

東京六稜倶楽部【第143回】
平成26年11月19日(水)

「太陽電池のキホン」 ～やさしい太陽電池の話～



佐藤勝昭(72期)

東京農工大学名誉教授

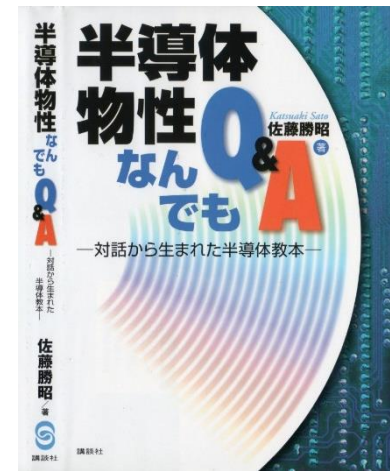
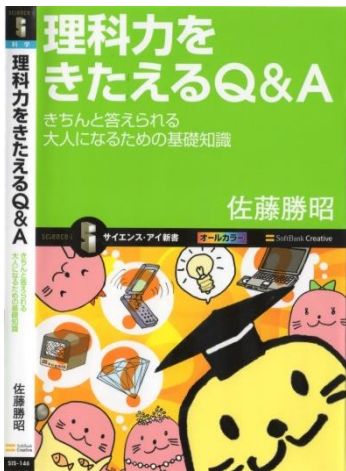
科学技術振興機構研究広報主監

自己紹介



- 1968-1984 NHK基礎研で多元磁性半導体などを研究
- 1984-2007 農工大にて CuInSe_2 , CuGaSe_2 などの基礎研究と太陽電池の研究、 $\text{CdGeP}_2:\text{Mn}$ 多元磁性半導体などを研究
- 1994年から自宅に3kW太陽電池を設置
- 2011年「太陽電池のキホン」を出版

わたしの著書たち



はなしの進め方

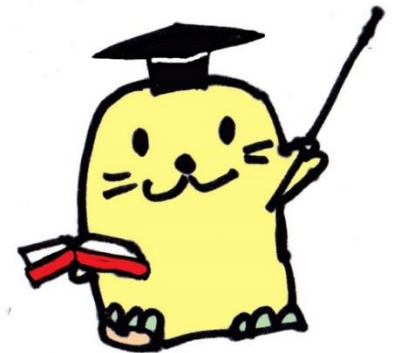
なぜいま太陽電池？

- 太陽光のパワーは 1m^2 あたりいくら？
- 目に見える光の波長は何nmから何nm？
- なぜ光を当てて電気が起きるの？
- 発電するには半導体のしかけが必要
- 電気になるのは太陽光のパワーの何%？
- 普及しているシリコン系太陽電池
- 化合物半導体太陽電池
 1. 宇宙用の太陽電池は何でできている？
 2. 最近話題の多元系CIGS太陽電池って何？
 3. 1kW 発電するのにシリコン何kg必要？CIGSなら？
 4. CIGS太陽電池はどうやって作る？
 5. CZTS太陽電池って何？



いまなぜ太陽電池

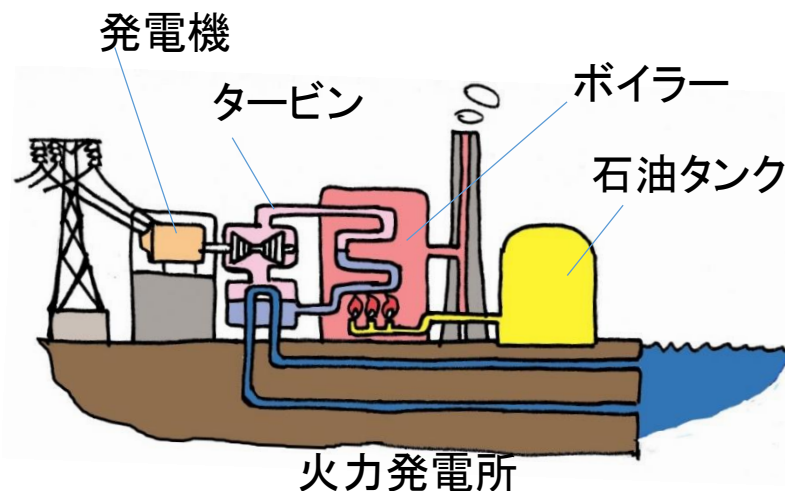
- 化石燃料は大昔の太陽の恵みで作られた
- 待ったなし、温室効果ガスによる地球温暖化
- 原子力発電には頼れない
- 自然の恵みがもたらす再生可能エネルギー



化石燃料は大昔の太陽の恵みで作られた



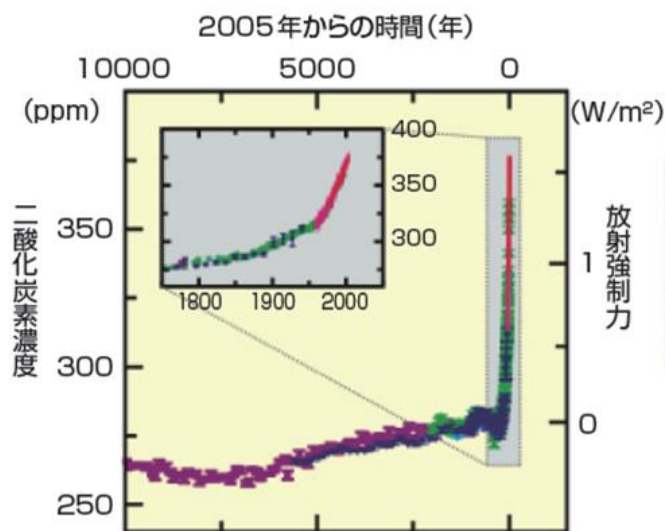
何億年も前の生物が化石燃料になったので、いわば化石燃料は太陽光の缶詰である



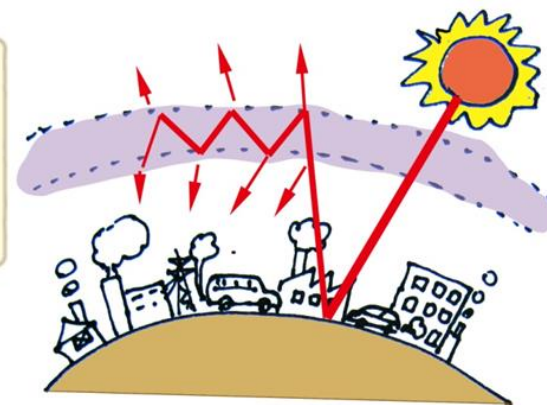
地球に降り注いだ光はやがて地面や海に吸収されて熱に変わります。これによって、風が吹き、雨が降り、植物が育ち、それを食べる動物が育ちます。大昔の植物が枯れたり、動物が死んだあと、それらが地中の中で石炭や石油になりました。これが化石燃料です。

私たち人間は、大昔の太陽の恵みを燃やして文明をつくりました。

待ったなし、温室効果ガスによる地球温暖化



出典：IPCC 第四次報告書(2007)

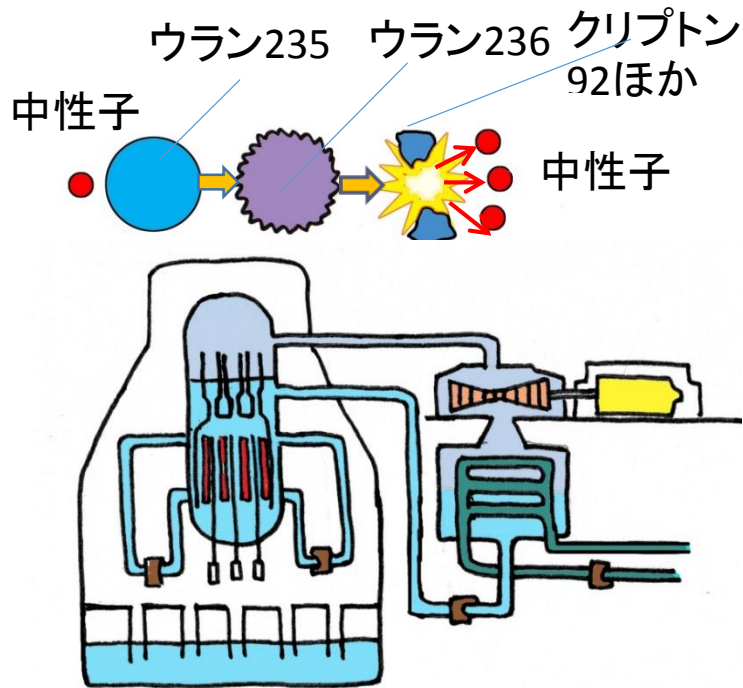


その結果、たくさんの二酸化炭素が生じ、それが地球の全体をおおって、地球の温度を高くしています。

ことし、はじめて400ppmを超えたと国連の機関が発表しました。

これを温室効果ガスによる地球温暖化といいます。

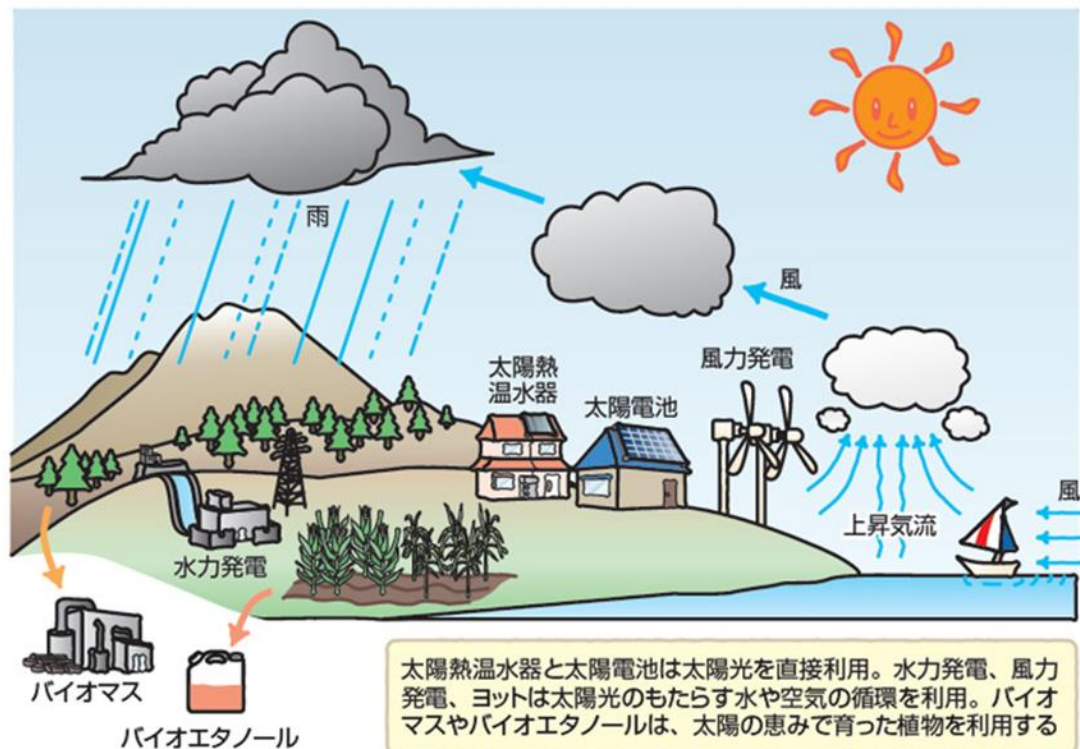
原子力発電には頼れない



- 化石燃料を使わない発電として原子力発電が注目されました。
- しかし、3.11東日本大震災に伴う福島第1原子力発電所の炉心溶融事故の結果、その安全性に疑問が投げかけられました。
- 日本は、今後、これまでのように原子力発電に頼るわけにはいきません。

自然の恵みがもたらす再生可能エネルギー

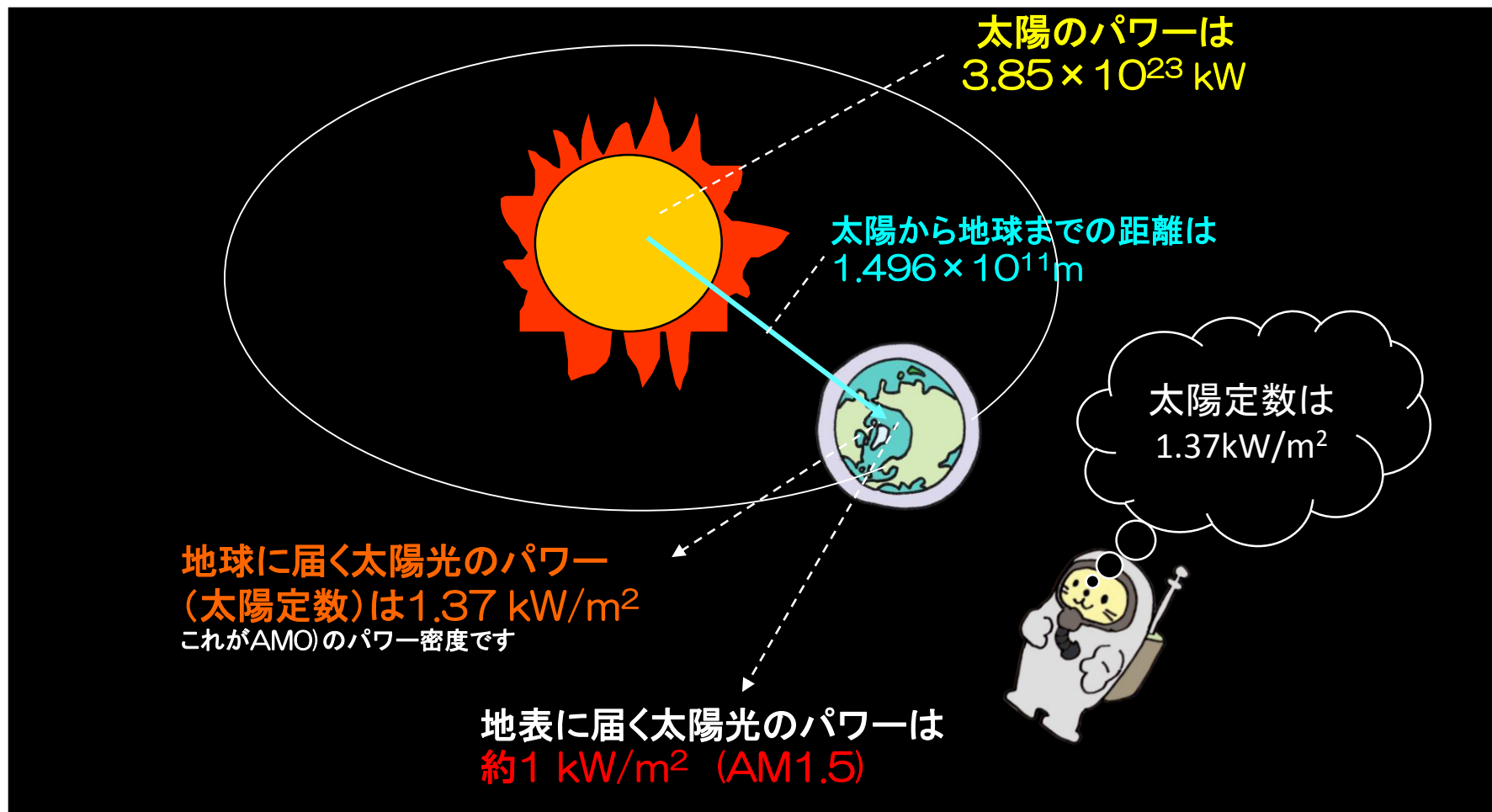
図4 太陽など自然の恵みがもたらす再生可能エネルギー



私たちは、なるべく石炭や石油を燃やさないで、エネルギーを作り出さねばなりません。このため、水力発電、風力発電、波力発電、太陽光発電などさまざまな自然のエネルギーを電気に変える技術が使われるようになってきました。

このうち今回は、太陽光発電についてお話しします。

太陽光のパワーは 1m²あたりいくら？



パワーとエネルギー



パワー(電力)とは、単位時間[1秒]のエネルギー[単位]の流れを表します。100Wの電球は1秒間に100Jのエネルギーを消費します。 $W=J/s$ です。

単位面積[$1m^2$]を単位時間[1秒]に流れるエネルギーをパワー密度といい、単位は W/m^2 です。

パワーに時間をかけるとエネルギーになります。100Wの電球が1時間に消費するエネルギーは100Whです。 $1Wh=3600J$ です。



地表における太陽光AM1.5とは？

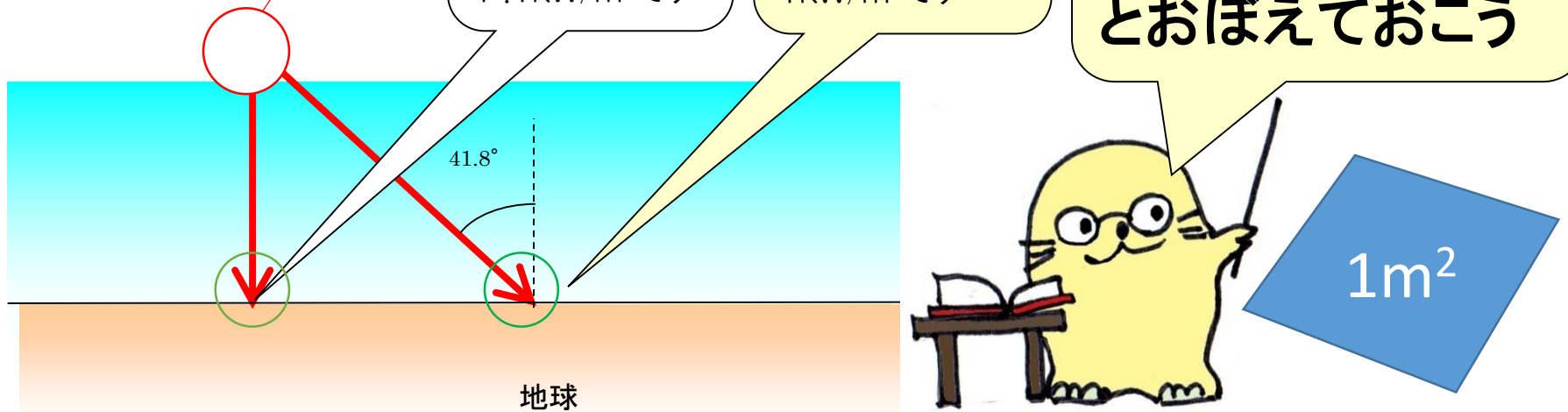
通り抜けてくる空気の量をエアマスAMといい、大気圏外ではAM-0、天頂から垂直に入射する場合をAM-1、中緯度地帯では1.5倍の空気層を通過して来ると考えてAM-1.5と呼んでいます。**AM-1.5の太陽光のパワー密度は約 $1\text{kW}/\text{m}^2$** です。

空気層に入る前の太陽光のパワー(AM0)は太陽定数 $1.37\text{ kW}/\text{m}^2$ です。

地表に垂直に照射する場合をAM1.0といいます。パワーは約 $1.1\text{ kW}/\text{m}^2$ です

地表に斜め 41.8° で照射する場合をAM1.5といいます。パワーは約 $1\text{ kW}/\text{m}^2$ です

太陽光のパワーは 1m^2 あたり 1kW とおぼえておこう

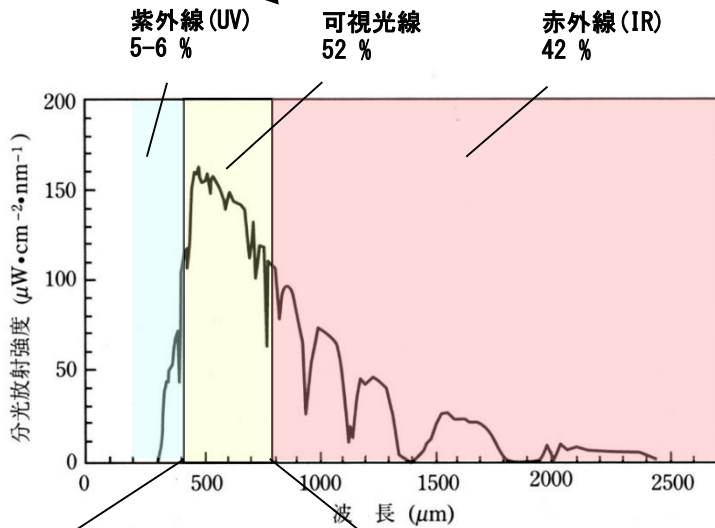


目に見える光の波長は何nmから何nm？ — 太陽光のスペクトル —

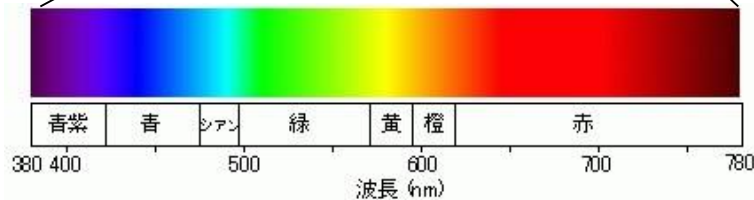
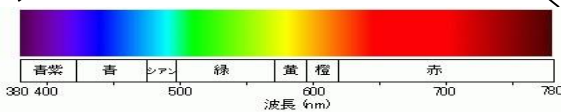
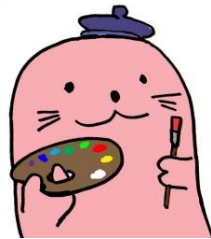
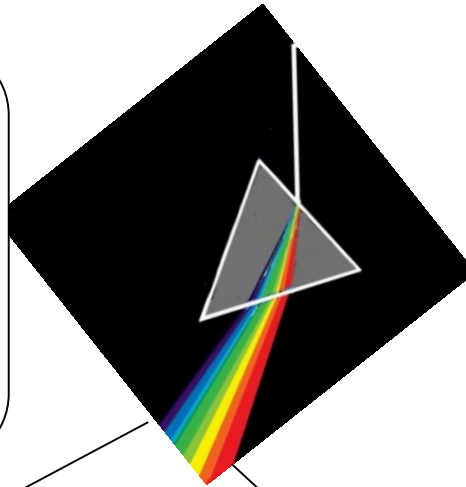
可視光線は**380nm**～**780nm**の波長範囲

地上での太陽光の分光放射
強度スペクトル(AM1.5)

目に見えない光

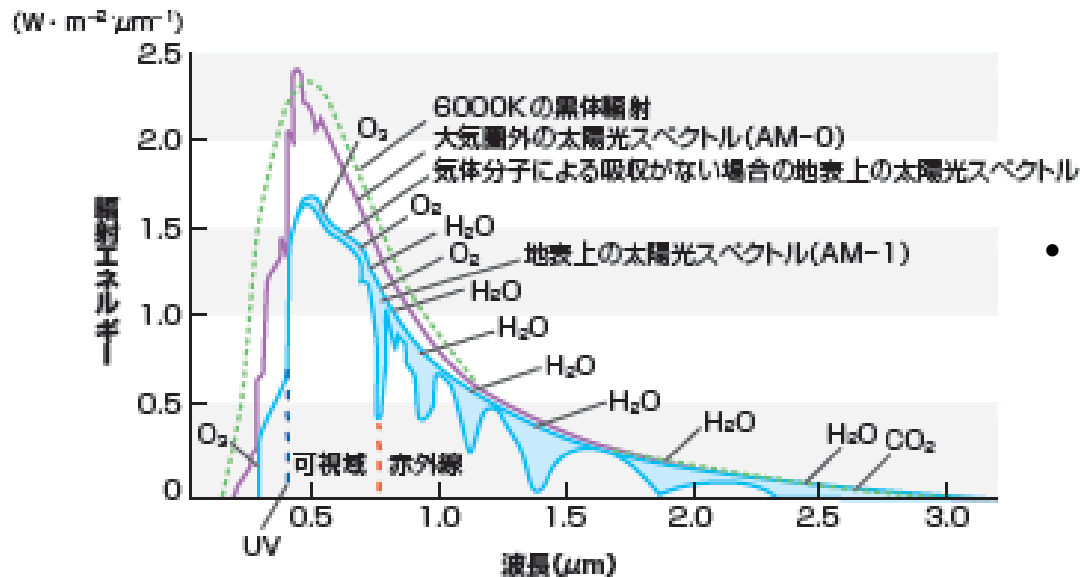


光をプリズムに入れると虹のように多くの色にわかれます。青や紫など波長の短い光は、赤や黄色など波長の長い光より大きなエネルギーをもちます。



太陽光のスペクトルはなぜでこぼこなの？

図2 大気を通じたときのスペクトルの落ち込み



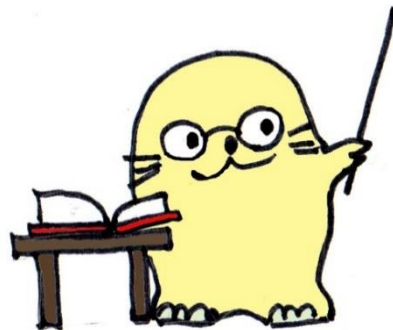
地球上の大気を通過すると、水(H₂O)、酸素(O₂)、二酸化炭素(CO₂)による吸収がディップ(落ち込み)となって見られる

- 空気中を進んでくると、レイリー散乱のため、図の青く塗った部分の外側の線のように1.0μmより波長の短い可視光から紫外光が減衰します。
- さらに、オゾン層のオゾン(O₃)、空気中の水(H₂O)、酸素(O₂)、二酸化炭素(CO₂)などの気体の分子振動(薄い青の部分)による吸収を受けるため、地表に届く光は、青く塗った下側の線のようにでこぼこしたAM-1のスペクトルになります。

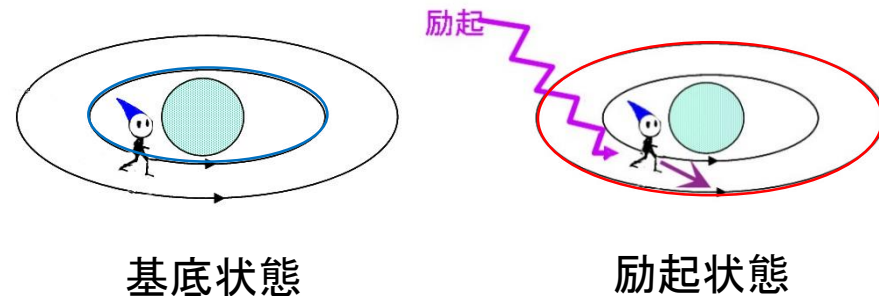
なぜ光を当てて電気が起きるの？

光はエネルギーの粒です。
この粒のことを**光子**といいます。
光子は $E=h\nu$ で表される
エネルギーをもっています。
(h はプランク定数、 ν は光の振動数です)

物質が光子を吸収すると、
物質中の電子は光子エネルギーをもらって、
高いエネルギーの状態(励起状態)になります。



この電子のエネルギーを
何らかの方法で外に取り
出せば、電気が起きます。

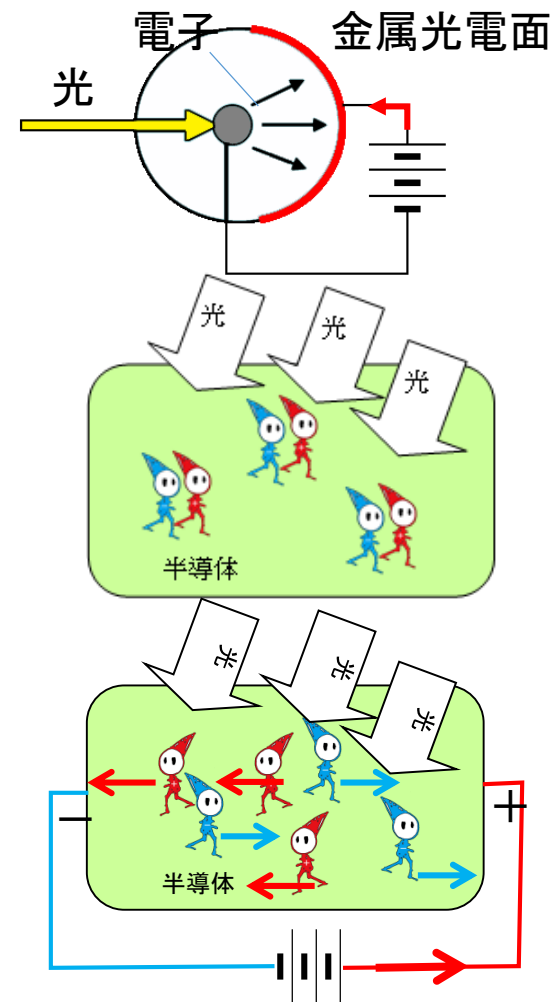


- 光子のエネルギー E と波長 λ の関係は、 $\nu=c/\lambda$ を用い、 $E(\text{eV})=hc/\lambda=1239.8/\lambda(\text{nm})$ と表されます。

金属や半導体に光を当てると？

金属に光を当てると**外部光電効果**が起き真空中に電子が放出されますが、電圧を加えないと電流は流れません。発電には使えません。

半導体に光をあてると、**内部光電効果** (光伝導)により電子とホールが生じます。電圧を加えると電気が流れます。これは次のスライドに示すように光スイッチにつかえますが発電にはつかえません。



外部光電効果

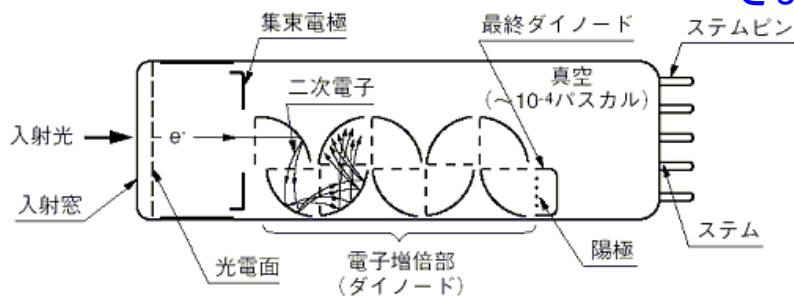
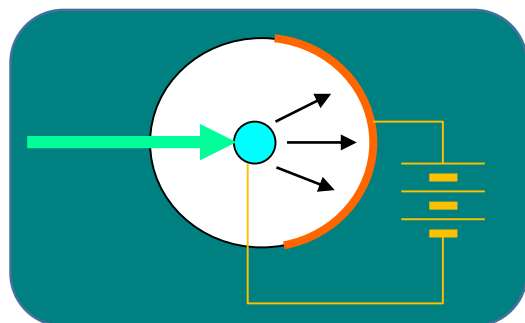
光電子放出

光電管という真空管

金属側を負に、対抗する電極側を正にする。

真空中で金属に光を当てると、その光子エネルギーが金属の仕事関数より大きいとき、電子が真空中に放出され、陽極に向かう。

フォトマル(光電子増倍管)では、放出された光電子をダイノード(電子増倍電極)にぶつけ、電子の数を増倍する。



さまざまなフォトマル

光電子増倍管の応用

スーパーカミオカンデでは、地球に大量に飛んできて
いるニュートリノをとらえる研究をしている。

ニュートリノが水槽を通過する時、水の中の電気を帯
びた粒子にぶつかることがあり、このとき微かな光を
放つ。この光をチェレンコフ光と言う。陽子崩壊の時にも
チェレンコフ光が発生する。スーパーカミオカンデで
はこのチェレンコフ光を監視している。

光電子増倍管は捕まえた微かな光を電子に変え、そ
れをネズミ算式に増やして電気信号に変える。

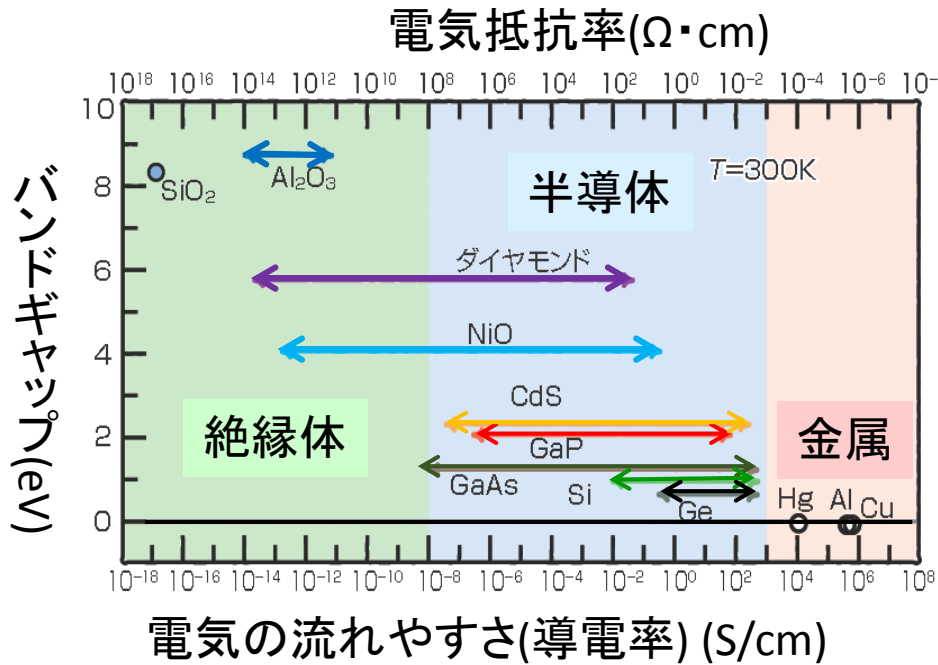
スーパーカミオカンデには直径50cm,世界一大きくて
高性能な光電子増倍管が11200個もついている。

この世界一の光電子増倍管は、月から地球に向けた
懐中電灯のあかりさえも検出できる。

http://www-sk.icrr.u-tokyo.ac.jp/sk/intro/index_j.html

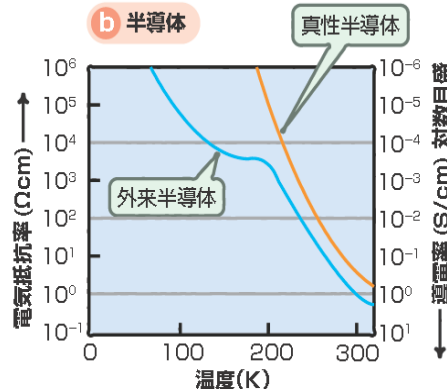
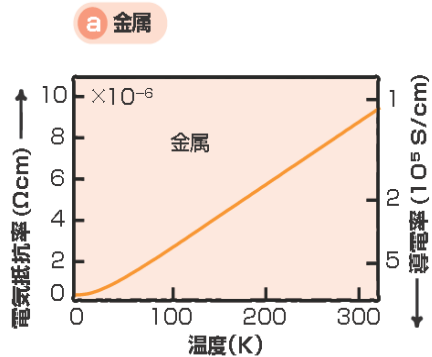


半導体とは： 電気の流れやすさが導体と不導体との中間の値



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。



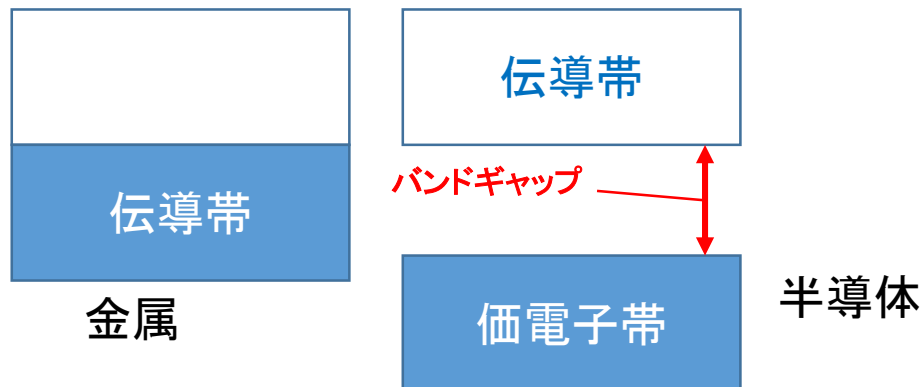
金属は温度を上げると電気抵抗が高く(電気が流れにくく)なるのに対し、半導体では温度を上げると電気抵抗が低く(電気が流れやすく)なります。

半導体の導電率はコントロールできる

- 純粹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。

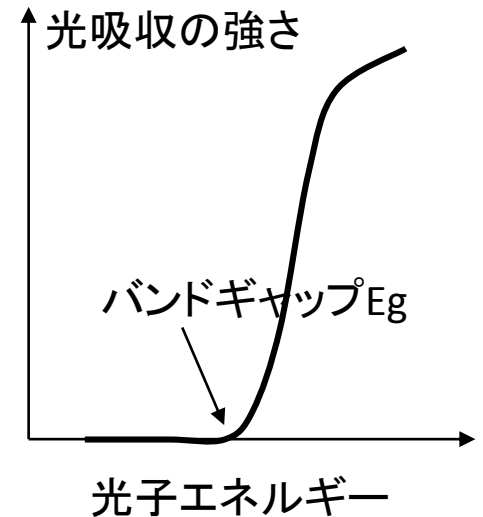
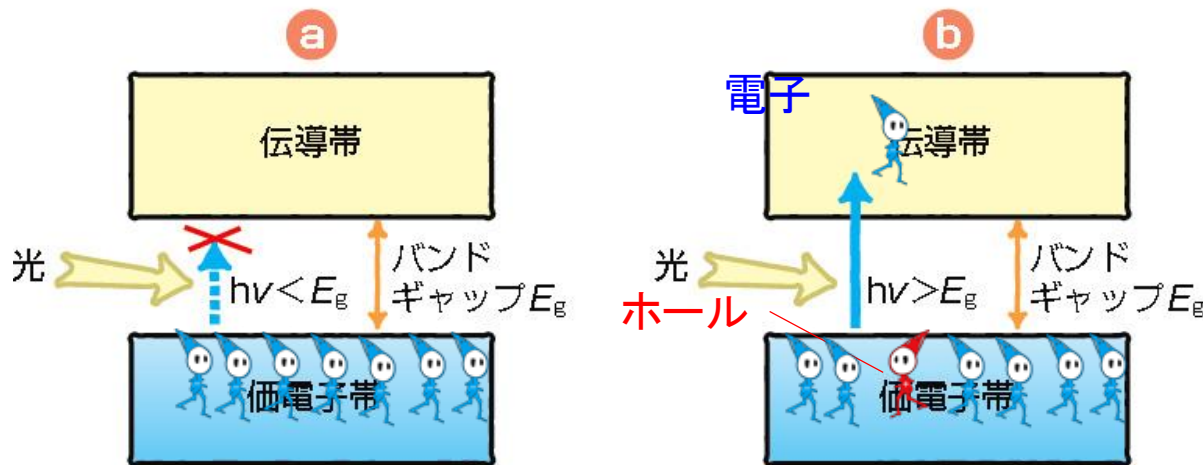


半導体	バンドギャップ
シリコン Si	1.1eV
ガリウムヒ素(GaAs)	1.5eV
ガリウムリン(GaP)	2.2eV
硫化亜鉛(ZnS)	3.5eV
窒化ガリウム(GaN)	3.4eV

半導体のバンドギャップと光吸収

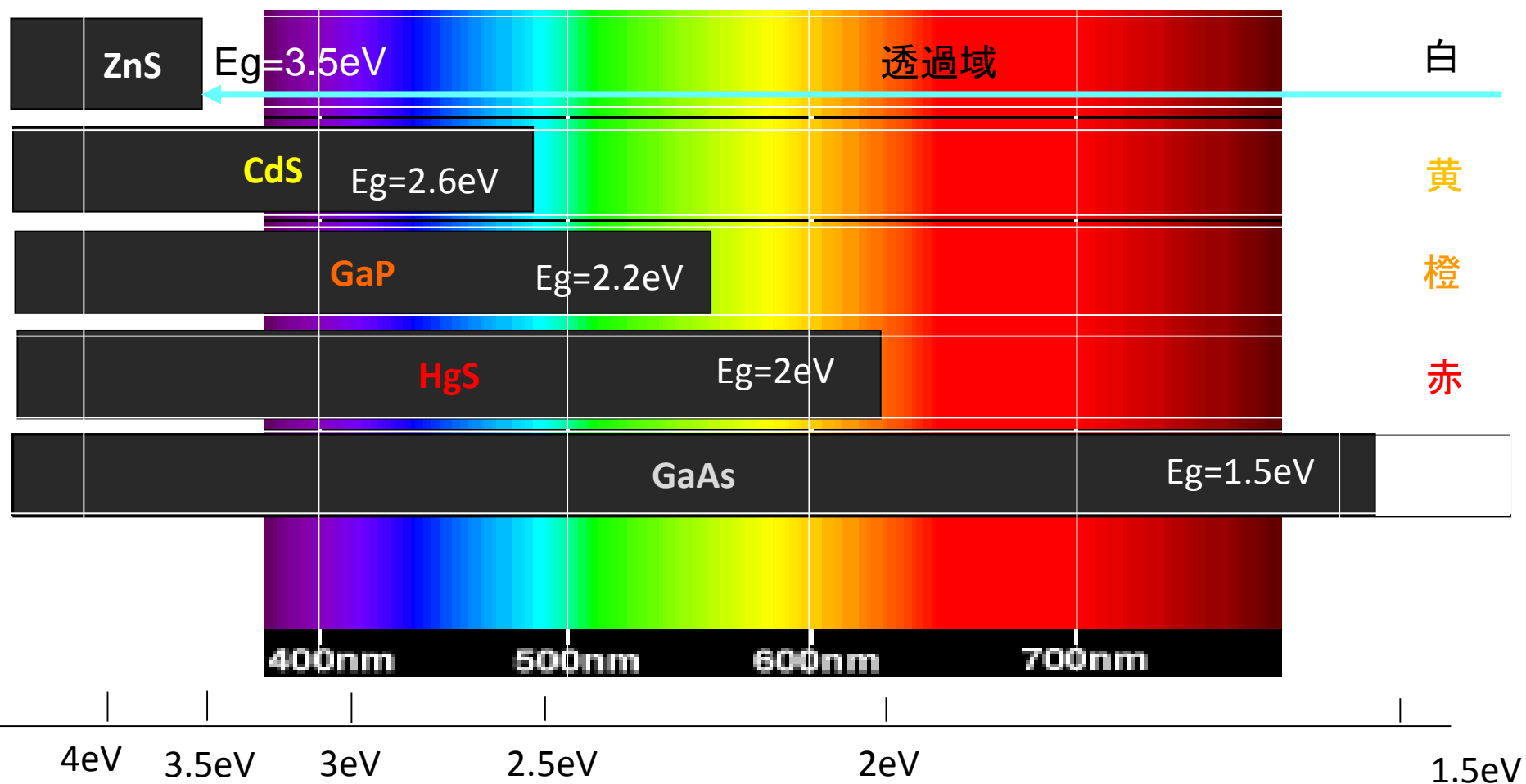
(a)のように、入射光の光子エネルギー($h\nu$)がバンドギャップ(E_g)より小さければ、価電子帯の電子は伝導帯に飛び移ることができず、半導体は光を吸収しません。

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
$\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$	—	カドミウムオレンジ	2.3	橙
HgS	辰砂	バーミリオン	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

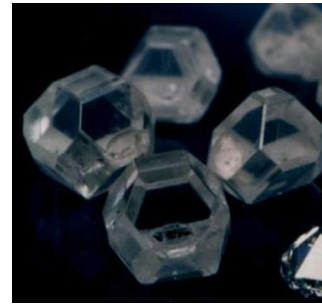
- $E_g > 3.3\text{eV}$: 無色透明

- $E_g = 2.6\text{eV}$: 黄色

- $E_g = 2.3\text{eV}$: 橙色

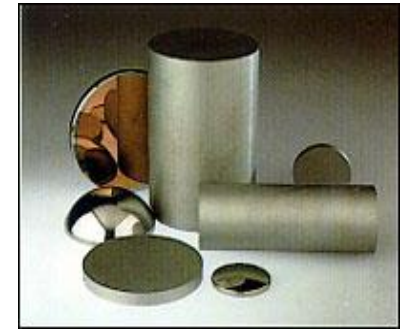
- $E_g = 2.0\text{eV}$: 赤色

- $E_g < 1.7\text{eV}$: 不透明



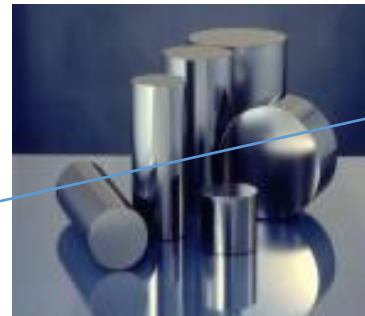
diamond

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



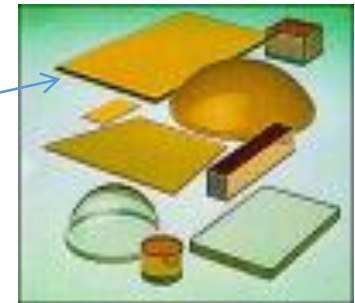
Ge

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



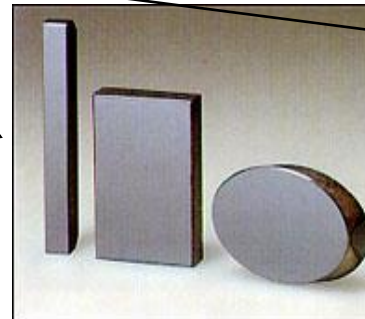
Si

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



ZnSe, ZnS

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



GaAs

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



HgS

www.lotzorox.com/

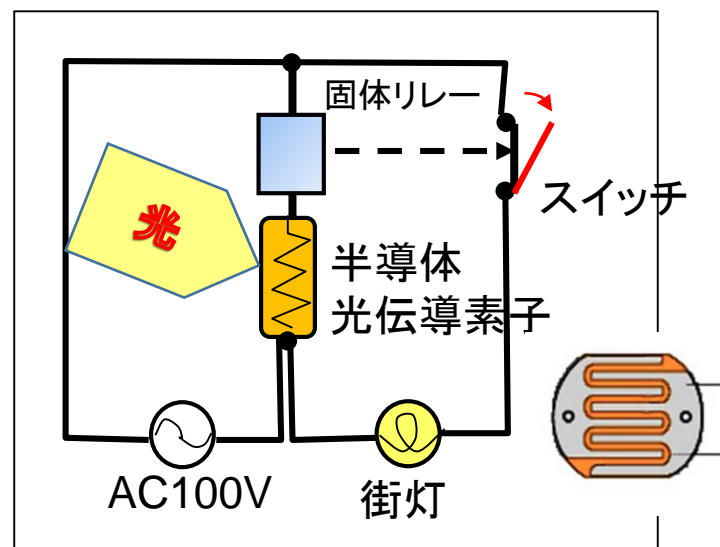
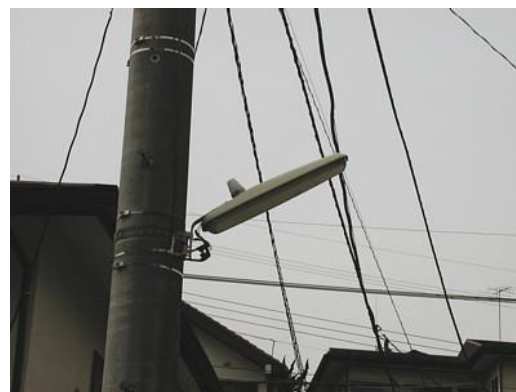
cinn3b.JPG

半導体の内部光電効果

夜になると街灯が自動点灯するわけ

夕方になると街灯がひとりでに点灯します。これには半導体の光伝導素子がつかわれて電灯をオンオフしています。

半導体光伝導素子が光を受けると内部光電効果で抵抗が下がり固体リレーに電流が流れ、街灯のスイッチがオフになります。暗くなると素子の抵抗が高くなってリレーの電流が切れて、スイッチがオンになり街灯が点きます。

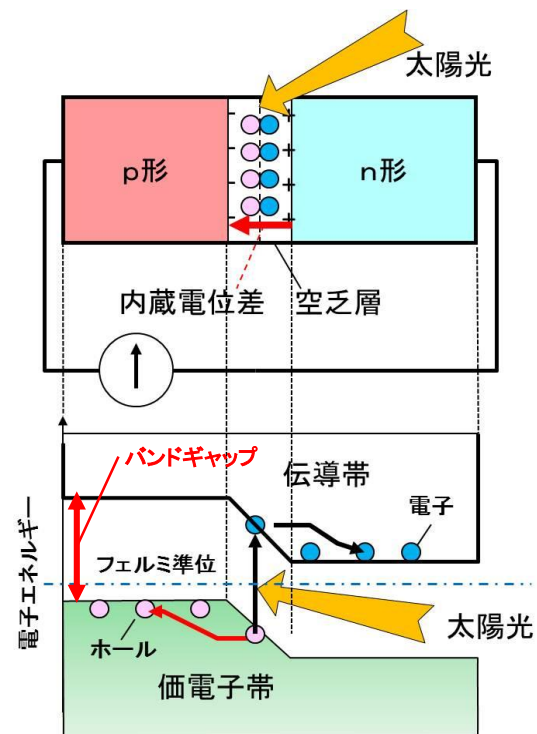
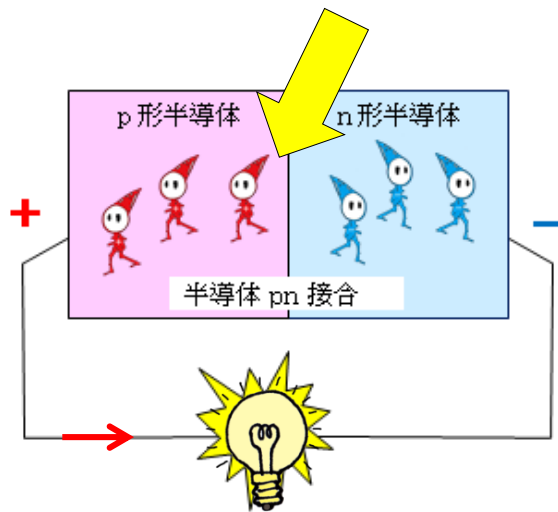


半導体はスイッチとして働きますが光起電力は生み出しません。

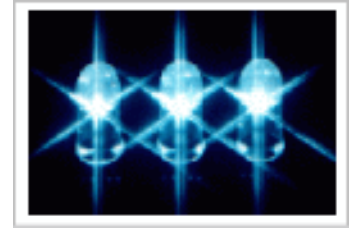
太陽光で発電するには半導体のしかけが必要です

pn接合ダイオードという半導体のしかけを作っ初めて、光起電力が得られます。

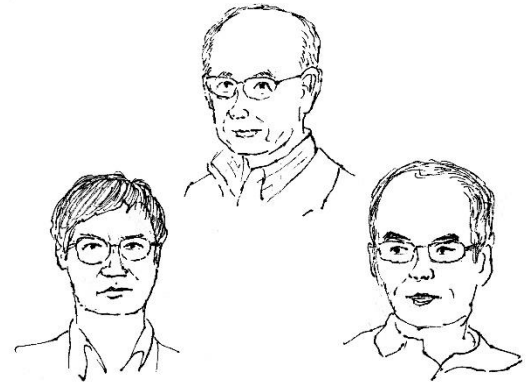
p形半導体とn形半導体の接合を作ると、接合界面付近に**内蔵電位の勾配**ができて電子とホールが分離され、光起電力が生じます。



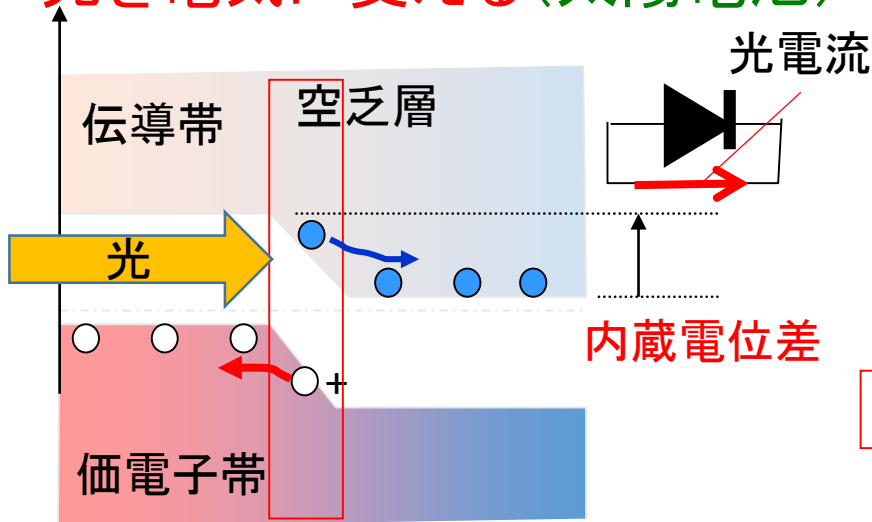
太陽電池と発光ダイオード



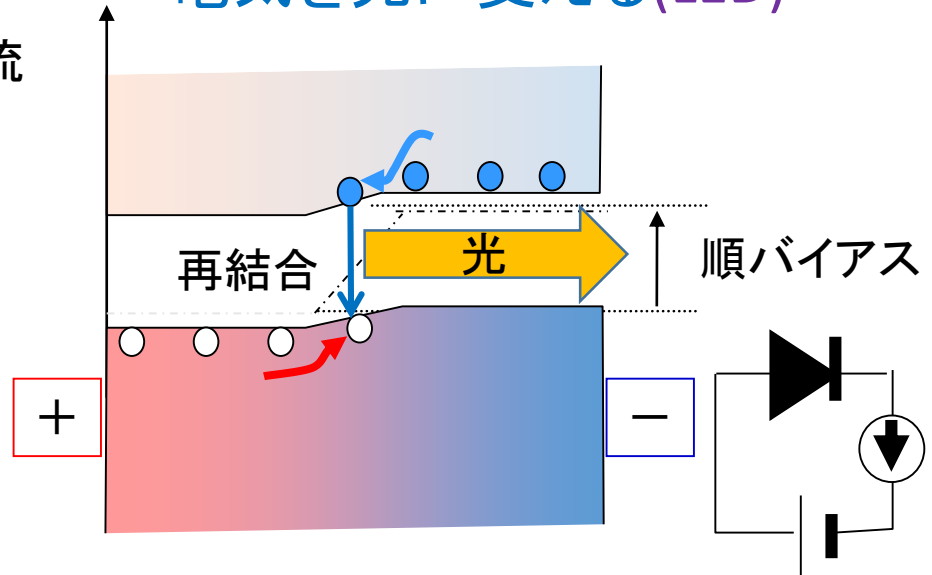
- 光を電気に変えるのも電気を光に変えるのもどちらもpn接合ダイオードの働きです
- 光で作った電子とホールを内蔵電位差(電位の坂道)で分離するのが太陽電池です。
- 順方向バイアスをかけて電子とホールを再結合させ、エネルギー差を光に変えるのが発光ダイオードです。



光を電気に変える(太陽電池)



電気を光に変える(LED)



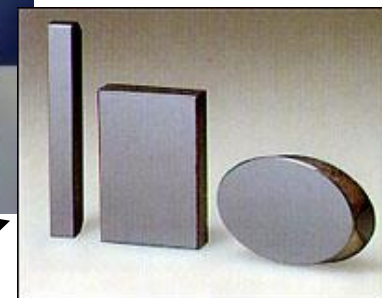
さまざまな半導体

- 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

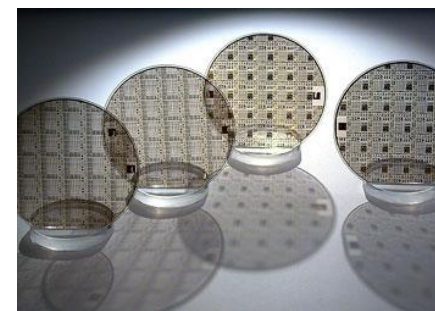
シリコン



ガリウムヒ素



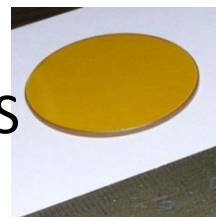
GaN



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



CdS

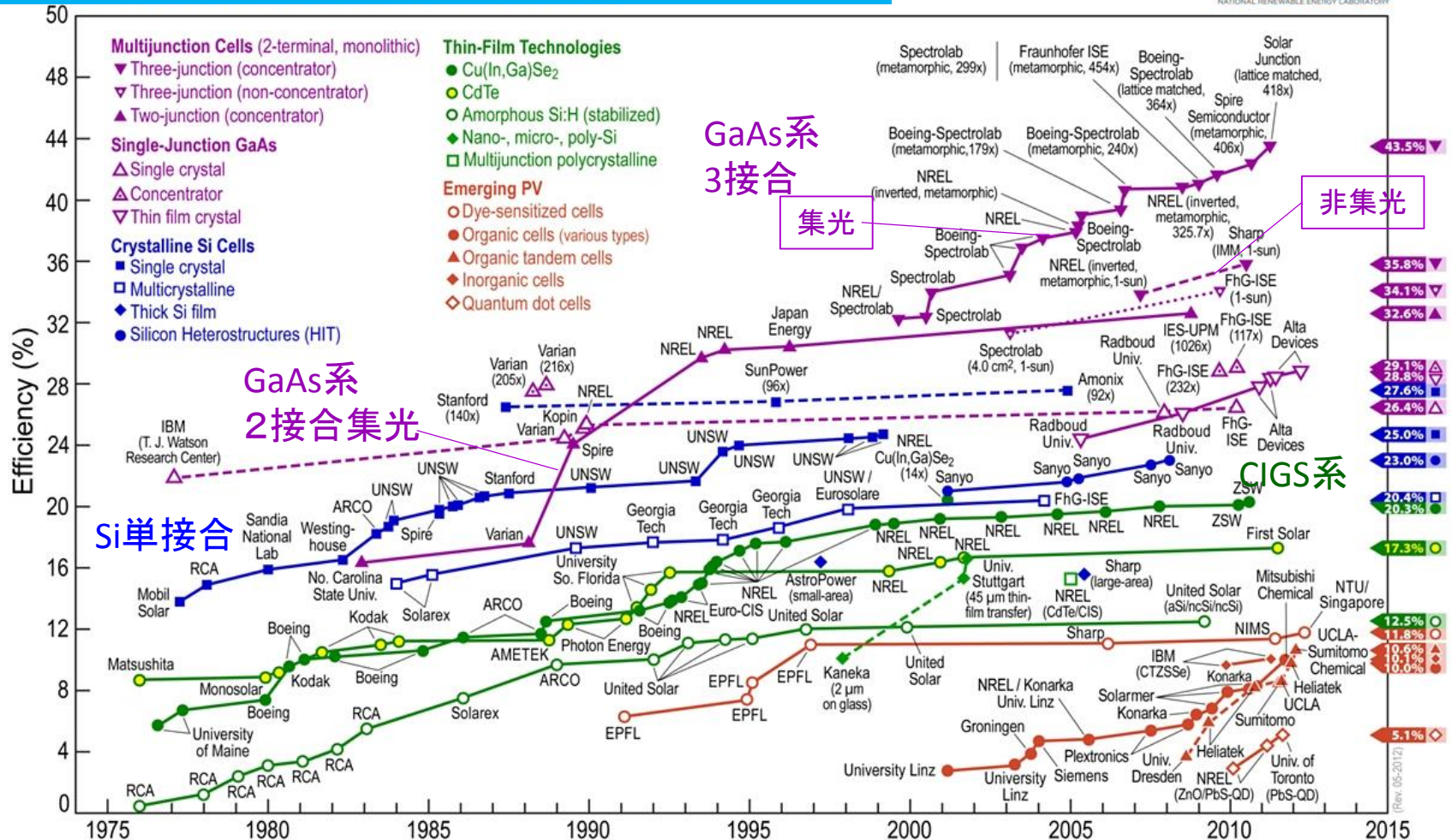


電気になるのは太陽光のパワーの何%？

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。

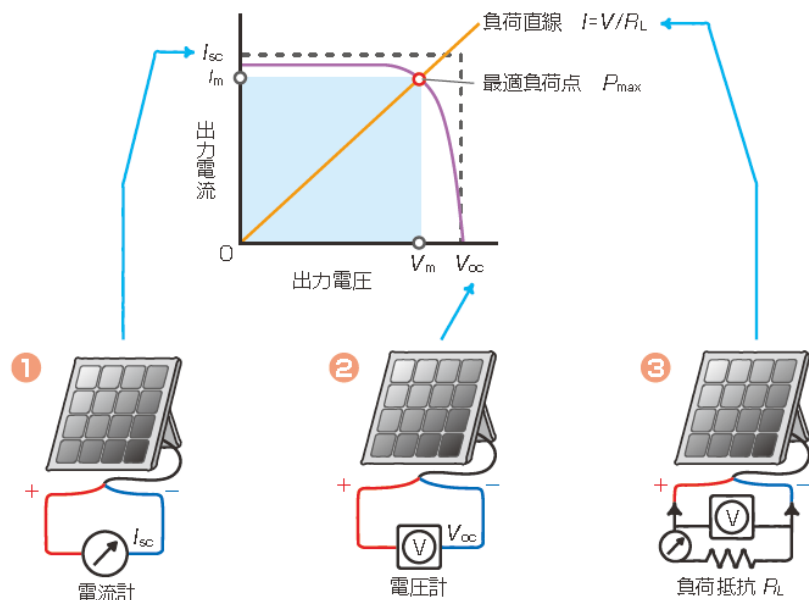
- シリコン単結晶太陽電池の変換効率の最高値は小面積セルで**25.0%**(UNSW; 1cm^2)、大面積モジュールで**22.7%**
HIT型で**25.6%**(Panasonic; 144cm^2)←2014.4.10
- ガリウムヒ素系多接合太陽電池の変換効率は小面積セルで**44.4%**(Sharp;集光 0.16cm^2)←2013.6.14、**35.8%**(Sharp;非集光)
大面積モジュールで**36.1%**
- CIGS系薄膜太陽電池の変換効率は小面積セルで**20.9%**(Solar Frontier)、サブモジュールで**17.8%**、
大面積モジュールで**13.6%**

最高変換効率の変遷



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。



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

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 ($1\text{kW}/\text{m}^2$ 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。

理論限界変換効率

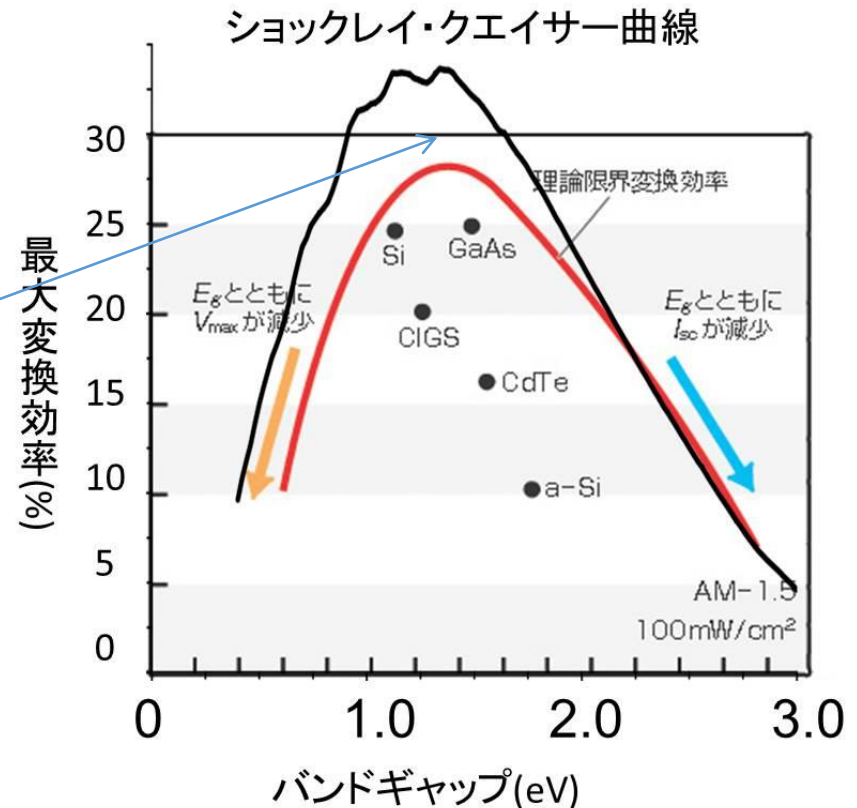
理論的に予測できる太陽電池の最大の変換効率(25°C)をバンドギャップ E_g の関数として表した曲線を「理論限界変換効率曲線」といいます。

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	10.0	(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., Solr cell Efficiency tables (version 43)
 Prog Photovolt. ReAppl. 2014 22, 1-9s.

*** ビークパワー 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。

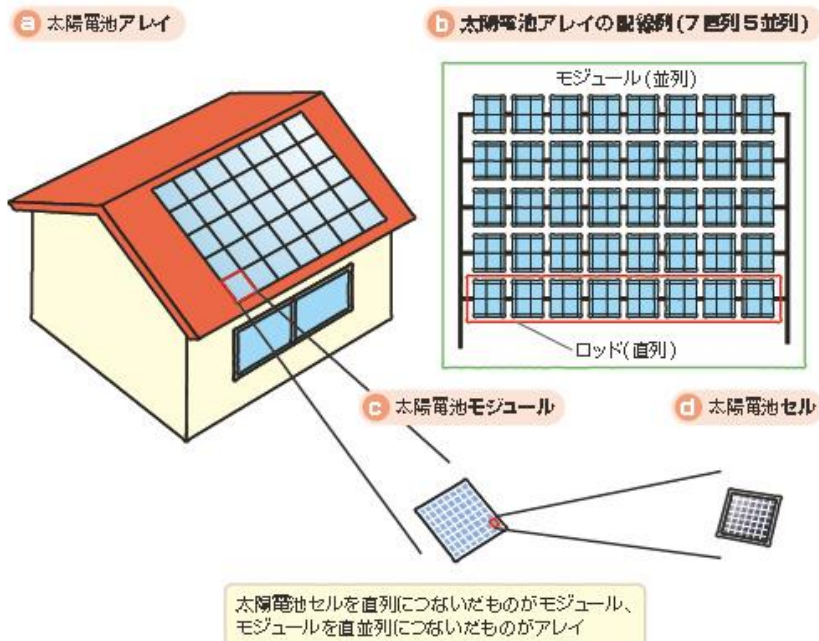
これを25個直列につないだモジュールにすると出力電圧は約21Vになります。

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



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。

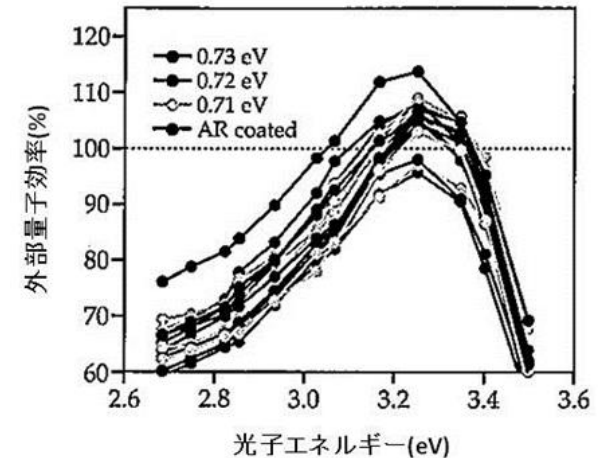
参考

量子効率

1個の光子が太陽電池に吸収されると、その光子は電子・正孔対を作ります。電子またはホールがp-n接合に到達し電流になると、そのキャリアは収集されます。そうでないとき、担体は再結合して電流に寄与しません。


量子効率は、太陽電池を**短絡条件**で動作させたときに電流(すなわち収集されたキャリア)に変換された光子の割合のことをいいます。**外部量子効率(EQE)**は、光の伝搬や反射による損失の効果を含むのに対し、**内部量子効率(IQE)**は、反射や透過の影響を受けない光子についての効率を指します。

量子効率が高くても、荷電キャリアがセルの外部に取り出される途中でエネルギーの多くを失ってしまうと、動作電圧が低くなり、**変換効率**は稼げません。



ナノ結晶量子ドットセルの外部量子効率は100%を超えますが、実際の変換効率は、理論変換効率にも達していません。

Johanna L. Miller: Multiple exciton generation enhances a working solar cell
Physics Today 65 (2) pp17-19 (2012) Feb 2012



普及しているシリコン系
太陽電池

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)

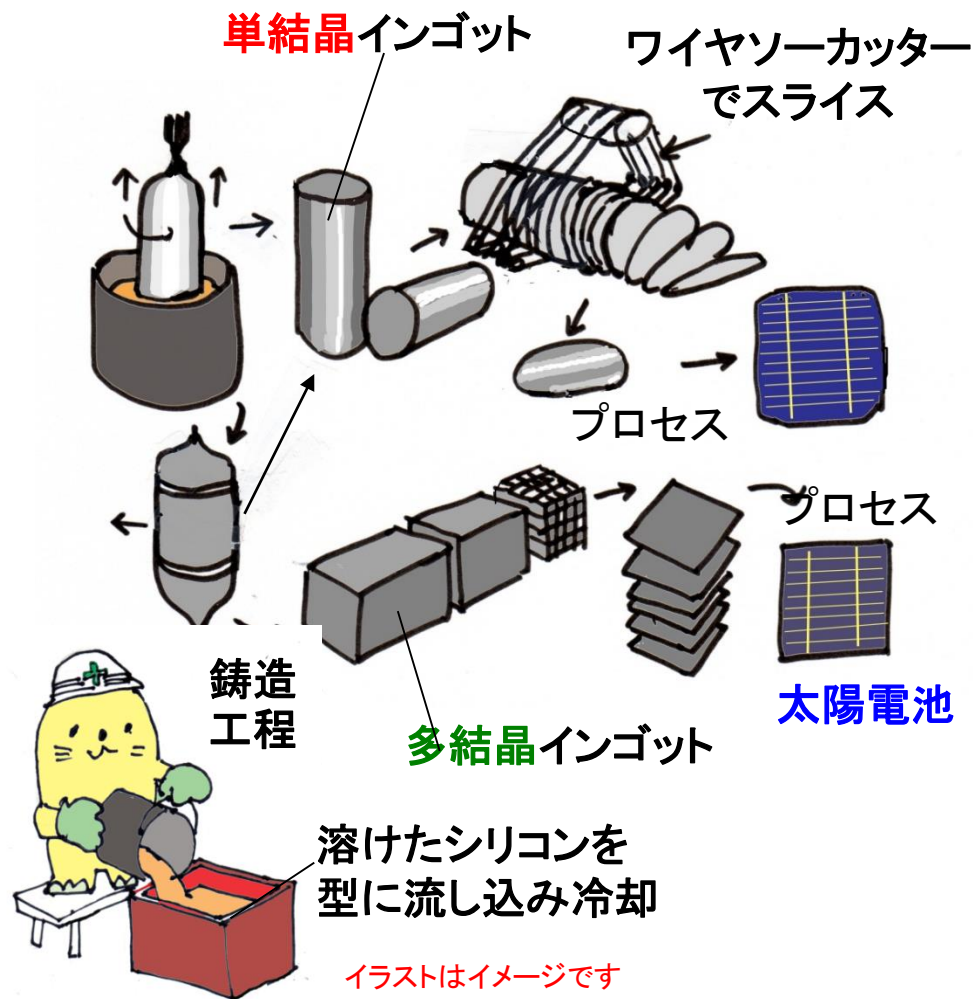
単結晶 (インゴット) をスライスし、表面を磨くなどの処理をしウェハが完成する



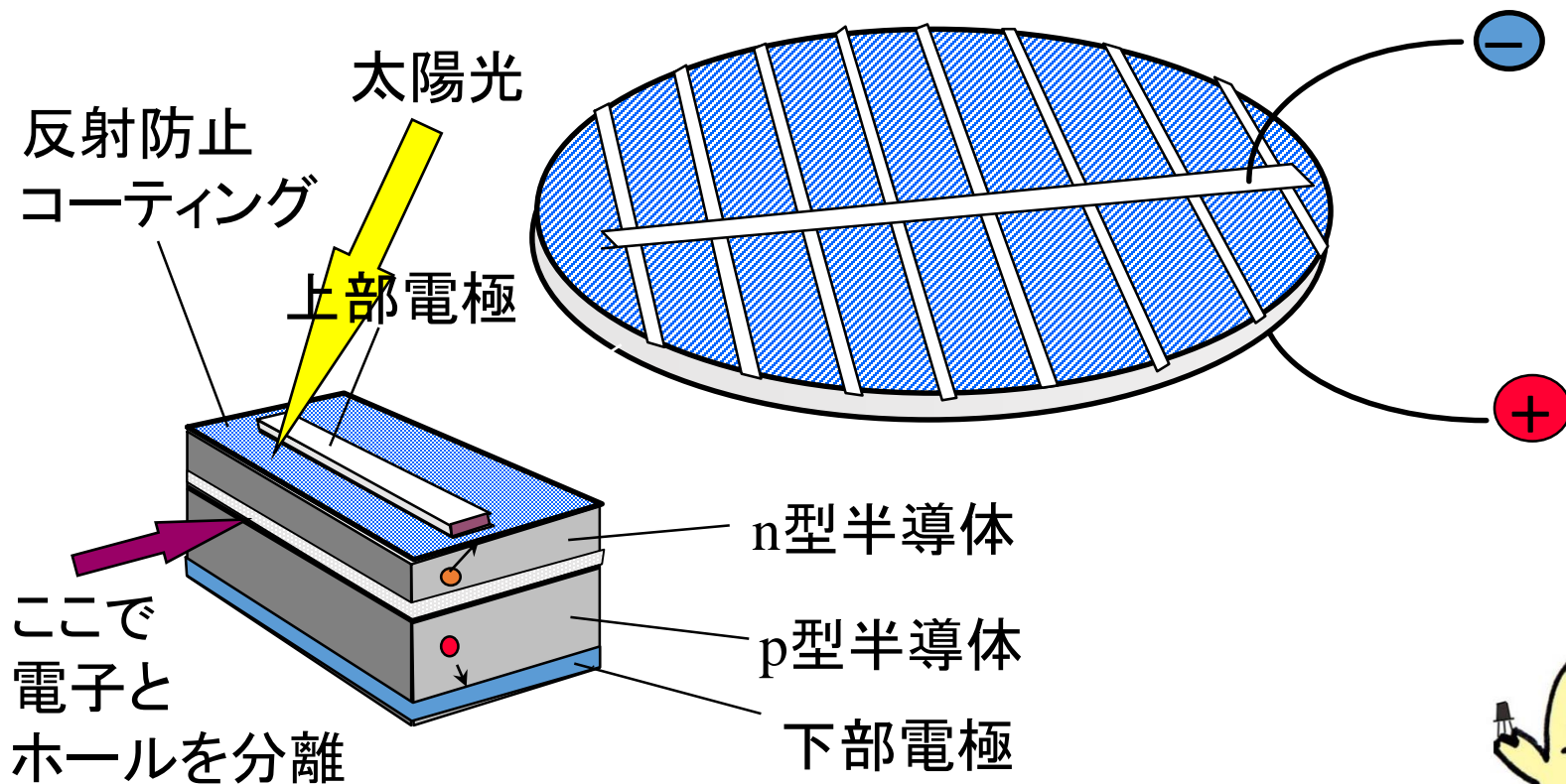
シリコン太陽電池ができるまで

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（不純物の拡散による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。

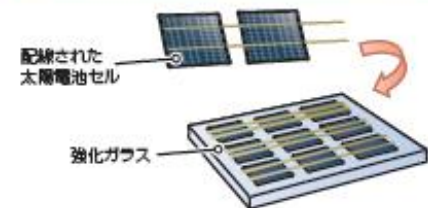
ここに使うガラス板は、台風などでもものが飛んできてもだいじょうぶなように、金属球の落下試験をして強度を確認した強化ガラスを使います。太陽電池パネルの上を工事の人が歩くことも想定されています。

樹脂と保護フィルムで封止

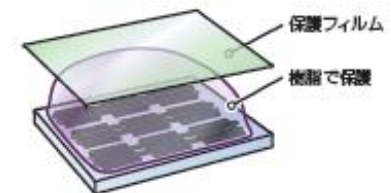
この上に樹脂を載せ、さらに保護フィルムで覆って、セルの配列を封止します。太陽電池セル自体の寿命はかなり長いのですが、封止に用いる樹脂の劣化が太陽電池モジュールの寿命を決めるといわれています。

フレームで覆って固定し、電極をつけて完成

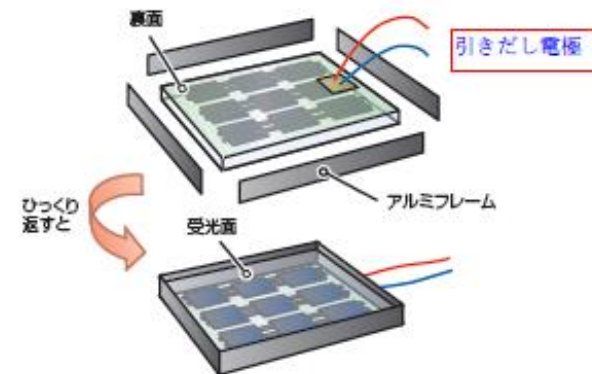
a 配線されたセルを、強化ガラス上に受光面を下にして配列



b セルの上に樹脂を載せ、保護フィルムで覆って封止



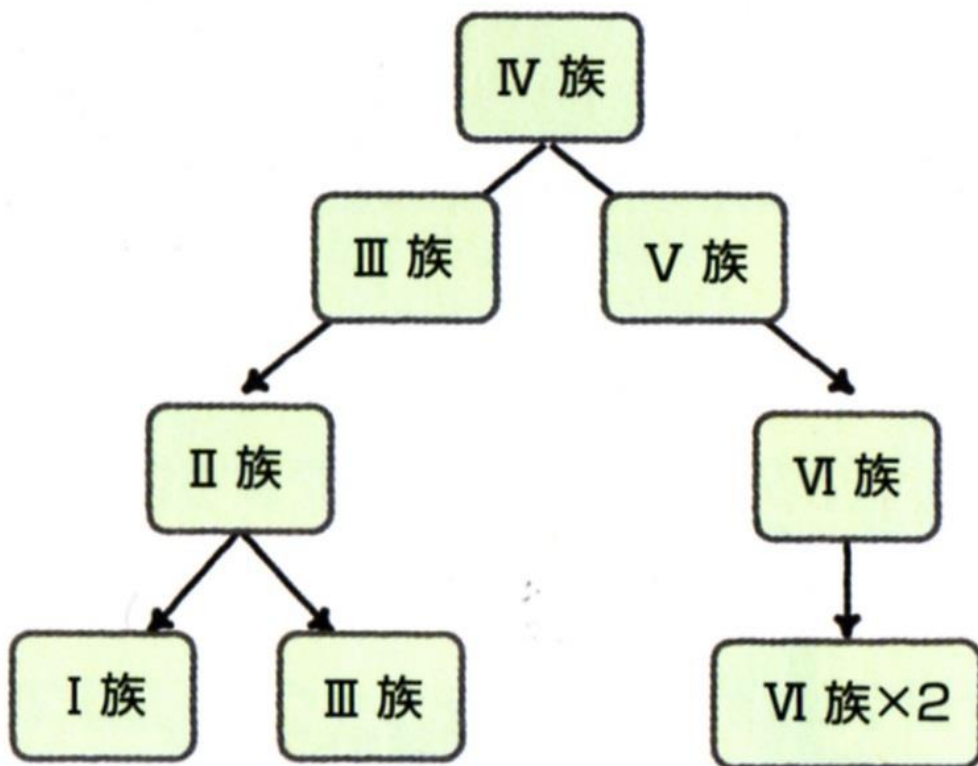
c フレームと電極をつけて太陽電池モジュールの完成



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)

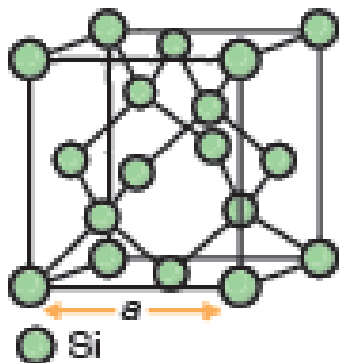
例 テルル化カドミウム
(CdTe)
閃亜鉛鉱構造(ZB)

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

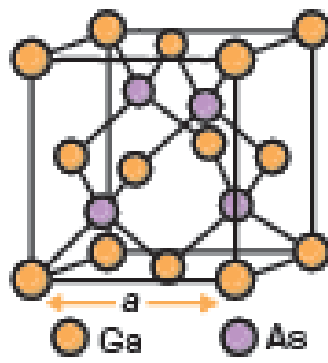
a シリコン



格子定数 $a = 5.431 \text{ \AA}$

ダイヤモンド構造

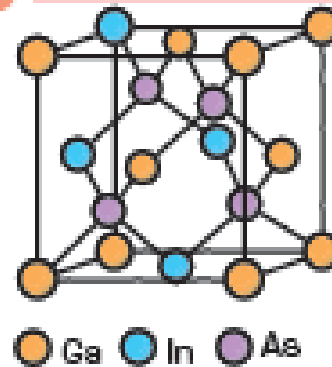
b ヒ化ガリウム



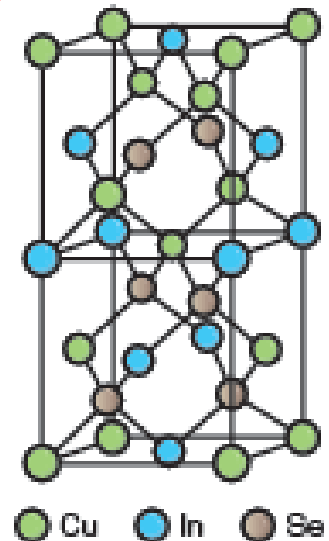
格子定数 $a = 5.653 \text{ \AA}$

閃亜鉛鉱構造 (ZB)

c ヒ化ガリウムインジウムアロイ (混晶)



セレン化銅インジウム



カルコパイライト構造 (CH)

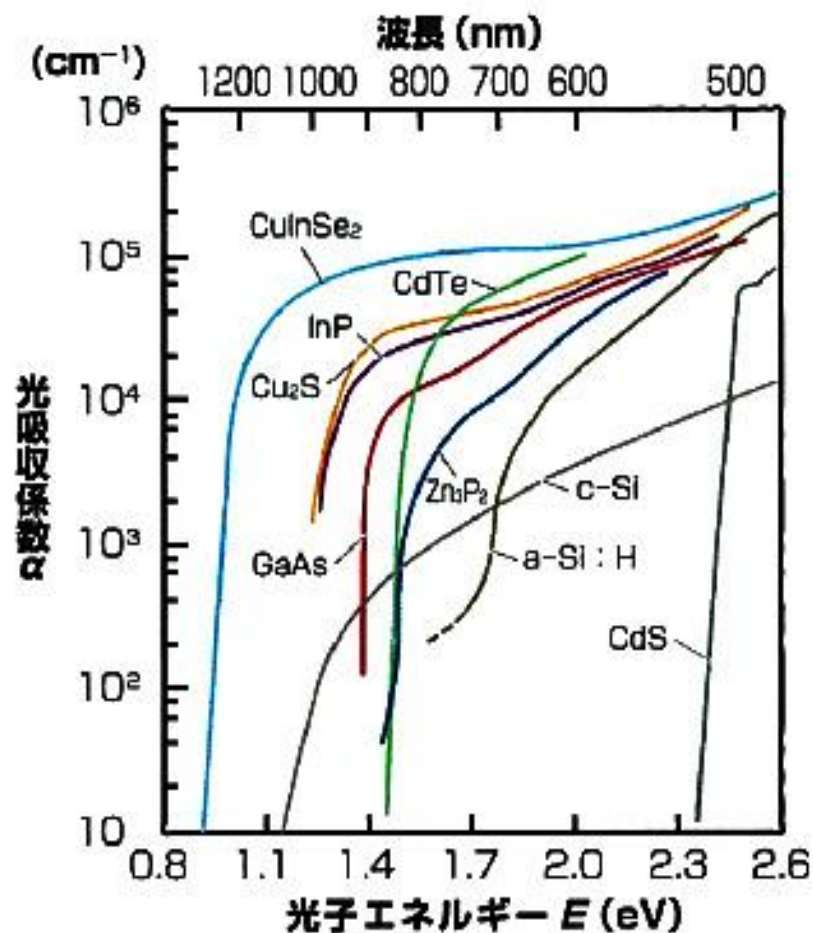
1.0~1.7eVの間の バンドギャップをもつ半導体

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	241.	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と

宇宙用の太陽電池は何でできている？

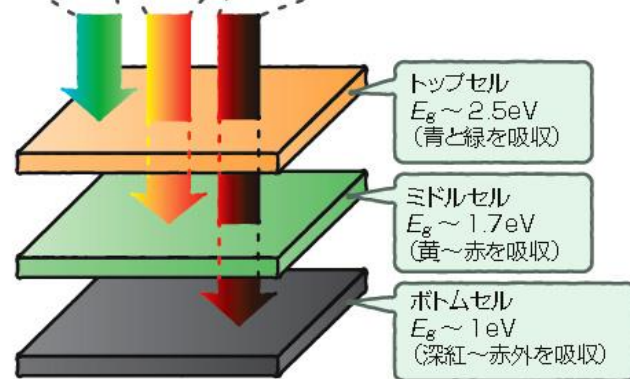
宇宙ステーションや人工衛星の電力は高効率の太陽電池から供給されます。

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。



400 450 500 550 600 650 700 800 900 1000 (nm)



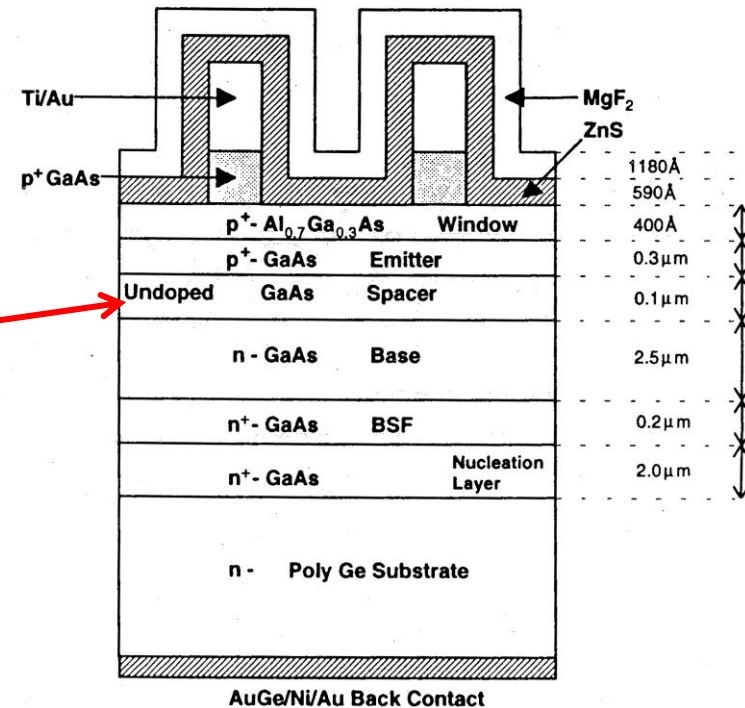
III-V 族太陽電池

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基板上的多結晶 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)

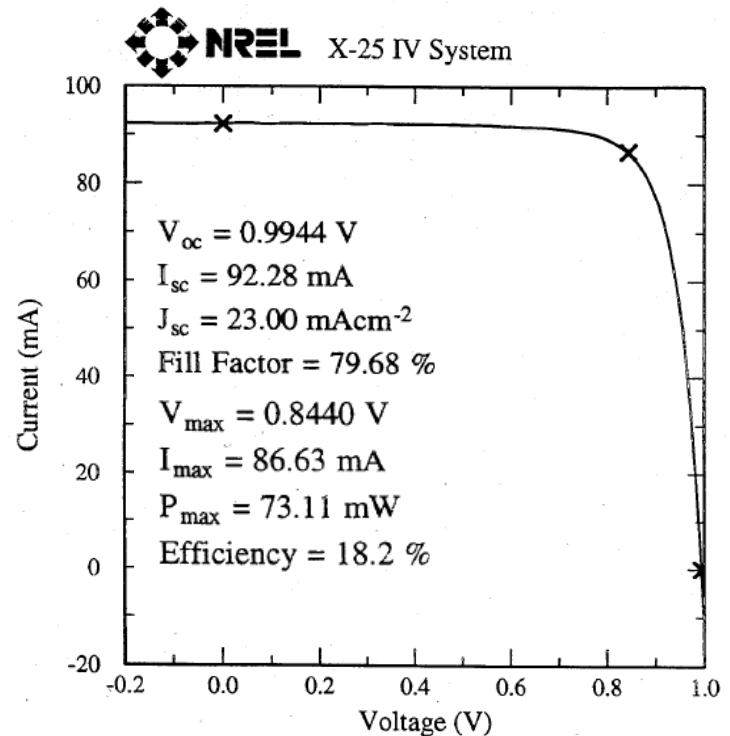
多結晶Ge基板上的GaAs太陽電池のI-V特性

サブmmサイズの粒径を有する多結晶Ge基板上にGaAs太陽電池が作製され、4cm²セルで20%、0.25cm²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

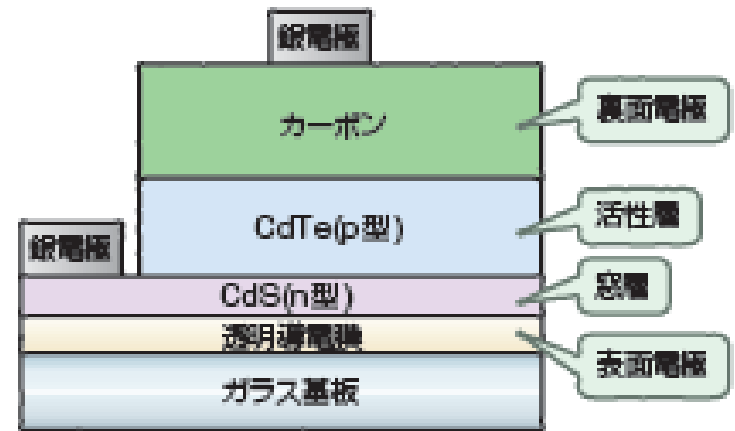
Temperature = 25.0°C
Area = 4.011 cm²
Irradiance: 1000.0 Wm⁻²



サブmmの粒径を有する多結晶Ge基板上的多結晶GaAs太陽電池のI-V特性

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。

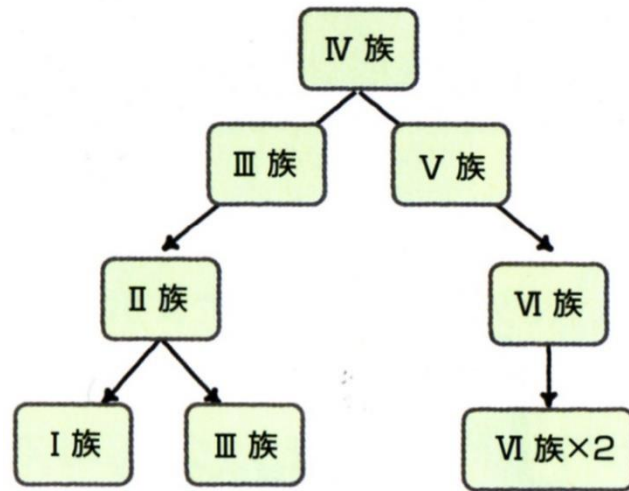
- $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ もCIGSと書けるので紛らわしいのですが市場にあるのは $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ のみです。
- CuInSe_2 のバンドギャップは1.04eV、ギャップ直上の吸収係数が半導体の中で最も高いといわれています。
- CuGaSe_2 (バンドギャップ1.53eV)との混晶を作ってVocを上げています。
- CIGS太陽電池のセル効率の最高値は20%です。
- 材料コストが低く、セル製造も容易です。

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

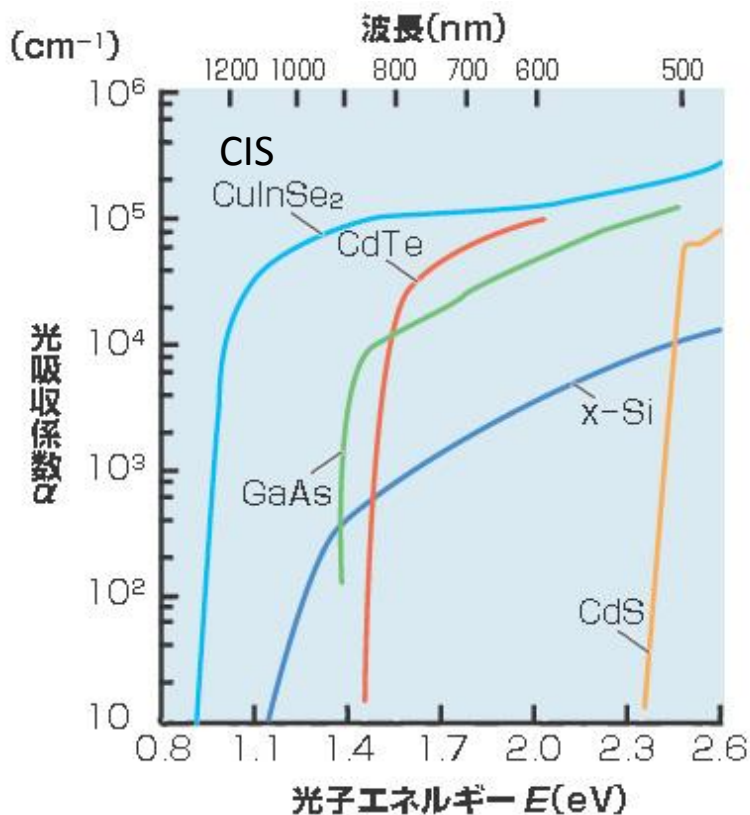
CIGSの光吸収をシリコンと比較

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？

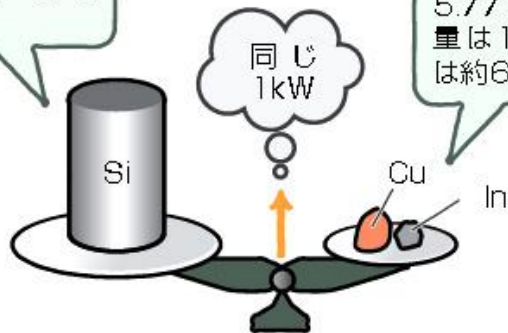
同じ1kW発電するのにシリコンは5kg必要だが、CISなら銅＋インジウム60gでOK

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。

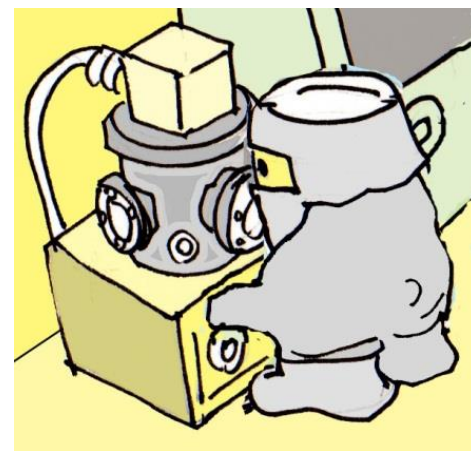
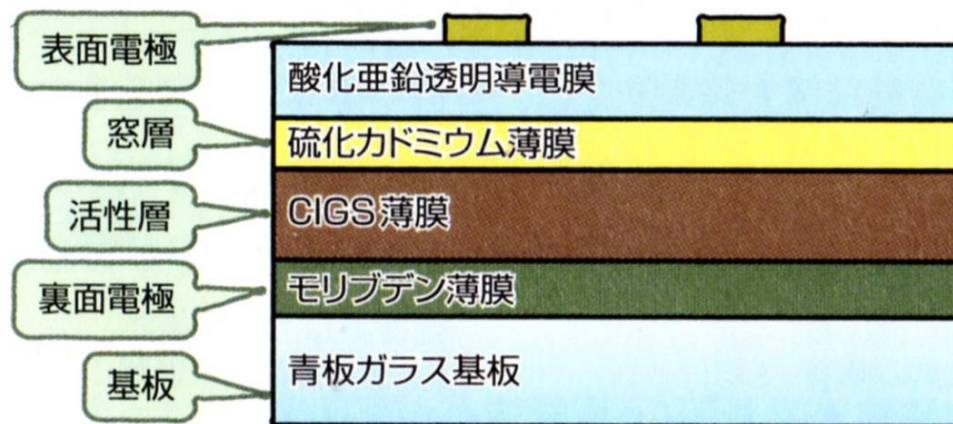
効率が10%として、1kWの電力を得るには 10m^2 の面積が必要。シリコンの厚みを $200\mu\text{m}$ とすると、体積は 2000cm^3 となり、シリコンの密度は2.34であるので、必要なシリコンの重量は約5kg

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。



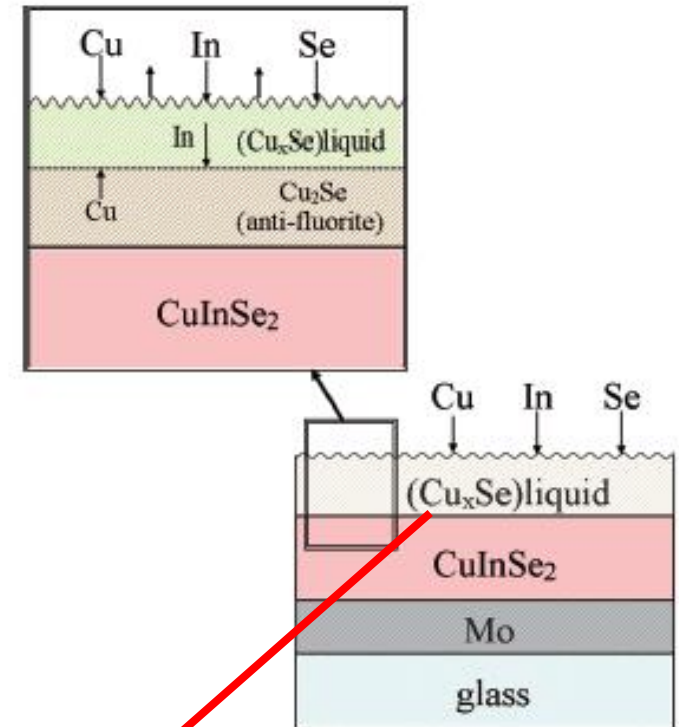
CIGSの製造プロセス (1)バイレーヤー法

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。



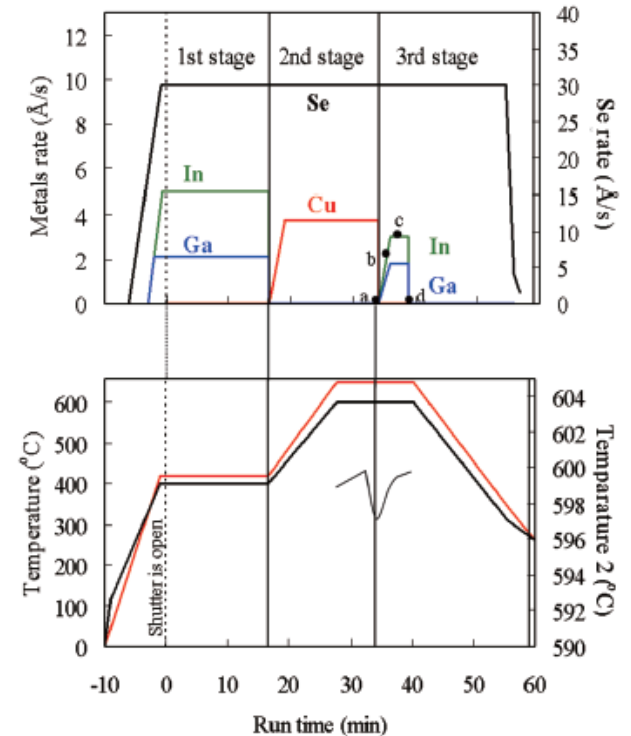
Cu_xSe はKCN処理などで除去します。

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。

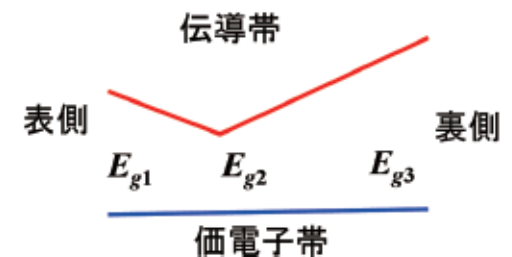
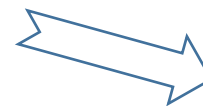
第二段階: 基板温度を600 °C程度まで上昇させてCuとSeを蒸着して膜全体をCu 過剰 (Cu/(In+Ga) > 1) 組成にします。

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。

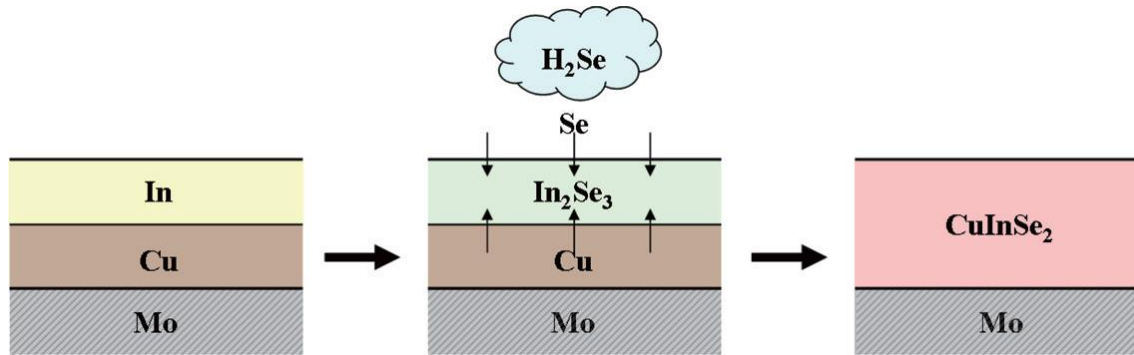


ダブルグレーデッドバンドギャップにより、開放端電圧 (Voc) と短絡電流密度 (Jsc) の両方を大きくできる。

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

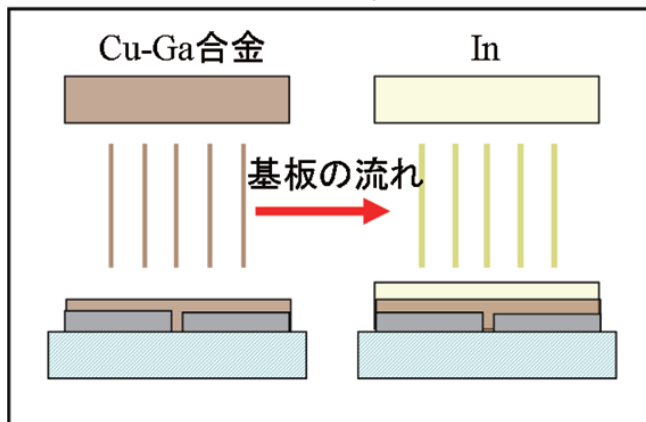


Mo 裏面電極の上にCu, In の順に金属膜を形成.

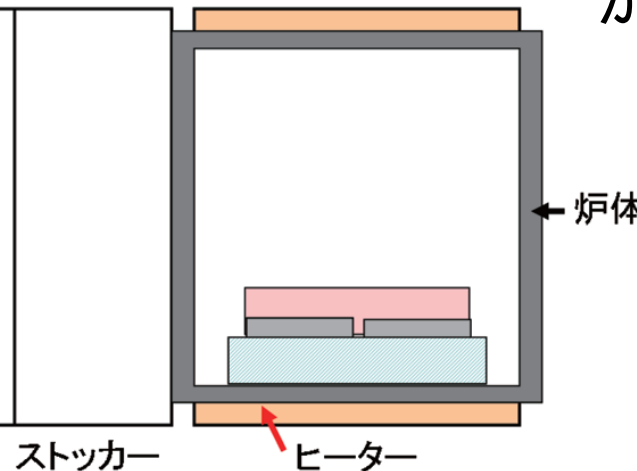
その積層膜を H_2Se ガス中で熱処理→まず表面のIn が H_2Se と反応して In_2Se_3 が生成.

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

参考

ソーラーフロンティア、CIS技術で変換効率20.9%達成



薄膜系太陽電池として世界最高、独フラウンホーファー研究機構で検証

【東京—2014年4月2日】 -

ソーラーフロンティア株式会社(社長:玉井裕人、本社:東京都港区台場2-3-2、以下:ソーラーフロンティア)は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)との共同研究を通して、CIS系薄膜太陽電池のセル(約 0.5cm^2)において、エネルギー変換効率20.9%となる世界記録を達成しました。なお、この値は独フラウンホーファー研究機構(欧州最大の応用研究機関)で検証されたものです。

今回の記録では、カドミウムを含まないCIS系薄膜太陽電池における、これまでの最高効率19.7%(2013年にソーラーフロンティアが達成)を1%以上更新しました。さらには、カドミウムを含む薄膜系太陽電池の世界最高変換効率20.8%をも更新しており、薄膜系太陽電池の分野で世界最高の変換効率と位置付けられます。

参考

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

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1.6~1.8eV、下部セルの E_g が0.9~1.2eV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)

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。

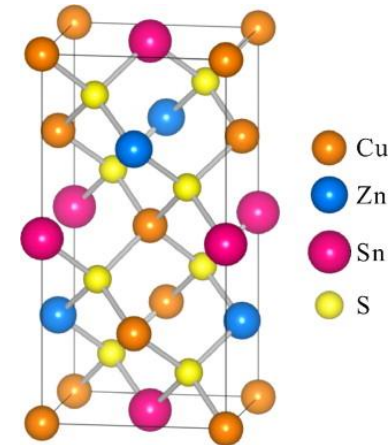
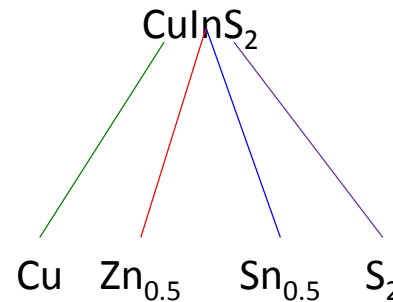
CIGSについても、かろうじて銅(Cu)が25位に入っているだけなので、インジウム(In)に代えてスズ(Sn、30位)と亜鉛(Zn、31位)を使う $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ という4元化合物に置き換える研究が始まっています。Copper zinc tin sulfideの頭文字です。

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%

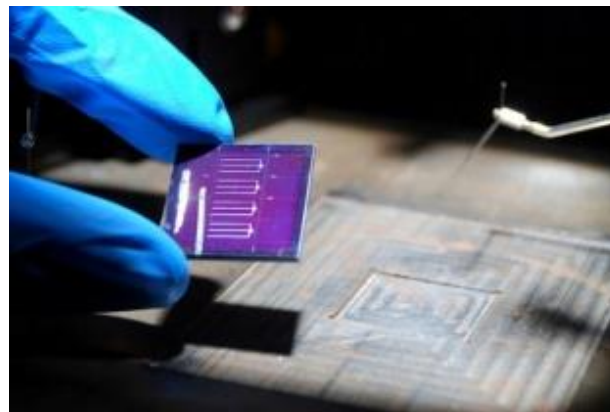
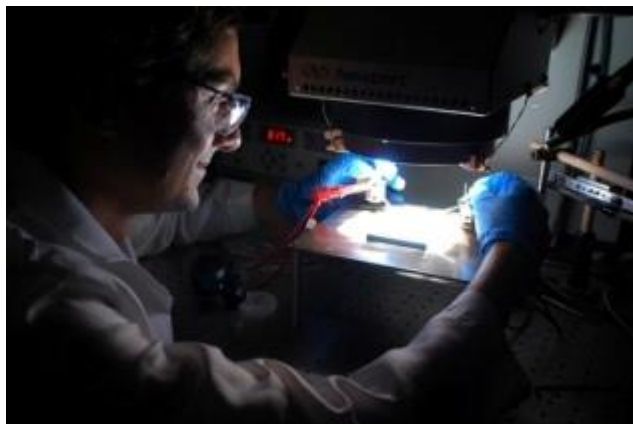


昭和シェル石油グループ

【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)

おわりに

太陽電池の将来は、いかに低コスト、省資源で高効率のモジュールをつくるかにかかっています。

化合物半導体多結晶薄膜は、この候補として有力ですが、現在のところ未だに理論限界効率に達していません。ブレークスルーには、結晶欠陥の働きなどに関する基礎的な研究が必要です。

多元系化合物半導体は、低コスト、高効率の太陽電池として多くの期待を集めています。

第19回三元及び多元化合物国際会議(ICTM19)では、多くの講演が予定されています。ぜひ、ご参加下さい。



おまけ



発光ダイオードのはなし



光る半導体

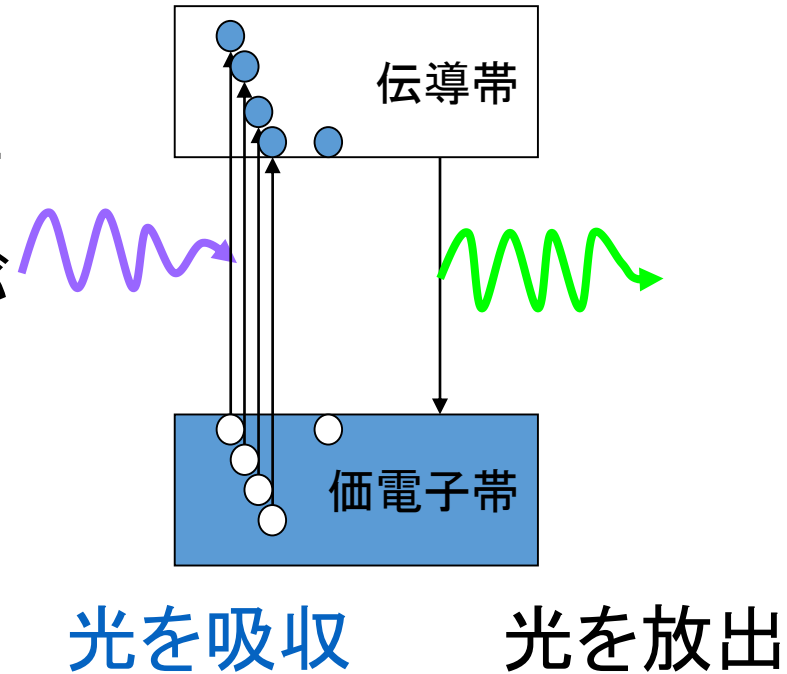
- 半導体にバンドギャップより高い光子エネルギーの光を照射すると、光が吸収され、電子が価電子帯から伝導帯に励起され、価電子帯にホールが生成されます。
- この状態は、平衡状態ではないので、励起光を切ると励起された電子が価電子帯に戻り、ホールと再結合し、基底状態に戻ります。戻るときに、励起状態で持っていたエネルギーを光として放出する場合と、格子振動を通して熱になる場合があります。前者をルミネセンスといいます。

さまざまなルミネセンス

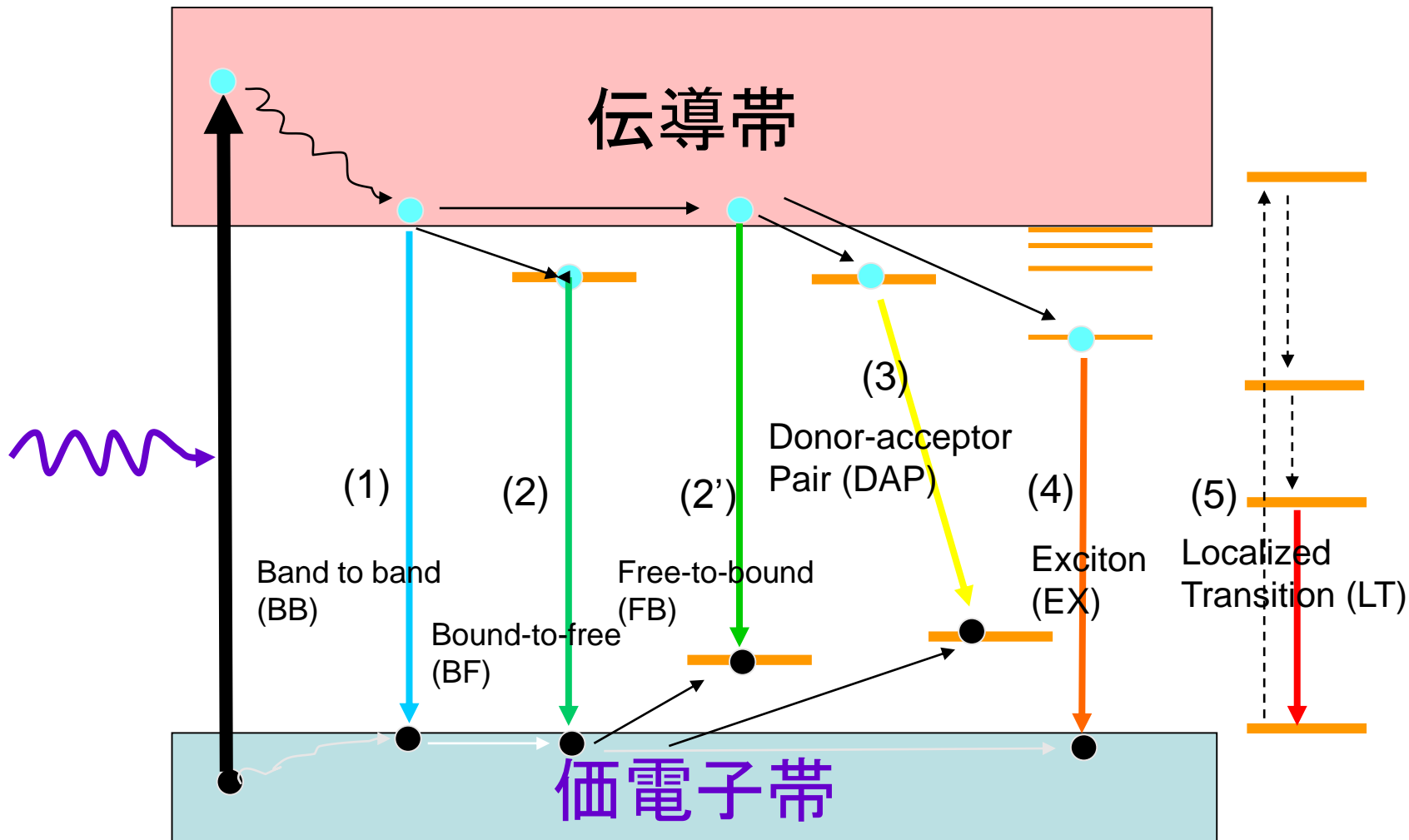
- 半導体において価電子帯の電子を伝導帯に励起する方法には、光の照射だけでなく、電界の印加、電子の注入、電子線の照射などがあります。
- **光**で励起: フォトルミネセンス(**PL**): 蛍光ランプ
- **電子線**で励起: カソードルミネセンス(**CL**): ブラウン管
- **電界**で励起: 真性エレクトロルミネセンス(**EL**)
- **キャリア注入**で励起: 注入形エレクトロルミネセンス (発光ダイオード **LED**): LEDランプ

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。

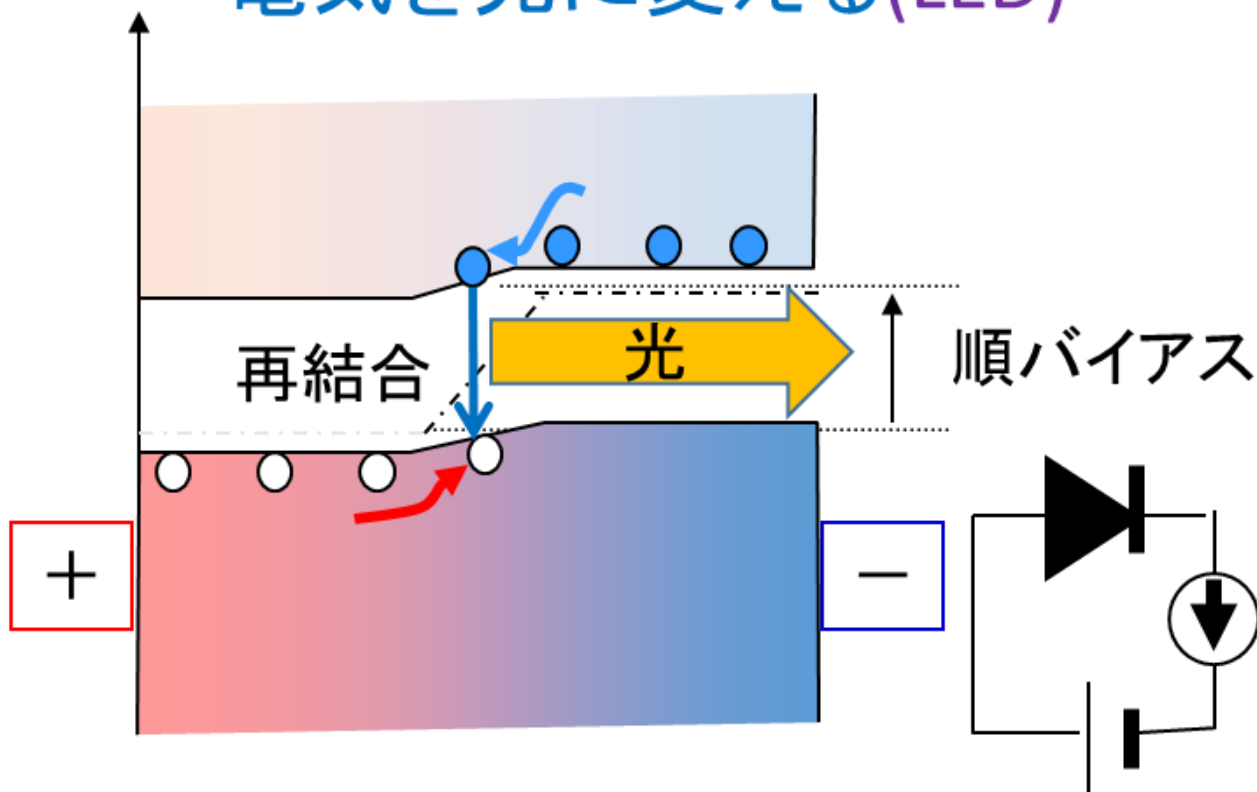


フォトルミネセンスの機構



発光ダイオード

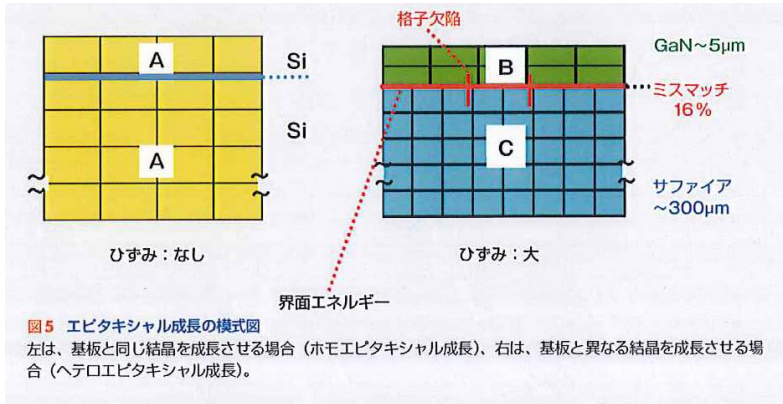
電気を光に変える(LED)



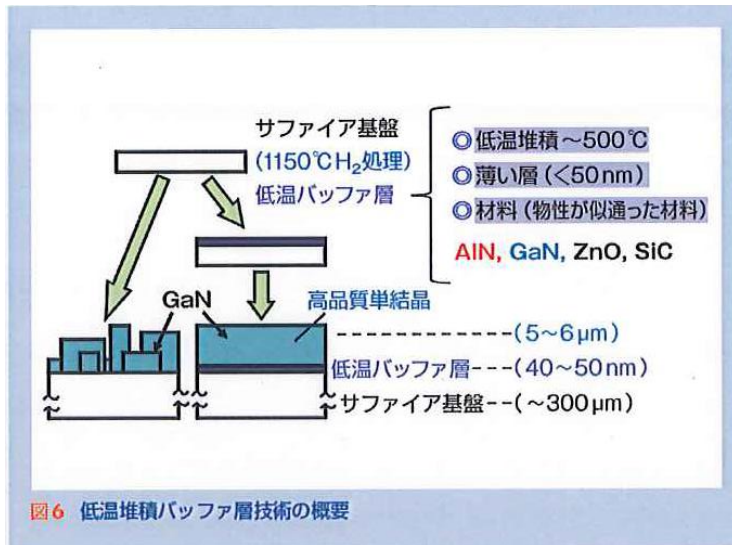
青色発光ダイオードはなぜ難しいとされたのか

- 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こ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。



1984年以前
1985年以降 (低温バッファ層技術による)

多数のクラック・ピット → クラックフリー・ピットフリー
凸凹の激しい表面 → 鏡面・無色透明
残留不純物 $> 10^{19} \text{cm}^{-3}$ → 残留不純物 $< 10^{15} \text{cm}^{-3}$
電子移動度 $\sim 25 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ → 電子移動度 $\sim 700 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$
深い準位からの発光 → 強いバンド端発光

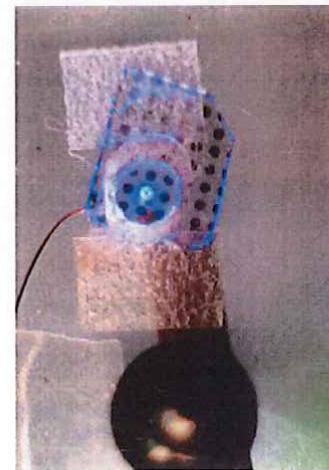
図7 高品質 GaN 単結晶の創製

図は、科博の雑誌Milsil No.1 2014による

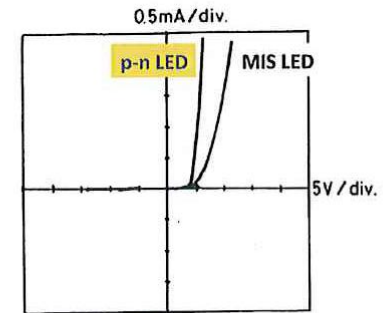


ブレークスルー(2)

- 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ドーパした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。

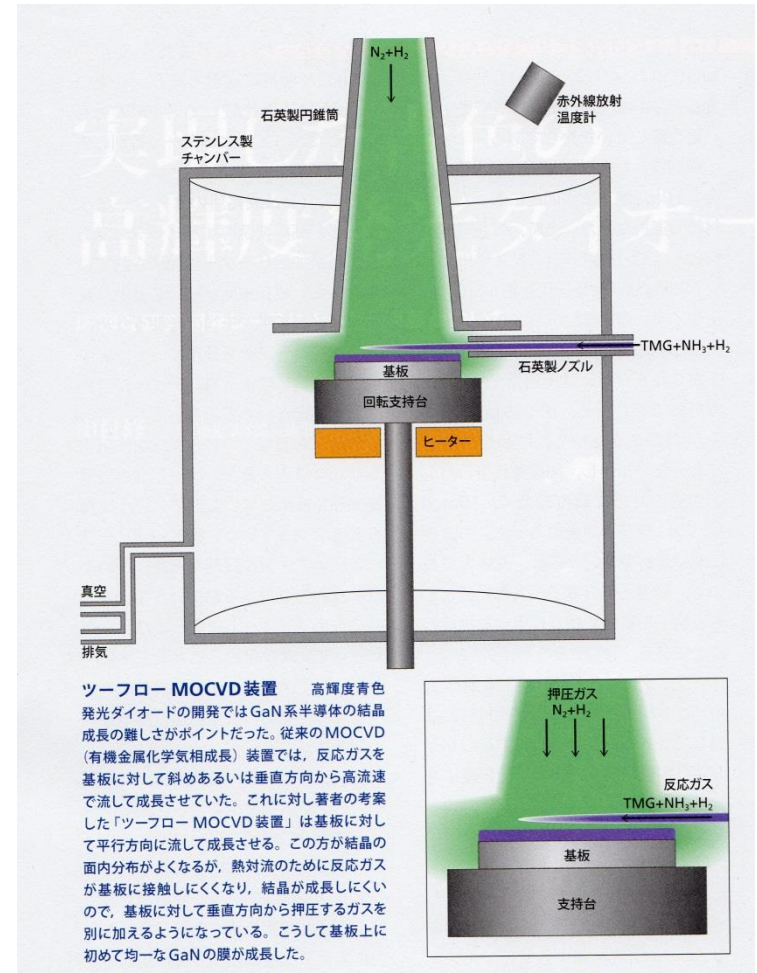


GaN LEDの電流-電圧特性
pn接合型青色LED(左)の特性は理論どおり。一方、MIS型(右)は立ち上り電圧が高く、また、ばらつきが大きい。

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

