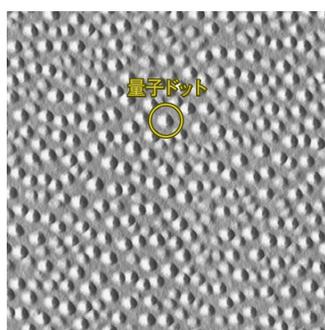


もっと知りたい
太陽電池
基礎から最新技術まで

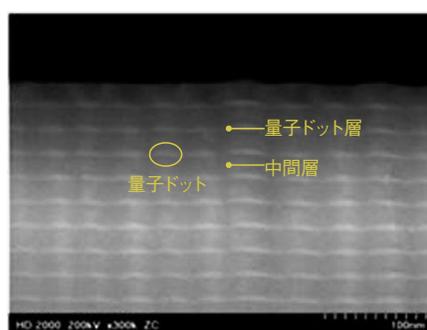
第7回●量子ドット型

**理論変換効率は60%以上
2015年以降に実用化へ**

量子ドット型太陽電池は、理論的に変換効率を60%以上に高められることから期待が高い。そのため、世界各地の大学やベンチャ、太陽電池メーカーが競って研究開発を進めている。ただし、実用化までに解決しなければならない課題は多い。現在は研究レベルにあり、量子ドットの機能の確認や、所望の構造が形成できることを確認する作業が中心になっている。今回は、量子ドット型太陽電池の基礎と開発状況を解説する。(河合 基伸=本誌)



(a) 表面を原子間力顕微鏡で観察



(b) 走査型透過電子顕微鏡で断面を観察

直径60nmの量子ドットを形成

(311)B基板上に20層積層したInAs量子ドットを観察した。量子ドットの平均直径、サイズ揺らぎ、1層あたりの面内密度は、それぞれ60nm、14%、 $2.7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 。著者と情報通信研究機構のデータ。

岡田 至崇

東京大学 先端科学技術研究センター
准教授

量子ドットが生み出す量子効果を利用するのが、量子ドット型太陽電池である。まだ基礎研究段階だが、理論変換効率が60%以上と高い点が注目を集めている(図1)¹⁾。まずは2015~2020年に、変換効率15~20%で実用化が始まりそうである。2030年

には変換効率が40%に高まる(図2)。そうなれば、10cm角のセルに1000倍の集光をすることで出力が4kWとなり、各家庭の電力をまかなえる。

現在、世界各地で量子ドット型太陽電池の実用化を目指した研究開発が進んでいる。日本では、経済産業省が「革新型太陽電池の研究開発」に向けて、量子ドット型太陽電池を研究課題の一つに選んだ^{注1), 2)}。

本稿では、量子ドットを利用した太

陽電池について、動作原理の基礎となる量子力学的効果を概説する。加えて、世界の主要研究機関で加速する技術開発の現状について紹介する。

既存の太陽電池の壁を超える

量子ドット型太陽電池の発電原理は、現在主流の結晶Si型太陽電池とは大きく異なる。

結晶Si型太陽電池は、一つのpn接合で構成する単接合太陽電池である(図3)。単接合太陽電池のエネルギー変換効率の理論限界は、材料のバンドギャップ・エネルギー(E_g)に依存する。Siの場合は26~28%になる³⁾。

単接合のSiの理論効率が低いのは、損失が大きいためである。損失は2種類ある。一つは、 E_g より小さいエネルギーの太陽光が透過してしまう材料固有の損失である。 E_g が1.1eVのSiの場合、全太陽光エネルギーに対して15~19%が損失になる。

もう一つは、光の透過よりも影響が大きい「熱エネルギー損失」である。全太陽光エネルギーの約30%を失う要因になっている。これは、 E_g より十分大きいエネルギーの光が入射した場合に生じる損失である。まず、高いエネルギーをもつ電子とホールが対となって生成される。その後、数十fs(フェムト秒)から数ps(ピコ秒)の非常に短い時間に、そのエネルギーが熱となって失われてしまう。電極などで外部にエネルギーを取り出そうとしても、熱になるまでの時間が短いために、取り出せない。

三つの手法で量子効果を利用

光が透過する損失と熱エネルギー

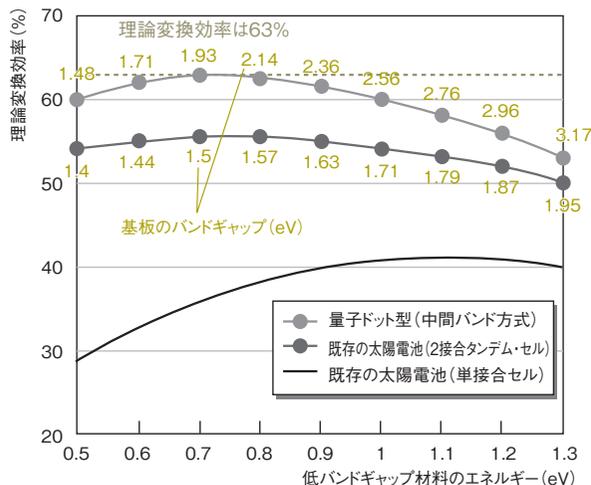


図1 ● 理論変換効率は60%超
量子ドット型太陽電池の最大集光時の理論変換効率は、中間バンド方式の場合に63%になる。これは、価電子帯と中間バンドの差が0.7eV、中間バンドと伝導帯の差が1.2eV、価電子帯と伝導帯の差が1.9eVの3バンド構成の場合である。参考文献1)から引用。

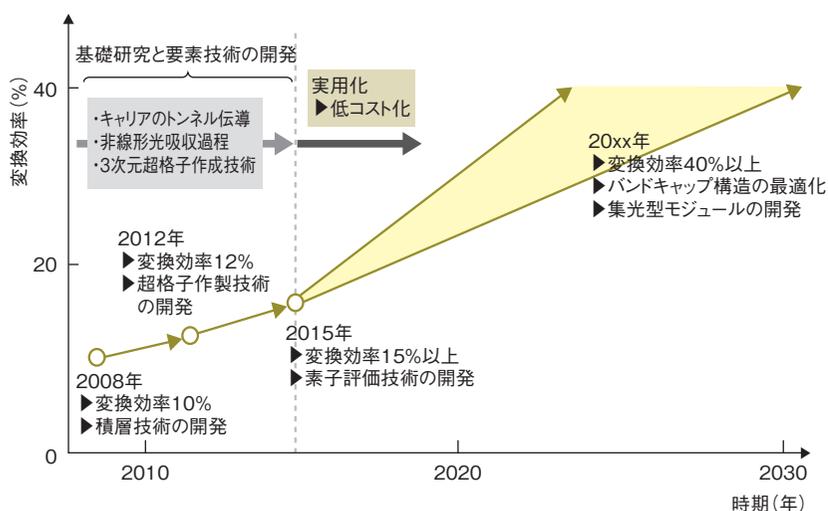


図2 ● 実用化は2015以降
量子ドット型太陽電池は、2015~2020年に、変換効率15~20%で実用化が始まる。2030年には変換効率が40%に高まる。これは、量子ドット中間バンド方式太陽電池の場合である。著者のデータ。

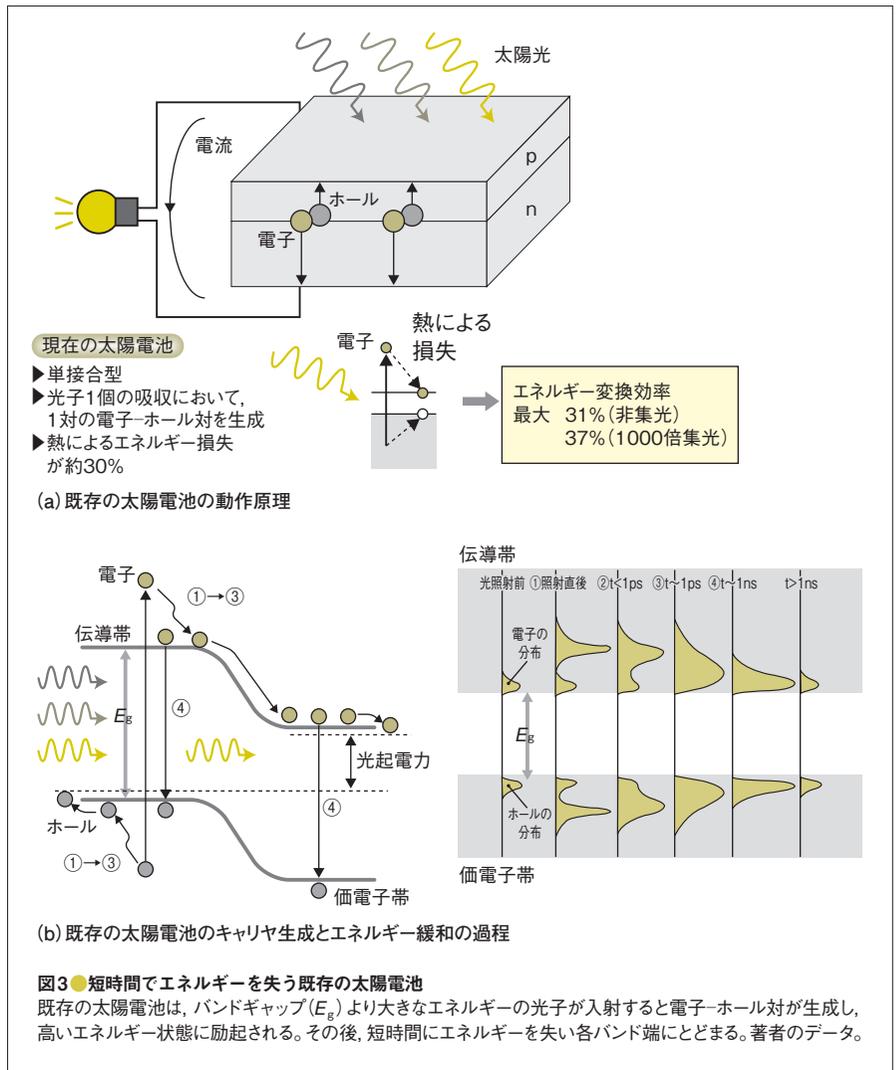
損失という、結晶Si型太陽電池が抱える二つの課題に対して、量子ドットの活用が解決策になる⁴⁾。

量子ドットとは、直径が数nmと小さい半導体のナノ結晶のことである。その周囲は、十分に厚くて高いポテンシャル障壁で囲まれている^{注2)}。この量子ドットは、「量子サイズ効果」や「中間バンド」、「キャリアのエネルギー緩和時間の増大」といった量子効果を生み出す。量子効果を活用することで、幅広い波長の光や、高いエネルギーの光の利用が可能になる。

量子ドット型太陽電池は、活用す

注1) 経済産業省は、革新型太陽電池の研究開発のために、東京大学 先端科学技術研究センターと産業技術総合研究所 つくばセンターを研究拠点として選んだ。2050年に実用化を目指す革新型太陽電池は、変換効率が現在の3~4倍となる40%、発電コストが現在の約1/7に当たる7円/kWh時である。

注2) ナノ粒子が、十分に厚くて高いポテンシャル障壁で3次元的に囲まれている場合に、量子ドットとなる。障壁に囲まれていないナノ粒子は、単なる小さな粒子である。量子ドットは、これまでに半導体レーザや超高速光スイッチ、量子コンピュータ素子などへの応用が進んでいる。



名称	利用する量子効果	動作原理	開発項目	主な研究機関
タンデム方式	量子サイズ効果	量子ドットの大きさを変えて、光の吸収波長を制御する (既存の多接合太陽電池と同等の原理で動作する)	高均一な量子ドットの作製や配列制御技術の開発	オーストラリア University of New South Wales, 東京工業大学
中間バンド方式	中間バンド (複数のバンド間の光学遷移を利用して、太陽光スペクトルとの整合を高める)	(1) 3次元超格子構造にして、ミニバンドを形成する	高品質の3次元量子ドット結晶の作製や、ミニバンドの制御技術、材料の開発	スペイン Polytechnic University of Madrid, イギリス Imperial College London, 米 NASA, 米 University of Texas, 東京大学
		(2) 高不整合材料を用いて、マルチバンドを有するバルク薄膜材料を作製する	ZnMnTe-O や GaP-N, GaAs-N などの高品質な単結晶作製技術の開発	米 Lawrence Berkeley National Laboratory, スペイン Polytechnic University of Madrid
MEG方式	キャリアのエネルギー緩和時間の増大(フォノン相互作用の遅延)	量子ドット中ではキャリアのエネルギー緩和時間が遅い点を利用する。MEG (Multi-Exciton Generation: マルチエキシトン生成) 効果を利用してキャリアを取り出す手法と、高いエネルギー状態にあるホットキャリアを直接取り出す手法がある	量子ドットの中で生成されるキャリアを外部に取り出す素子構造の最適化	米 Los Alamos National Laboratory, 米 National Renewable Energy Laboratory (NREL)
ホットキャリア方式				オーストラリア University of New South Wales, NREL

図4 ● 量子効果の利用方法はさまざま
量子ドット型太陽電池には、タンデム方式と中間バンド方式、MEG・ホットキャリア方式の、大きく分けて3種類がある。いずれも実用化に向けて、解決しなければならない課題を抱えている。オーストラリアやスペイン、日本、米国などで研究が盛んである。著者のデータ。

る量子効果によって、大きく三つの方式がある(図4, 図5)^{5), 6)}。(1)量子サイズ効果を活用するタンデム方式、(2)中間バンドを活用する中間バンド方式、(3)キャリアのエネルギー緩和時間の増大を活用するMEG (Multi-Exciton Generation: マルチエキシトン生成)方式とホットキャリア方式で

ある。
 (1)タンデム方式と(2)中間バンド方式は、幅広い波長の光の吸収を狙っており、単接合太陽電池で太陽光が透過してしまう損失を少なくする。一方、(3)MEG・ホットキャリア方式は、高いエネルギーの光の活用を狙っており、熱エネルギーの損失を少

なくするために量子効果を用いる。

以下では、それぞれの太陽電池について解説する。

(1)タンデム方式

タンデム方式は、量子ドットの直径を変えることで、吸収する光の波長を制御できる「量子サイズ効果」を利用する。吸収波長の異なる複数の層を重ねることで、紫外光から近赤外光にわたって幅広い光を電力に変換して、エネルギー変換効率を高める。

タンデム方式の開発は、化合物材料とSi材料それぞれで進んでいる。このうち、化合物材料を用いて成果を上げているのは、米NASA(National Aeronautics and Space Administration)である。NASAは、GaAs単接合セルにInAs系の直径10nmの量子ドットを埋め込んで、0.9mA/cm²の短絡電流の増大を確認した⁷⁾。宇宙用の3接合セルであるInGaP/(In)GaAs/Ge系に適用すると、変換効率47%が得られるとしている(図6)^{注3)}。

Si材料で成果を上げているのは、オーストラリアのUniversity of New South Walesである。同大学は、Siを使った多接合のタンデム方式を提案している(図7)。SiO₂中に埋め込んだ直径2~5nmのSi量子ドットにおいて、1.3~1.65eVの発光による量子サイズ効果を確認した⁸⁾。3接合セルの変換効率は51%が期待できるとする。

ただし、すべてSi系材料で形成するタンデム方式の実現には課題が多い。例えば、Siで量子サイズ効果を得るためには、量子ドットの直径を数nm以下に小さくするとともに、各層の量子ドットの大きさを均一にしな

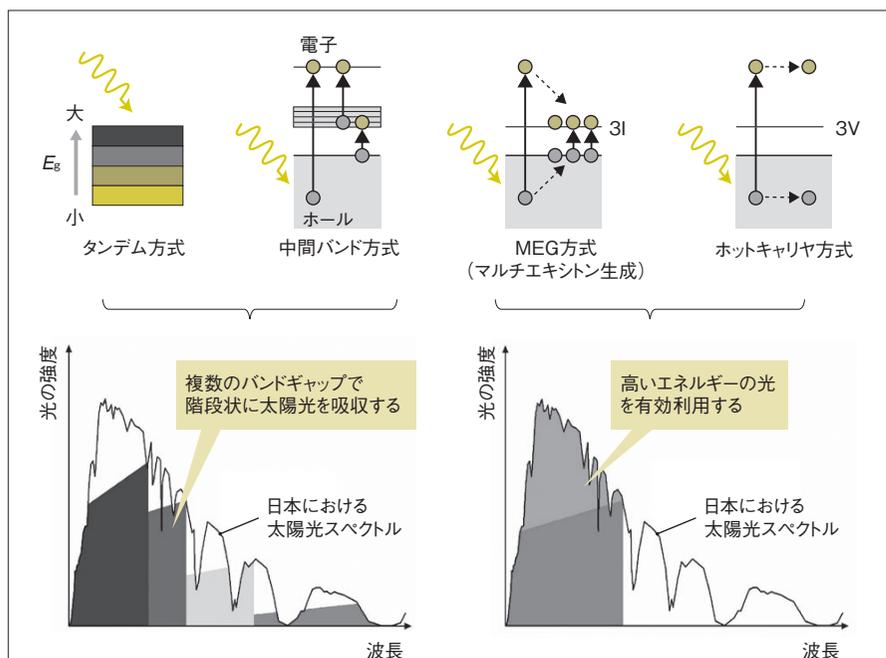


図5 ●幅広い光と高いエネルギーの光を利用する
 タンデム方式と中間バンド方式は幅広い波長の光の吸収を狙い、MEG・ホットキャリア方式は高いエネルギーの光を利用することを狙う。著者のデータ。

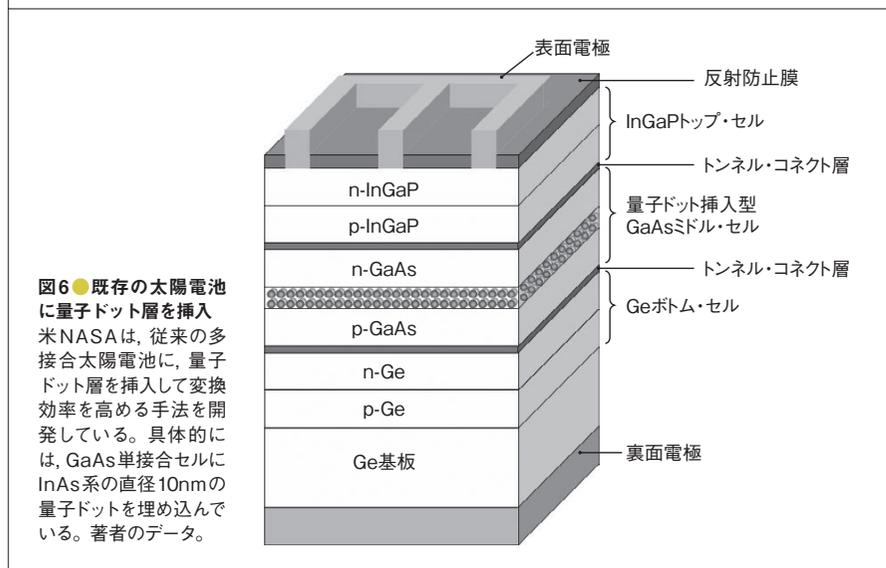


図6 ●既存の太陽電池に量子ドット層を挿入
 米NASAは、従来の多接合太陽電池に、量子ドット層を挿入して変換効率を高める手法を開発している。具体的には、GaAs単接合セルにInAs系の直径10nmの量子ドットを埋め込んでいる。著者のデータ。

ければならないという課題がある。このためには、ばらつきが10%以下の均一性に優れた直径1~5nmのナノ結晶を、薄いSiO₂やSiN, SiCといった障壁層膜中に高密度で埋め込む技術が必要になる。このほか、SiO₂やSiN, SiCはポテンシャル障壁が高いために、垂直方向に電流が流れにくいという課題がある。電流を外部に取り出すための工夫が必要になる。

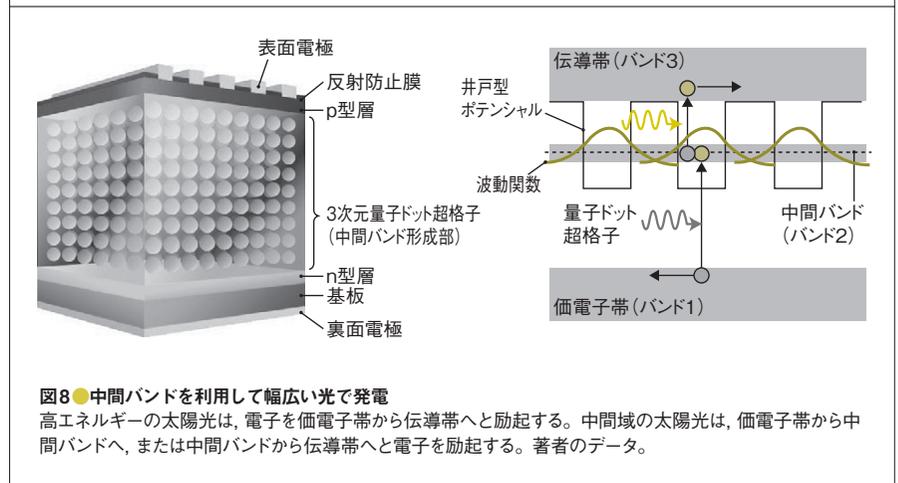
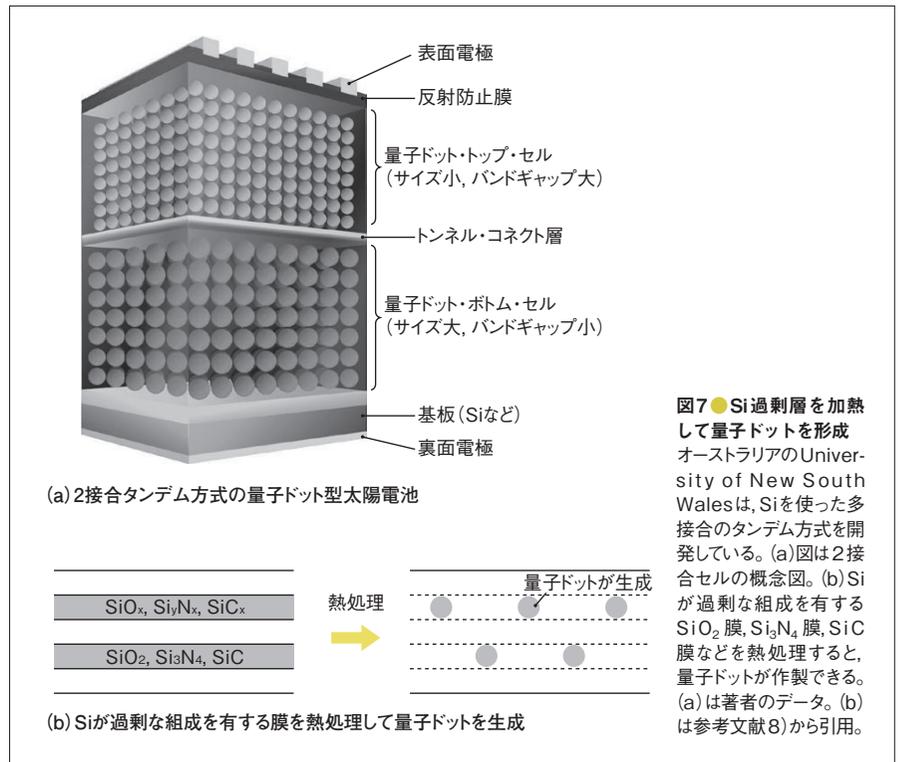
(2) 中間バンド方式

中間バンド方式は、量子ドット間を電子的に結合させて生じる中間バンドを活用し、幅広い波長を利用する。

中間バンドを形成するには、高密度、高均一で3次元的に周期配列させた量子ドット超格子を作製する必要がある。量子ドットを3次元配列させた超格子構造では、量子ドット間の電子的結合が起こり、中間バンドが形成される。複数の中間バンド間の励起を利用したり、2光子吸収^{注4)}などの複雑な吸収過程を経て、太陽電池の変換効率が高まる。

中間バンド方式は、スペイン Polytechnic University of Madrid や 東京大学、NASAなどで研究開発を進めている(本号、p.77の「格子ひずみを制御して、量子ドット超格子を作る」を参照)。いずれもpn接合の間に複数の量子ドット層を並べている(図8)。量子ドットの高さが3~10nm、直径が10~40nm、量子ドットの間に挿入する中間層の厚さが20~50nmというのが典型的な構造である。

ただし現時点では、中間バンドの効果が十分に利用できていない。それは、中間層が厚いためである。



中間層を薄くする

中間バンド方式を実現するには、中間層の厚さを10nm以下にする必要がある。そのため、世界の研究機関が進めている膜厚20~50nmの中間層では不十分である。中間層が厚い場合、太陽光を吸収して量子ドット中で励起させた電子とホールは、主として熱励起によって電流として取

り出される。従って、電子とホールの脱出速度が、量子ドット内での発光再結合や非発光再結合の平均速度よりも遅い場合は、取り出せなくなる。

注3) このときの条件は、大気光路長 (AM: Air Mass) が0 (すなわち宇宙) の場合である。

注4) 2光子吸収とは、電子が二つの光子をほぼ同時に吸収して、2光子の和のエネルギーだけ高い準位に励起されることをいう。

一方、中間層が薄い超格子構造の場合は、中間バンドを形成できる。この場合、励起した電子とホールはトンネルにより中間バンド中を高速で移動することができるようになる。電子とホールは空間的に分離され、再結合損失を大幅に抑制できる。

中間層が薄い超格子構造の場合、2光子吸収による光学遷移確率が高くなるという利点もある。こうした量子効果によって、太陽電池の出力電圧を下げることなく、出力電流と変換効率を増大させることが可能となる。

(3) MEG・ホットキャリア方式

キャリアのエネルギー緩和時間の増大を活用するのが、MEG方式とホ

ットキャリア方式である^{注5)}。

このうち、光子一つに対して、量子ドットの中から2組以上の電子・ホール対が発生したとして話題になったマルチエキシトン生成を利用して高効率化を図るのがMEG方式量子ドット型太陽電池である。

バルク結晶中では、高いエネルギー準位に励起された電子とホールは、ピコ秒と短い期間にキャリア散乱とフォノン放出を経て、エネルギー緩和を生じる。しかし量子ドット中では、キャリアが閉じ込められる結果、熱としてエネルギーが失われるまでのフォノン相互作用エネルギー緩和時間が遅くなる。このため、マルチエキシトン生成を利用して太陽電池の高効

率化を図る方法が検討されている。

マルチエキシトン生成とは、一つの光子で二つ以上の電子・ホール対を生成することである。光によって励起された電子が、さらに別の電子にエネルギーを与えて励起させる(図9)。

米 Los Alamos National Laboratory はPbSeやPbSナノ結晶中で⁹⁾、米 National Renewable Energy Laboratory (NREL) はSiナノ結晶中において¹⁰⁾、高エネルギーの光子一つの入力に対して、二つ以上の電子・ホール対を発生させるMEG効果を実証した。

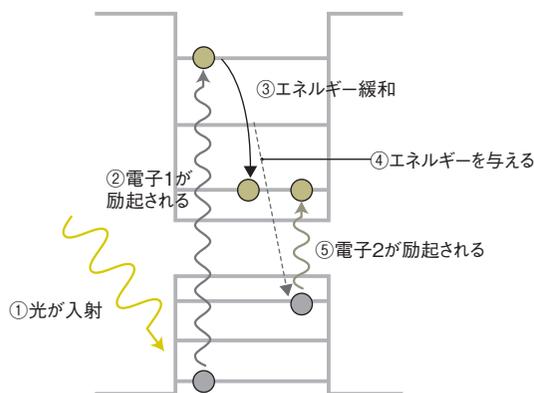


図9 ●一つの光子で二つの電子を励起
MEG効果は、1光子の吸収で、2対以上のキャリアを生成する。光によって励起された電子1(図中①~②)が、さらに別の電子2にエネルギーを与えて電子2が励起される(図中③~⑤)。著者のデータ。

注5) ホットキャリア方式では、高いエネルギーの光子を吸収して励起された、周りの格子温度より高い温度のホットなキャリアを、エネルギーが熱として格子に奪われる前に抜き出すことにより、高い出力電圧及び変換効率を得られる。

注6) 多接合太陽電池は、光入射側からワイド・バンドギャップ材料、ナロー・ギャップ材料を順番に積層した太陽電池である。広範な太陽光スペクトルを余すことなく吸収することで、透過損失や熱エネルギー損失を減らす。例えば、4接合から成る多接合太陽電池の場合、理論変換効率は52%以上になる。

化合物半導体の場合、材料や組成を組み合わせることによって、バンドギャップを広範囲に制御できるほか、多接合構造を構成しやすい。現在、III-V族系化合物半導体を用いたInGaP/InGaAs/Geの3接合セルが実用化している。シャープは、非集光のAM (Air Mass: 大気光路長) 1.5下で変換効率31.5%、1100倍集光下で40.0%を達成している。米 Spectrolab社は、非集光AM1.5下で変換効率31.3%、240倍集光で40.7%を実現した。

●参考文献

- Luque, A. ほか, "Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels," *Physical Review Letters*, vol.78, p.5014, 1997.
- 経済産業省ホームページ, <http://www.meti.go.jp/press/20080703004/20080703004.html>
- 田中, 「高効率・低コストに磨きをかける, 研究レベルで変換効率24.7%を達成」, 『NIKKEI MICRODEVICES』, pp.81-86, 2008年5月号.
- 岡田ほか, 「量子ナノ構造を導入した次世代太陽電池」, 『応用物理』, vol.76, p.50, 2007.
- Green, M. 『Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion』, Springer社.
- Nozik, A., "Quantum dot solar cells," *Physica E*, vol.14, p.115, 2002.
- Hubbard, S. ほか, "Short Circuit Current Enhancement of GaAs Solar Cells

using Strain Compensated InAs Quantum Dots," *33rd IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, 250, 2008.

- Green, A. ほか, "Progress with Silicon-Based Tandem Cells Using Silicon Quantum Dots in a Dielectric Matrix," *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 1AP.1.1, 2007.
- Schaller, R. ほか, "High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion," *Physical Review Letters*, vol.92, p.186601, 2004.
- Beard, M. ほか, "Multiple Exciton Generation in Colloidal Silicon Nanocrystals," *Nano Letters*, vol.7, p.2506, 2007.
- Takamoto, T., "Overview of High Efficiency III-V Cell Activities," *17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, PL2-3, 2007.
- King, R. ほか, "Multijunction Solar Cells With Over 40% Efficiency and Future Directions in Concentrator PV," *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 1BO.5.1, 2007.

ナノ結晶中で生成したキャリアを、どのように外部に取り出すのか、具体的な太陽電池構造などは、まだ基礎研究の段階にある。キャリアを外部に取り出す手法を確立すれば、一気に変換効率40%超の量子ドット型太陽電池の実現に近づく可能性がある

る。そのため、今後の動向は注目に値する。

多接合と競合に

変換効率とコストを比較すると、量子ドット型太陽電池は、多接合太陽電池と競合する可能性が高い^{注6), 11), 12)}。

量子ドット型は、太陽光のスペクトル変化に鈍感なうえ、多接合太陽電池で不可欠なトンネル接合インターコネクタ層がタンデム方式を除いて不要である。トンネル接合インターコネクタ層は、バンドギャップが大きく抵抗値が小さい超薄膜の開発が難しい。■

格子ひずみを制御して量子ドット超格子を作る

十分な吸収体積をもつ3次元量子ドット超格子を実現するために、「ひずみ補償法」と呼ぶ自己組織化手法の開発が進んでいる。現在は50~100層の量子ドット結晶を実現している。

基板の格子定数よりも大きい格子定数を持つ異種材料を結晶成長させたとき、3次元的な島成長が起こり量子ドットが自己形成する。しかし、実際には10層以上にわたって量子ドットを均質に成長させることは難しい。

通常、量子ドット材料の格子定数は、基板材料の格子定数よりも数%大きい。従って、基板と同じ材料の中間層に量子ドットを埋め込む場合、ひずみエネルギーが蓄積してしまう。その結果、ひずみエネルギーの緩和のために、量子ドットのサイズが徐々に増大する。

そこで、中間層に量子ドットと逆向きの格子ひずみを発生させ、1周期ごとに平均ひずみ量を一旦ゼロに戻しながら多層化を行う成長技術を、東京大学と情報通信研究機構が共同で2002年にInAs系で最初に開発した。

先に述べたように、通常格子ひずみの蓄積に伴って、積層方向に対して量子ド

ット粒の増大が見られる。しかし、ひずみ補償法を用いて作製した試料では、量子ドット粒の増大が起こることなく、欠陥も発生しない。この結果、高品質な 10^{12} 個/cm²台の高密度の3次元量子ドット構造が得られた(図A-1の図)^{A-1)}。結晶成長は、分子線エピタキシー(MBE)装置で実施した。

実験の結果、基板のGaAs層の吸収に加えて、量子ドット埋め込み層であるGaNAs中間層とInAs量子ドットによる光の吸収が観察できた(図A-1)^{A-2)}。なお、量子ドットによる長波長側の光吸収は、

積層数を10層から20層へ増やすと、約2倍に増えた。これは、量子ドットの密度の増加が効果的であることを示している。

海外ではInAs/GaAs系を使った場合と同様の構造で、NASAが積層InAs量子ドット型太陽電池を開発しており、変換効率は6%である^{A-3)}。

参考文献

- A-1) Okada, Y. ほか, "Multi-Stacking of Highly Uniform Self-Organized Quantum Dots for Solar Cell Applications," *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC)*, 1A0.7.6, 2005.
- A-2) Oshima, R. ほか, "Multi-Stacked InAs/GaNAs Strain-Compensated Quantum Dot Solar Cells," *22nd EU PVSEC*, 1A0.5.2, 2007.
- A-3) Bailey, S. ほか, "Quantum Dot Development for Photovoltaic Applications," *20th EU PVSEC*, 1A0.7.1, 2005.

