

半導体量子ドット と次世代太陽電池・次世代LED

電気通信大学 基盤理工学専攻 光工学プログラム

沈 青 研究室



2023年ノーベル化学賞



量子ドットの発見と合成

[【速報】 2023年ノーベル化学賞は「量子ドットの発見と合成」へ！ | Chem-Station \(ケムステ\)](#)

今後50年間の人類のトップ10の問題

Prof. Richard Errett Smalley (1996年ノーベル化学賞受賞)

リチャード・エレット・スモーリー教授:

1. **Energy (エネルギー)**

2. Water

3. Food

4. **Environment (環境)**

5. Poverty

6. Terrorism and War

7. Racism

8. Disease

9. Education

10. Population



2021 ~ 7.9 Billion People (79億)

2050 ~ 9 Billion People (90億)

Source: R. E. Smalley. *Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge*.

MRS Bulletin. June 30th, 2005, 412–417.



今後50年間の人類のトップ10の問題

Prof. Richard Errett Smalley (1996年ノーベル化学賞受賞)

リチャード・エレット・スモーリー教授:

1. **Energy (エネルギー)** → 再生エネルギー

2. Water

3. Food

4. **Environment (環境)** → クリーン
エネルギー

5. Poverty

6. Terrorism and War

7. Racism

8. Disease

9. Education

10. Population

太陽電池



2021 ~ 7.9 Billion People (79億)

2050 ~ 9 Billion People (90億)

Source: R. E. Smalley. *Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge*.

MRS Bulletin. June 30th, 2005, 412–417.



太陽電池について

結晶シリコン系太陽電池 (第1世代)

- 高純度・単結晶原材料
- 製造プロセス (高温)
- シリコン原料の不足

↓ 半導体材料の低減 - 安価な太陽電池へ

薄膜系太陽電池 (第2世代)

(Cu(In,Ga)Se₂、CdTe、薄膜Si)

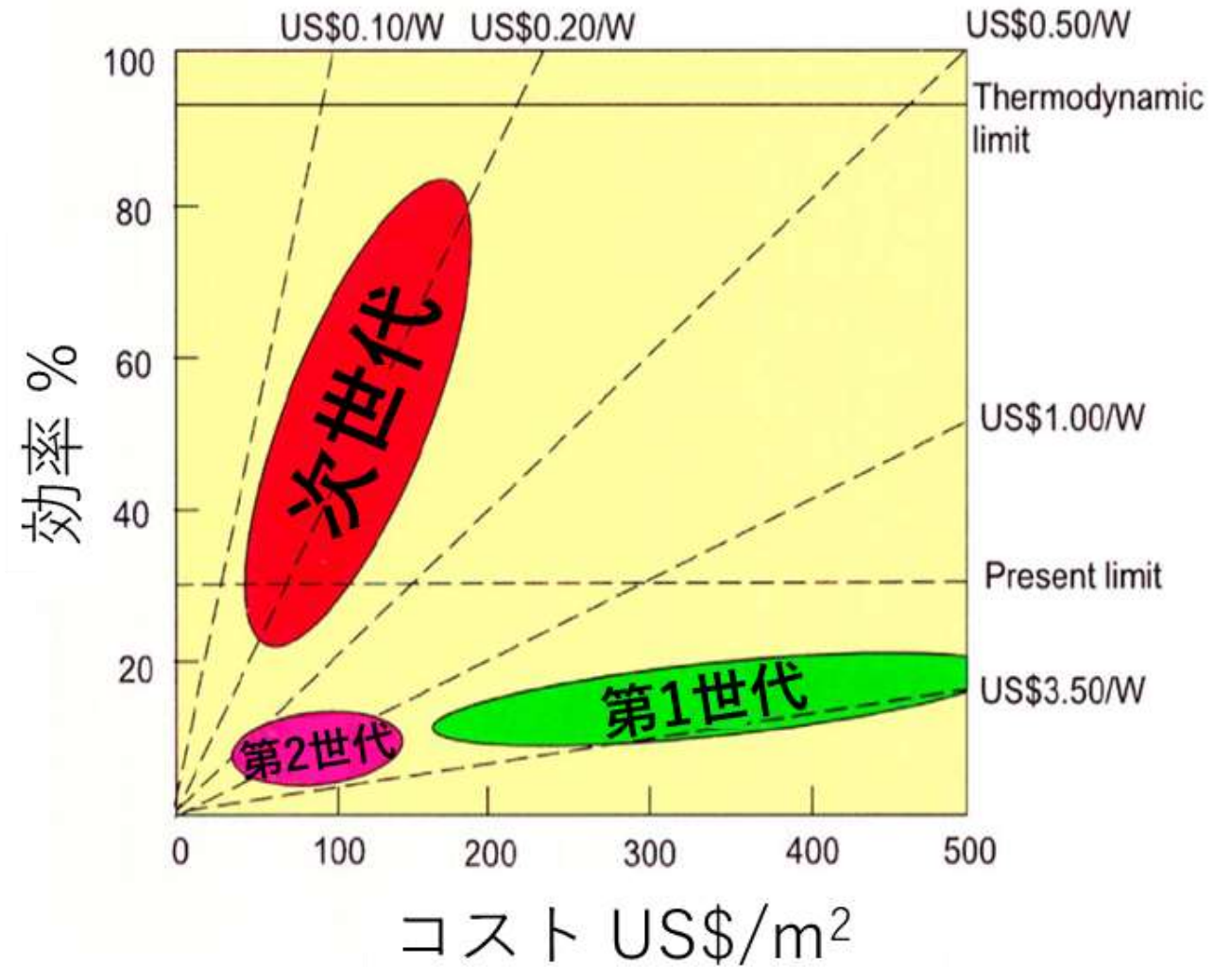
- レアメタル (インジウム(In)、テルリウム(Te))
- 高真空プロセス

↓ 安価かつ効率の向上へ

次世代太陽電池

1. 量子ドット (ナノ結晶) 太陽電池
2. ペロブスカイト太陽電池
3. ハイブリット型太陽電池

低コスト化、高効率化

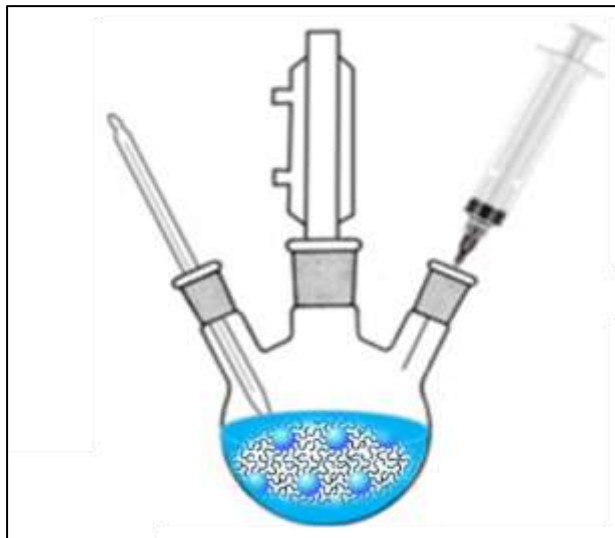


量子ドット(QD) 半導体ナノ結晶

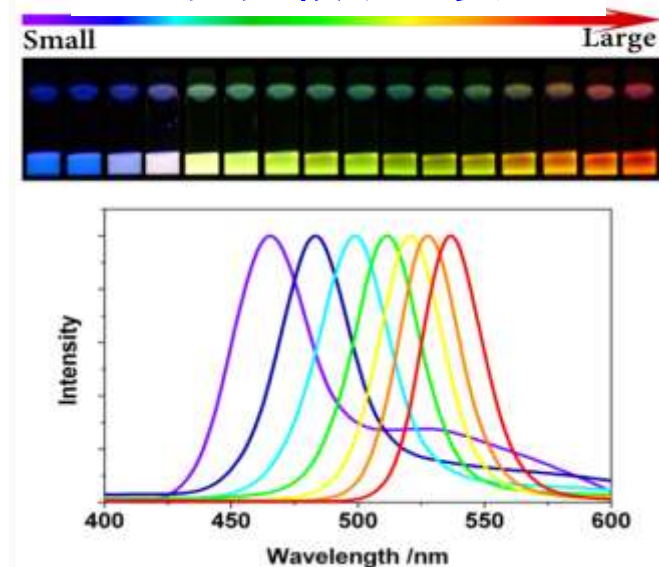
- 溶液法で簡単に作製可能(コロイド量子ドット) ➡ **低コスト**
- サイズが**数～数10 nm**の半導体結晶 (1 nm: 10^{-9} m = 10億分の1メートル)
- サイズの変化によって、光吸収と発光領域が制御できる(**量子サイズ効果**)
- 1個の光子の吸収によって多数の電子が励起される可能性
(**多重励起子生成:MEG**) ➡ バルク材料の太陽電池よりエネルギー変換効率増大可能(**最大理論効率:44%**)¹ ➡ **高効率**

¹Nozik A. J., et al., *J. Appl. Phys.* 2006, **100**, 074510

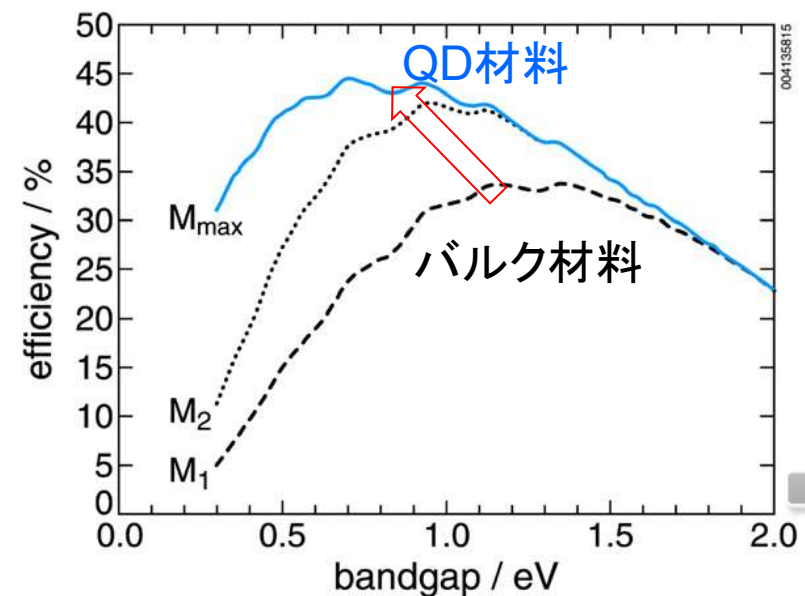
簡便に作製可能



QDのサイズによる吸収と発光領域の変化



太陽電池の理論変換効率¹



様々なレーザー分光装置



Nanosecond



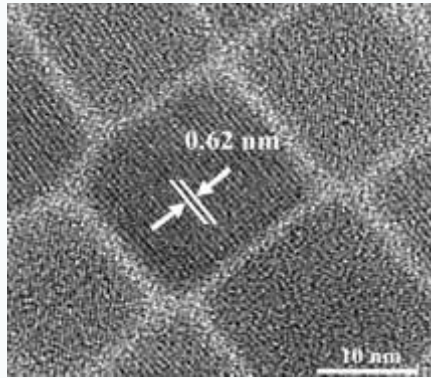
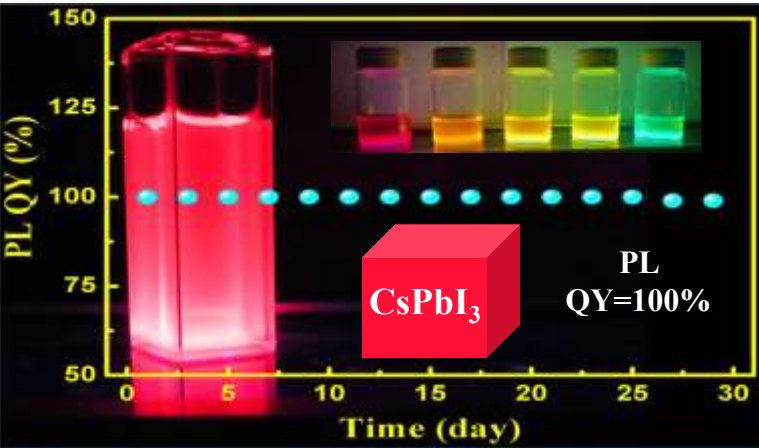
Picosecond



沈研究室の研究成果

★新しいQD材料と膜の開発：

世界最高レベルの低欠陥・高品質コロイド量子ドットの作製法を開発し、発光量子収率約100%の量子ドットの作製に初めて実現



- (1) 特願2017-137392
- (2) *ACS Nano*, 2017, 11, 10373 (引用回数: 789)
- (3) *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 16708 (引用回数: 321)

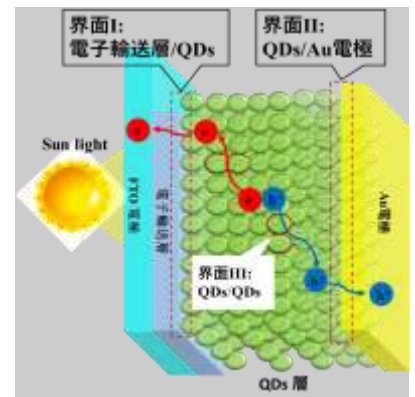
★鍵となるメカニズムの解明：

独自のレーザー分光法により、量子ドットの多重励起子生成(MEG)過程の観察に初めて成功



- 【2012年6月27日 日刊工業新聞】
- 【Laser Focus World Japan 2012年7月号、p. 10】
- 【2012年6月27日 朝日新聞デジタル】
- 【2012年7月2日 日経産業新聞】
- 【2012年7月6日 科学新聞】

系統的な光励起キャリアダイナミクスの評価に関する基礎研究より、量子ドット太陽電池の変換効率向上のボトルネックを解明した。

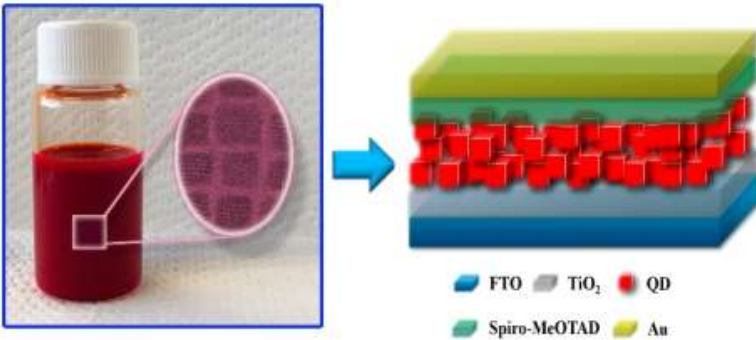


- (1) *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91, 023116
- (2) *Nanoscale*, 2015, 7, 5446
- (3) *J. Energy Chem.*, 2015, 24, 712
- (4) *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 9308
- (5) *PCCP.*, 2017, 17, 6358
- (6) *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9, 294
- (7) *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9, 3598

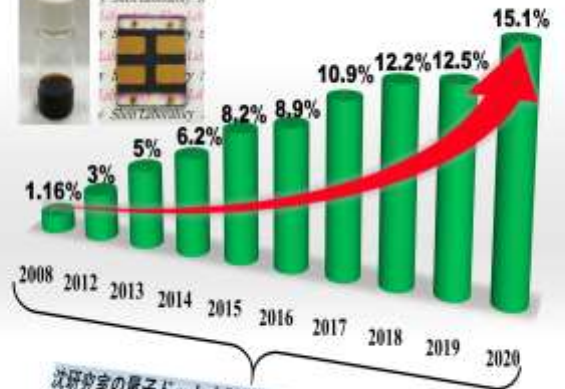
QD/QD界面での再結合が一番のボトルネック！

★太陽電池デバイスの開発：

コロイド量子ドット太陽電池デバイスの作製には、世界トップレベルの実績



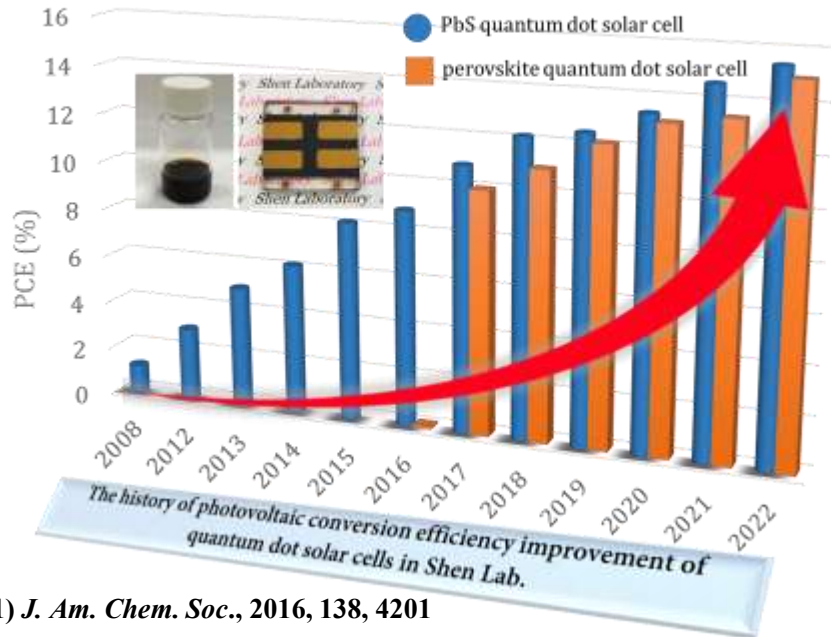
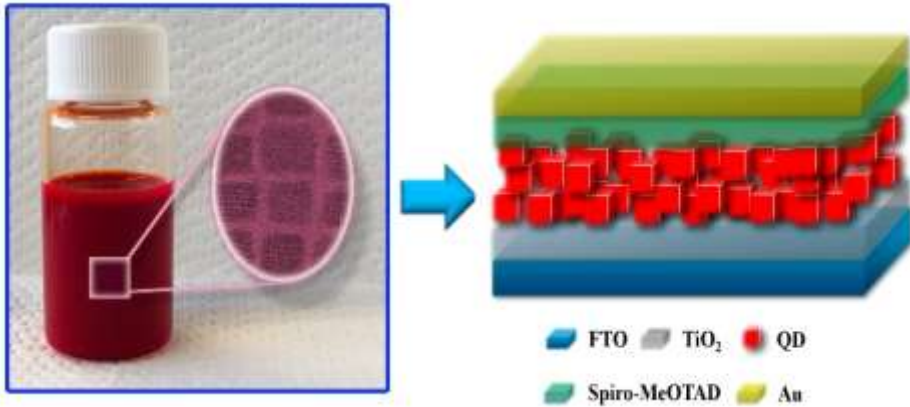
最新成果: PbS 量子ドット太陽電池効率 15.45%を達成、世界最高性能



沈研究室の量子ドット太陽電池の変換効率の向上履歴

- (1) *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 4201
- (2) *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2017, 10, 26142
- (3) *ACS Energy Lett.*, 2020, 5, 3224

★太陽電池デバイスの開発：
コロイド量子ドット太陽電池デバイスの作製には、**世界トップレベル**の実績



- (1) *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 4201
- (2) *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2017, 10, 26142
- (3) *ACS Energy Lett.*, 2020, 5, 3224

ニュースリリース



令和4年10月19日

報道機関 各位

国立大学法人 電気通信大学

硫化鉛量子ドット太陽電池の世界最高性能を達成

【ポイント】

- * 界面制御により硫化鉛量子ドット太陽電池の変換効率15.45%を実現（世界最高性能）
- * 3つの界面のバッシペーション方法を開発し、相乗効果を確認
- * 量子ドット太陽電池中の無輻射再結合により損失を低減
- * 光励起電荷キャリア抽出のバランスを向上

【概要】

電気通信大学大学院情報理工学研究科の沈青教授らの研究グループは、硫化鉛を用いた量子ドット太陽電池^[1]を開発し、界面を制御することで硫化鉛量子ドット太陽電池として世界最高性能となる15.45%のエネルギー変換効率を達成しました。次世代太陽電池の一つの候補である量子ドット太陽電池の変換効率を向上する際のボトルネックは、界面における欠陥と光励起キャリア（電子と正孔）抽出の不均衡による無輻射再結合^[2]であることが分かっています。

本研究では、硫化鉛量子ドット太陽電池の3つの界面のバッシペーション方法^[3]を開発し、その相乗効果によって無輻射再結合による損失を低減し、さらに光励起電荷キャリア抽出のバランスを改善できることを示しました。これにより、世界最高性能の硫化鉛量子ドット太陽電池が実現できました。

今回提案した3つの界面のバッシペーション方法は、量子ドット太陽電池の変換効率を向上させるだけでなく、他のヘテロ接合太陽電池や発光ダイオード(LED)にも応用可能であり、今後、高性能な光電変換デバイスへの展開が期待されます。

本成果はエネルギー材料分野の国際科学誌「Advanced Energy Materials」に掲載されました。

共同研究の実績

1. 産学連携

- 2014年～ 京セラ（株）会社と共同研究
- 2015年～ 日東電工（株）会社に技術指導
- 2016年～ LGイノテック株式会社に技術指導
- 2017年～ トヨタ自動車株式会社と共同研究
- 2020年～ 花王株式会社と共同研究

2. 国際連携実績

以下の大学と共同研究を行っている。すでに多数の共著学術論文を発表した。

- 1 スペインの Jaume I大学 Juan Bisquet教授
- 2 中国のEast China University of Science and Technology Zhong Xinhua教授
- 3 香港のCity University of Hong Kong Andrey Rogach 教授
- 4 フランスFonctions Optiques pour les Technologies de l'information Jacky Even 教授
- 5 オーストラリア Queensland University of Technology Wang Hongxia 教授



見学方法：見学予約フォームより予約を行ってください
予約フォーム：<https://forms.gle/6dRmUPakNyGnzXDq8>



Email:
shen@pc.uec.ac.jp

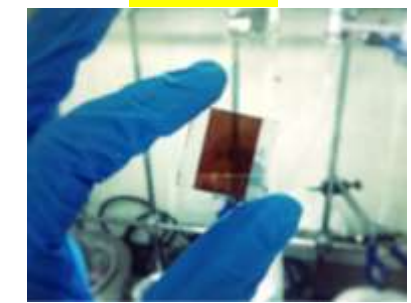
沈研究室

場所：東6号館 506, 508, 509, 510, 517号室
HP：<http://www.shen.es.uec.ac.jp/index.htm>
[Qing Shen \(沈青\) - Google Scholar](#)

半導体量子ドットと安価・高効率な次世代太陽電池 および発光デバイスの実現へ

半導体ナノ構造の創製と太陽電池・発光デバイス（LED）への応用
半導体量子ドットを用いた
「次世代太陽電池」と「発光デバイス（LED）」の作製
評価と高効率化へのメカニズムの解明
半導体ナノ材料の「光エネルギー変換基礎過程」の評価
有機太陽電池とLEDの作製・評価・高効率化へメカニズムの解明

太陽電池



高速レーザー分光

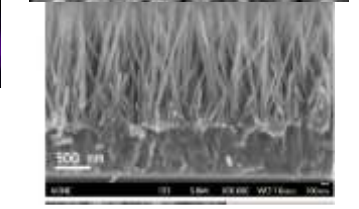
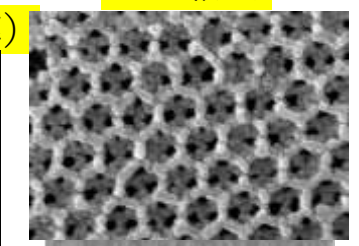


量子ドット

(約100%の発光量子収率)

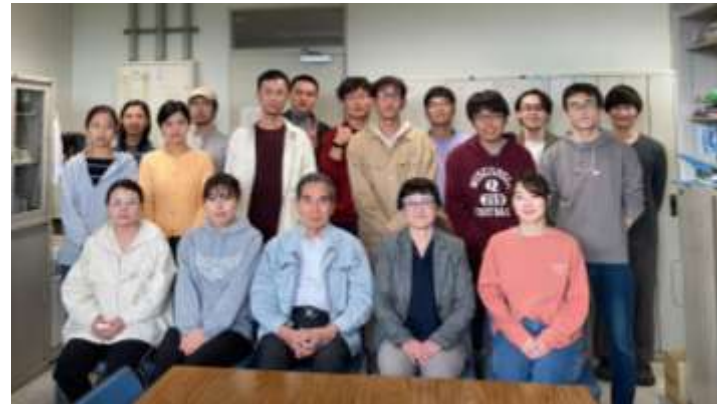


ナノ構造



構成

教授 沈青
名誉教授 豊田 太郎
研究員4名, 博士8名, 修士5名, 卒研究生3名



PbS量子ドット

硫化鉛(PbS)量子ドット

次世代の太陽電池材料候補の一つ

特徴

- 多重励起子生成[1]
- 高い光吸収波長可変性

変換効率15.45%達成[2]

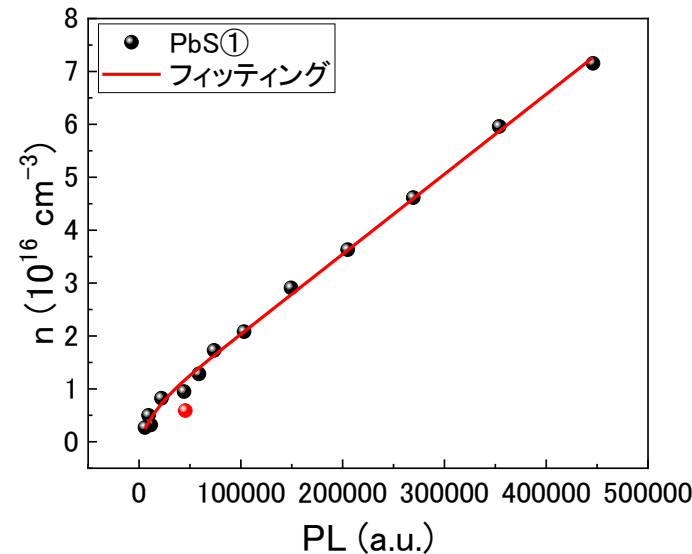
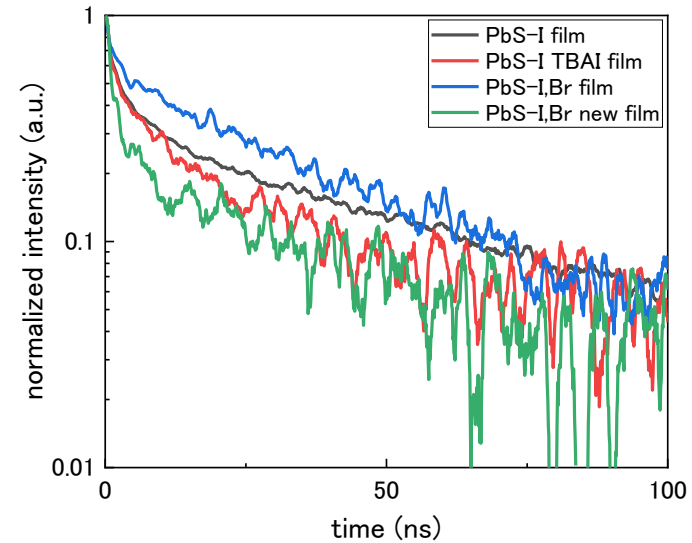
最近、容易に作製する方法が開発された。[3]
しかし、表面保護が不十分であり、デバイス性能の低価の原因となる。

[3]の作製方法を改良して表面保護を改善し、
デバイス性能の向上を目指す。

発光の減衰から
キャリアの寿命を測定

電荷輸送や欠陥密度を
定性的に評価

発光の励起光依存性から
欠陥密度を定量的に
評価することも可能

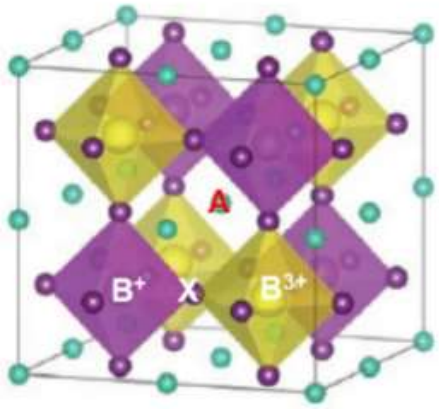


[1] Arthur J. Nozik, *Chem. Phys. Lett.*, **457**, 3-11 (2008) [2] C Ding et al., *Advanced Energy Materials*, **12**, 2201676 (2022)

[3] Yongjie Wang, et al., *Nature Communications*, **10**, 5136 (2019)

ダブルペロブスカイト量子ドットを用いたLEDデバイス

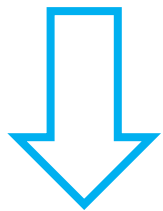
ダブルペロブスカイト量子ドット^[1]



特徴

従来のペロブスカイトに比べて

- ・ 毒性がない
- ・ 高い安定性をもつ
- ・ 高効率な青色発光
- ・ ウェットプロセスでデバイス化



低環境負荷，低コストで高効率な発光を示す
LEDデバイスの作製をめざす

$\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$

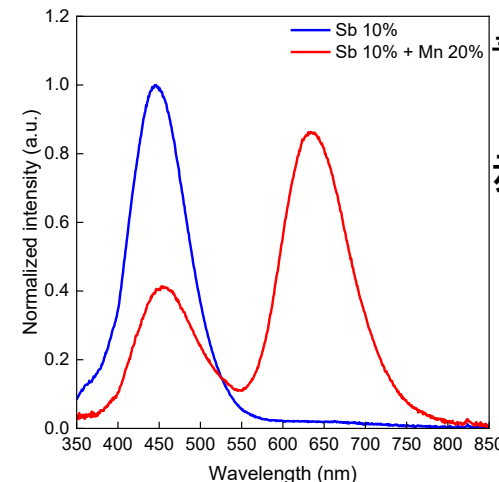
ダブルペロブスカイトの一種
イオンをドーピングすると発光特性が変わる



左: Sbドーピング
右: Sb+Mnドーピング



青色と赤色に発光



発光スペクトル

青色領域で発光量子収率約100%

赤色領域で発光量子収率約70%



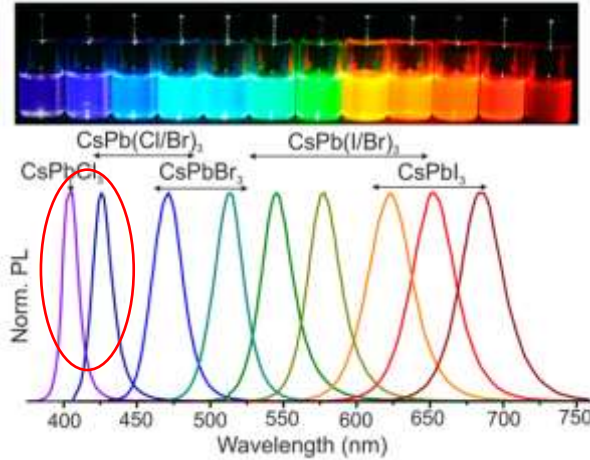
次世代の光源やディスプレイへ

[1] M. Sk, *et al.*, Appl. Phys. **128**, 462 (2022).

青色発光ペロブスカイト量子ドットの合成と光物性

背景

LEDの次世代材料候補としてペロブスカイト量子ドット (PQDs)の研究が盛ん



通常の合成方法では青色発光領域におけるPQDsの発光効率が低い

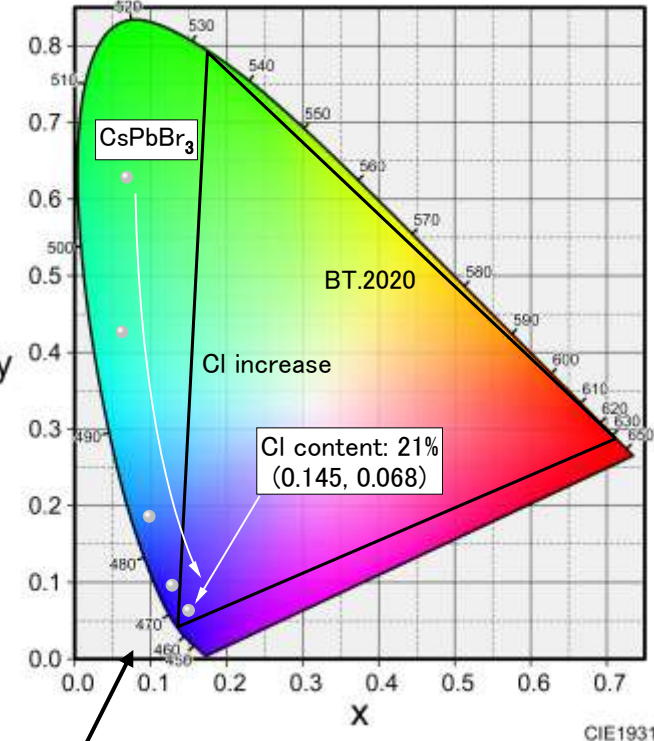
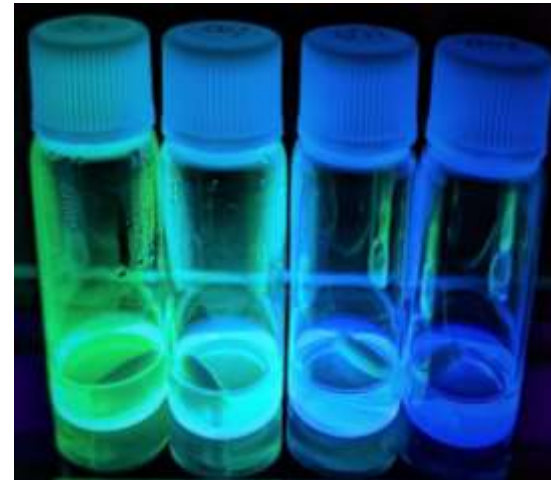
目的

青色発光領域における高発光効率の塩素臭素混晶のPQDs合成

やっている研究内容

色座標測定

実際に合成した青色PQDs

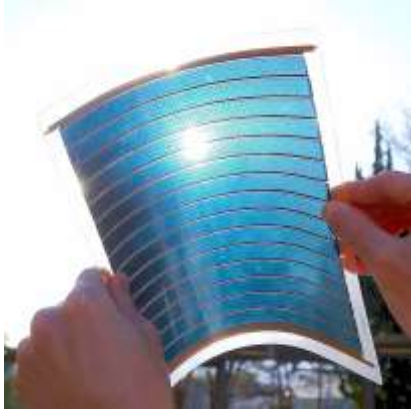


BT.2020 Blue primary (0.131, 0.046)[7]

硫化鉛(PbS)量子ドットを添加した有機太陽電池

有機太陽電池

次世代太陽電池の一つとして注目されている



特徴

- ・軽量かつフレキシブル
- ・低コストで製造可能
- ・有害物質を用いていない

改善点

- ・他の太陽電池と比較して変換効率が低い

硫化鉛(PbS)量子ドット

半導体量子ドットの一つで、太陽電池などに用いられる



特徴

- ・サイズによってバンドギャップが調整可能
- ・高い光吸収をもつ

PbS量子ドットの組み込みによって、有機太陽電池の変換効率の向上を目指す

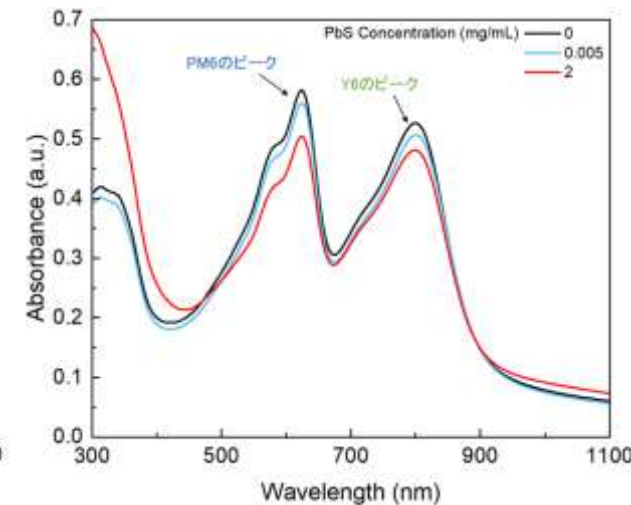
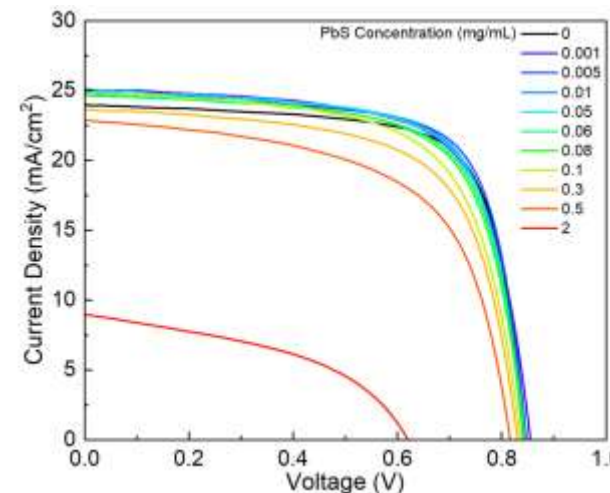
PbS量子ドットを入れた有機太陽電池



作製しているデバイスの構造



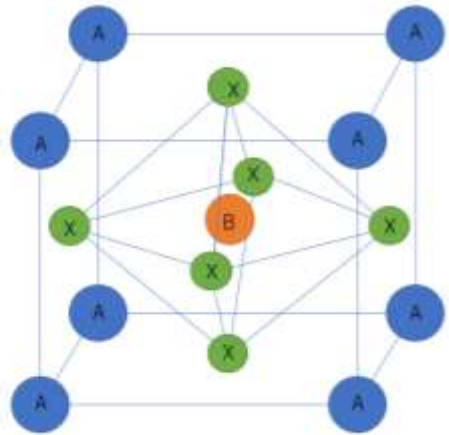
実際のデバイス



加えるPbS量子ドットの量によって太陽電池の性能が変化

FAPbI₃ペロブスカイト量子ドット太陽電池の表面処理と光電変換効率の向上

背景：ペロブスカイト量子ドット



ABX₃(ペロブスカイト構造)
 Aサイト:FA⁺,MA⁺,Cs⁺
 Bサイト:Pb²⁺,Sn²⁺
 Xサイト:I⁻,Br⁻,Cl⁻

利点

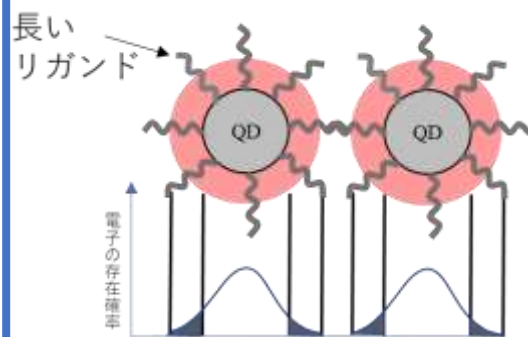
- ・とても薄くて曲げられる
- ・作製コストが低い
- ・サイズやXサイトを変えることで光吸収発光スペクトルを変えることができる

欠点

理論変換効率より低い
 →最高値は**18.1%**
 (理論最高値は**44%**)

原因

量子ドット表面についているリガンドが電荷の移動の妨げになっている

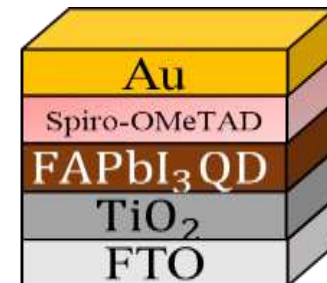


目的

FAPbI₃ペロブスカイト量子ドットの精製過程を工夫することで光電変換効率の向上を目指す。

条件

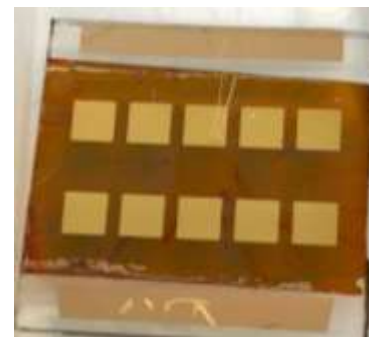
- 1:通常のもの
- 2:アニールしたもの
- 3:FAIを加えたもの
- 4:BETを加えたもの



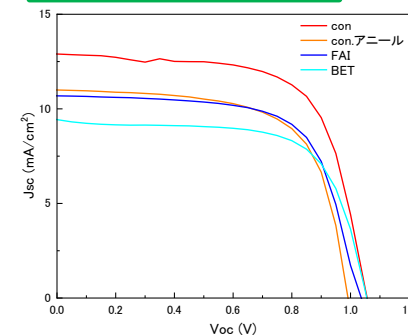
電池の模式図



実際の量子ドット



実際の太陽電池



電流電圧特性

最高発電効率は約**9.1%**(条件1)
 →再現性の確認と各種物性の評価

沈研へ
ようこそ

ハロゲン化スズペロブスカイト量子ドット

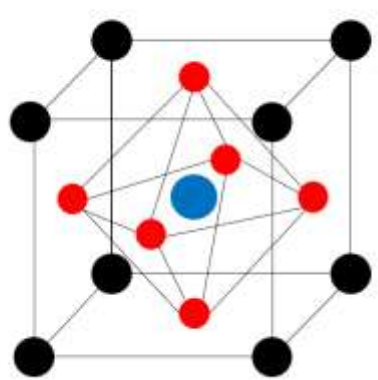
ハロゲン化スズペロブスカイト量子ドット

特徴

- ・次世代太陽電池として注目されているペロブスカイト構造の一つ
- ・環境に有害な鉛を使用していない

課題

- ・空気安定性が低い(Sn^{2+} から Sn^{4+} へと酸化してしまう)
- ・発光量子収率 (PLQY) が低く、欠陥が多い



- A Aサイト: Cs^+
- B Bサイト: Sn^{2+}
- X Xサイト: I

ペロブスカイト結晶構造

欠陥が少なく安定性の高いハロゲン化スズペロブスカイト量子ドットの合成を目指す

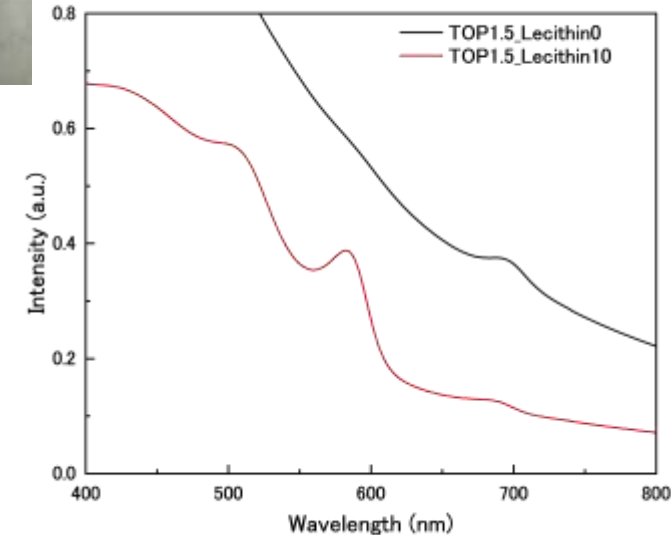
Lecithinキャップによる安定性向上

- ・2つの脂肪酸やリン酸が結合した化学物質であり、大豆や卵などに存在し、アンモニウムイオンとリン酸が存在する両性イオン
- ・結合エネルギーが高く、量子ドットに強力的に結合する
- ・量子ドットにLecithinをキャップすることで欠陥を貼らせる可能性



実際に合成したサンプル(写真)

Lecithinを添加することで新しい吸収ピークを確認
→安定性向上の可能性



ペロブスカイト太陽電池の効率向上のメカニズム解明

ペロブスカイト太陽電池

★長所

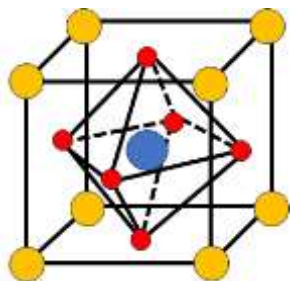
低コストで容易に加工が可能

★短所

- 最大変換効率 26.1%[1] ← 理論値(31%)よりも低い
- 長期安定性に問題がある。

量子ドットを添加

効率が向上!

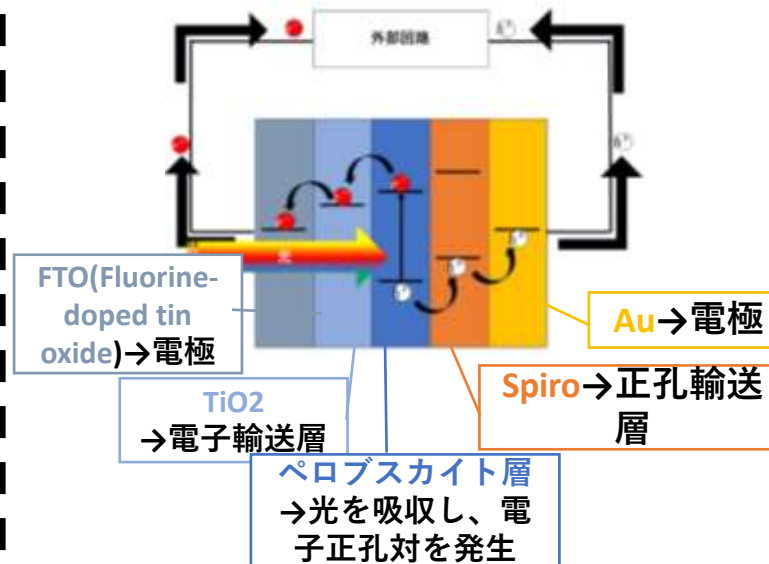


- Aサイト: Cs⁺, FA⁺((CH₃NH₂)₂⁺), MA⁺(CH₃NH₃⁺)
 - Bサイト: Pb²⁺, Sn²⁺
 - Xサイト: Cl⁻, Br⁻, I⁻
- ペロブスカイト結晶構造

メカニズムについて分かっていない部分が多い...

研究の目的

作製したペロブスカイト薄膜の物性を評価、ペロブスカイト太陽電池への影響を評価することによって、メカニズムを解明するとともに、更なる高効率化を目指す。

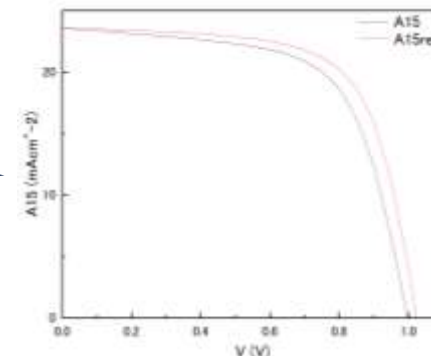


作製している太陽電池の構造

量子ドット無しでの良い効率の太陽電池の作製に成功



作製した太陽電池の一例



J-Vカーブ図

先行研究において添加した量子ドットについているリガンドの量を計算しペロブスカイト層に添加

リガンドが太陽電池内でどのような働きをしているかについて検証

p型とn型の硫化鉛(PbS)量子ドットの作製と光物性評価 及び太陽電池への応用

《硫化鉛(PbS)量子ドット》

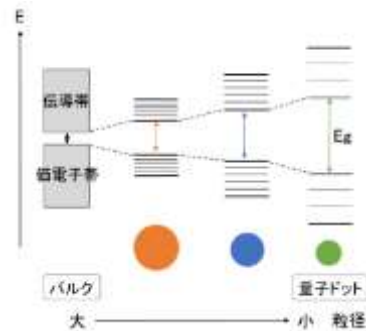
次世代の太陽電池材料の一つとして注目

特徴

- ・ 広域波長における光吸収が可能
- ・ 光電変換効率15.45%達成

↑ ↓
大きな差

量子ドット太陽電池の理論光電変換効率44%



サイズを制御
↓
バンドギャップ調整

《p型QDsとn型QDsの混合QDs》

特徴

バンド位置の差を利用して、光励起で生じた電子と正孔を分離させ、無輻射再結合 (=エネルギーの損失) を防ぐことができる

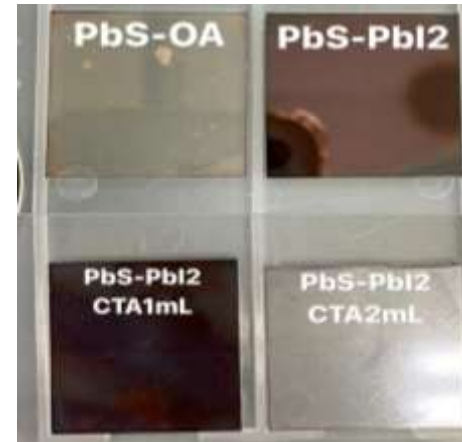
↓
効率向上!

研究目的

PbS量子ドットのp型、n型を制御
→物性を評価して太陽電池へ応用



《リガンド交換によるp型、n型の制御》



←ガラスにスピコートした試料

表面リガンドをオレイン酸
としたPbSQDsを合成

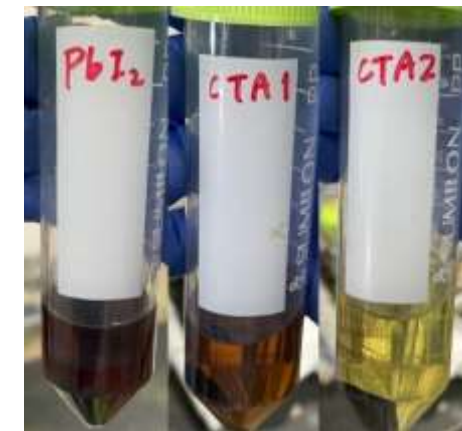
↓ p ⇒ n

表面リガンドをヨウ化鉛(PbI₂)に交換

↓ n ⇒ p寄りのn

システアミン(CTA)を添加

システアミンの添加量等の
条件を調整して完全なp型への
シフトを図る



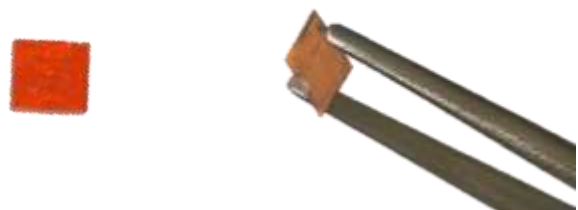
↑リガンド交換の様子

ハロゲン化金属ペロブスカイト ABX_3 単結晶の作製と基礎物性の評価

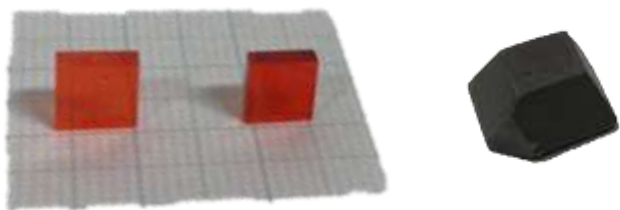
ABX_3 単結晶の作製

-(逆温度法)[1]

--フィルム型



--バルク型



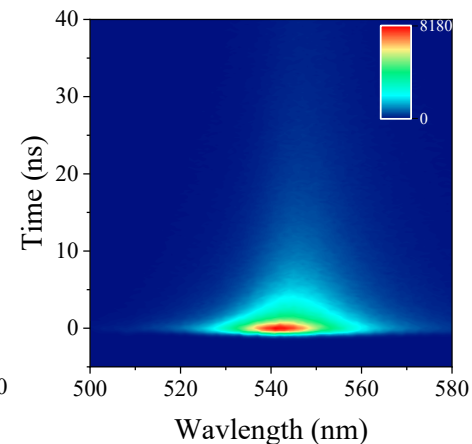
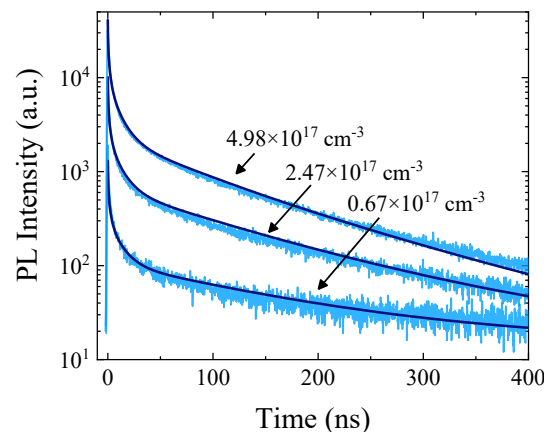
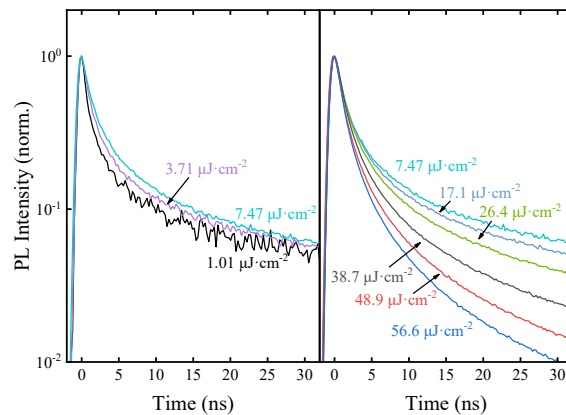
[1] *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 17658-17661

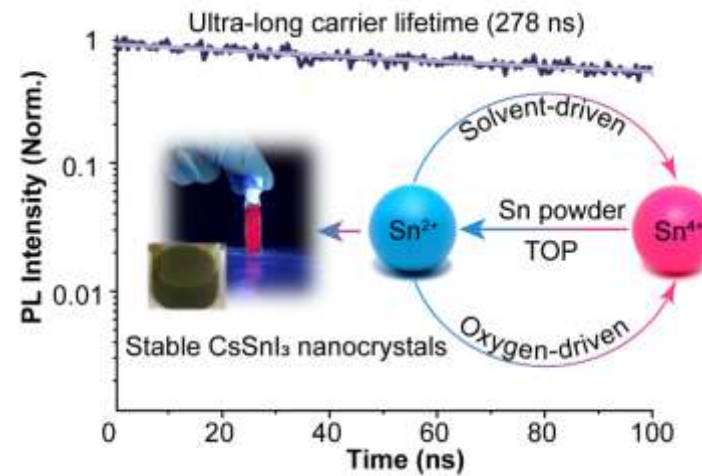
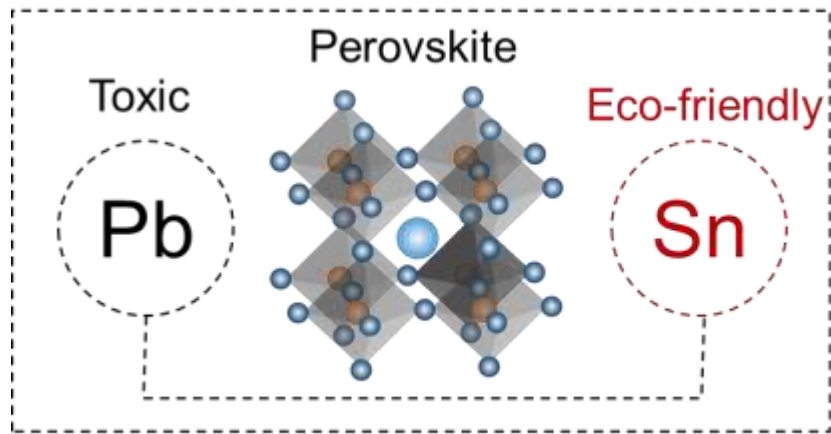
ペロブスカイトに新たな評価技術の応用



基礎物性の研究

⇒ キャリアダイナミクスの解明





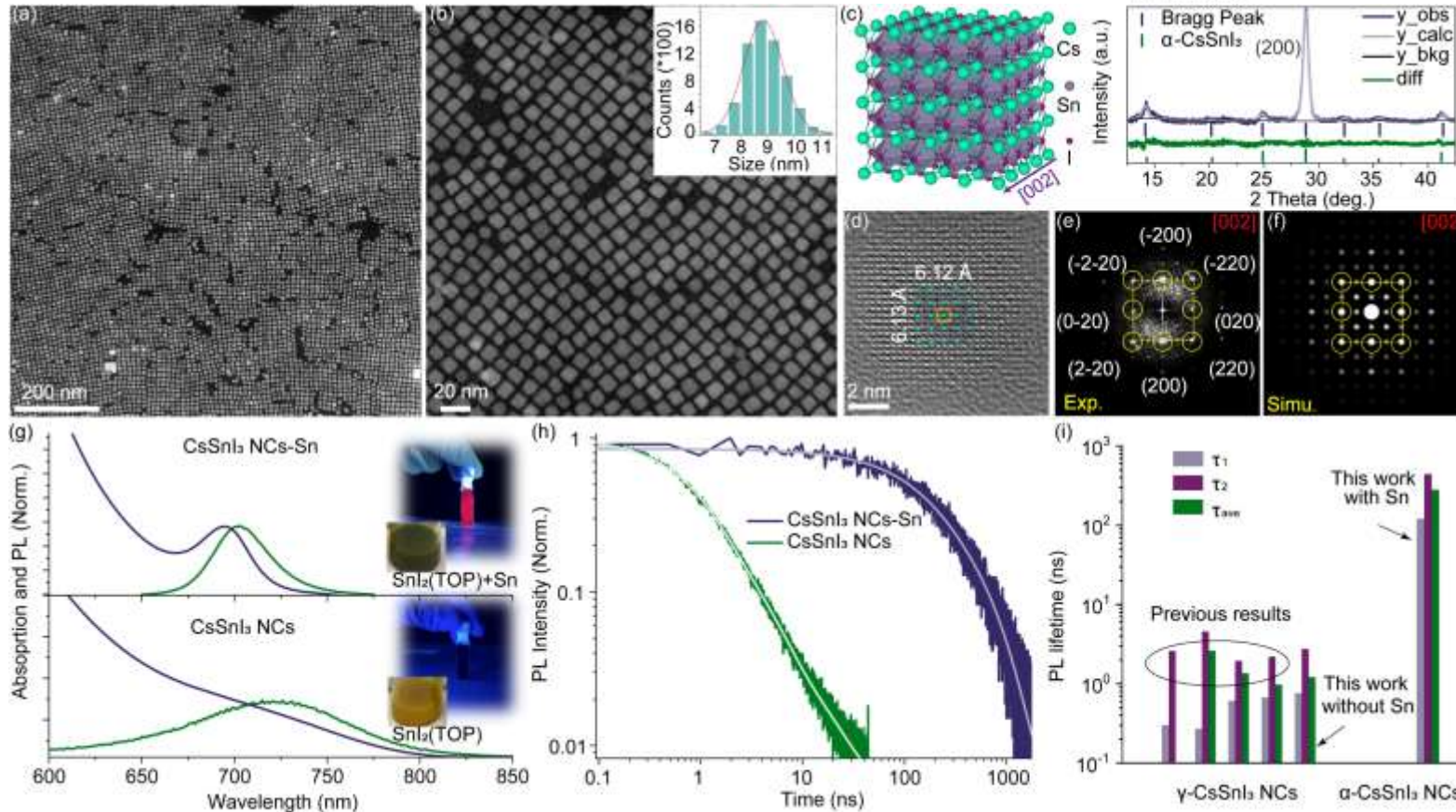
Tin-based Perovskite QDs

Name : Li Yusheng

Research interests:

Tin-based Perovskite Nanocrystals

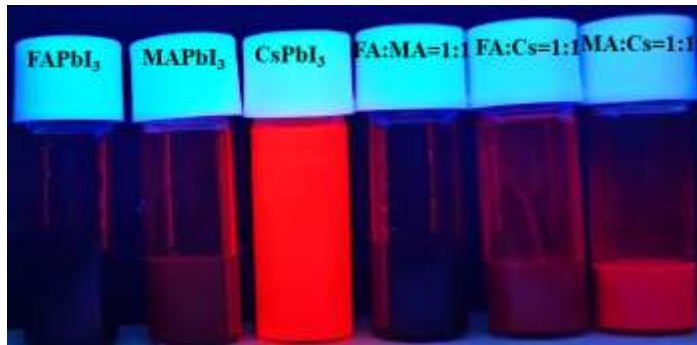
- ✓ Synthesis
- ✓ Photophysical properties
- ✓ Application in solar cell and LED



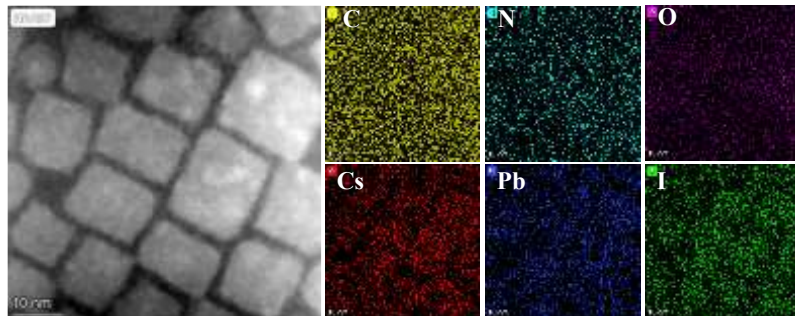
Photophysical Properties, Hot Carrier Dynamics in Metal Halide Perovskite Quantum Dots

Longer hot carrier lifetime!
High tolerance to material's defects!

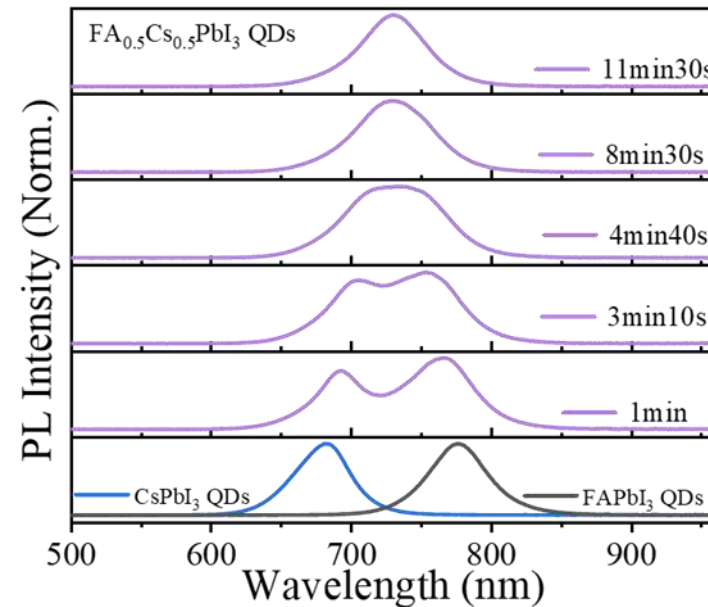
Visual fluorescence response under a UV-lamp at 365 nm



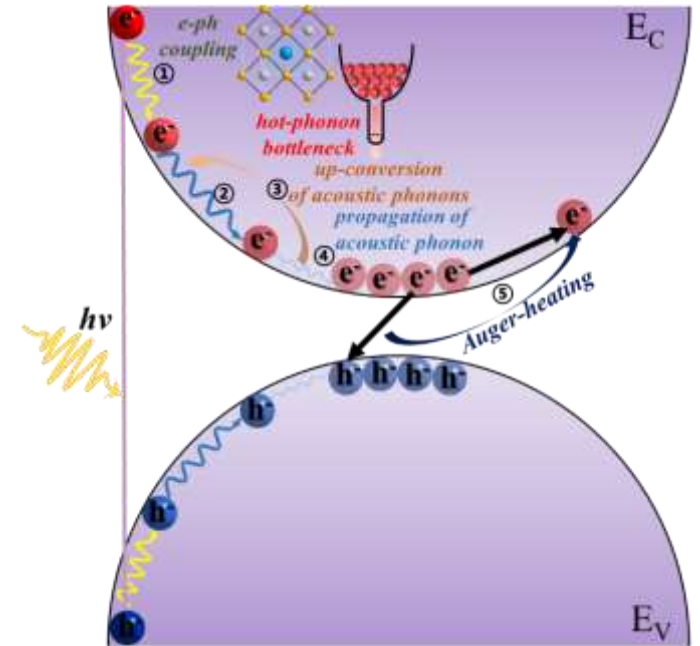
FA_{0.5}Cs_{0.5}PbI₃ QDs



Kinetics of the A-site cations cross-exchange



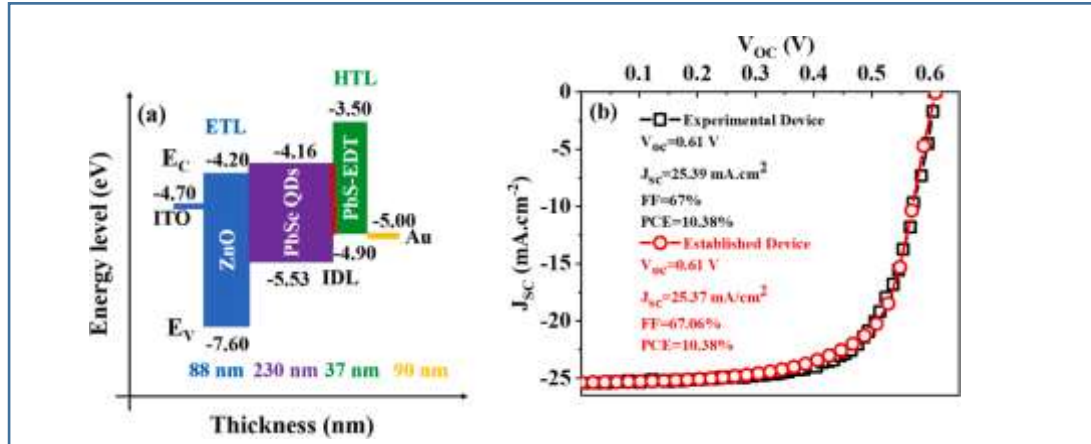
Schematic illustration of possible hot carrier cooling processes



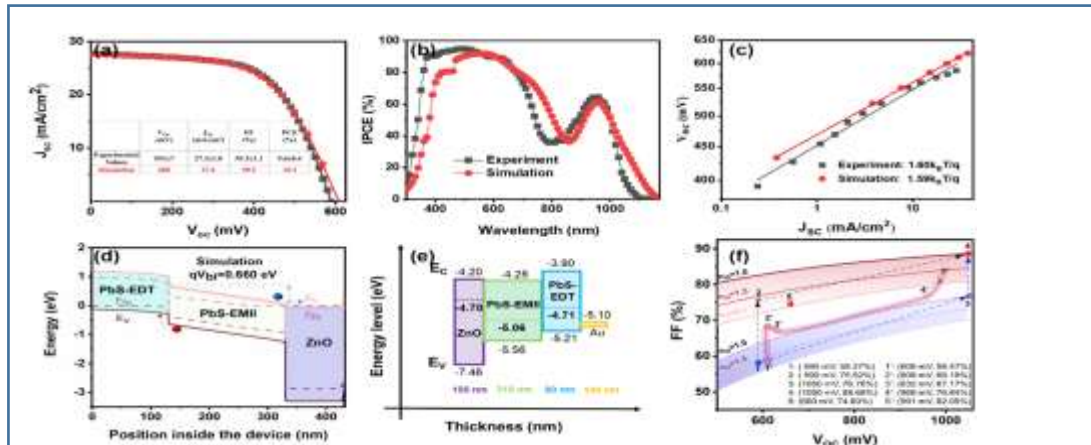
- ① Electron-phonon coupling occurs within 1 ps.
- ② The optical phonon decay into acoustic phonons.
- ③ Up-conversion of acoustic phonons.
- ④ Acoustic phonon emission to thermal equilibrium with the lattice temperature.
- ⑤ Auger-heating.

Research Interest 1: The efficiency optimization of lead chalcogenide colloidal quantum dot solar cells (CQDSCs)

Lead chalcogenide colloidal quantum dot solar cells (CQDSCs) have the potential to revolutionize the field of light-to-electricity conversion with their exceptional optoelectronic properties. Unfortunately, realizing their full potential has been hindered by persistent and poorly understood limitations in **fill factor (FF)** and **open-circuit voltage (V_{oc}) losses**.



Wang, D.; Li, Y.; Yang, Y.; Ding, C.; Shen, Q., *Solar Energy* **2022**, *247*, 432-440.

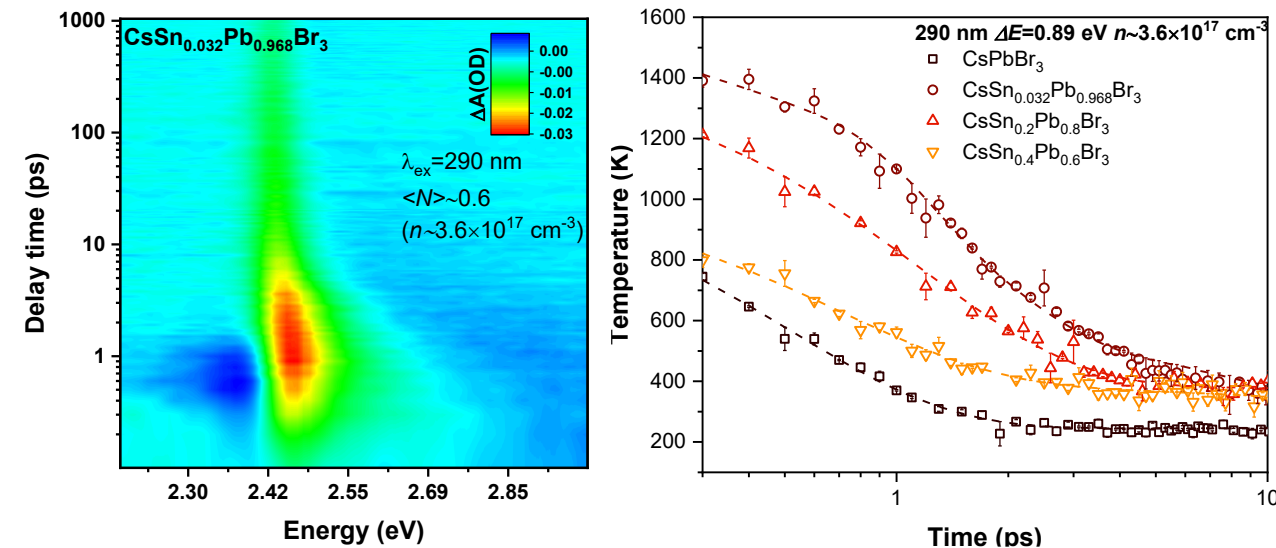


Wang, D.; Li, Y.; Yang, Y.; Hayase S.; Wu H.; Wang R.; Ding, C.; Shen, Q., *Applied Energy* **2023**.

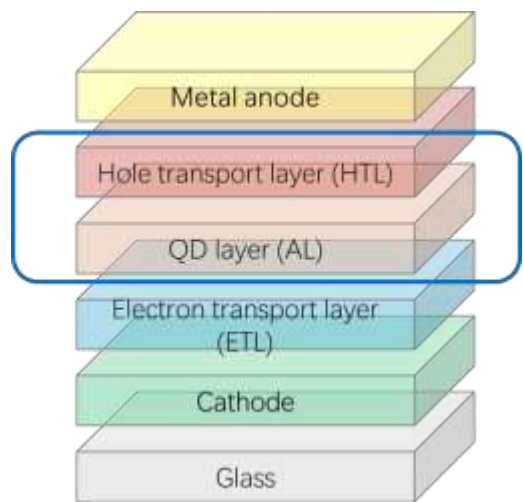
Research Interest 2: Photophysical properties of mixed tin and lead perovskite quantum dots

1. The influence of the B site cation on HC relaxation dynamics in mixed lead-tin perovskite quantum dots has not been explored so far. **Understanding the mechanisms behind the hot-carrier dynamics in Lead-free or mixed lead-tin perovskite systems is critical to realizing their applications in lead-free optoelectronic devices.**

2. To develop the practical hot-carrier solar cell, the challenge is **how to tune the perovskites to further reduce the hot-carrier cooling rate for efficient extraction of the high-temperature hot-carriers at low carrier densities ($<10^{18}$ cm⁻³) in perovskites.**



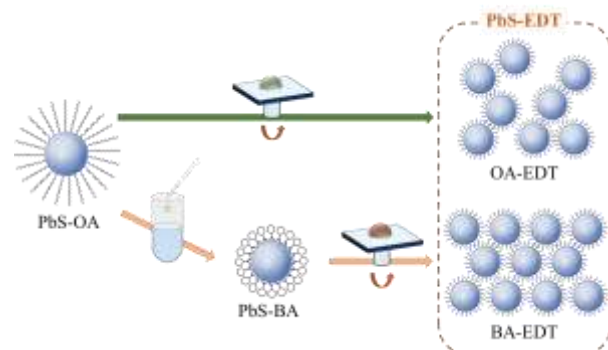
Optimization of PbS QD Solar Cell



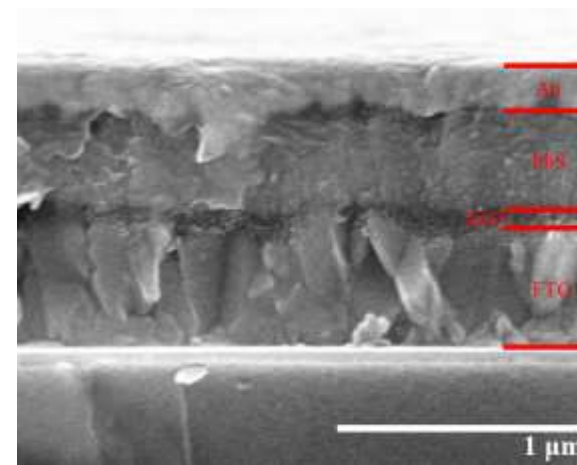
Focus on **PbS QD ligand engineering** to inhibit charge recombination and enhance carrier transport.

Exchange the long ligands adhered to PbS QDs with short ligands in solution or using the method of layer-by-layer.

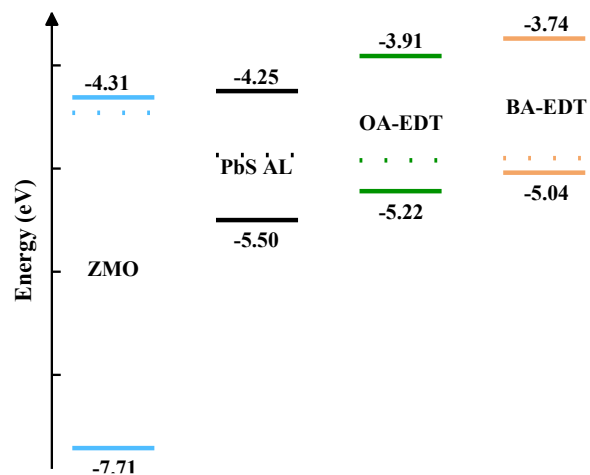
Further passivation by dispersing PbS QDs in solvents with different additives.



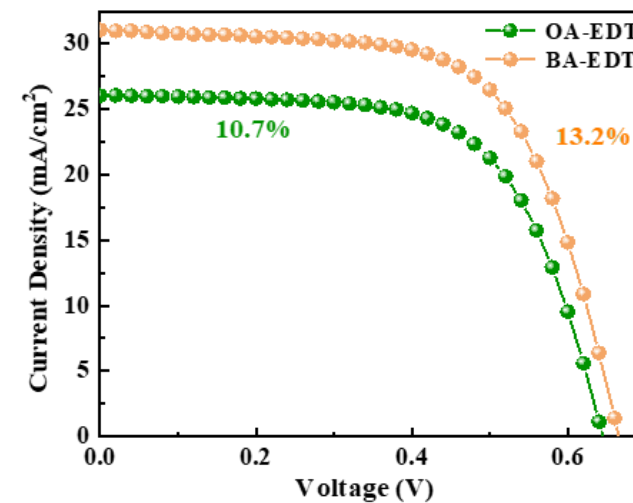
Process for ligand exchange



SEM image of PbS solar cell



Energy level



J-V curves of PbS solar cells

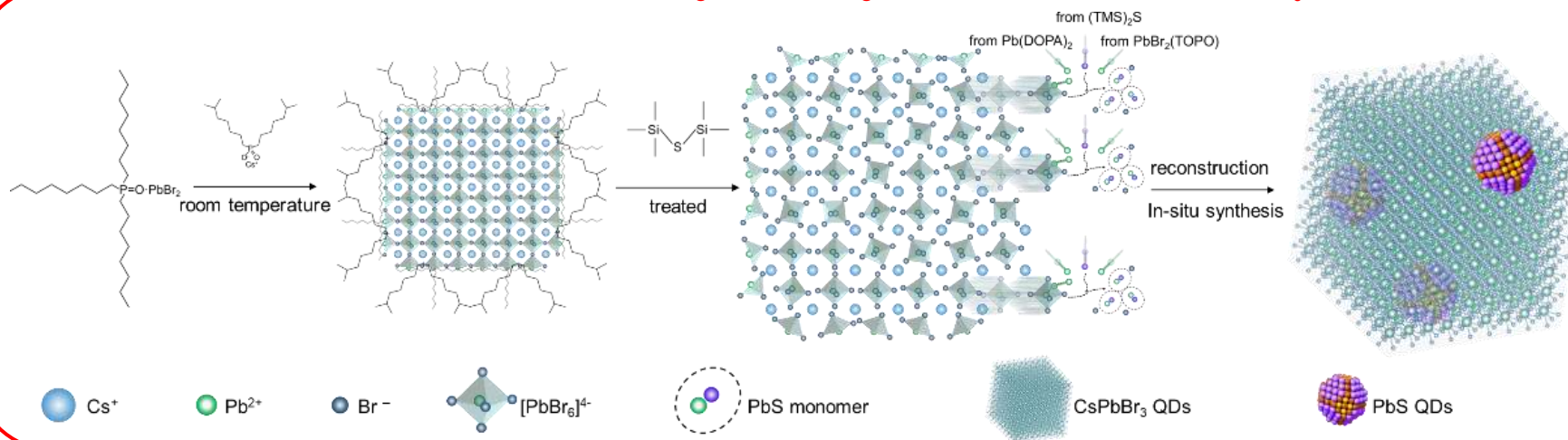
Synthesis, Photophysical Properties and Application of Perovskite Nanocrystal Heterostructures

沈 研究室
Shen laboratory

電気通信大学
情報理工学研究科 基盤理工学専攻
光工学プログラム 光機能研究室

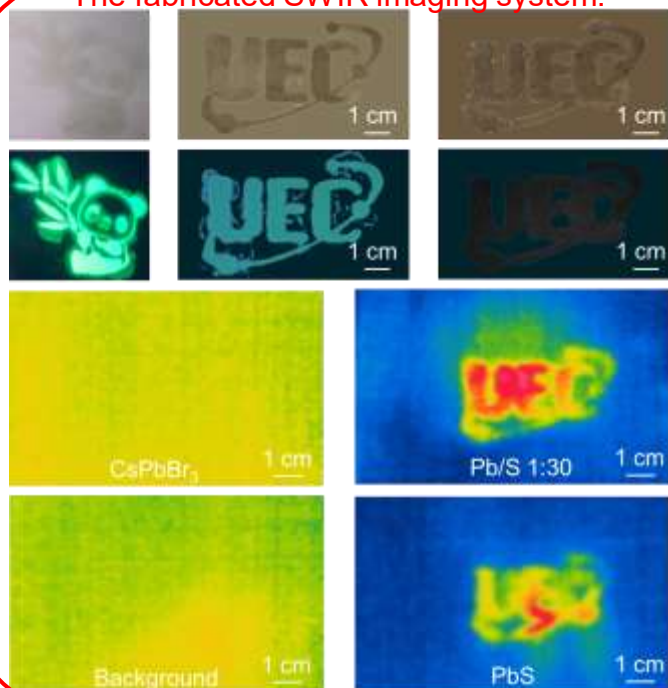
Schematic diagram illustrating the formation of the all-CQD CsPbBr₃-PbS heterostructures

Synthesis Chemistry



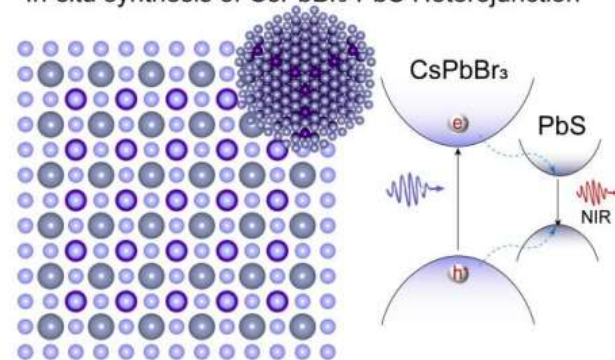
The fabricated SWIR imaging system.

Application



Photophysics

In-situ synthesis of CsPbBr₃-PbS Heterojunction



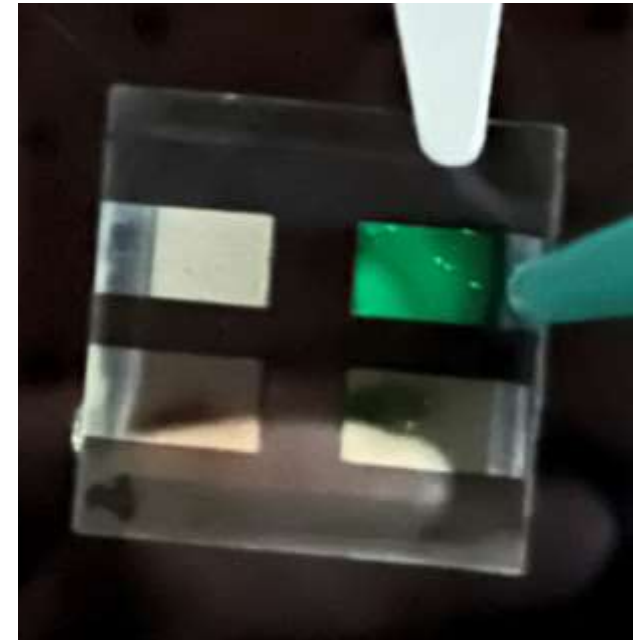
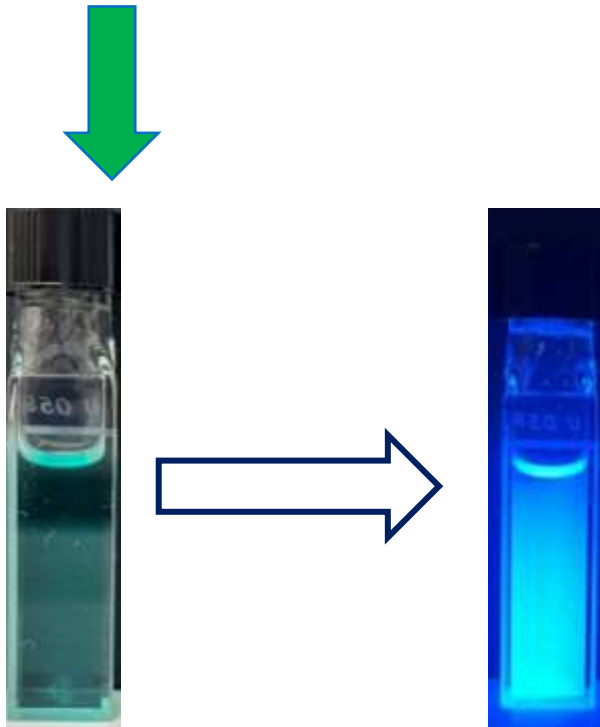
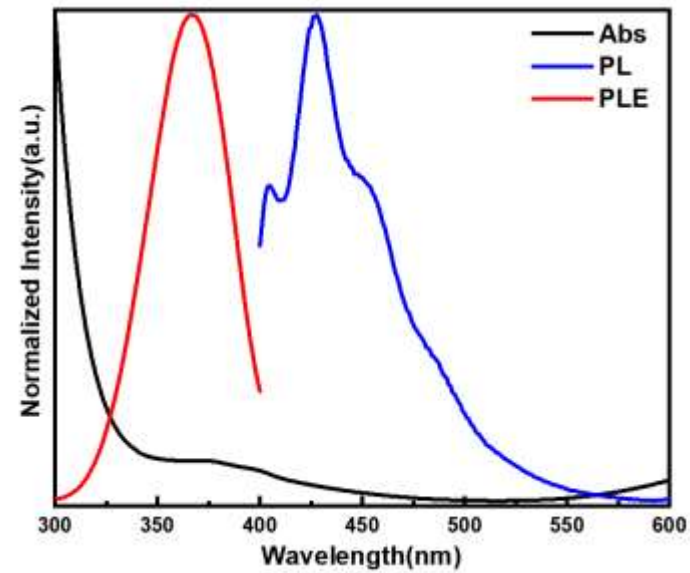
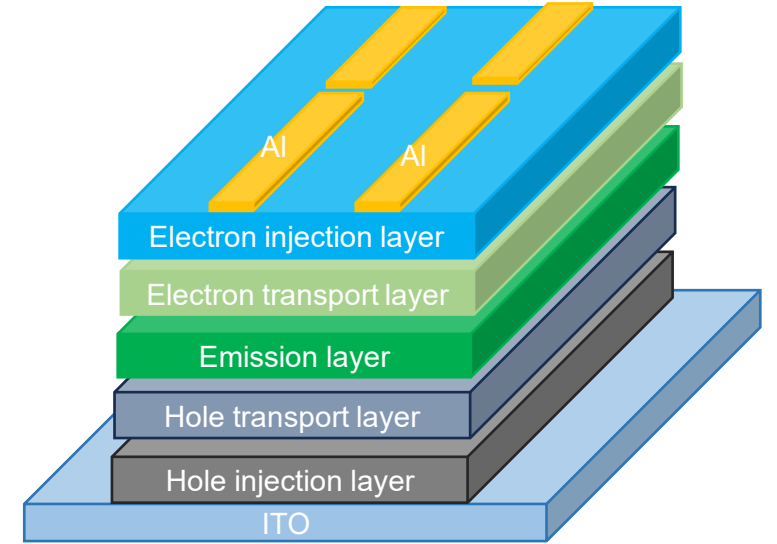
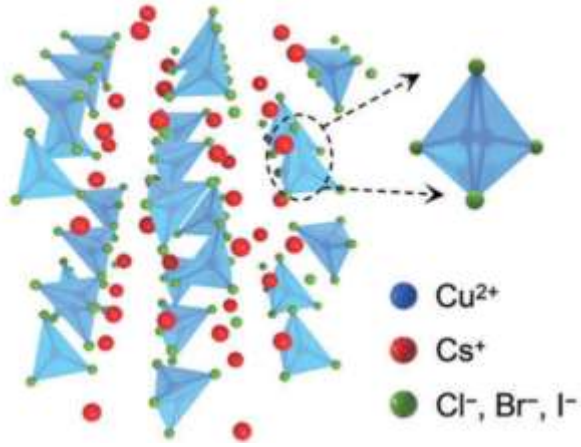
Research interest

- Synthesis chemistry of perovskite nanocrystal
- Photo-physical of perovskite nanocrystal heterojunctions
- Photoluminescence imaging

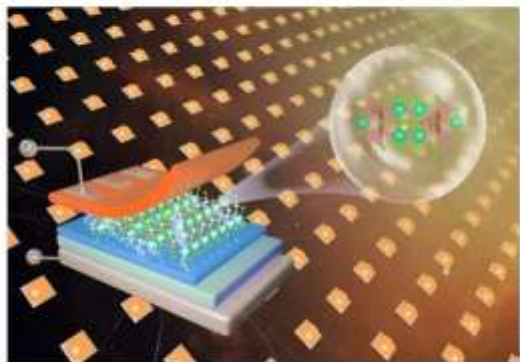
Structural design and fabrication of lead-free perovskite LEDs

Research Interest

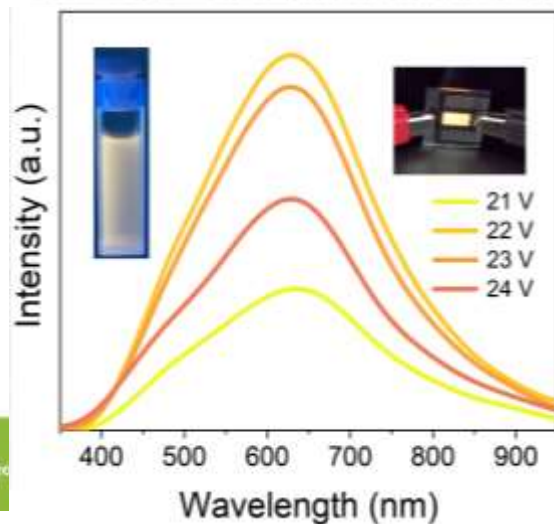
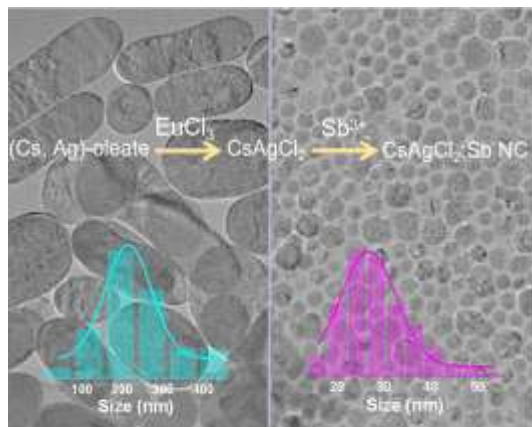
- Synthesis of lead-free materials
- Design and fabrication of LEDs



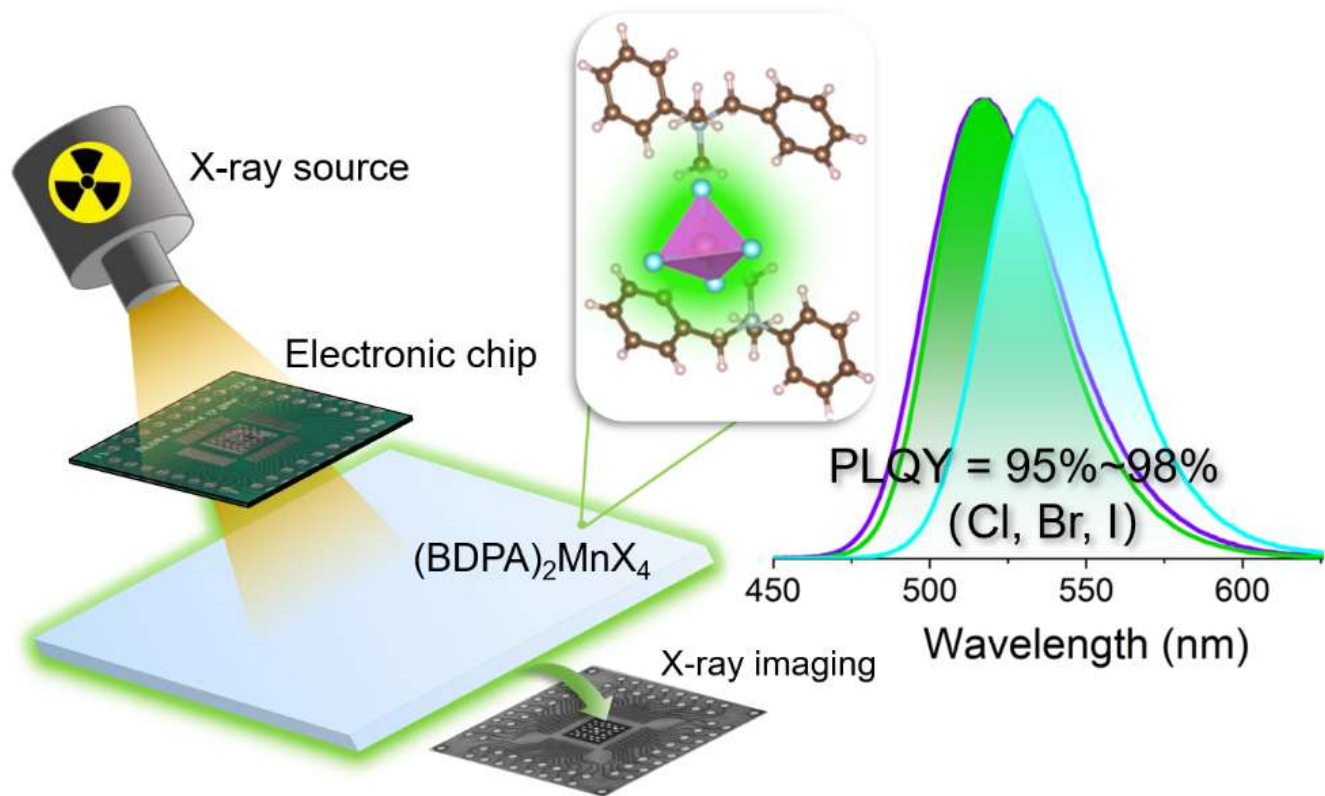
Synthesis of Lead-Free Perovskites and their Light-Emitting Applications



MATERIALS
CHEMISTRY
FRONTIERS



Light-Emitting diodes



X-ray imaging

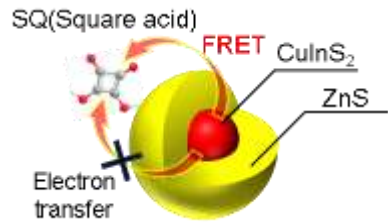
Sujun Ji *et al.*, *Materials Chemistry Frontiers* **2022**, 6, 3669 (Cover article)

Synthesis and Photo-Physics of Quantum Dots

Photo-physics

Non-radiative transfer

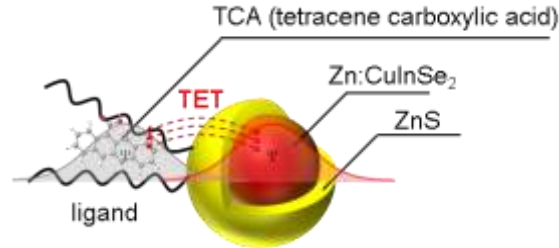
Förster



FRET Model

(Förster resonance energy transfer (FRET))

Dexter

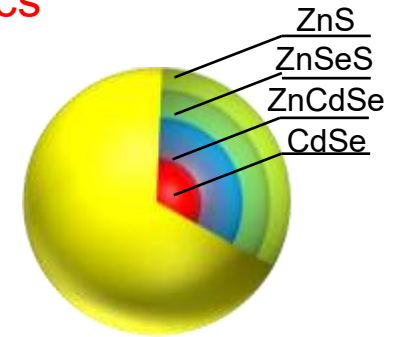
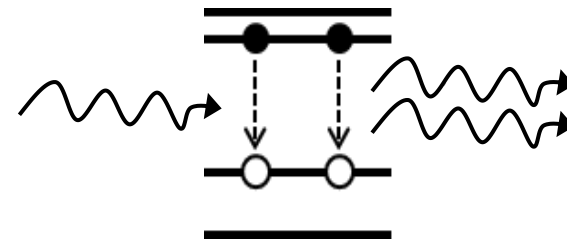


Dexter Model

(Triplet Energy Transfer (TET))

Quantum Dots lasing

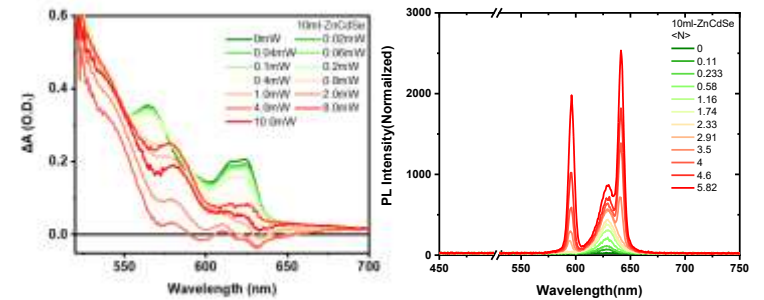
Bi-exciton dynamics



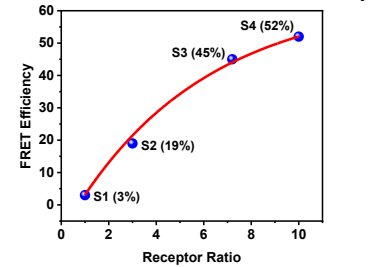
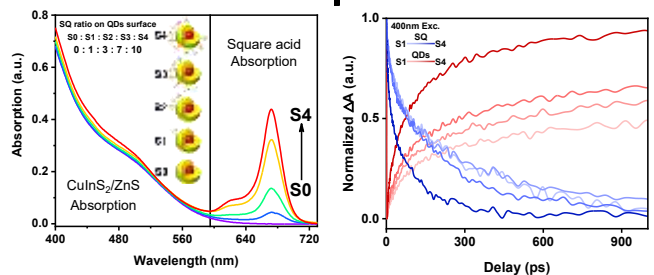
Amplified Spontaneous Emission (ASE)

Component gradient quantum dots (cg-QD)

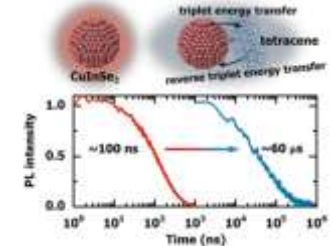
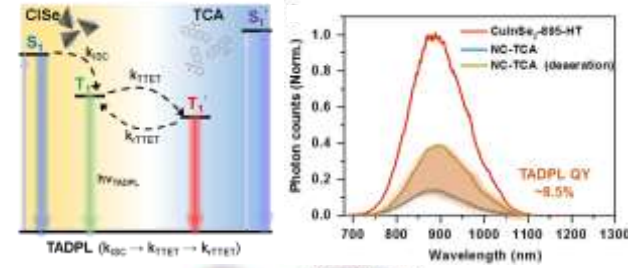
Using cg-QD to study the ASE process



QDs-lasing



FRET efficiency increase



Thermally activated delayed photoluminescence