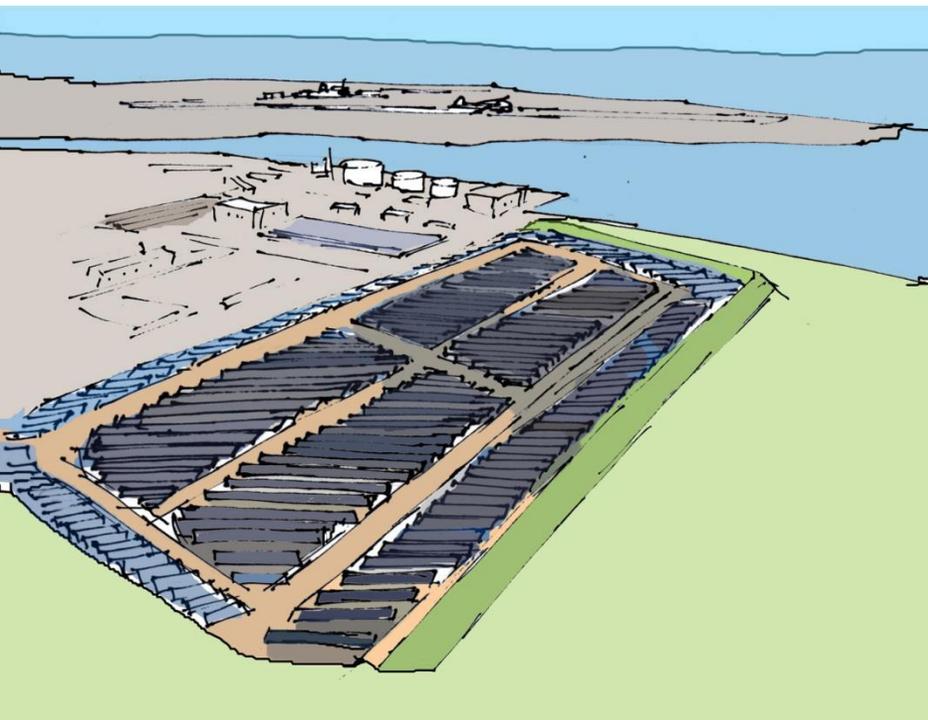


日本学術振興会69委員会
資源・素材学会研究委員会
2013年3月21日



化合物太陽電池の ポテンシャルと課題



佐藤勝昭
科学技術振興機構



独立行政法人
科学技術振興機構



はじめに

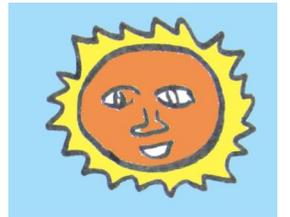
- 現在実用されている太陽電池のうち最も高い変換効率を示すのはIII-V族単結晶系多接合太陽電池で、集光型で42%に達します。
- III-V族単結晶系は高効率ですが、高コストのため宇宙用やソーラーカーレース用としてのみ使われています。低コスト化をめざし多結晶系の研究が進んでいますが高効率化、大面積化には課題があります。
- 化合物多結晶薄膜系は、安価な基板とシンプルなプロセスによって低コスト化が図られ、すでにCdTe、CIGS系が量産体制にはいり、普及が進んでいます。しかし、両者とも理論限界変換効率には達しておらず、高効率化のポテンシャルがありながら課題もたくさんあります。
- ここでは、化合物系太陽電池を結晶工学の観点から俯瞰し、今後の研究開発の方向性を示したいと思います。



講演内容

- 太陽電池についての基礎
- 太陽電池の現状
- 化合物太陽電池
 - III-V族太陽電池
 - CdTe, CIGS系太陽電池
- 多結晶化合物太陽電池の結晶工学的考察
- 今後の課題

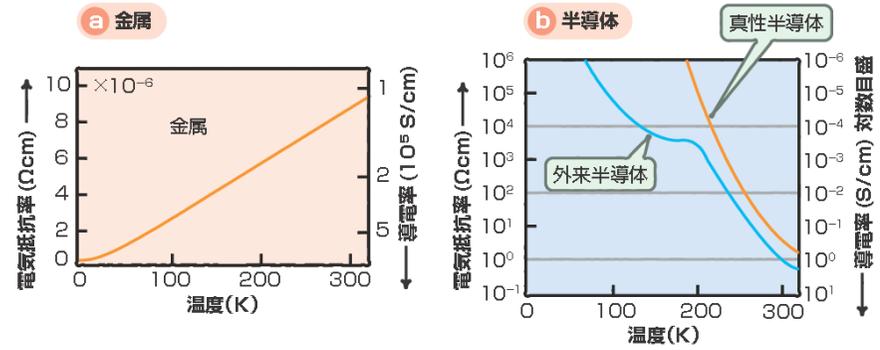
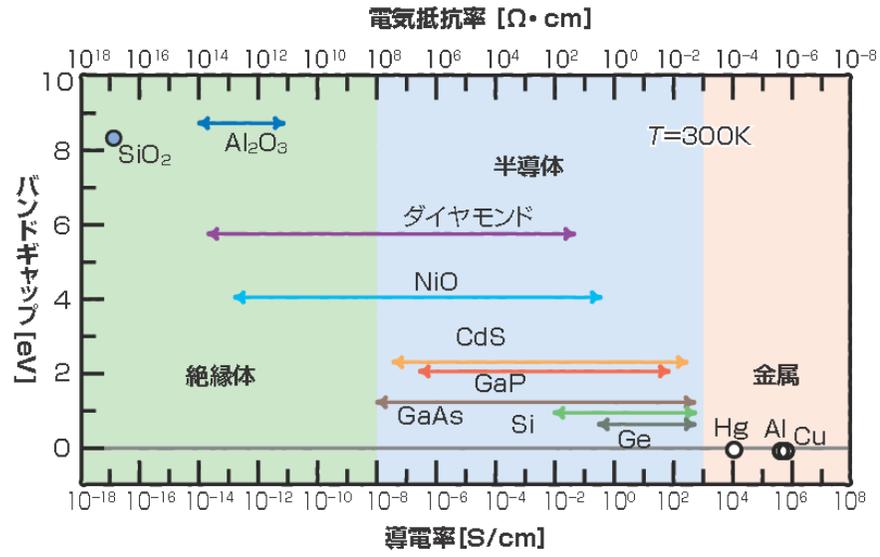
太陽電池の基礎



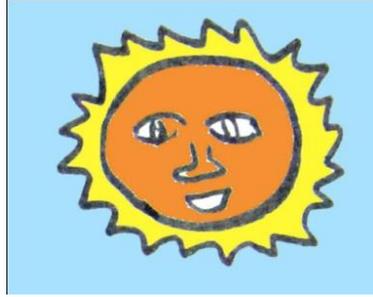


半導体について

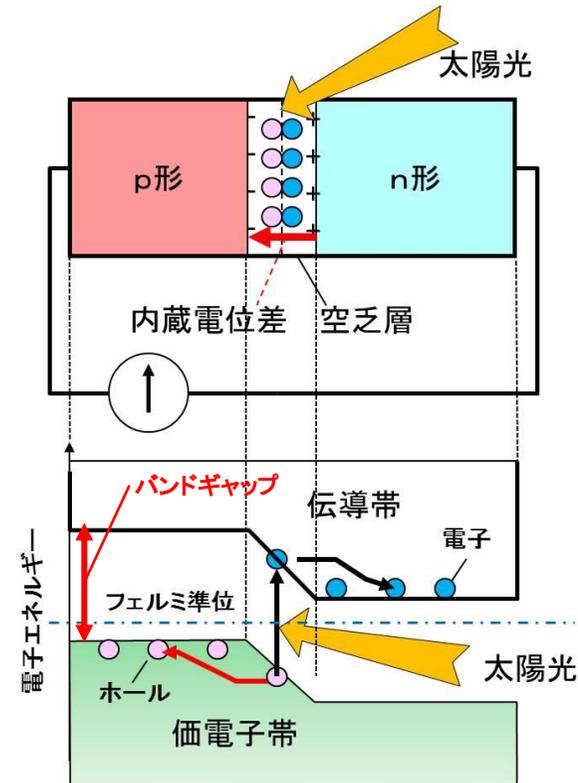
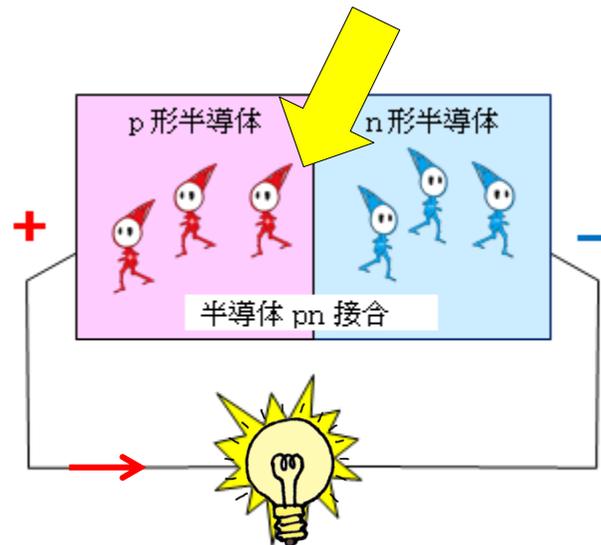
- 電気抵抗率が、導体(金属)と不導体(絶縁体)の中間の値をとる物質
- 電気抵抗率が温度上昇とともに、指数関数的に低下する物質(金属は、温度上昇とともに抵抗率が上昇。)
- 電子がもつことのできるエネルギーは、電子で満たされた価電子帯と、電子が空の伝導帯からなり、2つのバンドの間には、電子の占めることのできない**バンドギャップ**がある



半導体デバイス



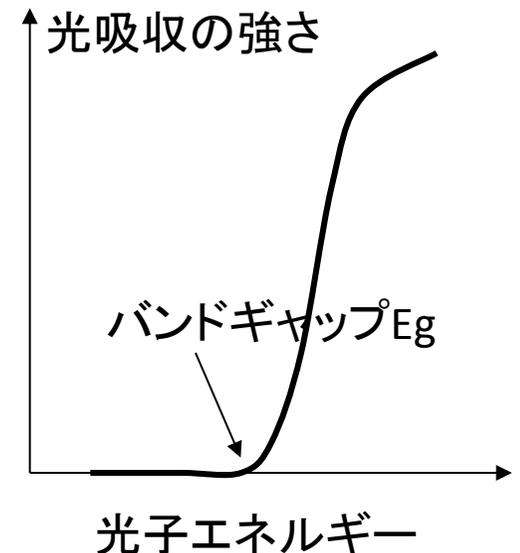
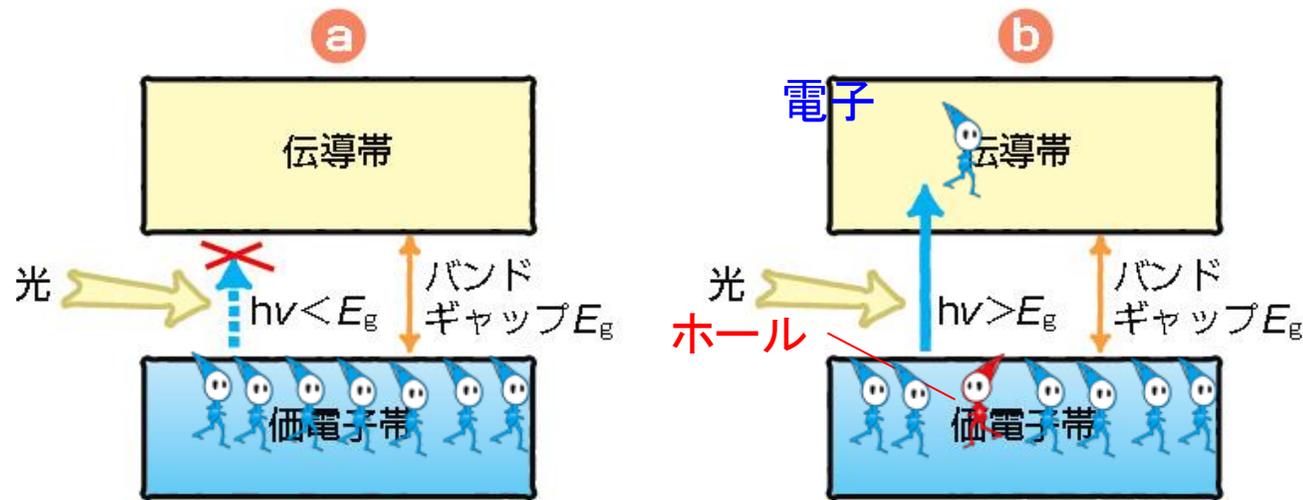
- pn接合ダイオードという半導体デバイスを作って初めて、光起電力が得られます。
- p形半導体とn形半導体の接合を作ると、接合界面付近に**内蔵電位の勾配**ができて電子とホールが分離され、光起電力が生じます。





半導体のバンドギャップと光吸収

- (a)のように、入射光の光子エネルギー($h\nu$)がバンドギャップ(E_g)より小さければ、価電子帯の電子は伝導帯に飛び移ることができず、半導体は光を吸収しません。
- これに対して、(b)のように $h\nu$ が E_g より大きくなると、価電子帯の電子は光のエネルギーをもらって伝導帯に飛び移り、価電子帯にホールを残します。

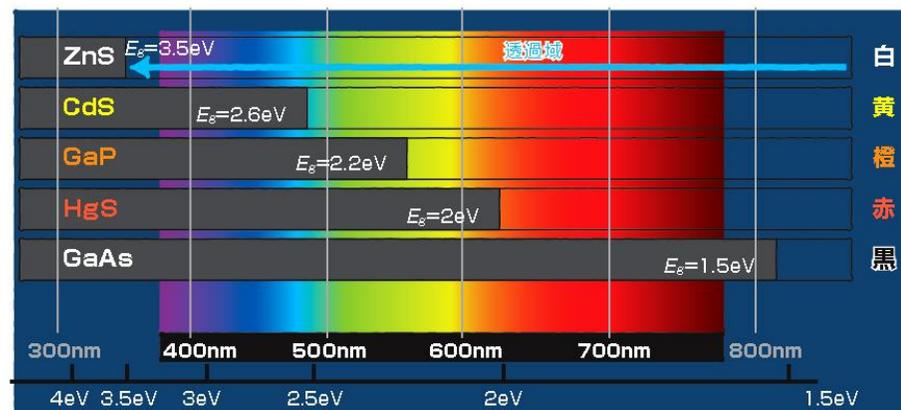




半導体のバンドギャップと色

図は、いくつかの半導体についてバンドギャップと色の関係を示したものです。

- 硫化亜鉛(ZnS)のバンドギャップは3.5eVなので、光学吸収端の波長354nmより短い光が吸収されそれより長い波長は全部透過します。このため、可視光のすべての波長が透過するので無色透明で、粉末は白です。
- 硫化カドミウム(CdS)では $E_g=2.6\text{eV}$ に相当する波長477nmより短波長の紫と青が吸収され、赤から緑の波長が透過するので黄色です。
- リン化ガリウム(GaP)では、 $E_g=2.2\text{eV}$ に相当する564nm(緑)より短い波長が吸収され、黄色と赤が透過するので橙だいたい色です。
- 硫化水銀(HgS)は $E_g=2\text{eV}$ に相当する620nm(赤橙)より短波長が吸収されて赤色です。
- ガリウムヒ素(GaAs)は吸収端が826nmにあり、可視光(380~780nm)をすべて吸収するので、透過光は目に見えませんが色は黒です。



化学式	鉱物名	絵の具名	バンドギャップ (eV)	色
C	ダイヤモンド	—	5.4	無色
ZnO	紅亜鉛鉱	ジンクホワイト	3	無色
CdS	硫カドミウム鉱	カドミウムイエロー	2.6	黄
CdS _{1-x} Sex	—	カドミウムオレンジ	2.3	橙
HgS	辰砂	パーミリオン	2	赤
HgS	黒辰砂	—	1.6	黒
Si	—	—	1.1	黒
PdS	方鉛鉱	—	0.4	黒

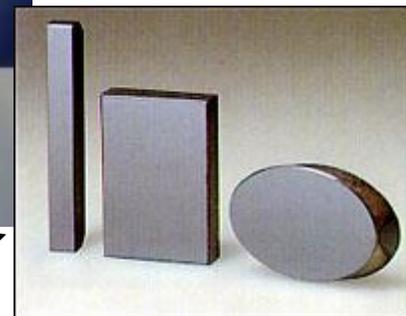
半導体にはどんな物質 があるか

- シリコン(Si) (化学名: 珪素)
電子デバイス材料、太陽電池材料
- ガリウムヒ素(GaAs) (化学名: 砒化ガリウム)
LED材料、光通信用レーザ材料、高周波デバイス材料
- 窒化ガリウム (GaN)
青色LED材料、青紫色レーザ材料
- カドミウムテルル(CdTe)
太陽電池材料
- シーディーエス(CdS)
光センサ材料

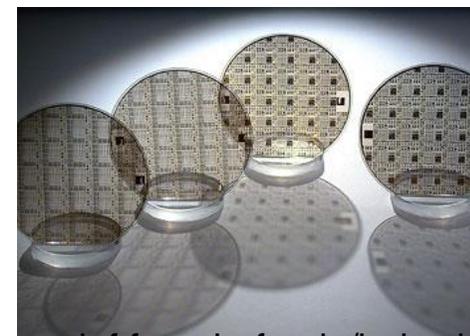
シリコン



ガリウムヒ素



GaN

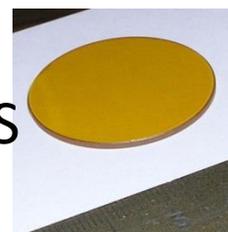


<http://www.iaf.fraunhofer.de/index.htm>

CdTe



CdS

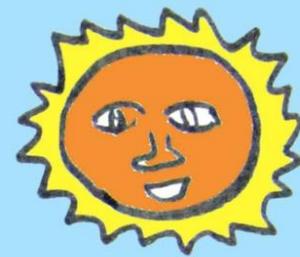


シリコン結晶の作り方

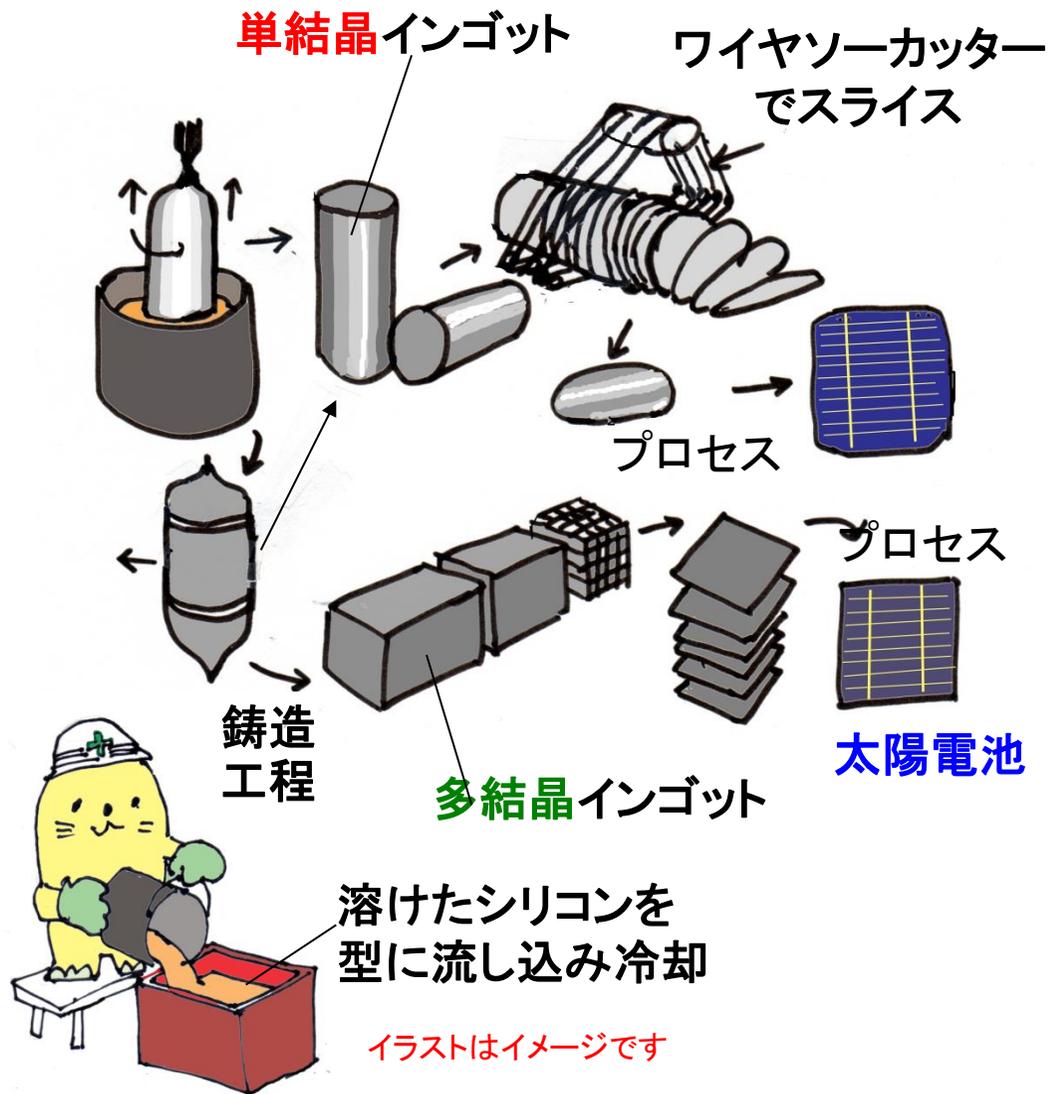
- ケイ石から**金属シリコン**を得る
- **金属シリコン**を高純度多結晶シリコンにする (eleven nine)
- 高純度多結晶シリコンの結晶を整え単結晶にする (インゴット)
- 単結晶 (インゴット) をスライスし、表面を磨くなどの処理をしウエハが完成する



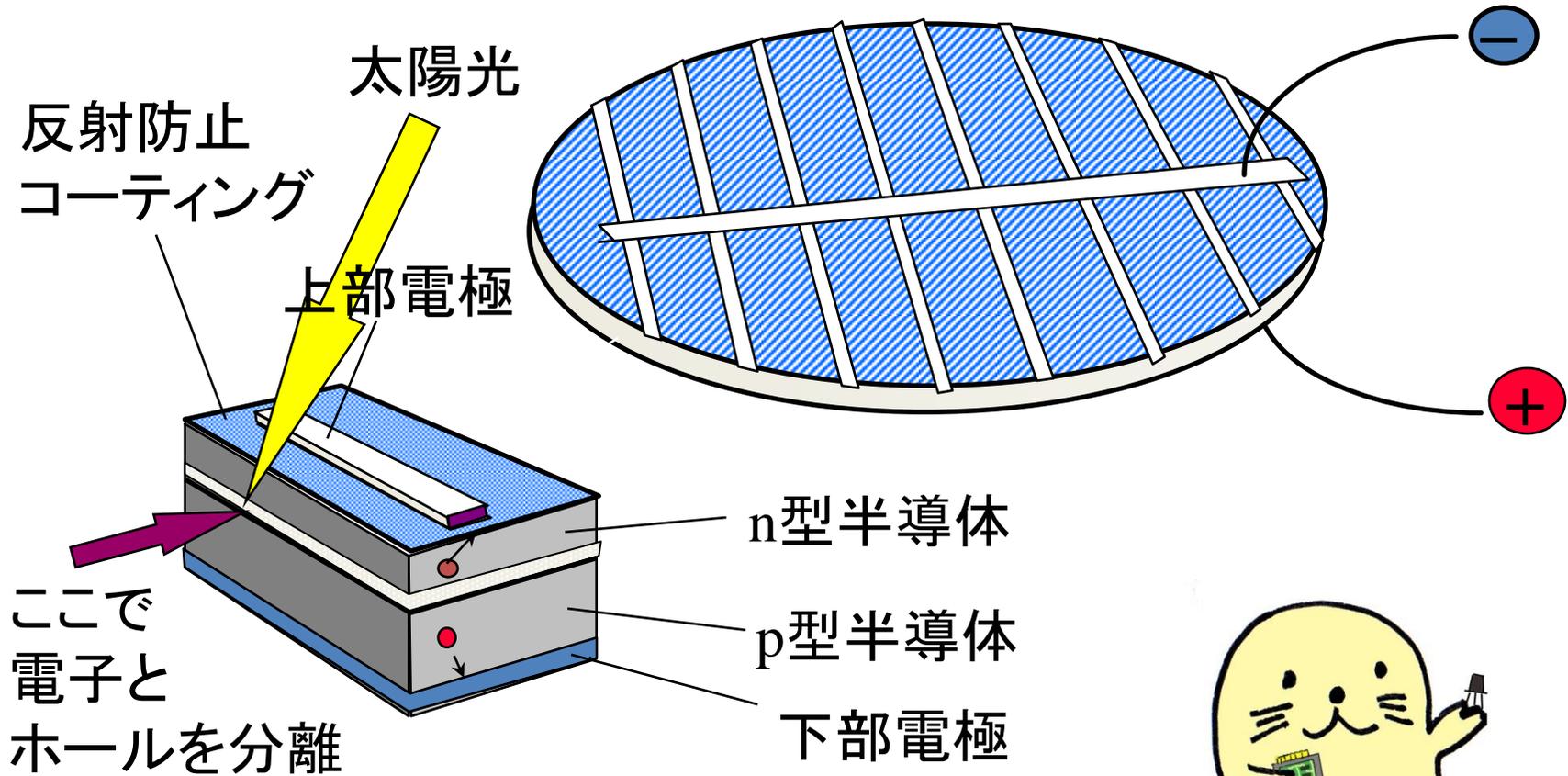
シリコン太陽電池ができるまで



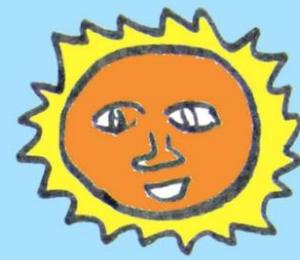
- **単結晶系**：単結晶インゴットをワイヤソーカッターなどでスライスしてウェハーに加工し、セル形成のプロセス（不純物の拡散によってpn接合を形成し、電極を形成するなど）に送ります。ウェハーの厚みは0.2mm程度です。
- **多結晶系**：単結晶インゴットの両端部や切断くずを再融解して固化した多結晶インゴット（いわばシリコンの鋳物）をスライスしてウェハーに加工し、太陽電池セルに仕上げます。ウェハーの厚みは0.3mm程度です。



太陽電池セル

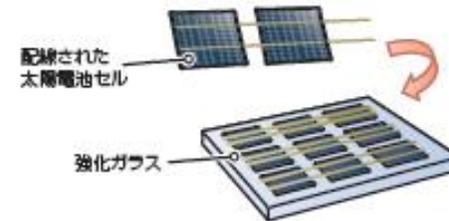


セルからモジュールへ

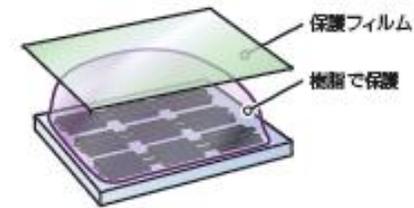


- ソーラーパネル(太陽電池モジュール)は、太陽電池セルの集積によってつくります。図1には、多結晶シリコン太陽電池モジュールの製作過程を示しています。
- セルを強化ガラス上に配列
- 太陽電池セルは0.2~0.3mmの薄さですから、支えになるものがなければなりません。通常はガラス板を用います。まず、直列に配線された太陽電池セルの受光面をガラス側に向けて、ガラス板上に配列します。ここに使うガラス板は、台風などでもものが飛んできてもらいたいようぶなように、金属球の落下試験をして強度を確認した強化ガラスを使います。太陽電池パネルの上を工事の人が歩くことも想定されています。
- 樹脂と保護フィルムで封止
- この上に樹脂を載せ、さらに保護フィルムで覆って、セルの配列を封止します。太陽電池セル自体の寿命はかなり長いのですが、封止に用いる樹脂の劣化が太陽電池モジュールの寿命を決めるといわれています。
- フレームで覆って固定し、電極をつけて完成

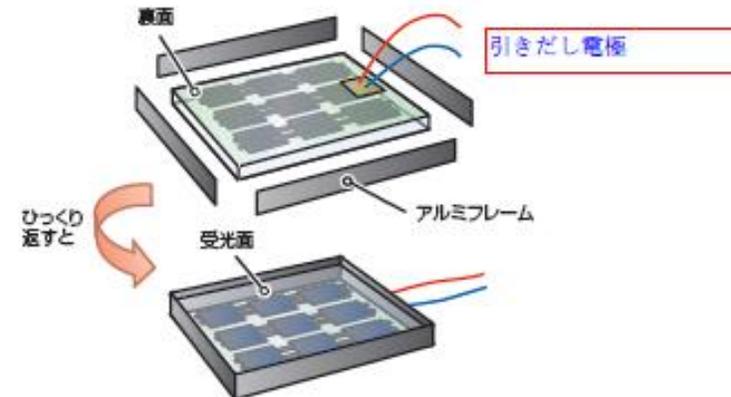
a 配線されたセルを、強化ガラス上に受光面を下にして配列



b セルの上に樹脂を載せ、保護フィルムで覆って封止



c フレームと電極をつけて太陽電池モジュールの完成

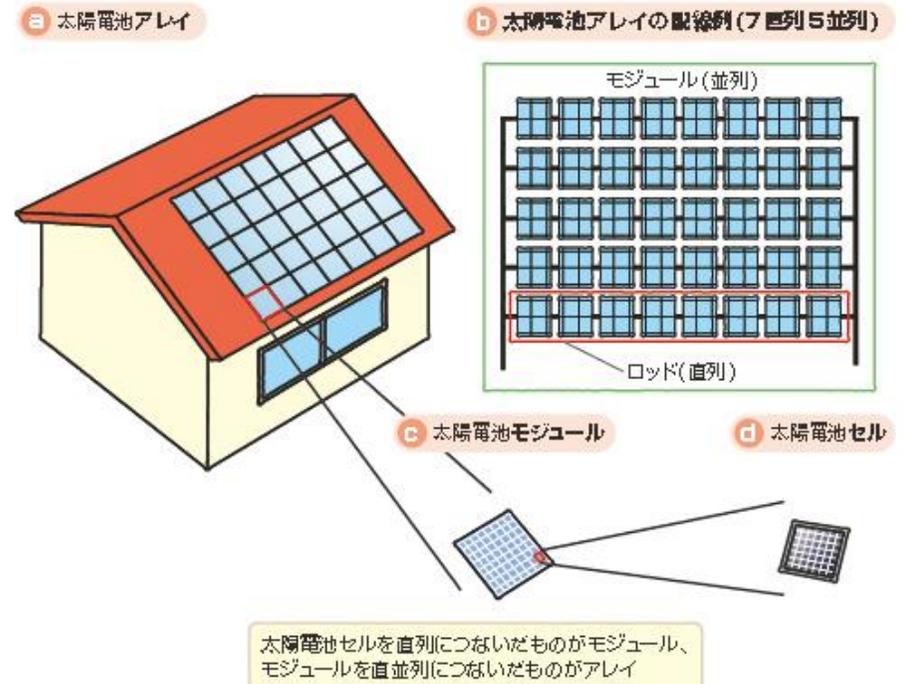


セル・モジュール・アレイ



- セルの電圧(開放電圧)は半導体によって決まっています、乾電池の電圧より低い1V足らず、Siでは0.8Vしかありません。
- これを25個直列につないだモジュールにすると出力電圧は約21Vになります。
- このモジュールを7個直列につないだモジュール列の電圧は150Vとなり、電灯線の電圧と同レベルになります。
- また、1辺10cmの正方形セルを流れる電流は、せいぜい4Aですが、5つのモジュール列を並列にすれば20A流せます。
- 7直列5並列のアレイにすることで、150V、20Aすなわち約3kWの太陽電池発電機になるのです。

図1 太陽電池モジュールと太陽電池アレイ

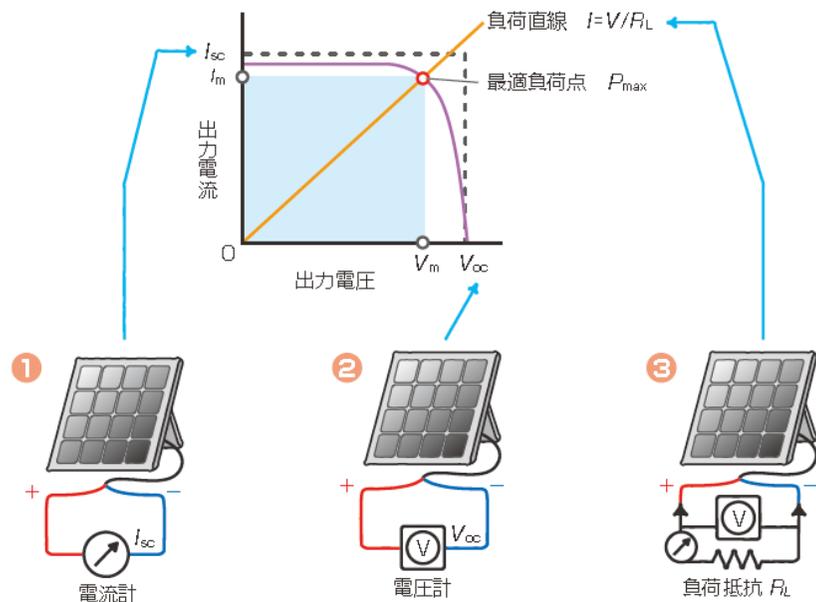




変換効率の定義

変換効率とは、太陽光のエネルギーを太陽電池から取りだせる電気エネルギーに変える能力を表すための尺度です。

図1 太陽電池の電圧-電流特性

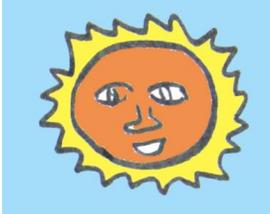


短絡電流 I_{sc} とは、太陽電池の出力端をショートしたときに流れる電流のこと

開放電圧 V_{oc} とは、太陽電池の出力端に負荷をつなぐず、電流を流さない状態で測定した電圧のこと

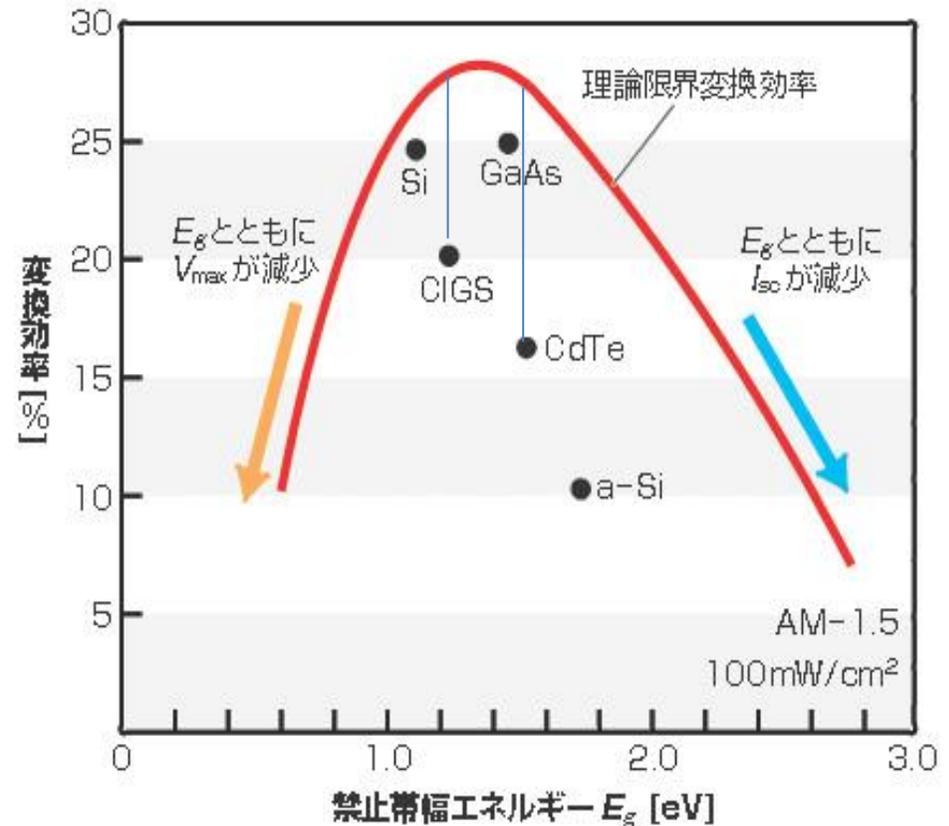
負荷直線は、負荷抵抗 R_L をつないだときに抵抗の両端に現れる電圧と流れる電流の関係

- 図1のグラフは太陽電池の出力電圧と出力電流の関係です。このグラフで I_{sc} と記したのは短絡電流です。**短絡電流**は図の①のように、太陽電池の端子間を電流計で短絡したときに流れる電流です。
- 一方、 V_{oc} と記したのは**開放電圧**です。開放電圧は、図の②に示すように、太陽電池から電流を取りださずに電圧計で測定した電圧です。
- 取りだせる電力は、実際の電圧-電流関係が曲線状になっているので、点線で示した長方形の面積 $V_{oc} \times I_{sc}$ より小さな電力しか取りだせません。
- 図の③に示すように、太陽電池に負荷抵抗 R_L をつないだとき、両端の電圧と流れる電流の関係は $I = V/R_L$ で表される負荷直線になります。この**負荷直線と電圧-電流特性曲線の交点に内接する長方形の面積 $V_m \times I_m$ を最大にする負荷のとき、最適負荷点に最大出力電力 P_{max} が取りだせるのです**。この値を受光パワー(太陽光の放射強度 $E = 1\text{kW/m}^2$ と太陽電池受光面積 A の積)で割って百分率で表したものが、式①に示される変換効率 η です。

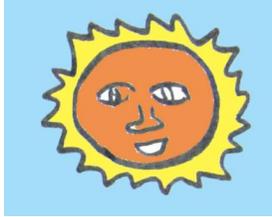


理論限界変換効率と化合物半導体

- 図は、理論的に予測できる単接合太陽電池の最大の変換効率(25°C)をバンドギャップ E_g の関数として表した曲線で、「理論限界変換効率曲線」と呼ばれます。●は各材料で実現している最高値です。
- 図を見ると、CIGSもCdTeも本来のポテンシャルを発揮していないことがわかります。

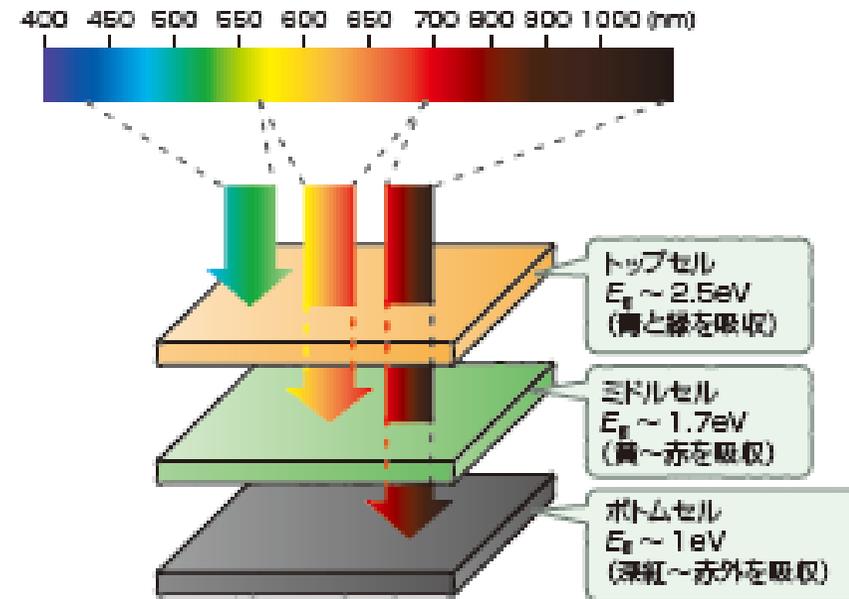


太陽電池の理論限界変換効率のバンドギャップ依存性



タンデムセルとは？

- トップセルで青から緑を吸収し、ミドルセルで黄から赤を吸収し、残りの深紅から赤外光をボトムセルで吸収することで、太陽光のスペクトルを有効利用します。
- しかし、3つのセルを積層しても、3つの太陽電池それぞれの最大出力を合わせた出力を得ることはできません。
 - なぜなら、2番目、3番目のセルには、上のセルで吸収された光が届かないこと
 - 直列につなぐので電圧は足し算になりますが、電流はもっとも電流密度 (I_{sc}) の小さなセルで抑えられてしまうということ
 - プロセス上、上に載せたセルの結晶性が悪くなり、性能が発揮できないということもあります。

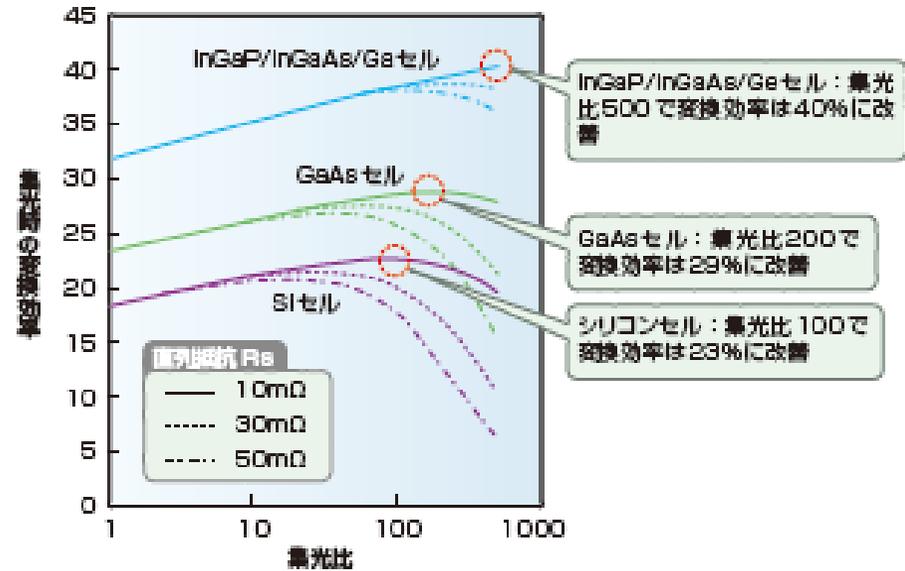
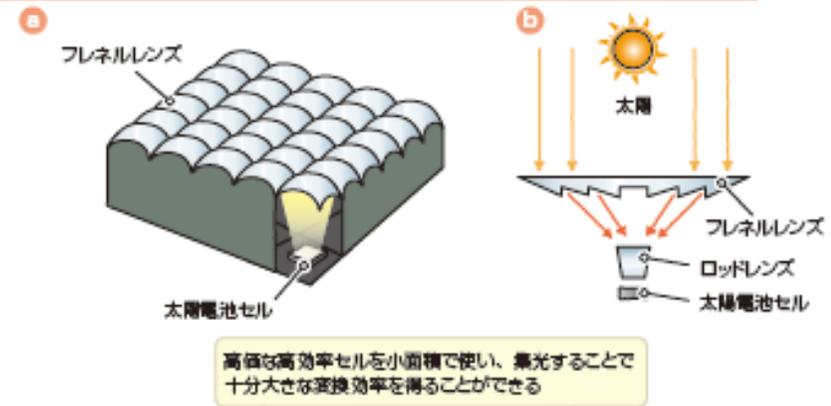


3接合型タンデム 太陽電池の概念図



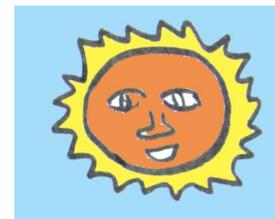
集光型とは？

- 宇宙用に開発された複雑な構造のセルは、効率が高くても高コストなので、大面積の太陽電池モジュールとしては用いられません。しかし、安価なレンズや鏡で集光すれば小面積のセルでも十分な電力をつくれるので、宇宙用のセルを地上用に転用することができます。上の図は、フレネルレンズ集光型太陽電池を模式的に示したものです。
- 集光した場合、短絡電流密度は集光比に比例して増大し、開放電圧は集光比の対数に比例して増加します。また、集光すると開放電圧が増大するために曲線因子が改善され、変換効率が多少よくなるという効果もあります。ただし、直列抵抗が高いと改善の効果は下がります。



集光比を上げると、変換効率ははじめは増加するが、ある集光比で最大値をとったあとは減少する。直列抵抗が低いほど変換効率の最大値は大きくなる

太陽電池の現状





太陽電池の比較

表1 太陽電池の比較

材料による分類	小分類	現状の変換効率(%)**		モジュールコスト***	資源	特徴
		モジュール	セル			
シリコン系	単結晶系	22.7	24.5	2.05+	△	高い変換効率。安定。Si材料の多消費に難
	多結晶系	17.0	20.4	1.82+	△	比較的高効率、普及。材料供給に難
	薄膜系	10.4	20.0	1.37+	○	低コストで大面積可能。省資源。低効率と光劣化に難
化合物半導体系	Ⅲ-V族	36.1	41.6		△	超高効率。宇宙用。高コスト、資源問題に難
	CIGS系	13.6	20.0	(0.99)△	○	低コストで大面積可能。省資源。大面積効率に難
	CdTe系	10.9	16.7	0.98+	△	低コスト、大量生産。中効率。Cd使用が問題
化学系	色素増感系	8.5	11.2	(0.75-3.3)△	○	低コスト、省資源。中効率。液体使用が難。光劣化も
	有機半導体系	3.5	7.9	(1-2.84)△	○	低コスト、省資源。中効率

- 表1はさまざまな材料の太陽電池の、セル効率およびモジュール効率、コスト、材料に関連する資源問題と毒性、各電池の特徴をまとめたものです。
- 多結晶シリコンのモジュールは、かなりの高効率でコストも低く、長い伝統に支えられて性能も安定しています。これまでの普及型の家庭用太陽電池モジュールは、ほとんどこのタイプでした。

* 2010年12月の最低価格(<http://www.solarbuzz.com/Moduleprices.htm>)
 & 2008年：Nanosolar社の発表(role-to-role)
 + 2009年：First Solar社発表

Estimation: Joseph Kalowekamo, Erin Baker: Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells; Solar Energy 83, 1224-1231 (2009)

** M.A.Green et al.: Solar cell efficiency tables (version 35); Progress in Photovoltaic Research Application, vol.18 (2010) pp.144-150.

*** ピークパワー 1Wあたりのモジュールコストを米ドルで表したもの

種々の太陽電池のセル変換効率・モジュール変換効率のチャンピオンデータ(2010年時点)および記載のあるモジュールコスト***の一覧表

実際のモジュールの変換効率



- 1m²あたりに換算すると、多結晶で128W、単結晶で136Wです。地上1m²の面積に、南中時に真上から降りそそぐ太陽光のパワーは約1kWでしたから、受けた光の13~15%くらいしか電気に変わっていません。
- 結晶シリコン基板上に薄膜アモルファスシリコンを形成したハイブリッド型のHIT太陽電池モジュールの出力は1m²あたりに直すと152Wもあります。
- セル効率からの低下の原因は、**①**セルを並べてモジュールにするときにどうしても隙間ができること、**②**電極の下には光が届かないこと、**③**モジュール外周にフレームが必要なので実効面積が小さくなってしまうこと、などです。

a 多結晶シリコン高出力タイプ



外形 1650×994mm
公称最大出力 210W

b 単結晶シリコン高出力タイプ



外形 1318×1004mm
公称最大出力 180W

c HITタイプ



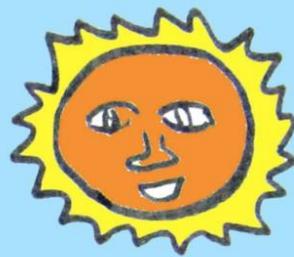
外形 1320×895mm
公称最大出力 180W



<http://response.jp/>

オーストラリアのレースで優勝した東海大学チームのソーラーカーに搭載されたInGaP/InGaAs/Ge太陽電池の変換効率は35%という高い値でした。

電気になるのは太陽光のパワーの何%？



- 太陽光のパワー($1\text{kW}/\text{m}^2 \times \text{受光面積}$)に対する太陽電池から取り出せる最大パワーの比率(百分率)を**変換効率**といいます。
 - シリコン単結晶太陽電池の変換効率の最高値は小面積セルで**24.5%**、大面積モジュールで**22.7%**
 - ガリウムヒ素系タンデム太陽電池の変換効率は小面積セルで**41.6%**、大面積モジュールで**36.1%**
 - CIGS系薄膜太陽電池の変換効率は小面積セルで**20.0%**、大面積モジュールで**13.6%**

有機太陽電池・色素増感太陽電池とは？

- いずれも、有機物の分子内の光励起による電子・ホール対の生成を使っています。
- 有機半導体は、無機の半導体とちがって本質的に高抵抗です。
- n型、p型のいずれもドーピングによってキャリアが生成されるのではなく、電極の仕事関数との関係で、電子受容体(n型半導体)になるか、電子供与体(p型半導体)になるかが決まるのです。

電極 | DDDDD | AAAAA | 電極
↓ 光励起

電極 | DDDDD⁺ | A⁻AAAA | 電極
↓ 電荷輸送

電極 | D⁺DDDD | AAAAA⁻ | 電極
↓ 起電力発生

(+)電極 | DDDDD | AAAAA | 電極(-)
↓ _____ 電流発生 _____ ↑

D: 電子供与体(p型); A: 電子受容体(n型)



有機太陽電池の仕組み

- 電子供与体(p)を光励起するとHOMOにあった電子がLUMOに上がる。
- 電子供与体(p)のLUMOから電子受容体(n)のLUMOへ電子が移動し、電荷分離状態が達成される。
- この状態で、電子供与体(p)のHOMOにホールがあり、電子供与体(n)のLUMOに1つ電子が入っている。
- ホールはエネルギーダイアグラムの上へ向かって障壁なく流れ、電子供与体分子から仕事関数の大きなITO電極へ到達する。

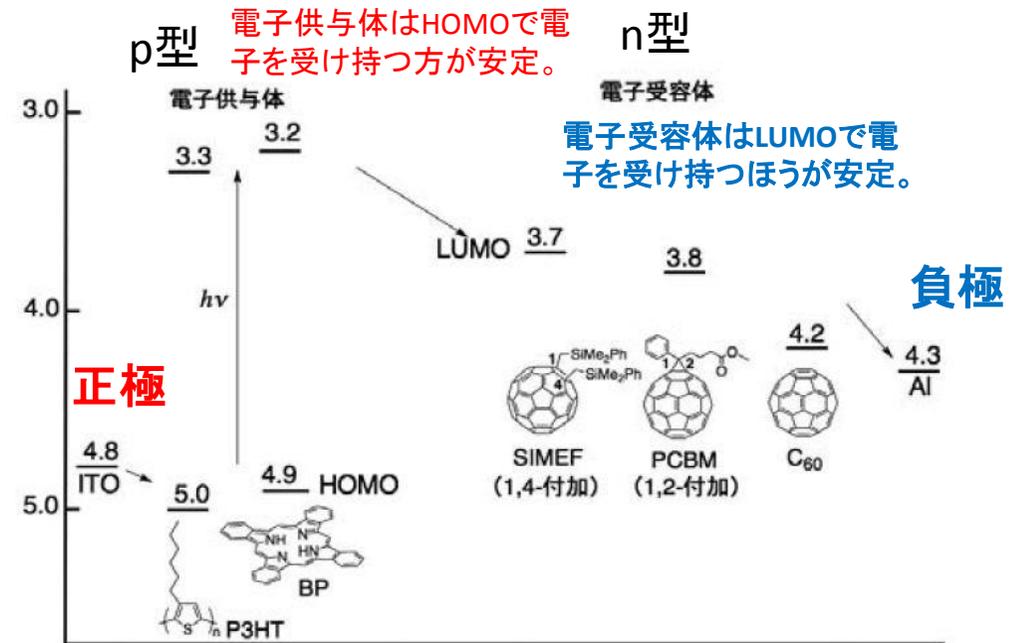


図 有機薄膜太陽電池のエネルギーダイアグラム

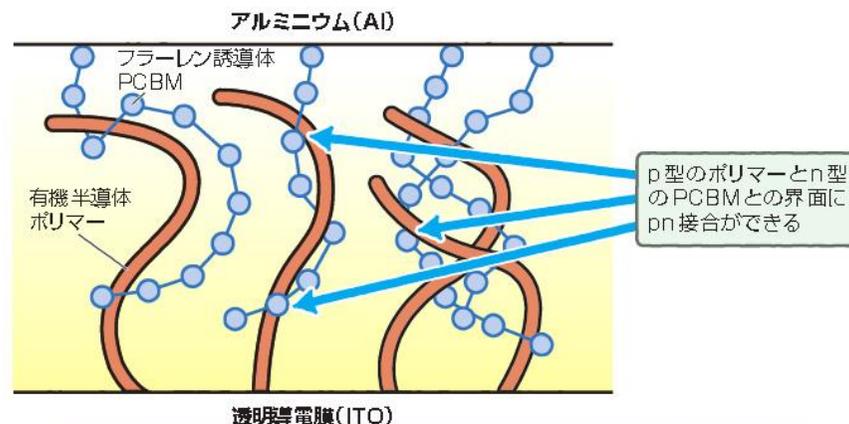
- 電子は、電子受容体のLUMOから仕事関数の小さなAl電極に捕捉される。



塗布型有機太陽電池

- 最もよく使われているのがバルクヘテロ型太陽電池です。
- 塗布型太陽電池では、無機太陽電池のようにp型領域とn型領域とがはっきりと分離されておらず図に示すように両者が絡み合った**バルクヘテロ構造**をとります。
- 両材料の界面のみが光を電気に変換するのに寄与しており、電極との仕事関数の関係で、電子ホールを分離できるのです。

図1 バルクヘテロ構造有機太陽電池の内部構造の模式図



バルクヘテロ型有機太陽電池では、透明導電膜ITOをつけたガラス基板の上に、電子受容体(p型)の有機半導体ポリマーと電子供与体(n型)のフラレン誘導体PCBMとの混合物を塗布し、裏面電極としてアルミニウムをつける。光照射によって、有機半導体で光ギャリアのペアが生じ、ポリマーとPCBMが絡み合っただけの界面の内蔵電位差で分離され、ITOがマイナス、アルミニウムがプラスになる



色素増感太陽電池

- 光をあてると色素分子の電子が光エネルギーをもらって色素の励起分子軌道LUMOに入る。LUMOのエネルギー準位は、酸化チタンの伝導帯の底よりエネルギーが大きいので、電子は伝導帯に移り、透明電極を経て外部回路に流れる。
- 一方、色素の分子軌道HOMOに残されたホールは、ヨウ化物イオン I^- に移ってヨウ素になる。ヨウ素は対極から電子をもらって還元され、 I^- に戻る。
- 外部回路を接続しないときの開放電圧 V_{oc} は、n型側のフェルミ準位(酸化チタンの伝導帯の底)とp型側のフェルミ準位(ヨウ素の酸化還元電位(REDOX))の差となる。

図1 色素増感太陽電池の構造と動作原理

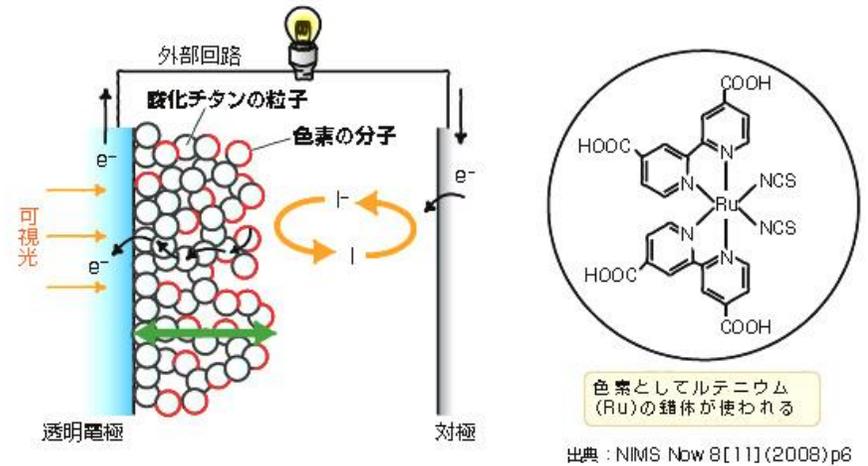
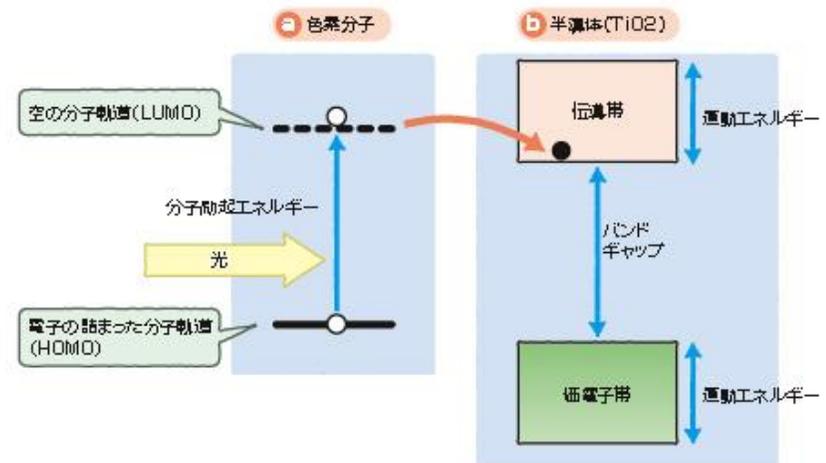


図1 分子と半導体のエネルギー準位の違い



量子ドット太陽電池って？



- 量子ドットは図2(a)のように、バンドギャップの大きな半導体に囲まれたバンドギャップの小さな半導体のナノサイズの箱です。電子の波は(b)のように、3方向に閉じ込められて運動の自由度がなくなるために、(c)エネルギー状態は幅のない量子準位になります。
- この量子準位のエネルギーは、量子ドットのサイズ w を変えることによって制御できます。また、図3の(a)のように、量子ドット超格子をつくると、(b)のような**ミニバンド**が生まれ、バンドギャップを人工的に制御することができます。
- 光をあてると、いくつかのミニバンド間の遷移が起きるので、広い波長範囲の光を吸収し、効率よく電気に変えることができます。理論的には60%を超える高効率を期待されていますが、サイズのそろったドットを均一に並べることが技術的に難しく、いかに外部に電気を取り出すかも未解決で、高効率を実現するまでの道のりはまだまだ長いようです。

図2 量子ドットの電子状態

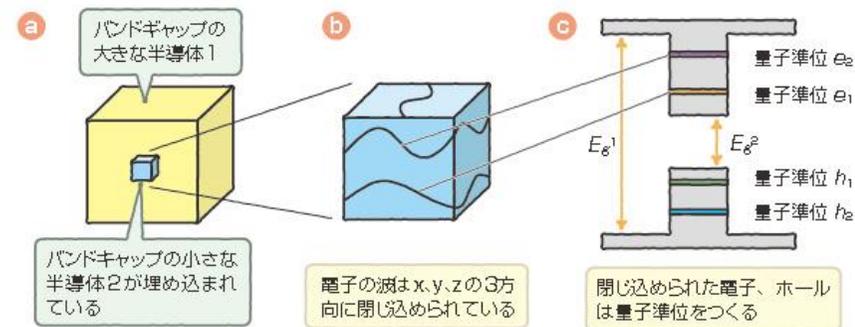
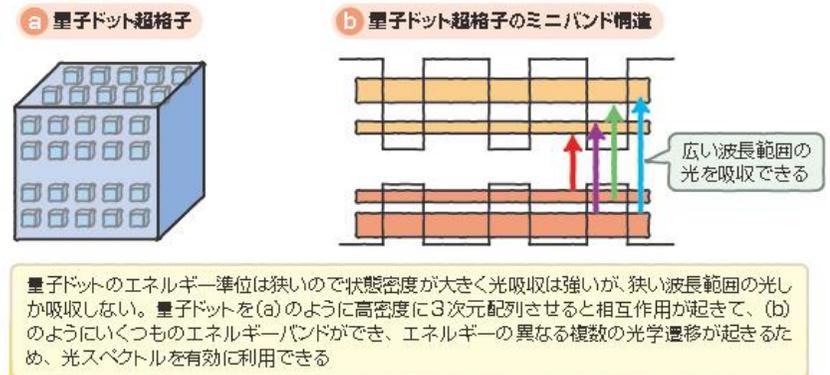


図3 量子ドット超格子の電子状態



MEG太陽電池って？



- MEGとはmulti exciton generation(多励起子生成)
- NRELのノジック、ビヤドらは、100%を超える外部量子効率(EQE)をもつ太陽電池を開発しました[1]。(高いEQEは必ずしも高い変換効率を意味しません、なぜなら電力の変換は、出力電流と出力電圧の両方に依存するからです。)
- 鍵となるプロセスである「多励起子生成(MEG)」が半導体ナノ結晶、半導体量子ドットにおいておきることは、ノジックが2000年代初期に予言していました[2]。

1. Q.E. Semonin et al. Science 334, 1530 (2011)
2. A.J. Nozik: Physica E 14, 115 (2002)

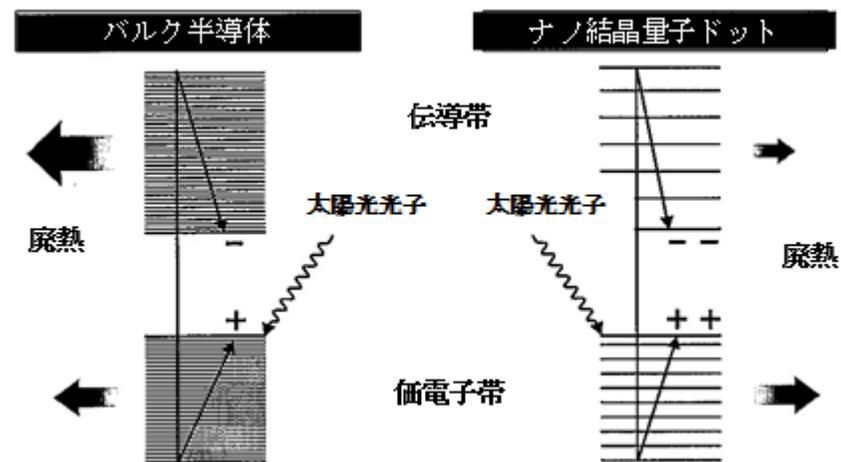




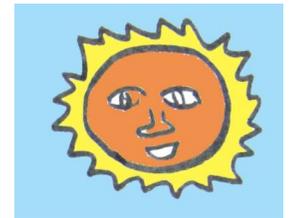
ナノ結晶ドットにおけるMEG

- MEGは、衝突電離の仲間です。高速で走行する電子が他の電子に衝突して、その電子を伝導帯に励起する現象に相当します。衝突電離現象は、バルクの半導体太陽電池にはあまり大きな効果をもたらしません。なぜなら、強く励起された電子はフォノンを励起してエネルギーを失うからです。
- 太陽電池がバンドギャップより高いエネルギーの光子を吸収すると、1つの光子は高エネルギーの電子正孔対を生成します。左図に示すバルク太陽電池では電子も正孔も非常に短時間のうちに伝導帯底と価電子帯頂に緩和して、もとのエネルギーの大部分を熱として失います。
- これに対し右図に示すナノ結晶系の太陽電池では、伝導帯の電子状態はバルクより大きなエネルギー間隔をもって分離しており、フォノンを媒介した冷却は起こりにくく、第2の電子を衝突励起することができるのです。

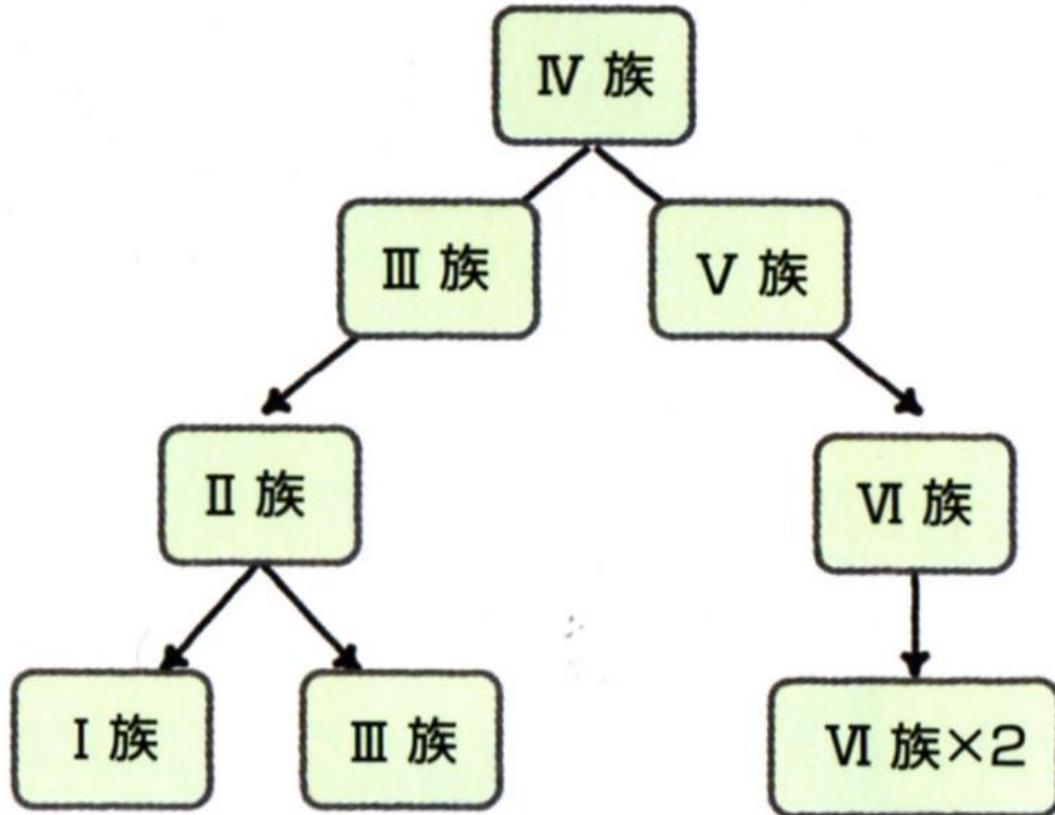
D. J. Binks: Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 2693 (2011)



化合物太陽電池



化合物太陽電池の系図



例 シリコン
(Si)

例 ガリウムヒ素
(GaAs)
閃亜鉛鉱構造(ZB)

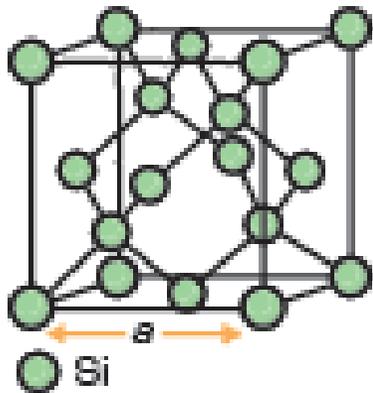
例 テルル化カドミウム
(CdTe)
閃亜鉛鉱構造(ZB)

例 セレン化銅インジウム
(CuInSe₂)
カルコパイライト構造(CH)



結晶構造

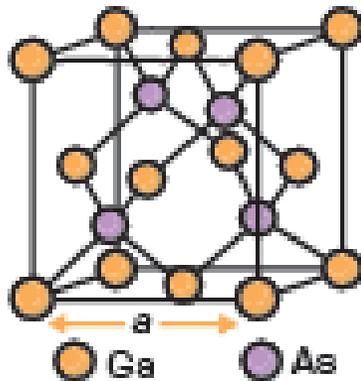
a シリコン



格子定数 $a = 5.431 \text{ \AA}$

ダイヤモンド構造

b ヒ化ガリウム

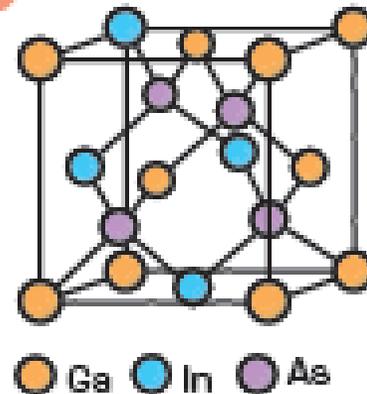


格子定数 $a = 5.653 \text{ \AA}$

閃亜鉛鉱構造 (ZB)

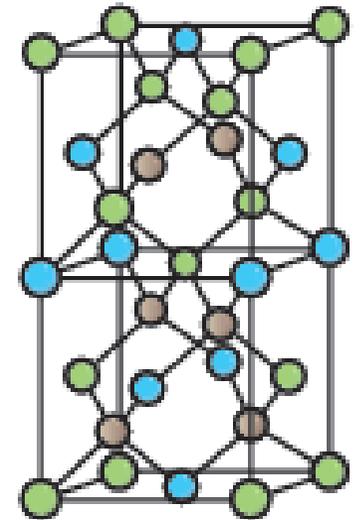
c

ヒ化ガリウムインジウムアロイ (混晶)



● Ga ● In ● As

セレン化銅インジウム



● Cu ● In ● Se

カルコパイライト構造 (CH)



1.0~1.7eVの間の バンドギャップをもつ半導体

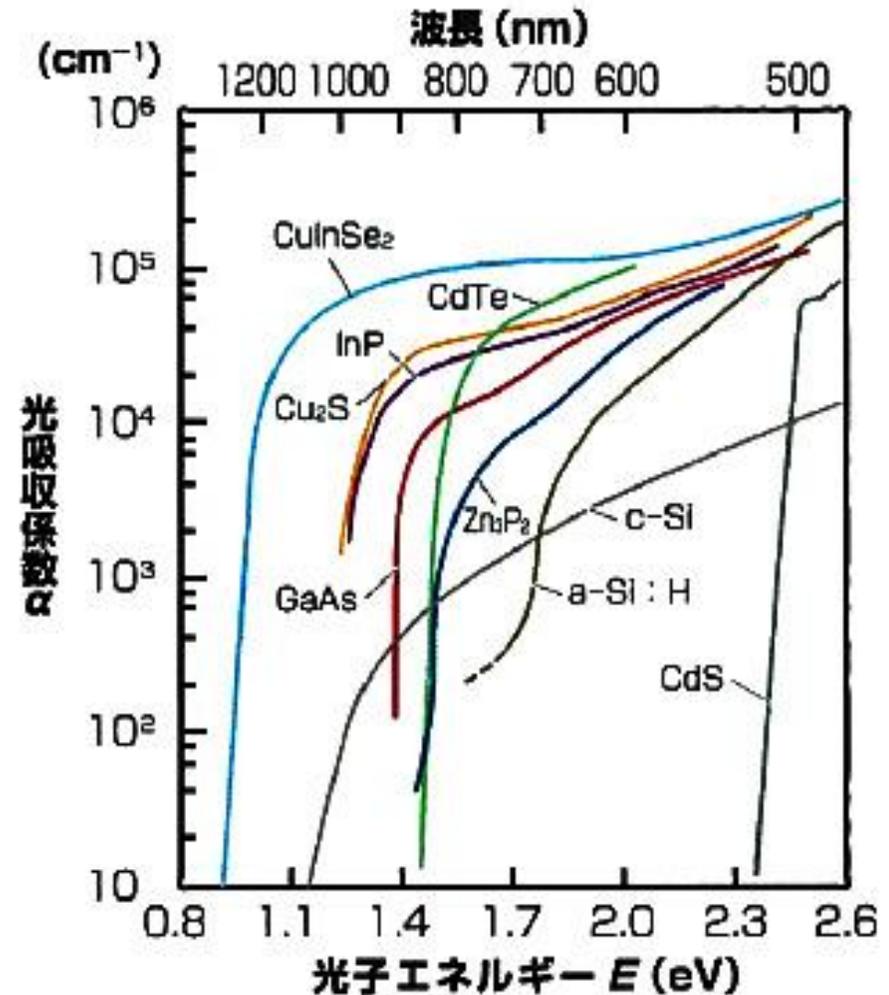
半導体名	Eg (eV)	直接/間接	結晶構造	半導体名	Eg (eV)	直接/間接	結晶構造
CuInSe₂	1.04	直接	CH	GaAs	1.42	直接	ZB
Si	1.12	間接	D	CdTe	1.47	直接	ZB
ZnGeAs ₂	1.15	直接	CH	CuInS ₂	1.53	直接	CH
AgGaTe ₂	1.15	直接	CH	CdSiAs ₂	1.55	直接	CH
CdSnP ₂	1.17	直接	CH	AlSb	1.62	間接	ZB
CuGaTe ₂	1.23	直接	CH	CuGaSe₂	1.68	直接	CH
AgInSe ₂	1.24	直接	CH	CdGeP ₂	1.72	直接	CH
InP	1.34	直接	ZB	a-Si:H	1.7	—	非晶質

D:ダイヤモンド構造、ZB:閃亜鉛鉱構造、CH:カルコパイライト構造



主な半導体の光吸収スペクトルの比較

- 結晶シリコン(c-Si)は間接遷移型吸収端をもつため光吸収係数が小さいのに対し、直接吸収端をもつ GaAs, CdTe, CIS(CuInSe₂) などの化合物半導体はSiより2桁近く大きな吸収係数を示します。
- 特にCISは近赤外域の吸収が強いという特徴をもちます。





化合物系太陽電池のパフォーマンス

- 3種類(III-V族、CIGS系、CdTe系)の化合物系太陽電池のモジュールとセルにおける変換効率のチャンピオンデータをます。
- CdTeもCIGSもセルの効率は高いのに、モジュール効率になると10%そこそこしかありません。化合物がもつ高いポテンシャルを生かし切れていないのです。
- このギャップを埋めるには、結晶工学的アプローチが必要です。

表. 化合物太陽電池の比較

小分類	現状の変換効率(%)**		モジュールコスト***	資源	特徴
	モジュール	セル			
III-V族	36.1	41.6		△	超高効率。宇宙用。高コスト、資源問題に難
CIGS系	13.6	20.0	(0.99)&	○	低コストで大面積可能。省資源。大面積効率に難
CdTe系	10.9	16.7	0.98+	△	低コスト、大量生産。中効率。Cd使用が問題

& 2008年：Nanosolar社の発表 (role-to-role)

+ 2009年：First Solar社発表# Estimation: Joseph Kalowekamo, Erin Baker: Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells; Solar Energy 83, 1224-1231 (2009)

** M.A.Green et al. :Solar cell efficiency tables (version 35); Progress in Photovoltaic Research Application, vol.18 (2010) pp.144-150.

*** ピークパワー1Wあたりのモジュールコストを米ドルで表したものの

化合物太陽電池

・III-V族太陽電池





III-V 族太陽電池

III-V 族化合物系太陽電池の変換効率のチャンピオンデータ

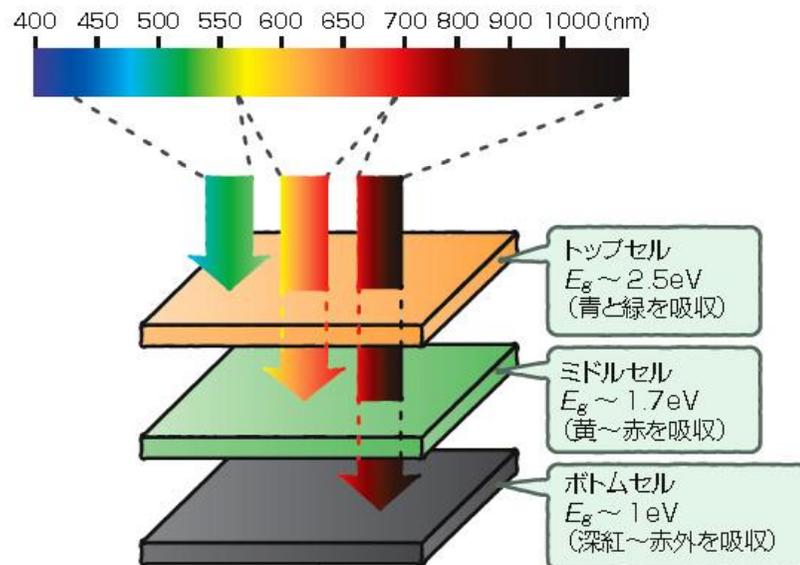
材料	非集光/集光	接合数	端子数	変換効率(%)	発表者、発表年
GaAs (薄膜)	非集光	単接合	2	26.1	Radboud U.2009
GaAs	集光 (232sun)	単接合	2	28.8	Fraunhofer,2009
GaAs (多結晶) /Ge基板	非集光	単接合	2	18.4	RTI,1997
InP (エピ薄膜)	非集光	単接合	2	22.1	Spire,1990
GaInP/GaAs	非集光	2接合	2	30.3	Japan Energy,1996
GaInP/GaAs/Ge	非集光	3接合	2	32.0	Spectrolab.,2003
GaAs/CIS	非集光	2接合	2	25.8	Kopin/Boeing,1988
GaInP/GaAs/Ge	集光 (364sun)	3接合	2	41.6	Spectrolab.,2009

出典：M.A.Green et al. : Solar cell efficiency table(version 35), Prog. Photovolt : Res. Appl. 18 (2010) 144-50

宇宙用の太陽電池は何でできている？



- 宇宙ステーションや人工衛星の電力は高効率の太陽電池から供給されます。
- 単接合ではせいぜい30%なので、3接合タンデムセルで波長域を分担して、40%以上の変換効率を達成しています。
- MBE、MOVPEなどのハイテクで作製されるので高価です。





III-V 族太陽電池

III-V 族化合物系太陽電池の変換効率のチャンピオンデータ

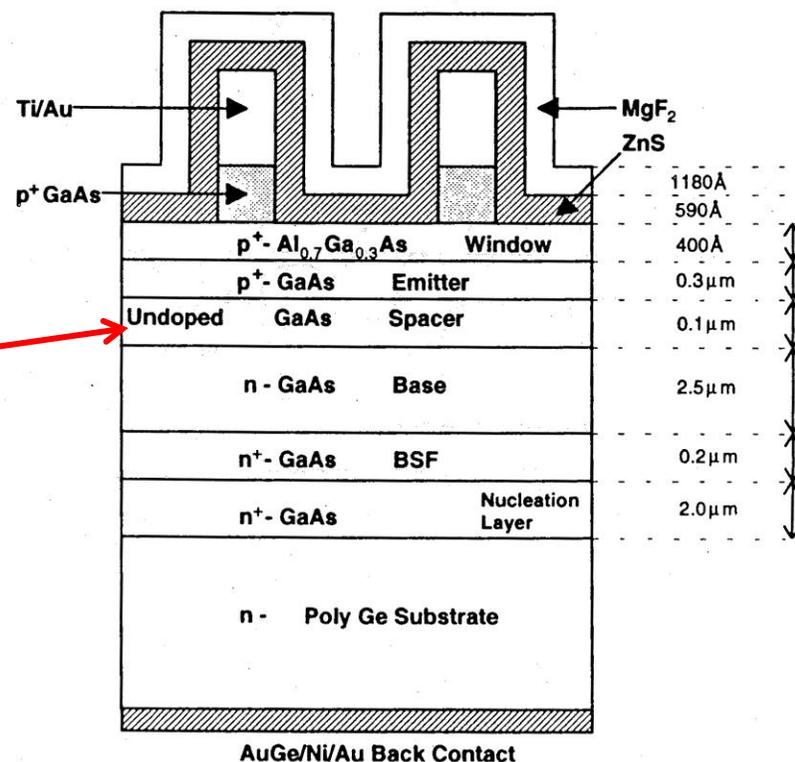
材料	非集光/集光	接合数	端子数	変換効率(%)	発表者、発表年
GaAs (薄膜)	非集光	単接合	2	26.1	Radboud U.2009
GaAs	集光 (232sun)	単接合	2	28.8	Fraunhofer,2009
GaAs (多結晶) /Ge基板	非集光	単接合	2	18.4	RTI,1997
InP (エピ薄膜)	非集光	単接合	2	22.1	Spire,1990
GaInP/GaAs	非集光	2接合	2	30.3	Japan Energy,1996
GaInP/GaAs/Ge	非集光	3接合	2	32.0	Spectrolab.,2003
GaAs/CIS	非集光	2接合	2	25.8	Kopin/Boeing,1988
GaInP/GaAs/Ge	集光 (364sun)	3接合	2	41.6	Spectrolab.,2009

出典：M.A.Green et al. : Solar cell efficiency table(version 35), Prog. Photovolt : Res. Appl. 18 (2010) 144-50



III-V族多結晶太陽電池の構造と 薄膜形成プロセス

- キャスト法で作製した光学グレードの大粒径Ge多結晶基板の上にMOCVD法でGaAsを堆積します。
- 基板直上には高濃度のAsを含む n^+ 核発生層、次いで薄い n^+ 裏面障壁層、厚い n ベース層、薄い無添加スペーサ層、薄い p^+ エミッタ層、 p^+ AlGaAs窓層、 n^+ オーミック接触層、Ti/Au上面電極という複雑な構造を製作します。
- 開放端電圧はスペーサ層厚が薄い程大きな値になります。



多結晶Ge基板上の多結晶 p^+/n 接合GaAs太陽電池の構造

R. Venkatasubramanian, B.C. O'Quinn, E. Siivola, B. Keyes, R. Ahrenkiel: Conf. Rec. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. pp.811-814 (1997)



多結晶Ge基板上的のGaAs太陽電池のI-V特性

- サブmmサイズの粒径を有する多結晶Ge基板の上にGaAs太陽電池が作製され、 4cm^2 セルで20%、 0.25cm^2 セルで21.2%の効率(AM1.5)が得られていることが報告されている
- R・Venkatasubramanian, et al.: Proc・26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (IEEE, New York, 1998)

Sample: 1-2505-a

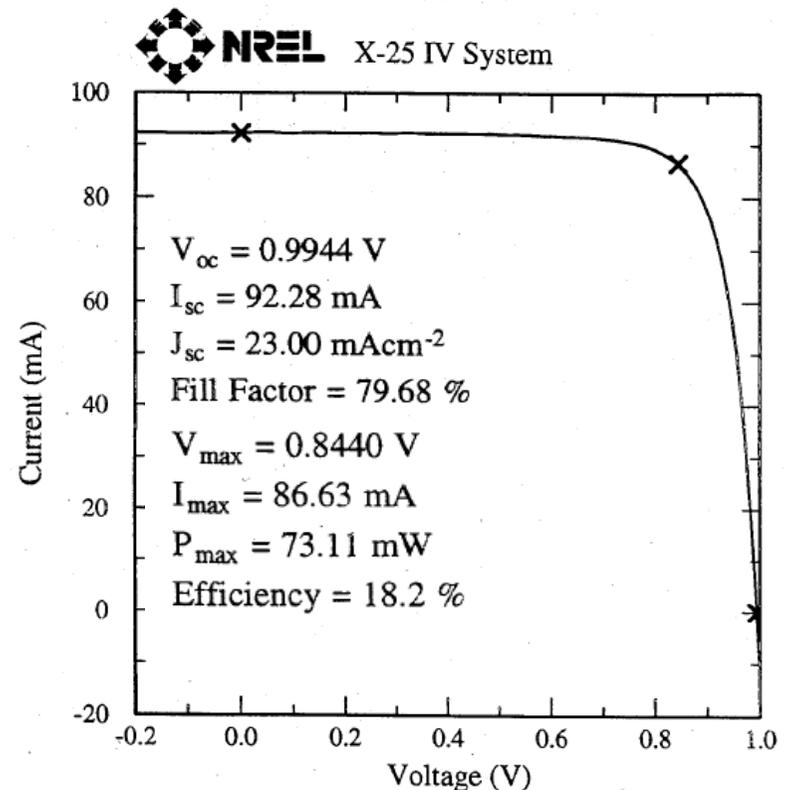
Nov 22, 1995 9:00 AM

ASTM E 892-87 Global

Temperature = 25.0°C

Area = 4.011 cm²

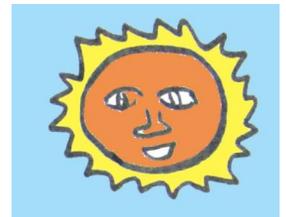
Irradiance: 1000.0 Wm⁻²



サブmmの粒径を有する多結晶Ge基板上的の多結晶GaAs太陽電池のI-V特性

化合物太陽電池

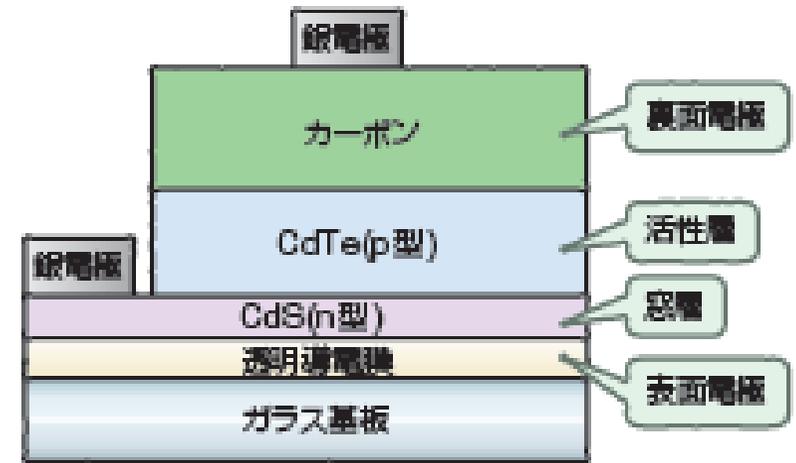
・CDTE系、CIGS系太陽電池





化合物系多結晶太陽電池の構造と 薄膜形成プロセス(1) CdTe

- 図は、CdS/CdTe太陽電池の構成図です。
- 透明導電膜をつけたガラス基板にn-CdSの薄膜を堆積したものを基板として、近接昇華法でCdTeを堆積し、カーボンを裏面電極として塗布するという、大量生産に向きわめてシンプルなプロセスで作製します。
- CdTeペーストを塗布・乾燥することによりCdTe乾燥膜を形成したガラス基板と、CdS膜を成膜したガラス基板とを、CdTe乾燥膜とCdS膜が相対する向きに向かい合わせて密着させて熱処理する方法も報告されています。

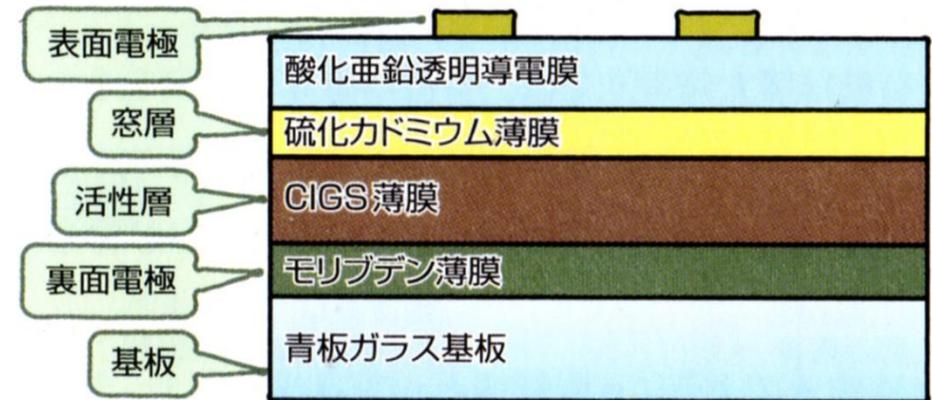


太陽光はガラス基板から入射する



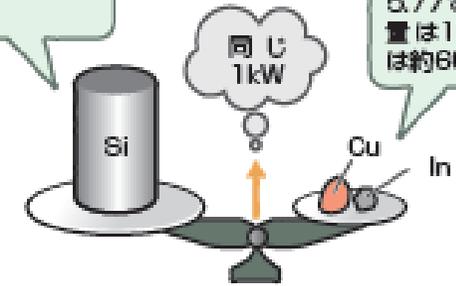
化合物系多結晶太陽電池の構造と 薄膜形成プロセス(2)CIGS

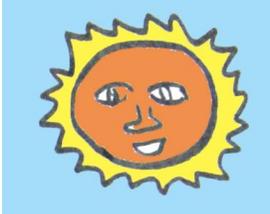
- CIS(CuInS_2)は直接遷移型半導体なので、光吸収係数はほかの半導体と比べて非常に大きく、このため、たった $1\sim 2\mu\text{m}$ という薄さの膜でも太陽光を強く吸収します。
- インジウム(In)の一部をガリウム(Ga)で置換したCIGSは、バンドギャップを 1.25eV 付近にもち、変換効率が高く、小面積セルでは20%という高い効率が報告されています。
- 大面積のモジュールにしても、シリコン多結晶太陽電池の変換効率と遜色ない16.7%の効率が得られます。



効率が10%として、1kWの電力を得るには 10m^2 の面積が必要。シリコンの厚みを $200\mu\text{m}$ とすると、体積は 2000cm^3 となり、シリコンの密度は2.34であるので、必要なシリコンの重量は約5kg

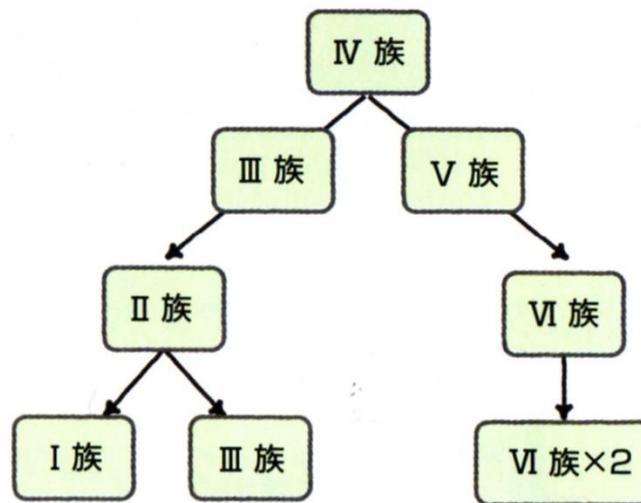
効率が10%として、1kWの電力を得るには 10m^2 の面積が必要。CISの厚みを $2\mu\text{m}$ とすると、体積は 20cm^3 となる。CISの密度は5.77であるので、必要なCISの重量は115g、金属(Cu+In)の重量は約60g





CIGSについて

- CIGSとは、CIS(CuInSe_2)とCGS(CuGaSe_2)のアロイ(混晶)である $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ の略称です。
- CISはIV \rightarrow III-V \rightarrow II-VI \rightarrow I-III-VI₂とつづくダイヤモンド一家の末裔なので四面体配位の共有結合です。
- I-III-VI₂族には、太陽電池材料の候補となるものが多数あります。



- 例 シリコン (Si)
- 例 ガリウムヒ素 (GaAs)
閃亜鉛鉱構造(ZB)
- 例 テルル化カドミウム (CdTe)
閃亜鉛鉱構造(ZB)
- 例 セレン化銅インジウム (CuInSe_2)
カルコパイライト構造(CH)

化合物	バンドギャップ (eV)	格子定数(Å)		化合物	バンドギャップ (eV)	格子定数(Å)	
		a	c			a	c
CuInSe_2	1.04	5.79	11.60	CuInS_2	1.53	5.52	11.08
CuGaSe_2	1.6	5.61	11.01	CuGaS_2	2.5	5.35	10.48
CuAlSe_2	2.7	5.60	10.91	CuAlS_2	3.5	5.32	10.43
AgInSe_2	1.04	6.10	11.68	AgInS_2	1.9	5.82	11.18
AgGaSe_2	1.9	5.82	11.18	AgGaS_2	2.7	5.75	10.29
AgAlSe_2	2.55	5.96	10.74	AgAlS_2	3.13	5.70	10.26

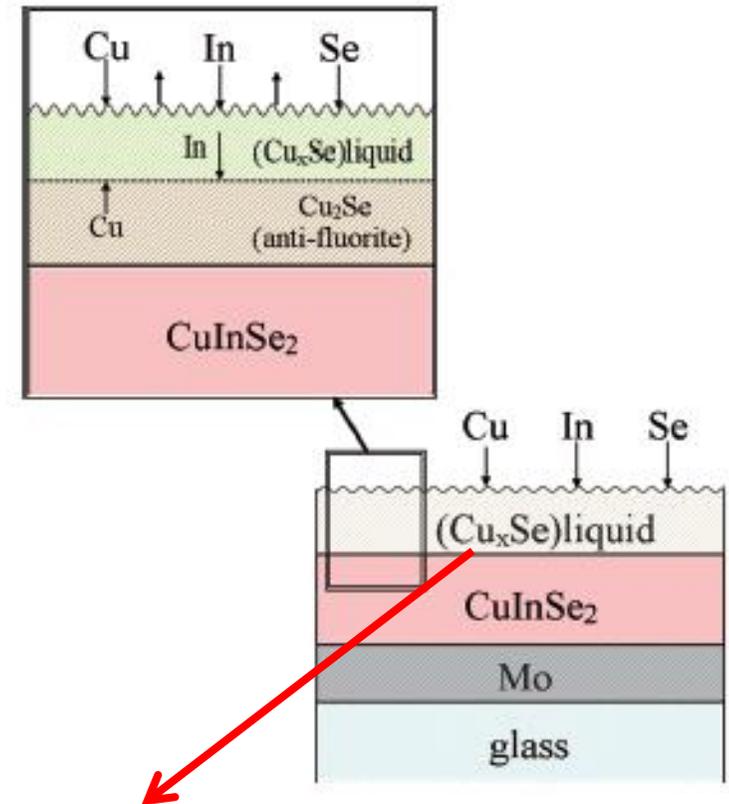
VI族がテルルのものは省略



CIGSの製造プロセス

(1) バイレーヤー法

- CIS 結晶はCIS 膜の表面に存在するCu-Se 系液相を介して成長します。
- 薄膜表面の拡大図に示したようにCu-Se 系液相が固相の Cu_2Se と共存し, この Cu_2Se と, 表面から拡散してきたIn とSe が反応してカルコパイライト型のCIS が生成します。
- Cu_2Se とCIS の間には, 3 次元的な結晶学的方位関係が存在します。
- 出発物と生成物の間に3 次元的に結晶学的な関係が存在する化学反応のことをトポタクティック反応 (Topotactic Reaction) といいます。



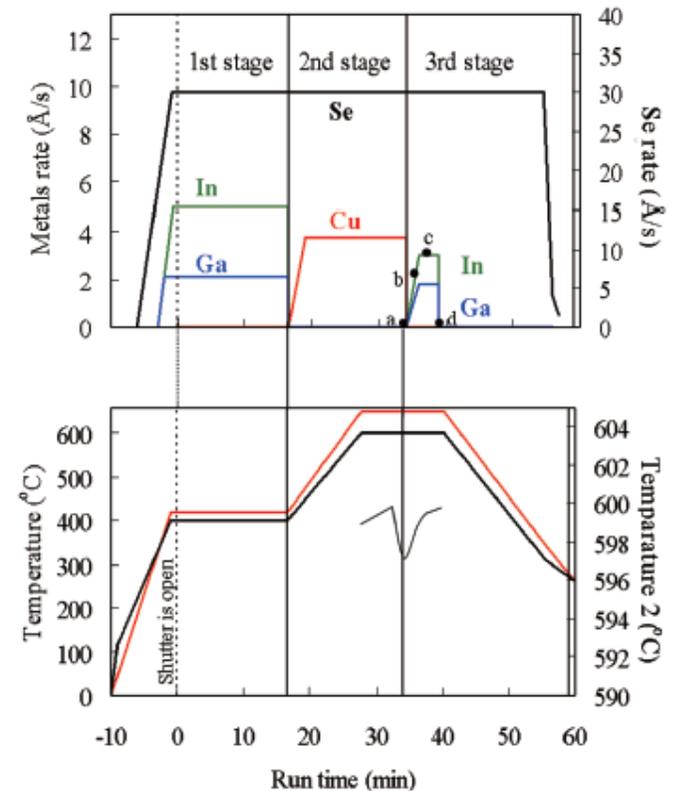
Cu_xSe はKCN処理
などで除去します。

和田: 日本結晶成長学
会誌Vol. 36, No. 4
(2009) 282による

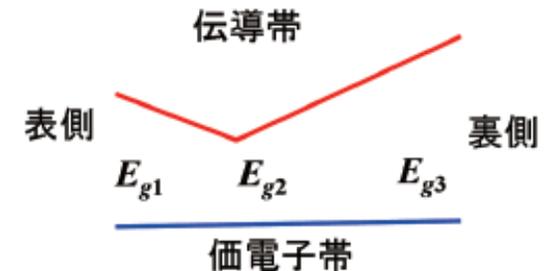


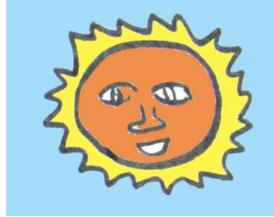
CIGSの製造プロセス (2) 三段階法

- 第一段階: 比較的低い400 °C程度の基板温度でIn,Ga,Seを蒸着して(In,Ga)₂Se₃膜を形成します。
- 第二段階: 基板温度を600 °C程度まで上昇させてCuとSeを蒸着して膜全体をCu 過剰 (Cu/(In+Ga) > 1) 組成にします。
- 第三段階: 再びIn,Ga,Seを照射して膜の最終組成をCu 不足 (Cu/(In+Ga) < 1) にします。



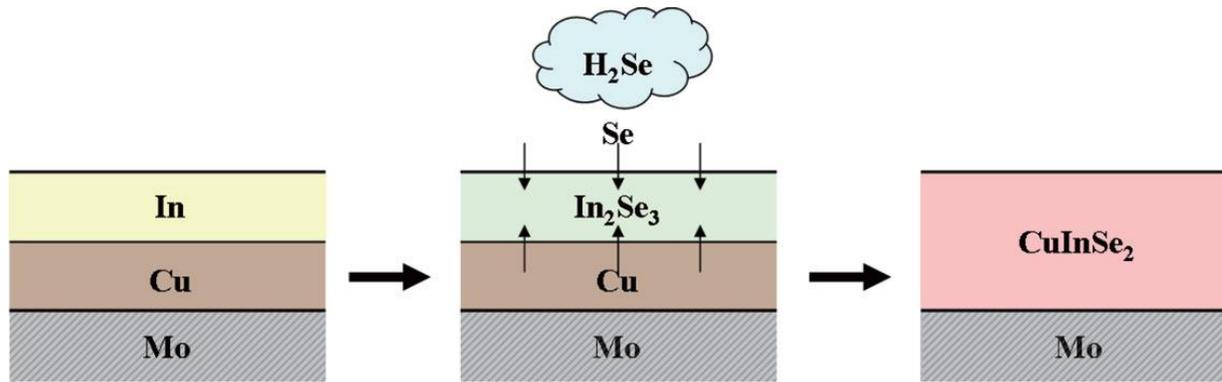
ダブルグレーデッドバンドギャップにより, 開放端電圧 (Voc) と短絡電流密度 (Jsc) の両方を大きくできる.





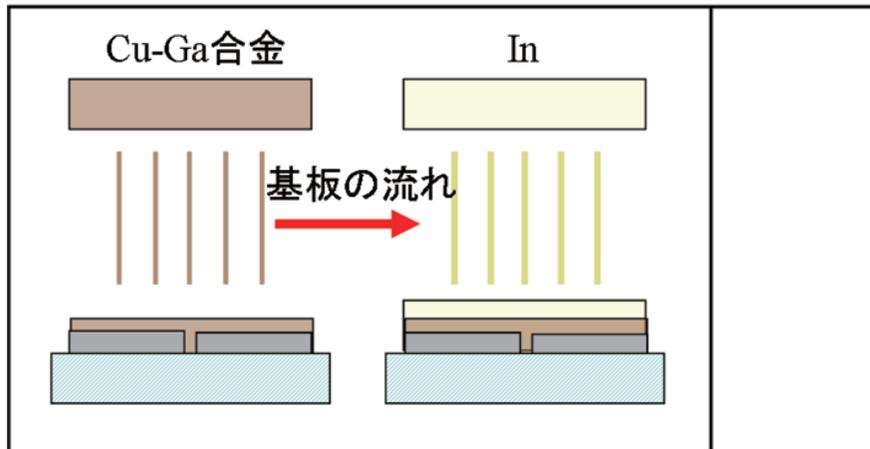
CIGSの製造プロセス

(3) セレン化法

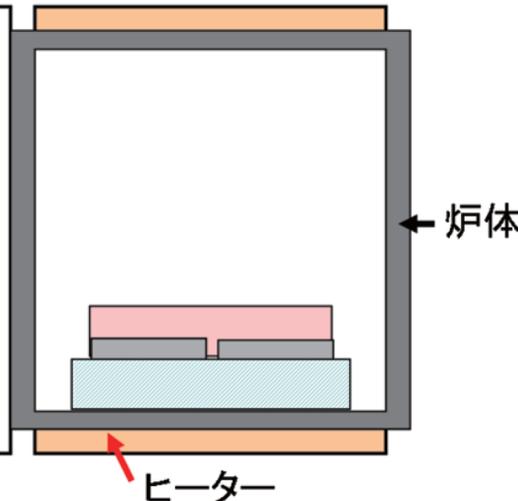


- Mo 裏面電極の上にCu, In の順に金属膜を形成.
- その積層膜をH₂Se ガス中で熱処理→まず表面のIn がH₂Se と反応してIn₂Se₃ が生成.
- 次に, そのIn₂Se₃ 中に裏面からCu が拡散, 表面からSe が拡散して次第にIn₂Se₃ がCIS に変化。

金属プリカーサー膜製膜工程
(スパッタ装置)



セレン化/硫化工程
(反応炉)





CIGSモジュール製造過程

図表Ⅱ.8 化合物系（CIGS）太陽電池の代表的な製造プロセスと主な原材料・部材、製造装置

製造プロセス	概要	主な原材料・部材	主な製造装置	
セル形成	①金属裏面電極層形成	・ガラス基板の上に、スパッタ法により、金属（モリブデンが一般的）を材料とした裏面電極層を製膜	・ガラス基板 ・Mo（モリブデン）	・スパッタリング装置
	②パターンニング1	・各セルの直列接続を行うため（以下計3回のパターンニング）、裏面電極層を削ってパターン1を形成	—	・レーザースクライビング装置
	③Cu-In-Ga膜製膜	・CIGS光吸収層の一部として、Cu-In-Gaからなる金属ブリカーサをスパッタ法によって製膜	・Cu-In-Ga金属ブリカーサ	・スパッタリング装置
	④セレン化	・上記②で形成された薄膜を希釈したセレン化水素（H ₂ Se）雰囲気中で熱処理し、CIGS層を形成	・希釈H ₂ Seガス	・熱処理炉
	⑤バッファ層製膜	・上記のCIGS層を強アルカリ性水溶液中に浸し、溶液成長法によってバッファ層を製膜	・金属塩（Zn塩） ・触媒（チオウレア）	・溶液成長装置
	⑥パターンニング2	・②の工程に続き、CIGS層・バッファ層を削ってパターン2を形成	—	・メカニカルスクライビング装置
モジュール	⑦透明導電膜窓層形成	・バッファ層の上に、MOCVD法により、透明導電膜窓層（ZnO:B膜）を製膜	・ZnO（酸化亜鉛）ガス	・MOCVD装置
	⑧パターンニング3	・⑥の工程に続き、透明導電膜を削ってパターン3を形成	—	・メカニカルスクライビング装置
	⑨電極形成	・バスバー電極（アルミニウム）を裏面電極層上にはんだ付け	・アルミニウム ・無鉛はんだ	・はんだ付け装置
	⑩ラミネーション	・上記までの工程で、ガラス基板上に形成されたCIGS層等を、封止材とカバーガラスを用いて封止	・封止樹脂フィルム ・カバーガラス	・ラミネート装置
	⑪フレーミング、端子取付	・上記までに形成したモジュールにアルミフレーム（外枠）等を取り付け	・アルミフレーム	・フレーミング装置
⑫特性検査	・上記の工程を経て製造されたモジュールに疑似太陽光を照射して、モジュール性能の最終検査を行う	—	・モジュールテスター	

プロセス各段階でパターンニングが入る



CIS太陽電池の接合

- CIS系太陽電池には、p-CuInSe₂とCBD(化学浸漬法)n-CdS、n-ZnS等のヘテロ接合が用いられます。
- n-CdSをCBD成膜する際にII族元素がCIS中に拡散し、CuInSe₂内にburied junctionを形成しており、純粹のヘテロ接合ではないと考えられている。
- 単結晶CISで効率がでないのは、CIS結晶にCdSをエピしても、buried junctionができないことが一因かもしれません。
- 接合界面のバンドプロファイルについては、仁木らが詳細な研究をしています。(日本セラミクス協会編「太陽電池材料」5.3節)これによれば、CdS/CIGS界面での伝導帯のバンド不連続は、Ga組成が25%付近だと0.2-0.3eVであるが、40-50%では、バンド不連続が0になり、さらに増加すると負になるとのことです。



CIGS太陽電池の課題

- CIGS 太陽電池の最高の変換効率は1.1 ~ 1.2 eV の E_g をもつ Ga/(In+Ga)比の膜で得られています。
- 単接合太陽電池での理想的な E_g である1.4 eV を持つCIGS 膜を用いれば、20 %を大きく越える変換効率が期待されます。
- しかし、現実には、Gaの組成比が増加すると結晶性が低下するという問題もある。また、高効率が得られているのは、薄膜においてバンドギャップの勾配をつけたものに限られているというのも本質的な問題がありそうです。
- 和田は、今後シングルセルで変換効率25 %、タンデムセルで40 %という高い目標を達成するためには、CIGS という多元系半導体を十分に理解して、基礎および応用の両面にわたって幅広く研究開発を推進していくことが必要であると述べています。



CIGSタンデムセルの課題

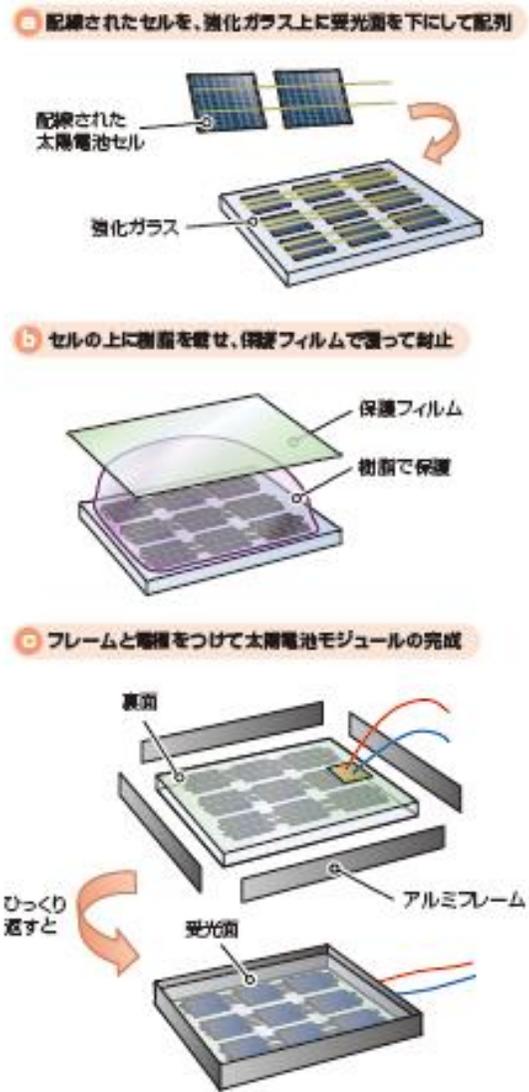
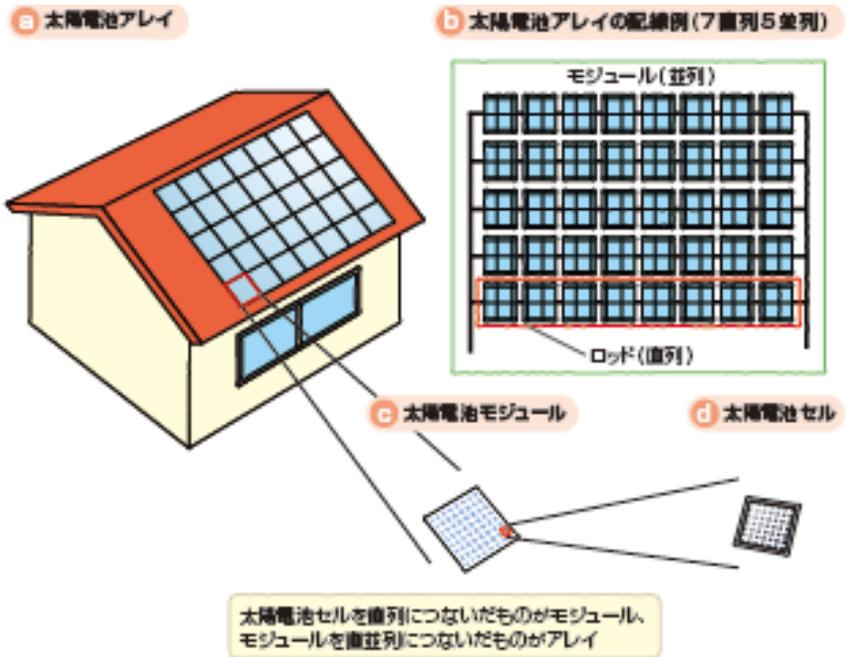
- CIGS系タンデムセルの理論変換効率の図から、上部セルの E_g が $1.6\sim 1.8\text{eV}$ 、下部セルの E_g が $0.9\sim 1.2\text{eV}$ の範囲で25%以上の変換効率が期待されます。
- CIGS系タンデム太陽電池の実現には多くの課題があります。
 - 上部セルの高効率化(16%以上)
 - 上部セルの高透過率化
 - 下部セルを損傷しない成膜法の開発
 - 電流マッチング

(日本セラミクス協会編「太陽電池材料」5.4節)

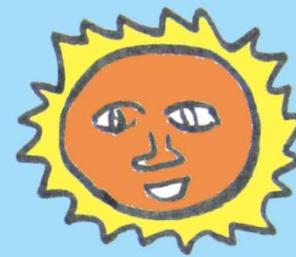


モジュールの効率なぜ低下？

- セル→モジュール
→アレイ

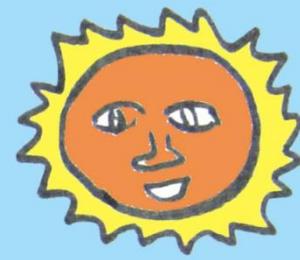


CIGS系でサブモジュール効率17.8% の世界記録



- ソーラーフロンティアは、NEDOとの共同研究を受けて、30cm角CIGS系薄膜太陽電池サブモジュールの開口部面積でエネルギー変換効率17.8%を達成しました。
- この記録は、ソーラーフロンティアが2011年3月に達成した17.2%という世界最高記録を更新するものです。
- 2012年2月28日プレスリリース

CZTSって何？

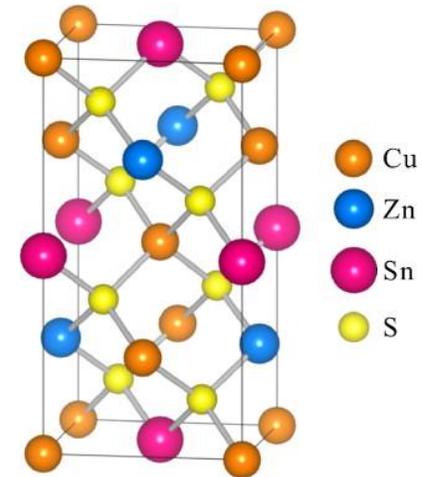
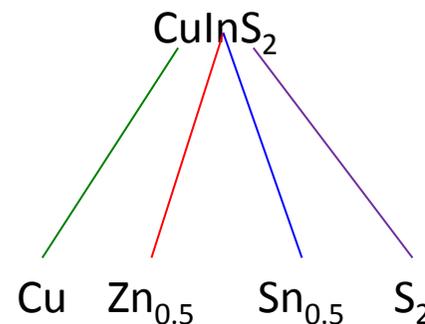


- クラーク数を30位まで掲げます。クラーク数から見るかぎり、次世代においてもシリコンが最重要な太陽電池材料であり続けることは間違いないでしょう。
- CIGSについても、かろうじて銅(Cu)が25位に入っているだけなので、インジウム(In)に代えてスズ(Sn、30位)と亜鉛(Zn、31位)を使うCu₂ZnSnS₄という4元化合物に置き換える研究が始まっています。Copper zinc tin sulfideの頭文字です。
- 結晶構造はKesterite構造です。因みにKesteriteとはCu₂(Zn,Fe)SnS₄という鉱物です。

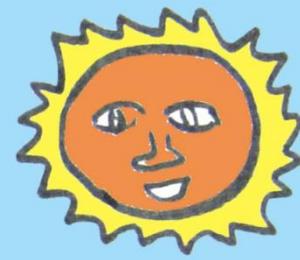
表1 クラーク数

順位	元素	クラーク数	順位	元素	クラーク数	順位	元素	クラーク数
1	酸素(O)	49.5	11	塩素(Cl)	0.19	21	クロム(Cr)	0.02
2	ケイ素(Si)	25.8	12	マンガン(Mn)	0.09	22	ストロンチウム(Sr)	0.02
3	アルミニウム(Al)	7.56	13	リン(P)	0.08	23	バナジウム(V)	0.015
4	鉄(Fe)	4.70	14	炭素(C)	0.08	24	ニッケル(Ni)	0.01
5	カルシウム(Ca)	3.39	15	硫黄(S)	0.06	25	銅(Cu)	0.01
6	ナトリウム(Na)	2.63	16	窒素(N)	0.03	26	タングステン(W)	0.006
7	カリウム(K)	2.40	17	フッ素(F)	0.03	27	リチウム(Li)	0.006
8	マグネシウム(Mg)	1.93	18	ルビジウム(Rb)	0.03	28	セリウム(Ce)	0.0045
9	水素(H)	0.87	19	バリウム(Ba)	0.023	29	コバルト(Co)	0.004
10	チタン(Ti)	0.46	20	ジルコニウム(Zr)	0.02	30	スズ(Sn)	0.004

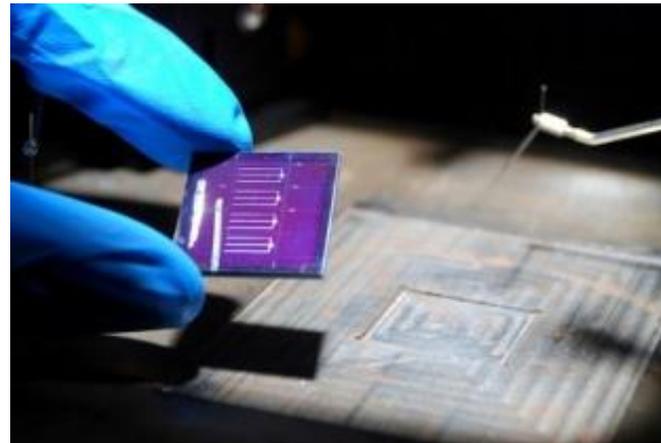
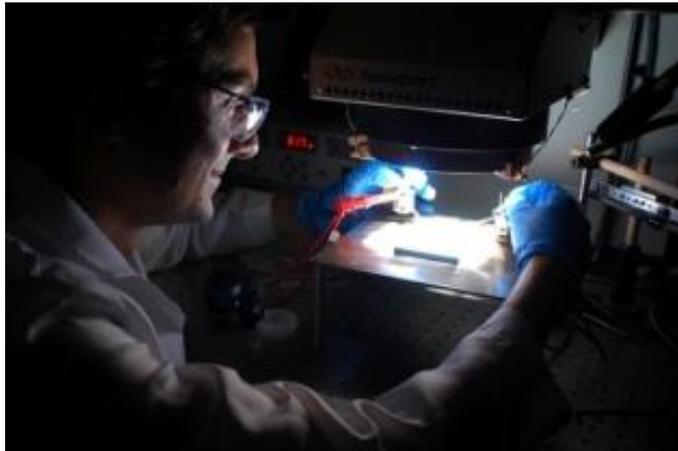
アメリカの地質学者クラークが算出した地球上の地殻表層部(地表部から海面下約16kmまでの岩石圏93.06%、水圏6.91%、気圏0.03%)に存在する元素の割合を質量パーセントで表した指数。この地殻表層部の質量は地球全質量の約0.7%にあたる



CZTSで世界最高効率11.1%



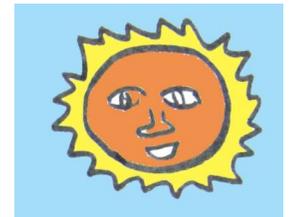
- ソーラーフロンティアは、IBM、東京応化、DeiSolarとのCZTS太陽電池に関する共同研究においてエネルギー変換効率が11.1%を達成。今回の記録更新は、CZTS太陽電池セルとしては世界最高記録です。
- CZTS太陽電池はレアメタルを使用せず入手が容易かつ安価な原材料を用いています。また、CZTS太陽電池はコスト競争力に優れ量産化にも適しているため、将来性のある技術といえます。



2012年8月30日
プレスリリース

化合物太陽電池のふしぎ

多結晶太陽電池の結晶工学的考察





化合物太陽電池のふしぎ

- Si太陽電池ではバルク多結晶(multicrystalline)が使われているのに、GaAsのバルク多結晶太陽電池がないのはなぜ？
- CIGS太陽電池では多結晶(polycrystalline)薄膜で高効率が出てきているのに、GaAs多結晶薄膜では効率が出ないのはなぜ？
- CIGSは、バルク単結晶では効率がでない。多結晶薄膜のほうが高効率なのはなぜ？
- セルでは効率が高くても、モジュールではかなり低い。効率を制限しているのは何？



化合物半導体のバンド構造の特徴

(1) III-V族, II-VI族

- Siはダイヤモンド構造をとり、バンド構造は間接遷移型ギャップを示す。
- III-V族のGaAsとII-VI族のCdTeは、どちらも閃亜鉛鉱構造をとり、バンド構造は、いずれも直接遷移型バンドギャップを示す。
- 価電子帯は主としてカチオンのp軌道から成り立っているので、スピン軌道分裂 Δ_{so} はAsよりTeの原子番号が大きいことによってGaAs ($\Delta_{so}=0.35\text{eV}$)よりCdTe($\Delta_{so}\approx 0.9\text{eV}$)のほうがはるかに大きい。

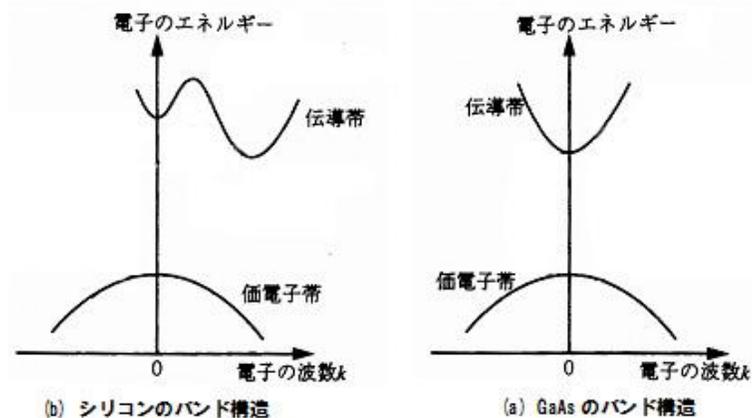
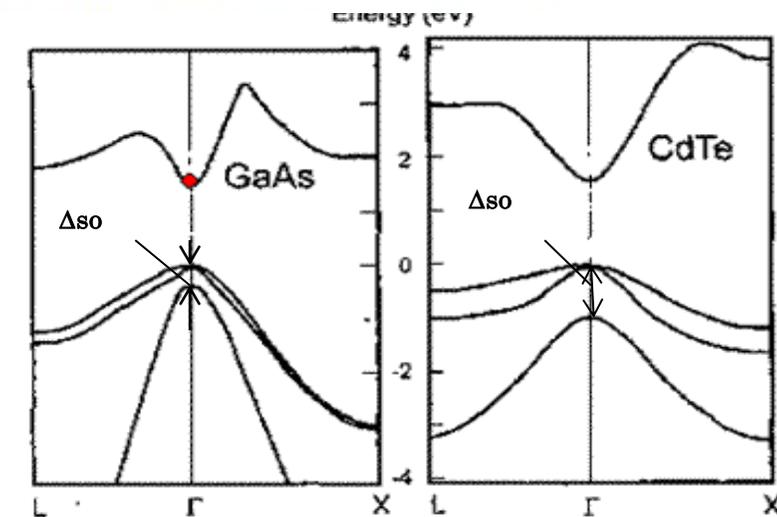


図1 電子の波数 k を横軸として描いたシリコンとGaAsのバンド図



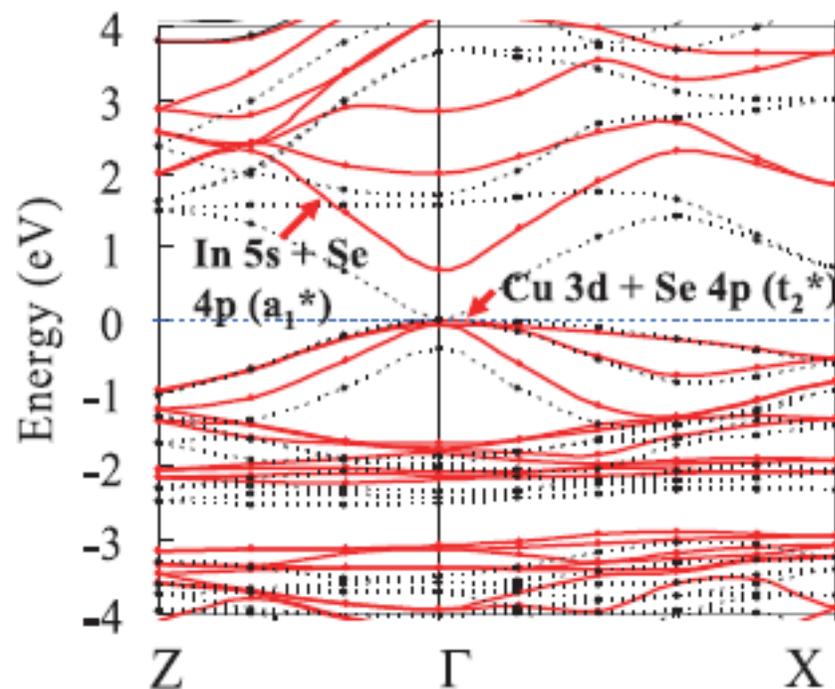
GaAsとCdTeのバンド構造の模式図



化合物半導体のバンド構造の特徴

(2) I-III-VI₂族

- CuInSe₂のバンド構造は図に示すように価電子帯が非常に複雑な様相を見せます。
- これは、Cu-III-VI₂系のカルコパイライト型半導体に特有です。価電子帯はSeの4p軌道とCuの3d軌道が混成した状態からできていることによります。
- 分子軌道法のことばでいうと価電子帯の頂はCu3dとSe4pの反結合状態に対応し、伝導帯の底は、In5sとSe4pの反結合状態に対応します。
- **バンドギャップは、反結合軌道同士の間を開いています。**



CuInSe₂のバンド構造

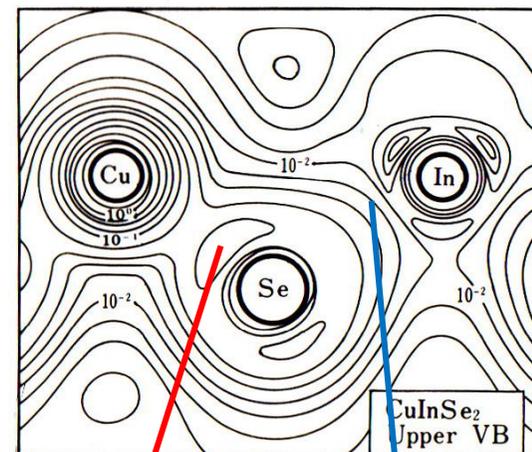
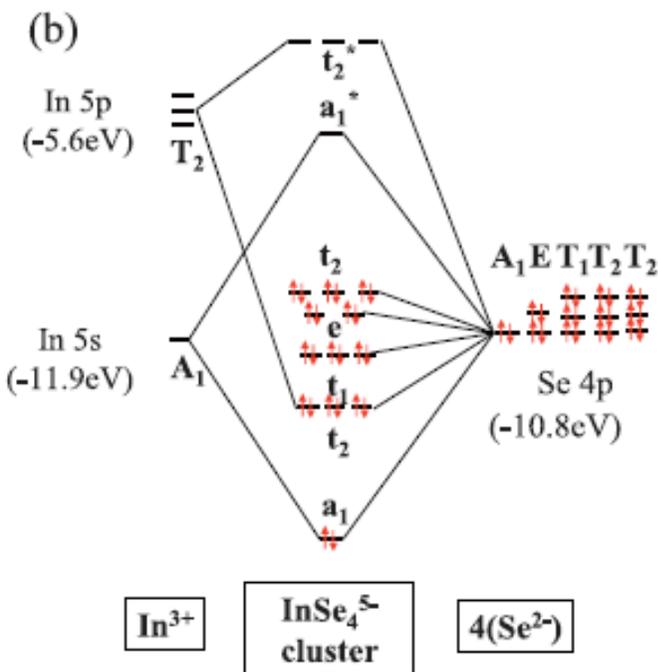
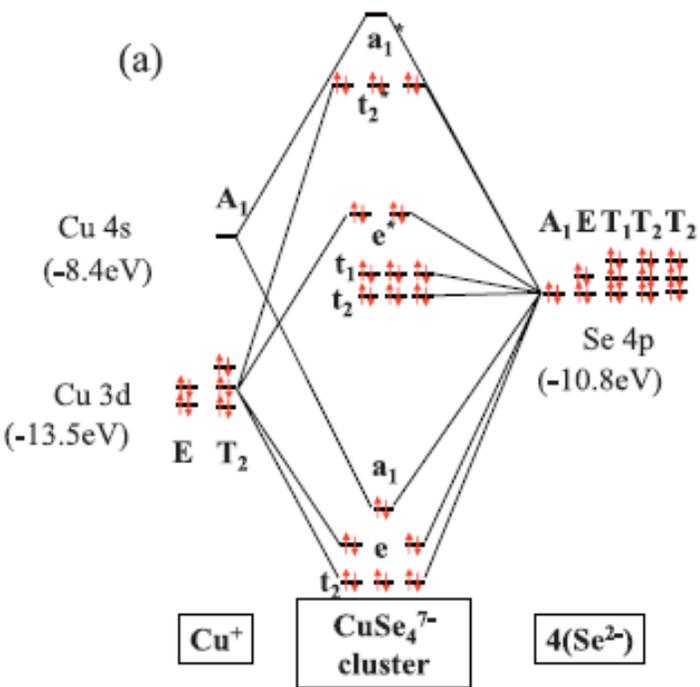
(LDA計算では、点線のようにバンドギャップが開かないが、sX-LDA法では、実線のようにΓ点に直接ギャップが開く。)

T. Maeda and T. Wada: phys. status solidi
(c) **6**, 1312-1316 (2009)



CuInSe₂における2つの結合

- CISはCuおよびInにSeが四面体四配位した局所構造を持っています。(a)はCuSe₄⁷⁻、(b)はInSe₄⁵⁻の四面体型クラスターの分子軌道のエネルギー準位図です。



共有的

イオンの

Cu-Se結合あたりの平均結合次数は1/4になり、非常に弱い結合

In-Se結合あたりの平均結合次数は1になり、かなり強いと考えられる。

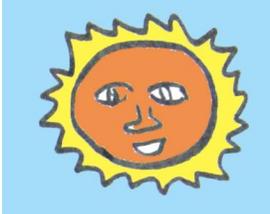
CISの結晶を成り立たせているのはInとSeの結合



化合物半導体の真性欠陥

(1) III-V族

- 化合物半導体は、Siのような元素半導体と比べて遙かに多数の真性欠陥をもちます。
- Siの真性欠陥はSiの空孔 V_{Si} および格子間原子 $[Si]_i$ およびこれらの複合欠陥しかありません。
- これに対して、GaAsの真性欠陥は、空孔 V_{Ga} , V_{As} , 格子間原子 $[Ga]_i$, $[As]_i$ に加え、アンチサイト欠陥 $[As]_{Ga}$, $[Ga]_{As}$ が存在します。

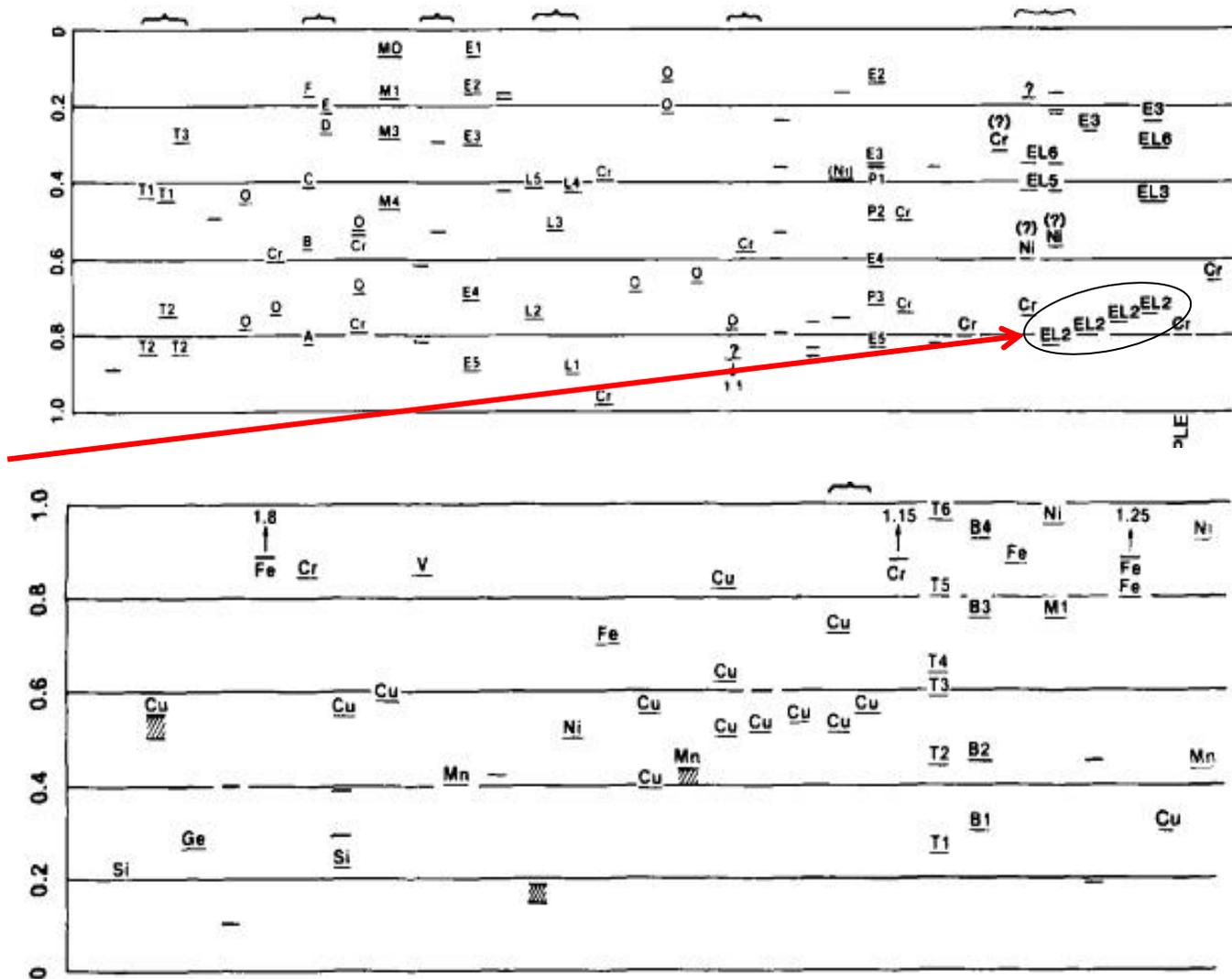


GaAsにおいて観測されている電子トラップ準位 およびホールトラップ準位

伝導帯底からの
エネルギー(eV)

EL2と名付けられた欠陥
は、アンチサイト欠陥
[As]_{Ga} が関与する複合
欠陥で、その相手は、格
子間原子 [As]_iとも空孔
V_{As}ともいわれているが
決着はついていない。

価電子帯頂からの
エネルギー(eV)





化合物半導体の真性欠陥

(2) CdTe

- CdTeには、 V_{Cd} , V_{Te} , $[\text{Cd}]_i$, $[\text{Te}]_i$, $[\text{Cd}]_{\text{Te}}$, $[\text{Te}]_{\text{Cd}}$ などの真性欠陥およびそれらの複合欠陥準位があります。
- CdTeが通常p型になるのは、 V_{Cd} によると考えられます。CdTeのCdサイトにInを置換しようとしても、 V_{Cd} との複合欠陥をつくり、ドーパしたキャリアを補償してn型になりません。
- したがって、CdTe系太陽電池には、p型CdTeとn型CdS(アニオン空孔によって無添加でn型になりやすい)とのヘテロ接合が用いられます。



化合物半導体の真性欠陥

(3) CIS

- 三元化合物 CuInSe_2 となると、欠陥の種類はさらに増える。カチオン空孔 V_{Cu} 、 V_{In} 、アニオン空孔 V_{Se} 、格子間原子 I_{Cu} 、 I_{In} 、 I_{Se} 、さらに、置換欠陥 $[\text{Cu}]_{\text{In}}$ 、 $[\text{In}]_{\text{Cu}}$ 、および複合欠陥が見られる。
- 表は、 CuInSe_2 中の主な欠陥の生成エネルギーである。計算方法によってかなりのばらつきがあるが、 V_{Cu} が形成されやすいことがわかる。

表4. CuInSe_2 における欠陥生成エネルギー

	Neuma nn	Möller	Zhang	Wada
V_{Cu}	2.6	3.2	-0.89	-0.81
V_{In}	2.8	2.4	1.73	0.37
V_{Se}	2.4	2.6	3	1.7
$[\text{Cu}]_i$	4.4	-	3.56	-
$[\text{In}]_i$	9.1	-	-	-
$[\text{Se}]_i$	22.4	-	-	-
$[\text{Cu}]_{\text{In}}$	1.3	1.9	1.37	-
$[\text{In}]_{\text{Cu}}$	1.4	1.6	2.89	-

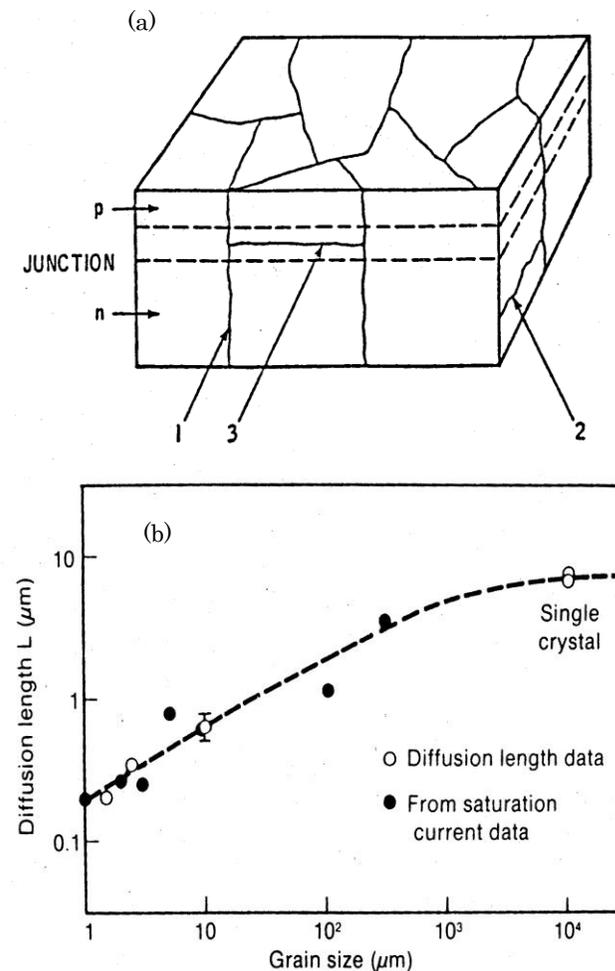
CuInSe_2 が通常p型伝導を示すのは V_{Cu} アクセプタによる。



多結晶化合物太陽電池の課題

結晶粒のサイズと転位密度の効果(1)GaAs

- 多結晶GaAs系において結晶粒界はキャリアの再結合中心として働くため大きな粒径が必要です。図は、(a)のような粒径モデルにおいて計算で得られたGaAs多結晶太陽電池における少数キャリア拡散長を粒径に対してプロットしたものです。
- これにより、単結晶並みの少数キャリア拡散長を得るには、mmサイズの結晶粒を有する多結晶膜が必要ですが、デバイス構造の工夫によって100 μm 程度でも高効率化が可能であるとされています。

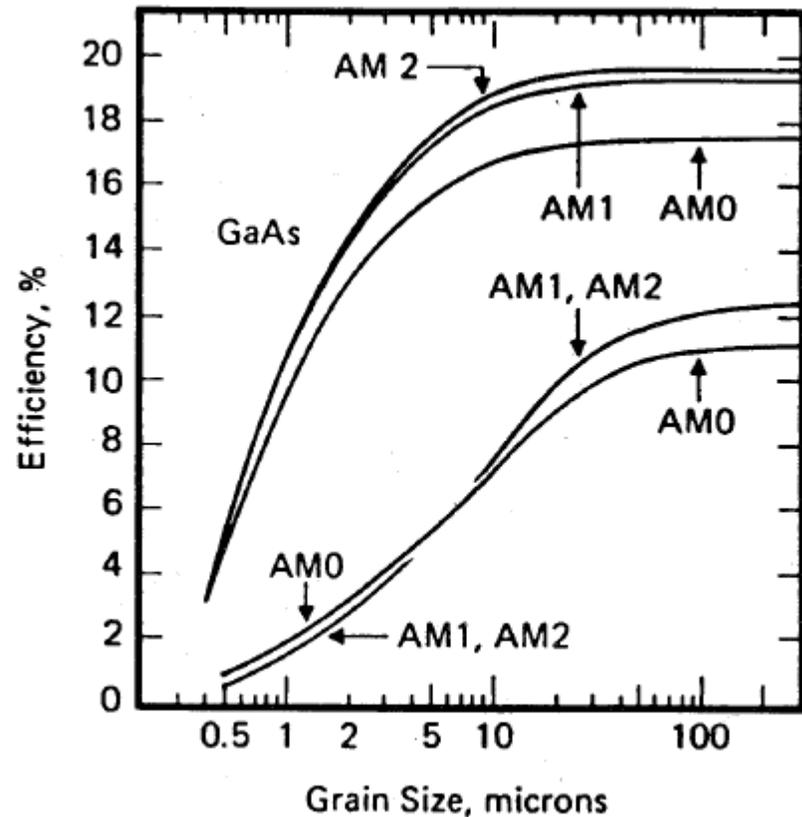




多結晶化合物太陽電池の課題

(2) GaAsとSiの比較

- 図に示すように、Siでは、光吸収係数が小さいため、単結晶並みの変換効率を得るには数 $10\mu\text{m}$ の粒径が必要であるのに対して、III-V族化合物半導体薄膜太陽電池においては、粒径の大きさが $5\mu\text{m}$ あれば単結晶並みの変換効率を得られると考えられた。



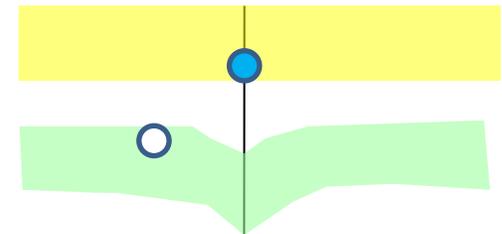
多結晶薄膜太陽電池の変換効率と粒径の大きさとの関係



多結晶化合物太陽電池の課題

結晶粒のサイズと転位密度の効果(3) CIS

- 一方、CIGSで実用化されているのは粒径 $1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ の多結晶薄膜が使われています。
- なぜ、GaAs多結晶ではmmサイズが必要なのに、CIGS系では μm サイズでよいのでしょうか？
- Pearson, Zungerらは、CIGS薄膜においては、粒界付近で価電子帯頂の低下が起きて、結晶粒内部のホールの障壁となって粒界での再結合を防いでいると考えており、その後の高解像度TEM観察で裏付けられました。

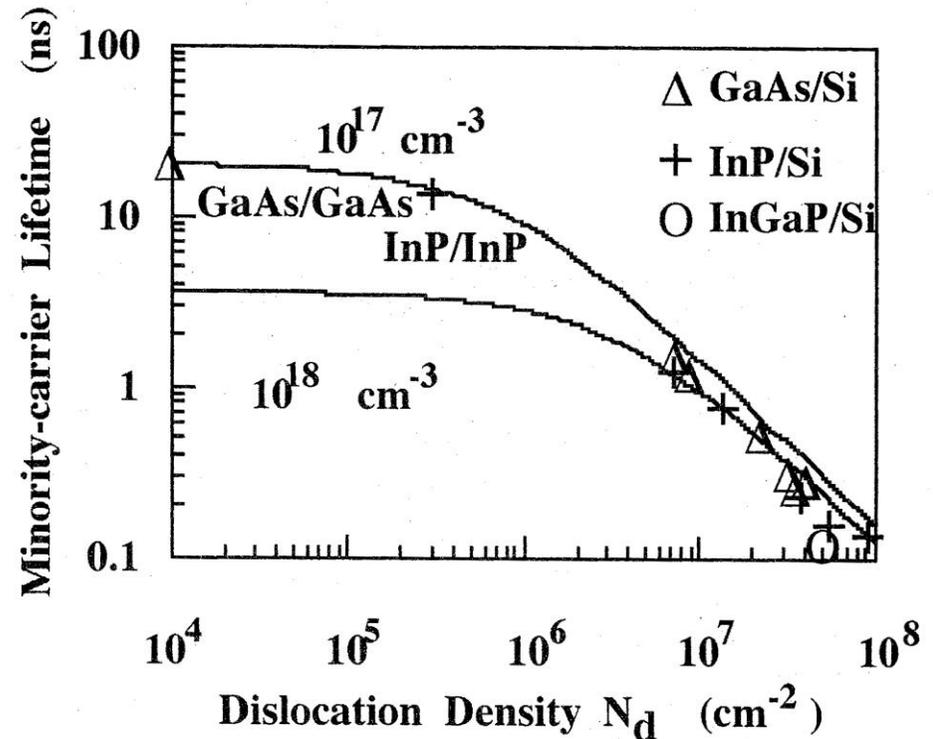




多結晶化合物太陽電池の課題

転位によるキャリア再結合

- GaAsにおいては粒径が大きいので転位によるキャリア再結合も問題です。図はSi基板上のGaAs, InPおよびInGaPの少数キャリア拡散長の転位密度依存性の実測値と計算された曲線です。密度が 10^7 を超えると非常に性能が劣化します。
- これは、単結晶についての結果ですが、多結晶についても問題になるはずで
- 多結晶において、転位密度を制御するのは、単結晶よりはるかに困難です。
- CIGSにおいても転位があると考えられますが、粒径が小さいことで転位が入りにくい、転位が再結合に寄与しないのではないのでしょうか。



GaAs, InPおよびInGaPの少数キャリア拡散長の転位密度依存性の実測値と計算曲線



多結晶化合物太陽電池の課題

結晶粒界とリーク電流

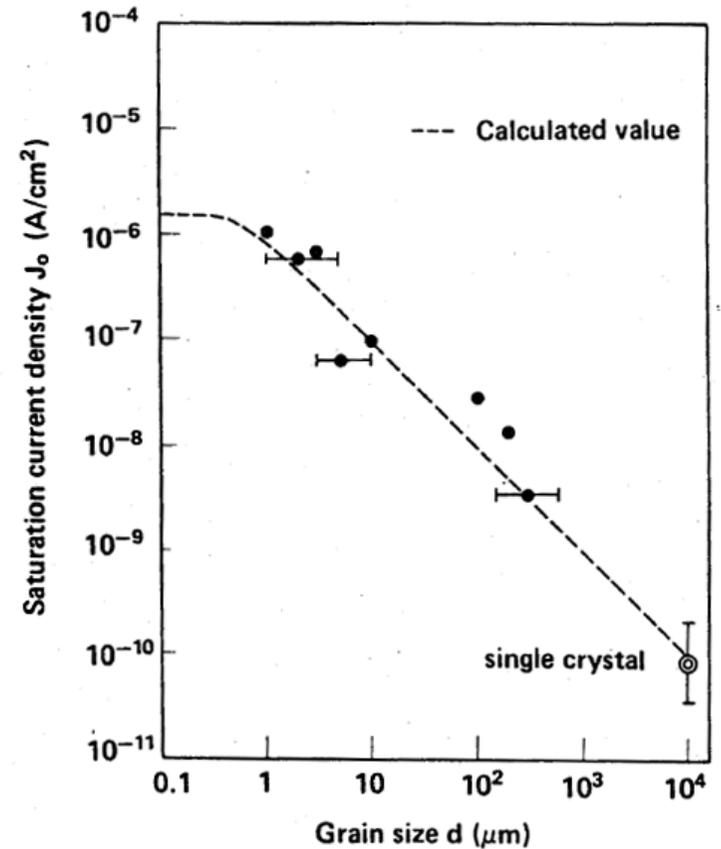
- 結晶粒界の空乏層内の再結合・発生電流は J_s は、次式で近似される。

$$J_s = \frac{qn_iSW_g / (l_g / 4)}{qn_iSW_g / (l_g - W_g) / (l_g^2 / 4)} \quad \begin{array}{l} l_r \gg W_r \\ l_r > 2 W_r \\ l_r < 2 W_r \end{array}$$

- ここで、 n_i は真性キャリア濃度、 l_g はグレインサイズ、グレイン空乏層領域端での界面再結合速度 S として $5 \times 10^6 \text{cm/s}$ を仮定し、 W_g は、結晶粒界空乏層幅で

$$W_g = (2 \epsilon V_d / qN)^{1/2}$$

- ここで、 ϵ は誘電率、 V_d は結晶粒界の障壁高さで、文献値に基づき 0.2eV と仮定する、 N はド-ピン濃度である

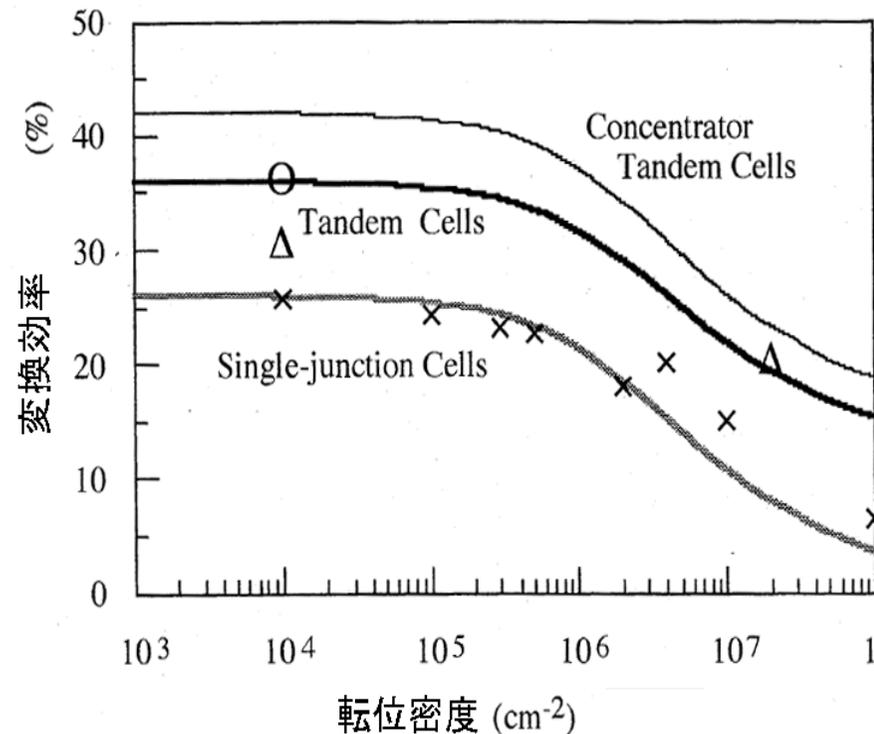




多結晶化合物太陽電池の課題

転位密度と変換効率

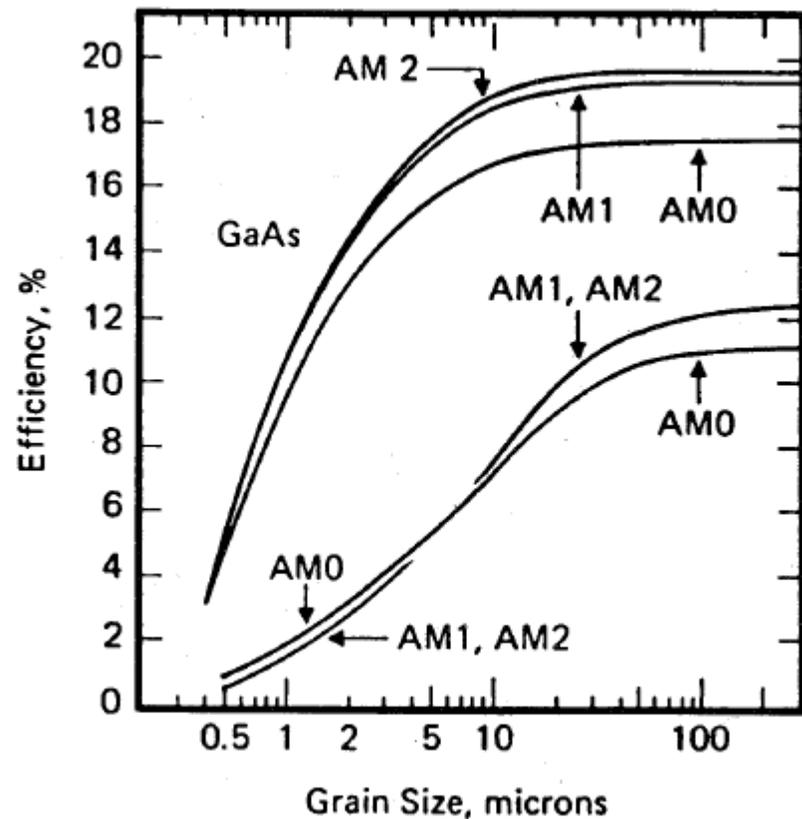
- 、転位の薄膜太陽電池特性への影響を計算すると、図のようになる。図からSi基板上的III-V族化合物半導体太陽電池同様,多結晶薄膜太陽電池においても、GaAs やInPバルク形太陽電池なみの高効率(効率23-25%)を実現するには、転位密度を $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 以下に低減する必要がある。
- 転位密度が $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 以下であれば、効率20%以上が可能である。





GaAsとSiの変換効率の粒径依存性

- 図に示すように、Siでは、光吸収係数が小さいため、単結晶並みの変換効率を得るには数 $10\mu\text{m}$ の粒径が必要であるのに対して、III-V族化合物半導体薄膜太陽電池においては、粒径の大きさが $5\mu\text{m}$ あれば単結晶並みの変換効率を得られると考えられた。



多結晶薄膜太陽電池の変換効率と粒径の大きさとの関係

化合物太陽電池のふしぎは解決？

- Si太陽電池ではバルク多結晶が使われているのに、GaAsのバルク多結晶太陽電池がないのはなぜ？ → GaAsやCIGSはSiより2ケタも吸収が強いので、バルクだと内部に光がとどかない。またcast-GaAsの粒界が問題。
- CIGS太陽電池では多結晶薄膜で高効率が出てきているのに、GaAs多結晶薄膜では効率が出ないのはなぜ？ → 結晶粒界や転位は、GaAsではキャリア再結合中心になるが、CIGSではキャリアトラップにならないらしい。
- CIGSは、バルク単結晶では効率がでない。多結晶薄膜のほうが高効率なのはなぜ？ → 高効率の薄膜多結晶CIGS太陽電池では、バンドギャップのプロファイルが、両側で大きく、真ん中で低いダブルグレーデッドになっている。単結晶ではこのようなプロファイルがつかれないことが原因か。



おわりに

- 理論的に高い効率が期待される化合物太陽電池について、低コストで高効率な多結晶薄膜太陽電池の実現を目指すためには、真性欠陥、粒界、転位などのもたらす問題点をきちんと理解するとともに、これまでに培われた材料選択、成膜技術、評価技術などを総動員して、総合的に問題の解決を図ることが求められている。これらは、まさに、結晶工学の出番である。ぜひ多くの研究者の参画を促したい。

太陽電池をより身近に

佐藤勝昭さん(区内在住)が執筆

「自分の経験と知識を、次の世代にわかりやすく伝えたい。」そんな思いから、一冊の本が生まれた。

佐藤勝昭さん(69歳・王禅寺西在住)が、高校生から社会人まで広く楽しめる本『太陽電池』のキホン(ソフトバンククリエイティブ株式会社)を執筆。先月

末に発売された(税込1575円)。佐藤さんは東京農工大学の名誉教授。「10年後、20年後に中心となっ

て活動できる技術者を」という信念のもと、独立行政法人で若い科学者の育成にも取り組んできた。

フルカラーで190ページ、全7章から成る内容は



第一人者としての知識と経験が集約されている

「入門編」から「上級編」に分けられている。絵を見ただけで概要がつかめるようにと工夫を凝らし、全てのページに自らが手がけた絵や表を載せた。

「入門編」は太陽電池にまつわる身近な疑問や豆知識など、科学に馴染みの無い人にも読みやすい内容。これまでに無かった、一般書よりも詳しく、専門書よりも親しみやすい内容を目指した。

「こんな時代だからこそ、科学の力を信じて不可能を可能に変えてもらいたい」と、佐藤さんは話している。同書はネットを中心に発売中。麻生図書館でも閲覧できる。

イチバンやさしい理工系

オールカラー

イチバンやさしい理工系

太陽電池

のキホン



新エネルギーの切り札となる最新技術のしくみ

佐藤勝昭

Katsushi Sato

低炭素社会を実現する太陽光発電のバワーと現状
半導体を知ることが技術を理解するカギ
高効率化のための新しい太陽電池テクノロジー

太陽電池のキホン

佐藤勝昭

SoftBank Creative

SoftBank Creative

オールカラー図解でしくみがわかる

SBE-013



謝辞

- この小稿をまとめるに当たり、産総研の反保様から貴重な資料を提供いただいたことに感謝します。
 - 平成9年度太陽光発電技術研究組合研究成果報告書「III-V族多結晶太陽電池の可能性調査」(1998.3)
- また、龍谷大学の和田先生には、CIGSに関連した最近の研究資料をお送りいただきました。ここに深く感謝します。
- この資料は、応用物理学会結晶工学分科会第136回研究会で発表したものです。