第6章

太陽電池のための半導体デバイス入門（上級編）

太陽電池は、pn接合ダイオードという半導体デバイスが基本です。そのため、太陽電池をきちんと理解するには、半導体デバイスの基礎知識が必要になります。ここでは、第5章で取り上げたバンド描像による半導体物性の基礎知識を生かして、半導体デバイスの基礎を手ほどきします。

072 太陽電池はダイオードの一種
ダイオードの起源は二極管という真空管

ダイオードは、もともと図1に示す「**二極管**」と呼ばれる真空管のことを指しました。この二極管の特許も、かのエジソンがもっていたというのですから驚きです。二極管では、プレート(アノード)がカソードより電位が高いときに、真空中のカソードからでた電子がプレートに到達するので電流が流れますが、電位が低いとはね返されるので電流は流れません。この働きを利用して、交流を直流に変える「整流器」や、無線通信の「検波器」として使われました。

20世紀の半ばに、二極管と同じような整流作用をもつ半導体「pn接合デバイス」が発明され、「ダイオード」と名づけられました。ダイオードには図2のような整流特性があり、整流器や検波器の用途で二極真空管を駆逐しました。

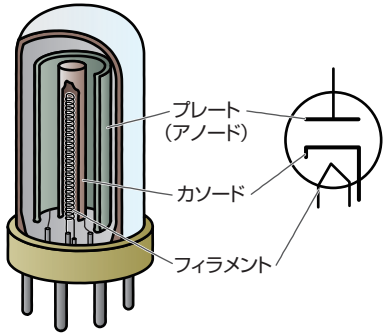
さらに半導体のダイオードには、二極管にはない**光機能**があります。図3には、ダイオードの光機能を利用したデバイスの例を挙げています。光をあてると起電力を発生する**光起電力効果**を用いた「フォトダイオード」は、光ファイバー通信の光検出器や、自動ドアのセンサーなどに用いられます。さらにフォトダイオードを集積化した「イメージセンサー」が、デジタルカメラやビデオカメラなどに使われています。太陽電池もフォトダイオードの仲間なのです。

ダイオードに順方向電流を流すと、**電流注入発光**という現象が起きます。これを利用した発光デバイスを「発光ダイオード」(LED)と呼び、低消費電力で長寿命の照明用光源として、ランプや信号機などに使われています。また、次世代薄型ディスプレイに使われる「有機ELパネル」は、有機物の発光ダイオードです。

発光ダイオードの構造に少し手を加えると、レーザー光線を取りだすことができます。これを「半導体レーザー」と呼び、光ファイバー通信、光ディスクなどの光源に使われます。

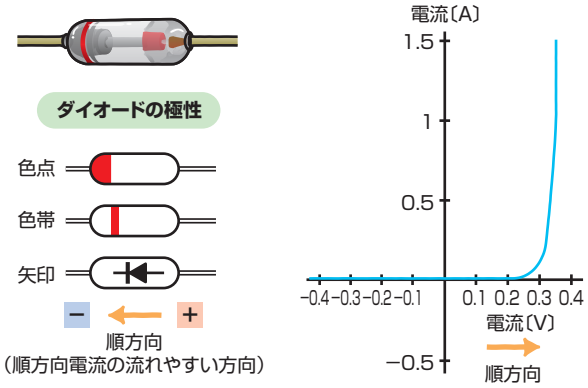
要点 Check!
- ●ダイオードは整流性に加え光起電力、電流注入発光など光機能をもつ
- ●太陽電池、光センサー、イメージセンサーは光起電力を利用している

図1 ダイオードは二極管という真空管だった



フィラメントから放出されカソードを通った電子は、プレートがカソードよりプラスのときにはプレートに到達し電流が流れるが、マイナスのときははね返されて電流が流れないので、整流作用をもつ

図2 半導体のダイオードの外観と電流ー電圧特性



半導体ダイオードの電流ー電圧特性のグラフ。ダイオード極性の図の矢印の方向に電圧を加える場合を順方向、矢印と逆向きに電圧を加える場合を逆方向という。順方向には電流が流れるが逆方向には流れない整流性が見られる

図3 ダイオードの光機能を利用したデバイスは非常に多い

用語解説

光機能 → 光起電力効果(光を電気に変える)と電流注入発光(電流を流して光を発する)の2つの機能を合わせて光機能という

073 pn接合の界面にできる空乏層と内蔵電位差

第1章の(010)において、pn接合界面付近には内蔵電位差ができると述べました。この現象を、第5章で学んだ**バンド図**を使って説明してみましょう。

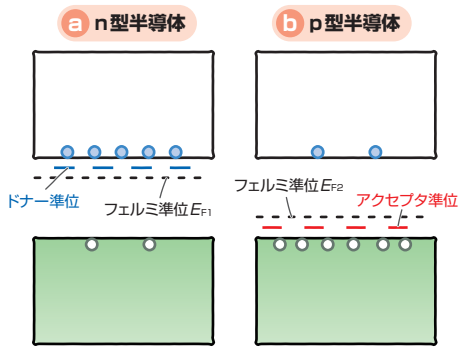
図1は、n型半導体とp型半導体のバンド図です。点線は**フェルミ準位**を表しています。フェルミ準位は、n型では伝導帯の下のドナー準位の近くにあり、p型では価電子帯の上のアクセプタ準位の近くにあります。

図2の(a)は、p型半導体とn型半導体をくっつけた直後に起きる変化を示しています。pn接合界面付近では、n型側の電子濃度がp型側より高いので、電子は濃度の低いp型側に拡散します。同様に、p型側のホールがn型側に拡散します。p型側に拡散した電子は少数キャリアなので、多数キャリアであるホールと再結合し、プラスに荷電した**イオン化アクセプタ**を残します。逆に、n型側に拡散したホールは電子と再結合し、マイナスに荷電した**イオン化ドナー**を残します。

再結合の結果、(b)のようにpn接合界面にはキャリアのいない領域(空乏層)が生じ、空乏層にはプラスとマイナスの電荷が残り、電位差をもたらします。p型側の電子は、この電位差によってn型側に向かい(**ドリフト**という)、n型側のホールも同様に、電位差でドリフトしてp型側に向かいます。濃度差による拡散とドリフトがつり合ったところで拡散は止まり、p型とn型のフェルミ準位が一致します。このときの電位差が**内蔵電位差**となります。内蔵電位差V_dは、ドナー密度のN_dとアクセプタ密度N_aの関数です。

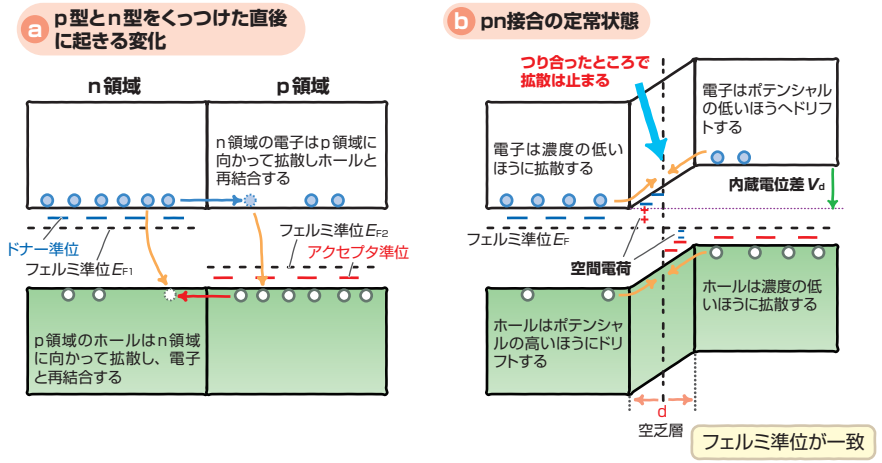
要点 Check!
- pn接合をつくると界面でキャリアの拡散が起き空乏層が生じる
- 内蔵電位差は、拡散電流とドリフト電流のつり合いから求められる

図1 n型およびp型半導体のバンド図



n型半導体とp型半導体のバンド図。点線はフェルミ準位は、n型ではドナー準位の付近にあり、p型ではアクセプタ準位の付近にある。(フェルミ準位は、高温の真性領域ではバンドギャップ中央付近に移動する)

図2 pn接合によるバンドの変化



p型半導体と、n型半導体をくっつけると、pn接合界面付近では、n型側の電子濃度がp型側より高いので、電子はp型側に拡散する。同様に、p型側のホールがn型側に拡散する。p型側に少数キャリアとして拡散した電子は、多数キャリアであるホールと再結合して消滅し、プラスに荷電したイオン化アクセプタが残る。逆にn型側に少数キャリアとして拡散したホールは、多数キャリアである電子と再結合して消滅し、マイナスに荷電したイオン化ドナーが残る

定常状態では、pn接合界面にはキャリアのいない領域(空乏層)が生じるとともに、空乏層には正負の電荷が残り、電位差が生じる。p型側の電子はこの電位差によってドリフトしてn側に、n型側のホールはこの電位差でドリフトしてp側に向かう。拡散とドリフトがつり合ったとき拡散は止まり、p型とn型のフェルミ準位が一致する。このときの電位差が、内蔵電位差となる

074 pn接合ダイオードの順方向特性
電流は指数関数的に立ち上がる

pn接合ダイオードの順方向(p型側にプラス、n型側にマイナス)電流は電圧とともに指数関数的に増します。この理由を説明しましょう。

図1の(a)のようなpn接合をつくると、境界面において拡散電流と逆流させるドリフト電流がバランスするよう、内蔵電位差V_dが生じます。順方向電圧(p型側がプラスの電圧)Vを加えると、電子にとってはeVだけエネルギーが下がるので、バンド構造は(b)に示すようになり、エネルギーのスロープが低下して拡散しやすくなり、拡散電流とドリフト電流のバランスが崩れ、電子がp領域に、ホールがn領域に注入されます。

注入前にp領域に存在した少数キャリア(電子)密度をn_pとすると、注入された過剰電子密度は、$n_0=n_p\{\exp(qV/kT)-1\}$となることを導くことができます。Vを加えることによってスロープが緩やかになった分だけ、キャリア数は指数関数的に大きくなることがわかります。

注入された過剰な電子は、p領域での多数キャリアであるホールと再結合して電子密度が減少するのですが、再結合のためのホールはp領域の右端の電極から次々と供給されるので、**電流の連続性**が保たれます。注入された電子およびホールによる順方向電流の値は、注入された少数キャリアがどこまで拡散するかによって決まります。接合を流れる全電流密度は、

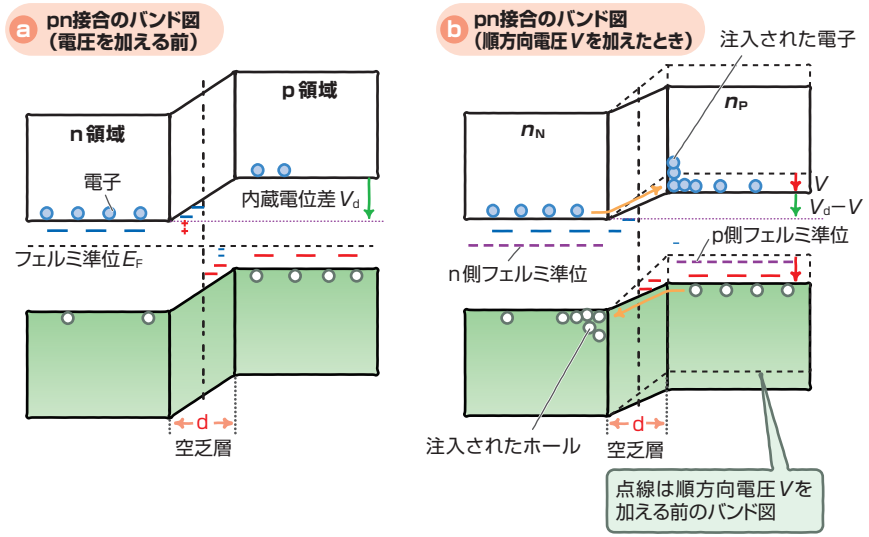
$$J=n_0q\{\exp(qV/kT)-1\} \quad \cdots\cdots\cdots ❶$$

で表されます。ここに、n_0は拡散に寄与する少数キャリア密度で、電子とホールの拡散係数、拡散長を使って表されることが、簡単な解析で示すことができます。

図2は室温($kT/q=0.026$eV)の場合に、この式をグラフに描いたものです。0.6V付近から急激に立ち上がっていく様子が確認されます。

要点 Check!
- ●pn接合の順方向電流は空乏層の電圧障壁が下がり、拡散電流が増えることによる
- ●順方向電流は、バイアス電圧が0.6Vを超える付近で急激に立ち上がる

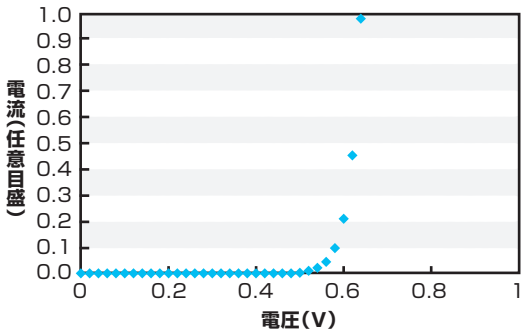
図1 pn接合に順方向電圧を印加したときの電子・ホール密度の変化



pn接合は、境界面において濃度差によって流れる拡散電流と、電位差によって逆流させるドリフト電流がバランスしてフェルミ準位が一致するよう内蔵電位差V_dが生じる

pn接合に順方向電圧(p型側がプラスの電圧)Vを加えると、電子にとってはqVだけエネルギーが下がるので、図のようにエネルギーのスロープが緩やかになる。この結果、キャリアが拡散しやすくなり、拡散電流がドリフト電流を上回って、電子がp領域に、ホールがn領域に注入される

図2 pn接合の順方向電流が0.6eV付近で急激に増加する



pn接合ダイオードの順方向の電流密度Jは加えた電圧Vに対し、$J=n_0q\{\exp(qV/kT)-1\}$の式にしたがって変化する。この式をグラフに表すと、0.6V付近で急に立ち上がる電流−電圧特性を示す

075 pn接合ダイオードの逆方向特性

電流は小さくほぼ一定

(074)では、pn接合ダイオードに順方向電圧(p側にプラス、n側にマイナス)を加えたときの電流について述べました。ここでは、pn接合ダイオードに**逆方向電圧**を加えたときの電流について述べます。

図1に逆方向電圧を加えたときのバンド図を示します。バンドの段差V_d-Vは、Vが負なので図に示すように逆方向電圧を加える前より高くなります。このため、n型領域からp型領域への電子の拡散電流および、p型領域からn型領域へのホールの拡散電流も、ほとんどゼロになります。

p型領域の少数キャリアである電子のうち、空乏層の付近のものは、スロープを下ってn型領域に流れ込みます。その結果、p型領域内の少数キャリア密度の連続性を保つために、電極を通じて外部回路から電子が流れ込みます。

少数キャリアの流れは、p型領域内の拡散の速度で決まります。これを**拡散律速**といいます。n型領域のホールについても同様に、拡散速度で決まる電流が流れます。簡単な解析によって、(074)に示した順方向電流の式❶においてVをマイナス無限大にした場合と同じ、$J=-n_0q$となることが導かれます。

この結果、順方向も逆方向も通して、同じダイオードの式

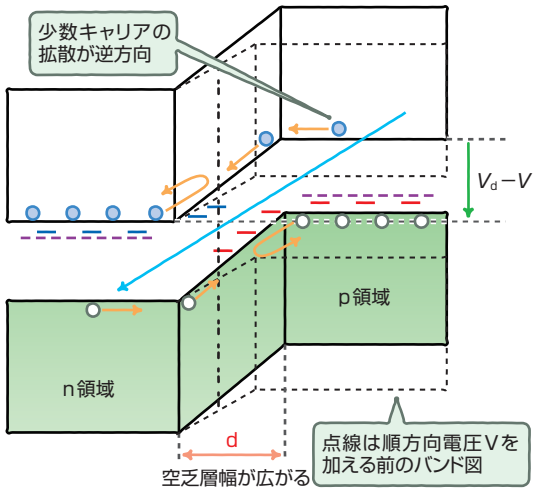
$$J=-n_0q\{\exp(qV/kT)-1\} \quad \cdots\cdots ❶$$

が使えることがわかりました。この式をグラフに表したものが図2です。図では、電圧ゼロ付近の電流−電圧特性を拡大して示してあります。

要点 Check!

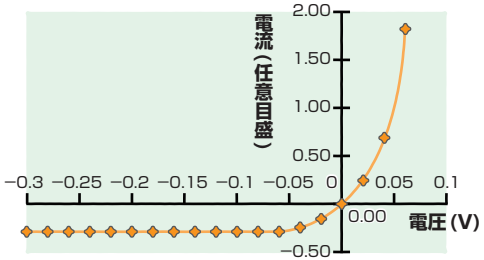
- ●pn接合に逆バイアスを加えると、拡散による一定の電流のみになる
- ●逆バイアスしたpn接合のC−V測定から拡散電位差が求まる

図1 pn接合に逆方向電圧をかけたときのバンドの変化



逆方向電圧を加えたときのバンドの段差V_d-Vは、図に示すように、逆方向電圧を加える前より拡大する。このため、n型領域からp型領域への電子の拡散電流および、p型領域からn型領域へのホールの拡散電流も、ほとんどゼロになる。段差のスロープは電界を表す。
p型領域の電子のうち、空乏層の付近のものはスロープを下ってn型領域に流れ込む結果、p型領域内の少数キャリア密度の連続性を保つために、電極を通じて外部回路から電子が流れ込む。少数キャリアの流れはp型領域内の拡散の速度で決まる。n型領域のホールについても同様に、拡散速度で決まる電流が流れる。簡単な解析によって、(074)の式①において$V\to-\infty$場合と同じ、$J=-n_0q$となることが導かれる

図2 ダイオードの式の原点付近を拡大したグラフ



図は、ダイオードを流れる電流の式

$J=-n_0q\{\exp(qV/kT)-1\}$ ……①

の電圧ゼロ付近の電流−電圧特性を拡大して示す。0.1Vより大きな逆方向電圧を加えると、電流が拡散で決まる非常に小さな一定値に収束する

076 裏面電極(BSF)によって効率改善

太陽電池のバンドの断面構造

第5章の(056)において、pn接合における光起電力効果について述べました。そのときの図では、光は空乏層でのみ吸収されて、電子とホール対ができることを示しました。この描像は、実際の太陽電池ではかならずしも成り立ちません。

図1には、結晶系シリコン太陽電池のバンド構造の断面構造を示しています。n領域から入った光はシリコン中を進み、空乏層、さらにはp領域にまで達します。したがって、光吸収による電子・ホール対の生成は、n領域、空乏層、p領域のすべてにおいて起きるのです。

空乏層(bの❶付近)で生成された電子とホールは、内蔵電位差のスロープ(電界)によって電子は領域に流され、ホールはp領域に流されて分離されます。この成分が光電流にもっともよく寄与すると考えられています。

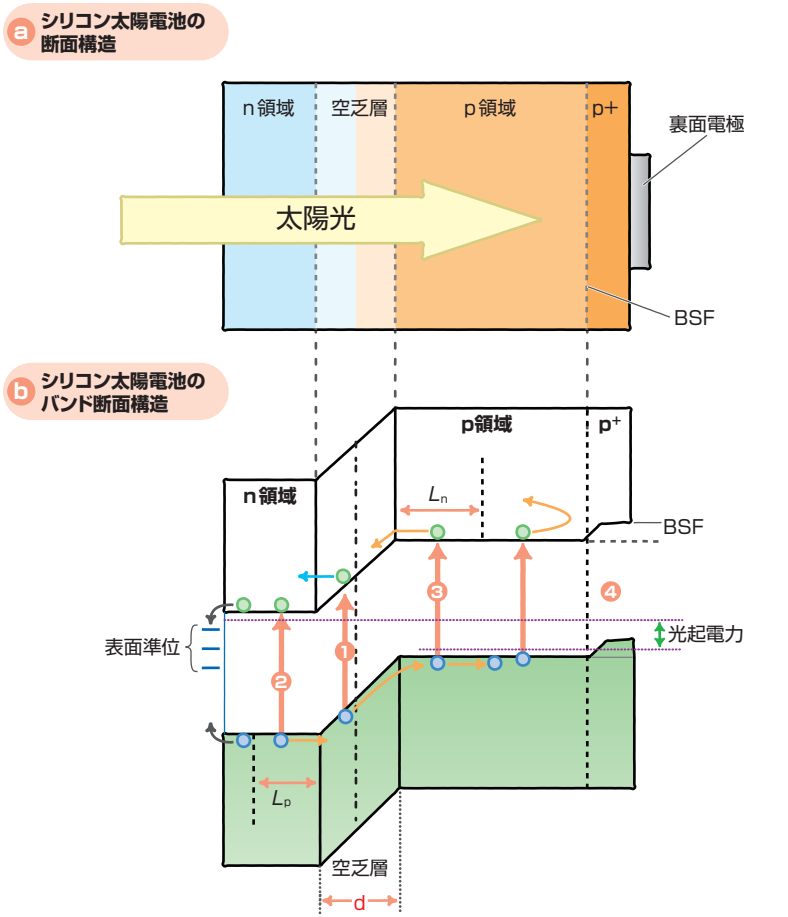
また、n領域(bの❷付近)で光生成されたホールのうち、空乏層の端から少数キャリア拡散長L_p以内のものは、拡散して空乏層に入り電流に寄与します。またp領域(bの❸付近)の光生成された電子も、空乏層の端から拡散長L_nの範囲の電子は、光電流に寄与します。

ところが、それより深い場所で生成された電子が裏面電極まで拡散すると、効率の低下につながります。そのため、**裏面障壁**(BSF)を設けて電子が裏面電極にまで入らないような工夫をしています。このシリコンにおけるBSF構造は、高密度にドープしたp^+層を裏面電極付近に設けて$p-p^+$間の障壁(bの❹付近)をつくり、電子をはね返すことで電極付近の再結合を抑えているのです。

p領域深く入り込む光は、シリコンの吸収係数が小さい長波長光なので、BSF構造は長波長特性の改善に寄与しています。また、p^+層は金属的な導電性をもち、低抵抗なので直列抵抗を減らし、形状因子の改善にも寄与すると考えられます。

要点Check!
- ●光キャリアの生成は、n領域、空乏層、p領域のすべての領域で起きる
- ●背面障壁構造(BSF)によって、長波長特性と形状因子の改善を図る

図1 実際の太陽電池の断面構造とバンド断面構造



n領域から入った光はシリコン中を進み、空乏層、さらにはp領域にまで達し、光吸収による電子・ホール対の生成は、p領域、空乏層、n領域のすべてにおいて起きる。
①空乏層で生成された電子とホールは、内蔵電位差のつくるスロープ(電界)によって、電子はn領域に、ホールはp領域に押し流されるため、電子とホールが分離される
②n領域で光生成されたホールは、拡散して空乏層に入り電流に寄与する
③p領域で光生成された電子も、空乏層の端近くの電子は光電流に寄与する
④p領域の電子が拡散して電極に入らないように、裏面障壁(BSF)を設ける

077 少数キャリアの寿命を伸ばす パシベーション

表面再結合速度が大きいと変換効率が低下する

（022）に述べたように、結晶系太陽電池は少数キャリアが発電に寄与するデバイスです。このために、少数キャリアの移動量である拡散長および寿命（多数キャリアと再結合して失われるまでの時間）が重要な意味をもってきます。少数キャリアの寿命の逆数$1/\tau_{eff}$は、再結合の確率を表しますが、これは図1の右の式にあるように、バルクでの再結合の確率と表面での再結合の確率の和で表されます。表面での再結合の確率を与えるのが、**表面再結合速度**Sです。

図1のグラフは、太陽電池の変換効率に及ぼす表面再結合の影響を表しています。特に受光面側の表面再結合速度が、変換効率にきわめて大きな影響を及ぼしていることがわかります。電極付近の半導体表面層は高濃度に不純物がドープされた層（p^+、n^+など）ですが、結晶性が悪く、表面再結合のため寿命が短くなっています。

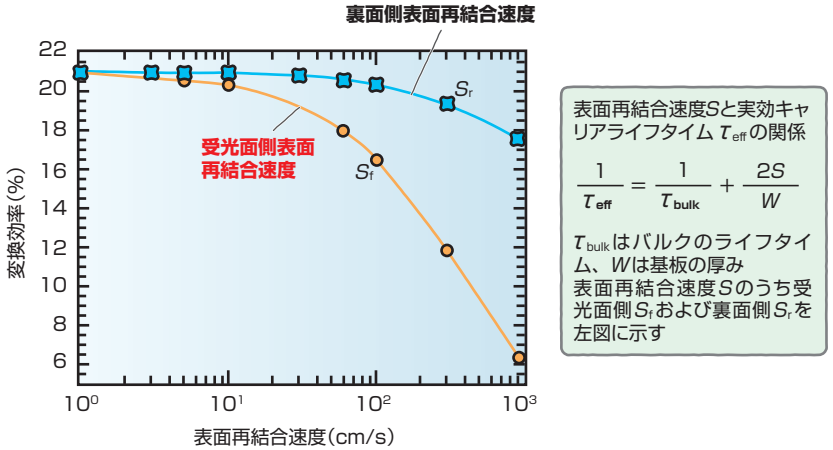
さまざまなパシベーションによって再結合速度を下げる

図2は、結晶系シリコン太陽電池セルにおけるパシベーションの様子を示したものです。表面側のパシベーションには窒化ケイ素が使われ、裏面側のパシベーションには酸化ケイ素が使われます（パシベーション膜が受光面の光学特性に影響を与えないように、屈折率勾配をつけるなどの工夫が施されている）。窒化ケイ素はプラズマCVD法によって堆積します。

多結晶シリコン太陽電池の場合、結晶粒と結晶粒の境目である粒界にある結合の切れた部分（ダングリングボンド）が、リーク電流のもとになります。表面パシベーションのためにCVD法で窒化ケイ素を堆積しますが、CVDに用いる水素がたまたまダングリングボンドのパシベーションにも寄与するのです。

要点 Check!
- 少数キャリアの表面再結合速度が大きいと、変換効率が低下する
- 表面再結合を防ぐため、窒化ケイ素膜の堆積でパシベーションを行う

図1 太陽電池の変換効率と表面再結合速度の関係



表面再結合速度Sと実効キャリアライフタイムτ_{eff}の関係

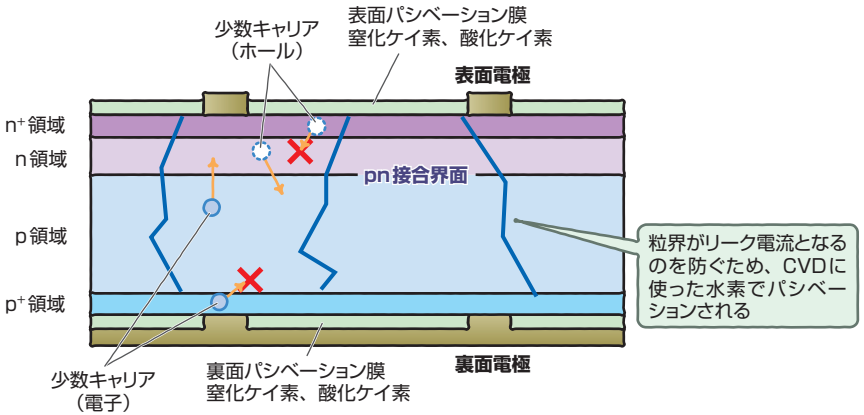
$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2S}{W}$$

τ_{bulk}はバルクのライフタイム、Wは基板の厚み
表面再結合速度Sのうち受光面側S_fおよび裏面側S_rを左図に示す

S_f、S_rはそれぞれ、表面および裏面の再結合速度に対する依存性。特に受光面側表面再結合速度が変換効率にきわめて大きな影響を及ぼしていることがわかる

出典：シャープ技報93（2005）p.11

図2 結晶系シリコン太陽電池セルにおけるパシベーションの概要



光でつくられた少数キャリアが表面再結合で失われることを防ぐため、表面側と裏面側にパシベーション膜をつける。結晶粒界における再結合は、CVDに使う水素によってパシベーションされる

078 バンドギャップで変換効率が決まる 理論限界変換効率

第2章の(026)において、太陽電池の変換効率の最大値(理論限界変換効率)が、バンドギャップの大きさで決まると述べました。この理論限界変換効率は、どのようにして導かれるのでしょうか? 図1の等価回路に示すように、太陽電池はダイオードが並列につながっている短絡電流I_{sc}をもつ電流源と見なすことができます。図1に式を使って説明するように、負荷から取りだせる出力Pを最大にする電圧V_{max}を求めると、

$$\exp(qV_{max}/kT)(1+qV_{max}/kT)=(I_{sc}/I_0)+1 \cdots\cdots ❶$$

が得られます。式❶のI_0は、少数キャリアのキャリア密度に比例するので、$I_0=A\exp(-E_g/kT)$の形でバンドギャップE_gとともに減少するので、V_{max}はE_gの増加とともに増大します。

最大電力P_{max}を求めると、

$$P_{max}\approx I_{sc}(qV_{max}^2/kT)/(1+qV_{max}/kT) \cdots\cdots ❷$$

となります。この式において、短絡電流I_{sc}は、

$$I_{sc}=Q\{1-\exp(-\alpha l)\}qn_{ph}(E_g) \cdots\cdots ❸$$

で表されます。ここでQはキャリア収集効率、αは吸収係数、lは吸収層の厚み、$n_{ph}(E_g)$は電子・ホール対を生成するのに十分な光子エネルギーをもった光子数です。E_gが大きくなると、太陽光スペクトルの長波長成分を利用できませんから$n_{ph}(E_g)$は減少し、短絡電流I_{sc}が減少します。

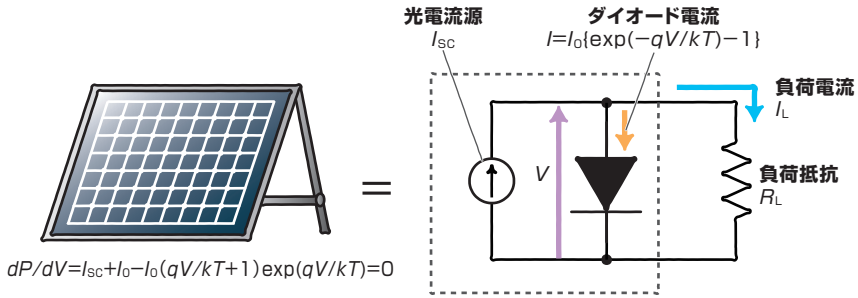
変換効率は、P_{max}を太陽光の放射光強度で割ることで得られますから、バンドギャップE_gの関数としてプロットすると、E_gが増加した場合、V_{max}が増加する一方でI_{sc}が減少するため、ある最適値があって、E_g=1.4eV付近でピークになります。これが図2に示した理論限界変換効率曲線です。図には、さまざまな半導体において

要点 Check!

- ●E_gとともに太陽電池の最大電力を与える電圧V_{max}は増大し、短絡電流I_{sc}は減少する
- ●理論限界効率はE_g=1.4eV付近で最大になり、Siでは限界に近い値が実現している

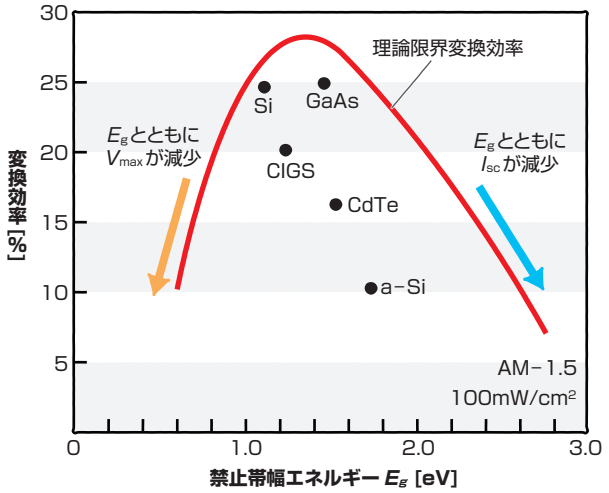
これまでに得られている変換効率の実測値のチャンピオンデータを書き込んでありません。

図1 太陽電池を等価回路で考える



等価回路図から$I_{SC}=I_I+I_L=I_0\{\exp(qV/kT)-1\}+I_L$
負荷から取りだせる電力$P=VI_L=V[I_{SC}-I_0\{\exp(qV/kT)-1\}]$
Pを最大にするには、$dP/dV=0$
$dP/dV=I_{SC}+I_0-I_0(qV/kT+1)\exp(qV/kT)=0$
これよりPを最大とする電圧Vmaxとすると次式が成り立つ。
$I_{SC}+I_0=I_0(qV_{max}/kT+1)\exp(qV_{max}/kT)$

図2 太陽電池の理論限界変換効率のバンドギャップ依存性



理論的に予測できる太陽電池の最大の変換効率(25℃)をバンドギャップE_gの関数として表した曲線を「理論限界変換効率曲線」という。E_gの低い側では、E_gが下がるとV_{max}が低下する。E_gの高い側では、E_gが上がるとI_{sc}が低下する。このため、理論限界変換効率はE_g=1.4eV付近で最大値30%をとる。逆にいえば、変換効率はせいぜい30%しかない。シリコンの限界値は27%だが、実現されている最大値は25%なので、ほとんど限界まできていることがわかる。一方、CIGSで実現している変換効率の最大値は20%だが、研究開発によって28%くらいまで改善できる余地があることがわかる

COLUMN

エネルギーペイバックタイムは2年以下

エネルギーペイバックタイム（エネルギー回収時間）とは、太陽電池を製造するために使うエネルギーを太陽光発電によって回収するために、どのくらいの時間が必要かを表す数値です。エネルギーペイバックタイムは、システムを構成するすべての機器類の製造エネルギーと、システムから毎年得られる発電量の比率から計算されます。製造エネルギーは製造技術の改良、製造規模の拡大などによって次第に減少します。後者は太陽電池の変換効率やシステムの利用効率の改善によって増大するため、技術革新の途上にある太陽光発電のペイバックタイムは年々急激に短くなっています。表1におもな太陽電池について、製造にかかるコストと、住宅用の3kWの太陽電池についてのエネルギー回収にかかる時間を示します。

多結晶シリコンでも1年半、CIGSならたった11カ月で製造のためのエネルギーを回収できることがわかります。太陽電池の寿命は30年程度ありますから、エネルギーペイバックに関するかぎり完全にペイすることがわかります。

表1　太陽電池の製造に要するエネルギーと住宅用太陽電池（3kW）

太陽電池種類	多結晶シリコン	薄膜シリコン	CdTe	CIGS
製造に必要なエネルギー（GJ/kW）	15	10	9	8
エネルギーペイバックタイム（年）	1.5	1.1	1.0	0.9

（製造規模100MWの場合）

出典：「太陽光発電評価の調査研究」太陽光発電技術研究組合　NEDO委託業務成果報告書（2001年）による