

令和 2 年 6 月 26 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06341

研究課題名(和文)塗布型結晶Si/ペロブスカイト多接合太陽電池の要素技術開発

研究課題名(英文)Solution-processed c-Si/Perovskite 2-terminal multijunction solar cell

研究代表者

白井 肇 (Shirai, Hajime)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：30206271

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は結晶Si/導電性高分子PEDOT:PSS接合太陽電池を下部素子、ペロブスカイトFACsPbI₃薄膜太陽電池を上部素子としたタンデム構造素子の作製プロセスの開発を目的とした。具体的には、ペロブスカイト薄膜太陽電池の高効率化およびPEDOT:PSS上のペロブスカイト薄膜太陽電池の電子輸送層との接合技術の開発を目標とした。その結果PEDOT:PSS/SnO₂接合特性をPEDOT:PSS成膜時の溶媒添加量を調整することでオーミックから整流特性までの制御を実現した。AgNWをPEDOT:PSS/SnO₂界面に挿入したタンデム素子構造で効率14.3%開放電圧1.57Vを得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

塗布プロセスによる結晶Si系太陽電池を下部素子、FAPbI₃ペロブスカイト薄膜太陽電池を上部素子とした2接合太陽電池の開発を実施した。ペロブスカイト薄膜太陽電池の高効率化ではI/Br組成比によるバンドギャップ制御と酸化スズを電子輸送層とした太陽電池の高効率化を検討した。その結果I/Br組成比の調整により効率15-16%を得た。またPEDOT:PSS/SnO₂接合をPEDOT:PSS成膜時の溶媒EG添加量の調整によりオーミックから整流特性まで制御できることを明らかにした。その結果2接合素子で14.3%、開放電圧1.57Vまで向上した。以上の結果は今後の薄膜太陽電池系への展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：We investigated the solution-processed n-type crystalline Si(n-Si)/perovskite FACsPbI₃ tandem solar cells. For the bottom n-Si/PEDOT:PSS heterojunction solar cells, we studied the solution-processed TiO₂ as AR coating layer and hole-blocking layer at the cathode interface. The power conversion efficiency (PCE) increased to 15.4% by adjusting the layer thickness of TiO₂. For the bottom perovskite FA0.8Cs0.2PbI₃ thin-film solar cells, the PCE of 16-20% has been established by using TSC/DMF/CHP cosolvent using SnO₂ as an electron transporting layer. We extend to the fabrication of 2-terminal monolithic tandem solar cell of n-Si/Perovskite using Ag nanowire and obtained 14.3% with a open-circuit voltage of 1.57V

研究分野：応用物性

キーワード：多接合太陽電池 結晶シリコン 導電性高分子 PEDOT:PSS 金属酸化薄膜 溶媒化学 ミスト成膜法 無機・有機界面物性

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

結晶(c-Si)系太陽電池は、効率 22-23%で高効率であるが pn 接合に $\sim 800^{\circ}\text{C}$ の高温を必要とする。C-Si/水素化アモルファス Si (a-Si:H) 接合ヘテロ接合太陽電池は現在 26%を越える性能が報告されているがプラズマ CVD, スパッタ等真空装置を必要とする。一方有機系太陽電池は材料の選択肢が広く、スピコート(SC)等の塗布プロセスが利用できる反面励起子寿命が長く自由キャリア生成効率は低い。このため多くの研究は新規ドナー・アクセプター分子設計, バルクヘテロによる高効率化が対象となっている。応募者は、先行研究でN型結晶 Si(c-Si)上に正孔輸送能に優れた導電性高分子 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)(PEDOT:PSS)を塗布することで、比較的容易に効率 12-13%が得られることを報告してきた。更に並行して溶液プロセスにより $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$, $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ (FA: $(\text{NH}_2)_2\text{CH}$)系薄膜太陽電池の高効率化の検討を進め、現在までに一段階製膜法による成膜と正孔・電子輸送層の選択により効率 13 \sim 20%を得るに至っている。n-Si/ペロブスカイト系 2 接合太陽電池はこれまでメカニカルスタック、4 接合およびモノリシック接合が広く検討されている[6-8]。中でも直列に接合することで高電圧が実現できるモノリシック太陽電池は、作製プロセス、中間電極、正孔・電子輸送層と下部 n-Si 系素子との接合部材・設計に関連する研究が主体であるが、溶液プロセスによる取り組みは数少ない。そこで上記の成果を基に、1.6 V 以上の高い開放電圧の発現を期待して溶液プロセスにより n-Si/ペロブスカイト 2 接合太陽電池の作製を検討するに至った[1-3]。

2. 研究の目的

本研究は先行研究で開発した n-Si 上にポリ (4-スチレンスルホン酸) をドーピングしたポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT:PSS)を塗布した太陽電池を下部素子、 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{FAPbI}_3$ 系薄膜太陽電池を上部素子としたモノリシック多接合太陽電池による高効率化、高電圧化を実現するための接合技術を確立することを目的とする。具体的には、1) 下部 N-Si/PEDOT:PSS 太陽電池の高効率化要素技術、 CsFAPbX_3 (X=I,Br)薄膜の I/Br 組成比によるバンドギャップ制御、溶媒の選択による結晶粒径拡大による素子性能の向上、2) 先行研究で開発した Ag ナノワイヤー (AgNW) の中間電極としてのポテンシャルの実証、3) 上部ペロブスカイト素子と下部 c-Si/PEDOT:PSS 素子のモノリシック多接合化技術の確立。以上 3 項目を目的とした。

3. 研究の方法

n-Si/PEDOT:PSS 下部素子のより一層の高性能化については、テクスチャー構造 Si 上の成膜技術および裏面電極の正孔ブロッキング (HBL) 層の導入を検討した。具体的にはテクスチャー-Si 基板上に均一に塗布成膜を行うために帯電ミストによる気相成長法である霧化塗布法を開発した。Si 裏面の HBL 層では溶液プロセスにより TiO_x および SnO_2 超薄膜を検討した。特に SnO_2 は中間電極なしに $\text{npp}^+/\text{SnO}_2$ /ペロブスカイト製造構造でタンデム構造素子として駆動することが報告され[1]、PEDOT:PSS のキャリア濃度は 10^{20}cm^{-3} で高導電性を有することから $\text{npp}^+/\text{SnO}_2$ 接合同様の効果を期待して、上部ペロブスカイト素子の裏面電極および下部 n-Si/PEDOT:PSS

素子の再結合接触として機能することから本研究では、平坦化 n-Si/PEDOT:PSS 素子とのモノリシックによる接合を検討した。素子の作製は、RCA 洗浄した n-Si(0.1-0.3, 1-5Ω·cm)上に CLEVIOS 社製の PH1000 を用いた。Zonyl(Capstone)を 0.01%添加した PEDOT:PSS、MeOH、EG、DMSO 溶媒を用い、混合比、n-Si 抵抗率、PEDOT:PSS 膜厚を変数として、スピコート (SC) 法で成膜した。その後 140°C、30 分熱処理して残留溶媒を除去した。その後上部電極に銀、下部電極に InGa を設けた簡単な素子構造で 2012 年に 11%を得た。その後スクリーン印刷による上部グリッド電極、裏面 Ag/Al 電極の設計、溶媒の選択と PEDOT:PSS 膜厚(~100 nm)の調整により平坦化 Si 上で効率 13.3%、TiO_x または MoO_x を AR コート層に設けることで効率は 15.4%まで増大した。上部ペロブスカイト層は 1 段階法で DMF/CHP に粒径拡大を目的として TSC を添加した溶媒を利用して SnO₂ 上にジメチルホルムアミド(DMF)/1-シクロヘキシル-2-ピロリドン(CHP) (93 : 7 v.v) 溶媒にチオセミカルバジド(TSC)添加(0-10mol%)を添加し 6000rpm でスピコート後 170°C、10 分熱処理し、多結晶 CsFAPbI₃ 系ペロブスカイト薄膜を作製した。SnO₂、Spiro-OMeTAD をそれぞれ電子、正孔輸送層として薄膜太陽電池を作製した。

4. 研究成果

図 1 (a) は下部素子に反射防止膜有無での n-Si/PEDOT:PSS 素子構造および擬似太陽照射下での I-V 特性を示す。PEDOT:PSS の膜厚を 80nm に調整し、TiO₂ を反防止膜として設けることで効率は 13.3 から 15.4%まで向上した。更に PEDOT:PSS を n-Si 上に塗布することで p+/n 接合が形成され、上部・下部電極を設けたのみで効率 13-15%を得た。図 1(b)は電子輸送層に溶液プロセスにより作製した SnO₂/FA_{0.8}Cs_{0.2}PbI₃/Spiro-OMeTAD 構造太陽電池の I-V 特性を示す。挿入図には TSC10%添加の SEM 像を示す。結晶粒径は TSC 添加量の増大とともに拡大し、TSC=10 mol%添加条件で 1~1.5μm まで拡大した。印加電圧の掃引方向によってヒステリシスが存在するが印加電圧の逆方向、順方向掃引でそれぞれ 17.3, 14.9%を得た。

図 2 は、下部 Si/PEDOT:PSS 太陽電池素子上に上記 SnO₂/FA_{0.8}Cs_{0.2}PbI₃ を形成した断面 SEM 像および分光エリプソメトリー(SE)で決定したヘテロ接合界面構造を示す。断面 SEM では PEDOT:PSS/SnO₂/ペロブスカイト層積層構造で評価した。一方 SE 解析から決定した構造では界面層の形成および表面ラフネス層を考慮に入れて評価した。

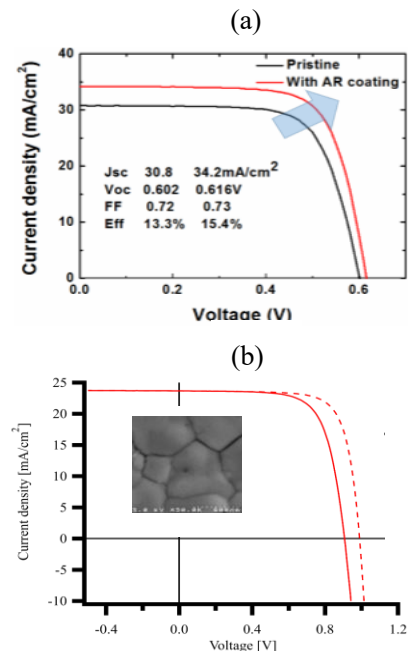


図 1 (a) n-Si/PEDOT:PSS 接合, (b) SnO₂/FA_{0.8}Cs_{0.2}PbI₃/Spiro-OMeTAD 構造太陽電池の I-V 特性

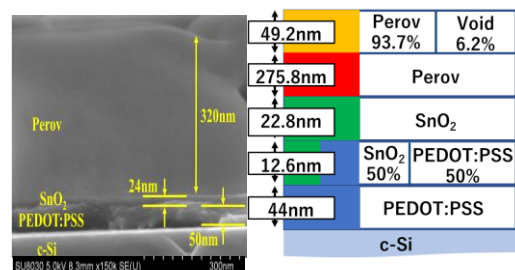


図 2 PEDOT:PSS 上に形成した SnO₂/FA_{0.8}Cs_{0.2}PbI₃ 界面の断面 SEM 像及び SE から決定した構造モデル

SnO₂/PEDOT:PSS 界面には 12nm 程度の混合層の存在が認められた。更に PEDOT:PSS および FA_{0.8}Cs_{0.2}PbI₃ の光学定数の解析から決定した透過率および吸収スペクトルを示す。また PEDOT:PSS および FA_{0.8}Cs_{0.2}PbI₃ のバルク成分の(n, k)スペクトルの赤外吸収領域から Drude モデルによる解析によりキャリア濃度：1.3-1.4x10²¹cm⁻³、移動度 2-3 cm²/Vs を得た。一方溶液プロセスで作製した SnO₂ は誘電体であり、接合界面の面内方向のシート抵抗は PEDOT:PSS 層で支配されていることが分かった。

図 3(a)は、異なる SnO₂ の膜厚 9、16、30nm に変化させて PEDOT:PSS(80 nm)/SnO₂/FA_{0.8}Cs_{0.2}PbI₃(400 nm)多層構造の透過率を示す。膜厚の調整により上部・下部素子の光吸収が制御可能なことを示唆する。図 3(b)は、n-Si/PEDOT:PSS(80 nm)/SnO₂(30nm)/FA_{0.8}Cs_{0.2}PbI₃(400 nm)における透過率、ペロブスカイト、Si 相の吸収係数を示す。700nm 付近以上の長波長領域では n-Si/PEDOT:PSS 下部素子に有効に太陽光が透過することが示唆される。

図 4 は ITO 基板上の PEDOT:PSS/SnO₂(9, 16, 30nm)/Ag 素子構造の I-V 特性を示す。SnO₂ の膜厚 9,16 nm までは高抵抗化したが、30 nm 厚以上では 1.2V 以上で整流性を示した。そこでペロブスカイトの電子輸送層としての機能、界面の相互拡散層の影響を抑制する目的で 30 nm に設定してタンデム構造素子を試作した。

図 5 は n-Si/PEDOT:PS/SnO₂(30nm)/FA_{0.8}Cs_{0.2}PbI₃(400 nm)/Spiro-OMeTAD/AgNW/Ag 素子構造および I-V 特性を示す。上部・下部素子間の抵抗成分による構造と逆方向・順方向でヒステリシスが観測されるが、開放電圧は 1.42V まで増大した。そこで PEDOT:PSS/SnO₂ 界面と Spiro-OMeTAD 上に AgNW を挿入した構造を作製した。

図 6(a)は I-V 特性を示す。J_{sc} は AgNW による光損失の影響で単体の素子性能に比較して低減したが、V_{oc}: 1.57V, J_{sc}: 11.9 mA/cm², FF: 0.72 まで向上した。図 6(b)は太陽光スペクトルに対して外部量子効率および (1-反射率) スペクトルを示す。750nm 前後で上部ペロブスカイト素子、下部 n-Si/PEDOT:PSS 素子でのキャリア収集が実現されていることを示唆する。以上 n-Si/PEDOT:PSS ヘテロ接合太陽電池を下部素子、ペロブスカイト薄膜太陽電池を上部素子とした溶液プロセスによる n-Si/ペロブスカイトモノリシック 2 接合素子構造の太陽電池の作製を検討した。

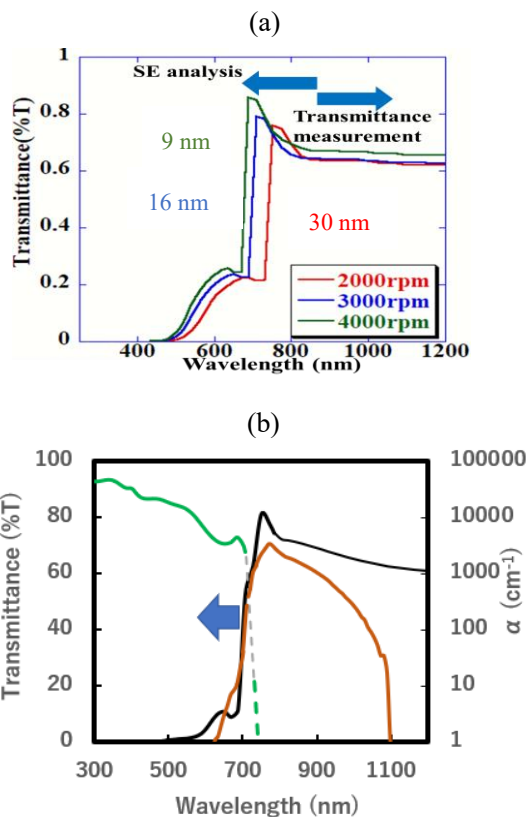


図 3(a) 異なる SnO₂ の膜厚 9、16、30nm に変化させて PEDOT:PSS(80 nm)/ SnO₂/ FA_{0.8}Cs_{0.2}PbI₃(400 nm)多層構造の透過率、(b) n-Si/PEDOT:PSS(80 nm)/SnO₂(30nm) /FA_{0.8}Cs_{0.2}PbI₃(400 nm)における透過率、ペロブスカイト、Si 相の吸収係数

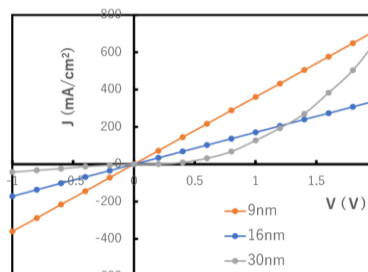


図 4 ITO 基板上の PEDOT:PSS/SnO₂ (9, 16, 30nm)/Ag 素子構造の I-V 特性

SnO₂ は上部素子の電子輸送層および下部 n-Si/PEDOT:PSS 素子の再結合層として機能することが分かった。更に AgNW を界面に挿入することで開放電圧 1.56V, 効率 14.3 %を得た。

しかし PEDOT:PSS/SnO₂ 接合における接触抵抗、光損失の低減になお課題を残す。これらの課題に対してグラフェンシートによるシート抵抗の低減を検討している。またバンドギャップ制御, 反射防止膜, テクスチャー構造による光閉じ込め, 電流マッチング等詳細な膜厚制御が今後の課題である。

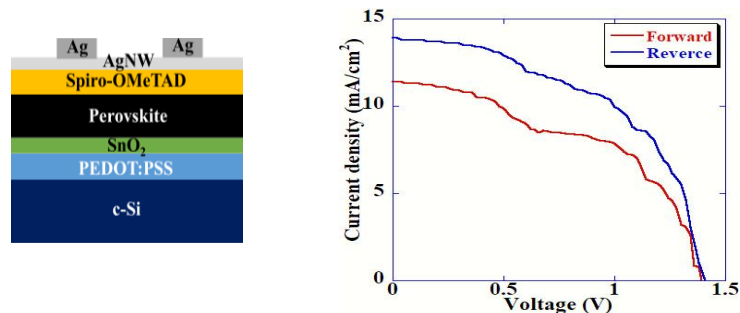


図 5 n-Si/PEDOT:PSS/SnO₂(30nm)/FA_{0.8}Cs_{0.2}PbI₃(400 nm)/Spiro-OMeTAD/AgNW/Ag 素子構造および I-V 特性

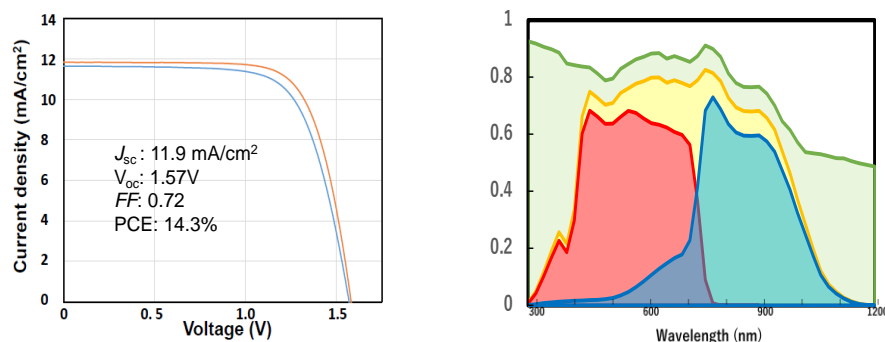


図 6(a) 太陽光スペクトルに対する PEDOT:PSS/SnO₂ 界面および Spiro-OMeTAD 上に AgNW を挿入した素子の I-V 特性, (b) n-Si/ペロブスカイトモノリシック接合素子の上部・下部素子の外部量子効率および (1-反射率) スペクトル

参考文献

- 1) J. Zheng, C.F.J. Lau, H. Mehrvarz, F.-J. Ma, Y. Jiang, X. Deng, A. Soeriyadi, J. Kim, M. Zhang, L.-H. Hu, X. Cui, D.S. Lee, J. Bing, Y. Cho, C. Chen, M. Green, S. Huang, and A.W.Y. Ho-Baillie, *Energy & Env. Sci.*, 11, 2432 (2018). および Reference
- 2) J. Werner, L. Barraud, A. Walter, M. Bräuninger, F. Sahli, D. Sacchetto, N. Te'treault, B. Paviet-Salomon, S.-J. Moon, C. Allebe', M. Despeisse, S. Nicolay, S. De Wolf, B. Niesen and C. Ballif, *ACS Energy Lett.*, 1, 474–480 (2016).
- 3) B. Chen, Y. Bai, Z. Yu, T. Li, X. Zheng, Q. Dong, L. Shen, M. Boccard, A. Gruverman, Z. Holman and J. Huang, *Adv. Energy Mater.* 6, 1601128 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 A.T.M. Saiful Islam, R. Ishikawa, and H. Shirai	4. 巻 Chapter 4
2. 論文標題 Solution-Processed Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes	6. 最初と最後の頁 77-117
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/C2017-0-00025-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A.T.M. Saiful Islam, Md. Enamul Karim, Arifuzzaman Rajib, Yuki Nasuno1 Tomofumi Ukai, Shunji Kurosu, Masahide Tokuda, Yasuhiko Fujii, Yoshikata Nakajima, Tatsuro Hanajiri, and Hajime Shirai	4. 巻 114
2. 論文標題 Chemical mist deposition of organic for efficient front- and back- PEDOT:PSS/crystalline Si heterojunction solar cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 193901
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Shirai, A.T.M. S. Islam, R. Ishikawa	4. 巻 88-5 31
2. 論文標題 Carrier transport in PEDOT:PSS/n-Si heterojunction solar cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 JSAP-OYO BUTURI	6. 最初と最後の頁 351-355
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kasahara Koji, Hossain Jaker, Harada Daisuke, Ichikawa Koki, Ishikawa Ryo, Shirai Hajime	4. 巻 181
2. 論文標題 Crystalline-Si heterojunction with organic thin-layer (HOT) solar cell module using poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Solar Energy Materials and Solar Cells	6. 最初と最後の頁 60-70
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.solmat.2017.10.016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hossain Jaker, Kasahara Koji, Harada Daisuke, Saiful Islam A. T. M., Ishikawa Ryo, Ueno Keiji, Hanajiri Tatsuro, Nakajima Yoshikata, Fujii Yasuhiko, Tokuda Masahide, Shirai Hajime	4. 巻 122
2. 論文標題 Barium hydroxide hole blocking layer for front- and back-organic/crystalline Si heterojunction solar cells	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 055101 ~ 055101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.4985812	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ishikawa Ryo, Ueno Keiji, Shirai Hajime	4. 巻 46
2. 論文標題 Fabrication of $\{CH(NH_2)_2\}_1-xCs_xPbI_3$ Perovskite Thin Films by Two-step Method and Its Application to Thin Film Solar Cells	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 612 ~ 615
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.161194	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamanaka Takanori, Masumori Kenta, Ishikawa Ryo, Ueno Keiji, Shirai Hajime	4. 巻 120
2. 論文標題 Role of Isopropyl Alcohol Solvent in the Synthesis of Organic-Inorganic Halide $CH(NH_2)_2PbI_xBr_{3-x}$ Perovskite Thin Films by a Two-Step Method	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry	6. 最初と最後の頁 25371 ~ 25377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.6b07527	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Hajime Shirai
2. 発表標題 Solution-processed Crsytalline Si Heterojucntion with Organic Thin-Layer (HOT) Solar Cells
3. 学会等名 4th Japan-Korea Joint Symposium on Advaced Solar Cells 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hajime Shirai
2. 発表標題 SILICON HETEROJUNCTION WITH ORGANIC THIN LAYER (HOT) SOLAR CELLS
3. 学会等名 China PV Technology Int. Conference (CPTEC2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hajime Shirai
2. 発表標題 Carrier transport in Crsytalline Si heterojunction with Organic Thin-Layer (HOT) Solar Cells
3. 学会等名 Korea-Japan Joint Symposium on Advaced Solar Cells 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hajime Shirai
2. 発表標題 Solution processed crystalline Si heterojunction solar cells
3. 学会等名 PVSEC-27 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hajime Shirai
2. 発表標題 Chemical mist deposition of organic on textured crystalline Si for efficient c-Si/organic heterojunction solar cells
3. 学会等名 MRS-J (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 H. Shirai, K. Kasahara, A.T.M. Islam, R. Ishikawa,	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 338
3. 書名 Advances in Silicon Solar Cells	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	石川 良 (Ishikawa Ryo) (90708778)	埼玉大学・理工学研究科・助教 (12401)	