

無機 p-i-n 型太陽電池の構造設計と作製プロセスに関する研究

47-106677 羽野 修平 (指導教員 大友 順一郎 准教授)

Keywords: photovoltaic, bulk-heterojunction, interfacial structure

1. 緒言 近年、p-i-n型太陽電池について様々な研究報告がなされている。その多くは光電変換効率が数%と低いが、n型半導体にZnO、TiO₂等の安価な材料を用い、また湿式法による作製プロセスが検討されていることから、将来の低コスト化に向けて有利な点を有している。一方、バルクヘテロ接合型構造は、有機薄膜太陽電池で一般的に検討されている構造であり、p型半導体とn型半導体が入り組んだ構造を有する。この構造の特徴は、バルク全体に界面が広がっているため、拡散長の短い励起子でも平面ヘテロ接合型構造よりも比較的容易に界面に到達することである。実際、有機薄膜太陽電池では変換効率の改善が進められている。この構造を、吸収係数は高いが拡散長の短い無機物質を用いた太陽電池に適用することで、有機薄膜太陽電池よりも耐久性の面で有利になり、平面ヘテロ接合型構造に比べ短絡電流の増大が期待される。

本研究では、無機バルクヘテロ接合型太陽電池のセル構造と変換効率の相関を数値モデルより検討し、高効率なデバイスの設計を試みた。また、構成材料には、n型半導体にナノ細孔を有するTiO₂陽極酸化膜、吸収層であるi層にSb₂S₃を用い、低コストな作製プロセスとして期待できる湿式法により、複合薄膜の合成方法について検討した。

2. 数値計算方法 異なるセル構造による変換効率の違いを有限要素法を用いた数値計算により調べた。本研究で用いたp-i-n型セルモデルをFig.1に示す。i層での光吸収によるキャリア生成と、濃度勾配及び内部電圧によるキャリア輸送を考慮し、(1)式を立式した。

$$\frac{dn_{e,h}}{dt} = \alpha I_0 \exp(-\alpha x) + D_{e,h} \nabla^2 n_{e,h} + \mu_{e,h} E \nabla n_{e,h} - \frac{n_{e,h}}{\tau} \quad (1)$$

(α : 吸収係数、 I_0 : 光子密度、 $n_{e,h}$: 電子及び正孔濃度、 D : 拡散係数、 μ : 電子及び正孔移動度、 τ : 電子寿命) また、電場 E は以下のポアソン方程式から求めた。

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon} = \frac{q}{\varepsilon} (n_h - n_e - N_A^- + N_D^+) \quad (2)$$

(1)式と(2)式を連立して数値的に解くことで界面に到達する電子及び正孔の濃度を求めた。界面に到達した電子と正孔をすべて外部に取り出せる理想的な状態を仮定することにより最大出力を算出した。

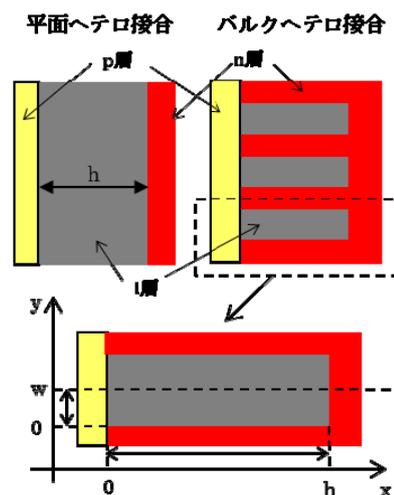


Fig1. モデル図

3. 実験方法 平面ヘテロ接合型構造のn型半導体であるTiO₂緻密膜は電気泳動で作製した。0.4 gのTiO₂ P25を20 mlのイソプロパノールに入れ、30分間超音波処理を行うことで電気泳動溶液とした。対極にはTiを用い、印加バイアス4 V、電気泳動距離0.1 cmで5分

間電気泳動を行った後、500°C、1 時間焼成を行った。吸収層であるSb₂S₃ 膜は化学溶出容積法^[1]及び電解析出法^[2]で作製した。化学溶出容積法では、SbCl₃ 650 mg、アセトン 2.5 ml、1 M Na₂S₂O₃ 溶液 25 ml、超純水を加えて 100 mlとした溶液に基板を入れ、6 時間放置した。作製した橙色膜をN₂ 雰囲気、1°C / minの昇温速度、300 °Cで焼成を行った。電解析出法では 0.05 M SbCl₃、0.05M Na₂S₂O₃、0.01M EDTAの溶液を電解析出溶液とし、対極にはCuを用いて電解析出を行った。p型半導体であるCuSCN膜は、0.5 mgのCuSCNをジプロピルスルフィド (PrS) に加え、10 分間攪拌、一晩放置した溶液 30 μlを、80°Cのホットプレート上で基板に滴下して作製した。キャラクタリゼーションにはSEM、XRD、UV-vis 吸収スペクトルを用いた。

無機バルクヘテロ接合型構造の作製には陽極酸化 TiO₂ 膜を用いた。試料は NH₄・F-エチレングリコール溶液における TiO₂ 基板の陽極酸化により作製した。得られた TiO₂ 陽極酸化膜を蒸留水中で脱気した後に、化学溶出容積法及び電解析出法で Sb₂S₃ を析出させた。さらに電解析出法では、TiO₂ 上部表面に絶縁層としてオクタデシルホスホン酸 (ODPA) を吸着させることも検討した。作製した TiO₂/Sb₂S₃/CuSCN 電極と ITO 透明導電性ガラスを熱圧着してセルを作製した。作製した太陽電池セルに電流計、電圧計、可変電源としてポテンショスタットを接続し、電圧を連続的に変化させながら光電流を測定することで *I-V* 特性を求めた。

4. 数値計算結果 平面ヘテロ接合型構造において、膜厚を変化させて出力を計算することで最適膜厚を算出した結果、300 nmで最適値を取ることが明らかとなった。一方、無機バルクヘテロ接合型構造についても *h* = 500 nm、*w* = 100 nm (Fig.1 参照) として同様の計算を行った。得られた電子濃度分布、正孔濃度分布、電位勾配をFig.2 に示す。Fig.2(c) より、無機バルクヘテロ接合型構造にすることで*x*軸方向 (セルの深さ方向) だけでなく*y* 軸方向 (セルの面内方向) にも電位勾配が生じ、TiO₂ 壁面 (*y* = 0 面) に向かって電子が輸送されることが示された。これにより、拡散長の短いキャリアでもTiO₂ 壁面への到達が促進されることが示唆される。更に、TiO₂ 壁面に到達したキャリアはTiO₂ により輸送されるためキャリアの失活の減少も示唆される。この電位勾配の影響は電子濃度分布及び正孔濃

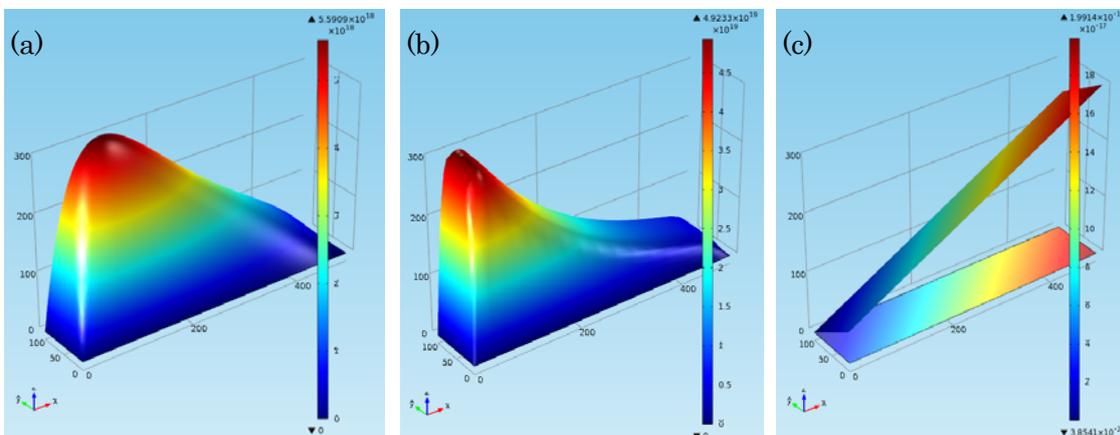


Fig.2 無機バルクヘテロ接合型 (*h* = 500 nm、*w* = 100 nm) の
(a)電子濃度分布 (b)正孔濃度分布 (c)電位勾配

度分布からも確認することができた。 w を変えた時の最大出力値の変化 ($100\text{nm}\sim 50\mu\text{m}$) を計算し、界面構造と出力の相関を調べた。その結果、 w を減少に従い最大出力値が単調に増大することが明らかとなった。なお w を大きくすると最大出力値は平面ヘテロ接合型構造における計算値に漸近することを確認している。これは y 軸方向への電子の輸送の効果であると考えられ、これによって無機バルクヘテロ接合型構造を構築することによる変換効率の高効率化の可能性が示された。

4. 平面ヘテロ接合型構造の作製と特性評価

作製した各膜の SEM 画像を Fig.4 に示す。 TiO_2 膜は緻密な膜が作製されており、膜厚は約 $1\text{-}2\mu\text{m}$ であることが観察された。 Sb_2S_3 は、化学溶出容積法では緻密膜ができており、電解析出法では一部隙間が観察された。 CuSCN は、多孔であり、膜厚が $600\text{-}700\text{nm}$ であることが観察された。それぞれの膜について UV-vis 吸収スペクトルの測定を行いバンドギャップを算出したところ、 TiO_2 膜は $E_g =$ 約 3.1 eV 、 Sb_2S_3 膜は $E_g =$ 約 1.7 eV 、 CuSCN 膜は $E_g =$ 約 3.4 eV となった。これらの膜を積層させて作製した電極のエネルギーダイアグラムを Fig.5 に示し、Fig.6 に測定した $I\text{-}V$ 特性を示す。測定の結果、整流性が観察され、 $J_{sc} = 0.026\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $V_{oc} = 0.04\text{ V}$ の値を得た。 J_{sc} が低かった原因として、 CuSCN 膜の光の反射率が高く Sb_2S_3 が十分に吸収されなかったことや、 $I\text{-}V$ 特性においてフラットバンド電位のシフトが顕著に見られないことから、キャリア注入が十分に行われなかったため

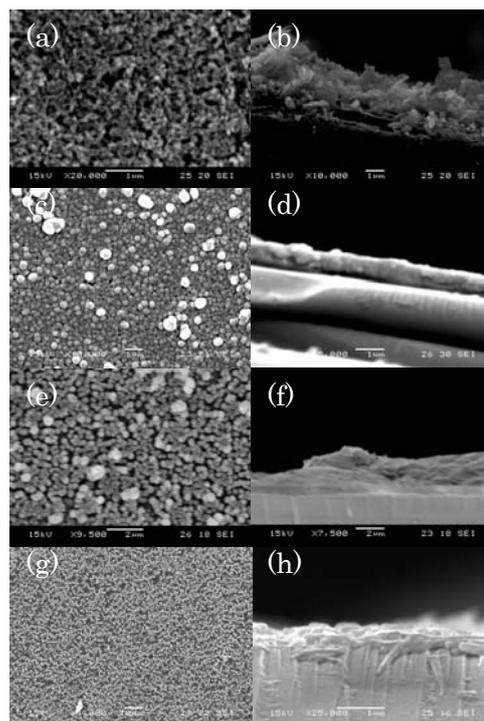


Fig.4 作製した膜の SEM 画像
 TiO_2 の(a)表面及び(b)断面
 化学溶出容積法 Sb_2S_3 の(c)表面及び(d)断面
 電解析出法 Sb_2S_3 の(e)表面及び(f)断面
 CuSCN の(g)表面及び(h)断面

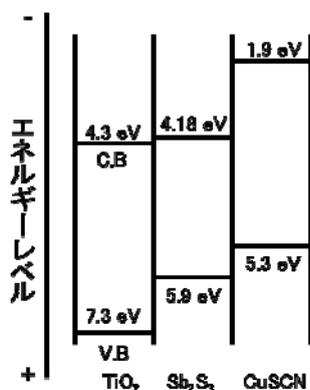


Fig. 5 作製したセルのエネルギーダイアグラム

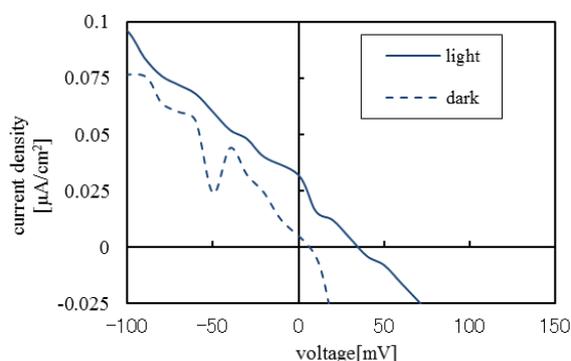


Fig. 6 平面ヘテロ接合型セルの $I\text{-}V$ 曲線
 実線: 光電流 破線: 暗電流

に界面における抵抗や整合性が悪いこと等が考えられる。

5. 無機バルクヘテロ接合型構造の作製

5.1 化学溶出容積法

TiO₂ 陽極酸化膜の SEM 画像を Fig.7(a)(b)に示す。直径約 100nm の細孔内に化学溶出容積法を用いて Sb₂S₃ を導入することを試みた。その結果の SEM 画像を Fig.7(c)(d)に示す。TiO₂ 上部表面に顕著に析出していることが観察された。化学溶出容積法では、析出により細孔が塞がれてしまい、その結果細孔内拡散が十分に行われなかったことが考えられる。

5.2 電解析出法

次に電解析出法で Sb₂S₃ の導入を試みた。その結果、細孔内に析出がほぼ見られず、上部表面からの析出が顕著に観察された。化学溶出容積法と同様に細孔内拡散が十分に行われず、上部表面から析出したためであると考えられる。

表面からの析出を防ぐため、絶縁層である ODPa を上部表面のみに吸着させて電解析出を行った。Fig.8 にその結果を示す。電流密度 0.5 mA/cm²、1.0 mA/cm² では細孔内析出は観察されなかったが、2.0 mA/cm² で電解析出を行うことで細孔内析出が観察された。その理由として、ODPA

が絶縁層として効果的に働いていることに加え、高電流密度ゆえに析出速度が速く、濃度勾配が大きくなり、細孔内拡散を促進させたことが考えられる。従って、ODPA を用いた絶縁層形成プロセス、電解析出法は有効であることが示された。更に、析出を制御することで無機バルクヘテロ接合型構造の形成が可能であることが示唆された。

6. 結言 数値計算により、無機バルクヘテロ接合型構造の有効性が示唆された。また、実デバイスの検討では平面ヘテロ接合型構造において光電変換が生じていることを確認した。無機バルクヘテロ接合型構造の形成では、ODPAの表面処理及び電解析出法で細孔内析出を確認した。また、析出を制御することで無機バルクヘテロ接合型構造の形成が可能であることが示唆され、このプロセスの有効性を示した。

【参考文献】 [1] Y. Itzhaik et al. *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 4254. [2] N. S. Yasugade et al. *Thin Solid Film* **263** (1995) 145.

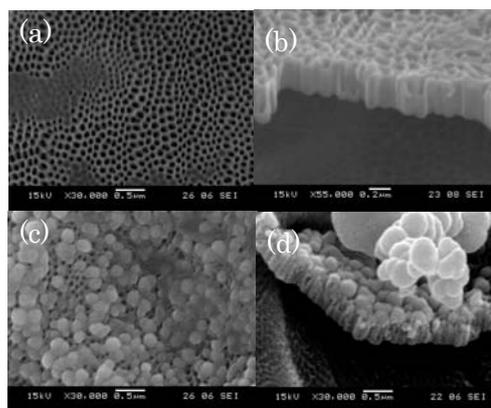


Fig.7 垂直細孔 TiO₂ の(a)鳥瞰及び(b)断面 SEM 像
化学溶出容積後の(c)表面及び(d)断面 SEM 像

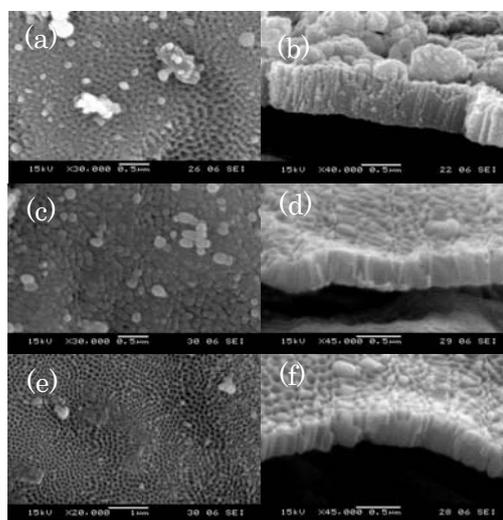


Fig.8 ODPa 処理後電解析出試料の SEM 像
(a)2 mA、1 分、表面 (b)2 mA、1 分、断面
(c)1 mA、4 分、表面 (d)1 mA、4 分、断面