

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420682

研究課題名(和文)電気化学成長ヘテロ接合型太陽電池の界面制御と光電変換特性の向上

研究課題名(英文) Fabrication of the hetero-junction solar cell by electrochemical process and improvement of the conversion efficiency

研究代表者

芦田 淳 (ASHIDA, Atsushi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60231908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、環境負荷の小さい電気化学成長法による安全安価なZnO/Cu₂O系太陽電池の作製を最終目標とする。まずCu₂Oの電気伝導特性制御を目指した。製膜時の電解液条件によって反応の律速条件を制御し、Cu供給律速とすることでその結果膜中のイオン化アクセプター濃度を制御することに成功した。またZnOでは、電解電流密度によって成長の初期電位が異なること、電位-pH図、粒径ならびに粒密度、光透過率等の結果を総合することで、成長条件によって初期核となる物質が2種類存在する可能性を見いだした。

研究成果の概要(英文)：The final goal of this study is to fabricate non-toxic and low cost ZnO/Cu₂O solar cell by electrochemical process which is low energy consumption, low cost and applicable for large area deposition. We tried to control the electrical property of Cu₂O thin films at first. The compositions of electrolyte were changed to change the reaction rate limiting factor. As a result, the concentration of ionized acceptor density was controlled successfully by using the condition which brought Cu-supply rate limited reaction. The initial potential to supply the current to grow ZnO is in two regions, Zn²⁺ stable and metal Zn stable region. By considering the regions with the cathodic current dependences of grain density and optical transmittance, it is expected that there are two substances as initial nuclear of electrochemically grown ZnO. One is Zn(OH)₂ which was expected by our previous study, and the other is metal Zn, which are depend on the cathode current density.

研究分野：化学的手法による機能性酸化物の薄膜成長とその太陽電池応用

キーワード：電気化学成長 酸化物半導体 亜酸化銅 酸化亜鉛 太陽電池 欠陥制御 結晶成長 薄膜成長

1. 研究開始当初の背景

本課題申請時の課題は以下の通りである。

(1) n-ZnO/p-Cu₂O系ヘテロ接合太陽電池は、毒性が小さく、安価で、かつ元素戦略上も優位な物質のみから成る。ただし、申請時点でのCu₂O系太陽電池の最高変換効率は熱酸化法によるCu₂Oを用いた素子の5.38% [1]であり、実用に向けさらなる高効率化への取り組みが必須である。

(2) 半導体などの機能性材料の製膜には、スパッタリングやCVDなど主に気相成長法が用いられている。一方ケミカルバス堆積や電気化学成長などの液相からの成長法は、気相法に比べて高速で大面積に、低コスト、低エネルギーで製膜できるという優れた長を有する。しかしながらこれら水溶液成長では、

電気伝導特性や光学特性等の機能に大きく影響する欠陥などの様々な因子の制御が困難である、積層構造作製の際の下地相への影響があり良好な界面形成が困難である、などの課題が克服されていない。特に後者の解決に向けた取り組みは申請者が知る限り報告がない。

電子デバイスは通常様々な薄膜を積層して界面のもつ機能を利用するが、液相成長では積層させる目的物質によって溶液の条件が大きく異なる。例えば酸性水溶液から成長する物質と塩基性水溶液から成長する物質を積層させる場合、第2層成長時に第1層が溶解するなどの問題がある。そのため、水溶液からの成長では積層できる物質の組み合わせや順序に制限がある。さらに本研究で取り組む電気化学成長では、物質の安定性がpHのみではなく電解電位にも依存するため、2層の物質に関してpHと電位の双方が適合しないと良好な界面を有する積層構造の作製が困難となる。

2. 研究の目的

本研究の最終目的は、環境親和性の高い電気化学成長法により安心・安全・安価で元素戦略上非常に有利なZnO/Cu₂Oヘテロ接合太陽電池を作製し、その光電変換特性を向上させることにある。そのため

に、まず知見の少ないCu₂O薄膜の欠陥制御に取り組む。p型キャリアの起源とされる銅欠損(V_{Cu})の濃度を変化させてキャリア濃度を制御する事を目指す。

接合の作製において、透明な半導体であるZnOを先に製膜しその上にCu₂Oを作製する

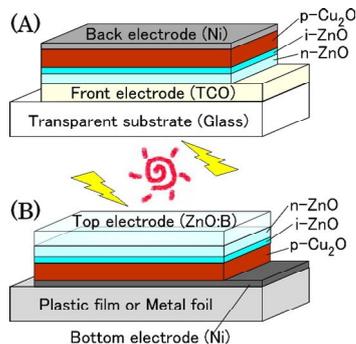


図1. (A)スーパーstrate型および(B)サブstrate型ZnO/Cu₂O系太陽電池の構造。

場合(スーパーstrate構造: 図1(A))それぞれに最適なpHならびに電解電位で製膜しても比較的良好な界面を得られる。ただし、太陽光をZnO側から入射させるために成長基板(電解電極)としてITO等の透明導電性物質を予め用意しなければならないが、ITOは希少金属の一つであるInが主な構成元素である。またITOなどの透明導電膜はプラスチックやガラス等の非導電性基板上に液相から成長させる事ができないため、本太陽電池ならびに製膜手法の特長を活かせない。一方Cu₂O上にZnOを積層させる場合(サブstrate構造: 図2(B))下部電極には金属などの不透明材料を採用できる。本課題で下部電極材料に予定しているNiはCu₂Oに対してオーミック特性となることを確認しており、また無電解めっきの手法が工業的に確立されているためプラスチックなどの非導電性基板上にも低コスト低消費エネルギーで作製できる。ただしサブstrate構造の場合には、ZnO形成の際にCu₂Oが還元されるという問題がある。これを回避するために積層順を変えた高コストなスーパーstrate構造を選ぶのではなく、コストを犠牲にせずこの問題を解決する方法の確立が本申請課題の目的である。従来の電気化学的手法による酸化物形成では邪魔者とされることが多い水酸化物を利用し、そこから最終目的の酸化物(本研究ではZnO)を得るためのプロセスを探索することを目的とする。そのためにまず、電気化学成長における製膜開始直後の固相生成解析、制御する事を目指した。

3. 研究の方法

成膜装置の概略を図2に示す。参照電極にはAg/AgClを用いた。

(1) Cu₂Oの電気化学成長

電解液には0.003-0.3mol/Lの硫酸銅と3mol/Lの乳酸の混合水溶液を用いた。pHは水酸化ナトリウム水溶液により7.0-12.5の間で変化させた。作用極(成長基板)はPt、対向極はZn、成長温度は45°C、総通電量は1.0Cとした。特定のpHでCu₂Oが析出可能な電位の幅が狭いため、一定電位を印加して成膜を行った。

(2) ZnOの電気化学成長

0.1 mol/Lの硝酸亜鉛水溶液を用いた[2]。作用極はITO、対向極はZn、参照電極はAg/AgClである。成長温度は65°C、総通電

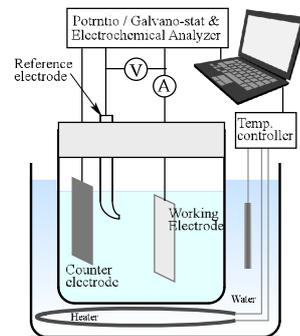


図2. 電気化学成長装置概略。

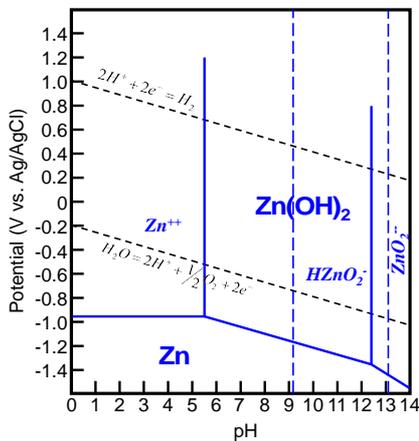


図3. Zn-H₂O系の電位-pH図.

量は 0.5C 一定とした。成膜前の pH は 5.3 であり、図 3 に示す電位-pH 図から水溶液中では Zn²⁺ が安定な領域にある。電解電流を供給すると硝酸イオンが亜硝酸イオンとなると共に OH を生成して pH が増大し、Zn(OH)₂ を経由して ZnO が生成すると考えられている。成長速度を変化させる目的で、作用極に供給する電流密度一定とする定電流法を採用し、電解電流密度を 50μA/cm² から 2100μA/cm² の範囲で変化させた。

4. 研究成果

(1) 電気化学成長 Cu₂O の欠陥制御[3]

Cu₂O 薄膜中の V_{Cu} 濃度を変化させるために酸素源である電解液中の OH⁻ の濃度 ([OH⁻])、すなわち pH を 1×10⁻⁷ ~ 1×10^{-1.5} mol/L (pH = 7 ~ 12.5) の間で変化させた。Cu²⁺ 濃度 ([Cu²⁺]) は 3×10⁻¹ mol/L 一定とした。得られた薄膜はいずれも Cu₂O 単相であった。[OH⁻] が 1×10⁻³ mol/L (pH = 11) 付近以下 (図 4(a) の領域 I) では [OH⁻] の増加に伴い陰極に流れる平均電流密度 (j_c) が増加

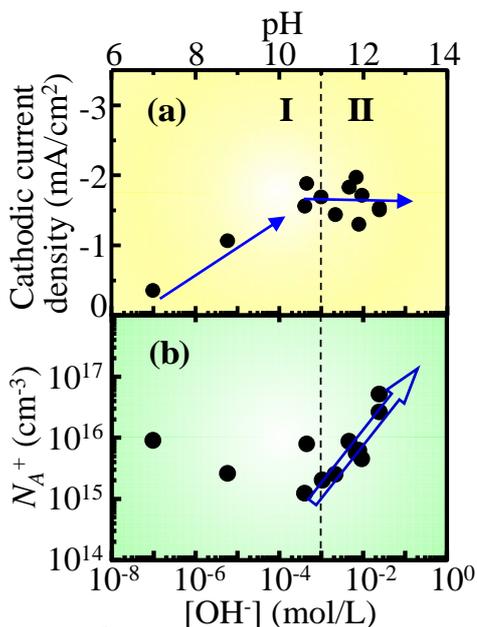


図4. [Cu²⁺] = 0.3 mol/L 一定で (a)電解電流密度 j_c、ならびに C-V 特性から見積もった N_A⁺濃度の [OH⁻] 依存性

したが、それ以上 (図 4(a) の領域 II) では明確な変化は見られなかった。Cu-H₂O 系電位-pH 図上 Cu₂O が析出する電位の範囲は狭かつ pH に依存する。そのため、上記の成膜においては pH を大きくするに従い電位の絶対値を大きくしている。これは本来、pH が大きいほど電解電流密度が大きくなることを意味する。にもかかわらず [OH⁻] が 1×10⁻³ mol/L (pH = 11) 以上で j_c が変化しないことは、この領域では 反応の速度を律速する因子が電子の供給でも、また OH⁻ の供給でもなく、Cu²⁺ の供給であることを意味する。これに対し得られた試料の容量-電圧特性から算出したイオン化アクセプター濃度 ([N_A⁺]) は、図 4(b) に示す様に領域 II において [OH⁻] に対して増加している。

以上、電解液中の酸素源である OH⁻ の供給と反応で消費される電子の供給に対して Cu²⁺ が不足している条件下で Cu₂O を生成させることによって [N_A⁺] を増大させることに成功した。これは成長条件を Cu 供給律速とすることで V_{Cu} の生成が促進されたためと考えられる。この様に成長条件だけで Cu₂O のキャリア制御が可能であることは、本研究によって初めて見いだされ実証された事実であり、デバイス応用に向けた重要なステップである。

(2) 電気化学成長 ZnO の成長初期過程

Cu₂O 上に ZnO を成長させる際の Cu₂O の還元を回避するために、成長初期過程の観察を慎重に行ってきた。これまでの申請者らの研究から、成長初期核は ZnO ではなく Zn(OH)₂ である可能性[2]が強く示唆され、本研究では Zn(OH)₂ を積極的に利用することを計画した。また、過去の成膜ではより結晶性の高い ZnO を得るために成長速度を小さくする目的で電解電流密度を 25-150μA/cm² の範囲としていたが、本研究ではより実用的な成長速度を実現するため、これまでよりも大きな電解電流密度 (~2100 μA/cm²) による製膜を試みた。その結果、供給する電解電流密度 j_c によっては、当初予期した Zn(OH)₂ ではなく金属 Zn が成長初期核となっている可能性を新たに見いだした。

j_c = 50 - 2100 μA/cm² の範囲で一定電流供給により ZnO 薄膜を成長させた。X 線回折パターンからはいずれの j_c においても ZnO 単相が成長しているものと判断された。これら試料の表面を走査型電子顕微鏡により観察した結果を図 5 に示す。j_c = 50 μA/cm² の試料は、過去に 25-150 μA/cm² の範囲で確認されたものと同様に明瞭なエッジを有する六角柱状の粒子から成る。350 μA/cm² では粒径が小さくなり、粒のエッジも曖昧になっている。さらに j_c を大きくすると次第に粒径が小さくなるが、1800 μA/cm² 以上では一部の粒が逆に粗大化している。

太陽電池の窓層として応用する際に重要な光透過率は粒径の変化に伴って変化している。50 μA/cm² では 1 μm 程度の大きな粒径と

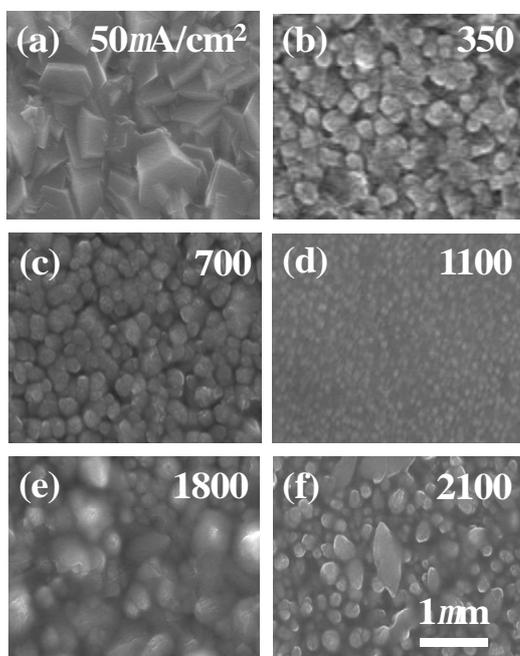


図 5. 異なる電解電流密度で作製した ZnO 薄膜の表面電子顕微鏡像

明瞭な結晶面が現れていることから光散乱が大きいために見かけの透過率が低い。350-1100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ では粒径が小さくなるに従って透過率が大きくなっている。一部の粒の粗大化が見られる 1800 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ では透過率はやや減少し、2100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ では非常に小さい値となっている。

このような粒径の変化は成長初期の核形成の違いによる可能性を考え、成長中の電位の変化を測定した。その結果を図 7 に示す。横軸は成膜開始からの経過時間を対数表示している。定電流成長であるため電解電位は設定した電流によって異なるが、ほぼ電流の値の順に電位が変化している。いずれも通電開始後 10 秒程度までは電位の絶対値（以下電位）が大きくなり、2100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ をのぞいてはその後電位が小さくなった後に安定する。成膜最初期に電位が小さくなる時間の長さは、電気二重層の形成時間としては長すぎる。また電流値や電位によらずほぼ同じで時間ある

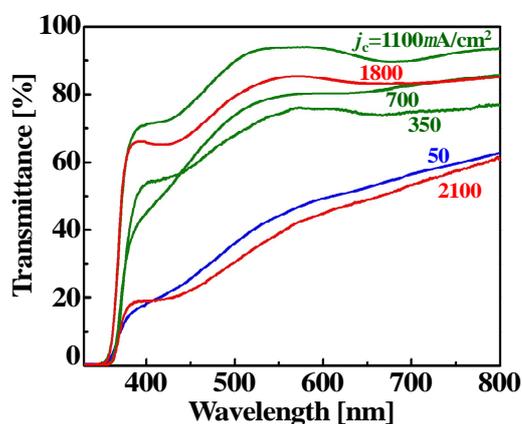


図 6. 異なる電解電流密度で作製した ZnO 薄膜の光透過スペクトル（膜表面での反射光を含む入射光強度を 100%としている）。

ことから、この期間を決めているのは電解液中のイオンの拡散による濃度勾配形成など印加電位や供給電流を直接の起源としない現象と考えられるが、詳細は不明である。

ここで図 7 と共に図 3 を参照すると、電解液の pH が 5.3 であることから、-1.0V 付近から貴な電位領域（図 7 で青の背景で示した領域）は液中で Zn^{2+} が最安定である。一方それより卑な領域（図 7 で赤の背景で示した領域）は金属 Zn が析出する領域に相当する。 $j_c = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の場合は成長期間の全域にわたり液中では Zn^{2+} が安定な領域にあるため、亜硝酸生成に伴い OH が生じて pH が大きくなることを考慮しても成長極初期に析出するものは ZnO もしくは $\text{Zn}(\text{OH})_2$ のどちらかである。これは、我々の過去の成長初期段階の評価結果 [2] と矛盾しない。一方 350, 700, 1100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ では成長期間の大半は Zn^{2+} が安定な領域にあるものの、極初期には金属 Zn が生成する電位領域にある。またこの 3 つの成膜では卑な電位領域にある期間はほぼ同じであるが電流密度が異なるため、卑な電位領域にある間に供給される電荷量は電流密度に従って大きくなる。よって、仮にこの間に金属 Zn が析出しているとすると、その析出量は電流値に応じて多くなることが予想される。基板は多結晶 ITO であるため、析出物の成長開始点は無数に有り、析出量が多いという事は微小な Zn 粒の数が多いと考えられる。それを成長開始点として ZnO が析出したとすると、図 3(b)-(d) のように電流密度に応じて粒密度が増え粒径は小さくなること、その結果として図 6 に示すように表面での光散乱が減少して見かけの透過率が向上することが説明できる。1800 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上では成膜中常に金属 Zn が析出する電位領域にあるが、XRD では ZnO 単相と判断される結果を得ている。この原因は明かではないが、大きな電流が流れ込むことで pH が大きくシフトし、図 3 の Zn 安定領域から Zn^{2+} 、 ZnNO_2 さらには ZnO_2 が液相中で安定な領域に移り、これらを中間生成物として最終的に ZnO となっている可能性も考えられる。

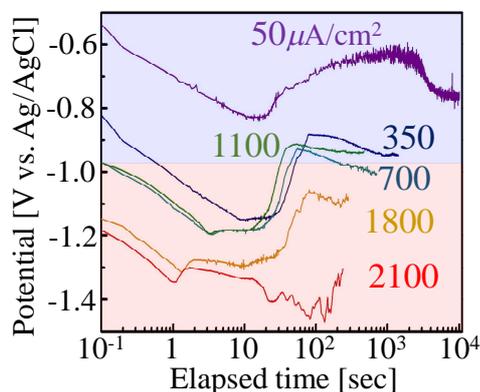


図 7. 定電流で ZnO を電気化学成長させた場合の電解電位の時間変化。-1.0V 付近より貴な電位領域では図 3 で示すように Zn^{2+} が安定、より卑な電位では金属 Zn が安定である。

以上の結果から、 $350 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の電流を供給した場合には成長の最初期で金属 Zn の極微結晶が析出し、それを成長核として酸化亜鉛が生成している可能性が高い。また過去の研究では $25\text{-}150\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の範囲で成長初期に $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が析出している可能性が極めて高いことを見いだしており、今回得られた知見と総合すると、電気化学成長酸化亜鉛の成長初期のプロセスは、電解電流密度によって大きく異なる可能性がある。このような考察や知見はこれまでに全くない新しいものであり、電気化学成長法をスパッタリングや CVD 等と同等の半導体薄膜成長技術として発展させるためには極めて重要な知見である。

今後 Cu_2O 上に ZnO を成長させる場合、当初の Cu_2O の還元を回避するという目的に対して初期核として $\text{Zn}(\text{OH})_2$ と金属 Zn のどちらを用いるべきかの検討が必要になる。またごく微量の金属 Zn を成長初期にのみ確実に生成させるためには、成長初期段階とその後の電位を個別に設定する 2 段階成長も検討する必要がある。

< 引用文献 >

- [1] T. Minami, *et al.*, Appl. Phys. Exp., **6** (2013) 044101.
- [2] A. Ashida, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **50** (2011) 05FB12.
- [3] A. Ashida, *et al.*, J. Crystal Growth, in print.

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 1 件)

A. Ashida, S. Sato, T. Yoshimura, N. Fujimura, "Control of native acceptor density in epitaxial Cu_2O thin films grown by electrochemical deposition", Journal of Crystal Growth, in print. (査読有り)

[学会発表] (計 4 件)

今西剛士、芦田 淳、吉村 武、藤村 紀文、「 ZnO 薄膜の電気化学成長と粒形態の制御」、第 64 回応用物理学春季講演会 (2017 年 3 月 15 日、神奈川県 横浜市) 講演番号 15p-P3-17.

A. Ashida, S. Sato, T. Yoshimura and N. Fujimura, "Control of native acceptor density in epitaxial Cu_2O thin films grown by electrochemical process", 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (8th August, 2016, Nagoya, Aichi, Japan), MoP-G04-19.

今西剛士、芦田 淳、吉村 武、藤村 紀文、「太陽電池窓層への応用を目指した電気

化学成長 ZnO 薄膜の表面形態制御」応用物理学会 界面ナノ電子化学研究会 第 2 回ポスター発表展 (神奈川県 横浜市、2016 年 3 月 18 日) 講演番号 22.

A. Ashida, S. Sato, T. Yoshimura and N. Fujimura, "Electrical Properties of Cu_2O Thin Films Prepared by Electrochemical Process", 19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (Niigata, Japan, 2nd September 2014), Tue-O-12B.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

芦田 淳 (ASHIDA, Atsushi)
大阪府立大学・工学研究科・教授
研究者番号 : 60231908

(2) 研究協力者

今西史明 (IMANISHI, Fumiaki)

今西剛士 (IMANISHI, Takeshi)