

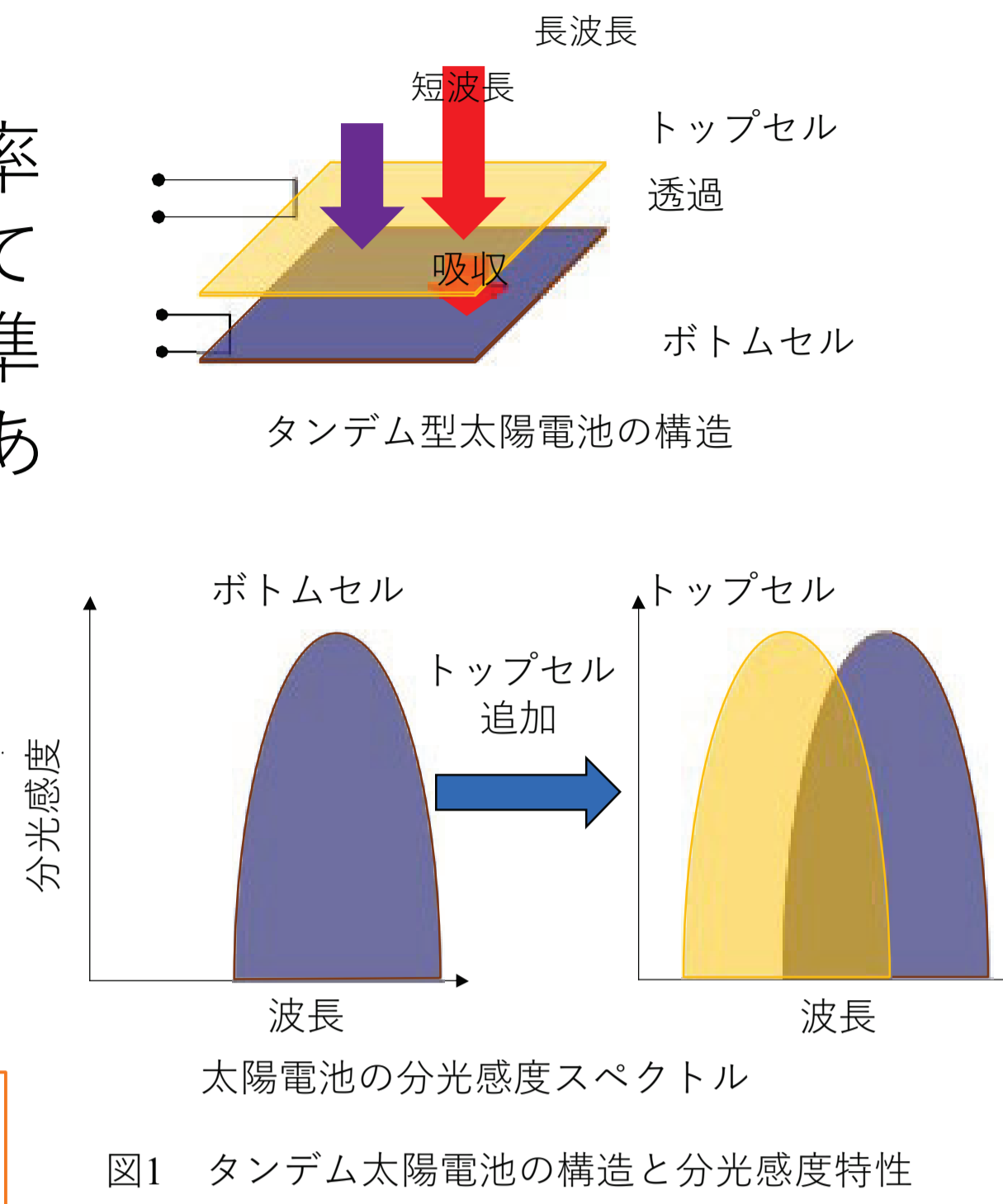
Cu₂OのRS-MBE成膜における異相制御

研究の目的

多接合太陽電池は、Si太陽電池単体では到達し得ない変換効率30%を超える可能性を有する。我々は、トップセルとしてSiと同様に低コスト、低環境負荷、長期安定性を高い水準で満たすCu₂Oに着目した。バンドギャップは2.1 eVであり、Si太陽電池と組み合わせた4端子構造では、理論的には40%を超える変換効率が期待される。

Cu₂O成膜時にCuやCuOなどの価数の異なる異相が析出し易く、その異相は太陽電池特性に悪影響を与えることが報告されている。[1]

本研究はその異相を精密に評価・制御する方法を検討。



実験

ガラス基板上にRS-MBE法(Radical Source-Molecular Beam Epitaxy)でCu₂O膜を成膜。

MBE：各原料の精密制御が可能。(図2)

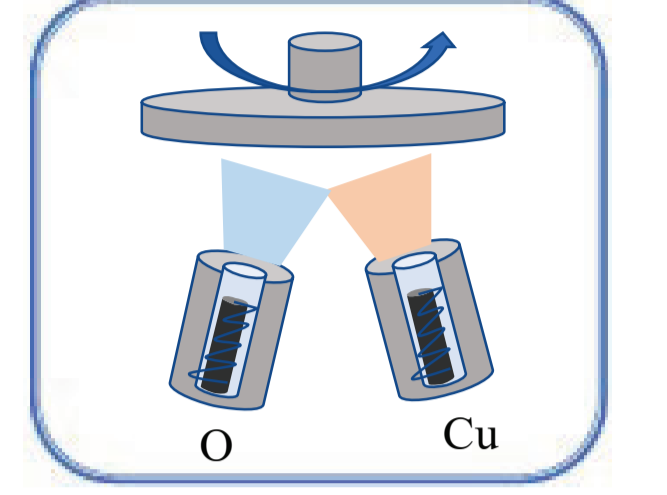


図2 RS-MBE装置でのCu₂O膜の成膜

Cuの分子線と酸素ラジカルを使用して成膜。

測定方法

X線回折法 (XRD法)
光学反射・透過測定法



結果と考察1

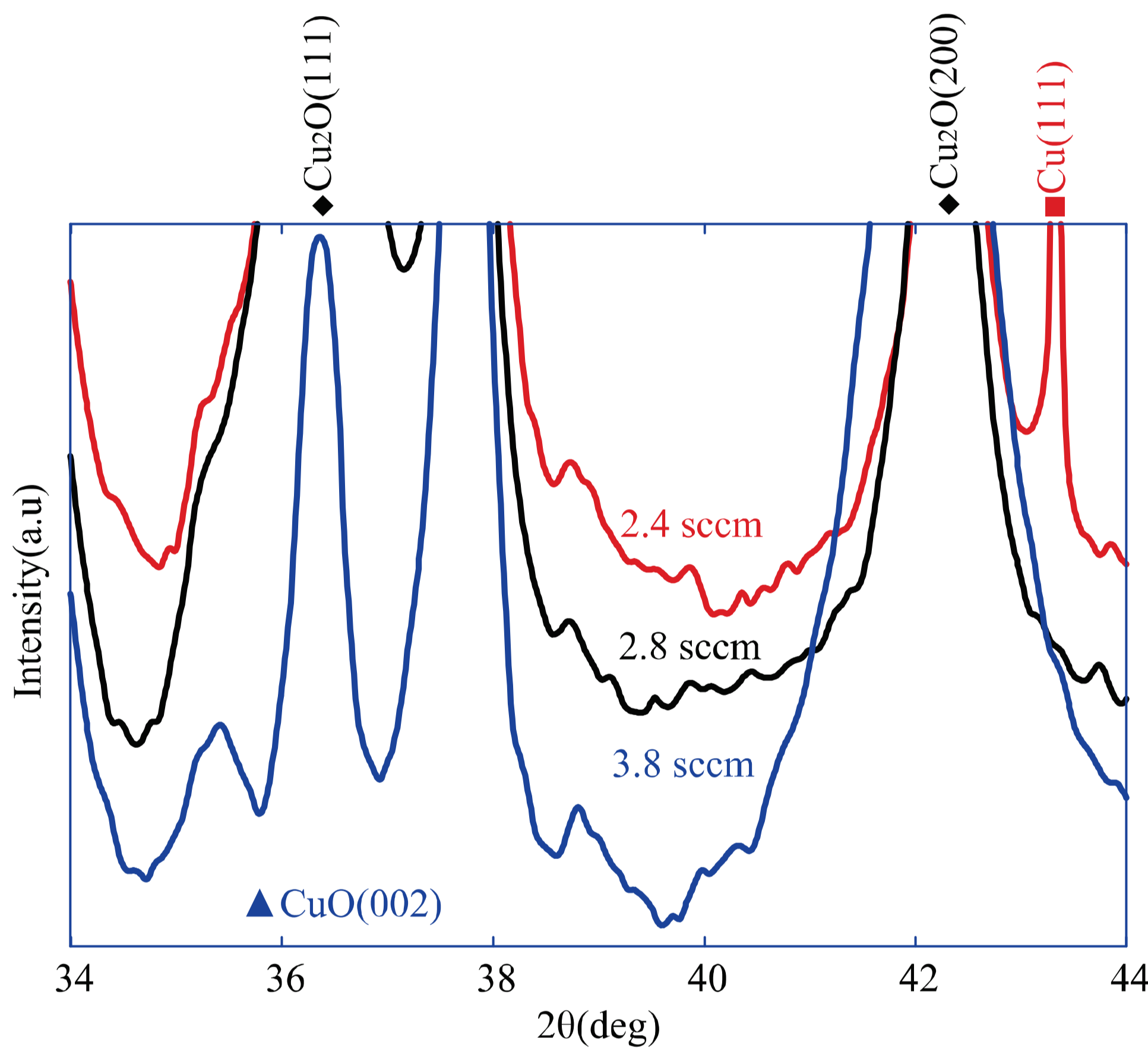


図3 FTO基板上的XRDパターンの変化と酸素ラジカル源供給量の関係

$$R_{Cu} = \frac{I_{Cu(111)}}{I_{Cu_2O(111)} + I_{Cu_2O(200)}} \quad R_{CuO} = \frac{I_{CuO(002)}}{I_{Cu_2O(111)} + I_{Cu_2O(200)}}$$

ピーク強度を用いた異相混入率の計算方法

$I_{Cu(111)}$ 、 $I_{CuO(002)}$ 、 $I_{Cu_2O(111)}$ 、 $I_{Cu_2O(200)}$ は、それぞれXRD測定で観測されたCu(111)、CuO(002)、Cu₂O(111)、Cu₂O(200)のピークの強度を示す。

Oリッチ領域 (3.8 sccm) ではCuOが析出し、Oプア領域(2.4 sccm)ではCuが析出することが確認された(図3)。しかしながら、微小な析出がある場合には、XRD法によってその異相を確認できないことがある。

結果と考察2

CuOの析出の有無によりCuOとCu₂OのE_gの中間のエネルギー領域(1.3~2.1 eV)では光学吸収に大きな差が生じることに着目し、光学反射・透過測定により吸収係数を算出して、析出に関する評価を試みた。図4、図5に酸素供給量を変化させて(2.8~3.8 sccm)成膜したCu₂Oの吸収係数を示す。CuOのバンド変曲点の~1.73 eVを利用して、その吸収係数の差分よりCuO混入率を評価した。

一方、Cuの析出の有無はCuのバンド変曲点の~2.18 eVを利用して、その吸収係数の差分よりCuの混入率を評価した。

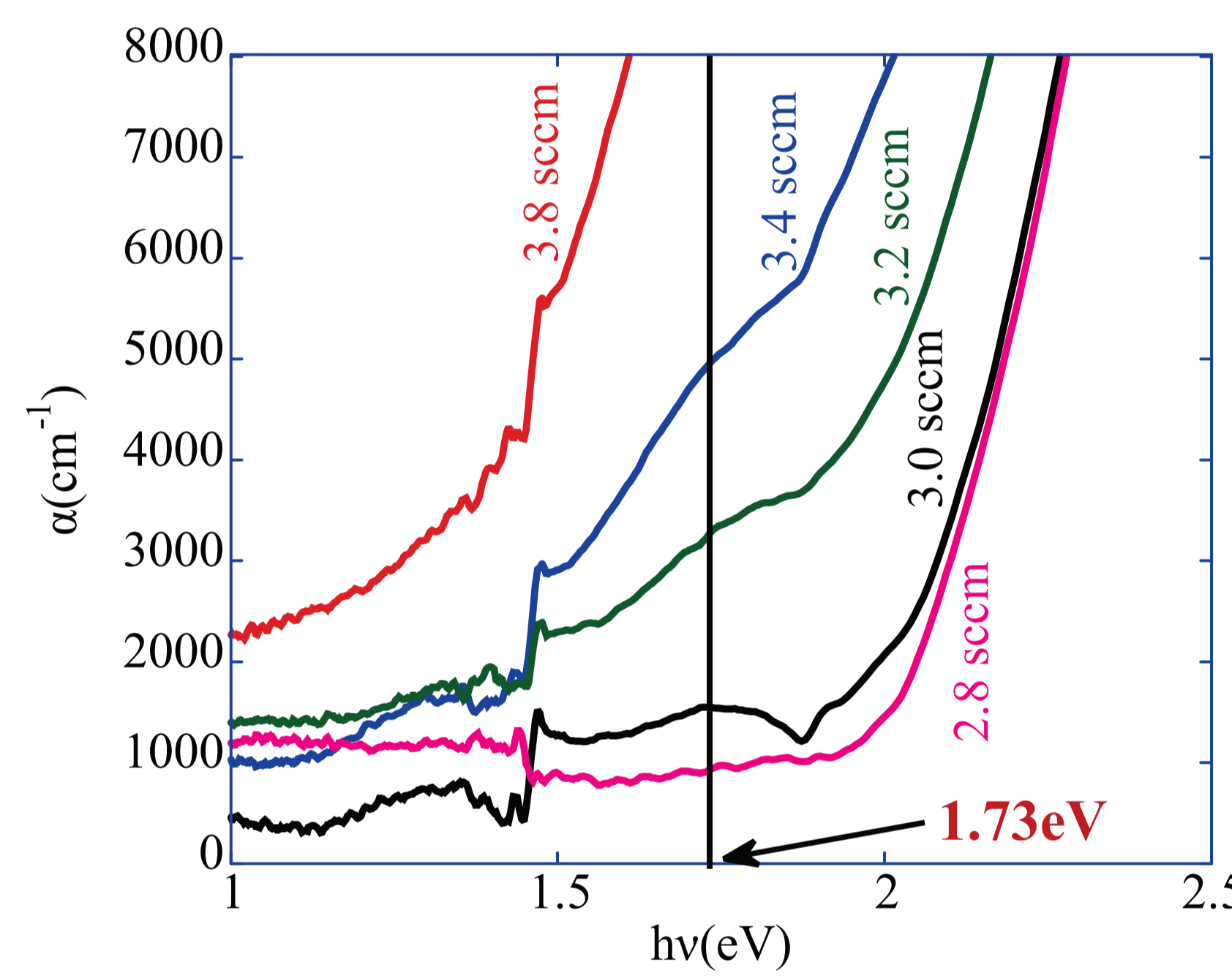


図4 ガラス基板上的吸収係数の変化と酸素ラジカル源供給量の関係 (Oリッチ領域)

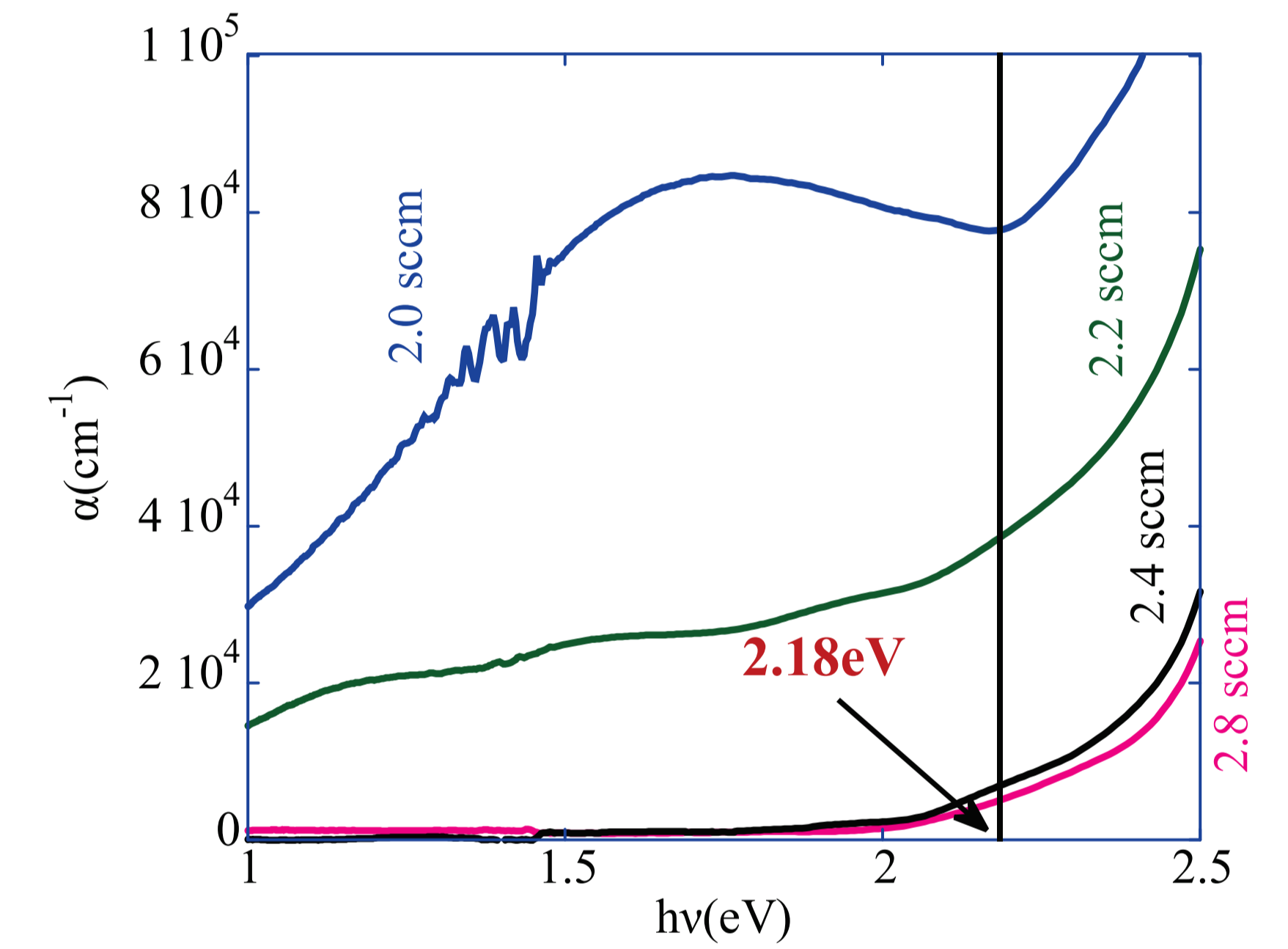


図5 ガラス基板上的吸収係数の変化と酸素ラジカル源供給量の関係 (Oプア領域)

$$r_{Cu} = \frac{\alpha_{x \text{ sccm}} - \alpha_{2.8 \text{ sccm}}}{\alpha_{CuO}} \quad r_{Cu} = \frac{\alpha_{x \text{ sccm}} - \alpha_{2.8 \text{ sccm}}}{\alpha_{Cu}}$$

吸収係数を用いた異相混入率(体積%)の計算方法

その結果、XRD測定で異相が判別できない領域(酸素流量: 3.0~3.4 sccm)においてもCuOが析出していることが判明した。一方で、Oプア領域(酸素流量: 2.0~2.4 sccm)においてCuが析出していることが確認できた。しかし、XRD法のピーク強度を用いた評価法では、Cuの混入率を評価できる感度の面で優れた方法であることが分かった。

結論

採用した吸収係数を用いた評価法が1.0%以下のCuOの混入率が評価できる感度の面で優れた方法であることを示した。

一方で、Oプア領域ではXRD法のピーク強度を用いた評価法がCuの混入率を評価できる感度の面で優れた方法であり、Oリッチ領域かOプア領域かで評価方法の使い分けが必要であることが分かった。

また、以上の結果は、10%以下の酸素供給量変化でも異相であるCuOが生成することを意味しており、その精密制御がCu₂O単相膜の成膜に重要であることを示している。

参考文献

- [1] S. Shibasaki *et al.*, "Highly transparent Cu₂O absorbing layer for thin film solar cells", *Appl. Phys. Lett.* **119**, 242102 (2021).
 - [2] Ito, Takayuki, *et al.* "Optical properties of CuO studied by spectroscopic ellipsometry." *J. Phys. Soc. Jpn.* **67.9** (1998): 3304-3309.
 - [3] PB Johnson, RW Christy, "Optical constants of the noble metals", *PRB*, **6.12** (1972): 4370.
- (謝辞) 本研究成果の一部は、NEDOの委託業務(JPNP20015)の結果得られたものです。