

太陽電池用 0.95-2.1eV バンドギャップ酸化物半導体光吸収薄膜 の局所構造に関する研究

Study on local structures around Zn and Cu elements in 0.95-2.1-eV-bandgap oxide semiconductors for photovoltaic applications

伊崎 昌伸^a, 品川 勉^b, 笹野 順司^a, 草野 雄也^a, 大畑 達哉^a
Masanobu Izaki^a, Tsutomu Shinagawa^b, Junji Sasano^a, Yuya Kusano^a, Tatsuya Oohata^a

^a豊橋技術科学大学, ^b大阪市立工業研究所
^aToyohashi University of Technology, ^bOsaka Mun. Tech. Res. Inst.

バンドギャップ 1.35-1.52eV の p 型半導体 CuO ならびに 2.7-3.7eV の n 型半導体 ZnOS 層の Cu ならびに Zn 原子周囲の局所構造とバンドギャップの相関を明らかにするために, Cu K-edge ならびに Zn K-edge について XAFS 測定を行った。CuO の第二ならびに第三配位位置における電子密度分布がバンドギャップに伴い変化しており, バンドギャップが局所構造変化と関係することが示唆された。また, ZnOS 中の Zn 原子周囲の局所構造は, ウルツァイト構造の ZnO とは異なることが明らかとなった。

キーワード: 太陽電池、酸化物、半導体

背景と研究目的:

Si 系ならびに Cu (InGa) Se₂ (CIGS) 系太陽電池が、電力供給用太陽光発電システムとして実用化され、重要な役割を果たしているが、Si 原料への懸念や有害物質の含有などの理由から新規な太陽電池の開発が緊急の課題となっている。酸化物系太陽電池は、高効率期待出来ると共に、資源的にも豊富であることから次世代太陽電池として期待され、世界的に活発な研究開発が行われている。申請者らは、すでに溶液製膜法によって形成した p-Cu₂O/n-ZnO 薄膜太陽電池において世界級の性能を達成したが、Si や CIGS 太陽電池の性能には遠く及ばない。これは、Cu₂O のバンドギャップが 2.1eV と、理論変換効率が最高となる 1.4eV に比べ大きいことによる。そこで、申請者らは、バンドギャップが 0.95-1.65eV の p-CuO を、溶液製膜法によって形成することに成功した[1]。X 線回折法により検討した結果、CuO は特有の単斜晶系構造を有することが確認されたが、バンドギャップ変化に伴う構造の変化は認められなかった。また、X 線光電子分光分析装置による結果では、O/metal 比がバンドギャップと共にわずかに変化することが明らかとなった。

そこで、本研究では、バンドギャップ 1.35-1.52eV の p-CuO 半導体層の Cu 元素の局所構造を明らかにし、バンド構造との相関を明らかにすることを目的とした。また、併せて酸化物太陽電池の構成層として用いるバンドギャップ 2.7-3.7eV の n-ZnOHS 層[2]についても、局所構造とバンドギャップの相関を検討した。

実験:

CuO 層 (膜厚 1000nm) は、アンモニアアルカリ性銅塩水溶液から陽極分極することによって、透明導電性ガラス基板上に堆積させることによって作製した。Cu₂O 層は、銅塩と乳酸を含有するアルカリ性水溶液を用いて透明導電性ガラス基板上に堆積させることによって作製した。ZnOS 層 (膜厚 10-20nm) は、チオ尿素を含有するアンモニアアルカリ性銅塩水溶液にガラス基板を浸漬することによって化学的に形成した。バンドギャップは、CuO については間接遷移型半導体、ZnOS については直接遷移型半導体として光学的方法によって評価した。今回の測定では、CuO についてはバンドギャップ 1.35-1.52eV, ZnOS については 2.7-3.7eV の範囲について検討した。Cu 原子ならびに Zn 原子の局所構造ならびに状態は、XANES と EXAFS スペクトルを解析することによって調べた。CuO については Cu K-edge (8980eV), ZnOHS については Zn K-edge (9660eV) を、斜入射-ライトル検出器もしくは 19 素子 SSD 半導体検出器を用いて測定を行った。エネルギー

一校正は、Cu K-edge のプリエッジのエネルギーを基準として行った。標準試料には、ZnO, Cu₂O, CuO を用いた。

結果および考察：

Figure 1 に Cu₂O ならびに CuO の Cu K-edge 吸収スペクトルを示す。Cu₂O (Cu¹⁺) の吸収端エネルギーは 8993eV であり、Cu⁰ に比べ約 13eV シフトしており、8980eV にプリエッジも認められる。CuO (Cu²⁺) の吸収端は 8994eV に認められ、8984eV にショルダーが認められ、価数によるプロファイルの差が認められた。

Figure 2 に、バンドギャップが 1.35-1.52eV の CuO 膜の動径分布関数 (略称 RDF) を示す。第一ピークまでの距離は、バンドギャップによらずほぼ一定であるが、1.35eV において約 1Å に認められるショルダーが 1.42eV では消失しプロファイルが変化している。第二ピークのエネルギーは高エネルギー側に、第三ピークは低エネルギー側にシフトしており、第二ピークと第三ピークの距離が近づいている。また、第一ピークと第二ピークの強度比 (I₁/I₂) は、1.35eV での約 2 から 1.52eV では 1.33 と、バンドギャップの増加に伴い減少した。CuO は単斜晶系構造を有し、第一ならびに第二配位位置には、数種類の Cu-Cu 対ならびに Cu-O 対が存在することから、複数のピークの合成となっているため、ピーク以外にショルダーなどが認められることが報告されている。標準試料として測定した単一配向のバンドギャップ 1.35-eV の CuO 層では、いくつかの微細な構造が第一ならびに第二ピークに認められたが、1.42eV 以上の CuO ではほぼ消失している。今後ピーク分離により配位数ならびに配位距離を算出するが、大きなバンドギャップを示す CuO は、Cu 原子周囲の局所構造、特に第二配位位置以上での原子配列が変化していることが考えられ、このことがバンドギャップ変化の要因であると推察される。

Figure 3 に、バンドギャップ 2.7, 3.5, 3.7eV の ZnOHS の RDF を示す。比較のためにウルツァイト構造でバンドギャップ 3.3-eV の ZnO の RDF も示す。ZnOS の RDF は、ZnO と比較すると、第一ピークのエネルギー、強度、形状が異なると共に、3Å 以上では明瞭なピークが認められない。ZnOHS では、X 線回折では明瞭な回折ピークが得られないことが明らかになっているが、このこと

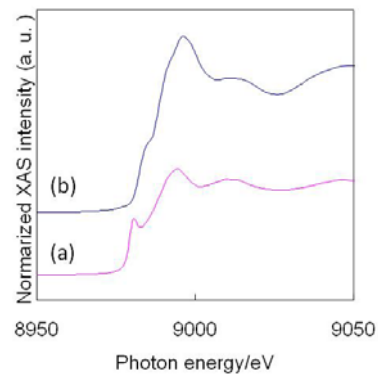


Figure 1 X-ray absorption spectra for Cu₂O(a) and CuO semiconductor films(b)

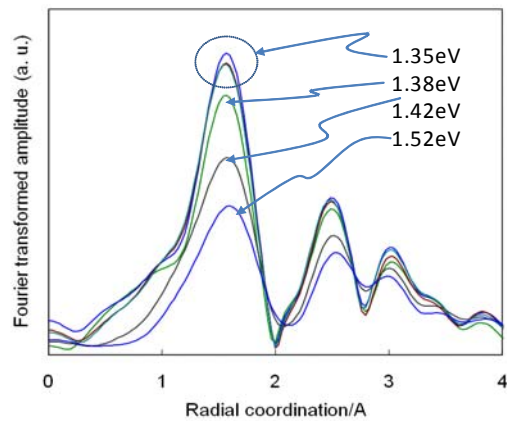


Figure 2 Normalized fourier transformed amplitude at Cu K-edge for the CuO semiconductors with bandgap energy of 1.35-1.52eV

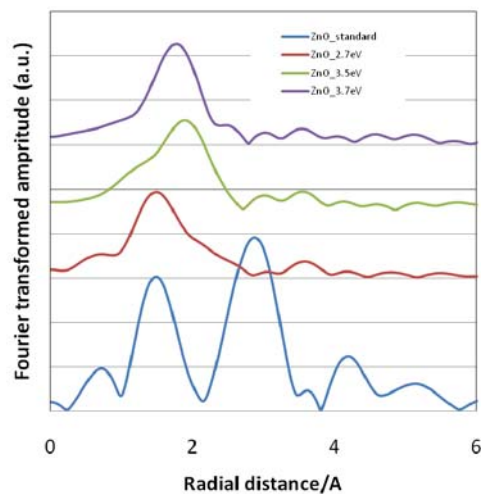


Figure 3 Normalized fourier transformed amplitude at Zn K-edge for the ZnOS layers with bandgap energy of 2.7, 3.5, and 3.7eV

は Figure3 で示したような局所構造, すなわち長距離秩序性の欠如によることが示唆される。RDF とバンドギャップの間に明瞭な相関を見いだすことは出来ないが, バンドギャップが異なる ZnOS は異なる RDF を有することはわかった。

今後の課題 :

膜厚が 1000nm と厚い CuO については, 斜入射-ライトル検出器の構成により測定した吸収スペクトルから求めた RDF より, 1.32-1.52eV 範囲のバンドギャップとの相関が認められた。今回の測定では時間の関係で, 標準のバンドギャップである 1.35eV より大きい範囲での相関は認められたが, 1.35eV からの減少についての情報は得られていないことから, 今後 0.95-1.35eV の CuO についても検討する必要がある。一方, ZnOS では, 膜厚が 10-20nm と薄いため, 斜入射-ライトル検出器の構成では十分な強度を得ることが出来ず, RDF を求めることが出来なかった。そこで, 斜入射-19 素子 SSD 検出器を用いたが, 十分な測定時間が無かったため, 調整も不十分であり強度が低く, $k=8$ 程度までしかとることが出来なかった。

参考文献 :

- [1] K. Toyoda, J. Sasano, T. takenaka, M. Izaki, M. Inoue, The 214th Meeting of The Electrochemical Society (Honolulu, October 2008).
- [2] Y. Kusano, J. Sasano, T. Shinagawa, S. Ishizuka, S. Niki, M. izaki, The 217th Meeting of The Electrochemical Society (Vancouver, April 2010).