

第 4 章

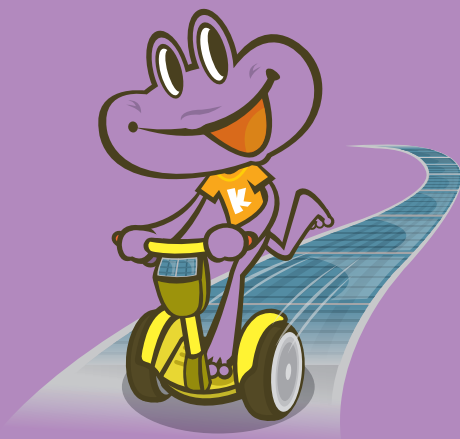


さまざまな太陽電池 (上級編)

ひと口に太陽電池といっても、
使われる材料や製法などによって、性能やコストは大いに違います。

また資源の問題も重要です。

この章では、結晶系シリコンからさまざまな薄膜太陽電池、
さらにはホットな話題を集める有機太陽電池までを、わかりやすく解説します。



太陽電池材料のバリエーション① 太陽電池の分類

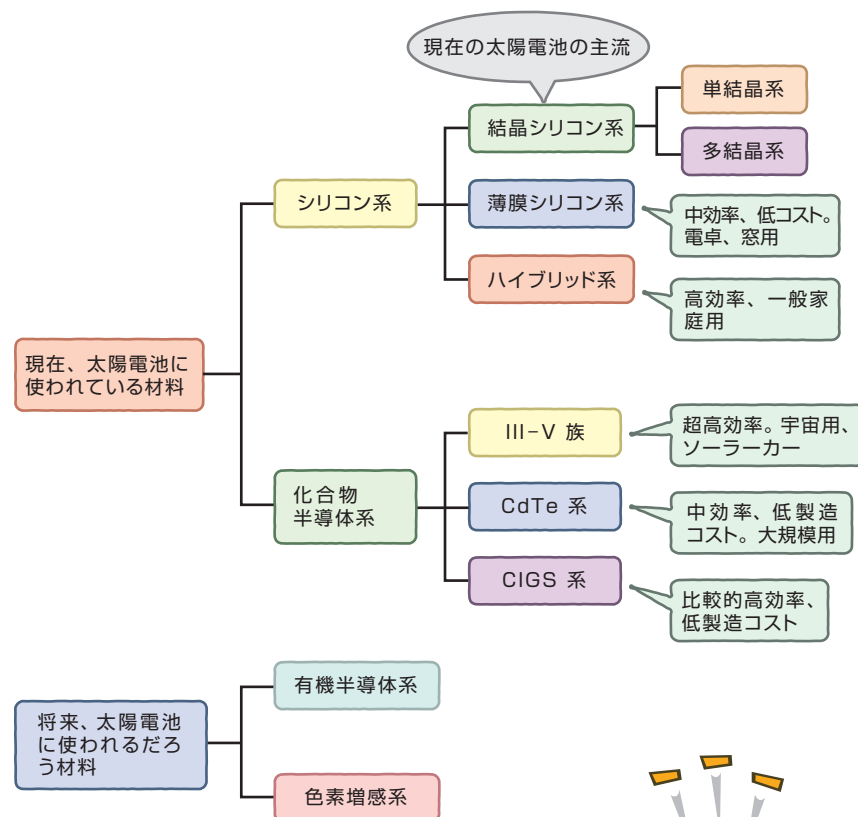
太陽電池を材料で分類したのが図1です。現在、太陽電池に使われている半導体材料は、**シリコン系**と**化合物半導体系**に大別されます。シリコン系には、バルク結晶を用いる**結晶シリコン系**と、薄膜を用いる**薄膜シリコン系**、バルク結晶と薄膜の**ハイブリッド系**があります。

結晶シリコンは、もっともよく使われている太陽電池用半導体材料です。結晶シリコンのうち**単結晶系**は、効率が高いのですがコストも高いのが欠点です。もっとも普及しているのは、**多結晶系**(小さな結晶がモザイク状に集まったもの)です。効率は少し低くなりますが、単結晶の切断くずを溶解してつくるシリコンの「鋳物」なので、省エネルギー・低コストで製造できます。結晶系シリコン太陽電池は、原料をたくさん使うのが問題です。これに対し薄膜シリコンは、**アモルファスシリコン**や**微結晶シリコン**を使うので、低温で大面積を高速成膜でき、製造コストが低いほか、結晶シリコンの10分の1以下の厚みでよいので省資源です。しかし、効率がやや低いことと、**光劣化**が起きることが問題です。最近、結晶シリコンに薄膜シリコンをつけたハイブリッド系が開発され、高効率な太陽電池として期待されています。

化合物半導体系には、**III-V族**と**CdTe系**、**CIGS系**などの薄膜系があります。III-V族は、GaAs単結晶基板にさまざまな組成比のIII-V族半導体薄膜を層状に成膜したもので、高い変換効率を発揮する超高性能太陽電池ですが、高価なのでおもに宇宙用に用いられています。CdTe系、CIGS系は薄い膜でも中程度の効率が得られ、省資源であり製造コストが安いので、普及が始まっています。

これに加えて、**有機半導体系**や、少し発電原理の異なる**色素増感系**の研究が進められていますが、市場に現れるのはこれからです。

図1 材料による太陽電池の分類



ひと口に太陽電池といってもいろいろあるのね



- 太陽電池材料は大きく分けてシリコン系と化合物半導体系がある
- シリコン系には結晶系、薄膜系とハイブリッド系がある

用語解説

光劣化 → アモルファスシリコンセルにおいて太陽光を照射中に変換効率が低下する現象。発見者にちなんで、ステブラー・ロンスキー効果という。詳細は(046)を参照

太陽電池材料のバリエーション②

太陽電池の比較

表1は(037)で述べた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。それでは、なぜこんなにたくさんのバリエーションが研究開発されているのでしょうか？

第1は材料問題です。シリコンそのものは地球上に非常にたくさん存在するのですが、最近では需要が多くなって原料が足りなくなってきました。

また、シリコンは**間接遷移型半導体**と呼ばれるものなので、光吸収が弱く、数百 μm の厚みが必要です。つまり数 μm の薄膜では光が通り抜けてしまいます。薄膜シリコン太陽電池は、実は**水素化アモルファスシリコン**という、結晶シリコンとは別の物質なので、薄い膜を低コストでつくれるのですが、効率があまり高くなく、光劣化の問題があるので、**薄膜シリコン系太陽電池**では微結晶シリコン薄膜と組み合わせさせて使っています。

直接遷移型半導体を使えば、発電効率の高いものが得られます。GaAsなどの**III-V族化合物半導体**は変換効率が非常に高く、同じ電力を得るのに小面積ですむという利点があります。III-V族は、基板材料として用いるGaAsが高価なうえに、非常に高度な製造技術を用いるために高コストで、宇宙用など特殊用途にしか用いられていません。CdTeやCIGSなど化合物系多結晶薄膜太陽電池は、III-V族ほど高効率ではありませんが、大面積の数 μm の薄い膜を低コストでつくれるので、材料コストという点で有利です。



- 単結晶シリコン大面積モジュールの変換効率は23%と高い
- 化合物系薄膜モジュールは電力あたりのコストがシリコン系より低い

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

* 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のも

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

用語解説

直接遷移型半導体、間接遷移型半導体 → 半導体のバンドギャップを超えるエネルギーの光をあてると、電子は価電子帯から伝導帯に飛び移り光吸収が起きる。この過程で運動量保存則が成り立つと光吸収が強いが、成り立たないと光吸収が弱い。前者を直接遷移型半導体、後者を間接遷移型半導体という。くわしくは第5章(066)～(070)を参照

こんなに違う！ 半導体の光吸収スペクトル

図1は、太陽電池に使われるおもな半導体のスペクトルを比較したものです。縦軸は光吸収係数 (cm^{-1}) の対数プロットです。光吸収係数については、用語解説をご参照ください。この図では、スペクトルの横軸を波長の代わりに光子エネルギーでプロットしてあります。光子エネルギー E (eV) と波長 λ (nm) の間には、

$$E = 1239.8 / \lambda$$

という関係がありますから、上の横軸に波長が示してあるように、右にいくほど波長は短くなります。

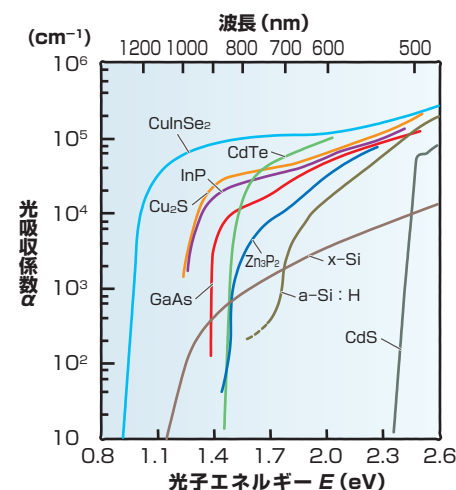
どの半導体においても、光吸収係数はある光子エネルギーの位置で立ち上がり、エネルギーの増加とともに吸収が強くなっています。このエネルギーしきい値のことを光学吸収端といいます。これは、半導体にはバンドギャップがあって、光のエネルギーがこの値を超えないと、価電子帯の電子が光のエネルギーをもらって伝導帯へ飛び移ること(光学遷移)ができないからです。半導体のエネルギーがバンドになることと、バンドギャップをもつことについては、第5章でくわしく述べます。

結晶シリコン (x-Si) は間接遷移型であるため、光吸収の立ち上がりはゆるやかですが、直接遷移型のガリウムヒ素 (GaAs) や CIS (CuInSe₂) では急速に立ち上がります。結晶シリコンの吸収係数は小さいので、十分な厚みがないと光を電気に変換する機能を十分に発揮することができません。これに対して、GaAs や CIS の吸収は急速に立ち上がり、吸収端直上の光子エネルギーにおいて吸収係数が高く、薄膜でも十分太陽電池としての機能を発揮できます。



- 半導体では光子エネルギーが光学吸収端より大きいと光を吸収する
- 光吸収係数の立ち上がりがゆるやかなものと、急なものがある

図1 さまざまな太陽電池用半導体の光吸収スペクトル



用語解説

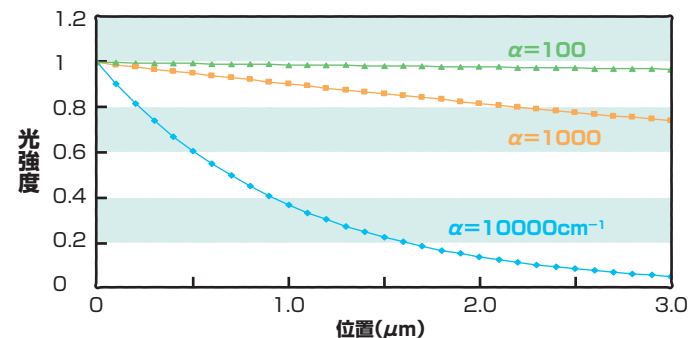
光吸収係数の定義

半導体に I_0 という強さをもった光が入射したとする。この光が半導体中を x [cm] 進んだとき、光の強さ $I(x)$ は、

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$$

で表される。図は3つの吸収係数の値に対し、光の減衰の様子を描いたものである。 $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ならば、 $x = 1 [\mu\text{m}] = 10^{-4} [\text{cm}]$ 進んだとき、入射光の $1/e = 0.37$ に減衰する。厚み $3 \mu\text{m}$ では光強度は5%以下になる。つまり、ほとんどの光が吸収される。これに対して $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ なら、 $3 \mu\text{m}$ 進んでも光強度は74%もある。 $\alpha = 100 \text{ cm}^{-1}$ だと光はほとんど吸収されない。

図 光吸収係数と光の減衰の様子を表すグラフ



75%のシェアを誇る 結晶系シリコン太陽電池①

結晶系シリコン太陽電池は、1950年代からの歴史があるため、信頼性が高く、世界の太陽電池生産量の75%を占めています。結晶系には、単結晶と多結晶があります。ここでは、その違いについて述べるとともに、共通の技術と課題について紹介しましょう。

単結晶と多結晶の違い

単結晶というのは、図1の(a)のように、原子の配列の規則性が材料全体にわたって保たれているものをいいます。シリコン単結晶は、結晶全体にわたって配列の規則性がきちんと保たれ、乱れがありません。多結晶のように粒界がないので、キャリアの再結合が少なく高性能です。ただし製造コストが高いのが難点です。

一方、多結晶というのは、(b)のように材料全体が多数の結晶粒(グレイン)からできていて、結晶粒内部の規則性は保たれていますが、粒同士の方位関係は不規則であるようなものをいいます。多結晶シリコンは単結晶シリコンの切断くずを溶かして鋳型に入れて固めたもので、シリコンの鋳物なので低コストです。結晶粒の方位はランダムです。結晶粒界(結晶粒と結晶粒の境目)が光キャリアの再結合やリーク電流のもとになるため、単結晶に比べて効率が落ちます。

シリコンは吸収が弱いので厚みが必要

図2のグラフに示すように、シリコンの1.25eVにおける吸収係数は約 100cm^{-1} ですから、光は $100\mu\text{m}$ 程度進入します。したがって、バンドギャップ1.13eV以上のエネルギーをもつ光を全部吸収するには $100\mu\text{m}$ 以上の厚みが必要で、結晶系シリコン太陽電池は $150\sim 300\mu\text{m}$ もの厚いシリコンウェハーが使われています。

図1 単結晶と多結晶の原子配列の違い

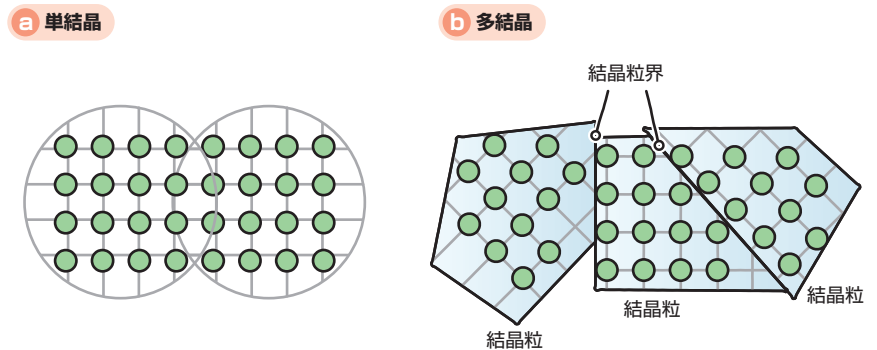
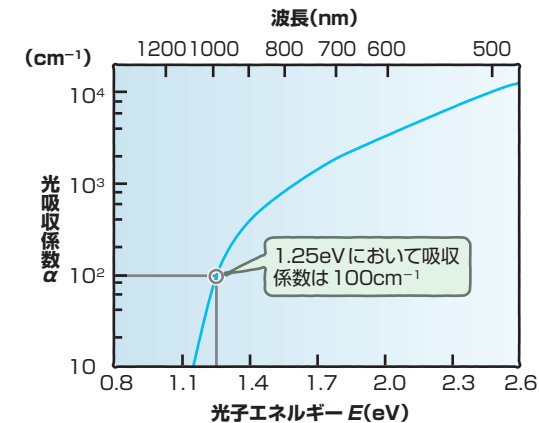


図2 シリコン結晶の光吸収スペクトル



シリコンの特性と限界

シリコンは間接遷移型であるため、直接遷移型であるガリウムヒ素などに比べて光吸収係数が小さく、十分な厚みのある結晶でないと光を電気に変えることができない。
(間接遷移については第5章(066)～(070)で詳述)



- 単結晶は配列の規則性が保たれ、高性能だが高コスト
- 多結晶は多数の結晶粒からなり、性能は落ちるが低コスト

75%のシェアを誇る 結晶系シリコン太陽電池②

結晶系シリコン太陽電池のpn接合

単結晶でも多結晶であっても、セルの製造プロセスに大きな違いはありません。第1章において、「pn接合ダイオードはp型半導体にn型半導体を重ねてつくる」と書きましたが、実際の作製法はそうではありません。

図1は結晶系シリコン太陽電池の製造工程をフローチャートの形に表した図です。p型のシリコンインゴットをスライスしたウェハーに、n型をつくる不純物(ドナー)を高密度に添加(ドーピング)し、温度を上げて不純物を拡散させ、p型をつくる不純物(アクセプタ)の密度より高くすることによって、表面付近を実効的にn型にして、pn接合をつくる方法がとられます。

光で注入されるのは少数キャリア:太陽電池は少数キャリアデバイス

図2は、結晶系シリコン太陽電池の断面を模式的に表したものです。n型層は上述の製造工程のように、p型の表面に高密度のドナー不純物を添加したごく薄い層なので、シリコン太陽電池の大部分はp型なのです。シリコンは光吸収が弱いので、光は表面層や空乏層だけでなく、p層の全体にわたって浸透し、価電子帯の電子を伝導帯に励起します。p型領域で光励起したとき、注入されるのは少数キャリアである電子のみです。少数キャリアが生成してから再結合するまでの時間を**少数キャリア寿命(ライフタイム)**、移動する距離を**少数キャリア拡散長**といいます。なお、薄いとはいえ表面のn型層でも少数キャリアであるホールが注入が起きます。

もし少数キャリア拡散長が短くてpn接合付近に届かなければ、p型領域で光によってできたキャリアは光起電力に寄与しないことになります。太陽電池には最適な厚みがあって、その厚みは少数キャリア拡散長で決まります。



- 結晶系シリコン太陽電池は少数キャリアを用いるデバイスである
- 少数キャリア拡散長が太陽電池の効率を決める

図1 結晶系シリコン太陽電池の製造工程

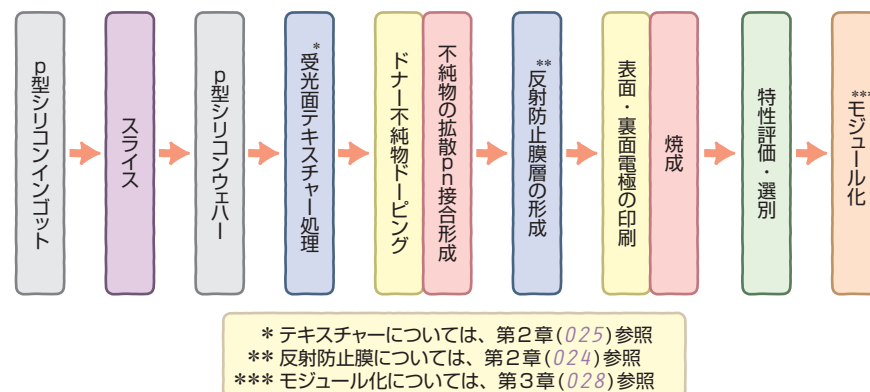
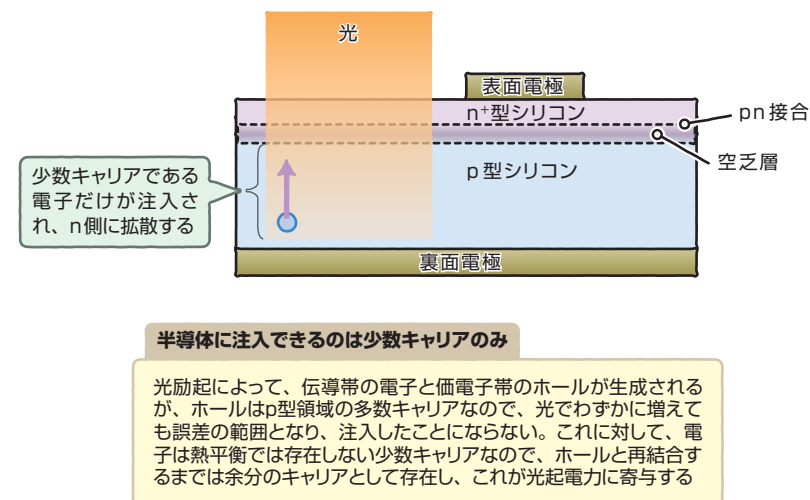


図2 結晶系シリコン太陽電池の断面



用語解説

多数キャリア、少数キャリア → 半導体中のおもなキャリア(n型では電子、p型ではホール)を多数キャリアと呼ぶ。これに対してn型領域にあるホール、p型領域にある電子は少数キャリアと呼ぶ。少数キャリアは、多数キャリアに取り囲まれているため、ある時間がたつと多数キャリアと再結合して消滅する。この時間を寿命(ライフタイム)と呼ぶ

結晶系シリコンの変換効率チャンピオン 単結晶系シリコン太陽電池

結晶系シリコンの太陽電池のうち、単結晶シリコンを使ったものは、(008)で述べたように、1953年にベル研究所で開発されました。それ以来、着実に研究開発が進み、もっとも信頼性のある太陽電池になりました。単結晶シリコン太陽電池の効率競争がもっとも盛んだったのは、1990年代でした。第3章で述べるさまざまな要素技術(反射防止膜、テキスチャー、パシベーションなど)を組み合わせることによって、セル効率はベル研究所の最初のセルの10倍近い24.5%に達し、モジュール効率も23%近くまで上がりました。

表1には、1990年代に開発されたシリコン系太陽電池のチャンピオンデータを比較して示してあります。セル効率24.5%、モジュール効率22.7%というチャンピオンデータをだしたUNSWのセルは、高品位の**FZ単結晶**を用いたもので、図1に示すような構造をもち、**PERL** (Passivated-Emitter, Rear-Localized) と名づけられました。またUNSWでは、**CZ単結晶**を用いた45.7cm²の大面积セルで、21.6%の効率をだしています。FZ法、CZ法の詳細は第2章の(019)で述べました。

表1には、鑄造(キャスト)法で作製した**多結晶**のセルおよびモジュールの効率も掲げています。鑄造法でも小面積セルでは20%近い効率が報告されていますが、100cm²を超える大面积セルでは17%台にしかありません。多結晶の場合、モジュールにしたときの効率は面積0.1m²のもので15%、実用的な1m²のもので13%程度です。

21世紀になると、低コスト化が最大の関心事となり、効率競争は影をひそめました。単結晶シリコン太陽電池において、いまだに1990年代のものがチャンピオンデータというのは、残念なことです。



- 変換効率最大の単結晶シリコン太陽電池はFZ結晶でつくられた
- 太陽電池モジュール効率はセル効率に比べかなり低い

表1

結晶系シリコン太陽電池セルおよび太陽電池モジュールの変換効率
(1990年代)

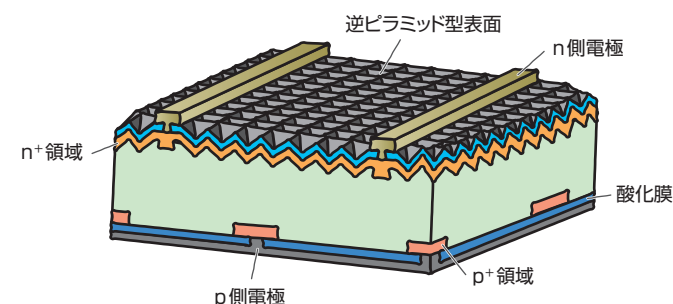
種類	材料	変換効率(%)	面積(cm ²)	研究機関
セル	FZ単結晶	24.5	4.0	UNSW*(豪)
		22.6	4.0	日立(日)
	CZ単結晶	21.6	45.7	UNSW*(豪)
	鑄造(キャスト)多結晶	19.8	1.0	UNSW*(豪)
		17.2	100	シャープ(日)
モジュール	FZ単結晶	17.8	225	京セラ(日)
		22.7	778	UNSW*(豪)
	鑄造多結晶	15.3	1017	Sandia(米)

*University of New South Wales

出典: T.Saito et al.:Prog. Photovoltaics 1, pp.11-23 (1993)

図1

UNSWで開発されたPERLセルの構造



単結晶シリコンの変換効率のチャンピオンデータは、いまま1990年代のニューサウスウェールズ大学のPERL (Passivated-Emitter, Rear-Localized) セルの24.5%

効率は単結晶より落ちるが 低コストの多結晶シリコン太陽電池

鑄造(キャスト)多結晶シリコンは大量生産が可能

多結晶シリコンのインゴットは、るつぼ(鑄型)でシリコンを融解し、融液を底部から上部に向かって固化(direct freezing)させる方法、あるいは図1に模式的に示すように、成長用のるつぼに別のるつぼから融液を注ぎ込んで成長させる方法によって鑄造されます(くわしくは第2章(020)を参照)。鑄造法では、単結晶成長と同程度の時間内に単結晶インゴットの10倍近い数百kgもの多結晶インゴットが得られるので、生産性が高く、エネルギー消費が低いという優位性があります(宇佐美徳隆:応用物理学会結晶工学分科会第133回研究会テキストp.43(2010.7)より)。

多結晶シリコンはトランジスタに向かないが、太陽電池には使える

図2は、多結晶シリコンのインゴットを模式的に描いたものです。多結晶インゴットは、多数の結晶粒がぎっしりと詰まって互いに接しています。結晶粒の中は単結晶と同じ規則性をもっています。結晶粒と結晶粒の境目のことを結晶粒界、または粒界といいます。

図3の(a)に示すように、トランジスタやLSIなどの電子デバイスでは、面内でキャリアを動かすので、粒界がキャリアの動きを妨げることがないように単結晶を使わなくてはなりません。一方、太陽電池では(b)のように、結晶粒に垂直にキャリアを流すので、粒界があっても太陽電池の光起電力にあまり大きな影響をもたらしません。多結晶系は低コストで、比較的高い効率が得られるので普及しています。もちろん、粒界付近には結合の切れ目(ダングリングボンド)があって、キャリアを捕らえて解放しなかったり、粒界を通してリーク電流が流れたりするので、パッシベーション技術(第6章(078)を参照)で修復します。



- 多結晶シリコンは鑄造法など低コスト・省エネルギーで製造できる
- 多結晶シリコンは、電子デバイスに向かないが太陽電池には使える

図1 太陽電池用多結晶シリコンはシリコンの鑄物

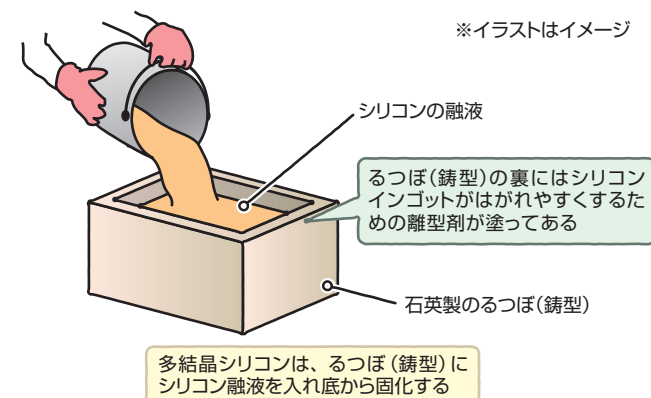


図2 多結晶シリコンの結晶粒と粒界

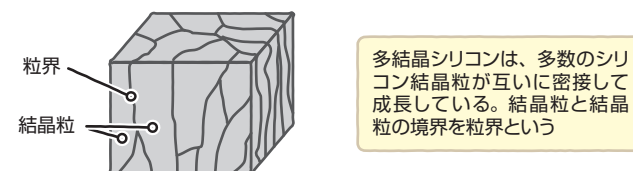
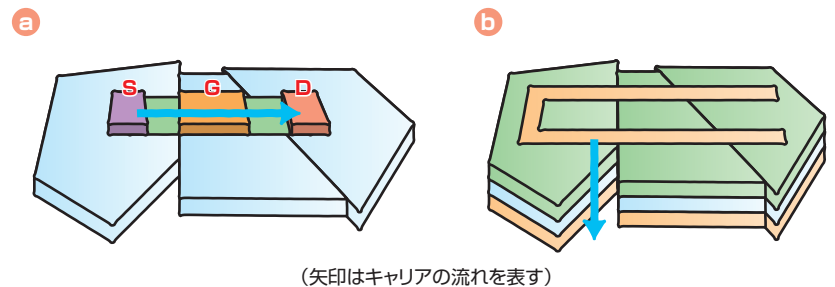


図3 多結晶はトランジスタに向かないが、太陽電池には使える



(矢印はキャリアの流れを表す)

トランジスタは横方向にキャリアを流さなければならぬので、多結晶の上にはつくりにくい

太陽電池は結晶粒に垂直方向にキャリアを流すので、多結晶でもかまわない

低効率でも材料コストが安い 薄膜シリコン太陽電池①

シリコン材料は需給がひっ迫

昨今の太陽電池ブームにより、シリコンインゴットの需給がひっ迫するようになってきました。材料が少なくても薄膜太陽電池の普及が望めますが、結晶系シリコン太陽電池は光吸収が弱いので、 $100\sim 300\mu\text{m}$ の厚みがないと入射した光の全部を利用できません。シリコン太陽電池の薄膜化はできるのでしょうか？ 同じシリコン系でも、(039)の図1に示したように、水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)は、バンドギャップ(1.7eV)直上の2.0eVにおいて 10^4cm^{-1} を超える吸収係数をもっており、薄膜太陽電池をつくることができます。図1に示すソーラー電卓に用いられる太陽電池の材料は、アモルファスシリコンです。

水素化アモルファスシリコン薄膜とは

結晶の原子配列とアモルファスシリコンの原子配列の違いを、図2に示します。シリコン原子の近くだけを見ると、(a)の結晶シリコンでも(b)のアモルファスシリコンでも、どちらも4本の結合手をだしています(これを4配位という)。

結晶シリコンは、(a)に示した単位胞(ダイヤモンド構造)が周期的に繰り返される、長距離にわたる規則性(長距離秩序)をもっています。しかし、アモルファスシリコンでは、結合手の長さや角度にゆらぎがあるために、長距離秩序を失い、4配位を保てなくなって、3配位のシリコンが現れます。(b)の点線の部分には原子がなく、余った1つの電子はブラブラしています。これを「ダングリングボンド」(未結合手)といいます。これがあると、不純物を添加しても活性化せず、キャリアを制御できません。グロー放電法でシランガスを分解して作成した水素化アモルファスシリコンでは、ダングリングボンドを水素と結合(水素終端という)して無力化し、結晶の半導体のようにp型やn型をつくって電気伝導性が制御できるようになり、実用デバイスがで



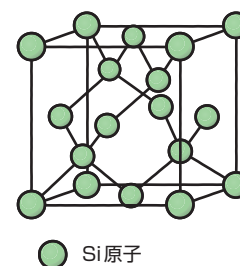
- アモルファスシリコンは吸収係数が高く、薄膜太陽電池の材料となる
- 未結合手を水素終端することで、p型、n型を実現できた

図1 ソーラー電卓の太陽電池はアモルファスシリコン薄膜

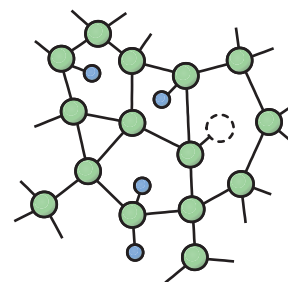


図2 結晶シリコンと水素化アモルファスシリコンの原子配列の比較

a 結晶シリコンの単位胞
(ダイヤモンド構造)



b 水素化アモルファスシリコン



- Si原子
- H原子
- 未結合手

(単位胞：結晶における原子配列の繰り返し単位)

結晶もアモルファスも、近距離の結合は4配位であるが、結晶では、原子と原子の結合手の長さや結合の角度は一定で、単位胞の構造が周期的に繰り返されるのに対し、アモルファスでは、結合手の長さや角度に揺らぎがあり、周期性がなく、ところどころで4配位を保てなくなって、未結合手が生じている

水素化アモルファスシリコンの歴史

アモルファスシリコンの研究は、1960年代から行われていましたが、真空蒸着、スパッタ法などの方法ではn型やp型ができず、太陽電池などpn接合デバイスをつくることができませんでした。1975年、英国の科学者スピアーとルコンバーは、シランガス(SiH_4)を放電によって分解して堆積する方法を用いて、アモルファスシリコンのpn接合を作製することに成功し、ホスフィン(PH_3)を混ぜることでn型を、ジボラン(B_2H_6)を混ぜることでp型を実現しました。この方法でp型、n型を実現できたのは、未結合手がシランに含まれる水素によって終端されたことが原因であることも明らかにしました。

低効率でも材料コストが安い 薄膜シリコン太陽電池②

アモルファスシリコン薄膜太陽電池はpn接合ではなく pin 接合

水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) 薄膜太陽電池は、数キャリアの拡散を用いたデバイスではありません。アモルファスシリコンのpn接合は、結晶シリコンのような良好なダイオード特性が得られません。この理由は、不純物を添加してn型やp型にしたアモルファスシリコンは、無添加のものに比べて品質が劣り、欠陥がキャリアを捕まえて離さなかったり、キャリアが欠陥の間を飛び移って移動して接合をショートしてしまったりするためです。これを防ぐために、**図1**の断面図に示すように、p層とn層の間に無添加で品質のよいi層 (iはintrinsic: 真性の略) を挿入します。i層で発生した光キャリアのうち、ホールはp層とi層の界面にできた内蔵電位差 (**011** 参照) を使ってp層側に集め、電子はi層とn層の界面に内蔵電位差を使ってn層側に集めることで、電子とホール効率的に分離させています。

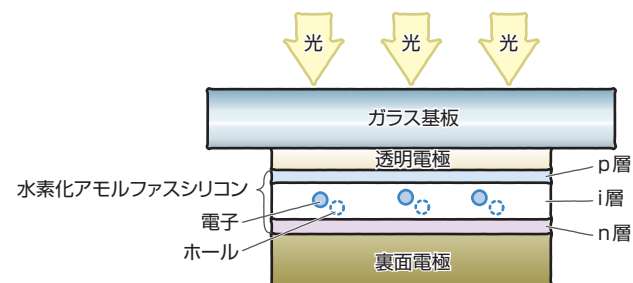
アモルファスシリコンの光吸収は結晶系シリコンより強い

図2は、アモルファスシリコンの光吸収スペクトルを模式的に表したものです。図の中に書き込んだ小さな図は、A付近の吸収係数のタウツ・プロットと呼ばれるグラフで、直線部分がゼロを横切る位置からバンドギャップ E_0 が得られます。アモルファスシリコンの E_0 は、結晶系シリコンの1.1eVより高い1.7eVです。1.7eVに相当する光の波長 (約730nm) より波長の長い光は透過するので、アモルファスシリコンの薄膜は赤く見えるのです。吸収スペクトルの立ち上がり方は結晶シリコンより急峻なので、数 μm の厚さの膜でも十分光を吸収します。したがって、結晶系の1/10~1/100の厚さでよいので省資源です。また、第2章の (**021**) に述べたように、薄膜は大面積のガラス基板に堆積できるので、生産性が高く、この点でも低コストになります。



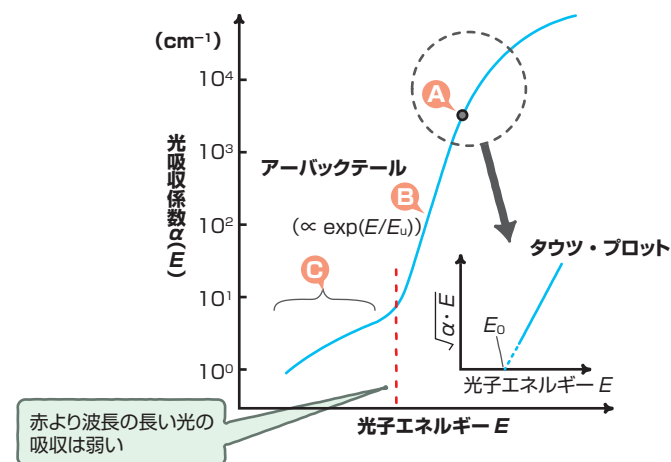
- アモルファスシリコン太陽電池はpin構造をとる
- アモルファスシリコンは吸収の立ち上がりが急峻なので薄膜でOK

図1 水素化アモルファスシリコン薄膜太陽電池の構造



薄膜シリコン太陽電池は、透明導電膜を付けたガラス基板にp層、i層、n層、裏面電極の順にアモルファスシリコン薄膜を堆積した構造となっている

図2 アモルファスシリコンの光吸収スペクトル



赤より波長の長い光の吸収は弱い

- ・Aの付近を挿入図のようにプロットし直すとバンドギャップ E_0 が求められる。光学的に求めたので「光学バンドギャップ」と呼ぶ(アモルファスシリコンの E_0 は約1.7eV)
- ・B付近は、原子配列の乱れにもとづく指数関数的な挙動を引いている(アーバックテールと呼ばれる)
- ・Cあたりの吸収は、アモルファス特有のギャップ内状態による

低効率でも材料コストが安い 薄膜シリコン太陽電池③

微結晶シリコンとアモルファスシリコンを組み合わせる

図1は薄膜シリコン太陽電池の断面構造の一例で、光の入射側(窓層)のp層にはバンドギャップの大きな水素化アモルファス炭化ケイ素(a-SiC:H)を、i層には水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)、n層には移動度が大きく導電率の高い微結晶シリコン($\mu\text{c-Si}$)を用いるヘテロ構造になっています。この微結晶シリコンは、アモルファスシリコンを製造するのと同じプラズマCVDの装置(第3章参照)を使って、シランガスとともに供給する水素ガスの流量を増やすだけでできるので、アモルファスシリコン成膜と同じプロセスを使えるのが利点です。

微結晶シリコンは、図2に示すように、アモルファスシリコンの海に数nmの結晶がいくつも浮かんでいるような状態です。一種の多結晶シリコンですから、バンドギャップは結晶系シリコンと同じ1.1eVで、太陽光の赤から近赤外にかけての成分も利用できます。

強い光で特性が劣化するのがアモルファスシリコンの泣きどころ

アモルファスシリコン太陽電池の泣きどころは光劣化です。室内光のように弱い光ならば決して光劣化することはありませんが、強い太陽光に照らされると、初めは10%あった変換効率が7~8%にまで落ちてしまいます。この光劣化現象は、発見者にちなんでステブラー・ロンスキー効果と呼ばれます。

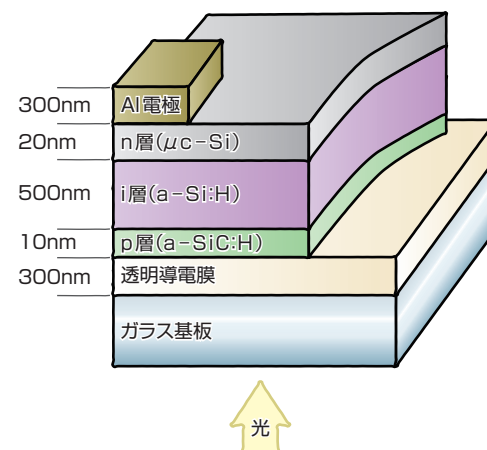
結晶系と薄膜系を組み合わせると高効率なハイブリッド太陽電池(HIT)

第1章の(015)に紹介したHIT(Heterojunction with Insulating Thin layer)太陽電池は、結晶シリコンの両面に水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)薄膜接合(表面側にp/i接合を、裏面側にi/n接合)をつけたハイブリッド構造です。a-Si:Hをつけることによって、結晶シリコン表面でキャリア寿命が短くなることを防ぐパッシベーション



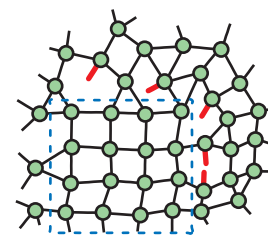
- 薄膜シリコン太陽電池はアモルファスと微結晶の組み合わせを使う
- 薄膜シリコンの泣きどころは、未解明の光劣化現象があること

図1 薄膜シリコン太陽電池の断面



薄膜シリコン太陽電池は、透明導電膜をつけたガラスやプラスチックの基板の上に、p層としてバンドギャップの大きなa-SiC:H、i層としてa-Si:H、n層としてバンドギャップが小さく導電性の高い微結晶シリコン($\mu\text{c-Si}$)を積層し、アルミニウムの裏面電極を付けたヘテロ構造になっている

図2 微結晶シリコン($\mu\text{c-Si:H}$)のイメージ



点線で囲った部分は微結晶、そのまわりはアモルファス、赤い線はアモルファスシリコンの未結合手

用語解説

ステブラー・ロンスキー効果 → 1977年、米国の研究者ステブラーとロンスキーは、a-Si:HにAM-1、100mWの太陽光を照射すると、光導電効果が減少すること、150℃程度の熱処理で回復することを報告した。また、a-Si:H太陽電池は、光照射で変換効率が15~20%減少することも問題になり、発見者にちなんでステブラー・ロンスキー効果と呼ばれる。後に、光照射によって生じた欠陥(未結合手)が原因であるとされているが、いまだ完全には解明されていない

ン効果が生きて、21.6%という高いセル変換効率を達成しています。

宇宙で活躍するIII-V族化合物半導体系太陽電池

各種人工衛星や宇宙ステーションの主要な電源は太陽電池です(図1)。宇宙用には、地上用と違って打ち上げコストを抑えるために、重量あたりの発電量が大きな、したがって高効率の太陽電池が要求されます。また、宇宙では強い放射線にさらされますから、放射線損傷の少ない材料が求められます。

GaAs(化学名:ヒ化ガリウム、一般名:ガリウムヒ素)を代表とするIII-V族化合物半導体を用いた太陽電池は、高い変換効率を示し、かつ放射線損傷に強いことから、人工衛星や宇宙ステーションに採用されています(III-V族については048参照)。

(049)に述べるように、GaAs結晶および薄膜は作製コストが高いのですが、宇宙開発では高効率が優先するので、採用されるのです。

シリコンより2桁も大きいGaAsの光吸収

表1に示したように、III-V族化合物半導体系太陽電池は、単接合で25%、多接合で30%、集光型で40%を超える高いセル変換効率を示すものが開発されています(多接合および集光型については第3章を参照)。

なぜIII-V族化合物半導体系太陽電池の変換効率が高いのかを、代表であるGaAsを例として説明しましょう。それは、吸収係数が大きく、光を強く吸収するからです。図2に示すように、シリコンは間接遷移型のため、吸収係数が光子エネルギーとともにゆるやかに立ち上がるのに対し、直接遷移型のGaAsの吸収係数は急峻に立ち上がっています。吸収係数を、光学吸収端より約0.1eV高い光子エネルギーで比べると、シリコンではAのように $E=E_g(\text{Si})+0.1\text{eV}=1.2\text{eV}$ において 100cm^{-1} であるのに対し、GaAsではBのように $E=E_g(\text{GaAs})+0.1\text{eV}=1.53\text{eV}$ において 10^4cm^{-1} と、2桁近く高いことがわかります(直接遷移、間接遷移については第5章で詳述)。



- 宇宙用太陽電池には、コストより高効率かつ放射線耐性が求められる
- III-V族化合物は光吸収が強く、高い変換効率を得られる

図1 太陽電池パネルは人工衛星や宇宙ステーションの主要な電源

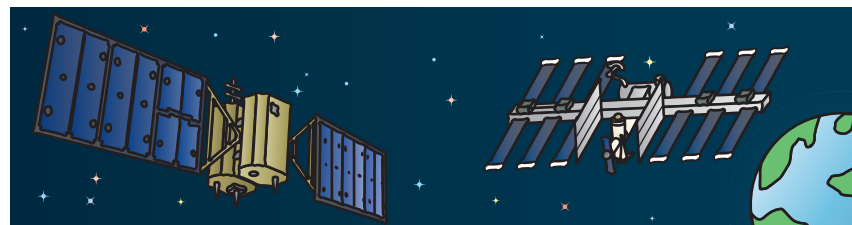
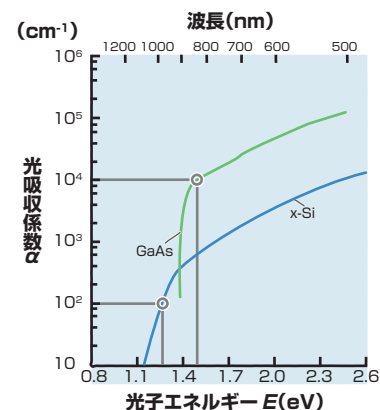


表1 III-V族化合物半導体系太陽電池セルの性能比較

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

図2 シリコンとGaAsの光吸収係数の比較



Siの光学吸収端(1.11eV)より光子エネルギーが0.14eVだけ高い $E=1.25\text{eV}$ (A点)において吸収係数約 100cm^{-1} であるのに対し、GaAsにおいては、光学吸収端1.43eVより0.08eV高い $E=1.5\text{eV}$ (B点)において、 10^4cm^{-1} にも達しており、光学吸収端直上の吸収係数は、GaAsがSiより2桁高いことがわかる

III-V族化合物半導体の結晶構造

図1に、ガリウムヒ素(GaAs)の結晶構造(ZB:閃亜鉛構造)を示します。GaAsは、シリコンの結晶構造(ダイヤモンド構造)でのケイ素(Si)原子を、1つおきにIII族のガリウム(Ga)原子とV族のヒ素(As)原子に置き換えた形をとります。閃亜鉛構造の単位胞は立方体です。GaAsのようなIII族とV族の化合物を**III-V族化合物**と呼びます。III-V族というのは、III族とV族の化合物という意味です。III族は、周期表の13列に縦に並ぶ、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)という金属元素で、現在の化学の教科書では第13族と名づけられています。一方、V族というのは15列目にある窒素(N)、リン(P)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)という並びの元素です。

III-V族化合物半導体の原子間結合

シリコンはたった1種類の原子でできた半導体です。図2の(a)に示すように、シリコンの価数は4、したがって最外殻電子は1原子あたり4個あります。シリコンは各原子が電子を4個共有結合にだして原子同士を結びつけて結晶をつくっています。III-V族は(b)に示すように、III族元素の3個の最外殻電子とV族元素の5個の最外殻電子をいっしょにして、合計8個の最外殻電子を4個ずつ分け合い、シリコンと同じような共有結合をつくって半導体の性質をもちます。

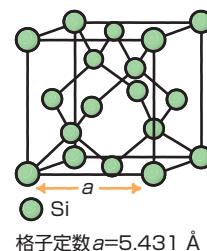
表1には、ガリウムヒ素と同じ結晶構造をもつIII-V族化合物半導体結晶の格子定数(単位胞の配列の周期)、バンドギャップ、キャリア輸送特性(電子移動度とホール移動度)を掲げてあります。ガリウムヒ素のバンドギャップは1.43eVで、シリコンの1.13eVよりも大きく、電子移動度はシリコン(約1000cm²/Vs)より高い9750cm²/Vsという値をもっています。



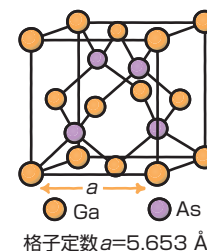
- ガリウムヒ素に代表されるIII-V族化合物は共有結合性半導体である
- ほとんどのIII-V族半導体は立方晶の結晶構造をもつ

図1 シリコンとガリウムヒ素の単位胞(結晶構造の繰り返し単位)の比較

a シリコン(ダイヤモンド構造)



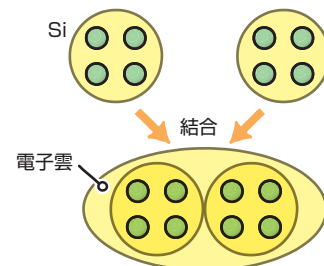
b ガリウムヒ素(閃亜鉛構造)



GaAs(閃亜鉛構造)は、(a)のシリコン結晶(ダイヤモンド構造)のSi原子を、(b)のようにGa原子(黄色)とAs原子(紫色)に規則的に置き換えた結晶構造をもつ

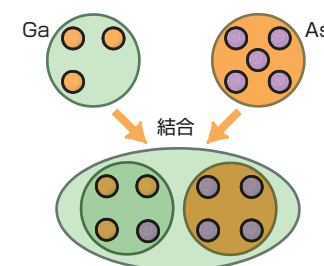
図2 シリコンとガリウムヒ素の結合の比較

a シリコンの結合



シリコンでは、2つの原子が4個ずつ電子をだして、合計8個の電子を分け合って共有結合している

b ガリウムヒ素の結合



Gaから3個、Asから5個の電子をだして、合計8個の電子を分け合って共有結合している

表1 III-V族化合物半導体の一覧

化合物	結晶構造	格子定数(Å)	バンドギャップ(eV)	電子移動度(cm ² /Vs)	ホール移動度(cm ² /Vs)
GaP	ZB	$a=5.4512$	2.27	190	150
InP	ZB	$a=5.8686$	1.34	540	150
AlAs	ZB	$a=5.6605$	2.15	294	
GaAs	ZB	$a=5.6533$	1.42	9750	450
InAs	ZB	$a=6.0584$	0.36	33000	450
AlSb	ZB	$a=6.1355$	1.62	200	400
GaSb	ZB	$a=6.0959$	0.75	7700	1000
InSb	ZB	$a=6.4794$	0.18	77000	850

混晶が支える効率40%の III-V族化合物半導体系太陽電池

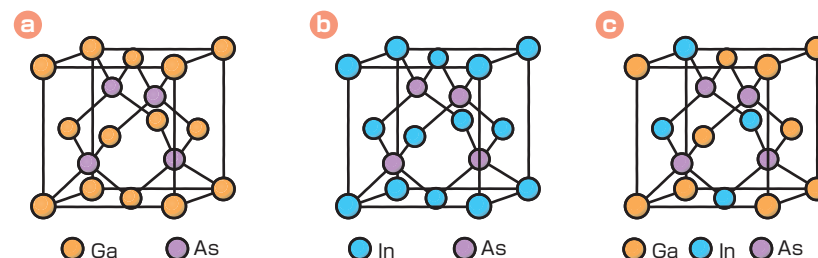
(047)の表1に示したように、30%を超える高効率のIII-V族化合物半導体系太陽電池は、2接合、3接合のタンデム構造をもっています。GaInP/GaAsの2接合タンデム構造(タンデム:第2章の026を参照)で30.3%、GaInP/GaAs/Geの3接合タンデムで32%となっています。レースで優勝したソーラーカーの太陽電池(効率35%)は、GaInP/GaInAs/Geの3接合タンデムです。GaInP(ガリウムインジウムリン)は、GaPとInPの混晶(2種類以上の半導体を混ぜてつくった半導体)です。GaInAs(ガリウムインジウムヒ素)はGaAsとInAsの混晶です。

混晶は、混ぜた2つの金属の比率(組成比)によって、その物理的性質をさまざまに変えることができます。III-V族の仲間たちは(048)の表1に示すように、結晶構造が同じで、格子定数も近いので、仲間同士で混晶がつくりやすいのです。

図1の(c)に示すのは、GaInAs ($\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$)の結晶構造です。(a)のGaAsに(b)のInAsを混ぜて(c)の混晶ができますが、共通のAs原子(紫色)は入れ替わらず、In組成を増やしていくとき、Ga原子(黄色)の一部がランダムにIn原子(水色)に置き換わっていきます。GaInAs混晶の格子定数とバンドギャップは、GaAsとInAsの組成比で決まる値になります。

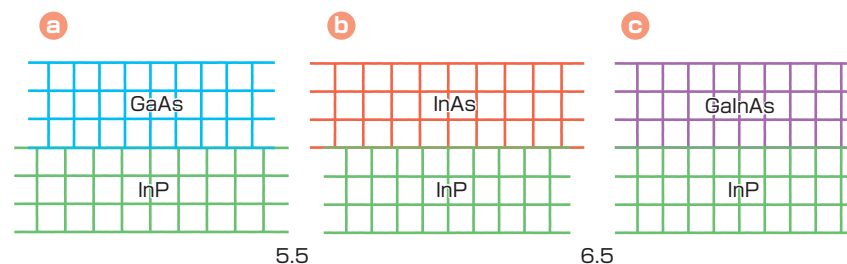
タンデム構造をつくるには、異なる半導体を結晶格子がつながるように積層しなければなりません。たとえば、GaAs(格子定数 $a = 5.653 \text{ \AA}$)をInP単結晶(格子定数 $a = 5.869 \text{ \AA}$)の上に成長させようとしめすと、図2の(a)のように格子定数が異なり、格子が接続できません。InAs(格子定数 $a = 6.058 \text{ \AA}$)をInP結晶に成長させる場合でも、(b)のようにやはり格子が接続できません。適切な組成比をもつGaInAs混晶をつくることによって、(c)のように格子定数がInPに等しくなって成長できるようになります。このように結晶格子がつながるように単結晶を成長させることをエピ

図1 GaAs、InAs、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 混晶の結晶構造



(a)のGaAsに、(b)のInAsを混ぜて、(c)の混晶ができるが、共通のAs原子(紫色)は入れ替わらず、In組成を増やしていくとき、Ga原子(黄色)の一部がランダムにIn原子(水色)に置き換わっていく

図2 混晶をつくることによって結晶格子をつなぐ



(a) GaAs(格子定数 $a = 5.653 \text{ \AA}$)をInP結晶(格子定数 $a = 5.869 \text{ \AA}$)の上に成長させようすると、格子が接続できない。(b) InAs(格子定数 $a = 6.058 \text{ \AA}$)をInP結晶に成長する場合も、格子が接続できない。適切な組成比をもつGaInAs混晶をつくることによって、(c)のように格子定数がInPに等しくなって成長できる

用語解説

MBE(分子線エピタキシー) → 薄膜結晶成長法の1つ。高真空中においたセルというるつぽで原料を加熱して気化し、対向して置いた基板上で結晶を反応合成してエピタキシャル成長させる

MOVPE(有機金属気相エピタキシー) → 薄膜結晶成長法の1つ。水素などのキャリアガスにトリエチルガリウム(TEG)、アルシン(AsH_3)などの有機金属ガスを加え、加熱した基板上で有機金属を分解し、結晶を反応合成してエピタキシャル成長させる



- III-V族系太陽電池は、エピタキシャル成長した単結晶膜を用いる
- 実際の太陽電池には、III-V族混晶が用いられる

タキシャル成長法といいます。

エピタキシャル成長は、MBE(分子線エピタキシー)やMOVPE(有機金属気相エピタキシー)などエレクトロニクスデバイス用の高度の装置で行われるため、大面積に対応できずコストが高くなります。

低コストで爆発的に普及したCdTe薄膜太陽電池

III-V族化合物と同様に、II族とVI族(S、Se、Te)を組み合わせても、共有結合性の半導体をつくることができます。II族というのは亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)など周期表の12列目に属する2価の金属です。太陽電池材料CdTe(テルル化カドミウム、通称カドミウムテルル)は、II-VI族半導体の1つです。図1に示すように、Cdは最外殻電子を2個しかもっていませんが、最外殻電子を6個もつVI族との間で外殻電子をだして、合計8個の電子を分け合って共有結合します。小面積セルの変換効率のチャンピオンデータは16.7%で、多結晶薄膜でも10%を超える高い変換効率を示します。

CdTeは、図2に示すように、光吸収が急峻に立ち上がる直接遷移型半導体です。バンドギャップは1.48eVにあり、理論的にもっとも高い変換効率が期待されます。CdTe太陽電池では、p型材料としてCdTeを用い、n型材料としてCdSを用いてpn接合をつくります。このように異種の物質の接合を**ヘテロ接合**といいます。

光はCdSのn型層から導入する。CdSのバンドギャップは2.4eVにあるので、可視域のほとんどの波長を透過してCdTeに導く。CdSのように光を透過する層を「窓層」、CdTeのように光電変換を受けもつ層を「活性層」と呼んでいる。

図3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。

Cdを使うために毒性が強いというマイナスイメージを、「納品から回収廃棄までを一貫して行い、太陽電池のリサイクルの技術的課題に貢献」というプラスイメージに転換し、またたく間に薄膜太陽電池の市場を席巻したのがFirst Solar社です。



- CdTe/CdS太陽電池はプロセスが簡単で低コストなのに効率が高い
- 太陽電池のリサイクルというビジネスモデルでCdの毒性問題をクリア

図1 CdTeの電子の共有結合

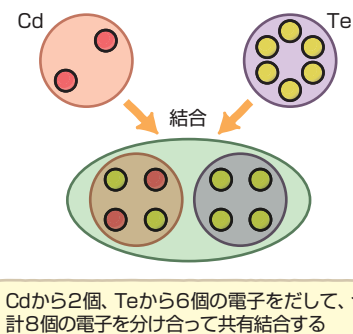


図2 種々の半導体の光吸収スペクトル

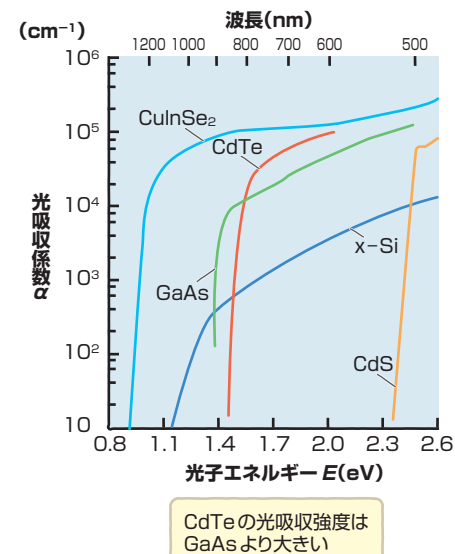
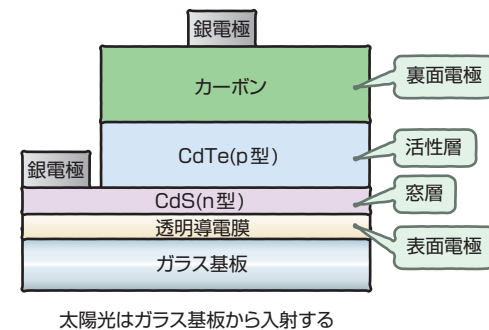


図3 CdTe太陽電池の構成(太陽光は基板から入射)



CdTe太陽電池は、透明導電膜をつけたガラス基板に、n層としてCdS薄膜、p層としてCdTe薄膜を積層し、裏面電極としてカーボンを塗布した簡単な構造をもつ

CIGS薄膜太陽電池の結晶構造と物性

CIGSってなんの略

薄い膜で原料が少なくすむのに、きわめて変換効率が高い太陽電池として、いまいちばんホットな話題を集めているのが**CIGS太陽電池**です。CIGSというのは銅(Cu)、インジウム(In)、ガリウム(Ga)、セレン(Se)の4元素からできた $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 化合物半導体の頭文字をとった略称です。3元(3つの元素から構成される)化合物半導体 CuInSe_2 (略称CIS)の、インジウムの一部をガリウムで置き換えた混晶半導体です。

CISはシリコン一族の末裔:化合物半導体の系図に見る多元化の流れ

CISは、シリコンのようにシンプルではありませんが、れっきとしたシリコン一族の末裔まつえいです。そのことを表したのが、図1に示す化合物半導体の多元化の系図です。

シリコンはIV族(14族)元素です。(046)においてIII-V族が、(049)においてII-VI族が、IV族と等電子の共有結合をつくることを述べました。さらにII-VI族において、II族(12族)元素をI族(11族)とIII族(13族)に置き換え、VI族元素を2個使ってつくられるI-III-VI₂族も、共有結合性の半導体になります。

原子の並び方(結晶構造)は黄銅鉱と同じ

図2には、 CuInSe_2 の結晶の単位胞(繰り返しの単位になる立体構造)を示しています。GaAsなどの閃亜鉛鉱構造を2段重ねにし、CuとInを規則的に配置したものです。この原子配置は、金ぴかの鉱石である黄銅鉱(CuFeS_2)と同じなので、黄銅鉱の英文名「chalcopyrite」を用いて、**カルコパイライト構造**と呼ばれています。

表1は、CISの仲間のI-III-VI₂族半導体をまとめたものです。銀は高価なので、太陽電池材料としては銅しか用いられていません。I-III-VI₂半導体のバンドギャップは、赤外-可視-紫外の広範な波長域にわたっています。



- CIGSとは、Cu、In、Ga、Seの4元素からなる化合物半導体の略称
- CIGSは黄銅鉱と同じ「カルコパイライト構造」をとる

図1 化合物半導体の多元化の系譜

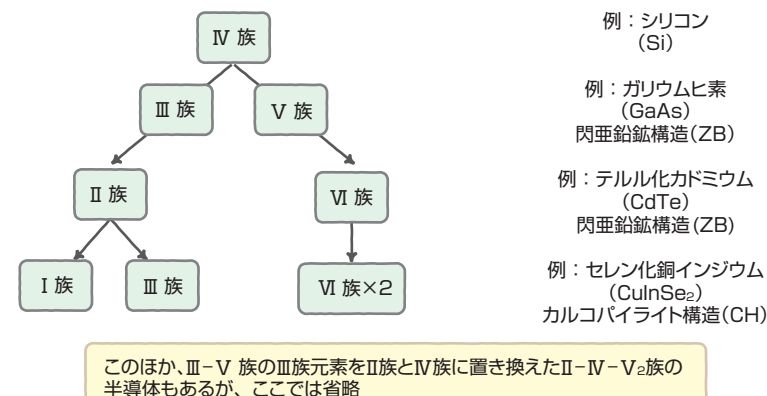


図2 閃亜鉛鉱構造(左)とカルコパイライト構造(右)

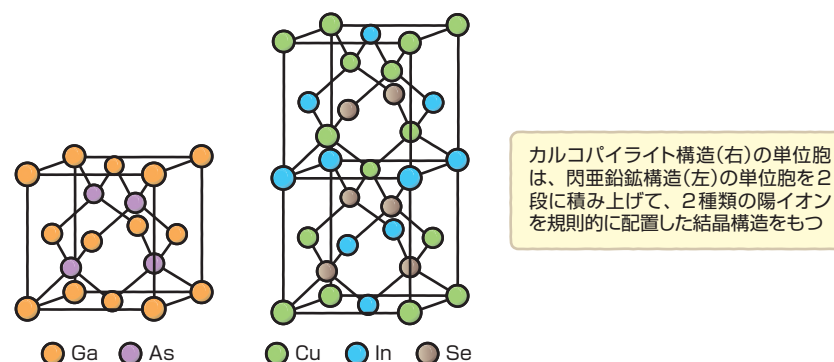


表1 CISの仲間たち

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

052 CIGS薄膜太陽電池セルの構造と特性

CISは光吸収が半導体中でもっとも強い

CIS (CuInS_2) は直接遷移型半導体なので、(050)の図2に示したように、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1~2 μm 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、変換効率がよく、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。

同じ1kW発電するのにシリコンは5kg必要だが、CISなら銅+インジウム60gでOK

図1をご覧ください。シリコンの太陽電池では、約200 μm の厚さのシリコン結晶が必要なので、1kWの出力を得るにはシリコンが約5kg必要ですが、CIGS薄膜では2 μm の薄さで十分なので、同じ1kWを発電するのに金属原料の総重量は60gでよく、はるかに省資源です。薄膜シリコンより効率がよく、光劣化がなく、製造コストも低いので、多結晶シリコンをしのぐものとして期待されており、日本、ドイツ、台湾で量産が始まっています。

CIGSセルは低コスト

CIGS太陽電池セルの構造を図1に示します。基板としては安価な青板ガラスを用い、基板上にモリブデン薄膜をスパッタ法で堆積、続いてCIGS薄膜を3段階多元蒸着法、または合金薄膜のセレン化法で堆積し、次いでワイドギャップ材料の超薄膜をCBD(化学薬品浸漬)法によって堆積します。さらに酸化亜鉛透明導電膜をMO CVD(有機金属気相化学堆積法)などによって堆積し、最後に金属配線をつけて完成です。このように、CIGSは大面積を省資源かつ低コストで作製できるのです。



- CIGSは光吸収が強いので省資源で高効率
- 基板も製造プロセスも低コスト

図1 CIGS太陽電池とシリコン太陽電池が1W発電するのに必要な材料の重量比較

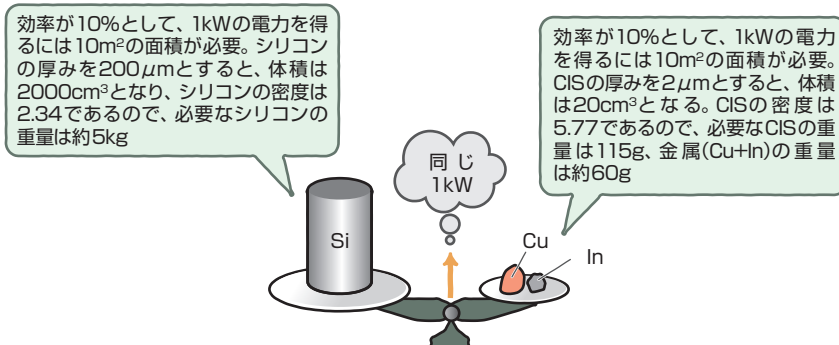
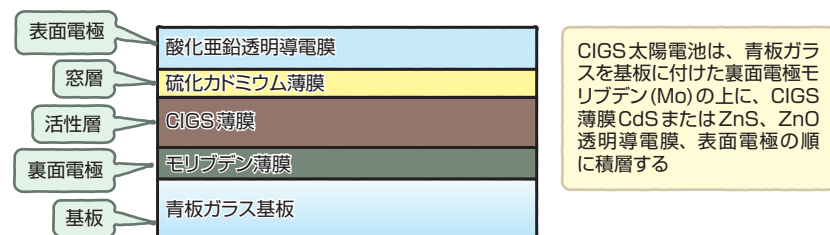


図2 CIGS太陽電池セルの断面構造



タイトル後送タイトル後送タイトル後送タイト

CIGSはシリコンに比べれば省資源だが、Inのクラーク数(第7章の081参照)は0.00001%と低く、しかもフラットディスプレイ用の透明導電膜ITOの材料として需要が高く、資源不足が心配されている。CISのInをZnとSnに置換することで得られる4元化合物 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (copper zinc tin sulfide: 略称CZTS)が、CIGSに代わる次世代太陽電池材料として注目されている

用語解説

3段階多元蒸着法 → Cu、In、Ga、Seの4元素を3段階順に堆積し、CIGS膜を形成する。第1段階ではIn、Ga、Seを堆積、第2段階でCu、Seを堆積、第3段階では、微量In、Ga、Seを堆積して組成を調整する。20%の高効率セルはこの方法で作製される合金薄膜セレン化法 → Cu、In、Gaを原料としてスパッタ法で合金膜を堆積し、セレン化水素 H_2Se などを用いてセレン化して、CIGS薄膜を作製する。中効率であるが、大量生産に向く

有機化合物とカーボンのコラボで 電気をつくる有機太陽電池

炭素の化合物のうち、酸化物など一部の化合物を除いたものを**有機化合物**といいます。プラスチックは有機化合物の一種です。有機化合物は一般には電気を流さない絶縁物ですが、電気を流す性質(導電性)をもつものがあることを発見したのは、ノーベル賞を受賞した白川英樹先生です。

導電性をもつものの中に半導体の性質をもつ物質があり、これを**有機半導体**と呼びます。有機半導体には、無機半導体のp型に相当する「電子受容体」と、n型に相当する「電子供与体」とがあり、両者を組み合わせて太陽電池をつくることができます。有機半導体の特徴は、溶液の塗布や印刷によって簡単に大面積の薄膜を安く製造できること、フレキシブルな太陽電池をつくることです。

有機高分子(ポリマー)塗布型有機薄膜太陽電池では、有機半導体の性質をもつポリマーを電子受容体、フラーレン(C60)の誘導体(PCBM)を電子供与体として用いることで、単一セルで5%程度、タンデムセルで最高6.5%の変換効率を得られています。

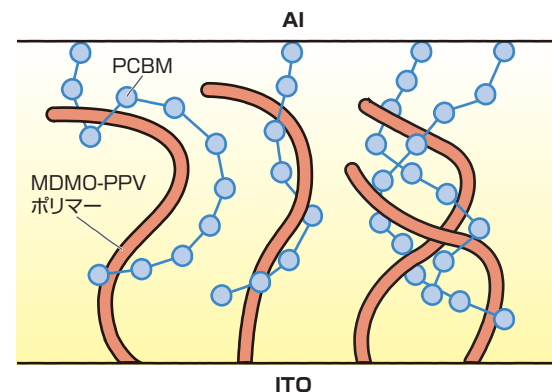
塗布型太陽電池では、無機太陽電池のようにp型領域とn型領域とがはっきりと分離されておらず、図1に示すように、電子受容体と電子供与体が絡み合った**バルクヘテロ構造**をとります。この太陽電池の場合、ポリマー半導体のキャリアの拡散距離が短いため、両材料の界面のみが光を電気に変換するのに寄与しており、効率の向上には限界があるといわれています。

最近開発された**pin接合型有機太陽電池**では、テトラベンゾポルフィリン(BP)という低分子有機半導体を電子供給与体として用い、結晶充填構造をもつフラーレン誘導体(SIMEF)を電子受容体に用いることによって、無機太陽電池のようにp領域とn領域を分離した構造をつくりだして、高効率を達成しています。



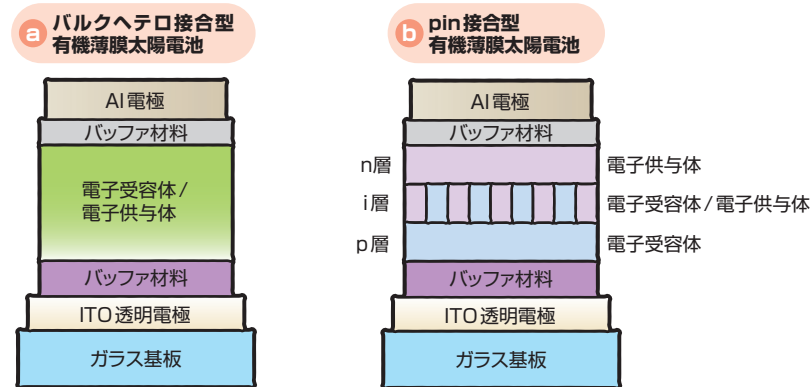
- 有機太陽電池では光キャリアの拡散長が短いため、界面で発電する
- 電子受容体と電子供与体が絡み合ったバルクヘテロ構造が使われる

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)のフラーレン誘導体PCBMとのブレンドを塗布し、裏面電極としてアルミニウムをつける。光照射によって、有機半導体で光キャリアのペアが生じ、ポリマーとPCBMが絡み合っただけで接触する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。

図2 従来型のバルクヘテロ接合型有機太陽電池とpin型有機太陽電池



(a)は通常のバルクヘテロ太陽電池、(b)は最近開発されたpin接合型太陽電池で、n層(低分子有機半導体)、i層(pn混合層)、p層(フラーレン誘導体SIMEF)の順に積層される。p層、n層が分離されているので高効率である。

酸化チタンと色素で電気をつくる 色素増感太陽電池

酸化チタン (TiO_2) は、光触媒としても用いられる半導体です。バンドギャップは $3.0 \sim 3.2 \text{ eV}$ ですから、可視光はほとんど吸収しないので無色透明で、このままでは太陽電池になりません。そこで、酸化チタンの表面に色素分子を吸着させて、色素に可視光を吸収させ、生成した電子とホールを使って発電するのが**色素増感太陽電池**です。

図1に、1991年にスイスのグレッツェルが発明した色素増感太陽電池の構造を示します。ヨウ素の溶液に、透明電極に固定した酸化チタン (TiO_2) 微粒子に色素分子 (ルテニウム錯体) を吸着させた電極 (マイナス側) と、白金 (Pt) 電極 (プラス側) を浸漬してあります。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 TiO_2 の伝導帯に入る一方、ヨウ化物イオン I^- は色素に電子を供給 (酸化) してヨウ素になります。ヨウ素は対極から電子をもらって還元され、 I^- に戻ります。このため白金側がプラス、酸化チタン側がマイナスとなって電流が流れます。色素増感太陽電池の開放電圧 V_{oc} は、酸化チタン電極の伝導帯の底とヨウ素の酸化還元電位 (REDOX) の差となります。

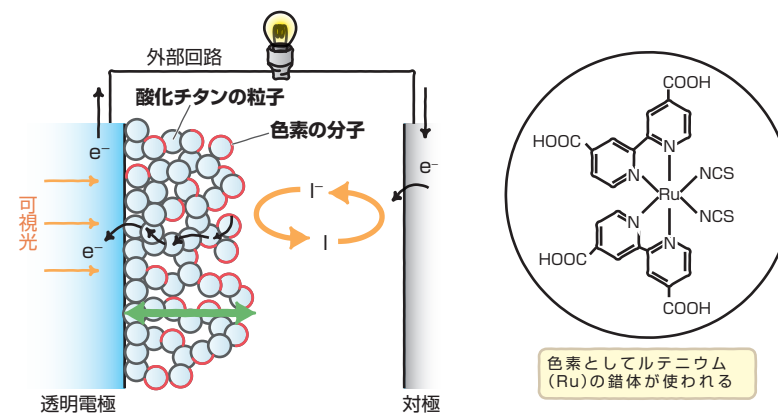
色素増感太陽電池の変換効率は11.2%に達しており、色素や酸化チタンの形状などを工夫して、さらなる高効率を目指した研究が行われています。低コストを生かして大規模発電所の建設も検討されています。課題としては、湿式であるため液もれによる劣化の問題があり、また、色素として用いるルテニウム錯体の資源問題があります。

色素増感太陽電池は、蓄電池と共通の構造をもつので、図2のように、電解液の中のイオンを利用して、電荷蓄積電極を設けて蓄電機能をもたせ、エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池をつくる研究も行われています。こうなると、太陽「電池」とい



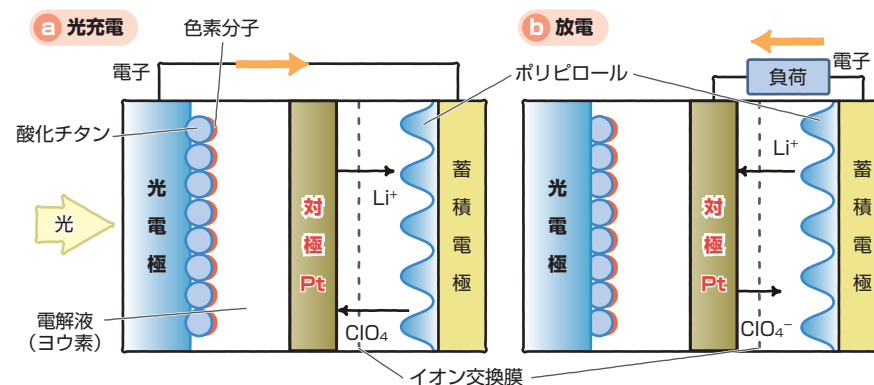
- 色素増感太陽電池は、色素分子内でつくられた光キャリアを用いる
- ヨウ素溶液の酸化還元電位差を利用している

図1 色素増感太陽電池の構造と動作原理



酸化チタンに付着した色素分子が光を吸収すると、エネルギーの低い分子軌道(HOMO)にある電子が光エネルギーをもらって、エネルギーの高い分子軌道(LUMO)に移動する。LUMOのエネルギー準位は酸化チタンの伝導帯よりエネルギーが高いため、電子は酸化チタンに飛び移って、透明電極に入る。一方、色素分子において電子がLUMOに移ったことによって、HOMOには電子の不足が生じる。溶液中のヨウ化物イオン I^- は色素分子のHOMOに電子を供給してヨウ素(I)となる。この際にヨウ素のREDOX(酸化還元電位)とHOMO準位の差だけのエネルギーを失う。ヨウ素はやがて白金電極から電子供給を受けて元のヨウ化物イオンに戻る。

図2 エネルギー貯蔵型背基礎増感太陽電池の構造と動作原理



蓄電機能のある色素増感太陽電池: 光電極、白金対極、イオン交換膜、電荷蓄積電極から構成され、光照射時には電荷蓄積電極にリチウムイオンが流れ込み充電される。放電時には、蓄積電極からリチウムイオンが放出され、白金の対極との間で電圧を取り出すことができる。

COLUMN

データは語る太陽光発電の真実③ 太陽光発電の経年変化はあるか？

図1は、筆者の測定した年間発電電力量と、年間売電電力量の年変化です。発電量は当初3700kWhありましたが、2008年には2800kWhと24%も減少しています。この減少は、太陽光発電モジュール自体の劣化もないとはいえませんが、2009年に表面を洗浄した結果、2010年には3300kWhに回復したことから、おもにガラス表面の汚れによるものと思われます。また、売電電力量が当初の1500kWhから1030kWhに31%も減少していますが、これは、15年間に家族構成の変化や家電製品の増加などがあったためであると考えています。

図1 著者の太陽電池の年間発電電力量と、年間売電電力量の経年変化

