

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
長岡技術科学大学 大学院 電気電子情報工学	准教授	田中 久仁彦

研究テーマ

元素戦略を考慮した紫外光を有効活用するための透明微粒子構造太陽電池の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

太陽電池は不透明で採光部に設置することができないため、設置場所を大きく取れない。そこで、可視光を透過し、紫外光を吸収して発電する透明pn接合太陽電池の研究開発が行われている。しかし、全太陽光のうち紫外光が占める割合は6%程度であり、必然的に高い効率を得られない。そこで、本研究室では、これまで報告されているp型、n型半導体薄膜積層構造からなる薄膜型透明太陽電池ではなく、効率改善が見込めるn型半導体微粒子三次元構造の隙間にp型半導体を塗布した微粒子構造太陽電池の開発を進めている(Fig. 1参照)。透明太陽電池を作るためには透明なn型、p型半導体が必要である。透明n型半導体はすでに実用化されており高性能のものがある。しかし、透明p型半導体は研究の歴史が浅く、これといった決定打が無い。そこで、本研究ではp型半導体としてレアメタルフリーで日本が産出量世界第2位、第5位のヨウ素(I)、臭素(Br)を主体とする $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ に着目した。これまで蒸着法で作製した $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ においてIとBrの混合比を変えることにより励起子吸収エネルギーが変化するという報告がある。つまり、バンドギャップが変化し、紫外光吸収量を増やせる。しかし、蒸着法では本研究で提唱している微粒子空隙を $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ で埋めることは難しい。また、真空下での作製は高コストとなる。加えて、 $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ は物性研究が少なく、太陽電池作製に欠かせないバンドダイアグラムも不明である。そこで本研究では微粒子空隙間に堆積可能な溶液塗布法による $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ の堆積法を開発すること、太陽電池作製に向けてバンドダイアグラムを明らかにすること、透明微粒子構造太陽電池を作製することを目的とした。

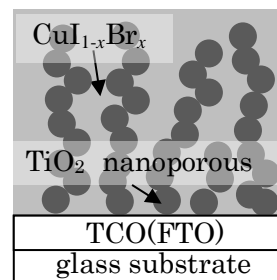


Figure 1. Structure of nano-particle solar cell.

2. 研究成果および考察

2-1 実験方法

$\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜は溶液塗布法によって、石英ガラス基板上に堆積させた。原料溶液には2-メトキシエタノールとモノエタノールアミンを溶媒とし、CuI粉末(99.5%)並びにCuBr粉末(99.9%)を溶解させたものを用いた。原料の混合モル比は2-メトキシエタノール：モノエタノールアミン：CuI + CuBr = 10 : 10 : 1.4とした。原料溶液をスピコート法で基板上に塗布した後に、窒素雰囲気中にて170°Cで5分間アニールすることにより $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜を作製した。作製した $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜は、紫外可視近赤外分光光度計、X線回折(XRD)装置、イオン化ポテンシャル測定装置を用いて評価した。太陽電池はFig.1に示すようなガラス基板/SnO₂:F透明導電膜上に約20 nm程度のTiO₂微粒子を塗布した基板の空隙をCuIで埋めることにより作製した。

2-2 研究成果および考察

Figure 2に $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の各組成におけるXRDパターンを示す。 $x = 1.0$ 及び $x = 0.0$ のXRDパターンは、それぞれICDDカードにおけるCuIとCuBrに対応しており、CuIとCuBrは(111)に優先配向していた。混合比 $x = 0.1 \sim 0.9$ の薄膜は、組成に応じてピーク角度がシフトしていた。この結果は真空蒸着法を用いて $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜を作製した報告の結果[1]と一致している。

Figure 3に $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の $Z_{1,2}$ と Z_3 の励起子吸収エネルギーの組成比依存性を示す。励起子吸収 $Z_{1,2}$

は、 Γ 点において縮退した重い正孔による励起子と、軽い正孔による励起子に対応しているもの、励起子吸収 Z_3 はスプリットオフ正孔による励起子に対応しているものと推測される[1,2]。励起子吸収エネルギーは $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の吸収係数スペクトルから見積もった。吸収係数スペクトルは薄膜の透過率と反射率から算出した。 Z_3 は組成比 x の増加に伴い単調増加している。一方、 $Z_{1,2}$ は $x = 0.5$ において負のボーイング特性を示した。これらの結果は、真空蒸着法を用いて $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜を作製した過去の報告のものとも一致している[1]。バンドギャップエネルギーは励起子吸収エネルギーに励起子束縛エネルギーを加えたものになる。 $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ の $Z_{1,2}$ 励起子束縛エネルギーは不明であるが、 CuI 、 CuBr の $Z_{1,2}$ 励起子束縛エネルギーがそれぞれ 62 meV[2]、108 meV[3]であることから、その中間であると予測できる。そのことを考慮すると、 $x = 0.5$ の時にバンドギャップが最も狭くなり紫外光を最大限に吸収し、可視光を透過させることがわかり、光学的観点からは $x = 0.5$ が透明太陽電池に最も適していることがわかった。

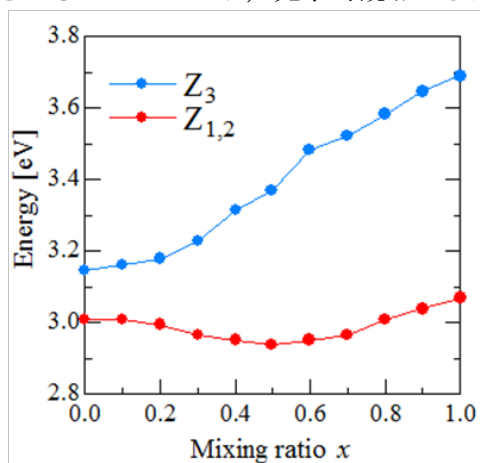


Figure 2. Composition dependence of exciton absorption estimated from absorption spectrum.

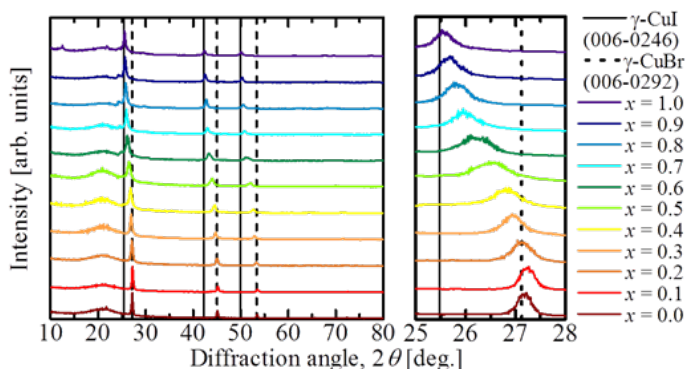


Figure 3. XRD patterns of $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ thin films.

Figure 4 にイオン化ポテンシャル測定および、励起子吸収スペクトルから求めた $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜のバンドダイアグラムを示す。なお、 $x = 0.1 \sim 0.9$ 間のバンドギャップは線形近似で仮定して見積もった。Fig. 4 に示すように、 $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜のイオン化ポテンシャル=価電子帯上端は混合比 x の増加に伴って増加している。M. Ferhata らは、銅ハライド化合物の価電子帯は銅の 3d 軌道とハロゲンの p 軌道から構成されていると報告している[4]。よって、 $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜中のハロゲンの組成によって価電子帯の準位が変動することは合理的な結果であるといえる。一方、 $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の伝導帯下端は混合比 $x = 0.0 \sim 0.5$ まではほぼ一定であるが、 $x = 0.6$ 以上になると混合比 x に伴って増加することがわかった。この結果は $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜を用いた pn 接合形成の実現、そして、透明デバイスの更なる応用へおおいに役に立つであろう。

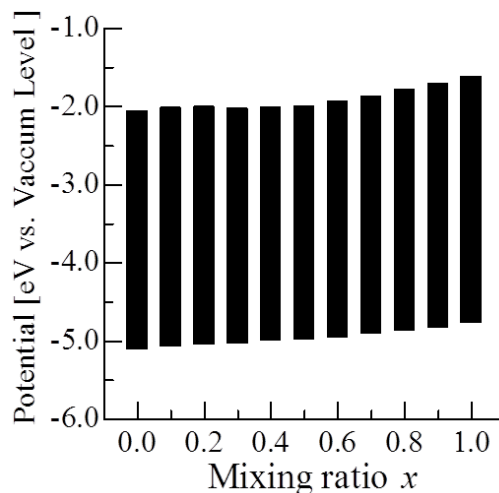


Figure 4. Band diagram for each composition of $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ thin films.

Figures 5, 6 に実際に作製した透明太陽電池の外観ならびに電圧-電流特性を示す。なお、今回は透明微粒子構造太陽電池の作製は初めての試みであったため、最も高品質な半導体を堆積できる $x = 0$ (CuI) について行った。Fig. 5 に示すように、十分に可視光が透過していることがわかる。Fig. 6 をみると整流特性が観測されており、pn 接合が構築されていることがわかる。しかし、残念ながら紫外線を照射しても発電は確認されなかった。

2-3 まとめ

本研究では、非真空プロセスである溶液塗布法を用いて透明 p 型半導体である $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜を作製



Figure 5. transparent nano-particle solar cell

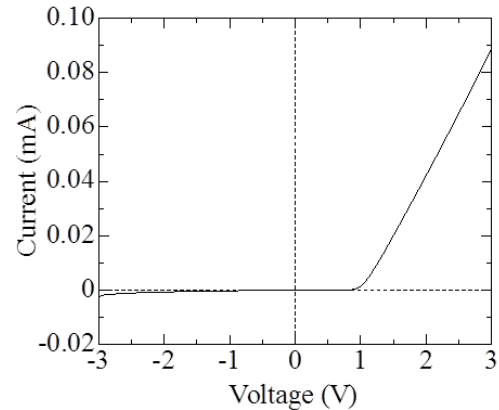


Figure 6. Rectification characteristic of transparent nano-particle solar cell

した. $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ の XRD パターンは組成の変化に伴ってシフトした. また, 励起子吸収エネルギーも組成に伴った変化を示した. 励起子吸収エネルギーは $x=0.5$ が最も小さくなった. これらの結果は真空蒸着によって作製された報告例の結果と一致しており, 非真空プロセスにより $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の作製ができたことを裏付けている. また, $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜のイオン化ポテンシャルの測定を行った結果, $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の価電子帯上端は混合比 x の増加とともに増加すること, 伝導帯上端は $x=0.0 \sim 0.5$ まではほぼ一定であるが, $x=0.6$ 以上になると混合比 x に伴って増加することが明らかとなった. 続いて, $x=0$ (CuI) を光吸収層とする透明微粒子構造太陽電池の作製を行った. その結果, 可視光は十分透過すること, 整流特性を観測できたことから太陽電池に不可欠な pn 接合ができていることはわかった. しかし, 紫外線を照射しても発電は確認できなかった.

3. 将来展望

CuI を光吸収層とした透明微粒子構造太陽電池を作製した結果, 整流特性は観測できたものの発電は確認できなかった. その原因として, 光吸収層の品質がまだ低いこと, Br を含んでいないため, 紫外光吸収が不十分であること, 微細構造に微粒子を用いているため, 微粒子結合部分で電子の移動が阻害されていることが推測できる. そこで, 今後は高品質 $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ 透明 p 型半導体の作製, ならびに, 微細構造については微細構造同士の結合部がないナノロッドを検討していく予定である.

参考文献

- [1] I. Tanaka, K. Sugimoto, D. Kim, H. Nishimura, and M. Nakayama, J. Mod. Phys. B, **15** (2001) 3977-3980.
- [2] M. Grundmann, F.-L. Schein, M. Lorenz, T. Böntgen, J. Lenzner and H. V. Wenckstern, Phys. Stat. Sol. A, **210** (2013) 1671-1703.
- [3] He Li, Run Liu, Honglan Kang, Yifang Zheng and Zhude Xu, Electr. Act., **54** (2008) 242-246.
- [4] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, J.P. Dufour and B. Khelifa, Mat. Sci. Eng. B, **39** (1996) 95-100.

4. 研究発表

●学会発表

- (1) 溶液塗布法による銅ハライド透明薄膜の作製と評価, 原田大雅, 田尾翔子, 今村俊貴, 森谷克彦, 田中久仁彦, 平成28年度多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会, P19 (2016年12月9-10日)
- (2) "Preparation of Transparent CuI-CuBr Alloy Thin Films with Solution Processing", Taiga Harada, Shoko Tao, Toshiki Imamura, Katsuhiko Moriya, Nobuo Saito, Kunihiko Tanaka, 2017 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, June 18-21, 2017, Fukui, Japan, PO1-50.

●投稿論文

- (1) Preparation of Transparent CuI-CuBr Alloy Thin Films with Solution Processing, Taiga Harada, Shoko Tao, Toshiki Imamura, Katsuhiko Moriya, Nobuo Saito, Kunihiko Tanaka, submit to Japanese Journal of Applied Physics.