

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13500

研究課題名（和文）遷移金属ダイカルコゲナイドの新規光電変換機能とその応用

研究課題名（英文）Novel functionalities of photovoltaic conversion process and its application in transition metal dichalcogenides

研究代表者

松田 一成 (Matsuda, Kazunari)

京都大学・エネルギー理工学研究所・教授

研究者番号：40311435

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、遷移金属ダイカルコゲナイドなどの原子層物質を対象として、新しい光電変換プロセスの開拓と太陽電池などの光電変換デバイス応用を進めた。原子層物質の発光量子効率を精密に測定する方法を提案し、その結果を通して光学的性質や光電変換プロセスを理解する上で重要となる重要な基礎的指針が得られた。さらに、原子層物質をキャリアブロッキング層として利用したグラフェン/MoS<sub>2</sub>/Si のヘテロ構造太陽電池において、11.1%の高い光電変換効率を達成した。

研究成果の概要（英文）：In this project, we were exploring the new photovoltaic conversion process and its application for solar cells in atomically thin transition metal dichalcogenides. The new method for evaluating the photoluminescence quantum efficiency is proposed. We obtained new insights for understanding the optical properties and photovoltaic conversion process. Moreover, the high photovoltaic conversion efficiency of 11.1% is realized using the transition metal dichalcogenides as the carrier blocking layer in graphene/MoS<sub>2</sub>/Si heterojunction solar cell.

研究分野：ナノサイエンス

キーワード：原子層物質 太陽電池 光電変換

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェンなどを含む原子一層もしくは数層からなる原子層物質では、通常の半導体にはない特異なバンド分散やクーロン相互作用の著しい増大などにより、新しい光電変換の物理が発現する舞台となりうる。そのような観点から原子層物質である遷移ダイカルコゲナイドを対象に、その基礎光学的性質を明らかにし、新しい光電変換の物理を発現する多体相関効果などの量子現象を探索し、その高効率化に向けた指針を得る。これらの研究を通して、原子層物質の新しい光電変換プロセスの開拓と太陽電池などの光電変換デバイス応用を進める。

### 2. 研究の目的

本研究では、遷移金属ダイカルコゲナイドを含む二次元層状物質を対象として、原子層物質から構成されるヘテロ構造をベースに太陽電池へ応用する研究を進めた。また、光電変換のプロセスを理解するために重要となる高品質な遷移金属ダイカルコゲナイド作製、その評価、電子状態、基礎光学特性の理解を通して、光電変換の物理を発現する多体相関効果などなどの量子現象の探索を試みた。

### 3. 研究の方法

遷移金属ダイカルコゲナイド  $\text{MX}_2$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$   $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) の基礎光学的な性質を明らかにする上で、発光量子効率を測定するための新たな方法を検討した。この発光量子効率の評価には、絶対法と相対法を組み合わせた方法を用いた。

また、太陽電池等の測定に必要とされる大面積の単層  $\text{MoS}_2$  については、化学気相堆積 (CVD) 法により成長を行った。この際に、酸化モリブデン ( $\text{MoOx}$ ) を出発原料として、i) CVD 成長炉内で昇華と硫化を同時に行う、ii) あらかじめ真空蒸着で  $\text{MoOx}$  を基板上に堆積し硫化する、二つのアプローチで作製を行った。それらを利用しグラフェン/ $\text{MoS}_2$ /Si ヘテロ構造太陽電池デバイスを作製し、疑似太陽光照射下で電流-電圧特性を測定し、光電変換特性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 遷移金属ダイカルコゲナイドの電子状態と評価

遷移金属ダイカルコゲナイドを含む二次元層状物質を対象として、原子層物質から構成されるヘテロ構造をベースに太陽電池へ応用する研究を進めた。光電変換のプロセスを理解するために重要となる高品質な遷移金属ダイカルコゲナイド作製、その評価、電子状態の理解を試みた。欠陥や不純物、キャリア濃度に敏感な発光量子効率は、原子層物質の品質を評価する重要な指標の一つである。原子層物質のように基板上に置かれた極薄膜の発光量子効率を、同じ条件で測定するた

めに有機色素を用い、相対法によって求める方法を確立した。これにより、単層  $\text{MX}_2$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$   $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) などにおいて、発光量子効率を求めた。

さらに、その電子状態と励起状態ダイナミクスを明らかにするために、時間分解発光分光測定を行い、励起子の寿命を求めた。ここから、原子層物質中の励起子輻射寿命が物質によって異なるものの、数十 ns 程度と比較的長いことが明らかとなった。このため、高品質な単層  $\text{MX}_2$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$   $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) であればあるほど、励起子-励起子消滅過程などの非線形プロセスが起こりやすいことが予想され、光電変換の物理過程を理解する上で重要な基礎的指針が得られた。

#### (2) 大面積 $\text{MoS}_2$ 薄膜作製とグラフェン/ $\text{MoS}_2$ /Si のヘテロ構造太陽電池への応用

i) のアプローチで作製した単層  $\text{MoS}_2$  の光学特性評価を行った。この場合、成長条件を最適化することによって、数から数十  $\mu\text{m}$  程度の三角形や六角形の形状の結晶が成長している。ここで、結晶性が高いと考えられている単結晶からスコッチテープを用いて機械剥離した単層二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ ) と比較を行った。この際に、結晶性や残留キャリア濃度に対して敏感な、発光を評価の指標とした。その結果、CVD 法で合成された単層  $\text{MoS}_2$  では作製条件によっては、数十倍強い発光を示すことなどわかった。これは、機械剥離法で作製された単層  $\text{MoS}_2$  と比べ、非発光センターとして働く、欠陥や不純物が少ないことを示唆している。またそのスペクトル形状から、それらに起因して CVD 法成長で作製された単層  $\text{MoS}_2$  では、残留キャリア濃度が小さいことがわかった。さらに、結晶成長条件によって、発光強度やスペクトル形状が異なっており、成長条件によって単層  $\text{MoS}_2$  中の S 欠陥の濃度が異なるためであると考えられる。

さらに、太陽電池応用のために、CVD 法で作製された  $\text{MoS}_2$  薄膜を利用し、グラフェン/ $\text{MoS}_2$ /Si のヘテロ構造太陽電池の作製・評価を行った。なお、この場合、太陽電池デバイスの光受光面積が数  $\text{mm}^2$  のため、ii) のアプローチにより作製した  $\text{MoS}_2$  薄膜を利用した。

graphene/ $\text{MoS}_2$ /n-Si solar cell

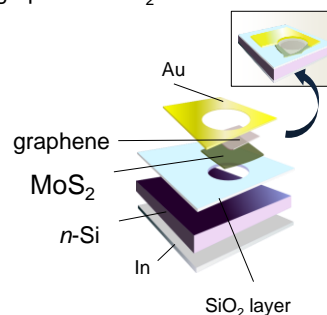


図 1. グラフェン/ $\text{MoS}_2$ /Si ヘテロ構造太陽電池の模式図

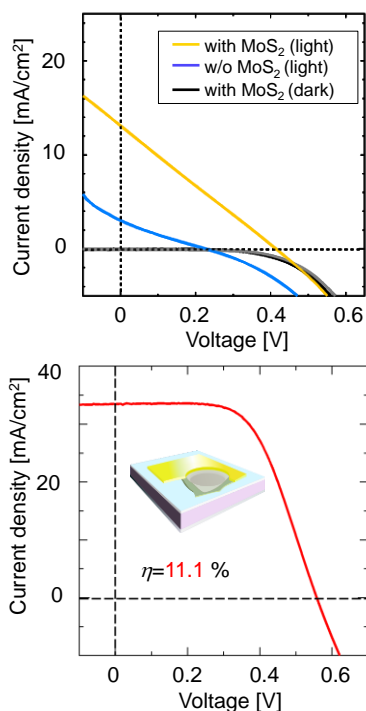


図 2. (a) グラフェン/MoS<sub>2</sub>/Si ヘテロ構造太陽電池の光電変換特性。(b) 最適化したグラフェン/MoS<sub>2</sub>/Si ヘテロ構造太陽電池の光電変換特性

この場合、真空蒸着によって 10 mm×10 mm に MoO<sub>x</sub> を蒸着し硫化することで、一様な MoS<sub>2</sub> 薄膜を利用できる。図 1 に、グラフェン/MoS<sub>2</sub>/Si ヘテロ構造太陽電池の模式図を示す。

最初のステップとして、グラフェン/Si ヘテロ構造の太陽電池に対して、MoS<sub>2</sub> 薄膜を挿入した際の光電変換特性を調べた。まず、単層グラフェン/Si と単層グラフェン/MoS<sub>2</sub>/Si ヘテロ構造の太陽電池デバイスを作製し、疑似太陽光を照射した状態で測定を行った。その結果、光電変換効率率は 0.44% から 1.35% へと向上した。電流-電圧特性の曲線から、ホール輸送特性が向上し、短絡電流 ( $J_{sc}$ ) が大幅に向上していることがわかった。

さらに、グラフェンの層数を、単層、二層、三層と増加させるに従って、光電変換効率が更に向上した。その電流-電圧曲線から、フィルファクター (FF) が向上しており、これは、グラフェンの層数が増えるに従い、短絡抵抗が低下し、電流ロスが減少していることに起因している。最終的に、MoS<sub>2</sub> 薄膜の厚みやグラフェンの層数を最適化することによって、グラフェン/MoS<sub>2</sub>/Si のヘテロ構造太陽電池において 11.1% の高い性能を達成した。

一方で、MoS<sub>2</sub> 薄膜を挿入することによって、光電変換効率の向上が観測されているが、仕事関数を考慮したバンドアラインメントからは、グラフェン/Si 界面で形成されているショットキー接合において、MoS<sub>2</sub> がキャリアブロッキング層としての機能を果たしているためであると考えられる。これは、ホールにとっては、Si からグラフェン層への輸送をス

ムーズに行い、電子にとってはブロッキング層として機能することで、界面での再結合を抑制している。そのため、電子とホールの再結合ロスが抑えられ、その光電変換特性が向上したと考えられる。このように、二次元原子層物質において、選択的キャリア輸送などの光電変換において重要な機能を有することを明らかにした。

さらに、二次元層状物質による太陽電池を念頭に、遷移金属ダイカルコゲナイドとモノカルコゲナイドを積層した、pn ヘテロ接合の作製を行った。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

① Y. Tsuboi, F. Wang, D. Kozawa, K. Funahashi, S. Mouri, Y. Miyauchi, T. Takenobu, and K. Matsuda, Enhanced photovoltaic performances of graphene/Si solar cells by insertion of MoS<sub>2</sub> thin film, *Nanoscale* 7, (2015) 14476-14482. (査読あり)

DOI: 10.1039/c5nr03046c

② S. Koirala, S. Mouri, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, Homogeneous linewidth broadening and exciton dephasing mechanism in MoTe<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 93, (2016) 075411. (査読あり)

DOI: 10.1103/PhysRevB.93.075411

③ W. Zhao, S. Wang, B. Liu, I. Verzhbitskiy, S. Li, F. Giustiano, D. Kozawa, K. P. Loh, K. Matsuda, K. Okamoto, R. F. Oulton, and G. Eda, Exciton-plasmon coupling and electromagnetically induced transparency in monolayer semiconductor hybridized with Ag nanoparticles, *Adv. Mat.* 28 (2016) 2709-2715. (査読あり)

DOI/10.1002/adma.201504478

④ Q. Wang, R. Kitaura, S. Suzuki, Y. Miyauchi, K. Matsuda, Y. Yamamoto, S. Arai, and H. Shinohara, Fabrication and in-situ TEM characterization of freestanding graphene nanoribbon device, *ACS Nano* 10, (2016) 1475-1480. (査読あり)

DOI: 10.1021/acsnano.5b06975

⑤ N. Akizuki, S. Aota, S. Mouri, K. Matsuda, and Y. Miyauchi, Efficient near-infrared up-conversion photoluminescence in carbon nanotubes, *Nat. Commun.* 6, (2015) 8920. (査読あり)

DOI: 10.1038/ncomms9920

⑥ N. Baizura Mohamed, F. Wang, H. En Lim, W. Zhang, S. Koirala, S. Mouri, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, Evaluation of photoluminescence quantum yield of monolayer WSe<sub>2</sub> using reference dye of 3-borylbithiophene derivative,

Phys. Status. Solidi.B 1600563 (2017) (査読あり)

DOI: 10.1002/pssb.201600563

〔学会発表〕(計 5 件)

①K. Matsuda, Y. Novel optical properties of nano-carbon and two-dimensional materials K. Matsuda, The 3rd Muju international Winter School, January 17-21, 2016, Muju, Korea

②K. Matsuda, Novel optical properties and application of atomically thin two-dimensional material and its hetero-structure, CEMS Topical Meeting on Emergent 2D Materials, December 11-12, 2015, Wako, Japan

③K. Matsuda, Fundamental optical properties and optical device application of 2D materialsK. Matsuda, 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2015), September 27, 2015, Hokkaido, Japan

④K. Matsuda, Novel excitonic properties arising from excitons and trions in nano-carbon and atomically thin layered materials, 6th Workshop of Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON'15), June 1-4, 2015, Konster Banz, Germany

⑤K. Matsuda, Novel excitonic properties of nano-carbon and atomically thin layered materials, 11th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials May 18-22, 2015, Montreal, Canada

〔図書〕(計 2 件)

① 毛利真一郎, 松田一成  
カルコゲナイド系層状物質の最新研究、第六章「光電変換材料としての遷移金属カルコゲナイド」CMC 出版、2016、228

② 松田一成  
カルコゲナイド系層状物質の最新研究、第三章「単層遷移金属ダイカルコゲナイドの光学的性質」CMC 出版、2016、45

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

松田 一成 (MATSUD, Kazunari)  
京都大学・エネルギー理工学研究所・教授  
研究者番号： 40311435