

最新技術動向から学ぶ

# 太陽電池

— 第7回 量子ドット型

## セル変換効率60%超に向けて 新工法の開発や原理検証が進む

集光時の理論変換効率が60%以上と、高効率化が期待できる量子ドット型太陽電池。まだ研究開発が中心の分野だが、一部で製品適用が始まるなど、実用化に向けて少しずつ動き始めた。本格的な実用化に向けて、安価なSi材料の適用や量子ドットの高密度化などが課題となっている。連載第7回は、中間バンド方式の量子ドット型太陽電池において動作原理を実証した東京大学の岡田氏が、同太陽電池の研究開発の最前線を解説する。(本誌)

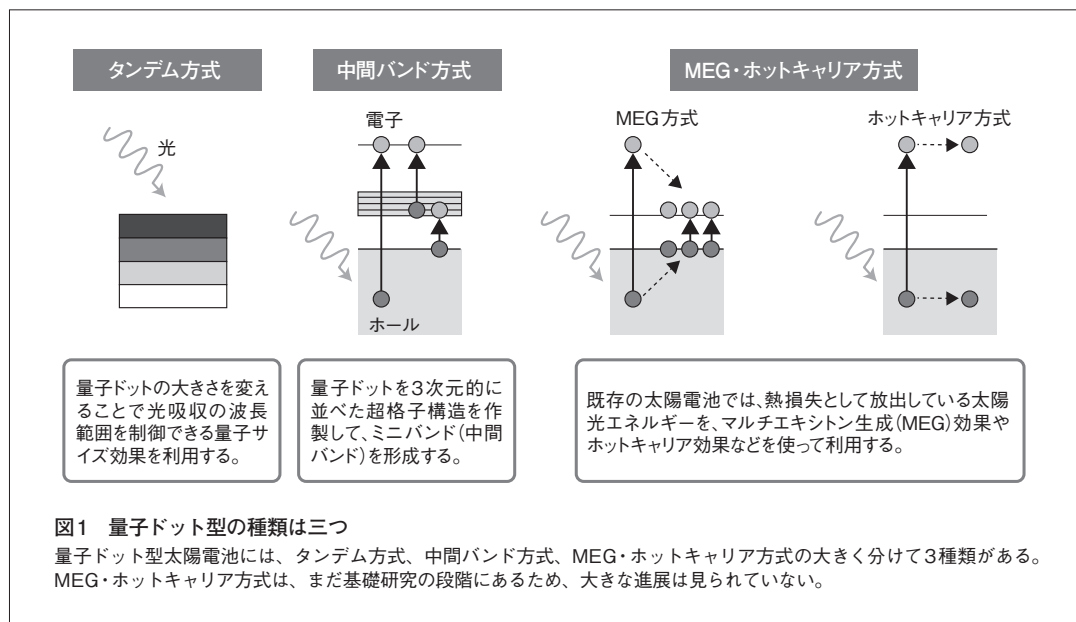
### 岡田 至崇

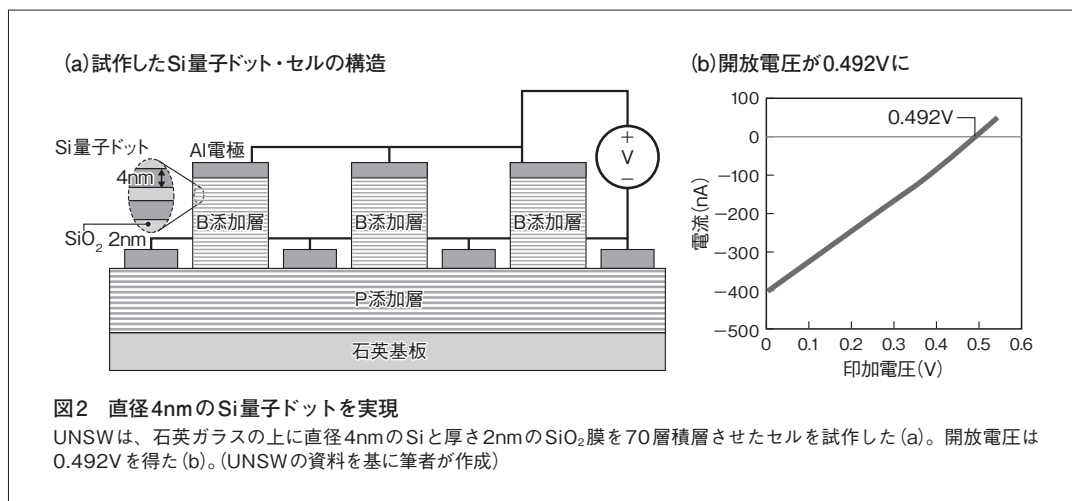
東京大学  
先端科学技術研究センター 教授

量子ドットは、直径が数nmと小さい半導体ナノ構造の周囲を十分に高いポテンシャル障壁で3次的に囲んだ形になっている。この量子ドットが生み出す量子効果を利用した太陽電池が、量子ドット型太陽電池である。最近では、量子ドットと有機材料を組み合わせたハイブリッドの太陽電池や、色素に替えて量子ドットを適用した“量子ドット増感型太陽電池”といった低コスト化を重視した研

究開発も盛んになっている。

量子ドット型太陽電池の理論的なセル変換効率は40%以上になる。さらにレンズなどで集光すれば、セル変換効率として60%以上が期待できる。このような超高効率を目指す量子ドット型太陽電池は、大きく分けて次の三つに分類できる(図1)。①量子ドットの大きさを変えることで光吸収の波長範囲を紫外光から近赤外光にわたって制御できる量子サイズ効果を利用する「タンデム方式」、②量子ドットを3次的に並べた超格子構造を作製することで赤外光の吸収が可能になるミニバンド(中間バンド)を利用する「中間バンド方式」、③既





存の太陽電池では熱損失として放出している太陽光エネルギーをマルチエキシトン生成(MEG)効果やホットキャリア効果などを使って利用する「MEG・ホットキャリア方式」、である<sup>1)</sup>。このうち③についてはまだ基礎研究の段階にあるため、本稿では主に①と②の最新動向について解説する。

## Si量子ドットでタンデム方式を

①のタンデム方式は、量子ドットの大きさが異なる複数の層を重ねて、さまざまな波長の光を利用する多接合の太陽電池を目指したものである。まだ研究開発の途上ではあるが、カナダCyrium Technologies社が化合物多接合型太陽電池の一部に利用するなど、実用化に向けて徐々に動き始めている。Cyrium Technologies社は、InGaP/GaAs(InAs量子ドット)/Geの3接合セルで、500倍集光時にセル変換効率40%を達成している。

現在、タンデム方式の研究で注目を集めているのは、Cyrium Technologies社のような化合物材料を使うものの他に、安価なSi材料を使うアプローチがある。バルクSi上に量子ドット層を形成した2接合のセルの理論効率は42.5%である。さらに量子ドット層を積み上げた3接合にした場合、この値は47.5%に高まる。

オーストラリア University of New South Wales (UNSW) 教授のMartin Green氏らは、Si量子ドットを利用したタンデム方式の量子ドット型太陽電池の研究開発を続けている<sup>2)</sup>。Si量子ドットの形成には、プラズマCVDでSiO<sub>2</sub>膜を積層した後に熱処

理する手法を用いる。このとき、化学量論的組成よりわずかにSiを多くしたSiO<sub>2</sub>膜と、化学量論的組成のSiO<sub>2</sub>膜を交互にnmレベルで薄く堆積することがポイントである。その後、窒素雰囲気中などで1050～1150℃の高温で熱処理すると、過剰となったSiが凝集してナノ粒子ができる。

現在この方法を使って、SiO<sub>2</sub>膜中に直径2～5nmのSi量子ドットを埋め込んだ構造を形成可能となっている。実際に、Si量子ドットの大きさを変えると量子サイズ効果によって1.3～1.65eVの範囲でフォトルミネッセンス発光することを確認している。Green氏らは2009年9月の学会「EU PVSEC (European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition)」で、石英ガラス上にSi量子ドット/SiO<sub>2</sub>膜を70層まで積み上げたセルを報告した(図2)<sup>3)</sup>。直径4nmのSi量子ドットが並ぶ層の上下に配置したトンネル障壁となるSiO<sub>2</sub>膜の厚さを2nmまで薄くすることで、電流が流れやすい構造にしている。この結果、開放電圧<sup>†</sup>として0.492Vを得ており、既存の多結晶Si型太陽電池の0.70V前後に近づいている。

最近ではプラズマCVDの他に、電子ビーム蒸着法やイオン・ビーム・スパッタ法を用いながら同様のプロセスでSi/SiO系の量子ドットを作製できることが報告されている。

## 量子ドットの粒径を制御

Si量子ドットのタンデム方式で、理論変換効率に近づけるには、二つの課題を解決する必要がある。

<sup>†</sup>開放電圧＝太陽電池が作り出す最大の電圧。

る。一つは、Si量子ドットの粒径を精密にコントロールする技術を確立することである。もう一つは、Si量子ドットを取り囲むポテンシャル障壁材料の最適化である。

このうち粒径のコントロールは、Si中の電子の有効質量がGaAsなどの化合物半導体に比べて10倍近く大きく、量子サイズ効果を得るために粒径を非常に小さくする必要があることに起因する<sup>注1)</sup>。粒径を小さくするには、高度なプロセス技術が要求される。SiO<sub>2</sub>膜を積層して加熱する方法で、どこまで小さなSi量子ドットを高い精度で実現できるかが研究されている。

これに対して東北大学 教授の寒川誠二氏らは、タンパク質をマスクに用いる微細加工技術を開発し、粒径が均一なSi量子ドットを高密度に作るこ

とに成功している(図3)<sup>4)</sup>。まず、Si上に自己組織化が可能なタンパク質「フェリチン」を塗布などで等間隔に並べる。その後、熱処理でフェリチンの中心にある直径7nm前後の鉄コアだけを残し、中性粒子ビームでエッチングするのである。エッチング後に残った円筒状のSiが、量子ドットになる。粒径のばらつきは±5%以内で、面内密度も5×10<sup>11</sup>個/cm<sup>2</sup>と高い。

一方、ポテンシャル障壁材料の最適化については、SiCの検討が進んでいる。現在検討されているSiO<sub>2</sub>膜は電子に対するポテンシャル障壁が3eV近くあるため、トンネル電流として取り出すためには膜厚を1nm前後と非常に薄くする必要がある。そのため、もっと低いポテンシャル障壁を形成する材料として、SiCに注目が集まっている。ただし

注1) 量子サイズ効果は、電子の質量と量子ドットのサイズの二乗の積に反比例する。従って同じサイズの量子ドットの場合、電子の質量が大きいSiの方が、GaAsと比べて量子サイズ効果が小さくなる。

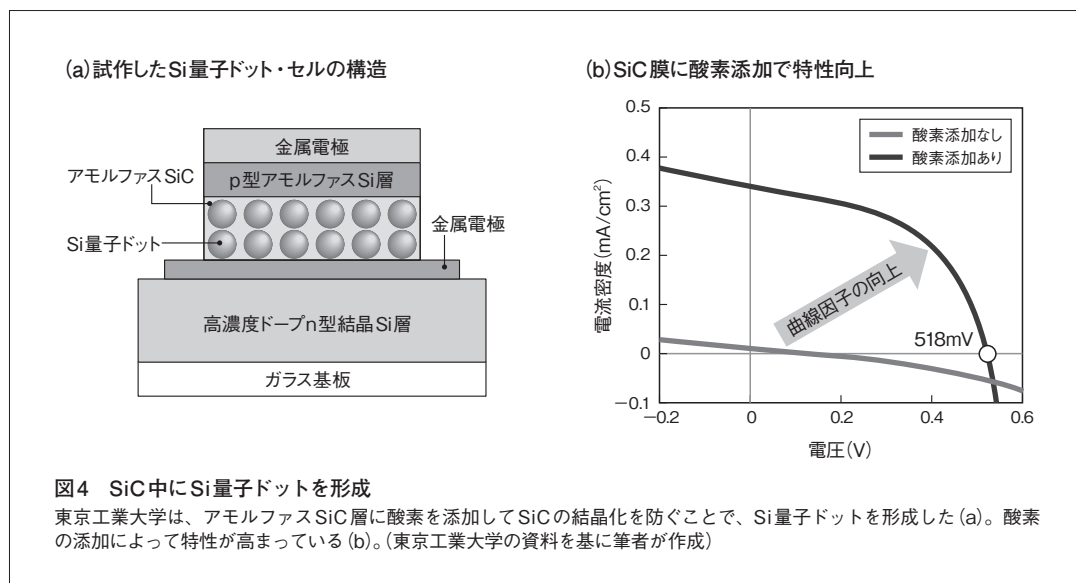
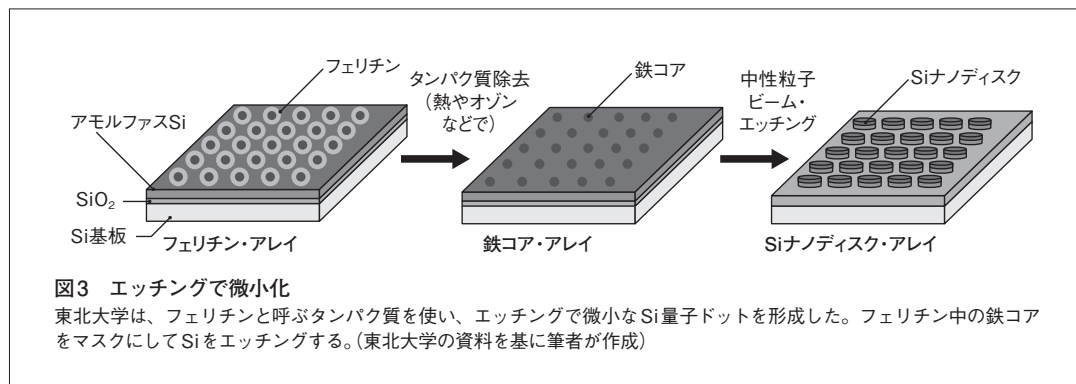
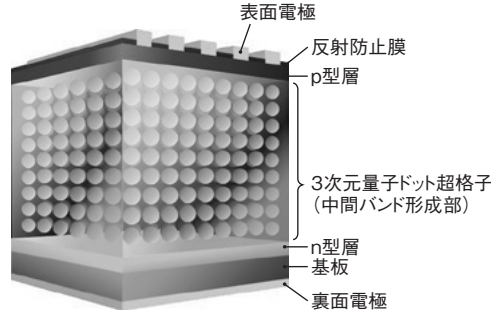


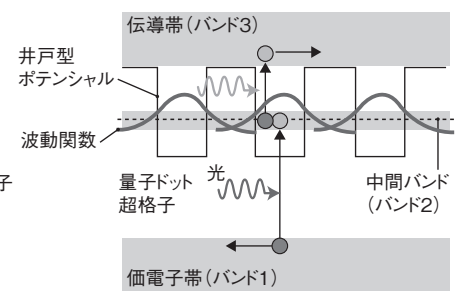
図5 中間バンドが新たなパスに

量子ドットを重ねることで、中間バンドを形成できる(a)。キャリアが中間バンドを経て価電子帯から伝導帯に到達する新たなパスができる(b)。

(a)中間バンド方式のセル構造



(b)動作原理



SiCは熱処理時に単結晶化しやすく、Siの移動を阻害してSiが凝集するのを妨げてしまう。これに対して、東京工業大学 教授の小長井誠氏は、酸素を添加したアモルファスSiC層を用いることで、SiCの結晶化を防ぐことに成功した。アモルファスSi層中にSi量子ドットを形成した結果、開放電圧が0.518V、曲線因子<sup>†</sup>が0.51という値を得ている(図4)<sup>5)</sup>。

**中間バンド方式で効率18%を達成**

②の中間バンド方式は、量子ドット間で発生する電子的な結合によってバンドギャップの中間に形成される中間バンドを利用するものである。キャリアが中間バンドを経由する新たなパスができることで、変換効率が高まる(図5)<sup>注2)</sup>。

中間バンド方式の太陽電池の非集光時における理論的な変換効率は、バンドギャップ・エネルギー( $E_g$ )が2.4eVで伝導帯と中間バンド間のエネルギー差( $E_{cl}$ )が0.9eVのときに約47%になる。理論上可能な最大の集光倍率である約4万6200倍集光の場合は、 $E_g=1.9eV$ 、 $E_{cl}=0.7eV$ の組み合わせのときに最も高い63%の変換効率に達する<sup>6)</sup>。バンドギャップ・エネルギーの変化に対する変換効率の減少は、既存の結晶Si型太陽電池に比べて緩やかである。例えば最大集光時には、 $E_g$ が1.4~2.6eVの広い範囲で60%以上の変換効率を得る設計が可能になる(図6)<sup>7)</sup>。

研究開発段階でのセル変換効率の最大値は、ロシア Russian Academy of Sciences のグループによる18.3% (非集光時)である<sup>8)</sup>。InAs量子ドットを10

<sup>†</sup>曲線因子=最大出力を開放電圧と短絡電流で割った値。短絡電流は、太陽電池から取り出せる最大の電流量。

注2) 自然結晶中の原子配列と同じように、大きさが同じ量子ドットを周期的に近接させて並べると、量子ドットを囲むポテンシャル障壁層にしみ出した電子の波動関数が重なり合い、いわゆる超格子ミニバンド(中間バンド)が形成される。このとき、電子の波動関数はミニバンド全体に広がっているため、トンネル効果によってミニバンド中を電子が移動できるようになる。

図6 変換効率の変化は緩やか  
中間バンド方式の量子ドット型太陽電池と、既存の単接合セルについて、バンドギャップと変換効率の関係を示した。バンドギャップの変化に対する変換効率の変化は、中間バンド方式では緩やかになっている。

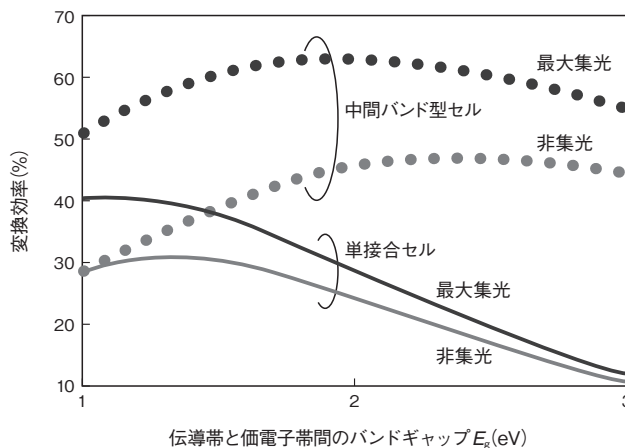
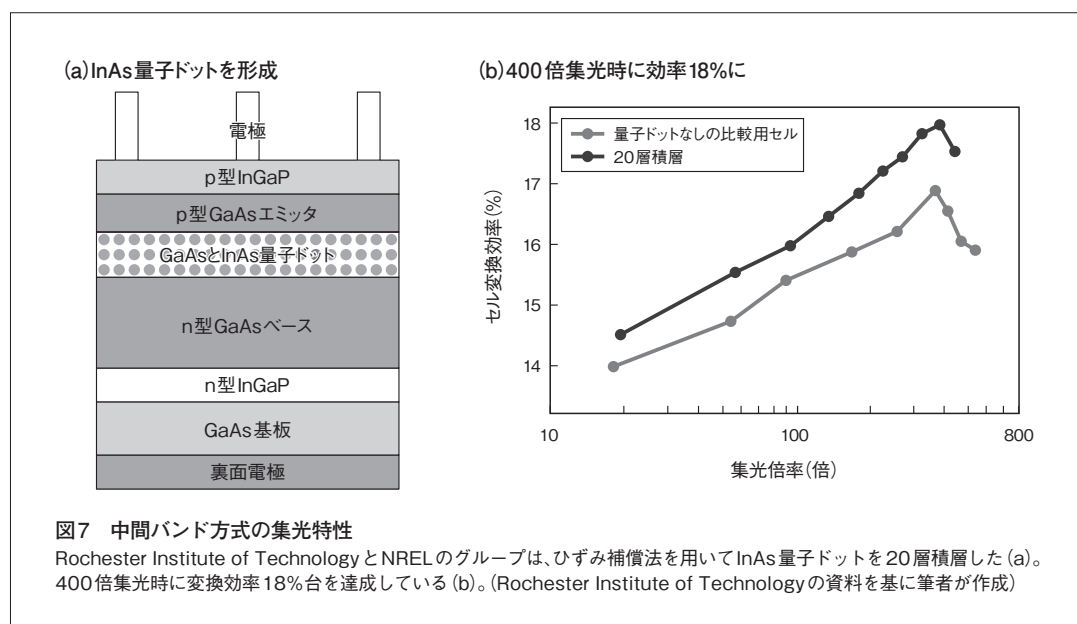


表1 中間バンド方式の最近の報告例

時期	材料系(量子ドット/中間層)	研究機関	主な成果
2004年	InAs/GaAs	スペインTechnical University of Madrid, 英University of Glasgow	変換効率9.3%を達成(積層量子ドットを初めて応用した太陽電池)
2008年	InAs/GaAsP	米Rochester Institute of Technology, 米NREL (National Renewable Energy Laboratory)	変換効率10.8%(InAs/GaAs量子ドット系)が、ひずみ補償法により12.4%(InAs/GaAsP)へ改善。400倍集光時にセル変換効率18%台
		NREL	変換効率10.5%
2009年	InAs/GaNAs	東京大学	(100)基板で変換効率15.7%、(311)基板で同16.1%を達成
	InAs/AlGaAs	ロシアRussian Academy of Sciences	変換効率18.32%を達成



層積み重ねて得た。他の研究機関からも10~16%の開発結果が報告されている(表1)。

中間バンド方式の太陽電池は、集光によって従来の単接合セルと比べて変換効率の向上が見込める。米Rochester Institute of Technologyと米NREL (National Renewable Energy Laboratory)のグループは、400倍集光時に変換効率18%台を達成した(図7)<sup>9)</sup>。世界中の研究者が、2015年ごろに100倍集光で約30%の効率を実用レベルで達成すべく開発を進めている(図8)。さらに変換効率40%の達成は、当初の目標であった2030年以前に実現する勢いである。

### 動作原理を実証

現在、中間バンド方式の形成手法の主流になっ

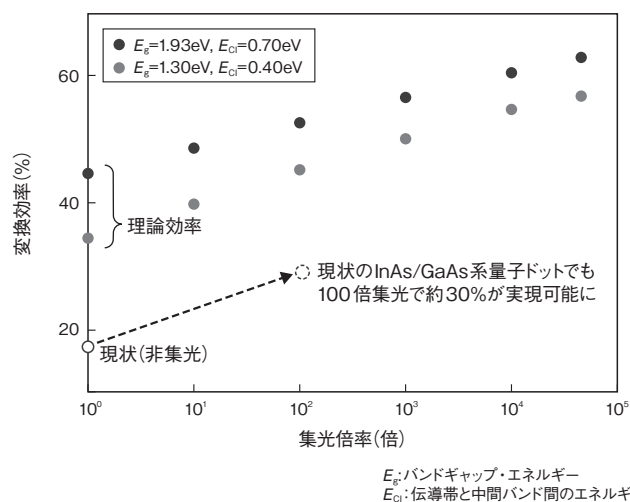
ているのは、GaAs基板上にInAs量子ドットを自己組織的に成長させる方法である。このとき、GaAsとInAsの格子定数の差から生じる格子ひずみを防ぐために、ひずみ補償層(中間層)を間に入れるのがポイントである。ひずみ補償層がないと、10層以上積層するのは難しい。

ひずみ補償層の材料として、GaPやGaAsP、GaNAsが検討されている。このうちGaAsPはRochester Institute of TechnologyとNRELのグループなどが、GaNAsは東京大学が検討中だ。なおRussian Academy of Sciencesのグループは、ひずみ補償層を用いずに前出の変換効率18.3%のセルを作製した。

中間バンド方式の課題の一つは、動作原理を実証することである。つまり、光子を一つ吸収した電

図8 100倍集光で変換効率は約30%に

現状の中間バンド方式の量子ドット型太陽電池セルに集光した場合、100倍集光で約30%の変換効率が実現可能である。



子が、量子ドットの価電子帯から中間バンドへ持ち上がり、さらに光子をもう一つ吸収して中間バンドから伝導帯へ持ち上がり、電極から電流として取り出されるという動作の実証である。これまでは、量子ドットによる光の吸収と、その結果起こる出力電流の増大しか観察できていなかった。

これに対して東京大学の我々のグループは、量子ドットを介した2光子吸収過程を室温で初めて観測し、中間バンド方式の太陽電池の原理実証を果たした<sup>10)</sup>。東京大学はInAs/GaNAs系で、量子ドットに対して直接ドーピングする方法を神戸大学と共同開発して原理実証につなげた。具体的には、量子ドットを直接ドーピングする技術によって、中間バンドに常に電子が存在している状態を作った。中間バンドには初めから存在する電子と、光を

吸収して価電子帯から持ち上がってきた電子の双方が存在することになる。この結果、中間バンドでの電子の平均滞在時間が長くなり、中間バンドから伝導帯へ持ち上がる状態を室温で観察できるようになった。

中間バンド方式の実用化に向けて残る課題は、量子ドットの光吸収による電流増が十分でないことが挙げられる。量子ドットを導入することで、 $2\text{m} \sim 6\text{mA}/\text{cm}^2$ 前後の電流密度の増加が報告されているが、2~3年以内に $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上に増やし、変換効率を非集光時に25%超、100倍集光時に35%前後に高めることが目標となろう。そのためには、量子ドットの高密度化とキャリア寿命時間を増大させるための材料やセル構造の最適化が求められる。

#### 参考文献

- 岡田, 「もっと知りたい太陽電池/第7回●量子ドット型」, [NIKKEI MICRODEVICES], pp.71-77, 2008年10月号.
- Green, M. et al., "Progress with Silicon-Based Tandem Cells Using Silicon Quantum Dots in a Dielectric Matrix", *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 1AP1.1, 2007.
- Dai, D. et al., "Effects of Post-Metallization Treatments on the Electrical and Photovoltaic Characteristics of Silicon Quantum Dot Solar Cells on Quartz Substrates", *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 213, 2009.
- 河合, 「究極の太陽電池」, [NIKKEI MICRODEVICES], pp.13-28, 2009年11月号.
- 黒川ほか, 「シリコン量子ドット超格子太陽電池への酸素添加効果」, 第57回応用物理学関連連合講演会, 20a-TG-8, 2010年.
- Luque, A. et al., "The Intermediate Band Solar Cell: Progress Toward the Realization of an Attractive Concept", *Advanced Materials*, vol.22, pp.160-174, 2010.
- 岡田ほか, 「量子ドット超格子による高効率太陽電池の開発」, 『応用物理』, pp.206-212, 2010年3月号.
- Blokhin, S. et al., "AlGaAs/GaAs Photovoltaic Cells with an Array of InGaAs QDs", *Physics of Semiconductors*, vol.43, pp.537-542, 2009.
- Hubbard, S. et al., "Boosting solar-cell efficiency with quantum-dot-based nanotechnology", *SPIE Newsroom*, DOI: 10.1117/2.1201002.002553, 2010.
- Okada, Y. et al., "Increase of photocurrent by optical transitions via intermediate quantum states in direct-doped InAs/GaNAs strain-compensated quantum dot solar cell", *Journal of Applied Physics*, vol.109, 024301, 2011.