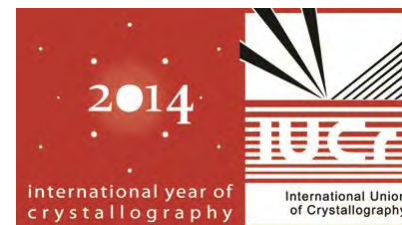


世界結晶元年(IUCR2014)記念講演会
結晶の美しい世界と、私たちの未来



第3部 「結晶からうまれる私たちの未来」

太陽電池と発光ダイオード

半導体の結晶がむすぶ光と電気



佐藤勝昭

東京農工大学名誉教授

科学技術振興機構研究広報主監

おことわり

タイトル変更について

- 委員会から依頼されたタイトルは、リーフレットにあるように「太陽電池のキホーン半導体の結晶が光を電気に変える」でした。
- 10月7日、赤崎・天野・中村3氏が青色LEDの発明がノーベル物理学賞を受賞されたことを受けて、世界結晶年2014日本委員会実行委員会の高田委員長と話し合い、「太陽電池と発光ダイオード半導体の結晶が必ず光と電気」に変更しました。



金色の石に魅せられて



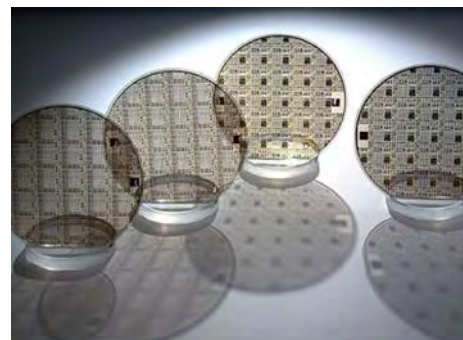
- 黄銅鉱 (CuFeS_2)
→カルコパイライト型半
導体 (CuAlS_2 , $\cdot\cdot$
 CuInSe_2)→CIGS太陽電池
- 1994年に自宅に太陽
電池を設置
- 「太陽電池のキホン」を
出版

光を電気に変えるのも電気を光に変える のも半導体の結晶です



光 → 電気

Si単結晶



電気 → 光

GaN単結晶基板



太陽電池

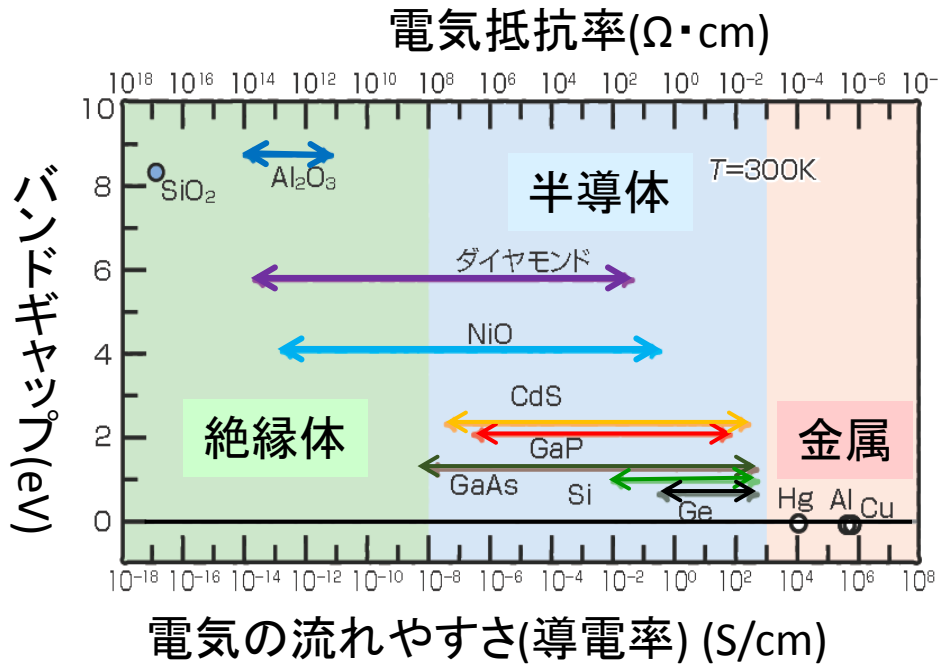


LED

半導体とは何か

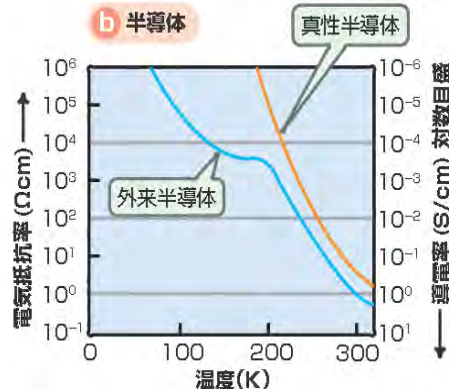
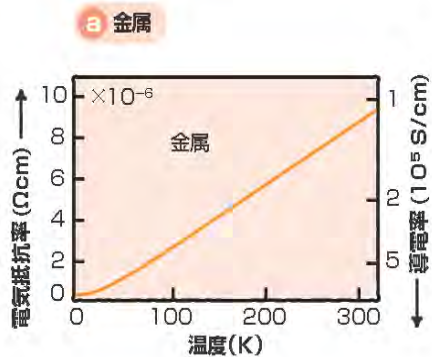


半導体とは： 電気の流れやすさが導体と不導体との中間の値



電気の流れやすさ(導電率)が導体(金属)と不導体(絶縁体)との中間の物質です。

不純物を100億分の1以下しか含まない**純粋の半導体**は、絶縁物のように電気を通しません。



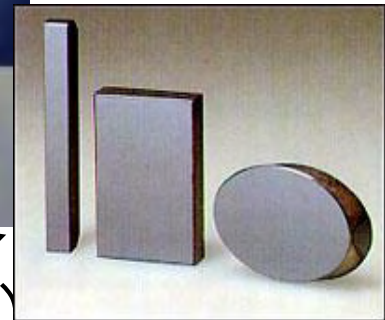
金属は温度を上げると電気抵抗が高く(電気が流れにくく)なるのに対し、半導体では温度を上げると電気抵抗が低く(電気が流れやすく)なります。

半導体の導電率はコントロールできる

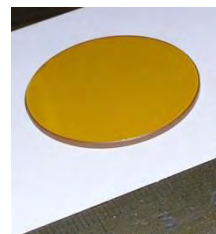
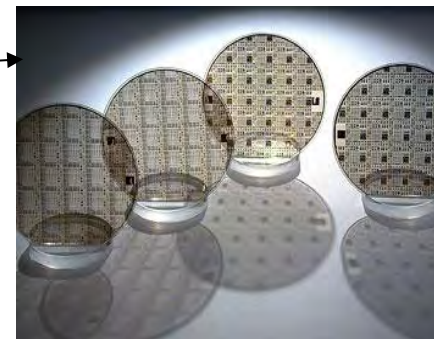
- 純粋の半導体に微量の元素を添加すると、元素の種類を変えることで電子が電流を運ぶn型、あるいは、ホール(電子の抜け孔)が電流を運ぶp型になって、電気を通すようになります。
- 添加元素のことをドーパントといいます。n型にするドーパントをドナーといい、p型にするものをアクセプターといいます。
- ドーパントの濃度を増やすと、導電率が増加します。1cm³あたり10¹⁸個を超えると金属のような電気特性になります。

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、パワーデバイス材料
- 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



GaN



周期表と半導体

IIB	IIIB	IV	V	VI
	B	C	N	O
	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te
Hg	Tl	Pb	Bi	Po

IV族(Si, Ge)

III-V族(GaAs, GaN, InP, InSb)

II-VI族(CdS, CdTe, ZnS, ZnSe)

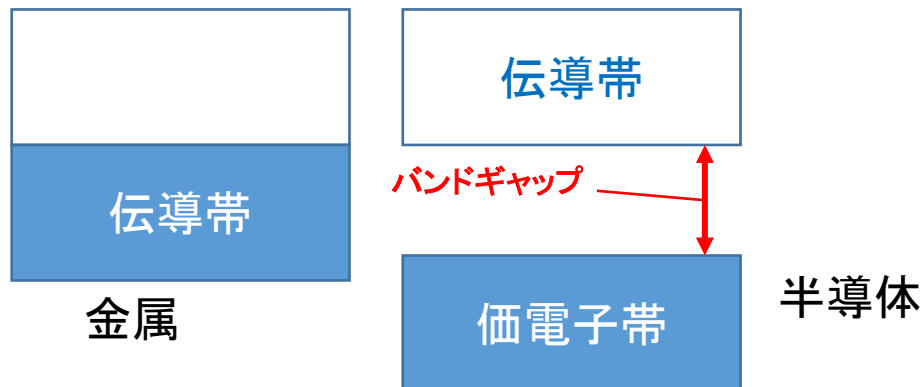
I-VII族(CuCl, CuI)

I-III-VI₂族(CuAlS₂, CuInSe₂)

II-IV-V₂族(CdGeAs₂, ZnSiP₂)

半導体を特徴付けるバンドギャップ

- 半導体中の電子は、雲のように結晶全体に広がっていると考えられます。このとき、電子のエネルギーは幅をもち、**エネルギーバンド**と呼ばれる帯になります。
- 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**があります。

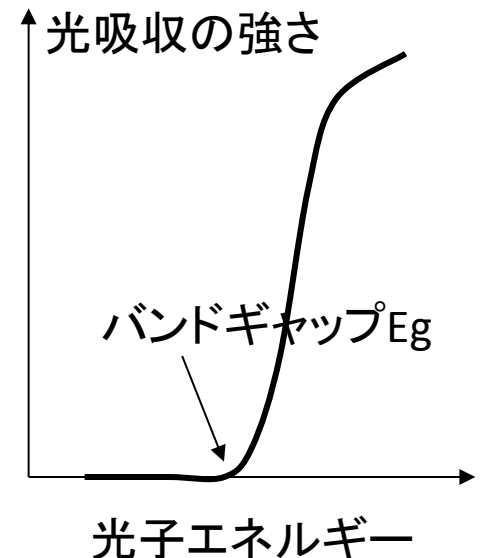
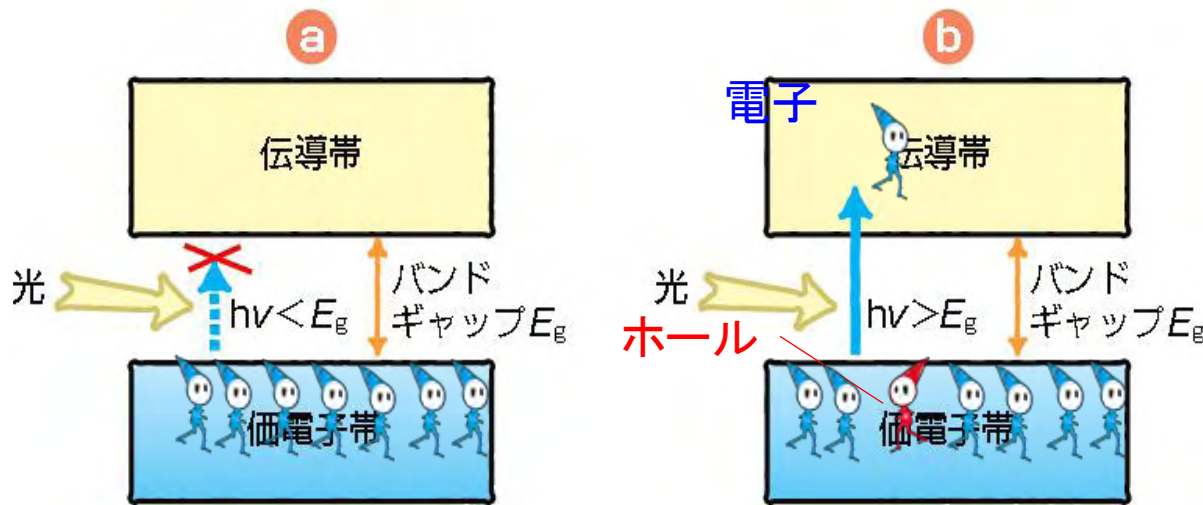


半導体	バンドギャップ
シリコン Si	1.1eV
ガリウムヒ素(GaAs)	1.5eV
ガリウムリン(GaP)	2.2eV
硫化亜鉛(ZnS)	3.5eV
窒化ガリウム(GaN)	3.4eV

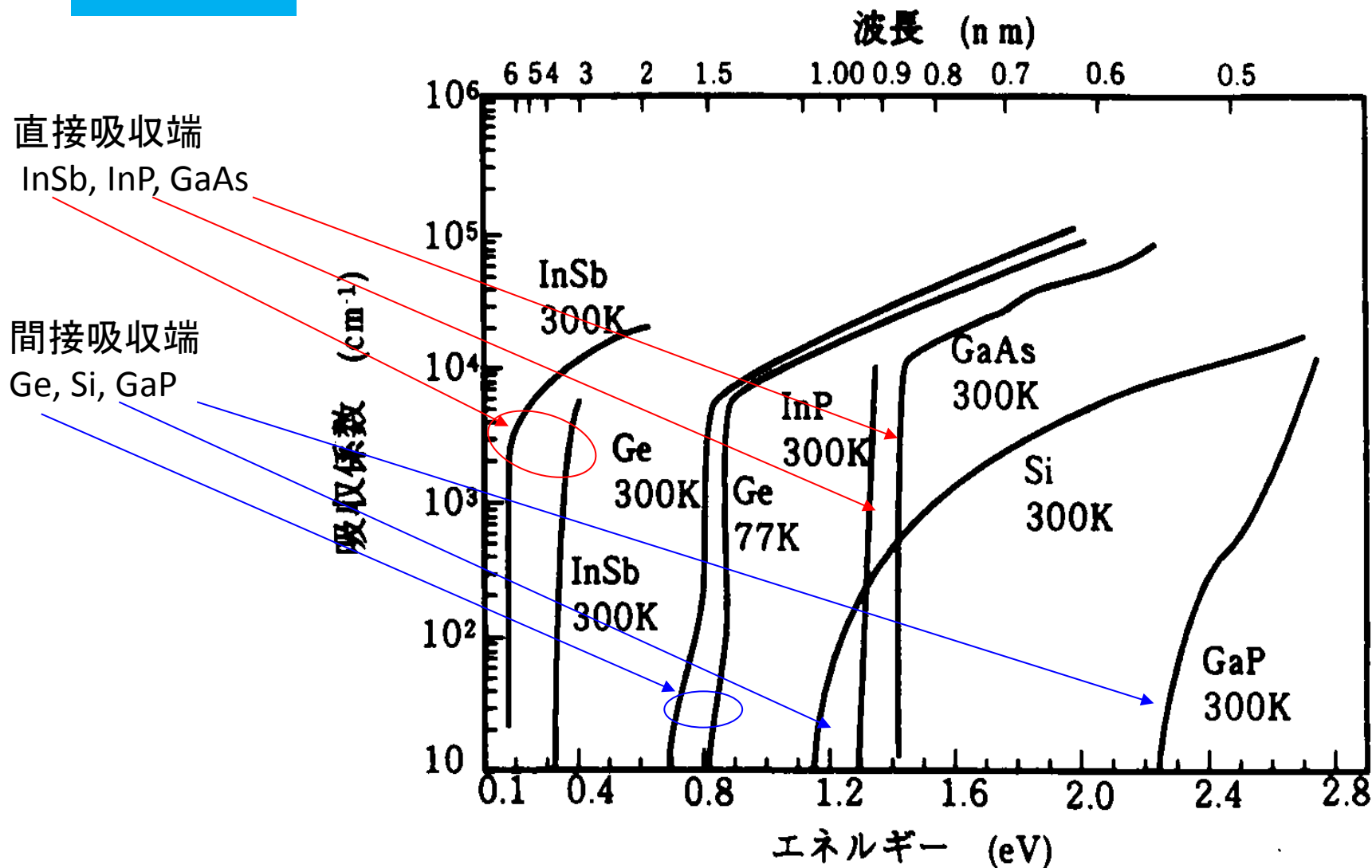
半導体のバンドギャップと光吸収

(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。

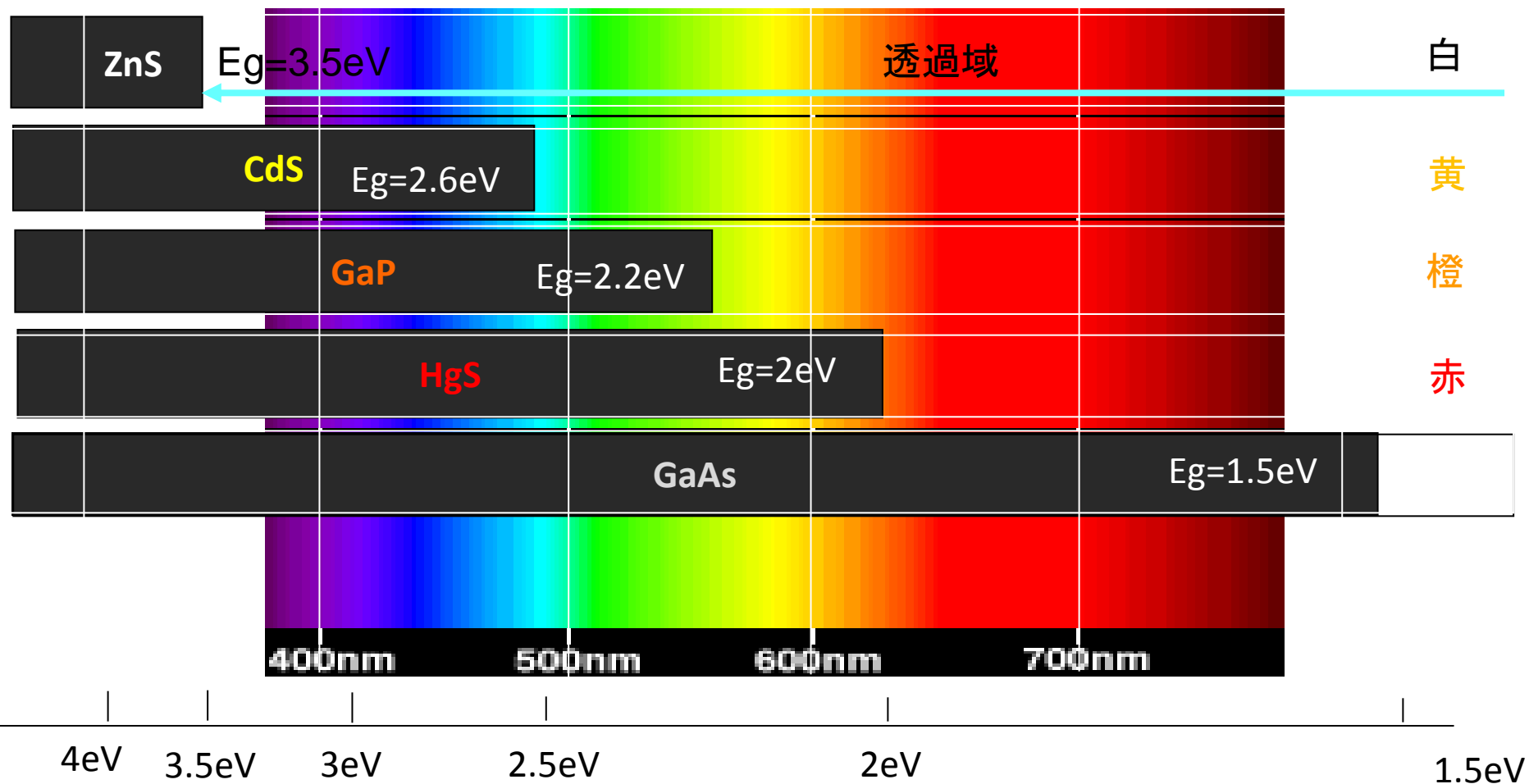


半導体の光吸収スペクトル



半導体のバンドギャップと透過光の色

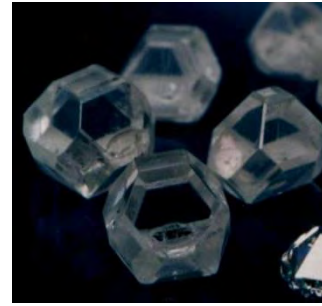
- 吸収される色の補色が見える



半導体の色

• 透過光の色

- バンドギャップより低いエネルギーの光を全部通す
- $E_g > 3.3\text{eV}$: 無色透明
- $E_g = 2.6\text{eV}$: 黄色
- $E_g = 2.3\text{eV}$: 橙色
- $E_g = 2.0\text{eV}$: 赤色
- $E_g < 1.7\text{eV}$: 不透明



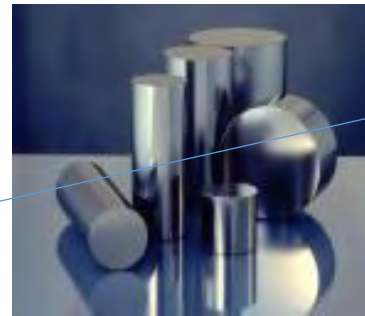
diamond

<http://www.sei.co.jp/>



Ge

<http://www.ii-vi.com/>



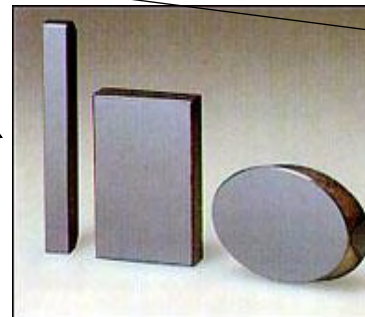
Si

<http://www.anstro.gov.au/>



ZnSe, ZnS

<http://www.ii-vi.com/>



GaAs

<http://www.ii-vi.com/>



HgS

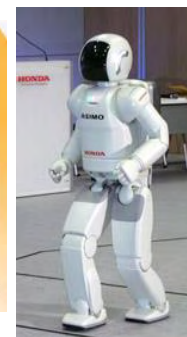
[www.lotzorox.com/
cinn3b.JPG](http://www.lotzorox.com/cinn3b.JPG)

半導体の応用



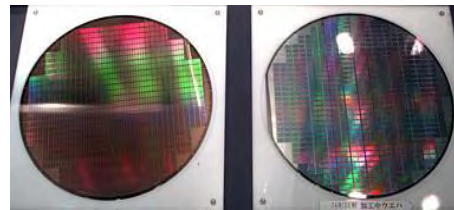
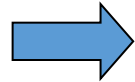
半導体はどこに使われているか

- スマートホン・パソコン・デジカメ・テレビ・ラジオ・ステレオ・交通ICカード・i-Pod・冷蔵庫・電子レンジ・洗濯機・ガスメータ・自動車・ロボット・電車・航空機・太陽電池・LED照明・信号機・光通信・これらすべての機器に半導体が用いられているのです。



応用される半導体の機能

- シリコン(Si)、ガリウムヒ素(GaAs)、窒化ガリウム(GaN)などの半導体そのものが機能をもつわけではありません。
- **n型半導体**と**p型半導体**を組み合わせたダイオードやトランジスタがもつ機能が、信号の増幅、信号の制御、光電変換、光センシングなど利用されているのです。

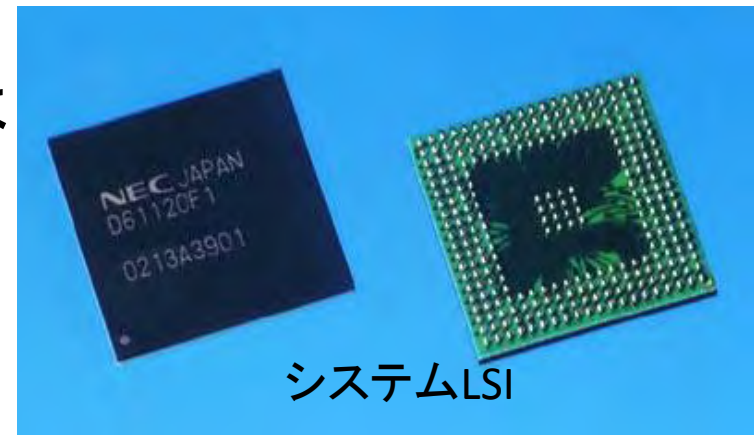
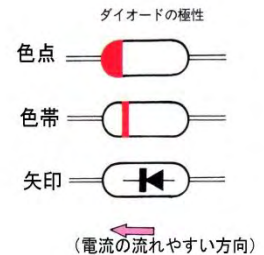


リソグラフィによって
素子を構成

シリコン単結晶: 超高純度・超低欠陥
これ自身では増幅などの機能を持たない

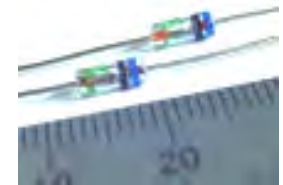
半導体デバイス

- トランジスタ、ダイオード(半導体能動素子)
- IC(集積回路): 1つの基板の上に複数個の電子部品(トランジスタ、抵抗器、キャパシタ、金属配線)などを作り込んだもの
- LSI(大規模集積回路): コンピュータのCPU、DRAMなどのように数百万個におよぶ電子部品から構成される素子

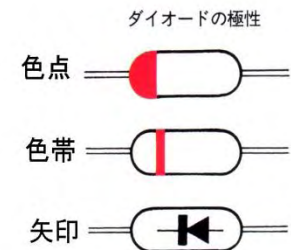
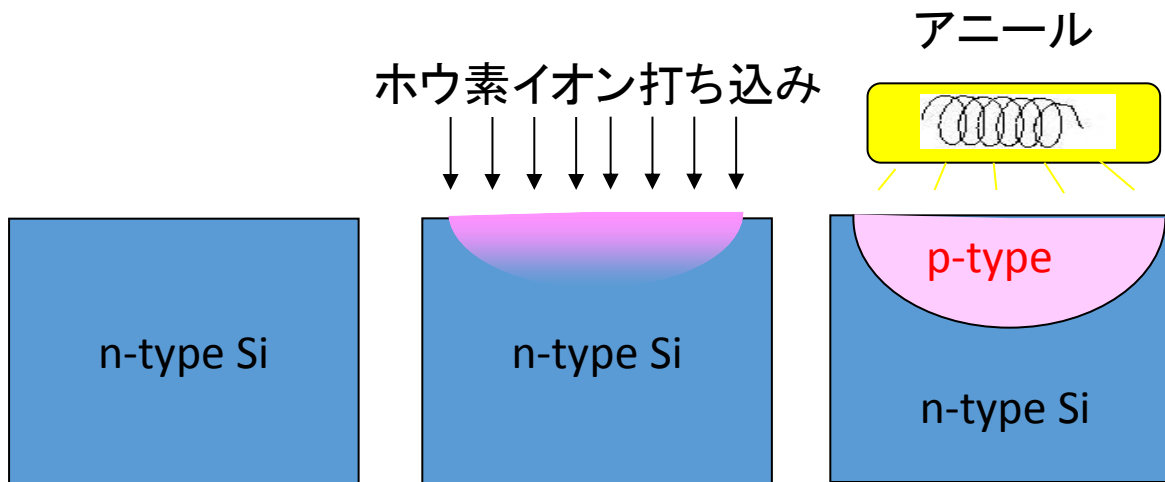
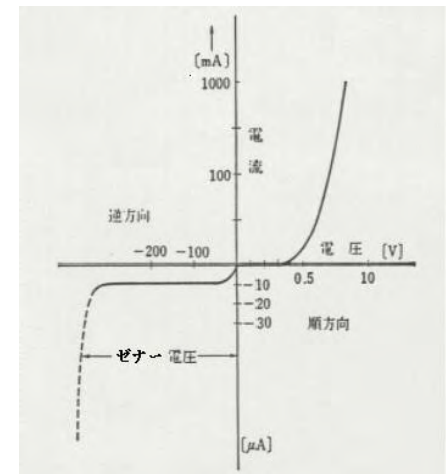


: www.necel.com/japanese/news/0204/2304.html

基本になる半導体デバイス (1)ダイオード



- 整流性をもつ: 順方向と逆方向で電流の流れやすさが異なる
- 太陽電池もLEDもダイオードです。

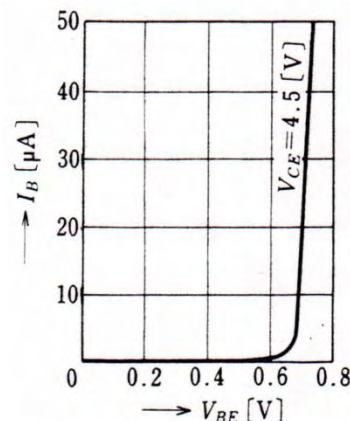
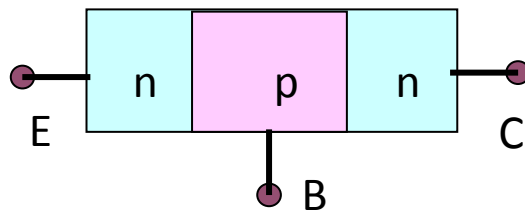
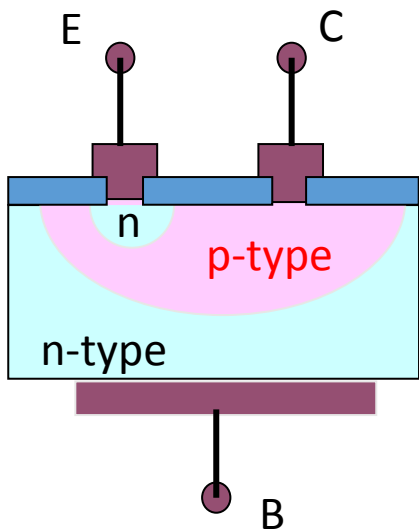


(電流の流れやすい方向)

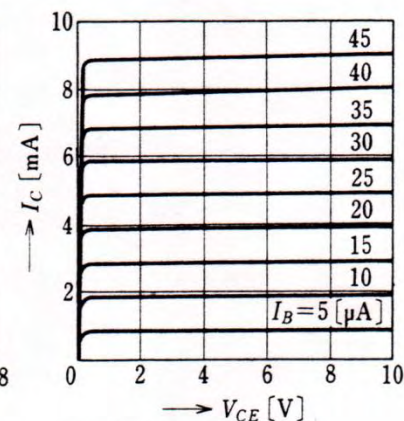
基本になる半導体デバイス

(2)トランジスタ

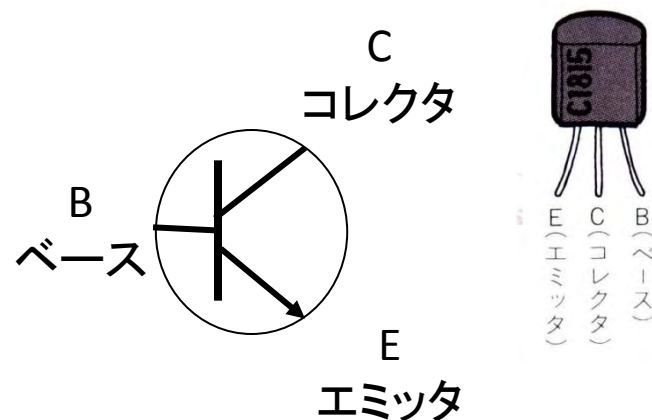
- ベース電流 I_B の制御によるコレクタ電流 I_C の制御が可能



(1) $V_{BE}-I_B$ 特性



(2) $V_{CE}-I_C$ 特性

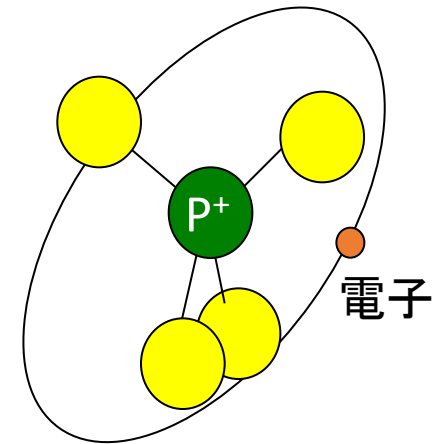


pn接合ダイオード

- 半導体にはn型半導体とp型半導体があります。
 - n型: 電子が電気伝導の主役になる半導体
 - p型: ホールが電気伝導の主役になる半導体
- p型半導体とn型半導体を接合した構造は、電流を一方向にのみ流す「ダイオード」になります。
- pn接合ダイオードのp/n界面付近には、電子もホールもない空乏層という領域が生じ、そこに「内蔵電位差」による強い電界が生じます。
- pn接合ダイオードにおいて、内蔵電位差を超える電圧を順方向に加えると、障壁がなくなって電流が流れやすくなります。逆バイアスすると空乏層が広がって電流が流れなくなります。

n型半導体を作るには？ シリコンを例に

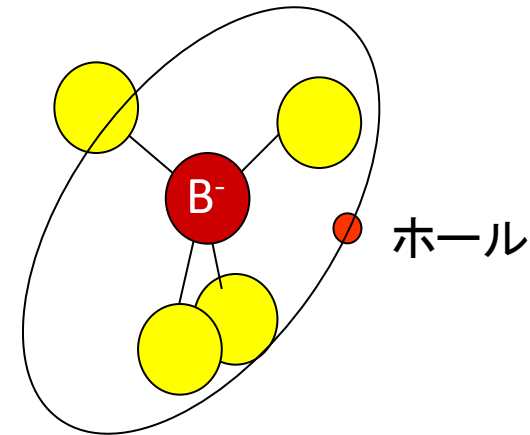
- シリコン(Si)にリン(P)を添加するとn型になります。
- PはSi原子の位置に入ります。Pは5価なので原子核の正電荷は周りのSiより高く、正に帯電します。
- 結晶の結合には4個の電子が必要なので、電子が1個余ります。この電子がP原子核付近の正の電荷にクーロン力でつかまって、水素原子型の軌道を回ります。これが中性ドナーです。
- 温度を上げるとP原子につかまっていた電子はP原子を離れ、結晶全体に広がります。電子がいなくなったPはイオン化ドナーとよばれます。



	N
Si	P
	As

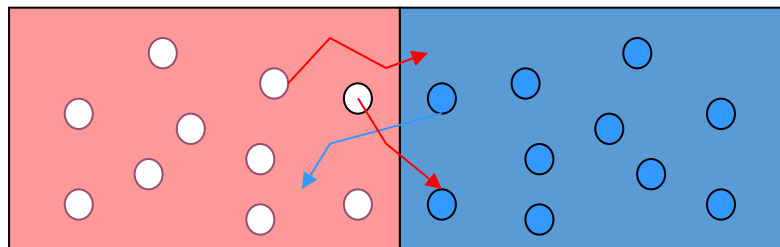
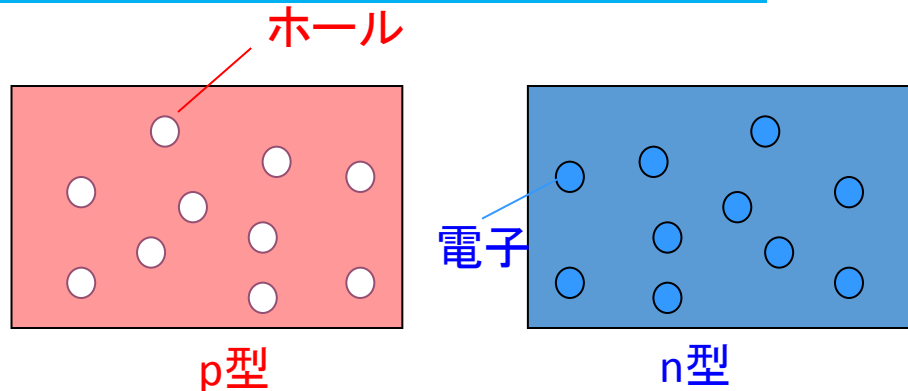
p型半導体を作るには？ シリコンを例に

- シリコンにホウ素(B)を添加するとp型になります。
- BはSi原子の位置に入ります。Bの原子核は周りのSiに比べ正電荷が少ないので負の電荷を帯びます。
- シリコン結晶の結合には4個の電子が必要なため、周りから電子を1個借りて結合に使います。電子の抜け穴(ホール)は+なので、B原子核付近の負の電荷にクーロン力でつかまって、水素原子型の軌道を回ります。
- 熱的に束縛が解けると、結晶全体にホールが広がります。ホールを失ったホウ素はイオン化アクセプタとなります。

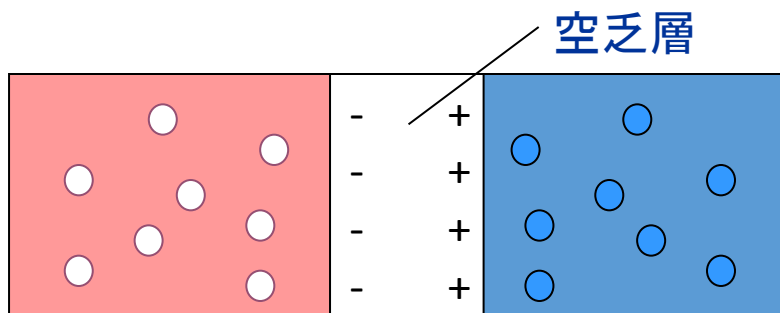


B	
Al	Si

半導体pn接合



p型とn型を接合すると電子はp領域に向かって拡散し、ホールはn領域に向かって拡散します。



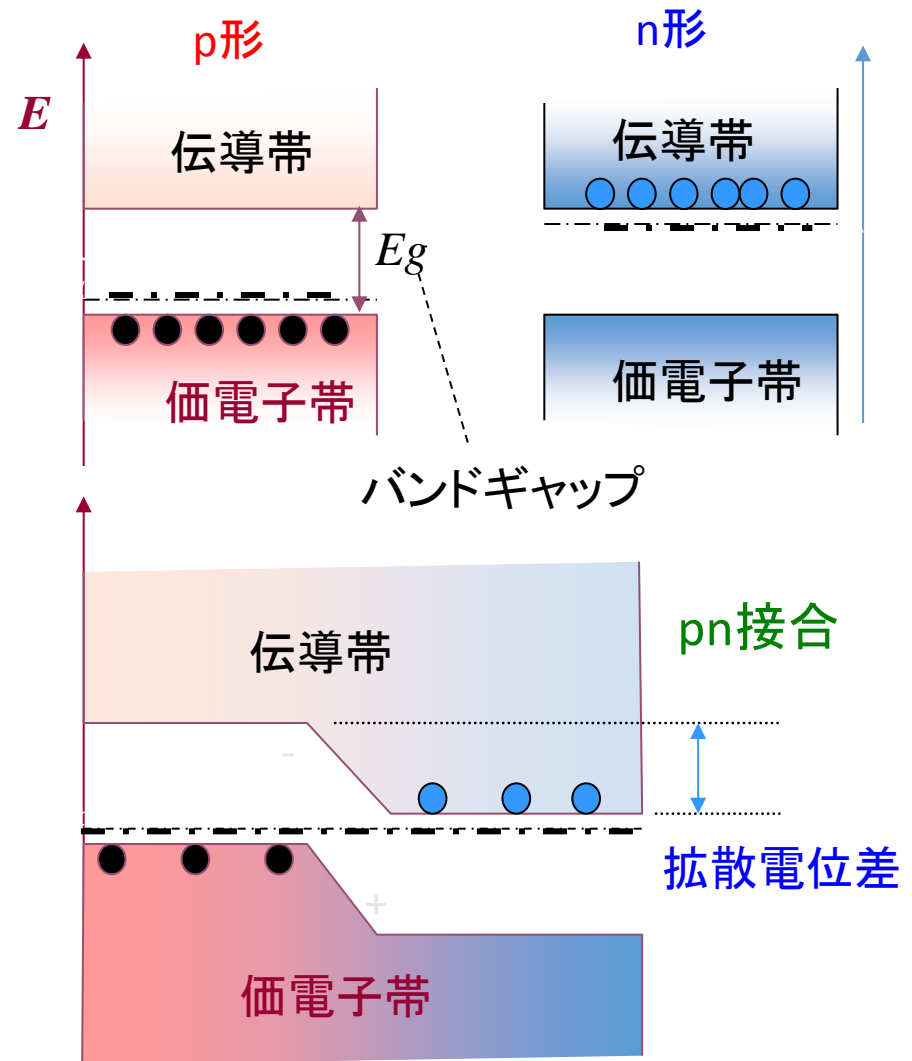
拡散によって境界領域で電子とホールが再結合してキャリアのいない空乏層ができます。

p側に負電荷、n側に正電荷が蓄積し、内蔵電位差が生じこれ以上のキャリアの拡散は起きません。

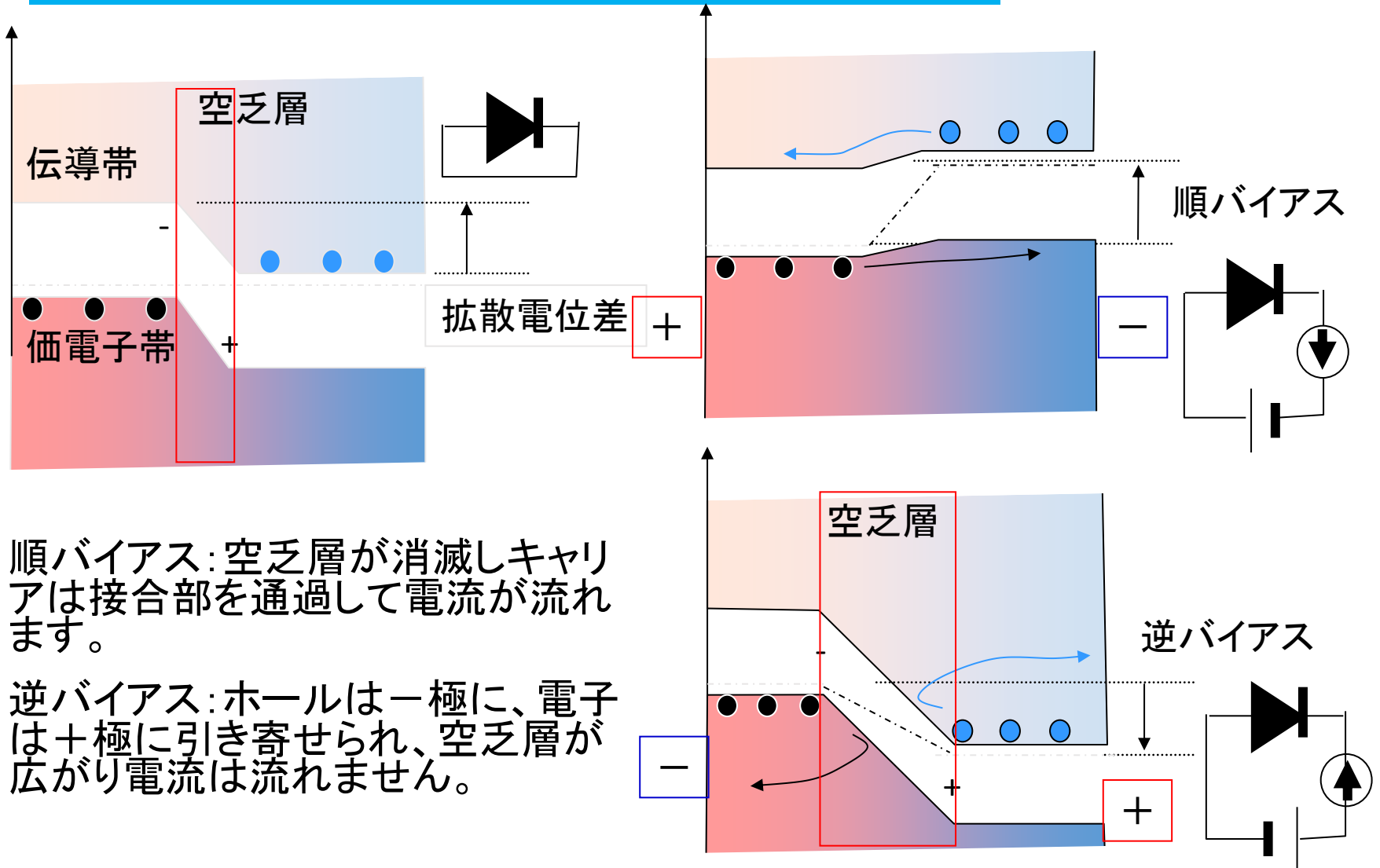
内蔵電位差

バンドで理解する半導体pn接合

- 半導体をバンド構造に基づいて理解すると図のようになります。
- フェルミ準位は、p形半導体では価電子帯の直上に、n形半導体では伝導帯の直下にあります。
- 接合するとフェルミ準位がそろい、その結果拡散電位差が生じます。
- pn接合を作ると、電位の坂道ができるのです。



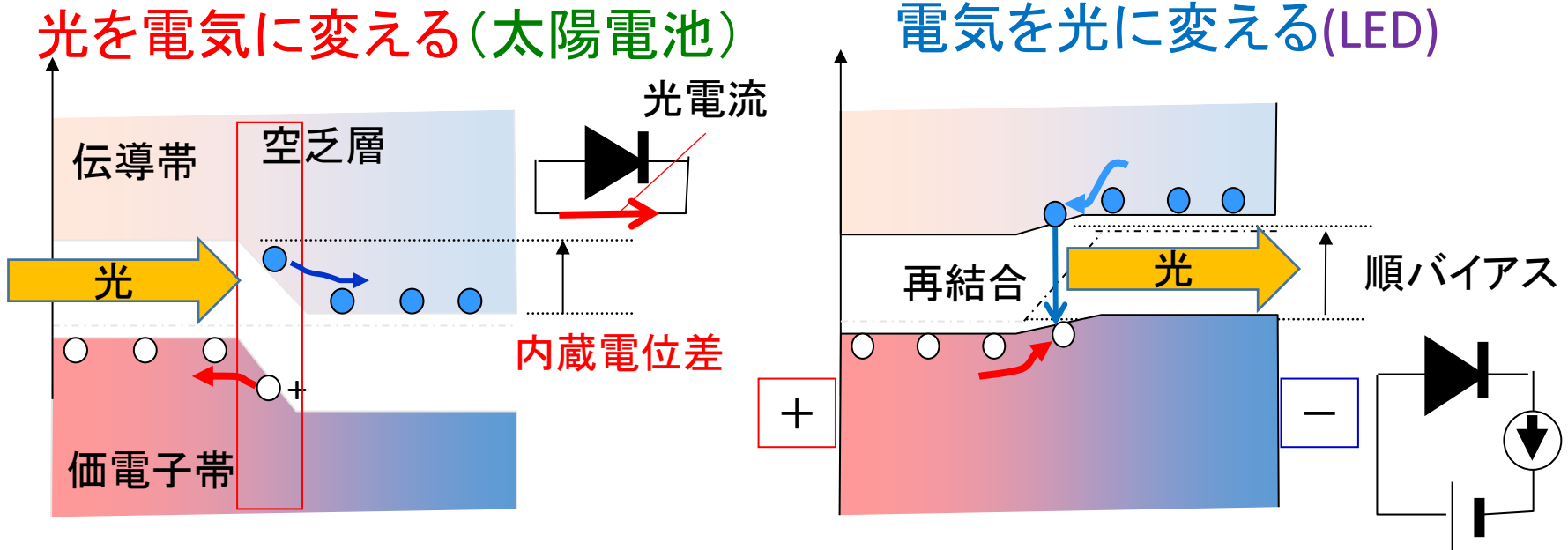
バンドで理解する半導体pn接合 順バイアスと逆バイアス



- 順バイアス: 空乏層が消滅しキャリアは接合部を通過して電流が流れます。
- 逆バイアス: ホールは一極に、電子は+極に引き寄せられ、空乏層が広がり電流は流れません。

バンドで理解する光デバイス

- 光を電気に変えるのも電気を光に変えるのもどちらも **pn接合ダイオードの働き**です
- 光で作った電子とホールを **内蔵電位差**(電位の坂道)で分離するのが太陽電池です。
- 順方向バイアスをかけて電子とホールを再結合させ、エネルギー差を光に変えるのが発光ダイオードです。

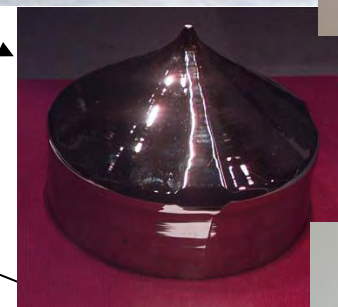
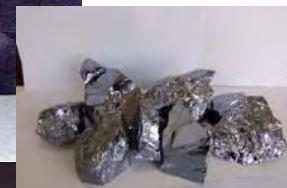
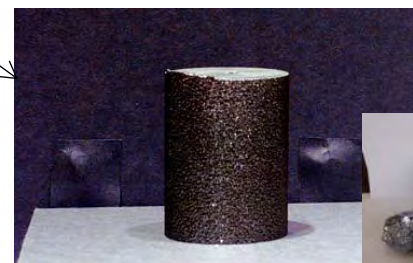


半導体結晶を作る



原料は不純物が多く金属的ですが、不純物を 10^{-10} 程度まで減少すると絶縁性をもちます。

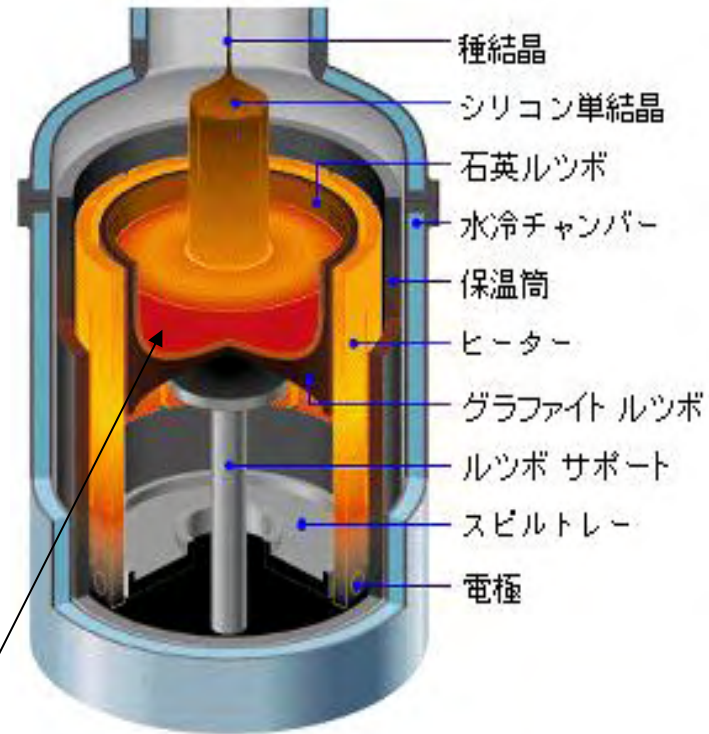
- ケイ石から**金属シリコン**を得る
- **金属シリコン**を高純度多結晶シリコンにする (eleven nine)
- 高純度多結晶シリコンの結晶を整え単結晶にする (インゴット)
- 単結晶 (インゴット) をスライスし、表面を磨くなどの処理をしウェハが完成する



シリコン単結晶をつくる

- CZ法では、金属不純物が濃度数ppb以下(1ppb=10億分の1)に高純度化された多結晶シリコンを、高純度石英るつぼ内に抵抗率調整用のホウ素(B)やりん(P)とともに入れて約1420°Cで溶融します。
ついで、種結晶シリコン棒をシリコン溶液の液面につけ、回転させながら引き上げると、種結晶と同じ原子配列をした単結晶インゴットが造られます

CZ炉 構造図



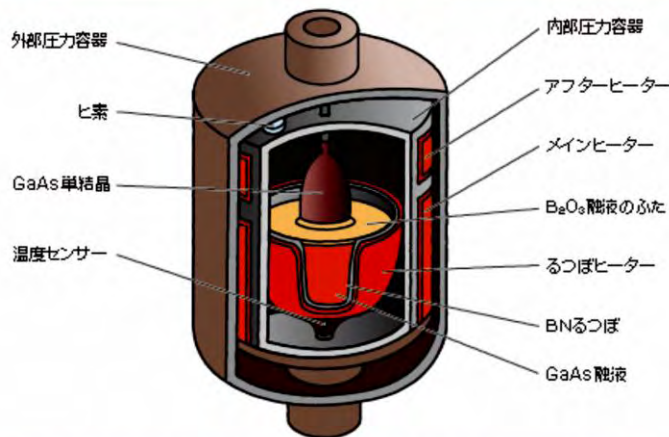
<http://www.sumcosi.com/laboratory/laboratory1.htm>



GaAs単結晶をつくる

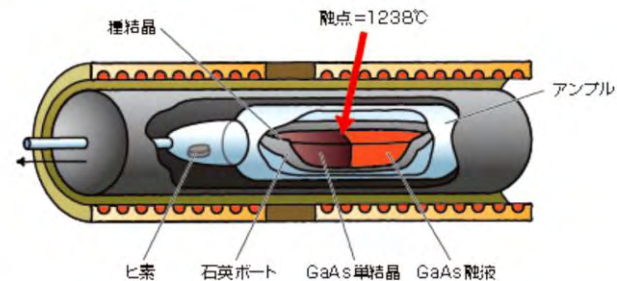
- GaAsの単結晶は、 B_2O_3 融液でフタをしてAsが抜けないようにする液体封止チョクラルスキー法または水平ブリッジマン法で作られます。

図1 液体封止チョクラルスキー(LEC)法によるGaAs単結晶の引き上げ



LEC法では、三酸化ホウ素(B_2O_3)の融液でGaAs融液を覆うとともに、内部圧力容器においてヒ素を蒸発させてヒ素圧を1気圧以上に保ってヒ素封止を防ぎながら、融液に種結晶を浸漬して回転させながら単結晶を引き上げる。

図2 水平ブリッジマン(HB)法によるGaAs単結晶の成長



HB法では、原料を石英ボートに乗せ、ヒ素封止を防ぐためヒ素とともに石英アンブルに封入し、温度勾配のある爐気炉内に置いてアンブルを水平方向に引っ張り、温度が融点以下になった部分から融液を結晶化する。

太陽電池のはなし



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。

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

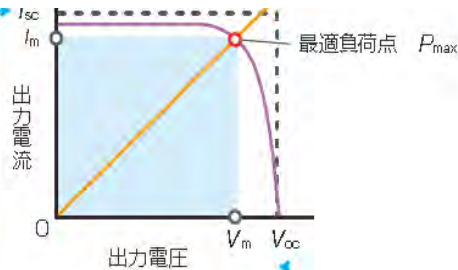
一方、 V_{oc} と記したのは開放電圧です。開放電圧は、②に示すように、太陽電池から電流を取りださずに電圧計で測定した電圧です。

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。

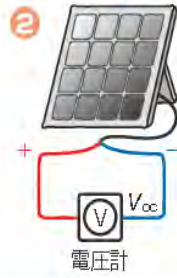
③に示すように、太陽電池に負荷抵抗 R_L をつないだとき、両端の電圧と流れる電流の関係は $I = V / R_L$ で表される負荷直線になります。

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。

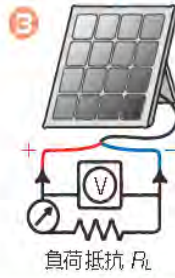
この値を受光パワー(1kW/m²と受光面積の積)で割って百分率で表したものが、式①に示される変換効率 η です。



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

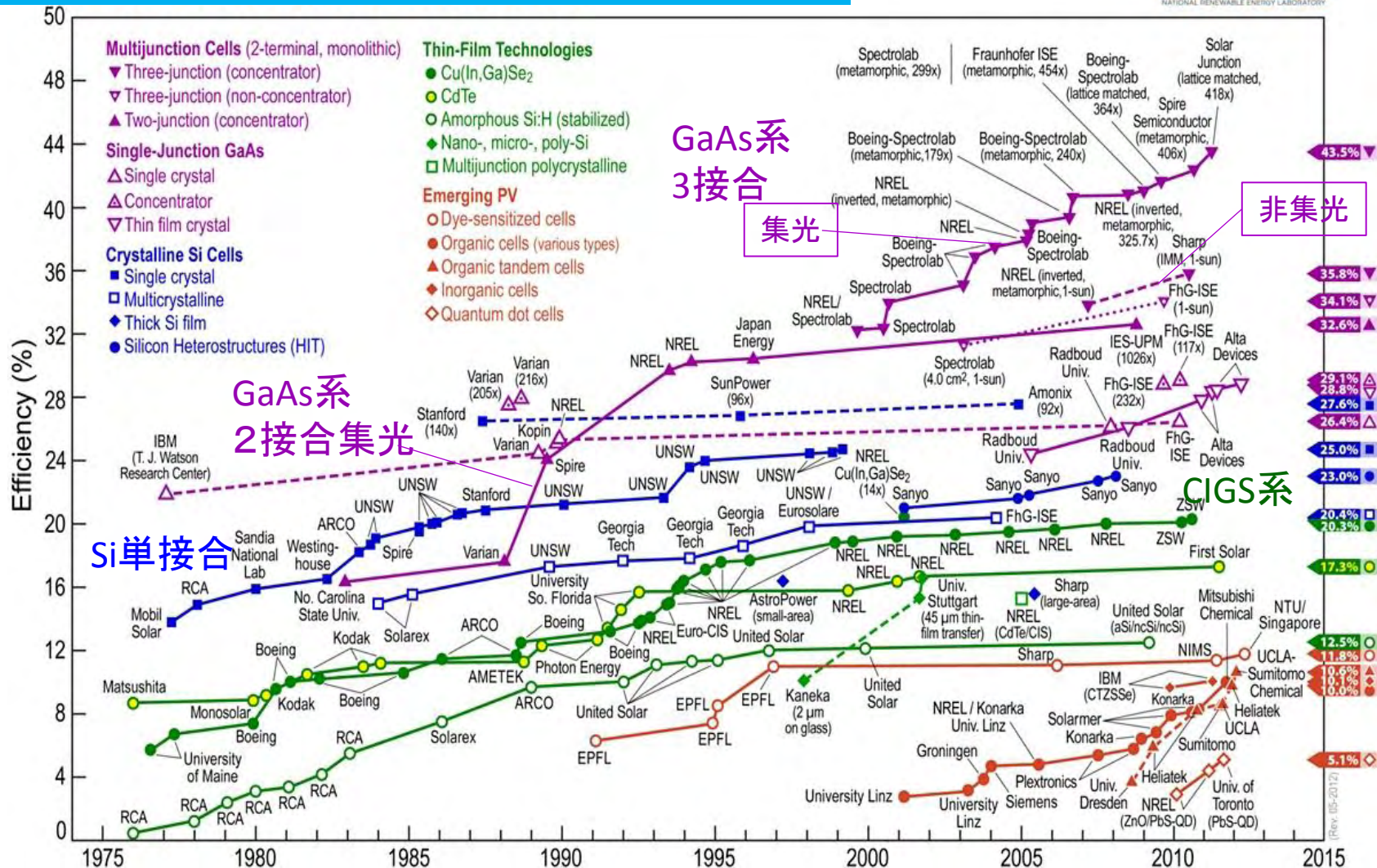


開放電圧 V_{oc} とは、太陽電池の出力端に負荷をつながず、電流を流さない状態で測定した電圧のこと



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

最高変換効率の変遷



理論限界変換効率

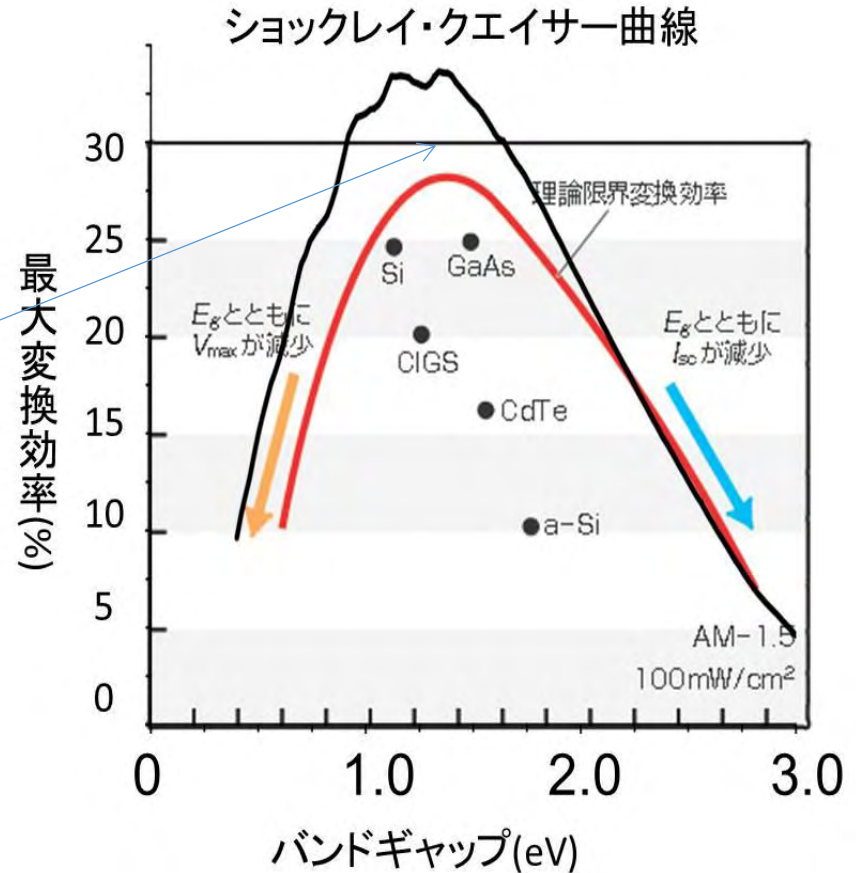
理論的に予測できる太陽電池の最大の変換効率(25°C)をバンドギャップ E_g の関数として表した曲線を「理論限界変換効率曲線」といいます。

E_g の低い側では、 E_g が下がると V_{max} が低下します。 E_g の高い側では、 E_g とともに I_{sc} が低下します。それで、理論限界変換効率は $E_g=1.4\text{eV}$ 付近で最大値30%をとります。

逆に言えば、pn接合1個の変換効率は、せいぜい30%しかありません。

シリコンの限界値は27%ですが、実現されている最大値は25%なので、ほとんど限界まできていることがわかります。

一方、CIGSで実現している変換効率の最大値は20%だが、研究開発によって28%くらいまで改善できる余地があります。



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	22.9	25.0	1.1	△	高い変換効率。安定。Si材料の多消費に難
	多結晶系	19.5	20.4	1.0	△	比較的高効率、普及。材料供給に難
	薄膜系	8.2	10.8	0.84	○	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	38.5	44.4	集光	△	超高効率。宇宙用。高コスト、資源問題に難
	CIGS系	17.8	20.9	(0.99)#	○	低コストで大面積可能。省資源。大面積効率に難
	CdTe系	16.1	19.8	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	8.9	11.9	(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	6.8	10.	(1-2.84)#	○	低コスト、省資源。中効率
	有機無機ペロブスカイト		16		○	

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.Green et al., Solar cell Efficiency tables (version 43)
 Prog Photovolt. ReAppl. 2014 22, 1-9s.

*** 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

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。

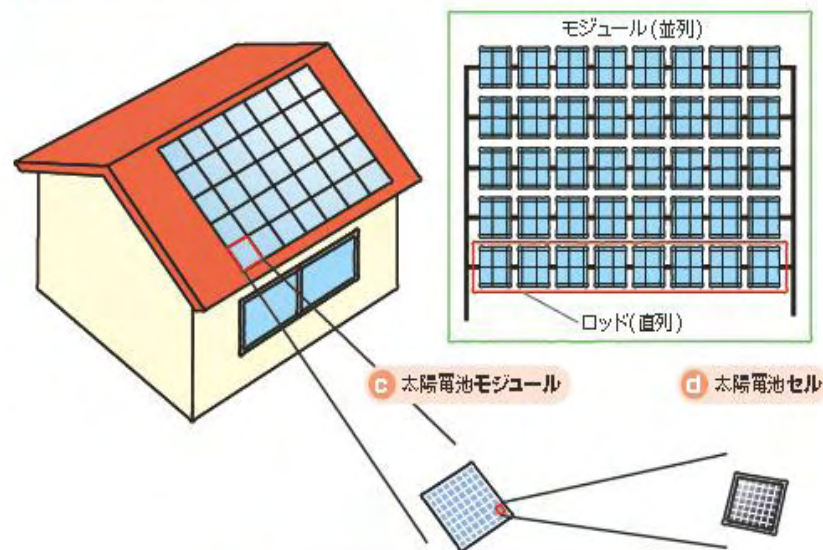
また、1辺10cmの正方形セルを流れる電流は、せいぜい4Aですが、5つのモジュール列を並列にすれば20A流せます。

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

a 太陽電池アレイ

b 太陽電池アレイの配線列(7直列5並列)



太陽電池セルを直列につないだものがモジュール、モジュールを直並列につないだものがアレイ



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



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。

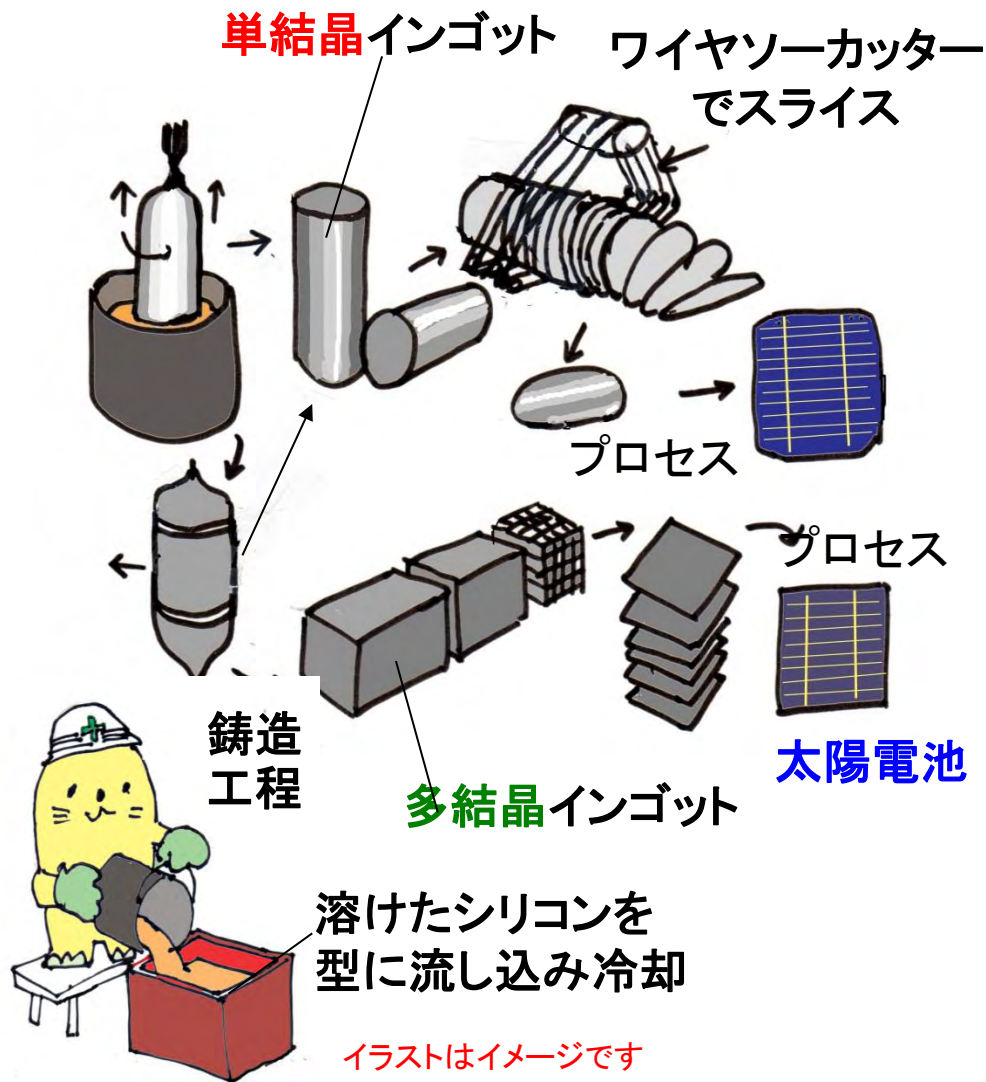


普及しているシリコン系太陽電池

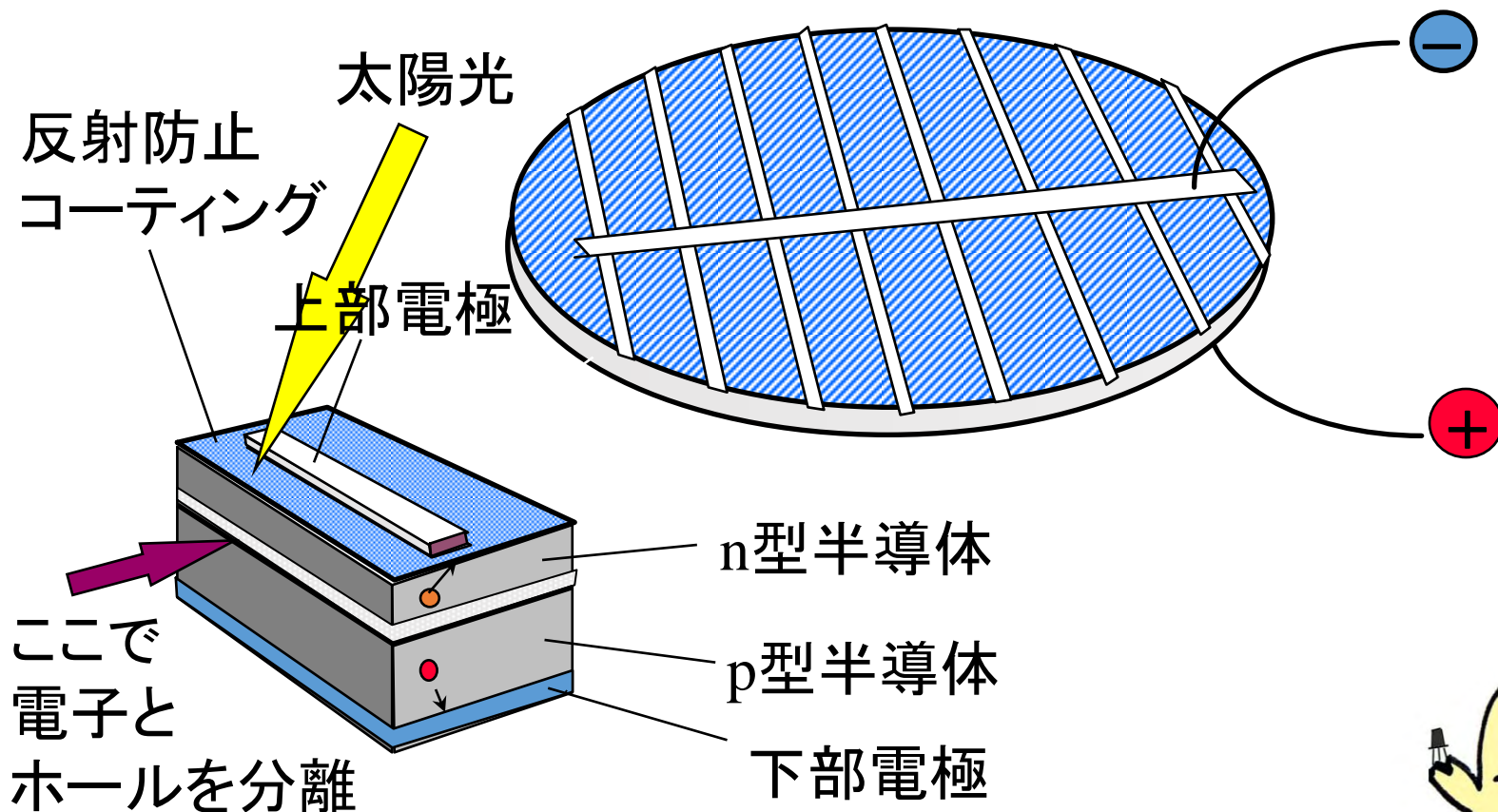
シリコン太陽電池ができるまで

単結晶系：単結晶インゴットをワイヤソー cutter 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。



太陽電池の仕組み



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。

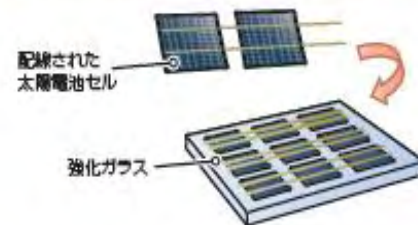
ここに使うガラス板は、台風などでもものが飛んできてもだいじょうぶなように、金属球の落下試験をして強度を確認した強化ガラスを使います。太陽電池パネルの上を工事の人が歩くことも想定されています。

樹脂と保護フィルムで封止

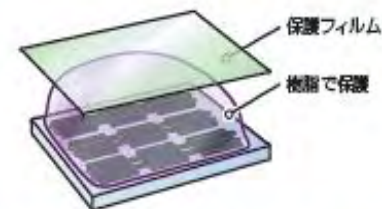
この上に樹脂を載せ、さらに保護フィルムで覆って、セルの配列を封止します。太陽電池セル自体の寿命はかなり長いのですが、封止に用いる樹脂の劣化が太陽電池モジュールの寿命を決めるといわれています。

フレームで覆って固定し、電極をつけて完成

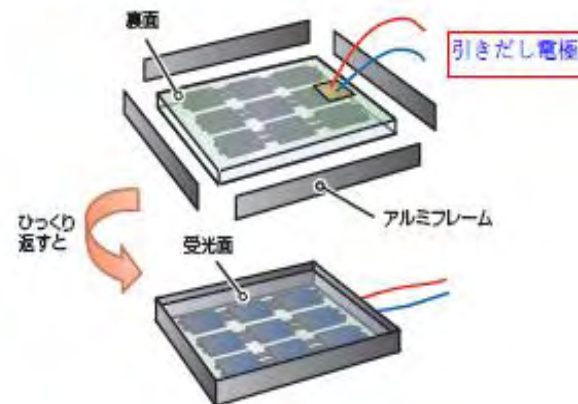
a 配線されたセルを、強化ガラス上に受光面を下にして配列



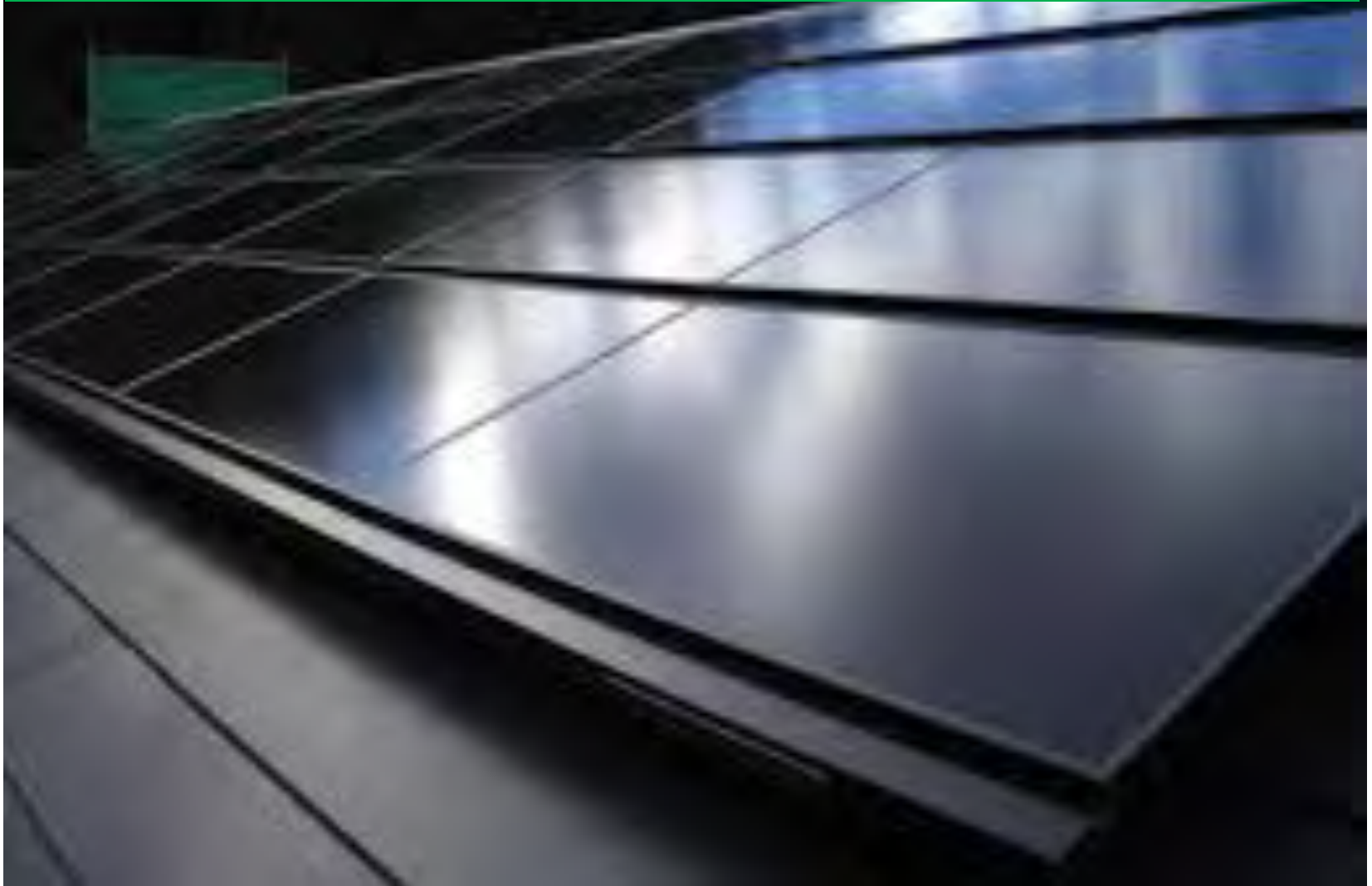
b セルの上に樹脂を載せ、保護フィルムで覆って封止



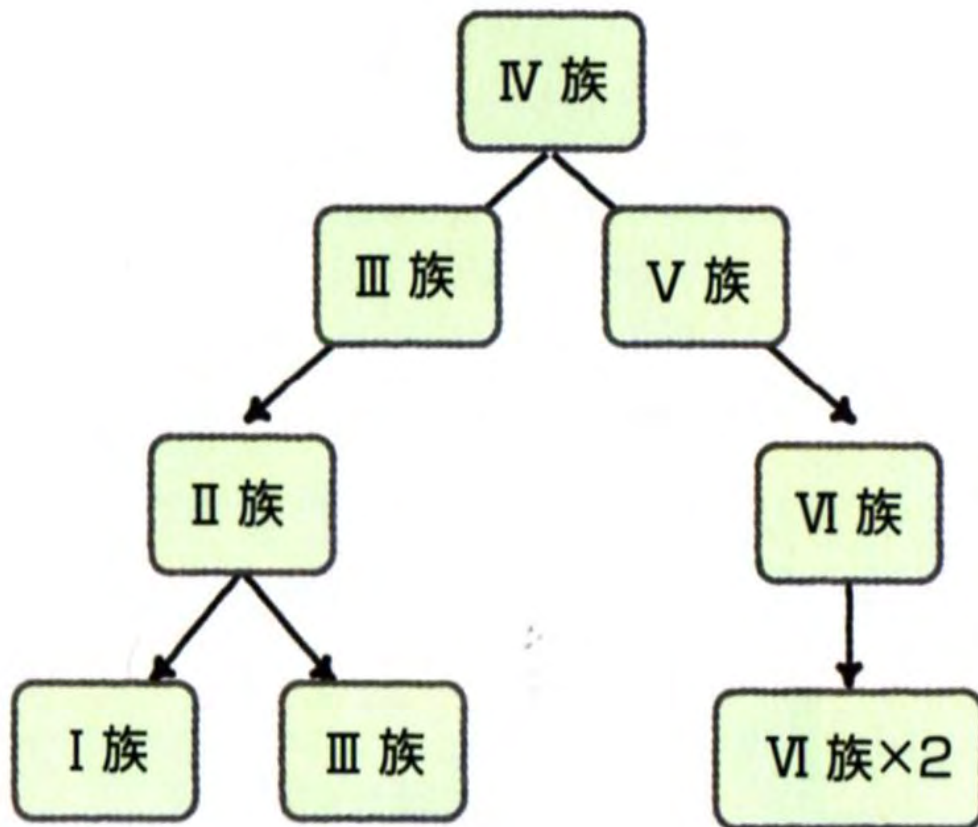
c フレームと電極をつけて太陽電池モジュールの完成



化合物太陽電池の高いポテンシャル



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)

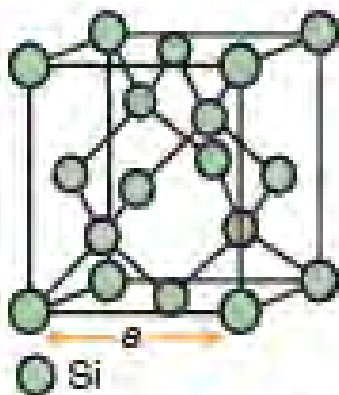
例 テルル化カドミウム
(CdTe)
閃亜鉛鉱構造(ZB)

例 セレン化銅インジウム
(CuInSe₂)
カルコパイライト構造(CH)



半導体の結晶構造

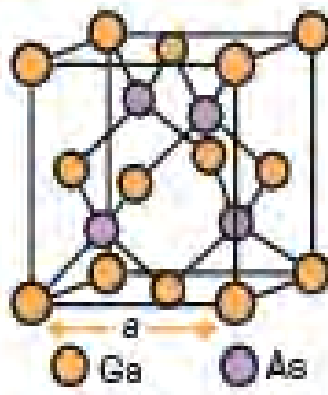
シリコン



格子定数 $a = 5.431 \text{ \AA}$

ダイヤモンド構造

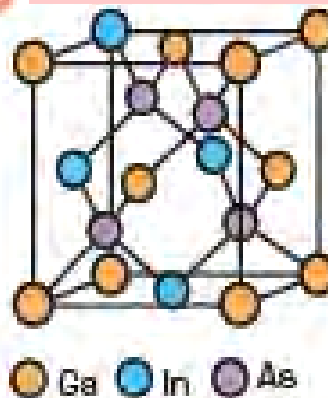
ヒ化ガリウム



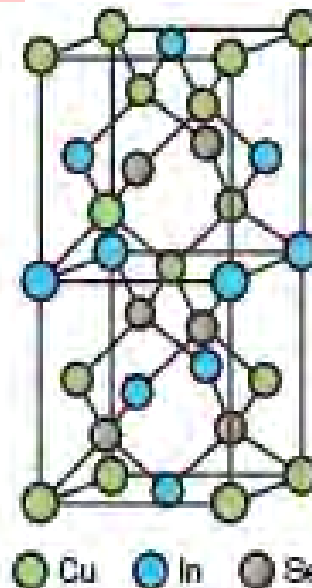
格子定数 $a = 5.653 \text{ \AA}$

閃亜鉛鉱構造 (ZB)

ヒ化ガリウムインジウムアロイ (混晶)



セレン化銅インジウム



カルコパイライト構造 (CH)

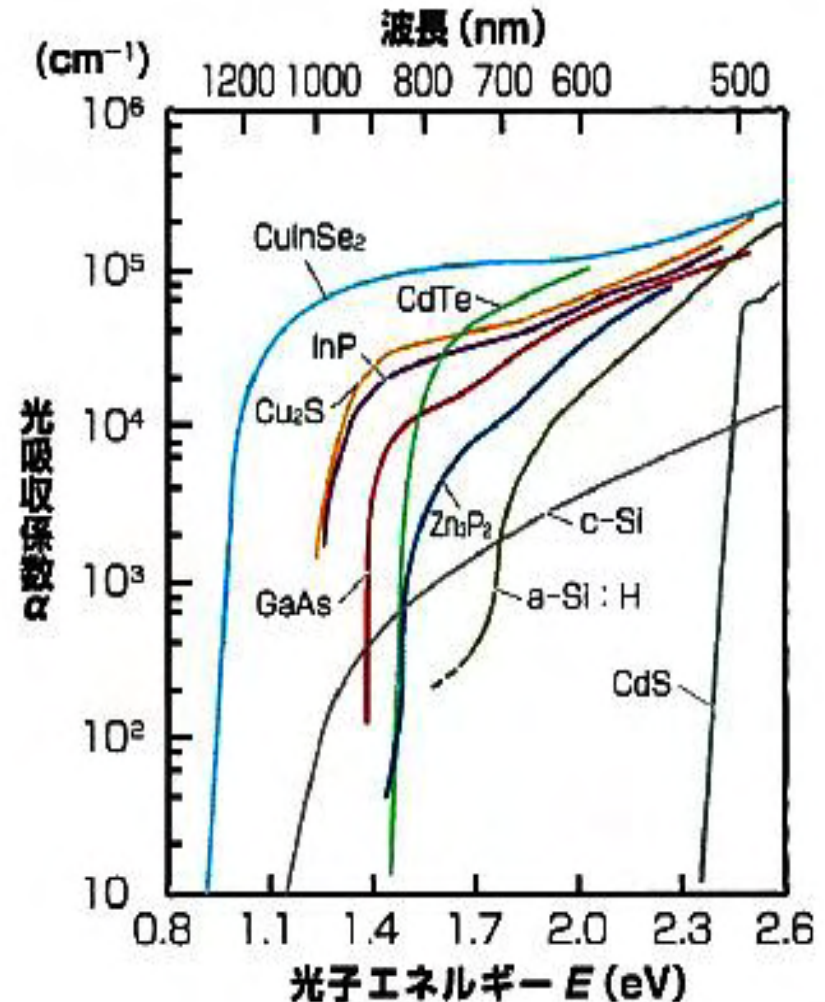
1.0~1.7eVの間の バンドギャップをもつ半導体

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16%程度しかありません。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	24.1	28.8	単接合非集光	△	超高効率。宇宙用。高コスト、資源問題に難
	38.5	44.4	多接合集光		
CIGS系	17.6	20.9	(0.99)&	○	低コストで大面積可能。省資源。大面積効率に難
CdTe系	16.1	19.8	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.

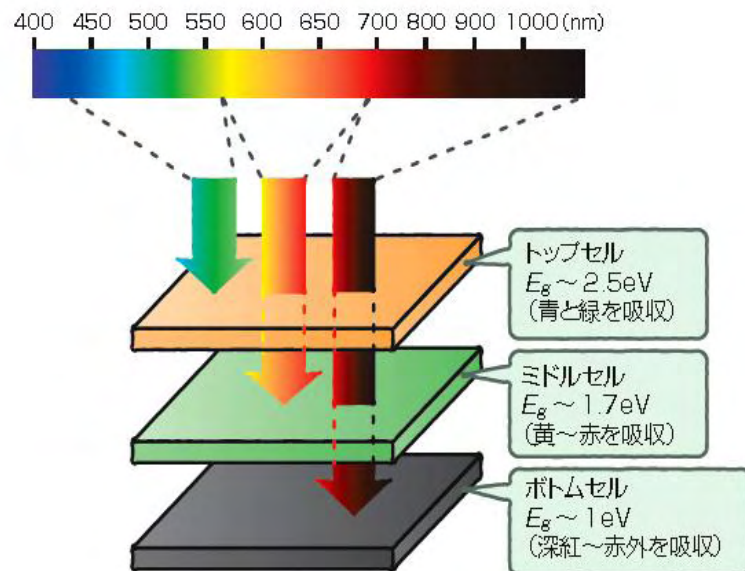
*** ピークパワー1Wあたりのモジュールコストを米ドルで表したものの

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。



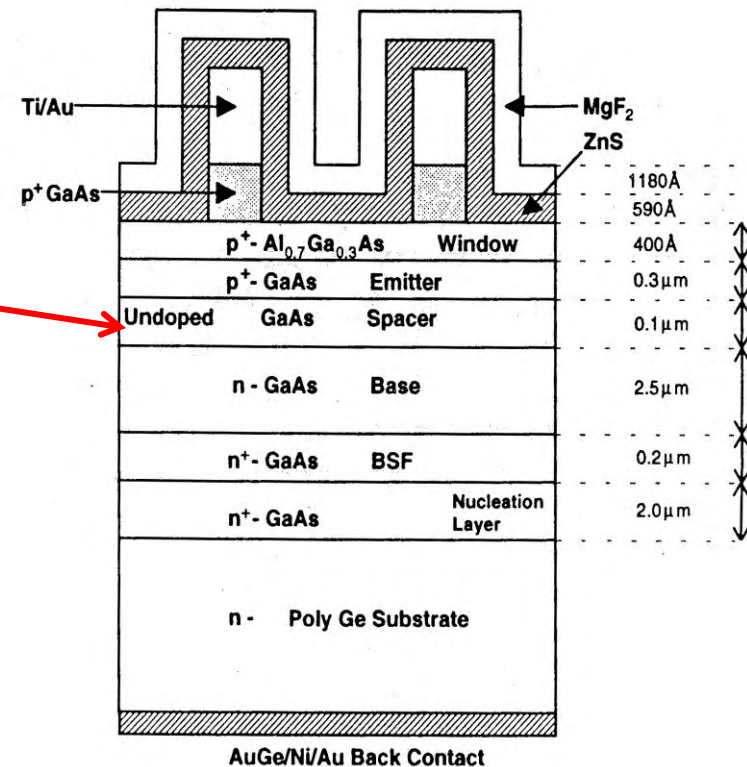
III-V 族太陽電池

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
InGaP/GaAs/InGaAs	集光 (302sun)	3接合	2	44.4	Sharp, 2013

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。



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基板上の多結晶 p^+/n 接合GaAs太陽電池の構造

CdTe太陽電池のプロセス

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、大量生産に向ききわめてシンプルなプロセスで作製します。



太陽光はガラス基板から入射する

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。

最近話題のCIGS太陽電池って何？

CIGSとは $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ の頭文字をとった略号です。

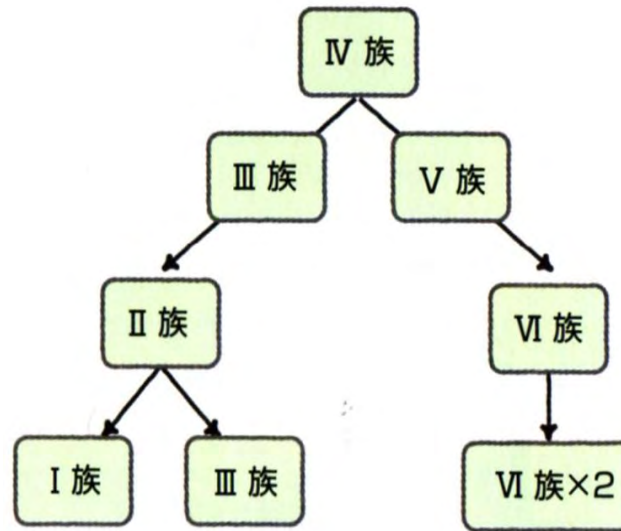
- $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ もCIGSと書けるので紛らわしいのですが市場にあるのは $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ のみです。
- CuInSe_2 のバンドギャップは1.04eV、ギャップ直上の吸収係数が半導体の中で最も高いといわれています。
- CuGaSe_2 (バンドギャップ1.53eV)との混晶を作ってVocを上げています。
- CIGS太陽電池のセル効率の最高値は20%です。
- 材料コストが低く、セル製造も容易です。

CIGSについて

CIGSとは、CIS(CuInSe_2)とCGS(CuGaSe_2) 混晶である $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ の略称です。

CISはIV→III-V→II-VI→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

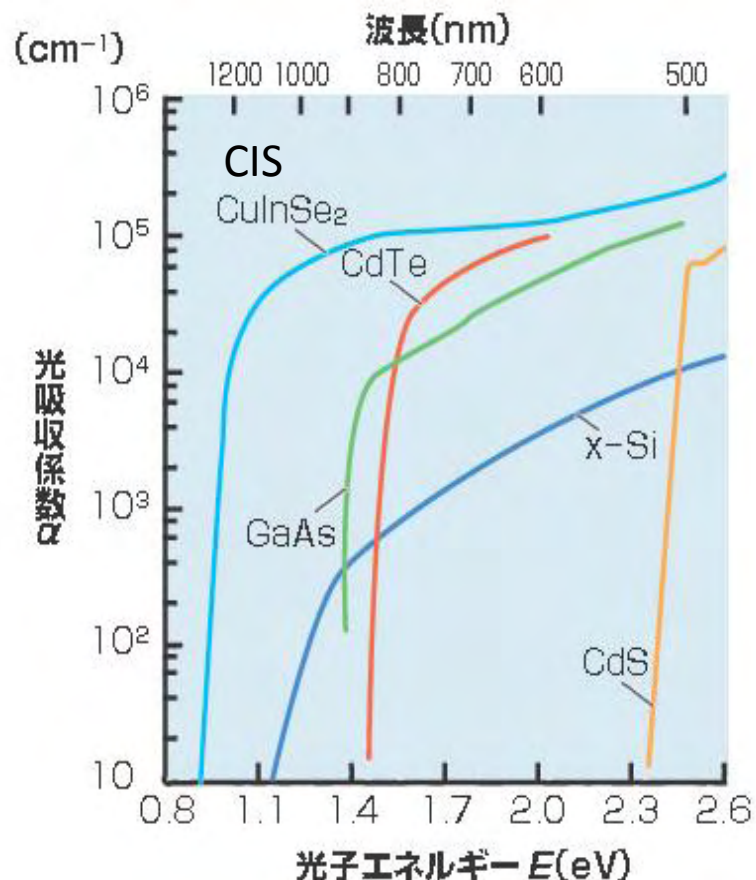
CIGSの光吸収をシリコンと比較

図は、いくつかの半導体の光吸収スペクトルを比較したものです。

シリコンは、「間接遷移型吸収端」をもつので光吸収が弱いのです。

これに対し、CIGS、CdTe、ガリウムヒ素などは「直接遷移型吸収端」なので光吸収が強いのです。

波長の長い(赤外)光をよく吸収するので、朝・夕の発電量が多いのです。



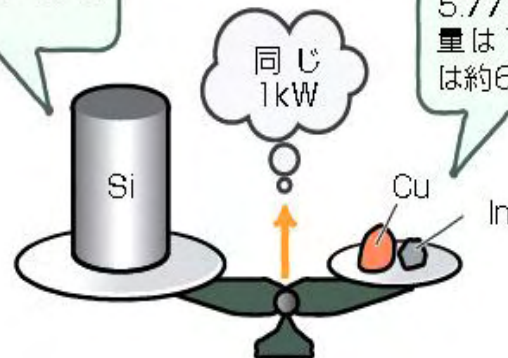
1kW発電するのにシリコン何kg必要？ CIGSなら？

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

シリコンの太陽電池では、約 $200\mu\text{m}$ 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

CIGS薄膜では $2\mu\text{m}$ 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。

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

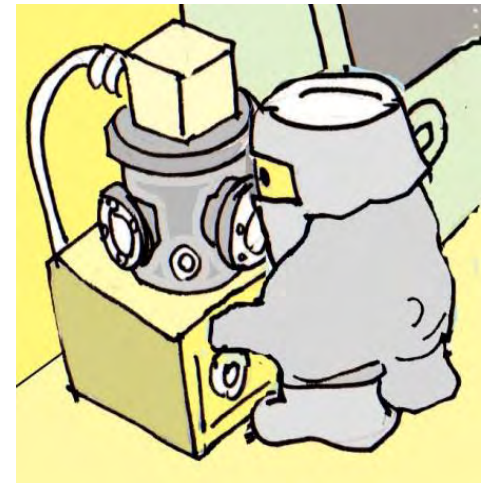
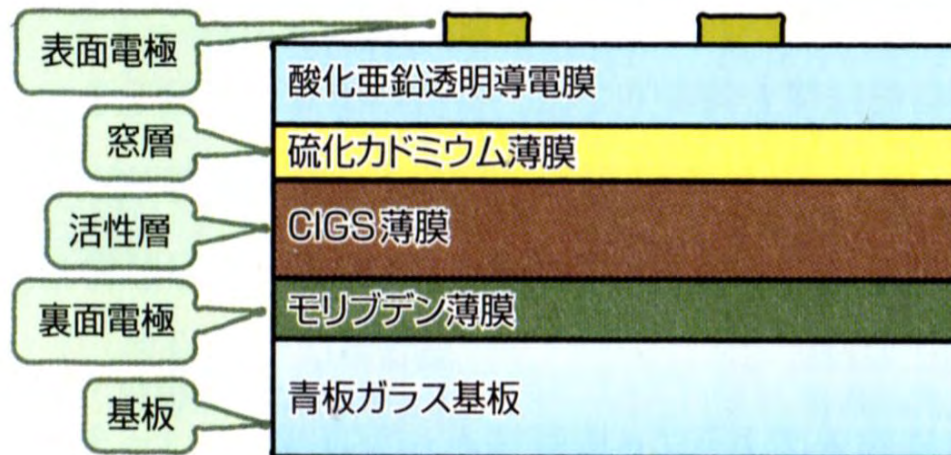


効率が10%として、1kWの電力を得るには 10m^2 の面積が必要。CISの厚みを $2\mu\text{m}$ とすると、体積は 20cm^3 となる。CISの密度は5.77であるので、必要なCISの重量は115g、金属(Cu+In)の重量は約60g



CIGS系多結晶太陽電池の構造と薄膜形成プロセス

- 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17.8%の効率が得られます。



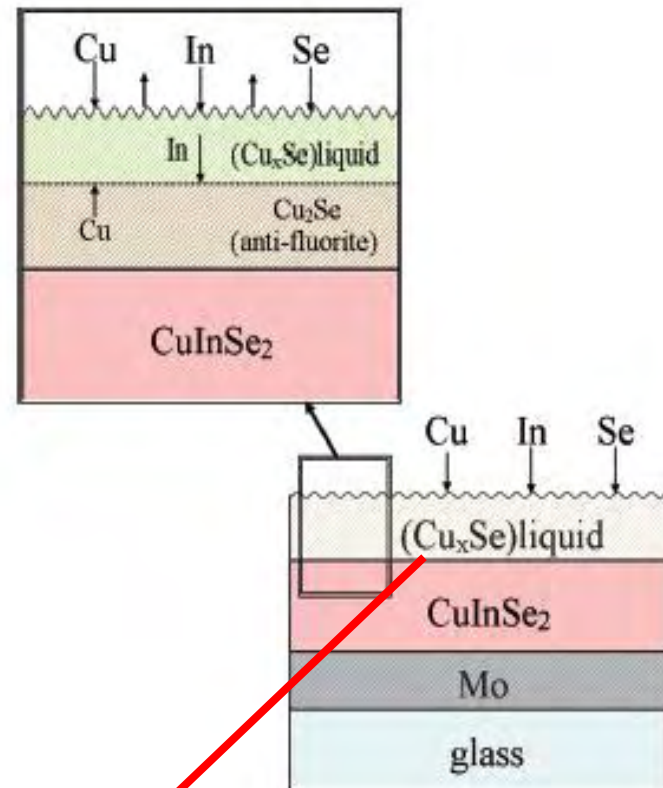
CIGSの製造プロセス (1)バイレーヤー法

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といいます。



Cu_xSe はKCN処理
などで除去します。

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。

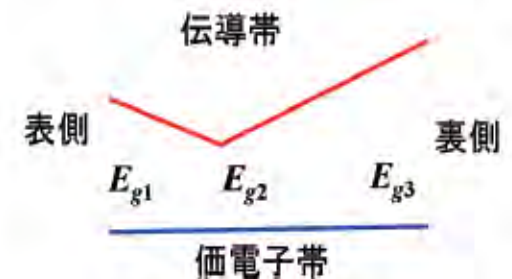
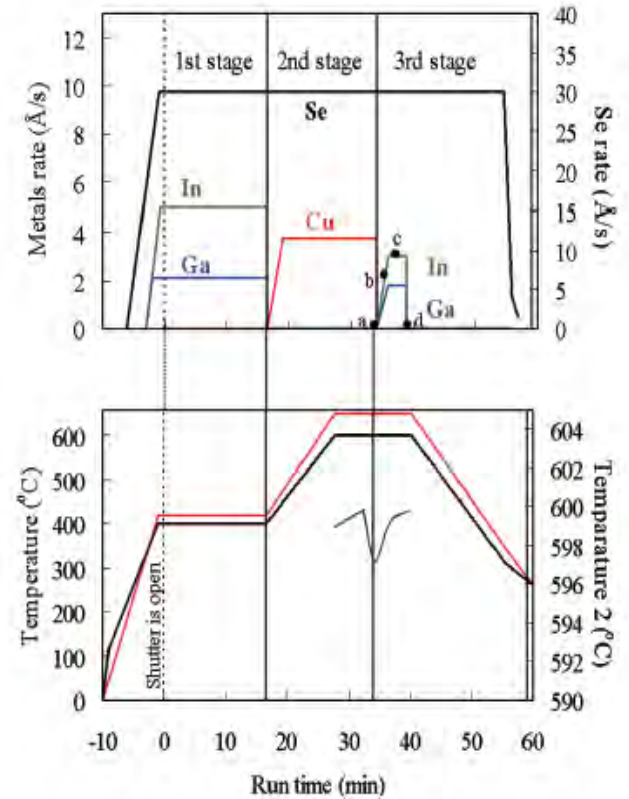
第二段階: 基板温度を600 °C程度まで上昇させてCu とSe を蒸着して膜全体をCu 過剰

(Cu/(In+Ga) > 1) 組成にします。

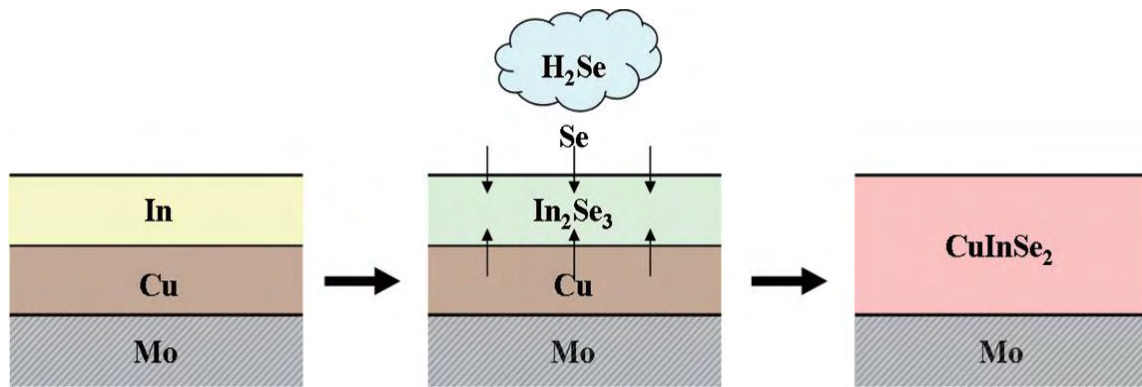
第三段階: 再びIn,Ga,Se を照射して膜の最終組成をCu 不足 (Cu/(In+Ga) < 1) にします。

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。

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 (3) セレン化法



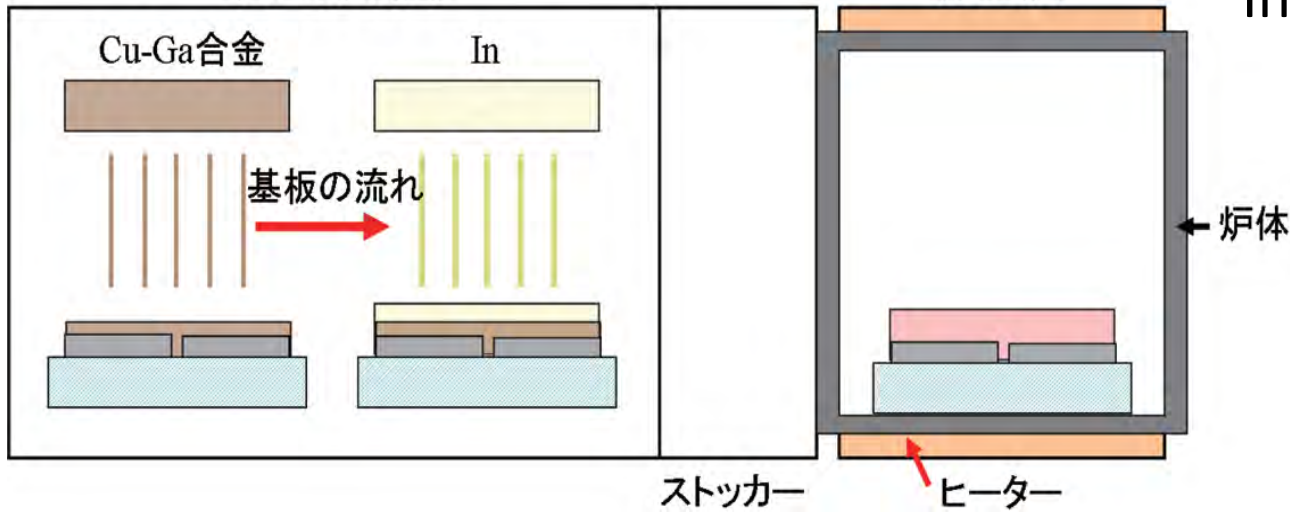
Mo 裏面電極の上にCu, In の順に金属膜を形成.

その積層膜を H_2Se ガス中で熱処理→まず表面のIn が H_2Se と反応して In_2Se_3 が生成.

次に, その In_2Se_3 中に裏面からCu が, 表面からSe が拡散して次第に In_2Se_3 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)



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

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、高効率を得られているのは、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。

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も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。

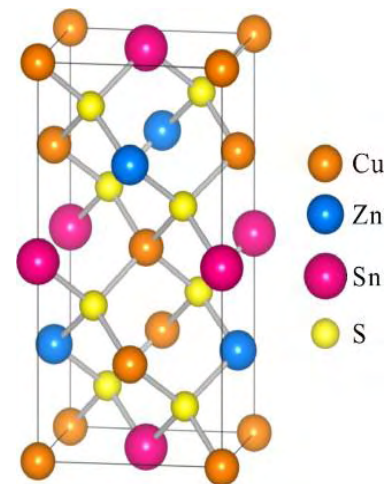
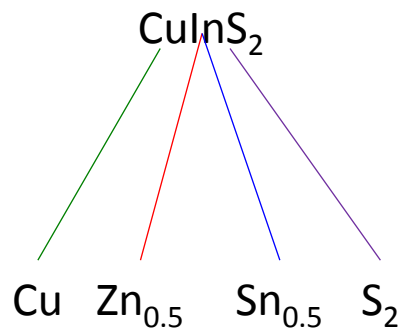
CIGSについても、かろうじて銅(Cu)が25位に入っているだけなので、インジウム(In)に代えてスズ(Sn、30位)と亜鉛(Zn、31位)を使う $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ という4元化合物に置き換える研究が始まっています。Copper zinc tin sulfideの頭文字です。

結晶構造はKesterite構造です。因みにKesteriteとは $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ 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



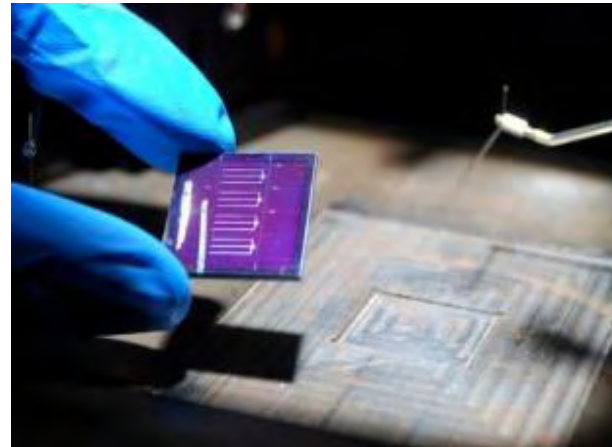
CZTSで世界最高効率12.6%



【東京ー2013年12月10日】

ソーラーフロンティアは、IBMコーポレーション、東京応化工業株式会社とのCZTS太陽電池に関する共同研究において、CZTS太陽電池セル(0.42cm²)でのエネルギー変換効率が12.6%(米ニューポート社測定[\[1\]](#))に達しましたのでお知らせします。これまでの世界記録は、今回同様の共同研究チームで達成した11.1%(2012年8月当社発表済み)で、わずか一年での世界記録更新となります。

今回の研究成果は、論文誌*Advanced Energy Materials*に11月27日付で掲載済みです[\[2\]](#)。



写真は
2012年8月30日
プレスリリース

写真提供: IBMコーポレーション (www.research.ibm.com)

太陽電池のエネルギー回収期間は？

- エネルギーペイバックタイム（エネルギー回収時間）とは、太陽電池を製造するために使うエネルギーを太陽光発電によって回収するために、どのくらいの時間が必要かを表す数値です。エネルギーペイバックタイムは、システムを構成するすべての機器類の製造エネルギーと、システムから毎年得られる発電量の比率から計算されます。

- 製造エネルギーは製造技術の改良、製造規模の拡大などによって次第に減少します。後者は太陽電池の変換効率やシステムの利用効率の改善によって増大するため、技術革新の途上にある太陽光発電のペイバックタイムは年々急激に短くなっています。

表1 太陽電池の製造に要するエネルギーと住宅用太陽電池(3kW)

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

(製造規模100MWの場合)

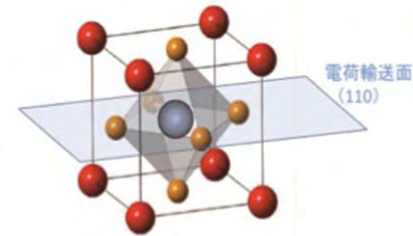
有機無機ペロブスカイト太陽電池



○ X: ハロゲン

● A: CH_3NH_3

● B: Pb



- 有機無機ハイブリッド構造のペロブスカイト結晶を光吸収に用いることにより、太陽電池のエネルギー変換効率が16%を超える効率に届いている。
- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = ハロゲン) の組成から成るペロブスカイトは、溶液塗布と乾燥によって容易に薄膜が形成される。
- 1990年代に我が国でそのユニークな物性と発光特性が研究され、2009年にこれを光電変換に使った最初の研究を宮坂らが報告した。
- 当初は色素増感太陽電池の固体増感剤として酸化還元電解液を組み合わせた系であったが、2012年にはこれを有機の正孔輸送材料と接合した全固体の素子で10%を超える効率を実現した。
- その後、層構成に改良が加えられて1ヵ月単位で高効率化の成果が続々と発表され、2013年にはScience誌のBreakthrough of the yearに選ばれている。高効率の原資となっているのは強い光吸収(集光)能力と、1Vを超える高い出力電圧である。

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のが技術的に難しく、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

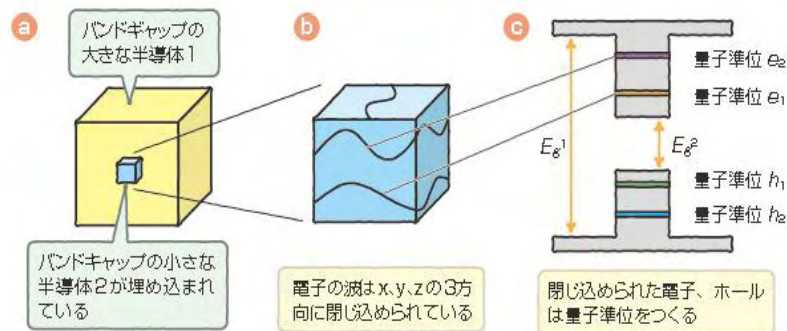
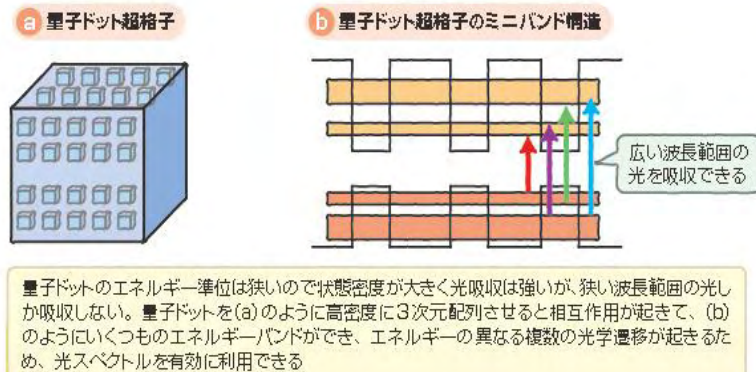


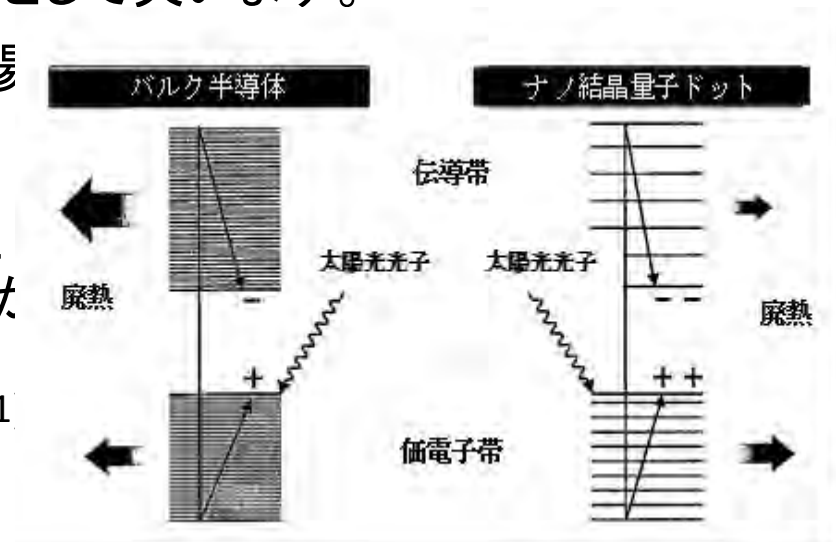
図3 量子ドット超格子の電子状態



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)



発光ダイオードのはなし



光る半導体

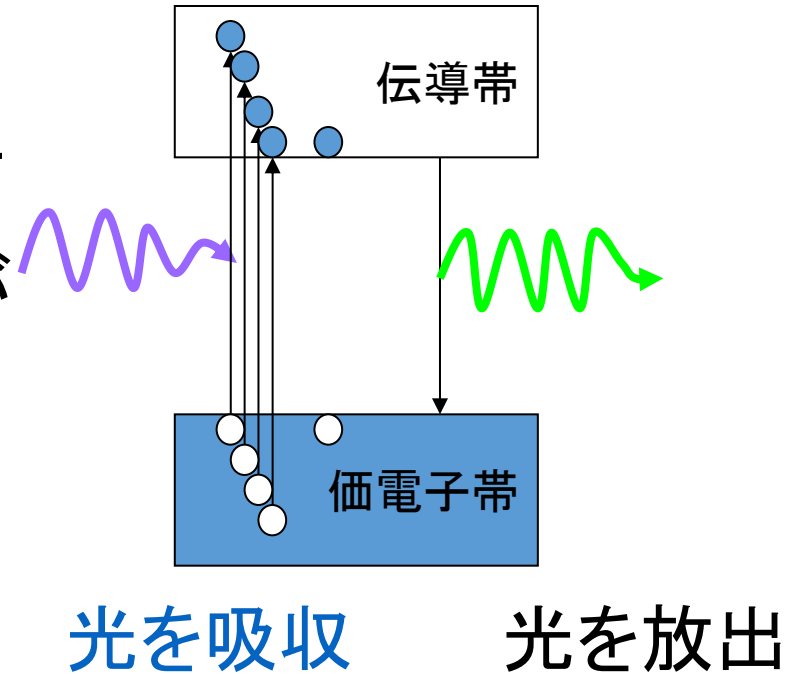
- 半導体にバンドギャップより高い光子エネルギーの光を照射すると、光が吸収され、電子が価電子帯から伝導帯に励起され、価電子帯にホールが生成されます。
- この状態は、平衡状態ではないので、励起光を切ると励起された電子が価電子帯に戻り、ホールと再結合し、基底状態に戻ります。戻るときに、励起状態で持っていたエネルギーを光として放出する場合と、格子振動を通して熱になる場合があります。前者をルミネセンスといいます。

さまざまなルミネセンス

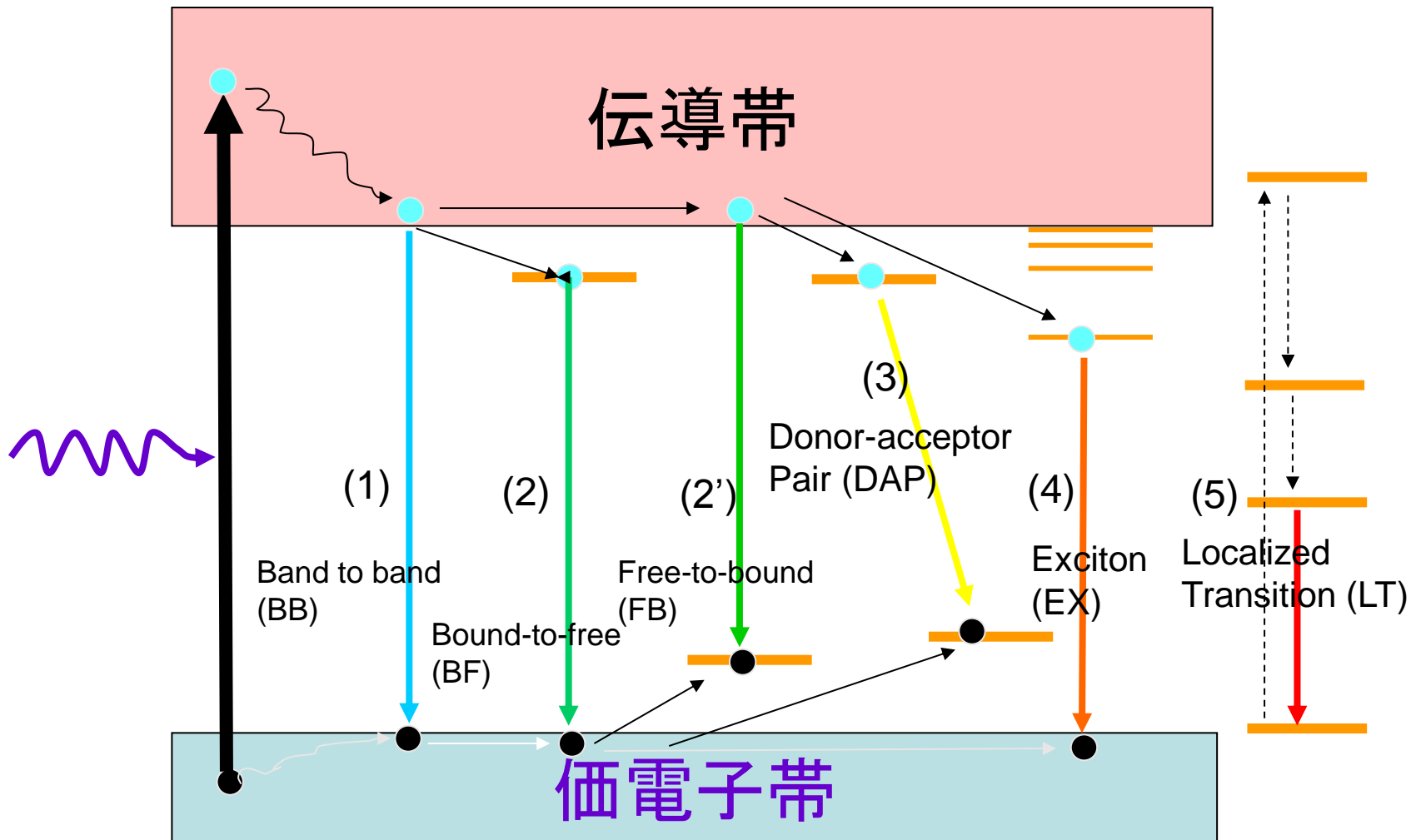
- 半導体において価電子帯の電子を伝導帯に励起する方法には、光の照射だけでなく、電界の印加、電子の注入、電子線の照射などがあります。
- **光**で励起: フォトルミネセンス(**PL**): 蛍光ランプ
- **電子線**で励起: カソードルミネセンス(**CL**): ブラウン管
- **電界**で励起: 真性エレクトロルミネセンス(**EL**)
- **キャリア注入**で励起: 注入形エレクトロルミネセンス(発光ダイオード **LED**): LEDランプ

半導体のフォトルミネセンス

- 励起光子($h\nu > E_g$)が入射します
- 価電子帯から伝導帯へ電子が遷移します。
- 伝導帯に電子、価電子帯にホールが生成します。
- 電子、ホールが移動します。
- 再結合してエネルギー差を光子として放出します。

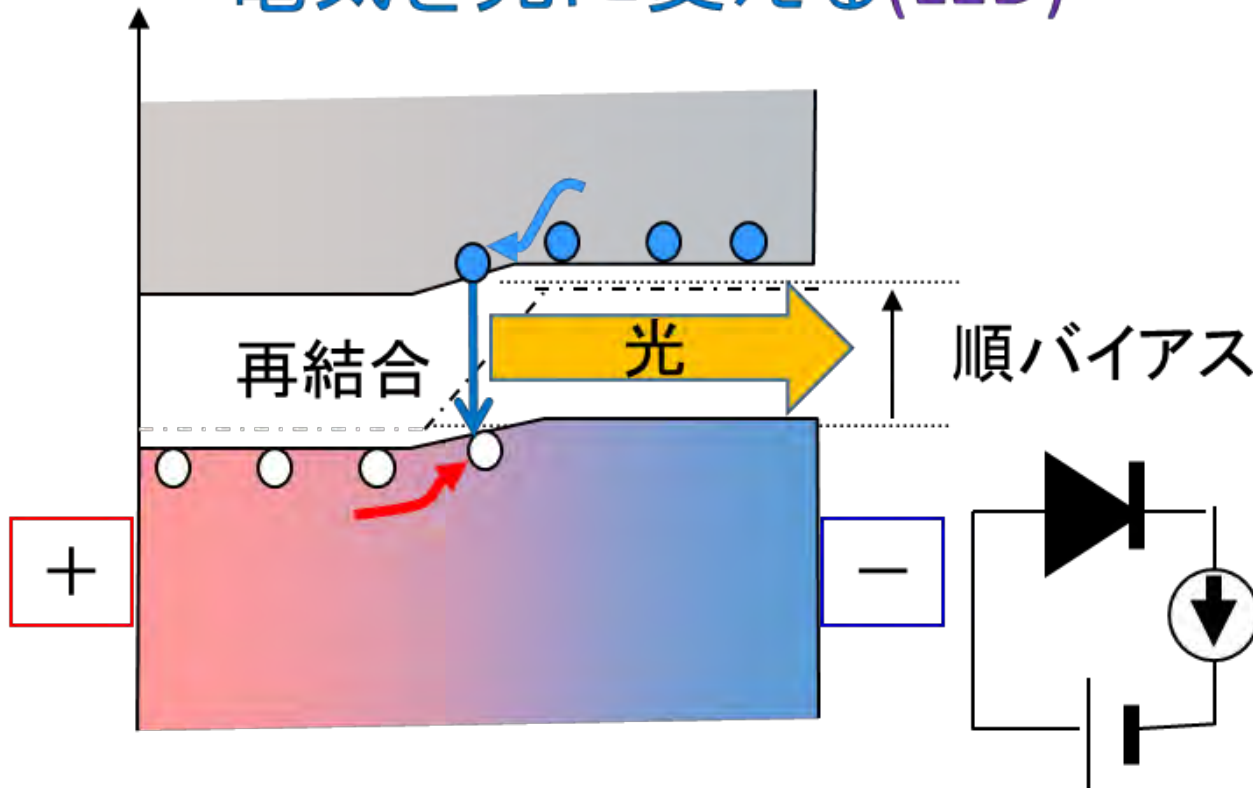


フォトルミネセンスの機構



発光ダイオード

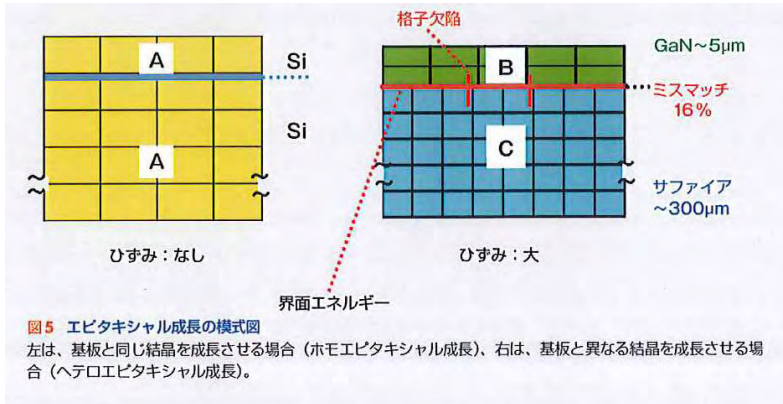
電気を光に変える(LED)



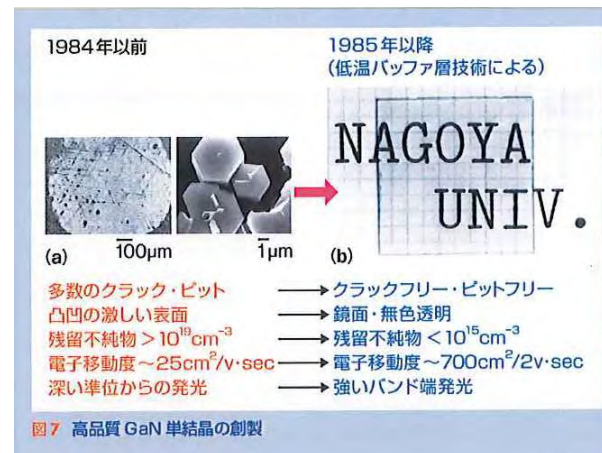
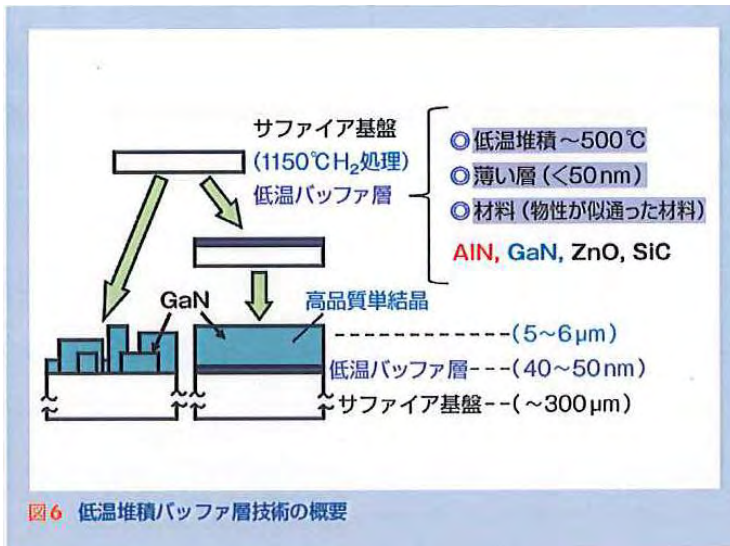
青色発光ダイオードはなぜ 難しいとされたのか

- 青色を出すためには、バンドギャップが2.6eV以上のワイドギャップ半導体が必要。
- ワイドギャップ半導体は、誘電率が小さいので、ドナーやアクセプターの準位が深く(バンド端から離れている)ので、活性化しにくい。
- ワイドギャップ半導体は結合が強いので融点が高い
- 格子整合する基板が入手できないので、格子不整合比の大きなサファイヤなどを使わなければならない。
- P型ドーピングをすると、結晶欠陥ができてキャリアを相殺してしまう自己補償効果が起きるとされていました。

ブレイクスルー(1)



- 当時GaN単結晶基板は存在せず、16%もの格子不整合のあるサファイア単結晶基板が用いられたため界面の転位密度が高く結晶性の悪い結晶しか得られなかった。
- 1985年赤崎氏は、天野氏の協力を得て、**低温成長AlNバッファ層を挿入**することによって格子不整合による界面エネルギーを緩和できることを見出し、鏡面の高品質GaNの結晶成長に成功した。このことが後の伝導度制御、pn接合LEDにもつながっている。

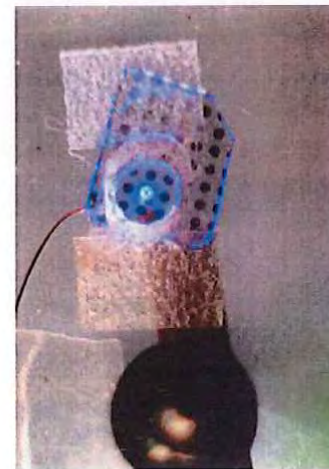


図は、科博の雑誌Milsil No.1 2014による



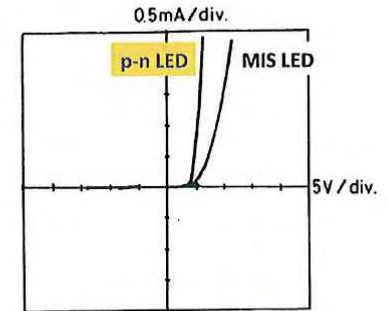
ブレークスルー(2)

- 赤崎氏らは「GaNでは自己補償効果を議論するにはまだ早い。まず残留ドナーが $10^{10} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下の高品質結晶を実現してから論ずべきである」と考え、低温成長バッファー層技術で得られた残留ドナー濃度の低い結晶においてZn添加を試みました。
- 1987年、天野氏がZn添加GaN単結晶を電子顕微鏡観察している際に、青紫色の発光増大を観測しました。
- 1989年になりMgドープしたGaNに電子線照射することで青紫色フォトルミネッセンスの増大とp型伝導性がもたらされることを確認、世界ではじめてGaNのp型結晶の作製に成功、pn接合型GaN青色LEDのプロトタイプを実現しました。



サファイア基板上的のGaN

写真の黒い点がpn接合型青色LED。中央の1つのLEDのみに電流を流して発光させている。



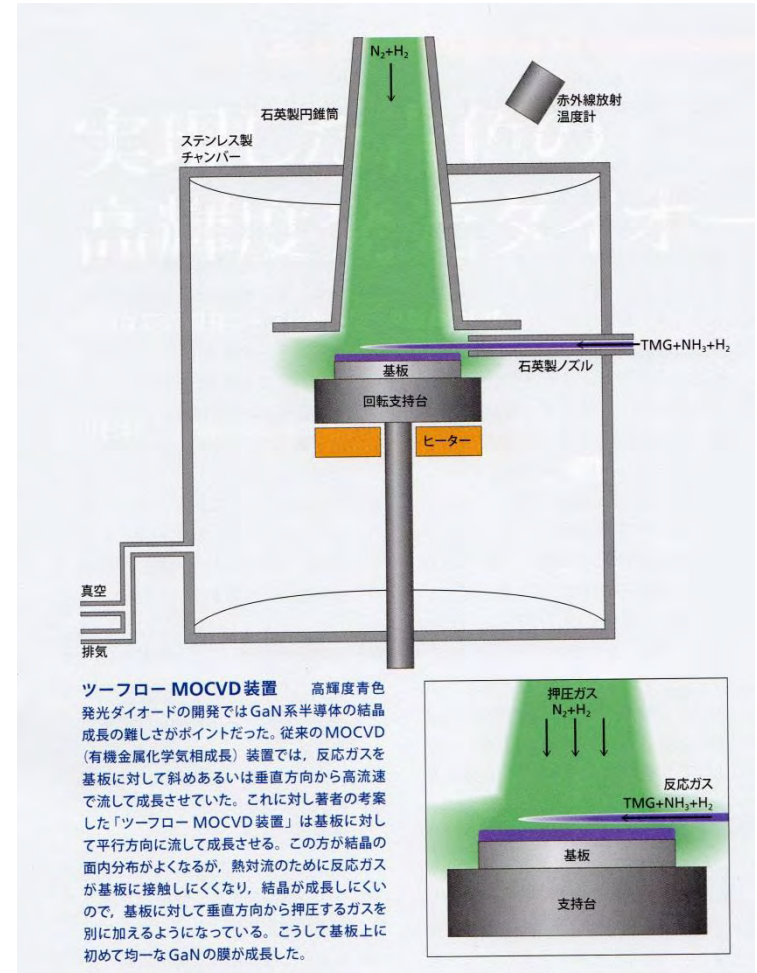
GaN LEDの電流-電圧特性

pn接合型青色LED(左)の特性は理論どおり。一方、MIS型(右)は立ち上り電圧が高く、また、ばらつきが大きい。

図8 GaN pn接合型青色発光ダイオードの実現

ブレークスルー(3)

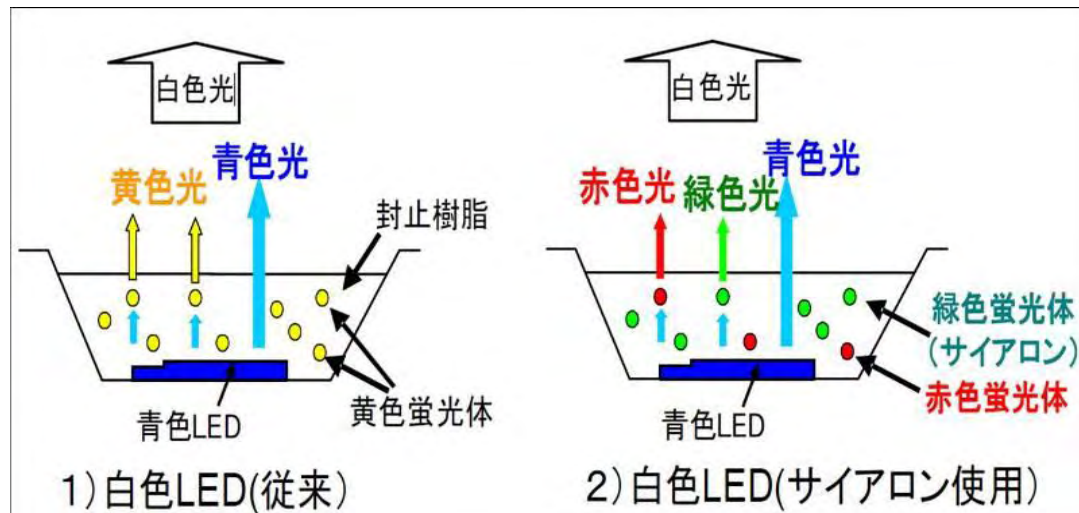
- 1989年中村氏は独自に2フロー型MOVPE装置を開発、低温成長GaNバッファー層を用いGaNの高品質結晶成長法を確立した。
- 中村氏が得たGaN結晶の発光特性は赤崎氏のGaNより圧倒的に優れていた。
- 中村氏は1991年電子照射によらず熱処理のみでもp型結晶の作製は可能であることを示した。
- 1992年には、InGaN混晶の作製に成功、1993年日亜化学は高輝度青色LEDの販売を開始した。



図はニッケイサイエンス2014年12号p22より

白色LED

- 市販の白色LEDは、LEDの青色と、それによって励起された蛍光体の黄色(1)、または、蛍光体の赤・緑(2)の発光色を加色混合して白を出しています。
- 将来は、RGB3色のLEDによる白色が主流になるでしょう



まとめ

- ここでは、半導体結晶のpn接合を作ることによって、光を電気に変えたり、電気を光に変えたりできることをお話ししました。
- 太陽電池もLEDも良質の結晶を作ることがポイントになります。
- 暮らしを豊かにする半導体結晶の研究開発のますますの発展に期待します。

