

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月28日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22760233

研究課題名（和文） InN/GaN超格子擬似混晶を用いた太陽電池の研究

研究課題名（英文） Study on solar-cells using InN/GaN superlattice pseudo-alloy

研究代表者

河原塚 篤（KAWAHARAZUKA ATSUSHI）

早稲田大学・高等研究所・准教授

研究者番号：40329082

研究成果の概要（和文）：本研究では半導体太陽電池の高効率化に関する研究を行った。太陽電池の光吸収層として、ナノメートルスケールで制御された半導体ヘテロ構造（超格子）を用いることにより太陽光を有効に吸収し、太陽電池の効率向上を試みた。超格子活性層の有効性を検証するため、AlAs/GaAsを用いたプロトタイプの実験的、理論的研究を行った。またInN/GaN超格子擬似混晶の実現に向けた要素技術として、分子線エピタキシー法を用いたInN結晶成長の研究を行った。

研究成果の概要（英文）：Implementation of highly efficient semiconductor solar-cells are investigated. Semiconductor hetero-structures controlled in nano-meter-scale (superlattice) is employed as the active layer to enhance the efficiency of the solar-cells by increasing the absorption of sunlight. Theoretical and experimental investigations are performed on the AlAs/GaAs superlattices as prototypes to confirm the validity of the superlattice active layer. Growth of InN by molecular beam epitaxy is investigated for the applications of InN/GaN short-period superlattice.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子・電気材料工学

キーワード：InN / 分子線エピタキシー / 太陽電池 / 窒化物半導体 / 超格子

### 1. 研究開始当初の背景

Ⅲ族窒化物半導体は、環境調和性に優れた材料であり、紫外から可視、赤外までの広範囲をカバーする光素子用材料、蛍光灯に替わる照明用白色光源用材料として注目されている。さらに、窒化物半導体 InAlGa<sub>N</sub> は単一の材料系で太陽光スペクトルの大部分をカ

バーすることが可能であり、太陽電池用材料としても高いポテンシャルを有している。これらの素子の高効率化には、結晶の高品質化が不可欠である。窒化物半導体素子の効率を下げる要因として、混晶組成の大部分が非混和領域に覆われており、特に In 組成の大きい緑色の領域において相分離による混晶の不均一性が大きいことが挙げられる。

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  混晶は組成  $x$  を変化させることにより、紫外から近赤外までの幅広い波長領域をカバーすることが可能である。しかし実際には図 1 の  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  の相図に示されるように、非混和領域が広く組成の大部分は実現不可能である。この材料を用いた緑色・赤色波長領域の LED の発光効率はきわめて低い。これは上記した非混和領域による材料の不均一とこれに伴う高い密度の点欠陥に起因する非発光再結合のためであると考えられ、太陽電池においても効率を低下させる大きな要因となる。

## 2. 研究の目的

本研究ではこのような非混和域の問題を回避するため、混晶の代わりに組成の異なる二つの結晶を交互に堆積した短周期超格子を用いる。たとえば  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  混晶の代わりに、 $\text{GaN}$  または  $\text{Ga}$  リッチ  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  と  $\text{InN}$  または  $\text{InN}$  リッチ  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  を 1~3 分子層ずつ交互に成長させることにより、短周期超格子を製作する。層数比または  $\text{Ga}$ -リッチ層と  $\text{In}$ -リッチ層の組成を変化させることにより、平均的な組成  $x$  を変化させることができる。こうして製作される短周期超格子は均質な混晶ではないが、超格子の周期を電子や正孔の拡がりよりも小さく選ぶことにより、あたかも均質な混晶のような伝導特性を示す。これによって非混和領域の影響を受けずに  $x$  の広い範囲の材料を形成することができる。短周期超格子では、 $\text{InN}$ -リッチ層、 $\text{GaN}$ -リッチ層ともに歪んだ形で成長するため、非混和領域におけるような高密度の欠陥は生じない。この結果、広い波長範囲における太陽電池の高効率化が可能になるものと考えられる。

さらに、半導体超格子構造の太陽電池への応用に焦点をあて、超格子中の光吸収および伝導特性に関する基礎研究を行った。太陽電池の高効率化には、光吸収の効率向上とともに生成されたキャリアを効率よく電流として取り出す必要がある。本研究では、半導体超格子構造による量子効果、バンドエンジニアリングに加え、励起子増感効果を積極的に用いた太陽電池の高効率化を目指す。このためにまず、励起子の効果に着目し効果の実証を目指した基礎的研究を行った。

## 3. 研究の方法

本研究では半導体超格子構造を用いた太陽電池の高効率化に重点をおいて研究を行った。このため、超格子活性層を用いた太陽電池構造のプロトタイプとして、結晶成長技術、素子製作技術が確立されている  $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$  超格子構造における光吸収における励起子(クーロン相互作用)の理論的解

析を行い、実験により検証を行った。

また、半導体超格子構造にバンドエンジニアリングの手法を取り入れ、これまでにない新しい構造を持つ太陽電池を提案し、その理論解析を行った。

## 4. 研究成果

### (1) $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ 超格子吸収の励起子効果

$\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$  超格子構造における光吸収における励起子(クーロン相互作用)の理論的解析を行い、実験により検証を行った。 $\text{GaAs}$  の励起子結合エネルギーは、主として電子の小さな有効質量に起因し、4.6 meV と室温の熱エネルギー 26 meV に比べてはるかに小さい。このことから室温あるいはそれ以上の温度で励起子が安定に存在できるかが問題となる。本研究のアイデアは、半導体ヘテロ構造を用いたキャリアの閉じ込めにより、励起子の安定化を図ることにある。基本となる構造は  $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$  超格子を活性層として用いた  $\text{GaAs}$ -PIN ダイオード構造太陽電池であり、 $(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As } 2\text{nm})/(\text{GaAs } 5\text{nm})$  を単位構造とし

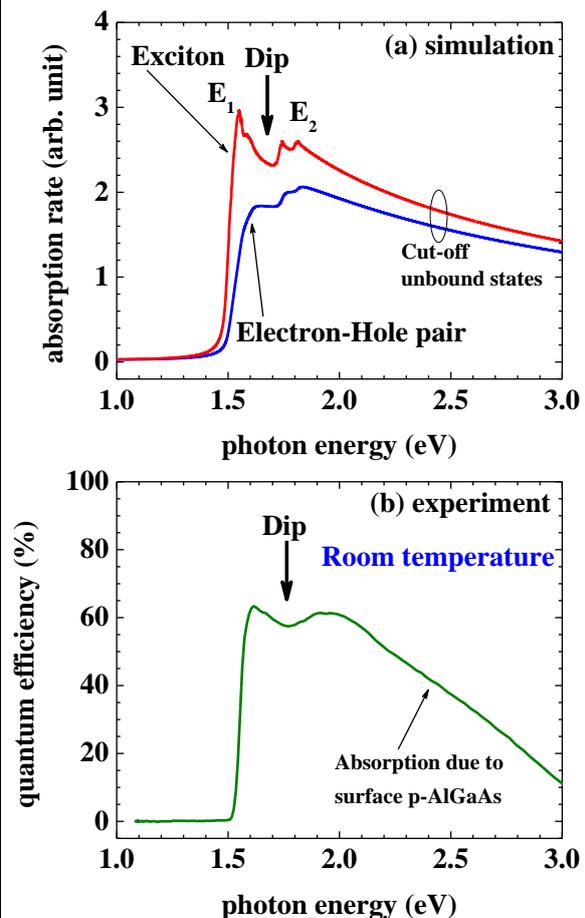


図 1  $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$  超格子太陽電池の吸収スペクトル(a)計算(b)光電流測定

た厚さ 1  $\mu\text{m}$  (140 cycle) のアンドープ超格子活性層を、P 型および N 型の GaAs で挟んだ構造である。実験で用いた構造をシミュレートするため、計算では同じ単位構造、5 周期分からなるスーパーセルを用い、周期的境界条件のもとで計算を行った。また、ブロードニングの効果を取り入れるため、ローレンツ関数の半値幅として室温の 26 meV を仮定した。半導体中のワニエ励起子は有効質量近似を用いた電子・正孔二体問題として定式化できる。励起子吸収の効率を計算するために、まず超格子中の電子、正孔の一電子波動関数を計算する。実験に用いた試料は厚さ 200 nm の AlGaAs 窓層をもち、バリア層のバンドギャップ以上の光に対しては吸収体として働く。したがって、計算では井戸内の束縛状態のみを考慮した。電子の束縛状態として二つのミニバンド (E1、E2) が得られる。一方、正孔では二つの重い正孔 (HH1、HH2) および二つの軽い正孔 (LH1、LH2) のミニバンドが得られる。E1 電子の波動関数は 30meV 程度のバンド幅を持っており、超格子全体に十分広がった状態を形成している。このことから、電子は超格子中を比較的自由に運動することが可能である。一方で HH1 バンドは重い有効質量を反映した局在性の強い波動関数をもつが、すぐ下に広がった LH1 バンドがあり、熱エネルギーによる励起することが可能である。従って光吸収により生じた電子、正孔は井戸内に局在することなく電流として有効に取り出せると考えられる。つぎに、これらの波動関数を用いて励起子の結合エネルギー、および増強因子を求める。広がった電子系を扱っているため閉じ込めの効果は大きくない。結合エネルギーの平均は 5.3 meV で、バルクの結合エネルギー 4.6 meV に対してわずかに増加している程度である。最後に得られた波動関数および結合エネルギーを用いて吸収率の計算を行った結果を図 1 (a) に示す。クーロン相互作用を無視した、電子・正孔対による吸収スペクトルが超格子のサブバンド構造及び 2 次元の状態密度から期待されるステップ状の特性を示すのに対し、クーロン相互作用を考慮した励起子による吸収ではサブバンドのバンド端付近に非常に鋭い立ち上がりを示す。励起子吸収にみられる二つのピークはそれぞれ E1 ミニバンド、E2 ミニバンドへの遷移による吸収である。励起子および電子・正孔対による吸収スペクトルの差は、明らかに励起子効果により光吸収が増大することを示している。今回の計算の範囲内で増強効果は約 20% である。計算結果を実験的に検証するために、実際の太陽電池素子に対して室温で、光電流スペクトルの測定を行った。図 4 (b) に示すように、実験においても 1.6eV および 1.9eV 付近に二つのピークを有するスペクトルが現れる。この二つの

ピークを持つスペクトルは励起子吸収に特徴的なスペクトルであり、電子・正孔対のスペクトルには表れない。励起子吸収の効果を取り入れた計算は実験結果をよく再現する。このことは、室温で動作する実際の太陽電池素子においても励起子吸収の効果が明確に表れていることを示している。これは超格子の閉じ込め構造により室温においても励起子が安定に存在し、光吸収の増大に効果を及ぼしていることを示しており、薄膜太陽電池の高効率化に、超格子構造を用いた励起子増強効果が有効であることを示している。

## (2) 2次元超格子の吸収特性の定式化

3次元バルク構造と2次元超格子構造の吸収特性を比較するための定式化を行った。これまでは、3次元と2次元の吸収特性を統一的に扱い直接比較する手法が存在しなかった。そこで、あらたに2次元構造における光学特性を定量的に評価する手法を開発し、バルクの吸収特性と定量的な比較を行った。2次元構造の吸収率を求める際の問題点は構造の厚さを定量的に評価する事が出来ない点にある。本研究のアイデアは素子構造すなわちヘテロ接合を形成する材料の厚さによる定式化に代わり、電子の波動関数を用いて定式化を行う点にある。このアプローチにより超格子の吸収率を定量的に評価するためには、構造中での光の減衰および吸収係数の深さ依存性を考慮に入れた定式化が必要である。深さに依存する吸収係数  $\alpha(z)$  は電子と正孔の包絡関数の重なり  $\chi_e(z)\chi_h(z)$  に比例する。したがって、局在の強い系では主に井戸層で吸収が起こり、短周期超格子のように波動関数が構造全体に広がっている場合には、吸収も構造全体で起こることになる。マクスウェル方程式に基づく古典的なエネルギーの散逸および、フェルミの黄金律に基づく量子力学的光吸収を用いることにより、吸収係数は

$$\alpha(z) = \frac{2\hbar}{\epsilon_0 n c \omega} \frac{1}{S} \sum_{m,n} C_{mn} \chi_c^{m*}(z) \chi_v^n(z)$$

$$C_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{m_0}\right)^2 |P_{cv}|^2 \langle \chi_c^m | \chi_v^n \rangle D_{cv}(\hbar\omega - E_g^{mn})$$

と表される。この吸収係数を用い吸収率は、

$$A = \int_0^{Lz} \alpha(z') e^{-\int_0^{z'} \alpha(z'') dz''} dz'$$

とあらわされる。この式は構造の次元、波動関数の局在性には依存せず2次元超格子、3次元バルクに共通して用いることが可能であり、これにより2次元と3次元の吸収特性

を直接比較する事ができる。とくにバルクでは吸収係数 $\alpha$ は定数であり、従来と同様に、

$$A = 1 - e^{-\alpha L_z}$$

となる。

### (3) 直接・間接混合型太陽電池

これまでにない新たなアイデアに基づく、太陽電池構造として、X点における電子伝導を用いた太陽電池を提案した。太陽電池の効率向上には、光の吸収効率の向上による短絡電流の増加が必要である。AlGaAs/GaAs 超格子構造を用いた励起子増感効果により、光の吸収効率は向上する。しかしながら、吸収率の高い材料、構造は、生成されたキャリアの再結合による損失が大きく電流の低下を招く可能性がある。この問題を解決するために、AlAs/GaAs 超格子太陽電池にX点における電子伝導を導入した新たな太陽電池構造を提案した。この構造は、直接遷移型であるGaAsの光吸収特性と間接遷移型であるAlAsの伝導特性を組み合わせた特異な構造である。光の吸収とキャリアの伝導をk空間中で分離することにより、直接遷移型の高い光吸収効率と間接遷移型の発光再結合の抑制を同時に実現し、短絡電流を増大させることが可能である。GaAs/AlAs 混晶は、Al組成の増加とともにバンドギャップが増加し、Al組成45%を境に直接遷移からX点に極小値をもつ間接遷移へ移行し光吸収効率が大幅に低下する。しかしながら、伝導帯と価電子帯の真空準位に対するエネルギー変化を考えると、Al組成の増加とともに価電子帯の頂上が低くなり、伝導帯の $\Gamma$ 点の底が高くなるのに対し、伝導帯のX点の底は低くなる。したがって、AlAs/GaAs 超格子においては、 $\Gamma$ 点ではGaAs層がエネルギーの低い井戸となるのに対し、X点では逆にAlAs層が井戸となる。GaAsの $\Gamma$ 点の有効質量が0.067であるのに対し、AlAsのX点の縦方向の有効質量は0.97と非常に大きいことから、GaAsおよびAlAs層の厚さを適当に選ぶことにより、 $\Gamma$ 点の量子化準位をX点よりも高くすることが可能である。実際、AlAs層の厚さを2nmに固定しGaAs層の厚さを変化させて、 $\Gamma$ 点およびX点の基底準位のエネルギーを計算すると、GaAs層の厚さを2nmまで薄くすると $\Gamma$ 点とX点のエネルギーが逆転し、X点が伝導体の底になる。更に(AlAs 2nm)/(GaAs 2nm)単位構造10周期分からなる超格子構造におけるサブバンドを計算すると、 $\Gamma$ 点の準位が1.73eVであるのに対し、X点は1.68eVと $\Gamma$ 点に比べ50meV低い。このように $\Gamma$ 点とX点のエネルギーが逆転した構造では、光吸収によるキャリアの生成とキャリアの伝導による電流の取

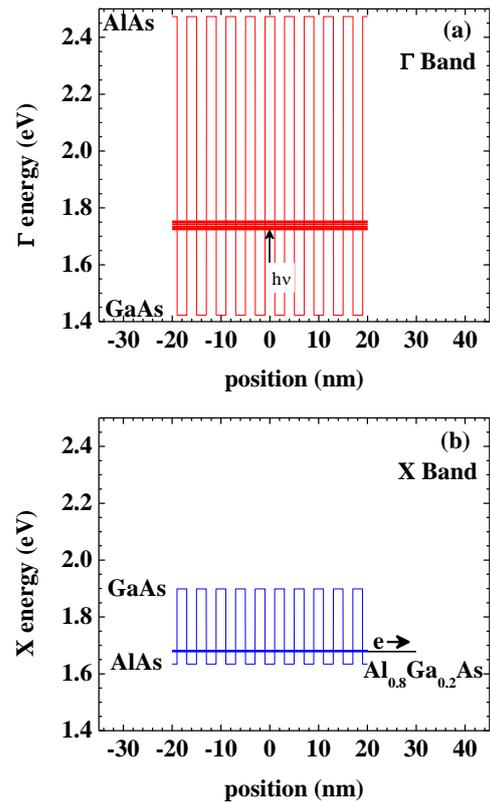


図2 (a) $\Gamma$ 点および(b)X点におけるポテンシャルとエネルギー準位

り出しをk空間中で分離することができる。図5に示すように、光吸収により $\Gamma$ 点に生成された電子は光学フォノンを放出して速やかにエネルギーの最も低いX点の底に緩和する。 $\Gamma$ 点とX点エネルギー差は室温に比べ十分大きいことから、X点に緩和した電子が再び $\Gamma$ 点に励起されることはなく、X点の伝導を通じて電極へ取り出される。電子伝導にX点を用いることにより、発光再結合によるキャリアの消滅は著しく低下し、短絡電流の減少が大幅に抑制される。X点の準位はAl組成80%のAlGaAsに、一方重い正孔の準位は-0.11 eVでAl組成20%のAlGaAsにマッチし、実効的なバンドギャップは1.84 eVとなりAl組成30%のAlGaAsに対応する。超格子構造を用いることから光吸収は励起子により増感され、バルク混晶に比べて吸収効率が向上する。このように、AlAs/GaAsが持つ特異なバンド構造を用いることにより、直接遷移/間接遷移混合型超格子構造の実現が可能であり、励起子増感による光吸収の増大とともに、発光再結合の抑制による短絡電流の増加が期待され、AlGaAs系太陽電池の効率向上に有効である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計6件) 全て査読付

- ① J. Nishinaga, A. Kawaharazuka, K. Onomitsu, K. H. Ploog, and Y. Horikoshi  
“Excitonic absorption on AlGaAs/GaAs superlattice solar cells”  
Physica Status solidi C 9, 330-333 (2012)
- ② M. Fujita, T. Sato, T. Kitada, A. Kawaharazuka, and Y. Horikoshi  
“Successful growth of Cu<sub>2</sub>Se-free CuGaSe<sub>2</sub> by Migration-Enhanced Epitaxy”  
J. Vacum. Sci. Tech. B. 30, 02B126 (2012)
- ③ M. Fujita, A. Kawaharazuka, J. Nishinaga, K. H. Ploog, and Y. Horikoshi  
“Growth of CuGaSe<sub>2</sub> Layers on Closely Lattice-Matched GaAs Substrates by Migration-Enhanced Epitaxy”  
Jpn. J. Appl. Phys. 50, 125502 (2011)
- ④ 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 323, 504 (2011)
- ⑤ 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. 50, 052302 (2011)
- ⑥ A. Kawaharazuka, T. Yoshizaki, T. Hiratsuka, and Y. Horikoshi  
“Effect of surface Ga accumulation on the growth of GaN by molecular beam epitaxy”  
Phys. Status Solidi C 7, 342 (2010)

[学会発表] (計6件)

- ① A. Kawaharazuka, M. Fujita, and Y. Horikoshi  
“Absorption efficiency of CuGaSe<sub>2</sub>/CuInSe<sub>2</sub> superlattice”  
WeA-1-4, The 17th international conference on molecular beam epitaxy Nara, Japan, 23-28 Sept. 2012
- ② M. Fujita, A. Kawaharazuka, and Y. Horikoshi  
“Characteristics of CuGaSe<sub>2</sub> layers grown on GaAs substrates”

ThP-28, The 17th international conference on molecular beam epitaxy Nara, Japan, 23-28 Sept. 2012

- ③ A. Kawaharazuka, K. Onomitsu, and Y. Horikoshi  
“GaAs/AlAs Superlattice Solar-Cell with X-Electron Conduction”  
Tu-3A. 5, 39th International Symposium on Compound Semiconductors, Santa Barbara, CA, USA, August 27-30 2012
- ④ A. Kawaharazuka, J. Nishinaga, and Y. Horikoshi  
“Excitonic Effect on the Semiconductor Solar-Cells with AlGaAs/GaAs Superlattices”  
21<sup>st</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), Fukuoka, Japan, November 28-December 2, 2011
- ⑤ A. Kawaharazuka, K. Onomitsu, J. Nishinaga, and Y. Horikoshi  
“Effect of excitons on the absorption in solar-cell with AlGaAs/GaAs superlattice grown by molecular beam epitaxy”  
16<sup>th</sup> International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Berlin, Germany, August 22-27, 2010
- ⑥ 河原塚篤、「超格子エキシトン太陽電池」日本結晶成長学会ナノ構造・エピタキシャル成長分科会シンポジウム  
「高効率ナノエピタキシャル太陽電池の最先端」、日本結晶成長学会ナノ構造・エピタキシャル成長分科会  
2012年4月26日~27日(金)、東京大学生産技術研究所

[図書] (計1件)

河原塚 篤 他, エヌ・ティー・エス,  
「高効率太陽電池」 pp. 98-105, 2012年

[産業財産権]

○出願状況 (計3件)

名称: CGS/CIS 超格子太陽電池  
発明者: 小野満恒二、山口浩司、河原塚篤、  
藤田実樹、西永滋郎、堀越佳治  
権利者: 日本電信電話(株)  
(学) 早稲田大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2013-061464  
出願年月日: 2013年03月25日  
国内外の別: 国内

名称：太陽電池  
発明者：小野満恒二、山口浩司、河原塚篤、  
藤田実樹、西永滋郎、堀越佳治  
権利者：日本電信電話（株）  
（学）早稲田大学  
種類：特許  
番号：特願 2013-0546394  
出願年月日：2013 年 03 月 18 日  
国内外の別：国内

名称：太陽電池  
発明者：堀越佳治、河原塚篤、小野満恒二、  
山口浩司  
権利者：日本電信電話（株）  
（学）早稲田大学  
種類：特許  
番号：特願 2012-166626  
出願年月日：2012 年 07 月 27 日  
国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河原塚 篤 (KAWAHARAZUKA ATSUSHI)  
早稲田大学・高等研究所・准教授  
研究者番号：40329082