

「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」  
平成 21 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告
----------------

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. 研究実施体制

(1) 堀越グループ(早稲田大学)

① 研究代表者:堀越 佳治(早稲田大学先進理工学部、教授)

② 研究項目

- ・ 超格子太陽電池の理論的検討
- ・ GaAs 系超格子太陽電池の研究
- ・ カルコパイライト結晶成長の研究
- ・ カルコパイライト系太陽電池の研究

(2)「松岡」グループ(研究機関別)

① 主たる共同研究者:松岡 隆志 (東北大学・金属材料研究所、教授)

② 研究項目

- ・ MOVPE 法による超格子構造作成法の研究
- ・ InGaAlN 系超格子太陽電池作成法の研究
- ・ InGaAlN 系結晶成長および評価の研究
- ・ デバイス製作と評価に関する研究
- ・ 結晶成長シミュレーション

## § 2. 研究実施内容

### (1) 研究のねらい

太陽電池の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。本研究では、吸収効率の高い材料を実現する手段として、励起子吸収を積極的に利用する。このためには励起子吸収が大きい材料や構造を用いる必要がある。励起子束縛エネルギーの高い材料を用いることが最も有効な手段であるが、励起子束縛エネルギーの低い材料であっても超格子構造を用いることにより励起子吸収を促進することができる。本研究では励起子束縛エネルギーの高い材料としてCuGaSe<sub>2</sub>(CGS)およびIn<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-x-y</sub>N、超格子材料としてAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs超格子およびGaN/In<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-x-y</sub>N超格子を取り上げ、吸収効率増大の確認と高効率太陽電池の実現を目指して研究を進めている。とくにGaN/In<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-x-y</sub>N超格子では、この系で最もバンドギャップが小さいInNの高品質化を進めると共に、高いIn組成を持つIn<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-x-y</sub>N結晶の実現をねらって研究を進めた。

### (2) これまでの研究の概要

カルコパイライト系の材料の一つCGSは、バンドギャップが比較的小さい(1.68eV)にも拘らず、高い励起子束縛エネルギー(20meV)をもつ。しかしCGSはp型伝導を示し、n型結晶の成長がきわめて困難である。pn接合太陽電池を実現するためにはn型結晶の取得が必要であり、このためCGSの高純度化とn型ドーピングの研究を進めてきた。現在までにn型化は実現していないが、添加したドーパントがドナーとして作用していることが確認されている。AlGaAs/GaAs超格子太陽電池に関しては、理論と実験により励起子吸収による増感を確認すると共に、結晶性とプロセス技術の改善により、効率20%を実現した。一方GaN/In<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-x-y</sub>N超格子では、太陽光スペクトルに対応した超格子を実現するために、これまでにこの混晶系の最も長波長に相当するInN結晶の高品質化を実現した。この研究ではInNにおける気相-固相間の高い窒素平衡蒸気圧に対処するため、本プロジェクトで独自に開発した加圧型有機金属気相成長(PR-MOVPE)法により、結晶品質の改善を行った。

### (3) 今年度の進捗状況

①CGS高品質化に関する研究：前年度に引き続き、高品質CGSの成長を目指して格子整合性の良いGaAs基板上への成長の研究を進めた。その結果、正孔濃度を10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>台に低減できたが、この結晶に対するドナー不純物のドーピングにも拘らず結晶は依然としてp型伝導を示した。しかしフォトルミネッセンスには強いドナー・アクセプター対発光が観察され、不純物原子がドナーとして作用していることが確認された。またnCdS/pCGSヘテロ接合構造の検討も進めた

②Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs超格子太陽電池：これまでに二次元電子構造を持つ超格子太陽電池の効率と三次元的バルク太陽電池の相違を理論的に明らかにし、AlGaAs/GaAs超格子太陽電池の特性より、励起子の効果を確認した。さらにp型AlGaAs窓層の組成最適化により、1sun効率とし

て20%、 $V_{OC} = 1.08 \text{ V}$  を実現した。

③高品質 InN の成長：InN 結晶の高品質化のため加圧下で成長できる有機金属気相成長装置 (PR-MOVPE) を開発し、InN 薄膜結晶の高品質化を進めた。これによって超格子の形成に不可欠な、平坦な成長面を持つ高品質 InN 結晶薄膜の成長に努めた。

④ $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$  の混和領域の拡大：この系のバンドギャップを太陽電池に適した値に近づけるためには In 分率の増大が不可欠である。このために PR-MOVPE に加えて結晶表面のステップを利用することによる結晶中への In の取り込み効率の上昇を図った。

#### (4) 今期の研究成果

①CGS 高品質化に関する研究：残留正孔濃度を  $10^{16}\text{cm}^{-3}$  台に低減できたにもかかわらず n 型結晶は得られていない。しかしドナー不純物の添加により強いドナー・アクセプター対発光が観察されたことから確実にドナーは増加していると考えられる。n 型化実現の研究と並行して nCdS/pCGS ヘテロ接合の試作を試み、CGS のバンド構造から予想される効率スペクトルを得た。

② $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  超格子太陽電池： $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  超格子吸収層の厚さを増加させるとともに p 型 AlGaAs 窓層構造を最適化し、1sun 効率として20%、 $V_{OC} = 1.08 \text{ V}$  を実現した。同時に製作した2倍の吸収層厚を持つ GaAs pin 太陽電池を凌駕する特性を得た(図1、2)。さらなる高効率を狙って AlSb/GaSb 系超格子を用いた間接バンド伝導太陽電池を提案した。

③高品質 InN の成長：PR-MOVPE 法を活用するとともに、サファイア基板上的 InN 成長における表面極性依存性を調べ、平坦な成長層を得る上で N 極性が特に優れていることを発見した。これにより平坦な成長面を持つ InN 薄膜結晶の成長に成功した(論文 10)。

④ $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$  の混和領域の拡大：この問題の解決にも N 極性面への成長が極めて有効であることを見出した。具体的に得られた In 組成は、Ga 極性面上の  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$  では 4% であるのに対して、N 極性面上では 12%と遙かに高くなった。さらに結晶表面の原子ステップを利用することによる結晶中への In の取り込み効率の上昇を確認した。

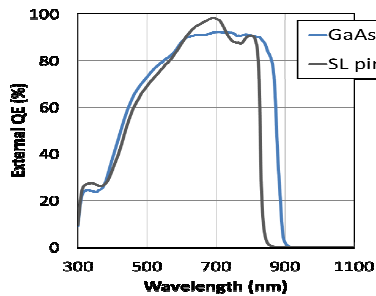


図1 超格子太陽電池の効率

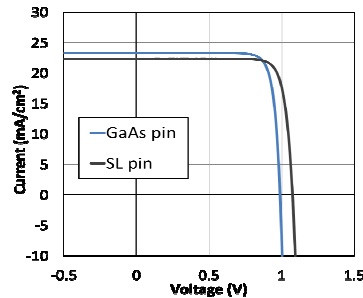


図2 超格子太陽電池の出力特性

**超格子: 吸収層厚:1.5 $\mu$ m**  
 $V_{OC}=1.08$  V  
 $I_{SC}=22.3$  mA/cm<sup>2</sup>  
 FF: 82.3 %  $\eta=20.50$  %

**参照用GaAs:3.0 $\mu$ m**  
 $V_{OC}=0.99$  V  
 $I_{SC}=23.3$  mA/cm<sup>2</sup>  
 FF: 82.8 %  $\eta=19.09$  %

### (5) 今後の見通し

- ① CGSのn型化と並行してCIS/CGS超格子による変調ドーピングによるn型化の検討。
- ②  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  超格子太陽電池では最適化と光子再利用によりレコードを目指す。
- ③ 高品質 InN の成長: InN の残留電子濃度を低減し、InN 太陽電池の実現。
- ④  $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$  太陽電池: PR-MOVPE 法、N極性面の利用、表面原子ステップの応用などにより、In分率を増加させ、太陽光スペクトルに整合する超格子を実現し、太陽電池を製作。

## §3. 成果発表等

### (3-1) 原著論文発表

#### ● 論文詳細情報

1. Miki Fujita, Atsushi Kawaharazuka, and Yoshiji Horikoshi, "Characteristics of CuGaSe<sub>2</sub> layers grown on GaAs substrates", Journal of Crystal Growth, 2013. (DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.171)
2. Jiro Nishinaga and Yoshiji Horikoshi, "Crystalline and electrical characteristics of C<sub>60</sub> uniformly doped GaAs layers", Journal of Crystal Growth, 2013. (DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.044)
3. Marlene Zander, Jiro Nishinaga, and Yoshiji Horikoshi, "Selective area growth of InAs nanostructures on faceted GaAs microstructure by migration enhanced epitaxy", Journal of Crystal Growth, 2013. (DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.089)
4. K. Prasertsuk, Y. H. Liu, T. Kimura, Y. T. Zhang, T. Iwabuchi, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Relationship between Residual Carrier Density and Phase Purity in InN Grown by Pressurized-Reactor MOVPE", phys. stat. sol. (c), vol. 9, No. 3-4, pp. 681-684 (2012) (DOI: 10.1002/pssc.201100404)
5. J. G. Kim, Y. Kamei, A. Kimura, N. Hasuike, H. Harima, K. Kisoda, Y. H. Liu, and T.

- Matsuoka, "Raman-scattering Characterization of InN Films Grown by Pressurized Metalorganic Vapor Phase Epitaxy", *phys. stat. sol. (b)*, vol. 249, No. 4, pp. 779-783, 2012 (DOI: 10.1002/pssb.201147452)
6. T. Kimura, K. Prasertsuk, Y. Zhang, Y. Liu, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Phase Diagram on Phase Purity of InN grown Pressurized-Reactor MOVPE", *phys. stat. sol. (c)*, vol. 9, No. 3-4, pp. 654-657, 2012 (DOI: 10.1002/pssc.201100390)
7. J. H. Choi, S. Kumar, S. Y. Ji, K. Shojiki, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Effect of Nitridation on Indium-composition of InGaN Films", *Key Eng. Mater.*, vol. 508, pp. 193-198, 2012 (DOI:10.4028/KEM.508.193)
8. R. Katayama, Y. Fukuhara, M. Kakuda, S. Kuboya, K. Onabe, S. Kurokawa, N. Fujii, and T. Matsuoka, "Optical Properties of the Periodic Polarity-inverted GaN Waveguides", *Proc. SPIE*, vol. 8268, pp. 826814-1-826814-10, 2012 (DOI: 10.1117/12.909831)
9. K. Shojiki, T. Hanada, T. Shimada, Y. H. Liu, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Tilted domain and indium content of MOVPE-grown InGaN layer on m-plane GaN substrate", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, No. 4, pp. 04DH01 1-4, 2012 (DOI: 10.1143/JJAP.51.04DH01)
10. T. Iwabuchi, Y. H. Liu, T. Kimura, Y. T. Zhang, K. Prasertsuk, H. Watanebe, N. Usami, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Effect of Phase Purity on Dislocation Density of Pressurized-Reactor Metalorganic Vapor Phase Epitaxy Grown InN", *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 51, No. 4, pp. 04DH02 1-4, 2012 (DOI: 10.1143/JJAP.51.04DH02)

### (3-2) 知財出願

- ① 平成24年度特許出願件数(国内 3件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 3件)