

シリコンから化合物そしてペロブスカイト太陽電池

(国研)科学技術振興機構 佐藤勝昭

Email katsuaki.sato@nifty.com

1. はじめに¹

太陽電池の材料として長い歴史をもち最もよく使われている材料であるシリコンは開発が進み、単結晶太陽電池セルの非集光変換効率は理論限界に近い25.6%まで到達している。理論最大効率をもたらすのは1.4eV付近にバンドギャップをもつ半導体であるが、その候補として、III-V族、II-VI族、I-III-VI₂族などの化合物半導体が研究開発されてきた。単接合セルの最高効率はGaAs28.8%、CdTe21.0%、CIGS21.0%、InGaP/GaAs/InGaAs多接合タンデムセルでは37.9%に達している。2012年に登場した有機無機ペロブスカイト型半導体CH₃NH₃PbI₃太陽電池は当初3.8%だった変換効率が、現在では19.7%に達している。このセミナー講義では、それぞれの特徴と課題について結晶工学の立場から俯瞰したい。

2. 理論限界効率とさまざまな半導体

図1の実線は、ShockleyとQueisserによって詳細釣合いの法則を使って理論的に予測された単接合太陽電池の最大の変換効率をバンドギャップ E_g の関数として表した曲線で、「理論限界変換効率曲線」と呼ばれる²。

理論限界変換効率は $E_g=1.4\text{eV}$ 付近で最大値約30.5%をとる。なぜピークを持つかという点、1.4eV以下では、 E_g が小さくなると開放端電圧 V_{OC} が低下するのに対し、1.4eV以上では、 E_g が上がるとスペクトルの利用効率が低下し短絡電流 I_{sc} が低下するからである。図には実際の半導体で実現している最大変換効率を丸で示してある。

図に示すように、単結晶Si太陽電池の変換効率は理論限界にほぼ達しており、エピタキシャルGaAs薄膜太陽電池についても理論限界の90%を超える値となっていることがわかる。

これに対し、CIGS(CuIn_{1-x}Ga_xSe₂)、CdTeは理論限界には遠い状況にあるが、これらはSiに比べると歴史が短く、発展途上であり、今後の研究開発によっては、変換効率自身は限界値まで伸ばせる余地があると考えられる。

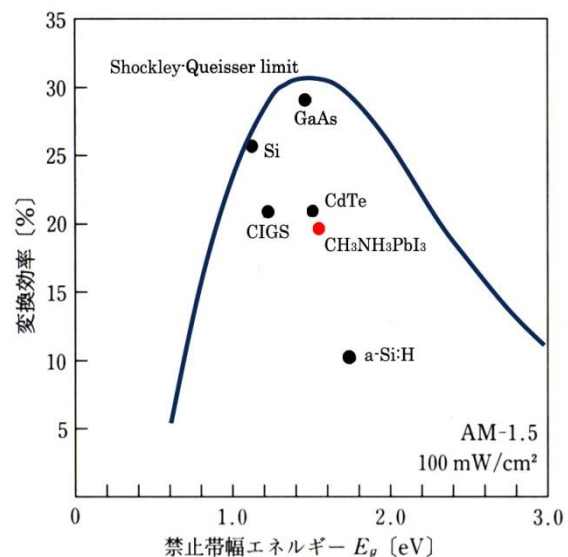


図1. 太陽電池の理論限界変換効率のバンドギャップ依存性

これに加えて、太陽電池の変換効率に大きく寄与するのが、半導体の光吸収の強さである。

図2は、いくつかの半導体の光吸収係数の対数を光子エネルギーに対してプロットしたものである。間接遷移型半導体である結晶Siの吸収係数は光子エネルギーに対して緩やかに増大しており、可視域の吸収係数が小さいので入った光を全部吸収するには150 μm もの厚い結晶が必要であるが、直接遷移型半導体であるGaAs、CdTeでは、吸収係数は吸収端直上で急峻に増加し、吸収端直上でSiより2桁程度大きな吸収係数を持ち厚さ1~2 μm の薄膜でも十分な電力を取り出せるので、資源の節約になるというメリットがある。

カルコパイライト型半導体CuInSe₂は現存する半導体の中で最も高い吸収係数をもつとされるが、後に述べるように価電子帯の頂に状態密度の大きな3d電子状態が混成していることに起因すると考えられている。CuInSe₂のバンドギャップは、理論限界効率のピーク1.4eVから見ると低いので、CuGaSe₂との混晶CuIn_{1-x}Ga_xSe₂を作りバンドギャップを高くして用いている。

有機無機ハイブリッドペロブスカイト半導体であるCH₃NH₃PbI₃の吸収スペクトルは、GaAsと同様の急峻な立ち上がりを持ち、CIGS同等の大きな吸収係数を示す直接遷移型半導体であることがわかる。

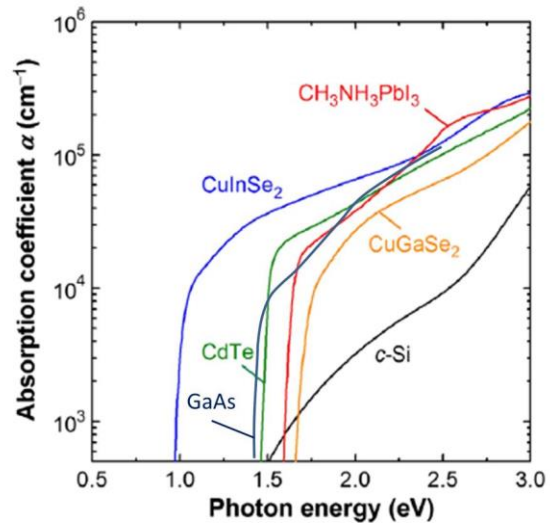


図2. 各種半導体の吸収スペクトルの比較

3. シリコン太陽電池の進歩³

単結晶シリコン太陽電池の効率改善は1990年代から現在に至るまで行われている。

太陽光を出来るだけ多く取り込むために、さまざまな技術が開発された。1つは、**受光面電極細線化**である。これは実効的な受光面積を大きくする目的で、フォトリソグラフィ技術を用いて行われた。2つめは、**反射防止膜**である。シリコンは3.5を超える高い屈折率のため、35%を超える高い反射率を示す。反射を減らすためには、誘電体の反射防止膜をつけて光を有効に結晶中に導く。反射防止膜の材料としては、窒化ケイ素、酸化ケイ素、アルミナ、フッ化マグネシウムなどをプラズマCVD法、減圧CVD法、スパッタ法などによって形成する。3つめが、**テクスチャー構造**である。受光面にマイクロなピラミッド構造を形成することによって結晶表面に入射した光が透過・反射を繰り返す、多くの光を結晶内に導くことができるようになる。テクスチャー構造は、シリコンの面方位によるエッチング速度の違いを利用する。(100)面をスタートにテクスチャーエッチングすると表面に(111)面が残り、低反射表面に適したピラミッド構造を形成する。この技術は、表面に様々な面方位が出現している多結晶シリコンには適用できない。最近、フッ酸+過酸化水素中での白金メッシュを用いた表面処理によってシリコンナノ構造を形成することで、超低反射を得る技術が開発され、多結晶シリコン太陽電池への応用が注目されている。

効率向上に重要な役割を担ったのが、**パッシベーション**(不活性化)技術である。p型ウエハー内で光生成された少数キャリア(電子)は、**ダンダリングボンド**や偏析不純物などの欠陥で多数キャリア(ホール)と再結合して消滅する少数キャリア寿命が短いと光キャリアが電極に届かず電流に貢献しない。単結晶シリコンにおいては表面欠陥の**パッシベーション**が必要であり、多結晶シリコンにおいてはウエハー表面および結晶粒界の**パッシベーション**が必要である。表面の**パッシベーション**には Si-SiO₂ 表面を熱酸化で形成する方法が、ウエハー中に存在する結晶粒界の**パッシベーション**には、水素原子によって**ダンダリングボンド**を終端する方法が採られる。日本で開発された HIT 太陽電池は、単結晶シリコンの表面をアモルファスシリコンで被覆したハイブリッド構造をもち 25.6%という高い効率を示すが、窓層の**ワイドバンドギャップ化**とともに、SiH₄を用いてアモルファスシリコン薄膜を堆積するときに使う水素が、表面での欠陥を不活性化して効率を高くする効果と考えられている。

裏面電界技術も大きな高効率化に寄与をしている。裏面電極としては、初期には**オーミック電極**が形成されていたが、最近では裏面電界(BSF:Back Surface Field)効果を持つ電極が用いられる。裏面にp+層を形成し、pウエハーとp+層のドーパントの濃度差によって電子に対する**電位障壁**を形成し、光生成されたキャリアが裏面電極付近で再結合するのを防いでいる。

バックコンタクト技術も重要である。この技術は太陽電池の裏側にのみ電極を形成して電流を取り出す技術で、電極を裏面に集約することで、実効的な受光面積を大きくし変換効率を高めている。2016年9月、NEDOは結晶シリコンとアモルファスシリコンとの**ヘテロ接合**からなるシリコン太陽電池において**バックコンタクト型**を採用することで結晶シリコン太陽電池として世界最高となるセル変換効率 26.33%を実用サイズ(セル面積 180cm²)で達成したと発表した。

4. 化合物半導体のパフォーマンス

表1は、3種類(III-V族、CIGS系、CdTe系)の化合物系単接合太陽電池のセルとモジュールにおける変換効率の**チャンピオンデータ**を示している。化合物半導体太陽電池のセル効率の向上にはシリコン同様さまざまな技術開発が行われた。III-V族太陽電池の効率改善のために行われたアプローチについては、山口の解説を参照されたい⁴。

表2は、いくつかのIII-V族系太陽電池の変換効率を比べたものである。GaAsの単接合薄膜では非集光で28.8%、集光型で29.1%と図1の理論限界効率に近い値を達成している。従っ

表1. 化合物系太陽電池セル/モジュール変換効率

(ap)は開口部面積、(da)は光が照射される領域を限定して測定する面積

半導体	セル/モジュール	変換効率 (%)	面積 (cm ²)
GaAs	セル	28.8	0.993 (ap)
	モジュール	24.1	858.5 (ap)
CdTe	セル	21.0	1.0623 (ap)
	モジュール	18.6	7038.8 (ap)
CIGS	セル	21.0	0.9927 (ap)
	ミニモジュール	18.7	15.892 (da)
	モジュール	17.5	808 (da)

表2. III-V族系太陽電池の非集光/集光変換効率

材料	非集光/集光	接合数	面積(cm ²)	変換効率(%)
GaAs	非集光	1	0.993	28.8
	集光	1	0.0505	29.1
InGaP/GaAs/InGaAs	非集光	3	1.047(ap)	37.9
	集光	3	0.165(da)	44.4
GaInP/GaInAs/Ge;Si	非集光	3	27.83(da)	34.5
	集光	3	287 (ap)	40.6
GaInP/GaAs/GaInAs/GaInAs	集光	4	0.097 (da)	45.7

これ以上の高い変換効率を目指すには、波長領域を広げなければならない。このために、バンドギャップの異なる半導体からなる太陽電池を複数個積層して接合した多接合構造が主流となる。山口によれば、多接合太陽電池の変換効率の予測値は接合数とともに増加し、4接合太陽電池の変換効率は非集光で46%、集光で55%に達するとされる⁵。実際、表2に示すように多接合で約45%の集光変換効率を得られており、多接合の有効性が実証されている。しかし、これらの多接合型高効率III-V族太陽電池の各層は、ヘテロエピタキシャル成長技術で作製され、高コストになるため宇宙など特殊用途に限られている。

CdTeはGaAsと同様の直接遷移型の光吸収スペクトルをもち、近接昇華法というシンプルな製造プロセスで比較的高い変換効率を得られる。日本ではパナソニックがCdTe太陽電池開発を行っていたが、Cdを使うことに対する社会的な抵抗が大きく、現在では製造していない。米国のFirst Solar社は、CdTe系太陽電池の納品から回収までを一貫して行い資源リサイクルに貢献するという新しいビジネスモデルを打ち立て、世界で初めて発電能力1ワット当たりの製造コストを1ドル未満にし、太陽光発電コストを従来の発電方法のレベルにまで下げた。CIGSは吸収係数が大きく、1-2 μ mの膜厚で十分光を吸収すること、製造プロセスが簡単で大面積化が容易であること、製造に要するエネルギーコストが低く、エネルギーペイバックタイムが短い。さまざまな技術開発により効率向上が図られてきた。CIGSの詳細については、和田先生の解説⁶に譲りたい。

5. 化合物半導体(GaAs, CIGS)のバンド構造の特徴⁷

GaAsとCdTeは、どちらも立方晶の閃亜鉛鉱構造をとり、両者のバンド構造は図3に模式的に示すように非常に似ており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ため、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り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。これに対して、CuInSe₂のバンド構造は図4に示すように価電子帯は非常に複雑な様相を見せる。これは、Cu-III-VI₂系のカルコパイライト型半導体に特有のことで、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。分子軌道法でいえば、価電子帯の頂は

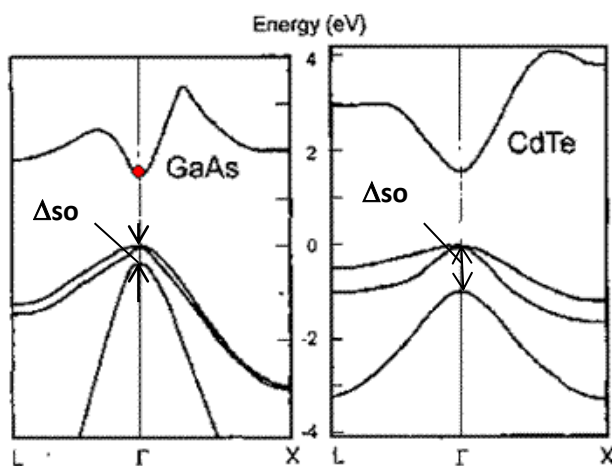


図3. GaAsとCdTeのバンド構造の模式図

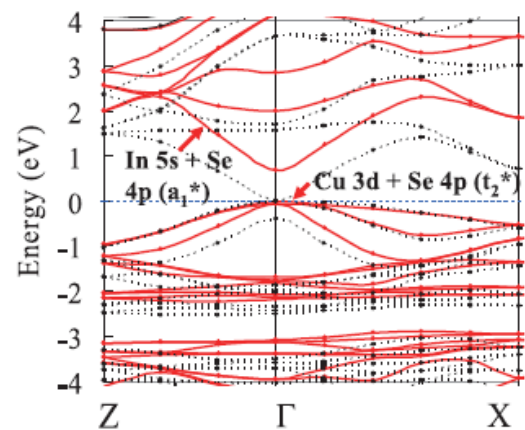


図4. CuInSe₂のバンド構造(LDA計算では、点線のようにバンドギャップが開かないが、sX-LDA法では、実線のように Γ 点に直接ギャップが開く。)

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する。このため、バンドギャップは、反結合軌道同士の間を開いており、このことによって、Cu空孔およびSe空孔が深い準位をつくることがないとされている。このような状況はI-III-VI₂族の二元類似物であるII-VI族には見られない特徴である。また、I-III-VI₂族カルコパイライト型半導体の結晶構造は、閃亜鉛鉱構造を2段重ねにして、2種類のカチオンをオーダーさせた正方晶カルコパイライト構造をとる。c軸の長さはa軸の約2倍であるが、一般には2からずれていて、物性値は一軸異方性を示す。和田によれば、CISの化学結合の特徴は、Cu-SeとIn-Seの2種類の化学結合が存在し、Cu-Seの結合は非常に弱くIn-Seの結合は比較的強いことであるという。Cu-Se結合では、3d軌道が価電子帯に混じっていることが結合の弱さの原因であるとしている。そのため、CISの結晶を成り立たせているのはInとSeの結合で、Cuはバンド構造や電子物性には重要な働きをしているが、結晶構造を成り立たせているという観点からは寄与は小さいという。

6. 有機無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池

2012年に宮坂らは、有機-無機ハイブリッド半導体であるハロゲン化金属ペロブスカイトのCH₃NH₃PbI₃を色素の代わりに使い色素増感太陽電池(DSS)で3.8%の変換効率を実現した⁸。この材料の結晶構造を図5に示す。この物質は150K以下では斜方晶、以上で正方晶を経由して立方晶に近づく。通常は擬立方晶として扱われる。

その後、Parkらは溶液を固体化することにより、DSSとしては最高効率の9.7%の変換効率を得た⁹。さらに、Al₂O₃層を足場に厚さ200nmのペロブスカイト結晶を形成し、下層にあるTiO₂の緻密層に光励起電子を伝達し、光電流として出力する太陽電池が作製され、10.9%の変換効率を得た。図6は標準的な有機無機ペロブスカイト太陽電池の構造である。

Snathらは、ペロブスカイト結晶(CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x)を平坦な緻密TiO₂層の上に気相蒸着法によって積層した構造のセルを作製し、最高効率として15.4%を得ることに成功し¹⁰、異常に大きな開放電圧V_{oc}をもつことも報告した。このことは、電荷分離がペロブスカイト吸収層内で生じており、電子・ホール共に有効な電荷の拡散が起きていることを示唆している。これは、この材料を通常の化合物半導体として扱ってよいこと、および、真性欠陥が光キャリアに大きな影響を持たないことを示している。

電子状態の研究によれば、CH₃NH₃PbI₃における単一および複合欠陥は、浅い欠陥準位しか作らないことが示されている¹¹。また、深い準位を作る可能性のある欠陥は生成エネルギーが大きいいため、ほとんど生じない。従って、理想的な条件では深い準位での非発光再結合が起きない。これによって、msにおよぶ励起キャリアの寿命、μmにおよぶ長い拡散長が説明さ

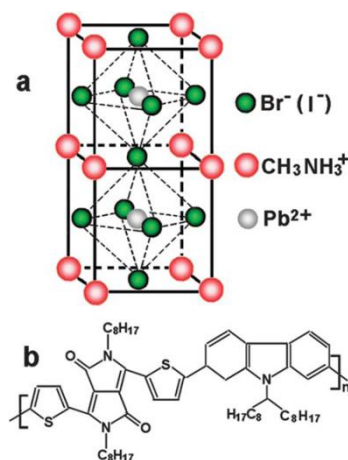


図 5. CH₃NH₃PbI₃ の結晶構造

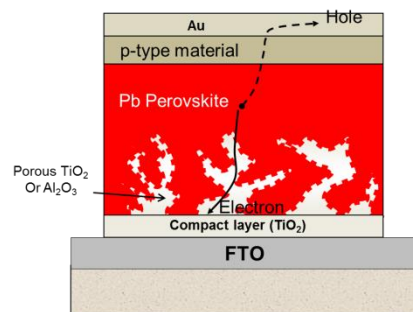


図 6. CH₃NH₃PbI₃ 太陽電池の構造

れる。ハイブリッドペロブスカイト太陽電池が1.15 V におよぶ大きなVocを示すことも、深い準位が出来にくいことによって理解できる。

次に有機・無機ハイブリッドペロブスカイトの電子構造を議論する。図7は擬立方晶を仮定して密度汎関数法(DFT)で計算した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ のバンド構造である¹²。価電子帯の頂きは Pb 6s 軌道と I 5p 軌道から構成され、伝導帯の底は Pb6p 軌道から成り立っている。有効質量はかなり小さくなっている。理論的考察によると、メチルアンモニウム(CH_3NH_3)分子はバンド端付近の電子構造には重要な寄与をしない。

バンド図からは、バンドギャップは逆格子の R 点にあり、直接遷移型の普通の半導体であることが読み取れる。有機分子は、構造を安定化する働きをしていると考えられているが、詳細な働きはわかっていない¹³。

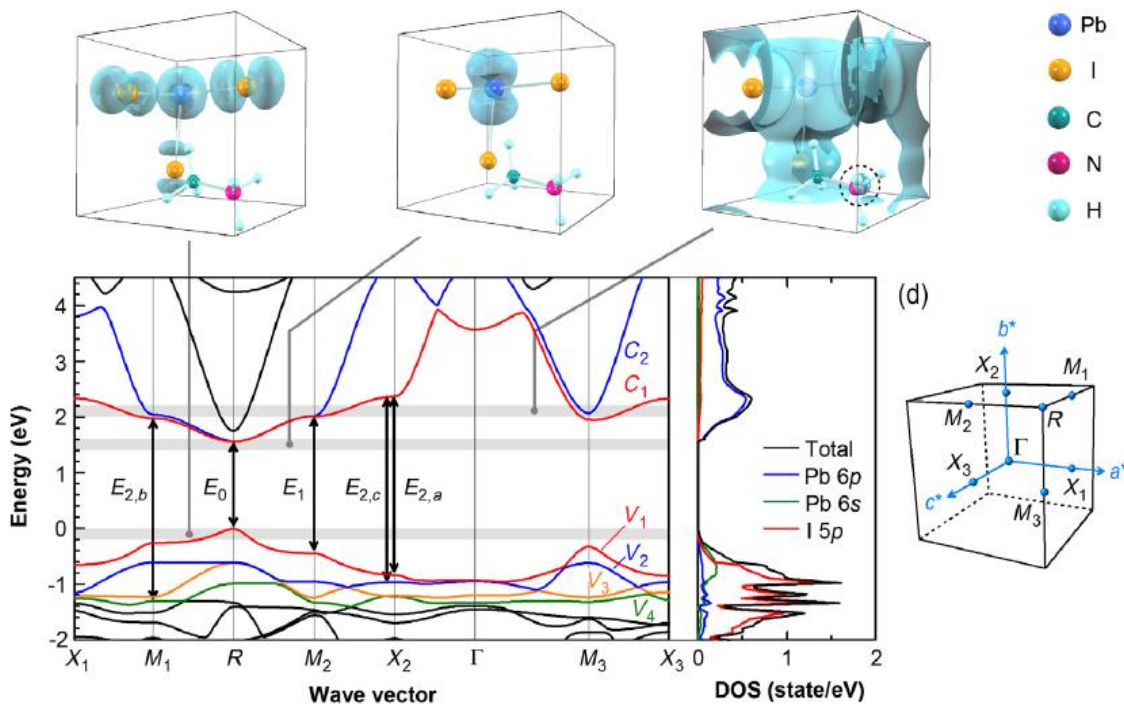


図7. 擬立方構造を仮定して計算した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ のバンド構造。E0～E2 は光学誘電率の構造に寄与するバンホーブ特異点を表している。

7. ハイブリッドペロブスカイト太陽電池の課題

課題としては、Voc のさらなる増大、ナローギャップ化、安定性の向上、Pb フリー化がある。Voc のさらなる増大について、シミュレーションによれば、吸収層と電子輸送層の界面の欠陥を減少することで Voc が大きく増大することが報告されている¹⁴。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ のバンドギャップは 1.55eV なので、太陽光の近赤外成分を吸収できないという問題がある。このため、Pb の一部を Sn で置き換えることによってバンドギャップを低エネルギーに移行させる試みが行われている。しかし、現在までのところ Jsc は増えるものの、Voc が低下

してしまい、高効率を得られていない。例えば、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$ では、 J_{sc} は $26.5\text{mA}/\text{cm}^2$ に増大するが、 V_{oc} は 0.75V に低下してしまい、効率は 13.6% にしか達していない¹⁵。

ハイブリッドペロブスカイトは、水分、酸素、光照射、温度に対して不安定とされる。特に水と反応して、有機分子 CH_3NH_3 と HI に分解する。また、酸素はホール輸送層(HTL)に損傷を与える。従ってパシベーションが非常に重要である。TFBAによる粒界およびHTL/ペロブスカイト界面のパシベーションが行われている。しかし、有機分子をCsに代えた無機ペロブスカイト CsPbI_3 の太陽電池は 450°C でベーキングすることにより安定性は向上するものの変換効率は $4\text{-}5\%$ にとどまり¹⁶、有機分子の重要さが確認される。

8. 終わりに

以上、本セミナーのイントロダクションとして、シリコン、化合物半導体に加え、最近注目を集める有機・無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池について、基礎および研究開発の現状を概観した。初学者の参考になれば幸いである。

参考文献

- ¹ M. A. Green., K. Emery., Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res.* **24**, 905 (2016)
- ² W. Shockley and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961)
- ³ 清水正文・沢井啓安：太陽光発電技術の現状と今後の展開, シャープ技報第93号 p1(2005)
- ⁴ 山口真史：第60回応用物理学会学術講演会チュートリアル予稿(2013年3月27日)
- ⁵ M. Yamaguchi, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **75**, 261 (2003).
- ⁶ 和田隆博・前田毅: 日本結晶成長学会誌 **36**, 42 (2009)
- ⁷ 佐藤勝昭：応用物理学会結晶工学分科会第136回研究会テキスト(2012年4月20日)
- ⁸ A. Kojima, M. Ikegami, K. Teshima, and T. Miyasaka: *Chem. Lett.* **41**, 397 (2012).
- ⁹ H. -S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, and N. -G. Park: *Scientific Reports* **2**, 591(2012).
- ¹⁰ M. Liu, M.B. Johnston, and H.J. Snaith: *Nature* **501**, 395 (2013).
- ¹¹ W.-J. Yin, T. Shi, Y. Yan, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 063903 (2014).
- ¹² M. Shirayama et al., *Phys. Rev. Appl.* **5**, 014012 (2016)
- ¹³ C. Motta, F. El-Mellouhi, S. Kais, N. Tabet, F. Alharbi, and S. Sanvito, *Nat. Commun.* **6**, 7026 (2015)
- ¹⁴ T. Minemoto, M. Murata, *Journal of Applied Physics* **116**, 054505 (2014)
- ¹⁵ Y. Li, W. Sun, W. Yan, S. Ye, H. Rao, H. Peng, Z. Zhao, Z. Bian, Z. Liu, H. Zhou, C. Huang, *Adv. Energy Mater.* **2016**, 1601353
- ¹⁶ T. S. Ripolles, K. Nishinaka, Y. Ogomi, Y. Miyata, S. Hayase, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **144** 532 (2016)