電子線誘起電流を用いたソーラー水素製造用$(ZnSe)_{0.85}(Cu(In,Ga)Se_2)_{0.15}$薄膜光カソードの評価

Evaluation of $(ZnSe)_{0.85}(Cu(In,Ga)Se_2)_{0.15}$ thin film photocathodes for sunlight-driven hydrogen production by using electron-beam-induced current

○兼古 寛之 [1]、嶺岸 耕 [1,2]、堂免 一成 [1] (1. 東京大工、2. JST さきがけ)

○Hiroyuki Kaneko[1], Tsutomu Minegishi[1,2], Kazunari Domen[1] (1.Univ. Tokyo, 2. JST PRESTO)

E-mail: domen@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

【背景】半導体光電極を組み合わせた光電気化学セルによる水の直接分解は、太陽光と水のみから水素を製造する方法として注目されている。p 型半導体は光カソードとして、n 型半導体は光アノードとして動作し、それぞれの電流電位曲線の交点が光電気化学セルの動作電流及び動作電位を決定する。 約 850 nm の吸収端波長を有する$(ZnSe)_{0.85}(Cu(In,Ga)Se_2)_{0.15}$（以下$(ZnSe)_{0.85}(CIGS)_{0.15}$）光カソードは、0.9 V_{RHE} と比較的高い光応答開始電位を示し、高い動作電流を示し得る有力な候補材料として最近報告された[1]。しかしながら、擬似太陽光照射下における最大光電流値（7 mA cm^{-2} at 0 V_{RHE}）は、吸収端波長から期待される値（~31 mA cm^{-2}）に対し、2 割程度に留まっていた。

【目的と手法】$(ZnSe)_{0.85}(CIGS)_{0.15}$ 光カソードの光電流値増加を目的とし、真空蒸着における製膜プロセス（図 1）の検討を行った。従来の共蒸着法に対し、二層法という新たな製膜法を検討した。続いて化学溶液析出法により CdS 層を堆積し、表面伝導層[2] として Ti 及び Mo を各 3 nm 程度製膜した後に、水素生成触媒として Pt を 2~3 nm 程度蒸着し電極化した。また、各カソード断面の電子線誘起電流（EBIC）を測定し、光励起キャリアの捕集効率のマッピングを行った。

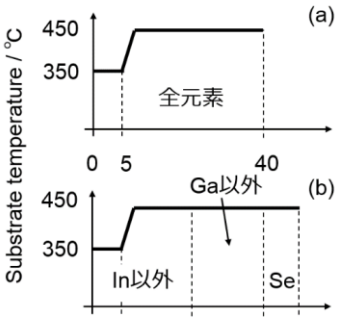

図 1. 共蒸着法(a)及び二層法(b)の製膜プロセス

【結果】二層法を用いた場合、0 V_{RHE} における光電流値は 7 mA cm^{-2} から 12 mA cm^{-2} に倍近く増加することが明らかになった。この理由を考察するため、EBIC マッピングを比較した（図 2）。表面電極金属の仕事関数（~4.4 eV）から、本測定においてカソードの内部電界は、0 V_{RHE} の状態をシミュレートしていると考えられる。マッピングの結果から、共蒸着法に比べより均一なシグナル分布を有することが示された。二層法で作製した試料を用いた光電気化学セルは、最大 1.6%の太陽光-水素エネルギー変換効率を示した。発表ではこれらの内容について、より詳細に議論する。

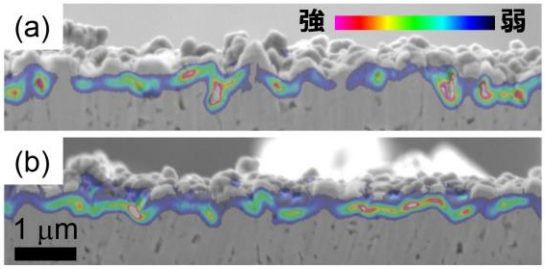

図 2（カラー）. 共蒸着法(a)及び二層法(b)を用いた電極断面の EBIC シグナル分布

[1] H. Kaneko *et al.*, *Adv. Funct. Mater*, 2016, **26**, 4570-4577.

[2] H. Kumagai *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 8300-8307.