

シンポジウム(口頭講演) | シンポジウム：酸化物半導体が拓く太陽電池の新展開

■ 2023年9月19日(火) 14:00 ~ 16:45 | 会場 A301 (熊本城ホール)

■ [19p-A301-1~5] 酸化物半導体が拓く太陽電池の新展開

荒木 秀明(長岡高専)、杉山 睦(東理大)、櫻井 岳暁(筑波大)

シンポジウムスポンサー



14:00 ~ 14:30

[19p-A301-1] 酸化物系太陽電池の高効率化

○伊崎 昌伸¹ (1.豊技大院)

14:30 ~ 15:00

[19p-A301-2] ZnTeO系中間バンド型太陽電池の現状と課題

○田中 徹¹ (1.佐賀大理工)

15:15 ~ 15:45

[19p-A301-3] 酸化チタン薄膜を正孔輸送層に用いた結晶シリコン太陽電池の開発

○松井 卓矢¹、齋 均¹ (1.産総研)

15:45 ~ 16:15

[19p-A301-4] NiOxを正孔輸送層に用いたペロブスカイト太陽電池の開発

○柳田 真利¹ (1.NIMS)

16:15 ~ 16:45

[19p-A301-5] 複合欠陥を用いたCu(I)半導体材料へのp型ドーピング法の開発

○松崎 功佑¹、熊谷 悠²、大場 史康³、細野 秀雄³ (1.産総研、2.東北大、3.東工大)

酸化物系太陽電池の高効率化

Enhancement of The Performance of Metal Oxide Solar Cells

豊技大¹, °伊崎昌伸¹

Toyohashi Univ. Tech¹, °Masanobu Izaki

E-mail: m-izaki@tut.ac.jp

金属酸化物半導体は、酸化物系太陽電池の光電変換層を始めとした構成層に加え、Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)系などの化合物太陽電池の n 型半導体層や透明電極層、色素増感型太陽電池、有機太陽電池、ペロブスカイト太陽電池の電子やホールブロッキング層や輸送層、などとして重要な役割を担っている。

酸化物系太陽電池^{1,2}の光電変換層には主に禁制帯幅 2.1eV の亜酸化銅(Cu₂O)が活用されている。Cu₂O 系太陽電池の変換効率は、2003 年頃までは 0.3%程度であったが、2022 年には 9.5%まで向上しており、Si 系タンデム太陽電池のトップセルとして注目されている。Cu₂O 層の形成技術として、スパッタリング法、Cu 板の高温酸化、水溶液電気化学法が用いられている。1980 年代に Cu 板の高温酸化によって形成した Cu/Cu₂O 系ショットキー太陽電池から始まった研究開発は、n 型半導体と接合したヘテロ接合型太陽電池、n-Cu₂O/p-Cu₂O ホモ接合型太陽電池へと展開しており、その過程で Cu₂O 形成技術の開発と最適化、不純物添加による電気的性質の制御と最適化、バッファ層導入やナノ構造導入による高性能化、透明電極材料など、種々の側面から高性能化が図られ、現在に至っている。

Cu₂O 系ヘテロ接合太陽電池の開放電圧、短絡電流密度、曲線因子、変換効率などの性能は、p/n ヘテロ界面に導入されるバッファ層によって大きく変化する。図に、Cu₂O 系太陽電池の開放電圧と短絡電流密度の年度推移を示す。図中の物質名は、用いられているバッファ層材料である。Cu₂O 層と n 型半導体として用いられる ZnO 層のヘテロ界面には大きな段差があり、バンド接続はクリフ型に分類されるため、バッファ層の導入によって、ややスパイク型とすることによって、ヘテロ界面での再結合損失を抑制する役割を持つ。バッファ層として、i-ZnO、Ga₂O₃、Ga-Al-O、Zn-Ge-O 層などのワイドバンドギャップ酸化物が導入されており、

MgF₂/Al:ZnO/Zn_{0.38}Ge_{0.62}O/N a:Cu₂O 太陽電池において変換効率 8.1 %、ZnO:Al/Ga₂O₃/Cu₂O 太陽電池において開放電圧 1.2V が報告されている。本発表では、バッファ層効果に加え、構成層の電気的性質制御、ナノ構造制御などについても述べ、酸化物系太陽電池の高効率化とその展開について議論したい。

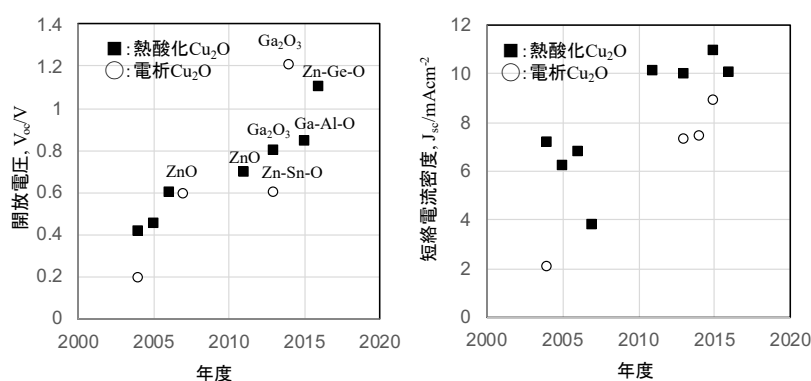


図 熱酸化Cu₂Oと電析Cu₂Oを用いたヘテロ接合型太陽電池の開放電圧(V_{oc})と短絡電流密度 (J_{sc})の推移。

参考文献

1. G. Korotcenkov, The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells, Elsevier, 2018.
2. 伊崎昌伸、鉦山, 809, pp.17-27(2023).

ZnTeO 系中間バンド型太陽電池の現状と課題

Current Status and Challenges of ZnTeO-based Intermediate Band Solar Cells

佐賀大学 ○田中 徹

Saga Univ., °Tooru Tanaka

E-mail: ttanaka@cc.saga-u.ac.jp

通常の半導体のバンドギャップ中に新たにバンドが存在する物質や構造を用いた中間バンド型太陽電池は、中間バンドを介した光学遷移を利用して長波長光を有効に吸収することにより、高い変換効率の実現が期待されている[1]。この中間バンドの形成には、量子ドット超格子[2]、高不整合材料[3,4]、希土類添加半導体[5]などが用いられており、我々のグループではバルクの性質として中間バンドを有する高不整合材 $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ (ZnTeO)に着目し、研究を進めている[4]。高不整合材料とはホスト材料に対して電気陰性度、原子半径の大きく異なる元素をわずかに添加した材料であり、添加不純物による局在準位と元の伝導帯との間で生じるバンド反交差作用により中間バンドが形成される。 ZnTe にわずかに O を添加した ZnTeO では、図 2 に示すように、 O 濃度に依存して伝導帯から 0.7~0.8eV 程度低いエネルギー位置に中間バンドが形成される。

我々のグループでは、 ZnTeO を分子線エピタキシー法により薄膜成長し、基礎特性を把握した上で、 p-ZnTe 基板上に太陽電池構造を試作し、中間バンドを介した二段階光吸収による電流を実証してきた。本講演では、 ZnTeO の基礎物性を紹介した後、 ZnTeO 中間バンド型太陽電池に関する最近の研究結果を紹介する。特に、本太陽電池において効率向上の鍵は中間バンドを介した二段階光吸収の増加であることから、二段階光吸収を促進させるため行った中間バンドへの電子ドーピング効果や O 濃度制御による中間バンドの状態密度の変化効果等について検討を行った結果を述べるとともに、さらなる特性改善のために必要な課題について議論する予定である。

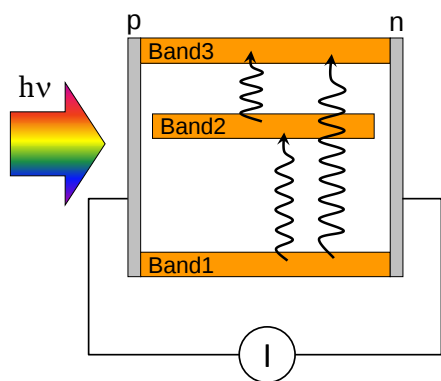


図 1 中間バンド型太陽電池の概略図

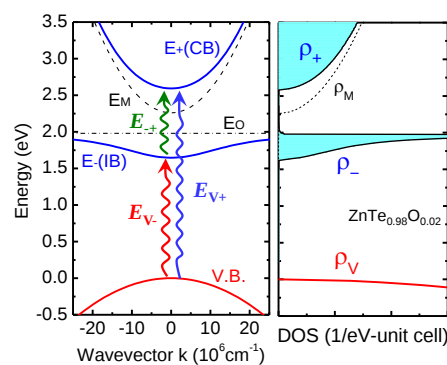


図 2 ZnTeO のエネルギーバンド構造

- 参考文献 [1] A. Luque et al., *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 5014. [2] Y. Okada et al., *Appl. Phys. Rev.* 2 (2015) 021302.他
[3] N. Lopez et al., *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 028701. [4] T. Tanaka et al., *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 052111.他
[5] T. Sogabe et al., *Commun Phys*, 4 (2021) 38.

酸化チタン薄膜を正孔輸送層に用いた結晶シリコン太陽電池の開発

Development of crystalline Si solar cells featuring titanium oxide hole transport layers

産総研 ○松井 卓矢、齋 均

AIST¹ ○Takuya Matsui, Hitoshi Sai

E-mail: t-matsui@aist.go.jp

高効率な結晶シリコン太陽電池を製造するためには、シリコン表面の欠陥終端（パッシベーション）機能と電子または正孔の一方を選択的に取り出す機能を併せもつ「キャリア選択性パッシベーションコンタクト（Carrier Selective Passivating Contact）」の実現が鍵となる [1]。これまでにアモルファスシリコンや極薄 $\text{SiO}_2/\text{poly-Si}$ といったシリコン系薄膜が高効率太陽電池をもたらす材料として実用化されているが、シリコン系材料に代わるより低コストで透明な材料として酸化物半導体が注目されている。様々な材料候補の中で、我々はこれまでに、原子層堆積（ALD）法で製膜した酸化チタン薄膜（ $\sim 5 \text{ nm}$ ）が、シリコンに対するキャリア選択性を制御できることを見出し[2]、太陽電池応用を目指した研究を行ってきた。従来、酸化チタンはシリコン[3]の他、III-V[4]やペロブスカイト[5]など様々な半導体や太陽電池材料に対して電子選択性コンタクトとして働くことが知られてきた材料であるが、酸化チタンの ALD 条件やポスト処理、キャップ層の選択によりシリコンの表面パッシベーションを実現しつつ正孔を選択的かつ効率的に結晶シリコンから取出すことに成功し、20%を超える変換効率を実証した[6,7]。講演ではこのような新しい機能が出現するメカニズムについて議論するとともに、酸化チタンを正孔選択性パッシベーションコンタクトとして結晶シリコンの受光面や裏面に用いた太陽電池や、ペロブスカイト／結晶シリコンタンデム太陽電池に応用する試みについて紹介する。

[1] T. Allen *et al.*, *Nat. Energy* **4**, 914 (2019).

[2] T. Matsui *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **209**, 110461 (2020).

[3] X. Yang *et al.*, *Adv. Mater.* **28**, 5891 (2016).

[4] X. Yin *et al.*, *ACS Photonics* **1**, 1245 (2014).

[5] A. Kojima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).

[6] T. Matsui *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 49777 (2020).

[7] T. Matsui *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 12782 (2022).

【謝辞】本研究の一部は NEDO 委託のもと実施した。ALD は産総研の共用施設（NPF）を利用した。共同研究を実施した Fraunhofer-ISE（独）、Oxford 大学（英）、名古屋大学の関係各位に感謝する。

NiO_x を正孔輸送層に用いたペロブスカイト太陽電池の開発

Lead halide perovskite solar cells based on NiO_x thin films as hole transport layer.

国立研究開発法人物質・材料研究機構 ○柳田真利

NIMS, °Masatoshi Yanagida

E-mail: yanagida.masatoshi@nims.go.jp

ハロゲン化鉛ペロブスカイト太陽電池（ペロブスカイト太陽電池）は低温（100℃程度）プロセスで高い光電変換効率を得られることから、次世代型太陽電池として期待され、研究が活発に行われている。当研究グループでは NiO_x を正孔輸送層に用いたペロブスカイト太陽電池（基本構造は光入射側から indium tin oxide (ITO)/NiO_x/ CH₃NH₃PbI₃ ペロブスカイト/ phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM)/ Aluminum doped zinc oxide (AZO)/Ag）について検討を行っている¹⁻⁷。NiO_x 薄膜は純度 99.9%の NiO をターゲットとして、Ar ガス雰囲気下、圧力 3.5 Pa において、基板温度はほぼ室温(25~50℃)で、RF スパッタ装置を用いて、作製することができる。また NiO_x 薄膜は X 線回折法 (XRD) において、NiO に起因する明瞭な回折ピークが観測され、比較的結晶性が高いと考えている^{1,2}。NiO_x を正孔輸送層に用いたペロブスカイト太陽電池は疑似太陽光照射下で 4,000 時間以上の連続発電を実現するなど、高い耐久性を示すことがわかった^{2,4}。一方で、Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine](PTAA)を正孔輸送層としたペロブスカイト太陽電池に比べて、NiO_x を正孔輸送層としたペロブスカイト太陽電池は高い耐久性を示すものの、光電変換効率が低かった。しかし NiO_x 薄膜表面(NiO_x/ペロブスカイト界面)処理により光電変換効率が大幅に向上した^{5,6}。NiO_x 薄膜の特性について、NiO_x 薄膜表面(NiO_x/ペロブスカイト界面)処理及び、それに伴うペロブスカイト太陽電池の性能評価を通して検討を行った⁷。NiO_x 薄膜の(1)ペロブスカイト層との反応性、(2)欠陥、(3)ピンホール等について説明していく。

(参考文献)

- 1, M. Yanagida, L. Shimomoto, Y. Shirai, K. Miyano, *Electrochemistry*, 85, 231(2017).
- 2, Md. B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani, K. Miyano, *ACS Omega*, 2, 2291(2017).
- 3, Md. B. Islam, N. Pant, M. Yanagida, Y. Shirai, K. Miyano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 57, 08RE06(2018).
- 4, Md. B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani, K. Miyano, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 195, 323(2019).
- 5, N. Pant, A. Kulkarni, M. Yanagida, Y. Shirai, S. Yashiro, M. Sumiya, T. Miyasaka, K. Miyano, *ACS Appl. Energy Mater.*, 4, 4530(2021).
- 6, A. R. M. Alghamdi, M. Yanagida, Y. Shirai, G. G. Andersson, K. Miyano, *ACS Omega*, 7, 12147(2022).
7. M. Yanagida, T. Nakamura, T. Yoshida, D. B. Khadka, Y. Shirai, K. Miyano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, DOI 10.35848/1347-4065/acd5dc.

複合欠陥を用いた Cu(I) 半導体材料への p 型ドーピング法の開発

P-type carrier doping to Cu(I) based semiconductors using complex defects with shallow acceptor

産総研¹, 東北大², 東工大³ ○松崎功佑¹, 熊谷悠², 大場史康³, 細野秀雄³

AIST¹, Tohoku Univ.², Tokyo Tech.³ ○K. Matsuzaki¹, Y. Kumagai², F. Oba³, H. Hosono³

E-mail: k-matsuzaki@aist.go.jp

高い変換効率が得られる CdTe 薄膜太陽電池や Pb ペロブスカイト太陽電池は有毒金属が含まれ、より低環境負荷の材料開発が求められている。CIGS に代表される Cu(I)半導体の多くは、Cu 欠損による p 型伝導と良好な正孔輸送特性を示すため、重金属を含まない太陽電池の光吸収層や正孔輸送層として有望である。しかし Cu(I)化合物では構成カチオンより低原子価の不純物を置換できないため、デバイス性能向上に不可欠な p 型ドーピングが課題となる。

CIGS 太陽電池ではナトリウムなどのアルカリ金属不純物を添加することで、正孔濃度が増加し光電変換効率が大幅に向上するアルカリ金属効果が知られている。従来技術では、構成元素を原子価の異なる不純物元素で置換することで p 型ドーピングとなり、高濃度の不純物置換は結晶性劣化を引き起し少数キャリア寿命が短くなる。これに対して本効果では、等原子価のアルカリ金属不純物導入により p 型ドーピングされ、その導入量の増加により少数キャリア寿命が顕著に長くなる。この様なアルカリ金属不純物による特異な p 型ドーピングは CIGS のみならず、近年では Cu₂O 太陽電池にも適応され、性能向上への寄与が報告されている。^[1]

等原子価のアルカリ金属不純物によるキャリアドーピングについて、Cu₂O においては単結晶・多結晶の形態に関わらず Na 不純物の導入により正孔濃度が増加する。^[2] これはアルカリ金属不純物が Cu サイトを置換せずに格子間に入り、隣接する Cu カチオンと静電反発によってアクセプター型 Cu 空孔が複数生成されるためである。すなわち 1 つの不純物に対して複数の Cu 空孔から構成されるアクセプター型の複合欠陥 (Na_i-2V_{Cu}) が p 型ドーパントとして機能する。この様な複合欠陥による p 型ドーピングは他の Cu(I)半導体にも適応でき、格子間に入るアルカリ金属不純物のイオン半径を最適化することで正孔濃度の制御が可能となる。

本講演では Cu(I)半導体の p 型ドーピングについて、等原子価のアルカリ金属不純物による複合欠陥形成法や格子間不純物による化学ドーピング法^[3]について紹介する。

【参考文献】 [1] T. Minami *et al*, Appl. Phys. Express 9 052301 (2016). [2] K. Matsuzaki *et al*, J. Am. Chem. Soc. 144, 36, 16572 (2022). [3] K. Matsuzaki *et al*, Adv. Mater., 30, 1801968 (2018).