

解説

超高効率のマルチバンド 量子ドット超格子太陽電池 提案とその性能予測

横浜国立大学 向井 剛輝

● はじめに

地球温暖化問題の原因である温室効果ガス、特にCO₂の排出を抑制することが世界的課題となっている社会情勢の中、新しい太陽光利用技術に対する期待は高い。日本は「2050年カーボンニュートラルの実現（温室効果ガスの排出量を実質ゼロ）」を宣言しており、脱炭素社会を実現するための技術開発が急務である。この極めて困難な目標を達成するためには、これまでとは全く新しい概念や原理に基づいた革新的な技術の創出が必要である。2100年には太陽光発電は再生可能エネルギーの70%程度を占めるという予測がある。この、世界的に今後最も普及が期待されている再生可能エネルギーである太陽光発電技術に従来技術の限界を超える革新的な技術を導入できれば、脱炭素社会の実現に向けて大きく前進する。新しい太陽光発電技術の有力候補の一つが、量子ドット超格子を用いた中間バンド型太陽電池である。

量子ドット超格子とは、半導体量子ドットを周期的に3次元配列させた人工的なナノ構造である（図1）。この量子ドット超格子を光吸収層として用いれば、超格子中に形成された中間バンドを介するキャリア遷移によって吸収損失と熱損失が劇的に抑制されて、光30%程度が限界と言われる吸収層が単層の場合のエネルギー変換効率が、60%以上に向上することが理論予想されている。現在実用化されている通常の太陽光発電のエネルギー変換効率は10

～20%程度であるが、60%以上の変換効率が実現できれば、用途の拡大と普及率の向上によるフィードバックが雪崩的に生じることが考えられるため、社会構造が変革するほどの強いインパクトを社会に与えることは確実である。しかし残念ながら、これまでの理論計算に用いられた中間バンド構造が実際の量子ドットで実現できるかについては明らかになっていない。最近我々は理論的な研究によって、コロイド型PbS量子ドットを用いた超格子構造によって54%以上のエネルギー変換効率が実現可能であることを明らかにした⁽¹⁾。本稿ではその内容を紹介する。

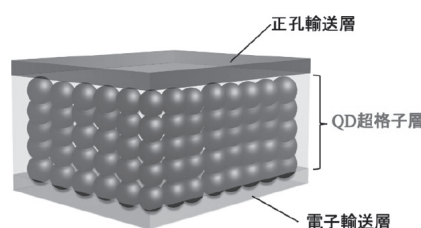


図1 量子ドット太陽電池の概念図

● 量子ドット超格子の 作製技術について

これまで量子ドット超格子太陽電池の先駆的な実現の試みが、有機金属気相成長法（MOCVD）や分子線エピタキシー法（MBE）で作製されるエピタキシャル型量子ドットによってなされてきた。しかし、エピタキシャル型量

子ドットの形成原理は、成長表面で刻々と変化する結晶歪みを起因とする島状成長であるため、均一な量子ドットを多層化した超格子構造を実現するのは極めて難しく、ブレイクスルーが求められている状況である。そのため、量子ドットコロニーを混合して部分的に中間バンドを形成し、太陽電池を作製することが研究され始めている。例えば、ペロブスカイトマトリックス中に量子ドットアレイを部分的に含む太陽電池などである。しかしこれらの構造では量子ドット超格子の体積分率が低く、劇的に高いエネルギー変換効率の達成は望めない。

我々は、量子ドット超格子を構成する材料として、コロイド型量子ドットを用いることを提案している⁽²⁾。コロイド型量子ドットは、安価にフラスコ中で大量生産でき、容易に高対称・高均一な構造が得られるなど、エピタキシャル型量子ドットにない特徴を持つ。これまで、コロイド型量子ドットを有機太陽電池の増感材として用いる素子や、コロイド型量子ドットをスピニングして作製した膜を光吸収層として用いる素子など、コロイド型量子ドットを太陽電池に応用した種々の素子が研究されてきた。すなわち、コロイド型QDを太陽電池に応用すること自体には本質的な問題がない。コロイド型量子ドットは、溶媒中で平面基板上に沈降・堆積させた場合に、電子顕微鏡の視野程度の狭い領域では最密充填構造を自己形成することが知られ

ている。我々は、コロイド型量子ドットの沈降中の自由な動きをナノオーダーの作製精度を持つテンプレートによって制限する方法を提案している（図2）。この方法によって、広範囲に周期性を持つ量子ドット超格子構造を自己組織化させることができる。テンプレートは、Si単結晶基板の異方性ウェットエッチングによって形成した複数の逆ピラミッド状のマイクロ孔であり、孔の向きは結晶面方位に従って厳密に統一されている⁽³⁾。マイクロ孔にコロイド型量子ドットが最密充填され、その配列方向を維持したまま膜となる。量子ドット表面のファセットを利用して、充填された量子ドットの結晶方位がすべて揃った擬単結晶状態と呼べる超格子構造も実現することができる⁽⁴⁾。また、この量子ドット超格子をタンデム型太陽電池に用いれば、トンネル接合層が不要な光吸収層の積層も実現できる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。本稿では、コロイド型量子ドットのうちPbS量子ドットを用いた場合の、太陽電池特性の理論計算結果を示す。

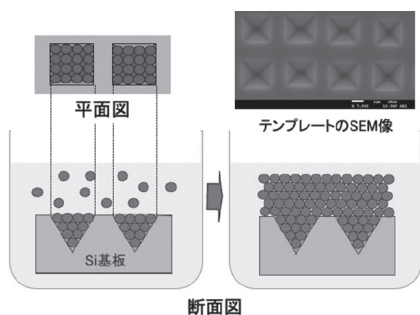


図2 テンプレートを利用したコロイド型量子ドット超格子構造の作製方法

● コロイド型量子ドット超格子太陽電池の動作原理

我々が提案しているコロイド型量子ドット超格子太陽電池の動作原理を説明する。図3に、この太陽電池の基本

構成と、超格子内部のエネルギー構造、及びその中でキャリアがどのように遷移して電極まで到達するのかを、模式的に描いたバンドダイヤグラムを示した。コロイド型量子ドット超格子とは、コロイド型量子ドットが3次的に周期的に配列したものである。コロイド型量子ドットは単独では離散的なエネルギー状態を持っているが、量子ドットが近接することで、同一のエネルギー状態を持った隣接する波動関数が結合する。その際、量子ドットが等間隔で同じ方向に並んでいれば、すなわち周期的に並んでいる場合は、波動関数が非局在化して連続的なエネルギー状態になる。この状態はエネルギーバンドと見做すことができる。図3では、コロイド型量子ドットの電子と正孔の基底状態と第1励起状態が、エネルギーバンドを形成したと想定されている。ここでは、中間バンド太陽電池の用語に従って、コロイド型量子ドット超格子から陰極につながるエネルギーバンドを伝導帯 (conduction band : CB)、コロイド型量子ドット超格子から陽極につながるエネルギーバンドを価電子帯 (valence band : VB) と呼ぶことにする。また、CBとVBの内側にあるエネルギーバンドを、中間バンド (intermediate band : IB) と呼ぶことにす

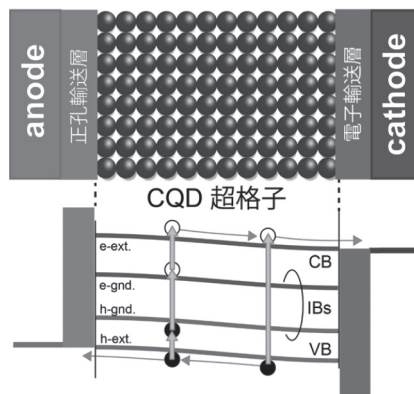


図3 コロイド型量子ドット超格子太陽電池の基本概念

る。実際には、さらに高次の励起状態もエネルギーバンドを形成しているはずであるが、ここでは無視する。エネルギーバンドのエネルギー差に対応した光が吸収されると、電子正孔対が生成する。離散的なエネルギー状態では、光吸収はキャリア遷移の選択則に従うが、連続状態に変化したこれらのエネルギーバンドでは、選択則は成り立つ必要がない。CBに到達した電子、あるいはVBに到達した正孔は、最終的に電極へと流れる。CBやVBを介さない意図しないキャリア移動の可能性は、図のようなキャリア輸送層を設けることで抑制できる。なお、ここで示したエネルギー構造はあくまで説明のための便宜的な模式図である。例えば、正孔側では基底状態と励起状態のエネルギー差が小さく、連続状態に変化する際に重なって一つのエネルギーバンドを形成する場合も考えられる。そこで我々は、そのような幾つかのエネルギーバンド構造を想定して、予想される太陽電池特性を比較・検討した。

● 中間バンド構造モデルと計算方法

量子ドット超格子における中間バンド構造として我々が採用した3つのモデルを図4に示した。すなわち、中間バンドが1つの場合と2つの場合について、太陽電池の性能をシミュレーションした。中間バンドは量子ドット中の離散的な量子準位が連続的なエネルギーバンド化したものであるから、その元となる量子準位をどのように設定するかによって中間バンド構造が異なる。(a)は中間バンド1つの場合のモデルであり、量子ドット中の電子側の基底準位が中間バンドに変化する場合に相当する。この場合、電子側の第1励起準位が伝導帯 (CB) となり、正孔側の基底準位と第1励起準位の2つが重なって価電子帯 (VB) を形成する。(b)と(c)は中間バンド2つの場合のモデ

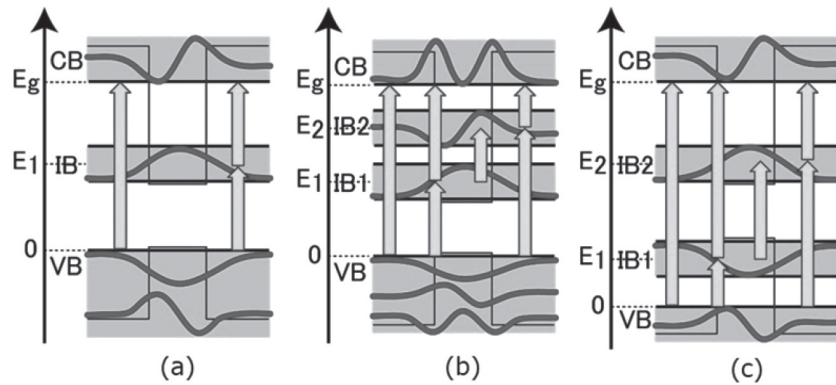


図4 中間バンド構造の3つのモデル
(a)中間バンドが1つの場合、(b)、(c)中間バンドが2つの場合

ルである。中間バンド構造は、量子ドット中の基底準位の遷移エネルギーと励起準位の遷移エネルギーの差分が電子側と正孔側にどのような割合で配分されるかに依存する。そこで我々は、2つの典型的なモデルを採用した。(b)では、電子側の基底準位と第一励起準位が2つの中間バンドの起源になると想定されている。これは、基底準位と第1励起準位の遷移エネルギーの差分が、全てCB側に配分された場合に相当する。この場合、電子側の第2励起準位がCBを形成し、正孔側の基底準位、第1励起準位、第2励起準位の3つが重なってVBを形成する。(c)では、電子側の基底準位と正孔側の基底準位が2つの中間バンドの起源になると想定されている。ここで、基底準位と第1励起準位の遷移エネルギーの差分が、CB側とVB側に2:1に配分されると仮定した。この場合、電子側と正孔側の第1励起準位がそれぞれCBとVBを形成する。以上すべてのモデルにおいて、CBあるいはVBまで遷移したキャリアは速やかに出力されるとした。この状況は現実的には、適切な仕事関数を持つ電子輸送層や正孔輸送層を使用することに相当する。

以上の3つのモデルのもとで、既に良く知られた理論に基づいて⁽⁷⁾、太陽電池のエネルギー変換効率をシミュレ

ーションした。中間バンドが一つのモデルでは、次の式(1)~(3)によって太陽電池の生成電流が計算できる。これらの式はそれぞれ、VB-CB間、VB-IB間、IB-CB間のキャリア遷移によって発生する電流を表している。それぞれの第1項はキャリアの生成確率、第2項はキャリアの再結合確率である。

$$J_{VC} = \frac{2\pi q}{h^3 c^2} \left[C_0 H \int_{E_g}^{\infty} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E}{kT_s}\right) - 1} dE - \int_{E_g}^{\infty} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E - \mu_{VG}}{kT_0}\right) - 1} dE \right] \quad \dots(1)$$

$$J_{VI} = \frac{2\pi q}{h^3 c^2} \left[C_0 H \int_{E_1}^{E_g} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E}{kT_s}\right) - 1} dE - \int_{E_1}^{E_g} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E - \mu_{VI}}{kT_0}\right) - 1} dE \right] \quad \dots(2)$$

$$J_{IG} = \frac{2\pi q}{h^3 c^2} \left[C_0 H \int_{E_g}^{E_1} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E}{kT_s}\right) - 1} dE - \int_{E_g}^{E_1} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E - \mu_{IG}}{kT_0}\right) - 1} dE \right] \quad \dots(3)$$

ここで q は電荷、 h はプランク定数、 c は光速、 C_0 は集光倍率、 H は $\sin^2 \theta_s$ 、 θ_s は地球から見た太陽の視半径で 0.267° 、 E_g 、 E_1 、 E_2 はそれぞれVB-CB、VB-IB、IB-CB間のエネルギー差、 T_s は太陽の温度、 T_0 は太陽電池の温度、 μ_{VC} 、 μ_{VI} 、 μ_{IG} はそれぞれVB-CB、VB-IB、IB-CB間の擬フェルミ準位差である。擬フェルミ準位は中間バンドにおいて電荷中性条件 ($J_{VI} = J_{IC}$) が満たされるように

設定した。全電流値 J は $J = J_{VC} + J_{IC}$ より計算される。バンド間遷移では光吸収波長が互いに重ならないことを仮定した。最も小さいバンド間エネルギーより小さいエネルギーの光は吸収されずに透過する。中間バンドが2つの場合は、式(2)と(3)の代わりに、キャリアがIB1とIB2を経由してVBからCBへと遷移する経路を考慮して、全電流値が計算された。この際、2つの中間バンド間のキャリア遷移(すなわちIB1-IB2間遷移)を考慮した場合と考慮しない場合の2通りの計算を行った。1 SUN (照度1 kW/m²) と300 SUNの2通りを照射光強度条件として設定し、電荷中性条件を満たす範囲で擬フェルミ準位を最適化することによって、実現可能な最大のエネルギー変換効率を検討した。

中間バンドを形成する起源としては、実験的に報告されている量子準位のエネルギー値を用いた。それらは、量子

ドットのサイズに依存して決定される。基底準位のキャリア遷移エネルギーと励起準位のキャリア遷移エネルギーは、光吸収スペクトルから求められる。我々は量子ドットを構成する半導体材料として、赤外線領域にバンドギャップエネルギーを持つPbSを選択した。PbS量子ドットの励起準位は可視光領域に相当するため、超格子化した場合に太陽光スペクトルに対応した赤外から可

視までの広い波長範囲の光吸収が可能となる。実測されているPbS量子ドットのキャリア遷移エネルギー⁽⁸⁾を、図4の3つのモデルに適用して、理論的変換効率を求めた。なお、量子ドット中の離散準位が中間バンドへと状態が変化する場合、キャリアの量子閉じ込め効果が弱まることによってキャリア遷移エネルギーが減少することが知られている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。しかし、キャリア遷移エネルギーの減少幅は、量子ドットの配位子の鎖長や超格子の配列に依存し、量子ドットの材料系とそのサイズだけでは一意的に決定できないため、今回の計算ではこのエネルギー変化を無視した。

● PbS量子ドット超格子太陽電池の性能予測

中間バンド間のキャリア遷移を考慮しない場合の、量子ドットの直径3.0~8.4 nmの範囲における最大エネルギー変換効率の計算結果を図5に示す。図5(a)は、1 SUNにおける計算結果であ

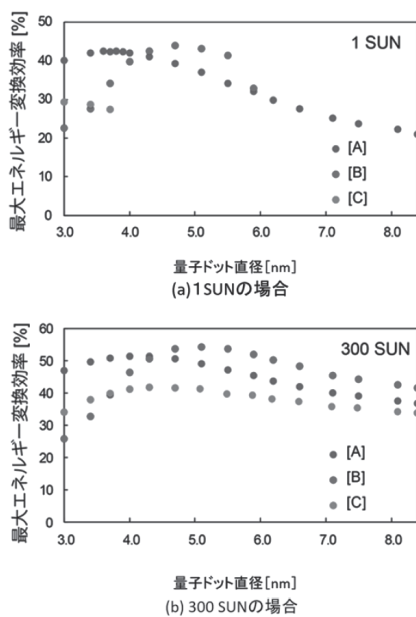


図5 中間バンド間遷移がない場合の、最大エネルギー変換効率と量子ドット直径の関係性

る。この図より、直径4~5 nm程度のPbS量子ドットによる超格子膜を光吸収層として用いることで、通常の単接合セルでは得られない高いエネルギー変換効率を持つ太陽電池を作製できることが確認された。中間バンドが2つのモデル[B]では、量子ドット直径が4.7 nmのとき最大エネルギー変換効率43.9%に達する。中間バンドが1つのモデル[A]でも、直径が3.4~4.3 nmの範囲であれば、エネルギー変換効率は40%を超える。一般に、中間バンド数が増えるほど吸収波長が広がり、エネルギー変換効率は高くなると考えられてきたが、粒径が4 nm以下の範囲ではそのようになっていないことに注意すべきである。これは複数の中間バンドで遷移キャリア数の極端な偏りが出てしまい、利用できないキャリアが多数生成してしまうためである。なお、モデル[B]と[C]では、粒径が大きい範囲の結果が示されていない。これらの範囲では、キャリアの生成確率より再結合確率が大きくなり、解が得られなかった（これはこの他の図でも同様である）。エネルギー準位を任意に設定できれば、キャリアの生成確率と再結合確率を自在に調整できるため、このようなことは生じない。すなわち、実際の量子ドットでは光電変換に不適なサイズがあることが、初めて具体的に示された。モデル[B]と[C]では最大エネルギー変換効率が粒径3.4 nmを境にして逆転することも興味深い。モデル[C]では励起準位と基底準位のエネルギー差の電子側と正孔側への配分比を2:1と仮定しているが、この計算結果は、この配分比に対して最大エネルギー変換効率が単純に依存しないことを示唆している。図5(b)は、300 SUNにおける計算結果である。1 SUNの場合よりも高いエネルギー変換効率を得られている。モデル[B]において、最大54.2%のエネルギー変換効率が期待できることが示された。その最大値を得られ

る量子ドット直径は5.1 nmであり、1 SUNで最大値が得られる4.7 nmよりも若干大きいことに注意すべきである。モデル[A]、[C]でも同様に、照射光強度の増大によって、最大エネルギー変換効率を得られる直径が大きい方にシフトした。最大エネルギー変換効率の量子ドット直径への依存性が示されたのは、この研究が初めてである。また特にモデル[B]、[C]では、解が得られる範囲が1 SUN時に比べて大きく広がった。これは、キャリアの生成確率が向上したことが原因である。

中間バンド間のキャリア遷移を考慮した場合の、最大エネルギー変換効率の計算結果を図6に示す。但しモデル[A]については、中間バンド間のキャリア遷移はあり得ないため、図5の値が比較のために示してある。図6(a)に示したのは、1 SUNにおける計算結果である。中間バンドを2つ考慮すると、解が得られる範囲が極端に少なくなった。これは、キャリア遷移の経路が増えたために、電荷中性条件を満たす擬

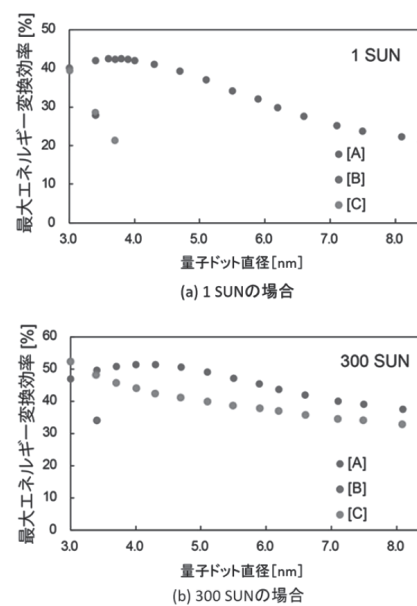


図6 中間バンド間遷移がある場合の、最大エネルギー変換効率と量子ドット直径の関係性

フェルミ準位の条件が厳しくなったことに由来する。モデル[B]に関して得られた値は、中間バンド間のキャリア遷移を考慮しない場合とほとんど変わらなかった。実際、これらの場合に中間バンド間に流れる電流は極めて少なかった。一方、モデル[C]に関して得られた値は中間バンド間のキャリア遷移を考慮しない場合より若干向上した。この結果の違いは、吸収波長範囲の違いに起因している。図6(b)に示されたのは、300 SUNにおける計算結果である。モデル[C]において、解が得られる範囲が大きく広がった。しかし、一つの中間バンドを仮定したモデル[A]の最大エネルギー変換効率を超えることはほぼなかった。以上のシミュレーションで、中間バンド間のキャリア遷移を考慮した方が性能が低いという結果が得られた理由は、同じ波長の光は同じバンド間遷移でしか吸収されないことを仮定した（光吸収波長の範囲を各バンド間遷移に振り分けた）ためである。実際の系では、中間バンド間のキャリア遷移は他のバンド間のキャリア遷移と並行して生じると考えられ、それら複数のバンド間遷移の貢献によって、光吸収効率は向上するであろう。その

結果、実際には、今回のシミュレーション結果より更に性能が高くなると考えるのが妥当である。

● おわりに

コロイド型PbS量子ドット超格子膜を光吸収層として用いた太陽電池について、光電変換特性の理論予測を紹介した。中間バンドが2つの場合は、1 SUNの条件下で量子ドット直径が4.7 nmのとき、1層の光吸収層で最大変換効率は43.9%に達する。300 SUNの条件下では、量子ドット直径が5.1 nmのとき、最大変換効率は54.2%に達する。一般に、中間バンド数が増えるほど光吸収波長範囲が広がるため変換効率は高くなると考えられてきたが、実際には必ずしもそうならないことが明らかになった。照射光強度を増加させると最大エネルギー変換効率は向上するが、その際の最適な量子ドット直径は大きい方にシフトする。今後、超高効率の量子ドット超格子太陽電池を実現するために、量子ドット材料やそのサイズ、配位子の種類、キャリア輸送層、電極材料などを最適に設計し、理想的なバンドダイヤグラムを目指すことの重要性が具体的に明らかになった。

＜参考文献＞

- (1) K. Mukai, et al. : Jpn. J. Appl. Phys. **61**, 102005 (2022)
- (2) K. Mukai, et al. : J. Nanosci. Nanotechnol. **14**, 2148 (2014)
- (3) K. Mukai, et al. : Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 04FH01 (2018)
- (4) K. Mukai, et al. : Appl. Phys. Express **11**, 085601 (2018)
- (5) 発明の名称：タンデム型太陽電池、およびその製造方法、出願番号：特願2021-177735、出願人：横浜国立大学、発明者：向井剛輝。
- (6) JST新技術説明会資料
https://shingi.jst.go.jp/list/list_2022/2022_ynu.html
- (7) A. Luque, et al. : Phys. Rev. Lett. **78**, 5014 (1997) など
- (8) M. C. Weidman, et al. : ACS Nano **8**, 6363 (2014)
- (9) K. Mukai, et al. : IEEE Transactions on Nanotechnology **16**, pp.600-605 (2017)
- (10) K. Mukai, et al. : Current Nanoscience **13**, 574 (2017)

筆者紹介

向井剛輝

横浜国立大学
大学院
工学研究院
教授

