

「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

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

太陽電池の省資源・低コスト化を実現するため薄膜化と高効率化を同時に実現する必要がある。この方向はほとんどすべての太陽電池研究が目指す方向であるが、本計画では、励起子吸収を積極的に利用できる構造を実現することにより、この目的を達成する。

励起子の基本的な性質をもとに、励起子によって実際に吸収係数が増大することを理論計算および AlGaAs/GaAs 超格子構造において確認した。しかし太陽電池の系は散逸系であるため、散逸を考慮したモデルによる理論検討をスタートさせた。また励起子による増感という観点から、いろいろな材料系が候補として挙げられたが、それらの有用性の検討を進め、おもにカルコパイライト系と AlGaInN 系に絞込むこととした。カルコパイライト系については、その製作技術として 2009 年 10 月からマグネトロンスパッタリング法および分子線エピタキシャル成長法の二つの方法の整備を進め、ともに 2010 年 3 月に完成した。スパッタリング法に関しては今後 MEE の原理を導入することにより、品質の高いセルの製造を目指す。分子線エピタキシャル成長法に関しては、結晶品質の高い超格子を実現し、励起子を有効に利用するシステムを実現する。これらの装置での成果を踏まえ、今後本格装置の導入を検討する。

AlGaInN 系については高温成長による非混和域の縮小をねらう方向と、超格子により非混和域の解消をねらう方向の研究を進めてきた。前者については高温成長に不可欠な加圧下で成長可能な有機金属気相成長 (MOVPE) 装置を新たにデザインし、加圧成長の効果を InN の成長によって確認した。また後者についても、InN は超格子を形成する場合のキー材料となるため、MBE 装置の改良により高品質 InN 成長の研究を進めた。

このほかこれまで進めてきた ZnO に関してはスパッタリング法によって均質な低抵抗膜を実現した。今後カルコパイライト太陽電池の電極層として応用していく予定である。

## § 2. 研究実施体制

(1)「研究代表者(堀越)」グループ

①研究分担グループ長:堀越 佳治(早稲田大学、教授)

②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)「共同研究(松岡)」グループ

①研究分担グループ長:松岡 隆志(東北大学、教授)

②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, 紀 世陽 GaN 系結晶成長

## § 3. 研究実施内容

本年度は励起子増感太陽電池の可能性のある各種材料について検討を進め、励起子増感の有用性の確認を行った。このために励起子吸収の考察を理論的、実験的にすすめ、特に後者については AlGaAs/GaAs 超格子を用いて原理確認を進めた。さらに材料の絞込みを行い、カルコパイライト系と AlGaInN 系に集中して研究を進めることとした。ZnO については今期集中的に研究を進め、カルコパイライト系太陽電池の電極層として使用可能なレベルを実現した。

1) 励起子吸収による増感効果

増感効果を評価するため、バルク半導体の励起子吸収の考察した。半導体光吸収における励起子の効果は、バンド端以下の励起子準位による吸収に加え、バンド端以上の連続準位における吸収の増加にも表れる。これは、電子・正孔間の引力相互作用により波動関数の重なりが大きく

なり、伝導帯から価電子帯への遷移確率が大きくなるためである。有効質量近似を用いた励起子のシュレディンガー方程式を解くと、光吸収を表す複素誘電率の虚数部  $\kappa_2$  は、バンド端以下の束縛状態に対して(1)、バンド端以上の連続状態に対して(2)、のように表すことができる。これらの式の下線部が励起子吸収による増感効果を表わす。

$$\kappa_2 = \frac{e^2}{m^2} \frac{\pi}{\epsilon_0 \omega_q^2} \langle \mu | \hat{\mathbf{e}}_q \cdot \mathbf{p} | \nu \rangle \times \frac{1}{\pi a^3} \sum_n \frac{1}{n^3} \delta(E_g - \frac{Ry^*}{n^2} - \hbar \omega_q) \quad (1)$$

$$\kappa_2 = \frac{e^2}{m^2} \frac{\pi}{\epsilon_0 \omega_q^2} \langle \mu | \hat{\mathbf{e}}_q \cdot \mathbf{p} | \nu \rangle \times \frac{2\pi}{(2\pi)^3} \left( \frac{2\mu^* m_0}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} Ry^{*\frac{1}{2}} \frac{\exp(\pi\alpha)}{\sinh(\pi\alpha)}, \quad \alpha = \frac{1}{a^* k} = \left( \frac{Ry^*}{\hbar\omega - E_g} \right)$$

これらの値を GaAs の電子・重い正孔間の遷移に対して実際に計算した結果を図1に示す。バンド端以下の輝線状の吸収に加え、バンド端以上の吸収においても吸収が著しく増大する。このことは励起子による増感効果が吸収効率の増大に有効であることを示している。今後は散逸を考慮したモデルによる理論検討を進める。

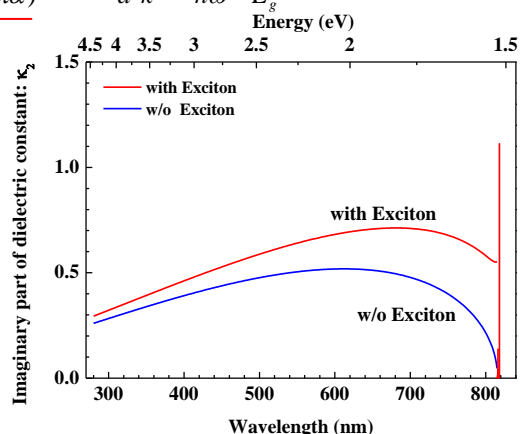


図1. 励起子吸収

## 2) カルコパイライト系太陽電池

カルコパイライト系結晶の成長技術として、マグネトロンスパッタリング法とMBE法の整備を行った。前者については Cu, CuInGa, Se のターゲットを準備し、金属元素と Se を交互に供給し、MEE の効果を利用して結晶性の改善を図る。MBE 法では、各元素を独立に供給するとともに、Se についてはクラッキングにより反応の活性化を図る。これらの装置の実験成果を踏まえ、今後の本格装置導入について検討を行う。

## 3) AlGaInN 系太陽電池

今期は MBE 法および MOVPE 法において、AlGaInN 系で最もエネルギーギャップの小さい InN について研究を進めた。InN は、この系で多接合セルを構成する場合、長波長端を受け持つ材料であると同時に、超格子の基本材料でもある。これらの成長方法ではサファイア基板を用いるのが一般的であるが、InN と格子間隔が整数比の関係にある MgO を用いることにより、結晶性が大きく改善されることを見出した(図 2,3)。一方、加圧 MOVPE 法による InN の成長では、

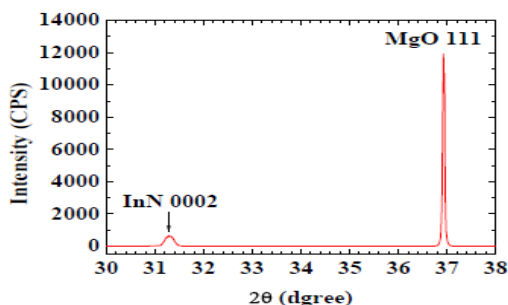


図2. MgO 基板上成長 InN のX線回折

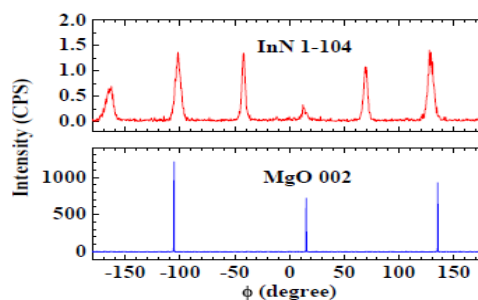


図3. XRD φ スキャン

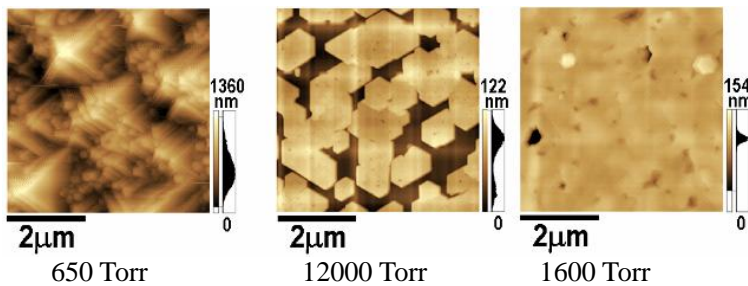


図4. 加圧MOVPE成長における表面モフォロジー

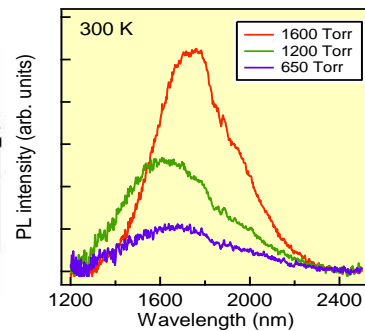


図5. InN のフォトルミネッセンス

成長時圧力の増加とともに、InN薄膜の表面モフォロジーや結晶性は改善され、フォトルミネッセンスの発光効率も大幅に増加した(図4)。温度625°Cでサファイア(0001)基板上に直接成長されており、測定温度は室温である。圧力の増加とともに残留電子濃度も単調に減少しており、N空格子点密度が減少していることを示している。

#### 4) ZnO の進捗状況

ZnO は、ZnCdO と組み合わせることにより、可視紫外域の太陽電池とカルコパイライト系の電極層への応用を想定して研究を開始した。MBE成長ではRFプラズマ法およびオゾン法により高純度化と結晶性の向上に努め、残留電子密度の低減と高い電子移動度を実現した。さらにCuドーピングにより、弱いながらもp型結晶の実現を見た。Cuのドーピングに対し表面モフォロジーについては、Cu濃度が $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 程度まではアンドープ結晶に比べて平坦性が改善される。これを用いることにより、紫外線用のセル構造が可能となった。一方、マグネトロンスパッタリング法においても低抵抗薄膜成長の研究を進め、ITOガラス基板上に均質で低抵抗なZnO薄膜の成長に成功した。ZnO太陽電池の最適化については、今期を持太陽電池の電極層としての応用に利用していく。

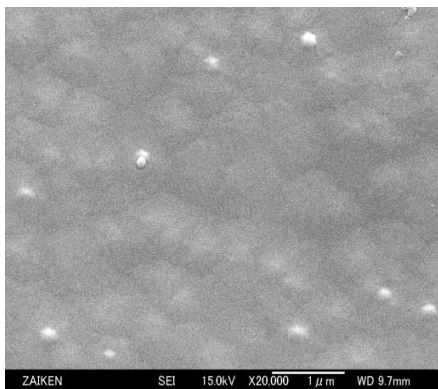


図6. アンドープ ZnO の表面 SEM

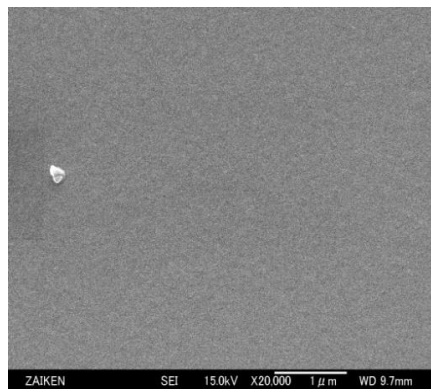


図7. Cu( $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ) の表面 SEM