

論文の内容の要旨

論文題目	Optical Absorption and Photovoltaic Properties of CdSe Quantum Dots on TiO ₂ Electrodes with Different Morphology (表面形態が異なるTiO ₂ 電極に吸着したCdSe量子ドットの光吸収と光電変換特性)
学位申請者	Witoon Yindeesuk

近年半導体量子ドット (semiconductor quantum dot, 略してQD) は、大きな光吸収係数と双極子モーメントを有し、さらに多重励起子生成効果を示すため、次世代の太陽電池における高効率増感剤の一つとして注目されている。増感剤はナノ粒子酸化物(今回はTiO₂を適用)電極に吸着され、太陽電池の作用電極基板として使用される。ここで、ナノ粒子酸化物電極には種々のモルフォロジーを持つものが適用されている。本研究では、数10ナノメートルの粒径を有するTiO₂ナノ粒子集合体電極基板と、フォトリソグラフィ特性を示す逆オパール(蜂の巣)構造を有するTiO₂電極基板を対象とし、CdSe QDを吸着した2つの電極基板系の光吸収スペクトル特性評価、光電流量子効率スペクトル特性評価、さらに太陽電池デバイスを形成し光電変換特性評価を行った。CdSe QDの吸着にはCd⁺とSe⁻イオンを交互に吸着する successive ionic layer adsorption and reaction (略してSILAR)法を適用した。この手法は従来のイオン系が混合した溶液中で行う吸着法(CBD法)に比べて、良質で粒径均一性の良いQDが形成出来ることで知られている。ここで、対象とする基板電極系は半透明・不透明であるため、光吸収測定にはこれらに有効な光音響法を適用した。光電流量子効率は短絡電流の波長分散から、光電変換は疑似太陽光を適用する既存のソーラーシミュレータにより評価を行った。

光吸収評価から、CdSe QDの成長と量子閉じ込め効果の出現が判明した。光吸収結果に対して有効質量近似を適用し、交互のイオン吸着回数(3-14回)に対するCdSe QDの粒径変化を求めた。その結果、ナノ粒子集合体電極基板と逆オパール構造電極基板では粒径の大きさと変化は一致し、5nmから12nmまで単調に増加し、結晶成長は電極基板のモルフォロジーには依存しないという結果が得られた。一方光透過率の測

定を行った結果、ナノ粒子集合体電極基板では逆オパール電極に比べて3倍ほどCdSe QDの吸着速度が速いことが判明した。一つの可能性として、ナノ粒子集合体電極基板と逆オパール構造電極基板におけるTiO₂の結晶面方位が異なり、QD吸着速度が異なることが考えられ、今後は基板における各結晶面方位の状態密度の評価が重要となる。続いて光吸収におけるバンドギャップ以下の光吸収領域の評価から、ナノ粒子集合体電極基板吸着に比べ逆オパール構造電極基板吸着ではより格子乱れが多いことが判明した。逆オパール構造電極基板作製における、より一層の詳細な条件の検討が必要となる。

光電流量子効率測定から、TiO₂の光吸収端下の領域（可視領域）で光電流が観測された。この結果から、CdSe QDの分光増感機能の発現が判明した。CdSe QDの粒径の増加に伴い、極大値は次第に低エネルギー側にシフトした。ナノ粒子集合体電極基板吸着に比べ逆オパール構造電極基板吸着では光電流量子効率の大きさはおよそ1/2で、吸着表面積の違いと吸着条件の違いが要因の一つと考えられる。

光電変換特性評価から、いずれの系でも短絡電流はCdSe QDの成長に伴い増加する。しかし、ナノ粒子集合体電極基板吸着に比べ逆オパール構造電極基板吸着では、短絡電流の大きさはおよそ1/2で、光電流量子効率の違いに対応している。一方開放電圧の値は両系ともCdSe QDの成長には依存せずほぼ一定値であるが、逆オパール構造電極基板吸着系ではナノ粒子集合体電極基板吸着系に比べて、およそ0.1Vほど高いことが判明した。この事実は、逆オパール構造電極の価電子帯の頂上が、ナノ粒子集合体電極に比べてエネルギー的に高い位置にあることを示唆している。今後は光電子分光法等を適用しナノ粒子酸化物基板の電子構造の検討が必要となる。形状因子に関しては、ナノ粒子集合体電極基板吸着と逆オパール構造電極基板吸着では大きな違いは見られなかった。以上の光電変換特性評価から、逆オパール構造電極基板吸着系での最大光電変換効率は1.3%、ナノ粒子集合体電極基板吸着系では2.7%が得られた。さらに、光電変換効率にはデバイスの直列抵抗成分と並列抵抗成分が大きく関与するため、これらの抵抗成分の検討を行った。その結果、逆オパール構造電極基板吸着系ではナノ粒子集合体電極基板吸着系に比べ、直列抵抗成分はおよそ3倍大きく、並列抵抗成分はおよそ1.5倍程度大きいことが判明した。光電変換特性では直列抵抗成分の減少と並列抵抗成分の増大を図ることが光電変換効率の向上につながるため、電極基板、特に逆オパール構造電極基板吸着系におけるCdSe QDとの間の界面準位の評価を行い、界面準位の減少を図り直列抵抗成分の減少と並列抵抗成分の増大につなげることが重要となる。

論文審査の結果の要旨

学位申請者氏名 WITTOON YINDEESUK

審査委員主査 沈 青

委員 ※豊田 太郎

委員 林 茂雄

委員 阿部 浩二

委員 奥野 剛史

本論文では、次世代太陽電池の候補である量子ドット増感太陽電池の光電変換効率向上の指針を与えるために、量子ドットの作製条件と量子ドットの吸着電極基板の表面形態等がどのように光吸収特性と光電変換特性に影響するかを解明することを目的とする。量子ドット表面形態が異なる2種類の二酸化チタン (TiO_2) 光電極、すなわちナノ粒子薄膜光電極と逆オパール構造光電極を作製し、その後異なる粒径のCdSe量子ドットを吸着し、それらの光電極の光吸収と光電変換特性の表面形態の依存性に関する内容である。光吸収特性、分光増感特性、ならびに光電変換特性評価を行い、光吸収スペクトルからはCdSe量子ドットの粒径と欠陥状態が評価され、光電流変換効率スペクトルと電流-電圧特性からはCdSe量子ドットによる分光増感機能を見出した。 TiO_2 電極の表面形態の違いにより、CdSe量子ドットの成長速度が変化しないことが判明した。一方、CdSe量子ドットの吸着量と欠陥状態および光電変換特性が表面形態により変化することを見出した。

本論文は5章で構成されている。著者はまず第1章で、本研究の背景と目的と全体構想を述べている。また、量子ドット増感太陽電池について歴史と構成要素および動作原理を概説する。

第2章では、試料作製方法、各種評価手法について述べている。

第3章では、表面形態が異なる TiO_2 電極に吸着したCdSe量子ドットの光吸収特性の実験結果と考察について述べている。光吸収評価から、CdSe QDの成長と量子閉じ込め効果の出現が判明した。光吸収結果に対して有効質量近似を適用し、交互のイオン吸着回数(3-14回)に対するCdSe QDの粒径変化を求めた。その結果、ナノ粒子集合体電極基板と逆オパール構造電極基板では粒径の大きさと変化は一致し、5nmから12nmまで単調に増加し、結晶成長は電極基板のモルフォロジーには依存しないという結果が得られた。一方光透過率の測定を行った結果、ナノ粒子集合体電極基板では逆オパール電極に比べて3倍ほどCdSe QDの吸着速度が速いことが判明した。一つの可能性として、ナノ粒子集合体電極基板と逆オパール構造電極基板における TiO_2 の結晶面方位が異なり、QD吸着速度が異なることが考えられ、今後は基板における各結晶面

方位の状態密度の評価が重要となる。続いて光吸収におけるバンドギャップ以下の光吸収領域の評価から、ナノ粒子集合体電極基板吸着に比べ逆オパール構造電極基板吸着ではより格子乱れが多いことが判明した。逆オパール構造電極基板作製における、より一層の詳細な条件の検討が必要となる。

第4章では、表面形態が異なるTiO₂電極に吸着したCdSe量子ドットの光電変換特性の実験結果と考察について述べている。

光電流量子効率測定から、TiO₂の光吸収端下の領域（可視領域）で光電流が観測された。この結果から、CdSe QDの分光増感機能の発現が判明した。CdSe QDの粒径の増加に伴い、極大値は次第に低エネルギー側にシフトした。ナノ粒子集合体電極基板吸着に比べ逆オパール構造電極基板吸着では光電流量子効率の大きさはおよそ1/2で、吸着表面積の違いと吸着条件の違いが要因の一つと考えられる。

光電変換特性評価から、いずれの系でも短絡電流はCdSe QDの成長に伴い増加する。しかし、ナノ粒子集合体電極基板吸着に比べ逆オパール構造電極基板吸着では、短絡電流の大きさはおよそ1/2で、光電流量子効率の違いに対応している。一方開放電圧の値は両系ともCdSe QDの成長には依存せずほぼ一定値であるが、逆オパール構造電極基板吸着系ではナノ粒子集合体電極基板吸着系に比べて、およそ0.1Vほど高いことが判明した。この事実は、逆オパール構造電極の価電子帯の頂上が、ナノ粒子集合体電極に比べてエネルギー的に高い位置にあることを示唆している。今後は光電子分光法等を適用しナノ粒子酸化物基板の電子構造の検討が必要となる。形状因子に関しては、ナノ粒子集合体電極基板吸着と逆オパール構造電極基板吸着では大きな違いは見られなかった。以上の光電変換特性評価から、逆オパール構造電極基板吸着系での最大光電変換効率は1.3%、ナノ粒子集合体電極基板吸着系では2.7%が得られた。さらに、光電変換効率はデバイスの直列抵抗成分と並列抵抗成分が大きく関与するため、これらの抵抗成分の検討を行った。その結果、逆オパール構造電極基板吸着系ではナノ粒子集合体電極基板吸着系に比べ、直列抵抗成分はおよそ3倍大きく、並列抵抗成分はおよそ1.5倍程度大きいことが判明した。光電変換特性では直列抵抗成分の減少と並列抵抗成分の増大を図ることが光電変換効率の向上につながるため、電極基板、特に逆オパール構造電極基板吸着系におけるCdSe QDとの間の界面準位の評価を行い、界面準位の減少を図り直列抵抗成分の減少と並列抵抗成分の増大につなげることが重要となる。

第5章では、研究から得られた結果を要約し、本論文を総括し、今後の研究への指針を示す。

以上より、本論文は量子ドット増感太陽電池の分野において新たな知見を与えるものとして、博士(工学)の学位請求論文として十分な価値を有するものと認める。