

第21回結晶工学セミナー「半導体結晶:シリコンvs化合物」
2017年1月30日

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

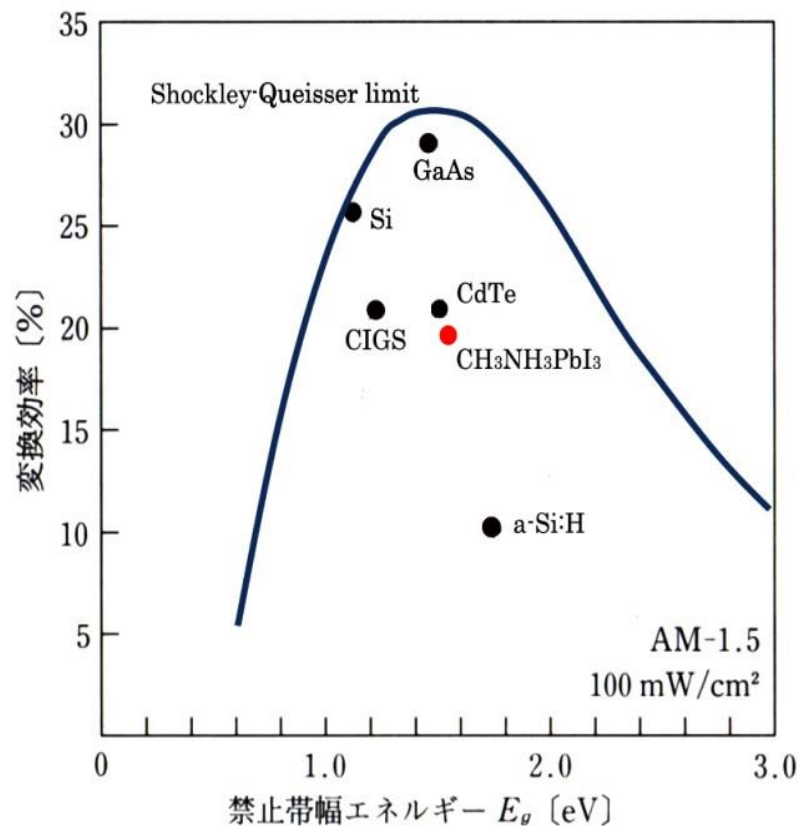
はじめに

▶ 太陽電池の材料

- シリコン: 長い歴史をもち最もよく使われている材料
非集光変換効率は理論限界に近い25.6%まで到達
- 化合物半導体
GaAs28.8%、CdTe21.0%、CIGS21.0%
- ペロブスカイト型半導体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 太陽電池
変換効率: 2012年3.8%→2016年19.7%
- 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。

理論限界効率とさまざまな半導体

- ▶ 「理論限界変換効率曲線」
Shockleyと Queisserが詳細釣合いの法則により理論的に予測
- ▶ 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。
- ▶ 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。
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。
- ▶ 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。



半導体の光吸収の強さ

- ▶ 結晶Si(間接遷移型半導体)の吸収係数は光子エネルギーに対して緩やかに増大。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
- ▶ GaAs、CdTe(直接遷移型半導体)では、吸収係数は吸収端直上で急峻に増加。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OK。
- ▶ CuInSe_2 は現存する半導体の中で最も高い吸収係数をもつ。
- ▶ 有機無機ハイブリッドペロブスカイト半導体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 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

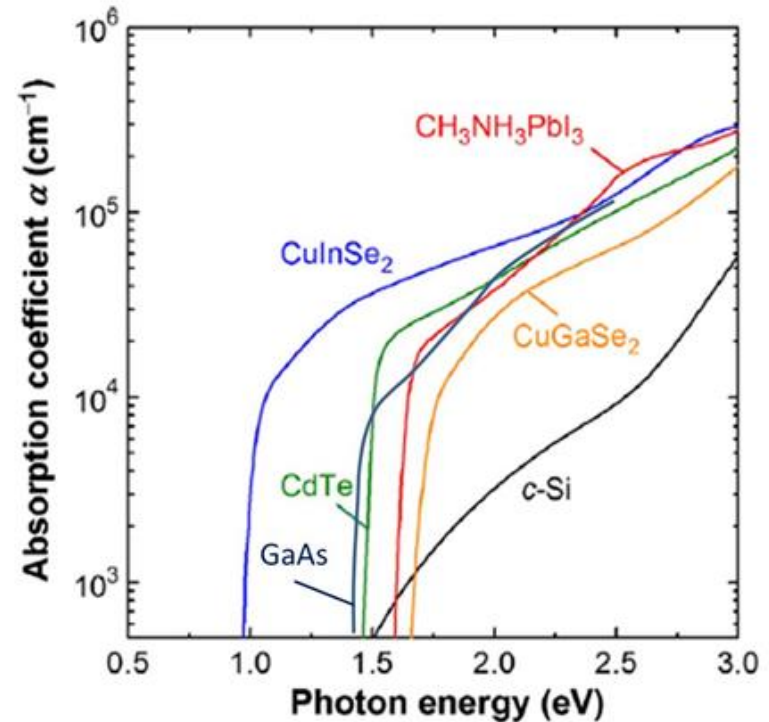


図 2. 各種半導体の吸収スペクトルの比較

シリコン太陽電池の進歩

- ▶ 単結晶シリコン太陽電池の効率改善は1990年代から
- ▶ 太陽光を出来るだけ多く取り込むための技術

- 受光面電極細線化
- 反射防止膜
- テクスチャー構造

- ▶ パッシベーション(不活性化)技術

- 表面パッシベーション(Si-SiO_2 表面を熱酸化で形成)
- 結晶粒界パッシベーション(水素終端)

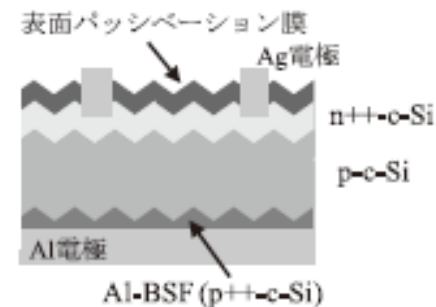
- ▶ 裏面電界技術

- 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ぐ。

- ▶ バックコンタクト技術

- 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

(a) Al-BSF構造



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

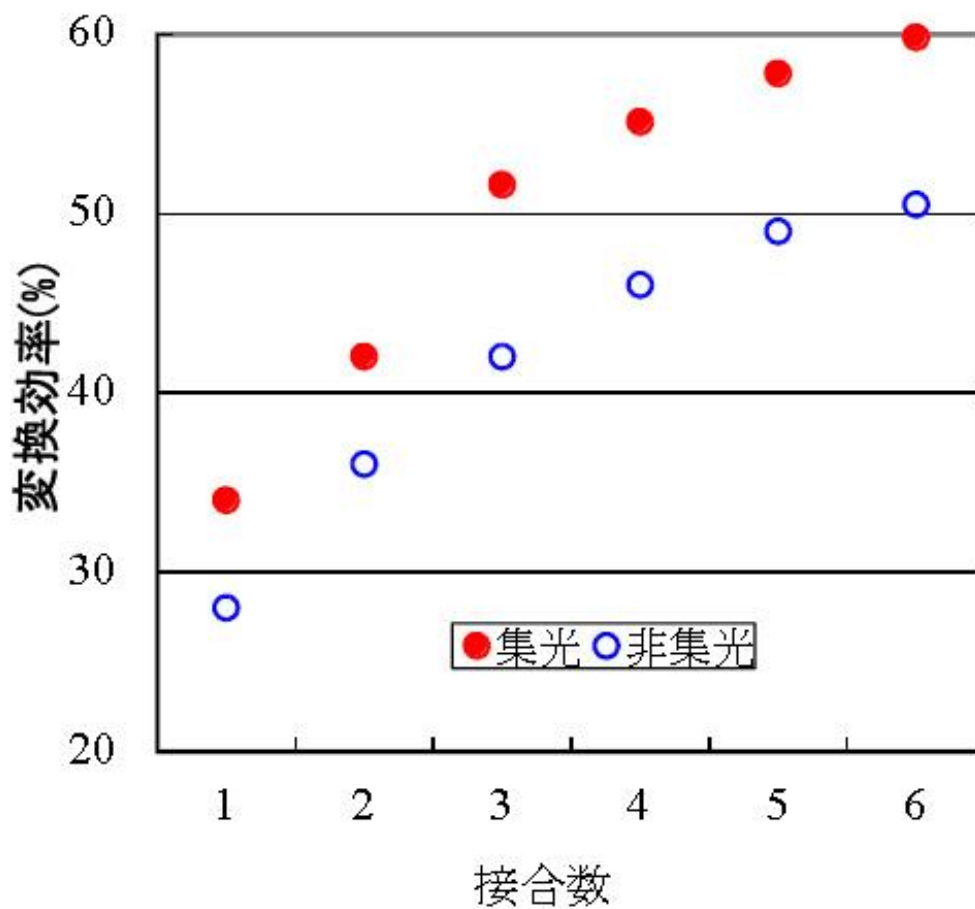
表1. 化合物系太陽電池セル/モジュール変換効率			
(ap)は開口部面積、(da)は光が照射される領域を限定して測定する面積			
半導体	セル/モジュール	変換効率 (%)	面積 (cm ²)
GaAs	セル	28.8	0.993 (ap)
	モジュール	24.1	858.5 (ap)
CdTe	セル	21.0	1.0623 (ap)
	モジュール	18.6	7038.8 (ap)
CIGS	セル	21.0	0.9927 (ap)
	ミニモジュール	18.7	15.892 (da)
	モジュール	17.5	808 (da)

III-V系太陽電池

- ▶ 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。
- ▶ 従って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。

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

接合数と変換効率予測値



山口による

CdTe太陽電池

- ▶ 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が得られる。
- ▶ 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た。
- ▶ 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太陽電池

- ▶ 吸収係数が大きく、1–2 μm の膜厚で十分光を吸収する
- ▶ 製造プロセスが簡単で大面積化が容易
- ▶ 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。

化合物半導体のバンド構造の特徴

- ▶ 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。

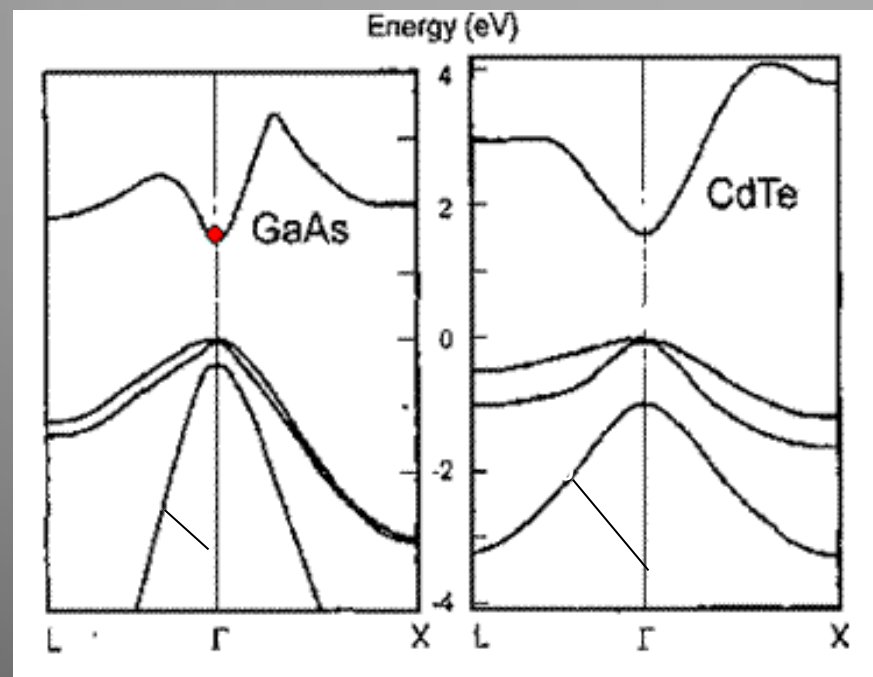
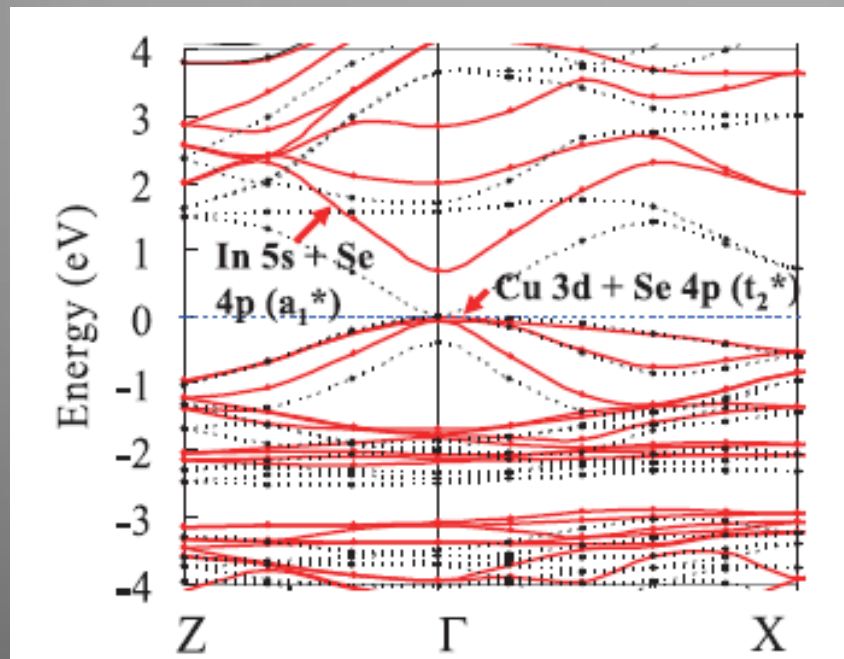


図3. GaAsとCdTeのバンド構造の模式図

CuInSe₂のバンド構造

- ▶ 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。



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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 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。
- ▶ 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、以上で正方晶を經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、Grätzel, 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。

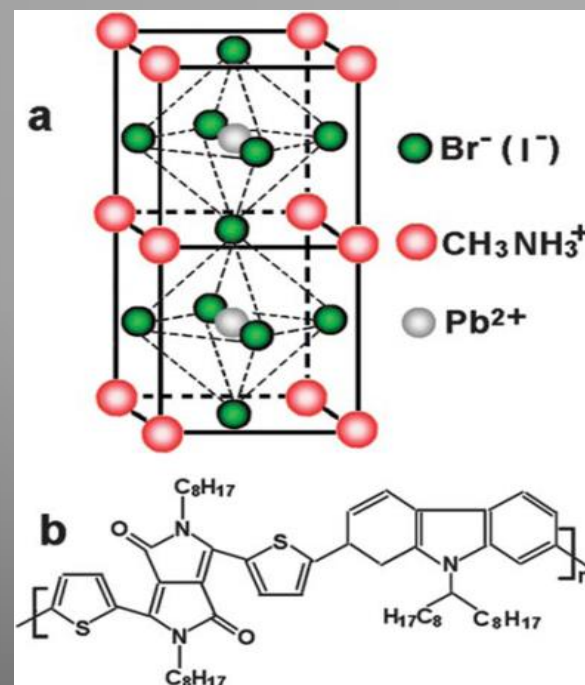
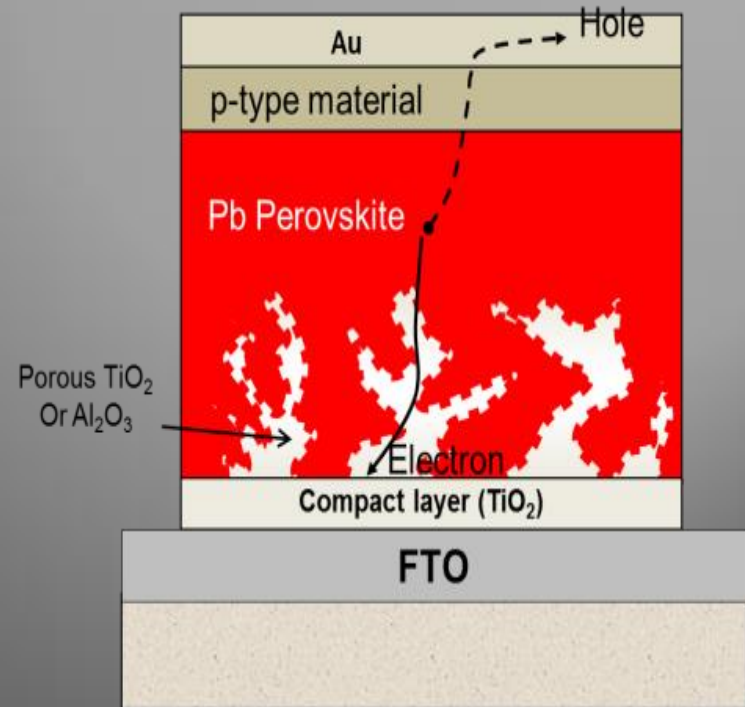


図5. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の結晶構造

ペロブスカイト太陽電池

- ▶ さらに、 Al_2O_3 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 TiO_2 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。



CH₃NH₃PbI₃のバンド構造

- ▶ 図7は擬立方晶を仮定して密度汎関数法(DFT)で計算したCH₃NH₃PbI₃のバンド構造である。
- ▶ 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(CH₃NH₃)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

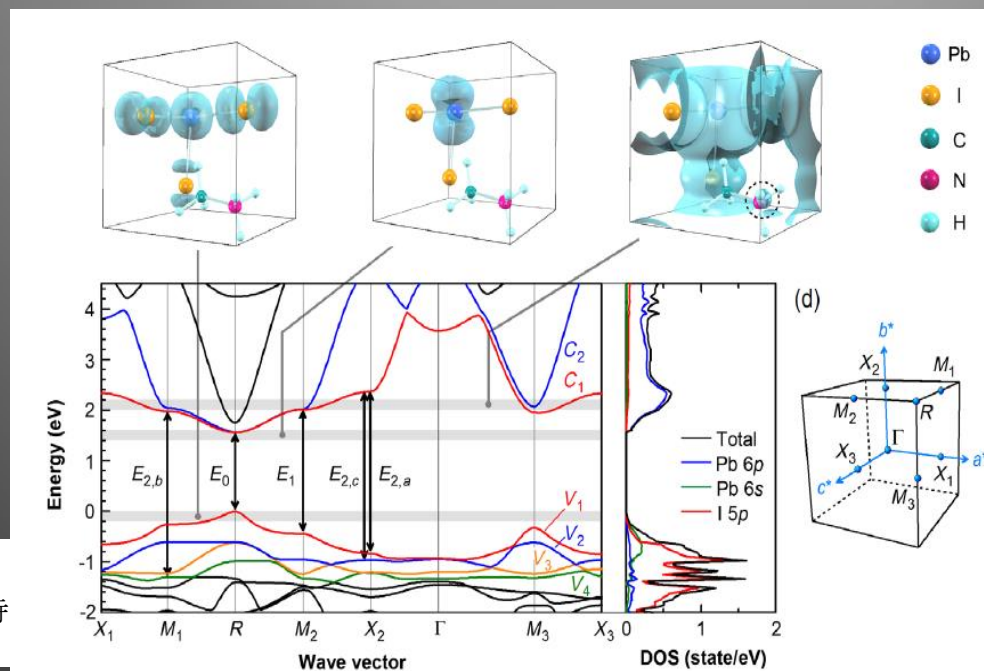


図7. 擬立方構造を仮定して計算したCH₃NH₃PbI₃のバンド構造。E0～E2は光学誘電率の構造に寄与するバンホーブ特異点を表している。

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
- ▶ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 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、高効率が得られていない。

ペロブスカイト太陽電池の パシベーション

- ▶ 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4-5%にとどまり、有機分子の重要さが確認される。

おわりに

- ▶ 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。