

## 半導体—液体接合型太陽電池の基礎的研究 (第2報)

—n-Si—電解質溶液—Pt系の場合—

梅沢利二\*

松山浩治\*\*

坂口直志\*\*\*

高杉泰行\*\*\*\*

(昭和60年9月30日受理)

### Fundamental Studies on Semiconductor-Liquid Junction Solar Cells (Part 2)

—Electrical Properties of the n-Si-Electrolyte-Pt System (Photoelectric-chemical Cell)—

by Toshiji UMEZAWA, Koji MATSUYAMA, Naoshi SAKAGUCHI  
and Yasuyuki TAKASUGI

The semiconductor-liquid junction solar cells using polycrystalline titanium oxide (n-type semiconductor) were previously reported by the authors. In this paper, the electrical properties of cells using n-Si are described with several different surface treatments.

The initial etching in HF+HNO<sub>3</sub> solution for 20 sec and in HF solution for 60 sec after baking at 1000°C for 2 hr in air to dope boron from the surface of n-Si was the most preferable surface treatment for converting solar energy to electric energy.

It was found that the boron thermally doped n-Si was very effective for surface stabilization, and that boron-doped and paradium-coated n-Si photoelectric-chemical cells had a high solar to electric power conversion efficiency of 4%.

The evaporated Pd film was heat-treated at 400°C for 1 hr under  $2 \times 10^{-5}$  Torr, and this treatment served to prolong the life time of the electrodes.

#### 1. まえがき

1972年に東大生産研の本多・藤島<sup>1)</sup>によって酸化チタン(ルチル形, n形)単結晶と白金とを電極とし、電解質水溶液中でチタンを光照射すると水が水素と酸素に分解することが報告さ

\* 本文の一部は昭和60年度電気関係学会北海道支部連合大会に於て発表した。

\* 北見工大電子工学科

\*\* 現在は日立計測エンジニアリングに勤務

\*\*\* 現在は日立デパイスに勤務

\*\*\*\* 現在は日本電気ホームエレクトロニクスに勤務

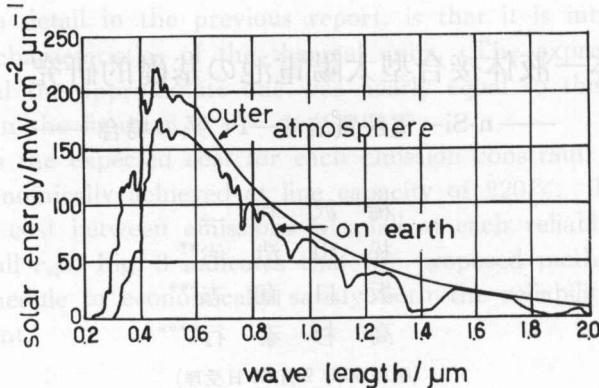


Fig. 1. Solar energy distribution.

れてから、わが国この方面での研究はオイルショックの影響もあって俄かに盛んになってきた。いわゆる湿式太陽電池とも言われるもので、太陽エネルギーを電気エネルギーに変換すると同時に物質変換を行い、水素、酸素またはヨウ素などを分解生産することもできるものである。特に水素が21世紀の石油など化石燃料に代るエネルギー源として注目されるに至って、この研究はますます盛んになってきている。

筆者らは先に多結晶酸化チタン半導体電極を用いた場合についての基礎的実験を行い報告した<sup>2)</sup>。しかし酸化チタンのエネルギーギャップは3.0 eVであるため、Fig. 1の太陽エネルギースペクトル分布のうち紫外線部のエネルギーしか有効に利用できない欠点がある上、エネルギー変換効率が1%以下と小さく、したがって取り出せる電力も小さいという問題があった。最近、酸化チタンに遷移金属をドープして、有効に利用しうる光の波長範囲を拡大することができる程度可能になったが、大きく改善されたとは言い難い。太陽光の波長分布とほぼ同じ吸収スペクトルをもつ半導体はシリコンであるとされている。それ故、筆者らはn形シリコンを用いて湿式太陽電池の基礎的研究を行っており、若干の実験結果を得たので報告する。

## 2. シリコン電極の表面処理および試料作製

シリコンは、そのバンドギャップが室温で1.1 eVであるので、太陽エネルギーの可視光を用いることが可能である(可視光は太陽エネルギーの約40%を占め、紫外部はわずかに4%である)。しかし、チタン酸化物は安定であるが、バンドギャップの小さい半導体は一般に電解液と反応し、腐蝕され、光化学反応を妨げるといわれている。したがって電極の寿命は短い欠点がある。これを妨ぐために種々の表面処理が考えられ、発表されている。それ故、筆者らはn-Siの初期エッチング条件を種々変えてケミカルエッチング(濃HF:濃HNO<sub>3</sub>=1:4のエッティング液を用いた)をし、蒸溜水で洗滌後乾燥し、その後にB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のメタノール飽和液を片面に塗布し、800~1000°Cで1時間ないし2時間大気中でベーキングし、冷却後濃HF溶液(47%)中で時間を変えてエッティングを行い、残りのB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除去した。n-Siの表面にB(ホウ素)をドー

しかし、この部分を p 形シリコンにし p-n 接合を作ることを試みた。この B ドープが n-Si の表面の腐蝕反応を防ぎうるということはすでに報告<sup>3)</sup>されているが、この方法は再現性に問題があり接合形成技術を確立することが必要と考えて、この基礎的実験を行った。また、B ドープの代りに金属膜を蒸着する方法も有効とされているが<sup>3), 4)</sup>、筆者らは B ドープした上に金属膜を蒸着することを試みた。特に Pd (パラジウム) の膜厚の変化の影響および蒸着後の熱処理効果をも検討した。これら一連の実験試料の裏面にはオーミックコンタクトを作るために In-Ga を真空蒸着し、リード線を銀ペーストにより付着した後、全裏面を東芝シリコンゴムで被覆し、電解液と接触するのを遮断した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 光短絡電流の decay 特性

##### (i) 初期エッチングおよび B ドープ後のエッチングの影響

半導体電極の HI 溶液中での安定性に及ぼす表面処理効果を検討しようとするものである。実験に当ってはアクリル板を用いて Fig. 2 (a) のような容器を作り用いた。容器は 2 室に分けられ、両室間には旭硝子製のセレミオン CMV (カチオン透過形) のイオン交換膜を狭んで隔離した。本実験では水素の発生を考慮し特級 HI 液 (濃度 57%) の市販品をそのまま使用した。Fig. 2 (b) の様な電極配置とポテンシオメータ (HOKUTO HA-211) を用いて電圧-電流曲線を調べた。光源としては 500 W のキセノンランプを用いた。この結果を Fig. 3 (A) および (B) に示した。(A) の結果は n-Si 電極をケミカルエッチング液中で 20 秒間エッチングして水洗し乾燥した後、容器中に入れて U-j (電位-電流密度) 曲線を繰返しどうした時の様子を示している。正の電位に対する曲線が次第に右の方へづれて行くのが知られる。これは Si の表面の腐食または酸化のためと考えられる。この試料を 10% の HF 溶液中にて 20 秒間エッチング

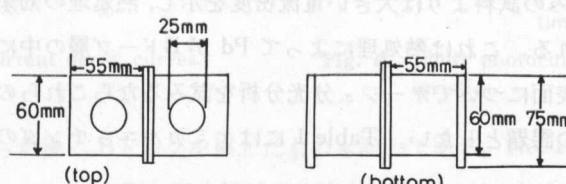


Fig. 2(a). Schema of vessel used for experiment.

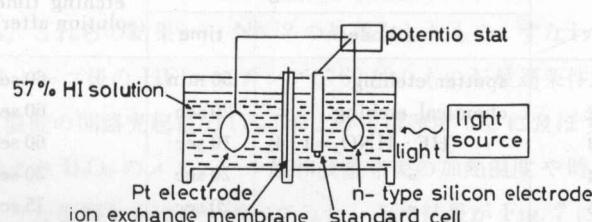


Fig. 2(b). Experimental apparatus for V-I characteristics.

して再度同じ実験を行うと前と同じ値にもどることからも Si の表面の腐蝕か酸化によるものと考えられよう。これに対して (B) 図は (A) の試料と同様ケミカルエッティング 20 秒後、水洗し乾燥後に  $B_2O_3$  のメタノール飽和溶液を塗り、石英管電気炉中で大気圧で  $1000^{\circ}C$  で 1 時間ベーキングし、冷却後余分の  $B_2O_3$  を濃 HF 溶液(47%)中で 60 秒間エッティングし除去した試料についての U-j 曲線で数度繰返しても同一曲線が保たれた。すなわちボロン B が n-Si の表面層を p-Si に変えて p-n 接合ができ安定化の役割りを果していると考えられる。

そこで Table 1 に示したような初期エッティングの後に  $B_2O_3$  のメタノール飽和溶液を塗布し、 $1000^{\circ}C$ 、2 時間のベーキングを行った後に、再び 47% HF 溶液中でエッティングの時間を変えた試料を作り実験を行った。これらの試料を Fig. 4 の 57% HI 溶液中に入れ、半導体電極と白金電極間を電流計を通して短絡し、光照射開始からの時間と短絡電流との関係を調べた。まず比較のため Fig. 5 に示した試料について実験を行った。初期ケミカルエッティング 20 秒の n-Si は約 10 分でほとんど電流は流れなくなった。これは表面に酸化膜ができたためと思われる。同様のケミカルエッティングを行った n-Si に B ドーピングを  $1000^{\circ}C$  で 1 時間行い、その後 60 秒間 47% HF 溶液中でエッティングした試料では、初め 10 分間ぐらいの間に若干電流は減少するが、その後は一定値に落ちつくのが知られた。さらに同様の処理を施した試料の表面に Pd を蒸着し  $2 \times 10^{-5}$  Torr で  $400^{\circ}C$  で 1 時間熱処理したものと熱処理しないものの比較を行った。両者とも B ドープのみの試料よりは大きい電流密度を示し、熱処理の効果は電流の安定化に現われているのが知られる。これは熱処理によって Pd が B ドープ層の中に拡散したためかと考えられる。これらの表面についてオージェ分光分析を試みるならこれらの効果を説明しうると思われる所以、今後の課題としている。Table 1 にはケミカルエッティングの他に比較のためスペ

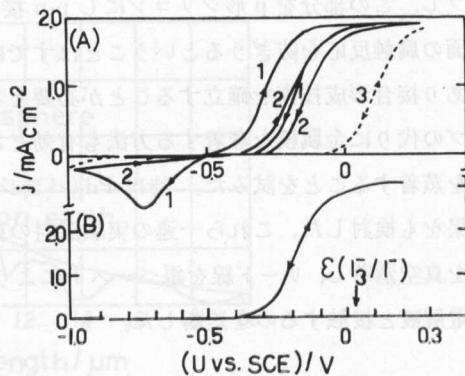


Fig. 3. Current density ( $j$ ) vs. potential ( $U$ ) curves: (A) for an n-Si electrode. (B) for a thermally B-doped  $p^+$ /n-Si electrode.

Table 1. Etching conditions.

electrode	initial etching		etching time in HF solution after B deping
	method	time	
No. 1	sputter etching	50 min	60 sec
No. 2	chemical etching	20 sec	60 sec
No. 3	" (HF : $HNO_3 = 1 : 4$ )	10 sec	60 sec
No. 4	"	20 sec	30 sec
No. 5	"	20 sec	75 sec
No. 6	"	30 sec	60 sec

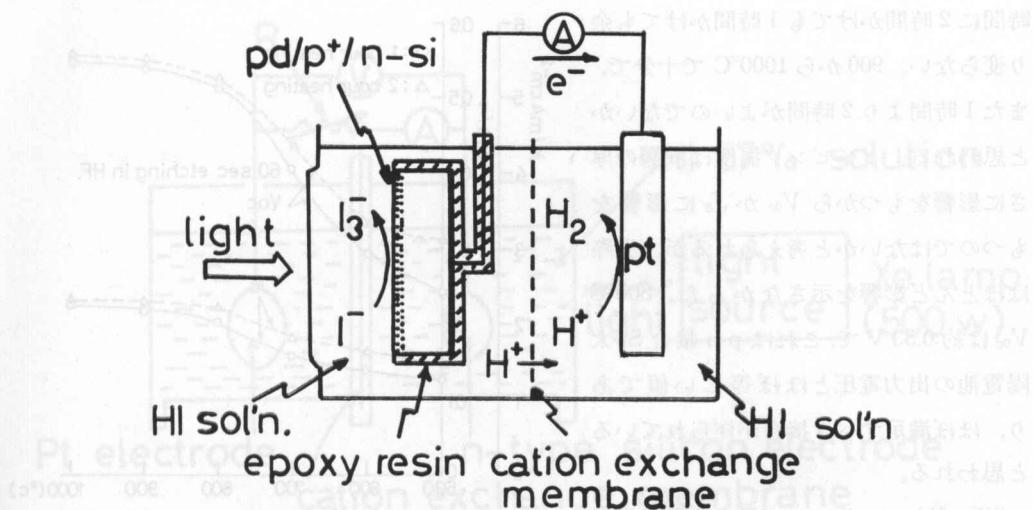


Fig. 4. A PEC cell for the HI photoelectrolysis.

## 3.2 試作電池の電気的出力特性

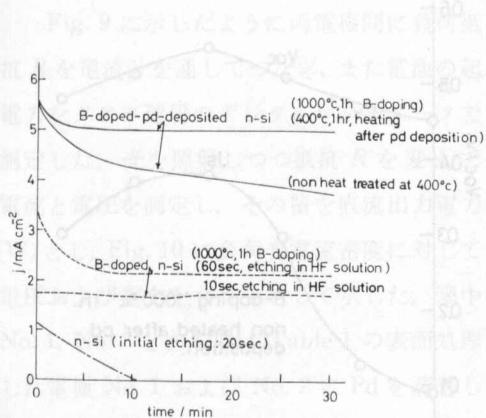


Fig. 5. Photocurrent decay curves.

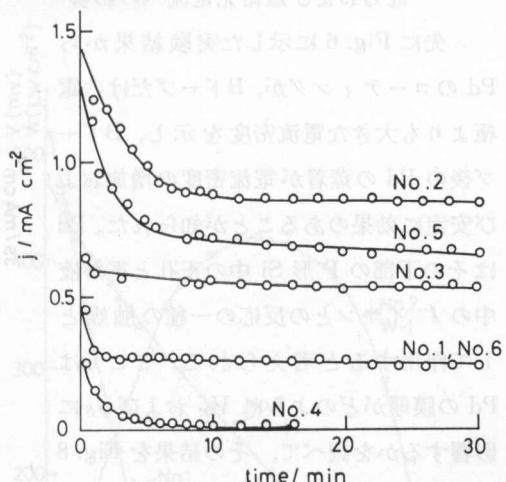


Fig. 6. Short photocurrent vs. time characteristics.

ッタエッチングを行った後に B ドープを施したものも記してある。No. 1 がこの試料であるが、50 分のスパッタエッチングは表面の酸化膜が十分除去できていないため電流密度が小さいものと思われる。Fig. 6 に Table 1 の電極と対応した番号でそれらの電極を用いた電流の decay 曲線が示されている。これらの結果から No. 2 の処理をしたもの、すなわち初期ケミカルエッチングが 20 秒で、B ドープ後の HF エッチングが 60 秒のものが最適条件と思われる。

ii) B ドーピング温度の開路光起電力 ( $V_{oc}$ ) および電流密度 ( $J_s$ ) に及ぼす影響

以上の実験結果より  $B_2O_3$  のメタノール飽和液塗布後の加熱温度や時間の影響が光起電力や電流密度にどのような影響をもつかを調べてみた。その結果が Fig. 7 に示されている。B ドープのために最もよいという温度があるということはできないが、800°C 以上であれば、加熱

時間に2時間かけても1時間かけても余り変わらない。900から1000°Cで十分で、また1時間より2時間がよいのではないかと思われる。ドーピング温度はp層の厚さに影響をもつから $V_{oc}$ か $J_s$ に影響をもつのではないかと考えられるが、実際はほとんど影響を示さなかった。800°C $V_{oc}$ は約0.53Vで、これはp-n接合Si太陽電池の出力電圧とほぼ等しい値であり、ほぼ満足すべき接合が作られていると思われる。

### (iii) Pdコーティング厚さの開路光起

電力および短絡光电流への影響

先にFig. 6に示した実験結果からPdのコーティングが、Bドープだけの電極よりも大きな電流密度を示し、Bドープ後のPdの蒸着が電流密度の増加および安定に効果のあることが知られた。Pdはその下部のP形Si中の正孔と電解液中の $I^-$ イオンとの反応の一種の触媒として作用すると考えられる。ここではPdの膜厚がどのように $V_{oc}$ および $J_s$ に影響するかを調べて、その結果をFig. 8に示した。膜厚の変化はタングステンポートと試料との距離を一定(25cm)とし、ポートへのチャージ量を変えることにより行った。 $V_{oc}$ の値は30mgまで緩やかに上昇し、30mgで最大となり、30mgを越えたら再び若干低下するのが知られた。一方電流密度は30mgまでかなり急に増大し、30mg前後で飽和し、さらに厚くなると再び低下はじめるのが知られた。これは10mgのような薄い膜では抵抗が大きいために電流を抑制し、さらに厚くなると抵抗減少し電流が増大するようになるためと思われる。また厚すぎると光の透過量が減り、またPd膜中をホールがトンネル効果かまたはホッピング伝導で通ると考えられるが、膜厚が厚くなると伝導しづらくなるために電流が減るのであろうと考えられる。

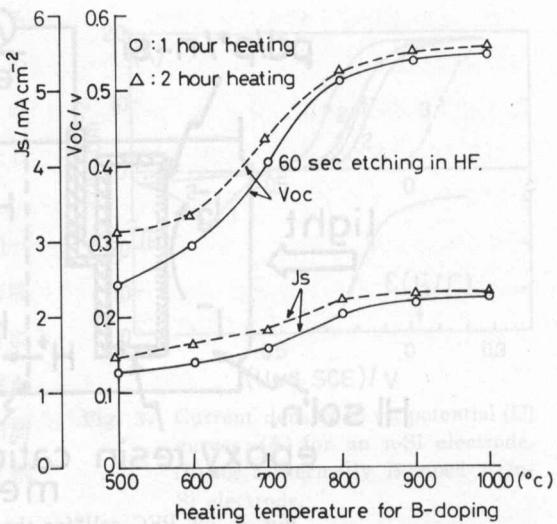


Fig. 7. Open circuit photoelectric voltage and  $J_s$  vs. B-doping temperature curves.

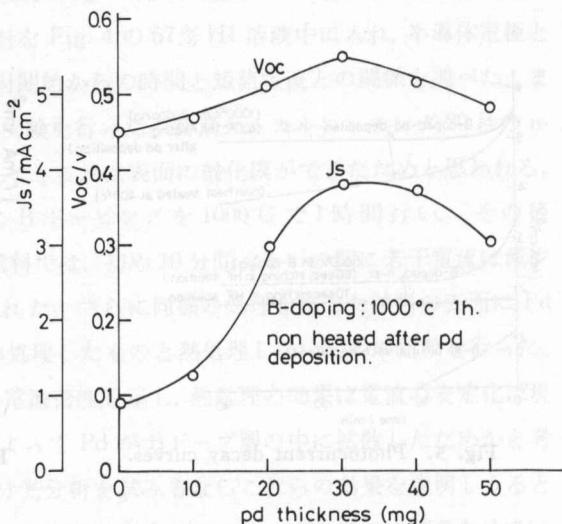


Fig. 8. Short circuit photocurrent density and open circuit photoelectric voltage vs. coated Pd thickness curves.

一方電流密度は30mgまでかなり急に増大し、30mg前後で飽和し、さらに厚くなると再び低下はじめのが知られた。これは10mgのような薄い膜では抵抗が大きいために電流を抑制し、さらに厚くなると抵抗減少し電流が増大するようになるためと思われる。また厚すぎると光の透過量が減り、またPd膜中をホールがトンネル効果かまたはホッピング伝導で通ると考えられるが、膜厚が厚くなると伝導しづらくなるために電流が減るのであろうと考えられる。

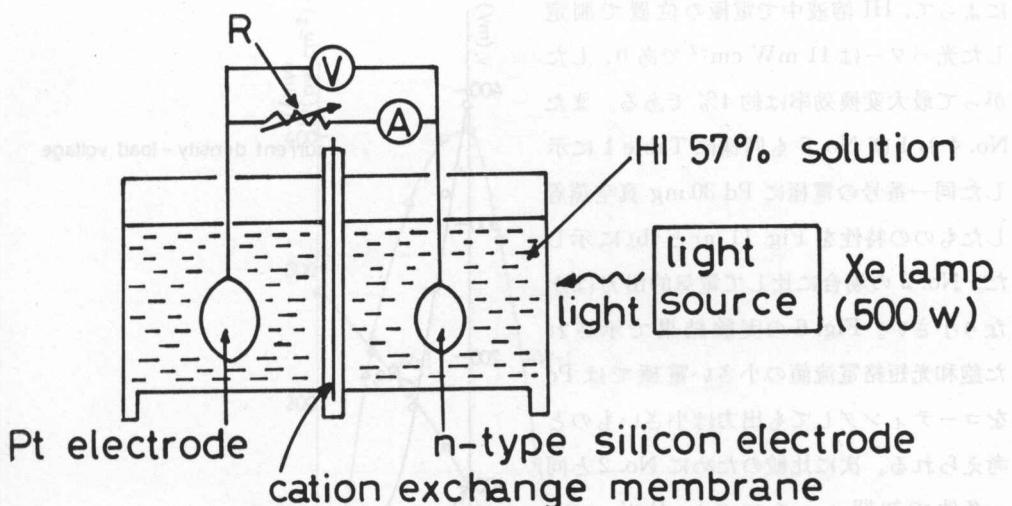


Fig. 9. Schema of photoelectric-chemical cell and light source.

### 3.2 試作電池の電気的出力特性

Fig. 9 に示したように両電極間に負荷抵抗  $R$  を電流計を通してつなぎ、また電池の起電力をタケダ理研のデジタルマルチメータで測定した。光を照射しつつ抵抗  $R$  を変えて電流と電圧を測定し、その積を直流出力電力 (W) とし、Fig. 10 に負荷光电流密度に対して電圧および電力をプロットして示した。図中 No. 1, No. 2 とあるのは Table 1 の表面処理した電極 No. 1 および No. 2 に Pd を蒸着した電極であることを示している。スパッタエッチングしたものとケミカルエッチングしたものに B ドープした後に Pd 30 mg を真空蒸着したものの特性である。No. 1 と No. 2 とで開路電圧は大きな相違は見られないが、No. 1 の方が電流が急激な減少をするが、No. 2 の方はややゆっくりと減少し、短絡電流が約 3 倍大きいことが知られる。これは電池の内部抵抗が No. 1 の方が大きいことを意味している。取り出しうる電力量は  $W-I$  曲線の面積に比例するが、No. 2 の方が約 10 倍である。No. 2 電極による場合、その F.F. は約 0.28 であり、また、安立電気製の ML 96 A 光パワーメータ

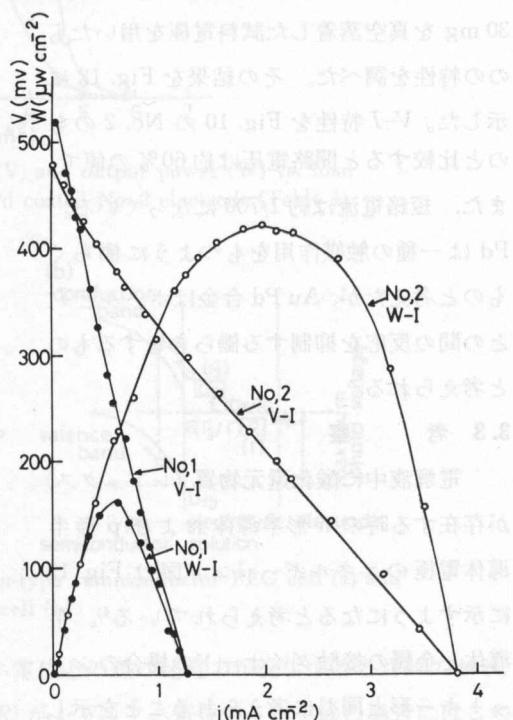


Fig. 10. Load terminal voltage (V) and output power (W) vs. load current density curves for Pd coated No. 1 and No. 2 electrodes (Table 1).

によって、HI 溶液中で電極の位置で測定した光パワーは  $11 \text{ mW cm}^{-2}$  であり、したがって最大変換効率は約 4% である。また No. 4 および No. 5 も同様に Table 1 に示した同一番号の電極に Pd 30 mg 真空蒸着したものとの特性を Fig. 11 (a) と (b) に示した。No. 2 の場合に比して電気的出力はかなり小さい。Fig. 6 の実験結果で示された飽和光短絡電流値の小さい電極では Pd をコーティングしても出力は小さいものと考えられる。次に比較のために No. 2 と同一条件で初期エッチングし、B ドープし HF 中エッチングしたものに AuPd 合金 30 mg を真空蒸着した試料電極を用いたものの特性を調べた。その結果を Fig. 12 に示した。 $V-I$  特性を Fig. 10 の No. 2 のものと比較すると開路電圧は約 60% の値で、また、短絡電流は約 1/700 になっている。Pd は一種の触媒作用をもつように働くものと考えたが、AuPd 合金はホールと  $I^-$  との間の反応を抑制する働きをするものと考えられる。

### 3.3 考 察

電解液中に酸化還元物質（レドックス）が存在する時の n 形半導体および p 形半導体電極のエネルギーーバンド図は Fig. 13 に示すようになると考えられている<sup>4)</sup>。半導体と金属の接触ダイオードの場合のショットキー形と同じに考えられることを示している。光照射されていない熱平衡状態では半導体電極のフェルミ準位とレドックス準位が同一レベルをとるが光照射されると半導体のバンドが全体として持ち上げられ、フラットバンド電位  $U_{fb}$  の方へ上り、

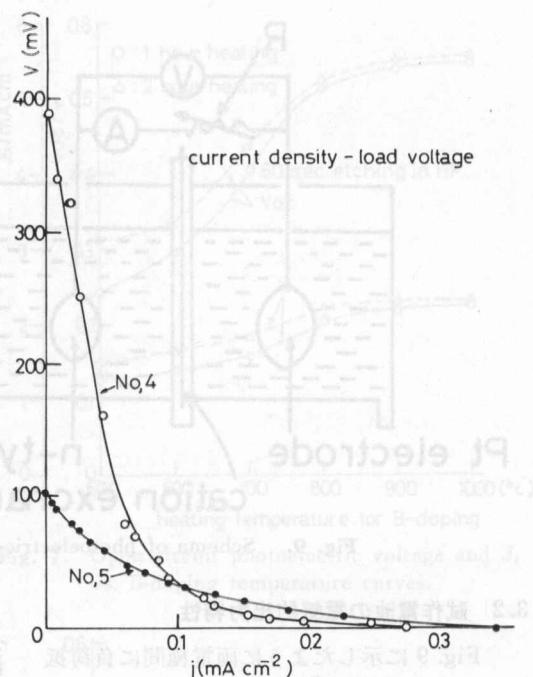


Fig. 11(a). Load terminal voltage ( $V$ ) vs. load current density curves for Pd coated No. 4 and No. 5 electrodes (Table 1).

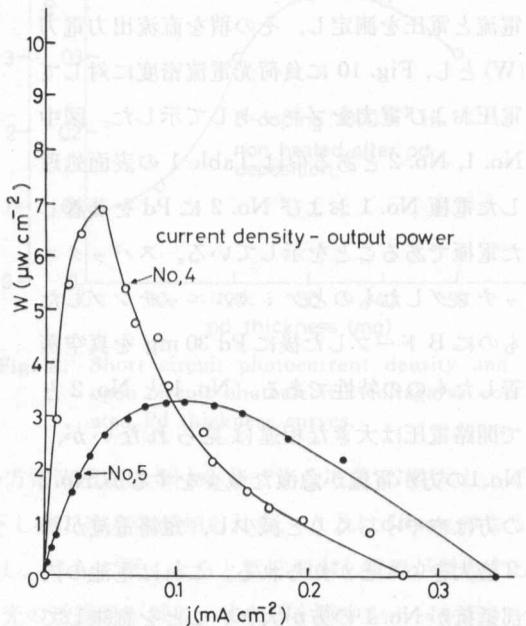


Fig. 11(b). Output power vs. load current density curves, calculated from (a) figure.

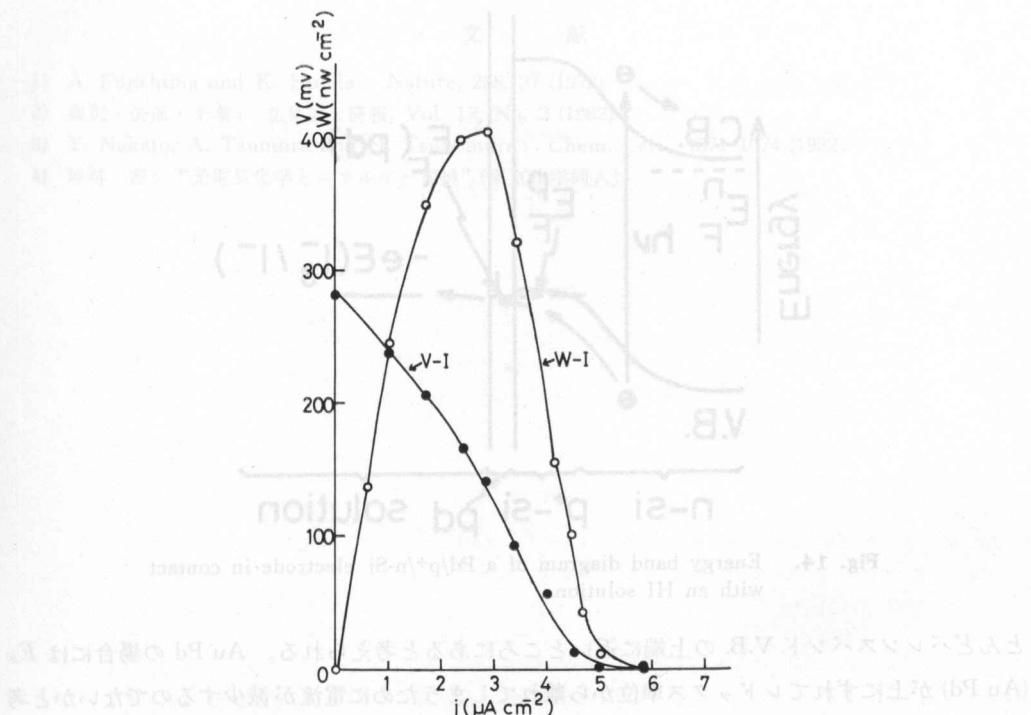


Fig. 12. Load terminal voltage (V) and output power (W) vs. load current curves for AuPd coated No. 2 electrode (Table 1).

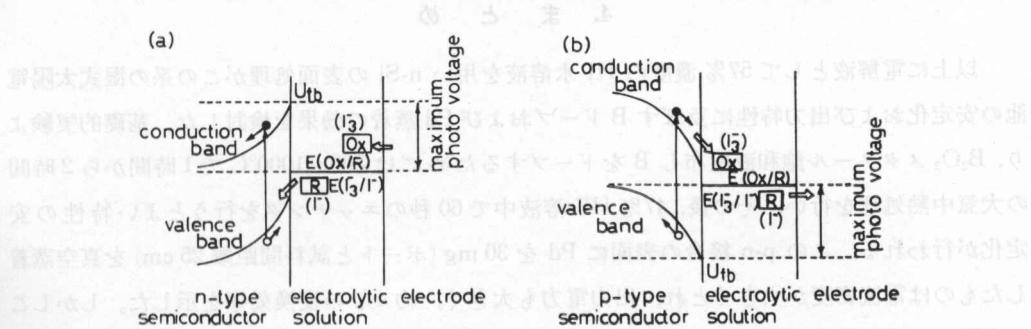


Fig. 13. Energy band diagrams for n-type semiconductor PEC cell (a) and p-type semiconductor PEC cell (b).

光の強さに応じてその位置がきまり、レドックス電位との差の起電力が発生するとされており、最大の光起電力は  $U_{fb}$  である。図中の  $E(OX/R)$  がレドックス電位で、本実験の場合にはこの下に記してあるが  $E(I_3^-/I^-)$  がレドックス電位となる。Fig. 3 (B) 中の  $\varepsilon(I_3^-/I^-)$  がそれで、ほとんど OV である。B ドープして p-n 接合型になっている上、その表面に金属膜が蒸着されているので、この場合のエネルギー・バンド図は Fig. 14 のようになっていると考えられる。p 形 Si 中に落ちこむ正孔が Pd 層を通り抜けて容易にレドックス電位に達し  $I^-$  に電荷を与えることができるようなバンド構造をとることが必要で、したがって p 形 Si のフェルミレベルが、ほ

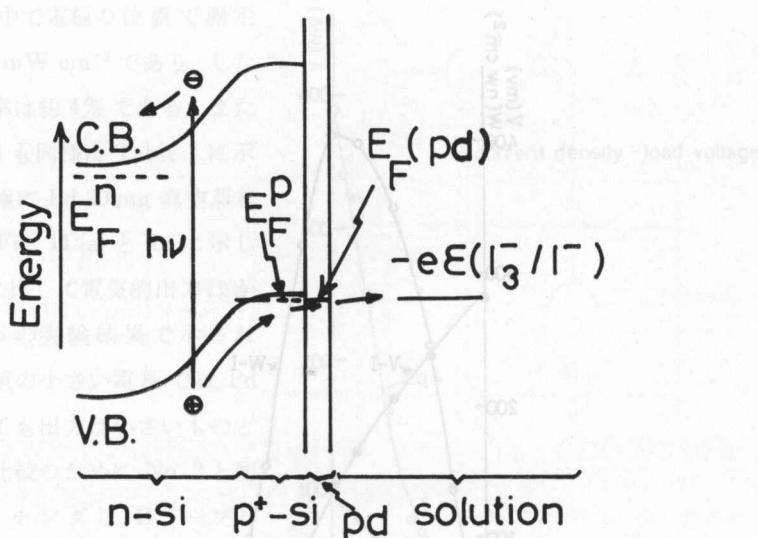


Fig. 14. Energy band diagram of a  $\text{Pd}/\text{p}^+/\text{n-Si}$  electrode in contact with an HI solution.

とんどバレンスバンド V.B. の上端に近いところにあると考えられる。Au Pd の場合には  $E_F$  (Au Pd) が上にずれてレドックス準位から離れてしまうために電流が減少するのではないかと考えられる。

#### 4. まとめ

以上に電解液として 57% 濃度の HI 水溶液を用い n-Si の表面処理がこの系の湿式太陽電池の安定化および出力特性に及ぼす B ドープおよび Pd 蒸着の効果を検討した。基礎的実験より、 $\text{B}_2\text{O}_3$  メタノール飽和液塗布し B をドープするためには 800~1000°C で 1 時間から 2 時間の大気中熱処理を行い、その後、47% HF 溶液中で 60 秒のエッティングを行うとよい特性の安定化が行われる。この p-n 接合の表面に Pd を 30 mg (ボートと試料間距離 25 cm) を真空蒸着したものは電流密度が大きくとれ、出力電力も大きく、約 4% の変換効率を示した。しかしこの実験では HI 溶液が光照射により  $I^-$  が  $I_2^-$  となりさらに錯塩をつくり  $I_3^-$  ができるて茶褐色化するので、0.69 nm より長い波長しか有効に使えなくなり、太陽エネルギーの有効利用の点からはよい電解液とは言い難い。

今後の課題として、これらの電極のオージェ分光分析によるデプスプロファイルをとって検討することにより、この系の動作のより厳密な解析を行うこと、また、B 以外の元素のドープによりよい特性の p-n 接合や表面コーティング用金属を変えるなどして、より変換効率の高い湿式太陽電池を開発したい。

なお、本研究は北海道科学補助費の援助を受けて行われたものである。

## 文 献

- 1) A. Fujishima and K. Honda: Nature, **238**, 37 (1972).
- 2) 梅沢・矢部・千葉: 北見工大研報, Vol. 12, No. 2 (1982).
- 3) Y. Nakato, A. Tsumura and H. Tsubomura: Chem. Lett., 1071-1074 (1982).
- 4) 坪村 宏: “光電気化学とエネルギー変換”(東京化学同人).

by Masahito Umezawa, Tooru KANNO  
and Masayoshi KONAYASHI

Department of Industrial Chemistry, Kyoto Institute of Technology,  
1-46, Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan

(Received September 30, 1985)

## Abstract

Temperature Programmed Reaction (TPR) spectra of solid silver acetate were finely analyzed by using a mass spectrometer connected by a personal computer. The TPR spectra exhibited only two products,  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . The composition and the TPR shape of the two products were sensitively affected by the rate of temperature rise and temperature, in  $\text{O}_2$ ,  $\text{He}$  or  $\text{H}_2$ , indicating the different reaction mechanisms depending on these components.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  was mainly produced in  $\text{H}_2$ , whereas  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_3\text{COOH}$  were mainly produced in  $\text{O}_2$  or  $\text{He}$ . For the formation of  $\text{CO}_2$  four different reaction pathways were presumed, whereas for the formation of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in  $\text{O}_2$ ,  $\text{He}$  and  $\text{H}_2$ , two reaction pathways would be presumed to supply active hydrogen for the hydrogenation of silver acetate. Activation energy to form  $\text{CO}_2$  was estimated to be 332.4 kcal/mol in  $\text{He}$ , which shifted depending on the gas atmosphere.

## Abstract

Acetylene oxidation over silver is a typical complex reaction of triangular type involving the direct formation of  $\text{CO}_2$  from  $\text{C}_2\text{H}_2$  and the consecutive formation of  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  as an intermediate product. The detailed reaction mechanisms and the formation of the two products have not been clarified sufficiently.<sup>1-3</sup> Several surface intermediates have been proposed for the two products and some of them have been identified by using the tracer<sup>4-6</sup> or the spectroscopic technique<sup>7-9</sup>, especially the in-situ infrared spectroscopic technique.<sup>10-12</sup> On the formation of  $\text{CO}_2$ , the adsorbed intermediate is difficult to detect during the reaction because the desorption rate of  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  is fast and the much smaller amount of  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  on the surface leads us to the further difficulty of its detection on the basis of the spectroscopic technique.

In the present study, the formation of  $\text{CO}_2$  on the other hand, several intermediate species have been assumed on silver surface. Force and Bell<sup>13,14</sup> proposed a

Presented at the 10th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Kyoto, April 1985.