

Effects of polar organic solvents and silane coupling on performance of Si nanowire/polymer hybrid solar cells

Nozomu KOIDE^{*1}Keisuke SATO^{*2}

Si ナノワイヤ / ポリマー複合太陽電池の性能における極性有機溶媒およびシランカップリング剤の効果

小出 希¹佐藤 慶介²

Abstract

To enhance the power generation efficiency of silicon/PEDOT:PSS hybrid solar cells, introducing nanowire structures on the silicon substrate is an effective approach. It is crucial to increase the adhesion between the Si nanowires and PEDOT:PSS to improve the absorption efficiency. Additionally, improving the conductivity of PEDOT:PSS is also important. This study discusses the effects of polar organic solvents and silane coupling on the performance of Si nanowire/PEDOT:PSS hybrid solar cells. The aim is to improve the conductivity of PEDOT:PSS and the adhesion of Si nanowire/PEDOT:PSS interfaces. The findings reveal that the removal of insulating components by polar organic solvents improves conductivity. Additionally, the introduction of silane coupling and extended wire spacing improves the adhesion of Si nanowire/PEDOT:PSS interfaces.

Keywords: silicon /polymer hybrid solar cells, textured structure, polar organic solvents, silane coupling agent

キーワード: シリコン/ポリマー複合太陽電池, テクスチャー構造, 極性有機溶媒, シランカップリング剤

1. はじめに

現在 n 型シリコン(Si)に対して p 型導電性有機ポリマー材料であるポリ(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)層を被覆した無機有機太陽電池の研究が盛んに行われている¹⁻⁶⁾. この Si/PEDOT:PSS 複合太陽電池の性能を向上させる方法として, Si 基板表面に凹凸構造を持つテクスチャー構造を導入する手法が採用されている. この手法では, テクスチャー構造の微細な凹凸によって光反射率が低下し, より多くの光を吸収することができることによって変換効率(PCE)の向上を可能にしている^{1,7-9)}. しかし, PEDOT:PSS は表面張力が高いだけでなく, 長いポリマー鎖構造により粘性を有しているため, テクスチャー構造の底部まで密着させることが困難となり接触不良が発生する. これにより, テクスチャー構造部分において空隙が形成され, PCE の低下につながっている. PEDOT:PSS は, 陽イオンで導電性を

持つ PEDOT と対イオンである PSS から構成されており, この組み合わせにより電気的な中和を生じさせることで水分散させている. しかし, PSS は絶縁性を有しているため, PCE の低下させる要因となっている^{1, 10-13)}.

本研究では, 下地 Si 基板のテクスチャー構造として光閉じ込め効果を期待できるナノワイヤ構造を採用し, ワイヤ間隔を可変することで PEDOT:PSS の浸透性の向上を図った. さらに, PEDOT:PSS に対して極性有機溶媒処理とシランカップリング剤の添加により PCE の向上を図った. PEDOT:PSS は PSS が絶縁性を有しているため導電性に悪影響をもたらせる要因になっている. PEDOT:PSS に対してエチレングリコール(EG)やジメチルスルホキシド(DMSO)などの共溶媒を添加すると, PEDOT:PSS の構造が変化し, 導電率が向上することはよく知られているが¹⁴⁻¹⁶⁾, 絶縁性 PSS の完全な除去には至っていない¹⁷⁾. 本研究で行う極性有機溶媒処理は, 極性を持った有機溶媒が PEDOT:PSS の構造を変化させ, 絶縁性 PSS 成分を除去することで導電性を向上させることができる. 本研究では,

*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

*1 東京電機大学 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: 2024年1月23日, 受理日: 2024年4月21日)

極性有機溶媒としてメタノールを用いることで絶縁性 PSS 成分を除去し、導電性の向上を図った。一方、シランカップリング剤は分子内に有機材料と化学結合する官能基と無機材料と化学結合する官能基を有する有機ケイ素化合物である¹⁸⁾。そのため、結合しにくい無機物と有機物を化学的に架橋する働きを有している。そこで、シランカップリング剤を Si/PEDOT:PSS 複合太陽電池に導入することにより、Si と PEDOT:PSS 間の密着性を向上させることができる¹⁹⁾。本研究では、シランカップリング剤としてビニルトリメトキシシラン (VTMO) を使用することで Si と PEDOT:PSS 間の密着性を向上させ、PCE の向上を図った。

本稿では、テクスチャー構造としてナノワイヤ構造を導入し、ワイヤ間隔を変えた Si ナノワイヤ/PEDOT:PSS 複合太陽電池に対して極性有機溶媒処理、シランカップリング剤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。

2. 実験方法

2.1 ナノワイヤ構造の作製およびワイヤ間隔の可変

ナノワイヤ構造は n 型 Si 基板(厚さ 280 μm , 面積 2.25 cm^2 , 抵抗率 1~10 $\Omega \cdot \text{cm}$, 面方位 100)を用いて形成した。ナノワイヤ構造は、金属援用化学エッチング処理(Metal-assisted chemical etching :MACE)によりナノホール構造を形成した後、化学研磨エッチング処理(Chemical Polishing Etching :CPE)により形成した。以下に作製手順を示す。Si 基板をアセトン、エタノールの順で 10 min 超音波処理したのちに、純水(H_2O)で 10 min 超音波処理を 3 回行うことで基板表面の有機物を除去した。次に、110 $^\circ\text{C}$ で熱したピラニア溶液(硫酸(H_2SO_4):過酸化水素(H_2O_2)=3:1)に 60 min 浸漬させることで有機物、酸化物等を除去し、フッ化水素酸(HF)に 10 min 浸漬させることで基板表面の酸化膜等を除去した。次に、硝酸銀(AgNO_3), HF, H_2O からなる混合溶液に浸漬させた後、 H_2O_2 , HF, H_2O からなる混合溶液に浸漬させることで Si 基板にナノホール構造を形成した。基板に残留した銀(Ag)は、硝酸(HNO_3)に 15 min 浸漬させることで除去した。最後に、HF, HNO_3 , H_2O からなる混合溶液で CPE 処理することでナノワイヤ構造を形成した。ナノワイヤの間隔を可変するために、MACE 処理と CPE 処理の濃度をそれぞれ 2 種類用意した。ワイヤ間隔は、MACE 処理の 1 段階目の混合溶液により生成する銀ナノ粒子の形状に影響する。そのため、Pattern 1 では AgNO_3 , HF, H_2O からなる混合溶液内への Si 基板の浸漬時間を長くすることでワイヤ間隔の拡大を図った。それに対して、Pattern 2 では浸漬時間を短くすることでワイヤ間隔の縮小を図った。Pattern 1 および Pattern 2 に対して、MACE 処理の濃度および浸漬時間を Table 1, CPE 処理の濃度および浸漬時間を Table 2 に示す。

Table 1 Solution concentration and immersion time of MACE treatment.

Solution	Pattern 1	Pattern 2
AgNO_3 / H_2O / HF	16.98 mg /99.565 mL /0.435 mL(10 min)	6.8 mg /8.6 mL /1.4 mL(5 sec)
H_2O_2 / H_2O / HF	90 μL /8.6 mL /1.25 mL(2 min)	180 μL /7.3 mL /2.5 mL(30sec)

Table 2 Solution concentration and immersion time CPE treatment.

Solution	Pattern 1	Pattern 2
HNO_3 / HF / H_2O	0.1 mL /0.1 mL /6 mL(1 min)	1 mL /1 mL /6 mL(5 sec)

2.2 Si ナノワイヤ/PEDOT:PSS 複合太陽電池の作製

2.1 項で作製した Pattern 1 の試料に対して PEDOT:PSS を 10 sec で 2500 rpm, 2 min で 3000 rpm の回転速度でスピコートすることで pn 接合を形成した。PEDOT:PSS は、Heraeus 社製 Clevious PH1000 に 4.8 wt% の DMSO, 0.1 wt% の CapstoneTM FS-31 を 60 min 攪拌し混合することで作製した。その後、130 $^\circ\text{C}$ で 5 min 加熱することで PEDOT:PSS の水分を除去した。最後に、スパッタリング装置を用いて受光面となる PEDOT:PSS 表面に開口面積 37.4 mm^2 を有するマスクを用い、100 nm の厚みを有する櫛型銀電極、Si 基板裏面に開口面積 196 mm^2 を有するマスクを用い、100 nm の厚みを有するアルミニウム電極を形成した。

2.3 極性有機溶媒処理を行った Si ナノワイヤ/PEDOT:PSS 複合太陽電池の作製

2.2 項で作製した太陽電池に対して極性有機溶媒処理を行った。有機溶媒はエタノール、イソプロパノール、メタノールを選定し、PEDOT:PSS の導電率の最も高い値を示したメタノールを使用した。Si 基板に PEDOT:PSS を 2.2 項と同様の条件でスピコートした後、メタノールを塗布し 60 sec, 4000 rpm の回転速度でスピコートし、130 $^\circ\text{C}$ で 5 min 加熱した。最後に、2.2 項と同様の方法で電極を形成した。

2.4 シランカップリング剤を添加した Si ナノワイヤ/PEDOT:PSS 複合太陽電池の作製

2.1 項で作製した Pattern 1 の基板に対して 0.1 vol% に希釈したテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 溶液に基板を 20 sec 浸漬させた。これにより、Si ナノワイヤ表面の微細な凹凸欠陥が低減されると同時に Si ナノワイヤ表面に水酸基(OH 基)が修飾される。その後、PEDOT:PSS にシランカップリング剤として VTMO の添加量を 0.75 vol%, 1.5 vol%, 3.0 vol% に可変させて添加した

後, 60 min 攪拌し, 2.2 項と同様の条件で Si 基板にスピコートし, 130 °C で 5 min 加熱した. 最後に, 2.2 項と同様の方法で電極を形成した.

3. 実験結果および考察

3.1 Si ナノワイヤの間隔評価

3.1.1 Si ナノワイヤの形状評価

Si ナノワイヤの間隔を評価するために, 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行った. Fig. 1 に MACE 処理および CPE 処理の濃度を可変して作製した Si ナノワイヤを有する Si 基板の断面 SEM 像を示す. Fig. 1(a)より Pattern 1 の条件では, 約 30~100 nm のワイヤ径, 約 90~300 nm のワイヤ間隔を有した構造が形成されていることが確認できた. それに対して, Fig. 1(b)の Pattern 2 では約 20~80 nm のワイヤ径に対してワイヤ間隔が約 50 nm 以下に縮小しており, Fig. 1(a)の Pattern 1 と比べて極狭幅になっていることが確認された. ワイヤ間隔が縮小した原因は, AgNO_3 , HF , H_2O からなる混合溶液内への Si 基板の浸漬時間を Pattern 1 と比べ短縮したことにより, Si 基板表面に形成される銀ナノ粒子のサイズが小さくなったためである. この結果より, Si ナノワイヤ表面への PEDOT:PSS の被覆においては, 粘性をもつ PEDOT:PSS の浸透性の影響により, ワイヤ間隔の広い Pattern 1 で作製した Si ナノワイヤの方が PEDOT:PSS の浸透のしやすい形状であり, Si と PEDOT:PSS で構成された pn 界面の接合領域が拡張することで PCE の向上に有益となっている.

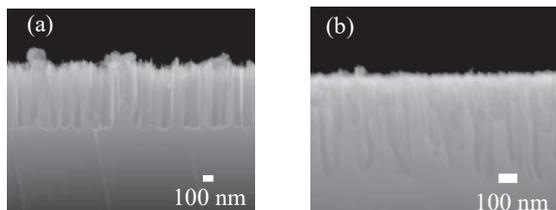


Fig. 1 Cross-sectional SEM images of Si nanowire; (a) pattern 1, (b) Pattern 2.

3.1.2 Si ナノワイヤの光反射率評価

ワイヤ間隔の可変による Si ナノワイヤの光反射特性を評価するために, 可視・紫外分光法(UV-Vis)と積分球を用いて測定を行った. Fig. 2 に Si ナノワイヤ基板表面の波長に対する光反射率を示す. また, 比較のために Planar 構造の Si 基板の光反射率も示す. Planar 基板では 300~1100 nm の波長の入射光に対して約 45~98 % の高い光反射率を示した. 一方, Pattern 1 の Si ナノワイヤ基板では約 3~40 %, Pattern 2 の Si ナノワイヤ基板では約 5~45 % に低減した. この光反射率の低減は, Fig. 1 に示したように基板表面にナノワイヤ構造を形成したことによって太陽光の多重反射や多重散乱が発生し, ワイヤ間への光トラッピング効果が促進されたことで生じたものと考えられる.

Pattern 2 の光反射率は Pattern 1 に比べて若干高くなった. これは, Si ナノワイヤの直径に関係しており, 光の波長より小さい 50 nm 以下の直径になることで幾何光学的な散乱効果が十分に発揮されないため, ワイヤ間隔の縮小に伴う 50 nm 以下の直径の Si ナノワイヤが多い Pattern 2 に対して光反射率の僅かな増加を示した²⁰⁾.

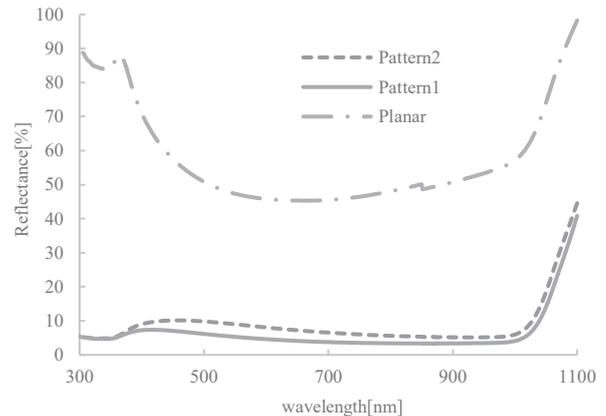


Fig. 2 Light reflectance of Si nanowires with different wire spacing and planar structures.

3.1.3 PEDOT:PSS の浸透性評価

Pattern 1 および Pattern 2 の Si 基板に対して PEDOT:PSS を被覆したときの密着性を評価するために, SEM による形状観察を行った. Fig. 3 に断面 SEM 像を示す. Fig. 3(a), Fig. 3(b)より, どちらの構造においても PEDOT:PSS が Si ナノワイヤ間の底部まで浸透していないことが分かる. しかし, Fig. 3(a)は Fig. 3(b)に比べてワイヤ間隔が拡張しているため, PEDOT:PSS がワイヤ間に浸透しやすくなっていることから, ワイヤ間のより深い位置まで浸透していることが確認できた.

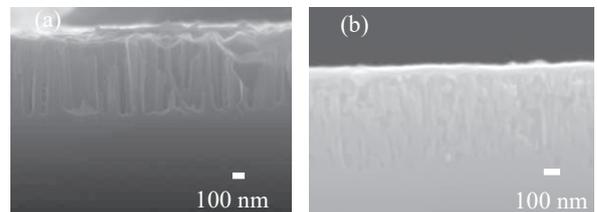


Fig. 3 Cross-sectional SEM images of Si nanowire/PEDOT:PSS; (a) pattern 1, (b) pattern 2.

3.1.4 Si ナノワイヤ/PEDOT:PSS の光反射率評価

3.1.3 項で作製した基板の光反射特性を Fig. 4 に示す. Pattern 1 および Pattern 2 において, どちらも PEDOT:PSS を塗布する前と比べて光反射率が増加した. これは PEDOT:PSS の塗布により, 屈折率が変化したため, 光の一部が反射されたことにより光反射率の増加傾向を示すことが示唆された. また, Pattern 1 と Pattern 2 の光反射率

の増加量が一樣ではない理由は、Fig. 3 から PEDOT:PSS の浸透性の違いが関与したものだと考える。Pattern 1 と Pattern 2 は浸透性が異なることから、pn 界面の接合領域が変化している。そのため、pn 界面付近での屈折率が変化したため、Pattern 2 は Pattern 1 と比べて光反射率の増加量が多くなったと推察する。

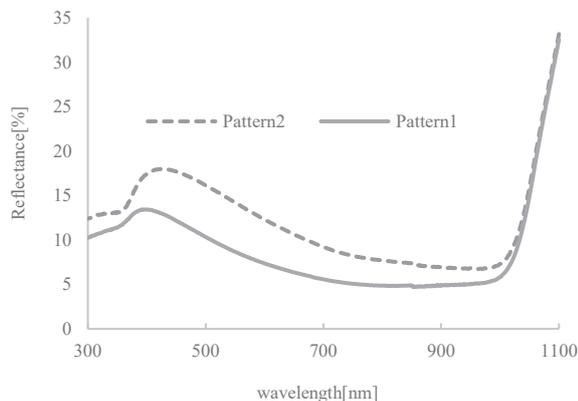


Fig. 4 Light reflectance of Si nanowire/PEDOT:PSS with different wire spacing.

3.2 ワイヤ間隔の異なる Si ナノワイヤ/PEDOT:PSS 複合太陽電池の性能評価

Pattern 1 および Pattern 2 の Si 基板に対して PEDOT:PSS を被覆した太陽電池の性能を評価するために、電流密度-電圧(J - V)特性を朝日分光製 HAL-C100 ソーラーシミュレーターを用いて測定し、外部量子効率(EQE)を分光計器製 BQE100 を用いて測定した。 J - V 特性と EQE 測定において測定面積は 0.25 cm^2 とした。Table 3 に作製した太陽電池の諸特性を示す。また、比較のために Planar 構造の諸特性も示す。Fig. 5 に J - V 特性を、Fig. 6 に EQE スペクトルを示す。 J_{sc} は短絡電流密度、 V_{oc} は開放電圧、FF は曲線因子、PCE は変換効率である。Table 3 より Planar 構造と比べてナノワイヤ構造の Pattern 1 と Pattern 2 は J_{sc} が大幅に増加した。これは 3.1.2 項で示した光反射率が影響しており、ナノワイヤ構造を導入することで光トラッピング効果が促進され、光吸収率の増加により J_{sc} が向上している。このことは Fig. 6 の EQE スペクトルからも確認することができ、 J_{sc} が最も低い Planar 構造において EQE スペクトルも最も低くなっている。ナノワイヤ構造での FF の増加については内部直列抵抗成分(R_s)が関与しており、Planar 構造と比べてナノワイヤ構造 (Pattern 1 と Pattern 2) では pn 界面領域が増加したことにより内部直列抵抗が減少し、FF の向上をもたらしたと考えられる。以上によりナノワイヤ構造を導入することで PCE の劇的な向上を可能にした。Table 3 より Pattern 1 の太陽電池は、Pattern 2 の太陽電池と比べて PCE が高くなった。これは、 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF の向上が影響したためである。 J_{sc} の向上については、Fig. 2 で示したように光反射率が低減した影響により、光の吸収量が増

加し、キャリアの生成効率が向上したことが関係している。また、Kim 氏らは有限差分時間領域(FDTD)のシミュレーション結果から以下の結論を導き出している。理論上の J_{sc} はテーパーマイクロワイヤ(TMW)長が増加するにつれて増加すること、TMW 間隔が $1 \mu\text{m}$ より大きい場合、ワイヤ長を長くすることで見積られる理論上の J_{sc} には上限があること、等高線は一般的に垂直ではなく水平であり、TMW 長ではなく、ワイヤ間隔が理論的な J_{sc} 値を決定することが要因として報告されている¹³⁾。このことから、3.1.2 項で述べたようにワイヤ間隔の拡張は J_{sc} の増加に有益であると裏付けることができる。 V_{oc} の増加については、Fig. 3 より Pattern 1 のワイヤ間隔が拡大したことで PEDOT:PSS の浸透性が向上しており、pn 界面の接合面積が増加したため、キャリアの分離と輸送効率が向上したことが要因である。FF の向上については、内部直列抵抗成分が関与している。Fig. 3 より、Pattern 1 の pn 界面は Pattern 2 の pn 界面よりも接合領域が増加したことにより内部直列抵抗が減少し、FF の向上をもたらしたと考えられる。よって、Pattern 1 の太陽電池は J_{sc} 、 V_{oc} 、FF の向上が見られたことにより、PCE の向上が生じている。

Fig. 6 より 300 nm から 1000 nm の波長において、Pattern 1 の EQE スペクトルは Pattern 2 に比べて増加傾向を示した。これは、Fig. 4 で示した 300 nm から 1000 nm の波長における低い光反射率に関係しており、光反射率の低減が EQE の増加傾向をもたらした。また、広波長領域での EQE の増加は Table 3 に示す J_{sc} の増加にも関係している。

Table 3 Cell parameters of Si nanowire/PEDOT:PSS hybrid solar cells with different wire spacing.

Nanowire	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	R_s [Ω·cm ²]	PCE [%]
Planar	23.2	0.375	0.265	6.992	2.31
Pattern 1	30.2	0.437	0.609	0.352	8.04
Pattern 2	28.9	0.367	0.583	0.446	6.19

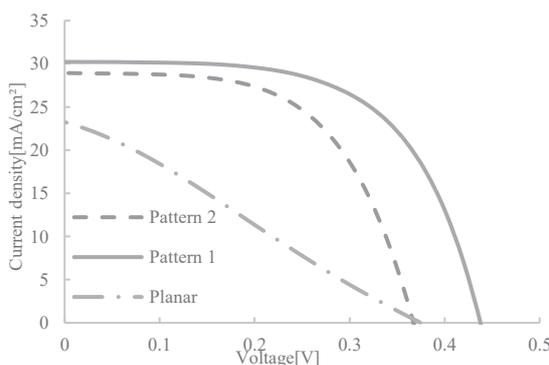


Fig. 5 J - V characteristics of Si nanowire/PEDOT:PSS hybrid solar cells with different wire spacing.

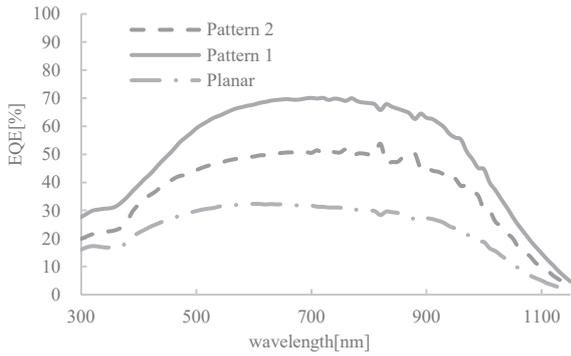


Fig. 6 EQE spectra of Si nanowire/PEDOT:PSS hybrid solar cells with different wire spacing.

3.3 極性有機溶媒処理効果

3.3.1 導電性評価

3.2 項の結果から、PCE が高い Pattern 1 の太陽電池に対して、極性有機溶媒処理を行ったときの導電性を評価するために、走査型プローブ顕微鏡(SPM)で分析を行った。SPM では試料の表面粗さの測定だけでなく、プローブと試料間の電圧印加により電流像を測定することで、導電性の評価を行うことができる。Fig. 7 に Pattern 1 の太陽電池に対して極性有機溶媒として、メタノールを用いた場合と未塗布の場合の導電性を示す。Fig. 7(b)より、メタノールを塗布していない PEDOT:PSS の場合、導電性が低いことを示す白い個所が多いことが確認できる。それに対して、Fig. 7(d)ではメタノールを塗布したことにより、Fig. 7(b)と比べて導電性が低いことを示す白い個所が減少していることがわかる。これは、メタノールの塗布により、PEDOT と PSS が相分離し、PEDOT:PSS から PSS が部分的に除去されることで、導電性の低いベンゾイド構造からキノイド構造に変化し、PEDOT 鎖間の相互作用が強くなったことで PEDOT:PSS の導電率が向上した^{21, 22)}。

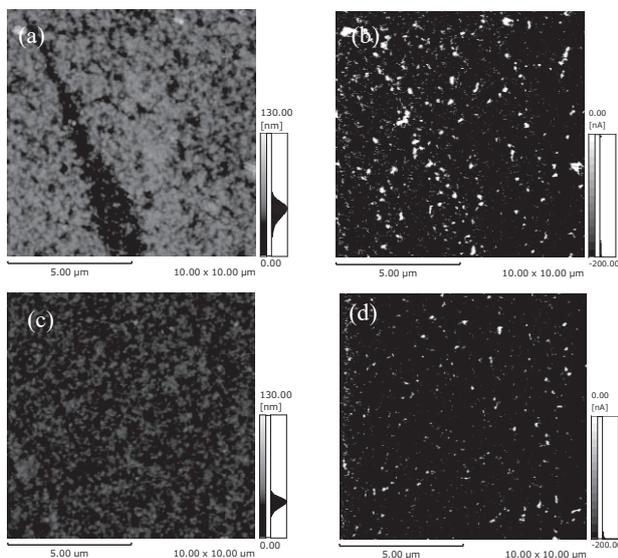


Fig. 7 Current images of SPM of Si nanowire/PEDOT:PSS treated with polar organic solvents; (a,b)none, (c,d)methanol.

3.3.2 極性有機溶媒処理した Si ナノワイヤ/PEDOT:PSS 複合太陽電池の性能評価

Pattern 1 に対して極性有機溶媒処理した Si ナノワイヤ/PEDOT:PSS 複合太陽電池の諸特性を Table 4 に、 $J-V$ 特性を Fig. 8 に、EQE スペクトルを Fig. 9 に示す。Table 4 より、メタノール処理した太陽電池の場合、PCE が 10.8%に向上し、未処理の太陽電池に比べて PCE が劇的に向上することが確認できた。これは、メタノール処理をすることで PEDOT:PSS の導電性が向上したためである。導電性が向上したことにより、太陽電池の R_s が低減したことで J_{sc} , FF が向上し、PCE の増大をもたらした。また、メタノール処理した太陽電池は V_{oc} の増加も生じている。PSS は、電荷分離を妨げ V_{oc} を低下させることが報告されている²³⁾。3.3.1 項で述べた通りメタノール処理することにより、PSS が除去されたことで電荷分離の効率を向上させ、 V_{oc} の向上をもたらしたと考えられる。

J_{sc} の増加については、Fig. 9 に示す EQE スペクトルからも確認することができており、メタノールで処理することで 300 nm から 1000 nm の波長域において EQE の向上が見られた。PEDOT:PSS の導電性の向上は、キャリアの効果的な移動を可能にするため EQE の向上をもたらしている¹⁵⁾。

Table 4 Cell parameters of methanol-treated Si nanowire/PEDOT:PSS hybrid solar cells.

	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	R_s [Ω·cm ²]	PCE [%]
None	30.2	0.437	0.609	0.352	8.04
methanol	31.4	0.486	0.708	0.262	10.8

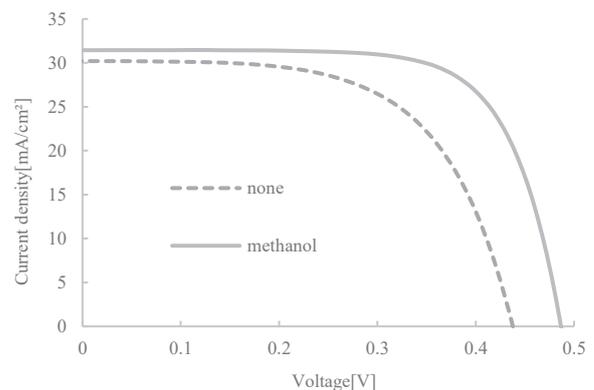


Fig. 8 $J-V$ characteristics of methanol-treated Si nanowire/PEDOT:PSS hybrid solar cells.

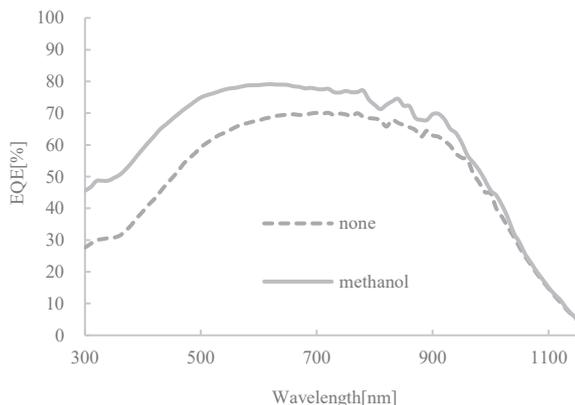


Fig. 9 EQE spectra of methanol-treated Si nanowire/PEDOT:PSS hybrid solar cells.

3.4 シランカップリング剤効果

3.4.1 Si ナノワイヤ/PEDOT:PSS の化学結合状態分析

シランカップリング剤として使用した VTMO を添加した PEDOT:PSS と Si ナノワイヤ間の化学結合状態を分析するために、X線光電子分光法(XPS)を用いた。測定する際に、PEDOT:PSS 表面をアルゴンイオンで 50 秒エッチングすることで PEDOT:PSS と Si ナノワイヤ間の化学結合状態を評価した。Fig. 10 に VTMO の添加量を 0.75 vol%, 1.5 vol%, 3.0 vol% に可変した PEDOT:PSS と Si ナノワイヤ基板との化学結合状態を示す。また、比較のために無添加の化学結合状態も示す。VTMO を添加した PEDOT:PSS 溶液を Si ナノワイヤ基板上に被覆すると、PEDOT:PSS 中の VTMO の加水分解反応によって生成される Si-OH 基と、TMAH 処理によって形成された Si 表面の Si-OH 基が脱水縮合反応によってシロキサン(Si-O-Si)結合が形成される¹⁹⁾。このシロキサン結合は、Fig. 10 より VTMO 無添加の試料に対して、VTMO を 0.75 vol% 添加すると、シロキサン結合に起因するピーク強度が向上していることが確認できた。シロキサン結合のピーク強度は、添加量を 1.5 vol%, 3.0 vol% と増加させるにつれて増加した。

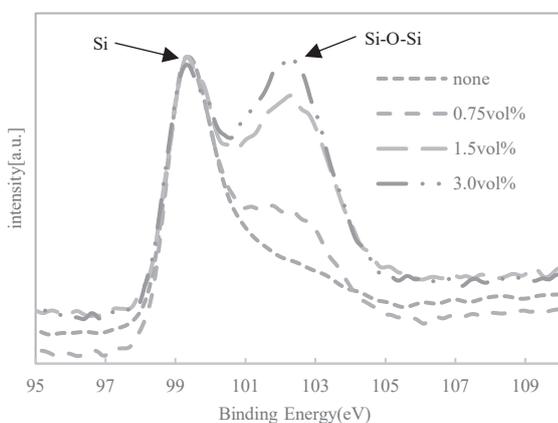


Fig. 10 XPS spectra of the chemical bonding states of VTMO added Si nanowire/PEDOT:PSS.

3.4.2 Si ナノワイヤ/PEDOT:PSS の密着性評価

PEDOT:PSS に対して VTMO の添加量を 0.75 vol%, 1.5 vol%, 3.0 vol% に可変したときの、Si ナノワイヤ基板の密着性を評価するために、断面 SEM による形状観察を行った。Fig. 11 に断面 SEM 像を示す。VTMO を PEDOT:PSS に添加すると、PEDOT:PSS の表面張力が低下し、Si ナノワイヤ基板に対して濡れ性が向上することが報告されている¹⁹⁾。そのため、Fig. 11 に示すように添加量が増加するにつれて、ワイヤ間の底部まで PEDOT:PSS が浸透していることが確認できる。Fig. 11(a) の 0.75 vol% の添加量では、Fig. 3(a) の未添加のものとは比べて若干の変化が見られた。一方、添加量を 1.5 vol% に増やすことで、Fig. 11(b) に示すようにワイヤ間の底部まで PEDOT:PSS の浸透する部分が多く見られた。Fig. 11(c) に示す 3.0 vol% まで添加量を増加させると、ワイヤ間の底部まで PEDOT:PSS が浸透している個所が増えており、空隙が減少していることが確認できた。空隙の減少は、Fig. 10 に示したシロキサン結合に起因するピーク強度の増加が浸透性向上に関与しているためである。シロキサン結合が増加すると、PEDOT:PSS の表面張力が低下し、Si ナノワイヤ表面に対して濡れ性が向上する。これにより、VTMO の添加量を増加させることで PEDOT:PSS がナノワイヤ表面により密着し、ワイヤ間の底部への浸透が可能にできる。

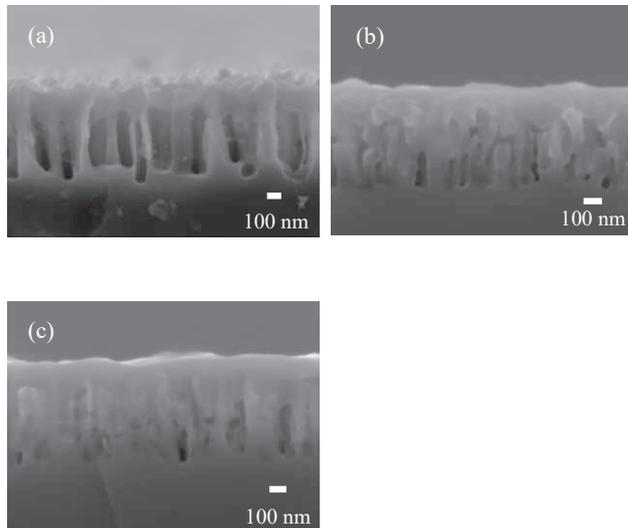


Fig. 11 Cross-sectional SEM images of VTMO added Si nanowire/PEDOT:PSS; (a) 0.75 vol%, (b) 1.5 vol%, (c) 3.0 vol%.

3.4.3 VTMO を添加した Si ナノワイヤ/PEDOT:PSS 複合太陽電池の性能評価

VTMO を添加した Si ナノワイヤ/PEDOT:PSS 複合太陽電池の諸特性を Table 5 に、 $J-V$ 特性を Fig. 12 に、EQE スペクトルを Fig. 13 に示す。Table 5 より、VTMO の添加量が増加するにつれて、すべてのセルパラメータが向上した。 J_{sc} の向上は、PEDOT:PSS のワイヤ間の底部への浸透性が向上したことで Si ナノワイヤと PEDOT:PSS で構成された

pn 界面の接合領域が拡張され、キャリアの生成量と生成効率が増加したためである。このことは、Fig. 13 に示す EQE スペクトルからも確認することができる。Fig. 13 より、VTMO の添加量が 0.75 vol% から 1.5 vol% に増加すると、300 nm から 700 nm の波長域での EQE が大幅に向上していることが確認できる。この EQE の増加傾向は、Table 5 に示す 0.75 vol% から 1.5 vol% までの VTMO の添加量で得られた J_{sc} の大幅な向上に合致していることわかる。しかし J_{sc} と EQE から求めた J_{sc} には相違がみられる、これは $J-V$ 特性を測定した後に EQE を測定したため、PEDOT:PSS が空気中で劣化したことなどが影響したためだ考える。一方、VTMO の添加量を 1.5 vol% から 3.0 vol% に増加させた場合、Fig. 13 に示す EQE の増加量は 0.75 vol% から 1.5 vol% の増加量と比べてわずかにしか増加していないことがわかる。そのため、1.5 vol% から 3.0 vol% までの VTMO の添加量では J_{sc} の増加もわずかに生じている。Si ナノワイヤ/PEDOT:PSS 太陽電池においては界面でのキャリア再結合の割合が高く、その要因として界面欠陥に起因していると考えられている²⁴⁾。Fig. 10 に示した XPS 結果より、VTMO の添加量が増加するとシロキサン結合ピークの強度が向上するため、Si と PEDOT:PSS 間の密着性が向上し、界面欠陥が改善したことでキャリア再結合が減少したと推察する。これにより、キャリア再結合が減少したことでキャリア量が増加し、 V_{oc} の向上に影響したものと考えられる。よって、Si/PEDOT:PSS 間の最も高い密着性を示した 3.0 vol% の VTMO 添加量のときに、最も高い V_{oc} 値を示した。一方、 R_s は VTMO を添加することで増加した。これは Si/PEDOT:PSS 界面において Si と VTMO を結合させるシロキサン結合 (-Si-O-Si-)、PEDOT:PSS と VTMO を結合させるビニル基 (-CH=CH₂) の形成が関与していると考えられる。 J_{sc} と V_{oc} の向上により、3.0 vol% の VTMO 添加量の太陽電池から、10.4% の PCE を得ることができた。

3.0 vol% の VTMO 添加量に対して 3.3 項で述べた極性有機溶媒処理を行った結果、PCE を 12.1% まで向上させることができた。 J_{sc} の向上は、ワイヤ間底部への PEDOT:PSS の浸透性が向上したことに加えて、極性有機溶媒処理により R_s が減少したためである。 V_{oc} の向上は、Si/PEDOT:PSS 間の密着性が向上し、界面欠陥が改善したこと、キャリア再結合が減少したこと、極性有機溶媒処理により絶縁性 PSS が除去されたことで電荷分離の効率が向上したことが要因として挙げられる。FF の向上は、導電性の向上による R_s の低減が寄与したためである。以上の J_{sc} 、 V_{oc} 、FF の向上は PCE の劇的な向上をもたらした。

Fig. 13 より EQE は 3.0 vol% の VTMO 添加に対して極性有機溶媒処理を行うことによりさらに向上した。これは、導電性の向上によりキャリア輸送効率が向上したことによるものである。

以上のことより、VTMO に対して極性有機溶媒を導入することでさらなる変換効率の向上が示唆された。

Table 5 Cell parameters of VTMO added Si nanowire/PEDOT:PSS hybrid solar cells without and with methanol treatment.

VTMO [vol%]	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	PCE [%]
None	30.2	0.437	0.609	0.352	8.04
0.75	30.9	0.453	0.648	0.550	9.08
1.5	32.7	0.461	0.640	0.584	9.65
3.0	33.5	0.477	0.649	0.581	10.4
3.0+ methanol	33.7	0.495	0.723	0.369	12.1

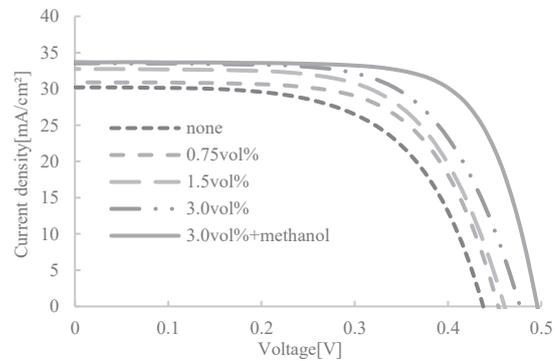


Fig. 12 $J-V$ characteristics of VTMO added Si nanowire/PEDOT:PSS hybrid solar cells without and with methanol treatment.

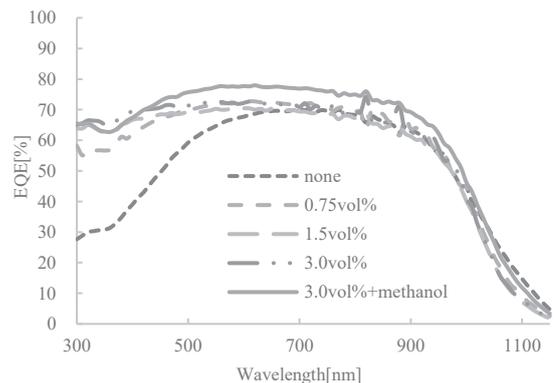


Fig. 13 EQE spectra of VTMO added Si nanowire/PEDOT:PSS hybrid solar cells without and with methanol treatment.

4. 総括

本研究では、Si ナノワイヤ/PEDOT:PSS 複合太陽電池の性能において、ナノワイヤの間隔の可変をはじめとし、極性有機溶媒処理、シランカップリング剤を導入したときの影響を調査した。今回の手法では、ナノワイヤの間隔の

可変とシランカップリング剤の導入により, Si ナノワイヤ/PEDOT:PSS で構成された pn 界面の接合領域の拡張と密着性を向上させることで変換効率を向上させることができた. また, メタノールで処理することにより PEDOT:PSS の導電性を簡便に向上させることで, さらに変換効率を向上させることができた. このことから, Si ナノワイヤ/PEDOT:PSS 複合太陽電池の性能を向上させる方法として, ワイヤ間隔の可変に対して, 極性有機溶媒処理およびシランカップリング剤を組み合わせることは大変有効であることが示唆された.

参考文献

- 1) Z. Sun, Y. He, B. Xiong, S. Chen, M. Li, Y. Zhou, K. Sun, C. Yang, Performance-Enhancing Approaches for PEDOT:PSS-Si Hybrid Solar Cells, *Ange. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60, 5036-5055.
- 2) S. Jäckle, M. Mattiza, M. Liebhaber, G. Brönstrup, M. Rommel, K. Lips, S. Christiansen, Junction formation and current transport mechanisms in hybrid n-Si/PEDOT:PSS solar cells, *Scientific Reports*, 2015, 5, 13008.
- 3) Y. Zhang, W. Cui, Y. Zhu, F. Zu, L. Liao, S. Lee, B. Sun, High efficiency hybrid PEDOT:PSS/nanostructured silicon Schottky junction solar cells by doping-free rear contact, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 297-302.
- 4) Q. Xu, T. Song, W. Cui, Y. Liu, W. Xu, S. Lee, B. Sun, Solution-Processed Highly Conductive PEDOT:PSS/AgNW/GO Transparent Film for Efficient Organic-Si Hybrid Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 3272-3279.
- 5) V. Nguyen, S. Kato, K. Gotoh, Y. Kurokawa, N. Usamia, Evidence of solute PEDOT:PSS as an efficient passivation material for fabrication of hybrid c-Si solar cells, *Sustainable Energy Fuels*, 2019, 3, 1448-1454.
- 6) K. Okamoto, Y. Fujita, K. Nishigaya, K. Tanabe, An all ambient, room temperature-processed solar cell from a bare silicon wafer, *PNAS Nexus*, 2023, 2, 1-8.
- 7) L. Hu, G. Chen, Analysis of Optical Absorption in Silicon Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications, *Nano Lett*, 2007, 7, 3249-3252.
- 8) W. Wei, M. Tsai, S. Ho, S. Tai, C. Ho, S. Tsai, C. Liu, R. Chung, J. He, Above-11%-Efficiency Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells with Omnidirectional Harvesting Characteristics by Employing Hierarchical Photon-Trapping Structures, *Nano Lett*, 2013, 13, 3658-3663.
- 9) K. Park, H. Kim, M. Park, J. Jeong, J. Lee, D. Choi, J. Lee, J. Choi, 13.2% efficiency Si nanowire/PEDOT:PSS hybrid solar cell using a transfer-imprinted Au mesh electrode, *Scientific Reports*, 2015, 5, 12093.
- 10) D. Alemu, H. Wei, K. Ho, C. Chu, Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 9662-9671.
- 11) J. Thomas, L. Zhao, D. McGillivray, K. Leung, High-efficiency hybrid solar cells by nanostructural modification in PEDOT:PSS with co-solvent addition, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 2383-2389.
- 12) B. Guo, Q. Yin, J. Zhou, W. Li, K. Zhang, Y. Li, Semiconductive Polymer-Doped PEDOT with High Work Function, Conductivity, Reversible Dispersion, and Application in Organic Solar Cells, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7, 8206-8214.
- 13) N. Kim, D. Choi, H. Kim, H. Um, K. Seo, Silicon Microwire Arrays with Nanoscale Spacing for Radial Junction c-Si Solar Cells with an Efficiency of 20.5%, *ACS Nano*, 2021, 15, 14756-14765.
- 14) Y. Kim, C. Sachse, M. Machala, C. May, L. Meskamp, K. Leo, Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 1076-1081.
- 15) Q. Liu, T. Imamura, T. Hiata, I. Khatri, Z. Tang, R. Ishikawa, K. Ueno, H. Shirai, Optical anisotropy in solvent-modified poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonic acid) and its effect on the photovoltaic performance of crystalline silicon/organic heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102, 243902.
- 16) T. Sakata, N. Ikeda, T. Koganezawa, D. Kajiyama, K. Sitow, Performance of Si/PEDOT:PSS Solar Cell Controlled by Dipole Moment of Additives, *J. Phys. Chem.*, 2019, 123, 20130-20135.
- 17) Q. Li, J. Yang, S. Chen, J. Zou, W. Xie, X. Zeng, Highly Conductive PEDOT:PSS Transparent Hole Transporting Layer with Solvent Treatment for High Performance Silicon/Organic Hybrid Solar Cells, *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12, 506.
- 18) M. Unno, Mechanism and Future Prospects of Silane Coupling Agents, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 2015, 88, 143-147.
- 19) R. Shen, Z. Sun, Y. Shi, Y. Zhou, W. Guo, Y. Zhou, H. Yan, F. Liu, Solution Processed Organic/Silicon Nanowires Hybrid Heterojunction Solar Cells Using Organosilane Incorporated Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) as Hole Transport Layers, *ACS Nano*, 2021, 15, 6296-6304.
- 20) S. Miyajima, Development of Silicon Nanowire Technology in Fukushima for High Efficiency Silicon Based Solar Cells, *The Japanese Association for Crystal Growth*, 2014, 41, 57-65.
- 21) J. Thomas, M. Rahman, S. Srivastava, J. Kang, D. McGillivray, M. Ellah, N. Heinig, K. Leung, Highly Conducting Hybrid Silver-Nanowire-Embedded Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) for High-Efficiency Planar Silicon/Organic Heterojunction Solar Cells, *ACS Nano*, 2018, 12, 9495-9503.
- 22) J. Ouyang, Q. Xu, C. Chu, Y. Yang, G. Li, J. Shinar, On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment, *Polymer*, 2004, 45, 8443-8450.
- 23) M. Pietsch, M. Bashouti, S. Christiansen, The Role of Hole Transport in Hybrid Inorganic/Organic Silicon/Poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene):Poly(styrenesulfonate) Heterojunction Solar Cells, *J. Phys. Chem.*, 2013, 117, 9049-9055.
- 24) K. Ho, C. Li, H. Syu, Y. Lai, C. Lin, Y. Wu, Analysis of the PEDOT:PSS/Si nanowire hybrid solar cell with a tail state model, *J. Appl. Phys.*, 2016, 120, 215501.