

酸化物半導体InGaZnO₄/CuAlO₂接合の作製と評価

日大生産工(院) ○小野瀬 匡彦

日大生産工 佐藤 敏幸、北野 幸樹、新妻 清純、日秋 俊彦、清水 耕作

1 まえがき

現在、二酸化炭素による環境問題や発電資源の枯渇などにより太陽電池の需要が高まってきた。太陽電池は再生可能エネルギーである太陽光を利用し、排ガスを伴わないため地球環境にやさしい。現在主流となっているSi系太陽電池や化合物太陽電池は太陽光に含まれる可視光(400~800nm)を利用している。しかし近紫外光領域(350nm ~)以降の光は有効に利用できていない。そこでより広範囲の波長を発電に利用するため紫外光領域の光を吸収する透明太陽電池を検討した。透明太陽電池を従来の可視光吸収太陽電池上に積層させることで、より広範囲の波長を発電に利用することができる。

本研究では紫外光領域に対応した光学特性を有する酸化物半導体 InGaZnO₄(n型)、CuAlO₂(p型)を用いて透明太陽電池の作製・評価を行う。

2 実験方法および測定方法

DCマグネトロンスパッタ法により InGaZnO₄、CuAlO₂薄膜を作製、電気特性・光学特性の評価を行う。成膜に用いたターゲットはIn-Ga-Zn-O焼結体、Cu-Al-O(アルミン酸銅)焼結体を用いた。なお成膜時の基板加熱・成膜後のアニール処理は行わない。電気特性評価は四探針法より導電率、hall測定よりキャリア密度・hall移動度、光学特性評価では可視紫外分光光度計より透過率・バンドギャ

ップの算出を行った。CuAlO₂、InGaZnO₄薄膜の基礎特性評価後InGaZnO₄/CuAlO₂接合素子を作製する。2cm角の無アルカリガラス基板上に抵抗加熱法を用いて裏面電極(Cr)を堆積させる。その上にDCマグネトロンスパッタ法を用い、InGaZnO₄・CuAlO₂を連続成膜する。さらに上部電極として再び抵抗加熱法を用いて、0.2cm角のCr電極を堆積させる。Figure 1に作製したデバイスの構造を示す。

pn接合の評価は、電流-電圧特性より整流性、ソーラーシミュレータを用いAM1.5の光照射下における太陽電池特性(変換効率・曲線因子・短絡電流・開放端電圧)、1.0~4.0eVの範囲での量子効率特性の評価を行った。なお光学系を用いる評価方法を除いて、すべて大気中・室温・暗所で行った。

Table 1 Deposition conditions

	InGaZnO ₄	CuAlO ₂
Gas Pressure[Pa]	0.5	1.0
DC Power[W]	200	100
Deposition Time[min]	20	60
Ar Flow Rate[sccm]	100	99
O ₂ Flow Rate[sccm]	0.5	1
Substrate	Alkali-free glass	
S-T Distance[cm]	10.5	
Substrate Temp [K]	300	
Base Press [Pa]	1.0×10 ⁻⁴	

Manufacture and Evaluation of Oxide Semiconductor InGaZnO₄/CuAlO₂ junction

M. nose, T. Sato, K. Kitano, K. Niizuma, T. Hiaki, K. Shimizu

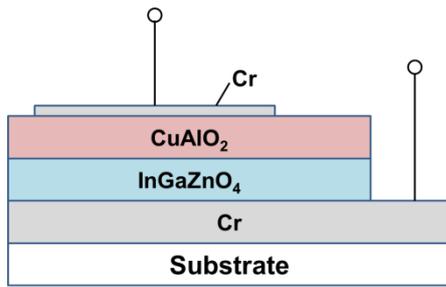


Figure 1 Figure 1 Schematic illustration of cross sectional view of the CuAlO₂/InGaZnO₄ diode.

3.結果・考察

3-1. InGaZnO₄/CuAlO₂薄膜

InGaZnO₄、CuAlO₂薄膜の厚さは、それぞれ1μm、0.5μmとした。作製したInGaZnO₄薄膜はHall測定よりn型半導体であることを確認し、導電率は 3.38×10^{-4} S/cm、キャリア密度は $2.57 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 、ホール移動度は $0.82 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、光学特性では可視光領域において90%以上の透過率を示し、紫外光領域である波長約400nmでの吸収を確認、光学バンドギャップは近紫外光領域に対応する3.08eVを示した。

CuAlO₂薄膜は導電率 2.56×10^{-6} S/cm、Hall測定よりpタイプであることを確認、キャリア密度は $6.03 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 、ホール移動度は $0.02 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、光学バンドギャップでは2.06eVを示した。CuAlO₂薄膜は透過率が可視光領域に対し70%と低く、波長600nm付近からの光に対して吸収が開始する。この要因として作製したCuAlO₂薄膜が、成膜段階で組成に変化が生じ、目的物であるCuAlO₂と可視光領域に対応したバンドギャップを持つCu₂O(2.0eV)、CuO(1.4eV)の混在した薄膜となっていることが考えられる。そのため光学評価でのバンドギャップの値が可視光領域を示すものとなってしまったと推測される。Figure 2、Figure 3にInGaZnO₄、CuAlO₂薄膜のtaucプロットを示す。

DCマグネトロンスパッタリングによって堆積したInGaZnO₄・CuAlO₂薄膜と抵抗加熱法で堆積したCr電極とのコンタクトはオーミック

性である。またDCマグネトロンスパッタで作製した薄膜の結晶性をXRD測定において評価を行ったところ、ともに非晶質であることを確認した。Table 2にInGaZnO₄、CuAlO₂の電気特性・光学特性をまとめる。

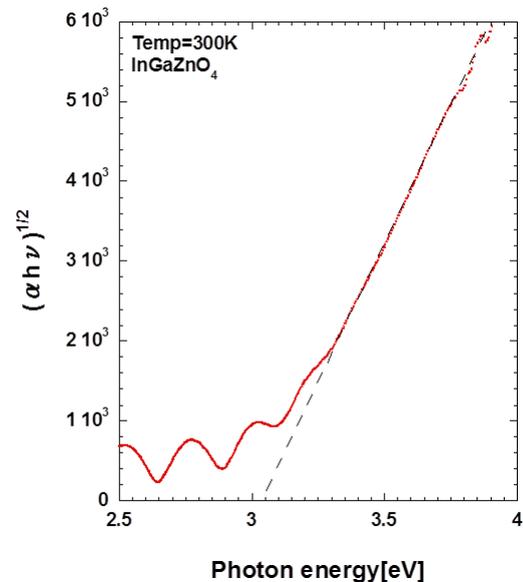


Figure 2 Tauc plot of the amorphous InGaZnO₄ thin film

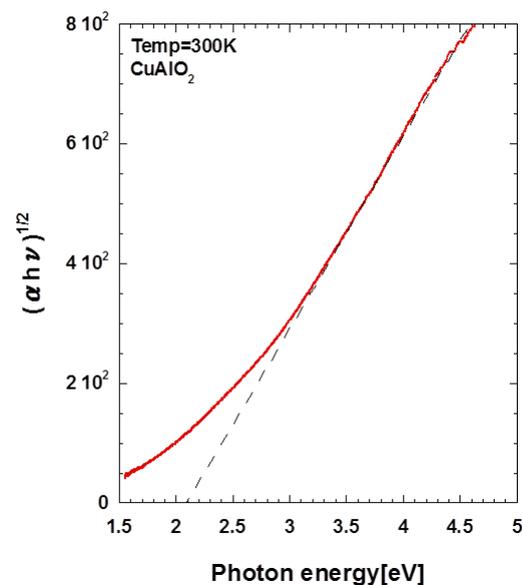


Figure 3 Tauc plot of the amorphous CuAlO₂ thin film.

Table 2 Electrical properties of InGaZnO₄ thin film and CuAlO₂ thin film

	InGaZnO ₄	CuAlO ₂
Conductivity[S/cm]	3.38×10 ⁻⁴	2.56×10 ⁻⁶
Carrier density[cm ⁻³]	2.57×10 ¹⁵	6.03×10 ¹⁴
Hall mobility[cm ² /Vs]	0.82	0.02
Band gap[eV]	3.08	2.06

3-2. CuAlO₂/InGaZnO₄接合素子

InGaZnO₄/CuAlO₂接合の電流-電圧特性をFigure 4に示す。順方向・逆方向バイアス印加時において電流の非対称性を確認し整流性を確認した。電流-電圧特性より見積もった直列抵抗は39.6kΩと非常に大きな値を示した。シヤント抵抗は344MΩとなった。CuAlO₂薄膜の電気伝導性が低く、直列抵抗成分が高くなってしまう。生成したキャリアを発電に利用することができず損失となり、発電効率の低下につながる。より高効率な接合素子とするために、半導体層の電気特性(キャリア濃度及び移動度の向上・制御)の最適化を行い、直列抵抗成分を低減することが必要である。

ソーラーシミュレータを用い放射照度100mW/cm²、AM1.5における太陽電池特性(電流電圧特性、出力特性)をFigure 5に示す。光照射により光電流の発生を確認し、短絡電流密度は5.29×10⁻⁶A/cm²、開放端電圧は570mVとなった。また、曲線因子は31.3%、変換効率は0.00094%となった。フォトン数の少ない紫外光領域を利用し発電するため、従来の太陽電池と相対して低い変換効率となるが、可視光吸収太陽電池上に積層させるためにはさらなる変換効率の向上が必要である。

InGaZnO₄/CuAlO₂接合素子の量子効率および透過率をFigure 6に示す。近紫外光領域の350~450nmの範囲で吸収・発電を確認した。InGaZnO₄のバンドギャップに対応する400nm付近で最も高い量子効率を得られ、2.9%の効

率を示した。接合素子の透過率が約20%と十分な透過が得られていないため、上部電極を透明導電膜に変更することでさらなる効率を得られると考えられる。また単膜特性評価において懸念されたCuAlO₂薄膜の可視光領域透過率の向上が必要である。そのためスパッタリング法での成膜段階で、組成のずれを低減する条件を検討し、CuAlO₂薄膜の光学特性の改善を行うことによって、紫外光吸収・可視光透過太陽電池として利用できる。

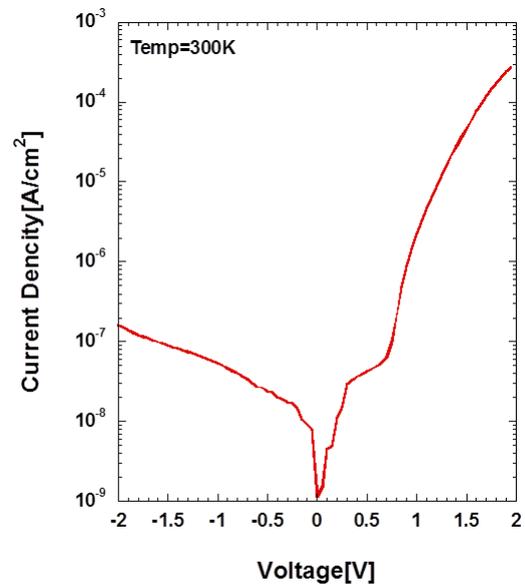


Figure 4 J-V characteristic of InGaZnO₄/CuAlO₂ diode

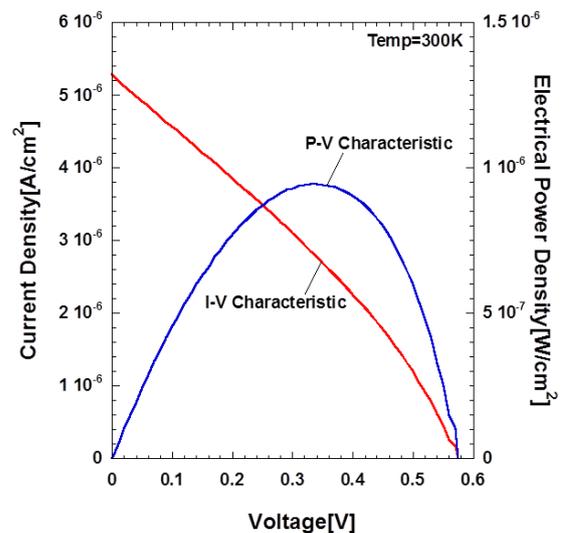


Figure 5 J-V, P-V characteristics of InGaZnO₄/CuAlO₂ diode

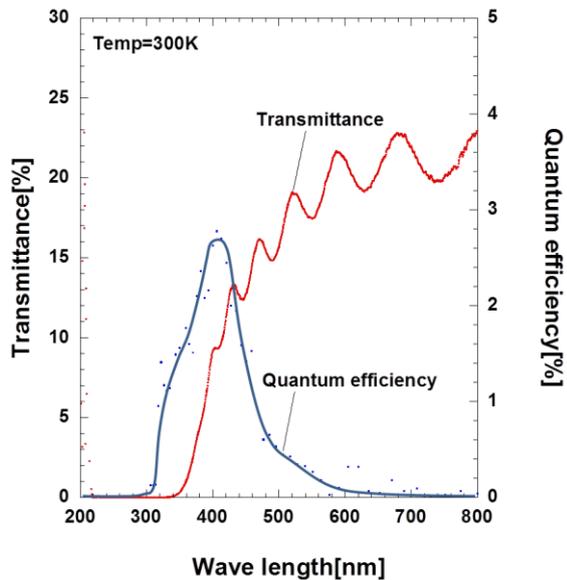


Figure 6 Quantum efficiency, Optical Transmission spectrum of InGaZnO₄/CuAlO₂ diode

4.まとめ

本研究では酸化物半導体InGaZnO₄/CuAlO₂を用いた近紫外光領域を有効利用する透明太陽電池の作製・評価を行った。その結果、InGaZnO₄/CuAlO₂接合素子は発電特性を有し、近紫外光領域350~450nmで吸収・発電することを確認した。より有用性を高めるためには半導体層の光学特性・電気特性、接合素子透過率の向上が必要である。

光学特性では接合素子の透過率を向上させ、発電層により多くの光が到達するように、上部電極に透明導電膜を適用する。CuAlO₂薄膜が可視光(2eV)に対する吸収特性を有することから、CuAlO₂成膜条件から透過率の向上を検討する。

電気特性では曲線因子向上のため直列抵抗による損失の低減を行う必要がある。スパッタリング成膜時に、低速度堆積による膜質の向上や成膜ガスの変更を行い、CuAlO₂成膜の移動度向上とキャリア濃度の制御を検討する。

またInGaZnO₄/CuAlO₂接合は異種半導体によるヘテロ接合であるため、界面の欠陥を明

確にし、詳細なバンドプロファイルを検討する。さらに実際にSi太陽電池上に積層し効率の向上を目指し、同時にシリコン太陽電池の上に設置するようなタンデム構造を考えた場合、電流マッチングを行う必要があるため、今後検討を行う。

参考文献

- [1] 鯉沼 秀臣 酸化物エレクトロニクス p31,(2001)
- [2] S.M.Sze, Semiconductor devices physics and technology
- [3] 川副博司, 高橋志郎, 折田政寛, NEDO H11 年度提案公募事業成果報告会予稿集 97S06-002
- [4] S.Nandy,U.N.Maiti,C.K.Ghosh,K.K.Chattopadhyay optical and electrical properties of amorphous CuAlO₂ thin film deposited by RF magnetron sputtering
- [5] Wei Lan,Ming Zhang,Guobo Dong,Yinyue Wang,Hui Yan improvement of CuAlO₂ thin film electrical conduction by the anisotropic conductivity
- [6] The structural and optical properties of Cu₂O films electrodeposited on different substrates, Y L Liu, Y C Liu, R Mu, H Yang, C L Shao, J Y Zhang, Y M Lu, D Z Shen and X W Fan
- [7] Electronic structure of Cu₂O and CuO, J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes,J. Westerink, and G. A. Sawatzky