

氏名（本籍地）	孙建辉（中国）
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	博甲第6818号
学位授与年月日	平成26年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	

Charge transfer from CuInS<sub>2</sub> quantum dots for solar cells  
(太陽電池のための CuInS<sub>2</sub> 量子ドットからの電荷移動)

主査	筑波大学教授	博士（学術）	都倉 康弘
副査	筑波大学准教授	博士（理学）	野村 晋太郎
副査	筑波大学准教授	博士（理学）	池沢 道男
副査	筑波大学名誉教授	理学博士	舛本 泰章

## 論 文 の 要 旨

本論文では、量子ドット増感太陽電池の材料として有望な CuInS<sub>2</sub> 量子ドットからの電荷移動プロセスを研究した。

まず、CuInS<sub>2</sub> 量子ドットの光学非線形性発現のメカニズム、および超高速キャリアダイナミクスをフェムト秒過渡吸収分光法を用いて研究した。ブリーチングスペクトルには、サイズに依存した 1S 遷移エネルギーが明瞭に観測され、その粒径依存性は有効質量近似を用いた有限井戸のモデルによる計算と良く一致した。過渡的吸収ブリーチング信号は量子化された電子準位の占有に起因する事が示され、その時間変化から CuInS<sub>2</sub> 量子ドット中の 1S 電子のダイナミクスを議論することが出来た。裸の量子ドットでは、100ps 以下の時間で電子は表面の欠陥準位に捕獲され、その過程は量子ドットの粒径が小さくなるほど促進された。一方、表面が良く不動態化された CuInS<sub>2</sub>/ZnS コアシェル量子ドットでは、表面欠陥準位への捕獲は効果的に抑制された。このような事実から、CuInS<sub>2</sub> 量子ドットの長寿命発光は、1S 電子と局在正孔間の遷移に関係している事が判明した。このように、CuInS<sub>2</sub> 量子ドットの光励起後のキャリアダイナミクスを明らかにすることが出来た。

次に、CuInS<sub>2</sub>/ZnS コアシェル量子ドットからアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 多孔質フィルムへの電子移動を時間分解発光分光法を用いて研究した。電子移動の速度と効率にはコアとなる量子ドットの直径とシェル層の厚さで制御できる。電子移動速度は様々なサイズの CuInS<sub>2</sub> 量子ドットコアに対して 10<sup>7</sup>/s 程度で、ZnS シェルの厚さが増加すると指数関数的に減少する事が、コア径 2.5nm および 4.0nm の量子ドットを用いて確かめられた。電子移動速度は量子ドット表面での電子の存在確率に比例すると考え、このような粒径依存性は電子のトンネリングモデルで理解することが出来た。これらの事実から、コアシェル構造をデザインして電子波動関数を制御することによって、最適な電子移動の効率を得ることが出来ることが分った。

最後に、CuInS<sub>2</sub> 量子ドットを用いて量子ドット増感太陽電池を実際に形成し、パワー変換効率などを

評価した。TiO<sub>2</sub>ポーラスフィルムに CuInS<sub>2</sub> コアシェル量子ドットを MPA リンカーを用いて結合し、Cu<sub>2</sub>S を対極として用いた。その結果、CuInS<sub>2</sub>/ZnS コアシェル量子ドットよりも CuInS<sub>2</sub>/CdS コアシェル量子ドットを用いた方が 10 倍程度高い変換効率を示した。シェルに CdS を用いた場合の方が高い性能を示した理由は、疑似的タイプ II 構造である CuInS<sub>2</sub>/CdS の方が、タイプ I 構造である CuInS<sub>2</sub>/ZnS よりも電子波動関数がシェル層まで広がっているために、ドット表面での電子の存在確率が高く、また電子と正孔の空間的な分離により再結合寿命が長くなるために、TiO<sub>2</sub> ポーラスフィルムへの高い電子移動効率を持つ為であると理解された。さらに、TiO<sub>2</sub> 電極と電解液との界面で起こる再結合を抑制し、変換効率を増大させるため、TiO<sub>2</sub> 電極を CdS で覆った。その際、TiO<sub>2</sub> に直接量子ドットを結合するのではなく、電子・正孔の移動に障壁が出来ないように TiO<sub>2</sub> 上にまず CdS 層を形成し、この CdS 層に EDT リンカーで量子ドットを結合することによって、より高い性能が得られた。最終的に CuInS<sub>2</sub>/CdS 量子ドット増感太陽電池は、標準的な太陽電池の試験環境下 (AM 1.5G) の 100mW/cm<sup>2</sup> の照明の下で、9.3mA/cm<sup>2</sup> の短絡電流、0.48V の開放電圧、0.50 のフィルファクター、2.27% のパワー変換効率を示した。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

本研究は、太陽電池への応用が期待される CuInS<sub>2</sub> 量子ドットについて、時間分解分光法などの手法を用いて、光励起された電子のドット外への取り出しに関連した素過程を明らかにしたものである。量子ドット粒径、シェルの材料や厚さ、ドットに結合させる金属酸化物の種類などを様々に変化させて時間応答を詳しく調べることによって、これまでよく分かっていなかった界面準位への捕獲過程や電極への電子移動過程などを切り分け、光励起電子のダイナミクスを初めて明らかにしたことが高く評価できる。さらに、電子移動速度のシェルの厚さに対する依存性から、移動速度がドット表面での電子の存在確率に比例している事が示され、その知見に基づいてコアシェル構造をデザインする事によってドット中の電子の波動関数を制御し、電子移動過程を制御できる事が示された。最適な構造として、疑似的タイプ II 型のバンド構造になる CuInS<sub>2</sub>/CdS コアシェル構造が提案され、実際にタイプ I 型の構造に比べて高い変換効率を得ている。

光励起キャリアの高効率取り出しは量子ドット増感太陽電池の高効率化にとって極めて重要な課題であり、本論文で一つの設計指針を示せたことは高く評価できる。他方、得られた変換効率はこれまでの量子ドット増感太陽電池と比較して十分に高いとは言えない事、および、それが実際にシェルの厚さ等のパラメータに予想通りに依存しているかどうかの検証が十分行われていない等の課題も残されており、今後の研究に期待したい。

以上のことから、本論文は博士(理学)の学位にふさわしい内容を持つものと判断した。

[最終試験結果]

平成 26 年 2 月 18 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。