

## Cu/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>太陽電池のCu電極層の検討 Investigation of Cu electrodes in Cu/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> solar cells

工学院大学工学部 電気電子工学科 電気電子機能材料研究室  
佐藤凜

指導教員 鷹野一朗, 研究協力者 遠藤駿太

再生可能エネルギーとして最も大きな役割を果たしている太陽電池の中心はシリコン系であるが、近年太陽電池の種類は多岐に及ぶ。本研究では、製造エネルギーや環境面から酸化銅太陽電池として Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 薄膜に注目し、上層に Cu 薄膜を電極として用いた場合の光電変換効率について調査した。

キーワード：酸化銅太陽電池, 酸化チタン, 酸化銅, 反応性スパッタリング法

### 1. 諸言

地球環境の維持のために二酸化炭素の削減が叫ばれる中、環境負荷が少ないエネルギー源として太陽電池が注目されて久しい。今日、市場に普及している太陽電池のほとんどは Si を主材料とする。この Si 系太陽電池は優れた特徴を持つが、半導体製品における Si への依存度が大きく、市場価格の影響を受けやすい。そのため Si を用いない新たな太陽電池の開発が求められている。

本研究室では、これまでに安全性が高く低コストの Cu<sub>2</sub>O と TiO<sub>2</sub> の pn 接合をベースとした Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 薄膜太陽電池の研究を行ってきた。Cu<sub>2</sub>O は p 型半導体であり、整流作用があるため古くからデバイスとして使われていた。また、TiO<sub>2</sub> は光触媒効果が注目されている n 型半導体である。

本研究室では、これまでに電極として直接 Ag ペーストを Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 薄膜に接続していたが、本研究では集電効果を高めるため、上層に電極として Cu 薄膜を作製し、その膜厚と光電変換効率の関係を調査した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 成膜方法

成膜にはマルチプロセスコーティング装置 (BC5146, ULVAC Corp.) を用いた。試料基板にはガラス基板 (Eagle XG: 15mm×7mm) と FTO 成膜ガラス (19mm×19mm) を用い、エタノールによる超音波洗浄を 10 分間行った。その後、準備室に導入し、

中間室に搬送後表面クリーニングのため逆スパッタを行った。一般にスパッタプロセス圧力はおよそ 1.3 Pa 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  $7 \times 10^{-2}$  Pa 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。成膜はスパッタガスを Ar, ターゲットを Ti (99.98%), Cu (99.99%) とし、酸素を基板周辺に導入する反応性スパッタリング法により行った。成膜条件を表 1 に示す。基板加熱温度は TiO<sub>2</sub> を 430 °C, Cu<sub>2</sub>O を 370 °C としたうえで、各金属ターゲットを用いて膜厚 300 nm の TiO<sub>2</sub> と Cu<sub>2</sub>O を成膜し、Cu を 50, 100 nm で変化させた。

表 1 成膜条件

薄膜	TiO <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> O	Cu
試料基板	Eagle XG (15×7mm), FTO 成膜ガラス (19×19mm)		
到達圧力 [Pa]	$<1.0 \times 10^{-5}$		
基板加熱温度 [°C]	430	370	
ターゲット	Ti (99.98%)	Cu (99.99%)	Cu (99.99%)
Ar ガス流量 [sccm]	20.0	15.0	15
O <sub>2</sub> ガス流量 [sccm]	1.5	10.0	0
入力電力 [W]	100	30	30
膜厚 [nm]	300	300	50, 100

#### 2.2 評価方法

結晶構造は薄膜 X 線回折法 (XRD: Rigaku Co. Ltd. SmartLab.) により、入射角 0.4° として分析した。深

さ方向組成分析は、フィールドエミッションオー  
ジマイクロプローブ(JAMP-9510F, 日本電子株)  
を用いて行った。J-V 特性は、ソーラーシミュレータ  
ー(HAL-320,朝日分光社株)により、人工太陽灯の  
光源強度 100 mW/cm<sup>2</sup> として、電子負荷により電流  
値を 0.05 mA ずつ変化させ測定した。

### 3. 実験結果

ガラス基板上的 Cu/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 薄膜の結晶構造を  
図 1 に示す。Cu 膜厚 100 nm の試料は 50 nm の試料  
より Cu<sub>2</sub>O 111 のピークが強く現れていることがわ  
かる。

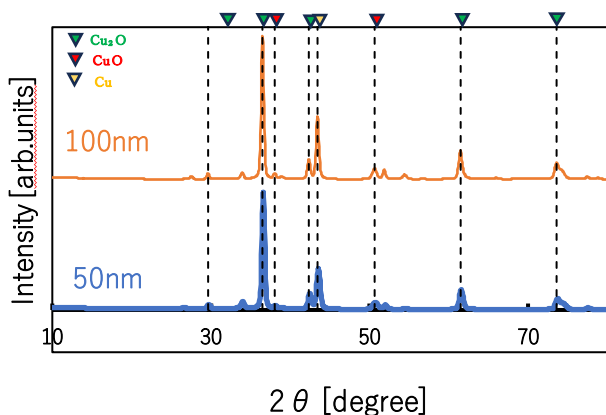


図 1 Cu/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 薄膜の結晶構造

図 2 に Cu/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 薄膜の深さ方向組成を示す。  
0~20 Cycle は Cu, 20~80 Cycle は Cu<sub>2</sub>O, 80~220  
Cycle は TiO<sub>2</sub> が表れていることがわかる。また、

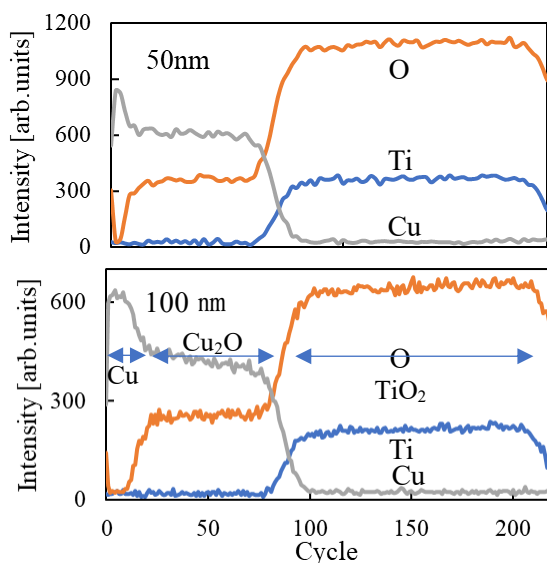


図 2 Cu(50, 100)/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 薄膜の深さ方向

0~20 Cycle の Cu50nm と 100 nm を比較すると、100  
nm の方が厚いため 10 サイクル分多く表れている。

図 3 に Cu/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 薄膜の J-V 特性を、表 2 に  
太陽電池の諸値を示す。膜厚 50 nm の方が 100 nm  
と比べ開放電圧、短絡電流密度ともに高い値を示  
した。Fill factor(FF)と変換効率の値は短絡電流密度  
と開放電圧の積に大きく依存するため、膜厚 50 nm  
の方が高い変換効率を示した。

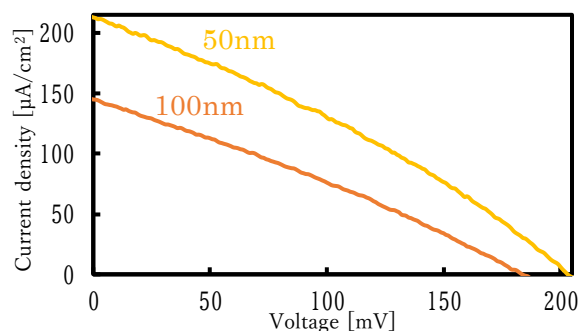


図 3 Cu/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> の J-V 特性

表 2 Cu/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 積層薄膜の諸値

膜厚[nm]	50	100
短絡電流密度 J <sub>SC</sub> [μA/cm <sup>2</sup> ]	298.7	212.8
開放電圧 V <sub>OC</sub> [mV]	285.5	203.1
Fill factor(FF)	0.3980	0.3098
変換効率 η × 10 <sup>-3</sup> [%]	33.9	13.4

### 4. まとめ

本研究では、電極となる Cu 層の厚さを変えて  
Cu/Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 薄膜を作製し、結晶構造、オージェ電  
子分子光、J-V 特性について調査した。結晶構造で  
は、表層に Cu 層があるが両試料では、Cu<sub>2</sub>O ピー  
クが強く現れた。一方、オージェ電子分子光による  
深さ分布からは、100 nm の Cu 膜厚が厚く、Cu<sub>2</sub>O  
層、TiO<sub>2</sub> 層はほぼ同じことがわかる。これらのこ  
とより、両試料は単純に Cu 層が異なるだけである  
が、J-V 特性は異なっており Cu 層が影響してい  
ることがわかる。

### 参考文献

[1]市村正也「太陽電池入門」オーム社 (2012)