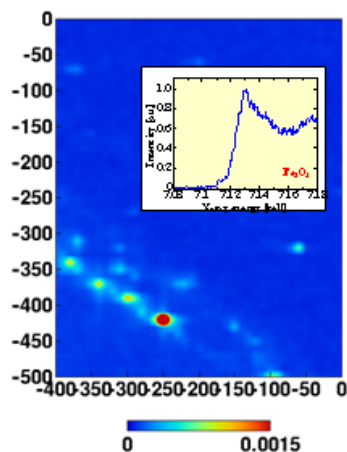
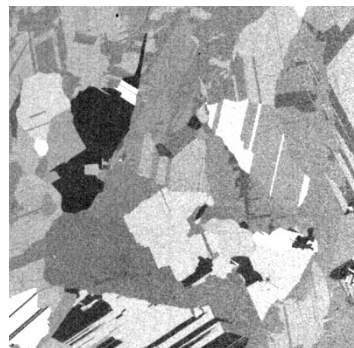
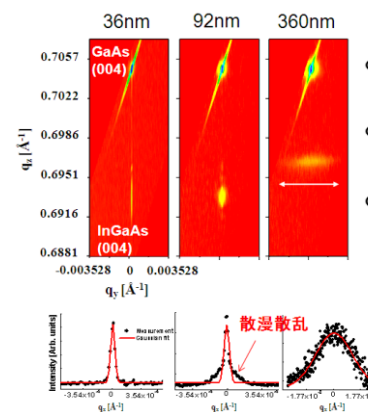
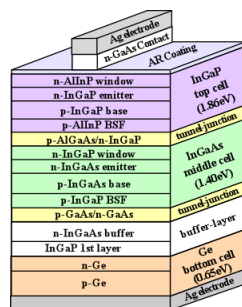


# 放射光XANESなどを利用した太陽電池用半導体材料に関する研究



豊田工業大学

大下祥雄、佐々木拓生

宮崎大学

兵庫県立大学

鈴木秀俊

新船幸二

JASRI、原研

寺田靖子、高橋 正光、藤川 誠司

# 発表内容

## ・太陽電池の市場動向

## ・多結晶シリコン太陽電池

多結晶シリコン太陽電池の課題

金属原子の分布とその電子状態 (XRF, XANES)

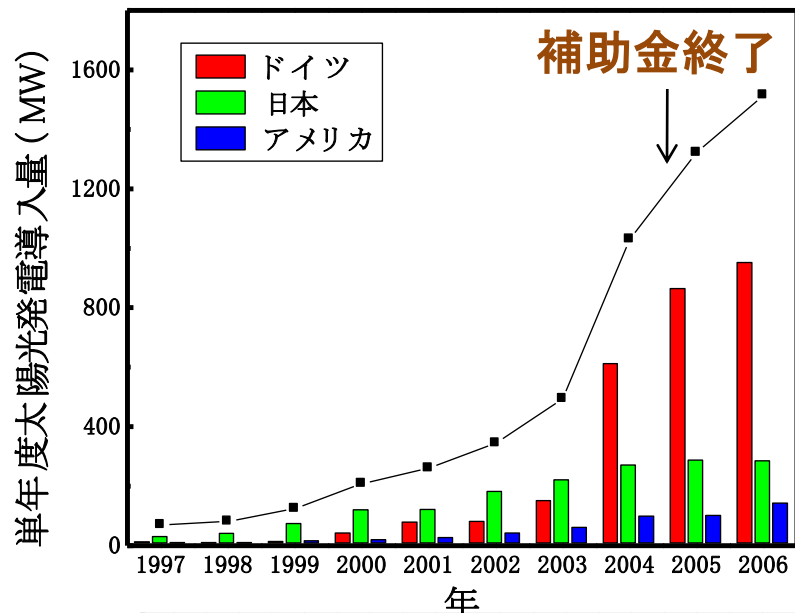
## ・超高効率タンデム型太陽電池

タンデム型太陽電池

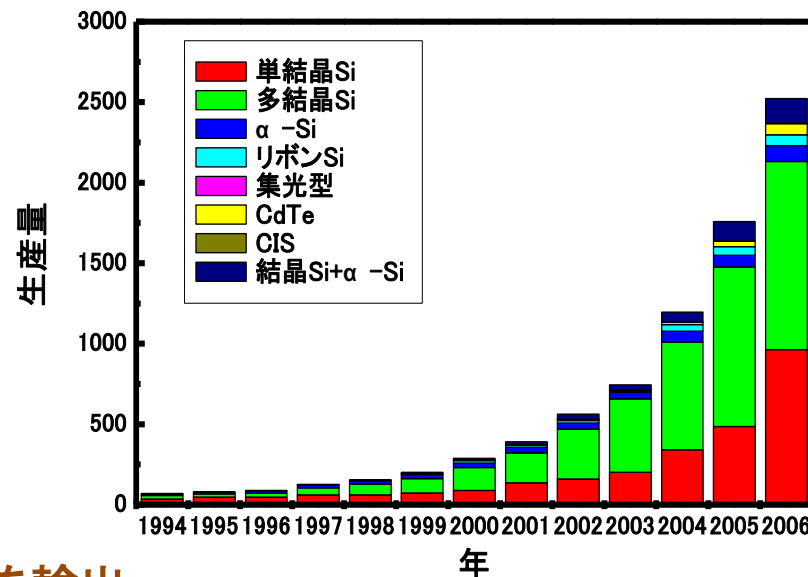
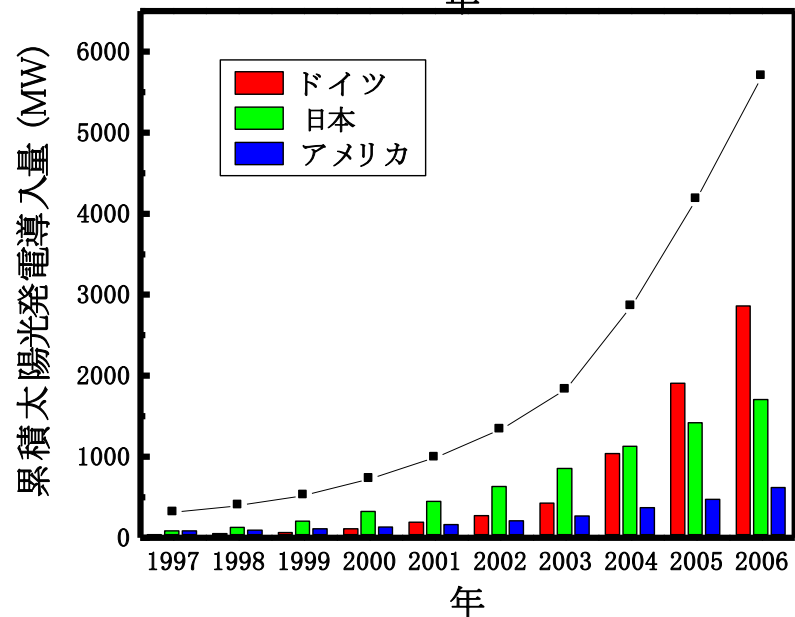
歪系太陽電池の課題

応力緩和過程のその場観察 (XRD +MBE)

# 太陽電池市場の最近の動向



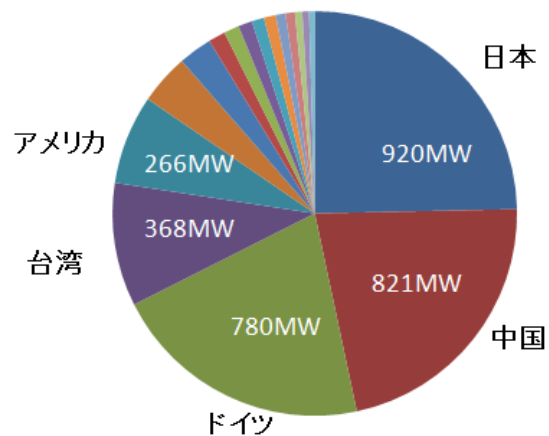
フィードイン・タリフ  $\approx 0.5$  €/kWh



80%を輸出

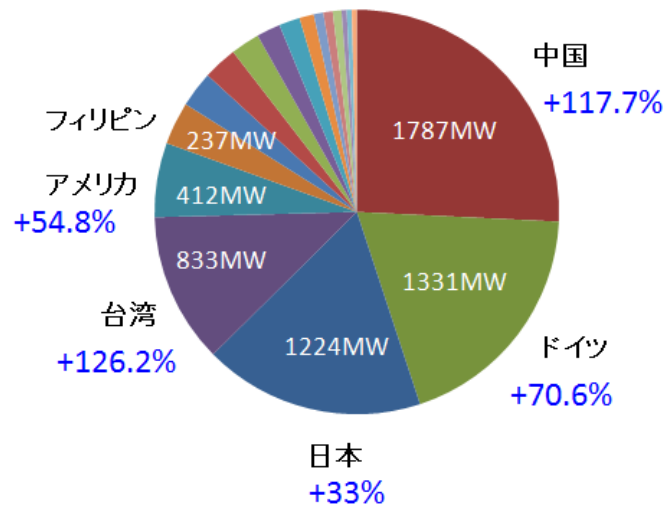
# 太陽電池生産量の最近の動向

2007年

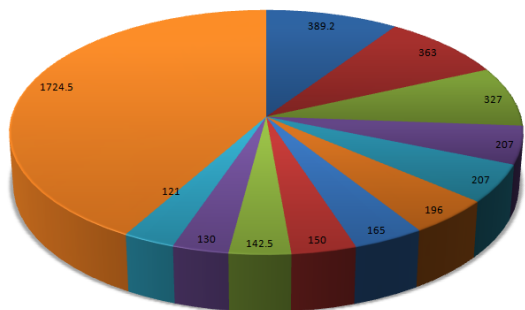


3733 MW

2008年



6941 MW



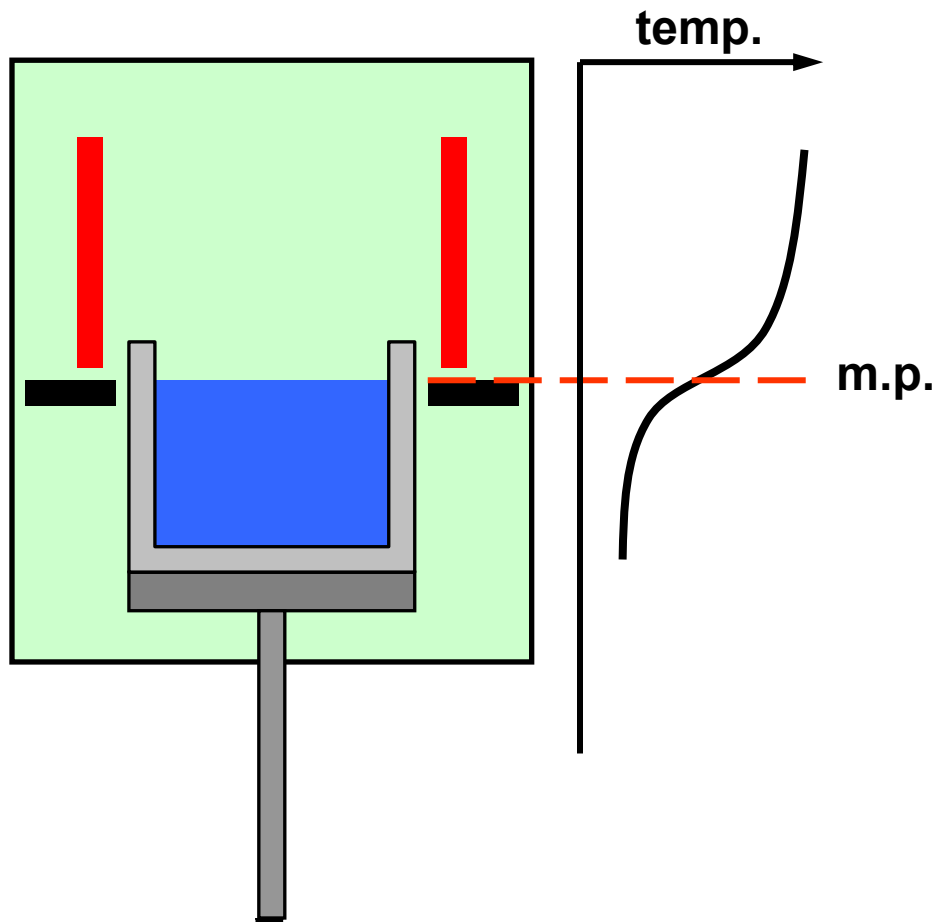
CdTe太陽電池

- Q-Cells
- シャープ
- Suntech
- 京セラ
- First Solar
- MOTEC
- 三洋電機
- SunPower
- Baoding Yingli
- Deutsche Solar
- 三菱電機
- その他

・結晶シリコン系太陽電池

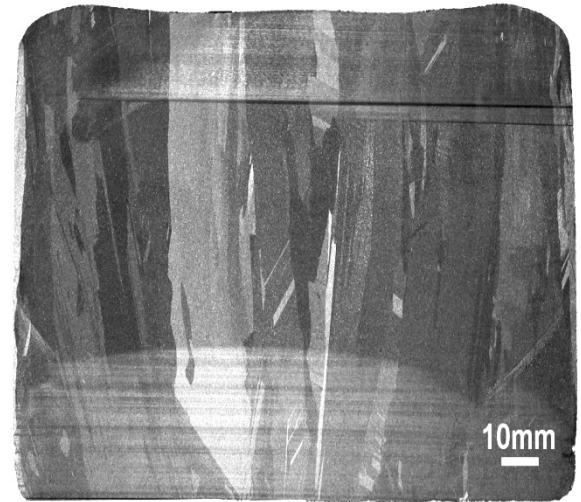
・集光+タンデム型太陽電池

# 多結晶シリコン結晶の成長方法 - キャスト法 -

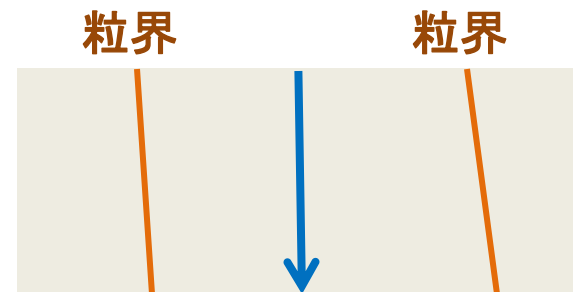


*Traveling Heater Method*

キャスト… 鑄型



一方向凝固法

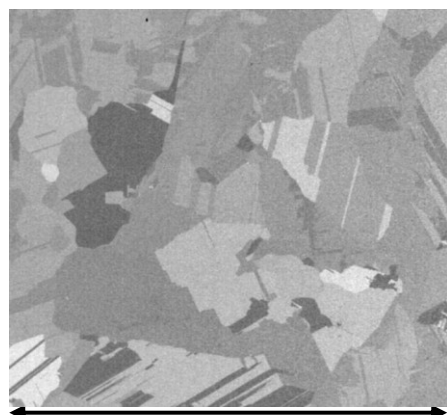


電流

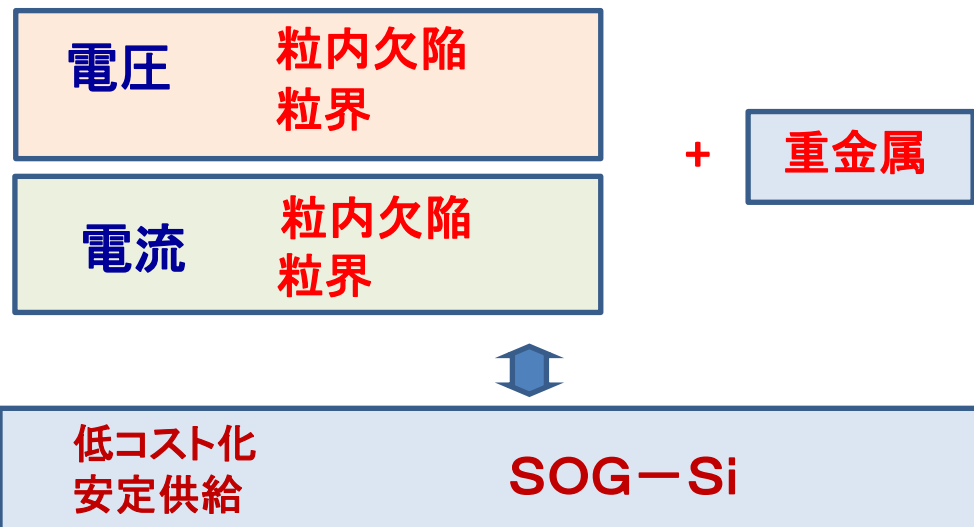
粒界の影響小

# 多結晶シリコン太陽電池の現状

	変換効率 (%)	電圧 (V)	電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	FF
多結晶(量産)	17.7	620	36.9	77
多結晶(研究)	20.3	664	37.7	80.9
単結晶(研究)	24.7	706	42.3	82.8



40mm



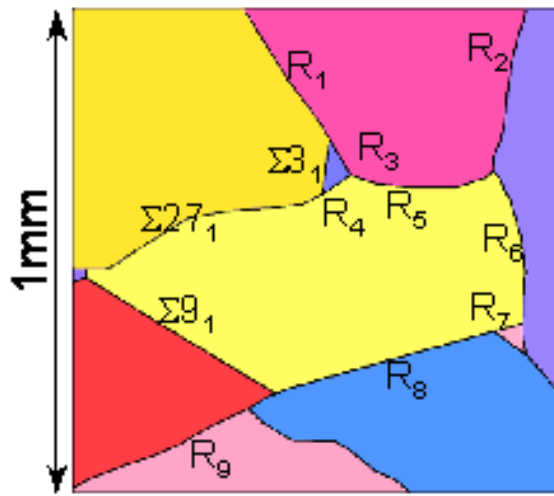
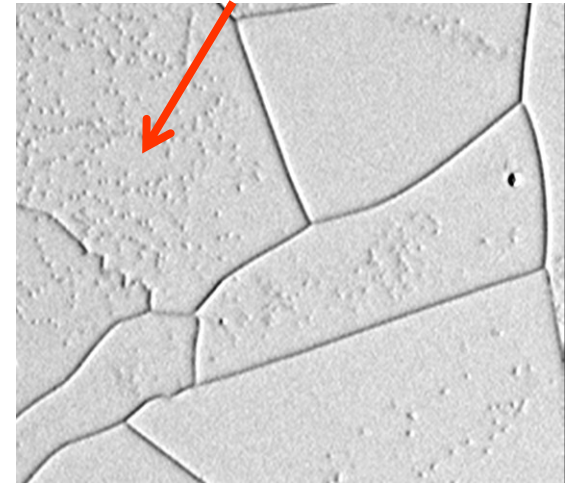
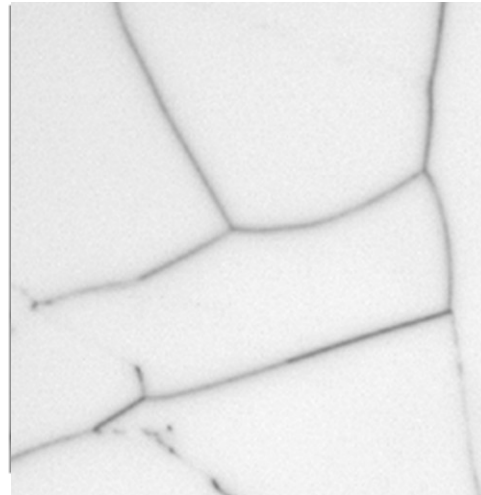
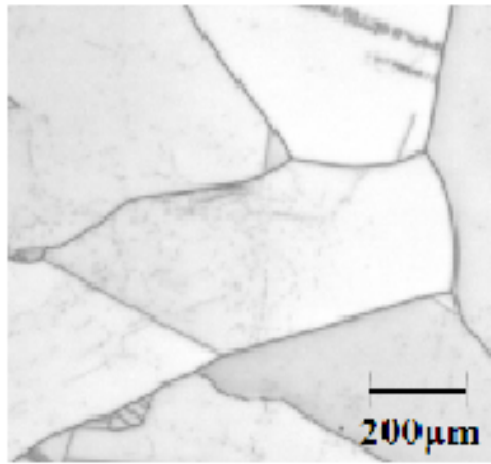
## 太陽電池モジュールの開発目標

	2010年	2020年	2030年
多結晶シリコン太陽電池	16(20)	19(25)	22(25)

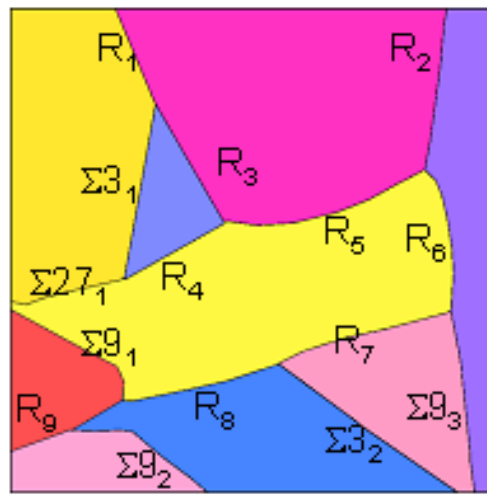
( )内はセル目標

# EBIC像に与える熱処理の影響

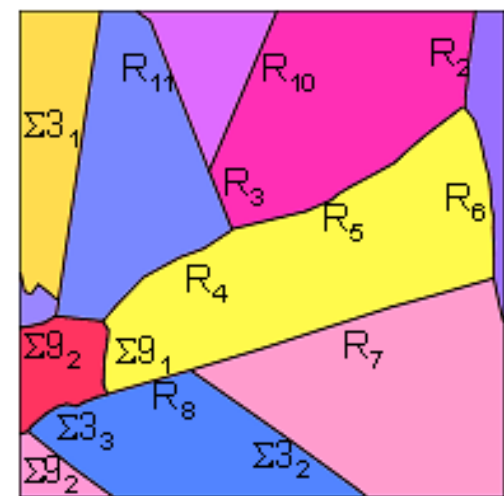
再結合中心：欠陥＋重金属？



(a) As grown

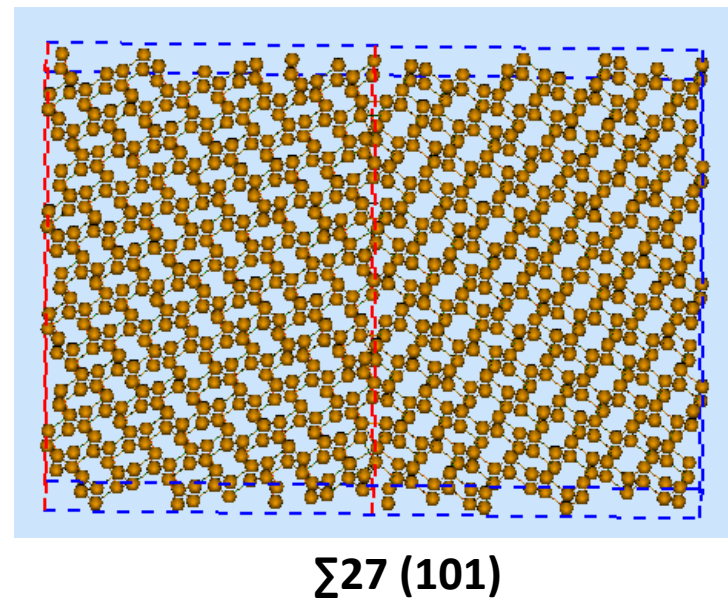
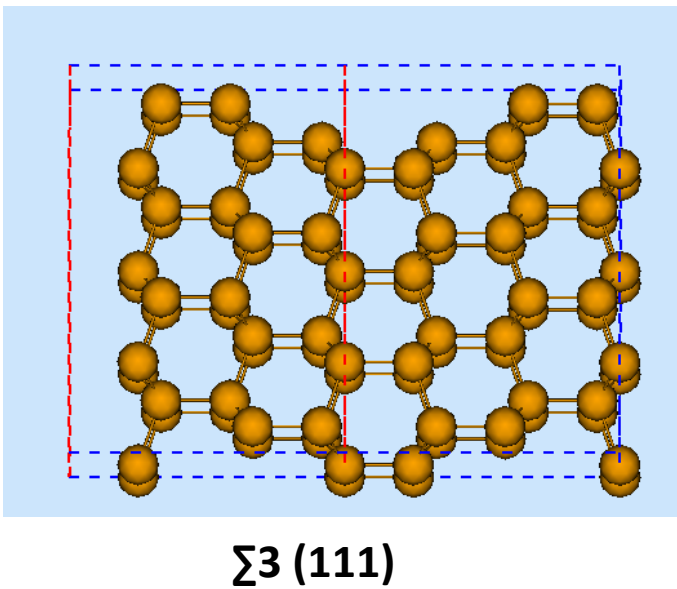
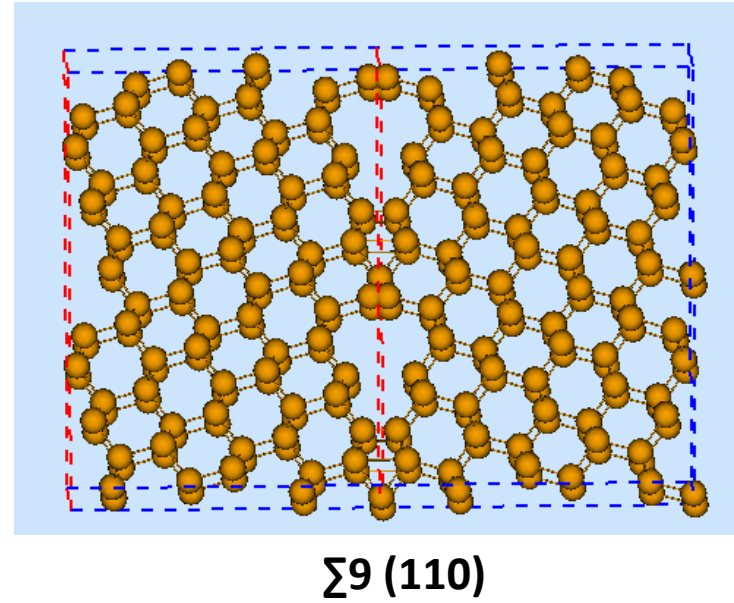
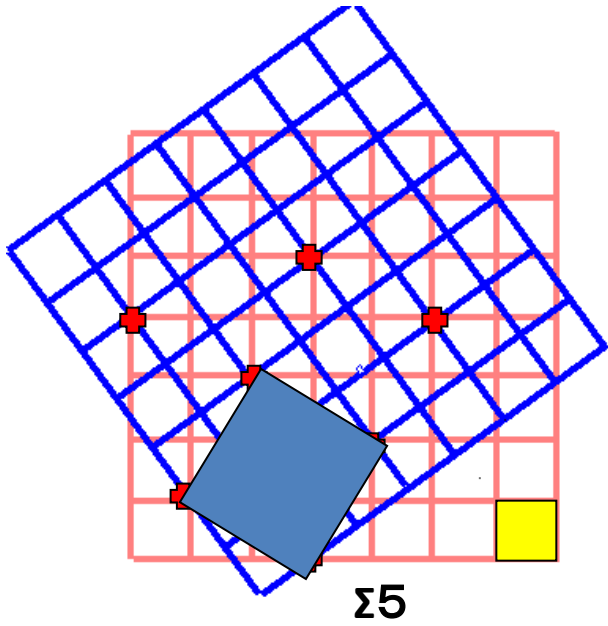


(b) LTA



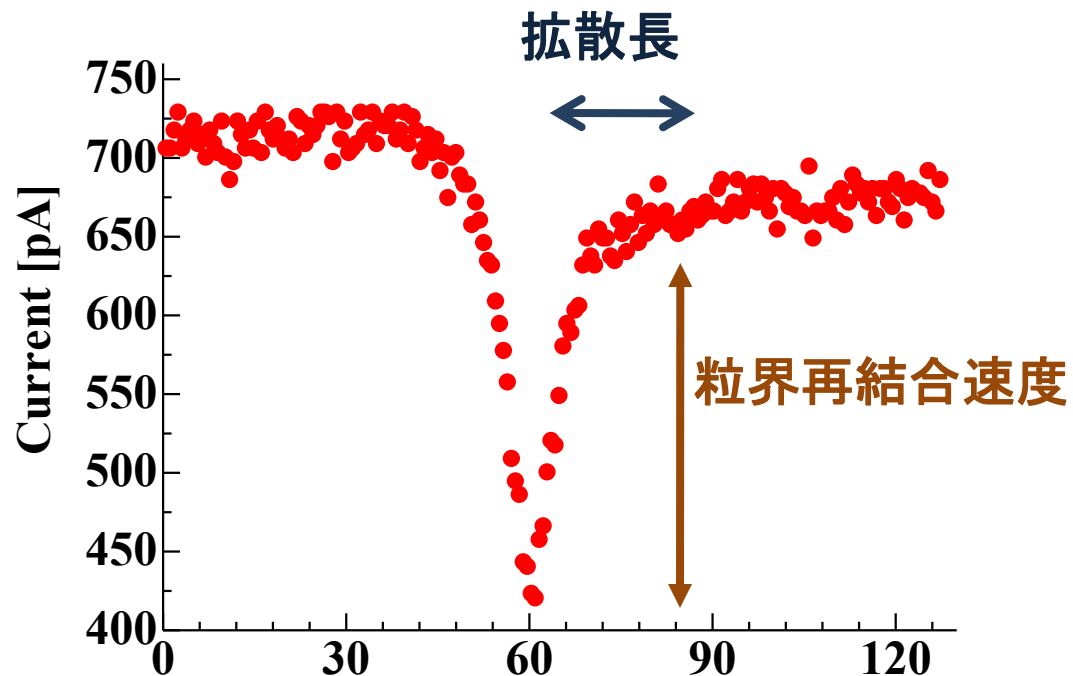
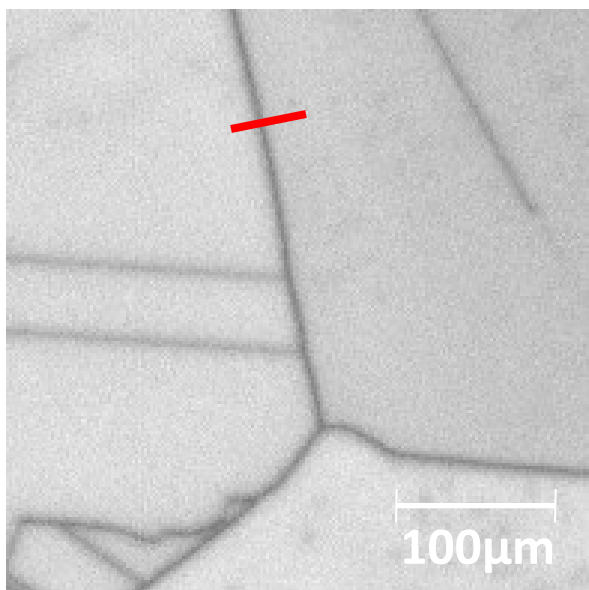
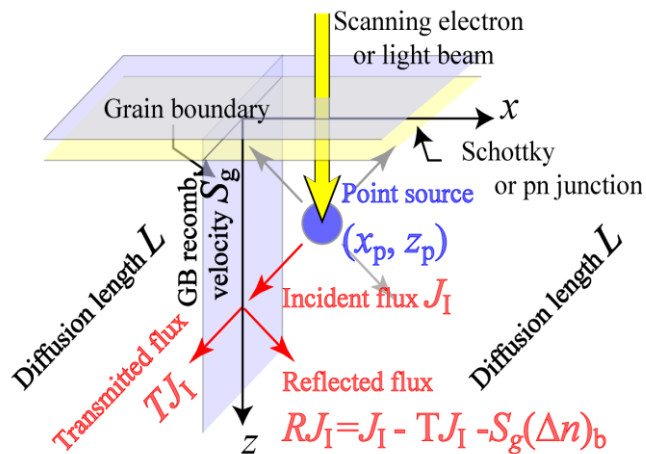
(c) HTA

# 対応粒界構造





# EBIC プロファイル: 再結合速度、拡散長

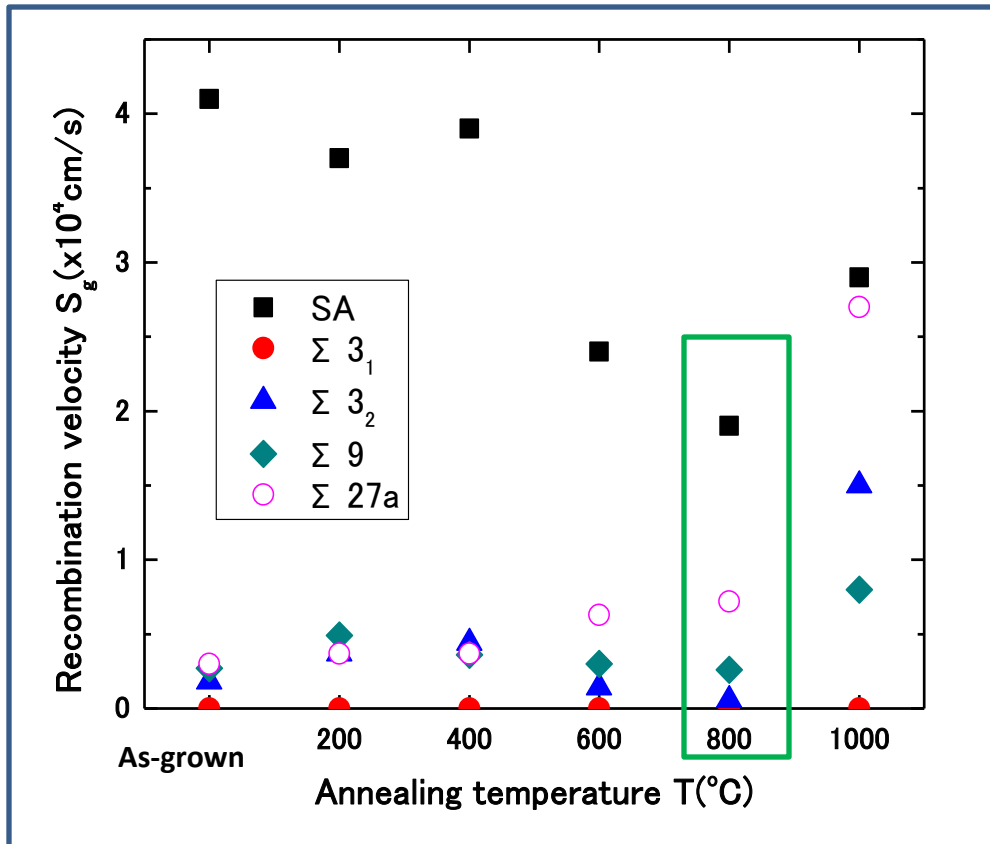


$$\frac{I(L, S, X)}{I_\infty} = 1 - \frac{2S}{\pi \exp(-Z_p)} \times \int_0^\infty \frac{\sin ht \cdot \exp(-X \cos ht) \sin(Z_p \sin ht)}{\cos ht (S + \cos ht)} dt$$



拡散長 ( $L_d$ )  
再結合速度 ( $S_g$ )

# 粒界再結合速度に与える熱処理の影響



- $\Sigma 27a$  を除き、  
400~800  $^{\circ}\text{C}$ : 再結合速度低下



Ni, Cu

固溶限:  $\sim 10^{14}/\text{cm}^3$

(濃度:  $10^{13}\sim 10^{15}/\text{cm}^3$ )

拡散長:  $\sim 0.1\text{cm}$  [4]



Ni, Cuの表面への拡散

- $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、SA :  $S_g$  減少  
800 $^{\circ}\text{C}$  で最小値

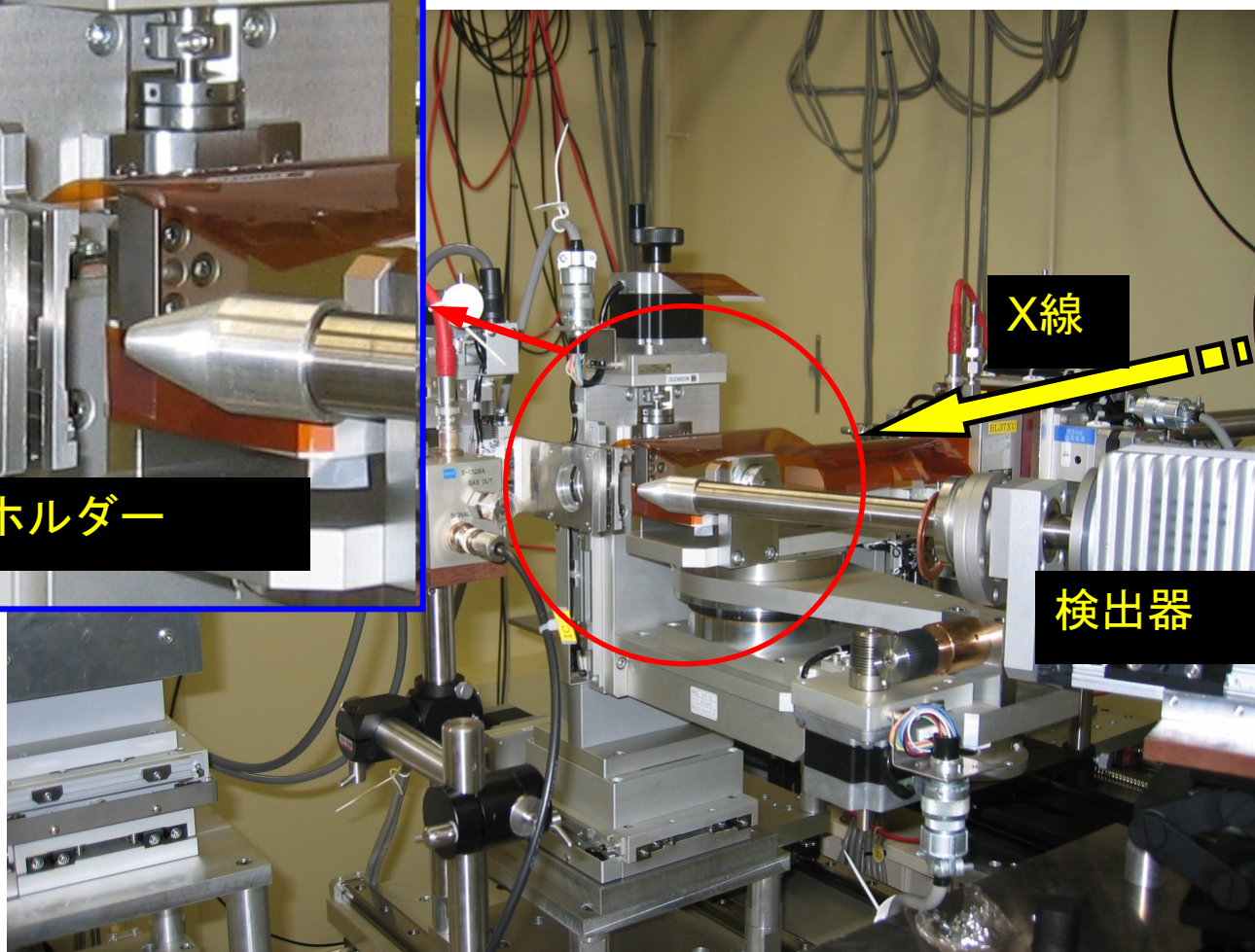
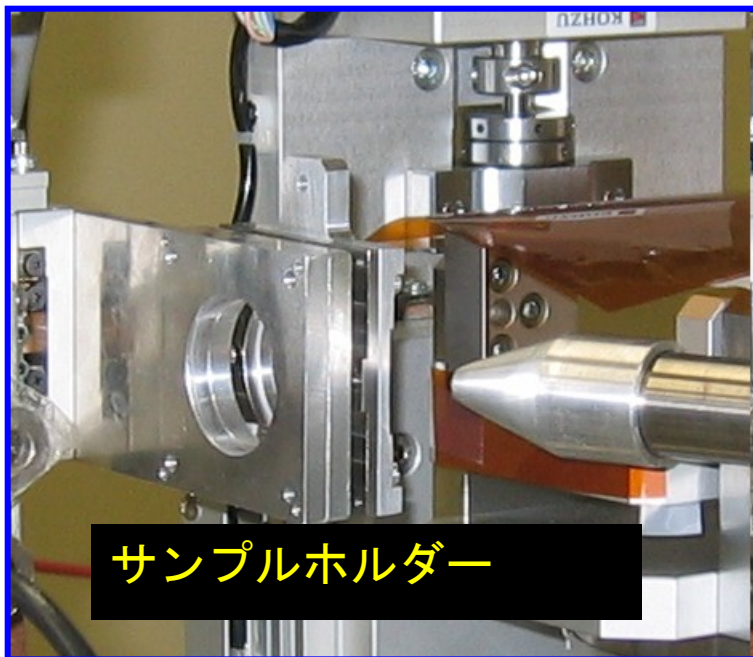
➡  $S_g$  増加 (1000 $^{\circ}\text{C}$  熱処理)

- $\Sigma 27$ :  $S_g$  単調増加

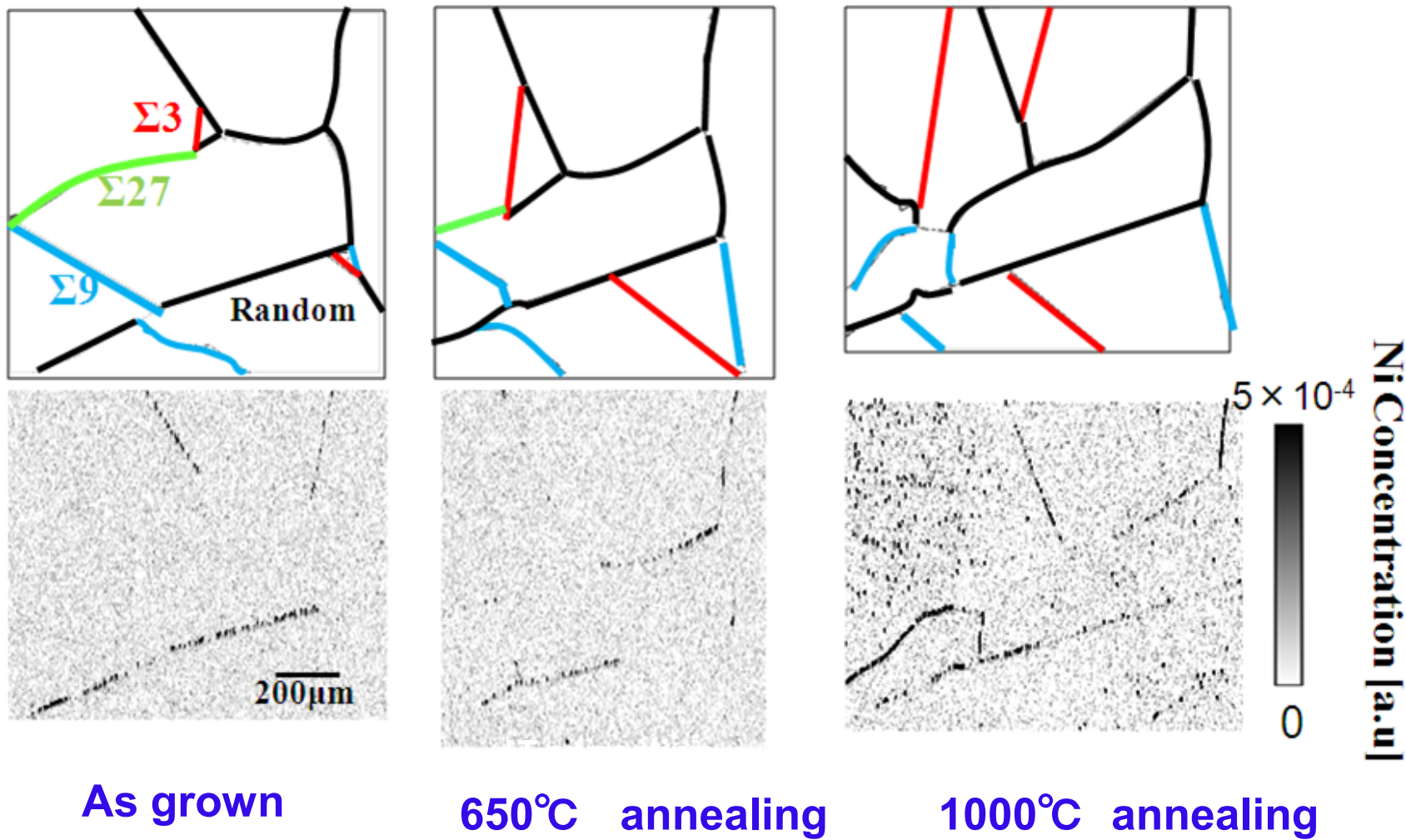
金属 + 粒界 ?

# 放射光を用いた金属評価 (XRF, XANES)

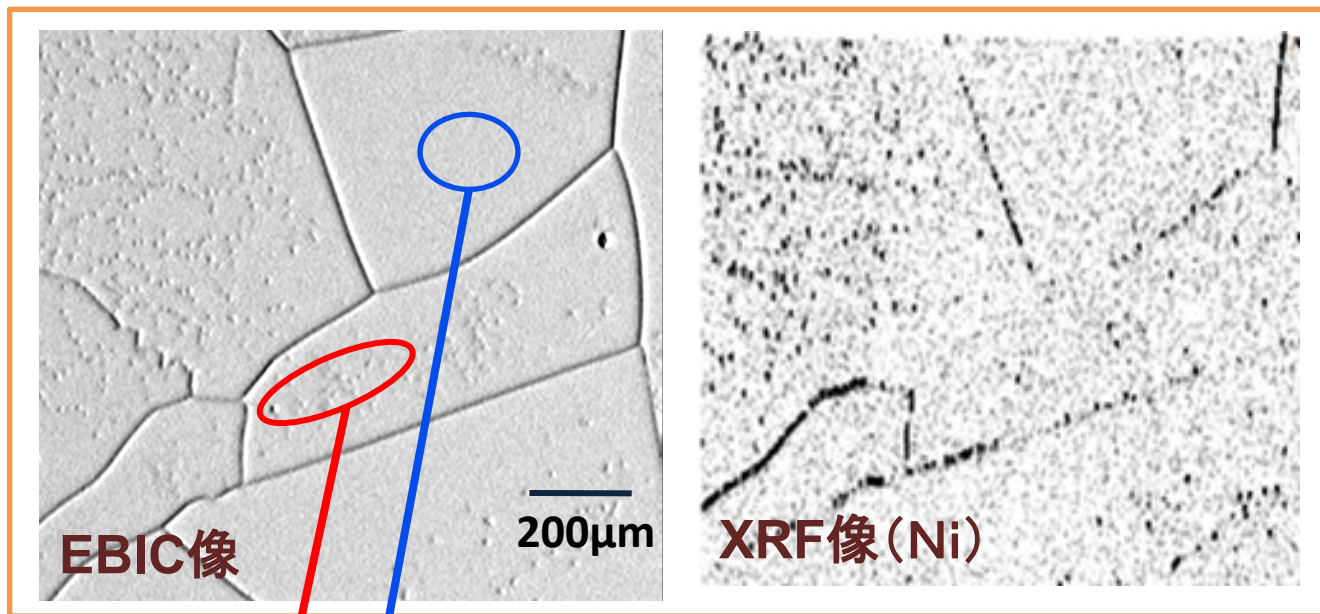
XRF, XANES (SPring-8, BL37XU)



# Ni分布の熱処理依存性



# 高温熱処理による金属の析出

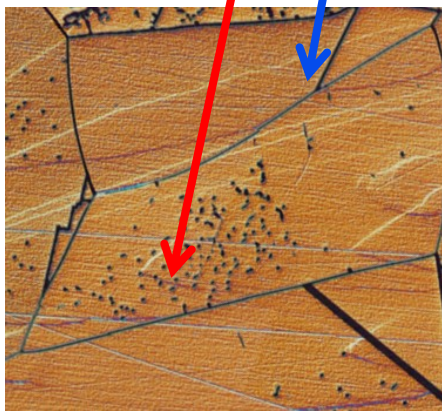


高温熱処理  
(1000 $^{\circ}$ C)



金属シリサイド

光学像

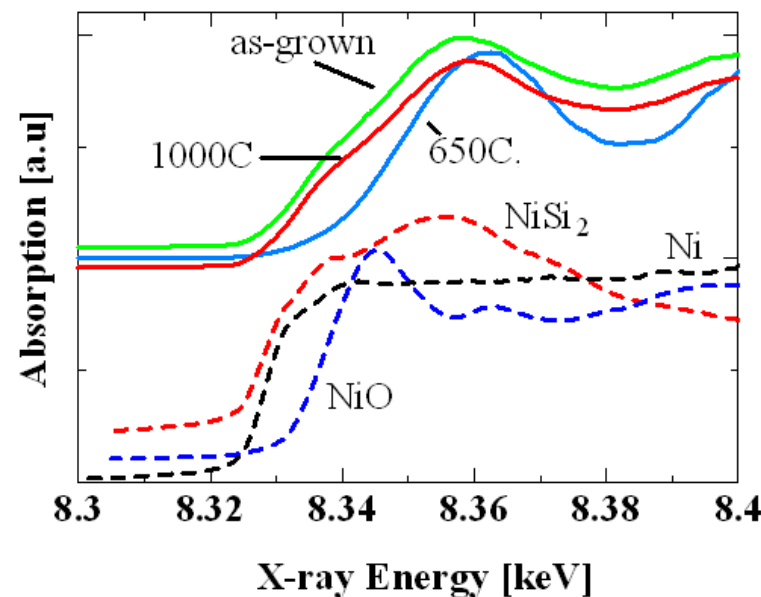


成長後

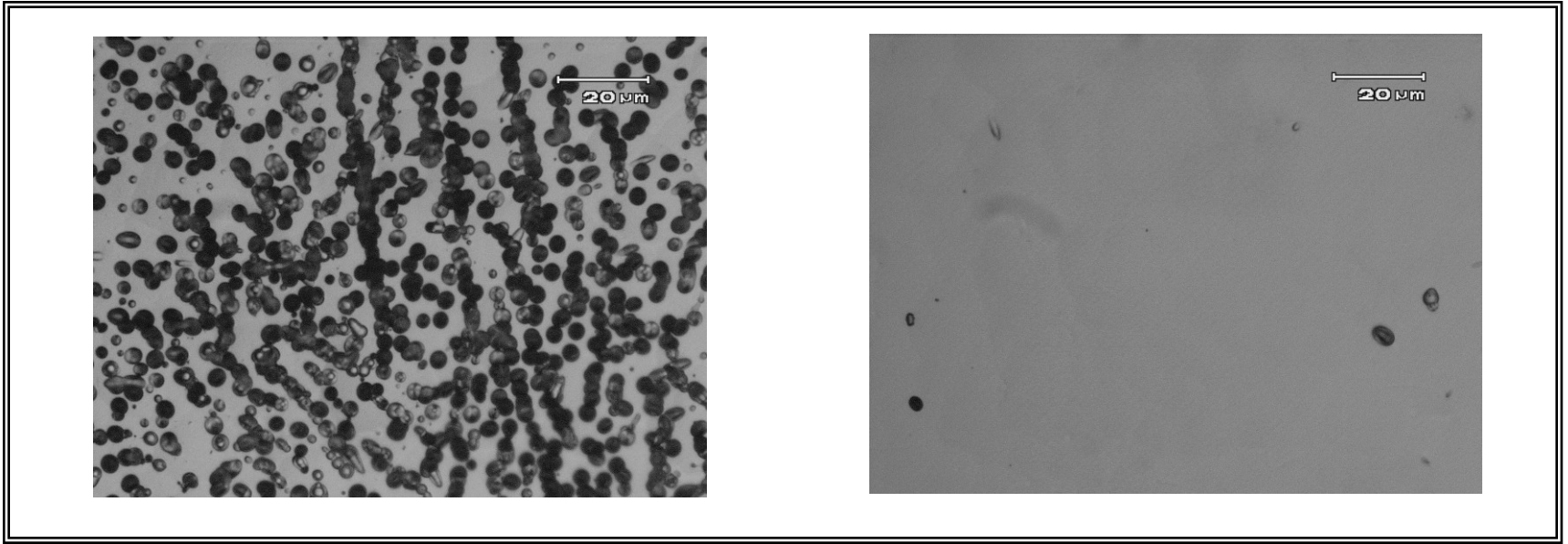
HT熱処理



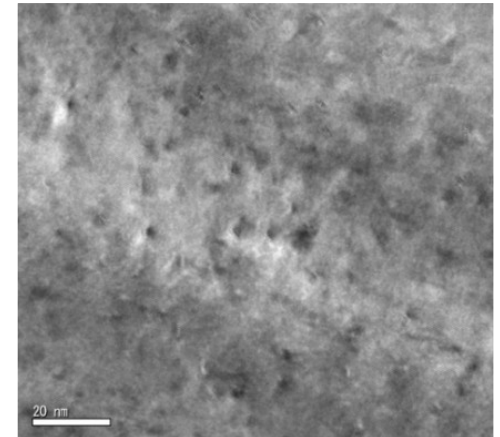
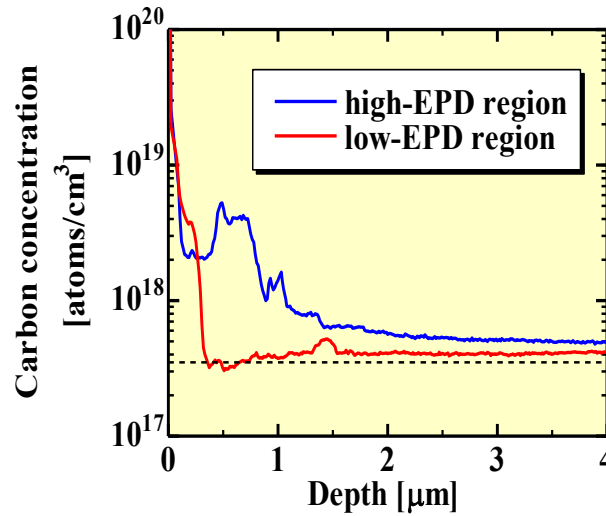
結晶欠陥+重金属



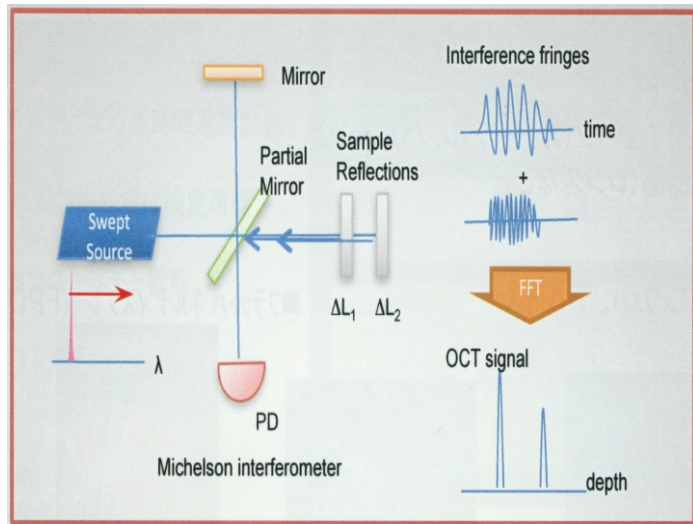
# 結晶中残留不純物と結晶欠陥



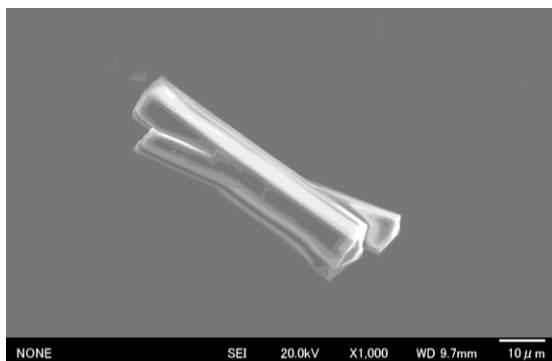
Element	Concentration [atoms/cm <sup>3</sup> ]	
	low-EPD region	high-EPD region
Oxygen	$5.0 \times 10^{16}$	$8.2 \times 10^{16}$
Carbon	$2.9 \times 10^{17}$	$3.2 \times 10^{17}$



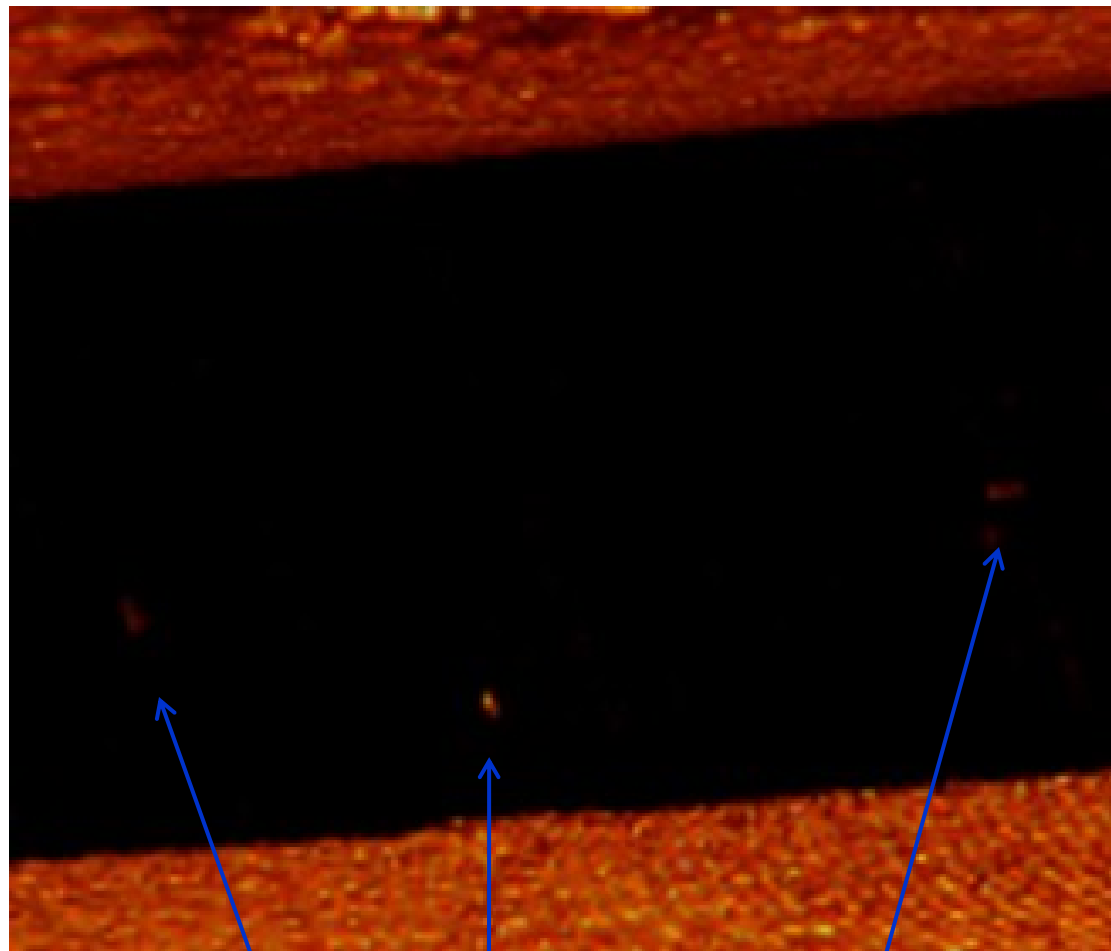
# 多結晶シリコン成長(キャスト)法の課題



SS-OCT概念図

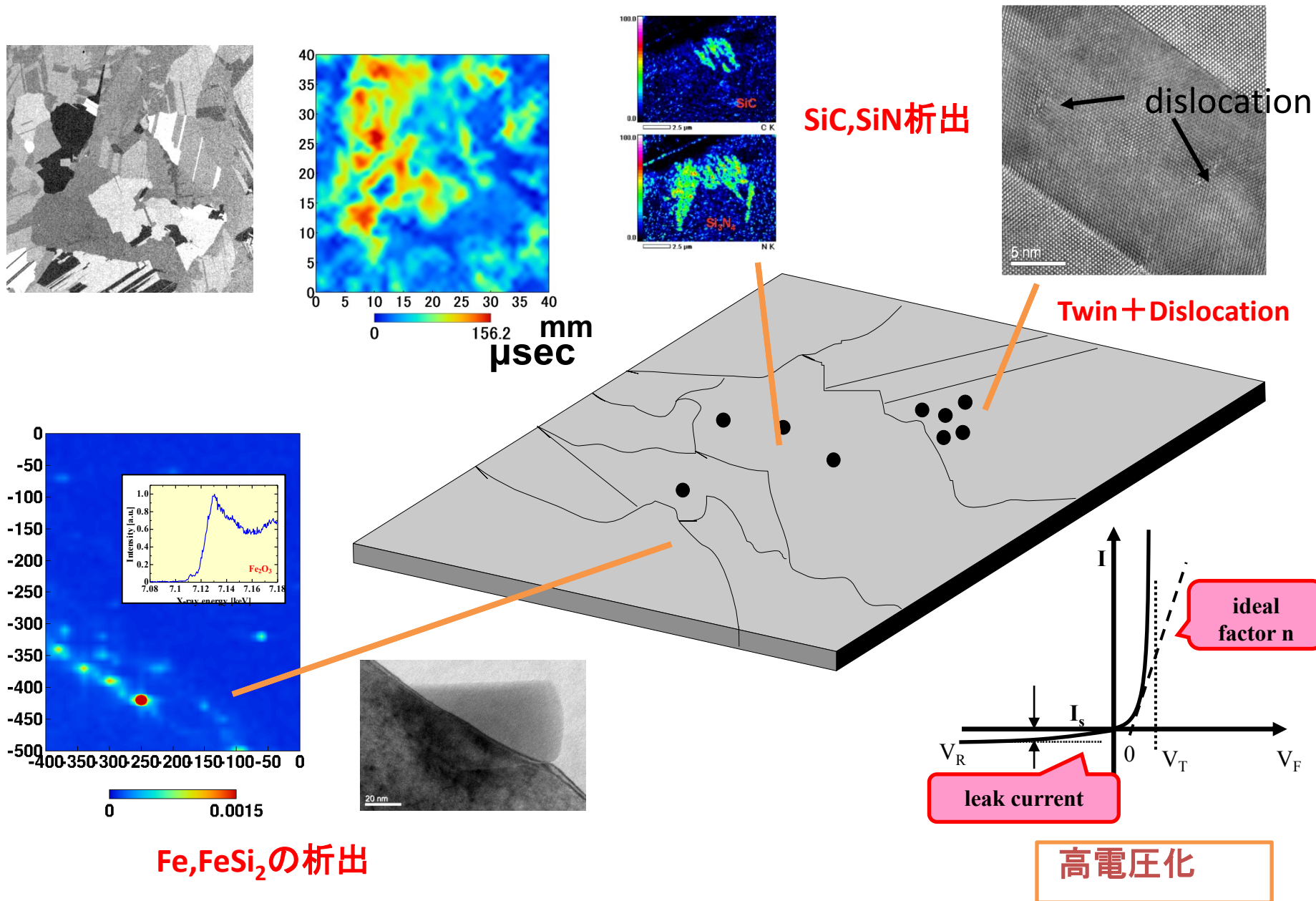


SEM image



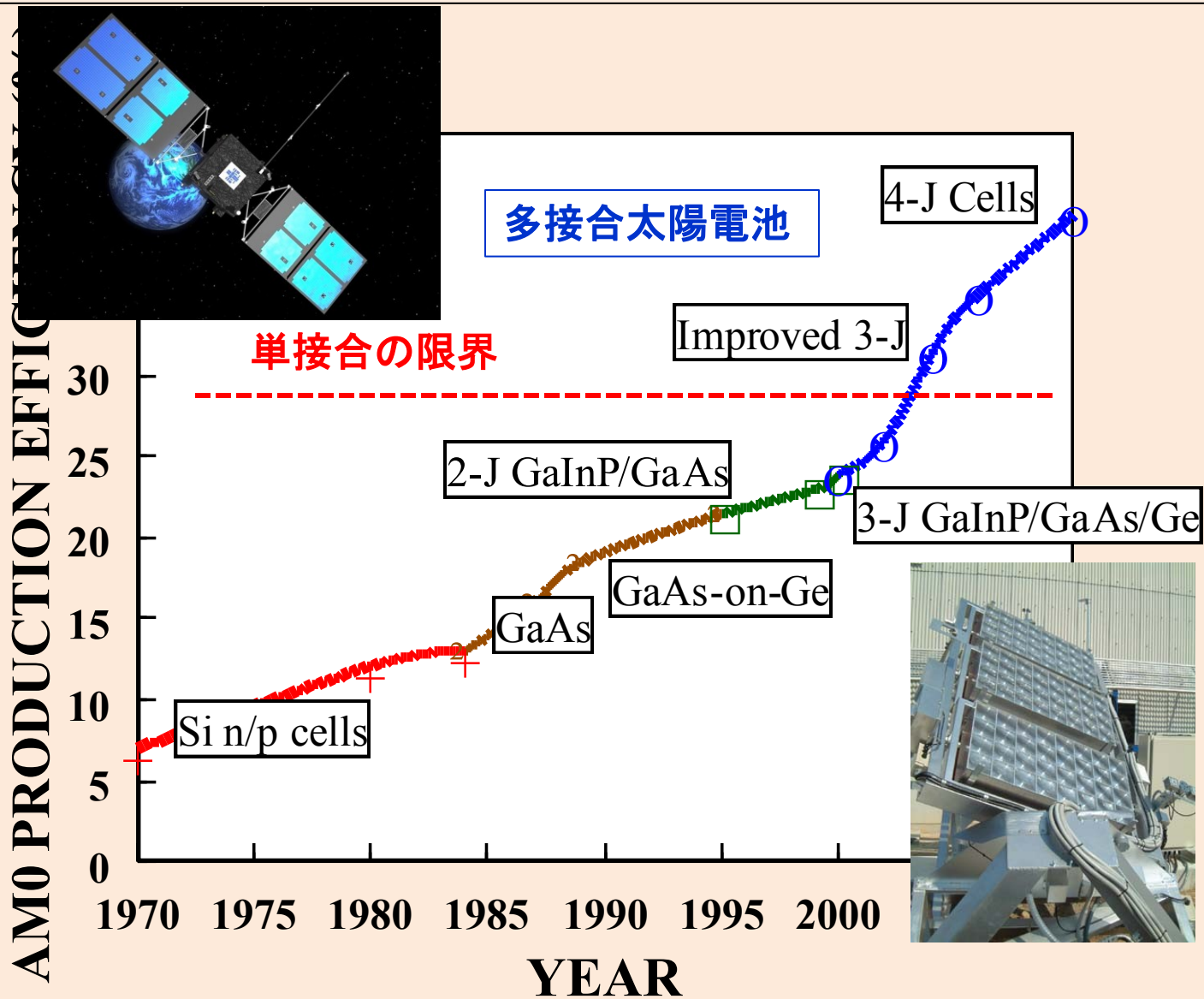
多結晶シリコン中の析出物

# 低コスト高効率多結晶シリコン太陽電池実現の課題

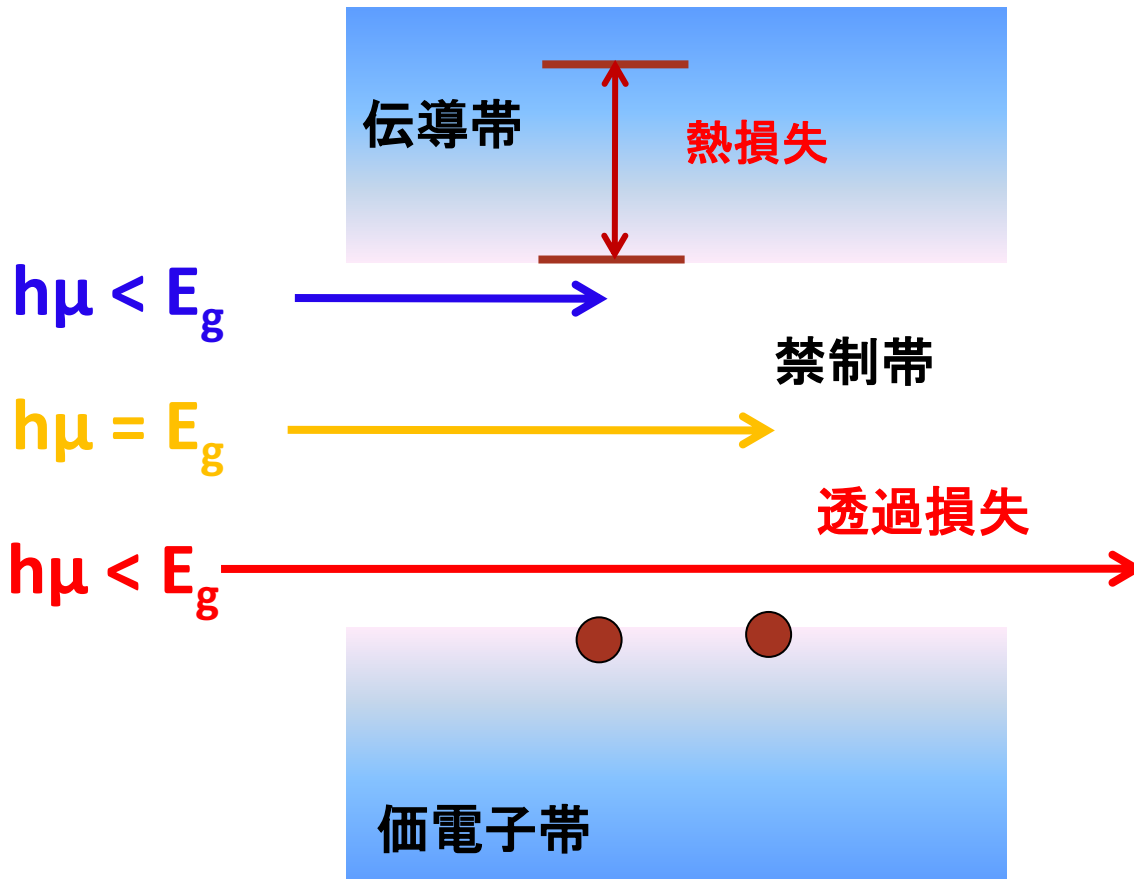




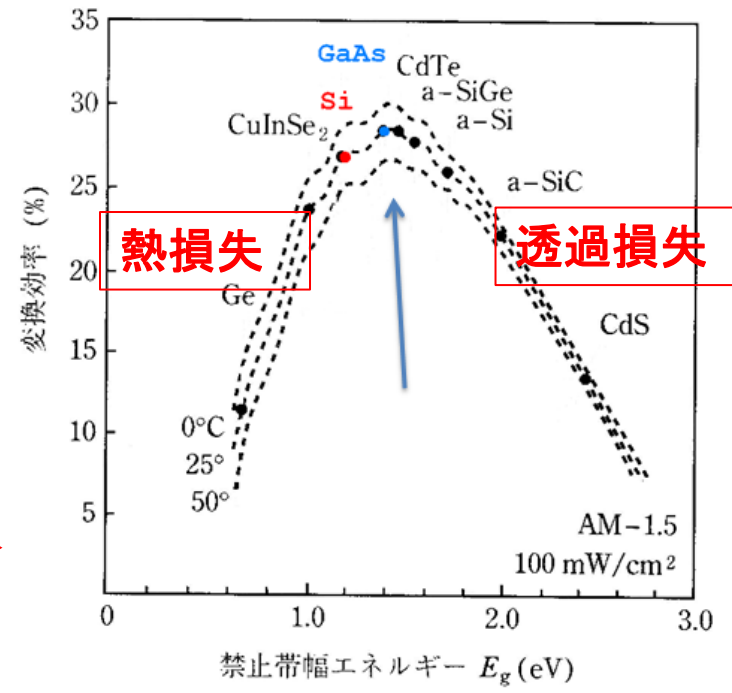
# 宇宙用太陽電池の変換効率の年次推移



# 半導体材料- 禁制帯幅の影響 -



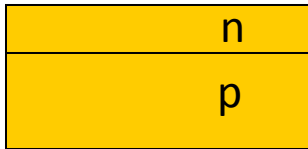
禁制帯幅  $\longleftrightarrow$  変換効率



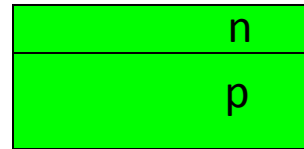
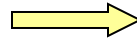
結晶シリコン太陽電池  
理論最高変換効率  
**28.9%**

R. Swanson, 31<sup>st</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conference and Exhibition (2005), p. 889.

# さらなる高効率化に向けて: タンデム構造



Si

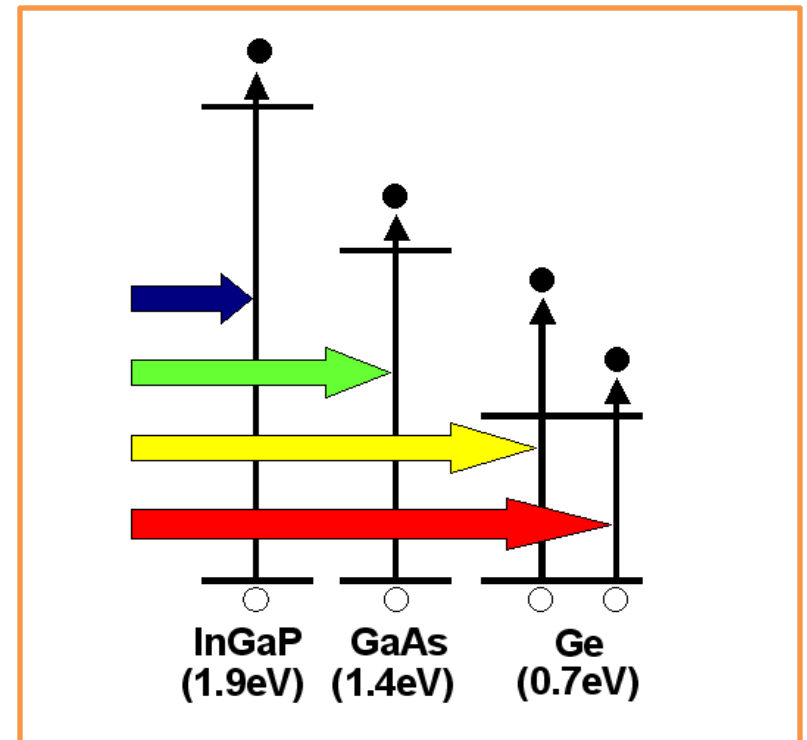
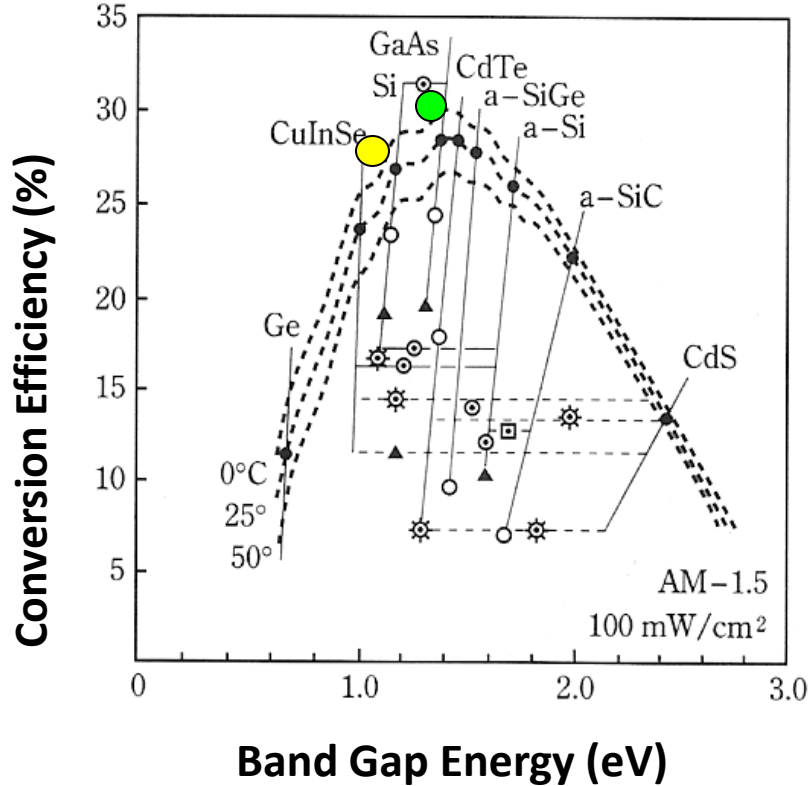


GaAs

単接合セルの限界

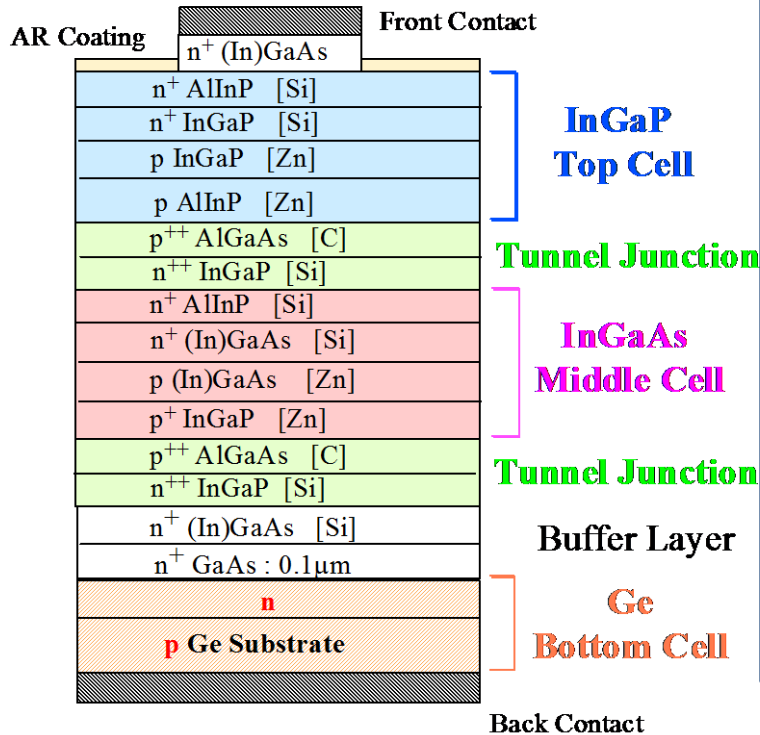


多接合化

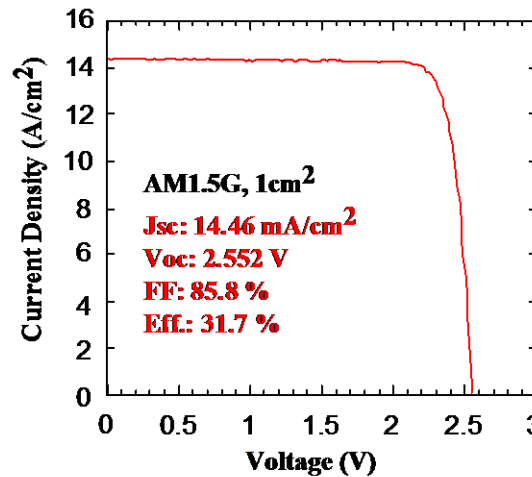


# 3接合高効率太陽電池

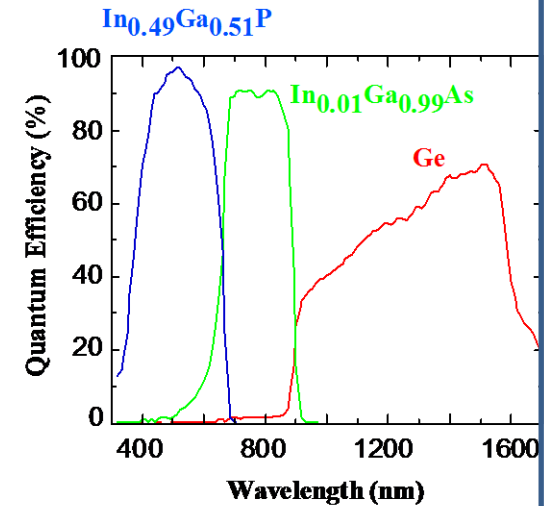
## Structure of Triple-Junction (3J) Cell



## Characteristics of 3J Cell ( $x=0.01$ )



I-V 特性



分光感度特性

InGaP/InGaAs/Ge

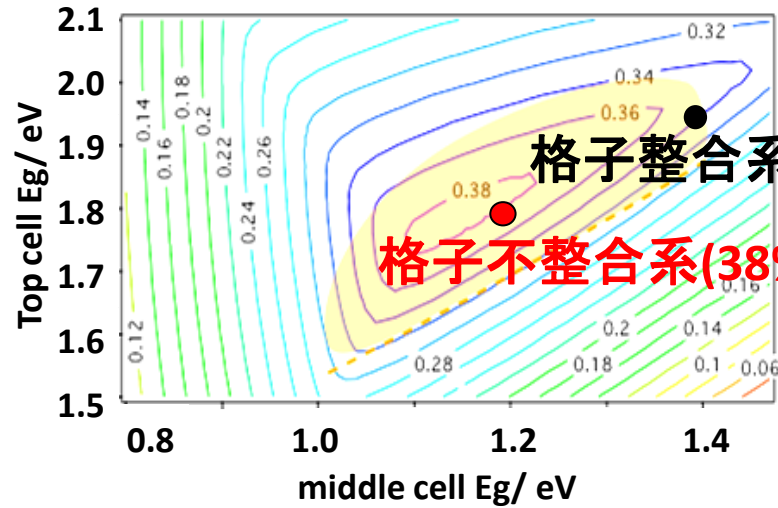
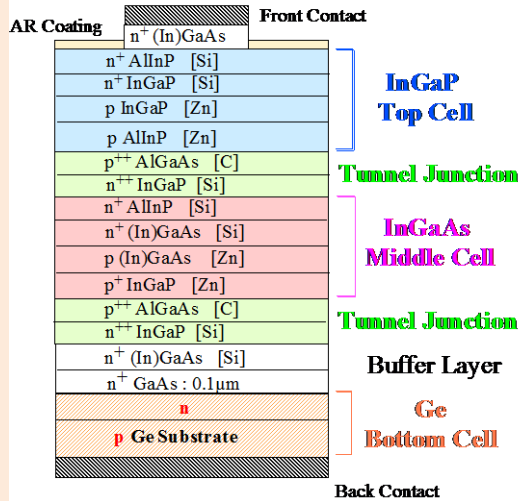
三接合タンデム太陽電池

**超高効率太陽電池**

**31.7% (AM1.5G)**

# 超高効率タンデム型化合物太陽電池

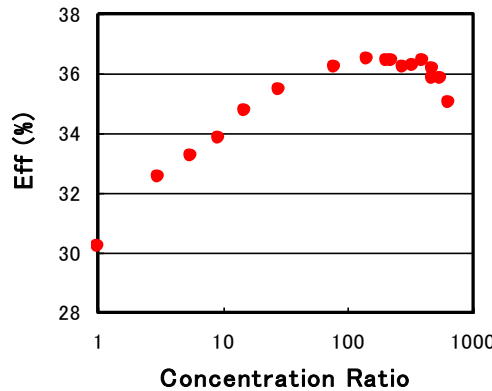
Structure of Triple-Junction (3J) Cell



格子不整合系



集光

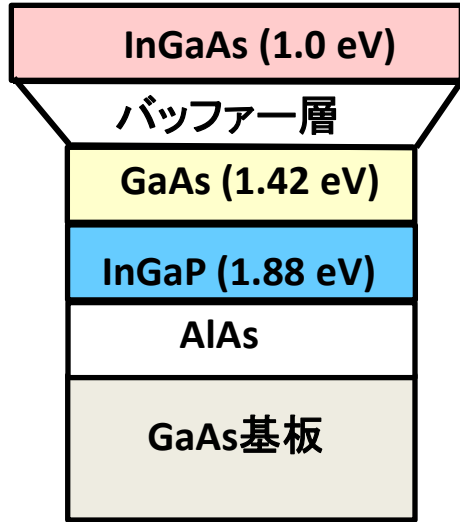


**41.1% (454suns)**

Voc: 2.867 (V), Isc: 380.5mA, FF: 0.872

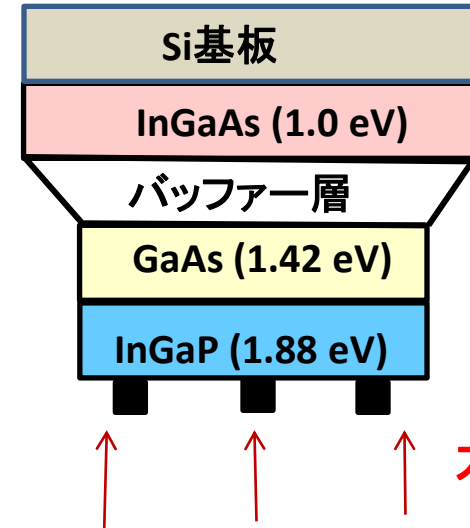
APL 94 (2009) 223504

# 逆方向成長による高効率化

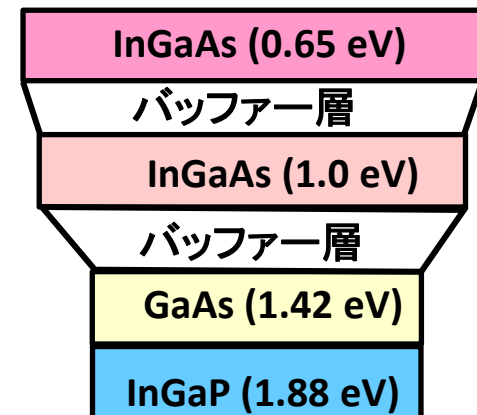


InGaP/InGaAs/Ge  
三接合太陽電池

エッチング層



変換効率: 33.6% (シャープ)



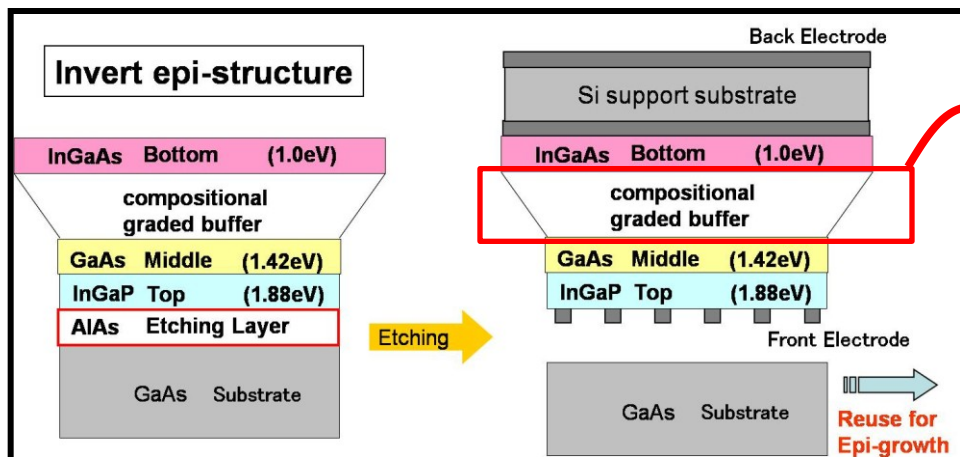
理論変換効率: 39% (48%)

# 格子不正合系太陽電池の課題

格子不整合系III-V族半導体



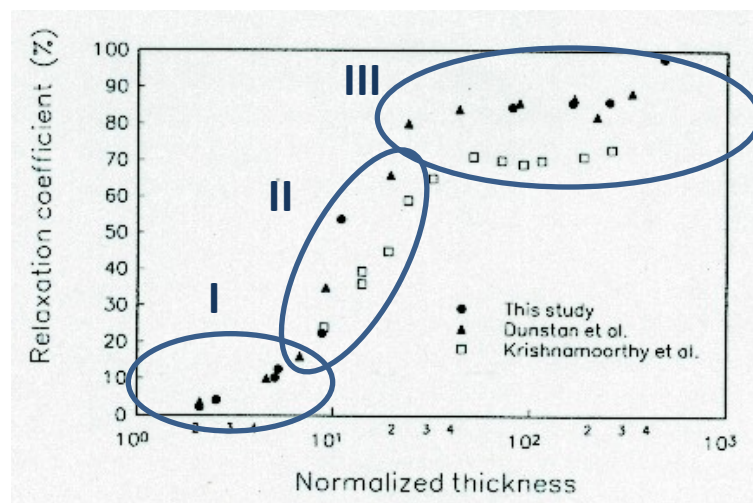
InGaAs/GaAs(001) ... 多接合太陽電池への応用



転位密度のさらなる  
低減化 ( $<10^5 \text{cm}^{-2}$ )



傾斜組成バッファ層中の  
転位挙動は非常に複雑



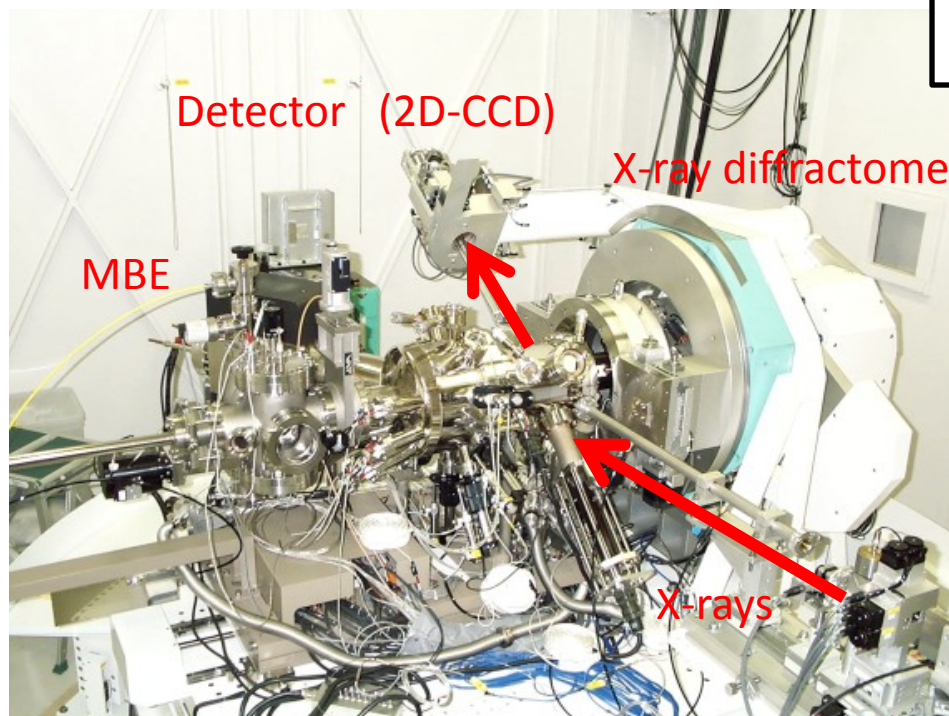
薄膜成長中の転位挙動(転位生成、運動、相互作用)とそれに伴う歪緩和過程の理解が重要



GaAs(001)基板上、InGaAs成長において  
残留歪変化だけで転位挙動を予測  
... 定性的理解

# 歪系エピタキシャル成長のその場観察

## MBE-XRD (SPring-8, BL11XU)



放射光X線: 高輝度、高指向性  
MBEとCCD検出X線回折装置が一体化

波長 $\lambda$ : 0.8270 Å,  
スポットサイズ: 0.3 (水平) x 0.1 (垂直) mm  
検出器: 2次元CCDカメラ

III-Vヘテロエピタキシャル成長中の  
歪緩和観測に応用

InGaAs/GaAs成長の歪緩和過程  
膜厚増加に伴う転位挙動の変化

歪緩和過程の<110>面内非対称性  
III-V族系特有の[110]と[110]の違い

### 実験①

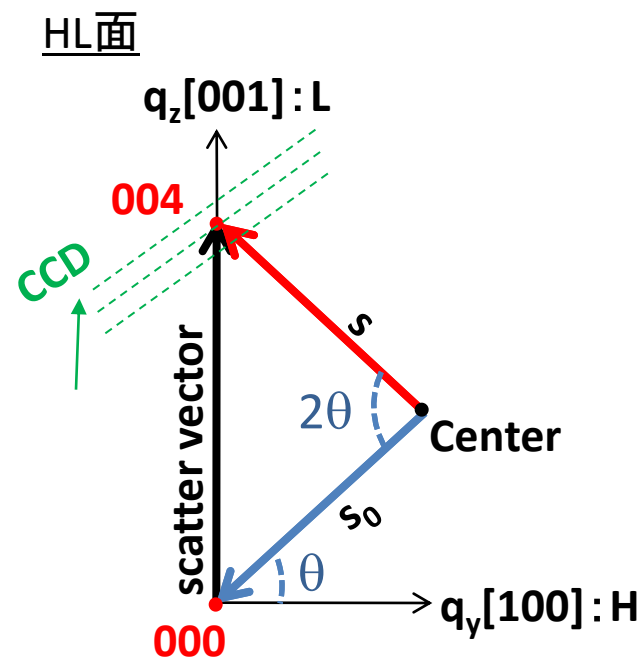
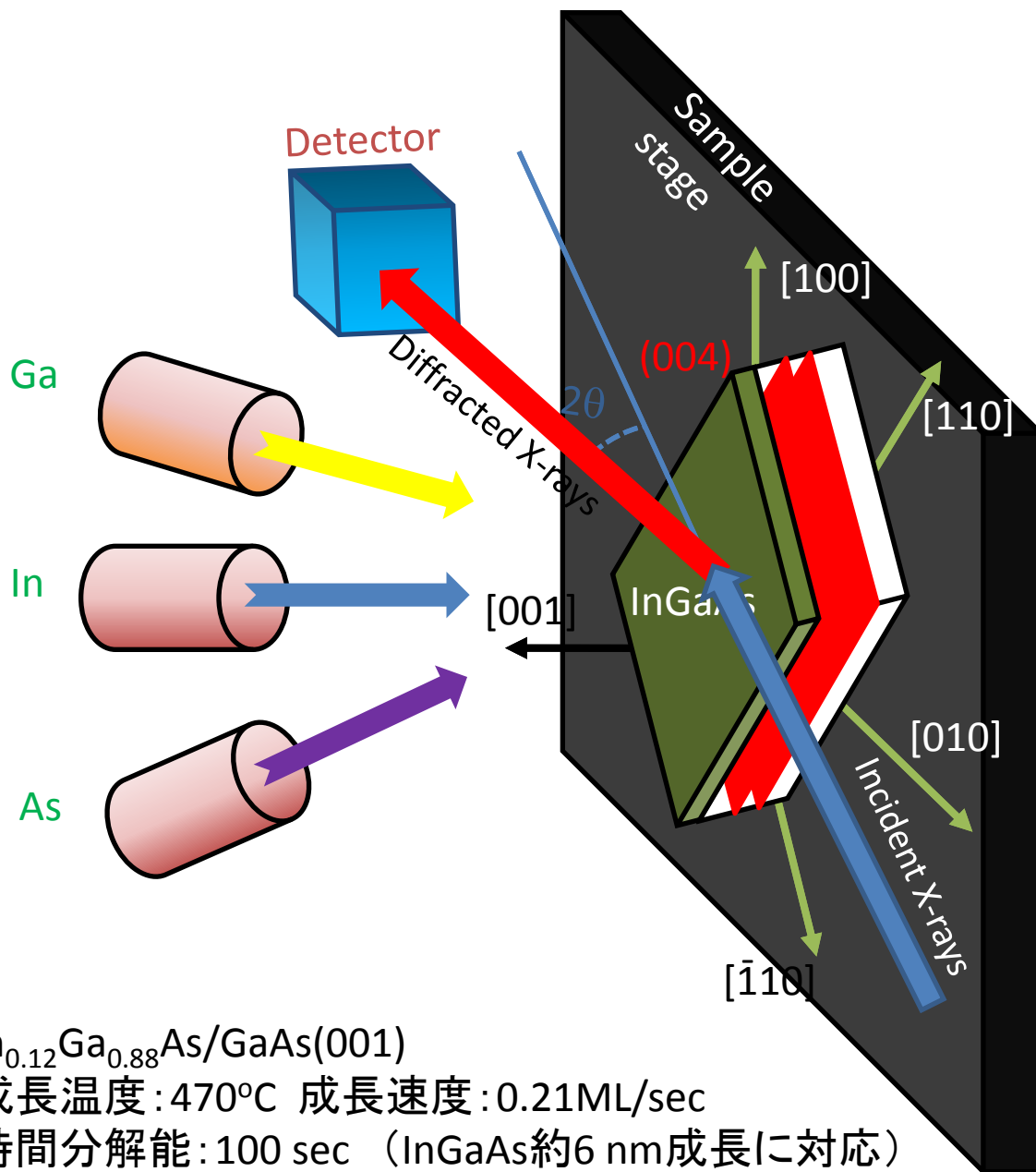
対称004反射  
リアルタイム2次元-RSM

### 実験②

非対称022反射  
リアルタイム3次元-RSM



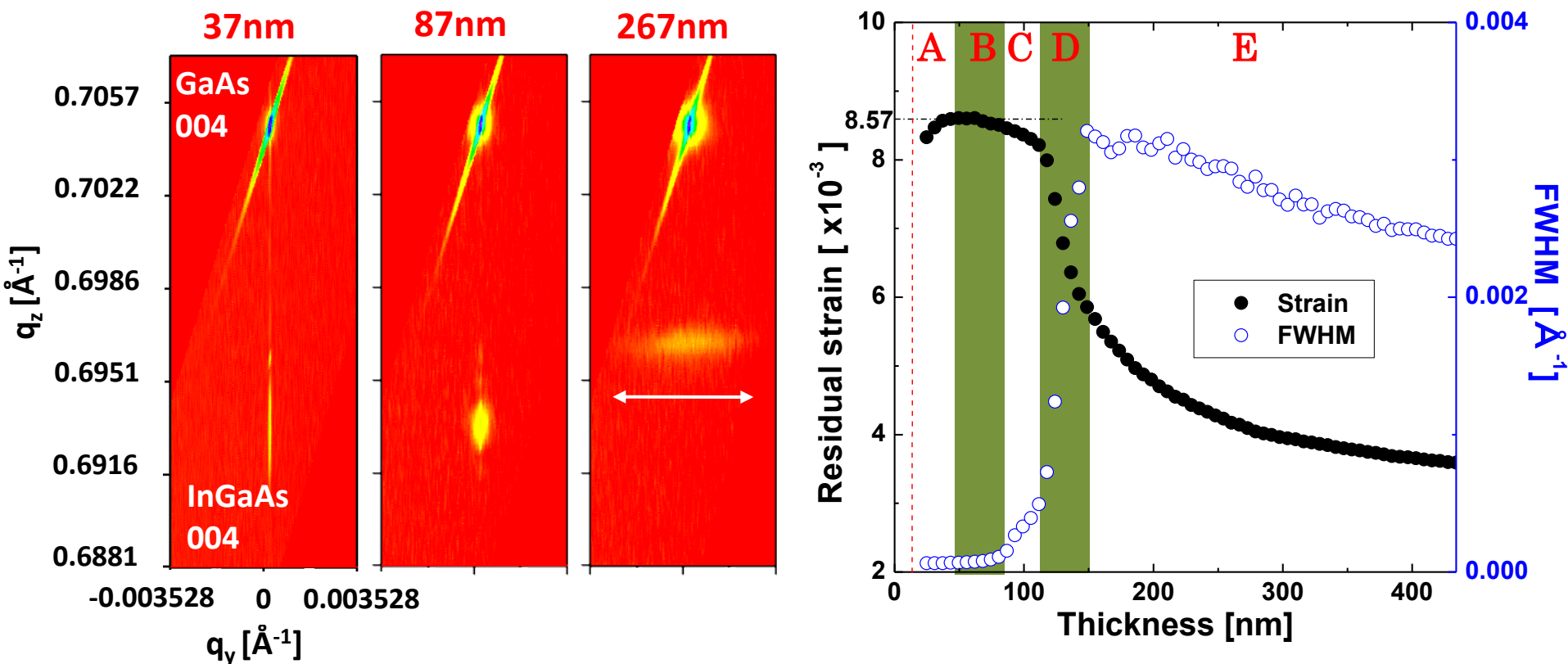
# 対称反射:004回折



# 対称反射:004回折

InGaAs/GaAs(001)成長中のリアルタイム歪緩和観測

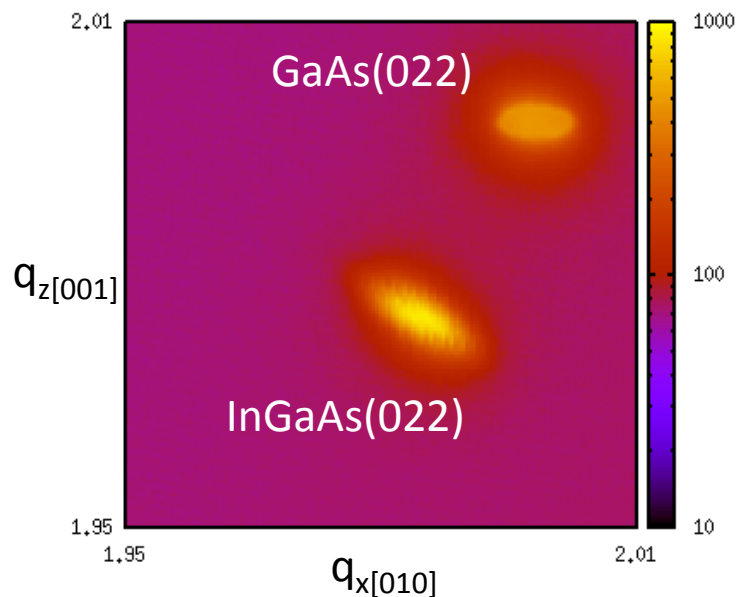
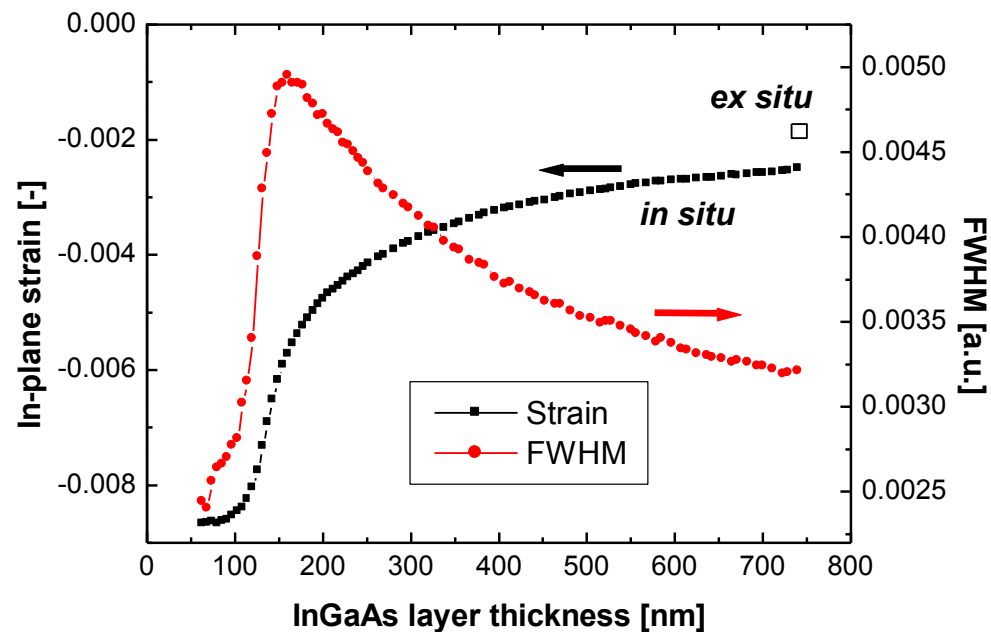
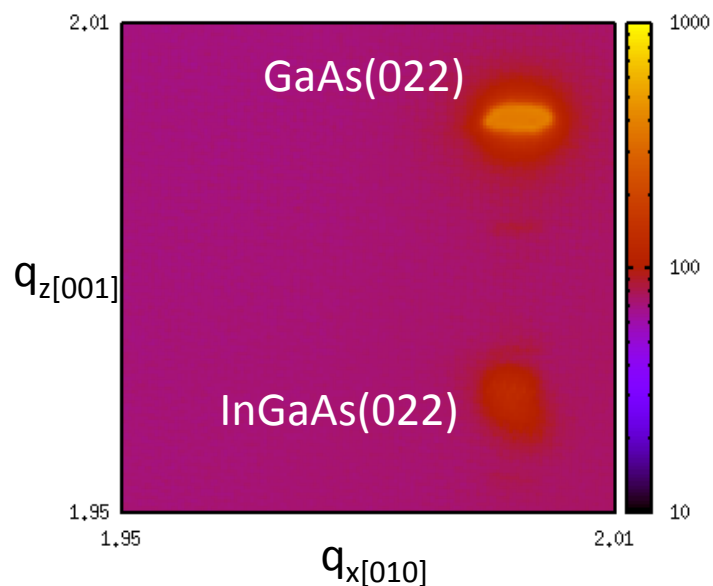
MBE-XRDを用いた、004-X線回折の逆格子空間マッピング



残留歪と結晶性の相関から歪緩和過程の5つの異なる膜厚領域(A~E)に分離

支配的な転位挙動(核生成・すべり→ブロッキング→増殖→対消滅)を予測

# X線を用いたその場観察: 残留応力、転位挙動



格子定数

格子歪

FWHM

欠陥量

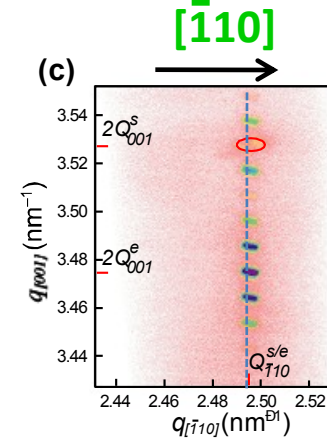
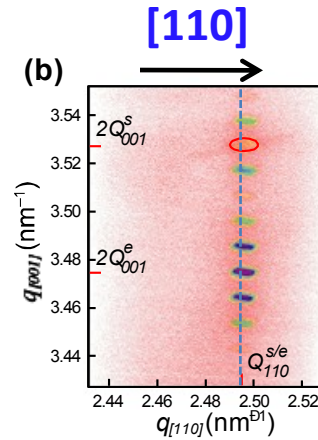
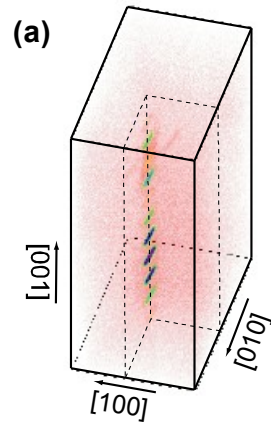
$\chi^2$

欠陥構造

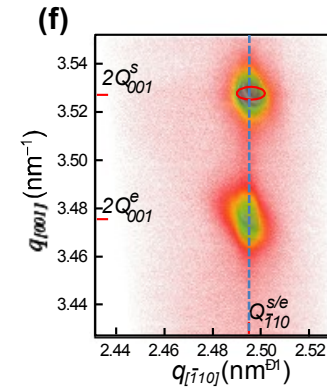
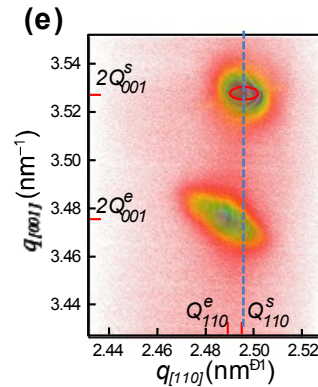
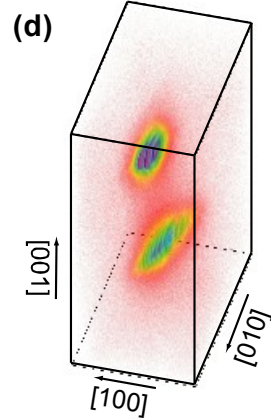
# 022回折の3次元&2次元逆格子マッピング

InGaAs膜厚

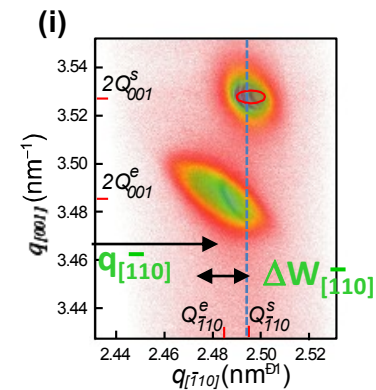
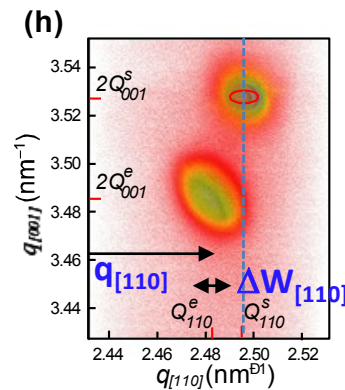
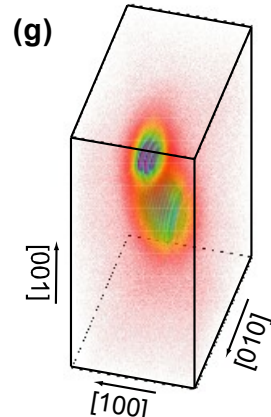
30 nm



145 nm

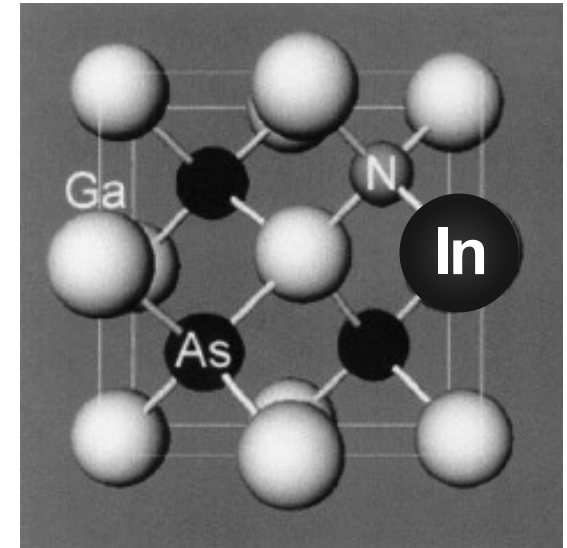
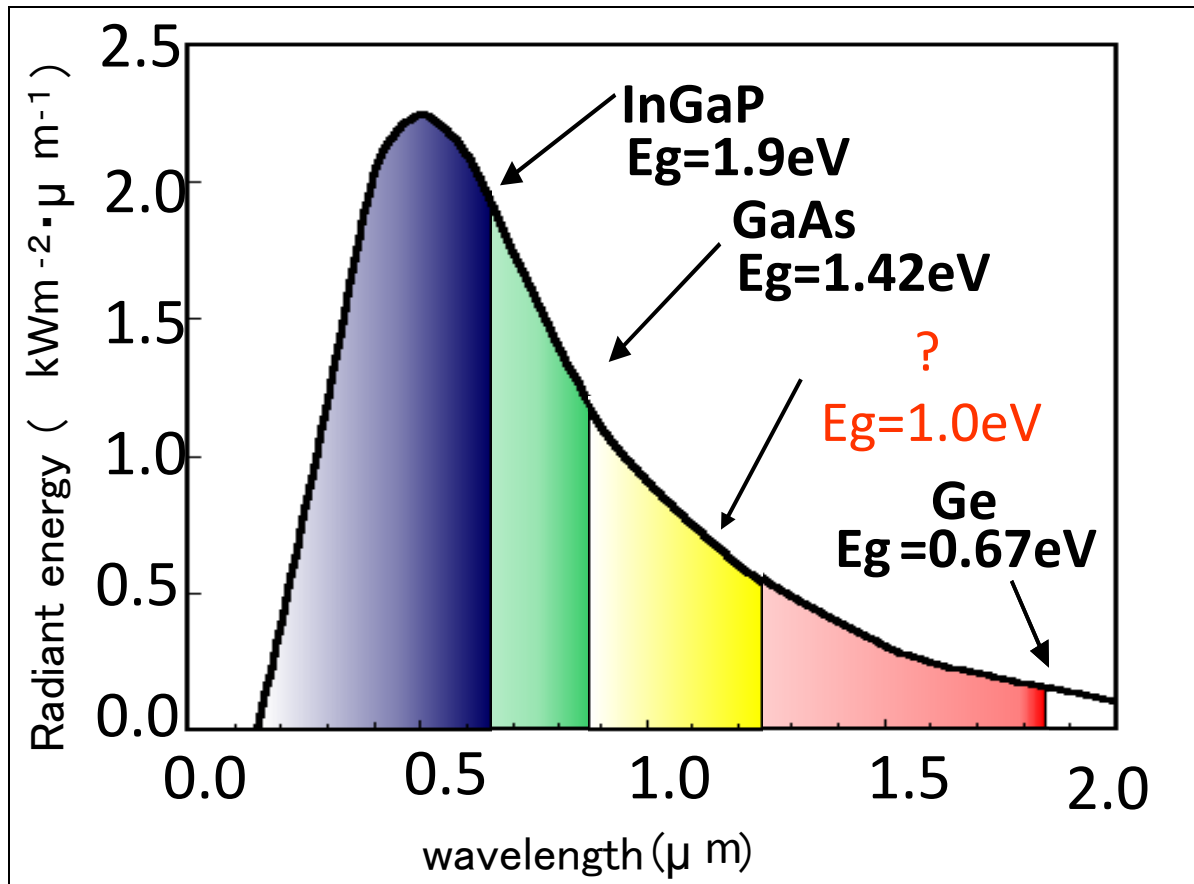


305 nm



# 4接合太陽電池用材料: $InGaAsN$

## 3-junction $\Rightarrow$ 4-junction



Nの結合状態

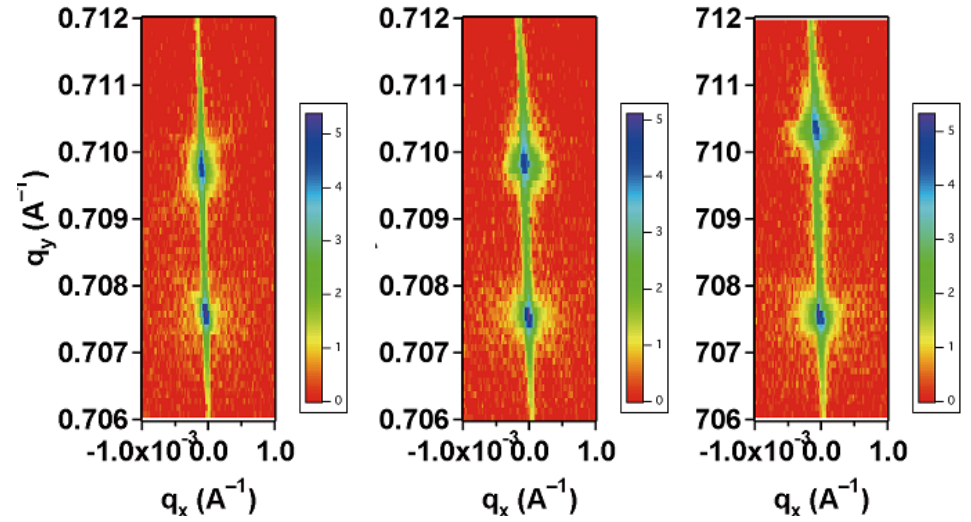
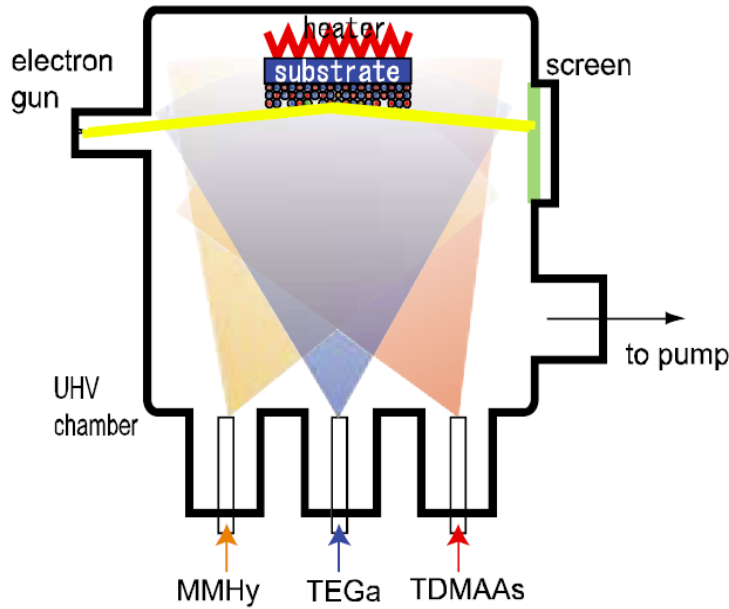
XANES

N-H構造

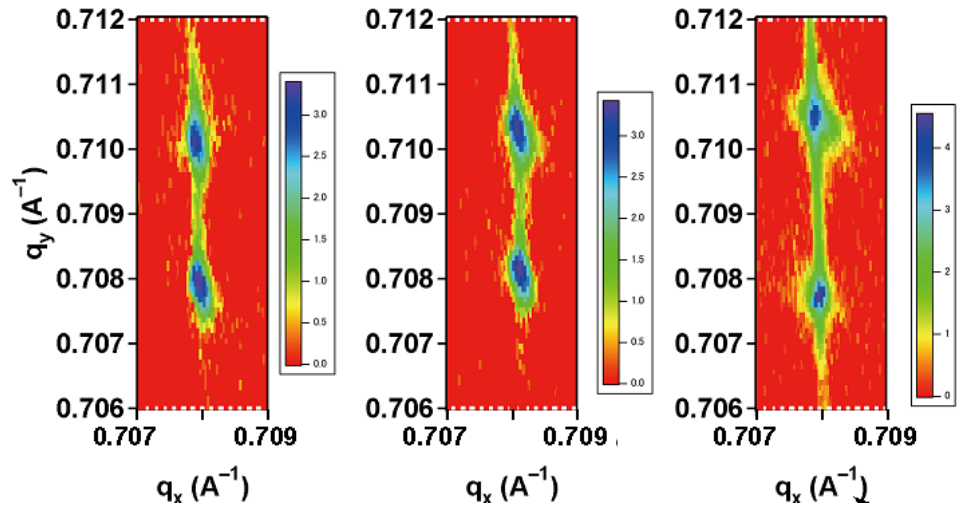
FTIR

Lattice matched to Ge sub. &  $E_g \sim 1.0\text{eV}$

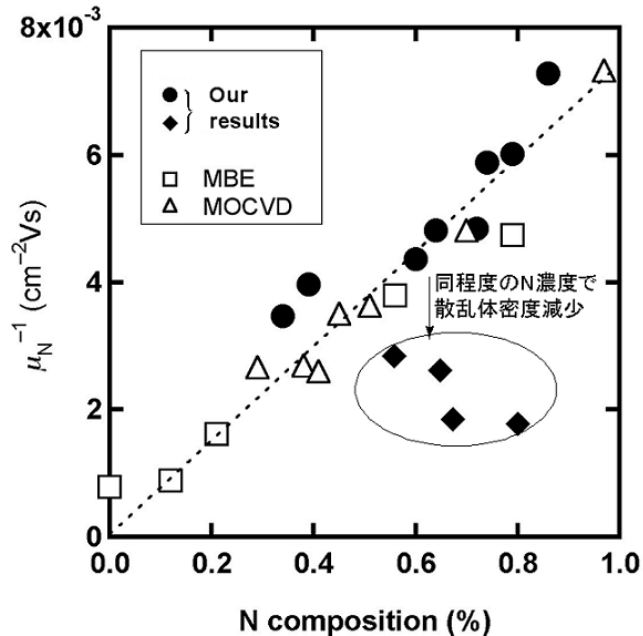
# 移動度を制限する要因



004



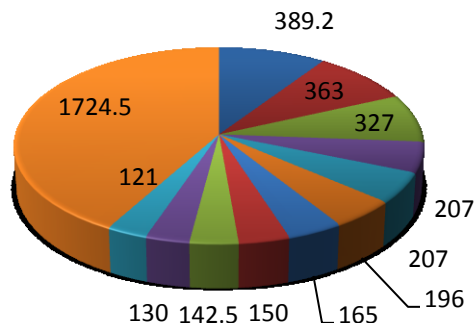
044



高

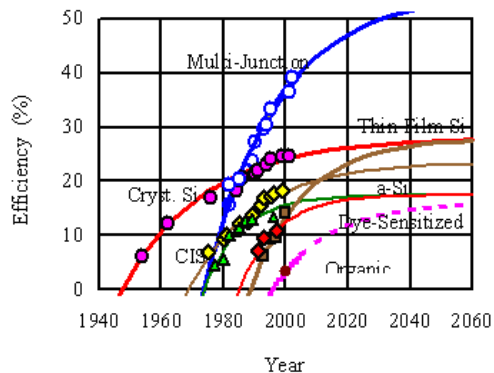
移動度

# まとめ



2007年 世界における企業別太陽電池生産量 (MW)

- Q-Cells
- シャープ
- Suntech
- 京セラ
- First Solar



低コスト化

+

高効率化



差別化

図中記号の説明

□ 一項目: □ Total  
+ 進行中のプロジェクトの合計

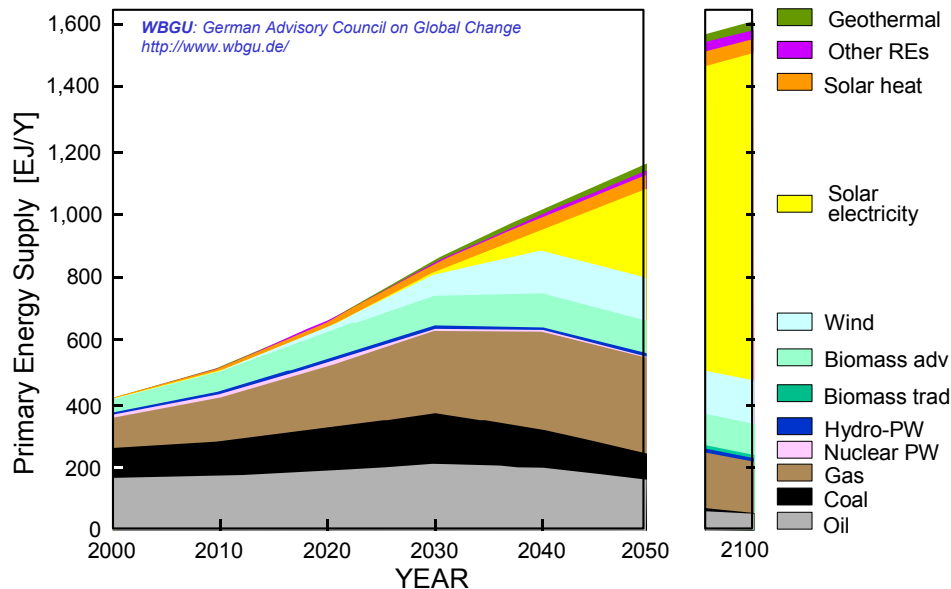


中国: 2007年 821MW

2010年 7300MW?

日本: 2007年 920MW

## WBGU's World Energy Vision 2100



# 謝辞

**本研究を遂行するにあたり、多くの御協力を頂きましたJASRI, 原研の方々に感謝いたします。**

**本研究は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援により実施されたものであり、関係者各位に感謝いたします。**