

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25281062

研究課題名(和文) ユビキタス高効率酸化銅太陽電池の溶液化学的構築

研究課題名(英文) Preparation of high-performance oxide photovoltaic devices with electrochemical reactions

研究代表者

伊崎 昌伸 (Izaki, Masanobu)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30416325

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：高い理論変換効率が期待できる1.4-eV-Cu<sub>0</sub>系太陽電池を形成するために、太陽電池構造と物性制御技術を検討した。電気化学的に形成した2.1-eV-Cu<sub>2</sub>O層を大気中加熱することによって作成したCu<sub>0</sub>/Cu<sub>2</sub>O積層体において、Cu<sub>0</sub>層とCu<sub>2</sub>O層が共に光電変換層として機能することを明らかにし、新規な超高効率太陽電池用光電変換層を提案した。

研究成果の概要(英文)：The technique for controlling the characteristics and optimization of the structure has been investigated to develop the 1.4-eV-Cu<sub>0</sub>-photovoltaic devices with high theoretical conversion efficiency and the preparation process with electrochemical process. The internally stacked Cu<sub>0</sub>/Cu<sub>2</sub>O bilayer structure has been prepared by electrodeposition of the Cu<sub>2</sub>O layer followed by heating in air, and both the 2.1-eV-Cu<sub>2</sub>O and 1.4-eV-Cu<sub>0</sub> layers act as photovoltaic layers, resulting in the expansion of the absorption band.

研究分野：環境学

キーワード：酸化銅 太陽電池 熱力学

## 1. 研究開始当初の背景

酸化物太陽電池は、次世代太陽電池として期待され、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[1]。しかし、最高変換効率が4% (Cu<sub>2</sub>O/ZnO系)と低いことから、新規な酸化物光吸収材料の探索と形成技術の確立ならびに高効率化への指針の明確化、などが課題となっている。

優れたマススケール性とCO<sub>2</sub>排出量削減効果を有している溶液化学プロセス、特に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、真空製膜法を超える変換効率を有する ZnO/Cu<sub>2</sub>O 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 CIGS ならびに Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 系太陽電池の製造技術として実用化されている。

申請者は、ZnO/Cu<sub>2</sub>O 太陽電池を水溶液電気化学製膜法のみによって形成し、変換効率を従来報告値の10倍以上に向上させた[2, 3]。さらに、1.35eV のバンドギャップを有する p 型半導体 CuO 層を形成するための溶液化学プロセスを化学熱力学に立脚して提案・実証すると共に、電気化学ヘテロエピタキシャル成長によって単配向化することによって光電流応答性の著しい向上を実現し[4]、太陽電池光吸収層としての能力を実証した。

## 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1.35eVのバンドギャップを有するp型半導体銅(II)酸化物(CuO)とn型半導体ZnOから構成される新規な太陽電池を溶液化学プロセスにより形成すると共に、半導体材料のキャリア密度と移動度、ヘテロ界面の原子配列とバンドアライメント、太陽電池構造の最適化を行うことによって、変換効率20%を達成するための指針を明確にし、その学理を探索することである。

## 3. 研究の方法

### (1) 不純物添加による CuO 層のキャリア密度制御技術

Cu-Zn-O 層の形成には、熱力学に立脚して描画した Zn-Cu-NH<sub>3</sub>-水系電位-pH 図から考案した硝酸銅、硝酸亜鉛、アンモニア水を含む

アルカリ性水溶液を用い、水溶液中の Zn 塩と Cu 塩の比率を変化させ、基板を陽極として酸素発生電位より貴な電位まで分極することによって、組成の異なる Cu-Zn-O 層を形成した。基板には FTO (F:SnO<sub>2</sub>/SLG) ならびに GZO (Ga:ZnO/SLG) を用い、基板上に硝酸亜鉛水溶液から電気化学的に n-ZnO 層を形成したのち、Cu-Zn-O 層を電気化学的に堆積させ、Cu-Zn-O/ZnO ヘテロジャンクションを作製した。Cu-Zn-O 層形成用水溶液中では ZnO 層が溶解するため、ZnO 層上にゾルゲル法により TiO<sub>2</sub> 層を形成した。また、CuO と Au の間にはエピタキシャル関係があり、格子ミスマッチは0.35%と小さく、〈002〉-CuO 層に適用し優れた光電流応答性が得られた電気化学ヘテロエピタキシャル成長技術を Cu-Zn-O 層にも適用した。

### (2) CuO 系太陽電池構造の最適化

酢酸銅と乳酸を含有するアルカリ性水溶液から電気化学的に厚さ約2μmのCu<sub>2</sub>O層をGZO基板上に形成した後、大気中で加熱することによってCuO層を形成した。形成したCu<sub>2</sub>O層ならびにCuO/Cu<sub>2</sub>O積層体の構造を透過型電子顕微鏡などにより調べるとともに量子効率測定を行い、光電変換機能を評価した。

## 4. 研究成果

[研究の主な成果]

### (1) 不純物添加による CuO 半導体キャリア密度制御技術

電気化学的に形成した Cu-Zn-O 層の Zn 含有率は水溶液中 Zn 塩濃度の増加に伴い増加し、Zn/(Cu+Zn)比で約4%まで導入できた。CuO 層ならびに Cu-Zn-O 層は単斜晶系構造を保持したまま、Zn 含有率の増加に伴い回折ピークがシフトし、格子定数変化を示唆したが、単斜晶系構造であるため格子定数決定には至らなかった。図1に示すように、Cu-Zn-O 層の光吸収曲線は、Zn 含有率とともに大きく変化し、Cu-Zn-O 層が直接遷移型半導体として求めたバンドギャップエネルギーは、CuO 層の1.45eVからCu<sub>0.96</sub>Zn<sub>0.04</sub>O層の2.38eVまで変化しており、Zn 添加により CuO 層のバンド構造変化をもたらした。また、光電気化学測定によって、作成した CuO 層ならびに Cu-Zn-O 層が、p 型半導体であることを確認した。

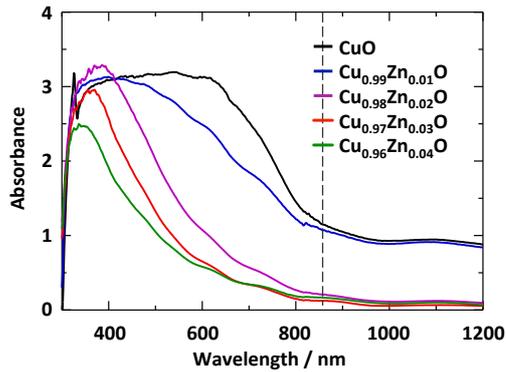


図1 電気化学的に形成したCu-Zn-O層の光吸収曲線

Au/Si 基板を用いたサブストレート型 Cu-Zn-O ダイオードの形成についても検討したが、Cu-Zn-O 層上への n-ZnO 層の堆積が困難であることから、デバイス構造として FTO/SLG ならびに GZO/SLG 基板を用いたスーパーストレート型を選択した。FTO/SLG 基板を用いた場合、形成した CuO/ZnO ダイオードは In-dark において良好な整流性を示したが、AM1.5G 基準太陽光照射下で光電変換機能を示さなかった。また、Cu-Zn-O/n-ZnO/FTO ダイオードでは、In-dark においてもリーク電流が大きく良好な整流性を得ることができなかった。図2に示すように、GZO/SLG 基板上に作成した Cu-Zn-O/n-ZnO ダイオードは、in-dark において良好な整流性を示し、照射によるバイアス負荷時の電流密度増加、および抵抗減少も確認できたが、AM1.5 基準太陽光照射下での太陽電池特性の発現には至らなかった。

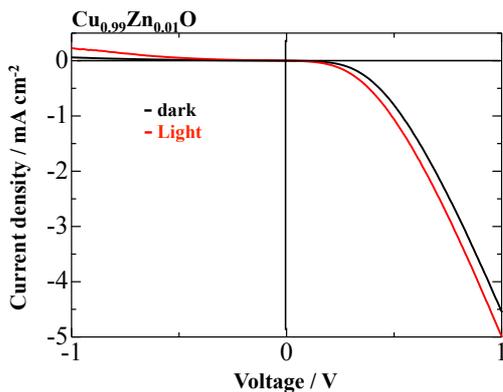


図2 電気化学的に形成したCu<sub>0.99</sub>Zn<sub>0.01</sub>O/ZnOヘテロジャンクションのIn-dark並びに AM1.5G照射下での電流密度-電圧曲線

## (2) CuO 系太陽電池構造の最適化

電気化学的に形成した CuO 層ならびに Cu-Zn-O 層は、p 型半導体特性を示し、n-ZnO 層とのヘテロジャンクションダイオードが In-dark において良好な整流性を示したが、

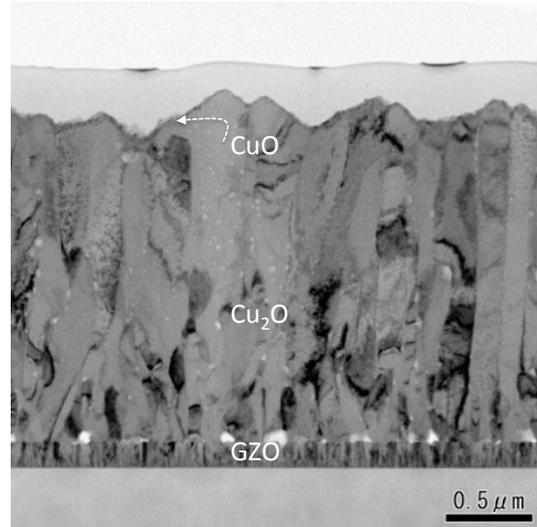


図3 CuO/Cu<sub>2</sub>O積層体の走査型電子顕微鏡写真 AM1.5G 太陽光照射下で光電変換機能を示さなかった。Cu-Zn-O 層も CuO 層と同じ単斜晶系結晶構造を有していたことから、格子欠陥を多く含み CuO 層内ならびに p-n 接合界面での損失が非常に大きくなっていると考えられ、光電変換層を含む太陽電池構造の最適化が不可欠であることが明らかとなった。CuO 層は 1 気圧の大気中では約 700°C 以下での平衡相であるため、Cu<sub>2</sub>O 層の大気酸化により CuO 層を形成できると予想できる。電気化学的に形成した Cu<sub>2</sub>O 層が高い量子効率を有すること [5-8]、ならびに GZO 基板上に電気化学的に形成した n-ZnO 層が非常に良好な品質を有すること [9] を明らかにしている。図3に、加熱によって作成した CuO/Cu<sub>2</sub>O 積層体の走査型電子顕微鏡写真を示す。加熱により Cu<sub>2</sub>O 層上に約 30nm の均一な CuO 層が形成されている。透過型電子顕微鏡のナノビーム回折法によって、この層が単斜晶系 CuO であり、Cu<sub>2</sub>O 層と格子関係を保ちながら成長していることが確認できた。

図4に、この CuO/Cu<sub>2</sub>O 積層体の光透過曲線と外部量子効率を示す。Cu<sub>2</sub>O と CuO 層のバンドギャップエネルギーはそれぞれ 2.1eV、1.45eV であり、CuO/Cu<sub>2</sub>O 積層体では Cu<sub>2</sub>O 層と CuO 層の吸収端がともに認められており、両層が光吸収機能を有することが確認できた。また、Cu<sub>2</sub>O 層での外部量子効率はバンドギャップエネルギーに相当する約 650nm から短波長側で観測できるが、CuO/Cu<sub>2</sub>O 積層体ではそれよりも超波長側の約 1000nm 付近から観測できていることから、Cu<sub>2</sub>O 層ならびに CuO 層がともに光電変換層として機能している [10]。

[国内外における研究成果の位置付けとインパクト]

CuO系太陽電池は理論変換効率が高く、レアメタルを含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、現時点ではその能力を発揮していない。本研究のCu-Zn-O層で示したように、光吸収によって生成するキャリアが消失することが要因である。しかし、熱酸化により形成したCuO層はCu<sub>2</sub>O層とともに光電変換層として機能しており、新規な光電変換層を提案することができた。特に、バンドギャップエネルギーの異なる2種類の光電変換層を組み込んだ構造は、変換効率40%以上の超高効率太陽電池の要件を満たすことから、そのインパクトは非常に大きい。

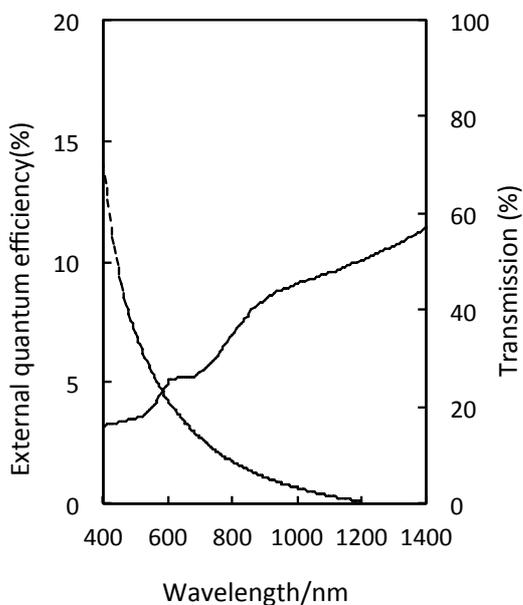


図4 CuO/Cu<sub>2</sub>O積層体の光透過曲線と外部量子効率

[今後の展望]

本研究でも示したように、CuO/Cu<sub>2</sub>O積層型光電変換層の機能を発揮するためには、その光電変換層の品質と欠陥の制御ならびにバッファ層を含めた太陽電池構造の確率は不可欠である。特に現時点での多積層型太陽電池や量子ドット太陽電池などの超高効率太陽電池が発電コストの点から地球上での利用が難しいことから、本研究で提案した構造が簡単にレアメタルを含有しない酸化物系積層型光電変換層はこの分野において大きなブレークスルーをもたらす可能性がある。

<引用文献>

1. 伊崎昌伸、表面技術、59(2008),161.
2. M. Izaki, et al., J. Phys. D, 40(2007), 3329.
3. M. Izaki, et al., ACS Appl. Mater. & Interfaces, 6(2014), 13461.
4. M. Izaki, et al., J. Electrochem. Soc., 158(2011), D578.
5. M. Z. M. Zamzuri, J. Sasano, F. B. Mohamad, M. Izaki, Photon-Assisted Electrochemical Construction of <0001>-n-ZnO/<111>-p-Cu<sub>2</sub>O Photovoltaic Devices with Intermediate TiO<sub>2</sub> Layer, 査読あり, ECS Trans., 64(15)21-26(2014), DOI : 10.1149/06415.0021ecst.
6. M. Z. M. Zamzuri, M. Izaki, et al., Applied Mechanics and Materials, 773-774(2015), 622-625.
7. M. Zamzuri, F. b. Mohamad, M. Izaki, 表面技術, 66(2016), 544-545.
8. M. Zamzuri, M. Izaki, et al., Thin Solid Films, 595(2016), 136-141.
9. M. Izaki, et al., Phys. Status solidi A, 214(2017), 1600473.
10. 伊崎昌伸、深澤和馬、特開 2017-54917.

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6件)

1. M. Izaki, T. Ohta, M. Kondo, T. Takahashi, F. B. Mohamad, M. Zamzuri, J. Sasano, T. Shinagawa, T. Pauport, Electrodeposited ZnO-Nanowire/Cu<sub>2</sub>O Photovoltaic Device with Highly Resistive ZnO Intermediate Layer, ACS Appl. Mater. & Interfaces, 査読あり, 6(16), 13461-13469(2014), DOI : 10.1021/am502246j.
2. M. Z. M. Zamzuri, J. Sasano, F. B. Mohamad, M. Izaki, Photon-Assisted Electrochemical Construction of <0001>-n-ZnO/<111>-p-Cu<sub>2</sub>O Photovoltaic Devices with Intermediate TiO<sub>2</sub> Layer, 査読あり, ECS Trans., 64(15)21-26(2014), DOI : 10.1149/06415.0021ecst.
3. M. Z. M. Zamzuri, J. Sasano, F. B. Mohamad, M. Izaki, Photon-Assisted Electrochemical Construction of <0001>-n-ZnO/<111>-p-Cu<sub>2</sub>O Photovoltaic Devices with Intermediate TiO<sub>2</sub> Layer, Applied Mechanics and Materials, 査読あり,

- 773-774, 622-625(2015), DOI : 10. 4028/  
www. scientific. net/AMM. 773-774. 622.
4. M. Zamzuri, F. b. Mohamad, M. Izaki, Electrodeposited <111>-oriented Cu<sub>2</sub>O photovoltaic device with Al:ZnO, 表面技術, 査読あり, 66, 544-545(2016), DOI : 10. 4139/ sfj. 66. 544.
  5. M. Zamzuri, J. Sasano, F. b. Mohamad, M. Izaki, Substrate-type <111>-Cu<sub>2</sub>O/<0001>-ZnO photovoltaic device prepared by photo-assisted electrodeposition, Thin Solid Films, 査読あり, 595, 136-141(2016), DOI : 10. 1016/j. tsf. 2015. 10. 054.
  6. M. Izaki, J. Komori, K. Shimizu, T. Koyama, T. Shinagawa, Room temperature ultraviolet-light emitting ZnO vertical nanowires prepared by electrochemical growth, Phys. Status solidi A, 査読あり, 214, 1600473(2017), DOI : 10. 1002/pssa. 201600473.

[学会発表] (計 32 件)

1. 高橋俊明、太田貴之、近藤美沙紀、品川勉、Thierry Pauporte、伊崎昌伸、ナノピラーZnO/Cu<sub>2</sub>O 太陽電池の電気化学的構築、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013 年 9 月 1 日(京都)
2. 山尾宜道、笹野順司、伊崎昌伸、CuO 半導体層の電気化学的生成とバンドギャップ制御、2013 年度電気化学会秋季大会、2013 年 9 月 27 日(東京)
3. 山本雄太、笹野順司、伊崎昌伸、Cu<sub>2</sub>O/Ag 積層体のアニーリング処理による構造変化、2013 年度電気化学会秋季大会、2013 年 9 月 27 日(東京)
4. 高橋俊明、太田貴之、近藤美沙紀、品川勉、Thierry Pauporte、伊崎昌伸、ナノピラーZnO/Cu<sub>2</sub>O 太陽電池の高効率化、第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2013 年 11 月 2 日(静岡)
5. 山尾宜道、笹野順司、伊崎昌伸、CuO 半導体層の電気化学的生成とバンドギャップ制御、第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2013 年 11 月 2 日(静岡)
6. 山本雄太、笹野順司、伊崎昌伸、Cu<sub>2</sub>O/Ag 積層体のアニーリング処理による構造変化、第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2013 年 11 月 2 日(静岡)
7. 山尾宜道、笹野順司、伊崎昌伸、CuO 半導体層の電気化学的生成とバンドギャップ制御、第 3 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム、2013 年 12 月 22 日(千葉)
8. 山本雄太、笹野順司、伊崎昌伸、Cu<sub>2</sub>O/Ag 積層体のアニーリング処理による構造変化、第 3 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム、2013 年 12 月 22 日(千葉)
9. 高橋俊明、太田貴之、近藤美沙紀、品川勉、Thierry Pauporte、伊崎昌伸、ナノピラーZnO/Cu<sub>2</sub>O 太陽電池の高効率化、第 3 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム、2013 年 12 月 22 日(千葉)
10. 高橋俊明、太田貴之、近藤美沙紀、品川勉、Thierry Pauporte、伊崎昌伸、ナノピラーZnO/Cu<sub>2</sub>O 太陽電池の高効率化、日本機会学会東海支部 第 63 期総会・講演会、2014 年 3 月 18 日(名古屋)
11. 甲盛諄、近藤美沙紀、笹野順司、伊崎昌伸、室温紫外発光単配向 ZnO 層の電気化学的生成、第 25 回東海地区光電気化学研究会、2014 年 8 月 5 日(静岡)
12. 伊崎昌伸、ウエット製膜バッファ層のケミストリー、JSPS 第 175 委員会化合物薄膜太陽電池夏の学校 2014 年 8 月 22 日(京都)
13. 伊崎昌伸、水溶液電気化学反応による酸化半導体および太陽電池の形成、公益社団法人日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、2014 年 9 月 8 日(鹿児島)
14. 伊崎昌伸、酸化半導体および太陽電池の電気化学的生成、2014 年東海地区ヤングエレクトロケミスト研究会、2014 年 9 月 12 日(長野)
15. 高橋俊明、太田貴之、近藤美沙紀、品川勉、Thierry Pauporte、伊崎昌伸、ナノピラーZnO/Cu<sub>2</sub>O 太陽電池の電気化学的生成、2014 年東海地区ヤングエレクトロケミスト研究会、2014 年 9 月 12 日、(長野)
16. 高橋俊明、太田貴之、近藤美沙紀、笹野順次、伊崎昌伸、直立単配向 ZnO ナノワイヤー/Cu<sub>2</sub>O 太陽電池の電気化学的生成と高効率化、2014 年度電気化学会秋季大会、2014 年 9 月 27 日(札幌)
17. M. Z. M. Zamzuri, J. Sasano, F. B. Mohamad, M. Izaki, Photon-assisted electrodeposition of <0001>-n-ZnO/<111>-p-Cu<sub>2</sub>O photovoltaic devices with TiO<sub>2</sub> intermediate layer, 2014 ECS & SMEQ International Meeting, 2014/10/5 (Mexico)
18. 伊崎昌伸、電気化学的方法による非平衡相膜の形成と工業的展開、電気鍍金研究会 研究例会-めっき皮膜の特性とその変化の理解に向けて-、2014 年 10 月 29 日(大阪)、
19. M. Z. M. Zamzuri, J. Sasano, F. B. Mohamad, M. Izaki, Photon-assisted electrodeposition of <0001>-n-ZnO/<111>-p-Cu<sub>2</sub>O

- photovoltaic devices with TiO<sub>2</sub> intermediate layer, International Integrated Engineering Summit, 2014/12/1 (Malaysia)
20. 伊崎昌伸、太陽電池の現状と開発動向、特別セミナー-スマート社会を担うエネルギー技術-, 2014年12月9日(大阪)
  21. 高橋俊明、太田貴之、近藤美沙紀、笹野順次、伊崎昌伸、直立単配向 ZnO ナノワイヤー/Cu<sub>2</sub>O 太陽電池の電気化学的形形成と高効率化、第4回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム、2014年12月22日(神戸)
  22. 伊崎昌伸、甲盛諄、清水開吏、小林正和、界面ミスマッチ制御による室温紫外発光 ZnO の電気化学的形形成、表面技術協会第131回大会、2015年3月4日(横浜)
  23. 吉川裕貴、K. P. Loon、高橋俊明、品川勉、伊崎昌伸、ポスト加熱による電析 Cu<sub>2</sub>O 太陽電池の量子効率向上、電気化学会第82回大会、2015年3月15日(横浜)
  24. 伊崎昌伸、ナノ構造制御による新規な酸化物・ハイブリッド太陽電池の展開、第28回名古屋駅前イノベーションハブ技術シーズ発表会、2015年3月18日(名古屋)
  25. K. P. Loon、吉川裕貴、高橋俊明、品川勉、伊崎昌伸、電気化学的に形成した Cu<sub>2</sub>O/ZnO 太陽電池の量子効率に及ぼす加熱の影響、第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2015年11月7日(三重)
  26. P. L. Khoo, Y. Kikkawa, T. Shinagawa, M. Izaki, Effects on external quantum efficiency of electrochemically constructed n-ZnO/p-Cu<sub>2</sub>O photovoltaic devices by annealing, IGNITE 2016, 2016年1月27日(Malaysia)
  27. P. L. Khoo, Y. Kikkawa, T. Shinagawa, M. Izaki, Effects of post-annealing on the performance of electrodeposited n-ZnO/p-Cu<sub>2</sub>O photovoltaic devices, 表面技術協会第133回大会、2016年3月22日(東京)
  28. 伊崎昌伸、溶液化学法による酸化物半導体層の形成と太陽電池への応用、表面技術協会第133回大会、2016年3月22日(東京)
  29. M. Izaki, K. Shimizu, T. Koyama, M. Kobayashi, Electrodeposited high spatial resolution ZnO nanowire scintillator, E-MRS 2016 Spring Meeting, 2016年5月2日(Lille)
  30. M. Izaki, K. Fukazawa, S. Yamashiro, Internally stacked Cu<sub>2</sub>O/CuO photovoltaic layer with expanded absorption band, NANO 2016, 2016年8月7日(Canada)
  31. 伊崎昌伸、熱力学に立脚した酸化物半導体形成技術と太陽電池への展開、日本セラミックス協会 2016年秋季シンポジウム、2016年9月7日(広島)
  32. 伊崎昌伸、熱力学に立脚した酸化物半導体形成技術と半導体素子への展開、資源素材学会春季大会、2017年3月29日(千葉)
- [図書] (計1件)
1. 伊崎昌伸、水溶液電気化学成膜法による酸化物半導体膜の形成と太陽電池への展開、ウエットプロセスによる精密薄膜コーティング技術、技術情報協会、2014、389.
- [産業財産権]
- 出願状況 (計1件)
- (名称) 光電変換層及び光電変換層の製造方法、  
(発明者) 伊崎昌伸、深澤和馬  
(権利者) 国立大学法人豊橋技術科学大学  
(種類) 特許  
(番号) 特許願 2015-177515  
(出願年月日) 2015年9月9日  
(国内外の別) 国内
- 取得状況 (計0件)
- [その他] なし
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 なし