

太陽電池の応用 (第6章)
結晶シリコン太陽電池 (1)

「太陽電池の応用」(クリーンエネルギー学)

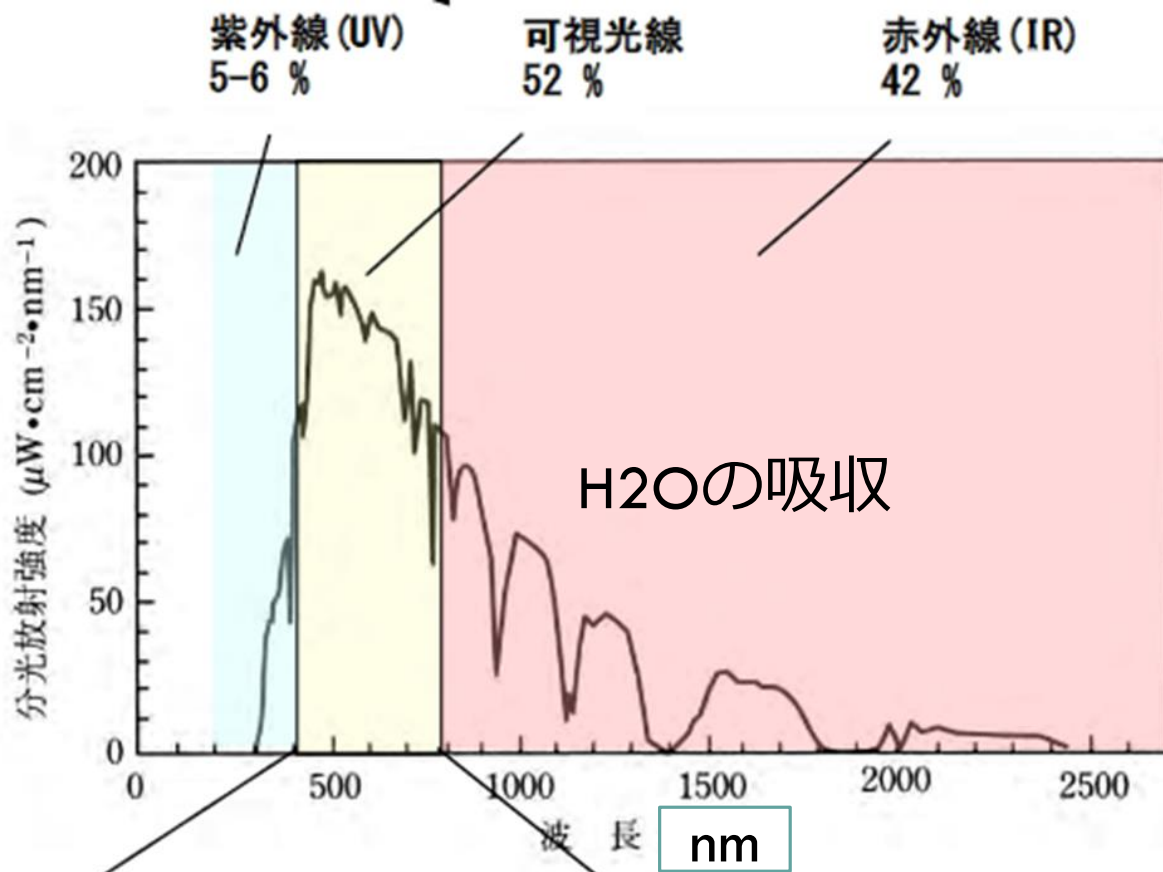
中部大学大学・客員教授 田中基彦

結晶シリコン太陽電池 (1)

広く使われている太陽電池の結晶シリコンを、第7-10回に分けて勉強する。第7回は教科書PDFでp.100－p.111付近まで（結晶シリコン太陽電池(1)）、次回はp.122まで、3回目はエネルギー省力化するソーラーグレードシリコンを読む。

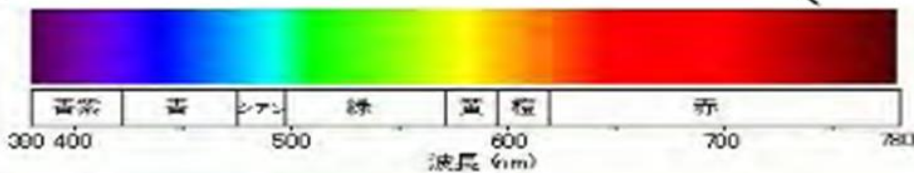
第10回は効率が高いガリウム/ヒ素などの3-5族太陽電池を学ぶ。

(訂正)

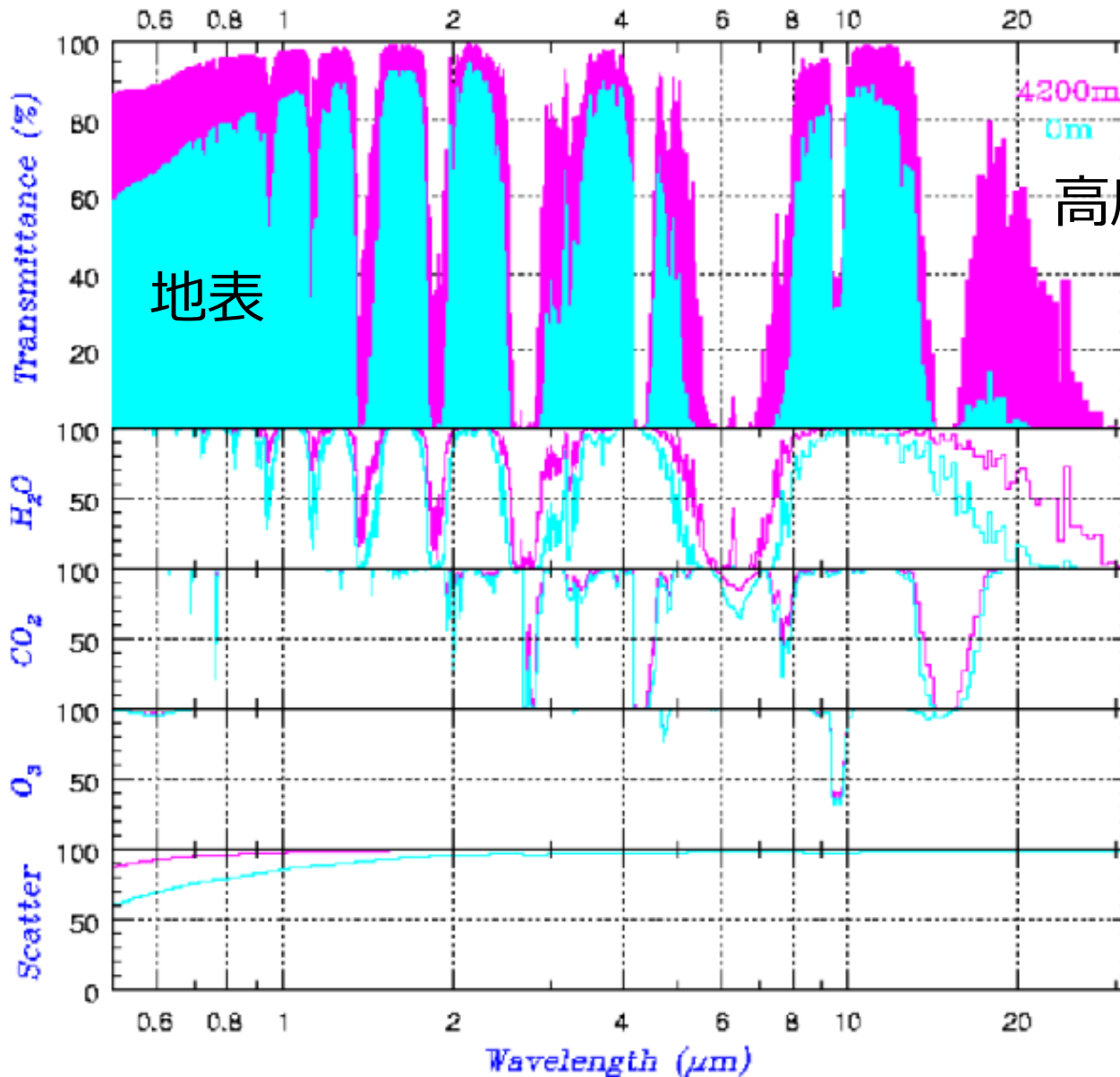


黒体輻射から
様々な波長により
吸収
輝線スペクトル
紫外線, 可視光で

H₂O, O₂の吸収
800-2000 nm
(赤外線) では,
H₂Oの吸収



大気の透過率 地表, マウナケア (4200M,HAWAII)



高度4200 m

H₂O

1.5, 2, 3, 6 μm

CO₂

3, 5, 7, 14 μm

O₂ 9-10 μm

散乱 可視光

物理の公式に慣れよう

波動, 水面の波

波長, 振動数の関数 $\Phi(k, \omega) = \sin(kx - \omega t)$

電磁波のとき

$c = v\lambda$ 光の速度 = 振動数 * 波長

量子エネルギー = プランク定数 * 振動数。

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$h = 6.63 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s} = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$\hbar = h / 2\pi = 1.06 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s} \quad (\text{理論で用いる})$$

電荷 $1 e$ をもつ粒子が, 1 V で加速されたときの
エネルギー

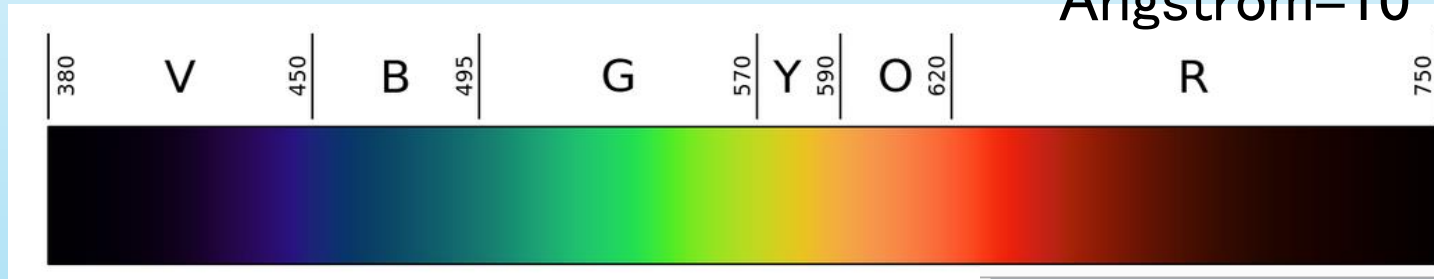
$$1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-12} \text{ erg} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$c = \nu\lambda$ 電磁波のときで、速度は光速 c 。

$\lambda = 500\text{nm}$ **可視光で緑色のとき**

$$\nu = c / \lambda = 3 \times 10^8 \frac{m}{s} / 5 \times 10^{-7} m = 6.0 \times 10^{14} / s$$

Angstrom= $10^{(-8)}$ cm



緑色のときのエネルギー

$$\begin{aligned} E &= h\nu = 6.6 \times 10^{-34} J \cdot 6.0 \times 10^{14} / s \\ &= 4.0 \times 10^{-19} J \\ &= 2.5\text{eV} \quad 1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} J \end{aligned}$$

**太陽電池：「赤と赤外線」の領域で
光を吸収する (可視光の端で)**

色	波長	エネルギー
紫	380-450 nm	2.755-3.26 eV
青	450-495 nm	2.50-2.755 eV
緑	495-570 nm	2.175-2.50 eV
黄色	570-590 nm	2.10-2.175 eV
橙色	590-620 nm	1.99-2.10 eV
赤	620-750 nm	1.65-1.99 eV

大きさ (小ささ) の単位 : 名称, J単位, Hz単位

10^0 byte, J, Hz などに対応して,

10^3 kilo byte, KJ, KHz

10^6 mega byte, **MJ, MHz**

10^9 giga byte, GB, **GJ, GHz** マイクロ波 ~2 GHz

10^{12} tera byte, TB, TJ, THz

10^{15} peta byte, PB, PJ, PHz

10^{-3} mili meter, **mm** $10^{-2}\text{m} = 1\text{cm}$

10^{-6} micro meter, **μm** <- 光では **nm** が使われる

10^{-9} **nano meter, nm** 1 Angstrom = $10^{-1}\text{nm} = 10^{-8}\text{cm}$

10^{-12} pico meter, **pm, pF**

10^{-15} femto meter, fm

鹿児島県肝付町での風車事故の報告書

インターネットで公開，現在は修復後、稼働している

1.2. 事故概要

2016年9月20日午前0時～3時頃に台風16号（中心付近の気圧945hPa）が肝付WF付近を通過し、肝付WFの風車15基のうち4号機、8号機のタワーが座屈、10号機のブレード3枚が折損、13号機のブレード1枚が折損した。

当該風車は風速35m/s以上において、ストームモード（ピッチ角フェザー、ダウンウィンドの状態）で制御されるようプログラムされており、実際にSCADAデータよりストームモードで運転されていたことが確認されている。なお、事故時に風車への系統電源の供給は継続されていた。



(a) 4号機

西北西方向にタワーが座屈、ブレードは第1, 2, 3軸が折損し、全て風車付近に落下



(b) 8号機

北北西方向にタワーが座屈、ブレードは全てハブに付いたまま地上に落下



(c) 10号機

ブレード第1, 2, 3軸が折損し、北～北北西方向に飛散（最大飛散距離約250m）



(d) 13号機

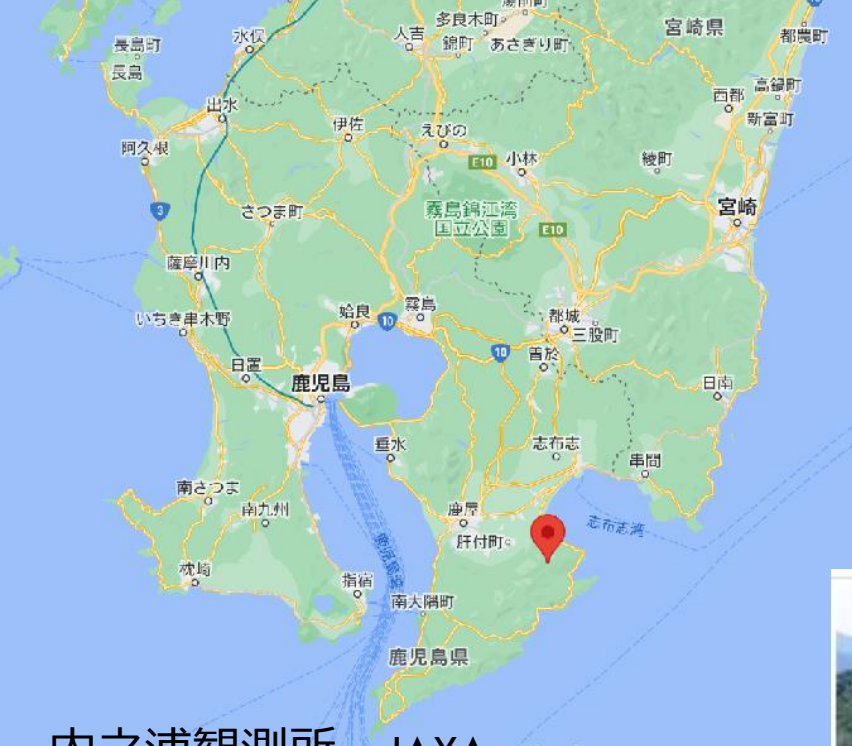
ブレード第1軸が折損し、北～北北西方向に飛散（最大飛散距離約340m）

風力発電所 鹿児島県肝付町

風力発電所

2 MW x 15

人里離れて、立ち入り禁止。折損事故



内之浦観測所, JAXA
もと東京大学 (宇宙科学研究所)



S-520、S-310、MT-135型観測ロケットの発射台地です。日本初の人工衛星「おおすみ」も1970年にここから打ち上げられました。



教科書 第6章

結晶シリコン太陽発電

結晶シリコン

教科書101ページ

1953 ベル研究所 New Jersey, USA

変換効率 6% 当時は高い値！

安定していた -> 灯台, 人工衛星で使用

日本の屋根：結晶シリコンが主流で始まる (1970から)

比較的高い効率 「結晶シリコン」 >20%

効率は低い安い「多結晶シリコン」15%

「光起電力」

“光吸収により、正・負のキャリアがp-n接合に到達して電流が生じ、外界の起電力として得られる”

◆ 結晶シリコンの構造

教科書101ページ

太陽電池の出力（変換効率）を決める要素

その損失原因はいろいろある：図6.1

➤ 1) スペクトルは最適な値であること

◆ 禁制帯以下のエネルギーの光は、吸収されない

◆ 大きなフォトンエネルギーは、過剰で熱になる

$h\nu > E_g$ で吸収が起きる 約1.1 – 1.6eV 以上 図5.2

Si >1.1eV（間接遷移，励起が遅い（適切な場所に移動）

GaAs >1.4eV（直接遷移である）

a-Si:H（水素化アモルファス・シリコン） >1.6eV

図5.2 日射量AM1.5, 25%の効率で,
吸収が始まる値

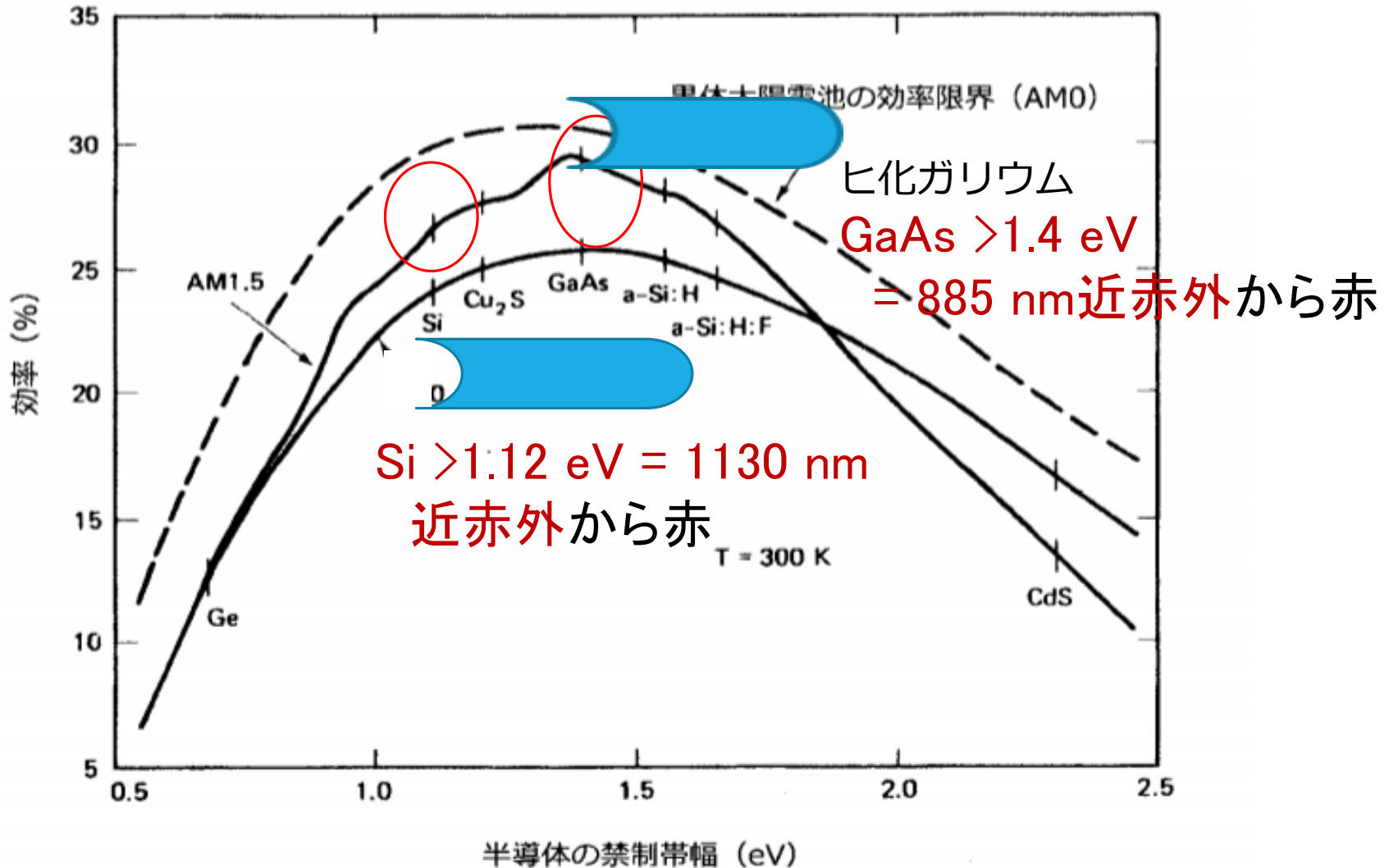
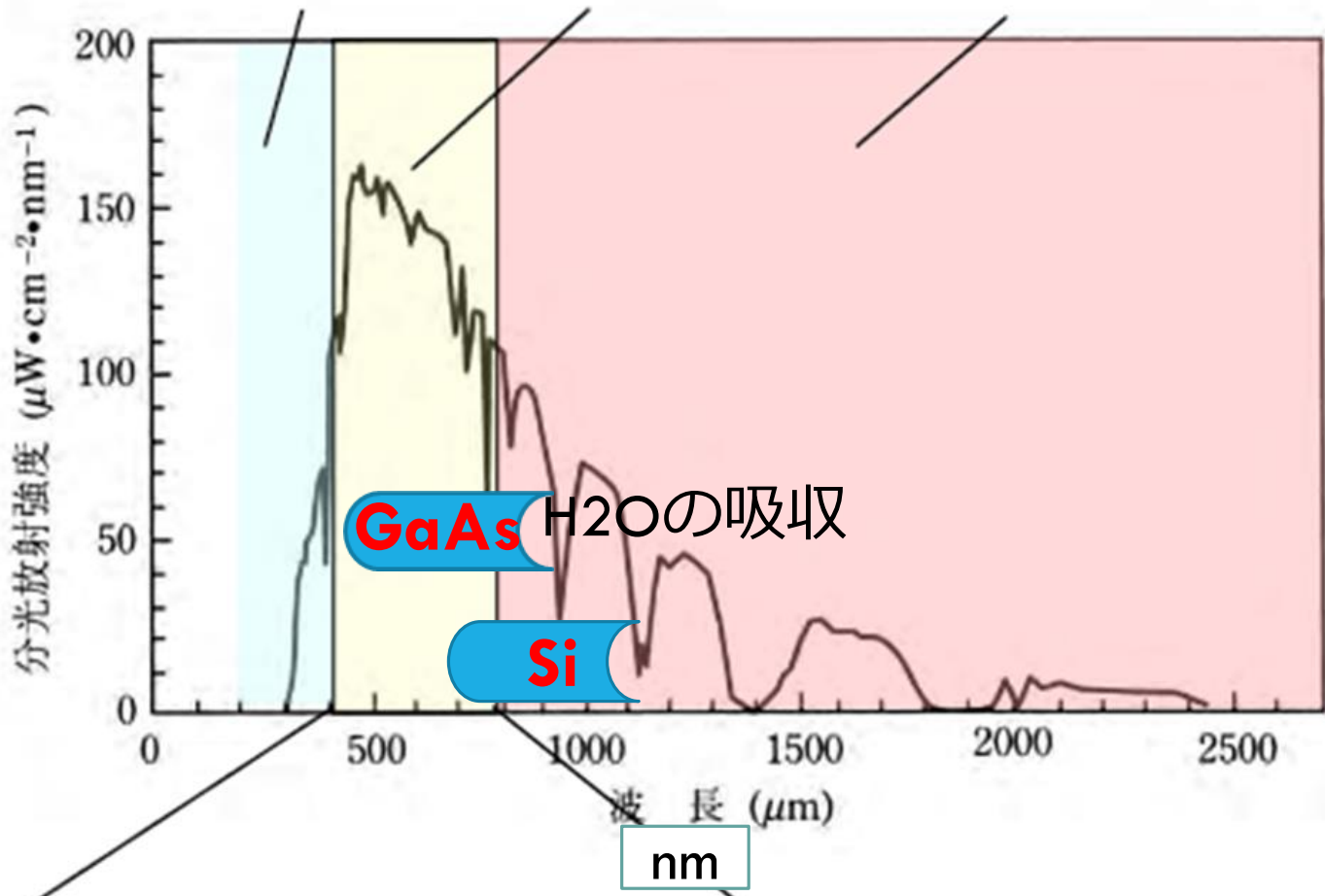


図 5.2 太陽電池材料の禁制帯幅の関数としての太陽電池の効率限界

紫外線 (UV)
5-6 %

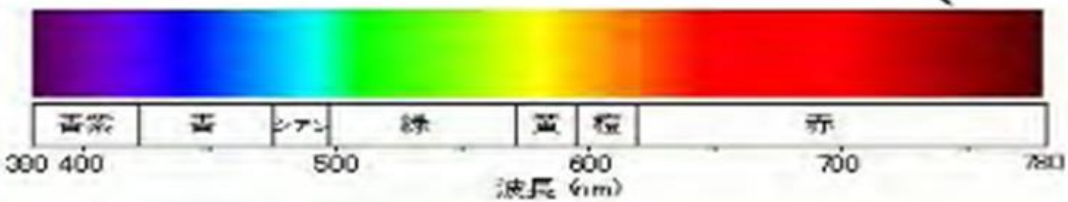
可視光線
52 %

赤外線 (IR)
42 %



GaAs H₂Oの吸収

Si

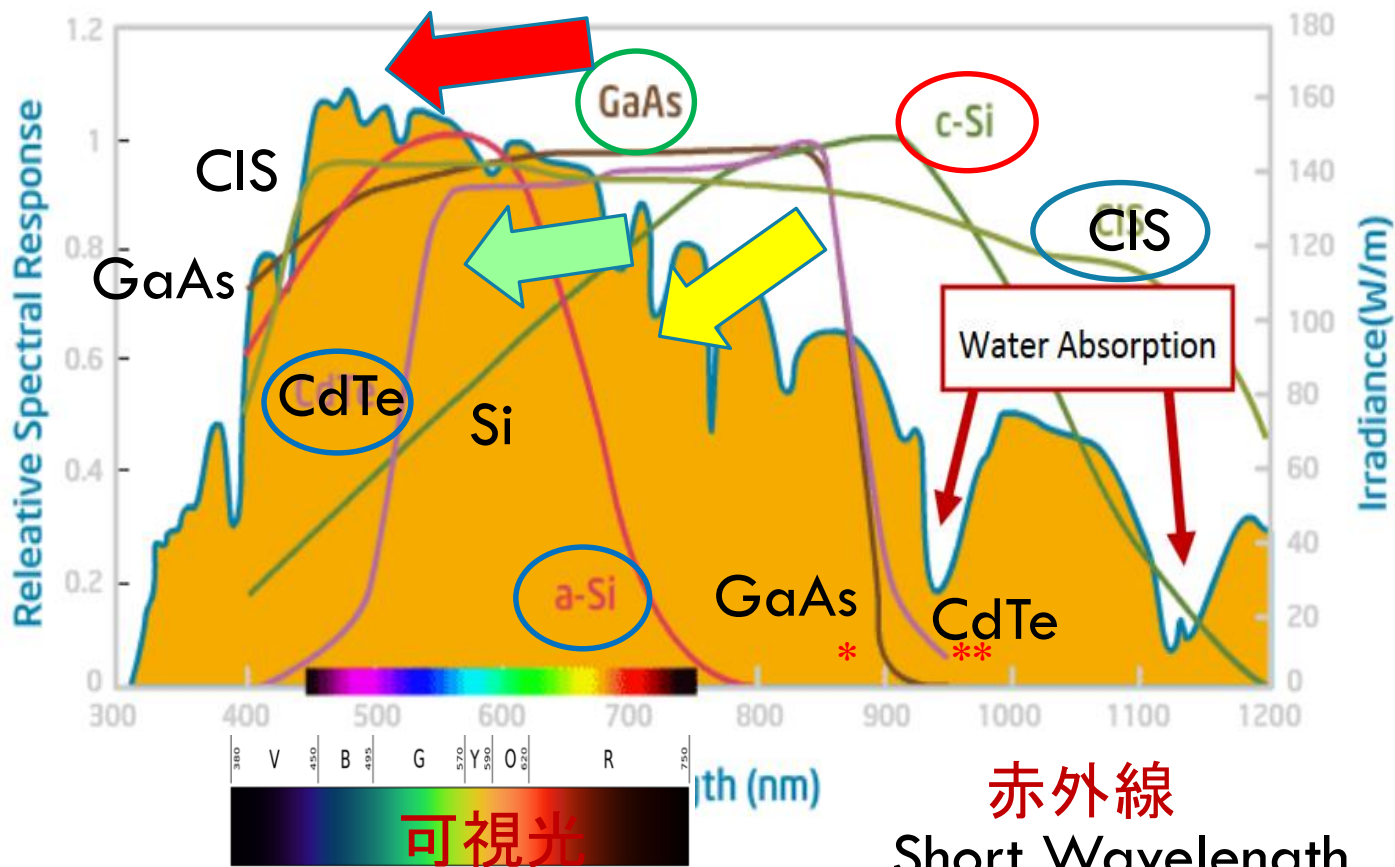


Spectral response characteristics

スペクトル応答の特性

太陽電池を5種類示す

GaAs* CdTe** Si a-Si CIS



c-Si, CdTe, GaAs が使われている。

- 2) 開放電圧で、(禁制電圧 -0.4eV) が実際的に
- 3) 表面反射では、可視光の30% が散逸される
- 反射裏面に到達するまでに、熱になる
- セル内部で吸収されず、透過損失になる
- 6) p-n接合に到達する前に、再結合して損失
(電荷をもたず中性に) 1 mmの厚みでは厚すぎる

.....

- 10) p-n接合で、リーク電流が発生
- 12) 使用温度の上昇で出力電流が減少する
温度あたり $-2.3\text{mV}/^\circ\text{C}$ で

注意) 図6.2は間違い: L_n (誤) \rightarrow L_p (正) (右側の部分で)

◆ 動作温度で，出力電圧が低下する
 太陽電池の基礎(5.3節) まえに触れた

開放端電圧は 温度が上がると減少する

$$I_{sc} = I_0 [\exp(eV_{oc} / kT) - 1]$$

$$\approx AT^\gamma \exp(-E_{g0} / kT) \times \exp(eV_{oc} / kT) \quad \gamma \approx 3$$

$V_{g0} \equiv E_{g0} / e$ とおいて，温度で微分すると

$$\frac{dI_{sc}}{dT} \approx 0 \approx \underline{AT^\gamma} \exp[e(V_{oc} - V_{g0}) / kT]$$

$$+ \underline{AT^\gamma \frac{e}{kT} \left[\frac{dV_{oc}}{dT} + \frac{V_{oc} - V_{g0}}{T} \right]} \exp[e(V_{oc} - V_{g0}) / kT]$$

$$\therefore \frac{dV_{oc}}{dT} \approx -\frac{V_{g0} - V_{oc} + \gamma kT / e}{T} \approx \underline{-2.3 \text{ mV} / ^\circ \text{C}} \quad \begin{array}{l} dT=+30\text{度では} \\ -70\text{mV, 結構大きい} \end{array}$$

$V_{g0} \sim 1.2 \text{ V}$, $V_{oc} \sim 0.6 \text{ V}$, $\gamma \sim 3$, $T = 300^\circ \text{C}$ における値

◆ 高効率を得る工夫

教科書105ページ

PERLセル (passivated emitter rear locally diffused cell)

“日射量AM1.5で効率25%における, 微小電気エレクトロニクス技術による良好なセル“

前面：高品質の酸素 不動なエミッター

入り口で, キャリアの再結合を抑える働き

後面：局所的に拡散した金属コンタクト

再結合を小さく, 良好な電氣的コンタクトを持たせる (下図 Figure PERL cellを見る)

* AM1.5, 25°Cで $I_{sc}=42\text{mA}/\text{cm}^2$, $V_{sc}=706\text{mV}$

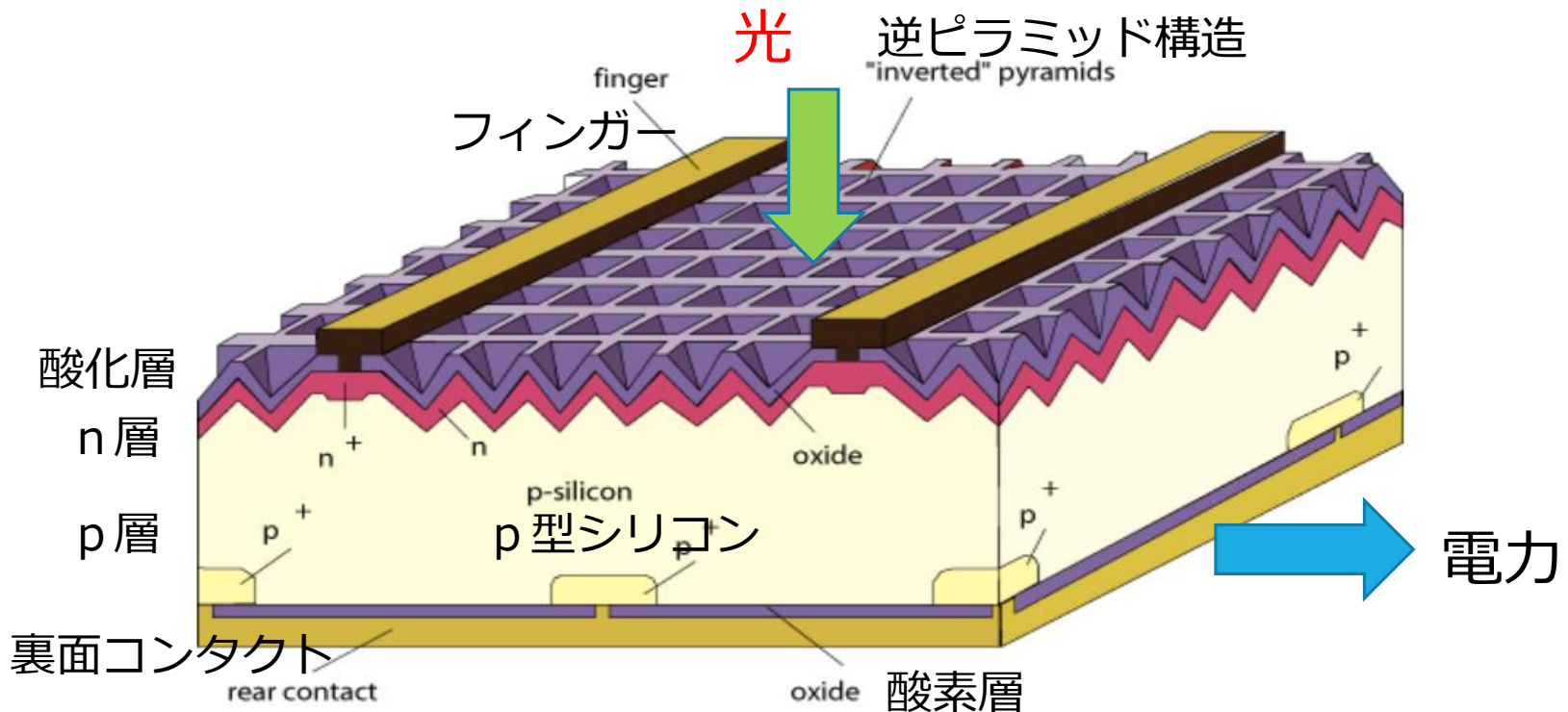
FF=0.828, 変換効率 PCE=24.7% (極めて良い)

PERL Solar Cells

図6.3 出典は英語 (第6章は同じく英語)

<https://www.pveducation.org/pvcdrom/manufacturing-si-cells/high-efficiency-solar-cells>

The passivated emitter with rear locally diffused (PERL) cell uses micro-electronic techniques to produce cells with efficiencies approaching 25% under the standard AM1.5 spectrum. The passivated emitter refers to the high quality oxide at the front surface that significantly lowers the number of carriers recombining at the surface. The rear is locally diffused only at the metal contacts to minimise recombination at the rear while maintaining good electrical contact.



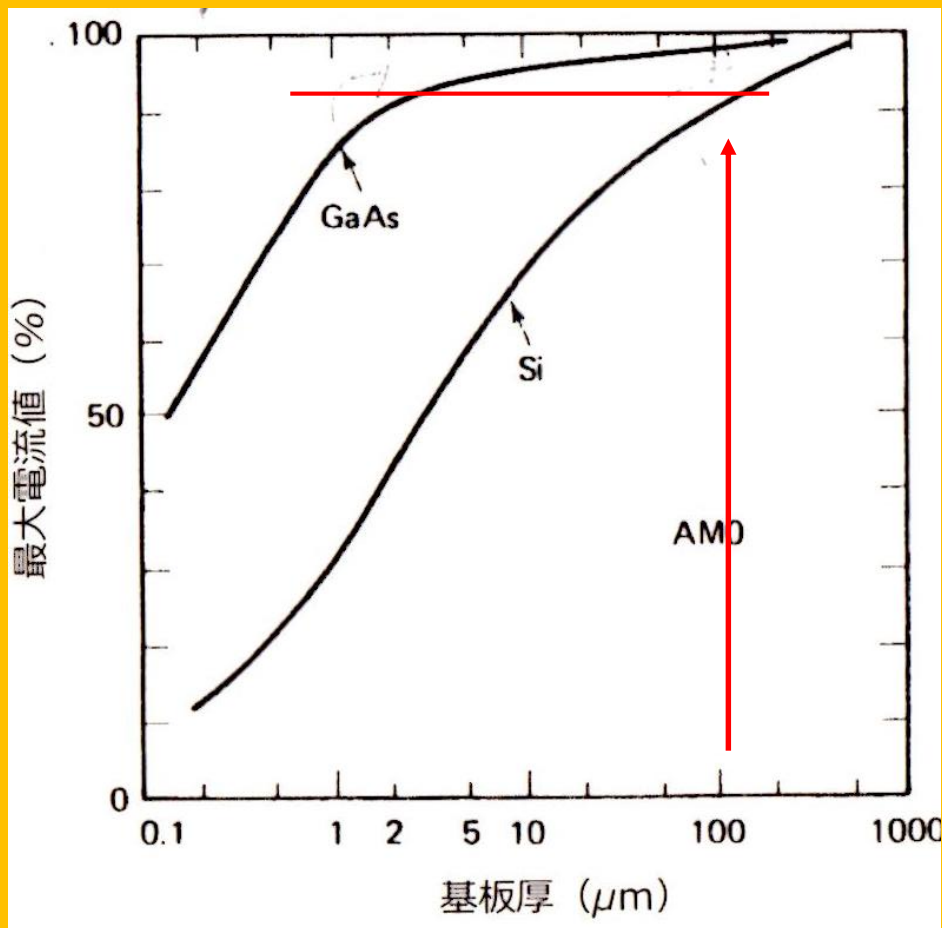
- ▶ ◎ シリコン基板の本体
 - B(ボロン)をドーピング（微量添加物）した p 型のシリコンを使用
 - p 型結晶の電子は拡散長が長い
 - <- n 型結晶中の少数キャリア（正孔）は短いので
 - ×CZ法 熱酸化する
 - FZ法 酸素濃度は低い

* Si は間接遷移のため、反応が緩慢に起きる
-> 十分吸収を起こすため、**400 μ m** の厚さが要る
(途中で吸収するため)。 高価になる。

◆ 短絡電流のセル厚さ依存性 (図5.5 前に)

GaAs 直接遷移である $\rightarrow 2 \mu\text{m}$ でよい

Si 間接遷移(遅い) $\rightarrow 100 \mu\text{m}$ 以上は必要に!



▶ 表面テクスチャ ← 逆ピラミッド構造を作る
反射率を低くできる

▶ ◎ p - n 接合

p 型基板の表面側で, n 型に接して光を受ける

P (リン) をドーピングした側を n 層にする

コンタクト抵抗を小さくするため:

n 層表面にだけ, 高濃度の不純物をドーピング

そこでフォトンが吸収されてはNGなので

-> n 層を厚さを薄くし, キャリア生成量を小さくする

▶ 表面を、電氣的に不活性にする

ダングリングボンド（悪さ）を終端させるため

30nm厚みのシリコン酸化膜で覆う

▶ 表面電極の工夫

BSR(back surface reflector)で、90%の高い反射率

▶ BSF層 (Back Surface Field)

再結合を抑止 -> 電極と基板の界面に、不純物がドーピングされた p^+ 層を作る

-> 少数キャリアのポテンシャルが高い -> 反射する

p, p^+ 層の組み合わせ

◆ 結晶シリコンの製造方法 108ページ

原料 SiO_2 から, 97-99%の粗製のシリコンを作る
石英 \rightarrow 溶融シリコン Si と炭素。還元反応にて得る。

ノルウェー, 中国, ブラジル, ロシア <- 公害!

大量の水力を使う !!

次に, 金属グレードシリコン 99% に

まだ Al , Fe , Ti , ... が残っている \longrightarrow

最後に, 高純度ポリシリコン (2段階で)



a) 太陽電池グレード 7N (7 nine, 7桁)~

b) 半導体グレード 11N (11 nine, 11桁)~

<- 太陽電池では, ここまでは要らない

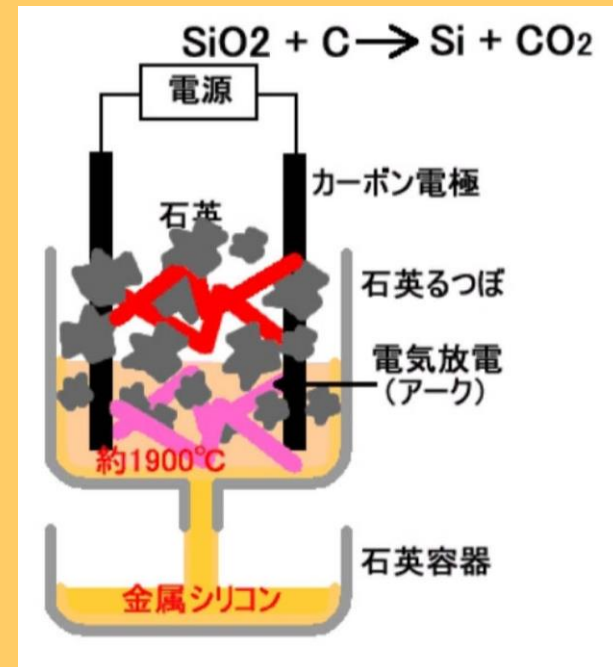


表6.1 金属グレードシリコンの不純物 P.109

Al	1500-4000 ppm
Fe	2000-3000
Mn	70-100
B	40-80
P	20-50
Ti	160-250

◆ 純度をあげる 108ページ

Siemens (ジーメンス)法

ドイツ語ではZie...の発音になる

金属シリコンを得る



+ 不純物 Al, Fe, Mn, Ni, Ti...が残る

透明な液体, 蒸留で精製する

SiHCl_3 は収率がわるい(?)

次に, 半導体シリコンを得るために



11N (99.999999999%) (!!)

熱い水素ガス, 1000°C -> 高価になる!



Muenchen, Germany

As 砒素

Wikipedia

最も安定で金属光沢，「金属砒素」
ニンニク臭があり，透明な
ロウ状で柔らかい
砒素および砒素化合物は、
人体に対して非常に有害



一般特性

名称, 記号, 番号	砒素, As, 33
分類	半金属
族, 周期, ブロック	15, 4, p
原子量	74.92160(2)
電子配置	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³

Ga ガリウム

Wikipedia

周期表で「エカ＝アルミニウム」
としてメンデレーエフが予言
自然界では**単体として存在せず**、
ボーキサイトの微量成分で
抽出される



一般特性

名称, 記号, 番号	ガリウム, Ga, 31
分類	貧金属
族, 周期, ブロック	13, 4, p
原子量	69.723(1)
電子配置	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹

ケイ素 (SiO₂) の還元法

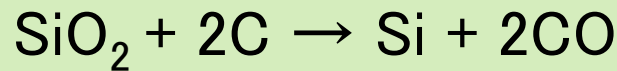
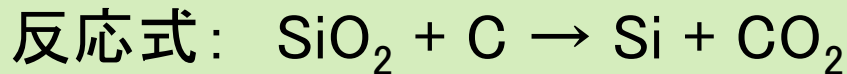
(Wikipedia ケイ素)

工業用シリコンの精錬

下記の二つの方法がある

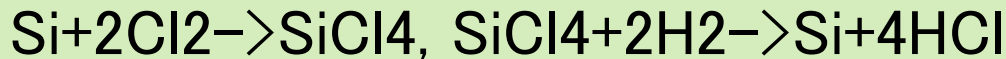
1. 炭素還元法

コークスと石英や珪砂を混ぜ、炭素棒を突っ込んで
大電力でアーク放電にて強熱して還元する。



この方法を使い、99%の金属グレード。

- 塩素と反応させ、さらに水素ガスと反応させる。



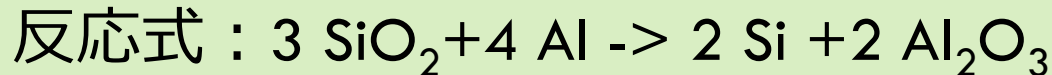
還元反応はコストが高い。

太陽電池なら、ポリシリコンまでで、1/3のパワーで済む

□ 半導体シリコン 純度11N以上で、デバイス製造のため

2. アルミ精錬法 (テルミット)

珪砂とアルミニウムの粉末 (or マグネシウム) を混ぜて熱し、テルミット反応にて還元。



上記の方法で、純度95%の粗製シリコンができる
さらに、粗製シリコンを水素化, 沃化, 塩化
させて純度を上げ、高純度シリコンにする。

◆ 単結晶と多結晶シリコン

11Nのシリコンウエハーを作る

110,111ページ

単結晶 VLSIデバイス 10^5 - 10^7 素子, パワーデバイス

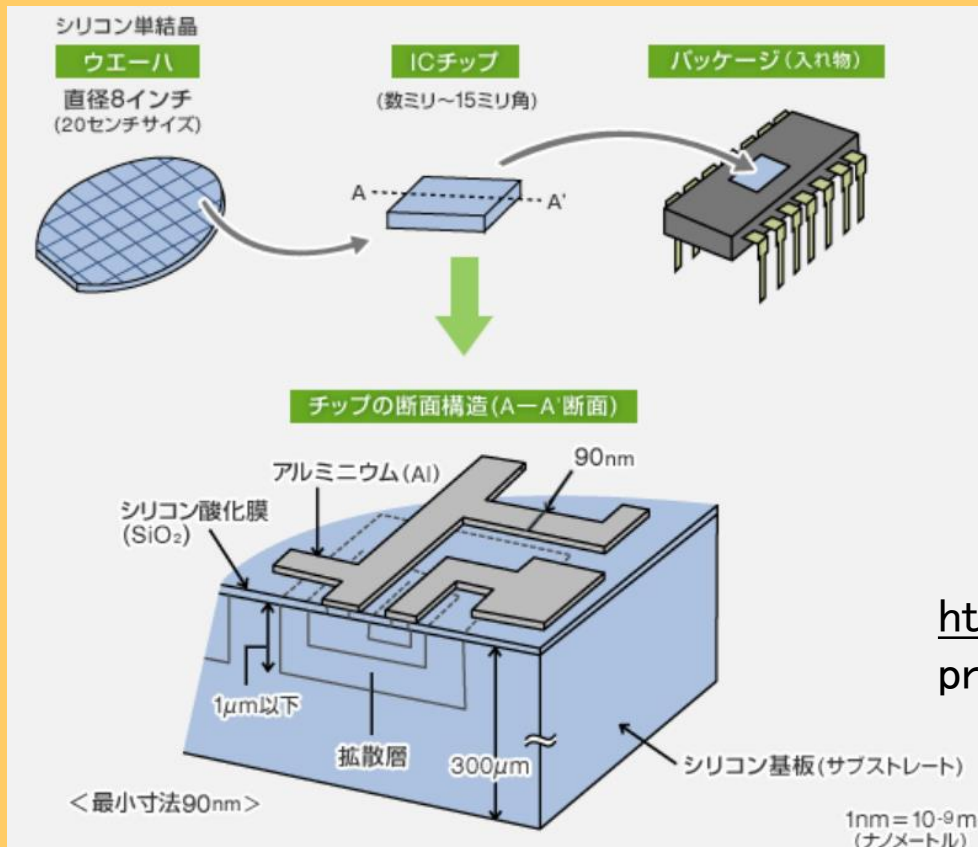
△ Czochralski法 欠陥がでる

(大電力用)

○ Floating Zone法

-> Arガス中で高周波加熱。酸素濃度の低いSi結晶に。

VLSIの構造



<https://www.hitachi-hightech.com/jp/products/device/semiconductor/ic.html>

◆ 単結晶と多結晶シリコン

多結晶 一般の方法

キャスト法

るつぼ, 冷やす -> 柱状の多結晶, 大きな塊

p型シリコンの結晶が主流になる

p型結晶の電子拡散長が大きい, 入手しやすい

pn接合の温度が, B(ボロン) 拡散よりも低い