

Se 処理による CuGaSe₂ 単結晶の光電気化学性能の向上Improvement of photoelectrochemical performance of CuGaSe₂ single crystal with Se treatment.甲南大¹, 宮崎大², 京都大³○藤田 わかば¹, 吉野 賢二², 勝部 涼司³, 野瀬 嘉太郎³, 池田 茂¹Konan Univ.¹, Univ. of Miyazaki², Kyoto Univ.³○Wakaba Fujita¹, Kenji Yoshino², Ryoji Katsube³, Yoshitaro Nose³, Shigeru Ikeda¹

E-mail: m1922006@s.konan-u.ac.jp

【はじめに】カルコパイライト化合物の一つである CuGaSe₂ は、太陽光吸収に適したバンドギャップ (1.68 eV) と比較的浅い伝導帯下端エネルギーを有していることから、水の還元 (水素発生) や CO₂ 還元などの人工光合成型反応における光電極材料として注目されている[1]。光電極材料としての利用の分野では、Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池と同様に、導電性基板上に成膜された薄膜試料が従来用いられてきたが、われわれは、組成制御や物性評価が行いやすいバルク結晶 (多結晶[2]および単結晶) をベースとして、光電極としての高機能化を図ることに着目した。ここでは、単結晶 CuGaSe₂ についての検討結果を報告する。

【実験】石英管中に Cu(4N)、Ga(6N)、Se(5N)の原料を真空封入した。Bridgman 炉を構成する3つのヒーターの最終温度を上部 1020°C、中部 1010°C、下部 1000°C にそれぞれ設定し、モーターを用いてアンプルを 1cm/day の移動速度で下降させ2週間かけて結晶育成した。得られた単結晶をスライス・研磨して薄片化した試料を、Se 50 mg と真空封入し 750°C でアニールした。その後、裏面に Mo をスパッタし、FTO に固定することで電極化した。電子受容体 (Eu³⁺イオン) を含む水溶液中での光電気化学測定により光電極特性を調べ、水の還元反応は、CBD 法を用いて CdS 層を、光電着法で Pt 微粒子を堆積させ、表面修飾した電極を用いて測定した。

【結果・考察】 Fig.1 (a)に Cu : Ga : Se = 29.2 : 27.5 : 43.3 の仕込み組成比で得られた単結晶からなる電極の Eu³⁺イオンを含む水溶液中での間欠光 (AM 1.5G) 照射条件での電流電位特性を示す。この電極では大きくカソード分極した際の暗電流のみが見られ光電流はほとんど観察されなかった。一方、得られた単結晶を Se 蒸気中で熱処理し、電極化した場合、Fig.1 (b)に示すようなカソード光電流が観察された (1.5 mA/cm² at -0.45 V_{RHE})。Bridgman 法で単結晶を合成する際に、アニオン空孔ができてしまうことが考えられるが、Se 処理を行うことで空孔に Se が挿入され、バルクが p 型となったことに起因すると推察される。ポスター発表では、電極の表面修飾効果や水の還元反応による水素発生についても報告する。

【文献】

[1] K. Domen et. al, *JACS*, 135, 3733 (2013)

[2] 第 66 回 応用物理学会春季学術講演会 10a-PB3-4

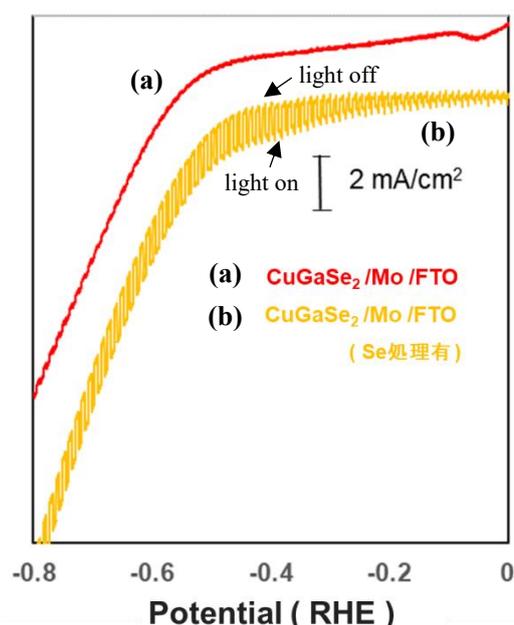


Fig.1 : Eu³⁺を含む水溶液中での間欠光 (AM 1.5G) 照射下での電流電位特性。
(a) Se 処理無し, (b) Se 処理有