半導体ナノ材料と次世代太陽電池および発光デバイス

電気通信大学 基盤理工学専攻 光工学プログラム

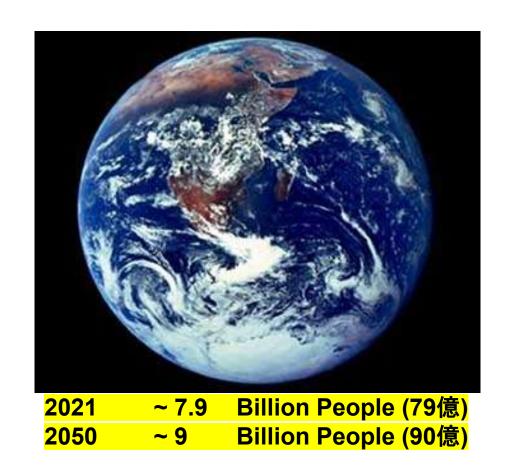
沈青研究室



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
- Terrorism and War
- 7. Racism
- 8. Disease
- 9. Education
- 10. Population

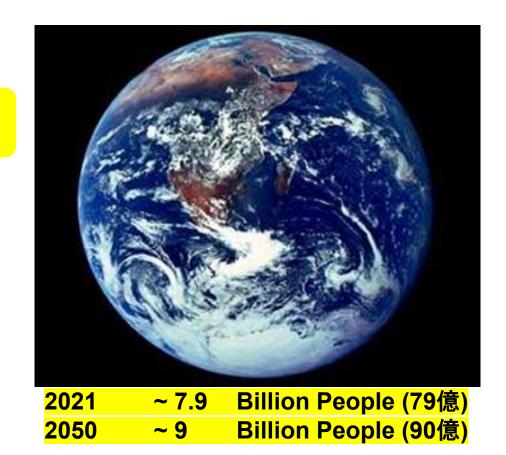




今後50年間の人類のトップ10の問題

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) プリーン 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

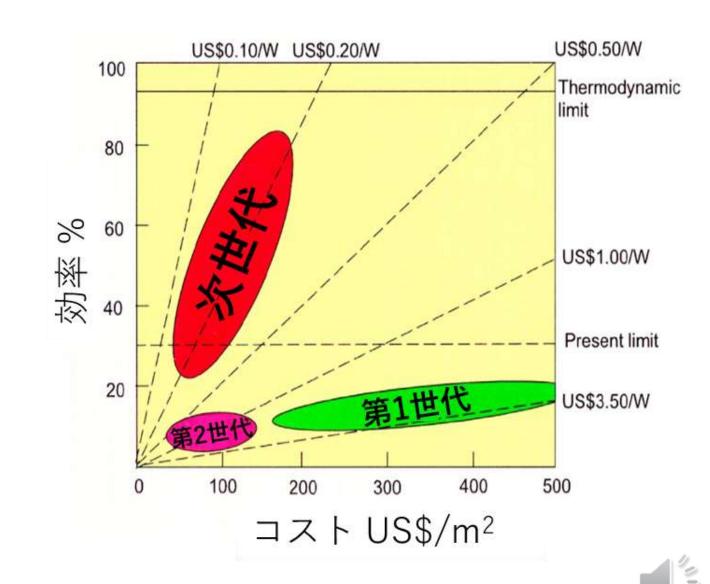


安価かつ効率の向上へ

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

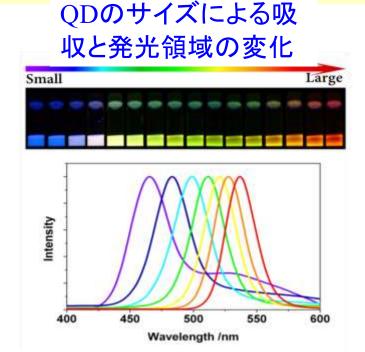
(多重励起子生成: MEG) → バルク材料の太陽電池よりエネルギー

変換効率増大可能(最大理論効率:44%)¹ → 高効率

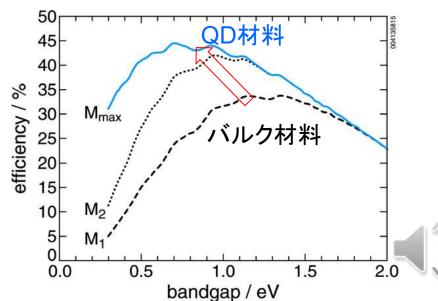
¹Nozik A. J., et al., *J. Appl. Phys.* 2006, **100**, 074510

簡便に作製可能









様々なレーザー分光装置



Nanosecond



Picosecond

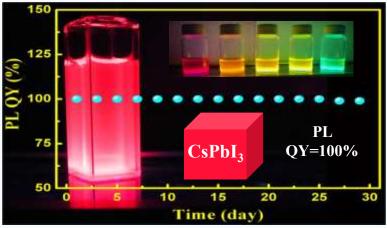


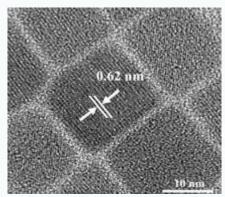


沈研究室の研究成果

★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: 506)
- (3) J. Am. Chem. Soc., 2017, 139, 16708 (引用回数: 208)

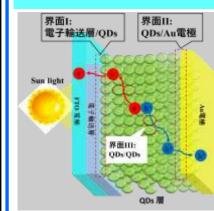
★鍵となるメカニズムの解明:

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



MEG型量子ドット太陽電池(効率 44%以上)を実現するための重要 な基礎データ! 【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ック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。

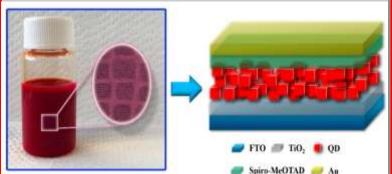


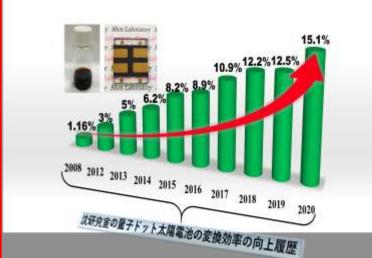
- (1) Appl. Phys. Lett., 2007, 91, 023116
- (2) Nanoscale, 2015, 7, 5446
- (3) J. Energy Chem., 2015, 24, 712
- (4) J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 9308
- (5) PCCP., 2017, 17, 6358
- (6) J. Phys. Chem. Lett., 2018, 9, 294
- (7) J. Phys. Chem. Lett., 2018, 9, 3598

QD/QD界面での再結合は 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





- (1) J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 4201
- (2) ACS Appl. Mater. Interfaces., 2017,

26142

(3) ACS Energy Lett., 2020, 5, 3224

共同研究の実績

<u>1. 産学連携</u>

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。

- 」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://docs.google.com/forms/d/1arAJHaXl5ioRXmvTV6g-vjbR1UmEwoXk3Rkqfgr-5pM/edit

研究室 HP: http://www.shen.es.uec.ac.jp/index.htm

場所: 東6号館 506, 508, 509, 510, 517号室

Qing Shen (沈青) - Google Scholar



Email: shen@pc.uec.ac.jp

安価・高効率な次世代太陽電池と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

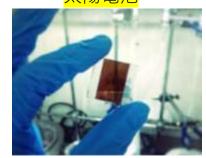
「次世代太陽電池」と「発光デバイス(LED)」の作製 評価と高効率化へのメカニズムの解明

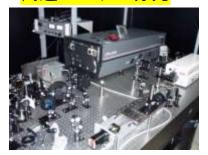
半導体ナノ材料の「光エネルギー変換基礎過程」の評価

有機太陽電池の作製・評価・高効率化へメカニズムの解明



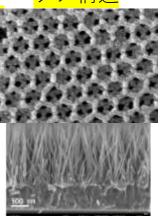






量子ドット





構成

沈青 教授 名誉教授 豊田 太郎 研究員5名,博士5名,修士7名,卒研生3名

量子ドットの作製と光物性評価 及び太陽電池への応用

研究紹介: ハロゲン化スズペロブスカイト量子ドットの合成と光物性

研究背景

現状の太陽電池(シリコン太陽電池)

→理論変換効率(太陽電池の性能)が30%ほどで限界、製造コストが大きい

ハロゲン化鉛ペロブスカイト太陽電池の登場

→製造コストが低く、建物の屋根以外にも設置できるのが強み!!

しかし… 環境に有害な鉛を使っているので実用化が難しい

(諸説ありますし、うまく実用化する研究も進んでいます)

そこで鉛ではなくスズを使ったペロブスカイトが登場

→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のポイント

- ① 鉛を使っていないので環境に優しい
- ② 太陽電池にしたときに理論変換が50%以上であるホットキャリア 太陽電池を作製できる可能性がある
- =とんでもなく、高性能な太陽電池がつくれる!?
- ③ 空気中の酸素・水分に少し弱い

研究の最終目標

ハロゲン化スズペロブスカイト量子ドットを使った太陽電池を 作製したい!

研究内容

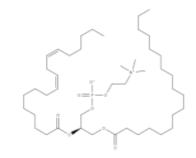
太陽電池を作る前に、元の材料であるハロゲン化スズペロブスカイト量子ドットの性能を向上させる必要がある

→特に弱点である酸素や水分への安定性の改善は必須

現在はレシチンを使った量子ドットの安定性向上を研究中

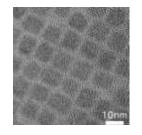


実際に合成した量子ドット(写真)

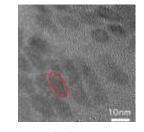


レシチンの構造式 (これを量子ドットと混ぜる)

レシチンを量子ドットと混ぜることで量子ドットの形状が変化!



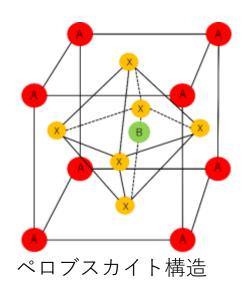
立方体



回転楕円体

最近は形状変化のメカニズムの解明を研究しています!

短鎖リガンドに置換したペロブスカイト量子ドットの物性と太陽電池



特徴

- ・従来の太陽電池より低コストでの製造可能
- ・多重励起子生成が確認されている
- ・効率が低い

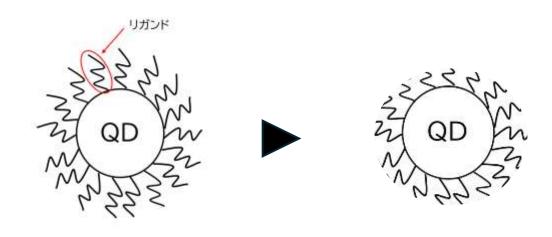


効率が高い電池を作ろう

量子ドットとは、、

粒径数nm~数十nmのナノ結晶

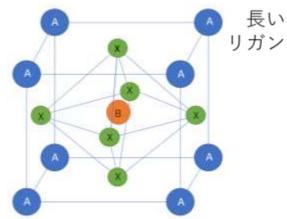
・ボーア半径より小さくなると量子閉じ込め効果が顕著になる (離散的なエネルギーバンド)



太陽電池の効率が低い原因である長いリガンドを短いリガンドに交換しよう

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太陽電池



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

- とても薄く曲げられる
- ・作製コストが低い
- ・ODのサイズや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

QD(量子ドット) 粒径:数~十数nm 表面にリガンドを有する 量子閉じ込め効果を有する

欠点

- ・理論変換効率より低い
- →最高値は19.1% (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
- →リガンドを短いものに変える

目的

FAPbI₃ペロブスカイト量子ドットの作製過程で長いリガ ンドを短いリガンドBET(ベタイン)へ交換して光電変換 効率(PCE)の向上を目指す。

条件

1:通常のもの(control)

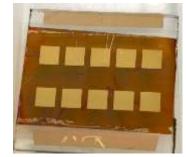
2:BETを加えたもの(BET-QD)



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

沈研へ ようこそ

PCE 条件1: 4.23% 条件2: 5.64%

- →効率の向上を確認
- →原因を解明中

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



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型とn型の混合溶液量子ドット》

特徵

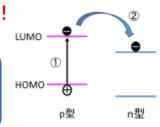
バンド位置の差を利用して、光励起で生じた電子と正孔を分離 させ、無輻射再結合(=エネルギーの損失)を防ぐことができる



効率向上!

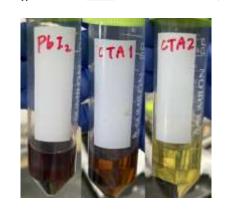
研究目的-

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





《PbS量子ドット太陽電池》



Step1: 表面リガンドをオレイン酸とした

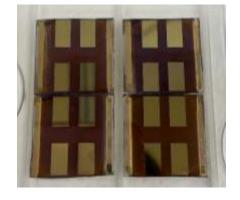
PbS量子ドットを合成

Step2: リガンド交換によりn型/p型

量子ドットを作製

Step3: n型/p型/pn混合量子ドットを用い

てデバイスを作製



↑作製したデバイス

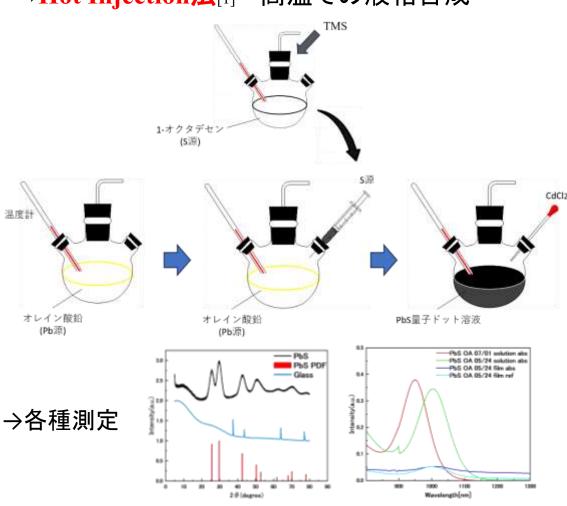
〈用いた材料〉 n型⇒ヨウ化鉛(PbI₂) p型⇒システアミン(CTA)

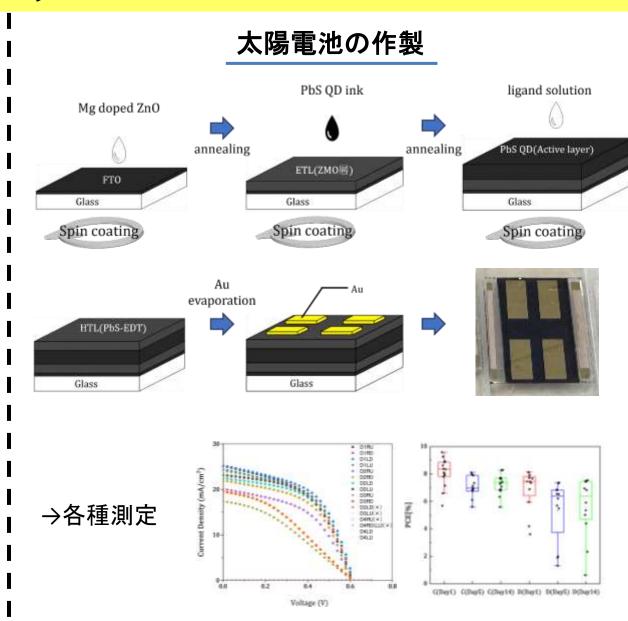
p型量子ドットの最適化、n型p型混合量子ドットデバイスの高効率化を図る

PbS(硫化鉛)量子ドット太陽電池 ~ETL(電子輸送層)の高性能化~

PbS QDの作製(合成)

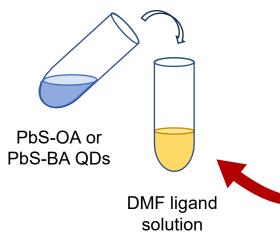
→Hot Injection法[1]…高温での液相合成



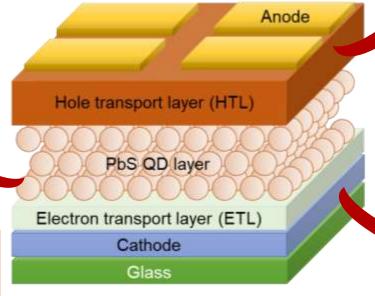


[1]J. Chang, Y. Kuga et al., Nanoscale, 7(12), 5446-5456 (2015).

Improve the charge collection by interface control and understand the mechanism of efficiency enhancement



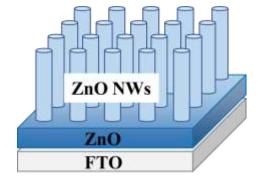
New fabrication method for PbS QD layer based on solution-phase ligand exchange using BA as intermediate ligands



New fabrication method for HTL using benzoic acid (BA) as intermediate ligands

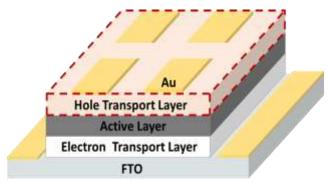
PbS-BA

OA-EDT



Passivation on ZnO NWs ETL

Synthesis P-type PbS Quantum Dots for Solar Cell Applications



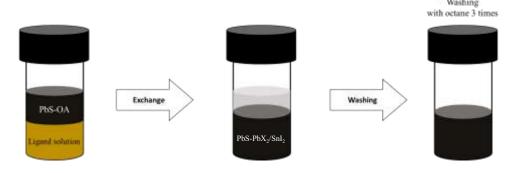
Purposes

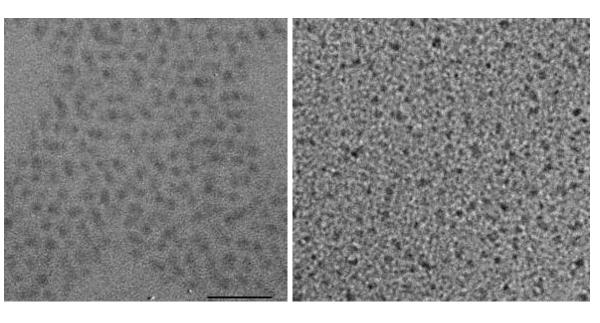
- To turning n-PbS CQDs to p-PbS CQDs by mixing tin (II) iodide (SnI₂) into lead halide ligand solution
- To study the optical and electrical properties of p-PbS CQDs, which will be used as the hole transport layer for quantum dot solar cel

Figure of solar cell structure

Lead sulfide colloidal quantum dots (PbS CQDs) are particularly impressive semiconductor materials since the optical band gap of PbS CQDs can be adjusted by controlling the QD size and can match the infrared spectra wavelength range, which means they can efficiently absorb the photon energy for the photovoltaic cell light-harvesting. Thus, PbS CQD solar cells (CQDSCs) have attracted much attention and the highest power conversion efficiency over 15% was achieved recently. The CQDs can show n-type or p-type semiconductor properties by surface ligand exchange. The devices are mostly developed with a n-type CQD absorber layer and a p-type CQD layer as a hole transport layer (HTL). The p-type CQD HTL is mostly prepared using a layer-by-layer (LBL) ligand exchange process, during which defects could be introduced in the HTL and the HTL/absorber interface. This was an one reason for the relatively low open circuit voltage of the CQDSCs. Therefore, it is important and necessary to explore an alternative technique for ligand exchange to make the p-type CQDs, such as a solution-phase ligand exchange technique. Additionally, there has been limited investigation into the doping mechanism via surface ligands for n-type or p-type CQDs. In this research, we have proposed a novel technique to transfer n-type PbS CQDs to p-type PbS CQDs by mixing tin (II) iodide (SnI₂) into lead halide ligand solution through a solution-phase ligand exchange technique.

Exchange long-ligand (OA) to short-ligand (mixing halide ligand; PbX₂/SnI₂) by a solution-phase ligand exchange method





TEM image of PbS-OA

TEM image of PbS-PbX₂/SnI₂

量子ドットの作製と光物性評価 及び発光デバイスへの応用

ダブルペロブスカイト量子ドット $Cs_2AgInCI_6$ の物性評価

・ダブルペロブスカイト量子ドット^[1]



Cs₂AgInCl₆

特徴

- ・光る!!!
- ・高い安定性!!!
- ・ノーベル賞受賞分野!!! 最先端!!!



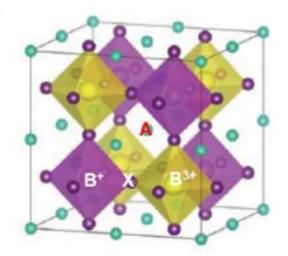
さらに鉛フリーなら…

・環境に配慮!!! もはやSDGs!!!

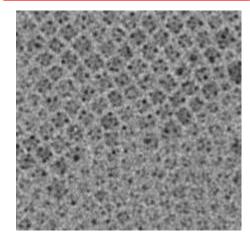
特徴

- 鉛フリーダブルペロブスカイトの一種
- ・イオンをドープすると発光特性が変わる!!!

LED/ディスプレイへの応用を目指して… 適切な作製プロセスの確立や発光効率向上は不可欠 明るい未来を作りたい

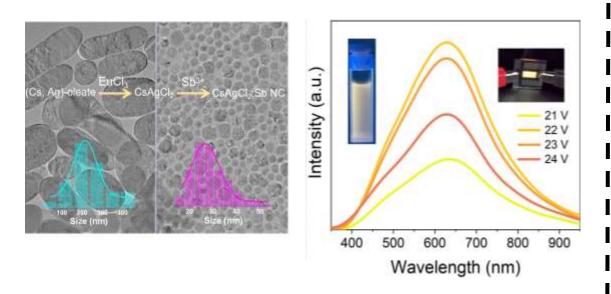




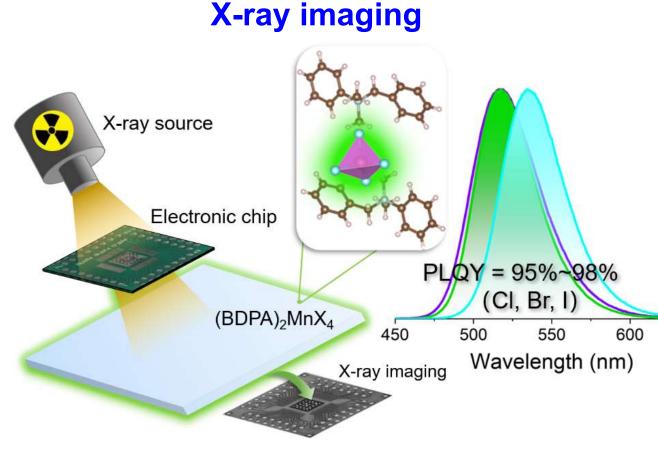


Synthesis of Lead-Free Perovskites and their Light-Emitting Applications

Light-Emitting diodes

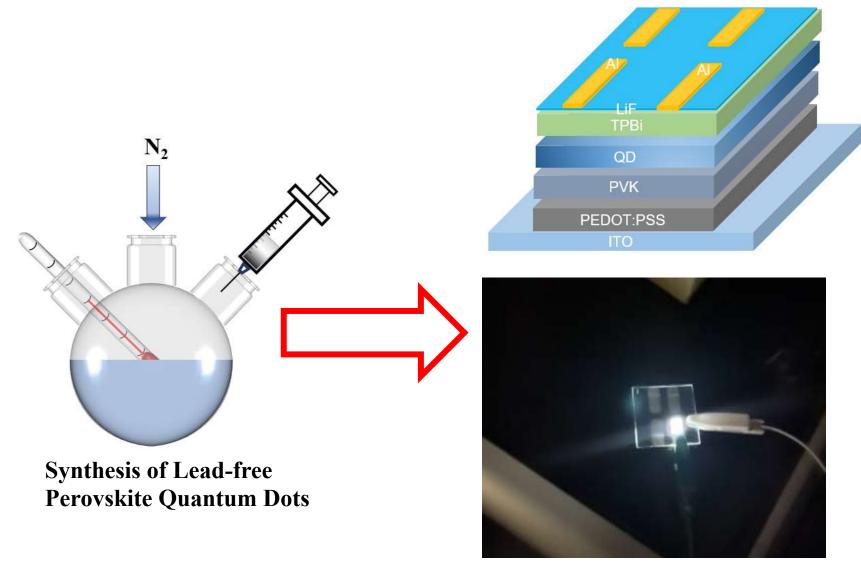


Colloidal synthesis of size-confined CsAgCl₂ nanocrystals: implications for Light-Emitting diodes



Highly Luminescent Phase-Stable Hybrid Manganese Halides for Efficient X-Ray Imaging

Synthesis and Light-emitting Diodes Application of Lead-free Perovskite Quantum Dots



Light-emitting Diodes Application

Research Interest

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

金属ハロゲン化ペロブスカイト材料の作製と 基礎物性の研究およびタンデム太陽電池への応用

タンデム型ペロブスカイト太陽電池の高効率化と安定性

● 世界共通課題

温室効果ガスによる環境問題



再生可能エネルギーにより環境負荷低減の必要性





※2030年までに目指す持続可能な開発目標の2つに当てはまる

● 従来のシリコン太陽電池高コスト 効率が限界 設置場所が限定的

● ペロブスカイト太陽電池とは

組成式:ABX3

立方体の中に八面体

軽量•安価→普及率期待大

高い変換効率が期待

高い吸収係数 (>104cm-1)

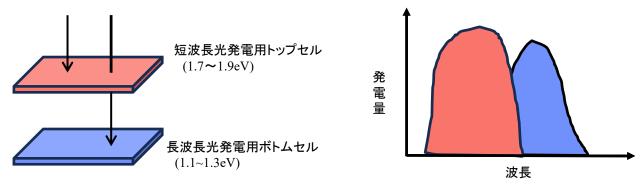
柔軟性が高い→どこにでも貼れる

- $A: Cs^+, FA^+, MA^+$
- $\mathbf{B}: Pb_2, Sn_2$
- X: Cr,I,Br

バンドギャップが調節可能 (1.2~3.1eV)

● タンデム型とは

「トップセル」+「ボトムセル」で異なる材料を組み合わせる



太陽スペクトルの利用を最大化することで理論的効率が40%を超えに!

● 課題

理論変換効率にまだまだ達していない

● 作製方法

スピンコートや蒸着等 右図のように何層もかさねることで作製している

● まとめ

Ag
BCP
C60

FA_{0.8}Cs_{0.12}Rb_{0.08}Pbl_{1.8}Br_{1.2}

MeO2PA6Z

再生可能エネルギーによる環境負荷低減のため、普及率や 変換効率上昇に期待できるタンデム型ペロブスカイト太陽電 池の研究を行っている。

ペロブスカイトシリコンタンデム太陽電池への応用に向けた ワイドバンドギャップペロブスカイト太陽電池の高効率化の研究

ペロブスカイトシリコンタンデム太陽電池

- ペロブスカイトシリコンタンデム太陽電池
- ・フロントセルにペロブスカイト、リアセルにシリコンを積層 した多接合太陽電池
- ペロブスカイトシリコンタンデム太陽電池 ・高エネルギー光をバンドギャップ1.6~1.7eVのワイドバンド ギャップのペロブスカイトで吸収し、低エネルギー光をシリコ ンで吸収することで熱損失を低減することができる

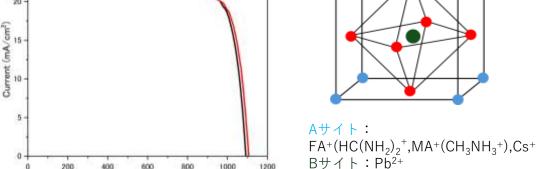
単接合太陽電池のSQ限界を打ち破る方法の一つ 理論効率約46%

近年のタンデム太陽電池の変換効率は33.9%^[1](中国 LONGi) 損失要因

・ペロブスカイト層の開放電圧損失

Xサイトの臭素とヨウ素の相分離が原因

ワイドバンドギャップペロブスカイト



Voltage (mV)

	Jsc (mA/cm2)	Voc (mV)	FF	PCE(%)
1.66ev PVK	<mark>21.7</mark>	1092	0.82	<mark>19.3</mark>
S-Q limit	23.7	1381	0.91	28.7

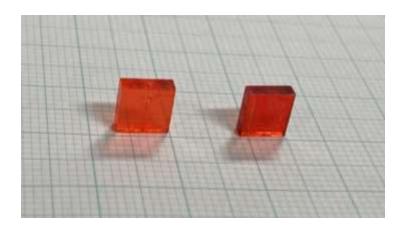
Xサイト: I-.Br-

→S-Q limitと比較して200mV程度の開放電圧 ロス

パッシベーションにより界面・バルク中の欠陥を低減

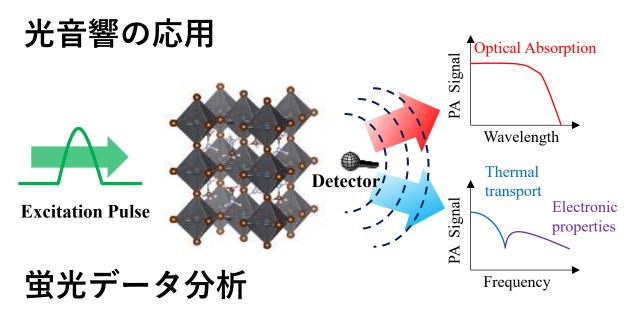
ハロゲン化金属ペロブスカイトABX3単結晶の作製と基礎物性の評価

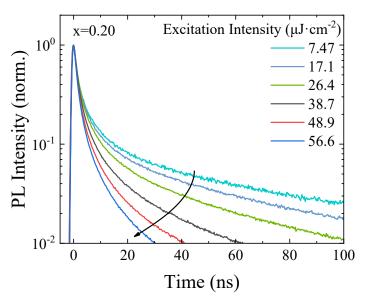
単結晶つくり

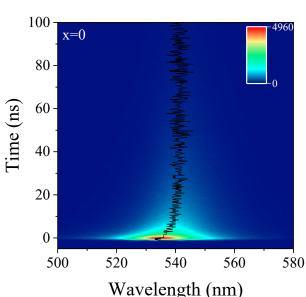


研究分野 🕨

- ・ペロブスカイト単結晶
- ・キャリアダイナミックス
- 光音響分光法





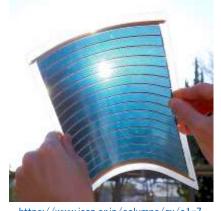


有機太陽電池

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

有機半導体を用いた次世代太陽電池の一種



https://www.jsap.or.jp/columns/gx/e1-7

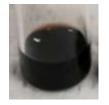
- 軽量かつフレキシブル
- ・低コストで製造可能
- ・有害物質を用いていない

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

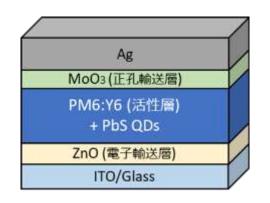


- サイズによってバンドギャップが調整可能
- 高い光吸収をもつ

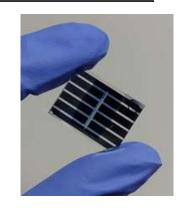


PbS量子ドットの組み込みによって、 有機太陽電池の変換効率の向上を目指す

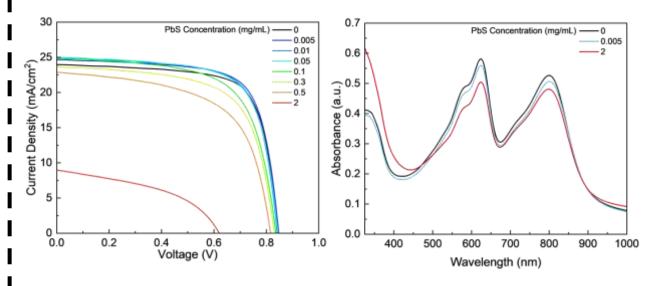
PbS量子ドットを入れた有機太陽電池



作製しているデバイスの構造

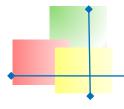


実際のデバイス



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





有機太陽電池

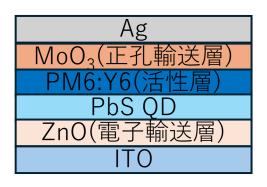
利点

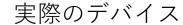
・柔軟性 ・軽量 ・低コスト さらに効率や耐久性を上げるためにはどうすればよいか?

課題

- ・耐久性
- ・従来のものに比べ効率が低い

実際の構造







研究テーマ

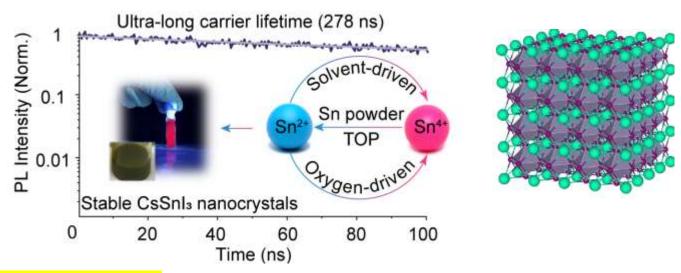
電子輸送層にPbS量子ドットを 用いた有機薄膜太陽電池

PbS量子ドット



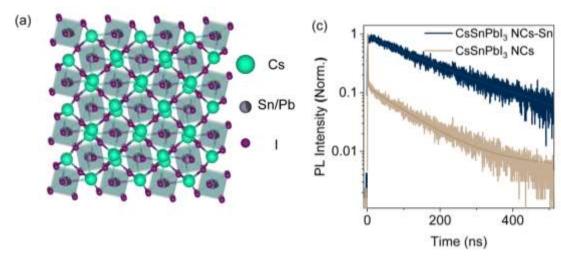
半導体ナノ材料の作製と光物性の研究

High-quality Sn-based perovskite nanocrystals (PNCs)



• Ultra long carrier lifetime: $\tau_{ave} = 278 \text{ ns } (\tau_1 = 118 \text{ ns}, \tau_2 = 437 \text{ ns})$

High-quality Sn-Pb based PNCs

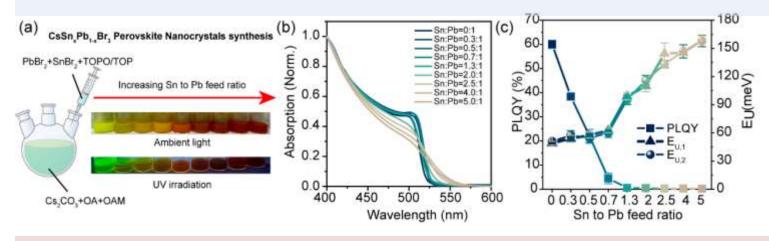


- Photoluminescence quantum yield: 35%
- Ultra long carrier time: 184 ns (single exponential PL decay)
- Stable in air and during longterm storage.

✓ High quality of tin (Sn) and tin-lead (Sn-Pb) PNCs realized by meticulous Sn⁴⁺ control during the PNC preparation process.

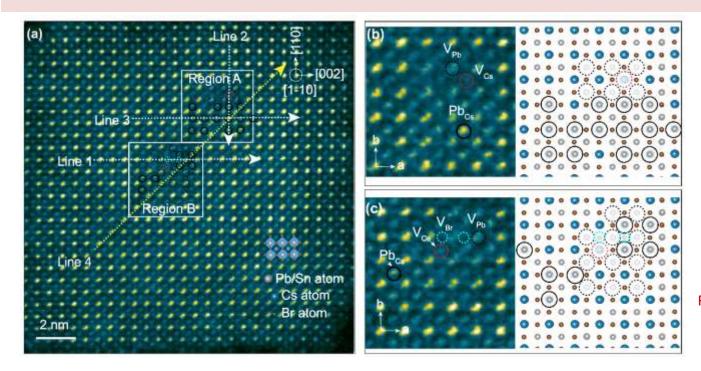
Reference: J. Am. Chem. Soc. 2024 146 (5), 3094-3101.

Photophysical properties of Tin-Lead alloyed perovskite nanocrystals



- ✓ Low-toxic
- ✓ PL quenching
- **✓** Electron-phonon interactions
- ✓ Energetic disorder

Structural properties of Tin-Lead alloyed perovskite nanocrystals

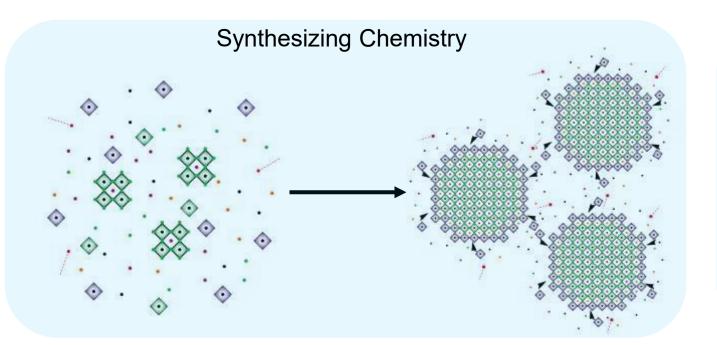


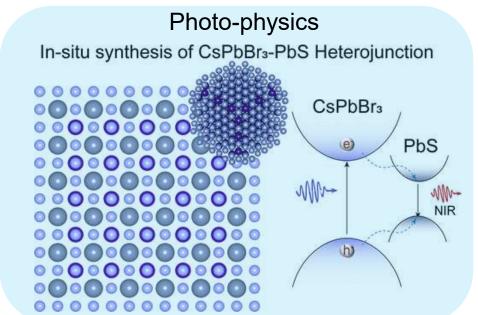
- ✓ Low-toxic
- ✓ Point defects
- **✓** RP planar faults
- ✓ Structural distortions
- ✓ Structural disorder

Reference:

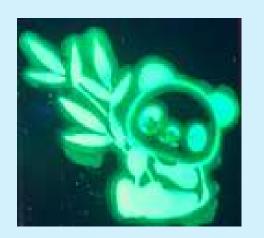
- 1. D. Wang, Y. Li, Q. Shen, et. al., eScience 2024;
- 2. D. Wang, Y. Li, Q. Shen, et. al., ACS Nano 2024 18 (30), 19528-19537

Synthesizing Chemistry & Photo-physics





Sensing





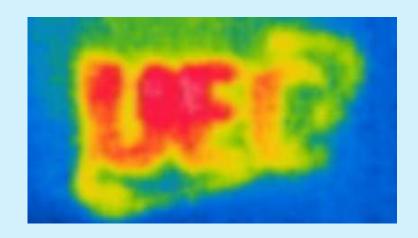
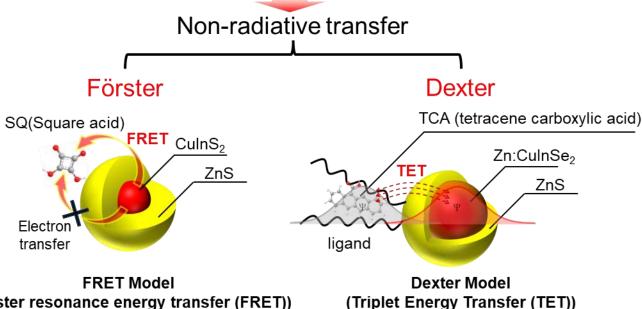
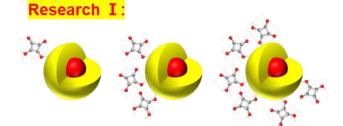


Photo-physics

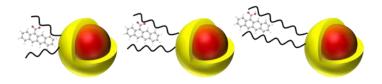


(Förster resonance energy transfer (FRET))



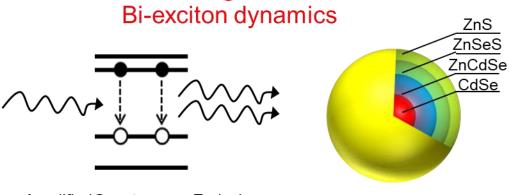
FRET efficiency dependent on SQ concentration on the Surface of Quantum Dots

Research II:



Dexter efficiency dependent on wave function overlap between quantum dots and TCA (distance between quantum dots and TCA)

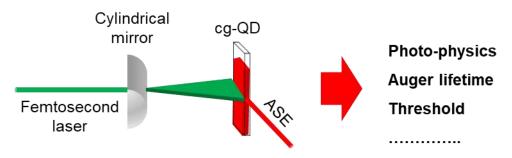
Quantum Dots lasing



Amplified Spontaneous Emission (ASE)

Using cg-QD to study the ASE process

Research 皿: (un-publish)



ASE of QD solution by femtosecond pump