

## 論文内容の要旨

博士論文題目

溶液プロセスを用いた硫化鉄太陽電池の電子構造評価に関する研究

氏名 土江 貴洋

(論文内容の要旨)

硫化鉄( $\text{FeS}_2$ )は低環境負荷の太陽電池材料として期待されている。しかし  $\text{FeS}_2$  は材料物性に優れるにもかかわらず、報告されている変換効率は低い。その原因として、本研究では薄膜の電子構造に着目し、溶液プロセスにより作製した薄膜の電子構造解析により、 $\text{FeS}_2$  太陽電池のヘテロ接合界面におけるバンドオフセットについて評価した。さらに、高効率化に必要な要素技術として、量子ドットを提案し、新規プロセスによる  $\text{FeS}_2$  量子ドットの作製を検討した。

静電噴霧法を用いた  $\text{FeS}_2$  薄膜、化学溶液法を用いた  $\text{ZnS}$  薄膜の作製を行い、得られた単膜のバンド図の評価を行った。その結果、 $\text{FeS}_2$  薄膜において 2 種類の前駆体材料により作製された  $\text{FeS}_2$  薄膜のイオン化ポテンシャル、フェルミ準位は前駆体に依存しない一方、 $\text{FeCl}_3$  を前駆体とした場合にバンドギャップが狭くなることが確認された。作製された  $\text{FeS}_2$  薄膜は、前駆体に依らず p 型であり、より高品質な薄膜を得ることが可能な  $\text{Fe-AA}$  が前駆体として適していることが明らかとなった。また  $\text{ZnS}$  薄膜はバンドギャップ 3.8 eV に対して、 $\Delta(E_F - E_V)$  が 1.4 eV と、一般的に報告される n 型ではなく、p 型半導体の値であることが明らかとなった。これらの原因として硫黄の導入量が伝導性に寄与することが示唆された。

$\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  ヘテロ接合界面のバンドオフセット評価を行った。まず積層順の影響について検討するため、透明導電膜、 $\text{ZnS}$  への硫化アニールを行い、バンド図を評価した。その結果、 $\text{ZnS}$  薄膜のバンド図が硫化アニールにより変化することが確認され、素子作製プロセスを考慮に入れた材料物性の制御が必要であることが示された。また、作製したスーパーストレート構造の  $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  太陽電池素子の変換効率が 0%であった原因として、 $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  界面において 1.3 eV の Type I 型バンドオフセットが存在することを明らかにした。

バンドオフセットの低減のため、量子閉じ込め効果による  $\text{FeS}_2$  のバンドギャップの拡大を提案した。静電噴霧法による粒子サイズ制御法の確立と、 $\text{FeS}_2$  量子ドットの作製を行った。これまで、静電噴霧により生成した液滴径と、溶液フローレートの関係は  $\mu\text{m}$  スケールの液滴における議論が中心であったが、本研究により nm スケールにおいても適用可能であることが初めて示された。またレイリー分裂による粒子の微小化に成功し、最小粒径は、 $\text{ZnS}$  系において 3.4 nm、 $\text{FeS}_2$  系において約 5 nm と、量子ドットスケールの粒子が作製可能であることが示された。

氏名	土江 貴洋
----	-------

(論文審査結果の要旨)

本論文は、低環境負荷の太陽電池材料として期待される  $\text{FeS}_2$  太陽電池に関する研究である。 $\text{FeS}_2$  は材料物性に優れるにもかかわらず、報告されている変換効率は低い。その原因として、本研究では薄膜の電子構造に着目し、溶液プロセスにより作製した薄膜の電子構造解析により、 $\text{FeS}_2$  太陽電池のヘテロ接合界面におけるバンドオフセットについて評価した。さらに、高効率化に必要な要素技術として、量子ドットを提案し、新規プロセスによる  $\text{FeS}_2$  量子ドットの作製を検討した。本論文は 6 つの章から構成される。

第 1 章において研究背景を記述し、2,3 章において静電噴霧法を用いた  $\text{FeS}_2$  薄膜、化学溶液法を用いた  $\text{ZnS}$  薄膜の作製を行い、得られた単膜のバンド図評価を行った。その結果、 $\text{FeS}_2$  薄膜において 2 種類の前駆体材料により作製された  $\text{FeS}_2$  薄膜のイオン化ポテンシャル、フェルミ準位は前駆体に依存しない一方、 $\text{FeCl}_3$  を前駆体とした場合にバンドギャップが狭くなることが確認された。作製された  $\text{FeS}_2$  薄膜は、前駆体に依らず p 型であり、より高品質な薄膜を得ることが可能な Fe-AA が前駆体として適していることが明らかとなった。また  $\text{ZnS}$  薄膜はバンドギャップ 3.8 eV に対して、 $\Delta(E_F - E_V)$  が 1.4 eV と、一般的に報告される n 型ではなく、p 型半導体の値であることが明らかとなった。これらの原因として硫黄の導入量が伝導性に寄与することが示唆された。

4 章において、 $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  ヘテロ接合界面のバンドオフセット評価を行った。まず積層順の影響について検討するため、透明導電膜、 $\text{ZnS}$  への硫化アニールを行い、バンド図を評価した。その結果、 $\text{ZnS}$  薄膜のバンド図が硫化アニールにより変化することが確認され、素子作製プロセスを考慮に入れた材料物性の制御が必要であることが示された。また作製したスーパーストレート構造の  $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  太陽電池素子の変換効率が 0%であった原因として、 $\text{FeS}_2/\text{ZnS}$  界面において 1.3 eV の Type I 型バンドオフセットが存在することを明らかにした。

5 章において、バンドオフセットの低減のため、量子閉じ込め効果による  $\text{FeS}_2$  のバンドギャップの拡大を提案した。静電噴霧法による粒子サイズ制御法の確立と、 $\text{FeS}_2$  量子ドットの作製を行った。これまで、静電噴霧により生成した液滴径と、溶液フローレートの関係は  $\mu\text{m}$  スケールの液滴における議論が中心であったが、本研究により nm スケールにおいても適用可能であることが初めて示された。またレイリー分裂による粒子の微小化に成功し、最小粒径は、 $\text{ZnS}$  系において 3.4 nm、 $\text{FeS}_2$  系において約 5 nm と、量子ドットスケールの粒子が作製可能であることが示された。

以上のように本論文は、 $\text{FeS}_2$  太陽電池の変換効率の向上のため、ヘテロ接合におけるバンドオフセットの評価と改善手法を示した、学術的に意義深い研究である。よって審査員一同は本論文が博士（工学）の学位論文として価値あるものと認めた。