

太陽電池用亜酸化銅（ Cu_2O ）薄膜とインジウムスズ酸化物の性能改善 Improved performance of copper suboxide (Cu_2O) thin films and indium tin oxide for solar cells

日本大学 生産工学研究科 XU JIAWEI , 清水耕作

1 まえがき

現在主流の太陽電池は結晶シリコン太陽電池である。シリコンのバンドギャップより太陽光スペクトルの内 400nm 以下の近紫外光は表面の吸収係数が大きいので、余剰フォトンエネルギー効果により、余分なエネルギーを熱として放出し、変換効率が下がることが課題である。

2 目的

変換効率の低下を改善するために、従来よりも広範囲の波長の光を吸収し、空乏層を広げることができる材料である約 2.1 eV のバンドギャップを持つ p 型半導体である亜酸化銅（以降 Cu_2O ）、及びシート抵抗を下げ、透過率を高めることができる透明電極の作製条件の検討を行う。

3 実験方法及び評価方法

3.1 Cu_2O 作製プロセス

抵抗加熱蒸着法によって 3.6×10^{-6} Torr の真空中の上に Cu を蒸着、各酸化処理した後、XRD を行う、薄膜内部の成分変化を評価する。Fig. 1 に素子構造変化を示す、Fig. 2 に素子作製の流れを示す。

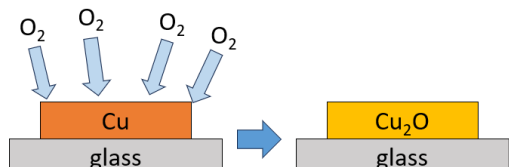


Fig.1 Device structure and structural changes

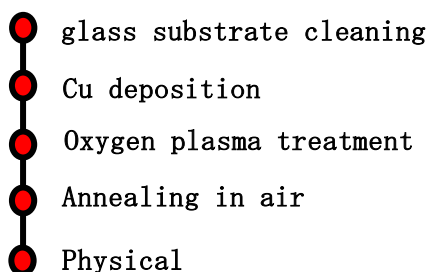


Fig.2 Process flow of device fabrication (with Oxygen plasma treatment)

アニール温度の影響を確認するため、温度だけ調整してアニールを行った。

アニール条件は窒素流量 0sccm で加熱時間を 2 hour とし、管状炉を用いてアニール温度を 100～300 °C に調整し、大気アニールを行った。

アニール後、 Cu_2O の結晶構造を評価するために X 線回折 (XRD) を用いて、各温度での結晶性の変化を調べた。XRD の測定結果から、アニール温度が Cu_2O の結晶相に与える影響を解析した。

3.3 ITO 温度依存性の評価

スパッタリング法を用いて、真空中 1.0 Pa の条件で ITO 膜を成膜した後、温度を 100～200°C に制御してアニールを行った。

アニール後、ITO 膜の温度依存性を評価するため、四端子薄膜抵抗計を用いてシート抵抗を測定して評価を行った。

3.4 Cr/N-Si/ Cu_2O /ITO 太陽電池の試作及び評価

Cr/N-Si/ Cu_2O /ITO 構造の太陽電池を試作し、その性能を評価した。まず、基板として N 型シリコンを使用し、その上に亜酸化銅 (Cu_2O) を作製させた。その後、Cr をバックコンタクトとして形成し、最上部に透明電極として ITO を成膜した。

作製した太陽電池の評価では、IV 特性を測定して評価を行う。

Fig. 3 に試作太陽電池の断面構造を示す。

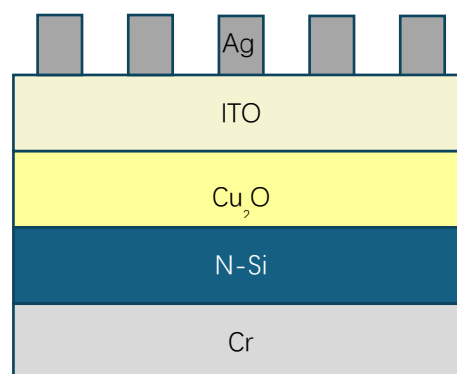


Fig.3 Device structure

4 結果および考察

3.2 Cu_2O 温度依存性の評価

4.1 Cu₂O 温度依存性の評価結果

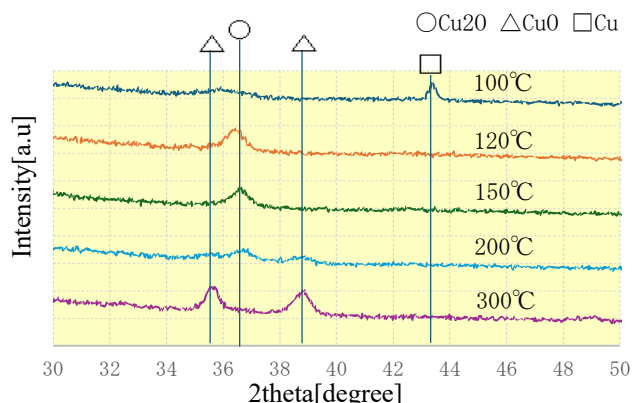


Fig.4 XRD chart of Temp change treatment

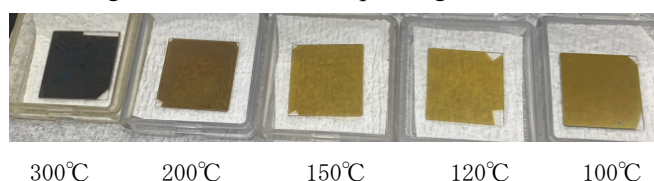


Fig.5 Difference in device surface

Fig. 4 は、温度変化による XRD 測定結果を示しており、100～300℃の範囲で熱酸化処理を行った試料の結晶構造の変化が観察できる。高温になるにつれ、Cu₂O のピークが減少し、300℃では Cu₀ の生成が確認される。

また、Fig. 5 は、各温度でアニールを行った試料の表面写真を示している。150℃までの試料は Cu₂O が優勢で、色が安定しているが、200℃を超えると表面が変色し、透明感が減少していることがわかる。これは、Cu₂O の分解に伴い Cu₀ が生成され、バンドギャップが変化していることが原因と考えられる。

以上の結果から、Cu₂O の最適な生成温度はおおよそ 120℃であることが示唆される。この温度では Cu₂O の結晶性が安定し、他の相 (Cu、Cu₀) の生成が抑えられている。

4.2 ITO 温度依存性の評価結果

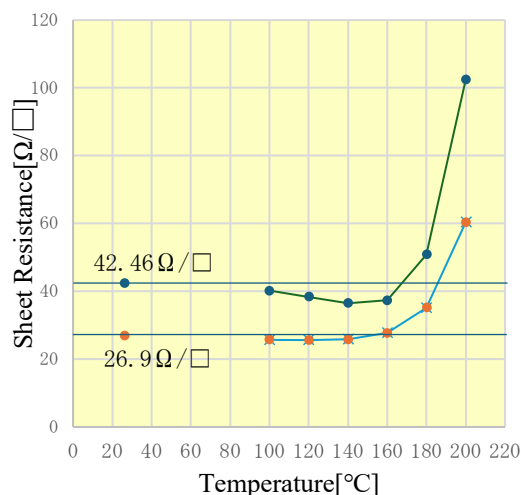


Fig.6 Temperature dependence of ITO sheet resistance

Fig. 9 は、アニール温度に対する ITO 膜のシート抵抗の変化を示す。温度が 100～160℃の範囲では、シート抵抗は比較的安定しており、アニール前のシート抵抗より低くなる。しかし、180℃を超えるとシート抵抗が急激に増加し、200℃では 100 Ω/□を超える値が出た。

以上より、ITO 膜の電気特性は 160℃以下で最も安定しており、180℃以上の高温では結晶構造の変化や大気不純物の影響により、シート抵抗が大幅に増加することが示唆される。したがって、ITO 膜のアニールにおいて、最適な温度範囲は 160℃までであると考えられる。

4.3 太陽電池の試作の評価

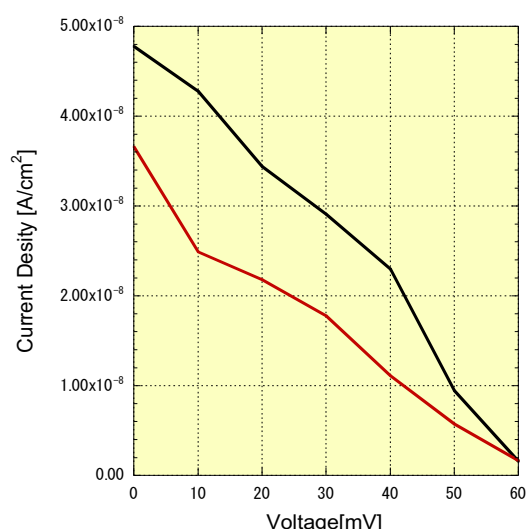


Fig.7 I-V characteristics of Cr/N-Si/Cu₂O/ITO solar cell

Fig. 7 は、試作した太陽電池の発電特性を示している。電圧が増加するにつれて、電流が減少する典型的なダイオード特性が確認できる。また、電流値が非常に低いことから、試作したデバイスの変換効率が十分に高くないことが分かる。

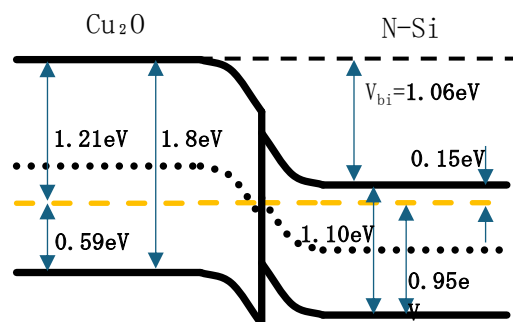


Fig.8 Energy band diagram of Cu₂O/N-Si junction

Fig. 8 は、Cu₂O と N 型シリコン (N-Si) のバンド構造を示している。Cu₂O のバンドギャップは約 1.8 eV であり、N-Si との界面で電位差 (V_{bi} =1.06 eV) が形成されることが確認される。これにより、キャリア分離が可能となり、太陽電池として

の動作の可能性を確認できる。

5 まとめ

本研究では、 Cu_2O および ITO 膜の温度依存性を評価し、太陽電池の試作とその特性を検討した。 Cu_2O のアニールに関しては、 120°C が最適な温度であり、この温度で Cu_2O の結晶構造が安定して生成されることが確認された。一方、ITO 膜の評価では、 160°C までの範囲でシート抵抗が安定しており、 180°C 以上では電気特性が劣化することが明らかになった。

さらに、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{N-Si}$ 接合を用いた太陽電池の試作では、I-V 特性から電流密度が低く、デバイス効率の向上が課題であることが示された。バンド構造の解析結果から、 Cu_2O の表面準位や界面状態が電池性能に大きく影響していると考ええる。

今後の課題として、 Cu_2O の結晶品質や界面状態の改善、ITO 膜の透過率と電気特性の最適化が必要である。これらの改善により、太陽電池の変換効率向上が期待される。

参考文献

(1) Li Hai-Tao Jiang Ya-Xiao Tu Li-Min Li Shao-Hua Pan Ling Li Wen-Biao Yang Shi-E Chen Yong-Sheng
“Influence of annealing temperature on properties of Cu_2O thin films deposited by electron beam evaporation” Acta Phys. Sin. vol.No.5 pp. 053301 (2018)