

# 太陽電池総論

山田 明

## 1 はじめに

CO<sub>2</sub> 濃度の上昇による地球温暖化問題, あるいは先の東日本大震災に端を発する原子力問題などを背景に自然エネルギーに関する感心が高まっている。なかでも太陽光発電は, 太陽光エネルギーから直接に電気エネルギーを取り出す, クリーンなエネルギーとして注目を集めている。本稿では, この太陽光発電の中心をなす, 太陽電池に焦点を当て, 動作原理, 開発経緯, 将来展望, 高効率化のために必要とされる分析技術に関して紹介する。

## 2 太陽電池の概要・動作原理

図1にSi太陽電池の基本構造とバンド図を示す。現在生産されている太陽電池の85%~90%は, 多結晶あるいは単結晶Siからできている。このSiを例にとって, 太陽電池の動作原理を以下に示す。

Siは14族の元素であるため, 価電子を4個持つ。また, 結晶構造はダイヤモンド構造であり, 最近接原子の個数も4個である。従って, 結晶を構成するSi原子同士がお互いの価電子を共有することにより化学結合を形成(共有結合)する。従って結晶Siの場合には, お互いの価電子が結合性の軌道を占有し, 反結合性の軌道には電子が存在していない。この価電子に占有された結合性軌道を価電子帯と呼び, 電子に占有されていない反結合性軌道を伝導帯と呼ぶ。この価電子帯と伝導帯の間には, 結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー差に相当するエネルギーギャップが存在する。この様子を模式的に図2(a)に示した。価電子帯を占有する電子は, 結晶を構成する共有結合に預かっているため, 固体中を移動することができない。

図2(a)の状態のSi原子を15族のP原子で置換することを考える(ドーピングと呼ぶ)。P原子の価電子数は5個であるため, 4個の原子が共有結合に預かっても1個の電子が余る。この余った電子はP原子に緩く束縛されているが, 熱エネルギー程度のエネルギーを得ることにより, 伝導帯に入り固体中を自由に動けるようになる{図2(b)参照}。この状態の半導体をn型半導体と呼ぶ。このとき, 1個の電子を失ったP原子は正に帯電している。同様な仕組みによりSi原子を13族のB原子で置換すると, 価電子帯中に電子が一つ足りない状態を

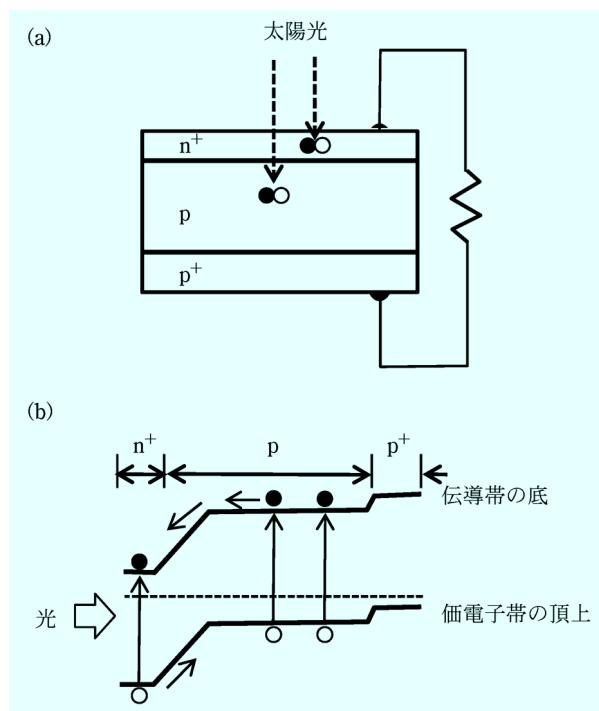


図1 (a)Si太陽電池の基本構造, (b)Si太陽電池のバンド図

作り出すことができる。この電子の空席を正孔と呼んでいる{図2(c)参照}。この状態の半導体をp型半導体と呼び, B原子は1個の電子を価電子帯から捕獲しているため負に帯電している。

ここで図1(a)の太陽電池構造(n<sup>+</sup>/p/p<sup>+</sup>構造)を考える。上付き添字の+は, ドーピング量(PあるいはB量)が多いことを示している。p型半導体中の電子濃度が低いため, n<sup>+</sup>/p接合を形成するとn型半導体中の電子はp型半導体へと拡散する。電子が一つp型半導体へ拡散すると, 正に帯電したP原子がn型半導体接合界面に生じる。同様に, p型半導体からは正孔がn型半導体に拡散し, 負に帯電したB原子がp型半導体接合界面に生じる。このイオン化したPおよびB原子により, n型からp型半導体に向かって電界が生じる。この電界の方向は, 先の拡散の方向とは逆向きであり, 熱平衡状態では拡散と電界による移動とがバランスしている。この様子を図1(b)に示した。図1(b)は, 図2のバンドギャップ付近を示したものであり, 縦軸は電子エネルギーを示している。従って, 正に帯電したP原子が存在するn型半導体がp型半導体より相対的に低く描

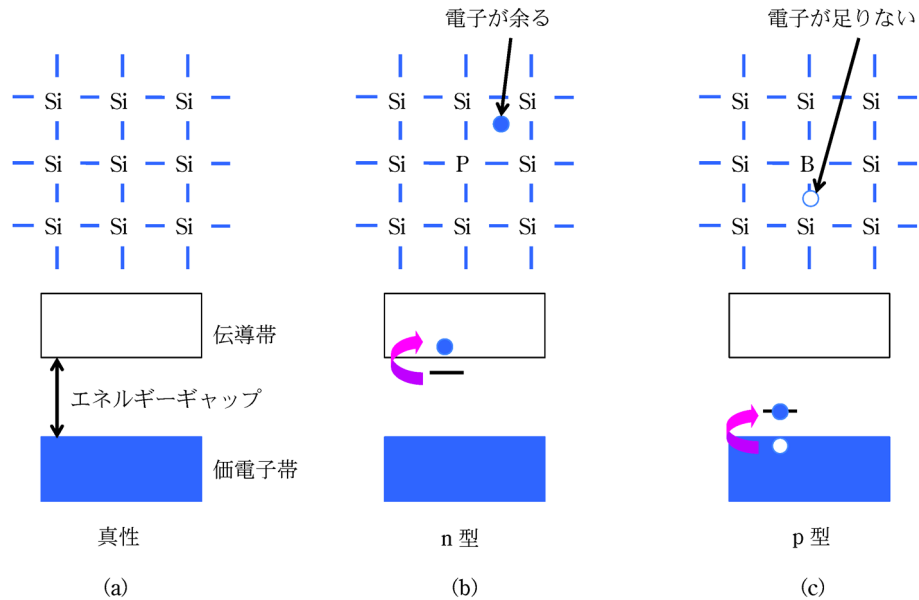


図2 (a)真性半導体の結合の模式図とエネルギーバンド図, (b)n型半導体の模式図, (c)p型半導体の模式図

かれています。

このn<sup>+</sup>/p接合にバンドギャップより大きいエネルギーを持った光が照射されると、価電子帯の電子は光のエネルギーを吸収して伝導帯に励起される。同様に光の吸収、励起により価電子帯に電子の空席である正孔が生成する。これを光照射による電子-正孔対の生成と呼ぶ。p型半導体中で励起された電子が、たまたまn<sup>+</sup>/p接合界面まで移動すると、電界により電子はn<sup>+</sup>半導体に収集される。同様に、n<sup>+</sup>半導体中で励起された正孔がn<sup>+</sup>/p接合界面まで移動すると電界によりp型半導体に収集される。これにより、電流の流れが形成され光のエネルギーを電気エネルギーに直接変換することができる。従って太陽電池にとってバンドギャップは、光の吸収を決める物性パラメーターとして重要である。また単接合太陽電池としては、バンドギャップ約1.4 eVが最適値となる。太陽電池の高効率化には、p型半導体で発生した電子、n型半導体で発生した正孔をn/p接合界面まで運び、収集することが重要となる。

このような太陽電池には、図3に示す様々な種類が存在する。太陽電池の分野では、厚さにより太陽電池を大きく2種類に分類している。一つはバルク太陽電池(厚さ200~300 μm)、もう一つは薄膜太陽電池(厚さ0.1~2 μm)である。バルク太陽電池には、現在生産量において85~90%のシェアを占める、多結晶および単結晶Siが含まれる。また、宇宙用あるいは集光用として実用化されているIII-V族化合物太陽電池もバルク太陽電池に分類される。Siは間接遷移型半導体であるため光吸収係数が小さく、薄膜化は困難である。これに対して、直接遷移型半導体は吸収係数が大きくSiに比べて100分の1程度まで薄くできる。このような材

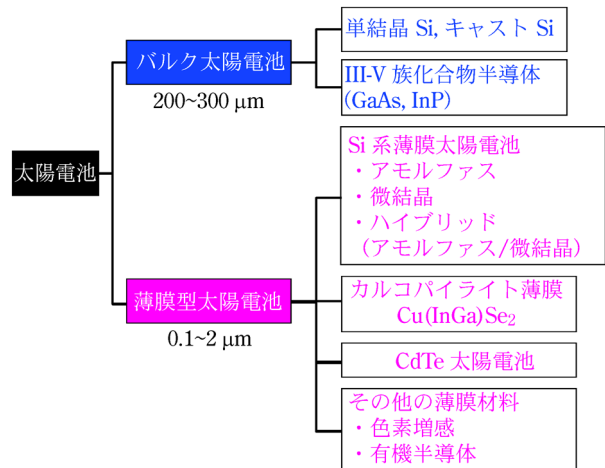


図3 太陽電池の種類

料系としては、アモルファスSi(a-Si), Cu(InGa)Se<sub>2</sub>, CdTe などがある。また最近では、無機半導体にとどまらず、色素増感太陽電池、有機半導体太陽電池などが開発されている。各種太陽電池の変換効率の年次推移は、ホームページにまとまっている<sup>1)</sup>。

### 3 太陽電池の開発経緯

初めて実用的な結晶Si太陽電池が開発されたのは、ベル電話研究所であり1954年のことである<sup>2)</sup>。当時のSi太陽電池は宇宙用に应用されており、日本ではシャープ、NECなどが開発を行っていた。このようななか、日本のサンシャイン計画および米国、欧州による研究開発は、太陽電池の歴史に大きな影響を与えた。

日本のサンシャイン計画は、1973年10月に中東戦争によるオイルショックが発生し、石油価格が約4倍に急上昇したことを背景に1974年の7月に制定された。

太陽電池に関しては、当時1W当たり数万円していた価格を100円/Wにするという挑戦的な目標が掲げられた。このサンシャイン計画は、時代に応じて変化しながら40年近く続いている（第I期～第IV期）。

第I期（1974年～1992年：18年間）はサンシャイン計画の時代であり、日本における太陽電池開発の黎明期であった。このサンシャイン計画の時代もIV期に分けられる。第I期サンシャイン計画はオイルショックを時代背景に6年間継続し、多結晶Si、CdTe太陽電池などの研究開発がスタートした。1981年から4年間継続した第II期では、石油代替エネルギーの開発、また新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）が設立され、太陽電池開発が充実した時期であった。この頃、新しい太陽電池としてa-Si太陽電池の研究開発が、国家プロジェクトに組み込まれた。第III期サンシャイン計画（1986年～1988年）時は、酸性雨、環境汚染問題、フロンによるオゾンホールが問題になっていた時期であった。第IV期サンシャイン計画（1989年～1992年）では地球温暖化問題が顕在化し、従来のエネルギー資源に加えて、CO<sub>2</sub>削減に対しても太陽光発電が注目された。この18年間の研究開発を通して、量産品の結晶系Si太陽電池のモジュール効率が10%を超える、1992年に電力会社に太陽光発電で発電した電気を売電できる制度が創設される、逆潮流ありの家庭用太陽光発電が実現されるなど、太陽光発電が研究開発から実用化へと大きく進展した。

その後、我が国の研究開発は、第II期ニューサンシャイン計画（1993年～2000年）へと移行した。この時期は、エネルギー問題よりも地球環境問題、とりわけ地球温暖化問題が注目された時期であった。この時期は、太陽光発電システムの低コスト化が目標となった。具体的には、2000年までに一般家庭での電気料金に相当する発電コスト水準の実現、2010年までに電気事業における発電コスト水準の実現が掲げられた。また、この時期は、バルク系としてバルク型結晶系Siおよび化合物半導体における高効率化、薄膜系として薄膜結晶系Si、a-Si、CdTe、Cu(InGa)Se<sub>2</sub>などがテーマとしてあげられた。

2001年から現在に至る第III期は、国の行政改革の一環として、太陽光発電などの研究開発がNEDOに移管されたNEDOの時代である。この期間には、よく知られているように地球規模でのエネルギー資源・環境問題がより深刻化し、IEA（International Energy Agency）における世界エネルギー予測においても、太陽光の重要性が認識された時期である<sup>3)</sup>。また、我が国においても開発目標を、2010年の太陽光発電の導入目標である482万kWを達成するに必要な技術水準の獲得と、具体的な導入目標を定めて研究開発が進められた。また将来を見据え、有機系太陽電池、ナノ構造を用いた量子ドッ

ト太陽電池などの開発テーマも盛り込まれている。

このように我が国の太陽光発電は、オイルショックに起因する石油代替エネルギーの開発に始まり、地球温暖化問題を経て、現在ではより複合的なエネルギー資源・環境問題を解決するための一手段として期待を集め、研究開発が活発に進められている。この40年弱の研究開発期間に太陽光発電は、研究レベルであったものがTVでコマーシャルされるほど一般的になり、家電量販店において購入が可能にまで量産化が進められた。1980年中期から太陽光発電の開発に携わったものとして感慨深いものがある。

#### 4 将来の展望

図4は、世界における太陽電池の生産量推移である<sup>4)</sup>。2011年における世界の太陽電池生産量は、35GWに達した。このうち日本は2.7GWを生産し、約8%のシェアを占めた。図には示されていないが、2012年の生産量推定値は30GW強であり、生産量が初めて飽和傾向を示した。また累積導入量は、2011年が71GWであり、2012年には初めて100GWを超えた。今後の太陽電池の導入量は、ヨーロッパ並びに中国の動向が鍵となる。

図4を見ると分かるが、2000年中期には、日本は世界の半分の太陽電池を生産していた。ところが、わずか数年でその地位を中国に譲ることとなった。日本は、高効率化を求めて技術開発を行って来た。奇しくも単結晶、多結晶Si太陽電池は、Si半導体プロセスで蓄積された手法を用いて作製できるため、枯れた技術により比較的高効率な太陽電池が製造可能である。高効率を求めた日本に対して時計を巻き戻され、枯れた技術、労働集約により低コスト化が図られ、一気に逆転された感がある。しかし日本には、サンシャイン計画以来40年弱の国家プロジェクトによって生み出された技術蓄積および研究コミュニティがある。また、産学の距離の近さや垣根の低さは日本の優位性と考えられる。

今の時点で将来を見越すことは難しいが、今後、新興国との間で差別化を図っていくためには、技術に対する参入障壁が高い、技術集積型低コスト太陽電池および太陽光発電システムが重要になると考えられる。この時のキーワードは、高効率、長寿命、高信頼性があげられる。特に太陽光発電は、20年近い寿命を期待されるシステムである。高信頼性は、日本の得意とする分野であり、長年の技術開発の蓄積が必要であり、キャッチアップの困難な分野である。また太陽光発電は、単体ではなくシステムとして利用される。インバータを始めとする、今話題のスマートグリッドなど、製品をスマートなシステムに組み上げることも日本のお家芸である。現在は、太陽電池の生産設備量が供給量を上回っていると言われている。この時期に信頼性の向上、日本企業のブラ

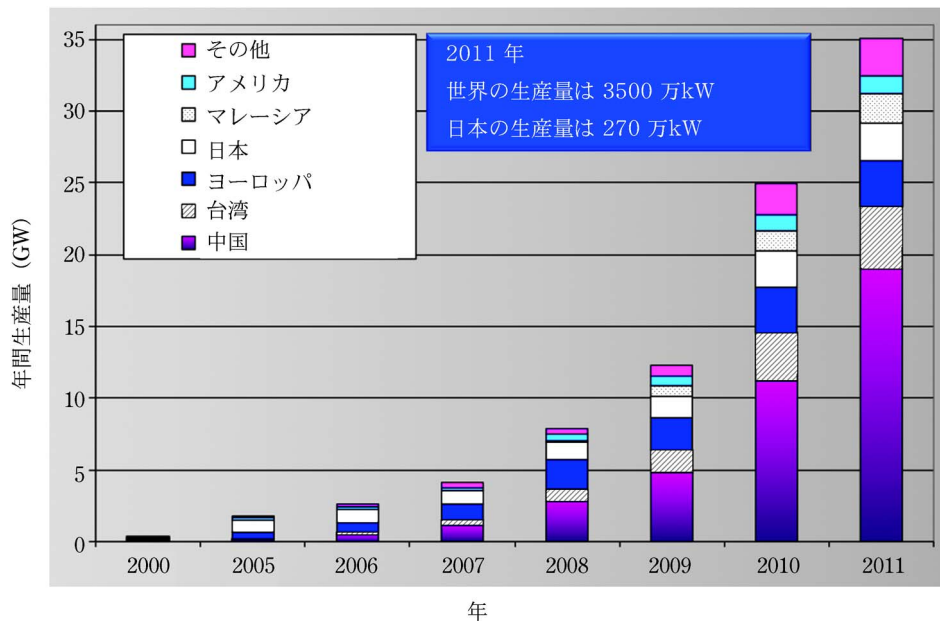


図4 太陽電池の生産量<sup>4)</sup>

ンド力の活用を図り、太陽光発電システムを基幹エネルギーとして利用するための技術開発を推進することが重要と考える。

## 5 太陽電池の評価技術

太陽電池は図1に示すように、光励起されたp型半導体中の電子、n型半導体中の正孔を収集する素子である。この時、p型半導体中の電子（n型半導体中の正孔）を少数キャリアと呼ぶ。名前が示す通り、p型半導体中では正孔が多く、電子は非常に少ない。また、正孔は価電子帯にできた電子の空席であり、電子から見るとエネルギーが低い準位が占有されていないことになる。従って光励起された伝導帯中の電子は、光または熱エネルギーを放出して価電子帯中の正孔準位を占める。これを再結合と呼び、一度、電子と正孔が再結合してしまうと、吸収した光エネルギーは熱エネルギーなどに変換され、電気エネルギーとして取り出せなくなる。このため太陽電池では、再結合するまでの時間（少数キャリア寿命）、再結合するまでに移動できる距離（少数キャリアの拡散長）が重要なパラメーターとなり、これを直接評価できる技術が必要となる。

### 5.1 少数キャリアの寿命（ライフタイム）

少数キャリアの寿命を測定する手段は、 $\mu$ -PCD法、QSSPC（quasi-steady-state photo-conductance）法などが知られている。 $\mu$ -PCD（photo-conductance decay）法は、半導体にレーザーを照射し、生成したキャリア濃度の減衰過程をマイクロ波の反射率から測定する手法である。半導体のマイクロ波領域での反射率はキャリア濃度に依存するため、非接触でキャリアの寿命を評価することができる。

QSSPC法では、キャリアを励起する光量を変化させながら（励起する過剰キャリア濃度を変化させながら）、過剰キャリア濃度、過剰キャリア濃度の減衰率を測定し、少数キャリアの寿命を測定する手法である。これにより、過剰キャリア濃度に対して連続的に寿命が求められ、少数キャリア寿命の注入量依存性を測定することができる。

### 5.2 少数キャリアの拡散長

少数キャリアの拡散長の測定手法には、種々の方法がある。最も一般的なものはEBIC（electron-beam induced current）法である。これは走査型電子顕微鏡（SEM）装置内に劈開したpn接合を設置し、接合の断面に電子線を照射する手法である。電子線照射によっても半導体中に電子-正孔対が発生し、電流が観測できる。これをEBIC信号と呼ぶ。従って、pn接合を横切って電子線を照射すると、接合界面において最も大きいEBIC信号が観測され、接合界面から離れるとEBIC信号が弱くなる。この信号強度を対数プロットすると、その傾きから少数キャリアの拡散長が算出できる。これ以外に、表面光起電力（SPV：surface photo-voltage）法などによっても拡散長を見積もることができる。

### 5.3 その他評価手法

少数キャリア寿命、拡散長は半導体中の欠陥密度に依存する。従って、欠陥評価は特に重要であり、SEMを初めとして透過型電子顕微鏡（TEM）なども重要なツールである。また分析TEMとして、化合物薄膜太陽電池の組成分析、粒界における不純物の偏析、ヘテロ接合界面付近の原子の相互拡散などをナノオーダーで測定することが可能となっている。

欠陥を介した発光を観測するホトルミネセンス (PL) 法は、化合物材料を中心として重要な評価手法である。また、Si 中の低濃度領域の B, P 原子濃度の定量評価にも用いられている。また、光学評価法は非破壊であるためラマン散乱分光法 (組成, 結晶性, 結晶化度など), 分光エリプソメトリー (光学定数評価, 膜厚など) など幅広く利用されている。

特に最近では、数 nm~数十 nm の薄膜を積層し、太陽電池とすることが多くなっている。従って、分析手法にもナノオーダーの分解能が求められることが多く、走査型プローブ顕微鏡を利用した SPV 法、コンダクタンス (導電率) 測定などが行われている。但し、導電率はキャリア濃度と移動度の積であり、ナノ領域あるいはヘテロ接合界面付近のキャリア濃度を直接測定する手法、粒界近傍における拡散長を直接評価する手法などが開発されれば、太陽電池の高効率化にとって有益な分析手段になりうる。すなわち、現在 TEM に分析技術を組み合わせて原子オーダーレベルでの欠陥、組成などの構造評価が可能となっているが、もう一桁程度分解能は低くても構わないので、ナノオーダーレベルでの電気的評価 (キャリア濃度, 移動度, 寿命評価など) が可能となれば、非常に有益な分析手法となる。また、そのような分析手法の開発が熱望されている。

## 6 まとめ

ここまで太陽電池の総論として、太陽電池の動作原理、日本における太陽電池開発の歴史、分析手法を簡単

にまとめた。低価格な Si 太陽電池モジュールが市場に出回るなど、これまで高効率化に焦点をあてて技術開発を行ってきた日本には厳しい面もある。しかし、日本の得意とする信頼性、スマートグリッドを含めたエネルギー・ネットワーク・システムなど、トータルに見てエネルギー利用効率が高い、太陽光発電を含めた再生可能エネルギー利用システムが構築され、日本発の地球に優しい、持続可能社会システムが提案・構築されることを夢見て、まとめとしたい。

## 文 献

- 1) [http://en.wikipedia.org/wiki/File:PVeff\\_\(rev100414\).png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:PVeff_(rev100414).png) (2013 年 6 月 10 日最終確認)
- 2) D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson: *J. Appl. Phys.*, **25**, 676 (1954).
- 3) <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Japanese.pdf> (2013 年 6 月 10 日最終確認)
- 4) [http://re.jrc.ec.europa.eu/refsys/pdf/PV%20reports/PVR\\_eport-2012-Part1.pdf](http://re.jrc.ec.europa.eu/refsys/pdf/PV%20reports/PVR_eport-2012-Part1.pdf) (2013 年 6 月 10 日最終確認)



山田 明 (Akira YAMADA)

東京工業大学電子物理工学専攻 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1 NE-16)。東京工業大学電子物理工学専攻博士後期課程修了。工学博士。《現在のテーマ》Cu (InGa) Se<sub>2</sub> 系化合物薄膜太陽電池の高効率化およびそのタンデム化に関する研究、並びに Cu<sub>2</sub>ZnSn (SSe)<sub>4</sub> 化合物薄膜太陽電池の高効率化に関する研究。《主な著書》“太陽電池の基礎と応用” (分担執筆) (培風館)。

E-mail: yamada.a.ac@m.titech.ac.jp

## 原 稿 募 集

話題欄の原稿を募集しています

内容：読者に分析化学・分析技術及びその関連分野の話題を提供するもので、分析に関係ある技術、化合物、装置、公的な基準や標準に関すること、又それらに関連する提案、時評的な記事などを分かりやすく述べたもの。

但し、他誌に未発表のものに限ります。

執筆上の注意：1) 広い読者層を対象とするので、用語、略語などは分かりやすく記述すること。2) 啓蒙的であること。3) 図表は適宜用いてもよい。4) 図表を含めて 4000 字以内 (原則として

図・表は 1 枚 500 字に換算) とする。

なお、執筆者自身の研究紹介の場合とすることのないよう御留意ください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2

五反田サンハイツ 304 号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

〔電話：03-3490-3537〕