

早瀬 修二

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

図1に目指す相互侵入型バルクヘテロ無機有機ハイブリッド太陽電池 (VH-hybrid PV) の構造を示す。

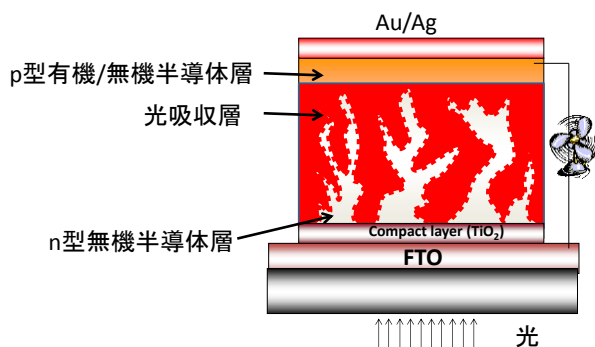


図1 相互侵入バルクヘテロ型  
無機有機/無機無機ハイブリッド構造太陽電池

本研究ではこれらのハイブリッド太陽電池を一括で作製することを目標にするが、研究は逐次光電変換層作製と一括光電変換層作製に分けて進める。

### (1)九州工業大学グループ

可溶性 p 型無機色素前駆体層/n 型チタニア層（塗布型作製）を加熱して作製した無機半導体/無機半導体界面を有する太陽電池を作製し 2% の発電効率を確認した。可溶性 p 型無機色素前駆体は Sb のザンテートであり、低温加熱により Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> に変換できた。しかし、N<sub>2</sub> 雰囲気下で加熱したにもかかわらず、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 40% 混入していることが分かり、これが光電変換効率を下げていると考えられた。この問題点を解決するために、現在、水素還元雰囲気下で熱変換できる装置を試作中である。

無機有機ハイブリッド色素としてペロブスカイトを検討した。昨年 の報告書で SnPb 混合金属からなるペロブスカイト色素を用いて初めて赤外域での発電に成功したことを報告した。今年 はさらに詳細に検討し、SnPb 混合金属からなるペロブスカイト色素はペロブスカイト色素膜中で伝導帯準位と価電子帯準位が傾斜しており、ホールと電子が逆方向に移動するため、電荷再結合が起こりにくいことがわかった。長い電荷寿命は過渡分光法で確認できた。また電気通信大学との共同研究で、Pb ペロブスカイトに比較して SnPb ペロブスカイトは結晶欠陥が多く、如何に結晶欠陥を減らすかが高性能化に重要であることが解った。これまでのペロブスカイト色素にはメチルアンモニウム塩が含まれており、150℃以上の加熱に耐えられず、熱変換型一括作製無機有機ハイブリッド太陽電池に応用するには不利であった。そこで有機アミンフリーの全金属ペロブスカイト色素を検討し、世界で初めてアミンフリーの CsPbI<sub>3</sub> 太陽電池が 4% の効率を示すことを見出した。熱変換型無機ハイブリッド太陽電池用光吸収層として期待できる。

## (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ペロブスカイト(perovskite)を光吸収材とする  $\text{TiO}_2$ /Perovskite/*spiro*-OMeTAD 太陽電池を用いた。九州工業大学の研究成果から、 $\text{TiO}_2$  ナノ構造電極の作製に用いたナノ粒子のサイズの違い、すなわち  $\text{TiO}_2$  ナノ構造電極のモフォロジーの違いにより、Perovskite 太陽電池の光電変換特性は顕著に変化することが判明した(デバイスAとBの変換効率がそれぞれ6%と9%である)。そのメカニズムを解明するために、TA 測定を用いて2種類の太陽電池の各界面における電荷分離と再結合ダイナミクスを測定した。デバイス B では  $\text{TiO}_2$  と *spiro*-OMeTAD の界面での電荷再結合はデバイス A より 10 倍遅くなったことを見出した。この結果から、電子輸送層とする  $\text{TiO}_2$  のモフォロジーを制御することにより、界面での電荷再結合が抑制され、電荷収集効率の向上と光電変換特性の向上が十分可能であることを明らかになった。これらの成果を論文 Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 16, 19984 (2014) に発表した。

今回半導体量子ドット(QD)吸着における基板電子状態の効果を検討するため、ルチル型  $\text{TiO}_2$  単結晶に吸着した CdSe QD の、各面方位におけるイオン化ポテンシャルと光誘起電子移動の検討を行った。CdSe QD の HOMO 準位は作製時の浸漬時間には依存しなかったが、面方位に対し異なる依存性を示した。電子移動に伴う自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) を求めた(ルチル型  $\text{TiO}_2$  の伝導帯下端と CdSe QD LUMO 準位の差)。過渡回折格子法により、異なる面方位上に吸着した CdSe QD の電子移動速度定数  $k_{et}$  を求めた。 $k_{et}$  の  $-\Delta G$  依存性は面方位によって異なり、(111)面での $-\Delta G$  依存性は(110)面、(001)面よりも数倍大きい。この事実は、(111)面では  $\text{TiO}_2$  伝導帯の電子波動関数と CdSe QD の LUMO 準位の電子波動関数の重なりが、他の面方位に比べ著しく大きいことを示唆している。

## (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( $\text{ZnO}$ )およびp型材料( $\text{CuInS}_2$ (CIS))の作製と光学的、電気的物性の解明および大気中での生成プロセスの解明を行った。 $\text{ZnO}$ は、ジエチル亜鉛を、 $\text{CuInS}_2$ は、CuおよびIn ザンタイトを用いることにより、 $150^\circ\text{C}$ 以下の低温で作製することが出来た。さらに、ジエチル亜鉛を加水分解した原料を用いることにより、窒素雰囲気下で $\text{ZnO}$ を作製することが出来た。X線回折および熱重量測定・示差熱分析により、それぞれの生成のメカニズムを明らかにした。

平成 26 年度の代表的な論文

Nanoscale, 2015,7, 5446-5456

J. Mater. Chem. A, (2015), DOI: 10.1039/c5ta01246e

Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 16, 19984 (2014)