

令和 5 年 5 月 22 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2022

課題番号：18K04232

研究課題名（和文）電気化学堆積による酸化鉄pn接合太陽電池の作製

研究課題名（英文）Electrochemically deposited pn-junction solar cells based on iron oxide

研究代表者

市村 正也（Ichimura, Masaya）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：30203110

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,500,000円

研究成果の概要（和文）：メッキの技術である電気化学堆積によって、酸化鉄薄膜太陽電池を作製した。赤サビ（酸化鉄）を材料とし、電気化学堆積という簡便な手法で作製することで、究極に安価な太陽電池作製を目指した。主な成果は以下の4点である。FeSO<sub>4</sub>水溶液を用いた電気化学堆積によりFeOOH薄膜が得られ、それをアニールすると酸化鉄Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>になった。無添加酸化鉄はn型であり、CuSO<sub>4</sub>を溶液に加えることで伝導型はp型になった。パルス電圧印加により銅添加膜の平坦性が向上し、銅の分布がより均一になった。無添加薄膜と銅添加薄膜を積層し、pn接合太陽電池が作製できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無添加n型層と銅添加p型層からなる酸化鉄ホモ接合のpn接合ダイオードおよび太陽電池を初めて作製、報告したことは本研究の大きな成果と言える。酸化鉄という古い材料が、安価で豊富な新しい太陽電池材料として注目を浴びるきっかけになることを願う。しかし、作製した素子のエネルギー変換効率はまだきわめて低く、実用化にはさらなる画期的な改善策が必要である。この研究を今後も継続し、資源エネルギー問題の解決と地球温暖化防止に貢献したい。

研究成果の概要（英文）：Thin film solar cells based on iron oxide were fabricated by electrochemical deposition. Iron oxide is cheap, abundant, and electrochemical deposition is simple, cost-effective. Thus, one can expect drastic reduction in production cost of solar cells. The main results are summarized as follows. 1) FeOOH thin films were obtained using an aqueous solution containing FeSO<sub>4</sub>, and were converted to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by annealing. 2) Non-doped films were n-type, while films deposited with CuSO<sub>4</sub> added to the solution were p-type. 3) Pulse-biasing in the deposition led to better surface morphology and composition uniformity of Cu-doped films. 4) pn junction solar cells were successfully fabricated by depositing non-doped and Cu-doped iron oxide films.

研究分野：半導体工学

キーワード：酸化鉄 太陽電池 電気化学堆積

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

世界の太陽電池生産能力は 100GW/年を超えており、このうち 9 割以上は結晶シリコン太陽電池である。シリコンに代わる太陽電池材料の研究も行われ、CdTe および CuInSe<sub>2</sub> を主要成分とする太陽電池が実用化された。しかし、ここ数年、これら化合物による太陽電池のシェアはむしろ減少気味である。これは、ひとつには、産業として拡大すればするほど、原料が無尽蔵に調達できるシリコン太陽電池が有利になるためである。さらに、シリコンテクノロジーは高度に確立され標準化されているため、標準的な性能のシリコン太陽電池は、ほとんど誰もが作ることができる。一方、化合物太陽電池の製造には洗練された技術が必要であり、産業としての広がりには限られる。近年、ペロブスカイトも含めた有機物半導体も注目されているが、十分な安定性を得るのは容易ではなく、保護コーティングに高度な技術とコストが必要になる。それに対し、シリコン太陽電池は優に 20 年以上の寿命を持つ。このように、シリコン太陽電池は現在の市場において圧倒的な競争力を持っている。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、材料として酸化鉄、薄膜作製法として電気化学堆積を選択する。無添加で n 型である酸化鉄にアクセプタ不純物を添加することで p 型酸化鉄薄膜を作製し、太陽電池への応用を試みる。

・酸化鉄のメリット：鉄の地下資源は実質的に無尽蔵と考えてよく、現に私たちの社会は大量の鉄を利用している。しかも、酸化鉄は数  $\mu\text{m}$  以下の厚さで光を吸収できるため、太陽電池を作った場合、100 $\mu\text{m}$  以上の厚さが必要なシリコンに比べ、必要な物質が一桁以上少ない。また、酸化鉄は赤サビの主成分であり、合成が容易である。むしろ、私たちの生活環境の中で自然に生成し、生成を防ぐことの方がむずかしい。このことは、物質としての安定性の高さを示している。その赤サビで太陽電池を作ることができれば、資源の豊富さにおいてシリコンに匹敵するだけでなく、材料作製の容易さという点ではるかに勝る。

・電気化学堆積のメリット：本研究では酸化鉄薄膜を、メッキの技術である電気化学堆積によって作製する。電気化学堆積では、適当なイオンを含む水溶液に基板を浸し通電することで膜を作製する。この方法は安価に大面積の堆積が可能であり金属メッキに広く利用されてきたが、適当な溶液を用いると化合物薄膜を堆積させることができる。水溶液中で酸化鉄を合成するので、自然界で酸化鉄ができるプロセスに近いプロセスによって合成することになる。

・具体的な達成目標：酸化鉄ホモ pn 接合太陽電池を作製する。前例のない新規な太陽電池であるので、変換効率の数値目標を掲げるのはむずかしいが、実用可能性を実証したい。

### 3. 研究の方法

酸化鉄系電気化学堆積では、オキシ水酸化鉄 FeOOH が堆積する。原料に硫酸鉄 (FeSO<sub>4</sub>) を用い、支持電解質 (溶液の導電性増加のため) として硫酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) を用いる。また、酸素ガス注入によって溶存酸素を増加させる。

純粋な酸化鉄は n 型の伝導型を持つが、堆積溶液に CuSO<sub>4</sub> を加えることで酸化鉄の伝導型が p 型になる。無添加酸化鉄層と Cu 添加層を積層することで、ホモ pn 接合薄膜太陽電池を構成することができると思われる。

### 4. 研究成果

#### (1) p 型酸化鉄層の作製評価

pn 接合の作製評価の前に、単独の堆積膜について予備的な実験を行った。主として、研究例が少なく堆積手法が確立されていない Cu 添加 p 型層について調べた。

堆積溶液中の FeSO<sub>4</sub> 濃度を 20 mM と固定し、CuSO<sub>4</sub> 濃度 2 mM 以上で p 型の伝導性が明確に観測された。しかし Cu 組成の増加につれ、膜はもろくなり、またオージェ電子分光による組成マッピングの結果、面内でわずかだが組成が不均一であることがわかった。そこで堆積に二段パルスを用いたところ、膜の平坦性と組成の均一性が改善された。二段パルス堆積では、酸化ステップ中に不安定な堆積物が溶解し、膜質の改善につながると考えられる。図 1 は二段パルス堆積で得られた膜の組成と、CuSO<sub>4</sub> 濃度の関係である。空气中 400 °C でアニールすることで膜はより緻密になり、壊れにくくなった。[文献 ]

Cu の他に Zn、Mg が p 型の不純物として働くという報告がある。そこで Zn 添加を試みた。ZnSO<sub>4</sub> 濃度を変えて堆積し、Zn を含む酸化鉄薄膜の堆積に成功した。しかし伝導型は n 型のままであり、p 型薄膜を作ることはできなかった。

p 型の鉄化合物としては他に FeS<sub>2</sub> が知られている。電気化学堆積では酸素を多く含む FeS<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜が得られ、伝導型は p 型であった。この FeS<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 膜も太陽電池に利用可能と考えた。

#### (2) pn 接合太陽電池

作製にあたり、CuSO<sub>4</sub> 濃度、堆積順、アニール条件の最適化を試みた。その結果、Cu 添加 p 型

層を先に堆積し、その上に n 層を堆積した後にアニールすることで、整流性を示す素子が作製できた。CuSO<sub>4</sub> 濃度は、3 mM でもっとも良好な特性が得られた。1 mM では整流性が観測されなかったが、これは Cu 濃度が低いため一層目が完全に p 型に反転していなかったためと考えられる。5 mM 以上の濃度での特性悪化は、銅の偏析に伴う何らかの欠陥の増加が原因と考えられる。3 mM の試料では、図 2(a) に示すような整流性に加え、図 2(b) に示すように微弱ながら光起電力も確認できた。得られた最大の短絡電流密度は 1.3 μA/cm<sup>2</sup>、開放電圧は約 4 mV と極めて小さいが、酸化鉄からなる pn 接合太陽電池を初めて実現できたことは本研究の主要な成果といえる。[文献]

FeS<sub>x</sub>O<sub>y</sub> も p 型酸化鉄薄膜として用いて太陽電池作製を試みた。ZnO とのヘテロ接合を作製し、整流性と弱い光起電力を観測した。FeS<sub>x</sub>O<sub>y</sub> で太陽電池が作られた報告は過去がなく、これも本研究の新しい成果である。[文献]

### (3) 特性改善の試み

作製した酸化鉄 pn 接合太陽電池は特に開放電圧が mV 単位と小さく、整流性もよくなかった。これは界面に欠陥層が存在し、多数キャリア同士の再結合が促進されているためと考えられた。また、二層目の堆積時に、一層目が堆積溶液に溶解して組成が徐々に変化する境界領域ができている可能性も考えられた。そこで、一層目を化学的に安定な物質からなる中間層で覆い、その上に二層目を堆積した。中間層としては Al(OH)<sub>3</sub> と Mg(OH)<sub>2</sub> を試みた。中間層がない場合、n 型層を先に堆積すると整流性が得られないが、中間層を入れると発電が観測された。このように中間層に一定の効果は見られたものの、結果的に発電効率の顕著な増加は見られなかった。

電気化学堆積で pn 接合を作製する場合、通常は片方の層を堆積後、溶液を替え次の層を堆積する。この時、堆積を中断して空気にさらすことで一層目の表面すなわち pn 接合界面に欠陥・不純物が導入される恐れがある。また電気化学堆積では、二層目の堆積時に、一層目が二層目の堆積溶液に溶解する可能性がある。これは、一層目と二層目が違う物質であるため、二層目の堆積溶液と一層目との間に化学平衡が成り立たないためである。そこで、堆積途中で不純物元素(Cu)を溶液に投入し、途中から堆積膜の伝導型を変化させ、二層を連続堆積させることにした。まず連続堆積に適した定電流法の条件を把握した。それに基づき、FeOOH 堆積中に溶液に CuSO<sub>4</sub> を投入して n 型 p 型の連続堆積を行った。しかし、ある程度の整流性は得られたものの、光起電力は改善されず、期待していた効果は得られなかった。

電気化学堆積した FeS<sub>x</sub>O<sub>y</sub> と ZnO で整流性と光起電力を観測したが、硫黄雰囲気でのアニールで FeS<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 中の酸素濃度を減らし、太陽電池に適するとされる結晶相のパイライト FeS<sub>2</sub> の割合を増やすことができる。そこで、硫黄アニールによって、FeS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/ZnO 太陽電池の特性改善を試みた。しかし特性は逆に悪化した。パイライトが太陽電池に適するという従来の定説が間違っていると現在は考えている。

### < 引用文献 >

S. Kobayashi and M. Ichimura, Electrochemical deposition of Cu-doped p-type iron oxide thin films, *Semicond. Sci. Technol.*, Vol.33, 105006 (2018)

W. Ji and M. Ichimura, Fabrication of photovoltaic FeS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/ZnO heterostructures by electrochemical deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 58, 050922 (2019)

R. Takayanagi and M. Ichimura, Pulse electrochemical deposition of Cu-doped p-type Fe-O thin films and fabrication of n-Fe-O/p-Fe-O solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.59, 111002 (2020)

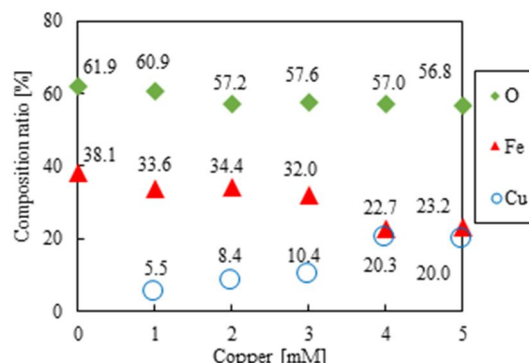


図1 二段パルス電気化学体積 Cu 添加酸化鉄膜の組成と CuSO<sub>4</sub> 濃度の関係

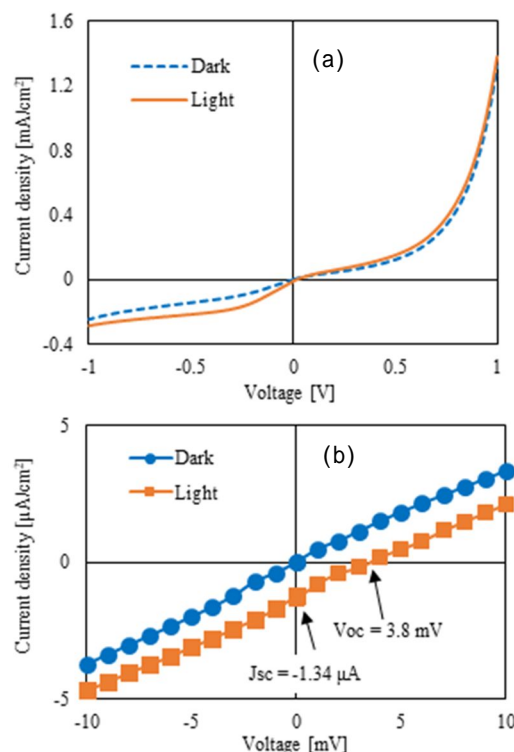


図2 無添加-Cu 添加酸化鉄太陽電池の (a) 整流特性、(b) 光起電力特性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Takayanagi Ryohei, Ichimura Masaya	4. 巻 59
2. 論文標題 Pulse electrochemical deposition of Cu-doped p-type Fe-O thin films and fabrication of n-Fe-O/p-Fe-O solar cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 111002
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/abc49c	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 Ji Wen, Ichimura Masaya	4. 巻 58
2. 論文標題 Fabrication of photovoltaic Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /ZnO heterostructures by electrochemical deposition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 50922
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab1975	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 S. Kobayashi and M. Ichimura	4. 巻 33
2. 論文標題 Electrochemical deposition of Cu-doped p-type iron oxide thin films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Semiconductor Science and Technology	6. 最初と最後の頁 105006
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6641/aad76a	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4件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 M. Ichimura, R. Takayanagi
2. 発表標題 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -based pn junction solar cells with a Mg(OH) <sub>2</sub> interface layer
3. 学会等名 Symposium on Earth-Abundant Materials for Future Photovoltaics（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高柳、市村
2. 発表標題 電気化学堆積法による酸化鉄薄膜太陽電池の作製
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Kobayashi and M. Ichimura
2. 発表標題 Fe2O3-based pn junction solar cell fabricated by electrochemical deposition
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 W. Ji and M. Ichimura
2. 発表標題 酒石酸添加三段パルス電気化学堆積によるFeSxOy薄膜の作製とZnO/FeSxOyヘテロ接合太陽電池の作製
3. 学会等名 電子情報通信学会技術研究報告
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
---------	---------