. Brasil, F. Decker, J.R. Moro, P. Motisuke, N. Müller and P. Salvador ; *J. Solid State Chem.*, **59**, 1 (1985)
- 45) A.S. Stuckes and G. Farrel ; *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 477 (1964)
- 46) J.R. Anderson ; *Structure of Metallic Catalysts*, p. 365 (1975, Academic Press)
- 47) A.S. Baranski, M.S. Bennett and W.R. Fawcett ; *J. Appl. Phys.*, **54**, 6390 (1983)
- 48) M. Takahashi, K. Uosaki and H. Kita ; *J. Appl. Phys.*, **58**, 4292 (1985)
- 49) B.M. Basol, S.S. Ou and O.M. Stafsudd ; *J. Appl. Phys.*, **58**, 3809 (1985)
- 50) 魚崎浩平 ; 化学, **48**, 385 (1985)
- 51) G.J. Houston, J.F. McCann and D. Hanemann ; *J. Electroanal. Chem.*, **134**, 37 (1982)
- 52) A. Heller, K.C. Chang and B. Miller ; *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 697 (1977)
- 53) M. Takahashi, K. Uosaki and H. Kita ; *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 258 (1986)
- 54) A. Heller ; *Acc. Chem. Res.*, **14**, 154 (1981)
- 55) A. Heller, G.P. Schwartz, R.G. Vadimsky, S. Menezes and B. Miller ; *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1156 (1978)
- 56) A. Rothwarf and K.W. Böer ; *Prog. Solid State Chem.*, **10**, 71 (1975)
- 57) G. Fulop, M. Doty, P. Meyers, J. Betz and C.H. Liu ; *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 327 (1975)
- 58) B.M. Basol ; *J. Appl. Phys.*, **55**, 601 (1984)