

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



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

太陽電池

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)
- 5. Poverty
- 6. Terrorism and War
- 7. Racism
- 8. Disease
- 9. Education
- 10. Population



Source: *R. E. Smalley. Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge. MRS Bulletin. June* 30th, **2005**, 412–417.

→ クリーン エネルギー



太陽電池について





1.Green, M.A. Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion. Springer-Verlag, Berlin, Germany: 2003. 2.https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart-20180716.jpg

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

簡便に作製可能

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

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

★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

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。

- 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

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

FAPbl₃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

目的

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⁻

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

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

	欠点
	・理論変換効率より低い
	→最高値は <mark>19.1</mark> %
	(理論最高値は <mark>44</mark> %)
	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

FAPbl₃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)

control

BET-QD

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

《PbS量子ドット太陽電池》

↑作製したデバイス

- 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

<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~

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

Synthesis P-type PbS Quantum Dots for Solar Cell Applications

Figure of solar cell structure

<u>Purposes</u>

- 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

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 (SnI_2) into lead halide ligand solution through a solution-phase ligand exchange technique.

TEM image of PbS-OA

TEM image of PbS-PbX₂/SnI₂

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

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Cs₂AgInCl₆の物性評価

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

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

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

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!

理論変換効率にまだまだ達していない

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

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

ワイドバンドギャップペロブスカイト

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

- ・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

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

利点

・柔軟性 ・軽量 ・低コスト <u>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?</u>

課題

- ・耐久性
- ・従来のものに比べ効率が低い

実際の構造

実際のデバイス

研究テーマ

電子輸送層にPbS量子ドットを

半導体ナノ材料の作製と光物性の研究

High-quality Sn-based perovskite nanocrystals (PNCs)

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 long-term 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

