

Title	Modification of n-type Silicon Electrodes with Nano-Meter Sized Platinum Particles for Efficient Photoelectrochemical Solar Cells
Author(s)	八重, 真治
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3129306">https://doi.org/10.11501/3129306</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	八重真治
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第13276号
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	Modification of n-type Silicon Electrodes with Nano-Meter Sized Platinum Particles for Efficient Photoelectrochemical Solar Cells (シリコン表面のナノメートルサイズの白金微粒子による修飾と高効率な光電気化学的太陽電池)

論文審査委員 (主査)  
教授 中戸 義禮

(副査)  
教授 岡田 正 教授 松村 道雄 教授 岡本 博明  
教授 小林 光

#### 論文内容の要旨

太陽エネルギーは、無尽蔵でクリーンな新エネルギーとして注目されている。太陽電池は太陽エネルギー利用の最も有力な手段として活発に研究されている。エネルギー密度の低い太陽光を利用する太陽電池を大規模に実用化するためには、その高効率化ばかりではなく低コスト化が大きな課題となる。高効率・低コストな太陽電池用として有望な多結晶シリコン薄膜などの低品質材料に適した新しい接合方法を開発することは、それら半導体材料の製造方法を開発することと同様に、重要である。

この新しい接合方法としてナノメートルサイズの白金微粒子を修飾した単結晶n型シリコン電極 (n-Si) を用いる光電気化学的太陽電池を作製し、粒子の大きさおよび粒子と粒子の間隔の制御ならびに太陽電池特性について詳しく研究した。本研究の目的は、白金微粒子の大きさおよび間隔と太陽電池特性の関係を定量的に明らかにするとともに太陽電池の発電機構に関する理論的な考察を実証することである。

まず、様々な方法で白金コロイド溶液を作り、大きさの異なる白金粒子 (直径5~50nm) を得た。白金コロイド溶液を滴下乾燥する簡単な方法でn-Si上に白金粒子をつけた。得られた電極は、白金粒子の大きさにかかわらず、0.55~0.63Vの開回路光電圧 ( $V_{\infty}$ ) を発生した。表面をマットテクスチャー化したn-Si電極を用いて14.9%の光電変換効率を得た。この値はシリコンを用いる光電気化学的太陽電池では、これまでに報告された中で、最も大きな値である。

次に、白金コロイド粒子 (直径2~6nm) のラングミュア・プロジェクト (LB) 膜をはじめて作製し、これを用いてn-Si上の白金粒子の分布をナノメートルのスケールで制御することを試みた。水面上のラングミュア膜をn-Si上に移し取る際の占有面積を規制することによって、白金粒子の分布密度を制御することに成功した。こうして作製したn-Si電極の $V_{\infty}$ は白金粒子の分布密度の減少とともに増大し、最大で0.635Vに達した。

さらに、白金コロイド粒子のLB膜を修飾したn-Si電極の白金粒子の分布密度と $V_{\infty}$ の関係について定量的な研究を行った。短絡光電流密度の対数と $V_{\infty}$ の関係から理想因子 (n) と飽和暗電流密度 ( $j_0$ ) を求めた。nは全ての電極についてほぼ1で一定であった。 $j_0$ は白金の分布密度の減少や白金修飾後の熱処理温度の低下とともに減少し、これによって $V_{\infty}$ が増大していることが明らかとなった。この $j_0$ の減少は、多数キャリアの飽和暗電流密度の減少によるものと考えられる。白金の分布密度の低い場合や熱処理温度の低い場合あるいは熱処理を施さなかった場合には、 $V_{\infty}$ は0.61~0.63Vで一定となった。これは、理想的なn-Si/溶液接合が形成され、少数キャリア支

配の（理想的な）光電気化学的太陽電池が得られていることを示しており、これまでの理論的な考察とも良く一致している。

最後に、ポーラスシリコンを利用してn-Si上の白金の大きさの制御を試みた。ナノポーラス層の厚さが、HF溶液に浸漬する時間とともに減少した。この電極に白金を蒸着したものの太陽電池特性はナノポーラス層が薄くなるとともに向上し、さらに薄くなると低下した。最大で14.0%の光電変換効率が得られた。これは、ポーラスシリコンを用いることによって、n-Si上の白金の大きさを制御でき、新しい高効率太陽電池が得られることを示している。

以上の結果は、金属超微粒子をつけたn-Si電極を用いる新型太陽電池が高効率・低コスト太陽電池として有効であることを示している。

## 論文審査の結果の要旨

太陽電池の大規模実用化は長く社会より待望されているが、まだ高価なために、実現には至っていない。本論文は、高効率・低コストな太陽電池の開発を目指して、従来のp-n接合法に変わる新しい接合方式を提案し、これを実用的なデバイスにするための基礎研究をまとめたものである。

新しい接合方式として、シリコンなどの半導体ウェーハの上に約5 nmほどの超微細な金属微粒子をまばらに施し、金属の付いていない部分を酸化膜で不動態化して、これをレドックス溶液または酸化インジウムスズなどの透明導電膜に接触させる方式が提案されている。前者の接触からは光電気化学的（湿式）太陽電池が作られ、後者からは固体太陽電池が作られる。湿式太陽電池では、従来のp-n接合を凌ぐ高い光起電力が発生する。本論文は、この新方式の湿式太陽電池について、半導体上の金属微粒子の大きさや粒子間隔をナノメートルのスケールで定量的に制御する新しい方法を開発し、これと光起電力特性との関係を検討し、この新方式の太陽電池が高効率・低コストな太陽電池として有望であるという結論を得ている。

まず第1章では、数ナノメートルの大きさの白金超微粒子を作製する種々の方法が開発され、これを用いて数多くの太陽電池が作製され、特性や安定性の評価がなされている。また、適当な条件のもとで作製した太陽電池が、シリコンを用いる湿式太陽電池としては、世界最高の効率を示したことが述べられている。

第2章と第3章では、白金超微粒子のラングミュア・プロジェクト膜（LB膜）が作製できることがはじめて見つけられ、これを用いてシリコン上の白金微粒子の大きさや密度をナノメートルのスケールで定量的に制御できることが示されている。さらに、この方法を用いてシリコン上の白金粒子密度と光起電力との関係が定量的に検討され、白金粒子密度が小さいときに少数キャリア支配の理想的な太陽電池が得られ高い光起電力が発生することが示されている。

第4章では、1、2章とは全く別の観点から、約10ナノメートルのサイズの細孔とシリコン網をもつナノポーラスシリコン層を用いて、シリコン上の白金の微視的分布を制御する方法が検討され、この方法によっても高い光起電力が発生する太陽電池が作製できることが明らかにされている。また、この種のナノポーラスシリコン層が、従来説のとは異なり、条件によっては高い導電性を示すことが明らかにされている。

以上のように、本論文は、高効率・低コストな太陽電池の開発に向けて、全く新しい観点から大きな一歩を踏み出しており、この方面の研究に大きなインパクトを与えている。また、本論文は、半導体表面のナノメートルスケールで構造制御という最近の先端的な課題に対してもいろいろ重要な学術的寄与をしている。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認められた。