

透明な太陽電池の研究・開発

外 岡 和 彦

Transparent Photovoltaic Cell

Kazuhiko TONOOKA

Transparent pn junctions based on oxide semiconductors were fabricated on glass substrates to demonstrate the function of a transparent solar cell. The transparent semiconductors allow us to design a new photovoltaic cell that transmits visible light and simultaneously converts ultraviolet radiation into electricity. The innovative photovoltaic cells have a potential of controlling infrared radiation. The infrared radiation carries heat so this device can be developed into a functional window that controls the heat flow into a house.

Key words: transparent semiconductor, pn junction, photovoltaic, solar cell, oxides

1. 太陽光エネルギーの利用

クリーンで尽きることのない太陽エネルギーを利用する太陽光発電は、地球温暖化の防止にも有望なため、将来の国産エネルギーとして期待されている。太陽電池研究の始まりは、1876年のセレンにおける光起電力効果の発見¹⁾にさかのぼると考えられる。1954年には単結晶シリコンを用いた太陽電池が発明され²⁾、その後、実用化のための研究開発が盛んに進められた。半導体による太陽電池は、電気伝導を支配する多数キャリアが電子であるn型半導体と多数キャリアが正孔であるp型半導体を接合(pn接合)して作られ、図1に示すような光起電力効果により電気を発生するものである。光起電力効果に関する半導体の性質は、エネルギーバンドギャップ(E_g)で特徴づけることができ、バンドギャップよりも大きなエネルギーの光が照射されると、半導体中にキャリアが発生する。シリコンの場合には、 $E_g=1.1$ eVよりもエネルギーの大きな光、すなわち波長1130 nm以下の光をpn接合に照射すると電子と正孔との対が発生し、この電子と正孔とがpn接合の内部電界および拡散により相互に逆方向に流れ、それぞれn領域とp領域に分離されて溜まる。このとき、p領域とn領域をつなぐ外部回路を設けることによって、電流を取り出すことができる。一方、バンドギャップよりもエネルギーが小さな光の場合には、半導体材料に吸収されずにそのま

ま透過する。このように、バンドギャップ(E_g)は、半導体に吸収されて光起電力に寄与できる光と、吸収されずに透過する光エネルギーの境界を与える。

太陽は表面温度約6000 Kの天体で、エネルギーの源として、今後も50億年ほどの活動が見込まれる。太陽光エネルギーは幅広い波長に分布しており、およそ紫外光が6%、可視光が50%、赤外光が44%を占める。通常、全波長域の光エネルギーを利用することが困難なため、太陽電池の発電効率は20%未満である。現在普及しつつあるシリコン太陽電池は、資源に心配が少なくコスト低減も期待できるので最も実用的と考えられているが、可視光を吸収するため黒色である。太陽電池の材料にバンドギャップの大きな(≈ 3 eV以上)半導体を用いると、発電効率は低下するものの、可視光を透過させながら人体に有害な紫外線を利用して発電を行う“透明な太陽電池”が可能となる。このような視点で太陽光輻射をみると、図2に示すように、紫外光を発電に、可視光を室内照明に、赤外光を熱エネルギーとして独立に利用できることがわかる。“透明な太陽電池”が実現できれば、窓ガラスを代替して広い設置面積を容易に確保できるなど、利点も大きいと考えられる。

2. 透明な太陽電池を作る技術

透明な半導体によるpn接合を形成すれば“透明な太陽電池”となることは予想されていたが、作製そのものの困

(独)産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門機能性酸化物グループ (〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 中央第2)
E-mail: tonooka-k@aist.go.jp

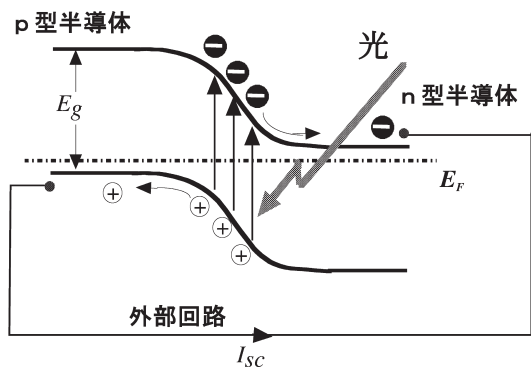


図1 太陽電池の原理(半導体の光起電力効果)。

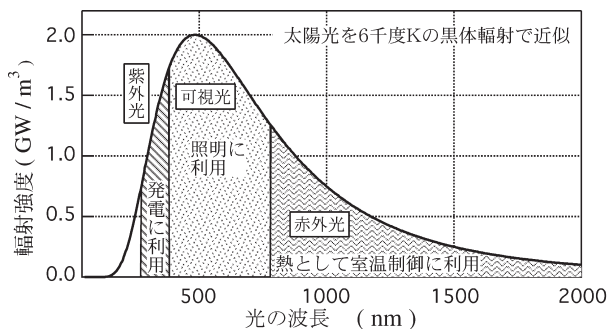


図2 太陽光輻射エネルギー分布の概形と利用の提案。

表1 透明なpn接合のための酸化物材料の候補。

伝導型	材料組成	バンドギャップ (eV)	キャリア移動度 (cm ² /Vs)	文献
n	ZnO	3.4	104	4)
n	In ₂ O ₃	3.7	70	5)
n	SnO ₂	3.6	44	6)
p	CuAlO ₂	3.5	10	3)
p	SrCu ₂ O ₂	3.3	0.5	7)
p	CuGaO ₂	3.3	0.2	8)
p	CuScO ₂	3.5		9)

難さと期待される効率(約3%)が低いことから、これまで試みはほとんどなかった。n型透明半導体としてはZnOやSnO₂などが知られていたが、p型の透明半導体には適当なものなかったことも、大きな障害であった。透明電極として代表的なITO(indium tin oxide)もn型半導体であるが、応用としては透明電導膜に限られていた。多様な電子デバイスの作製にはpn接合の形成が基盤技術となるために、適当なp型材料の発見が待望されていた。1997年に、川副らによりp型の透明酸化物半導体が報告され³⁾、透明電子デバイスを実現するための研究が活発になった。筆者らは、酸化物材料を対象に、透明なpn接合の候補となる材料を表1³⁻⁹⁾のように検討した。酸化物半導体では、材料の選択によってn型またはp型がほぼ定まってしまう、

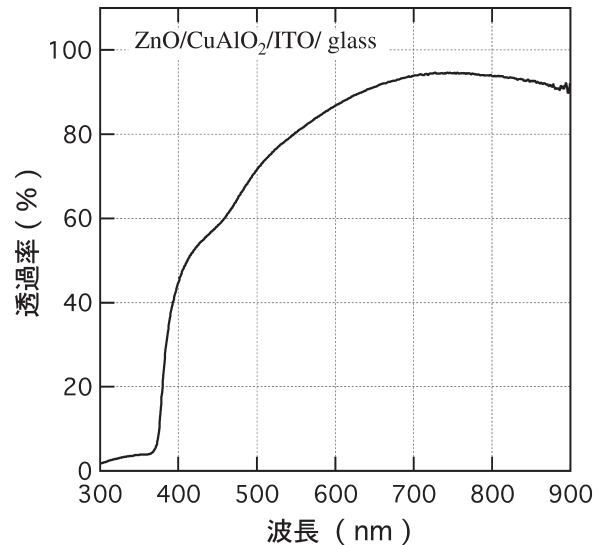


図3 pn接合試料の分光透過率。

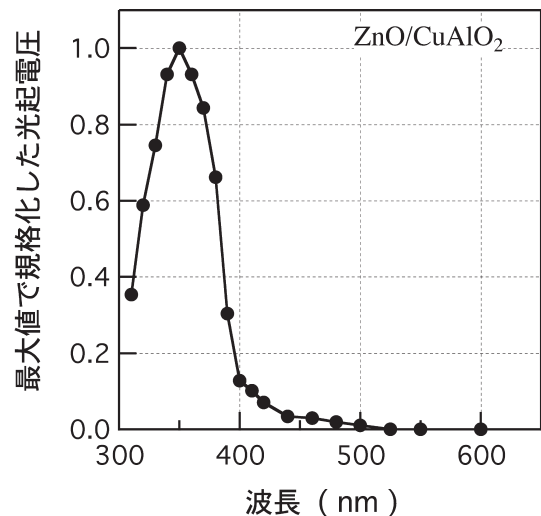


図4 光起電圧の照射波長依存性。

シリコンなどのように不純物ドーピングにより伝導型を制御することは困難である。n型材料については、スプレー法などの溶液法、CVD(chemical vapor deposition)法、スパッター法、レーザー蒸着法など幅広い技術が利用可能であるが、p型材料については、パルスレーザー蒸着法やスパッター法がよく用いられる。パルスレーザー蒸着法は、超電導酸化物薄膜などに実績があり、多成分系の酸化物の薄膜形成に適した手法と考えられる。

これら半導体材料の特性を薄膜について報告されたキャリアの移動度で評価すると、n型材料ではZnO、p型材料ではCuAlO₂がすぐれていることがわかる。通常はn型になりやすいZnOに窒素などをドーピングしてp型にする報告^{10,11)}もあるが、再現性に問題があると考えられる。

そこで筆者らは、p-CuAlO₂ と n-ZnO による pn 接合の形成を試みた。パルスレーザー蒸着法を用いて、ガラス基板上に高導電性 ZnO/n-ZnO/p-CuAlO₂/ITO 透明電導膜の多層構造を作製した¹²⁾。成膜時のガス雰囲気と基板温度を変えて試料を作製し、基板温度 400°C 以上の条件にて pn 接合に特徴的な整流特性を有する試料を得ることができた。一般的に、酸化物半導体の場合には成膜時の酸素分圧が非常に重要であり、電気的特性と可視光透過率に大きな影響を与える。得られた試料(厚さ約 1 μm)の分光透過率を図 3 に、光起電圧の照射波長依存性を図 4 に示す。光起電圧はおよそ波長 300~400 nm の光照射によって得られ、波長 350 nm (紫外光)にて最大を示した。可視域での透過率は波長 400 nm にて約 45%、500 nm にて約 70% を示し、透明太陽電池としての基本機能を実証した。

得られた試料の特性は、n 型の材料に比べてキャリアの濃度と移動度で劣る p 型材料により制約されていると考えられ、新規材料の探索を含めて p 型透明半導体材料の特性改善を今後も進める必要がある。酸化物材料は資源として容易に利用できるものが多く、熱や紫外線などに対しても強く長寿命、かつ環境にもよく調和する。さらに、電気導性のほかに誘電性、磁性、圧電性などの性質を有することから、多様な機能を実現する地球にやさしい材料として期待できる。

3. 高機能窓ガラスへの応用

太陽電池を透明にできれば、窓ガラスのように利用することができる。人間の視界を遮るものは壁のように感じられるが、透明なものは存在していても空間に解放感や余裕を保持することができるので、設置場所の自由度も高まり、ビルの壁面だけでなく窓にも設置することが可能となる。半導体太陽電池の場合には、半導体中の電子を制御することにより熱作用が強い赤外光(熱線)を反射させることができる。紫外光による発電だけでなく、可視光を照明に利用し、さらに熱線制御機能を付加すると、太陽光の 50% 以上を有効利用することが可能となる。透明太陽電池に期待される発電効率は 3% 程度であるが、このような高機能ガラスを家屋やビルの窓として設置すると、夏季には

赤外光を反射して熱の流入を抑制し、冬季には赤外光を透過させ熱源として利用することにより省エネに寄与できる。環境にやさしい酸化物材料を用いて、このような高機能ソーラーシートを実現することを目指して研究・開発を進めている。

文 献

- 1) W. G. Adams and R. E. Day: "The action of light on selenium," Proceedings of the Royal Society of London, **25** (1876) 113-117.
- 2) D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson: "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power," J. Appl. Phys., **25** (1954) 676-677.
- 3) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono: "P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂," Nature, **389** (1997) 939-942.
- 4) P. Pushparajah, A. K. Arof and S. Radhakrishna: "Physical properties of spray pyrolysed pure and doped ZnO thin films," J. Phys. D, **27** (1994) 1518-1521.
- 5) J. I. Jeong, J. H. Moon, J. H. Hong, J. S. Kang and Y. P. Lee: "Low-resistivity transparent In₂O₃ films prepared by reactive ion plating," Appl. Phys. Lett., **64** (1994) 1215-1217.
- 6) G. Sanon, R. Rup and A. Mansingh: "Influence of thickness and substrate on the properties of SnO₂ films deposited by CVD," Phys. Status Solidi A, **128** (1991) 109-116.
- 7) A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono and H. Kawazoe: "SrCu₂O₂: A p-type conductive oxide with wide band gap," Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 220-222.
- 8) H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda and H. Hosono: "Transparent p-type conducting oxides: Design and fabrication of p-n heterojunctions," MRS Bull., **25** (2000) 28-36.
- 9) N. Duan, A. W. Sleight, M. K. Jayaraj and J. Tate: "Transparent p-type conducting CuScO_{2+x} films," Appl. Phys. Lett., **77** (2000) 1325-1326.
- 10) K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga and A. Shimizu: "Growth of p-type zinc oxide films by chemical vapor deposition," Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 1453-1455.
- 11) T. Aoki, D. C. Look and Y. Hatanaka: "ZnO diode fabricated by excimer-laser doping," Appl. Phys. Lett., **76** (2000) 3257-3258.
- 12) K. Tonooka, H. Bando and Y. Aiura: "Photovoltaic effect observed in transparent p-n heterojunction based on oxide semiconductors," Thin Solid Films, **445** (2003) 327-331.

(2005年2月10日受理)