

平成22年 6月21日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：平成20年度～平成21年度

課題番号：20760210

研究課題名（和文）三次元構造を有する無機薄膜太陽電池の構築

研究課題名（英文）Preparation of inorganic thin film solar cells with 3D nanostructures

研究代表者

品川 勉（SHINAGAWA TSUTOMU）

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：50416327

研究成果の概要（和文）：水溶液電解法を用いて、三次元構造を有する  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  薄膜太陽電池を作製した。電解条件を検討することで、 $c$  軸優先配向の  $\text{ZnO}$  ナノピラーアレイを透明導電膜付きガラス基板上に析出させ、さらに先端をピラミッド形状に制御することに成功した。また、硫酸銅-乳酸浴から電解析出した  $\text{Cu}_2\text{O}$  の結晶形態は、電解浴の pH と電解電流密度に大きく依存することに着目し、 $\text{ZnO}$  ナノピラー上への良好なヘテロ接合形成に成功した。

研究成果の概要（英文）：Thin film solar cells composed of 3D-nanostructured  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  hetero-junction have been prepared by electrodeposition from aqueous solutions. An electrodeposition method was developed to yield six-sided pyramid-tipped  $\text{ZnO}$  nanopillar arrays with a  $c$ -axis preferred orientation on transparent conductive glass substrates. The crystal growth morphology of  $\text{Cu}_2\text{O}$  electrodeposited from a  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$  - lactic acid electrolyte depends on the pH and current density, giving a successful hetero-diode structure on the  $\text{ZnO}$  nanopillar arrays.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
20年度	2,500,000	750,000	3,250,000
21年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：無機薄膜材料

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：酸化亜鉛、太陽電池、亜酸化銅、電解析出

## 1. 研究開始当初の背景

（1）太陽電池は、地球規模で生じている資源問題、環境問題を緩和し解消する有効なクリーンエネルギーとして期待されている。汎用結晶系 Si 太陽電池の変換効率は約 20%であるが、原料 Si の生産性やコストが課題となっているため、化合物系や有機系などさまざ

まな種類の太陽電池が研究開発されている。その中でも CIGS や CdTe を光吸収層とする無機薄膜太陽電池は、すでに実用化されているが、Se、Cd など有毒元素を含み、また希少金属である In を含んでいることから、太陽電池の更なる普及のためには、安全で低コストな原料を用いた高効率太陽電池の開発

が必要である。

(2) p型半導体である亜酸化銅(Cu<sub>2</sub>O)を光吸収層とし、酸化亜鉛(ZnO)や酸化スズなどのn型半導体から構成される無機薄膜太陽電池は20%の理論変換効率を有し、汎用金属を使用しているため、注目されている。しかしながら、実際の変換効率は最高でも2%に止まっている。

## 2. 研究の目的

汎用・無害金属から構成され、大量生産が可能なCu<sub>2</sub>O系薄膜太陽電池の変換効率向上を図るため、本研究では我々が採用している化学溶液プロセスの特長を活かし、他の成膜プロセスでは実現困難な3次元ナノ構造を有するCu<sub>2</sub>O/ZnO薄膜太陽電池の構築を目的とする。

## 3. 研究の方法

(1)六角錐型構造を有するZnOナノ構造体の水溶液からの析出

我々はすでに、六方晶ウルツ鉱構造を有する多結晶ZnO薄膜を電気化学的および化学的に水溶液から基板上に析出させる手法を見出している。得られる薄膜は六角柱状単結晶ZnO粒子の集合体であり、析出条件を変えることで連続膜形状からナノピラー形状まで制御可能である。本研究では、「六角柱」型から「六角錐」型に結晶形態を変化させるため、ZnO結晶の「成長速度」と「表面エネルギー」を制御する戦略により、六角錐型単結晶ZnOナノピラーの形成を試みる。

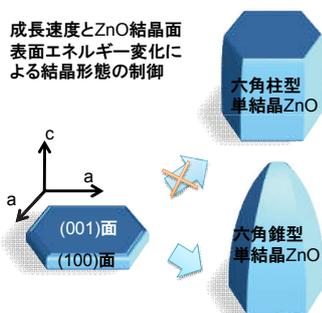


図1 六角錐型ZnO結晶の成長

(2) Cu<sub>2</sub>Oの電解析出による太陽電池の構築とその評価

硫酸銅-乳酸浴からのCu<sub>2</sub>O電解析出法を用い、ZnOナノ構造体上に積層させることで、太陽電池を構築する。また、ナノ構造が太陽電池特性に与える影響を調べる。平面ではなく、複雑な3Dナノ形状上にCu<sub>2</sub>Oをち密に析出させる必要があるため、硫酸銅の濃度、温度、析出電流密度などの電解条件を最適化する。得られた太陽電池は、ソーラーシミュレーターによるI-V測定、IPCE測定、FESEMによる断面観察、XPSによる化学状態分析、XRDによる結晶評価を実施し、積層構造と光

電変換特性を関連づける。

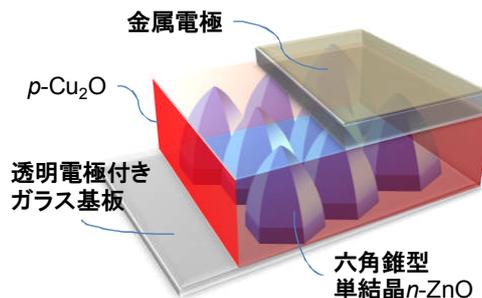


図2 3次元構造を有する薄膜太陽電池

## 4. 研究成果

(1)六角錐型構造を有するZnOナノ構造体の水溶液からの析出

①亜鉛イオン濃度の影響：硝酸亜鉛を15または60 mM含む水溶液を定電流電解して得られたZnOのFESEM像を図3に示す。60 mMでは、直径約700 nmの六角柱状結晶が隙間なく析出しフラットな多結晶膜を形成したのに対し、15 mMでは直径が細くなり、ナノロッド構造を示した。これは、希薄な濃度ではZnO結晶が成長していく過程で亜鉛イオンの供給が不足するためと考えられる。

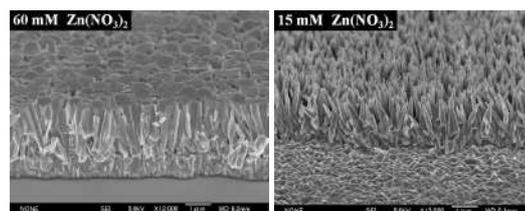


図3 60 mMと15 mMの硝酸亜鉛水溶液から電析したZnOのFESEM像

②添加剤の影響：ZnOの特定結晶面に配位することが期待できる塩化物を添加剤として15 mMの硝酸亜鉛水溶液に加え、上記と同様の条件で電解を行った。析出させたZnOのFESEM像を図4に示す。図3(右)と同様のナノロッド構造を示したが、塩化物の添加により先端部分の形状が変化し、挿入図(図4左下)にあるように、六角錐構造が得られた。

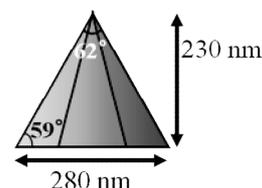
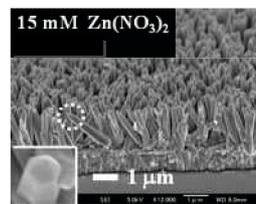


図4 ZnOのFESEM像 図5 六角錐構造

この六角錐部分を書きだすと図5のようになる。頂角及び底角はそれぞれ62°、59°を示したことから、六角錐体を形成する側面及び底面はそれぞれ六方晶ZnOの(101)、(001)面

であることが判明した。以上のように塩化物の配位効果により、通常現れない結晶面が出現し、形状が大きく変化することが明らかとなった。

## (2) $\text{Cu}_2\text{O}$ の電解析出による太陽電池の構築とその評価

①電解条件が析出形態に与える影響：硫酸銅-乳酸浴を用いた  $\text{Cu}_2\text{O}$  の電解析出において、浴 pH と析出電流密度が析出形態（粒径や結晶配向など）に与える影響を調べた。浴温は  $60^\circ\text{C}$  一定とし、浴 pH を 9、10.5、12、析出電流密度を  $0.5$ 、 $4\text{mA}/\text{cm}^2$  に変化させて透明導電膜付ガラス基板に得られた  $\text{Cu}_2\text{O}$  の FESEM 像を図 6 に示す。

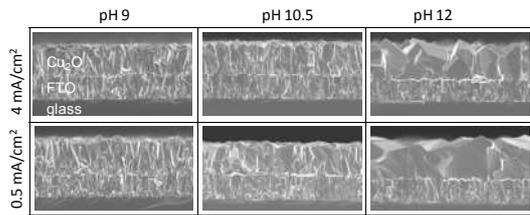


図 6 硫酸銅-乳酸溶液から電解析出させた  $\text{Cu}_2\text{O}$  の断面 FESEM 像

$\text{Cu}_2\text{O}$  の粒径は析出電流密度ではなく、pH に強く依存して変化する様子がわかる。粒径は pH9 の約  $300\text{nm}$  から pH12 の約  $2\mu\text{m}$  までおよそ 7 倍大きくなるのが明らかとなった。この現象は、既存の析出メカニズムからはうまく説明できず、詳細は明らかではないが、初期物質である銅の乳酸錯体の構造や、亜酸化銅の前駆体である水酸化銅の生成速度  $\text{Cu}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})$  が浴 pH で大きく変化することが原因として考えられる。

一方、結晶の配向性は、浴 pH よりも電流密度に依存することが X 線回折(XRD)測定から明らかとなった。図 7 に示すように、高い電流密度では、111 優先配向、低い電流密度では 100 優先配向に結晶成長する傾向がわかる。以上の結果から、浴 pH や電流密度を制御させることで、下地となる酸化亜鉛ナノ構造体の表面形状にマッチした  $\text{Cu}_2\text{O}$  を析出させることが明らかとなった。

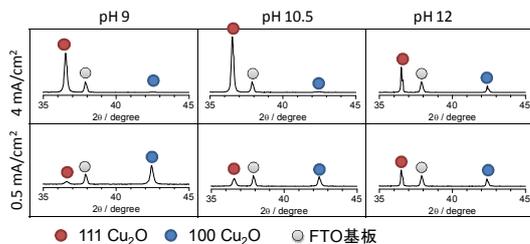


図 7 硫酸銅-乳酸溶液から電解析出させた亜酸化銅の XRD パターン

②太陽電池の構築とその評価： $\text{ZnO}$  のナノ構造形状が太陽電池特性に与える影響を調べるため、連続膜とナノピラー形状の  $\text{ZnO}$  を透明導電膜付きガラス基板に析出させ、その上に同じ電解析出条件で  $\text{Cu}_2\text{O}$  を積層し、最後に金を真空蒸着して太陽電池セルを作製した。図 8 にその FESEM 像を示す。

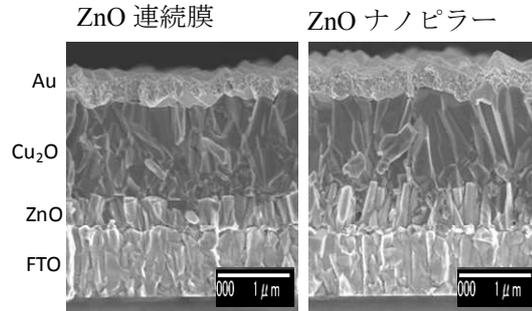


図 8  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  太陽電池の断面 FESEM 像

いずれのサンプルも、 $\text{ZnO}$  上に  $\text{Cu}_2\text{O}$  がち密に積層している様子がわかる。特に  $\text{ZnO}$  粒子間の隙間が小さいナノピラー形状においても、 $\text{Cu}_2\text{O}$  がその隙間を埋めている様子がわかる。このような  $\text{Cu}_2\text{O}$  の析出形態は電解析出法の優れた点であり、スパッタリングなどの気相成長法では得られない構造である。

図 9 にソーラーシミュレーター ( $100\text{mW}/\text{cm}^2$ , AM 1.5) で測定した上記サンプルの太陽電池特性 ( $J-V$  曲線) を示す。 $\text{ZnO}$  連続膜と  $\text{ZnO}$  ナノピラーを使用した  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  太陽電池の変換効率は、それぞれ  $0.18\%$ 、 $0.23\%$  を示し、ナノピラー構造体の優位性が明らかとなった。ナノピラー構造体の開放端電圧と曲率因子は、連続膜と同等か少し小さいが、短絡電流密度は約 1.5 倍の大きさである。 $\text{Cu}_2\text{O}$  の膜厚はほぼ同じであることから、このような電流密度の向上は、キャリアの移動/補足効率が向上したためであると考えられ、ナノピラー構造体の最適化により、変換効率の更なる向上が期待できる。

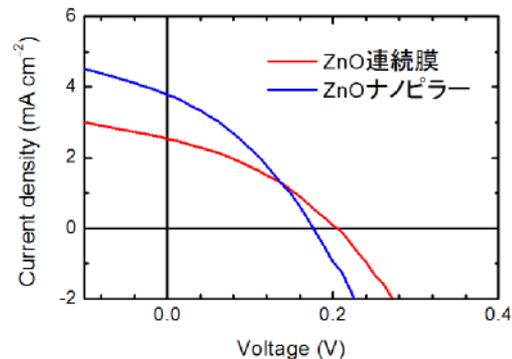


図 9  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  太陽電池の  $J-V$  曲線

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2件)

① T. Shinagawa, K. Murase, S. Otomo, J. Katayama, M. Izaki, "Effect of counteranions and dissolved oxygen on chemical ZnO deposition from aqueous solutions", *J. Electrochem. Soc.*, **156**, H320-H326 (2009). 査読有

② T. Shinagawa, K. Murase, M. Izaki, "Sustainable electrodeposition of ZnO by a galvanic contact method", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, D72-D75 (2009). 査読有

[学会発表] (計7件)

① 品川勉、邑瀬邦明、伊崎昌伸、「Galvanic contact deposition of UV light-emitting ZnO nanopillar arrays」、Electrochemical Society、2008年10月15日、米国ハワイ州ホノルル

② 古橋啓太、品川勉ほか、「水溶液電解法を用いた ZnO ナノ構造体の作製」、第10回関西表面技術フォーラム、2008年12月2日、甲南大学

③ 品川勉、邑瀬邦明、伊崎昌伸、「ガルバニック接触法による ZnO ナノ構造体の電解析出」、電気化学会第75回大会、2009年3月29日、京都大学

④ 古橋啓太、品川勉ほか、「水溶液電析法による ZnO テクスチャ構造の作製」電気化学会第75回大会、2009年3月29日、京都大学

⑤ 古橋啓太、品川勉ほか、「水溶液電析法による酸化亜鉛テクスチャ構造の作製と応用」、第11回関西表面技術フォーラム、2009年12月1日、甲南大学

⑥ 品川勉、邑瀬邦明、伊崎昌伸、「ガルバニック接触法による酸化亜鉛の電解析出」、第11回関西表面技術フォーラム、2009年12月1日、甲南大学

⑦ 品川勉、千金正也、伊崎昌伸、「電解析出させた酸化亜鉛薄膜の電気的特性」、電気化学会第77回大会、2010年3月29日、富山大学

[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：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

品川 勉 (TSUTOMU SHINAGAWA)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所  
研究員

研究者番号：50416327

(2)研究分担者

( )

研究者番号：

(3)連携研究者

( )

研究者番号：