中間バンド型太陽電池の変換効率を計算するときの仮定についての考察

2023/12/28　アニリン@nh2c6h5

概要

太陽電池の理論的限界として SQ 限界があり、単接合の太陽電池では変換効率の限界が 30%程度と言われる。
その限界を超えるものとして中間バンドを含んだバンド構造を持つ太陽電池（主には量子ドットにより導入される）が考案され、その理想的な効率は非集光時でも 45%を超えるとされる。
中間バンド型太陽電池の変換効率がどのように計算されているかを大雑把に説明しつつ、計算時に導入される条件の一つ「あるエネルギーの光子はその光子を吸収できる最もエネルギー差の大きいバンド間でのみ吸収される」という条件について考察する。

SQ 限界について

まずは単接合の太陽電池の場合の変換効率限界について簡単に述べる。
SQ 限界の計算にはいくつかの条件が仮定されている。

①入射光のエネルギーがバンドギャップより小さい場合、吸収は起きず透過する。
②入射光のエネルギーがバンドギャップより大きい場合、価電子帯の電子が必ず伝導帯まで励起される。またこのとき励起された電子は即座に伝導帯の下端まで落ちてくるため、入射光とバンドギャップの差分のエネルギーは利用されない。
③再結合での損失は放射再結合のみ考えて、非放射再結合はないものとする。

また、ここでは入射する太陽光のスペクトルは以後の計算の簡単のために黒体放射とする。
（空気による吸収を考えない　AM0:air mass 0 ）

以上の仮定を踏まえると
まず太陽(黒体放射とする)から放出されるフォトンの流量を G とすると
（フォトン流量は単位周波数、単位面積、単位時間、単位立体角あたりのフォトン数）

$$G(\nu, T_s) \equiv \frac{2}{c^2} \cdot \frac{\nu^2}{\exp(\frac{h\nu}{kT_s}) - 1}$$

そうすると単位面積あたりの太陽電池に当たる太陽光の全パワーは

$$P_{input} = \omega \int_0^{\infty} G \cdot h\nu \, d\nu = \omega \int_0^{\infty} \frac{2h\nu}{c^2} \cdot \frac{\nu^2}{\exp(\frac{h\nu}{kT_s}) - 1} d\nu$$

（ ω は地球から見た太陽の立体角で、地球上ではおおよそ $\omega = \pi \cdot 2.18 \cdot 10^{-5}$ ）

次に太陽電池で出力される電力を考える。
生成される電子正孔対の数は、太陽電池で吸収される光子の数と等しいと考える。（仮定②）
仮定①②により太陽電池で吸収可能な光子の振動数範囲はバンドギャップに対応する振動数 ν_g 以上となる。
太陽電池での電子正孔対の生成数（=太陽電池に吸収される光子の数）を F_s とすると

$$F_s = \omega F(\nu_a, \infty, T_s) \equiv \omega \int_{\nu_g}^{\infty} G \, d\nu = \omega \int_{\nu_g}^{\infty} \frac{2}{c^2} \cdot \frac{\nu^2}{\exp(\frac{h\nu}{kT_s}) - 1} d\nu$$

詳細平衡モデルでは放射再結合を考えるが、
放射再結合数 F_c は

$F_{c0}=2\pi F(\nu_a,\nu_b,T_c)$ (太陽電池の温度 T_c による黒体放射)として

$F_c=F_{c0}\exp\frac{V}{V_c}$ と書くことができる。($V_c=kT_c$)

(この式の $\exp\frac{V}{V_c}$ は(電子密度)×(正孔密度)に比例し

$V=0$ のときに、放射再結合数 F_c が太陽電池自身の放射による電子正孔対の生成数と釣り合うということを表している。)

以上の電子正孔対の生成数から再結合数を差し引いたものに一電子の電荷 q を掛けたものが電流 I となる。
まとめると電流と電圧の関係は以下のようになる。

$$I=qF_s-qF_{c0}\exp\frac{V}{V_c}$$

ここで電力 VI を最大にする V を V_{max} 、その時の I を I_{max} として

最大変換効率 μ は以下のようになる。

$$\mu=\frac{V_{max}I_{max}}{P_{input}}$$

これを求めるには $\frac{d(VI)}{dV}=0$ を V について解いてそれを V_{max} とすればよい。

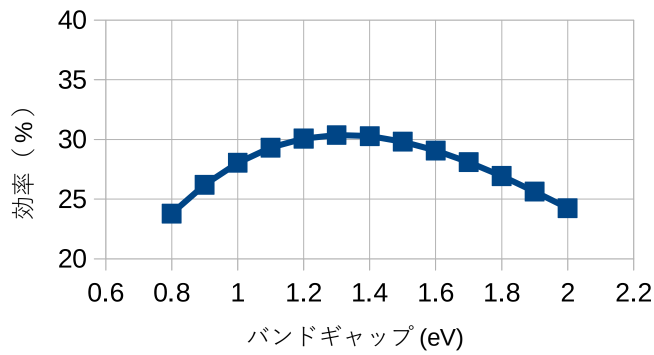
これは数値的に計算することになるのだが今回は近似的に計算する。
まず $I=0$ の時の電圧を解放電圧 V_{op} とする。

また、 $z_{op}=\frac{V_{op}}{V_c}=\ln\frac{F_s}{F_{c0}}$ $z_m=\frac{V_{max}}{V_c}$ とする。

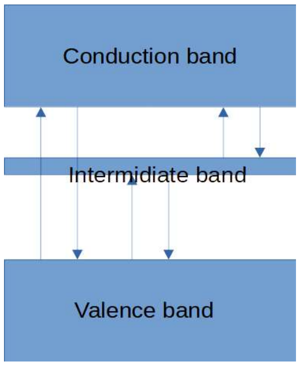
そうすると $\frac{d(VI)}{dV}=0$ から近似的に

$z_m\approx z_{op}-\frac{z_{op}+1}{z_{op}+2}\ln(z_{op}+1)$ とできる。

これにより求めた V_{max} と I_{max} から計算するとおおよそバンドギャップが 1.3 eV のときに効率が 30.4%となる。
(ちゃんと計算してもバンドギャップ 1.34 eV で変換効率 30.5% (参考文献[1])ということなのでまぁまぁいい近似なのではないでしょうか)



中間バンド型太陽電池の理想的な変換効率
VC を価電子バンド−伝導バンド間(valence−conduction)、
VI を価電子バンド−中間バンド間(valence−intermidiate)、
IC を中間バンド−伝導バンド間(intermidiate−conduction)とする。
以降の計算では IC の幅のほうが VI より小さいとする。



また仮定として、
あるエネルギーの光子はその光子を吸収できるバンド間遷移のうち、
最もエネルギー差の大きいバンド間で全て吸収されるとする。

太陽電池での電子正孔対の生成数 F_s は
吸収可能な光子の振動数範囲が ν_a から ν_b だとすると

$$F_s = \omega F(\nu_a, \nu_b, T_s) \equiv \omega \int_{\nu_a}^{\nu_b} G\, d\nu = \omega \int_{\nu_a}^{\nu_b} \frac{2}{c^2} \cdot \frac{\nu^2}{\exp(\frac{h\nu}{kT_s}) - 1} d\nu$$

IC と VI それぞれのエネルギー幅に対応する振動数を ν_{IC} ν_{VI} とする。
(今、IC の方が VI より小さいとしているので $\nu_{IC} < \nu_{VI}$)
仮定から ν_{VI} 以上の振動数の光子はよりエネルギー差の大きい VI、VC で吸収されるので
IC 間で太陽光から生成される電子正孔対の生成数を F_s^{IC} とすると

$$F_s^{IC} = \omega F(\nu_{IC}, \nu_{VI}, T_s)$$

同じように VC のバンドギャップエネルギーに対応する振動数 ν_g として

$$F_s^{VI} = \omega F(\nu_{VI}, \nu_g, T_s)$$
$$F_s^{VC} = \omega F(\nu_g, \nu_\infty, T_s)$$

放射再結合による再結合数 F_c とすると
中間バンドの擬フェルミ準位を擬フェルミ準位を V_i
電子の擬フェルミ準位 V_n 正孔の擬フェルミ準位 V_p として

$$F_c^{IC} = F_{c0}^{IC} \exp\frac{V_n - V_i}{V_c} \ , \quad F_{c0}^{IC} = 2\pi F(\nu_{IC}, \nu_{VI}, T_c)$$
$$F_c^{VI} = F_{c0}^{VI} \exp\frac{V_i - V_p}{V_c} \ , \quad F_{c0}^{VI} = 2\pi F(\nu_{VI}, \nu_g, T_c)$$
$$F_c^{VC} = F_{c0}^{VC} \exp\frac{V_n - V_p}{V_c} \ , \quad F_{c0}^{VC} = 2\pi F(\nu_g, \nu_\infty, T_c)$$

これにより生じる電流は

$$I^{IC} = qF_s^{IC} - qF_{c0}^{IC} \exp\frac{V_n - V_i}{V_c}$$
$$I^{VI} = qF_s^{VI} - qF_{c0}^{VI} \exp\frac{V_i - V_p}{V_c}$$
$$I^{VC} = qF_s^{VC} - qF_{c0}^{VC} \exp\frac{V_n - V_p}{V_c}$$

ここで中間バンドからは電流が取り出せないことから
電子の保存を考えると

$$I^{IC}=I^{VI}$$

（価電子帯から中間バンドに励起された電子が余さず伝導帯へ励起されるような感じ）

太陽電池から出力される電圧は

$$V=V_n-V_p$$

太陽電池から取り出される電流は

$$I=I^{VC}+I^{IC}$$

単接合の時と同じように

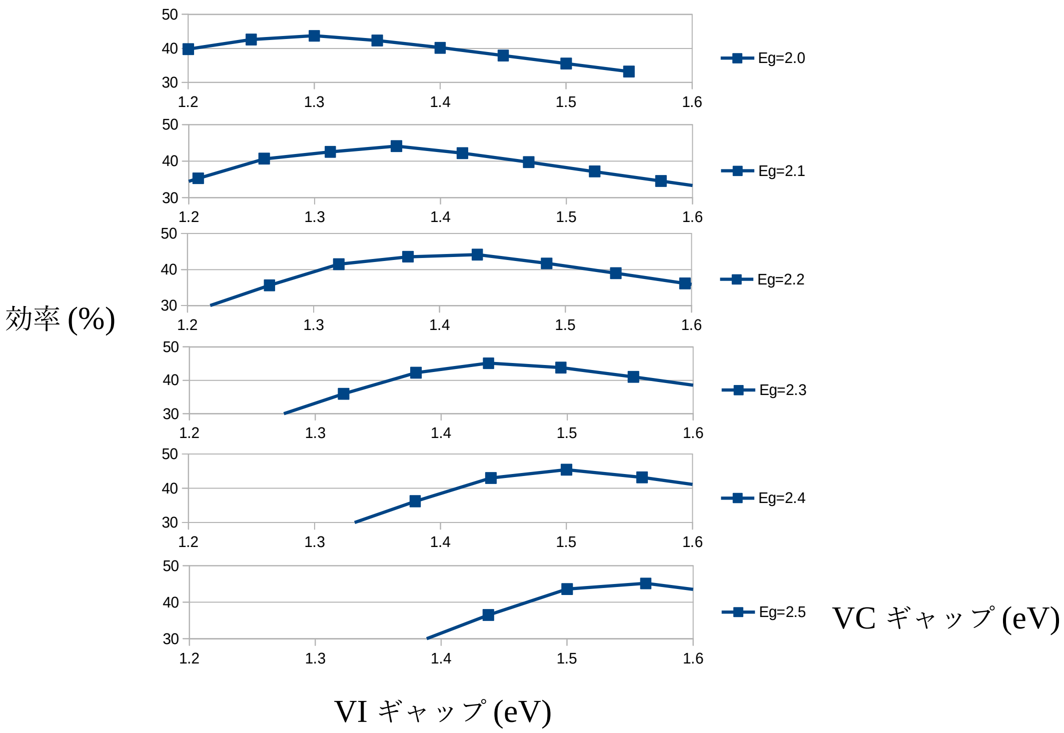
$$z_{op}=\frac{V_{op}^{VC}}{V_c}=\ln\frac{F_s^{VC}}{F_{c0}^{VC}} \qquad z_m=\frac{V_{max}}{V_c}$$ として

近似的に z_m を求めると

$$z_m \approx z_{op}-\frac{\dfrac{1}{2}\ln\dfrac{16F_{c0}^{IC}F_{c0}^{VI}\left(1+\dfrac{1}{2}z_{op}\right)}{\left(F_s^{IC}-F_s^{VI}\right)^2\left(z_{op}-2\right)}+\dfrac{1}{2}z_{op}}{\dfrac{1}{2z_{op}-4}-\dfrac{1}{2z_{op}+4}-\dfrac{1}{2}}$$

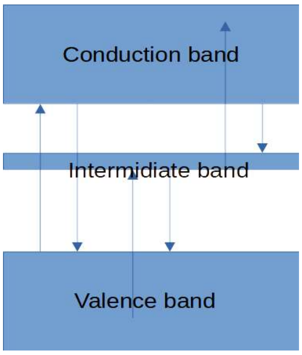
これにより求めた V_{max} と I_{max} から計算するとおおよそ VC ギャップが 2.4 eV で
VI ギャップが 1.5 eV のとき効率が 45.4%となった。

ちゃんと数値計算すると VC ギャップ 2.4 eV で VI ギャップが 1.47 eV のときに効率が 46%
(参考文献[2])。また、AM1.5 で計算すると VC ギャップ 2.1 eV で IV ギャップ 1.35 eV のとき
効率 48.2%となるとか(参考文献[1])。



理想的ではない状況での変換効率

※ここからはオリジナル要素なので注意



中間バンド型太陽電池の効率を考える際に、
各バンド間でバンドギャップの大きいバンドから光が吸収される
としていたが各バンド間で同時に(同確率で)吸収が起こると考えてみる。
(吸収波長の異なる材料をタンデムするような状況では表層から
順番に吸収されるような描像は正しいと思われるが
中間バンド型の太陽電池にあてはめられるだろうか？というような考え)

どのくらいの比率で吸収されるかはよくわからなかったので
吸収可能な光は各バンド間で均等に吸収されると仮定する。
(例えばバンドギャップより大きいエネルギーの光は IC、VI、VC で均等に吸収される)
そうすると電子正孔対の生成数は以下のようになる。

$$F_s^{IC}=\omega F(\nu_{IC},\nu_{VI},T_s)+\frac{1}{2}\omega F(\nu_{VI},\nu_g,T_s)+\frac{1}{3}\omega F(\nu_g,\nu_\infty,T_s)$$

$$F_s^{VI}=\frac{1}{2}\omega F(\nu_{VI},\nu_g,T_s)+\frac{1}{3}\omega F(\nu_g,\nu_\infty,T_s)$$

$$F_s^{VC}=\frac{1}{3}\omega F(\nu_g,\nu_\infty,T_s)$$

同じようにして

$$F_{c0}^{IC}=2\pi F(\nu_{IC},\nu_{VI},T_c)+\pi F(\nu_{VI},\nu_g,T_c)+\frac{2\pi}{3}F(\nu_g,\nu_\infty,T_c)$$

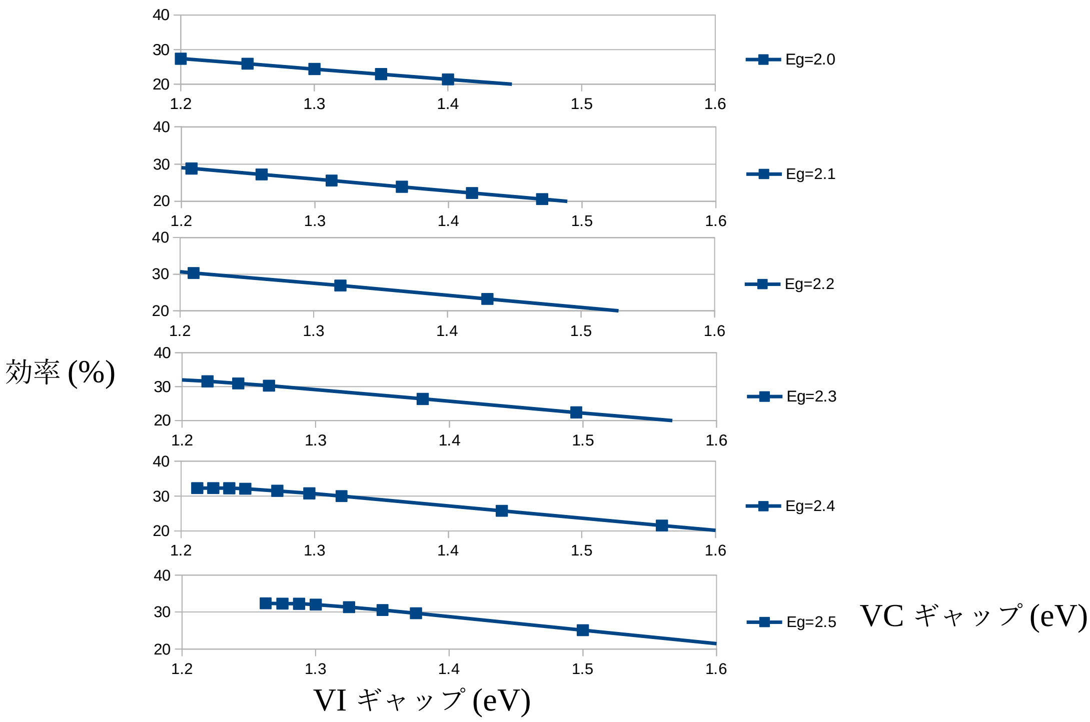
$$F_{c0}^{VI}=\pi F(\nu_{VI},\nu_g,T_c)+\frac{2\pi}{3}F(\nu_g,\nu_\infty,T_c)$$

$$F_{c0}^{VC}=\frac{2\pi}{3}F(\nu_g,\nu_\infty,T_c)$$

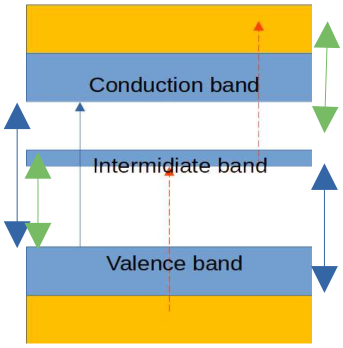
電流条件は変わらず

$$I^{IC}=I^{VI}$$

同じ近似式を使って計算すると VC ギャップが 2.5 eV で
VI ギャップが 1.26 eV のとき効率が 32.4%となる。



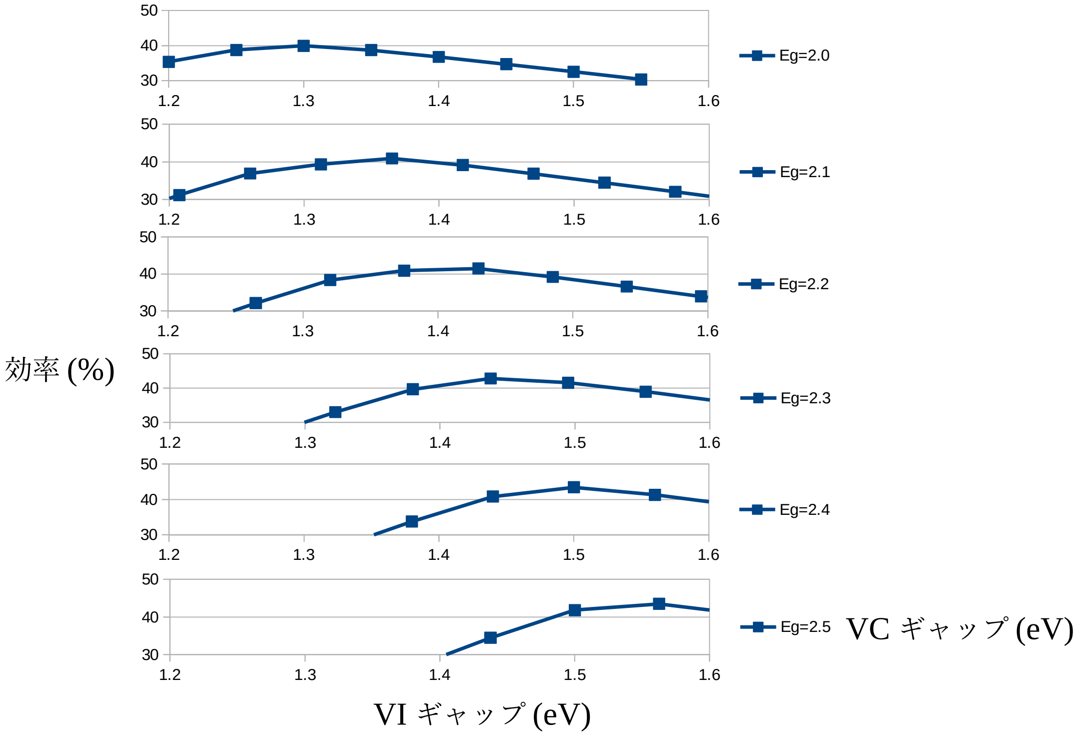
孤立したバンドでの変換効率



吸収可能な光は各バンド間で均等に吸収される
…という仮定を先ほどしたけれども
よく考えてみれば、そもそも対応する準位差がなければ
光は吸収されないのではないだろうか。
というわけで伝導帯と価電子帯にそれぞれ上端と下端があり
その外は禁制帯ないしは禁制遷移となるようなバンドだと考えてみる。
ここで中間バンドはほぼ幅のないバンドだと仮定し、
価電子帯の下端から中間バンドまでが VC ギャップに等しく
中間バンドから伝導帯の上端までが VI ギャップに等しいとしてやると
IC 間で ν_{IC} から ν_{VI} 、VI 間で ν_{VI} から ν_g 、VC 間で ν_g から $\nu_g+\nu_{VI}$ の
光を吸収できることになるので

$$F_s^{IC}=\omega F(\nu_{IC},\nu_{VI},T_s)$$
$$F_s^{VI}=\omega F(\nu_{VI},\nu_g,T_s)$$
$$F_s^{VC}=\omega F(\nu_g,\nu_g+\nu_{VI},T_s)$$
$$F_{c0}^{IC}=2\pi F(\nu_{IC},\nu_{VI},T_c)$$
$$F_{c0}^{VI}=2\pi F(\nu_{VI},\nu_g,T_c)$$
$$F_{c0}^{VC}=2\pi F(\nu_g,\nu_g+\nu_{VI},T_c)$$

同じようにして計算すると VC ギャップが 2.5 eV で
VI ギャップが 1.56 eV のとき効率が 43.5%となる。



参考文献
計算部分はほとんど以下の書籍を参考にした

[1]太陽電池のエネルギー変換効率
喜多 隆　編著

[2]太陽電池の物理
Peter Wurfel (著), 宇佐美 徳隆 (翻訳), 石原 照也 (翻訳), 中嶋 一雄 (翻訳)

上の書籍のさらに元になったと思われる論文の代表的なもの

[3]Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells
W. Shockley and H. J. Queisser, J. Appl. Phys. 32, 510 (1961).

[4]Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels
Antonio Luque and Antonio Martí Phys. Rev. Lett. 78, 5014 – Published 30 June 1997