

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月25日現在

機関番号：13501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656144

研究課題名（和文） 自然超格子を利用した新規太陽電池の開発

研究課題名（英文） Development of new concept solar cell by utilizing natural superlattice

研究代表者

柳 博 (YANAGI HIROSHI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：30361794

研究成果の概要(和文) : p層、n層がc軸に沿って積層したとみなせる結晶構造を有する CuInO_2 を選択し、配向性の制御と電子状態の解明を行った。製膜条件の最適化により基板面 \perp c 軸の配向膜はできたが、基板面//c 軸配向膜を実現することはスパッタリング法では実現できず、PLD 法で酸素分圧を制御した場合に限り実現した。これを用いた太陽電池を実現するには至らなかったが、キャリア分離に重要な電極材料選択に必要なイオン化ポテンシャルと電子親和力を決定し、 CuInO_2 が p 型/n 型の両電導性を示す起源を明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文) : CuInO_2 was selected as a candidate material for new concept solar cell because its crystal structure is composed of stacking of p- and n-layers perpendicular to its c-axis. We have prepared CuInO_2 films whose c-axis perpendicular to substrate surface but not parallel ones by RF sputtering method. The parallel films were only prepared by using PLD method. Unfortunately, we could not demonstrate new concept solar cell with CuInO_2 , however, important two parameters of CuInO_2 , ionization potential and electron affinity, were determined by UPS and the origin of the bipolar conduction in CuInO_2 has been revealed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	0	2,300,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	270,000	3,470,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：太陽光発電、酸化物半導体、バンドダイアグラム

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化などの問題解決のために、 CO_2 などの温暖化に関わるガスの排出のないクリーンエネルギーによるエネルギー供給量の増加は社会的に強い要請である。クリーンエネルギーの代表例の一つとして挙げられる太陽光発電についても更なる高効率化、低

コスト化が求められている。これらを実現するためには既存技術の更なる洗練化でもある程度達成され则认为られるが、全く異なる視点からの研究が新たな突破口を開くことも期待されている。

そのよう背景のもと本研究では、酸化物をはじめとしたイオン性の強い化学結合から

なる物質が持つ多様な結晶構造を上手く利用し、共有結合性の強い物質では成し得ない太陽電池の実現を目指した。具体的には pn 接合が結晶構造中に自然に作り込まれたような物質を利用し、これを用いた太陽電池の原理検証を試みようとした。

n 型半導体層(電子伝導層)と p 型半導体層(ホール伝導層)が交互に重なったような結晶構造を有する物質中では、pn 接合が自然の結晶構造の中に作り込まれていると見なせるため界面における欠陥生成などの心配は生じない。ここで各層が基板面(電極面)に垂直になるように製膜できたとすれば、“完璧”な pn 接合界面を無数に有する太陽電池が実現する事が期待される。

研究代表者はこれまでに p 層と n 層が交互に重なった結晶構造を有する両極性酸化物半導体 CuInO_2 を見出しており [Yanagi et al. APL (2001)]、本研究課題においてはこの CuInO_2 を用いて前述したような太陽電池の原理検証を行い太陽電池としての可能性を探ろうとした。

2. 研究の目的

層状構造を有する酸化物半導体中でホール伝導と電子伝導を異なる層に担わせることによりひとつの物質の中で光により生成したキャリアの分離を行う太陽電池実現を目指して、本研究課題においては発電原理の検証を行うこと目的とする。具体的には

- (1) p 層、n 層が基板面(電極面)に対し垂直になるような製膜技術を確立
- (2) この薄膜を用いてホール、電子それぞれの輸送特性を明らかにすると同時に最適な電極材料を選択
- (3) 太陽電池の試作

を当初の目的として設定し、さらに (1)-(3) の原理検証がうまく行けば最終的に Si など既存の太陽電池で取り逃がしている光に対応する太陽電池実現に向け、バンドギャップが 2 eV 程度でこのような特性を示す物質探索に繋げていくことを当初の目的とした。

3. 研究の方法

- (1) CuInO_2 単相粉末合成条件の短時間化と大量合成 : CuInO_2 は通常の高圧反応法では合成できず、 NaInO_2 と CuCl のイオン交換法などにより合成される。この手法で単相試料を得るためには1週間程

度の長時間を要していたがこれではスパッタリング法や PLD 法のターゲットや光電子分光法の試料合成だけで研究期間を消費してしまうので、まずは合成条件の最適化と大量合成かを試みた。

- (2) 放電プラズマ焼結法による CuInO_2 高密度焼結体の作製 : スパッタリング法や PLD 法で高品位薄膜を得たり、光電子分光法により信頼性の高いスペクトルを得たりするためには高密度焼結体の作製が欠かせない。そこで本研究では(1)で確立した合成条件で作成した CuInO_2 粉末を放電プラズマ法により焼結させることで高密度焼結体を得ることを目指し、作製条件の最適化を行った。
- (3) RF マグネトロンスパッタリング法、PLD法ならびに事後処理による CuInO_2 配向膜の製膜 : 本研究で提案した太陽電池を実現するためには配向膜の作製が欠かせない。実用化までを意識して主に RF マグネトロンスパッタ法による製膜の条件最適化と事後処理条件の最適化により配向膜作製を試みた。また補助的な実験として PLD 法による薄膜作製も試みた。
- (4) 紫外光電子分光法による CuInO_2 のバンドダイアグラムの決定 : ここで提案する手法による太陽電池を実現させるためには適切な電極材料の選択が重要となる。電極材料の選択基準を与える CuInO_2 の物性値としてイオン化ポテンシャルと電親和力(真空準位からの価電子帯上端 (VBM) と伝導帯下端 (CBM) までの距離)の実測が不可欠であるので、これを紫外光電子分光法を用いて行った。これまでは CuInO_2 の高密度焼結体を得ることができなかったため測定ができていなかった。これらの値は CuInO_2 がワイドギャップ酸化物で数少ない p 型、n 型の両極性を示す起源ともかわりがある重要なパラメータである。

4. 研究成果

- (1) イオン交換法の条件最適化した結果、 550°C -18 時間で単相の CuInO_2 を合成できるようになった。温度と反応時間のみではなく原料比 (NaInO_2 と CuCl) の混合比の最適化も合わせて行うことが重要であった。
- (2) (1)で得られた粉末試料を用いて放電プ

ラズマ焼結法を用いて高密度焼結体作製を試みた。ここで得られた XRD パターンを図.1 に示す。700°Cでの焼成では分解反応が生じ、600°Cでの焼成では単相は維持できたが相対密度が 70%程度までの試料しか得ることができなかった。そこで 650°Cで焼結を試みたところほぼ単相で相対焼結密度 84%の試料を得ることができたので、これを製膜際のターゲットや光電子分光測定の試料として用いることにした。

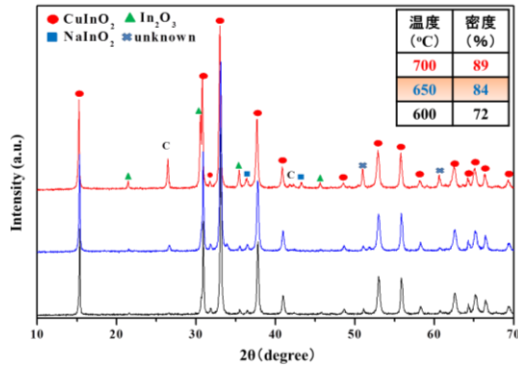


図.1 放電プラズマ焼結で得られた試料の XRD パターン。

- (3) RF マグネトロンスパッタ法による製膜では、as-deposited で配向膜を得ることができなかった。これは製膜装置の基板温度の問題であると考えられる。そこでポストアニールを行ったところ図.2 に示すように c 軸に強く配向した薄膜を得ることができた。しかしながら PLD 法で実現したような c 軸が基板面と平衡になるような配向膜を得ることはできず、本研究で提案した太陽電池の動作原理確認に至らなかった。

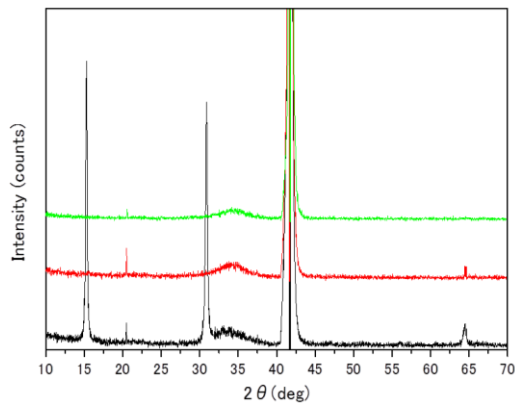


図.2 CuInO₂ 薄膜の XRD パターン。

- (4) (2)で作製した CuInO₂ 高密度焼結体を用いて紫外光電子分光測定を行い、CuInO₂ のイオン化ポテンシャルを実測

した。これにバンドギャップ 1.6 eV を用いて電子親和力を求めた。合わせて逆光電子分光測定もを行い、フェルミ準位近傍の電子状態を図.3 にまとめる。

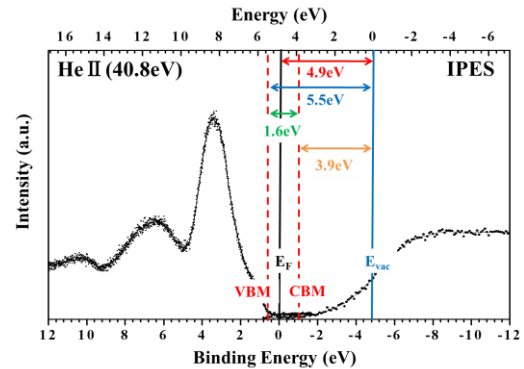


図.3 CuInO₂ の正逆光電子スペクトル。

- (5) (4)で得られたデータと既知の CuAlO₂、CuGaO₂ のデータを用いてこれらのデラフォサイト型酸化物バンドアライメントを図.4 にまとめる。

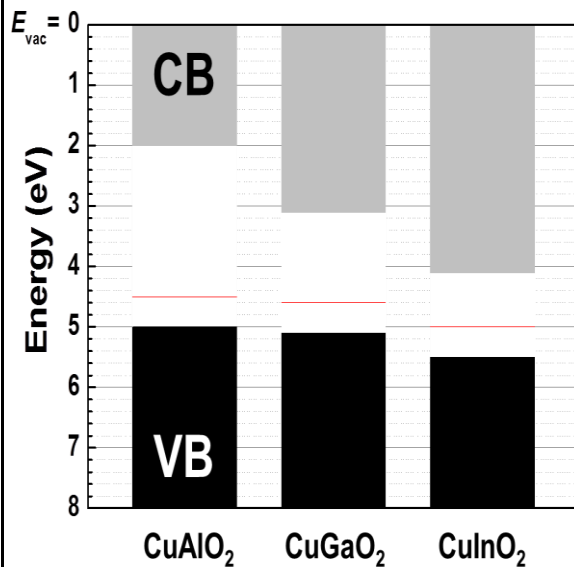


図.4 デラフォサイト型酸化物のバンドアライメント

何れのデラフォサイト型酸化物も p 型伝導を示すが、これはいずれの VBM も浅い位置に位置しており、VBM にホールが安定に存在できることによるところに起因することが分かる。一方 CBM に注目すると唯一 n 型伝導を示す CuInO₂ のそのみ真空準位から 4 eV 程度と深く、CuInO₂ のみでキャリア電子が CBM に安定に存在できたことが分かる。この

深い CBM と浅い VBM が CuInO_2 が両極性伝導を示した起源であると言える。

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)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 高木 暢人, 柳 博, 金 聖雄, 細野 秀雄,
「両極性酸化物半導体 CuInO_2 のバンドダイアグラム」, 日本セラミックス協会 第 24 回秋季シンポジウム, 2011 年 9 月 7 日, 札幌
- ② Hiroshi Yanagi, Risa Yoshihara, Nobuhito Takagi, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono, “Electronic Structures of p-type Cu_2O and Delafossite-Type Oxides Studied by Photoelectron Spectroscopy”, 5th International Symposium on Science and Technology of Advanced Ceramics: STAC-5, 24 June 2011, Yokohama, Japan.
- ③ Nobuhito Takagi, Hiroshi Yanagi, Sung Wng Kim and Hideo Hosono, “Band Diagram of Bipolar Oxide Semiconductor: CuInO_2 ”, 5th International Symposium on Science and Technology of Advanced Ceramics: STAC-5, 22 June 2011, Yokohama, Japan.

6. 研究組織

(1)研究代表者

柳 博 (YANAGI HIROSHI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号 : 30361794

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし