2012年1月30日

AA&S 吾妻広夫

### 1 はじめに

この書類は、独立行政法人、物質・材料研究機構、角谷正友主幹研究員様からの依頼で、 作成された調査報告書である。本調査報告書では、主として、太陽電池素子の電流-電圧 特性(I-V 特性)の一般論が議論される。これは、太陽電池素子を整流素子(ダイオード) を使った等価回路と見なして、太陽電池のI-V 特性を電子回路の立場から調べる方法であ る。従って、本報告書では、太陽電池素子内部の材料特性等の、半導体のミクロな性質の 分析までは、立ち入らないことにする。以下に続く節において、ダイオードの仕組み、太 陽電池の動作原理、I-V 特性曲線の数値解析について、順次説明する。

# 2 ダイオード (p-n 接合) の動作の仕組み

太陽電池は、原理的には半導体のp-n接合と同じものと考えられる。そこで、この節では、 予備知識として、n型半導体、p型半導体、および、p-n接合について、その性質を簡単 にまとめておくことにする。

まず、n型半導体について説明する。図1に示すように、n型半導体とは、シリコン (Si)の結晶中に、リン(P)等の原子を微量な不純物として混入させたものである。Si原子 は4価であり、半導体結晶を構成する。これに、5価のP原子を微量に混入させると、半 導体内部で、電子が余る状態になる。この余剰電子が、キャリアの役目を果たすのが、n 型半導体の特徴である。

次に、p型半導体について説明する。図2に示すように、p型半導体とは、シリコン (Si)の結晶中に、ホウ素(B)等の原子を微量な不純物として混入させたものである。上で も述べたように、Si原子は4価であり、半導体結晶を構成する。これに、3価のB原子を 微量に混入させると、半導体内部で、正孔が余る状態になる。この余剰正孔が、キャリア の役目を果たすのが、p型半導体の特徴である。

これら、n型半導体とp型半導体を結合させたものを、p-n 接合と呼ぶ。図3は、p-n 接合を模式的に表した図である。実は、p-n 接合は、順方向に電圧を印加した場合は非常 に良く電流を通すが、逆方向に電圧を印加した場合はほとんど電流を通さない。すなわ ち、p-n 接合は、整流器 (ダイオード)としての特性を持っているのである。そこで、以下 に、この点について説明する。

まず、外部から電圧を一切加えずに、p型半導体とn型半導体を接合させると、何が 起こるかについて考えてみる。図3に示すように、左側のp型半導体内部には余剰正孔 のキャリアが、右側のn型半導体内部には余剰電子のキャリアが、それぞれ蓄えられてい る。そして、接合面において、正孔と電子との結合が発生し、熱平衡状態に達した結果、 接合面付近にキャリアが存在しない空乏層と呼ばれる部分が形成される。

外部から電圧を印加せずに熱平衡状態に達した p-n 接合の、エネルギーバンドの様子 を示したのが、図4 である。外部電圧が印加されていないことから、p型半導体のフェル





Figure 1: シリコン (Si:4価原子) 結晶中に、 リン (P:5価原子) をドープして得られる n 型半導体を表した図である。結晶内におい て余剰電子が発生し、これがキャリアの役 割を果たす。 Figure 2: シリコン (Si:4価原子) 結晶中に、 ホウ素 (B:3価原子) をドープして得られ る p型半導体を表した図である。結晶内に おいて余剰正孔が発生し、これがキャリア の役割を果たす。



Figure 3: p-n 接合が熱平衡状態に到達すると、空乏層が形成される。

ミ準位とn型半導体のフェルミ準位は一致しなくてはならない。このことから、接合面 付近の空乏層において、自発的な内部電界が生じ、バンド構造は図4のようになるのであ る。図4における、電圧 $V_c$ は接触電位差 (contact potential difference) と呼ばれ、これが 内部電界を引き起こしていると見なすのである。

このとき、p-n 接合内部において、次の二種類のキャリア電子の流れが考えられる。

- J<sub>nr</sub>(0) (再結合電流、negative recombination current):n 層からp 層への電子の流れ である。n 層の伝導帯の底付近にあった電子が、ポテンシャル障壁を越えてトンネ ル電流としてp 層に移動することにより生じる。
- J<sub>ng</sub>(0) (発生電流、negative generation current): p 層から n 層への電子の流れである。p 層の価電子帯の天井付近にあった電子が、熱によってフェルミ準位に跳び上がって、n 層に流れ込むことによって生じる。

図4では、外部から電圧が印加されておらず、また、系全体は熱平衡状態に達していると 考える。従って、p-n 接合の左右の両端では、全体としては電流は流れていない。これは、 上記の二種類の電流の間に、以下の関係が成立していることを意味する。

$$J_{\rm nr}(0) + J_{\rm ng}(0) = 0. \tag{1}$$

次に、p-n 接合に順方向の外部電圧を印加した場合を考えてみる。この場合、図 5 のように、接触電位差が  $(V_c - V)$  と小さくなり、これにより内部電界も弱まる。その結果、



Figure 4: 外部から電圧を印加しない場合の p-n 接合のエネルギーバンド構造を示した図 である。p型および n 型の二つの層のフェルミ準位が一致するように、内部電界が自発的 に生じる。

再結合電流  $J_{nr}(V)$  および発生電流  $J_{ng}(V)$  は、以下のように変化する。まず、再結合電流 は、キャリア電子が n 層から p 層へトンネル伝導する際のポテンシャル障壁が、 $V_c$  から  $(V_c - V)$  と低くなったので、それだけ、電流値は大きくなる。統計力学に従えば、電流値 の増加は、以下の式で書き表されるはずである。

$$J_{\rm nr}(V) = J_{\rm nr}(0) \exp(\frac{e|V|}{k_{\rm B}T}).$$
(2)

ただし、ここで、エネルギー E の状態に関するフェルミ-ディラック分布を次のように近似できると仮定している。すなわち、 $E - E_{\rm F} \gg k_{\rm B}T$  のとき、

$$f(E) = \frac{1}{\exp(\frac{E - E_{\rm F}}{k_{\rm B}T}) + 1} \simeq \exp(-\frac{E - E_{\rm F}}{k_{\rm B}T}),\tag{3}$$

が成立するとしている。一方、発生電流の方は、熱によって p 層で生じた自由電子が、p 層でのフェルミ準位から n 層のフェルミ準位へ、ポテンシャルの谷をただ単純に転がり落 ちるだけのことなので、電流値に変化はなく、以下の関係式が成立する。

$$J_{\rm ng}(V) = J_{\rm ng}(0). \tag{4}$$

従って、全体としては、以下の電流がn層からp層へ流れることになる。

$$J_{\rm nr}(V) - J_{\rm ng}(V) = J_{\rm nr}(0) \left[ \exp(\frac{e|V|}{k_{\rm B}T}) - 1 \right].$$
(5)

ただし、上式の導出においては、式 (1) より得られる、 $J_{ng}(0) = -J_{nr}(0)$ という関係式を使った。

最後に、p-n 接合に逆方向の外部電圧を印加した場合を考えてみる。この場合、図6の ように、接触電位差が $(V_c + V)$ と大きくなり、これにより内部電界は強められる。その 結果、再結合電流  $J_{nr}(V)$  および発生電流  $J_{ng}(V)$ は、以下のように変化する。まず、再結 合電流は、キャリア電子が n 層から p 層へトンネル伝導する際のポテンシャル障壁が、 $V_c$ から  $(V_c + V)$  と高くなったので、それだけ、電流値は小さくなる。統計力学に従えば、電 流値の減少は、以下の式で書き表されるはずである。

$$J_{\rm nr}(-V) = J_{\rm nr}(0) \exp(\frac{-e|V|}{k_{\rm B}T}).$$
 (6)



Figure 5:外部から順方向に電圧を印加した場合の、p-n 接合部のエネルギーバンド構造 を示した図である。内部電解が弱められ、n 層からp 層への電子の流れが発生する。



Figure 6:外部から逆方向に電圧を印加した場合の、p-n 接合のエネルギーバンド構造を示した図である。内部電界が強められ、p層からn層への微小な電流が発生するが、空乏層の領域の拡大に伴い、やがて熱平衡状態に達すると、ほとんど電流が流れない状態で落ち着く。

一方、発生電流の方は、熱によって p 層で生じた自由電子が、p 層でのフェルミ準位から n 層のフェルミ準位へ、ポテンシャルの谷をただ単純に転がり落ちるだけのことなので、 電流値に変化はなく、以下の関係式が成立する。

$$J_{\rm ng}(-V) = J_{\rm ng}(0).$$
 (7)

従って、全体としては、以下の電流がn層からp層へ流れることになる。

$$J_{\rm nr}(-V) - J_{\rm ng}(-V) = J_{\rm nr}(0) \left[\exp(\frac{-e|V|}{k_{\rm B}T}) - 1\right].$$
(8)

式(5)、(8)より、以下のことが分かる。すなわち、p-n 接合に対して順方向に電圧 V を印加すると、式(5)の示すように、順方向に大きな値の電流が流れる。一方、p-n 接合 に対して逆方向に電圧 V を印加すると、式(8)の示すように、逆方向に小さな電流が流れ るのみである。そして、このような状態が続くと、空乏層の領域がさらに広がり、ついに は新たな熱平衡状態に達して、一切、電流が流れないようになる。

なお、式 (1)、(5)、(8) で書き下されるのカレントは、キャリア電子についてのもので あった。正孔がキャリアとなるカレントも、これらの表式と全く同じ形で与えられるのは 明らかである。

以上の現象を上手く利用したのがダイオード(整流素子)である。実は、太陽電池は、 このダイオードを逆向きにしたものに相当する。このことを、次の節で説明する。



Figure 7: 太陽電池における、光起電力の発生を示した図である。

## 3 太陽電池の原理および I-V 特性

太陽電池の原理は、ダイオードの動作を逆にしたものと考えて良い。すなわち、接触電位差を $V_c$ として、 $2eV_c$ より大きなエネルギーの周波数の光が、p-n 接合部に入射したとする。さらに、図7で示されるように、光子 $h\nu$ がp-n 接合部で消滅し、それによって電子と正孔 (e<sup>-</sup> と h<sup>+</sup>)が対生成したとする。電子、正孔、それぞれは、 $eV_c$ より大きなエネルギーを持っているので、h<sup>+</sup> は p 層に、e<sup>-</sup> は n 層に向かって、ポテンシャル障壁を越えて移動する。電子、正孔の移動する方向は、p-n 接合の内部電界とは反対の向きであり、これが光起電力となる。太陽電池の動作がダイオードのそれと逆であるというのは、以上のような意味からである。

以上の考察から、太陽電池の等価回路は、電流源とダイオードを並列に接続したもの と見なして構わないことになる。図8の等価回路を考えると、太陽電池のI-V特性は以下 の式で書き下せることが分かる。

$$I = -I_0[\exp(\frac{eV}{nk_{\rm B}T}) - 1] + I_{\rm ph}.$$
(9)

ただし、式 (9) の中の n は、ダイオード因子と呼ばれる定数で、1 以上の値が代入される。理想的なダイオードには n = 1 が与えられるが、現実のデバイスではトンネル確率が100%ではないので、n として1より大きな値が代入されるのが一般的である。式 (9) の前半部分は、式 (5) から得られた、キャリア・カレントの表式である。一方、式 (9) に含まれる  $I_{\rm ph}$  は、太陽光によって得られるカレントである。今の場合、太陽電池は一定量の光を浴びており、そのため、光起電力によって生じるカレント  $I_{\rm ph}$  は定数であるとしている。

太陽電池は、通常、多数のセルが並列に接続された状態で使用される。そこで、直列 抵抗 (series resistance)  $R_s$  および並列抵抗 (shunt resistance)  $R_{sh}$  を導入した、図9の等 価回路の方が、より現実に近いと言える。図9の等価回路の I-V 特性は、以下の式で与え られる。

$$I = -I_0[\exp(\frac{e(V + R_{\rm s}I)}{nk_{\rm B}T}) - 1] - \frac{V + R_{\rm s}I}{R_{\rm sh}} + I_{\rm ph}.$$
 (10)

次の節では、式 (10) に具体的な数値パラメータを代入することで、太陽電池の I-V 特性を調べることにする。



Figure 8: 太陽電池の簡単な等価回路を示した図である。



Figure 9: 直列抵抗  $R_{
m s}$  および並列抵抗  $R_{
m sh}$  を導入した太陽電池の等価回路の図である。

## 4 I-V特性の数値解析

この節では、式(10)で与えられる太陽電池の I-V 特性方程式に、具体的な数値を代入して、その性質を調べることにする。なおこの節では、頻繁に、初等関数では書き表すことのできない方程式の実根を調べなくてはならない場面が生じる。そのような際は、数式処理ソフト Mathematica を使った数値計算によって、その根を求めることにする。

式 (10) で与えられる I-V 特性方程式を解いた場合、おおよそ、図 10 の上側のグラフが得られることが知られている。電圧がV = 0 のとき流れる電流は  $I_{sc}$  (short circuit current)、電流が I = 0 の値を取るときの印加電圧は  $V_{oc}$  (open circuit voltage) と呼ばれている。通常、太陽電池のデバイス特性を表すパラメータとして、これら、 $I_{sc} \ge V_{oc}$ の値が与えられることが多い。

なお、実際のデバイスの値を反映させるため、 $R_{\rm sh} \gg R_{\rm s}$ とするべきである。図 10 の 上側のグラフに示されるように、V = 0付近の I-V 曲線の傾きは  $-1/R_{\rm sh}$ 、I = 0付近の I-V 曲線の傾きは  $-1/R_{\rm s}$ で与えられることが知られている。、これらの事柄が成立する理由は、次のように説明される。

$$(0 <) \exp\left(\frac{e(V + R_{\rm s}I)}{nk_{\rm B}T}\right) \simeq 1, \tag{11}$$

を得る。これらを、式(10)に代入して、

$$I \simeq I_{\rm ph} - \frac{V + R_{\rm s}I}{R_{\rm sh}},\tag{12}$$

すなわち、

$$I(R_{\rm sh} + R_{\rm s}) \simeq I_{\rm ph}R_{\rm sh} - V, \tag{13}$$



Figure 10: 式 (10) で得られる I-V 特性曲線および P-V 特性曲線を示した図である。

を得る。ここで、 $R_{\rm sh} \gg R_{\rm s}$ を思い出すと、

$$IR_{\rm sh} \simeq -V + {\rm Const.},$$
 (14)

という近似式が得られる。これは、V = 0付近での I-V 曲線の傾きが  $-1/R_{\rm sh}$  で与えられることを示している。

また、 $|I| \ll 1$ を仮定すると、式 (10) に現れる指数関数の引数は、ほぼ定数として振 舞わなければならない。と言うのも、ここで現れている指数関数は電流 I の変化に対して 敏感なので、定数値の付近に停留してくれないと、式 (10) の左辺として定義されている 電流 I は、ゼロに近付けないからである。従って、 $|I| \ll 1$  において、

$$V + R_{\rm s}I \simeq {\rm Const.},$$
 (15)

という近似式が得られる。これは、I = 0付近での I-V 曲線の傾きが  $-1/R_s$  で与えられる ことを示している。

図 10 の下側には、I-V 特性曲線から電力 P = IV を求めて、それらの値を P-V 曲線と してプロットして得られるグラフが示されている。電力 P が最大値  $P_{\text{max}}$  を取るときの、 電圧、電流のそれぞれの値を、 $V_{\text{max}}$ 、 $I_{\text{max}}$ とする。このとき、曲線因子 FF(fill factor) が 次のように計算される。

$$FF = \frac{V_{\max}I_{\max}}{V_{\text{oc}}I_{\text{sc}}}.$$
(16)

これより、具体的なパラメータの値を与えて、I-V 特性方程式(10)の性質を調べるこ

とにする。一般的なシリコン薄膜太陽電池の特徴的な物性値は以下の通りである。

 $\begin{array}{ll}
V_{\rm oc} & 0.5[V] \\
I_{\rm sc} & 0.027[A/cm^2] \\
n & 1.6 \\
R_{\rm sh} & 1000[\Omega cm^2] \\
R_{\rm s} & 1.0[\Omega cm^2] \\
k_{\rm B}T & 0.0259[eV]
\end{array}$ (17)

上で与えた  $k_{\rm B}T$  は、室温 300[K] に相当する。式 (10) に式 (17) のパラメータ値を代入する ことにより、以下の連立方程式を得る。

$$I_{\rm sc} = -I_0 [\exp(\frac{eR_{\rm s}I}{nk_{\rm B}T}) - 1] - \frac{R_{\rm s}I}{R_{\rm sh}} + I_{\rm ph},$$
  

$$0 = -I_0 [\exp(\frac{eV_{\rm oc}}{nk_{\rm B}T}) - 1] - \frac{V_{\rm oc}}{R_{\rm sh}} + I_{\rm ph}.$$
(18)

上の連立方程式における未知数は  $I_0$  および  $I_{\rm ph}$  の二つである。そこで、式 (18) の連立方 程式を数値計算によって解くことで、以下を得ることができる。

$$I_0 = 1.53 \times 10^{-7} [\text{A/cm}^2]$$

$$I_{\text{ph}} = 0.0270 [\text{A/cm}^2]$$
(19)

そこで、式 (17)、(19) で得られた、 $I_0$ 、 $I_{\rm ph}$ 、n、 $R_{\rm sh}$ 、 $R_{\rm s}$ 、 $k_{\rm B}T$ の六つのパラメータを、式 (10) に代入して得られた I-V 曲線および P-V 曲線を図 11 に示す。このとき、

$$P_{\text{max}} = 0.00911 [W/cm^{2}],$$
  

$$V_{\text{max}} = 0.38 [V],$$
  

$$I_{\text{max}} = 0.0240 [A/cm^{2}],$$
(20)

を得る。よって、

$$FF = \frac{0.38 \times 0.0240}{0.5 \times 0.027} = 0.675,$$
(21)

を得る。

#### 4.1 I-V特性曲線の $R_s$ 依存性

式(10)に対して、以下のパラメータ値を固定し、

$$I_{0} = 1.53 \times 10^{-7} [\text{A/cm}^{2}]$$

$$I_{\text{ph}} = 0.0270 [\text{A/cm}^{2}]$$

$$n = 1.6$$

$$k_{\text{B}}T = 0.0259 [\text{eV}]$$

$$R_{\text{sh}} = 1000 [\Omega \text{cm}^{2}]$$
(22)

 $R_{\rm s}$ として、3.0, 2.0, 1.0, 0.1 [ $\Omega$ cm<sup>2</sup>] と変化させて、I-V 曲線、P-V 曲線をプロットしたのが、図 12 である。これらの図においては、赤色の線が 3.0[ $\Omega$ cm<sup>2</sup>]、紫色の線が 2.0[ $\Omega$ cm<sup>2</sup>]、青色の線が 1.0[ $\Omega$ cm<sup>2</sup>]、緑色の線が 0.1[ $\Omega$ cm<sup>2</sup>] に対応する。



Figure 11: 式 (17)、(19) で与えられた、 $I_0$ 、 $I_{\rm ph}$ 、n、 $R_{\rm sh}$ 、 $R_{\rm s}$ 、 $k_{\rm B}T$ のパラメータ値を式 (10) に代入することによって得られる、I-V 曲線および P-V 曲線のグラフである。



Figure 12: 直列抵抗  $R_s$  を変化させて、式 (10) から得られる I-V 曲線および P-V 曲線を示した図である。赤色の線が  $3.0[\Omega cm^2]$ 、紫色の線が  $2.0[\Omega cm^2]$ 、青色の線が  $1.0[\Omega cm^2]$ 、緑色の線が  $0.1[\Omega cm^2]$  に対応する。



Figure 13: 並列抵抗  $R_{\rm sh}$  を変化させて、式 (10) から得られる I-V 曲線および P-V 曲線を示した図である。赤色の線が 1000[ $\Omega$ cm<sup>2</sup>]、紫色の線が 200[ $\Omega$ cm<sup>2</sup>]、青色の線が 100[ $\Omega$ cm<sup>2</sup>]、緑色の線が 50[ $\Omega$ cm<sup>2</sup>] に対応する。

Table 1: ダイオード因子 n を変化させた際の、 $I_0$  および  $I_{\rm ph}$  の取る値を示した表である。

	$I_0 \; [\mathrm{A/cm^2}]$	$I_{\rm ph}~[{\rm A/cm^2}]$
n = 1.0	$1.10 \times 10^{-10}$	0.0270
n = 1.5	$6.83 \times 10^{-8}$	0.0270
n = 2.0	$1.70 \times 10^{-6}$	0.0270

#### 4.2 I-V 特性曲線の R<sub>sh</sub> 依存性

式(10)に対して、以下のパラメータ値を固定し、

$$I_{0} = 1.53 \times 10^{-7} [\text{A/cm}^{2}]$$

$$I_{\text{ph}} = 0.0270 [\text{A/cm}^{2}]$$

$$n = 1.6$$

$$k_{\text{B}}T = 0.0259 [\text{eV}]$$

$$R_{\text{s}} = 0.1 [\Omega \text{cm}^{2}]$$
(23)

 $R_{\rm sh}$ として、1000, 200, 100, 50 [ $\Omega$ cm<sup>2</sup>] と変化させて、I-V 曲線および P-V 曲線をプロットしたのが、図 13 である。これらの図においては、赤色の線が 1000[ $\Omega$ cm<sup>2</sup>]、紫色の線が 200[ $\Omega$ cm<sup>2</sup>]、青色の線が 100[ $\Omega$ cm<sup>2</sup>]、緑色の線が 50[ $\Omega$ cm<sup>2</sup>] に対応する。

#### 4.3 I-V 特性曲線の n 依存性

式 (17) で与えられる六つのパラメータのうち、ダイオード因子 n 以外は固定する。そして、n = 1.0, 1.5, 2.0の三つの場合において、連立方程式 (18) を解いて、 $I_0$  および  $I_{\rm ph}$  を求めると表 1 の通りとなる。

表1に示した三通りの場合での、I-V 曲線および P-V 曲線をプロットしたのが、図 14 である。これらの図においては、赤色の線がn = 1.0、紫色の線がn = 1.5、青色の線がn = 2.0に対応する。



Figure 14: ダイオード因子 n を変化させて、式 (10) から得られる I-V 曲線および P-V 曲線を示した図である。赤色の線が n = 1.0、紫色の線が n = 1.5、青色の線が n = 2.0 に対応する。