

化合物系太陽電池のポテンシャルと課題

佐藤 勝昭

(独)科学技術振興機構さきがけ「次世代デバイス」研究総括

102-0076 千代田区五番町 7 K's 五番町 5F e-mail: katsuaki.sato@nifty.com

現在実用されている太陽電池のうち最も高い変換効率を示すのは III-V 族単結晶系多接合太陽電池で、集光型で 42% という値が報告されている。III-V 族単結晶系は高効率であるが、高コストであるため宇宙用やソーラーカーレース用としてのみ使われている。低コスト化のために III-V 族多結晶系の研究が進んでいるが高効率化、大面積化には課題も多い。一方、化合物多結晶薄膜系は、安価な基板とシンプルなプロセスによって低コスト化が諮られ、すでに CdTe、CIGS 系が量産体制にはいり、普及が進んでいる。これらは、理論限界変換効率には達しておらず、高効率化のポテンシャルがあると考えられるが課題も多い。ここでは、化合物系太陽電池を結晶工学の観点から俯瞰し、今後の研究開発の方向性を示したい。

1. 理論限界変換効率と化合物半導体

図 1 は、理論的に予測できる単接合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で、「理論限界変換効率曲線」と呼ばれる¹。理論限界変換効率は $E_g=1.4\text{eV}$ 付近で最大値 30% をとる。なぜピークを持つかという点、 1.4eV 以下では、 E_g が小さくなると開放端電圧 V_{oc} が低下するのに対し、 1.4eV 以上では、 E_g が上がるとスペクトルの利用効率が低下し短絡電流 I_{sc} が低下するからである。図には実際の半導体で実現している最大変換効率を黒丸で示してある。

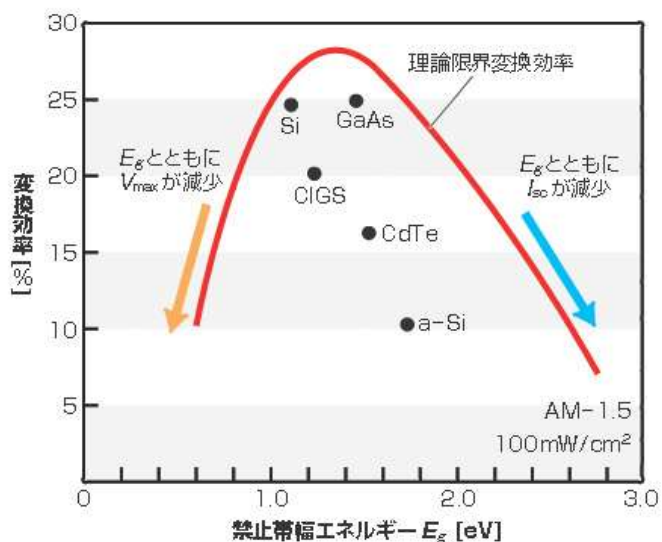


図 1. 太陽電池の理論限界変換効率のバンドギャップ依存性

表 1. バンドギャップが 1.0~1.7eV の間にある半導体

半導体名	E_g (eV)	直接/間接	結晶構造	半導体名	E_g (eV)	直接/間接	結晶構造
CuInSe ₂	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	CuGaSe ₂	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

表1は、バンドギャップが1.0~1.7eVの範囲にある半導体をまとめて掲げたもので、理論限界変換効率が25%以上となるバンドギャップをもつ化合物半導体が多いことがわかる。このうちピークに最も近いのは、III-V族半導体 GaAs と II-VI 族半導体 CdTe である。

これに加えて、太陽電池の変換効率に大きく寄与するのが、半導体の光吸収の強さである。図2は、いくつかの半導体の光吸収係数の自然対数を光子エネルギーに対してプロットしたものである。結晶 Si に比べ、化合物半導体の多くが2桁程度大きな吸収係数をもち厚さ1~2 μm の薄膜でも十分な電力を取り出せるので、資源の節約になるというメリットがある。CuInSe₂は現存する半導体の中で最も高い吸収係数をもつとされるが、後に述べるように価電子帯の頂に状態密度の大きな3d電子状態が混成していることに起因すると考えられている。CuInSe₂のバンドギャップは、理論限界効率のピークから見るとやや低いので、通常はCuGaSe₂とのアロイ CuIn_{1-x}Ga_xSe₂(CIGS と略称)を用いている。

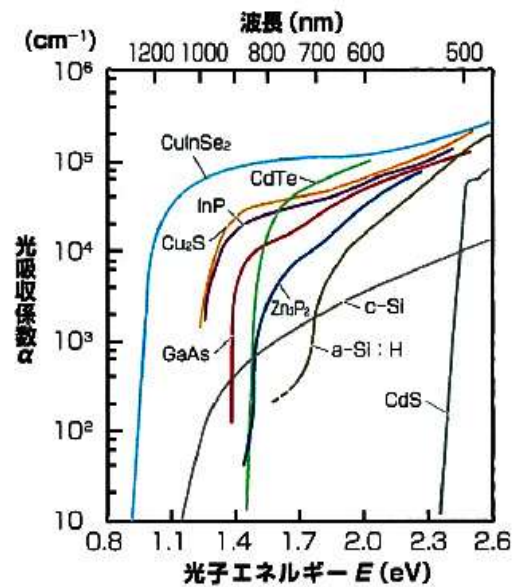


図2. 主な半導体の光吸収スペクトルの比較
結晶シリコン(x-Si)は間接遷移型吸収端をもつため光吸収係数が小さいが、直接吸収端をもつ CuInSe₂, GaAs, CdTe などの化合物半導体は Si より2桁近く大きな吸収係数を示す。

2. 化合物系太陽電池のパフォーマンス

表2は、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示している。CdTeもCIGSもモジュール効率は10%を超えているが、セルの効率はこれよりはるかに高いので、化合物がもつ高いポテンシャルを生かし切れていない。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ある。

III-V族系の41.6%というのは、GaInP/GaAs/Geという3接合タンデム構造で得られたもので、III-V族単体でこの表に示すような高い変換効率を示すわけではない。表3は、いくつかのIII-V族系太陽電池の変換効率を比べたものである。GaAsの単接合薄膜では非集光で26.1%、集光型で28.8%と図1の理論限界効率をほぼ達成している。高効率III-V族系のほとんどは単結晶基板上にエピタキシャル成長した薄膜を使っている。多結晶Ge基板上に作製された多結晶GaAs太陽電池の場合0.25cm²のセルにおいて21%が得られているに過ぎない。安価な青板ガラスを用いて20%の変換効率を出しているCIGSと比べてコスト的に不利である。

表2. 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	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) ⁶	○	低コストで大面積可能。省資源。大面積効率に難
CdTe系	10.9	18.7	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

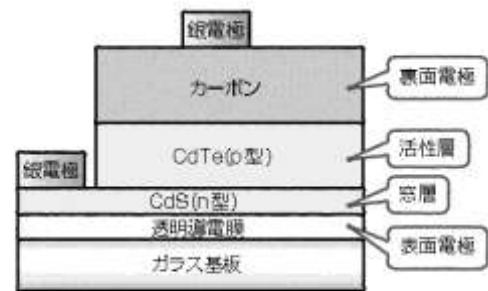
表 3. III-V 族化合物系太陽電池の変換効率のチャンピオンデータ

材料	非集光/集光	接合数	電子数	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

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

3. 化合物系多結晶太陽電池の構造と薄膜形成プロセス

図 3 は CdTe 系太陽電池の構造の模式図である。透明導電膜をつけたガラス基板に、n 層として CdS 薄膜、p 層として近接法で CdTe 薄膜を積層し、裏面電極としてカーボンを塗布した簡単な構造をもつ。近接法とは、多結晶粉末をプレスして固めたセラミクス原料を加熱して昇華させ、接近して対向している基板に堆積させるもので、ベルトコンベアで移動させることで大面積の成膜が可能である。このため大量生産に向くと考えられている。CdTe の成膜法には、近接法以外にスクリーン印刷法、スプレー法、電着法などが報告されている。また、CdCl₂ をフラックスとして用いることによって CdTe の粒径を大きくすることができると報告されている。



太陽光はガラス基板から入射する

図 3. CdTe 太陽電池セルの構造

図 4 は典型的な CIGS 系太陽電池セルの構造である。基板としては安価な青板ガラスを用い、基板上にモリブデン薄膜をスパッタ法で堆積、続いて CIGS (あるいは CIGSSe) 薄膜を 3 段階多元蒸着法、または合金薄膜のセレン化法で堆積し、次いでワイドギャップ材料の超薄膜をバッファー層として CBD (化学薬品浸漬) 法によって堆積する。さらに酸化亜鉛透明導電膜を MOCVD (有機金属気相化学堆積法) などによって堆積し、最後に金属配線をつける。

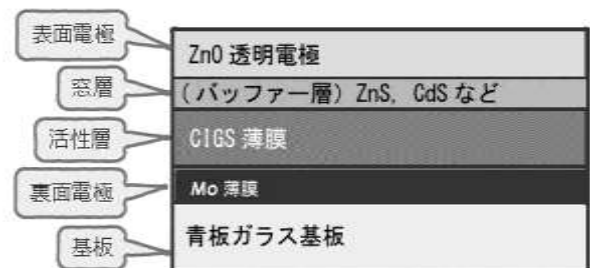


図 4. CIGS 太陽電池セルの構造

3 段階多元蒸着法では、Cu、In、Ga、Se の 4 元素を 3 つの段階にわけて堆積し、CIGS 膜を形成する。第 1 段階では In、Ga、Se を堆積、第 2 段階で Cu、Se を堆積、第 3 段階では、微量 In、Ga、Se を堆積して組成を調整する。20% の高効率セルはこの方法で作製されたものである。

合金薄膜セレン化法では、Cu、In、Ga を原料としてスパッタ法で合金膜を堆積し、Se、TlSe、H₂Se などを用いてセレン化して、CIGS 薄膜を作製する。中効率であるが、大量生産に向く。

図5は多結晶 Ge 基板上的多結晶 p+/n 接合 GaAs 太陽電池（小面積変換効率 21.2%）の構造である²。キャスト法で作製した光学グレードの大粒径 Ge 多結晶基板に MOCVD 法で GaAs を堆積する。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（暗電流低減のため挿入）、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とる。開放端電圧はスペーサ層厚が薄い程大きな値をとる。また、ベース層の n 形ドーパントとして VI 族の S, Se を用いることで、パシベーション効果によって短絡電流密度が増加するとされている。MOCVD 法は大面積にわたって均一に制御性よく成膜できることから量産向きである。

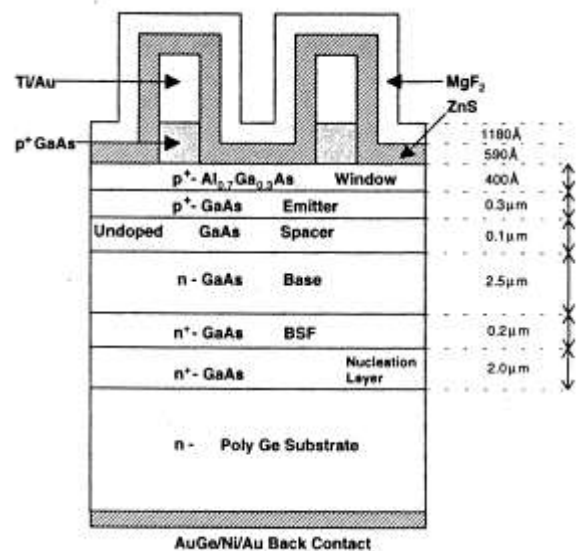


図5. 多結晶 Ge 基板上的 p+/n 接合 GaAs 太陽電池の素子構造

4. 化合物半導体のバンド構造の特徴

III-V 族の GaAs と II-VI 族の CdTe は、どちらも閃亜鉛鉱構造をとる。両者のバンド構造は図6に模式的に示すように非常に似ておりいずれも直接遷移型バンドギャップを示す。価電子帯は主としてカチオンの p 軌道から成り立っているため、スピン軌道分裂 Δ_{so} は As より Te の原子番号が大きいことにより GaAs ($\Delta_{so}=0.35\text{eV}$) より CdTe ($\Delta_{so}\approx 0.9\text{eV}$) のほうがはるかに大きい。

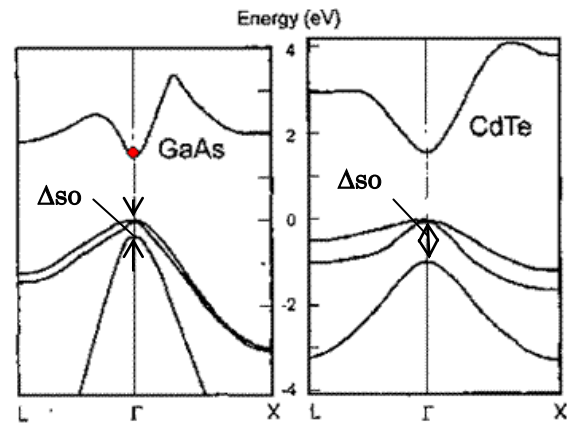


図6. GaAs と CdTe のバンド構造の模式図

これに対して、CuInSe₂ のバンド構造は図7に示すように価電子帯は非常に複雑な様相を見せる³。これは、Cu-III-VI₂系のカルコパイライト型半導体に特有のことで、価電子帯は Se の 4p 軌道と Cu の 3d 軌道が混成した状態からできている。分子軌道法のことばでいうと価電子帯の頂は Cu3d と Se4p の反結合状態に対応し、伝導帯の底は、In5s と Se4p の反結合状態に対応する。このため、バンドギャップは、反結合軌道同士の間を開いており、このことによって、Cu 空孔および Se 空孔が深い準位をつくることがないとされている。このような状況は I-III-VI₂ 族の二元類似物である II-VI 族には見られない特徴である。また、I-III-VI₂ 族カルコパイライト型半導体の結晶構造は、閃亜鉛鉱構造を 2 段重ねにして、2 種類のカチオンをオーダーさせたが正方晶カルコパイライト構造をとる。c 軸の長さは a 軸の約 2 倍であるが、一般には 2 からずれていて、物性値は一軸異方性を示す。

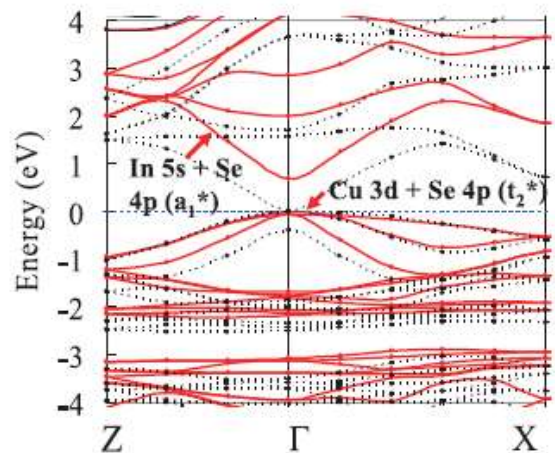


図7. CuInSe₂ のバンド構造 (LDA 計算では、点線のようにバンドギャップが開かないが、sX-LDA 法では、実線のように Γ 点に直接ギャップが開く。)

和田によれば、CIS の化学結合の特徴は、Cu-Se

と In-Se の 2 種類の化学結合が存在し、Cu-Se の結合は非常に弱く In-Se の結合は比較的強いことであるという。Cu-Se 結合では、3d 軌道が価電子帯に混じっていることが結合の弱さの原因であるとしている。そのため、CIS の結晶を成り立たせているのは In と Se の結合で、Cu はバンド構造や電子物性には重要な働きをしているが、結晶構造を成り立たせているという観点からは寄与は小さい⁴。

5. 化合物半導体の真性欠陥

化合物半導体は、Si のような元素半導体と比べて遙かに多数の真性欠陥を有する。Si の真性欠陥は Si の空孔 V_{Si} および格子間原子 $[Si]_i$ およびこれらの複合欠陥しかない。これに対して、GaAs の真性欠陥は、空孔 V_{Ga} , V_{As} , 格子間原子 $[Ga]_i$, $[As]_i$ に加え、アンチサイト欠陥 $[As]_{Ga}$, $[Ga]_{As}$ が存在する。さらに、これらの複合欠陥も存在する。図 8 は、これまでに DLTS, ICTS, ODMR, PL, 光伝導等で調べら

れた GaAs 中の真性欠陥および不純物の作る深い準位をまとめたものである⁵。Cu, Cr, Ni, Fe などと書かれた準位以外は、真性欠陥が関与した複合欠陥と考えられている。例えば、LEC-GaAs で見られる EL2 と名付けられた欠陥は、アンチサイト欠陥

伝導帯底からのエネルギー(eV)

価電子帯頂からのエネルギー(eV)

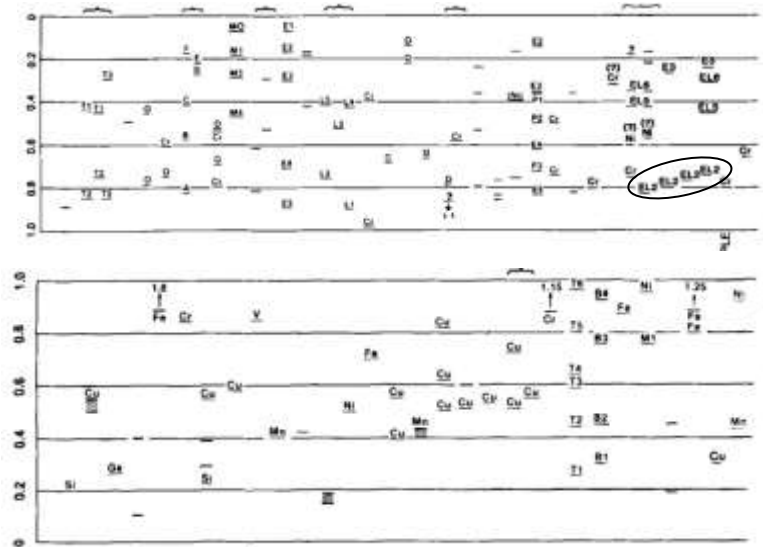


図 8. GaAs において観測されている電子トラップ準位およびホールトラップ準位⁵⁾

$[As]_{Ga}$ が関与する複合欠陥で、その相手は、格子間原子 $[As]_i$ とも空孔 V_{As} ともいわれているが決着はついていない。いずれにせよ、GaAs においては、非常に多くの深い準位がギャップ内に生じるため、光キャリアのトラップ準位や再結合中心として働き、変換効率を低下させる原因となる。

同様の研究が CdTe についても行われている。CdTe には、 V_{Cd} , V_{Te} , $[Cd]_i$, $[Te]_i$, $[Cd]_{Te}$, $[Te]_{Cd}$ などの真性欠陥およびそれらの複合欠陥準位がある。CdTe は通常 p 型になるが、これは、 V_{Cd} によると考えられる。CdTe の Cd サイトに In を置換しようとしても、 V_{Cd} との複合欠陥をつくり、ドーブしたキャリアを補償して n 型にならない。したがって、CdTe 系太陽電池には、アニオン空孔によって無添加で n 型になりやすい CdS とのヘテロ接合が用いられている。

三元化合物 $CuInSe_2$ となると、欠陥の種類はさらに増える。カチオン空孔 V_{Cu} , V_{In} , アニオン空孔 V_{Se} , 格子間原子 $[Cu]_i$, $[In]_i$, $[Se]_i$, さらに、置換欠陥 $[Cu]_{In}$, $[In]_{Cu}$, および複合欠陥が見られる。表 4 は、Neumann⁶, Möller⁷, Zhang⁸, Wada⁹ による $CuInSe_2$ 中の主な欠陥の生成エネルギーである。計算方法によってかなりのばらつきがあるが、 V_{Cu} が形成されやすいことがわかる。 $CuInSe_2$ が通常 p 型伝導を示すのは V_{Cu} アクセプタによる。太陽電池

表 4. $CuInSe_2$ における欠陥生成エネルギー

	Neumann	Möller	Zhang	Wada
V_{Cu}	2.6	3.2	-0.89	-0.81
V_{In}	2.8	2.4	1.73	0.37
V_{Se}	2.4	2.6	3	1.7
$[Cu]_i$	4.4	-	3.56	-
$[In]_i$	9.1	-	-	-
$[Se]_i$	22.4	-	-	-
$[Cu]_{In}$	1.3	1.9	1.37	-
$[In]_{Cu}$	1.4	1.6	2.89	-

としては、p-CuInSe₂とn-CdS、n-ZnS等のヘテロ接合が用いられるが、実際は、n-CdSをCBD（化学浸漬法で成膜する際にII族元素が拡散し、CuInSe₂内にburied junctionを形成しているのではないかと考えられている。

6. 多結晶化合物太陽電池の課題

(a) 結晶粒のサイズと転位密度の効果

多結晶GaAs系において結晶粒界はキャリアの再結合中心として働くため大きな粒径が必要である。図9は、(a)のような粒径モデルにおいて計算で得られたGaAs多結晶太陽電池における少数キャリア拡散長を粒径に対してプロットしたものである¹⁰。これにより、単結晶並みの少数キャリア拡散長を得るには、mmサイズの結晶粒を有する多結晶膜が必要であるが、デバイス構造の工夫によって100μm程度でも高効率化画可能であるとされている。

一方、CIGSで実用化されているのは粒径1μm~2μmの多結晶薄膜が使われている。なぜ、GaAs多結晶ではmmサイズが必要なのに、CIGS系ではμmサイズでよいのであろうか。Pearson, Zungerらは、CIGS薄膜においては、粒界付近で価電子帯頂の低下が起きて、結晶粒内部のホールの障壁となって粒界での再結合を防いでいると考えており¹¹、その後の高解像度TEM観察で検証された¹²。

GaAsにおいては粒径が大きいので転位によるキャリア再結合も問題になる。図10はSi基板上的GaAs, InPおよびInGaPの少数キャリア拡散長の転位密度依存性の実測値と計算された曲線である。これは、単結晶についての結果であるが、多結晶についても問題になるはずである。多結晶において、転位密度を制御することは、単結晶よりはるかにむずかしい。CIGSにおいても転位があると考えられるが、粒界の場合と同様に、転位が再結合に寄与しないと考えられる。

(b) 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る。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る。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問題もある。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る⁴。

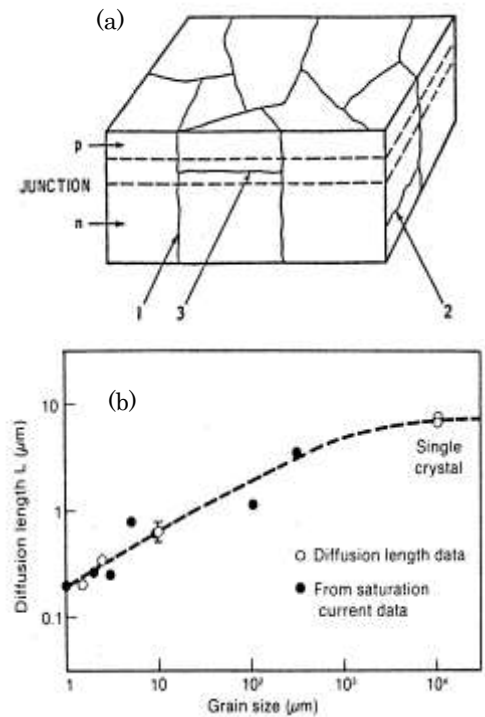


図9. 結晶粒界のモデル (a) に基づいて計算したGaAs多結晶および単結晶における少数キャリア拡散長に及ぼす粒径の効果(b)

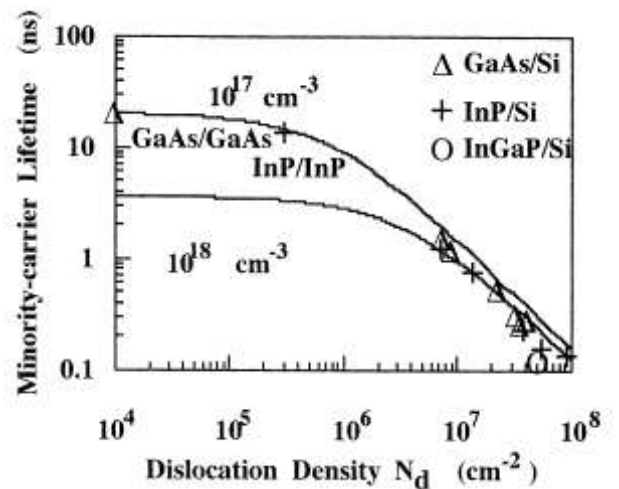


図10 GaAs, InP および InGaP の少数キャリア拡散長の転位密度依存性の実測値と計算曲線

7. 終わりに

理論的に高い効率が期待される化合物太陽電池について、低コストで高効率な多結晶薄膜太陽電池の実現を目指すためには、真性欠陥、粒界、転位などのもたらす問題点をきちんと理解するとともに、これまでに培われた材料選択、成膜技術、評価技術などを総動員して、総合的に問題の解決を図ることが求められている。これらは、まさに、結晶工学の出番である。ぜひ多くの研究者の参画を促したい。

この小稿をまとめるに当たって、今回の研究会の企画社である産総研の反保様に貴重な資料¹³を提供いただきました。また、龍谷大学の和田先生には、CIGSに関連した最近の研究資料をお送りいただきました。ここに深く感謝します。

参考文献

- ¹ J.J. Loferski: J. Appl. Phys. **27**, 777-781 (1956).
- ² R. Venkatasubramanian, B.C. O'Quinn, E. Siivola, B. Keyes, R. Ahrenkiel: Conf. Rec. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. pp.811-814 (1997)
- ³ T. Maeda and T. Wada: phys. status solidi (c) **6**, 1312-1316 (2009)
- ⁴ 和田隆博・前田 毅: 日本結晶成長学会誌 **36**, 42-49 (2009)
- ⁵ G.F. Neumark and K. Kosai: "Deep levels in wide band-gap GaAs semiconductors", Semicond. & Semimetals Vol.9, Chap.1 pp.1-74 (1983)
- ⁶ H. Neumann: Bindings in Semiconductors; in Geest Portig, p.406 (eds K. Unger, H. Schneider, Leipzig, 1986)
- ⁷ H.J. Möller, Semiconductors for Solar Cells, p.300 (Artech House, Boston, 1993)
- ⁸ S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida: Phys. Rev. **B57**, 9642 (1998)
- ⁹ T. Maeda and T. Wada: J. Phys. Chem. Solids **66** 1924-1927 (2005)
- ¹⁰ M. Yamaguchi and Y. Itoh: J. Appl. Phys. **60** 413-417 (1986)
- ¹¹ C. Persson and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **91**, 266401 (2003).
- ¹² D. Abou-Ras, B. Schaffer, M. Schaffer, S.S. Schmidt, R. Caballero, T. Unold: Phys. Rev. Lett. **108**, 075502 (2012)
- ¹³ 平成9年度太陽光発電技術研究組合研究成果報告書「III-V族多結晶太陽電池の可能性調査」(1998.3)