

積層型酸化物太陽電池の作製

石坂啓介¹⁾

指導教員 鷹野一朗¹⁾

1)工学院大学 工学部電気システム工学科 電気電子機能材料研究室

キーワード：太陽電池・酸化チタン・酸化銅・酸化亜鉛

1. はじめに

再生可能エネルギーとして注目されている太陽電池は、その変換効率が飽和状態であるものの利用拡大の方向性に変化はない。現在市場に最も普及している太陽電池はSi系太陽電池である。Si系太陽電池は光変換効率が比較的高く、信頼性にも優れるという特徴があるが、主原料となる太陽電池用のSiは世界的に不足しており、製造コストも高いため、Si系に代わる新たな太陽電池が求められている。その一つとして、作製時の製造エネルギーコストや環境負荷低減の観点から、酸化物系太陽電池の実用化が期待されている。本研究室ではp型半導体をCu₂O薄膜、n型半導体をTiO₂とした固体色素増感太陽電池をこれまで研究してきたが、Cu₂O薄膜からCuがTiO₂薄膜側へ拡散してしまいpn接合が不安定になるという問題があった。そこで、p型酸化物半導体であり、薄膜組織が緻密で安定性が高いNiOに注目し、TiO₂薄膜とCu₂O薄膜の間に挿入したところ、NiO層の挿入による拡散防止が認められた。本研究では、NiOの抵抗率1.0×10⁴Ωm(室温)より低い値を持つZnO(4.5×10⁴Ωm)を中間層として挿入し拡散防止を試みた¹⁾⁻³⁾⁻⁴⁾。

検証にあたっては、Cu₂O/ZnO/TiO₂積層薄膜のそれぞれの薄膜の厚さが光変換効率に影響を与えるため、各膜厚の影響についても調査した。

2. 実験方法

2.1 成膜方法

試料基板には、15mm×9mmに加工したガラス(イーグル XG)及びITOコーティングガラスを用い、アセトンにより5分間の超音波洗浄を行った。

TiO₂、ZnO、Cu₂Oの成膜にはマルチプロセスコーティング装置(BC5146,ULVAC)を用いた。一般にス

パッタプロセス圧力はおよそ1.3Pa程度で使用されるが、マルチプロセスコーティング装置では7×10⁻²Paの低圧力まで放電を維持できる誘導結合RFプラズマ支援マグネトロンスパッタ源を備えている。図1にマルチプロセスコーティング装置の成膜室概略図を示す。本装置は準備室、中間室、成膜室と分かれておりそれぞれ独立した排気系を備えている。試料基板は準備室に導入し、中間室に搬送後基板クリーニングのため逆スパッタを行い成膜室に移動する。成膜室には、RF(Radio frequency)とDC(Direct current)スパッタカソードを備えており、O₂導入と共にAr⁺イオンによりTi、Cu、Zn金属ターゲットをスパッタすることで、反応性スパッタリング法により酸化物成膜を行う。マルチプロセスコーティング装置の成膜室チャンバーの到達圧力を6.0×10⁻⁶Paとした後、表1のような成膜条件で薄膜を製膜した。

基板にはITO(Indium tin oxide)成膜ガラスと無アルカリガラス(イーグル XG)を用いた。

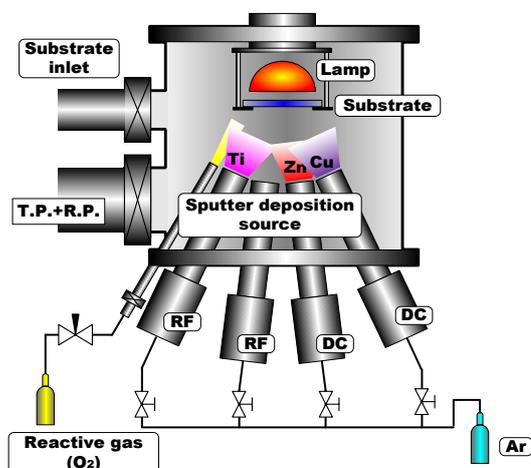


図1 マルチプロセスコーティング装置

表 1 成膜条件

基板	Glass with ITO, イーグル XG		
膜材料	Cu ₂ O	ZnO	TiO ₂
O ₂ ガス流量 [sccm]	10.0	10.0	2.3
Ar ガス流量 [sccm]	15.0	20.0	20.0
膜厚 [nm]	200	4	200
入力電力 [W]	30	20	100
成膜温度 [°C]	250	250	300

2.2 評価方法

結晶構造は薄膜 X 線回折法 (XRD: Rigaku Co.Ltd. Smart Lab.)を用いて, 入射角 0.3°として測定した。光学特性は, 紫外可視分光光度計 (UV-2550, 株式会社島津製作所)を用いて吸光度を測定した。I-V 特性はソーラーシミュレータ (HAL-250, 朝日分光株式会社)により 100mW/cm²を出力した。

3. 実験結果

3.1 吸光度

図 2 に光学特性を示す。波長に対する吸光スペクトルでは, 単層の TiO₂ 薄膜は約 350nm に, ZnO 薄膜は約 370nm に吸光端が存在するが, Cu₂O 薄膜は約 500nm に吸光端が存在する。TiO₂ と Cu₂O で構成される Cu₂O/ZnO/TiO₂ 積層薄膜は, Cu₂O 薄膜と同じ約 500nm に吸光端が確認できることから, 長波長側の吸光端は Cu₂O で決まり, TiO₂ だけでは紫外光しか応答できない光吸収帯を Cu₂O 薄膜によって可視光側まで拡大することができる。太陽光のスペクトルから考えると, Si のおよそ半分ほどのエネルギー吸収帯に相当する。また, 拡散防止層として用いた ZnO 薄膜は光学的特性にはほとんど関与していないことが推測される。

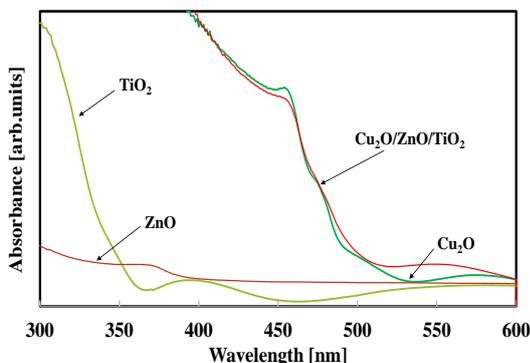


図 2 紫外可視領域における光学特性

3.2 結晶構造

X 線回折法による結晶構造解析の結果を図 3 に示す。TiO₂, ZnO, Cu₂O 薄膜単体ではそれぞれに依存したピークが確認できる。Cu₂O/TiO₂ 積層薄膜の場合, 若干ではあるが TiO₂ のピークが現れている。ここには示していないが, TiO₂/Cu₂O 積層薄膜では, 下層の Cu が表面まで拡散していることがオージェ電子分光の分析により明らかであるため, TiO₂ と Cu₂O の接合では拡散防止層が必要である。Cu₂O/ZnO/TiO₂ 積層型太陽電池では, TiO₂ のピークも確認されないため ZnO 層は拡散防止として有効に機能している。

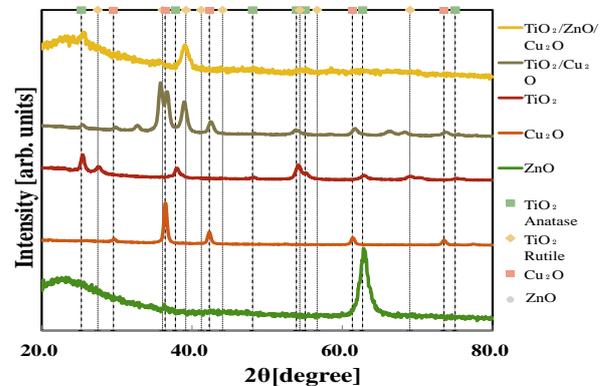


図 3 X 線回折法による結晶構造解析

4. まとめ

反応性スパッタリング法により Cu₂O/ZnO/TiO₂ 積層薄膜を作製したところ, 光学的特性からは Cu₂O に基づく吸光端が確認できた。また, 形成膜の各構造も結晶性を確認でき, Cu₂O/ZnO/TiO₂ 薄膜は, ZnO 層の挿入の効果が期待できる。光起電力等の特性については発表当日報告する。

参考文献

- 1) 土屋友一, 鷹野一朗; 第 56 回真空に関する連合講演会講演予稿集, p59 (2015).
- 2) T.Tsuchiya, I.Takano; The 13th international symposium on sputtering & plasma process, p6(2015)
- 3) 石坂啓介, 鷹野一朗; 電気学会東京支部主催第 8 回学生研究発表会 (2017).
- 4) T.Minami, H.Nanto and S.Tanaka, Appl.Phys.Lett., 41, 958(1982).