

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	Hu, Shuaifeng
論文題目	Surface Modifications of Mixed Tin–Lead Halide Perovskite Films for Solar Cells (太陽電池のための錫-鉛混合ハライドペロブスカイトフィルムの表面修飾)		
(論文内容の要旨)			
<p>ABX₃型の金属ハライドペロブスカイト半導体を光吸収材料に用いた太陽電池が、塗布により低コストで作製できる次世代太陽電池として注目を集めている。このペロブスカイト半導体材料は、用いるイオンの組み合わせにより、バンドギャップが容易に制御でき、特に、BサイトとしてSn(II)とPb(II)を1:1で組み合わせた錫-鉛 (Sn-Pb) 混合型材料は~1.25 eVと狭バンドギャップをもち、太陽電池の光電変換材料として有望視されている。しかし、塗布で作製できるこの半導体薄膜の特性は、表面やグレイン界面に形成される欠陥構造に大きく影響を受ける。そのため、塗布成膜過程での結晶成長の制御や膜の表面の構造修飾により、ペロブスカイト半導体薄膜の欠陥を低減し、半導体特性および太陽電池特性の高性能化を実現しようという研究が国内外で活発に行われている。このような背景のもと申請者は、独自の材料を用いたSn-Pb混合型ペロブスカイト半導体薄膜の表面処理法の開発に取り組み、これらが半導体特性およびそれを用いて作製したペロブスカイト太陽電池の特性に及ぼす効果を検討した。</p> <p>まず申請者は、Sn-Pb混合型ペロブスカイト薄膜の表面修飾材として、ヒドロキソケトン骨格をもつ Maltol を用いた表面処理法を開発した。これにより、薄膜中でのSn(IV)の混在を低減できるとともに、結晶性も向上することを見出した。また、蛍光特性評価により、得られたペロブスカイト半導体薄膜は、7μ秒もの著しく長い蛍光寿命を示すことを明らかにした。この半導体膜を用いることで、21.4%の光電変換効率を示すペロブスカイト太陽電池の作製に成功した。</p> <p>続いて申請者は、Sn-Pb混合型ペロブスカイトの上下表面を選択的に構造修飾する手法を開発した。グリシンの塩酸塩 (GlyHCl) を前駆体溶液に加えてペロブスカイト半導体薄膜を塗布成膜することで、基板側 (下側) の表面を選択的にグリシンで修飾できることを見出した。続いて、得た薄膜をエチレンジアミンのヨウ酸塩 (EDAI₂) の溶液で処理することで、上部の表面修飾を行うことにも成功した。このペロブスカイト半導体薄膜を用いて太陽電池を作製したところ、錫 (Sn) を含むペロブスカイト太陽電池として世界最高値となる23.6%の光電変換効率を達成することに成功した。</p> <p>さらに申請者は、上述のグリシン塩酸塩を用いた薄膜の下部の表面修飾と組み合わせた新たな上部表面修飾法として、ピペラジンなどのジアミンと三つのカルボン酸基をもつフラレン誘導体を組み合わせた表面処理法を開発した。UPSおよびXRDでの評価、および蛍光特性評価により、これらの表面処理法が半導体特性に及ぼす効果について明らかにした。また、XPS測定の結果と理論計算に基づいて、これらの表面修飾材料がペロブスカイト半導体薄膜の表面でどのように相乗的に機能し、効果的に表面構造修飾するかについても、そのメカニズムの詳細を明らかにすることに成功した。本手法を用いることで、再現性よく22%を超えるペロブスカイト太陽電池を作製でき、得られたデバイスは、不活性ガス雰囲気下では2000時間後でも96%の特性を保持するなど、高い耐久性を示すことを明らかにした。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者は、錫-鉛混合型ペロブスカイト半導体薄膜に対して、独自の材料を用いた表面処理法の開発に取り組み、以下に示す成果を得ている。

まず申請者は、ヒドロキシケトン骨格をもつ Maltol に着目し、これを表面処理材に用いることで、表面の欠陥構造を低減でき、無放射失活過程の抑制により、蛍光強度が増大するとともに、7 μ 秒もの著しく長い蛍光寿命を示すことを見出している。これは3.1~6.1 μ mものキャリア拡散長をもつことに対応し、用いるペロブスカイト半導体の膜厚(860 nm)に対しても十分に長く、優れた光電変換を示すことを示唆するものである。実際、この半導体膜を用いて作製したペロブスカイト太陽電池は、21.4%の光電変換効率を示すことを明らかにした。

次に申請者は、グリシンの塩酸塩とエチレンジアミンのヨウ酸塩を用いて、ペロブスカイト薄膜の上下表面を構造修飾できる手法の開発に成功した。得られた薄膜を用いて作製したペロブスカイト太陽電池では、電荷の取り出し効率が著しく向上し、0.89 Vもの高い開放電圧を示し、錫(Sn)を含むペロブスカイト太陽電池としても世界最高値となる23.6%の光電変換効率を実現している。本成果は、上下の表面に電子および正孔の電荷の取り出しに有利な双極子をもつように選択的に構造修飾することで、バンドギャップからの電圧の低下を理論限界値近くにまで低減することが可能であることを示すものである。

さらに申請者は、新たな表面修飾法として、ピペラジンなどのジアミンとカルボン酸基をもつフラーレン誘導体を組み合わせた手法の開発にも成功している。NM R、XPS、XRD、UPS、蛍光などの評価と理論計算を用いた考察により、これらの材料を組み合わせた本手法において、ペロブスカイト薄膜表面を構造修飾するメカニズムと、それが電子構造に及ぼす効果の詳細を解明することに成功している。

以上のように、申請者はSn-Pb混合型ペロブスカイト半導体薄膜の高性能化に対して、表面での欠陥構造の低減が重要であることに着目し、独自に設計した材料を用いた表面修飾法を開発した。ペロブスカイト半導体薄膜の上部だけでなく下部にも選択的に表面修飾可能な手法を見出し、ペロブスカイト表面に双極子を持たせた独自の表面修飾が電荷の取り出し効率の向上に極めて有用であることを実証した。また、申請者は、種々の測定により、これらの表面修飾が相乗的に機能し、ペロブスカイト半導体薄膜の電子的構造に及ぼす効果を明らかにした。

本研究で、表面修飾の手法を体系化した点は、学術的および実用的な観点からも価値が高く、ペロブスカイト太陽電池分野において国内外で高く評価されている。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年1月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、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。

要旨公表可能日： 年 月 日以降