

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：50104

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04141

研究課題名（和文）高配向CNT結晶膜で明らかにするCNT-Siヘテロ接合太陽電池の発電メカニズム

研究課題名（英文）Power generation mechanism of CNT-Si heterojunction solar cells revealed by highly aligned CNT films

研究代表者

中村 基訓（Nakamura, Motonori）

旭川工業高等専門学校・システム制御情報工学科・教授

研究者番号：50435963

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高密度・高配向CNT膜（CNT結晶膜）を成膜し、CNT-Siヘテロ接合太陽電池へ応用した。様々な配向度を持つCNT薄膜を準備し、それらを用いて太陽電池デバイスの試作および発電特性を評価した。入射光として直線偏光を用いることで配向CNT層で光を選択的に吸収できる特徴を積極的に利用し、CNT-Si太陽電池の発電メカニズムについて調査した。結果として、CNT層で吸収された光は太陽電池デバイスにおける光電流への寄与が小さく、ショットキ接合による電荷分離が支配的であることが確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、CNT-Siヘテロ接合太陽電池のCNT層として、高密度・高配向CNT膜を適用し、CNT層に選択的に光を吸収させることで、今まで多くの研究者により議論されてきたCNT-Si太陽電池の発電メカニズムを明らかにした点に大きな学術的な意義がある。CNT配向膜と本研究で考案した評価法を用いれば、他の様々な種類のCNT-Si太陽電池についても発電メカニズムの検証ができる。現在主流である結晶Siによる太陽電池に代わる新たなデバイスに位置づけられるためには、その発電メカニズムの解明が必須であり、本研究の成果が再生可能エネルギー利用促進の面においても、大きな意義を有している。

研究成果の概要（英文）：In this study, high-density and highly aligned CNT films were deposited and applied to CNT-Si heterojunction solar cells. CNT thin films with various degrees of alignment were prepared and used to fabricate solar cell devices and evaluate their power generation characteristics. The power generation mechanism of the CNT-Si solar cell was investigated by taking advantage of the selective absorption of light by the aligned CNT layers by using linearly polarized light as incident light. As a result, it was confirmed that the contribution of light absorbed by the CNT layer to the photocurrent in the solar cell device is small, and that charge separation by Schottky junctions is dominant.

研究分野：電子デバイス

キーワード：CNT-Siヘテロ接合太陽電池 カーボンナノチューブ CNT配向膜

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 2011 年の東日本大震災以降、再生可能エネルギーの主電力化が進められ、中でも太陽光発電は重要な低炭素国産エネルギーとして位置づけられている。現在広く実用化されているシリコン系太陽電池は、モジュールでの変換効率が 20%を超えているが、シリコン材料の高騰などにより、さらなるコスト低減が喫緊の課題となっている。次世代太陽電池として注目されているペロブスカイト系、有機薄膜系、色素増感太陽電池なども精力的に研究が進められているが、研究段階のセルにおいてさえ、その効率は 10 数%に留まっており、また、使用用途は限定的で、シリコン系太陽電池との差は依然として大きい。

本研究では、次世代太陽電池の中でも電氣的に優れた特性を有するカーボンナノチューブ (CNT) とシリコンを組み合わせた CNT-Si ヘテロ接合太陽電池に着目する。CNT と Si を組み合わせるメリットは、p 型半導体として CNT を用い、CNT の持つ 1 次元構造に起因した高い移動度や幅広いエネルギーの光を吸収できることから、高効率太陽電池の実現が期待できる点にある。実際、CNT-Si 太陽電池は、2008 年に Jia らによる報告以来多くの研究がなされており、10 年という比較的短い間に、変換効率 17%強を達成し、Si 系太陽電池に迫る高効率を実現した。この値は他の次世代太陽電池と比べても高く、短い研究期間で変換効率が大きく改善されている点からみても、次世代太陽電池の有力な候補であるといえる。加えて、製造上も複雑な工程を必要とせず、p-Si の代替材料として CNT 薄膜を用いることで大幅なコスト削減も期待できる。

しかしながら、CNT-Si 太陽電池の効率を今以上に引き上げるには、いくつかの課題が存在する。これまで提案されてきた多くの CNT-Si 太陽電池では、その製造上の簡便さから 2 次元的にランダムネットワーク化した CNT 膜を CNT 層として用いてきた。この膜の持つ課題は、CNT-Si の接合密度 (面積) が低く、さらに CNT の持つ高い移動度を活かせず CNT 膜自体の抵抗が高いことであった。さらに CNT の重要な役割の一つと考えられてきた CNT 膜自体の光吸収・エネルギー変換プロセスについては、膜質の制御が困難なランダムネットワーク CNT 膜を使用していることから、その解釈が難しく今でも議論が収束していない。

(2) 上述のように、CNT-Si 太陽電池は高い効率を持つことが示されている一方、CNT-Si 接合における発電プロセスの詳細が明らかにされていない。この最大の理由は使用する CNT 膜の製造上の制御性にある。つまり、これまでの 2 次元ネットワーク CNT 膜では、膜を構成する CNT の配向度、CNT-Si 接合密度、CNT 膜厚などがその製造プロセス上制御できないため、発電プロセスの詳細に関する系統的に検証実験を進めることができなかった。CNT 単体が持つ際立った性能を活かし、さらなる高効率太陽電池へ発展させるには、CNT-Si 太陽電池に適した高密度・高配向な CNT 膜の実現が必須であり、それを用いた CNT-Si 太陽電池の作製・性能評価をする必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、よく制御された CNT 膜を用いて、CNT 膜を構成する要素である CNT 種、配向度、CNT 膜厚のうち特に配向度に着目し、CNT-Si 太陽電池の変換効率に与える影響を明らかにし、発電プロセスにおける CNT の役割を解明することを目的とする。本提案では、水を溶媒とした CNT 分散液を用い、よく制御された真空ろ過法で薄膜化する。従来法と比較して膜形成プロセスにおける制御性が格段に高い本手法を用いて CNT 膜を作製し、CNT-Si 太陽電池の CNT 層として採用する。本提案で使用する CNT 膜は、これまでにない高い配向度を持ち、高密度に堆積された言わば『CNT 結晶膜』である。さらに、ろ過する CNT 分散液の濃度や CNT 種を変えることで膜厚や CNT のキラリティ (金属、半導体) の制御も容易であり、各パラメータが効率に与える影響を系統的に検証できる。こうして得られた知見から太陽電池に最適化された CNT 膜を作成できれば、Si 太陽電池を凌駕する高効率電池の実現が期待できる。

### 3. 研究の方法

CNT の薄膜化に関する研究では、その多くが簡便に作製できるスプレー塗布、すくい上げ法などによる 2 次元ネットワーク CNT 薄膜が採用されてきた。これらの膜では、薄膜化しても CNT 密度が低く、ランダムに配向するだけでなく、CNT 同士の接合数が増えることで抵抗が上がり、単体の CNT が本来持つ優れた電気特性を活かしきれないことが大きな課題であった。そのため CNT を配向させる研究が盛んに進められており、CNT 成長時に電磁界を印加して面内に配向させる手法や、触媒濃度を最適化して垂直方向に配向させるなど、CNT 薄膜の配向制御に関する様々な提案がされてきた。しかし、多くの手法において、CVD 成長時での配向制御方法であることから、CNT 種が限定できず、さらに CNT を高密度に薄膜化できないなどの課題があり、現在までその解決には至っていない。本手法でデバイスに適用した CNT 結晶膜は、2016 年にライス大学の He らによって提案され[1]、CNT 分散液条件やろ過速度を最適化することで高配向かつ高密度 ( $1 \mu\text{m}^2$  あたり  $10^6$  本) な薄膜を、任意の厚さで大面積 ( $> \text{cm}^2$ ) に形

成できる画期的な手法である。現在までこの CNT 結晶膜を CNT-Si 太陽電池に応用した例はなく、本研究における独創的な点である。この手法で成膜した高配向 CNT 膜では、入射光に直線偏光を用いることで、CNT 膜における光の吸収率を制御することが可能となる。つまり、CNT 膜内の CNT の配向方向と直線偏光の偏光軸が平行な場合、CNT は光をよく吸収する。この特徴を積極的に用いることで、CNT 膜での光吸収・エネルギー変換プロセスへの寄与について詳細を調べることが可能になる。このように CNT 膜の吸収率を制御することで CNT 膜の変換効率への寄与について検証することができる。

#### 4. 研究成果

##### (1) CNT 結晶膜の生成条件の確立

高い配向を持った CNT 膜 (CNT 結晶膜) による CNT-Si 太陽電池の実現に向け研究を進めた。CNT の配向度を確認するには、入射光として赤色レーザーを用い、半波長板にてレーザーの偏光軸を回転させながら、CNT 膜に照射し、吸光度を測定する。図 1 には、横軸を入射光の偏光軸と CNT の配向軸の相対角度とした、CNT 薄膜の規格化した吸光度のグラフを示す。CNT の配向軸と偏光軸が平行のとき (図 1 で  $0^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $360^\circ$  のとき)、CNT は光をよく吸収する。一方で両者が垂直のとき (図 1 で  $90^\circ$  と  $270^\circ$  のとき) は吸光度が低くなり、良く透過する。CNT の配向度が高いほどこの角度による差が大きくなる。

金属性 CNT を多く含む CNT 分散液を用いた場合、高い配向を持つ CNT 膜の形成条件は確立されている。しかしながら、高配向膜の安定した作製プロセスが確立されていない半導体 CNT リッチの分散液を用いた場合の配向 CNT 薄膜作製条件が見出されていなかったことから、本研究にてその条件の探索をし、高配向膜が得られる条件を見出した。具体的には、半導体 CNT が多く含有されている CoMoCAT-CNT を用いた CNT 分散液を材料とし、CNT 濃度、分散液量、界面活性剤濃度をパラメータとして、成膜後の CNT 薄膜の配向度との関係を調査し、CNT 薄膜全体にわたって比較的高い配向が得られる成膜条件を見出すことができた。主に DOC 濃度の影響が大きく、DOC 濃度を 0.03% 付近に設定することで、膜面全体に比較的高い配向を持つ CNT 膜が得られることがわかった。さらに高い配向を実現するために、フィルタメンブレンに人工的な溝 (groove) を形成するプロセスを確立した[2]。

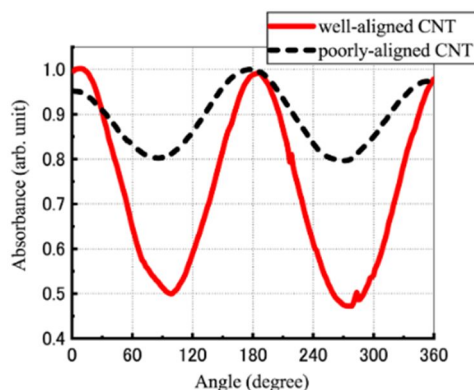


図 1 レーザを用いた CNT 配向膜の吸光度測定結果。レーザーの偏光軸を半波長板を用いて回転させながら吸光度を測定し、横軸はレーザー偏光軸と CNT 配向軸の相対角度を取る。

##### (2) CNT 結晶膜-Si 太陽電池の試作と評価

数種類の CNT 結晶膜を用いて、CNT-Si 太陽電池デバイスを試作する。太陽電池作製の基本的な作製プロセスは先行研究すでに構築済みで本研究においてもそのまま転用した。すでに作製条件が確立されている金属 CNT リッチの分散液による高配向 CNT 膜を用いた CNT-Si 太陽電池の試作と評価を実施した。様々な配向度を持つ金属性 CNT リッチな薄膜を準備し、合計で数 10 デバイスの CNT-Si 太陽電池の試作をし、それぞれのデバイスにおいて変換効率の測定や経時変化についてのデータを収集した。また、光吸収の程度は CNT 膜の厚さに依存することから、配向 CNT 膜を成膜後に膜厚を調整するため、プラズマエッチング装置を用い、酸素プラズマによる膜厚制御方法を確立した。

##### (3) 偏光入射光を用いた CNT-Si 太陽電池の発電メカニズムの検証

高配向 CNT 膜が持つ光学異方性を利用して入射光の偏光軸と CNT 配向軸との間の相対角度が発電量に与える影響をとらえ、CNT 膜自体がどの程度発電に寄与しているかについて、各パラメータに対する依存関係を明確にする。具体的なパラメータとしては入射光波長と CNT 層の配向度を考慮し、発電量との関係を明確にすることで、発電メカニズムについて調査した。上述のように、CNT 配向膜は入射光の偏光方向と CNT 薄膜内の CNT の配向方向が平行な場合によく光を吸収する。この特性を積極的に利用するために、評価の際にデバイスに照射する光として

直線偏光を用い、太陽電池からの光電流の応答を測定した。図2には配向度の異なるCNT膜を用いて作製した太陽電池デバイスの光電流の測定結果を示す[3]。左は配向度の高いデバイスであるが、入射光の偏光軸とCNT膜の配向方向が平行の場合、光電流が減少していることがわかる。これは、CNT層で光が吸収されているものの、光電流に寄与しているのはごくわずかであり、CNT層の発電への寄与がかなり低いこと可能性が高い。

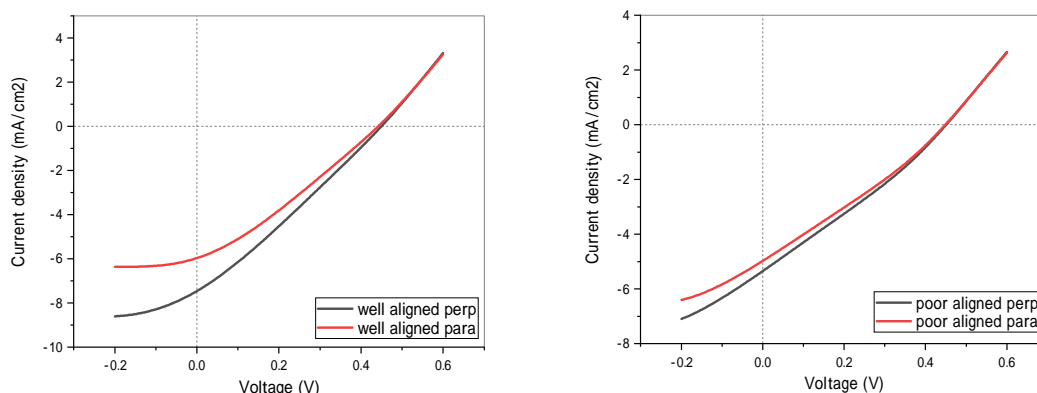


図2 入射光として直線偏光を用いた場合のデバイスからの光電流のデータ。左は高配向CNT膜を用いたセル、右は低配向のもの。入射光の偏光軸とCNTの配向軸が平行の時に、光電流が小さくなっていることがわかる。

図3には、CNTの配向度が異なるセルに対して、様々な波長の直線偏光を入射した際の光電流の値をプロットした結果である。(a)は高配向CNT、(b)は低配向CNTによるセルに対する規格化した光電流を測定した結果であり、入射光の偏光軸がCNTの配向軸と平行な場合、高配向セルでは特定の波長の光における光電流が減少していることがわかる。このように、CNT配向膜を用いることで、入射光の偏光軸とCNT配向軸の相対的な角度を変えることで、CNT層における光の吸光度を制御することができる。(c)は偏光軸がCNT配向軸に対して平行な場合と垂直な場合の光電流の差を表しているが、電流が多く減少しているピーク波長は、CNTにおける吸収波長(c)の挿入図)とよく一致している。つまり、入射光とCNTの配向軸が平衡の場合、CNT層によってこれらの波長の光は吸収されているが、光電流としては下がっていることから、CNTで吸収された光は発電プロセスにほとんど寄与していないと言える。

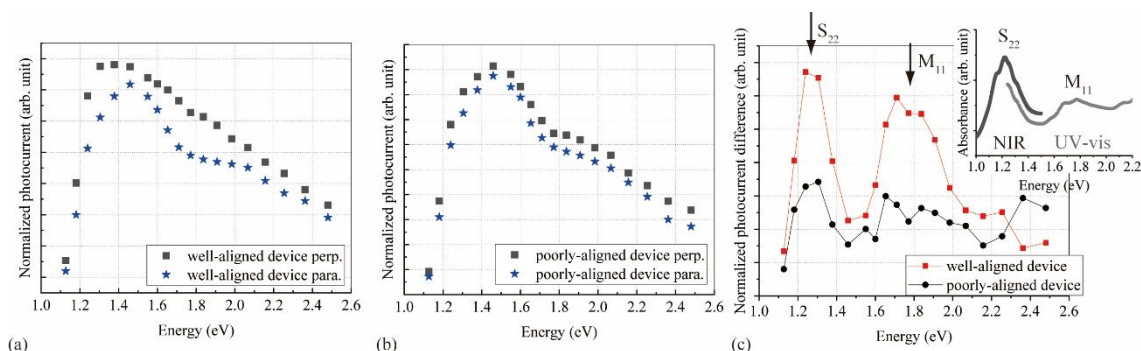


図3 (a)高配向CNT、(b)低配向CNTによる太陽電池デバイスにおける光電流の入射光波長依存性。それぞれのグラフには、CNTの配向軸と入射光の偏光軸が平行な場合(青)と垂直の場合(黒)が示してある。(c)は(a)と(b)における光電流の差をプロットしたもので、挿入図は使用したCNT分散液の吸収特性である。光電流差のピーク位置が、CNTの吸収波長に一致していることから、CNTで吸収されている光は光電流に寄与していないことがわかる。

これらの実験結果から本研究で試作したデバイスにおけるCNT-Si接合形態は、ショットキ接合もしくはMIS接合が支配的であることが確認できた。

#### 参考文献

- [1] X. He et al. Nature Nanotech., Vol. 11, 633-639 (2016)
- [2] N. Komatsu et al. Nano Lett. Col 20, 2332-2338 (2020)
- [3] M. Nakamura et al. JJAP 61 031006 (2022)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nakamura Motonori, Sugimoto Keisuke, Kono Junichiro, Takamura Koji	4. 巻 61
2. 論文標題 Polarization-dependent conversion efficiency of carbon nanotube-Si heterojunction solar cells based on aligned carbon nanotube films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 031006 ~ 031006
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac52b9	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

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 志賀 星耶; 佐々木 高弥; 篁 耕司; 中村 基訓
2. 発表標題 真空ろ過法で形成した配向CNT薄膜を用いた CNT-Si太陽電池の特性評価
3. 学会等名 第12回高専-TUT太陽電池合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鍛冶澤 路我; 佐々木 高弥; 武井 冬馬; 篁 耕司; 中村 基訓
2. 発表標題 マシンビジョンによるCNT配向膜作製システムの自動化と評価
3. 学会等名 第58回応用物理学会北海道支部学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Motonori Nakamura, Keisuke Sugimoto, Junichiro Kono and Koji Takamura
2. 発表標題 CNT-Si heterojunction solar cells with aligned carbon nanotube films
3. 学会等名 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村井 達 , 川上 佳悟 , 高橋 飛翔 , 中村 基訓
2. 発表標題 高配向 CNT 薄膜を実現するための成膜条件の探索
3. 学会等名 第59回応用物理学会北海道支部学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 中村基訓, 川上佳悟, 高橋飛翔, 村井達, 篁耕司
2. 発表標題 CNT 配向膜を用いた CNT-Si ヘテロ接合太陽電池の開発
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関