

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 19 日現在

機関番号：51501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04567

研究課題名(和文) 銅ハライド化合物の価電子帯制御で実現する透明塗布型太陽電池

研究課題名(英文) Realization of transparent coated solar cells by valence band control of copper halide compounds

研究代表者

森谷 克彦 (Moriya, Katsuhiko)

鶴岡工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：90509671

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：透明p型半導体材料として、資源戦略的に優れたCuI<sub>(1-X)</sub>I<sub>X</sub>(CuI<sub>2</sub>)薄膜を非真空プロセスで作製し、その物性の組成依存性を明らかにし、透明p型半導体としてのポテンシャルを確立するとともに、これらの物性を活かした透明塗布型太陽電池を実現することを目標とし研究を進めた。その結果、バンドギャップは混合比Xが1.0から0.8では徐々に減少し、Xが0.6から0.0にかけて増加するという結果が得られた。また、イオン化ポテンシャル測定では、Xが大きくなるにつれ、測定値が大きくなった。以上の結果より、混合比を変更することで価電子帯の制御が可能であることが確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義、社会的意義は、資源戦略的に優れた環境調和型半導体材料である銅ハライド化合物を用い、低コストで透明薄膜太陽電池を実現することにある。

透明p型半導体である銅ハライド化合物は組成比を変化することで、価電子帯の制御が可能であることが確認された。また、低コストで作製可能である溶液作製法により、銅ハライド化合物の形成が可能であることも確認した。

これらの結果は、銅ハライド化合物を用いた透明塗布型薄膜太陽電池の作製に役立つことが期待される。

研究成果の概要(英文)：Environmentally friendly CuI<sub>(1-X)</sub>I<sub>X</sub>(CuI<sub>2</sub>) thin films were fabricated as transparent p-type semiconductor materials by a non-vacuum process. And the composition dependence of the physical properties was clarified. In addition to establishing the potential as a transparent p-type semiconductor, we also proceeded with research with the goal of realizing a transparent coating-type solar cell that takes advantage of these physical properties. As a result, it was found that the bandgap gradually decreased when the mixture ratio X was between 1.0 and 0.8, and increased when X was between 0.6 and 0.0.

In the ionization potential measurement, the measured value increased as X increased.

From the above results, it was confirmed that the valence band can be controlled by changing the mixing ratio.

研究分野：電気電子材料

キーワード：透明塗布型太陽電池 透明p型半導体 銅ハライド化合物 非真空プロセス 価電子帯制御 低コスト 環境調和型半導体 生活環境改善

1. 研究開始当初の背景

可視光を透過し、紫外光のみを吸収する透明太陽電池が注目されている。透明太陽電池の実現を拒む要因として、透明 p 型半導体材料の選択肢が限られていることが挙げられる。透明 p 型半導体材料は、限られた材料群でしか知られておらず、研究例が少ないうえ、透明太陽電池を実現するには、透明 n 型半導体に適した伝導帯の下端 ( $E_{CBM}$ ) および価電子帯の上端 ( $E_{VBM}$ ) を持っている必要がある。

そこで、本研究では透明 p 型半導体材料として、資源戦略的に優れた CuX (X: ハロゲン元素 I、Br、Cl) 系に着目した。本研究では  $CuCl_{1-x}I_x$  薄膜を非真空プロセスで作製し、その物性の組成依存性を明らかにし、透明 p 型半導体としてのポテンシャルを確立するとともに、これらの物性を活かした透明塗布型太陽電池を実現する。

本研究は、非真空プロセスによる大幅な価格低減を実現するとともに、国際的なエネルギー安定供給に大きな意義がある。

2. 研究の目的

$CuCl_{1-x}I_x$  における物性 ( $E_g$ ,  $E_{CBM}$ ,  $E_{VBM}$ ) の組成依存性を明らかにし、透明 p 型半導体としてのポテンシャルを確立するとともに、これらの物性を活かした透明塗布型太陽電池を実現することを目的とした。

3. 研究の方法

申請者グループ独自の技術により、 $CuCl_{1-x}I_x$  薄膜を非真空プロセスで作製し、混合比 X をパラメータとして振り、物性 ( $E_g$ ,  $E_{CBM}$ ,  $E_{VBM}$ ) の組成依存性を調査する。

具体的な評価方法は以下のとおりである。作製した試料の透過反射スペクトルを測定することで光吸収係数を算出し  $E_g$  を得る。さらに PL スペクトル観測や PYS 測定を行うことで  $E_{CBM}$ 、 $E_{VBM}$ 、イオン化ポテンシャルを測定する。

4. 研究成果

図 1 に混合比 X を変更し作製した  $CuCl_{1-x}I_x$  薄膜の X 線回折結果を示す。CuCl の組成が増加するにつれて、ピークがより高い角度にシフトすることがわかる。このことから作製した薄膜は CuI と CuCl の混合薄膜となっていることが推測される。

図 2 に混合比変化による  $E_g$  の変化を示す。  $E_g$  は混合比 X が 1.0 から 0.4 では減少し、X が 0.4 から 0.0 にかけて徐々に増加するという結果が得られた。

図 3 にイオン化ポテンシャル測定と励起子吸収観測から算出した  $CuCl_{1-x}I_x$  薄膜のエネルギーバンド構造を示す。なお、価電子帯の上端である  $E_{VBM}$  はイオン化ポテンシャルから推定され、 $E_{CBM}$  は、 $E_{VBM} + E_g$  として算出した。

$E_{VBM}$  は、X が増加するにつれて真空レベルに向かって単調に増加することが分かる。一方、CBM は X=0.2~0.8 と X=0.0 でほぼ一定となり、1.0 で増加した。これらの結果は、 $CuCl_{1-x}I_x$  薄膜を使用した pn 接合の構築に役立つと期待される。

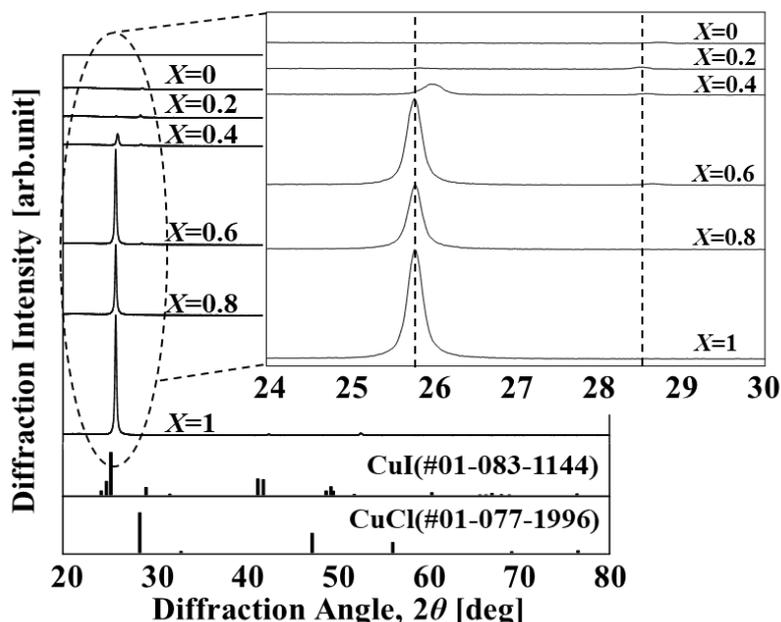


図 1 X 線回折の測定結果

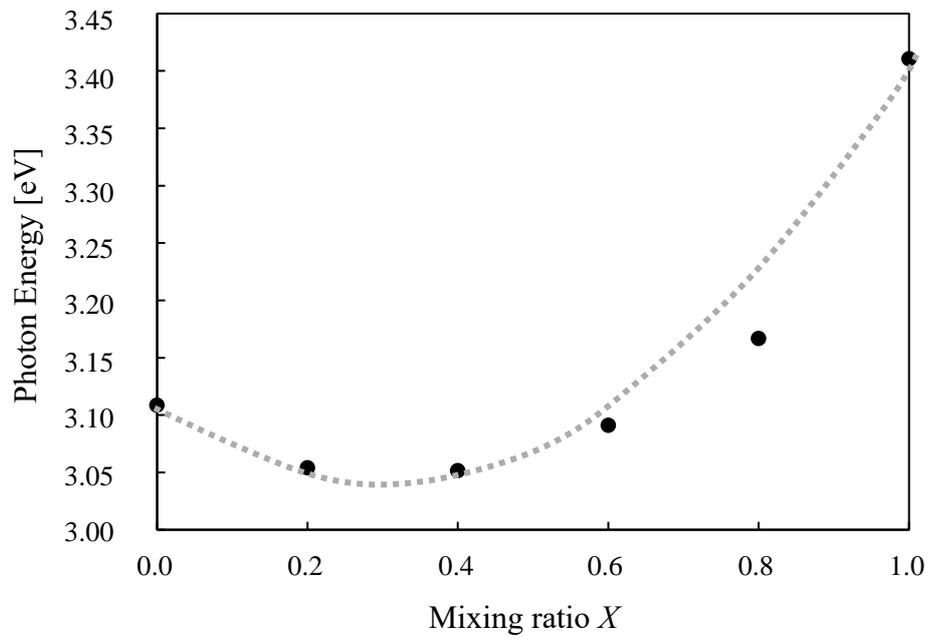


図2 混合比変化による  $E_g$  の変化

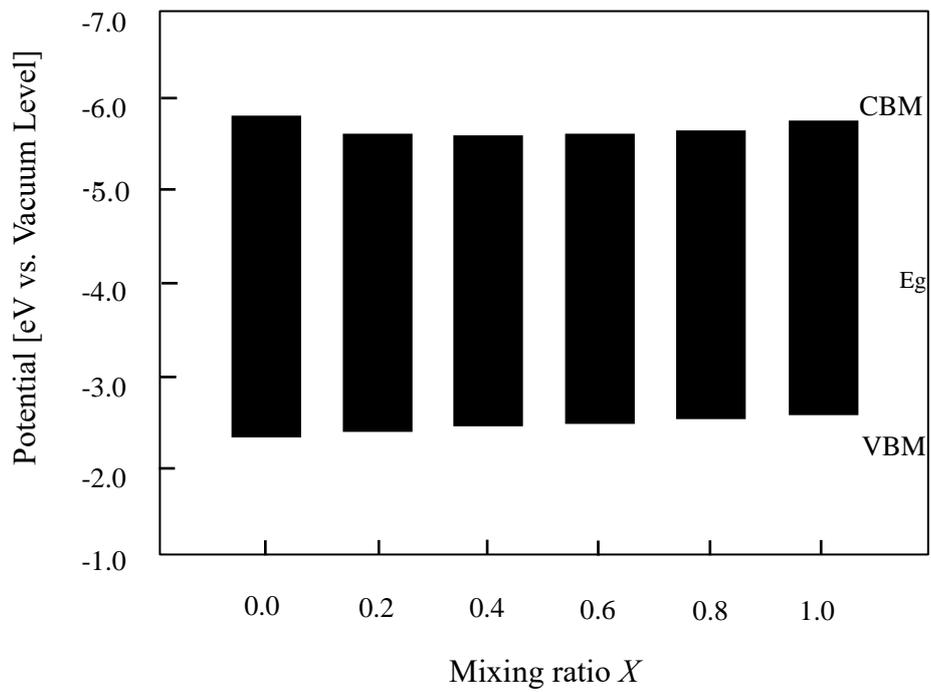


図3  $\text{CuCl}_{1-x}\text{I}_x$  薄膜のエネルギーバンド構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 本間大祐, 村山堅亮, 田中久仁彦, 森谷克彦
2. 発表標題 スピコート法による新規透明p型半導体（銅ハライド系薄膜）の作製
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本間大祐, 村山堅亮, 森谷克彦
2. 発表標題 スピコート法による新規透明p型半導体（CuCl1-XIX薄膜）の作製
3. 学会等名 令和4年東北・北海道地区高等専門学校専攻科シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村山堅亮, 本間大祐, 田中久仁彦, 森谷克彦
2. 発表標題 ディップコート法によるCuCl1-XIX薄膜の作製
3. 学会等名 令和4年度第32回電気学会東京支部新潟支所研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村山堅亮, 本間大祐, 田中久仁彦, 森谷克彦
2. 発表標題 CuCl1-XIX薄膜のウェットプロセスによる膜厚変化の試み
3. 学会等名 令和4年度第12回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム&GEAR5.0（防災・減災（エネルギー））シンポジウム &GEAR5.0（マテリアル（エネルギー））&GEAR5.0（エネルギー・環境）シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 工藤心暖, 本間大祐, 村山堅亮, 田中久仁彦, 森谷克彦
2. 発表標題 透明太陽電池への応用を目指した銅ハライド系薄膜の作製
3. 学会等名 令和4年度第12回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム&GEAR5.0(防災・減災(エネルギー))シンポジウム&GEAR5.0(マテリアル(エネルギー))&GEAR5.0(エネルギー・環境)シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Daisuke Honma, Kensuke Murayama, Konon Kudou, Kunihiro Tanaka and Katsuhiko Moriya
2. 発表標題 Preparation of CuCl <sub>1-19</sub> thin film and examination of composition dependence by spin coating method (II)
3. 学会等名 The Ninth International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-nano 2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kensuke Murayama, Daisuke Honma, Kunihiro Tanaka and Katsuhiko Moriya
2. 発表標題 Effect of Dip Coating Method on Thickness of CuCl <sub>1-19</sub> Thin Films
3. 学会等名 The Ninth International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-nano 2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 工藤礼士, 本間大祐, 森谷克彦
2. 発表標題 透明塗布型太陽電池の開発に向けたPN接合時における熱処理による変化
3. 学会等名 第11回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム&GEAR5.0(防災・減災(エネルギー))シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 本間大祐, 田中久仁彦, 齊藤信雄, 森谷克彦
2. 発表標題 透明塗布型太陽電池への応用を目指した銅ハライド系薄膜の作製
3. 学会等名 第11回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム&GEAR5.0(防災・減災(エネルギー))シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 本間大祐, 森谷克彦
2. 発表標題 非真空プロセスにおけるCuCl <sub>1-x</sub> I <sub>x</sub> 薄膜の作製および価電子帯制御
3. 学会等名 第31回電気学会東京支部新潟支所研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 工藤礼土, 佐藤優平, 本間大祐, 森谷克彦
2. 発表標題 透明塗布型太陽電池のPN接合時におけるZnO:Al薄膜の熱処理による変化
3. 学会等名 令和3年度電気学会東北支部連合大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 本間大祐, 佐藤優平, 森谷克彦
2. 発表標題 透明塗布型太陽電池の実装に向けた新規透明p型半導体薄膜(CuCl <sub>1-x</sub> I <sub>x</sub> )の作製
3. 学会等名 令和3年度電気学会東北支部連合大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daisuke Honma, Yuhei Sato, Kunihiko Tanaka, Nobuo Saito and Katsuhiko Moriya
2. 発表標題 Preparation of CuCl1-XIX thin film and examination of composition dependence by spin coating method
3. 学会等名 The Eighth International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Reiji Kudo, Yuhei Sato, Daisuke Honma, Takeshi Hoga and Katsuhiko Moriya
2. 発表標題 Evaluation by annealing temperature at pn junction of p-CuCl1-XIX and n-ZnO:Al
3. 学会等名 The Eighth International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤優平, 田中久仁彦, 齊藤信雄, 森谷克彦
2. 発表標題 銅ハライド系薄膜を用いた透明塗布型太陽電池開発へのアプローチ
3. 学会等名 第30回電気学会東京支部新潟支所研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuhei Sato, Kunihiko Tanaka, Nobuo Saito and Katsuhiko Moriya
2. 発表標題 Application and investigation of CuCl1-XIX thin film to transparent solar cells
3. 学会等名 30th Annual Meeting of MRS-J
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本間大祐, 佐藤優平, 田中久仁彦, 齊藤信雄, 森谷克彦
2. 発表標題 透明塗布型太陽電池への応用を目指した銅ハライド系薄膜の作製
3. 学会等名 第10回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 工藤礼士, 高橋渉, 佐藤優平, 森谷克彦
2. 発表標題 銅ハライド化合物を用いた透明塗布型太陽電池の開発に向けたZnO:Al薄膜の作製
3. 学会等名 第10回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本間大祐, 佐藤優平, 田中久仁彦, 齊藤信雄, 森谷克彦
2. 発表標題 溶液塗布法により作製したCuCl <sub>1-x</sub> I <sub>x</sub> 薄膜の励起子吸収エネルギーの組成依存性
3. 学会等名 令和3年東北地区若手研究者研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daisuke Honma, Yuhei Sato, Kunihiko Tanaka, Nobuo Saito and Katsuhiko Moriya
2. 発表標題 Preparation of CuCl <sub>1-XIX</sub> thin film and examination of composition dependence by spin coating method
3. 学会等名 The Eighth International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	田中 久仁彦  (Tanaka Kunihiko)  (30334692)	長岡技術科学大学・工学研究科・教授   (13102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------