

# 「GaAs/Siタンデム型太陽電池の高効率化に関する研究」



# 第1章

## まえがき

### 1.1 はじめに

「通産省は地球温暖化の主因とされる二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）の排出量半減を目指し、地球規模で太陽光発電や植林を働きかけている。CO<sub>2</sub>削減には新しい技術開発やその普及を途上国を含めて進めることが不可欠と判断した。日本が議長国として1997年12月に京都で開く地球温暖化防止（気候変動枠組み）条約の第3回締約国会議（COP3）で協力を取り付けたい考えだ。日本は90年に温暖化を食い止めるための「地球再生計画」を提唱した。通産省はこれを国際合意とするため、より具体的な目標を設定する。例えばCO<sub>2</sub>の排出量を現行水準から半減し、大気中濃度を産業革命前の2倍の水準にとどめる。」

これは1996年12月9日の日本経済新聞に掲載された記事である。最近このような環境関連の記事をよく見かける。「持続可能な発展」をいかに実現するかが世界の最重要課題になっており、そのためには増大する世界人口にエネルギーをいかに安定に、かつクリーンな形で供給するかが大きな鍵になる。

いかに安定にエネルギーを供給するかという問題はエネルギーの地域的偏差と有限性の問題に置き換えることができる。石炭は世界的に広く分布しているのに対し、現在の主要な化石燃料である石油や天然ガスはかなり偏在している。石油が最初に開発されたのは米国だが、20世紀前半に中東で大油田が発見されるにいたって、次第にこの地域が世界の石油供給の中心的地位を占めるようになった。このために、特にオイルショック後、世界の先進諸国は石油離れに努力しているが、今日輸送燃料のほとんどが石油であ

ることもあって、これはそう簡単にできることではない。しかし、資源の有限性はより重要な問題である。化石燃料は太古の時代の動物の死骸を起源とする資源で、消費すればやがてなくなってしまう資源である。ずいぶん前から世界の地形的情報をもとに究極的にどれだけ石油が採取できるかを推定する研究がいくつか行われているが、その結果によると、推定 20 から 30 % の違いはあるものの 2000 億キロリットル周辺で、これから考えると石油は 100 年以下の寿命の資源と考えることができるらしい。

クリーンな形でのエネルギーの供給となると挙げられるのが環境問題である。化石燃料を燃焼させてエネルギーを取り出すとなると、どうしてもそれに伴う廃棄物が出る。エネルギー消費の増大につれて、この廃棄物による環境の変化が大きな問題となってきた。石油が輸送燃料だけでなく家庭やオフィスの暖房燃焼用としても普及したところ、都市やその近郊での大気汚染が問題となっており、硫黄酸化物 (SO<sub>x</sub>) や窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) の排出が大幅に規制されるようになった。この SO<sub>x</sub> や NO<sub>x</sub> による大気汚染は、世界的に大きな都市公害問題になっており、欧米諸国も対策に懸命である。例えばカリフォルニア州は 1998 年から販売自動車の一定比率を大気への排出物の少ない車ないしゼロの車の販売を義務づけることにしている。後者のタイプの自動車という現在では電気自動車しかなく、電気自動車の普及がまだほとんど進んでいないことを考えると、カリフォルニア州の大気汚染がいかに深刻であることがよくわかる。さらにこの化石燃料の消費で排出される SO<sub>x</sub> や NO<sub>x</sub> は、単なる都市公害にとどまらず、最近では広域化してより重大な問題を引き起こしている。酸性雨問題がそうであるが、この問題はヨーロッパに最初に現れた。酸性雨の原因は大気中の SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub> の濃度が高くなることによって、雨が降る際にそれが溶け込み pH が低くなって酸性雨となる。ヨーロッパ諸国は隣接しているため、大気中の SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub> の問題は国際問題に発展している。さらに深刻な問題として挙げられるのが地球温暖化である。地球温暖化は化石燃料の燃焼などで発生する二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) が、海洋や地上の植物などに吸収されずに次第に大気中に蓄積され、いわゆる温室効果が増大して地表の大気温が上昇するという現象である。二酸化炭素は化石燃料を燃焼すれば必然的に、しかも大量に発生する。さらに、従来の公害対策のように排出した二酸化炭素を回収し、どこかに廃棄するといった方策は困難であるので二酸化炭素の排出量を抑制することは非常に困難である。これらの環境問題の現状を図 1.1 に示す。 [1]

このように現在の社会の高度成長や、人口増加が続くことによって環境に悪影響が生じている。しかし、人口の増加も社会の成長による高エネルギー需要はさけて通ることはできない。従って、我々はこの高エネルギー需要に対する何らかの対策を打たねばならない。それが最初に引用した新聞記事などに現れているのである。この中では特に二酸化炭素の排出について書かれている。先にも述べたように二酸化炭素の回収は困難であるため排出そのものを押さえる必要がある。そこで提案されているのが太陽光発電である。太陽光発電はそのエネルギー資源は太陽であって資源の枯渇の心配がないことや、エネルギーの変換の際に有害物質を排出しないというメリットがある。日本でも近年、法律の改正によって民間での太陽光発電が従来に比べて行いやすくなっている。また、まだ石炭の使用が多い発展途上国などはその立地条件を生かし太陽光発電を使用している所もある。このように太陽光発電はもう未来のエネルギー源ではなく、現在のエネルギーとなってきたのである。現在研究されている太陽電池の変換効率を表 1-1 に示す。この中でも Si 系太陽電池の研究が盛んに行われているのは、Si が地球上にはほぼ無限に存在するため安価であること、他のデバイスの研究での知識の蓄積があることなどがその理由である。そのため現在では単結晶 Si 太陽電池では 24.0 % (AM1.5) [2] もの高効率が記録されている。また、高コストではあるが化合物太陽電池は高効率を実現できるという点で研究が盛んに行われており、GaAs 基板上 InGaP<sub>2</sub>太陽電池では 25.7 % (AM1.5) [7] が記録されている。また、最近ではより広い波長域を吸収することのできるタンデム型太陽電池の研究が注目を浴びている。ともに化合物で構成されたタンデム型太陽電池では InGaP<sub>2</sub>/GaAs において 30.3 % (AM1.5) [11] と 30 % を越えるようなものまで出てきている。

本研究では低価格化が実現できる Si 基板上に高効率が期待できる GaAs 太陽電池をヘテロエピタキシャル成長することで幅広い波長域の光を吸収できる GaAs/Si タンデム型太陽電池の高効率化について研究を行った。

## 1.2 本論文の構成

本論文は 6 章構成になっており、第 2 章では太陽電池の発電原理を述べ、第 3 章では有機金属気相成長 (metalorganic chemical vapor deposition ; MOCVD) 法での Si 基板上 GaAs のヘテロエピタキシャル成長技術について、第 4 章では Si 基板上 GaAs 太陽

電池の高効率化について、5章ではGaAs/Si タンデム型太陽電池の特性評価、第6章で総括を行う。

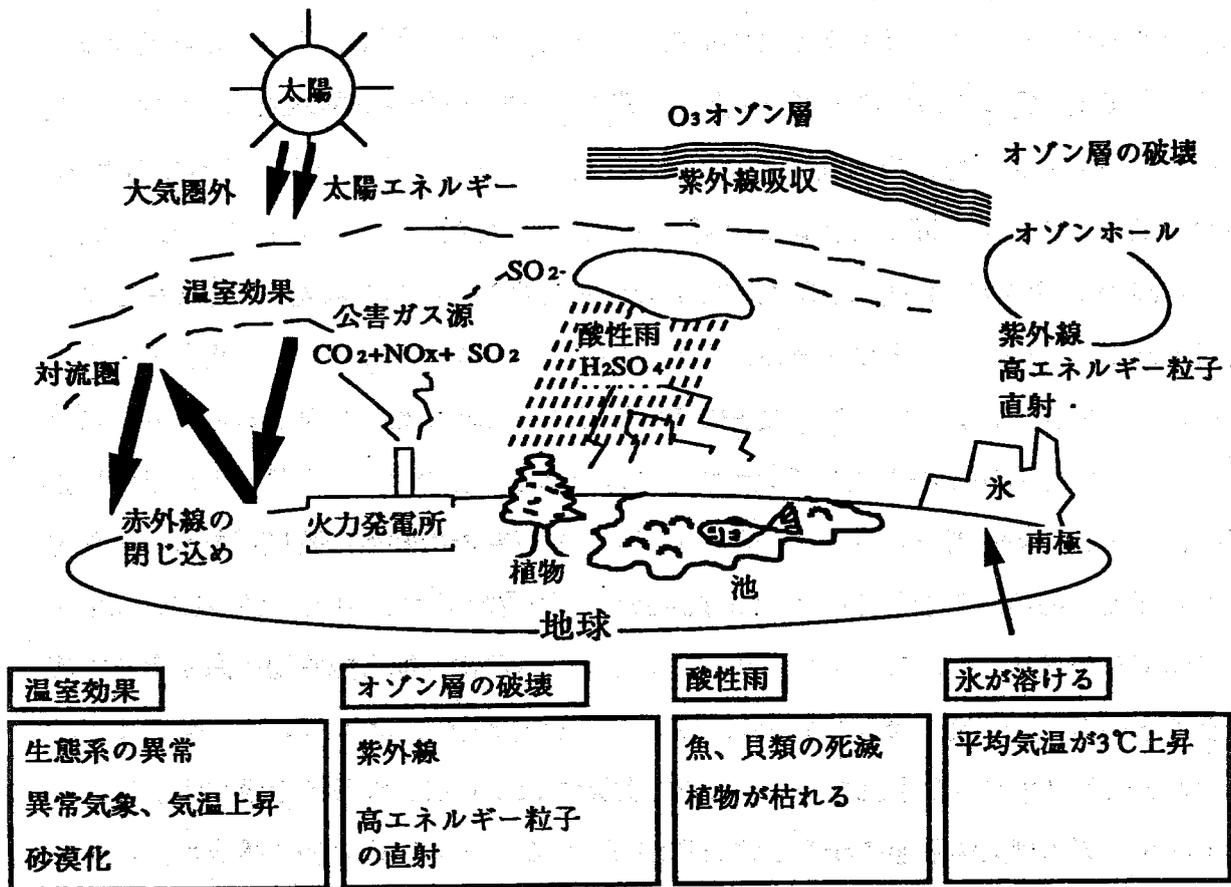


図 1.1: 化石燃料の大量消費と工場排ガスによる大気汚染とその公害

表 1-1: 太陽電池の変換効率の現状

材料	構造	効率 [%]	実績者
<u>Si</u>			
c-Si	PERL	24.0 (AM1.5)	UNSW [2]
poly-Si		18.6 (AM1.5)	Georgia Tech [3]
a-Si	a-Si/c-Si	20.0 (AM1.5)	Sanyo [4]
<u>II-VI 族半導体</u>			
CdTe	CdTe/CdS	16.0 (AM1.5)	Japan Energy [5]
<u>I-III-VI 族半導体</u>			
CuInSe <sub>2</sub>	ZnO/Cu (InGa)Se <sub>2</sub>	16.8 (AM1.5)	NREL [6]
<u>III-V 族半導体</u>			
Single junction			
GaAs	InGaP WL	25.7 (AM1.5)	SERI [7]
	AlGaAs DH	25.4 (AM1.5)	Hitachi Cable [8]
	GaAs on Si	18.3 (AM1.5)	NTT [9]
	GaAs on Ge	23.2 (AM1.5)	Hitachi Cable [8]
InP		22.0 (AM1.5)	NTT [10]
Two junction			
InGaP <sub>2</sub> /GaAs	AlInP <sub>2</sub> WL	30.3 (AM1.5)	Japan Energy [11]
AlGaAs/GaAs	Metal interconnect	23.0 (AM0)	Varian [3]
GaAs/InGaAs	MSMJ	27.7 (AM1.5)	Sumitomo Electric [4]
GaAs/GaSb	MSMJ	32.2 (AM0,100suns)	Boeing [14]
InGaP <sub>2</sub> /GaAs on Ge	TJMJ	24.2 (AM0)	Spectrolab [15]
InP/InGaAs	TJMJ	22.2 (AM0)	NREL [16]
GaAs/Si	Three-terminal	22.1 (AM0)	NIT [17]
AlGaAs/Si	TJMJ	21.2 (AM0)	NIT [18]
Three junction			
AlGaAs/GaAs /InGaAsP	TJMJ	25.2 (AM0)	Varian [19]

## 参考文献

- [1] 浜川圭弘 桑野幸徳 共編, 太陽エネルギー工学 p.6. 培風館
- [2] A.Wang, J.Zhao and M.A.Green, *Apply.Phys.Lett.* 57, p.602, 1990.
- [3] A.Rohotgi and S.Narasimha, *Dig.9th Int.PVSEC*, (Miyazaki, Japan, 1996), p.85.
- [4] T.Sawada et. al, *Proc.First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, (1994), p.1219.
- [5] T.Takamoto et. al, *Dig.9th Int.PVSEC*, (Miyazaki, Japan, 1996), p.121.
- [6] J.R.Tuyyle et. al, *Proc.First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, (1994)
- [7] S.R.Kurtz, J.M.Olson and A.E.Kibbler, *Proc. 21st IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, (1990), p.138.
- [8] K.Takahashi et. al, *Dig.9th Int.PVSEC*, (Miyazaki, Japan, 1996), p.531.
- [9] H.Okamoto et. al,  
*Proc. 20th IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, (1988), p.475.
- [10] C.J.Keavney, V.E.Hava and S.M.Vernon, *Proc. 21st IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, (1990), p.141.
- [11] M.Omori and T.Takamoto, *Dig.9th Int.PVSEC*, (Miyazaki, Japan, 1996), p.121.
- [12] B-C.Chung, G.F.Virshup and J.C.Shultz, *Proc. 21st IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, (1990), p.179.

- [13] H.Matsubara et. al, Dig.9th Int.PVSEC,(Miyazaki,Japan,1996),p.533.
- [14] L.M.Fraas et. al, Proc. 21st IEEE Photovoltaic Specialist Conferrence,(1990),p.170.
- [15] P.K.Chiang et. al, Proc.First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion,(1994)
- [16] M.W.Wanlass,J.S.Ward,K.A.Emery,A.Duda and T.J.Coutts,  
Proc.First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion,(1994),p.1717.
- [17] T.Shiraishi,T.Soga,T.Jimbo and M.Umeno,  
Dig.9th Int.PVSEC,(Miyazaki,Japan,1996),p.407.
- [18] M.Umeno,T.Kato,T.Egawa,T.Soga and T.Jimbo, 13th EC PVSC,(1995)
- [19] B-C.Chung,G.F.Virshup and J.C.Shultz, Proc. 22nd IEEE Photovoltaic Specialist  
Conference,(1991),p.54.

## 第2章

# 太陽電池の原理および基礎理論

### 2.1 はじめに

この章では、まず太陽電池の発電原理の詳細について述べる。半導体に入射した光のエネルギーが電気エネルギーに変換される基本的なプロセスを紹介し、次に、太陽電池の最も重要な性能である変換効率の基本式と等価回路の関係や、異なった波長の光に対する感度を示す収集効率を説明する。また、本論文で採用されている波長分割型太陽電池についても説明する。

### 2.2 太陽電池の原理および基礎理論

太陽電池は、いわば広い面積を持ったpn接合ダイオードであり、光起電力効果を引き起こすのに必要な内蔵電界は、pn接合の界面誘起電界を利用したものである [1]。図 2.1 (a)は基本的な単結晶 Si 太陽電池の構造を示している。また、図 2.1 (b)、(c)にpn接合のエネルギーバンド構造図を示す。図 2.1 (a)を見てもわかるように、界面まで光が通過する程度に薄いn型表面層と、裏面にp型層を設けた構成である。光照射で生まれた電子-正孔対は、pn界面の電界によって電子は上部電極に、正孔は下部電極に集められて、両電極の間には内蔵電界に見合った光起電力が発生し、一方、照射するフォトン束密度 (photon flux density, 単位時間当たりのフォトン照射密度) に比例した電流が外部に取り出せるよう工夫されている。図 2.1 (b)に示すように外部回路を短絡させると光照射に応じた電流  $J_{sc}$  を取り出すことができる。この電流を短絡電流という。そして、図 2.1 (c)に示すように、pn接合の両端を開放にしておくと、電子と正孔がそれぞれn、p層へ流入することによって、n層のフェルミ準位がp層のフェルミ準位に比べて持ち

上がり、両者のフェルミ準位の間には  $V_{oc}$  の差が生じる。これを開放電圧という。

次に光エネルギーが電気エネルギーに変換される様子を細かく考察してみる。図 2.2(a)には光照射をしない場合(暗状態)の電流(暗電流)－電圧特性、及び光照射時の電流－電圧特性を示す。

このように太陽電池に光を照射すると、暗電流とは逆向きの光電流  $I_{ph}$  が流れる。太陽電池に負荷抵抗  $R$  をつけ、光を照射した場合は、図 2.2(a)の光照射時における電流－電圧特性と  $V = -IR$  で表される直線の交点で、負荷にかかる電流  $I_m$  と電圧  $V_m$  が定まる。この際、負荷では  $P_{out} = RI_m^2$  のエネルギーが消費されたことになり、光－電気エネルギー変換が行われたのは明らかである。この負荷抵抗の大きさを調整することにより、ある最適動作点で、最大の出力  $P_{max}$  が得られることになり、このときの(電気エネルギー)/(光エネルギー)を太陽電池のエネルギー変換効率(単に効率)という。

太陽電池はこれを等価回路として見てみれば、その出力特性は(2.1)式に示すように、pn接合の整流特性を表す第1項と光の強さに応じて発生する定電流電源  $I_{sc}$  からなる。

$$I = I_0 \left\{ \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right\} - I_{sc} \quad (2.1)$$

この他に、発生した電流を端子に集める直列抵抗  $R_s$  および、pn接合部の漏れ電流に起因する並列抵抗  $R_{sh}$  が考えられる。これらを等価回路として図にしたものが図 2.2(b)である。同図に示すように、太陽電池の両端子で観測される電流  $I$  と電圧  $V$  との関係は次のように表すことができる。

$$-I = I_{sc} - I_0 \left[ \exp \left\{ \frac{q(V + R_s I)}{nkT} \right\} - 1 \right] - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (2.2)$$

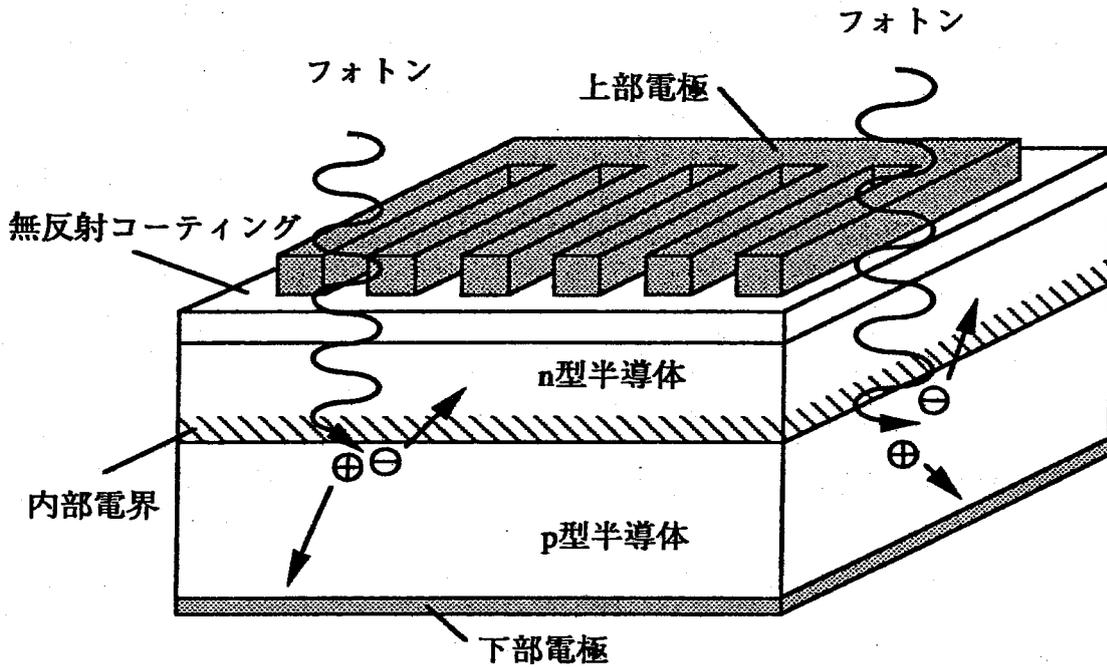
図 2.2(a)から明らかなように、同一の太陽電池においても照射強度が弱く  $I_{ph}$  が小さい範囲では、ダイオード電流  $I_d$  と漏れ電流  $V_d/R_{sh}$  が同程度の大きさになるため、 $R_s$  よりも  $R_{sh}$  の影響を受けやすく、

$$-I = I_{sc} - I_0 \left[ \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] - \frac{V}{R_{sh}} \quad (2.3)$$

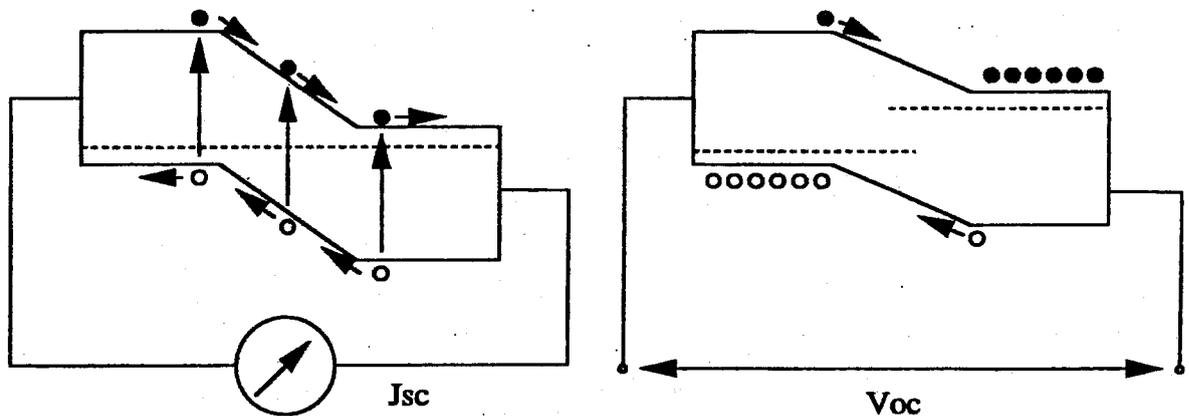
と表される。

一方、照射強度が強く、 $I_d \gg V_d/R_{sh}$  になると、 $R_{sh}$  の影響は現れず、逆に  $R_s$  が問題となり、(2.4)式のように表される。

$$-I = I_{sc} - I_0 \left[ \exp \left\{ \frac{q(V + R_s I)}{nkT} \right\} - 1 \right] \quad (2.4)$$



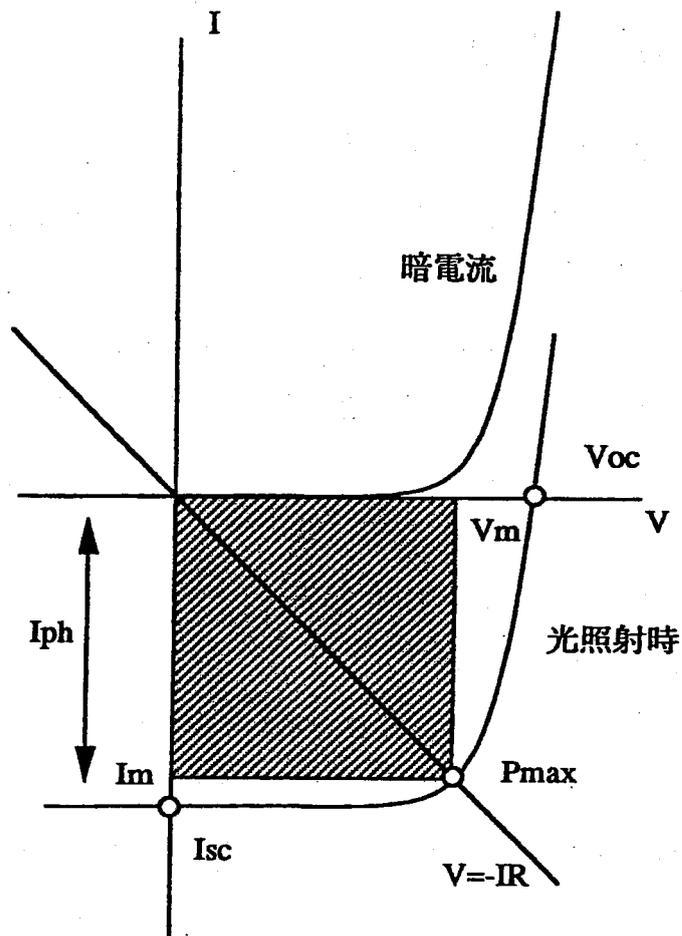
(a) 太陽電池構造の概略図



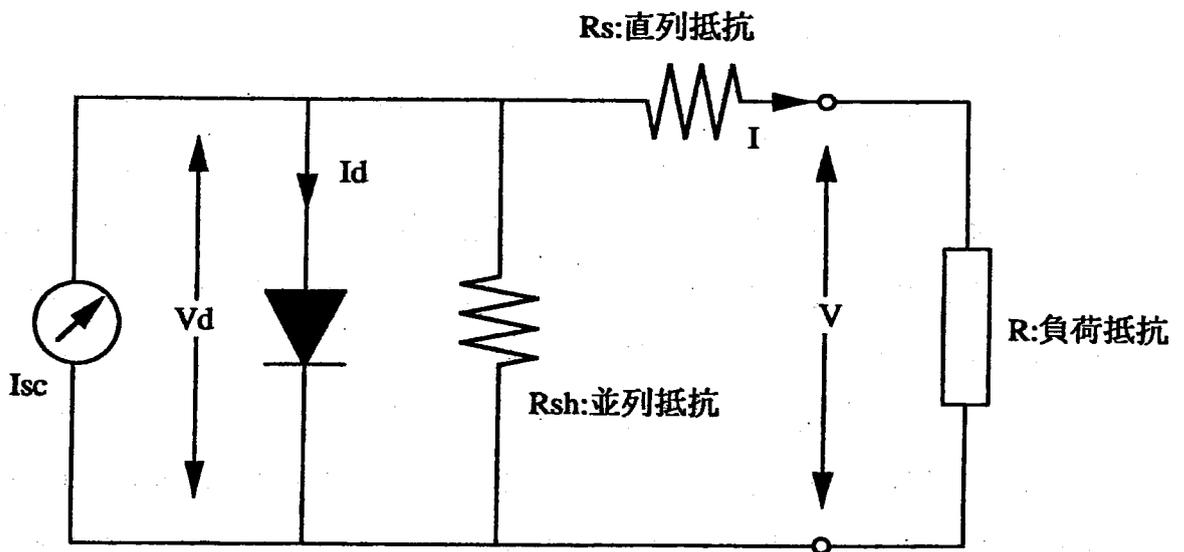
(b) 短絡状態

(c) 開放状態

図 2.1: 太陽電池及びエネルギーバンド構造図



(a) 太陽電池のI-V特性



(b) 太陽電池の等価回路図

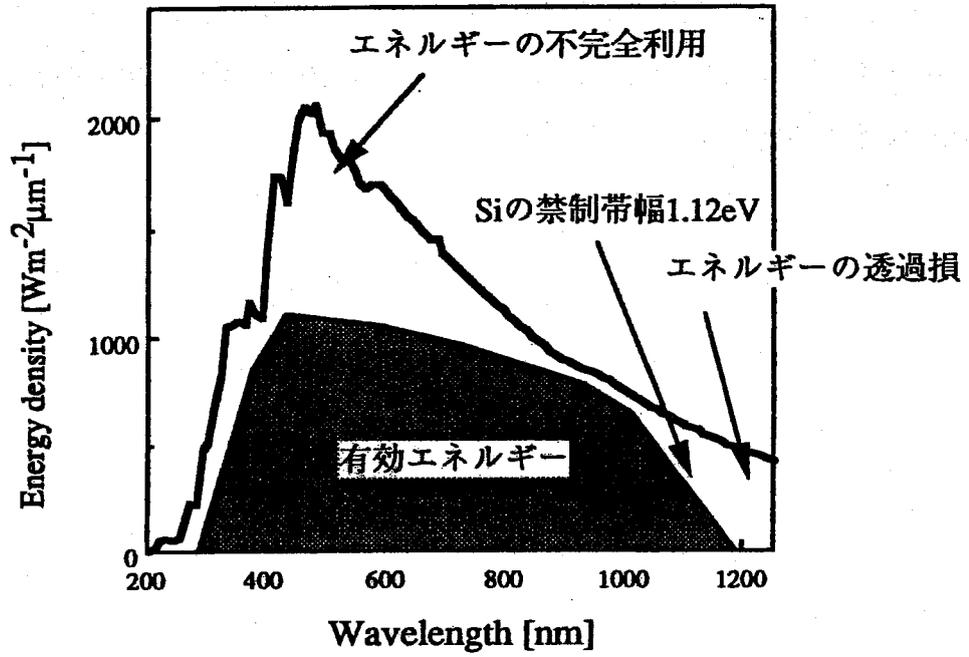
図 2.2: 太陽電池の I-V 特性及び等価回路

## 2.3 タンデム型太陽電池の概要

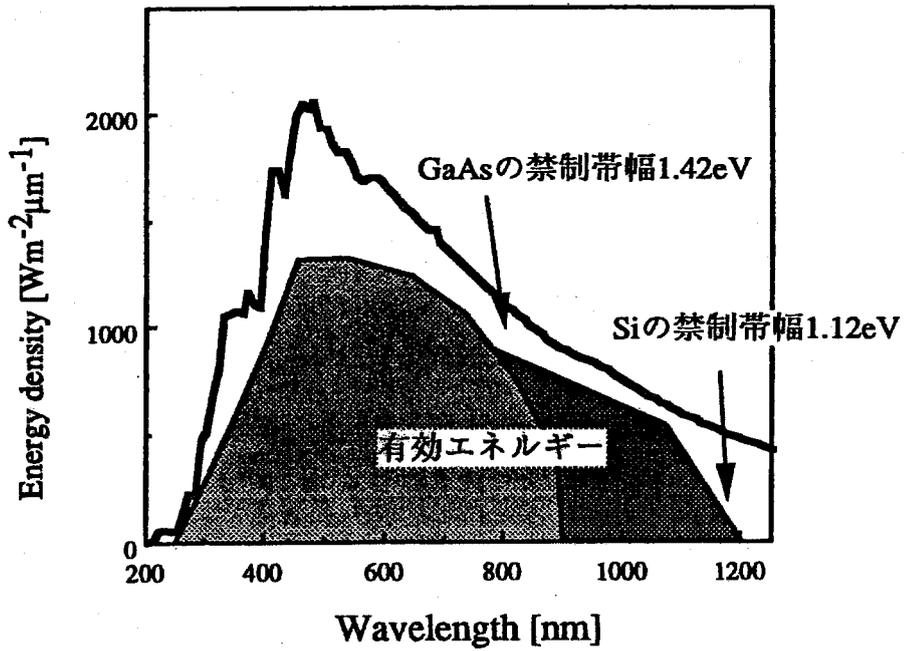
第1章でも述べたように太陽電池は将来の社会で必要になるデバイスと考えることができる。太陽電池の利用目的も様々で、技術的な限界で燃料を必要最小限に押さえるため、もしくは物理的輸送手段がないため宇宙空間で人工衛星などのエネルギー源として用いられることや、公害対策や地震などの災害時の非常用電源として民生用にも用いられている。シェアの広い民生用の太陽電池は現在 Si が材料として用いられているが Si 太陽電池は最も研究が盛んで、世界で初めて 1954 年に Pearson ら [2] によって作成された。これらの太陽電池は現在表 1-1 に示したように 24 % (AM1.5) の変換効率を有するまで至った。しかし、民生用としては比較的安価で作成できる Si 太陽電池が有効であるが、面積が限られた場所、具体的には自動車などの移動体や宇宙空間では高コストであっても高い変換効率が要求される。Si 太陽電池の変換効率は理論限界にかなり近づいておりこれ以上の変換効率は今までとは違った高い理論変換効率をもつ新しい構造を有した太陽電池が必要になる。そこで考案されたのが波長分割構造を有するタンデム型太陽電池である [3]。タンデム型太陽電池は異なる半導体材料で作成された太陽電池を積層するものである。このことにより広大な太陽光スペクトルを各太陽電池で吸収することができ通常の太陽電池では透過、あるいは十分吸収されない光を有効に電気変換できるのである。タンデム型太陽電池の光吸収の様子を図 2.3 に示す。

本研究で作成したタンデム型太陽電池は単接合太陽電池よりプロセスなど複雑な点がいくつかある。プロセスの詳細は第 4.2 節で詳しく行うのでここでは出力方法について説明する。本研究で作製した 2 接合タンデム型太陽電池について説明すると、図 2.4 の様に大きく分けて 3 種類の方法がある。2 端子出力法は出力方法が簡単であるので 3 端子出力法と 4 端子出力法に比べて回路構成が行いやすい。しかし、3 端子出力法、4 端子出力法は電流整合をとる必要がないというメリットがある。このメリットを生かすため、本研究では 3 端子出力法を用いて実験を行った。また、高効率太陽電池を実現するためにはタンデム型にする太陽電池の組み合わせを考える必要がある。太陽電池の表面での反射損失がなく量子効率を 100 % としたとき、AM0 で変換効率 30 % 以上得ることができる半導体材料の組み合わせは AlGaAs/Si、GaAs/Si [3]、GaAsP/Si [4]、InGaP/Si [6] など Si をボトムセルにしたものが挙げられる。しかし、これらの 2 つの材料は格子定

数や熱膨張係数などの違いにより、モノリシックな成長が難しく多くの問題を抱えている。しかし、プロセスの簡略化などを考えれば、モノリシックタンデム型太陽電池の作製が必要である。本論文ではこのうち GaAs/Si を用い、3 端子出力型 GaAs/Si タンデム型太陽電池の研究を行った。

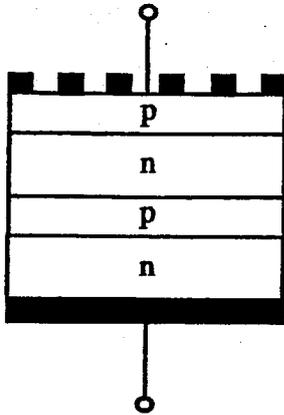


(a) Si太陽電池



(b) GaAs/Siタンデム型太陽電池

図 2.3: タンデム型太陽電池の模式図



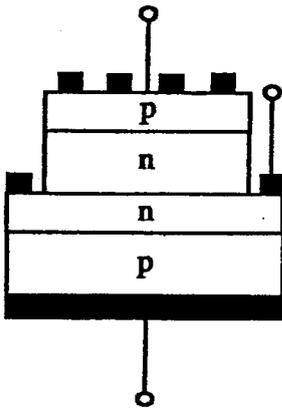
長所

出力方法が単純なため扱いやすい

短所

積層された各太陽電池の短絡電流において整合が必要

(a) 2端子出力



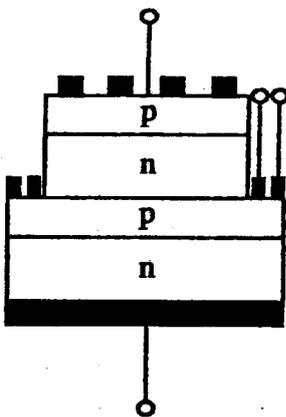
長所

2端子出力のように短絡電流の整合は必要ない

短所

電極の影による真性効率の低下  
モジュール化したとき配線が複雑となる

(b) 3端子出力



長所

2端子出力のように短絡電流の整合は必要ない

短所

電極の影による真性効率の低下  
モジュール化したとき配線が複雑となる

(c) 4端子出力

図 2.4: タンデム型太陽電池の出力方法

## 2.4 理論式

太陽電池に光を照射したとき、太陽電池の諸特性についての理論的導出法について述べる。そのモデルとして図 2.5 の様な太陽電池を考える。このときの光照射時の変換効率及び各波長に対する量子効率を以下のように表される [7]。

### 短絡電流

短絡電流は波長 $\lambda$ の関数として次のように表される。

$$J_{sc}[\lambda] = J_{sc_n}[\lambda] + J_{sc_{dp}}[\lambda] + J_{sc_p}[\lambda] \quad (2.5)$$

それぞれの吸収層で生成される光電流は次のように表される。

#### 1. emitter 層

$$J_{sc_n}[\lambda] = \frac{q \text{ Flux}[\lambda] \alpha[\lambda] L_n}{\alpha[\lambda]^2 L_n^2 - 1} \quad (2.6)$$

$$\times \frac{\frac{S_f L_n}{D_n} + \alpha[\lambda] L_n - \exp(-\alpha[\lambda] d_1) \left( \frac{S_f L_n}{D_n} \cosh\left(\frac{d_1}{L_n}\right) + \sinh\left(\frac{d_1}{L_n}\right) \right)}{\frac{S_f L_n}{D_n} \sinh\left(\frac{d_1}{L_n}\right) + \cosh\left(\frac{d_1}{L_n}\right)}$$

#### 2. depletion 層

$$J_{sc_{depletion}}[\lambda] = q \text{ Flux}[\lambda] \exp(-\alpha[\lambda] d_1) (1 - \exp(-\alpha[\lambda] W_{dp})) \quad (2.7)$$

#### 3. base 層

$$J_{sc_p}[\lambda] = \frac{q \text{ Flux}[\lambda] \exp(-\alpha[\lambda] (d_1 + W_{dp})) \alpha[\lambda] L_p}{\alpha[\lambda]^2 L_p^2 - 1} \quad (2.8)$$

$$\times \frac{\alpha[\lambda] L_p - \frac{S_b L_n}{D_n} \left( \cosh\left(\frac{d_p}{L_p}\right) - \exp(-\alpha[\lambda] d_p) \right) + \sinh\left(\frac{d_p}{L_p}\right) + \alpha[\lambda] L_p \exp(-\alpha[\lambda] d_p)}{\frac{S_d L_p}{D_p} \sinh\left(\frac{d_3}{L_p}\right) + \cosh\left(\frac{d_3}{L_p}\right)}$$

全短絡電流は(2.5)式を波長で積分すればよいのでトップセル、ボトムセルそれぞれ次のようになる。

#### 1. GaAs トップセル

$$J_{sc_{GaAs}} = \int_{200nm}^{\lambda_{Eg_{GaAs}}} J_{sc_{total}} d\lambda \quad (2.9)$$

## 2. Si ボトムセル

$$J_{scSi} = \int_{200nm}^{\lambda_{EgSi}} \exp(-\alpha[\lambda] W_{GaAs}) J_{scTotal} d\lambda \quad (2.10)$$

### 開放電圧

$$V_{oc} = \left( \frac{nkT}{q} \right) \ln \left[ \frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right] \quad (2.11)$$

### $J_0$ は逆方向飽和電流

$$J_0 = q \frac{D_n n_i^2}{L_n N_a} \left[ \frac{\left( \frac{S_n L_n}{D_n} \right) \cosh \left( \frac{d_1}{L_n} \right) + \sinh \left( \frac{d_1}{L_n} \right)}{\left( \frac{S_n L_n}{D_n} \right) \sinh \left( \frac{d_1}{L_n} \right) + \cosh \left( \frac{d_1}{L_n} \right)} \right] \\ + q \frac{D_p n_i^2}{L_p N_d} \left[ \frac{\left( \frac{S_p L_p}{D_p} \right) \cosh \left( \frac{d_2}{L_p} \right) + \sinh \left( \frac{d_2}{L_p} \right)}{\left( \frac{S_p L_p}{D_p} \right) \sinh \left( \frac{d_2}{L_p} \right) + \cosh \left( \frac{d_2}{L_p} \right)} \right] \quad (2.12)$$

GaAs では再結合電流が  $J_0$  の主な成分となるから次のように開放電圧を表す。

$$V_{oc} = \left( \frac{2kT}{q} \right) \ln \left[ \frac{J_{sc}}{J_{dro}} + 1 \right] \quad (2.13)$$

### $J_{dro}$ は再結合電流

$$J_{dro} = \frac{qn_i WD}{2L^2} \quad (2.14)$$

### 曲線因子

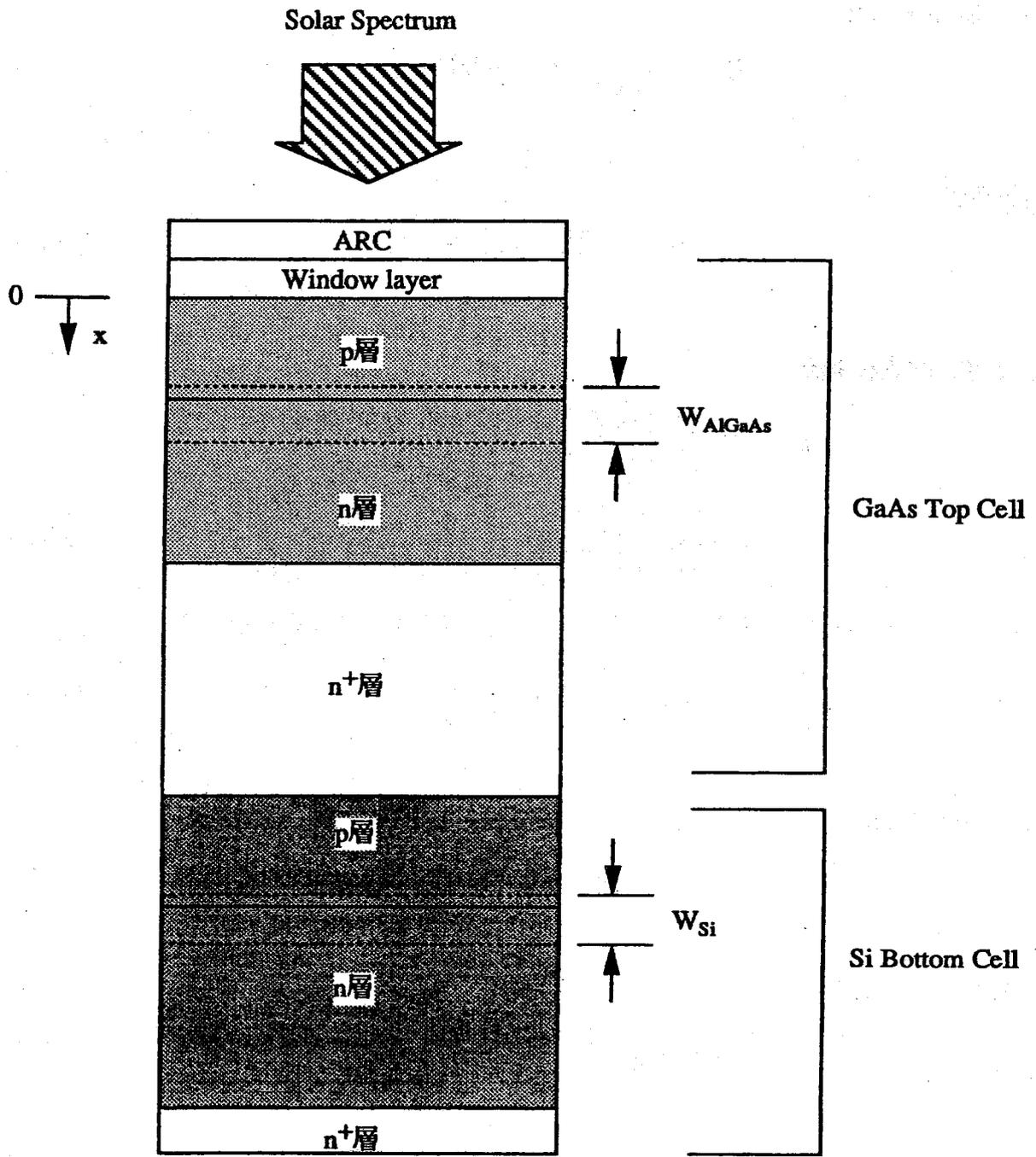
$$FF = \frac{V_m}{V_{oc}} \left[ 1 - \frac{\exp \left( \frac{qV_m}{nkT} \right) - 1}{\exp \left( \frac{qV_{oc}}{nkT} \right) - 1} \right] \quad (2.15)$$

### 変換効率

$$\eta = \frac{FF \times V_{oc} \times J_{sc}}{P_{in}} \quad (2.16)$$

タンデム型太陽電池の3端子出力では次のように表す。

$$\eta_{total} = \frac{FF_{top} \times V_{oc_{top}} \times J_{sc_{top}} + FF_{bottom} \times V_{oc_{bottom}} \times J_{sc_{bottom}}}{P_{in}} \quad (2.17)$$



$L_{n,p}$ : 各層の少数キャリア拡散長

$D_{n,p}$ : 各層の少数キャリア拡散定数

$S_{n,p}$ : 表面再結合速度

$d_{j,w}$ : 各層の膜厚

図 2.5: 特性計算に用いた太陽電池モデル

## 参考文献

- [1] 浜川圭弘 桑野幸徳 共編, 太陽エネルギー工学 p.26. 培風館
- [2] D.M.Chapin,C.S.Fuller and G.L.Pearson, J.Appl.Phys.25,p.676,1954.
- [3] D.Trivich and P.A.Flinn in Solar Energy Reserch,  
ed.F.Danies and J.A.Duffie,(Univ.of Wisconsin Press,Madison,1955),p.143.
- [4] T.Nishida,Y.Itoh,N.Uchida,A.Yamamoto and M.Yamaguchi,  
Tech.Dig.3th Int.PVSEC,p.545,1987.
- [5] K.Hayashi,T.Soga,T.Egawa,T.Jimbo and M.Umeno,  
Tech.Dig.7th Int.PVSEC,p.467,1993.
- [6] Y.Komastu,K.Hosotani,T.Fuyuki and H.Matsunami,  
Tech.Dig.7th Int.PVSEC,p.313,1993.
- [7] 高橋 清 他, 太陽光発電,p.51. 森北出版

## 第3章

# Si 基板上 GaAs ヘテロエピタキシャル成長

### 3.1 はじめに

Si 基板上 GaAs タンデム型太陽電池が理論変換効率 30 % (AM0) を越える太陽電池であることは先にも述べたが、同時に多くの技術を必要とする構造であるともいえる。その技術の一つにヘテロエピタキシャル成長が挙げられる。Si 基板上に GaAs エピタキシャル層を成長する際 Si と GaAs の格子不整合や熱膨張係数の差によって GaAs エピタキシャル層に貫通転位などが発生し、少数キャリアの再結合中心となり GaAs 太陽電池の高効率化の妨げとなっている。この章ではまず、MOCVD 法を用いた Si 基板上の GaAs 層の成長について説明する。そして、転位密度低減に有効な熱サイクルアニールと歪超格子層の導入の効果について説明する。

### 3.2 Si 基板上 GaAs 成長技術

化合物半導体の結晶成長には液層成長 (liquid phase epitaxy ; LPE) 法、気相成長 (vapor phase epitaxy ; VPE) 法、分子線エピタキシャル (molecular beam epitaxy ; MBE) 法、有機金属気相成長 (MOCVD) 法がある。これらの成長技術について述べる。

#### 1. LPE 法

LPE 成長では、低融点の金属の溶媒中に化合物を飽和濃度まで溶解し、次にこれを冷却すると、過飽和になった化合物が基板上に析出する。一般に、後述する MBE や MOCVD に比べ、より高品質のエピタキシャル膜が得られるが、量産性や大面

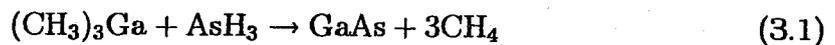
積化において劣る。

## 2. VPE 法

VPE は冷却水槽中の原料をキャリアガスの吹き込みによって混合ガス状態で加熱炉に導き、加熱炉中で加熱されたガスが熱平衡状態になり、さらに高温の基板付近に到達し、結晶ができる。主に Si 単結晶の成長などの用いられている。

## 3. MOCVD 法

最近では、大面積太陽電池作製、精密制御性、量産性等の観点から、Ⅲ-V 族化合物太陽電池作製には、MOCVD 法が主に用いられるようになってきている。たとえば、基板上での化学反応は、GaAs の成長を例にすると、次式で表される。



MOCVD 法では、V 族原料ガスの供給がなくても、Ⅲ 族有機金属ガスの分解が起こり、Ⅲ 族が析出する。このような条件下では成長速度は、Ⅲ 族有機原料の供給量で決定され、従来の気相法と異なり、反応管上流に反応領域をもたないから原料ガス流量を大きくとれ、量産向けのエピタキシャル技術といえる。また、原料ガスやドーピングガスのオン、オフで組成や不純物分布の制御ができるから、種々のデバイス作製に適している。

## 4. MBE 法

超真空中で進行方向がかなりそろった各分子線束を基板上に到達させて、エピタキシャル化合物膜をゆっくりと堆積させる。それゆえ、極薄膜において、成分元素、ドーピング不純物が膜厚方向に急峻に変化する構造を実現できる。QW (量子井戸) 構造太陽電池の作製などに用いられている。

このうち LPE 法と VPE 法は熱平衡反応による結晶成長であって、熱平衡状態で共存しない GaAs と Si の組み合わせである Si 基板上 GaAs 層の成長には適用が難しい。MBE 法と MOCVD 法はいずれも Ⅲ-V 族化合物半導体の成長に広く用いられており、Si 基板上の GaAs 層の形成にも有効である。本研究ではこのうち MOCVD 法を用いて実験を行った。

### 3.3 MOCVD 装置の概要と結晶成長

Si 基板上への GaAs 結晶成長では、表 3-1 のように材料物性の大きな相違に起因するいくつかの解決すべき問題点が存在する。以下に、その問題点とその解決方法を挙げる。

1. GaAs/Si 界面におけるアンチフェイズドメインの発生  
→ 基板表面の高温クリーニングおよび Si off 基板の使用 [1]
2. 成長層への Si オートドーピング → 基板表面の SiO<sub>2</sub> による保護
3. 結晶の歪みや応力の発生及び高密度の貫通転位  
→ 2 段階成長法 [2]、熱サイクルアニール [3]、歪超格子層 [4]

中でも高密度貫通転位は、FET (field-effect transistor) のような多数キャリアデバイスではキャリアの移動度を下げ、太陽電池や半導体レーザなどの少数キャリアデバイスでは非発光再結合中心となってキャリアのライフタイムを短くし、その性能を大幅に低下させる。このことから貫通転位密度の低減は、本研究室はもちろん他の研究機関でも解決に向け熱心に研究が行われている。

次に本研究で行った MOCVD 法を用いた太陽電池の作製方法について述べる。Si 基板は [011] 方向に 2° off した (100) n-Si を用いた。成長前の洗浄は図 3.1 に示すように行った。また、実際に使用した MOCVD 装置も図 3.1 に示す。図に示すように高周波加熱方式の横型 MOCVD 装置で原料ガスとして V 族には AsH<sub>3</sub>、III 族には TMG、TMA を用い、ドーパントは p 型、n 型それぞれ DEZ、H<sub>2</sub>Se を用いた。Si 基板上へテロエピタキシャル成長法としては図 3.2 に示すようにまず 1000°C、10 min 加熱することによって自然酸化膜除去等の表面浄化処理を行う。GaAs の成長は V/III ガス原料比 80 の条件で 2 段階成長を行い、400°C で GaAs 層を ~ 100 Å 成長し、引き続き 750°C で GaAs 層を成長した。

表 3-1: GaAs、AlGaAs、Si の物性

項目	Si	GaAs	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
結晶構造	diamond	zinc-blende	zinc-blende
格子定数 (Å)	5.413	5.653	$5.653 + 0.0078x$
熱膨張係数 ( $10^{-5} K^{-1}$ )	2.33	6.4	$6.4 - 1.2x$
禁制帯幅 (eV)	1.12	1.42	$1.424 + 1.247x$ ( $0 \leq x \leq 0.45$ ) $1.900 + 0.125x + 0.143x^2$ ( $0.45 < x \leq 1$ )
熱伝導率 (W/cm K)	1.5	0.54	$0.44 - 1.79x + 2.26x^2$

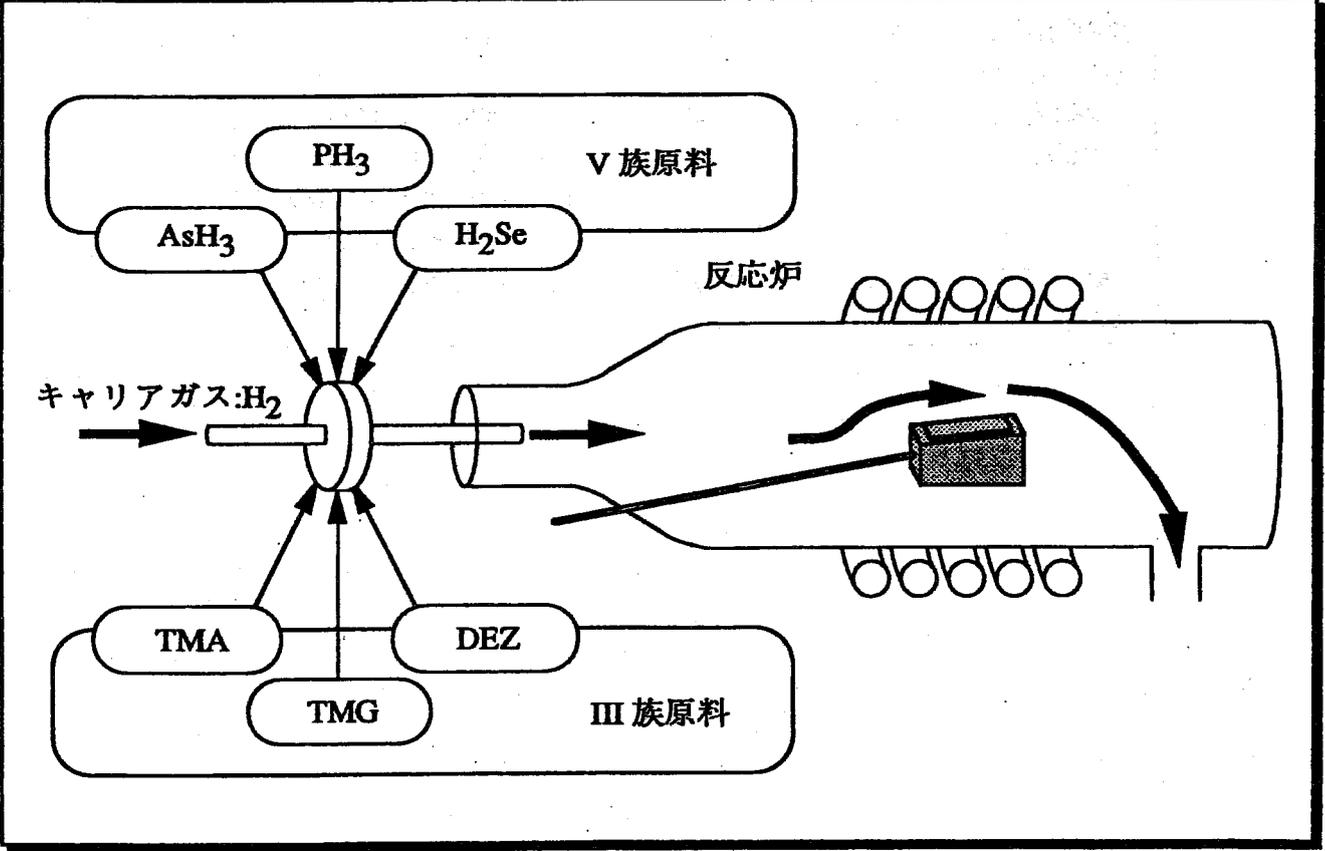
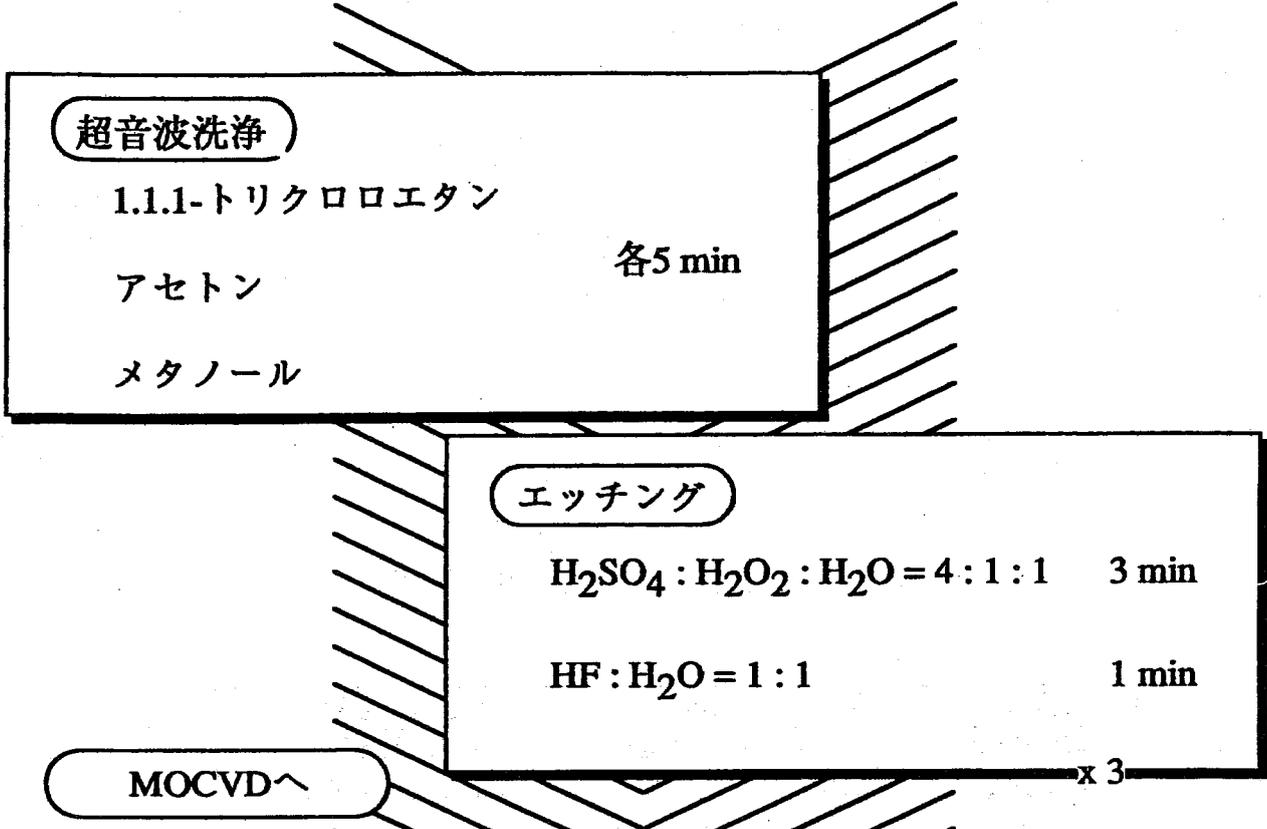


図 3.1: 基板の前処理方法と高周波加熱方式 MOCVD 装置の模式図

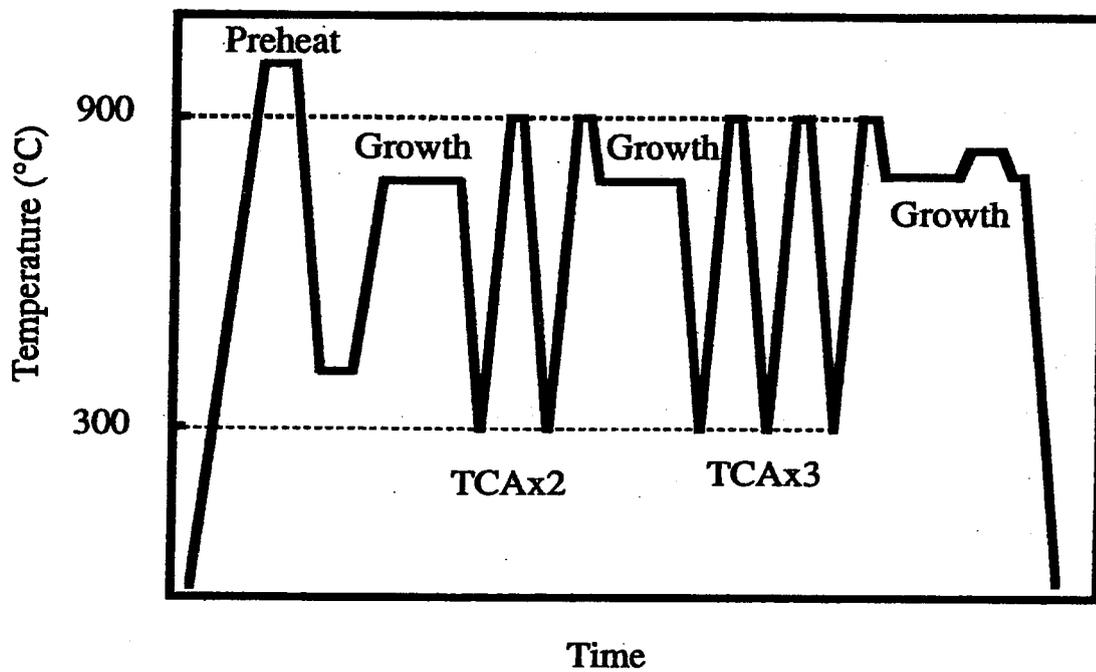


図 3.2: Si 基板上 GaAs 層の成長温度シーケンス

### 3.4 熱サイクルアニールによる転位低減

Si 基板上 GaAs のヘテロエピタキシャル成長はすでに述べた様に約 4 % の格子不整合と約 2.5 倍の熱膨張係数の差がある。これによって GaAs エピタキシャル成長層に応力や転位が発生している。GaAs/Si タンデム型太陽電池は少数キャリアデバイスであり、この転位に起因する少数キャリアライフタイムの減少はその変換効率に大きく影響する。したがってこの転位を減少させることは直接太陽電池の変換効率の高効率化につながると考えられる。

金属結晶の完全化や、歪み除去のためには加熱と冷却による熱処理が有効であることはよく知られている。熱的に非平衡な MOCVD 成長は III 族元素の供給で律速されていて格子不整合によって発生した結晶欠陥はそのまま成長層を伸長しやすいので、このような熱処理に期待がもてる。

これら熱サイクルアニール (thermal cycle annealing ; TCA) よる転位密度低減モデルとしては熱処理することによって、転位の移動度を高め、転位の合体による転位の消滅やエッジ界面への転位の逃れによる転位の消滅を促進させることが考えられる。

この熱サイクルアニールによって Si 基板上の GaAs の転位が低減する効果は以下のようになっている [5]。

1. as-grown では GaAs/Si 界面から表面に伸長した貫通転位が存在する。
2. 高温熱サイクルアニール処理を行うことによって温度上昇に伴う内部応力の増加及び空格子濃度の増加により転位の運動が促進される。
3. 熱アニール中に Si 原子は GaAs 層内部に界面と表面から拡散する。GaAs 層中の転位の移動度は不純物 (Si) を添加すると遅くなる。
4. Si 原子の多く拡散した領域では転位の運動が妨げられ、拡散の少ない領域では転位の運動が熱アニールによって促進される。
5. 転位は運動してエッジに到達したものは消滅し、他の転位が閉ループを形成する。

TCA を 300°C から 900°C まで行った試料の断面 TEM 像を図 3.3 に示す [6]。また、同様の試料のキャリア濃度の深さ分布を図 3.4 に示す。また、図 3.4 から Si と GaAs の

界面と TCA を導入したところで Si がオートドープしており、キャリア濃度が高くなっている。これを見てもわかるように Si と GaAs の界面から伸びている転位は不純物濃度が高いところで界面に平行に残っている。これからも上記のようなメカニズムで転位低減が行われていることがわかる。

大町氏らによると [8]、Thermal cleaning (1000°C) ののち 2 段階成長 (400°C から 700°C) を行いその後 700°C で GaAs 成長する。この後いったん成長を停止して、in-situ TCA (300°C ~ 900°C) を 5 回行い、再成長を行う。この 2 段階成長と in-situ TCA を組み合わせた成長プロセスで Si 基板上 GaAs 層を 3.8  $\mu\text{m}$  成長した試料の表面の EPD で  $4.6 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$  を報告している。そこで本研究室でも熱サイクルアニールを GaAs 成長層に成長途中 300°C ~ 900°C で導入することによって転位低減を試みられている。しかし、まだ大町氏らの行ったような低い欠陥密度は得られていない。GaAs 層の成長温度が 750°C と 700°C に比べて低いこともあり、300°C ~ 900°C の温度差の熱サイクルアニールではその効果が十分でないと考えられる。

転位の移動速度、及び空格子濃度は温度の上昇とともに指数関数的に増加する [8]。そのため熱サイクルアニール温度を高温にすることで転位密度の大幅な改善を期待できる。図 3.5 に示すように Si 基板上 GaAs 層の成長温度シーケンスにおいて、熱サイクルアニール温度を 900°C、950°C、1000°C に変化させて成長を行った。アニール時間は 5min と一定にして行った。その効果を欠陥密度、少数キャリア寿命を中心に観察した。

図 3.5 に TCA の温度を変化させたときの表面 EBIC 写真を示す。表面 EBIC 写真は SEM によって、加速電圧 10 kV 倍率 0.50 k 倍にて撮影を行った。900°C と 950°C、950°C と 1000°C を比べてもわかるように高温でアニールを行ったものほどその欠陥密度は低下している。また、アニールを高温で行ったものほどその点欠陥の大きさは大きくなっており、転位が合体したことを示しているのがわかる。結果的に TCA を 300°C から 1000°C で行ったとき、欠陥密度が  $9 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$  まで低減した。

次に時間分解フォトルミネッセンス法により各アニール温度による減衰曲線の変化を観察した。時間分解フォトルミネッセンス法は図 3.7 に示すような試料にパルスレーザー光を照射して、半導体内で発生した過剰キャリアが再結合によって消滅する際発光する光 = フォトルミネッセンスの強度の時間的な変化を観測する方法である。

各アニール温度による PL 減衰曲線を図 3.8 に示す。測定した試料は表面再結合速度

の影響を考慮して DH 構造とし、 Buffer layer を  $1.5 \mu\text{m}$ 、Active layer は  $1.0 \mu\text{m}$  とした。Buffer layer は、2段階成長の後、GaAs を  $0.7 \mu\text{m}$  成長し TCA を 2 回行い、もう一度 GaAs を  $0.7 \mu\text{m}$  成長し、さらに TCA を 3 回行った。図を見てもわかるようにアニール温度が上がるにつれて PL 減衰曲線の傾きが緩やかになっている。その結果、 $\tau_{PL}$  もアニール温度が上がるにつれて大きくなっている。少数キャリアライフタイムは活性層中の欠陥や不純物、界面などの深い準位に大きく影響することから、Si 基板上で成長した高濃度の欠陥を含む GaAs 層では少数キャリアライフタイムは欠陥に大きく依存すると考えることができ、表面 EBIC からわかるように欠陥の減少によって、少数キャリアライフタイムが大きくなったと考えられる。

このように TCA を導入することによって欠陥密度が減少し少数キャリアライフタイムが改善された。しかし、図 3.9 の少数キャリアライフタイムと欠陥密度の関係 (3.2) 式が示すように GaAs/GaAs の太陽電池の少数キャリアライフタイムに近づけるには転位密度が  $10^5 \text{cm}^{-2}$  以下になるように努める必要がある。

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{\pi^3 DN_{dis}}{4} \quad (3.2)$$

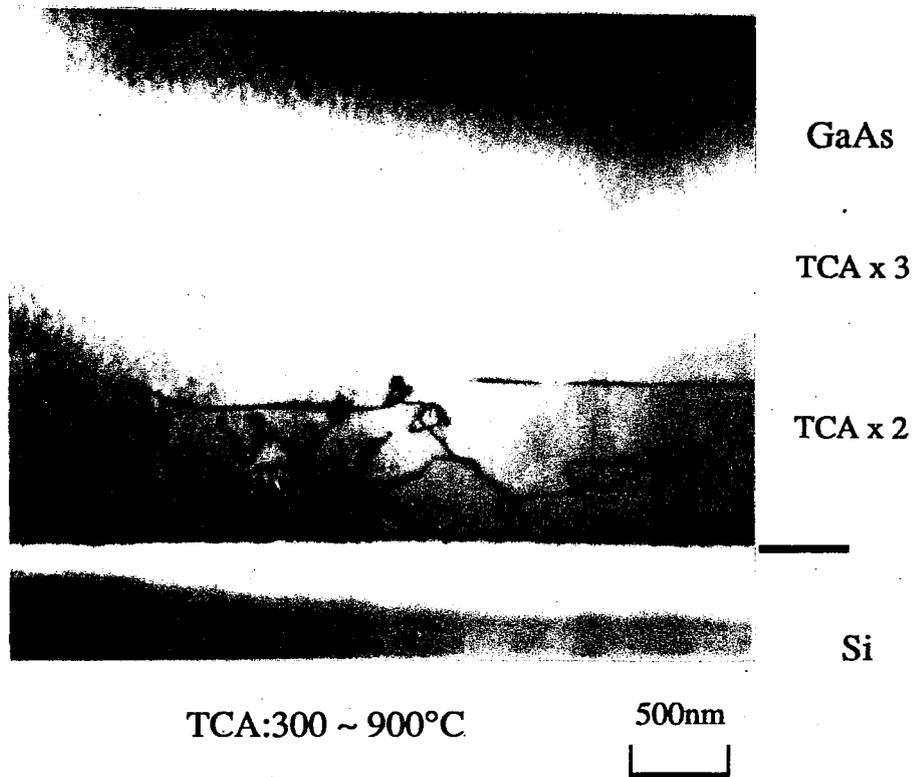


図 3.3: 高温熱サイクルアニールを行った Si 基板上 GaAs の断面 TEM 写真

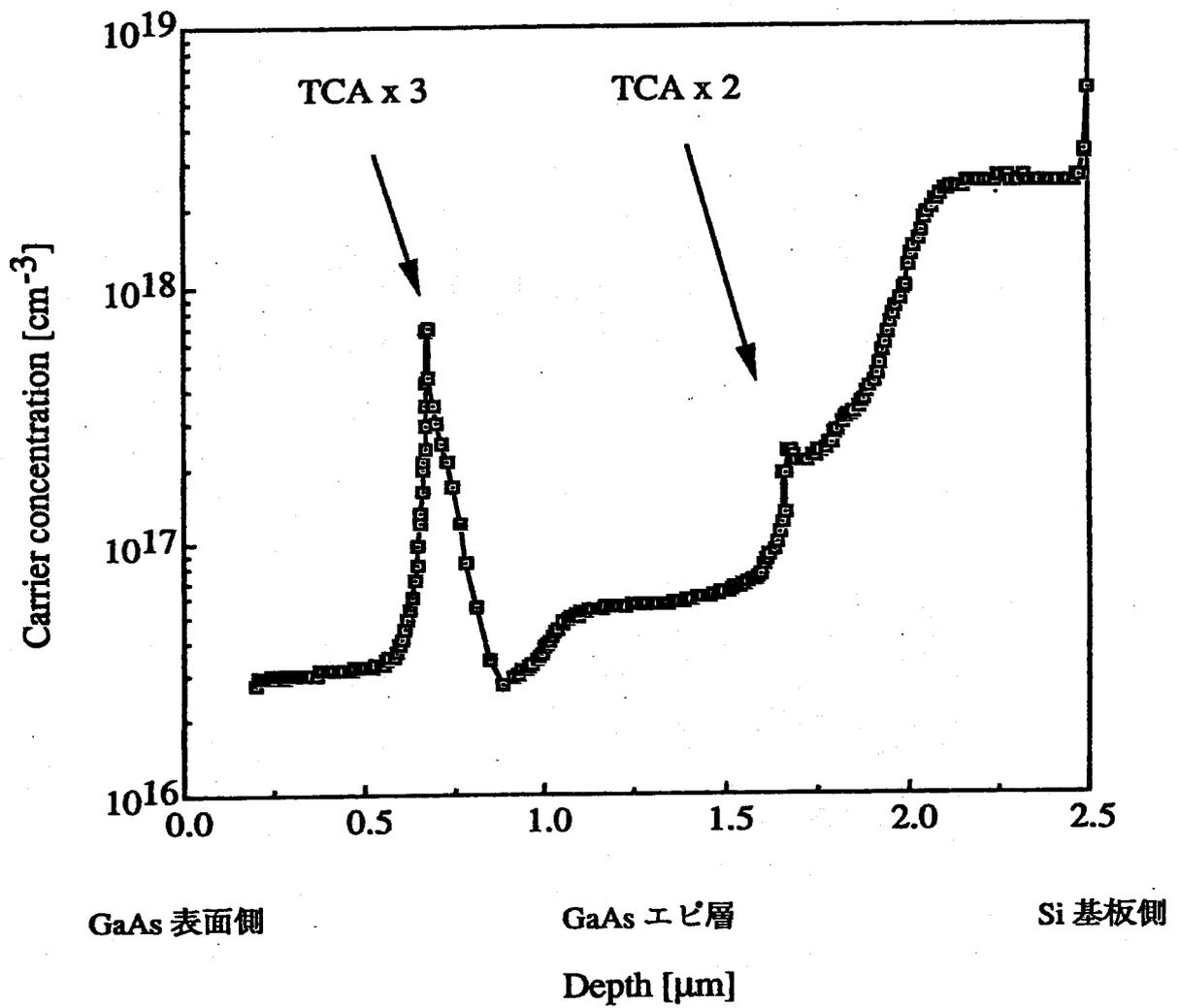


図 3.4: TCA を導入した試料のキャリア濃度分布

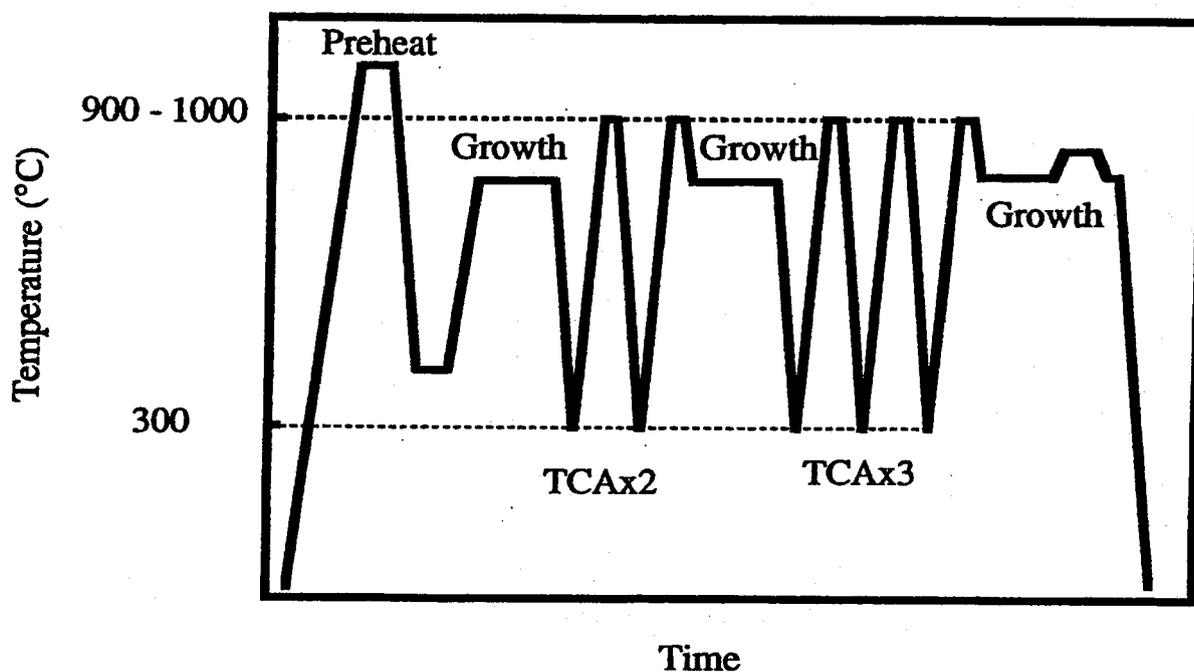


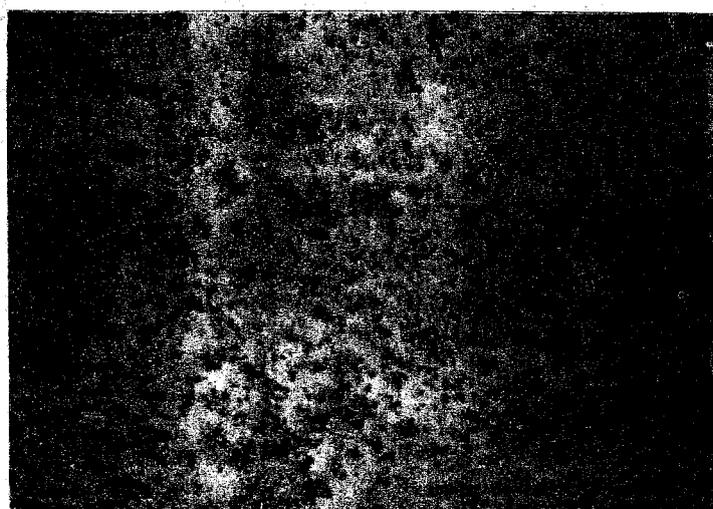
図 3.5: 熱サイクルアニール温度を変化させた GaAs 成長温度シーケンス



TCA 300-900 °C

$$\text{DSD} = 1.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$$

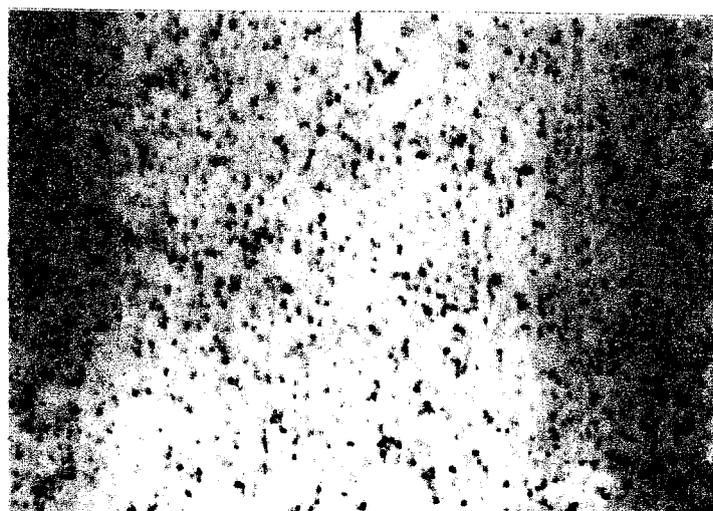
20  $\mu\text{m}$



TCA 300-950 °C

$$\text{DSD} = 1.3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$$

20  $\mu\text{m}$



TCA 300-1000 °C

$$\text{DSD} = 9 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$$

20  $\mu\text{m}$

図 3.6: TCA の温度を変化させたときの表面 EBIC 写真

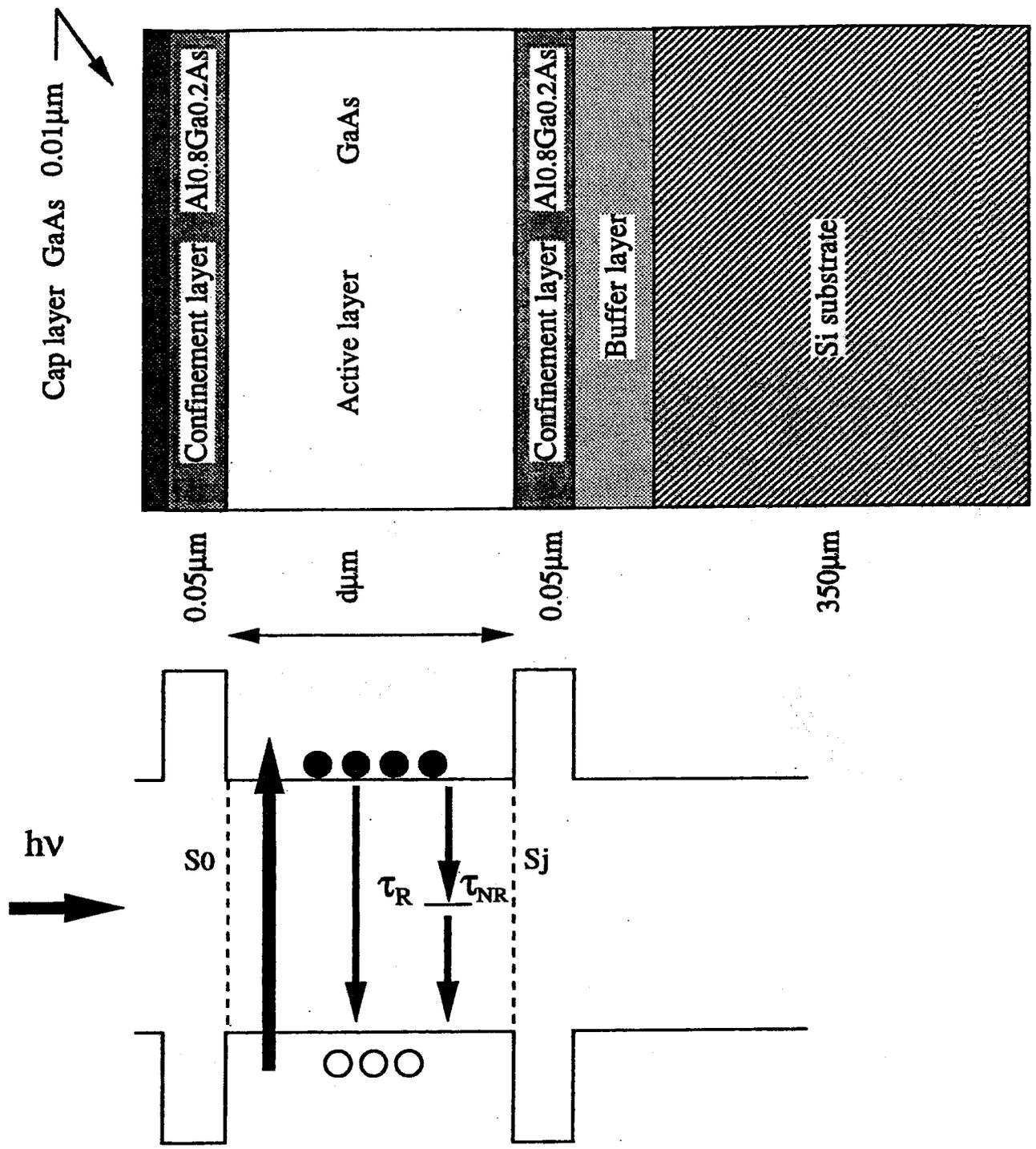


図 3.7: 時間分解フォトルミネッセンスの測定試料の構造とその概略

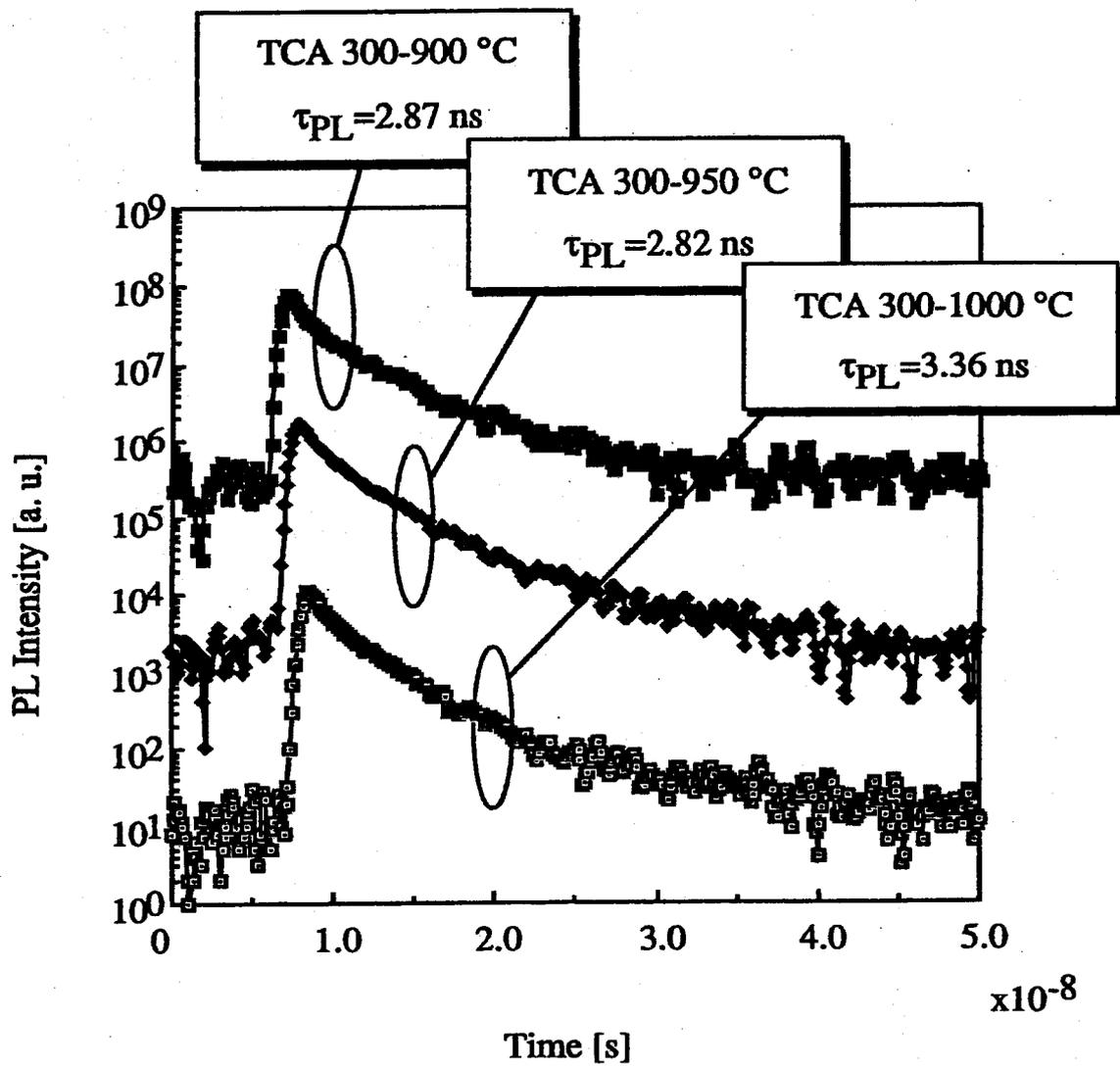
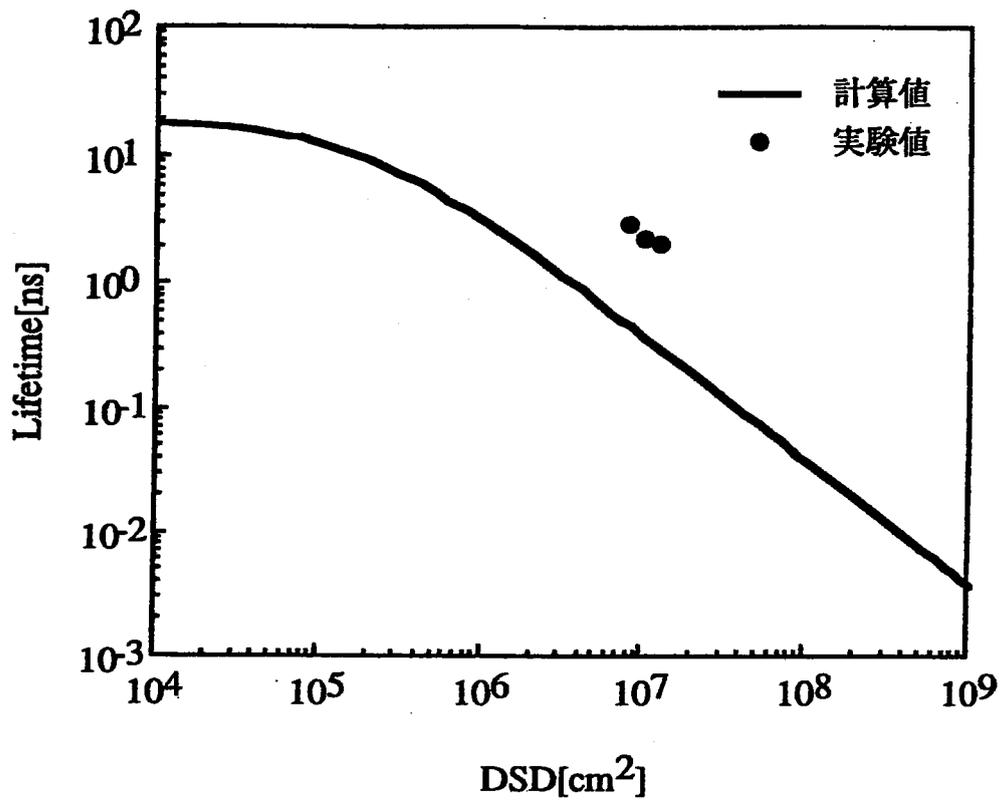


図 3.8: TCA の温度を変化させたときの TRPL 減衰曲線



( $D=34[\text{cm}^2/\text{s}]$  Bulk Lifetime=19.8[ns])

図 3.9: 少数キャリアライフタイムの転位密度依存性

### 3.5 歪超格子層の導入

GaAs/Si の転位には  $90^\circ$  転位と  $60^\circ$  転位とらせん転位の 3 つがあると考えられている [8]。これらの転位の運動の概略図を図 3.10 に示す。 $90^\circ$  転位は空孔が運動の担い手となるが、他の転位はせん断応力によって転位運動を起こすものである。こため熱サイクルアニールによる空孔濃度の増加が  $90^\circ$  転位の低減につながった。しかし、 $60^\circ$  転位とらせん転位の低減にはせん断応力を伴うものが必要となってくる。前章では熱による転位低減効果を確認したが熱歪に基ずくせん断応力成分は小さく転位の滑り運動がおきにくい。そこで、この転位の滑り運動を起こすためにせん断応力を積極的に導入する中間層材料として歪超格子 (strained layer superlattice ; SLS) を採用した。

試料は Si 基板上に GaAs を  $1\mu\text{m}$  成長したあと TCA を  $300^\circ\text{C}$  から  $900^\circ\text{C}$  を 5 回行った。その後  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  (20 nm)/GaAs (20 nm) を 5 ペア挿入し、TCA を 1 回行った。図 3.11 にその成長温度シーケンスを示す。

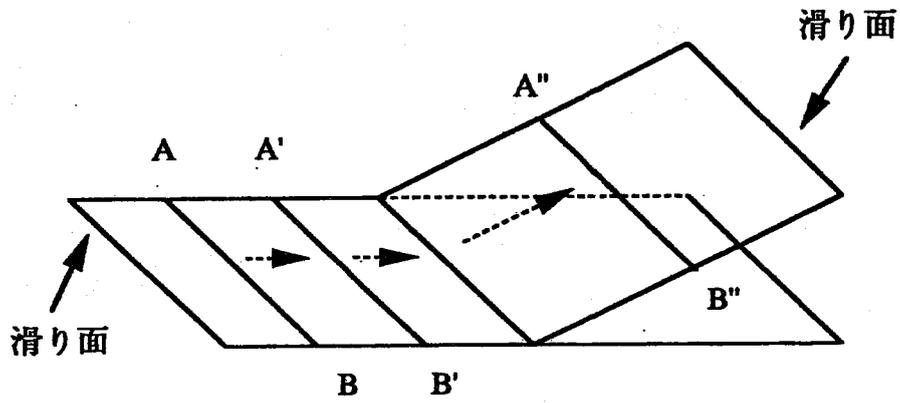
この SLS の試料の特性評価を表面 EBIC 写真と時間分解フォトルミネッセンスによって行った。

図 3.12 に表面 EBIC 写真を示す。TCA のみの試料にも多少見られるが、SLS を挿入した試料において、垂直の角度をなす暗線欠陥が見られる。これは歪超格子に起因するせん断応力場によって貫通転位の先端が滑り運動して界面にミスフィット転位を形成し、貫通転位の結晶表面への伸長が抑制されたためではないかと考えられる。この様な貫通転位への歪超格子による効果の概略図を図 3.13 に示す [8]。表面 EBIC に用いた試料は 2 回目の TCA の後に約  $0.7\mu\text{m}$  の GaAs を成長させ表面から観察したものである。表面 EBIC に SLS 近傍の信号も含まれるためこの様子が観察できたと思われる。ここで P1 の様に暗として現れているものは図 3.13 に示すところの type 5 であり、また、M1 の様に暗線の始点と終点が暗点で止められているのでこれは type 1、2 ではないかと考えられる。また、始点と終点とさらに暗線上にいくつかの暗点があるものは type 4 で、暗線のどちらか一方の端だけが暗点であるものは type 3 であると考えられる。この様にこの表面 EBIC 写真で SLS がせん断応力場を形成し、それによって転位が曲げられ、SLS の効果を確認することができた。

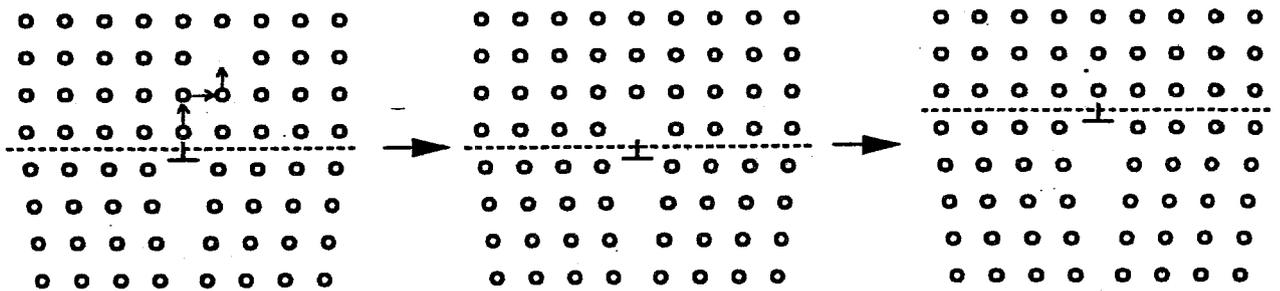
次に時間分解フォトルミネッセンス法により少数キャリアライフタイムの減衰曲線の

比較を行った。SLS を挿入した試料の構造は、2 度目の TCA の後 GaAs を  $0.8 \mu\text{m}$  成長し、Buffer layer 膜厚を  $2.0 \mu\text{m}$  とした。TCA ( $300^\circ\text{C}$  から  $900^\circ\text{C}$ ) のみを行った試料の構造は前節で用いたものと等しく Buffer layer の総膜厚が等しくなるように 2 度目の TCA の後に GaAs を  $0.7 \mu\text{m}$  成長した。ともに試料は DH 構造で Active layer は  $1.0 \mu\text{m}$  とした。これらの試料の PL 減衰曲線を図 3.14 に示す。図が示しているように減衰曲線は SLS を挿入したものの方が緩やかになっており再結合準位の原因となっている欠陥などが減少したのではないかとと思われる。

この様に SLS 層を挿入することによって発生したせん断応力による効果を確認することができた。



(a) らせん転位の滑り運動



(b) 空孔の消失による刃状転位の上昇

図 3.10: 転位運動の概略図

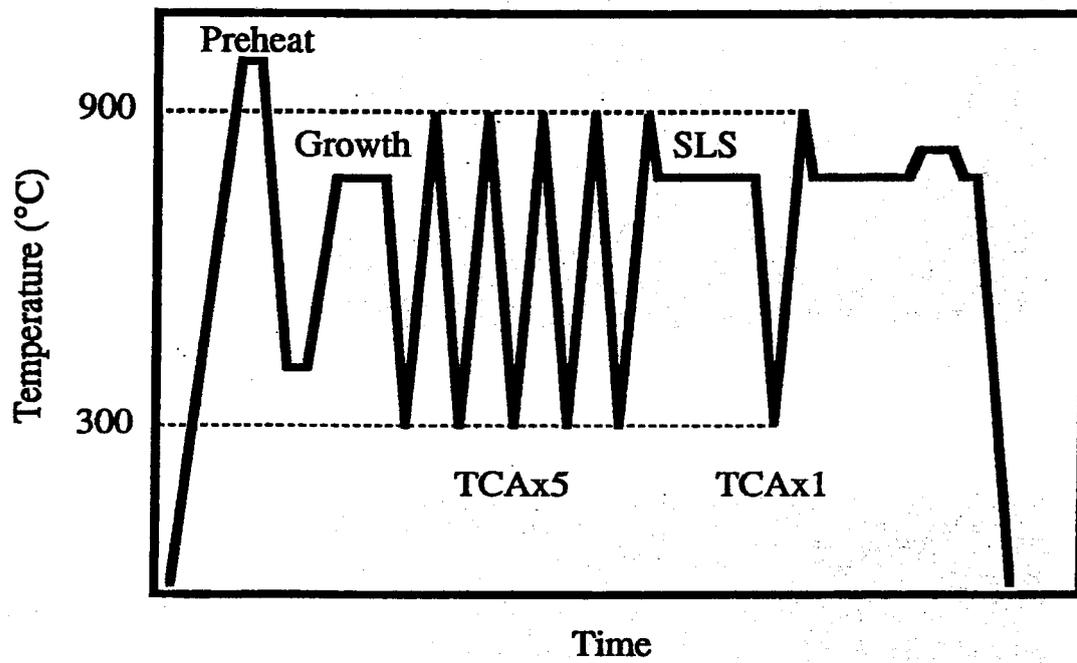
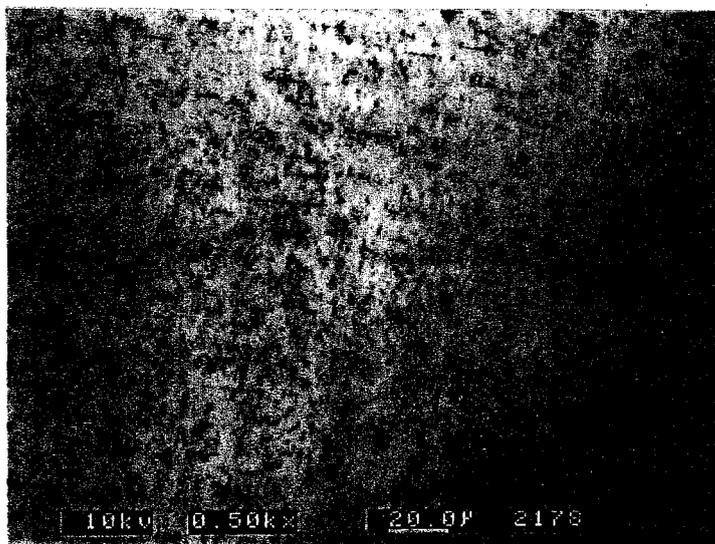
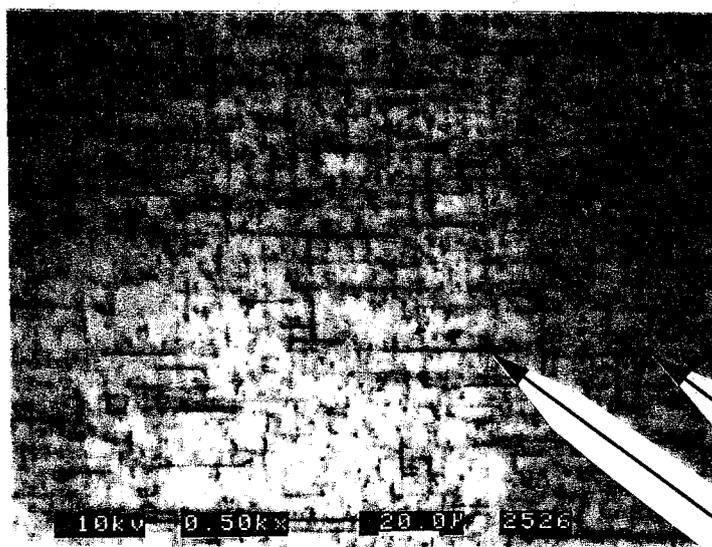


図 3.11: SLS を挿入したときの成長温度シーケンス



TCA 300-900 °C

20 μm



SLS + TCA 300-900 °C

20 μm

P1

M1

図 3.12: SLS の有無による各表面 EBIC 写真

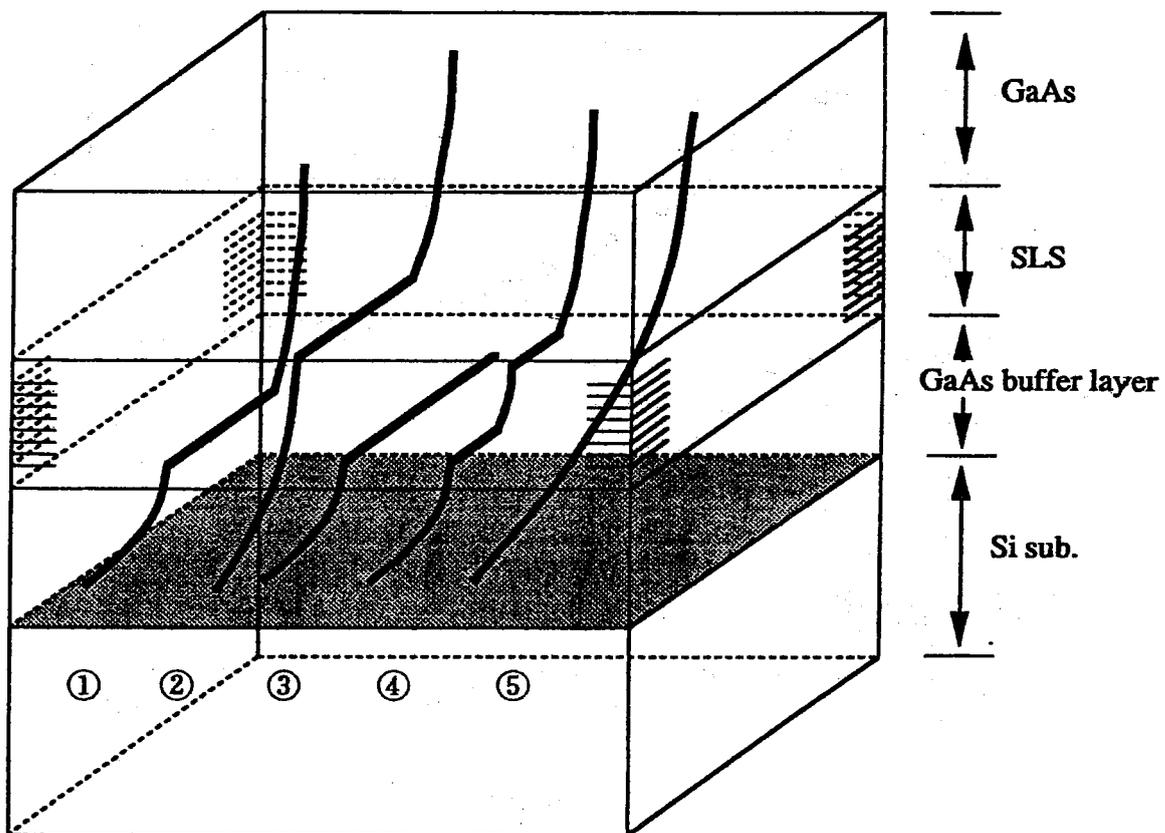


図 3.13: SLS による転位の変化の様子

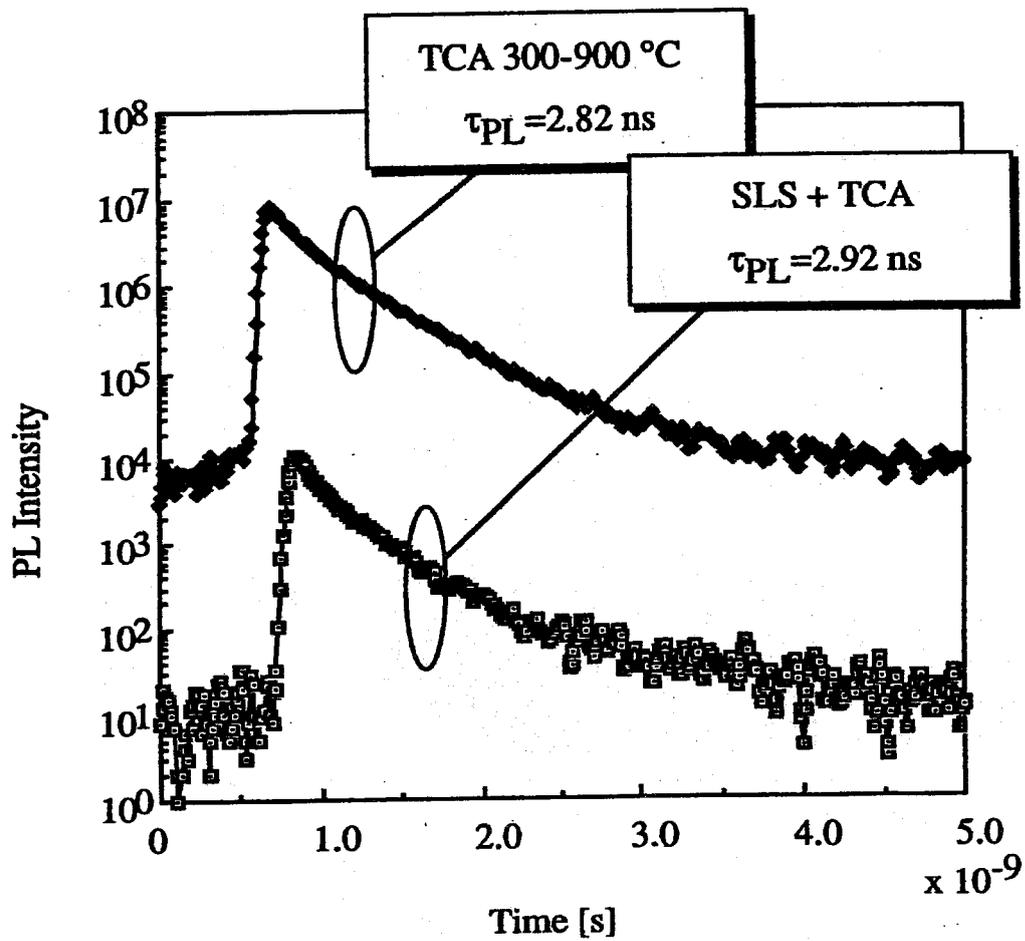


図 3.14: SLS 層を挿入したことによる PL 減衰曲線

### 3.6 まとめ

本章ではSi基板上GaAsヘテロエピタキシャル成長について述べるとともに、高温熱サイクルアニールなどによる転位低減技術の効果を検討した。以下に本章で得られた結果をまとめる。

1. 高温(1000°C)で熱アニールすることによって転位密度を低減することができその結果転位密度が  $1.5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$  から  $9 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$  となった。
2. 時間分解フォトルミネッセンスによる少数キャリア寿命の測定を行い1000°Cで熱サイクルアニールを行ったSi基板上GaAs層で  $\tau_{PL} = 3.36 \text{ns}$  (活性層厚  $1.0 \mu\text{m}$ 、 $n = 1.8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) を得ることができた。
3. Si基板上GaAs層に歪超格子層を挿入することによって転位が曲げられていることを確認することができた。
4. 歪超格子層を挿入したもので時間分解フォトルミネッセンスによる少数キャリア寿命の測定を行いSi基板上GaAs層で  $\tau_{PL} = 2.92 \text{ns}$  (活性層厚  $1.0 \mu\text{m}$ 、 $n = 4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) を得ることができた。

## 参考文献

- [1] H.Kroemer, J.Crystal Growth,91 (1987) p.193.
- [2] M.Akiyama,Y.Kawarada and K.Kaminishi, Jpn.J.Appl.Phys.,23 (1984) L848.
- [3] M.Yamaguchi,A.Yamamoto,M.Tachikawa,M.Itoh and M.Suga, Appl.Phys.Lett.,53. (1988) p.1714.
- [4] N.Hayafuji,J.Ochi,M.Miyashita,M.Tsugami,T.Murotani and Kawagishi, J.Crystal Growth,93 (1988) p.494.
- [5] 大町, 「Si 及び SiO<sub>2</sub> 基板上の半導体結晶成長とデバイス応用に関する研究」 名古屋工業大学博士論文, (1992)
- [6] 楊 民挙, 「Studies of High Efficiency Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/Si Tandem Solar Cells Grown by MOCVD」, 名古屋工業大学博士論文 (1995)
- [7] 加藤 利通「AlGaAs/Si タンデム型太陽電池の高効率化に関する研究」 名古屋工業大学 修士論文 (1996)
- [8] N.Hamaguchi et. al. Journal of Crystal Growth 93 (1988) p.449