

令和元年6月27日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14666

研究課題名(和文) 10～20 μm 厚超薄型結晶Si太陽電池における光吸収増大・高効率化に関する研究研究課題名(英文) Investigation on Enhancement of Absorption and Improvement of Efficiency of Very-Thin Crystalline Silicon Solar Cells with Thickness of 10-20 μm

研究代表者

石崎 賢司 (Ishizaki, Kenji)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：40638524

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：無尽蔵のエネルギー源である太陽光を活用した太陽光発電は、今後もその重要性が増加すると考えられる。本研究では、シリコン膜厚を10～20 μm 級へと大幅に薄型化しつつも、高い効率を得るための基盤を築くことを目指した。光の波長オーダーの周期構造を有するフォトニック結晶の面積共振作用の活用を検討し、遺伝的アルゴリズムを用いた構造最適化等を行うことで、700-1100nmの波長域で高い光吸収が得られ、厚さ～20 μm で $J_{\text{ph}}=39.1\text{mA}/\text{cm}^2$ という高い光吸収電流が期待できることを解析的に示すことに成功した。また、薄膜素子の作製法、電極形状・材料等の検討を行い、～17%以上の効率が期待できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無尽蔵のエネルギー源である太陽光を活用した太陽光発電は、今後の社会においても、その重要性がますます増加すると考えられる。これまでの主流は、200 μm 前後の厚さの結晶シリコン太陽電池であったが、Si層を10～20 μm 級へと大幅に薄型化しつつも高い効率を得ることができれば、コスト低減、フレキシブル化による設置可能場所の拡大等、産業的な優位性が大幅に高まるものと期待される。本研究では、通常と比べて1/10程度の厚さの非常に薄い結晶Si層における光吸収を増大させることが可能であること等を示しており、今後の超薄型結晶Si太陽電池の高効率化に重要な指針を与えるものと位置付けられる。

研究成果の概要(英文)：Solar photovoltaics in which inexhaustible solar energy is utilized will continually increase their importance. In this work, we aimed to build a foundation to improve efficiency with significantly thinning the thickness of Si to 10-20 μm . The utilization of the large-area resonant effect of photonic crystals, which has periodic structure of the order of light wavelength, has been investigated. The structural optimization using genetic algorithm was performed and photo-current of 39.1mA/cm² was numerically obtained in ~20 μm -thick Si. Moreover, the studies on the fabrication method of thin-film cells and the structures/materials of their electrodes suggested the efficiency would be improved up to 17% combining the developed processing and designed structures.

研究分野：光量子電子工学

キーワード：フォトニック結晶 薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

無尽蔵のエネルギー源である太陽光を活用した太陽光発電は、今後の国際社会においても、不可欠かつ重要な技術と位置づけられる。その主流は、高い信頼性・安定性を有する結晶シリコン (Si) 太陽電池であり、研究開始当初において、厚さ 200 μm 前後の厚い Si ウェハが用いられていた。このような Si 系太陽電池において、シリコン層厚さを 10~20 μm 級へと大幅に薄型化しつつも高い効率を得ることができれば、コストの低減、フレキシブル化による設置可能場所の拡大など、産業的な優位性が大幅に高まるものと期待される。そのような社会的要請のもと、結晶 Si 太陽電池の薄型化の研究・開発が、世界的に活発化しており、切削損失などの材料ロスが少ない CVD 法による薄膜結晶 Si 形成技術などの、低コスト結晶 Si の作製技術が進展していた。しかしながら、10~20 μm 級の超薄型結晶 Si 太陽電池を高効率に動作させるための重要な課題として、薄膜化による光吸収の低下を如何に克服するかという点が挙げられる。Si 系材料は、間接遷移材料であることに起因して、電子バンドギャップ端近傍の波長 600~1170 nm 帯の吸収が小さく、図 1 に示すように、50 μm 程度以下へと薄型化すると急激に光電流密度が低下する。

このような課題に対して、従来、光の散乱構造を導入することで、実効的な光路長を延ばし、光吸収を増大させることが試みられてきたが、ランバシアン限界と呼ばれる吸収増大効果の上限があることが知られている。そのような限界を打破する可能性を有するのが、共振状態への光のトラップ効果を利用した光吸収の増大法 (Tanaka, Ishizaki, Noda, et al., Progress in Photovoltaics **23**, 1475 (2015).) である。研究代表者らは、フォトニック結晶と呼ばれる光の波長オーダー周期構造をもつ人工光ナノ構造における、光の群速度がゼロとなるフォトニックバンド端共振モードを活用し、その共振モードを必要な波長域に密に形成することで、ランダム構造の限界を超える光吸収増大効果が得られることを、理論的に示してきた (図 2)。

さらに、このような概念を、微結晶 Si と呼ばれるプラズマ CVD 法により成膜した Si 膜からなる太陽電池へと適用し、 $\sim 0.5 \mu\text{m}$ という極めて薄い Si 層における光吸収増大効果を実証し、 22.5 mA/cm^2 というこの厚さでは世界最大となる光電流密度 (図 1 星印) を得ることに成功していた (Ishizaki, Noda, et al, Opt. Express **23**, A1040 (2015)、Menaka, Ishizaki, Noda, et al., Appl. Phys. Express **10**, 012302 (2017))。これにより、活性面積の変換効率として 9.1% を記録している。また、2~3 μm 程度の厚さの微結晶 Si における実験においてもフォトニック結晶の導入による吸収増大を実現し (図 1 星印)、11.0% という同様の膜構造をもつ太陽電池としては世界最高となる変換効率を実現していた。

これらの結果は、フォトニック結晶のバンド端共振作用を活用した光吸収増大法の優位性を明快にするものである。ただし、これまでにフォトニック結晶効果の実証に用いた微結晶 Si は、その膜質 (キャリア寿命) が低く、電気的な特性が不十分であった。そのため、本技術を高品質な結晶系 Si、特に単結晶 Si へと展開し、目標とする 10~20 μm 厚さに適した光吸収増大構造を設計するとともに、結晶 Si 系特有の電子デバイスとしての観点 (キャリアの収集や蓄積特性) をも最適化することで、超薄型 Si 太陽電池の高効率化に繋がる基盤が構築できるものと期待される。

2. 研究の目的

本研究では、光の波長オーダーの周期構造を有するフォトニック結晶における大面積共振モードを活用し、通常の結晶系シリコン太陽電池と比べて 1/10 程度の厚さの非常に薄い結晶シリコン層における光吸収を増大させ、高効率化に向けた基礎を築くことを目的とした。これまでに提案・構築してきた、多数の共振モードの形成による光吸収増大という高度な光制御手法を核として、薄型のシリコン層における吸収増大効果を理論・実験的に明らかにするとともに、薄型結晶 Si 太陽電池構造の作製法等についても検討を行い、社会的な要請の高い超薄型結晶シリ

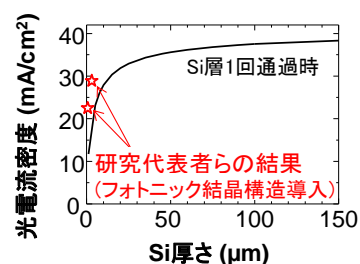


図 1. Si 層を 1 回通過する際の吸収による光電流密度。

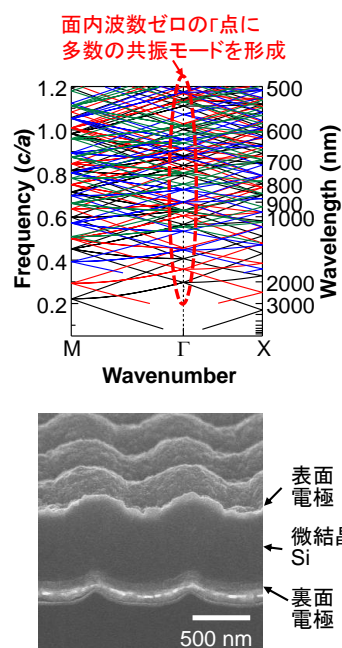


図 2. フォトニック結晶の太陽電池への導入。(上段) 光のバンド構造、(下段) 極薄微結晶 Si 太陽電池の SEM 像。

コン太陽電池の高効率化の可能性を探索することを目指した。

3. 研究の方法

解析的な検討（光吸収特性の数値解析、電気特性のシミュレーション）と、実験的な検討（デバイス作製および各種特性評価）を両輪として、互いにフィードバックさせつつ、フォトニック結晶の効果の実証および高効率化に向けた検討を行った。以下に、その方法を説明する。

（1）光吸収増大効果の最適化設計

狙いとする $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 級の超薄型結晶 Si 層における光吸収増大効果について、最適化を図る。厳密結合波解析 (RCWA) 法を用いて、金属電極による電流に寄与しない寄生吸収の効果なども適切に取り込んだモデルにおいて、光吸収特性を分析する。太陽電池の構造としては、実験的な実現性を考慮して、図 3 に示すようなデバイス構造（裏面コンタクト型）を想定して、入射側の表面のみにサブミクロン程度の周期をもつフォトニック結晶構造を形成した場合を中心として検討する。初期の検討では、円錐形状で近似できるようなフォトニック結晶孔を三角格子状に配置した場合を出発点とした構造探索を行い、バンド端共振モードの密度や、共振による吸収ピークの高さなどを分析し、最適構造を与える物理的な要因について考察する。この際、表面保護膜 (SiN_x や SiO_2) による無反射コーティングや、裏面保護膜厚さによる電極 (Al を想定) との距離の制御による寄生吸収の抑制なども含めて、総合的な最適設計に必要な要素を明らかとしていく。

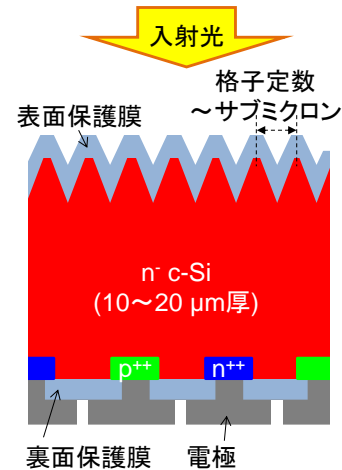


図 3. 太陽電池構造の概要。

さらに、表面に形成したフォトニック結晶の効果をさらに高め、光電流を増大する設計についても検討する。光吸収に寄与するフォトニック結晶のバンド端共振モードのさらなる増大について、非対称構造の形成による結合特性の向上の観点からの分析、感度解析法や遺伝的アルゴリズムを活用した自動的な最適化手法の導入等により、検討を行う。

（2）デバイス構造の基礎設計・作製の構築

光吸収増大効果を実証するために、表面再結合等によるキャリアの再結合損失の影響を抑え、理想に近い光電流を得られるデバイス構造を、有限要素法によるデバイスシミュレーションによって設計する。図 3 のような裏面に電極を集約した構造においては、適切な電極間隔等を用いて生成したキャリアを収集しなければならないことを考慮して、薄型 Si 太陽電池に適したデバイス構造を探索する。

さらに、 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 級の超薄型結晶 Si 薄膜からなる太陽電池構造の作製法を構築する。本研究では、光吸収や発電特性のデモンストレーションに主眼をおくため、作製の容易さを考慮して、図 4 のように単結晶 Si をトップ層にもつ Silicon-on-Insulator (SOI) ウェハを用い、支持基板の一部を除去して Si 層を薄膜化し、太陽電池を形成する。イオン注入等によりドーパ層を形成し、最表面のダングリングボンドによる再結合の抑制のために、プラズマ CVD 法による SiN_x 膜等を利用する。

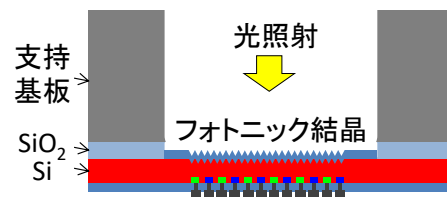


図 4. 作製するデバイス構造の概念図. SOI ウェハの支持基板の一部を除去して、薄型 Si 層を形成。

光吸収層となる結晶 Si 表面への加工は、プラズマを用いたドライエッチング法を基礎として、図 3 のようなテーパ状の孔形状を有するサブミクロン程度の周期構造を精度よく作製する手法を検討する。このとき、加工表面近傍にダメージが残存する場合には、表面近傍で吸収される短波長（特に波長 $\sim 600\ \text{nm}$ 域）のキャリアが再結合損失してしまい、電流として外部に取り出せなくなる恐れがあるため、低自己バイアス・低ダメージエッチングと表面改質の条件を探索しつつ、適切な立体形状を実現する。以上のようにして作製した素子の動作について、電流-電圧特性や量子効率スペクトル測定、またマイクロ波光導電減衰法によるキャリア寿命測定等によって分析し、解析へとフィードバックする。

また、光電流のみならず、薄型 Si 太陽電池の電気的特性（開放電圧や曲線因子）についても、検討を行う。電気的特性の向上には、表面再結合等のキャリア損失パスの抑制が重要であり、電流取り出し用の電極の構造等も含めた設計が必要となるため、デバイスシミュレーションと実験結果とのフィードバックにより、改善点を抽出する。以上を通じて、 $20\ \mu\text{m}$ 級の太陽電池

における高効率動作に向けた基礎を築く。

4. 研究成果

(1) 光吸収増大効果の最適化設計

① 基礎となるフォトニック結晶構造の設計

光吸収増大のためのフォトニック結晶の基本設計を行った。解析においては、狙いとする $20\ \mu\text{m}$ 級の薄型結晶 Si 層における光吸収増大効果を明らかにし、物理的な解釈も含めて、フォトニック結晶導入の指針を明らかにし、従来型の、光散乱効果を用いた、 $20\ \mu\text{m}$ 以下の厚さの薄型 Si 太陽電池を超える光吸収電流密度が実現可能であることなどを示すことに成功した。具体的に、図 5 に、解析により得られた吸収スペクトルの一例を示す。また、図 6 には、フォトニック結晶構造のパラメータに対して、光吸収電流がどのように変化するのか、解析を行った結果を示す。同図に示すように、吸収増大に最適な構造（格子間隔と孔深さ）を見出すことが出来た。また、最適なパラメータの理由についても考察を行い、(i) 格子定数が $900\ \text{nm}$ 以下の場合には、格子定数を増加させることによって、共振モードの数が増加し、より多くのモードで太陽光をトラップできるようになり吸収が増大すること、(ii) 格子定数 $900\ \text{nm}$ 以上では、斜め方向への損失が生じるために、減少に転じること、などを明らかにした。さらに、表裏面保護膜(SiN_x)による無反射・増反射コーティングの効果をも明らかにした。

② より高度な設計の検討

より発展的なフォトニック結晶構造として、高さ差の小さな段差形状を用いた吸収増大の可能性についても検討を行った。具体的には、図 7 のように、垂直のパターン形状を考慮しつつも、単位格子内をマトリクス状に分割して細かな高低差を付けた構造を導入し、解析を行った。このような構造を最適化するために、遺伝的アルゴリズムを用いた、構造最適化手法を導入した。遺伝的アルゴリズムを用いた設計においては、初期にランダムなパターンを用意し、解析をしておき、その解析結果の中から高い電流密度が得られた構造を抽出して、それらを掛け合わせることで、優れた特性が期待できる次世代の集団を作るということを繰り返すことで、次第に高い電流密度が得られる構造を探索していった。本手法を用いて構造を探索しつつ、さらに、高さを 2 段階とすることなどで、前項①における、基礎となる円錐状フォトニック結晶を上回る光吸収電流密度 ($J_{\text{ph}} = 39.07\ \text{mA}/\text{cm}^2$) が期待できることを明らかにした。

(2) デバイス構造の基礎設計・作製法の構築

光吸収増大効果の基礎実証を目指して、構造設計と作製法の検討を行った。まず、表面再結合等のキャリア再結合の影響を抑えて、吸収増大効果を実証可能なデバイス構造を、デバイスシミュレーションにより検討した。図 8 には、シミュレーションの結果を示す。同図のように、電極間隔を適切に狭くすることが短絡電流密度の向上には有用であるが、開放電圧に対しては、

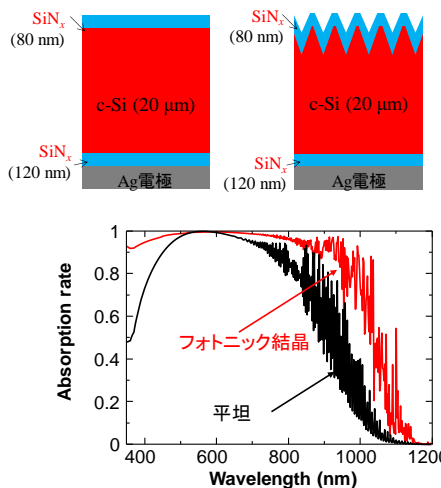


図 5. 膜厚 $20\ \mu\text{m}$ の Si における吸収特性の解析。

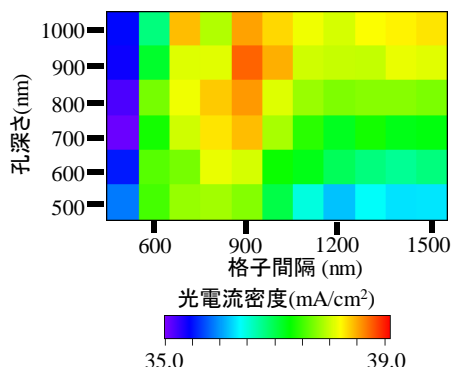


図 6. 膜厚 $20\ \mu\text{m}$ の Si における吸収特性の、フォトニック結晶構造依存性。

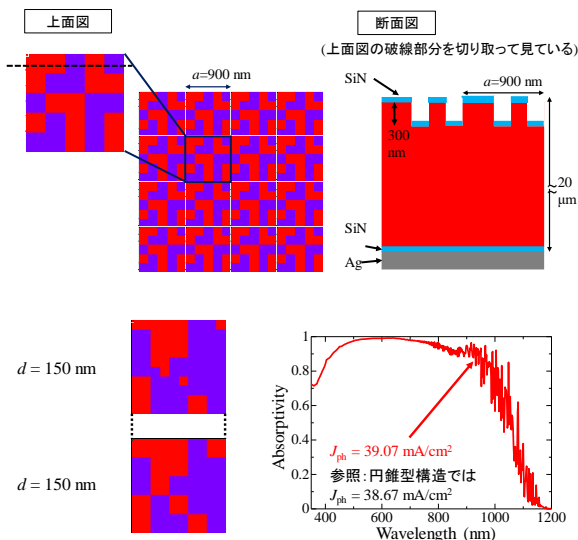


図 7. 遺伝的アルゴリズムを用いた構造設計。(上段) 構造模式図、(下段) 設計結果。

間隔が大きいことが有利となるため、両者のトレードオフを考慮した設計が重要であることが見いだされた。また、いずれの場合においても、表面再結合速度を100cm/s以下へと抑制することが重要であることを明らかにした。

以上のシミュレーション等を考慮し、マイクロ波光導電減衰法によるキャリア寿命測定等によって分析し、解析と対応をとることで、図9に示すように、フォトニック結晶を導入した太陽電池における光吸収増大効果を、実証することに成功した。この結果として、従来の20μm以下の膜厚の太陽電池を上回る短絡電流密度を示すことにも成功した。さらに、開放電圧等の電気的特性についても検討を行い、電極の間隔・高ドープ領域の面積割合や、イオン注入のキャリア濃度、電極材料の検討(Ti/Agの採用)等を行った結果、図10のように、20μm程度の薄膜構造であっても、0.63V程度の開放電圧が得られることなどを明らかにした。以上の結果より、理論的に期待される短絡電流値、および実験的に得られた開放電圧(および別途評価したFF~0.75)を総合的に実現することで、20μm以下の薄膜Si太陽電池では最大の17%以上の変換効率が可能と期待できることを示した。

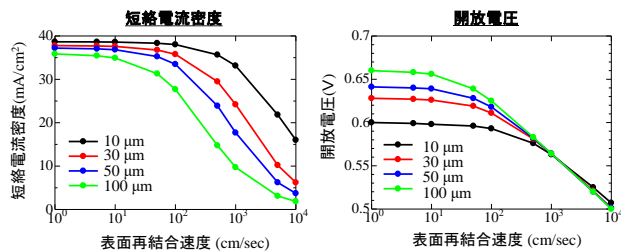


図8. 薄型結晶Si太陽電池特性のデバイスシミュレーション。

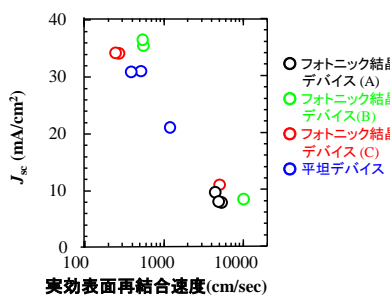


図9. 短絡電流密度の実験評価。

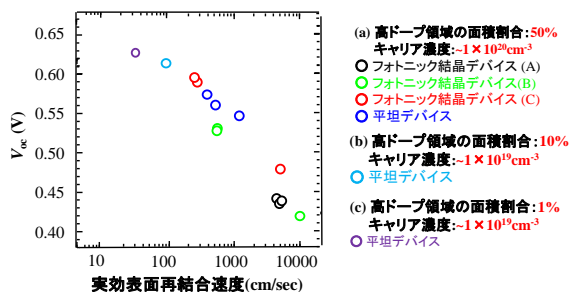


図10. 開放電圧の実験評価。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- (1) Kenji Ishizaki, Akito Motohira, Menaka De Zoysa, Yoshinori Tanaka, Takami Umeda, and Susumu Noda, Microcrystalline-Silicon Solar Cells With Photonic Crystals on the Top Surface, IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS, 査読有, Vol. 7, 2017, 950 – 956 DOI : 10.1109/JPHOTOV.2017.2695524
- (2) Kenji Ishizaki, Menaka De Zoysa, Yoshinori Tanaka, Seung-Woo jeon, and Susumu Noda, Progress in thin-film silicon solar cells based on photonic-crystal structures, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 57, 2018, 060101 1-14 DOI : 10.7567/JJAP.57.060101

[学会発表] (計4件)

- ① Kenji Ishizaki, Yoshinori Tanaka, Seung-Woo Jeon, Menaka De Zoysa, and Susumu Noda, Very-Thin Single-Crystalline Silicon Solar Cells with Photonic Crystals, The 24th Congress of the International Commission for Optics, 2017年8月
- ② 野田 進、石崎 賢司、De Zoysa Menaka、田中 良典、フォトニック結晶を活用した新しい光マネジメント技術、第78回応用物理学会秋期学術講演会(招待講演)、2017年9月
- ③ 長谷川 創、石崎 賢司、田中 良典、野田 進、フォトニック結晶を導入した薄型単結晶シリコン太陽電池における光吸収の解析、第78回応用物理学会秋期学術講演会、2017年9月
- ④ 石崎 賢司、De Zoysa Menaka、田中 良典、野田 進、フォトニック結晶を活用した薄膜太陽電池の光マネジメント技術の開発、第10回文部科学省「最先端の光の創成を目指したネットワーク拠点プログラム」シンポジウム、2018年1月

[その他]

ホームページ等

<http://www.qoe.kuee.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。