

ペロブスカイト太陽電池の 高効率化シミュレーション

Device simulation for high efficiency perovskite solar cells

峯元高志*

1. はじめに ～デバイスシミュレーションは どう役立つのか？～

デバイスシミュレーションが太陽電池の研究開発に与えるメリットとしては、以下が主に挙げられる。

- ① 高効率化設計：シミュレーションを活用することにより、実際に太陽電池を試作する前に、各層の物性（ペロブスカイト太陽電池では透明電極（TCO）、電子輸送層（ETL）、光吸収層（ペロブスカイト）、正孔輸送層（HTL）、さらには金属電極）や各層の組み合わせに対する出力特性を計算で求めることが可能となり、高効率化設計を理論的に行うことができる。
- ② ボトルネックの追求：実デバイスの出力特性とシミュレーション結果の突き合わせを行うことで、実デバイスの動作の理解に役立てることができ、高効率化を阻害する因子（ボトルネック）の追求と改善案の理論的提示をすることができる。これを実デバイスの設計・作製に活かすことで理論的根拠を持った効率的な開発に活用できる。
- ③ 劣化因子解明：劣化した実デバイスの出力特性を、シミュレーションで各層の物性値や界面欠陥などを変化させてフィッティングすることで、劣化メカニズムの解明に繋げることができる。これによってデバイス内の劣化箇所の絞り込みができ、実際の破壊分析の指針を提示することができる。
- ④ コスト削減：実際のデバイスの製造に先立ち、シミュレーションを用いて様々な材料・構造をテストすることで、材料消費や製造プロセス構築に要するコストの削減に活用できる。
- ⑤ 実発電量予測：シミュレーションは、太陽電池が実際の異なる使用環境下（温度・照度・太

陽光スペクトル分布）でどのように発電するかを予測することに役立つ。

- ⑥ 教育と研究：シミュレーションは教育や研究の分野でも大いに役立つ。学生や研究者は、実験的な試行を行う前に、理論的な知識を実践的に適用する機会を得ることができる。

本稿では、ペロブスカイト太陽電池における上記①「高効率設計」のポイントについて、デバイスシミュレータである SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator)¹⁾ を用いて検討した結果について解説する。SCAPS は、ベルギーの Gent 大学の電子情報システム学科で開発された太陽電池の一次元デバイスシミュレーションプログラムであり、太陽電池の動作を解析するのに適しており、太陽電池の電流-電圧特性だけではなく、従来の薄膜材料で多く見られる深い欠陥準位が寄与する容量成分についても模擬することができる。様々な太陽電池の特性や材料の影響を理解し、太陽電池の設計や性能を最適化する上で有効なツールとして、太陽電池の研究者・開発者に広く利用されており、太陽電池の性能予測や材料特性の解析に役立つ重要な手段となっている。

ここでは、そもそも各層に適切な物性値を与えることでペロブスカイト太陽電池をシミュレーション上で模擬できる²⁾ という前提のもと、ペロブスカイト太陽電池の高効率化設計について議論する。

2. 高効率化設計の 1st ステップ ～ペロブスカイト膜厚とキャリア拡散長の関係～

太陽電池を作製する際に、まず考えなければならない条件の一つに光吸収層（つまり、ここではペロブスカイト）の膜厚がある。膜厚は太陽光を十分に吸収できるだけの大きさ（厚み）が必要である。ペ

* 立命館大学理工学部

ロブスカイト太陽電池が、真性に近いペロブスカイト層をn型層 (TCOとETL) とp型層 (HTL) でサンドイッチする p-i-n 型構造であると考えたと図1のようなデバイスのエネルギーバンド図を描くことができる。この場合、ペロブスカイト層の膜厚を大きくすると、キャリア収集に寄与するペロブスカイト層にかかる内蔵電界が小さくなる。このため、キャリア収集長が膜厚に対して十分でない場合には、キャリア再結合が顕著となり、効率が低下する。つまり、最適値に対して、膜厚が小さい場合には十分に太陽光を吸収できないために短絡電流密度 (Jsc) が低くなり、一方、膜厚が大きいとペロブスカイト層でのキャリア再結合が増加するために開放電圧 (Voc) と曲線因子 (FF) が主に低下する。よって、ペロブスカイト層のキャリア収集長によって最適な

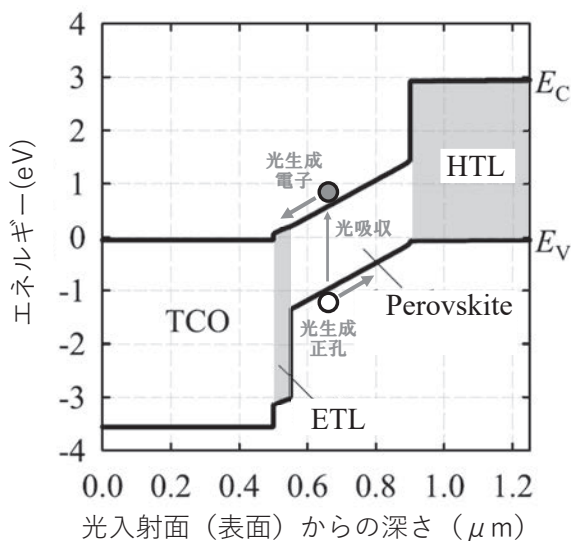


図1 シミュレーションで描いたペロブスカイト太陽電池 (順積構造) のバンド図の例

膜厚が異なる。高効率化設計としては、太陽光を十分に吸収できるペロブスカイト膜厚において、十分なキャリア収集長を持たせることが必要がある。実際には、その最適膜厚において、十分なキャリア収集長を持たせるように、ペロブスカイト層の結晶品質、キャリア密度、バンドギャップ分布、あるいはETLやHTLの選定が重要となる。ここでは、基礎的な検討結果²⁾として、ペロブスカイト層のキャリア拡散長とそのキャリア拡散長の時にも最も効率が高くなる最適膜厚の関係について解説する。ペロブスカイト層はその組成や相によって光吸収係数が変化する。そこで、光吸収係数 a が、 $a = A_a (hv - E_g)^{1/2}$ で表せる (A_a : 光吸収係数の Pre-factor (10^5 と設定), hv : 光のエネルギー, E_g : バンドギャップ (1.55eV と設定)) とし、膜厚に対する理想的な光生成電流 (つまり、生成されたキャリアが再結合せずに収集されて外部に取り出される) を計算した。その結果、図2(a) に示すように、膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ までは急激に光生成電流が増加し、その後、膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ で約 $25 \text{mA}/\text{cm}^2$, $1.0 \mu\text{m}$ で約 $26 \text{mA}/\text{cm}^2$ が得られると試算された。つまり、この光吸収係数の場合には、少なくとも $0.5 \mu\text{m}$ の膜厚が必要であると考えられることができる。次に、図2(b) に示すキャリア拡散長が異なる場合の最適膜厚の計算結果を見てみると、太陽光を十分に吸収できる膜厚 (= $0.5 \mu\text{m}$) を、デバイスとして高効率を得られる最適膜厚とするには、キャリア拡散長は $1.0 \mu\text{m}$ 程度が必要であることがわかる。太陽光を十分に吸収できる膜厚と同じ値のキャリア拡散長 (= $0.5 \mu\text{m}$) の場合には、最適膜厚が $0.45 \mu\text{m}$ 程度となるため、膜厚を $0.5 \mu\text{m}$ にすると上記の理由でペロブスカイト層内のキャリア再結合が最適膜厚の場合よりも大きくなるた

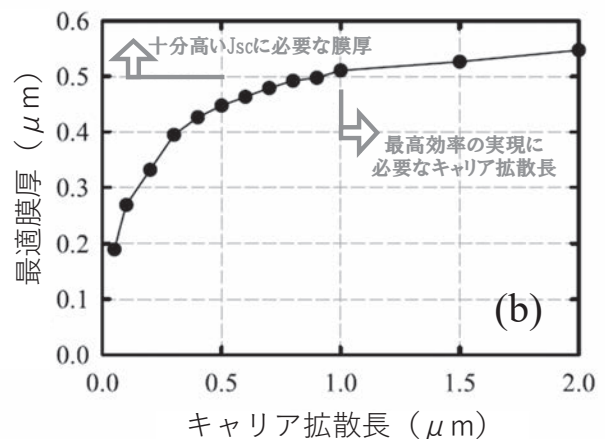
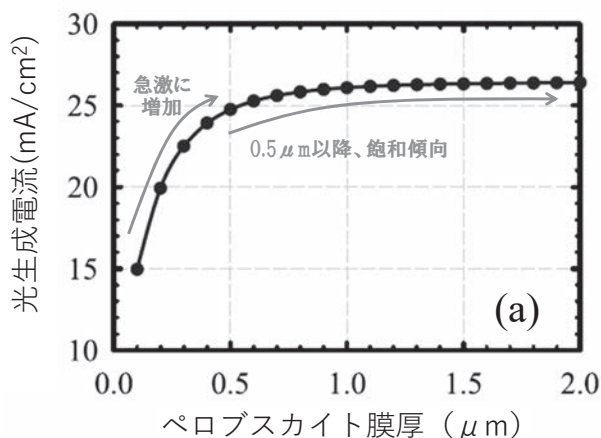


図2 (a)ペロブスカイト膜厚と光生成電流, (b)キャリア拡散長と最適膜厚の計算結果

め、 V_{oc} とFFが低下することになる。今回の結果では、最も高い効率を得るには、膜厚に対して、2倍程度のキャリア拡散長が必要であることがわかる。実際のペロブスカイト膜においても $1\mu\text{m}$ 級のキャリア拡散長が報告³⁾されているため、太陽光の吸収とキャリア収集の両立を行うことが実際のデバイスでも可能である。新規な成膜方法や大面積化の際には、膜厚とキャリア拡散長の把握が重要になると考えられる。

3. 高効率化設計の2ndステップ ～各層の材料選択（バンドアライメント最適化）～

太陽電池は、光生成された電子と正孔を分離し、表面・裏面電極に収集することで発電するため、電子と正孔のキャリア輸送の支配要因であるバンドアライメントの最適化が、高効率化に必須である。特に、ペロブスカイト層が真性に近いことを考えると、電子の輸送に対応する伝導帯、正孔の輸送に対応する価電子帯の両方のバンドアライメントを考慮する必要がある。つまり、先の図1で説明すると、光生成された電子は、ペロブスカイトの伝導帯からETL、TCOへと移動する必要がある。図1は、ペロブスカイト、ETL、TCOともにほぼ同じ伝導帯位置を設定して描いているが、実際には、ETL/ペロブスカイト間、TCO/ETL間にバンドオフセット、この場合には伝導帯オフセット（CBO：Conduction Band Offset）が生じる場合がある。同様に、正孔はペロブスカイトの価電子帯からHTLに移動するため、ペロブスカイト/HTL間のバンドオフセット、つまり価電子帯オフセット（VBO：Valence Band Offset）が生じる場合がある。（ここで詳述はしないが、この電子・正孔の移動を考えると、実際には表

面と裏面電極の金属の仕事関数もキャリア輸送には影響してくる。）よって、電子・正孔の輸送を損なわない伝導帯、価電子帯位置を有するETLとHTLの材料選択が高効率化に重要である。また、キャリア収集だけではなく、ペロブスカイト層に十分な内蔵電位を形成するためにも、このバンドオフセット整合は重要な役割を果たす。ここでは、前節で解説したデバイス構造をベースに、ETLとHTLのペロブスカイトに対する相対的なバンド位置、すなわちCBOとVBOが太陽電池特性に与える影響⁴⁾について解説する。まず、ETLとペロブスカイトのCBO、ペロブスカイトとHTLのVBOについて、図3のように設定する。ペロブスカイトで生成されたキャリア（電子・正孔）から見て、隣の層（ETL・HTL）に移動する際にバリアが形成される場合にCBOとVBOの符号を正としている（図3(a)）。この場合には、ETL/ペロブスカイト、ペロブスカイト/HTL界面には電子・正孔に対するエネルギー障壁（スパイク）が形成される。一方、その逆の場合（図3(b)）には、CBOとVBOの符号を負としており、その場合にはエネルギーの崖（クリフ）が形成される。（図3ではCBO、VBO共に正、あるいはCBO、VBO共に負の場合を例示しているが、もちろん実デバイスでは、CBO正・VBO負、CBO負・VBO正の場合も存在する）。図3を見る限りでは、直感的にバンドオフセットが正の場合には、光生成された電子（あるいは正孔）はスパイクによってETL（あるいはHTL）への収集が阻害され、一方で、バンドオフセットが負の場合にはバリアが無いためにキャリア収集が有利なように思える。ただ、これはバンドオフセットがある値以上に正に大きい場合には正しいが、理論的にはSCAPSでポアソン

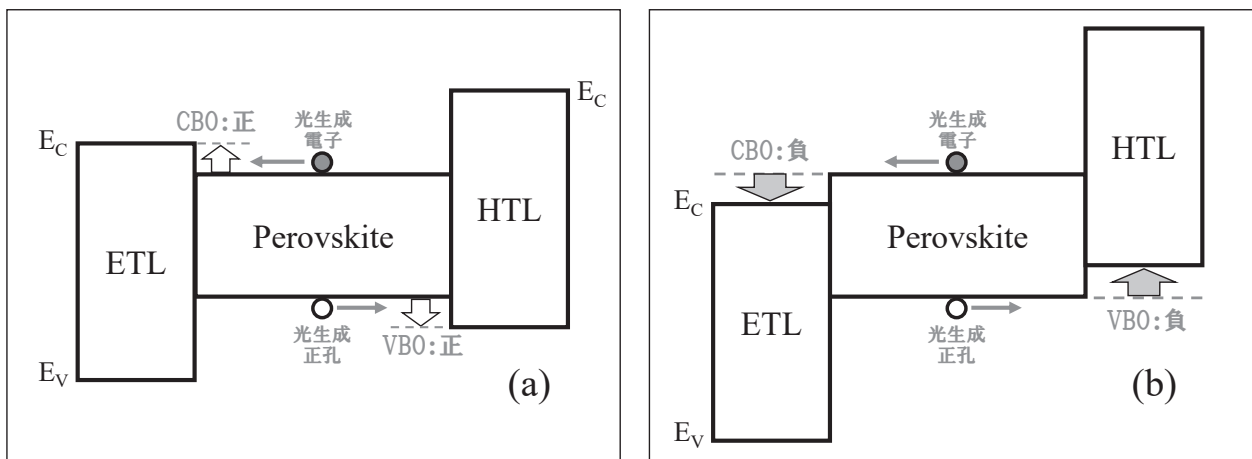


図3 シミュレーション内でのバンドオフセットの図 (a)CBO・VBO共に正の場合、(b)CBO・VBO共に負の場合（もちろん実デバイスでは、CBO正・VBO負、CBO負・VBO正の場合も存在）

方程式および電流連続方程式を解いて計算したバンド図(図4(a))からわかるように、電子(あるいは正孔)は内蔵電位の効果で、このスパイクを乗り越えてETL(あるいはHTL)に移動できる。つまり、バンドオフセットは正の領域において、後述するように、最適値が存在する。一方で、バンドオフセットが負(図4(b))の場合には、スパイクが形成されないためにバリアの問題は考えなくてもよいが、一方で、バンドオフセット分だけ内蔵電位が小さくなり、 V_{oc} が低下する。シミュレーション結果からは、VBOをゼロにしてCBOをパラメータにした場合にはCBOの最適値は $0.0 \sim +0.3\text{eV}$ であり、CBOをゼロにしてVBOをパラメータにした場合にはVBOの最適値は $0.0 \sim +0.2\text{eV}$ であることが示された。つまり、ペロブスカイトに対してこの範囲に入る伝導帯位置、および価電子帯位置を有するETLとHTLを用いることで高効率化が期待できる。さらに、より高効率化を狙ったペロブスカイト(例えば、結晶性向上のための添加剤導入、単接合やタンデムに相応しい E_g 制御など)を新たに開発した場合、もしも、そのペロブスカイトのバンド位置が変わるようであれば、それに合わせてETLとHTLの材料も検討する必要がある。

4. もっとある高効率化設計

前節では、膜厚・キャリア拡散長の要求事項、ETLとHTLのバンド位置に対する要求事項について解説した。その他にも、順積構造でのHTLの価電子帯位置と裏面電極の仕事関数が効率に与える影響⁵⁾、ペロブスカイト層の E_g グレーディングによる高効率化^{6,7)}、逆積構造におけるETLの伝導帯位

置と裏面電極の仕事関数が効率に与える影響⁸⁾など、様々な高効率化設計がある。その他にも今後はペロブスカイト太陽電池の普及の鍵の一つとなる劣化メカニズム解明にもデバイスシミュレーションが大いに活躍する予定である。

5. 最後に

デバイスシミュレーションの価値は、上記のように、太陽電池パラメータを理論計算から求められることにあるが、むしろ、実際のデバイスでは見ることが容易ではないバンド図やキャリア再結合分布などを(計算ながら)可視化でき、実際のデバイスの動作を自身の頭の中で描く(想像する)ことができるようになることにあると思う。SCAPSはフリーで利用可能なので、上記の意味でも、関連の研究者・学生の皆さんは一度触ってみられることをお勧めしたい。

参考文献

- 1) Web site "Simulation programme SCAPS-1D for thin film solar cells developed at ELIS, University of Gent", <https://scaps.elis.ugent.be/>
- 2) T. Minemoto, M. Murata, J. Appl. Phys. 116 (2014) 054505.
- 3) S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, and H. J. Snaith, Science 342 (2013) 341.
- 4) T. Minemoto, M. Murata, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 133 (2015) 8.

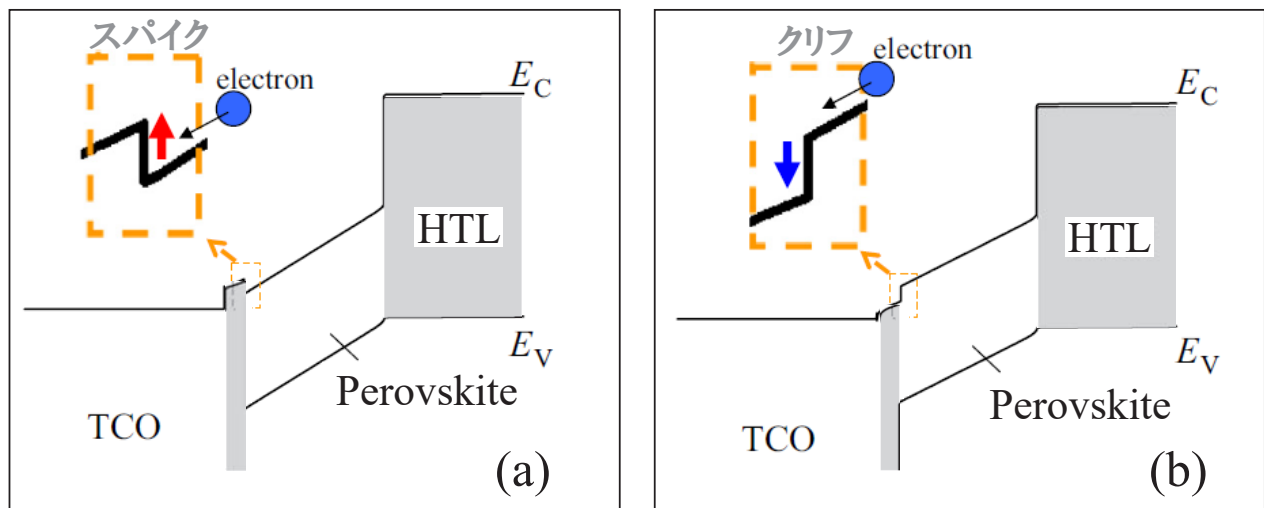


図4 CBOが(a)正、および(b)負の場合のバンド図

- 5) T. Minemoto, M. Murata, Curr. Appl. Phys. 14 (2014) 1428.
- 6) Y. Kawano, J. Chantana, T. Nishimura, T. Minemoto, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 205 (2020) 110252.
- 7) Y. Kawano, J. Chantana, T. Negami, T. Nishimura, A. Mavlonov, T. Minemoto, Solar Energy 231 (2022) 684.
- 8) T. Minemoto, Y. Kawano, T. Nishimura, Q. Shen, K. Yoshino, S. Iikubo, S. Hayase, J. Chantana, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 206 (2020) 110268.

著者略歴



峯元高志（みねもと たかし）

立命館大学工学部・教授，スカラーズ（株）代表取締役。薄膜太陽電池の高効率化設計，太陽電池モジュールの屋外実証試験が専門。2020年にYouTube 太陽光発電大学を開設，太陽光発電の科学・政策・ビジネスの項目を網羅する「太陽光発電の地図」を仲間と共に更新中。