

氏名・(本籍)	MURUGAN VIGNESHWARAN (インド)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	生工博甲第279号
学位授与の日付	平成29年3月24日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Inorganic light absorbers for printable solar cell applications (無機光吸収材料のプリンタブル太陽電池への応用)
論文審査委員会	委員長 教 授 馬 廷麗
論文審査委員	〃 早瀬 修二
論文審査委員	准教授 パンディ シャム スディル
論文審査委員	教 授 横野 照尚

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

ペロブスカイト太陽電池の光吸収層であるハロゲン化ペロブスカイトは太陽電池として最も重要な材料である。その性質は作製方法によって大きく異なることが知られている。一般に結晶が大きくなるほど電荷トラップとなる欠陥が少なくなり、電荷の分離、移動には良いと考えられる。これまでの研究では塩素イオンの存在が結晶サイズに関係するのではないかと推測がなされていたが、詳細は明らかにされていなかった。第一の目的は薄膜の状態でペロブスカイトの結晶サイズを大きくする指針を提案することであった。本研究では塩素イオンの構造と結晶サイズの相関を詳細に調べている。一方、従来のハロゲン化ペロブスカイトには金属成分として **Pb** が含まれており環境的な議論が活発になされていた。**Pb free** のマテリアルを光吸収層とする研究の中でも **Bi** 金属が注目されていたが、ハロゲン化 **Bi** 化合物はバンドギャップが広く太陽電池としては不向きであった。そこでハロゲン化 **Bi** 化合物のナローバンド化を与える指針を提案することを第二の目的としたと記載している。

第一章では序論として再生可能エネルギーの重要性を述べている。無機材料を含む太陽電池の光吸収材料と太陽電池性能の関係を述べ、その中でも特にハロゲン化ペロブスカイトが光吸収層として理想的な性質を持っていることが述べられている。

第二章はハロゲン化ペロブスカイトの化学的、物理的性質、およびそれを光吸収層として用いたペロブスカイト太陽電池の構造、その発電原理が述べられている。

第三章では **Pb** ペロブスカイトの結晶化に関する塩素イオンの効果を述べている。塩素イオン源として長さの異なるアルキル基を持ったアルキルアンモニウム塩を用いた場合、アルキル鎖が長くなるほど結晶サイズは小さくなる傾向にあるが、特異的に炭素

鎖が2個のエチルアンモニウム塩を添加した場合には **Pb** ペロブスカイトの結晶サイズが無添加の場合に比較し2倍程度と大きくなることを見いたしたと報告している。一方 **Br** イオン、**I** イオンは効果がまったくないとも述べている。結晶の欠陥が少ないほど小さくなるウルバックエネルギーは結晶の大きさが大きくなるほど小さくなっており、エチルアンモニウムクロライドの効果は結晶のサイズを大きくし結晶欠陥を低減すると結論付けている。上記の結果はペロブスカイトを一段階法で製膜する場合でも二段階で製膜する場合でも作製方法には依存せず、結果は同じであったと報告している。

第四章は **Pb** を含まないペロブスカイト化合物に関する。ビスマス金属成分として含むハロゲン化ビスマスは **Pb** を含まないペロブスカイト光吸収層代替物の中の1つの候補であった。しかし光吸収帯域が 600nm 以下（バンドギャップ：2.04eV）であるという欠点があった。本研究ではハロゲン化ビスマスの光吸収帯域を長波長化する目的で **S** ドープのハロゲン化ビスマス層の新規作製方法を提案し実証している。**S** ドープするために新規プレカーサーとして **Bi** ザンテートを用いた。メチルアンモニウムアイオダイドとザンテートを混合し製膜することにより、**S** がドープしたハロゲン化ビスマス化合物の薄膜を作製し、バンドギャップを 1.45 eV にナロー化することに成功したと報告している。これらの構造は **XPS**, **FT-IR**, **TG-DTA**により推定された。ホール効果測定により作製された膜は **P** 型であることがわかり、キャリア密度は $10^{21}/\text{cm}^3$ であると報告している。また発光の寿命は 0.91 nsec で **S** がドープしていない場合よりも長く、非発光サイトが少なくなっていると推定している。

第五章は結論として、これらの知見は高効率太陽電池の光吸収層として有効な特性を有していると結論付けている。

学位論文審査の結果の要旨

本論文に関し、論文審査委員から **S** ドープの構造に関する質問、反応機構に関する質問、キャリア密度に関する質問、クロライドイオンが結晶化を促進するメカニズムに関する質問などがなされたが、いずれも著者から満足（明確）な回答が得られた。

また、公聴会においても多数の出席者があり種々の質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上により、論文調査及び最終試験の結果に基づき、審査委員会において慎重に審査した結果、本論文が、博士（工学）の学位に十分値するものであると判断した。