

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 23 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410204

研究課題名(和文)分子プレカーサー法による金属酸化物薄膜太陽電池の形成

研究課題名(英文) Fabrication of Solar Cell by Metal Oxide Thin-film through molecular precursor method

研究代表者

佐藤 光史 (SATO, MITSUNOBU)

工学院大学・公立大学の部局等・教授

研究者番号：10154105

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：エコプロセスな分子プレカーサー法によって、高い光反応活性をもつ可視光応答型チタニアのn型半導体薄膜と、化学的湿式法で形成例の無かった酸化銅( )のp型半導体薄膜を形成した。さらに、AlドープZnOプレコート基板に、チタニア薄膜を形成後、その上に酸化銅( )薄膜を積層したp-n接合デバイスの光変換効率は、0.001%を示した。このように、エコプロセスによる安価で無毒・安定な透明酸化物薄膜太陽電池形成を化学的にはじめ達成した。光電変換効率の向上は今後の課題であるが、エコプロセスで新タイプの薄膜太陽電池の形成を達成し、目標の90%を到達した。

研究成果の概要(英文)：We examined the possibility to fabricate the translucent and dry-type solar cells by the molecular precursor method which is one of the wet processes for thin film formation of metal oxides. The translucent and dry-type solar cells by combination with a p-type Cu<sub>2</sub>O thin film were fabricated on AZO pre-coated substrate by the wet process. The structure of the solar cell was AZO/n-TiO<sub>2</sub>/p-Cu<sub>2</sub>O. When the visible-light responsive titania was fabricated between the AZO and Cu<sub>2</sub>O, the solar cell provided the power conversion efficiency ( ) of 0.001%. Thus, it was elucidated that the present molecular precursor method has a possibility to be useful for the facile fabrication of the Vis-responsive dry solar-cell on large-area substrates.

研究分野：無機化学

キーワード：分子プレカーサー法 薄膜 金属酸化物太陽電池

## 1. 研究開始当初の背景

現在,世界的な人口増加に伴うエネルギー需要により,石油をはじめとする再生不能な有限資源の枯渇が懸念されている。このような問題は,グローバルな視点からの解決を要する課題であり,持続型社会構築のために再生可能エネルギーの創成が求められている。

この視点から特に注目される太陽電池は,無機太陽電池と,有機太陽電池に大別される。無機太陽電池は安定で, Si 系や  $\text{CuInSe}_2$  系がすでに工業化されている。Si 系太陽電池の製品レベルでの変換効率は,多結晶型で 12~14%,  $\text{CuInSe}_2$  系の化合物太陽電池で 11~13% である。これらの無機太陽電池は, p 型と n 型の半導体を接合して構築されており,それら半導体のバンドギャップと吸収係数は,太陽電池材料の重要なパラメータである。Si 結晶の吸収係数は  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  台であり,実用的には 300  $\mu\text{m}$  以上の膜厚を要する。このため, Si 太陽電池の高効率化と数  $\mu\text{m}$  レベルの薄膜化を両立することは,原理的に困難である。一方,  $\text{CuInSe}_2$  の吸収係数は,  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  台と高く,数  $\mu\text{m}$  の膜厚で太陽電池に利用できる。 $\text{CuInSe}_2$  は,バンドギャップが約 1.0 eV の p 型半導体で, 1200 nm より短波長の光を吸収できる。これに,バンドギャップが 3.4 eV の ZnO などの n 型半導体を接合すると,太陽電池を構築できる。このように数  $\mu\text{m}$  の薄膜として高効率な太陽電池を構築できる一方,使用原料の枯渇や毒性が懸念されている。

1920 年代から p 型半導体として研究されている  $\text{Cu}_2\text{O}$  は,原料である Cu が天然に豊富に存在し,無毒である。 $\text{Cu}_2\text{O}$  のバンドギャップは約 2.0 eV であり,約 600 nm より短波長の光を吸収する。 $10^5 \text{ cm}^{-1}$  台の吸収係数は  $\text{CuInSe}_2$  に匹敵し,理論的に  $\text{CuInSe}_2$  系と同等以上の 20% の限界変換効率を期待できる。

これらのことから, PVD 法による  $\text{Cu}_2\text{O}$  を利用した太陽電池の形成が盛んに研究されている。Cu 基板を熱処理した  $\text{Cu}_2\text{O}$  上にパルスレーザー堆積法で ZnO を形成した太陽電池では,変換効率 3.83% が達成され,金属酸化物による第三世代の太陽電池として十分利用できることが実証された。しかし,これらは大型で複雑な真空装置を要する PVD 法による製膜で,溶液ベースの製膜法で金属酸化物薄膜太陽電池を形成した例はない。

筆者らは,錯体を用いる分子プレカーサー法で,ピンホールや亀裂の無い透明な金属酸化物薄膜形成を達成してきた。分子プレカーサー法は, EDTA (エチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸)や NTA (ニトリロ三酢酸)などの汎用有機多座配位子をもつアニオン性錯体のアルキルアンモニウム塩を含むコーティング溶液を用いる。錯体がアルコール溶液中に単分散分子量で溶解しており,加水分解などの溶液反応は長期間起こらず,保存環境を制御しなくてもポットライフが長い。また,濃度調整で,膜厚制御が容易などのいくつかの特徴を有する。これまでに,湿式法

での形成が困難であった n 型半導体の可視光応答チタニアや低抵抗な ZnO 薄膜の形成を独自に開発した分子プレカーサー法で達成した。

そこで,分子プレカーサー法を適用して,未だ報告例のない p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の溶液法による形成を試みた。プレカーサー膜を不活性ガス雰囲気中で熱処理した薄膜は, PVD 法でも形成困難な Cu や CuO を含まない  $\text{Cu}_2\text{O}$  単一相であることを XRD や XPS で確認した。さらに,当該薄膜のホール効果測定結果は,多数キャリアが正電荷で,電気抵抗率の温度依存性から典型的な p 型半導体であることを示した。このように,分子プレカーサー法は, p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜を形成できる現在唯一の湿式形成法である。前述のとおり, PVD 法による薄膜作成技術は,太陽電池に求められる大面積化に伴うエネルギーロスが大きい。そこで,これを解決する化学的溶液法への製膜技術の転換がブレークスルーになると考え,本研究課題を着想した。

## 2. 研究の目的

本課題では,分子プレカーサー法を用いた金属酸化物薄膜太陽電池の化学的形成を試みる。具体的には,これまでに達成した可視光応答チタニアや ZnO を n 型半導体として,最近達成した  $\text{Cu}_2\text{O}$  を p 型半導体相として p-n 接合をもつ太陽電池の形成を試みる。

## 3. 研究の方法

以下の計画で,太陽電池の形成を試みた。

### (1) $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜の厚膜化

$\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の厚膜化は,プレカーサー溶液中の配位子設計と溶液濃度の最適化によって試みた。

### (2) n 型半導体- $\text{Cu}_2\text{O}$ 積層膜の形成

金属酸化物薄膜太陽電池の形成は,透明導電膜上に n 型半導体として可視光応答チタニアを形成し,その上に(1)で達成した  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜を形成した。

## 4. 研究成果

### (1) $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜の厚膜化

#### 溶液の調製と熱処理

EDTA を配位子とする銅錯体の物質質量 1 に対し,プロピルアミンを配位子とする錯体の物質質量が 5, 6, 7, 8, 9, 10 ( $S_B/S_A = 5-10$ , 以下混合溶液を比 n を用いて  $S_{ABn}$ , 得られる膜を  $ABn$  と表記する)となるように各プレカーサー溶液を混合して 10 分間攪拌し,濃青色の  $S_{ABn}$  ( $\text{Cu}^{2+} = 1.0 \text{ mmol g}^{-1}$ ) を調製した。これらの混合プレカーサー溶液は,冷蔵庫中で保存すると,3 か月以上沈殿析出を含む変化はなかった。

450°C で熱処理した  $ABn$  の XRD パターンは,プレカーサー溶液中の各錯体の混合比に依存して,熱処理時間が 30~40 分間の範囲で  $\text{Cu}_2\text{O}$  単一相になることを示した。Fig. 1 に

Cu<sub>2</sub>O 単一相になる熱処理時間と混合比の相関を示す。nが増化する,すなわちS<sub>B</sub>の相対量が増えると,Cu<sub>2</sub>O 単一相が得られる時間は減少することが分かった。この結果は,混合プレカーサー溶液中のS<sub>A</sub>が含むEDTA錯体が減少して有機物量が減るとともに,S<sub>B</sub>中の還元性をもつギ酸が増え,反応速度を高めたことによると考えられる。

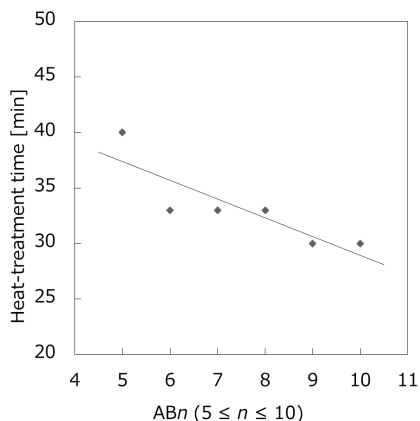


Fig. 1 Cu<sub>2</sub>O 単一相が生成する熱処理時間と混合比の相関

#### 膜の表面形態

Fig. 2 に無アルカリガラス基板上に形成したAB8の表面形態を示す。薄膜表面には,約500 nmのCu<sub>2</sub>Oの結晶粒が確認できた。

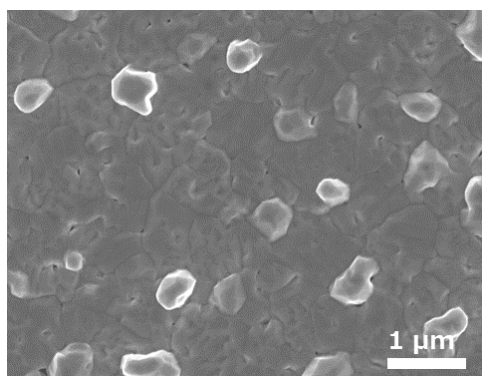


Fig. 2 無アルカリガラス基板上に形成したAB8の表面形態

#### ホール効果測定

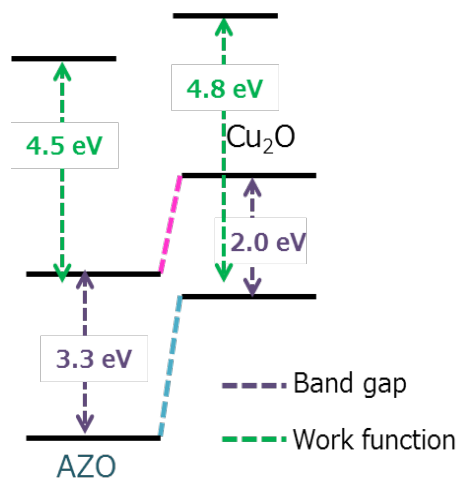
無アルカリガラス基板上に形成した各Cu<sub>2</sub>O薄膜の膜厚とホール効果測定結果をTable 1に示す。結果はキャリアが正電荷であることを示し,形成した各Cu<sub>2</sub>O薄膜はp型半導体だった。抵抗率やキャリア濃度,移動度は,いずれも両プレカーサー溶液の混合比に依存して,半導体の電気的性質が変化した。AB8の抵抗率が極小値を示したので,n型半導体との積層化には,すべてS<sub>AB8</sub>を使用した。

Table 1 ホール効果測定結果

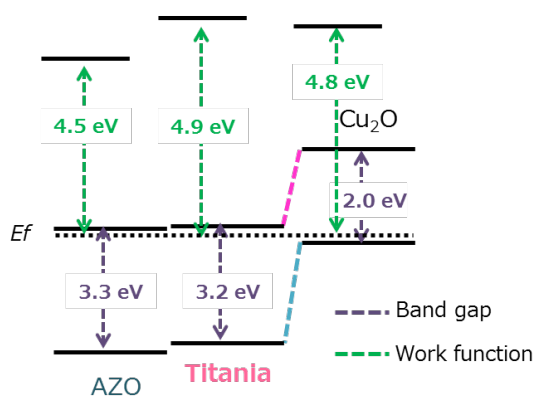
	膜厚 [nm]	抵抗率 [ $\Omega$ cm]	キャリア濃度 [ $\text{cm}^{-3}$ ]	キャリア移動度 [ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]
AB5	210	120	$1.1 \times 10^{16}$	4.5
AB6	210	61	$4.4 \times 10^{15}$	22
AB7	200	70	$5.1 \times 10^{16}$	1.8
AB8	190	8	$4.6 \times 10^{18}$	0.15
AB9	210	34	$1.5 \times 10^{16}$	13
AB10	220	28	$1.8 \times 10^{16}$	12

#### (2) n型半導体-Cu<sub>2</sub>O積層膜の形成 積層膜エネルギー図

n型半導体は,下記のエネルギー図を基に市販のAZO基板,チタニア,可視光応答チタニアの3種類について検討した。



Scheme 1 AZO-Cu<sub>2</sub>O積層膜のエネルギー図



Scheme 2 AZO/TiO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O積層膜のエネルギー図

エネルギー図から分かるように、 $\text{Cu}_2\text{O}$  の励起によって、 $n$  型半導体相に励起電子が流入して逆流しない、すなわち整流作用のある  $p$ - $n$  接合を形成できる。なお、チタニアは導電性に乏しいため、発生する電流取り出し用に  $n$  型半導体でもある Al-doped ZnO (AZO) 基板を共通して用いた。なお、筆者らが先に報告した可視光応答チタニア薄膜の組成は未知であるが、 $n$  型半導体として有効に作用することを期待して用いた。

#### 積層膜の XRD パターン

Fig. 3 に、 $\text{S}_{\text{AB8}}$  を直接 AZO 基板上、または AZO/チタニア、AZO/可視光応答チタニア薄膜上に塗布、乾燥し、 $1.0 \text{ L min}^{-1}$  の Ar 気流中で  $450^\circ\text{C}$  の管状炉中で 33 分間熱処理した膜の XRD パターンを示す。チタニアと可視光応答チタニア上に形成した膜の XRD パターンは、銅に由来する結晶性成分は、 $\text{Cu}_2\text{O}$  のみであることを示した。一方、AZO 基板上では、同一時間の熱処理によって  $\text{CuO}$  がわずかながら副成したことが分かった。

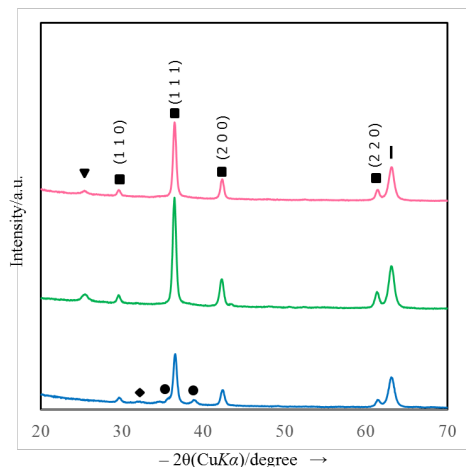


Fig. 3 AZO (青), AZO/チタニア (緑), AZO/可視光チタニア (赤) 上に形成した膜の XRD パターン

■:  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ▼:  $\text{TiO}_2$ , ●:  $\text{CuO}$  |: AZO

#### 積層膜の表面形態

形成した各積層膜の表面観察結果を Fig. 4 に示す。チタニアまたは可視光応答チタニア上に形成した  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜は約  $400 \text{ nm}$  の結晶粒からなり、無アルカリガラス上に形成した  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の結晶粒 (約  $500 \text{ nm}$ ) より小さいことが分かった。この結果は、チタニア結晶膜上に形成した場合、 $\text{Cu}_2\text{O}$  の結晶成長が抑制されることを示している。

#### AES デプスプロファイル

AES デプスプロファイルを Fig. 5 に示す。AZO/ $\text{Cu}_2\text{O}$  積層膜は、 $\text{Cu}_2\text{O}$  相の  $\text{Cu}^+$  が下層に  $40 \text{ nm}$ 、AZO 相の  $\text{Zn}^{2+}$  が上層に約  $30 \text{ nm}$  相互

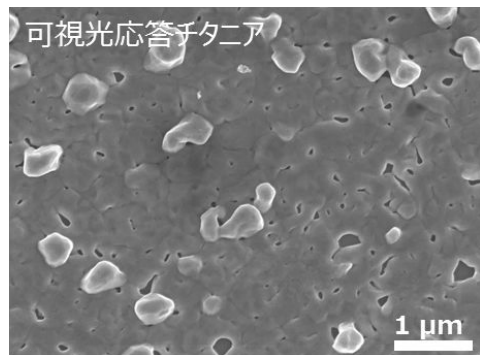
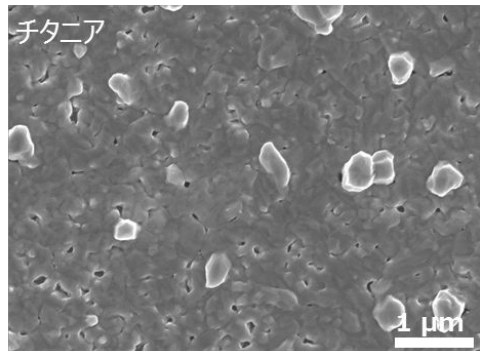
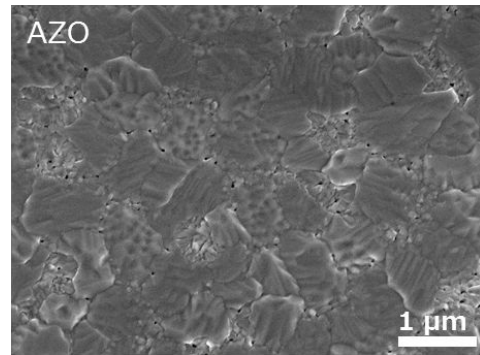
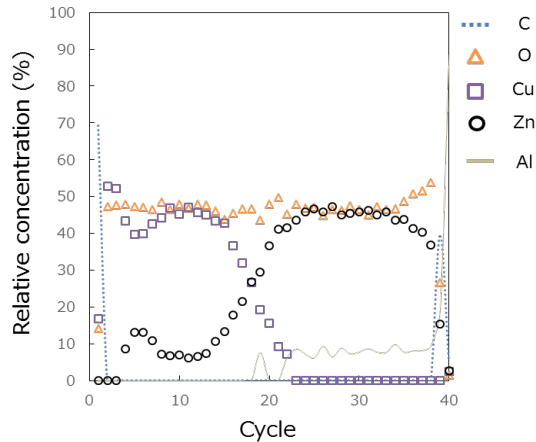


Fig. 4 AZO, チタニア, 可視光チタニア上に形成した  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜の表面形状

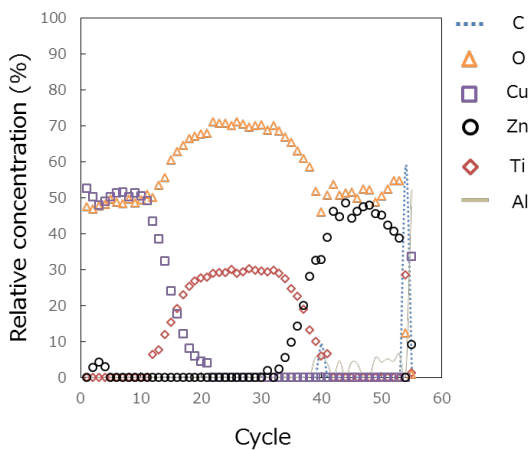
に相間拡散した。一方チタニアを緩衝相とした場合には、 $\text{Cu}_2\text{O}$  相の  $\text{Cu}^+$  は、AZO/チタニア/ $\text{Cu}_2\text{O}$  でチタニア相に約  $40 \text{ nm}$ 、AZO/可視光応答チタニア/ $\text{Cu}_2\text{O}$  積層膜では、チタニア相に約  $50 \sim 70 \text{ nm}$  相間拡散した。また、各積層膜の AZO 相の  $\text{Zn}^{2+}$  は、チタニア相に  $30 \sim 40 \text{ nm}$  しており、チタニア相の  $\text{Ti}^{4+}$  は、 $\text{Cu}_2\text{O}$  相、AZO 相へそれぞれ  $10 \text{ nm}$  しか相間拡散していなかった。

このように、いずれの元素も熱処理中に相間拡散するものの、 $\text{Ti}^{4+}$  は、 $\text{Cu}^+$  や  $\text{Zn}^{2+}$  の拡散距離に比べて極端に小さく、 $1/4$  程度であることが判明した。したがって、チタニアまたは可視光応答チタニアが形成する緩衝相は、熱処理時において  $p$  型相と  $n$  型相の混合を効果的に抑制し、励起時の空乏層形成に有利に作用することが期待された。

### AZO-Cu<sub>2</sub>O



### AZO/チタニア-Cu<sub>2</sub>O



### AZO/可視光応答チタニア-Cu<sub>2</sub>O

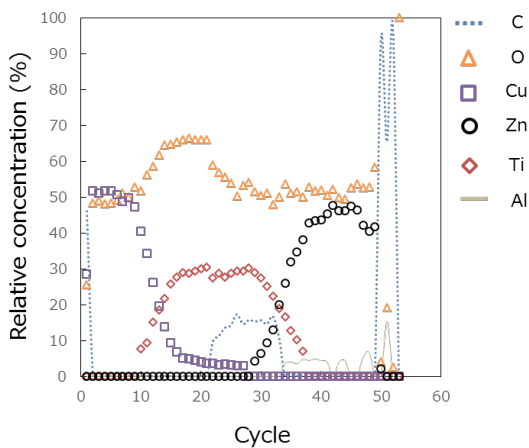


Fig. 5 各種層膜の AES デプスプロファイル

### 3-7 J-V 測定

形成した各種層膜が示した光照射下での電流-電圧曲線を Table 2 にまとめた。各種層膜は、太陽電池として動作し、AZO と Cu<sub>2</sub>O 膜の間に可視光応答チタニア膜を形成したデバイスは、最も高い変換効率の  $1.4 \times 10^{-3} \%$  を示した。すなわち、AZO 基板上に直接形成した膜に比べて約 100 倍効率が高くなった。

Table 2 各膜の J-V 測定と変換効率

<i>n</i> 型相	$J_{sc}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$V_{oc}$ [V]	<i>FF</i>	Conversion efficiency [%]
AZO	2.0	0.12	0.26	$6.0 \times 10^{-5}$
チタニア	1.3	0.37	0.28	$1.3 \times 10^{-4}$
可視光応答 チタニア	1.4	2.8	0.33	$1.4 \times 10^{-3}$

Zn<sup>2+</sup>またはTi<sup>4+</sup>のCu<sub>2</sub>Oへの拡散距離を4分の1程度に抑えることによって、変換効率は10~100倍向上することがAESで測定した深さ方向分析から判明した (Fig. 6)。また、CuとZnの総拡散距離からチタニアの最適膜厚は、70 nm~110 nmと推測される。現段階で最高効率を示したAZO/可視光応答チタニア/Cu<sub>2</sub>Oデバイスのチタニア薄膜は100 nmでこの範囲にあることから、Znの拡散が効果的に抑えられ、述べた混合抑制効果によって変換効率が向上したと考えられる。

以上のことから、化学的湿式法の分子プレカーサー法は、200 nmの膜厚をもつ、緻密な*p*型Cu<sub>2</sub>O薄膜の形成に有効だった。また、この薄膜と*n*型AZOまたは*n*型チタニアとの*p-n*接合により形成したデバイスは、太陽電池として動作した。チタニア相は、緻密で平滑なCu<sub>2</sub>O薄膜の形成や、金属イオンの相間拡散を防止するため、変換効率を高めるために重要だった。このように、本研究は、酸化物からなる太陽電池を化学的湿式法で実現できることを明らかにした。今後、更なる厚膜化の検討や、光吸収域の拡張を検討し、高効率化を目指すことは意義深いと考えられる。

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

H. Nagai, S. Mita, I. Takano, T. Honda, M. Sato, "Conductive and semi-transparent Cu thin film fabricated using molecular precursor solutions", *Materials Letters*, 査読有り, 141, (2015), 235-237. doi:10.1016/j.matlet.2014.11.056

〔学会発表〕(計58件)

M. Sato, A novel devices -Photovoltaic lithium ion battery-, *Energy Materials and Nanotechnology Photocatalysis*, 2015. 11. 22, 招待講演, Las Vegas (USA).

### 6. 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 光史 (SATO MITSUNOBU)  
工学院大学・先進工学部・教授  
研究者番号: 10154105