

# 全固体型半導体増感太陽電池の開発（Ⅱ）

機械システム課 本保栄治\*1 電子技術課 角田龍則\*2

## 1. 緒言

太陽光発電は、枯渇の心配がなく、また環境への負荷が少ないことから様々な太陽電池が研究されている。その中で色素増感太陽電池は低コストで高効率な電池として盛んに研究されているが、電解液の劣化や液漏れなど耐久性が課題である。そこで、色素に代わり半導体化合物を用い、電解液に代わり固体ホール導電体を用い半導体特性を利用した全固体型増感太陽電池の開発を試みた。

本研究では、電子導電層としてスパッタ法で形成した酸化チタン膜に硫化物半導体を増感剤として用いた薄膜、ホール導電層として資源的に豊富で毒性が少ない酸化銅膜を用いた全固体型太陽電池を開発するための基礎研究を行ったので、その概要を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 酸化チタン薄膜および半導体増感剤の形成

太陽電池のn型半導体として用いる酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) 薄膜は、マグネトロンスパッタ装置 (ANELVA 製 SPF-332H) を使用し、金属 Ti をターゲットとして、Ar ガスと O<sub>2</sub> ガスによる反応性スパッタにより形成した。また、半導体増感剤として硫化鉛 (PbS) は、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> メタノール溶液をスピコーターにより塗布し、Na<sub>2</sub>S メタノール溶液に浸漬する工程を繰り返すことにより積層した (SILAR 法)<sup>1)</sup>。

### 2.2 酸化銅薄膜の形成

#### 2.2.1 スパッタ法による形成

スパッタ成膜に用いるターゲットは、亜酸化銅 (Cu<sub>2</sub>O) 粉末を原料として、Ar 雰囲気中、595°C で加圧加熱することにより作製した。酸化銅薄膜は、マグネトロンスパッタ装置を使用し、Ar ガス中で形成した。スパッタ条件を Table 1 に示す。得られた薄膜を X 線回折により化合物の生成、SEM により微細構造を確認し、分光光度計により光吸収、ホール係数測定により電気的特性を評価した。

#### 2.2.2 電解析出法による形成

電解析出法による酸化銅薄膜は、0.4mol/dm<sup>3</sup> 硫酸銅と 3mol/dm<sup>3</sup> 乳酸の水溶液を水酸化ナトリウムにより pH12.5 調整した溶液中で ITO 膜が成膜された透明導電ガラスにカソード電析することにより形成した。この時、参照極は Hg/HgO 電極を対極は銅板を用いた。得られた薄膜を X 線回折により化合物の生成を確認した。また、SEM により微細構造を観察した。

## 2.3 太陽電池特性の評価

太陽電池特性を評価するために ITO 付きガラスに酸化チタン膜を形成し、PbS を積層する。この基板にホール導電層として Cu<sub>2</sub>O 薄膜を形成し、さらに対向電極として真空蒸着法により Au 薄膜を成膜した太陽電池セルを作製した。太陽電池特性は、太陽光シミュレータ (分光計器製) を使用して、AM1.5、光強度 1kW/m<sup>2</sup>、面積 1cm<sup>2</sup> の条件で電流密度-電圧 (J-V) 測定により評価した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 スパッタ法による酸化銅薄膜の形成と評価

酸化銅薄膜を形成するためのスパッタ条件を Table 1 に示す。Fig.1 は、ガラス基板上に形成した酸化銅薄膜の X 線回折図である。酸化銅薄膜の結晶型は、Cu<sub>2</sub>O 単相で〈100〉面に配向している。基板加熱とともに、〈111〉面の増加が見られる。Fig.2 は、室温で形成した膜の断面 SEM 像である。膜の微細構造は、柱の大きさ 100nm 程度の柱状構造である。波長 550nm から短波長で光吸収が見られる。ホール係数測定により、電気的特性を評価するとキャリアはホールでキャリア濃度は 10<sup>15</sup>~10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup> 程度あり、基板加熱温度の上昇と共に増加の傾向であった。

Table 1 Sputtering conditions.

	Condition
Target Power(W/cm <sup>2</sup> )	2.5
Subst. Temperature	RT~700K
Ar Pressure(Pa)	1.9×10 <sup>-1</sup>

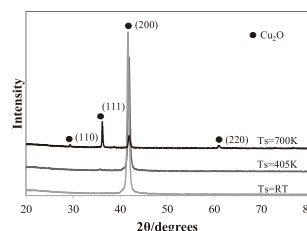


Fig.1 XRD pattern of Cu<sub>2</sub>O film deposited by sputtering.

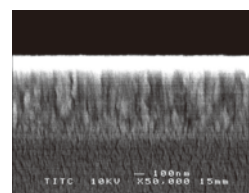


Fig.2 SEM cross section image of Cu<sub>2</sub>O film with growth at room temperature.

\*1 現 電子技術課 \*2 現 商工企画課

### 3.2 電解析出法による酸化銅薄膜の形成と評価

ITO 付きガラス基板を作用極とした時のカソード電流-電位曲線を Fig.3 に示す。-0.5V で電流が大きく変化しており、ここから金属 Cu が析出していると考えられる。

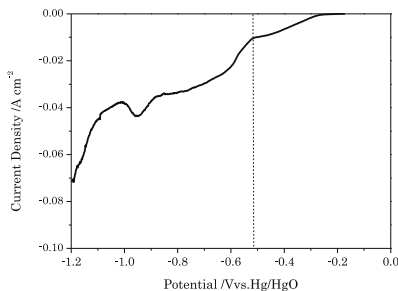


Fig.3 Potential-cathodic current curve.

Fig.4 は ITO 付きガラス基板上に形成した Cu<sub>2</sub>O 薄膜の X 線回折図である。薄膜は Cu<sub>2</sub>O 単相で、配向していない。Fig.5 はこの薄膜の断面 SEM 像である。膜は、疎な構造でありホール伝導層として用いるためには、形成条件を検討し緻密化する必要がある。

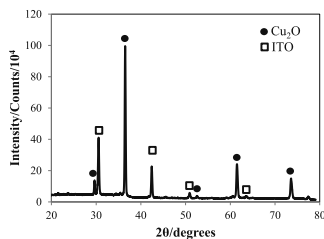


Fig.4 XRD pattern of Cu<sub>2</sub>O film formed by electrodeposition.

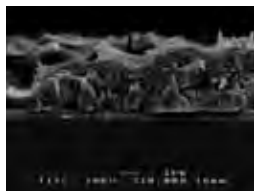


Fig.5 SEM cross section image of Cu<sub>2</sub>O film.

### 3.3 太陽電池特性

電子伝導層 (n 型電極) としてスパッタ法による TiO<sub>2</sub> 薄膜、ホール伝導層 (p 型電極) としてスパッタ法による Cu<sub>2</sub>O 薄膜を使用した太陽電池セルを作製し、その特性を評価した。Cu<sub>2</sub>O 薄膜は、非加熱で形成した膜厚 0.8μm のものとした。n 型電極として膜厚 10nm~1μm、PbS 積層有無を試みたが、短絡電流密度は 0.1mA/cm<sup>2</sup> とほとんど起電力を得ることができなかった。

スパッタ法による TiO<sub>2</sub> 薄膜および比較のため ZnO 薄膜を n 型電極として用いた太陽電池セルの J-V 特性を Fig.6 に示す。得られた特性はオーミック特性であり、pn 接合が形成されていないことから Cu<sub>2</sub>O 薄膜がホール伝導層として機能していないものと推測される。

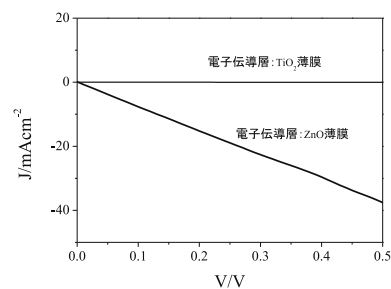


Fig.6 J-V curve of solar cell compose of Cu<sub>2</sub>O film.

### 4. 結言

電子伝導層としてスパッタリング法で形成した酸化チタン薄膜、ホール伝導層としてスパッタ法で形成した酸化銅薄膜による固体型太陽電池について検討した。太陽電池特性を得るためには、ホール伝導体の電気特性を向上させることが必要である。

### 参考文献

1)富山県工業技術センター研究報告 No.29(2015)p.111-112

キーワード：スパッタリング法、酸化銅、酸化チタン、硫化鉛、太陽電池

## Development of Semiconductor Sensitized Solid-State Solar Cells

Mechanical System Section; Eiji HONBO and Electronic Engineering Section; Tatsunori KAKUDA

Cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) films were prepared by sputtering method and electrodeposition for a hall conductor. The structural and electrical characterizations of the deposited films were examined by X-ray diffraction and the Hall effect measurement. Films deposited by sputtering and electrodeposition were <100> -oriented and non-oriented Cu<sub>2</sub>O films, respectively. Solid state solar cells were formed Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) film on ITO glass substrate as an electron conductor, Cu<sub>2</sub>O film as a hall conductor and Au film as a back contact. However electrical property of the cells was ohmic.