

セレン薄膜を用いた軽くて薄い 高効率照明発電デバイスの研究開発

立命館大学 理工学部 機械工学科*

小林 大造

1. はじめに

本研究では室内照明光を用いた軽量薄型の光発電デバイス (Indoor Photovoltaics: IPV) における高効率化技術の研究を行う。IPV を含めて環境発電の電力用途は屋内家電製品、工場の環境管理のためのセンサやウェアラブルデバイスまで様々な用途がある。これらの屋内給電では必要な電力を供給するだけでなく、電力の供給相手方の製品に比べて軽く、小さく、発電コスト (\$/kWh) が安いことを満たす発電デバイスであることが重要である^{1)~5)}。IPV は特に発電コストについて大きなアドバンテージを持つ。

我々はこれまで室内照明光の波長分布においてきわめて優れた光吸収特性を持つセレン (Se) の蒸着膜を用いた光発電デバイスの研究に取り組んできた^{6)~14)}。Se は照明発電応用に最適な 1.9 eV のバンドギャップを持ち、安価で資源豊富なため照明発電用材料として大変有望である。IPV における光電変換効率の理論限界は約 55% と最も高い性能が期待でき、各国で盛んに高効率化のための研究が行われている¹⁾。本研究では、ガラス基板上で得られた性能と同様に高効率な Se 光発電デバイスをポリマーフィルム上で実現することを目指す。代表的な室内照明条件をカテゴリー分類して、実用的な照明発電性能の評価を目指す。電力の供給ニーズを持つ製品側に対して、軽く、小さく、発電コストが安い発電素子の創出に取り組んだ。

2. 研究の方法及び内容

2-1 フィルム型光発電デバイスのための材料開発

フィルム型光発電デバイスの積層構造は図1に示すように、金/セレン (P型半導体)/酸化チタン (N型半導体)/透明電極/基板である。このうち、従来の透明電極として用いられるITOは酸化物であるため脆く、曲げに弱い材料である。酸化物系とは異なり曲げ剛性の高いグラフェンと金属ナノワイヤを組み合わせたフレキシブル透明導電膜の開発および光発電デバイスへの応用に取り組んだ^{10), 14)}。従来は透明導電膜の上に n-ZnMgO 窓層をスパッタ法により成膜してデバイス作製を行っていた。グラフェンは後段プロセスであるスパッタ工程でのプラズマダメージに弱く、損傷し導通不良を起こしてしまう。そこで、グラフェン/ZnMgO の間にプラズマからの保護層としてダメージレスなゾルゲル法で ZnO を成膜した。CVD法を用いて銅箔上にグラフェンを成膜し、PMMA 支持基板へグラフェンを転写した後に銅箔を除去した。さらに銀ナノワイヤ透明電極の表面にグラフェンを転写した後に PMMA サポート材を除去した。グラフェンの上にはスピコート法で ZnO 前駆体ゾルを成膜した後に 200 °C、1 時間アニールを行った。ZnO 保護層の上にスパッタ法によって ZnMgO を成膜した。最後に ZnMgO 上に蒸着で Te/Se/MoO₃/Au を成膜した。図2にデバイ

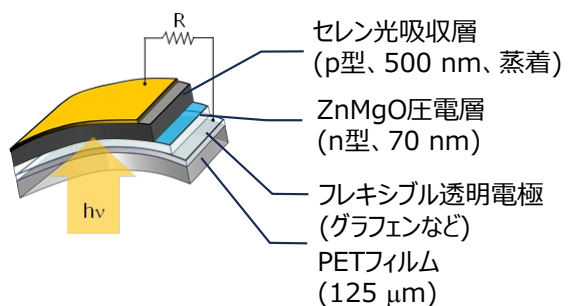


図 1. Se 光発電デバイスの断面構造¹⁰⁾

ス作製プロセスを示す¹⁴⁾。また図3に作製した光発電デバイスの作製結果を示す。図5に示すように疑似太陽光を用いた場合にはポリマーフィルム基板上の光発電デバイスを用いて光电変換効率1%を得た。このときの開放電圧 0.588 V、短絡電流密度 5.43 mA/cm² および曲線因子0.314であった¹⁴⁾。

また、従来のITO電極を使用した場合とグラフェン/銀ナノワイヤ透明電極を用いた場合におけるフレキシブル光発電デバイスの曲げによる性能変化を比較した。曲率半径が約7 mmになるように光発電デバイス層に引張りずみ加わるように繰り返し曲げを加えた。曲げ印加前の短絡電流(J_{before})と試験後の短絡電流(J)の比と曲げ回数の関係を調べた。実験結果を図4に示す。結果としてグラフェン/銀ナノワイヤ電極を使用することでITO電極を用いた従来の光発電デバイスと比較した場合に、短絡電流の減少幅を56%改善できた。これはグラフェン/銀ナノワイヤ電極を用いることで電極の亀裂が発生しなくなったためであると考えられる。

2-2 白色LED照明を用いた光电変換性能評価

2-1ではポリマーフィルム基板の上で光発電を確認したが、耐熱性が不十分なフィルム基板を考慮して、N型窓層を200 °Cと従来よりも低い条件とするなど作製プロセスに改善余地が大きい。ここでは本研究室では比較的安定して光起電力が得られるスパッタTiO₂薄膜をN型窓層として採用した光発電デバイスを用いてLED白色照明による発電特性を調べた。本実験ではPETフィルムではなくガラス基板を用いた。TiO₂ 成膜についてはTi ターゲット(純度99.99 %、直径50.8 mm、厚さ5 mm)を用いて、ArとO₂ の混合ガスを用いて350°Cに基板加熱しながら成膜した。スパッタ圧を調整してアナターゼ/ルチル混晶型 TiO₂を形成した。図6にSe光発電デバイスの分光度特性とLEDおよび疑似太陽光のスペクトル

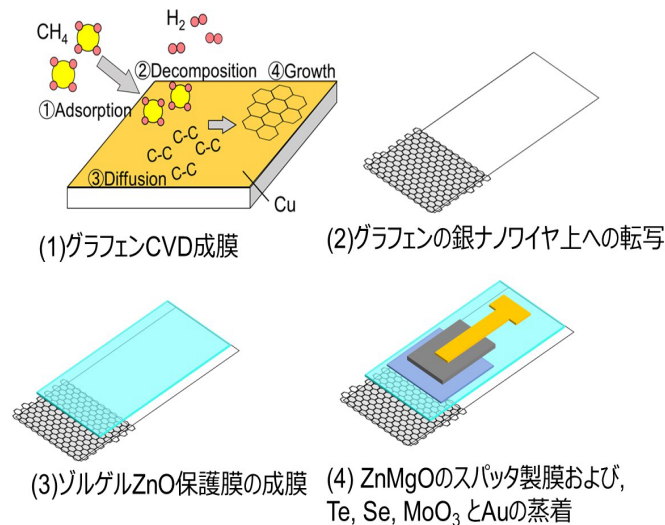


図 2 フレキシブルな Se 光発電デバイスの作製プロセス¹⁴⁾

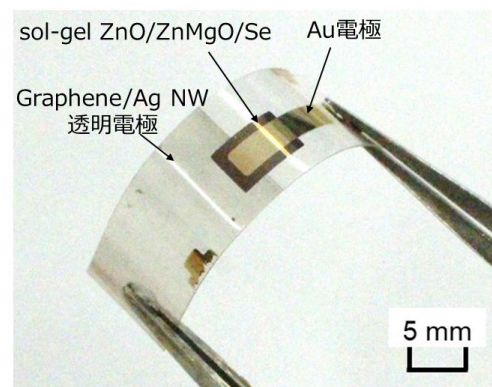


図 3. フレキシブルな Se 光発電デバイスの作製結果¹⁰⁾

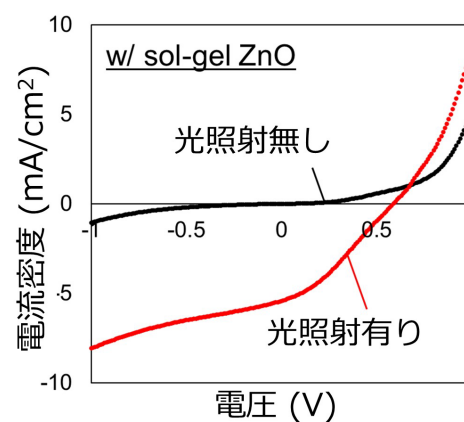


図 4. フレキシブルな Se 光発電デバイスの疑似太陽光における光発電性能¹⁴⁾

を示す。TiO₂/Se光発電デバイスのスペクトル感度特性の最大波長はSeの光吸収端(1.89 eV)で定まり、室内照明光(LED)の長波長側の最大エネルギー(1.83 eV)とほぼ一致する。このため、照明波長範囲では十分な光吸収が得られる。バンドギャップが広いことによりバンド間輻射再結合の抑制を両立できる。本デバイスは照明光を用いた光発電では太陽光を用いた場合と比較して高い光電変換効率が期待できる。光源として白色LED(FOLS-09, 澤木工房製)を用いた。輝度(lx)とパワー密度(mW/cm²)の関係をあらかじめ積分球パワーセンサ(S140C, Thorlab製)を用いて調べておき、LED光に対する光電変換効率を調べた¹⁵⁾。疑似太陽光において光電変換効率3.52% (開放電圧0.687V、短絡電流密度10.6 mA/cm²、曲線因子0.483)を示した光発電デバイスについてLED光照射時の光電変換効率は12.6 %と疑似太陽光照射時の約3倍となった。

3. まとめ

本研究ではポリマーフィルム基板上に高効率で軽く、小さく、発電コストが安価な照明発電デバイスを実現することを目指して、フレキシブル透明導電膜および低温成長N型窓層の技術の開発を進めた。フレキシブルデバイスを曲げることで従来課題となっていた亀裂による透明電極の導通不良については、曲げに強いグラフェン/銀ナノワイヤ透明電極の適用によって大幅に改善できた。従来のガラス基板上の光発電デバイスと比べて窓層および保護層の成膜温度を200℃まで低温化したことで光電変換効率そのものは1%と低い値に留まった。変換効率の改善は依然として課題である。屋内給電では必要な電力を供給するだけでなく、電力の供給先の製品側に比べて軽く、小さく、発電コストが安いことを満たすことが重要である。例えば、電卓よりも軽く、大きく、コストが高い電源では電卓に搭載することは適さない。Seを用いた薄膜光発電デバイスでは約2～3cm角の面積でも～200 μWレベルの電力供給が見込めて安価である¹⁶⁾。Se光発電デバイスは、バンドギャップ1.9 eVを有し、高い光吸収係数を持つ。室内照明光に対する光電変換効率の理論限界は55%と最大である。Se薄膜の吸収波長は室内照明波長範囲に対してマッチングが良く、白色LED照明を用いた照明発電では疑似太陽光を用いた場合に比べて光電変換効率は約3倍得られることも確認できた。実験で得られた光電変換性能には改善の余地が大きいが、安価で長期安定性にも優れており室内照明発電のための材料として有望である。今後、研究成果を発展させ性能向上への寄与を高めていく。

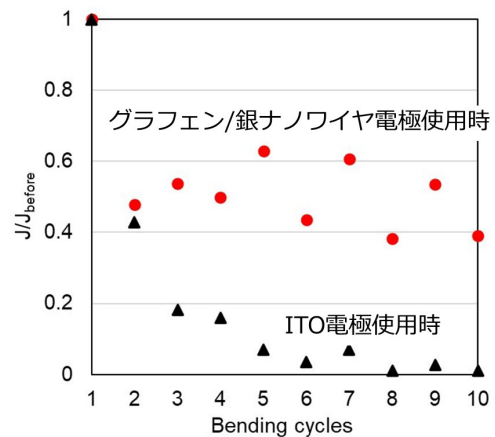


図 5. フレキシブルな Se 光発電デバイスの曲げ試験による性能変化

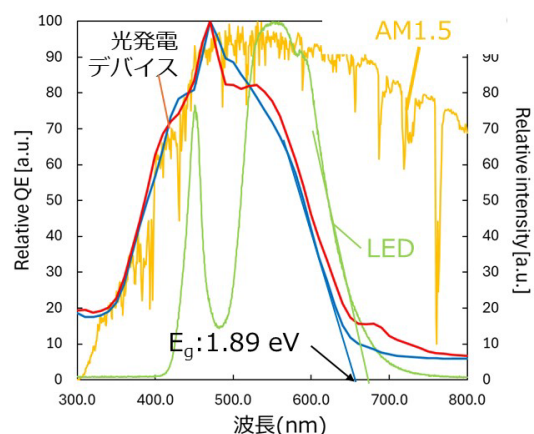


図 6. Se 光発電デバイスの分光度特性と LED および疑似太陽光のスペクトル²⁾

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) V. Pecunia, et al., *Adv. Energy Mater.*, 11, 2100698(2021), H. Wang et al. “Emerging Indoor Photovoltaic Technologies for Sustainable Internet of Things”, *Applied Energy* 212 ,1083–109, (2018)
- 2) N. S. Hudak, G. G. Amatucci, *J. Appl. Phys.* **2008**, 103, 101301.
- 3) T. Jang, M. Choi, Y. Shi, I. Lee, D. Sylvester, D. Blaauw, *2016 IEEE Int. Conf. RFID*, IEEE, Piscataway **2016**, pp. 1–4.
- 4) S. Oh, M. Cho, X. Wu, Y. Kim, L.-X. Chuo, W. Lim, P. Pannuto, S. Bang, K. Yang, H.-S. Kim, D. Sylvester, D. Blaauw, in *2019 Des. Autom. Test Eur. Conf. Exhib.*, IEEE, Piscataway **2019**, pp. 686–691.
- 5) O. Georgiou, K. Mimis, D. Halls, W. H. Thompson, D. Gibbins, *IEEE Access* **2016**, 4, 3732.
- 6) 疋田 航大, 緒方 亮太, イエル・ザッカリー, 小林 大造, "Te 層精密蒸着による Se 薄膜光発電デバイスの高効率化", 電気学会論文誌 E, Vol.145, (2025) 6 Pages 掲載決定
- 7) T. Kobayashi, T. Miyamoto, R. Ogata, Z. Jehl Li Kao, “TiO₂/Se heterojunction photovoltaic device made from Se/Te/Se stacked precursor”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.277, 113120 (9Pages), (2024)
- 8) T. Kawagishi, Y. Adachi and T. Kobayashi, "Photovoltaic performances of TiO₂/Se heterojunction devices with different crystallographic structures of sputter-deposited TiO₂ thin films", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 297, 127371 (9 Pages) (2023).
- 9) Y. Adachi and T. Kobayashi, "Formation of micro-patterned Ga₂O₃/Se heterojunction and its application to highly sensitive avalanche photodiode", *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, Vol.220, Issue 5, 22006 (8 Pages) (2023).
- 10) J. Fujimura, Y. Adachi, T. Takahashi and T. Kobayashi, "Impact of piezo-phototronic effect on ZnMgO/Se heterojunction photovoltaic devices" *Nano Energy*, Vol. 99, 107385 (2022)
- 11) 川岸稜也, 足立悠輔, 小林大造, "TiO₂/Se 光電池の高効率化のための ヘテロ接合特性制御", 電気学会論文誌 E, Vol. 142, No. 8, pp.176-181 (2022)
- 12) 足立悠輔, 小林大造, " 結晶 Se 薄膜マイクロフォトダイオードを用いたフィルム型フレキシブル光センサの作製とその応用", 電気学会論文誌 E 140 (12) , pp.363-368, (2020)
- 13) 足立悠輔, 小林大造, "結晶セレン薄膜を用いたマイクロ可視光センサのためのパターンニング技術の開発", 電気学会論文誌 E, Vol. 139, Issue 4, pp. 75-80, (2019)
- 14) M. Akasaka, H. Kurokawa and T. Kobayashi “ZnMgO/Se Thin Film Photovoltaic Devices with Graphene/Silver Nanowire Stacked Flexible Transparent Conducting Electrodes.” submitted.
- 15) Zacharie Jehl Li-Kao and T. Kobayashi et al.: “The Dilemma of Standardizing Indoor Photovoltaic Characterization: Embracing Diversity for Powering the IoT”, eprint arXiv:2402.06630 (2024)
- 16) Yan, B., Liu, X., Lu, W., Feng, M., Yan, H.-J., Li, Z., Liu, S., Wang, C., Hu, J.-S., Xue, D.-J., 2022. Indoor photovoltaics awaken the world’s first solar cells. *SCIENCE ADVANCES*.