

エピタキシャル成長した Cu_2O 薄膜を 活性層に使用したホモ接合太陽電池の光起電力特性

Photovoltaic properties of homojunction Cu_2O solar cells with an epitaxially grown
 Cu_2O thin film active layer by electrochemical deposition

金沢工大 OEDS R&D センター ○宮田俊弘, 山崎丞路, 渡辺恭輔, 南 内嗣
OEDS R&D Center, K I T ○T. Miyata, J. Yamazaki, K. Watanabe and T. Minami
E-mail : tmiyata@neptune.kanazawa-it.ac.jp

【はじめに】これまでに、低抵抗の Na 添加 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{p}^+-\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na})$ シート上に電気化学溶液堆積法(ECD)法を用いて成長させた p 形 Cu_2O 薄膜が Cu_2O 太陽電池の活性層として機能することを報告している。今回は、活性層に採用する Cu_2O 薄膜の形成条件と得られる光起電力特性との関係を詳細に検討すると共に、原理的に作成困難と思われる n 形 Cu_2O 薄膜の作成を試みたので報告する。

【実験方法】 $\text{p}^+-\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ シートは、Cu シートを約 1025°C で熱酸化して作製した p- Cu_2O シートを Na_2CO_3 と共に熱処理(Ar, 800°C , 30h)して作製された。p- Cu_2O 薄膜は、作製された $\text{p}^+-\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ シート上に ECD 法を用いて形成された。例えば、硫酸銅(濃度 0.20mol/l)と乳酸(濃度 3.00mol/l)及び pH を調整するための NaOH を添加した水溶液中に、陽極として Pt 板、陰極として $\text{p}^+-\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ シートを浸して成膜した。また、n- Cu_2O 薄膜の作成においては n 形不純物として MnCl_2 (濃度 $0.1\text{-}1.0 \times 10^{-5}\text{mol/l}$) を水溶液中に添加した。 Cu_2O 薄膜形成後、透明電極として、Al 添加 ZnO(AZO)薄膜をパルスレーザー蒸着(PLD)法を用いて形成し、太陽電池を作製した。光起電力特性は、 AM1.5G ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) 光照射下、 25°C で評価した。

【結果と考察】p- Cu_2O 薄膜の結晶性は成膜時に使用する水溶液の pH、温度(T_d)及び電流密度(J)に大きく影響された。図 1 に $T_d:70^\circ\text{C}$, pH:12, $J:0.15\text{-}4\text{mA}/\text{cm}^2$ の条件下で $\text{p}^+-\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ 上に形成した p- Cu_2O 薄膜(膜厚 2000nm)の表面 SEM 像を示す。同図から明らかなように、作製された膜表面の状態は成膜時の J に大きく依存し、J を約 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下まで減少させることにより、均一な膜が形成できた。また作成した p- Cu_2O 薄膜を XRD 法により評価した結果、J が 0.25 及び $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ で作製した p- Cu_2O 薄膜は $\text{p}^+-\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ シートと同じ(110)面に配向した回折ピークのみが観測され、形成した膜がエピタキシャル成長していることがわかった。また、J が $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ で形成した膜の回折ピーク強度は他の J で作製した薄膜と比較して 100 倍以上であり、結晶性と配向性の優れたエピタキシャル膜が形成できることがわかった。また、n 形 Cu_2O 薄膜作成の試みとして不純物として Mn を添加した $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Mn}$ 薄膜を形成して AZO/ $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Mn}$ 薄膜/p- $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ 太陽電池を作製した。図 2 に作製した太陽電池の光起電力特性の $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Mn}$ 薄膜形成時の水溶液中の MnCl_2 濃度依存性を示す。同図に示すように MnCl_2 濃度の増加に伴って特性が改善され、 MnCl_2 濃度、約 $1 \times 10^{-4}\text{mol/l}$ で作製した素子において 4%を超える高変換効率を実現できた。また、AZO/ $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Mn}$ 薄膜/p- $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ 太陽電池の外部量子効率(EQE)スペクトルを図 3 に示す。同図には比較のために AZO/p- Cu_2O 及び AZO/p- $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ 太陽電池の EQE スペクトルも示している。同図に示すように、 $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Mn}$ 薄膜を用いた素子においては、EQE が改善された。また、AZO/p- Cu_2O 及び AZO/p- $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ 太陽電池の EQE スペクトルとの比較から、 $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Mn}$ 薄膜のホール密度は 10^{13}cm^{-3} 程度と考えられる。従って、Mn を添加したことにより i 形の Cu_2O 薄膜が形成されていると考えられる。

【まとめ】p- Cu_2O 薄膜の結晶性は成膜時の電流密度に大きく影響された。また、不純物として Mn を添加することにより i 形 $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Mn}$ 薄膜を実現でき、それを用いた AZO/ $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Mn}$ 薄膜/p- $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ 太陽電池において光起電力特性の改善を実現できた。

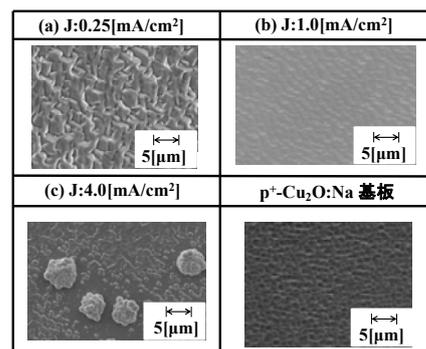


図 1 表面 SEM 像

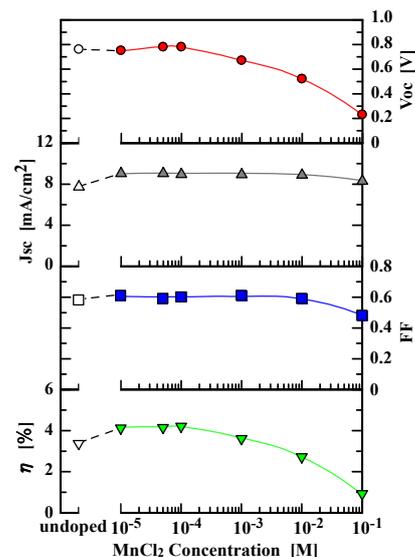


図 2 光起電力特性の MnCl_2 濃度依存性

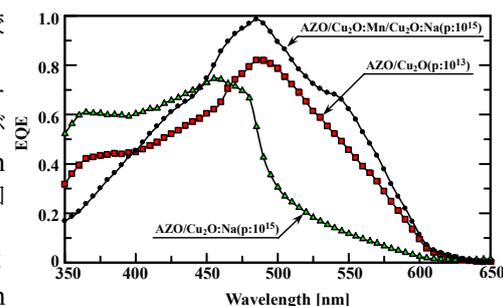


図 3 EQE スペクトル