

令和 2 年 5 月 18 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19872

研究課題名(和文) 元素戦略を考慮した室内環境改善機能を持つフレキシブル透明太陽電池の創製

研究課題名(英文) Creation of Flexible Transparent Solar Cell with Indoor Environment Improvement Function Considering Element Strategy

研究代表者

田中 久仁彦(Tanaka, Kunihiko)

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30334692

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：n型半導体ZnOナノロッド/p型半導体CuBr<sub>(1-x)I<sub>x</sub></sub>(=CuBrI, x=0.5)構造の透明太陽電池の作製を試みた。ZnOナノロッドは水熱合成法で、CuBrIはCuBr、CuIを2メトキシエタノールとモノエタノールアミンに溶解させた溶液をZnOナノロッドに塗布することで作製した。約25mm四方で作製した際は部分的に短絡していたため発電しなかったが、5mm四方に切断し短絡箇所をなくした結果、紫外光照射により電流が発生した。さらにZnOとCuBrI間にZn<sub>(1-x)Mg<sub>x</sub>O界面層を挿入した結果、発電電流密度が未挿入の場合に比べて10倍に増加した。</sub>

研究成果の学術的意義や社会的意義

透明n型半導体と違い透明p型半導体はまだ研究開発段階であり、実用に資するものがほとんどない。本研究の対象としているCuBr<sub>(1-x)I<sub>x</sub></sub>(=CuBrI)は汎用金属であるCuと日本での産出量が多いBrとIからなるため元素戦略的に大変優れた材料である。また、わずかではあるもののCuBrIを光吸収層とする太陽電池で発電を確認しており、透明p型半導体CuBrIの有用性を示すことができた。さらに、発電効率は非常に低いものの透明太陽電池の作製には成功しており、未利用エネルギーの利用、設置場所選択の増加等エネルギー問題解決への糸口となったといえる。

研究成果の概要(英文)：Transparent solar cell was constructed with n-type ZnO nano rods and p-type CuBr<sub>(1-x)I<sub>x</sub></sub>(=CuBrI, x=0.5). ZnO nano-rods were prepared by hydrothermal method, and CuBrI was prepared by coating solution, which prepared from solutions of CuBr and CuI dissolved in 2-methoxyethanol and monoethanolamine, to the ZnO nano-rods. From the transparent solar cells with 25 mm square size, no electricity was generated because it was partially short-circuited, however, as a result of cutting to 5 mm square cells, the short-circuited parts were reduced and then electric current was generated by irradiation with ultraviolet light. Furthermore, as a result of inserting the Zn<sub>(1-x)Mg<sub>x</sub>O interfacial layer between ZnO and CuBrI, the generated current density increased 10 times compared with the case without insertion.</sub>

研究分野：太陽電池

キーワード：透明太陽電池 透明p型半導体 銅ハライド

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

鉱物資源、エネルギー資源の乏しい日本においてはエネルギー確保、省エネルギー、省資源が重要課題である。太陽電池の研究は広くされているが、これは単に再生可能エネルギーを生み出すだけでなく、環境保全対策や省資源への貢献度が低い。環境保全には多くの課題があるため、これらは独立で考えるべきではなく総合的に考える必要がある。そのため、申請者は以下のような機能を持ち、複数の点で環境保全に貢献できる太陽電池を提案した。

- ① 人体に有害な紫外線を吸収し電力に変換する＝室内環境改善。
- ② 赤外線を反射することで、夏は熱線の室内侵入を防ぎ室内の温度上昇を、冬は熱線が外に逃げるのを防ぎ室内温度低下を防ぐ＝省エネルギー・低炭素社会への貢献。
- ③ フレキシブルで透明であるため、弯曲した窓など様々な採光部への設置が可（従来設置できない場所への設置が可）＝未利用エネルギーの利用。
- ④ 元素戦略を考慮し、汎用原料、日本で生産量が多い元素を用いる＝環境経済を考慮。
- ⑤ 市販太陽電池に含まれる有毒元素 Cd, Se, レアメタルを含まない＝環境配慮設計。

このような透明太陽電池を実現するには透明な p 型半導体と透明な n 型半導体が必要である。透明 n 型半導体については ZnO など、汎用元素で構成され赤外線を反射する良質なものが知られている。しかし、透明 p 型半導体については太陽電池に適したものが無い。また、太陽光に含まれる紫外線は少ないため効率よく発電するには、p 型半導体、太陽電池構造に工夫が必要という問題点がある。そこで、以下に示す様にこれらの問題点を解決するために研究を進めてきた。

透明 p 型半導体については  $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x(\text{CuBrI})$  に着目した。CuBrI は汎用元素である Cu、日本での生産量が世界で 2 位の I、5 位の Br からなり元素戦略的に優れている。また、 $x=I/(Br+I)$  の量を変えることで吸収光の波長が長くなってわずかに可視光を吸収するようになり、CuI 単体よりも光の吸収量が増え効率改善を期待できる。

太陽電池構造については透明 n 型微細構造の隙間を透明 p 型半導体で埋める構造に着目した。これにより、発電に不可欠な pn 接合部分が増加し、また、p 型領域が薄くなるため電子の移動距離が減り、電子消滅確率が減るので発電効率向上が期待できる。本研究室では、これまで微細構造として  $\text{TiO}_2$  微粒子を用いて整流特性が得られる微細構造透明 pn 接合の作製には成功していた。しかし、紫外光照射による発電には至らなかった。その理由の一つとして、微粒子同士の接合界面による電子移動の障害が推測された。

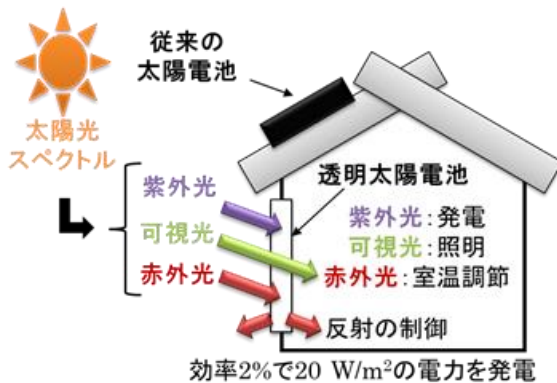


Fig. 1 透明太陽電池の概要

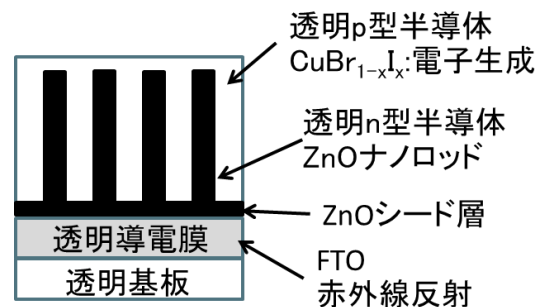


Fig. 2 透明太陽電池の構造

### 2. 研究の目的

上記を踏まえ、本研究では Fig.2 に示すように微粒子の様な接合界面が存在しないナノロッドを n 型半導体として用いた透明太陽電池を作製し、発電させることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) ZnO ナノロッドの作製

最終目標はフレキシブル基板上への透明太陽電池の作製であるが、本研究では高温処理ならびに入手が容易な透明導電膜  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO) がコーティングされたガラス基板を用いた。初めに、FTO コート基板上に、ゾルゲル法により ZnO シード層を作製した。ゾルゲル法のコーティング溶液は酢酸亜鉛を 2-メトキシエタノールに溶解し、安定剤としてモノエタノールアミンを添加したものをを用いた。続いて、この ZnO シード層上に水熱合成法で ZnO ナノロッドを成長させた。ナノロッドの成長溶液は酢酸亜鉛とヘキサメチレンテトラミンを純水に溶かし、これにポリエチレンジアミンを添加したものをを用いた。シード層を堆積させた基板をこの溶液中に沈め  $90^\circ\text{C}$  で加熱することで ZnO ナノロッドを成長させた。

#### (2) ZnO ナノロッド空隙間への $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x(\text{CuBrI})$ 充填

空隙への CuBrI の充填は蒸着やスパッタリング法などの気相成長では難しい。そこで、溶液塗布法により行った。原料溶液は① CuI, CuBr をアセトニトリルに溶解させ、安定剤として硝酸を添加したもの、② CuI, CuBr を 2-メトキシエタノールとモノエタノールアミンに溶解させたものをを用いた。原料溶液に(1)で示した ZnO ナノロッド成長基板を溶液に浸し、引き上げたのちに乾燥させて空隙への充填を行った。なお、CuBr と CuI の比率はいずれも 1:1 とした。

### (3) CuBrI 光物性の測定

CuBrI の欠陥を検討するために、光励起発光スペクトルの観測を行った。励起には He-Cd レーザー(325 nm)を用い、1 m の分光器で分光したのちに、Si-CCD で検出した。

## 4. 研究成果

### (1) ZnO ナノロッドを用いた透明 pn 接合作製法の確立

これまでは透明 n 型半導体に TiO<sub>2</sub> 微粒子を用いて透明 pn 接合作製してきた。この場合、溶媒にアセトニトリルを、安定剤として硝酸を用いた CuBrI 塗布溶液を用いてきた。しかし、この原料溶液を用いて ZnO ナノロッドの空隙に CuBrI の充填を試みたところ、ZnO ナノロッドの一部が原料溶液により溶けだすため ZnO シード層よりはがれてしまい、透明 pn 接合作成できなかった。そこで、原料溶液を検討した結果、溶媒に 2-メトキシエタノールとモノエタノールアミンを用いると ZnO がシード層からはがれなくなり、ZnO ナノロッドを用いた透明 pn 接合作成できるようになった。Fig. 3 に代表的な ZnO ナノロッドを用いた透明 pn 接合作製の断面図を、Fig. 4 に表面写真を示す。Fig. 4 に示す様に pn 接合作の下に置いた絵が透けて見えることが分かる。透過率は可視域で約 70%であり、十分に透明であるといえる。また、電流電圧特性を調べたところ、整流特性を示し、pn 接合作が構築されていることが分かった。

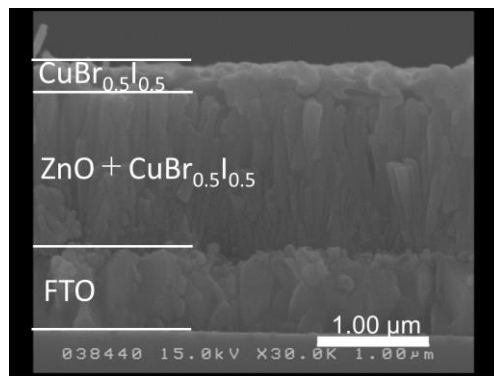


Fig. 3 透明 pn 接合作の断面図

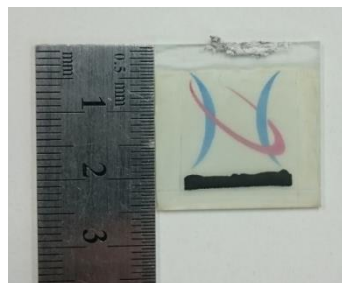


Fig. 4 透明 pn 接合作の表面写真

### (2) ZnO ナノロッドアスペクト比の検討

ZnO ナノロッドを用いても透明 pn 接合作の作製が可能となったため、最適な ZnO ナノロッドのアスペクト比(=長さとの太さの比)を得るために、整流特性のアスペクト比依存性の検討を行った。アスペクト比は成長時間とポリエチレンジオキシエタレンの添加量で調整した。いくつかのアスペクト比のものを作製したが、代表的な例として(A)長さ 1.0 μm、平均太さ 39 nm、(B)長さ 1.2 μm、平均太さ 48 nm、(C)長さ 4.6 μm、平均太さ 39 nm のものについて報告する。

Fig. 5 に(A)-(C)の透明 pn 接合作の整流特性を示す。(C)のみ正バイアス側の傾きが少ないことが分かる。これは ZnO ナノロッドが長いこと抵抗値が増えたことが原因である。また、(A)は逆バイアスの漏れ電流がやや多い。(A)、(B)は ZnO ナノロッドが同程度の長さであるが、(A)は(B)より 20%程度細い。よって、整流特性を維持するためにはある程度の太さが必要であることが分かった。(B)の整流特性が最も良かったため紫外光照射下で(B)の整流特性の観測を行った。その結果、発電はしなかったものの、Fig. 6 に示す様に紫外光照射下で電流が増えていること、紫外光照射により、逆方向電流が増えていることが分かった。逆方向電流が増えている理由としては紫外光照射によりキャリアが増えて空乏層が狭くなったためと推測している。また、紫外光照射時に順方向電流が増えていることから、紫外光照射によりキャリアが生成されていることがわかる。

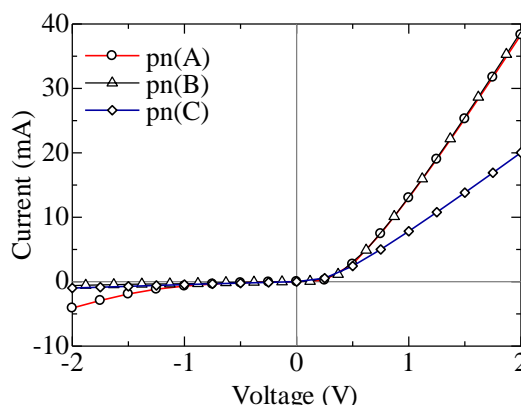


Fig. 5 透明 pn 接合作の整流特性

### (3) 透明太陽電池による発電の試み

前述のように、発電はしなかったものの、紫外光照射により、キャリアが生成されていることは確認できた。そのため、発電しない理由として、部分的に短絡箇所が生じており、発電電流がすべて漏れ電流になっていると考えた。そこで、作製

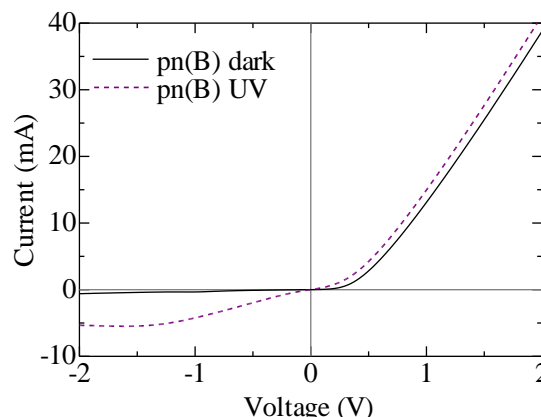


Fig. 6 紫外光照射下での透明 pn 接合作の整流特性



した pn 接合を 5 mm 四方程度に切断し、短絡箇所がない素子の作製を試みた。その結果、18 か所中 1 か所で  $3.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  とわずかではあるが紫外光照射により電流が発生した。

#### (4) 透明太陽電池高効率化

素子を切断し、短絡箇所をなくすことにより、発電する素子を作ることができた。しかし、発電電流はごくわずかである。その原因として、CuBrI の品質が悪い、ZnO と CuBrI 間のバンドアライメントがとれておらず空乏層でのキャリア再結合が進み、効率が悪いことが挙げられる。そこで、ZnO と CuBrI の間に  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  (ZnMgO) 界面層を挿入することによりキャリア再結合を減少させ、発電効率の向上を試みた。MgO は 7.8 eV のバンドギャップを持つ立方晶構造を持つ半導体である。ZnO は六方晶構造で構造が違うため、MgO が少ない領域では ZnO と同じ構造になり、MgO を増加させるとバンドギャップが ZnO よりも増加することが知られている。

ZnMgO 界面層の挿入は次に示す手順で行った。ZnO ナノロッドを成長後に、酢酸マグネシウム水溶液に ZnO ナノロッド堆積基板を浸し ZnO ナノロッド上にマグネシウムイオンを含む水溶液を塗布する。その後、これを加熱処理することで Mg を ZnO に熱拡散させ、ZnO の表面を ZnMgO へと変化させた。ZnMgO 界面層を挿入していないときと同様、短絡箇所をなくすために切断しないと発電しなかったが、ZnMgO 界面層を挿入しないときは、切断後でも 18 か所中 1 か所しか発電しなかったのに対し、ZnMgO 界面層を挿入した時は 48 か所中 25 か所で発電と短絡箇所の削減も確認できた。これは ZnMgO のバンドギャップが大きくて抵抗値が高く、漏れ電流の削減につながったためと考えている。発電電流は ZnMgO を挿入していないときと比べて最大で  $32.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  となり、電流密度が 10 倍に増加したことが分かった。Fig. 7 に ZnMgO 界面層を挿入した時の太陽電池の電流密度-電圧特性、発電箇所の透過率、外観を示す。ZnMgO 界面層を挿入しても 70%程度の透過率があることが分かる。

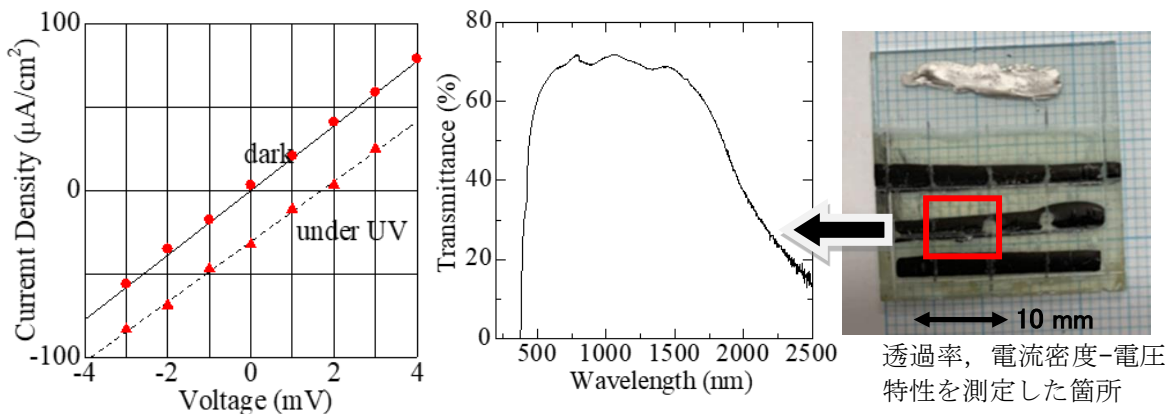


Fig. 7 透明太陽電池 電流密度-電圧特性、透過スペクトル、外観

#### (5) 欠陥の検討に向けての発光スペクトル観測の試み

ZnMgO 界面層を挿入することにより発電電流密度が増加したものの、その値は非常に小さい。その理由として、Mg の割合が適切ではない、まだ部分的に短絡が残っているなどが挙げられるが、CuBrI 自体の品質が悪いことも挙げられる。そこで、CuBrI の欠陥を評価するために CuBrI の発光スペクトルの観測を行った。

Fig. 8 に励起強度  $1.16 \text{ W}/\text{cm}^2$  で試料温度を変化させたときの CuBrI の PL スペクトルを示す。6 K において約 2.85 eV をピークとする幅の狭いスペクトルと約 2.72 eV をピークとする幅の広いピークが確認できた。幅の狭いスペクトルはすでに報告されている励起子吸収エネルギーと近い値であることから、励起子発光であると考えている。励起子発光が観測されたため、比較的品质は良い薄膜であるといえる。一方で 2.72 eV の幅の広い発光は欠陥に起因すると推測され、薄膜の品質改良が必要であることがわかる。発光スペクトルの詳しい解析は今後行っていく予定である。

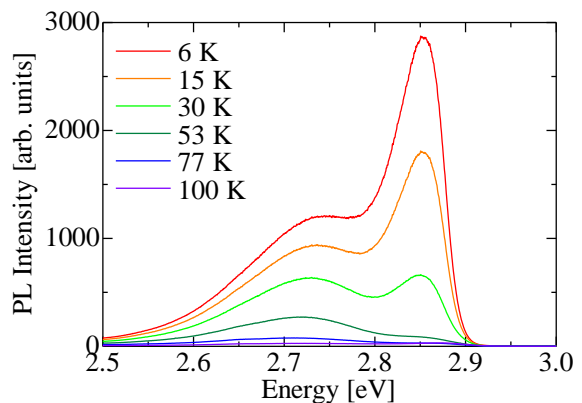


Fig. 8 CuBrI 薄膜発光スペクトルの温度依存性

(6) まとめ

FTO コートガラス基板上に n 型半導体 ZnO ナノロッド/p 型半導体 CuBrI 構造を構築し、透過率が可視域で約 70%の透明太陽電池を作製した。紫外光照射下で電流発生を確認したものの、電流密度が非常に低いため、漏れ電流を減らすために ZnO/CuBrI の間に ZnMgO 界面層の挿入をしたところ、電流密度が約 10 倍の  $32.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  となった。しかし、発電電圧が低く発電効率は非常に低い状態である。これまで、透明太陽電池では NiO/ZnO/ZnO:Ga や  $\text{CuAlO}_2/\text{ZnO}$  ナノワイヤーが報告されているが、いずれも 0.02%未満と非常に効率が低い。本研究で作製した太陽電池はそれ以下の発電効率であるが、ZnMgO 界面層を挿入することによる電流密度の増加や、発光スペクトルによる欠陥の確認など、発電効率を増加させる方針を立てる情報を得ることはできた。今後はさらに界面層の検討や CuBrI 層の高品質化をすることにより効率改善を試みる。また、今回はガラス基板上に作製したためフレキシブルな太陽電池にはなっていないものの、ZnO ナノロッド構造、CuBrI はいずれも  $200^\circ\text{C}$ 以下のプロセスで作製できるため、将来的には FTO コーティングポリイミド上に透明太陽電池を作製し、フレキシブルな透明太陽電池を実現していく予定である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 手塚尚人, 森涼太, 今村俊貴, 田中久仁彦	4. 巻 vol.118, No. 276
2. 論文標題 CuBr1-xIx薄膜とZn0ナノロッドを用いた透明微細構造pn接合の作製	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 電子情報通信学会技術研究報告	6. 最初と最後の頁 1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 手塚尚人, 森 涼太, 今村俊貴, 田中久仁彦	4. 巻 -
2. 論文標題 溶液塗布法によるCuBr1-xIx/Zn0ナノロッド透明微細構造pn接合の作	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会論文集	6. 最初と最後の頁 65-68
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 今村俊貴, 手塚尚人, 森 涼太, 田中久仁彦	4. 巻 -
2. 論文標題 CuBr1-xIx 薄膜発光スペクトルの組成比依	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会論文集	6. 最初と最後の頁 69-72
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ryota Mori, Naoto Tezuka, Toshiki Imamura, Kunihiko Tanaka	4. 巻 59
2. 論文標題 Fabrication of a transparent p-n junction using CuBr1-x I x and Zn0 nanorods	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SCCB09-SCCB09
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab4a9f">https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab4a9f</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 手塚尚人, 森 涼太, 今村俊貴, 田中久仁彦
2. 発表標題 CuBr <sub>1-x</sub> I <sub>x</sub> 薄膜とZnOナノロッドを用いた透明微細構造pn接合の作製
3. 学会等名 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 手塚 尚人, 森 涼太, 今村 俊貴, 田中久仁彦
2. 発表標題 溶液塗布法によるCuBr <sub>1-x</sub> I <sub>x</sub> /ZnO ナノロッド透明微細構造pn 接合の作製
3. 学会等名 多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今村俊貴, 手塚尚人, 森 涼太, 田中久仁彦
2. 発表標題 CuBr <sub>1-x</sub> I <sub>x</sub> 薄膜発光スペクトルの組成比依
3. 学会等名 多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 手塚尚人, 森 涼太, 今村俊貴, 田中久仁彦
2. 発表標題 CuBr <sub>1-x</sub> I <sub>x</sub> / ZnOナノロッド透明pn接合に微細構造が与える効果
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryota Mori, Naoto Tezuka, Toshiki Imamura, Kunihiro Tanaka
2. 発表標題 Effect of fine structure on CuBr <sub>1-x</sub> I <sub>x</sub> / ZnO nanorod transparent pn Junction
3. 学会等名 2019 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies ( (国際学会) )
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森涼太, 田中久仁彦
2. 発表標題 フォトルミネッセンス法を用いたCuBr <sub>1-x</sub> I <sub>x</sub> 薄膜の特性評価
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020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