

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686050

研究課題名(和文) 太陽電池の効率向上へ向けた光電変換材料でのフォトニック結晶効果の探求

研究課題名(英文) Study on photonic-crystal effects on photovoltaic materials towards efficient photovoltaic devices

研究代表者

富士田 誠之(Fujita, Masayuki)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：40432364

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,600,000円、(間接経費) 6,180,000円

研究成果の概要(和文)：太陽電池は、光電変換材料において光を吸収し、キャリアを発生させることで、光を電気エネルギーへ変換するデバイスであり、いかに光の捕獲・吸収を効率よく行うかが、重要なポイントである。本研究では、フォトニックバンドによる光モードの制御が可能なフォトニック結晶の共振モード効果と材料との相互作用を最大化するための基本原理に関して理論検討を行い、フォトニック結晶による共振効果と材料で決まる吸収効果の整合をとると、光と材料との効率的な相互作用が生じ、吸収効果が増大するという原理をフォトニック結晶 光電変換素子を作製することで実証するとともに、太陽電池応用へ向けた広帯域動作のための設計指針を得た。

研究成果の概要(英文)：We demonstrate an enhancement of the optical absorption and photoelectric-conversion efficiency of an ultrathin (50 nm) silicon active-layer photodetecting device using a two-dimensional photonic crystal. We show both experimentally and with simulations that the incident-light absorption within the active layer is enhanced by optical-resonance effects at the photonic band edge. We also find that a photonic crystal with deeper holes can lead to an even larger absorption enhancement due to better Q-factor matching between the photonic band-edge modes and the intrinsic material absorption. The experimentally observed photocurrent of the fabricated photonic crystal sample is increased by a factor of around 20 at the photonic band-edge wavelength relative to that of a control sample without the photonic crystal which is attributed to the improved Q matching. We also investigate broadband optical absorption enhancement in thin silicon photovoltaic devices by photonic crystal.

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：フォトニック結晶 光電変換材料 光電変換素子 光吸収 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

地球環境問題の解決に向け、無尽蔵に降り注ぐ太陽光の有効利用が可能となる太陽電池のエネルギー変換効率の大幅な改善が期待されている。光に作用する微細構造のうち、フォトニック結晶は固体結晶と同様に周期性をもち、光のエネルギーに対するフォトニックバンドが形成され、光のモードが自由空間とは異なる環境となる。

量子論に立ち返ると、発光現象は材料の電子物性だけでなく、屈折率と周辺環境で決定される光モードにも依存することがわかる。研究代表者は、本研究以前に、フォトニック結晶による光モードの制御を通じて余計な発光を抑え、有用な発光の効率を向上させるという発光制御の基本原則を世界に先駆けて実証することに成功してきた。

ここで、本研究課題の対象となる太陽電池は、光電変換材料において光を吸収し、キャリアを発生させることで、光を電気エネルギーへ変換するデバイスである。そのためにはまず、いかに光の捕獲・吸収を効率よく行うかが、重要なポイントである。研究代表者は、光吸収現象は発光の逆過程であり、発光と同様に光モードに依存するため、上記で述べた自身のこれまでの発光制御に関する研究から、フォトニック結晶で制御可能になると考え、当該研究の構想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、上記の研究背景を受けて、研究代表者が世界に先駆けて実証してきたフォトニック結晶の光モード環境の操作による発光制御を応用することで、光電変換材料への効率的な光閉じ込め・吸収を可能とする基本原理・設計指針を見出すことを目的とした。

3. 研究の方法

まず、フォトニック結晶の作用と光電変換材料における光吸収効果をモデル化し、フォトニック結晶を用いた次世代の高効率太陽電池へ向けて、効率的な光閉じ込め・吸収を可能とする一般的な設計指針を得る。その後、太陽電池応用に向けた具体的なフォトニック結晶構造をシミュレーションで探索していく。上記のようにして得られる理論検討・シミュレーション結果を受け、その検証のための試料を作製していき、光学・電気測定から吸収増大効果を見積もる。さらには、実験結果を理論検討・シミュレーションにフィードバックすることで、光電変換材料への効率的な光閉じ込め・吸収を可能とする具体的な設計を得ることを目指した。フォトニック結晶を形成する材料としては、太陽電池の代表的材料であり、光吸収の改善・一層の薄膜化が期待されるシリコン系材料を対象とすることにした。

4. 研究成果

本研究で得られた主な研究成果を以下にまとめる。

(1) フォトニック結晶による光吸収増大へ向けた一般的な設計指針

フォトニック結晶を導入した光電変換素子に関するモデルを図1に示す。透明基板上的の透明導電膜および透明導電膜・金属で挟まれた光起電力材料中に、フォトニック結晶の共振効果が導入されているとする。外部からの入射光の一部が共振器に捕獲され、共鳴吸収される。また、フォトニック結晶を透過した光は金属層で反射され、その一部も共振効果で吸収されるとする。この様子をモード結合理論にて、解析した結果を図2に示す。同図は共振波長における光吸収率が、フォトニック結晶の共振効果で決まる共振Q値 Q_r と、光起電力材料の吸収効果で決まるQ値 Q_a ($\propto n\omega/\alpha c$: n は屈折率, ω は角周波数, α は吸収係数, c は光速)の比でどのように依存するかを示す。同図より、最大吸収率は、 Q_r と Q_a が等しいとき達成されることがわかる。つまり、光起電力材料の吸収効果とフォトニック結晶の共振効果のQ値の整合条件が満たされるとき、最大光吸収が起こるという一般的な設計指針が得られた。これより、光電変換素子において、素子材料の吸収効果が弱くなる波長域に、共振モードをもつフォトニック結晶を導入し、共振Q値を上記の設計指針を元にして調整することにより、大幅な効率向上が期待される。

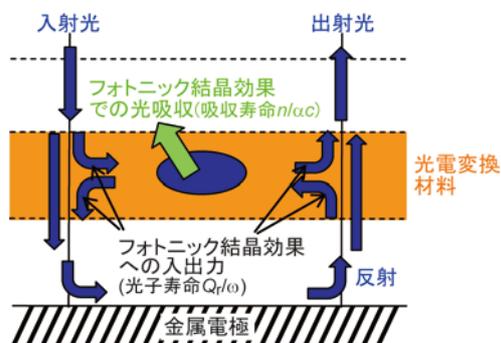


図1 フォトニック結晶共振効果と吸収効果の解析に関するモデル図。

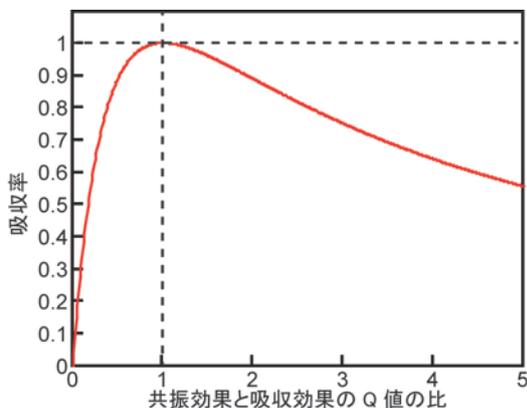


図2 モード結合理論によるQ値と吸収率の関係。

(2) フォトニック結晶光電変換素子の実証とフォトニック結晶共振効果と吸収効果の関係の検証

前述したフォトニック結晶効果と吸収率に関する設計指針を検証すべく厚さ 50 nm という極薄膜かつ吸収係数の小さいシリコン系光電変換層をもつ光電変換素子構造へフォトニック結晶を導入することを検討した. 素子の構造を図 3 に示す. 光起電力材料の面内方向に pin 構造を形成し, i 層で発生する光電流を横方向に取り出す構造をもつ. 本構造では, 光起電力材料上部の誘電体層にフォトニック結晶を導入する. フォトニック結晶は, 空気孔からなる 2 次元円孔正方格子とした.

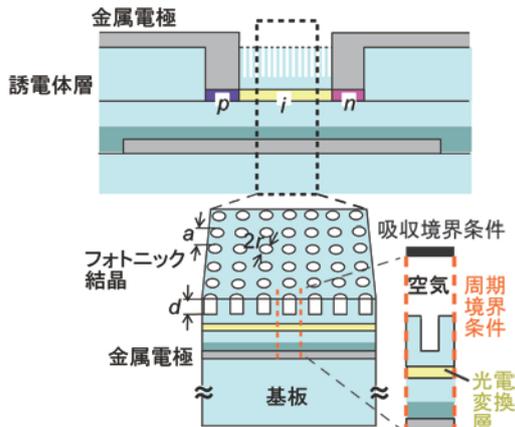


図3 フォトニック結晶をもつ光電変換素子のモデル図

フォトニック結晶中の光の振る舞いを表すフォトニックバンドに関する解析結果を図 4(a) に示す. 規格化周波数 0.438 付近の Γ 点のフォトニックバンド端においては, フォトニック結晶面内の共振効果が同図 (b) の用に生じる. このバンド端では 3 種類のモードが存在するが, モード A に相当する縮退した電磁界分布をもつ外部との結合の強いバンド端効果を用いた. フォトニック結晶による吸収増大効果を電磁界シミュレーションで見積もると, 確かにバンド端周波数でフォトニック結晶がない場合と比べて, 48 倍の吸収増大効果があるという結果が得られた.

ここで, フォトニック結晶による共振効果を変化させるため一例として, フォトニック結晶の孔の深さ d を変化させ, その効果を調べた結果を図 5 に示す (ここでは, 横軸はフォトニック結晶の周期 a で規格化している). 同図 (a) より, 孔の深さ d が大きいほど吸収率が上がる様子が見られる. 一方, 同図 (b) より, 深さ d が大きくなるほど, 共振効果を表す Q 値の Q_r が減少していく様子が見られる. これは, 本デバイスでは, 外部との結合の強いバンド端を用いているため, d を大きくす

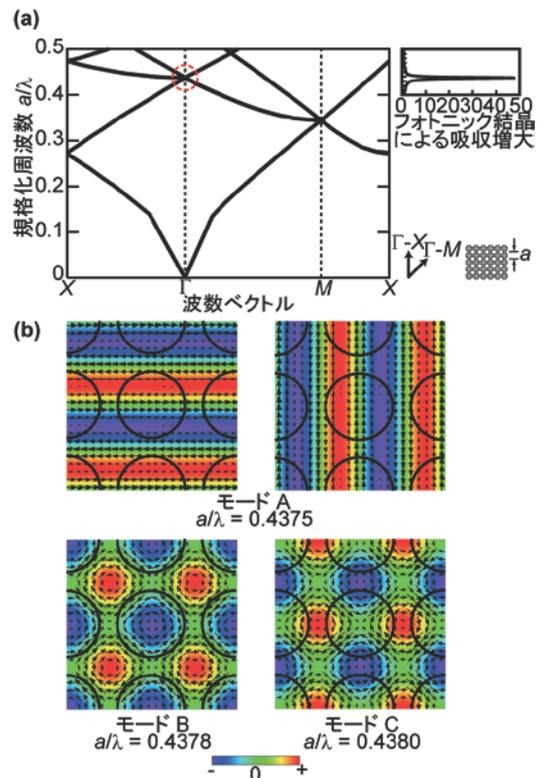


図4 フォトニック結晶中に生じる共振モードに関する (a) フォトニックバンド図と (b) 面内モード分布

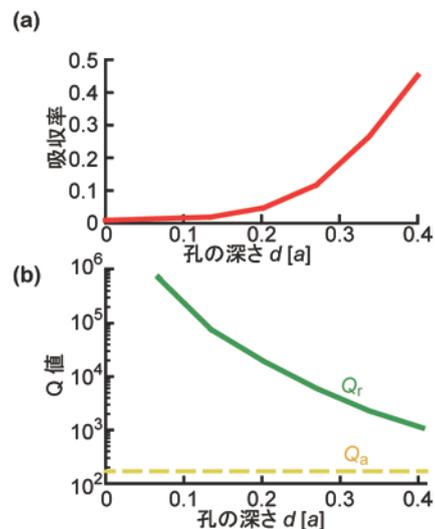


図5 フォトニック結晶の孔の深さと (a) 吸収率および, (b) Q 値の関係.

るほどフォトニック結晶の効果が増大し, Q 値が下がることを意味している. したがって, d を大きくするほど, Q_r が光起電力材料層での吸収係数で決定される Q_a に近づき, 前述の吸収増大のための整合条件が満たされていく. 結果として, 光吸収率は d とともに増大し, 深さ $d = 0.4a$ のときには 0.47 と, フォトニック結晶のない場合の約 48 倍にも到達することがわかった.

実際に図3に相当する素子を電子ビーム露光、プラズマエッチング、真空薄膜形成といった微細加工プロセスで作製した結果を図6に示す。厚さ50 nmのポリシリコン光電変換層をもつ周期 $a=370$ nm、孔半径 $r=140$ nm、孔の深さ $d=150$ nmのフォトニック結晶素子が作製できた。

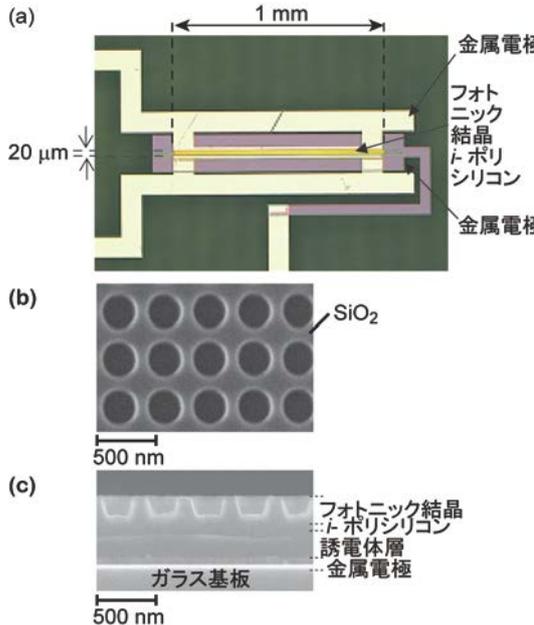


図6 作製したフォトニック結晶光電変換素子の(a)光学顕微鏡像 (b)フォトニック結晶の上面の電子顕微鏡像(c)断面の電子顕微鏡像。

作製した素子に対して、一定パワーの可変波長レーザを波長800 nmから900 nmで照射することで光電流スペクトルを評価した結果を図7に示す。ここでは、比較のため、フォトニック結晶のない光電変換素子および周期 a と孔の深さ d を変化させた素子の結果を比較する。フォトニック結晶のない素子において、ポリシリコンの光吸収係数が短波長側で増大することを反映して、短波長側での光電流が増大している。フォトニック結晶を導入すると、特定波長での光電流が増大している様子がわかる。周期 a の異なる同図(b)と(c)を比較すると、周期 a が大きいほど、光電流の増大波長が長波長へシフトしている様子がわかる。これは、フォトニック結晶特有の波長に対するスケールング則と対応しており、確かにフォトニック結晶モードの共振効果によって、厚さがわずか50 nmという極薄膜光電変換層をもつ素子の光吸収が増大されたということを示している。また、孔の深さ d の異なる同図(c)と(d)を比較すると、孔の深さが深いほど、光電流が増大している。この結果は図5のシミュレーション結果と一致し、光電流の値も内部効率を考慮すると理論とよく一致した。以上により、フォトニック結晶による光吸収効果増大とそのデバイス応用を実証することに成功し、フォトニック結晶効果により、吸収効果が変わることを示した。

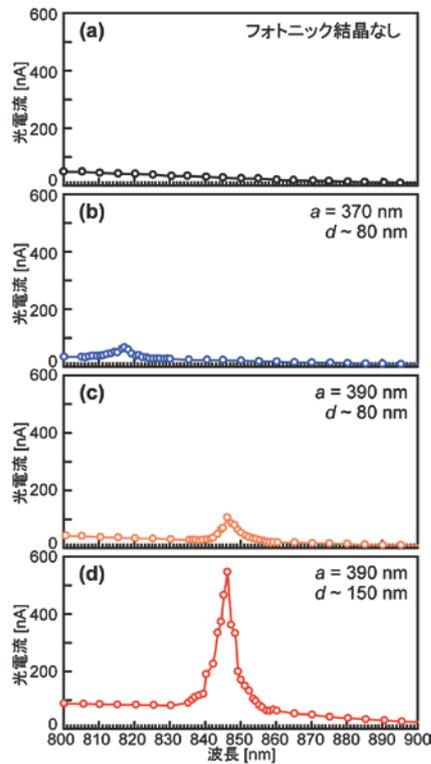


図7 作製した素子の光電流スペクトル。(a)フォトニック結晶なし。(b)-(d)フォトニック結晶あり。

一方、図2の理論は、フォトニック結晶の構造を一定にしたまま、材料吸収を変化させることでも、吸収効果が増大できることを示している。そこで別途、吸収係数の異なる結晶シリコンを用いたフォトニック結晶を作製した。フォトニック結晶のスケールング則に従い、テラヘルツ波帯の信号発生器・広帯域ソースを用いて、作製した試料の評価を行ったところ、フォトニック結晶構造で決まる Q 値($Q_r \sim 70$)に材料吸収で決まる Q_a が $\sim 10^4$ から $\sim 10^1$ へと近づくと、吸収効果の増大が観察された。

以上の結果から、本研究の目的である光電変換材料への効率的な光閉じ込め・吸収を可能とするための基本原理・設計指針—フォトニック結晶による共振効果と材料で決まる吸収効果の整合をとると、光と材料との効率的な相互作用が生じ、吸収効果が増大する—が実証された。

(3) 太陽電池応用へ向けた吸収効果の広帯域化の検討

太陽からの放射スペクトルは広い範囲にわたるため、フォトニック結晶効果を広帯域化させる必要がある。フォトニック結晶の孔の形状および周期の調整によって、構造で決まる Q 値 Q_r を下げることや偏波の異なるモードの間隔を最適化すること広帯域化が可能である。次に光電変換層に関して、図8(a)の示すような光電変換層の厚さが図3の約8倍となる厚さ400 nmに相当する $1.5a$ としたモデルを検討した。このモデルでは厚さ方向

に複数の導波モードが存在するようになり、それぞれのモードによる面内共振が生じると予想される。ここでそれぞれのモードは周波数が異なるため、多波長化による広帯域化が期待される。同図(b)の電磁界シミュレーションから、確かに複数の光吸収ピークが生じ、広帯域化が図れることが確認できた。

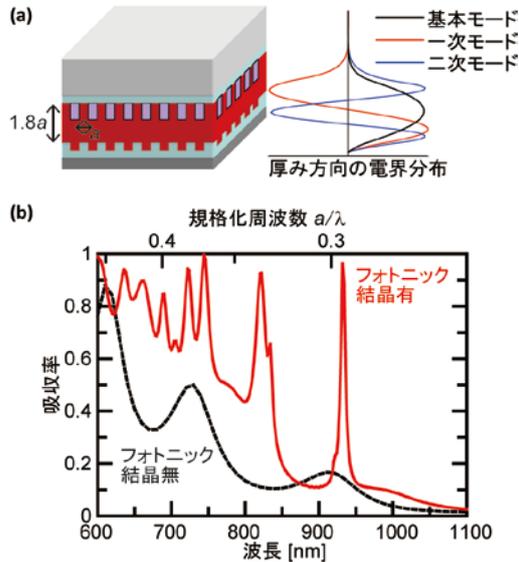


図8 光電変換層の厚さを増やした場合のシミュレーション結果。(a)解析モデルと厚み方向の電界分布のイメージ。(b)吸収率スペクトル。

さらなる広帯域化に向けて、フォトニック結晶の格子定数は 275 nm を基本とし、図 9 のような基本周期の構造の 2 倍(同図(a)), 4 倍(同図(c))の大きさも新たな周期とするように超格子構造を検討した。超格子の導入により、フォトニック結晶の基本逆格子ベクトルの長さが短くなるため、基本ブリルアン領域も小さくなる。この結果、ブリルアン領域にてモードが折り返されるため、フォトニック結晶の共振効果が生じる Γ 点バンド端の数が大幅に増えることが期待できる。厚さ 400 nm の微結晶シリコンを仮定して、電磁界シミュレーションした結果を同図(b)と(d)に示す。光吸収ピークの数が増え、超格子の繰り返し数の増大で増えていることがわかる。太陽光スペクトル(AM1.5)で重みづけを行い、波長 500-1100nm の範囲で図 9(b)と(d)の光吸収スペクトルを平均した吸収率の計算結果を同図(e)に示す。4 倍超格子構造における吸収率は 58%であり、フォトニック結晶のない場合の 33%およびランダムテクスチャ構造の 56%を上回る結果が得られた。

以上のように本研究によって、フォトニック結晶の光モード環境の操作によって生じる共振効果と材料との相互作用を最大化するための基本原理の実証に成功し、太陽電池応用へ向けた広帯域動作のための設計指針が得られた。

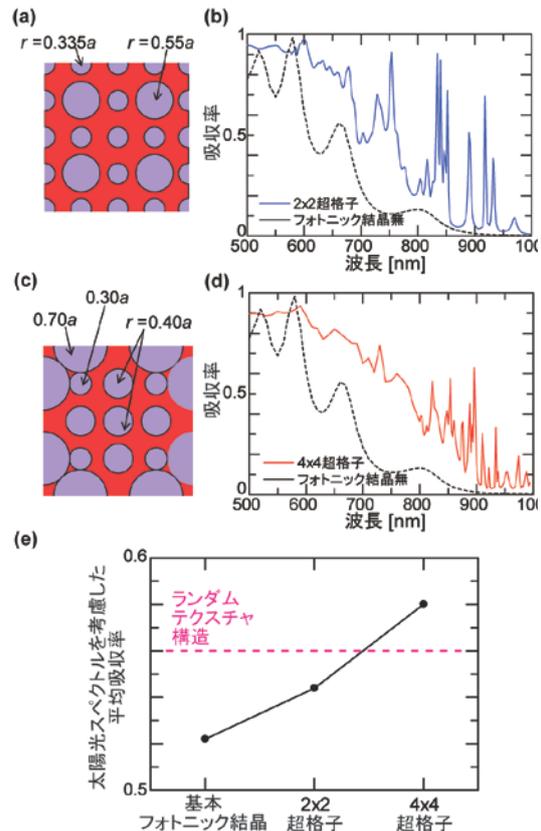


図9 超格子構造の検討。(a)2x2 超格子のモデルと(b)吸収率スペクトル。(c)4x4 超格子のモデルと(d)吸収率スペクトル。(e)平均吸収率の比較。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Y. Tanaka, Y. Kawamoto, M. Fujita, and S. Noda, "Enhancement of broadband optical absorption in photovoltaic devices by band-edge effect of photonic crystals", *Opt. Express* vol. 21, no. 17, pp. 20111-20118, 2013.
- ② M. Fujita, "Nanocavity brightens silicon", *Nature Photon.*, vol. 7, no. 4, pp. 264-265, 2013.
- ③ H. Shigeta, M. Fujita, Y. Tanaka, A. Oskooi, H. Ogawa, Y. Tsuda, and S. Noda, "Enhancement of photocurrent in ultrathin active-layer photodetecting devices with photonic crystals", *Appl. Phys. Lett.* vol. 101, no. 16. Art. No. 161103, 2012.

[学会発表] (計 18 件)

- ① Menaka De Zoysa, 石崎賢司, 梅田尚実, 田中良典, 藤田奨也, 川本洋輔, 重田博昭, 富士田誠之, 野田進, "フォトニック結晶を導入した $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池の特性評価", 第 61 回春季応用物理学会, 相模原, no. 18p-E16-5, Mar. 2014.

- ② 田中良典, 川本洋輔, 石崎賢司, Menaka De Zoysa, 梅田尚実, 藤田奨也, 浅野卓, 重田博昭, 富士田誠之, 野田進, “フォトニック結晶を有する $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池実構造の光吸収の理論解析”, 第 61 回春季応物学会, 相模原, no. 18p-E16-4, Mar. 2014.
- ③ 梅田尚実, Menaka De Zoysa, 石崎賢司, 田中良典, 川本洋輔, 藤田奨也, 重田博昭, 富士田誠之, 野田進, “フォトニック結晶を導入した微結晶シリコン太陽電池の作製”, 第 61 回春季応物学会, 相模原, no. 18p-E16-3, Mar. 2014.
- ④ 重田博昭, 田中良典, 富士田誠之, 石崎賢司, Menaka De Zoysa, 野田進, “フォトニック結晶を用いたスーパーストレート型薄膜シリコン太陽電池の検討”, 第 61 回春季応物学会, 相模原, no. 18p-E16-1, Mar. 2014.
- ⑤ 石崎賢司, Menaka De Zoysa, 田中良典, 梅田尚実, 川本洋輔, 藤田奨也, 重田博昭, 富士田誠之, 野田進, “フォトニック結晶構造を有する微結晶シリコン太陽電池の基礎検討”, 第 61 回春季応物学会, 相模原, no. 18p-E12-1, Mar. 2014.
- ⑥ R. Kakimi, M. Fujita, M. Nagai, M. Ashida and T. Nagatsuma, “A photonic-crystal terahertz-wave absorber and its application to terahertz communications”, *The 4th Int. Sympo. THz NanoSci. (TeraNano4)*, Suita, Mar. 2014.
- ⑦ Menaka De Zoysa, 石崎賢司, 川本洋輔, 梅田尚実, 田中良典, 浅野卓, 重田博昭, 富士田誠之, 野田進, “フォトニック結晶上への微結晶シリコン形成に関する検討”, 第 74 回秋季応物学会, 京田辺, no. 18a-A3-7, Sep. 2013.
- ⑧ R. Kakimi, M. Fujita, M. Nagai, M. Ashida and T. Nagatsuma, “Capturing a terahertz wave by photonic-crystal slab”, 第 32 回電子材料シンポジウム (EMS32), 守山, We2-9, Jul. 2013.
- ⑨ Y. Tanaka, Y. Kawamoto, M. Fujita and S. Noda, “Enhancement of optical absorption in solar cells by band-edge effect of photonic crystals. I –Formation of multiple bandedges–”, *The 10th Conf. Laser and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR2013)*, Kyoto, ThP3-1, Jul. 2013.
- ⑩ R. Kakimi, M. Fujita, M. Nagai, M. Ashida and T. Nagatsuma, “Terahertz-wave absorbers using a photonic crystal slab”, *The 10th Conf. Laser and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR2013)*, Kyoto, WC4-3, Jul. 2013.
- ⑪ R. Kakimi, M. Fujita, M. Nagai, M. Ashida and T. Nagatsuma, “Capturing and absorbing a terahertz wave by a photonic-crystal slab”, *6th Global Symposium on Millimeter Wave 2013 (GSMM2013)*, Sendai, no. M4-3, Apr. 2013.
- ⑫ 垣見亮磨, 富士田誠之, 永井正也, 芦田昌明, 永妻忠夫, “フォトニック結晶スラブを用いたテラヘルツ波吸収体”, 第 60 回春季応物学会, 厚木, no. 29p-D1-7, Mar. 2013.
- ⑬ 川本洋輔, Menaka De Zoysa, 石崎賢司, 梅田尚実, 田中良典, 重田博昭, 富士田誠之, 浅野卓, 野田進, “フォトニック結晶のバンド端共鳴効果による広帯域光吸収増大効果の実験的検討”, 第 60 回春季応物学会, 厚木, no. 29a-C1-1, Mar. 2013.
- ⑭ 田中良典, 川本洋輔, Ardavan Oskooi, 富士田誠之, 重田博昭, 野田進, “光起電力素子の光電変換効率増大に向けたフォトニック結晶共振作用の最適化(VI)~超格子構造の導入~”, 第 73 回秋季応物学会, 松山, no. 13p-B1-15, Sep. 2012.
- ⑮ M. Fujita, Y. Tanaka and S. Noda, “Enhancement of light emission and absorption in silicon photonic crystals”, *2012 Material Research Society Fall Meeting & Exhibit (MRS Fall 2012)*, Boston, no. DD11.01, Nov. 2012.
- ⑯ R. Kakimi, M. Fujita, M. Nagai, M. Ashida and T. Nagatsuma, “Trapping a terahertz wave in a photonic-crystal slab”, *IEEE Photonics Conference 2012 (IPC2012)*, Burlingame, no. WQ5, Sep. pp. 562-563, 2012.
- ⑰ M. Fujita, H. Shigeta, Y. Tanaka, A. Oskooi, H. Ogawa, Y. Tsuda and S. Noda, “Photocurrent enhancement in ultrathin silicon by the photonic band-edge effect”, *IEEE Photonics Conference 2012 (IPC2012)*, Burlingame, no. MO2, Sep. 24th, pp. 124-125, 2012.
- ⑱ 田中良典, Ardavan Oskooi, 富士田誠之, 重田博昭, 原潤一, 宮西晋太郎, 野田進, “光起電力素子の光電変換効率増大に向けたフォトニック結晶共振作用の最適化(IV)”, 第 59 回春季応物学会, 東京, no. 15p-E-16, Mar. 2012.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富士田 誠之 (FUJITA MASAYUKI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号 : 40432364