

堀越 佳治

早稲田大学先進理工学部・教授

励起子吸収による増感を利用した高効率太陽電池の研究

§1. 研究実施の概要

太陽電池の研究では低コスト化、高効率化が最も喫緊の課題である。低コスト化を実現するためには薄膜化が最も有効な手段であるが、薄膜化によって太陽光の吸収効率が減少し、結局効率の低下を招いてしまう。薄膜化と高効率化を同時に実現するためには薄膜の光吸収効率を増加させる必要がある。本研究は、吸収効率の高い材料を実現する一つ的手段として、励起子吸収を積極的に利用しようとするものである。励起子はクーロン相互作用を持つ電子-正孔対で、一つの粒子(準粒子)として振舞う。結合の強さは励起子束縛エネルギーによって決定され、これが強い場合室温においても強い励起子吸収が観察される。励起子束縛エネルギーが高い物質は一般に電子、正孔の有効質量が大きく、したがって状態密度が高い。このためバンド間遷移に伴う吸収係数は大きい。これに励起子の効果が加わるため全体として高い吸収効率が期待される。したがって励起子吸収による太陽電池の高効率化を実現するためには、励起子束縛エネルギーの大きい材料を用いればよい。このような材料の探索した結果有望な候補として AlGaInN 系およびカルコパイライト系材料に着目し検討を進めた。AlGaInN 系においては InN の高品質結晶成長、および太陽電池作成に必要な混晶域拡大のための高温成長に挑戦した。CuGaSe₂ については高品質、Cu₂Se 偏析のない成長技術を開発した。しかし一般的には高い励起子束縛エネルギーを持つ材料は、必ずしも太陽光のスペクトルを有効に利用できるバンドギャップエネルギー (E_g) を持っていない。そこで最適に近い E_g を持つ材料として GaAs に着目し、GaAs/AlGaAs 超格子構造による励起子閉じ込め効果の有効性を検討した。その結果超格子を構成した場合の吸収係数の増加を確認し、これが太陽電池の出力特性に反映されることを確認した。

§ 2. 研究実施体制

(1)「堀越」グループ(早稲田大学)

研究分担グループ長:堀越佳治(早稲田大学、教授)

研究項目

堀越佳治 プロジェクトの総括、太陽電池薄膜成長

河原塚篤 GaN 長格子構造エピタキシャル成長
 西永慈郎 GaAs 系励起子太陽電池
 小松崎優治 カルコパイライト系材料評価(MBE)
 Marlene Zander GaAs 系エピタキシャル成長
 菱田 清 カルコパイライト薄膜評価(スパッタリング)
 萩原 悠太 カルコパイライト薄膜成長(MBE)
 竹内登志男 カルコパイライト薄膜成長(スパッタリング)
 藤田実樹 カルコパイライト結晶成長(MBE)

(2)「松岡」グループ(東北大学)

研究分担グループ長:松岡隆志(東北大学、教授)

研究項目

松岡隆志 GaN 系結晶成長・デバイス化
 片山竜二 結晶・デバイス評価
 花田 貴 成長シミュレーション
 劉 玉懷 GaN 系結晶成長

§3. 研究実施内容

「堀越」グループ

(1) 薄膜結晶の励起子による吸収効果

薄膜結晶における励起子吸収の効果を確認するため、状態密度より算出されるバンド間遷移に伴う吸収係数と、励起プロセスにクーロン相互作用を導入した計算を行った。とくに薄膜太陽電池材料として脚光を浴びている CuInSe₂ (CIS) と同じカルコパイライト系結晶の CuGaSe₂ (CGS) についての結果を図1, 2に結果を示す。CIS は励起子束縛エネルギーが 4meV であるのに対し CGS のそれは約 20meV である。図からわかるように、何れの場合もバンド間遷移のみを考慮した吸収係数に比べ励起子の効果が大きく表れている。CGSのバンド間吸収はCISに比べてかなり高いが、これはこの材料の有効質量が大きく状態密度が高いことを反映している。加えて大きい励起子束縛エネルギーのため励起子による吸収効果も大きく、全体として高い吸収係数になる。

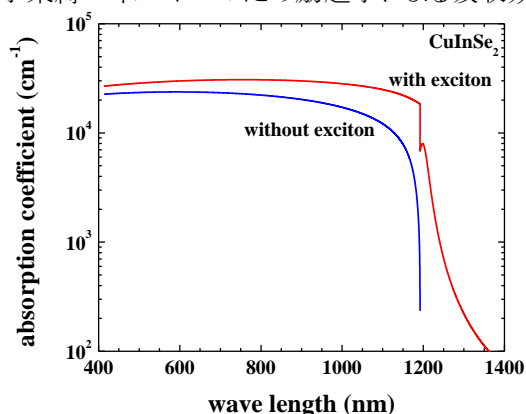


図1 CIS における吸収係数の比較

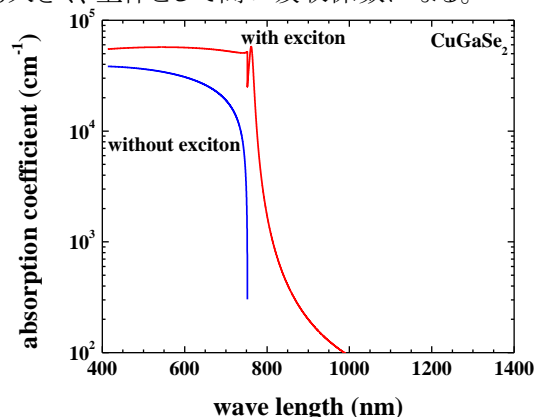


図2 CGS における吸収係数の比較

図1および図2の比較から、励起子束縛エネルギーの高い材料が高い吸収効率をもつことがわかる。CGS はバンドギャップが約 1.7eV で太陽電池材料としてはやや大きすぎるが、この材料は Ge や GaAs 格子整合性が良く、これらの材料との多接合型電池の構成も可能である。しかし太陽電池としてとして最適なバンドギャップエネルギー (~1.4eV) を持つ材料では、一般に励起子束縛エネルギーが低い。そこでこれらの材料について超格子による励起子吸収の促進とその太陽電池に対する効果を検討した。

(2) 超格子による励起子吸収効果の研究

GaAs はバンドギャップエネルギーが 1.42eV であり、太陽光スペクトルを有効に利用する立場では理想的な半導体の一つである。しかしながら励起子の束縛エネルギーは約 4meV と小さい。そこで超格子を形成することによる励起子の光吸収に対する効果を検討するため、GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As

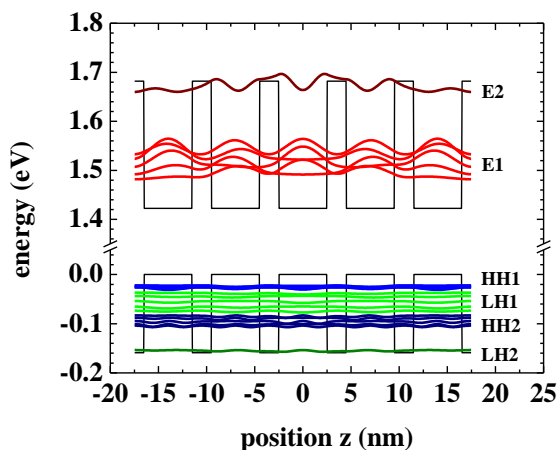


図3 5周期モデルによる計算結果

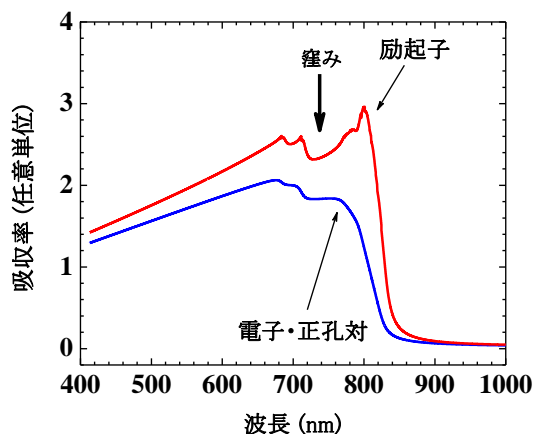


図4 GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 超格子の光吸収係数

超格子について5周期モデルによるバンド計算を行い、これをもとに吸収係数の算出をおこなった。用いた超格子構造は GaAs 井戸層 5nm、Al_{0.3}Ga_{0.7}As 障壁層 2nm である。図3は波動関数の計算結果で量子井戸内には n = 1 の状態は完全に閉じ込められ、n = 2 状態は一部が閉じ込められていることがわかる。この計算結果をもとにバンド間遷移およびクーロン相互作用を考慮した吸収係数の計算をおこなった(論文 1)。その結果を図4に示す。バンド間遷移では二次元電子構造の形成に伴って n = 1 と n = 2 のステップが現れるのに対し、励起子を考慮に入れた計算では双峰性のピークが出現する。この結果は励起子の効果が現れていることを示している。ピーク付近の微細構造は重い正孔と軽い正孔に関する準位の構造である。一方これに対応した GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 超格子太陽電池の設計・試作を行い計算結果との比較をおこなった。この太陽電池によって得ら

れた効率スペクトルを図5に示す(論文 3)。図か

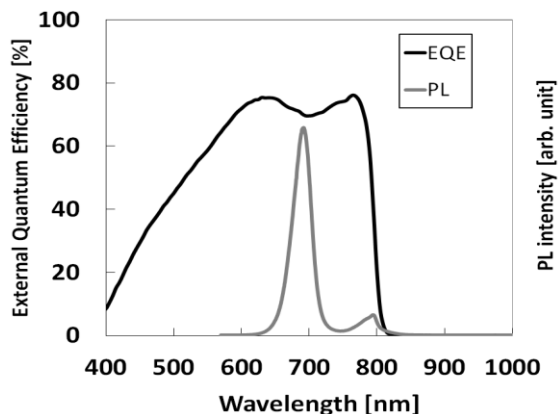


図5 GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 超格子太陽電池の量子効率

ら分かるようにスペクトルは双峰性を持ち、図4の計算結果をよく再現していることがわかる。これは単一ピークを与える通常の GaAs pn 接合に比較して顕著な相違である。測定には1sun の擬似太陽光が用いられた。この励起状態ではフォトルミネッセンス(PL)は全く検出されず、図中の PL スペクトルは 2000 sun 程度の強励起で得られたものである。長波長側の励起子発光ピークと太陽電池の立ち上がりが一致していることから、励起子が効率よく解離できていることが予想できる(論文 3)。以上のように超格子を構成することにより、励起子束縛エネルギーが小さい材料においても励起子吸収が観察され、太陽電池出力に反映されることが確認できた。今後の課題は超格子太陽電池が実際に等価な通常の太陽電池の効率に比べて優れていることを確認することである。

(3) CGS に関する研究

図1, 2に示すように CGS は、バンドギャップエネルギーはやや高いものの非常に高い励起子束縛エネルギーを持ち、このため高い吸収係数を持つ。しかしカルコパイライト系太陽電池はコストを意識してガラス基板上等に多結晶の形で用いられることが多く、さらに n 型結晶が取得できないという問題もあり、結晶品質の観点から検討すべきことが多い。本研究ではCGSがGaAsに格子整合することを利用し、高品質の単結晶薄膜を製作するとともに n 型結晶を実現し、カルコパイライト太陽電池の高効率化実現の方向を探る。このため分子線エピタキシャル成長法により GaAs 基板上に CGS の成長を試みた。CGS の成長では金属相である Cu_2Se 表面析出が生じやすく、むしろ Cu_2Se が析出している場合のほうが良質の結晶が得られる場合が多かった。しかし Cu_2Se の発生は、pn 接合の形成や薄膜を次々に成長させていく場合の障害になるため、 Cu_2Se を生じない、かつ高品質の CGS を成長させることが不可欠である。その手段として Cu+Ga と Se を交互に成長させる MEE 法を用いることにより目的を達成した。

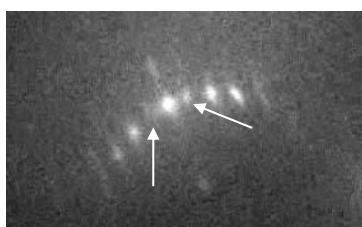


図6 Cu_2Se が析出する場合の像



図7 Cu_2Se が生じないときの像

図6,7はSe供給周期のRHEED像でCu供給量が高い場合図6のような変形4倍像が得られる。この場合 Cu_2Se の析出が見られる。これにに対し、Cu供給量を減少させると図7のように規則的な4倍像が出現し、 Cu_2Se は消滅する(図8)。図9は(112)面におけるX線極点図でCGS回転ドメインを持たない単結晶であることがわかる。

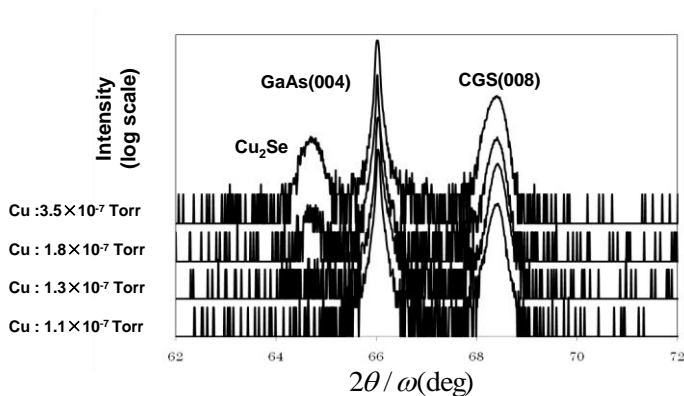


図8 X線回折スペクトル

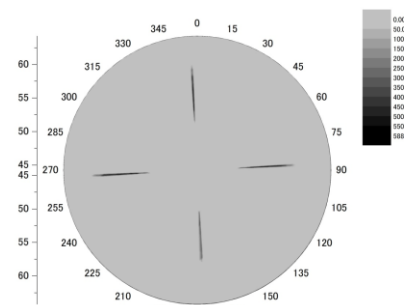


図9 CGS/GaAs のX線極点図

2. 松岡グループ

(1) InN の高品質成長

昨年度は、InN の高品質化のために、気相固相間の窒素平衡蒸気圧に打ち勝ちながら、GaN 同様にヘテロエピタキシャル成長に必要な柱状成長を可能にする加圧成長を試みた(論文 11)。今年度は、その結晶をラマン散乱で評価したところ、ウルツ鉱型結晶(WZ)へのジंकブレンド型結晶(ZB)の混入を確認した(論文 13)。相純度を高めるために、相図を作成した。加圧型有機金属気相成長法を用い、NH₃ 流量 8.5slm、成長圧力 1600Torr およびインジウム原料(TMI)流量 15μmol/min 一定の条件で InN を成長した。成長温度は 500~575°C である。InN の X 線回折の極点図における X 線回折強度比を相純度と定義して、図1に示す。成長温度 550°C 以下では、ZB が混入しているのに対して、成長温度 575°C 以上では WZ が支配的となる。このことから、WZ を得るためには、高温成長が必須であることが分かる。成長圧力 2400Tor における相図を図2に示す。成長条件は、NH₃ 流 15slm および TMI 流量 3~35μmol/min、および、成長温度 550~700°C である。TMI 供給量が少ないほど、相純度が高くなることが分かる。また、成長温度の依存性については、成長圧力 1600Torr と同様の傾向を示した(論文 11)。

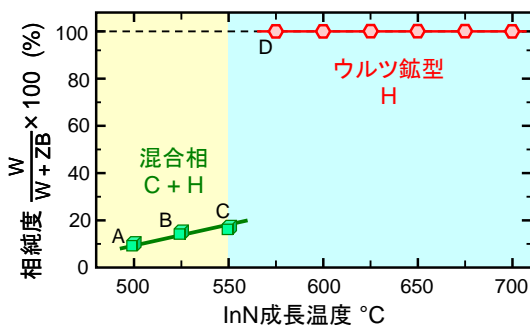


図 1. 1600Torr 成長 InN 相純度の成長温度の依存性

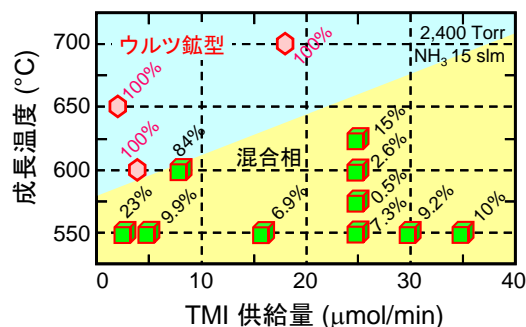


図 2. 2400Torr 成長 InN 相純度の成長温度と TMI 供給量の依存性

(2) InN バンドギャップエネルギー E_g の温度依存性

InN の物性はバンドギャップを初めとして明らかになっていない。バンドギャップの値とその特性を理解するために、今回成長した InN の透過スペクトル測定を測定した。測定したバンドギャップエネルギーの温度依存性を図 3 に示す(論文 13)。この結果を、従来の半導体材料と比較して図 4 に示す。図 4 から、太陽電池の特性にとって重要な吸収波長の温度安定性が優れていることを期待できることを確認した(論文 13)。

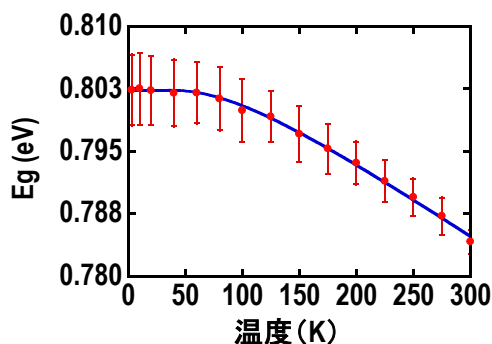


図 3. InN バンドギャップエネルギーの温度の依存性

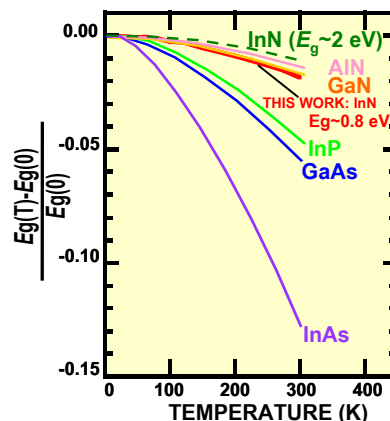
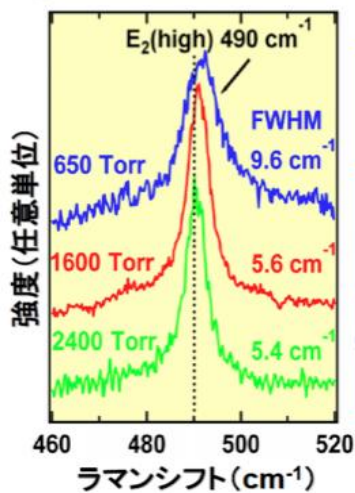


図 4. 各種半導体の E_g の温度依存性

(3) ラマン散乱による結晶性の評価

Kaotugata 反応炉を用いて成長圧力 650~2400 Torr で成長した InN 薄膜の結晶性について、ラマン散乱分光法によるフォノンスペクトルピーク信号をもとに比較評価した。異なる成長圧で成長した試料の代表的なラマンスペクトルを比較して示す。Fig.5 は $E_2(\text{high})$ フォノン信号の測定例である。成長ガス圧が高いほど信号ピークは鋭くなり、結晶性が向上することがわかる。Fig.6 は各成長圧において、成長温度と III/V 属原料供給比に関する同フォノンピーク半値幅を示す。成長圧力の上昇につれて半値幅は狭くなり結晶性が向上することと、半値幅の分布範囲も狭くなり成長の再現性が向上することがわかる。ただし、2400 Torr では六方晶 InN(▲●■)成長の許容条件範囲は狭くなり、条件によっては立方晶 InN(▼)が混入しやすいことが分かった。



成長条件

■ 圧力: 1atm
■ 温度: 575°C
■ V/III 比: 9.6×10^4
■ 圧力: 2atm
■ 温度: 600°C
■ V/III 比: 2.5×10^4
■ 圧力: 3atm
■ 温度: 650°C
■ V/III 比: 3.3×10^5

図 5. E₂(high)フォノン信号

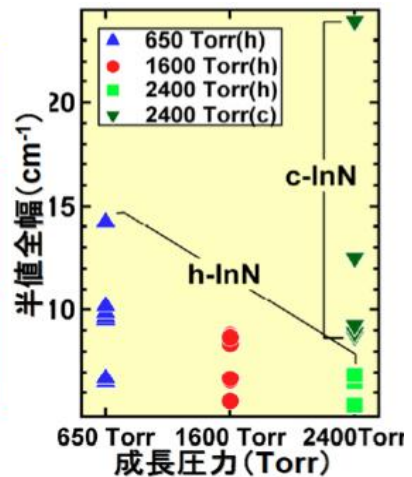


図 6. E₂(high)フォノン信号の半値幅の成長圧力依存性

(4) InGaN の高温成長の可能性

現在、青色 LED などの発光材料に用いられている InGaN は、800°Cで有機金属気相成長 (MOVPE) 法によって成長されている。1992 年初めてフォトルミネッセンスを観測できた InGaN がこの温度で成長されていたためである [N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, and A. Katsui, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 18, pp. 2251-2253 (1991).]. この温度 800°Cはマジックナンバーのように用いられてきた。しかし、この温度では、図 7 [T. Matsuoka, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3**, 54 (1998).]

に示すように InGaN の混和領域が狭く、高効率太陽電池のための InGaN 成長には不十分である。そこで、さらなる高温で MOVPE 成長を試みた。基板を搭載する台であるカーボンセプタの表面温度 960°C、および、アンモニアとⅢ族原料との供給比である V/III 比 20,000 で成長したところ、窒素圧不足などによる表面粗れなどは現れなかった。この結果は、従来より 200 度程度高温での成長の可能性を示す。

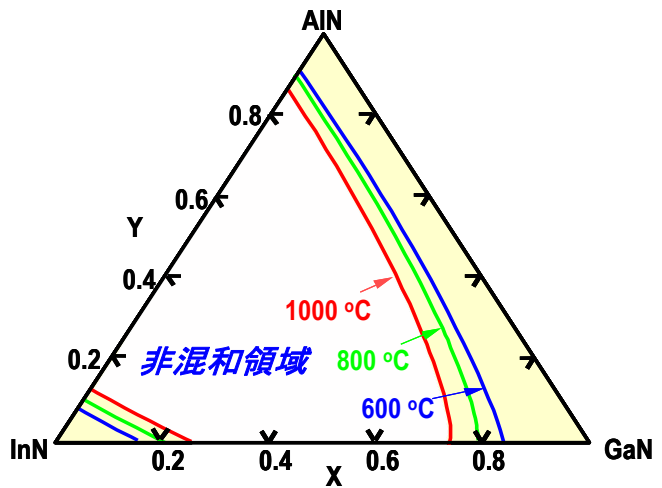


図 7 InGaAlN の混和領域と成長温度

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. A. Kawaharazuka, K. Onomitsu, J. Nishinaga, and Y. Horikoshi
“Effect of excitons on the absorption in the solar-cell with AlGaAs/GaAs superlattice grown by molecular beam epitaxy”
J. Cryst. Growth (in press)
2. J. Nishinaga and Y. Horikoshi
“Growth and characterization of C₆₀/GaAs interfaces and C₆₀ doped GaAs”
J. Cryst. Growth (in press)
3. J. Nishinaga, A. Kawaharazuka, K. Onomitsu, K. H. Ploog, and Y. Horikoshi
“Effect of excitons in AlGaAs / GaAs superlattice solar cells”
Jpn. J. Appl. Phys. (in press)
4. M. Zander, J. Nishinaga, K. Iga, and Y. Horikoshi
“Area selective epitaxy of InAs on GaAs(001) and GaAs(111)A by migration enhanced epitaxy”
J. Cryst. Growth (in press)
5. T. Takeuchi, J. Nishinaga, A. Kawaharazuka, Y. Horikoshi
“Atomic contribution to valence band density of states in gallium oxide and silicon oxide nano layered films”
Defect and Diffusion Forum, 297-301, 849-852, Apr. 2010
6. K.T. Liu, S.J. Chang, S.A. Wu, and Y. Horikoshi
“Crystal polarity effects on magnesium implantation into GaN layer”
Jpn. J. Appl. Phys. 49, 071001, Jul. 2010
7. J. Nishinaga, T. Hayashi, K. Hishida, and Y. Horikoshi
Electrical properties of C₆₀ delta-doped “GaAs and AlGaAs layers grown by MBE”
Phys. Status Solidi C, 7, 2486-2489, Oct. 2010
8. 西永慈郎、堀越佳治
“GaAs 基板上フラーレン C₆₀ の結晶成長と C₆₀ doped GaAs の電気的特性”
表面科学, 31, 632-636, Dec. 2010
9. S. Miyazawa, S. Ichikawa, Y. H. Liu, S. Y. Ji, T. Matsuoka, and H. Nakae,

"Novel Substrate LaBGeO₅ Lattice-matching to InN"

phys.stat.sol., (in press).

10. T. Kimura, Y. Liu, Y. Zhang, K. Prasertsuk, J. G. Kim, N. Hasuike, H. Harima, R. Katayama, T. Matsuoka,

"Growth Temperature Dependence of Phase Purity in InN Grown by Pressurized MOVPE", *phys. stat. sol. (c)*, (accepted).

11. Y. T. Zhang, Y. H. Liu, T. Kimura, M. Hirata, K. Prasertusk, R. Katayama, and T. Matsuoka,

"Effect of Growth Temperature on Structure Properties of InN Grown by Pressurized-Reactor Metalorganic Vapor Phase Epitaxy ",
phys. stat. sol. (c), 8(2), pp. 482–484 (2011).

12. T. Hanada, T. Shimada, S. Y. Ji, K. Hobo, Y. H. Liu, and T. Matsuoka , "Strain relaxation mechanism of InGaN thin film grown on m-GaN", *phys. stat. sol. (c)*, 8(2), pp. 444-446 (2011).

13. Matsuoka,

"New Possibility of MOVPE-Growth in GaN and InN, - Polarization in GaN and Nitrogen-Incorporation in InN -"

Proc. SPIE, "Gallium Nitride Materials and Devices II", 6900-26, (accepted).

(4-2) 知財出願

① 平成22年度特許出願件数(国内 0件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 0件)