

# 溶液成長法によるp-CuO/n-ZnO pnヘテロ接合太陽電池形成の試み

## Attempts of p-CuO/n-ZnO pn Hetero-junction Solar Cells Formation by Chemical Bath Deposition

愛媛大院理工<sup>1</sup>,愛媛大工<sup>2</sup>

Grad.School of Sci.&Eng.,Ehime Univ<sup>1</sup>, Fac.Eng.,Ehime Univ<sup>2</sup>.

村上 聡宏<sup>1</sup>, 北峯 誠之<sup>1</sup>, 兵頭 篤<sup>2</sup>, 寺迫 智昭<sup>1</sup>, 白方 祥<sup>1</sup>

T.Murakami<sup>1</sup>, M.Kitamine<sup>1</sup>, A.Hyoudou<sup>2</sup>, T.Terasako<sup>2</sup>, S.Shirakata<sup>2</sup>

E-mail: [y845021y@mails.cc.ehime-u.ac.jp](mailto:y845021y@mails.cc.ehime-u.ac.jp)

**1.序論** 二元銅酸化物CuOは,Shockley-Queisser理論限界効率(SQL)において最高エネルギー変換効率を示す1.4 eVのバンドギャップエネルギーを有する[1].また,CuOは,酸素空孔が浅いアクセプタとなり,p型半導体として働くことが知られており,n型透明導電膜材料の代表とも言える酸化亜鉛(ZnO)とのpn接合による太陽電池応用が期待されている.これまでに二元銅酸化物Cu<sub>2</sub>Oを用いたZnO:Al/ZnO/Cu<sub>2</sub>Oヘテロ接合において3.83%のエネルギー変換効率が報告されている[2].本研究では,高価な設備や真空を必要とせず,低温下での製膜が可能な溶液成長(CBD: Chemical Bath Deposition)法によるp-CuO/n-ZnOヘテロ接合形成を試みる.

**2.実験方法** 基板には,市販のAu(膜厚200nm)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(以下,"Au シード層"と略する)を用いた.Cu源には硝酸銅(II)三水和物[Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O],Zn源には酢酸亜鉛二水和物[Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]を用いた.溶媒には水を用いて,アンモニア水を滴下することで溶液のpH値を調整した.成長時のバス温度は70~90℃,成長時間は10~60 minとし,成長中は溶液をマグネティックスターラにより攪拌した.作製手順としては,Auシード層上にCBD法によりCuO,ZnOの順に堆積を行い,その後真空蒸着法によりAl電極を蒸着させた.作製したZnO及びCuO薄膜に対してはX線回折(XRD)測定による構造評価,走査型電子顕微鏡(SEM)観察による形態観察,熱起電力法による伝導型判定を行い,pnヘテロ接合に対しては電流-電圧(I-V)測定を行った.

**3.実験結果と議論** XRD測定から,CBD法で作製したCuO,ZnO薄膜は共に(002)方向に優先的に成長していることが明らかになった.また,CuO薄膜はas-grownの状態では伝導型判別が不可能であったが,大気中での熱処理後にp型伝導を示した.Fig.1には,①0.05 MのCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O水溶液中90℃,成長時間60 minでのCuO層の堆積,②大気中250℃,10 minの熱処理,③0.01 MのZn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O水溶液中70℃,成長時間20 minでのZnO層の堆積,④大気中250℃,10 minの熱処理というプロセスを経て作製したZnO/CuOヘテロ構造の断面及び表面SEM像を示す.断面SEM像からは,ZnO層は膜厚が800 nmであり,CuO層は膜厚が3 μm,

直径が~300 nmの柱状構造からなること及びZnO/CuOヘテロ界面の存在が確認できる.また表面SEM像からは,ZnO層が直径180 nm~710 nmのナノロッドであることが確認できるが,その隙間からわずかにCuO層が露出している.また,同試料に蒸着したAl電極10箇所のうち5箇所において整流性が確認できた.Fig.2には,その5箇所の電圧-電流密度特性を示す.5箇所の測定箇所におけるダイオード因子はそれぞれ4.07, 4.34, 4.01, 5.11, 3.60であり,測定箇所によりばらつきがある.またその値が理想的な値からは離れていること及び,AM-1.5の擬似太陽光照射下で光起電力は確認されていないことから,各層の成長条件の最適化を図る必要がある.

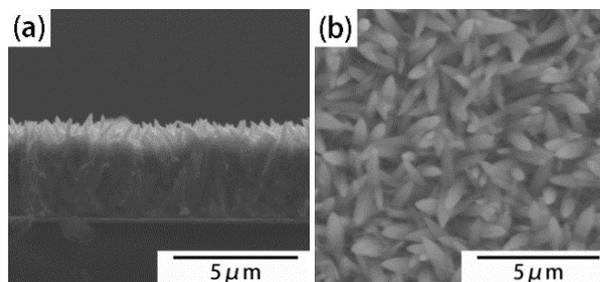


Fig.1 (a) Cross-section and (b) surface SEM images of a sample of ZnO/CuO hetero-structure.

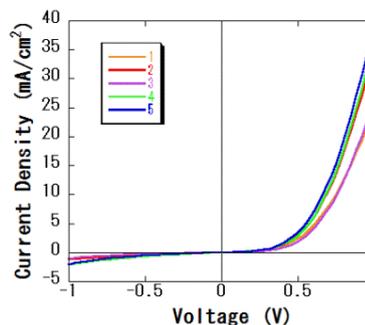


Fig.2 Current Density-Voltage characteristics of a sample of ZnO/CuO hetero-structure.

### 参考文献

- [1] B.K.Meyer *et al.*: Phys. Status Solidi B **249**(2012) 1487. [2] T. Minami *et al.*: Appl. Phys. Express **4** (2011) 062301.