

令和元年6月24日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K04723

研究課題名(和文) 超低コストCu₂₀ヘテロ接合太陽電池の高効率化に関する研究研究課題名(英文) Study on high efficiency of ultra low cost Cu₂₀ heterojunction solar cells

研究代表者

宮田 俊弘 (Miyata, Toshihiro)

金沢工業大学・工学部・教授

研究者番号：30257448

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では新規なn型及びi型半導体薄膜の材料開発及びCu₂₀表面へのダメージフリーな成膜技術の高度化を実現できた。具体的には、新規なi型もしくはn型半導体材料の探索においては、結晶性の優れた薄膜を形成できる現有するパルスレーザー蒸着(PLD)装置を駆使して、優れた特性を実現できる材料を開発に成功した。特にZnGeO多元系半導体薄膜をn型層に採用した太陽電池において、Cu₂₀系太陽電池における世界最高変換効率である8.23%を実現できた。大面積・高速成膜に最も適した成膜技術であるマグネトロンスパッタ法を用いてCu₂₀表面へのダメージフリーな大面積n形半導体薄膜成膜技術を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、各国の太陽電池パネルメーカーの相次ぐ市場参入により、太陽電池パネルの国際的な価格競争は熾烈を極めており、現在のSi系太陽電池と比較して極めて低コストなCu₂₀系太陽電池を開発し、実用化のめどとなる変換効率10%に迫る8.23%を実現できたことは、我が国の太陽電池産業に対して極めて大きな貢献をできたものと考えられる。また、大面積かつ量産が可能なマグネトロンスパッタ成膜技術を採用するCu₂₀系ヘテロ接合太陽電池作成法の基礎的技術を確立できたことは、今後の実用化に向けた研究のスタートとなりうる成果である。

研究成果の概要(英文)：In this research, we have realized the material development of new n-type and i-type semiconductor thin films and the advancement of the damage-free film formation technology to the Cu₂₀ surface. Specifically, (1) In the search for a novel i-type or n-type semiconductor material, a material capable of realizing excellent characteristics by making full use of a pulse laser deposition (PLD) apparatus capable of forming a thin film with excellent crystallinity. Succeeded in developing. In particular, in a solar cell using a ZnGeO multicomponent semiconductor thin film as the n-type layer, the world's highest conversion efficiency of 8.23% in the Cu₂₀ solar cell was realized. (2) We have established a damage-free large-area n-type semiconductor thin film deposition technology on the Cu₂₀ surface using magnetron sputtering, which is the deposition technology most suitable for large-area high-speed deposition.

研究分野：オプトエレクトロニクス

キーワード：Cu₂₀ ヘテロ接合 太陽電池 パルスレーザー蒸着 マグネトロンスパッタ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、各国の太陽電池パネルメーカーの相次ぐ市場参入により、太陽電池パネルの国際的な価格競争は熾烈を極めている。特に、低価格の太陽電池パネルを生産する中国メーカーの参入により、我が国の太陽電池パネルメーカーも大変な苦戦を強いられている。今後我が国において太陽電池パネル製造を産業として根付かせ、かつ発展させるためには、国際的な価格競争に打ち勝つことが可能な革新的な超低コスト太陽電池を容易に模倣できない製造方法で作製する技術を保有する以外には方法はないであろう。

上記のような社会的背景の中で、超安価でありかつ環境負荷の極めて小さい亜酸化銅 (Cu_2O) は、直接遷移形半導体であり、且つほぼ可視全域の光を吸収できるため古くから光電子デバイスへの応用が有望視され、太陽電池や照度計への応用が報告されていたが、その成果としては、1982年に Olsen らが Cu 板を熱酸化して作製された多結晶 Cu_2O 板上に Cu 薄膜を蒸着し、その後に SiO 薄膜を形成した $\text{SiO}/\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 構造太陽電池で 1.76% の変換効率を実現したのみであり、それ以上の変換効率を実現できなかった。そのような中、申請者らの研究グループでは、1970 年の終り頃からオール酸化物太陽電池の研究開発を始め、 $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ シートヘテロ接合太陽電池を提案し、その研究成果として、 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 構造を用いる太陽電池以外では初めて 1% を超える高い変換効率を実現し、かつ長時間安定に動作可能な Cu_2O 系太陽電池を実現できた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高変換効率を実現できる Cu_2O 系ヘテロ接合太陽電池用の新規な i 形もしくは n 形半導体薄膜材料開発を実施すると共に、大面積・高速かつ低ダメージ成膜技術の開発を並行して実施することにより、実用化可能な高変換効率及び高生産性素子作製技術を確立することにある。

3. 研究の方法

本研究のゴールである、実用化可能な高変換効率及び高生産性素子作製技術を確立のため、以下の 3 項目の研究開発を実施する。

- 1) Ga_2O_3 薄膜を超える高変換効率を実現できる多元系金属酸化物半導体をベースとした新規な n 型及び i 型半導体材料開発を実施する。具体的にはパルスレーザー蒸着法を駆使して、材料探索及び最適成膜条件を確立する。
- 2) Na を含有する化合物中での熱処理による Cu_2O シートの荷電子制御技術駆使することにより、n 形 Cu_2O シートの電気的特性の最適化を実施する。また、 Cu_2O シートの荷電子制御メカニズムを解明する。
- 3) 大面積・高速且低ダメージ成膜技術として、申請者らが開発した高周波重畳直流マグネトロンスパッタ法をベースとした新規な成膜技術を開発する。

4. 研究成果

【パルスレーザー蒸着法による新規な n 型及び i 型半導体薄膜材料の開発】

新規な i 型もしくは n 型半導体材料の探索においては、複雑な組成であっても成膜が可能であり、且つ結晶性の優れた薄膜を形成できる現有するパルスレーザー蒸着 (PLD) 装置を駆使して、優れた特性を実現できる材料を開発できた。具体的には酸化ガリウム、酸化ゲルマニウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム等の 2 元酸化物、硫化ガリウム、硫化インジウム、硫化亜鉛、硫化銅等の 2 元硫化物、セレン化ガリウム、セレン化亜鉛、セレン化インジウム等の 2 元セレン化物材料及びそれらを組み合わせた 3 元もしくは多元系酸化物半導体薄膜を開発し、それらを Cu_2O シート上に形成して太陽電池セルを作製した。その結果、図 1 に示すように、新規な材料である ZnGeO 多元系半導体薄膜を n 型層に採用した太陽電池において、 Zn-Ge-O 複合酸化物薄膜の作製条件と光電変換特性との関係を詳細に検討し、最適作製条件を明らかにした結果、 Cu_2O 系太陽電池における世界最高変換効率である 8.23% を実現できた。

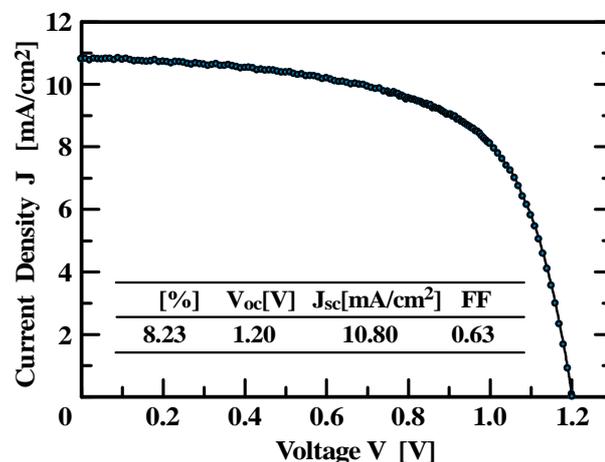


図 1 $\text{MgF}_2/\text{AZO}/\text{Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}/\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ 太陽電池の光起電力特性

【 Cu₂O シートの荷電子制御およびダメージフリーな n 形半導体薄膜成膜技術の高度化】

Na を含有する化合物、具体的には NaCl、Na₂(CO₃) 等の雰囲気中で 500 から 800 程度の熱処理を行い、Cu₂O シートの低抵抗化を実現できた。また、溶液中・低温度で薄膜を形成できる電気化学堆積 (ECD) 法を駆使して、半導体薄膜/Cu₂O シート界面の制御技術を確立できた。

【 Cu₂O 表面へのダメージフリーな成膜技術の高度化】

電気化学堆積(ECD)法等の化学的な成膜技術を駆使して、半導体薄膜/Cu₂O シート界面の制御技術を開発した。具体的には、ECD 等の化学的な成膜技術においては、半導体薄膜/Cu₂O シート界面状態への使用する溶液の pH、温度、攪拌速度等の各種パラメータの影響を詳細に検討した結果、ECD 法による n 形 Cu₂O 薄膜のエピタキシャル成長技術を確立した。表 1 に示すように、当該技術を使用して作成した AZO/n-Cu₂O:Mn 薄膜/p-Cu₂O シートホモ接合太陽電池において 4.21%の高変換効率を達成した。

表 1 電気化学堆積(ECD)法により作成した Cu₂O ホモ接合太陽電池の光起電力特性

デバイス構造	η [%]	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF
▼ AZO/Cu ₂ O:Zn薄膜/Cu ₂ O:Na	1.19	0.34	7.90	0.44
◆ AZO/Cu ₂ O:Cd薄膜/Cu ₂ O:Na	3.23	0.70	8.75	0.53
▲ AZO/Cu ₂ O:Mn薄膜/Cu ₂ O:Na	4.21	0.78	8.95	0.60
■ AZO/Cu ₂ O:Na	1.71	0.41	7.89	0.53

【 Cu₂O 表面へのダメージフリーな大面積 n 形半導体薄膜成膜技術の確立】

大面積・高速成膜に最も適した成膜技術の一つである申請者らが開発した高周波重畳マグネトロンスパッタ法をベースに、図 2 に示したローディングチャンバー (準備室) を備えた、新規な低ダメージ高周波重畳マグネトロンスパッタ装置を開発した。本装置を用いて作成した AZO/Cu₂O ヘテロ接合太陽電池の基礎的作成技術を確立できた。



図 2 ローディングチャンバー (準備室) を備えた、新規な低ダメージ高周波重畳マグネトロンスパッタ装置

【 太陽電池パネルの試作】

5 cm 角以上の大面積太陽電池セルの作製にチャレンジしたが、最大 2.5cm 各の太陽電池の作成にとどまった。これは、予想以上に大面積かつフラットな Cu₂O シートの作製技術の確立が困難であったためである。しかしながら、2.5cm 各の太陽電池セルの作成には成功し、光起電力を確認できた。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Tadatsugu Minami, Toshihiro Miyata, Yuki Nishi, " Relationship between the electrical properties of the n-oxide and p-Cu₂O layers and the photovoltaic properties of Cu₂O-based

heterojunction solar cells ”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 147, 2016, 8593.

Tadatsugu Minami, Yuki Nishi and Toshihiro Miyata, ” Efficiency enhancement using a $Zn_{1-x}Ge_x-O$ thin film as an n-type window layer in Cu_2O -based heterojunction solar cells ”, Appl. Phys. Express, 9, 2016, 52301.

Tadatsugu Minami, Yuki Nishi and Toshihiro Miyata, ” Cu_2O -based solar cells using oxide semiconductors ”, J. Semicond.37, 2016, 014002.

Tadatsugu Minami, Jouji Yamazaki, and Toshihiro Miyata, ” Efficiency enhanced solar cells with a Cu_2O homojunction grown epitaxially on p- $Cu_2O:Na$ sheets by electrochemical deposition ”, MRS Communications, 6, 2016, 416.

〔学会発表〕(計1件)

Kyosuke Watanabe, Ryosuke Uozaki, Jouji Yamazaki, Toshihiro Miyata, and Tadatsugu Minami, ” Heterojunction Solar Cells Fabricated with a $Cu_2O:Mn$ Thin Film Grown Epitaxially on p-Type $Cu_2O:Na$ Sheets By Electrochemical Deposition ”, 2016 PRIME meeting (国際学会), 2016年10月, 米国、ホノルル.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。