| | |
|---|---|
| 氏　　　　　名 | A.T.M. SAIFUL ISLAM |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士（学術） |
| 学 位 記 号 番 号 | 博理工甲第1136号 |
| 学位授与年月日 | 令和元年9月20日 |
| 学位授与の条件 | 学位規則第4条第1項該当 |
| 学 位 論 文 題 目 | Junction Property of Crystaline-Si/Organic and Metal Oxide for Photovoltaic Application<br>（結晶Si系太陽電池応用のためのSi/有機・金属酸化物接合特性に関する研究） |
| 論 文 審 査 委 員 | 委員長　教　授　白井　肇 |
| | 委　員　教　授　酒井　政道 |
| | 委　員　教　授　上野　啓司 |
| | 委　員　准教授　神島　謙二 |

# 論文の内容の要旨

Crystalline silicon (c-Si) p-n junction solar cell remained the most successful photovoltaic technology due to a combination of high-power conversion efficiency (PCE) and low manufacturing cost. One of key enablers in achieving high performance has been the passivation of the dangling bonds usually present on silicon wafer surfaces. The most extensively explored and implemented materials in industry to suppress defect-assisted Shockley-Read-Hall (SRH) recombination are thermally grown or plasma-deposited thin films of silicon oxide ($SiO_2$), silicon nitride ($SiN_x$), and hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H). Recently, a range of transition metal oxides have been also demonstrated to provide high quality passivation of silicon surface to replace high-temperature p-n junction. However, a technologically much less demanding approach is required. To this aim, we have studied n-type Si heterojunction solar cell with poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) and achieved a power conversion efficiency (PCE) of 15.4% on plane n-Si substrate by spin coated (SC) method. For further increase the photovoltaic performance, the uniform deposition of organic polymer on the textured c-Si is needed. To this aim, the following items have been studied in this thesis.

**Chapter 1: Introduction**

This chapter describes the introductory discussion and recent progress in c-Si photovoltaics together with the objective of this study.

**Chapter 2: Chemical Mist Deposition of the Organics for High Performance Front- and Back-Junction Solar Cells**

The chemical mist deposition (CMD) consists of the ultrasonic atomizer, glass tube, a mesh electrode for charging mist precursors, and substrate plate. An aqueous solution of PEDOT:PSS was sealed into the chamber and set on the top of ultrasonic vibrator. The PEDOT:PSS mist transport to textured n-Si substrate passing through a mesh electrode using

nitrogen as a carrier gas. The uniform deposition of PEDOT:PSS on textured n-Si substrate was confirmed compared to the SC with a higher passivation capability. The PCE of 16 and 18.2 % were obtained for front- and back-PEDOT:PSS/n-Si on textured Si substrates with an hole-blocking later at the rear n-Si/Al interface.

**Chapter 3: Carrier transport in at the PEDOT:PSS/n-Si Interface**

To understand the junction property at the PEDOT:PSS/n-Si interface, the current-voltage (*J*-V) and capacitance-voltage (C-V) studies were employed using the solar cell structure with different donor density ($N_d$). The built-in-potential increased with increasing the $N_d$ from $10^{16}$~$10^{18}$ $cm^{-3}$, which values were higher than the expected values obtained from the Schottky junction model. Besides, the *J*-V characteristic revealed that the string inversion layer is formed at the PEDOT:PSS/n-Si interface without additional doping. These findings imply the junction at the PEDOT:PSS/n-Si is determined by the $p^+n$ junction model.

**Chapter 4: Hole Blocking Layer for Efficient n-Si/Cathode Interface**

In this chapter, the junction properties of n-Si cathode interface with and without hole-blocking layer (HBL) is described. Usually, direct metal contact with n-Si forms a Schottky junction and in that scenario most of the carriers are recombined at that interface, which decreases the photovoltaic performance. This recombination current can be reduced by inserting appropriate HBL at the Si/cathode interface. We have studied the solution processed $TiO_2$ as an HBL. The PCE increased from 11.2% to 13.1%, short circuit current density ($J_{sc}$) and $V_{oc}$ also increased together with suppuration of the dark saturation current density by inserting 2-nm-think $TiO_2$ at the n-Si/cathode interface. External quantum efficiency (EQE) revealed the enhancement of carrier collection efficiency at the Si/cathode interface for $TiO_2$ inserted devices. The transient reverse recovery (Trr) study is also applied to better understand the hole blocking capability of the solution-processed $TiO_2$ at n-Si/cathode interface. The recombination velocity (S) of ~375cm/s for the complete device was obtained using a solution-processed $TiO_2$, which value was comparable with the ALD processed $Al_2O_3$ and CVD processed $TiO_2$.

**Chapter 5: Conclusion and Future Work**

In this chapter, the studies on the CMD coated PEDOT:PSS/n-Si heterojunction solar cells and the carrier transport mechanism in the double heterojunction $TiO_2$/n-Si/PEDOT:PSS solar cells are summarized together with remaining issues to further improve the photovoltaic performance of PEDOT:PSS/n-Si heterojunction solar cells.

# 論文の審査結果の要旨

結晶 Si 系太陽電池は、現在 20% 以上の変換効率を有しているが、既存の pn 接合太陽電池製造では 800℃以上の高温プロセスを必要とする。また水素化アモルファス Si（a-Si:H）と結晶 Si とのヘテロ接合太陽電池では、200℃程度の低温プロセスが適用されているが、化学気相成長法（プラズマ CVD）など大掛かりな真空プロセスを必要とする。上記の課題に対して、現在結晶 Si に電子・正孔輸送能を有する金属酸化物や有機高分子部材を接合させた大気圧塗布プロセスによる太陽電池の高効率化に関する研究が関心を集めている。当研究室では先行研究で、透明で且つ高い正孔輸送能を有する導電性高分子 poly（3,4-ethylenedioxythiophene）:poly（styrene sulfonate）（PEDOT:PSS）を平坦化 n 型結晶 Si（n-Si）上に塗布した簡単な素子構造で効率 13.3% を達成し、また反射防止膜を併用することで 15.5% を実現してきた。更に 2㎝角および 4 インチサイズの素子に対して 10 直列モジュールを試作し、監視カメラ用独立電源としてのポテンシャルを実証している。しかし素子性能の一層の向上のためには、結晶 Si/PEDOT:PSS アノードおよび裏面 Si/Al カソード界面のキャリア輸送特性の理解とその制御が課題となる。この博士論文では、最初に異なるドナー濃度 $N_d$ を有する N 型結晶 Si 上に塗布した PEDOT:PSS/n-Si 接合太陽電池を用いて、容量－電圧（C-V）特性、電流－電圧（I-V）特性から接合モデルを考察した。第 2 に裏面 Si/Al カソード界面に $TiCl_2$ の加水分解から合成した極薄金属酸化物 $TiO_x$ 層を正孔ブロッキング層として挿入した素子に対して、定常光電流－電圧特性、キャリア収集効率の評価および Transient Reverse Recovery（Trr）法から正孔ブロッキング能の評価から、正孔拡散能の評価から、Si 裏面電極界面の終端化の重要性を指摘した。具体的に本博士論文は全 5 章からなり、以下に各章の概要を述べる。

第 1 章では、結晶 Si 系太陽電池の研究開発の経緯と、高性能化の要素技術および博士論文のテーマ設定と位置付けについて述べた。

第 2 章では、従来のスピンコート法では困難であったテクスチャー構造 Si 上への PEDOT:PSS の均一塗布に関して、当研究室で開発した化学ミスト輸送法（CMD）を利用することで、テクスチャー等の凹凸 Si 基板上にも均一な PEDOT:PSS 薄膜成長に成功している。更に 2 × 2㎝$^2$ 角素子で受光面および裏面に PEDOT:PSS を有する素子構造で 16 ～ 18% まで素子性能の向上に成功した。これらの成果は Applied Physics Letters（APL, 2019）に掲載されている。

第 3 章では、PEDOT:PSS/n-Si 接合特性に関して C-V，I-V 特性とその解析からショットキー接合、pn 接合モデルによる解析から接合界面のキャリア輸送特性を評価している。一般に半導体のショットキー接合、pn 接合での I-V 特性は整流性を示すが、金属－半導体接触で観測される I-V 特性はショットキー接合で、多数キャリアの熱電子放出過程が支配する。一方 pn 接合では少数キャリア（正孔）の拡散が I-V 特性を支配し、そのため I-V 特性は n-Si の $N_d$ に依存する。そこで $N_d$ の異なる n-Si 基板上に EDOT:PSS/n-Si 太陽電池素子を作製し、C-V、I-V 特性から拡散電位、飽和電流値、開放電圧の $N_d$ に対する依存性を評価した。それぞれの実験結果とショットキー、pn 接合モデルによる計算結果との対応から、PEDOT:PSS/n-Si 接合特性は主に $p^+n$ 接合で説明できること明らかにした。また大気紫外分光法（PEY）、ケルビンプローブ法による仕事関数の評価から PEDOT:PSS/n-Si 接合界面のバンド準位図を決定した。

第 4 章では、結晶 Si 系太陽電池の裏面カソード電極 Si/Al 界面における正孔ブロッキング層として $TiO_x$ 層の効果について定常光電流および電流過渡応答特性から考察している。具体的には、仕事関数の小さい $TiO_2$ に着目し、$TiCl_2$ の加水分解で合成した酸化チタン（$TiO_2$）を用いて、スピンコート法で n-Si/Al 界面に 1 ～ 2nm 厚の $TiO_x$ 層を挿入した素子構造で、挿入なしの素子性能に比較して変換効率の向上および 600-

1200nm 領域の光生成キャリア収集効率の向上に有効であることを実証した。更に正孔ブロッキング能の定量的な評価を行うため、暗時の順方向バイアス印加時の定常電流から瞬時に逆バイアスを印加することで正孔ブロッキング層により結晶 Si 中に押し戻された正孔電流波形から再結合速度 S を決定する過渡逆方向回復電流（Transient Reverse Recovery）計測を確立した。この技術を従来の QSSPC や μ-PCD 法など既存の再結合速度の評価技術と比較検討を行った結果、正孔ブロッキング層の性能評価技術として十分利用できることを明らかにした。

第 5 章では、この博士論文のまとめと結論を述べ、今後の展望について言及した。