

氏名(本籍)	李 森 (中華人民共和国)
専攻	材料創造工学専攻
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第158号
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当者
学位授与の年月日	令和3年9月30日
学位論文題目	Photoelectric behavior and photovoltaic performance of bismuth chalcogenides
論文審査委員	(主査) 馮 旗 (副査) 鶴町 徳昭 (副査) 楠瀬 尚史

## 論文内容の要旨

As the global demand for energy is growing rapidly, the securing of clean energy is essential for sustainable economic growth. The solar energy is the most promising clean energy source for the next-generation. Bi-VI-VII compounds exhibit a wide variety of interesting physical properties, such as semiconductivity, photoelectricity, electrooptical effect, photoconductivity, luminescence effect, magnetic susceptibility, ferroelectricity, and piezoelectricity. Recently, some of Bi-VI-VII compounds have also been studied as light absorber for solar cells, gaining increasing attention as an alternative for the lead halide perovskites which enable high power conversion efficiency (PCE) but contain toxic Pb(II). The present dissertation focuses on bismuth chalcogenides as light absorber for solar cells because of their potential possibilities due to the same electronic configuration of  $d^{10}s^2p^0$  for Pb(II) and Bi(III) and unclear photoelectric behavior.

In the present dissertation, some facile solvothermal processes were developed for the synthesis of a series of bismuth chalcogenides, including  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{Cl}_2$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{Br}_2$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$ ,  $\text{BiSCl}$  and  $\text{BiSI}$ . The photoelectric behavior as well as structures of these bismuth chalcogenides were systemically studied. Furthermore, the solar cells based on these bismuth chalcogenides as light absorbers were fabricated via some modified solvothermal and physical vapor deposition (PVD) processes to investigate their photovoltaic performances. The results suggest that the bismuth chalcogenides are promising materials as a new type of light absorber material for solar cells.

This dissertation is composed of five chapters as follows:

In Chapter I, general information about solar energy, including semiconductors for solar cells, evolution of solar cells, performance parameters of solar cells, and factors

affecting the performance of solar cells are described. In addition, we put emphasis on Bi-VI-VII compounds, including the synthesis processes, the physical and chemical properties, and the applications. Furthermore, the purposes of this dissertation are also presented.

In Chapter II, the syntheses and formation reactions of  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$  and BiSI under solvothermal conditions are mentioned. The formations of BiSI and  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$  are strongly dependent on the S/Bi mole ratio, reaction temperature, and solvent in the reaction system. The photoelectric study results revealed that  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$  is an n-type semiconductor with a narrow bandgap of 0.75 eV, and possesses a strong light absorbance from UV to NIR, suggesting the promising light absorber material for solar cells. Moreover, for the photovoltaic study of  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$ , a modified solvothermal process was developed to fabricate a uniform  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$  film on the porous  $\text{TiO}_2$  electrode. The preliminary photovoltaic results demonstrated a PCE of 0.85% of the  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$ -based solar cells. The results suggest a potential possibility for the fabrication of solar cells using  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$  based on a low-cost solution process.

In chapter III, the studies are carry out on synthesis, photoelectric properties, and photovoltaic performances of  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) compounds as light absorber for solar cells. The chemical composition of  $(\text{Bi}^{3+})_{12}(\text{B}_2^{4+})_{0.5}(\text{S}^{2-})_{18}(\text{X}^-)_2$  and the triangular tunnel structure were determined by Rietveld refinements. In addition,  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{X}_2$  films fabricated by a facile PVD approach were applied to solar cells as the light absorbers, which demonstrated PCEs of 0.91, 1.12 and 0.75%, respectively, suggesting their high potential application as a low cost and stable light absorber for a new type of solar cell.

In chapter IV, synthesize single crystalline BiSbI nanofibers and photoelectric behavior as a light absorber for solar cells are described. BiSbI is an n-type semiconductor with a direct bandgap of 1.96 eV, which is matches well with density functional theory calculations. Uniform BiSbI nanorod films were fabricated on porous  $\text{TiO}_2$  electrode by a modified solvothermal process, where the BiSbI nanorods are vertically oriented to the  $\text{TiO}_2$  electrode surface. The BiSbI-nanorod-based photovoltaic device with architecture FTO/ $\text{TiO}_2$ /BiSbI/( $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ )/Pt exhibited a PCE of 1.36%, revealing the potential of the BiSbI light absorber for a new type of solar cell.

In chapter V, a summary of the present study is given. The contribution of this work to future study on bismuth chalcogenides and their applications to photoelectric and photovoltaic devices are mentioned.

## 審査結果の要旨

本学位論文は、新規太陽電池開発のため、硫化ハロゲン비스マス化合物半導体の新規合成法および薄膜作製プロセスを開発し、光電特性と半導体特性の評価、新規太陽電池の光吸収層としての性能評価を行い、硫化ハロゲン비스マス化合物半導体について系統的に研究を行った。本学位論文は5章から構成され、各章の概要は次の通りである。

第1章では、太陽電池用半導体材料、太陽電池性能を影響する要素等について、また、Bi-VI-VII 化合物半導体の合成法、物理特性および応用に関するこれまでの研究開発の概要と動向について述べた後、本研究の目的と該当研究分野における位置づけを明確にした。

第2章では、 $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$  と  $\text{BiSI}$  のソルボサーマル合成法を開発し、生成反応のメカニズムを解明した。合成した  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$  の光電特性および半導体特性評価を行った結果、 $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$  は紫外から近赤外まで幅広い波長範囲で強い光吸収を有する n 型半導体であり、バンドギャップが  $0.75 \text{ eV}$  であり、薄膜太陽電池の光吸収層として有望な材料であることを明らかにした。さらに  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$  薄膜を作製するソルボサーマルプロセスを開発し、 $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$  薄膜太陽電池を作製し、太陽電池特性評価を行った。太陽電池は  $0.85\%$  エネルギー変換率を示し、太陽電池の光吸収層材料としての可能を初めて確認した。

第3章では、 $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) のソルボサーマル合成、結晶構造解析、光電特性、半導体特性、太陽電池の光吸収層としての特性評価を系統的に行った。その化学組成は  $(\text{Bi}^{3+})_{12}(\text{Bi}^{2+})_{0.5}(\text{S}^{2-})_{18}(\text{X})_2$  式で表すことができ、トンネル構造を有することを明らかにした。さらに  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{X}_2$  薄膜を作製する簡易な PVD プロセスを開発し、 $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{X}_2$  薄膜太陽電池を作製し、太陽電池性能評価を行った。 $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{X}_2$  光吸収層を用いた太陽電池のエネルギー変換率はそれぞれ  $0.91\%$ 、 $1.12\%$ 、 $0.75\%$  であり、 $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{Br}_2$  が最も高いエネルギー変換率を示した。これらの結果から  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) は n 型半導体であり、低コスト、高い安定性の太陽電池光吸収層材料として有望であることが示唆された。

第4章では、 $\text{BiSCl}$  のソルボサーマル合成を行い、光電特性と半導体特性評価を行った。その結果から  $\text{BiSCl}$  はバンドギャップ  $1.96 \text{ eV}$  を有する n 型半導体であることを明らかにした。ソルボサーマルプロセスを用いて多孔性  $\text{TiO}_2$  膜上に均質な  $\text{BiSCl}$  ナノロッド膜の作製に成功した。 $\text{BiSCl}$  ナノロッドは多孔性  $\text{TiO}_2$  膜表面に垂直に配列しナノロッドアレー膜が形成された。 $\text{BiSCl}$  ナノロッドアレー薄膜太陽電池は  $1.36\%$  のエネルギー変換率と比較的高い短絡光電流値を示し、有望的な新規太陽電池光吸収層材料として期待される。

第5章では、本研究の結果と結論についてまとめ、今後の展望について述べた。

以上のように、本学位論文は、Bi-VI-VII 化合物半導体の新規合成法、生成反応メカニズム、結晶構造解析、光電特性、半導体特性等の基礎学問に新たな知見を加えた。特に光電特性と半導体特性の解明により、太陽電池材料に限らず、その他の電子デバイス材料にも広く利用できることが示唆される。さらに Bi-VI-VII 化合物半導体薄膜を作製する新規プロセスの開発により、高性能新規太陽電池を省エネルギー低コストプロセスで作製する道が

開かれた。太陽電池特性評価の結果から Bi-VI-VII 化合物半導体は新規太陽電池光吸収層材料として有望であることを初めて実証され、今後の研究開発の指針が得られた。これらのことは、学問的と実用的な両面から価値のあるものと評価できる。

本学位論文では、研究の着想から材料の合成、特性評価、応用への検討等の一連の研究が論理的にまとめられている。その主な研究内容は、国際的著名な論文誌 J. Mater. Chem. C (Impact factor: 7.4)、Phys. Rev. Applied (Impact factor: 4.2)、ChemSusChem (Impact factor: 8.9) に筆頭著者論文 3 編が発表され、その学術的価値とオリジナル性は国際的にも認められている。以上のことから、本学位審査委員会は博士学位論文に値するものと評価した。

## 最終試験結果の要旨

令和 3 年 8 月 19 日に本学位論文の公聴会において約 45 分の口頭発表を行った後、約 1 時間の質疑応答を行い、その後、学位申請者に対し最終試験を行った。

口頭発表において学位申請者は、①研究背景と研究目的、② $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) と  $\text{BiSCl}$  の合成、結晶構造解析、光電特性、半導体特性、③ $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) と  $\text{BiSCl}$  薄膜の作製、それを利用した太陽電池作製、太陽電池特性評価に関する結果、さらにこれらの結果に関する解釈および結論を見出すプロセスについて説明を行った。

また、質疑応答では、

- ①  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{Br}_2$  の結晶構造、太陽電池のエネルギー変換率が最も高い理由、バンド構造、粒子形状による太陽電池性能への影響について質問された。
- ② ペロブスカイト太陽電池用  $\text{MAPbI}_3$  ペロブスカイトの  $\text{Pb(II)}$  を  $\text{Bi(III)}$  で置換することが可能か、それに関する報告があるか。
- ③ 本研究で開発した太陽電池のエネルギー変換率は市販の太陽電池より低いが、ビスマスを利用する太陽電池はどのぐらいの性能を達成できるか。性能改善に最も影響する要素は何か。
- ④ ナノロッド状の  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{Br}_2$  結晶では励起された電子はどの方向に流れていくか。それは太陽電池の性能にどのように影響するか。
- ⑤  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{X}_2$  における各成分の価数、電荷バランスが取れているか。
- ⑥ ナノロッド結晶粒子とそれではない結晶粒子でできた膜で作製した太陽電池の変換率の差が大きくないので、結晶粒子形状はどのぐらい太陽電池の性能に影響するか。
- ⑦ 博士学位論文の第 3 章と第 4 章との内容の関連性について直接半導体と間接半導体で分けているか。バンドのエネルギー準位はどのように決めたか。測定誤差はどのぐらいか。
- ⑧ 太陽電池のエネルギー変換率はどのように測定したか。半導体のバンドギャップと照射した光の波長はどのように太陽電池のエネルギー変換率に影響するか。

等、多岐にわたる質問があった。学位申請者はこれら質問に対して実験結果や文献報告の結果に基づいて自身の見解を述べ、適切に回答した。

最終試験においては、審査委員から学位論文に関する質疑を行い、研究内容の確認を行った。学位申請者はこれらの質問にも適切に回答した。

以上の公聴会及び最終試験における研究内容説明および質疑応答から、学位申請者は研究テーマの設定、課題解決の手法の選択、問題解決の知識と技能に加え、研究結果をまとめ、説明する能力があり、博士学位に値する知識と能力を備えていると本学位審査委員会では判断し、最終試験を合格と評価した。