

**n 形酸化物半導体/p 形 Cu<sub>2</sub>O ヘテロ接合における伝導帯不連続**  
**Conduction band discontinuities of**  
**n-type oxide semiconductor/p-type Cu<sub>2</sub>O heterojunctions**

金沢工大 OEDS R&D センター ○西 祐希, 宮田俊弘, 南 内嗣  
 OEDS R&D Center, Kanazawa I. T. ○Y. Nishi, T. Miyata, and T. Minami  
 e-mail : y\_nishi@neptune.kanazawa-it.ac.jp

【はじめに】我々は、低温(故意に加熱しない)の多結晶 p 形 Cu<sub>2</sub>O シート上にパルスレーザー蒸着(PLD)法を用いて、n 形酸化物半導体薄膜を形成して作製したヘテロ接合太陽電池において高い変換効率(η)の実現を報告している。例えば、n 形半導体として多結晶 ZnO 薄膜を用いると 4.13[%]の η を実現でき、アモルファス Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜では 5.38[%]を実現している。この効率改善は、伝導帯不連続が強く影響している可能性がある。そこで実際に伝導帯不連続を X 線光電子分光(XPS)を用いて評価したので報告する。

【実験方法】p 形 Cu<sub>2</sub>O シートは、Cu 板(厚さ 0.2[mm])を洗浄後約 1025[°C]で熱酸化して作製した。n 形酸化物半導体(例えば、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO 薄膜)は、PLD 法を用いて O<sub>2</sub> 雰囲気下(圧力 : 0.1-2[Pa])で、室温の Cu<sub>2</sub>O シート上に形成された。

【結果と考察】Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O ヘテロ接合の伝導帯不連続(ΔE<sub>c</sub>)は、価電子帯不連続(ΔE<sub>v</sub>)及び各層のバンドギャップ(E<sub>g</sub>)を使って以下の式を用いて求めた。

$$\Delta E_v^{Ga_2O_3/Cu_2O} = (E_{Cu\ 3d}^{Ga_2O_3/Cu_2O} - E_{Ga\ 3d}^{Ga_2O_3/Cu_2O}) + (E_{Cu\ 3d}^{Cu_2O} - E_{VBM}^{Cu_2O}) - (E_{Ga\ 3d}^{Ga_2O_3} - E_{VBM}^{Ga_2O_3})$$

$$\Delta E_c^{Ga_2O_3/Cu_2O} = \Delta E_v^{Ga_2O_3/Cu_2O} - (E_{Eg}^{Ga_2O_3} - E_{Eg}^{Cu_2O})$$

まず、各々の層の Cu3d 及び Ga3d(もしくは Cu2p 及び Ga2p)のエネルギーレベルと価電子帯上端(VBM)のエネルギー差(①②)に相当を求める。一例として、図 1 は Cu3d と Cu<sub>2</sub>O の VBM の測定結果を示している。次に、図 2 に示すようにヘテロ界面の Cu3d 及び Ga3d(もしくは Cu2p 及び Ga2p)のエネルギーレベル差(③)に相当を求める。これらの結果から Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O ヘテロ接合は、TYPE II で ΔE<sub>c</sub> が 0.33[eV]と評価される。また、同様の方法で求めた ZnO/Cu<sub>2</sub>O ヘテロ接合の ΔE<sub>c</sub><sup>ZnO/Cu<sub>2</sub>O</sup> は 1.10[eV]であった。図 3 にこれらのヘテロ接合のバンド図を示している。すなわち、ΔE<sub>c</sub><sup>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O</sup> は ΔE<sub>c</sub><sup>ZnO/Cu<sub>2</sub>O</sup> より不連続が大幅に減少していることが分かる。

【まとめ】Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O ヘテロ接合は TYPE II のヘテロ接合で、ΔE<sub>c</sub><sup>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O</sup> が ΔE<sub>c</sub><sup>ZnO/Cu<sub>2</sub>O</sup> より 0.77[eV]低いことが分かった。したがって、n 形半導体層として ZnO よりも Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いることにより得られた変換効率の改善は、伝導帯不連続の測定値からも支持される。

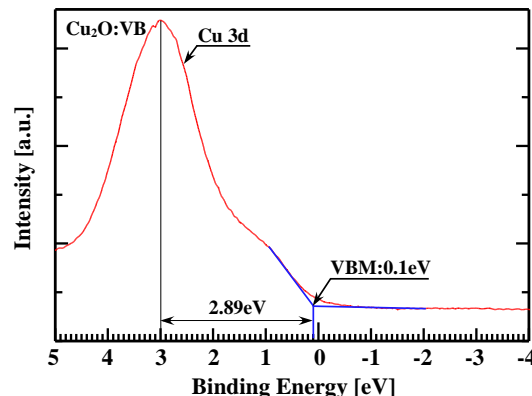


図 1 Cu<sub>2</sub>O の XPS 測定結果

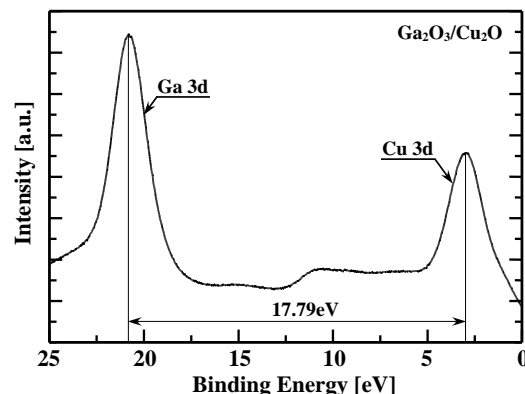


図 2 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O ヘテロ接合の XPS 測定結果

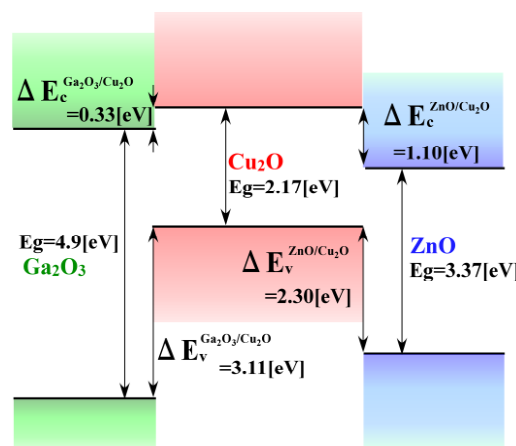


図 3 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O 及び ZnO/Cu<sub>2</sub>O ヘテロ接合のバンド図