

京都大学	博士 (工学)	氏名	金 熙 道
論文題目	Development of Highly Efficient Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells (高効率有機-無機ハイブリッド太陽電池の開発)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>有機-無機ハイブリッド太陽電池は有機半導体と無機半導体の両者の優れた特性をあわせもつ新規な素子を実現できると期待されている。一方で、相分離構造を制御するのが困難であることや光捕集域が不十分であることなどの課題も多く見られる。本論文は、三元ブレンド化ハイブリッド太陽電池による光捕集域の広帯域化ならびにペロブスカイト太陽電池の発電機構を研究した成果をまとめたものである。本論文は、序論を含め7章で構成されている。</p> <p>第1章は序章であり、本研究に至る歴史的背景と目的、ならびに本論文の概要について述べている。第2章から第7章は二つの部に分かれている。</p> <p>第1部は、第2章と第3章の2章から構成されている。可視域に吸収帯を有するバンドギャップの広い poly(3-hexylthiophene) (P3HT) をドナー材料に、ZnO の前駆体である diethylzinc をアクセプター材料として用いた有機-無機ハイブリッド太陽電池に対して、近赤外領域に光捕集能を有する材料を第三成分として導入した三元ブレンドハイブリッド太陽電池を作製し、無機材料の低い光捕集能を補うとともにその発電機構を検討している。各章の内容は次のように要約される。</p> <p>第2章では、P3HT と ZnO からなる有機-無機ブレンドハイブリッド太陽電池に対して、フタロシアニン系の近赤外色素 (SiPc) を第三成分として加えた三元ブレンドハイブリッド太陽電池を作製し、増感特性について研究している。その結果、SiPc 色素を導入した場合は P3HT/ZnO 二元素子に比べて P3HT/ZnO/SiPc 三元素子の短絡電流 (J_{sc}) が6割程度も向上した。この光電流向上は、670 nm 付近の色素自身の光捕集と、400-600 nm の P3HT の吸収により生成した P3HT 励起子が効率よく色素へエネルギー移動することによる増感効果に起因することを明らかにした。</p> <p>第3章では、さらに光吸収帯を広げるために、第2章で用いた近赤外色素に代えて、より長波長域に幅広い吸収帯を有するキノキサリンとチオフェン骨格を主鎖構造とする狭バンドギャップポリマーの poly[2,3-bis(3-octyloxyphenyl)quinoxaline-5,8-diyl-alt-thiophene-2,5-diyl] (PTQ1) を用いた三元ブレンドハイブリッド太陽電池を作製し、増感効果について研究している。その結果、最適組成の三元ブレンド素子では、J_{sc} およびエネルギー変換効率 (PCE) が P3HT/ZnO ならびに PTQ1/ZnO 二元素子に比較して大きく増加した。この PCE の向上は、三元ブレンド素子の光電流発生効率が 400 から 750 nm にかけて大幅に向上したことに帰せられる。P3HT の吸収帯である 400-600 nm における向上は、P3HT から PTQ1 へのエネルギー移動により電荷生成効率が増加することに、600-750 nm 付近での向上は、PTQ1 に生成した正孔がより高い正孔移動度を有する P3HT へ移動することで電荷輸送効率が向上することに、それぞれ起因することを明らかにした。</p> <p>第2部は、第4章、第5章、第6章、第7章の4章から構成されている。第2部では、高効率で再現性の良いペロブスカイト太陽電池を作製し、デバイス特性を電荷生成および電荷再結合機構の観点から詳細に解析し、素子特性の向上および制限要因について議論している。各章の内容は次のように要約される。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	金 熙 道
<p>第4章では、異なる粒径の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト膜を Fast Deposition–Crystallization (FDC) 法により作製し、素子特性の粒径依存性について研究している。その結果、粒径が大きくなるにつれて素子特性が向上し、粒径が 500 nm のときに最大の $\text{PCE} = 19.4\%$ が得られた。外部量子収率 (EQE) スペクトルと吸収スペクトルから内部量子収率を評価するといずれの粒径でもほぼ 100% であり、光電流の違いは膜厚による光吸収効率の違いに起因することを明らかにした。また、開放電圧 (V_{OC}) の光強度依存性から理想因子を評価し、バンド間再結合と Shockley–Read–Hall 再結合を考慮したモデルにより解析した結果、ペロブスカイト粒径が大きくなるにつれトラップ密度が低下し、V_{OC} が向上することを明らかにした。</p> <p>第5章では、第4章の議論に基づいて、$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト太陽電池の曲線因子 (FF) の向上の起源を、正孔輸送層 (HTL) の膜厚を制御することにより研究している。HTL の膜厚が減少するにつれて、素子の FF は向上し、その結果 PCE も向上した。これらの向上の起源を調べるために、実験的に得られたダイオードおよび素子パラメータを用いて、FF の経験式により解析した。その結果、直列抵抗の減少が FF の向上に支配的な要因であることを明らかにした。FF の向上は、高い伝導度をもつ HTL と接触抵抗の低い界面を構築することで実現可能であることを示した。また、FF はペロブスカイトのトラップ密度にも依存し、ペロブスカイト太陽電池のトラップ密度を単結晶レベルまで抑制することにより、0.8 程度にまで向上しうることを示した。</p> <p>第6章では、高分子太陽電池とペロブスカイト太陽電池の V_{OC} の損失起源について研究している。まず、V_{OC} の温度依存性を測定し、絶対零度への外挿値から実効的なバンドギャップ E_g^{eff} を評価した。その結果、高分子太陽電池では光学的なバンドギャップ E_g から E_g^{eff} にかけて大きな損失が存在するのに対して、ペロブスカイト太陽電池では、E_g と E_g^{eff} はほぼ一致し、損失が見られないことを明らかにした。これらの違いは、電荷生成機構の違いに起因すると考えられる。一方、V_{OC} の温度依存項についても両素子で差が見られた。ドナーとアクセプターの界面電荷移動状態を考慮した Shockley–Queisser 理論モデルにより輻射再結合損失と無輻射再結合損失を解析した結果、高分子太陽電池では無輻射再結合損失が支配的であるのに対して、ペロブスカイト太陽電池の場合は輻射再結合損失が支配的であることを明らかにした。最後に、実験結果に基づいて、両素子の実現可能な V_{OC} の上限値についても考察している。</p> <p>第7章では、環境負荷の少ないペロブスカイト素子を実現するために、鉛に代えて錫を用いた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ペロブスカイト太陽電池を作製し、V_{OC} の損失要因について研究している。この素子の V_{OC} は 0.23 V となり、$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト太陽電池と比較して非常に小さい値を示した。EQE スペクトルから $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ペロブスカイトの E_g を評価した結果、E_g から qV_{OC} までの光エネルギー損失が大きいことが分かった。この光エネルギー損失の起源を、V_{OC} の温度依存性を解析することで検討した結果、$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ペロブスカイト太陽電池における大きな V_{OC} 損失は、ペロブスカイト層におけるバルク再結合よりもむしろ界面での表面再結合が主な要因であることを明らかにした。</p> <p>最後に、有機–無機ハイブリッド太陽電池について光捕集域の広帯域化と発電機構の解明について研究した本論文全体の成果を要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、三元ブレンド化ハイブリッド太陽電池による光捕集域の広帯域化ならびにペロブスカイト太陽電池の発電機構を研究した成果をまとめたものである。本論文は、序論を含め 7 章からなっており、得られた主な成果は以下のように要約される。

- (1) 可視光域に吸収帯を有する poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と金属酸化物 ZnO からなる有機-無機ハイブリッド太陽電池に、第三成分としてフタロシアニン系の近赤外色素 (SiPc) あるいはキノキサリン系の狭バンドギャップポリマー (PTQ1) を導入した三元ブレンド有機-無機ハイブリッド太陽電池を作製した。その結果、第三成分の長波長光吸収に加えて、P3HT から第三成分へのエネルギー移動により P3HT の励起子をより効率よく電荷分離界面へ捕集することで、光電流が向上することを明らかにした。
- (2) 粒径の異なる $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト膜を作製し、太陽電池特性の粒径依存性を検討した。500 nm の粒径 (膜厚) の素子では、光電流発生に損失過程はなく、電圧にはトラップを介した再結合損失が見られることを明らかにした。粒径が小さいものほどトラップ濃度が増加し、再結合損失による電圧低下が見られた。曲線因子には、トラップの影響に加えて、素子の直列抵抗による損失が大きいことを明らかにした。これらの実験結果を基に、限界効率について議論している。
- (3) 種々の共役高分子からなる高分子太陽電池と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト太陽電池の開放電圧の損失機構の比較を行った。その結果、高分子太陽電池には、温度に依存しない損失項として、バンドギャップ E_g と界面での実効的な CT 準位 E_g^{eff} との差が存在し、温度に依存する損失項として、輻射再結合損失と無輻射再結合損失が存在することを見出した。一方、ペロブスカイト太陽電池は、温度に依存する損失項のみ存在し、輻射再結合損失が主な損失過程であることが分かった。これらの違いは電荷生成・再結合機構の違いに起因することを明らかにした。
- (4) 環境負荷の小さい $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ペロブスカイト太陽電池の開放電圧の損失機構を検討した。その結果、ペロブスカイト層内での電荷キャリアの再結合ではなく、界面での表面再結合が、低い開放電圧の主な要因であることを明らかにした。

以上要するに、本論文は、有機半導体と無機半導体の両者の優れた特性をあわせもつ有機-無機ハイブリッド太陽電池に対して、三元ブレンド化ハイブリッド太陽電池による光捕集域の広帯域化を実証するとともに、ペロブスカイト太陽電池の発電機構を解明することにより理論限界効率を実験に基づき予測したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、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。また、平成 29 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。