

PbS, CdSe 混合差動光起電力セル

山口 勝也*

PbS, CdSe Mixed Differential Photovoltaic Cell

Katuya YAMAGUCHI

Abstract

The differential photovoltaic characteristics of PbS-CdSe mixed vapour deposited layers have been observed experimentally. The photoelectromotiveforce of the mixed layers which two tungsten lamps light simultaneously is obtained as an algebraical sum of each photoelectromotiveforce due to the individual light source.

Equal amounts of PbS and CdSe are mixed and evaporated from a molybdenum boat onto a roughened surface of a frosted glass plate in a vacuum of about 5×10^{-5} mmHg.

After evaporation, the mixed layer is heated at 340°C for about ten minutes in an air atmosphere and then the photoelectromotiveforce of the layer appears.

Comparing the spectral response of mixed layers with that of photovoltaic PbS layers, the sensitivity in a near infrared region is more or less inferior but the sensitivity in the visible region is much superior, the spectral response of mixed layers shows no incident direction dependence.

The decrease in the photoelectromotiveforce of mixed layers due to the lapse of time is seen scarcely, the photovoltaic characteristics of mixed layers are seen to be much more stable than those of PbS photovoltaic layers.

From the data of X ray diffraction, the existence of PbS, CdSe, PbSe and PbSO_4 are found in mixed layers after heat treatment.

The temperature dependence of the photoelectromotiveforce of mixed layers and the value of the activation energy are obtained experimentally, the mechanism of photoelectromotive-force generation is discussed and the model of the layer is proposed.

1. 緒 言

筆者は前報¹⁾において PbS をすりガラスのすり面上に化学沈着して得た試料が入射方向により符号および大きさの変化する光起電力を生ずることを報告したが、新しい型の光起電力セルを開発するため PbS および CdSe の 2 種類の材料を混合してすりガラスのすり面上に真空蒸着することを試みた。得られた混合蒸着セルについてその光電諸特性を測定したのでそれらについて報告する。

2. 製作方法

混合セルの製作過程を適当にくぎりをつけて表現してみると、(1)混合蒸着膜をすりガラスのすり面に生成

させること、(2)加熱処理、(3)膜面保護および電極取り付け、ということになるので以下に順を追って述べることにする。

2.1 混合蒸着膜の生成

用いた試薬は純正化学株式会社製の PbS (粉末) と堺化学工業株式会社製の CdSe (粉末) で、等重量の両者を磁器製乳ばちに入れ同じく磁器製の混合棒でよくかくはんして混ぜあわせ蒸着試料とした、一回の蒸着には約 10mg の蒸着試料を用いた。

蒸着の下地には厚み 1.5mm の窓用すりガラスを 7.5 cm × 2.5 cm の大きさに裁断したものを化学的に洗浄 (重クロム酸カリと濃硫酸の混合液を使用) して用いた。

* 応用物理学教室

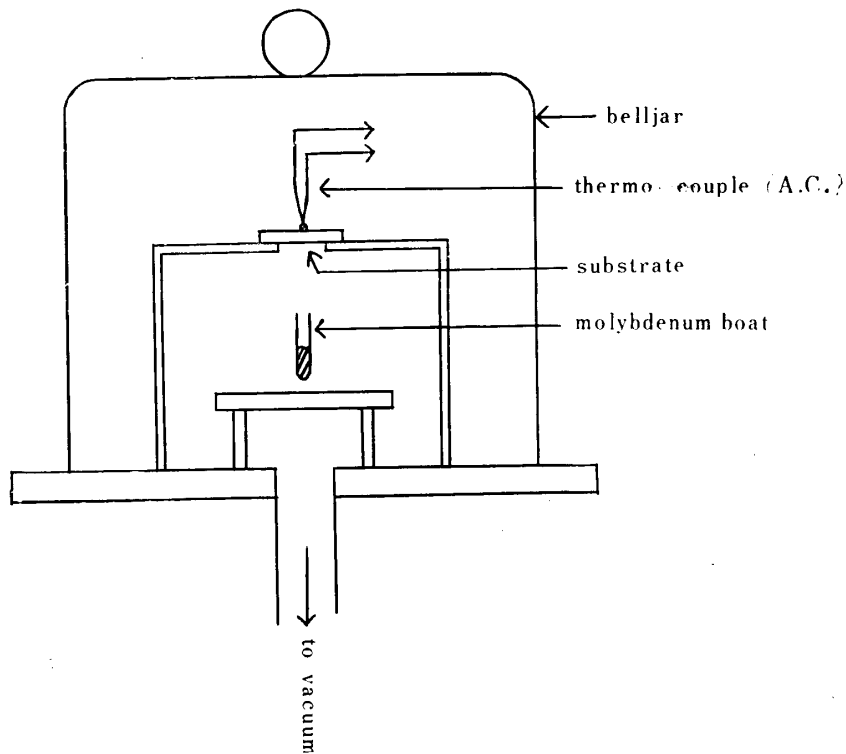
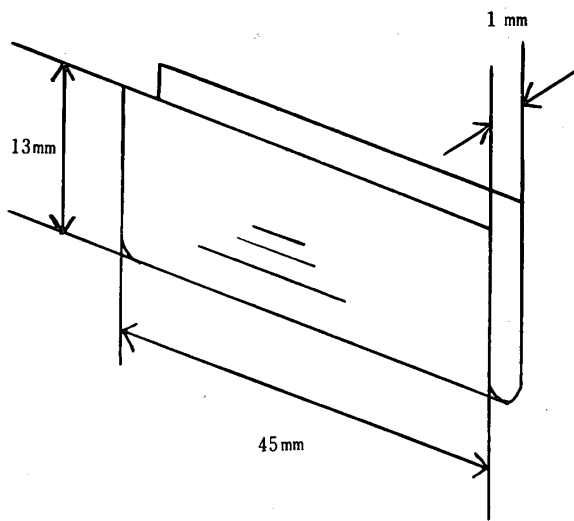


Fig. 1 Vacuum evaporation apparatus



material : molybdenum sheet (0.1 mm thick)

Fig. 2 Evaporation boat

Fig.1 に真空蒸着装置の概要を示す。蒸着試料を蒸発させるにはモリブデンのボートを使用了が、その形状および寸法を Fig. 2 に示す。第2図から知られるごとくボートはその断面が極めて細長いu字型になるように作る。断面がv字型になるように作るとボートに電流を通じて蒸着物質を加熱したとき、蒸着物質がボートの外に飛び出すことが多くてうまく蒸着ができなかつた。また管状のボートでは蒸着終了後ボート

内に堅い塊状物質の残存が得られた。

蒸着に先立ってまず真空度を $5 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ とし、ボートに電流 (A.C. 60cps) を 20~30A 程度流して蒸着試料のガス出しを行なう。この程度の電流ではボートは赤熱しない。ボートに通電するときは蒸着物質から出るガスの排出があまり急激にならないように (ガスの排出が急激すぎると蒸着物質がボートの外に飛散することがある) 電流を徐々に増加させることが肝要である。約15~20分間ガス出しを行なうと真空度はふたたび $5 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ 程度に回復する。真空度が回復したら電流を徐々に増加させてやる。電流が 50A に達するとボートはわずかに暗赤色を帯び蒸着物質の蒸発が開始され同時に真空度は若干低下する。電流を極めて緩慢に増加させ、真空度の瞬間的低下があまり大きくならぬように注意しながら蒸発を続ける。電流は約 60A 程度まで流した。

蒸着終了時の真空度は $5 \sim 7 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ で、ボート電流を 50A にしてから蒸着終了までの所要時間は 7~10分間程度である。

蒸着下地はボートの真上 9 cm のところに支持され、終始加熱も冷却もしていないが、ボートからの輻射熱等により温度上昇が生じ蒸着終了時には $60 \sim 70^\circ \text{C}$ に達した。

蒸着終了後約 30分間はそのまま排気系を動作させ、排気系の動作を停止してから更に 30分経過後にベル・

ジャー内から試料を取り出した。

蒸着を終えた試料は25mm×10mmの大きさに裁断して加熱処理の試料とした。

2.2 加熱処理

100V, 500Wの電熱器の上にアスベスト網を置き、通電して約15分経過しアスベスト面の温度が340°C(室温32°C)となり、一定したら加熱処理試料をアスベスト網上にのせて加熱処理を始め膜の様子を観察すると、初め黒味を帯びた鉛色だった膜は加熱処理の進行にともないまず茶褐色を帯びるようになり、それから多少暗赤色をまじえた濃紺色を示すようになり、更に加熱処理をつづけると膜全体の色が薄れ白味を帯びるようになった。加熱処理を始めてから膜が暗赤色をまじえた濃紺色を示すようになるまで約10分程度を要するものが多かった。膜の示す光起電力の電球テストによる成績(100V, 100Wのタンゲステン電球のバルブ壁を測定試料の両電極部と膜面に垂直で、膜面の中心をふくむ平面内に描かれたところの膜面の中心をその中心とし、半径が両電極部間の半分より1cm長い半円に沿って動かし、照射した場合に示す光起電力の絶対値の中の最大値)は加熱処理以前にはほとんどまったく茶褐色を帯びる頃から光起電力の生起を見るようになり暗赤色をまじえた濃紺色を示す段階で起電力最大となり色が薄れ白味を帯びるようになると起電力は減少を示した。

PbS膜の場合には膜の色が濃紺色を示したときに光起電力最大と

なるものが非常に多かったが混合膜の場合、膜の色が褐色を帯びる段階で起電力が飽和する例も相当数見られ、膜の示す色は光起電力の一応の目安となり得るがPbS膜の場合ほど明確ではない。Fig. 3に加熱処理時間と光起電力の電球テストの成績との関係の測定例を示す。加熱処理後電球テストで0.2V以上の成績を示すものは約50%であった。

2.3 膜面保護および電極取り付け

加熱処理が終了した試料は自然放冷後電極を取り付ける部分を除き、膜面保護のため市販のビニール・セメダイン(セメダイン株式会社製、角品名ビニール用セメダイン)を薄く一様に塗布して約30分間放置し、

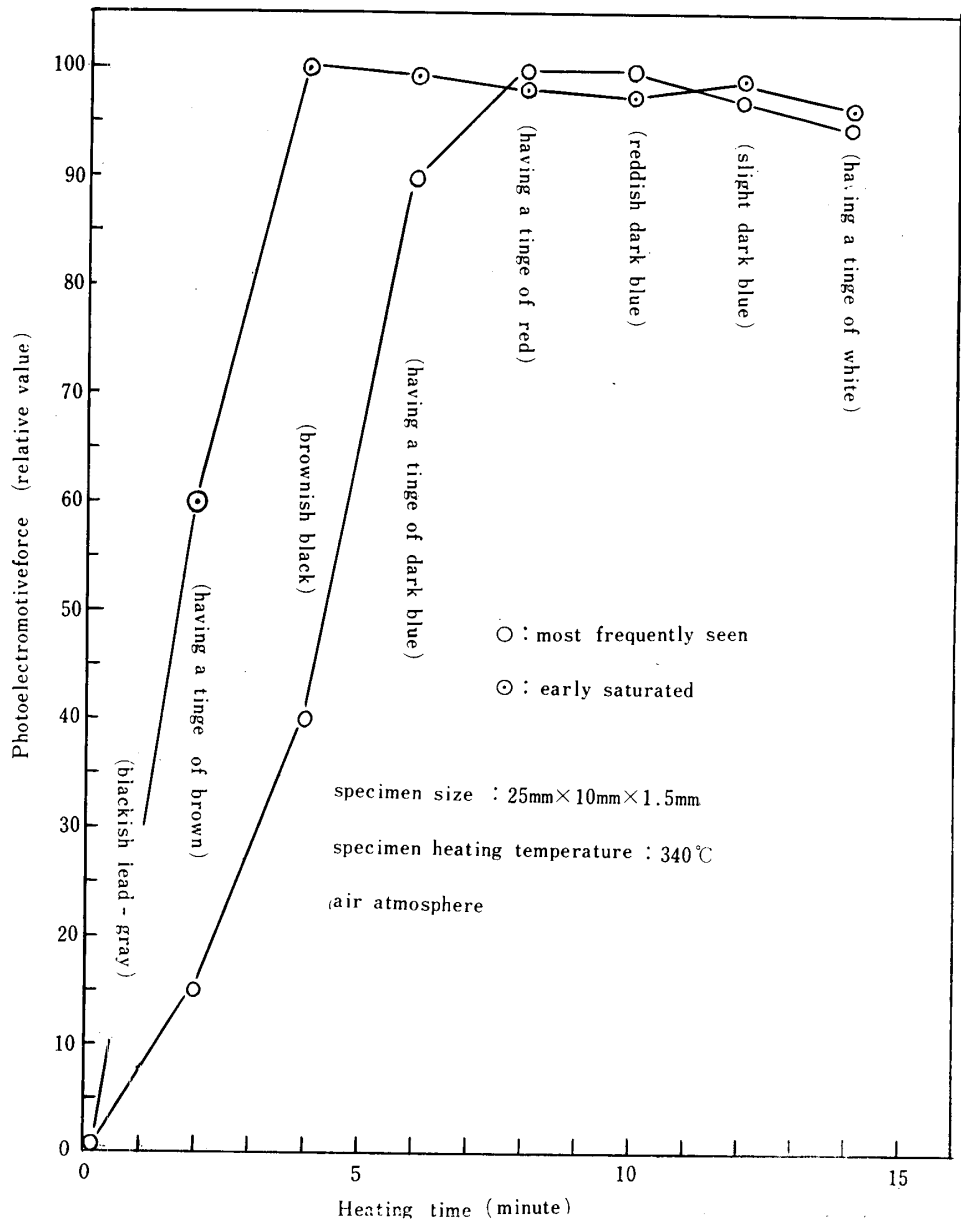


Fig. 3 Variation of photoelectromotiveforce and colour of specimen

固まったらビニール・コードのより線の一本を5 cm ぐらいに切つたものをシルバーペーストで、あらかじめ膜面をアルコールおよびエーテル各50% (v/v) 混液中で清拭しておいた電極取り付け予定部に塗り固めるようにして取り付け、そのまま乾固(約半日~1日)させた。

2.4 保 存

完成したセルは湿気と高温を避けて保存するため、デシケーターに取めて冷暗所に置くのが良い。しかし、後述の経時変化のところでも詳しく述べるが、混合セルの場合PbSセルの場合ほど保存に厳密さを必要としない。

3. 混合蒸着膜の諸性質

つぎに筆者が製作した真空蒸着による PbS, CdSe 混合膜の膜厚およびX線回折データについて述べることにする。

3.1 膜 厚

混合蒸着膜における PbSとCdSe との混合重量比が蒸着試料の混合重量比と等しいと考えて混合蒸着厚を計算した。

PbSの比重は7.59, CdSeの比重は5.81であるから、両者を等重量比で混合したときのPbSの占める体積を V_1 , CdSeのそれを V_2 とすれば

$$7.59V_1 = 5.81V_2 \quad (1)$$

重量比 $n : 1$ で混合したとすれば

$$7.59nV_1 + 5.81V_2 = (nV_1 + V_2)\rho_{n1} \quad (2)$$

ただし ρ_{n1} はPbSとCdSeを重量比 $n : 1$ で混合したものの比重である、(1)式と(2)式から ρ_{n1} を求めると

$$\rho_{n1} = \frac{7.59 \times 5.81}{5.81n + 7.59}(n + 1) \quad (3)$$

を得る。等重量比混合の場合は $n = 1$ であるから

$$\rho_{11} = \frac{2 \times 7.59 \times 5.81}{5.81 + 7.59} = 6.58 \quad (4)$$

を得る。得られた混合蒸着膜の厚みを $d(\mu)$, 直指天秤により測定した膜の重量を $m(\text{mg})$, 膜の面積を, $S(\text{cm}^2)$ とすれば膜厚を示す式として

$$d = \frac{m}{\rho_{n1} \cdot S} \times 10 (\mu) \quad (5)$$

が得られる。

(5)式を用いて得られた混合蒸着膜の厚みは0.5~0.8 μ 程度で、0.6 μ 前後の値を示すものが最も多数であった。

3.2 膜のX線回折

理学電機製X線回折装置ガイガーフレックスを用いて得たPbS, CdSe 混合蒸着膜のX線回折データについて述べる。X線回折の実験条件はCuターゲット, 加速電圧30kvp, 同電流13mA, スケール・ファクタ16, タイム・コンスタント2秒, マルチプライヤー1, スキャン・スピード毎分2°, スリット0.4mmであり, この条件は終始不変である。

Fig. 4 (a)に製作直後の混合蒸着膜のX線回折データを示し, 同図(b)に340°Cで10分間加熱処理した後のデ

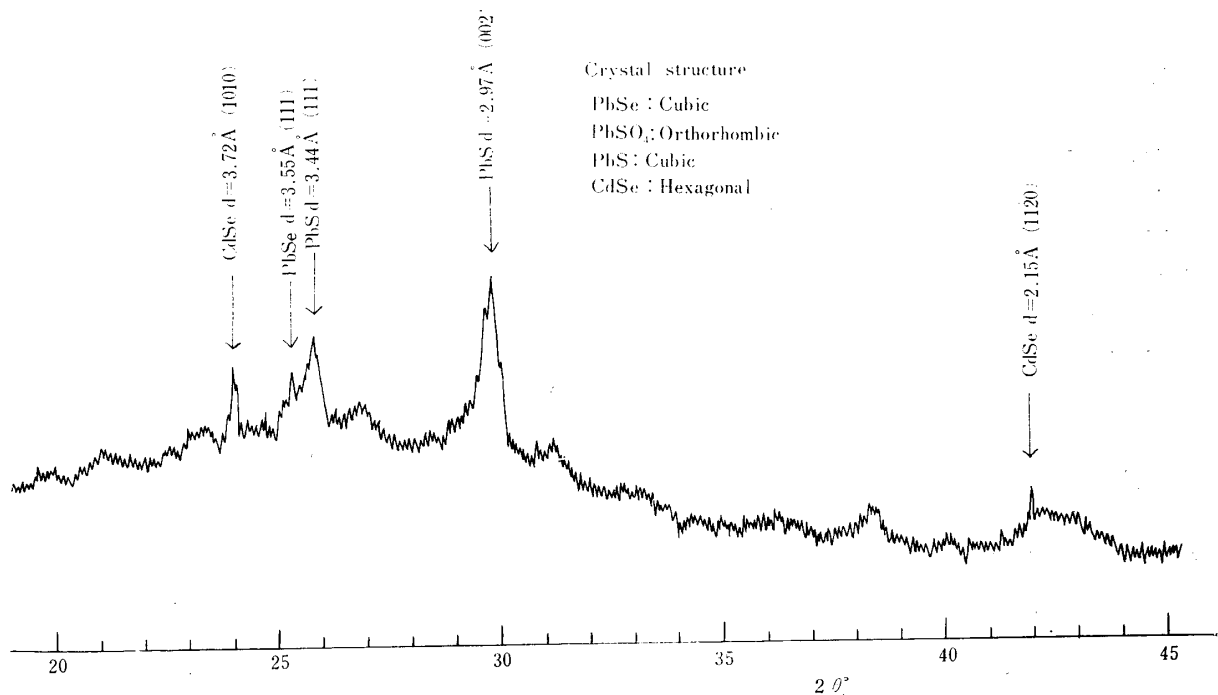


Fig. 4 (a) X ray diffraction data (immediately after evaporation)

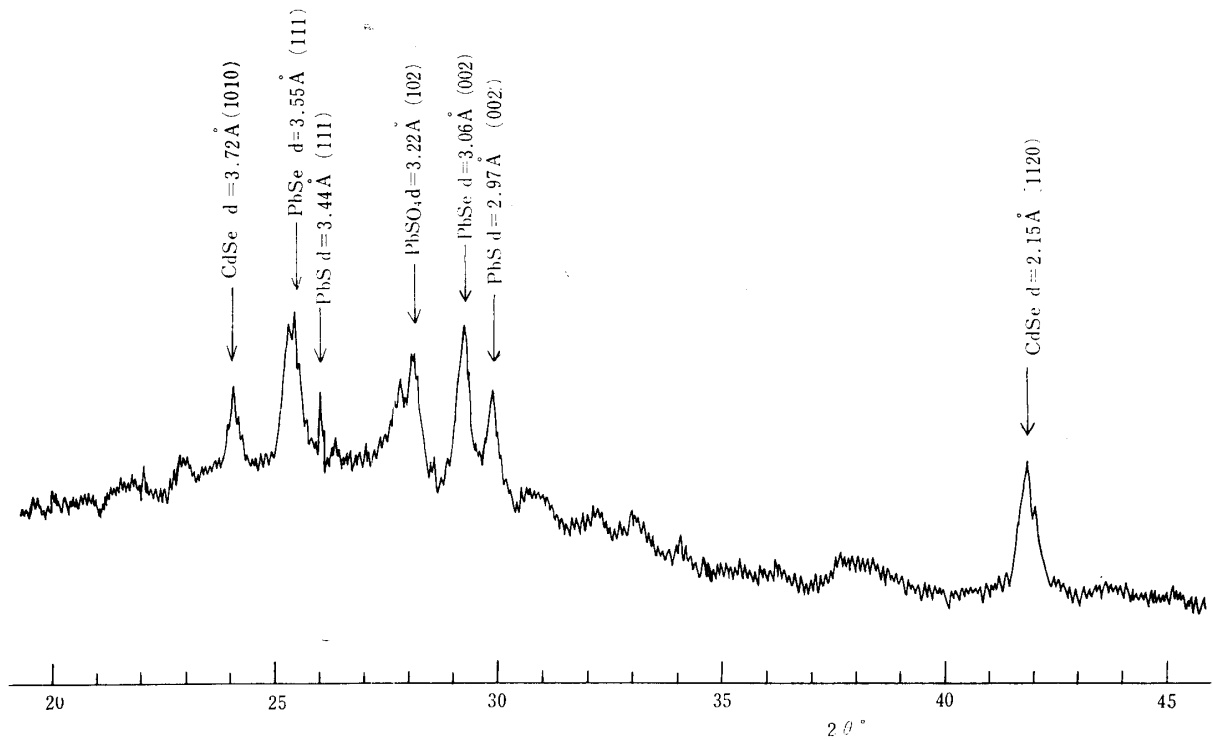
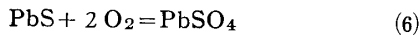


Fig. 4 (b) X ray diffraction data (after heating treatment)

ータを示す。X線回折実験は同一試料膜について行ない、膜の結晶状態が加熱処理によりどう変化するかを明らかにした。Fig. 4 (a) および (b) より明らかなく蒸着直後にはPbS, CdSeおよびわずかながら PbSe のピークが見られ、加熱処理を行なうと PbSe のピークが著しく高さを増しているが、これは加熱処理により結晶状態が改善されたことも原因の一つと思われるが、膜の中のPbとSeとが340°Cの加熱処理により反応して PbSe を生じた（鉛とセレン赤を混合して鉛の融点である327.4°C以上に加熱すればPbSeを生ずる²⁾）ことが主な原因ではないかと思われる。

加熱処理後に PbSO₄ のピークが見られるのは PbS が空気雰囲気中で加熱されたため



となってPbSO₄ が生じたためである。

4. 光電諸特性

4.1 差動光起電力特性

差動光起電力特性の意味内容についてはすでに化学沈着 PbS 膜の場合について説明してある¹⁾ので、ここでは省略することにする。Fig. 5 に差動光起電力特性の測定に使用した実験装置を示し、Fig. 6 に入射光束の入射角を変化させた場合の差動光起電力特性の測定例を示す。また Fig. 7 に入射光の強度を変化さ

せた場合の差動光起電力特性の測定例を示す。化学沈着PbS膜の場合に見られたような著しいアンバランス型の光起電力特性を示すものは見られなかった。

4.2 照度—光起電力特性

Fig. 8 に混合セルの照度—光起電力特性の測定例を示す。相当な高照度を与えても光起電力は良い直線性を維持しているのがわかる。

4.3 温度—光起電力特性

Fig. 9 に混合セルの温度—光起電力特性の測定例を示す。測定に際してはクライオスタット¹⁾を使用した。Fig. 9 から知られるごとく化学沈着によるPbSの場合¹⁾と同様温度が低くなるに従って光起電力は増加する。

4.4 活性化エネルギー

クライオスタットを用いて混合セルの暗抵抗 R_d の温度依存性をしらべ $\log R_d$ 対 $1/T$ の関係をプロットするとほぼ直線になるが、この直線の式は E_G を混合セルの活性化エネルギー、 k をボルツマン定数、 C を定数とすれば

$$\log R_d = \frac{E_G}{2k} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (7)$$

と書ける¹⁾から、直線の勾配の値から混合セルの活性化エネルギーを計算することが出来る。Fig. 10 に混合セルの常温附近 (-10°C~60°C) における $\log R_d$ 対 $1/T$ の関係の測定例を示す、プロットの勾配から活性

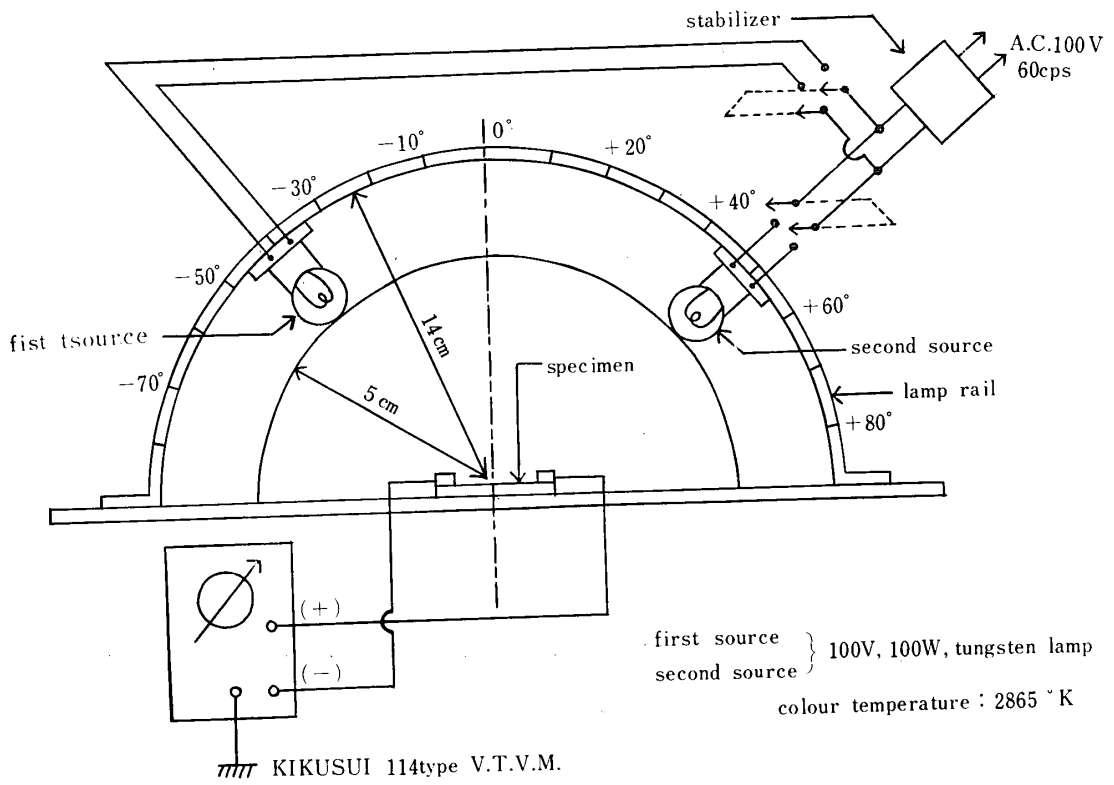


Fig. 5 Experimental apparatus

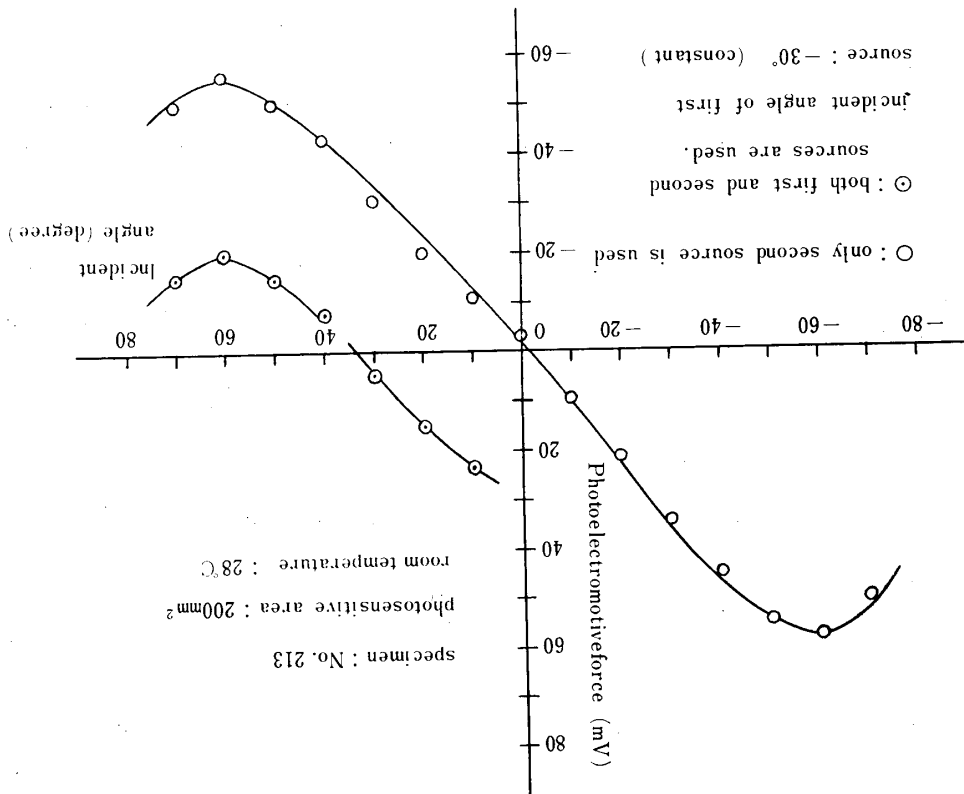


Fig. 6 Differential photovoltaic characteristics (A)

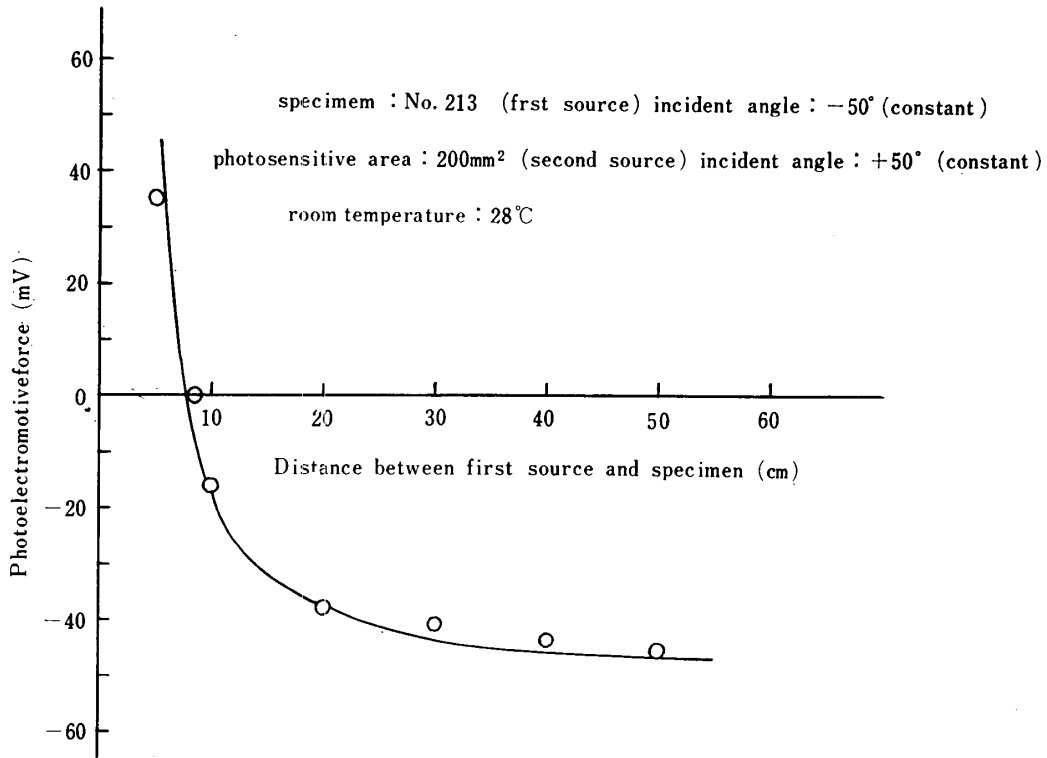


Fig. 7 Differential photovoltaic characteristics (B)

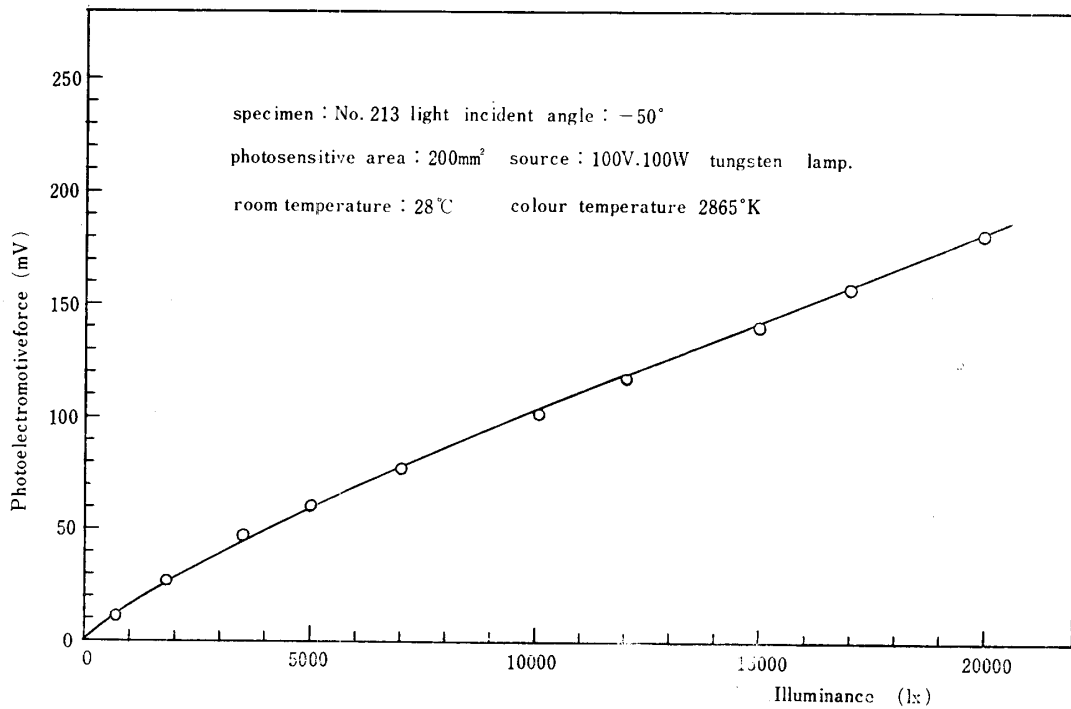


Fig. 8 Illuminance dependence of photoelectromotiveforce

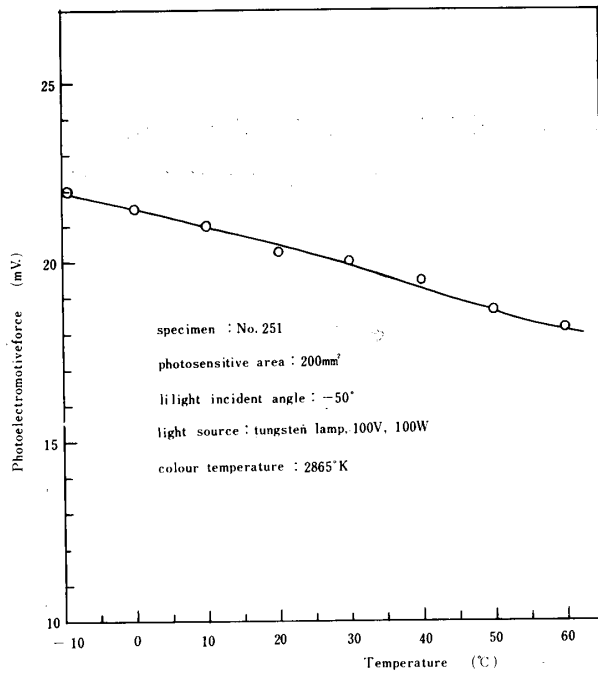


Fig. 9 Temperature dependence of photoelectromotiveforce

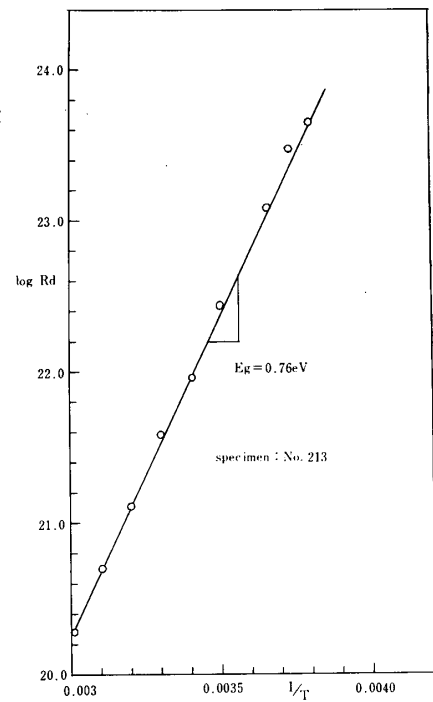


Fig. 10 Log Rd versus $1/T$

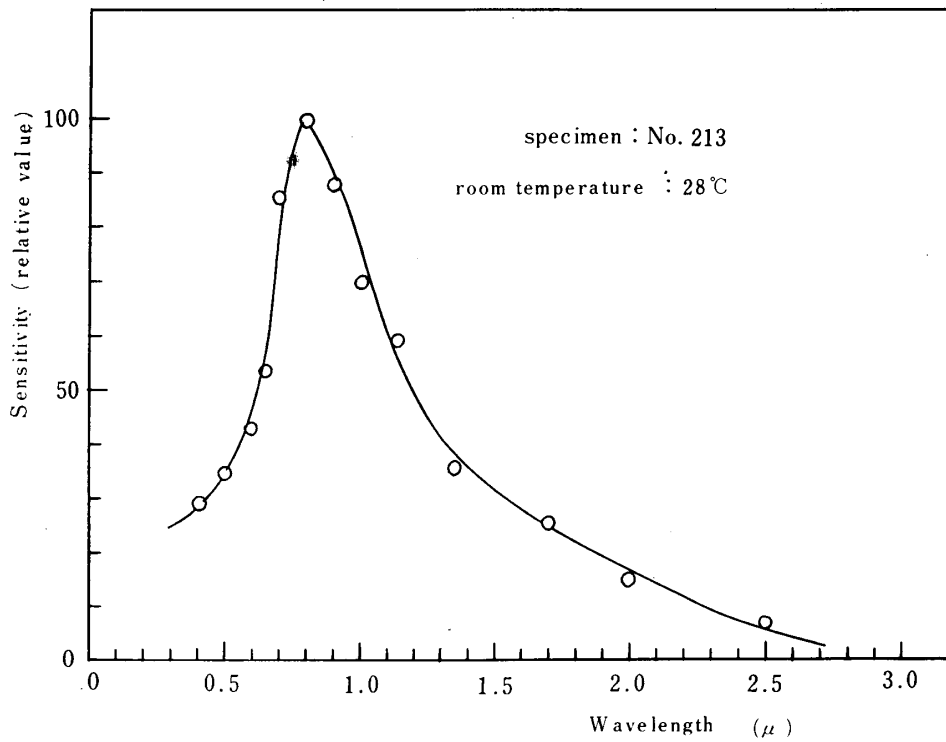


Fig. 11 Spectral response

化エネルギーを求めると0.76eVを得たが、これはPbSの活性化エネルギーの値(0.37eV)より大きいが、CdSeのそれ(1.70eV)よりも小さい値である。以前筆者はPbSとTl₂Sの混合蒸着膜について報告した³⁾が、その場合にも混合蒸着膜の活性化エネルギーの値はPbSとTl₂Sの中間の値であつた。

4.5 分光感度特性

水晶分光器と、東亜電波製AP-6型マイクロ・ボルトメータを用いて測定した光起電力の分光特性の測定例をFig.11に示す。0.8μに起電力のピークがあり、PbS光起電力セルの分光特性¹⁾と比較してみると近赤外部の感度はすこし劣るが、可視部の感度は著しく改善されていることがわかる。供試セルに対する単色光の入射角を変えても分光特性の変化は認められなかつた。

5. 光起電力の発生機構

筆者は先にすりガラスのすり面上に化学沈着したPbS膜の光起電力の発生機構を説明するため、顕微鏡観察により知られた膜の凸凹構造を考慮して膜の酸化状態の不均一性(第2次p-n境界形成)が生ずることを考えたが¹⁾、混合セルの場合においても光起電力が生起する原因はやはり「第2次p-n境界形成」であると思われる。ただ混合セルの場合光起電力の極性が化学沈着によるPbS膜の場合と反対であるので膜のモデルはFig.12に示すようなものと思われ、したがつて光起電力の生起する様子はFig.13に示すごとくであると考えられる。

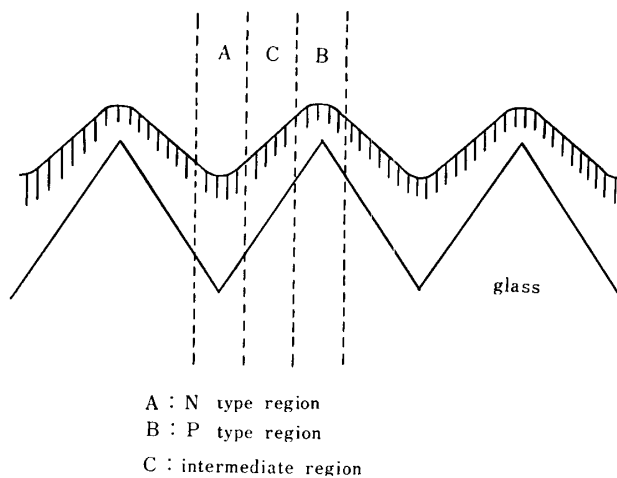


Fig.12 Schematic model for vapour deposit film

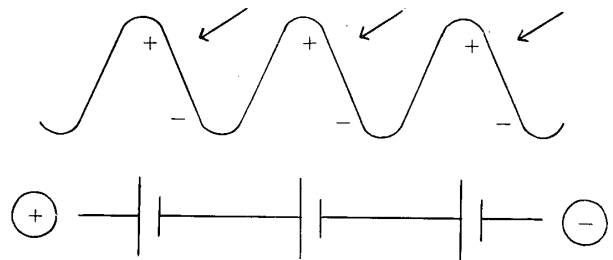


Fig. 13 Schematic model for photovoltage generation

またすりガラスのすり面にCdSeのみ蒸着した場合は空気雰囲気、340°C、10分間の加熱処理を施して電球テストを行なった結果はほ全く光起電力の生起は認められず、光導電のみわづかではあるが観察された。

PbSのみをすりガラスのすり面に蒸着した場合は、同じ加熱処理を施すことにより光起電力の生起が見られた。

6. 経時変化

同時に製作したPbS, CdSe混合光起電力セル、化学沈着によるPbS光起電力セル(加熱処理は430°C, 10分間, 空気雰囲気), および蒸着によるPbS光起電力セルを製作直後から一ヶ月デシケーター(青色シリカゲル使用)中に保存した場合の、光起電力の電球テストによる成績の経時変化をFig.14に示す。同図からわかるように蒸着によるPbSが最も経時劣化が甚だしく、化学沈着によるPbSがこれに次ぎ、PbS, CdSe混合セルは非常に安定である。

つぎに一ヶ月間デシケーター中に保存した試料をデシケーターから出して机上に放置し、さらに一箇月間電球テストの成績をしらべた結果をFig.15に示す。混合セルは最初の一ヶ月間の経時劣化がひどかつたのでこの観察の対象になつていない。またFig.14, 15からわかるように、混合セルにおいては膜面にビニール・セメダインを塗布したのも塗布しないものも経時変化に差がない、つまり経時変化を問題とする限り混合セルの場合必ずしもビニール・セメダインを塗布しなくてもよいようであるが、膜面の汚染その他の問題があるから塗布しておくに越したことはないと思われる。

混合セルの示すこの安定性はそれを実用に供する場合、大きな利点となるものと考えられる。

またCdSeをPbSに混ぜることにより経時変化特性が改善された原因について、筆者はつぎに述べるよう

に考える。

PbSのみ蒸着して作られた光起電力セルにおける光起電力生起の原因は「第2次 p-n 境界形成」であると思われるが、時間の経過にともないこの「第2次 p-n 境界形成」が崩壊する理由として

- (1) 一度PbS結晶に吸着した酸素が離れてしまう。
- (2) PbS結晶粒子が移動して、最初はっきりしていたp部分とn部分が乱れてしまう。

ことが考えられる。もし(1)が主な原因であるとすれば適当な酸化処理により多少とも光起電力を回復すること

が出来るとは思われるが、一度光起電力の劣化したセルをシルバーペースト電柱が脱落しない程度の種々の温度 (180°C, 150°C, 100°C, 70°C, 40°C) で、何れの場合も10分間空気雰囲気中で加熱してみたが全例光起電力の回復は見られず、かえって著しく劣化するのが大部分であつた。

このことから(2)が主な原因と考えられるので、混合セルの光起電圧が劣化しにくいのはCdSe粒子の混在がPbS粒子の移動を妨げることにより「第2次 p-n 境界形成」が維持されるためと考えられる。

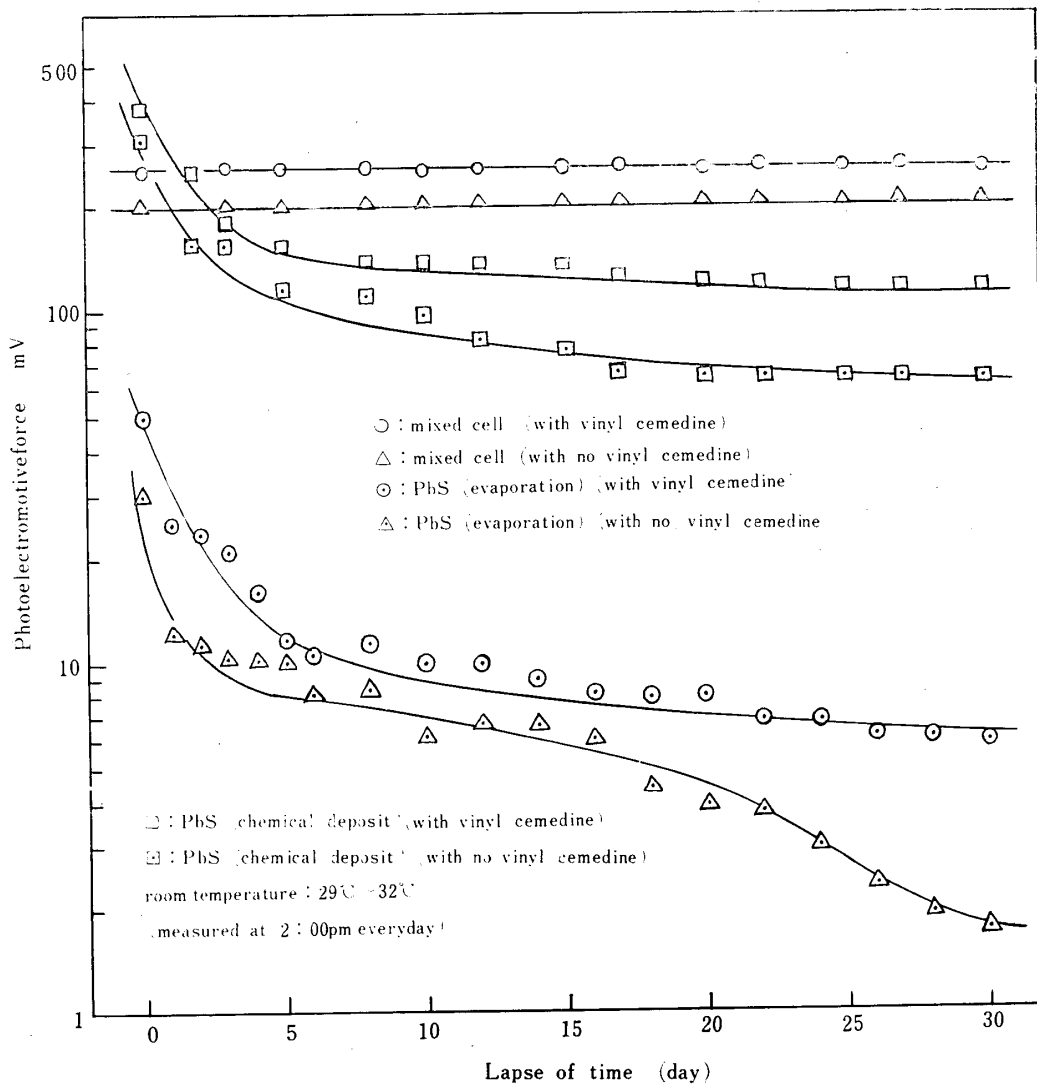


Fig. 14 Aging characteristics (A)

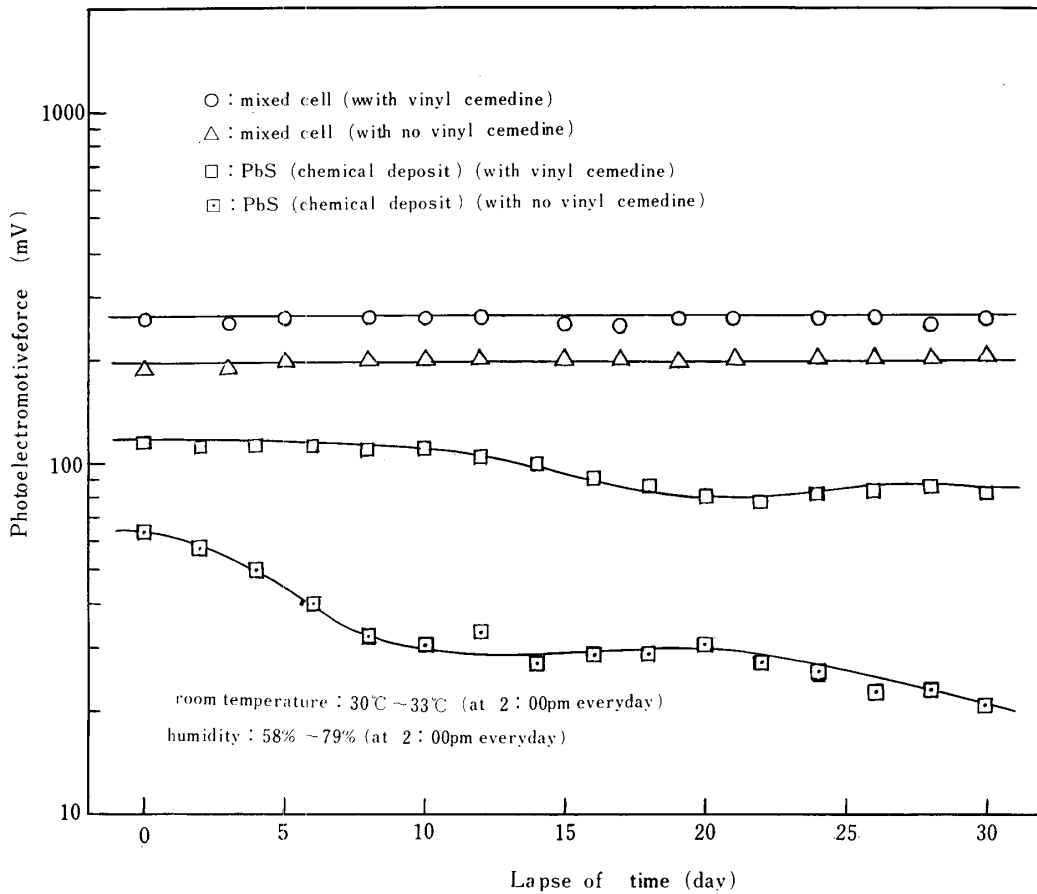


Fig. 15 Aging characteristics (B)

7. 討論まとめ

PbS-CdSe混合差動光起電力セルの製作方法および得られた光電諸特性について述べたが、PbSにCdSeを混ぜることにより種々興味ある特性を見出すことが出来た。特に経時変化特性の改善には注目すべきものがあつた。

今後更に蒸発温度のあまりちがわない(PbSの融点は1114°C, CdSeは1350°C)種々な材料を用いて混合蒸着を試みようと考えている。

なお得られた主な結果を要約すれば下記のごとくである。

(1) すりガラスのすり面を蒸着下地として用いたPbS, CdSe混合セルは差動光起電力セルとして動作

した。

(2) 混合セルの分光特性をPbS光起電力セルのそれと比較してみると近赤外部で多少劣るが可視部で著しく改善されている。

(3) 経時変化特性はPbS光起電力セルのそれにくらべて著しく改善され非常に安定である。

参 考 文 献

- 1) 山口勝也：照学誌, 50, 109 (1966)
- 2) 化学大辞典第5巻, 共立出版(東京) 420 (1961)
- 3) 山口勝也：照学誌, 47, 163 (1963)

(昭和42年1月28日受理)