

氏名	西原 佳彦
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	博甲第9373号
学位授与年月日	令和2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	数理解物質科学研究科
学位論文題目	

Study on hole transporting layers and their interfaces for high performance perovskite solar cells

(高性能ペロブスカイト太陽電池のためのホール輸送層およびその界面に関する研究)

主査	筑波大学教授(連携大学院)	博士(工学)	吉田 郵司
副査	筑波大学教授	博士(工学)	末益 崇
副査	筑波大学教授	工学博士	松石 清人
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	丸本 一弘
副査	産業技術総合研究所研究チーム長	博士(理学)	近松 真之

論文の要旨

審査対象論文は、有機ハライド鉛系ペロブスカイト太陽電池(以下、ペロブスカイト太陽電池)の高効率化を目的として、その性能を支配するホール輸送層の材料およびプロセス、およびペロブスカイト太陽電池層との界面での電荷輸送特性に注目して調べたものである。

第1章では、シリコン太陽電池並みの変換効率20%超を達成したペロブスカイト太陽電池が、次世代の太陽電池として低コスト化や軽量フレキシブル化の観点で注目されていることを概説している。また、逆構造型および順構造型、メソポーラス型およびプラナー型と、様々な太陽電池セル構造が提案されていることを、その特徴や歴史的経緯を踏まえて述べられている。本論文の骨格をなすホール輸送層については、ホール伝導性、安定性および適切なエネルギー準位が求められることが述べられている。

第2章における研究では、プラナー型・逆構造型におけるホール輸送層材料として不定性比ニッケル酸化物である NiO_x に注目し、太陽電池作製の際に障害となっていた表面の濡れ性の悪さを、酸素プラズマ処理することで克服すると共に、その処理条件の違いによる NiO_x への効果を詳細に調べた結果がまとめられている。通常より弱いプラズマ強度で短時間で処理することで、濡れ性を保ちつつ NiO_x の Ni^{2+} から Ni^{3+} への価数変化を抑制して最適なホール輸送層を形成することが可能であることを述べている。無機系のホール輸送層として有望視されている NiO_x の基礎物性を解明しつつ、プロセスおよび高効率化の指針を見出したことは極めて重要な知見である。

第3章における研究では、メソポーラス型・順構造型におけるホール輸送層材料として高分子有機半導

体材料である Dithiophene-benzene (DTB) 共重合体に着目し、比較的安価かつ耐久性の高い DTB の基礎物性に基づいた太陽電池性能を調べている。まず DTB の分子量の違いにより、高分子量では凝集性が高く、低分子量では凝集性が低いことが確認されている。それにより、酸素ドーピングによる導電率が異なり、初期では低分子量で高いものの最終的には高分子量の方が良いことを明らかにしている。結論として、高い凝集性を示す高分子量の DTB においてドーピングを十分に行うことで導電率が高まり、太陽電池特性が向上することが明らかになったことは、今後の高分子半導体のホール輸送層の設計において重要な指針を示すものである。

第4章における研究では、メソポーラス型・順構造型における高電導性なホール輸送層材料として、Donor-Acceptor(D-A) 型 共 役 高 分 子 、 Poly[(2,5-bis(2-hexyldecyloxy)phenylene)-*alt*-(5,6-difluoro-4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]-thiadiazole)] (PPDT2FBT) に対し、安定性が期待される P 型ドーパント、Tris(pentafluorophenyl)borane (BCF) を添加したものに着目している。しかしながら、一般的に用いられている 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) と比較して、太陽電池の性能指標である Fill Factor (FF) が低くなっていることが述べられている。即ち、単に導電性を向上させるだけで無く、ペロブスカイト太陽電池とのエネルギー準位の整合性が重要であることを指摘している。本論文では、ペロブスカイト層とホール輸送層の界面に追加処理で被覆層(パッシベーション)を形成することにより、PPDT2FBT を用いた太陽電池において FF が顕著に向上したことが報告され、その原因がホール輸送層での電荷再結合を抑制した効果によるものであると考察している。

最後に第5章において、これまでの結果に基づく今後の展望が述べられている。第2章の結果から、逆構造型におけるホール輸送層 NiO_x では、再結合に繋がる欠陥準位を形成しない電子状態の制御が表面処理に求められることが述べられている。順構造型におけるホール輸送層材料の設計指針に関しては、第3章の結果からバンドギャップの比較的広い高分子半導体材料では P 型ドーピングによるホール電導度の向上が有効であること、第4章の結果からバンドギャップが狭い D-A 型共役高分子の場合は寧ろ電荷再結合を抑制するパッシベーション層が必要となることを見出しており、今後の高性能ホール輸送層材料に極めて有用な設計指針を与えているものである。

審 査 の 要 旨

[批評]

本論文では、ペロブスカイト太陽電池の高効率化に重要な役割を果たすホール輸送層に関して、逆構造型太陽電池および順構造型太陽電池それぞれに適した材料・プロセスを明らかにしたものである。特に逆構造型では、ホール輸送層である NiO_x のプラズマ処理での界面特性を調べ、最適化を図っている。また順構造型では、高分子のホール輸送層として DTB およびPPDT2FBTを対象として、分子量効果、ドーピング効果、および界面パッシベーション効果を調べることで、太陽電池特性としての電荷輸送の影響を明らかにしている。従って、本研究はペロブスカイト太陽電池の高効率化に向けたホール輸送層の基礎物性に関する系統的な研究であり、理学的な観点で評価するに値するものである。

公聴会では、逆構造型のホール輸送層 NiO_x において表面のプラズマ処理条件によりその電子状態が変わることを、光電子分光法(XPS)を用いて調べた結果に関して質問がなされた。通常の処理条件では

Ni²⁺のピーク強度が減少しているが、Ni³⁺のピーク強度は変わっていない点で、何か起きているか説明が求められた。Ni³⁺のピーク強度は変わっていない様に見えるのは絶対値での比較ではないためであること、また Ni²⁺から Ni³⁺へ価数変化していることは導電率や後述する光吸収特性の測定結果から明らかであり、それにより欠陥が増えているとの説明が得られた。また表面処理条件は、プラズマ強度が弱く処理時間が短い方が、Ni²⁺のまま価数変化することなく、表面濡れ性を制御することが重要であると説明がなされた。

関連してNiO_xの紫外可視光吸収スペクトル測定の結果において、通常の処理条件、即ちNi²⁺が減少しているもので低エネルギー側の吸光度が増えていることについて、電子構造との相関がどの様になっているか質問がなされた。NiO_xのバンドギャップ内に複数の欠陥準位が形成されることで、低エネルギー側でブロードに吸光度が大きくなっていること、またその欠陥準位を介して電子が価電子帯のホールと再結合を起こし易くなり、結果として太陽電池特性が悪くなっているとの説明が得られた。XPSの結果とも良く一致しており、改めて最適なプラズマ処理条件は、Ni²⁺から Ni³⁺に変わること無く欠陥を増やさないことが重要であるとの確認がなされたことは意義深いものである。

次に、順構造型のホール輸送層であるPPDT2FBTのパッシベーションに関して、FFは改善されているものの電流が減少している理由について説明が求められた。これに対して、電流の減少はパッシベーションによる積層化が電荷輸送への抵抗成分となっていること、トレードオフとしてペロブスカイト太陽電池層とホール輸送層との界面に空間的なギャップが形成され、寧ろ電子とホールの再結合が抑制され開放電圧やFFの向上、ひいては変換効率の向上に繋がったと説明された。これは界面制御の難しさを示すものであり、今後も様々な試みが必要であることが示唆された。

最後に、ホール輸送層材料およびパッシベーション層での最低非占有分子軌道(LUMO)の値の求め方について質問があった。本論文では、ホール輸送層材料およびパッシベーション層単独の薄膜を作製し、まず光電子収率分光法(PYS)により最高占有分子軌道(HOMO)の値を決定する。その後、光吸収分光測定でバンドギャップ(BG)の値を測定して、HOMOとBGのエネルギー差によりLUMOの値を決定していると説明がなされた。精密には逆光電子分光法を用いてLUMOを決定すべきであるが、信頼性には疑問が残るものの、代替法の範囲内では妥当であるのご理解をいただいた。エネルギー準位を議論する場合は、整合性の微妙な値を議論することもあり、気を付ける必要があるとのコメントをいただいた。

[最終試験結果]

令和2年 2月15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。