

中部大学大学院講義 田中基彦

III-V族太陽電池と有機太陽電池

III-V族の太陽電池

- GaAs, InP ガリウム 砒素 インジウム リン

Gallium Arsenic, Indium Phosphorus

宇宙、灯台用の太陽電池

バンドギャップが1.5 eV, つよい耐放射線

– 高効率, でも価格が高い (21Cで尽きる?)

- 多接合で、エネルギー帯を広く使う

3接合 InGaP/InGaAs/Ge

集光動作で ~40% 実際は30%後半

禁制帯幅 GaAs 1.43 eV InP 1.35 eV

II-VI族 CdTe 1.44 eV

表9.1 Ga 31, Al 13, In 49

「イオン性」をもつ共有結合

結晶欠陥が少ない

化学的安定性, 完全性の高い大型結晶が可能

高純度のエピタキシャル膜

III-V族は、色々の応用 (元素が存在すれば)

半導体レーザー, 受光素子, ヘテロ接合トランジスタ

禁止帯幅, 格子定数

図9.1 GaAs

— 3接合 格子整合, 4接合は?

図9.2 フォトンエネルギー eV,

吸収係数 $> 10^3/\text{cm}$ から上の領域で

GaAs は, $\geq 1.4 \text{ eV}$, $10^4/\text{cm}$

あるエネルギーから急に立ち上がる

-> **直接遷移型**の特徴 急激な吸収の伸び



参考: **Si** 吸収係数 = $5 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3 / \text{cm}$

フォトンエネルギーはゆっくと増加

InP どれなのか？ P. 160

吸収係数 /cm 光子エネルギー eV

$$4 \times 10^4 \cdot (h\nu - 1.31)^{1/2} = 0 \quad 1.31 \text{ eV}$$

$$\quad \quad \quad *0.52 = 2.1 \times 10^4 \quad 1.58 \text{ eV}$$

$$1.1 \times 10^7 \exp(-9.9/h\nu) = 2.1 \times 10^4 \quad 1.58 \text{ eV}$$

$$= 7.8 \times 10^4 \quad 2.0$$

$$= 1.8 \times 10^5 \quad 2.4$$

右にのぼすと



III-V族 半導体 の特徴

1. 高い効率

AM1.5で, 1.4~1.5 eVからの禁止帯幅がとれる

2. 薄い厚さ (数 μm でよい) , 効率が出る

直接遷移のため, 光吸収係数が大きい

3. 耐放射線損傷 がある -> 宇宙, 特殊環境

少数キャリアーの拡散長が短い, から

4. 高い集光動作ができる

3接合系の場合

図9.4

高効率のバンドギャップ

InGaP/Si/Ge 1.8/1.1/0.66 eV

格子不整合 うまく行かない！

格子整合

InGaP/InGaAs/Ge 1.85/1.4/0.66eV

やや違うところに

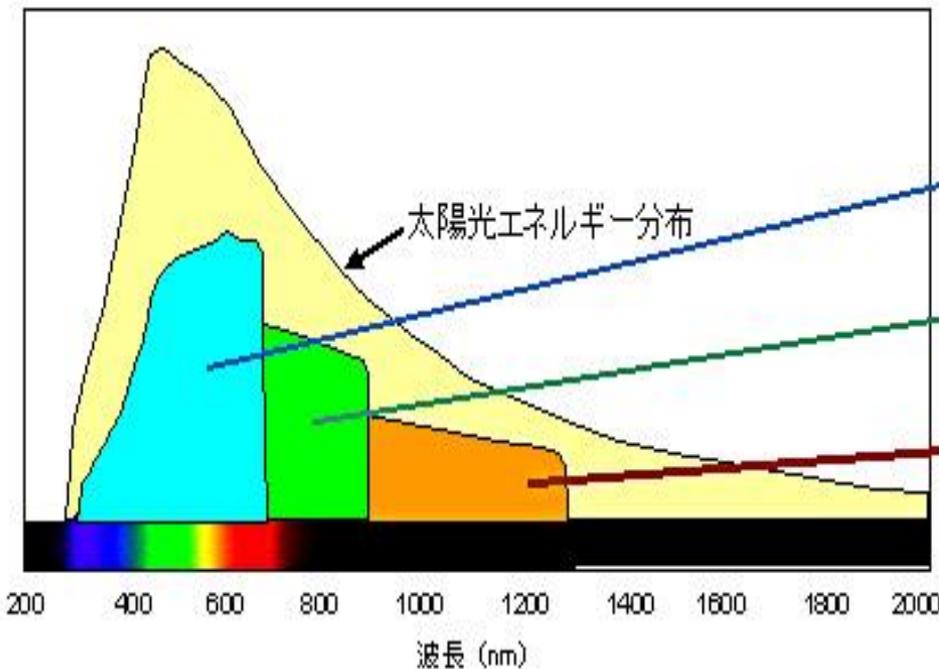
多接合 構造

単接合では、26-30%が限界

-> 異なる材料を「多層に」積層して使う

非集光時 InGaAs (bottom) **37.7%** Sharp (鴻海精密,台湾)

3つの層を積み上げ、太陽光の波長に合わせ各層で異なる波長の光を吸収



Visible < 700 nm

InGaP

Infra-red GaAs

900 nm-1300 nm

InGaAs

元素

文献を読む

Ga31 ガリウム III族*

In49 インジウム III族

P15 リン V族

As33 砒素 V族*

予想されるが...

1. 結晶Si 太陽電池 効率 20-24% ◎

Si : 資源が豊か, 技術がほぼ成熟

No.1のH 地上にない元素.

No.2の Si 間接遷移なので, 大きな厚み 100 μ m

2. アモルファス α -Si (:H) 効率10% ○

薄い 1 μ m -> HIT電池太陽、シリコンと一緒に ◎

3. II-VI族 CdTe ◎

4. III-V族 >30% ◎, 集光型. 宇宙 (高率は出る)

結論 : CdTe, GaAs : 高率 ◎.

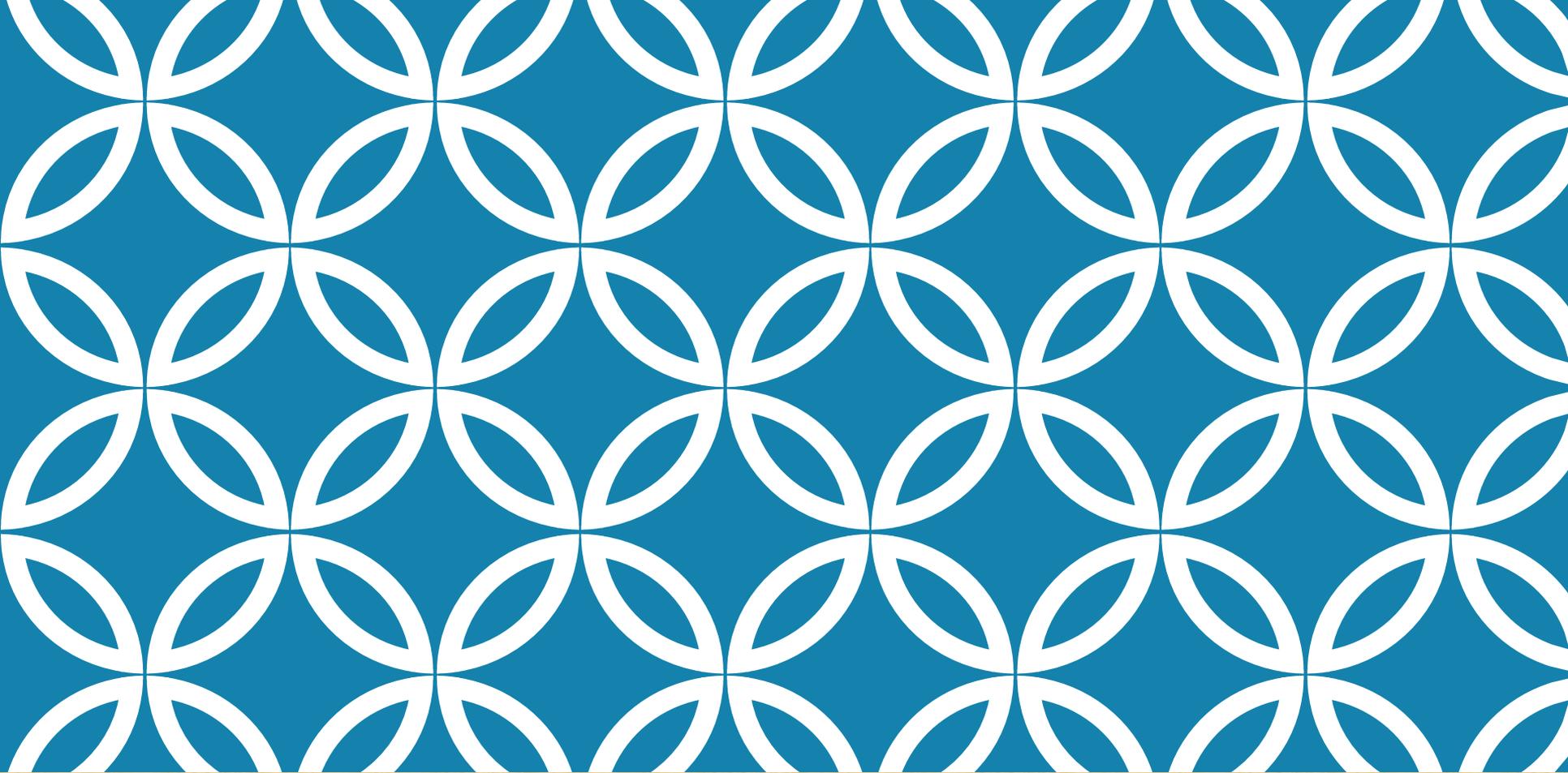
しかし, 資源は限られる, 健康被害あり.

5. 有機薄膜

色素増感 液体, 安定しない
固体化 ~6か月... (2015) ○

有機薄膜 まだ7%, 安定した稼動 △
固体化 2022? ドイツ
10年間保証?

-> C60 など... 超高純度が必要



有機ペロブスカイト太陽電池

英語論文を読む

◆ 有機薄膜，色素増感の太陽電池

有機薄膜

フラーレンC60 の誘導体 n-typeである

高純度が必要である 99.9999%

C60とその誘導体は，人体に有害

肺に蓄積される

色素増感

I⁻/I₂の役割：液体誘電体　すぐ悪くなる。

-> しかし，**固体化する**ことで，安定に (-)イオンとして存在する！

1. 有機薄膜 太陽電池

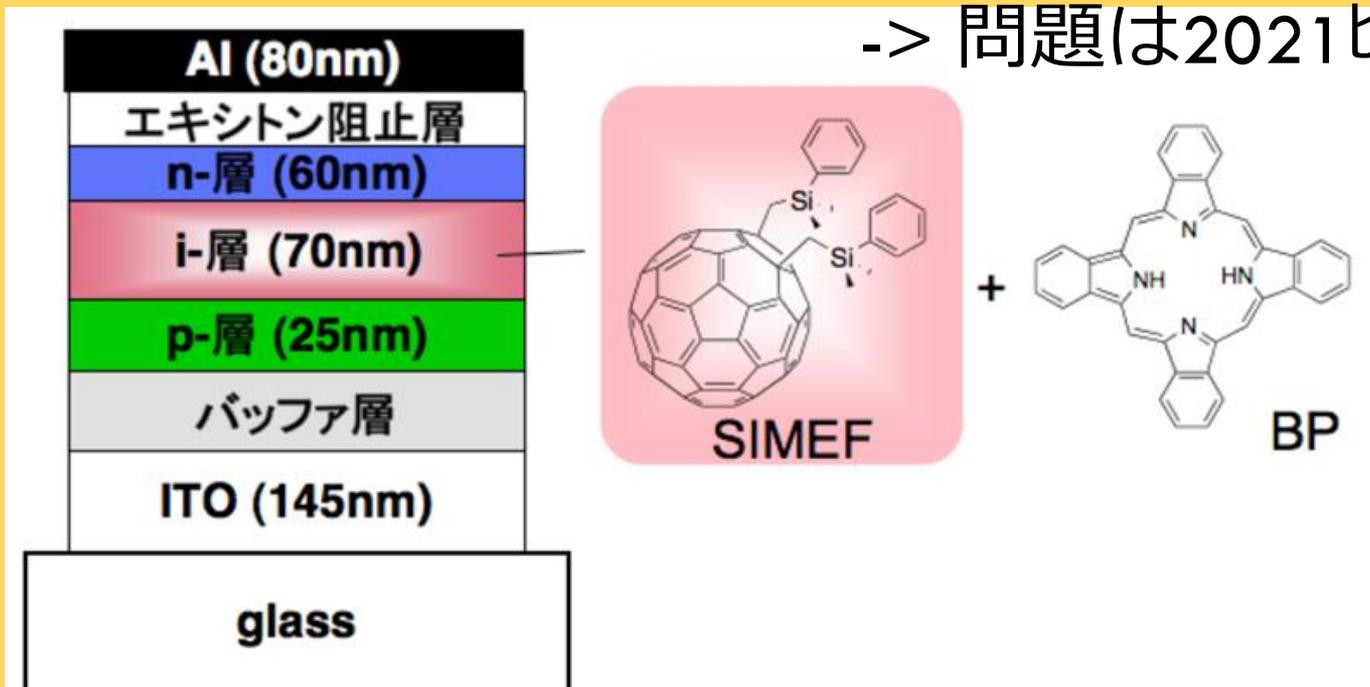
固体膜

ZnPc(+), BP; C60(-)

移動：ペアの電荷励起子, 移動と解離 + -,
それぞれが電流になる

寿命が短い 10-30 nmに再結合

-> 問題は2021頃に進化？



2. 色素増感 太陽電池

液体 誘電体 (初めの頃) -> 固体誘電体

TiO_2 電子が移動, 電流(-) \longrightarrow 回路 \longrightarrow

I^-/I_2 Electronが還元, (-)の状態に戻る

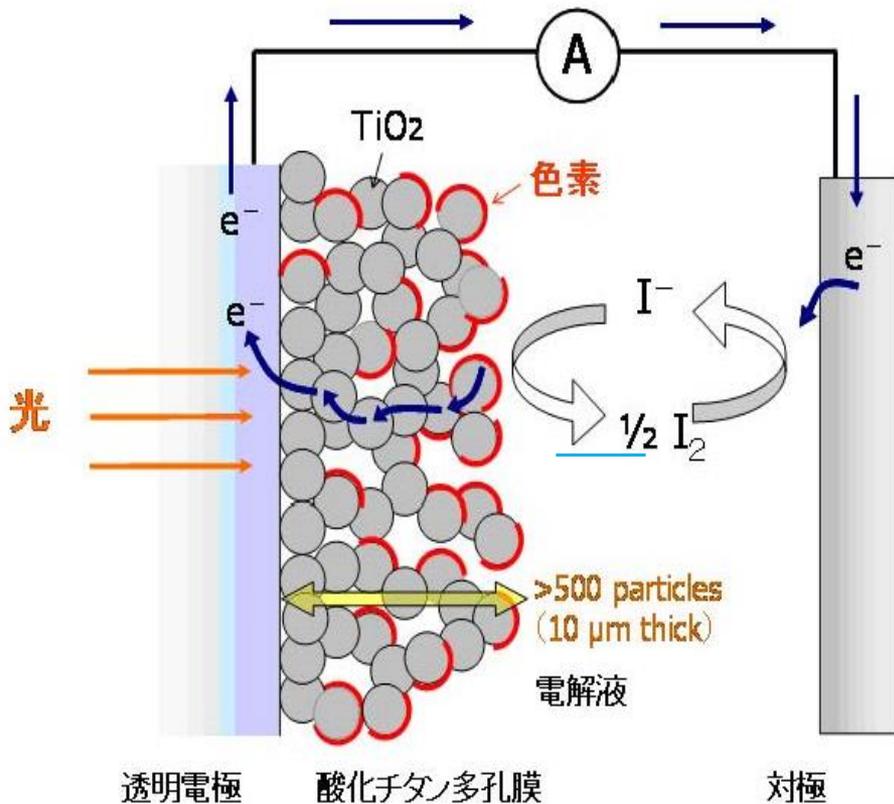


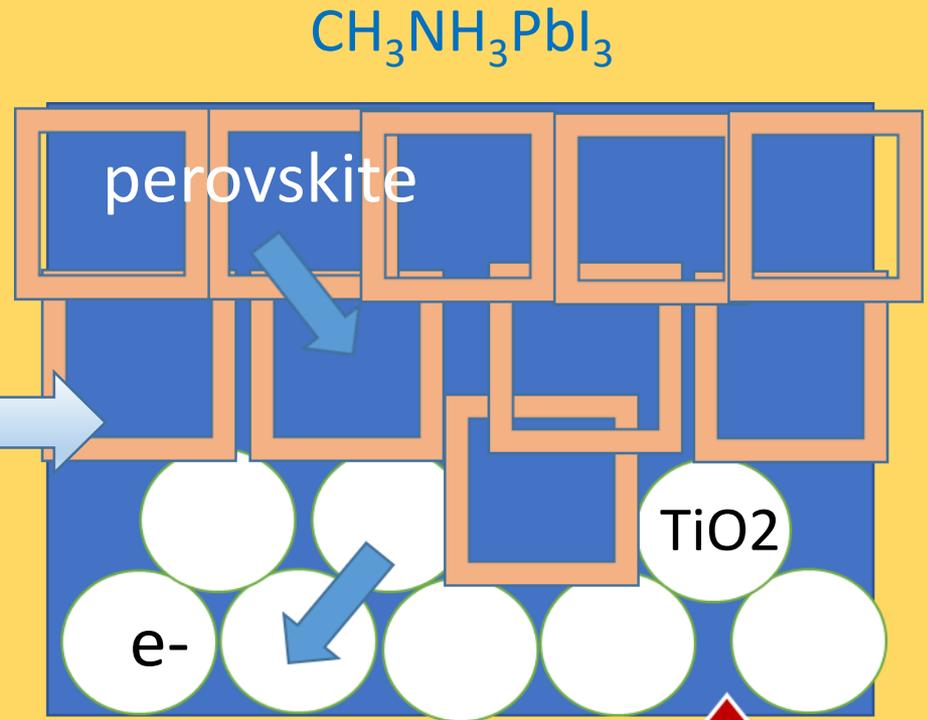
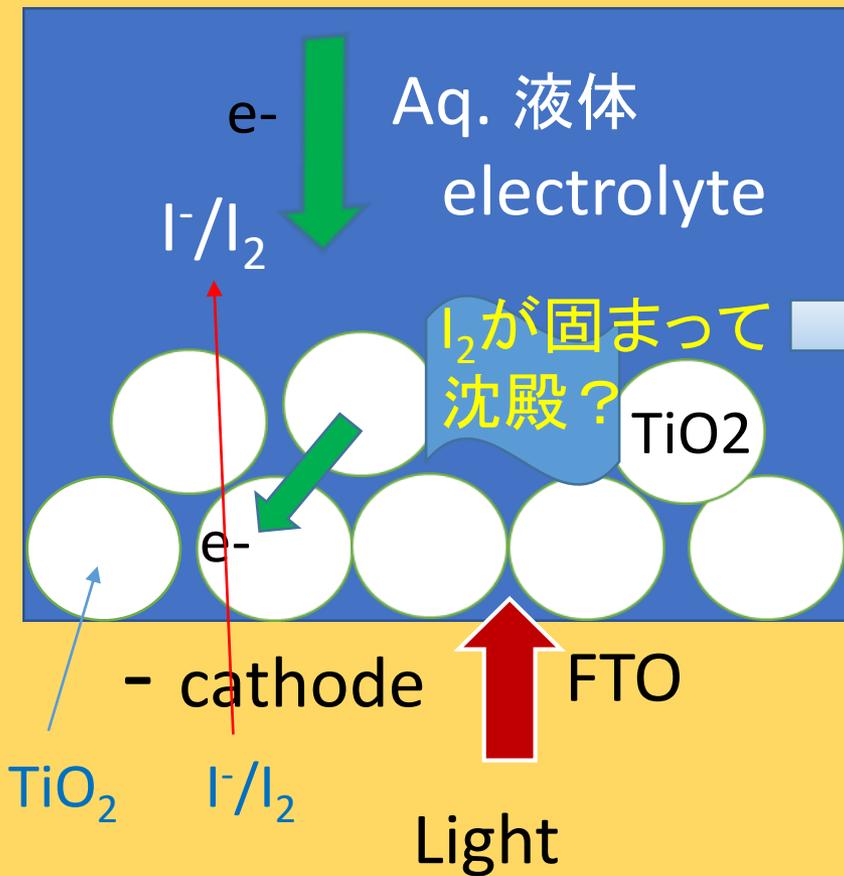
図 色素増感太陽電池の発電の模式図

- ① 酸化チタン多孔膜に吸着している色素が、光を吸収
- ② 電子が酸化チタンナノ多孔膜に注入される
- ③ 電子は、透明電極 -> 外部回路を
通って、対極に行く
- ④ 電子は、電解液中でヨウ素 (I₂)
に渡され、ヨウ化物イオン (I⁻) に。
- ⑤ ヨウ化物イオン (I⁻) は、酸化
された色素に電子を渡し、色素は
再生する。ヨウ化物イオンは、
再びヨウ素 (I₂) になる。

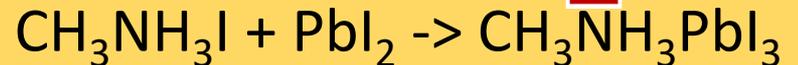
絵：Pecelテクノロジー

Perovskite-sensitized solar cell

これを光は通らない
+ anode (電子は通過)



改良して**固体化** (2013)



- 向き, 配向は揃えられる?

Perovskite-sensitized solar cell

- Graetzel group, Laboratory of Photonics and Interfaces, CH-1015 Lausanne, Switzerland

多孔質の糸くず Porus, 瞬間(60s) で色が変わる
yellow->dark brown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ が生成
 TiO_2 は存在したままで

Au (-)

HTM 100 nm ... hole

$\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 多孔質の混合物 300 nm
... TiO_2 n-type

FTO 300 nm ...SnF

Glass (+) total width 約1 μm

◆ Typically, current 17 mA/cm^2 , voltage 0.93 V

IPCE spectrum: 400-700 nm

◆ Best data

Pin 96 mW/cm^2

Jsc 20 mA/cm^2

Voc 993 mV

FF 0.73

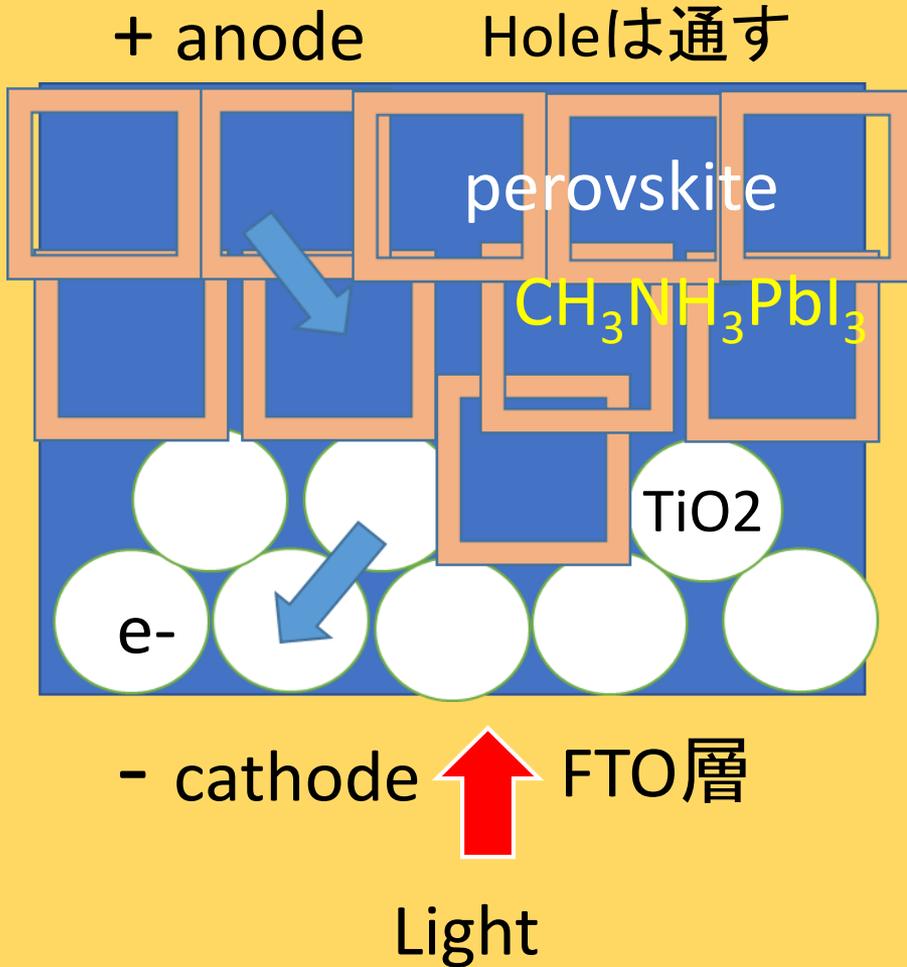
PCE 15.0% <- Si 24% に迫る!!

Duration:

Time of 80% that of PCE ~500 hours

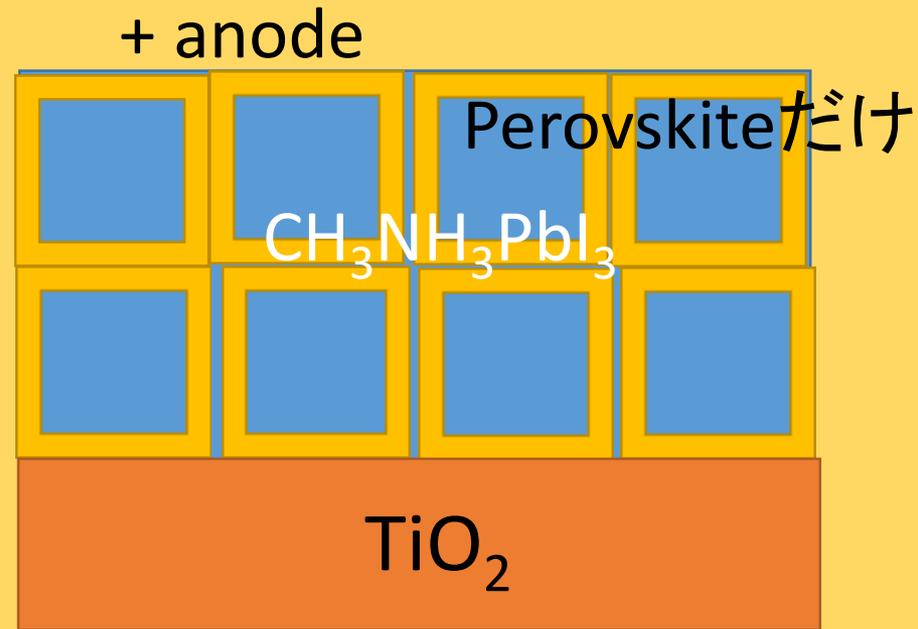
3 カ月 (x 6 hours) 持つ...

Perovskite - 今後は...



固体化

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} + \text{PbI}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
- 向き, 配向をそろえる?
有害 Pbを使わない?



Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells

Julian Burschka^{1*}, Norman Pellet^{1,2*}, Soo-Jin Moon¹, Robin Humphry-Baker¹, Peng Gao¹, Mohammad K. Nazeeruddin¹ & Michael Grätzel¹

Following pioneering work¹, solution-processable organic-inorganic hybrid perovskites—such as $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)—have attracted attention as light-harvesting materials for mesoscopic solar cells^{2–15}. So far, the perovskite pigment has been deposited in a single step onto mesoporous metal oxide films using a mixture of PbX_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ in a common solvent. However, the uncontrolled precipitation of the perovskite produces large morphological variations, resulting in a wide spread of photovoltaic performance in the resulting devices, which hampers the prospects for practical applications. Here we describe a sequential deposition method for the formation of the perovskite pigment within the porous metal oxide film. PbI_2 is first introduced from solution into a nanoporous titanium dioxide film and subsequently transformed into the perovskite by exposing it to a solution of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. We find that the conversion occurs within the nanoporous host as soon as the two components come into contact, permitting much better control over the perovskite morphology than is possible with the previously employed route. Using this technique for the fabrication of solid-state mesoscopic solar cells greatly increases the reproducibility of their performance and allows us to achieve a power conversion efficiency of approximately 15 per cent (measured under standard AM1.5G test conditions on solar zenith angle, solar light intensity and cell temperature). This two-step method should provide new opportunities for the fabrication of solution-processed photovoltaic cells with unprecedented power

conversion efficiencies and high stability equal to or even greater than those of today's best thin-film photovoltaic devices.

We prepared mesoporous TiO_2 (anatase) films by spin-coating a solution of colloidal anatase particles onto a 30-nm-thick compact TiO_2 underlayer. The underlayer was deposited by aerosol spray pyrolysis on a transparent-conducting-oxide-coated glass substrate acting as the electric front contact of the solar cell. Lead iodide (PbI_2) was then introduced into the TiO_2 nanopores by spin-coating a 462 mg ml^{-1} ($\sim 1 \text{ M}$) solution of PbI_2 in *N,N*-dimethylformamide (DMF) kept at 70°C . The use of such a high PbI_2 concentration is critical to obtaining the high loading of the mesoporous TiO_2 films required to fabricate solar cells of the highest performance. Further experimental details are provided in Methods.

Figure 1a presents a cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) image of the thus-prepared film. The absence of any PbI_2 crystals protruding from the surface of the mesoporous anatase layer shows that our infiltration method leads to a structure in which the PbI_2 is entirely contained within the nanopores of the TiO_2 film.

Dipping the $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$ composite film into a solution of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ in 2-propanol (10 mg ml^{-1}) changes its colour immediately from yellow to dark brown, indicating the formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. We monitored the dynamics of the formation of the perovskite by optical absorption, emission and X-ray diffraction (XRD) spectroscopy. Figure 1b shows that the increase over time of the perovskite absorption at 550 nm is

「高効率をもつペロブスカイ色素増感の太陽電池セル」 の連続変性法

長い言葉の主語を見つける:

route to への道筋

high-performance 高い効率の

perovskite ペロブスカイト(の構造)

sensitized に感受性の強い

solar cells 太陽電池セル <- これがタイトルの主語である

長い文章が特徴で、英国・アメリカの英語とは違う。

北・東ヨーロッパ系の言葉を使い

修飾節が多く、一つの文章が非常に長いことが特徴。

構文を解析して、主語・述語を見つける:

Following pioneering work, solution-processable **organic-inorganic hybrid perovskites**—such as $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)—**have attracted attention** as light-harvesting materials for mesoscopic solar cells.

主語は: organic-inorganic hybrid perovskites ペロブスカイト

述語は: have attracted attention 注目されている

その述語を補っている:

as light-harvesting materials for mesoscopic solar cells

メソスケール太陽電池セルとして光を生み出す物質

訳文は以下の通りに:

Following pioneering work, **solution-processable organic-inorganic hybrid perovskites**—such as $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)—**have attracted attention** as light-harvesting materials for mesoscopic solar cells.

訳)

先駆者の研究を受け継ぎ、**溶媒プロセスの有機および非有機系のペロブスカイト**は、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X は $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)を一例として、メソスコピック系の太陽電池セルにより光を生み出す物質として注目されている。