

エムディ アリフ ウル イスラム

氏 名 MD ARIF UL ISLAM

学 位 の 種 類 博士 (工学)

学 位 記 番 号 博第1355号

学位授与の日付 2025年3月31日

学位授与の条件 学位規則第4条第1項該当 課程博士

学 位 論 文 題 目 STUDY OF SINGLE AND MULTI JUNCTION BISMUTH-BASED PEROVSKITE PHOTOVOLTAIC CELLS: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, SIMULATION, AND PERFORMANCE  
(単接合および多接合ピスマス系ペロブスカイト太陽電池の研究 : 合成、特性評価、シミュレーション、性能)

論文審査委員 主 査 准教授 岸 直希  
教授 曾我 哲夫  
教授 佐藤 宣夫  
(千葉工業大学)

## 論文内容の要旨

Lead-free copper silver bismuth iodide ( $\text{Cu}_6\text{AgBiI}_{10}$ ), silver bismuth iodide ( $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$ ), and Methylammonium bismuth iodide ( $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ) films are explored in this work with the potential to be used as solar cell active materials. Special optical and photovoltaic characteristics are highlighted. In Chapter 2 we report on the first thorough investigation of the best annealing temperature for  $\text{Cu}_6\text{AgBiI}_{10}$  films, which are made by hot-casting droplets on substrates that have already been heated in a single step spin coating. The trigonal crystal structure was validated by structural characterization using X-ray diffraction (XRD), surface morphology was shown by scanning electron microscopy (SEM), and uniform elemental distribution was guaranteed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The n-i-p structure's optical ( $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{Cu}_6\text{AgBiI}_{10}$ ) and photovoltaic ( $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{Cu}_6\text{AgBiI}_{10}/\text{P3HT}/\text{C}/\text{Ag}$ ) properties were studied. The optical results showed a low reflectivity and high absorbance at 150 °C. According to analysis of photovoltaic attributes, we were able to achieve maximum current density of 0.45 mA/cm<sup>2</sup> and power conversion efficiency of 0.041%. As part of Chapter 3, we study several combinations of hole transport layers (HTLs)

(such as Spiro-OMeTAD, P3HT, PEDOT:PSS, CuSCN, CuI and NiOx) with (c+mp)/TiO<sub>2</sub> as electron transport layers (ETLs) and Cu<sub>6</sub>AgBiI<sub>10</sub> as absorbers. We found the best device structures (FTO/(c+mp)/TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>6</sub>AgBiI<sub>10</sub>/CuSCN/Au) that resulted in better PCEs via computations and experimentation; the best structure achieved 2.06% efficiency. In the next study, insights from Chapters 4 and 5 are Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> films synthesized. These include optimization of non-toxic perovskites, especially Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub>, single junctions, and their tandem integration with silicon. The remarkable efficiency of inspired perovskite solar cells has attracted a lot of attention, as seen in Chapter 4. The study determines the most effective organic hole-transport layer (HTL) for the FTO/(c+mp)/TiO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub>/HTLs/Au configuration, using experimental methods and SCAPS-1D simulations. It was found that by meticulously optimizing the total defect density and thickness of the absorbing layer, notable improvements in efficiency were achieved for Spiro-OMeTAD (8.50%), PTAA (7.20%), P3HT (7.60%), and PEDOT:PSS (7.00%). The Rudorffites/Silicon-based two terminal (2T) tandem solar cells are examined for the first time in Chapter 5, which shows that they have the potential to achieve hitherto unheard-of levels of efficiency. The efficiency of Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub> increased from 5.77% to a remarkable 15.26%. Similarly, there was a significant improvement in the efficiency of Ag<sub>2</sub>BiI<sub>5</sub>, with an increase from 4.10% to 10.59%. Finally, AgBiI<sub>4</sub> shows significant improvement, with efficiency increasing from 4.06% to 10.44%. The 2T double junction solar cell configuration was investigated by combining rudorffites top cells with silicon bottom cells. According to the results, the efficiency of Ag<sub>3</sub>BiI<sub>6</sub>, Ag<sub>2</sub>BiI<sub>5</sub>, and AgBiI<sub>4</sub> tandem solar cells was 22.31%, 18.63%, and 18.89%, respectively, showing remarkable improvements over their single-cell counterparts. In Chapter 6, we performed experimental and simulations to enhance the efficiency of 2T perovskite/perovskite double junction and perovskite/perovskite/c-Si triple junction solar cells by using the MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> material. The power conversion efficiency was greatly increased by using 2T triple junction solar cells; the increase was around 116.59% from single junction (13.80% to 29.89%) and 31.91% from double junction (22.66% to 29.89%). As far as we know, this is the first investigation into the efficacy of MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> as a top layer in multijunction tandem configurations. This revolutionary approach allows both academics and industry experts to produce cost-effective and efficient tandem solar cells, thereby enhancing earth-based solar-energy development. The results of this research may help us understand bismuth-based solar cells better, especially when it comes to their use in several types of junction designs (single, double, and triple).

## 論文審査結果の要旨

本論文は、非鉛ペロブスカイト太陽電池に向けて、ビスマス系ペロブスカイト太陽電池のシミュレーションと太陽電池の作製及び評価結果を取りまとめたものである。

第1章は序論であり、ペロブスカイト太陽電池の研究開発動向、太陽電池の原理、ビスマス系太陽電池材料、本論文の目的を述べている。

第2章ではスピンコーティングにより作製した $\text{Cs}_6\text{BiAgI}_{10}$ のアニール温度依存性について論じている。アニール温度を上げると $140^\circ\text{C}$ あたりまで結晶子サイズとグレインサイズは大きくなり、これ以上の温度では徐々に小さくなることを示している。温度を上げると膜厚は徐々に増加し、それに伴って太陽電池の短絡電流は増加するが、開放電圧は低下し、アニール温度 $170^\circ\text{C}$ で変換効率 $0.041\%$ を得ている。

第3章では $\text{Cs}_6\text{BiAgI}_{10}$ 太陽電池に用いる有機及び無機の正孔輸送層が太陽電池特性に及ぼす影響を、実験で得られた薄膜の物性値を用いてシミュレーションした結果から論じている。正孔輸送層としてSpiro-OMeTAD, P3HT, PEDOT:PSS, CuSCN, CuI,  $\text{NiO}_x$ を比較し、ペロブスカイトの膜層、正孔輸送層の膜厚、電子輸送層の膜厚を変化させ、無機の正孔輸送層が有機の正孔輸送層より優れ、CuSCNが最適であることを示している。

第4章では $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$ 太陽電池に用いる有機正孔輸送層が太陽電池特性に及ぼす影響を実験で得られた薄膜の物性値を用いてシミュレーションした結果から論じている。正孔輸送層としてSpiro-OMeTAD, PTAA, P3HT, PEDOT:PSSを比較し、ペロブスカイトの膜層、正孔輸送層の膜厚を変化させ、Spiro-OMeTADが最適であることを示している。

第5章では $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{BiI}_5$ ,  $\text{AgBiI}_4$ のルドルフファイトを用いて太陽電池特性のシミュレーションを行い比較した。ルドルフファイトの膜厚、正孔輸送層の膜厚、電子輸送層の膜厚、ルドルフファイトの欠陥密度を変化させ、高い変換効率を得るためにはルドルフファイトの膜厚には最適値があり、欠陥密度は $10^{13}\text{cm}^{-3}$ 程度以下に低減する必要があることを示した。ルドルフファイト/シリコンタンデム太陽電池のシミュレーションも行い、 $\text{Ag}_3\text{BiI}_6$ が最も特性が良く、 $22.31\%$ の変換効率を得られることを示している。

第6章は作製した $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (MBI) 薄膜の物性値を用いて太陽電池シミュレーションを行い、さらに2接合と3接合タンデム太陽電池へと拡張した。欠陥密度を低減することにより太陽電池特性は向上するが、MBIの膜厚や正孔輸送層の種類は余り影響を及ぼさなかった。電流整合により、MBI/ $\text{FA}_{0.45}\text{Cs}_{0.55}\text{PbI}_3$ の2接合で $22.66\%$ , MBI/ $\text{FA}_{0.45}\text{Cs}_{0.55}\text{PbI}_3/\text{Si}$ の3接合で $29.89\%$ が得られることを示した。

第7章は本論文の総括であり、得られた結果のまとめと今後の展望が述べられている。

以上の様に、本論文はビスマス系非鉛ペロブスカイトの合成、太陽電池作製、特性評価、およびシミュレーションについてまとめたものであり、4編の審査有論文としてまとめられている。得られた結果は非鉛ペロブスカイト開発の基礎研究としての価値が高く、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る。