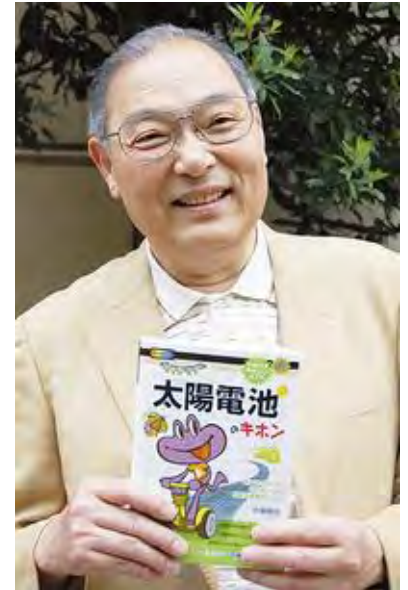


太陽電池の基礎と最近の展開

－半導体デバイスとしての太陽電池－



さががけ次世代デバイス研究総括
研究広報主監
CRDSナノテクユニット・フェロー
佐藤勝昭

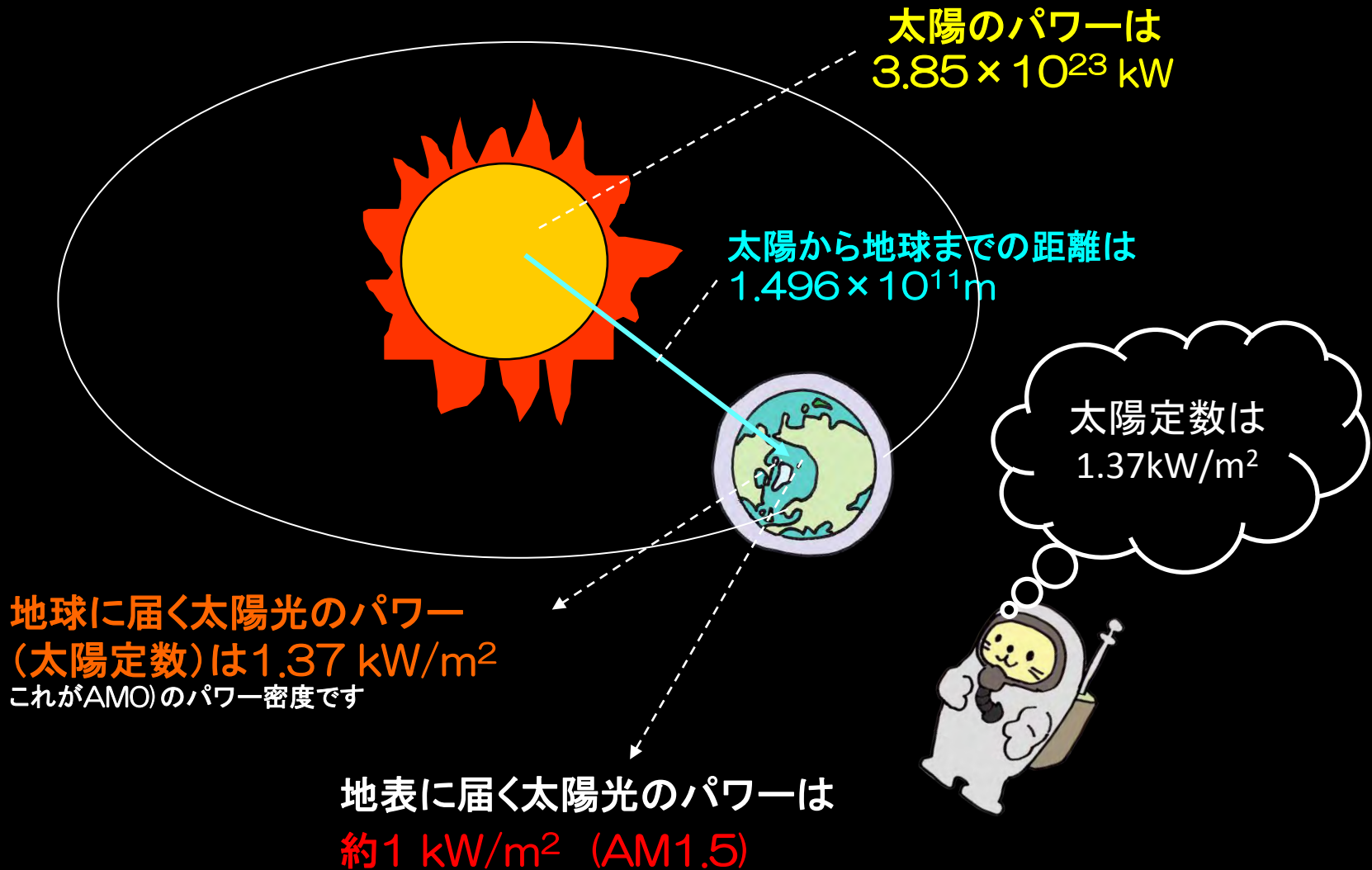
知っていますか？



1. 太陽光のパワーは 1m^2 あたりいくら？
2. 目に見える光の波長は何nmから何nm？
3. なぜ光を当てて電気が起きるの？
4. 電気になるのは太陽光のパワーの何%？
5. 最近話題のCIGS太陽電池って何？
6. 1kW 発電するのにシリコン何kg必要？CIGSなら？
7. CZTSって何？
8. 宇宙用の太陽電池は何でできている？
9. 有機太陽電池・色素増感太陽電池って何？
10. 量子ドット太陽電池って何？



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J]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？

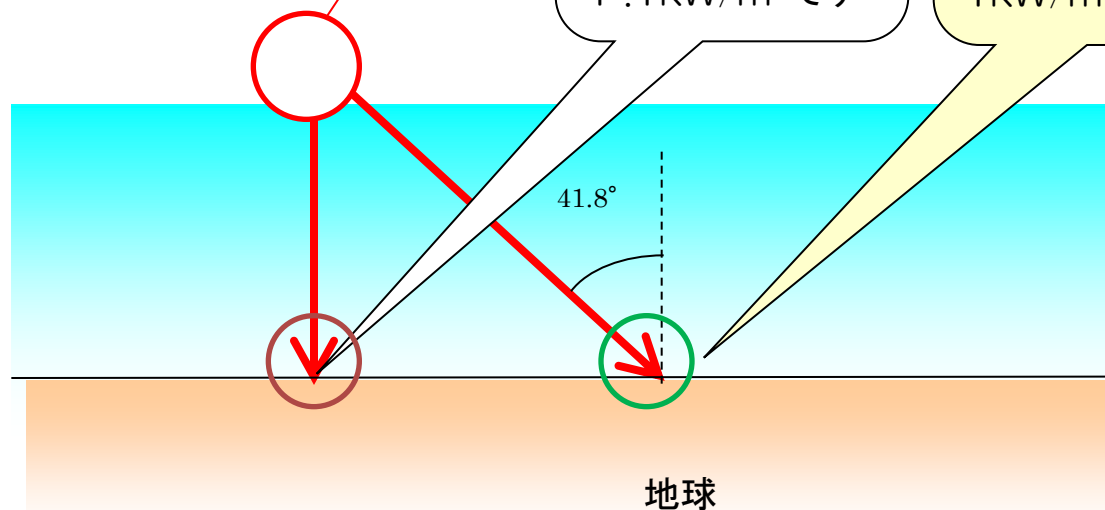


- 通り抜けてくる空気の量をエアマスAMといい、大気圏外ではAM-0、天頂から垂直に入射する場合をAM-1、中緯度地帯では1.5倍の空気層を通過して来ると考えてAM-1.5と呼んでいます。**AM-1.5**の太陽光のパワー密度は**約1kW/m²**です。

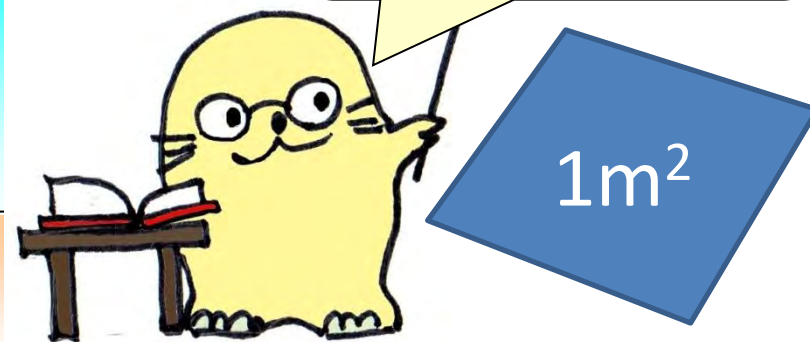
空気層に入る前の太陽光のパワー(AM0)は太陽定数 1.37 kW/m²です。

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 1.1kW/m²です

地表に斜め 41.8 度で照射する場合をAM1.5といいます。パワーは約 1kW/m²です



太陽光のパワー
は1m²あたり**1kW**
とおぼえておこう



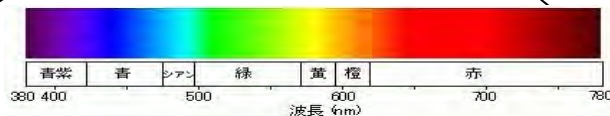
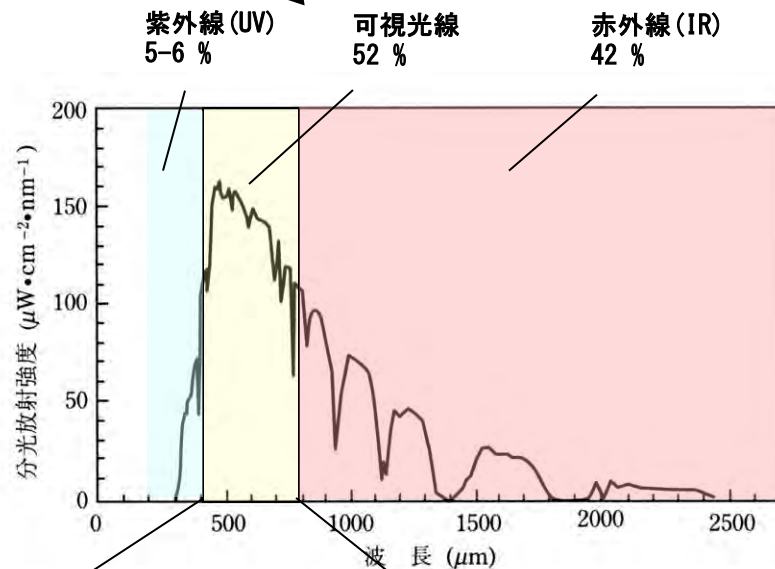
目に見える光の波長は何nmから何nm？ ー太陽光のスペクトルー



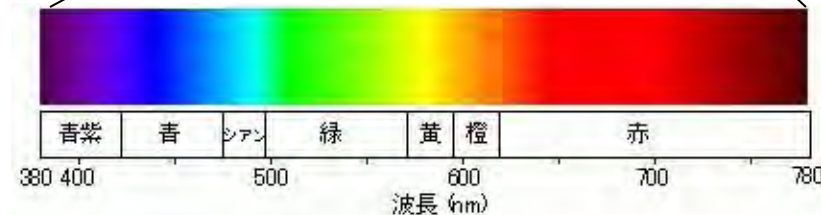
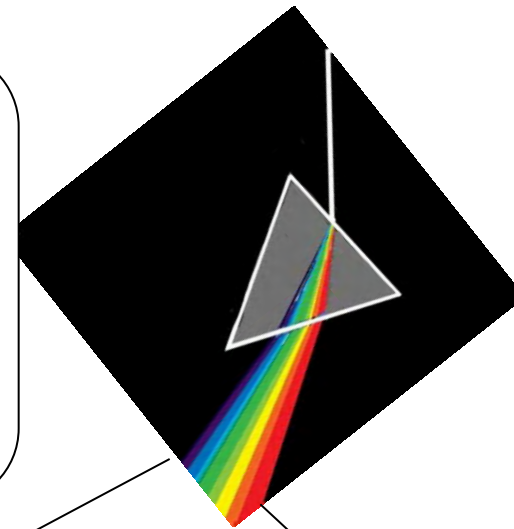
- 可視光線は**380nm**～**780nm**の波長範囲

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



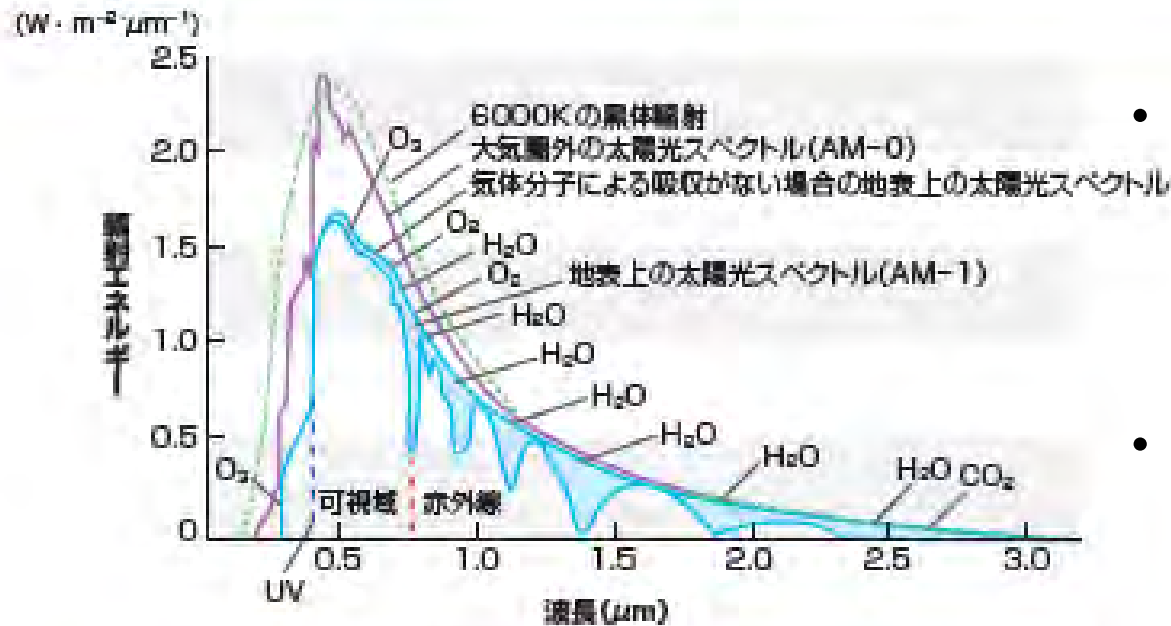
光をプリズムに入れると
虹のように多くの色にわ
かれます。青や紫など
波長の短い光は、赤や
黄色など波長の長い光
より大きなエネルギーを
もちます。



太陽光のスペクトルはなぜでこぼこなの？



図2 大気を通過し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

(参考：『太陽光発電入門』真川幸弘 著、オーム社、1981年)

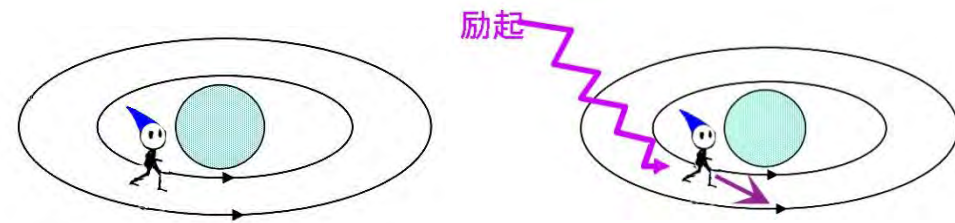
- 空気中を進んでくると、レイリー散乱のため、図2の青く塗った部分の外側の線のように1.0μmより波長の短い可視光から紫外光が減衰します。
- さらに、オゾン層のオゾン (O₃)、空気中の水 (H₂O)、酸素 (O₂)、二酸化炭素 (CO₂) などの気体の分子振動 (薄い青の部分) による吸収を受けるため、地表に届く光は、青く塗った下側の線のようにでこぼこしたAM-1のスペクトルになります。

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。
(ここに 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。

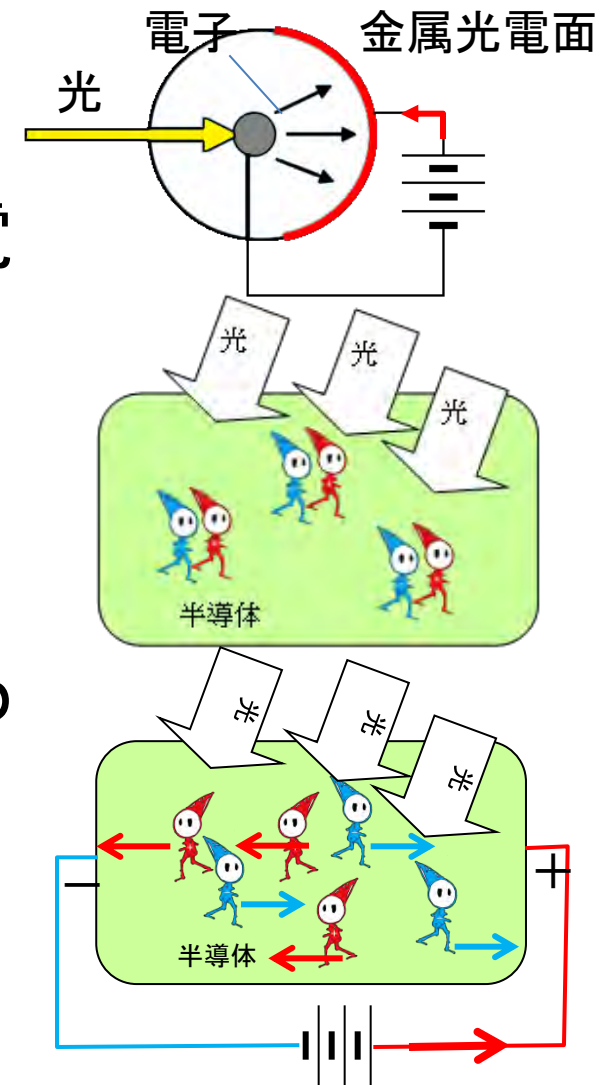


- 光子のエネルギー E と波長 λ の関係は、 $\nu=c/\lambda$ を用い、 $E(\text{eV})=hc/\lambda=1239.8/\lambda(\text{nm})$ と表されます。

金属や半導体に光を当てると？



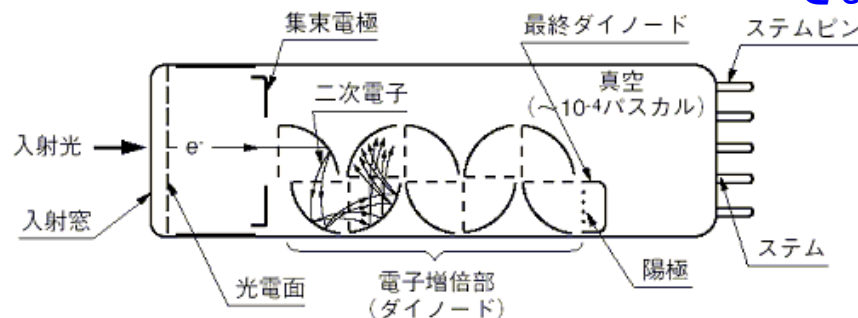
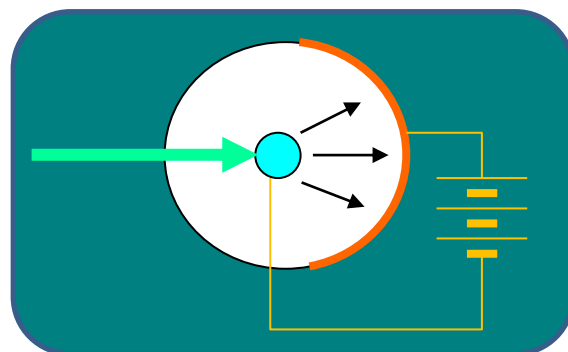
- 金属に光を当てると**外部光電効果**が起き真空中に電子が放出されますが、電圧を加えないと電流は流れません。発電には使えません。
- 半導体に光をあてると、**内部光電効果**(光伝導)により電子とホールが生じます。電圧を加えると電気が流れます。これは次のスライドに示すように光スイッチにつかえますが発電にはつかえません。





光電子放出

- いわゆる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



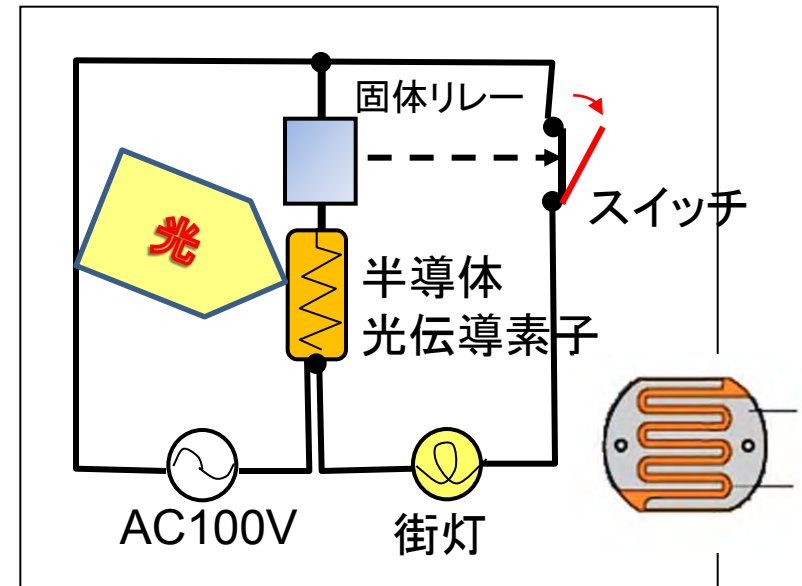
- スーパーカミオカンデでは、地球に大量に飛んできているニュートリノをとらえる研究をしている。
- ニュートリノが水槽を通過する時、水の中の電気を帯びた粒子にぶつかることがあり、このとき微かな光を放つ。この光をチェレンコフ光と言う。陽子崩壊の時にもチェレンコフ光が発生する。スーパーカミオカンデではこのチェレンコフ光を監視している。
- 光電子増倍管は捕まえた微かな光を電子に変え、それをネズミ算式に増やして電気信号に変える。
- スーパーカミオカンデには直径50cm, 世界一大きくて高性能な光電子増倍管が11200個もついている。
- この世界一の光電子増倍管は、月から地球に向けた懐中電灯のあかりさえも検出できる。



夜になると街灯が自動点灯するわけ

内部光電効果

- 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。

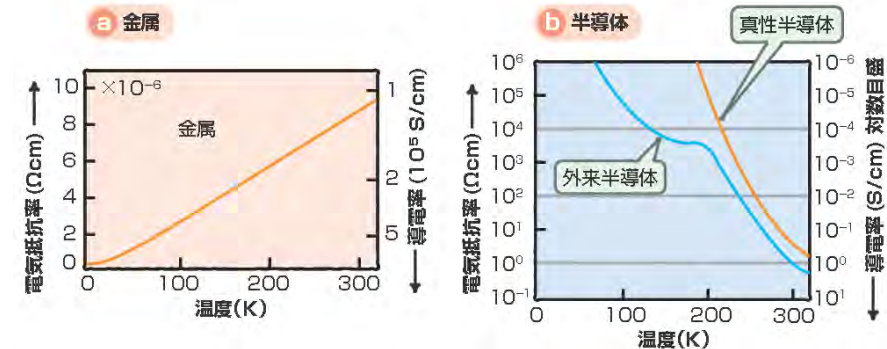
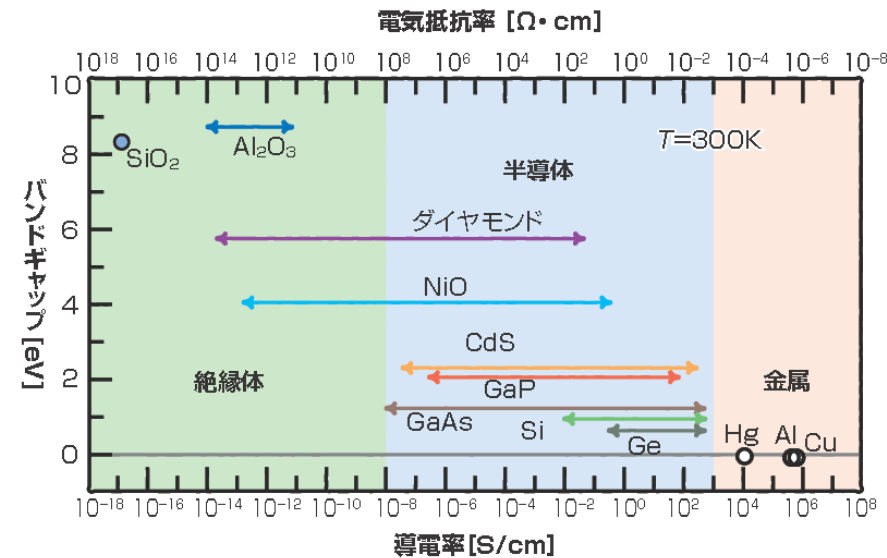


半導体はスイッチとして働くが
光起電力は生み出さない

半導体とは？



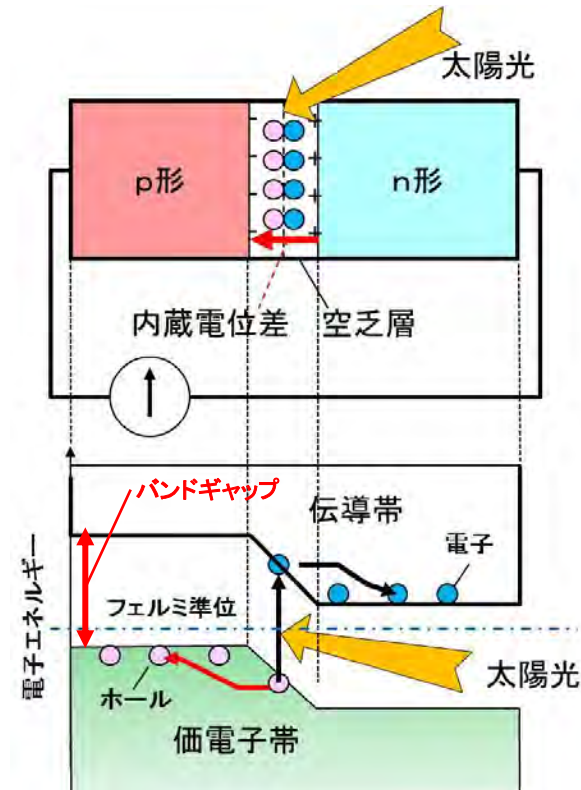
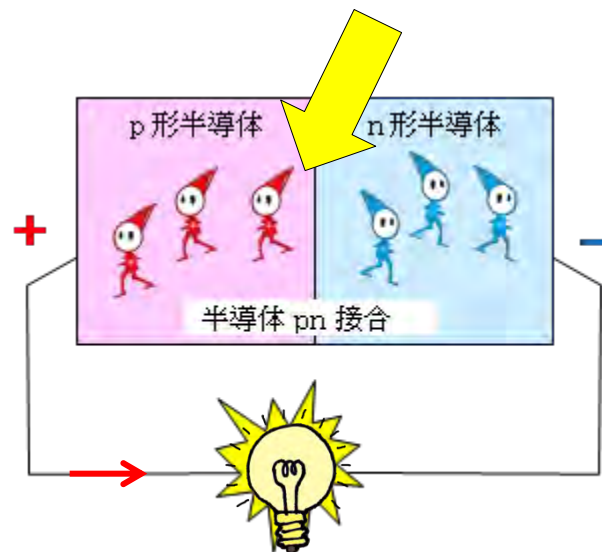
- 電気抵抗率が、導体(金属)と不導体(絶縁体)の中間の値をとる物質
- 電気抵抗率が温度上昇とともに、指数関数的に低下する物質(金属は、温度上昇とともに抵抗率が上昇。)
- 電子がもつことのできるエネルギーは、電子で満たされた価電子帯と、電子が空の伝導帯からなり、2つのバンドの間には、電子の占めることのできない**バンドギャップ**がある



太陽光で発電するには 半導体のしかけが必要です



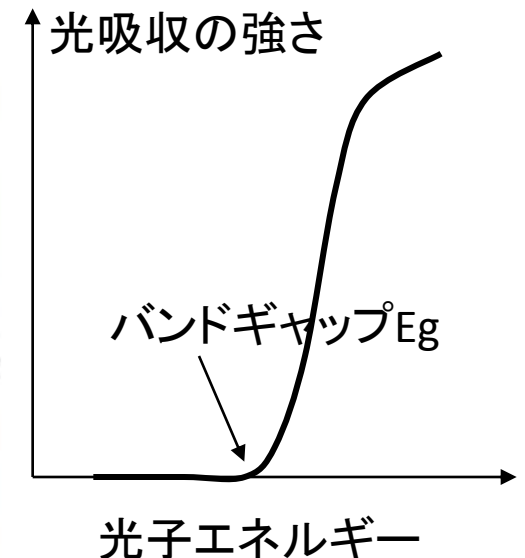
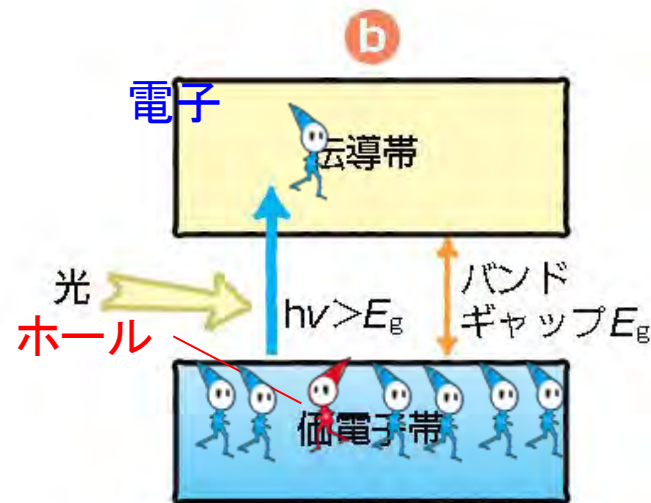
- pn接合ダイオードという半導体のしかけを作って初めて、光起電力が得られます。
- p形半導体とn形半導体の接合を作ると、接合界面付近に**内蔵電位の勾配**ができて電子とホールが分離され、光起電力が生じます。





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。

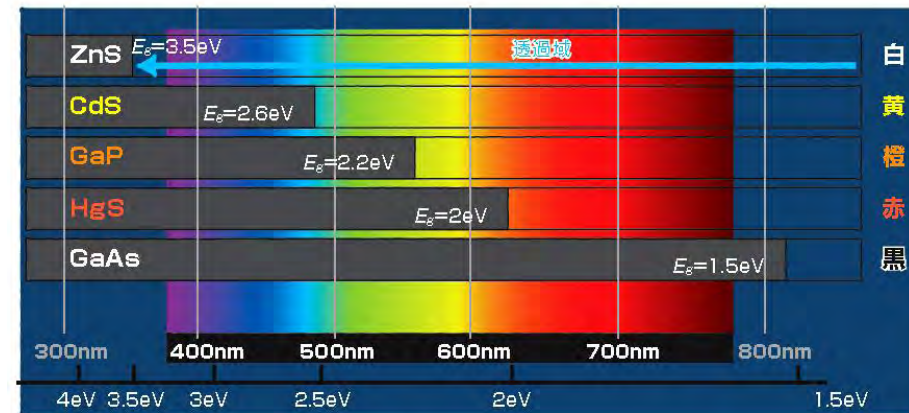


半導体のバンドギャップと色



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	3	無色
CdS	硫カドミウム鉱	カドミウムイエロー	2.6	黄
CdS _{1-x} Sex	—	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

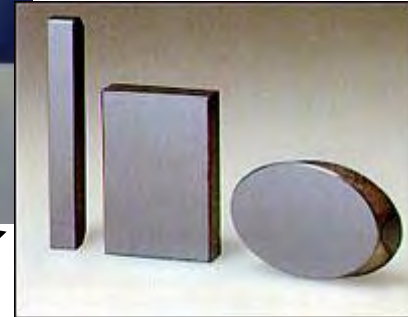
半導体にはどんな物質があるか

- 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、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

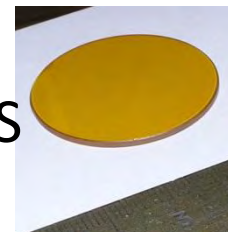


<http://www.iaf.fraunhofer.de/index.htm>

CdTe



CdS



シリコン結晶の作り方

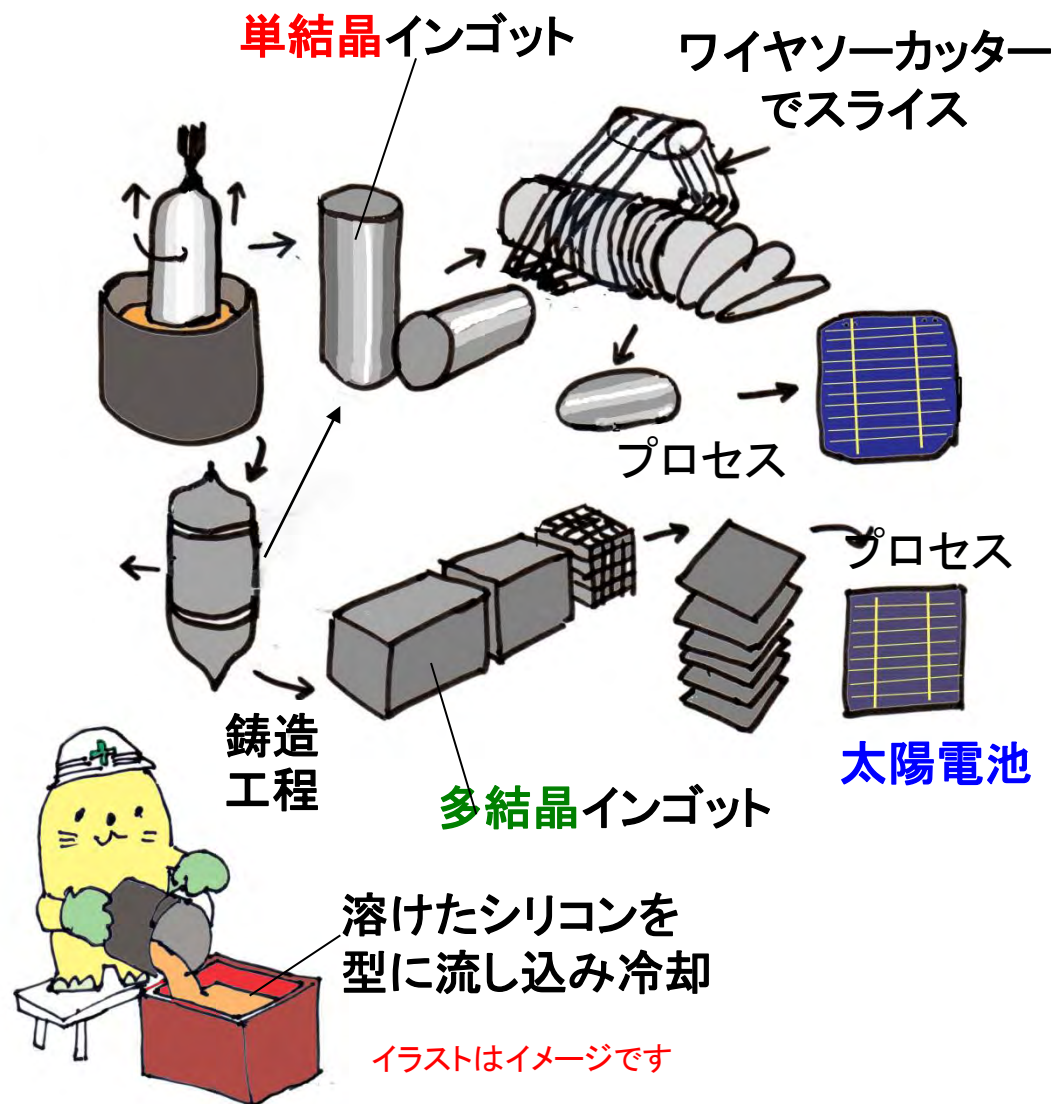
- ケイ石から**金属シリコン**を得る
- 金属シリコンを高純度多結晶シリコンにする (eleven nine)
- 高純度多結晶シリコンの結晶を整え単結晶にする (インゴット)
- 単結晶 (インゴット) をスライスし、表面を磨くなどの処理をしウェハが完成する



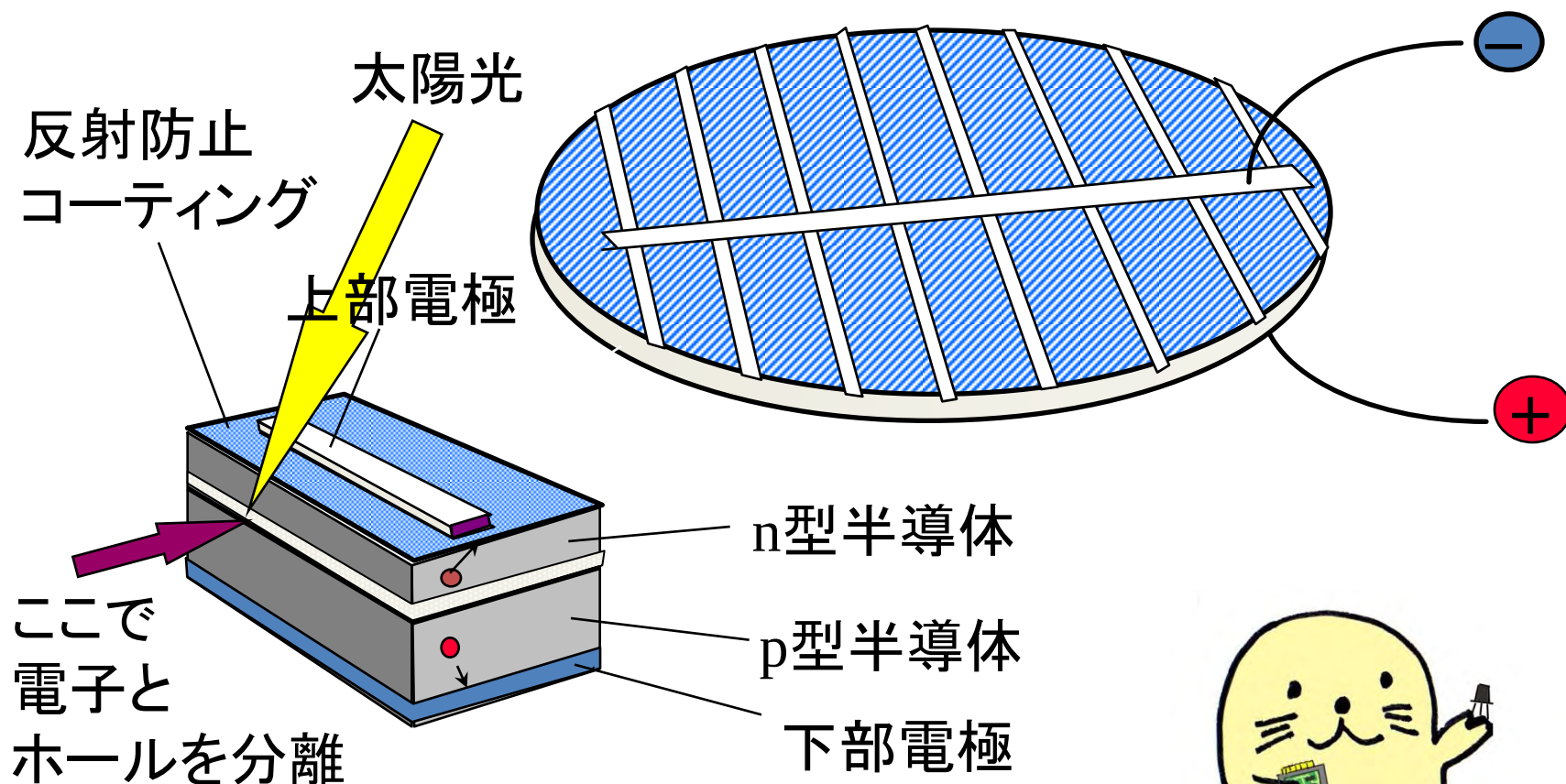
シリコン太陽電池ができるまで



- **単結晶系**：単結晶インゴットをワイヤソーでスライスしてセル形成し、pn接合を形成するなどの加工（不純物の拡散による）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した多結晶インゴット（いわゆるシリコンの塊）をスライスして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

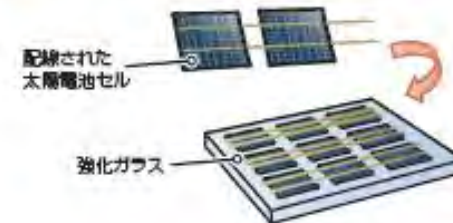


セルからモジュールへ

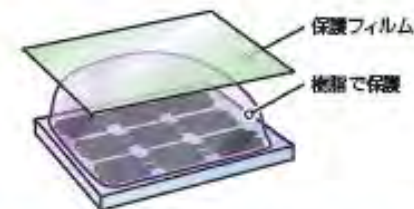


- ソーラーパネル(太陽電池モジュール)は、太陽電池セルの集積によってつくります。図1には、多結晶シリコン太陽電池モジュールの製作過程を示しています。
- セルを強化ガラス上に配列
- 太陽電池セルは0.2~0.3mmの薄さですから、支えになるものがなければなりません。通常はガラス板を用います。まず、直列に配線された太陽電池セルの受光面をガラス側に向けて、ガラス板上に配列します。ここに使うガラス板は、台風などでもものが飛んできてもらいたいようぶなように、金属球の落下試験をして強度を確認した強化ガラスを使います。太陽電池パネルの上を工事の人が歩くことも想定されています。
- 樹脂と保護フィルムで封止
- 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

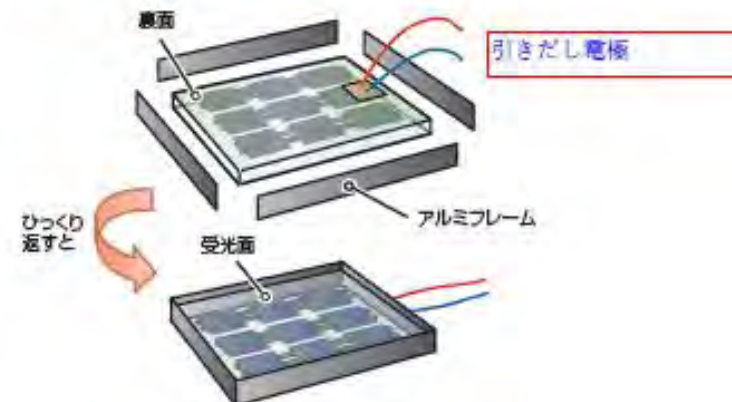
a 配線されたセルを、強化ガラス上に受光面を下にして配列



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



電気になるのは太陽光のパワーの何%？



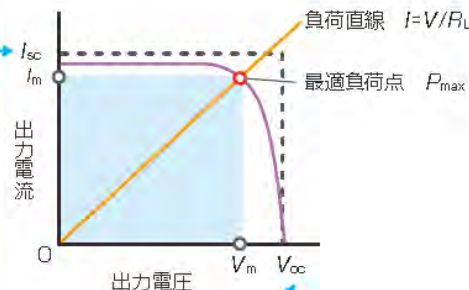
- 太陽光のパワー($1\text{kW/m}^2 \times \text{受光面積}$)に対する太陽電池から取り出せる最大パワーの比率(百分率)を**変換効率**といいます。
 - シリコン単結晶太陽電池の変換効率の最高値は小面積セルで**24.5%**、大面積モジュールで**22.7%**
 - ガリウムヒ素系タンデム太陽電池の変換効率は小面積セルで**41.6%**、大面積モジュールで**36.1%**
 - CIGS系薄膜太陽電池の変換効率は小面積セルで**20.0%**、大面積モジュールで**13.6%**



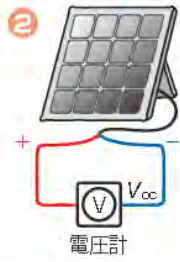
変換効率の定義

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。

図1 太陽電池の電圧－電流特性



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ぐず、電流を流さない状態で測定した電圧のこと



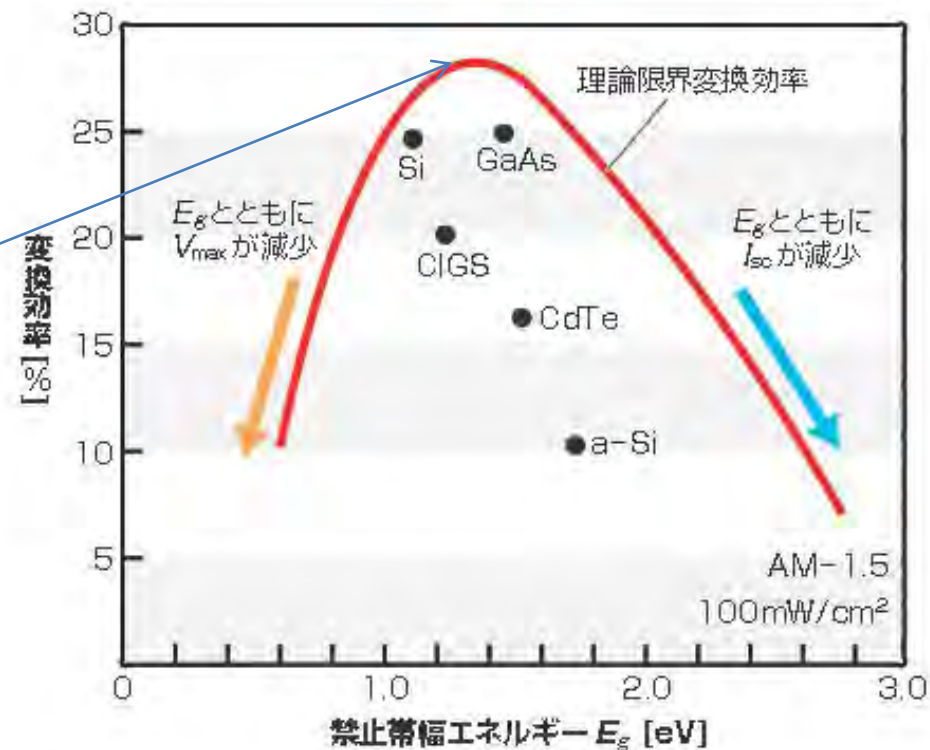
負荷直線は、負荷抵抗 R_L をつないだときに抵抗の両端に現れる電圧と流れる電流の関係

- 図1の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**は図の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、図の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。
- 図の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。この**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(太陽光の放射強度 $E = 1\text{ kW/m}^2$ と太陽電池受光面積 A 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	22.7	24.5	2.05*	△	高い変換効率。安定。Si材料の多消費に難
	多結晶系	17.0	20.4	1.82*	△	比較的高効率、普及。材料供給に難
	薄膜系	10.4	20.0	1.37*	○	低コストで大面積可能。省資源。低効率と光劣化に難
化合物半導体系	Ⅲ-V族	36.1	41.6		△	超高効率。宇宙用。高コスト、資源問題に難
	CIGS系	13.6	20.0	(0.99)*	○	低コストで大面積可能。省資源。大面積効率に難
	CdTe系	10.9	16.7	0.98*	△	低コスト、大量生産。中効率。Cd使用が問題
化学系	色素増感系	8.5	11.2	(0.75-3.3)*	○	低コスト、省資源。中効率。液体使用が難。光劣化も
	有機半導体系	3.5	7.9	(1-2.84)*	○	低コスト、省資源。中効率

- 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.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

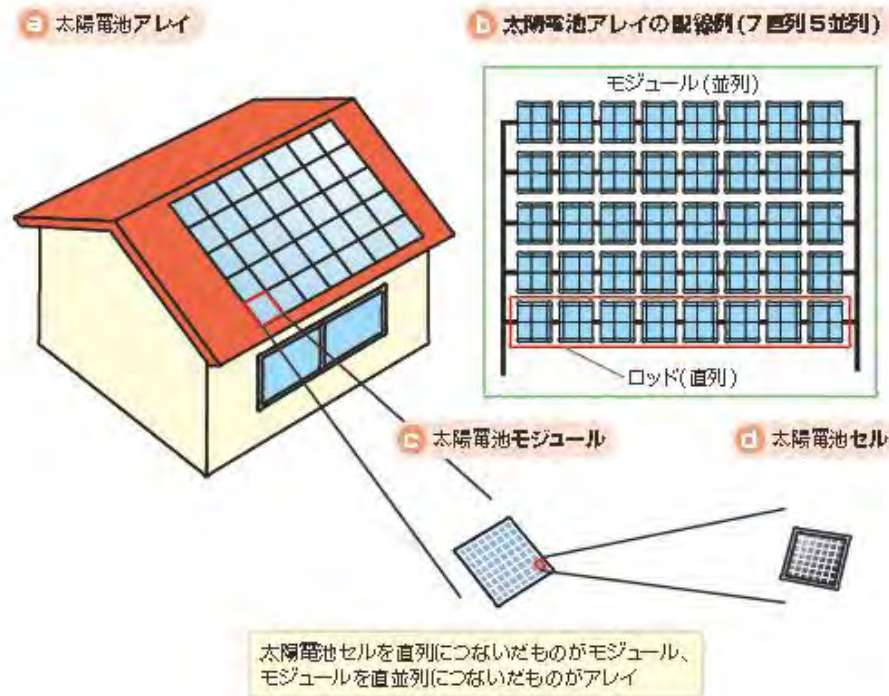
種々の太陽電池のセル変換効率・モジュール変換効率のチャンピオンデータ(2010年時点)および記載のあるモジュールコスト***の一覧表

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



- 1m^2 あたりに換算すると、多結晶で128W、単結晶で136Wです。地上 1m^2 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 1m^2 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

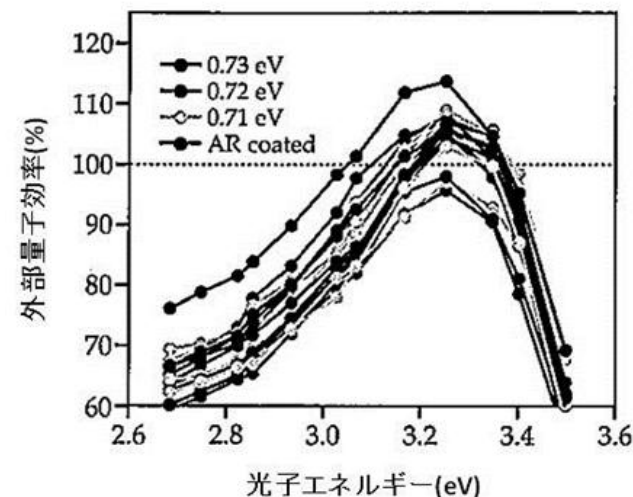


オーストラリアのレースで優勝した東海大学チームのソーラーカーに搭載されたInGaP/InGaAs/Ge太陽電池の変換効率は35%という高い値でした。

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たといいます。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

最近話題のCIGS太陽電池って何？

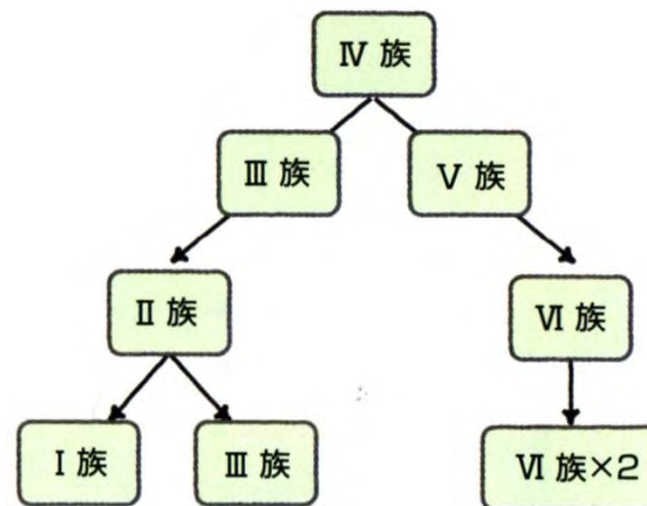


- CIGSとは $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ の頭文字をとった略号です。
 - $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ もCIGSと書けるので紛らわしいのですが市場にあるのは $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ のみです。
 - CuInSe_2 のバンドギャップは1.04eV、ギャップ直上の吸収係数が半導体の中で最も高いといわれています。
 - CuGaSe_2 (バンドギャップ1.53eV)との混晶を作ってVocを上げています。
 - CIGS太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)のアロイ(混晶)である $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ の略称です。
- CISはIV $\rightarrow$ III-V $\rightarrow$ II-VI $\rightarrow$ 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)

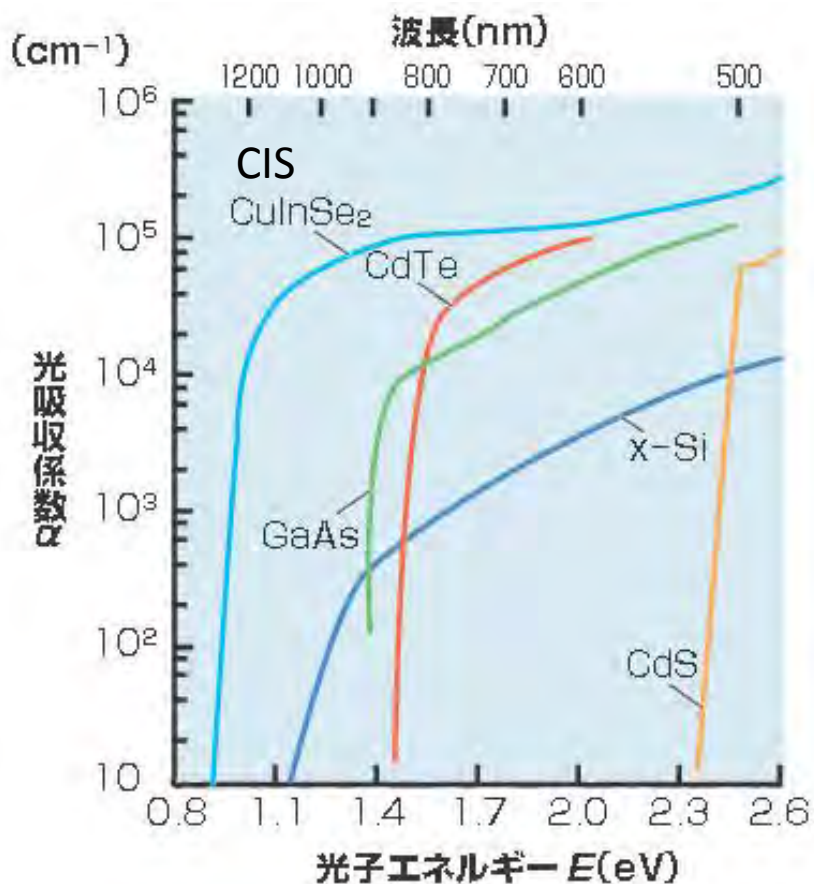
化合物	バンド ギャップ (eV)	格子定数(Å)		化合物	バンド ギャップ (eV)	格子定数(Å)	
		a	c			a	c
CuInSe_2	1.04	5.79	11.60	CuInS_2	1.53	5.52	11.08
CuGaSe_2	1.6	5.61	11.01	CuGaS_2	2.5	5.35	10.48
CuAlSe_2	2.7	5.60	10.91	CuAlS_2	3.5	5.32	10.43
AgInSe_2	1.04	6.10	11.68	AgInS_2	1.9	5.82	11.18
AgGaSe_2	1.9	5.82	11.18	AgGaS_2	2.7	5.75	10.29
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。



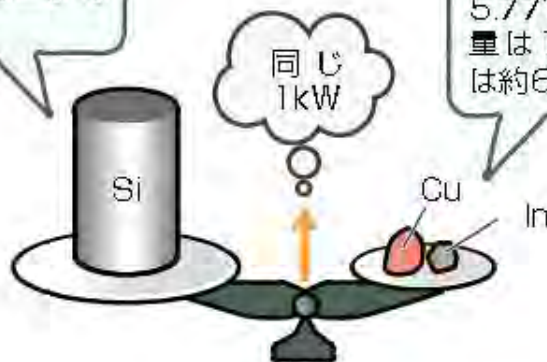
1kW発電するのにシリコン何kg必要？ CIGSなら？



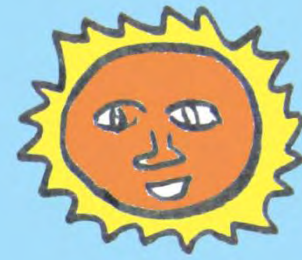
- 同じ1kW発電するのにシリコンは5kg必要だが、CISなら銅＋インジウム60gでOK
 - シリコンの太陽電池では、約 $200\mu\text{m}$ の厚さのシリコン結晶が必要なので、1kWの出力を得るにはシリコンが約5kg必要です
 - CIGS薄膜では $2\mu\text{m}$ の薄さで十分なので、同じ1kWを発電するのに**金属原料の総重量は60g**でよく、はるかに省資源です。

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

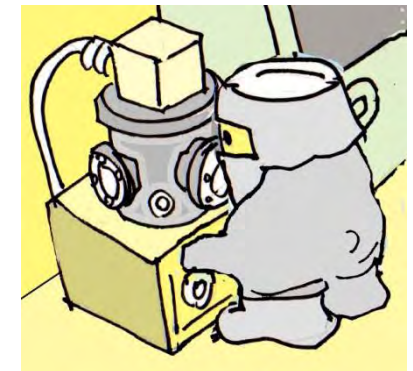
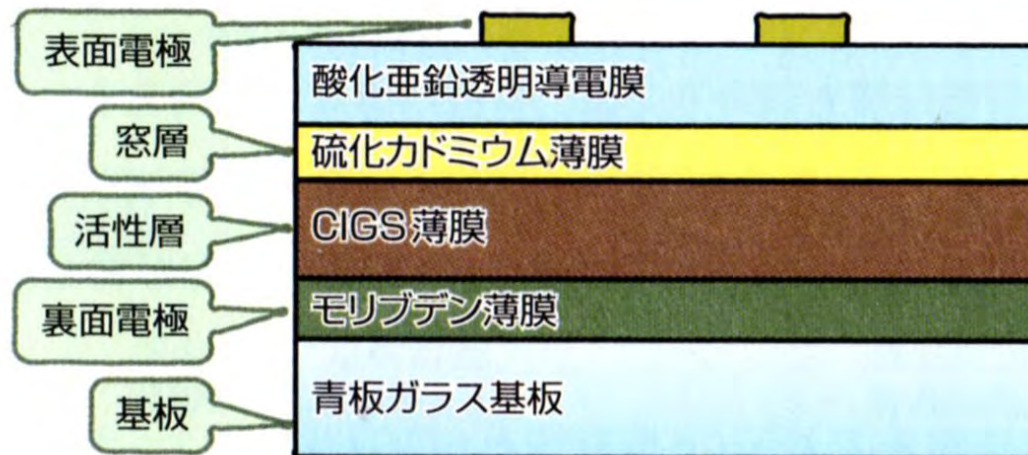
効率が10%として、1kWの電力を得るには 10m^2 の面積が必要。CISの厚みを $2\mu\text{m}$ とすると、体積は 20cm^3 となる。CISの密度は5.77であるので、必要なCISの重量は115g、金属(Cu+In)の重量は約60g



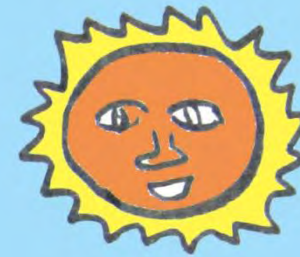
CIGS系多結晶太陽電池の構造と 薄膜形成プロセス



- 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 1.25 eV 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 16.7% の効率が得られます。



CIGS系でサブモジュール効率17.8% の世界記録



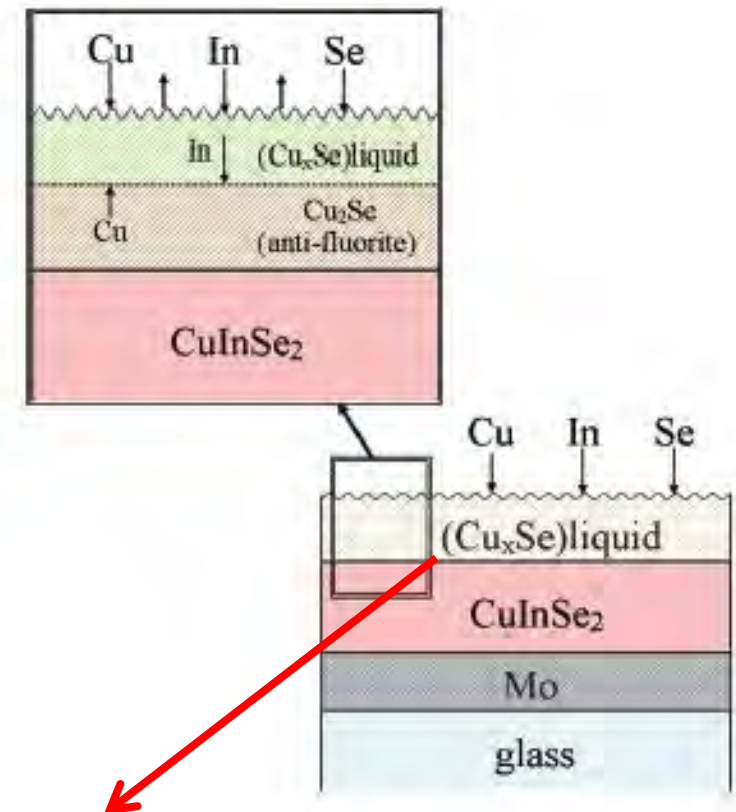
- ソーラーフロンティアは、NEDOとの共同研究を受けて、30cm角CIGS系薄膜太陽電池サブモジュールの開口部面積でエネルギー変換効率17.8%を達成しました。
- この記録は、ソーラーフロンティアが2011年3月に達成した17.2%という世界最高記録を更新するものです。
- 2012年2月28日プレスリリース



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。

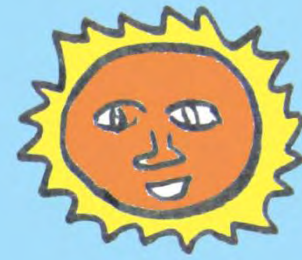


Cu_xSe はKCN処理
などで除去します。

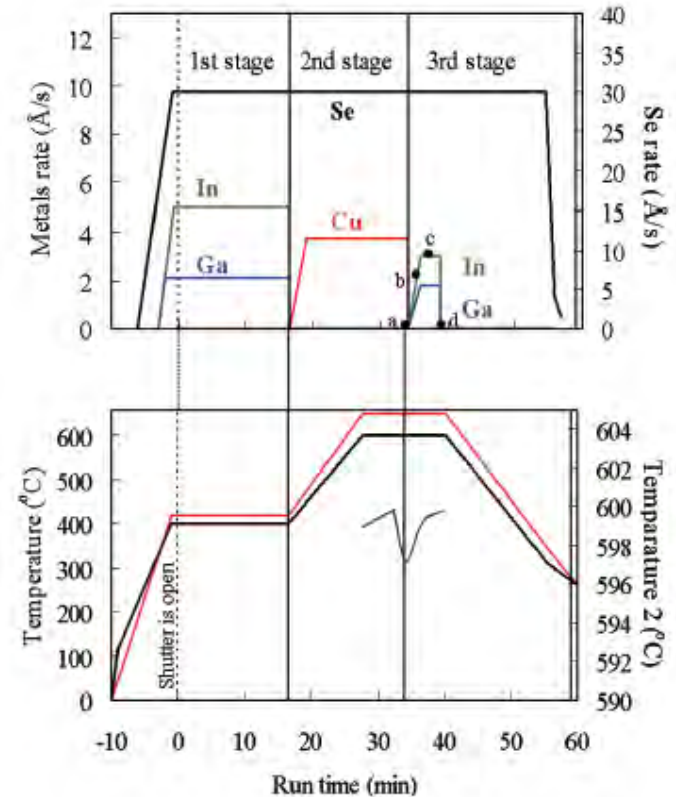
和田：日本結晶成長学
会誌Vol. 36, No. 4
(2009) 282による

CIGSの製造プロセス

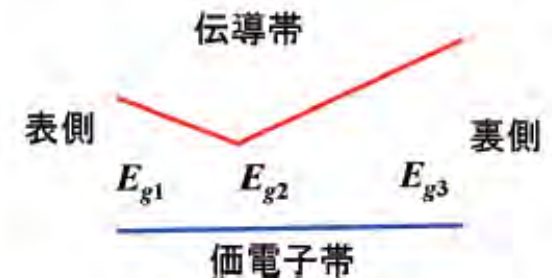
(2) 三段階法



- 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。

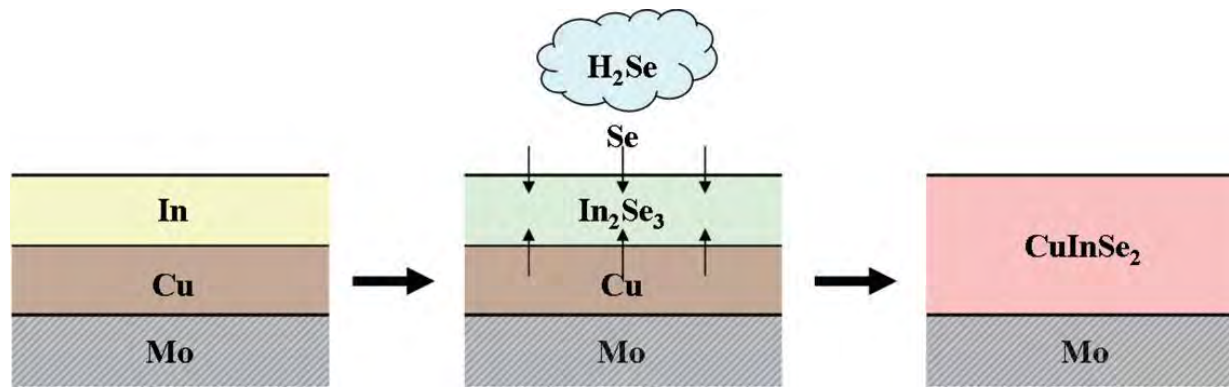
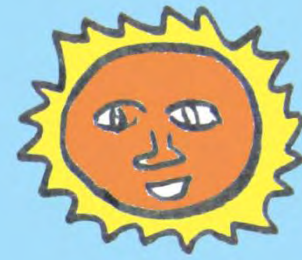


ダブルグレーデッドバンドギャップにより、開放端電圧 (V_{oc}) と短絡電流密度 (J_{sc}) の両方を大きくできる。

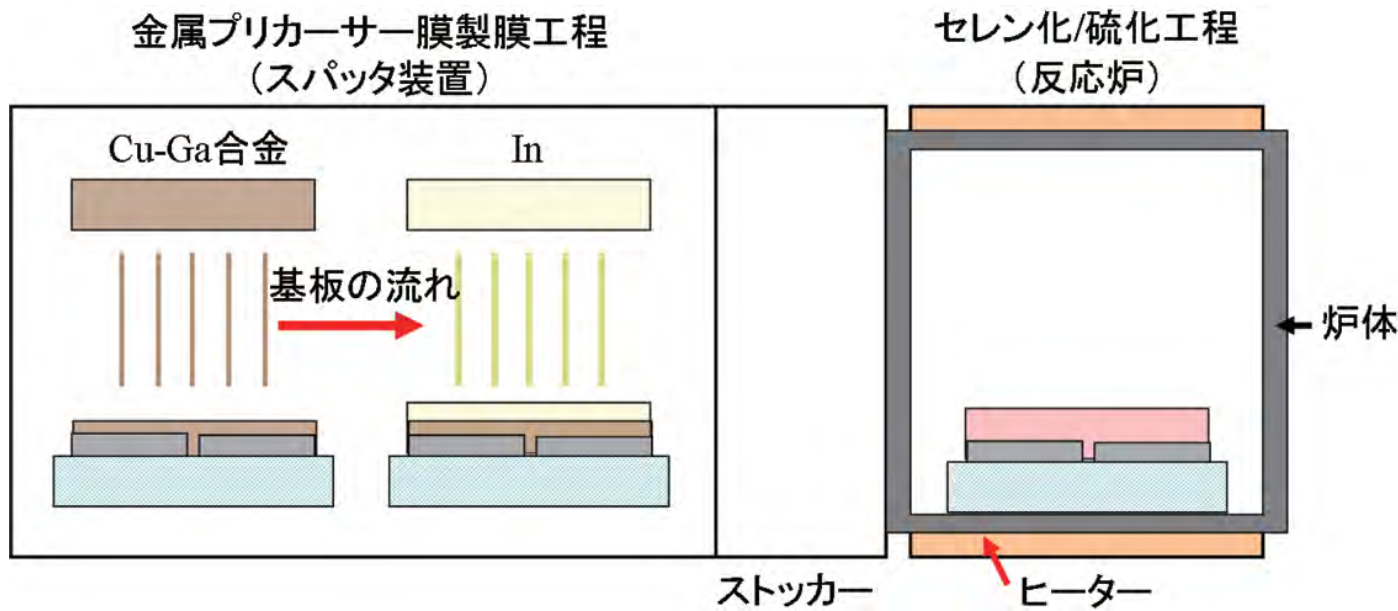


CIGSの製造プロセス

(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H₂Se ガス中で熱処理→まず表面のIn がH₂Se と反応してIn₂Se₃ が生成.
- 次に, そのIn₂Se₃ 中に裏面からCu が, 表面からSe が拡散して次第にIn₂Se₃ がCIS に変化。



CZTSって何？

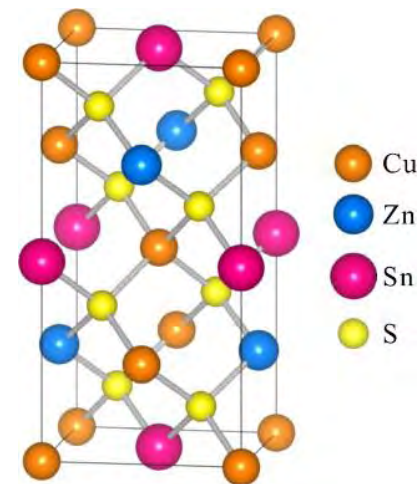
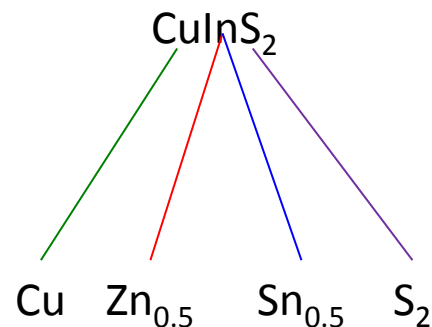


- クラーク数を30位まで掲げます。クラーク数から見るかぎり、次世代においてもシリコンが最重要な太陽電池材料であり続けることは間違いないでしょう。
- CIGSについても、かろうじて銅(Cu)が25位に入っているだけなので、インジウム(In)に代えてスズ(Sn、30位)と亜鉛(Zn、31位)を使う $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ という4元化合物に置き換える研究が始まっています。Copper zinc tin sulfideの頭文字です。
- 結晶構造はKesterite構造です。因みにKesteriteとは $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ という鉱物です

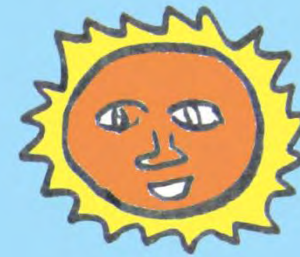
表9 クラーク数

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)	0.008
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

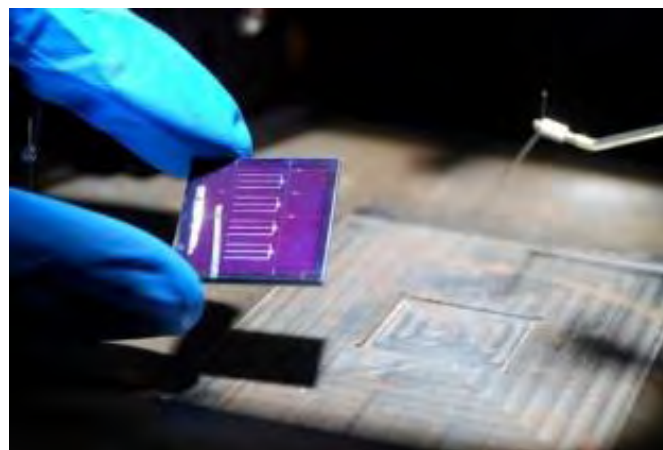
アメリカの地質学者クラークが算出した地球上の地殻表層部(地表面から海面下約16kmまでの岩石圏93.06%、水圏6.91%、気圏0.03%)に存在する元素の割合を質量パーセントで表した指数。この地殻表層部の質量は地球全質量の約0.7%にあたる



CZTSで世界最高効率11.1%



- ソーラーフロンティアは、IBM、東京応化、DeSolarとのCZTS太陽電池に関する共同研究においてエネルギー変換効率が11.1%を達成。今回の記録更新は、CZTS太陽電池セルとしては世界最高記録です。
- CZTS太陽電池はレアメタルを使用せず入手が容易かつ安価な原材料を用いています。また、CZTS太陽電池はコスト競争力に優れ量産化にも適しているため、将来性のある技術といえます。

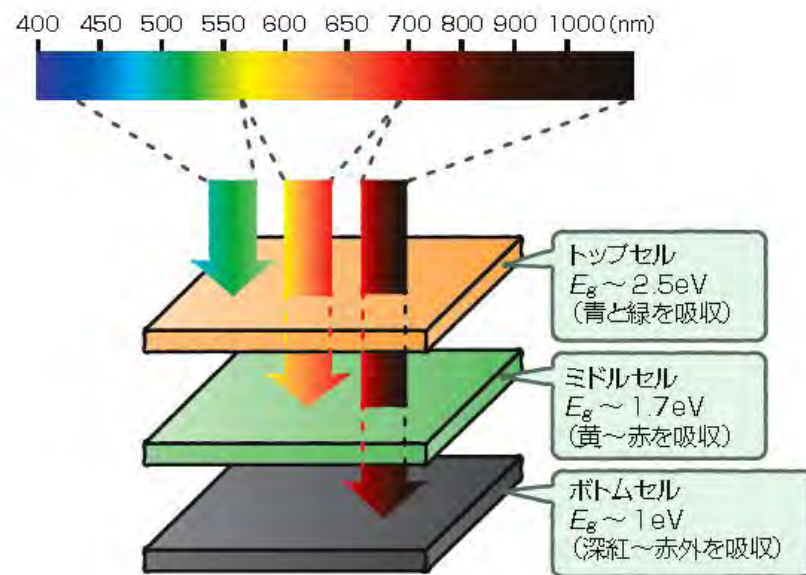


2012年8月30日
プレスリリース

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/ClS	非集光	2接合	2	25.8	Kopin/Boeing,1988
GaInP/GaAs/Ge	集光 (364sun)	3接合	2	41.6	Spectrolab,2009

出典：M.A.Green et al. : Solar cell efficiency table(version 35), Prog. Photovolt : Res. Appl. 18 (2010) 144-50

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)

有機太陽電池の仕組み



- 電子供与体(p)を光励起するとHOMOにあった電子がLUMOに上がる。
- 電子供与体(p)のLUMOから電子受容体(n)のLUMOへ電子が移動し、電荷分離状態が達成される。
- この状態で、電子供与体(p)のHOMOにホールがあり、電子供与体(n)のLUMOに1つ電子が入っている。
- ホールはエネルギーダイアグラムの上へ向かって障壁なく流れ、電子供与体分子から仕事関数の大きなITO電極へ到達する。

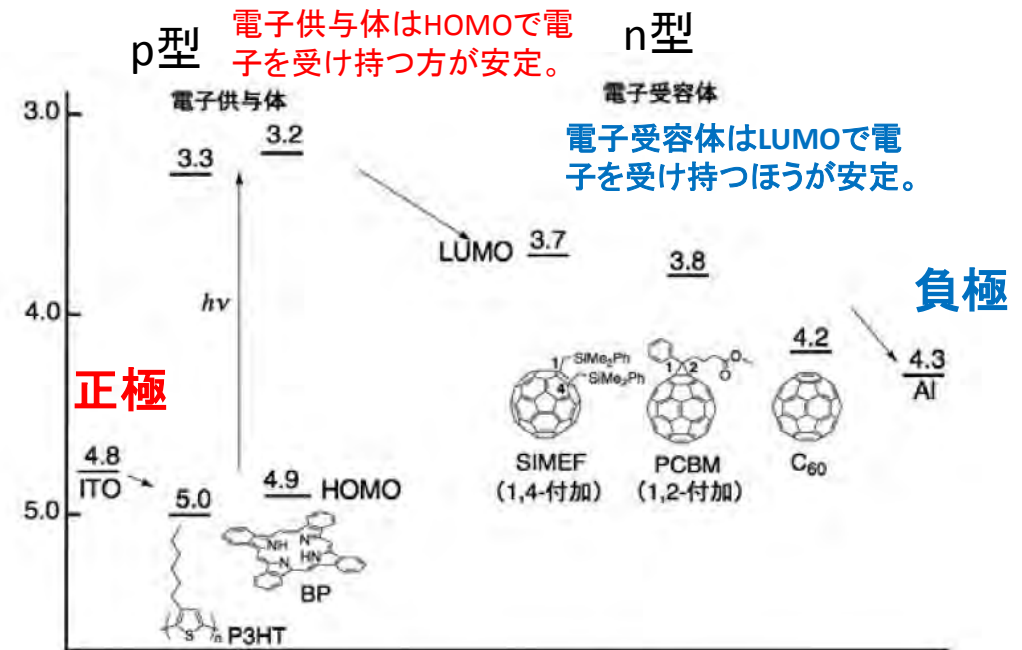


図 有機薄膜太陽電池のエネルギーダイアグラム

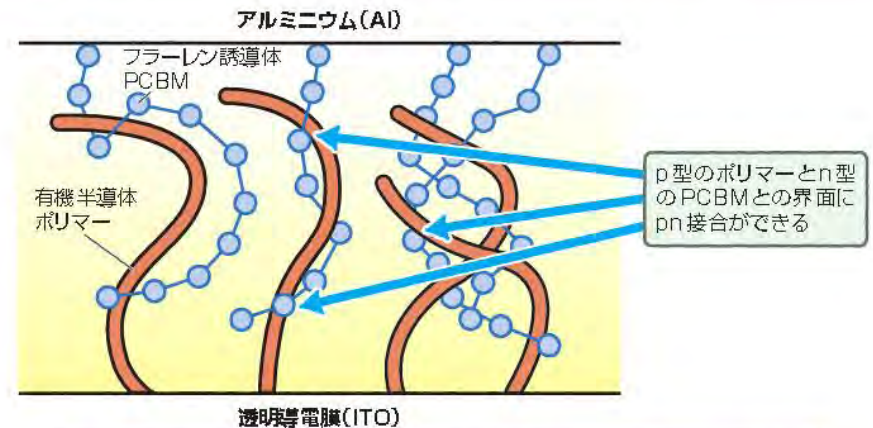
- 電子は、電子受容体のLUMOから仕事関数の小さなAl電極に捕捉される。

塗布型有機太陽電池



- 最もよく使われているのがバルクヘテロ型太陽電池です。
- 塗布型太陽電池では、無機太陽電池のようにp型領域とn型領域とがはっきりと分離されておらず図に示すように両者が絡み合った**バルクヘテロ構造**をとります。
- 両材料の界面のみが光を電気に変換するのに寄与しており、電極との仕事関数の関係で、電子ホールを分離できるのです。

図1 バルクヘテロ構造有機太陽電池の内部構造の模式図



バルクヘテロ型有機太陽電池では、透明導電膜ITOをつけたガラス基板の上に、電子受容体(p型)の有機半導体ポリマーと電子供与体(n型)のフルーレン誘導体PCBMとの混合物を塗布し、裏面電極としてアルミニウムをつける。光照射によって、有機半導体で光ギャリアのペアが生じ、ポリマーとPCBMが絡み合って接触する界面の内蔵電位差で分離され、ITOがマイナス、アルミニウムがプラスになる

おわび:

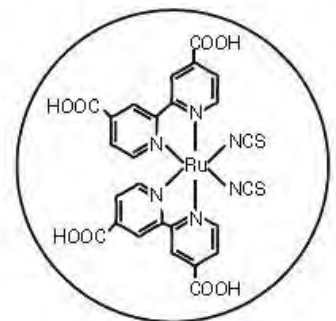
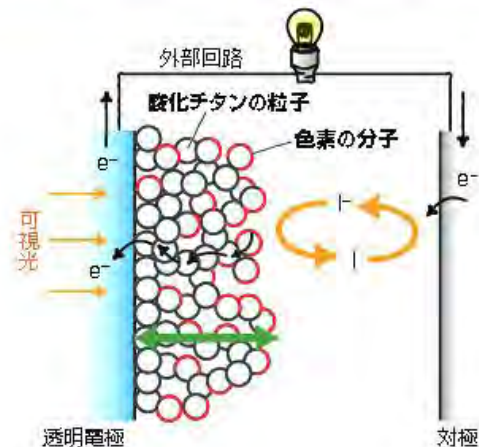
太陽電池のキホンでは、電子受容体・電子供与体tのpn対応が逆になっています。PCBMはn型(電子受容体)、ポリマーはp型(電子供与体)です。



色素増感太陽電池

図1 色素増感太陽電池の構造と動作原理

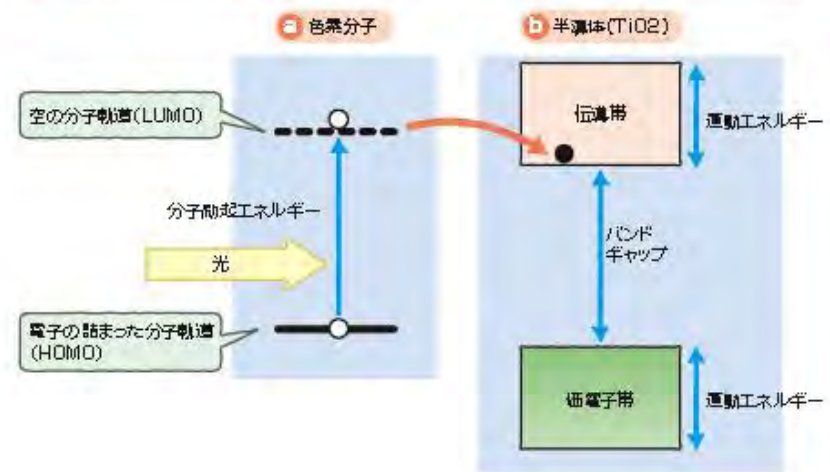
- 光をあてると色素分子の電子が光エネルギーをもらって色素の励起分子軌道LUMOに入る。LUMOのエネルギー準位は、酸化チタンの伝導帯の底よりエネルギーが大きいので、電子は伝導帯に移り、透明電極を経て外部回路に流れる。
- 一方、色素の分子軌道HOMOに残されたホールは、ヨウ化物イオン I^- に移ってヨウ素になる。ヨウ素は対極から電子をもらって還元され、 I^- に戻る。
- 外部回路を接続しないときの開放電圧 V_{oc} は、n型側のフェルミ準位(酸化チタンの伝導帯の底)とp型側のフェルミ準位(ヨウ素の酸化還元電位(REDOX))の差となる。



色素としてルテニウム (Ru) の錯体が使われる

出典: NIMS Now 8[11](2008)p6

図1 分子と半導体のエネルギー準位の違い



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%を超える高効率が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

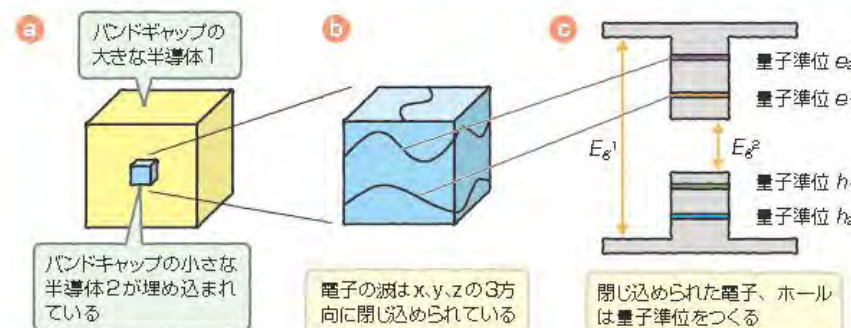
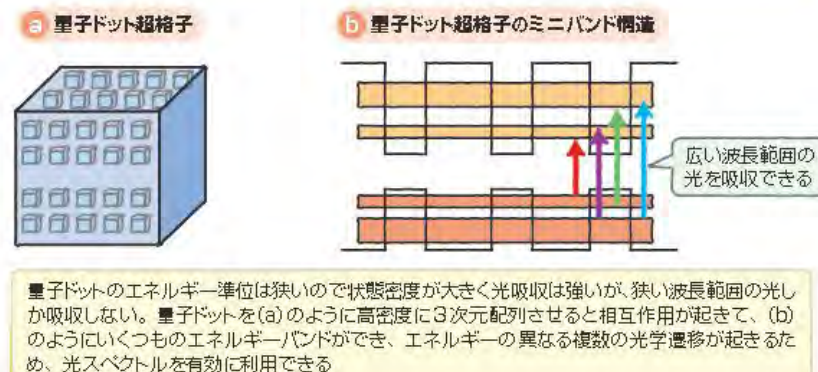


図3 量子ドット超格子の電子状態



MEG太陽電池って？



- MEGとはmulti exciton generation(多励起子生成)
- NRELのノジック、ビヤドらは、100%を超える外部量子効率(EQE)をもつ太陽電池を開発しました[1]。(高いEQEは必ずしも高い変換効率を意味しません、なぜなら電力の変換は、出力電流と出力電圧の両方に依存するからです。)
- 鍵となるプロセスである「多励起子生成(MEG)」が半導体ナノ結晶、半導体量子ドットにおいておきることは、ノジックが2000年代初期に予言していました[2]。

1. Q.E. Semonin et al. Science 334, 1530 (2011)
2. A.J. Nozik: Physica E 14, 115 (2002)

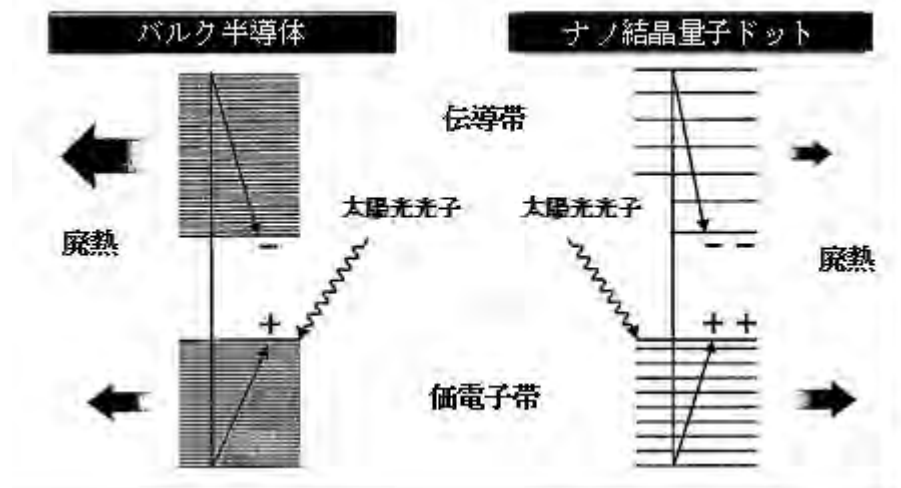




ナノ結晶ドットにおけるMEG

- 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)



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)

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。
- 有機系の太陽電池は、塗布によって大面積ができるメリットがありますが、いまのところ、変換効率、寿命や電極材料にも課題があります。もっと無機系の研究者との密接なコラボが必要だと思います。