

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5515613号
(P5515613)

(45) 発行日 平成26年6月11日(2014.6.11)

(24) 登録日 平成26年4月11日(2014.4.11)

(51) Int. Cl.		F I	
BO1J 35/02	(2006.01)	BO1J 35/02	J
BO1J 23/80	(2006.01)	BO1J 23/80	M
BO1J 27/185	(2006.01)	BO1J 27/185	M
BO1J 37/02	(2006.01)	BO1J 37/02	3O1L
BO1J 23/84	(2006.01)	BO1J 23/84	M

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2009-243521 (P2009-243521)
 (22) 出願日 平成21年10月22日(2009.10.22)
 (65) 公開番号 特開2011-88072 (P2011-88072A)
 (43) 公開日 平成23年5月6日(2011.5.6)
 審査請求日 平成24年6月21日(2012.6.21)

(73) 特許権者 000003609
 株式会社豊田中央研究所
 愛知県長久手市横道41番地の1
 (74) 代理人 100075258
 弁理士 吉田 研二
 (74) 代理人 100096976
 弁理士 石田 純
 (72) 発明者 森川 健志
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41
 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
 (72) 発明者 佐藤 俊介
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41
 番地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体光応答体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応基質に接触する第1半導体層と、
 前記第1半導体層に接触し、前記反応基質に接触しない第2半導体層と、
 前記第2半導体層に接触する第3半導体層と、
 を含み、
 前記第2半導体層の価電子帯上端が前記第1半導体層の価電子帯上端よりもエネルギー準位が高く、
 前記第3半導体層の伝導帯下端が前記第2半導体層の価電子帯上端よりもエネルギー準位が高く、
 前記第1半導体層を介して光励起によって生じた電荷を前記反応基質へ受け渡すことを特徴とする半導体光応答体。

【請求項2】

請求項1に記載の半導体光応答体であって、
 前記第2半導体層の伝導帯下端が前記第1半導体層の伝導帯下端よりもエネルギー準位が高いことを特徴とする半導体光応答体。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の半導体光応答体であって、
 前記第3半導体層は、前記第3半導体層よりも電気伝導度が高い電極に接触していることを特徴とする半導体光応答体。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の半導体光応答体であって、

前記第 2 半導体層は、酸化ニッケル (NiO)、酸化タンタル (Ta₂O₅)、窒素含有酸化タンタル (Ta₂O₅:N)、酸窒化タンタル (TaON)、酸化鉄 (FeO 又は Fe₂O₃)、酸化銅 (CuO)、窒素含有酸化銅 (CuO:N)、亜酸化銅 (Cu₂O)、窒素含有亜酸化銅 (Cu₂O:N)、硫化ニッケル (NiS)、亜硫化ニッケル (Ni₃S₂)、硫化銅 (Cu₂S)、硫化スズ (SnS)、硫化タングステン (WS₂)、硫化モリブデン (MoS₂) のいずれか 1 つを含むことを特徴とする半導体光応答体。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体光応答体に関する。

【背景技術】

【0002】

光応答型の半導体に基質を接触させ、半導体に光を照射することによって生じた電荷を基質に受け渡すことによって、基質において光化学反応又は光電気化学反応を生じさせる半導体光応答体が知られている。

【0003】

非特許文献 1 には、P 型シリコン上に CuO、ZnO 等の半導体膜を接合させた構造等、これらの半導体膜の組み合わせにより形成された PN 接合型の光センサが開示されている。また、非特許文献 2 には、透明電極上に SnO₂、NiO の順に形成された PN 接合型の太陽電池が開示されている。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】 "Gamma radiation sensing properties of TiO₂, ZnO, CuO and CdO thick film pn-junctions", Sensors and Actuators A 123-124 (2005) 194-198

【非特許文献 2】 "Fabrication of n-p junction electrodes made of n-type SnO₂ and p-type NiO for control of charge recombination in dye sensitized solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells 81 (2004) 429-237

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

非特許文献 1 の図 7 には、CuO/Si 接合膜に電磁波を照射したときの I-V 特性が示されている。なお、以下の説明において、負の電流が外部の基質に電子を受け渡すときの電流であり、これが大きいほど光化学反応又は光電気化学反応にとって好ましい。非特許文献 1 の図 7 において、外部バイアス電圧が 0 又は -1V である場合、電磁波を照射しても電流は大きく変わらず、電流値に有意の変化を生じさせるためには絶対値にして 2V 以上のバイアス電圧を印加することが必要である。

40

【0006】

また、非特許文献 2 の図 3 には、暗所での (a) SnO₂ 単独、(b) NiO 単独、(c) SnO₂/NiO 接合膜の I-V 特性が示されている。(a) SnO₂ 単独ではバイアス電圧が 0 近傍において、また (b) NiO 単独ではバイアス電圧が -0.15V 近傍から漏れ電流が生ずる。さらに、(c) SnO₂/NiO 接合膜においても、(a) SnO₂ 単独及び (b) NiO 単独と比較して改善効果が見られるものの、バイアス電圧が -0.5V を超えると暗電流が急激に増加する。

【0007】

また、図 10 に、ガラス基板上に形成された透明電極にスパッタリングで CuO 膜を堆積し、その後、大気中において 300 で 1 時間熱処理した膜の光電流の I-V 特性を示

50

す。溶液には濃度 0.2 M の K_2SO_4 を用い、作用電極として作成した CuO 膜、対極として Pt 電極、参照電極として $Ag/AgCl$ 電極を使用し、バイアス電圧を挿引しながらキセノンランプによって数秒間隔で断続的に光を照射して測定を行った。この場合においても、バイアス電圧が -0.3 V 近傍から暗所での漏れ電流が生じている。また、光照射を行った場合であっても、バイアス電圧が 0 近傍では光電流は極めて小さい。

【0008】

以上のように、従来技術における構成を光電極や光触媒として使用するには、バイアス電圧を印加することが必要不可欠であり、バイアス電圧を印加するための装置構成が必要とされる。そのため、システムが複雑かつ高価となる等の問題が生ずる。

【課題を解決するための手段】

10

【0009】

本発明の1つの態様は、反応基質に接触する第1半導体層と、前記第1半導体層に接触し、前記反応基質に接触しない第2半導体層と、前記第2半導体層に接触する第3半導体層と、を含み、前記第2半導体層の価電子帯上端が前記第1半導体層の価電子帯上端よりもエネルギー準位が高く、前記第3半導体層の伝導帯下端が前記第2半導体層の価電子帯上端よりもエネルギー準位が高く、前記第1半導体層を介して光励起によって生じた電子を前記反応基質へ受け渡す半導体光応答体である。

【0010】

ここで、前記第2半導体層の伝導帯下端が前記第1半導体層の伝導帯下端よりもエネルギー準位が高いことが好ましい。

20

【0011】

また、前記第3半導体層は、前記第3半導体層よりも電気伝導度が高い電極に接触していることが好ましい。

【0012】

また、前記第1半導体層の表面は触媒に接触していることが好ましい。

【0013】

また、前記触媒は、銅 (Cu)、銅ニッケル合金 (Cu-Ni 合金)、銅スズ合金 (Cu-Sn 合金) 及びルテニウム (Ru)、レニウム (Re)、イリジウム (Ir)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、鉄 (Fe)、亜鉛 (Zn) のいずれかを核とする金属錯体の少なくとも1つであることが好ましい。特に、二酸化炭素を還元する場合に好ましい。

30

【0014】

また、前記第2半導体層は、酸化ニッケル (NiO)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、窒素含有酸化タンタル ($Ta_2O_5:N$)、酸窒化タンタル ($TaON$)、酸化鉄 (FeO 又は Fe_2O_3)、酸化銅 (CuO)、窒素含有酸化銅 ($CuO:N$)、亜酸化銅 (Cu_2O)、窒素含有亜酸化銅 ($Cu_2O:N$)、硫化ニッケル (NiS)、亜硫化ニッケル (Ni_3S_2)、硫化銅 (Cu_2S)、硫化スズ (SnS)、硫化タングステン (WS_2)、硫化モリブデン (MoS_2) のいずれか1つを含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

従来より小さなバイアス電圧の印加によって光電極や光触媒として機能する半導体光応答体を提供する。

40

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の実施の形態における半導体光応答体の構造を示す図である。

【図2】本発明の実施の形態における半導体光応答体の構造を示す図である。

【図3】本発明の実施の形態における半導体光応答体の構造を示す図である。

【図4】本発明の実施の形態における半導体光応答体のバンドダイヤグラムを示す図である。

【図5】本発明の実施の形態における半導体光応答体の測定方法を示す図である。

【図6】比較例1に対してフィルタ無しで全波長の光照射を行ったときの光電流特性を示

50

す図である。

【図7】比較例2に対してフィルタ無しで全波長の光照射を行ったときの光電流特性を示す図である。

【図8】実施例2における半導体光応答体に対してフィルタ無しで全波長の光照射を行ったときの光電流特性を示す図である。

【図9】本発明の実施の形態における第3半導体層の背面に電極が接合されていない構造を示す図である。

【図10】従来の半導体光応答体の光電流特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の実施の形態における半導体光応答体は、図1から図3に示すような構造を有する。

【0018】

図1に示す半導体光応答体100は、第1半導体層10、第2半導体層12及び第3半導体層14が層状に積み重ねられた構造を有する。半導体光応答体100では、第2半導体層12が第1半導体層10と第3半導体層14とに接するように挟まれ、第1半導体層10と第3半導体層とは直接接触しない構造を有する。

【0019】

図2に示す半導体光応答体102は、第1半導体層10、第2半導体層12及び第3半導体層14が層状に積み重ねられた構造を有する。半導体光応答体102では、第1半導体層10が第2半導体層12を覆うように形成され、第1半導体層10、第2半導体層12及び第3半導体層14が互いに接触する構造を有する。

【0020】

図3に示す半導体光応答体104は、第3半導体層14上に第2半導体層12が島状又は線状に形成され、その上に第1半導体層10が層状に積み重ねられた構造を有する。半導体光応答体104では、第1半導体層10、第2半導体層12及び第3半導体層14が互いに接触し、第1半導体層10と第2半導体層12及び第1半導体層10と第3半導体層14の接触面積が他の構造よりも大きくされた構造を有する。

【0021】

半導体光応答体100、102及び104は、基板16上に形成される。基板16の表面には透明電極層18を形成する。透明電極層18としては、例えば、アンチモン(Sb)を添加した酸化スズ(SnO₂)を用いることができる。

【0022】

図4に示すように、第1半導体層10は、その価電子帯上端エネルギー(VBM)が第2半導体層12の価電子帯上端エネルギー(VBM)よりも低い材料とする。すなわち、第2半導体層12の価電子帯上端エネルギー(VBM)は、第1半導体層10の価電子帯上端エネルギー(VBM)よりも真空準位に近いエネルギー準位にあるものとする。また、第3半導体層14は、その伝導帯下端エネルギー(CBM)が第2半導体層12の価電子帯上端エネルギー(VBM)よりも高い材料とする。第3半導体層14の伝導帯下端エネルギー(CBM)は、第2半導体層12の価電子帯上端エネルギー(VBM)よりも真空準位に近いエネルギー準位にあるものとする。また、第2半導体層12の伝導帯下端エネルギー(CBM)が第1半導体層10の伝導帯下端エネルギー(CBM)よりも高い材料とすることがより好適である。

【0023】

例えば、第2半導体層12は酸化ニッケル(NiO)、酸化タンタル(Ta₂O₅)、窒素含有酸化タンタル(Ta₂O₅:N)、酸窒化タンタル(TaON)、酸化鉄(FeO又はFe₂O₃)、酸化銅(CuO)、窒素含有酸化銅(CuO:N)、亜酸化銅(Cu₂O)、窒素含有亜酸化銅(Cu₂O:N)、亜硫化ニッケル(Ni₃S₂)、硫化ニッケル(NiS)のいずれかを含むことが好適である。

【0024】

10

20

30

40

50

このとき、第1半導体層10及び第3半導体層14は、上記選択肢のなかから選ばれた第2半導体層12に対して上記条件を満たす材料とすることが好適である。例えば、CuO/NiO/ZnO, CuO:N/NiO/ZnO, Cu₂O/NiO/ZnO, Cu₂O:N/NiO/ZnO, GaP:Zn/NiO/ZnO, InP:Zn/NiO/ZnO, GaP:Zn/NiO/ZnO, InP:Zn/NiO/ZnO, Ta₂O₅:N/NiO/ZnO, CuFeO₂/NiO/ZnO, CaFe₂O₄/NiO/ZnO, ZnFe₂O₄/NiO/ZnO, CuFe₂O₄/NiO/ZnO, TaON/NiO/ZnO, Ta₃N₅/NiO/ZnO, Fe₂O₃:Zn/NiO/ZnO, Fe₂O₃:Cu/NiO/ZnO, CuO/NiO/TiO₂, CuO:N/NiO/TiO₂, Cu₂O/NiO/TiO₂, Cu₂O:N/NiO/TiO₂, GaP:Zn/NiO/TiO₂, InP:Zn/NiO/TiO₂, GaP:Zn/NiO/TiO₂, InP:Zn/NiO/TiO₂, Ta₂O₅:N/NiO/TiO₂, CuFeO₂/NiO/TiO₂, CaFe₂O₄/NiO/TiO₂, TaON/NiO/TiO₂, Ta₃N₅/NiO/TiO₂, Fe₂O₃:Zn/NiO/TiO₂, Fe₂O₃:Cu/NiO/TiO₂, ZnFe₂O₄/NiO/TiO₂, CuFe₂O₄/NiO/TiO₂, CuO/NiO/TiO₂:N, CuO:N/NiO/TiO₂:N, Cu₂O/NiO/TiO₂:N, Cu₂O:N/NiO/TiO₂:N, GaP:Zn/NiO/TiO₂:N, InP:Zn/NiO/TiO₂:N, GaP:Zn/NiO/TiO₂:N, InP:Zn/NiO/TiO₂:N, Ta₂O₅:N/NiO/TiO₂:N, CuFeO₂/NiO/TiO₂:N, CaFe₂O₄/NiO/TiO₂:N, TaON/NiO/TiO₂:N, Ta₃N₅/NiO/TiO₂:N, Fe₂O₃:Zn/NiO/TiO₂:N, Fe₂O₃:Cu/NiO/TiO₂:N, CuO/NiO/WO₃, CuO:N/NiO/WO₃, Cu₂O/NiO/WO₃, Cu₂O:N/NiO/WO₃, GaP:Zn/NiO/WO₃, InP:Zn/NiO/WO₃, GaP:Zn/NiO/WO₃, InP:Zn/NiO/WO₃, Ta₂O₅:N/NiO/WO₃, CuFeO₂/NiO/WO₃, CaFe₂O₄/NiO/WO₃, ZnFe₂O₄/NiO/WO₃, CuFe₂O₄/NiO/WO₃, TaON/NiO/WO₃, Ta₃N₅/NiO/WO₃, Fe₂O₃:Zn/NiO/WO₃, Fe₂O₃:Cu/NiO/WO₃, CuO/NiO/WO₃, CuO:N/NiO/WO₃, Cu₂O/NiO/WO₃, Cu₂O:N/NiO/WO₃, GaP:Zn/NiO/WO₃, InP:Zn/NiO/WO₃, GaP:Zn/NiO/WO₃, InP:Zn/NiO/WO₃, Ta₂O₅:N/NiO/WO₃, CuFeO₂/NiO/WO₃, CaFe₂O₄/NiO/WO₃, TaON/NiO/WO₃, Ta₃N₅/NiO/WO₃, Fe₂O₃:Zn/NiO/WO₃, Fe₂O₃:Cu/NiO/WO₃, CuO/NiO/Fe₂O₃:Si, CuO:N/NiO/Fe₂O₃:Si, Cu₂O/NiO/Fe₂O₃:Si, Cu₂O:N/NiO/Fe₂O₃:Si, GaP:Zn/NiO/Fe₂O₃:Si, InP:Zn/NiO/Fe₂O₃:Si, GaP:Zn/NiO/Fe₂O₃:Si, InP:Zn/NiO/Fe₂O₃:Si, Ta₂O₅:N/NiO/Fe₂O₃:Si, CuFeO₂/NiO/Fe₂O₃:Si, CaFe₂O₄/NiO/Fe₂O₃:Si, TaON/NiO/Fe₂O₃:Si, Ta₃N₅/NiO/Fe₂O₃:Si, Fe₂O₃:Zn/NiO/Fe₂O₃:Si, Fe₂O₃:Cu/NiO/Fe₂O₃:Siの組合せが挙げられる。以上の全てにおいて、第2半導体層12が第1半導体層10又は第3半導体層14と同一にならない組合せに限り、NiOの部分がCu₂S, SnS, WS₂, MoS₂, CuFeO₂, CuO, Cu₂O, Fe₂O₃:Zn, Fe₂O₃:Cuなどであってもよい。

【0025】

また、第1半導体層10、第2半導体層12及び第3半導体層14の膜厚は、1nm以上1000nm以下とすることが好適である。特に、第2半導体層12の膜厚は、第1半導体層10及び第3半導体層14の膜厚よりも薄くすることが好適である。具体的には、第2半導体層12の膜厚は1nm以上50nm以下とすることが好適である。

10

20

30

40

50

【0026】

第1半導体層10、第2半導体層12及び第3半導体層14は、スパッタリング等の一般的な方法にて成膜することができる。例えば、真空排気された成膜槽を有するマグネトロンスパッタリング装置において、酸素(O_2)ガスを導入しつつ第1半導体層10、第2半導体層12及び第3半導体層14の原料を含むターゲットをスパッタリングすることによって第1半導体層10、第2半導体層12及び第3半導体層14を形成することができる。

【0027】

以下、本発明の実施例及び比較例について説明する。

【0028】

<実施例1>

第1半導体層10として酸化銅(CuO)、第2半導体層12として酸化ニッケル(NiO)、第3半導体層14として酸化亜鉛(ZnO)を用いた半導体光応答体100を実施例1として示す。

【0029】

半導体光応答体100は、透明電極層18としてアンチモン(Sb)を添加した酸化スズ(SnO_2)を膜厚100nmで形成したガラス基板16上に第3半導体層14、第2半導体層12及び第1半導体層10を順に積層した $CuO/NiO/ZnO/ATO$ 構造として形成した。ここでは、透明電極層18をATO(Antimony-doped Tin Oxide)と示す。

【0030】

第1半導体層10、第2半導体層12及び第3半導体層14は、ターゲットを3種類装着できるRFマグネトロンスパッタ装置を用いて形成した。RFマグネトロンスパッタ装置の真空槽内に、直径3インチで純度99.99%の ZnO 、 Ni 、 Cu のターゲットとATOを形成したガラス基板16を装着し、真空槽内を 1.5×10^{-6} Torrまで真空排気した。その後、真空槽内に酸素ガス(O_2)を流量10sccm及びアルゴンガス(Ar)を流量40sccmで導入し、真空槽内の圧力を 4.5×10^{-3} Torrに維持しつつ、真空を破ることなくターゲットを順にスパッタリングしてATO上に成膜を行った。成膜時の投入電力は、第3半導体層14である酸化亜鉛(ZnO)が300W、第2半導体層12である酸化ニッケル(NiO)が300W、第1半導体層10である酸化銅(CuO)が200Wとした。また、第3半導体層14である酸化亜鉛(ZnO)の膜厚は200nm、第2半導体層12である酸化ニッケル(NiO)の膜厚は10nm、第1半導体層10である酸化銅(CuO)の膜厚は150nmとした。

【0031】

ここで、同一の成膜条件下においてガラス基板16上に第1半導体層10、第2半導体層12及び第3半導体層14を膜厚200nmでそれぞれ単層形成した場合、X線回折装置によってそれぞれの膜の結晶相のピークが確認された。すなわち、実施例1の成膜条件下において、加熱処理なくとも第1半導体層10、第2半導体層12及び第3半導体層14は結晶化していると推察される。なお、実施例1で形成された半導体光応答体100についてX線回折測定を適用した場合、第1半導体層10である酸化銅(CuO)、第3半導体層14である酸化亜鉛(ZnO)の回折線は観察されたが、第2半導体層12である酸化ニッケル(NiO)は膜厚が薄いために回折線は観察されなかった。

【0032】

また、同一の成膜条件下においてATO上に第1半導体層10、第2半導体層12及び第3半導体層14を膜厚200nmで単層形成した場合、それぞれの膜のバンドギャップ励起により光電流が生ずることが確認された。

【0033】

<実施例2-5>

実施例1に対して、第1半導体層10及び第3半導体層14の膜厚は同一とし、第2半導体層12の膜厚のみを20nm、30nm、40nm、50nmとしたものをそれぞれ

10

20

30

40

50

実施例 2 - 5 とした。

【 0 0 3 4 】

< 実施例 6 - 1 0 >

実施例 1 - 5 に対して成膜圧力のみを 3.0×10^{-3} Torr に変更し、第 1 半導体層 1 0、第 2 半導体層 1 2 及び第 3 半導体層 1 4 を形成後、酸素ガス (O_2) と窒素ガス (N_2) を $O_2 / N_2 = 1 / 4$ の比で流しつつ 3 0 0 で加熱した石英製の流通炉に 1 時間入れて加熱処理したサンプルを実施例 6 - 1 0 とした。

【 0 0 3 5 】

< 比較例 1 >

実施例 1 と同一の成膜条件下において、ATO 上に第 1 半導体層 1 0 である酸化銅 (CuO) のみを形成し、その後、大気中において 3 0 0 で 1 時間加熱処理したものを比較例 1 とした。

【 0 0 3 6 】

< 比較例 2 >

実施例 1 と同一の成膜条件下において、ATO 上に第 3 半導体層 1 4 である酸化亜鉛 (ZnO) と第 1 半導体層 1 0 である酸化銅 (CuO) を順に形成した。

【 0 0 3 7 】

< 測定方法 >

実施例 1 - 5 及び比較例 1, 2 で形成されたサンプルの光電流測定を行った。測定は、図 5 に示すように、濃度 0.2 M の硫酸カリウム (K_2SO_4) 水溶液 2 8 中に、ATO 表面にインジウムを電極 2 0 として溶着して導線 2 2 を接続した各サンプル、対電極 2 4 となる Pt 電極、及び参照電極 2 6 となる Ag / AgCl 電極を浸漬し、これらをポテンシostat 3 0 に接続して行った。

【 0 0 3 8 】

光照射は、キセノンランプ (ウシオ電機製、500 W) を用いて行った。参照電極 2 6 に印加するバイアス電圧を挿引しながら、数秒間隔で断続的に光を照射して測定を行った。光照射の条件は、光無し (条件 1)、全波長領域の照射 (条件 2)、波長 310 nm 以下をカットするフィルタ (メレスグリオ製: MG) の透過光の照射 (条件 3)、及び波長 360 nm 以下をカットするフィルタ (シグマ光機製: SCF - 50 S - 37 L) の透過光の照射 (条件 4) とした。

【 0 0 3 9 】

光照射は、ガラス基板 1 6 側から行った。したがって、実施例 1 - 5 のサンプルでは、ガラス基板 1 6 と透明電極層 1 8 である ATO とによって吸収されない波長の光が第 3 半導体層 1 4 である酸化亜鉛 (ZnO) を通過し、酸化亜鉛 (ZnO) で吸収されない波長の透過光が第 2 半導体 1 2 である酸化ニッケル (NiO) を通過し、酸化ニッケル (NiO) で吸収されない波長の透過光が第 1 半導体層 1 0 である酸化銅 (CuO) に到達する。これによって、第 3 半導体層 1 4 である酸化亜鉛 (ZnO) と第 1 半導体層 1 0 である酸化銅 (CuO) とが励起される。

【 0 0 4 0 】

< 測定結果 >

以下、実施例 1 - 5 及び比較例 1, 2 に対する測定結果を示す。なお、以下の説明において、負の電流 (カソード電流条件の場合) が第 1 半導体層 1 0 である酸化銅 (CuO) からそれに接触する溶液 2 8 中の基質に電子を受け渡す流れである。

【 0 0 4 1 】

図 6 に、比較例 1 に対する光電流特性を示す。この場合、光照射のオン・オフに伴い電流値が増減した。光照射無しの暗条件では、バイアス電圧 - 0.2 V 以下において漏れ電流が顕著となった。また、光照射のオン・オフ時には、オフ時の電流値が暗条件下よりもさらに大きくなった。これは、バイアス電圧 - 0.5 V 近傍では第 1 半導体層 1 0 である酸化銅 (CuO) が光電気化学的に還元されてしまっていることによると推察される。

【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

50

図7に、比較例2に対する光電流特性を示す。比較例1に比べて漏れ電流が大きく改善された。しかしながら、例えば、全波長の光照射時におけるバイアス電圧が(Ag/AgCl参照電極に対して)0の電流値は $-0.1\mu\text{A}$ と非常に小さい。

【0043】

比較例1及び2のような光電流特性を生ずる理由としては以下の3つの理由が考えられる。(1)外部の基質に電子を受け渡す効率を高めるためには、半導体層の伝導帯下端エネルギー(CBM)ができるだけ高いエネルギー準位にあることが好ましいが、それに伴って半導体層の価電子帯上端エネルギー(VBM)のエネルギー準位も高くなり、バイアス電圧が0近傍となる。その結果、光照射によってもバイアス電圧が0近傍では大きな電流が得られない。(2)溶液中の基質と電子をやりとりする際に、半導体層の不完全さのため存在する欠陥準位等によって暗条件下において漏れ電流が生じる。(3)比較例2のように第1半導体層10及び第2半導体層14の2層構造とした場合、電流値は改善されるが、やはり半導体層の不完全さのため存在する欠陥準位等によって暗条件下において漏れ電流が生じる。したがって、比較例1及び2の構成を光電極や光触媒として使用するためには、バイアス電圧を印加するシステム構成が不可欠となる。

【0044】

図8に、実施例2における半導体光応答体100に対する光電流特性を示す。また、表1に、実施例2と比較例1,2との暗所漏れ電流及び光照射時のカソード電流の値の比較を示す。

【表1】

	暗所漏れ電流	光カソード電流
実施例2	-0.1	-36.0
比較例1	-0.1	-0.2
比較例2	-13.3	-34.9

※単位は μA 。電気バイアスはAg/AgCl電極に対してゼロにおける値。

【0045】

実施例2では、比較例2に比べて、漏れ電流が大きく低減され、バイアス電圧が0の時の光照射時のカソード電流値は $-36\mu\text{A}$ と大きい値を示した。また、光照射のオン・オフ時には、オフ時の電流値は暗条件下における電流値と一致しており、比較例1で見られたような第1半導体層10である酸化銅(CuO)の光電気化学的な自己還元電流も大きく低減された。

【0046】

これは、以下のような理由によると推察される。第1半導体層10と第3半導体層14に光が入射されると、それぞれにおいて電子が価電子帯から伝導帯へと励起される。比較例1及び2のように、第2半導体層12が存在しない場合には、第1半導体層10の励起電子は基質に移動して化学反応を呈するか、第3半導体層14に移動するか、又は、第1半導体層10の内部で価電子帯や不純物準位に落ちて再結合により消失する。これに対して、実施例1-5(図1~図3に示す半導体光応答体100~104の構造)では、第2半導体層12が第1半導体層10と第3半導体層14との間に設けられているため、少なくとも第1半導体層10の励起電子が第3半導体層14へ移動する確率が下がり、第2半導体層12の価電子帯に一旦トラップされる。また、第3半導体層14の伝導帯の励起電子も第2半導体層12の価電子帯に一旦トラップされてから、第1半導体層10の価電子帯へと移動することになる。そのため、第1半導体層10から基質への電子の移動又は化学反応が遅い場合においても、第2半導体層12が電子の蓄積層として機能し、第1半導

体層 1 0 における電子による自己還元反応及び第 3 半導体層 1 4 における励起電子の消失が抑制され、全体として基質への電子の移動効率が高められる。なお、この作用・効果は、第 2 半導体層 1 2 が光によって励起されるか否かに依らず得られるものと推察される。

【 0 0 4 7 】

また、表 2 に、実施例 1 - 5 に対してフィルタ無しで全波長の光照射を行い、バイアス電圧が 0 であるときの光電流特性を示す。いずれの場合にも、負の光電流がカソード電流として得られる。第 2 半導体層 1 2 である酸化ニッケル (NiO) が 10 nm であっても第 2 半導体層 1 2 を設けない場合に比べて光電流は大きくなり、特に 20 nm 以上においてその効果は顕著であった。

【表 2】

NiO厚さ (nm)	光電流値 (μ A)
0	-3.2
10	-16.3
20	-41.6
30	-31.6
40	-36.2
50	-25.7

10

20

【 0 0 4 8 】

また、表 3 に、実施例 1 - 5 を構成する第 1 半導体層 1 0、第 2 半導体層 1 2 及び第 3 半導体層 1 4 のバンドポテンシャルを示す。まず、光学バンドギャップを分光光度計 (島津製作所製: UV - 3600) で測定し、吸収スペクトルの吸収端波長から数式 (1) を用いて算出した。

【表 3】

	伝導帯 最下部	価電子帯 最上部
ZnO	0.0	+3.0
NiO	-2.8	+0.7
CuO	-0.8	+0.9
GaP	-2.4	0.0

30

40

標準水素生成電位からの値。単位はV (ボルト)

【 0 0 4 9 】

(数 1)

バンドギャップ E_g (eV) = 1240 / 吸収端波長 (nm) \cdots (1)

【 0 0 5 0 】

バンドポテンシャルは、大気中における光電子分光装置 (理研計器: AC - 2) によりイオン化ポテンシャルを測定し、真空準位と価電子帯上端エネルギー (VBM) のエネルギー

50

ギー差を求め、数式(2)にて標準水素生成電位からの値に換算した値として算出した。ここでは、真空準位から - 4 . 4 4 e V のエネルギー準位を 0 V (対 N H E) とした。

【 0 0 5 1 】

(数 2)

価電子帯上端エネルギー (V 対 N H E) = イオン化ポテンシャル - 4 . 4 4 . . . (2)

【 0 0 5 2 】

また、伝導帯下端エネルギー (C B M) も同様に数式 (3) にて算出した。

【 0 0 5 3 】

(数 3)

伝導帯下端エネルギー (V 対 N H E) = イオン化ポテンシャル - バンドギャップ - 4 . 4 4 . . . (3)

10

【 0 0 5 4 】

その結果、第 3 半導体層 1 4 である酸化亜鉛 (Z n O) の伝導帯下端、第 2 半導体層 1 2 である酸化ニッケル (N i O) の価電子帯上端、及び第 1 半導体層 1 0 である酸化銅 (C u O) の価電子帯上端のエネルギーはそれぞれ順に 0 . 0 V 、 + 0 . 7 V 、 + 0 . 9 V となった。したがって、バンドダイヤグラムは、図 4 に示すような関係となる。第 3 半導体層 1 4 である酸化亜鉛 (Z n O) の励起電子は、第 2 半導体層 1 2 である酸化ニッケル (N i O) の価電子帯を通り第 1 半導体層 1 0 である酸化銅 (C u O) の価電子帯に移動する。このため、カソード電流の発生が促進され、バイアス電圧が 0 近傍においても負の電流の値が大きくなったと推察できる。

20

【 0 0 5 5 】

表 4 に、実施例 6 - 1 0 に対して光フィルタ無しで全波長の光照射を行った際のバイアス電圧が 0 の電流値を示す。3 0 0 の加熱処理を行った場合であっても、光励起された電子は第 3 半導体層 1 4 から第 1 半導体層 1 0 を流れるカソード電流となる。第 2 半導体層 1 2 である酸化ニッケル (N i O) の膜厚が 1 0 n m でも電流増加の効果は現れ、特に、第 2 半導体層 1 2 の膜厚が 2 0 n m 以上になるとその効果は顕著となる。

【表 4】

NiO厚さ (nm)	光電流値(μA)	
	成膜直後	300°C処理後
0	-9.7	-3.7
10	7.9	-5.3
20	3.3	-31.2
30	10.9	-30.6
40	3.2	-27.2
50	15.3	-35.0

30

40

【 0 0 5 6 】

この場合、3 0 0 の加熱処理前後の X 線回折の測定結果を比較すると、加熱処理による各半導体層の結晶性の向上はほとんど見られなかった。これは処理温度が 3 0 0 と低いためであると考えられる。電流増加の効果は、加熱処理によって各半導体層間の界面の状態が改善されて電子が移動し易くなり、第 3 半導体層 1 4 から第 1 半導体層 1 0 への電子移動の効率が向上したものと考えられる。

【 0 0 5 7 】

50

なお、加熱処理の温度は、低過ぎるとその効果が小さく、高過ぎると各半導体層の構成元素の相互拡散が促進され過ぎて効率の向上が望めない。したがって、100 以上400 以下とすることが好ましく、200 以上350 以下とすることがより好ましい。

【0058】

また、実施例1-10では図1に示した構造としたが、図2又は図3に示したような構造としても実施例1-10と同様の効果が得られる。

【0059】

なお、本発明は、Ag/AgCl電極電位に対して-0.199V(25)にある標準水素電極電位に対しても同じく当て嵌まる。したがって、例えば、この電極を使用して水溶液中で水の光電気化学分解及び光触媒分解によりプロトン還元して水素を生成する目的において本発明は有効である。また、二酸化炭素(CO₂)に電子を作用させて還元し、有用な物質に変換する光化学反応を生じさせる場合にも効果を発揮する。この場合、第1半導体層10に銅(Cu)、銅ニッケル合金(Cu-Ni合金)、銅スズ合金(Cu-Sn合金)及びルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、イリジウム(Ir)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、亜鉛(Zn)のいずれかを核とする金属錯体の少なくとも1つを触媒として接触させることが好ましい。

【0060】

また、図9に示すように、図4と同じバンドダイヤグラムの関係にあり、かつ第3半導体層14の背面に電極が接合されていない構造においても、本発明と同等の効果が得られる。この場合、第1半導体層10では電子による還元反応が生じ、第3の半導体層14では酸化反応が生じる光触媒体として機能する。

【0061】

<実施例11>

亜鉛(Zn)をドーブした厚さ250µmのリン化ガリウム(GaP)上にスパッタリングによって順に酸化ニッケル(NiO)を厚さ30nm、次いで酸化亜鉛(ZnO)を厚さ130nm堆積した。スパッタリングは、NiOは金属NiターゲットをO₂/Ar=1/4の流量比で含むプラズマ中で、またZnOはZnOターゲットをO₂/Ar=1/4の流量比で含むプラズマ中で行った。この積層体のZnOに金属インジウムでコンタクトを取り、ポテンショスタットに接続し作用電極とした。

【0062】

<実施例12>

亜鉛(Zn)をドーブした厚さ250µmのリン化インジウム(InP)上にスパッタリングによって順に硫化銅(Cu₂S)を厚さ2nm、ついで酸化亜鉛(ZnO)を厚さ130nm堆積した。スパッタリングは、Cu₂Sは金属Cu₂SターゲットをArプラズマ中で、またZnOは金属ZnOターゲットをO₂/Ar=1/4の流量比で含むプラズマ中で行った。この後、ZnO上に電極としてPtを光の透過できる5nmだけ堆積し、さらにこの面が測定中に溶液に接触することを防ぐためにSiO₂層を200nm堆積した。計5層構造とした。Ptは金属PtターゲットをArプラズマ中で、またSiO₂はSiO₂ターゲットをO₂/Ar=1/4の流量比で含むプラズマ中で行った。積層体のPtを直接ポテンショスタットに接続し作用電極とした。

【0063】

<実施例13>

実施例12においてCu₂S層の厚さを4nmとした以外は総て同じとした。

【0064】

<実施例14>

実施例12においてCu₂S層の厚さを6nmとした以外は総て同じとした。

【0065】

<実施例15>

亜鉛(Zn)をドーブした厚さ250µmのリン化インジウム(InP)上にスパッタリングによって順に酸化ニッケル(NiO)を厚さ30nm、次いで酸化亜鉛(ZnO)

10

20

30

40

50

を厚さ130nm堆積した。スパッタリングは、NiOは金属NiターゲットをO₂/Ar = 1/4の流量比で含むプラズマ中で、またZnOはZnOターゲットをO₂/Ar = 1/4の流量比で含むプラズマ中に行った。この積層体のZnOに金属インジウムでコンタクトを取り、ポテンショスタットに接続し作用電極とした。

【0066】

<比較例3>

亜鉛(Zn)をドーブした厚さ250μmのリン化ガリウム(GaP)に金属インジウムでコンタクトを取り、ポテンショスタットに接続し作用電極とした。

【0067】

<比較例4>

亜鉛(Zn)をドーブした厚さ250μmのリン化インジウム(InP)に金属インジウムでコンタクトを取り、ポテンショスタットに接続し作用電極とした。

【0068】

これらの電極を、参照電極にはAg/AgClを、対極にはPtを使用し、0.2M-K₂SO₄中に置いてキセノンランプを照射しながら光I-V特性を計測した。表5に、Ag/AgClに対するバイアス電圧がゼロの時に生じた光電流値を示す。比較例3のGaP単一膜の場合と比較して、実施例11, 実施例12, 実施例13, 実施例14の積層構造では、負の記号で表されるカソード電流すなわち基質に電子を渡す方向の電流値が向上した。また、比較例4のInP単一膜の場合と比較して、実施例15の積層構造では、負の記号で表されるカソード電流すなわち基質に電子を渡す方向の電流値が向上した。

【表5】

光電流値(μA, バイアス0V時)

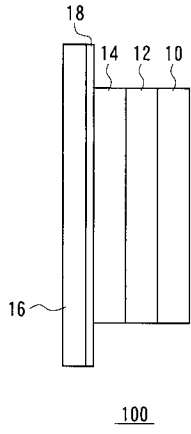
実施例11	-4.8
実施例12	-9.9
実施例13	-44.1
実施例14	-52.1
実施例15	-16.8
比較例3	-0.3
比較例4	-4.1

【符号の説明】

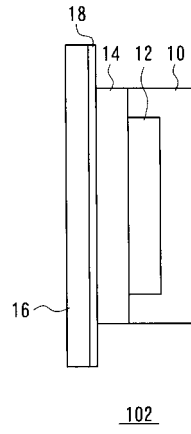
【0069】

10 第1半導体層、12 第2半導体層、14 第3半導体層、16 基板、18 透明電極層、20 電極、22 導線、24 対電極、26 参照電極、28 溶液、30 ポテンショスタット、100, 102, 104 半導体光応答体。

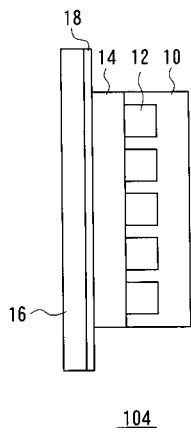
【図 1】



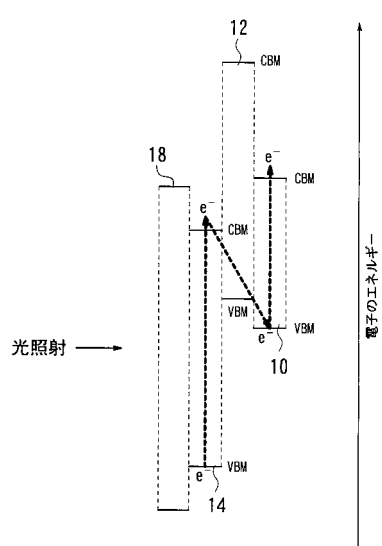
【図 2】



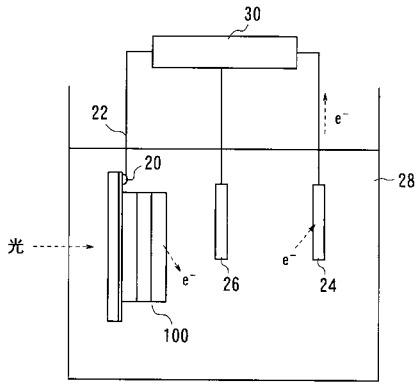
【図 3】



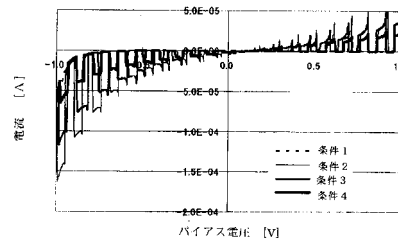
【図 4】



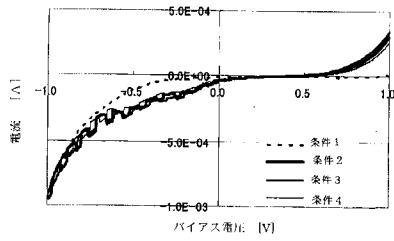
【図5】



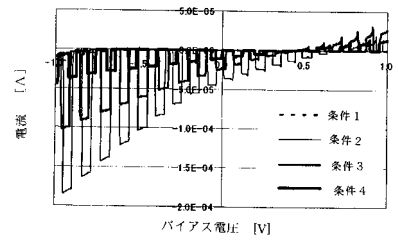
【図7】



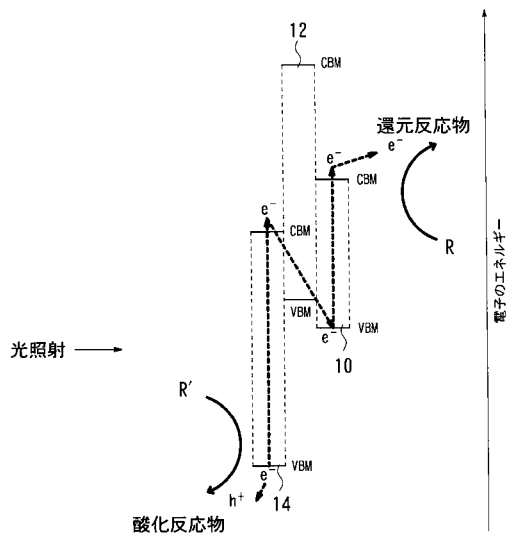
【図6】



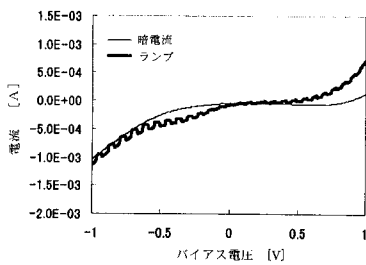
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 梶野 勉

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 元廣 友美

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 特開昭63-110777(JP,A)

国際公開第2006/100975(WO,A1)

国際公開第2006/097977(WO,A1)

特開平05-275726(JP,A)

特開2000-323733(JP,A)

特開2000-353815(JP,A)

特開平04-363086(JP,A)

特開2002-179420(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J21/00-38/74

H01L31/04-31/06

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)