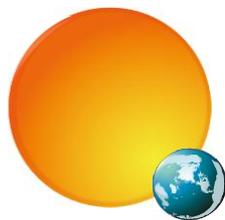


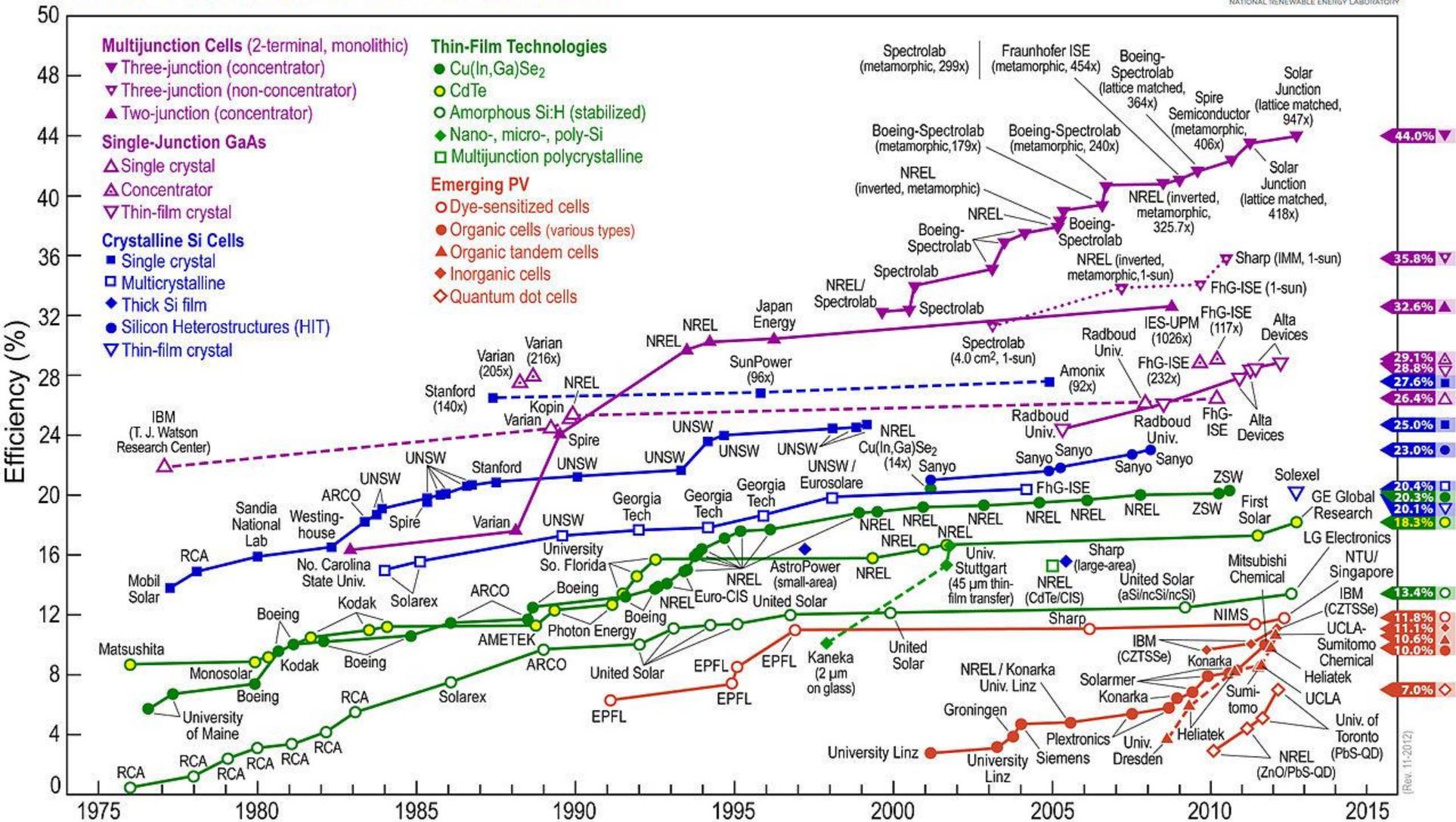
# 基礎から徹底解説： 高効率太陽電池に向けた研究開発



杉山 正和  
東京大学大学院工学系研究科

# 太陽電池の効率記録

## Best Research-Cell Efficiencies



(Rev. 11-2012)

# 集光型太陽電池

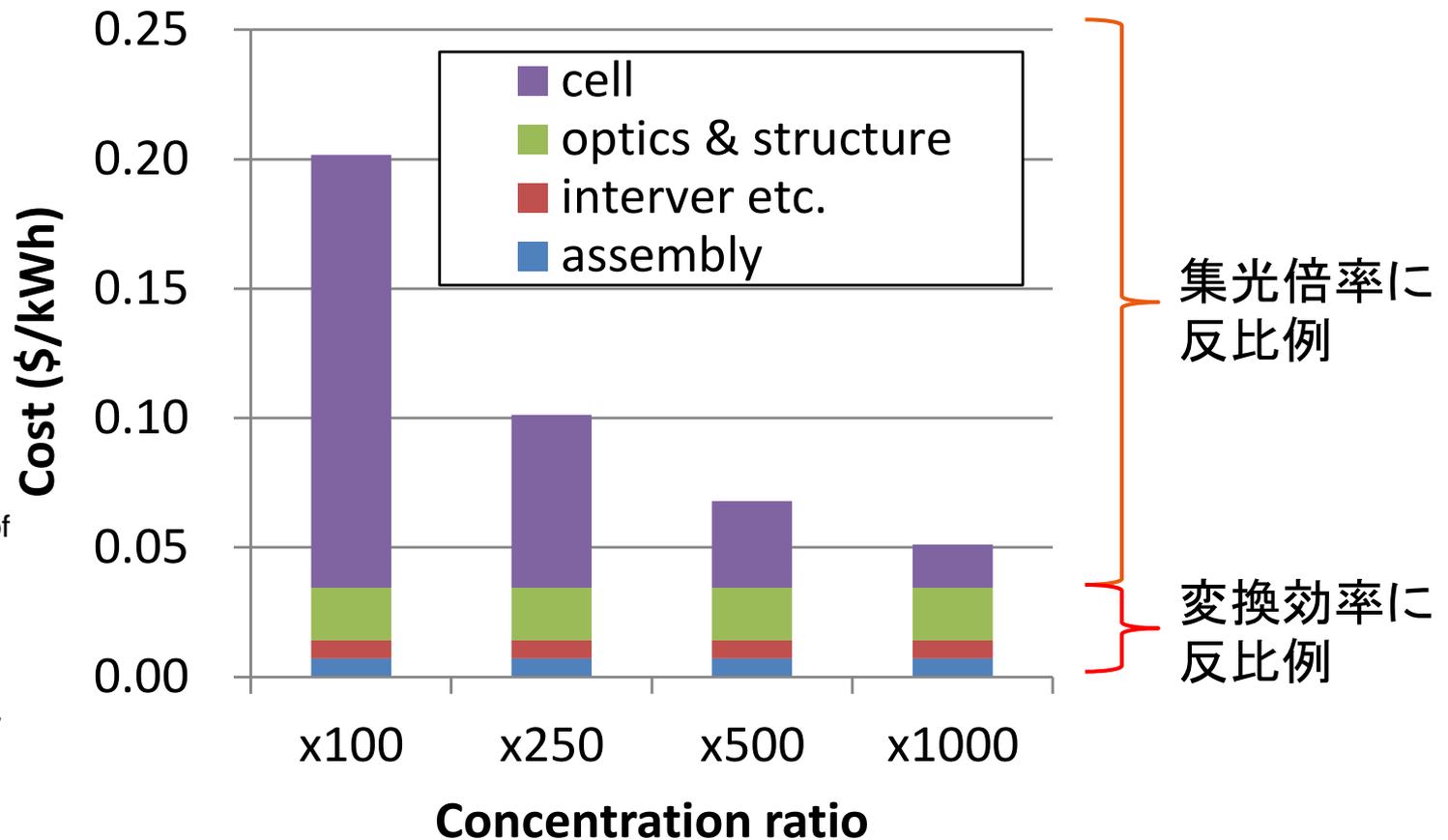


Puertollano and Seville (Spain)



[www.concentrix-solar.de](http://www.concentrix-solar.de)

# 集光型太陽光発電モジュールのコスト



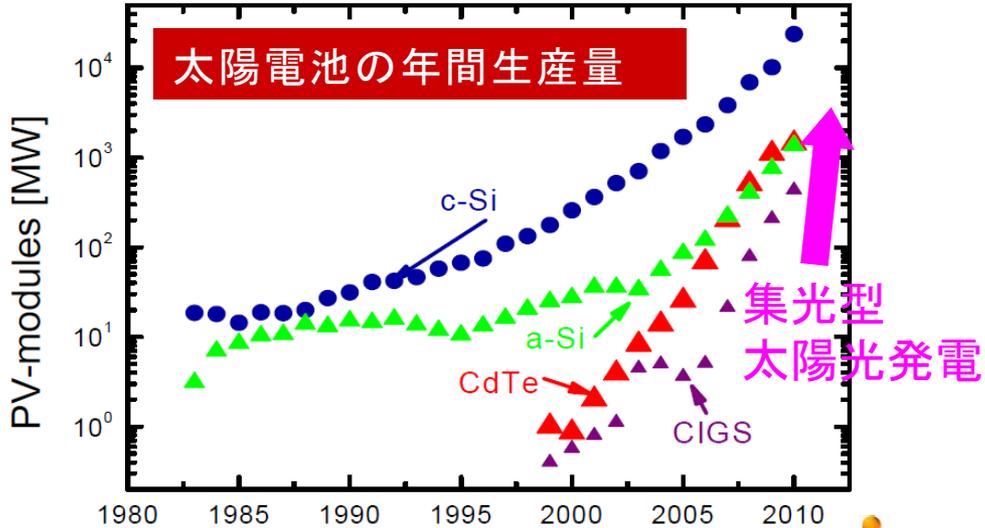
Estimation on the basis of the data:  
C. Algora, et al., 5th International Conference on Solar Concentrators (Palm Desert, CA, 2008).

40% Efficiency

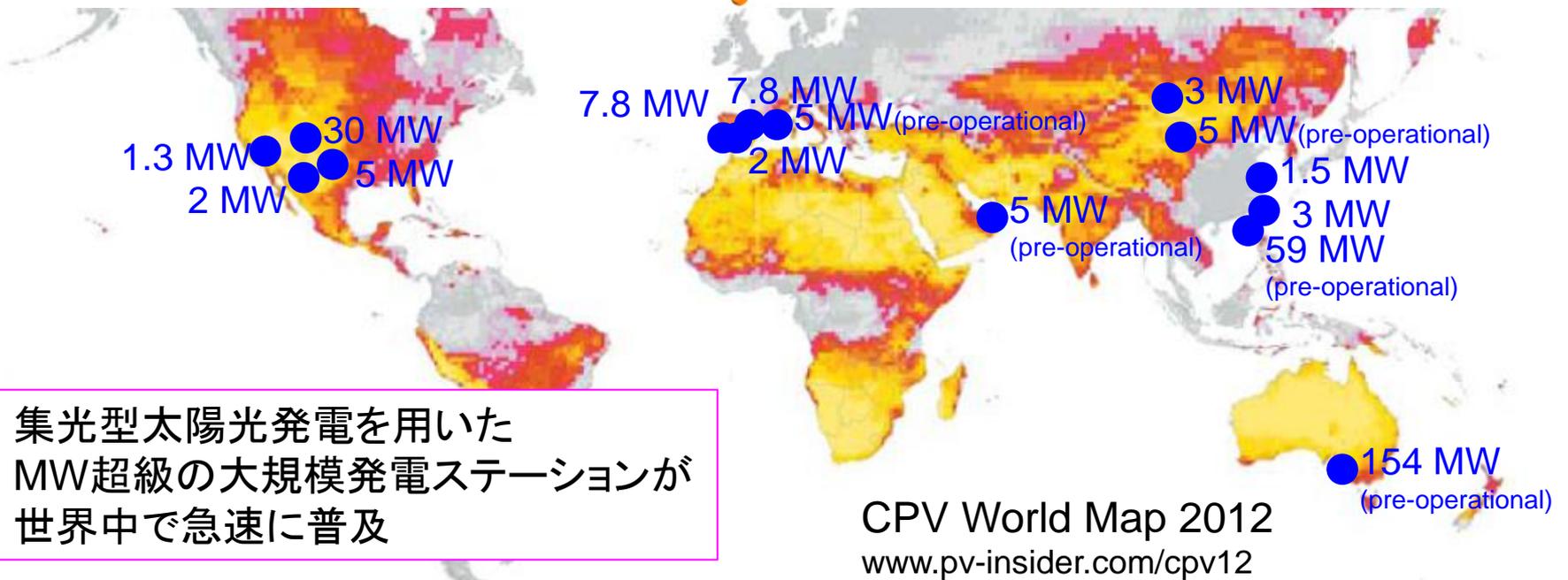
## □ 低コスト実現のために

- 高集光倍率 → セルコスト低減
- 高効率 → 面積低減 (光学系・建設コストの低減)
- 光学系・追尾系の革新的デザイン・コスト削減

# CPVの動向

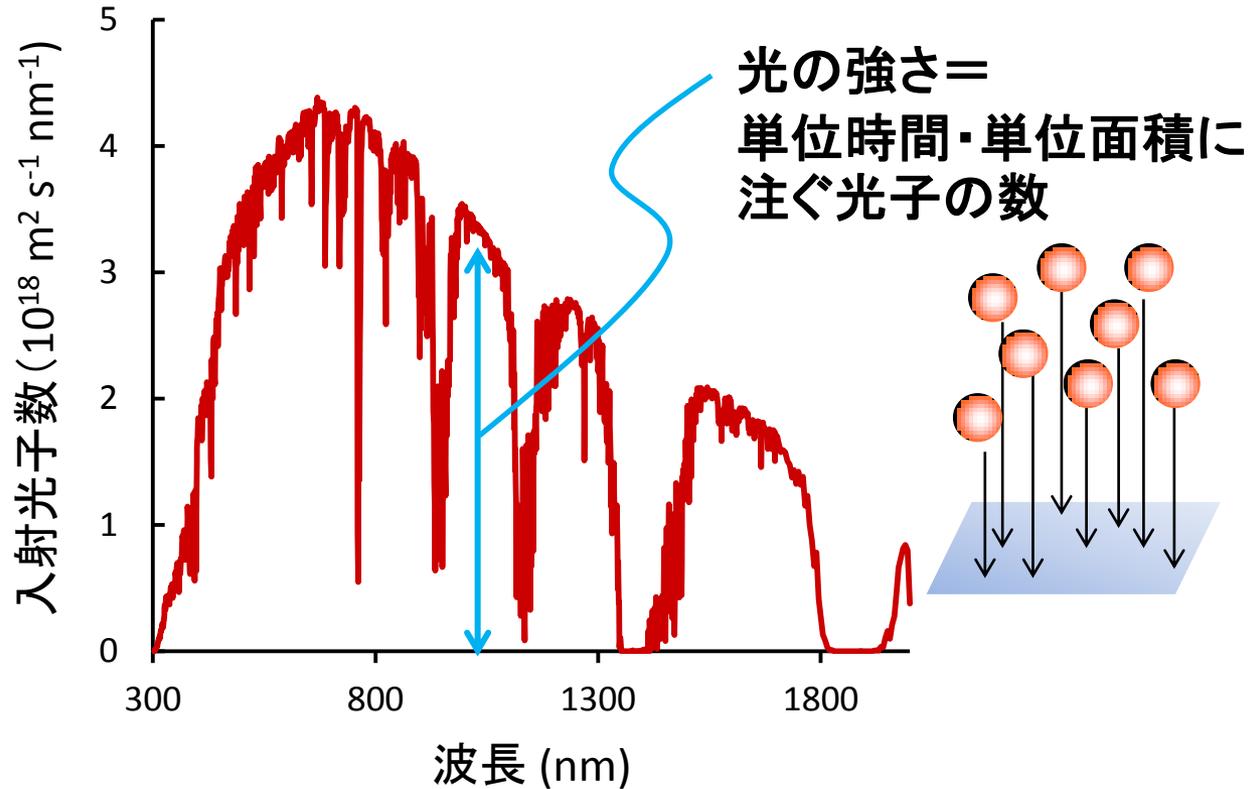


For more information, visit <http://amonix.com/>

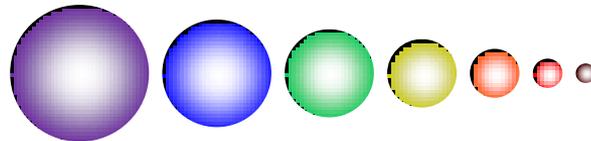


# 太陽光発電デバイスの基礎 (一般向け)

# 太陽光のスペクトル

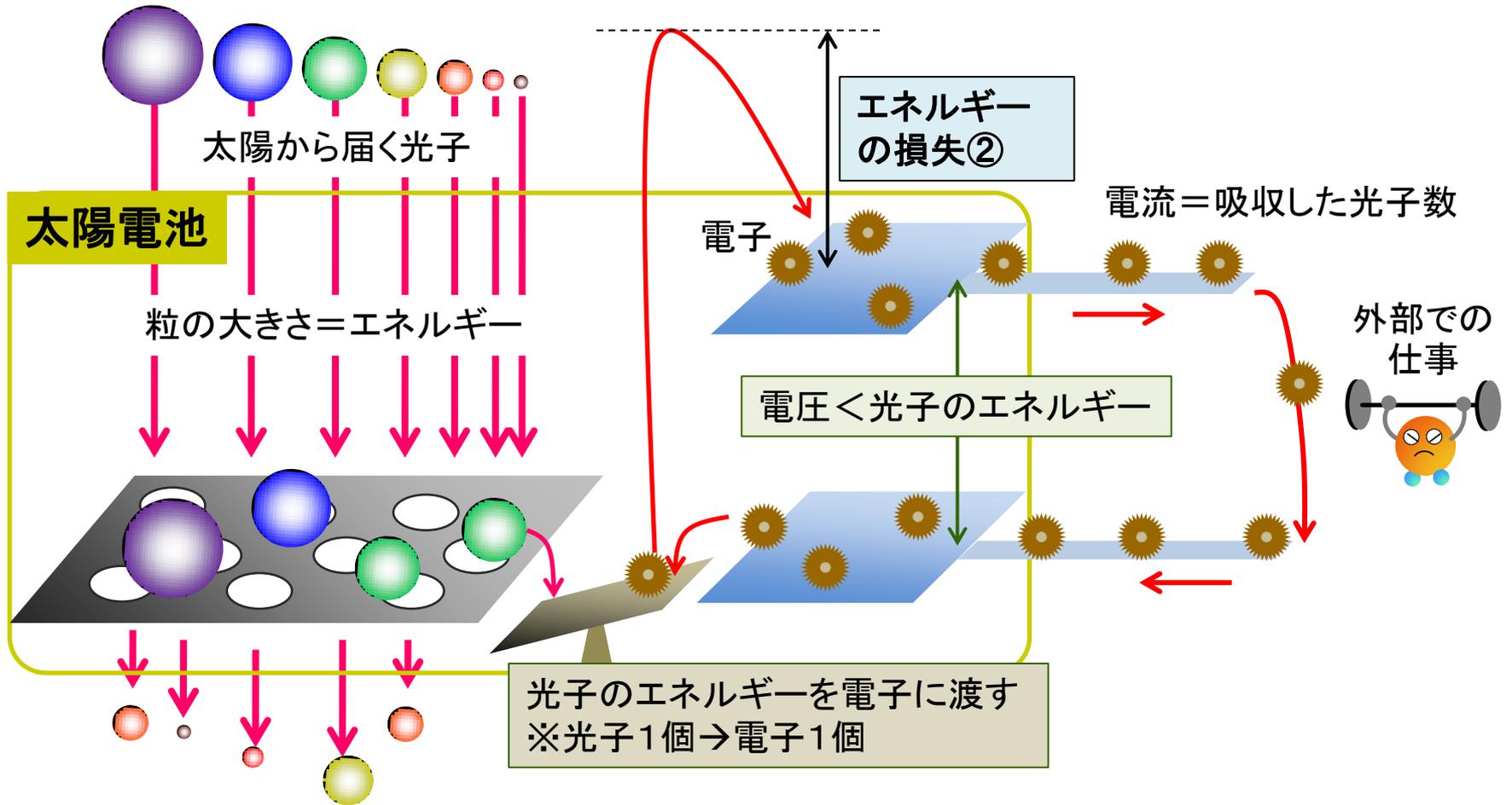


光子のエネルギー  $\propto 1/\text{波長}$



(エネルギーを球の大きさと表現)

# 太陽電池の動作原理(なぜ100%のエネルギー変換ができないか?)



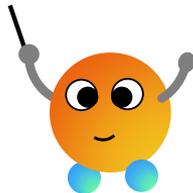
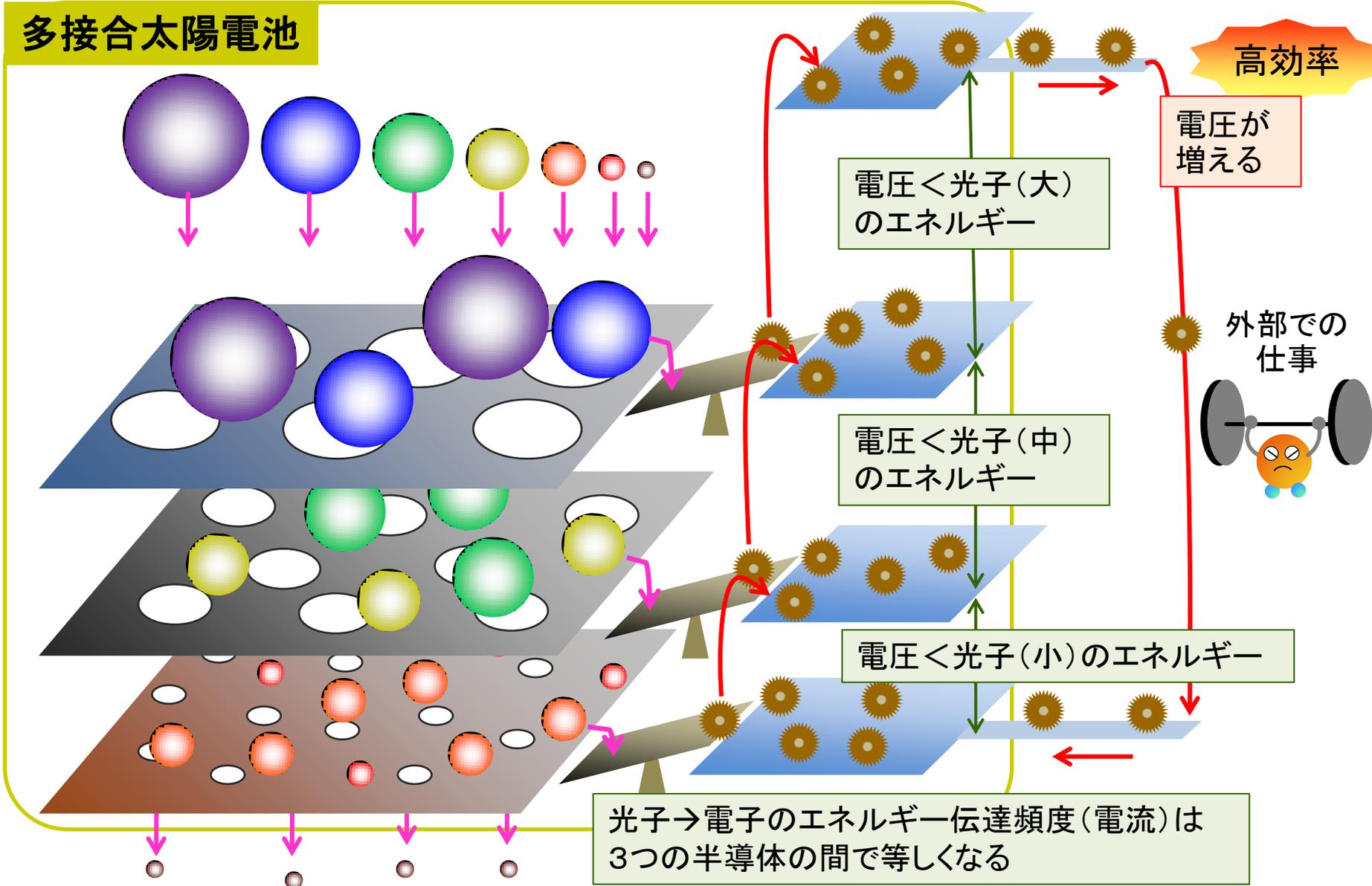
半導体は孔(バンドギャップ)より大きな光子しか吸収できない

エネルギーの損失①

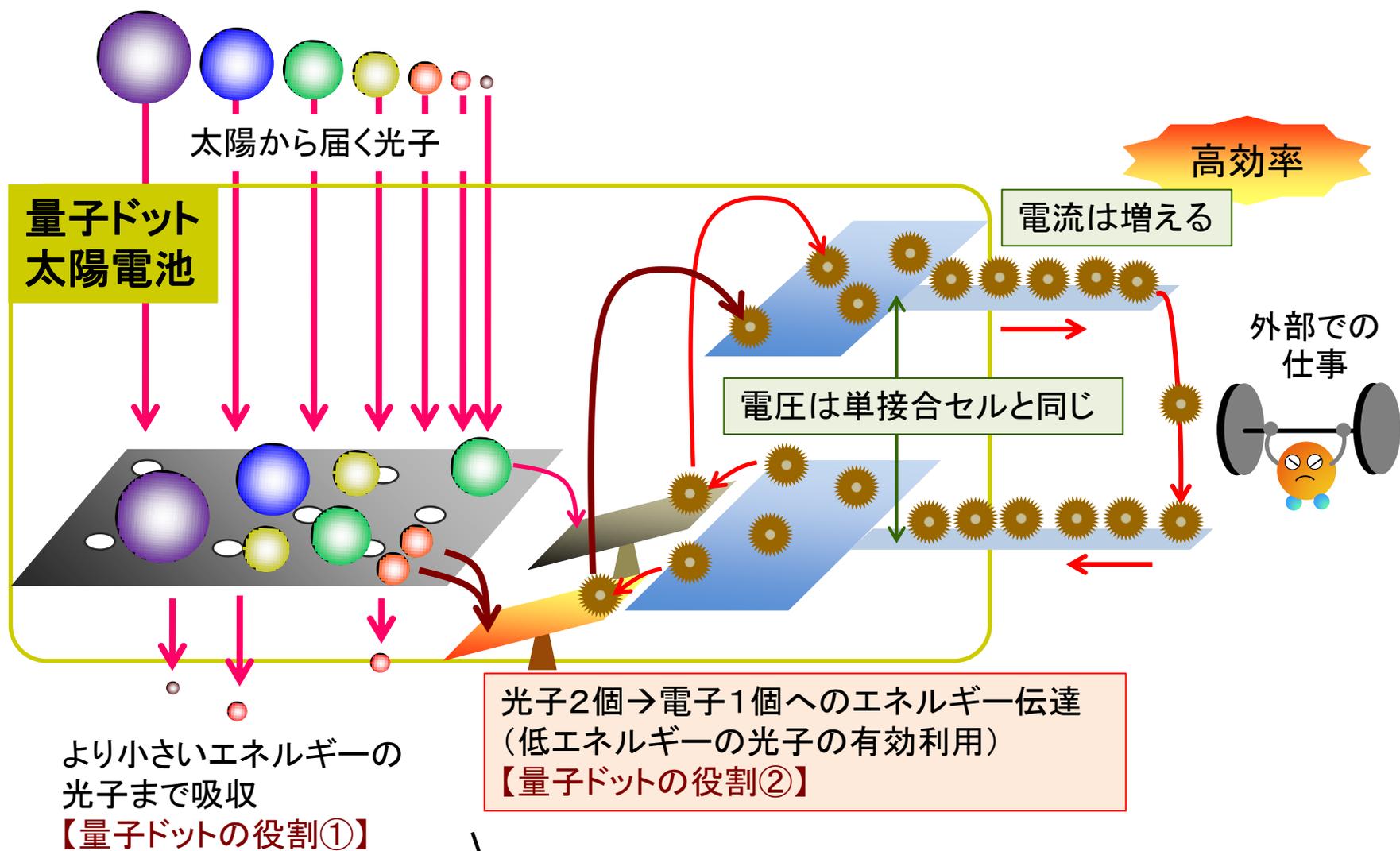


1種類の半導体を使った太陽電池では、2つのエネルギー損失要因により、変換効率は約30%にとどまる。

# 多接合太陽電池

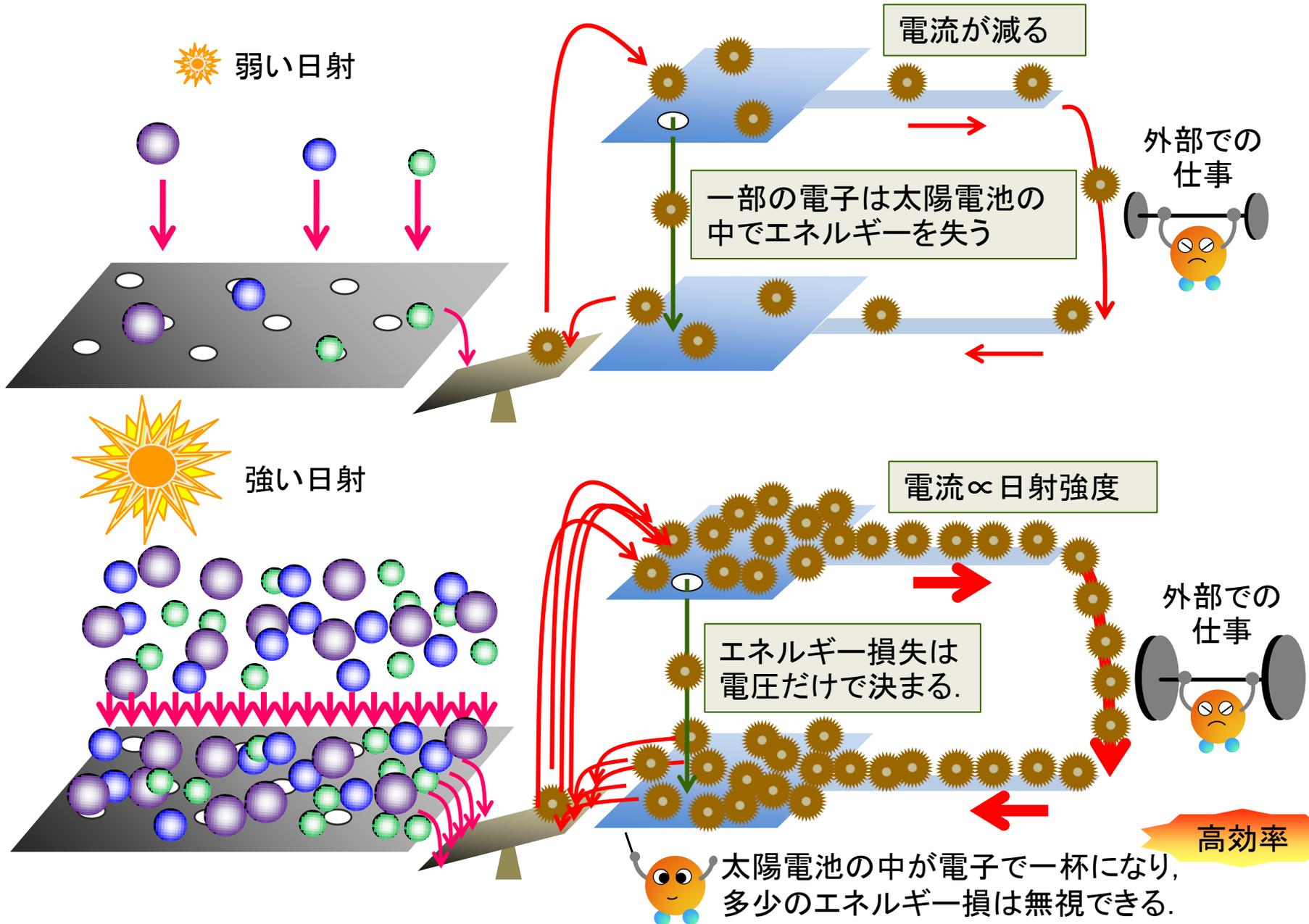


異種の半導体(孔の大きさが違う網)の重ね合わせ  
→ エネルギーの大きな光子から順に電力に変換  
(光子のエネルギーを無駄なく利用)




 単一半導体の太陽電池に量子ドットを加える  
 →電圧を落とさずに電流を増やす(高効率化)

# なぜ集光すると高効率になるのか？



# 太陽光発電デバイスの基礎 (大学～大学院向け)

# 半導体中の電子・正孔(1)

---

## □ 濃度

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_{Fn}}{kT}\right), \quad p = N_v \exp\left(-\frac{E_{Fp} - E_v}{kT}\right)$$

$E_{Fn}$  ( $E_{Fp}$ ) : 電子 (正孔) のフェルミエネルギー

## □ 有効状態密度

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad N_v = 2 \left( \frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

バンド内のすべての電子 (正孔) 準位が単一のエネルギー  $E_c$  ( $E_v$ ) をもつと仮定したときの電子 (正孔) の状態密度

# 半導体中の電子・正孔(2)

---

□ フェルミエネルギーを表すと

$$E_{Fn} = E_c - kT \ln \left( \frac{N_c}{n} \right), \quad E_{Fp} = E_v + kT \ln \left( \frac{N_v}{p} \right) \quad (1)$$

□ 平衡状態では、電子・正孔の濃度積は一定 ( $E_g, T$  の関数)

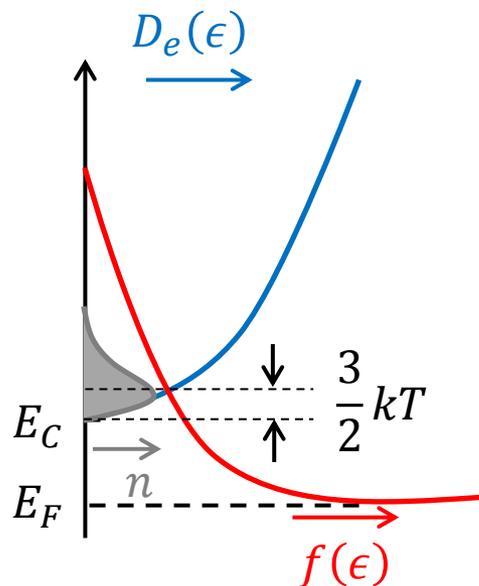
$$n p = N_c N_v \exp \left( -\frac{E_g}{kT} \right) \quad (2)$$

(2)より  $-kT \ln \left( \frac{N_c}{n} \right) = kT \ln \left( \frac{N_v}{p} \right) - E_g$

$E_c - E_g = E_v$  なので

平衡状態において(1)の  $E_{Fn}, E_{Fp}$  は等しくなる。

# 電子・正孔の内部エネルギー(1粒子あたり)



電子のもつエネルギーの平均値

$$\langle \epsilon_e \rangle = \frac{1}{n_e} \int_{E_C}^{\infty} \epsilon D_e(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \dots = E_C + \frac{3}{2} kT$$

$$D_e(\epsilon) = 4\pi \left( \frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (\epsilon - E_C)^{\frac{1}{2}} \quad f(\epsilon) = \exp\left(-\frac{\epsilon - E_F}{kT}\right)$$

状態密度

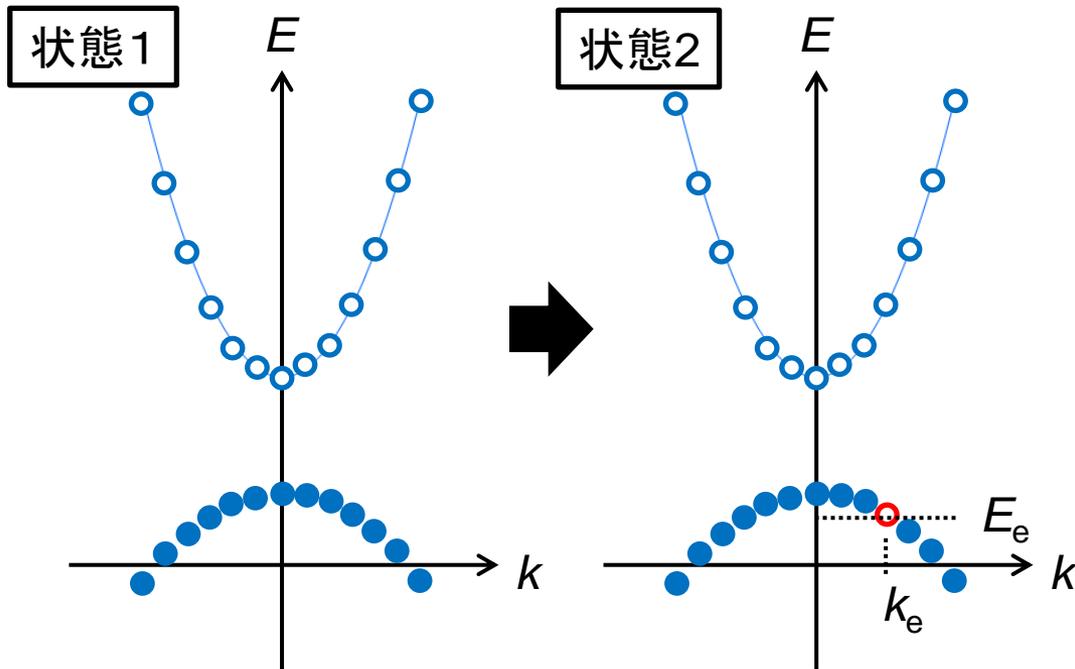
分布関数

正孔のもつエネルギーの平均値

$$-\langle \epsilon_h \rangle = \frac{1}{n_h} \int_{-\infty}^{E_V} \epsilon D_h(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \dots = -E_V + \frac{3}{2} kT$$

電子・正孔は3次元の並進自由度を持つ理想気体とみなすことができる

# 正孔の概念



価電子帯の電子が1つ抜けた状態  
(正孔が1つ存在)

$$\sum_{state\ 1} E = \sum_{state\ 2} E + E_e$$

$$\sum_{state\ 1} k = \sum_{state\ 2} k + k_e$$

□ 正孔のエネルギー

$$E_h = \sum_{state\ 2} E - \sum_{state\ 1} E = -E_e$$

□ 正孔の運動量

$$k_h = \sum_{state\ 2} k - \sum_{state\ 1} k = -k_e$$

$p = \hbar k$ なので、

$$p_h = -p_e$$

## 正孔の性質

1. 電荷は電子と逆 (+ $q$ )
2. エネルギーは電子と逆
3. 運動量は電子と逆
4. 質量はプラス

# 理想気体のエントロピー

---

□ 理想気体の並進のエントロピー (1つの準位への縮退度2)

$$\bar{S} = k \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[ \frac{2 \left( \frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}}{n} \right] \right\}$$

□ 状態密度

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

□  $T\bar{S} = kT \ln \left( \frac{N_c}{n} \right) + \frac{5}{2} kT$

- キャリア濃度が小さいほどエントロピー項が大きい

# 半導体中の電子・正孔のエネルギー

化学ポテンシャルの定義式

$$\bar{G} = \bar{U} + P\bar{V} - T\bar{S}$$

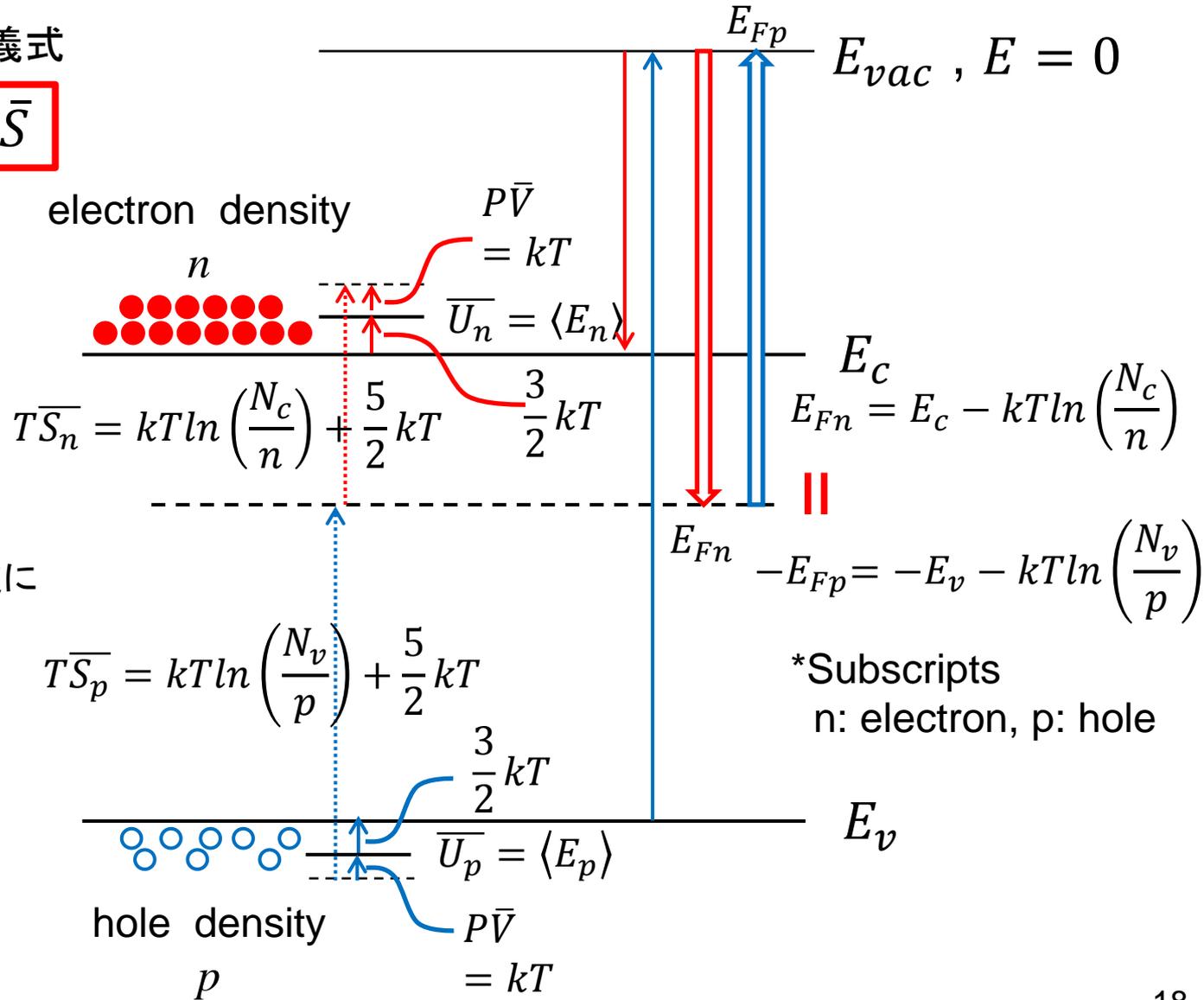


化学ポテンシャル  
= フェルミエネルギー

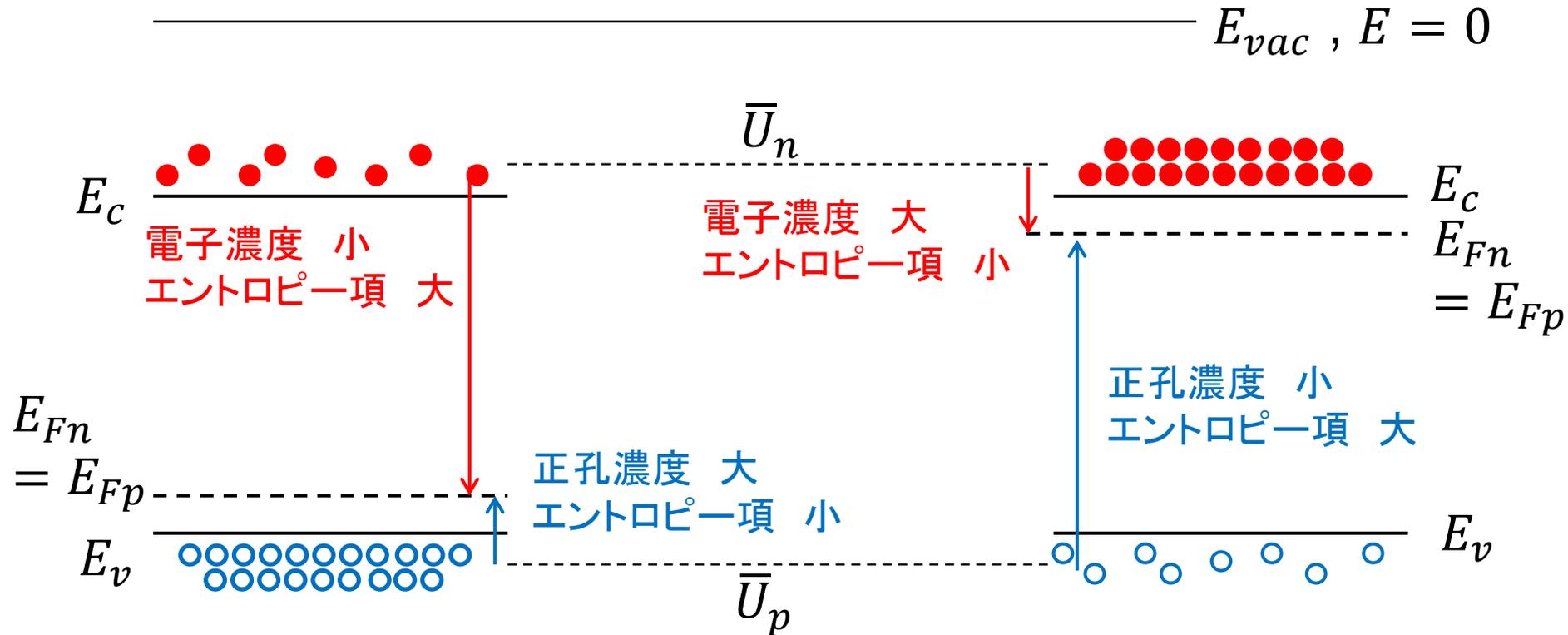
$$\bar{G}_n = E_{Fn}$$

$$\bar{G}_p = -E_{Fp}$$

(正孔の定義上, 符号が逆になる.  $E_v$ についても同様.)



# p型・n型半導体



## □ドーピング → 電子・正孔濃度の制御

- 電子・正孔の(1粒子あたり)内部エネルギーは不変
- エントロピー項  $TS$  の変化 → 自由エネルギー  $E_F$  が変化
- $np$  積が一定である限り,  $E_{Fn} = E_{Fp}$

# 平衡状態の半導体との仕事のやりとり

---

□ 半導体に入入りするのは電子・正孔1対

● 電気的中性条件から

□ 平衡状態( $E_{Fn} = E_{Fp}$ )の半導体と電子・正孔の1対をやり取りする際の自由エネルギー変化

$$\Delta G = \overline{G}_n + \overline{G}_p = E_{Fn} - E_{Fp} = 0$$

□ 平衡状態にある半導体は、外部に対して仕事を行うことができない。

# 非平衡状態と擬フェルミレベル

□ 平衡状態よりも電子・正孔の濃度が増える

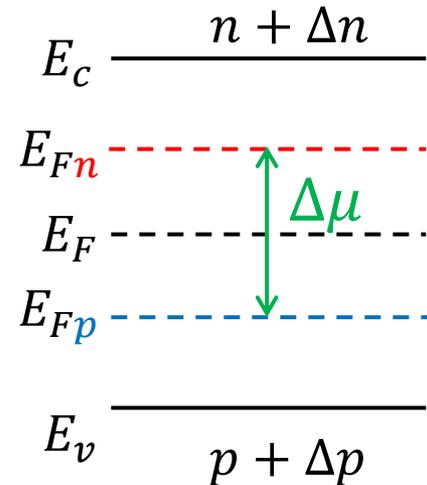
• e.g. 光吸収, 外部からの電流注入

$$n^* p^* = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g - \Delta\mu}{kT}\right) > n p$$

$\Delta\mu$ : フェルミエネルギーの分裂

→ デバイスが外部から受ける仕事

(or デバイスが外部に対して行う仕事)



□ フェルミエネルギーの式を変形

$$E_{Fn} = E_c - kT \ln\left(\frac{N_c}{n}\right), \quad E_{Fp} = E_v + kT \ln\left(\frac{N_v}{p}\right)$$

$$\Leftrightarrow E_{Fn} = E_i + kT \ln\left(\frac{n}{n_i}\right), \quad E_{Fp} = E_i - kT \ln\left(\frac{p}{n_i}\right)$$

基準: 真性半導体

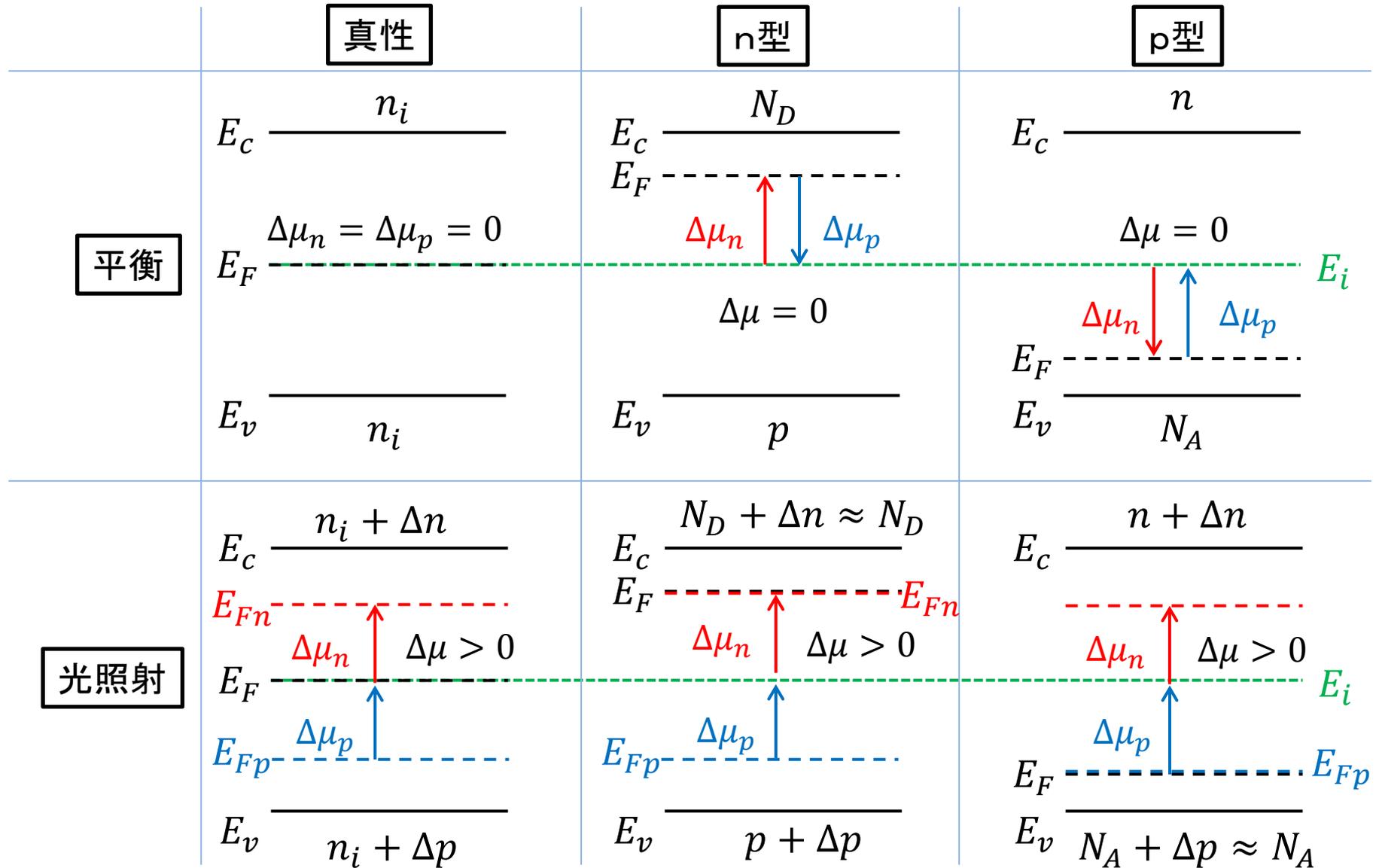
$$E_F = E_i$$

$$n = p = n_i$$

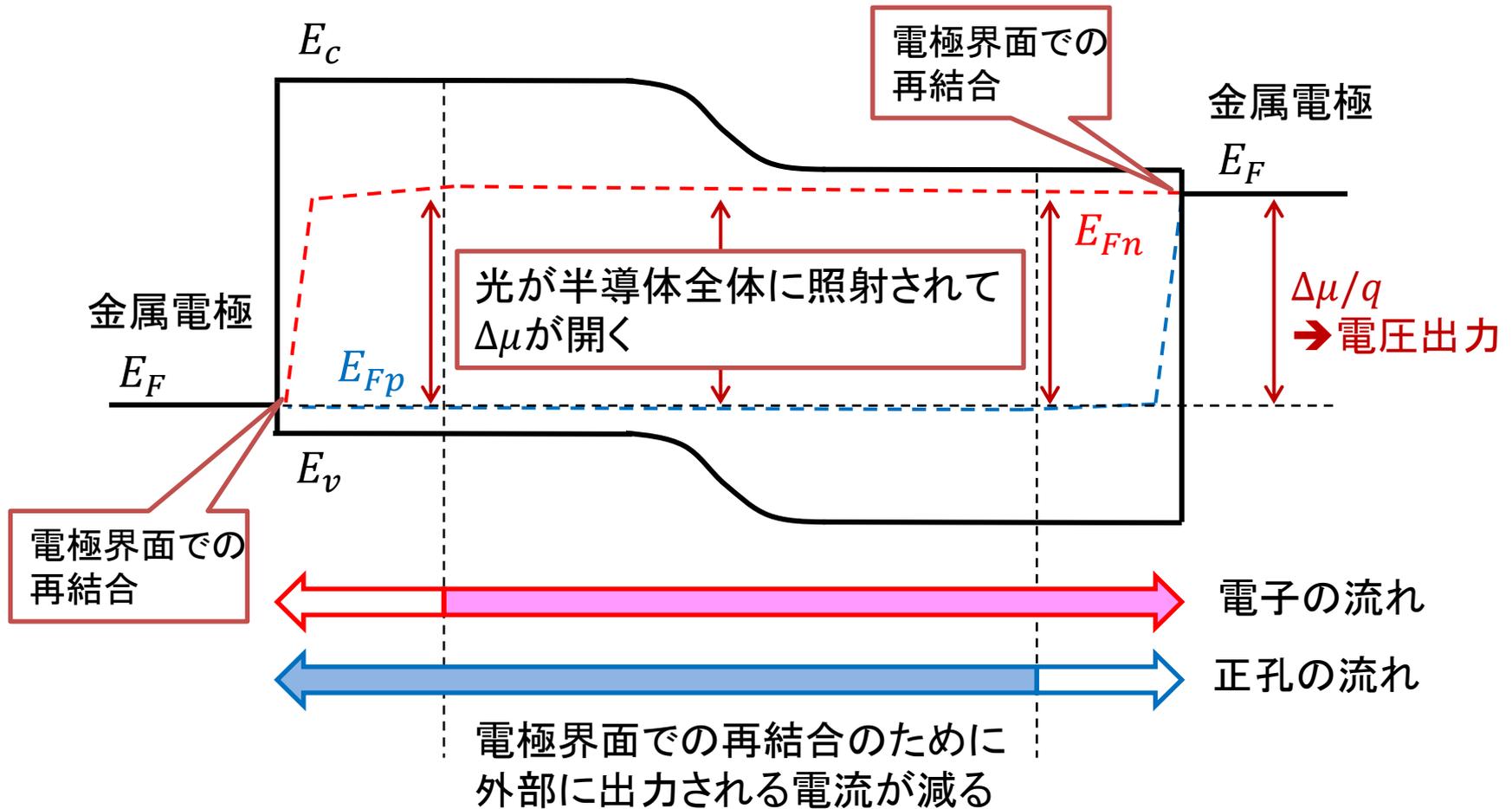
ただし,

$$n_i^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right), \quad E_i = E_c - kT \ln\left(\frac{N_c}{n_i}\right) = E_v + kT \ln\left(\frac{N_v}{n_i}\right)$$

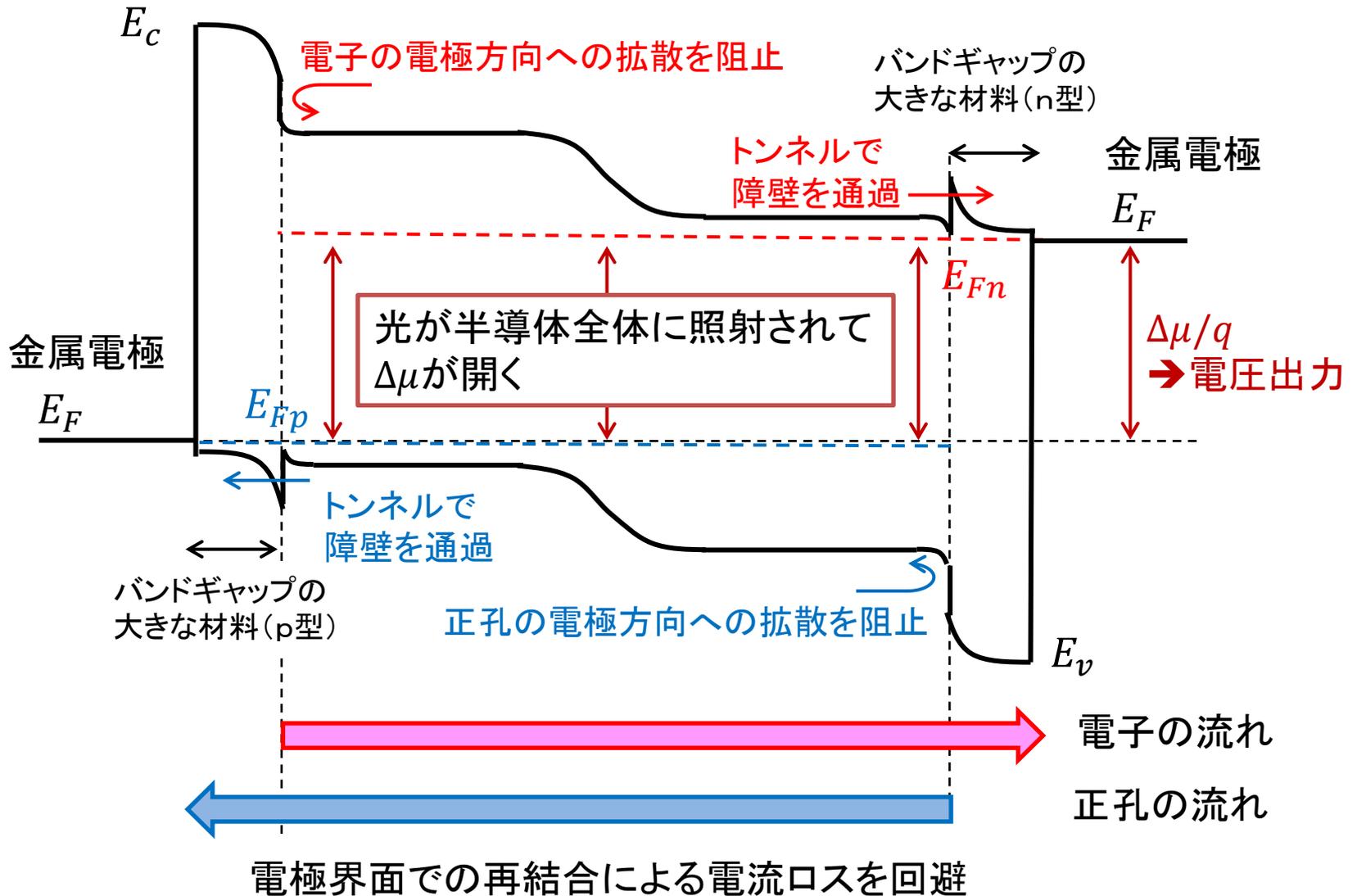
# n型・p型半導体の非平衡状態



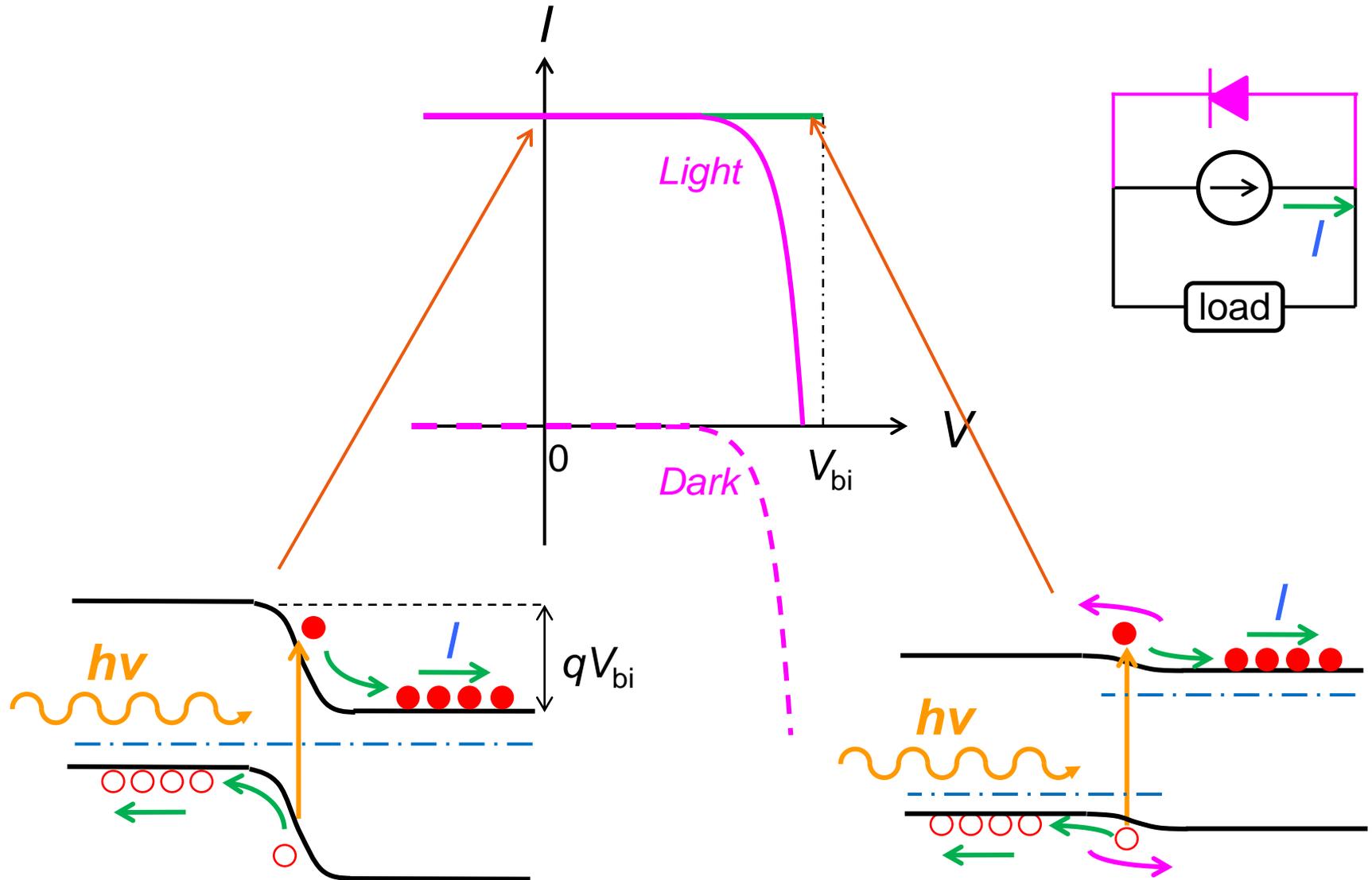
# 非平衡状態のpn接合(太陽電池)



# ヘテロバリアの効果

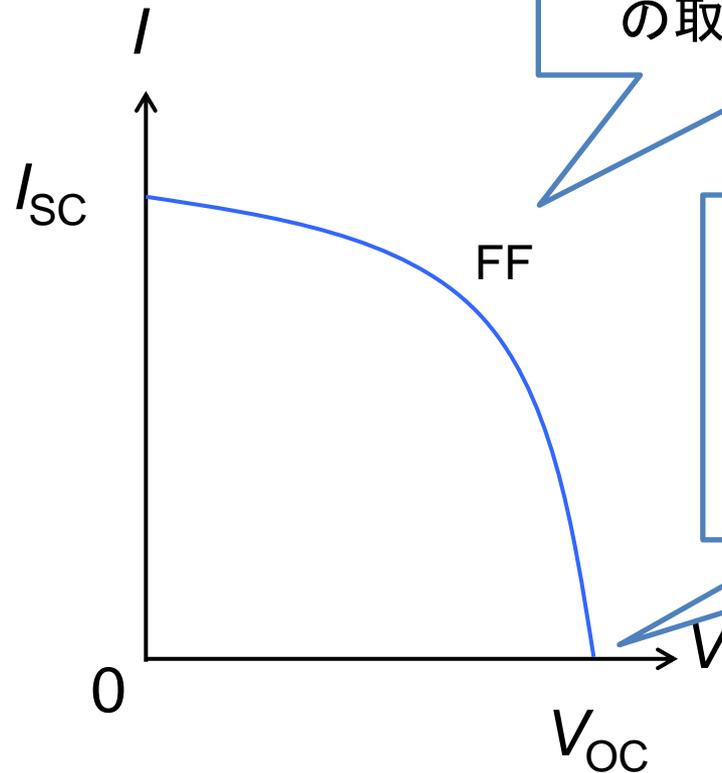


# 太陽電池の電流-電圧特性(非集光下)



# 太陽電池の特性に影響する因子

- 光吸収
- 光励起キャリアの取り出し効率  
(表面再結合の抑制など)

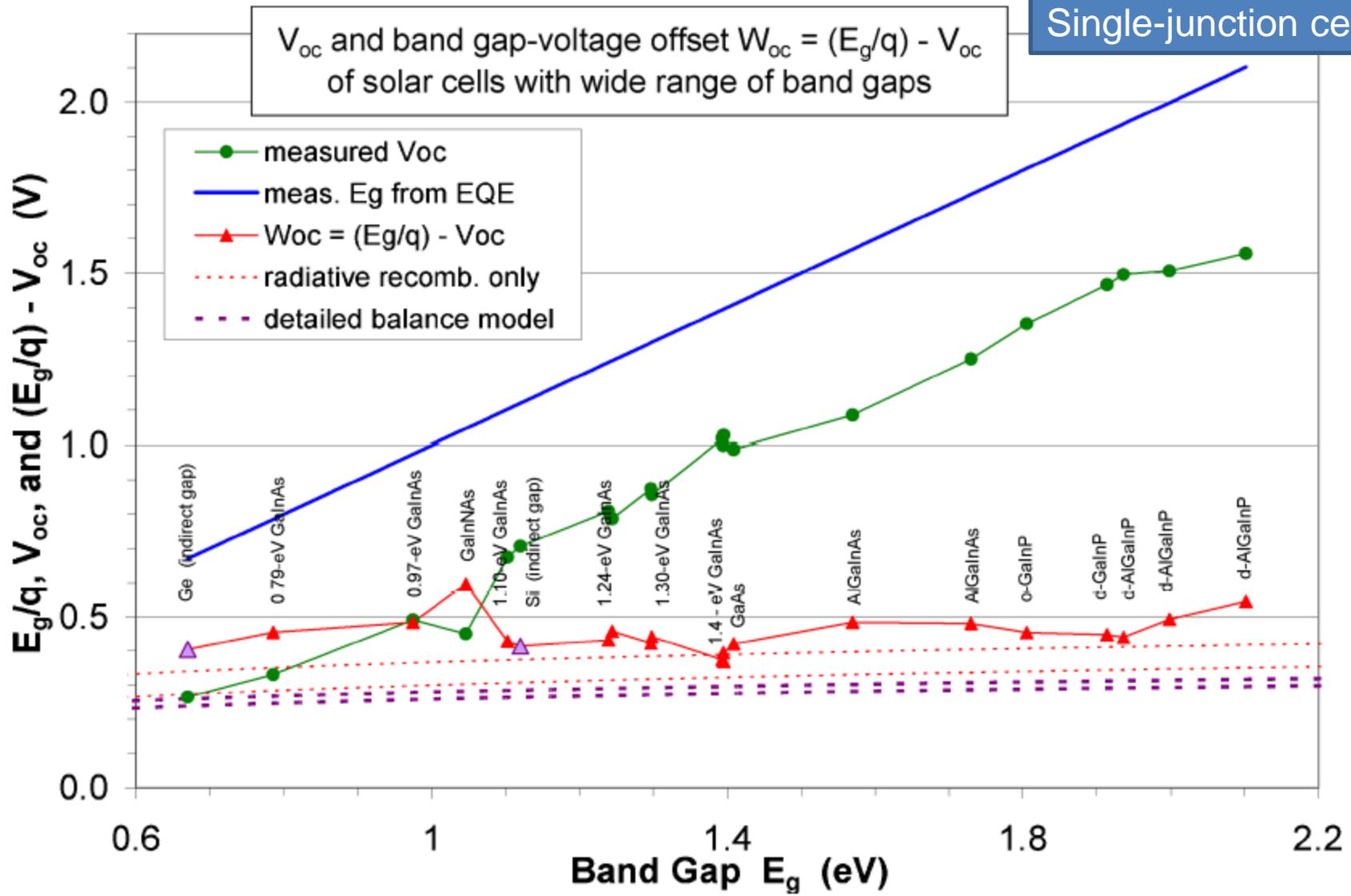


- バンドの傾きが小さいときの光励起キャリアの取り出し効率

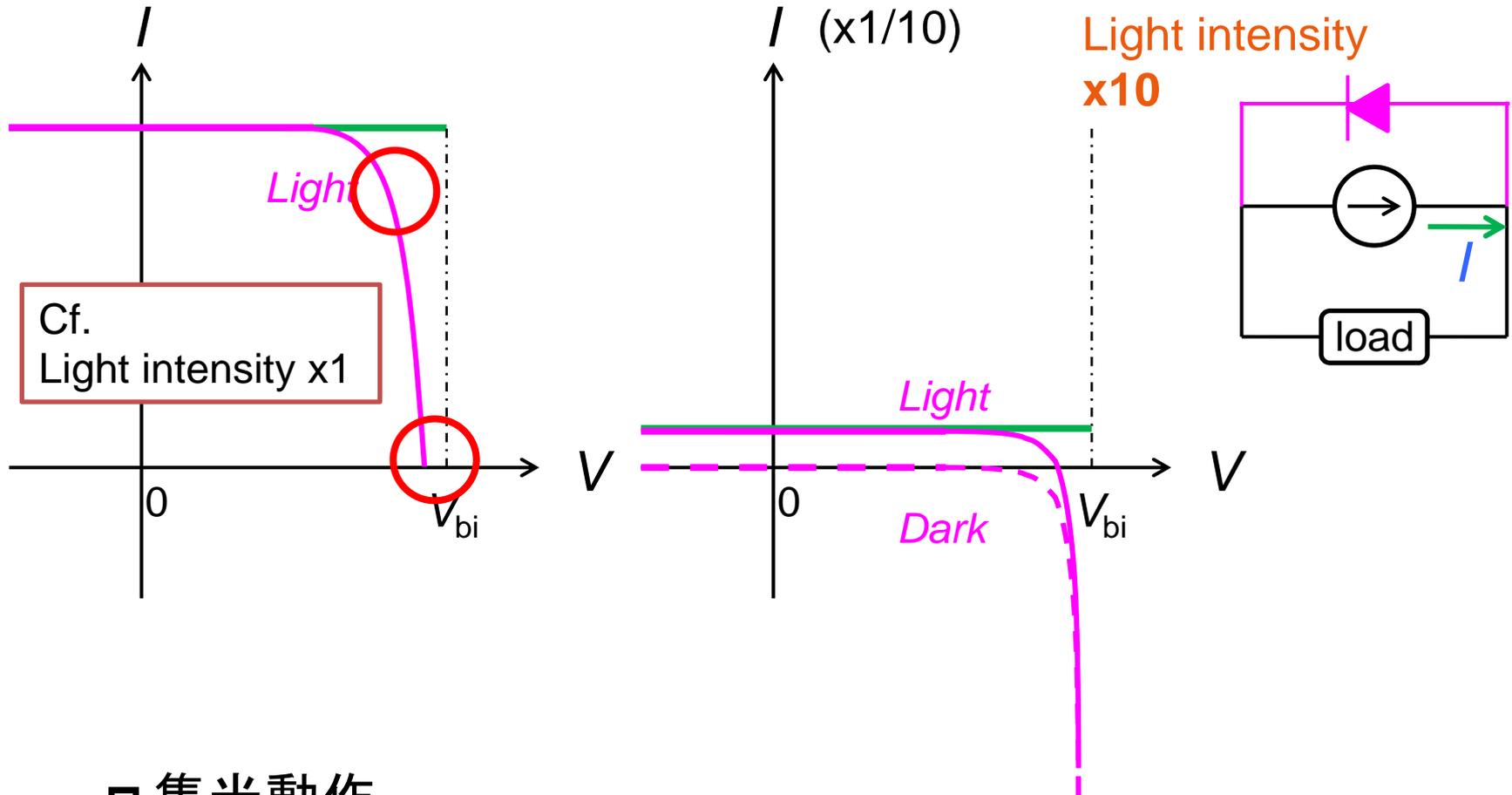
- フェルミレベル分裂の大きさ@開放状態  
→非輻射再結合の速さ  
(結晶欠陥が影響)

$$V_{oc} < E_g$$

Single-junction cells



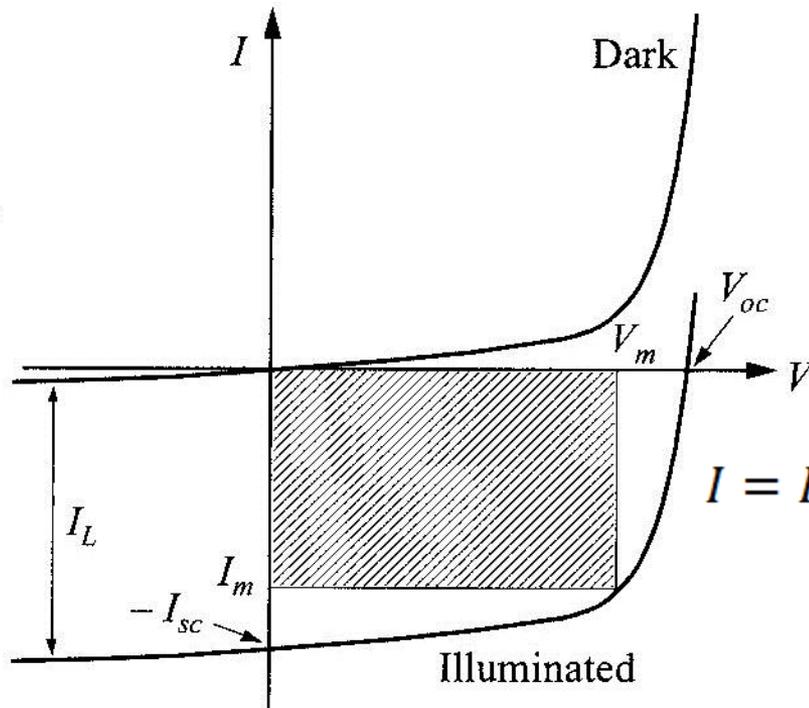
# 太陽電池の電流-電圧特性(集光下)



## □ 集光動作

- 開放電圧( $V_{oc}$ )の向上
- 曲線因子( $FF$ )の向上

# 光照射下のI-V特性

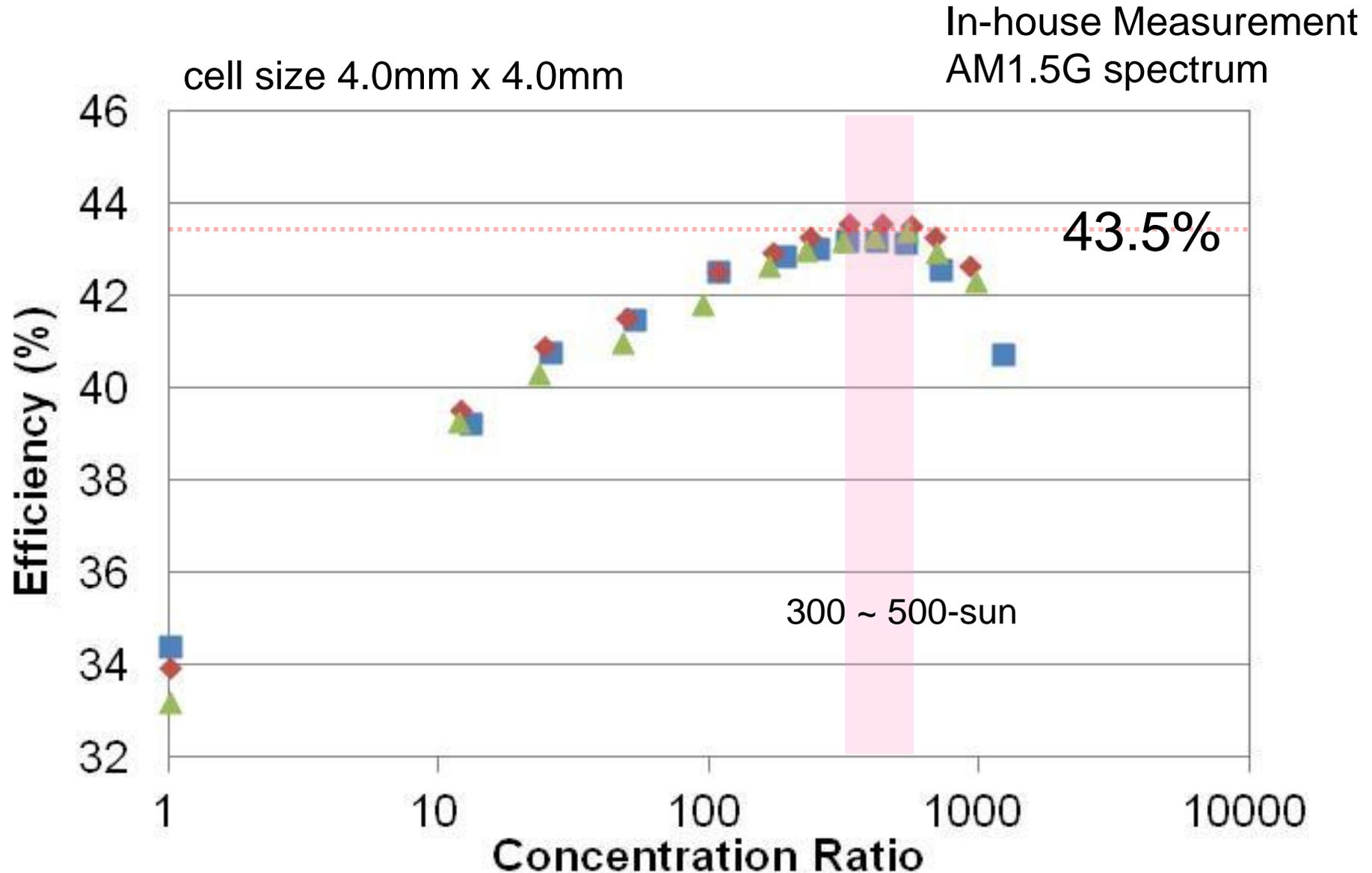


$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV_F}{kT}\right) - 1 \right] - I_L \cong I_s \exp\left(\frac{qV_F}{kT}\right) - I_L$$

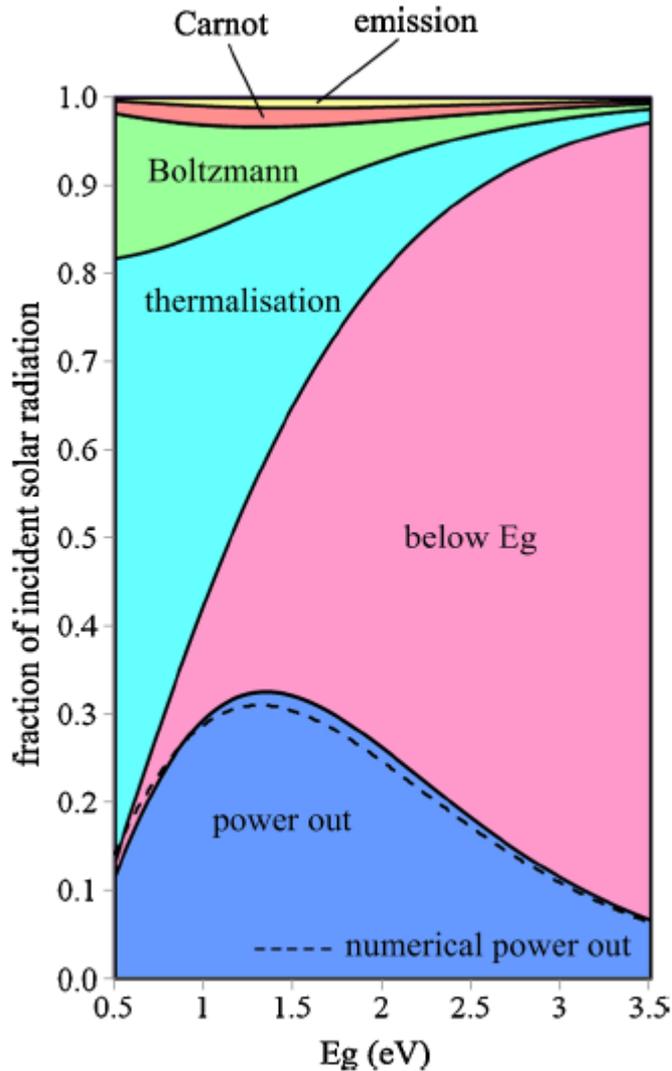
$$I = 0 \rightarrow V_F = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_s}\right) \equiv V_{OC}$$

- 集光倍率 ( $I_L$ ) が増えるほど,  $V_{OC}$  が増大  
→ 変換効率も増大

# 集光による変換効率向上

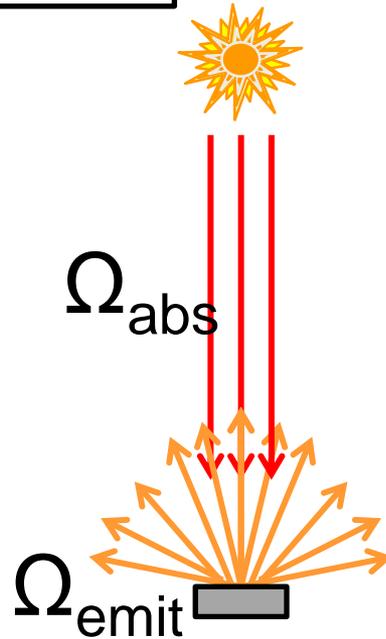


# 開放電圧低下の熱力学的解釈

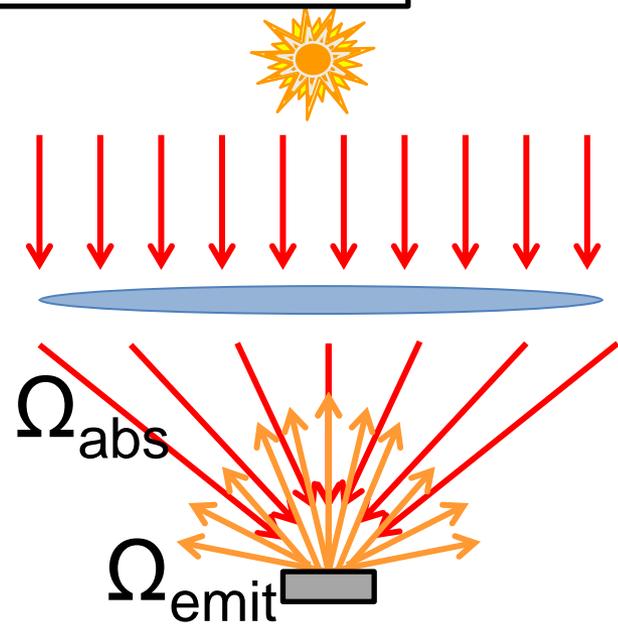


$$eV_{\text{opt}} = \underbrace{E_g \left( 1 - \frac{T_A}{T_S} \right)}_{\text{Carnot}} - \underbrace{T_A k \ln \left( \frac{\Omega_{\text{emit}}}{\Omega_{\text{abs}}} \right)}_{\text{Boltzmann}}$$

1 sun



concentration

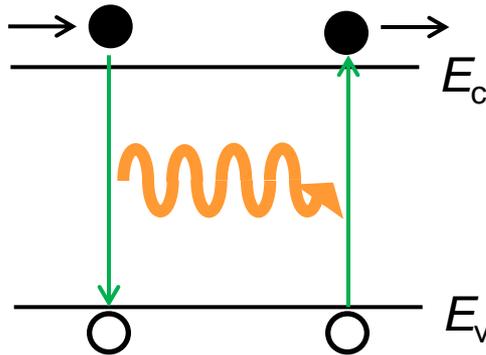


$$\Omega_{\text{abs}} \ll \Omega_{\text{emit}} \quad \Omega_{\text{abs}} < \Omega_{\text{emit}}$$

Hirst et al., Prog. Photovolt: Res. Appl. 2011; **19**: pp. 286–293

# 光子のリサイクル

□ 発光再結合は変換効率を低下させない



電子・正孔  $\leftrightarrow$  光  
エネルギー損失なし

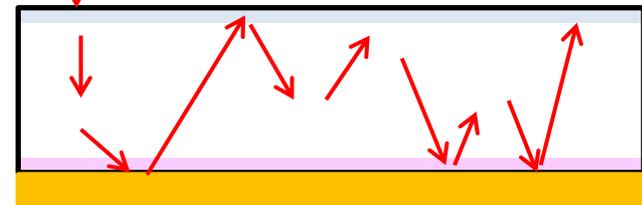
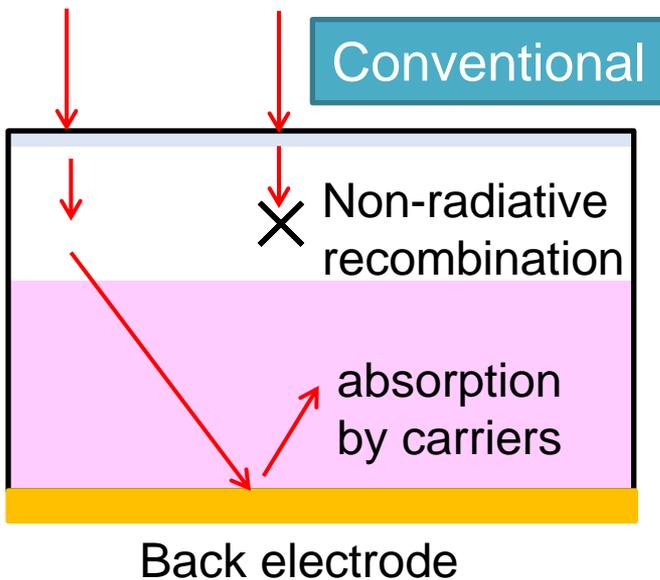
ALTADEVICES

Conversion efficiency  
28.8 %



Light-trapping cell

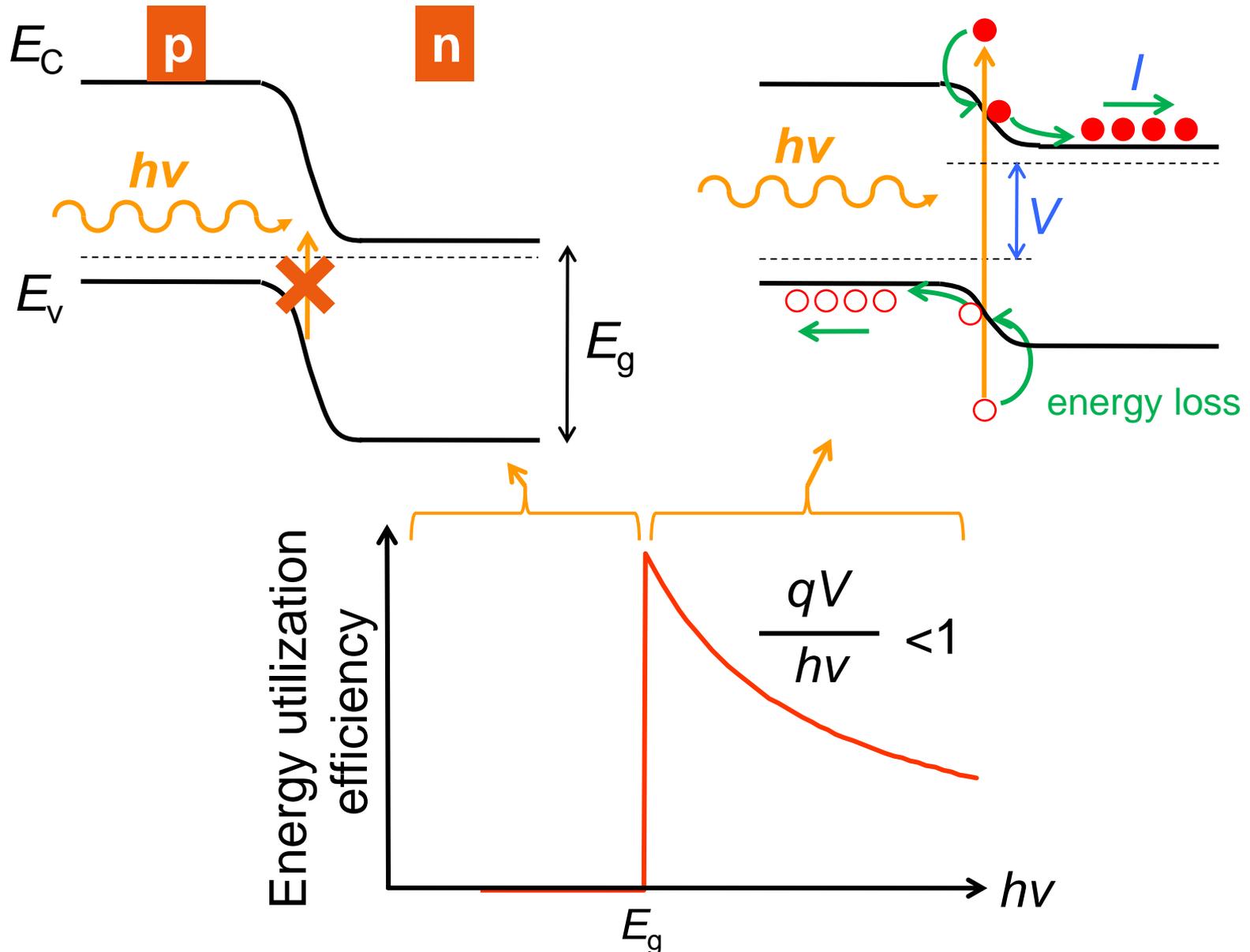
- w/o substrate
- Negligible non-radiative recombination



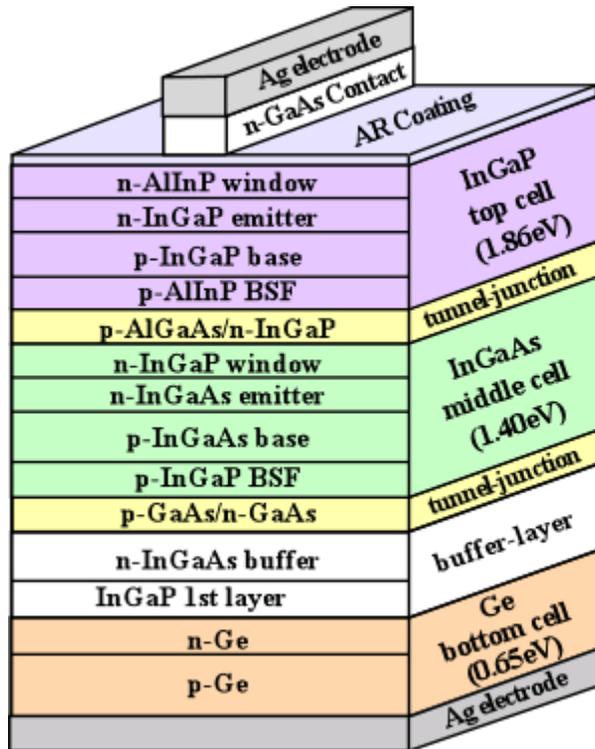
Absorption  $\rightarrow$  emission  
effective light scattering

# 高効率化に向けた取り組み

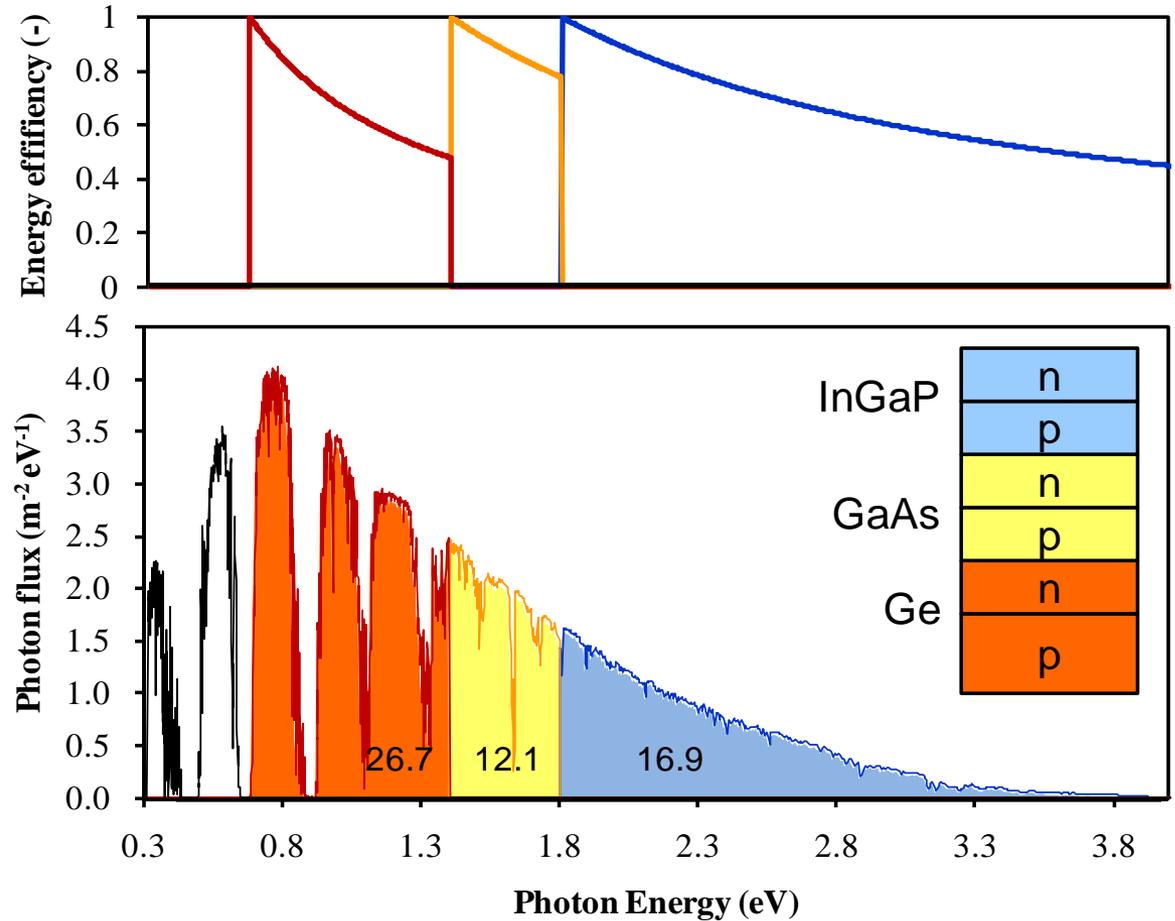
# 太陽電池の効率を下げる2大原因



# 多接合太陽電池

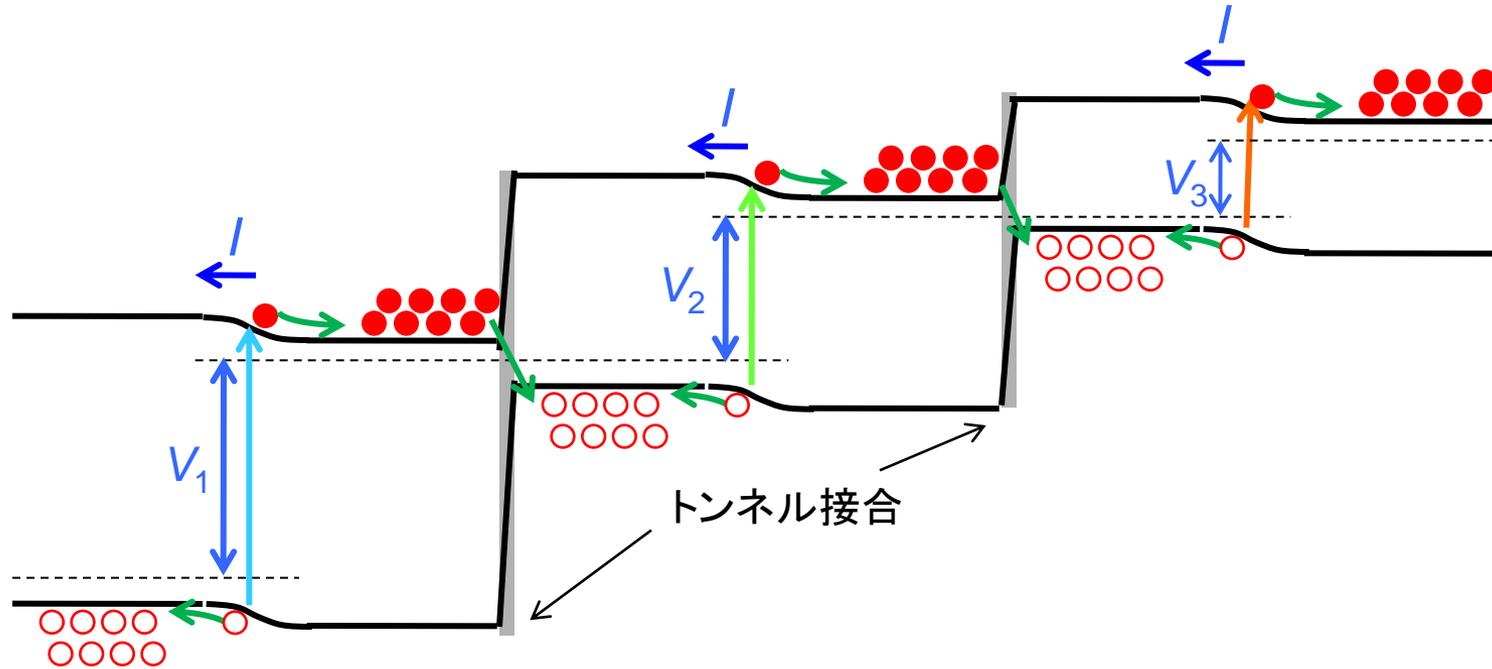


M. Yamaguchi et al.,  
Solar Energy 79 (2005) 78–85

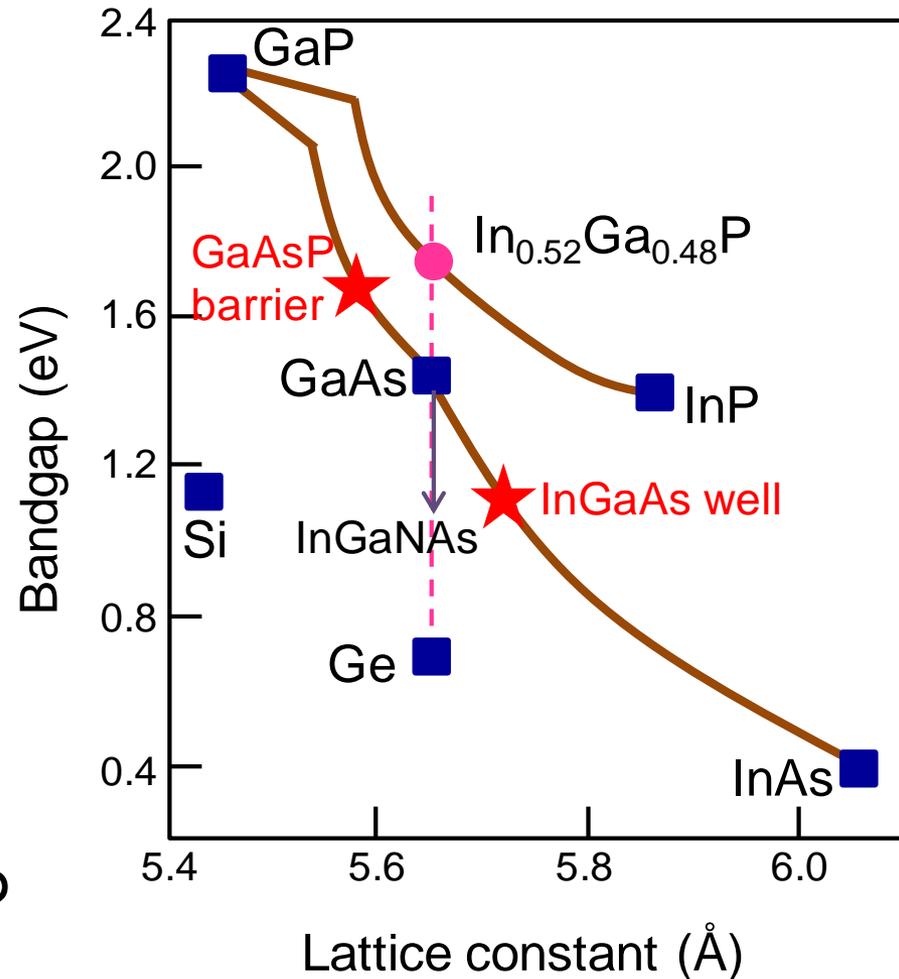
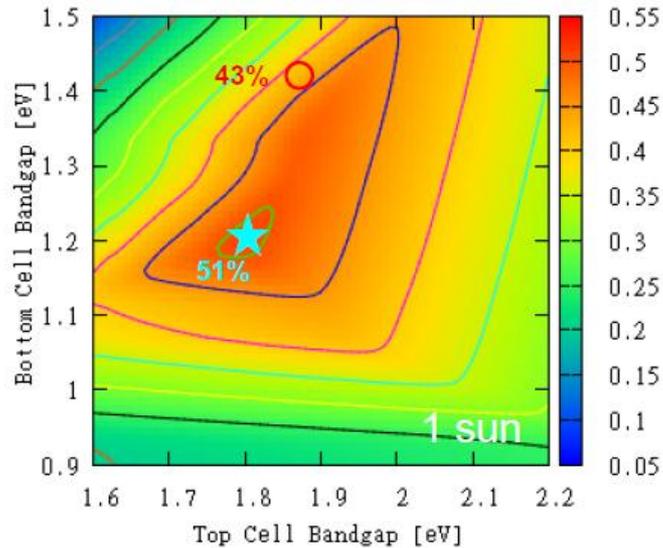


□ 中間セルからの電流出力が全体の電流出力のボトルネック

# 多接合セルのバンド図

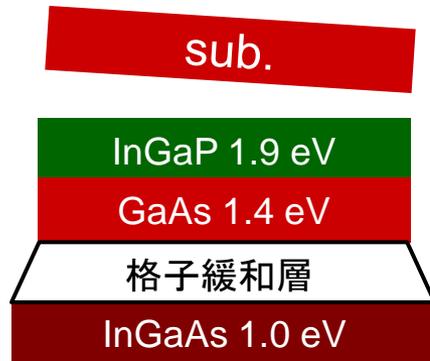


# 3接合セルのさらなる高効率化



- 格子整合系材料 (InGaP/GaAs/Ge)  
→ 電流不整合
- 電流整合と最適 $E_g$ の組み合わせを両立する材料  
→ GaInNAs (結晶の質に難あり)

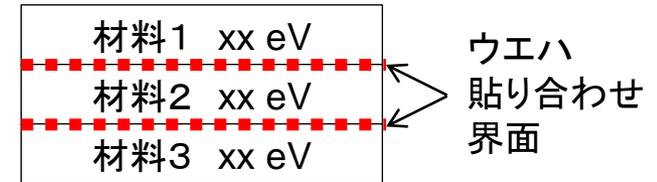
# 多接合セルの高効率化に向けた戦略



逆方向成長  
格子不整合型

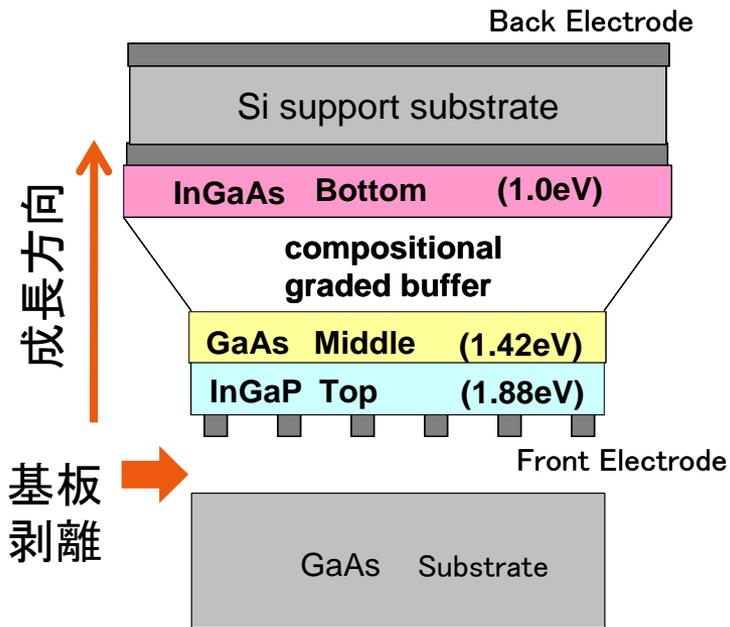


格子整合新材料型

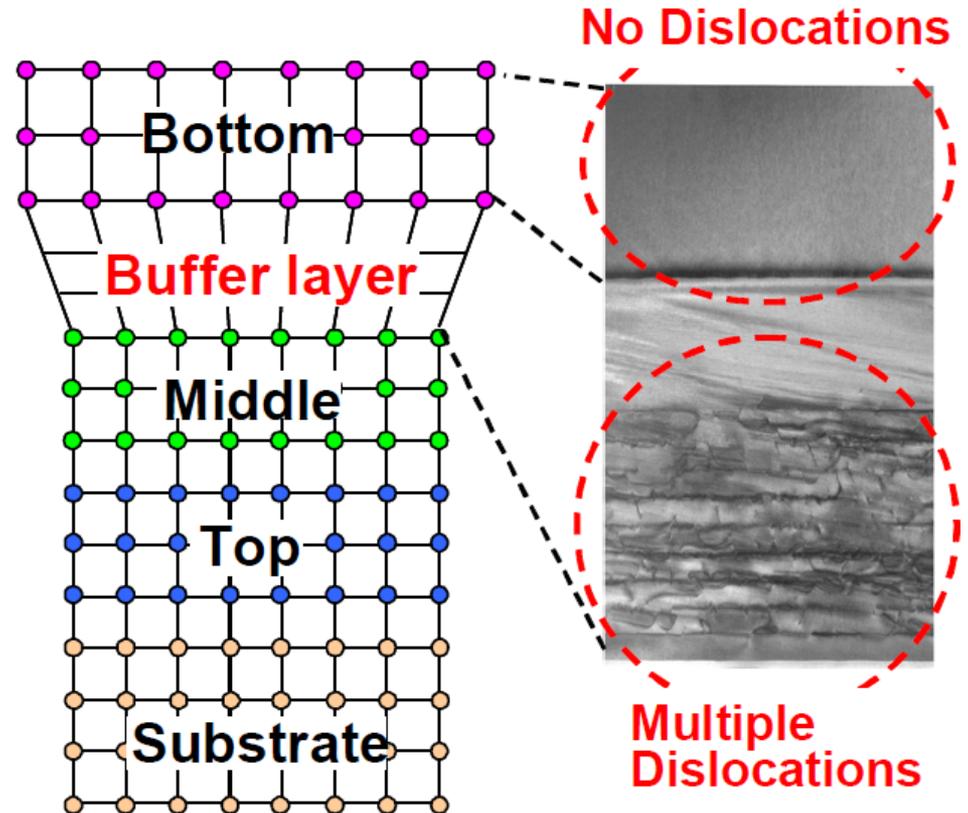


ウエハ貼り合わせ型

# 逆エピタキシャル成長+リフトオフ



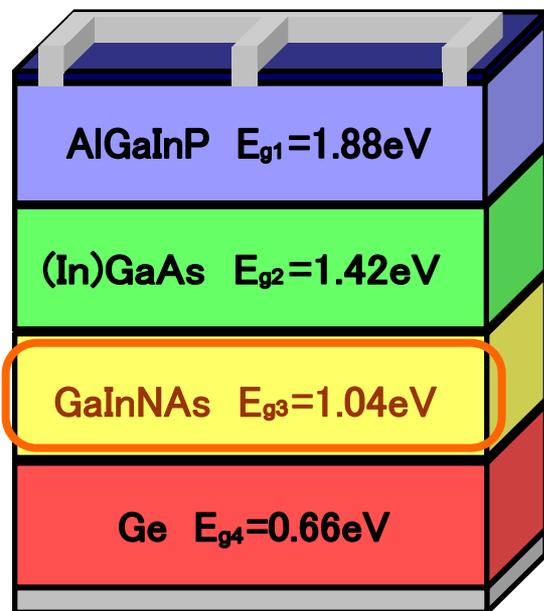
## 傾斜組成層の歪みマネジメント



T. Takamoto, et al, Proc. IEEE PVSC 35, pp. 412-417 (2010).

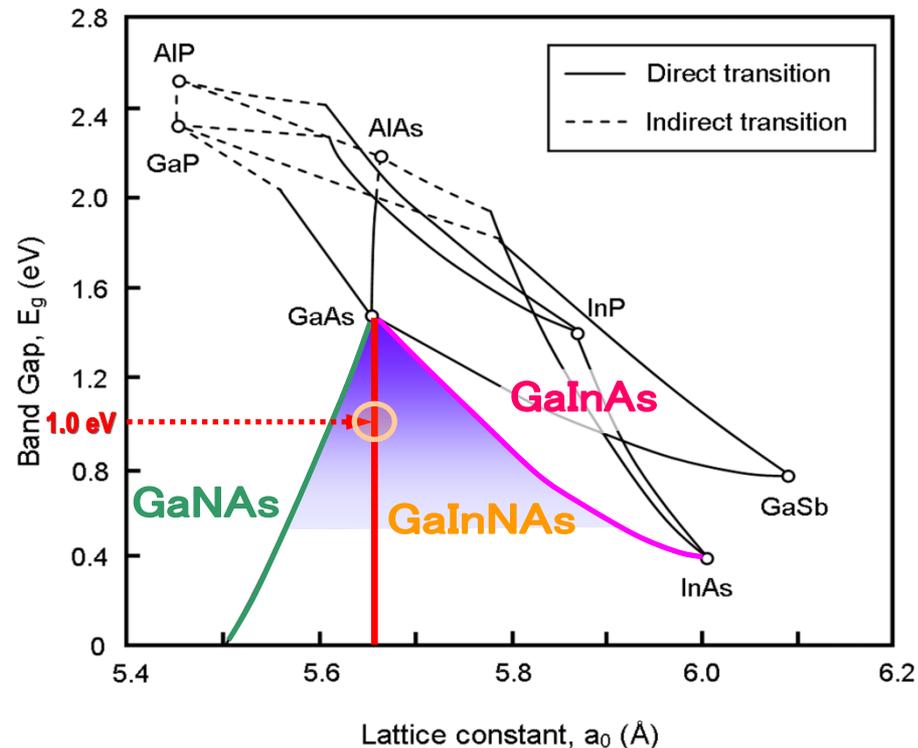
# GaInNAsを用いた中間セル

- ▶ Theoretical efficiency > 50%.  
(AM1.5, 1-sun)



Material for 3rd sub-cell: **GaInNAs**

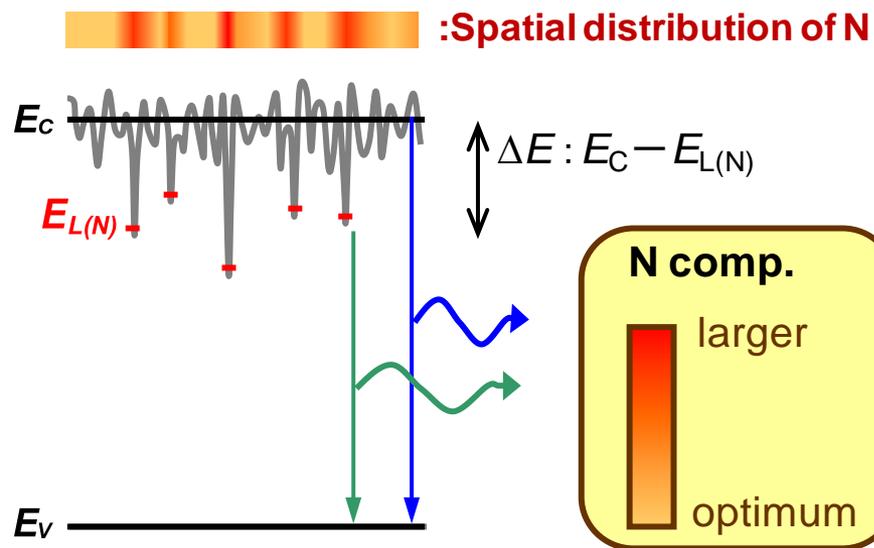
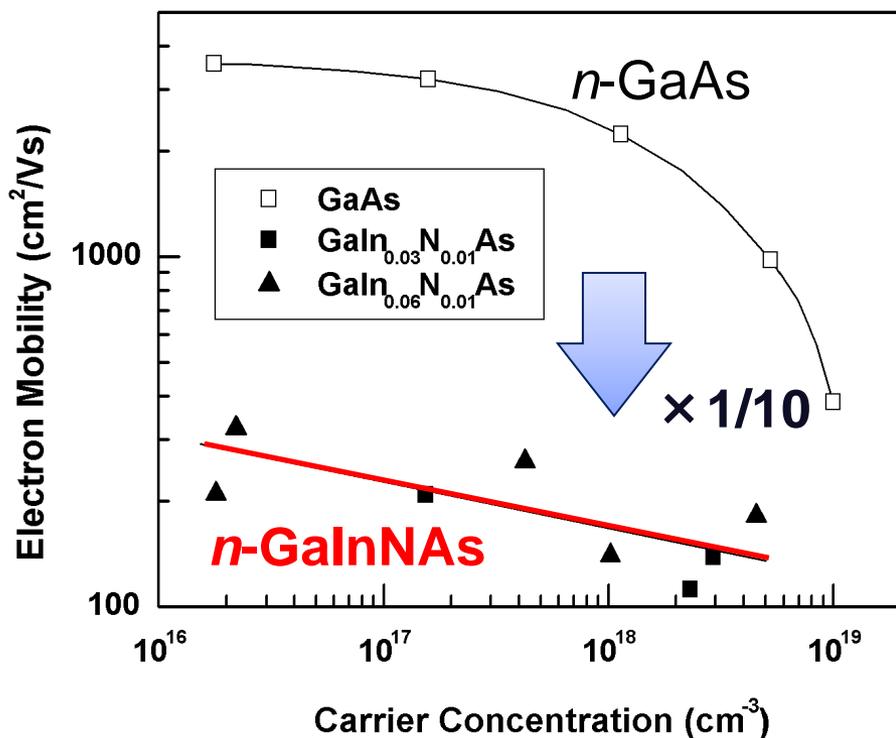
- ▶ ~1 eV bandgap.
- ▶ Lattice-match to GaAs, Ge.



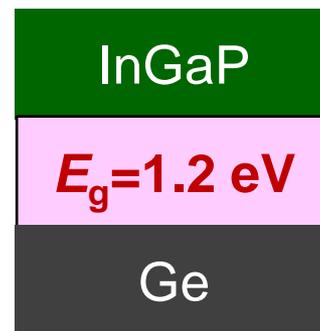
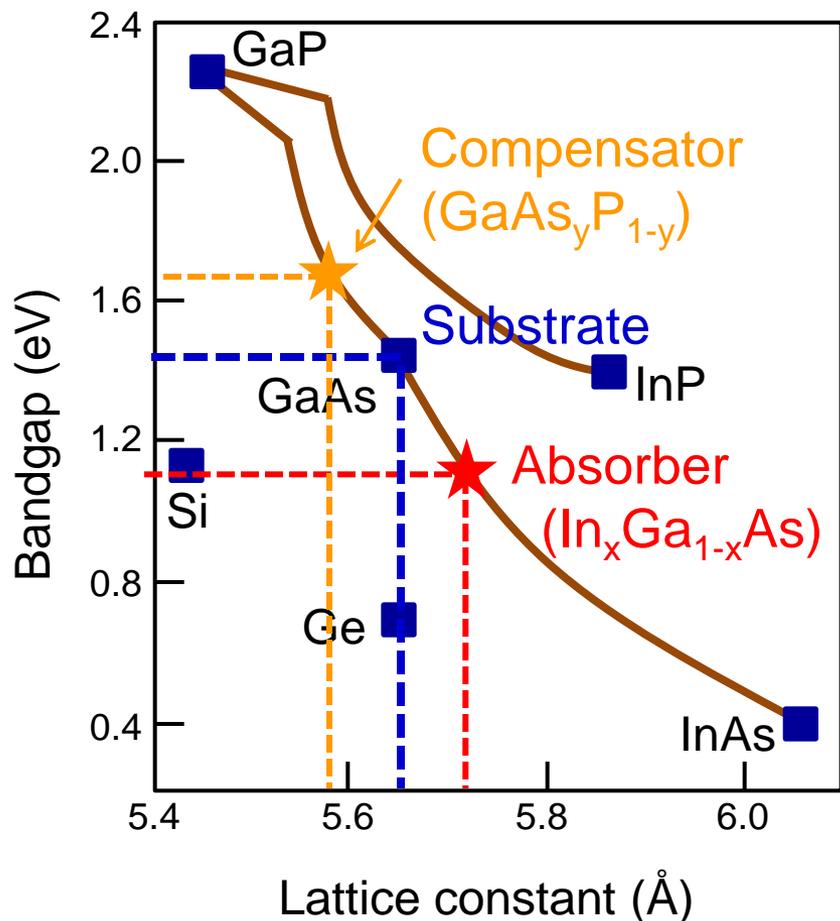
Control of In & N composition enables lattice-match to GaAs. ( [In]:[N] ~3:1 )

# GaInNAsの結晶品位改善

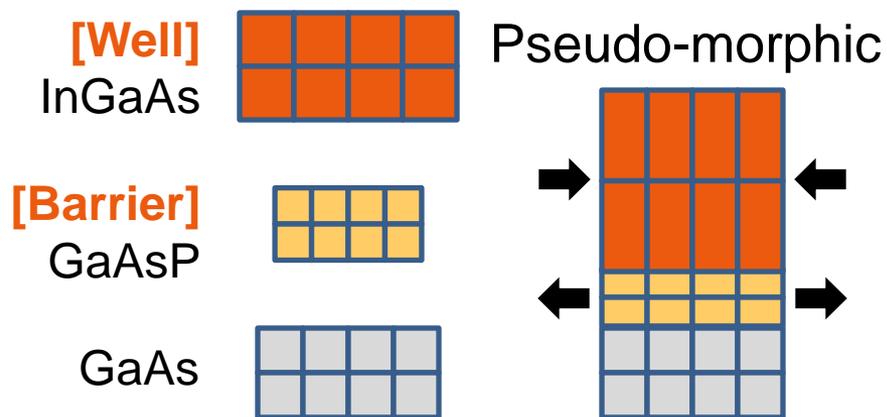
- N取り込みの不均一性がキャリア移動度を悪化させる  
→ 結晶成長プロセスの改善が必要 (Sbサーファクタントなど)



# 歪み補償量子井戸

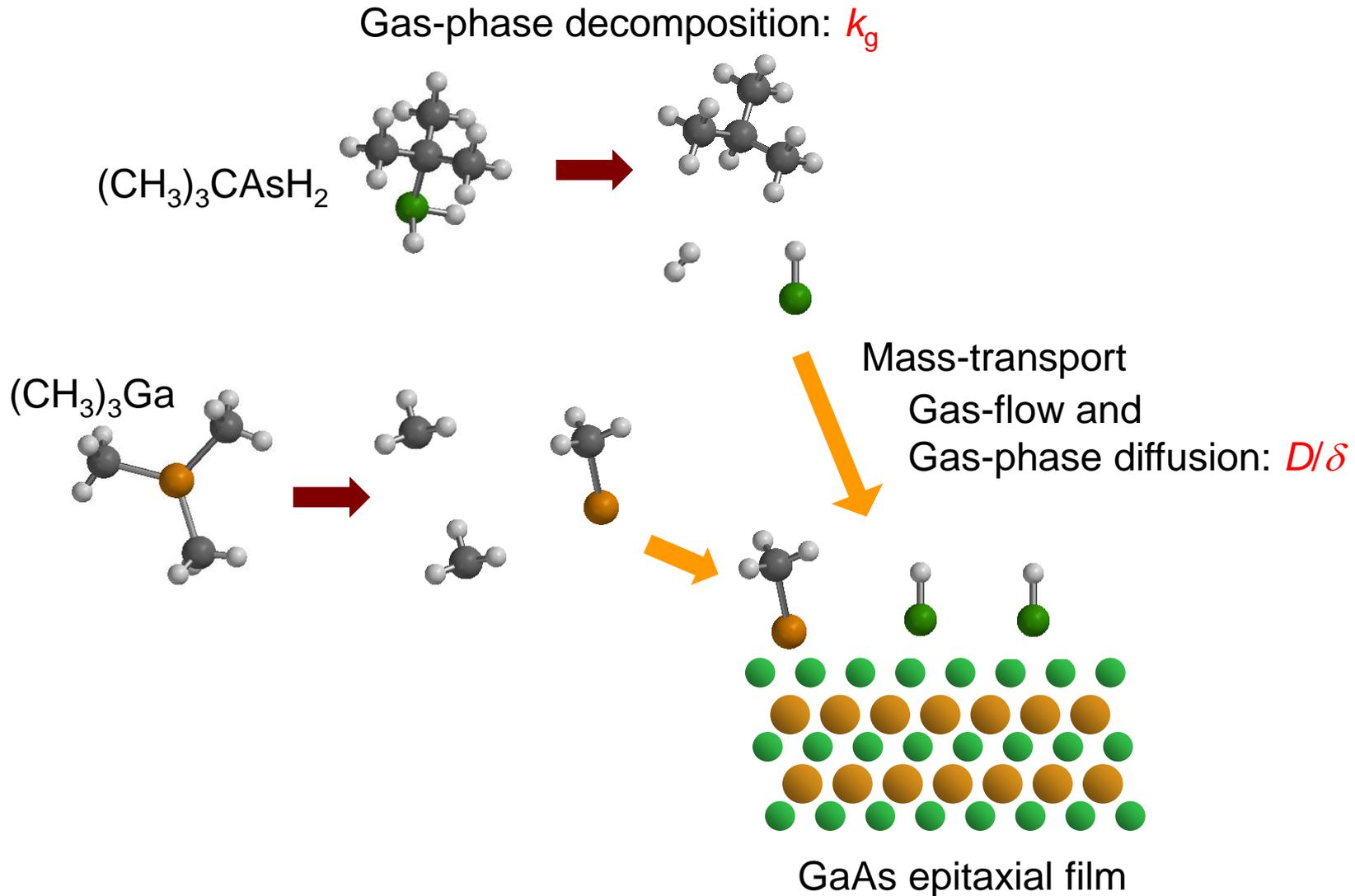


## A strain-balanced stack



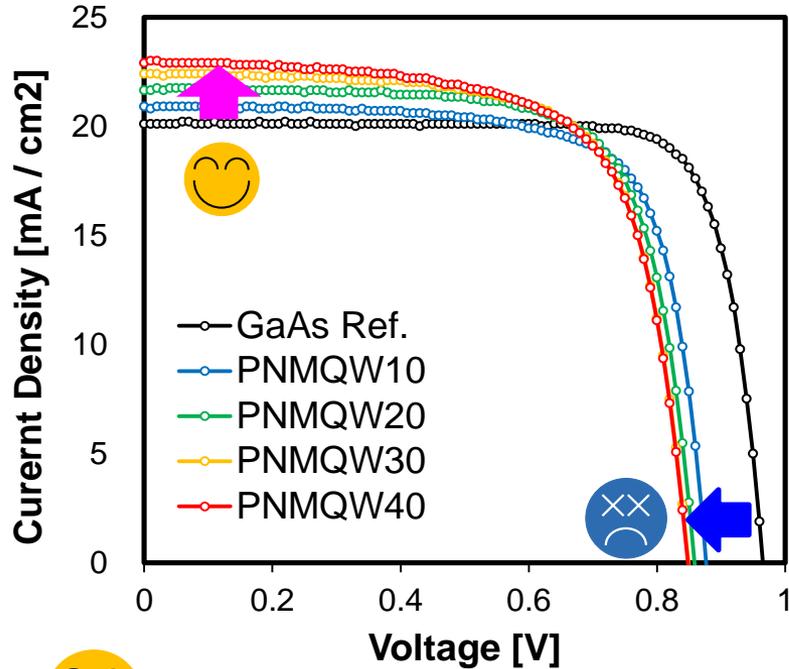
# Growth method: MOVPE

## MOVPE: Metal-organic Vapor Phase Epitaxy

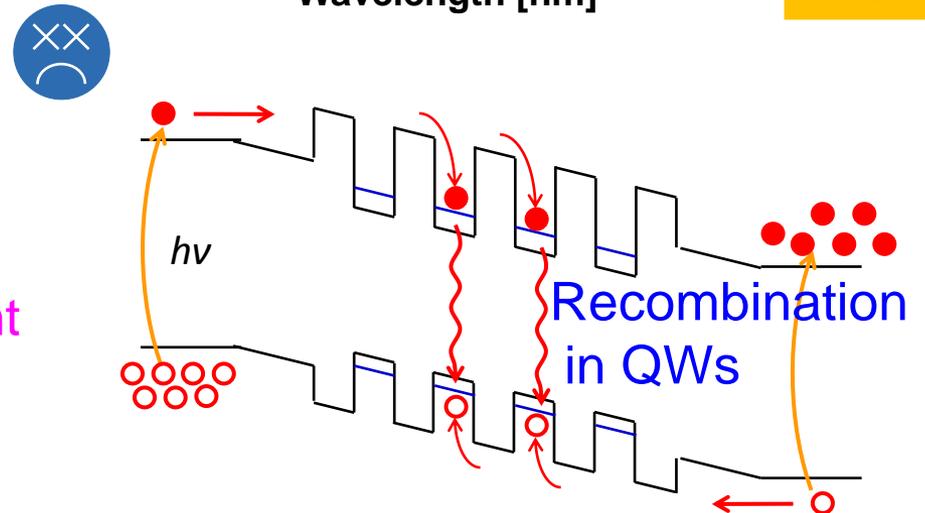
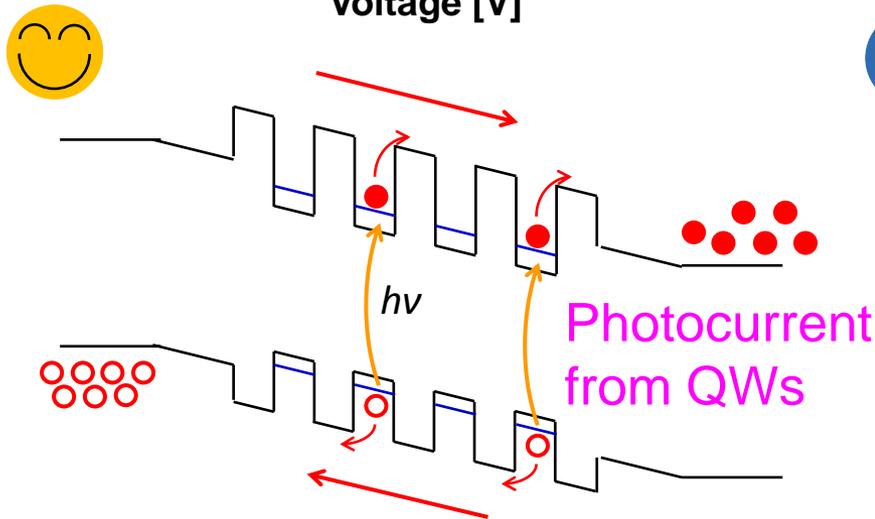
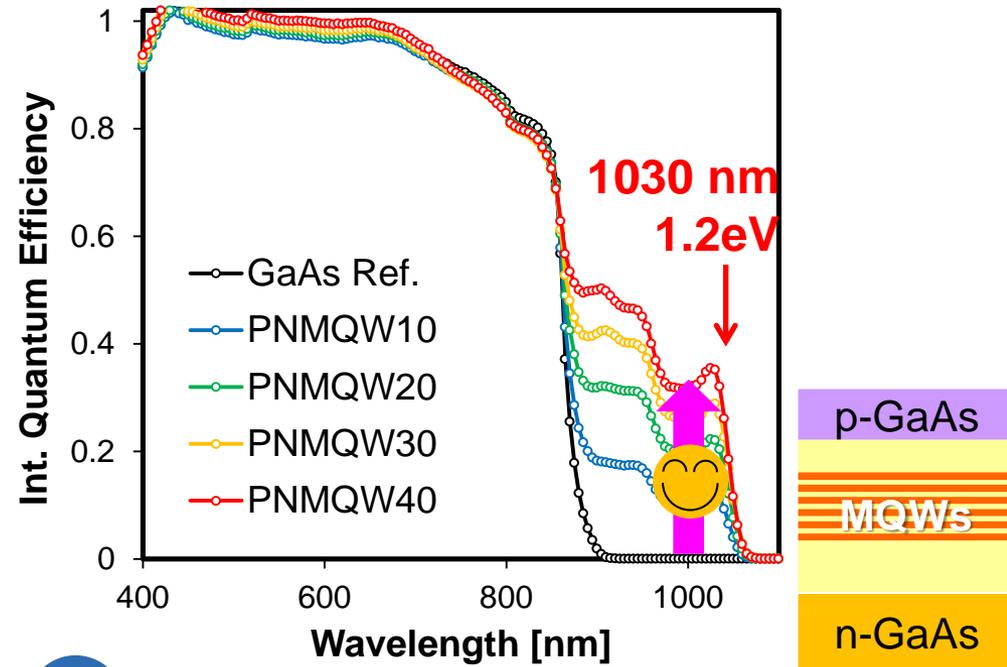


# 量子井戸挿入のメリット・デメリット

*I-V characteristic*

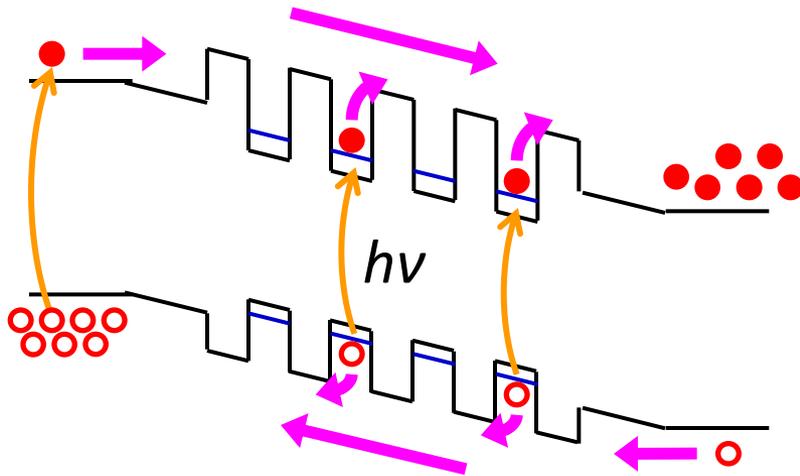


*QE @ 0V*



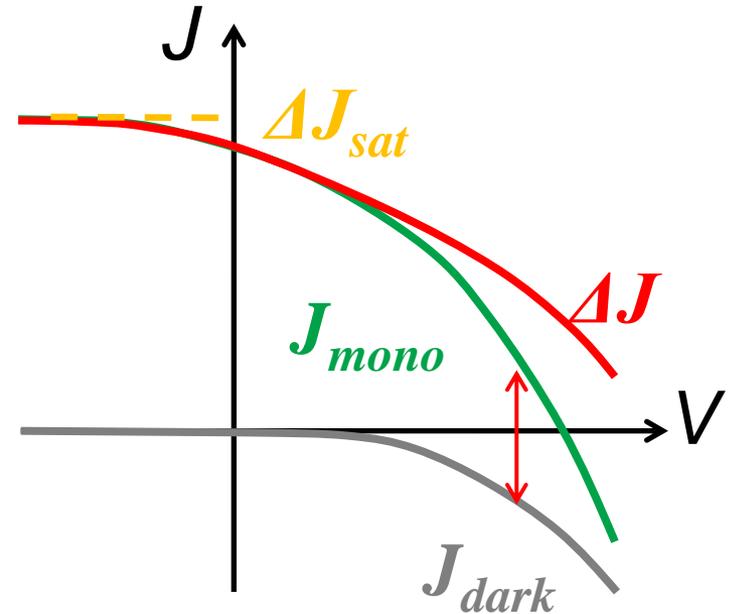
# Carrier Collection Efficiency (CCE)

Efficiency of photo-generated carriers to reach an external circuit



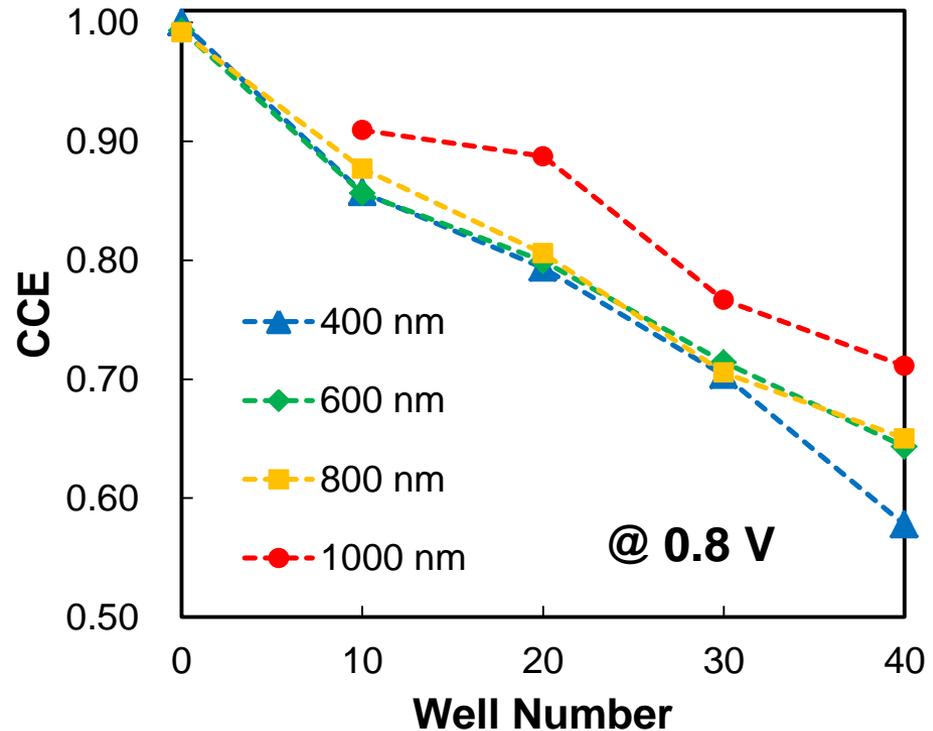
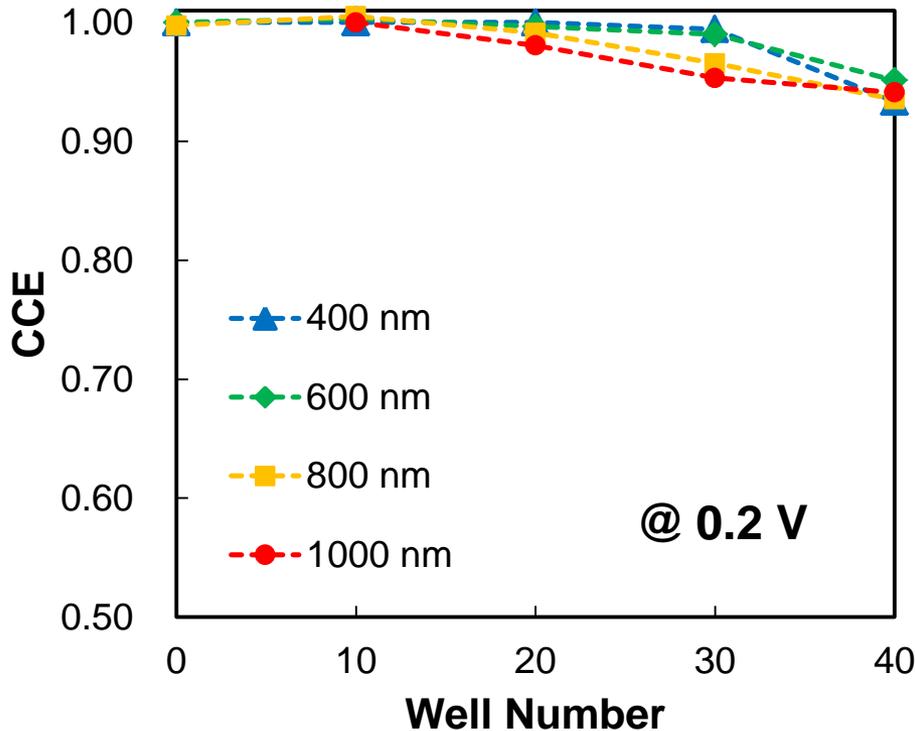
$$CCE = \frac{\Delta J(V, \lambda)}{\Delta J_{sat}(\lambda)}$$

**Assumption:** 100% carrier collection efficiency at a large reverse bias



J-V characteristics under monochromatic illumination

# CCE for MQW cells



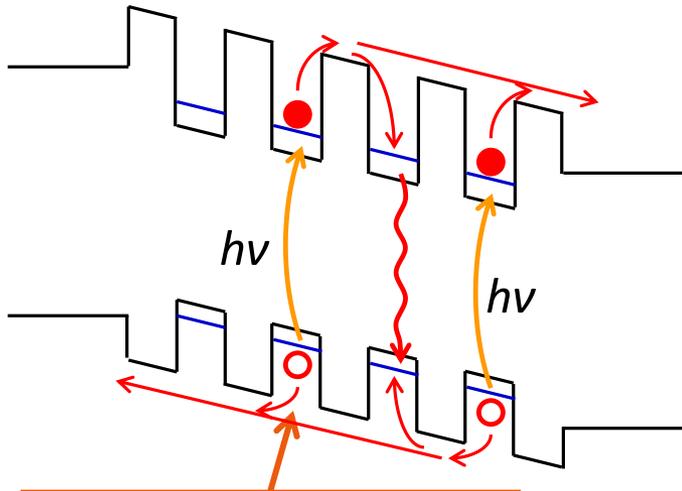
□ At a large forward bias:

- Degradation in CCE with increased number of QWs especially at shorter wavelength

□ Increased number of QWs does not lead to better efficiency. 46

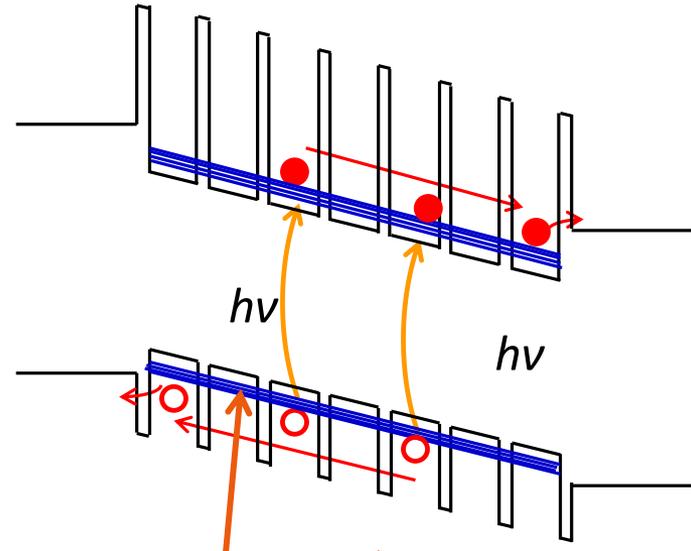
# Superlattice for better carrier transport

## Isolated QWs



thermal escape

## Superlattice

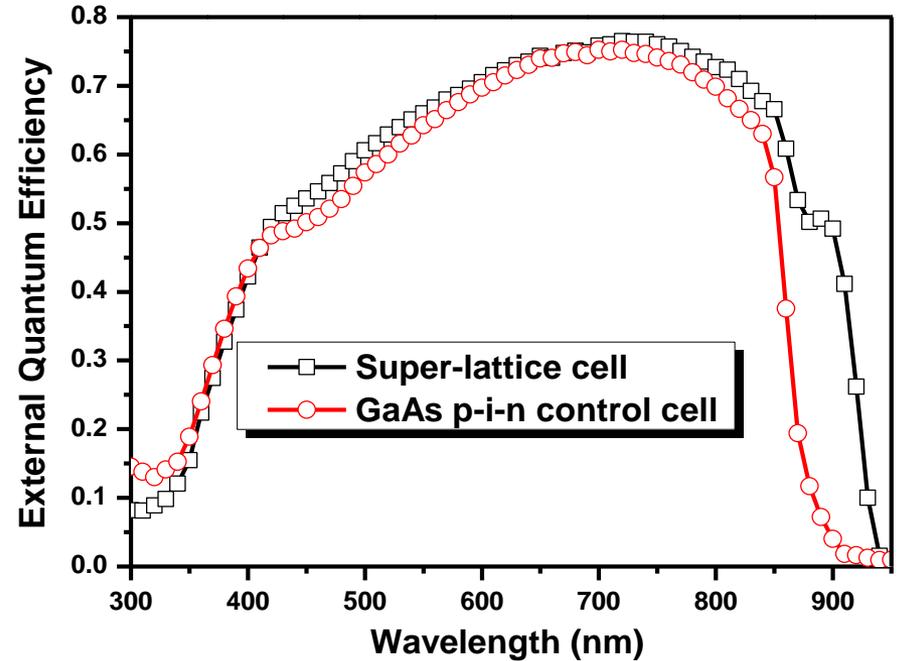
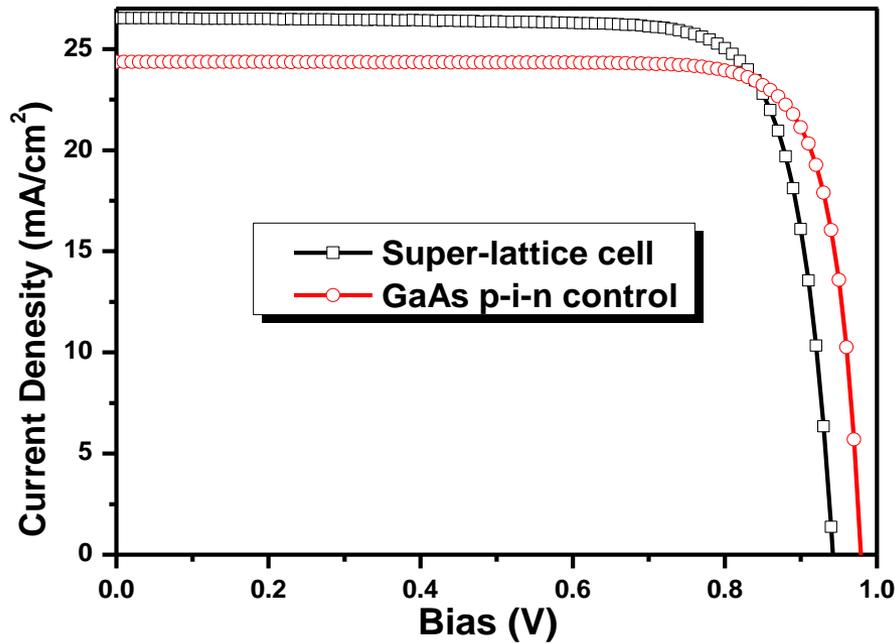


Enhanced carrier transport by tunneling

	well	barrier
<b>Superlattice</b> (112 periods)	In <sub>0.13</sub> Ga <sub>0.86</sub> As 4.7 nm	GaAs <sub>0.57</sub> P <sub>0.43</sub> <b>3.1 nm</b>
MQWs (40 periods)	In <sub>0.16</sub> Ga <sub>0.84</sub> As 7.6nm	GaAs <sub>0.78</sub> P <sub>0.22</sub> 11.6nm

The growth of 3-nm thick barriers is possible only with GaAs insertion layers.

# Single-cell performance with superlattice

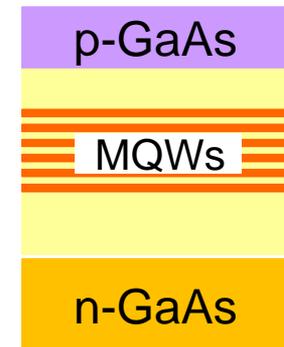


- $I_{sc}$  gain 3.0 mA/cm<sup>2</sup>
- $V_{oc}$  drop as small as 0.02 V
- Nearly the same efficiency with and w/o MQWs: 18%

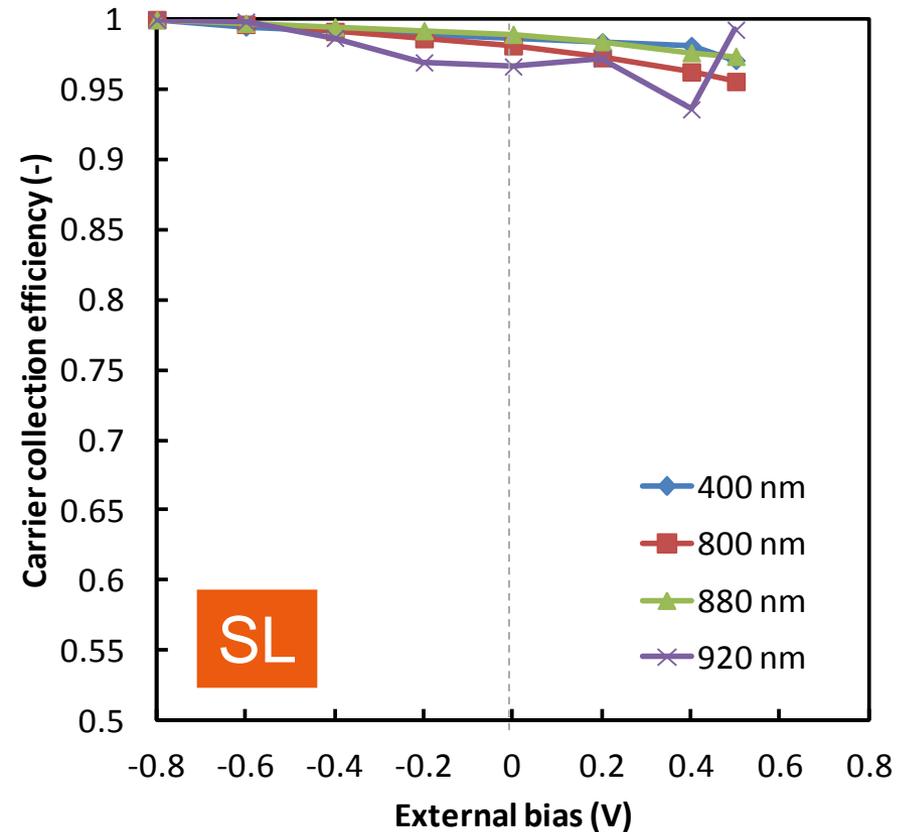
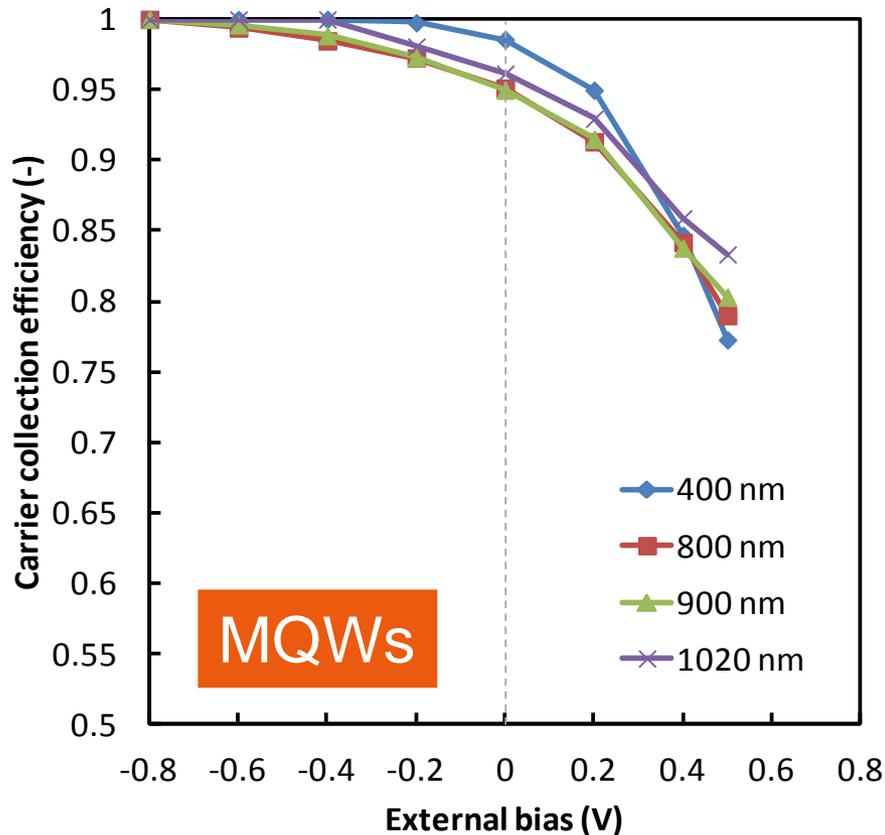
In<sub>0.135</sub>Ga<sub>0.865</sub>As 4.7 nm

GaAs<sub>0.570</sub>P<sub>0.430</sub> 3.1 nm

112 QWs

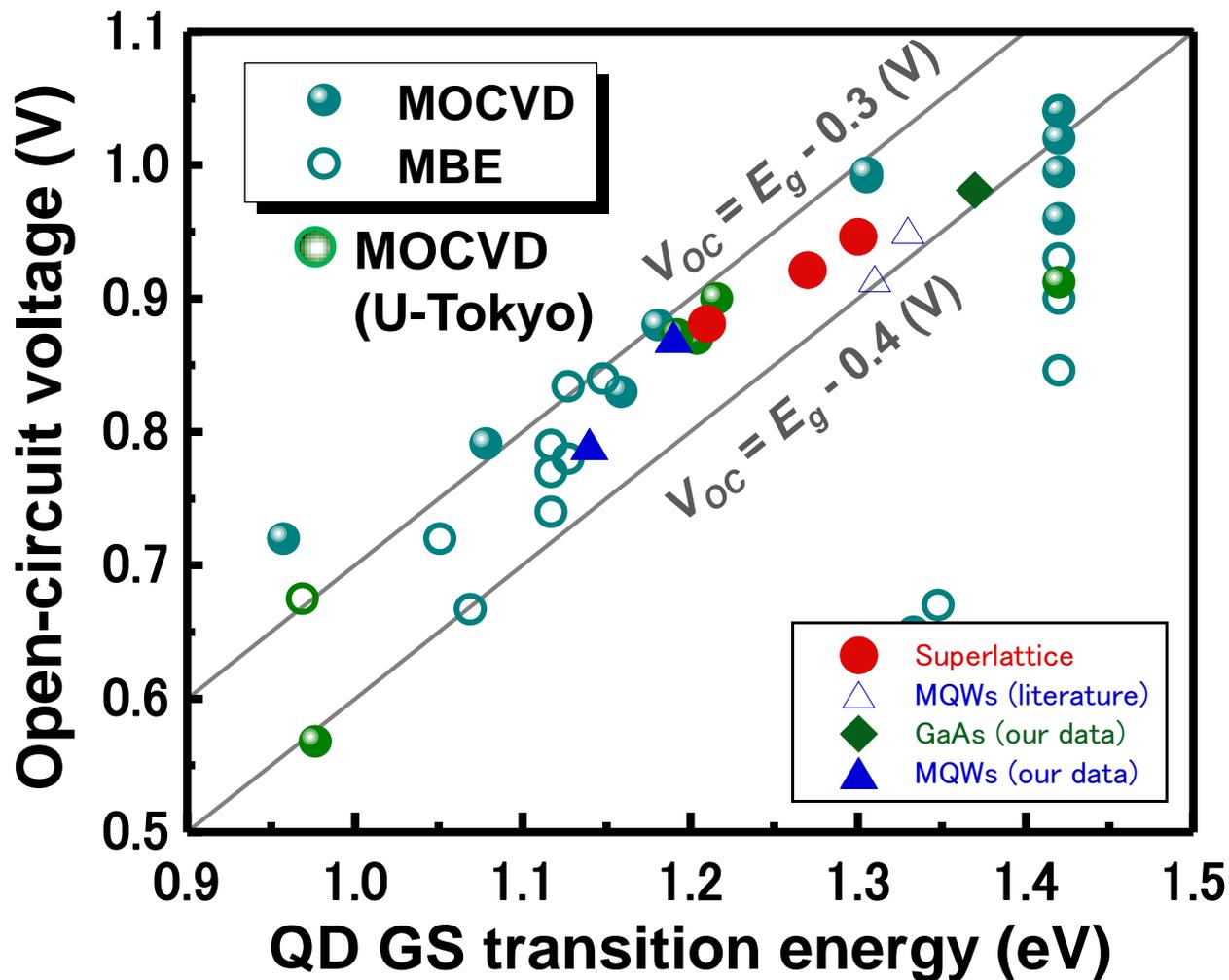


# CCE for MQWs and SL



- Carrier collection efficiency for the superlattice cell is close to unity even under a large forward bias.  
→ Better fill factor, minimized drop in  $V_{oc}$ .

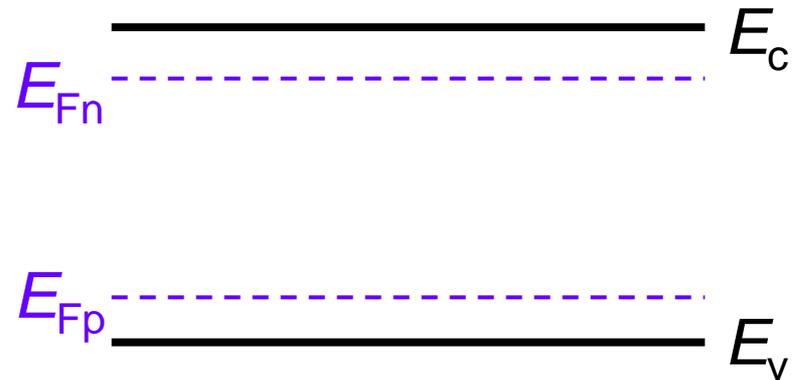
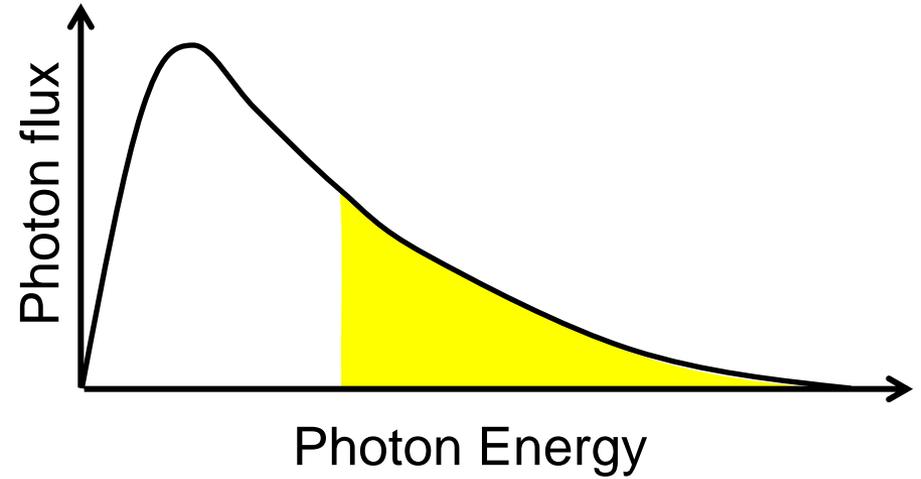
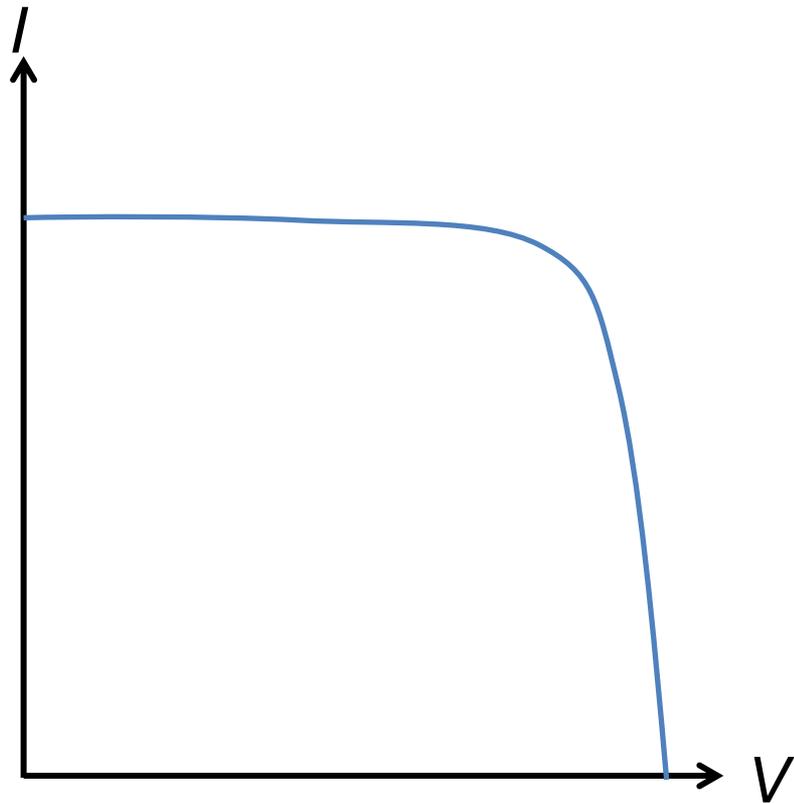
# ナノ構造挿入セルの $E_g$ と $V_{oc}$



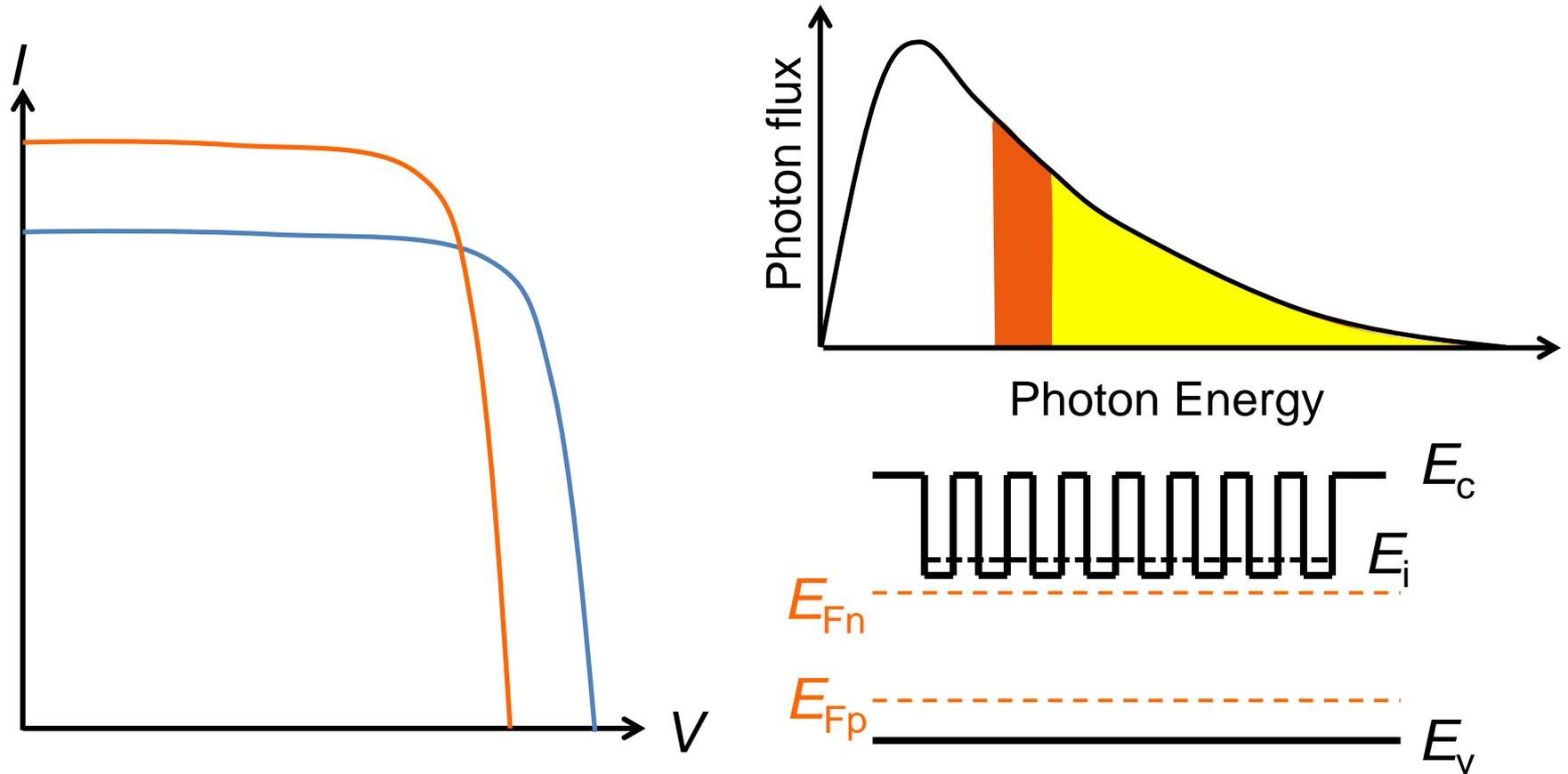
Tanabe *et al.*, Appl. Phys. Lett. 100, 193905 (2012)

Wang *et al.*, unpublished

# 単接合セル

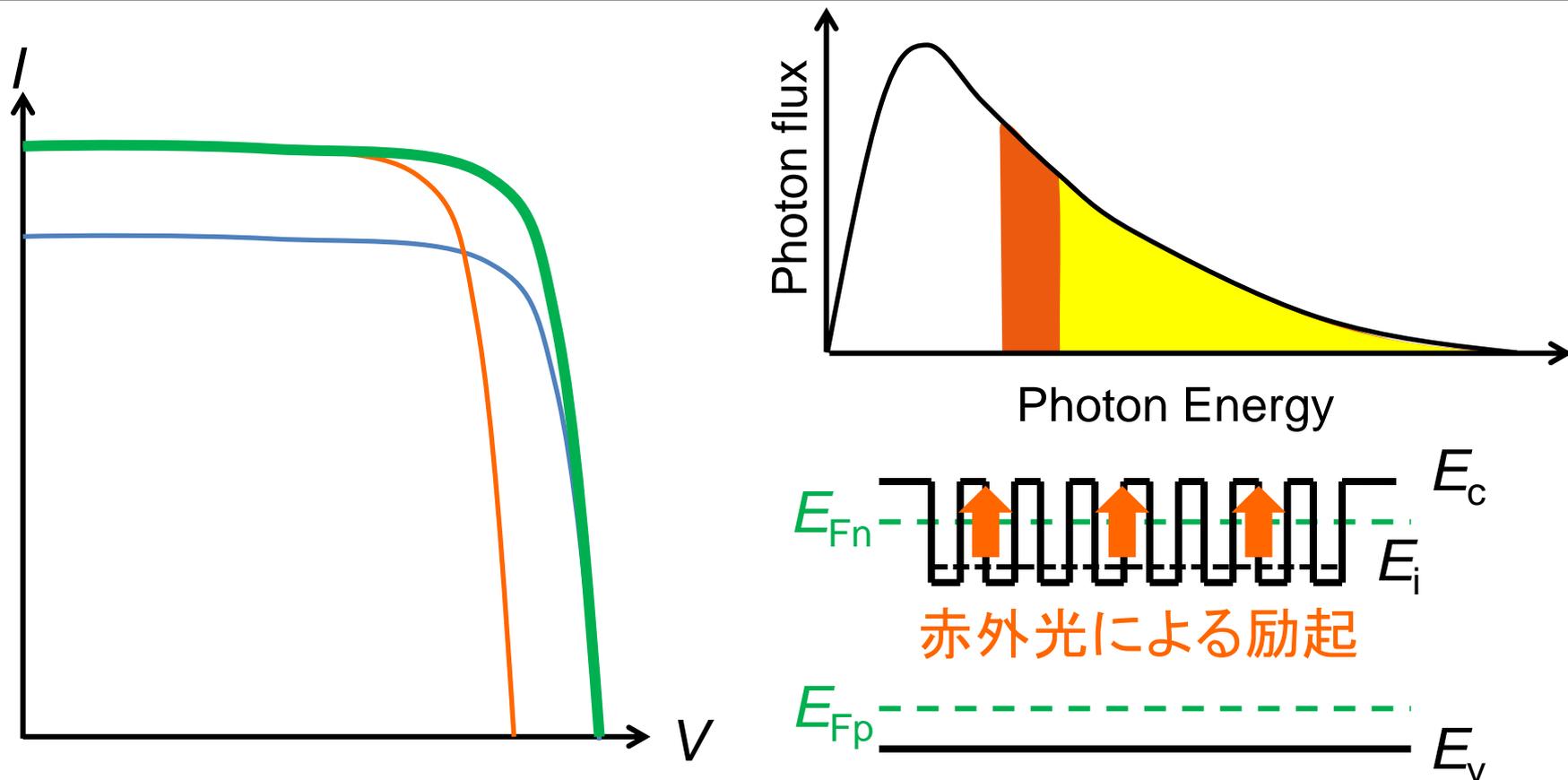


# 量子構造挿入セル



- 実効バンドギャップの減少 → 電流増大
- $\Delta\mu$ の減少 → 電圧低下

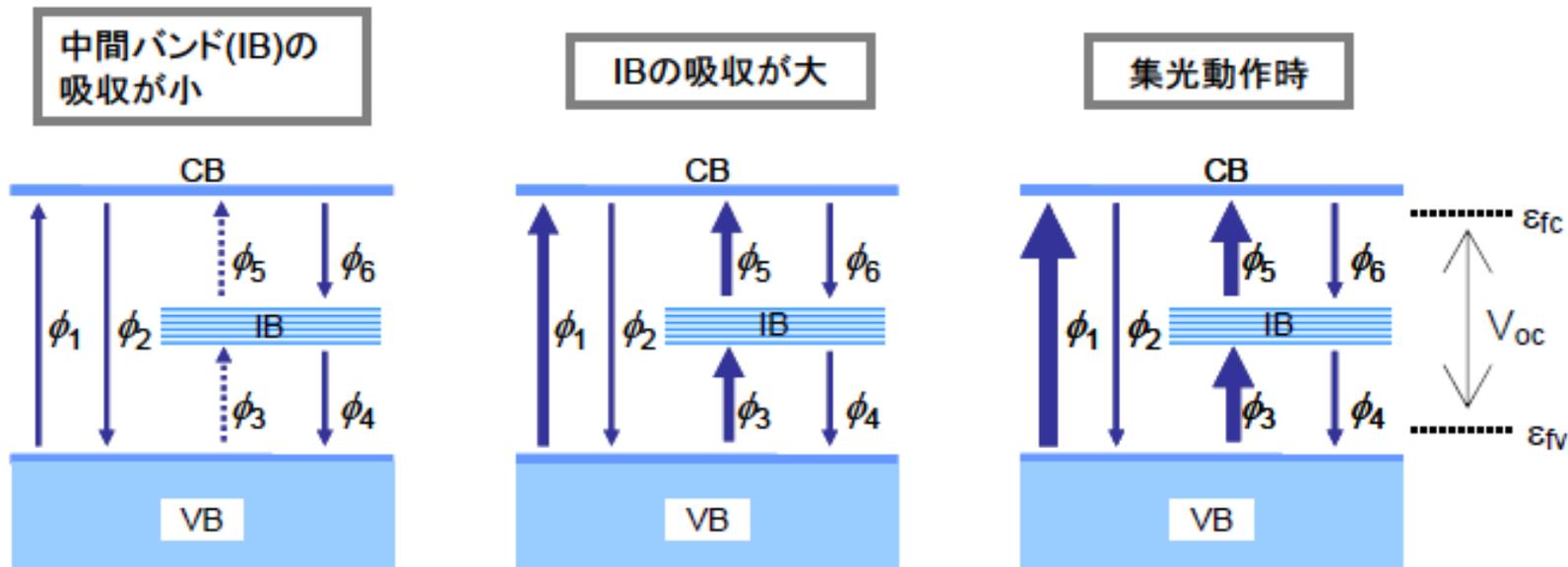
# 中間バンドセル



- 実効バンドギャップの減少 → 電流増大
- $E_i$ と $E_{Fn}$ を分離(赤外光励起) → 電圧低下せず

# 中間バンド動作実現のために

—— 中間バンド型太陽電池における変換効率増大のアプローチ →

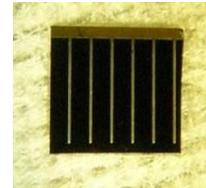
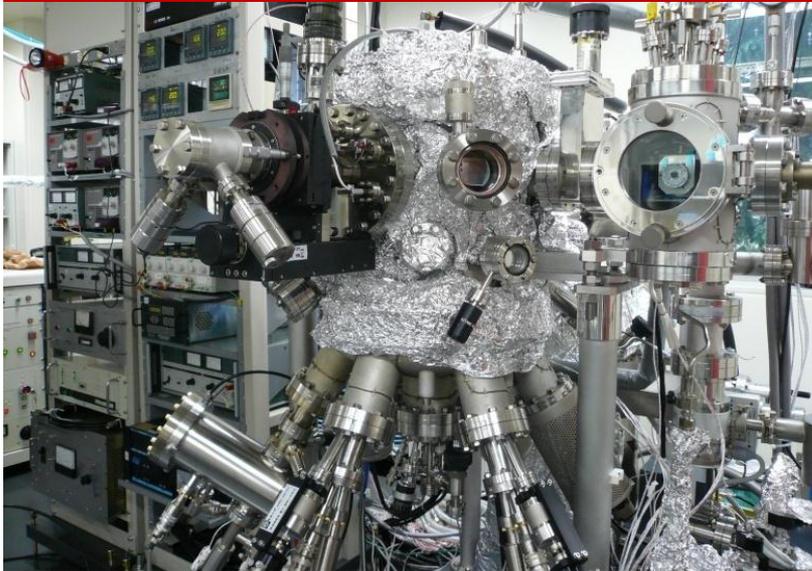


**最大化**  $\phi_3 - \phi_4 = \phi_5 - \phi_6$

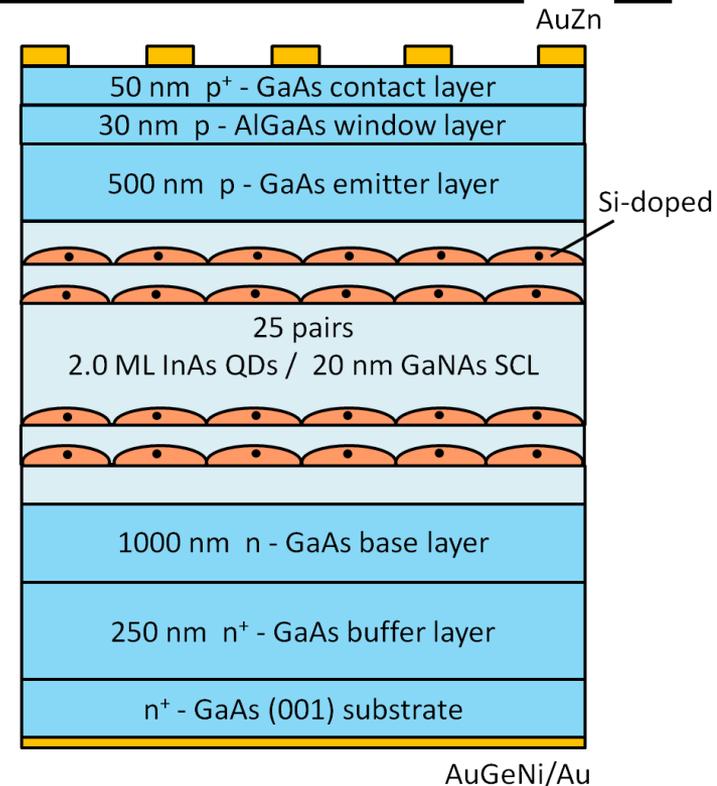
□ VB→IB, IB→CBの光吸収を最大化することがポイント

# MBEによる量子ドット成長

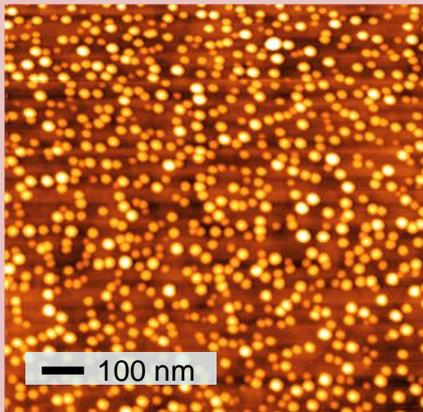
## Molecular Beam Epitaxy



Cell size:  
3mm × 3mm



## Structural parameter of QDs



Sheet density:  $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

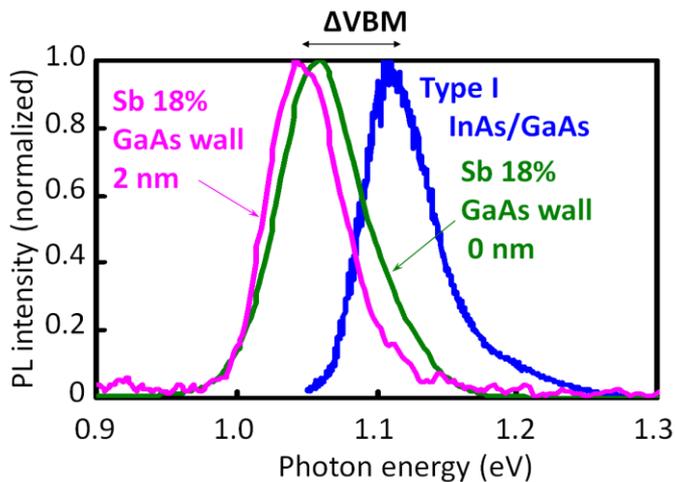
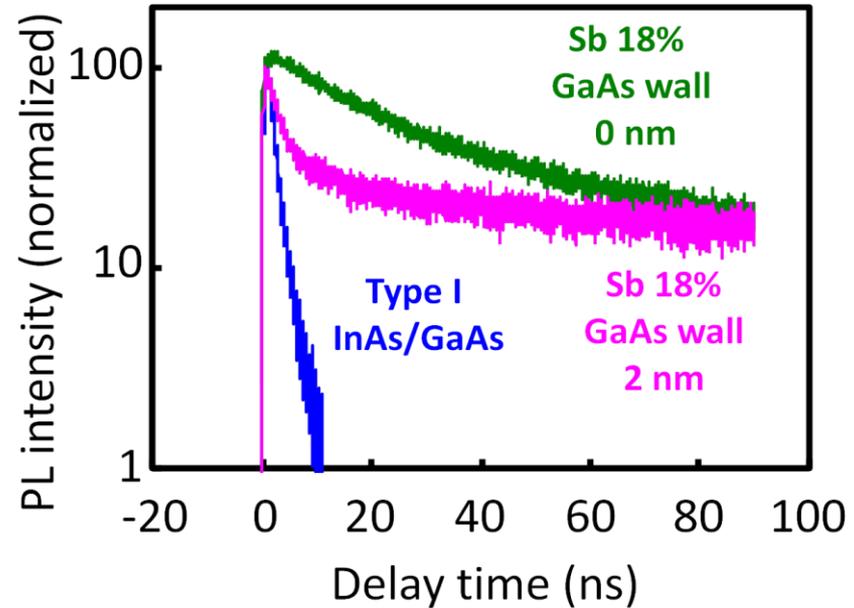
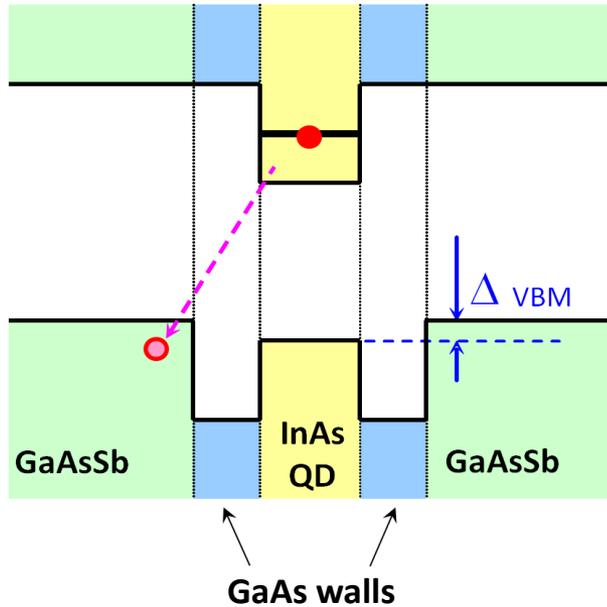
Mean diameter: 24.6 nm

Mean height: 4.7 nm

QDs layer: InAs 2 MLs with Si-doping

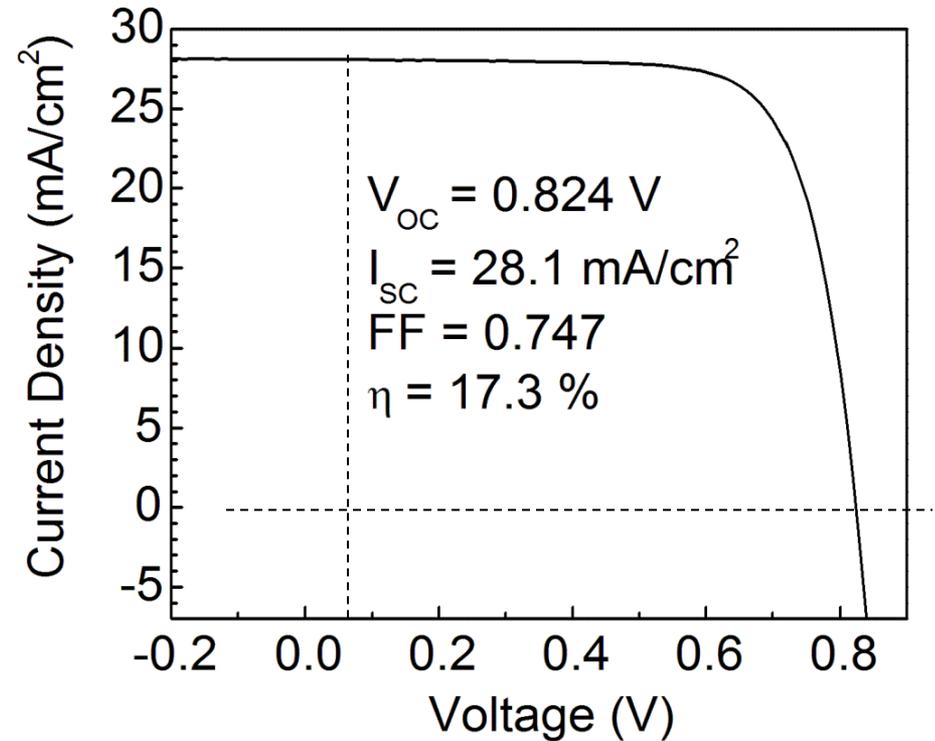
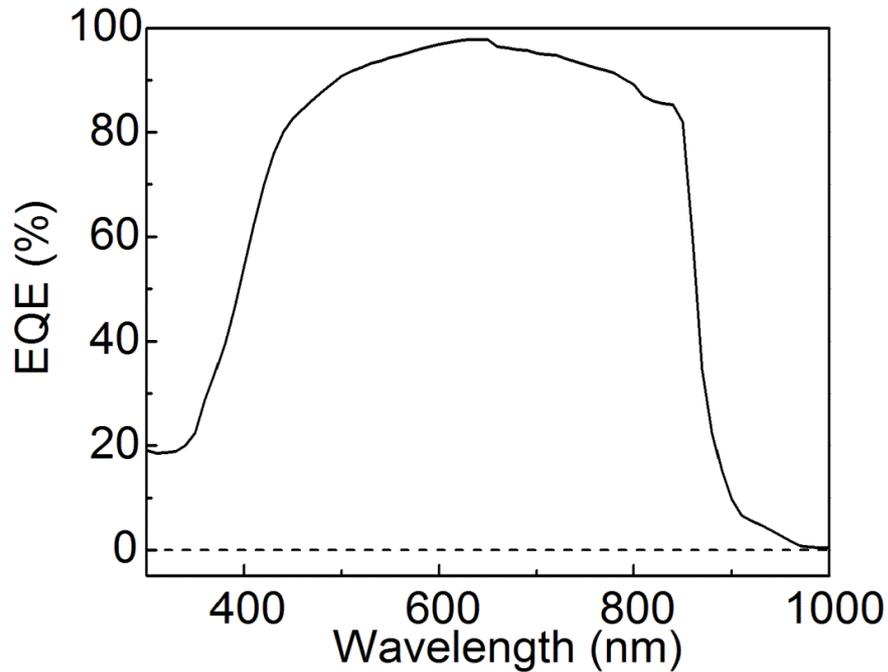
Barrier layer: GaN<sub>0.01</sub>As<sub>0.99</sub> 20 nm

# Type IIバンドラインナップ (IBのキャリア長寿命化)

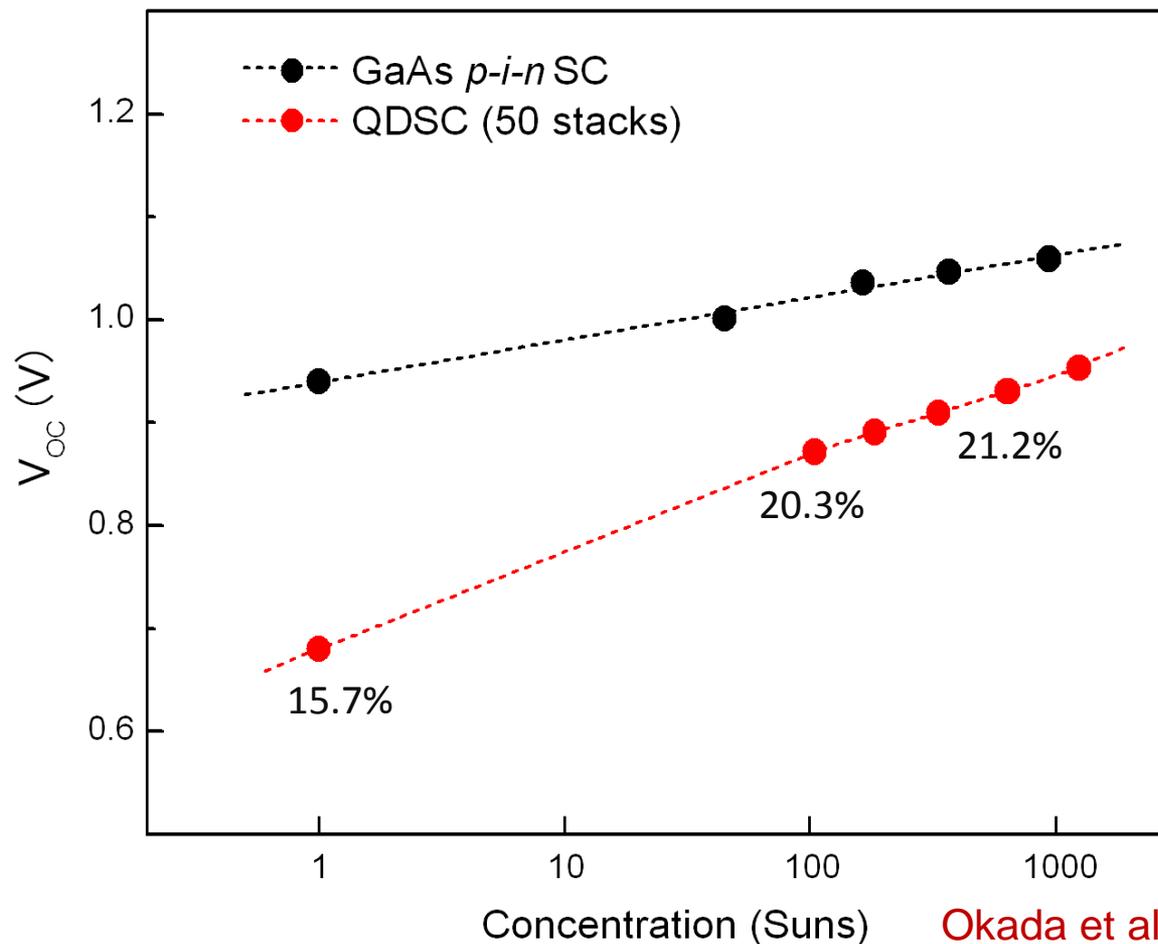


Type I InAs/GaAs ··· 4.6 ns (Delay time 10 ns)  
 Sb 18% GaAs wall 0 nm ··· 94 ns (Delay time 90 ns)  
 Sb 18% GaAs wall 2 nm ··· 220 ns (Delay time 90 ns)

# InGaAs/GaAsSb Type-II量子ドット太陽電池

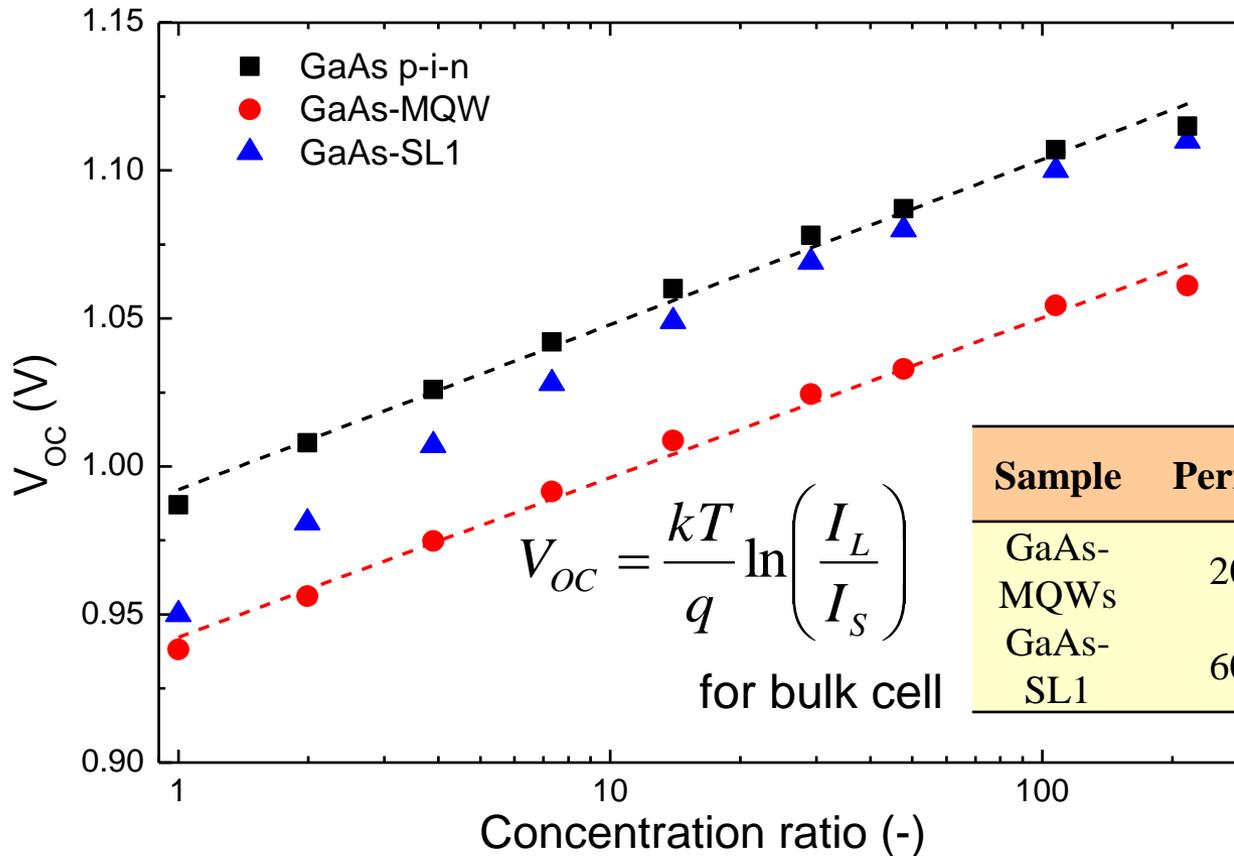


# 集光による $V_{OC}$ の増大



- $V_{OC}$  of QD cell increases rapidly with concentration ratio than GaAs p-i-n cell.
- Characteristics of an intermediate-band cell.

# $V_{OC}$ enhancement in QW cells



- Voc of the superlattice cells increase more rapidly with concentration than GaAs pin cell or GaAs MQWs cell.
- Indication of intermediate-band operation?

# まとめ：太陽電池の高効率化に向けて

---

## □ バルク単接合セル

- 高品位結晶層→非発光再結合の抑制
- ヘテロバリア→表面・界面再結合抑制
- 薄膜セル→基板のキャリアによる光吸収(+散逸)抑制

## □ 多接合セル

- 格子整合条件⇔バンドギャップ組み合わせの最適化
- GaInNAs: 結晶品位が向上すれば最適なミドルセル材料
- 量子構造セル: 基板の制約のなかでのバンドギャップ調整  
(閉じ込め準位からのキャリア取り出しがつねに課題)

## □ 中間バンドセル

- バンドギャップ内中間準位の提供  
→電圧をキープしたまま電流増大
- 中間バンドから伝導帯への光励起が律速  
→集光動作+光閉じ込めによる吸収増大 が必要