

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289045

研究課題名(和文)量子ナノ構造を有するハイブリッド薄膜太陽電池の開発

研究課題名(英文)Development of quantum nanostructured thin film hybrid photovoltaics

研究代表者

野崎 智洋 (Nozaki, Tomohiro)

東京工業大学・工学院・教授

研究者番号：90283283

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：量子サイズ効果を有するサイズが揃ったシリコン量子ドット(SiQD)を合成し、半導体高分子とブレンドした有機無機ハイブリッド太陽電池を開発した。SiQDは電子ドナーとなるP3HTまたはPTB7とともにシリコンインクに加工し、塗布によってバルクヘテロ構造を形成することで光起電力機能を顕在化させる。SiQD表面を水素で置換し、さらに表面不活化することで発電効率が5%まで向上した。SiQDには多量の結晶成長欠陥が含まれるためこれを完全に除去すること、さらに低温熱処理によってキャリア移動度を改善することで、光電変換効率10%を実現する低コスト太陽電池を塗布プロセスで作成する道筋を示した。

研究成果の概要(英文)：Hybrid inorganic/organic solar cells based on size-tunable silicon quantum dots (SiQDs) and conjugated polymers are optimized through tuning the surface termination as well as phosphorous doping of SiQDs. Freestanding SiQDs were successfully synthesized by the newly developed in-flight plasma CVD reactor: SiQDs are blended with either P3HT or PTB7 in a solution phase. The resulting silicon inks were spin-cast to form a bulk heterojunction structure, on which a hybrid solar cell is fabricated. By altering the surface termination of as-produced SiQDs from predominately chlorine termination to hydrogen termination, the power conversion efficiency (PCE) of a hybrid solar cell is significantly improved. PTB7-based solar cells efficiently respond to a wider spectrum of sunlight than P3HT-based devices, resulting in PCE up to 5%. The further increase in photoelectric performance towards PCE 10% by the reduced crystalline defects as well as post annealing were verified.

研究分野：熱工学

キーワード：ナノマイクロ熱工学 太陽電池 再生可能エネルギー プラズマCVD 量子ドット ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会を実現するためには、再生可能エネルギーの大量導入が不可欠である。我が国では太陽光発電のポテンシャルが高く、2020年までに2013年度比20倍、2030年までに40倍の導入目標が立てられている。太陽電池に関して、既に実用化されているシリコン系太陽電池の改良だけで2030年の導入目標を達成することは難しく、本質的に低コスト化および大量生産に対応できる薄膜太陽電池の開発が不可欠である。一方、低コスト化と同時に革新的な高効率を実現するためには、量子ナノ構造を付与した新概念に基づく光電気変換機構を取り入れた太陽電池の開発が不可欠である。このような現状に鑑み、本提案では、シリコン量子ドット(SiQD, Silicon Quantum Dot)を用いたハイブリッド薄膜太陽電池を開発する。結晶サイズが10nmより小さいSiQD(アクセプター)と半導体ポリマー(ドナー)をブレンドすることで、印刷技術によって太陽電池の製造コストを大幅に低減することができる。さらに、量子サイズ効果に立脚した新しい光電気変換機構を取り入れ、太陽電池の設計とこれを支援する材料開発を行い、次世代の低コスト・高効率太陽電池の早期実現を目指した研究を推進する。

2. 研究の目的

量子サイズ効果を有するSiQD(アクセプター)と、電子ドナーとして機能する半導体高分子(P3HTまたはPTB7)をブレンドした、バルクヘテロジャンクションタイプのハイブリッド薄膜太陽電池を開発する。これまでに、6nmのSiQDとp型半導体高分子をブレンドしたハイブリッド薄膜太陽電池を開発し変換効率2%を達成している。本提案ではこの技術を大きく発展させ、結晶サイズが揃ったSiQDを合成するとともに、表面水素終端および不純物元素を精密にドーピングすることで、SiQDのバンドギャップおよびフェルミ準位を制御する技術確立する。これにより、量子ナノ構造を組込んだ有機無機ハイブリッド薄膜太陽電池を開発し、実用化目標となる光電気変換効率10%を目指した低コスト太陽電池を全塗布プロセスで実現する基盤技術を確立する。

3. 研究の方法

表面化学修飾, SiQDのドーピング

- シリコン原料であるSiCl₄に有機リン化合物などのドーパントを加え、これらをプラズマで同時に還元することでリンをドーピングしたSiQDを合成するプラズマCVD法を開発する。
- さらに、SiQD表面を水素終端して安定化させる新規なドライエッチング法を開発する。
- ドーピング量制御、結晶サイズ制御、ハイブリッド太陽電池試作、課題抽出

- ドーピングしたSiQDの結晶サイズを精密に作り分けるプラズマCVD法を確立する。結晶サイズと不純物濃度がSiQDの電子物性におよぼす影響を系統的に整理する。
- 物性制御したSiQDを用いてハイブリッド薄膜太陽電池を作製し、発電特性(外部量子効率, 開放電圧, 短絡電流など)を評価するとともに、SiQDに必要な物性および課題を抽出する。
- 高効率ハイブリッド薄膜太陽電池の開発
- 物性を精密に制御したSiQDを用いてハイブリッド太陽電池を開発し、発電効率向上に向けた最適化を図るとともに、さらなる高効率を実現するための課題を抽出する。

4. 研究成果

(1) リン酸トリメチルをドーパントとしてプラズマCVDに添加し、原料である四塩化ケイ素と同時に水素還元することでリンを適量ドーピングすることに成功した(図1, 図2)。さらに、反応時間によって結晶サイズを制御し、当初の目標であった平均粒径6nmのシリコン量子ドットに加え、平均粒径4nmのシリコン量子ドットを合成することに成功した。いずれの場合においても、ドーパント濃度が約1%であることを確認した。合成直後のシリコン量子ドットはほぼ塩素で終端されているが、これをフッ酸蒸気でエッチングするドライエッチング法を開発した。この新しい方法によりシリコン量子ドット表面の塩素および酸素をすべて取り除き、水素で置換することに成功した。塩素で終端されたシリコン量子ドットは半導体高分子(P3HT)と反応しており、赤外吸収分光分析によれば、正孔の導電パスとなるチオフェン構造を破壊していることが示唆された。一方、水素終端により高分子構造は安定に保たれ、さらに電子伝導性も向上することが明らかになった。同様に、塩素終端、水素終端された量子ドットを用いてTFTを作製し量子ドット薄膜のキャリア移動度を評価した。水素終端の場合、電子移動度が一桁以上向上することが明らかとなった(図3)。以上より、ドーピングされたシリコン量子ドットは水素終端することでn型半導体としての特性が

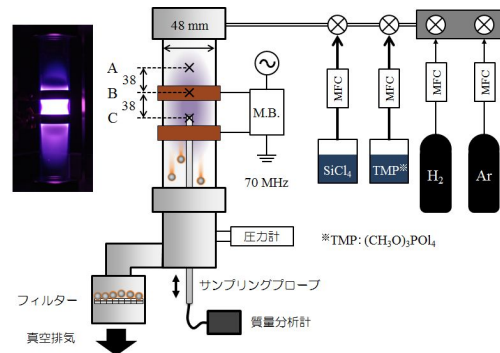


図1 シリコン量子ドットを合成するプラズマCVD装置の概略図。

顕在化することが実験により検証された。さらに、ハイブリッド太陽電池と並行して、一般的な有機薄膜太陽電池に増感剤としてシリコン量子ドットを数%添加することで太陽電池の変換効率が向上する新しい機構を見出した。

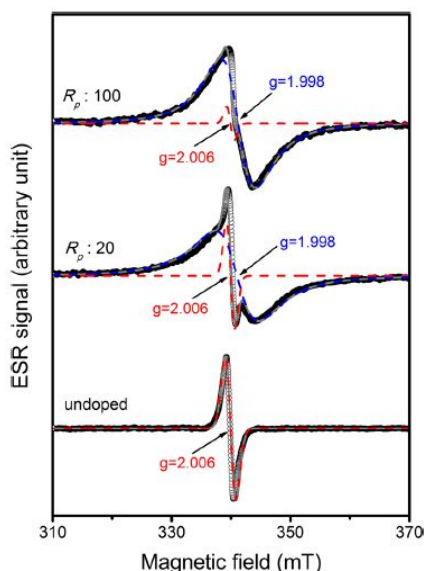


図2 リンをドーピングした SiQD の電子スピン共鳴スペクトル。

(2) SiQD のドーピングおよび物性評価を中心に研究を実施した。シリコン量子ドットは水素終端することで n 型半導体としての特性が顕在化し、電子移動度が增大するためハイブリッド太陽電池の光-電気変換効率が大幅に向上することを明らかにした。また、リンを多量にドーピングすることで近赤外から赤外域にかけてプラズモン共鳴による光吸収が著しく増大することを実験により実証した。シリコン量子ドットは紫外域での光吸収が強いが、可視域より長波長ではほとんど光を吸収しない。近赤外～赤外域で光吸収が数桁強くなる現象は、太陽電池の変換効率を高めることに直接寄与するほか、赤外センサーや熱発電応用にも展開できることを示唆しており、今後のさらなる発展が期待される。

一方、SiQD に含まれる結晶欠陥については未だ不明な点が多い。結晶欠陥は、シリコン原子の欠損など結晶構造に直接関連したもの以外に、表面を終端する水素の脱離や酸化により形成される不純物準位に大別される。化学エッチングや低温熱処理によってある程度は欠陥を低減できることを実証したが、太陽電池の高効率化には、これらの欠陥をほぼ完全に除去する必要があり、新たな材料処理プロセスの開発が急務である。シリコン量子ドットを光増感剤とする有機太陽電池においては、紫外域の外部量子効率が2倍以上増大することを確認したが、可視域も含めた模擬太陽光のもとでは大幅な変換効率の向上にはつながっておらず、引き続き検討が必要である。

(3) SiQD に含まれる結晶欠陥を取り除くことで電子移動度が向上し、太陽電池の短絡電流を著しく増大できる。さらに、電子移動度が大きくなれば活性層を厚くして光吸収量を増大し、相乗的に光電気変換能を高めることができる。

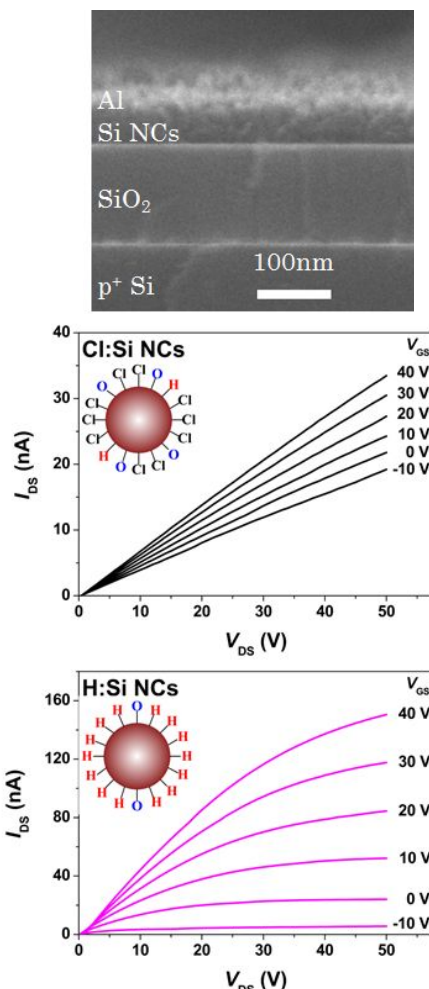


図3 SiQD 薄膜の物性を調べるために作成した TFT デバイスの断面 SEM 像と $I_{DS} - V_{DS}$ 特性。

フッ酸ドライエッチングによりナノ粒子表面を水素で完全終端した平均粒径 6nm の SiQD を対象に、低温熱処理によって内部欠陥を低減するための装置開発および物性評価を実施した。加熱温度と加熱時間の積で与えられるサーマル・バジェットをパラメータに、純水素雰囲気 (100 kPa) で低温熱処理した。その結果、150°C で 2 時間の熱処理によって電子スピン共鳴スペクトル (常温) で同定した欠陥由来のピーク強度が 1/20 に低減した。一方、処理温度が 250°C を超えると、表面水素 (Si-H_n) の脱離によってダングリングボンドが形成された。すなわち、合成後の SiQD 内部に結晶欠陥が潜在的に形成されるが、低温熱処理によって 1 桁以上低減できる。欠陥低減によりフォトルミネッセンスに対する量子効率は 40% まで向上することを別途確認した。結晶欠陥を低減した SiQD を用

いることで、エネルギー変換効率約 5% (AM1.5)の有機無機ハイブリッド太陽電池 (SiQD/PTB7)の開発に成功した(図4)。ハイブリッド太陽電池にはCdやTiO₂など、金属または金属酸化物のナノ粒子が多用されるが変換効率は最大でも4%程度である。既往の研究と比較して本研究で得られた成果は極めて有望である。SiQDの結晶成長欠陥を完全に除去するには至っていないが、このことは発電効率のさらなる向上が可能であることを示唆している。今後の課題として、SiQD合成後の後処理だけでなく、プラズマCVDプロセスそのものの改良により、結晶成長欠陥を極限まで低減するためのシリコンナノ結晶合成法を確立する必要がある。

可視領域の光子は高分子により、紫外域ではSiQDに吸収されることが分かっている。変換効率10%のハイブリッド太陽電池を実現する指針として、SiQDの結晶成長欠陥を完全に取り除き電子移動度を極限まで高めること、さらに製膜後のハイブリッド膜の低温アニーリングによりチオフェンの結晶化を促進することが重要である。

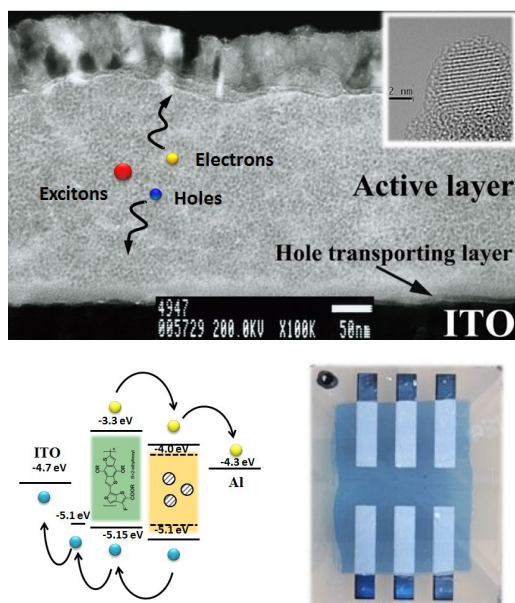


図4 上段:ハイブリッド太陽電池の断面TEM像, 下段左:エネルギー準位, 下段右:作成したハイブリッド太陽電池(SiQD/PTB7)のイメージ図。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計29件)

- S Zhou, T Nozaki, X D Pi: Boron Nanocrystals as High-Energy-Density Fuels, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **51**, 025305(7pp), 2018. (査読有り)
DOI:10.1088/1361-6463/aa9df6
- F B Juangsa, Y Muroya, M Ryu, J Morikawa, T Nozaki: Comparative Study of Thermal Conductivity in Crystalline and Amorphous Nanocomposite, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 253105(5pp), 2017. (査読有り)
DOI:10.1063/1.4986920
- S Zhou, Y Ding, M Sugaya, X D Pi, T Nozaki: Ligand-Free, Colloidal and Plasmonic Silicon Nanocrystals Heavily Doped with Boron, *ACS Photonics*, **3**, 415-422, 2016. (査読有り)
DOI:10.1021/acsphotonics.5b00568
- Z Ni, X D Pi, S Zhou, B Grandier, T Nozaki, C Delerue, D Yang: Size-Dependent Structures and Optical Absorption of Boron-Hyperdoped Silicon Nanocrystals, *Adv. Optical Mater.*, **4**, 700-707, 2016. (査読有り)
DOI:10.1002/adom.201500706
- Y Ding, S Zhou, F B Juangsa, M Sugaya, X Zhang, Y Zhao, T Nozaki: Double-parallel-junction hybrid solar cells based on silicon nanocrystals, *Organic Electronics*, **30**, 99-104, 2016. (査読有り)
DOI:10.1016/j.orgel.2015.11.005
- Y Ding, S Zhou, F B Juangsa, M Sugaya, Y Asano, X Zhang, Y Zhao, T Nozaki: Optical, electrical, and photovoltaic properties of silicon nanoparticles with different crystallinities, *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 233108, 2015. (査読有り)
DOI:10.1063/1.4937130
- A Miura, Z Shu, T Nozaki, J Shiomi: Crystalline-amorphous hybrid nanostructures for bulk silicon thermoelectric materials with very low thermal conductivity, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **7**, 13484-13489, 2015. (査読有り)
DOI:10.1021/acsami.5b02537
- Z Ni, X D Pi, M Ali, S Zhou, T Nozaki, D Yang: Freestanding doped silicon nanocrystals synthesized by plasma, *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, **48**, 314006(13pp), 2015. (査読有り)
DOI:10.1088/0022-3727/48/31/314006
- Y Ding, R Gresback, S Zhou, X D Pi, T Nozaki: Silicon nanocrystals synthesized by very high frequency nonthermal plasma and their application in photovoltaics, *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, **48**, 314011(6pp), 2015. (査読有り)
DOI:10.1088/0022-3727/48/31/314011
- S Zhou, X D Pi, Z Ni, Y Ding, C Delerue, D Yang, T Nozaki: Comparative Study on the Localized Surface Plasmon Resonance of Boron- and Phosphorous-doped Silicon Nanocrystals, *ACS Nano*, **9**, 378-386, 2015. (査読有り)
DOI:10.1021/nn505416r
- S Zhou, X D Pi, Z Ni, Q Luan, Y Jiang, C Jin, T Nozaki, D Yang: Boron- and Phosphorous-Hyperdoped Silicon Nanocrystals, *Particle & Particle Systems Characterization*, **32**, 213-221, 2015. (査読有り)
DOI:10.1002/ppsc.201400103
- Y Ding, R Gresback, R Yamada, S Zhou, X D Pi, T Nozaki: A parametric study of non-thermal plasma synthesis of silicon nanoparticles from chlorinated precursor, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 485202(9pp), 2014. (査読有り)
DOI:10.1088/0022-3727/47/48/485202
- Y Ding, M Sugaya, Q Liu, S Zhou, T Nozaki: Oxygen Passivation of Silicon Nanocrystals: Influences on Trap States, Electron Mobility, and Hybrid Solar Cell Performance, *Nano Energy*, **10**, 322-328, 2014. (査読有り)
DOI: 10.1016/j.nanoen.2014.09.031
- Y Ding, R Gresback, Q Liu, S Zhou, X D Pi, T Nozaki: Development of Efficient Silicon Nanocrystal and Conjugated Polymer Hybrid Solar Cells, *Nano Energy*, **9**, 25-31, 2014. (査読有り)
DOI:10.1016/j.nanoen.2014.06.024

15. R Gresback, N Kramer, Y Ding, T Chen, U Kortshagen, T Nozaki: Controlled Doping of Silicon Nanocrystals Investigated by Solution-Processed Field Effect Transistors, *ACS Nano*, **8**, 5650-5656, 2014. (査読有り)
DOI:10.1021/nn500182b
16. 野崎智洋: シリコンインクを用いた低コスト量子ドット太陽電池, *O plus E*, **36**(10), 1124-1127, 2014.
<https://www.adcom-media.co.jp/opluse/>
17. 野崎智洋: 巻頭言「大気圧低温プラズマ技術開発の新展開」, *機能材料*, **34**(10), 3, 2014.
https://www.cmcbooks.co.jp/products/list.php?category_id=61
18. 野崎智洋: (総説) 21世紀に期待されるプラズマ研究, *日本機械学会誌*, **117**(1148), 2-5, 2014
<https://www.jsme.or.jp/>

〔学会発表〕(計 41 件)

1. Y Muroya, F B Juangsa, Y Tanabe, M Ashizawa, H Matsumoto, J Morikawa, T Nozaki: Control of Phonon Transport by Structuring SiNCs into Polymer, The 10th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, 2017 December 15-17, Chung Yuan Christian University, Taoyuan, Taiwan.
2. F B Juangsa, Y Muroya, Y Tanabe, M Ryu, J Morikawa, T Nozaki: Phonon Scattering and Transport Properties in Silicon Nanocrystals and Polymer Nanocomposite Thin Films, 第 54 回日本伝熱シンポジウム, 2017 年 5 月 24 - 26 日, 大宮ソニックシティ.
3. F B Juangsa, Y Muroya, Y Tanabe, T Nozaki: Controlled Phonon Transport by Silicon Nanocrystals and Polystyrene Hybrid Thin Films, The 9th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, 2017 October 28-30, Okinawa, Japan.
4. T Nozaki, Y Ding, Z Shu, F B Juangsa, Y Muroya (*Invited*): Plasma synthesis of free-standing silicon nanocrystals for energy applications, ISPlasma-2017/IC-PLANTS2017, 2017 March 1-5, Chubu University, Japan.
5. B Gelloz, F B Juangsa, T Nozaki, L Jin, N Koshida: Luminescence of Silicon nanocrystals treated by High-pressure Water Vapor Annealing, The 63rd JSAP Spring Meeting, 2016, March 19-22, Tokyo Institute of Technology.
6. M Sugaya, Y Ding, S Zhou, T Nozaki: Study on silicon nanocrystals and polymer bulk heterojunction structures, 68th Gaseous Electric Conference, 2015 October 12-16, Hawaii Convention Center, Honolulu, HI, USA. Oral
7. 三浦飛鳥, 周述, 野崎智洋, 塩見淳一郎: 超低熱伝導率ナノ構造化バルクシリコン熱電材料の開発: 第 52 回日本伝熱シンポジウム, 福岡国際会議場, 2015 年 6 月 3 - 5 日.
8. T Nozaki (*Invited*): Silicon nanocrystal hybrid solar cell and other energy applications, Workshop on Nanomaterials for Energy Applications, 2015 September 29-30, AIST (Tsukuba).
9. Y Ding, M Sugaya, S Zhou, T Nozaki: Oxygen passivation of silicon nanocrystals: Its influences

on trap states, carrier mobility, and hybrid solar cell performance, The 6th world Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2014 November 23-27, Kyoto, Japan.

10. Y Ding, S Zhou, M Sugaya, T Nozaki: Effect of crystallinity on optical, electrical and photovoltaic properties of silicon nanoparticles synthesized by non-thermal plasma, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2014 年 9 月 17 日 20 日.
11. 菅谷通宏, 丁毅, 周述, 野崎智洋: シリコンナノ粒子と半導体ポリマーのバルクヘテロジャンクション構造に関する基礎研究, 熱工学コンファレンス, 芝浦工業大学, 2014 年 11 月 8-9 日.
12. 三浦飛鳥, 野崎智洋, 塩見淳一郎: シリコンナノ粒子焼結体の熱電変換性能, 第 51 回日本伝熱シンポジウム, アクトシティー浜松, 2014 年 5 月 21-23 日.
13. 野崎智洋, Yi Ding, Shu Zhou, 菅谷道宏, Ryan Gresback: シリコン量子ナノ構造を有するバルクヘテロジャンクション太陽電池の開発, 第 51 回日本伝熱シンポジウム, アクトシティー浜松, 2014 年 5 月 21-23 日.
14. T Nozaki and Y Ding (*Invited*): Silicon nanocrystals and hybrid solar cells, Advancement of Group IV Nanostructures Nanophotonics and Nanoelectronics, 2014 November 18-19, Kobe Univ., Japan.
15. T Nozaki (*Invited*): Silicon nanocrystal enhanced organic thin film solar cells, 2014 MRS Spring meeting, San Francisco, CA, USA, 21-25 April 2014.

〔図書〕(計 2 件)

1. Y Ding, T Nozaki (共著): Silicon Nanocrystal Organic/Inorganic Hybrid Solar Cell, *Advances in Silicon Solar Cells*. Springer, pp.177-203, 2018.
2. S Zhou, X D Pi, Y Ding, F B Juangsa, T Nozaki (共著): Silicon Nanocrystals Doped with Boron and Phosphorous, *Silicon Nanomaterials Sourcebook*, Taylor & Francis, pp.341-365, 2017.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

Yoshiki Muroya: Best Oral Presentation Award (学会発表 1).
F B Juangsa: 機械学会熱工学部門講演論文表彰 (学会発表 3).
Zhou Shu: Chinese Government Award for Outstanding Self-Financed Students Abroad, China (2016.4).
Yi Ding: 講演奨励賞 (学会発表 101)
東京工業大学・野崎研究室ホームページ
<http://www.nano-silicon.com/ats/>
東京工業大学リサーチリポトリ
<http://t2r2.star.titech.ac.jp/cgi-bin/researcherinfo.c>

gi?q_researcher_content_number=CTT100380618

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野崎 智洋 (Nozaki Tomohiro)
東京工業大学・工学院・教授
研究者番号：90283283

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

該当なし