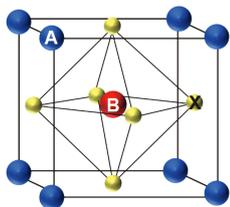


曲げられるペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池の開発

石川 亮 佑*

1. ペロブスカイト太陽電池の基本と開発動向

ペロブスカイト太陽電池は2009年に桐蔭横浜大学の宮坂教授により最初に提唱された日本発の新しい太陽電池である⁽¹⁾。ペロブスカイトとはチタン酸カルシウムを主成分とする鉱物「灰チタン石」の英名であり、現在は灰チタン石と同じ結晶構造の名称である。現在注目されている太陽電池材料は鉛などの金属原子とヨウ素などのハロゲン原子、炭素や窒素などからなる有機物を組み合わせた有機金属ハライドペロブスカイトが主流となっている(図1)。この有機金属ハライドペロブスカイトは高い光吸収係数⁽²⁾や長いキャリア拡散長⁽³⁾、デバイスに影響を与えにくい浅い結晶欠陥準位⁽⁴⁾など太陽電池材料として非常に優れた特徴を持ち合わせている。さらには簡便な塗布プロセスによりデバイスを作製できることから世界中の研究者がペロブスカイト太陽電池の研究開発に挑み、2024年現在、小面積で26.1%という高いエネルギー変換効率が達成されている⁽⁵⁾。ペロブスカイト太陽電池が誕生してから僅か十数年にもかかわらず、その変換効率は、市場のほとんどを占めるシリコン太陽電池の変換効率に迫る勢いである。また、ペロブスカイト太陽電池の厚さは数 μm 以下で非常に薄く、軽量であり、さらに塗布製膜が可能のためプロセスを低温化することでプラスチックなどのフレキシブル基板にも作製することが可能である。このような特徴を活かして、現在多くの研究者が高効率タンデム応用、室内環境発電向け、車載・移動体向け、住宅・BIPV (Building



- A カチオン: CH_3NH_3^+ , NH_4NH_2^+ , Cs^+ など
- B 金属: Pb^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Ge^{2+} など
- X ハロゲン: I, Br, Cl, F など

図1 ペロブスカイトの結晶構造。(オンラインカラー)

Integrated Photovoltaics)向けなど様々な応用展開に取り組んでいる。ペロブスカイト太陽電池に関する詳しい総説は以下の文献などを参考にされたし⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

2. ペロブスカイト太陽電池のタンデム応用

まずタンデム型太陽電池の原理について簡単に述べる。タンデム型太陽電池とは異なる禁制帯幅(バンドギャップ)の太陽電池を積層することで広い波長範囲の光を有効に電力に変換するものである(図2)。二つの太陽電池を積層した2端子タンデム太陽電池においては、一般的に光入射側にバンドギャップの大きな太陽電池(トップセル)を、その下にバンドギャップの小さな太陽電池(ボトムセル)を配置することで、トップセルでは短波長の光をボトムセルでは長波長の光をそれぞれ効率良く光電変換する。モノリシックな2端子タンデム太陽電池の場合は各セルが直列に接続されるため、電圧は単純に加算され高効率化する。ここで注意すべきは電流に関しては直列接続されるために小さい方に律速されるため、各セルで発生する光電流の量になるべく等しくなるように最大

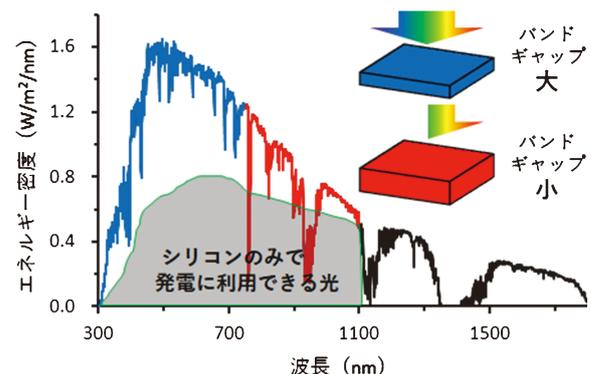


図2 AM1.5の太陽光スペクトルとシリコンのみで発電に利用できる光のスペクトルを示す。タンデム型太陽電池においては、エネルギーが高く主に熱として損失されてしまう短波長の光をバンドギャップの大きな太陽電池で効率よく光電変換する。(オンラインカラー)

* 東京都市大学 理工学部電気電子工学科; 教授(〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1)

Development of Bendable Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells; Ryouyuke Ishikawa (Faculty of Science and Engineering, Department of Electrical and Electronic Communication Engineering, Tokyo City University, Tokyo)

Keywords: *perovskite, silicon, tandem, solar cells, bendable*

2024年1月29日[doi:10.2320/materia.63.261]

化する必要がある。

ペロブスカイト太陽電池材料のもう一つの特徴として、構成する元素の組成比を変えることでバンドギャップを連続的に変調することができる⁽⁸⁾。これは吸収する光の波長を自在に変えることができることを意味し、組み合わせる太陽電池の特性に合わせてペロブスカイトのバンドギャップを微調整することが出来る。このような理由からペロブスカイト太陽電池をタンデム応用する試みも精力的に研究されており、多岐にわたるペロブスカイトタンデム太陽電池が提案されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。例えばペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池では2024年現在、小面積ながら33.9%という非常に高いエネルギー変換効率が達成されており、またこれが世界最大のシリコン太陽電池メーカーからの報告ということも注目すべきである⁽¹¹⁾。他にもフレキシブル化が可能な薄膜太陽電池材料であるカルコパイライト系太陽電池とのタンデム太陽電池や⁽¹²⁾、ペロブスカイトとペロブスカイトを組み合わせたタンデム太陽電池にも大きな期待が寄せられている。ペロブスカイト/ペロブスカイトタンデム太陽電池では29.1%⁽¹³⁾、フレキシブルなペロブスカイト/ペロブスカイトタンデム太陽電池でも24.7%という高いエネルギー変換効率が報告されている⁽¹⁴⁾。

3. 軽量・フレキシブルなペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池

前述のとおり、ペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池は次世代の高効率太陽電池として期待されている。一方、従来のペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池ではペロブスカイト太陽電池のフレキシブル性を活かすことができないという課題があり、フレキシブル化することで様々な用途へ展開するためには、ボトムのシリコンセルにも柔軟性を与える必要がある。我々は、シリコン基板を部分的に薄くすることでシリコン太陽電池を高性能化する独自の技術を有して

いたため⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、この技術を活かしてシリコン基板を曲げられる程薄くしてフレキシブルで高効率な結晶シリコンボトムセルを開発することを目指した。

そこで、まずペロブスカイト太陽電池の塗布製膜に都合の良いミラー表面のまま、裏面側には光閉じ込め効果のためのテクスチャ構造を有する極薄ヘテロ接合太陽電池の作製プロセスについて検討を行った。厚みが約300 μm の量産ベースの太陽電池グレードのn型CZ 6インチウェハの両面にプラズマCVD法で Si_3N_4 膜を形成し、5cm角サイズに切り出したものを基板として用いた。ハンドリングを考慮して外周に厚板部を残すため、この片面の4cm角エリアに YVO_4 レーザーを照射して Si_3N_4 膜を除去した後、 KOH 溶液に浸漬して Si_3N_4 膜が除去された部分をエッチングすることにより100 μm 以下の薄板部を得た。更にその表面に KOH ベースの溶液でテクスチャ形成を行った後、 HF 溶液により両面の残りの Si_3N_4 膜を除去し、洗浄および酸化膜除去を行った後にプラズマCVD法を用いてアモルファスシリコン層を堆積することで、ヘテロ接合構造を作製した。簡単なプロセスフローを図3に示す。このように作製した薄板部の厚みが50~60 μm の片面ミラー、片面テクスチャ構造を有する極薄シリコンヘテロ接合を用いてフレキシブルな極薄シリコンヘテロ接合太陽電池を作製した結果、開放電圧0.74 V、短絡電流33.27 mA、19.8%の変換効率が得られた。さらに、片面ミラーの極薄シリコンヘテロ接合太陽電池上にバンドギャップ1.68 eVの半透明なマルチカチオン逆構造ペロブスカイト太陽電池を作製し、軽量・フレキシブルなペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池を試作した結果、開放電圧1.85 V、短絡電流14.50 mA、変換効率22.2%が得られた(図4)。

極薄シリコンヘテロ接合太陽電池はそもそも発電層であるシリコンが薄く、表面もミラー表面であるため、光吸収が十分ではなく特に長波長域において外部量子効率が低かった。一方で表面側に通常のテクスチャ構造を形成すると凹凸が大きいため、ペロブスカイト層を塗布製膜することが難しくな

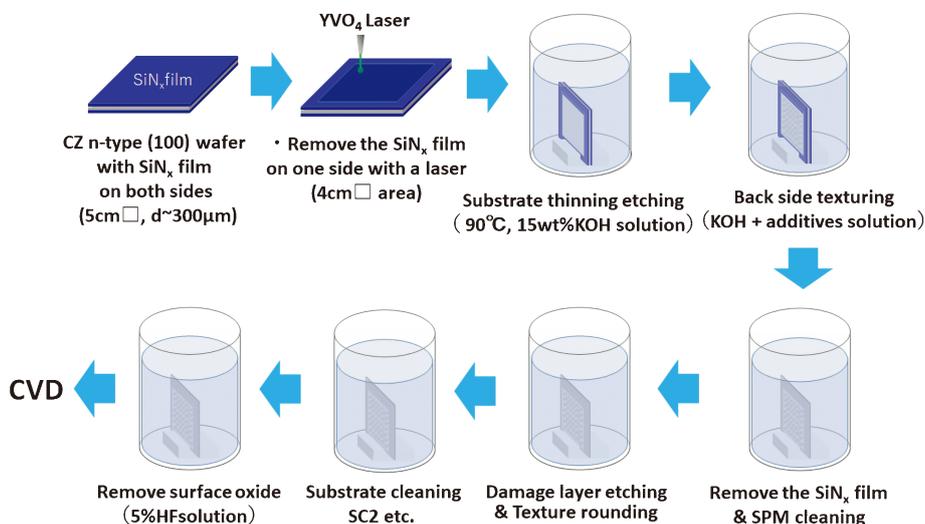


図3 片面テクスチャ構造を有する極薄シリコン基板の作製プロセス。(オンラインカラー)

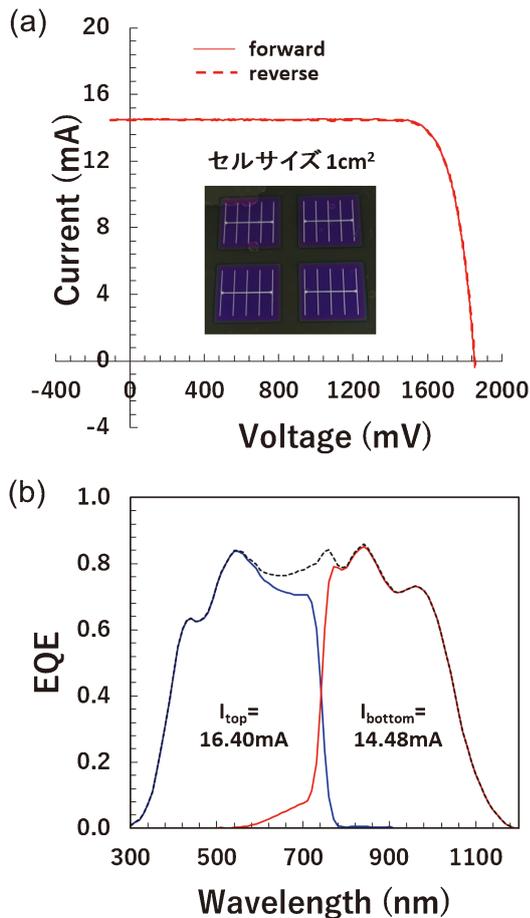


図4 片面テクスチャを有する極薄シリコンを用いた軽量・フレキシブルなペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池の(a)IV特性と(b)EQEスペクトル。(オンラインカラー)

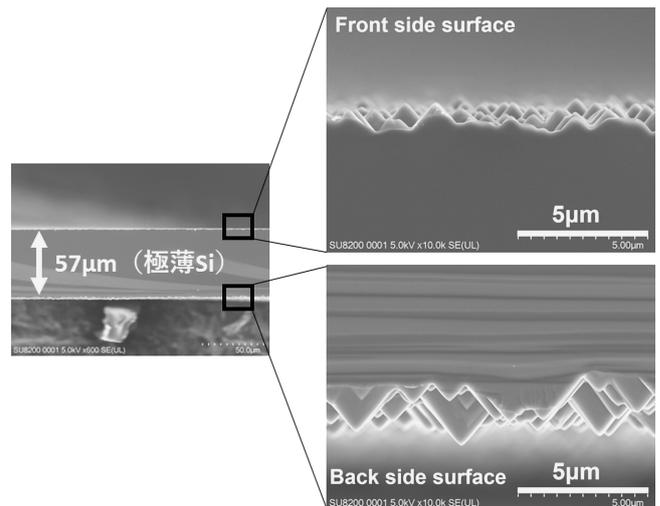


図5 表面および裏面側テクスチャ部の断面SEM像。

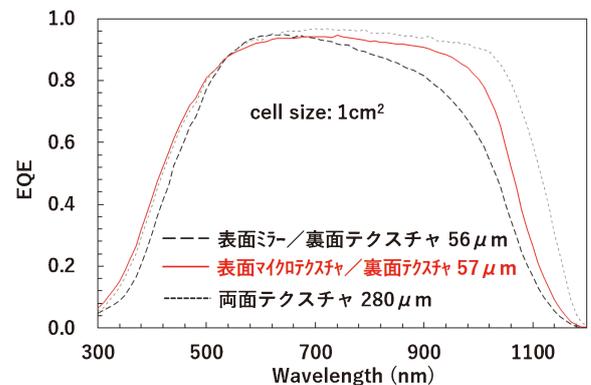


図6 表面テクスチャ構造を変えたときのEQEスペクトル。(オンラインカラー)

る。そこでペロブスカイト層を「塗布製膜可能な」テクスチャ構造を表面側にも適用し、長波長領域での電流増大について検討を行った。具体的には裏面側に通常の高さ約 $2\mu\text{m}$ のテクスチャを形成した後に表面側ミラー面に高さ約 $1\mu\text{m}$ のマイクロテクスチャの形成を行った。テクスチャサイズの変更はエッチング液組成やエッチング温度の調整により行った。この基板を用いて作製したヘテロ接合太陽電池の表面および裏面側テクスチャ部の断面SEM像を図5に示す。図6にシリコン表面の構造を変化させたときのヘテロ接合太陽電池の量子効率スペクトルを比較したものを示す。黒いダッシュ線は表面：ミラー/裏面：テクスチャの薄型シリコン、赤い実線は表面：マイクロテクスチャ/裏面：通常テクスチャの薄型シリコン、灰色の点線は両面通常テクスチャの厚型シリコンの量子効率スペクトルをそれぞれ示す。表面側にマイクロテクスチャを導入することにより特に 700nm 以上の長波長領域において量子効率が向上しており、短絡電流は 33.27mA から 35.94mA に増加した⁽¹⁷⁾。この長波長域はタンデム太陽電池のボトムセルの電流を増加するのに非常に効果的である。

表面にマイクロテクスチャ構造を導入した極薄シリコンへ

テロ接合太陽電池上にペロブスカイト太陽電池を塗布製膜することを試みた。表面マイクロテクスチャ上にキャリア再結合層としてITOを製膜した後に、逆構造ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層として自己組織化単分子膜(SAM膜)を堆積した⁽¹⁸⁾。SAM膜の被覆性によってその上のペロブスカイト層の膜質が大きく影響されるため、まずは凹凸のある表面上でのSAM膜の塗布条件を最適化することでSAM膜の被覆率を向上した。さらにペロブスカイト溶液の濃度と塗布条件を最適化することで、マイクロテクスチャの凸部が十分に被覆するように厚いペロブスカイト層を堆積することに成功した。電子輸送層としてC60を真空蒸着し、ITOスパッタの保護膜としてALD-SnO₂を堆積後に入射側の電極としてITOと銀、さらに反射防止膜のMgF₂を堆積することで、図7に示されるようなフレキシブルなペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池を完成させた。セルサイズは 1cm^2 で開放電圧 1.83V 、短絡電流は 17.92mA となり変換効率 26.5% が達成された(図8)。この効率はペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池としてはまだ低いものの、我々の知る限りペロブスカイト太陽電池ベースのフレキシブル太陽

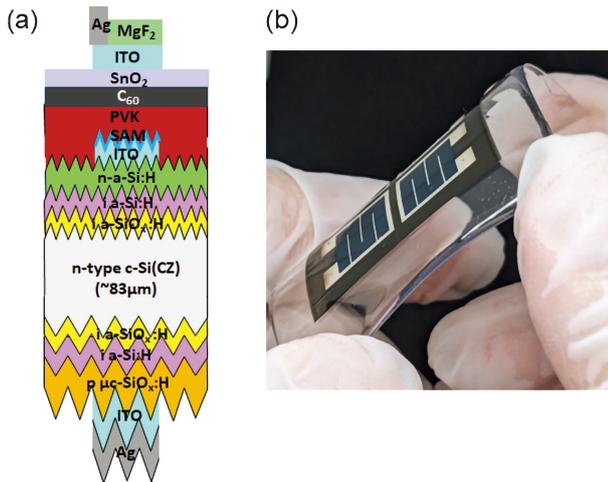


図7 軽量・フレキシブルなペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池の(a)概念図と(b)写真。(オンラインカラー)

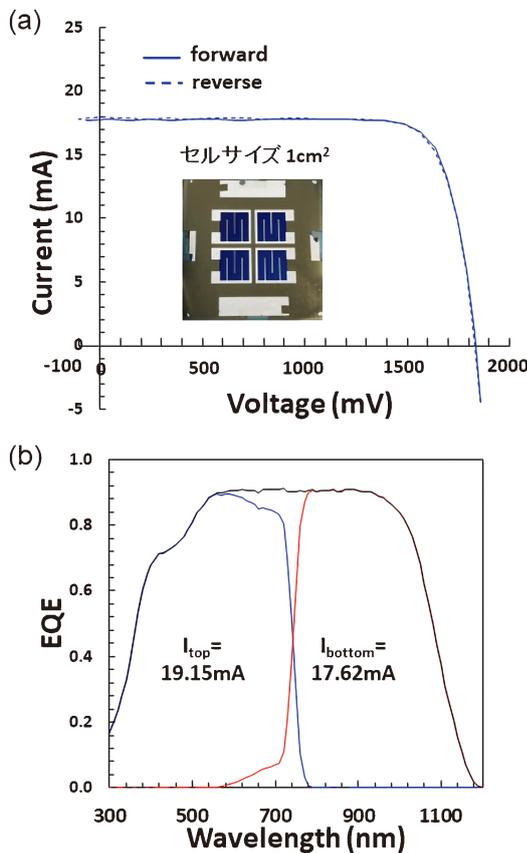


図8 軽量・フレキシブルなペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池の(a)IV特性と(b)EQEスペクトル。(オンラインカラー)

電池として報告されている中では最高効率である。

4. まとめと今後の展望

本稿ではまずペロブスカイト太陽電池の基本と開発動向、さらにペロブスカイト太陽電池のタンデム応用について解説

した後に、我々が取り組んでいる軽量・フレキシブルなペロブスカイト/シリコンタンデム型太陽電池の研究について紹介した。独自のシリコン薄型化技術を活用して、表面にマイクロテクスチャ構造を有する、厚さ100 μm以下の極薄シリコンヘテロ接合太陽電池を開発し、その上に半透明逆構造ペロブスカイト太陽電池を形成することで軽量・フレキシブルなペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池を作製した。ペロブスカイト太陽電池ベースのフレキシブル太陽電池としては世界最高の26.5%が達成された。今後はトップセルの界面パッシベーションによる開放電圧の向上とボトムセルの両面受光構造の導入による電流増加などにより、変換効率のさらなる改善を目指す。このような取り組みにより、持続可能なペロブスカイト太陽電池の社会実装へのプレイクスルーを起こし、カーボンニュートラル社会の実現に少しでも貢献したいと考える。

本稿は齊藤公彦研究員および研究室学生らの研究成果をまとめたものであり、心より感謝いたします。また、本研究の一部は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業を受けたものであり、関係各位に感謝いたします。

文 献

- (1) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka: J. Am. Chem. Soc., **131**(2009), 6050–6051.
- (2) S. de and Wolf, J. Holovsky, S. J. Moon, P. Loper, B. Niesen, M. Ledinsky, F. J. Haug, J. H. Yum and C. Ballif: J. Phys. Chem. Lett., **5**(2014), 1035.
- (3) F. Zhang, B. Yang, Y. Li, W. Deng and R. He: J. Mat. Chem. C, **5**(2017), 8431–8435.
- (4) W. J. Yin, T. Shi and Y. Yan: Appl. Phys. Lett., **104**(2014), 063903.
- (5) M.A. Green, E.D. Dunlop and M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer and X. Hao: Prog. Photovolt. Res. Appl., **32**(2024), 3–13.
- (6) 宮坂 力: 応用物理, **90**(2021), 662–669.
- (7) 瀬川浩司, 中崎城太郎: 光アライアンス, **29**(2018), 6–10.
- (8) M. Kato, T. Fujiseki, T. Miyadera, T. Sugita, S. Fujimoto, M. Tamakoshi, M. Chikamatsu and H. Fujiwara: J. Appl. Phys., **121**(2017), 115501.
- (9) J. Werner, B. Niesen and C. Ballif: Adv. Mater. Interfaces, **5**(2018), 1700731.
- (10) F. Fu, J. Li, T.C.J. Yang, H. Liang, A. Faes, Q. Jeangros, C. Ballif and Y. Hou: Adv. Mater., **34**(2022), 2106540.
- (11) LONGi, <https://www.longi.com/en/news/new-conversion-efficiency/> (2023).
- (12) M.A. Ruiz-preciado, *et al.*, : ACS Energy Lett., **7**(2022), 2273–2281.
- (13) R. Lin, *et al.*, : Nature, **603**(2022), 73.
- (14) L. Li, *et al.*, : Nat. Energy, **7**(2022), 708.
- (15) S. Yoshiba, M. Hirai, Y. Abe, M. Konagai and Y. Ichikawa: AIP Adv., **7**(2017), 025104.
- (16) 小長井 誠, 高村 司, 齊藤公彦, 市川幸美: 応用物理, **89**(2020), 208–212.
- (17) K. Saito, H. Shishido and R. Ishikawa: EUPVSEC2023 proceedings, (2023), 020009–001.
- (18) A. Al-Ashouri, *et al.*, : Energy Environ. Sci., **12**(2019), 3356–3369.