公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団 一般研究助成 成果報告書

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団 理事長 殿

研究助成期間終了にあたり、下記の通り成果を報告します。

- 2025年4月28日
- 氏名 加藤 俊顕
- 所属 東北大学 大学院工学研究科
- 職位 教授
- 1. 申請研究の題目

グラフェンと遷移金属ダイカルコゲナイドの接合界面制御によるオール原子層太陽電池の開発

2. 研究の目的

本研究では、環境調和性の極めて高い透明フレキシブル超軽量な原子層太陽電池の開発を 目的とする。具体的には金属原子層物質であるグラフェンと半導体原子層物質である遷移金属 ダイカルコゲナイド(TMD)を接合した際の界面に発現するショットキー障壁を詳細に制御すること でオール原子層ショットキー太陽電池の発電実証、及び高効率発電を目指す。

3. 研究の内容

本研究で開発を目指すオール原子層太陽電池には大きく分けて2つの重要な研究項目が存在 する。一つは太陽光を吸収して発電するチャネル領域、もう一つは発電したエネルギーを取り出 す電極領域である。本研究の最終目標は、それぞれ原子層材料である TMD とグラフェンを用い た発電素子の開発であるが、そこに至る前段階として、それぞれの機能を最適化することが重要



図 1:(a)ショットキー型透明 TMD 太陽電池の構造模式図。(b,c)様々な金属薄膜を堆積させた ITO/石英基板の(b)光学写真と(c)仕事関数(WF)と透過率(T)の関係。 である。そこでまずは、チャネル領域である TMD 発電層の最適化を行い、次にグラフェン電極領 域の最適化を行うという手順で研究を遂行した。

1. TMD 発電層の最適化

TMD 発電層の最適化を行う際に、電極としてグラフェン同様に透明性の高い電極を用いる必要がある。そこで透明電極として広く一般に用いられている ITO を用いて、ITO/TMD ショットキー型デバイス構造での透明太陽電池開発を目指した。

1.1 ITO/TMD 接合界面制御

TMD の左右に ITO 電極を接続したショットキー型原子層太陽電池で予想される発電原理は次 の通りである。まず原子 1 層分の厚みを持つ TMD が僅か(数%程度)に太陽光を吸収し、励起子 と呼ばれる電子-正孔対を生成する。次に、生成された励起子が ITO/TMD 界面に存在するショ ットキー強電場領域まで拡散した後、電場により電子と正孔が独立で動ける状態に電荷分離さ れる。最後に、電荷分離したキャリアがそれぞれ反対方向に移動することで電流、つまり発電が 生じる。この際デバイスの両側でこの電荷分離が起きてしまうと、左から右に流れる電流と右か ら左に流れる電流が打ち消し合ってしまうため発電が起きない。つまり太陽電池として高い発電 性能を実現するためには、片方の ITO/TMD 界面ではできるだけ高いショットキー障壁を、対向 部では低い障壁を形成し、それぞれ電荷分離領域とキャリア捕集領域として利用する必要があ る(図 1(a))。

この様な発電モデルに従いデバイスを開発する上では、ITO/TMD 間のショットキー障壁を自 在に制御可能な技術が必要となる。そこで、ITO 電極の表面に数 nm 以下の様々な金属薄膜を 堆積させて ITO 電極の仕事関数制御を試みた。その結果、挿入する金属薄膜の種類と膜厚によ り、ITO の透明度を損なうことなく、ITO 表面の仕事関数が自在に制御可能であることを見出した (図 1(b),(c))。

ショットキー障壁は接合物質間の仕事関数差に比例して増大することが知られているため、実

際の ITO/TMD 間のショットキー障壁高さの実測 を行った。レーザー光をスキャンしてデバイスに 照射し、その際各照射領域に流れる光電流を計 測する走査型光電流計測法により、太陽電池が 動作する大気室温環境下でのショットキー障壁 高さの実測を行った。その結果、ITOとTMD間 に挿入する金属種を変更することで、ショットキ 一障壁が変化することを明らかにした。一方で金 属とTMD 間の仕事関数差から理論的に算出さ れるショットキー障壁高さと比べると、いずれの 金属を用いた場合においても実測されたショット キー障壁高さは低い値を示した。これはフェルミ ピンニングとして知られる現象であり、TMD 中の 特定の準位でフェルミレベルがピン止めされてし まい、ショットキー障壁が仕事関数差を反映しに くい状態となっていることを意味している。そこ で、このフェルミピンニングの効果を弱める目的 で、金属とTMD 間に薄い絶縁膜(WO₃)を挿入し た。その結果、絶縁層が無い場合に比べショット キー障壁が大幅に増大することを見出した。これ



図 2: 金属薄膜堆積により表面状態を制 御した ITO 電極と発電効率(Power Conversion Efficiency: PCE)との関係。挿 入図は太陽光照射時の典型的な電流 (I_{DS})-電圧(V_{DS})特性。

は、挿入した絶縁体薄膜により、フェルミピンニングの効果が軽減されたためと考えている。

1.2 ショットキー障壁制御による発電特性

前述の通り、ITOとTMD間に薄膜金属と絶縁体を挿入することで、接合界面(ショットキー障 壁高さ)が制御可能であることを明らかにした。そこで、異なるショットキー障壁高さのデバイスに 対して、太陽光発電特性を計測して、ショットキー障壁高さとの相関を検討した。両端にITO電極 のみを用いた最もシンプルなデバイスにおいては、明確な発電が確認されなかったのに対し、片 方のITO側にショットキー障壁を向上させる金属を挿入することで、明確な太陽光発電が確認さ れた。さらに、絶縁体を挿入した最もショットキー障壁が高くなるデバイスにおいては、単純なITO 電極のみを用いた場合に比べ、発電効率が1000倍以上も向上することを明らかとした(図2)。 このことは、高効率発電に左右ITO/TMD接合界面でのショットキー差の制御が重要であるとい う我々が想定したモデルが正しいことを証明している。また、本研究で明らかにしたフェルミピン ニングを抑制しITOとTMD間のショットキー障壁を制御可能とする手法は、他の研究へも展開 可能であり学術的にも重要な発見であると言える。

1.3 透明太陽電池の大面積化

次に、透明太陽電池の実用化に必須の大面積化に関する研究も行った。一般には、発電面積 が増加すれば、それに伴いデバイス全体から取り出せる総電力量(PT)も増大するはずである。 そこで、二本の平行電極対からなる基本ユニット構造の面積を単純に cm スケールに拡大するこ とで(図 3(a:上段))PT の増加を試みた。しかしながら予想に反し、この単純なスケールアップ方法 では PT が増加しないことが明らかとなった。詳細なデバイス解析を行いこの原因追及を行った 結果、この原因が面積増加に伴う開放電圧の低下にあることを突き止めた(図 3(b))。

そこで、解放電圧の低下を抑制するため、電極幅と長さから算出されるアスペクト比を一定値 以下に設計した新たなデバイス構造を採用した結果(図 3(a:下段))、デバイス面積の増加に従い PT が増加することを明らかとした(図 3(b))。本研究で明らかにしたこのデバイス設計指針に基づ いて TMD 太陽電池を 1 cm²の石英基板上に大規模集積化した結果、高透明と呼べるレベルの 可視光平均透過率約 80%を維持した状態で、420 pW の太陽光発電を実証した(図 4)。

現在市販されている最も低消費電力の電子デバイス(小型センサー等)は 100 pW 程度の電力で駆動できるため、今回の 1 cm²の高透明太陽電池でも実用デバイスの駆動が十分可能であることが明らかとなった。今後は、これらの複数の基板を接続した大規模モジュール化を進めることで、より多くの実用デバイスが駆動可能な大電力発電が実現できると考えている。



図 3: (a)(上段)単純繰り返し構造(Sim-P)と(下段)最適ユニットデバイスの繰り返し構造(Des-P)に関する光学写真。(b) Sim-P と Des-P における発電総量(P₇)のデバイス面積依存性。

2.1 グラフェン電極の最適化

次に、ITOをグラフェンに置き換えたオール原子層デバイスの作製に向け、グラフェン/TMD 接 合素子の作製を行った。グラフェンと TMD いずれも機械剥離法により採取したものを用いた。ま ずは、剥離法で採取した比較的薄いグラフェンを選択的にポリマーピックアップ法により特定の 基板上に転写した。同じ作業を繰り返し行い、二枚のグラフェンを数マイクロメートル程度離して 配置しグラフェン電極を作製した。そのグラフェン間を狙って、剥離法により採取した単層 TMD を、再びポリマーピックアップ法により転写した。最後にマスクレスフォトリングラフィにより、グラフ ェンに Au 電極を配置して、TMD とグラフェンが接続した電界効果型トランジスタ素子を形成し た。

この素子に対して、電流電圧特性を測定した結果、単層 TMD を流れる電流をゲート電圧で 1000 倍以上変調可能な典型的な TMD 電界効果トランジスタの動作を確認した。これにより、グ ラフェンと TMD 間で比較的良好なコンタクトを形成できていることが実証された。今後前述の金 属・絶縁体薄膜挿入能によりグラフェン/TMD 間の接合障壁制御を行い、さらに上記で明らかに した最適デバイス設計指針に基づき大面積デバイスを形成することで、オール原子層太陽電池 での発電が期待できる。



図 4: 本研究で試作した高透明 TMD 太陽電池の(a)光学写真、(b)透過率スペクトル、および(c)発電特性。

4. 研究の成果と結論、今後の課題

本研究ではオール原子層透明太陽電池を開発する第一段階として、原子層材料の最適化に 重きを置いた研究を行った。その結果、TMDを発電層としITOを電極とした透明太陽電池にお いて、ITO/TMD 接合界面におけるショットキー障壁を自在に制御可能な手法を開発し、これによ り明確な太陽光発電の実証に成功した。さらに、スケールアップに関する検討も行い、ITO/TMD 太陽電池においては、単純なスケールアップでは発電量の向上が見込めず、最適なデバイスデ ザインが存在することを明らかとした。この設計指針に基づいてデザインしたデバイスにおいて、 可視光平均透過率約 80%の極めて透明度の高い太陽電池の開発に成功した。さらに 1 cm² のデ バイスにおいて 420 pW の発電を達成した。本デバイスの性能を向上し、大面積化を進めること で、現在エネルギーを取り出せていないビルの窓ガラス、車のフロントガラス、眼鏡、人体の皮膚 等様々な環境下での発電が十分期待できる。また、本研究で明らかにした点を基にITOをグラフ ェンに置き換えることで、オール原子層透明太陽電池の実現も大いに期待できるものである。

5. 成果の価値

5-1. 学術的価値

TMDと電極の接合界面制御は太陽電池のみならず、様々な電子デバイスにおいて重要な課題である。本研究では、透明太陽電池として利用が期待できるITO電極に対し、ITO/TMD 接合界面におけるショットキー障壁を自在に制御可能な手法を開発した。精密なITO/TMD 界面への金属・絶縁体薄膜挿入プロセスと走査型光電流計測法によるショットキー障壁の実測により、 TMD/ITO 接合界面におけるフェルミピンニング効果を抑制可能な手法を見出した成果は、他のデバイスへの展開においても有用であり学術的価値の高いものである。また、TMD 太陽電池の大面積化における障壁であるデバイス設計指針を構築したことも、極めて重要な成果である。

5-2. 社会的価値

本研究により窓ガラスと同程度の可視光平均透過率(~80%)を持つ太陽電池を開発したことに より、今後あらゆる透明材料を発電素子へと転換できる大きなパラダイムシフトが期待でき、社会 的価値の極めて高い研究成果であると言える。

6. 研究成果

「研究論文(原著)」

- Z. Ma, P. Solís-Fernández*, K. Hirata, Y.-C. Lin, K. Shinokita, M. Maruyama, K. Honda, T.-S. Kato, A. Uchida, H. Ogura, T. Otsuka, M. Hara, K. Matsuda, K. Suenaga, S. Okada, <u>T. Kato</u>, Y. Takahashi, Hiroki Ago*, "Lattice-guided growth of dense arrays of alignedtransition metal dichalcogenide nanoribbons with highcatalytic reactivity", Science Advances 11, eadr8046– 1–12 (2025).
- S. Shiina, T. Murohashi, K. Ishibashi, X. He, T. Koretsune, Z. Liu, W. Terashima, Y. K. Kato, K. Inoue, M. Saito, Y. Ikuhara, and <u>T. Kato</u>*, "Synthesis of Ultrahigh-Purity (6,5) Carbon Nanotubes Using a Trimetallic Catalyst", ACS Nano 18, 23979-23990 (2024).
- 3. Y. Gao*, M. Kaneda, T. Endo, H. Nakajo, S. Aoki, <u>T. Kato</u>, Y. Miyata, and S. Okada, "Straininduced scrolling of Janus WSSe", Physical Review B 110, 035414-1-6 (2024).
- W. Zhang, Z. Liu, H. Nakajo, S. Aoki, H. Wang, Y. Wang, Y. Gao, M. Maruyama, T. Kawakami, Y. Makino, M. Kaneda, T. Chen, K. Aso, T. Ogawa, T. Endo, Y. Nakanishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Oshima, Y. Yamada-Takamura, M. Koshino, S. Okada, K. Matsuda, <u>T. Kato</u>*, and Y. Miyata*, "Chemically Tailored Semiconductor Moiré Superlattices of Janus Heterobilayers", Small Structures 5, 2300514–1–8 (2024).
- M. Kaneda, W. Zhang, Z. Liu, Y. Gao, M. Maruyama, Y. Nakanishi, H. Nakajo, S. Aoki, K. Honda, T. Ogawa, K. Hashimoto, T. Endo, K. Aso, T. Chen, Y. Oshima, Y. Yamada-Takamura, Y. Takahashi, S. Okada, <u>T. Kato</u>*, and Y. Miyata*, "Nanoscrolls of Janus Monolayer Transition Metal Dichalcogenides", ACS Nano 18, 2772–2781 (2024).
- Y. Nakanishi*, S. Furusawa, Y. Sato, T. Tanaka, Y. Yomogida, K. Yanagi, W. Zhang, H. Nakajo, S. Aoki, <u>T. Kato</u>, K. Suenaga, and Y. Miyata*, "Structural Diversity of Single-Walled Transition Metal Dichalcogenide Nanotubes Grown via Template Reaction", Advanced Materials 35, 2306631-1-11 (2023).

- <u>T. Kato</u>*, T. Kitada, M. Seo, W. Okita, N. Sato, M. Shinozaki, T. Abe, T. Kumasaka, T. Aizawa, Y. Muto, T. Kaneko, T. Otsuka*, "Scalable fabrication of graphene nanoribbon quantum dot devices with stable orbital-level spacing", Communications Materials 3, 103-1-7, 2022.
- (8) <u>X. He</u>, Y. Iwamoto, T. Kaneko <u>T. Kato</u>*, "Fabrication of near-invisible solar cell with monolayer WS₂", Scientific Reports 12, 11315-1-8, 2022.

「マスコミ報道」

- プレスリリース:「水素発生と半導体応用を兼ね備えた二次元半導体ナノリボンを実現」, 2025 年1月9日 <u>https://www.wpi-</u> aimr.tohoku.ac.jp/jp/achievements/press/2025/20250109_001904.html
- プレスリリース:「カーボンナノチューブの原子配列を制御して合成する手法を開発」, 2024 年 9月3日 <u>https://www.wpi-</u> <u>aimr.tohoku.ac.jp/jp/achievements/press/2024/20240903_001847.html</u>
- 3. プレスリリース:「非対称な二次元シートを利用したナノサイズの巻物構造の実現」, 2024 年 1 月 18 日 <u>https://www.wpi-</u> aimr.tohoku.ac.jp/jp/achievements/press/2024/20240118_001736.html
- プレスリリース:「組成・構造の多彩な無機ナノチューブの合成技術を世界に先駆けて開発」, 2023 年 10 月 6 日 <u>https://www.wpi-</u> <u>aimr.tohoku.ac.jp/jp/achievements/press/2023/20231006_001683.html</u>
- 5. プレスリリース:「グラフェン量子ドットデバイスの集積化合成技術を開発」, 2023 年 1 月 6 日 https://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/achievements/press/2023/20230106_001571.html
- 6. プレスリリース:「可視光の 80%を通すほぼ透明な太陽電池を開発」, 2022 年 7 月 12 日 https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2022/07/press20220712-03-tmd.html

「国際会議招待講演」

- 1. <u>T. Kato</u>, Cuiting-edge Synthesis of 1D and 2D Materials, ISPlasma2025/IC-PLANTS2025, 中部大学, 2025.3.6, [招待]
- 2. <u>T. Kato</u>, Fabrication and Engineering of Janus Transition metal Dichalcogenides as Novel 1D and 2D Materials, 2024 MRS FALL MEETING & EXHIBIT, Boston, USA, 2024.12.4, [招待]
- <u>T. Kato</u>, Innovative Synthesis and Quantum Applications of Graphene and Low-Dimensional Materials, 3rd International Workshop of Spin/Quantum Materials and Devices (IWSQMD2024) & 6th Workshop on Quantum and Classical Cryogenic Devices, Circuits, and Systems (QCCC2024), 東北大学, 2024.11.6, [招待]
- 4. <u>T. Kato</u>, Janus transition metal dichalcogenides as novel 1D and 2D materials, UW-TU:AOS 2024 Fall Workshop, Seattle, USA, 2024.9.26, [招待]
- 5. <u>T. Kato</u>, Innovative Techniques in Structure-Controlled Synthesis of Graphene and TMDbased Nanostructures, The Seminar on Carbon Material Technology and Standard 2024 (CMTS 2024), China University of Petroleum, 2024.9.2, [基調講演]
- 6. <u>T. Kato</u>, Plasma-based synthesis of novel 1D and 2D materials for quantum device applications, The 67th KVS SUMMER ANNUAL CONFERENCE & IFFM 2024, Jeju, Korea, 2024.8.19, [招待]

- 7. <u>T. Kato</u>, Synthesis of Novel 1D and 2D Atomically Thin Layered Materials, AtomDeC 4th International Symposium, Yamagata, 2024.8.2, [招待]
- 8. <u>T. Kato</u>, 1D and 2D Janus TMDs formed by In-situ Atomic Functionalization, The 15th Recent Progress in Graphene and 2D Materials Research Confernece, Nanjing University, China, 2024.7.18, [招待]
- 9. <u>T. Kato</u>, Creation of 1D and 2D Janus TMDs via In-situ Atomic Functionalization, The 11th Korea Graphene/2D Materials Symposium, Busan, Korea 2024.7.10, [招待]
- 10. <u>T. Kato</u>, Highly transparent solar cell based on 2D materials, MRM2023, Kyoto, 2023.12.13, [招待]
- 11. <u>T. Kato</u>, Growth and functionalization dynamics of atomically thin 2D materials revealed with in-situ monitoring processing, MNC2023, Sapporo, 2023.11.16, [招待]
- 12. <u>T. Kato</u>, Synthesis and applications of 1D and 2D materials, Univ. Manchester Tohoku Univ. Academic Exchange Workshop on 2D Materials, Tohoku Univ., 2023.4.18, [招待]
- 13. <u>T. Kato</u>, Growth mechanism of transition metal dichalcogenides revealed by in-situ monitoring CVD, The 63rd Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, Tokyo Metropolitan University, 2022.8.31, [招待]

「特許」

 加藤 俊顕, 何 杏, 金子 俊郎, (国内), 光電変換素子および光電変換デバイス, 登録: 特許第 7288710号(P7288710), 2023/5/31

「受賞」

- 1. T. Kato, 『Masaru Hori Prize』, ISPlasma2024/IC-PLANTS2024/APSPT-13, 2024 年 3 月 6 日.
- 2. T. Kato, 『2022 年度プラズマ材料科学賞「奨励部門賞」』, 名古屋大学低温プラズマ科学研究 センター, 2023 年 1 月 27 日.

以上