

氏名・(本籍)	HU ZHAOSHENG (中国)		
学位の種類	博 士 (工学)		
学位記番号	生工博甲第326号		
学位授与の日付	平成30年9月21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	RESEARCH ON LIGHT HARVESTING LAYERS OF METAL HALIDE SOLAR CELLS (メタルハライド太陽電池の光吸収層に関する研究)		
論文審査委員会	委員長	教授	馬 廷麗
		教授	早瀬 修二
		准教授	Shyam S. Pandey
		教授	尾坂 格

## 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

金属ハライド化合物は太陽電池の光吸収層として最も期待されている材料である。しかしながら金属ハライド型太陽電池にはいくつかの懸念があった。ひとつは価格の高い透明導電膜ガラスを使用しなければならないこと、および金属として鉛を用いなければならないことである。本論文ではこれらの問題を解消することを目的にして研究を行った結果をまとめている。

第一章は太陽電池開発の背景を詳しく述べている。太陽電池の種類、特徴、開発経緯を述べている。その中で金属ハライドの一つであるハロゲン化ペロブスカイトを光吸収層とした太陽電池は塗布という簡単なプロセスで作製できる高効率太陽電池として注目を集めていることを述べている。ハロゲン化ペロブスカイトの構造、ペロブスカイト太陽電池の構造、作製方法、動作原理を詳細に記載している。最後に本研究の目的として、金属鉛を使わない、または使用量を減少することができるハロゲン化金属太陽電池の研究開発、透明導電膜を使用しなくてもよい太陽電池の研究開発を掲げている。

第二章では実験方法が記載されている。ハロゲン化金属化合物の結晶化プロセス、成膜プロセス、光学特性測定、ホール効果測定、太陽電池測定、膜厚測定、XRD測定に関する実験方法が記載されている。

第三章では透明導電膜を必要としない新しい構造の太陽電池を記載している。セルは以下の構成からなる。ガラス基板付き/多孔質チタニア・ハロゲン化ペロブスカイトナノコンポジット/多孔質チタン・ハロゲン化ペロブスカイトナノコンポジット/多孔質ジルコニアナノコンポジット/金(上部電極)である。これらの構成の中で多孔質チタン・ペロブスカイトナノコンポジットの中のチタン表面に形成される自然酸化膜が

重要であると述べている。チタン自然酸化物（チタニア）は電子を受け取り、ホールを跳ね返す整流効果をもたらす。その酸化膜がピンホールフリーで良好な膜質であることが求められ、自然酸化膜厚、酸化温度を最適化することが重要であると述べている。透明導電膜を使わないペロブスカイト太陽電池として世界最高レベルの 3.9% の効率が得られていると報告されている。

第四章では光吸収層であるハロゲン化ペロブスカイト層を薄膜化し、太陽電池に含まれる鉛の量を少なくする試みを記載している。ハロゲン化ペロブスカイト層を薄くすると十分に光を吸収できなくなる。そこで金属ナノ粒子を用いた表面プラズモン方法で薄膜化と高光吸収性を両立できると結論付けている。光学シミュレーションにより金と銀の粒子が隣り合った構造が高いプラズモン効果を発揮すると述べている。粒径 80 ミクロンの金と銀粒子を 25 ミクロンの間隔で並べた膜は 150 ミクロンの膜厚で 350 ミクロンの膜厚に相当する光学吸収があると計算している。金属表面は電荷再結合中心となり太陽電池性能を低下させるため、表面を酸化膜でコートする方法を提案している。

第五章では鉛を完全になくしたハロゲン化金属の光吸収層について記載している。ハロゲン化金属としてヨウ化ビスマスを用いている。ヨウ化ビスマスは溶解性が悪いためヨウ化水素を事前に溶液に添加しておくこと、tributylphosphate を用いた蒸気中での結晶化プロセスを新しく提案している。これにより配列したヨウ化ビスマスの結晶が作製できることを述べている。膜厚が厚いときに大きな結晶グレインが確認でき、その結晶からの発光の減衰から推定できるキャリア寿命が厚膜化とともに長くなったと報告している。0.8% の効率を報告している。

第六章では結論を記載している。現在高い効率が報告されているハロゲン化ペロブスカイト太陽電池の欠点である透明導電膜を使わない太陽電池を作製するために、また光吸収層に含まれている鉛の量を減らすために三種類の方法を検討したと記載している。第一の成果は透明導電膜を必要としない新構造の太陽電池であり、光電変換機能を実証できた。第二の成果は表面プラズモンを利用した光吸収層の薄膜化、第三の成果は鉛を含まない新光吸収層を有する太陽電池の提案と機能実証である。

これらの研究は今後の太陽電池の研究開発指針を与えるものであり、工学的に大きく寄与できると思われる。

## 学位論文審査の結果の要旨

本論文に関し、論文審査委員から透明導電を含まない太陽電池の発電機構、ビスマス化合物の合成方法、表面プラズモン共鳴の利点と欠点に関する質問があった。また今後の展開などについて質問がなされ、いずれも著者から明確な回答が得られた。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、論文審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。