

元素戦略を考慮した微細構造透明太陽電池の開発

研究代表者 長岡技術科学大学 電気電子情報系教授 田中 久仁彦

1. 研究背景

太陽電池は通常、可視光を吸収して発電するため不透明である。したがって、窓や採光部に設置することができない。もし、可視光を透過し、紫外光を吸収して発電する透明太陽電池があれば窓や採光部にも設置できるため化石燃料使用量の低減に大きく貢献できる (Fig.1)。また、人体に有害な紫外線を吸収して発電するため、室内環境の改善にもつながる。これまでもいくつかの透明太陽電池が報告されている。しかし、効率が高いものは透過率が低いことや有機色素を用いているため耐久性に疑問があるなどの問題を抱えている。我々の研究室ではこれら問題点に対応するため透明 p 型・n 型半導体を組み合わせた太陽電池の研究を行っている。

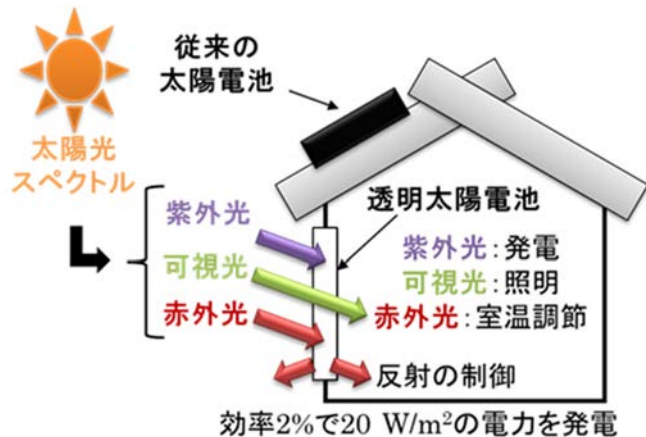


Fig. 1 透明太陽電池の設置場所

透明太陽電池を実現するためには透明 p 型半導体、n 型半導体が必要である。透明 n 型半導体には ZnO:Al 等、汎用元素で構成された優れたものが知られている。しかし、透明 p 型半導体は未だ研究段階にある。また、太陽光に含まれる紫外光は少ないので効率良く発電するには、p 型半導体、太陽電池構造に工夫が必要となる。そこで、これらの問題点を解決するために以下の様に研究を進めてきた。

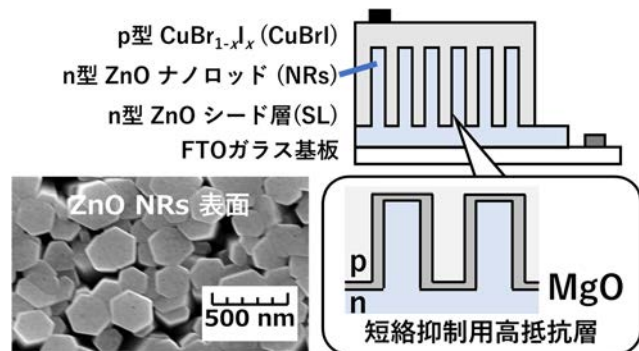


Fig. 2 透明太陽電池の概略図

透明 p 型半導体については $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ (以下 CuBrI) に着目した。CuBrI は汎用元素である銅(Cu)、日本の生産量が世界 2 位のヨウ素(I)、5 位の臭素(Br)で構成されており、元素戦略において優れている。また、Br と I の比率 x 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、太陽光の吸収量が $x=0.0$ 、 1.0 より 4 割程度増加し発電効率を改善することができる。

太陽電池構造については微細構造に着目した。通常の太陽電池は p 型・n 型の薄膜積層構造なのに対し、Fig. 2 に示す、透明 n 型半導体ナノロッド(-NRs)の隙間を透明 p 型半導

体で埋める構造の太陽電池を検討してきた。これにより発電に不可欠な pn 接合部分が増加し、また、電子移動距離が減り電子消滅確率が減るので発電効率の向上が期待できる。

これまで、低コスト化を目指し大気圧下にて Fig. 2 に示す構造の太陽電池の作製・発電に成功している。透過率は 550 nm で 74%であるものの、AM1.5、100 mW/cm²照射下で開放電圧 $V_{oc} = 42$ mV、短絡電流密度 $J_{sc} = 0.64$ μ A/cm²、最大発電電力 $P_{max} = 7.3$ nW/cm² と非常に特性の悪いものとなった[1]。この理由として①CuBrI の品質がまだ不十分である、②電流収率が低いと挙げられる。そこで、本研究では p 型半導体の臭化による高品質化ならびに電流収率向上に向けた酸素(O)欠陥導入による ZnO の低抵抗化を検討し、透明太陽電池の効率改善を図ることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 CuBrI 薄膜の作製法

CuBrI 薄膜中のハロゲン欠陥を削減することを目的としたため ZnO-NRs 空隙に CuBrI を充填したものではなく、CuBrI 薄膜に対して臭化を行った。CuBrI 薄膜は次のように作製した。CuI、CuBr をモル比 1:1 で溶液濃度が 1.0 M となる様に 2-メトキシエタノール (2-metho)ならびにモノエタノールアミン(MEA)に溶かした。これを石英基板にスピスコートで塗布・ならびに 120°Cで乾燥というプロセスを 3 回繰り返したのち 170°Cで本乾燥させ、CuBrI 薄膜を得た。

2.2 微細構造透明太陽電池の作製法

①ZnO シード層(SL)の作製

酢酸亜鉛二水和物を Zn 濃度 0.9 M になるように 2-metho と MEA に溶かしたものを F 添加 SnO₂(FTO)薄膜堆積基板に 3000 rpm でスピスコート・300°C乾燥というプロセスを 3 回繰り返すことで作製した。

②ZnO-NRs の ZnO-SL 上での成長

SL を堆積した FTO 基板を純水 100 ml に Zn 濃度 32.5 mM となるように酢酸亜鉛二水和物を溶かし、ヘキサメチレンテトラミンを加えた溶液中に 90°Cにて 18 時間保持することで ZnO-NRs を成長させた。

③微細構造透明太陽電池の作製

ZnO-NRs を成長させた基板を Mg 濃度が 100 mM になるように酢酸マグネシウム四水和物を溶かした水溶液に浸したのち引き上げて 300°Cで 5 min 大気中で乾燥させて高抵抗となる MgO バッファ層(BL)を ZnO-NRs 上に成長させた。続いて、これを CuI、CuBr が 0.6 M となるように 2-metho、MEA、純水に溶かした溶液に浸したのち引き上げて 120°Cで 5 min 大気中で乾燥させるプロセスを 3 回繰り返し、160°Cで本乾燥させることで ZnO-NRs 空隙間に CuBrI を充填した。その後、カーボンならびに銀のペーストを塗布することで簡易的に電極を作製し、透明太陽電池とした。

2.3 CuBrI の臭化方法

①溶液浸漬法による臭化

CuBrI 薄膜を溶液濃度 0.01 M で常温の KBr 水溶液に 5 min 浸漬し、純水でリンス後に自然乾燥させることで臭化を行った。このプロセスを同じ CuBrI に対し 3 回行い、臭化回数による変化を調べた。

②Br 雰囲気による臭化

Fig. 3 のようにシャーレに HBr を 15 ml 入れ、作製した CuBrI 薄膜または透明太陽電池を下向きに貼り付けた別のシャーレを被せることで Br 雰囲気中で臭化した。臭化は常温で行い、臭化時間は 1、5、15 min に設定した。

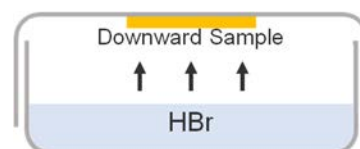


Fig. 3 臭素雰囲気下による臭化

2.4 ZnO への酸素 (O) 欠陥導入法

ZnO-SL、ZnO-NRs への O 欠陥導入を行うため、N₂ 雰囲気中、あるいは H₂5%+N₂95% 雰囲気中 530℃ で 1 h 加熱処理を行った。また、O 欠陥を導入しないサンプルについては大気中 500℃ で 1 h 加熱処理を行った。

2.5 評価方法

作製した CuBrI 薄膜は X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)による観測、電界放射型電子プローブマイクロアナライザー (FE-EPMA) による組成比測定、分光光度計による透過スペクトル観測ならびに光励起発光スペクトル(PL)観測による分析を行った。PL の観測では波長 340 nm の LED で試料を励起し、焦点距離 250 mm の分光器で分光したのち Si-CCD により検出を行った。分解能は 0.12 nm であり、観測は室温で行った。

微細構造透明太陽電池については室温において AM1.5、100 mW/cm² 照射下にて電流密度－電圧(*J-V*)特性の観測を行った。

3. 結果と考察

3.1 溶液浸漬法によるハロゲン欠陥削減の検討

ハロゲン化合物は、一般的にハロゲンが抜けやすい。そのため、作製した太陽電池の特性が悪い理由の一つとして、CuBrI のハロゲン脱離に伴う欠陥の増加があると推測した。そこで、CuBrI 成膜後に、ハロゲンを含む溶液に CuBrI を浸漬することでハロゲン欠陥の削減 (=臭化) を試みた。

3.1.1 XRD

Fig. 4 に溶液浸漬臭化前後の CuBrI 薄膜の XRD を示す。20-70°での観測結果に加えて、図内に 25-28°を拡大したものを挿入している。

臭化前後の CuBrI はいずれも 25.7°に大きなピークを示している。これは CuI(111) と CuBr(111)の間であり、このことから観測されたピークが CuBrI(111)であることが分かる。原料溶液の組成比は $x = I/(I+Br) = 0.5$ としたのに対し、

XRD のピーク位置から推測する作製した試料の x は約 0.8 であると見積もられた。Fig. 4 の拡大図に示す様に臭化回数が増えるに従い、XRD ピークの形状が変化しており、いずれも高角度側にすそを引いていることが分かる。これは、作製した CuBrI 薄膜は $x = 0.8$ が支配的であるが、それに加えて、 $x < 0.8$ となる CuBrI も含まれていることを示している。特に臭化回数 1 回ならびに 2 回のものは 26.2°に盛り上がりを示しており、 $x = 0.8$ に次いで $x = 0.5$ CuBrI が支配的であることを示している。つまり、臭化により膜内に Br が取り込まれたことを示している。臭化回数 3 回目のものは 26.2°に盛り上がりを示さない。これは、臭化回数 3 回のものは膜が一部剥離し、劣化していることが原因と考えている。

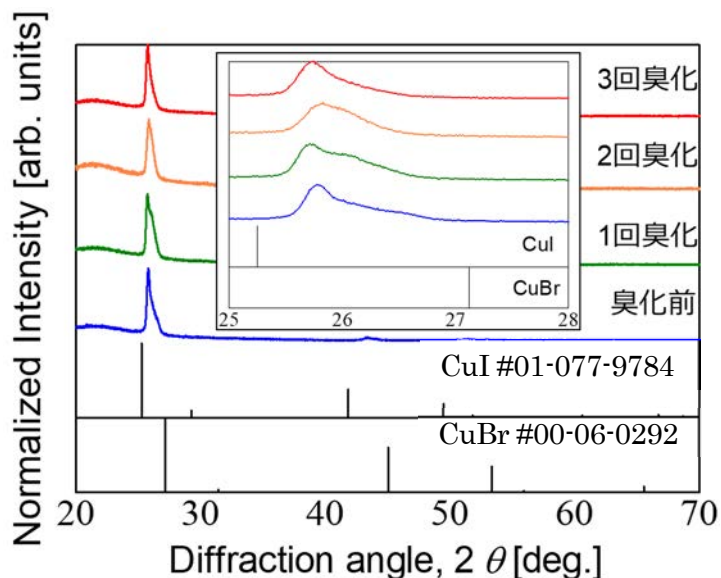


Fig. 4 溶液浸漬臭化前後の CuBrI 薄膜の XRD

3.1.2 表面・断面観察

Fig. 5 に溶液浸漬臭化前後の CuBrI 薄膜の表面 SEM 像を示す。臭化 2 回目までは臭化をするに従い直径 1 μm 程度の析出物が増加していることが分かる。3 回目では析出物が減少し、膜の一部が剥がれていることが分かる。このことは XRD の結果とも対応が取れている。この膜の剥離は臭化回数 1 回、2 回でダメージが蓄積し、臭化 3 回目でリンスをするときに生じたと考えている。断面 SEM を見ても臭化をすることで膜厚が薄くなっていることがわかる。以上の結果より 3 回の臭化は過剰であることが示唆された。

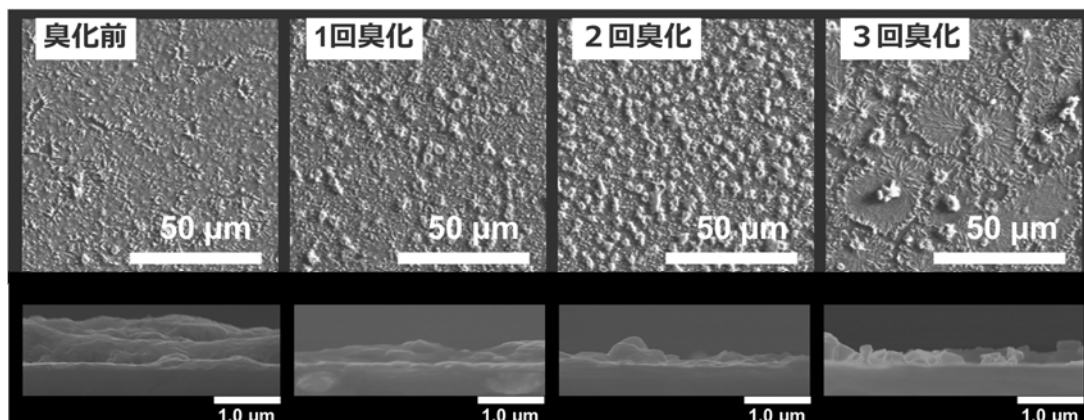


Fig. 5 溶液浸漬臭化前後の CuBrI 薄膜の表面(上段)・断面(下段)SEM 像

3.1.3 電気的特性

溶液浸漬臭化前にテスターで薄膜の抵抗値を測定したところオーバーロード(50 MΩ以上)で測定することができなかった。これに対し、臭化後は数 MΩと測定可能となった。キャリア密度や移動度を調べるために、ホール効果の測定も行ったが、測定することができなかった。これは、膜表面に多数のひび割れがあり、これが原因で高抵抗となったことが原因であると考えている。抵抗値はキャリア密度とキャリアの移動度に比例している。キャリアの移動を妨げるひび割れが多数あったのにも関わらずテスターでの抵抗測定が可能となったのは、薄膜内のキャリア密度が高くなったことを示唆している。

3.1.4 光学特性

Fig. 6 に溶液浸漬臭化前後の CuBrI 薄膜の透過スペクトルを示す。可視域で 70%以上の透過率があり、臭化をしても透明性が十分に担保されていることがわかる。また、臭化の回数が増えるに従い透過率が

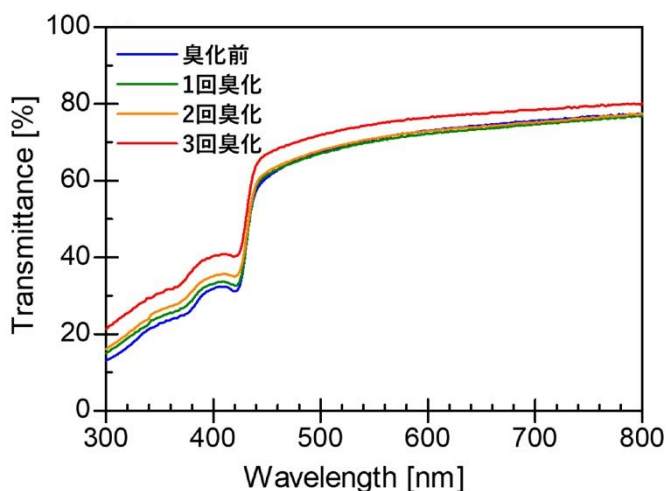


Fig. 6 溶液浸漬臭化前後 CuBrI 透過スペクトル

増加していることがわかる。可視域だけではなく紫外領域の透過率も増加していることから、この透過率の増加は Fig. 5 で示したように臭化により膜厚が減少していることに起因していると考えている。

Fig. 7 に溶液浸漬臭化前後の CuBrI 薄膜の PL スペクトルを示す。約 2.83 eV の発光ピ

ークでスペクトルを規格化している。また、臭化前に対する臭化後のピーク強度比を Fig. 7 中の表に示している。Fig. 7 に示す様に CuBrI 薄膜は約 2.83 eV 付近の強い青色の発光 (P_B) と約 1.8 eV 付近の弱い赤色の発光(P_R)を示した。 P_B は臭化回数の増加に伴い低エネルギー側 2.5~2.7 eV の発光が強くなっていくことがわかる。

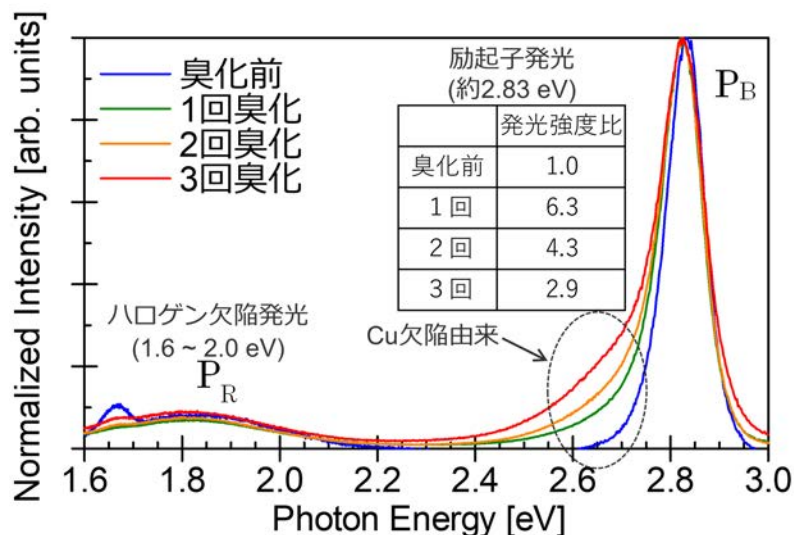


Fig. 7 溶液浸漬臭化前後の CuBrI の PL スペクトル

Fig. 8 に P_B を二つのピーク P_1 (2.83 eV) と P_2 (2.75 eV) に分離したものを示す。それぞれのピークはガウス分布と想定して分離している。 P_2 に対する P_1 強度を図中に示している。なお、強度はピーク強度ではなく面積として求めている。臭化回数の増加と共に P_1 に対する P_2 強度が強くなっていることがわかる。

ここで P_1 の起源について議論する。CuBrI のバンドギャップエネルギーは約 2.9 eV であり、励起子束縛エネルギーは数十 meV であるため P_1 は自由励起子の放射再結合発光であると結論付けた[2]。Fig. 8 の図中右側に臭化前の P_1 発光強度に対する臭化後の P_1 発光強度の比率を示す。臭化を一度すると発光強度が臭化前の 5.74 倍に増加している。その後、臭化の回数を重ねるに従い弱くなっているが、3 回臭化後でも臭化前よりも強くなっている。一般に、自由励起子発光は非常に良質な半導体でのみ観測される。したがって、臭化により自由励起子発光強度が強くなっているということは臭化により Curi の品質が改善されたことがわかる。しかし、臭化を繰り返すと発光強度が弱くなるため、臭化のし過ぎは膜質を悪化させるといえる。このことは SEM の表面観測とも対応が取れている。

続いて P_2 について検討する。 P_2 は Cu 空孔(V_{Cu})に起因すると推測している[3]。臭化回数の増加に伴い V_{Cu} に起因する発光強度が増加するのは Br の増加により相対的に Cu が減るためと推測している。CuI では第一原理計算より I が少ない場合でも V_{Cu} が容易にできることが示されている[4]。加えて、 V_{Cu} は CuI ではホールの供給源となるため重要で

ある。これは CuBrI でも同様と考えている。

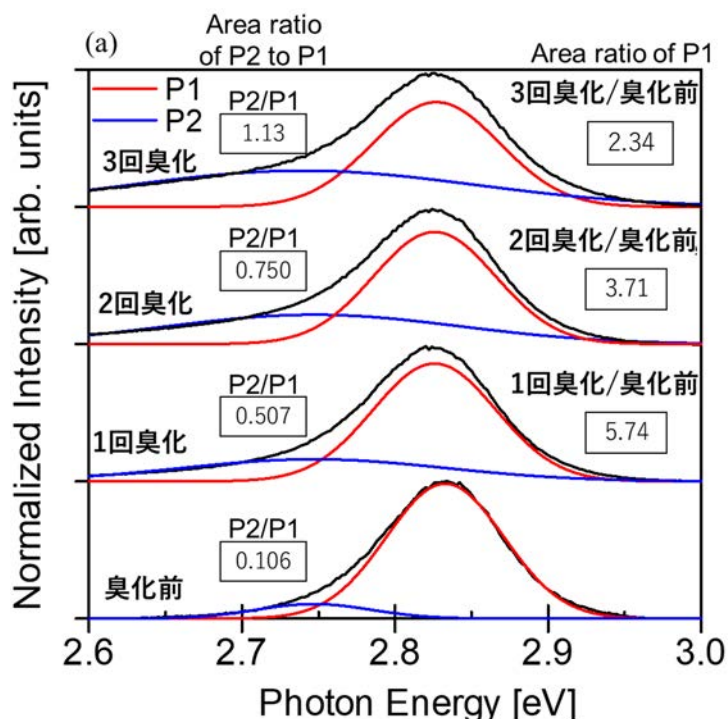


Fig. 8 溶液浸漬臭化前後の CuBrI の PL スペクトル (拡大図)

P_R はハロゲン欠陥に起因すると推測している[5]。臭化しても P_R 強度はほとんど変化していない。しかし、ハロゲン欠陥が多いため、臭化してもハロゲン欠陥が減少する割合が低く、また発光観測の際にすべての欠陥が励起されていないため P_R の発光強度は臭化してもほとんど変化しなかったと考えている。

3.1.3 に示したようにホール効果の測定はできなかったものの、臭化による抵抗値の減少を明らかに観測することができた。発光スペクトルの観測からホールの供給源となる V_{Cu} が臭化により増えていることがわかる。この V_{Cu} の増加が抵抗値の減少の理由であると考えている。

3.2 HBr を用いた Br 雰囲気臭化法の検討

前節で述べたように、KBr 水溶液に CuBrI 薄膜を浸漬することにより Br 欠陥が減少し、励起子発光強度増加による高品質化の確認、 V_{Cu} 増加によるホール供給源の増加を確認することができた。しかし、溶液浸漬による過度の臭化は薄膜にダメージを与えることがわかった。そこで、ここでは、溶液に浸漬するのではなく Br 雰囲気中での CuBrI 薄膜の臭化を試みた。また、実際に微細構造太陽電池に対して臭化を行い臭化の効果を検討した。

3.2.1 XRD

Fig. 9 に Br 雰囲気による臭化前後の XRD を示す。26°付近にメインピークが現れていることがわかる。また、臭化時間が 5 min 以上になると、27.0°に新たなピークが出現していることがわかる。メインピークは CuI(111)と CuBr(111)の間に現れており、このことから観測されたピークが CuBrI(111)であることが分かる。また、ピーク位置から推測したハロゲン組成比は $x = I/(I+Br) = 0.6$ となった。Fig. 9 に挿入した拡大図をみると臭化と共にピークが高角度側に広がり、26.3°付近が盛り上がってくることをわかる。これは $x = 0.5$ に対応しており、Br の多い CuBrI が形成されたことがわかった。5 min 以上の臭化で新たに 27.0°に現れたピークは $x = 0.1$ に対応しており、I がほとんど含まれていない CuBrI または CuBr が形成されていることがわかった。

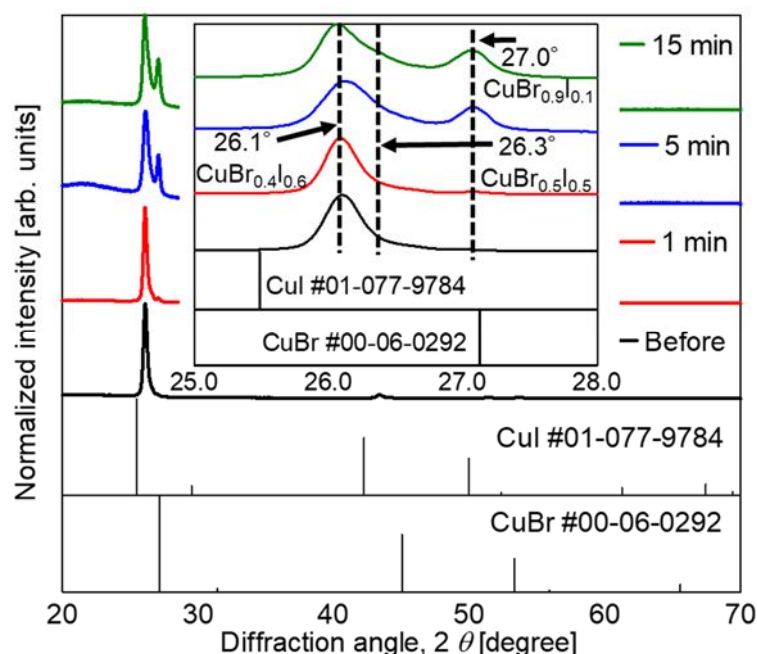


Fig. 9 Br 雰囲気臭化前後の CuBrI 薄膜の XRD

3.2.2 表面観測

Fig. 10 に Br 雰囲気による臭化前後の表面 SEM 像を示す。臭化前は粒状のものが凝集し薄膜が島状になっていることがわかる。それに対し、臭化後は粒同士が結合し島状となっている領域が一部減少

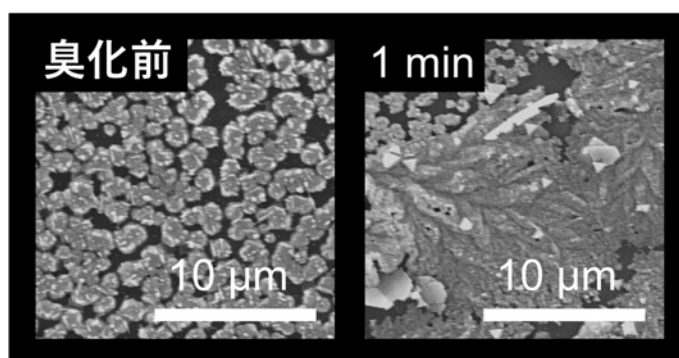


Fig.10 Br 雰囲気臭化前後の CuBrI 薄膜の表面 SEM 像

していることがわかった。

3.2.3 PL スペクトル

Fig. 11(a) に Br 雰囲気臭化前後の PL スペクトルを示す。PL は 1.8 eV 付近の発光で規格化してある。Fig. 11 に示すように 1.8 eV 付近の微弱な発光と 2.8 eV 付近の強い発光が

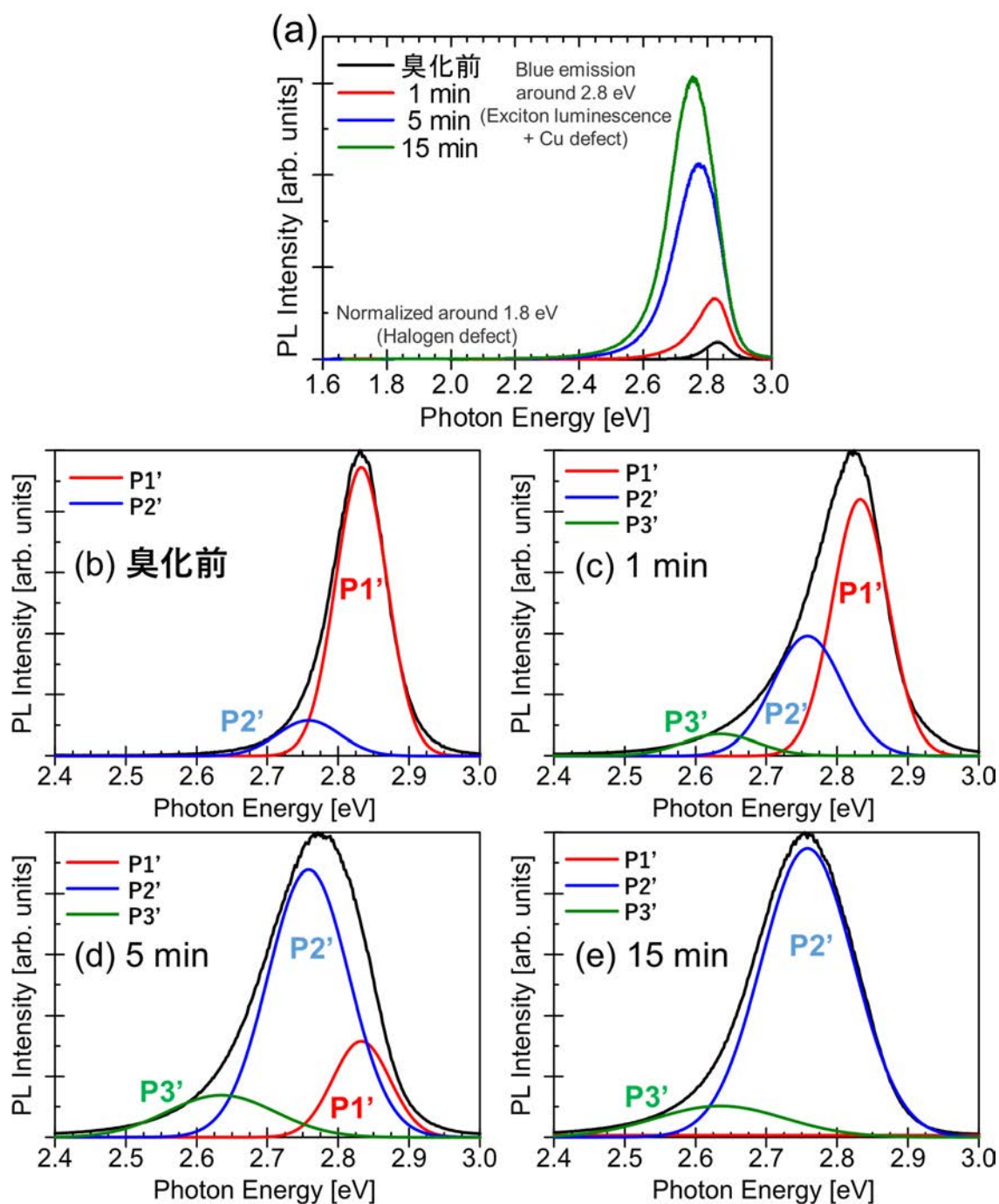


Fig. 11 Br 雰囲気臭化前後の CuBrI の PL スペクトル

観測された。1.8 eV 付近の発光はハロゲン欠陥に起因する発光であると推測している[5]。2.8 eV 付近の発光は臭化時間が長くなるのに従い発光強度が強くなっていることが分かる。発光の起源を明らかにするため、ガウス分布としてピーク分離を行った。その結果を Fig. 11 (b)-(c) に示す。Fig. 11 (b) に示すように臭化前は約 2.84 eV にピークを持つ P1' と 2.75 eV にピークを持つ P2' で構成されており、臭化すると 2.63 eV にピークを持つ P3' が新たに現れることが分かった。CuBrI の励起子束縛エネルギーは数十 meV であることとバンドギャップエネルギーから P1' は励起子再結合発光に起因すると考えている[2]。Table 1 に Br 雰囲気臭化による 1.8 eV 付近の発光に対する P1' の発光強度比ならびに P2' に対する P1' の発光強度比の変化を示す。1.8 eV に対する P1' の発光強度比、つまり、ハロゲン欠陥に起因する発光に対する励起子発光の強度は 5 min までは増加しており、CuBrI 薄膜がこの時間までは高品質化していることが分かる。P1' に対する P2' の発光強度比を見ると臭化時間が長くなるのに従い大きくなっていることが分かる。P2' の欠陥はホール源となる V_{Cu} に起因すると推測しており[4,5]、臭化時間の増加と共にキャリアの増加が示唆された。しかし、臭化 15 min では励起子発光が非常に弱くなっており、過剰な臭化は CuBrI の品質を下げる事が分かる。P3' についてはまだ発光起源が特定できておらず、今後詳しく調べていく予定である。

Table 1 Br 雰囲気臭化による PL 強度比の変化

	臭化前	1 min	5 min	15 min
P1'/PL at 1.8 eV	1.62	5.46	6.79	0.752
P2'/P1'	0.150	0.585	3.91	65.8

3.2.4 透明太陽電池の J - V 特性

Fig. 12 に Br 雰囲気臭化前後の J - V 特性の変化を示す。臭化は CuBrI 薄膜中に CuBr が生成されない 1 min とした。臭化前後で比較すると臭化後では開放電圧 V_{oc} 、短絡電流密度 J_{sc} が向上していることがわかる。特に J_{sc} は約 5 倍増加しており、これは臭化によるキャリア増加に起因すると考えている。今回は臭化前の太陽電池の質が悪かったため、臭化後の性能も低い状態である。しかし、臭化による透明太陽電池の性能向上を確認することができた。今後、品質の高い透明太陽電池に対し臭化を行い、臭化の効果を詳しく検討していく予定である。

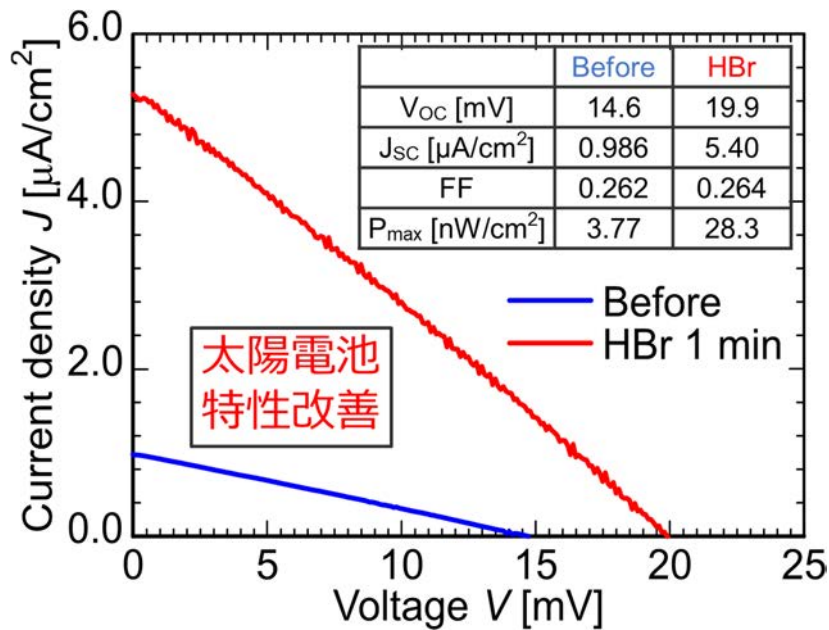


Fig. 12 Br 雰囲気臭化による透明太陽電池 J - V 特性の変化

3.3 電流収率向上に向けた酸素欠陥導入による ZnO の低抵抗化

これまで作製した透明太陽電池の効率が低い原因として、ZnO の抵抗が高いため電流収率が低いことがあった。一般に、Al を添加することで ZnO の抵抗率を下げるのが可能である。しかし、SL に Al を添加すると ZnO-NRs が成長せず、また、ZnO-NRs に Al を添加しようとした場合、成長時に Al が排出され NRs 中に Al が入らなかった。そこで、今回は ZnO に酸素欠陥を導入することで ZnO の低抵抗化を図った。O 欠陥(V_o)は O_2 のない雰囲気中で加熱処理することにより導入することができる。また、 H_2 を含む雰囲気中で加熱処理をすることにより ZnO 中の O が H_2 と結合し H_2O となって抜けるため V_o を導入することが可能となる。

3.3.1 PL 観測による ZnO-SL ならびに ZnO-NRs 中の欠陥の検討

PL は半導体中の欠陥に非常に敏感であるため、PL 観測により ZnO 中の V_o の検討を行った。試料は、①大気中でアニールした SL に NRs を成長させ大気中でアニールしたもの (Air SL, NRs)、② N_2 雰囲気中でアニールした SL に NRs を成長させ N_2 雰囲気中でアニールしたもの (N_2 SL, NRs)、③BL 製膜後に大気中乾燥後でも V_o が消えないことを確認するために②で得た試料に BL を堆積したもの (N_2 SL, NRs with BL)、④ H_2+N_2 雰囲気中でアニールした SL に NRs を成長させ H_2+N_2 で雰囲気中アニールしたものに BL を堆積したもの (H_2-N_2 SL, NRs with BL)、⑤ H_2-N_2 雰囲気中でアニールした SL に NRs を成長させ大気中でアニールしたものに BL を堆積したもの (N_2 SL, Air NRs with BL) の 5 種類について調べた。Fig. 13 (a)に②、③の、Fig.13(b)に④、⑤の結果を示す。なお、比較のために

双方に①の結果も併せて示してある。①は 1.8 eV に特に強い発光を示しており、これは格子間酸素 O_i による欠陥と推測している[6]。大気中アニールは酸素が存在する状況でのアニールとなるので O_i が生じてもおかしくない。

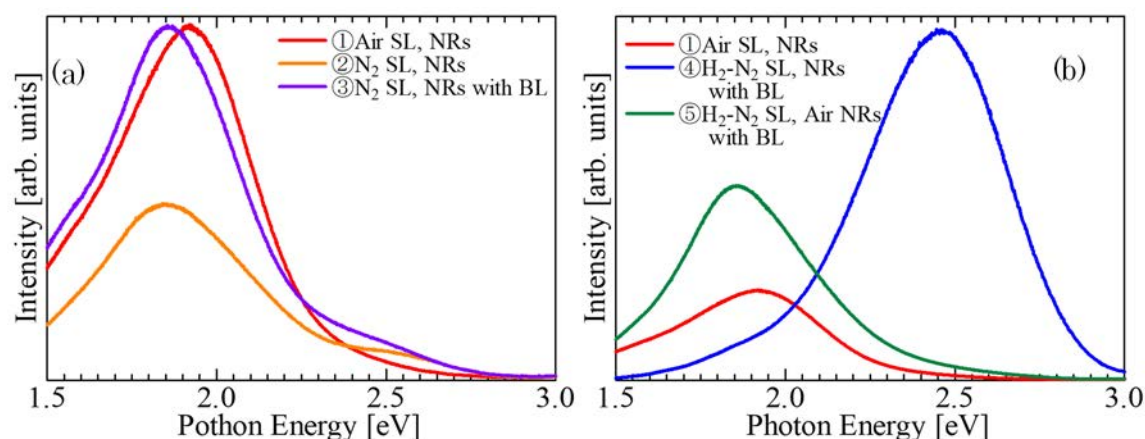


Fig. 13 ZnO-SL と NRs からの発光スペクトル：アニール雰囲気依存

②は V_o に起因する発光を 2.4 eV に示した[7]。酸素がない雰囲気中のアニールにより V_o を導入できることが確認できた。③も 2.4 eV の発光を示しており、BL 製膜後に大気中で加熱処理しても ZnO 中の V_o がなくならないことを確認できた。④は V_o による発光が顕著になっており、 O_i による発光がなくなっていることが分かる。これは H_2 がある雰囲気中で酸化物を加熱すると O が H_2 と結合し H_2O となり O が酸化物から抜けるためである。最後に⑤の発光を見ると V_o の発光がほぼなくなっていることが分かる。これは NRs の長さが 500 nm 以上あるのに対し、SL が 30 nm ほどであるため、実質大気中でアニールした NRs からの PL のみを観測しているためである。以上より、 N_2 または H_2+N_2 中でアニールすることにより ZnO 中に V_o を導入できることが分かった。

3.3.2 SL の抵抗率測定

NRs の抵抗率を測定するのは現有装置では難しいため、SL の抵抗率がアニール雰囲気によりどのように変化するかを調査した。その結果、大気中アニールでは $10^5 \Omega\text{cm}$ 以上で計測不可、 N_2 雰囲気中アニールでは $36 \Omega\text{cm}$ 、 H_2+N_2 雰囲気中では $15 \Omega\text{cm}$ と V_o の増加と共に抵抗率が減少していることが分かった。これにより、キャリアの取り出しが容易となり、発電電流の増加が見込まれる。

3.3.3 V_o 導入による J - V 特性変化の観測

H_2+N_2 雰囲気中でアニールした SL に NRs を成長させ H_2+N_2 雰囲気中でアニールしたもの、 H_2+N_2 雰囲気中でアニールした SL に NRs を成長させ大気中でアニールしたものをを用いて太陽電池を作製し、AM1.5、100 mW/cm² 照射下で J - V 特性を観測した。その結

果をそれぞれ Fig. 14 に示す。また、先行研究[1]において作製した透明太陽電池（大気中でアニールした SL に NRs を成長させ大気中でアニールしたもの）についても比較のために同様に Fig. 14 に示す。なお、いずれも MgO-BL は挿入してある。

先行研究[1]と比較すると H_2+N_2 雰囲気中でアニールした SL に NRs を成長させ大気中でアニールしたものにおいて V_{oc} は 42.4 mV から 198.8 mV と約 4.7 倍に増加した。また、 J_{sc} は $0.64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ から $1.15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と約 1.8 倍に、 P_{max} は $7.3 \text{ nW}/\text{cm}^2$ から $84.8 \text{ nW}/\text{cm}^2$ と 11.6 倍に増加し、太陽電池特性が大幅改善されたことが分かった。これは V_0 導入により ZnO-SL の抵抗が下がり電流収率が上がったためと推測している。NRs も H_2+N_2 雰

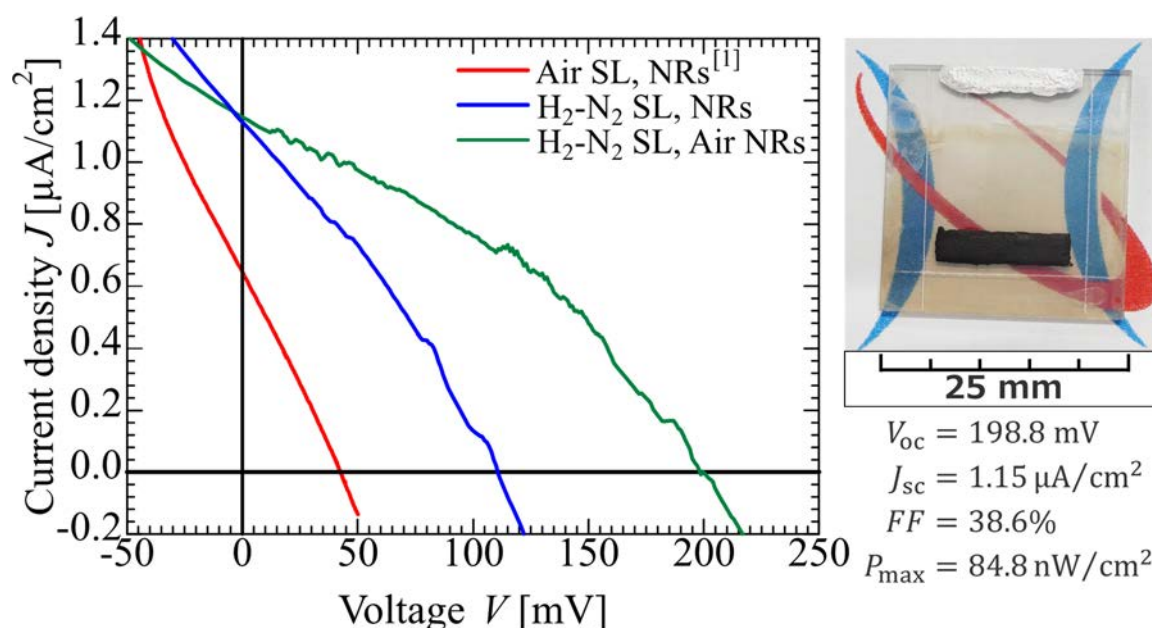


Fig. 14 ZnO-SL と NRs アニール雰囲気の違いによる J - V 特性の変化

気中でアニールしたものについては NRs を大気中でアニールしたものより V_{oc} が減少している。これは NRs にも V_0 を導入すると ZnO に欠陥が増えることになり、CuBrI/ZnO 界面で V_0 が増えることになるため pn 接合の形成がうまくできずに内部電界が減少したためと推測している。したがって、さらなる効率改善には NRs を H_2+N_2 雰囲気中でアニールし NRs に V_0 を導入したのち、短時間、大気中でアニールすることで NRs 表面の V_0 を削減し欠陥の少ない ZnO と CuBrI により pn 接合を構築することが必要であると考えている。また、ここでは時間の関係で前節にて示した Br 雰囲気下での臭化を行っていない。 V_0 導入により効率改善した透明太陽電池に対し Br 雰囲気下での臭化を行えば、さらなる効率改善が見込める。

4. まとめ

日本での産出量が多い I、Br を主体とする CuBrI を p 型半導体に、汎用元素である Zn の酸化物である ZnO を n 型半導体とする微細構造透明太陽電池の開発をこれまで行ってきたが、ハロゲンが抜けることによる CuBrI の品質低下ならびに高抵抗 ZnO による電流収率低下により発電効率が低かった。そこで、本研究では臭化によりハロゲン欠陥を減らし CuBrI の品質を改善すること、ならびに ZnO への酸素欠陥導入で低抵抗化を行うことで CuBrI/ZnO 微細構造透明太陽電池の高効率化を試みた。溶液浸漬法による CuBrI のハロゲン欠陥低減では、励起子発光強度が増加することから CuBrI 薄膜の品質改善が、また、 V_{Cu} 増加に伴うホール供給源の増加が確認できた。しかし、過剰な溶液浸漬法による CuBrI へのダメージから溶液浸漬法は効率改善には適さないことがわかった。続いて、CuBrI へのダメージを減らすため Br 雰囲気による臭化を行った。その結果、薄膜へダメージを与えず、CuBrI の高品質化と V_{Cu} の増加を実現することができた。さらに、CuBrI/ZnO 微細構造透明太陽電池に対し、Br 雰囲気による臭化を行った結果、短絡電流密度の大幅な増加がみられた。

続いて、ZnO 加熱処理時の雰囲気を変えることで ZnO-SL ならびに ZnO-NRs への V_o の導入を試みた。その結果、 N_2 または H_2+N_2 雰囲気中で加熱処理をすることにより ZnO 内に欠陥を導入でき、抵抗率が低下することがわかった。さらに V_o を導入した ZnO-SL を用いて微細構造透明太陽電池を作製したところ、先行研究に対し、 V_{oc} は 42.4 mV から 198.8 mV と約 4.7 倍に、 J_{sc} は $0.64 \mu A/cm^2$ から $1.15 \mu A/cm^2$ と約 1.8 倍に、 P_{max} は $7.3 nW/cm^2$ から $84.8 nW/cm^2$ と 11.6 倍に増加し、太陽電池特性が大幅改善されたことが分かった。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成により行ったものです。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] N. Tsujimoto, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **63** (2024) 031002.
- [2] K. Tanaka and R. Mori, J. Solid State Chem. **293** (2021) 121786.
- [3] S. Koyasu, et al., J. Appl. Phys. **125** (2019) 115101.
- [4] J. Wang, et al., J. Appl. Phys. **110** (2011) 054907.
- [5] Y. Zhang, et al., J. Alloys Compd. **900** (2022) 163456.
- [6] L. Greene et al., Angew. Chem. Int. Ed., **42** (2003) 3031.
- [7] P. Zhan et al., J. Appl. Phys. **111** (2012) 033501.