

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K04945

研究課題名(和文) 超低コスト高効率pnヘテロ及びホモ接合Cu<sub>2</sub>O系太陽電池に関する研究研究課題名(英文) Research on low-cost and high-efficiency pn hetero- and homojunction Cu<sub>2</sub>O-based 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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の成果を以下にまとめる。【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、Zn-Ge-O系半導体薄膜をベースに半導体層の種類と光電変換特性との関係を明らかにした。しかしながら、上記の材料の中には変換効率10%を超える物質を見出すことはできなかった。【Cu<sub>2</sub>Oシートの荷電子制御およびn形半導体薄膜成膜技術の高度化】Naを含有する化合物等の雰囲気中で熱処理を行うことにより、Cu<sub>2</sub>Oシートの低抵抗化を実現できた。また、PLD法やゾル・ゲル法等の化学的な成膜技術においては、半導体薄膜/Cu<sub>2</sub>Oシート界面状態の基本的な制御技術を確立できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本質的に極めて低コストでの製造が可能なCu<sub>2</sub>O系太陽電池開発において、ヘテロ接合のための新規なn型及びi型半導体薄膜材料の特性を明らかにし、かつ、我々の独自技術である高品質Cu<sub>2</sub>Oシートの全く新規な荷電子制御技術を提案、実現できたことは、今後のCu<sub>2</sub>O系太陽電池のこう変換効率化のために学術的意義は極めて大きい。同時に実用化に向けての社会的意義も大きいと考えられる。しかしながら、研究計画で予定していたCu<sub>2</sub>Oホモ接合を実現するためのn形Cu<sub>2</sub>O薄膜の開発及び大面積化技術開発への挑戦がコロナウイルス感染症の影響による研究環境の激変のため、達成できなかったことは今後の課題と考える。

研究成果の概要(英文)：The results of this research are summarized as follows.

In the search for new i-type or n-type semiconductor materials, the relationship between the type of semiconductor layer and photoelectric conversion characteristics was clarified based on Zn-Ge-O semiconductor thin films. However, we could not find a material with a conversion efficiency exceeding 10% among the above materials.

(2) Charge control of Cu<sub>2</sub>O sheets and advancement of n-type semiconductor thin film deposition technology. We were able to achieve low-resistivity Cu<sub>2</sub>O sheets by heat treatment in an atmosphere such as a compound containing Na. In addition, in chemical deposition techniques such as the PLD method and the sol-gel method, we were able to establish a basic control technique for the interface state of semiconductor thin film/Cu<sub>2</sub>O sheet.

研究分野：酸化物半導体

キーワード：太陽電池 酸化物半導体 薄膜

### 1. 研究開始当初の背景

超安価でありかつ環境負荷の極めて小さい亜酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 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太陽電池への応用が期待されている。しかし、 $\text{Cu}_2\text{O}$  は Cu 欠陥によるネイティブアクセプターの存在により p 形伝導を示し、n 形  $\text{Cu}_2\text{O}$  の作成は自己補償効果により極めて困難であることから、pn ホモ接合  $\text{Cu}_2\text{O}$  太陽電池は実現されていない。加えて、 $\text{Cu}_2\text{O}$  表面の化学的な不安定さから異種の n 形半導体を用いるヘテロ接合  $\text{Cu}_2\text{O}$  系太陽電池においても n 形層と  $\text{Cu}_2\text{O}$  層との良好な界面形成が極めて難しく優れた光起電力特性の実現が困難であったことから、亜酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 太陽電池の研究開発が数多く実施されているにも拘わらず長年に亘って変換効率約 2% の壁を越えられなかった。

申請者らは 2000 年代初頭に図 1 に示すような、銅板を熱酸化して作成する高品質 p 形  $\text{Cu}_2\text{O}$  シートの作製技術を確立した。また、2013 年に酸化物半導体である  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜を n 形層に用いるヘテロ接合  $\text{Cu}_2\text{O}$  太陽電池において、5% を超える高変換効率を実現し、さらに 2016 年には図 2 に示すような新規な多元系酸化物半導体である Zn-Ge-O 系薄膜を n 形層に用いて世界で初めて実用化を射程距離にとらえた変換効率である 8.23% を達成した。

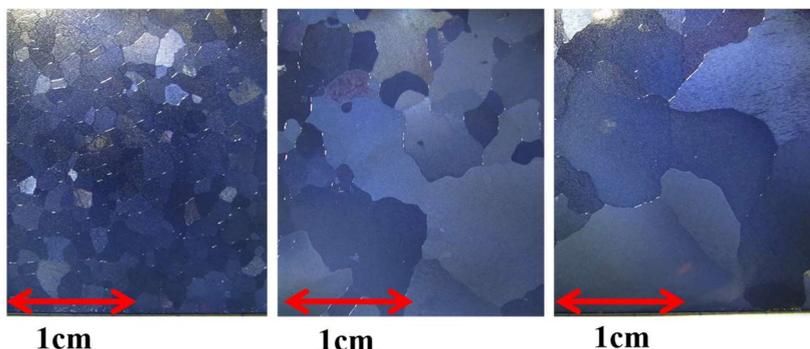


図 1 粒径の異なる亜酸化銅

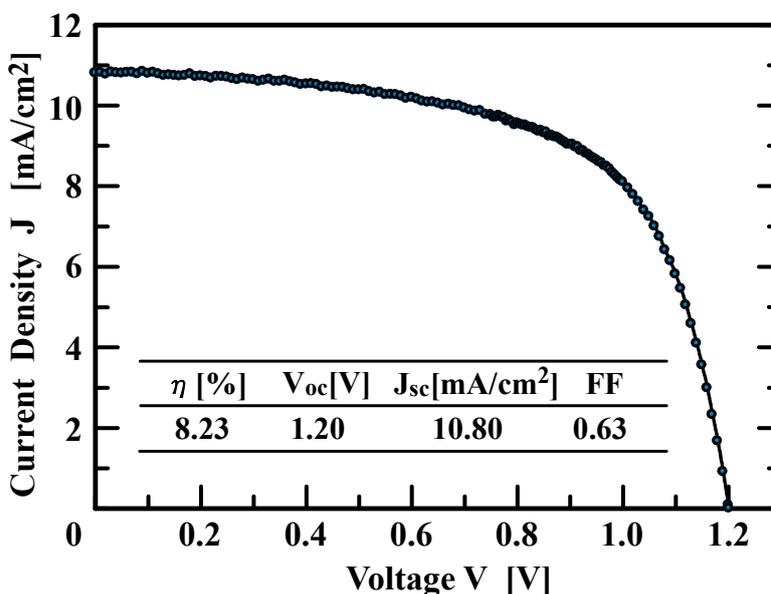


図 2 J-V 特性

### 2. 研究の目的

本研究の核心は、独自に開発に成功した高品質 p 形  $\text{Cu}_2\text{O}$  多結晶シートをベースに、パルスレーザー蒸着 (PLD) 法を用いる超低ダメージ n 形酸化物半導体層形成技術や低温度且つ低ダメージな薄膜形成技術である電気化学堆積 (ECD) 法を駆使して、高効率期待できる新規な n 形酸化物半導体材料の探索及び p 形  $\text{Cu}_2\text{O}$  シートとのヘテロ界面制御技術の確立、さらには、 $\text{Cu}_2\text{O}$  の価電子制御技術を確立することによる n 形  $\text{Cu}_2\text{O}$  の作成及びそれを用いる高効率 pn ホモ接合  $\text{Cu}_2\text{O}$  太陽電池の実現にある。上述の成果をベースに申請者らが有している化合物半導体、特に金属酸化物半導体製膜技術を駆使して、現在実用されている Si 系薄膜太陽電池を凌駕できる 10% 以上の変換効率を有する超安価で環境負荷の極めて少ない  $\text{Cu}_2\text{O}$  系太陽電池を開発する。具体的には、

上記の 8.23%を実現した p 形  $\text{Cu}_2\text{O}$  多結晶シートの表面安定化技術及び n 形半導体薄膜層形成技術に加えて、新規に開発した  $\text{Cu}_2\text{O}$  の荷電子制御技術、n 形  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜形成を駆使して、pn ヘテロ及びホモ接合構造の 2 つのアプローチにより更なる高効率化を実現する。並行して大面積化技術を確立すると共に最終的には太陽電池セル効率 15%、パネル変換効率 10%を実現する。

### 3. 研究の方法

本研究のゴールである、変換効率 15%の  $\text{Cu}_2\text{O}$  系太陽電池の作製技術の確立のため、以下の 3 項目の研究開発を実施する。

- 1) Zn-Ge-O 系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 形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) 電気化学堆積 (ECD) 法を駆使して高品質 n 形  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜のエピタキシャル成長技術を確立すると共に、その高品質化を実現するためにエピタキシャル層のラピッドサーマルアニール技術を開発する。また、 $\text{Cu}_2\text{O}$  シートの荷電子制御メカニズムを解明する。
- 3) セル変換効率 15%以上を有する太陽電池セルを用いた太陽電池パネルを試作する。

### 4. 研究成果

研究の第一段階として、新規な n 型及び i 型半導体薄膜の材料開発及び  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面へのダメージフリーな成膜技術の高度化を実施した。その中間目標として変換効率 10%を実現を目指した。具体的には、以下の 2 つの研究開発項目を実施した。

【①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、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開発に挑戦した。具体的には酸化ガリウム、酸化亜鉛を主としてパルスレーザー蒸着 (PLD) 法を用いて  $\text{Cu}_2\text{O}$  シート上に形成し、その後 Al 添加 ZnO 透明電極薄膜を形成して太陽電池セルを作製し、半導体薄膜層の種類と光電変換特性との関係を明らかにした。しかしながら、上記の材料の中には変換効率 10%を超える物質を見出すことはできなかった。

また、新規な i 型半導体薄膜の材料開発の一環として、スパッタ法による i 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の作製を試みた。これは pn ホモ接合による高効率化の第一段階と言える。下地に各種 n 形透明導電膜を形成したガラス基板を採用することにより図 3 に示すように特に  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO) 膜上に形成した  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜において極めて優れた結晶性を実現できた。

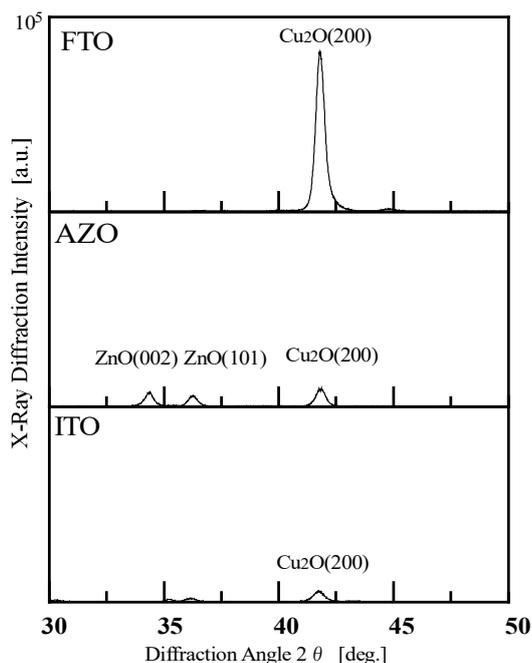


図 3 各種透明導電膜上に形成した  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の X 線回折プロファイル

### 【②Cu<sub>2</sub>O 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、Na<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>) 等の雰囲気中で 500°C から 800°C 程度の熱処理を行い、Cu<sub>2</sub>O シートの低抵抗化を実現できた。また、パルスレーザー蒸着 (PLD) 法並びに溶液中・低温で薄膜を形成できるゾル・ゲル法等の化学的な成膜技術を駆使して、半導体薄膜/Cu<sub>2</sub>O シート界面の制御技術の高度化を実施した。その結果、低温成膜技術を駆使することにより、相互拡散の極めて少ない急峻な界面を形成できることを明らかにした。また、ゾル・ゲル法等の化学的な成膜技術においては、半導体薄膜/Cu<sub>2</sub>O シート界面状態の基本的な制御技術を確立できた。

また、プラチナ板を採用する陽極電極の形状を工夫することにより、半導体薄膜/Cu<sub>2</sub>O シート界面状態の改善、並びに成膜した半導体薄膜表面の平坦化を実現できた。この成果により、上部透明電極である Al 添加酸化亜鉛薄膜を PLD 法と比較して、より実用的な成膜技術であるスパッタ法で形成して作製した太陽電池素子においてもこれまでで最も高い変換効率を実現できた。

### 【③太陽電池パネルの長期太陽光暴露試験の実施】

5 cm 角以上の大面積太陽電池セル及び太陽電池パネルを試作し現有する恒温・恒湿試験装置内に設置し、JIS で定められた太陽電池信頼性試験条件下での長期安定性試験、及び温度変化サイクル耐性試験に関しては新型コロナウイルス感染状況の拡大により、実験計画の大部分は実施することができなかった。今後は、コロナの影響から脱却していくことが期待されることから、本研究で未達成の目標については継続的に研究を実施してゆく所存である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Toshihiro Miyata, Hiroki Tokunaga, Kyosuke Watanabe, Noriaki Ikenaga, Tadatsugu Minam	4. 巻 697
2. 論文標題 Photovoltaic properties of low-damage magnetron-sputtered n-type ZnO thin film/p-type Cu <sub>2</sub> O sheet heterojunction solar cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 1387251 1387255
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tsf.2020.137825	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toshihiro Miyata, Kyosuke Watanabe, Hiroki Tokunaga and Tadastugu Minami	4. 巻 40
2. 論文標題 Photovoltaic properties of Cu <sub>2</sub> O-based heterojunction solar cells using n-type oxide semiconductor nano thin films prepared by low damage magnetron sputtering	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of semiconductor	6. 最初と最後の頁 32701 32704
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Toshihiro Miyata, Tadatsugu Minami
2. 発表標題 Photovoltaic properties of Cu <sub>2</sub> O-based heterojunction solar cells using n-type oxide semiconductor nano thin films prepared by low damage magnetron sputtering method
3. 学会等名 EMN Prague Meeting 2018（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------