

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：14401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20558

研究課題名（和文）Bi,Sb系複合アニオン半導体素子の新奇波長応答とエネルギー変換の新学理構築

研究課題名（英文）Elucidation of a unique wavelength-dependence and energy conversion property of Bi,Sb-based multianionic material devices

研究代表者

西久保 綾佑（Nishikubo, Ryosuke）

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10909188

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：独自開発したSbSI:Sb₂S₃光電変換素子における新奇な波長応答現象に着目し、その応答特性解明、メカニズム調査、素子構造変化による波長応答性制御に成功した。従来、光電変換素子はその原理上、素子単一では光の波長を識別できなかった。本現象それを可能にするものであり、イメージセンサの1セル多色化、小型化などの応用につながる期待がある。本研究では、上記の波長応答現象（WDPE現象と命名）の電気的機構を見出し、さらに応答速度や波長識別感度を向上する手法を見出した。さらに、素子構造を変えることで、波長-出力電圧依存性が逆転するといった新現象も新たに見出し、新規なセンサ技術のシーズを発掘した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

代表者が発見したWDPE現象は、既存のデバイス物理では説明できない新現象であり、新たなデバイス駆動原理として基礎学術的に重要である。実際、シリコンなど既存の光電変換素子ではそのような波長依存性は現れず、非常に新奇性も高い。本現象の理解を深めることで、これまでにない波長識別素子の学理を構築できる。また応用面では、従来1セルで複数色を識別するには液晶カラーフィルタが必要であったが、本研究の成果を発展させればフィルターレスでの色識別が可能となる。ゆえにセンサーの小型化・高画質化に有用であり、社会的意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：In this research, the representative focused on the novel wavelength-dependent photovoltaic effect (WDPE) of originally developed SbSI:Sb₂S₃ photovoltaic devices. He discovered the detailed property of WDPE and the electronic mechanism of WDPE. Although the output properties of typical photovoltaic devices are described by Shockley theory, the WDPE cannot be explained. Thus, our WDPE has significant novelty in fundamental device physics. It also has the great possibility to improve the resolution of image sensor or minimize it. In addition, it was succeeded that improving the wavelength response speed and the sensitivity by adjusting the device structure and surrounding atmosphere. Furthermore, it was also discovered that the change of device structure sometimes drastically changes the WDPE behavior. The result of this research exhibited the seed technology of a new principle sensing device.

研究分野：エネルギー関連化学

キーワード：光電変換 新概念デバイス 波長応答 電荷ダイナミクス 太陽電池 溶液プロセス

1. 研究開始当初の背景

近年鉛ハライドペロブスカイト (LHP) が光電変換材料として注目されているが、有害な鉛を含むことは重大な問題である。そこで Bi や Sb を用いた非鉛系光電変換材料は、低毒かつ優れた光吸収・電荷輸送特性を有するため、次世代の太陽電池・センサー材料として期待される。その中で代表者は、多様な Bi, Sb 系材料を網羅的に合成・評価することで、高い光電変換特性を与える材料条件を見出してきた。

本研究課題以前における代表者の研究において、独自開発した簡易な溶液プロセスにより、非常に平坦性の高い SbSI:Sb₂S₃ 混合膜を得ることができ、他材料に比べ比較的高い 2.91% の光電変換効率が得られた (Nishikubo, *et al. Chem. Mater.* 2020)。さらにその中で偶然、短波長光の照射が一時的に出力電圧を低下させる新現象を発見した (図 1)。これは一般に太陽電池特性を記述する Shockley ダイオードモデルでは説明できない“非 Shockley 的現象”であり、新しい学理構築の可能性があり非常に興味深く、イメージセンサ等への新応用も期待される。

また、Bi, Sb 系材料は多様な組成が考えられ、まだまだ探索の余地は大きい。

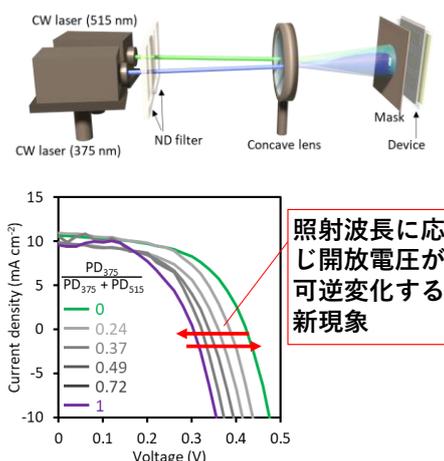


図 1. 独自開発した SbSI:Sb₂S₃ 光電変換素子における新奇波長応答現象。

2. 研究の目的

上記の波長応答現象に注目し、以下の目的設定をした。

- (1) 特異な非 Shockley 的波長応答に関する新奇デバイス物理解明
- (2) ナノ化や素子構造設計に基づくエネルギー変換・波長応答機能の向上
- (3) Bi, Sb 系光電変換材料のさらなる探索

3. 研究の方法

(1) 本現象のデバイス物理解明

上記の波長応答現象 (Wavelength-dependent photovoltaic effect: WDPE と命名) の機構を探るため、多様な時間分解計測やシミュレーションを試みた。以下に具体的な計測内容を示す。

(特殊な手法に関しては説明を補足。) 素子構造としては、透明電極(フッ素ドープ酸化スズ)/電子輸送層(TiO₂)/活性層(SbSI:Sb₂S₃)/正孔輸送層(PCPDTBT)/金電極とした。

・時間分解マイクロ波伝導度法(TRMC)：短波長光(375 nm)または長波長光(515 nm)を薄膜試料に照射した際のマイクロ波過度伝導度信号を計測。

・Time-dependent photovoltage (TDPV)：デバイスに異なる波長 (375 or 515 nm) の光を照射した際の光起電圧の経時変化を追跡。

・Transient photovoltage (TPV)：パルス光を用い、開放条件における光起電圧の過渡信号をオシロスコープにより計測。素子内での電荷再結合速度を定量する手法。

・Charge extraction by linearly increasing voltage (CELIV)：パルス光、関数発生器により、励起後任意の時間差で電荷取り出しが可能。電荷移動度や再結合速度を算出できる。

・電流-電圧測定 (JV 測定) ・顕微ラマン ・デバイスシミュレーション (SCAPS)

(2) ナノ化や素子構造設計に基づくエネルギー変換・波長応答機能の向上

SbSI や BiSI のナノ粒子合成手法を探索。それをを用いデバイス作製をすることをめざした。

また、様々な電荷輸送材料を用いて光電変換素子を作製し、素子構造が波長依存性に与える影響を調査した。さらに、多様な溶媒蒸気雰囲気中にデバイスを曝露し、出力特性の波長依存性を評価した。溶媒蒸気の種類により、波長応答速度が大幅に向上することが判明した。

(3) Bi, Sb 系光電変換材料およびその他の新材料の探索と物性解明

多様な結晶構造を有する A-(Bi,Sb)-I 系光電変換材料 (A = Cs, Ag, Cu, K, Na) の最適組成探索や、2次元鉛ハライドペロブスカイトの結晶配向と電荷移動度異方性の調査にも参画した。A-(Bi,Sb)-I 系材料探索では多様な組成や添加剤の組み合わせで薄膜作製、物性評価、素子作製を行った。また 2D ペロブスカイトでは TRMC 法を駆使し電荷移動度の異方性（基板に対し水平方向 vs 垂直方向）の制御方法の一部が明らかになった。

さらに、光熱変換系固体触媒である水素化酸化モリブデン(H_xMoO_{3-y})の電荷キャリア挙動を TRMC 計測と実虚分離解析により明らかにした。

4. 研究成果

(1) 本現象のデバイス物理解明

WDPE の詳細挙動を明らかにするため、TDPV 測定を行った。図 2 に実験構成とデータを示す。図 2b に示す短絡条件では、短波長(375 nm)・長波長(515 nm)いずれを用いてもほぼ経時変化はない。一方、図 2c の開放条件では 375 nm 照射時のみ、急激な電圧降下が見られた。さらに、515 nm 照射下において短波長光を追加照射した場合 (図 4d)、電圧信号が急激に低下し、短波長光の停止後は再び元の電圧値に回復していった。このような波長による出力電圧の可逆変化は非常に特異的である。同様の測定をシリコン太陽電池等の従来素子で行ったが、当然ながら波長依存性は見られなかった。

次に、電子輸送層や正孔輸送層を変化させたところ接合材料の違いにより、波長依存性の大きな変化が見られた。これらのことから、WDPE は活性層内部ではなく接合界面にて、短波長光照射が一時的な界面トラップを生成するため引き起こされるという仮説を立てた。

上記の仮説について、デバイスシミュレーターによる理論計算から、今回のデバイスにおいて界面欠陥が開放電圧低下に大きく寄与することが分かり、今回の WDPE と一致する結果となった。次に、TPV や CELIV といった時間分解測定により、短波長光・長波長光を照射した際の電荷キャリア寿命を評価した。その結果、短波長照射によるキャリア寿命低下が観測され、電荷トラップ増加を支持する結果となった。また、TRMC 測定から、短波長光照射によりホットキャリアが生成することを支持する結果が得られた。以上を踏まえ、この短波長光による一時的なトラップ生成は、反応性の高いホットキャリアによる光触媒的反応が活性層/正孔輸送層接合界面で引き起こされたためと考えられる。

(2) ナノ化や素子構造設計に基づくエネルギー変換・波長応答機能の向上

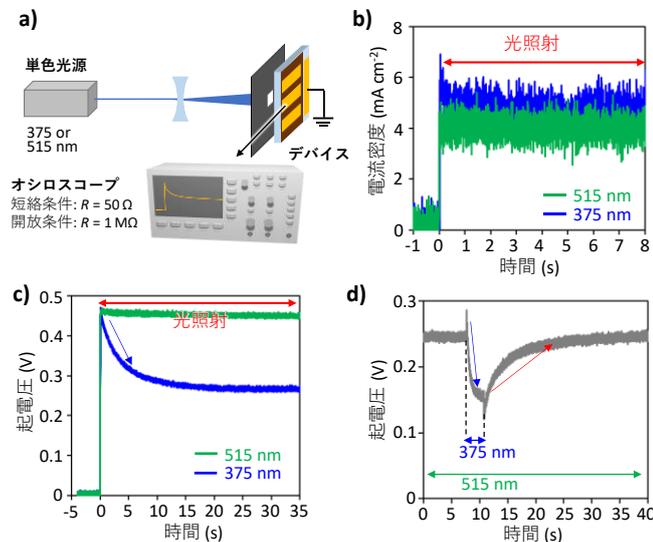


図 2. a) 測定構成、b) 短絡条件での出力信号、c) 開放条件での光電気出力信号 d) 短波長・長波長同時照射により評価した電圧降下および回復の挙動。

SbSI や BiSI のナノ粒子合成手法を探索し、数十 nm サイズで微粒子を得る手法を発見した。しかしながら、合成途中副生成物が多く生成することや、結晶性が低い等の問題があり、①の実験で用いていた塗布プロセスの方が優れたデバイス性能が得られた。

次に素子構造の検討では、多様な電荷輸送層の組み合わせの中で、正孔輸送層を PCPDTBT から PTAA に変化させることで、これまでの波長依存性（短波長光で低電圧、長波長光で高電圧）が逆転する新現象も発見した。これは波長応答という特異な機能を、接合材料の組み合わせにより発展・開拓していける可能性を示している。また蒸気雰囲気の影響を調査したところ、水やアミン等の極性溶媒蒸気存在下では WDPE 挙動が非常に強くなった。よって極性分子の存在が WDPE 機能の増大に効果的であることが判明し、今後 WDPE 機能をより向上させるための糸口が見つかった。

(3) Bi, Sb 系光電変換材料のさらなる探索

A-(Bi,Sb)-I 系材料探索では、500 通り以上の作製条件検討から、Cs-(Bi,Sb)-I において結晶化温度・添加剤量を最適化することで、2%を超える高い光電変換効率を得られた。一方、成膜性（膜平坦性や粒子サイズ）にはまだ向上の余地が大きいことも明らかとなった。また 2D ペロブスカイトでは、アンモニウム系添加剤が 2 次元構造の基板に対する垂直配向を促進することで、垂直方向移動度 / 水平方向移動度比を増大できることが判明した。さらに、この垂直/水平方向移動度比が素子性能と非常に高い相関を示すことが明らかになった。

また、大阪大学桑原泰隆准教授との共同で、異なる合成温度で得られた H_xMoO_{3-y} において電荷寿命や熱生成メカニズムを初めて明らかにした。

(4) 総括（国内外での位置づけ、インパクト、今後の展望）

国内外での位置づけ：本研究で明らかにした波長依存現象(WDPE)は既存の光電変換素子ではなく、既存理論では説明もできない全くの新現象である。新たなデバイス物理を示した研究として国内外でも先端に位置するといえる。また多様な Bi,Sb 系材料の探索においては特に海外に競合相手が多いが、その中でも、広い材料探索空間を初めて包括的に探索した例として重要性は高い。また 2D ペロブスカイトは国内外で多く研究されているが、移動度異方性の導出や素子性能との相関解明まで行った研究は過去に無く新規性・重要性ともに高い。

インパクト：(1)~(2)の途中までの内容はすでに論文として、high impact なジャーナルである Adv. Funct. Mater. 誌での出版に至り、(3)の内容も既に複数論文出版に至っている。また、本成果のプレスリリースや解説記事寄稿、および応用物理学会講演奨励賞や井上研究奨励賞、M&BE 奨励賞の受賞など多くの成果が得られ、当初の予想より高いインパクトが得られた。さらに、CELIV 法を用いた有機太陽電池の電荷キャリア挙動解明など、他にも多くの論文成果を得るに至った。

今後の展望：WDPE に関しては、環境条件や素子構造の影響などまだ探索の余地は多大にある。極性分子の電荷輸送層への浸透により波長応答性が高速化することなど、今後の WDPE 機能向上の指針も得られており、大きな将来展望が期待される。また、Bi,Sb 系材料や 2D ペロブスカイトも、成膜性や配向性にまだ課題があるが、その問題点が明らかになったのも重要な結果である。現在、これらの問題を克服する新規成膜プロセスの設計も進めており、今後の研究進捗によっては大きく飛躍する期待がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shimono Rei, Nishikubo Ryosuke, Ishiwari Fumitaka, Saeki Akinori	4. 巻 34
2. 論文標題 Top Thermal Annealing of 2D/3D Lead Halide Perovskites: Anisotropic Photoconductivity and Vertical Gradient of Dimensionality	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 263 ~ 269
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.34.263	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Pious Johnpaul K., Basavarajappa Manasa G., Muthu Chinnadurai, Nishikubo Ryosuke, Saeki Akinori, Chakraborty Sudip, Takai Atsuro, Takeuchi Masayuki, Vijayakumar Chakkooth	4. 巻 12
2. 論文標題 Self-Assembled Organic Cations-Assisted Band-Edge Tailoring in Bismuth-Based Perovskites for Enhanced Visible Light Absorption and Photoconductivity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 5758 ~ 5764
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.1c01321	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Wakiya Takuma, Kamakura Yoshinobu, Shibahara Hiroki, Ogasawara Kazuyoshi, Saeki Akinori, Nishikubo Ryosuke, Inokuchi Akihiro, Yoshikawa Hirofumi, Tanaka Daisuke	4. 巻 60
2. 論文標題 Machine Learning Assisted Selective Synthesis of a Semiconductive Silver Thiolate Coordination Polymer with Segregated Paths for Holes and Electrons	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 23217 ~ 23224
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202110629	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hu Shuaifeng, Truong Minh Anh, Otsuka Kento, Handa Taketo, Yamada Takumi, Nishikubo Ryosuke, Iwasaki Yasuko, Saeki Akinori, Murdey Richard, Kanemitsu Yoshihiko, Wakamiya Atsushi	4. 巻 12
2. 論文標題 Mixed lead-tin perovskite films with >7 μs charge carrier lifetimes realized by maltol post-treatment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 13513 ~ 13519
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC04221A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Li Shaoxian, Hamada Fumiya, Nishikubo Ryosuke, Saeki Akinori	4. 巻 6
2. 論文標題 Quantifying the optimal thickness in polymer:fullerene solar cells from the analysis of charge transport dynamics and photoabsorption	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 756 ~ 765
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SE01228B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishikubo Ryosuke, Li Shaoxian, Saeki Akinori	4. 巻 32
2. 論文標題 Unprecedented Wavelength Dependence of an Antimony Chalcogenide Photovoltaic Device	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2201577 ~ 2201577
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202201577	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishikubo Ryosuke, Kuwahara Yasutaka, Naito Shintaro, Kusu Kazuki, Saeki Akinori	4. 巻 14
2. 論文標題 Elucidation of a Photothermal Energy Conversion Mechanism in Hydrogenated Molybdenum Suboxide: Interplay of Trapped Charges and Their Dielectric Interactions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1528 ~ 1534
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.3c00080	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimono Rei, Nishikubo Ryosuke, Ishiwari Fumitaka, Saeki Akinori	4. 巻 126
2. 論文標題 Effects of Ammonium and Alkali Metal Additives on Anisotropic Photoconductivities and Solar Cell Efficiencies of Two-Dimensional Lead Halide Perovskites	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 17894 ~ 17903
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c06285	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishikawa Chisato, Nishikubo Ryosuke, Ishiwari Fumitaka, Saeki Akinori	4. 巻 5
2. 論文標題 Combinatorial Exploration of Monovalent Metals (M, M) in Alkali, 11th-, and 13th-Group Elements toward (M/M)-(Bi/Sb)-I Solar Cells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 6291 ~ 6301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.2c00651	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Minoi Nanaki, Ishiwari Fumitaka, Murotani Kazuharu, Nishikubo Ryosuke, Fukushima Takanori, Saeki Akinori	4. 巻 15
2. 論文標題 Surface Passivation of Lead Halide Perovskite Solar Cells by a Bifacial Donor-Donor Molecule	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 6708 ~ 6715
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acсами.2c18446	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Murakami Yoshiyuki, Nishikubo Ryosuke, Ishiwari Fumitaka, Okamoto Kazumasa, Kozawa Takahiro, Saeki Akinori	4. 巻 3
2. 論文標題 Exploration of charge transport materials to improve the radiation tolerance of lead halide perovskite solar cells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 4861 ~ 4869
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2MA00385F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakanishi Eita, Nishikubo Ryosuke, Ishiwari Fumitaka, Nakamura Tomoya, Wakamiya Atsushi, Saeki Akinori	4. 巻 4
2. 論文標題 Multivariate Analysis of Mixed Ternary and Quaternary A-Site Organic Cations in Tin Iodide Perovskite Solar Cells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Materials Letters	6. 最初と最後の頁 1124 ~ 1131
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.2c00229	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Li Shaoxian, Nishikubo Ryosuke, Wada Tatsuho, Umeiyama Tomokazu, Imahori Hiroshi, Saeki Akinori	4. 巻 55
2. 論文標題 Unraveling complex performance-limiting factors of brominated ITIC derivative: PM6 organic solar cells by using time-resolved measurements	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 463 ~ 476
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-022-00704-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 西久保 綾佑
2. 発表標題 Sbカルコハライド太陽電池素子の新奇波長応答機能の発現
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西久保 綾佑
2. 発表標題 Optoelectronic and energetic study of bismuth and antimony-based photo-absorbers for lead-free solar cells
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西久保 綾佑
2. 発表標題 Sbカルコハライド光電変換素子の新奇波長依存特性の発現 (受賞記念講演)
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西久保 綾佑
2. 発表標題 Photoconductivity-Based Exploration of Bi,Sb-Materials and Their Application for Photovoltaic and Sensing Use
3. 学会等名 PVSEC-33国際学会 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西久保 綾佑
2. 発表標題 マイクロ波分光による水素化酸化モリブデン光熱変換・触媒材料の電荷ダイナミクス解明
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
インド	CSIR-NIIST	Indian Institute of Technology Indore	