

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26709075

研究課題名(和文)ペロブスカイト・シリコンハイブリッド超高効率タンデム太陽電池の実現

研究課題名(英文)Development of high efficiency perovskite/Si tandem solar cells

研究代表者

宮島 晋介(Miyajima, Shinsuke)

東京工業大学・工学院・准教授

研究者番号：90422526

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：高効率太陽電池の実現を目指し、ペロブスカイト/結晶シリコンタンデム太陽電池の作製に関する検討を行った。デバイスシミュレーションモデルを構築し、ペロブスカイト層の膜厚の最適設計を行った。また、蒸着法による $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$ 膜の評価および最適化を行い、PL法によるキャリア寿命99 ns、疑似太陽光下での光導電率 10^4 のマイナス4乗 S/cmを有する良質なペロブスカイト膜の形成に成功した。また、タンデム太陽電池のトップセルとボトムセルを接続するトンネル再結合層の開発を行い、n型微結晶シリコンとp型窒素ドーパント CuO_2 の積層構造が良好な特性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To realize high efficiency solar cell, fabrication techniques of perovskite / crystalline silicon tandem solar cell were investigated. We developed a device simulation model to optimize the thickness of the perovskite layer. We also investigated the properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$ films deposited by the vapor evaporation to optimize the evaporation condition. We finally obtained a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$ film with a carrier lifetime of 99 ns (PL measurement) and a photoconductivity (under illumination with a solar simulator) of 0.0005 S/cm . We also developed a tunnel recombination layer that connects the top cell and the bottom cell of a tandem solar cell, and clarified that the stack structure of n-type microcrystalline silicon and p-type nitrogen doped CuO_2 shows good characteristics.

研究分野：光電変換材料

キーワード：タンデム太陽電池 ペロブスカイト太陽電池 シリコン太陽電池

1. 研究開始当初の背景

IEAによると、世界のエネルギー需要は2035年までに現状から約30%増加すると予想されており、これを賄うために再生可能エネルギーに期待が集まっている。特に太陽光発電への期待は大きい、そのコストは十分に下がり切っていない。コストの低減には変換効率の向上が重要であるが、主流の結晶シリコン太陽電池の変換効率は世界最高でも25%にとどまっている。そこで、既存の結晶シリコン(Si)太陽電池の技術を生かしたまま、更なる高効率化を低コストで行うことのできる方法が強く望まれている。この手法として、本研究では「ペロブスカイト・シリコンハイブリッドタンデム太陽電池」の検討を行う。

Oxford大学のSnaitthらは、蒸着法によるペロブスカイト太陽電池が15.4%の高い効率を示すことを報告した[Nature 501 (2013) 395]。ペロブスカイト材料には $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ が用いられている。ペロブスカイト太陽電池は横浜桐蔭大学の宮坂教授により発明されたものであり、塗布プロセスを用いた研究は国内のいくつかの研究機関で開始されている。ただし、蒸着法については報告例が少ない。ペロブスカイト太陽電池は200以下の低温プロセスで形成可能であるため、結晶Si太陽電池の特性を劣化させることなく、図1に示すような結晶Si太陽電池との積層構造を作製可能と考えられる。さらに、「高い開放電圧(バンドギャップ1.55 eVにおいて1.07 V)」および「バンドギャップ制御可能($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ のxを変化させる)」といった特徴を有しているため、タンデム太陽電池化した場合には、高い変換効率が期待できる。ただし、国内外問わず、現在まで(研究提案時の2013年の時点)にタンデム太陽電池作製の報告はほとんどなく、現実的な変換効率の計算もあまり行われていない。

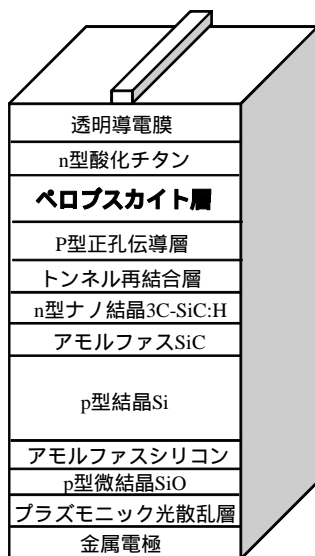


図1 ペロブスカイト/結晶Si タンデム太陽電池の構造の一例

2. 研究の目的

本研究の目的は、変換効率30%を超える低コスト太陽電池の実現に向けた、ペロブスカイト/結晶Si タンデム太陽電池の作製である。変換効率30%以上の実現のためには、2つ以上の太陽電池を積層したタンデム型太陽電池構造が必要である。ガリウムヒ素などの化合物材料を用いたタンデム太陽電池では、世界最高の変換効率44.7%が実現されているが、高コストであることが問題である。そこで本研究では、低コスト化の著しい結晶シリコン太陽電池と新しい低コスト太陽電池として近年注目されているペロブスカイト太陽電池を組み合わせ「ペロブスカイト・シリコンハイブリッドタンデム太陽電池」の作製に取り組む。本研究ではこれを実現するために、下記の5項目に取り組んだ。

- ペロブスカイト/結晶Si タンデム太陽電池のデバイスシミュレーション
- 蒸着法によるペロブスカイト膜の電気的特性の解明およびペロブスカイト太陽電池の作製
- 裏面光散乱層の開発
- ペロブスカイト太陽電池と結晶Si太陽電池の電気的接続に適したトンネル再結合層の開発
- ペロブスカイト・シリコンハイブリッドタンデム太陽電池の作製

3. 研究の方法

(1) ペロブスカイト/結晶Si タンデム太陽電池のデバイスシミュレーション

デバイスの最適設計を行うため、ペロブスカイト太陽電池とシリコンテロ接合(SHJ)太陽電池から構成されるタンデム太陽電池のデバイスシミュレーションを行った。シミュレーションには1次元デバイスシミュレータであるAfors-HETを用いた。このシミュレーションにおいては、すでにタンデム型薄膜シリコン太陽電池で実績のある薄膜シリコン系トンネル接合層(n型アモルファスシリコンとp型微結晶シリコンオキサイドから構成)を用いたタンデム太陽電池のモデル化を行った。

(2) 蒸着法によるペロブスカイト膜の電気的特性評価およびペロブスカイト太陽電池の形成

本研究では、図2に示す2元同時蒸着装置をペロブスカイト膜の作製に用いる。ペロブスカイト膜の作製に一般的に用いられるスピンコート法を使用せず、蒸着法を採用した理由は、シリコン太陽電池上への製膜が容易なためである。本研究では蒸着時の材料供給量の比率や蒸着プロセスがペロブスカイト膜の特性、特に導電率に与える影響を詳細に評価した。

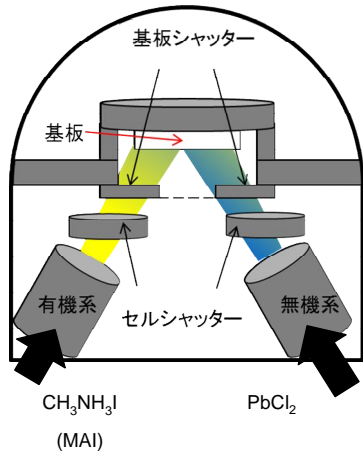


図2 ペロブスカイト蒸着装置の概略図

(3) 裏面光散乱層の設計

シリコン太陽電池においては、表面での光反射の低減と長波長光の閉じ込めのために、その表面に数 μm 程度の大きさのテクスチャ構造を有している。しかし、ペロブスカイト/結晶Si タンデム太陽電池を形成するうえで、この表面テクスチャ構造は不利である。300-500 nm 程度と非常に薄いペロブスカイト膜を数 μm 程度のテクスチャ上に均一に製膜するのは難しいと考えられるためである。

タンデム太陽電池表面での光反射については、ペロブスカイト層自体の表面に形成される凹凸や反射防止膜を用いることである程度の低減が可能であるが、長波長光のシリコン太陽電池部分への閉じ込めについては、新しい光閉じ込め構造を検討する必要がある。そこで、裏面に光閉じ込め構造を用いることを提案する。本研究ではデバイスシミュレーション技術を用いて、裏面光閉じ込め構造の効果を検証する。

(4) ペロブスカイト太陽電池と結晶 Si 太陽電池の電気的接続に適したトンネル再結合層の開発と太陽電池応用

トップセル（ペロブスカイト太陽電池）とボトムセル（結晶 Si 太陽電池）から構成されるタンデム太陽電池においては、トップセルとボトムセルの接続部であるトンネル再結合層が重要である。トンネル再結合層に求められる特性は下記の2つである。

- (a) 抵抗の低いオーミックコンタクト
- (b) ボトムセルの利用する波長帯の光吸収が小さいこと

また、太陽電池構造をなるべく単純にするためには、図1に示されているように1つの独立したトンネル再結合層を挿入するのではなく、ペロブスカイト太陽電池のp型正孔伝導層とシリコン太陽電池のn型層の積層構造自体がトンネル再結合層として動作することが望ましい。そこで、そのような可能性

のある積層構造として、n型シリコン系薄膜（アモルファスシリコン、微結晶シリコン）とp型窒素ドープCu₂O積層構造の作製と評価を行った。また、タンデム太陽電池の作製に向け、トンネル接合層上へのペロブスカイト膜の形成についての検討を行った。

4. 研究成果

(1) ペロブスカイト/結晶 Si タンデム太陽電池のデバイスシミュレーション

図3に構築したデバイスシミュレーションモデルとその計算結果を示す。また、表1にはタンデム太陽電池、トップセル（ペロブスカイト太陽電池）、ボトムセル（シリコンヘテロ接合太陽電池）のパラメータの計算結果を示す。

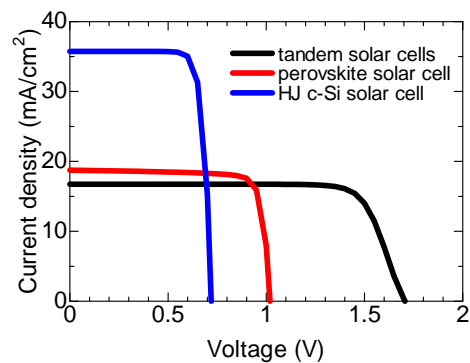
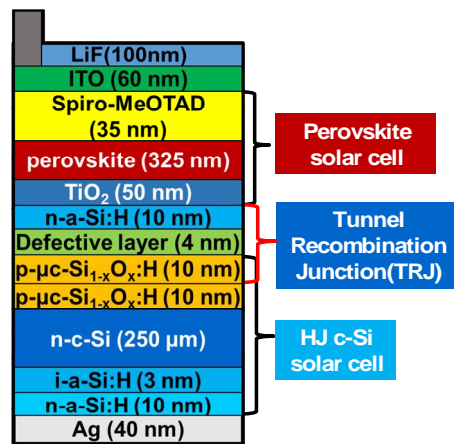


図3 (上)シミュレーションに用いた太陽電池構造 (下)シミュレーション結果(J-Vカーブ)

表1 太陽電池パラメータの計算結果

太陽電池	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Eff. (%)
トップセル	1.02	18.8	82.7	15.8
ボトムセル	0.72	35.7	81.4	21.0
タンデムセル	2	17	79	22.5

図3の下図に示すようにタンデム太陽電池のシミュレーションに成功したことがわかる。また、シミュレーション結果は、タンデム太陽電池の効率がシリコン太陽電池単体より高くなることを示している(表1)。このシミュレーションでは、タンデム太陽電池の効率が22.5%と比較的低い。これは、トップセルのペロブスカイト太陽電池の効率を15.8%、シリコン太陽電池の効率を21.0%と比較的低く設定しているためである。どちらにおいても近年の最高値に対応するようなデバイス設定を行えば、シミュレーションにおいてより高い効率が得られるはずである。

なお、このシミュレーションモデルを用いて、ペロブスカイト層の厚みと変換効率の関係を検討した。ペロブスカイト層の厚みを変えると、ボトムセルであるシリコン太陽電池に届く光の量が変化するため、タンデム太陽電池の変換効率も変化する。テクスチャ構造のないシリコンヘテロ接合太陽電池を簿ボトムセルに使用した場合には、ペロブスカイト層の厚みは200-300 nm程度が最適値となる。ただし、ボトムセルに光閉じ込め構造を用いた場合にはこの最適値は変化すると考えられるため、より詳細な検討が必要である。

(2) 蒸着法によるペロブスカイト膜の電気的特性評価およびペロブスカイト太陽電池の形成

蒸着法によるペロブスカイト($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$)膜の評価と最適化を行った。2つの原料の供給量比および蒸着の手順の最適化を行った結果、ガラス基板上に結晶性の良い $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 膜を形成することに成功した。図5に得られた膜のXRDパターンを示す。14度および28度付近に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ に起因する鋭いピークが確認できる。

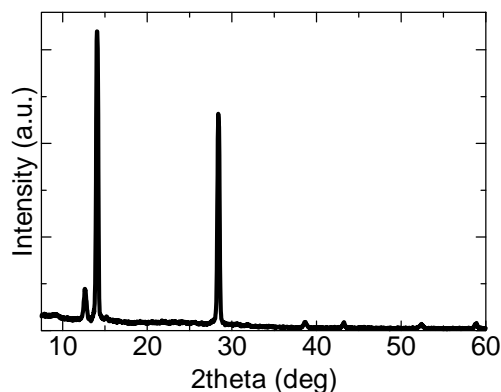


図4 蒸着法により作製した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 膜のXRDパターン(膜厚250 nm程度)

この膜についてフォトルミネッセンス(PL)測定を行った結果、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ のバンドギャップに対応する1.55 eVに発光ピークが確認された。また、PL強度の時間変化測定の結果、キャリアライフタイム99 nsが得られた。より詳しい検討を行うために導電率測定を行った結果、暗導電率 1.8×10^{-8} S/cm、光導電率(ソーラーシミュレータの疑似太陽光下) 5.0×10^{-4} S/cm程度の値が得られている。この光導電率は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ とほぼ同程度のバンドギャップを有する良質なa-Si:Hの光導電率より1桁程度高い。したがって、この $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 膜の品質は十分に高いと考えられる。さらに詳細な検討を行うため、一定電流法(CPM法)によりギャップ内吸収の評価を行った。その結果、ア-バックエネルギーは約14 meVであった。また、フォトンエネルギー1.4 eVにおける光吸収係数は約 10 cm^{-1} 程度である。なお、光導電率から計算したキャリアの拡散長は500 nm程度であった。

このように良質なペロブスカイト膜の作製に成功したため、ペロブスカイト太陽電池の作製を行った。電子輸送層にはスパッタ法による TiO_2 膜とPCBMの積層構造を用いた。また、正孔輸送層にはP3HTを用いた。作製した太陽電池を評価した結果、変換効率は約5%程度の低い値にとどまった。この原因の1つはガラス基板上に作製された膜とPCBM上に作製された膜の違いによるものと考えられる。XRD測定の結果、PCBM上に蒸着した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 膜の回折ピーク強度はガラス基板上に製膜した膜から得られるピークよりも小さいことがわかっている。今後、PCBM上にガラス基板上と同様の膜を形成することができれば、良好な太陽電池特性を得ることができると推測される。

(3) 裏面光散乱層の設計

ペロブスカイト層を形成する面は凹凸の少ない面であることが望ましい。しかし、表面に凹凸のないシリコン太陽電池では、長波長光の閉じ込めが不十分となり、十分な短絡電流密度を得ることができないという問題がある。そこで、図5(上図)に示すように太陽電池の裏面にテクスチャ構造を導入することにより、長波長光の有効利用ができないかどうかを検討した。検討にはデバイスシミュレータSilvaco Atlasを用いた。図5(下図)はタンデム太陽電池の量子効率と裏面の凹凸サイズの関係を示している。裏面がフラットな場合と比較して、1000 nm程度の凹凸を有する場合には、波長1100-1200 nmの長波長光の量子効率が大幅に向上している。これは、ペロブスカイト層を形成しない裏面にテクスチャ構造を形成することが、長波長光の有効利用に寄与することを示している。今回の計算では裏面に凹凸を導入することを検討したが、プラズモニック光閉じ込めなどの他の手法を用いることもできると考えら

れる。

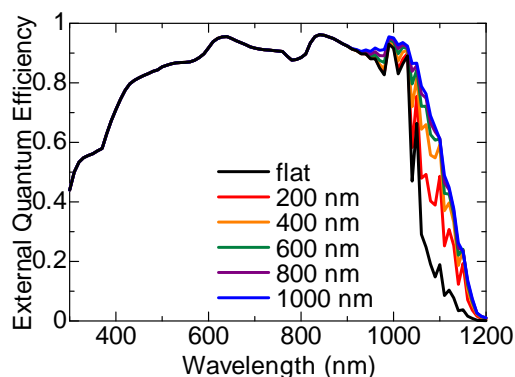
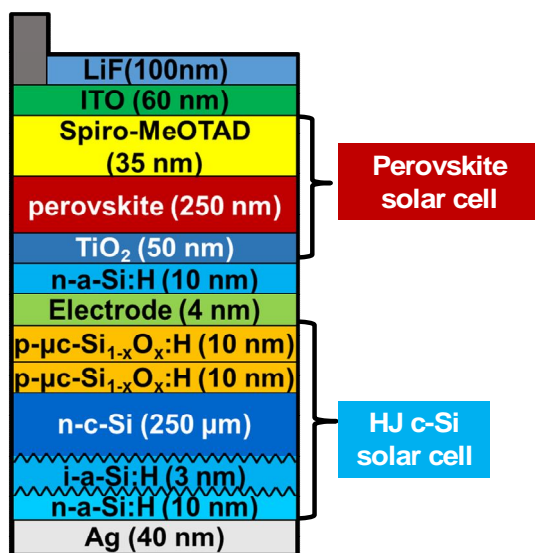


図 5 (上)シミュレーションに用いたデバイス構造 (下)タンデム太陽電池の量子効率の裏面凹凸サイズ依存性

(4) ペロブスカイト太陽電池と結晶 Si 太陽電池の電気的接続に適したトンネル再結合層の開発と太陽電池応用

タンデム太陽電池のトップセルとボトムセルを接続するトンネル再結合層の作製と評価を行った。シリコンヘテロ接合太陽電池の n 型層となりうる n 型シリコン薄膜とペロブスカイト太陽電池の p 型層となりうる p 型窒素ドーパ Cu₂O の積層構造がトンネル接合層として動作するかどうかを実験的に検証した。その結果、n 型アモルファスシリコンと p 型窒素ドーパ Cu₂O の積層構造はトンネル再結合層として動作しないが、n 型微結晶シリコンと p 型窒素ドーパ Cu₂O の積層構造はトンネル再結合層として動作することが明らかとなった。また、そのトンネル再結合層の抵抗は $3.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ 程度と十分に小さい値であり、タンデム太陽電池に応用できることが明らかとなった。

Cu₂O を正孔輸送層として用いたペロブスカイト太陽電池の報告はいくつかあるが、今回

我々が使用したスパッタによる p 型窒素ドーパ Cu₂O 上にペロブスカイト膜を堆積すると、容易に膜が分解することが分かってきた。この問題を解決することで、タンデム太陽電池の作製が可能になると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

Jinwoo Kim, Yuki Takiguchi, Shinsuke Miyajima, Characterization of p-type Cu₂O/n-type hydrogenated microcrystalline silicon tunnel recombination junction for perovskite/crystalline silicon tandem solar cell, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 57, 2018, pp.08RB05-1 - 08RB05-4, DOI : 10.7567/JJAP.57.08RB05

Akira Nakanishi, Yuki Takiguchi, Shinsuke Miyajima, Device simulation of CH₃NH₃PbI₃ perovskite / heterojunction crystalline silicon monolithic tandem solar cells using an n-type a-Si:H/p-type $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{O}_x\text{:H}$ tunnel junction, Physica Status Solidi A, 査読有, Vol. 213, 2016, pp.1997 - 2002, DOI : 10.1002/pssa.201532946

[学会発表](計 4 件)

Yuki Sakurai, Akira Nakanishi, Shinsuke Miyajima, THE ELECTRICAL AND OPTICAL CHARACTERIZATIONS OF CH₃NH₃PbI₃-XCLX FILMS BY VACUUM EVAPORATION, 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2017

Akira Nakanishi, Yuki Takiguchi, Shinsuke Miyajima, Numerical simulation of CH₃NH₃PbI₃ perovskite/heterojunction crystalline silicon tandem solar cells using Silvaco-Atlas software, PVSEC-26, 2016

中西 諒、滝口 雄貴、宮島 晋介、デバイスシミュレーションによるペロブスカイト/ヘテロ接合結晶 Si タンデム太陽電池のトンネル接合層の解析、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016

Akira Nakanishi, Yuki Takiguchi, Shinsuke Miyajima, Device simulations of CH₃NH₃PbI₃ perovskite / heterojunction crystalline silicon monolithic tandem solar cells using an

n-type a-Si:H/p-type uc-Si_{1-x}O_x:H
tunnel junction、26th International
Conference on Amorphous and
Nanocrystalline Semiconductors、2015

6 . 研究組織

(1)研究代表者

宮島 晋介 (MIYAJIMA, Shinsuke)

東京工業大学・工学院・准教授

研究者番号：90422526