

電気化学堆積法による p-NiO/n-ZnO 透明太陽電池の作製

Fabrication of p-NiO/n-ZnO transparent solar cells
by electrochemical deposition

○古山 実季 (M2), 市村正也
名古屋工業大学, 電気・機械工学専攻

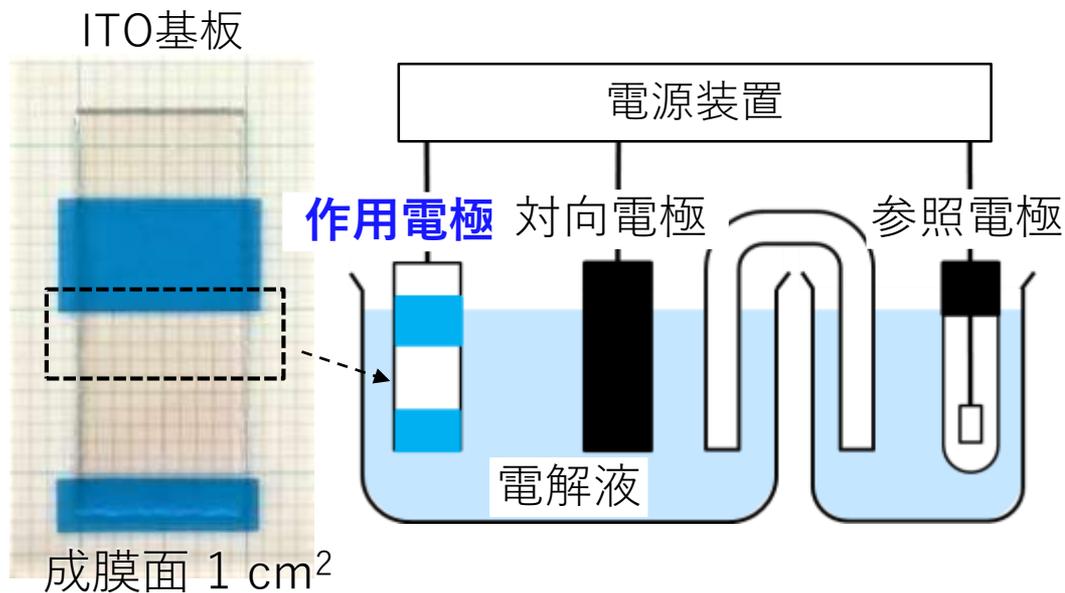
○Miki Koyama (M2), Masaya Ichimura
Nagoya Institute of Tech., Dept. of Electrical & Mechanical Engineering

研究背景

太陽電池の課題：製造コスト … 真空・超高温などの複雑な製造プロセス

我々の取組み：簡易な設備で製造可能な電気化学堆積法での作製・評価

電気化学堆積 (Electrochemical deposition: ECD) 法



電解液中で電流を流し、
電気化学的反応により
作用電極上に薄膜状の
材料を堆積

NiO, ZnOおよび両材料のヘテロ接合

NiO 酸化ニッケル

- $E_g \approx 3.7$ eVの透明材料
- 透明材料では数少ないp型材料
- ECD法による作製例が報告されている

ZnO 酸化亜鉛

- $E_g \approx 3.3$ eVの透明n型材料
- ECD法による作製、薄膜太陽電池への応用例が多くある

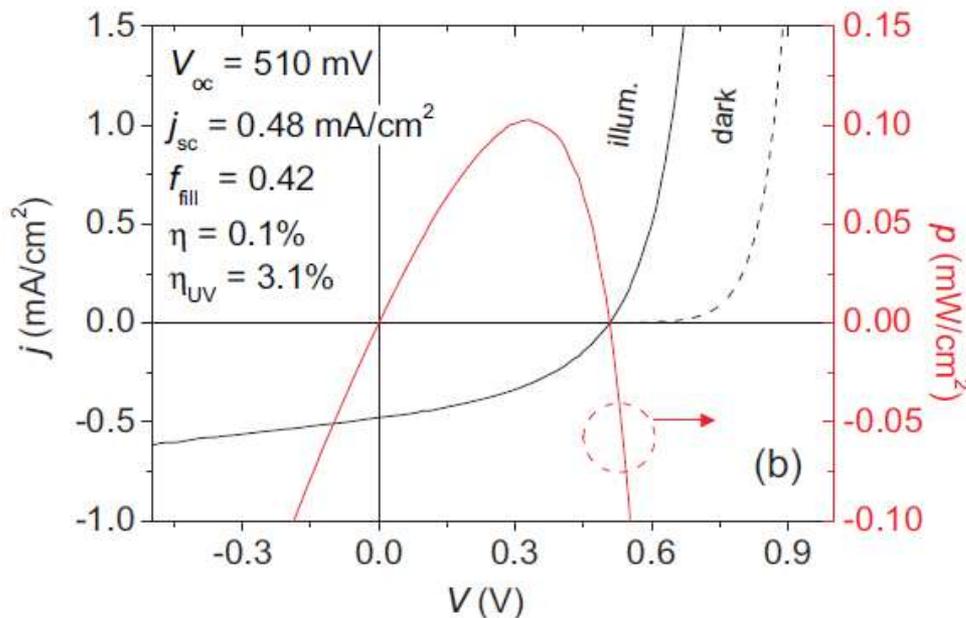
両材料のヘテロ接合の報告

- 太陽電池、光センサ等の報告 … 光学的透明性、光起電力
- PLD法、Sol-gel法など … **ECDによる作製・発電例はない**

NiO/ZnO太陽電池の報告例

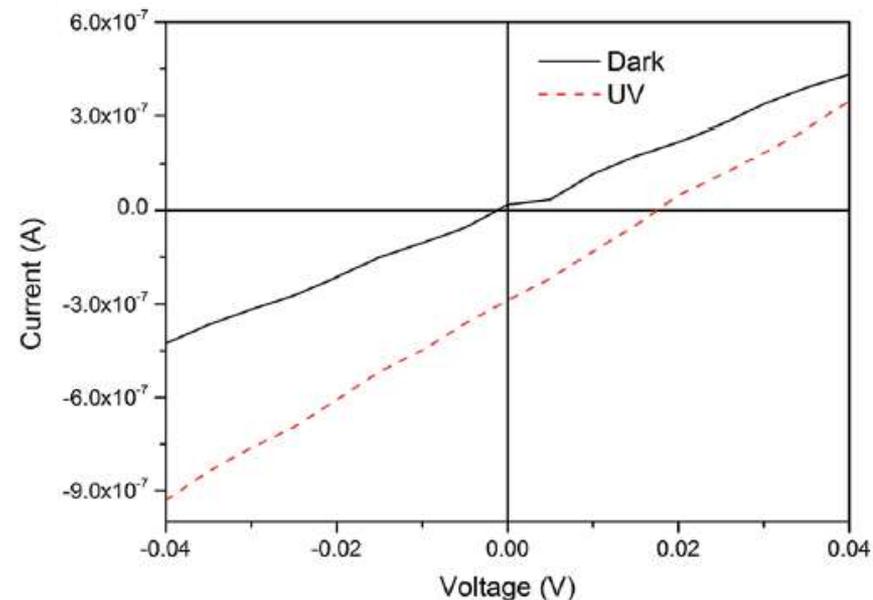
例 1 (文献[1]より)

- NiO : DCマグネトロンスパッタ法
- ZnO : PLD法



例 2 (文献[2]より)

- NiO : Sol-gel法
- ZnO : 水熱合成法



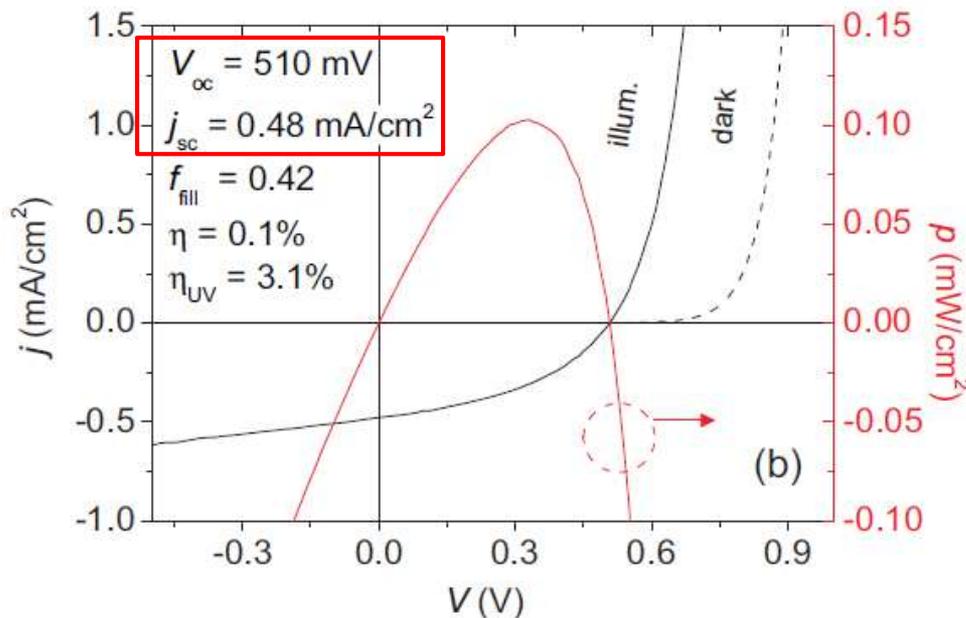
[1] R. Karsthorf, P. Rucke, H. von Wenckstern, and M. Grundmann, *Phys. Status Solidi A* 213, No. 1, 30–37 (2016)

[2] Yanwei Shen, et.al, *The Royal Society of Chemistry Adv.*, 2015, 5, 5976–5981

NiO/ZnO太陽電池の報告例

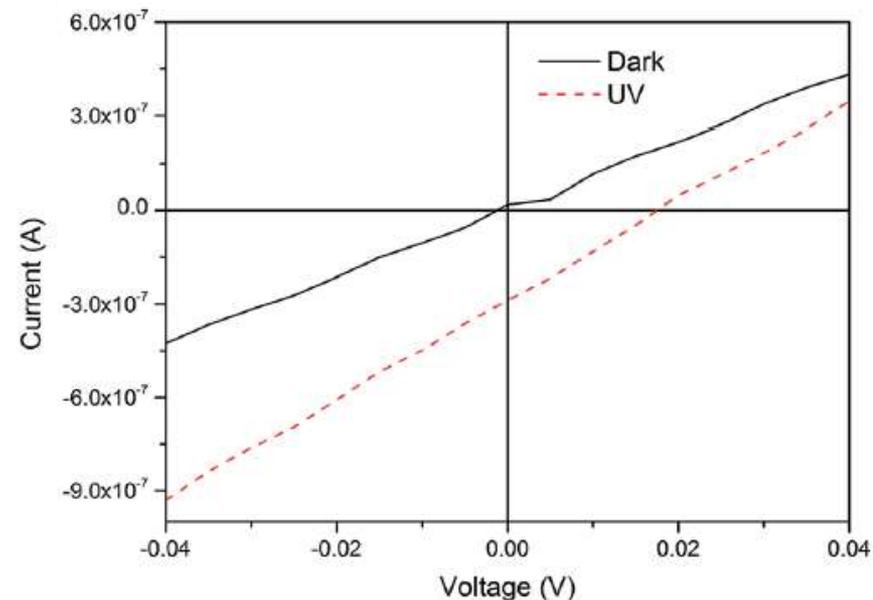
例 1 (文献[1]より)

- NiO : DCマグネトロンスパッタ法
- ZnO : PLD法



例 2 (文献[2]より)

- NiO : Sol-gel法
- ZnO : 水熱合成法



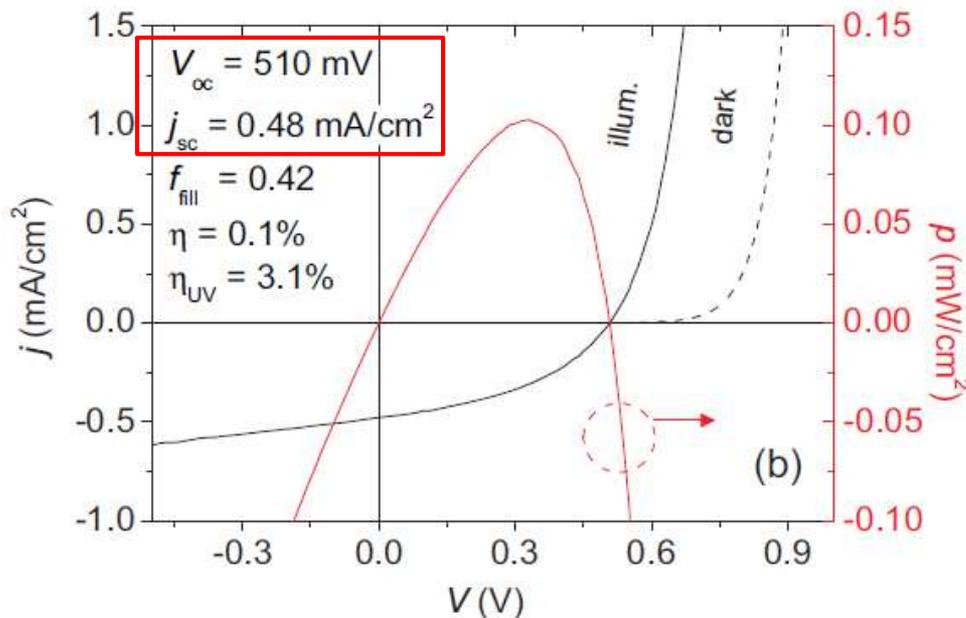
[1] R. Karsthof, P. Rucke, H. von Wenckstern, and M. Grundmann, *Phys. Status Solidi A* 213, No. 1, 30–37 (2016)

[2] Yanwei Shen, et.al, *The Royal Society of Chemistry Adv.*, 2015, 5, 5976–5981

NiO/ZnO太陽電池の報告例

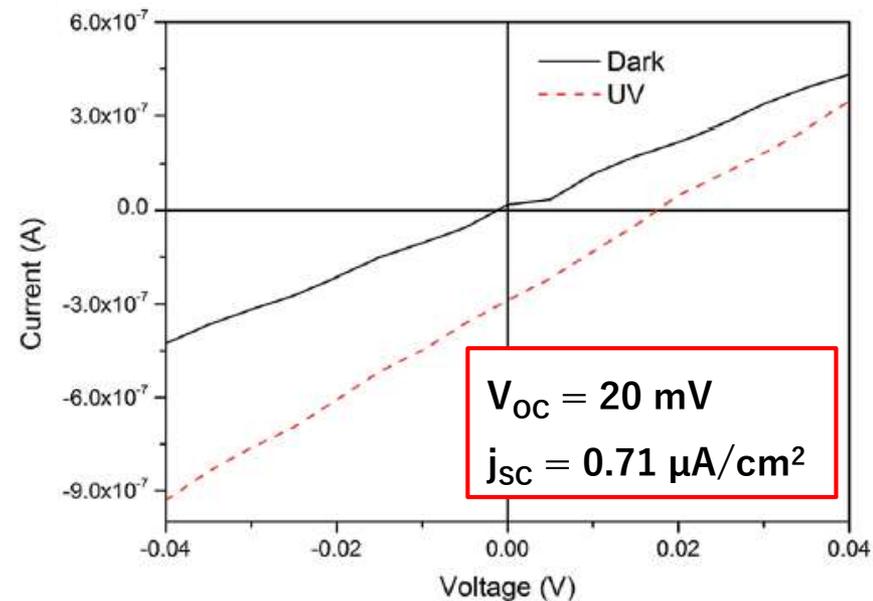
例 1 (文献[1]より)

- NiO : DCマグネトロンスパッタ法
- ZnO : PLD法



例 2 (文献[2]より)

- NiO : Sol-gel法
- ZnO : 水熱合成法

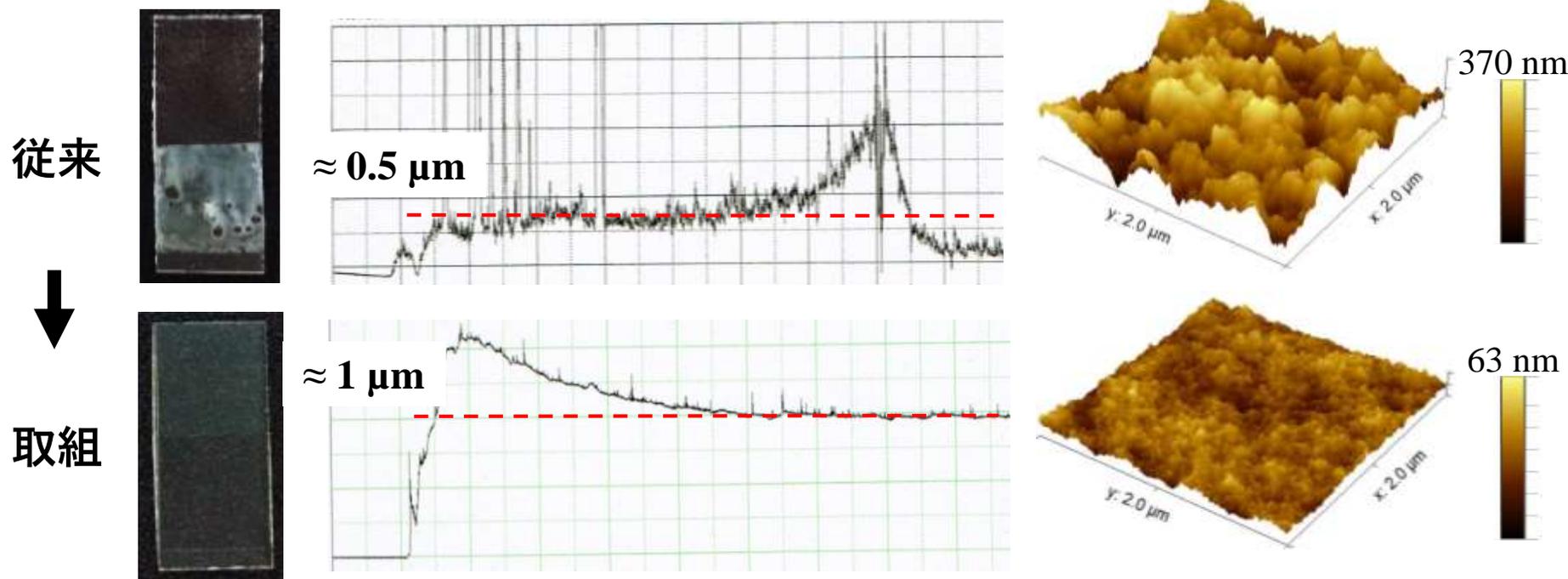


[1] R. Karsthof, P. Rucke, H. von Wenckstern, and M. Grundmann, *Phys. Status Solidi A* 213, No. 1, 30–37 (2016)

[2] Yanwei Shen, et.al, *The Royal Society of Chemistry Adv.*, 2015, 5, 5976–5981

現在までの我々の取組み [3]

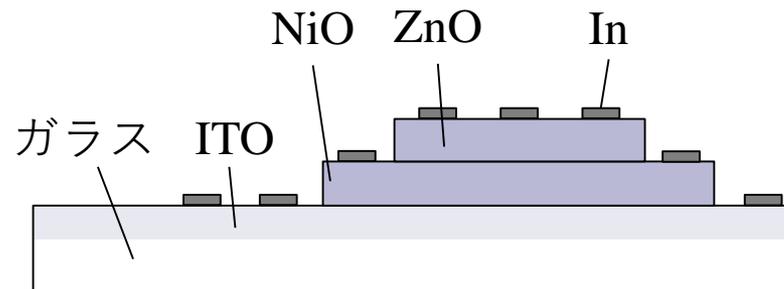
現在までの取組：透明薄膜太陽電池への応用に向けたNiO成膜条件の最適化
 成膜電流に **水を電解する程の大電流** を用いて **透明性 / 厚さ / 平坦さ** が向上



今回は、NiO上にZnO薄膜を成膜し、ヘテロ接合の作製・評価を試みる

成膜の工程と条件

- ECD法
ITO上にNi(OH)₂前駆体を成膜
- アニール
Ni(OH)₂をNiOへ焼成
- ECD法
NiO上にZnOを成膜
- 真空蒸着
In電極を堆積



成膜の工程と条件

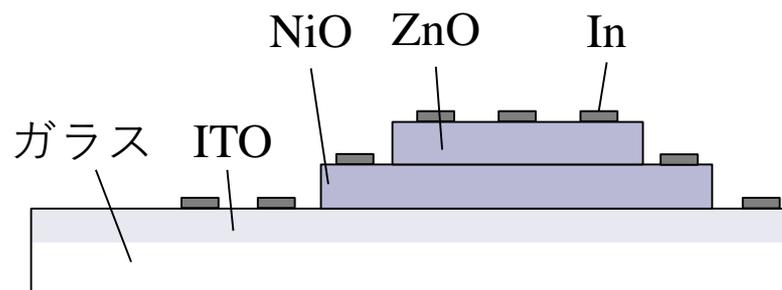
○ ECD法
ITO上にNi(OH)₂前駆体を成膜

○ アニール
Ni(OH)₂をNiOへ焼成

○ ECD法
NiO上にZnOを成膜

○ 真空蒸着
In電極を堆積

薬品	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
濃度	0.03 mol/L
温度	室温
電流	-8.0 mA/cm²
時間	45 秒



成膜の工程と条件

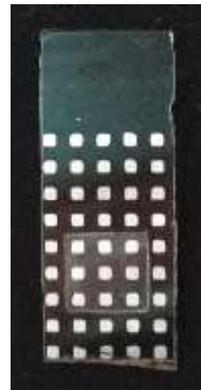
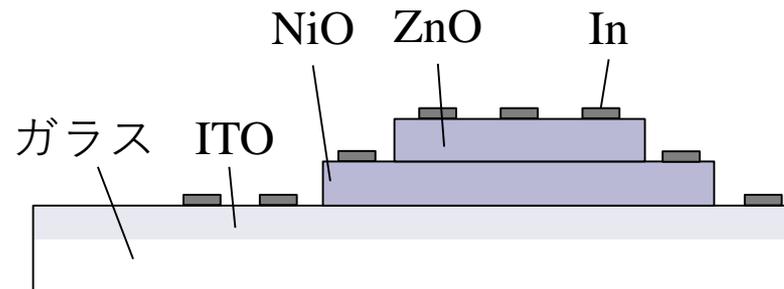
○ ECD法
ITO上にNi(OH)₂前駆体を成膜

雰囲気	空気
温度	400 ° C
時間	1 時間

○ アニール
Ni(OH)₂をNiOへ焼成

○ ECD法
NiO上にZnOを成膜

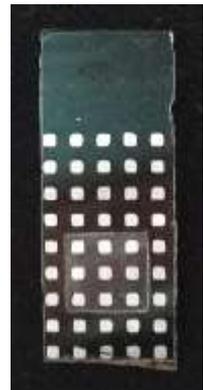
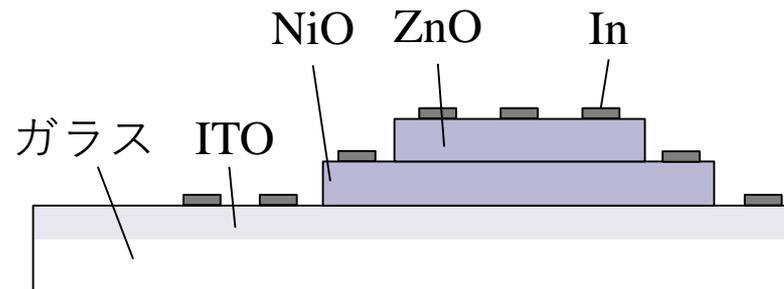
○ 真空蒸着
In電極を堆積



成膜の工程と条件

- ECD法
ITO上にNi(OH)₂前駆体を成膜
- アニール
Ni(OH)₂をNiOへ焼成
- ECD法
NiO上にZnOを成膜
- 真空蒸着
In電極を堆積

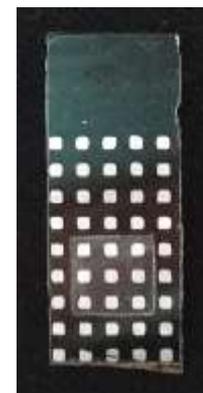
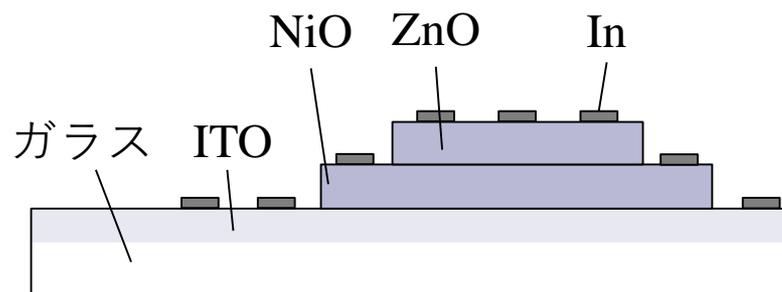
薬品	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O			
濃度	0.1 mol/L			
温度	60 ° C			
電流	-1.5 mA/cm ²			
時間	2分	5分	10分	20分



成膜の工程と条件

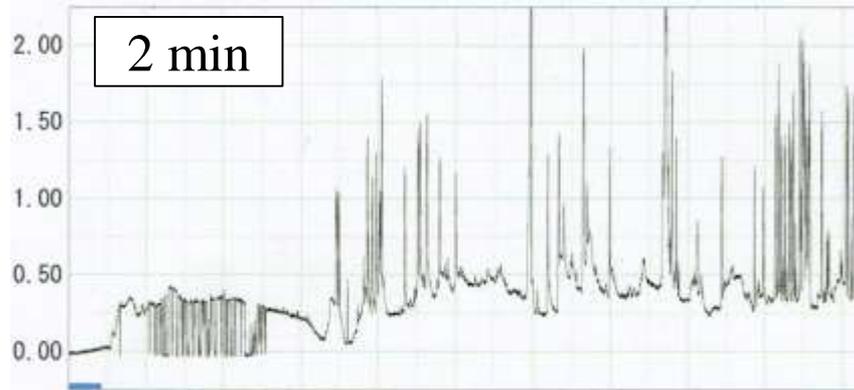
- ECD法
ITO上にNi(OH)₂前駆体を成膜
- アニール
Ni(OH)₂をNiOへ焼成
- ECD法
NiO上にZnOを成膜
- 真空蒸着
In電極を堆積

薬品	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O			
濃度	0.1 mol/L			
温度	60 ° C			
電流	-1.5 mA/cm ²			
時間	2分	5分	10分	20分

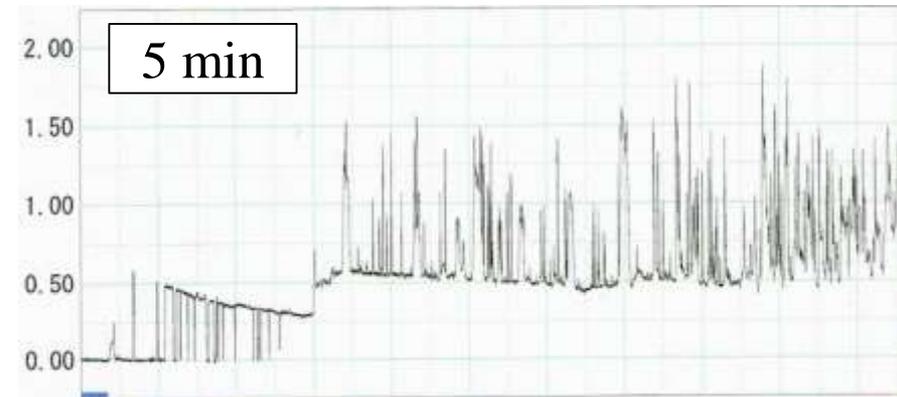


表面粗さと膜厚

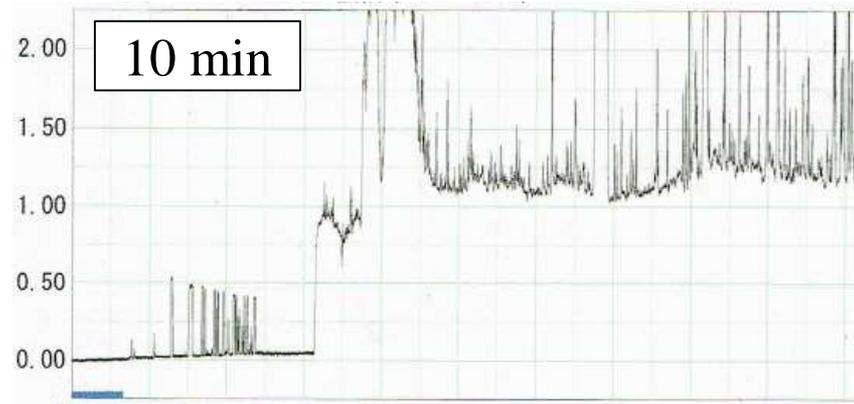
[μm] 縦倍率 \times 20,000



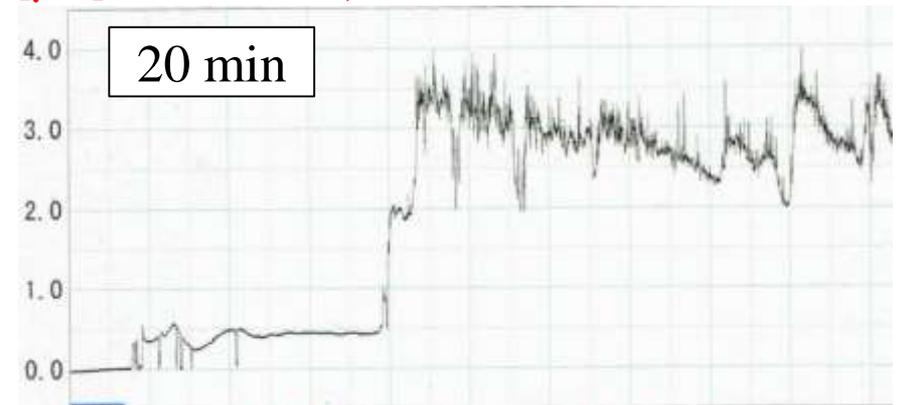
[μm] 縦倍率 \times 20,000



[μm] 縦倍率 \times 20,000

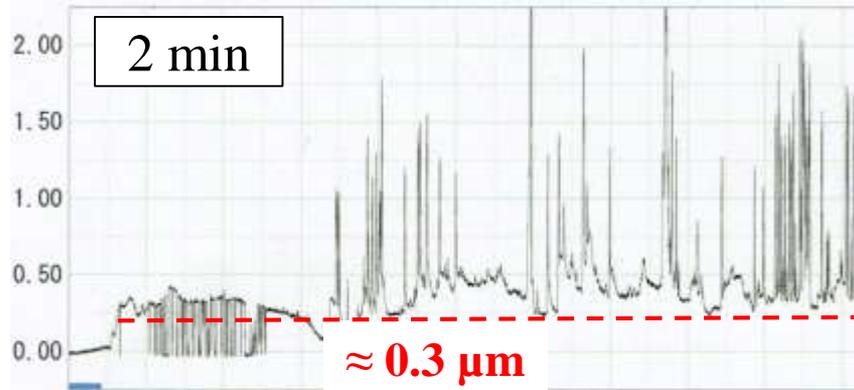


[μm] 縦倍率 \times 10,000

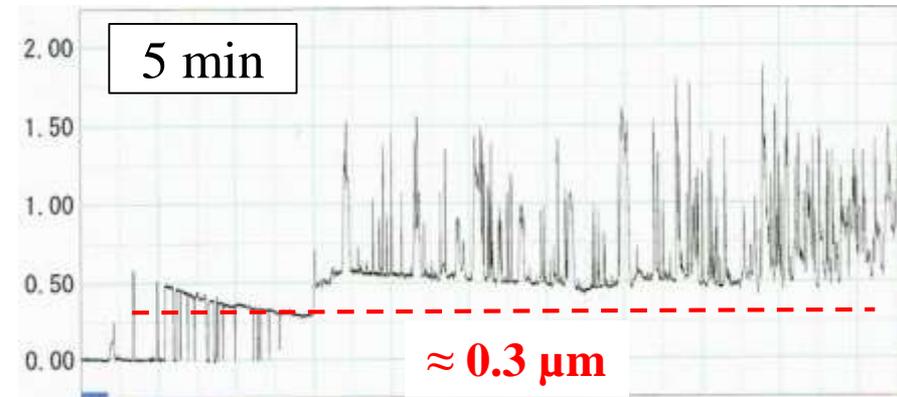


表面粗さと膜厚

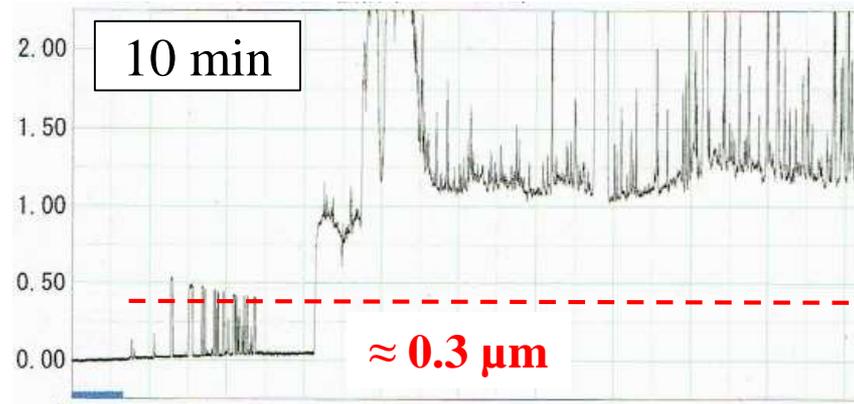
[μm] 縦倍率 \times 20,000



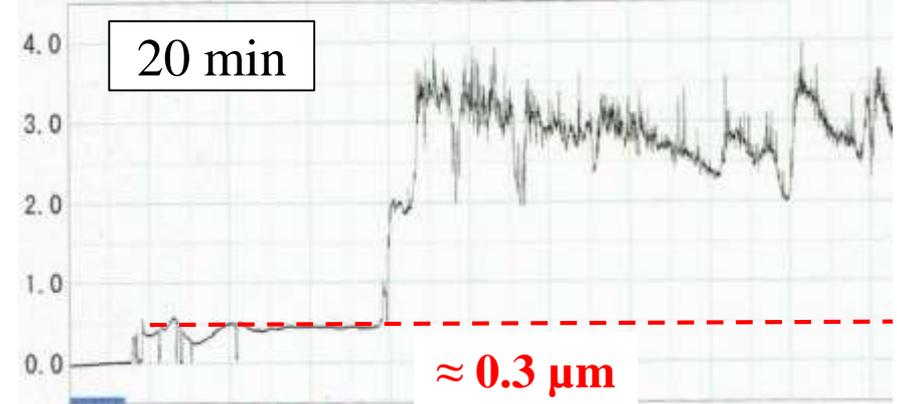
[μm] 縦倍率 \times 20,000



[μm] 縦倍率 \times 20,000

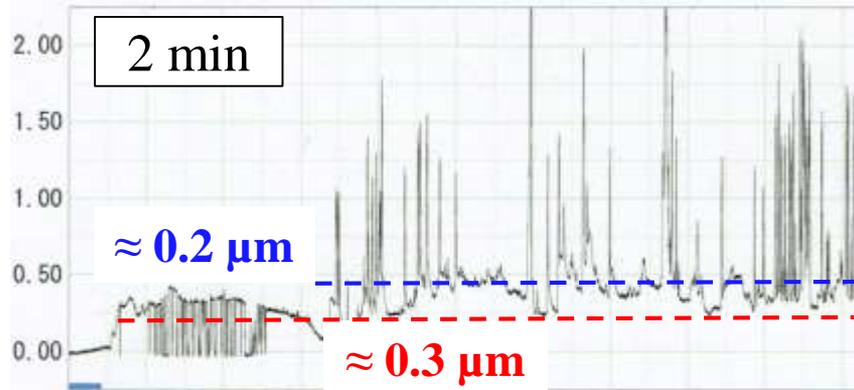


[μm] 縦倍率 \times 10,000

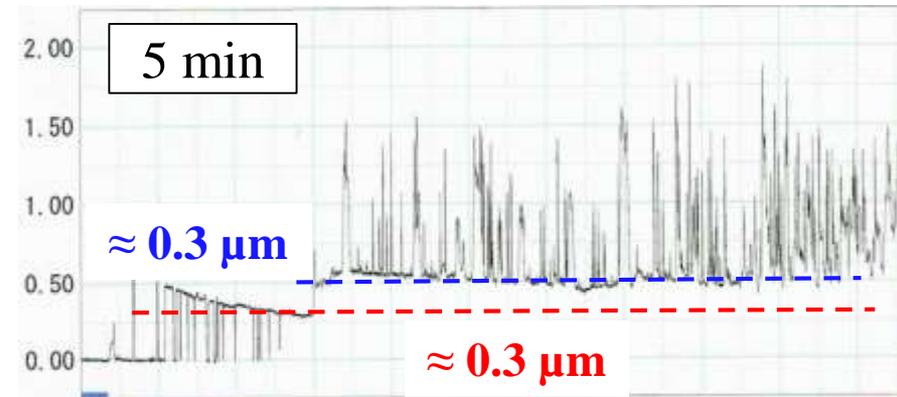


表面粗さと膜厚

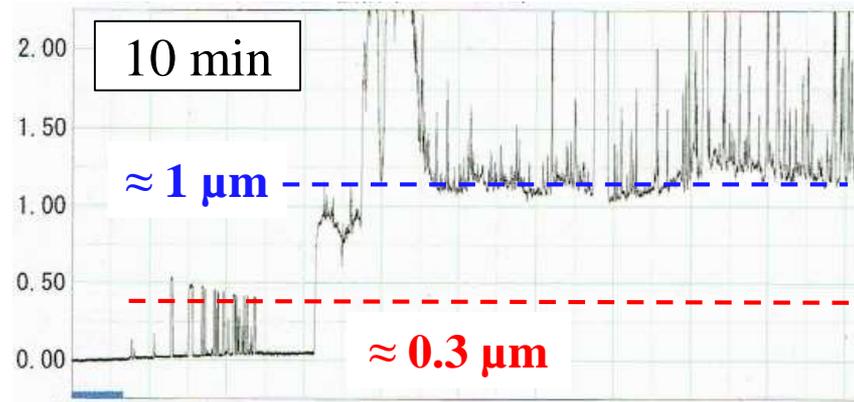
[μm] 縦倍率 \times 20,000



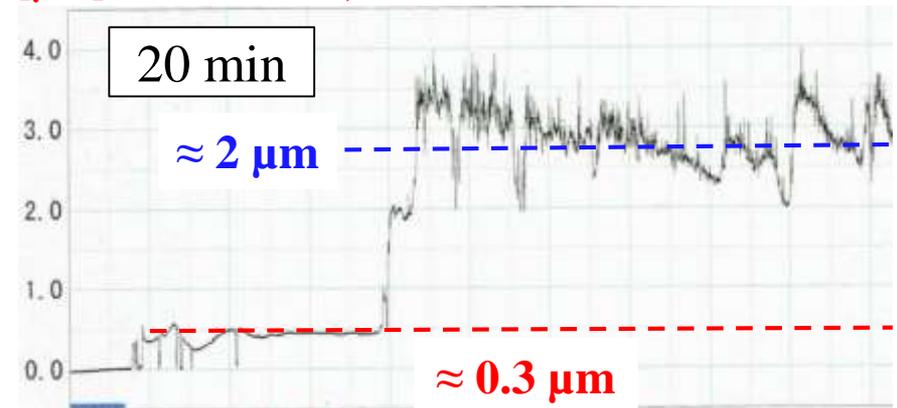
[μm] 縦倍率 \times 20,000



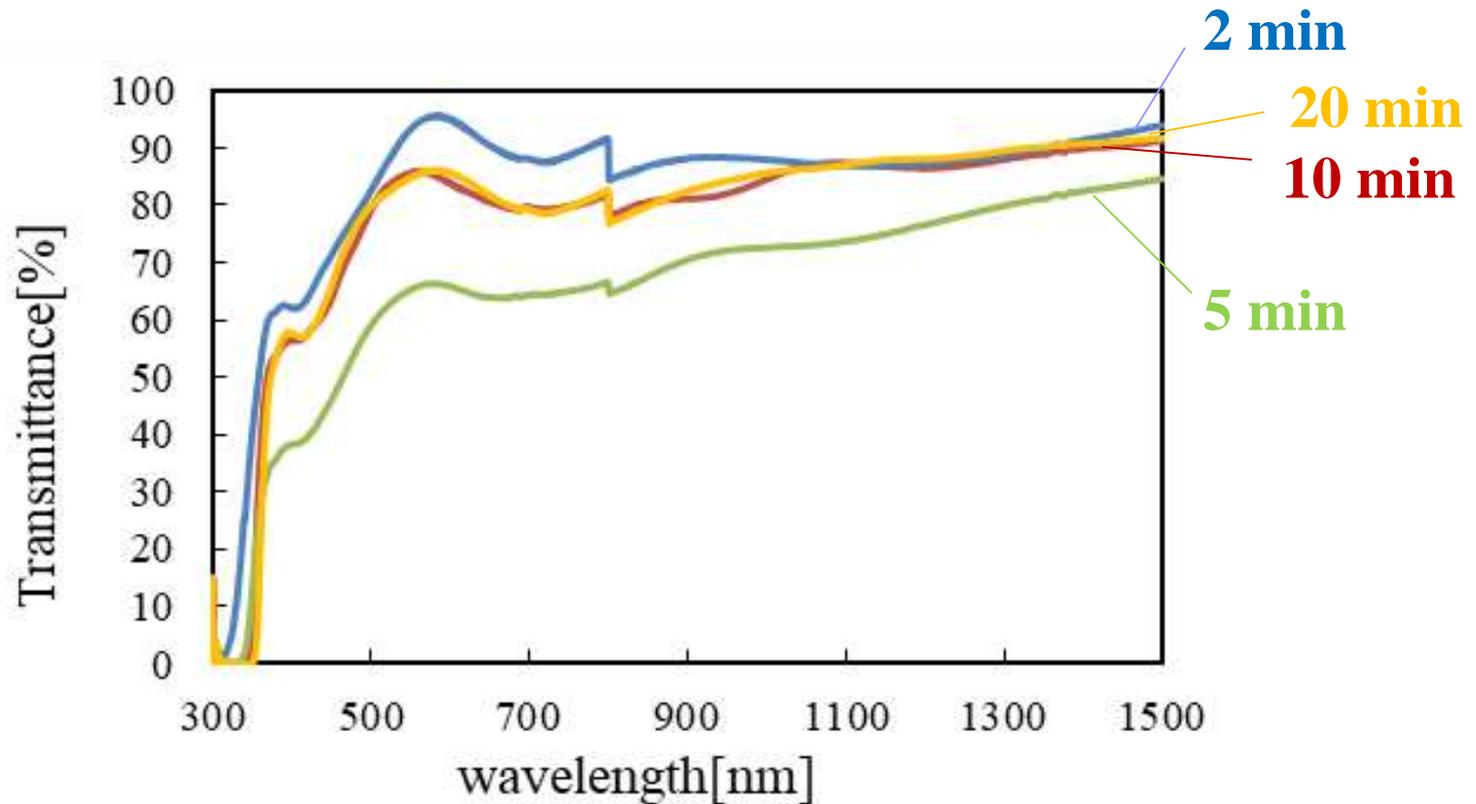
[μm] 縦倍率 \times 20,000



[μm] 縦倍率 \times 10,000

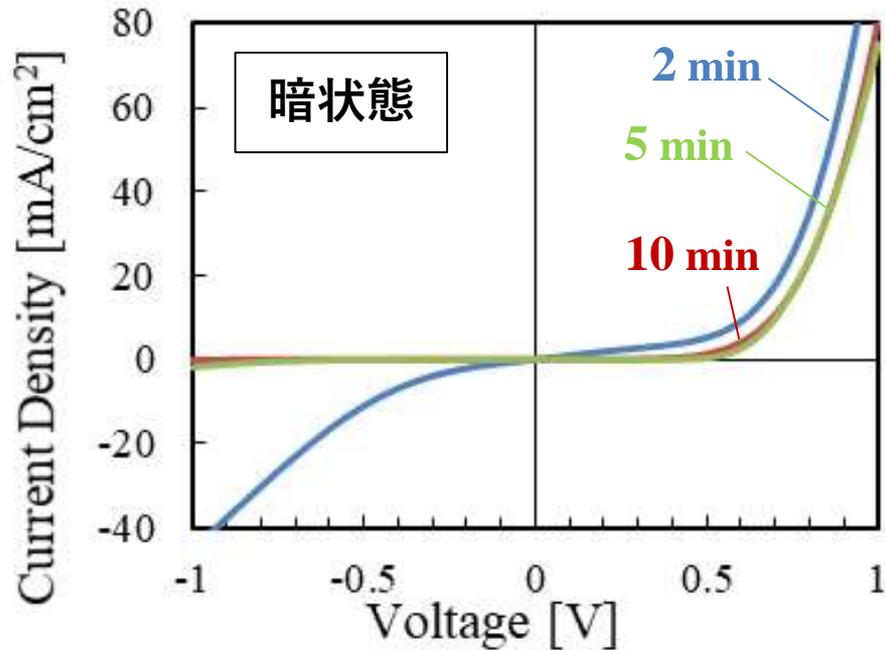


光透過率



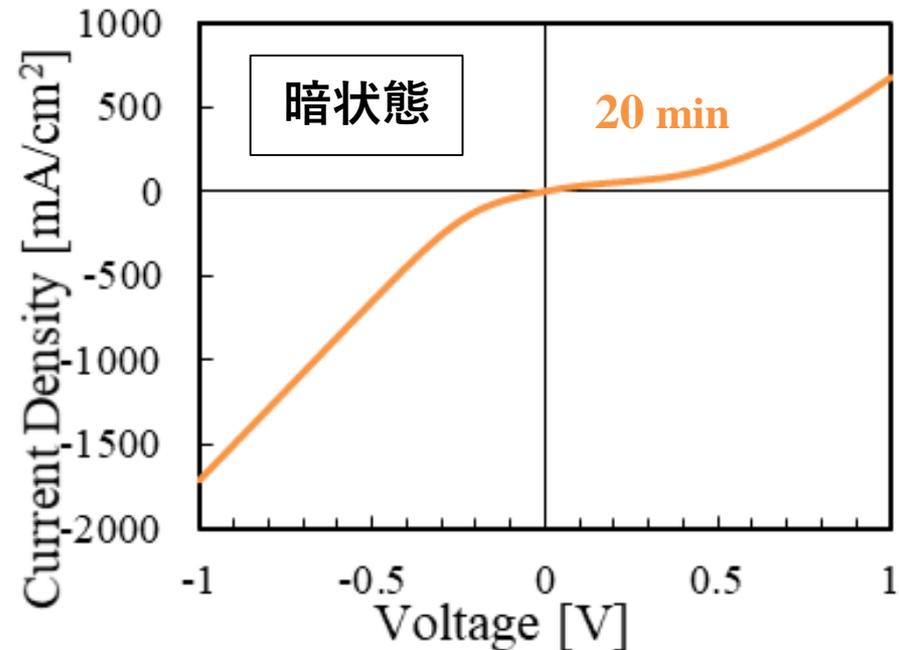
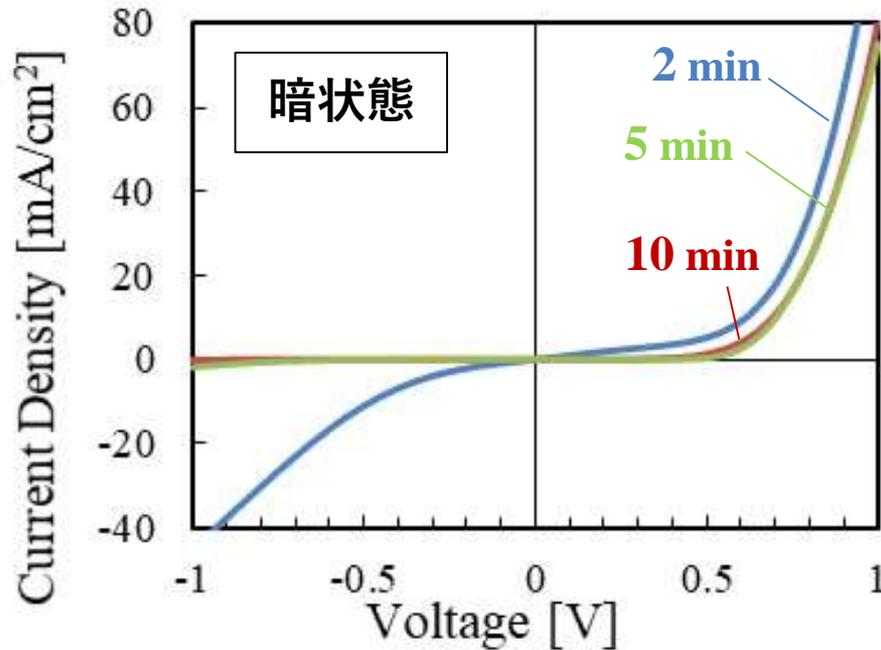
- 可視領域では 60 %以上の透過率
- 透過率は成膜時間に依存しない；20分でも80 %以上の透過率

電流・電圧特性



- 成膜時間10分までは整流特性は時間と共に向上

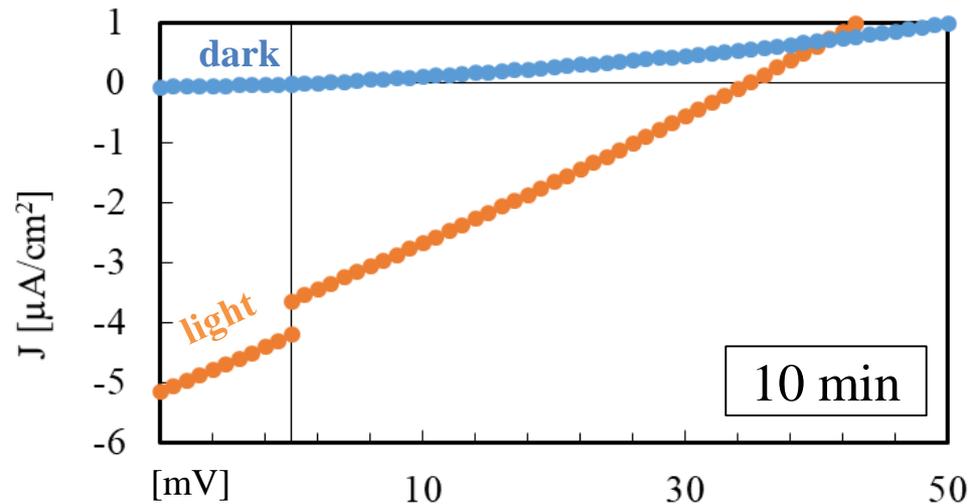
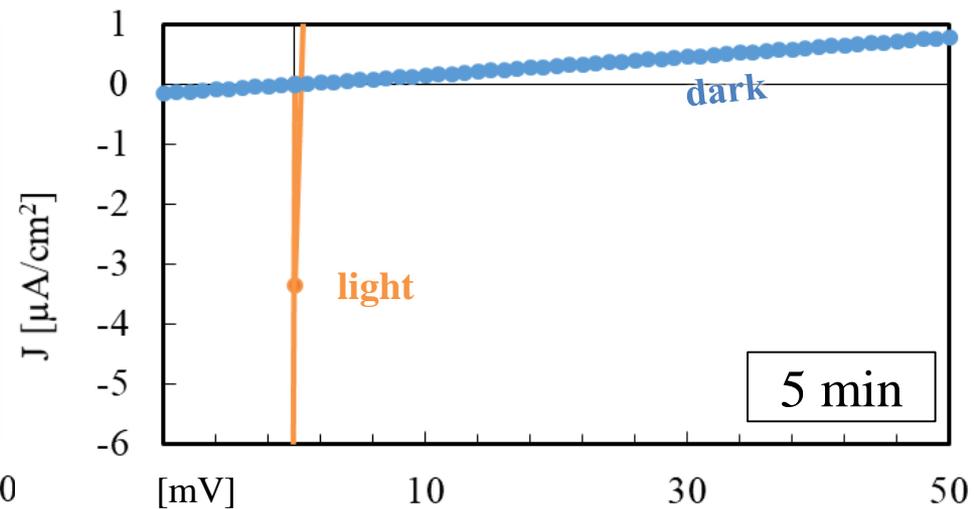
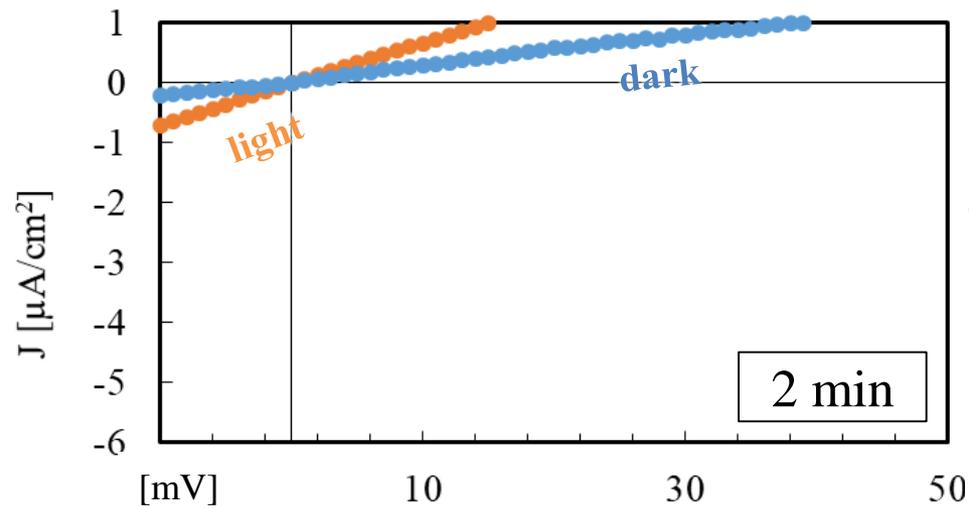
電流・電圧特性



- 成膜時間10分までは整流特性は時間と共に向上
- 20分成膜した試料は整流特性が低下

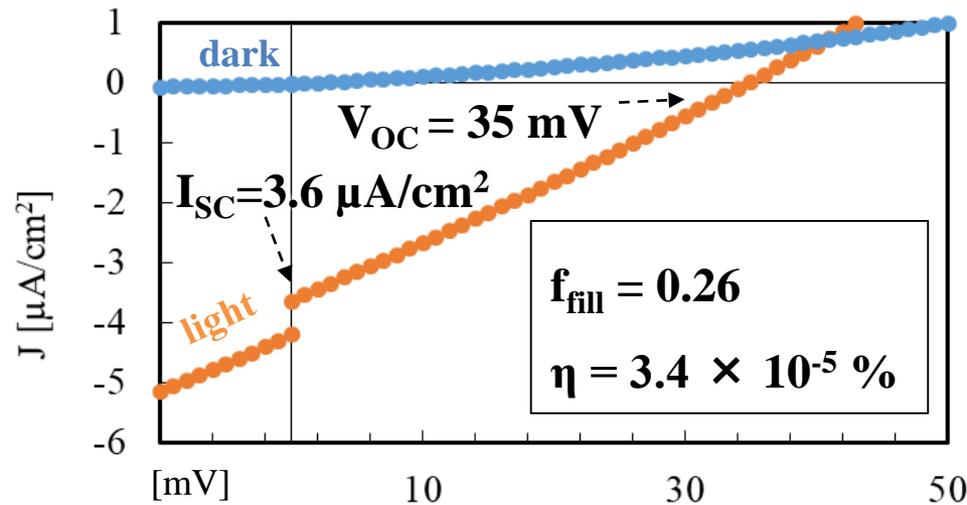
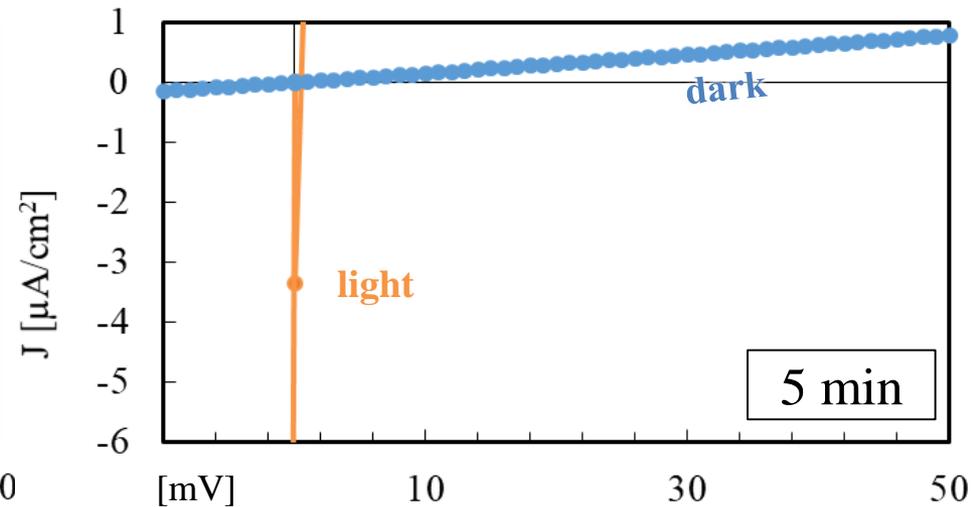
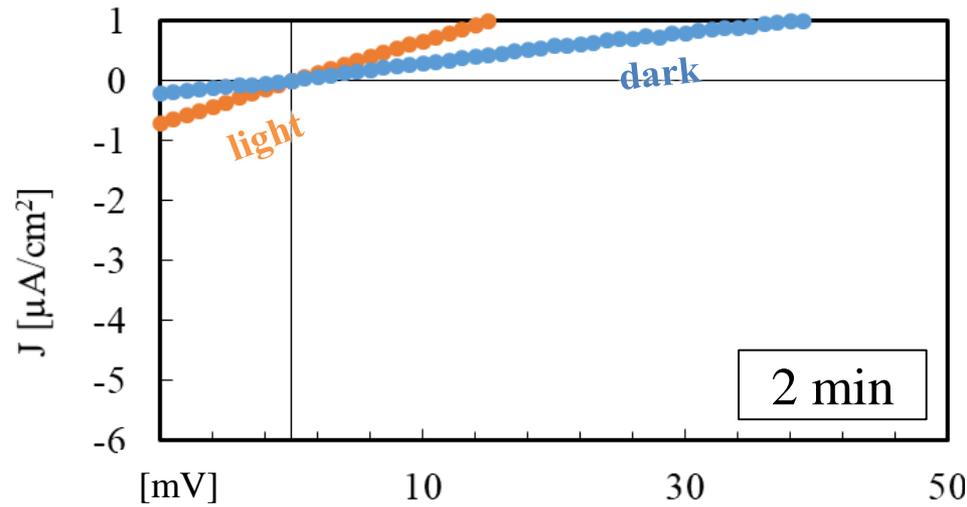
光起電力

光照射時 ... Solar simulator - 100 mW/cm²



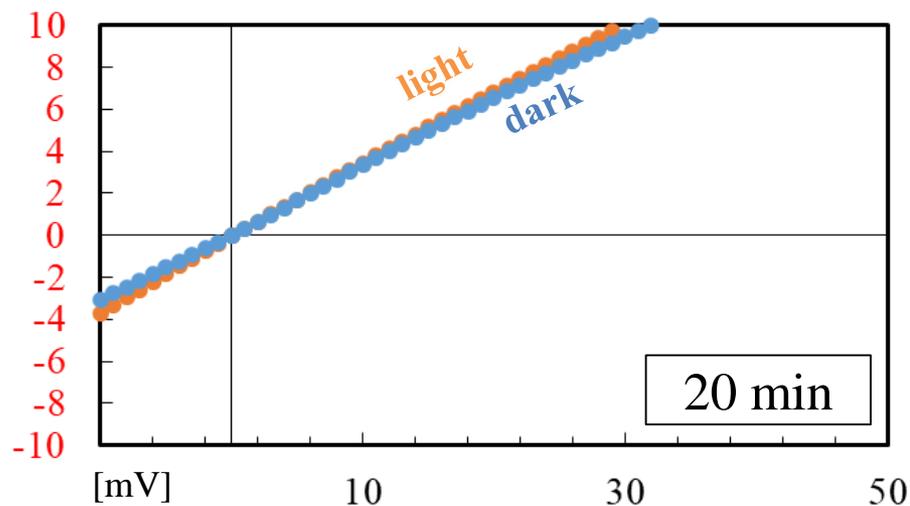
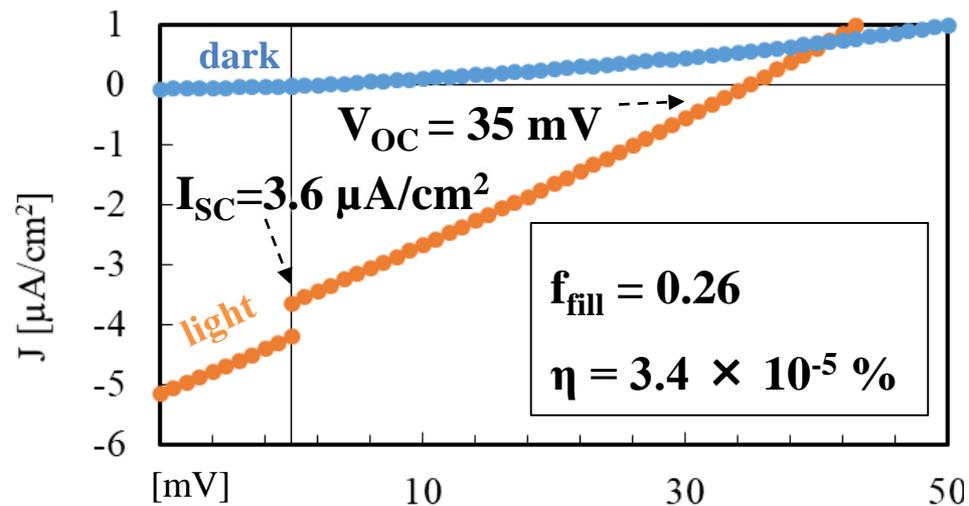
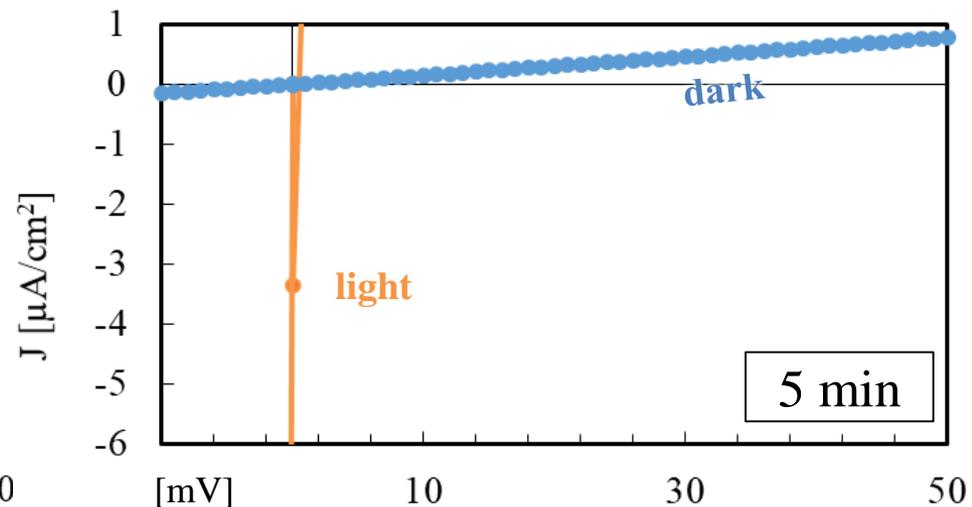
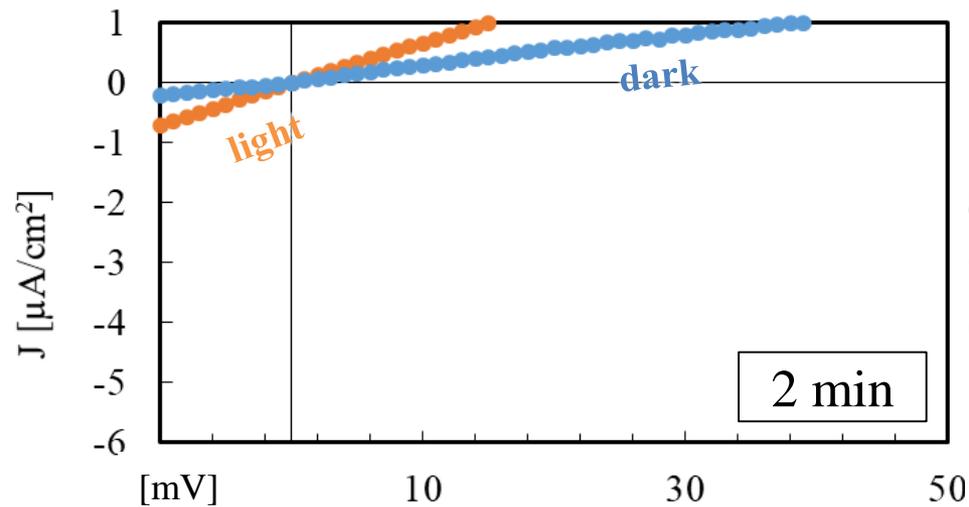
光起電力

光照射時 ... Solar simulator - 100 mW/cm²



光起電力

光照射時 ... Solar simulator - 100 mW/cm²



考察

結果 1 : 成膜時間10分までは時間と共に整流特性が向上

成膜時間とともに膜の形状が安定した事が関連

結果 2 : 成膜時間10分では発電を確認

ZnOの膜厚増加による光の吸収量の増加が関連

(ZnO : 3.3 eV, NiO : 3.7 eV)

結果 3 : 20分では整流特性が低下

原因は調査中

結論

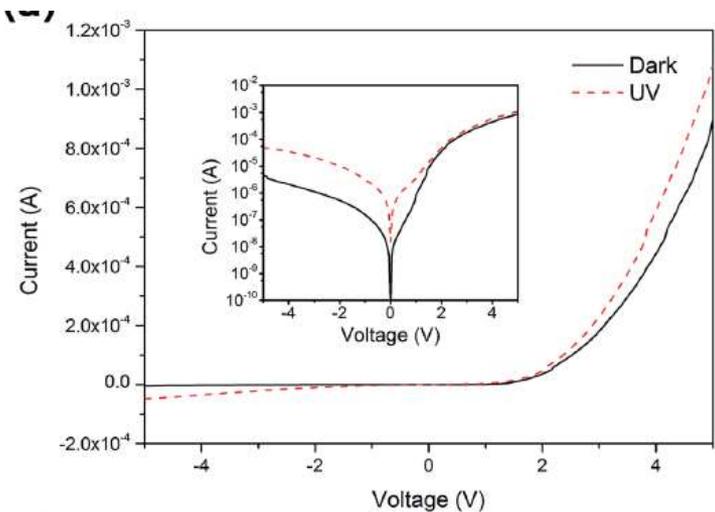
取り組み

- ECD法による NiO/ZnO透明薄膜太陽電池の作製を試み、ZnOの成膜時間との関係进行评估した

結果

- 成膜時間10分までは、時間と共に整流性が向上した
- 10分間成膜した試料は発電が確認された
- 20分間成膜した試料は整流特性が低下

補助スライド



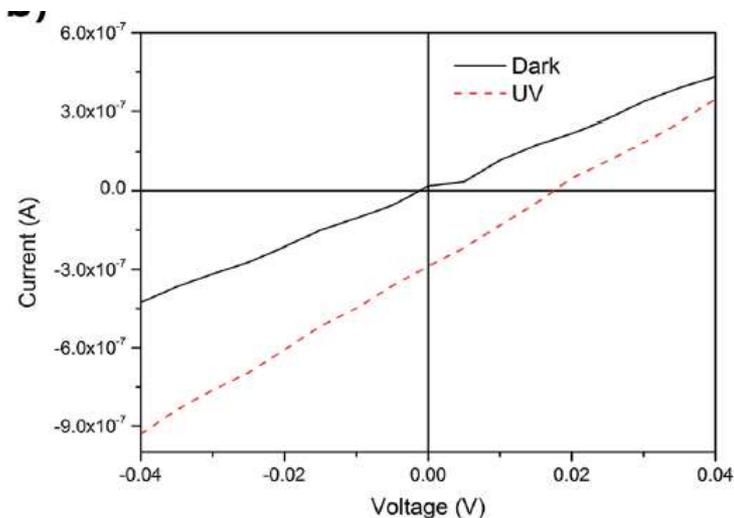
355 nm - UV light,

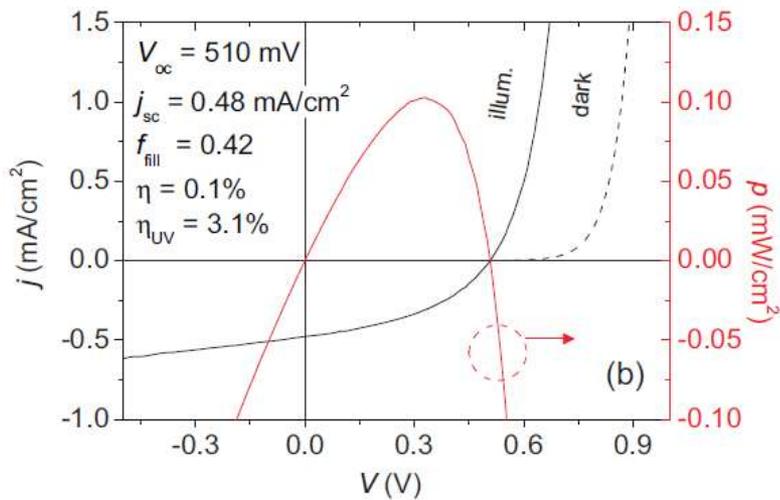
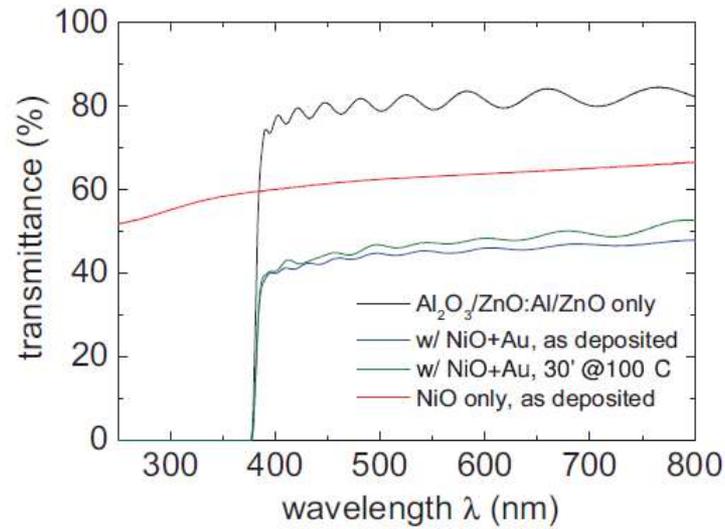
照射強度 3.2 mW/cm²

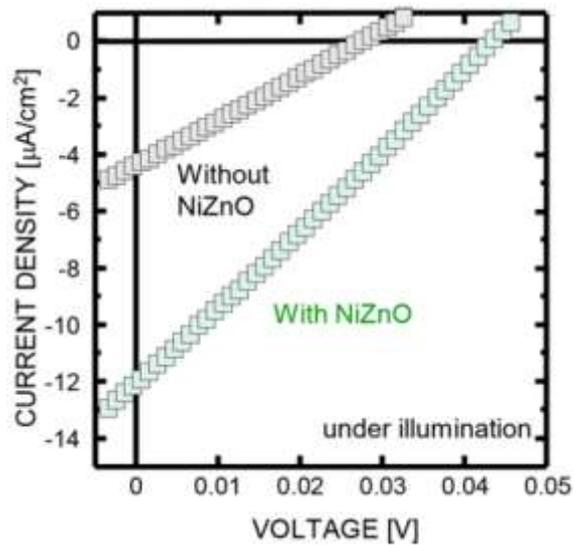
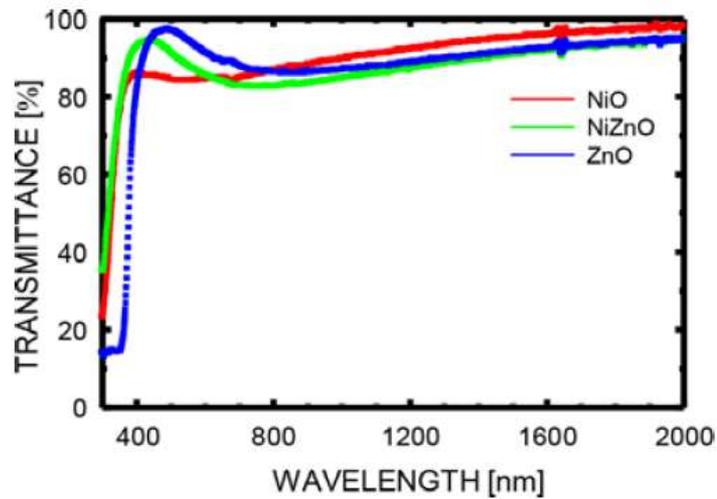
(AM1.5中の紫外光の強度に相当)

380 nm以下の紫外光の積分強度は ≈ 3 mW)

電極面積は0.42 cm²



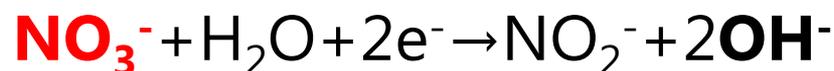




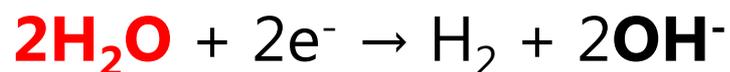
原理



薬品中 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の硝酸イオンを利用



溶液中の水を利用

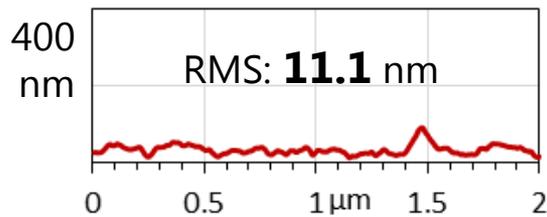
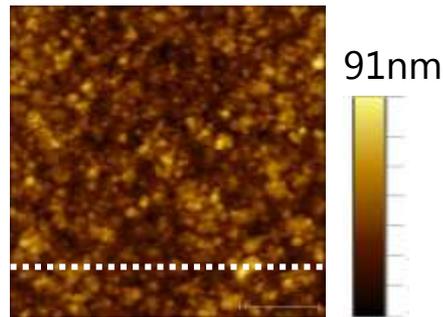
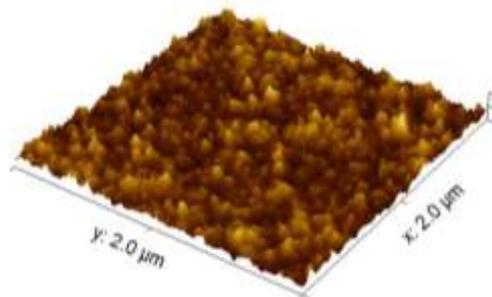


反応は成膜電流（電位）に依存
→ 成膜電流によって反応を選択

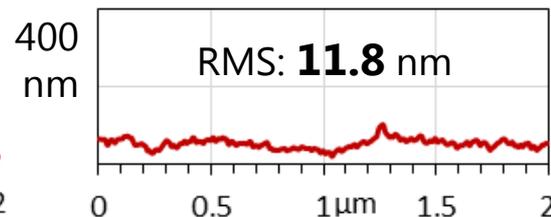
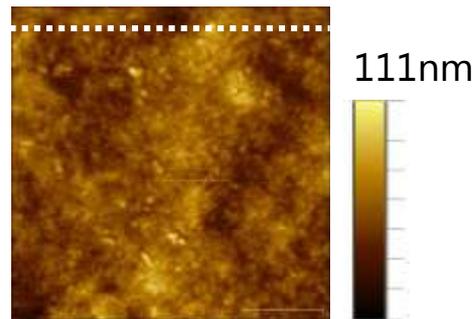
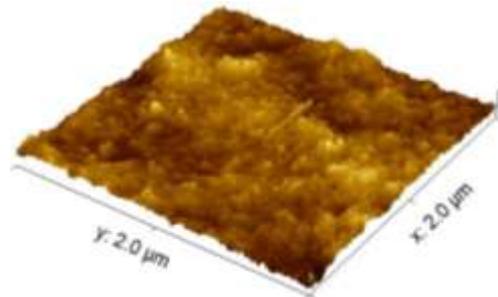
表面状態の解析

-8.0 mA/cm² (as-deposited)

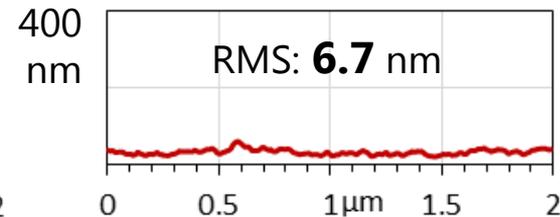
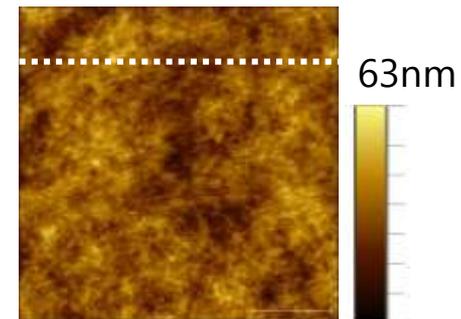
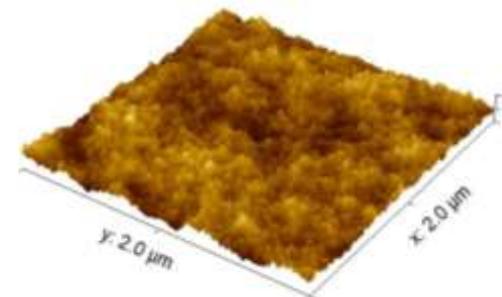
50 nm



500 nm



750 nm



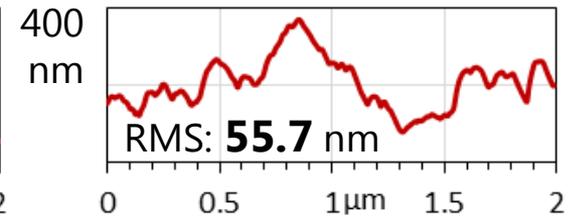
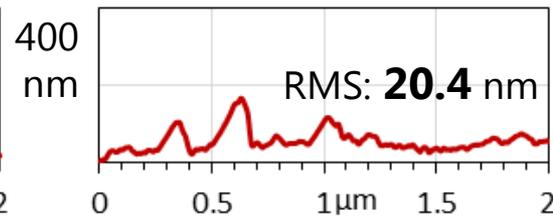
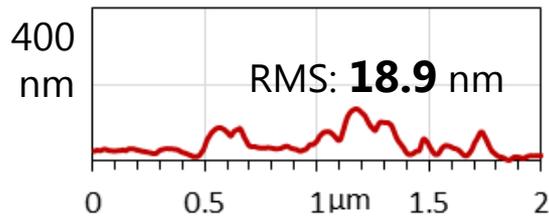
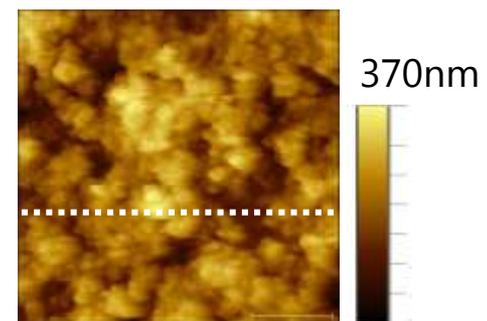
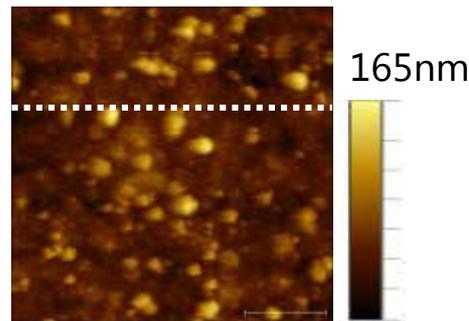
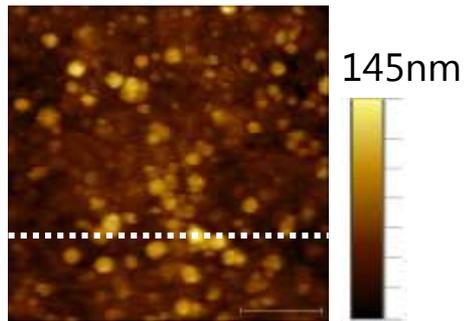
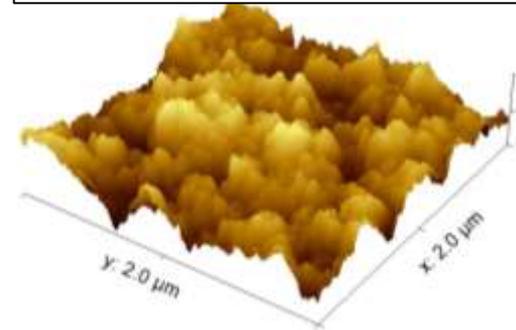
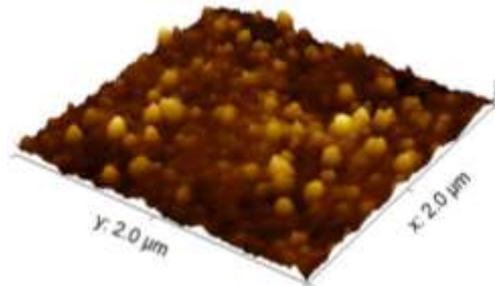
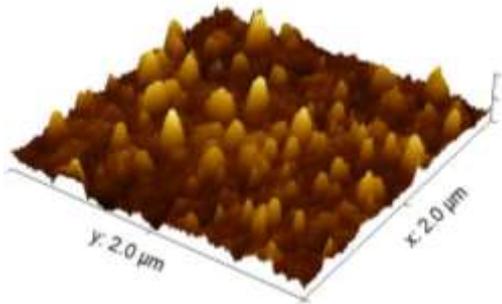
表面状態の解析

-1.5 mA/cm² (as-deposited)

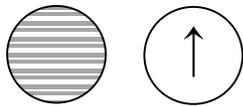
75 nm

100 nm

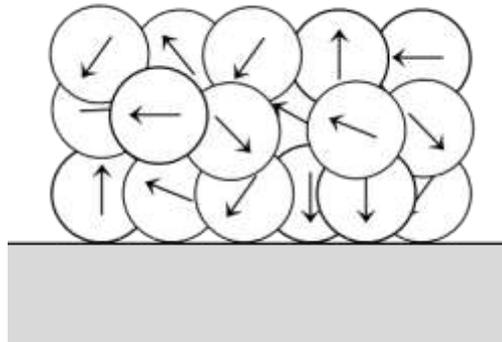
110 nm



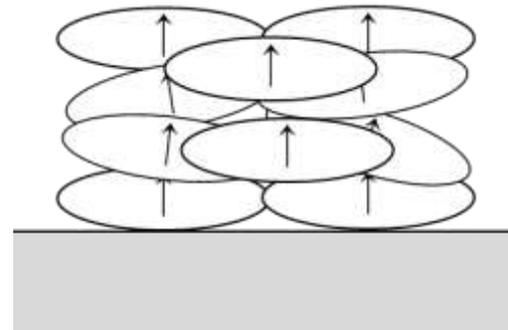
Preferred Orientation



No orientation

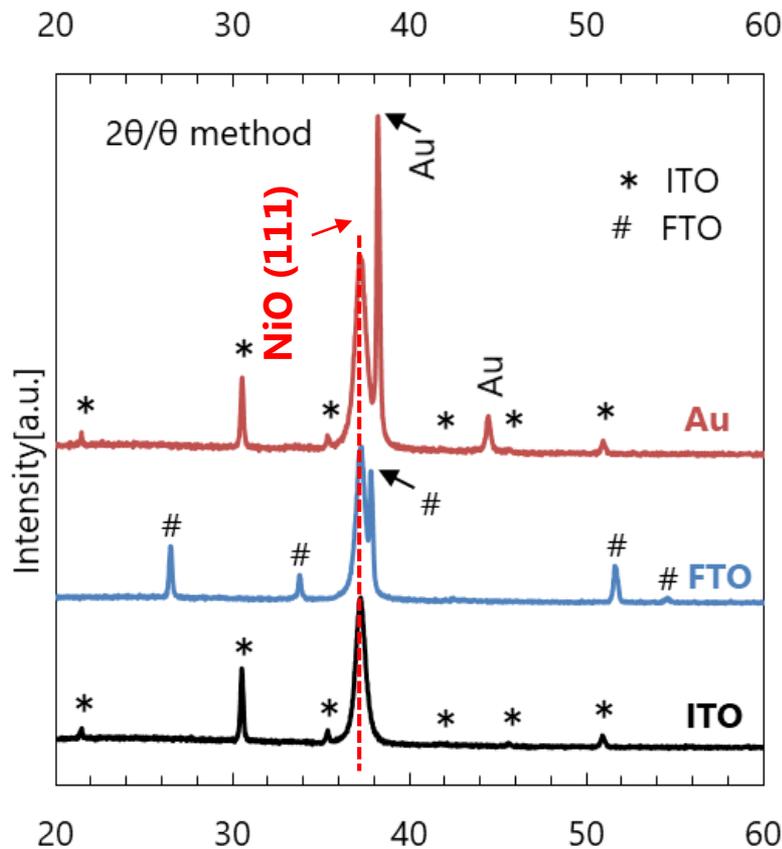


Preferred orientation

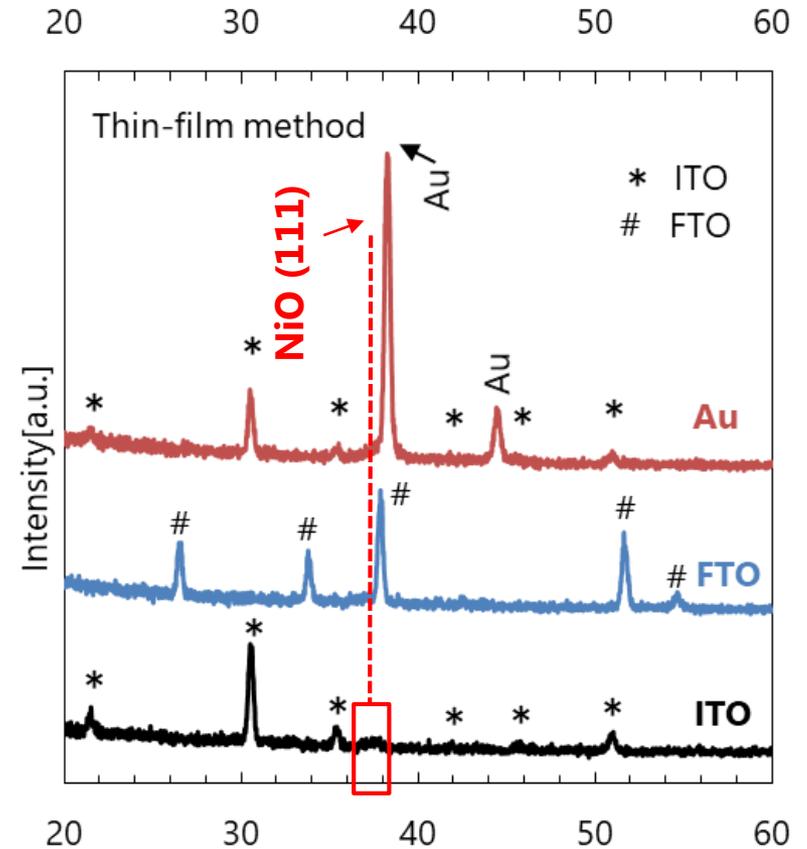


結晶構造の解析

-8.0 mA/cm² (annealed)



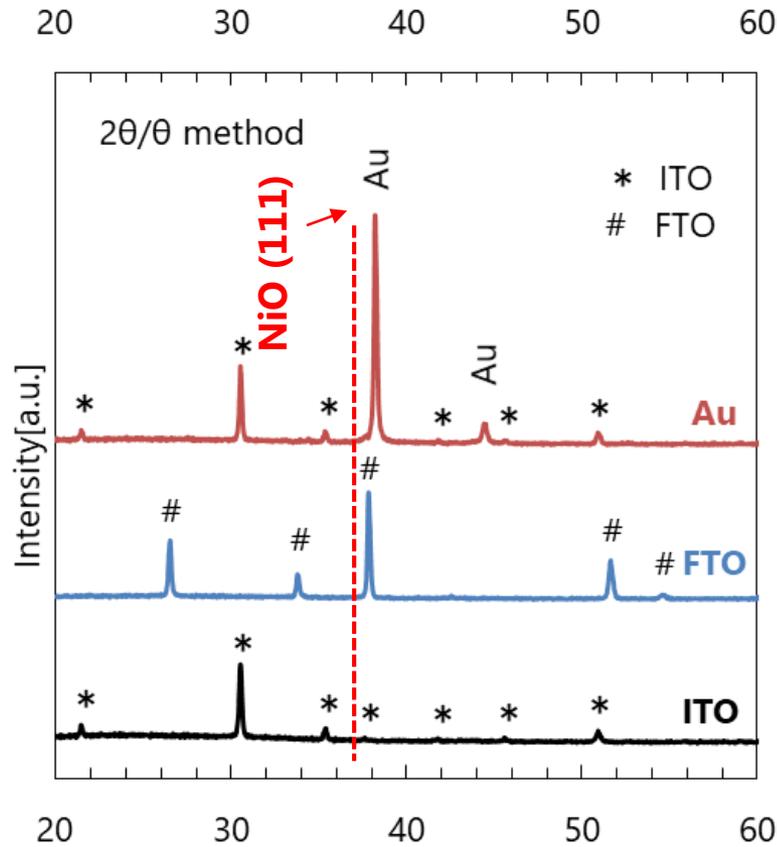
選択配向が見られる



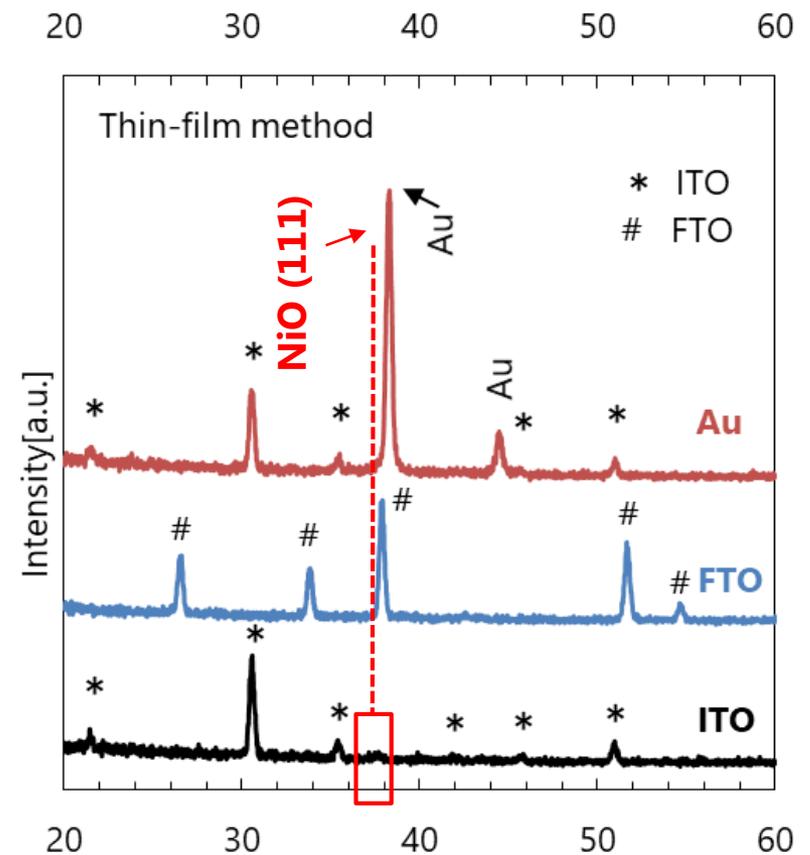
どの基板にも依存せず

結晶構造の解析

-1.5 mA/cm² (annealed)

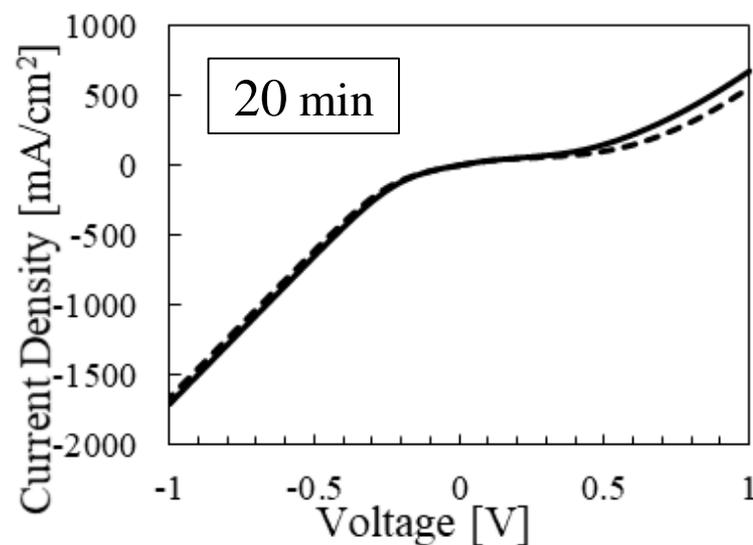
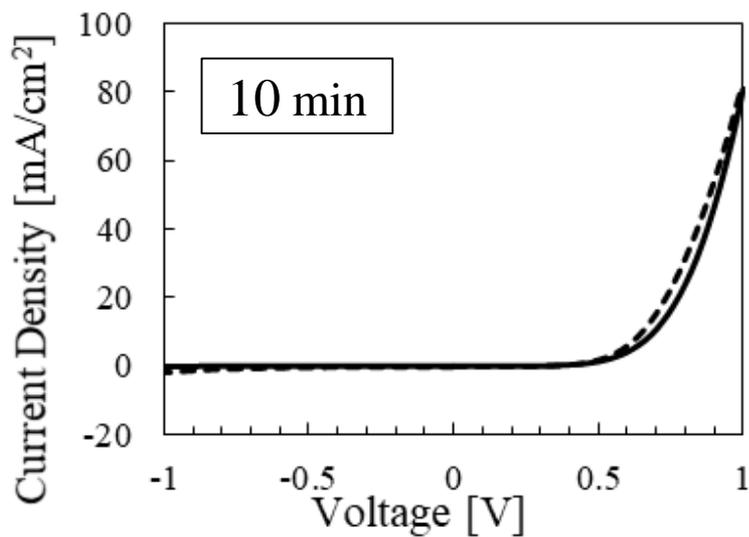
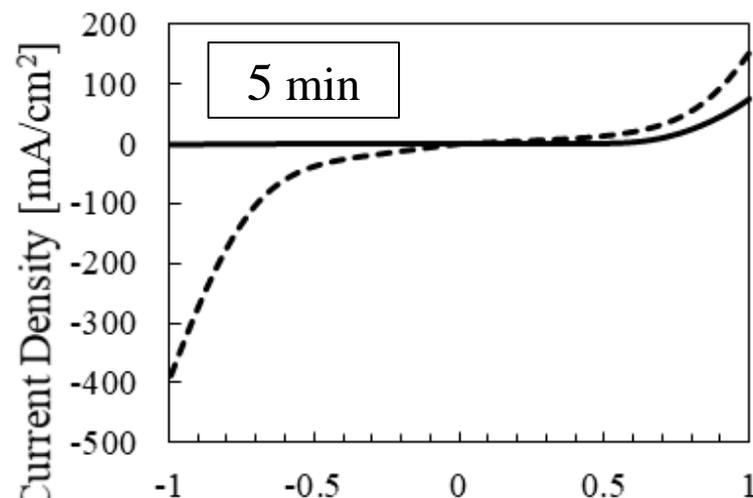
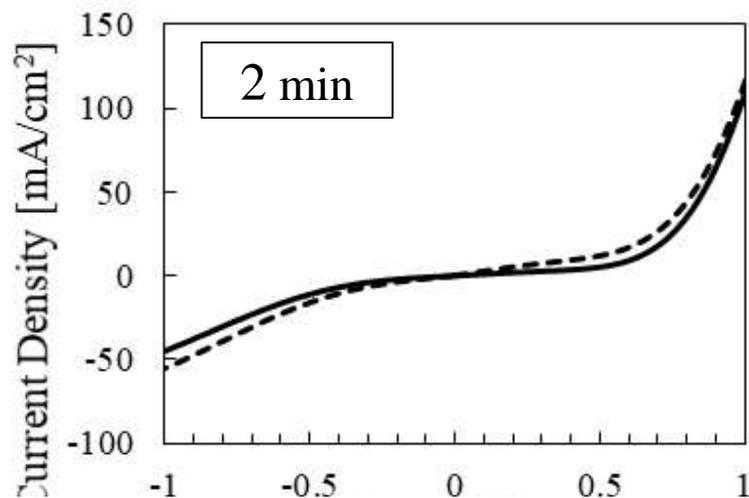


無配向



基板にも依存せず

成膜時間



Objective

Annealing with N₂ or Air were attempted

N₂ – anneal to increase oxygen vacancy of ZnO

- Oxygen vacancy in ZnO behaves as donor
- Accordingly, conductivity is expected to increase by N₂-annealing



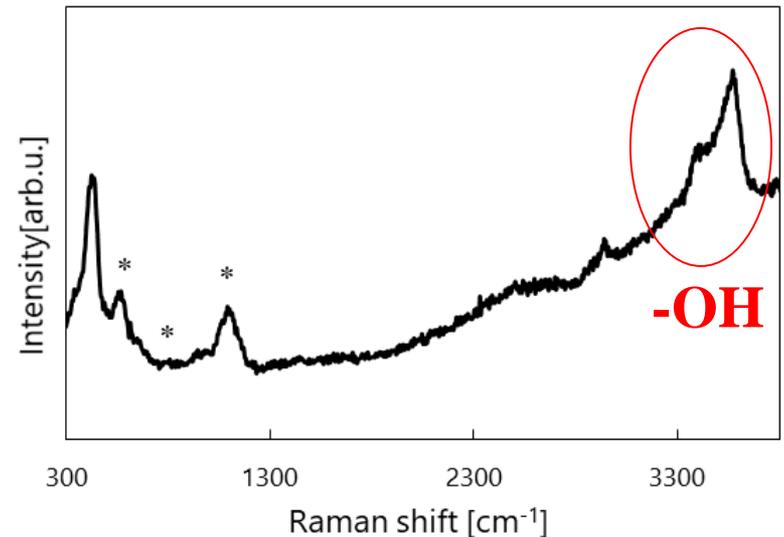
Air – anneal to dehydrate of Zn(OH)₂

- $\text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$... -OH is observed by Raman
- In contrast to N₂, oxygen vacancy is expected decrease
= conductivity is expected to affected

Objective

Air - To dehydrate of $\text{Zn}(\text{OH})_2$

- $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$
- -OH was observed in Raman
= dehydration is not enough ?



Condition

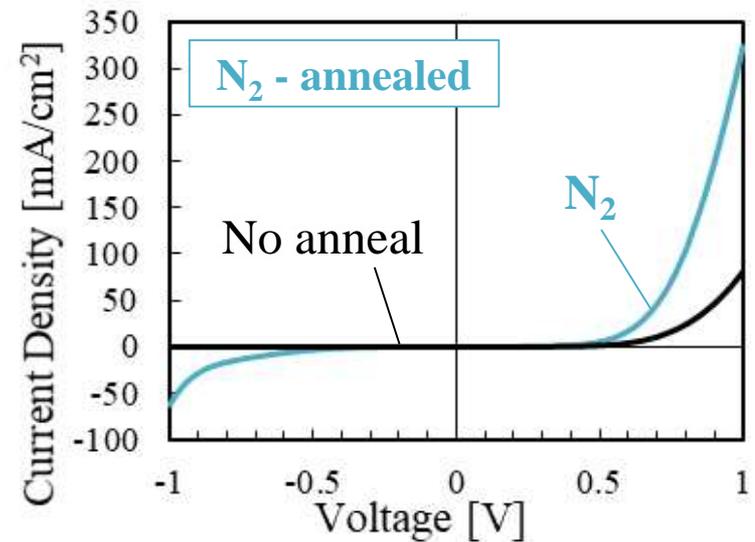
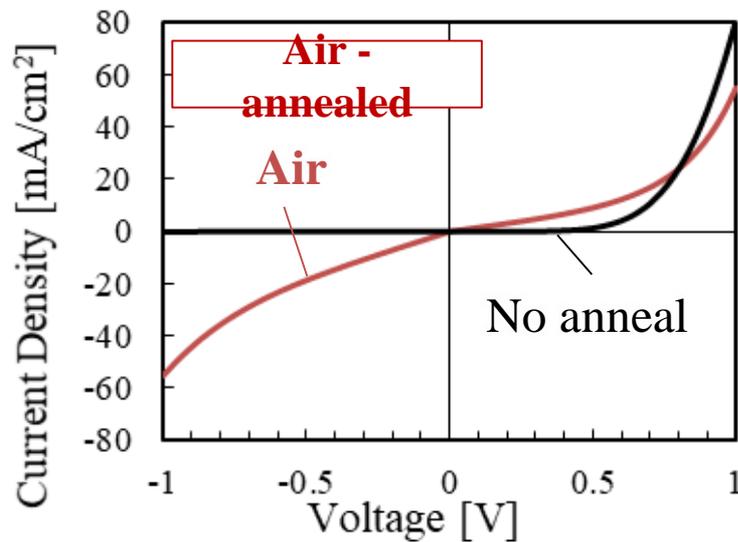
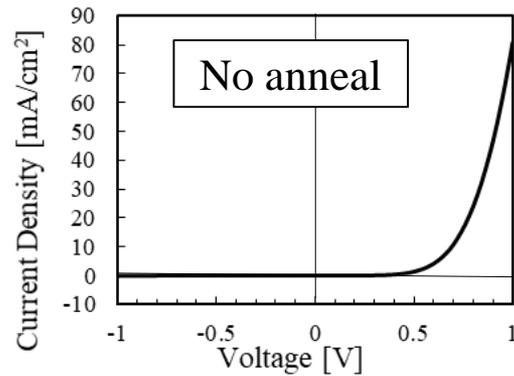
>> ZnO

ECD

Anneal

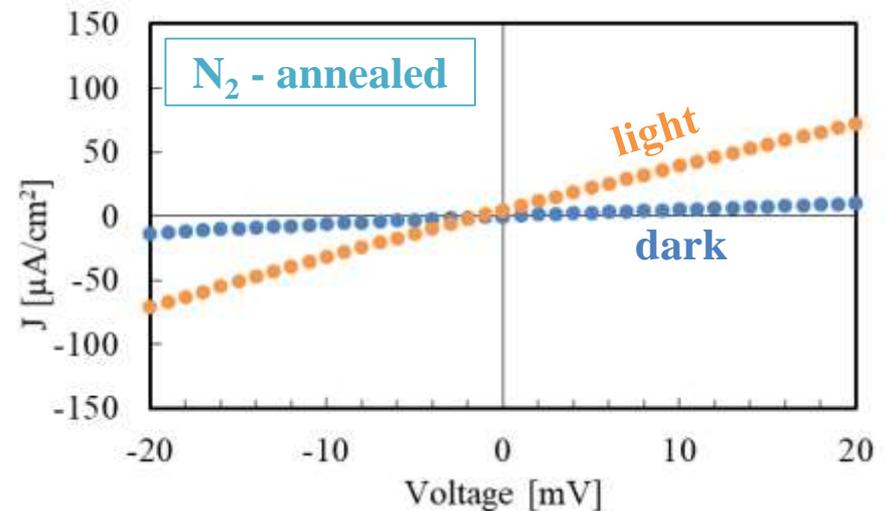
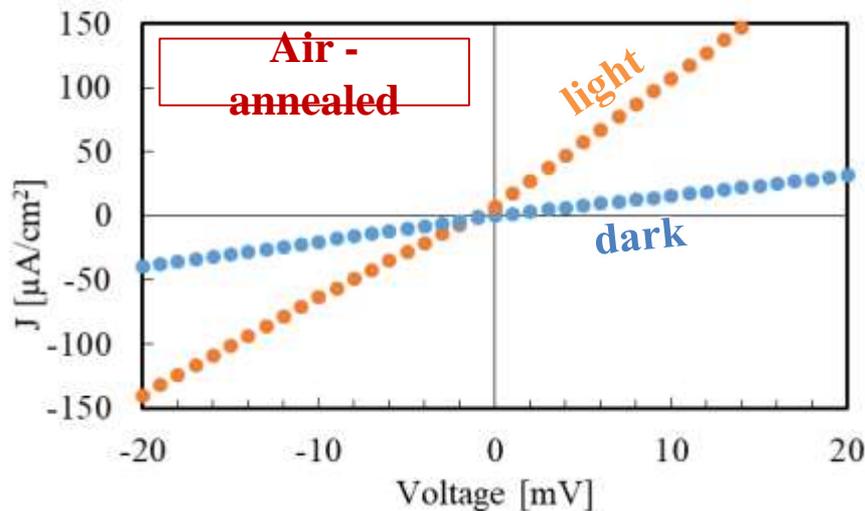
ECD		Anneal			
Soln.	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Atm.	Air	N₂	No anneal
Conc.	0.1 M	Temp	200 °C	-	
Cur.	-1.5 mA/cm²	Time.	1 hour	-	
Time	10 min				
Temp	60 °C				

I-V property



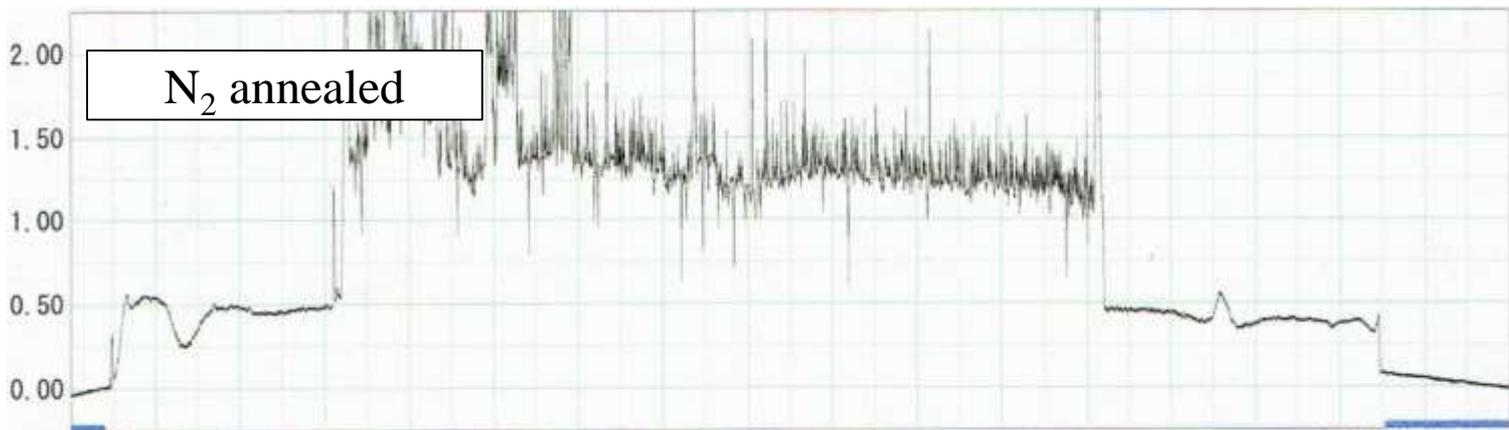
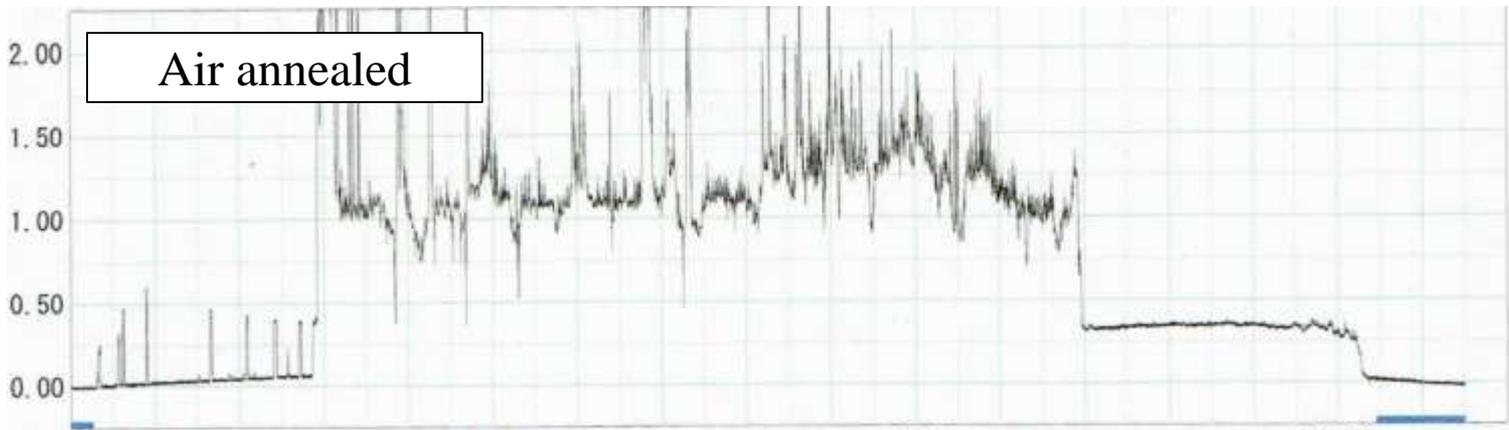
I-V property

* Under illumination (Solar simulator - 100 mW/cm²)

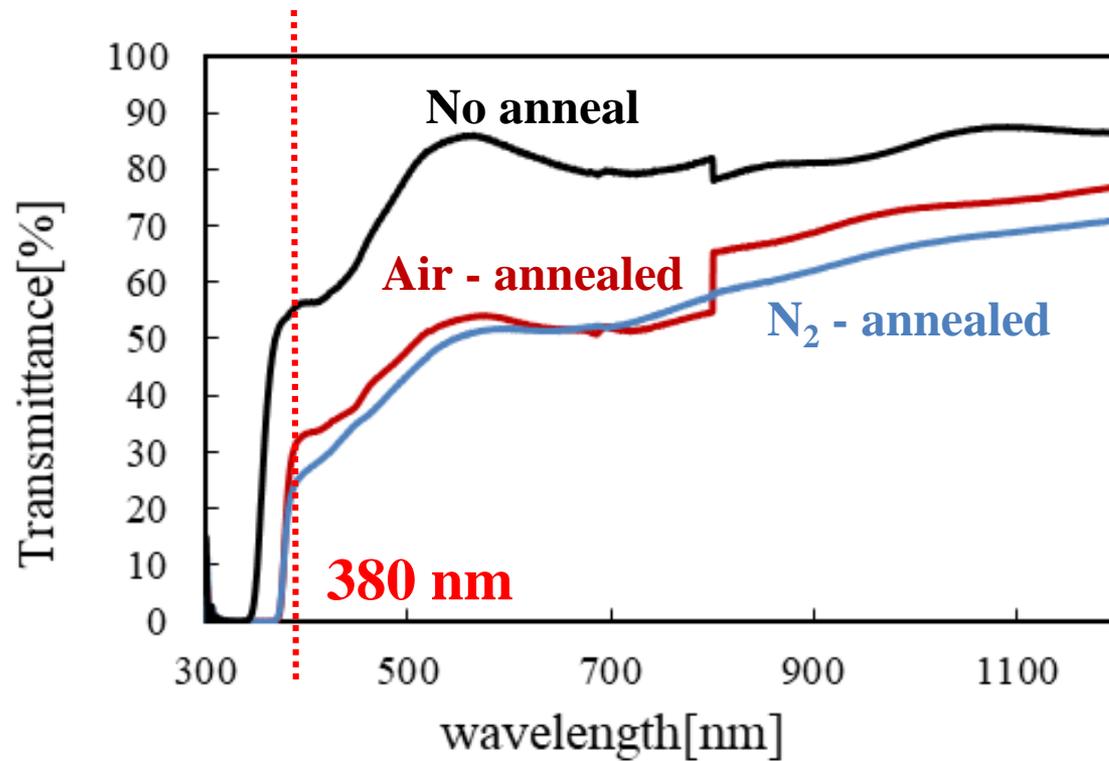


Photovoltaic-current was not observed significantly

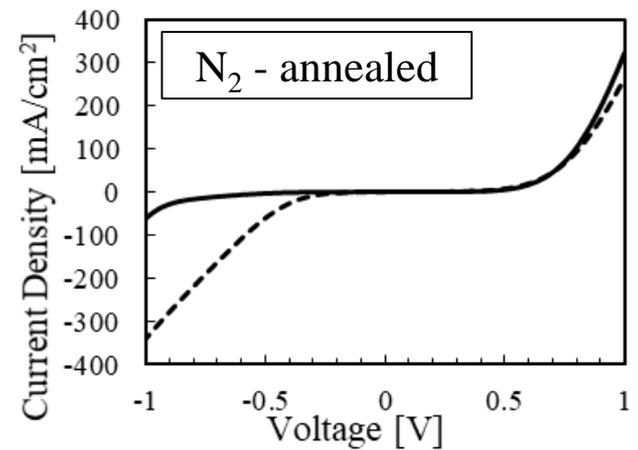
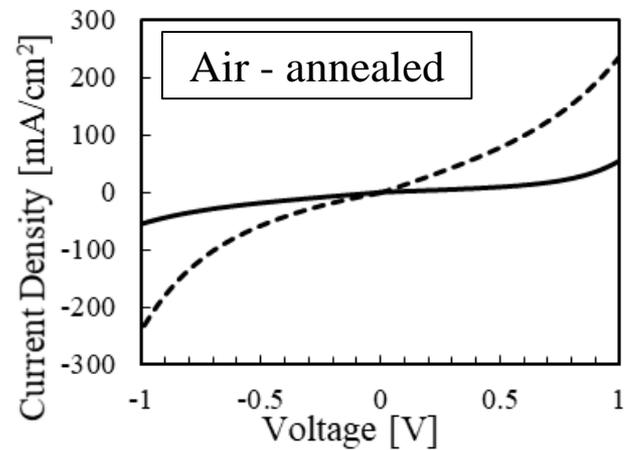
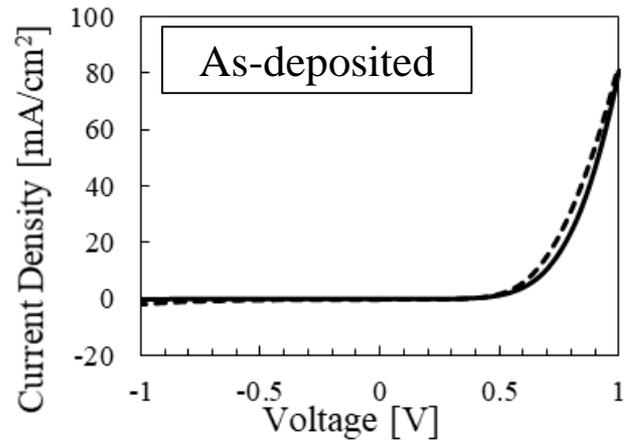
ZnOアニール



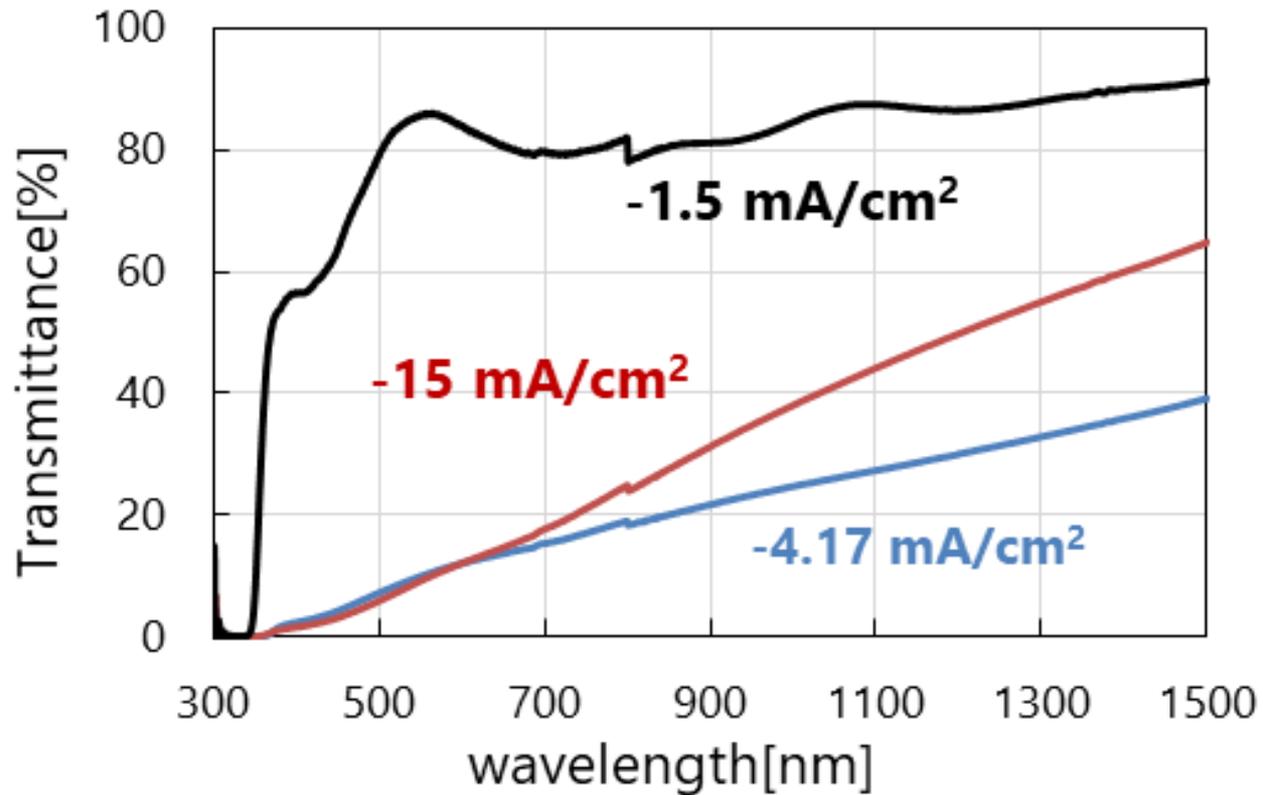
ZnOアニール



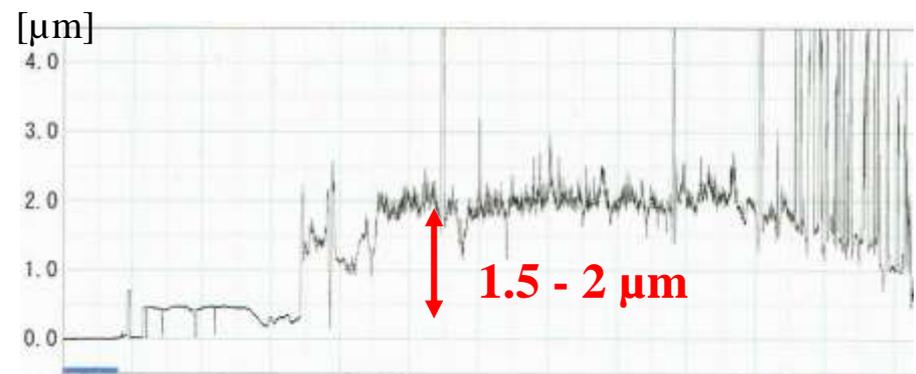
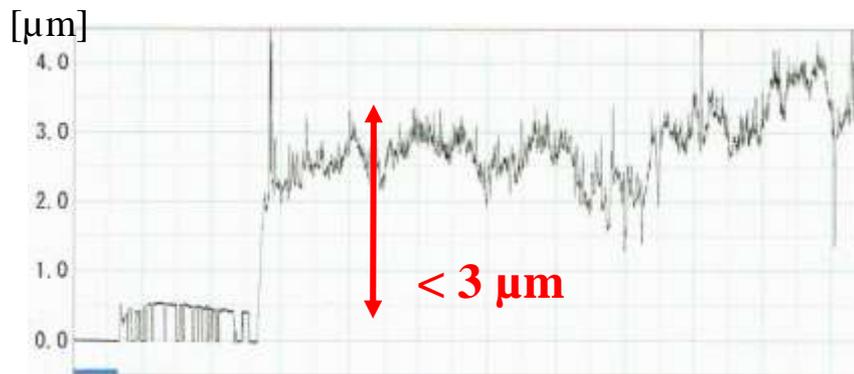
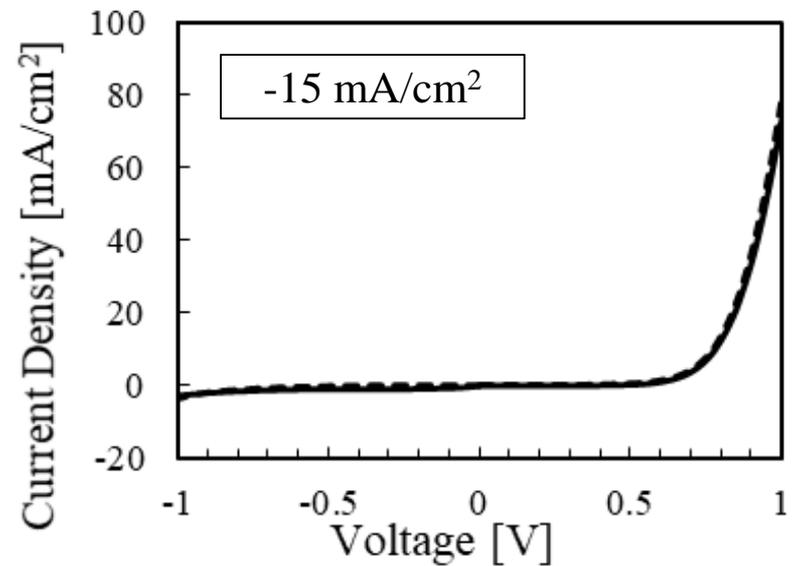
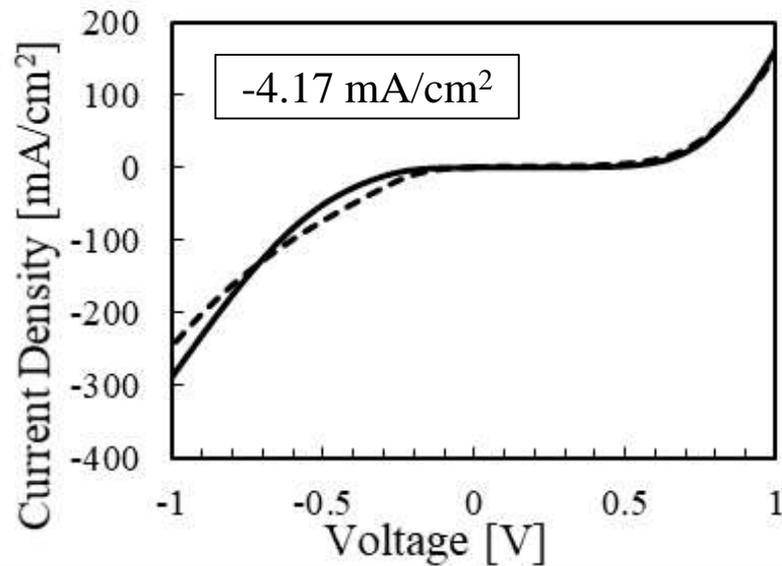
ZnOアニール



ZnO成膜電流



ZnO成膜電流



NiO / Fe-O

