

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 25 年 6 月 4 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550180

研究課題名（和文）電気化学ヘテロエピタキシャル成長による高効率酸化銅薄膜太陽電池の構築

研究課題名（英文）Electrochemical construction of high efficiency copper oxide photovoltaic devices

研究代表者

伊崎 昌伸 (IZAKI MASANOBU)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30416325

研究成果の概要（和文）：理論変換効率が約 28%となる 1.3eV のバンドギャップを有する p-CuO と n-ZnO から構成される新規な太陽電池を電気化学的に形成するために、化学熱力学に立脚した溶液組成の設計、電気化学ヘテロエピタキシャル成長による高品質化ならびに光電変換機能を有するダイオード形成について検討した。電気化学に形成した<002>-CuO 層上に SiO 層と ZnO を堆積させたダイオードが良好な整流性を示すと共に、0.43V の開放電圧などの光電変換機能を示した。

研究成果の概要（英文）：Thermochemical design of the solution formulation, electrochemical heteroepitaxial growth, and diode structure for the photovoltaic device have been investigated for electrochemically constructing the 1.3-eV-bandgap-p-CuO/n-ZnO photovoltaic devices with the theoretical conversion efficiency around 28%. The electrodeposited <002>-oriented CuO diode with Si-O buffer and n-ZnO layers revealed an excellent rectification feature in-dark and photovoltaic performance with the open-circuit voltage of 0.43V.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
2012 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：電気化学

1. 研究開始当初の背景

酸化銅太陽電池は、Si や CIGS 系に次ぐ次世代太陽電池として期待され、2003 年以降、世界的に研究が活発となっており、変換効率も急速に向上している。しかし、最高変換効率が 2% (Cu₂O/ZnO 系) と低いことから、新規な酸化銅光吸収材料の探索と形成技術の確

立ならびに酸化銅半導体層の品質と純度の向上、などが課題となっている。

酸化銅太陽電池の変換効率が低い要因は、光吸収層 Cu₂O のバンドギャップが 2.1eV と大きいこと、ならびに半導体層ならびにそのヘテロ界面の純度・品質が低いことに由来する。CuO は、バンドギャップが 1.3eV の p 型半導

体であり、理論変換効率が最高値(28%)となることから、Cu₂Oに代わる太陽電池の光吸収層として期待されている。しかし、CuO太陽電池に関する研究は少なく、現時点での変換効率は非常に低くCu₂O/ZnO系にも及ばない。CuO太陽電池を実用化するためには光吸収層として機能するCuO層を形成すると共に、光学的ならびに電気的性質と密接に関係する因子を明らかにすると共に、太陽電池として動作するヘテロ構造ならびにその支配因子を明らかにする必要がある。

また、申請者が先導的研究を行っている水溶液電気化学製膜技術は、ヘテロエピタキシャル成長ZnOの室温紫外発光、ZnO/有機半導体紫外発光ダイオードの形成、真空製膜法を超える変換効率を有するZnO/Cu₂O太陽電池の形成に成功し、真空製膜法に並ぶ半導体素子形成技術として認知され、欧米においてはCu(InGa)Se₂(CIGS)系太陽電池の製造技術として実用化されており、低炭素社会の実現のためには、現在用いられている真空製膜技術をより環境負荷の小さい溶液化学プロセスへの変革は不可欠である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、理論変換効率が約28%となる1.3eVのバンドギャップを有するp型半導体銅(II)酸化物(CuO)を電気化学的に形成し、電気化学ヘテロエピタキシャル成長により高品質化すると共に、n型半導体ZnOとの新規な太陽電池を形成することによって、太陽電池光吸収材料としての能力を実証すると共に、変換効率10%の達成を目指し高効率化のための指針ならびにその学理を探索することである。

3. 研究の方法

(1) 電気化学ヘテロエピタキシャル成長による高品質CuO層の形成

CuO層の形成には、硝酸銅とアンモニア水を含むアルカリ性水溶液を用いる。単純Cu塩水溶液からはCuO層を得ることはできない。図1に、化学熱力学計算により描画したCu-NH₃-H₂O系電位-pH図を示す。pH9付近の領域にCuアンモニア錯体による溶解領域が生じ、その両側にCu₂OならびにCuO領域が存在する。基板を陽極として電解を行うと酸素発生電位までは貴な電位側(直上方向)に移動するが、酸素発生電位と交差すると電極表面のpHが減少するため、CuO領域に入り、p型半導体CuO層を直接得ることができることになる。単斜晶系CuOと立方晶Auの間には、(1x1)Au(111)[110]/(1x1)CuO(111)[110]のヘテロエピタキシャル関係があり、格子ミスマッチは0.6%と小さい。そこで、(100)Siウ

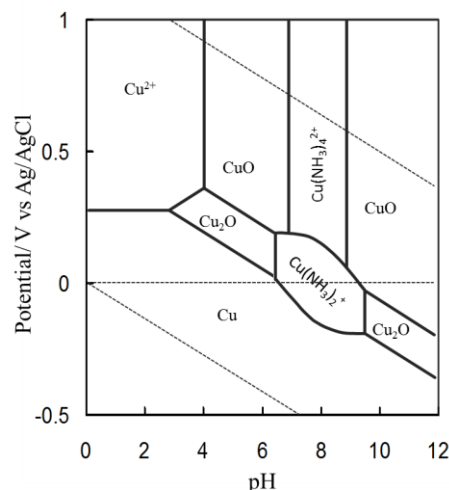


Figure 1 Potential-pH diagram for Cu-NH₃-water system(298K).

エファ上にスパッタリング法によって(111)Auを形成した(111)Au/Si基板を用いCuO層を電気化学的に成長させる。比較のために、正方晶構造を有しランダムは以降であり、CuOと明瞭な方位関係を持たないF:SnO₂被覆ガラス基板も用いた。CuOの品質評価は、太陽電池特性とも直接関係する電気化学光応答によって評価した。

(2) ZnO層の電気化学ヘテロエピタキシャル成長によるCuO/ZnO太陽電池の形成

CuO層上にn-ZnO層を堆積させ、CuO/ZnO積層体を形成した。ZnO(Wurtzite構造、a=0.3250nm, c=0.5207nm)とCuOの間には、(1x1)CuO(111)[110]/(1x1)ZnO(0001)[1120]のヘテロエピタキシャル関係(格子ミスマッチ10.6%)があるので、ヘテロエピタキシャル成長が可能である。n-ZnO層の形成には、硝酸亜鉛水溶液中で電気化学製膜法、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法を用い、形成したZnO層の品質は、蛍光分光分析装置によって測定した発光スペクトルから評価する。さらに、蒸着装置を用いてAl電極を形成したAl/ZnO/CuO/Au/Siダイオードを形成し、ダイオードならびに太陽電池特性を評価する。

(3) CuO/ZnO太陽電池構造の確立

Al/ZnO/CuO/Au/Siダイオードにおけるヘテロ界面再結合損失を低減することを目的として高抵抗バッファ層を導入し、ダイオードならびに太陽電池特性との相関を明らかにする。バッファ層としてSi-O層を用い、ポリメトキシフェニルシラン(PMPS)を溶解したテトラヒドロフラン(THF)をスピコータで展開後、紫外線照射と加熱処理を行い作成した。Si-O層形成後、電子ビーム蒸着装置を用いてZnO層を堆積し、ダイオードを形

成した。CdS 層は化学溶液析出(CBD)法により作製した。

4. 研究成果

[研究の主な成果]

(1) 電気化学ヘテロエピタキシャル成長による高品質 CuO 層の形成

CuO形成用水溶液として、新規なアルカリ性アンモニアCu錯体水溶液を化学熱力学的に設計するとともに、基板を陽極として電解することによって、1.35eVのバンドギャップを有するCuO層を形成することに成功した。測定した電流密度-電位曲線は、計算により描画した電位-pH図と対応した。CuO層がp型半導体であることを、ホール効果測定ならびに光電気化学測定により確認した。透明導電性ガラス基板(FTO)に形成したCuO層はランダム配向であったが、(111)Au/Siウエファ基板上に形成したCuO層は(002)out-of-plane配向を有し、in-plane方位はランダムであった。図2に、ランダム配向ならびに<002>配向CuO層の吸収曲線ならびに直接遷移および間接遷移の場合の吸収係数と光エネルギーの関係詞を示す。ランダム配向CuO層の吸収係数は、光エネルギーと共に緩やかに増加し、間接遷移として求めたバンドギャップは1.35eVであったが、直接遷移として求めた場合1.7eVと異なった。

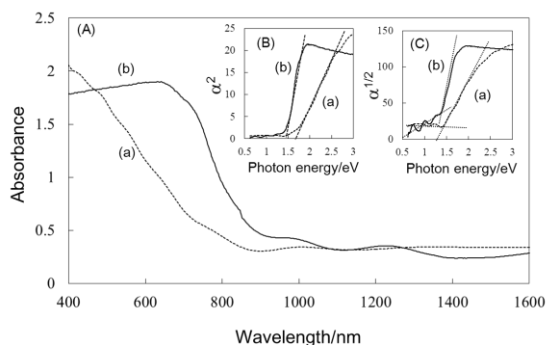


Figure 2 Absorption spectra(A) and correlation of absorption coefficient to photon energy(B,C) for randomly oriented(a) and <002>-oriented CuO layers(b), (B) direct transition, (C) indirect transition.

(111)Au層上に形成した(002)単配向CuO層は、吸収端は明瞭な立ち上がりを示し、間接遷移および直接遷移として求めたバンドギャップは1.35eVと同じであった。<002>配向CuO層はランダム配向CuOよりもバンドギャップよりも大きなエネルギー領域で大きな光吸収係数を示すこと、ならびに吸収端形状が異なることから、CuO半導体内部の欠陥が光学特性に大きく影響していることを示唆した。

図3に、光電気化学測定におけるランダム配向ならびに<002>配向CuO層の光応答曲線を示す。ランダム配向CuO層は光応答性を示したが、光電流電流の増加は緩やかで、光電流密度

も小さかった。(002)単配向化することによって、光電流密度は約25倍、光応答時間は約1/4に向上し、優れた光電気化学特性(フォトアクティビティ)を示した。これは、光照射によって生成した少数キャリアである電子の励起過程でのトラッピングサイトや輸送過程での再結合中心として作用する格子欠陥が低減したためと推察された。

また、(002)配向CuO層形成の電解電流として直流に代えてパルス波形を用いることによって、さらにフォトアクティビティが向上することが明かとなった。さらに、加熱処理を施すことによって、電気抵抗率が大きく低下することも明かとなり、太陽電池光吸収層として利用する上での有効な知見を得た。

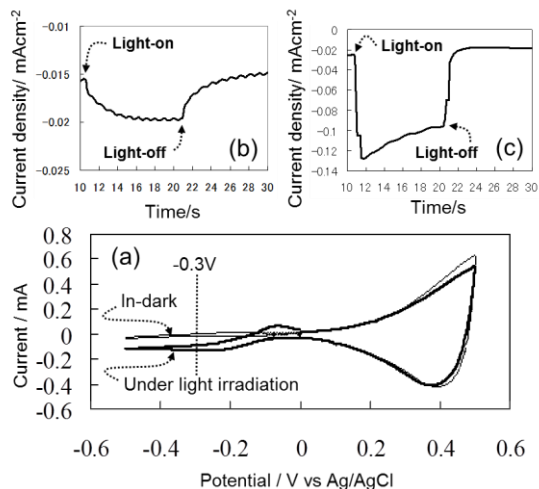


Figure 3 Photoelectrochemical characteristics for randomly oriented(a,b) and <002>-oriented CuO layers(c).

(2) ZnO 層の電気化学ヘテロエピタキシャル成長による CuO/ZnO 太陽電池の形成

(002)-CuO層を太陽電池として応用するために、n型半導体層として用いるZnO層形成技術を検討した。

硝酸還元反応を用いた電気化学的ZnO層形成技術により形成した(002)CuOダイオードはin-darkで整流性を示さずオーミック性を示した。これは、Cu₂O層上への電気化学ZnO形成において報告したように、ZnO層形成電位範囲はCu-H₂O系電位-pH図のCu安定領域内にあるため、CuO表面層がZnO形成中に金属Cuに還元されるためである。スパッタリング法によりn-ZnOを堆積させて形成したダイオードもオーミック性を示し整流性を示さなかった。要因分析は行っていないが、電気化学ZnO製膜と同様に製膜中にCuO表面層のCuの状態が変化したためと推察された。電子ビーム蒸着法でZnOを堆積させたCuO積層体はわずかに整流性を示したが、±1Vでの電流密度比である整流

比は約1と小さく、大きなリーク電流が認められたことから、ヘテロ界面制御が必要であることが明かとなった。

(3) CuO/ZnO 太陽電池構造の確立

ZnO 層形成法として電子ビーム蒸着法を選択し、CuO/ZnO ヘテロ界面に Si-O ならびに CdS 層をバッファ層として導入することによるダイオード特性の向上ならびに光電変換機能の発現を検討した。図 4 に、CuO/Si-O/ZnO ダイオードの断面像と in-dark での電流密度-電圧曲線を示す。比較のために、CuO/ZnO ダイオードの電流密度-電圧曲線も示す。

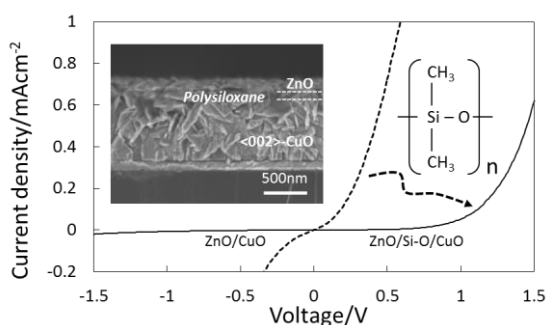


Figure 4 Cross-sectioned structure and current density-voltage curve in-dark for CuO/Si-O/ZnO diode, comparison to Si-O-free CuO/ZnO diode.

FT-IR-ATR 法により評価した CuO 層上の Si-O 形成量は、THF 中の PMPS 濃度と共に増加し、断面観察より Si-O 層は CuO 層表面起伏の隙間を充填し、PMPS 濃度と共に厚くなっており、FT-IR-ATR の結果と矛盾しなかった。CuO/ZnO ダイオードの整流性は Si-O 層の導入により著しく向上し、 $\pm 1V$ での整流比ならびに理想ダイオード因子は、PMPS 濃度と共に変化し、1.0wt%において整流比 35 ならびに理想ダイオード因子 1.05 を得ており、1.0wt%PMPS 条件で形成した CuO/Si-O/ZnO ダイオードが良好なダイオード特性を示した。CuO/ZnO ダイオードは、AM1.5G 基準太陽光照射下でも光電変換機能を発現しなかったが、図 5 に示すように、CuO/Si-O/ZnO ダイオードは光電変換機能を発現し、開放電圧 0.43V を示した。Si-O は約 3.7eV のバンドギャップを有することから、Si-O 層の導入によって CuO/ZnO ヘテロ界面に伝導帯オフセットが形成され、ヘテロ界面での再結合が抑制されたために、整流性ならびに太陽電池特性が改善されたと考えられるが、伝導帯オフセットの最適化が必要であることも示唆している。しかし、短絡電流密度が極めて小さく、変換効率の向上のためには短絡電流密度の向上が不可欠であることが明かとなった。

また、CdS/CuO ダイオードも in-dark で整

流性を示したが、光電変換機能は確認できなかった。

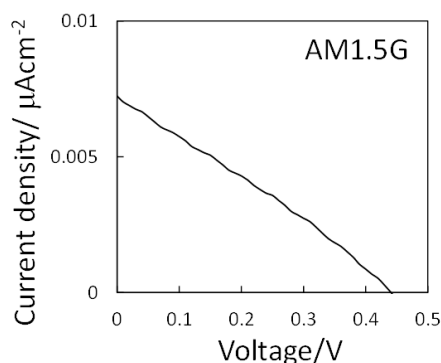


Figure 5 current density-voltage curve for CuO/Si-O/ZnO diode under AM1.5G illumination.

[国内外における研究成果の位置づけとインパクト]

CuO 層を光吸収層とする太陽電池は、理論変換効率が最大値となる 1.35eV のバンドギャップを有し、希少元素などを有しないことから次世代薄膜太陽電池として期待されているが、現時点での太陽電池特性はナノ構造を導入しヘテロ界面面積を増加させているにもかかわらず開放電圧 0.37V、短絡電流密度 0.264mAcm^{-2} 、変換効率 0.036%である。本研究において、水溶液電気化学製膜法によって形成した (002)-CuO 層を用いた太陽電池で従来報告値を超える 0.43V の開放電圧を得ており、その潜在能力の高さを示した。また、CuO 層のフォトアクティビティなど光学的性質が格子欠陥と密接に関係することならびに Si-O 層導入などのヘテロ界面でのバンドアライメント制御の重要性を示し、CuO 太陽電池高効率化のための指針を示した。

[今後の展望]

CuO 太陽電池の実用化のためには短絡電流密度の向上は不可欠である。CuO が強相関電子系物質でありキャリア生成・輸送が困難であること、単斜晶系構造であり格子欠陥を多量に含むことなどが、その要因であるが、多重励起子生成の可能性など高効率太陽電池の潜在的な能力も有することから、第 3 元素添加による電子系や構造制御などのための、計算化学をも用いた材料設計とその形成技術に関する研究が今後の課題であるが、その能力と元素戦略上での優位性から CuO 系太陽電池が次世代太陽電池の候補であることに疑いの余地はない。

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 4 件)

- ① M. Izaki, M. Nagai, K. Maeda, F. B. Mohamad, K. Motomura, J. Sasano, T. Shinagawa, S. Watase, Electrodeposition of 1.4-eV- bandgap p-copper(II) oxide film with excellent photoactivity, *J. Electrochem. Soc.*, 査読有り, 158(2011), D578-D584. doi:10.1149/1.3614408
- ② M. Nagai, Y. Mizushima, F. B. Mohamad, J. Sasano, M. Izaki, Effects of annealing on the optical characteristics of electrodeposited <002>-oriented CuO thin film, *ECS Transaction*, 査読有り, 35(2011), 53-59. doi:10.1149/1.3647854
- ③ J. Sasano, K. Motomura, M. Nagai, F. B. Mohamad, M. Izaki, Pulse electrodeposition of CuO thin films to improve crystallinity for the enhancement of photo- electrochemical response, *Electro- chemistry*, 査読有り, 79(2011), 831-837. https://www.jstage.jst.go.jp/article/electrochemistry/79/10/79_10_831/_pdf
- ④ M. Izaki, Effects of annealing on optical and electrical characteristics of p-type semiconductor copper(II) oxide electrodoposits, *Thin Solid Films*, 査読有り, 520(2012), 2434-2437. doi:10.1016/j.tsf.2011.10.018

[学会発表] (計 23 件)

- ① 永井美帆, 高配向 CuO 薄膜の電気化学的生成, 第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2010 年 11 月 7 日, 豊橋技術科学大学(愛知)
- ② 永井美帆, 水嶋祐弥, 笹野順司, 品川勉, 伊崎昌伸, (002) 配向 CuO 電析層の光学的性質の及ぼす加熱の影響, 電気化学会第 78 回大会, 2011 年 3 月 29 日, 横浜国立大学(神奈川)
- ③ Miho Nagai, Shunsuke Sasaki, Junji Sasano, Tsutomu Shinagawa, Seiji Watase, and Masanobu Izaki, Heteroepitaxial electrodeposition of (002)-oriented CuO film with excellent photocurrent generation, 219th Electrochemical society (ECS) meeting, 2011 年 5 月 7 日, (Montreal,

Canada)

- ④ 伊崎昌伸, 水溶液電気化学製膜法による酸化物半導体膜の形成と太陽電池への展開, 第 59 回マテリアルズ・テーラーリング研究会(招待講演), 2011 年 7 月 28 日, 長野
- ⑤ 伊崎昌伸, 太陽電池の研究開発状況と溶液化学プロセスの活用, 表面技術協会(招待講演), 2011 年 8 月 23 日, 浜松
- ⑥ 本村賢次郎, 永井美帆, 笹野順司, 伊崎昌伸, パルス電解による CuO 薄膜の光電気化学応答の改善, 2011 年電気化学秋季大会, 2011 年 9 月 10 日, Toki Messe(新潟)
- ⑦ M. Izaki, Electrochemical preparation of oxide semiconductors and the photovoltaic devices, The 62th annual meeting of The International Society of Electrochemistry(招待講演), 2011 年 9 月 12 日, 新潟
- ⑧ 永井美帆, 水嶋祐弥, 笹野順司, 伊崎昌伸, <002>配向 CuO 電析層の光学的性質に及ぼす加熱の影響, 第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2011 年 11 月 6 日, 信州大学(長野)
- ⑨ M. Izaki, Electrochemical Preparation of 1.4-eV-p-Copper(II) Oxide Semiconductor and The Characteristics, 15th International Conference on Thin Films (ICTF-15), 2011 年 11 月 9 日, 京都
- ⑩ 永井美帆, 水嶋祐弥, 笹野順司, 伊崎昌伸, <002>配向 CuO 電析層の光学的性質に及ぼす加熱の影響, 第 13 回関西表面技術フォーラム, 2011 年 11 月 29 日, キャンパスプラザ京都
- ⑪ 永井美帆, 水嶋祐弥, 笹野順司, 伊崎昌伸, 第 21 回学生による材料フォーラム, 2011 年 12 月 1 日, 名古屋工業大学(愛知)
- ⑫ 伊崎昌伸, 酸化物半導体の溶液成長と太陽電池応用, 透明酸化物・電子材料第 166 委員会(招待講演), 2012 年 1 月 27 日, 東京
- ⑬ 伊崎昌伸 ソフト溶液プロセスによる酸化物半導体・強磁性体膜の形成と太陽電池への応用 神奈川科学技術アカデミー教育講座(招待講演), 2012 年 2 月 2 日, 川崎(神奈川)
- ⑭ 伊崎昌伸, 銅酸化物(Cu₂O, CuO)半導体の特性と太陽電池への応用, 日本化学会第 92 回秋季大会(招待講演), 2012 年 3 月 25 日, 横浜(神奈川)
- ⑮ Kenjiro Motomura, Miho Nagai, Junji Sasano, Masanobu Izaki, Solution Chemical Preparation of p-CuO/n-CdS Heterojunction Diode, 221st

Electrochemical society (ECS) meeting,
2012年5月7日, Seattle (U.S.A.)

- ⑯ 伊崎 昌伸, 溶液化学製膜法による酸化
物半導体層の形成と太陽電池への展開
平成 24 年度第 1 回表面物性研究会 (招
待講演) 2012 年 06 月 20 日, 大阪
- ⑰ 伊崎 昌伸, Preparation and
characteristics of electrodeposited
and (002)-oriented p-CuO diodes.
Gordon Research Conference
Electrodeposition (招待講演) 2012 年
07 月 30 日 Boston(U.S.A.)
- ⑱ 本村賢次郎, 永井美帆, 笹野順司, 伊崎
昌伸, 化学溶液プロセスを用いた
p-CuO/n-CdS ヘテロ接合太陽電池の形成,
第 2 3 回東海地区光電気化学研究会,
2012 年 8 月 1 日, 浜松 (静岡)
- ⑲ Ryoko Watanabe, Kenjiro Motomura,
Junji Sasano, Masanobu Izaki, Effects
of annealing on optical and electrical
properties of p-type CuO, ISAEM-2012,
2012 年 11 月 8 日, Toyohashi, Japan
- ⑳ 本村賢次郎, 永井美帆, 笹野順司, 伊崎
昌伸, 化学溶液プロセスを用いた
p-CuO/CdS ヘテロ接合太陽電池の形成,
第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋
季大会, 2012 年 11 月 11 日, 名古屋 (愛
知)
- 21 渡邊良子, 本村賢次郎, 笹野順司, 伊崎
昌伸, p 型 CuO 電析層の光学及び電氣的
特性におよぼす加熱の影響, 第 43 回中
部化学関係学協会支部連合秋季大会,
2012 年 11 月 11 日, 名古屋 (愛知)
- 22 本村賢次郎, 永井美帆, 笹野順司, 伊崎
昌伸, 化学溶液プロセスを用いた
p-CuO/n-CdS ヘテロ接合太陽電池の形成,
材料フォーラム, 2012 年 11 月 22 日, 豊
橋 (愛知)
- 23 伊崎昌伸, ソフト溶液プロセスによる酸
化物半導体・強磁性体膜の形成と太陽電
池への応用 神奈川科学技術アカデミー
教育講座 (招待講演), 2012 年 12 月 04
日, 川崎 (神奈川)

[図書] (計 2 件)

- ① 伊崎昌伸, 丸善, レアメタル便覧,
2010, 715

[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

伊崎昌伸 (MASANOBU IZAKI)
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教
授
研究者番号 : 30416325

(2) 研究分担者

笹野順司 (JUNJI SASANO)
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・助
教
研究者番号 : 40398938

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :