

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04972

研究課題名(和文)コロイド型量子ドット超格子膜の開発による太陽電池の高効率化の実証

研究課題名(英文)High performance of solar cells by developing colloidal quantum dot superlattice film

研究代表者

向井 剛輝 (Mukai, Kohki)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10361867

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：高均一な半導体量子ドット(QD)が3次元配列した構造であるQD超格子を用いた太陽電池は、70%以上の極めて高いエネルギー変換効率が見込めると予想されている。これまでにエピタキシャル型QDを用いて超格子作製技術の研究が進められているが、ブレイクスルーが必要である。本研究で我々は、化学合成したコロイド型PbS QDを溶媒中でテンプレート上に沈降させて長周期のQD超格子を作製する。技術上の課題を解決して良好なコロイド型QD超格子を作製し、実際に有機太陽電池に適用した。その結果、本技術が高いエネルギー変換効率を実現するために有望であることを実証すると共に、今後の研究の方向性を示す成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々が本研究で提案しているコロイド型QD超格子太陽電池は、コロイド型QDが安価に大量生産できることや、導電性ポリマーと組み合わせることが容易などの特徴から、超高効率・安価・フレキシブル・軽量な、次世代エネルギー技術の基盤となり得る画期的な太陽電池を実現できる可能性がある。本研究の成果によってコロイド型QD超格子の重要性や将来性が認知され、類似の研究が国内外で進展するきっかけとなれば、学術的にも社会的にも非常に大きな意義がある。

研究成果の概要(英文)：A solar cell using a QD superlattice, which is a three-dimensional array of highly uniform semiconductor quantum dots (QDs), is expected to have an extremely high energy conversion efficiency of 70% or more. Research has been carried out using epitaxial QDs, but breakthroughs are required for superlattice fabrication technology. In this study, we prepared a long-period QD superlattice by precipitating chemically synthesized colloidal PbS QDs on a template in a solvent. We solved the technical problem and made a good colloidal QD superlattice, and actually applied it to the QD superlattice organic solar cell. As a result, we have demonstrated that this technology is promising for achieving high energy conversion efficiency, and obtained results that indicate the direction of future research.

研究分野：半導体ナノテクノロジー、光工学、光量子科学

キーワード：量子ドット 超格子 太陽電池 コロイド型 沈降法 PbS エネルギー変換効率

1. 研究開始当初の背景

将来的な石油資源枯渇の懸念や、原子力発電政策の見直し等によって、自然再生可能エネルギーへの関心が高まり、実用的な太陽電池の開発競争が激しさを増している。しかし、現在主流となっているシリコン系太陽電池は理論的な変換効率の上限が約 30%といわれており、次世代のための新しい太陽電池技術の検討が始まっている。中でも、半導体量子ドット(QD)超格子を用いた太陽電池は、中間バンドにより吸収損失・熱損失が低減するため 70%を超えるエネルギー変換効率を実現できる可能性が理論的に示されており、期待が高い。しかし、試作セルでの変換効率は、実験室レベルにおいても 20%以下に留まっているのが現状である。その理由は、QD 超格子の作製そのものが、非常に困難なことにある。

QD によって中間バンドを形成するためには、高均一な QD を 3 次元的・周期的に配列した超格子構造を実現する必要がある。現在まで QD 超格子構造の作製には、単結晶半導体基板上に所謂 Stranski-Krastanow 成長によって作製した、エピタキシャル型 QD が用いられている。しかしこの QD の形成原理は、結晶歪みエネルギーを起因とする島状成長であり、成長表面で刻々と変化する結晶歪みを制御するのは容易ではないため、均一なエピタキシャル型 QD を多層化した超格子構造を実現するのは極めて難しく、ブレイクスルーが必要とされている。

2. 研究の目的

本研究は、エピタキシャル成長法によらず、溶液中で化学合成して得られるコロイド型 QD を用いて超格子を作製し、これによって高効率・軽量・安価な、次世代の高性能太陽電池を実現するための基本技術を構築することを目的とした。コロイド型 QD はフラスコ中で、高均一かつ大量に製造できる。有機半導体材料と相性が良いため、これらを組み合わせて太陽電池を作製することで、軽量の素子を実現できる。また、エピタキシャル成長法では高価な装置や原料が用いられており、完成した太陽電池の用途はコスト的に限定されると予想されるが、コロイド型 QD にはそのようなことがない。コロイド型 QD を用いて QD 超格子太陽電池を作製できれば、エネルギー問題を解決するための重要な新原理デバイスとして、社会的にも学術的にも大変意義がある。

3. 研究の方法

QD 超格子は、高均一の QD が 3 次元的に周期配列している構造である。化学合成によって作製できる 3 次元的構造対称性を持つコロイド型 QD は、溶媒中で平面基板上に沈降させた場合、自己集合作用によって局所的(数十～百ナノ)に最密充填構造を取って配列し、あたかも結晶部分とアモルファス部分が混在したような状態となる。我々は、この結晶部分の面積を拡大し(超格子の大面积化)、結晶品質そのものを向上させることで(中間バンド構造の改善)、太陽電池に適用するための研究を進めてきた。本研究では、これまでの研究で有効であると判明した各課題について更に詳しい検討を行い、最終的にそれらの成果に基づいて有機太陽電池を試作し、評価する。具体的には、テンプレートの利用と改良による超格子の大面积化、QD 形状の制御による中間バンド構造の改善、配位子をより短鎖のものに交換することによる中間バンド構造の改善、太陽電池の試作・評価、などに取り組んだ。

4. 研究成果

コロイド型半導体 QD による超格子膜形成のための要素技術の研究を進め、その成果を実際に有機太陽電池に適用した。本技術が高いエネルギー変換効率を実現するために有望であることを実証すると共に、今後の研究の方向性を示す成果を得た。具体的実績の概略は以下の通り。

(1) テンプレートの大面积化

我々はこれまで、電子ビームリソグラフィによって、一辺が数ミクロンの逆ピラミッド孔を Si(001)基板上に形成し、QD を溶媒中でこのテンプレート上に沈降させることで、長周期の QD 超格子を作製する方法を提案・検討してきた。テンプレートを大面积化するため、本研究では当初、光硬化性樹脂を用いたレプリカ法による繰り返し描画を検討したが、良い結果が得られなかった。そこで代替手段として、パターン描画不要な、銅ナノ粒子の析出を用いたワンステップエッチング法に取り組んだ。その結果、図 1 に示すようなテンプレートを大面积かつ簡便に実現することに成功した。

このテンプレートを使用し作製した QD 超格子膜を有機太陽電池に導入し、試作を進めた。その結果、太陽電池の高性能を実現するためには、逆ピラミッド孔の均一性改善、残留銅ナノ粒子の除去、表面改質などの、ワンステップエッチング法に特有な課題を今後解決していく必要がある。

ることが判明した。

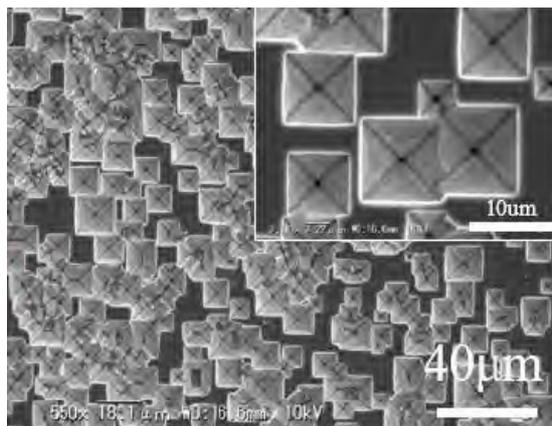


図1 ワンステップで作製したテンプレート

(2) QD 形状による面方位制御

QD が球状だと超格子を形成した後も QD 各々の面方位は自由な方向を向くが、ファセット面が現れている QD を用いるとファセット間の相互作用によって隣接する QD の面方位が揃う。その結果、波動関数の接続が良好になり、超格子において高い移動度を持つ中間バンドが形成されることが期待される。本研究で我々は、切頂八面体型のファセット付き PbS QD で超格子膜を作製し、その膜の高い配向性を X 線評価で確認した。図 2 は得られた QD 超格子膜の X 線回折極点図である。テンプレート(microhole : 左側)上に形成した超格子膜では、面方位が 3 軸配向していることを示す 4 回対称の回折パターンが現れているが、平面基板(flat : 右側)上で同様に形成した膜では、ほぼランダム配向であることを示す同心円状の回折パターンが現れている。

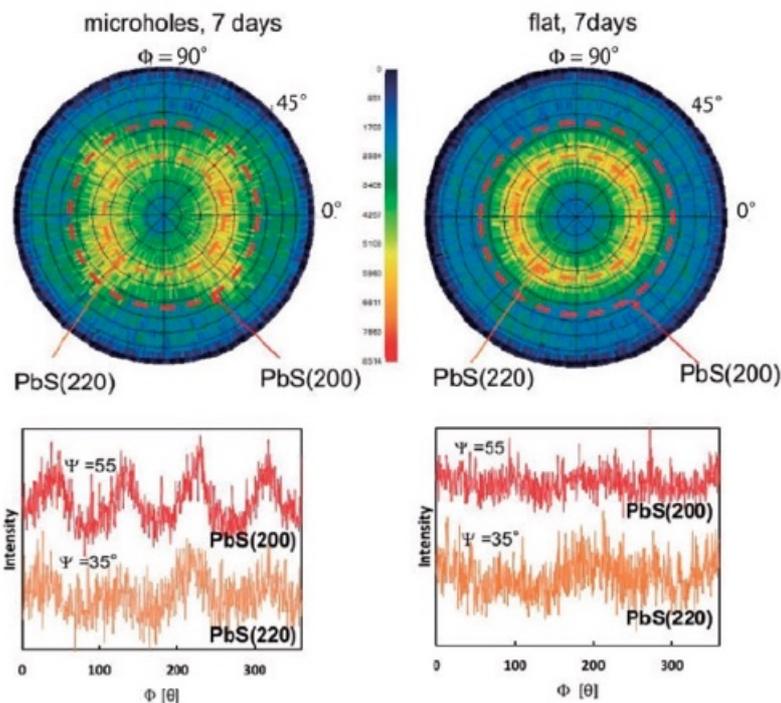


図2 QD 超格子の X 線回折極点図

表 1 は同様に形成した高配向 QD 超格子膜の、時間分解フォトルミネッセンス測定による蛍光寿命評価の結果である。溶液中(in solution)では 4.41ns の蛍光寿命を示す QD が、テンプレート上で(on template)超格子膜を形成したのちは最大 200ns と約 50 倍程度の蛍光寿命を示した。これは、超格子形成によるキャリアの非局在化を実証する結果である。

面方位制御した QD 超格子膜を有機太陽電池に導入した。その結果、太陽電池内部でのキャリア拡散長が増加したことが判明し、それによる太陽電池性能の向上を確認することができた。

表 1 QD 超格子膜の蛍光寿命測定結果

	λ (nm)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)
in solution	1330	4.41	—
	1400	2.68	—
on flat substrate, 20 min	1200	1.12	73.5
	1250	1.14	72.5
	1300	1.02	84.7
	1400	1.30	—
	1400	1.30	—
on template, 7 d	1185	3.56	200
	1220	2.50	87.7
	1340	3.98	—

(3) 短鎖配位子への置換

従来の有機配位子よりも QD 間隔を狭めるための配位子として、ヨウ素を選定した。次いで実際に図 3 に示すように、オレイン酸配位子の QD を元にヨウ素配位子の QD を作製した。切頂八面体型の形状を維持したまま配位子がより短鎖になったことで、QD 間隔が狭くなったことが明瞭に確認できる。

配位子置換の条件を十分に検討した上で、長鎖配位子と短鎖配位子の QD のフォトルミネッセンスを測定・比較した結果、発光波長・発光強度ともに置換前後で遜色のない結果を得た。これらの研究成果により、短鎖配位子を用いた QD 超格子膜の作製に取り組むための準備ができた。

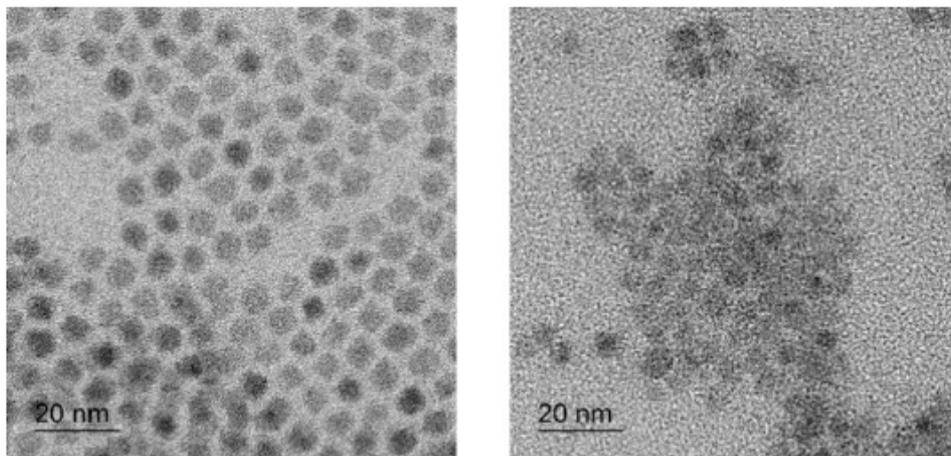


図 3 配位子置換前(左)と置換後(右)の QD の TEM 像

(4) その他の成果

QD の高次準位を元に形成された中間バンドから効率よくキャリアを取り出すためには、QD 超格子膜を、高次準位の近傍にエネルギーバンドを持つ材料と積層することが望ましいと考えられる。そこで、代表的ワイドギャップ材料である Ga_2O_3 膜について検討を開始した。化学合成によって Ga_2O_3 ナノ結晶を作製し、塗布によるワイドギャップ光吸収層を実現した。

また、Pb を含む PbS 材料の環境負荷が懸念されるため、毒性金属を用いないコロイド型 QD の探索にも着手した。その結果、図 4 に示すような、我々のテンプレート沈降法が適用可能であると期待される、ファセット付き SnSe QD の化学合成に成功した。

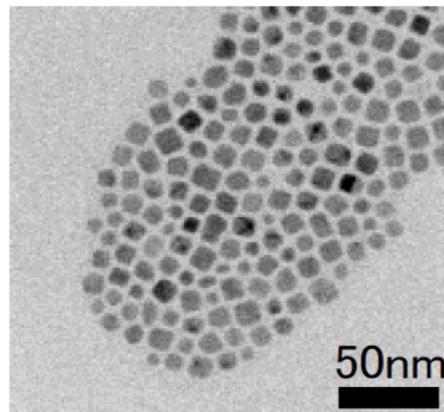


図 4 ファセット付き SnSe QD の TEM 像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Mukai Kohki, Kimura Ryota, Sugisaki Shunta, Sugimoto Takuya, Fujishima Masanobu, Watanabe Sui	4. 巻 59
2. 論文標題 Long carrier lifetime in faceted PbS quantum dot superlattice fabricated by sedimentation method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SGGH01 ~ SGGH01
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab641b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yamanaka K., Raebiger H., Mukai K., Shudo K.	4. 巻 127
2. 論文標題 Modulation of the optical absorption edge of - and -Ga ₂ O ₃ due to Co impurities caused by band structure changes: Work function measurements and first-principle calculations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 065701 ~ 065701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5134521	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Mukai Kohki, Tsuno Akira, Shudo Ken-ichi, Otani Hiroyuki	4. 巻 58
2. 論文標題 Chemical synthesis and band gap control of Ga ₂ O ₃ :Co nanocrystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SBBK05 ~ SBBK05
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab0276	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Mukai Kohki, Fujimoto Satoshi, Suetsugu Fumimasa	4. 巻 11
2. 論文標題 Superlattice formation of faceted PbS quantum dots with three-dimensionally aligned crystal orientation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 085601 ~ 085601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/APEX.11.085601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mukai Kohki, Ishida Yoshikazu	4. 巻 2018
2. 論文標題 Improvement of Solar Cell Characteristics Using PbS Quantum Dot Superlattice Prepared by Sedimentation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 1~6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1155/2018/3617687	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mukai Kohki, Fujimoto Satoshi, Suetsugu Fumimasa	4. 巻 57
2. 論文標題 Formation of superlattice with aligned plane orientation of colloidal PbS quantum dots	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 04FS02~04FS02
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.57.04FS02	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 池田航介、八田伶音、向井剛輝
2. 発表標題 シラン化プロセスの導入と逆ミセルサイズの調整によるシリカコートPbSQDの単分散性の向上
3. 学会等名 春期応用物理学会講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中山ケビン、向井剛輝
2. 発表標題 超格子構造実現のための赤外発光コロイド型SnSe量子ドット合成技術の検討
3. 学会等名 春期応用物理学会講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 廣田奎史郎、向井剛輝
2. 発表標題 Ga203ナノワイヤーの化学合成技術の開発
3. 学会等名 春期応用物理学会講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kohki Mukai, Ryota Kimura, Shunta Sugisaki, Takuya Sugimoto, and Masanobu Fujishima
2. 発表標題 Extended carrier lifetime of faceted PbS quantum dots in superlattice film formed by sedimentation method
3. 学会等名 Material Research Society Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Kimura, S. Sugisaki, T. Sugimoto, M. Fujishima, S. Watanabe, K. Mukai
2. 発表標題 Extended carrier lifetime in faceted PbS quantum dot superlattice fabricated by sedimentation method
3. 学会等名 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kosuke Yamanaka, Hannes Raebiger, Kohki Mukai, Ken-ichi Shudo
2. 発表標題 Electronic states and band gap adjustment of Co-impurity doped -Ga_{203} and -Ga_{203}
3. 学会等名 30th International Conference on Defects in Semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 船越拓哉, 築野晃, 大谷裕之, 首藤健一, 向井剛輝
2. 発表標題 化学合成によるGa ₂ O ₃ :Cdナノ結晶の作製とバンドギャップ制御
3. 学会等名 春期応用物理学会講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中山 ケビン、池田 航介、船越 拓哉、向井 剛輝
2. 発表標題 CuInS ₂ 量子ドットの結晶構造及びバンドギャップの合成条件依存性
3. 学会等名 春期応用物理学会講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kohki Mukai
2. 発表標題 Position control of colloidal quantum dots for future optoelectronics
3. 学会等名 International Conference on Materials Research and Nanotechnology conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村亮太、向井剛輝
2. 発表標題 PbS量子ドット超格子膜の面方位制御と有機太陽電池への応用
3. 学会等名 ナノテク交流シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 廣田 奎史郎、船越 拓哉、向井 剛輝
2. 発表標題 HCl添加による化学合成Ga ₂ O ₃ ナノワイヤーの長繊維化
3. 学会等名 春期応用物理学会講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木村亮太、藤島将伸、向井剛輝
2. 発表標題 沈降法を用いて作製したPbS量子ドット超格子膜の太陽電池への応用
3. 学会等名 春期応用物理学会講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 向井剛輝
2. 発表標題 半導体量子ドットの形成と光デバイス応用
3. 学会等名 技術情報協会講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村 亮太、杉崎 俊太、杉本 卓也、藤島 将伸、渡辺 慧、向井 剛輝
2. 発表標題 沈降法によって作製したファセット付きPbS量子ドット超格子の光学特性
3. 学会等名 春期応用物理学会講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤島 将伸, 向井剛輝
2. 発表標題 量子ドット超格子太陽電池の実現と高性能化
3. 学会等名 ナノテク交流シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohki Mukai
2. 発表標題 Methods for controlling colloidal quantum dots for future optoelectronics
3. 学会等名 20th World Summit on Nanotechnology and Expo (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kohki Mukai
2. 発表標題 Template method used for position control of individual silica-coated quantum dot and formation of quantum-dot perfect superlattice
3. 学会等名 4th World Congress on Materials Science & Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kohki Mukai
2. 発表標題 Colloidal Quantum-Dot Superlattice for Solar Cell Application
3. 学会等名 Asia Pacific Society for Materials Research 2018 Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤本 智士、末統 文正、藤島 将伸、向井 剛輝
2. 発表標題 PbS量子ドット超格子構造に対する量子ドット表面へのファセット付与とテンプレート使用の効果
3. 学会等名 春期応用物理学会講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石田 圭利, 向井 剛輝
2. 発表標題 沈降法によって形成した量子ドット超格子による太陽電池性能の向上
3. 学会等名 春期応用物理学会講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

特集「超格子デバイス」(株)矢野経済研究所「Yano E Plus」vol.136 (2019年7月15日発行) pp.40-43.
--

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
---------	---------