

酸化物半導体である亜酸化銅を採用する 高効率ヘテロ接合太陽電池に関する研究

西 祐希

金沢工業大学 光電相互デバイスシステム研究開発センター†

〒921-8501 石川県野々市市扇が丘 7-1

A Study of High-Efficiency Heterojunction Solar Cells Using a Cu_2O Sheets as p-type Oxide semiconductor Layer

Yuki Nishi

Optoelectronic Device System R&D Center Kanazawa Institute of Technology

7-1 Ohgigaoka Nonoichi Ishikawa 921-8501 JAPAN

亜酸化銅 (Cu_2O) は安価な太陽電池材料として古くから世界中で多くの研究開発が実施されている。本研究では熱酸化によって作製した p 形 Cu_2O シートもしくは電気化学堆積法(ECD)と n 形酸化物半導体からなる、n 形酸化物半導体/p 形 Cu_2O (シートもしくは薄膜)ヘテロ接合太陽電池の変換効率向上について検討した。その成果として、活性層に使用する Cu_2O シートに Na を添加することで Cu_2O シートの電気的特性を制御できると見出した。また、n 形酸化物半導体/p 形 Cu_2O ヘテロ接合太陽電池に用いる n 形半導体薄膜として n 形 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-O}$ 薄膜の有用性を明らかにした。n 形 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-O}$ 薄膜の、Ge 組成、酸素ガス圧及び膜厚を最適化した結果、 $\text{MgF}_2/\text{AZO}/\text{n 形 Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}/\text{p 形 Na 添加 Cu}_2\text{O}(\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na})$ ヘテロ接合太陽電池において最高変換効率 8.23[%]を実現できた。さらに、電気化学溶液堆積法(ECD)法を用いて縮退した Na 添加 p 形 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{p}^+\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na})$ 基板上に低温で p 形 Cu_2O 薄膜のエピタキシャル成長を実現した。エピタキシャル成長した Cu_2O 薄膜を活性層に使用する太陽電池を作製し、 $\text{AZO}/\text{p 形 Cu}_2\text{O 薄膜}/\text{p}^+\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池において 2.38[%]の光電変換効率を実現した。さらに AZO と p 形 Cu_2O 薄膜との間に n 形 $\text{Ga}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}$ 薄膜を挿入した $\text{AZO}/\text{n 形 Ga}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}/\text{p 形 Cu}_2\text{O}/\text{p}^+\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池において変換効率 4.24[%]が、n 形 $\text{Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}$ 薄膜を挿入した $\text{MgF}_2/\text{AZO}/\text{n 形 Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}/\text{p 形 Cu}_2\text{O}/\text{p}^+\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池において変換効率 4.64[%]が実現できた。

まえがき

亜酸化銅(copper(I) oxide)は金属銅(Cu)の酸化物で化学式は Cu_2O で表される。 Cu_2O は無毒で主原料である銅(Cu)は低価格かつ、バンドギャップは 2.17[eV]の直接遷移形半導体であるため、太陽電池の活性層として非常に魅力的である。なぜなら、 Cu_2O を用いる pn 接合太陽電池を作製すると理論的には、20[%] (AM1 照射下)の光電変換効率が期待できる[1]。一方、 Cu_2O は真性欠陥(Cu 空孔)がアクセプタとして働くため p 形伝導を示す。すなわち、n 形 Cu_2O の実現は非常に難しい[2,3]。したがって、 Cu_2O 太陽電池の研究では p 形 Cu_2O 活性層と他の n 形半導体材料からなる n 形半導体/p 形 Cu_2O ヘテロ接合太陽電池が研究開発されている[4,5]。n 形半導体/p 形 Cu_2O ヘテロ接合太陽電池の作製を報告している多くの論文では、活性層として熱酸化によって作製した p 形 Cu_2O シートもしくは電気化学溶液堆積(ECD)法で作製した Cu_2O 薄膜を用いている[6-18]。

2. Cu_2O 系太陽電池の開発と現状

Cu_2O 系太陽電池の研究開発は古くから実施されている。特に、70 年代の後半から 80 年代の前半頃に米国において精力的に実施された。その成果として、1982 年に Olsen らが Cu 板を熱酸化して作製された多結晶 Cu_2O 板上に Cu 薄膜を蒸着し、その後に SiO 薄膜を形成した $\text{SiO}/\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 構造 ショットキーバリア(SB)太陽電池で 1.76[%]の変換効率を実現している[19]。その後も 20 年間に亘って研究開発が実施されたが、Cu 以外の各種の金属と p- Cu_2O との接触からなる SB 太陽電池及び各種の n 形半導体薄膜と p- Cu_2O とからなるヘテロ接合太陽電池では、1[%]を超える変換効率を実現は報告されていない[20]。表 1 に報告された代表的な Cu_2O 太陽電池デバイス構造(変換効率の改善技術)と達成された変換効率をまとめて示す[21]。熱酸化 Cu_2O シートを活性層に使用した n 形半導体/p 形 Cu_2O 太陽電池に注目すると、変換効率が 1[%]を超える n 形半導体/ Cu_2O SB(ヘテロ接合)太陽電池は 2004 年に Minami らによって初めて実現された[4]。

†受賞当時(2013年)の所属を記載

表 1 Cu₂O 系太陽電池の素子構造と変換効率

発表年	効率[%]	素子構造 (Cu ₂ O シートを使用)
1982	1.76	SiO/Cu/Cu ₂ O
2004	1.21	AZO/Cu ₂ O
2006	1.52	ZnO:Ga/Cu ₂ O
2006	2.01	ITO/ZnO/Cu ₂ O
2011	2.19	AZO/Cu ₂ O(低温成膜)
2011	3.83	AZO/ZnO/Cu ₂ O
2012	4.12	AZO/ZnO/Cu ₂ O
2012	4.30	AZO/Zn _{0.91} Mg _{0.09} O/Cu ₂ O
2013	5.38	AZO/Ga ₂ O ₃ /Cu ₂ O
2013	5.42	AZO/(Ga _{0.975} Al _{0.025}) ₂ O ₃ /Cu ₂ O
発表年	効率[%]	素子構造 (Cu ₂ O 薄膜を使用)
2007	1.28	ZnO/Cu ₂ O
2012	1.06	n-Cu ₂ O/p-Cu ₂ O
2013	1.43	ZnO/Cu ₂ O
2013	2.65	AZO/a-ZTO/Cu ₂ O
2014	3.97	AZO/Ga ₂ O ₃ /Cu ₂ O

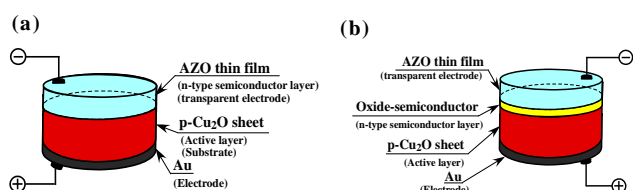


図 1 ヘテロ接合太陽電池の素子構造

Minami らは Cu₂O 上に形成する薄膜の形成技術の重要性を指摘しており、実際に熱酸化によって作製された Cu₂O シート(活性層兼基板に使用)上にパルスレーザー蒸着法(PLD)法やアークプラズマ蒸着法(VAPE)法を用いて Al 添加 ZnO(AZO)もしくは Ga 添加 ZnO(GZO)薄膜を形成して作製した図 1(a)に示すような AZO もしくは GZO/Cu₂O SB 太陽電池を作製して 1.21~1.52[%]の変換効率を報告した[5]。(AZO 及び GZO は縮退した n 形半導体であるためショットキーバリア(SB)太陽電池と表記) 2006 年に Mittiga らは同様のアプローチでイオンビームスパッタ(IBS)法を用いて室温(RT)の Cu₂O シート上に ZnO 薄膜を形成して作製した MgF₂/ITO(In₂O₃:Sn)/ZnO/Cu₂O ヘテロ接合太陽電池で変換効率 2.01[%]の達成を報告した[6]。著者は 2011 年に Cu₂O 表面の安定化技術、低温かつ低ダメージ成膜技術及び高品質 Cu₂O シートの作製技術を適用して作製した n⁺-AZO/p-Cu₂O SB 太陽電池で 2.19[%]を実現している[9]。また、2012 年には上述の技術を適応して作製した図 1(b)に示すような n⁺-AZO/n-ZnO/p-Cu₂O ヘテロ接合太陽電池において 4[%]を超える変換効率を実現した[10-13]。さらに 2013 年には、n 形半導体層にアモルファル Ga₂O₃ 薄膜や Ga₂O₃ ベースの多元系酸化物薄膜を用いたヘテロ接合太陽電池を作製し 5[%]以上の変換効率を実現している[14]。

一方、ECD 法で作製した Cu₂O 薄膜を活性層に使用した n 形半導体/p 形 Cu₂O ヘテロ接合太陽電池に注目する

と 2007 年に Izaki らは F 添加 SnO₂(FTO)透明電極付きガラス基板上に n 形 ZnO 薄膜を成長させて、Cu₂O 薄膜(移動度(μ):1.8 [cm²/Vs])を成長させることにより作製した p 形 Cu₂O/n 形 ZnO/FTO 太陽電池において 1.28[%]の変換効率の実現を報告している[7]。また、2013 年に Fuzimoto は上述のヘテロ接合太陽電池作製時の成膜プロセスの最適化によって変換効率 1.43[%]を実現したと報告している[8]。最近、薄膜 Cu₂O を活性層に使った太陽電池において最も高い変換効率が Buonassisi を中心とする研究グループによって報告された。彼らは Au 電極を成膜した石英基板上に ECD 法を用いて Cu₂O 薄膜(μ:8 [cm²/Vs])を形成した。その後、原子層堆積(ALD)法を用いて低温で各種の n 形半導体層(ZnO、Zn-Sn-O(ZTO)、Ga₂O₃)及び Al 添加 ZnO(AZO)透明電極を成長させるヘテロ接合太陽電池を作製した。この手法で作製した MgF₂/n⁺-AZO/ZTO/Cu₂O 及び MgF₂/n⁺-AZO/Ga₂O₃/Cu₂O ヘテロ構造太陽電池でそれぞれ変換効率 3.06[%]及び 3.97[%]の実現が報告されている[17,18]。

3. 熱酸化 p-Cu₂O シートを活性層に用いたヘテロ太陽電池の効率改善

3.1 熱酸化 Cu₂O シートの価電子制御

著者らは熱酸化によって作製した p 形 Cu₂O シート(厚さ 200[μm])を活性層兼基板に用いている。この Cu₂O シートの電気的特性は移動度が 100[cm²/Vs]程度を有し太陽電池の活性層として必須である[22]。一方、Cu₂O シートの高い抵抗率(抵抗率が 0.62-2.0×10³ [Ωcm])と厚さが太陽電池の直列抵抗(R_s)を上昇させ変換効率の低下を招いている。一般的に活性層に必要な Cu₂O シートの厚さは 2[μm]か最大でも 20[μm]とされている(吸収係数から算出)。したがって、Cu₂O シートの薄膜化や低抵抗率化(電気的特性の制御)を実現することが望ましい。著者は Cu₂O シートを基板兼活性層に用いているため、取り扱いの観点から不純物添加による Cu₂O シートの電気的特性の制御を検討した。その結果、Cu₂O シートを各種 Na 系化合物粉末(NaCl、NaF、Na₂CO₃等)中に埋めた状態で熱処理することにより抵抗率を制御する方法を開発した。抵抗率制御の一例として、図 2(a)に p 形 Cu₂O シートを Na₂CO₃ 粉末中で熱処理(Ar 雰囲気、1[h])して得られた Cu₂O シートの電気的特性(抵抗率(ρ)●、ホール移動度(μ)▲、正孔密度(p)■)の処理温度依存性を示す。図 2(a)に示している whitout は熱処理前の Cu₂O の特性を示している。処理温度の上昇に伴い p が大幅に上昇して ρ が 0.5 [Ωcm]まで低下した。この電気的特性の制御は Cu₂O シートのみの熱処理では実現できず、Cu₂O を Na 系化合物と共に熱処理することによって実現できる。また、図 2(b)には Cu₂O シートを Na₂CO₃ 粉末中で熱処理(Ar 雰囲気、

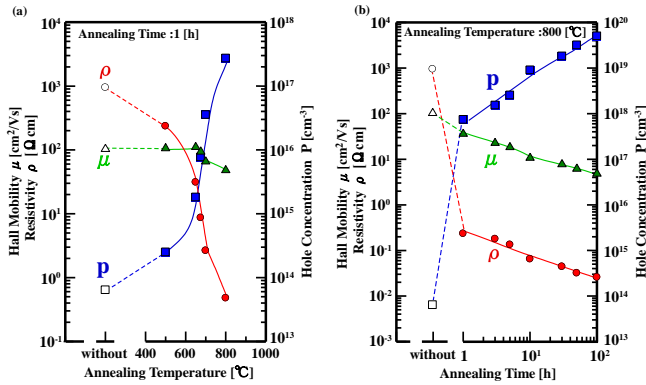


図2 p形Cu₂Oシートの電気的特性

800[°C])して得られた電気的特性の処理時間依存性を示す。処理時間の増加によってCu₂Oシートのpが増大した。Cu₂Oシートに30[h]以上の処理を施すとpが10¹⁹[cm⁻³]を有する縮退したCu₂Oシート(p⁺-Cu₂O)が作製できる[23]。図(a)(b)に示すように処理の条件(温度、時間)をコントロールすることで、Cu₂Oシートの電気的特性をρが10³-10²[Ω cm]、pが10¹³-10¹⁹[cm⁻³]の範囲で制御できた。電気的特性の変化はCu₂Oシート中へのNa導入(格子間に導入)によって引き起こされている。Cu₂O中へのNa導入は2次イオン質量分析法により確認された[15]。Naの導入量は処理温度の上昇に伴って増加した。また、pが10¹⁹[cm⁻³]のCu₂Oシートを、X線光電子分光(XPS)法を用いて測定した結果、Naの2p電子のpeakが検出され、Na含有量(Na/(Cu+Na)電子比)はpと同程度で、約0.19[at.%]であった。Naが添加Cu₂Oシート(以下Cu₂O:Naシート)を太陽電池に応用した結果について述べる。n形半導体層としてAl組成2.5[at.%]のGa-Al-O(Ga_{0.975}Al_{0.025}-O)多元系酸化物薄膜(膜厚:50[nm])がPLD法を用いてO₂ガス導入下(圧力1.7[Pa])で室温のCu₂OもしくはCu₂O:Naシート上に形成された。図3には活性層兼基板に用いるCu₂Oシートの電気的特性(ホール密度(p)抵抗率(ρ))とn⁺-AZO/Ga_{0.975}Al_{0.025}-O/Cu₂Oヘテロ接合太陽電池から得られた光起電力特性(変換効率(η)、

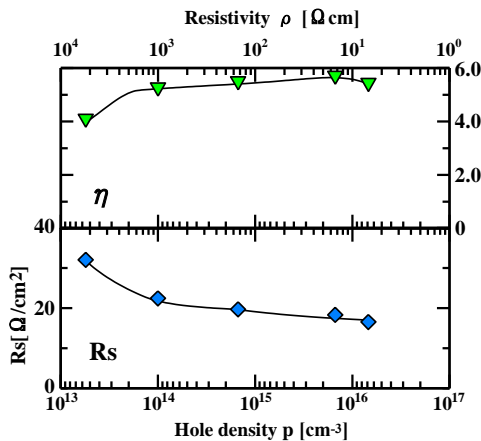


図3 Cu₂Oの電気的特性と得られるη及びRsとの関係

直列抵抗(Rs))との関係を示す。同図から明らかなようにCu₂Oシートのpの増大(抵抗率の減少)に伴って太陽電池のRsは低下し得られるηは向上した。n形半導体/Na添加Cu₂O(p形Cu₂O:Na)ヘテロ接合太陽電池の、活性層兼基板として使用するp形Cu₂O:Naシートのホール濃度は6×10¹⁵[cm⁻³]が適していることを明らかになった。ホール濃度が6×10¹⁵[cm⁻³]のCu₂O:Naシート(抵抗率:10[Ω cm])を活性層に用いることでデバイスのRsが低下してηが5.72[%]まで改善された[20]。

3.1 n形半導体層の検討

著者は、活性層に熱酸化によって作製した高い結晶性とホール移動度(μ)(100[cm²/Vs]以上)を有する高品質なp形Cu₂Oシート上に、低ダメージ成膜が可能なパルスレーザー蒸着(PLD)法を用いて低温でn形AZOを成膜して作製したn⁺-AZO/p-Cu₂O SB太陽電池において変換効率の飛躍的な向上を実現している[9]。また、2012年には上述の技術を適応して作製したn形半導体層としてノンドープZnO薄膜を形成して作製したn⁺-AZO/n-ZnO/p-Cu₂Oヘテロ接合太陽電池において4[%]を超える変換効率を実現した[12]。さらに、最適なn形半導体層を探索するために各種のn酸化物半導体(TiO₂、In₂O₃、CdO、Gd₂O₃、SnO₂、Ag₂O、PbO...22種)を用いたn酸化物半導体/p-Cu₂Oヘテロ接合太陽電池を作製し得られる光起電力特性について検討した[23]。その結果として、n形半導体層としてノンドープGa₂O₃が優れていることを明らかにしている[14]。

一方、一般的なヘテロ接合太陽電池の変換効率低下の要因としてヘテロ接合時に形成される伝導帯不連続(ΔEc)の影響が指摘されている。2015年にTakiguchiらはn形半導体/p形Cu₂Oヘテロ接合太陽電池においても、光起電力特性(特に開放端電圧(Voc)と曲線因子(FF))の改善には伝導帯不連続(ΔEc)の減少が重要であるとシミュレーションを用いた計算結果を示して指摘している[25]。すなわち、ΔEcの減少によって界面欠陥を介したキャリアの再結合が抑制される。ΔEc低減のアプローチとして、n形半導体層に電子親和力やバンドギャップ等の物性値を制御することが可能な多元系酸化物薄膜を適応する検討がなされている。ZnOやGa₂O₃をベースとするZn-Mg-O、Zn-Sn-O、Zn-Ga-O、Ga-Al-O等のn形多元系酸化物薄膜を用いたn形多元系酸化物薄膜/p形p-Cu₂Oヘテロ接合太陽電池が作製され変換効率の改善が報告されている[16-18,24]。

著者の所属する研究グループでは、n形半導体層としてGa₂O₃にAlを2.5[at.%]添加したn形Ga_{0.975}Al_{0.025}-O多元系酸化物薄膜を用いたMgF₂反射防止膜/AZO/n形Ga_{0.975}Al_{0.025}-O/p形Cu₂O:Naヘテロ接合太陽電池において、

変換効率(6.25[%])の実現を報告している[24]。しかし、 Cu_2O を活性層に使用した太陽電池において最も高い変換効率を実現した上述の太陽電池から得られる V_{oc} は 0.84[V]で、理論的に期待される V_{oc} (1.4-1.7[V])と比較して低い[25]。よって、n形半導体/p形 $\text{p-Cu}_2\text{O}$ ヘテロ接合太陽電池のさらなる V_{oc} と η の向上には新規なn形多元系酸化物薄膜層の検討が必須である。そこで著者は各種のn形多元系酸化物薄膜を用いたn形多元系酸化物薄膜/p- Cu_2O ヘテロ接合太陽電池を作製し得られる光起電力特性について検討した。その結果、n形多元系酸化物薄膜層として ZnO と GeO_2 からなるn形 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-O}$ 薄膜が有効であると見出した。

本研究ではより高い変換効率(η)を得るために基板兼活性層には多結晶 p形 $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ シート(厚さ:約 200[μm]、電気的特性:pが $3\text{-}5 \times 10^{15}[\text{cm}^{-3}]$ 、 μ が 100-110[cm^2/Vs]、 ρ が 10-15[Ωcm])を用いた。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-O}$ 薄膜及びAZO透明導電膜はパルスレーザー蒸着(PLD)法を用いて作製した。裏面には背面電極として金(Au)を形成した。光起電力特性の測定は素子温度を 25°Cに保持しながらAZOが形成された電極部分(3.14 [mm^2])の電極エリアのみに AM1.5G (100mW/ cm^2)の擬似太陽光を照射して実施された。AZO/n形 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-O}$ /p形 $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ 太陽電池の得られる光起電力特性はp形 $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ シート上に成膜するn形 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-O}$ 薄膜のGe組成に大きく影響された。図4膜厚50[nm]の $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-O}$ を形成して作製したAZO/n形 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-O}$ /p形 $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池から得られる(a)開放端電圧(V_{oc})、変換効率(η)のGe組成依存性を示す($\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-O}$ 薄膜のGe含有量をGe組成(X)して示している)。 V_{oc} はGe組成(0-62[%])の増大に伴って連続的に向上(0.7[V])し、Ge組成が62[%]において1.20[V]を実現した。また、さらにGe組成が増大すると V_{oc} は大幅に減少した。一方、 J_{sc} とFFはGe組成がそれぞれ50[%]と30[%]で最も高い値を得られた。それ以上Ge組成が増大するといずれも緩やかに減少し、77[%]以上で急激に減少した(データは示さず)[26]。したがって η はGe組成

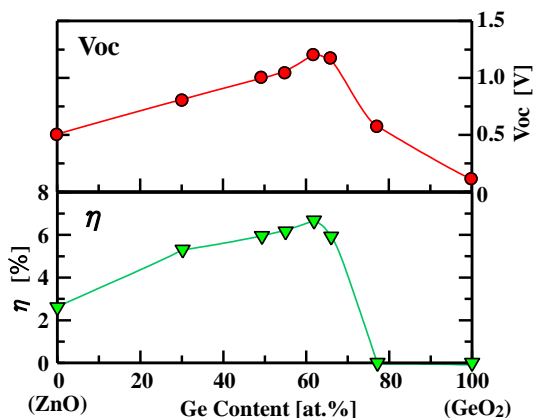


図4 n形半導体層の組成と得られる光起電力特性 (V_{oc} , η)との関係

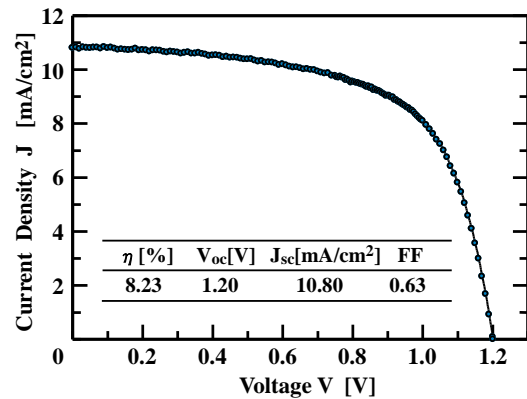


図5 Cu_2O 太陽電池の光起電力特性

62[%]で最も高い値が得られた。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-O}$ 薄膜のGe組成を制御することによって、光起電力特性を大幅に改善できることができ、最適なGe含有量は62[%]であると明らかになった。またn形 $\text{Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}$ 薄膜の成膜酸素ガス圧と形成膜厚を最適化した結果、成膜酸素ガス圧が4.0[Pa]、膜厚が57[nm]で最大の変換効率が見られることが明らかになった。図5に最適な条件で $\text{Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}$ 薄膜を作製し、さらに反射防止膜として MgF_2 をAZO薄膜上に形成して作製した $\text{MgF}_2/\text{AZO}/\text{n形 Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}/\text{p形 Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池を照射下で評価したJ-V特性及び光起電力特性を示す。図5に示すように最適な条件で $\text{Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}$ 薄膜を形成して作製した $\text{MgF}_2/\text{AZO}/\text{n形 Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}/\text{p形 Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池において最大の変換効率8.23[%]が実現できた。この結果は報告されている Cu_2O 系太陽電池の光起電力特性(開放端電圧、変換効率)の中で最も高い値である。したがってn形半導体層/ $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池のn形半導体層として $\text{Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}$ 薄膜が優れていることを示している。上述の光起電力特性の変化は主としてp形 $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ とn形半導体の電子親和力(χ)差によって生ずる ΔE_c の大きさによって説明される。例えば、 Cu_2O (χ :3.2[eV])と ZnO (χ :4.2-4.5[eV])とのヘテロ接合では0.97-1.52[eV]の ΔE_c を有するTYPE2の接合が形成される[27-29]。膜中の GeO_2 (χ :0.75-2.24[eV])組成の増加に伴って $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-O}$ 薄膜の χ が減少する[30,31]。その結果として Cu_2O とn形半導体の χ 差に起因して発生する ΔE_c が減少して光起電力特性が改善したと推察される。 ΔE_c を求めるためにXPS法を用いてn形 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-O}/\text{p形 Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合に形成される価電子帯不連続(ΔE_v)を評価した。また、n形半導体層のバンドギャップ(E_g)を薄膜の光学的特性からタウプロットによって導出した。図6これらの結果から求めた一例として(a)n形 $\text{ZnO}/\text{p形 Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合及び(b) $\text{Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}/\text{p形 Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合のバンド図を示す。 $\text{ZnO}/\text{p形 Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池ではTYPEIIのヘテロ接合が形成されていることがわかる。詳細な評価の結果Ge組成の増大に伴っ

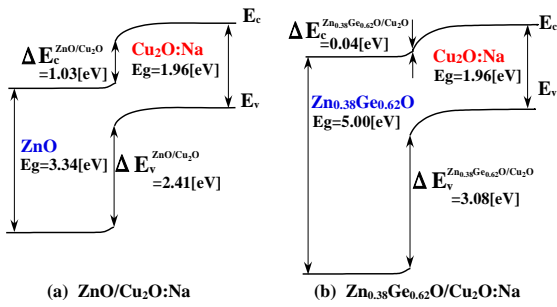


図 6 n 形層/Cu₂O : Na ヘテロ構造のバンド図

て ΔE_c は大幅に減少していくことが明らかになった。また、最も高い V_{oc} 及び η が実現される $Zn_{0.38}Ge_{0.62}O/p$ 形 $Cu_2O:Na$ ヘテロ接合において、 ΔE_c が最小であった。n 形 $Zn_{1-x}Ge_xO/p$ 形 $Cu_2O:Na$ ヘテロ界面の ΔE_c の整合によって界面欠陥を介したキャリアの再結合が抑制されたと推察される。また、 GeO_2/p 形 $Cu_2O:Na$ ヘテロ接合では、TYPE1 の接合が形成された。この場合、p 形 Cu_2O 側から n 形半導体層側への電子の移動が抑制され、界面欠陥を介して正孔と再結合するため FF 及び J_{sc} が大幅に低下した。よって、Ge 組成 77[%]以上では TYPE1 のヘテロ接合が形成されたと推定できる。上述の測定から求めた ΔE_c はこれまでに報告されている ZnO 、 GeO_2 及び Cu_2O の電子親和力差から推定される ΔE_c と矛盾していない。 ΔE_c が最小の $AZO/Zn_{0.38}Ge_{0.62}O/p$ 形 $Cu_2O:Na$ ヘテロ接合太陽電池において V_{oc} が 1.2[V]、最大の η 8.23[%]が実現できた。この結果は光起電力特性の改善に ΔE_c の整合が極めて重要であると示唆している。加えて、 ΔE_c の整合は n 形 $Zn_{1-x}Ge_xO$ 膜の Ge 組成の制御によって実現可能であると明らかにした。

3. p-Cu₂O 薄膜を活性層に用いたヘテロ接合太陽電池の変換効率改善

太陽電池の光起電力特性は Cu_2O の結晶性やホール移動度大きく影響されるため、活性層には高品質な Cu_2O 薄膜を使用することが重要であると報告されている[22]。したがって、 Cu_2O 薄膜太陽電池において高い変換効率を実現するためには、優れた結晶性(高いホール移動度)を有する Cu_2O 薄膜を使用することが必須である。最近、薄膜 Cu_2O を活性層に使った太陽電池において最も高い変換

効率(3.97[%])が Buonassisi を中心とする研究グループによって報告された。彼らは高品質な Cu_2O 薄膜(ECD 法を用いて低温で作製された Cu_2O 薄膜の中では高い移動度 $\mu : 8$ [cm^2/Vs]を有する)を活性層に用いている[18]。一方、2008 年に Hosono らが MgO 基板上に PLD 法を用いてエピタキシャル成長させる手法にて作製した Cu_2O 薄膜において高いホール移動度($\mu : 90$ [cm^2/Vs])の実現が報告されている[32]。すなわち、エピタキシャル成長させた Cu_2O 薄膜は高いホール移動度と高品質な膜特性の実現できる。したがって、エピタキシャル成長させた高い結晶性とホール移動度を有する Cu_2O 薄膜を活性層に使用することで変換効率の向上が期待できる。しかし、ECD 法を用いて p 形 Cu_2O 薄膜を成膜する手法は広く知られている。しかしながら、これまでに ECD 法を用いた p+形 $Cu_2O:Na$ 基板上へのエピタキシャル成長は報告されていない。本研究では、ホール濃度(p)が 10^{19} [cm^{-3}]を有する縮退した p+形 $Cu_2O:Na$ 基板上に ECD 法を用いて Cu_2O 薄膜のホモエピタキシャル成長を試みた。また、作製した p 形 Cu_2O 薄膜を活性層に使用した n 形半導体/p 形 Cu_2O ヘテロ接合太陽電池を作製して光起電力特性について検討した。p 形 Cu_2O 薄膜は ECD 法を用いて厚さ 200[μm]の p+形 $Cu_2O:Na$ 基板上に形成した ECD 法で作製した薄膜の膜特性を評価するために p 形 Cu_2O 薄膜と n 酸化半導体からなる n 形半導体/p 形 Cu_2O ヘテロ接合太陽電池を作製して光起電力特性を評価した。作製した三種類の太陽電池を図 7 に示す。図 7(a)は Al 添加 $ZnO(n^+$ 形 AZO)/p 形 Cu_2O/p^+ 形 $Cu_2O:Na$ ヘテロ接合太陽電池の断面構造を示している。p+形 $Cu_2O:Na$ シート上に活性層として p 形 Cu_2O 薄膜を、その上に n 形半導体層兼透明電極層として AZO を形成した。図 7(b)は AZO/n 形 $Ga_{0.975}Al_{0.025}O/p$ 形 Cu_2O/p^+ 形 $Cu_2O:Na$ ヘテロ接合太陽電池を図 7(c)は $MgF_2/AZO/n$ 形 $Zn_{0.38}Ge_{0.62}O /p$ 形 Cu_2O/p^+ 形 $Cu_2O:Na$ 示している。 $Ga_{0.975}Al_{0.025}O$ 薄膜 及び $Zn_{0.38}Ge_{0.62}O$ 薄膜は n 形層として機能する。いずれの太陽電池にも裏面には背面電極として金(Au)を形成した(詳細な実験条件は文献 33 にてフォローされている)。 Cu_2O 薄膜は電流密度 $0.25[ma/cm^2]$ 一定で p+形 $Cu_2O:Na$ 基板上へ膜厚 $2.5[\mu m]$ に形成した。また、比較のためのリファレンスとして FTO コートガラス(FTO/glass)基板上にも同様の条件で成膜を行った。図 8 に(a) p+形 $Cu_2O:Na$ 基板の表面 SEM

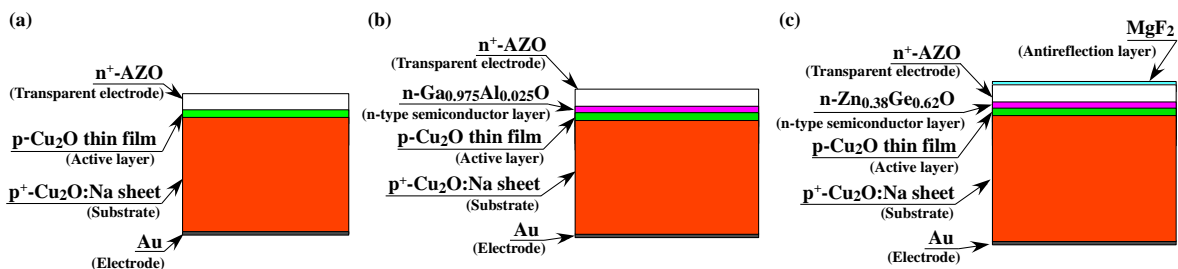


図 7 Cu_2O 薄膜を活性層にした太陽電池の素子構造(断面図)

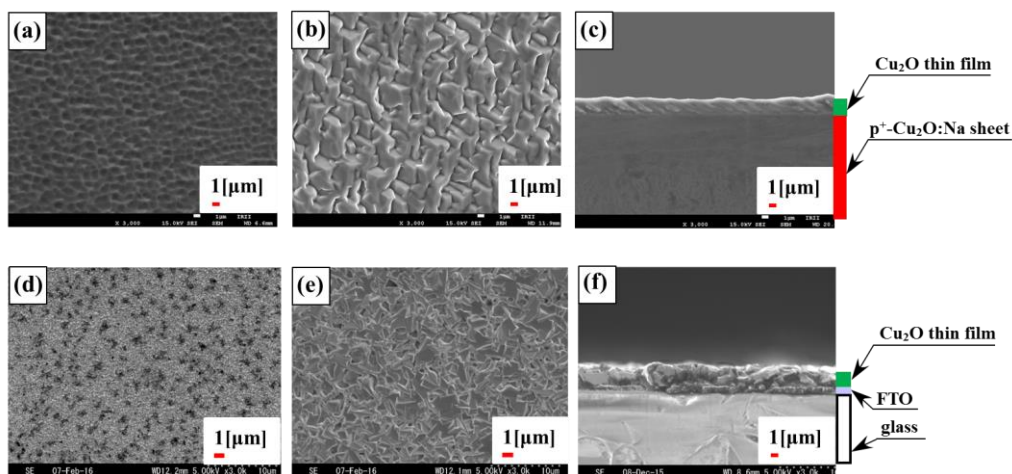


図 8 (a) p⁺形 Cu₂O:Na 基板(表面), (b) p 形 Cu₂O/p⁺形 Cu₂O:Na(表面), (c) p 形 Cu₂O/p⁺形 Cu₂O:Na(断面), (d) FTO/glass(表面), (e) p 形 Cu₂O/FTO/glass(表面), (f) p 形 Cu₂O/FTO/glass(断面)の SEM 像

像を示す。また、(b)及び(c)に薄膜形成後の Cu₂O 薄膜/p⁺形 Cu₂O:Na 基板の表面 SEM 像及び断面 SEM 像を示す。(a)、(b)及び(c)の SEM 像から Cu₂O 薄膜が p⁺形 Cu₂O:Na 基板上に均一に成膜されていることがわかる。加えて図 8(d)には FTO/glass の表面 SEM、(e)薄膜形成後の p 形 Cu₂O 薄膜/FTO/glass 及び (f)断面 SEM 像を示している。同図から明らかなように FTO 上にも Cu₂O 薄膜が形成された。いずれの基板上にも Cu₂O 薄膜が形成されたが、(b)と(e)を比較してわかるように、成膜後の膜表面の形状が使用する基板によって大きく異なった。したがって、膜の結晶性も成膜時に使用する基板の影響を受けている可能性が考えられる。そこで、成膜された Cu₂O 薄膜がエピタキシャル成長されたかを確認するために、膜の結晶性について検討した。まず、膜の配向性について検討するため XRD 法を用いて out of plane を評価した。図 9 に (A) Cu₂O 薄膜/p⁺形 Cu₂O:Na 基板を示す。また、同図には比較のために(B)p⁺形 Cu₂O:Na 基板の測定結果も示す。さらに、(C)にリファレンスとして作製した p 形 Cu₂O 薄膜/FTO/glass 基板の X 線回折スペクトルを示す。(A)に示す p⁺形 Cu₂O:Na 基板上に成膜した Cu₂O 薄膜は 110 面のみに配向が認められた。(B)に示すように、電極兼基板に使用した p⁺形 Cu₂O:Na 基板も 110 面のみに配向が認められた。すなわち、成膜された Cu₂O 薄膜は p⁺形 Cu₂O:Na 基板と同一の配向性を有した薄膜が成長していると推察される。一方、(C)に示す FTO/glass 上作製された Cu₂O 薄膜は無配向であった。また、p 形 Cu₂O/薄膜 FTO/glass は Cu₂O 薄膜に起因する回折ピークのみではなく、基板である FTO(SnO₂)の回折ピークが観測された。したがって、この測定方法で測定した結果には、基板層の結晶性も含まれてしまう。そこで、膜の結晶性のみを検討するためにサンプルに対して X 線を微小角で入射させて結晶性を評価した。図 10 に X 線の入射角度を 0.4° で入射させて測定した(A) Cu₂O 薄膜/p⁺形 Cu₂O:Na 基板を示す。また、同図には比較のために(B)p⁺形 Cu₂O:Na 基板の測定結果

も示す。さらに、(C)に p 形 Cu₂O 薄膜/FTO/glass 基板の X 線回折スペクトルを示す。同図から明らかなように、いずれも Cu₂O に起因する回折ピークが観測された。(A)

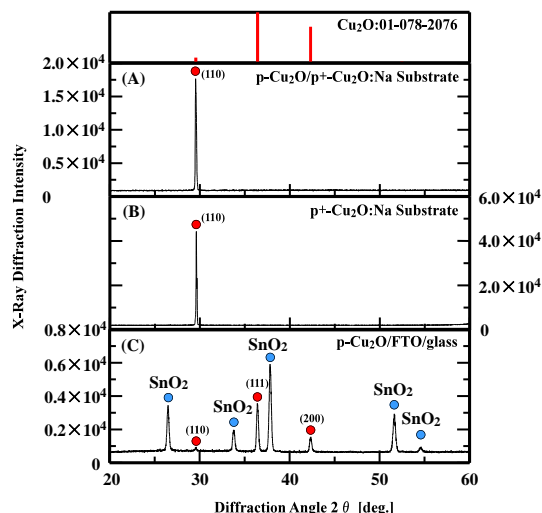


図 9 X 線回折スペクトル(out of plane 法で測定)

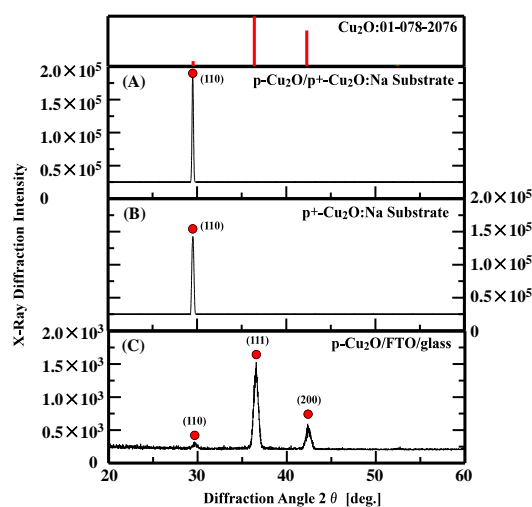


図 10 X 線回折スペクトル(微小角入射法で測定)

縮退した p⁺形 Cu₂O 基板上に成膜された Cu₂O 薄膜及び (B) p⁺形 Cu₂O:Na 基板は 110 面のみの結晶面しか検出されなかった。一方、FTO/glass 上に成膜された Cu₂O 薄膜は複数の結晶面が検出された。また、p 形 Cu₂O/FTO/glass 基板に微小角で X 線を入射させて結晶性を評価すると FTO に起因する回折ピークが検出されなかった。すなわちこの評価方法で作製した Cu₂O 薄膜の情報のみを評価できた。そこで、結晶性についてさらに詳細に検討するために図 10 に示した X 線プロファイルの半値幅(110 面)から Scherrer equation を用いて結晶子サイズを導出した。表 2 に図 10 で示した Cu₂O 薄膜及び p⁺形 Cu₂O:Na 基板の 110 面の半値幅(FWHM)及び結晶子サイズ(D)を示す。

(I) p⁺形 Cu₂O:Na 基板上へ成長させた Cu₂O 薄膜の結晶子サイズを評価した結果、58.8[nm]であった。また、p⁺形 Cu₂O:Na 基板上へ成長させた Cu₂O 薄膜の結晶子サイズを評価した結果、53.95[nm]であった。p⁺形 Cu₂O:Na 基板上に成膜した p 形 Cu₂O 薄膜は、p⁺形 Cu₂O:Na 基板の結晶性を反映していた。一方、FTO/glass 基板上に形成された Cu₂O 薄膜の結晶子サイズは 14.6[nm]であった。p⁺形 Cu₂O:Na 基板に成膜した Cu₂O 薄膜は FTO 上に成膜した Cu₂O 薄膜と比較して大幅に優れた結晶子サイズを有した。これらの結果から、p⁺形 Cu₂O:Na 基板上に成膜された Cu₂O 薄膜は p⁺形 Cu₂O:Na 基板同一の配向性と結晶子サイズを有しており、ホモエピタキシャル成長されたとと言える。ECD 法を用いて Cu₂O 基板上に 70[°C]の低温で Cu₂O 薄膜がホモエピタキシャル成長できることが明らかにした。作製した p 形 Cu₂O 薄膜が活性層としての適合性を検討するために n 形半導体/p 形 Cu₂O ヘテロ接合太陽電池を作製して光起電力特性について検討した。活性層に使用する Cu₂O 薄膜は p⁺形 Cu₂O:Na 基板上へ電流密度 0.25[mA/cm²]一定で膜厚 0.8[μm]に形成した。図 11 に (I) Cu₂O 薄膜/p⁺形 Cu₂O:Na 基板上に PLD 法を用いて AZO 透明電極を形成した AZO/Cu₂O 薄膜/p⁺形 Cu₂O:Na 基板ヘテロ接合太陽電池を擬似太陽光照射下 AM1.5G(100[mW/cm²])で評価した J-V 特性を示す。同図には比較のために、Cu₂O 薄膜なしの (II) AZO/p⁺形 Cu₂O:Na 基板形ヘテロ接合太陽電池及び p 形 Cu₂O 薄膜/FTO/glass 上に AZO を成膜して作製した (III) AZO/p 形 Cu₂O 薄膜/FTO/glass ヘテロ接合太陽電池の特性を示す。また、表 3 にはこれらのデバイスから得られた曲線因子 (FF) 及び変換効率 (η) を示す。図 11 から明らかなようにエピタキシャル成長された Cu₂O 薄膜を形成して作製した AZO/Cu₂O 薄膜/p⁺形 Cu₂O:Na 基板ヘテロ接合太陽電池

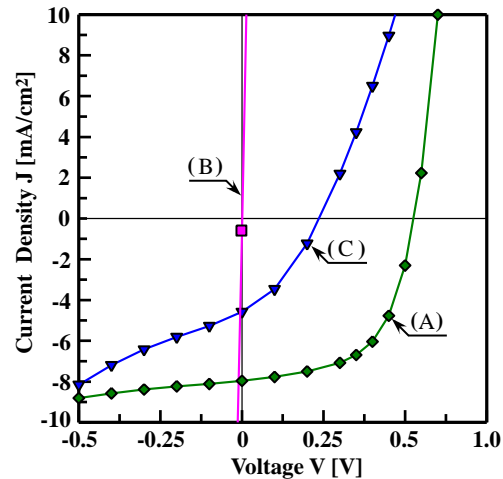


図 11 Cu₂O ヘテロ接合太陽電池の J-V 特性(光照射可で測定)

表 3 Cu₂O ヘテロ接合太陽電池の FF 及び η

structure	η [%]	FF
◆(A) AZO/p-Cu ₂ O/p ⁺ -Cu ₂ O:Na Substrate	2.36	0.56
▼(B) AZO/p ⁺ -Cu ₂ O:Na Substrate	0.00	0.17
■(C) AZO/p-Cu ₂ O/FTO/glass	0.46	0.35

は太陽電池として機能した[33]。一方、Cu₂O 薄膜なしの AZO/p⁺形 Cu₂O:Na 基板形ヘテロ接合太陽電池ではオーミック特性を示している。上述の結果より、ECD 法を用いて p⁺形 Cu₂O:Na 基板上に成膜された Cu₂O 薄膜のみが活性層として機能することが明らかになった。一方、FTO 上に成長させた Cu₂O 薄膜を活性層に使用した、AZO/p 形 Cu₂O 薄膜/FTO/glass ヘテロ接合太陽電池は AZO/Cu₂O 薄膜/p⁺形 Cu₂O:Na 基板ヘテロ接合太陽電池と比較して良好な光起電力特性を得られなかった。これは p 形 Cu₂O 活性層の結晶性(結晶子サイズ)に起因する[22]。上述の結果より、結晶性が良好なエピタキシャル成長 Cu₂O 薄膜は活性層として優れていることが示された。

活性層として機能するエピタキシャル Cu₂O 薄膜の電気的特性を試みたが、ECD 法を用いた薄膜の作製には原理上導電性基板の使用が必須であり、基板からエピタキシャル成長した Cu₂O 薄膜を剥がさなければ膜の電気的特性を評価することが困難である。そこで、Cu₂O 薄膜の電気的特性を評価することを目的に、Cu₂O 薄膜を活性層に使用した AZO/Cu₂O 薄膜/p⁺形 Cu₂O:Na ヘテロ接合太陽電池を作製し、得られる光起電力特性から活性層の電気的特性を推定した。図 12 には上述の AZO/Cu₂O 薄膜/p⁺形 Cu₂O:Na ヘテロ接合太陽電池から得られた外部量子効率の波長依存性を示す。また、図 12 には Na 添加によってホール密度(p)を制御した熱酸化 Cu₂O シート上に AZO 薄膜を形成して作製した AZO/p 形 Cu₂O:Na シートヘテロ接合太陽電池から得られる外部量子効率の波長依存性も示している。AZO/p 形 Cu₂O 薄膜/p⁺形 Cu₂O:Na ヘテロ接合太陽電池から得られる EQE スペクトルを AZO/p 形 Cu₂O:Na ヘテロ接合太陽電池から得られる外部量子効率の波長依存性では、波長 500nm 以下で急激に量子効率が

表 2 Cu₂O 薄膜及び p⁺形 Cu₂O:Na 基板の 110 面の半値幅(FWHM)及び結晶子サイズ(D)

structure	FWHM[deg]	D[nm]
(A) p-Cu ₂ O/p ⁺ -Cu ₂ O:Na Substrate	0.15	53.9
(B) p ⁺ -Cu ₂ O:Na Substrate	0.14	58.8
(C) p-Cu ₂ O/FTO/glass	0.58	14.6

改善した。AZO/p 形 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{p}^+\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池と AZO/p 形 $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池から得られた外部量子効率の波長依存性を検討した結果、 p が 10^{14} もしくは $10^{15}[\text{cm}^{-3}]$ の Cu_2O を活性層に用いた AZO/p 形 $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池から得られた外部量子効率の波長依存性とよく一致した。同図から明らかなように、熱酸化 Cu_2O シートの p の増大に伴って、長波長側から量子効率が減少した。これは p の増大によって Cu_2O 内に広がる空乏層幅が減少することに起因する。すなわち p が $10^{13}[\text{cm}^{-3}]$ を有する Cu_2O では Cu_2O 側に形成される空乏層内で、すべての光(300-600[nm])が吸収されるため電子を取り出すことができる。一方、 p が $10^{17}[\text{cm}^{-3}]$ を有する Cu_2O は空乏層の広がり狭く、吸収係数が小さい長波長側の光(500-600[nm])が空乏層外で吸収され電子を取り出せない[34]。上述したように Cu_2O 基板の p と得られた外部量子効率スペクトルとの間に明確な相関関係があった。すなわち、ECD 法を用いて p^+ 形 $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ 基板上にエピタキシャル成膜された Cu_2O 薄膜は p が $10^{14}\text{-}10^{15}[\text{cm}^{-3}]$ 程度を有すると推定される。エピタキシャル Cu_2O 薄膜を活性層に使用した n^+ 形 AZO/p 形 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{p}^+\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池は、熱酸化法を用いて作製した $\text{Cu}_2\text{O}(p:10^{14}\text{-}10^{15}[\text{cm}^{-3}])$ を活性層兼基板に使用した n^+ 形 AZO/p 形 Cu_2O 太陽電池とほぼ同等の光起電力特性を実現できた[9]。従って、 p^+ 形 $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ 基板上にエピタキシャル成膜した高品質 Cu_2O 薄膜活性層は、熱酸化によって作製された Cu_2O と同等の品質が実現できたとと言える。著者らは、 n 形半導体層/ Cu_2O ヘテロ接合太陽電池の n 形半導体層として n 形 $\text{Ga}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}$ 薄膜や $\text{Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}$ 薄膜が優れていると報告している。そこでエピタキシャル

成長して作製した Cu_2O 薄膜に対する n 形層としての $\text{Ga}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}$ 薄膜及び $\text{Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}$ 薄膜の適合性について検討するために AZO/ n 形多元系酸化物薄膜/p 形 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{p}^+\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池を作製した。 n 形 $\text{Ga}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}$ 薄膜及び $n\text{-Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}$ 薄膜はそれぞれ室温の p 形 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{p}^+\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ 活性層上に 1.7[Pa]及び 4.0[Pa]の酸素ガス導入下で膜厚 50[nm]に形成された。図 13 に AZO/ n 形 $\text{Ga}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}/\text{p}$ 形 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{p}^+\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ 及び AZO/ n 形 $\text{Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}$ 薄膜/p 形 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{p}^+\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池を光照射下(AM1.5G(100[mW/cm²]))で評価した J-V 及び P-V 特性を示す。また、同図には比較のために n 形多元系半導体薄膜を挿入していない AZO/p 形 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{p}^+\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ 太陽電池の特性も示す。表 4 に得られた光起電力特性を示す。同図から明らかなように n 形多元系酸化物薄膜を挿入した AZO/多元系酸化物薄膜/p 形 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{p}^+\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池は AZO/p 形 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{p}^+\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ 太陽電池と比較して V_{oc} , J_{sc} 及び FF が大幅に向上した。AZO/ n 形 $\text{Ga}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}/\text{p}$ 形 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{p}^+\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池において変換効率 4.24[%]が、 n 形 $\text{Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}$ 薄膜を挿入した AZO/ n 形 $\text{Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}/\text{p}$ 形 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{p}^+\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池において変換効率 4.64[%]が実現できた。実現した変換効率は Cu_2O 薄膜を活性層に用いた太陽電池の中で最も高い値である。したがって、エピタキシャル成長して作製した Cu_2O 薄膜に対して、 n 形半導体層として $\text{Ga}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}$ 薄膜及び $\text{Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}$ 薄膜は適合が可能であった。また、エピタキシャル成長した Cu_2O 薄膜が活性層として非常に優れていることが明らかにした[33]。

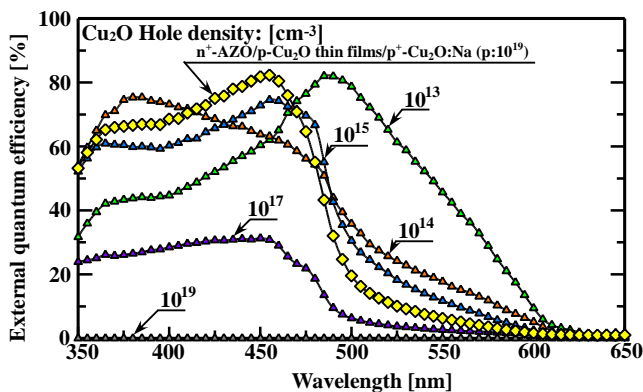


図 12 Cu_2O ヘテロ接合太陽電池から得られる外部量子効率の波長依存性

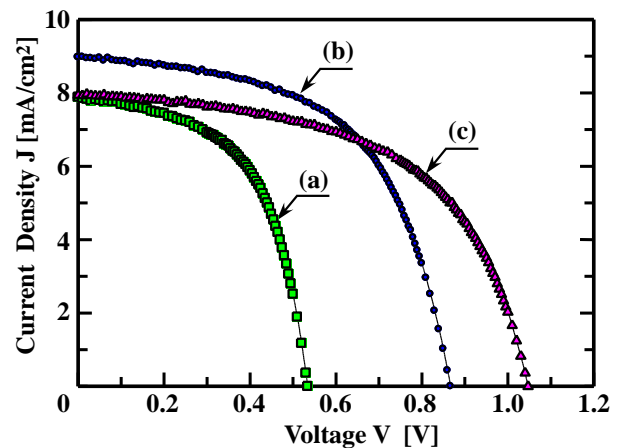


図 13 Cu_2O ヘテロ接合太陽電池の J-V 特性(光照射可で測定)

表 4 Cu_2O 太陽電池の素子構造と得られる光起電力得特性

Device structure	η [%]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF
(a) $\text{MgF}_2/n^+\text{-AZO}/n\text{-Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{O}/\text{p-Cu}_2\text{O}$ thin film/ $\text{p}^+\text{-Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ Sheet	4.64	1.05	7.94	0.56
(b) $n^+\text{-AZO}/n\text{-Ga}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}/\text{p-Cu}_2\text{O}$ thin film/ $\text{p}^+\text{-Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ Sheet	4.41	0.87	8.97	0.57
(c) $n^+\text{-AZO}/\text{p-Cu}_2\text{O}$ thin film/ $\text{p}^+\text{-Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ Sheet	2.36	0.53	7.89	0.56

4 おわりに

本研究では熱酸化によって作製した p 形 Cu_2O シートもしくは電気化学堆積法(ECD)と n 形酸化銅半導体からなる、n 形酸化銅半導体/p 形 Cu_2O (シートもしくは薄膜)ヘテロ接合太陽電池の変換効率向上について検討した。その成果として、活性層に使用する Cu_2O シートに Na を添加することで Cu_2O シートの電気的特性を制御できると見出した。また、n 形酸化銅半導体/p 形 Cu_2O ヘテロ接合太陽電池に用いる n 形半導体薄膜として n 形 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-O}$ 薄膜の有用性を明らかにした。n 形 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-O}$ 薄膜の、Ge 組成、酸素ガス圧及び膜厚を最適化した結果、 $\text{MgF}_2/\text{AZO}/\text{n 形 Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}/\text{p 形 Na 添加 Cu}_2\text{O}(\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na})$ ヘテロ接合太陽電池において最高変換効率 8.23[%]を実現できた。さらに、電気化学溶液堆積法(ECD)法を用いて縮退した Na 添加 p 形 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{p}^+\text{形 Cu}_2\text{O}:\text{Na})$ 基板上に低温で p 形 Cu_2O 薄膜のエピタキシャル成長を実現した。エピタキシャル成長した Cu_2O 薄膜を活性層に使用する太陽電池を作製し、AZO/p 形 Cu_2O 薄膜/p⁺形 $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池において 2.38[%]の光電変換効率を実現した。さらに AZO と p 形 Cu_2O 薄膜との間に n 形 $\text{Ga}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}$ 薄膜を挿入した AZO/n 形 $\text{Ga}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}/\text{p 形 Cu}_2\text{O}/\text{p}^+\text{形 Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池において変換効率 4.24[%]が、n 形 $\text{Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}$ 薄膜を挿入した $\text{MgF}_2/\text{AZO}/\text{n 形 Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{-O}/\text{p 形 Cu}_2\text{O}/\text{p}^+\text{形 Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ ヘテロ接合太陽電池において変換効率 4.64[%]が実現できた。

謝辞

本研究に対し公益財団法人高柳健次郎財団の助成を受けました。深く感謝の意を表します。本研究報告に記載されている成果(結果)は著者が金沢工業大学に所属していた際に実施したものです。共同研究者と各種実験の遂行にご協力いただいた研究室のメンバーに感謝申し上げます。

参考文献

- [1] L. C. Olsen F. W. Addis, and W. Miller; Solar Cells, 7, 247 (1982-1983).
- [2] M. Fujinaka, A. Berezin ; J. Appl. Phys. 54 (1983) 3582.
- [3] W. Sears, E. Fortin, J. Webb; Thin Solid Films 103 (1983) 303-309.
- [4] T. Minami, H. Tanaka, T. Shimokawa, T. Miyata, H. Sato; Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) L917-L919.
- [5] T. Minami, T. Miyata, K. Ihara, Y. Minamino, and S. Tsukada, Thin Solid Films 494, 47 (2006).
- [6] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi ; Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 163502-2.
- [7] M. Izaki, T. Shinagawa, K. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba, A. Tasak ;J. Phys. D 40 (2007) 3326-3329.
- [8] K. Fujimoto, T. Oku, T. Akiyama ; Appl. Phys. Express, 6, (2013) 086503-086503-2.
- [9] Y. Nishi, T. Miyata, J. Nomoto, T. Minami ; Thin Solid Films 520 (2012) 3819-3822.
- [10] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, J. Nomoto, ; Appl. Phys. Express 4 (2011) 062301-062301-3.
- [11] Y. Nishi, T. Miyata, J. Nomoto, and T. Minami, Conference Record of 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 266, (2011).
- [12] Y. Nishi, T. Miyata, T. Minami ; J. Vac. Sci. Technol. A 30 (2012) 04D103-04D103-6.
- [13] Y. Nishi, T. Miyata, T. Minami, Thin Solid Films 528 (2013) 72-76.
- [14] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata; Appl. Phys. Express 6 (2013) 044101-044101-4.
- [15] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata ; Appl. Phys. Lett. 105, (2014) 212104-212104-5.
- [16] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, ECS Transactions, 50-51, 59 (2013).
- [17] Y. Lee, J. Heo, S. Siah, J. Mailoa, R. Brandt, S. Kim, R. Gordon, T. Buonassisi ; solar cells, Energy & Environmental Science 6, (2013) 2112-2118.
- [18] Y. Lee, D. Chua, R. Brandt, S. Siah, J. Li, J. Mailoa, S. Lee, R. Gordon, T. Buonassisi, ;Solar Cells, Adv. Mater. 26, 4704 (2014) 4704-4710.
- [19] L. C. Olsen F. W. Addis, and W. Miller; Solar Cells, 7, 247 (1982-1983).
- [20] 南, 西, 宮田 : 日本学術振興会透明酸化銅光・電子材料第 116 委員会, 第 55 回研究会資料, (2012) pp198-204.
- [21] 南, 西, 宮田 : 応用電子物性分科会誌 第 21 巻 第 1 号 (2015) pp.27-33.
- [22] T. Minami, T. Miyata, Y. Nishi; Thin Solid Films 559, (2014) 105.
- [23] T. Minami, T. Miyata, Y. Nishi; Solar Energy 105, (2014) 206.
- [24] T. Minami, T. Miyata, Y. Nishi; Applied Physics Express 8 (2015) 022301-1
- [25] Y. Takiguchi S.Miyajima; Japanese Journal of Applied Physics 54, (2015) 112303.
- [26] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata; Applied Physics Express 9, (2016) .052301
- [27]L. Olsen, R. Bohara, M. Urie, ; Appl. Phys. Lett. 34

(1979) 47-50.

[28] S. Ju, S. Kim, S. Mohammadi, D. Janes, Y. Ha, A. Facchetti, T. Marks; *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 022104-022104-3.

[29] Z. Wang, J. Song, *Piezoelectric* ; *Science* 312, (2006) 242-246.

[30] H. Kim, C. Jin, S. Park, Y. Kwon, S. Lee, C. Lee, ; *Phys. Scr.* T149 (2012) 014052-014052-4

[31] W. Chen, T. Chang, P. Liu, C. Tu, J. Yeh, Y. Hsieh, R. Wang, C. Chang, ; *Surface & Coatings Technology* 202, (2007) 1333-1337.

[32] K. Matsuzaki, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono; *Appl. Phys. Lett.* 93, (2008) 202107-202107-3.

[33] Y. Nishi, T. Miyata, T. Minami; *Solar Energy Materials and Solar Cells* 155, (2016) 405.

[34] T. Minami, T. Miyata, Y. Nishi; *solar cells*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 147, (2016) 85-93.