

単層カーボンナノチューブ-シリコンのヘテロ接合による太陽電池

Single-walled Carbon Nanotubes-Silicon Heterojunction Solar Cells

伝正 *千足 昇平 (東大院工) 崔 可航 (東大院工)
千葉 孝昭 (東大院工) エイナルソン
エリック (東大院工)
伝正 丸山 茂夫 (東大院工)

Shohei CHIASHI, Kehang CUI, Takaaki CHIBA, Erik EINARSSON and Shigeo MARUYAMA
Dept. of Mech. Eng., Univ. of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Single-walled carbon nanotube (SWNT)-silicon heterojunction solar cells are fabricated and their characteristics are investigated. The water vapor exposure and nitric acid treatment increase the optical transmittance and electric conductivity of SWNT films, which decrease the internal resistance and enhance the power conversion efficiency (PCE) of the solar cells. After the water vapor exposure, honeycomb morphology appear on the surface of SWNT films. The wall structure, which consist of condensed and vertically aligned SWNTs, exhibit the honeycomb patterns and SWNTs in the honeycomb cells are fallen down. The PCE and fill factor depend on the honeycomb structure, and a beyond 10 % PCE is achieved with the water vapor and nitric acid treatments.

Key Words : Carbon Nanotube, Solar Cell, Silicon, Heterojunction

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT) はグラフェンを円筒上に丸めた構造を持つ、直径が数 nm 程度と非常に細長い物質である。その特徴的な構造に由来した様々な特異な物性を示すことが知られ、例えば原子 1 層分の厚みしかないため光透過率が高い (グラフェンの光透過率は可視光領域で約 2.3 %⁽¹⁾) が、同時に非常に高い機械的強度も有する。またその巻き方によって電気伝導が金属性または半導体性と異なる。これらの特徴を生かし透明導電膜や、電界効果型トランジスタといった多くの応用的研究が進められている。

カーボンナノチューブ (carbon nanotube, CNT) の応用研究の 1 つの分野として太陽電池が挙げられる。有機化合物太陽電池における骨格や導電体、色素増感太陽電池における対極としての応用などに加え、CNT と他の物質とのヘテロ界面を応用した太陽電池⁽²⁻⁴⁾がある。本研究では SWNT とシリコンとで構成したヘテロ接合型の太陽電池を作製し、その性能評価を行った。

2. 実験方法

Si/SiO₂ 基板上に dip-coat 法を用いて担持した Co/Mo 微粒子を触媒とし、炭素源にエタノールを用いてアルコール触媒 CVD (chemical vapor deposition) 法により SWNT を合成した

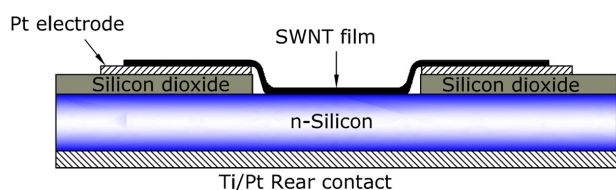


Fig. 1 Schematic image of SWNT-Si heterojunction solar cell.

(5). 太陽電池の基板として n-type の Si/SiO₂ 基板を用い、SiO₂ 層の一部 (5×5 mm) を NaOH 溶液で除去、その周囲にスパッタリングにより Pt/Ti 電極を作製した。SiO₂ 層を除去した部分を、SWNT 膜で覆うことで、SWNT-シリコンヘテロ接合構造を形成した。Figure 1 にその構造を示す。尚、SWNT を合成基板から太陽電池基板へ転写する際には、80 度程度の水に浸し剥離する方法⁽⁶⁾を用いた。また、SWNT に対し、水蒸気を暴露し乾燥させることで、その表面形状 (モフォロジー) の制御を試みた。太陽電池の特性評価として、擬似太陽光を 100 mW/cm² (AM1.5) の強度で照射し、半導体パラメータアナライザを用いて四端子法により I-V 特性を測定し、同時に硝酸処理によるドーピング効果についても検討した。また、SWNT の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を用いた。

3. 結果と考察

合成した SWNT 膜の断面の SEM 像を Fig. 2 に示す。シリコン基板表面に多数の SWNT が一様に基板に対して垂直配向成長しており、その膜厚は約 5 μm であった。この垂直配向 SWNT 膜に対し、80 度の水蒸気に 5 秒間暴露し乾燥させた後の表面の SEM 像を Fig. 3 に示す。Figure 3(a)において、水蒸気処理前には存在していなかった蜂の巣状 (ハニカム)

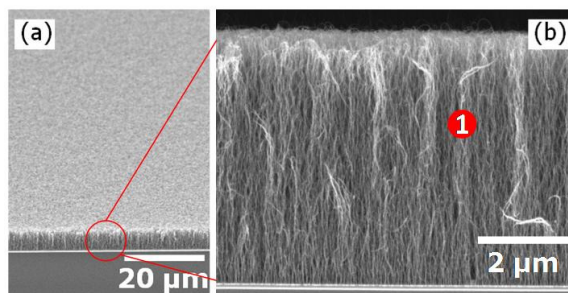


Fig. 2 SEM images of vertically-aligned SWNT (VA-SWNT) (cross-sectional view).

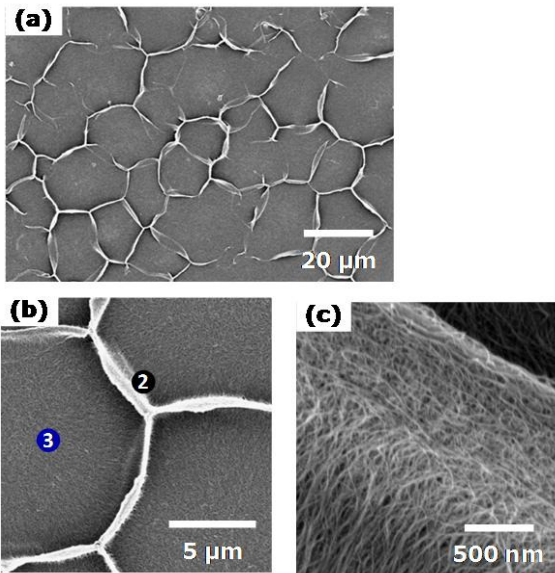


Fig. 3 SEM images of VA-SWNT after the exposure of water vapor (top-view) (a) low magnification and (b, c) high magnification images.

の構造が出現したことが分かる。より高倍率での SEM 観察 (Fig. 2(b, c)) によって、ハニカム構造の境界では SWNT が壁構造をなし、一方ハニカムの内部では SWNT が横倒しになっていることが明らかとなった。また、ハニカム境界の壁部においては多数の SWNT が束となりバンドルを形成していた⁷⁾。さらに、水蒸気暴露時間を変えることによって、ハニカム構造の形状が変化することも分かった。

次に、表面に水蒸気処理を施した SWNT-シリコンヘテロ接合太陽電池特性を計測した。その I-V 特性を Fig. 4 に示す。硝酸によるドーピング処理をしていないもので、効率 (power conversion efficiency, PCE) が 6.04 %, 開放電圧 (V_{OC}) が 0.53 mV, 短絡電流 (I_{SC}) が 15.90 mA/cm^2 であった。一方、ドーピング処理を行うことで、 $PCE = 10.0 \%$, $V_{OC} = 0.55 \text{ V}$, $I_{SC} = 25.0 \text{ mA/cm}^2$ と PCE および I_{SC} が向上した⁸⁾。垂直配向 SWNT 膜は、SWNT 同士が絡み合うことで基板に垂直な方向に配向し形成されるが、本数密度はあまり高くない。そのため、膜の面内方向のシート抵抗は大きい。しかし、水蒸気処理を行うことで、多数の SWNT がバンドルによる壁構造をなし、ハニカム状のネットワークが形成されることで電気伝導性が向上すると考えられ、そのシート抵抗 (R_{sh}) は $610 \Omega/\square$ であった。また、壁面構造部分は SWNT 密度が高く、一方 SWNT が横たわっているハニカム内部では密度が低い。低密度の部分において、光は SWNT を透過し SWNT-シリコン界面まで効率よく到達することで、高い面方向の電気伝導性を

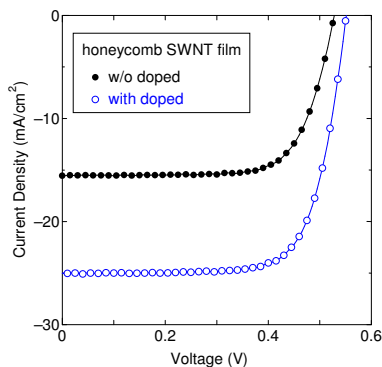


Fig. 4 I-V characteristics of SWNT-Si heterojunction solar cells.

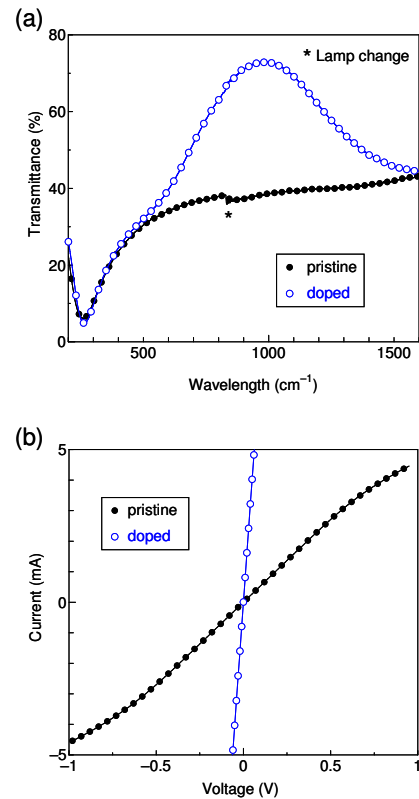


Fig. 5 (a) UV-vis-NIR transmittance of honeycomb structured SWNT film and (b) sheet resistance of pristine and doped SWNT films.

実現し、かつ高い光透過率が実現していると考えられる。

ドーピング処理によるハニカム構造を形成した SWNT 膜の光透過スペクトルを Fig. 5(a) に示す。波長 250 nm 付近に鋭い吸収ピークを持ち、太陽光で最大強度を持つ波長 550 nm での透過率は約 33 % であった。一方、硝酸処理を行うことで、波長 1000 nm 付近の透過率が大きく向上していることが分かった。更に、Fig. 5(b) に示したように、SWNT 膜のシート電気抵抗も大幅に減少していた。SWNT 膜自身の光透過率の増加によって、SWNT-Si 界面へ入射する光強度の増加および、SWNT 膜の電気伝導率の増加により、PCE および I_{SC} が向上したと言える。

4. 結論

SWNT の垂直配向膜およびシリコン基板を用いて SWNT-シリコンヘテロ接合の太陽電池を作製し、その性能評価を行った。SWNT 膜の表面に対し水蒸気処理を行うことで、ハニカム状の構造が現れ、このハニカム構造が太陽電池の効率に影響を与え、また硝酸処理によっても効率が向上することが分かった。

参考文献

- (1) A. B. Kuzmenko, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 100 (2008), 117401.
- (2) J. Wei, et al., *Nano Lett.*, 7 (2008), 2317.
- (3) Y. Jia, et al., *Adv. Mater.* 20 (2008), 4549.
- (4) Y. Jung, et al., *Nano Lett.*, 13 (2012), 95.
- (5) Y. Murakami, et al., *Chem. Phys. Lett.*, 385(2004), 298.
- (6) Y. Murakami & S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, 422 (2006), 575.
- (7) K. Cui, T. Chiba, S. Omiya, T. Thurakitserree, P. Zhao, E. Einarsson, S. Chiashi, S. Maruyama, to be submitted (2013).
- (8) Y. Jia, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 98 (2011), 133115.