

特集 太陽光発電技術

化合物半導体太陽電池の研究開発の状況

— II-VI族を中心に —

Recent Progress in the Development of II-VI Compound Solar Cells

池上清治*

Seiji Ikegami

1 まえがき

周期律表II族の元素(Zn, Cdなど)とVI族の元素(S, Teなど)から構成されるZnS, ZnTe, CdTeなどはII-VI族化合物半導体と呼ばれ、III-V族と並び太陽電池用半導体材料の一群をなしている。

II-VI族化合物半導体のなかで、CdSは2.42eVの禁制帯幅をもち太陽光の大部分を通す上に、低抵抗のものが作りやすいという特徴があり、ヘテロ接合型太陽電池の広禁制帯幅側の半導体(窓材料)として適している。

一方、これと組合わせてヘテロ接合をつくる狭禁制帯幅側の半導体(光吸収材料)としては、電子の拡散長が正孔のそれに比べて通常長いという理由からp型半導体が有利で、CdSがn型であるというもう一つの理由と合わせて、「n・CdS」と「II-VI族またはこれ以外のp型化合物半導体」とからなるpnヘテロ接合太陽電池が多い。

II-VI族半導体のなかでp, n両型の電気伝導を示すのはCdTeのみであり、したがってII-VI族化合物半導体からなるホモ接合は1種類しかなく、他はほとんど前述の「n・CdS-p型化合物半導体」の組合わせのヘテロ接合太陽電池である。

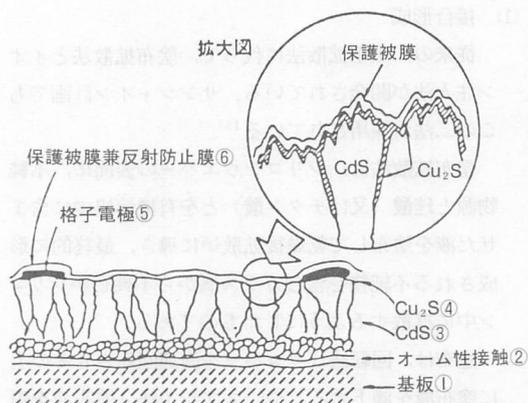
以下、II-VI族化合物半導体太陽電池の代表的なものを中心にして研究開発の状況を述べる。

2 CdS/Cu₂S系太陽電池

2.1 基礎研究

II-VI族化合物半導体からなる太陽電池で最も良く知られているのはCdS/Cu₂S系のものであるが、この系について集中的に基礎研究を続けてきたのは米国・Delaware大学エネルギー変換研究所のグループである。

* 松下電器産業(株)無線研究所 材料技術第7開発室・室長
〒571 大阪府門真市大字門真1006



① Electro-formed Cu, 厚み約25 μ m HCl エッチングにより反射防止面を形成させる。
② Znめっき
③ CdS粉末を入れた約1100 $^{\circ}$ CのゲルコートでCdS膜と反応させて形成させる。厚みは1000Å程度。比抵抗約1 Ω cm, 粒径約5 μ m。
④ 浸漬法, 90 $^{\circ}$ CのCu⁺イオン溶液中でCdS膜と反応させて形成させる。厚みは1000Å程度。比抵抗約1 Ω cm, 粒径約5 μ m。
⑤ 格子状透明電極蒸着膜, 幅25 μ m, 厚み8~50 μ m(代表値20 μ m), m, 間隔635 μ m。

図-1 Delaware大学において9.15%の変換効率を得られたFrontwall型CdS/Cu₂S太陽電池の構造

CdS/Cu₂S系太陽電池には、Cu₂S側から光を入射する方式のFrontwall型と、CdS側から入射するBackwall型との二通りがあるが、Delaware大学では主としてFrontwall型について、光電変換効率の向上の研究を続けている。変換効率の低下につながる、光-電気エネルギー変換過程でのエネルギー損失の解析を進め改善を図った結果、図-1の構造¹⁾の、面積0.884cm²の太陽電池素子で9.15%という高い変換効率を得ている²⁾。

Delaware大学では、CdS膜の代わりに共蒸着させたCdZnS膜を用い、V_{oc}を増大させた素子も研究していたが、Cd_{0.84}Zn_{0.16}S/Cu₂Sの組成で遂に10.2%の効率の素子を試作するのに成功している³⁾。

フランスのLanguedoc理工科大学ではパイレックスガラス上にCdS膜をスプレー法で作る方法でBackwall型CdS/Cu₂S太陽電池の研究を行っており、1

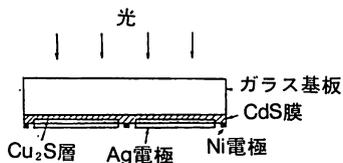


図-2 松下電器において8.9%の変換効率を得られた Backwall 型 CdS/Cu₂S 太陽電池の構造

cm²の面積の素子で7.4%の効率を得ている⁴⁾が、基板面積を100cm²に拡大することを試みている。

一方、筆者らのグループでもこの系の基礎研究を行ったが、図-2に示すようなガラス基板/CdS膜(スクリーン印刷・焼結)/Cu₂S層(電気化学的処理法)/Ag電極という構造の Backwall 型太陽電池を試作し、50mW/cm²太陽光相当のタングステン灯光で測定して、0.90cm²の有効面積当り8.9%の変換効率を観測している⁵⁾。

このような基礎研究の成果をもとに、CdS/Cu₂S薄膜太陽電池の実用化を目指す製造実験が積極的に進められている。その模様を次に述べる。

2.2 実用化研究

CdS/Cu₂S系太陽電池を研究している機関のなかで、製造実験工場をもち大規模な実用化研究を進めているのは、米国の SES 社と Photon Power 社の2社であろう。筆者の両社訪問当時の見聞や最近の報文などからこれら2社の研究動向を探ってみる。

(1) SES 社の研究

SES 社はシェル石油会社の子会社で Delaware 大学の近くに位置し、同大学と密接な関係がある。同社の実験工場の設計は4交代で年産500kWの規模でなされているが、まず2交代で出発している。

関係者の話やカタログ類から、SES 社の太陽電池素子および、これから組立てられたモジュールは図-3のような断面構造をしていると推定される、つまりこれは Frontwall 型である。

太陽電池素子は20cm角の弾力性のあるスチール基板上に、24の単位素子(Segment)に分けて構成され、これらの単位素子は個別にテストが行なわれ、全部直列に接続される。出力端子はハーメチックシールでスチール板に取付けられ、スチール板が表面の保護ガラスと接着され密閉型のモジュールが完成する(現在でも鉱物油が用いられているか明らかでない)。SES 社では1ロットで12~54枚の基板を作る能力をもっている。

AM(エアマス)1, 入射光強度100mW/cm²の条件下で、このモジュールの開放電圧V_{0c}=11.5V, 短絡

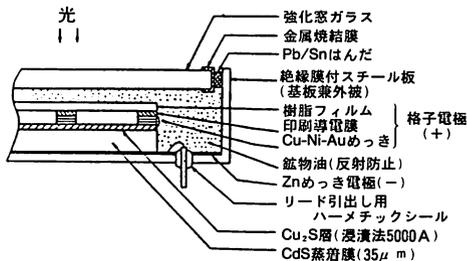


図-3 SES 社の CdS/Cu₂S 太陽電池素子およびモジュールの断面構造模式図

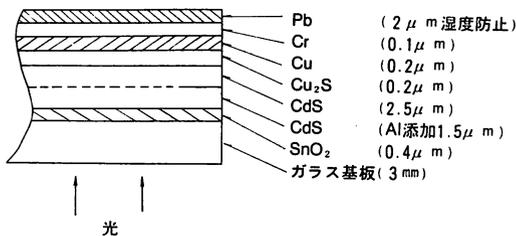


図-4 Photon Power 社の Backwall 型 CdS/Cu₂S 太陽電池素子の断面構造模式図

電流 I_{sc}=250mA, 曲線率 F.F.=50~65%といわれ、これより SES 社のモジュールとしての変換効率 η_mは3~3.5%程度と見積もられる。

このようにして作られる多数のモジュールについては特性試験の後、かなりの規模の寿命試験が人工光源と太陽光によって行なわれている。寿命試験の結果については公表されていないが、関係者の話から、現在のモジュールの構造を採用してからは安定となっており、寿命はおそらく10年以上であろう、とのことである。製品は米国・太陽エネルギー研究所で実用テストが続けられている。

(2) Photon Power 社の研究

Photon Power 社はフランス石油会社が筆頭株主で、テキサス州エルパソにある。ここでも製品化への意欲をもって積極的な研究が進められている。工場は年間1~6MWの太陽電池の製造を旨として設計されている⁶⁾。

Photon Power 社で研究されているのは Backwall 型の CdS/Cu₂S 太陽電池で、50cm×60cm という大型ガラス基板上に太陽電池素子を作り、それをそのまま1枚のモジュールに仕上げる方法を採用している。Photon Power 社の CdS/Cu₂S 太陽電池素子は図-4に示されるような構造をしている。CdS膜がスプレー

法という簡単な手法で大気中で作られること、Back-wall型で基板がきわめて大きいことに特徴がある。

この大型基板上の素子は細長い60個の単位素子に分割され、全部が直列に接続されて出力として取り出される。この素子を分割する方法に種々苦心が払われている。

このモジュールの出力の例としては

$$V_{oc} = 21.6 \text{ (V)} \quad I_{sc} = 0.539 \text{ (A)}$$

$$F.F. = 52\% \quad \eta_m = 2.64\%$$

とされており⁶⁾、効率もまだ低く、大面積基板上に均一に高効率の素子を作ることのむずかしさがうかがわれる。

ここでもモジュールの劣化テストがかなり行われているが、性能劣化は研究室段階では起こらないということであり、劣化対策などについての長年の研究成果が、図-4のようなCdS/Cu₂S太陽電池の構造として集約されたものと考えられる。この製品も政府でのテストが続けられている。

3 CdS/CdTe系太陽電池

II-VI族化合物半導体の一つであるCdTeは、その禁制帯幅が約1.4eVで、光吸収材料として最適の値をもつ。

サンシャイン計画の一環として「II-VI族化合物半導体太陽電池の研究開発」を進めてきた筆者ら松下電器のグループでは、CdTeの禁制帯幅に着目してCdS/CdTe系を研究対象の一つに選んだ。

この系についての基礎研究は主として米国Stanford大学で行なわれており、理論的変換効率は17%と言わ

れている⁷⁾。

筆者らのグループでも、この系についての基礎資料を得るため、p型CdTeの結晶面上にCdS膜をエピタキシャルに気相成長させてCdS/CdTe太陽電池をつくり、地上太陽光下で測定したところ、II-VI族半導体のみからなる太陽電池としては最高の、変換効率11.7%を観測した⁸⁾。また高湿度中でも性能にほとんど経時変化が見られず、CdS/Cu₂S系と著しく異なる振舞を示した。

CdS/CdTe系太陽電池についてのこれらの基礎研究は、特に価格を問題にせず単結晶によって行なわれている。しかしサンシャイン計画が目差す太陽電池価格の大幅引下げのためには、太陽電池素子の材料費とともにその製造工程費用の引下げを検討しなければならない。

半導体膜を作る方法として種々の方法、例えば化学的析出法、蒸着法などがあるが、量産性の観点から「あらかじめ準備された原料ペーストをスクリーン印刷したのち熱処理して、CdS、CdTeの両半導体焼結膜を作り太陽電池を構成する、いわゆるスクリーン印刷方式」を採用し、CdS/CdTe太陽電池の実用化研究を進めている。

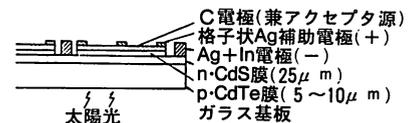


図-5 スクリーン印刷方式・焼結膜型CdS/CdTe太陽電池の断面構造模式図

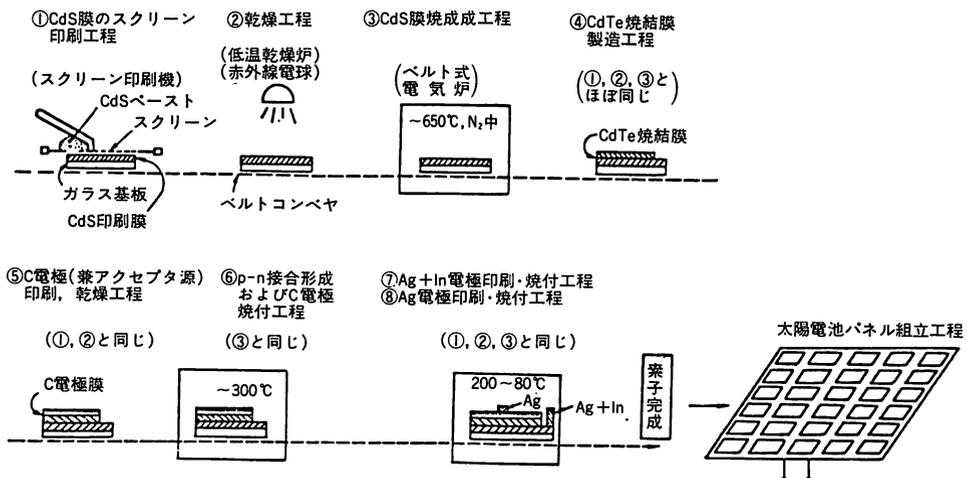


図-6 スクリーン印刷方式・焼結膜型CdS/CdTe太陽電池の製造工程模式図

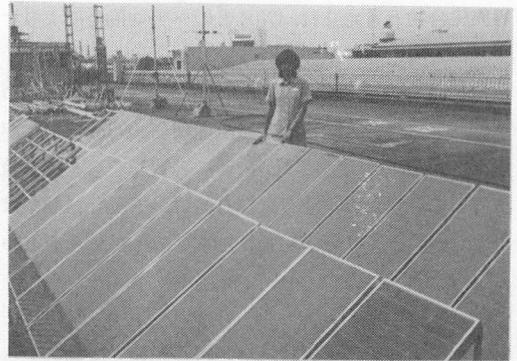
現在採用しているスクリーン印刷方式・焼結膜型 CdS/CdTe 太陽電池の構造の断面図を模式的に図-5 に示す。太陽光はガラス基板側から入射させる。ガラス基板の上には CdS 膜が全面に形成されるが、これは電極としての役割と n 型半導体としての役割を兼ねる。CdS 膜の上に CdTe 膜がくし歯形に形成され、その上にさらに C 電極が塗布される。C 電極は CdTe を p 型にするようなアクセプタ不純物を含んでおり、加熱により不純物が CdTe 中に拡散しこれを強い p 型にする働きをする。このようにして CdS 膜と CdTe 膜の境界に pn 接合が形成され、太陽電池が基本的に構成されることになる。図-5 の CdS 側につけられている Ag + In 電極は、新たに開発された印刷可能な CdS 用電極材料である⁹⁾。

図-6 はスクリーン印刷方式太陽電池の製造工程を模式的に示す。図-6 からわかるように、CdS 膜、CdTe 膜、C 電極膜、Ag 電極膜、Ag+In 電極膜のいずれもが、まったく同じ印刷、乾燥、熱処理の簡単な工程を繰返すことによって順次形成でき、製造工程を安くできる量産性をもっている。現在大型設備を導入して製造条件の検討が進められている。

10 cm 角基板上に 2 素子直列型に構成した太陽電池素子の性能は AM 1.5, 100 mW/cm² の照射下で、

$V_{oc} = 1.47V$, $I_{sc} = 0.76 A$, $F.F. = 52\%$
 真性変換効率 $\eta_i = 9\%$ (有効面積 64 cm² 当り)
 実用変換効率 $\eta_p = 5.8\%$ (基板全面積当り)
 が得られている¹⁰⁾。素子としては F.F. の改善が必要で、これに成功すれば量産工程で得られる薄膜素子で $\eta_i = 10\%$ の達成も夢ではない。

10cm 角基板素子 48 枚を直列に接続して構成した 40×120cm² の大型モジュールでは、AM 1.5, 100mW/cm² の照射下で



写 1 スクリーン印刷方式 CdS/CdTe 太陽電池モジュールによる発電実験の状況

表 1 II-VI 族化合物太陽電池の開発状況一覧

接 合	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	F.F. (%)	η^* (%)	素子面積 (cm ²)	光源 (mW/cm ²)	結晶(c) 膜(f)	特 徴	研究機関	文献
CdS/Cu ₂ S	0.516	21.8	71.4	η_p 9.15	0.884	88	f	CdS 蒸着	Delaware 大	2
	0.450	23.7	70	η_p 7.4	1.0	100 (AM 1)	f	CdS スプレー	Langedoc 大	4
	0.46	14.4	67	η_i 8.9	0.9	50	f	CdS 焼結膜	松下電器	5
	0.535	19	62	η_p 7.3	42	85	f	CdS スプレー	Stuttgart 大	14
	(4.05)	(0.64 A)	60	η_m 4.3	413	91	f	モジュール	同上	14
	(11.5)	(0.25 A)	~65	η_m 3.5	400	100 (AM 1)	f	モジュール	SES 社	
(21.6)	(0.54 A)	52	η_m 2.6	3,096		f	モジュール	Phot. Pow.	6	
CdZnS/Cu ₂ S	0.6	18.5	75	η_p 10.2	0.98	81.2 (太陽)	f	CdZnS 蒸着	Delaware 大	3
CdS/CdTe	0.67	20.1	59	η_i 11.7	0.51	68 (AM 1.3)	c		松下電器	8
	1.47	23.6	52	η_i 9	64	100 (AM 1.5)	f	印刷焼結膜	同上	10
	(64.1)	(0.73 A)	52	η_m 5	4,800	100 (AM 1.5)	f	モジュール	同上	10
CdS/CuInSe ₂	0.49	38	60	η_i 12	0.008	92 (太陽)	c		Bell 研	11
	0.4	39	63	η_p 9.5	1.0	101.5 (AM 1)	c		Boeing 社	12
CdS/CuInGaSeTe	0.65	29	69	η_i 13	0.2	100 (AM 1)	c		Brown 大	13
CdS/InP Au/CdTe	0.81	18.6	74	η_i 14.4	0.11	77 (AM 2)	c		東京工大	15
	0.72	18.7	64	η_i 8.7	0.02		f	電気化学膜	Ametek 社	16

* η_p 実用変換効率 (全面積当り), η_i 真性変換効率 (有効面積当り), η_m モジュール変換効率

$V_{oc} = 64.1V$, $I_{sc} = 0.73A$, $F.F. = 0.52$

モジュール効率 $\eta_m = 5\%$, 出力 24W

の性能を示し、多数個接続による大きな損失は生じていない。発電実験中のモジュールの状況を写1に示す。モジュールについては屋外暴露による信頼性の確認が残された問題である。

4 CdS/ I- III - VI₂ 族系太陽電池

CuInS₂, CuInSe₂ などの I - III - VI₂ 族化合物はカルコパイライト(CuFeS₂)と同じ構造をもち、擬II-VI族化合物と考えられ、CdSとのヘテロ接合によりすぐれた太陽電池が試作されている。

まずBell研究所でCuInSe₂結晶にCdS蒸着膜をつけたヘテロ接合太陽電池で微小面積(0.008cm²)ながら12%の効率が観測された¹¹⁾。この報告をもとに蒸着法による薄膜太陽電池を試作していたBoeing社では1cm²の素子で9.5%の効率を得てさらに改善を進めている¹²⁾。

Brown大学ではI - III - VI₂族物質の固溶体を作ることによって格子定数と禁制帯幅を独立に制御することを考案し、CdSとのヘテロ接合に最も適した組成CuIn_{0.3}Ga_{0.7}Se_{1.2}Te_{0.8}をえらび多結晶CuInGaSeTe上にCdS膜を蒸着した太陽電池を試作し、効率をさらに13%に向上させている¹³⁾。このようにI - III - VI₂族を含む太陽電池はまだ基礎研究の段階ながら、将来有望なものの一つと考えられ、急速な進展が期待される。

5 む す び

以上、II - VI族化合物系太陽電池のうちCdSを窓材料とするヘテロ接合太陽電池を中心として研究開発の状況を述べた。これらのほかにも多くのものが報告されているが紙数の関係で省略し、効率の高いもののみを表1に掲げるにとどめる。

II - VI族太陽電池は材料費、工程費共に安い低価格太陽電池として強い期待がかけられており、上記のような研究の進展状況から実用されるのも遠くないと思われる。

参考文献

- 1) A. M. Barnett and J.D. Meakin ; Paper Presented at the Gas Turbin Conference and Exhibit and Solar Energy Conference, San Diego, March 12 - 15, 1979 of the American Society of Mechanical Engineers, Paper No. 79 - SOL - 5 .
- 2) J.A. Bragagnolo, A.M. Barnett, J.E. Philips, R.B. Hall, A. Rothwarf and J.D. Meakin ; IEEE Trans. Electron Devices ED- 27 (1980) 645 .
- 3) R.B. Hall, R.W. Birkmire, J.E. Philips and J.D. Meakin ; Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 925 .
- 4) S. Savelli, H. Luquet, J. Bougno, M. Perotin, C. Gril and J. Marucchi ; Proc. 15th IEEE Photovolt. Specialists Conf. (PVSC), May 12 - 15, 1981, Kissimmee, 767 .
- 5) H. Matsumoto, N. Nakayama and S. Ikegami ; Japan. J. Appl. Phys. 19 (1980) 129 .
- 6) G.A. Roderick ; Proc. 3rd E.C. Photovolt. Solar Energy Conf., Oct. 27 - 31, 1980. Cannes, 327 .
- 7) R.H. Bube, F. Buch, A.L. Fahrenbruch, Y.Y. Ma and K.W. Mitchell ; IEEE Trans. Electron Devices ED-24 (1977) 487 .
- 8) K. Yamaguchi, N. Nakayama, H. Matsumoto and S. Ikegami ; Japan. J. Appl. Phys. 16 (1977) 1203 .
- 9) A. Nakano, H. Matsumoto, N. Nakayama and S. Ikegami ; Japan. J. Appl. Phys. 19 (1980) Suppl. 19 - 2 , 157 .
- 10) H. Uda, H. Matsumoto, Y. Komatsu, A. Nakano and S. Ikegami ; IEEE 16th PVSC, Sep. 27 - 30, 1982, San Diego, Session 10 A .
- 11) J.L. Shay, S. Wagner and H.M. Kasper ; Appl. Phys. Letters 27 (1975) 89 .
- 12) R.A. Mickelsen and W.S. Chen ; Proc. IEEE 15th PVSC, May 12 - 15, 1981, Kissimmee, 800 .
- 13) J. Shewchun, J.J. Loferski, D. Burk, B.K. Garside, R. Beaulieu and D. Polk ; Proc. IEEE 14th PVSC, Jan. 7 - 10, 1980, San Diego, 650 .
- 14) W.H. Bloss, W. Arndt, G. Bilger, G.H. Hewig, F. Pfisterer and H. -W. Schock ; Proc. Intern. Sol. Energy Soc. Silver Jubille Congr. 3 (1979) 1773 .
- 15) A. Yoshikawa and Y. Sakai ; Solid-State Electronics 20 (1977) 133 .
- 16) G. Fulop, M. Doty, P. Meyers, J. Betz and C.H. Liu ; Appl. Phys. Letters 40 (1982) 327 .

