

令和 4 年 5 月 10 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04488

研究課題名（和文）高効率フレキシブル太陽電池に向けたGaAsPN混晶の結晶成長

研究課題名（英文）Growth of GaAsPN alloys for flexible efficient photovoltaics

研究代表者

山根 啓輔（Yamane, Keisuke）

豊橋技術科学大学・工学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：80610815

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）：様々な場所に設置可能な高効率フレキシブル太陽電池を実現できる新たな材料として希薄窒化物結晶を提案し、結晶の形成メカニズム、デバイス実証および実用化に向けた課題抽出を行った。結果として、必要とされる吸収エネルギー帯（1.7eV）をもつGaAsPN混晶の成長条件を確立し、太陽電池テスト素子を作製することができた。課題として明らかになった窒素起因点欠陥の解決に向けて、第一原理計算から、欠陥の消滅過程にかかわる重要な知見を得ることができた。また、要素技術となる結晶のフレキシブル化に関する特許を取得し、得られた結果を学術論文としてまとめることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽電池応用に必要とされる吸収エネルギー帯をもつ希薄窒化物結晶の成長条件の確立と併せて、実用化に向けて、フレキシブル化（転写技術）に関する特許を取得できた。また、作製した太陽電池の効率は3%と未だ低いものの、実施例のない新規材料でデバイス動作を確認し、典型値を得たことには大きな意味があると考えられる。今後、転写技術を生かした、既存のフレキシブル太陽電池との組み合わせによる高効率化、格子定数とバンドギャップの自由度を活かした、大面積Si基板を活用できる様々な電子デバイスへの応用も期待される。

研究成果の概要（英文）：We proposed dilute nitride crystals as a new material that can realize high-efficiency flexible solar cells that can be installed in various locations, and investigated the crystal formation mechanism, device demonstration, and extraction of issues for practical application. As a result, we established growth conditions for GaAsPN alloy crystals with the required absorption energy band (1.7 eV) and fabricated solar cell test devices. In order to overcome the nitrogen-induced point defects that were identified as an issue, we obtained important knowledge on the defect annihilation process from first-principles calculations. We have gotten a patent on the crystal flexibility as an elemental technology, and were able to summarize the obtained results in an academic paper.

研究分野：結晶工学

キーワード：太陽電池 結晶成長 第一原理計算 希薄窒化物結晶

様式 F - 19 - 2

1. 研究開始当初の背景

近年、ウエハ接合技術の登場により、化合物半導体結晶を異種基板に自在に転写することが可能となった。本手法は、太陽電池の高効率化や異種デバイス集積技術に大きく貢献している。ただし、環境負荷や大面積化の観点では、小面積のものしか存在しない化合物基板を下地基板として必要とするため、メリットが十分に活かされていない。

一方で、環境負荷の小さいシリコン(Si)基板(最大直径 400 mm)上に化合物半導体を結晶成長するアプローチがある。しかし、一般に化合物半導体をSiに直接成長すると、格子定数や価電子数の差により、 10^7cm^{-2} 以上の多数の結晶欠陥が発生してしまう。そのような中、申請者はSiに格子間隔の近いGaPを用いてヘテロ成長技術を追求め、成長過程の界面反応を解明することにより、世界最高レベル(10^5cm^{-2} 台)の低欠陥 GaP/Si ヘテロ成長を実現した[1]。この技術をデバイスに展開するためには、Siに原子間隔が等しく、かつエネルギーバンドを自在に設計できる混晶材料[2]を開発する必要がある。

2. 研究の目的

研究の全体構想として、Si基板上に高効率 GaAsPN 太陽電池薄膜構造をヘテロ成長し、ウエハ接合技術により、薄膜構造を低価格基板に転写する。さらに、産業応用上、極めて重要となる、分離した基板の再利用方法を確立することで、量産性にも優れた高効率セルを実現する。特に本研究では、希薄窒化物結晶を提案し、結晶の形成メカニズム、デバイス実証および実用化に向けた課題抽出を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

図1に研究方法の概要を示す。結晶成長にはRF-MBE法を用いた。n型Si基板上に無添加GaAsPN層を900nm、p-GaP層を100nm成長した。基板には[110]方向に 4° 微傾斜したSi微傾斜基板を用いた。Si基板の保護酸化膜を熱処理により除去した後、最適化した表面拡散促進エピタキシー(MEE)法によりGaP層を30nm成長した。GaP層の成長後、通常のMBE法でpin-GaAsPNを成長した。GaAsPNのAsおよびN組成はそれぞれ、19%および5%とした。これは、Siに格子整合し、バンドギャップ1.7eVに相当する組成である。また、GaP層の合計の厚さはSi基板上での臨界膜厚(60nm)以内とした。なお、GaAsPN層の組成はSi基板およびGaP基板のいずれに対して格子不整合率 $\pm 0.2\%$ 以内(臨界膜厚 $2\mu\text{m}$ 以上)になるように設定している。成長後、 N_2 雰囲気中920℃で30s間の熱処理を施した。その後、直径90-840 μm のメサ構造を形成し、AuZnリング電極をp側に約100nm形成した。n側にはAuGe約150nmのプレーナー電極を形成した。ソーラーシミュレータを用いてAM1.5Gの条件で発電効率を測定した。

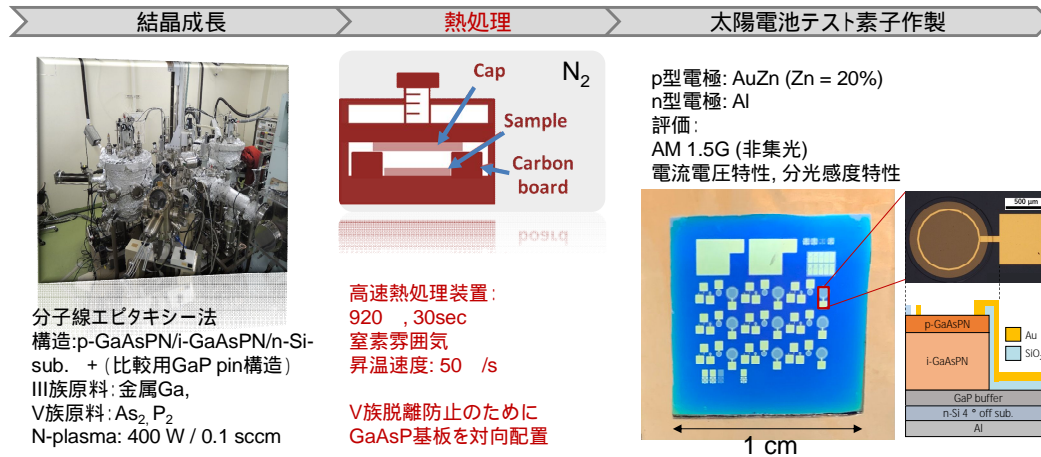


図1 研究方法の概要

4. 研究成果

GaAsPNの成長条件の要点として、低V/III比(V族原料とIII族原料の分子線供給比率)、高温成長(550℃以上)という知見が得られた。これにより、従来困難とされていたIII-V-V-V系の結晶を再現性良く作製することが可能となった。また、成長時の表面超構造やGaP/GaAsPN界面の制御技術に関しても学術的に有用な知見が得られた。

図2に作製した試料のAM1.5Gにおける光電流-電圧(LIV)特性および外部量子効率(EQE)を示す。また、図2(a)の挿入図に太陽電池の変換効率、短絡電流、開放端電圧、曲線因子をまとめた結果を示す。信頼性の高いデータを得るため、20サンプル以上の測定結果から、諸特性の典型値を求めた。现阶段のGaAsPNセルの効率は3%と目標値(10%)までは、未だ開きがあるものの、必要とされる吸収エネルギー帯(1.7eV)を再現良く実現できた。また、実施例のない新規材料でデバイス動作を確認し、典型値を得たことには大きな意味があると考えられる[3]。

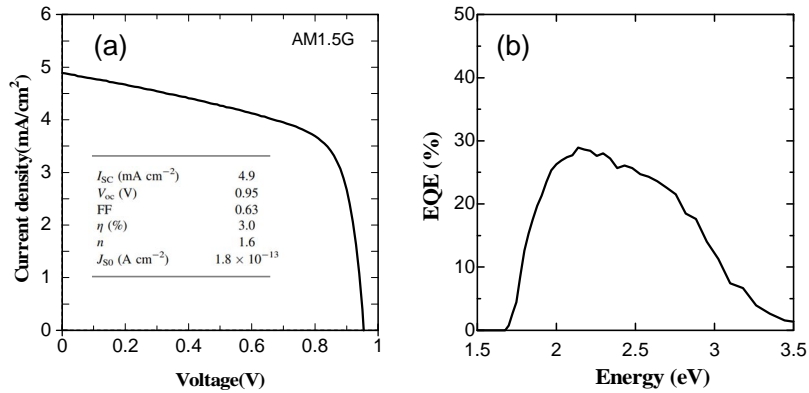


図2 AM1.5Gにおける光電流 - 電圧(LIV)特性(a)および外部量子効率(EQE)(b)

次に、効率低下の要因と考えられる GaAsPN 中の代表的な欠陥種の同定を行った。形成エネルギーの導出には第一原理計算 (CASTEP) を用いた。先行研究で示された GaAsN 中の点欠陥種を参考に同様の欠陥種を想定して形成エネルギーを導出した(図3)。結果として、P原子の位置に置換したN-N対、N-P対が、形成されやすい点欠陥であることが判明した。また、熱処理の状況を想定し、N-N対やN-P対が分解されて拡散する工程をシミュレーションした。結果として、これらの欠陥のN原子が、隣のP原子位置に移動してN-P対を形成する過程を介してN原子が拡散することが判明した。この結果と、現在並行して進めているP原子の欠損(P空孔)量を制御する方法を組み合わせることで、N-N対の分解を促進することが期待できる。

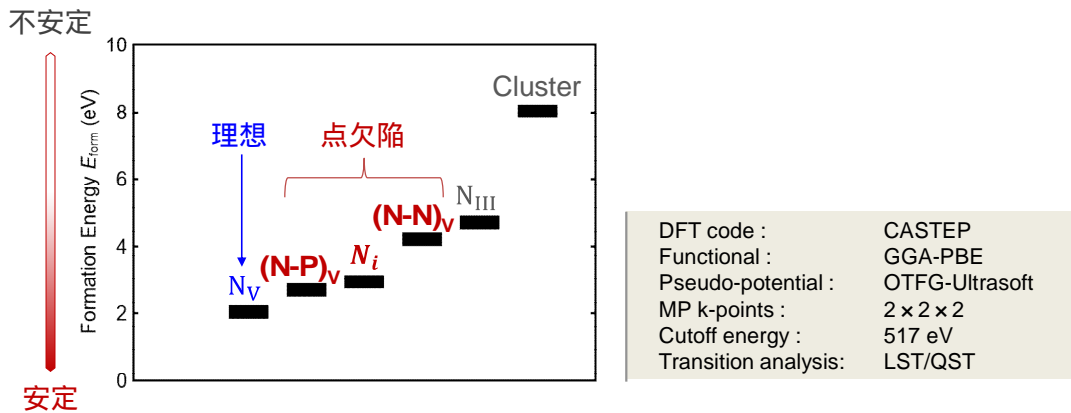


図3 GaAsPN 中に想定される点欠陥.N_v:理想構造(V族サイト置換窒素),(N-P)_v:V族サイトにN-Pペアが置換した点欠陥

以上、結果として、必要とされる吸収エネルギー帯(1.7eV)をもつ GaAsPN 混晶の成長条件を確立し、太陽電池テスト素子を作製することができた。課題として明らかになった窒素起因点欠陥の解決に向けて、第一原理計算から、欠陥の消滅過程にかかわる重要な知見を得ることができた[4]。また、要素技術となる結晶のフレキシブル化に関する特許を取得し[5]、得られた結果を学術論文としてまとめることができた。今後、転写技術を生かした、既存のフレキシブル太陽電池との組み合わせによる高効率化、格子定数とバンドギャップの自由度を活かした、大面積 Si 基板を活用できる様々な電子デバイスへの応用も期待される。

< 引用文献 >

[1] K. Yamane et al., J. Cryst Growth, 311, 794 (2009).
 [2] K. Yamane et al., Journal of Crystal Growth 486 (2018) 24.
 [3] K. Yamane et al., Japanese Journal of Applied Physics 61 (2022) 020907.
 [4] K. Yamane et al., Journal of Applied Physics (submitted)
 [5] 山根啓輔, 希薄窒化物犠牲層を用いた化合物半導体薄膜の製造方法, 日本, 特願 2017-033467, 2017年2月24日. 特許第 692390号 令和3年8月3日

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Yamane Keisuke, Futamura Ryo, Genjo Shigeto, Hamamoto Daiki, Maki Yuito, Pavelescu Emil Mihai, Ohshima Takeshi, Sumita Taishi, Imaizumi Mitsuru, Wakahara Akihiro | 4. 巻 61 |
| 2. 論文標題 Improved crystallinity of GaP-based dilute nitride alloys by proton/electron irradiation and rapid thermal annealing | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics | 6. 最初と最後の頁 020907 ~ 020907 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac4a06 | 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 Jose Alberto Piedra Lorenzana, Kesuke Yamane, Akihito Hori and Akihiro Wakahara | 4. 巻 60 |
| 2. 論文標題 Growth of phosphide-based type-II stacked quantum dots for III-V/Si photovoltaic applications | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics | 6. 最初と最後の頁 045502-1-6 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065 | 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 - |

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 大根駿、山根啓輔、若原昭浩 |
| 2. 発表標題 GaPN混晶でのリン空孔を介した窒素起因点欠陥の消滅 に関する理論的解析(2) |
| 3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 山根啓輔、大島武、中村徹哉、今泉充、若原昭浩 |
| 2. 発表標題 陽子線および電子線照射がリン系希薄窒化物太陽電池の光起電力特性に与える効果 |
| 3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 平井健登, 山根啓輔, 今泉充, 大島武, 若原昭浩 |
| 2. 発表標題 陽子線・電子線照射されたGaAsPN太陽電池の光起電力特性の解析 |
| 3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 中川竜希, 山根啓輔, 大根駿, 若原昭浩 |
| 2. 発表標題 GaAsPN太陽電池材料中における窒素起因点欠陥の形成に関する第一原理計算 |
| 3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 大根駿, 山根啓輔, 牧唯人, 若原昭浩 |
| 2. 発表標題 GaPN混晶中の空孔型欠陥と窒素起因点欠陥の反応・消滅メカニズムの理論的解析 |
| 3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 江湖俊仁, 山根啓輔, 新井智也, 濱本大輝, 若原昭浩 |
| 2. 発表標題 III-V/Siタンデム型太陽電池の実現に向けたGaAsPNサブセルの設計 |
| 3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 堀礼人, 山根啓輔, Jose A.Piedra-Lorenzana, 若原昭浩 |
| 2. 発表標題 高効率III-V/Si多接合太陽電池実現に向けたType II InP/GaAsPN量子ドットの設計 |
| 3. 学会等名 第3回結晶工学xISYSE合同研究会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 新井智也, 山根啓輔, 江湖俊仁, 濱本大輝, 若原昭浩 |
| 2. 発表標題 Si基板上格子整合系GaAsPN太陽電池の作製(2) |
| 3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 高地俊貴, 山根啓輔, 彦坂宗, 若原昭浩 |
| 2. 発表標題 Si基板上格子整合系GaAsPN太陽電池の作製 |
| 3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 牧唯人, 山根啓輔, 若原昭浩 |
| 2. 発表標題 希薄窒化物混晶の新規n型ドーパント開拓に向けた窒素 - IV族ドーパント結合に関する理論的検討 |
| 3. 学会等名 第2回結晶工学xISYSE合同研究会 |
| 4. 発表年 2019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 |
|---------|---------|
|---------|---------|