

「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

H22 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

- ・カルコパイライト系太陽電池の研究
- ・カルコパイライト系結晶のエピタキシャル成長
- ・ $\text{CuGaSe}_2/\text{CuInSe}_2$ 超格子の製作
- ・超格子太陽電池の理論的効率
- ・Si を含む超格子の結晶成長
- ・Si 系超格子太陽電池研究の研究

(2) 松岡グループ(東北大学)

① 主たる共同研究者:松岡 隆志(東北大学金属材料研究科、教授)

② 研究項目

- ・窒化物半導体の MOVPE 法による結晶成長
- ・窒化物半導体結晶の品質評価
- ・InN単結晶の高品質化
- ・窒化物半導体超格子太陽電池の研究

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

1. 研究の狙い

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、少しでも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。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高い吸収効率が期待される。超格子構造によって励起子吸収はさらに促進される。

2. これまでの研究概要

励起子束縛エネルギーの大きい材料は、たとえば紫外領域に吸収端を持つようなワイドバンドギャップ半導体であり、太陽電池に適した 1.5eV 付近にバンドギャップをもつ半導体では励起子束縛エネルギーはきわめて小さい。これまでの研究でカルコパイライト系の材料の一つ CuGaSe_2 (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) をもつことを見出した。今期はこの材料系における超格子効果について検討した。 $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ 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した。一方 InGaN/GaN (InN) 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、この混晶系の最も長波長に相当する InN 結晶の高品質化が不可欠である。 InN については、気相-固相間の高い窒素平衡蒸気圧のため、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. 今年度の進捗状況と成果

【超格子太陽電池の定式化】: 二次元構造の超格子太陽電池の効率を三次元的バルク太陽電池と比較するための定式化を行い、 $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ 超格子太陽電池の効果を確認した^{1,3)}。

【 CuGaSe_2 高品質化の研究】: CGS は CuInSe_2 (CIS) に比べて吸収係数大きいことが期待される。一方この材料は CuInSe_2 との超格子を構成する場合きわめて重要である。このため前年度に引き続き、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、成長条件の最適化により CGS の結晶性は大きく改善された⁶⁾。成長した CGS はすべて p 型伝導を示し、移動度は室温で $>200\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、 150K で $1200\text{cm}^2/\text{Vs}$ と高い値を示した⁵⁾。

【 CuGaSe_2 の n 型化の研究】: 次のステップは pn 接合の形成であるが、これまで CGS で n 型結晶を実現した報告はない。そこで今期 CGS の n 型化の研究をスタートした。CGS ではドナーの生成エネルギーが高く、ドーピングに伴う空孔子点密度の増加によって正孔密度はかえって増加してしまう。実際に幾つかの不純物元素についてそのような傾向を確認した。そこで MEE 法により熱平衡からずれた条件下での成長を進めている。

【CGS/CIS 歪補償超格子太陽電池の研究】: これまでの研究で超格子による励起子吸収効果が効率の増強に効果があることを示してきた。CGS のように励起子束縛エネルギーの大きい材料によって構成される超格子では、更なる吸収効率の増強が期待される。 GaAs 基板上に成長することを考えた場合、 GaAs 基板と CIS および CGS との格子不整合はそれぞれ $\sim 2.3\%$ (圧縮) および

+0.7%(引っ張り)であり、GaAsと格子整合する $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_2$ (CIGS)は $X=0.23$ で得られる。一方臨界膜厚(~10 nm)以下のCISとCGSを交互に積層し、歪を補償した超格子構造を成長することにより、欠陥の形成を抑制し、高品質の超格子を成長することが可能である。計算では、格子整合に近い組成として(CIS 1 nm)/(CGS 3 nm)を単位構造とした超格子およびIn組成25%のバルクCIGSを選び、吸収率を比較評価した。図1に示すように、CIS/CGS超格子、CIGSともに1.4 eV付近に吸収端を持つ。しかしながら超格子構造では、励起子結合エネルギーが約15 meVと大きいことから、サブバンドの吸収端近傍には2次元系の励起子吸収に特徴的な非常に強い吸収が現れる。吸収効率はCIGSバルクに比較して約20%高い。現在超格子構造の最適化を進めている。

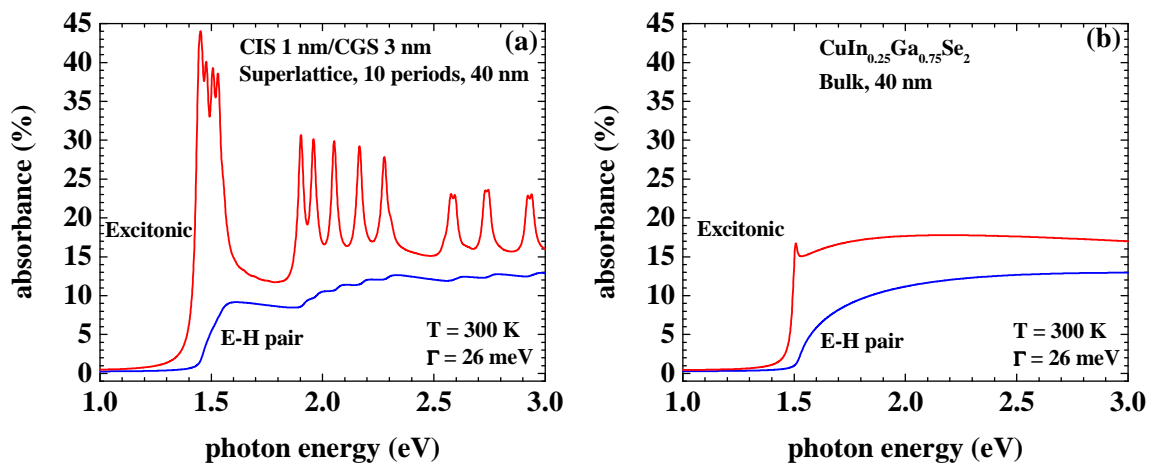


図1. (a)CIS/CGS超格子および(b)バルクCIGSの吸収率スペクトル

【InGaN/GaN(InN)超格子太陽電池の研究】:PR-MOVPE法により、InN結晶の品質向上に努めた⁸⁾。InN膜は六方晶(ウルツ鉱型)であるがエピタキシャル結晶には立方晶の混入が見られることを発見し、六方晶構造の純度をほぼ100%にすることに成功した^{9,10)}。またInN分率の大きいInGaNの成長に関しては基板結晶の傾斜角とIn取り込み率に強い相関があることを見出した。

4. 今後の見通し

- (1) CGS結晶のドーピング制御とn型化:熱的平衡条件からずれた条件下でのドーピングを試み、CGSのn型化をねらう。これよりpn接合を実現。さらにn型化のもう一つの試みとしてCIS/CGS超格子への変調ドーピングによるn型化を試みる。
- (2) CGS/CIS超格子の結晶成長と超格子太陽電池の試作:GaAs基板上に歪補償型超格子の試作を行う。具体的にはCIS(1nm)/CGS(3nm)超格子の成長。
- (3) InNの高品質結晶:さらなる高品質化によりキャリア濃度 $10^{17}/\text{cm}^3$ 台を実現しpn接合製作する。さらにInリッチIn(Ga, Al)N($E_g \sim 1.9\text{eV}$)を実現、InNとの超格子実現。
- (4) 新しい超格子太陽電池材料研究:Si基板上のSi/SiO₂超格子の試作を行う。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

1. Jiro. Nishinaga, Atsushi Kawaharazuka, Koji Onomitsu, Klaus H. Ploog, and Yoshiji Horikoshi, "Effect of excitons in AlGaAs / GaAs superlattice solar cells", *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 052302, 2011, (DOI: 10.1143/JJAP.50.052302).
2. Jiro Nishinaga and Yoshiji Horikoshi, "Growth and characterization of C₆₀/GaAs interfaces and C₆₀ doped GaAs", *J. Cryst. Growth* 323, 135-139, 2011, (DOI:10.1016/j.jcrysgro.2010.11.068)..
3. Atsushi Kawaharazuka, Koji Onomitsu, Jiro Nishinaga, and Yoshiji Horikoshi, "Effect of excitons on the absorption in the solar-cell with AlGaAs/GaAs superlattice grown by molecular beam epitaxy", *J. Cryst. Growth* 323, 504-507, 2011, (DOI:10.1016/j.jcrysgro.2010.12.051)
4. Jiro Nishinaga, Atsushi Kawaharazuka, Koji Onomitsu, Klaus H. Ploog, and Yoshiji Horikoshi "Excitonic absorption on AlGaAs / GaAs superlattice solar cells" *Physica Status solidi C* 9 (2) 330-333 (FEB 2012), (DOI: 10.1002/pssc.201100276)
5. Miki Fujita, Atsushi Kawaharazuka, Jiro Nishinaga, Klaus H. Ploog, and Yoshiji Horikoshi, "Growth of CuGaSe₂ Layers on Closely Lattice-Matched GaAs Substrates by Migration-Enhanced Epitaxy" *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 125502 (DEC 2011), (DOI:10.1143/JJAP.50.125502)
6. M. Fujita, T. Sato, T. Kitada, A. Kawaharazuka and Y. Horikoshi, "Successful growth of Cu₂Se-free CuGaSe₂ by Migration-Enhanced Epitaxy", *J. Vacum. Sci. Tech. B.* 30, 02B126 (FEB 2012), (DOI:10.1116/1.3690456)
7. Marlene Zander, Jiro Nishinaga, Kazuki Iga, and Yoshiji Horikoshi, "Area selective epitaxy of InAs on GaAs(001) and GaAs(111)A by migration enhanced epitaxy", *J. Cryst. Growth* 323, 9-12, May 2011, (DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.09.029)
8. T. Matsuoka, Y. H. Liu, T. Kimura, Y. T. Zhang, K. Prasertsuk, and R. Katayama, "Paving the Way to High-quality Indium Nitride -The Effects of Pressurized Reactor -", *Proc. SPIE*, 7945, pp. 7945-1-7945-5 (2011), (DOI 10.1117/12.869771)
9. T. Kimura, K. Prasertsuk, Y. Zhang, Y. Liu, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Phase Diagram on Phase Purity of InN Grown by Pressurized-Reactor MOVPE", *phys. stat. sol. (c)*, 9(3-4), pp. 654-657 (2012), (DOI 10.1002/pssc.201100390)
10. 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)*, 9(3-4), pp. 681-684 (2012), (DOI 10.1002/pssc.201100404).

11. 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)*, 249, pp. 779-783 (2012),(DOI 10.1002/pssb.201147452.)
12. 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.*, **508**, pp. 193-198 (2012). (DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.508.193)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)