

非晶質 $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}\text{-SnO}_2$ ヘテロ構造の光起電力効果*Photovoltaic Effect of Amorphous $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}\text{-SnO}_2$ Heterostructure.松下辰彦¹⁾・鈴木晶雄²⁾

Tatsuhiko MATSUSHITA and Akio SUZUKI

Electrical and optical properties have been measured in $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}$ amorphous thin film of about 1-3 μm thickness.

An energy band model has been proposed for consistent explanations of experimental results. The photovoltage as a function of wavelength was studied with the construction of SnO_2 -amorphous $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}$ thin film-Au. It is recognized that the sample with $x=0.4$ has a maximum value of spectral response and that there is a Schottky type barrier from the polarity of open photovoltage. Moreover, it was found that the system with $x=0.1$ represented a maximum open photovoltage (about 400 mV) after 6 months elapsed and that the conversion efficiency of the sample was calculated to be about $5.0 \times 10^{-2}\%$.

1. 緒 言

近年のエネルギー危機によって無尽蔵で廉価な太陽エネルギーを利用しようという気運が強く起こり、新しい意味で太陽電池が脚光を浴びるようになった。現在実用化されている太陽電池は単結晶シリコンPN接合が主流であるが、低価格化、量産化、大面積化、高効率を目指し種々の試みがなされている。すなわち多結晶リボン状シリコン^{1)~3)}を用い効率が多少低くても低価格で大面積素子を作る試みがなされたり、またショットキー型接合^{4),5)}を用いて効率の上昇を計ると共に製造工程の簡便化からくる低価格を狙ったものがあり、また、これまでシリコン材料で確立されてきたMISの技術を適用し開放電圧を上昇させる試みもなされた。^{6),7)}そして、さらに大面積化に伴う低価格化を目指して非晶質シリコン薄膜をグロー放電法で製作する方式も現れた。⁸⁾しかしこれらを用いた太陽電池は非常に高価であり実用化のレベルには達していない。

しかるに我々は、さらなる低価格化、量産化および大面積化を目指すため、先に、非晶質 $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ 薄膜⁹⁾、 $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ 薄膜¹⁰⁾、 $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ 薄膜¹¹⁾と SnO_2 導電層との界面での光起電力効果に基づいた光起電力素子(太陽電池)を発表した。このうち $\text{In}_{0.2}\text{Se}_{0.8}\text{-SnO}_2$ 構造が最大の効率(約 $10^{-2}\%$)を有することがわかり、また $\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_{0.9}\text{-SnO}_2$ 構造は約650mVの最大開放電圧を有することが認められ、それぞれ一応の成果を得た。

ここでは、さらにSe-based非晶質薄膜と SnO_2 導電層の界面の性質をしらべるべく、元素の周期律表の第V族のうちSbをとりあげ $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}$ 薄膜についてその電氣的・光學的性質をしらべ、ついで $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}\text{-SnO}_2$ 構造での光起電力効果のスペクトルや、開放電圧の約半年間にもわたって観測した経時変化について述べるものである。さらに、この $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}\text{-SnO}_2$ 構造の素子は特に $x=0.4$ のときその光起電力の値は室温で最高値を示し、且つ、広い波長範囲にわたるスペクトルを有することがわかった。(Sb電極の場合、特に優れた経時変化が確認された。)また、ごく最近特に興味を呼んで

*昭和52年12月20日原稿受理

1), 2) 大阪産業大学工学部交通機械工学科

いる価電子制御の観点¹²⁾ から注目すべき実験事実として白熱電球照射時における光起電力の極性が $x=0.4$ の試料では他の試料と反対の極性を示し、ショットキー型の障壁が SnO_2 導電層との界面で形成されることがわかり、熱起電力の極性からもこの事実は確認された。

最後に、いま実験を続行中であるが $\text{Bi}_x\text{Se}_{1-x}-\text{SnO}_2$ 構造についても現在まで得た範囲内でそのデータを付加し $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}-\text{SnO}_2$ 構造のそれと比較対照した。

2. 非晶質 $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}$ 薄膜の電気的性質¹³⁾

Figure 1 に $\text{Sb}-\text{Se}$ 系の結晶相図を示す。¹⁴⁾ 99.999%の Se と Sb 試料を適当な原子比に秤量し、径10φの石英管中に 10^{-5} Torrの真空度にて封入する。 Sb の融点は約 600°C であるので、十分熔融させるため約 800°C で加熱した。均一な組成のバルク試料を得るため石英管を適当な時間間隔で右まわりおよび左まわりに回転させた。約10時間 800°C で加熱し、たえず反転を伴う回転振動を与えた後、この石英管を熔融加熱ゾーンから瞬間的に引き上げ強制空冷法で冷却させた。このようにして円筒形のバルク試料が得られるが、 Sb の原子比で20%すなわち $x=0.2$ の組成まではガラス化が認められたが、このガラス化の範囲は水冷するなどしてより急冷すればさらに拡大するものである。¹⁴⁾

さて、この結晶相図によると Sb_2Se_3 つまり $x=0.4$ の組成が「特異点」であることがわかる。このことは、 Sb は元来主として硫化物である輝安鉱 Sb_2S_3 として産出し、これが Sb の最も重要で且つ唯一の資源であることが知られていることから、¹⁵⁾ 同じく周期律表の第6族元素である Se との化合物 Sb_2Se_3 がやはり安定な形態であるとして十分領けることである。さらに後述するように、この $x=0.4$ の組成では光起電力の極性が反転するなどの現象が観測されるが、これはこの結晶相図の「特異点」と相関があろう。

さて、一般に非晶質薄膜中の電気伝導は2つの部分に分けられる。すなわち、(i) バンド伝導と (ii) ホッピング伝導である。前者は高温において生じ、移動度端を越えて非局在準位へ励起されるキャリアが輸送特性を支配するものである。しかるに後者は移動度端近傍での局在準位へ励起されたキャリアに依るものや禁制帯中の局在準位間での伝導に相当する。従って電気伝導度 σ は

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_h \quad (1)$$

$$\begin{cases} \sigma_i = \text{眞性導電率} \\ \sigma_h = \text{ホッピング導電率} \end{cases}$$

と示すことができ、ここに

$$\sigma_i = \sigma_0 \cdot \exp(\gamma/2k) \cdot \exp(-\Delta E/kT) \quad (2)$$

γ = 温度係数

k = ボルツマン定数

ΔE = 熱的活性化エネルギー

T = 絶対温度

σ_0 = 物質定数

である。そして $\ln \sigma_i$ 対 $1/T$ の直線の勾配が熱的活性化エネルギーを与えるのである。いま

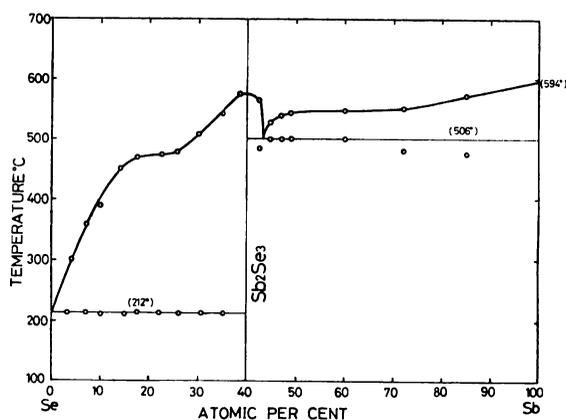


Fig. 1 Phase diagram for $\text{Sb}-\text{Se}$ system.

Fig. 2 に $x=0.05, 0.2, 0.4, 0.5$ の各試料に対する $\ln\sigma$ 対 $1/T$ の関係を示したが、これより上述した電気伝導に関する 2つの process が明瞭に認められる。(これらの値は、スライドガラス基板上に 10^{-5} Torr の真空度で且つ蒸着速度約 $30\text{\AA}/\text{sec}$ にて蒸着した厚さ約 $1\mu\text{m}$ の薄膜上に Au のくし形電極を設けた試料につき測定したものである。測定は液体窒素温度と約 200°C の間で行なった。) 高温部での真性伝導部の勾配より式 (2) に従って ΔE を求め Sb の含有量 (原子比) に対してプロットすると Fig. 3 の如くなる。さらに室温における抵抗率 ρ を Fig. 4 に示したが、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ の組成では、ほぼ $10^9(\Omega\text{-cm})$ の値であり、 $x=0.4$ では $10^7(\Omega\text{-cm})$ 、 $x=0.5$ では $10^5(\Omega\text{-cm})$ の値である。ここでは Fig. 3 と Fig. 4 よりは、Fig. 1 で述べた Sb_2Se_3 の「特異点」の特徴はあまり顕著には現れていないことがわかる。従って後述する光学的性質とは違って電気的性質には、とくに「特異点」の特徴は現出していないことがわかる。

ここで Fig. 2 の低温部をみるとほぼ -50°C 以下の温度で高温部での直線関係から著しくはずれており式 (1) に示したホッピング伝導 σ_h に依るかも知れないと思われる。このことを確かめるために、Mott の熱励起ホッピング伝導の理論式¹⁶⁾

$$\ln\sigma_h = A - B \cdot T^{-1/4} \quad (3)$$

に従って低温部での導電率を $T^{-1/4}$ に対して

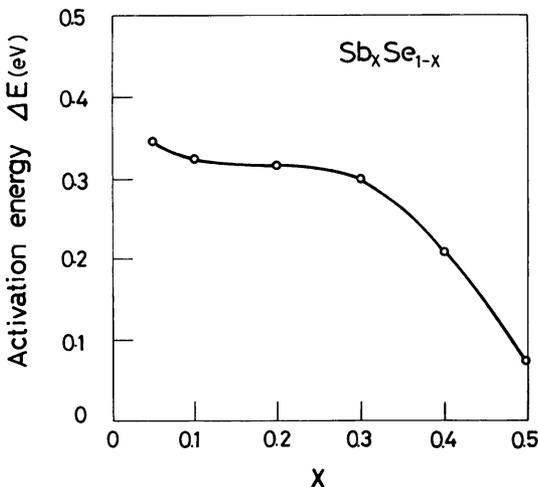


Fig. 3 Thermal activation energy vs Sb composition for $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}$ amorphous thin film.

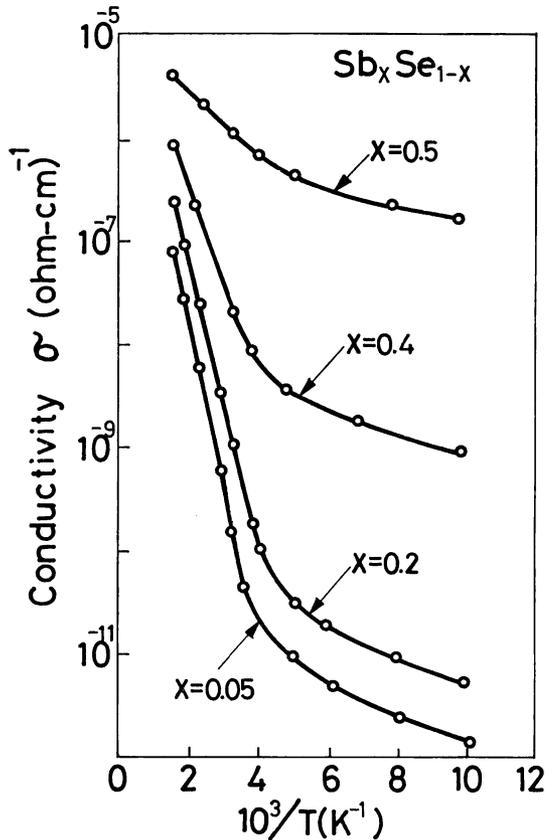


Fig. 2 The inverse temperature dependence of the electrical conductivity for four samples: $\text{Sb}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$, $\text{Sb}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$, $\text{Sb}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ and $\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$.

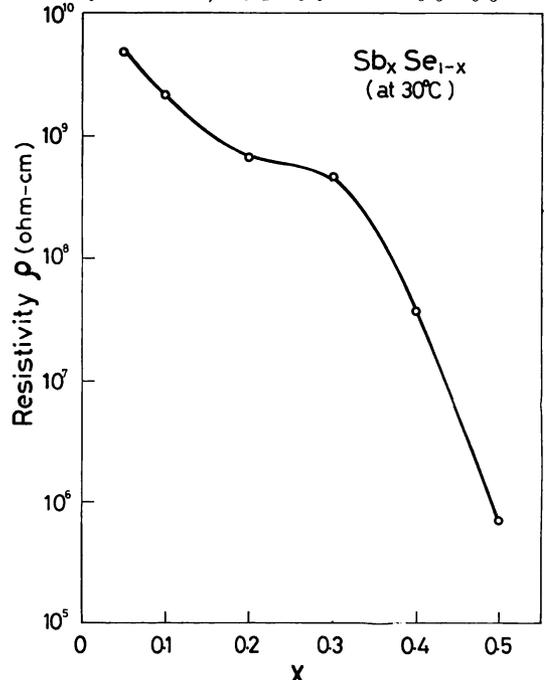


Fig. 4 Resistivity (at 30°C) vs Sb composition for $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}$ amorphous thin film.

プロットするとほぼ直線関係を示し、これより低温部でのホッピング伝導が存在することが定性的に確かめられた。

一般に半導体試料の伝導型は熱起電力法によって決められる。いま Sb_xSe_{1-x} 薄膜試料についてもこの熱起電力法を適用すると Fig. 5 に示すようなゼーベック係数の値が得られる。これより $0 < x \leq 0.3$ の範囲でP型伝導を示すが $x = 0.4$ でN型伝導に反転し $x = 0.5$ でまたP型伝導に戻るといふ非常に特異なふるまいをすることがわかった。Haistyら¹⁴⁾によると、Sb-Se系はその熔融状態 (melts) はN型半導体でありキャリア濃度はSb含有量と共に増加するという結果が得られている。(その熔融状態ではSb含有量が45%で ρ vs $1/T$ の直線関係は消失し始め、60%のSbのときは高温部で金属的ふるまいを示し80%のSbを含むときはすべての温度範囲で金属的であることが知られている。しかるに我々はバルクの melts ではなく薄膜

試料についての伝導型を測定しているのであり、しかも殆んど非晶質半導体はその内部に包含されるVoidや欠陥あるいは長距離秩序を失わせる種々の原因によりP型伝導を示すので、¹⁷⁾ Fig. 5の結果からもこの一般論を $0 < x \leq 0.3$ の範囲では適用してもよいことがわかる。ところが $x = 0.4$ ではN型伝導を示し、しかも大きなゼーベック係数を得ており、これは Fig. 1のSb 40%での特異点と密接な関係があるものと思われる。すなわち、Sb 40%の組成の薄膜は比較的長距離秩序を回復し Sb_2Se_3 の結晶性が部分的に回復されているかも知れないのであるが、この点は今後X線等による測定により確かめる予定である。

3. 非晶質 Sb_xSe_{1-x} 薄膜の光学的性質¹³⁾

非晶質半導体では、吸収係数はその吸収端において裾を引き広がり有する。いま Fig. 6(a)にはN型の、(b)ではP型のエネルギー・バンド図を示す。N型では $E_C - E_B$ が、P型では $E_A - E_V$ が入射光が吸収されたときの長波長端に相当しており、それぞれ光学的エネルギーギャップ E_g^{opt} として定義する。¹⁸⁾ ここに E_{vt} , E_{ct} はそれぞれN型、P型での価電子帯以上、伝導帯以下禁制帯中に裾を引いているバンド幅 (局在準位よりなる帯) であり、 ΔE は前節で求めた活性化エネルギー、 E_g はエネルギー・ギャップ (後述の光導電特性より求まる。) である。しかるに直接にこの E_g^{opt} の値を決定するのは困難であるので、多くの半導体で成立する関係式¹⁶⁾

$$(\alpha h\nu) \propto (h\nu - E_g^{opt}) \quad (4)$$

を用いる。すなわち Sb_xSe_{1-x} 薄膜の透過率を

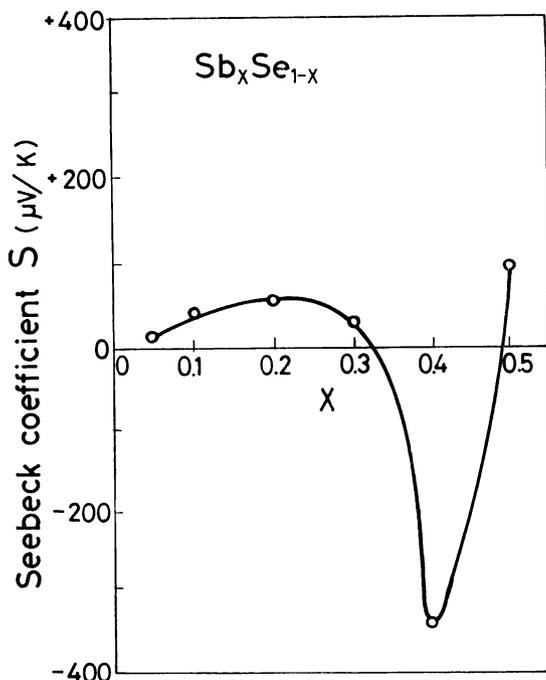


Fig. 5 Thermoelectric power of the Sb_xSe_{1-x} system.

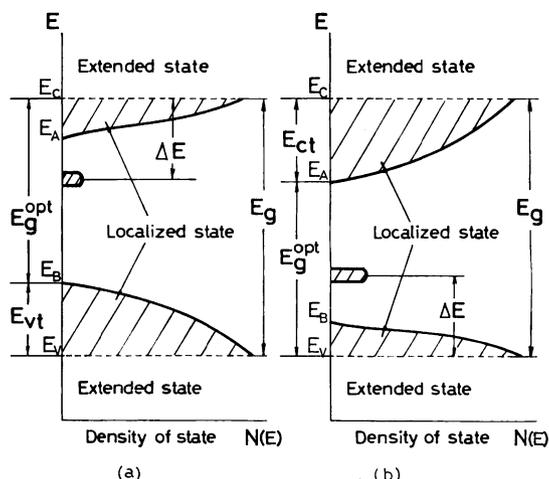


Fig. 6 Schematic energy band model for a consistent explanation of the optical results. (a) n type Sb_xSe_{1-x} (b) P type Sb_xSe_{1-x} .

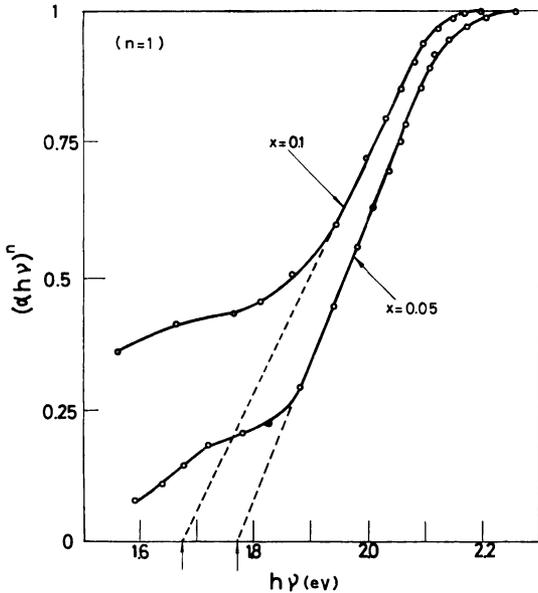


Fig. 7 Curves of absorption vs photon energy in the case of $n = 1$.

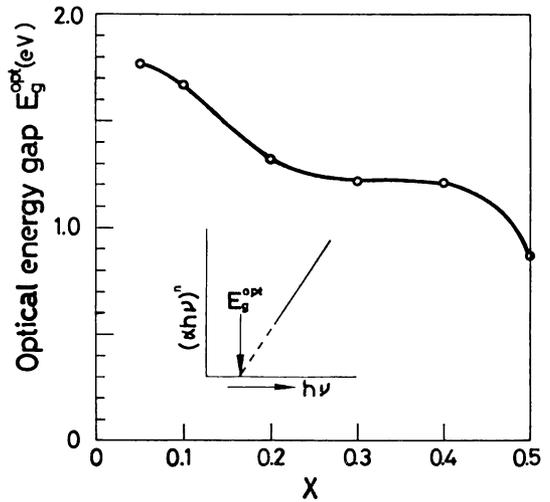


Fig. 8 Optical energy gap vs Sb composition for Sb_xSe_{1-x} amorphous thin film.

測定し I/I_0 vs $h\nu$ 曲線を得る。ただし I, I_0 はそれぞれ透過光強度, 入射光強度であり

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha d) \tag{5}$$

なる関係を満たす。ここに α は吸収係数, d は膜厚である。これより

$$\alpha = (2.303/d) \log\{1/(I/I_0)\} \tag{6}$$

から吸収係数を算出し, $(\alpha h\nu)^n$ vs $h\nu$ が広いエネルギー範囲にわたって直線関係を満たすように種々の n の値を仮定してプロットし, $(\alpha h\nu)^n \rightarrow 0$ に外挿したときの $h\nu$ の値を E_g^{opt} とするのである。いま Fig. 7 に $x = 0.05$ と $x = 0.1$ の試料における $(\alpha h\nu)^n$ vs $h\nu$ の曲線を示す。これより $n = 1$ が最もよく直線関係を満足し且つ E_g^{opt} の値がそれぞれ 1.77eV, 1.67eV と求まることがわかる。勿論 n の値は組成 x により異なり次のような結果を得た。

すなわち

$$\begin{cases} x = 0.05, 0.1 \text{では } n \approx 1 \\ x = 0.2, 0.3 \text{では } n \approx 2/3 \\ x = 0.4, 0.5 \text{では } n \approx 1/2 \end{cases}$$

となった。而して、このようにして求めた E_g^{opt} の値を組成 x に対してプロットすると Fig. 8 に示すようになる。これより、Fig. 4 に示した抵抗率が $x = 0.4$ において $x = 0.3$ の値から著しく減少するのに比べて、この E_g^{opt} の値は $x = 0.3$ も $x = 0.4$ も殆んど変わらず、従って、Fig. 1 に示した $x = 0.4$ での「特異点」はこのような光学的性質に関連することが伺える。

さて、半導体試料に光が入射すると半導体試料中に過剰キャリアが生成される。定常状態での光導電度は N 型, P 型試料ではそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} \Delta\sigma_n &= e\mu_n\Delta n \\ \Delta\sigma_p &= e\mu_p\Delta p \end{aligned} \right\} \tag{5}$$

と表わされる。ただし、 $\Delta n, \Delta p$ は N 型, P 型試料中での光導電に寄与する過剰キャリア密度である。しかるに非晶質半導体では光電流の一部は Fig. 6 で示した移動度端近傍の局在準位を流れ、それ故光電流に寄与する有効キャリア密度は式 (5) で示された $\Delta n, \Delta p$ の一部分に留まる。次に光電

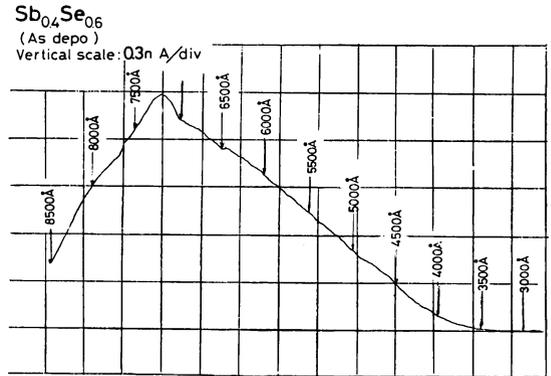
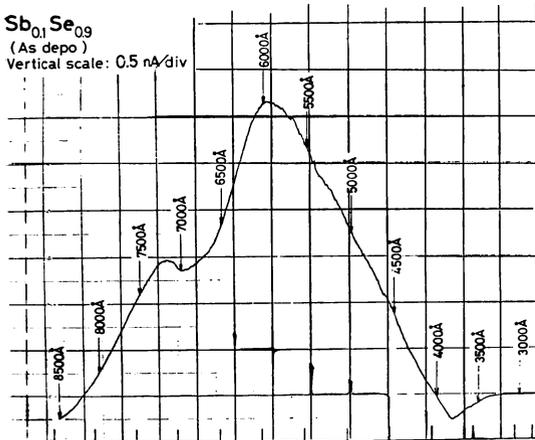


Fig. 9 Spectral response of photocurrent for three samples: $Sb_{0.1}Se_{0.9}$, $Sb_{0.3}Se_{0.7}$ and $Sb_{0.4}Se_{0.6}$.

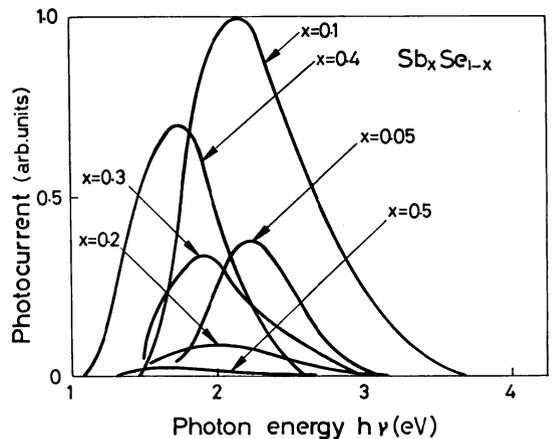
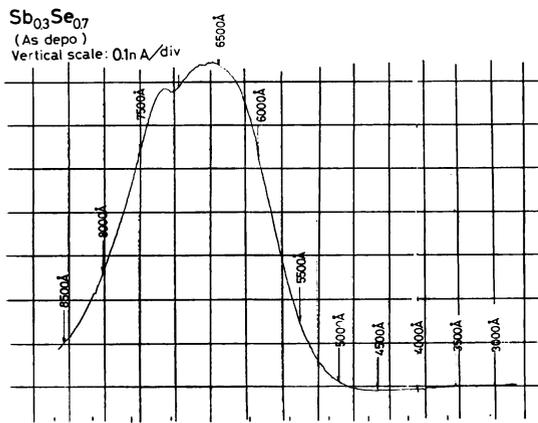


Fig. 10 Normalized photocurrent vs photon energy for Sb_xSe_{1-x} amorphous thin film.

流の増分 ΔI は単位面積当り N 型, P 型でそれぞれ

$$\begin{aligned} \Delta I &= \Delta \sigma_n \cdot F \\ \Delta I &= \Delta \sigma_p \cdot F \end{aligned}$$

(6)

で与えられる。ただし F は電界強度である。このとき光電流の波長依存性を測定して、そのピーク値を与える波長をエネルギーに換算すると、それは Fig. 6 の $E_c - E_v$ の値つまり禁制帯幅 E_g を与えることが知られている。¹⁹⁾

いま Fig. 9 に $x=0.1, 0.3, 0.4$ の組成について光電流対光エネルギーの関係の実測値を示す。これよりピーク値での光エネルギーはそれぞれ 2.10eV, 1.90eV, 1.72eV となり、この値が禁制帯幅 E_g に相当し、且つ x の増加と共に E_g が減少することが明瞭に認められる。次にすべての x の値に対して、規格化した光エネルギー対光電流の関係を Fig. 10 に示す。これより、 $x=0.1$ にて光電流の最大値を与え、また $x=0.4$ にても相当大きい光電流値を与えることがわかる。このことは Fig. 1 の $x=0.4$ での「特異性」をよく表わしているものと言えよう。

さて Fig. 10 での x の値に対する光電流のピーク値の関係を Fig. 11 の E_g vs x の曲線で示す。(この E_g の値は後述の光起電力スペクトルから求めたものより少しずつ小さい。) これより E_g の値は x の増加と共に単調に減少することがわかる。ここで少しく Sb_xSe_{1-x} 薄膜のエネルギー・バンド構造に触れる。Fig. 6 には N 型および P 型の系のエネルギー・バンド構造を示している。これは熱起電力の極性、光電流のピーク値を示す光エネルギーの値 (E_g)、光吸収スペクトルからの E_g^{opt} の値等から得られたものである。ただし、価電子帯および伝導帯の tail を

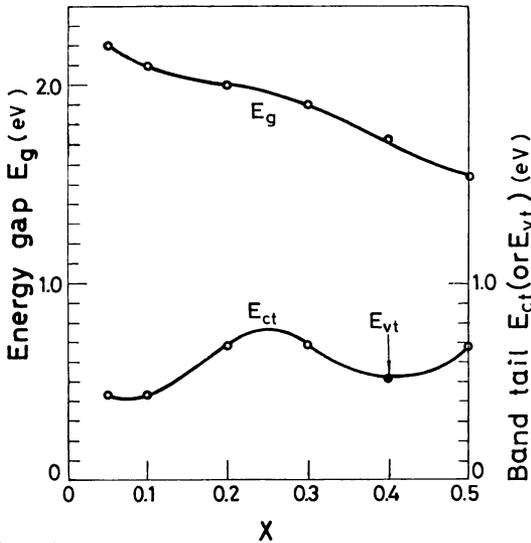


Fig. 11 Energy gap E_g , energy tail below conduction band E_{ct} and energy tail above valence band E_{vt} vs Sb composition for Sb_xSe_{1-x} amorphous thin film.

$$E_{vt}(\text{または } E_{ct}) = E_g - E_g^{opt} \tag{7}$$

とした。従ってN型、P型ではそれぞれ伝導帯下端付近および価電子帯の頂上付近の band tail のエネルギー幅は未知の量として残ることになる。そしてこの E_{vt} 、 E_{ct} の値を同じく Fig. 11 に示した。これより E_{ct} の値は $x=0.2, 0.3$ の付近で増え、エネルギー・ギャップ中に裾を引いた局在準位の帯の幅が増すことがわかるが、 $x=0.4$ では(例え E_{vt} となっても) その値は少しく減少し、それだけ「規則性」が増し、アモルファス状態の秩序度がやや回復していることを示している。さらに Fig.3 の ΔE と E_g の値を比較するとき $\Delta E \approx E_g/2$ となることに留意すべきである。

以上、熱起電力の値 S 、室温での抵抗率 ρ 、 ΔE 、 E_g^{opt} 、 E_{ct} 、 E_{vt} 等を X の各値につき示し Table 1 にまとめた。

次に暗電流の影響を考慮するため光電流対暗電流の比 I_p/I_0 を Sb の含有量に対してプロットすると Fig.12 に示すようになる。この場合 I_p の値は光電流のピーク値を与える波長での光電流とした。また同図には In_xSe_{1-x} 、 Ge_xSe_{1-x} 薄膜の I_p/I_0 の値も示したが、¹⁸⁾ これより、 Sb_xSe_{1-x} はこれらの各値よりも 1~2 桁光感度が良いことがわかる。さらに Sb_xSe_{1-x} における I_p/I_0 の値は $x=0.4$ で極大値を示し、これまた Fig. 1 での「特異点」や Fig.11 の $x=0.4$ での E_{vt} の値が極小値を示すこととよく対応しているのがわかる。

Table. 1 The data of thermoelectric power, resistivity, and optical energy gap obtained from the electrical and optical measurements in amorphous Sb_xSe_{1-x} thin films.

| X | S($\mu V/deg$) | ρ ($\Omega\text{-cm}$) | ΔE (eV) | E_g (eV) | E_g^{opt} (eV) | E_{ct} (eV) | E_{vt} (eV) |
|------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------|------------------|---------------|---------------|
| 0.05 | 1471 | 5×10^9 | 0.345 | 2.20 | 1.77 | 0.43 | — |
| 0.1 | 3971 | 2×10^9 | 0.324 | 2.10 | 1.67 | 0.43 | — |
| 0.2 | 4412 | 667×10^9 | 0.318 | 2.00 | 1.32 | 0.68 | — |
| 0.3 | 2353 | 5×10^9 | 0.300 | 1.90 | 1.22 | 0.68 | — |
| 0.4 | 355.88 | 357×10^9 | 0.208 | 1.72 | 1.21 | — | 0.51 |
| 0.5 | 9706 | 667×10^9 | 0.073 | 1.55 | 0.87 | 0.68 | — |

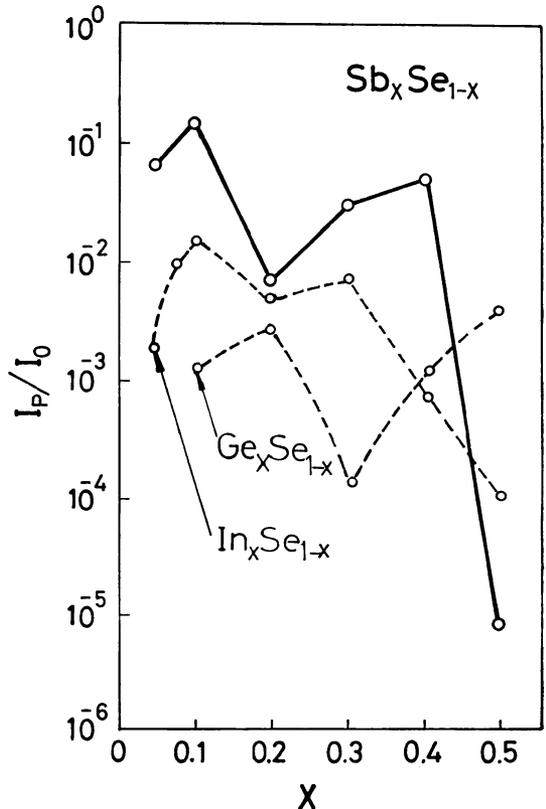


Fig. 12 Ratio of the photocurrent to the dark current as a function of Sb composition.

4. 非晶質 Sb_xSe_{1-x} 薄膜と SnO_2 導電層の界面における光起電力効果

非晶質薄膜を用いた光起電力効果の観測は近年種々なされるようになった。例えば、Wey と Fritzsche²⁰⁾ は $Ge_{16}As_{35}Te_{28}Si_{21}$ なるカルコゲン薄膜を SnO_2 導電層と金属電極ではさんだような構造の素子で光起電力効果を観測し、また Kolomiets ら²¹⁾ は n-Se-p-Sb₂S₃ ヘテロ構造での光応答を確かめた。ここでは我々が非晶質 Sb_xSe_{1-x} 薄膜と SnO_2 導電層の界面に形成されるヘテロ接合での光起電力を組成 x を種々変えて観測した結果を述べる。さて素子の構造は Fig. 13 に示すようなものであり、 Sb_xSe_{1-x} の膜厚は $1 \sim 3 \mu m$ である。そして x の範囲は $0.05 \leq x \leq 0.5$ とした。いまネサ側から Xe ランプを分光器を通して照射し、Fig. 14 に示した方法で光起電力を測定した。チョッパーの周波数は 250 Hz とし照射光の強度はフィルターを用いて調整した。(また電流電圧特性の光照射による変化や変換効率を求めるときは白熱電球を分光器を通さずに光源として用いた。) 以上のような測定法によって、Fig. 15 に示す如き光起電力のスペクトルが得られた。これより Fig. 9 の $x=0.4$ の光電流のスペクトルと比較して光起電力の場合、そのピーク値を与える光エネルギーは少しく短波長側に移行していることが認められよう。いま Fig. 16 には $x=0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ および 0.5 の各試料の as deposition に於ける光起電力のスペクトルを示す。(但し、 $Bi_{0.05}Se_{0.95}$ の場合も同図に示し $Sb_{0.1}Se_{0.9}$ と比較参照した。またこの場合、Fig. 13 に示す如く上部電極は Au

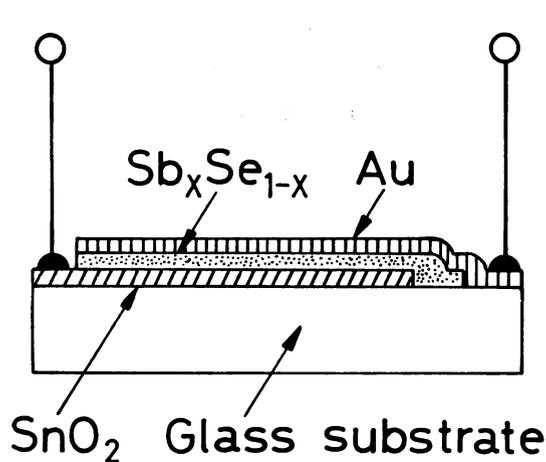


Fig. 13 A schematic structure of the sample.

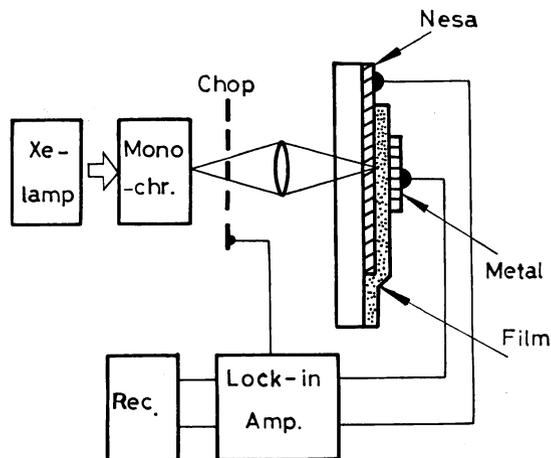


Fig. 14 The method of measurement used to detect the spectral response of the photovoltage.

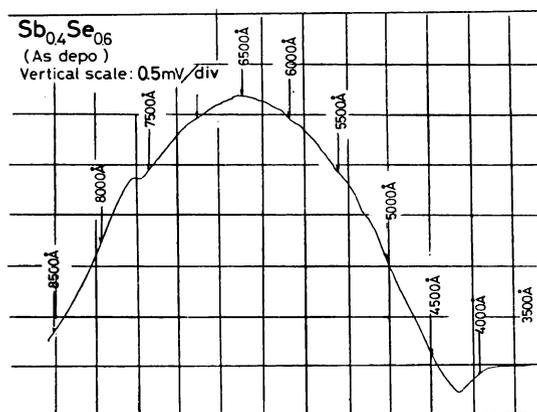


Fig. 15 Spectral response of photovoltage for $SnO_2-Sb_{0.4}Se_{0.6}-Au$ system.

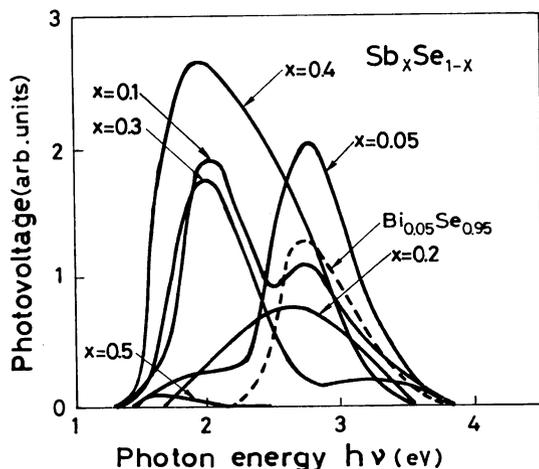


Fig. 16 Spectral response of photovoltage of the amorphous Sb_xSe_{1-x} thin film- SnO_2 system with top electrode Au.

の場合である。)この図から $x=0.4$ の試料の光起電力が最も大きく、且つ $x=0.1$ の試料については2つのピーク値が存在することがわかる。まず $x=0.4$ での最大光起電力を与えることについては、Fig. 5において $x=0.4$ にてゼーベック係数が極大値を与えることや Fig. 11における E_{vt} の減少と対応させて考えることができ、さらにFig. 12の I_p/I_0 の $x=0.4$ での極大値に対応する。しかし、 $x=0.1$ における2つのピーク値が表われる現象についてはさらに詳しい追求が必要になる。そこで我々は $x=0.1$ での光起電力スペクトルを as deposition から約2ヶ月間にわたって観測した。これを、Fig. 17 に示す。まず as deposition の状態での光起電力のスペクトルからは約4500Åの短波長側と約6200Åの長波長側にピークが認められ、長波長側のピーク値が大きいことがわかる。(これはFig. 16に示した。)ところが48時間経過後には既に短波長側のピーク値が大きくなっているのがわかり、7日経過後には完全に短波長側のピーク値が長波長側のそれを圧倒しているのがわかる。さらに24日、38日、64日と経過した時点でのスペクトルを同図に示してあるが、これらの結果から両ピーク値を示す波長の値は殆んど変わらず、且つ短波長側のピーク値は64日経過後は as deposition の場合に比べて約25倍も上昇していることがわかる。

我々は以前に Ge-Se 系にて $\text{SnO}_2\text{-Se-Ge}_{0.5}\text{Se}_{0.5}\text{-Au}$ なる4層構造の素子の光起電力のスペクトルが約4600Åと6200Åに2つのピーク値を有し、しかも短波長側のそれが大きいことを見出し、そしてこの短波長側のピークは $\text{SnO}_2\text{-Se-Au}$ のそれと殆んど同じであることを確認したが、²²⁾ このことからいまのSb-Se系にても、 $\text{SnO}_2\text{-Se-Sb}_{0.1}\text{Se}_{0.9}\text{-Au}$ の4層構造が推測される。しかもこの pure 層は空気中の酸素に触れていると oxidize し(この場合特性劣化と呼んでよい)、ネサとの界面に形成されている増層のもつ整流特性が著しく悪くなるが、今の場合のように $\text{Sb}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$ の層で自然に保

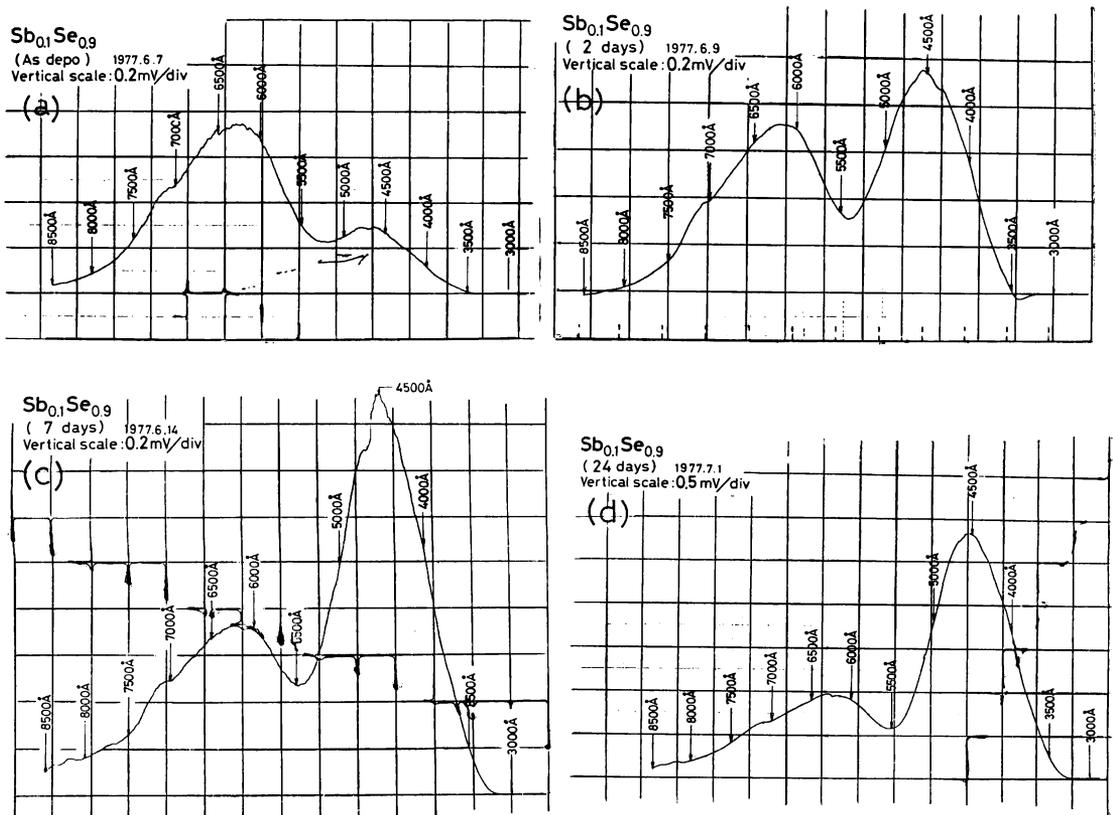


Fig. 17 Spectral curves of photovoltage for $\text{SnO}_2\text{-Sb}_{0.1}\text{Se}_{0.9}\text{-Au}$ system (a) as deposition, (b) after 2 days (c) after 7 days (d) after 24 days (e) after one month (f) after two months elapsed.

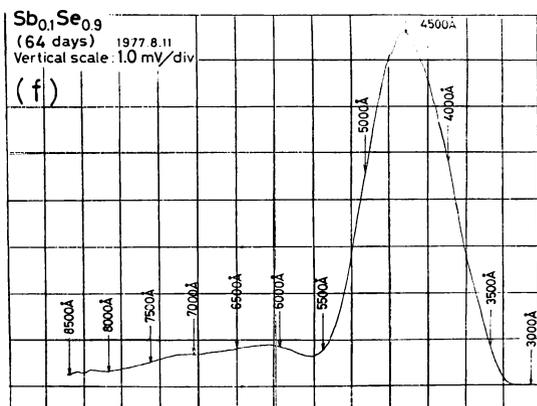
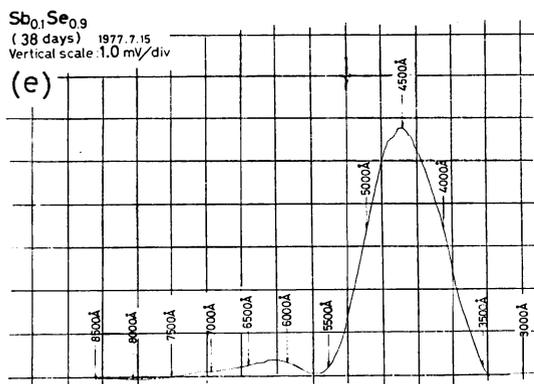


Fig. 17(2)

護されているような状態では堰層のもつ整流特性は保持され、且つ PureSe とネサとの界面での堰層特性¹⁸⁾ (つまり大きな開放起電圧を与えるが素子の直列抵抗が高いこと。)のために開放起電圧が著しく上昇するという経時変化を示すのである。(後述の変換効率のところでも触れている。)

さて、次に光起電力素子の示す電流-電圧特性を測定した。Fig. 5 の熱起電力の極性から、 $x = 0.4$ のときは上部の Au 電極が負の場合つまりネサ側が正のとき順方向であり、他の x の値のときは Au 電極が正つまりネサ側が負のときが順方向であることが予測されるが、観測してみるとはたしてその通りであり、堰層はネサと膜の界面で形成されることがわかった。さらに上部電極として Au の代わりに Sb を用いたときも同様の極性を示したので、更に確認された。このときの電流-電圧特性を Fig. 18 に示す。この図に於て Dark は光を照射しない場合の電流-電圧特性であり、当然何ら開放起電圧は認められないが、Illu. で示した光照射した場合は明らかに開放起電圧 V_0 (-160mv) が認め

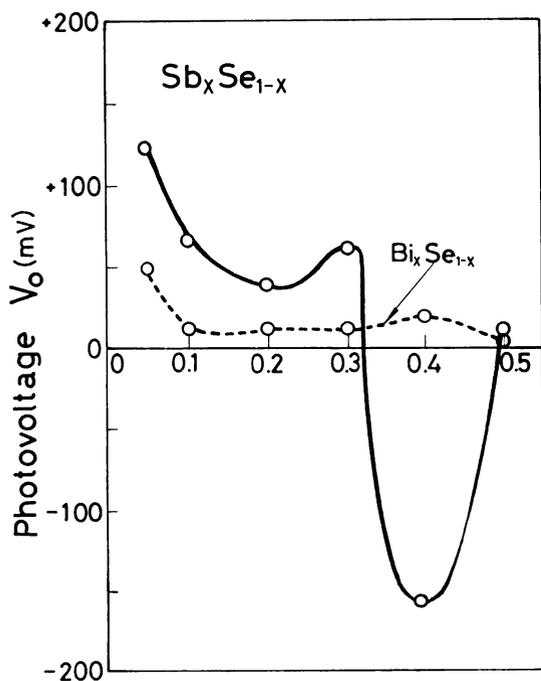


Fig. 19 Relation between the open photovoltage V_0 and the various x values.

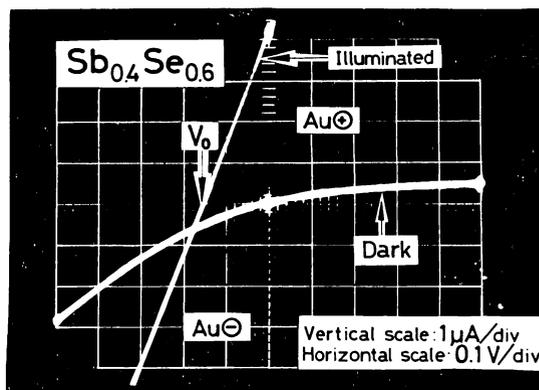


Fig. 18 The current-voltage characteristics of the amorphous $\text{Sb}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ thin film- SnO_2 system with Au electrode.

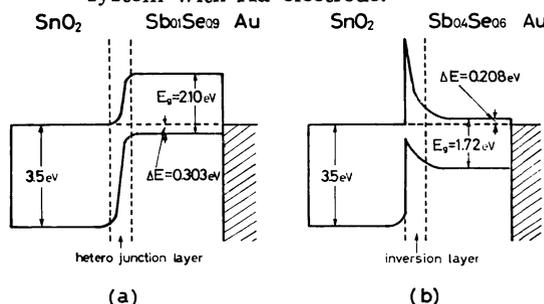


Fig. 20 Proposed band model for consistent explanation of the results. (a) SnO_2 - $\text{Sb}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$ -Au system, (b) SnO_2 - $\text{Sb}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ -Au system.

られる。(但し照射光強度は $50\text{mw}/\text{cm}^2$)このようにして求めた開放起電圧 V_0 の値を各 x に対して示すと Fig. 19 に示すようになる。(これらの値は as deposition の値である。また同図には $\text{Bi}_x\text{Se}_{1-x}$ の場合の V_0 の値も示した。) さて正方向と定義した起電圧は $x = 0.05$ で最高値 $V_0 = +125\text{mv}$ を示し x の増加と共に減少するが、 $x = 0.4$ だけが大きな負の値 $V_0 = -160\text{mV}$ を示すことがある。このような開放起電圧の極性の相違は Fig. 20 に示すようなエネルギーバンド・モデルを考えれば定性的に説明できよう。すなわち、同図 (a) には $x = 0.1$ の試料のエネルギーバンド図を Table. 1 の種々の値を用いて示し、同図 (b) には $x = 0.4$ の場合のそれを示す。これより (b) についてはネサとの界面に反転層が形成されているものと思われる。しかし (a) のヘテロ接合型障壁に対してショットキー型障壁が形成された事を示していよう。

さて、このような白熱電球照射時に誘起される開放起電力 V_0 の経時変化はどのようなものであろうか。いま Fig. 21 に全組成についての約6ヶ月にわたる V_0 の経時変化を示す。これより $x = 0.4$ の Sb 電極の場合が特に優れた特性、つまり約6ヶ月経過後も依然として as deposition での V_0 の値を保ち少しも変化していないことが認められ、ネサとの界面に形成されるショットキー型障壁の整流作用が Sb 電極によりよく保護されていることがわかる。ところが同じ $x = 0.5$ でも Au 電極の場合は Au の拡散により堰層特性を劣化させ、約6ヶ月経過後は、as deposition での値の $1/3$ に減少していることがわかる。(但し図中黒丸で示したのは負の極性の意味であり、また、Sb 電極を用いたのは $x = 0.4$ のみであり他の組成については Sb 電極に関しては議論できない) さらに、Sb 電極の $x = 0.4$ の値を境にして、約5ヶ月経過後大きな V_0 の値を示すのは (Au 電極の場合であるが)

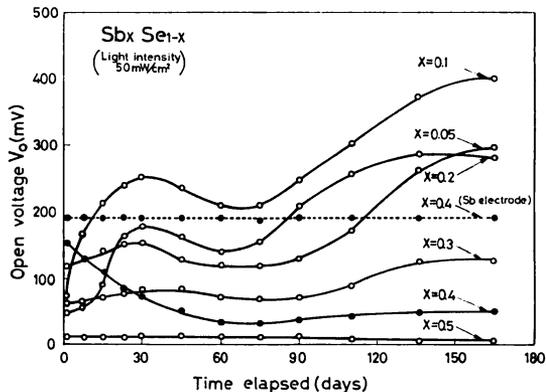


Fig. 21 Variation of the open photovoltage V_0 for 6 months.

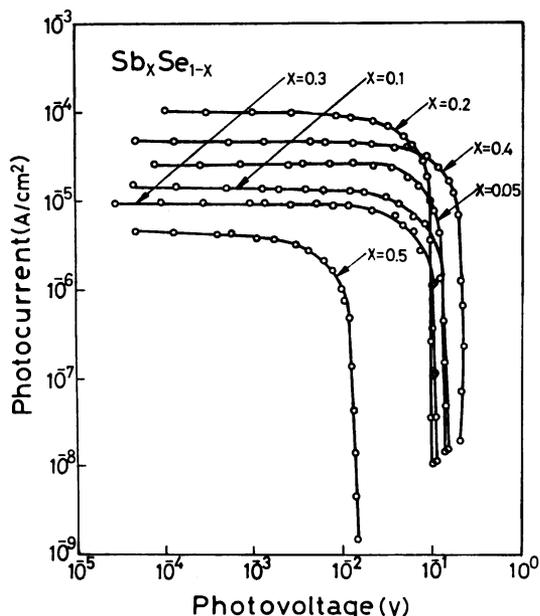


Fig. 22 Relation between the photovoltage and the photocurrent for various x . The illumination intensity of an incandescent lamp source is about $50\text{mw}/\text{cm}^2$

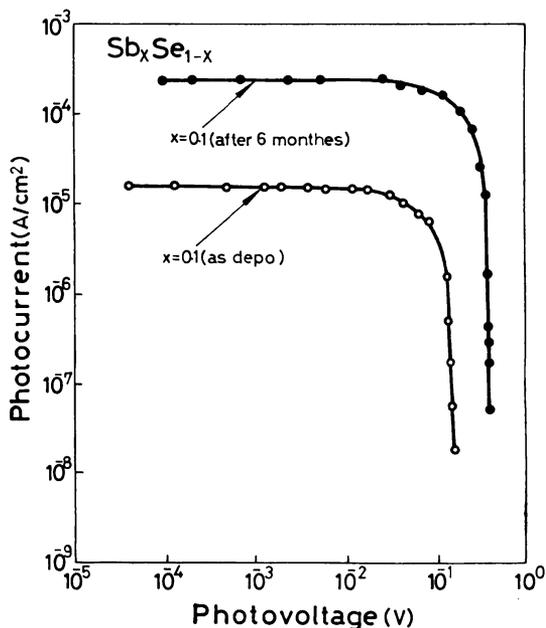


Fig. 23 Relation of photovoltage vs photocurrent for $\text{SnO}_2\text{-Sb}_{0.1}\text{Se}_{0.9}\text{-Au}$ system. (a) as deposition, (b) after 6 months.

$x=0.05, 0.1, 0.2$ までの Se rich の組成であり、 $x=0.3, 0.4, 0.5$ の組成では逆に V_0 の値が減少していることがわかる。このように大きな V_0 の値を示す組成範囲は電氣的性質のところで述べたバルクでのガラス化領域の組成に対応していることがわかる。

しかして、(Au 電極の場合) Se rich の試料の経時変化がむしろ優れた特性を示すことが認められたのである。特に $x=0.1$ に於ては、Fig. 17 の光起電力のスペクトルのときも述べたように、この V_0 の値も as deposition に比べて約 6 ヶ月後には 6~7 倍大きい値を示し V_0 に 400mv を示すことが観測された。(もちろんこの場合は平均値の比較であるから、Fig. 17 の 4500A のピーク値が 2 ヶ月後で 25 倍上昇し、いまの V_0 の値が 6~7 倍であっても矛盾はない。また、この場合の V_0 の値の上昇の理由も Fig. 17 のところで述べたものが適用されよう)

最後に、この光起電力素子の変換効率を求めるため Au 電極の場合の光起電圧とそのとき回路を流れる光電流の関係を求め Fig. 22 に示した。これらは as deposition での値である。(このときの照射光強度は $50\text{mw}/\text{cm}^2$ であった。)これより $x=0.4$ の試料は外部に取り出し得る電力が最も大きくその変換効率は $5.5 \times 10^{-3}\%$ である。(但し Sb 電極にすると $7.2 \times 10^{-3}\%$ になった) この値は Au 電極の場合の $\text{In}_{0.2}\text{Se}_{0.8}-\text{SnO}_2$ 構造でのそれとほぼ同じ値である。¹⁰⁾ また $x=0.1$ の値はそれより少し小さく $6.2 \times 10^{-4}\%$ である。しかるに約 6 ヶ月経過後は、Fig. 23 に示すように変換効率は $5.0 \times 10^{-2}\%$ と著しく上昇し、以前報告した Sb-In_{0.2}Se_{0.8}-SnO₂ 構造でのそれと比較し得る値になることがわかった。²³⁾ さらにこの図よりわかることは光電流値も 1 桁以上増加していることが認められ、従ってネサとの界面に形成されるであろう Pure Se 層は非常に薄いものであることが推測される。つまり堰層特性が改良され V_0 が増加しかつキャリアの発生効率も上昇するのであるが非常に薄いため(トンネル効果が可能な程度の薄さ)抵抗値の増加は殆んどなく、従って電流値の増加は Au の拡散による実効的な Sb_{0.1}Se_{0.9} 膜厚の減少に依るものとして説明できよう。何故なら、もしこの pure Se 層がもう少し厚くなりトンネル効果が考えられない程度になれば Fig. 4 からわかるように抵抗が高くなり電流値は抑制されるからである。

5. 結 言

非晶質薄膜を用いた光起電力素子(太陽電池)を開発するため、Ge-Se系⁹⁾、In-Se系¹⁰⁾、Ga-Se系¹¹⁾に引き続きV族元素をとりあげ、Sb-Se系を検討した。まずその電氣的・光學的性質をしらべ $\text{Sb}_x\text{Se}_{x-1-x}$ 薄膜のエネルギー・バンドモデルを光導電度、光起電力スペクトル、吸収係数熱起電力、導電率等から推察し、次のような結果を得た。

- (1) 導電率の温度依存性から得られる活性化エネルギーは $x > 0.3$ においてやや急に減少する傾向を示す。(Fig. 3)
- (2) それに対応して抵抗率も $x > 0.3$ においてやや急に減少する傾向を示す。(Fig. 4)
- (3) $x = 0.4$ において伝導型がN型を示す。(Fig. 5)
- (4) 移動度ギャップは x の値と共に比較的単調に減少するが band tail は $x = 0.4$ で極小値を示す。(Fig. 11)

次にこのような $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}$ 薄膜と SnO_2 導電層の界面のヘテロ接合(あるいはショットキー接合)における光起電力効果について検討し次のような結果を得た。

- (1) 光起電力スペクトルは as deposition のとき、 $\text{SnO}_2-\text{Sb}_{0.4}\text{Se}_{0.6}-\text{Au}$ 構造の素子が最大のピーク値を示し広い波長範囲をカバーした。(Fig. 16) これは Fig. 12 の I_F/I_0 の $x=0.4$ での極大値および Fig. 5 のゼーベック係数の極大値によく対応する。
- (2) $\text{SnO}_2-\text{Se}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ 構造はショットキー型の障壁であり、特に Sb 電極を用いた場合は約 6 ヶ月後も特性劣化が殆んどなく非常に安定であった。(Fig. 21) 効率は $7.2 \times 10^{-3}\%$ 。
- (3) また $\text{SnO}_2-\text{Sb}_{0.1}\text{Se}_{0.9}-\text{Au}$ 構造の素子の開放起電圧の値は as deposition の値に比べて 6~7 倍上昇し従って変換効率も as deposition に比べて 2 桁向上し $5.0 \times 10^{-2}\%$ となった。(Fig. 23)

今後さらに、電力変換効率の上昇をはかるため VI 族元素 (Te, S) を Se と適当に組み合わせた系および 3 元系 (Ge-Se-Te) などで種々検討する予定である。

謝辞 本研究を遂行するに当たり、本学産業研究所より特別研究費を交付されましたので必要経費の一部に充当させて頂きました。ここに感謝の意を表します。また、種々御検討して戴き適切なる御助言を賜りました大阪府立大学の奥田昌宏氏にも深甚なる謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) J. S. Escher and D. Redfield: Appl. Phys. Letters 25 (1974) 702.
- 2) H. Kressel, P. Robinson et al.,: Appl. Phys. Letters 25 (1974) 197.
- 3) H. Kressel, R. V. D'Aiello and P.H. Pobinson: Appl. Phys. Letters 28 (1976) 157.
- 4) D. R. Lillington and W. G. Townsend: Appl. Phys. Letters 28 (1976) 97.
- 5) W. A. Anderson, A.E. Delahoy and R.A. Milano: Applied Optics 15 (1976) 1621.
- 6) A.H.M. Kipperman and M.H. Omar: Appl. Phys. Letters 28 (1976) 620.
- 7) E.Fabre: Appl. Phys. Letters 29 (1976) 607.
- 8) D.E. Carlson and C.R. Wronski: Appl. Phys. Letters 28 (1976) 671.
- 9) T. Matsushita et al., : Japan. J. appl. Phys. 15 (1976) 849.
- 10) T. Matsushita et al., Japan. J. appl. Phys. 15 (1976) 901.
- 11) T. Matsushita et al., :Japan. J. appl. Phys. 16 (1977) 2057.
- 12) R. Flasck, M. Izu, K. Sapru, T. Anderson, S. R. Ovshinsky and H. Fritzsche: the 7th Intern. Conf. Amorphous and Liquid Semicond. (1977) Edinburgh.
- 13) 鈴木, 松下: 昭和52年秋, 応用物理学会講演15P-B-4.
- 14) R.W. Haisty and H. Krebs: J. Non-cryst. Solids 1 (1969) 399.
- 15) 千谷著「無機化学」(産業図書)P. 771.
- 16) N.F. Mott and E. A. Davis: 'Electronic Process in Non-Crystalline Materials' (Clarendon Press, Oxford, 1971) Chap. 7.
- 17) H.J. Queisser: J. Appl. Phys. 42 (1971) 5567.
- 18) 松下, 鈴木: 大阪産業大学論集 自然科学編 47号(昭51)P. 5.
鈴木, 松下: 大阪産業大学論集 自然科学編 48号(昭51)P. 14
鈴木, 松下: 大阪産業大学論集 自然科学編 52号
- 19) M. Hirose et al.,: Japan. J. appl. Phys. 13 (1974) 40.
- 20) H.Y. Wey and H. Fritzsche: J. Non-cryst. Solids 8-10 (1972) 336.
- 21) B.T. Kolomiets, V.M. Lyubin et al.,: Sov. Phys.-Semicond. 5 (1972) 1339.
- 22) T. Matsushita et al.,: Japan. J. appl. Phys. 15 (1976) 383.