

早瀬 修二

国立大学法人 九州工業大学 大学院生命体工学研究科
教授

酸化物半導体プリカーサーを用いる
相互侵入型無機・有機(無機)バルクヘテロナノ界面の一括構築と太陽電池への応用

§ 1. 研究実施体制

(1)「九州工業大学」グループ

- ① 研究代表者:早瀬修二 (国立大学法人九州工業大学生命体工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・無機・有機(無機)バルクヘテロジャンクション界面を有する薄膜太陽電池の作製と機能解明

(2)「電気通信大学」グループ

- ①主たる共同研究者:沈 青 (電気通信大学・大学院情報理工学研究科、准教授)
- ②研究項目
 - ・半導体ナノ粒子色素の作製および時間分解スペクトルによる電荷分離界面の電荷分離機構の解明

(3)「宮崎大学」グループ

- ① 主たる共同研究者:吉野 賢二 (宮崎大学工学部、准教授)
- ② 研究項目
 - ・無機半導体、化合物半導体色素の作製と光学的、電気的物性の解明および大気生成プロセスの解明

§ 2. 研究実施の概要

(1)九州工業大学グループ

可溶性 p 型半導体前駆体 (Pb xantate) と可溶性 CH₃NH₃I (MAI) との混合フィルムから Pb ペロブスカイト/PbS (含量子ドットバルクヘテロ界面 (n 無機半導体/p 無機半導体) が一括形成でき、相互侵入型構造を有することを見出した。8.5% の効率を実証できた。赤外領域に高い光電変換機能を有する Sn/Pb 混合金属ペロブスカイト太陽電池を世界で初めて報告した。シミュレーションにより Voc のロスが少ない (0.4V) ペロブスカイト太陽電池の最高効率を達成するためには 900nm までの光吸収が必要なことがわかっており、近赤外領域でバンドチューニングができる Sn/Pb 金属混合ペロブスカイトは高効率達成のための有力候補である。我々は CsPbI₃ の発電に世界に先駆けて成功したが、作製した CsPbI₃ ペロブスカイトのホットキャリア寿命が他のペロブスカイトよりも二桁以上長いことを見出した (電気通信大学との共同研究)。次世代ホットキャリア高効率太陽電池への発展が期待できる。傾斜バンド構造がペロブスカイト太陽電池の高効率の一因であること、およびこれを利用したペロブスカイト構造だけによる p n 接合が期待できることを提案した。これらの研究成果は電荷分離界面の高性能化に関するものであり、高効率太陽電池開発、高効率光電変換センサー等の開発に大きく貢献できる。

(2)電通大グループ

過渡吸収 (TA) 法を用いて無機・有機ヘテロジャンクション太陽電池の電荷分離・電荷再結合プロセスと太陽電池特性との相関について検討した。デバイスは九州工業大学で作製した 2 種類のペロブスカイト (perovskite) 太陽電池を用いた。その結果、Pb Xantate (Pb(XT)₂) をプレカーサーに用いたペロブスカイト (n 型) /PbS (p 型) 複合光電変換層を有する新規太陽電池では、PbS のパッシベーションより、各界面での電荷再結合が著しく抑制され、電荷寿命が長くなり、電荷収集効率が向上できた。また、無機色素である半導体量子ドットの作製と固体型ヘテロジャンクション太陽電池への応用を検討した。異なるサイズの PbS、PbSe、CIS 量子ドットの合成に成功し、各種特性の評価を行った。また、FTO/ZnO 緻密層/PbS 量子ドット/Au 電極の太陽電池を作製し、ZnO 緻密層/PbS 量子ドット界面と PbS 量子ドット/Au 電極界面に対して、barrier 層を形成することにより、短絡電流と開放電圧が向上でき、エネルギー変換効率は最高 7% 以上に達成した。一方、学問的にも技術的にも不足しているナノヘテロ界面に関する基礎的情報を得るため、ルチル型 TiO₂ 単結晶基板に吸着した CdSe 量子ドット (QD) について、イオン化ポテンシャルと光誘起電子移動の面方位依存性について検討を行った。その結果、異なる面方位上に吸着した CdSe QD の電子移動速度定数 k_{et} は面方位によって異なることが分かった

(3)宮崎大学グループ

酸化物半導体プリカーサーを用いる相互侵入型バルクヘテロナノ界面の一括構築において、n 型材料 (ZnO) および p 型材料 (PbS) の作製と光学的、電気的物性の検討および大気中での生成プロセスの解明を行った。ZnO 膜は、ジエチル亜鉛原料の希釈溶媒を変化させることにより、緻密膜、多孔質膜を制御することができ、その生成メカニズムを明らかにした。この多孔質

ZnO膜を利用することにより、150°C以下の低温で、一括で多孔質ZnO/PbS量子ドット膜を有する太陽電池を作製し発電することに成功した。

Qing Shen, Yuhei Ogomi, Jin Chang, Taro Toyoda, Kosei Fujiwara, Kenji Yoshino, Koki Sato, Kouhei Yamazaki, Masaya Akimoto, Yuki Kuga, Kenji Katayama, and Shuzi Hayase: “Optical Absorption, Charge Separation and Recombination Dynamics in Sn/Pb Cocktail Perovskite Solar Cells and Their Relationships to Photovoltaic Performances”, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 9308-9316, 2015.

近赤外対応二元ペロブスカイトのダイナミクスに関する研究

Teresa S Ripolles, Koji Nishinaka, Yohei Miyata, Yuhei Ogomi, shuzi Hayase, “Efficiency enhancement by changing perovskite crystal phase and adding a charge extraction interlayer in Organic amine free-Perovskite Solar Cells based on Cesium” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 144, 532-536.

全無機ペロブスカイト CsPbI₃ を用いた太陽電池の発電に関する論文

Soya Nakayashiki, Hirotsugu Daisuke, Yuhei Ogomi, Shuzi Hayase, “Interface structure between titania and perovskite materials observed by quartz crystal microbalance system” *Journal of Photonics for Energy*, 2015, 5(1), 057410-1-7.

ペロブスカイト/チタニア界面の構造をQCM、およびXPSで分析し、表面にTi-O-Pb結合が形成されていることを実証した論文

Taro Toyoda, Witoon Yindeesuk, Keita Kamiyama, Kenji Katayama, Hisayoshi Kobayashi, Shuzi Hayase, and Qing Shen*: The Electronic Structure and Photoinduced Electron Transfer Rate of CdSe Quantum Dots on Single Crystal Rutile TiO₂: Dependence on the Crystal Orientation of the Substrate, *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, pp. 2047-2057.

ルチル型TiO₂単結晶基板に吸着したCdSe量子ドットの電子移動速度定数 k_{et} は面方位によって異なることを見出した論文