CIGS ならびに酸化物系化合物太陽電池と湿式製膜法

伊 崎 昌 伸*, 品 川 勉**

*豊橋技術科学大学 生産システム工学系(〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

**大阪市立工業研究所(〒536-8553 大阪府大阪市城東区森之宮 1-6-50)

CIGS and Oxide Compound Solar Cells and the Importance of Electrodeposition

Masanobu IZAKI* and Tsutomu SHINAGAWA**

*Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology(1-1, Hibarigaoka, Tenpaku-cho, Toyohashi-shi, Aichi 441-8580)

**Osaka Municipal Technical Research Institute(1-6-50, Morinomiya, Joto-ku, Osaka-shi, Osaka 536-8553)

Keywords : Solar Cell, CIGS, Oxide, Electrodeposition

1. はじめに

太陽光発電を初めとした新エネルギー源の開発は、エネルギー資源の乏しい日本のエネルギー安定供給の確保に加え、地球温暖化と関係するとされる二酸化炭素ガス排出量の削減、新たな雇用の創出など、いろいろな側面で大きな意義を持っている。日本では、2020 年度における太陽光発電によるエネルギー供給量を、2002 年度の約 50 倍である 2,300-3,500 万 kW に増加させることを目標とし、積極的な研究開発を推進している。

単結晶 Si、多結晶 Si ならびに薄膜 Si などを構成層とする Si 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。Si 系太陽電池の 2006 年度の供給量は約 450 MW(予想値)であり、年 10%程度の割合で急速に増加しており、Si 原料の高騰や将来的な Si 供給に対する不安が増している。

一方、2007 年度には次世代太陽電池として期待され、世界的に積極的な研究開発が展開されてきた Cu(InGa)Se₂ (CIGS)系太陽電池が日本ならびに欧州において市販開始された。Si ならびに CIGS 系太陽電池モジュールの現時点での変換効率は、それぞれ 15%ならびに 13%程度であるが、太陽光発電システムの普及を推進するために、さらなる性能向上と低コスト化のための開発が行われている。また、色素増感型太陽電池、有機太陽電池などの新しい太陽電池の開発も積極的に展開されており、10%以上の変換効率が報告されている。これらに次ぐ次世代太陽電池として、InGaAsN 系、酸化物系、量子井戸型太陽電池などの研究が行われており、近年、酸化物系薄膜太陽電池に関する研究が活発となっている^{1)~3)}。

発光ダイオードなどの半導体材料ならびに素子の構築には、主に分子線エピタキシー、化学気相析出法(CVD)、多元蒸着法、スパッタリング法などの真空製膜法が利用されてきた。

真空製膜法では、高い品質の膜が得られること、不純物の精密な導入が可能であるなどの利点があるが、装置が高価になる、エネルギー負荷が大きい、低融点材料に形成できない(ポリマー基板が利用できない)ならびに大面積基板上に均一な膜を形成することが難しい、などの課題がある⁴⁾。しかし、欧米では CIGS 太陽電池形成プロセスとして、粒子塗布法や水溶液電解法⁵⁾が用いられており、大面積基板上に均一な相を形成できるという特徴が活用されており、形成された太陽電池の性能にも遜色はない。また、酸化物系太陽電池においては、水溶液電解法によるセルの性能はスパッタリング法によるセルの性能を凌駕しており、太陽電池分野においては水溶液電解法を含めた湿式法はきわめて重要なプロセスとなっている。

本解説では、次世代の太陽電池として実用化が進められている Cu(InGa)Se₂ (CIGS)系太陽電池の構造、製造方法ならびに課題について概説した。さらに、現時点では Si 系や CIGS 系に比肩しうる性能に達していないが、近年研究開発が活発化しており、将来の太陽電池候補として期待しうる酸化物系薄膜太陽電池についての現状と課題について概説した。

2. Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS)系太陽電池

2.1 CIGS 太陽電池の構造と形成技術

CuInSe₂ は、I 族の Cu、III 族の In ならびに VI 族の Se からなるカルコパイライト構造を有する化合物半導体である。CuInSe₂ のバンドギャップ(Eg)は 1.04 eV であるが、In サイトに Ga を置換した CuGaSe₂ では 1.68 eV、Se サイトに S を置換させた CuInS₂ では 1.5 eV、CuGaS₂ では 2.43 eV と、カルコパイライト構造を保持したまま、Eg は変化する。CuInSe₂ の In サイトの一部を Ga に置換した Cu(In, Ga)Se₂ (以後、CIGS)の Eg は、Ga 比によって、1.0-1.7 eV の範囲で変化し、太陽電池用光吸収層として用いられる。1974 年には、単結晶 CuInSe₂ (以後 CIS)上に CdS を蒸着したセル

において、すでに12%の変換効率が報告されている。現時点では多結晶薄膜太陽電池としては、19.5% (0.41 cm²) の最も高い変換効率が報告されている。

図1に、CIS、SiならびにCu₂O層の光吸収曲線を示す。間接遷移型半導体であるSiは約1.2 eV程度の禁制帯を持ち、その光吸収係数は光子エネルギーと関係してゆるやかに変化する。Siの光吸収係数は、光子エネルギー1.5 eVで10³/cm台、2.5 eVで約1×10⁴/cmである。一方、直接遷移型半導体であるCISでは、吸収係数はE_g付近から急激に増加し、光子エネルギー1.5 eV以上で10⁵/cm台のSiよりも1～2桁大きな値を有する。Si系太陽電池では、約200～300 μmの厚さのSi光吸収層が必要となるが、CISではその2桁大きな光吸収係数により、約2～3 μm程度で十分であり、ガラス基板などの上にCIGS層を堆積させた薄膜太陽電池として利用できる。

CIGS太陽電池は、図2に示すように、Mo電極、p型半導体CIGS光吸収層、バッファ層、n型半導体層ならびに透明電極などから構成される。CIGS層のE_gは、Ga/In比によって変化するが、光吸収層としてはE_gが1.2 eV付近のCIGS層が用いられる。バッファ層としては、CdSやZnOOHSなどが用いられている。また、透明電極としては、Al、Ga、Bなどの3価の不純物を添加したZnOが利用されている。CIGS層の形成技術としては、In-Ga-Se、Cu-Se、In-Ga-Seの順序で製膜することによって目的組成のCIGSを得る多元蒸着法、Cu-Ga、Cu-Inをスパッタリング法により製膜した後にH₂Se雰囲気中で熱処理を行うことによってCIGS層を形成するセレン化法が日本では主に用いられてい

る。一方、米国や欧米では塗布法や水溶液電解法などの非真空プロセスの開発が進められており、CIGSセルの作製にも成功し、実用可能な性能を発揮している。塗布法では、Cu、In、Gaの金属粒子もしくは酸化物粒子を混ぜたインクを基板上に塗布した後に、Se蒸気中で熱処理することによってCIGS層を形成する。また、フランスのLincotらは、Cu、In、Ga、S、Seを含有する水溶液に基板を浸漬し、基板を陰極として電解することによって形成したCIS前駆体に熱処理を施すことによってCIGS層を形成し、2004年には30 cm×30 cm CIGS モジュールにおいて11.4%の変換効率を達成した。

バッファ層であるCdSやZnO層などは、主にCBD (Chemical Bath Deposition)法によって形成される。CdやZn塩ならびにチオ化合物を含有するアルカリ性水溶液から化学的に形成できる。Cd塩とチオ尿素((NH₂)₂CS)を含有する水溶液からのCdS析出反応を以下に示す。下記の反応に加えて、水酸化物の生成反応も競合することから、ZnO系においては、ZnOOHS層が得られる⁶⁾。

液晶表板用などの透明電極としては、ITOが広く用いられているが、CIGS太陽電池用の透明電極としては、Al、BやGaをドーパしたZnO層が用いられており、その抵抗率は約1×10⁻⁴ Ωcmである。製膜法としては、反応性プラズマ析出法、スパッタリング法、CVD法ならびに水溶液電解法が用いられている。

2. 2 CIGS太陽電池の現状と課題

CIGS太陽電池の現在の最高変換効率は19.5% (0.410 cm²)であり⁷⁾、化合物系としては最高値である。CIGSモジュールの変換効率は、製造方法などによらず13～14%である。CIGS太陽電池の理論変換効率は約30%と見積もられるが、現状での最高変換効率はその約60%程度に止まっている。太陽電池の変換効率： η (%)は、開放電圧(V_{oc})、短絡電流密度(J_{sc})、形状因子(FF)から

$$\eta = (\text{Voc} \times \text{Jsc} \times \text{FF}) / \text{入射光強度} \times 100$$

図1 CIS、Cu₂Oならびに多結晶Siの光吸収曲線

図2 CIGS太陽電池の構造

図3 光吸収用半導体材料のバンドギャップと開放電圧の関係

により求められる。化合物系太陽電池では図3に示すように、光吸収層であるp型半導体層のバンドギャップ(Eg)の増加にともない、開放電圧(Voc)が増加する。Egが1.1eVの結晶系SiのVocは約0.7V、Egが1.4eVのGaAsのVocは約1.0Vと増加する。Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ではxによりEgは1.0-1.7eVの範囲で変化し、Egが1.2eVまではEgの増加にともなってVocも約0.8Vまで増加するが、1.2eV以上ではEgが増加してもVocは約0.8Vでほぼ一定となっており、増加しない。現時点では、この原因は明らかではないが、変換効率のさらなる向上のためには、Vocの増加は重要な課題である。また、バッファ層界面付近でのCIGS層中のCu(InGa)₂Se₅層の形成、CIGS層中へのCdの拡散、ならびにCdS部分における伝導帯のバンド不連続の影響と効果など、CIGS太陽電池の高効率化のためにはいくつかの課題がある³⁾。

3. 酸化物系薄膜太陽電池の現状と課題

3. 1 銅酸化物系光吸収層

Cu₂Oは、格子定数が0.42696nmの立方晶赤銅鉱型構造を有する直接遷移型のp型半導体である。仕事関数は約5eV、電子親和力は約3.3eV、禁制帯幅は、2.0~2.1eVであり、ドナー準位が伝導帯の下、約1.1ならびに1.3eV、アクセプター準位が荷電子帯の上約0.4eVに存在する。Cu₂Oの抵抗率は、過剰酸素量や銅欠損量と密接に関係し、数Ωcmから10¹⁴Ωcm程度まで変化する。移動度は製造方法によって異なるが、1000℃酸化により形成されたCu₂O層において90cm²V⁻¹s⁻¹が報告されている⁸⁾。Cu₂Oの光吸収係数は、禁制帯幅に相当する約2.0から2.8eVまで急激に増加し1×10⁵/cmを超える。Cu₂Oが安定に存在できる熱力学的な領域は、CuOとCuに囲まれた狭い範囲にある。製膜時ならびに製膜後の加熱処理条件によって、Cu₂Oの過剰酸素量が変化し、それにともない抵抗率も変化する。過剰酸素量y、加熱温度Tと酸素分圧Pの間には、以下の関係が報告されている⁹⁾。

$$\text{Log}(y) = (1/n)\text{Log}(P) - E/RT + A$$

ここで、1/n=0.27±0.015、E=21.7±1.5(kcal/mol)、

図4 Cu-Cu₂O-CuO 相図

$A = 0.29 \pm 0.24 (P \text{ を mmHg で示す場合})$

酸化銅(CuO)は、単斜晶系構造(a=0.46883nm, b=0.34229nm, c=0.51319nm, β=99.08deg)のp型半導体であり、電子親和力は4.07eVであり、禁制帯幅は1.35eVである¹⁰⁾。CuOの光吸収係数は、禁制帯幅に相当する1.0から約2eVまで急激に増加した後、約1.1×10⁴/cmのほぼ一定値となる。

図4に、RakhshaniがまとめたCu-Cu₂O-CuO系相図の模式図を示す¹¹⁾。横軸は温度、縦軸は酸素分圧(mmHg)である。Cu₂Oは、CuとCuOに挟まれた狭い領域で生成する。Cu板を大気中加熱する場合、1000℃以下ではCuOが生成する。1000℃以上で加熱することによってCu₂O板が形成できるが、冷却の際(図中矢印の方向)にCuO形成領域を横切るために、Cu₂O表面がCuOに酸化される。そのため、冷却速度を大きくしCuOの形成を抑制するとともに、冷却後に酸処理や機械的研磨によりCuO層を除去する。しかし前述のように、Cu₂O形成領域内であっても、圧力や温度に依存して過剰酸素量は変化し、電気的性質も変化する。

Cu₂OやCuOは水溶液から電気化学的に形成することもできる。図5に銅-水系電位-pH図を示す¹²⁾。この図は、水溶液の電位(水素基準)とpHにおけるCuの安定状態を示している。Cu₂OやCuOが形成される水溶液のpHや電位(水素基準)は、電位-pH図から知ることができるが、やはりCu₂O単層が得られる領域はCuとCuOに挟まれた狭い領域であり、水溶液中のCuイオン濃度に依存するが、pHは約5-13、電位幅はわずか約200mVである。ただし、水溶液中での共存物質(有機物などの錯化剤)によって、Cu、Cu₂O、CuOの存在領域は変化する。

Cu₂O層は、Cu板の大気中1000℃加熱、水溶液電解法、陽極酸化、スパッタリング法などにより形成できる。水溶液電解法では、乳酸以外に酒石酸やグリコール酸なども用いられており、基板を陰極として電解することによって直接Cu₂O層を形成できる。真空製膜法ならびに溶液製膜法によらず、Cu₂O単相が得られる条件範囲が狭いため、CuOやCuなど

図5 Cu-水系電位-pH図

の不純物層や過剰酸素を含有することが多く、高品質の Cu_2O 単相を形成することが課題となっている¹³⁾。 Cu_2O 製膜後に KCN 水溶液に浸漬することによって、発光特性ならびに ZnO とのヘテロ接合体の整流性が改善する¹⁴⁾。これは、 Cu_2O の欠陥がパッシベーションされるためと考えられている。 CuO 層は、 Cu_2O 層を形成するほとんどの方法において、 Cu_2O とともに生成することが報告されているが、硫酸銅と酒石酸を含有するアルカリ性水溶液から、基板を陽極として電解することによって CuO 単層を直接形成できる¹⁵⁾。

3. 2 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ ショットキー型太陽電池

Cu_2O 層を Cu 層と接合した場合、その界面には 0.6-1.0 eV のショットキー障壁が形成されることから、Cu 層と反対の面にオーミック電極を形成することによって、 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ /オーミック電極積層構造を持つショットキー型太陽電池が形成できる。オーミック電極材料には、Au や Pt が用いられる。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 接合を形成する方法として、Cu 板の表面層のみを酸化することによって接合を形成する方法、Cu 板全体を酸化し Cu_2O 板を形成した後、Cu を積層する方法が用いられている。

$\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ ショットキー型太陽電池では、0.36 から 0.5 V の開放電圧、0.6 から 8.33mAcm^{-2} の短絡電流密度、0.3 から 1.76% の変換効率が報告されている。Cu 板をアルゴンと酸素混合雰囲気下で 1050°C 2 時間加熱することによって形成した Cu_2O 層の片面に厚さ 8.3nm の金属 Cu 層と厚さ 70nm の SiO_2 反射防止膜、ならびに裏面に Au オーミック電極を形成した $\text{SiO}_2/\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ ショットキー型太陽電池において、AM1 基準太陽光照射下において、0.36 V の開放電圧、 8.33mAcm^{-2} の短絡電流密度、1.76% の変換効率が報告されている¹⁶⁾。これらの値から求めた FF 値は 0.59 となる。暗時においても、 $\text{SiO}_2/\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ ショットキー型太陽電池は良好な整流性を示す。

3. 3 Cu_2O 系ヘテロ接合型太陽電池

Cu_2O 系ヘテロ接合型太陽電池の n 型半導体層には、禁制帯幅が 3.3eV 以上の ZnO ならびに ITO(In-Sn-O) などが用いられている。ITO 層はスパッタリング法、インジウム

ドープ酸化亜鉛 In:ZnO(IZO) 層はスパッタリング法、アルミニウムドープ酸化亜鉛 Al:ZnO(AZO) 層はパルスレーザー析出法などの真空製膜法により形成されている。ドープしていない ZnO 層は、スパッタリング法などの真空製膜法に加え、水溶液電気化学製膜法、硝酸亜鉛とジメチルアミンボランを含有する水溶液からの化学析出法が用いられている¹⁷⁾。水溶液電気化学製膜法は、製膜温度が 100°C 以下と低温であること、製膜設備が簡単であり、大量生産に適しているなど、の利点を有している。半導体 ZnO 層は、硝酸亜鉛水溶液¹⁸⁾ ならびに溶存酸素を飽和させた塩化亜鉛水溶液¹⁹⁾ から電気化学的に直接形成することができる。硝酸亜鉛水溶液から形成した ZnO 層は、エキシトン励起子の再結合により室温で紫外発光し、真空製膜法による ZnO に匹敵する高品質を有している²⁰⁾。

図 6 に、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 系太陽電池の変換効率の推移を示す。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 系太陽電池においては、0.09 から 0.6 V の開放電圧、0.045 から 7.1mAcm^{-2} の短絡電流密度、0.27 から 0.59 の FF 値が報告されており、変換効率は 0.001 から 2.0% である。Cu 板を大気中 1000°C 加熱により形成した Cu_2O 層上に、パルスレーザー析出法により Al:ZnO(AZO) を堆積させた $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}$ ヘテロ接合型太陽電池において 1.2% の変換効率が 2004 年に報告された。 Cu_2O 層は、 $4 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ のキャリア密度と $90\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の移動度を示している。また、AZO の抵抗率は約 $2 \times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ である。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}$ ヘテロ接合型太陽電池において、0.4 V の開放電圧、 7.1mAcm^{-2} の短絡電流密度、0.4 の FF 値、1.2% の変換効率が報告されている⁸⁾。さらに、2006 年には、Cu 板を大気中 1000°C 加熱により形成した Cu_2O 層上に n 型半導体 ZnO 層、ITO 透明電極ならびに MgF_2 反射防止膜を真空製膜法により堆積させた $\text{MgF}_2/\text{ITO}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 太陽電池において、 $V_{oc}=0.595\text{V}$ 、 $J_{sc}=6.78\text{mAcm}^{-2}$ 、 $\text{FF}=0.50$ 、そして 2.0% の変換効率が報告された²²⁾。また、2007 年には、水溶液電解法のみによってフッ素ドープ酸化スズ (FTO) 透明電極上に形成された $\text{Glass}/\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ 太陽電池(図 7)において、 $V_{oc}=0.59\text{V}$ 、 $J_{sc}=3.8\text{mAcm}^{-2}$ 、 $\text{FF}=0.58$ 、そして 1.28% の変換効率が報告された²³⁾。この

図 6 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 系太陽電池の変換効率の推移
(a) Cu 熱酸化 Cu_2O 系、(b) 水溶液電解 Cu_2O 系
(c) スパッタリング Cu_2O 系

図 7 水溶液電解法により形成した $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 系太陽電池の断面図(a)と Cu_2O の表面形態(b)

値は、それまでの水溶液電解法による報告値の12倍に相当する。

3. 4 新しい銀酸化物系光吸収層の開発

太陽電池の最大変換効率、光吸収層の E_g と関係し、 E_g 約 1.4 eV において約 30% の最高値となる²⁴⁾。現在、Si や CIGS などの光吸収層の E_g は 1.2 eV 程度であり、最大変換効率は約 27% 程度となる。酸化物系太陽電池の光吸収層として利用されている Cu_2O 層の E_g は 2.1 eV であるため、最大変換効率は 18% と低い。前述のように、酸化物系太陽電池の変換効率は、近年急速に向上しているが、さらなる向上を目指すためには新規な適当な E_g を有する酸化物光吸収材料の開発が課題となる。図 8 に、 Ag_2O 層の表面ならびに断面像を示す。アンモニア性アルカリ水溶液から電気化学的に製膜した Ag_2O は Cu_2O と同じ赤銅鉱型立方晶構造を有し、 E_g は光吸収層として理想的な 1.46 eV を有する²⁵⁾。 Ag_2O 層を熱的に形成することは極めて難しいため、真空製膜法などによる製膜の報告はない。また、湿式法による Ag や AgO などとの積層体の一層としての形成の報告はあるが、単層膜としての形成の報告はない。太陽電池への適用は今後の課題であるが、酸化物系太陽電池の高効率化に向けた取り組みは着実に進展している。

4. おわりに

太陽電池の研究開発は、枯渇への懸念があり近年価格が急騰している化石燃料と並立、もしくは代替できる新エネルギー源の開発、地球温暖化と関係するとされる二酸化炭素ガス排出量の削減などの地球と、そこに生きる生命の存続においてさけることのできない研究課題である。太陽電池は、太陽からの光エネルギーを電気エネルギーに変換する半導体素子であり、製造後には新たな二酸化炭素を排出することなく、電力を発生することができる。しかし、製造過程での二酸化

炭素の発生やエネルギーの消費なども含めたトータルでの収支を考慮する必要がある。また、現在電力供給の主要な役割を果たしている火力発電・水力発電ならびに原子力発電と並立、もしくは代替しうるエネルギー源となるためには、発電コストの課題は重要であり、NEDO が掲げる 2030 年における発電コスト 7 円/kWh が目標となるであろう。これらの課題を克服し、太陽電池を新エネルギー源として活用するためには、Si 系や CIGS 系太陽電池のさらなる低コスト化・高効率化に加え、トータル収支を念頭に置いた新たな新型太陽電池に関する研究開発も積極的に推進しなければならない。本解説が、エネルギーと環境に興味を持つ研究者の一助となれば幸いである。

謝 辞

本解説に記載の酸化物太陽電池に関する研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)による革新的次世代太陽光発電システム技術研究開発(酸化物系薄膜太陽電池の研究開発)により行ったことを記し、謝意を表します。

(2008-1-15 受理)

文 献

- 1) 吉川 暹; 新エネルギー最前線, p. 71 (化学同人, 2006).
- 2) 上原 赫, 吉川 暹; 有機薄膜太陽電池の最新技術, p. 1 (シーエムシー出版, 2005).
- 3) 和田隆博; 化合物薄膜太陽電池の最新技術, p. 1 (シーエムシー出版, 2007).
- 4) 伊崎昌伸; 機能材料, **16**, (10), 28 (1996).
- 5) J. Kessler, J. Sicx-Kurdi, N. Naghavi, J. F. Guillemoles, D. Lincot, O. Kerrec, M. Lanmirand, L. Legras and P. Mogenssen; Proceedings of 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1704 (2005).
- 6) N. Naghavi, C. Hubert, V. Vermudez, B. Canava, A. Etcheberry, D. Hariskos, M. Powalla, D. Lincot and O. Kerrec; Proceedings of 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, p. 5 (2006).
- 7) M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egass and R. Noufi; *Progress in Photovoltaics*, **13**, 209 (2005).
- 8) H. Tanaka, T. Shimokawa, T. Miyata, H. Sato and T. Minami; *Thin Solid Films*, **469-470**, 80 (2004).
- 9) M. O'Keefe and W. J. Moore; *J. Chem. Phys.*, **36**, 3009 (1962).
- 10) F. P. Koffyberg and F. A. Benko; *J. Appl. Phys.*, **53**, 1173 (1982).
- 11) A. E. Rakhshani; *Solid-State Electronics*, **29**, 7 (1986).
- 12) M. Pourbaix; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, p. 384 (NACE, 1974).
- 13) V. F. Drobný and D. L. Pulfrey; *Thin Solid Films*, **61**, 89 (1979).
- 14) Y. Okamoto, S. Ishizuka, S. Kato, T. Sakurai, N. Fujiwara, H. Kobayashi and K. Akimoto; *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1060 (2003).
- 15) P. Poizot, C.-J. Hung, M. P. Nikiforov, E. W. Bohannon and J. A. Switzer; *Electrochem. Solid State Lett.*, **6**, C 21 (2003).
- 16) L. C. Olsen, F. W. Addis and W. Mikkler; *Solar Cells*, **7**, 247 (1982).

図 8 Ag_2O の表面形態(a)と断面組織(b)

- 17) M. Izaki and T. Omi ; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L 3 (1997).
18) M. Izaki and T. Omi ; *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2439 (1996).
19) S. Peulon and D. Lincot ; *Adv. Mater.*, **8**, 166 (1996).
20) M. Izaki, S. Watase and H. Takahashi ; *Adv. Mater.*, **15**, 2000 (2003).
21) S. Ishizuka, K. Suzuki, Y. Okamoto, M. Yanagita, T. Sakurai, K. Akimoto, N. Fujiwara, H. Kobayashi, K. Matsubara and S. Niki ; *Phys. Stat. Sol. (c)*, **1**, 1067 (2004).
22) A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci and R. Vasanthi ; *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 163502 (2006).
23) M. Izaki, T. Shinagawa, K. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba and A. Tasaka ; *J. Phys. D*, **40**, 3326 (2007).
24) Y. Ida, S. Watase, T. Shinagawa, M. Watanabe, M. Chigane, M. Inaba, A. Tasaka and M. Izaki ; *Chem. Mater.*, (2007) to be published.
-