

2012 物性若手夏の学校 集中ゼミ 半導体太陽電池

東京大学物性研究所 勝本信吾

要旨：pn 接合を使った半導体太陽電池の発電の基本原則を説明した後、変換効率の限界、それに近づく方法について考える。物性物理学の応用研究の事例として宇宙用太陽電池の開発例を紹介する。応用研究を進める上で否が応でも左右されるマーケットの問題、そして、効率向上のためのまだ実験室でも達成されていない方法を紹介する。

1 はじめに – 応用研究と物性研究 – 「役に立つ」の意味

この集中ゼミでは「応用研究」についての話を御依頼いただいた。無論、物性物理学の話が主であるが、「若手」の皆さんのなかには、これから実際に応用研究の場に立つ方、応用も睨みながら研究を進めていかなければならない方も多かるうことを考え、物理以外に多少気にしなければならぬ話も少しだけ入れることにした。物性研究者の中には研究の宣伝をする際に、「役に立つ」という一文を入れられる方がいて、特に原発事故以来光電変換への応用を口にされる方も結構多いが、稀に光電変換がどのようなもので「役に立つ」研究がどのようなものか理解されていない方もいらっしゃるようである。「半導体太陽電池」を題材に選んだのは、かなり以前に筆者がこの分野の端くれとして応用研究に従事していたことがあった、というのが主な理由であるが、若手の方に「役に立つ」ということの意味をやや真面目に考えてもらいたいという気持ちもある。

現行の半導体太陽電池は、技術としてはかなり枯れたものであり、エネルギー変換効率は太陽光の性格を考えると他の変換に比してすでに極めて高く、これから大きなブレークスルーを出そうというのはそれほど容易ではない。しかし物性物理学の応用としてはかなり難しいものを要求する提案はいくつか出されており、これらを概観できるための視点を得ることを目標にゼミを行うつもりである。

2 背景知識

太陽電池動作を理解するために必要な背景知識をおさらいしておこう。半導体に関する基礎事項については簡単にまとめるだけでもやや長くなるため、Appendix に回した。

2.1 太陽光

太陽は地球から 1 億 5000 万 km (光速で 8 分 20 秒) 程離れた位置にある恒星で、現在水素の熱核融合によって高温状態を維持している。表面温度（「光球」と呼ばれる部分から出る光を黒体放射で近似して得た温度）は約 5800K である。太陽には彩層と呼ばれる薄い大気層があり、その吸収により 5800K の黒体放射からはスペクトルが変化する（図 1 の AM0）。更に地球大気中では様々な吸収が生じて地表では図 1 の AM1.5 と記された曲線のようになる。

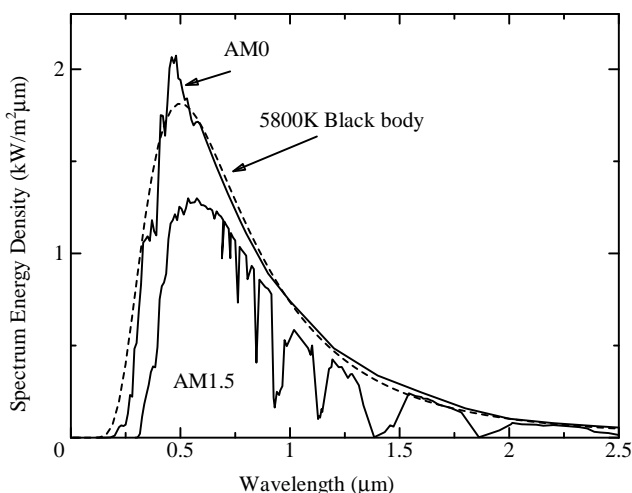


図 1 太陽光のスペクトルエネルギー密度 (全波長域で波長で積分した時にエネルギー密度を与えるように波長あたりのエネルギー密度で定義したもの)。記号 AM (air mass) に関しては本文を参照。破線は、太陽の光球が 5800K の黒体であるとして地球位置でのスペクトルエネルギー密度

$$\pi \frac{r^2}{L^2} \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/\lambda k_B T) - 1}$$

をプロットしたもの。λ は波長、r は太陽半径、L は地球太陽間距離。データは [1] より。

地球周辺および地上での太陽光のスペクトルの表し方として、図1でもすでに使ったように太陽電池分野ではエアマス (air mass, AM) という表示を使用することが多い。これは、地球大気に太陽光が垂直に入射した場合の地表でのスペクトルを AM1 と定義し、透過空気量に比例して AM の後の数値を増やしていく。日本程度の緯度では四季の平均 AM は 1.5 程度になる。大気圏外では定義より AM0 である。

太陽電池の工学的命題は、このようなスペクトルのほぼ平行に飛んでくる光子集団を電気エネルギーに変換することで、光子集団のエネルギーがどれだけ電力に変わるかが変換効率の定義である。現実とは大きくかけ離れた空想的計算だが、AM1.5 の場合、エネルギー流は $832\text{W}/\text{m}^2$ であるから、日本の全電力消費の平均 $1.3 \times 10^{11}\text{W}$ を $151(\text{km})^2$ (世田谷区の 2.6 倍) にわたって変換効率 100% の太陽電池を敷き詰めれば、瞬間的には賄えることになる。もちろん、日照時間、季節変化を考えると、遙かに広大な面積が必要で、100% というあり得ない効率をもってしても栃木県全体くらいの面積は軽く必要になる。更に 6.2 節に述べたような問題まで考えると、北海道全部を使っても難しいかもしれない。

2.2 電池反応

太陽電池も化学電池も電池反応というものを考える上では同じであり、見た目がかなり異なるもので原理を見ておくことにしよう。図2に示した亜鉛と銅の電極をそれぞれ硫酸亜鉛、硫酸銅水溶液中に浸し液同士を SO_4^{2-} のみ通す半透膜でつないだダニエル電池の場合を考えると、

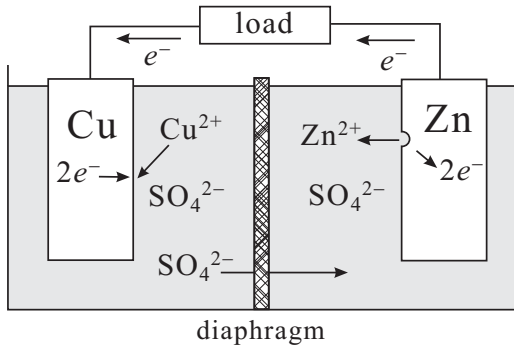
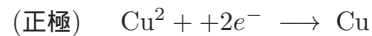


図2 ダニエル電池構造の模式図



という化学反応が生じてこの反応 1mol 分あたり $2e\mathcal{N}_A$ (\mathcal{N}_A はアボガドロ数) の電気量が外部回路に流れる。もう少し一般的に、反応の始状態、終状態が



となるような電池化学反応を考える。A 等を単イオンとした時の移動電荷量を Ze とする。mol 当たりでは $Ze\mathcal{N}_A = Z\mathcal{F}$ (ファラデー定数) である。A の化学ポテンシャル (1mol 当り) は

$$\mu_A = G_A^\circ + RT \log[A] \quad (2)$$

と書ける。 G_A° は A の 1mol 生成ギブスエネルギー、 $[A]$ は A のモル濃度 (通常は反応のモル比率 (活量) を使用するが、ここでは溶液であることを前提にこちらを使う) である。式 (2) の第 2 項は、混合エントロピー $-R \ln[A]$ によるものである。

式 (1) のダニエル電池反応は逆反応が可能であり (生成物が液から抜けてしまうボルタ電池などでは不可能)、右辺の生成系の濃度従ってモル濃度が増加し、逆反応と順反応速度が等しくなり平衡状態となる。この時、

$$m_A \mu_A + m_B \mu_B = m_C \mu_C + m_D \mu_D \quad \text{より} \quad m_A G_A^\circ + m_B G_B^\circ - m_C G_C^\circ - m_D G_D^\circ = -RT \ln \frac{[A]^{m_A} [B]^{m_B}}{[C]^{m_C} [D]^{m_D}} \quad (3)$$

が成り立っている。系が平衡から外れて電流が流れている時、上の図の「load」を開放して電流を止めたとすると、その後の反応の進行により電極が帯電し電極間電圧 V により電気化学ポテンシャルが変化し、平衡に達して反応が止まる。平衡条件は

$$Z\mathcal{F}V = m_C G_C^\circ + m_D G_D^\circ - m_A G_A^\circ - m_B G_B^\circ - RT \ln \frac{[A]^{m_A} [B]^{m_B}}{[C]^{m_C} [D]^{m_D}} \quad (4)$$

であり、これより電極開放時の電圧が決まる。

3 pn 接合と太陽電池反応

pn 接合とその光起電力を「電池反応」の視点から考える。

3.1 pn 接合

文字通り p 型半導体と n 型半導体を接合したものが pn 接合で、ここでは p 型と n 型に同種の半導体を使うホモ接合のみを考える。Appendix1 で見たように、n 型半導体には電子が多量に存在し、p 型は正孔がそうであるから、エントロピー S を増加させよう、という変化の動力から、電子が p 型へ、正孔が n 型へ、という拡散が考えられる。ところが、拡散により p 型半導体が負に、n 型半導体が正に帯電して接合界面に正負の電気 2 重層 (電荷空乏層) が生じ、電場が発生するため、拡散は内部エネルギー U を増加させる。平衡状態では自由エネルギー $U - TS$ が極小値を取るように 2 重層幅が決まる。

以下、特に定義や断りのない記号等は原則 Appendix で導入したものである。急峻接合 (図 3) で、空乏層中のキャリアは非常に少ない (n_i 程度)、という簡単な模型を考える。空乏層によって pn 半導体間にかかる電圧を V_{bi} とすると、n 層から p 層に電子 1 個が移動する際のエネルギー増加は eV_{bi} である。式 (A.3) で見たように、n 層中の電子濃度は $n_n \sim N_D$ 、p 層中では (A.4) より $n_p \sim n_i^2/N_A$ である。今、サイト数 N の箱 2 個に $N_{1,2}$ 個の電子をそれぞれ入れた場合の場合の数は $W = {}_N C_{N_1} {}_N C_{N_2}$ で、数の変化は箱間の電子のやり取りのみ考えると、 $dN_1 = -dN_2$ で、 $N \gg N_{1,2}$ の場合、 $d(\ln W) \approx \ln(N_2/N_1)dN_1$ である (気体の混合エントロピー)。これを上記 n 層、p 層に適用し ($dN_1 = -1, N_1 = n_n, N_2 = n_p$ 、平衡状態で自由エネルギーが極値を取る条件 $d(U - TS)/dn_n = 0$ より、

$$eV_{bi} = k_B T \ln \frac{n_n}{n_p} \sim k_B T \ln \frac{N_D N_A}{n_i^2} = E_g - k_B T \ln \frac{N_c N_v}{N_D N_A} \quad (5)$$

が得られる ($n_n \sim N_D, n_p \sim N_A$ とした)。これは、化学電池の場合の開放電圧の (4) に対応するものである。

平衡状態で化学ポテンシャル (フェルミ準位) が接合を通して一定で空間座標によらないこと、接合より遠くでは p, n それぞれバルクと同じ状態になっているはずであることから図 3(c) のようなバンド図が描ける。空乏層厚を図のように、それぞれ w_p, w_n とすると、空乏層内電場 $E(x)$ は

$$-\epsilon \epsilon_0 E(x) = N_A(2x + w_p) + N_D w_n \quad (x < 0), \quad N_A w_p + N_D(w_n - 2x) \quad (x \geq 0) \quad (6)$$

である (ϵ は比誘電率) から、 V_{bi} は次のように表される。

$$V_{bi} = \int_{-w_p}^{w_n} (-E(x)) dx = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (N_D + N_A) w_n w_p = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (N_D + N_A) \frac{N_D}{N_A} w_n^2 \quad \because w_n N_D = w_p N_A. \quad (7)$$

式 (5), (7) よりドーブ濃度と空乏層厚の関係が得られる。

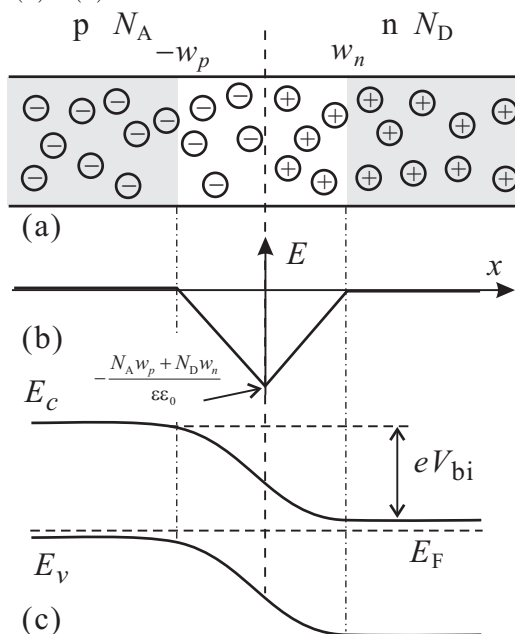


図 3 (a) 急峻な pn 接合の模式図。(b) 空乏層領域にかかる電場 $E(x)$ 。x の正方向を電場の正の向きに取った。(c) pn 接合のバンドダイアグラム。

以上のように、平衡状態の pn 接合はエントロピーと内部エネルギーとの競合によって接合を流れる電流がゼロとなっているので、このバランスを崩すことで電流が流れる状態が生じる。エントロピーを変化させる代表的手段が少数キャリア注入、一方内部エネルギーは外部電圧で変化させることができる。

まず外部電圧 V の影響について、以下のように簡単なモデルを考える。空乏層以外での電圧降下を無視して V はすべて空乏層にかかるとする。また、接合より十分離れた領域では電流は多数キャリアにより運ばれ、多数キャリア濃度は十分高く電流が流れていても化学ポテンシャルの空間変化は無視できるものとする。空乏層近傍では上記内部エネルギーとエントロピーの平衡が破れているため、キャリアの流れが発生する。 V が V_{bi} と逆方向にかかった場合、p, n 各層の多数キャリアは、反対側の層へ流れ込み、空乏層端に少数キャリアの電気的な注入現象が生じる。

注入された少数キャリアは空乏層から離れる方向に拡散して行くが、反対符号の電荷を持つ多数キャリアと再結合を起こして消滅する。拡散再結合過程により各層中で少数キャリア濃度は指数関数的に変化する。同様な現象が化学電池でも生じていることに注意しておこう。

図 2 で Zn 電極周辺では反応により Zn^{2+} 濃度が高くなり、Cu 電極周辺では Cu^{2+} 濃度が下がる。電極周辺ではこ

これらのイオンの拡散によって電荷が運ばれるが、やがて SO_4^{2-} イオンの流れに変化し、これは拡散と電場によるドリフトによって流れる。

上記モデルで、 x 座標一定の(ネットな流れのない) yz 平面内で各キャリア内では相互作用のため準熱平衡が成立していると考え、キャリア種と x 座標に依存する擬フェルミ準位、 $\mu_e(x)$ (電子)、 $\mu_h(x)$ (正孔) を次のように導入する。

$$n(x) = N_c \exp[-(E_c(x) - \mu_e(x))/k_B T], \quad p(x) = N_v \exp[-(\mu_h(x) - E_v(x))/k_B T], \quad (8a)$$

$$i.e., \quad \mu_e(x) = E_c(x) + k_B T \ln \frac{n(x)}{N_c}, \quad \mu_h(x) = E_v(x) - k_B T \ln \frac{p(x)}{N_v}. \quad (8b)$$

p, n 各層内での少数キャリア濃度 n_p, p_n は、次の拡散方程式に従って変化する。

$$D_e \frac{d^2 n_p}{dx^2} = \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_e} - G(x), \quad D_h \frac{d^2 p_n}{dx^2} = \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_h} - G(x). \quad (9)$$

$G(x)$ は光励起などによる少数キャリア生成を表すが、今は暗状態を考え、 $G(x) = 0$ とする。 n_{p0}, p_{n0} はバルク領域での少数キャリア濃度、 $D_{e,h}, \tau_{e,h}$ はそれぞれ電子(e)、正孔(h)の拡散係数、拡散時間(特徴的寿命)であり、これらにより電子、正孔についての少数キャリア拡散長は

$$L_e = \sqrt{D_e \tau_e}, \quad L_h = \sqrt{D_h \tau_h} \quad (10)$$

と定義される。 $x > w_n$ で $p_n, x < -w_p$ で n_p について、(9)の境界条件 $n_p \rightarrow n_{p0} (x \rightarrow -\infty), p_n \rightarrow p_{n0} (x \rightarrow \infty)$ を満たす解として、

$$n_p(x) = \delta n_0 \exp\left(\frac{x + w_p}{L_e}\right) + n_{p0}, \quad p_n(x) = \delta p_0 \exp\left(-\frac{x - w_n}{L_h}\right) + p_{n0} \quad (11)$$

が得られる。 $\delta n_0, \delta p_0$ は、空乏層の端での少数キャリア注入濃度である。(8b)より、拡散領域で(11)で n_{p0}, p_{n0} の項が無視できる場合、擬フェルミ準位は

$$\mu_e(x) = E_c + k_B T \left[\frac{x + w_p}{L_e} + \ln \frac{\delta n_0}{N_c} \right], \quad \mu_h(x) = E_v - k_B T \left[\frac{x - w_n}{L_h} + \ln \frac{\delta p_0}{N_v} \right] \quad (12)$$

と、距離に対して線形に変化する。これらは、 $x \rightarrow \pm\infty$ でそれぞれバルクの $E_F^{(p),(n)}$ に一致し、それらに V の電圧がかかっている ($E_F^{(p)} - E_F^{(n)} = eV$) ので、概形を図4のようにまとめることができる。

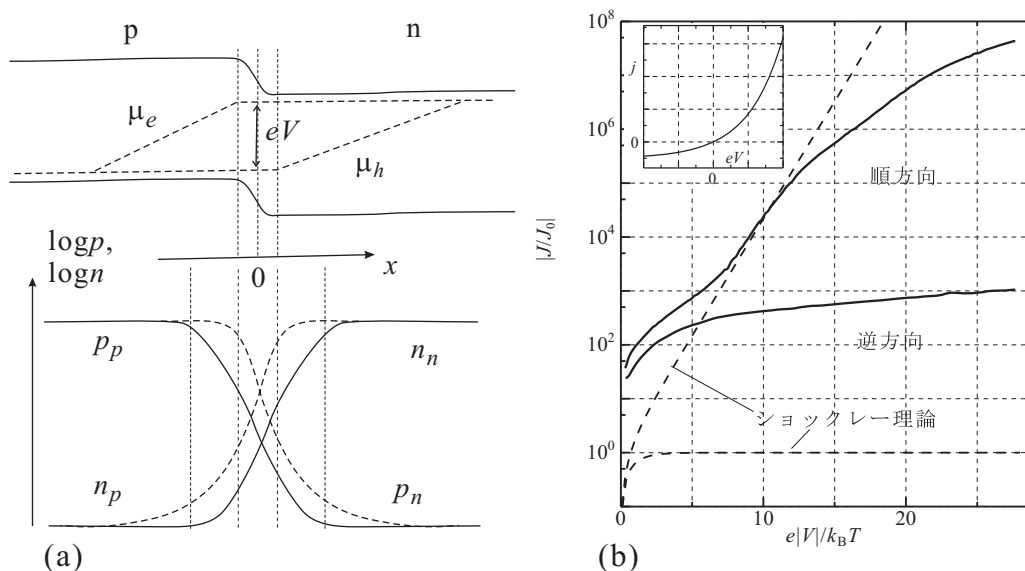


図4 (a) 上: pn 接合に外部電圧 V がかった場合の擬フェルミ準位, 下: キャリア濃度の空間変化 (模式図). (b) 破線: Shockley 理論 (式 (15)) による電流電圧特性. 規格化定数 J_0 は、式 (15) の最後の括弧内以外の部分. 実線: 直列抵抗, 空乏層内再結合, 局在準位トンネルを考慮した電流電圧特性. 挿入図は (15) をリニアプロットしたもの.

空乏層内ではキャリアの動きは速く，電子正孔の再結合はなく，各キャリアによる電流は注入少数キャリアの拡散で律速されるとする．すると，電子正孔によるそれぞれの電流の連続により，pn 接合に流れる全電流密度は空乏層のそれぞれの端での少数キャリア拡散電流密度の和で表される．式 (11) と図 4 の $\mu_e(x)$ より

$$\delta n_0 + n_{p0} = n(-w_p) = n_{p0} \exp \frac{eV}{k_B T}, \quad \delta p_0 + p_{n0} = p(w_n) = p_{n0} \exp \frac{eV}{k_B T} \quad (13)$$

であるから，拡散過程 (9) における $x = -w_p$ での電子拡散電流密度は，

$$j_e = eD_e \left. \frac{dn_p}{dx} \right|_{-w_p} = \frac{eD_e \delta n_0}{L_e} = \frac{eD_e}{L_e} n_{p0} \left[\exp \frac{eV}{k_B T} - 1 \right] \quad (14)$$

である．正孔も同様に計算でき，全電流密度は

$$j = e \left[\frac{D_e}{L_e} n_{p0} + \frac{D_h}{L_h} p_{n0} \right] \left[\exp \frac{eV}{k_B T} - 1 \right] \approx en_i^2 \left[\frac{D_e}{L_e N_A} + \frac{D_h}{L_h N_D} \right] \left[\exp \frac{eV}{k_B T} - 1 \right] \quad (15)$$

と表すことができる．

式 (15) は pn 接合の Shockley 理論の最も基本的なものである．現実の pn 接合は，はるかに複雑で，特に重要なものは，直列抵抗と空乏層内での再結合，ギャップ準位を介したトンネル伝導 (並列オーミック抵抗) である．これらを考慮すると，図 4(b) のように Shockley 理論とはかなり異なる特性が得られる．

3.2 pn 接合の光応答

光照射下での pn 接合を考えるために，拡散方程式 (9) で少数キャリア生成 $G(x)$ が x に依らず，一様 (一定値 G) であるとする． $n_p(x)$, $p_n(x)$ について，前節と同様に境界条件 $x \rightarrow -\infty$ で $n_p \rightarrow n_{p0} + G\tau_e$, $x \rightarrow \infty$ で $p_n \rightarrow p_{n0} + G\tau_h$ を満たす解は

$$n_p(x) = n_{p0} + G\tau_e + \left[n_{p0} \left(\exp \left(\frac{eV}{k_B T} \right) - 1 \right) - G\tau_e \right] \exp \left(\frac{x + w_p}{L_e} \right), \quad (16a)$$

$$p_n(x) = p_{n0} + G\tau_h + \left[p_{n0} \left(\exp \left(\frac{eV}{k_B T} \right) - 1 \right) - G\tau_h \right] \exp \left(-\frac{x - w_n}{L_h} \right) \quad (16b)$$

と与えられる． $V = 0$ に対するこの解の様子を図 5(a) に示した．

これより，暗状態の場合と同様に電流密度を求めると，(15) の括弧前についている係数を j_0 として，

$$j = j_0 \left[\exp \frac{eV}{k_B T} - 1 \right] - eG(L_e + L_h), \quad (17)$$

すなわち，この簡単なモデルからは暗状態の特性が $j_{sc} \equiv G(\tau_e + \tau_h)$ だけ負電流方向にシフトした特性が得られる．図 5(b) にその様子を示した．現実の太陽電池はこれ程簡単ではないが，光照射により負電流方向に特性がシフトす

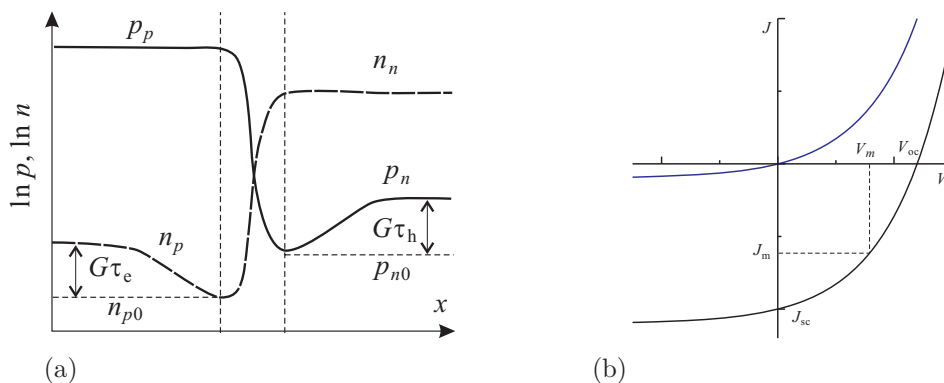


図 5 (a) 光照射により少数キャリア生成 G がある場合の pn 接合付近のキャリア濃度分布を模式的に示した．垂直の破線で挟んだ領域が空乏層．バイアス条件はほぼ短絡 $V = 0$ としている．(b) 暗状態と光照射下での pn 接合の IV 特性を模式的に示したもの．

ることは同じである．そこで，光照射によりシフトする電流 $|J_{SC}|$ を短絡光電流，電流 J をゼロ（太陽電池の両端を開放状態）にした場合に素子両端に発生する電圧 V_{OC} を開放端電圧と呼び，各々の素子のパラメータとする．もちろん，これらは，照射する光強度やスペクトルに依存する．

図 5(b) の特性で，外部に電気エネルギーを取り出せるのは第 4 象限のバイアス条件であり，その電力は電流 J ，電圧 V に対して $W = |JV|$ である．pn 接合の特性から，第 4 象限では $|J| \leq |J_{SC}|$ ， $|V| \leq |V_{OC}|$ であるから， $W \leq |J_{SC}V_{OC}|$ である．そこで，第 4 象限内で最大の W を与える J ， V を J_{max} ， V_{max} として

$$FF \equiv \frac{J_{max}V_{max}}{J_{SC}V_{OC}} \leq 1 \quad (18)$$

を充填因子（充填率，あるいは曲線因子 filling factor）と呼ぶ．IV 特性のスクエアネスが良いほど FF は高い． J_{SC} ， V_{OC} ， FF は，太陽電池を現象論的に議論したり，等価回路モデルを作ったりする上で便利なパラメータである．理想的な場合 (17) からは，

$$|J_{SC}| = eG(L_e + L_h), \quad V_{OC} = \frac{k_B T}{e} \ln \left[\frac{eG(\tau_e + \tau_h)}{j_0} + 1 \right] \quad (19)$$

である．

ここでも，化学電池との類似に注意しておこう．光励起によって少数キャリア濃度が増加し，熱平衡からずれた状態が，例えば Daniell 電池で (3) の条件からずれて起電力が生じた状態と同じである．また， V_{OC} を与える条件は，(4) の開放電圧に相当する．化学電池の発生電圧の最大値は (4) の自由エネルギー変化 ΔG° で決まっている．pn 接合の場合，一見 (19) からは V_{OC} が照射強度によりいくらでも上がりそうであるが，例えば $p_{n0} + G\tau_h$ が n_n を超える事態はあり得ないので，当然限界がある．図 4(a) から， V_{OC} の限界は， V_{bi} であり，更に，式 (5) より， $T \rightarrow 0$ で得られるその最大値は化学電池の ΔG° に相当するエネルギーギャップ E_g (を e で割った値 V_g) である*1．

結局，太陽電池反応とは太陽光による電子正孔対生成（反応物質，生成物質の非平衡が発生）→ pn 接合による対の分離（半透膜による選択的物質移動）→ 回路を通して外部に仕事をする → 電気的中性状態に戻る，で 1 サイクル生じるものである．

4 pn 接合太陽電池のエネルギー変換効率

以上の pn 接合太陽電池のエネルギー変換原理に立って，変換効率の原理的限界について考えよう．

4.1 Shockley-Queisser 効率限界

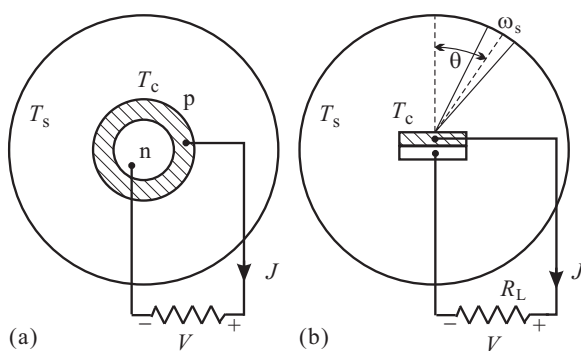


図 6 (a) 球形 pn 接合を太陽光球表面温度の空洞に入れたとするモデル．(b) 平面的 pn 接合を同様に空洞に入れたモデル．

の電子 1 個を生成する，とする．要するに，バンド中に叩き上げられた少数キャリアは直ちに余分なエネルギーを失ってバンドの底に落ちる，という仮定である．

まず，少数キャリア拡散長や再結合率などのデバイスパラメータにできるだけよらない，熱力学を蒸気機関に適用した場合に近い，原理的限界を考えてみる [2]．すぐに思いつくのは，太陽電池を太陽光球の表面温度 $T_s \approx 5800\text{K}$ と太陽電池自身の温度 $T_c \approx 300\text{K}$ との間で動作する熱機関と捉えることである．すると，熱力学的限界として $(T_s - T_c)/T_s \approx 95\%$ という極めて高い限界が得られるが，単一 pn 接合 という制限を与えると，これより遙かに低い限界が与えられる．

単一ホモ接合（単一物質）という制限から，効率限界を与えるエネルギースケールとしてバンドギャップ $E_g = h\nu_g$ が導入される．最も粗い見積りとして太陽光中で $h\nu \geq h\nu_g$ であるような光子はすべてエネルギー $eV = h\nu_g$

*1 尚，当然 $T \rightarrow 0$ と言っても，本当にゼロ極限を取ることはできない．(5) が成立する範囲，すなわち半導体物理用語で「出払い領域」での話である．

太陽光スペクトル (2.1 節) を黒体輻射で近似する．温度 T_s の黒体からの輻射で $h\nu \geq h\nu_g$ を満たす単位時間当たり光子数面密度は

$$Q(\nu_g, T_s) = \frac{2\pi}{c^2} \int_{\nu_g}^{\infty} \left[\exp \frac{h\nu}{k_B T_s} - 1 \right]^{-1} \nu^2 d\nu = \frac{2\pi(k_B T_s)^3}{h^3 c^2} \int_{x_g}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx \quad (x_g k_B T_s \equiv h\nu_g) \quad (20)$$

与えられる．これを簡単に Q_s と書く．図 6(a) のように球面状の pn 接合を温度 T_s の空洞中においた場合を考える．接合面積を A とすると，出力は簡単に $h\nu_g A Q(\nu_g, T_s)$ ，一方，球面に入射するパワーは面積あたりの光子入射パワーを P_s として AP_s である． P_s はやはり空洞輻射から

$$P_s = \frac{2\pi h}{e^2} \int_0^{\infty} \left[\exp \frac{h\nu}{k_B T} - 1 \right]^{-1} \nu^2 d\nu = \frac{2\pi(k_B T_s)^4}{h^3 c^2} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 2\pi^5 \frac{(k_B T_s)^5}{15 h^3 c^2}. \quad (21)$$

以上から，最もゆるい限界効率の見積りは

$$\eta(x_g) = \frac{h\nu_g Q}{P_s} = x_g \int_{x_g}^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \left[\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right]^{-1} \quad (22)$$

と与えられる． $T_s = 6000\text{K}$ として数値計算してみると， $E_g = 1.1\text{eV}$ で 43% である．

pn 接合は物質中に励起キャリアの形で蓄積された太陽光エネルギーを完全に損失なく取り出せるフィルターではなく，このため効率は低下する．Shockley-Queisser は，3.2 節で見た pn 接合特性を使って効率限界を導いている [2]．彼らが使用したのは図 6(b) のようなモデルであるが，照射角度 θ は実際には $\theta = 0$ とする． ω_s は太陽の立体角である．

温度で励起したキャリアの再結合による光輻射強度を以下のように見積もる．太陽電池素子の温度を T_c とし， T_c の真空と熱平衡にある (T_c の空洞中に置かれている) 場合を考える．平衡であるから，太陽電池自身も黒体として T_c の輻射を行なっている． $\nu > \nu_g$ の光子の単位時間あたり数密度は，式 (20) で $Q(\nu_g, T_c)$ としたものでこれを Q_c と表す． Q_c 中の電子正孔対消滅による輻射の割合を t_c と置くと，輻射再結合単位時間あたり数面密度は $F_{c0} = t_c Q_c$ と書くことができる．

再結合輻射強度は np 積に比例するから電圧 V がかった場合は

$$F_c(V) = F_{c0} \frac{np}{n_i^2} = F_{c0} \exp \frac{eV}{k_B T_c} \quad (23)$$

と表される．(23) は，励起された電子正孔が輻射再結合する率を表し，これだけの電子正孔対は常に半導体中から失われていることになる．また，この pn 接合を発光ダイオードとして動作させた場合，発光強度が (23) のように変化することも示している．

F_{c0} 以外に非輻射再結合も存在するのでその単位時間あたり数面密度を電圧の関数として $R(V)$ と書く．式 (17) で導入された j_0 について考えると，(15) より

$$j_0 = e \left[\frac{D_e}{L_e} n_{p0} + \frac{D_h}{L_h} p_{n0} \right] = e \left[\frac{L_e}{\tau_e} n_{p0} + \frac{L_h}{\tau_h} p_{n0} \right].$$

例えば右辺括弧内第 1 項は，濃度 n_{p0} の少数キャリア (電子) が， τ_e 時間の間に L_e だけ拡散して再結合により消滅することを示している．第 2 項はこれを正孔について書いたものであるから，結局括弧内は電子正孔対消滅の単位時間あたり数面密度を表している．すなわち，

$$j_0 = e [F_{c0} + R(0)] \quad (24)$$

であることがわかる．これから， $R(V)$ の V 依存性も $R(V) = R(0) \exp(eV/k_B T_c)$ となる．

次に， T_c の立体角 4π の空洞輻射を，立体角 ω_s ， $\theta = 0$ の T_s の輻射で置き換える．入射光が電子正孔対を生成する時間あたり面数密度 $F_s = t_s Q_s$ を導入し，太陽電池温度は T_c に保ったとすると，定常状態であることから短絡光電流密度は

$$j_{SC} = e(F_s - F_{c0}) \quad (25)$$

となる．(19) より，

$$V_{OC} = (k_B T_c / e) \ln(j_{SC} / j_0 + 1) \quad (26)$$

であるから、太陽光照射下の I-V 特性を

$$j = j_0 \left[\exp \frac{eV}{k_B T_c} - 1 \right] - j_{SC} = j_0 \left[\exp \frac{eV}{k_B T_c} - \exp \frac{eV_{OC}}{k_B T_c} \right] \quad (27)$$

と書くことができる。ここで、回路負荷を調整して最大電力が取り出せる電圧条件は、第 4 象限で考えていることから

$$0 = \frac{d(|jV|)}{dV} = -j - V \frac{dj}{dV} = j_0 \left[\exp \frac{V_{OC}}{V_c} - \exp \frac{V}{V_c} - \frac{V}{V_c} \exp \frac{V}{V_c} \right], \quad \left(V_c \equiv \frac{k_B T_c}{e} \right)$$

である。これは更に、 $z_{OC} \equiv V_{OC}/V_c$, $z_m \equiv V_{max}/V_c$ (V_{max} は最大電力を与える V) と定義することで、

$$z_{OC} = z_m + \ln(1 + z_m) \quad (28)$$

と書き換えられる。なお、 $Q_s \gg Q_c$ であるから、 $V_{OC} \approx V_c \ln(Q_s/Q_c)$ である。(20) で T_s を T_c で置換してみればわかるように、 $-\ln Q_c = V_g/V_c + \text{order of } \ln T_c$ で、 $T_c \rightarrow 0$ で $V_{OC} \rightarrow V_g$ と、前節で直感的に考えた開放端電圧の限界が確認される。

以上、(25)~(28) を使うことで、(17) の I-V 特性を持つ pn 接合の限界効率を求めることができる。

図 7 に以上を数値計算によって求めた限界効率をバンドギャップ E_g の関数として示した。対生成効率 t_s などはすべて 1 とし、その他の因子もすべて 1 とした限界の効率である。太陽電池業界用語では Shockley-Queisser 限界 (SQ 限界) として良く言及される。これより、Si のホモ接合セルでは、最高の効率を得たとしても 28% 程度であることがわかる。これに対し、GaAs の場合はやや高く 30% 程度の効率が得られる。

実際の太陽電池では、表面反射、非輻射再結合、バンドギャップ内準位を通じた漏れ電流、直流抵抗、その他の様々な要因により効率低下が生じ、ここで計算された値は、現実にこれらの半導体のホモ接合で得られている値よりは遙かに高い。それでも、GaAs セルで 24%、Si セルでも最近では 22% を超える値が記録されている。

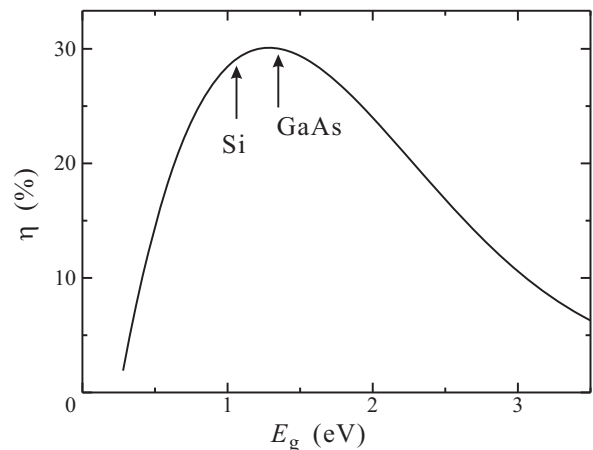


図 7 式 (25)~(28) から、 $t_c = t_s = 1$ として数値計算した、限界効率 η をバンドギャップ E_g の関数として示した。太陽電池温度 T_c は 300K にとった。

4.2 太陽電池効率低下要因と対策

エネルギー変換効率が SQ 限界から低下する要因を、動作電流、電圧、太陽光利用率に便宜的に (本来互いに関連している) 分けて考え、その対策を見ていこう。

4.2.1 動作電流を減少させる要因

少数キャリア拡散長:

式 (19) の J_{OC} の表式からわかるように、太陽電池の動作電流は少数キャリア拡散長の和に比例する。結晶が完全であっても、自然の電子正孔対消滅を止めることはできず、拡散長は必ず有限になる。しかし、この効果は SQ 限界の計算にすでに取り入れられており、ここで問題にするのは、結晶欠陥などによってこの自然長から更に短くなる効果である。

バンドギャップ内 E_r に局在準位を持つ欠陥を通しての再結合を考える。欠陥濃度を N_r とする。再結合過程には電子の移動を矢印で書いて、A: $E_c \rightarrow E_r$, B: $E_r \rightarrow E_c$, C: $E_r \rightarrow E_v$, D: $E_c \rightarrow E_r$ の 4 過程がある。各過程の発生レートは、

$$U_A = c_n n N_r (1 - f(E_r)), \quad U_B = e_n N_r f(E_r), \quad U_C = c_p N_r f(E_r), \quad U_D = e_p p N_r (1 - f(E_r))$$

である．ここで， c_n, e_n などは，それぞれ(電子の)捕獲レート，放出レートなどである．定常状態を仮定すると，全体の再結合レートは

$$\begin{aligned}
 U &= U_A - U_B = U_C - U_D \\
 &= \frac{\sigma_h \sigma_e v_h v_e N_r (pn - ni^2)}{\sigma_e \left[n + N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{k_B T}\right) \right] + \sigma_h \left[p + N_v \exp\left(-\frac{E_f - E_v}{k_B T}\right) \right]}
 \end{aligned}
 \tag{29}$$

と計算される(例えば，[3] p.68~73)． $\sigma_{e,h}, v_{e,h}$ はそれぞれ電子，正孔の捕獲断面積，熱速度である．当然ながら，欠陥の捕獲断面積と濃度に比例する．

最も直接的な対策は，結晶品質を上げて欠陥をなくしてしまうことであり，品質向上はあらゆる面で太陽電池特性を向上させる．捕獲断面積は理論計算もできるが，実験から経験的に得られるので捕獲断面積の大きな不純物・欠陥をできるだけ減らす努力が払われる．しかし，pn接合は元来不純物ドーピングにより形成されており，ドーピングされた不純物そのものやドーピングプロセスによる結晶の乱れは本質的に避けられない．

そこで，擬似的に拡散長を長くする対策として，接合部分以外にも緩やかな「造り付けの電場」を与える方法が取られることがある．これは，拡散長対策でもあるが，次の表面再結合対策として特に重要である．

表面再結合：

多くの場合，半導体表面は再結合欠陥密度が極めて高く，更にクリーンな表面であっても(実際の太陽電池ではこのようなケースはない)表面超格子やダングリグボンドなどによって非常に再結合レートが高くなっている．この効果を扱うには，拡散方程式を解く際に $x = x_s$ (n側) に表面がある，として，正孔少数キャリアの例では

$$D_h \frac{d(p_n - p_{n0})}{dx} = S_h (p_n - p_{n0}) \quad (x = x_s)
 \tag{30}$$

という境界条件を課す必要がある． S_h は正孔の表面再結合速度である．また，3.2節では $G(x)$ が x に依存しない簡単なモデルを使ったが，Appendix2の結果からわかるように，光子エネルギーが高くなると吸収係数も大きくなり， $G(x)$ はセル表面から内部に向けて急速に低下する．従って，一般に太陽電池のpn接合は，表面から浅い所に作る．更に，表面再結合の影響を低減するために有効であるのが窓層と組成グレーディングである．これは，GaAs薄膜セルなど，化合物組成を変えることでバンドギャップ工学が可能な素子で良く採用される．

窓層は，図8(a)のように，太陽電池物質の上に E_g の大きな層を積層したものである．窓層の効果の例を図8(b)に $Al_xGa_{1-x}As$ -GaAs太陽電池の例を示した．ここで縦軸に取った量子収率 η_{coll} は

$$\eta_{coll} = \frac{\text{短絡光電流}}{e \times (\text{単位時間あたり入射光子数})}$$

で定義される．再結合で，生成電子正孔対が失われれば η_{coll} は低下する．図8(b)で短波長(高エネルギー)側で η_{coll} が落ち込んでいるのは，上の議論から主に表面再結合の影響であることがわかる．これに対して，窓層を積層したものはこれが抑えられている．

これは次のような理由による． $Al_xGa_{1-x}As$ で Al 組成 x を例えば 0.8 程度にすると， E_g は 2.09eV 程度になる．実際には Γ 点のギャップは $E_g^{(\Gamma)} = 2.56\text{eV}$ 程度で X 点が下がって間接遷移型になっており，吸収係数は小さい．ま

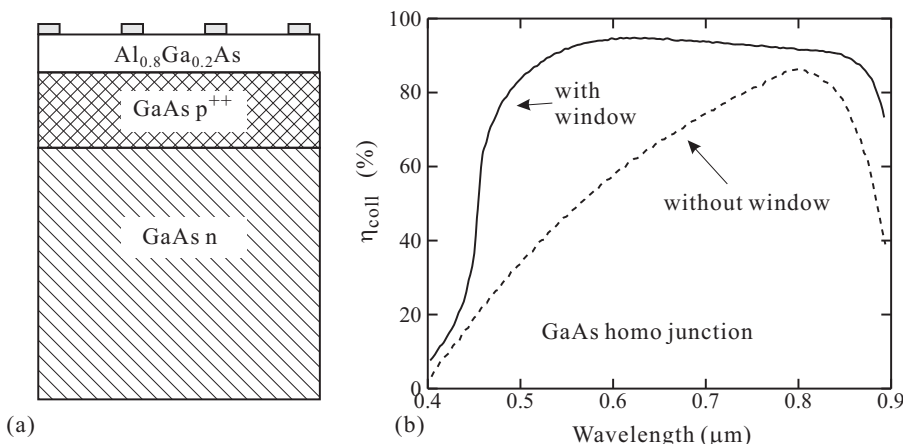


図8 (a) 窓層 ($Al_{0.8}Ga_{0.2}As$ 層)を持つGaAsホモ接合の模式的断面図．(b)GaAsホモ接合太陽電池について，窓層を付けた場合(実線)と付けていない場合(破線)の分光感度特性を示したもの．

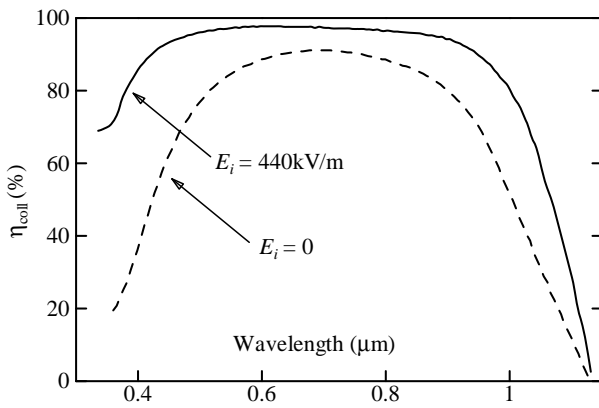


図9 内部電場がある場合のSi太陽電池の短絡光電流を(33)と対応する正孔電流についての表式より求め、これより2種類の電場について分光感度を計算したものである。接合深さ $x_j = 0.5 \mu\text{m}$ 、表面再結合速度 $S_e = 1 \text{km/s}$ とした。

た、GaAsとAlAsの格子定数の差は0.5%と極めて小さく、高品質の界面が形成可能である。 $h\nu < E_g^{(\Gamma)}$ の光は窓層より内部に電子正孔対を励起するが、少数キャリアはバンド不連続によって表面に到達するものはわずかであり、界面の再結合速度は遅いため表面再結合の影響が大幅に下がる。

グレーディング層は窓層の急峻な界面に対して、組成を緩やかに変化させる方法である。これは表面層に内部電場を導入するためであり、類似の効果はドーピング濃度に傾斜をつけることでも得られる。内部電場は一定で E_i である、という簡単なモデルを考え、光吸収係数を α として $G(x) = \alpha F \exp(-\alpha x)$ とすると、p層が表面層だとして連続方程式を

$$D_e \frac{d^2 \Delta n_p}{dx^2} + \mu_e E_i \frac{d \Delta n_p}{dx} - \frac{\Delta n_p}{\tau_e} + F \alpha \exp(-\alpha x) = 0 \quad (31)$$

と書く。ここで、 $\Delta n_p \equiv n_p - n_{p0}$ 、 μ_e は電子の移動度で、左辺第2項はドリフト流を表す。境界条件

$$\text{表面 } x = -x_j: D_e \frac{d \Delta n_p}{dx} \Delta n_p E_i = S_e \Delta n_p, \quad (32a)$$

$$x = 0: \Delta n_p = 0 \quad (32b)$$

を課して解き、これまでと同じ手順で短絡光電流の電子寄与分を計算すると

$$j_{SC}^{(e)} = \frac{e \alpha F}{\alpha^2 + 2E_e \alpha - L_e^{-2}} \left[(E_e + \alpha) \exp(-\alpha x_j) + f \exp(-\alpha x_j) \frac{(S_e/D_e + E_e) \cosh(f x_j) + f \sinh(f x_j)}{(S_e/D_e + E_e) \sinh(f x_j) + f \cosh(f x_j)} - \frac{f \exp(E_e x_j) (S_e/D_e + 2E_e + \alpha)}{(S_e/D_e + E_e) \sinh(f x_j) + f \cosh(f x_j)} \right] \quad (33)$$

となる。ただし、

$$E_e \equiv \frac{-\mu_n E_i}{2D_e}, \quad f^2 \equiv E_e^2 + \frac{1}{L_e^2} \quad (34)$$

である。

以上を使って内部電場の効果を調べることができる。図9は内部電場による η_{coll} の波長依存性(分光感度特性)の変化を調べたもので全体に収率の向上が見られるが、短波長側での大きな改善は表面再結合を抑えた効果によるものと解釈できる。

その他様々な方法での表面の不活性化技術は現在太陽電池高効率化の中でも大変重要で、かつ「ノウハウの塊」とも表現される微妙な製造技術の積み重ねであり、各企業の秘密になっているものも多い。

4.2.2 動作電圧を減少させる要因

V_{OC} は4.1節の議論のように、 E_g/e が最大値で、温度やドーピングの影響でこれよりも減少する。SQ限界にも取り入れられているこのような効果より更に V_{OC} や FF を減少させて V_{max} を減少させる要因の代表は、バンドギャップ内準位を通した空乏層内でのキャリアの再結合である。再結合であるから電流の減少要因でもある。

この要因は、等価回路的に太陽電池に挿入された並列抵抗として比較的良く表すことができる。すなわち、ギャップ内準位を通したトンネル伝導と見ることもできる。ある程度狭い準位を通したトンネルの場合、一般に非線形性が

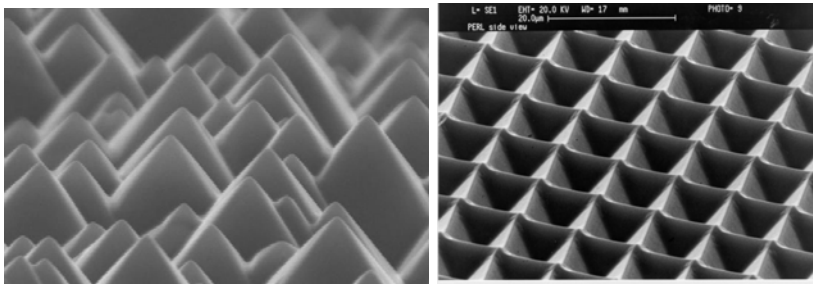


図 10 Si 太陽電池表面に異方性エッチングによって付けた織目構造の例．左側は，ピラミッドがランダムに並んだ構造．右は，リソグラフィーを用いて屋根瓦のようなパタンを作製したもの．New South Waels 大学 PVCDROM より転載．

あり，どのような準位を通した再結合が生じているのか I-V 特性そのものからトンネル分光して調べることができる場合がある．

接合作製時の界面の不完全性やドーパントの相互拡散などが原因であることが多く，これを避けるために様々な対策が取られる．特に，7.2 節で見るような，中間バンドを用いた太陽電池では，動作電圧低下現象の克服が効率向上への重要なテーマになっている．

4.2.3 光吸収・電子正孔対生成率を減少させる要因

表面反射：

反射で照射光を空中へ放出することは極力避けなければならない．適当な屈折率を持つ透明薄膜を表面に積層して干渉効果により反射を防ぐ反射防止膜は古くより使用され，このため太陽電池表面は深青色や黒色に見えることが多い．更に表面反射を抑えるために，半導体表面に織目構造と呼ばれる微細構造を形成する場合もある (図 10 参照)．この時，構造形成によって表面再結合速度が増加して逆効果となる場合もあるので，注意が必要である．

小さな吸収係数：

間接遷移型半導体の E_g 付近の小さな吸収係数は本来 SQ 限界計算には関係ないはずであるが，Si など光が $100\mu\text{m}$ 以上あるウェハを通り抜けるような場合は，やはり考慮すべき重要な問題である．1 つの方法は，裏面電極を反射鏡として用いる方法で，裏面もできるだけ鏡面にし E_g 付近の反射率の良い金属を電極に用いることで光を上方に戻してキャリア生成効率を高める．また，このような光で生成するキャリアにとっては裏面での再結合も問題となるため，裏面近くに何らかの方法で表面側と同じような少数キャリアを近づかせないための裏面電場を設けることが行われている．

更に徹底した解決法として，フォトリソグラフィーを用いて E_g 付近の光を半導体表面付近で定在波化して有効吸収係数を飛躍的に高めよう，ということもシミュレーションにより提案され，現在実験研究も始まっている．

4.3 複数物質の利用

4.3.1 効率限界

Shockley-Queisser 限界はかなり狭い条件下での限界であるから，これらを外せばそれを超えることは可能である．条件を列挙すると，(1) 単一物質を使う，(2) 太陽光を T_s で熱平衡にある光子系と扱う，(3) pn 接合を使用する，などである．この内，(3) を変更するのは意外に難しい．光子と半導体物質の相互作用により主に生じるのが電子正孔対であり，これを電力として外部に取り出すにはこれらをまず分離する必要があるが，これらの有効電荷の違いを利用して分離する pn 接合より効率の良い分離素子の構成は簡単ではない*2 ．

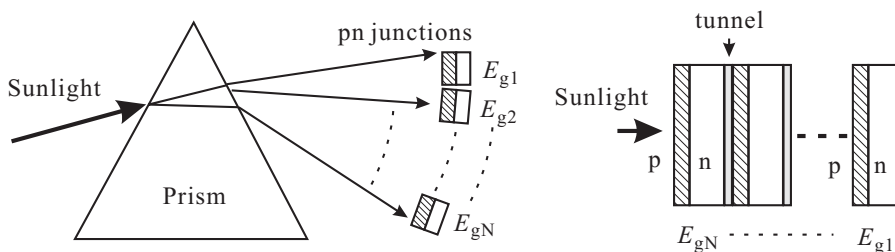


図 11 複数物質を使った太陽光エネルギー変換の概念図．左：分光した光に応じて E_g の異なる pn 接合を配置する．右：2 端子のタンデム型太陽電池．

*2 抽象的に仮定することは可能で，これに基づき高効率の太陽電池を提案することはできる．後述 (7.1 節) ホットキャリア太陽電池を参照．

最も容易に考えつくのは (1) を変更することで、ヘテロ接合技術を使用して多数のバンドギャップを用意すれば良い。もしも太陽光が (2) の通りで完全に 4π の立体角から降り注ぐ空洞輻射であればそれでも効率向上は困難であるが^{*3}、実際には地球位置の太陽立体角は大変小さくほとんど平行光線であるから、極端な話であるが、ロスのお小さな分光器を用い、図 11 左のように分光出力側に無数の太陽電池を並べることで効率を飛躍的に上昇させることができる^{*4}。もちろん、この場合も pn 接合という極めて優秀だが不完全な素子を使う以上、無限に素子を並べたとしても 100% の効率を得ることはできない。セル温度を 300K とし、式 (28) を使うと、 $h\nu=1\text{eV}$ で $\eta=90\%$ 、 2eV で 95% である。太陽光スペクトル (2.1 節) から見積ると限界効率として 94% が得られる。これは、4.1 節の始めに見積もった熱機関効率に近いが、非平衡性を使用しているにも関わらず、式 (28) の見積りでは pn 接合を熱機関的に扱っているために近い値になったものである。

実際に多数の pn 接合を並べて発電するのは、物理的な考察には便利でも現実の電気回路的には利用できない方法である。利用しやすい 2 端子素子の形にするには、図 11 右のように、pn 接合を直列に重ねてトンネル接合 (江崎ダイオード) で直列接続するタンデム型太陽電池が考えられる。図に示した素子の場合、 $E_{gN} > E_{gN-1} > \dots > E_{g1}$ のように積層し、前面の素子は後方の素子で受光する光に対して透明であるようにする。従って電流は単接合セルより小さくなるが、直列接続により電圧で電力を稼ぐことができる。

この素子の場合、pn 接合を使用すること以外に、各セルの電流を揃えなければならないという制約条件が付き、このために限界効率は分光法に比べるとやや低下する。スペクトルを電流が揃うように E_{gj} で区切って理想的 pn 接合 I-V 特性を使用した回路モデルにより効率限界の数値計算が行われており [4]、AM1.5 に対し 87% という値が得られている。

4.3.2 多接合太陽電池

上記タンデム型太陽電池 (多接合太陽電池) は、第 3 世代太陽電池として提案されているものの中でも唯一実際に太陽電池効率を上昇させるのに成功した例である。宇宙用以外にも、一部の地上用太陽電池にも a(アモルファス)-SiC/ μ (微結晶)-Si 多接合太陽電池が使用されている。

現在、太陽光エネルギー変換で最高効率を記録しているのは、III-V 族半導体と IV 族半導体を用いた多接合タンデムセルで、最新のテーブル [5] によると、米国 Solar Junction 社と National Renewable Energy Laboratory (NREL) の共同研究による 43.5% (AM1.5 を反射鏡により 400 倍に集光したもの) である (図 12。ただし、図説にある web サイトでのアナウンスのみで、論文発表はされていない。)。また、非集光では産総研-シャープが 2010 年に InGaAs-GaAs-InGaP3 層セルで達成した 36.9% が最高効率である [6]。

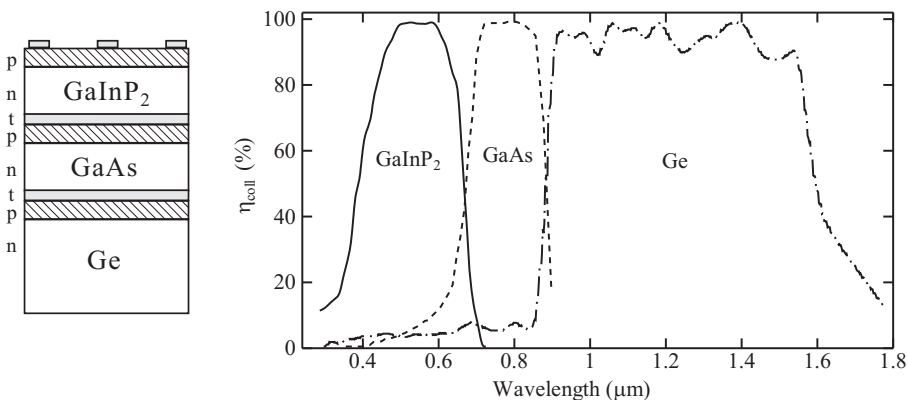


図 12 多接合太陽電池の例。左：模式的断面図。右：各セルの分光感度特性。ただし、縦軸は、各セルの最高感度を 100% とした相対値。また、当然 GaInP₂ 以外は実測値ではなく、想定値である。Solar Junction Inc. の web サイト <http://www.sj-solar.com/> より。

5 宇宙用太陽電池の開発 – 応用研究の一例

筆者が企業 (NTT) にいた時、所属グループで進められていたのが宇宙用太陽電池の開発研究である。NTT では当時 (30 年前) でも基礎科学の探求を目的とする基礎研が存在したが、当該グループでは通信の役に立つデバイス・材料研究を行うことが求められ、太陽電池開発を目標に掲げつつ関連する基礎物性研究にも手を出すということを行

^{*3} 球面状に積層する素子を作製することで絶対に不可能とは言えない。

^{*4} うるさく言うと、地上の場合、空からの散乱光も無視できない。これは角度分布は 2π 程度。

なっていた。筆者自身がこの研究に携わったのは、研究の初期～中期の始めであり実用化はなかなかスコープに入っていなかった。筆者が同グループを離れた後の粘り強い研究により最終的にはささやかながら実用化される結果を生み出したので、非常に古い話で恐縮だが成功例として紹介したい。

5.1 宇宙用太陽電池に求められるもの

1980年代、人工衛星はうまく打ち上がっても大変故障が多かった。その多くは「電源システムの故障」で「出力が予想外に低下」と報じられていた。これらは実は主に太陽電池の故障である。衛星軌道には天気によって左右されることなく安定した太陽光が照射されているので、恒久的電源として太陽電池を選択するのは自然である。しかし、宇宙で太陽電池パネルを広げると、最初は潤沢な電力を生成するが、太陽電池特性は急速に劣化し、やがて発生電力は数分の1まで低下する。特に高効率な素子ほど劣化が激しかった。

その主原因は、オゾン層や大気によって遮蔽されることなく太陽から光と一緒に飛んでくる中性子などの放射線である。当時の宇宙用太陽電池は高品質 Si 結晶が使用されていた。Si は間接遷移型半導体 (Appendix2) であるから、バンドギャップ近辺の吸収係数が小さく、光を十分吸収するためにセルの厚みが必要であり、(19) で G が小さいために j_{SC} を大きくするためには $\tau_{e,h}$ が長い高品質の結晶が必要であった。ところが、高エネルギーの放射線特に重粒子線が Si 原子に当たって結合を切ると、Si は遠くまで飛ばされ原子空孔と格子間原子が生じ少数キャリア拡散長が短くなる。これは結晶の高品質で効率を支えている Si 太陽電池にとっては致命的であり、効率の急速な降下が生じていた。

以上から、宇宙用太陽電池に要求される特性として (1) 高効率であること、は勿論として、(2) 軽量であること、と並んで (3) 放射線耐性が高いこと、が挙げられる。後述するように地上用で大きな問題となる、製造プロセス上の制約を取り敢えず外している。これは、衛星は打ち上げ費用も入れると極めて高価であるから、衛星の寿命が伸びることを考えると作製単価がある程度高くついてもそれ程問題にならないことなどによる。それに対して、(2) の軽量化は大変重要で、打ち上げ費用、積載量等に大きく影響する。最終的には太陽電池を支えるパドルを含めた全体積・重量を少しでも減らすことが重要であり、劣化まで考慮して大面積の太陽電池を搭載する必要がなくなることを考えると、(1)、(3) は (2) の軽量化のためにも極めて重要である。

5.2 InP 太陽電池の特異な特性

電電公社茨城通研で InP を太陽電池に使ってみようという試みを始めたのは半ば偶然の産物で、研究室内で InP の無転位単結晶の引き上げに成功したため、何かデバイス応用は考えられないか、ということで pn 接合を作り、太陽電池素子にしてみたものである。いきなり InP で当時最高効率の 16%(AM1.5) が得られ、それだけでも取り敢えずの成果としては十分であったが、これも偶然、研究室が「放射線応用研究室」であったため、直ちに耐放射線性が調べられた [7]。

結果は図 7 に示すように、驚くべきものであった。(a) は、1MeV 電子線 (γ 線、中性子線についても調べられ、類似の結果が得られた) の照射量に対して効率がどのように劣化するか、ということを示している。劣化の著しい Si 太陽電池、また Si より耐放射線性が高いと言われていた GaAs 太陽電池と比較しても、InP 太陽電池の耐放射線性が圧倒的に高いことがわかる。更に、放射線照射中に光を照射して太陽電池として動作させたり、順方向にバイアスして電流を流すと更に劣化が抑えられる。

電子線照射によりどのような欠陥準位が導入されているのか調べるために、deep level transient spectroscopy (DLTS) 測定を行った結果が図 7(b) である^{*5}[8]。照射直後は、H4 とラベル付けされた準位が大量に導入されていることがわかる。ところが、順方向電流を一定時間流すと、H4 の濃度は急速に減少し、変わって H5 の濃度がやや増加する様子が見られた。すなわち、InP においては、式 (29) の捕獲断面積の大きな H4(深い準位としては正孔トラップであるが、再結合中心としては電子もトラップする) が放射線照射によって大量発生するが、それらの多くは、少数キャリア注入による小さなエネルギーで消滅してしまう、ということである。放射線の持つ大きなエネルギーで造られた欠陥 (もちろん、1 度の衝突で放射線がすべてのエネルギーを失うわけではない) が少数キャリア注入というたかだか eV 程度のエネルギー刺激で消滅してしまう、また、InP という特定の材料でこれが特異的に生じる、ということは物理的にも面白い現象である。この結果は、NASA など宇宙用のデバイス全般の研究開発をしていたグルー

^{*5} DLTS とは、pn 接合やショットキー接合など、空乏層幅がバイアス電圧で変化するデバイスで、順方向バイアス電圧パルスをかけた後の空乏層電気容量の時間変化を調べることで接合中の深い準位の状態を調べる実験手法である。詳細は、文献 [9] を参照。

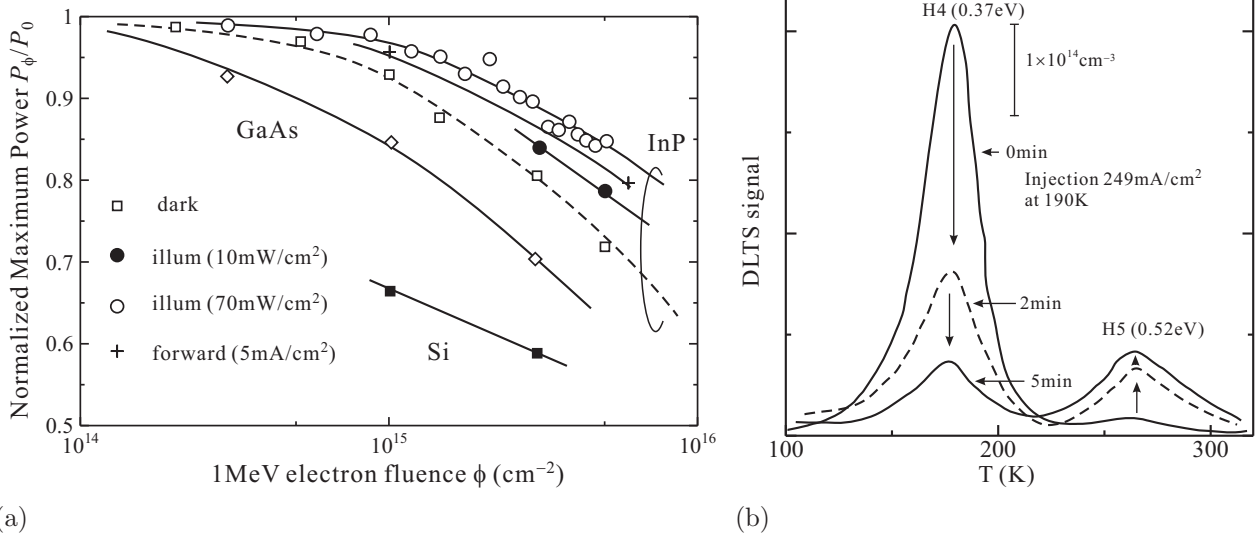
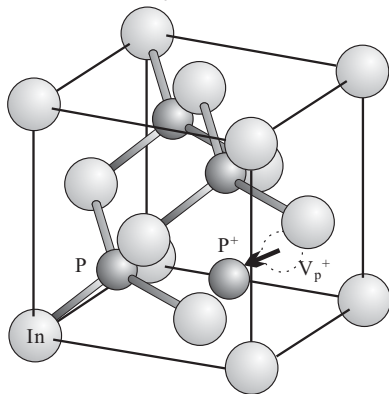


図7 (a)Si, GaAs, InP 各ホモ接合太陽電池の最大出力を 1MeV の電子線照射量 (対数目盛) に対してプロットしたもの (AM1.5) . 無照射時の出力で規格化 . InP 太陽電池については, 太陽スペクトル光照射下での変化, 順方向バイアス下での出力変化も示している . (b)InP ホモ pn 接合で検出された DLTS 信号 . H4, H5 と書かれた 2 つの欠陥準位が検出されている . 順方向電流を一定時間加えることでこれらの準位濃度が変化している . データは文献 [7, 8] より .

プに反響を呼び, 後に NASA や National Renewable Energy Laboratory (NREL) も巻き込んだ研究となった .



結局, それらを総合してわかったのが, H4 とは左図のように P の原子空孔 (V_P⁺) と格子間原子 (P_i⁺) が結合した準安定な複合欠陥であり, P の拡散過程で容易に対消滅する, ということである . 第 1 原理計算などから, 原子半径の大きな In に対して P 空孔や格子間原子は拡散しやすく容易に生成消滅することもわかった [10] .

5.3 多接合化・軽量化の取り組み

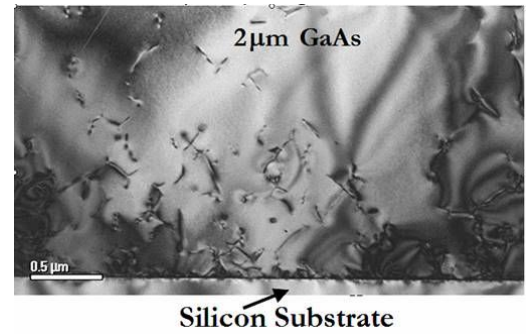
以上の研究から, In のように半径の大きな原子と P のように小さな原子との複合的物質が一般的に耐放射線性が高いことが示唆され, 実際 In を含む化合物混晶半導体で耐放射線性が高いことが実証された .

そこで, 次に実用化に向けて取り組まれたのがこのような混晶を使ってタンDEM型太陽電池とし, 高効率化を行うことである . 技術的にはセル間をつなぐトンネル接合のピーク電流密度がなかなか上がり苦勞するなどの様々な問題があったが, 現時点では, すでに 4.3.2 節で述べたように (株) シャープと産総研により InGaAs をベースとした 3 層タンDEMセルにより 36.9% が達成されている .

Si 太陽電池に比べて, 大きな問題点があるが, III-V 族系の基板の比重が大きな事である . 衛星用としてはこれを軽量化するため, また, 地上用としては In, Ga など高価な材料を使うものを低価格化するため, Si 基板上に III-V 族半導体を成長する技術が検討された . これは, 太陽電池に限らず, III-V 族の特異な光学素子や高速素子の安価化を目指して非常に多くの研究が行われており, その流れに乗るものでもあった .

Si 上に III-V 族薄膜を成長するのは容易ではない．GaAs の場合，Si に比して格子定数が 4% 大きい．更に単元素半導体であるダイヤモンド型の Si に対して III-V 族は 2 グループの元素から構成される閃亜鉛鉱型であるから，接続の仕方は (001) 面の場合 2 種類あり，従って異なる場所に成長核が生じて III 族位置と V 族位置が入れ替わった領域がぶつかるアンチフェイズドメインが発生する可能性もあった．

右の TEM 写真のように，Si 基板上的 GaAs にはかなりの密度で黒く見える格子不整合転移が貫通している．これを活性層まで貫通させないための様々な成長法が試みられ，Si 上の GaAs 系タンデム太陽電池で効率 20% を超えるものが作製されている．



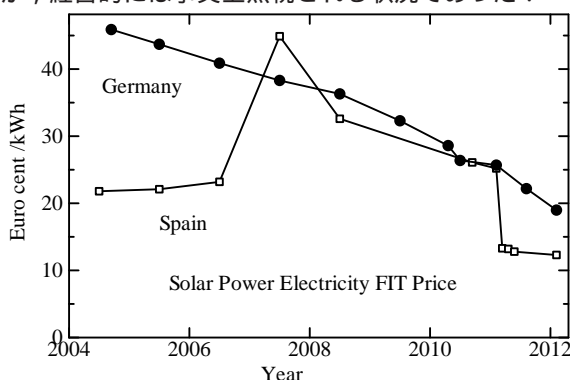
現在 Si 上の化合物半導体タンデム太陽電池は実際に衛星に搭載され，結果として「電源関係のトラブル」は激減した．若手の皆さんは電源トラブルで衛星が動かなくなったというニュースを聞いたことはないかもしれない．

6 太陽電池研究の展開

地上用の太陽電池研究に話を戻そう．半導体素子の開発，というと，ムーアの法則に代表されるように，一定期間で性能は倍，価格は半額と，いずれも指数関数的に改善する，というのが一般の印象であろう．しかし，半導体太陽電池の場合はそのような素子とは残念ながら本質的な違いがある．一般の素子は，微細化，という切り札を持ち，微細化によって全く同じ材料と工程から桁違いの数の素子を作り出し，かつ集積化することができる．これが，半導体素子開発の目覚ましい進歩の手品の究極のネタであり，太陽電池はその素子の性格から不幸にもこれが全く通用しない．この状態で行われている「役に立ちそうな」研究の現状を，特に高効率化に特化したもの以外についてざっと紹介しよう．その前に，太陽電池市場について少しだけ触れておく．

6.1 太陽電池市場の動き

実用になり得る太陽電池が事実上発明されたのは，1950 年ころのベル研であるが，太陽電池を真剣に発電に使用しようという開発研究が始まったのはオイルショックによるエネルギー危機を受けて始まった 1974 年の日本のサンシャイン計画であろう．これが成功か失敗かということについては論を控えるが，その後少なくとも 2003 年頃まで世界の太陽電池生産のシェアで上位を日本メーカーが占めるようになる契機になったことは確かである [11]．太陽光発電は，性能的にも價格的にも到底既存の発電法に対抗すべくもなく，取り敢えず比べ得る程度まで開発が進まなければ（「グリッドパリティ」の達成，という言い方をする），電力会社は社会事業として太陽光発電所も建設はしていたが，経営的には事実上無視される状況であった．



21 世紀に入って環境が激変する．2000 年頃より欧州が金融バブルに沸き，また，温暖化防止がうるさく言われるようになり，余剰金の投資先として太陽光発電は格好と考えられた．自然エネルギーの固定価格買取制度 (feed-in tariff, FIT) をドイツを始め各国が採用し，實際上莫大な補助金が太陽電池市場に流れこむことになった．特に市場に大きな影響を与えたのがスペインであり，2007 年 6 月から太陽光発電の補助率を大幅に引き上げたため太陽光パネル設置量が激増し，2008 年にはスペイン 1 国で実に全世界の設置量の約半分の 2600MW を超えた．

スペイン市場を見込んで各太陽電池メーカーは大増産に踏切り，中国・台湾などで大量・安価に製造するメーカーが急増．法規によりこれを買わなければならないスペインの財務状況は急激に悪化，更にリーマン・ショックが発生して決定的なダメージを与えた．スペイン政府は 2009 年より，年間 500MW 以上の設置に補助を与えないことを決定．また補助率の低減を発表し，2009 年の導入は前年度の 3% の 69MW と激減した．

これがいわゆるスペイン・ショックであり，スペイン目当てで大量生産を始めていた各太陽電池メーカーは在庫を抱えて太陽電池パネルの投げ売りが始まり，投資に見合うリターンが得られない各国政府も補助金を控えるようにな

り、前頁の図のように FIT 価格も低下の一途を辿った（データは、経産省エネルギー環境研究所の資料より地上置き太陽光発電に限ってプロットしたもの）。

このあおりにより、高価格高性能のセルを生産していた米ソリンドラ、独 Q セルズは相次いで破綻し、水力発電による電力を大量に使ってがむしゃらな低価格生産を続ける中国サンテック、毒性の高い CdTe を用いた低価格パネルが売りの米ファーストソーラーが何とか生き残っている状況である。

6.2 太陽光発電開発の課題

図 8 に、所謂「メガソーラー発電所」の 1 つ、浮島太陽光発電所の様子を示した。5 月は夏至にも近く、気候的条件は良好である。晴れた日 (5/8) の日中最高時は確かに 6MW 近くを発電しているが、雨の日は出力が非常に不安定で、一瞬のピーク時で 2MW に行くかどうかであり、大部分の時間では MW に達しない。これから、太陽光による電力が大変使いにくいものであることが理解できる。これを何とか使い物にするために、非常に多くの未解決の課題が残っている。これらを列挙すると、

1. 太陽電池セルレベルのエネルギー変換高効率化
2. セル、パネルレベルでの低価格化（結局発電単価あたりの低価格化）
3. 作製に必要とする電力の低減
4. 高毒性、希少資源材料を用いない太陽電池
5. 耐用年数の高い太陽電池
6. 不安定電源を安定化させるための高性能大容量蓄電装置
7. 不安定電源を効率良く使用するための送電網（スマートグリッド）
8. 耐用年数を終えた素子、パネル類を安価に安全にリサイクルする技術

などである。

これまで見てきたように、特に発電用の太陽電池に求められるものとして光電変換効率のような文字通りの物理的性能以外に様々な要求があり、実際に相当な費用とマンパワーを投入して研究開発が行われている。「市場の動き」からもわかるように、現在焦眉の急であるのが低価格化である。これについての取り組みの一端をざっと紹介する。

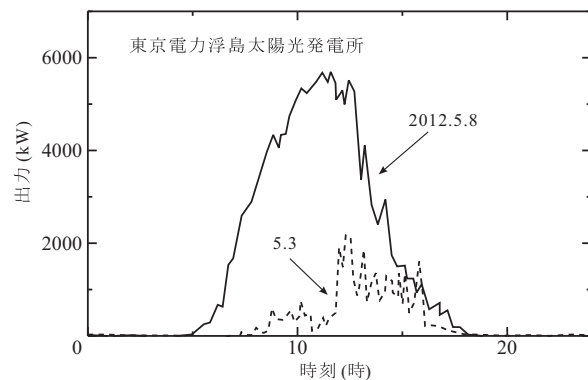
6.3 低価格化

6.3.1 製造コスト低減

製造コストが安いことで注目を浴びてきたのが、カルコゲナイド系の CuInSe_2 (CIS) や $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) 太陽電池である。これらは、極端に言うところでは材料を塗りつけばかなり効率の良い太陽電池になると言われてきた。ベースとなる有機フィルムロールからフィルムを引き出し、別のロールに巻き取るまでに太陽電池工程をすべて終了してしまう「Roll-to-Roll」方式を確立することが必要とされ、30 年の歳月が流れたが、携帯電話等タッチパネル需要の急増による In 価格急騰などにより、実用化には思わぬ苦戦を強いられて来た。現在、昭和シェルから



(a) 東京電力浮島太陽光発電所



(b) 浮島発電所の 1 日の発電量推移

図 8 データは、東京電力 web ページ <http://www.tepco.co.jp/csr/renewable/megasolar/index-j.html> より。

「黒い太陽電池」として実用化されている。

同じく Roll-to-Roll を目指しているのが有機太陽電池である。しかし、こちらは、如何せん余りにも効率が低く、送電用としての実用化には遠い。

もう一つ低価格で注目されたのがアモルファス Si 太陽電池である。しかし、これも、InP などと逆に太陽光発電によって急速にセル特性が劣化する Staebler-Wronski 効果に苦しみ、また、性能向上のためには結局真空度の良い真空装置を何台も使ったプロセスが必要となり、低製造コストとは言えなくなった。現在のところ、大規模発電用としてはかなり後退しているが、住宅屋根などに搭載するものとしては、カネカやシャープのタンデムセルが提供形を様々な工夫して実用化されている。

6.3.2 材料価格の低減化

CIS や CIGS は製造コストとしては最も期待できるので、類似物質で In や Ga を使用しない類似性質の材料を探索することは、特に物性研究者としては自然な発想である。代替材料として $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ などが提案され、実際試作で比較的良好な効率を示している。ただし、試作に使用されている製法は、化学的に大変危険で大量生産ラインに載せにくいものであったり、真空蒸着を用いて、スクリーン印刷からは製造コストが大幅に上がってしまうなど、実用化には程遠い状況である。第 1 原理計算なども駆使され、この手の新しい材料の探索が行われている。

現在のところ本命である結晶 Si についても、いわゆるソーラーグレードの Si 原料が大量生産に追いつかず急騰しており、メタルグレード Si を精製する方法の研究が急がれている。現在、四塩化ケイ素化の後亜鉛還元法でソーラーグレードにする方法が進められているが、プラズマによるシラン生成からソーラーグレード Si を経ずに直接 CVD から太陽電池化する方法も研究されている。更にシリカから直接 Si へ転換する技術も研究が始まっている。

Si インゴットから太陽電池セルへの加工の際に出る切り代 (カーフロス) もすでに大きな問題である。パネルに敷き詰めるには円形のインゴットでは都合が悪いので、正方形に近い断面の結晶引き上げ技術が研究されている。また、ダイヤモンドカッターで切っていたのではカーフロスを抑えられないということから、超極細カッターの開発、機械的な方法ではなく、ワイヤ電極を使った放電によって一気に多数枚の極薄ウェハーを得るマルチワイヤライシングが開発されている。現在カーフロス $100\mu\text{m}$ で $100\mu\text{m}$ 厚さのウェハーを得ることは可能になっている。単に薄く切るだけでなく、切った後化学研磨などの後処理なくいきなり太陽電池に加工できるような高精度の切断面を得る努力も行われている。

カーフロスを徹底的に抑える方法としては電解液中に置いた Si に電子線や陽子線を打ち込み、劈開する、というものもある。加工上の費用面さえ解決がつけばカーフロスはゼロに等しいが、現在のところ、太陽電池として欲しい (001) 面を出ず劈開には成功していない。

6.3.3 集光

セル面積あたりの作製費用は高価でも、安価に太陽光を集光することができれば kWh あたりの単価は減らすことができる。高効率のタンデム太陽電池は集光することで性能も上がることが多いので、これらを地上用に使おうとする動きとしては集光が不可欠である。集光自身はフレネルレンズ等を使うことで比較的安価に行うことができる。問題はセルに常に焦点を当てるために太陽を追尾しなくてはならないことで、これを安価に (しかし、台風や地震での破壊がないように) 構成することが開発の重要なポイントになっている。その他、フレネルレンズ以外の追尾が容易な集光システムや、1000 倍以上の超強度集光をした際にセルの冷却をするシステムなども開発のポイントとなっている。

7 性能向上と第 3 世代太陽電池

純粋な物理的性能追求に関しては、第 3 世代太陽電池と呼ばれる一群の提案が行われている [12]。工業的な実用化には相当の問題があると考えられるが、固体物理学から攻めよう、という向きには最も面白いのものであろう。代表例 2 例 (ホットエレクトロン太陽電池、量子ドット太陽電池) について、簡単に解説して本稿を了とする。

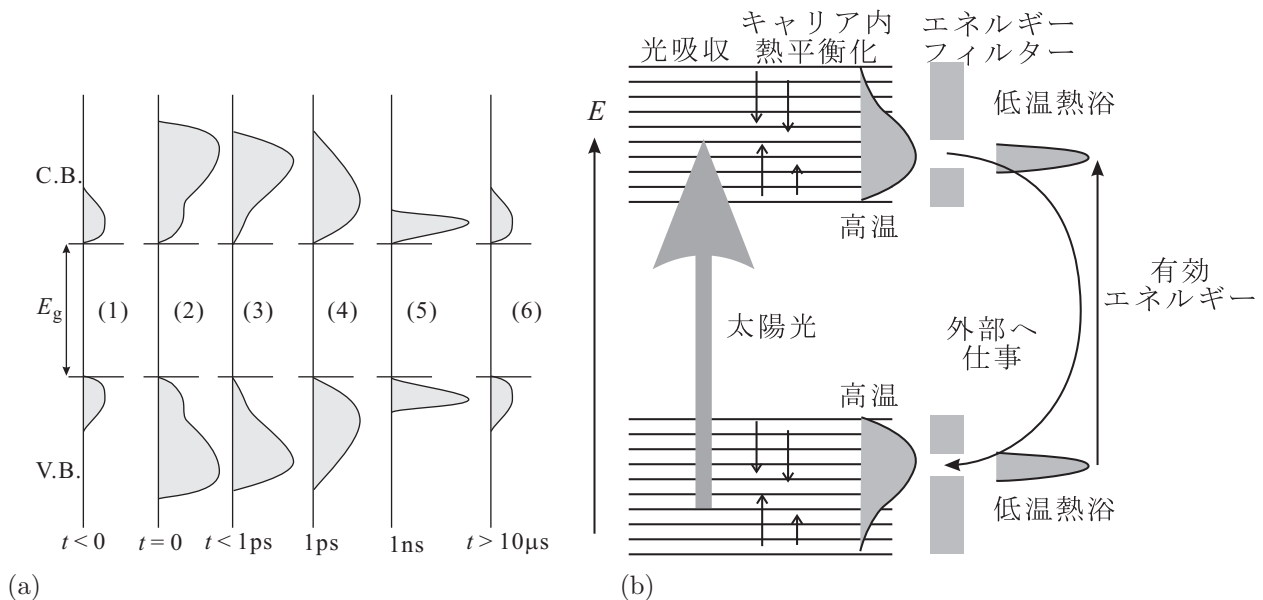


図9 (a) 真性半導体を「太陽光パルス」で半導体を励起した時のキャリア分布の時間変化を模式的に示したもの。(1) パルス照射前。(2) 照射直後。太陽光スペクトルに合わせてキャリアが励起されている。(3) キャリア間の衝突(クーロン相互作用)により、各キャリア内で擬似的な熱平衡に達する。キャリアの有効温度は非常に高い。(4) 各キャリアは多フォノン放出によりエネルギーを格子に出して有効温度が下がり始める。(5) キャリア温度は格子温度まで冷却されるが、再結合は遅いため、キャリア濃度は高いまま保たれている。(6) 励起キャリア再結合により最初の状態に戻る。(b) ホットキャリア太陽電池の原理図。温度は室温程度で、キャリア系が(a)-(3)の状態にある時と自由エネルギーが同じになるようなエネルギー位置に熱浴を置いて、このエネルギー位置のフィルターを通してキャリアを熱浴に引き出す。

7.1 ホットキャリア太陽電池

7.1.1 ホットキャリア光電変換の原理

理解しやすくするため、太陽光をパルス状にして真性半導体に照射したとする(図9)。光子によってバンド内に励起されたキャリアは、キャリア間散乱によって速いエネルギー緩和をするが、これらは励起キャリア間での内力であるからキャリア系全体では内部エネルギーの損失はなく、これより遅い多フォノン放出過程によって格子を通してエネルギーが散逸する。従ってパルス光照射後1ps程度以内にキャリア間散乱により伝導帯と価電子帯の両方に高温のキャリア系が形成される(図9(a)(2))。更に時間が経過し多フォノン放出によりキャリア系が冷えてくるが、励起されたキャリアは長くバンド内にとどまる(図9(a)(3)-(5))。通常太陽電池動作に使用されているのはこの時間帯である。更に時間が経過してキャリア再結合が起こると、キャリア数が減少して熱平衡状態に戻る。

そこで、あるエネルギー幅のキャリアのみ通すエネルギーフィルターを高いポテンシャルエネルギーを持つ粒子溜めにつないだとする。図9(b)のように、キャリアは外部回路を通して仕事を行い、エネルギーを失って再結合する。フィルターの外部は室温である。特定のエネルギーのキャリアのみ取り出すことになるが、高温側は常にキャリア間相互作用によりこのエネルギーにキャリアを供給する。

7.1.2 効率限界

ホットキャリア太陽電池が定常運転されている状況を仮定する。伝導帯、価電子帯キャリアの有効温度は T_H で同じとし、その化学ポテンシャルをそれぞれ μ_c 、 μ_v とおく。価電子帯から伝導帯への遷移に伴う化学ポテンシャル変化 $\Delta\mu_H$ は、

$$\Delta\mu_H = \mu_c - \mu_v \quad (35)$$

である。定常運転仮定から、外部回路を通して流れる電子量は

$$j_{\text{use}}/e = f_s N(E_g, \infty, 0, T_s) - f_c N(E_g, \infty, \Delta\mu_H, T_H) + (f_c - f_s) N(E_g, \infty, 0, T_c), \quad (36)$$

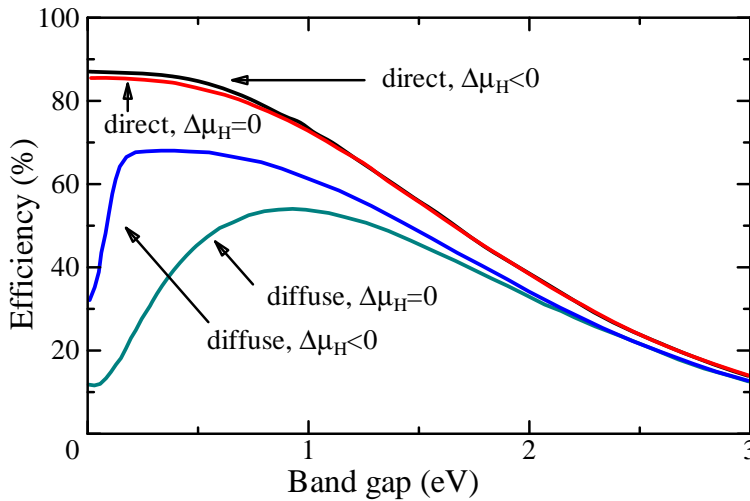


図10 式(40)より求めたホットキャリア太陽電池の限界効率．文献[13]より．

また，エネルギーバランスは

$$E_{\text{use}} j_{\text{use}} = f_s \frac{d}{dt} E(E_g, \infty, 0, T_s) - f_c \frac{d}{dt} E(E_g, \infty, \Delta\mu_H, T_H) + (f_c - f_s) \frac{d}{dt} E(E_g, \infty, 0, T_c) \quad (37)$$

となる．ここで，記号

$$N(E_1, E_2, \mu, T) \equiv \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{E_1}^{E_2} \frac{E^2 dE}{\exp[(E - \mu)/k_B T] - 1}, \quad (38a)$$

$$E(E_1, E_2, \mu, T) \equiv \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{E_1}^{E_2} \frac{E^3 dE}{\exp[(E - \mu)/k_B T] - 1} \quad (38b)$$

を導入した．また， f_s ， f_c は4.1節で考えた，太陽立体角や太陽電池セル形状による因子である．式(36),(37)の第3項で太陽からの入射も環境温度 T_c からの放射も，温度が T_c になっているのは，すべて分布温度を T_c とするエネルギーフィルターを通してためである．

ホットキャリア系が1光子を吸収した時のエントロピー変化は

$$\Delta S = (\Delta E - \Delta\mu_H)/T_H$$

である．一方，これをフィルターを通して T_c 系で見た時の化学ポテンシャル変化は

$$\Delta\mu = \Delta E - T\Delta S = \Delta\mu_H(T/T_H) + \Delta E(1 - T/T_H) \quad (39)$$

である．従って，外に取り出せるパワーは

$$P_{\text{use}} = j_{\text{use}} \Delta\mu/e = (j_{\text{use}}/e)[\Delta\mu_H(T/T_H) + \Delta E(1 - T/T_H)] \quad (40)$$

となり，これから限界効率を求めることができる．図10に様々な場合について限界効率をプロットした．当然，透過ロスのない $E_g = 0$ の場合に最高の効率を得られ，85%程度になる．

ホットキャリア太陽電池は一応2端子の形式を取っていて．実際のインプリメント法が議論されることもあるが，少しまじめに考えてみると，到底まともに実現することができないデバイスであることがすぐにわかる．筆者は，一応このようなものも考えられる，という思考上の遊びと考えている．

7.2 量子ドット太陽電池

7.2.1 中間バンド太陽電池

量子ドット太陽電池として提案されているものにも様々なタイプがあり，光子エネルギーのダウンコンバージョンを用いて短波長感度を高めようという量子ドット増感太陽電池(別に「量子ドット増感」と呼ばれるものの中に，不純物中間準位型もある)などもあるが，ここではいわゆる中間バンド型太陽電池として提案されているものを紹介する．

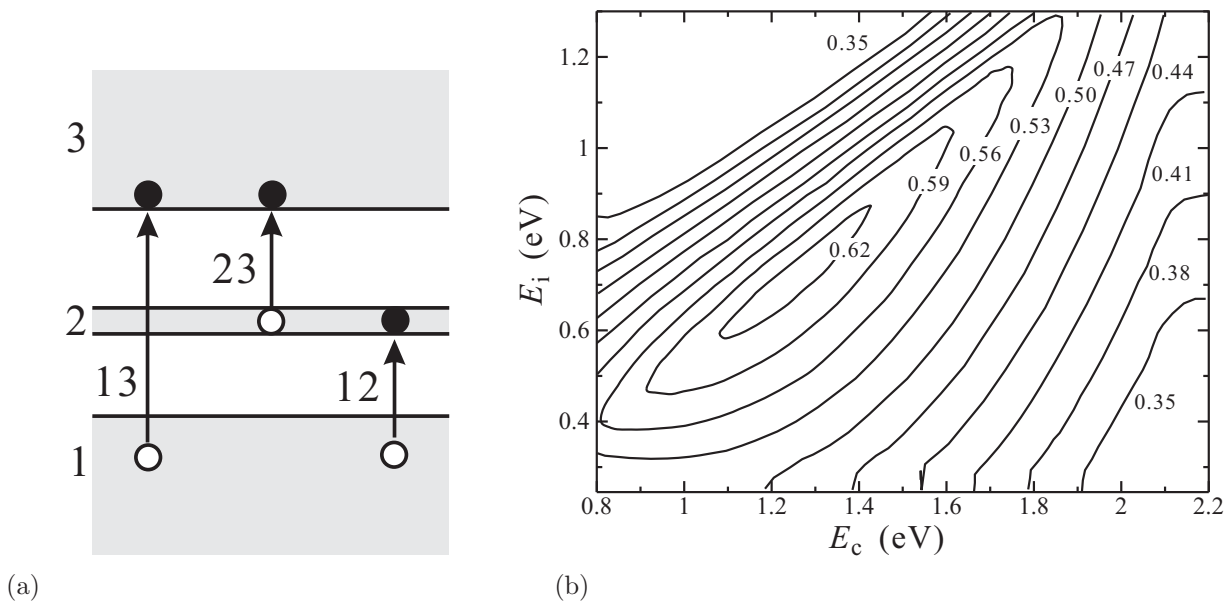


図 11 (a) 中間バンド太陽電池のバンドダイアグラム．(b) 主バンドギャップ E_c と中間バンドギャップ E_i との関数として計算された効率限界．文献 [12] より．

中間バンド型の考えは、前節のホットキャリア型のようにバンド内でキャリアエネルギーを保持することは実際は無理なので、図 9(a)(5) の状態を使うことにより、沢山の狭いバンドを用意して光を受光しよう、というものである。図 9(b) で横棒で書いた準位をそれぞれ独立したバンドとしてギャップ内にも用意した、と考えれば良い。

最も簡単なものとして、図 11(a) の 3 バンド系を考える。基本吸収端は E_{31} である。これ以外に、 E_{21} と E_{32} が考えられる。この 2 つが中間バンドに励起された少数キャリアが再結合で失われる前に生じれば、2 光子のエネルギーを有効に吸収して大きなポテンシャルエネルギーを持つバンドへ 1 個のキャリアを励起できたことになり、明らかに SQ 限界の条件 4.3.1 節の (1) を有効的に破っており、効率向上が期待できる。

このセルでは、バンド 2 はできれば pn 接合までつながっていて欲しくない。また再結合を遅くするためにはできるだけキャリア速度は遅いほうが良いのでバンド幅は狭いほうが良い(ただし、あまり狭いと吸収できる光子エネルギー幅が減ってしまう)。図 11(b) は、これまでのセルと同様の手続きにより少数キャリア連続の方程式を解いて得られた限界効率である。

7.2.2 量子ドットを使ったインプリメント

量子ドットの太陽電池への応用の 1 つが上記中間バンドの形成であり、最も単純にはバンドではなく量子ドットを孤立不純物準位としてエネルギー中継に使うことも考えられる。また現実にはなかなか難しいが、大きさの揃った量子ドットを 3 次元的に周期的に並べることができれば、設計可能な人工の中間バンドを形成できる [14]。量子ドットによるインプリメントの良い点は、pn 接合部分では中間バンドをカットできることであり、これによって V_{OC} の低下が避けられるのではないかと期待されていた。

現在行われている開発研究では、GaAs 太陽電池に InAs の自己形成ドット系を埋め込む組み合わせが最も良く試みられている。InAs は GaAs より格子定数が 7% 大きく、分子線エピタキシー成長の際に、基板温度がある程度高く被覆率がそれ程高くない状態で成長を止めて待機すると In 原子が自発的に集積して (001) 面の場合は 4 角錐のピラミッド状結晶ドットが成長する (図 12(a),(b))。ドットの面密度を上げた状態で、薄い GaAs 膜を成長すると、ドットで生じた凹凸は解消するが、次に再び InAs のドット自己形成成長を行うと、下地に生じていた格子歪みを感知して InAs ドットの上に重なってドットが成長する (図 12(c))。このため、それぞれの柱はある程度周期性のある 1 次元な超格子になっている。更に表面酸化膜に工夫をすることで InAs ドットのイニシャル成長時に周期的に並べる研究も行われている。

以上のような方法で比較的周期性の良いドットアレイが得られており、太陽電池も多く試作されている。ただ、「中間バンド」と呼べるほど結晶性の良い量子ドット超格子はまだ得られておらず、感光スペクトルは広がったものの、GaAs 単接合太陽電池に比べて光電流が実際に増加した、あるいは開放端電圧に減少が全く見られなかった、という

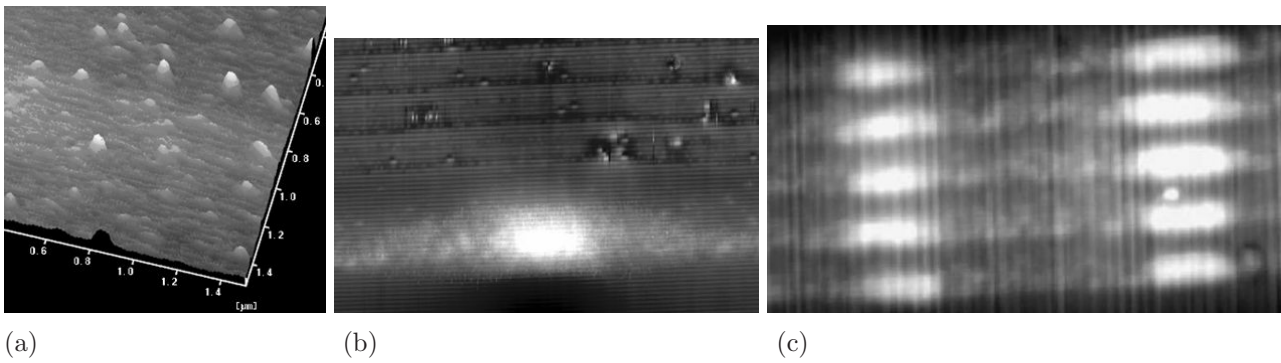


図 12 GaAs 基板上に成長した自己形成 InAs 量子ドット . (a) ドット密度が薄い状態 . AFM 像 . (b) 高分解 TEM で見た 1 個の InAs ドットの断面図 . (c) 密度高く成長し , GaAs の薄い層を挟んで積層すると , 下層の InAs ドットによる歪み効果によって InAs ドットが上方向に並んで成長する . (筆者研究室)

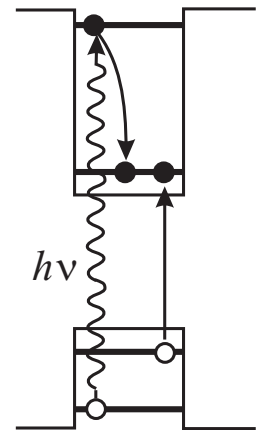
報告はまだ現れていない*6 .

7.2.3 多重励起子効果

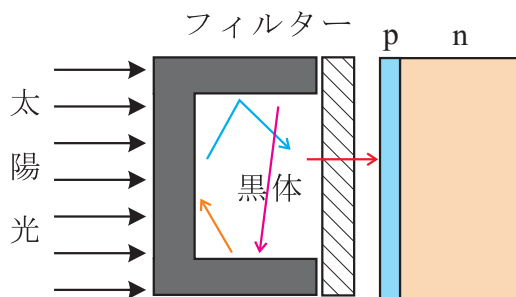
量子ドットを形成することでもう一つ、「おまけ」の効果がある、という議論があり、それが左図に示した多重励起子 (multiexciton) 効果である . 原理自身は大変簡単で、大きなエネルギーを持つ光子で高いエネルギー準位に励起された電子が基底状態に落ち込む際に、ドット内の価電子帯側の準位を占有している電子を伝導帯側に励起すると、1つのエネルギーの大きな光子によって2つの電子正孔対 (励起子) が生じたことになり、この励起子を電力として取り出すことができれば光子エネルギーの有効利用が図れる .

同じ事は当然ドットなどが無い普通のバンドでもあるはずで、実際これを理論解析した例もある . 量子ドットの場合、準位の局在性が高く、多重励起子現象が起きやすいと考えられてきた . 実際、InP や PbSe などの微粒子量子ドットで電子の励起状態寿命が異常に長くなるという現象が確認されている [16] . 現状では、まだ、効率を向上させることができるような多重励起子効果が得られるかどうか不明かになっていない .

孤立ドットの場合でも準位幅が狭いことと励起状態の寿命が長いことには当然正の相関があるから収集効率の上では問題があるが、更にインプリメントする場合に問題となるのが、量子ドットの場合、多重励起子をどのように外部に取り出すか、である . 量子ドット格子を作ってバンド化する方法も考えられるが、pn 接合部まで導けば当然電圧を低下させてしまう . 接合部に量子ドットや量子井戸の超格子を配置する提案もあるが、電圧低下を生じたり、電場によってシュタルクラダー状態になり折角の多重励起子を電流として取り出せないなどの問題を解決できていない .



7.2.4 熱光電変換：黒体太陽電池



ホットキャリア太陽電池は、熱くなったキャリアが外部に熱を漏らすことを嫌う一方、ホットキャリア間の相互作用は非常に強く、抜き取ったキャリアのエネルギー準位は直ちにキャリア間相互作用を介して充填されることを前提としていた . キャリアに変換される前の光子系も高温ではあるが、仮に鏡面体のようなもので光子系を非平衡に閉じ込めたとしても光子間に相互作用がないため一部のエネルギーの光子を抜き取っても代替光子が分布空隙を埋めてくれず、同じようなことをすることはできない .

そこで、光子を閉じ込める壁面そのものの温度を上昇させ、光子の閉じ込め壁面そのものを黒体として局所平衡とする . この Wien 的な黒体の温度は太陽表面温度よりは大幅に落ちてしまう . が、壁面の吸収放射を通して光子間に

*6 論文未確認であるが、3層タンデムセルで量子ドットアレイにより電流が増えた、という雑誌記事が出たことがある (日経エレクトロニクス, 2011.10.17 p.45) . 比較的良好な特性は [15] で報告されている .

有効な相互作用が導入されるから，図のようにフィルターでごく狭い領域のエネルギーの光子を抜き出すと，この分布空隙を輻射光子が埋めて，非常に狭いエネルギーによる光子の抜き出しが可能になる．この付近にバンドギャップを持つ高変換効率 pn 接合を配置することで，この黒体放射系からのエネルギー変換効率は大変高いことになる．

現実には，このような構造では照射面からの輻射ロスが大きすぎて低効率となるため，集光して閉鎖空間に直接入射させることを考えているが，構造が大掛かりとなる．また長波長の理想的なフィルターが得にくい，フォトニック結晶を使って解決することが試みられている [17] ．

以上，「第3世代太陽電池」がまだ雲をつかむ話の段階であることを見てきた．逆に言えば，アイデアレベルであってもまだ研究・開発の極めて大きな余地があると言える．実現可能性の薄いSF的な話には注意しなければならないし，政治的な動きにより健全な研究の展開が妨げられる可能性も懸念材料ではあるが，一方「若手」の皆さんには活躍の場が多く楽しみな分野でもあることも確かである．

参考文献

- [1] M. P. Thekaekara, R. Kruger, and C. H. Duncan, *Appl. Optics* **8**, 1713 (1969).
- [2] W. Shockley and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
- [3] P. Würfel, “*Physics of Solar Cells*” (Wiley, 2005).
- [4] A. S. Brown and M. A. Green, *Physica E* **14**, 96 (2002).
- [5] M. A. Green *et al.*, *Prog. in Photovoltaics* **20**, 12 (2012).
- [6] T. Agui *et al.*, *Renewable Energy, Proceedings, Yokohama 2010; O-Pv-5-4*.
- [7] A. Yamamoto, M. Yamaguchi and C. Uemura, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 611 (1983).
- [8] K. Ando and M. Yamaguchi, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 485 (1985).
- [9] 国府田 隆夫, 柗元 宏 「光物性測定技術」(東大出版会, 1983).
- [10] R. W. Jansen, *Phys. Rev. B* **41**, 7666 (1990).
- [11] (著者の立場からして当然だが) 日本の太陽電池研究を大変肯定的に描いたものとして, 桑野幸徳 「太陽電池はどのように発明され成長したのか」(オーム社, 2011) ．
- [12] M. A. Green, “*Third Generation Photovoltaics*” (Springer, 2006).
- [13] R. T. Ross and A. J. Nozik, *J. Appl. Phys.* **53**, 3813 (1982).
- [14] A. J. Nozik, *Physica E* **14**, 115 (2002).
- [15] D. Guimard *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 203507 (1-3) (2010).
- [16] R.J. Ellingson, O.I. Micic, J. Blackburn, P. Yu, G. Rumbles, A.J. Nozik, *Nano Lett.* **5**, 865 (2005).
- [17] M. De Zoysa, T. Asano, K. Mochizuki, A. Oskooi, T. Inoue, and S. Noda, *Nature Photonics* **6**, 535(2012).

Appendix1 半導体の基礎事項 1 – キャリア分布

半導体は一般にバンド絶縁体であり，バンドギャップが0.1～数 eV 程度のものを漠然と指す(ダイヤモンドなどもドーピングによりメタルになることなどから最近では半導体に分類されることが多い)．半導体の特徴は，以下で述べるドーピングやヘテロ接合，外部電場，光照射などによってこれら「絶縁体」の中で生じる電気伝導の担い手であるキャリアを制御できる点にある．半導体は，価数の異なる原子のような不純物を少量添加(ドーピング)することで電荷キャリアが発生する．伝導帯に電子が生じたものを n 型，価電子帯に正孔が生じたものを p 型と呼ぶ．不純物がない元来の半導体を真性半導体と呼ぶ．

伝導帯の状態密度を \mathcal{D} ，電子分布を g_e ，フェルミ分布を f とし，価電子帯，正孔については，添字 h で表すと，

$$\text{伝導帯, 電子} : g_e(E)dE = \mathcal{D}_e(E)f(E)dE, \quad (\text{A.1a})$$

$$\text{価電子帯, 正孔} : g_h(E)dE = \mathcal{D}_h(E)[1 - f(E)]dE \equiv \mathcal{D}_h(E)f_h(E)dE \quad (\text{A.1b})$$

である．有効質量近似では，電子・正孔の有効質量を m_e^* ， m_h^* として

$$\mathcal{D}_e(E) = \frac{\sqrt{2m_e^{*3}}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E - E_c} \quad (\text{伝導帯}), \quad \mathcal{D}_h(E) = \frac{\sqrt{2m_h^{*3}}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E_v - E} \quad (\text{価電子帯}) \quad (\text{A.2})$$

と書くことができる． E_c, E_v は、それぞれ伝導帯の底、価電子帯の頂上の位置である．電子の総濃度 n は、

$$n = \int_{E_c}^{\infty} g_e(E) dE = \frac{\sqrt{2m_e^*{}^3}}{\pi^2 \hbar^3} \int_{E_c}^{\infty} \frac{\sqrt{E - E_c} dE}{1 + \exp((E - E_F)/k_B T)} \approx 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right) \quad (\text{A.3})$$

と表される．正孔総濃度 p は、 $E_F - E_c$ を $E_v - E_F$ 、 m_e^* を m_h^* に置換して得られる． \approx 以降は、フェルミ分布に対して高温の Maxwell 分布近似が成立する場合の近似で、この近似では、

$$np = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \equiv n_i^2 \left(N_{c,v} \equiv 2 \left(\frac{m_{e,h}^* k_B T}{2\pi \hbar} \right)^{3/2}, E_g \equiv E_c - E_v \right) \quad (\text{A.4})$$

である． N_c, N_v は有効状態密度、 n_i は真性キャリア濃度と呼ばれる．

真性半導体では電気的中性条件より $n = p$ であるから、フェルミ準位 E_F は

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_v}{N_c} = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3k_B T}{4} \ln \frac{m_h}{m_e} \quad (\text{A.5})$$

によって与えられ、低温では第2項は小さく、 E_F はバンドギャップ中央付近に来る．一方、電子を供給するドナー不純物濃度が N_D の場合、ドナーに束縛された電子濃度を n_D とすると電気的中性条件より $n + n_D = N_D$ である．自由エネルギー $F = U - TS$ は、 n_D 個の電子を N_D の状態に割り振る場合の数 W を考え、 $S = k_B \ln W$ より

$$F = E_D n_D - k_B T \ln \left[2^{n_D} \frac{N_D!}{n_D!(N_D - n_D)!} \right].$$

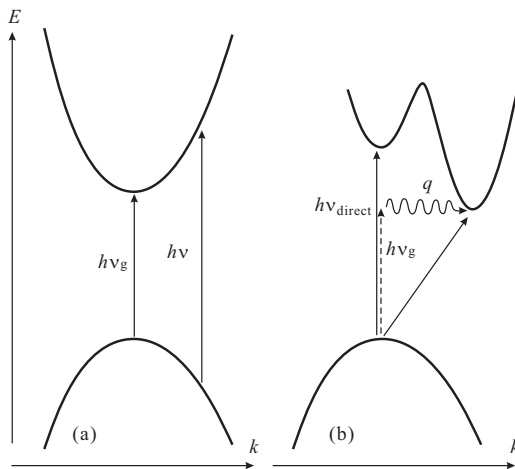
E_D は伝導帯からの束縛準位位置、 2^{n_D} はスピン自由度による．クーロン反発により、2電子の束縛状態は準位が高く無視できるとした． $\ln N! \sim N \ln N - N$ を用いると

$$E_F = \frac{\partial F}{\partial n_D} = E_D - k_B T \ln \left[\frac{2(N_D - n_D)}{n_D} \right], \quad n_D = N_D \left[1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (\text{A.6})$$

が得られる．指数関数前の係数 $1/2$ はスピン縮退のためについて．同様に、一様なアクセプター濃度 N_A が存在する場合の束縛正孔濃度 p_A も n_D と対称形で与えられる．

(A.3) より、ドナーだけをドーピングした場合、 $T \rightarrow 0$ で E_F は E_D の位置に来る．従って (A.3) より、 $n \gg p$ である程度低温では電子数の多い n 型半導体、逆にアクセプタードーピングの場合、 p 型になる．この濃度の高いキャリアを多数キャリア、低いものを少数キャリアと呼ぶ．本稿ではキャリア濃度が n, p 各層のものであることを添え字で表している．例えば p 層の電子濃度は n_p と表す．

Appendix2 半導体の基礎事項 2 - バンド間光吸収



光子 1 個を価電子帯電子が吸収して伝導帯へ励起されるバンド間光吸収に着目すると、特にバンドギャップ E_g 付近での吸収過程によって半導体は直接遷移型と間接遷移型に分類される．直接遷移型では、価電子帯頂上と伝導帯極小 (バンド端) の波数 (k) 空間内位置が一致し、 E_g 付近でも k 空間内での移動なしで励起が可能であるのに対し、間接遷移型では遷移に有限の $\hbar k$ のシフトが必要であり、一般にこれは $h\nu \approx E_g$ 付近での光子の運動量に比べてはるかに大きいので吸収遷移において他の自由度 (主にフォノン) による運動量遷移が同時に生じる必要がある．

直接遷移確率を考える．光子運動量を無視して、

$$\mathcal{H} = \frac{(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \approx \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}}{2m_0} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \quad (\text{A.7})$$

とする．すなわち、 $\mathcal{H}' = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}/2m_0$ を摂動項とする． k' の伝導帯、 k の価電子帯状態をそれぞれ $|k'_c\rangle, |k_v\rangle$ と書き、

$$\langle k'_c | \mathcal{H}' | k_v \rangle = \frac{e}{2m_0} \langle k'_c | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | k_v \rangle = \frac{eA}{2m_0} \langle k'_c | p_A | k_v \rangle. \quad (\text{A.8})$$

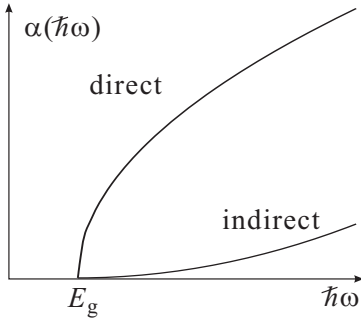
p_A は p の A 方向成分である．フェルミの黄金則近似より単位時間あたりの直接遷移確率は

$$W_{vc} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}'_c | \mathcal{H}' | \mathbf{k}_v \rangle|^2 \delta(E_{c\mathbf{k}'} - E_{v\mathbf{k}} + \hbar\omega) \quad (\text{A.9})$$

となる．以降の計算はやや紙数を取り過ぎるので省略するが，

$$\int \delta(E_{k_c} - E_{k_v} - \hbar\omega) dk = 2\pi \frac{(2m_r^*)^{3/2}}{\hbar} \sqrt{\hbar\omega - E_g} \left(\frac{1}{m_r^*} \equiv \frac{1}{m_v^*} + \frac{1}{m_c^*} \right) \quad (\text{A.10})$$

であることから，結局直接遷移型半導体の吸収端付近の吸収係数 $\alpha(\hbar\omega)$ は



$$\alpha(\hbar\omega) \propto \sqrt{\hbar\omega - E_g} \quad (\text{A.11})$$

となる．一方，間接遷移半導体では，遷移がフォノンに依存することから，バンド端付近の吸収係数に各種フォノンの特徴を示す構造が現れる．これらを非常に大まかに均すと，

$$\alpha(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^2 \quad (\text{A.12})$$

という依存性となる．