

CIS 系太陽電池とエネルギーハーベスティング

CIS-based photovoltaic devices for energy harvesting

石塚尚吾*

1. CIS 系太陽電池

CIS 系とは、 CuInSe_2 を主体とし、これに銀 (Ag) やガリウム (Ga)、硫黄 (S) などを含む化合物の総称である。カルコパイライト (黄銅鉱: CuFeS_2) 結晶構造を有する半導体材料であり、高い光吸収係数や優れた放射線耐性、安定性など、太陽電池として好適な材料として知られている。最近注目の太陽電池材料としては有機-無機ハイブリッドペロブスカイトが挙げられるが、現在まで、太陽電池と言えば結晶シリコン (Si) が世界的なシェアを占めており最も代表的な材料として認知されている。ここでは、結晶 Si 系やペロブスカイト系太陽電池とは異なる、CIS 系太陽電池の特徴や現在の研究開発動向、将来の可能性について紹介する。

1.1 市場と研究開発動向

最近の太陽電池の材料別生産量のシェアは、95% 以上が結晶 Si 系で占められており、残りが CdTe、次いで CIS 系という状況にある。CdTe と CIS 系の化合物薄膜系太陽電池に関しては、ガラスを基板としたパネル型モジュール、つまり結晶 Si 系太陽電

池と同様の製品形態がまだ主流である。ゆえに、CIS 系など薄膜型太陽電池に期待されるこれからの研究開発の方向性としては、結晶 Si 系太陽電池とは異なる、高性能 (高い光電変換効率) でありながら軽量性や柔軟性に優れるなど、その特長を活かした展開が求められる。すでに海外の CIS 系太陽電池メーカーからは、軽く、曲げることも可能な軽量フレキシブル型モジュールも販売されており、従来の結晶 Si 系太陽電池とは異なる特徴を活かした製品が上市されている。産総研においても軽量フレキシブル型 CIS 系太陽電池の研究開発が継続的に実施されている。現在では 1 枚の基板上に複数の太陽電池を集積したミニモジュールで 18% を超える光電変換効率を得られており、ガラス基板上のモジュールと比較しても遜色ない性能が得られるようになってきている (図 1)。

現在、民生用として入手可能で実際に使用されている太陽電池のほとんどはいわゆる単接合型である。単接合型太陽電池では、ショックレー・クワイサー (Shockley - Queisser) 限界¹⁾ により現実的に 30% を超える光電変換効率を得るのは難しい。そこで、30% もしくはそれ以上の効率を得るために、多接合化という手段がある。多接合型太陽電池は、InGaP や GaAs、InGaAs など III-V 族化合物太陽電池の分野では以前から用いられている構造であるが、これをより安価な材料によって構成し、高性能でありながらコスト面においても民生普及を可能にするような太陽電池の実現が期待されている。実際に、現在では III-V 族系だけでなく、ペロブスカイトと Si²⁾、もしくは CIS 系^{3,4)}、また、亜酸化銅 (Cu_2O) と Si の組み合わせ⁵⁾ など、様々な材料による多接合型太陽電池が検討されている。ペロブスカイトと

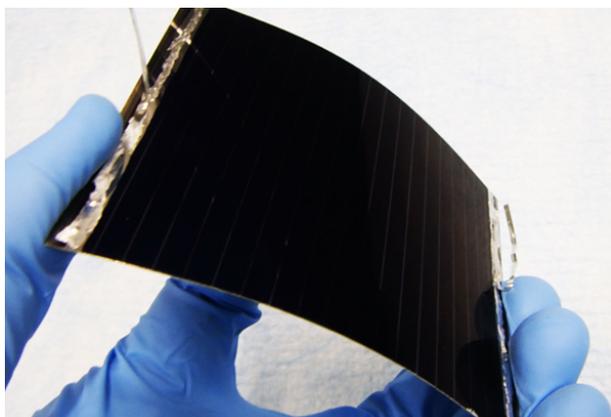


図 1 集積構造型の軽量フレキシブル CIS 系太陽電池ミニモジュール

* 国立研究開発法人産業技術総合研究所 ゼロエミッション国際共同研究センター

Siの組み合わせによる多接合型太陽電池ではすでに30%を超える変換効率も報告されている²⁾。CIS系とペロブスカイト⁴⁾、CIS系とIII-V族系⁶⁾を組み合わせた多接合型太陽電池でも30%に迫る変換効率が報告されている。これらの多接合型太陽電池は、低コスト化や大面積化などの課題は残るが、太陽電池デバイスの研究開発における方向性の一つとして注目されており、研究開発も盛んである。

1.2 最近のCIS系太陽電池研究開発トレンド

日本国内においては、CIS系太陽電池メーカーの生産撤退などもあり、2023年時点においてかつての勢いが失われている印象は否めない。それでも欧州などでは、CIS系を含め多種多様なカルコゲナイド材料による薄膜太陽電池の研究開発が継続的に行われている。最近では、特にCIS系光吸収層への銀添加効果に関する研究が盛んであり、2022年に開催された太陽光発電関連の国際会議でも銀添加に関する発表件数が多かった。次章では、銀添加効果を含めた最近のCIS系太陽電池高性能化技術の開発動向について述べる。

2. CIS系太陽電池の高性能化技術

ここでは、現在取り組まれているCIS系太陽電池高性能化の研究開発を、銀およびアルカリ金属の添加を中心に紹介する。

2.1 銀添加効果

CIS系太陽電池の小面積セル（面積 1 cm^2 ）で初めて23%以上の効率が報告された際の光吸収層が $(\text{Ag,Cu})(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ の六元系であり⁷⁾、少量の銀を添加することが高効率化に有効という認識が広がった。それ以前から銀添加の報告例はあったものの、最高効率を得るために不可欠な技術という印象はなく、I族元素による物性制御の検討に留まっていた。後述のアルカリ金属添加と異なり、銀は添加すれば必ず太陽電池性能が向上するというわけではなく、実験条件によってはかえって性能低下を招く結果も報告されている⁸⁾。製膜時における添加の量やタイミングなど、性能向上効果が得られる条件幅が狭いことがその要因にあると考えられる。それでも、銀添加による製膜中の元素拡散促進効果などが提唱され⁹⁾、低温製膜でも大きな粒径や高い変換効率を得られるようになる効果が期待される。通常、高い変換効率を得るためのCIS系光吸収層形成条件として 500°C 以上の高温が必要であるが、銀添加によって 350°C 程度の製膜温度でも約20%の高い光電変換効率を得られたという低温製膜における有効性

の報告もある¹⁰⁾。粒径増大効果は、ビスマス(Bi)やアンチモン(Sb)などのV族元素を添加することによっても得られるが¹¹⁻¹³⁾、エネルギーバンド構造変化など銀添加による効果との違いや、バルク特性に与える影響の詳細については、現在も研究されており、今後の進展が待たれる。

2.2 アルカリ金属効果

ペロブスカイト太陽電池においてアルカリ金属の添加による性能向上効果が知られているが、CIS系太陽電池でも古くから同様の効果が知られており¹⁴⁾、アルカリ金属効果と呼ばれている。効果のメカニズムについては未解明な部分が多く、アルカリ金属添加による性能向上メカニズムの解明は学術的にも重要な課題となっている。

CIS系薄膜のバルク特性に与えるアルカリ金属効果として、まずキャリア密度の増加(p型伝導性の向上)が挙げられる。CIS系材料の化学量論組成(I-III-VI₂)は、I族とIII族の比は1:1である。しかし、わずかでもI/III比が1より大きくなると、導電性の高いCu_xSe相が形成され¹⁵⁾、太陽電池性能を大きく低下させてしまうことが知られている。そこで実際には、III族元素(In, Ga)がI族元素(Cu)よりもやや過剰となる組成で製膜する手法がとられる。この場合、Cu空孔(V_{Cu})が形成され、過剰に存在するIII族元素がそのCu空孔を占める置換型欠陥(In_{Cu}やGa_{Cu}など)が形成されやすくなる。この欠陥はドナ性であるため、キャリア密度の減少(p型伝導性の低下)の要因となる。しかし、Naなどのアルカリ金属が存在することでCu空孔を占め(Na_{Cu})、III_{Cu}欠陥の形成を抑制し、キャリア密度を増加させるというモデルが考えられている。実際には、単に1価のアルカリ金属が1価のCuと置き換わるというよりも、 V_{Cu} やSe空孔(V_{Se})、そしてアルカリ金属による複合欠陥の形成がキャリア生成の起源となっている可能性もある。ヨウ化銅(CuI)やCu₂Oなどではそのような複合欠陥によるキャリア生成モデルも提唱されており¹⁶⁾、CIS系においても同様のメカニズムが考えられる。

次に、CIS系薄膜表面でのアルカリ金属効果を考える。CIS系太陽電池におけるアルカリ金属効果は、ソーダ石灰ガラス(SLG)基板からの意図しない拡散により認識された(サファイアやボロシリケートガラスなど比較的高価な無アルカリ基板よりも安価なSLG基板を用いたCIS系太陽電池で最も高い性能が得られた¹⁴⁾。基板側からの拡散では、アルカリ金属が存在する状況下でCIS系薄膜が製膜される

ことになる。のちに、無アルカリ基板上にCIS系薄膜を形成した後でアルカリ金属を添加するポストデポジショントリートメント (Postdeposition treatment, PDT) 法によっても性能向上効果が得られることが明らかになった¹⁷⁾。この場合は、アルカリ金属はCIS系薄膜の表面側から添加されることになる。CIS系薄膜表面は太陽電池のp-n接合界面形成に重要な部分であるが、アルカリ金属の添加によって界面再結合が減少し、太陽電池性能の向上に貢献すると考えられている。そのメカニズムとして、カリウム (K) などのアルカリ金属がPDT法で添加されることでCIS系薄膜表面がn型化し (アルカリ金属添加による表面n型化は、銅欠乏相やK-In-Se相などアルカリ化合物異相の形成が関与していると考えられる)、価電子帯と伝導帯のエネルギーバンドが全体的に下がることで界面の欠陥準位がフェルミ準位よりも下がり電子で満たされ再結合中心として働かなくなる界面再結合抑制効果のモデルが提唱されている¹⁸⁾。

アルカリ金属効果についてこのように複数のメカニズムのモデルが提唱されていることは、一言でアルカリ金属効果と言っても、バルクにおける効果なのか、界面における効果なのかを区別して論じる必要があること、アルカリ金属の種類や添加量などによっても効果の現れ方やメカニズムが異なってくる可能性があるなど、その複雑さを表しているとも言える。

3. 軽量フレキシブル型 CIS 系太陽電池

冒頭で述べたように、薄膜型太陽電池には、結晶Si系太陽電池とは異なる応用展開が期待される。そして、軽量フレキシブル型の太陽電池はその方向性の一つと言える。CIS系太陽電池では、軽量フレキシブル型の研究開発は早くから行われており、すでに製品化もされている。基板としては金属箔やポリイミドなどが用いられるが、ガラスを基板としたものと比較すると太陽電池性能が劣る問題があった。現在では、非ガラス基板上のCIS系太陽電池においてもアルカリ添加制御技術や薄膜形成技術の進展によってほぼ同等の性能が得られるようになってきている。実際、ラボレベルでは0.66–0.84 m²ほどの大きさのガラス基板モジュールで19–20%の変換効率が得られているが¹⁹⁾、金属箔を用いた非ガラス基板上のCIS系太陽電池モジュールでも1 m²ほどの大きさで18–19%と²⁰⁾、遜色のない性能が報告されるようになってきている。

軽量フレキシブル型太陽電池に想定される応用例としては、車載用途や耐荷重制限のある場所への設置などが期待される。

4. 多接合型太陽電池への応用

CIS系材料を用いた多接合型太陽電池への応用研究も進んでおり、ペロブスカイト太陽電池との組み合わせでは27.1%の光電変換効率が報告されている (4端子構造)⁴⁾。また、III-V族系との組み合わせでも29.3%の効率が報告されている (2端子構造)⁶⁾。これらはいずれもラボレベルの小面積セルでの報告値であり、実用化に向けた大面積化やコスト低減化の課題は残っている。しかし、単接合型の結晶Si系太陽電池を上回る性能がCIS系材料を用いた多接合型太陽電池で得られていることを示すものであり、将来的には、軽量フレキシブルかつ安価で高性能な多接合型太陽電池の実現も期待される。

5. 水分解水素生成光電極への応用

CIS系材料は、長らく太陽電池用途に向けて研究されてきた。現在でも太陽電池用として更なる高効率化に向けた研究開発が続けられているが、他方、太陽電池以外のエネルギー変換デバイスとして有望な材料群でもある。

現在の水素製造は化石燃料を用いた水蒸気改質によって生産されるグレー水素と呼ばれるもので、水素を再生可能エネルギーの一つとして活用していくためには、製造工程においてもCO₂排出量が抑制されたブルー水素や、CO₂を排出せずに生産されるグリーン水素への転換が目指される。グリーン水素は、製造に必要なエネルギーを再生可能エネルギーで賄うことで生産され、以下の3つに大別される。①太陽光発電や風力発電などによって得られた電気エネルギーによる水分解水素生成、②光電極を用いた水素生成、③光触媒を用いた水素生成。①は最も変換効率に優れる手法として期待され、③は変換効率こそ低いが、コスト面での優位性が期待される。③の材料としてはSrTiO₃:Alなどが知られている²¹⁾。②は、効率やコストで①と③の中間的な技術として期待される。

CIS系材料は、太陽電池として用いることで電力供給源として①への応用が可能だが、光電極として用いることで②への応用も可能である (図2)。CIS系材料の一つであるCuGaSe₂は、禁制帯幅1.7 eVを有する半導体であり、多接合型太陽電池のトップセル材料としても期待される。三元系CuGaSe₂を

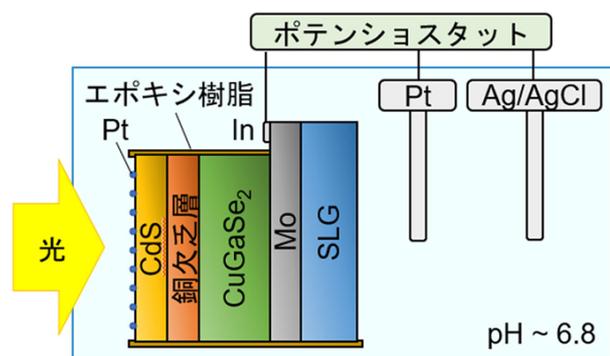


図2 CuGaSe₂光電極を用いた水分解水素生成セルの構成²²⁾

光電極に用いた水分解水素生成では、これまでの報告で1%程度の水素生成効率(HC-STH: Half-cell solar-to-hydrogen)に留まっていたが、光電極層の界面改質などにより、最近では8%程度まで改善されている²²⁾。四元系Cu(In_{0.5}Ga_{0.5})Se₂光電極ではすでに12%を超えるHC-STH効率が報告されているが、禁制帯幅が1.3 eV程度と小さいため、大きなオンセット電圧の実現が困難であった(0.75 V vs. RHE)²³⁾。水の電気分解には、理論上の電圧1.23 Vに過電圧分を足した電圧が必要である。CuGaSe₂では、0.9 V vs. RHEを超えるオンセット電圧も得られており、アノード側光電極材料の選択幅も広がり、実用化に向けた研究が加速されることも期待される。

6. 将来展望

CIS系材料は、太陽電池としてはもちろんのこと、水分解水素生成用光電極など、多様なエネルギー変換デバイスに応用可能である。カルコゲナイド材料にはCdTeやBi₂Te₃など、CIS系の他にも太陽電池や熱電発電などエネルギー変換デバイスとして好適な材料がいくつも存在する。今後は、有機系太陽電池や色素増感型太陽電池の流れから有機-無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池が登場したように、カルコゲナイド材料群からも新しい高性能エネルギー変換材料が登場し、エネルギーハーベスティング関連の研究開発において大きなブレークスルー創出と脱炭素社会実現に貢献することが期待される。

謝辞

本稿は、2022年12月7日に開催された日本太陽エネルギー学会関西支部シンポジウム「光エネルギー利用技術の最新動向」における講演内容の一部

を紹介するものであり、シンポジウム講演の機会を与えて下さった関西支部長の方原田真宏氏、ならびに甲南大学の池田茂教授に感謝する。

参考文献

- 1) W. Shockley and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32**, 510-519 (1961).
- 2) Helmholtz Zentrum Berlin ホームページ (accessed Apr. 3, 2023), https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/news_seite?nid=24348;sprache=en
- 3) M. Jošt et al., *ACS Energy Lett.* **7**, 1298-1307 (2022).
- 4) C. Zhang et al., *Energy Environ. Sci.* **15**, 1536-1544 (2022).
- 5) S. Shibasaki et al., *Appl. Phys. Lett.* **119**, 242102 (2021).
- 6) K. Makita et al., *Prog. Photovolt.* **31**, 71-84 (2023).
- 7) H. Sugimoto et al., presented at the PVSEC-29, Xi'an, China (Nov. 4-8, 2019).
- 8) A. Kanevce et al., presented at the 8th WCPEC, Milano, Italy (Sep. 26-30, 2022).
- 9) S. Ishizuka et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 1262-1285 (2022).
- 10) S.-C. Yang et al., *Nature Energy* **8**, 40-51 (2023).
- 11) H. Nakakoba et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 10NC24 (2012).
- 12) Y. Yatsushiro et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 10NC25 (2012).
- 13) L. M. Mansfield et al., *IEEE J. Photovolt.* **5**, 1769-1774 (2015).
- 14) J. Hedström et al., Conf. record of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Louisville, USA, 1993, pp. 364-371.
- 15) M. L. Fearheiley, *Sol. Cells* **16**, 91-100 (1986).
- 16) K. Matsuzaki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 16572-16578 (2022).
- 17) D. Rudmann et al., *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1129-1131 (2004).
- 18) F. Pianezzi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 8843-8851 (2014).
- 19) M. A. Green et al., *Prog. Photovolt.* **31**, 3-16 (2023).
- 20) Miasole ホームページ (accessed Apr. 3, 2023)

<https://miasole.com/miasole-breaks-world-record-again-large-area-flexible-photovoltaic-module-with-18-64-efficiency/>

- 21) H. Lyu et al., Chem. Sci. **10**, 3196-3201 (2019).
- 22) S. Ishizuka et al., Adv. Mater. Interfaces **9**, 2201266 (2022).
- 23) H. Kobayashi et al., Energy Environ. Sci. **11**, 3003-3009 (2018).

著者略歴



石塚尚吾 (イシヅカ ショウゴ)

産業技術総合研究所ゼロエミッション国際共同研究センター 首席研究員。1998年3月筑波大学第三学群工学システム学類卒業。2003年3月筑波大学大学院工学研究科修了。同年4月より産業技術総合研究所でポスドク研究員としてCIS系太陽電池の研究を開始。2023年4月より現職。応用物理学会、日本太陽光発電学会、日本化学会各会員。