

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14299

研究課題名(和文)水素発生素子への応用を目指した酸化銅(Ⅱ)ホモ接合のデバイスの実現

研究課題名(英文)Development of monojunction Cu<sub>2</sub>O devices for water splitting devices

研究代表者

宮島 晋介(Miyajima, Shinsuke)

東京工業大学・工学院・准教授

研究者番号：90422526

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文):水分解による水素生成素子への応用を目指し、Cu<sub>2</sub>Oホモ接合素子の開発を検討した。Cu<sub>2</sub>Oへの塩素ドーピングおよび製膜条件の調整によりn型Cu<sub>2</sub>Oの作製を検討したものの、明確なn型化を確認することができず、ホモ接合デバイスの作製を行うことはできなかった。ただし、p型Cu<sub>2</sub>Oの高品質化・素子化に関しては大きな進展が得られた。Cu<sub>2</sub>Oの電気化学製膜後に150℃で熱処理を行うことにより、正孔移動度が10倍以上増加することを明らかにした。この正孔移動度が向上したp型Cu<sub>2</sub>Oを用いてZnO/Cu<sub>2</sub>Oヘテロ接合素子の作製および評価を行った結果、移動度の向上に応じた長波長感度の向上が確認された。

研究成果の概要(英文):We investigated properties of Cu<sub>2</sub>O films for the development of water splitting devices with Cu<sub>2</sub>O homojunction. Although we investigated the effect of chlorine doping and deposition conditions to prepare n-type Cu<sub>2</sub>O, we could not realize clear n-type conductivity and homojunction devices. However, we obtained big progresses in the improvement of p-type Cu<sub>2</sub>O and the device fabrication. We demonstrated that thermal annealing at 150℃ significantly improves hole mobility of electrochemically deposited p-type Cu<sub>2</sub>O. By using this p-type Cu<sub>2</sub>O, we successfully fabricated a ZnO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction device with good long wavelength response.

研究分野：光電変換材料

キーワード：Cu<sub>2</sub>O 電気化学製膜 光電変換 水分解

### 1. 研究開始当初の背景

水素社会実現のための水素生成技術として、酸化物半導体を用いた太陽光水素生成（光電極による水分解）が期待されている。しかし、これまでによく研究されてきた光触媒である酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）を用いる場合には、可視光領域の光を利用できないため、必然的に水素の生成効率が低くなるという問題がある。

そこで、本研究では酸化銅(I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )を用いた水素生成素子の検討を行う。 $\text{Cu}_2\text{O}$ は禁制帯幅約 2.1 eV を有する半導体であり、可視光を有効に利用することができる材料である。すでにスイス EPFL の Graetzel らにより、図 1 に示す構造を有する水素生成素子が報告されている [Nat. Commun. 5 (2014) 3059]。この素子は安価な酸化物半導体で構成されており、p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$ /n 型酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) ヘテロ接合が用いられている。現状では、その水素生成効率はまだ低いですが、p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$ /n 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\text{Cu}_2\text{O}$  pn ホモ接合) を用い、かつ p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  の光電特性を改善することにより、更なる効率向上が可能と考えられる。

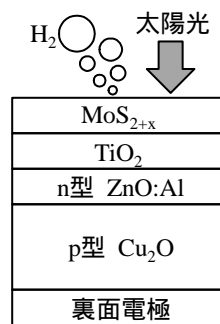


図 1 酸化物半導体による水素生成素子

### 2. 研究の目的

本研究の究極の目的は「太陽光を用いた水分解による低コスト水素生成素子の実現」である。太陽光を用いて水を分解し、高効率に水素を生成するためには、可視光領域の光を有効に利用する必要があるが、前述の通り、水分解によく用いられる酸化物半導体材料の多くは、太陽光中の紫外光のみが利用可能であり、原理的に水素生成効率を高めることができない。そこで、本研究では、低コストかつ可視光の利用が可能な酸化銅(I)を用いた水素生成素子を提案している。特に、高品質な酸化銅(I) pn ホモ接合を実現することと、高品質な p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  の実現が、素子の高効率化への重要なポイントであるため、上記の2点について重点的に検討を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) $\text{Cu}_2\text{O}$ 膜の作製手法

本研究では、 $\text{Cu}_2\text{O}$  の作製に電気化学製膜法を用いる。この手法は高価な真空装置を使用しない非常に簡便な手法である。図 2 に使用

した電気化学製膜法の概略図を示す。基板には Indium tin oxide (ITO) 付きのガラス基板を用い、対向電極にはプラチナ電極を用いている。図 2 中に示した通り、1cm x 1.5cm 程度の領域に均一な製膜が可能である。

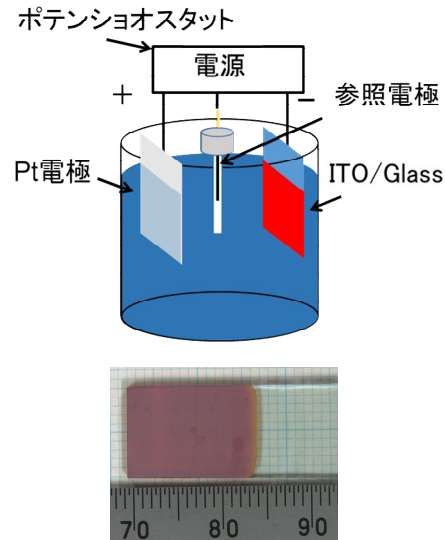


図 2 電気化学製膜装置および製膜された  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜の写真

#### (2) n 型 $\text{Cu}_2\text{O}$ 膜の作製に向けた検討

$\text{Cu}_2\text{O}$  によるホモ接合を実現するためには、n 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  を作製する必要がある。いくつかの研究グループから、製膜時の pH を低く保つ、塩素をドーピングする、などの手法により膜の n 型化の可能性が報告されているが、ホール測定の結果が報告されておらず、明確な n 型化の証拠は得られていない。そこで、上記の手法を用いて膜の作製を行い、ホール測定により詳細な検討を行う。なお、電気化学製膜では  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜は導電性基板上に製膜されるが、導電性基板上の膜のホール測定を行うことはできない。そこで本研究では、図 3 に示すように電気化学製膜により形成した膜をガラス基板上に転写し、ホール測定などの電気的特性の評価を行う。

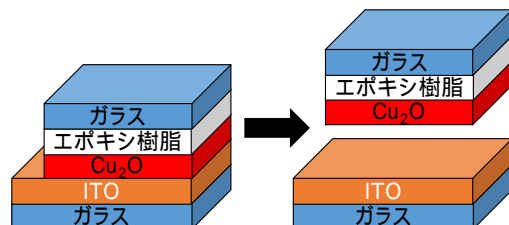


図 3  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜の引きはがしの概略

#### (3) p 型 $\text{Cu}_2\text{O}$ の高品質化

素子の高性能化には n 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  の実現とともに、p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  の高品質化も必須である。電気化学製膜法で作製した p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜は比較的大きな結晶サイズを有しているが、その正孔移

動度が非常に小さいという問題がある。移動度はキャリアの拡散長に関係するため、高移動度化を行うことができれば、素子特性の向上が期待できる。電気化学製膜により得られた膜中には水分などの不純物が残留していると考えられるため、製膜後の熱処理条件を詳細に検討することにより、高品質化の方向性を見極める。

また、移動度は膜中の欠陥とも関連があると考えられるため、光音響分光法および一定電流法による測定を行い、Cu<sub>2</sub>O 膜中の欠陥の評価を試みる。

#### (4) Cu<sub>2</sub>O を用いた水素生成素子の作製

最適化された Cu<sub>2</sub>O 膜を用いて pn 接合を形成する。水素生成効率は同じ pn 接合を用いた太陽電池の効率と相関があると考えられるため、まずは太陽電池構造を作製し、その特性の評価を行う。太陽電池構造とは図 1 に示した水素生成素子の上部の触媒層 (MoS<sub>2+x</sub> 層) および保護層 (TiO<sub>2</sub> 層) を除き、代わりに透明導電膜を形成した構造である。電流電圧特性をおよび量子効率測定を行うことにより、作製した素子のポテンシャルを評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) n 型 Cu<sub>2</sub>O 膜の作製に向けた検討

n 型膜形成の可能性が示唆されている低 pH 条件での塩素ドーピングを行うため、初めに低 pH 条件での Cu<sub>2</sub>O 均一製膜条件の確立を行った。通常の p 型膜は pH11 程度で製膜を行うため、それ以下の pH での製膜を検討した。その結果、pH9、参照電極-基板間の電位-0.3 V において、均一な製膜ができることが明らかとなった。そこで、この条件下において塩化銅二水和物を添加することにより、塩素ドーピングを試みた。表 1 に製膜条件を示す。

表 1 製膜条件

CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O (M)	0.4
Lactic acid (M)	3
NaOH (M)	3.5
CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O (mM)	0-50
pH	9
温度 ( )	60
電位 (V vs Ag/AgCl)	-0.3
電荷量 (C/cm <sup>2</sup> )	~ 1

膜中に取り込まれた塩素量を EDS 測定により評価した結果、塩化銅二水和物の添加量の増加に伴い膜中塩素量が増加し、添加量 50 mM において 1.0 %の膜中塩素量となることが確認された。そこで、次に塩素ドーピングが結晶性に与える影響を検討した。図 4 にアンドープ膜と塩素ドーピング膜の XRD パターンおよび表面電子顕微鏡像

を示す。XRD パターンより、塩素ドーピングを行うことにより、Cu<sub>2</sub>O の配向性が変化することが明らかとなった。アンドープ時は (111) 面に強配向しているが、塩素ドーピング膜は (200) 配向である。このように塩素ドーピングが結晶性に大きな影響を与えることが判明した。

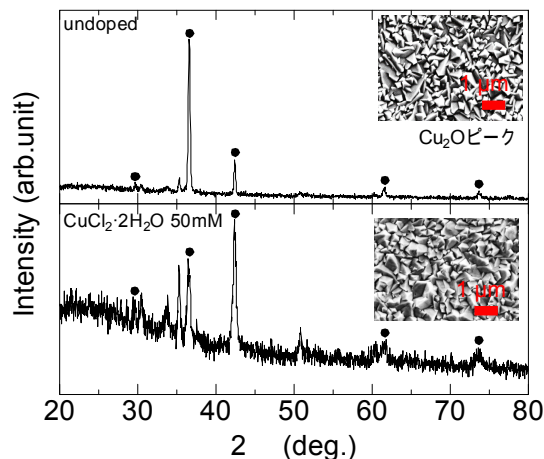


図 4 アンドープ膜と塩素ドーピング膜の XRD パターンおよび表面電子顕微鏡像

次に、膜中の欠陥を評価するために、フォトルミネッセンス (PL) 測定を行った。塩素ドーピング膜の発光強度はアンドープ膜と比較すると一桁程度小さく、非発光センターとなる欠陥が増加していることが示唆されている。なお、200 程度の温度で熱処理を行うと、塩素ドーピング膜からは 1.9 eV 付近に特徴的な発光ピークが観測された。現段階ではこの発光ピークの帰属は明らかになっていないが、発光ピークの位置がバンドギャップ (2.1 eV) と比較的近いこと、何らかのドーパント準位と関係している可能性があると考えられる。

最後に電気的特性評価により、n 型化の判定を検討した。AC ホール測定装置を用いて電気的特性の評価を行った結果、塩素ドーピング膜のキャリア型判定は困難であった。同程度の抵抗率を有する p 型 Cu<sub>2</sub>O は p 型と明確に判定されることから、移動度が非常に小さく、保有する装置では正確な測定が行えていない可能性が高い。移動度の向上策を検討し、より正確な測定が可能な試料を作製する必要があると考えられる。

#### (2) p 型 Cu<sub>2</sub>O の高品質化

n 型膜の形成に向けた実験と並行して、p 型膜の高品質化に向けた検討も進めた。電気化学製膜は水溶液中で行われるため、製膜後に水分などの不純物が膜中に残留していると考えられる。そこで、熱処理による膜の高品質化を検討した。これまで Cu<sub>2</sub>O については 200 以上の比較的高温の熱処理の影響が検討されてきた。しかし、今回は 200 以下の熱処理 (窒素中) が膜の特性に与える影響を

詳細に検討した。

X線回折測定の結果、200 までの熱処理では  $\text{Cu}_2\text{O}$  の分解や異相の析出がないことが明らかとなった。また、130 以上の熱処理を行なった試料からは、PL 測定により自由励起子発光が観測された。この結果は、比較的低温の熱処理が p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  の光電特性を向上させることを示唆している。図 5 には電気的特性の熱処理温度依存性を示す。製膜直後の膜の正孔移動度は  $0.2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  程度と小さいが、150 での熱処理により  $10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  程度の値が得られる。様々な検討を行った結果、正孔移動度の最高値は  $18 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  に達している。この移動度の値は電気化学製膜による p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  の値としては大きな値である。また、光導電率測定を行った結果、少数キャリアの拡散長は 150 の熱処理により 2 倍程度に増加することが明らかとなっている。なお、図 5 からは 200 程度の熱処理により移動度が低下することも明らかである。これらの結果は 150 程度の比較的低温での熱処理が、p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜の光電特性改善に重要であること、素子作製のプロセス温度を 150 以下にする必要があることを示している。

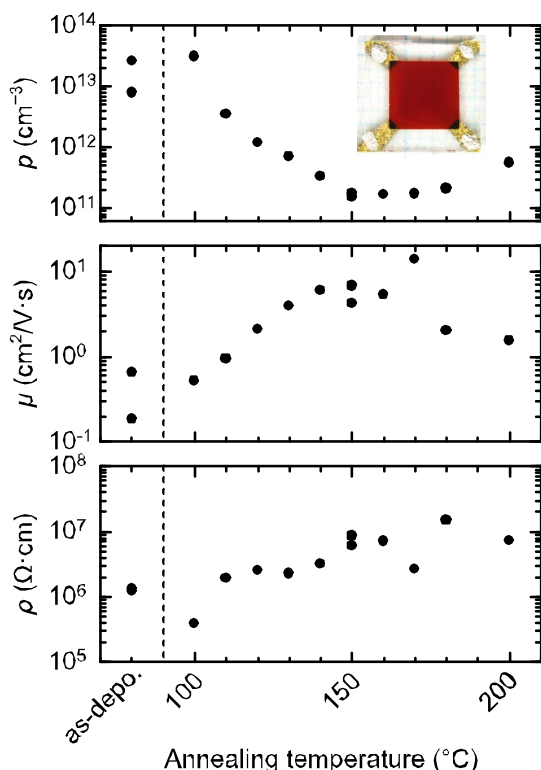


図 5 p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜の電気的特性の熱処理温度依存性

### (3) $\text{Cu}_2\text{O}$ を用いた水素生成素子の作製

n 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  の実現には至っていないが、高品質な p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  の形成に成功したため、 $\text{ZnO}$  を n 型層に用いたヘテロ接合型太陽電池を作製し、水素生成素子としてのポテンシャルを評価した。図 6 に作製した太陽電池の構造を示す。

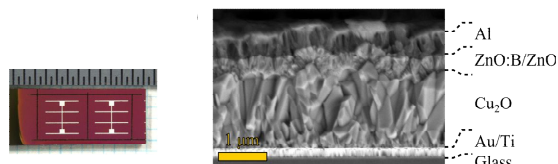


図 6 p 型  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  ヘテロ接合素子の写真と断面電子顕微鏡像

n 型層に  $\text{ZnO}$  を使用しているため、開放電圧が  $0.45 \text{ V}$  程度と小さいものの、短絡電流密度は  $7 \text{ mA}/\text{cm}^2$  程度、変換効率は 2% 弱の値が得られている。量子効率測定の結果、波長  $600 \text{ nm}$  程度の比較的長波長領域の量子効率が比較的高く、熱処理による少数キャリア拡散長の増加の効果が確認できている。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

Yuki Takiguchi, Aoi Orisaka, Shinsuke Miyajima, Improving Optoelectronic Properties of Electrochemically Deposited Cuprous Oxide Thin-Films by Low-Temperature Post-Deposition Annealing, Journal of Electrochemical Society, 査読有, Vol. 162, 2017, pp.D802 - D804, DOI : 10.1149/2.0081713jes

Yuki Takiguchi, Shinsuke Miyajima, Effect of post-deposition annealing on low temperature metalorganic chemical vapor deposited gallium oxide related materials, Journal of Crystal Growth, 査読有, Vol. 468, 2017, pp.129 - 134, DOI : 10.1016/j.jcrysgr.2016.11.005

Yuki Takiguchi, Shinsuke Miyajima, Device simulation of cuprous oxide heterojunction solar cells, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 54, 2015, pp.112303-1 - 112303-6, DOI : 10.7567/JJAP.54.112303

[学会発表](計 8 件)

Yuki Takiguchi, Aoi Orisaka, Shinsuke Miyajima, EFFECT OF LOW-TEMPERATURE POST-DEPOSITION ANNEALING ON ELECTROCHEMICALLY DEPOSITED CUPROUS OXIDE THIN-FILMS, 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2017

滝口 雄貴、折坂 葵、宮島 晋介、電気化学製膜  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜への製膜後熱処理の効果、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、



2017

折坂 葵、滝口 雄貴、宮島 晋介、電気化学製膜 Cu<sub>2</sub>O への Cl ドーピングの効果、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017

Yuki Takiguchi、Shinsuke Miyajima、Investigation of Optical Confinement Structure for Cu<sub>2</sub>O Heterojunction Solar Cells Using Two Dimensional Device Simulations、PVSEC-26、2016

Yuki Takiguchi、Shinsuke Miyajima、Low temperature deposition of gallium oxide by metalorganic chemical vapor deposition、The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy(ICCGE-18)、2016

滝口 雄貴、折坂 葵、宮島 晋介、電気化学製膜 Cu<sub>2</sub>O 薄膜の光電特性評価、第 77 回 応用物理学会秋季学術講演会、2016

辻 玄貴、滝口 雄貴、宮島 晋介、pH 制御による電気化学製膜 Cu<sub>2</sub>O の電気特性制御、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016

宮崎 尚、守本 純、辻 玄貴、滝口 雄貴、宮島 晋介、酸化銅 (I) 薄膜の光音響分光測定、USE2015、2015

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

宮島 晋介 (MIYAJIMA, Shinsuke)  
東京工業大学・工学院・准教授  
研究者番号：90422526

### (2)研究分担者

宮崎 尚 (MIYAZAKI, Hisashi)  
防衛大学校・電気情報学群・助教  
研究者番号：30531991