

元素戦略を考量した透明太陽電池の高効率化

長岡技術科学大学 電気電子情報系 教授 田中久仁彦

〔研究の概要〕

汎用金属酸化物 n 型半導体 ZnO ナノロッド群(ZnO NRs)の隙間を汎用金属 Cu と日本での生産量が多い Br、I からなる p 型半導体  $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$  (CuBrI) で埋めた元素戦略的に優れた透明微細構造太陽電池の発電量増加を試みた。初めに十分な空乏層と光吸収層を確保するため、従来よりも ZnO NRs を太く成長させエッチングすることで十分な隙間のある ZnO NRs 群の作製法を確立した。しかし、シード層までエッチングされ発電量増加には至らなかった。次にハロゲン欠陥を補うためプロモエタノールに太陽電池を浸漬させた結果、わずかに開放電圧の上昇を確認した。最後に、ZnO NRs と CuBrI の間に MgO バッファ層を挿入した結果、従来よりも発電量が増加し、AM1.5、100 mW/cm<sup>2</sup> 照射下で 7.4 nW/cm<sup>2</sup> の発電量を示す可視光透過率約 70%の透明太陽電池が得られた。

〔研究経過および成果〕

**1. 背景:** 太陽光のうち紫外光が占める割合は 6%しかないため、本研究室では pn 接合面を増やした Fig. 1 に示す透明微細構造太陽電池の研究を行っている。n 型半導体には汎用金属酸化物 ZnO ナノロッド群(ZnO NRs)を p 型半導体には汎用金属 Cu と日本での産出量がそれぞれ世界 5 位、2 位の Br と I からなる  $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$  (CuBrI)を用い、元素戦略的に優れた透明微細構造太陽電池となっている。これまで、強力な紫外線照射下にて発電を確認していたものの、通常の太陽電池評価に用いる AM 1.5、100 mW/cm<sup>2</sup> の疑似太陽光照射下では発電量が不十分で解析を行えなかった。そこで本研究では①微細構造の検討、② CuBrI の高品質化、③CuBrI/ZnO NRs 間へのバッファ層挿入により発電量増加を目指した。

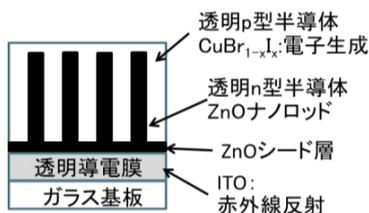


Fig. 1 Schematic of transparent solar cell

**2. 実験方法:** 2-メトキシエタノール(2-Metho)とモノエタノールアミン(MEA)に酢酸亜鉛二水和物を溶かした溶液を F 添加 SnO<sub>2</sub>(FTO)基板上に塗布して ZnO シード層を作製した。続いて、純水に酢酸亜鉛二水和物とヘキサメチレンテトラミンを溶かした成長溶液中で、水熱合成法によりシード層上に ZnO NRs を成長させた。その後、2-Metho、MEA、純水にヨウ化銅、臭化銅を溶かした溶液を塗布し、透明微細構造太陽電池を作製した。

**3. 実験結果**

**3. 1微細構造の検討:** 発電量が少ない原因は、ZnO NRs 間の空隙が狭く光吸収層 CuBrI が十分でない、また ZnO NR が細すぎて十分な空乏層を確保できていないためと推測した。そこで、ZnO NRs 成長条件、エッチング条件を検討した結果、ZnO NRs 成長温度を通常の 45°Cから 55°Cに上昇させ ZnO NRs を太く成長させたのち、純水とメタノールを 1:1 で混合した溶媒にアセチルアセトン を 1vol%溶かした溶液でエッチングを行うことで、Fig. 2 に示す様に十分な太さと空

隙を持つ ZnO NRs の作製に成功した。しかし、エッチングで ZnO シード層まで溶かされ FTO と CuBrI が短絡したため、むしろ発電量が減少してしまった。

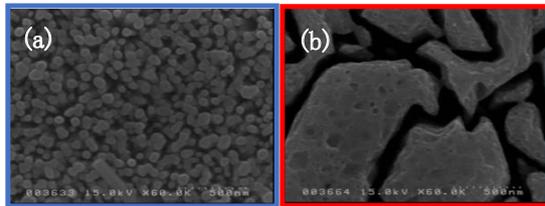


Fig. 2 ZnO NRs (a) before improvement, (b) after improvement

**3. 2 CuBrI 高品質化:** 発電量減少要因として CuBrI のハロゲン抜けが推測できる。そのため、作製した透明太陽電池を濃度 50% のプロモエタノールに 5 min 浸漬 (= 臭化) し、太陽電池特性の変化、太陽電池の光励起発光 (PL) スペクトルの観測を行った。Fig. 3 に示す様に臭化後は励起子 (exciton) 発光が強くなり、品質が改善されたことが分かる。太陽電池特性をみると開放電圧が臭化によりわずかに上昇していた。しかし、素子の品質が悪く、臭化効果があるのかを再検討する必要がある。

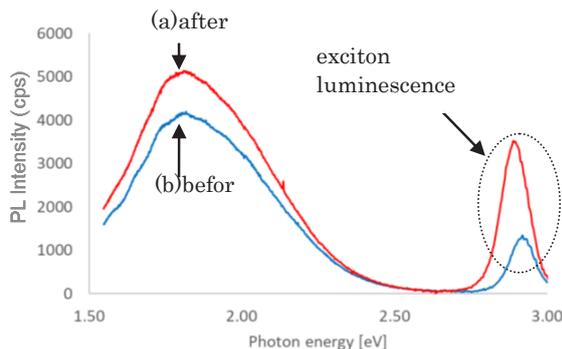


Fig. 3 PL spectra (a) before bromination, (b) after bromination.

**3. 3 バッファ層挿入による発電量増加:** CuBrI/ZnO NRs 構造では、シード層と CuBrI との短絡、CuBrI/ZnO 界面でのキャリア再結合があると考え、CuBrI/ZnO 界面に ZnO または MgO バッファ層の挿入を行った。バッファ層は酢酸マグネシウム六水和物

または酢酸亜鉛二水和物の水溶液を塗布して加熱処理することで作製した。Fig. 4 にバッファ層無し、ZnO または MgO バッファ層ありの AM1.5、100 mW/cm<sup>2</sup> 疑似太陽光照射下での電流密度 - 電圧 ( $J$ - $V$ ) 特性を示す。バッファ層の挿入で開放電圧の大幅な増加が、また MgO バッファ層の挿入で短絡電流密度の増加が観測された。MgO は加熱処理により ZnO に熱拡散して ZnMgO になっていると推測でき、この ZnMgO はバンドギャップが大きく高抵抗であるため、短絡ならびにキャリア再結合を防止して短絡電流密度、開放電圧の増加につながったと推測している。最後に、MgO バッファ層挿入により発電量が増えたため AM1.5、100 mW/cm<sup>2</sup> 照射下での解析が可能となり、視域で 70% の透過率をもつ CuBrI/MgO/ZnO 透明微細構造太陽電池において発電量 7.3 nW/cm<sup>2</sup>、開放電圧 42 mV、短絡電流密度 0.64  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>、fill factor 26.7% の諸特性を得ることができた。

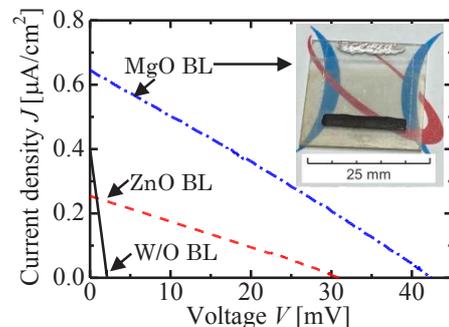


Fig. 4  $J$ - $V$  properties of transparent solar cells with or without buffer layers

[発表論文]

1. “ZnO/CuBr<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub> 透明微細構造太陽電池の構造改善”, 辻本直也他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-PB03-7, ‘R5 年 3 月 17 日.
2. “ZnO/MgO/CuBr<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub> 透明微細構造太陽電池の構造最適化”, 辻本直也他, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-P06-2, R5 年 9 月 20 日.