

様式I

博士学位論文調査報告書

論文題目

Sb₂S₃ nanostructured composite materials for photovoltaics

(光電変換用 Sb₂S₃ ナノ構造複合材料)

申請者 周 伯陽 (ZHOU BOYANG)

最終学歴 平成 30 年 6 月 30 日

中国石油大学（北京）大学院エネルギーと材料研究科修士課程修了

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
(主査) 教授 佐川 尚

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 萩原 理加

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 野平 俊之

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	Boyang Zhou
論文題目	Sb ₂ S ₃ nanostructured composite materials for photovoltaics (光電変換用 Sb ₂ S ₃ ナノ構造複合材料)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、光電変換デバイス用の硫化アンチモンナノ構造複合材料の作製と評価を行った結果をまとめたものであり、全部で7章から構成されている。</p> <p>第1章は序論で、太陽エネルギー利用の現状と太陽光発電、太陽電池開発の現状を紹介している。また、太陽電池の部材に硫化アンチモンを用いるこれまでの研究を整理し、硫化アンチモンを用いる意義として、資源量が豊富で安価であること、硫化アンチモンの融点は500°Cであり融点1750°Cの硫化カドミウムよりも加工しやすいこと、可視領域の吸光係数が大きいこと(450 nmで$1.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、バンドギャップ1.7 eVでShockley-Queisser(SQ)理論限界が28.64%であること、キャリア移動度$1 \sim 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$でGaAsやInPより1桁以上高いことを列挙している。本論文の背景として、太陽電池用の硫化アンチモン薄膜の製法は、高周波マグネトロンスパッタリングや真空蒸着、その他の昇華法などのドライプロセスが主流であり、得られる薄膜の結晶方位を精密に制御することは限定的であることを述べるとともに、本論文で取り組んだSb₂S₃結晶の<001>方位に向きが揃った(Sb₄S₆)_nナノリボンの異方性に着目した水熱合成湿式プロセスによる1次元ナノ構造体の構築と、光電変換用硫化アンチモンナノ構造複合材料としてのキャリア移動度が大きい光吸収層を開発する技術的課題及び研究の目的を示している。</p> <p>第2章では、硫化アンチモンナノロッドアレイを液相成長させる材料設計について述べている。水熱合成において、<i>o</i>-ベンジルキサントゲン酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、あるいは硫化ナトリウムを硫黄源として用いた硫化アンチモンナノロッドの作製であり、硫黄の酸化数とpH、及びキャッピング剤としてのポリビニルピロリドンの添加量を調整することにより、異なる太さと長さ、密度、配向、及びホール移動度のナノロッドアレイを作り分けることができ、とりわけ<i>o</i>-ベンジルキサントゲン酸ナトリウムを硫黄源とした水熱合成で得られる硫化アンチモンナノロッドアレイで、最も高いホール移動度$12.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$が得られることを示している。</p> <p>第3章では、第2章で得られた硫化アンチモンナノロッドアレイを光吸収層に用いた薄膜太陽電池の作製と評価であり、水熱合成時間を変えて光電変換に有利なナノロッドの長さを最適化するとともに、ランダムなナノロッドと配向が揃ったナノロッドの光電変換特性を対比してキャリア移動における配向制御の優位性を明らかにした。</p> <p>第4章では、第2章に示した水熱合成で作製した硫化アンチモンナノロッドアレイに、金属セレンのエチレンジアミン溶液をスピコートし、硫化アンチモンをセレン化アンチモンに部分置換した複合材料を作製した。15.9°付近と17.7°付近に観測される020及び120回折線のピークシフト及び硫黄とセレンのXPS深さ方向プロファイリングから、硫化アンチモンとセレン化アンチモンの複合化を確認した。この複合材料を光吸収層に用いた薄膜</p>			

太陽電池を作製し、電流密度と曲線因子の向上に有利なセレン濃度の最適化を行っている。

第5章においては、第2章に示した水熱合成で作製した硫化アンチモンナノロッドアレイの表面に、エチレングリコール中でのソルボサーマル合成でセレン化アンチモンナノロッドを継木した複合材料を作製した。継木前の硫化アンチモンナノロッドアレイの長さや密度が及ぼすセレン化アンチモンナノロッドの成長状態を系統的に調査し、光電変換に有利な複合化の最適条件を示した。

第6章は、電界紡糸法で作製した平均太さ 200 nm の酸化亜鉛ナノファイバー表面に、 $\langle 001 \rangle$ 方位に揃ったクシ型硫化アンチモンナノロッドアレイを水熱合成法で作製した。キャッピング剤としてのポリビニルピロリドンの添加量を変えると硫化アンチモンナノロッドアレイの形状が変わるとともに、光電変換特性も変わり、クシ型構造をとるときに電流密度と開放電圧のいずれも最大となることを明らかにしている。

第7章は、第2章から第6章までの総括である。SQ 理論限界の 28.64%には未達であるものの、本研究では、配向が揃ったアンチモンカルコゲナイド一次元ナノ構造複合体を作製する条件を検討し、ナノ構造複合材料の厚さ、密度、配向と界面接合を調整することで、光電変換デバイスの活性層、光吸収層に利用した場合のキャリア移動度の向上と光電変換効率の向上を達成し、アンチモンカルコゲナイド一次元ナノ構造複合体が光電変換デバイスの有望な材料の一つであることを示す重要な知見が得られた。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、光電変換デバイス用の硫化アンチモンナノ構造複合材料の作製と評価を行った結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 水熱合成において、*o*-ベンジルキサンテゲン酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、あるいは硫化ナトリウムを硫黄源として用いた硫化アンチモンナノロッドを作製した。硫黄の酸化数と pH、及びキャッピング剤としてのポリビニルピロリドンの添加量を調整することにより、異なる太さと長さ、密度、配向、及びホール移動度のナノロッドアレイを作り分けることができ、とりわけ *o*-ベンジルキサンテゲン酸ナトリウムを硫黄源とした場合に最も高いホール移動度が得られることを明らかにした。
2. 硫化アンチモンナノロッドアレイを光吸収層に用いた薄膜太陽電池の作製と評価を行った。水熱合成時間を変えて光電変換に有利なナノロッドの長さを最適化するとともに、ランダムなナノロッドと配向が揃ったナノロッドの光電変換特性を対比して、キャリア移動における配向制御の優位性を確かめた。
3. 硫化アンチモンナノロッドアレイに、金属セレンのエチレンジアミン溶液をスピコートし、硫化アンチモンをセレン化アンチモンに部分置換した複合材料を作製した。020 及び 120 回折線のピークシフト及び硫黄とセレンの XPS 深さ方向プロファイリングから、硫化アンチモンとセレン化アンチモンの複合化を確認するとともに、複合化により電流密度と曲線因子が向上することを明らかにした。
4. 硫化アンチモンナノロッドアレイの表面に、エチレングリコール中でのソルボサーマル合成でセレン化アンチモンナノロッドを継木した複合材料を作製した。継木前の硫化アンチモンナノロッドアレイの長さや密度がセレン化アンチモンナノロッド形成に影響を及ぼすことを確認し、継木前と対比して電流密度を4倍に増大することを実現した。
5. 電界紡糸法で作製した平均直径 200 nm の酸化亜鉛ナノファイバー表面に、<001>方位に揃ったクシ型硫化アンチモンナノロッドアレイを水熱合成法で作製した。キャッピング剤としてのポリビニルピロリドンの添加量を変えると硫化アンチモンナノロッドアレイの形状が変わるとともに、光電変換特性も変わり、クシ型構造をとるときに電流密度と開放電圧のいずれも最大となることがわかった。

以上の結果は、アンチモンカルコゲナイド一次元ナノ構造複合材料設計の指針を提言したものであり、ナノ構造複合材料の厚さ、密度、配向と界面接合を調整することで、光電変換デバイスの活性層、光吸収層に利用した場合のキャリア移動度の向上と光電変換効率の向上を達成し、アンチモンカルコゲナイド一次元ナノ構造複合体が有望な材料の一つであることを示し、エネルギー科学分野の基礎から応用に至る広範囲での貢献が期待できる。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年10月26日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。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。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降