

# Photovoltaic performance of boron doped silicon nanoparticles/textured silicon/organic polymer solar cells with APTES modification and hole blocking layer

Maho KANAEDA<sup>\*1</sup>Keisuke SATO<sup>\*2‡</sup>

## APTES 修飾と正孔輸送防止層を導入したボロン添加シリコンナノ粒子 / テクスチャー構造シリコン / 有機ポリマー太陽電池の性能評価

金枝 真帆<sup>1</sup>佐藤 慶介<sup>2‡</sup>

### Abstract

In silicon (Si)/organic (heterojunction) solar cells, the introduction of a textured structure on the Si surface is an effective approach to increase their power conversion efficiency. In the fabrication of such cells, it is critical to improve the adhesion between the silicon with the textured structure and the organic polymer, to increase the absorption efficiency of sunlight, and to suppress the recombination during carrier transport. In this study, we discuss the impact of the improvement of Si/polymer interface adhesion by APTES modification and the suppression of carrier recombination by the introduction of a hole blocking layer on the photovoltaic performance of boron-doped Si nanoparticles/textured Si/organic polymer solar cells.

**Keywords:** silicon/organic solar cell, textured structure, nanoparticle, surface modification, hole blocking layer

**キーワード:** シリコン/有機太陽電池, テクスチャー構造, ナノ粒子, 表面修飾, 正孔輸送防止層

### 1. はじめに

無機材料に導電性有機ポリマーを複合化することで原料費や製造費を格段に抑えて製造できる無機有機太陽電池の開発が進められている<sup>1-11)</sup>。この太陽電池の材料には、主に無機材料として n 型シリコン (Si), 有機材料としてポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) : ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT:PSS) が用いられている。Si/有機ポリマー太陽電池の発電効率を向上させるためには、①受光面における太陽光の吸収効率の増大と反射率の低減, ②Si/有機ポリマー間の密着性の向上, ③電荷キャリア輸送中での電子と正孔の再結合の抑制が重要である。①の光吸収効率に関しては、バルク Si よりも広いバンドギャップを有する Si ナノ粒子 (SiNPs) の導入が検討されている。また、光反射率に関しては、下地の Si 基板表面にケミカルエッチング処理を施すことにより光反射防止効果を促進させる微小な凹凸形状のテクスチャー構造の形成が検討されている<sup>12-14)</sup>。②の密着性に関しては、有機ポリマー材料が高い粘性を有しているため、①で述べた下地 Si 基板表面のテクスチャー構造の凹

部分に有機ポリマーを一様に密着させることが困難となっている。そのため、Si/有機ポリマー間にポリマーの密着されていない領域 (空隙) が形成されることで太陽電池の性能低下を及ぼし、発電効率 (PCE) の低下が生じている。③の電荷キャリア再結合に関しては、pn 界面で解離された正孔が陰極への移動の際に電子との再結合を引き起こすことで電荷キャリア数を低減させ、短絡電流密度の低下が生じている。

本研究では、下地 Si 基板表面のテクスチャー構造として、太陽光の多重散乱や多重反射を生じさせることで光反射防止効果による光吸収効率を向上できるナノホール構造とナノワイヤ構造に着目し<sup>12-14)</sup>、両構造に対して表面修飾、ボロン添加 Si ナノ粒子 (B-SiNPs)、正孔輸送防止層の導入により PCE の向上を図った。ナノホール構造とナノワイヤ構造は、前述したように Si テクスチャー/有機ポリマー間の密着性が低いため、Si に対して表面修飾を施した。表面修飾は、テクスチャー構造の Si 表面に親水性の官能基が付与されるため、水溶性有機ポリマーをテクスチャー構造内部に浸透させることができる。一方、B-SiNPs は広いバンドギャ

\*1 Department of Electrical and Electronic Engineering, Tokyo Denki University

\*2 Professor, Department of Electrical and Electronic Engineering, Tokyo Denki University, 5 Senju-asahi-cho, Adachi-ku, Tokyo 120-8551, Japan  
‡e-mail: satok@mail.dendai.ac.jp

Received: January 27 2022, Accepted: April 21 2022

\*1 東京電機大学大学院 工学研究科 電気電子工学専攻

\*2 東京電機大学 工学部 電気電子工学科 教授  
(〒120-8551 東京都足立区千住旭町 5 番)

‡e-mail: satok@mail.dendai.ac.jp

(原稿受付: 2022 年 1 月 27 日, 受理日: 2022 年 4 月 21 日)

ップを保有しているため、Si テクスチャーよりも短波長側での光吸収効率を増強させることができる。また、正孔輸送防止層は Si と陰極の間に挿入することで電子との再結合を抑制させることができる。本研究では、表面修飾材料として (3-アミノプロピル) トリエトキシシラン (APTES) 溶液、正孔輸送防止層として Si の電子親和力と陰極用アルミニウムの仕事関数の間に電子親和力を有する酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) を用いた。

本稿では、ナノホール構造とナノワイヤ構造を有する Si/有機ポリマー太陽電池に対して APTES 修飾、B-SiNPs、TiO<sub>2</sub> 正孔輸送防止層を導入したときのセル性能について検討することを目的とした。最終的に製作する太陽電池の断面図を Fig. 1 に示す。

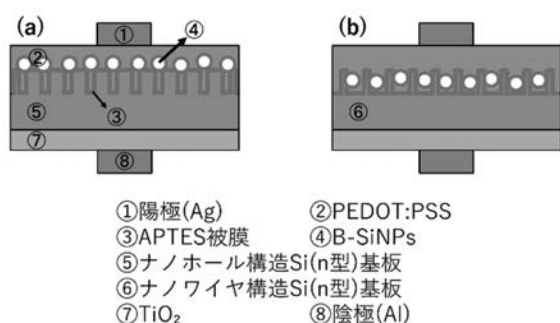


Fig. 1 Schematic diagram of (a) nanohole structured and (b) nanowire structured Si/PEDOT:PSS solar cells with APTES modification and B-SiNPs.

## 2. 実験方法

### 2.1 下地 Si 基板表面へのナノホール構造とナノワイヤ構造の形成

下地基板には、2.25 cm<sup>2</sup>の面積、280 μmの厚さ、1~10 Ω・cmの比抵抗率、(100)の面方位を有する n 型 Si を用いた。ナノホール構造とは、基板表面に微細な円筒状細孔を形成した構造である。一方、ナノワイヤ構造とは、基板表面に微細な円筒を形成した構造である。これらの構造は、大掛かりな機材を必要とせず、化学試薬のみによる安価かつ簡易なケミカルエッチング法により作製できる。ナノホール構造の作製方法は、以下の手順で行った。Si 基板表面の有機物は、アセトン、エタノール、純水の順序で各 10 分間超音波処理することで除去した。その後、ピラニア溶液 (混合比は硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) : 過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 3:1) に 50 分間、フッ化水素酸 (HF) に 4 分間浸漬させ、酸化物などを除去した。次に、Si 基板を 1.4 mL の HF/6.8 mg の硝酸銀 (AgNO<sub>3</sub>) / 8.6 mL の純水からなる混合溶液に 5 秒間、さらに 2.5 mL の HF/0.18 mL の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/7.3 mL の純水からなる混合溶液に 30 秒間浸漬させることでナノホール構造を有した Si 基板を作製した。この基板のナノホール構造部分には、銀 (Ag) 微粒子が付着しているため、硝酸 (HNO<sub>3</sub>) に 10 分間浸漬させることで完全に除去した。一方、ナノワイヤ構造は、ナノホール構造の Si 基板に化学研磨エッチング (Chemical Polishing Etching :

CPE) 処理を施すことで作製した。ナノワイヤ構造の作製方法は、以下の手順で行った。前述したナノホール構造を作製後、1 mL の HF/1 mL の HNO<sub>3</sub>/6 mL の純水からなる混合溶液に浸漬させることでナノワイヤ構造を有した Si 基板を作製した。

### 2.2 ナノホール構造とナノワイヤ構造を有した Si 基板への APTES 修飾

2.1 項で作製したナノホール構造とナノワイヤ構造を有した Si 基板をアセトン、エタノールの順序で各 10 分間超音波処理により洗浄した後、HF に 4 分間、ピラニア溶液に 50 分間浸漬させた。次に、40°C で 30 分間攪拌させた 2v/v% APTES 溶液に各構造の Si 基板を浸漬させ、80°C で 20 分間加熱することで Si とアミノ基を化学的に結合させた。APTES 溶液は、親水基であるアミノ基の修飾が可能であるために使用した。

### 2.3 B-SiNPs の作製

直径約 100 nm の大きさの Si 粉末 (20mg) をエタノール内に投入し、超音波ホモジナイザーによって 5 分間分散させた。次に、Si 粉末をアルミナ基板に塗布し、エタノールを揮発させた。Si 粉末を塗布したアルミナ基板と酸素雰囲気下で 1100°C、1 時間加熱した BN 基板を重ね合わせ、窒素雰囲気下で 1100°C、1 時間加熱することで B が添加された Si 粉末を作製した。次に、ウェットエッチング法により Si 粉末の大きさが数 nm になるまでケミカルエッチング処理を施した。高速攪拌機の容器内に Si 粉末および 0.3 mL のメタノール、13 mL の純水、14 mL の HF を投入し、35 m/s の周速で攪拌した。攪拌を開始してから 60 秒経過後、HNO<sub>3</sub> を 30 秒かけて 3.75 mL 投入し、その後 45 秒間攪拌することで B-SiNPs を作製した。その後、大きさを均一にするために、超遠心機により 100,000 rpm で 20 分間処理を行い、浮遊している B-SiNPs を回収した。

### 2.4 B-SiNPs への APTES 修飾

2.3 項で作製した B-SiNPs をピラニア溶液に 50 分間浸漬させた。次に、40°C で 30 分間攪拌させた APTES 溶液に B-SiNPs を浸漬させ、80°C で 20 分間加熱することで Si とアミノ基を化学的に結合させた。最後に、不要な残留物を除去するために、超遠心機により 100,000 rpm で 20 分間処理を行い、浮遊している APTES 修飾された B-SiNPs を回収した。

### 2.5 各種 Si/有機ポリマー太陽電池の作製と正孔輸送防止層の形成

2.1 項と 2.2 項に記した方法により作製したナノホール構造とナノワイヤ構造を有した n 型 Si 基板上に 2.3 項と 2.4 項で作製した B-SiNPs と p 型有機ポリマーをそれぞれスピンコートすることで pn 接合を形成した。スピンコートの条件は、B-SiNPs は 2500 rpm で 3 秒、有機ポリマーは 2500 rpm で 10 秒と 7500 rpm で 120 秒の 2 段階とした。p 型有機ポリマーには、PEDOT:PSS (Heraeus 社製 Clevious PH1000) に 4.8wt% のジメチルスルホキシド、0.1wt% の FS-31 を混合したものをを用いた。その後、受光面となる p 型有機ポリマー層表面に開口面積 37.4 mm<sup>2</sup> を有するマスクを用いて、100 nm の厚みを有する楕形の銀電極をスパッタリング法により形

成した。次に、Si 基板裏面に開口面積 196 mm<sup>2</sup>を有するマスクを用いて、正孔輸送防止層である 4 nm の厚みを有する TiO<sub>2</sub> 膜と 100 nm の厚みを有するアルミニウム電極をスパッタリング法により形成した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 下地 Si 基板のナノホール構造とナノワイヤ構造の効果

##### 3.1.1 形状評価

下地 Si 基板表面のナノホール構造とナノワイヤ構造の形状を評価するために、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。Fig. 2 にナノホール構造とナノワイヤ構造を有する Si 基板の断面 SEM 像を示す。Fig. 2 (a) より、ナノホール構造では約 50 nm の細孔径、約 850 nm の細孔深度を有した円筒状細孔が基板一面に対して形成されていることが確認された。一方、Fig. 2 (b) より、ナノワイヤ構造では約 70 nm の細孔、径約 860 nm の高さ、約 120 nm の周期を有した円筒が基板一面に形成されており、円筒間の空隙部分が拡大している様子も確認された。

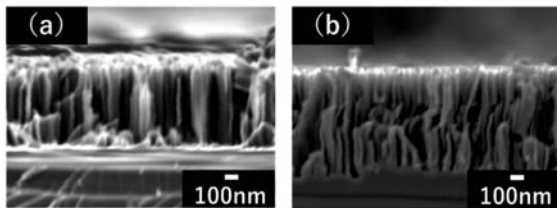


Fig. 2 Cross-sectional SEM images of textured Si substrate; (a) nanohole structures and (b) nanowire structures.

##### 3.1.2 光反射率評価

下地 Si 基板表面に形成したナノホール構造とナノワイヤ構造の光反射特性を評価するために、可視・紫外分光法 (UV-Vis) による測定を行った。Fig. 3 にナノホール構造とナノワイヤ構造を有する Si 基板の波長に対する光反射率を示す。また、比較のためにテクスチャー構造を形成していない平坦な Si 基板 (Planar) についても記載する。Planar Si 基板においては、300~1100 nm の波長の入射光に対して 45.2~91.5%の光反射率を示した。一方、表面にナノホール構造やナノワイヤ構造を形成した場合、それぞれ 3.8~35.7%と 3.7~33.2%の光反射率を示し、両構造とも Planar Si 基板よりも劇的に低い値を示した。ナノホール構造とナノワイヤ構造の光反射率の低減に関しては、基板表面に形成した円筒状細孔部分や円筒間の空隙部分において太陽光の多重散乱や多重反射が生じ、基板内部への光吸収を促進させる光トラッピング効果が効果的に作用したためであると考えられる。また、ナノホール構造とナノワイヤ構造の光反射率はほぼ同じ値であることが示唆された。

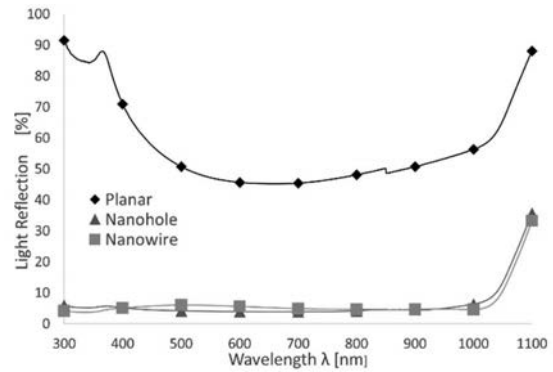


Fig. 3 Reflectance spectra of planar Si substrate, nanohole structured Si substrate and nanowire structured Si substrate.

##### 3.1.3 ポリマーの密着性評価

下地 Si 基板表面に形成したナノホール構造とナノワイヤ構造に対して、PEDOT:PSS の密着度を評価するために、SEM による観察を行った。Fig. 4 にナノホール構造とナノワイヤ構造を有する Si 基板に PEDOT:PSS を被覆した試料の断面 SEM 像を示す。Fig. 4 (a) より、ナノホール構造では円筒状細孔の深部まで十分に PEDOT:PSS が浸透されておらず、細孔上部のみに被覆された状態になっていることが確認された。一方、Fig. 4 (b) より、ナノワイヤ構造では円筒間の空隙部分が拡大されていることで部分的ではあるが空隙深部にも PEDOT:PSS が浸透されていることが確認された。しかし、ナノホール構造同様、上部にも PEDOT:PSS が被覆されていた。

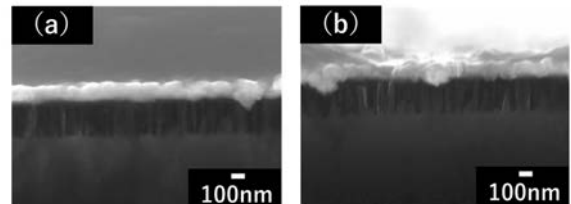


Fig. 4 Cross-sectional SEM images of textured Si/PEDOT:PSS substrate; (a) nanohole structures and (b) nanowire structures.

### 3.2 APTES 修飾効果

#### 3.2.1 化学組成評価

前述の Fig.2 (a) で示したナノホール構造の Si 基板に対して APTES 修飾したときの化学組成をフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) により分析した。Fig. 5 に APTES 修飾したナノホール構造を有した Si 基板の FT-IR スペクトルを、Fig. 6 に APTES 修飾された Si の化学結合図を示す。Fig. 5 より、460 cm<sup>-1</sup> および 1038~1108 cm<sup>-1</sup> に Si と APTES の結合ならびに APTES 間の結合に由来する Si-O-Si 基 (シロキサン基) の scissoring mode と asymmetric stretching mode, 1488~1662 cm<sup>-1</sup> にアミノ基に由来する NH<sub>2</sub> の deformation mode, 2930 cm<sup>-1</sup> にシロキサン基とアミノ基の結合に存在する CH<sub>2</sub> の stretching mode の IR 吸収ピークが観測された<sup>15)</sup>。これより、APTES 修飾を行ったナノホール構造の Si 基板では、親水性の官能基であるアミノ基がシロキサン基を介して結合していることが示唆された。

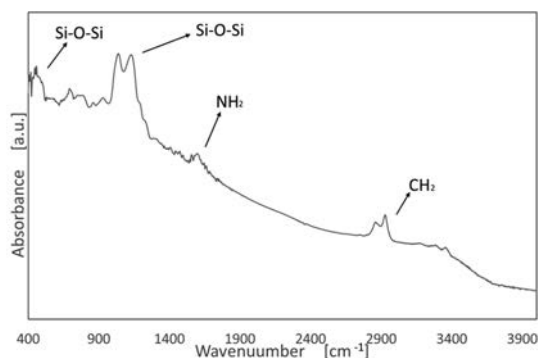


Fig. 5 FT-IR spectrum of nanohole structured Si substrate after APTES modification.

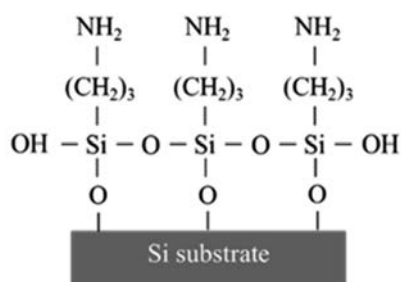


Fig. 6 Chemical bond of textured Si substrate after APTES modification.

### 3.2.2 光反射率評価

APTES 修飾したナノホール構造とナノワイヤ構造の Si 基板の光反射特性を評価するために、UV-Vis による測定を行った。Fig. 7 に未修飾、APTES 修飾した各種 Si 基板の波長に対する光反射率を示す。未修飾のナノホール構造では、300~1100 nm の波長の入射光に対して 3.8~35.7% の光反射率を示していたが、APTES 修飾を行うことで 5.2~43.9% に光反射率の軽微な増加が見られた。これは、円筒状細孔部分に APTES が修飾されたことで細孔内部での光トラッピング効果が抑制されたことが原因であると考えられる。一方、未修飾のナノワイヤ構造では 3.7~33.2% の光反射率を示していたが、APTES 修飾により 7.5~39.3% に光反射率の軽微な増加を示した。これに関しても、円筒間の空隙部分に APTES が修飾されたことで光トラッピング効果の抑制が影響したためと考えられる。以上のことから、光反射率における APTES の影響として、APTES 修飾したナノホール構造とナノワイヤ構造では、APTES 修飾していない構造に比べて PEDOT:PSS の浸透が促進されているため、PEDOT:PSS 被覆されていない Si 部分が減少することで Si への光吸収量の低減が生じるため、光反射増加傾向を示すことが示唆された。

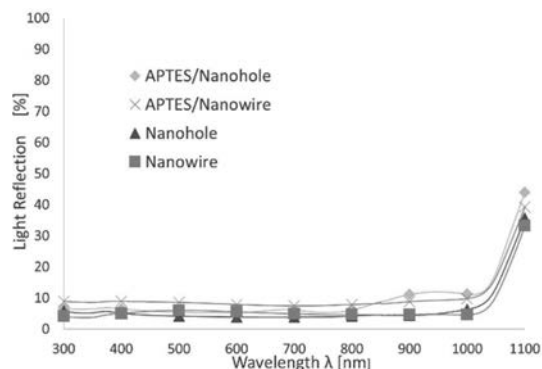


Fig. 7 Reflectance spectra of nanohole structured Si substrate and nanowire structured Si substrate with and without APTES modification.

### 3.2.3 ポリマーの密着性評価

APTES 修飾したナノホール構造とナノワイヤ構造の Si 基板に対して、PEDOT:PSS の密着度を評価するために、SEM による観察を行った。Fig. 8 に APTES 修飾した各種 Si 基板に PEDOT:PSS を被覆した試料の断面 SEM 像を示す。Fig. 4 (a) と Fig. 8 (a) を比較した場合、APTES 修飾することでナノホール構造上部に塗布された PEDOT:PSS の厚さが減少していることが確認できた。これは、APTES 修飾により円筒状細孔の側面部分に親水性のアミノ基が修飾されたことで細孔内部に PEDOT:PSS が浸透し、細孔深部における Si/PEDOT:PSS 間の空隙が減少したことが要因であると考えられる。一方、ナノワイヤ構造に対しても Fig. 4 (b) と Fig. 8 (b) を比較した場合、APTES 修飾することで PEDOT:PSS が円筒間の空隙部分に十分に浸透されており、空隙深部における Si/PEDOT:PSS 間の空隙がナノホール構造よりも減少している様子が確認された。これは、円筒間の空隙部分が拡大したことで空隙深部への APTES 修飾が一様に行われたためと考えられる。このことから、APTES 修飾は両テクスチャー構造において Si/PEDOT:PSS 間の密着性向上に有効であることが示唆された。以上のことから、ポリマーの密着性における APTES の効果として、APTES 修飾したナノホール構造とナノワイヤ構造では、APTES 修飾していない構造に比べて親水化された Si 表面と水溶性 PEDOT:PSS との親和性の向上が生じるため、密着性を向上させることが示唆された。

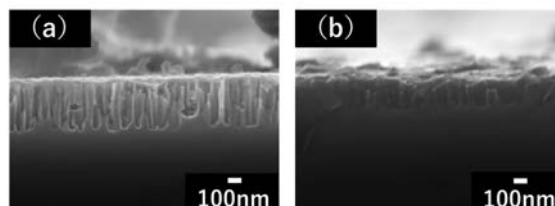


Fig. 8 Cross-sectional SEM images of textured Si/PEDOT:PSS substrate after APTES modification; (a) nanohole structures and (b) nanowire structures.

### 3.3 ナノホール構造とナノワイヤ構造を有する Si/有機ポリマー太陽電池の性能評価

#### 3.3.1 B-SiNPs と正孔輸送防止層の導入効果

B-SiNPs と正孔輸送防止層である  $\text{TiO}_2$  層を導入したナノホール構造とナノワイヤ構造の Si/PEDOT:PSS 太陽電池の性能を評価するために、朝日分光製 HAL-C100 ソーラーシミュレータを用いて電流密度-電圧 ( $J$ - $V$ ) 特性と分光計器製 BQE100 を用いて外部量子効率 (EQE) による測定を行った。 $J$ - $V$  特性と EQE 測定のいずれも、太陽電池の受光部面積が  $0.25 \text{ cm}^2$  となるマスクを用いて測定した。Table 1 に B-SiNPs と  $\text{TiO}_2$  層の有無に対する各種テクスチャー構造の Si/PEDOT:PSS 太陽電池の性能の諸特性を示す。また、Fig. 9 に電流密度-電圧 ( $J$ - $V$ ) 特性、Fig. 10 に EQE スペクトルを示す。 $V_{oc}$  は開放電圧、 $J_{sc}$  は短絡電流密度、FF は曲線因子、PCE は発電効率である。Table 1 より、ナノワイヤ構造のみの太陽電池はナノホール構造のみの太陽電池に比べて高い PCE を示すことが確認された。これは、短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) と曲線因子 (FF) が影響しているためである。Chen 等はナノペンシル構造表面を CPE 処理することで、表面欠陥が除去され、平滑化することを報告している<sup>16)</sup>。CPE 処理は、ナノペンシル構造の表面部分が  $\text{HNO}_3$  により酸化され、その酸化部分を HF 酸によりエッチングする手法である。CPE 処理した太陽電池からは、 $J_{sc}$  値と FF 値の向上により PCE が増大することが示唆されている。本研究においても、ナノホール構造からナノワイヤ構造に改質する際に CPE 処理を行っている。ナノホール構造とナノワイヤ構造を比較すると、 $J_{sc}$  値と FF 値の向上により PCE が増大しており、Chen 等の報告と一致している。ナノワイヤ構造における  $J_{sc}$  値の増加は、以下のことが考えられる。Fig. 4 (b) に示したように、ナノワイヤ構造では円筒間の空隙部分の拡大により空隙深部に PEDOT:PSS が被覆されていることを SEM 画像で確認している。このことは、n 型 Si テクスチャー/p 型 PEDOT:PSS で構成された pn 界面の接触面積拡大を示唆しており、より多くの電荷キャリアを分離させることができる。よって、ナノワイヤ構造の  $J_{sc}$  値の向上が生じたものと考えられる。一方、FF 値の向上は、直列抵抗成分が関与している。ナノホール構造の太陽電池の直列抵抗は  $2.206 \Omega/\text{cm}^2$  であったが、ナノワイヤ構造の太陽電池では  $0.902 \Omega/\text{cm}^2$  に減少していた。この直列抵抗成分の減少は、前述したように空隙深部への PEDOT:PSS 被覆により pn 界面の接触面積が拡大したことによるものである。この直列抵抗成分の減少により、FF 値の向上をもたらしている。よって、これらの要素により、ナノワイヤ構造の太陽電池では PCE の増大が生じたものと考えられる。

一方、両構造に対して、B-SiNPs と  $\text{TiO}_2$  正孔輸送防止層を導入することで  $J_{sc}$  値、FF 値、PCE を向上させることができた。 $J_{sc}$  値の向上は、B-SiNPs による光吸収効率の増大、n 型 Si テクスチャー/p 型 B-SiNPs で構成された pn 界面の形成による電荷キャリア生成量の増加、広いバンドギャップ値を有する B-SiNPs による Si テクスチャー/B-SiNPs 間のフェルミ準位間隔の拡張、 $\text{TiO}_2$  正孔輸送防止層による Si テクスチャー/陰極間での電荷キャリア再結合の抑制が関与したものであると考えられる。ここで、本研究で作製した太陽電池の電荷キャリア輸送機構を Fig. 11 に示したエネルギーダイアグラムを用いて説明する<sup>17)</sup>。まず、n 型 Si テクスチャー (ナノホール構造、ナノワイヤ構造) の電子親和力と Al 電極の仕事関数の間に電子親和力を有する  $\text{TiO}_2$  層を挿入することにより、n 型 Si テクスチャー内の正孔は Al 電極側への逆輸送を防ぐことができる。つまり、n 型 Si テクスチャー/Al 電極間での電荷キャリア再結合が抑制されることを意味している。それにより、n 型 Si テクスチャー内の正孔は、pn 接合領域での内部電界並びに n 型 Si テクスチャーと B-SiNPs 間における価電子帯 (VB) のエネルギー準位間のオフセット電位によって B-SiNPs へ移動する。B-SiNPs に移動した正孔は B-SiNPs の価電子帯と PEDOT:PSS の HOMO 準位間のオフセット電位によって PEDOT:PSS へ移動する。PEDOT:PSS に移動した正孔は、Ag 電極の仕事関数に相当するエネルギー準位と PEDOT:PSS の HOMO 準位間のオフセット電位によって Ag 電極へ移動する。同様に、B-SiNPs 内の電子は、pn 接合領域での内部電界並びに B-SiNPs と n 型 Si テクスチャー間における伝導帯 (CB) のエネルギー準位間のオフセット電位によって n 型 Si テクスチャーへ移動する。n 型 Si テクスチャーに移動した電子は、n 型 Si テクスチャーの伝導帯と  $\text{TiO}_2$  層の伝導帯間のオフセット電位によって  $\text{TiO}_2$  層へ移動する。 $\text{TiO}_2$  層に移動した電子は、Al 電極の仕事関数に相当するエネルギー準位と  $\text{TiO}_2$  層の伝導帯間のオフセット電位によって Al 電極へ移動する。以上の電荷キャリア輸送により、 $J_{sc}$  値の向上を得ることができた。

一方、FF 値は直列抵抗成分が関与している。B-SiNPs と  $\text{TiO}_2$  正孔輸送防止層を導入していない太陽電池の直列抵抗は  $0.902 \sim 2.206 \Omega/\text{cm}^2$  であったが、B-SiNPs と  $\text{TiO}_2$  正孔輸送防止層を導入した太陽電池では  $0.320 \sim 0.770 \Omega/\text{cm}^2$  に減少した。この直列抵抗成分の減少により、FF 値の向上をもたらしている。また、B-SiNPs と  $\text{TiO}_2$  正孔輸送防止層を導入したナノホール構造の太陽電池は、B-SiNPs と  $\text{TiO}_2$  正孔輸送防止層を導入していない太陽電池に比べて  $V_{oc}$  値の低下が確認された。これは、細孔径が小さいナノホール構造表面に B-SiNPs を散布しているため、PEDOT:PSS の密着性の低下が生じているものと考えられる。ナノワイヤ構造の太陽電池では、ワイヤ間の空隙が拡張しているため、B-SiNPs の充填が改善され、PEDOT:PSS の密着性が向上しているものと推測される。これらの要素により、ナノワイヤ構造に B-SiNPs と  $\text{TiO}_2$  正孔輸送防止層を導入した太陽電池から、最も高い 8.91% の PCE を得ることができた。

Fig. 10 より、両構造に対して、B-SiNPs と  $\text{TiO}_2$  正孔輸送防止層を導入した太陽電池では外部量子効率の向上が見られており、特にナノホール構造では全体的に増大していることが確認された。これは、バンドギャップ値の広い B-SiNPs による光吸収増強と  $\text{TiO}_2$  正孔輸送防止層による Si テクスチャー/陰極間での電荷キャリア再結合抑制の相乗効果により電荷キャリアの生成量と輸送効率が増大したことで生じたものと考えられる。

Fig. 10 より、両構造に対して、B-SiNPs と  $\text{TiO}_2$  正孔輸送防止層を導入した太陽電池では外部量子効率の向上が見られており、特にナノホール構造では全体的に増大していることが確認された。これは、バンドギャップ値の広い B-SiNPs による光吸収増強と  $\text{TiO}_2$  正孔輸送防止層による Si テクスチャー/陰極間での電荷キャリア再結合抑制の相乗効果により電荷キャリアの生成量と輸送効率が増大したことで生じたものと考えられる。

Table 1 Cell parameters of textured Si/PEDOT:PSS solar cells with and without B-SiNPs and TiO<sub>2</sub> hole blocking layer.

Structures	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF	PCE [%]
Nanohole	0.455	32.9	0.473	7.08
Nanowire	0.401	33.2	0.541	7.21
Nanohole+B-SiNPs+TiO <sub>2</sub>	0.390	35.9	0.543	7.59
Nanowire+B-SiNPs+TiO <sub>2</sub>	0.441	34.7	0.582	8.91

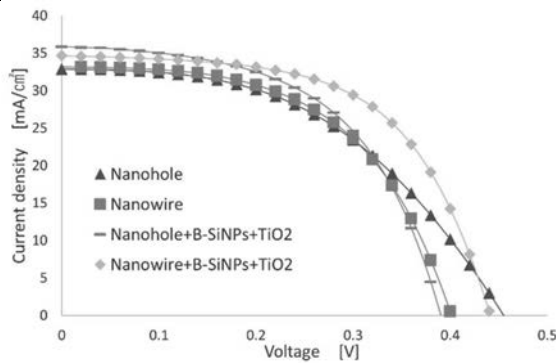


Fig. 9  $J$ - $V$  characteristics of textured Si/PEDOT:PSS solar cells with and without B-SiNPs and TiO<sub>2</sub> hole blocking layer.

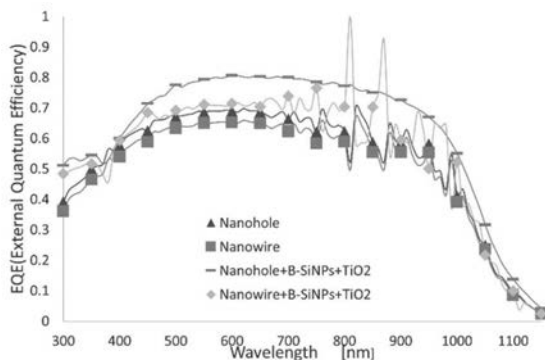


Fig. 10 EQE spectra of textured Si/PEDOT:PSS solar cells with and without B-SiNPs and TiO<sub>2</sub> hole blocking layer.

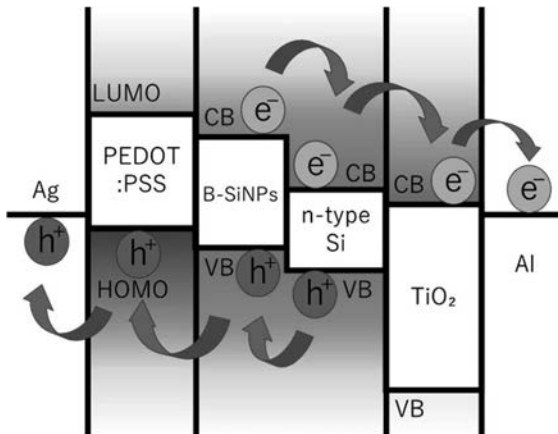


Fig. 11 Energy diagram of textured Si/PEDOT:PSS solar cells with B-SiNPs and TiO<sub>2</sub> hole blocking layer.

### 3.3.2 APTES 修飾効果

3.3.1 項で示した B-SiNPs と TiO<sub>2</sub> 層を導入した各種テクスチャー構造の Si/PEDOT:PSS 太陽電池に対して、APTES 修飾を施したときの性能を評価するために、 $J$ - $V$  特性と EQE による測定を行った。Table 2 に B-SiNPs と TiO<sub>2</sub> 層を導入した各種テクスチャー構造の Si/PEDOT:PSS 太陽電池に対して、Si テクスチャーと B-SiNPs に APTES 修飾を施したときの性能の諸特性を示す。また、Fig. 12 に  $J$ - $V$  特性、Fig. 13 に EQE スペクトルを示す。Table 2 より、ナノホール構造の太陽電池において未修飾時は 7.59% の PCE を示していたが、APTES 修飾することで 7.87% まで増加した。これは、ナノホール構造の円筒状細孔の側面と B-SiNPs 表面に親水性のアミノ基が修飾されたことでナノホール構造 Si や B-SiNPs と PEDOT:PSS との密着性が向上し、ナノホール構造 Si/B-SiNPs 以外にもナノホール構造 Si/PEDOT:PSS による pn 界面領域の拡充に伴う電荷キャリア生成量の増大や B-SiNPs/PEDOT:PSS 間での電荷キャリア輸送効率の向上が関与したためであると考えられる。さらに、ナノワイヤ構造の太陽電池では、APTES 修飾することで 9.05% の最も高い PCE を得ることができた。これは、CPE 処理によるナノワイヤ形態への構造改質ならびに APTES 修飾によるナノワイヤ構造 Si と B-SiNPs の親水性向上の相乗効果によって、PEDOT:PSS の密着性改善の効果が得られたためであると考えられる。

Fig. 13 より、高い  $J_{sc}$  値を示したナノワイヤ構造の太陽電池に対して、外部量子効率の大幅な向上が確認された。これは、APTES 修飾によるナノワイヤ構造 Si と B-SiNPs の親水化により円滑な電荷キャリア輸送が生じたためであると考えられる。

Table 2 Cell parameters of textured Si/PEDOT:PSS solar cells with APTES modification and B-SiNPs.

Structures	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF	PCE [%]
Nanohole/APTES				
+B-SiNPs/APTES	0.437	34.6	0.521	7.87
+TiO <sub>2</sub>				
Nanowire/APTES				
+B-SiNPs/APTES	0.450	34.5	0.583	9.05
+TiO <sub>2</sub>				

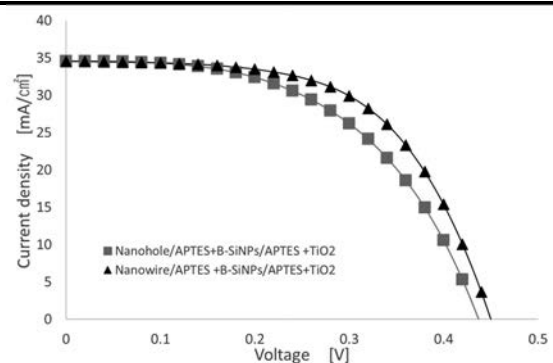


Fig.12  $J$ - $V$  characteristics of textured Si/PEDOT:PSS solar cells with APTES modification and B-SiNPs.

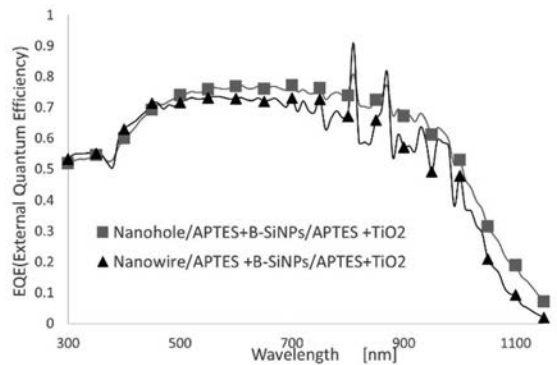


Fig.13 EQE spectra of textured Si/PEDOT:PSS solar cells with APTES modification and B-SiNPs.

#### 4. 総括

本研究により、テクスチャー構造 Si/有機ポリマー太陽電池の性能向上において、B-SiNPs と TiO<sub>2</sub> 正孔輸送防止層の導入ならびに下地 Si 基板のテクスチャー構造と B-SiNPs への APTES 修飾が有効であることが示唆された。今回の手法では、TiO<sub>2</sub> 正孔輸送防止層の導入に加え、PEDOT:PSS との親和性の高い APTES を下地 Si 基板と B-SiNPs に修飾することにより電荷キャリアの生成量と輸送効率を向上させることで発電効率をさらに高めることができた。このことから、テクスチャー構造 Si/有機ポリマー太陽電池の性能を向上させるうえで B-SiNPs、APTES 修飾、TiO<sub>2</sub> 正孔輸送防止層の導入は大変有効であり、今後の再生可能エネルギー導入促進に大きく貢献する技術であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) P. Trinh, N. Anh, N. Cham, Le. Tu, N. Hao, B. Thang, N. Chuc, C. Thanh, P. Minh, N. Fukata, Enhanced power conversion efficiency of an n-Si/PEDOT:PSS hybrid solar cell using nanostructured silicon and gold nanoparticles, *RSC Advances*, 12, 10514-10521, (2022).
- 2) W. Zhou, H. Zhang, J. Wang, Q. Wei, Z. Chen, C. Wang, Y. Yang, High conductivity PEDOT:PSS thin films affording improved open circuit voltages in PEDOT:PSS-Si heterojunction solar cells, 312, 131466, (2022).
- 3) G. Lin, Z. Gao, T. Gao, Y. Chen, Q. Geng, Y. Chen, M. Li, Research progress in improving the performance of PEDOT:PSS / Micro and Nano-textured Si heterojunction for hybrid solar cells, *Journal of Materiomics*, 7, 1161-1179, (2021).
- 4) Z. Sun, Ya He, B. Xiong, S. Chen, M. Li, Y. Zhou, Y. Zheng, K Sun, C. Yang, Performance-enhancing approaches for PEDOT:PSS-Si hybrid solar cells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60, 5036-5055, (2021).
- 5) H. Guo, T. Chen, L. Yu, A. Chen, T. Sun, J. Wang, C. Wang, J. Zhang, Y. Yang, Enhanced performance of Si/PEDOT: PSS heterojunction solar cells via multi-walled carbons coated with polydopamine, 120, 111375, (2021).

- 6) J. Wang, H. Yu, C. Hou, J. Zhang, Solution-processable PEDOT:PSS:α-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> with enhanced conductivity as a hole transport layer for high-performance polymer solar cells, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12, 26543-26554, (2020).
- 7) W. Zhao, H. Li, D. Li, Z. Liu, D. Wang, S. F. Liu, Comprehensive investigation of sputtered and spin-coated zinc oxide electron transport layers for highly efficient and stable planar perovskite solar cells, *Journal of Power Sources*, 427, 223-230, (2019).
- 8) A. Thote, I. Jeon, H.-S. Lin, S. Manzhos, T. Nakagawa, D. Suh, J. Hwang, M. Kashiwagi, J. Shiomi, S. Maruyama, H. Daiguji, Y. Matsuo, High-working-pressure sputtering of ZnO for stable and efficient perovskite solar cells, *ACS Applied Electronic Materials*, 1, 389-396, (2019).
- 9) W. Zhao, K. Wang, H. Li, Z. Yang, Z. Liu, J. Sun, D. Wang, S. F. Liu, Stoichiometry control of sputtered zinc oxide films by adjusting Ar/O<sub>2</sub> gas ratios as electron transport layers for efficient planar perovskite solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 178, 200-207, (2018).
- 10) L. Yang, Y. Liu, W. Chen, Y. Wang, H. Liang, Z. Mei, A. Kuznetsov, X. Du, Interface engineering of high efficiency organic-silicon heterojunction solar cells, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 26-30, (2016).
- 11) P. Yu, C.-Y. Tsai, J.-K. Chang, C.-C. Lai, P.-H. Chen, Y.-C. Lai, P.-T. Tsai, M.-C. Li, H.-T. Pan, Y.-Y. Huang, C.-I. Wu, Y.-L. Chueh, S.-W. Chen, C.-H. Du, S.-F. Horun, H.-F. Meng, 13% efficiency hybrid organic/silicon-nanowire heterojunction solar cell via interface engineering, *ACS Nano*, 7, 10780-10787, (2013).
- 12) Y.-T. Lee, F.-R. Lin, C.-H. Chen, Z. Pei, Organic/silicon nanoholes hybrid solar cell via interfacial engineering by solution-processed inorganic conformal layer, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8, 34537-34545, (2016).
- 13) P. Yua, J. Wub, S. Liuc, J. Xiongc, C. Jagadishd, Z. M. Wanga, Design and fabrication of silicon nanowires towards efficient solar cells, *Nano Today*, 11, 704-737, (2016).
- 14) T. Subramania, J. Chena, Y.-L. Suna, W. Jevasuwana, N. Fukataa, High-efficiency silicon hybrid solar cells employing nanocrystalline Si quantum dots and Si nanotips for energy management, *Nano Energy*, 35, 154-160, (2017).
- 15) N. Majoul, S. Aouida, B. Bessaïs, Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations, *Applied Surface Science*, 331, 388-391, (2015).
- 16) J. Chen, T. Subramania, W. Jevasuwan, K. Dai, K. Shinotsuka, Y. Hatta, N. Fukata, Fabrication of high-performance ordered radial junction silicon nanopencil solar cells by fine-tuning surface carrier recombination and structure morphology, *Nano Energy*, 56, 604-611, (2019).
- 17) K. Kato, K. Sato, N. Fukata, K. Hirakuri, Photovoltaic Performance of inorganic-organic heterojunction solar cells using boron-doped silicon nanoparticles with controlled conductance, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19, 2913-2924, (2019).