

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 10 月 13 日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H05895

研究課題名(和文) 希釈窒化物半導体による高効率マルチバンド太陽電池の研究

研究課題名(英文) Study of multi-band solar cells using dilute nitride semiconductors

研究代表者

八木 修平 (Yagi, Shuhei)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：30421415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,890,634 円

研究成果の概要(和文)：GaAsを母体材料として窒素のドーブ層を周期積層した「窒素ドーブ超格子」を用いて、従来の単接合太陽電池に比べ大幅な性能向上が狙える「中間バンド(マルチバンド)型太陽電池」を開発することを目的に研究を行った。

MBE法により混晶組成や構造を系統的に変えた試料を作製し、バンド端エネルギーの変化や電子移動度、吸収係数などセル設計に重要な物性パラメータを明らかにした。試作セルへ複数波長の光を照射して2段階の光学遷移による電流生成を確認した。電流生成率を増加させる上で、中間バンドへのキャリア蓄積と伝導帯からのキャリア引き抜きを最適化するためのキャリアブロック層の設計が重要であるとの知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽電池の変換効率を向上することはモジュールコスト削減や利用用途の拡大に有効であり、地球規模の環境保護の点から求められている太陽光発電の大規模普及の促進に資する。本課題では、複数バンドギャップ間の光学遷移を利用して変換効率を高める、中間バンド型太陽電池を対象に研究を行った。これまで量子ドット積層配列で形成される超格子ミニバンドを中間バンドとする方式が主流であったが、本研究では希釈窒化物半導体材料のもつ特異なバンド構造を利用することで、中間バンドの状態密度をより高め、動作上重要な2段階の光吸収の増強を試みた。特に窒素添加手法にドーブ技術を応用することで、材料品質や組成分布の制御性を改善した。

研究成果の概要(英文)：This research was conducted for the purpose of developing high-efficiency intermediate-band (multi-band) solar cells based on a superlattice in which nitrogen delta-doped layers are inserted into a host material such as GaAs.

Samples with various alloy compositions and superlattice parameters were fabricated by MBE. They revealed the dependence of the band edge energy on the structural parameters. Physical characteristics important for designing the solar cell such as electron mobility and absorption coefficient were also obtained.

Fabricated cell showed current generation originating from two-step optical transitions via the intermediate band under two wavelength light illumination. It was found that designing a carrier blocking layer to optimize carrier accumulation in the intermediate-band and carrier extraction from the conduction band is important to enhance the current generation via the two-step optical transition.

研究分野：半導体工学

キーワード：中間バンド型太陽電池 希釈窒化物混晶半導体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

太陽光発電の大規模普及に向けて火力発電を下回る 7 円/kWh 以下の発電コストを実現することが目標として掲げられているが、既存技術の延長でこれを達成することは困難であり、抜本的な技術革新が必要とされている。発電コストの低減には太陽電池の変換効率向上が有効であることから、母体半導体の禁制帯中に形成された狭いエネルギーバンド(中間バンド, IB)を介する 2 段階の電子遷移で光吸収の波長感度帯域を広げ変換効率の飛躍的な向上を図る「中間バンド型太陽電池」が注目され、国内外で研究が行われていた。このような複数のバンドギャップを有するマルチバンド(中間バンド)型のエネルギー構造を実現する方法としては、半導体量子ドットの 3 次元配列構造が形成する超格子ミニバンドを利用する方式が主に検討されていたが、各バンド間の光学遷移強度が不十分などの問題があり、通常の単接合太陽電池を超えるような効率向上は得られていなかった。

2. 研究の目的

本研究では中間バンド型のエネルギー構造を実現する材料として、高不整合材料と呼ばれる混晶半導体のひとつである GaAs:N に着目した。特に、母体の GaAs 中への窒素の添加手法として窒素の δ ドープ層を周期的に挿入した超格子を用いることを提案し、材料品質の改善を試みた。この GaAs:N δ ドープ超格子(GaAs:N-SL)について、太陽電池材料として重要な電気・光学特性を明らかにするとともに、中間バンド型太陽電池のセル試作および動作実証を行うことで、次世代高効率太陽電池としての要素技術を確立することを目指した。

3. 研究の方法

(1) GaAs:N δ ドープ超格子の作製と基礎物性評価

分子線エピタキシー(MBE)法を用いた結晶成長により、GaAs 中に窒素の δ ドープ層を周期的に挿入した GaAs:N-SL を作製した。窒素と As の供給には、それぞれ RF-N₂ プラズマセルおよびバルブドクラッカーセルを使用した。族元素(Ga, In)およびドーパント元素(Si, Be)の供給には通常の K セルを用いた。超格子の設計周期長および積層数は、それぞれ 3-6 nm および 20-60 層とした。作製した混晶試料の組成は X 線回折(XRD)法により決定し、各種半導体結晶評価手法を併用してバンド構造や電気・光学特性などの基礎物性パラメータを評価した。

(2) 中間バンド型太陽電池の試作と 2 段階光電流生成の評価

MBE 法により GaAs:N-SL を光吸収層とした太陽電池各層を作製し、さらに真空蒸着法で金属電極形成することで中間バンド型太陽電池セルを作製した。これらのセルについて、擬似太陽光および単色光照射下における電流応答特性から、発電特性を評価した。特に複数波長の光を同時照射することで、2 段階の光学遷移による光電流生成動作について評価した。

4. 研究成果

(1) GaAs:N δ ドープ超格子の作製とエネルギー構造制御

MBE 法で成長中断中の窒素源(N₂プラズマ)照射による窒素 δ ドープ層の形成と GaAs または InGaAs の成長を周期的に繰り返すことで、超格子構造を作製した。窒素添加された(In)GaAs 中では伝導帯(CB)に E₊と E₋と呼ばれる 2 つのサブバンドが形成される。これらが価電子帯(VB)とともに E₋を IB、E₊を CB とした中間バンド型のバンド構造を構成するとみなし、フォトルミネッセンスおよびフォトリフレクタンスによってバンド端エネルギーを評価した。その結果、作製した平均窒素組成 2% 程度までの超格子について、超格子周期や窒素含有量などの構造パラメータに対する系統的な変化が明らかになった。GaAs スペーサー層へ In を混晶化することで E₋バンド端エネルギーは 1.0 eV 程度まで低下し、価電子帯(VB)-中間バンド(IB)エネルギー約 1.0-1.4 eV、VB-伝導帯(CB)間エネルギー約 1.5-1.7 eV の範囲でエネルギーバンド構造の制御が可能となった。

(2) 分光エリプソメトリによる光吸収係数の評価

GaAs:N-SL の光吸収係数を求めるため、分光エリプソメトリによる評価を行った。試料の光学モデルとして表面の自然酸化膜を考慮した GaAsO/GaAs cap/GaAs:N-SL/GaAs 基板の 4 層構造を仮定し、モデル誘電関数(MDF)理論を基にした解析から GaAs:N-SL の光学定数(n, k)を求め、さらにそこから吸収係数を算出した。その際、VB-CB および VB-IB ギャップはいずれも 3 次元 M₀型 CP を仮定した。平均窒素組成 0.34%, 0.43%, 1.0% の GaAs:N-SL について、得られた光吸収係数のスペクトルを図 1 に示す。超格子中の窒素組成の増加に伴い VB-IB ギャップエネルギーが減少し、VB-CB エネルギーが増加する様子が分かる。比較のために測定した窒素一様ドープ GaAsN 混晶(図 2)と比べ、GaAs:N-SL は E₊バンドの光吸収に関係する VB-CB ギャップ間遷移による吸収係数の立ち上がりが大きく、光学遷移強度が大きいことが示唆される。これらのスペクトルから見積もった E₊バンドの光吸収による吸収係数への寄与分は 10⁴ cm⁻¹ のオーダーであり、太陽電池材料として十分な光吸収特性を持つことが明らかになった。

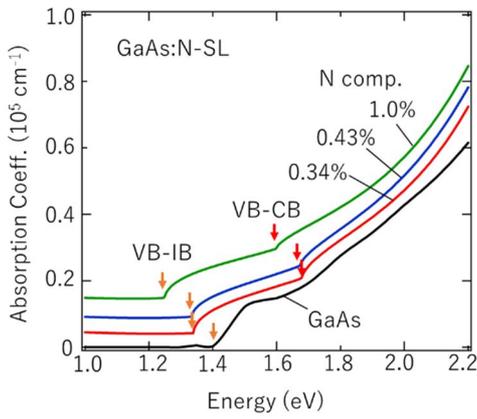


図 1 GaAs:N-SL の吸収係数

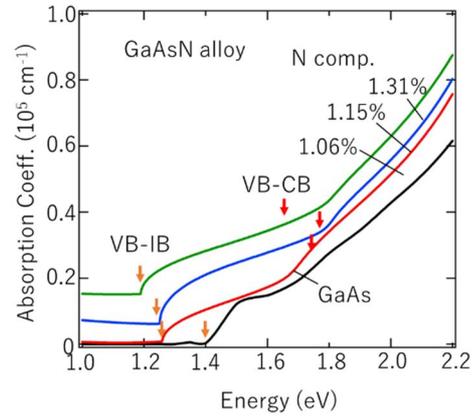


図 2 窒素一様ドーパ GaAsN の吸収係数

(3) 超格子へのキャリアドーピングと電子の輸送特性評価

GaAs スペーサ層に n 型不純物として Si を添加した GaAs:N-SL を作製し、Hall 効果測定で電気特性を評価した。得られたドーパント Si の活性化率と電子移動度を図 3 に示す。As-grown の状態で活性化率は 10% から 0.1%、電子移動度は $80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ から $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、いずれも窒素組成が大きくなるほど低い値を示した。800 度 5 分間のアニール処理により Si の活性化率が数十%まで向上するとともに、電子移動度も一桁程度増大した。得られた超格子の電子移動度は平均窒素組成 0.35% のもので最大約 $250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。同程度の窒素組成で作製した窒素一様ドーパ GaAsN 混晶に比べてドーパント活性化率、電子移動度も高い値を示しており、超格子構造を用いることで電気特性が改善することが明らかになった。

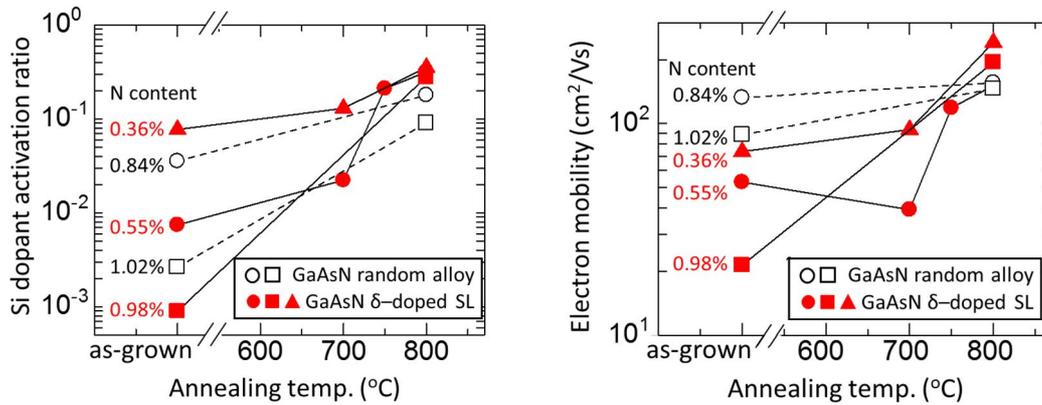


図 3 Si ドープした GaAs:N-SL および窒素一様ドーパ GaAsN のドーパント活性化率 (左) と電子移動度 (右)

(4) 中間バンド型セルの試作と 2 段階光吸収による電流生成の検証

i 領域に光吸収層として GaAs:N-SL を成長した p-i-n 構造を作製し、さらに表面櫛型電極及び裏面電極を蒸着することで、図 4 に示すような中間バンドセルを作製した。発電特性の評価には、電気・光学特性評価用クライオスタットと複数の波長を照射可能な分光照射装置を組み合わせ、構築した低温分光測定システム (図 5) を用いた。試作セルの外部量子効率 (EQE) スペクトル (図 6) を測定した結果、IB (E-バンド) での光吸収による吸収端波長の増大 ($\sim 1100 \text{ nm}$) が見られた。また、800 nm 付近に観測された EQE スペクトルのステップから、CB (E₊バンド) の光吸収による電流生成を確認できた。VB-IB 間遷移の吸収帯に相当する 880-1100 nm の EQE は短絡状態で 10^{-3} オーダーであり、数 V の逆バイアスを印加することで約 0.15 (@1000 nm) まで増加した。この結果は、入射光子のうち 15% 程度が VB-IB 間の電子遷移によるキャリア生成に寄与しており、これら光キャリアの取り出しが n 型ベース層と i 層の間に形成した AlGaAs ブロック層で効果的に制限されていることを示している。中間バンド型太陽電池の動作には、IB-CB 間エネルギーに相当する長波長光の照射による 2 段階の光励起で、これらの光キャリアをどの程度取り出すことが出来るかが重要である。2 段階の光吸収による電流生成を調べるために、

VB-IB 間ギャップより低エネルギー且つ IB-CB 間エネルギーより高エネルギーである 1300 nm の光 (1.4 mW/cm^2) を照射しながら EQE スペクトルを測定した。1300 nm の光はレーザーダイオードで矩形パルスとして照射し、出力電流をロックインアンプで検出することで、EQE スペクトルからの差分 (ΔEQE) を記録した。測定は熱脱出によるキャリア取り出しの影響を抑えるため、12-160 K の低温で行った。12 K で測定した ΔEQE スペクトルを図 7 に示す。VB-IB エネルギーに相当する 1100 nm に明確な吸収端を持つ ΔEQE スペクトルが観測されており、VB-IB、IB-CB の 2 段階の光学遷移で電流生成が起きていることが実証された。 ΔEQE 信号の強度は 1000 nm 以下の波長域で約 2×10^{-5} であり、VB-IB 間励起による EQE 信号強度との比較から、IB に励起された電子の内数% が光励起で外部へ取り出されていると考えられる。また、VB-CB 遷移に相当する 800 nm 以下の波長域においても ΔEQE 信号が検出されており、短波長光の吸収で生じた CB 内の電子が IB へ緩和していることが示唆される。 ΔEQE も EQE 信号と同様に逆バイアスで増加する傾向を示し、-3V の印加に対して信号強度は約 8 倍になった。これは、電界のアシストでキャリア脱出率が増加することを意味しており、セル構造の設計次第で内蔵電界を調節し、 ΔEQE を改善できる可能性がある。同じセルの EQE と EQE スペクトルの温度依存性を図 8 と図 9 にそれぞれ示す。温度の上昇とともに VB-IB 遷移に対応する 800-1100 nm の EQE 信号は増大し、同時に ΔEQE 信号はスペクトル全域で減少した。このことは、IB 内電子が熱励起でコンタクト層へ取り出されることで、IB-CB 間の光学遷移が減少したことを示している。中間バンド型太陽電池として動作させるためには IB 内電子とコンタクト層を電氣的に絶縁し、IB-CB 間光学遷移が支配的になるように適切な障壁層を設計する必要がある。以上のように、本研究で得られた結果から、希釈窒化物半導体を用いた中間バンド型太陽電池の室温動作に向け有用な設計指針が得られた。

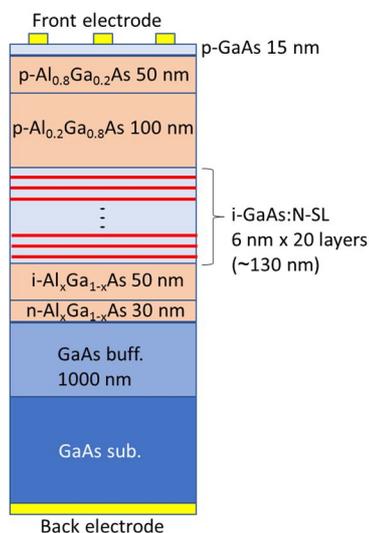


図 4 試作中間バンド型セルの構造

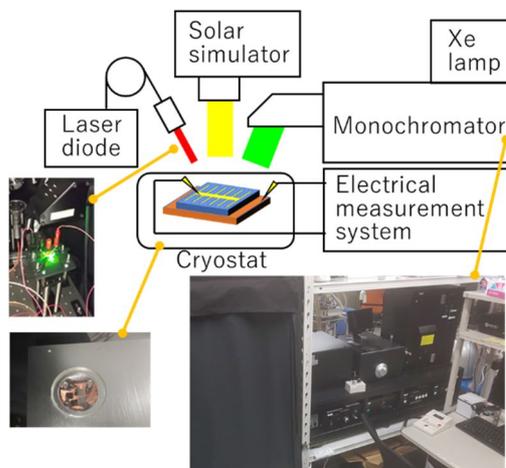


図 5 構築した低温分光測定システム

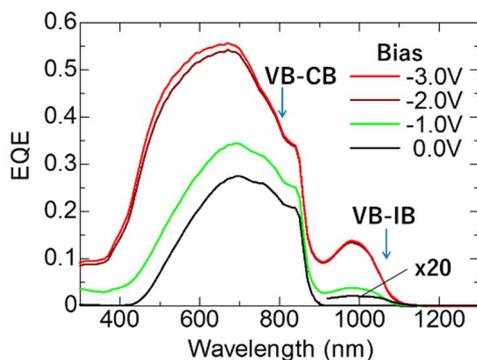


図 6 外部量子効率のバイアス依存性

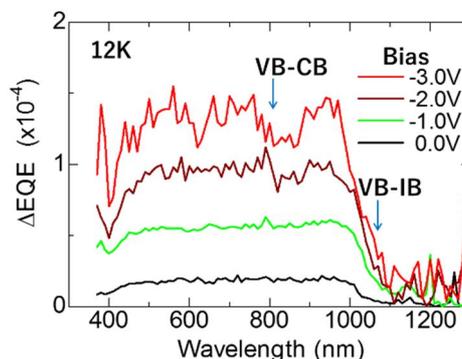


図 7 EQE スペクトルのバイアス依存性

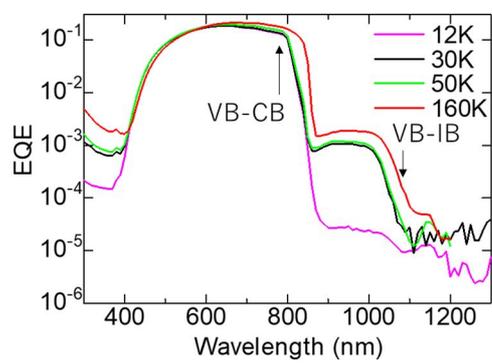


図 8 外部量子効率の温度依存性

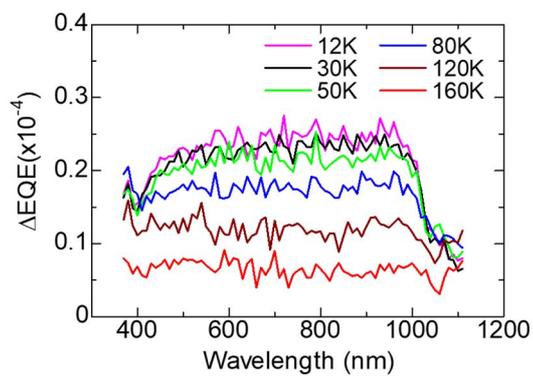


図 9 EQE スペクトルの温度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Haque Md Dulal, Kamata Norihiko, Islam A.Z.M. Touhidul, Honda Zentaro, Yagi Shuhei, Yaguchi Hiroyuki	4. 巻 89
2. 論文標題 Photoluminescence characterization of nonradiative recombination centers in MOVPE grown GaAs:N-doped superlattice structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Optical Materials	6. 最初と最後の頁 521 ~ 527
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.optmat.2019.01.047	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Dulal Haque Md., Kamata Norihiko, Fukuda Takeshi, Honda Zentaro, Yagi Shuhei, Yaguchi Hiroyuki, Okada Yoshitaka	4. 巻 123
2. 論文標題 Nonradiative recombination centers in GaAs:N -doped superlattice revealed by two-wavelength-excited photoluminescence	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 161426 ~ 161426
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5011311	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ferdous Sanjida, Kamata Norihiko, Yagi Shuhei, Yaguchi Hiroyuki	4. 巻 257
2. 論文標題 Detection of Nonradiative Recombination Centers in GaPN (N:0.105%) by Below Gap Excitation Light	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 1900377 ~ 1900377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.201900377	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sultan Md. Zamil, Shiroma Akinori, Yagi Shuhei, Takamiya Kengo, Yaguchi Hiroyuki	4. 巻 10
2. 論文標題 Photoluminescence Intensity Change of GaP _{1-x} N _x Alloys by Laser Irradiation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 095302 ~ 095302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0020793	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 米野 龍司、宮下 直也、岡田 至崇、八木 修平、矢口 裕之
2. 発表標題 InGaAs:N ドープ超格子の電気特性評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会, 札幌
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永田 航太、鎌田 憲彦、八木 修平、矢口 裕之
2. 発表標題 窒素 -ドープGaAs超格子の二波長励起フォトルミネッセンス法によるキャリア再結合準位評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会, 札幌
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 塚原悠太、八木修平、 矢口裕之
2. 発表標題 第一原理計算によるGaAsN混晶中のN原子配置のバンド構造への影響の検討
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋 渉、高宮健吾、八木修平、狭間優治、秋山英文、矢口裕之、鎌田憲彦
2. 発表標題 二波長励起PL測定によるGaPN混晶のアップコンバージョン発光特性評価
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shumpei Umeda, Shuhei Yagi, Naoya Miyashita, Yoshitaka Okada, Hiroyuki Yaguchi
2. 発表標題 Growth of InGaAs:N -doped superlattices for multi-junction solar cells
3. 学会等名 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryo Kato, Shuhei Yagi, Yoshitaka Okada, and Hiroyuki Yaguchi
2. 発表標題 Electrical characterization of n-type GaAs:N -doped superlattices
3. 学会等名 Compound Semiconductor Week 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shuhei Yagi, Yoshitaka Okada, and Hiroyuki Yaguchi
2. 発表標題 Nanostructured Dilute Nitride Alloys for High-Efficiency Solar Cells
3. 学会等名 International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kazuki Miyajima, Shuhei Yagi, Yasushi Shoji, Yoshitaka Okada, Hiroyuki Yaguchi
2. 発表標題 Influence of Nitrogen Atomic Arrangement in GaAsN Alloys on Band Gap Energy
3. 学会等名 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Suzuki, S. Yagi, Y. Okada, H. Yaguchi
2. 発表標題 Effect of Carrier Blocking Layer on Carrier Collection in Intermediate-Band Solar Cells using GaAs:N Delta-Doped Superlattice
3. 学会等名 26th Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-26) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 S. Yagi, Y. Okada and H. Yaguchi
2. 発表標題 Properties of Dilute Nitride Pseudo-Alloys Grown using a Nitrogen Delta-Doping Technique
3. 学会等名 SPIE Photonics West 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 加藤 諒, 八木 修平, 岡田 至崇, 矢口 裕之
2. 発表標題 n型GaAs:N ドープ超格子の電気的特性評価
3. 学会等名 第64回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 梅田 俊平, 八木 修平, 宮下 直也, 岡田 至崇, 矢口 裕之
2. 発表標題 1 eV帯 InGaAs:N ドープ超格子の作製
3. 学会等名 第64回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------