波長変換および量子切断材料を活用した Si 太陽光発電の高効率化

先端結晶工学部、結晶物理学研究部門 吉川彰、宇佐美 徳隆(現・名古屋大学)

1. 概要

従来の太陽電池の研究は「如何に安価に半導体結晶を高品質化するか」という視点で行われて 来た。本事業では視点を変え、「世界最高レベルに効率を向上させた Si 太陽電池」と「Si の量子 効率の高い波長の光を生成する機能性材料」を組合せることで更なる効率向上を狙った。すなわ ち、太陽からの光の中で短波長の光をシリコン太陽電池の最大感度波長付近に変換する材料の開 発等を行い、また太陽電池動作の根幹である pn 接合形成時の熱負荷を極限まで低減させることや、 光との相互作用を制御する表面構造の導入により、太陽電池材料としての Si 結晶のポテンシャル を最大限に引き出すことのできる新規プロセスを開発した。さらに変換材料と太陽電池をマウン トさせることで発電効率の向上を狙った。そして Ce: (Gd_{1-x}Y_x)₃Ga₃Al₂O₁₂(x = 0.5, 1.0, 1.5)等で 内部量子収率 80%以上の高い波長変換素子の開発に成功した。また、その波長変換によって、 太陽電池とのマウント時に一部の波長領域での発光効率の向上は確認できた。

2. 前書き

再生可能エネルギーの一つである太陽光発電は、低炭素社会の実現の中で重要な発電方法で ある。これまでに化合物半導体(InGaAs太陽電池等)が35%以上の変換効率をもつなど、目ま ぐるしい発光効率の発展が続いているが、コスト面の観点から、シリコン(Si)を用いた太陽電 池が主流である。Si素子の場合、現在普及している結晶シリコン型太陽電池の変換効率は30% 程度が理論限界とされており、しばしば問題視されているのが、太陽光スペクトルとのマッチ ングが悪い波長領域があるという点である(図1)。この問題を解決すれば更なる発光効率の 向上が期待できる。

各波長の光子のエネルギーを効率良く利用するために、シリコン量子ドット太陽電池や GaInP/GaAs/Ge といった多接合型太陽電池の開発が進められている。ただし、量子ドット太陽

電池は開発がスタートしたば かりで発展途上であり、多接合 型太陽電池はやはりコストが 高いといった問題がある。そこ で、本研究ではこれまでに吉川 研で培った発光体の知見を活 かした波長変換素子の技術と、 宇佐美准教授(肩書きは当時、 現名古屋大学教授)らのグルー プの卓越した太陽電池開発技 術を合わせて、簡便かつ安価な 波長変換方法の開発を目指し た。ここで、波長変換素子はガ ーネット等の母材に数 mo1%の 発光賦活剤を添加するものが 主流になる。本研究でも、この 母材、賦活剤の最適化を進めた。



図1.太陽光スペクトルとSi素子の感度波長依存性

3. 本論

1) 波長変換材料の開発

・材料設計

図1から、300 - 400 nm 程度の波長域の光を400 - 900 nm 程度に、または400 - 500 nm 程度 の光を500 - 900 nm へ波長変換することによって発電効率の向上が期待できる。さらに、 効率的に低波長側の発光を長波長に変換するためには、吸収係数の大きいものであること が重要である。

吸収係数の大きい遷移としては、4f-5d 遷移、d-d 遷移、および電荷遷移 (Charge Transfer)よる吸収が候補としてある。このうちd-d 遷移は発光賦活剤として Cr^{3+} , Ti^{3+} などがあるが、吸収波長が太陽の発光波長と重なり、一方、電荷遷移はたとえば [Eu^{3+} -0] 等があるが 200-300 nm 付近に発光波長があり短波長すぎる。4f-5d 遷移では、Nd³⁺, Pr^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{2+} などが考えられるが、吸収・発光条件を考えると Eu^{2+} 、 Tb^{3+} , Ce^{3+} による吸収と発光が効果的である (表 1)。本研究では特に励起・発光波長と上記の波長条件 とマッチングの良い Ce^{3+} に注目して開発を進めた。

遷移方法	賦活剤	講評
4d-5d 遷移	Nd ³⁺ , Pr ³⁺	吸収波長 300 nm 以下
		(短すぎ)
	Ce ³⁺ , Tb ³⁺ , Eu ²⁺	吸収波長 300 nm-500 nm 程度
		(丁度良い→これをメイン
		に探索)
d-d 遷移	Cr ³⁺ , Ti ³⁺	吸収波長 500 nm 程度以上に
		あり (長すぎ)
電荷遷移	Eu ³⁺ - 0	300 nm 以下が多い

表1 吸収波長からの賦活剤の限定

そして、母材の変化によって、バンドギャップや結晶場が変化し発光波長が変化するこ とを期待して、母材の組成を変えながら最適な波長シフト材料の探索を実施した。また探 索する材料体としては波長変換をした光を効率的に取り出すために単結晶による探索を 実施した。

<u>・育成</u>

単結晶の育成方法として、マイクロ引下げによる探索を実施した(図2)。マイクロ引下 げ法は1日に複数個の単結晶育成が可能であり、迅速な材料選択が可能である。さらに、 育成した結晶としては下記の通りである。また、セスキオキサイド系については、融点が 高いため、同じく1日に複数個育成が可能な放電プラズマ焼結法(SPS法)を用いてセラミ ックス体として評価した。

・パイロクロア系

Ce 添加 $(Gd_{1-x}, La_x)_2Si_2O_7$ (0 < x < 1)Ce 添加 $(Gd_{1-x}, La_x)_2(Si, Ge)_2O_7$ (0 < x < 1, 0 < y < 1)

- ガーネット系 Ce 添加 (Gd_{1-x}, Y)₃(Al_{1-y}, Ga_y)₅0₁₂ (0 < x < 1, 0 < y < 1) Ce 添加 (Gd_{1-x}, Lu)₃(Al_{1-y}, Ga_y)₅0₁₂ (0 < x < 1, 0 < y < 1)
- ・セスキオキサイド系 Ce 添加 M₂O₃(M=Lu, Y…)
- ・フッ化物系 Eu 添加 MF₂ (M=Ca, Sr, Ba…)
- ・その他

```
リン酸塩など
```



図2 マイクロ引下げ法の概念図



図3 育成した結晶の一例

・評価とその結果

育成した結晶については、透過率(V-530, JASCO 使用)、反射率(UV-2550, Shimadzu 使用)および図 4 のように本予算で購入した積分球ユニット等を組み立てた発光スペクトルおよび内部量子収率測定装置を用いて評価を行った。



図4 構築した発光スペクトルおよび内部量子収率測定装置

その結果、図5のように透過率および反射率から求めた吸収スペクトルにより、Ce:(Gd, Y)₃(Ga, A1)₅0₁₂およびCe:Gd₂SiO₅系列の発光体が、300-500 nm の範囲で効率よく光を吸収 することが分かった。



図5 各発光体の吸収スペクトルの一例 (エラー幅は各値に対して10%程度)

このうち内部量子収率(入射した光子に対して、発光する光子の比率)はCe:(Gd, Y)₃(Ga, A1)₅0₁₂およびCe:Gd₂Si0₅それぞれ、おおよそ 80-90 および 70-80%であった。これは目標 値(70%)を上回る値であった。このことから、量子収率の高く、なおかつ太陽の波高スペクトルのピーク値(おおよそ 450-500 nm)を効率よく吸収する Ce:(Gd, Y)₃(Ga, A1)₅0₁₂系列を中心に調査を進めた。

図6はCe:Gd_{2.5}Y_{0.5}Ga₃Al₂O₁₂での励起波長と発光波長の関係を表した図である。これより、 この系列では発光波長も欲しい領域で発光していることがわかる。



図 6 Ce:Gd_{2.5}Y_{0.5}Ga₃Al₂O₁₂での励起波長と発光波長の関係

<u>・結晶の大型化</u>

次に、太陽電池を覆うため、大型の結晶が必要になったため、チョクラルスキー法により、Ce: $(Gd_{1-x}Y_x)_3Ga_3Al_2O_{12}(x=0.5,1.0,1.5)の組成で、1インチ直径の結晶を図7のように育成した。ここで、GdのサイトをYで置換すると、Yの方が大きいイオン半径を持つため、結晶場が弱まり、短波長側にシフトすることを期待したからである。というのは、図1より、500 nm 付近では、Si の量子効率も比較的に高いことから、吸収波長帯を今の400-500 nm よりも少し短波長側にシフトしてたとえば 380 - 480 nm とした方が、太陽電池にとって効率的な波長変換になるからである。$



図7 チョクラルスキー法で育成した1インチ直径のCe:(Gd_{1-x}Y_x)₃Ga₃Al₂O₁₂、 ただしx=0.5(a),1.0(b), 1.5(c) 結晶、定規の単位は cm.

その結果、Ce: $(Gd_{1-x}Y_x)_3Ga_3A1_2O_{12}(x = 1.0, 1.5)$ のほうが、予想通り吸収ピークが短波長側にシフトすることがわかった(図8)。ただし、その移動は 5-10 nm で x = 1.0, 1.5 とでは差が見えなかった。



図8 Ce: (Gd_{1-x}Y_x)₃Ga₃Al₂O₁₂の吸収スペクトル (ただしx = 0.5, 1.0, 1.5)

また、Ce: $(Gd_{1-x}Y_x)_3Ga_3Al_2O_{12}(x = 1.0)$ での発光・励起スペクトルは図9の通りになり、他の組成でも同様の結果を得ることができた。



2) 波長変換材料の開発

太陽電池作製プロセスの低温化については、p型結晶の表面近傍をn型に反転するエミ ッタ形成プロセスにおいて、従来は数十分であったドーパントの熱拡散時間を、数秒にま で短縮することにより、高濃度エミッタを表面に形成できることを実証した。併行して、 200℃以下の低温熱処理で電極が形成できる新規ペースト剤や、アモルファス材料による接 合形成についても検討を進めている。光マネジメントのための表面ナノ構造の形成技術に ついては、歪みによるエッチング速度の変化を利用した新規プロセスを開発した(図10)。 またソーラシミュレータを導入し、測定ができる環境を整備した。



図 10 Si 太陽電池の開発の様子

<u>・結晶とのマウント・評価</u>

太陽電池に、育成した結晶(サイズ1mm厚、6mm径程度)を乗せて、太陽電池の発電効率がどのように変化するかを見た。ここでは決まった光子数を角波長ごとに照射し、その時の電流値から、波長ごとの発電効率を求めた。なお結晶の大きさも考えて、紙で太陽電池にマスクをして、結晶のサイズに合わせた(図11)。



図 11 太陽電池の発電効率測定装置に太陽電池および電極をセットしたときの様子(a), マスクをした時の様子(マスクは約5mm径)(b)、および結晶の乗せた時の様子(c)



図 12 太陽電池の量子効率(発電効率に相当)スペクトル 結晶は Ce: (Gd_{1-x}Y_x)₃Ga₃Al₂O₁₂(x = 1.0)を使用

その結果、図 11 のように、Ce: $(Gd_{1-x}Y_x)_3Ga_3Al_2O_{12}(x = 0.5, 1.0, 1.5)$ において、300-400 nm 付近では、発光効率が結晶を置かない従来の発電方式に比べて大きくなったが、そのほ かの波長領域では発電効率が下がってしまった。この原因について、結晶の吸収係数は 500 nm 以上ではほぼ 0% であるので、光の吸収は結晶中では起こりにくい。しかしながら、10% 弱の反射率を有しており、これが原因で太陽電池へ入射する光子数が 10%減少することが 考えられる。事実、図 12 において、結晶の有無による 600 nm 程度での発光効率の差はお およそ 10%程度である。

長波長側(1000 nm 以上)では結晶の有無によって発光効率に差がないことから、この 領域では反射が起きにくいと考えられる。反射を起こさず、結晶内部に入射させるために は、結晶表面を波長と同程度のスケールもしくはそれ以上の粗面にするとよいと考えられ る。現在は粗面にする方法として、機械研磨、化学研磨による方法について検討を加えて いる。

なお図 12 について、太陽光のスペクトル(AM(エアマス)1.5、参考文献1)を掛け合わせると、図 13 のようになった。



図 13 太陽電池の量子効率(発電効率に相当)と太陽スペクトルとの積 結晶は Ce: (Gd_{1-x}Y_x)₃Ga₃Al₂O₁₂(x = 1.0)を使用

・補足

本研究では、Ce添加結晶のほかにも、高い吸収を狙い表1にあるTb³⁺をはじめとした発 光賦活剤を添加した結晶の育成を行った。また、Ndを母材として入れた発光体もいくつか 開発した。そのうちの一例は次のとおりになっており、一部の波長領域では発光効率が上 昇することが確認できた(図14)。全波長領域(積分値)での発光効率を見ると、結晶な しに比べて、94%の発光効率と、効率自体は落ちてしまうものの、今後の組成の最適化およ び結晶表面の最適化によっては、発光効率が1を超える可能性もある。



図 14 太陽電池の量子効率(発電効率に相当)と太陽スペクトルとの積 結晶は Nd を母材とした酸化物結晶

⑥結び(あれば謝辞)、

これまでに、Ce 添加 (Gd_{1-x}, Y)₃(Al_{1-y}, Ga_y)₅0₁₂ (0 < x < 1, 0 < y < 1)などをマイク ロ引下げ法、放電プラズマ焼結法などを用いて育成し、内部量子収率が高く、目的の波長 領域で効率よく光子を吸収する材料の探索を行ってきた。また、条件の良い材料について はチョクラルスキー法による大型化も試みた。これと同時に、本助成金を用いて、発光特 性や太陽電池の発電効率を評価する装置を立ち上げた。

これらの結果から、Ce: $(Gd_{1-x}Y_x)_3Ga_3Al_2O_{12}(x = 0.5, 1.0, 1.5)$ 等で内部量子収率 80%以上の高い波長変換素子の開発に成功した。また、その波長変換によって、太陽電池とのマウント時に一部の波長領域での発光効率の向上は確認できた。今後はいかに効率よく太陽光を変換素子に取り込み、太陽電池に伝送するかという点について、改良を加える。

謝辞

本研究、本助成のほかに、独立行政法人日本学術振興会の科研費、独立行政法人 科学技術振興機構の A-setp, 先端計測等からの援助も受けて実施した。また結晶の研磨について は中村義浩氏(多元物質科学研究所)、組成分析については村上義弘氏(金研)のお世話にな りましたので、ここに御礼申し上げます。 ⑦参考文献、

1. http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/

⑧発表論文

- Shunsuke Kurosawa, Yuui Yokota, Takayuki Yanagida, Akira Yoshikawa "Optical and Scintillation Property of Ce, Ho and Eu-doped PbF₂" Rad. Meas., 55, pp.120-123 (2013).
- Shingo Wakahara, Takayuki Yanagida, Yutaka Fujimoto, Yuui Yokota, Jan Pejchal, Shunsuke Kurosawa, Shotaro Suzuki, Noriaki Kawaguchi, Kentaro Fukuda and Akira Yoshikawa

"Evaluation of ${\rm Ce}^{3+}$ and Alkali Metal Ions Co-doped ${\rm LiSrAlF}_6$ Crystalline Scintillators"

Rad. Meas., 56, pp.111-115 (2013).

- Akira Suzuki, Shunsuke Kurosawa, Toetsu Shishido, Jan Pejchal, Yuui Yokota, Yoshisuke Futami, and Akira Yoshikawa Fast and High-Energy-Resolution Oxide Scintillator: Ce-Doped (La,Gd)2Si2O7 Appl. Phys. Express, 5, 102601 (2012).
- Akihiro Yamaji, Vladimir V. Kochurikhin, Yutaka Fujimoto, Yoshisuke Futami, Takayuki Yanagida, Yuui Yokota, Shunsuke Kurosawa, Akira Yoshikawa "Optical properties and radiation response of Ce3+-doped GdScO3 crystals" Physica Status Solidi (c), 9, pp. 2267 - 2270 (2012).
- 5. Akira Suzuki, Shunsuke Kurosawa, Jan Pejchal, Vladimir Babin, Yutaka Fujimoto, Akihiro Yamaji, Mafuyu Seki,Yoshisuke Futami, Yuui Yokota, Kunio Yubuta, Toetsu Shishido, Masae Kikuchi, Martin Nikl and Akira Yoshikawa

"The effect of different oxidative growth conditions on the scintillation properties of $Ce:Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ crystal"

Physica Status Solidi (c) 9, pp.2251 - 2254, (2012).

6. Shunsuke Kurosawa, Makoto Sugiyama, Takayuki Yanagida, Yuui Yokota and Akira Yoshikawa

"Temperature dependence of the scintillation properties of Ce:GSO and Ce:GSOZ" Nuclear Instruments and Methods in Physics A 690, pp. 53 - 57, (2012).

 Kei Kamada, Kenji Shimazoe, Shigeki Ito, Masao Yoshino, Takanori Endo, Kousuke Tsutsumi, Jun Kataoka, Shunsuke Kurosawa, Yuui Yokota, Hiroyuki Takahashi and Akira Yoshikawa

"Development of a prototype detector using APD-arrays coupled with pixelized Ce:GAGG scintillator for high resolution radiation imaging"

IEEE Transactions on Nuclear Science 61 (1), pp. 348 - 352, (2014).

8. Shunsuke Kurosawa, Akira Suzuki, Toetsu Shishido, Takamasa Sugawara, Kunio Yubuta, Yuui Yokota and Akira Yoshikawa

"The Novel Crystal Measured with a Si-PM"

Radiation Detectors And Their Uses Proceedings of The 27th Workshop on Radiation Detectors and Their Uses in KEK, in press

9. Shunsuke Kurosawa, Toetsu Shishido, Takamasa Sugawara, Kunio Yubuta, Jan Pejchal, Akira Suzuki, Yuui Yokota, Yasuhiro Shoji, Kei Kamada, Akira Yoshikawa

"Crystal Growth and Optical Properties of Ce:(La,Gd)2Ge207 Grown by Floating Zone Method"

Journal of Crystal Growth 393, pp. 142 - 144 (2014).

- Shunsuke Kurosawa, Kei Kamada, Yuui Yokota, Akira Yoshikawa "Luminescent Properties of Ce:Gd3(Al, Ga, Mg, M)5012 Crystal (M=Zr, Hf)" Jpn. J. Appl. Phys. 53, 04EG14 (2014).
- 11. Shunsuke Kurosawa, Toetsu Shishido, Akira Suzuki, Jan Pejchal, Yuui Yokota, Akira Yoshikawa

"Performance of Ce-Doped (La, Gd)_2Si_20_7 Scintillator with an avalanche photodiode"

Nuclear Instruments and Methods in Physics A, 744, pp. 30-34 (2014).

12. Kei Kamada, Petr Prusa, Martin Nikl, Vladimir V.Kochurikhin, Takanori Endo, Kousuke Tsutumi, Hiroki Sato, Shunsuke Kurosawa, Yuui Yokota, Kazumasa Sugiyama, Akira Yoshikawa

"Cz grown 2-inch size Ce:Gd3(Al,Ga)5012 single crystal; relationship between Al,Ga site occupancy and scintillation properties"

Opt. Mat. accepted