

## ヘテロジャンクション酸化銅太陽電池用薄膜の作製と評価

Preparation and characterization of thin films for heterojunction oxide solar cells

日大生産工（院）○XU JIAWEI 日大生産工 清水耕作（指導教員）

## 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ため、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

デバイス全体の変換効率を向上するために

## ・吸収の最適配分

Si の利用効率が低い領域を利用し、同時に熱化損失を小さくために、低コスト・低毒性・資源豊富の上、広帯域ギャップをもつ p 型半導体  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜を検討する

## ・界面再結合の抑制

$\text{SiO}_2$  による表面パッシベーションで表面再結合を抑制し、空乏層を有効に拡大を狙う

## ・電気抵抗を削減

ITO 透明電極の作製条件を改良して上部からの光取り込みを確保する上、直列抵抗を低減

## 3 実験方法及び評価方法

3.1  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜作製と評価

抵抗加熱蒸着法によって  $3.6 \times 10^{-6}$  Torr の真空中の上に数ナノ膜厚の Cu 薄膜を蒸着、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 に素子作製の流れを示す、Fig. 2 に素子構造変化を示す。

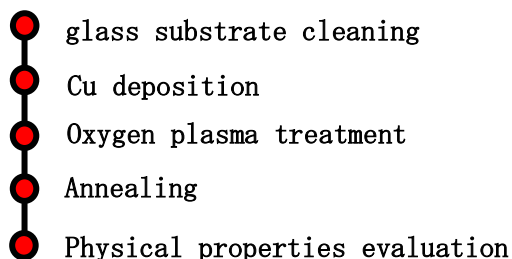


Fig.1 Process flow of device fabrication (with Oxygen plasma treatment )

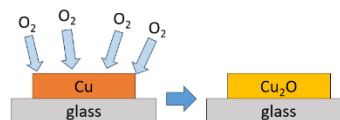


Fig.2 Device structure and structural changes

アニール後、 $\text{Cu}_2\text{O}$  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  $\text{Cu}_2\text{O}$  の結晶相に与える影響を解析。

3.2  $\text{SiO}_2$  保護薄膜の作製改善と評価

スパッタリング法を用いて、 $\text{SiO}_2$  ターゲットを RF 出力 150w、ガス圧 1.5 Pa の条件で 20nm を成膜した後、原子状酸素処理 (Hot-Wire 処理) を行った。評価手法は薄膜の両面金属電極を蒸着して、HP 4140B で IV 特性評価を行った。

Fig. 3 にスパッタリング原理を示す、Fig. 2 に原子状酸素処理原理を示す。

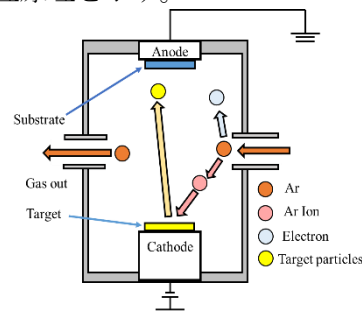


Fig.3 Sputtering principle diagram

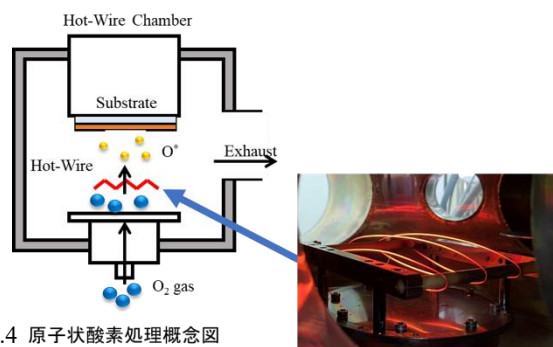


Fig.4 原子状酸素処理概念図

## 3.3 ITO 薄膜の作製改善と温度依存性の評価

スパッタリング法を用いて、ガス圧 1.0 Pa の条件で ITO 膜を成膜した後、温度を 100~200℃ 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<sub>2</sub>O/ITO 太陽電池の試作及び評価

Cr/N-Si/Cu<sub>2</sub>O/ITO 構造の太陽電池を試作し、その性能を評価した。基板として N 型シリコンを使用し、その上に亜酸化銅 (Cu<sub>2</sub>O) を作製。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。最後、ITO の上 Ag フィンガー電極を蒸着。

作製した太陽電池の評価では、HP 4140B で IV 特性を測定して評価を行う。

Fig. 5 に試作太陽電池の断面構造を示す。

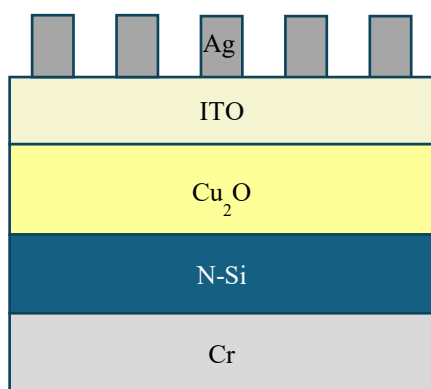


Fig.5 Device structure

## 4 結果および考察

### 4.1 Cu<sub>2</sub>O 温度依存性の評価結果

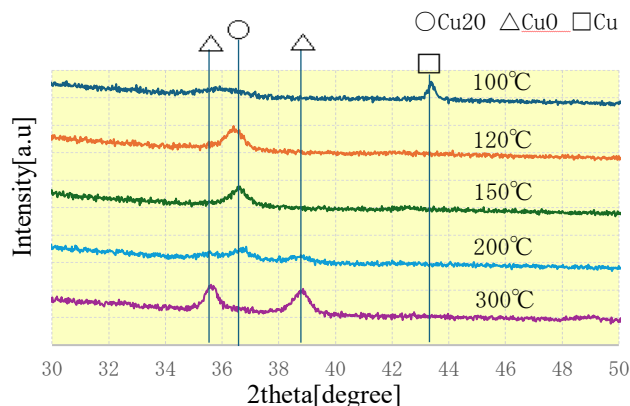


Fig.6 XRD chart of Temp change treatment

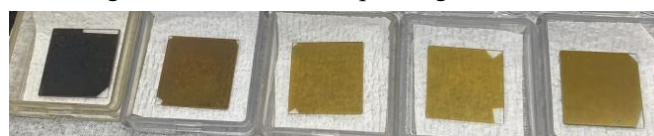


Fig.7 Difference in device surface

Fig. 6 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、Cu<sub>2</sub>O のピークが減少し、300℃では CuO の生成が確認される。

また、Fig. 7 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 Cu<sub>2</sub>O 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、Cu<sub>2</sub>O の分解に伴い CuO 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、Cu<sub>2</sub>O 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 Cu<sub>2</sub>O の結晶性が安定し、他の相 (Cu, CuO) の生成が抑えられている。

### 4.2 SiO<sub>2</sub> 保護薄膜の評価結果

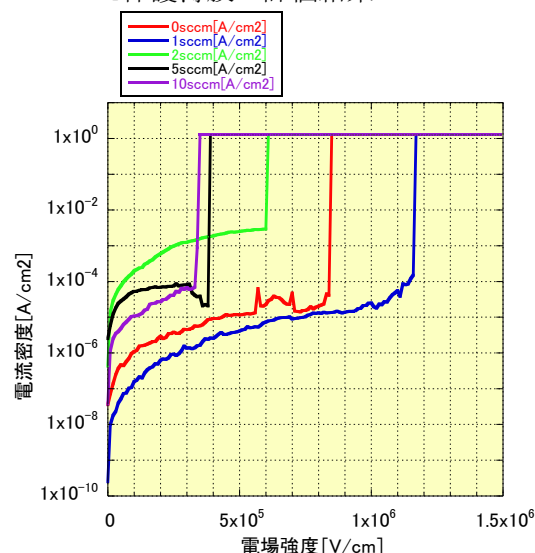


Fig.8 IV characteristics under O<sub>2</sub> flow rate

Fig. 8 に示すように、O<sub>2</sub> 流量の増加に伴い、SiO<sub>2</sub> 薄膜のリーク電流密度は低下傾向を示した。O<sub>2</sub> 流量 1 sccm では、絶縁性が顕著に向上し、酸素供給による膜中欠陥（酸素空孔）の抑制効果が示唆される。一方で、O<sub>2</sub> 流量が過剰（10 sccm）となると、リーク電流が再び増加する傾向が見られた。これは過剰酸化による膜構造の緻密性低下、もしくは表面粗化の影響と考えられる。

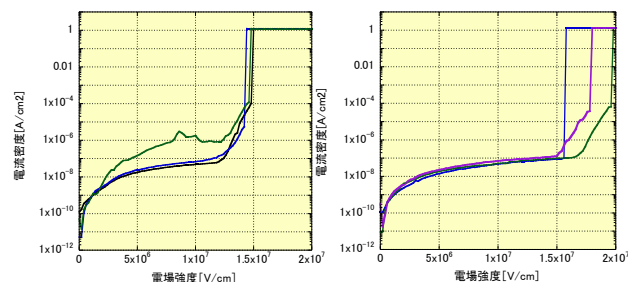


Fig.9 600°C Hot-Wire

Fig.10 700°C Hot-Wire

O<sub>2</sub> 流量最適条件下で成膜した SiO<sub>2</sub> 薄膜に対し、600℃および 700℃の Hot-Wire 熱処理を施した。Fig. 9 および Fig. 10 に示すように、処理によりリーク電流密度は大幅に低減し、絶縁耐圧が向上した。特に 700℃処理試料では、高い絶縁性

が確認された。この結果は、Hot-Wire 熱処理による膜中欠陥の再結合および構造緻密化に起因すると考えられる。

#### 4.3 ITO 温度依存性の評価結果

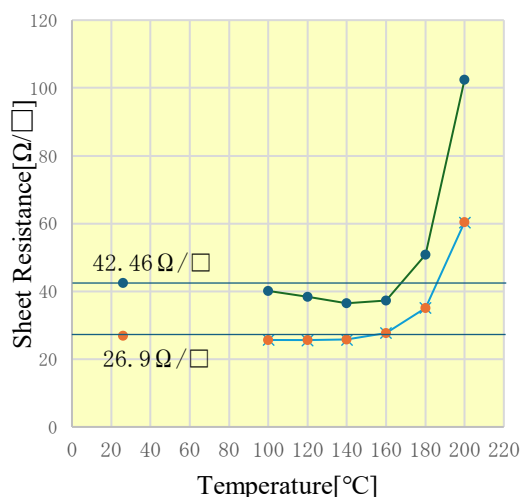


Fig.11 Temperature dependence of ITO

Fig. 11 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。

この急上昇は、高温アニールにより ITO 膜の結晶構造が変化し、Sn 拡散や酸化進行などによって導電経路が劣化したためと推察される。

以上より、以上の結果から、ITO 膜の電気特性はアニール温度に強く依存し、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。

#### 4.4 太陽電池の試作の評価

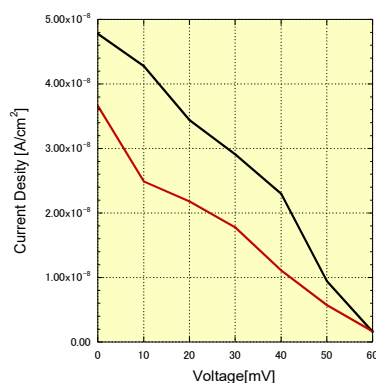


Fig.7 I-V characteristics of solar cell

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いことが分かる。

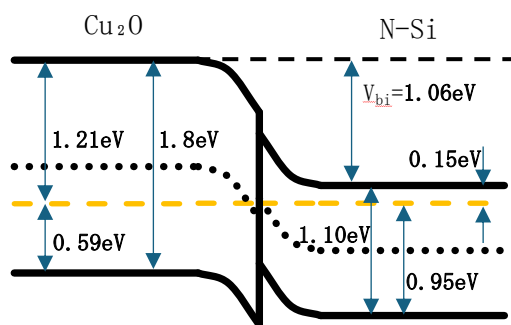


Fig.8 Energy band diagram of Cu<sub>2</sub>O/N-Si junction

Fig. 8 は、Cu<sub>2</sub>O と N 型シリコン (N-Si) のバンド構造を示している。Cu<sub>2</sub>O 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わかる。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、ヘテロジャンクション酸化物太陽電池における高効率化を目的として、Cu<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub> および ITO 薄膜の作製条件とその特性を評価し、太陽電池の試作と特性を検討した。

抵抗加熱蒸着および熱酸化処理により Cu<sub>2</sub>O 薄膜を作製し、XRD 測定からアニール温度が結晶相に及ぼす影響を解析した。その結果、120℃付近で Cu<sub>2</sub>O 相が最も安定し、Cu および CuO の生成が抑制されることが明らかとなった。これにより、太陽電池用 p 型層としての最適作製温度が得られた。

RF スパッタリング法により SiO<sub>2</sub> 薄膜を成膜し、O<sub>2</sub> 流量および Hot-Wire 処理条件を変化させて IV 特性を評価した。O<sub>2</sub> 流量 1sccm 付近で最も低いリーク電流密度を示し、さらに 700℃での Hot-Wire 処理により絶縁耐圧が向上した。これにより、SiO<sub>2</sub> 保護膜の絶縁性向上と膜中欠陥の緩和効果が確認された。

ITO 薄膜アニール温度を 100～200℃の範囲で制御した結果、160℃以下でシート抵抗が安定し、最小値を示した。一方、180℃を超えると Sn 拡散および酸化による導電経路の劣化により、抵抗が急増した。したがって、ITO 膜の最適アニール温度は 160℃までであると結論づけられる。

得られた各薄膜条件を基に、Cr/N-Si/Cu<sub>2</sub>O/ITO 構造の試作デバイスを作製した。IV 特性測定により、整流動作を確認し、Cu<sub>2</sub>O と N-Si の界面における内蔵電位を有することが明らかになった。これにより、キャリア分離が可能であり、ヘテロ接合太陽電池としての動作原理が実証された。

以上の結果から、各薄膜の最適化により、デバイス全体の界面特性および電氣的安定性が向上す

ることが示された。今後の課題として、 $\text{Cu}_2\text{O}$  層の膜質均一化および界面欠陥のさらなる低減を進めることで、変換効率の向上が期待される。

#### 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  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films deposited by electron beam evaporation” Acta Phys. Sin. vol.No.5 pp. 053301 (2018)