

全固体型半導体増感太陽電池の開発

機械システム課 本保栄治 電子技術課 角田龍則

1. 緒言

太陽光発電は、化石燃料のように枯渇の心配がなく、また二酸化炭素などの排出がなく環境への負荷が少ない。そこで様々な太陽電池が研究されているが、その中で色素増感太陽電池は低コストで高効率な電池として盛んに研究されている。しかし、電解液の劣化や液漏れなど耐久性が課題である。そこで、色素の代わりに半導体化合物を用い、電解液に代わり半導体特性を利用して固体導電体を利用した全固体型増感太陽電池の開発を試みた。

本研究では、スパッタ法で形成した酸化チタン膜に増感剤として硫化鉛や硫化アンチモンを析出することにより全固体型太陽電池を開発するための基礎研究を行ったので、その概要を報告する。

2. 実験方法

2.1 スパッタ法による酸化チタン膜の形成

太陽電池のn型半導体として用いる酸化チタン (TiO₂) 膜は、マグネトロンスパッタ装置 (ANELVA 製 SPF-332H) を使用し、金属 Ti をターゲットとして、Ar ガスと O₂ ガスによる反応性スパッタにより形成した。得られた膜は、X 線回折により結晶性、FE-SEM により微細構造を評価した。

2.2 半導体増感剤の積層

2.2.1 硫化鉛

硫化鉛 (PbS) は、基板に 0.02M の Pb(NO₃)₂ メタノール溶液をスピンドコーターにより回転数 2000rpm で塗布し、80℃のホットプレートで加熱後、0.02M の Na₂S メタノール溶液に 30 秒浸漬し、メタノールで洗い流す工程を繰り返すことにより積層した (SILAR 法)。得られた試料は、X 線回折により化合物の生成を確認し、分光光度計により光線透過率を測定することにより光吸収を評価した。

2.2.1 硫化アンチモン

硫化アンチモン (Sb₂S₃) は、SbCl₃ 650mg をアセトン 2.5ml に溶かし、1M Na₂S₂O₃ 25ml と純水 72.5ml を加えた溶液を 10℃に保持して基板を 4 時間浸漬することにより積層した (CBD 法)。得られた膜は、必要に応じて N₂ 中で 330℃、30 分アニールした。

2.3 太陽電池特性の評価

太陽電池特性を評価するために ITO 付きガラスに酸化チタン膜を形成し、PbS または Sb₂S₃ を積層する。この基板にホール導電層としてチオシアン酸銅 (CuSCN) を形

成し、さらに対向電極として真空蒸着法により Au 薄膜を成膜した太陽電池セルを作製した。CuSCN 層の形成は、基板を 80℃のホットプレートに置き、厚さ 0.08mm のカプトンテープをマスクとして、0.05M CuSCN のジプロピルスルフィド溶液を数滴垂らし、スライドガラスで数回スキージすることにより形成した。太陽電池特性は、太陽光シミュレータ (分光計器製) を使用して、AM1.5、光強度 1kW/cm² の条件で電流密度-電圧 (J-V) 測定により評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 酸化チタン膜の形成と評価

Table1 は TiO₂ 膜を形成するためのスパッタリング条件である。それぞれの条件で形成した膜厚 0.5μm の TiO₂ 膜の X 線回折図を Fig.1 に示す。TiO₂ 膜の結晶型は、ガス圧の高い条件 A ではアナターゼ型であり、条件 B ではルチル型である。次に、それぞれの膜の断面 SEM 像を示す。いずれの膜も柱状構造であり、条件 A では柱の太さ 100nm 程度の多孔質な構造である。これらの結果より、条件 A で形成した TiO₂ 膜を増感太陽電池に用いる。

Table 1 Sputtering conditions.

	ConditionA	ConditionB
Target Power(W/cm ²)	7.4	7.4
Ar Pressure(Pa)	4.8×10 ⁻¹	1.4×10 ⁻¹
O ₂ Pressure(Pa)	6.8×10 ⁻¹	1.8×10 ⁻¹

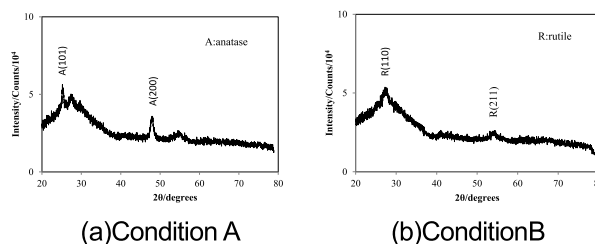


Fig.1 XRD pattern of TiO₂ film.

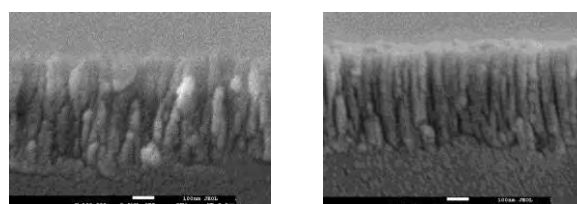


Fig.2 SEM cross section image of TiO₂ film.

3.2 半導体増感剤の積層と評価

Fig.3は、ガラス基板上に積層した PbS 膜の X 線回折図である。この方法により、結晶化した PbS が形成されている。TiO₂ 膜を形成したガラス基板に積層工程を 1 回～5 回繰り返した時の光透過率スペクトルを Fig.4 に示す。可視域において大きな光吸収が見られ、塗布回数の増加とともに吸収が増大する。

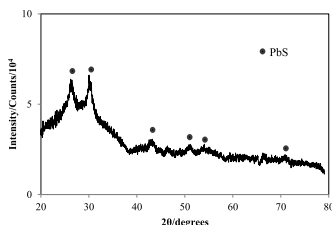


Fig.3 XRD pattern of PbS formed on glass

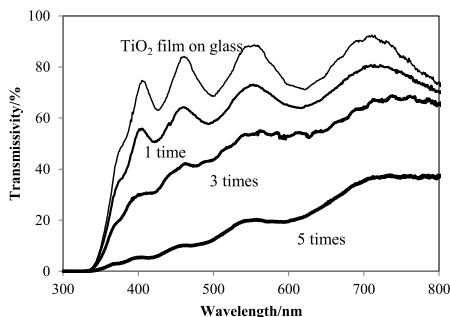


Fig.4 Transmissivity of TiO₂ films deposited PbS.

一方、CBD 法により積層した Sb₂S₃ 膜では光の吸収はごくわずかであった。また、X 線回折による結晶型も確認することができなかった。

3.3 太陽電池特性

Table2 は、増感剤として PbS を 1～5 回繰り返して塗布したセルの短絡電流密度、および開放電圧である。起電力は極めて小さく、また塗布回数を増やしても特性は向上していない。X 線光電子分光分析による深さ方向分析

の結果から PbS は TiO₂ 膜表層に堆積しており、TiO₂ 膜内では元素比 Ti:Pn=32.5:0.4 と少ない。さらに、SEM 観察の結果から表層の PbS 層は非常に多孔質であるため太陽電池特性が得られないものと考えられる。

Sb₂S₃ を増感剤として用いたセルでは、太陽電池特性を得ることはできなかった。Sb₂S₃ を N₂ 中、300°C でアニールした増感剤に鉛ペロブスカイト化合物 (PbCH₃NH₃I₃)¹⁾ を積層したセルの J-V 特性を Fig.5 に示す。多層構造にすることにより、太陽電池特性を得ることができた。

Table 2 Evaluation of PbS sensitized solar cells.

Times	1	3	5
Jsc(mA/cm ²)	0.08	0.10	0.03
Voc(V)	0.001	0.001	0.001

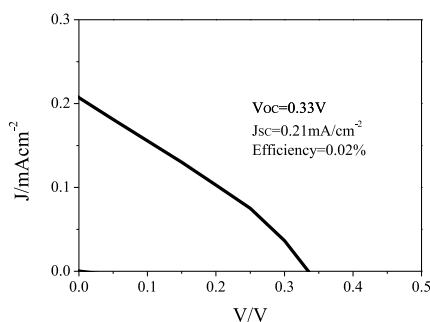


Fig.5 J-V curve of Sb₂S₃/Pb perovskite solar cell.

4. 結言

スパッタリング法で形成した酸化チタン膜へ増感剤として PbS および Sb₂S₃ を積層した固体型太陽電池について検討した。特性向上のためには、さらに積層方法やホール導電体の特性を向上させることが必要である。

【参考文献】

1)平成 26 年度若い研究者を育てる会「研究論文集」p.31

キーワード：スパッタリング法、酸化チタン、硫化鉛、硫化アンチモン、太陽電池

Development of Semiconductor Sensitized Solid-State Solar Cells

Mechanical System Section; Eiji HONBO and Electronic Engineering Section; Tatsunori KAKUDA

Titanium dioxide (TiO₂) films of porous nano-pillar structure were prepared by sputtering method. Lead sulfide (PbS) layer was deposited over porous TiO₂ films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) process. Antimony sulfide (Sb₂S₃) layer was deposited by chemical bath deposition (CBD). PbS or Sb₂S₃ sensitized solid-state solar cells were formed CuSCN as a hole conductor and Au film as a back contact. Sensitized TiO₂ solar cells obtained little performance, however a solar cell sensitized Sb₂S₃ and lead iodide perovskite multilayer obtained the conversion efficiency 0.02% at 1 sun irradiation.