

令和元年6月14日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03824

研究課題名(和文) 近赤外高効率太陽電池の実現に向けた量子ドット・無機ナノワイヤハイブリッド構造制御

研究課題名(英文) Development of quantum dot/inorganic nanowire hybrid structures for efficient infrared solar cells

研究代表者

久保 貴哉 (KUBO, Takaya)

東京大学・先端科学技術研究センター・特任教授

研究者番号：10447328

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,100,000円

研究成果の概要(和文)：CO<sub>2</sub>排出抑止に向け、太陽光発電技術を社会生活の隅々まで浸透させるためには、低コストと超高効率を両立させた太陽電池の開発が必要である。とりわけ、近赤外・赤外領域での低コスト光電変換技術の構築が重要課題の一つである。本研究では、低温溶液プロセスで構築したPbS-CQD/ZnO ナノワイヤ(NW)のハイブリッド構造の光誘起電荷移動とキャリア輸送挙動、バンド構造に関わる基礎研究を行い、その高性能化を行い、近赤外領域での高効率光電変換を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、光誘起電荷分離後のキャリア輸送経路を空間的に分離する仕組みをZnO NW/PbS-QD で構築し、ZnO NW/PbS-QD の接合界面のバンド形状が電荷分離状態の安定化に与える効果などを明らかにし、高性能ハイブリッド構造構築の方向性を定量的に示すところに学術的な特徴がある。本研究成果は、様々な量子ドット固体膜を利用した光エネルギー変換材料の基盤構造を提供する。さらに、地球温暖化を抑制する取り組みとして、低コストと超高効率を両立する太陽電池の開発が望まれているが、量子ドットを用いた近赤外領域での高効率光電変換の実現は、低コスト多接合太陽電池の構築に大きく寄与する基礎技術である。

研究成果の概要(英文)：Toward a reality of CO<sub>2</sub> emission prevention, solar power generation need to be implemented into every corner in our modern society. To do so, development of low-cost and ultra-high efficiency solar cells is required. We then focused on solution-processed PbS QD/ZnO nanowire hybrid structures to construct efficient infrared solar cells. In this work, we carried out fundamental studies on carrier transport properties, band structures and so on, and achieved highly efficient conversion of solar energy into electricity in the infrared region.

研究分野：太陽電池

キーワード：赤外光電変換 コロイド量子ドット ZnOナノワイヤ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

コロイド量子ドット(CQD)は、合成条件により形状、サイズの調整が可能であり、幅広い波長領域に渡り、光吸収や発光特性を変化させることができることなど学術研究対象や、バイオセンサ、発光素子、光電変換素子などの応用研究まで、活発に研究開発が進行している(A. D. Yoffe, *Adv. Phys.*, (2011)). 特に、量子ドットのコロイド分散溶液から構築する固体膜の光物性や電子物性の研究には、CQD 表面のリガンドの種類に強く依存する表面制御技術を駆使し、良質な固体膜を構築することが重要である(J. Tang *et al.*, *Nat. Mater.*, (2011)).

CQD を用いた太陽電池の中でも、ワイドギャップ半導体層上に量子ドット層を接合させた空乏化太陽電池(DHPV)の研究が、欧米を中心に進展しており、わが国は、出遅れている分野である(I. J. Kramer *et al.*, *ACS Nano*, (2011)). DHPV の高性能化に向けた研究として様々な取り組みが行われている。幅広く研究が行われている平坦型セル(図1(a))の場合、空乏層は200 nm 程度しか広がっていないため、キャリア拡散の観点から光捕集効率を高めるための量子ドット層の厚膜化にも限界があり、0.6  $\mu\text{m}$  程度にとどまっている(E. D. Sargent *et al.*, *Adv. Mater.* (2013)). また、DHPV で用いられる量子ドットの励起子吸収も0.9  $\mu\text{m}$  程度である。しかしながら、太陽電池の究極の高効率化を考えると、近赤外光の活用が不可欠である。合わせて、量子ドット層中でのキャリア輸送挙動、金属酸化物層界面での電荷分離機構を詳細に理解することも必要である。

われわれは、これらの観点から1.2  $\mu\text{m}$  付近に吸収端を有するPbS CQD と構造制御を行ったZnO ナノワイヤアレイで作るナノワイヤ構造(図1(b))を構築することで、CQD 固体膜のキャリア拡散長が短い欠点を補い、1  $\mu\text{m}$  以上に及ぶキャリア輸送を可能にした。結果として、本構造によりCQD 型太陽電池では報告例のない、近赤外領域での高効率化(外部量子収率60% (@1.05  $\mu\text{m}$ ))を実現し、30  $\text{mAcm}^{-2}$  以上の短絡電流密度を達成するなど、量子ドット太陽電池の高性能化を行って来た(*JPCL* (2013), *PSS-rrl* (2014), *ACS Nano* (2015)). 一般に、CQD/ZnO 平坦構造の場合、PbS QD 層中の電子・正孔移動度の向上は、PbS QD 層中のラップ準位での再結合頻度を高めるため、セル変換効率は両者のバランス点で決まることが、他のグループより示されている(*Nat. Commun.* (2015)). われわれのセル構造の場合、PbS QD 層中に生成した電子は速やかにZnO 層に注入されるため、平坦構造で問題となるトレードオフを回避可能と考えられる(H. Wang *et al.*, *JPCC* (2015)). 予備検討であるが、平坦型とナノワイヤ型セルの光電変換特性の温度依存性を評価し、キャリア移動度の高まる高温領域で、ナノワイヤ型の優位性が明らかになった状況であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、これらの知見を発展させて、ZnO ナノワイヤ形状とサイズ、リガンド種などを変更した種々のナノワイヤ構造内での光誘起電荷分離挙動やキャリア輸送特性の温度依存性を、トラップ、QD 間隔などを考慮したキャリア輸送モデルに基

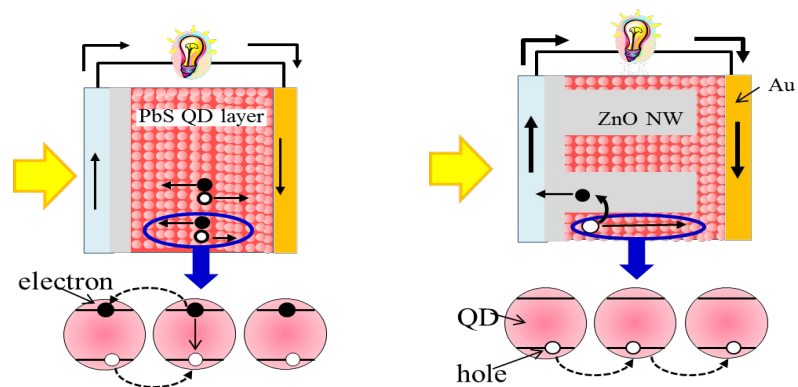


図1. PbS コロイド量子ドット/ZnO 太陽電池

(a)平坦型, (b)ナノワイヤ型

づき詳細に検討を加え、高性能ナノワイヤ構造構築の方向性を明らかにし、近赤外高効率光電変換を実現することを目指した

### 3. 研究の方法

コロイド量子ドット/ZnO 太陽電池の場合、平坦型太陽電池での研究が殆どであり、ナノワイヤ型太陽電池に関しては、世界的に見ても先行研究が少なく、量子ドットと ZnO ナノワイヤの混合層内部でのキャリア輸送やバンド構造など未解明な点が多い。そこで、研究は、太陽電池構造がその特性に与える影響を把握できるように、ナノワイヤ型と平坦型を比較する形で進めた。研究手法としては、一般的な太陽電池の評価手法である電流電圧特性や分光感度スペクトルを合わせて、それらの温度依存性や、レーザパルスを用いたピコ秒時間分解分光計測など変調分光法を駆使した。また、本研究を行う過程で、ナノレベルでのケルビンフォースプローブ顕微鏡で、太陽電池の断面方向のポテンシャルプロファイル計測の可能性を見出すことができたので、ナノワイヤ型太陽電池と平坦型太陽電池のバンド構造の違いを検討した。さらに、これらの知見を活用して、太陽電池性能の高効率化実験を行う。

### 4. 研究成果

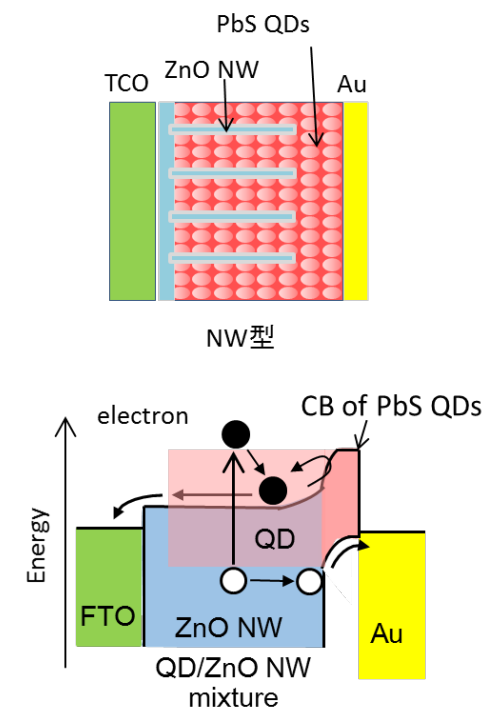
本研究では、低温溶液プロセスで構築した PbS-CQD/ZnO ナノワイヤのハイブリッド構造の光誘起電荷移動とキャリア輸送挙動、バンド構造に関わる基礎的な理解を深め、光電変換特性の高効率化を行った。

#### ハイブリッド構造内でのキャリア輸送挙動

ナノワイヤ型と平坦型セルの光電変換特性の温度依存性評価を評価し、PbS 量子ドット層と ZnO 層が平面で接合している平坦型セルの場合、温度変化による接合界面の状態変化が、キャリア輸送に大きな影響を与えることが分かった。特に、量子ドット間隔が環境温度により変化することが、高温においてキャリア輸送の低減に関係していることも分かった。一方、3 次元的に接合界面を形成しているナノワイヤ型では、平坦型と異なり、光電変換特性の温度依存性が抑制できることなど、ハイブリッド構造の特徴を明らかにした。

#### ハイブリッド構造内の電子輸送挙動とバンド構造

ハイブリッド構造を有する太陽電池の場合、最も研究が進んでいる平坦積層型量子ドット太陽電池と異なり、電子と正孔の輸送経路を空間的に分離することで、見かけのキャリア拡散長できる特徴に加え、p 層（正孔輸送層）を導入しなくても、混合層を i 層とする、pin 構造が構築できていることを、セル断面方向に対して、光照射下および暗状態におけるポテンシャルプロファイルを、ケルビンフォースプローブ顕微鏡で評価し、明らかにした(図 2)。本成果は、ナノワイヤ型太陽電池の高効率化に向けたハイブリッド構造設計の指針を与えるものである。



NW型セルのエネルギーダイアグラム

図 2. ナノワイヤ型と平坦型セル構造とバンドダイアグラム

## ハイブリッド構造制御による光電変換特性の高効率化

コロイド量子ドット太陽電池の光電変換特性には、コロイド量子ドットや、ZnO ナノワイヤの欠陥準位の低減に加え、量子ドット・ナノワイヤの組み合わせの最適化などハイブリッド構造制御が重要な役割を果たす。そこで、ハイブリッド構造の発電性能を、ZnO ナノワイヤの形状に着目して検討を行った。その結果、980 nm 付近に第一励起子吸収ピークを示す PbS 量子ドットを使い、ZnO ナノワイヤ形状（ワイヤ直径：500 nm，直径：30 nm）を制御することで、研究当初と比較し、1.5 倍以上の変換効率、9.35% ( $J_{sc} = 31.33 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 0.507 \text{ V}$ ,  $FF = 0.589$ )まで高めることができた。

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

以下に、代表的な 2 件の論文を示す。

H. Wang, T. Kubo, and H. Segawa, *Organic/Inorganic Hybrid Solar Cells Based on Colloidal Quantum Dots*, *J. Jpn. Soc. Colour Material*, **89**, 2016, 268-273.

H. Wang, T. Kubo, J. Nakazaki, and H. Segawa, *Solution-Processed Short-Wave Infrared PbS Colloidal Quantum Dot/ZnO Nanowire Solar Cells Giving High Open-Circuit Voltage*, *ACS Energy Letters*, **2**, 2017, 2110-2117.

〔学会発表〕(計 42 件)

以下に、代表的な学会発表（招待講演）を示す。

T. Kubo, H. Wang, and H. Segawa, *Solution-processed hybrid solar cells using colloidal quantum dot molecules*, M & BE-9; 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2017 年 6 月 26 日, 金沢.

T. Kubo, H. Wang, and H. Segawa, *Solution-processed solar cells with nanostructured hybrid materials*, SSDM 2017; 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2017 年 9 月 20 日, 仙台.

久保貴哉, コロイド量子ドットを用いた赤外光電変換と超高効率太陽電池への可能性, 応用物理学会春年会, 2019 年 3 月 16 日, 東京.

〔図書〕(計 0 件)

該当なし。

〔産業財産権〕

該当なし。

〔その他〕

該当なし。

### 6. 研究組織

#### (1)研究分担者

研究分担者氏名：中崎 城太郎

ローマ字氏名：NAKAZAKI, Jotaro

所属研究機関名：東京大学

部局名：教養学部

職名：特任准教授

研究者番号(8桁): 10444100

#### (2)研究協力者

該当なし。

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。