

整理番号	H28-J-162	報告者氏名	久保 若奈
------	-----------	-------	-------

研究課題名 メタマテリアルの完全吸収構造に基づいた高効率薄膜太陽電池の実現

<代表研究者> 機関名： 東京農工大学・大学院 職名：特任准教授 氏名：久保 若奈

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

入射太陽光を薄膜内に閉じ込めることができる、メタマテリアル完全吸収構造を利用し、有機薄膜太陽電池の光電変換効率を向上させることを目的とした。

銀ナノストライプ構造とアルミニウム薄膜からなるメタマテリアル完全吸収構造の間に、膜厚 100 nm 以下の、有機薄膜太陽電池の光電変換層を挟み、物理的に薄く光学的に厚い有機薄膜太陽電池の実現を目指した。(図 1) 最適な銀ナノ構造体の幅、高さ、およびピッチ、さらに有機薄膜太陽電池の光電変換層の厚みを、電磁界シミュレーションおよび実験的試行によって求めた。その結果、銀ナノ構造体の幅が 70 nm, ピッチが 450 から 600 nm である場合、太陽電池の光電変換層の光吸収が増強することを示す結果が得られた。可視光領域における平均の光吸収増加量はおよそ 20%に達することが判明した。完全吸収メタマテリアル太陽電池の、実験測定で得られた反射スペクトルは、電磁界シミュレーションによる解析と、非常によく一致しており、完全吸収メタマテリアル太陽電池素子の吸収は、完全吸収メタマテリアル構造の電磁場応答特性に応じた光吸収増強が得られていると推測した。

現在、有機薄膜太陽電池の光電変換層の光吸収がメタマテリアル完全吸収特性に由来するものであるか明らかにするために、電磁界計算および発電実験を実施している。それぞれの結果が得られた後、論文として発表する予定である。

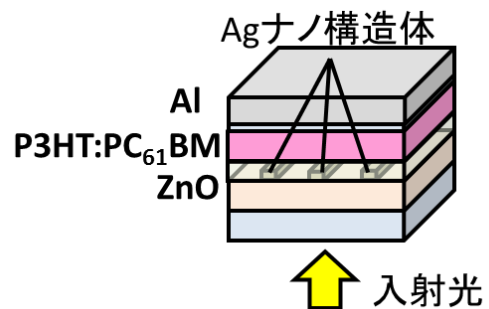


図1 完全吸収メタマテリアル太陽電池の模式図

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表 8件（招待講演 7件）

1. W. Kubo, “プラズモン誘起相転移現象”, DV-X α 研究協会運営委員会, 東京, 2017.12.2 (招待講演)
2. W. Kubo, “薄膜の積層による金二重ナノピラー配列の作製とその光学特性”, 第4回サンプリングモアレ法による構造物の計測技術に関する研究会, 東京, 2017.10.14 (招待講演)
3. W. Kubo, “Electrical Switching Triggered by Plasmonic Nanoheater”, OSA-JSAP Joint Symposium, Fukuoka, Japan, 2017.9.5 (招待講演)
4. 久保若奈, “金属ナノ構造体の形と配置が決定する光機能性”, 日本写真学会光機能性材料セミナー—銀ナノ構造が拓く光機能性材料フロンティア, 東京, 2017.8.30 (招待講演)
5. 久保若奈, “プラズモニクスと熱”, 電気学会光・電子ビーム応用技調査専門委員会第1回研究会, 東京, 2017.7.24 (招待講演)
6. W. Kubo, “Designing Material Properties by using Plasmons”, Southampton ECS Nano seminar, Southampton, UK, 2017.7.4 (招待講演)
7. W. Kubo, “Perfect Absorber for Organic Solar Cell”, ISMAT, Singapore, 2017.6.20
8. 久保若奈, “プラズモンによる物性操作”, ナノ学会部会研究会, 新潟, 2016.12.27 (招待講演)

ポスター発表

1. 近藤 紘樹、岡本 隆之、久保若奈 “PC₆₁BM:P3HT 太陽電池の光吸収増強を目的とした完全吸収構造” 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017.3.16

論文投稿予定 1件

T. Isegawa, M. Kondo, T. Okamoto and W. Kubo, “Metamaterial Perfect Absorber Solar Cell”, 執筆中

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

【研究目的】

メタ材料の完全吸収構造で極薄膜太陽電池の発電層をはさみ、厚さ 100 nm 以下の極薄膜の太陽電池でありながら完全吸収構造によって閉じ込められた太陽光を十分に吸収して高効率に発電する、完全吸収太陽電池の実現を目指す。 (図2)

光吸収に必要な光学的距離と電荷の拡散距離がトレードオフの関係にあった、従来の薄膜太陽電池の光吸収を飛躍的に向上し、発電過程において生成した電荷をメタ材料完全吸収電極構造で確実に捕捉することで、発電効率の高効率化を目指す。

これが実現すれば、従来の薄膜太陽電池よりも数倍薄い発電層を用いながら、従来の薄膜太陽電池と同程度またはそれ以上の発電効率を示す、完全吸収薄膜太陽電池デバイスを実現できる。同時に、メタ材料を利用した新しい電極構造をもつ薄膜太陽電池のデバイス構造を示すことで、メタ材料の実用展開につながると期待する。

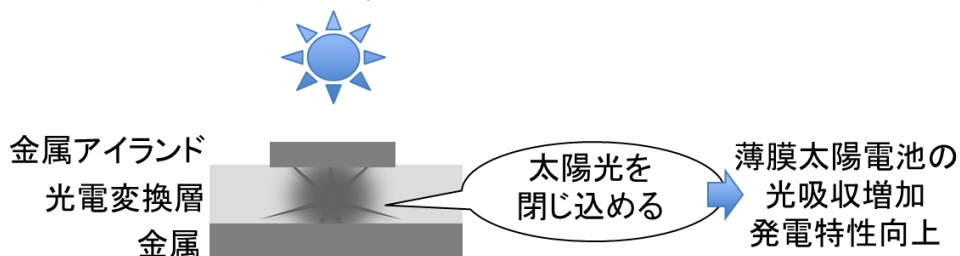


図2 メタ材料完全吸収構造を利用した薄膜太陽電池

【結果と考察】

本研究期間において、下記の順で、検討を行った。

- (1) メタ材料の完全吸収構造の作製とその光学特性の評価
- (2) 電磁界シミュレーションによる、実験結果の検証
- (3) 光閉じ込め効果を示す完全吸収メタ材料太陽電池の作製と発電特性の評価

メタ材料完全吸収構造の作製には、銀ナノ構造体のサイズ・配置を正確に制御できる、電子線リソグラフィ（EB法）を利用した。様々な幅を持つナノストライプ構造をEB法によって描画し、銀蒸着およびリフトオフを実施して、銀ナノストライプ構造を得た。

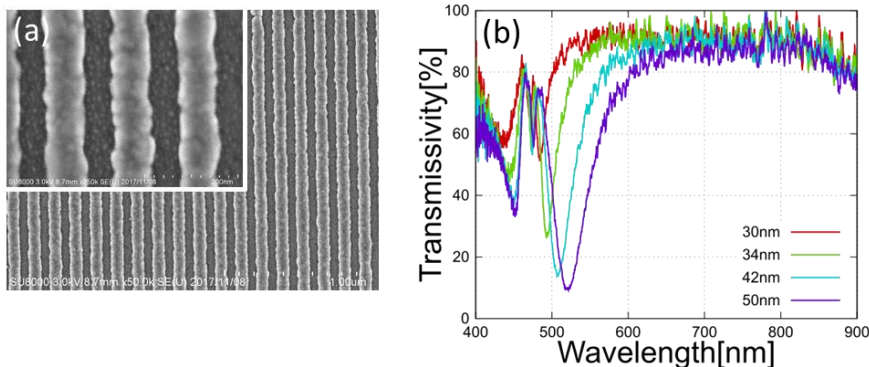


図3 銀ナノストライプ構造の (a) 電子顕微鏡写真および、(b) 透過スペクトル

図3に示すように、銀ナノストライプ構造の作製に成功し、銀ナノストライプ構造が490~520 nm範囲において、プラズモン共鳴を示すことを確認した。

そこで、有機薄膜太陽電池の光電変換材料である n 型および p 型半導体 [6,6]phenyl-C61butyric acid methyl ester:poly(3-hexylthiophene)(PC₆₁BM:P3HT)層を塗布して、完全吸収メタマテリアル構造を作製した。PC₆₁BM:P3HT は有機薄膜太陽電池では汎用の半導体であり、開放電圧値 0.6V、最大変換効率は約 2.5%の半導体である。PC₆₁BM:P3HT 層の形成は、混合溶液を塗布し、スピコート法によって成膜した。作製した素子の断面電子顕微鏡写真を図4に示す。

銀ナノストライプ構造は、電子輸送層として塗布した酸化亜鉛 (ZnO)膜に完全に埋没しており、その上に、光電変換層である、PC₆₁BM:P3HT 層、そして電極となるアルミニウム層が積層されていることが判明した。このときの PC₆₁BM:P3HT 層の厚みは約 50 nm であった。想定する完全吸収メタマテリアル構造が形成されていることを確認できた。

次に、作製した完全吸収メタマテリアル素子の反射スペクトルを評価した。反射スペクトルの測定によって、完全吸収メタマテリアル太陽電池素子の光吸収度の強さおよびその波長域を推測することができる。図5は完全吸収メタマテリアル太陽電池の反射スペクトルを示す。作製した素子は、PC₆₁BM:P3HT 層の吸収範囲で反射スペクトルが低下し、光吸収が増強されている傾向が確認された。しかし、電磁界シミュレーションで求めたスペクトルの、磁場分布を確認すると、完全吸収モードは PC₆₁BM:P3HT 層の吸収範囲外である 800 nm 付近に励起されていることが判明した。そこで、完全吸収メタマテリアルによる光吸収が PC₆₁BM:P3HT 層の吸収範囲で生じるように、銀ナノストライプ構造のピッチ制御を含む、構造の最適化を実施した。

銀ナノストライプ構造のピッチを 150 nm から 600 nm まで変化させて作製し、それぞれについて、完全吸収メタマテリアル太陽電池素子を作製して反射スペクトルを測定した。その結果、銀ナノストライプ構造のピッチが、450 - 600 nm の範囲であるとき、完全吸収が生じる偏光下での完全吸収メタマテリアル太陽電池の反射率は、他の比較スペクトルと比べ、明確に低い反射率を示した。これは、入射光が完全吸収メタマテリアル構造内に閉じ込められ、PC₆₁BM:P3HT 層の光吸収が増加してい

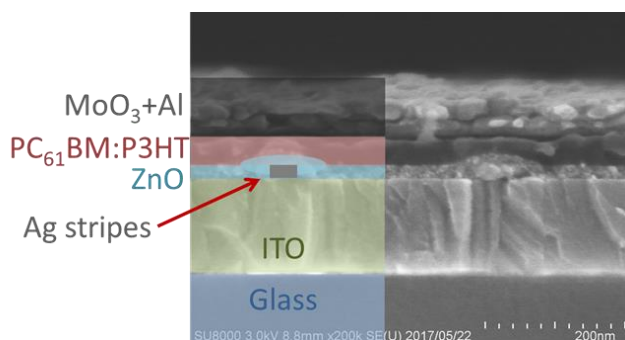


図4 完全吸収メタマテリアル太陽電池素子の断面電子顕微鏡写真

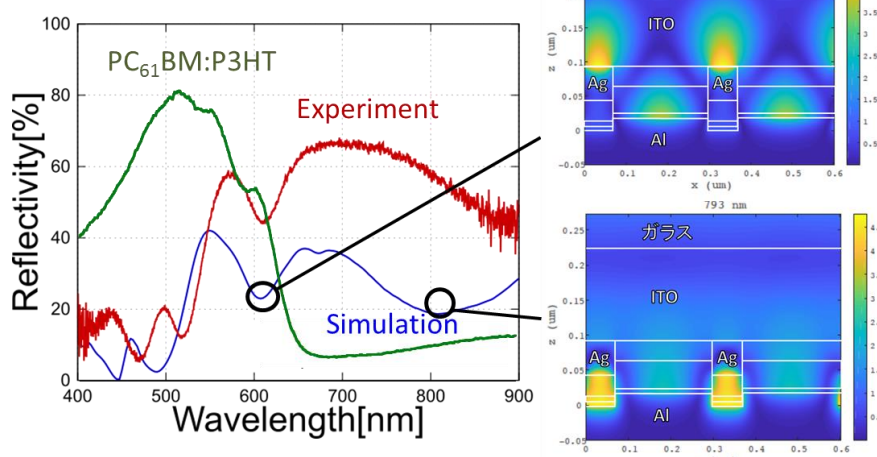


図5 完全吸収メタマテリアル太陽電池構造の反射スペクトルと、電磁界シミュレーションで求めた光磁場の分布

ることが示唆されたと言える。

そこで、どの波長域にどの程度の吸収増強が生じているか明らかにするため、消光比を算出した。消光比はプラズモン励起偏光下(TE 偏光)で測定した反射スペクトルを、プラズモン非励起偏光下(TM 偏光)で測定した反射スペクトルで割って算出した。

消光比 1 は、TE 偏光および TM 偏光下での反射率が等しいことを示す。この場合、完全吸収メタ材料構造による光の閉じ込め効果はないと判断できる。図 6 に、消光比 (緑) および PC₆₁BM:P3HT 層 (赤) の吸収スペクトルを示す。

消光比は波長 400 nm から 900 nm において 1 よりも高いことが判明した。これは銀ナノストラ
イプ構造のプラズモン励起によって完全吸収メ
タ材料太陽電池の光吸収が増大している
ことを示唆している。光吸収が増大している波長
を精査すると、PC₆₁BM:P3HT の吸収波長範囲
である 400-650 nm では吸収増強が比較的小さ

いことが判る。これは、PC₆₁BM:P3HT 層が入射光を吸収するため、完全吸収メタ材料構造による光閉じ込め効果が得られにくいためと推測した。一方で、PC₆₁BM:P3HT 層の吸収波長外である、波長 650-900 nm においては、消光比が高い傾向にあり、この波長域では光吸収が増大すると期待された。特に、PC₆₁BM:P3HT の吸収端に相当する 600-700 nm の波長では吸収増強が期待できた。また 700 nm, 820 nm にあるピークにおいて、どのような光学モードが励起されているかは、調査中である。

実際に吸収増強が起こっているかは、完全吸収メタ材料太陽電池の発電特性を調べるしかない。そこで現在は、完全吸収メタ材料太陽電池の作製を試みている。

太陽電池素子の作製では、均一な金属構造体の作製、PC₆₁BM:P3HT 層の均一な塗布、完全吸収メタ材料太陽電池素子と比較素子との配置など、細かい点で苦労しているが、少しずつ問題を解決しているので、近いうちに発電結果が得られると期待している。

完全吸収メタ材料太陽電池の光学特性については、非常に多くの実験およびシミュレーション結果を得たため、発電結果が得られるのを待って、論文を投稿する予定である。

今回、有機薄膜太陽電池の作製技術を保有していたため、完全吸収メタ材料太陽電池には有機薄膜太陽電池を適用したが、完全吸収メタ材料太陽電池の技術は、他の薄膜太陽電池、例えばペロブスカイト太陽電池や薄膜シリコン太陽電池などにも適用できる、適応性の高い技術であると言える。特に、ペロブスカイト太陽電池は実用化が近く、すでに実験室実験では、変換効率 20%程度と、高い変換効率を得られている。完全吸収メタ材料太陽電池で発電増強が得られた場合は、ペロブスカイト太陽電池を始めとする他の薄膜太陽電池の高効率化も検討する予定である。

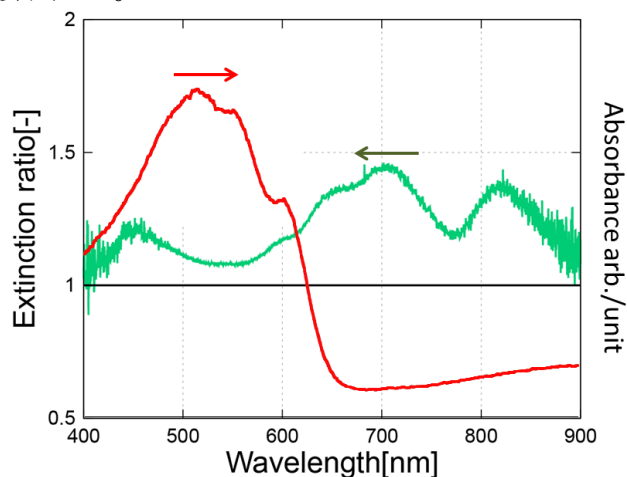


図 6 消光比 (緑) と PC₆₁BM:P3HT 層の吸収スペクトル (赤) の比較