

修士論文

高効率と低コストの両立に向けた

GaAs/Si ウェハボンディング

2 接合太陽電池の設計と試作

Design and fabrication

of high-efficiency yet low-cost

GaAs/Si dual-junction solar cells

by wafer bonding

指導教員 中野義昭 教授

2017年2月3日提出

電気系工学専攻 37-156485

長岡恵里奈



## 目次

第1章	序論	1
1.1	研究背景 再生可能エネルギーの重要性	1
1.2	太陽電池の現状	2
1.2.1	単接合太陽電池（シリコン太陽電池）	2
1.3	高効率化への工夫 ～多接合太陽電池～	5
1.3.1	多接合太陽電池の概要	5
1.3.2	ウェハ接合	5
1.4	低コスト化への工夫	6
1.4.1	Epitaxial Lift Off 法	6
1.4.2	集光型太陽電池	7
1.5	多接合太陽電池に関する先行研究	7
1.5.1	InGaP/(IN)GaAs/Ge	7
1.5.2	III-V族/Si	8
1.6	本研究の目的	9
第2章	原理	11
2.1	太陽電池の原理	11
2.1.1	太陽光スペクトル	11
2.1.2	太陽電池の原理	12
2.1.3	詳細つり合い理論（Detailed Balance Theory）	14
2.2	ダブルダイオードモデル	17
2.3	多接合太陽電池	18
2.3.1	多接合太陽電池の特徴	18
2.3.2	トンネル接合	18
2.3.3	電流整合	19
2.4	表面活性化接合	19
2.5	Transmission line method (TLM 法)	20
2.6	ホール測定	23
第3章	設計	25
3.1	詳細つり合い理論の拡張 ～光吸収～	25
3.1.1	光吸収	25
3.1.2	コスト試算	27
3.2	詳細つり合い理論の拡張 ～非発光再結合～	29
3.2.1	GaAs セルの作製	29
3.2.2	暗電流によるダブルダイオードモデルのフィッティング	33
3.2.3	Si 太陽電池のダイオードモデルフィッティング	34

3.3 詳細つり合い理論を用いた再シミュレーション .....	36
3.4 集光条件下での測定 .....	37
第4章 GaAs//Si の作製 .....	39
4.1 GaAs トップセル .....	39
4.2 Si ボトムセル .....	40
4.3 TLM 測定 .....	44
4.4 接合 .....	45
4.4.1 fusion bonding とプラズマエッチングによる接合 .....	45
4.4.2 表面活性化接合 .....	46
4.5 GaAs-PV//Si-PV .....	48
4.5.1 GaAs-PV//p-Si.sub .....	48
4.5.2 GaAs-PV//Si-PV .....	50
第5章 考察 .....	55
5.1 考察 .....	55
5.2 トンネル接合の作製 .....	58
5.3 トンネル接合の影響 .....	59
5.4 集光時のシミュレーション .....	61
第6章 まとめと今後の課題 .....	63
参考文献 .....	64
本研究に関する発表 .....	67
謝辞 .....	68

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景 再生可能エネルギーの重要性

世界のエネルギー消費量は経済成長とともに増加を続けており、石油換算で 1965 年の 37 億トンから年平均 2.6%で増加し続け、2014 年には 129 億トンに達した(図 1-1)。しかし、現在主流の化石エネルギーは無尽蔵ではなく、また化石エネルギーを大量に消費すると、二酸化炭素の排出量も増えてしまう。そのため、再生可能エネルギーが注目を集めている。再生可能エネルギーは、温室効果ガスを排出しない電源であり、また、資源の乏しい我が国のエネルギー自給率向上と、化石燃料輸入の削減に寄与するエネルギー源であり、その役割に大変期待されており、そのためにも高効率化・低コスト化の研究開発などを着実に進めている[1]。

【第221-1-1】世界のエネルギー消費量の推移(地域別、一次エネルギー)

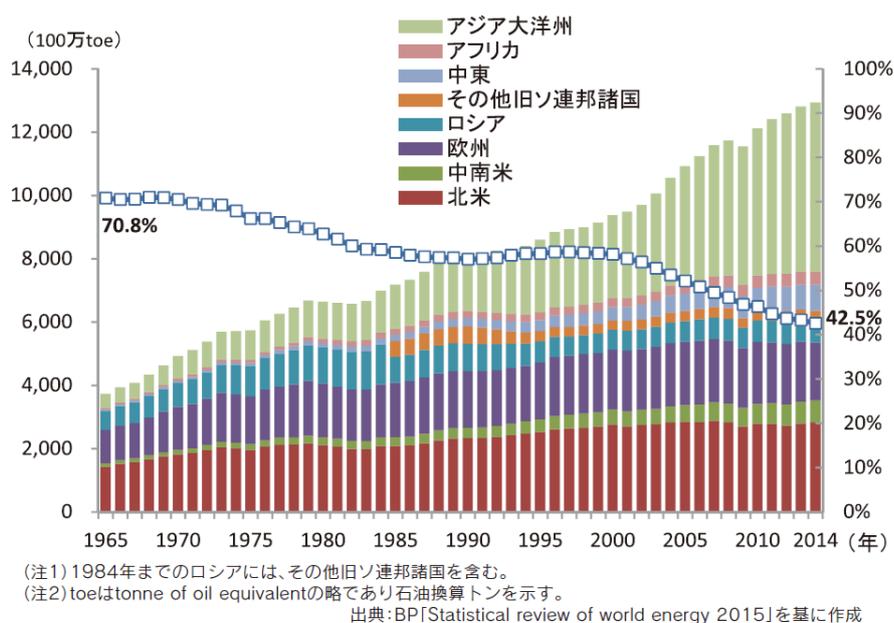


図 1-1 世界のエネルギー消費量の推移[1]

再生可能エネルギーの中で最も多く使用されているのは、うち 16.2%をしめる水力発電であるが、近年では、太陽電池による太陽光発電が注目を集めている。太陽電池は太陽光を直接電力に変換するものであり、実際に太陽光が生み出すエネルギーは人間のエネルギー需要の 10,000 倍とされていることから、現在多くの注目を集めている[2]。

表 1-1 自然エネルギーの持つエネルギー

Water Power	$5 \times 10^8$ kcal/s
Geothermal energy	$77 \times 10^8$ kcal/s
Solar energy	$420,000 \times 10^8$ kcal/s
Wave power	$7 \times 10^8$ kcal/s
Wind power	$880 \times 10^8$ kcal/s

一方で、エネルギー供給量に対する再生可能エネルギーの発電量は3.2%となっており、いまだ非常に少ないといわざるを得ない[3]。これは再生可能エネルギーが高コストであることが大きな一つの原因であるといえる。現在使用されているエネルギー源の発電コストを表 1-2 にまとめた。ここからも分かるように、原子力発電や火力発電に比べて太陽光発電のコストはかなり高くなっている。コストダウンのためには主に、「発電効率を上げる」「セルの作製コストを下げる」の2つの方法があり、現在も盛んに研究されている。

表 1-2 エネルギー別発電コスト[4]

	発電コスト[円/kWh] 2010年モデル	発電コスト[円/kWh] 2030年モデル
原子力	8.9	8.9
石炭火力	9.5	10.3
LNG 火力	10.7	10.9
石油火力	36	39
住宅用太陽光	約 33.4	約 9.9
メガソーラー	約 30.1	約 12.1

## 1.2 太陽電池の現状

### 1.2.1 単接合太陽電池（シリコン太陽電池）

太陽電池は1839年にEdmund Bequerelによってセレンを使用したモデルとして初めて開発された。1950年代に入り、シリコン電子工学の発展とともにn型シリコン基板にホウ素ガスを用いてp型を作製することで、シリコンにp-n接合を作製することが可能となった。これにより、1964年にFullerとPearsonによって世界で初めてのシリコン太陽電池が作製された。この時の発電効率は6%であった[5]。それからというもの、太陽電池はシリコンにのみならず様々な材料を用いての開発が進んでいる。以下に大きく2種類の太陽電池の特徴をまとめる[6]。

1. シリコン系

① 結晶系シリコン太陽電池

・単結晶系シリコン

うえにも述べた世界で初めてのシリコン太陽電池はここに分類され、世界の太陽電池生産量の75%を占めている。効率が高いがコストも高いのが欠点である。単結晶とは図1-2に示すように原子が規則正しく配列しており、キャリアの再結合が少なく高性能である。

・多結晶系シリコン

シリコン系太陽電池は現在太陽電池市場の9割以上を占めているが、多結晶シリコンは中でも最もよく使われている太陽電池用半導体材料で、図1-2に示すように小さな結晶がモザイク状に集まったものである。結晶粒内部の規則性は保たれているものの、粒同士は不規則に並んでいる。単結晶シリコンに比べて効率は落ちるものの価格は低くなるという長所がある。

② 非結晶系シリコン太陽電池

・アモルファスシリコン

①で述べた結晶系シリコンは光吸収が弱いという特徴があり、100 $\mu\text{m}$ ~300 $\mu\text{m}$ の厚みが必要とされているが、近年のシリコン需要の逼迫に伴い薄膜シリコン太陽電池が注目を浴びるようになってきた。この薄膜シリコン太陽電池に主に用いられているのがアモルファスシリコンである。アモルファスシリコンは、基本的には結晶シリコンのように4配位であるが結合手の長さや距離に揺らぎがあるため、一部の結合手が4配位を保てなくなり、「未結合手」をもつ3配位構造を取っている。また、結晶内に水素原子を含んでいる。

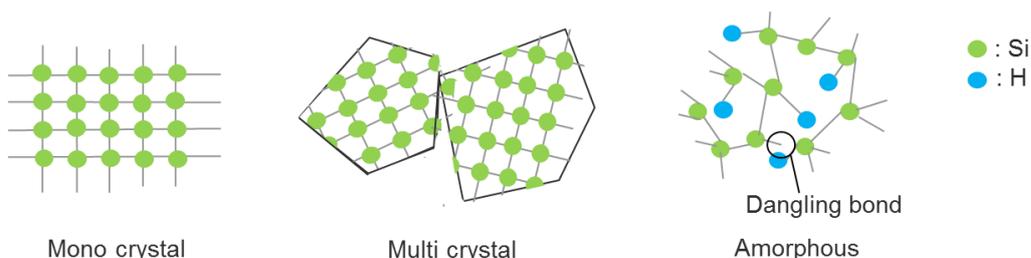


図 1-2 様々なシリコン系

2. 化合物系太陽電池

化合物半導体にはIII-V族やCIGS系などがある。

・III-V族系

GaAs 単結晶を用いたものが主流であり、結晶成長技術等を用いて様々なIII-V族を積層させた構造を特徴とする。高い変換効率を示す一方で、材料費・作製費ともに高額であることから、主に宇宙用として用いられている。

・ CIGS 系

III-V 族系と比較すると、製造コストが安価であるため、現在では普及が始まっている。

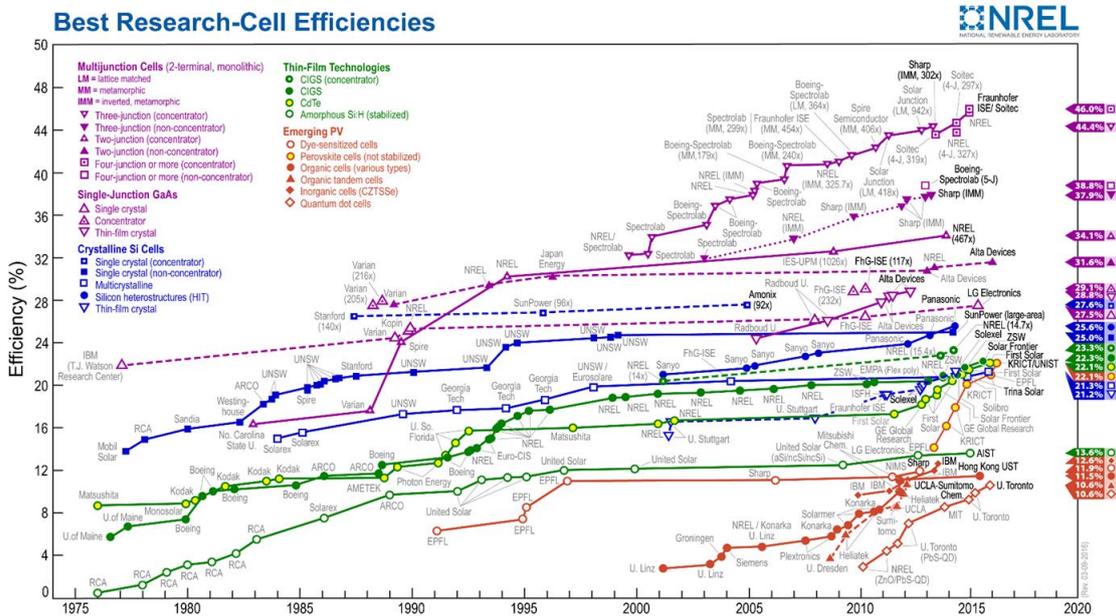


図 1-3 太陽電池変換効率の推移[7]

図 1-3 は近年の太陽電池の最高効率の推移を示したものである。青で示されているのがシリコン系太陽電池の推移で、紫で示されたものが多接合太陽電池の推移である。シリコン系は 1999 年からその最高効率は変化しておらず、約 15 年間 PERL セルがトップの 25% を保持している[8][9]。その後、2014 年に日本のパナソニックが 25.6% という記録を HIT によって更新した[10][11][12]。この HIT 型太陽電池はアモルファスシリコンを使用したセルであり PERL 型のセル厚みが 400 $\mu\text{m}$ ~450 $\mu\text{m}$  であるのに対して、セル厚み約 150 $\mu\text{m}$  を実現しており、「高効率」と「低コスト」の両方を同時に満たしているという点で注目を集めた。

しかし、この変換効率記録更新もわずか 0.6%に過ぎず、今後シリコン系太陽電池の更なる高効率化は難しいと考えられる。ここで近年急速に記録を伸ばしている多接合太陽電池に注目したい。

## 1.3 高効率化への工夫 ～多接合太陽電池～

### 1.3.1 多接合太陽電池の概要

理論効率が 30%程度とされていることは前にも述べたが、この効率を更に上昇させるために「多接合太陽電池」というものがある。単接合太陽電池は一つの半導体材料からなる太陽電池であるが、複数の種類の半導体を組み合わせた太陽電池を多接合太陽電池という。異なるバンドギャップを持つ半導体材料を用いるため、透過損失や緩和損失を抑えており高効率が実現されている。一方でこれらのセルは直列に繋がっているため、それぞれのセルで生成される電流

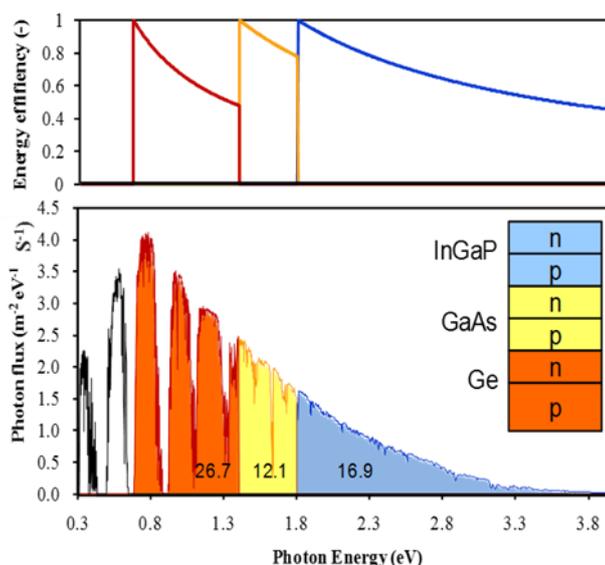


図 1-4 多接合太陽電池

値のうち最小のものに全体として生成される電流値が律速されてしまうという欠点もある。詳しくは第2章で述べる。

### 1.3.2 ウェハ接合

先にも述べたように多接合太陽電池は異なる材料を接合した太陽電池であり、そのための技術は様々ある。ここでは中でも有名な技術について述べる。

#### ① 結晶成長

バルクの基板を用いて薄膜結晶を成長する方法であり、目的の薄膜が基板の結晶情報を引き継いで成長する場合をエピタキシャル成長という。これには気相成長が主に用いられる[13]。界面は原子レベルで接着しているため強度が強いことがメリットであるが、格子定数が同じ材料同士である必要があるなどの制約がある。しかし、1990年代にはバッファ層を使用することによって Si 上に GaAs を直接エピタキシャル成長する研究が進められ[14]、2014年にはこの手法で InGaP/GaAs/Si の三接合太陽電池で 16.4%という変換効率を実現させている[15]。しかし、このようなバッファ層を用いた接合では、結晶欠陥による影響により、何層にもわたる接合を行うとその影響が無視できないといわれている[16][17][18]。

## ② フュージョンボンディング

親水化されたシリコンや酸化シリコン等の基板を、水素結合で貼り合わせた後、加熱処理をして Si-O-Si 結合により接合する技術。格子定数の異なる材料を接合することができるという利点があるが、貼り合わせた後に 500° 以上の加熱を要するため、熱膨張係数の違いによりゆがみが生じてしまうため、熱膨張係数の異なる材料同士の接合は困難といわれる [19][20]。実際には、フュージョンボンディングにより、AlGaAs/Si 二接合太陽電池で変換効率 25.2%が実現されている [21]。

## ③ 表面活性化接合

イオンビームを照射し、未結合手同士を結合させる技術であり、格子定数の異なる材料同士の接合が可能である。また、常温での接合技術であるため、熱膨張係数が異なる材料同士でも容易に接合が可能であるため、現在多くの多接合太陽電池に応用されている。例えば n-Si/n-Si の表面活性化接合による接合界面抵抗は  $2.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$  という低抵抗のオーミック接合が報告されている [22]。n-Si/n-GaAs の接合ではダイオード特性が観測されており、 $10^{18}$  程度にドーパ濃度を高くした基板を接合に用いてさらに、FAB 照射時に 120°C 程度で加熱するとオーミック特性が現れ、 $3.6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$  という接合界面の抵抗が報告されている [22]。さらに、 $10^{19-20}$  程度までドーパ濃度を高くした試料をもちいた低抵抗なオーミック接合も実現されている [23]。

## 1.4 低コスト化への工夫

### 1.4.1 Epitaxial Lift Off 法

太陽電池を低コスト化する技術として、Epitaxial Lift Off 法 (ELO 法) が挙げられる。III-V 族化合物太陽電池は、300 $\mu\text{m}$  程度ある半導体基板上に必要となる活性層を結晶成長により作製する。実際に太陽電池として動作するのは結晶成長された活性層のみであり、基板は動作しない。したがって、この 300 $\mu\text{m}$  程度の基板が無駄になってしまう。ここでこの基板を再利用するための技術として ELO 法が研究された [24]。近年ではこの ELO 法を用いた薄膜 GaAs 太陽電池で効率 26.1%が報告されている [25]。図 1-6 は基板の再利用回数と結晶成長でのコストを比較したものである [26]。約 150 回の再利用を考慮した場合のコストは基板再利用なしの場合に比べ約 1/4 であり、III-V 族太陽電池において基板のコストはセルコスト全体の多くを占めていることを考えると、セルコストの削減に繋がっていると見える。ELO 法は一般的に AlAs を HF によって除去し、基板と活性層の剥離を行う。

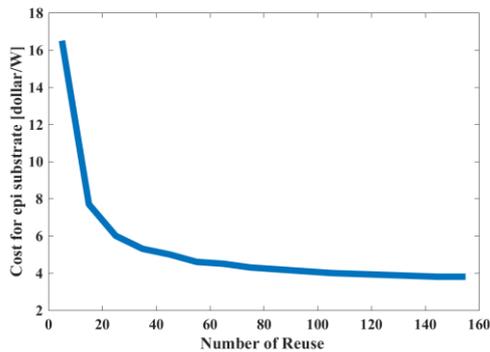


図 1-6 基板再利用回数と価格

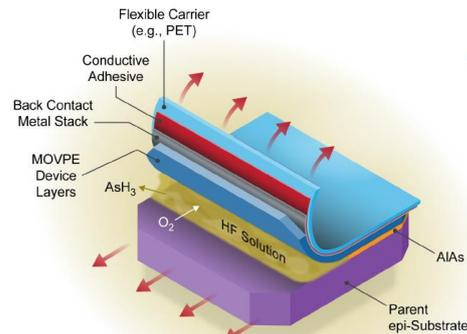


図 1-5 ELO 法[26]

### 1.4.2 集光型太陽電池

低コスト化に向けた取り組みとして、集光型太陽電池が挙げられる。これは、セルに入射する太陽光を安価なフレネルレンズやパラボリックミラーを用いて高倍率に集光することで、実効的な受光面積を一定に保ったままセル面積を集光度に応じて小さくする事により、低コスト化を実現させることができる。実際にセルコストが高価な III-V 族半導体太陽電池ではこの集光システムが用いられている。集光型太陽電池の欠点としては、高集光にするほど短絡電流密度が倍増するため、直列抵抗が大きいセルの場合、直列抵抗も倍増してしまうということが挙げられる。

## 1.5 多接合太陽電池に関する先行研究

高効率化のため、多接合太陽電池の研究が盛んであることは前にも述べたが、ここではその先行研究を紹介する。

### 1.5.1 InGaP/(IN)GaAs/Ge

多接合太陽電池の中でも高効率を記録している代表的な構造の一つとして、InGaP/GaAs/Ge 太陽電池が挙げられる。これら 3つの材料は約 5.65 程度で格子整合が取れているため(図 1-7)主に結晶成長によって作製される。この組み合わせでは 500 倍の集光で 39.5%という報告がなされる[27]ほか、非集光で 32%、240 倍集光で 40.7%という効率を記録している[28]。一方でこの構造の欠点としては 2点挙げることができる。まず一つ目に、高価な材料である III

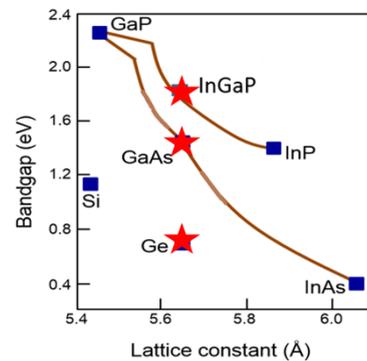


図 1-7 格子定数とバンドギャップ

-V 族半導体を多く用いているため高価であるという点。二つ目は、ボトムセルである Ge は

0.66eV という理想よりも低いバンドギャップを有しているため、Ge 層で生成された電流が他の層での生成電流よりも過剰となってしまう、その分が無駄な電流になってしまう事である。

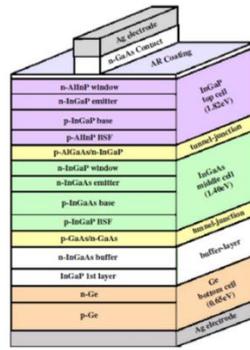


図 1-8 InGaP/GaAs/Ge 三接合太陽電池の構造[27]

### 1.5.2 III-V 族/Si

1.6.1 で述べた InGaP/GaAs/Ge 太陽電池の欠点を克服したモデルとして、Si をボトムセルとしたセルが注目され始めている[28][29]。まず、Si は Ge よりもかなり安価であり、バンドギャップも Ge の 0.66eV に比べ、1.1eV と高い値を示すため、電流を抑える代わりに高い電圧を示す。従って Si が過剰電流になることなく「高効率」「低価格」のセルを目指すことが出来る。Si と GaAs では格子定数が異なるため(図 1-9)結晶成長による作製が困難であり、シリコンをボトムセルとした太陽電池が注目を集め始めた背景には先に述べた表面活性化接合と ELO 法がある。この作製手順は以下のようである。

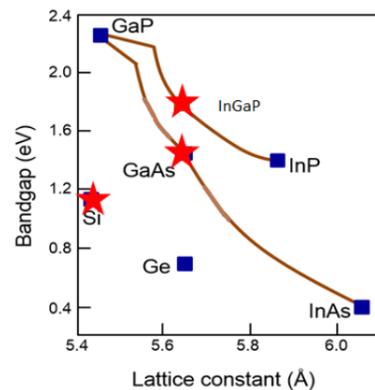


図 1-9 格子定数とバンドギャップ

1. GaAs/InGaP セルを GaAs 基板上に結晶成長により作製する。
2. 1.で作製した GaAs セルとシリコンセルを表面活性化接合により接合する。
3. ELO 法により上部の GaAs 基板を剥離する。

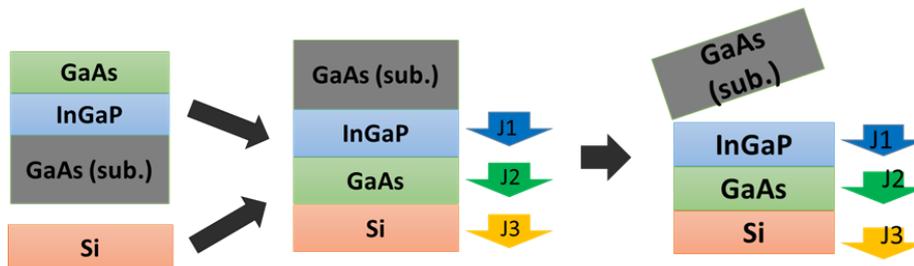


図 1-10 InGaP/GaAs/Si 三接合太陽電池の作製手順

この構造の三接合太陽電池は非集光で変換効率 30%が報告されている[30]。図は太陽電池の構造を示している。この太陽電池は 30%という高効率を示しているものの、GaAs 層約 1500nm、InGaP 層約 850nm と合計で約 2350nm の III-V 族化合物を使用しており、いまだ安価とは言い切れない。そこで、III-V 族化合物を出来るだけ使用しない太陽電池として GaAs//Si 二接合太陽電池のシミュレーションによる理論効率の報告がある[31]。これによると約 200nm という薄い GaAs トップ層と Si ボトムセルの二接合で効率 30%を超えるという試算がなされている。GaAs 層が 200nm であるため、非常に安価に作製が可能である。

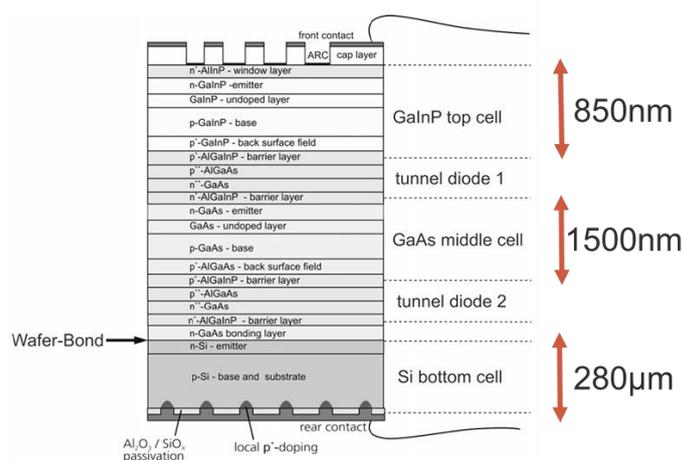


図 1-11 InGaP/GaAs/Si 三接合太陽電池の構造[30]

## 1.6 本研究の目的

本研究では「高効率と低コストの両立に向けた GaAs//Si 太陽電池設計」を行うとともに実際に「薄膜 GaAs//Si 太陽電池を作製し、評価する」ことを目標とする。これにより、高効率と低コストの両立を実現した太陽電池が実現されることが期待される。

本論文では以下の 3つのセクションから構成される。

### (1) シミュレーション

このセクションでは、薄膜 GaAs//Si 太陽電池の作製に向けて、GaAs の厚さの最適値や、理想的な効率等をシミュレーションによって求める。シミュレーションでは詳細つり合い理論をベースとしている。そのうえで、GaAs 太陽電池を作製し、解析結果をシミュレーションに取り入れることでより現実的な構造設定や効率計算を行っている。

### (2) 作製

このセクションでは、(1)で行ったシミュレーションベースで実際に太陽電池の作製を行った。作製はボトムセルである Si 太陽電池、トップセルである GaAs 太陽電池、これら 2つの表面活性化接合による接合、GaAs 基板除去プロセスの順

---

で行った。本研究では ELO 法による再利用な形での基板剥離の代わりに、基板全体を溶解することで GaAs 基板除去を行った。

(3) 測定・評価

このセクションでは、(2) で作製した太陽電池の IV 測定、EQE 測定を行うことで二接合太陽電池としての性能を確認するとともに、表面活性化接合によって作製したトンネル接合による影響を考察した。

以上のように本研究はセルの設計から作製、評価までを総合的に行った研究である。

## 第2章 原理

### 2.1 太陽電池の原理

#### 2.1.1 太陽光スペクトル

図 2-1(a)に地球にとどく太陽光スペクトルを示す。AM0 と AM1.5 の 2 種類のスペクトルを示してあるが、AM0 は太陽から垂直に地球上にとどいた場合のスペクトル、AM1.5 は大気による光の散乱・吸収を受けながら地面に対して 41.8° の角度で入射するとしたスペクトルである。実際には大気による光の散乱・吸収が起こるため、一般的な太陽電池の特性評価には AM1.5 の太陽光スペクトルが用いられている。

図 2-1(a)は波長と太陽光スペクトルの関係を示している。これを波長について積分すると入射太陽光強度  $P_{in}(W/m^2)$  となる。AM1.5 においては  $P_{in}=1kW/m^2$  となることが知られている。また、太陽電池の特性を考える際にはフォトンフラックス図 2-1(c) (吸収されたフォトンの数) が大変重要となってくる。波長とエネルギーの関係は、

$$E = h \gamma = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

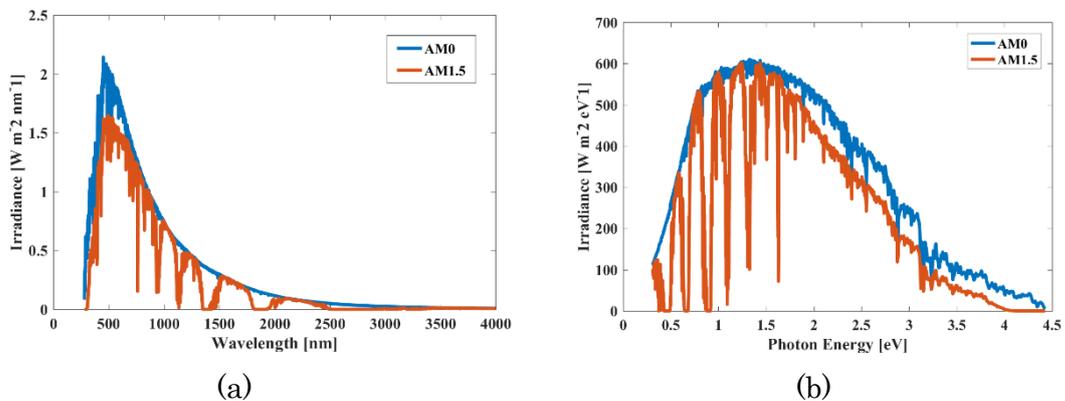
で表される。ここで、 $h$ :プランク定数 ( $eV \cdot s$ )  $\gamma$ :周波数 ( $s^{-1}$ )  $c$ :光速 ( $m/s$ )である。次に、 $\lambda \sim \lambda + d\lambda$  の放射エネルギーとそれに対応する  $E \sim E + dE$  の放射エネルギーは等しいはずなので、

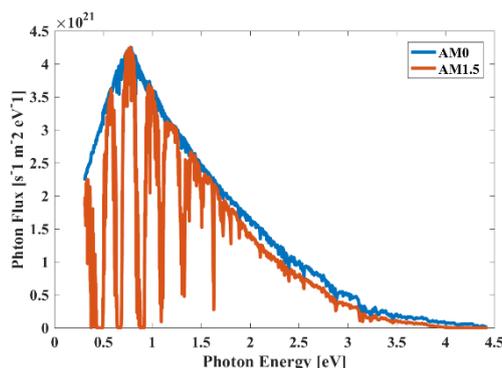
$$I(\lambda)d\lambda = I(E)dE \quad (2.2)$$

が成り立つ。これらにより、図 2-1(b)が求められる。さらに

$$I(E)dE = qE N_{ph}(E) dE \quad (2.3)$$

により、フォトンフラックスを求めることができる。





(c)

図 2-1 太陽光スペクトル

### 2.1.2 太陽電池の原理

太陽電池は基本的な半導体の p-n 接合からなる。半導体に降り注ぐフォトンのうち、半導体のバンドギャップ  $E_g$  以上のエネルギーを持つフォンは p-n 接合内で吸収され、電子正孔対を生成する。生じた電子正孔対のうち、マイナスの電荷をもつ電子は n 型領域へ、プラスの電荷をもつ正孔は p 型領域へ、それぞれ内部電界によって分離される。これを拡散という。この流れによって電流  $J$  が生じ、光電流として取り出される。この時の電圧  $V$  は p 型領域の伝導体の擬フェルミレベルと、n 型領域の伝導体の擬フェルミレベルとの差として与えられる。太陽電池の等価回路を図 2-2、図 2-3 に示す。

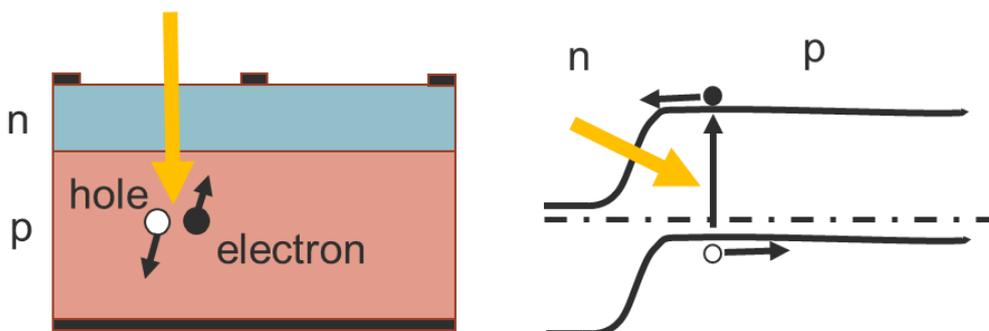


図 2-2 太陽電池の原理

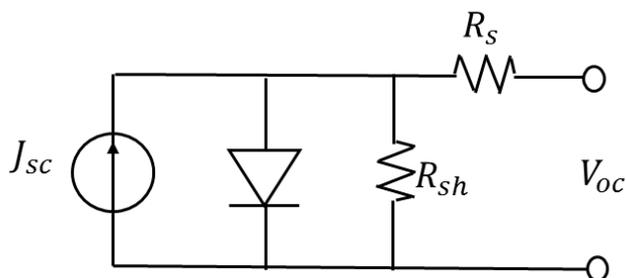


図 2-3 太陽電池の等価回路

太陽電池は光照射がない場合は理想的にはダイオードとして振る舞うため、暗電流密度  $J_{\text{dark}}$  は

$$J_{\text{dark}}(V) = J_0(e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \quad (2.4)$$

で表される。 $k$ :ボルツマン定数  $T$ :温度(K:ケルビン) である。ここに、光が照射されて生成する光電流を考慮すると、

$$J(V) = J_{sc} - J_{\text{dark}}(V) \quad (2.5)$$

となり、理想的には、

$$J(V) = J_{sc} - J_0(e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \quad (2.6)$$

となる。 $J_{sc}$ は短絡電流を表す。また、太陽電池の電力密度  $P$  は

$$P = JV \quad (2.7)$$

である。 $J$ : 電流密度[mA/cm<sup>2</sup>]  $V$ :電圧。

ここで図 2-4 示すように、短絡電流密度を  $J_{sc}$  開放電圧を  $V_{oc}$ 、最大電力を示す時の電流密度を  $J_{max}$  電圧を  $V_{max}$  とすると、フィルファクター $FF$ は

$$FF = \frac{J_{\text{max}}V_{\text{max}}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (2.8)$$

となり、更に、効率  $efficiency$  は

$$eff = \frac{J_{\text{max}}V_{\text{max}}}{P_s} = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_s} \quad (2.9)$$

と表される。 $P_s$ : 入射光(W/m<sup>2</sup>)。

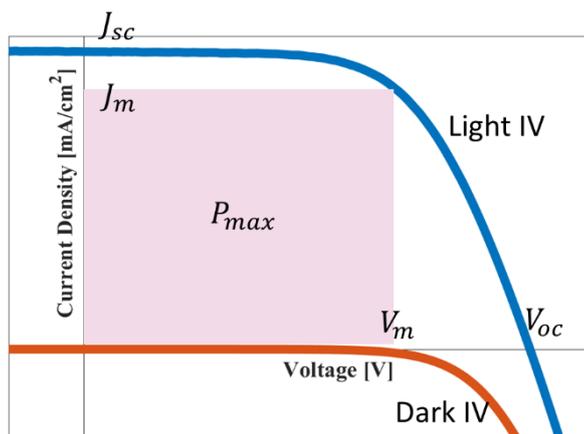


図 2-4 太陽電池の電流電圧特性

太陽電池の特性を示す指標として他にも、外部量子効率(External Quantum Efficiency: EQE)が挙げられる。これは入射したフォトンのうち何割が外部回路にキャリアとして取り

出されたかを表したものであり、

$$EQE = \frac{\text{出力電流値}}{\text{入射光強度}} \quad (2.10)$$

で表される。また、セル内に入射したフォトンのうち何割が外部回路にキャリアとして取り出されたかを表したものとして、内部量子効率(Internal Quantum Efficiency: IQE)がある。これは、セルでの反射率をRとした時、

$$IQE = \frac{EQE}{1 - R} \quad (2.11)$$

で表される。

太陽電池には主に 2 つのエネルギー損失が存在する (図 2-5)。

#### ① 透過損失

バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光は吸収するが、それ以下のものは吸収されず透過することによる損失。

#### ② 緩和損失

バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光で生成された電子正孔対はバンドギャップ分だけのエネルギーを保持して残りは熱エネルギーになってしまう事による損失。

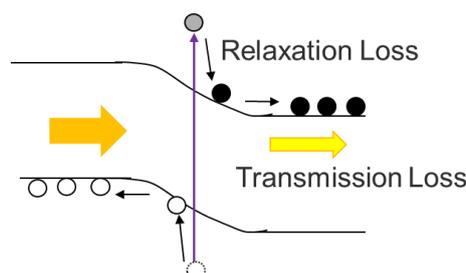


図 2-5 透過損失と緩和損失

その他にも、電子正孔対が欠陥などを介して再結合してしまう、キャリア再結合損失などがあり、実際の理論効率としては 30%程度とされる。

### 2.1.3 詳細つり合い理論 (Detailed Balance Theory)

太陽電池の理論的な効率を計算する際に、きわめて理想的な条件を考えた手法として 1969 年に William Shockley と Hans J. Queisser から詳細つり合い理論(Detailed Balance Theory)が発表された[33]。これは太陽電池を光の吸収体・放射体であるとみなし、太陽電池に入射したフォトンから放出したフォトンを引きいたものが太陽電池によって生成された電子と仮定する理論である。

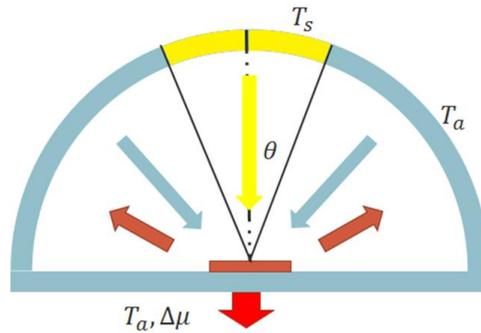


図 2-6 詳細つり合い理論

$$\text{photon in} - \text{photon out} = \text{electron out} \quad (2.12)$$

これは具体的には以下のような理想的な条件の下で考えられている。

1. セルの表面反射は起こらない
2. 光子エネルギー  $E$  がバンドギャップ  $E_g$  よりも小さい ( $E < E_g$ ) 場合、セルはそのすべての光子を吸収しない ( $\alpha(E)=0$ )。また、光子エネルギー  $E$  がバンドギャップ  $E_g$  よりも大きい ( $E > E_g$ ) 場合、セルはそのすべての光子を吸収する ( $\alpha(E)=1$ )。
3. 光子が 1 つ吸収されると一つの電子正孔対が生成し、電子と正孔は速やかに熱的緩和を起し平衡状態の温度  $T_a$  の持つ擬フェルミレベルによって定義される状態へ落ち着く。
4. セル内の擬フェルミレベルポテンシャル  $\Delta\mu$  の差は印加電圧  $V$  に等しい。
5. キャリアは放射過程でのみ再結合する。

まず、吸収量について導出を行う。ここでは太陽を 5800K の黒体とみなしている。従ってフォトンフラックスは一般化されたプランクの黒体輻射則から求められる。

$$\beta(E, \Delta\mu, T) = \frac{2}{h^3 c^2} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E - \Delta\mu}{kT}\right) - 1} \quad (2.13)$$

上式の  $\beta(E, 0, 5800)$  が求める太陽光スペクトルである。ここで、セルから見た太陽の立体角は  $F_{sun} = \pi \sin^2 \theta$  であり、非集光時には  $\theta = 0.26^\circ$  である。また、周囲の環境の立体角は  $\pi$  であることより、太陽電池が太陽および周囲の環境から吸収するフォトンはいずれ以下のように表すことができる。

$$N_{sun} = F_{sun} \int_{E_g}^{\infty} \beta(E, 0, T_s) dE \quad (2.14)$$

$$N_{ambient} = \pi \int_{E_g}^{\infty} \beta(E, 0, T_a) dE \quad (2.15)$$

次に太陽電池セルからの放出量を考える。温度  $T_a$ 、化学ポテンシャル  $\Delta\mu$  の放射体から、屈折率  $n_c$  の媒体へ放射されるフォトンフラックスは先ほどと同様にしてプランクの黒体輻射則から

$$\begin{aligned}\beta(E, \Delta\mu, T) &= \int \frac{2n_c^2}{h^3 c^2} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E - \Delta\mu}{kT}\right) - 1} d\Omega \\ &= (\pi \sin^2 \theta_c) \frac{2n_c^2}{h^3 c^2} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E - \Delta\mu}{kT}\right) - 1}\end{aligned}\quad (2.16)$$

となる。ここから  $\sin \theta_c = n_0/n_c$  であるので、空気の屈折率  $n_0 = 1$  を考慮して、

$$\beta(E, \Delta\mu, T) = \pi \frac{2}{h^3 c^2} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E - \Delta\mu}{kT}\right) - 1}\quad (2.17)$$

となる。従って、太陽電池から空気への放出する光子は

$$N_{emission} = \pi \int_{E_g}^{\infty} \beta(E, \Delta\mu, T_a) dE\quad (2.18)$$

と表される。これらを踏まえると、印加電圧  $V$  の時に流れる電流密度  $J(V)$  は

$$J(V) = q(N_{sun} + N_{ambient} - N_{emission})\quad (2.19)$$

となる。

ここからはこの詳細つり合い理論を二接合太陽電池に応用することを考える。トップセルのバンドギャップを  $E_{g1}$ 、ボトムセルのバンドギャップを  $E_{g2}$  と仮定すると、太陽から照射され、トップセルに入射する光子は

$$N_{sun} = F_{sun} \int_{E_{g1}}^{\infty} \beta(E, 0, T_s) dE\quad (2.20)$$

トップセルを透過し、ボトムセルに入射する光子は

$$N_{sun} = F_{sun} \int_{E_{g2}}^{E_{g1}} \beta(E, 0, T_s) dE\quad (2.21)$$

と表せる。これを用いることで詳細つり合い理論は多接合太陽電池にも応用可能である。

図 2-7 に、単接合でのバンドギャップとその時の詳細つり合い理論を用いて算出された最高効率の関係を示す。約 1.4eV のバンドギャップを持つ半導体で約 33% 程度の変換効率が理論的に最大であることが分かる。

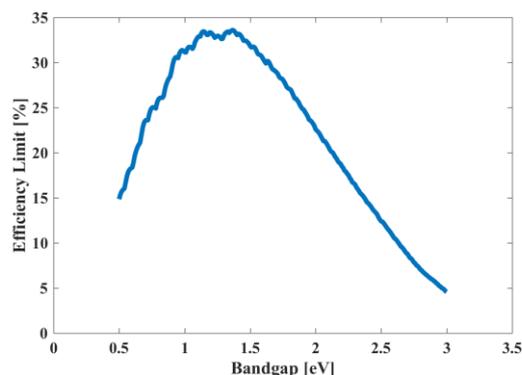


図 2-7 バンドギャップと変換効率の関係

## 2.2 ダブルダイオードモデル

ダブルダイオードモデルを説明する前に、太陽電池における再結合について簡単に述べる。太陽電池の再結合には主に下記の 2 種類に分類することが出来る。

### ① 発光再結合

発光再結合は、生成された電子正孔対が再結合する際、そのエネルギーが光エネルギーに変換され、発光する再結合である。Si などの間接遷移型半導体ではあまり起こらない。

### ② 非発光再結合

非発光再結合は、再結合の際、そのエネルギーが光エネルギーに変換されることなく再結合する。ドーピング量が多い結晶ではこの再結合がよく起こる。

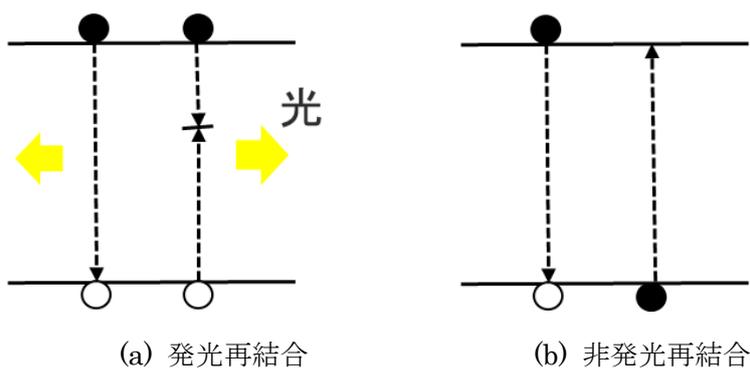


図 2-8 再結合

第 1 章では太陽電池の理論として非常に理想的な暗電流  $J_{dark}(V)$  を定義した。これはダイオード曲線の理想係数を 1 とした場合であり、生成された電子正孔対が発光再結合のみを考慮したモデルとなっている。実際のセルでは上記にも挙げたような非発光再結合も起こっているため、実際の暗電流はその両方を考慮して下式を用いて表される。これがダブルダイオードモデルである。

$$J_{dark}(V) = J_{01} \left( e^{\frac{qV}{n_1 kT}} - 1 \right) + J_{02} \left( e^{\frac{qV}{n_2 kT}} - 1 \right) \quad (2.22)$$

実際、発光再結合は理想係数が 1 のダイオード曲線に従うといわれているため  $n_1 = 1$  とされることが多く、非発光再結合は理想係数が 2 のダイオード曲線に従うとされているため、 $n_2 = 2$  が用いられる。

測定結果からこのモデルへフィッティングする際には、測定結果はセルの並列抵抗  $R_{sh}$ 、直列抵抗  $R_s$  も含まれているため、セル面積を  $A$  とすると、

$$J_{dark}(V) = J_{01} \left( e^{\frac{q(V - J_{dark}(V) A R_s)}{n_1 kT}} - 1 \right) + J_{02} \left( e^{\frac{q(V - J_{dark}(V) A R_s)}{n_2 kT}} - 1 \right) + \frac{V + J_{dark}(V) A R_s}{R_{sh}} \quad (2.23)$$

となる点に注意しなくてはならない。

## 2.3 多接合太陽電池

### 2.3.1 多接合太陽電池の特徴

第 1 章でも述べたように、異なるバンドギャップを持つ材料を重ね合わせた太陽電池を多接合太陽電池という。これにより、透過損失・緩和損失を激減することが出来る。

### 2.3.2 トンネル接合

このバンド構造を図に示す。図 2-9 からも分かるように、多接合太陽電池はすべてのセルが p-n 接合で繋がっており、そのままではセル間で電流が流れなくなってしまう。そこで、セル間も電流が流れるようにするために、すべてのセルはトンネル接合を介して接合されている。トンネル接合に求められる特徴として、電氣的に低抵抗であり直列抵抗が小さいこと、トンネルピーク電流密度が太陽電池の短絡電流よりも十分に大きいこと、また上部のセルが吸収せずに透過してきた光を吸収しないようにするため、より高いバンドギャップを持っている事が挙げられる。実際にトンネル接合はハイドープ層となっており、p 型側には p 型のハイドープ層、n 型側には n 型のハイドープ層からなっており、電子・正孔をトンネルさせることによって電流を流している。第 1 章でも述べた表面活性化接合を用いた多接合太陽電池では、片方のセルにトンネル接合を結晶成長により作製したのちにボンディングバッファを介して接合している事例[29][31]や、接合する二つのセルそれぞれにトンネル接合の片方ずつを作製したのちに接合する事例[34]がある。

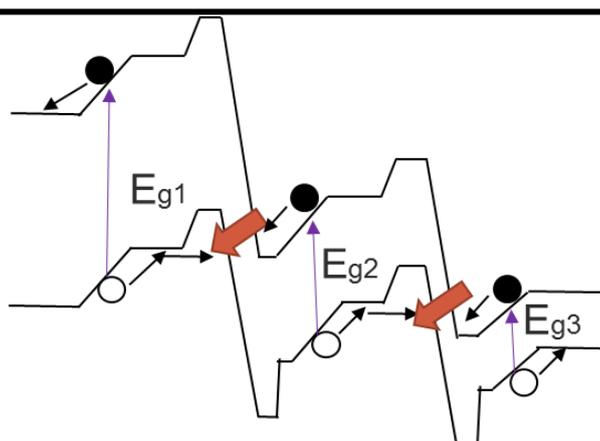


図 2-9 トンネル接合

### 2.3.3 電流整合

多接合太陽電池において最も重要な制約として、電流整合がある。セルは直列に繋がっているため、それぞれのセルで生成される電流値のうち最小のものに全体として生成される電流値が律速されてしまう。このことは、それぞれのセルが吸収するフォトン数が等しくあることが求められ、この条件を満たすバンドギャップの組み合わせは限定される。

## 2.4 表面活性化接合

第1章でも述べたように多接合太陽電池として格子定数の異なる材料同士の接合を可能とし、その発展に大きく寄与した技術に表面活性化接合が挙げられる。常温での直接接合が可能なことから、格子定数や熱膨張係数の異なる材料を非常に低抵抗に接合する技術である。まず、表面活性化接合の原理について述べる。

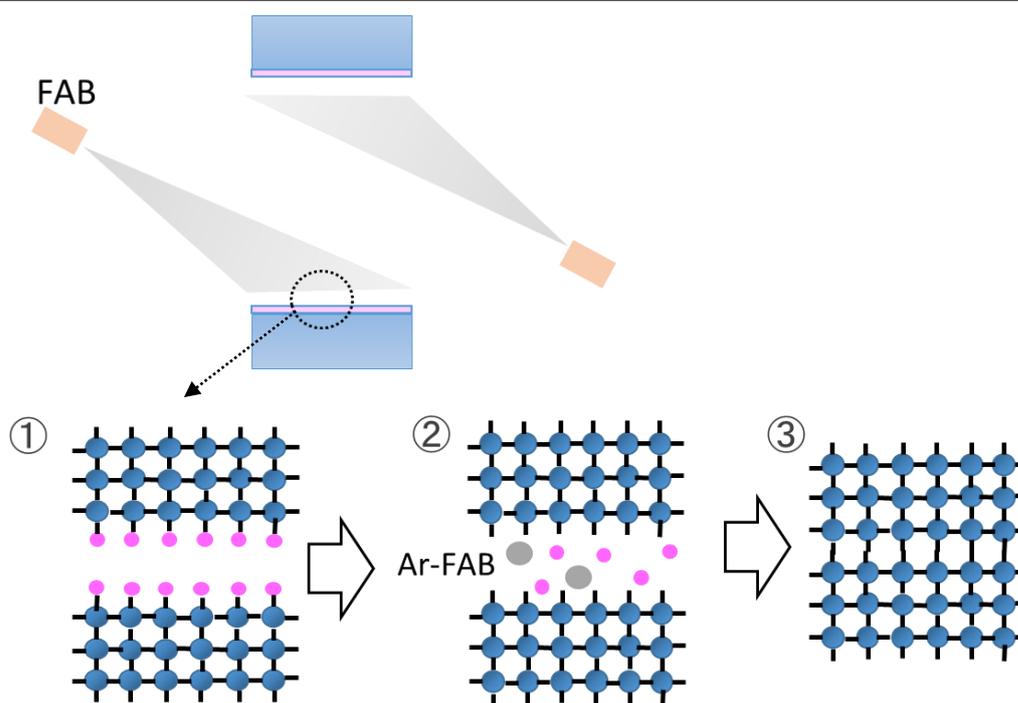


図 2-10 表面活性化接合の原理

- ① 通常、基板最表面には自然酸化膜などの汚洗層が形成されている。
- ② まず装置内で直流電界によりプラズマを発生させ、このプラズマに後に電子を結合させることで中性化させ、中性化されたイオンビームを作製している。電気的に中性なので、帯電の影響を受けず、低ダメージで加工できるなどのメリットがある。プラズマ作製時に印加する電圧がおよそ原子ビームの加速電圧となる。通常このイオンには化学的に不活性な希ガスが用いられる。代表的なガスに Ar ガスが挙げられる。この高速化させたイオンビームを  $10^{-5}\text{Pa}$  程度の真空度中で、接合したい二つの基板表面に照射する。この衝突により、基板表面の汚染層を構成する原子を弾き飛ばし、基板表面に未結合手を作り出す。未結合手とはダングリングボンドともいい、原子と結合せずに余っている結合手のことを言う。
- ③ 接合したい基板の両方に未結合手を作り出し、基板同士を押し付けることで未結合手同士が結合し、原子レベルで接合される。約  $10\text{kN}$  程度の圧力を加えることが多い。

## 2.5 Transmission line method (TLM 法)

太陽電池から電流を取り出すためには必ずオーミック特性を示す電極が必要である。オーミック特性とは、流した電流とそれにより生じた電圧が比例の関係を示すことであり、太陽電池のような p-n 接合を用いたデバイスの計測をするためには p-n 接合以外での電気特性の影響は最小限であることが望ましい。また、本研究では二接合太陽電池の作製において

表面活性化接合を用いるため、その界面抵抗の評価が必要となる。この時に電極の接触抵抗を知る必要があると推測されることから、その特性評価として TLM 法を用いることとした。TLM 法は金属と半導体の接触抵抗を推定する手法である[35]。

まず、TLM 法の測定手法について述べる。図 2-11 に示すように、半導体上に等間隔に同じ面積の電極を作製する。これにより、電流が流れる経路が予測できる。プローブから流れた電流は電極全体に広がったのち、半導体中を進み、もう片方の電極まで到達する。その後電極内をプローブに向かって流れ、取り出される。図 2-12 に等価回路を示す。

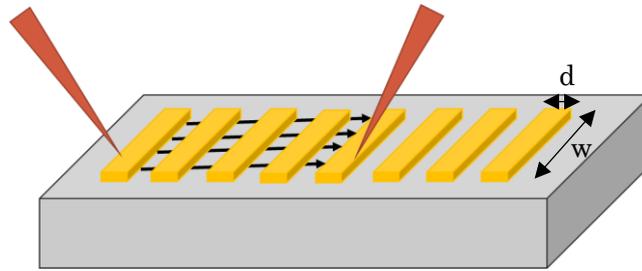


図 2-11 TLM の概念図

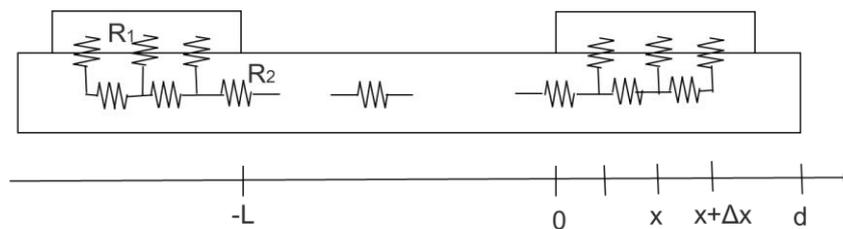


図 2-12 TLM の等価回路

図 2-11 のような試料を用いすべての電極間の抵抗を測定していく。これにより電流の流れる距離と抵抗値の関係が求めることが出来る。図 2-13 に実際の測定時の具体的な電極間距離と抵抗値の関係を示す。

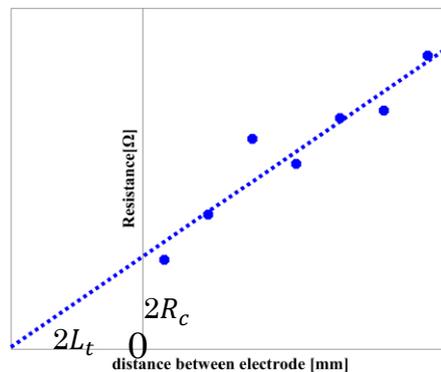


図 2-13 TLM による電極間距離と抵抗値

図 2-13 から分かるように、電極間距離が長くなるほど抵抗値も大きくなっている。これ

は電極間距離が長くなるほど流れる電流の距離が長くなるからである。ここで、単位長さ当たりの電極間の抵抗は試料の電極間のシート抵抗を $R_s$ とすると、 $R_s/w$ である。従って図の傾きは $R_s/w$ で表されることになる。仮に、電極間距離=0の時を考えると、これは電極間のシート抵抗が0とする時の抵抗値であることから、電極全体の抵抗を $R_c$ とすると、 $2R_c$ となる。一方で抵抗が0の時の電極間距離を $2L_t$ とすると、この直線の傾きは $R_c/L_t$ となることから、

$$R_s/w = R_c/L_t \quad (2.24)$$

$$L_t = \frac{R_c}{R_s} w \quad (2.25)$$

となる。ここで図の等価回路を解析する。この回路において、電圧 $V(x)$ 、 $I(x)$ はそれぞれ

$$V(x + \Delta x) - V(x) = I(x)R_2 = I(x) \frac{R_s}{w} \Delta x \quad (2.26)$$

$$I(x + \Delta x) - I(x) = \frac{V(x)}{R_1} = V(x) \frac{w}{\rho_c} \Delta x \quad (2.27)$$

ここで $\Delta x \rightarrow 0$ とすると、

$$\frac{dV(x)}{dx} = \frac{I(x)R_s}{w} \quad (2.28)$$

$$\frac{dI(x)}{dx} = \frac{V(x)w}{\rho_c} \quad (2.29)$$

となる。

$$\frac{d^2 I}{dx^2} - \lambda I(x) = 0 \quad , \quad \left( \lambda = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_s}} \right) \quad (2.30)$$

仮に初期条件を $I(x) = I_0$ とし、これを解くと

$$I(x) = I_0 \frac{\sinh \frac{d-x}{\lambda}}{\sinh \frac{d}{\lambda}} \quad (2.31)$$

$$V(x) = I_0 \frac{\lambda R_s}{w} \frac{\cosh \frac{d-x}{\lambda}}{\sinh \frac{d}{\lambda}} \quad (2.32)$$

これらより、電極全体の抵抗 $R_c$ は

$$R_c = \frac{V(0)}{I(0)} = \frac{\sqrt{\rho_c R_s}}{w} \coth \frac{d}{\lambda} \quad (2.33)$$

と表すことが出来る。これを(2.23)に代入して、

$$L_t = \lambda \coth \frac{d}{\lambda} \quad (2.34)$$

以上より、 $\lambda$  の定義より、電極の接触抵抗 $\rho_c$ は

$$\rho_c = R_s \lambda^2 \quad (2.35)$$

となる。

## 2.6 ホール測定

ホール測定とは半導体のホール係数や比抵抗を測定してキャリアの種類、濃度及び移動度を求める測定方法である。以下にその原理を示す[36]。

半導体材料に電流を流し、その電流に垂直に磁界を作ると電流にも磁界にも垂直な方向に起電力が生じる。これをホール効果と呼び、生じた起電力をホール起電力と呼ぶ。ホール起電力は電流にも磁界にも比例する性質を持っており、その比例係数は材料に固有の値である。図 2-14 のような p 型にドーパされた直方体の試料を考える。X 軸に向かって逆方向の電圧をかけると X 軸方向に電界  $E_x$

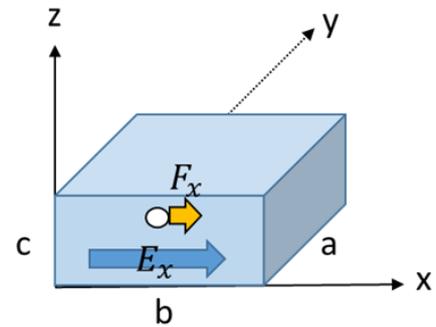


図 2-14 ホール測定の原理

$$E_x = \frac{V_x}{b} \quad (2.36)$$

が生じる。この電界からキャリアが受ける力  $F_x$  は

$$F_x = q \times F_x = \frac{qV_x}{b} \quad (2.37)$$

である。キャリアがこの力から受ける加速度  $a$  は有効質量 $m^*$ を用いて

$$a = \frac{F_x}{m^*} = \frac{q}{m^*} E_x \quad (2.38)$$

キャリアが熱振動している原子や不純物原子などの光子欠陥との衝突・散乱を繰り返しながら平均的に一定の速度で移動すると仮定すると、衝突間の平均時間  $\tau$  は

$$v = a \tau = \tau \frac{q}{m^*} E_x = \mu E_x \quad (2.39)$$

ここでは  $\tau \frac{q}{m^*} = \mu$  とおいた。 $\mu$  を移動度と呼ぶ。ここで、電流密度  $j$  は

$$j = nqv = nq\mu E_x = \sigma E_x \quad (2.40)$$

ここでは  $nq\mu = \sigma$  とおいた。  $\sigma$  を電気伝導度と呼ぶ。試料の  $yz$  の断面積を  $S$  とすると、

$$I_x = Sj = ac\sigma E_x = ac\sigma \frac{V_x}{b} \quad (2.41)$$

従って、

$$V_x = \frac{b}{ac\sigma} I_x = I_x R \quad (2.42)$$

となる。比抵抗  $\rho$  は  $\rho = 1/\sigma$  で表されることから、

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{ac}{b} R \quad (2.43)$$

である。このように、試料の電気抵抗を測定し、寸法を考慮することによって試料の比抵抗と電気伝導度を知ることが出来る。

次に電界  $\vec{E} = (E_x, 0, 0)$  によりキャリア (今回は正孔としている) が速度  $\vec{v} = (v_x, 0, 0)$  で運動している時、 $y$  軸方向に磁界  $\vec{B} = (0, B_y, 0)$  を与えると  $z$  方向にローレンツ力を受けて  $+z$  方向に曲げられる。定常状態では

$$E_z + vB_y = 0 \quad (2.44)$$

となり、式を用いると

$$E_z = -vB_y = -\frac{1}{nq} jB_y \quad (2.45)$$

である。比例定数を

$$R_H = -\frac{1}{nq} \quad (2.46)$$

の関係を持つ。また、キャリアの移動に伴い生じる電位差をホール起電力といい式(2.47)で表される。

$$V_H = \frac{R_H}{a} I_x B_y \quad (2.47)$$

以上より、試料の寸法、電気抵抗、ホール起電力の電流・磁束密度特性から、比抵抗  $\rho$ 、電気伝導率  $\sigma$ 、ホール係数  $R_H$  を求めることが出来る。

## 第3章 設計

### 3.1 詳細つり合い理論の拡張 ～光吸収～

先にも述べたように、本研究では「高効率」「低コスト」の両立に向けた GaAs//Si 太陽電池の作製を目標とする。このためにまず、GaAs セルの厚みの最適化を行った。最適化を行う際には、第2章で述べた詳細つり合い理論を用いたシミュレーションは先行研究として行われているものの、本研究ではシミュレーションのみならず、セルの作製までを行うため、より現実の条件に近いシミュレーションを行う必要がある。ここで、詳細つり合い理論の拡張として以下に述べる光吸収と、非発光再結合を考慮した拡張型詳細つり合い理論を考えた。

#### 3.1.1 光吸収

詳細つり合い理論は第2章でも述べたように、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光子はすべて吸収し、それ以下の光子は全く吸収しないという理想的な条件を考えていた。しかし、実際の光吸収はそのような1か0かのようには起こらず、波長ごとに半導体が光子を吸収する割合（吸収率）が決まっている。吸収率  $\alpha(E)$  は以下のような式で表されることが分かっている。

$$\alpha(E) = 1 - e^{-\alpha(E)L} \quad (3.1)$$

ここで  $\alpha(E)$  は吸収係数であり、材料によって固有の値であり、光子エネルギーによって異なる値を示す。L は材料の厚みである。つまり、光吸収率は材料が厚いほど大きくなり、薄くなるほど小さくなる。第2章の詳細つり合い理論の式(2-14)(2-15)(2-18)に吸収率  $\alpha(E)$  を乗ずることによって、より現実に近いモデルとなる。本研究ではより現実に近いシミュレーションを行い、太陽電池セルの設計をすることとしたため、式(3-2)-(3-4)のように拡張し計算を行った。

$$N_{sun} = F_{sun} \int_{E_g}^{\infty} \alpha(E) \beta(E, 0, T_s) dE \quad (3.2)$$

$$N_{ambient} = \pi \int_{E_g}^{\infty} \alpha(E) \beta(E, 0, T_a) dE \quad (3.3)$$

$$N_{emission} = \pi \int_{E_g}^{\infty} \alpha(E) \beta(E, \Delta\mu, T_a) dE \quad (3.4)$$

さらに実際に作製するセルと近い条件にするために、ZnS/SiO<sub>2</sub> の反射防止膜をセル表面に作製したと仮定し、その実験による反射率データ  $R(E)$  を用いることとした。セル表面での反射率を  $R(E)$  とした時、セルに入射する光は  $1 - R(E)$  となることから、 $1 - R(E)$  をフォトンフラックスに乗じた。従って、シミュレーションでは

$$N_{sun} = F_{sun} \int_{E_g}^{\infty} (1 - R(E)) a(E) \beta(E, 0, T_s) dE \quad (3.5)$$

の式を用いている。

これらの拡張した詳細つり合い理論を用いて、図 3-1 のような GaAs//Si 二接合太陽電池の変換効率の GaAs の厚みに対する依存性を計算した。比較のために、GaAs 単接合太陽電池のシミュレーションも併せて行った。シミュレーションでは、シリコン太陽電池は一般的に用いられている約 200 $\mu\text{m}$  という厚みを仮定した。結果を図 3-2 に示す。

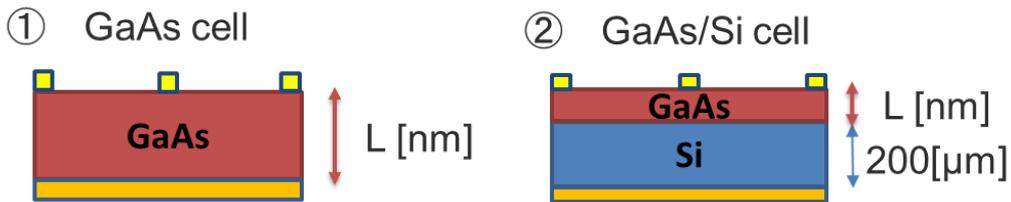


図 3-1 シミュレーションにより仮定した構造

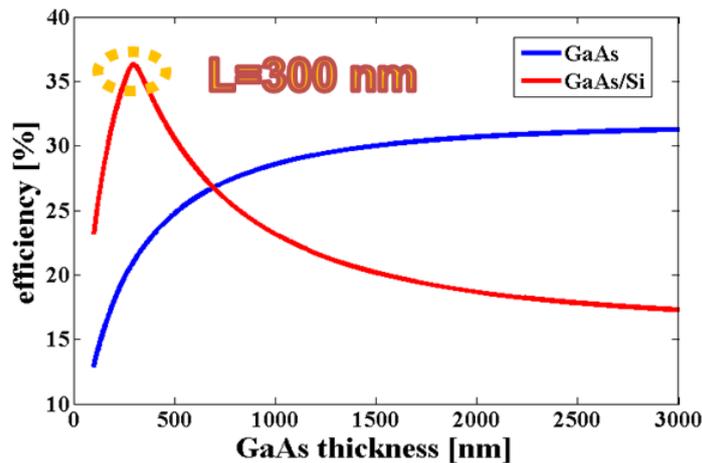


図 3-2 GaAs 層厚と変換効率の関係

結果からは、GaAs//Si 二接合セルの方が GaAs 単接合セルに比べて高い変換効率を持つことが示されている。これは約 1.1eV とより高いバンドギャップを持つ Si セルが、バンドギャップ約 1.42eV である GaAs セルが吸収できない波長、約 850nm 以上の長波長を吸収することによる。しかし一方で、GaAs//Si 二接合セルは、GaAs 厚み 300nm をピークにその効率を急激に落とし、約 750nm 以上では GaAs 単接合セル以下の効率しか示さなくなる。この理由は第 2 章でも述べた多接合太陽電池の最大の制約でもある、電流整合に起因する。これを示すために、GaAs セル厚みが 300nm 時と、2 $\mu\text{m}$  時の IV 曲線をシミュレーションにより示した(図 3-3)。

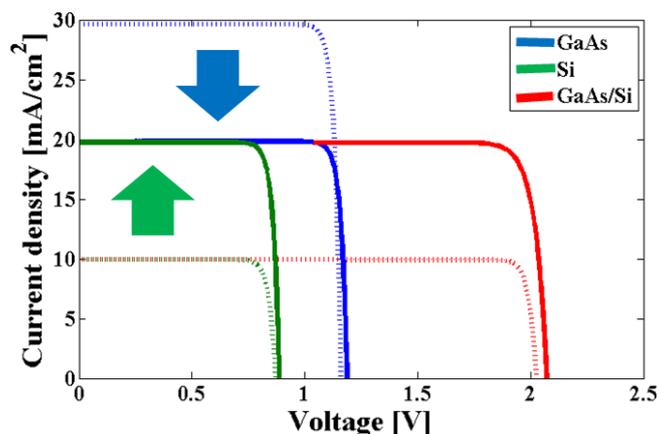


図 3-3 GaAs/Si の電流電圧特性

(実線 : GaAs 厚み 300nm の時、点線 : GaAs 厚み 2 $\mu$ m の時)

図 3-3 から、GaAs 厚みが 2 $\mu$ m の時は GaAs セルが示す短絡電流密度が約 30mA/cm<sup>2</sup> であり、Si セルが示す短絡電流密度が約 10mA/cm<sup>2</sup> である。また GaAs 厚みが 300nm の時は GaAs セルが示す短絡電流密度が約 20mA/cm<sup>2</sup> であり、Si セルが示す短絡電流密度が約 20mA/cm<sup>2</sup> である。先にも述べたように、光吸収はセルの厚みに依存し、厚いセルでは多くの光を、薄いセルではより少ない光を吸収するため、GaAs 厚み 2 $\mu$ m のセルで多くの電流を生成し、厚み 300nm ではそれより少ない電流を生成することは当然であるが、今回 200 $\mu$ m という同じ厚みを設定した Si セルで生成された電流も異なっている。これは、GaAs が 2 $\mu$ m と厚い時には、GaAs のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ多くの光子が GaAs で吸収されているのに比べて、GaAs が 300nm と薄い時には、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光子の一部が GaAs で吸収されずに Si まで到達していることで、Si でそれらの光子を吸収し、Si 側で電流を生成させているからである。これを電流整合といい、GaAs セルと Si セルで同じ電流を生成させた時、電流が無駄にならずに高効率が実現される。このちょうど電流整合が起こる GaAs セルの厚みが 300nm という事である。また、図 3-3 からも分かるように、開放電圧は、二つのセルそれぞれの開放電圧を足した値となっていることが確認できる。

### 3.1.2 コスト試算

3.1.1 では GaAs セル厚みが 300nm の時に GaAs//Si 二接合セルは最高効率、約 36%を示すことを確認したが、これがどの程度低コストであるのかを確認するために、GaAs、Si それぞれの作製にかかるコストを表 3-1 のようにまとめた上で、GaAs セル厚みと GaAs//Si セルの発電コストの関係を計算した。

表 3-1 GaAs 太陽電池作製時のコスト[26]

STEP	Step1	Step2	Step3	Step4	Step5	Step6	Step7
価格[\$/W]	6.7	0.0165	0.051	0.062	0.051	2.65	0.125
	Step8	Step9	Step10	Step11	Step12	Step13	
	0.0156	0.25	0.047	0.047	0.075	0.021	

STEP ごとの説明を以下に示す。

Step1 : 結晶成長の際の基板洗浄 (表では ELO 法による基板再利用回数は 20 回と仮定している)。

Step2 : ELO 法による基板除去に必要となる AlAs 層の成長

Step3 : GaAs によるコンタクト層の成長

Step4 : InGaP による window 層の成長

Step5 : n-GaAs によるエミッタ層の成長

Step6 : p-GaAs によるベース層の成長 (表ではベース厚み 2.5 $\mu\text{m}$ )

Step7 : InGaP による BSF 層の成長

Step8 : AlGaAs によるコンタクト/バッファ層の成長

Step9 : 裏面電極の作製

Step10 : AlAs 層の HF による除去 (ELO 法)

Step11 : GaAs コンタクト層のエッチング

Step12 : 表面電極の作製

Step13 : 反射防止膜(ARC)の作製

ここでは、GaAs セルによる総出力  $W_{\text{out}}$  を変換効率 25%、セル作製時の歩留まり 30%として以下のように計算している。また、通常 GaAs 基板は 6inch などの円形で作製されるが、太陽電池としては正方形型にして完成するため、6inch のうちセルとして使用されるのは約 73%であり、実効面積は約 133 $\text{cm}^2$ であることも考慮に入れた。

$$W_{\text{out}} = 1 \left[ \frac{\text{kW}}{\text{m}^2} \right] \times 133[\text{cm}^2] \times 25[\%] \times 70[\%] \quad (3.6)$$

GaAs セル厚みの変化に対しては、表 3-1 の Step6 による価格のみ厚さに比例するとして計算した。

表 3-2 Si 太陽電池作製時のコスト[26]

STEP	Step1	Step2	Step3	Step4
価格[\$/W]	0.24	0.025	0.01	0.025

STEP ごとの説明を以下に示す。

Step1 : n-Si 基板の購入

Step2 : 基板洗浄と基板裏面の光拡散のための構造作製

Step3 : SiO<sub>2</sub> による裏面パッシベーション

Step4 : イオン注入による p 層の作製

Si セルに関しては、GaAs での計算同様に、基板の実効面積は 237cm<sup>2</sup>、変換効率 30%、歩留まり 30%として試算した。

このシミュレーションでは GaAs セルと Si セルを表面活性化接合により接合する工程の価格は考慮していないが、接合にかかる価格は GaAs セル厚みに依らず一定であることから、GaAs セル厚みと発電コストの関係の試算にはあまり影響しないと考えられる。

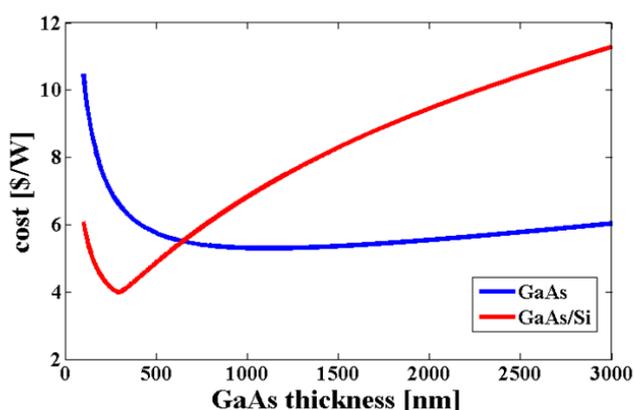


図 3-4 GaAs 層厚と発電コストの関係

図 3-4 の結果からも分かるように、GaAs 単接合太陽電池よりも、GaAs//Si 二接合太陽電池の方が価格的にも優位であることが読み取れる。また、図でも明らかになったように、最も高い変換効率を示すのは GaAs セル厚み 300nm であったが、この時に発電コストも最も低い値となっており、GaAs//Si 二接合太陽電池においては、Si の仮定条件の下では、GaAs セル厚み 300nm が最適であるという事が明らかになった。

### 3.2 詳細つり合い理論の拡張 ～非発光再結合～

#### 3.2.1 GaAs セルの作製

3.1 では詳細つり合い理論の拡張として光吸収を考えたが、ここでは非発光再結合を考える。非発光再結合はセルの結晶品質による影響が大きく、結晶成長を行う装置の条件等によると考えられる。ここで、これ以降 GaAs トップセルの作製を行う本研究室の装置を用いて、2種類のセル厚みの異なる GaAs セルを作製し、評価することで非発光再結合における太陽電池特性の影響を考えることとした。作製手順を以下に示す。

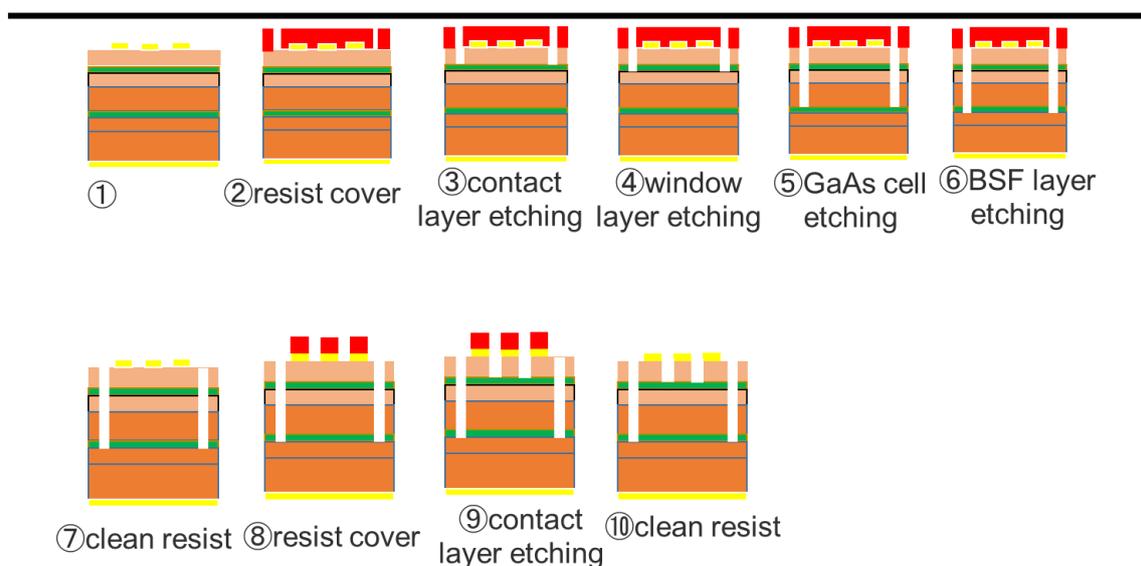


図 3-5 GaAs 単接合太陽電池の作製手順

- ① 結晶成長されたセルに表面電極として AuGe(300nm)/Ni(10nm)/Au(500nm)を蒸着し、300℃で 3.5min のアニールを行う。380℃でアニールした際は電極がコンタクト層を突き抜けエミッタ層にまで浸透し、電流が短絡してしまったため、通常よりも低温の 300℃というアニール条件で行った。裏面電極には Ag(10nm)/Au(300nm)を用いた。
- ② レジスト S1805 をメサエッチングの行いたいところのみ除き、セル上に塗布し、現像する。
- ③～⑥ コンタクト層から、BSF 層までエッチングを行う。この時 GaAs 層のエッチングには NH<sub>4</sub>OH(29%):H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%):H<sub>2</sub>O を 1:1:100 の割合で混合した溶液を用いた。この時のエッチングレートは約 100nm/min である。InGaP 層のエッチングには HCl(36%)を用いた。エッチングレートは約 10nm/min である。
- ⑦ レジストを有機洗浄により除去する。
- ⑧ 表面電極上にレジスト S1805 を塗布し、現像する。  
表面電極に用いた Ni は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と反応してしまい、電極の抵抗が高くなってしまう。そこで電極をレジストで保護することとした。
- ⑨ コンタクト層のエッチングを行う。溶液は③と同じ。
- ⑩ レジストを有機洗浄により除去する。

最後に、反射防止膜には ZnS/SiO<sub>2</sub>を用いた。

図 3-6 に今回作製した GaAs セルの構造を図 3-7 に IV 測定結果を示し、表 3-3 に短絡電流密度、開放電圧、変換効率をまとめた。GaAs セルは、ベースである p-GaAs 層厚みが 200nm、2μm の 2 種類を作製し、エミッタ層と合わせて 300nm、2.1μm とした。図中にある window 層、BSF (Back Surface Field) 層はパッシベーションのために作製した。パッシベーションとは、バンドギャップのより高い材料を用いることで、ベース・エミッタ内で

生成されたキャリアを電流として取り出される前に欠陥等により再結合しないようにすることである。

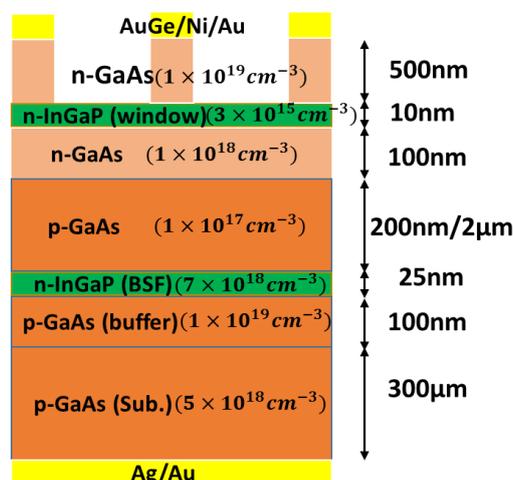


図 3-6 GaAs 単接合太陽電池の構造

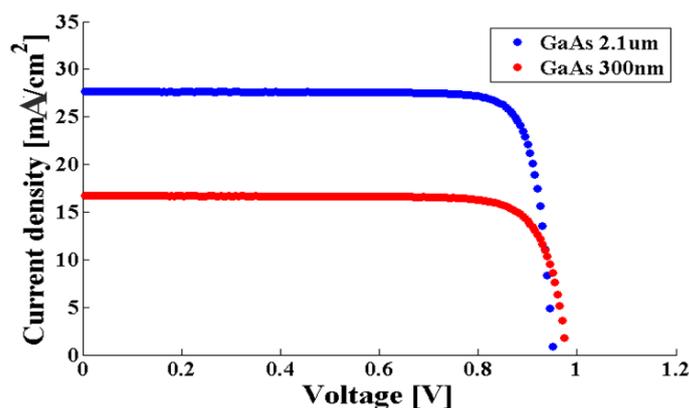


図 3-7 GaAs 単接合太陽電池の電流電圧特性

表 3-3 GaAs 単接合太陽電池のパラメータ

Thickness	2.1μm	300nm
Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	27.6571	16.7254
Voc [V]	0.9509	0.9794
efficiency	22.314	13.378

図 3-3 から、シミュレーションでは、GaAs セル厚み 300nm 時の短絡電流密度は 20mA/cm<sup>2</sup> であることが分かっている。しかし、実際に作製した 300nm 厚みの GaAs セルの短絡電流密度は 16.7mA/cm<sup>2</sup> であった。この原因を考えるために EQE 測定を行った。結果を図 3-8 に示す。

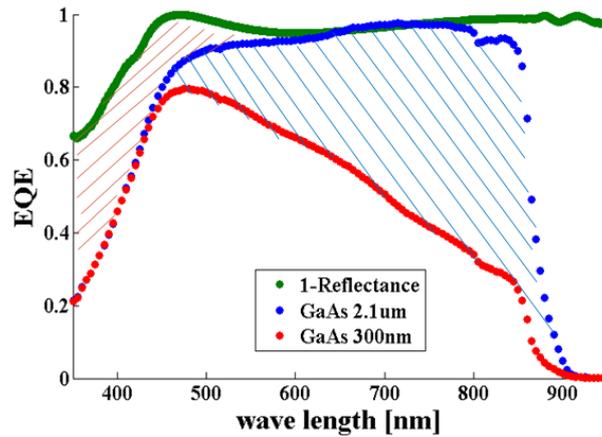


図 3-8 GaAs 単接合太陽電池の EQE

図 3-8 では、反射率も測定しており、 $1-R$  の値もプロットした。 $1-R$  はセル表面で反射せずにセル内に入射した光子の割合を表しているため、これらの光子のうち GaAs のバンドギャップ以下のエネルギーを持つ光子はすべて GaAs に吸収され電流として取り出されるはずである。しかし、図 3-8 を見ると、波長 600nm 以下の EQE が  $1-R$  のプロットよりも下がっていることが分かる。波長 600nm 以下というと、ちょうどバンドギャップ 1.9eV 程度で吸収される値であることから、これは GaAs セルの上部にある InGaP の window 層による吸収であると考えられる。ここで、 $(1 - R(\lambda)) - EQE_{2\mu m}(\lambda)$  を window 層での光吸収と仮定し (図 3-8 の赤い斜線で示した部分の面積である)、積分し電流としての損失 Loss を見積もった。これを式で表すと

$$Loss = \int_{350}^{650} \left( (1 - R(\lambda)) - EQE_{2\mu m}(\lambda) \right) \times N_{ph}(\lambda) d\lambda \quad (3.7)$$

となる。GaAs セル厚み 2.1 $\mu m$  では  $Loss=1.83mA/cm^2$ 、GaAs セル厚み 300nm では  $Loss=2.67mA/cm^2$  となった。この値から、InGaP window 層による光吸収による影響を  $-2mA/cm^2$  と見積もった。

ここで、この影響を確認するために GaAs 単接合太陽電池における GaAs 厚みと短絡電流の関係を window 層による影響を考慮したものとしてないものを比較した。図 3-9 から、InGaP window 層による光吸収による影響が  $-2mA/cm^2$  という見積もりによるシミュレーション結果と 2 点の実測値はほぼ重なることから、この見積もりはおおよそ正しいといえる。

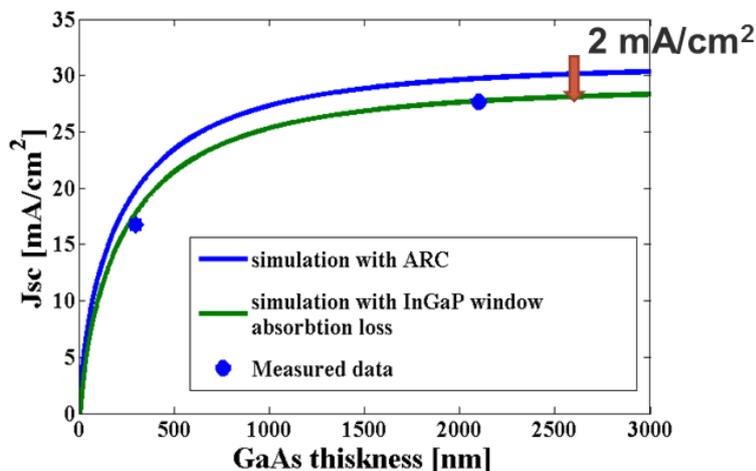


図 3-9 InGaP window 層での吸収を考慮した時の短絡電流と GaAs 層厚の関係

### 3.2.2 暗電流によるダブルダイオードモデルのフィッティング

暗電流によるダブルダイオードモデルが式のように表されることは第2章で述べた。ここでは、GaAs セル厚みの異なる太陽電池の暗電流測定を行い、その結果からフィッティングを行った。フィッティングは  $0.5 < V < 1.2$  の範囲で行った。図 3-10 と表 3-4 に暗電流測定の結果を示す。

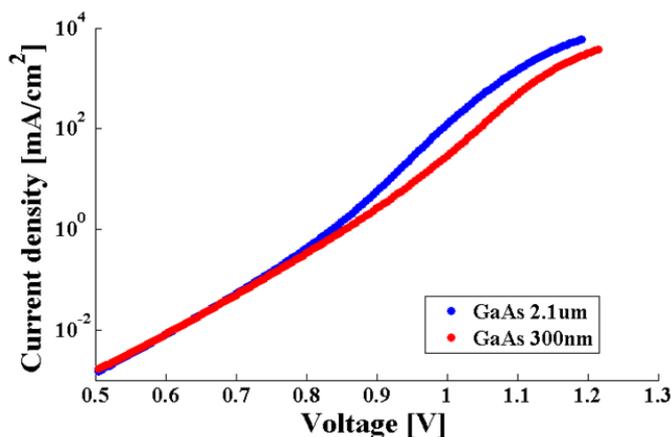


図 3-10 GaAs 単接合の暗電流特性

表 3-4 ダブルダイオードモデルによるフィッティング結果

Thickness	2.1µm	300nm
$J_{01}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$1.13 \times 10^{-15}$	$1.19 \times 10^{-16}$
$J_{02}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$6.26 \times 10^{-8}$	$5.58 \times 10^{-8}$
$R_{ser}$	0.016	0.018

表 3-4 より、GaAs セル厚み 2.1 $\mu\text{m}$  の  $J_{01}$  は 300nm のそれよりも約 9.5 倍となっている。これは大まかに GaAs セルの厚みに比例している。また、 $J_{02}$  は GaAs セル厚み 2.1 $\mu\text{m}$  のものと 300nm のもので大きな違いはない。これは、 $J_{01}$  は主に発光再結合と空乏層以外でのショックレー・リード・ホール (SRH) 再結合によるものであり、 $J_{02}$  は主に空乏層でのショックレー・リード・ホール再結合によるものであることが理由であると考えられる。空乏層の厚みはセルの厚みには依存しないことから、 $J_{02}$  はほぼ一定の値を示したといえる。これらの結果から、

$$J(L) = J_{ph}(L) - 1.13 \times 10^{-15} \times \frac{L}{2.1 \mu\text{m}} \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - 6.26 \times 10^{-8} \times \left( e^{\frac{qV}{2kT}} - 1 \right) \quad (3.8)$$

と仮定し、これをシミュレーションに導入する事で非発光再結合を考慮したモデルとした。これにより、様々な種類の GaAs 厚みを持つ GaAs セルの特性をシミュレーションにより求めることが可能となった。

### 3.2.3 Si 太陽電池のダイオードモデルフィッティング

これまでは GaAs セルについての解析を行ってきたが、ここでは Si セルについて考える。一般的に、Si 太陽電池の短絡電流は 40mA/cm<sup>2</sup>といわれている。ここではまず、一般的な Si 太陽電池を用いた。図 3-11 にその IV 曲線を示す。

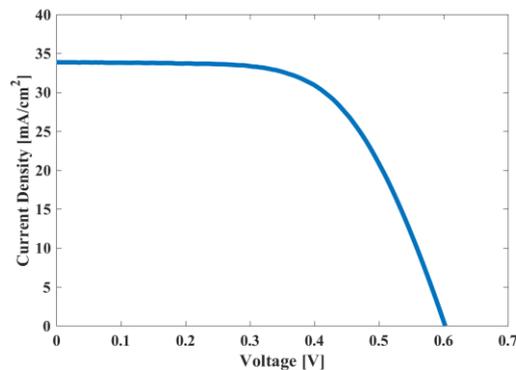


図 3-11 Si 太陽電池の電流電圧特性

この短絡電流は 34mA/cm<sup>2</sup>である。3.1.1 では、GaAs//Si 二接合太陽電池は短絡電流 20mA/cm<sup>2</sup>で電流整合が取れることが明らかになった。ここで、二接合した際の Si 太陽電池の特性を調べるため、光を一定の割合で透過させるフィルタを用いて照射光を調節することで、疑似的に電流値を制御し、ダイオードモデルにフィッティングすることとした。フィルタには OD フィルタを用いた。図

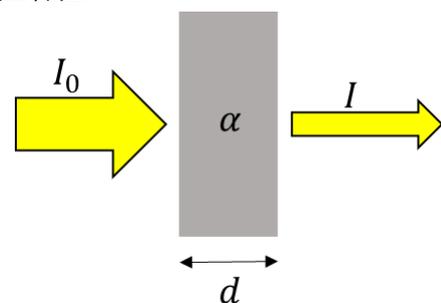


図 3-12 OD フィルタの概念図

3-12 に OD フィルタの原理を簡単に示した。 $I_0$ を入射光、 $I$ を透過光とすると、以下の式が成り立つ。

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \tag{3.9}$$

ここで $\alpha$ は吸収係数、 $d$ はフィルタ厚みである。 $\alpha d = OD$ 表され、例えば、 $OD=1$ の時、 $I = 1/e I_0$ となる。 $OD=0.1, 0.2, 0.5, 1.0$ を用いた IV 特性を図 3-13 に示す。ここでは、OD フィルタによって入射光を弱めているが、これを 1 倍以下の集光と換算したため、 $OD=0.1, 0.2, 0.5, 1.0$  はそれぞれ 1, 0.78, 0.60, 0.33, 0.11 倍集光と等しいと考えた。

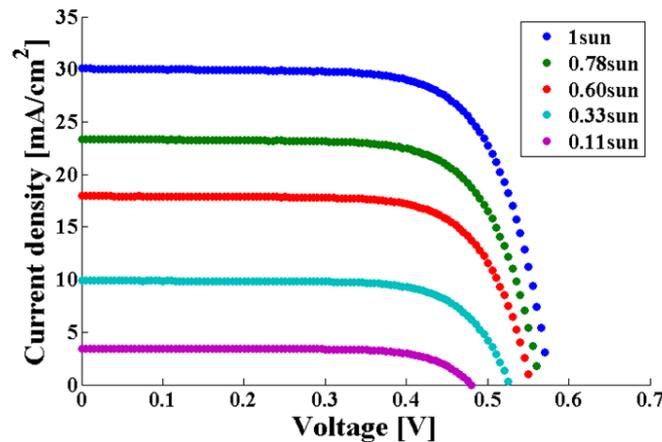


図 3-13 OD フィルタ使用時の Si 太陽電池の電流電圧特性

Si は間接遷移半導体であるので発光再結合がほとんど無く、オージェ再結合が再結合の多くを占めているため、光電流測定結果を用いて、シングルダイオードモデルを用いた。

$$J_{Light}(V) = J_{sc} + J_0 \exp\left(\frac{q(V - R_{ser}J_{Light})}{nkT}\right) + \frac{V + J_{Light}(V) A R_s}{R_{sh}} \tag{3.10}$$

フィッティング結果を表 3-5 に示す。

表 3-5 Si 太陽電池のシングルダイオードモデルによるフィッティング結果

	1sun	0.78sun	0.60sun	0.33sun	0.11sun
$J_0$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$2.5 \times 10^{-7}$	$6.9 \times 10^{-7}$	$2.3 \times 10^{-8}$	$3.1 \times 10^{-9}$	$4.8 \times 10^{-10}$
$n$	1.9	1.7	1.6	1.4	1.2
$R_{ser}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	0.26	0.42	0.54	0.77	0.99
$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	30.0	23.3	17.9	9.82	3.34

Si のフィッティング結果からは、短絡電流密度とフィッティング結果に相関関係は確認できなかった。ここで表において  $20\text{mA/cm}^2$  に最も近い値は 0.60 倍集光の  $J_{sc}=17.9\text{mA/cm}^2$  であるため、 $J_0=2.3 \times 10^{-8}$   $n=1.6$  を採用しシミュレーションに使用することとした。

### 3.3 詳細つり合い理論を用いた再シミュレーション

3.1 3.2 から求められた、以下の 3 つの条件を考慮して、再びシミュレーションを行った。

- ① 光吸収率
- ② 非発光再結合
- ③ InGaP window 層による光吸収損失

この結果を図 3-14 と表 3-6 に示す。

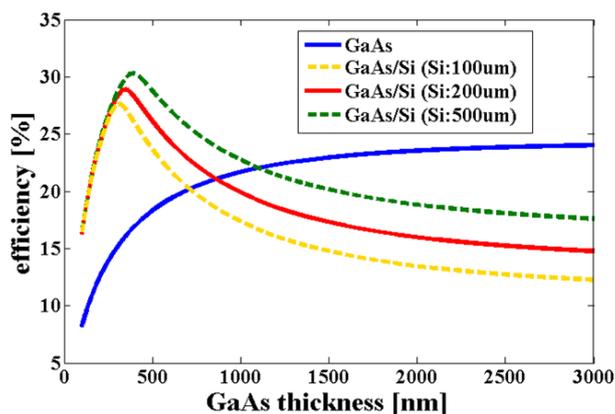


図 3-14 吸収率・非発光再結合・window 層での吸収を考慮に入れた際の GaAs 層厚と変換効率の関係

表 3-6 各 Si の厚みに対する GaAs 層厚の最適値とその時の変換効率

Si thickness [ $\mu\text{m}$ ]	100	200	500
Best efficiency [%]	27.6	28.9	30.3
GaAs thickness with best efficiency [nm]	310	345	389

3.1 では Si セルの厚みを 200 $\mu\text{m}$  と仮定して計算していたが、ここでは Si セルの厚みを 100 $\mu\text{m}$ , 500 $\mu\text{m}$  の合計 3 パターンを仮定した。実際に厚さ 500 $\mu\text{m}$  の Si セルを作製することは非現実的だが、裏面に入射光を反射させるピラミッド型のテクスチャを作製するなどして光路長を伸ばし、光閉じ込め効果を用いて疑似的に厚いセルを作製することは容易であり、研究も進んでいる。300nm 程度の薄膜 GaAs と 200 $\mu\text{m}$  程度の一般的な Si 太陽電池を用いても 28.9% の、Si セルに光閉じ込め効果等を用いれば 30% 以上の変換効率が実現されることが分かった。

### 3.4 集光条件下での測定

GaAs 単接合太陽電池は数百倍の集光により効率が上昇すること、また、流れる電流値が小さいほど集光特性が優れているという研究報告がある[37]。これは電流値が小さいほうが、セルの直列抵抗による影響が少ないからである。このことを踏まえると、GaAs//Si 二接合太陽電池は Si 単接合太陽電池よりも電流値が小さいことから、この条件だけ考えれば集光特性に優れていると予測される。一方では、Si 太陽電池は熱による性能劣化が激しいといわれている。GaAs//Si 太陽電池の集光による影響を考えるため、図 3-16 のように Si セル上に 665nm、850nm 以上の波長のみを透過させるフィルタを置き、疑似的に GaAs//Si 太陽電池の集光特性を測定した。結果を図 3-17 に示す。

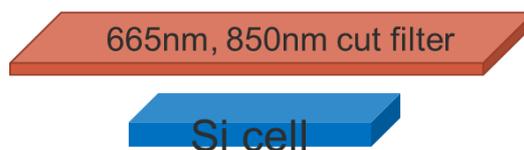


図 3-15 波長カットフィルタを用いた測定の概念図

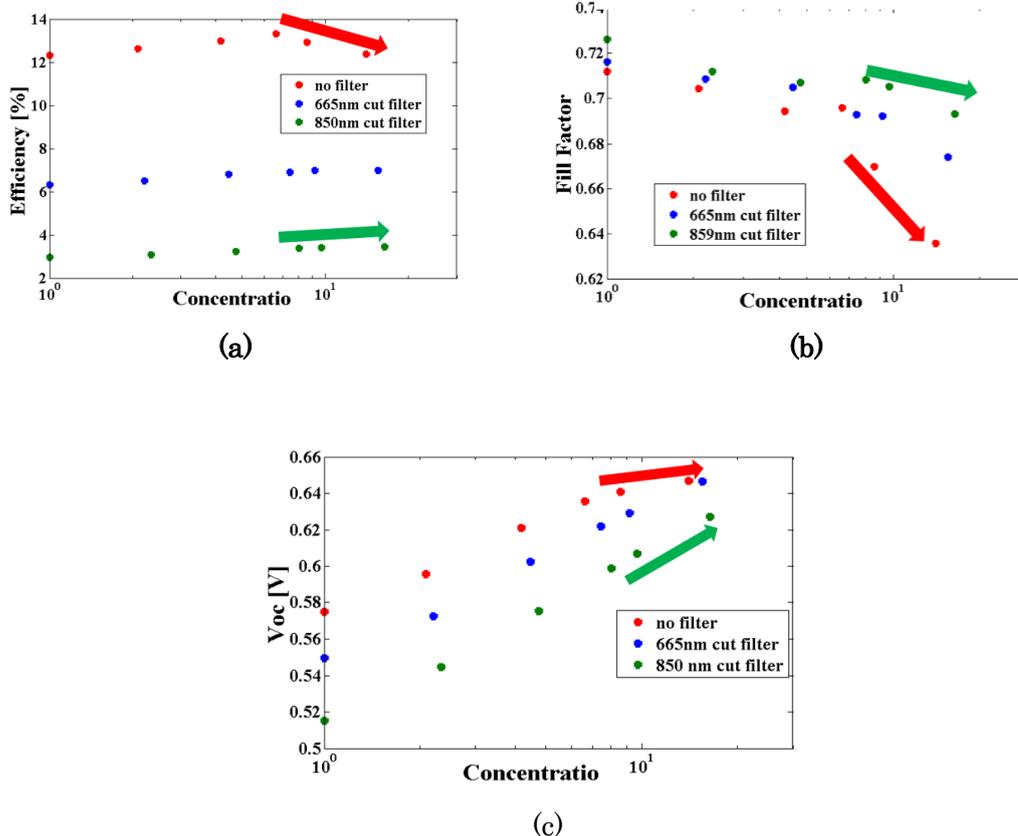


図 3-17 多接合化した際の集光特性の予測  
(a)変換効率 (b)フィルファクター (c)開放電圧

Si 単接合セルは 5 倍程度の集光で効率が落ち始めているが、対して GaAs//Si セルでは少なくとも数十倍の集光まで効率が緩やかに上昇している。Fill Factor では Si 単接合、

---

GaAs//Si 二接合ともに、集光による低下が起こるが、GaAs//Si 二接合では Si 単接合に比べ緩やかな低下となっている。開放電圧に関しては、数十倍まで両者ともに上昇しているが、Si 単接合セルでは約 10 倍でその上昇が緩やかになっている一方で、GaAs//Si 二接合ではまだ上昇率をほぼ一定に保ったまま上昇を続けている。これらのことから、GaAs//Si 二接合太陽電池は Si 単接合太陽電池に比べ集光特性に優れていることが分かる。

## 第4章 GaAs//Si の作製

### 4.1 GaAs トップセル

GaAs トップセルは図 4-1 のように結晶成長により作製したものを使用した。本研究では、GaAs セルと Si セルを表面活性化接合により接合し、のちに結晶成長に用いた GaAs 基板を溶解することによりセルを薄膜化するため、図 4-1 のように通常の結晶成長とは逆向きに成長する逆済み成長を行った。GaAs 基板溶解の際に太陽電池として必要な層であるコンタクト層でエッチングを止めるために、InGaP によるエッチストップ層を作製した。ベース・エミッタ層は、第 3 章では 300nm という最適な厚みを計算したが、計算の際に仮定していた Si セルが手に入らず、自作することとなったため、計算で仮定したものより特性が劣ると予測されたため、合わせて GaAs セルも 200nm と少し薄い厚みのものを用意した。また、セル上面にボンディングバッファとして p-GaAs 層を 50nm 作製した。表面活性化接合で高速イオンビーム照射の際に、約 10nm 程度までイオンが入り込み、結晶欠陥として振る舞う可能性があるためこのような層を設けた。また、のちに Si ボトムセルと接合した際に、Si セル表面の n 型ハイドープ層と共にトンネル接合としても機能させるために  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  と、ハイドープにした。つまり本研究ではトンネル接合を表面活性化接合により作製した二接合太陽電池を作製する。

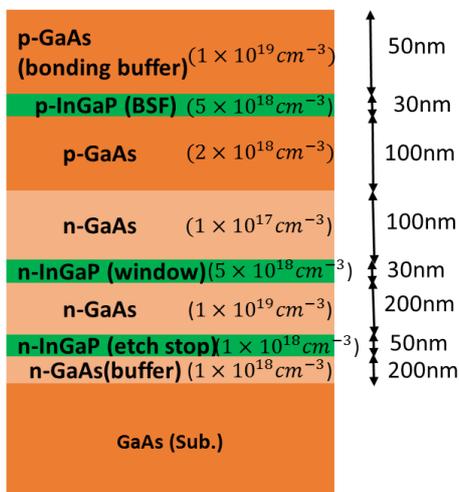


図 4-1 GaAs トップセルの構造

先にも述べたようにこのセルは接合用に逆済み成長で作製したため単接合時の特性を実験的に求めるのはかなり困難である。そこで第 3 章でダブルダイオードモデルからも求めた式(3.8)から特性をシミュレーションにより計算した。シミュレーション結果を図 4-2 に示す。またシミュレーションによる各パラメータを表 4-1 にまとめた。

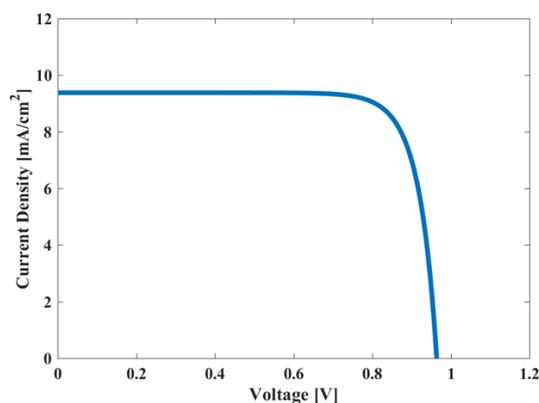


図 4-2 シミュレーションによる GaAs トップセルの電流電圧特性

表 4-1 シミュレーションによる GaAs トップセルのパラメータ

短絡電流 $J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	開放電圧 [V]	効率 [%]
9.38	0.96	7.2

## 4.2 Si ボトムセル

Si ボトムセルを[38]を参照して作製した。以下にその手順を示す。

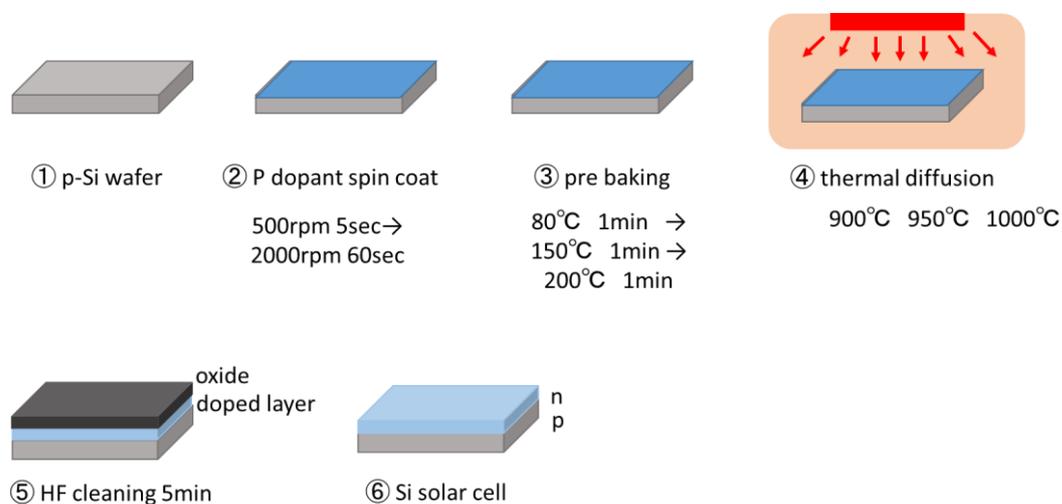


図 4-3 Si ボトムセルの作製手順

- ① p-Si 基板を用意する。ここでは比較のため、Si 基板の抵抗率  $\rho = 0.05 \sim 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $1 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$  の 2 種類を用いて作製することとした。
- ② p-Si 上に n 層を作製するにあたり、P の拡散剤を用いた。拡散剤は SC-909 と SC-913 の 2 種類を用いて比較した。拡散剤を p-Si 基板の上に塗布し、500rpm 5sec の後、2000rpm 60sec でスピコートした。

- ③ ②により塗布した拡散剤を固めるため、80℃、150℃、200℃の順でそれぞれ 1 min ずつ、ホットプレート上で加熱した。
- ④ 拡散炉で加熱することで、拡散剤を p-Si 基板中に拡散させた。拡散温度は比較のため、900℃、950℃、1000℃、拡散時間はすべて 30min の 3 パターンで作製した。
- ⑤ 拡散が終了したら、表面上についている酸化膜と拡散剤を除去するために HF(約 5%) 溶液に 5min 浸した。
- ⑥ 作製した Si セル上にまず裏面電極として Al(50nm)/Ni(30nm)/Au(800nm)を蒸着した後、400℃で 2min アニールした。次に表面電極には Ti(20nm)/Au(300nm)を蒸着した。

拡散剤による拡散状況は図 4-4 のようである。ここから、本研究で用いた拡散剤では 200 ~1um 程度に拡散されており、最表面のドーピング濃度は約  $1 \times 10^{21}$  であることが読み取れる。二接合太陽電池の作製時にはこの Si セルのドーピングされた最表面が接合界面となる。

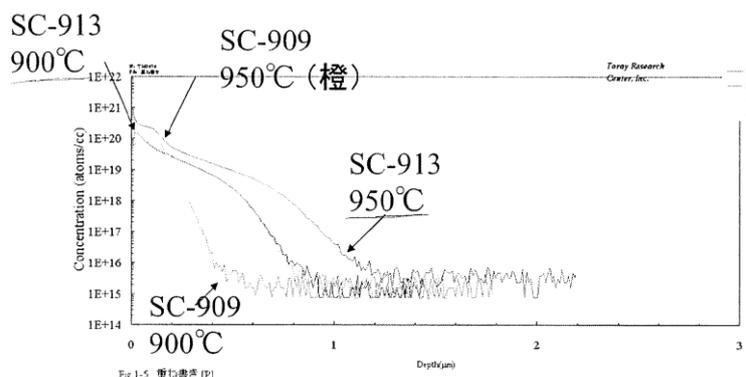


図 4-4 拡散剤によるドーピング濃度とその深さ

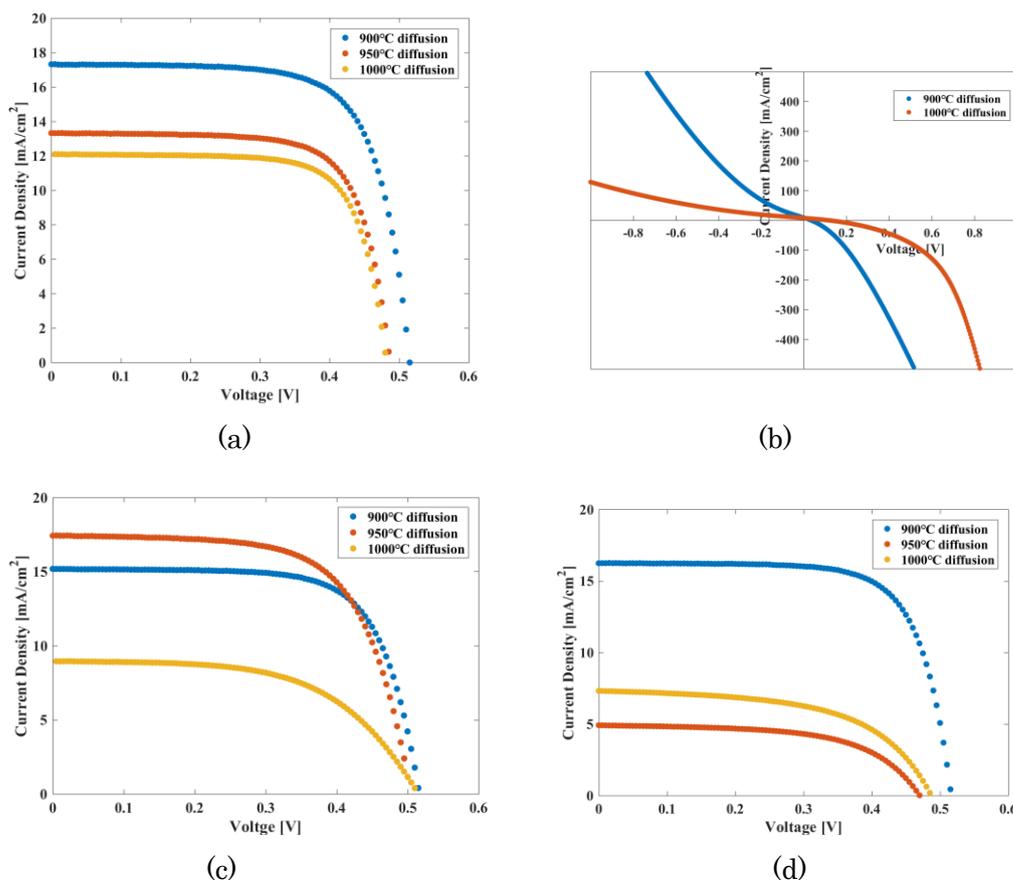


図 4-5 Si 太陽電池の電流電圧特性

(a) 拡散剤 SC909 抵抗率  $\rho = 1 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$

(b) 拡散剤 SC909 抵抗率  $\rho = 0.005 \sim 0.05 \Omega \cdot \text{cm}$

(c) 拡散剤 SC913 抵抗率  $\rho = 1 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$

(d) 拡散剤 SC913 抵抗率  $\rho = 0.005 \sim 0.05 \Omega \cdot \text{cm}$

まず、拡散剤 SC909 と SC913 を比較すると、抵抗率  $\rho = 0.05 \sim 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$  の基板で大きな違いがあった。SC909 ではマイナスバイアスで多くの電流が流れており、p-n 接合が作製されていないことが予測される。これは p-Si 基板がもともとハイドープされていたため、P を拡散させても上面が p 層として振る舞うまでにはドーピングされなかったことが原因であると考えた。同じ抵抗率、つまり同じドーピング濃度の基板でも、SC913 拡散剤では p-n 接合が作製されていることから、SC913 の方が拡散しやすいと考えた。これを仮定すると、SC909 で n 層を拡散した  $\rho = 1 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$  基板では拡散温度が最も低い 900°C のサンプルで最も高い短絡電流・開放電圧が出されており、拡散温度が高くなるほど低い短絡電流・開放電圧が低くなっている。一方で、SC913 を使用した同じ基板では、950°C で最も高い効率を示しており、次に 900°C、1000°C と効率が悪化している。

次にそれぞれのサンプルで EQE 測定を行った。

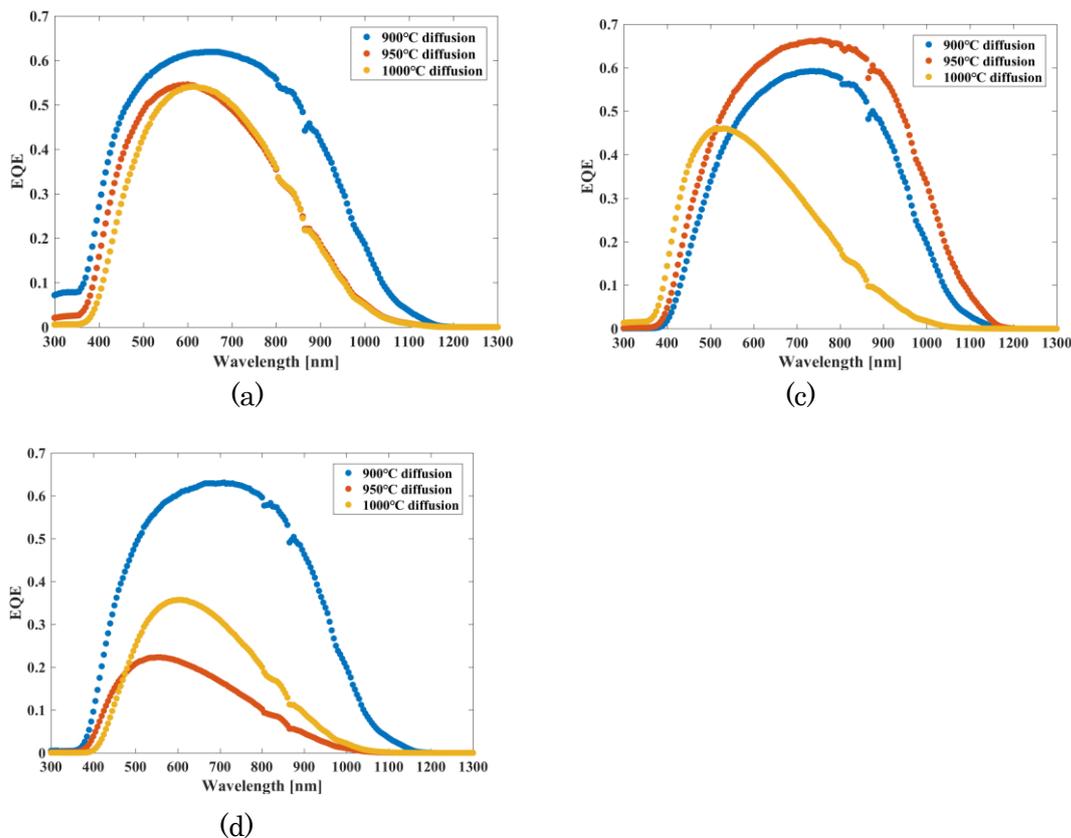


図 4-6 Si 太陽電池の EQE 特性

(a)拡散剤 SC909 抵抗率  $\rho=1\sim5\Omega\cdot\text{cm}$

(c)拡散剤 SC913 抵抗率  $\rho=1\sim5\Omega\cdot\text{cm}$

(d)拡散剤 SC913 抵抗率  $\rho=0.005\sim0.05\Omega\cdot\text{cm}$

Si 太陽電池の特性に関しては、拡散による表面のキャリア密度とキャリアの拡散距離に深く依存しているものと考えた。表面のキャリア密度が高くなると、その分内部電界が強くなり、生成されたキャリアの回収が効率よく行われ、結果として高い変換効率を得ることが出来る。キャリア密度が低くなれば、その分内部電界が弱くなり、キャリアの回収が困難になることで、変換効率が低くなってしまう。また、キャリアの拡散距離が短いほど、内部電界が強くなると考えられる。これにより、高い変換効率を得ることが出来る。ここでは、SC909 の拡散剤の方が拡散距離が短い、セル表面での強い内部電界のため、EQE が短波長に依っていると考えた。本研究では、Si セルはボトムセルとして使用するため、短波長の光は GaAs で吸収されてしまう。従って、より長波長側の EQE が高い  $\rho=1\sim5\Omega\cdot\text{cm}$  基板、SC-913 950°C拡散の条件を二接合太陽電池の Si ボトムセルとして採用することとした。ここで  $\rho=1\sim5\Omega\cdot\text{cm}$  基板、SC-913 950°C拡散で作製したセルの短絡電流・開放電圧・フィルファクター・効率を表 4-2 にまとめた。

表 4-2 Si ボトムセルの各パラメータ

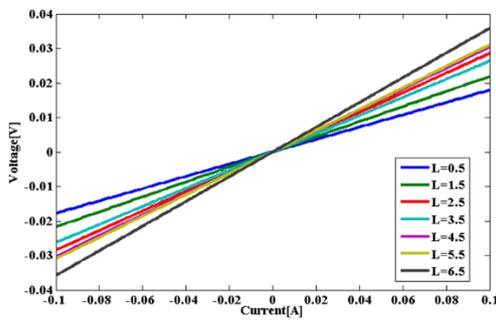
短絡電流 $J_{sc}$ [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]	開放電圧 $V_{oc}$ [V]	FF	効率 [%]
17.4	0.50	0.66	5.76

### 4.3 TLM 測定

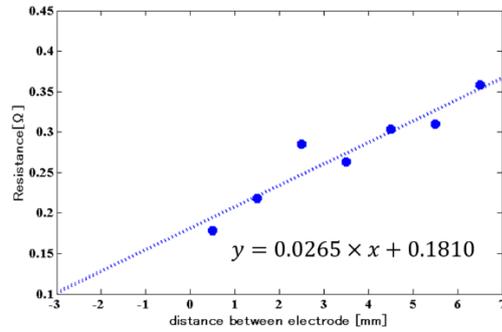
接合サンプルの界面抵抗を調べる前に、電極と半導体の接触抵抗を TLM 法により調べることにした。図 4-8 のような試料を作製した。TLM の結果を以下にまとめる。



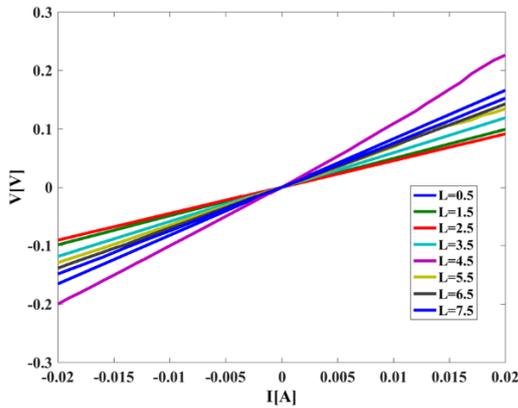
図 4-7 TLM 試料



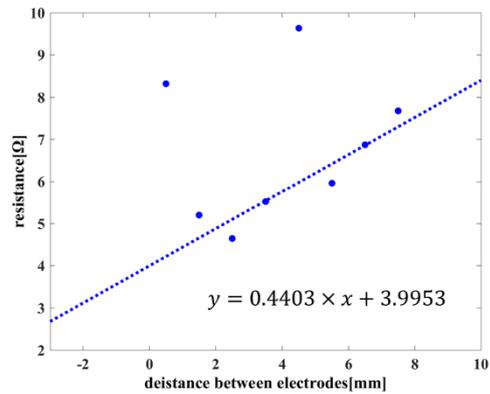
(a)



(b)



(c)



(d)

図 4-9 TLM 結果 (a)(b) Ti-Au (c)(d) AuGe-Ni-Au

図 4-9 から n-Si、n-GaAs のそれぞれについて、近似直線を用いて面積抵抗密度を求めた結果を表 4-3 に示す。

表 4-3 TLM 結果

電極	面積抵抗密度 $\Omega\text{cm}^2$
Ti-Au (n-Si)	0.0042
AuGe-Ni-Au (n-GaAs)	0.0481

## 4.4 接合

### 4.4.1 fusion bonding とプラズマエッチングによる接合

GaAs セルと Si セルを接合する前に、基板同士で接合試料を作製し特性を確認することとした。ここでは、比較のために fusion bonding とスパッタによるプラズマエッチング ([39]を参照した) による n-GaAs/n-Si 接合を試みた。以下にその条件を示す。

<fusion bonding>

1. 20% HF で 30min 洗浄
2. すぐに接合したい面を張り付け、300°Cを保ったまま 1.5 時間 10MPa で加圧する。

<プラズマエッチング>

1. 資料をスパッタのチャンバーに導入後、印加電力 100W で Ar プラズマを 10min 照射した。
2. チャンバーから資料を取り出したのち、試料を貼り合わせ大気中で綿棒で押し付けた。

接合後、両者の接合界面を超音波顕微鏡で観察した (図 4-10) 青く示されている部分が正確に接合されている面であり、赤い部分は接合されていない部分である。

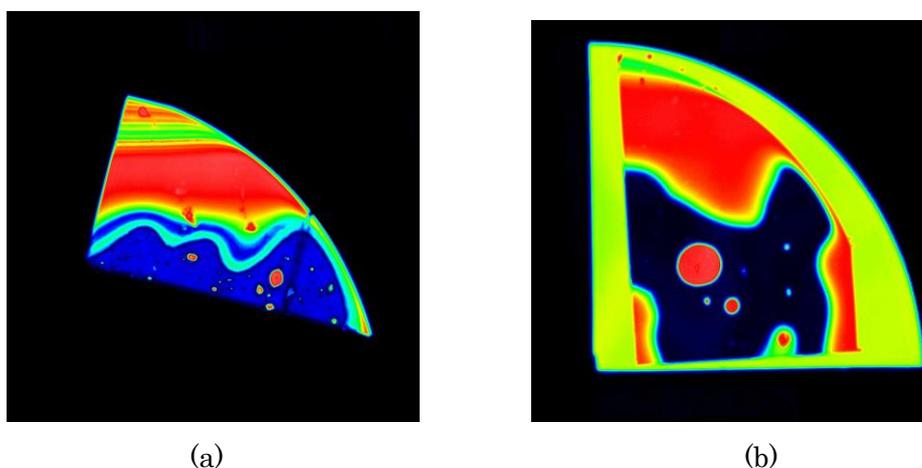


図 4-10 接合界面の超音波顕微鏡像

(a)fusion bonding (b)スパッタによるプラズマエッチング

両者とも、接合されている部分はあるものの、サンプルの端は張り付いておらず、また、ボイドが存在している。これは両社とも接合するための処理を施したのち、大気中で張り付けているため、最中にゴミなどが載ってしまう事によるものと考えられる。また、接合後に電極を試料両面に作製した。n-GaAs の電極である AuGe-Ni 電極は 390°C程度のアニールが必要であったが、アニール最中に接合試料が剥がれるという事態となった。これから上の 2つの接合では電極アニール等、太陽電池を作製する際の様々なプロセスに耐えるほどの強度を持っていなかったことがうかがえる。

### 4.4.2 表面活性化接合

表面活性化接合では、資料は n-Si//n-Si、n-GaAs//n-Si、p-GaAs//n-Si、を作製した。n-GaAs は  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、p-GaAs は  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  のドーパ濃度のものを用い、n-Si は基板抵抗率  $\rho = 0.05 \sim 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$  のものを用いた。接合ではすべてのサンプルで基板ごと張り付けた後、n-Si、n-GaAs、p-GaAs それぞれ Ti(20nm)-Au(300nm)、AuGe(350nm)-Ni(20nm) 390°C5min アニール、Ag(10nm)-Au(350nm) に電極を蒸着した。アニール後でも接合が剥がれることはなかった。その後、ダイシングソーで 5mm×5mm の大きさにダイシングソーによりダイシングをした。高速電子ビームの照射条件は加速電圧 1.0kV、電流 100mA、照射時間 180sec、加圧圧力 30sec で 1kN まで、さらに 30sec で 10kN まで加圧した後 5min 10kN を継続した。結果を図 4-11 に示す。

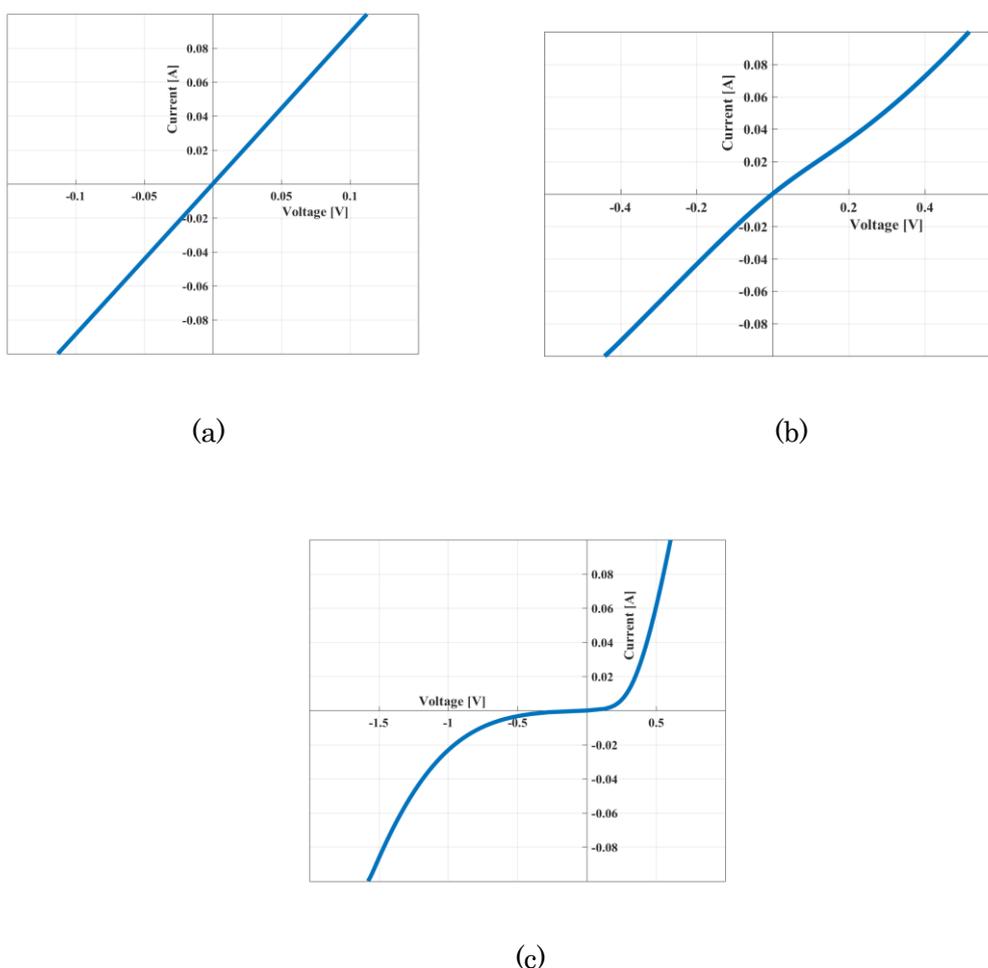


図 4-11 接合試料の電流電圧特性(a) n-Si//n-Si、(b)n-GaAs//n-Si、(c)p-GaAs//n-Si

結果から分かるように、n-Si//n-Si、n-GaAs//n-Si の接合試料ではオーミック接合となったが、p-GaAs//n-Si ではオーミック特性は観測されなかった。n-GaAs//n-Si では順バイア

ス電流側で若干ではあるもののショットキー特性を確認できる。これは、バンドギャップの異なる材料を接合しているため、ショットキー障壁のようなものが出来ており、低電圧時には電流が流れにくく、高電圧時には電流が流れやすくなるという性質によるものだと考えられる。また、p-GaAs/n-Si では、p-n 接合であるため準バイアス側はオーミック特性を示すが、逆バイアスでも多くの電流が流れていることが分かる。これは、接合により界面に欠陥順位ができ、トンネル電流が流れやすくなったことが理由であると考えられる。ここで、オーミック特性を示した n-Si/n-Si、n-GaAs/n-Si サンプルについてそれぞれ抵抗値を見積もったところ、それぞれ、 $4.97\Omega$ 、 $1.13\Omega$  であった。これを面抵抗に直すと  $1.24\Omega\text{cm}^2$ 、 $0.28\Omega\text{cm}^2$  となる。この値は、接合界面抵抗、電極との接触抵抗、基板の抵抗を足し合わせた値となっているため、接合界面抵抗を知るためにはこの値から電極の接触抵抗と基板の抵抗を引かなくてはならない。電極の接触抵抗は 4.3 で求めたものを使う事とし、基板の抵抗はホール測定によって求めた。

本研究では、ホール測定の手法として、van der Pauw 法を採用した。van der Pauw 法は、厚さが一定であれば任意の形状の試料に適応でき、厚さ以外の試料寸法の必要がないという特徴を持つ[36]。図 4-12 のような試料を作製し、まず、AB 間に電流  $I_{AB}$ 、CD 間に電流  $V_{CD}$  をかけ、抵抗値を

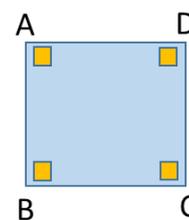


図 4-12 van der Pauw 法

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}}$$

と定義する。同様に  $R_{BC,DA}$  を定義する。すると  $R_{AB,CD}$ 、 $R_{BC,DA}$  の間に次の関係式が成立する。

$$\exp\left(-\frac{\pi d R_{AB,CD}}{\rho}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d R_{BC,DA}}{\rho}\right) = 1$$

これらより、抵抗率  $\rho$  は

$$\rho = \frac{\pi \cdot t}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right)$$

となる。

この原理を基に使用した n-Si の抵抗率を求めた結果、 $1.308 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^2$  となった。この結果を含め、使用した基板の抵抗率を以下にまとめた。GaAs の抵抗率は不純物ドーブ濃度と抵抗率の関係が既知であるため、それを用いて求めた。

表 4-4 使用した基板の面積抵抗密度

試料	面積抵抗密度
n-Si	$1.308 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^2$
n-GaAs	$2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \rightarrow 1.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}^2$
p-GaAs	$1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \rightarrow 8.0 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^2$

これと、4.3 で求めた電極の接触抵抗を考慮した面積抵抗密度を表 4-5 に示す。

表 4-5 作製した接合試料の面積抵抗密度

接合試料	面積抵抗密度
n-Si/n-Si	$0.2734\Omega\text{cm}^2$
n-GaAs/n-S	$1.1911\Omega\text{cm}^2$

## 4.5 GaAs-PV//Si-PV

### 4.5.1 GaAs-PV//p-Si.sub

GaAs//Si セルの作製の前に、GaAs セルと p-Si 基板を張り付けることで、GaAs セルと接合による影響を調査した。GaAs セルは 4.1 で示したものをを用いた。p-Si 基板は抵抗率  $\rho = 0.05 \sim 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$  のものをを用いた。作製手順は 4.5.2 に示す作製手順と同様であり、セル分離にはウェットエッチングを用いて、GaAs セルのみセル分離した。接合界面の赤外線透過像を図 4-13 に示した。赤外線透過像とは、赤外線は GaAs 基板は透過し、Si 基板表面で反射するという性質を用いて接合界面の様子を知ることが出来る。界面に何らかのボイドが存在していた際には、その部分が白く映る。測定結果を図 4-14、図 4-15 に示す。

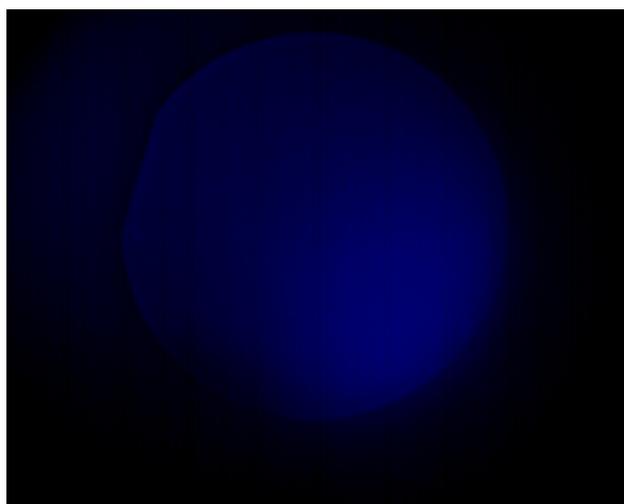


図 4-13 GaAs-PV//p-Si.sub の赤外線透過像

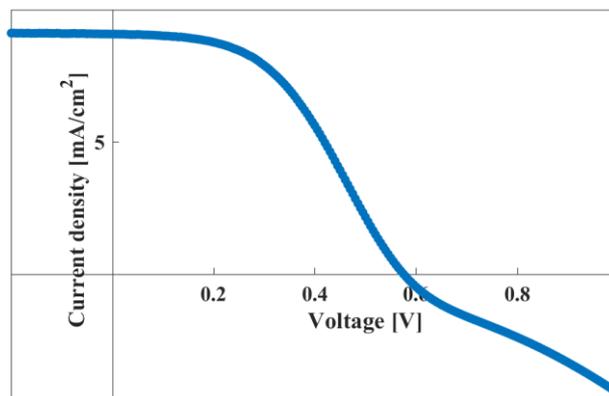


図 4-14 GaAs-PV//p-Si.sub の電流電圧特性

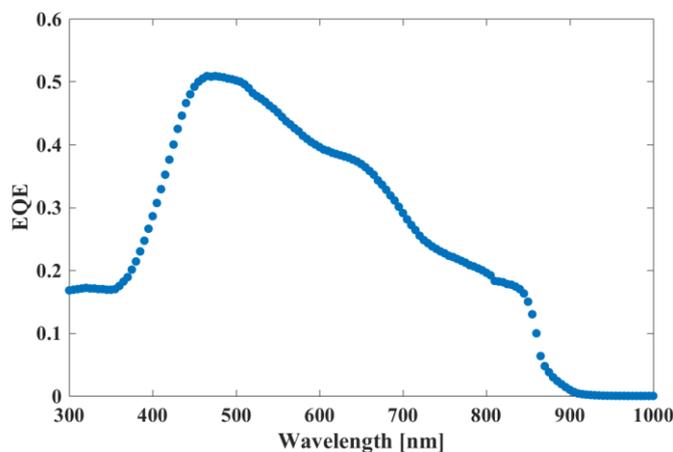


図 4-15 GaAs-PV//p-Si.sub の EQE 特性

赤外線透過像からは、均一に接合されていることがうかがうことが出来る。また、電流-電圧特性では、電圧 0.6V 付近から直線的な動向を見せなかった。これは接合界面でショットキー障壁が生じているためだと考えられる。ここで、Helmholtz-Zentrum Berlin が公開している半導体シミュレーターである AFORS-HET を用いて計算したこの試料の接合界面のバンド構造を図 4-17 に示す。このバンド図から、価電子帯で 0.3eV 程度の大きなショットキー障壁が出来ている。また、表面活性化接合による欠陥準位の影響でさらにショットキー障壁が高くなっていることが考えられるため、約 0.4eV の開放電圧の損失があったと考えられる。この時の等価回路を図 4-16 に示す。

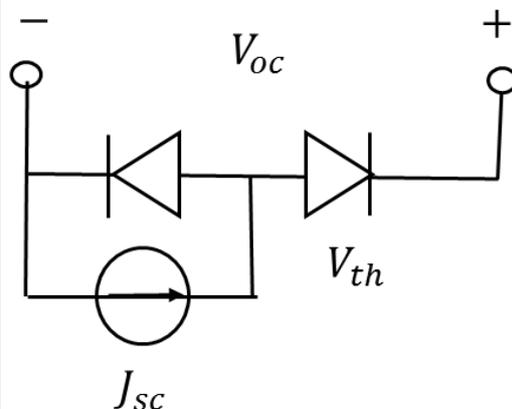
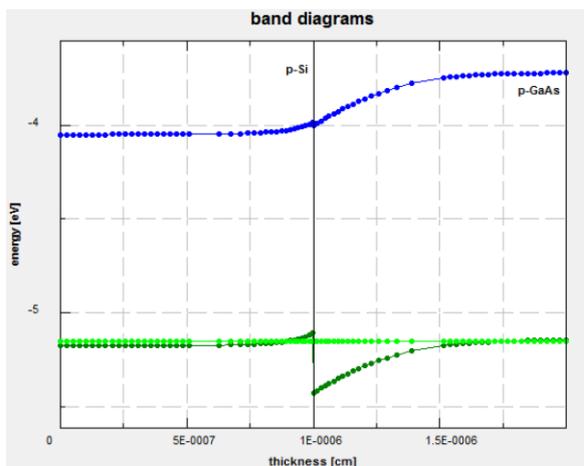


図 4-17 p-Si/p-GaAs の接合界面バンド図 図 4-16 GaAs-PV//p-Si.sub の等価回路

### 4.5.2 GaAs-PV//Si-PV

次に GaAs セルと Si セルの接合を行った。GaAs セルは 4.1 で示したものをを用いた。Si セルは 4.2 で示した通り、 $\rho = 1 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$  基板、SC-913 950°C 拡散で作製したセルを用いることとした。以下に作製手順を示す。

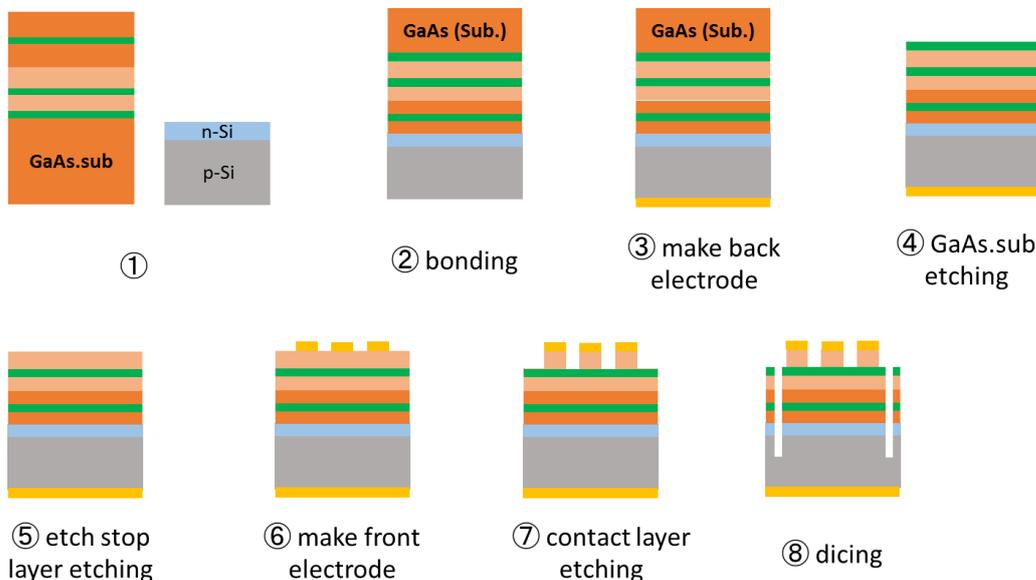


図 4-18 GaAs-PV//Si-PV の作製手順

- ① Si セルを HF 洗浄する。
- ② GaAs セルと Si セルを接合する。高速電子ビームの照射条件は加速電圧 1.0kV、電流 100mA、照射時間 180sec、加圧圧力 30sec で 1kN まで、さらに 30sec で 10kN まで加圧した後 5min 10kN を継続した。
- ③ p-Si に Al(50nm)-Ni(30nm)-Au(800nm)を蒸着し、400°C で 2min アニールする。その

後、GaAs 基板エッチング時に裏面電極で使用した Ni が反応するのを防ぐため、レジストでカバーした後カプトンテープで電極を覆い保護した。

- ④  $\text{NH}_4\text{OH}(29\%):\text{H}_2\text{O}_2(30%):\text{H}_2\text{O}$  を 1:1:2 の割合で混合した溶液を用いて GaAs 基板のエッチングを行った。反応を高速に行うためエッチングは溶液を  $80^\circ\text{C}$  に一定に保ち、70min で基板すべてが溶解した。GaAs 基板がすべて溶解する前に、端からエッチストップ層である色の濃い InGaP 層が見られるので注意する。
- ⑤ エッチストップ層である InGaP 層のエッチングには HCL(36%)を用いた。
- ⑥ 表面電極として AuGe(300nm)-Ni(10nm)-Au(500nm)を蒸着した。今回使用した GaAs サンプルはコンタクト層がハイドープされていたので、アニールは行わなくても十分なオーミック特性が取れると考え、薄膜化プロセス後のアニールの影響を考慮し、アニールは行わなかった。
- ⑦  $\text{NH}_4\text{OH}(29%):\text{H}_2\text{O}_2(30%):\text{H}_2\text{O}$  を 1:1:100 の割合で混合した溶液を用い、GaAs セルのコンタクト層をエッチングした。
- ⑧ ダイシングソーを使用し、セル分離を行った。

⑧のセル分離に関しては、以下の2通りの手法を検討した。

A. ダイシングソーによるセル分離

のこぎりのような歯で物理的にセル分離する手法。容易な一方で、切断面が平たんでない可能性があり太陽電池特性として漏れ電流が生じる可能性があることが欠点である。

B. ウェットエッチング

GaAs のメサエッチングにはこれまで同様、GaAs には  $\text{NH}_4\text{OH}(29%):\text{H}_2\text{O}_2(30%):\text{H}_2\text{O}$  を 1:1:100 の割合で混合した溶液を、InGaP には HCL(36%)を用いる。GaAs のメサエッチング後に、Si のメサを  $\text{HF}(46%):\text{HNO}_3(70%):\text{CH}_3\text{COOH}(99.7\%)=2:15:5$  に混合した溶液を用いて行う。ダイシングソーによる分離と異なり、切断面が平たんになるので漏れ電流などの心配がないというメリットがある。

B のウェットエッチングによる分離では、Si は  $5\mu\text{m}/1\text{min}$  のレートでエッチングが可能であったが、GaAs は溶液にいれた瞬間に基板が溶けてしまう程度のレートでエッチングが進んだため、GaAs//Si 二接合セルのセル分離にはこの手法は適さないことが分かった。従って、本研究では GaAs と Si とともにダイシングソーでメサ分離を行うこととした。

このようにして作製した GaAs//Si 二接合セルのバンド図を図 4-19 に示した。これには AFORS-HET を用いた。バンド図からも分かるように、接合界面はハイドープにしていることでトンネル接合としての役割が期待できる。電流-電圧特性、EQE 測定を行った結果を、図 4-22、図 4-23 にしめす。EQE 測定では、単接合太陽電池での測定手法と同様にしてしまうと、短絡電流値の小さいセル、今回は GaAs セルの結果しか示されない。従って、Si の

EQE を測定する際には GaAs セルでの電流値を増やし、Si セルでの電流律速とする必要がある。そのため、EQE 測定のための波長が移行する光源以外に、750nm 以上の波長の光をカットするフィルタを通してバイアス光をセルに当てる。これにより、主に 900nm 以下の短波長を吸収する GaAs セルの電流値が上がり、Si の EQE を測定することが出来る。短絡電流・開放電圧・フィルファクター・効率をそれぞれ表 4-6 にまとめた。

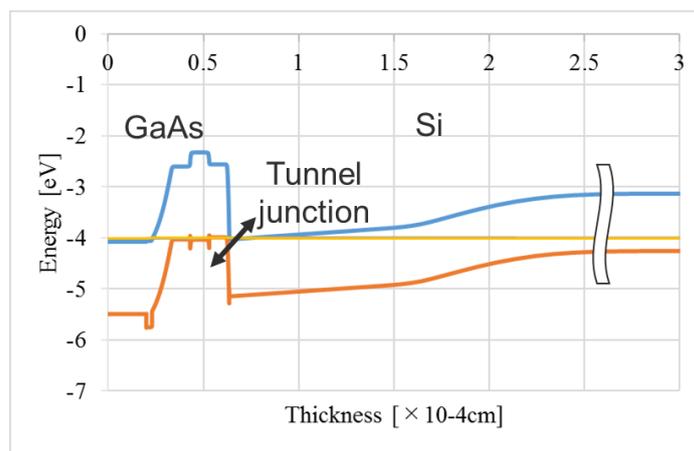


図 4-19 GaAs//Si のバンド図

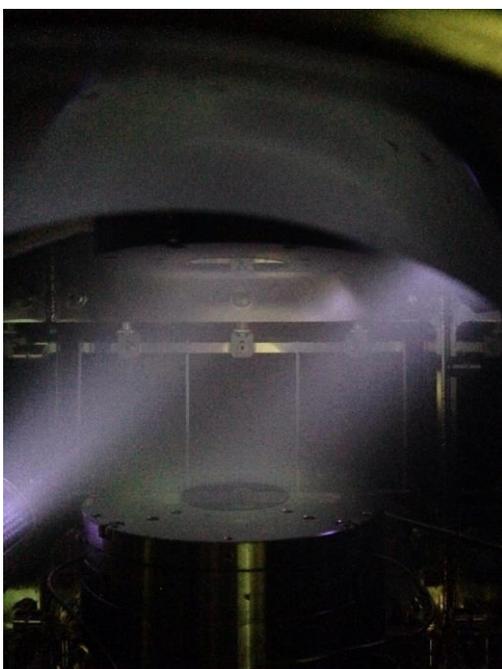


図 4-21 表面活性化接合による FAB 照射時の様子



図 4-20 GaAs//Si の赤外線透過像

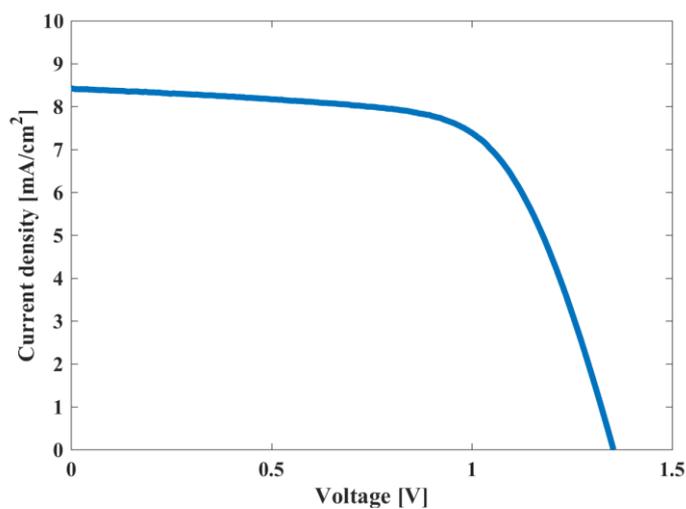


図 4-22 GaAs//Si の電流電圧特性

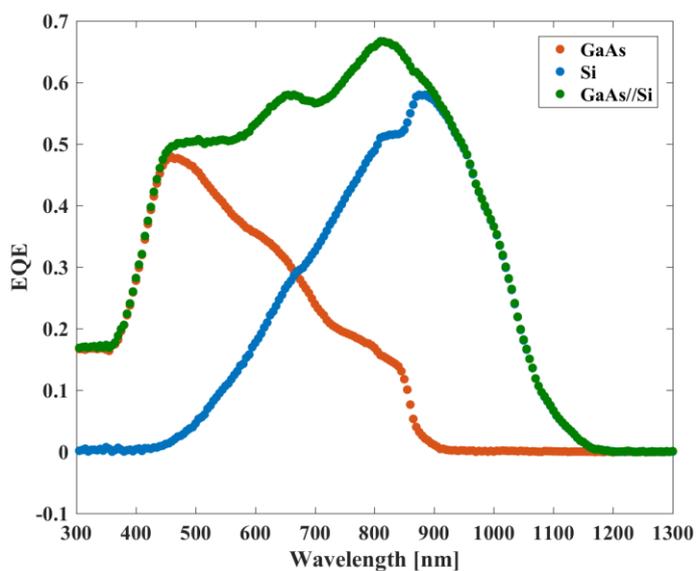


図 4-23 GaAs//Si の EQE 特性

表 4-6 GaAs//Si の特性

短絡電流[mA/cm <sup>2</sup> ]	開放電圧[V]	フィルファクター	効率[%]
8.42	1.35	0.65	7.40

ここで、GaAs//Si 二接合セルの GaAs で生成された電流と Si で生成された電流を表 4-7 に示し、比較した。

表 4-7 GaAs//Si の各サブセルでの短絡電流密度

GaAs[mA/cm <sup>2</sup> ]	Si[mA/cm <sup>2</sup> ]
9.40	12.15

---

GaAs セルで生成された電流と Si で生成された電流は、 $2.75 \text{ mA/cm}^2$  の差異が生じてしまった。電流整合を取るためには、GaAs の厚みを増やす必要があると考えられる。また、多接合太陽電池の短絡電流は、それぞれのセルで最も小さい値にリミットされるという性質があるにもかかわらず、表 4-6 では  $8.42 \text{ mA/cm}^2$  という結果になった。これは測定系において、電流-電圧特性と EQE 測定で異なる光源を使用していることによるずれであると考えられる。

## 第5章 考察

### 5.1 考察

ここで、作製した GaAs//Si 二接合セルの特性に関して考察した。以下の三点に関して考察を行った。

- ① 開放電圧
- ② 直列抵抗
- ③ 二接合時の Si セルの短絡電流値

#### ① 開放電圧

第 2 章でも述べたように、多接合太陽電池において、開放電圧はそれぞれのセルの足し算となる。ここで、GaAs セル、Si セルの 2 接合とした時のそれぞれの電流電圧特性から、理想的な二接合セルの特性をシミュレーションにより求めた。GaAs セルの特性は 4.1 で求めたシミュレーション結果を用いた。Si セルの特性は、作製したセルを OD フィルタを用いて測定することで、短絡電流値を二接合の動作時に出来るだけ近いものを選んだ。OD=0.2 のフィルタを用いた際の短絡電流値が 10.6 mA/cm<sup>2</sup> となり、実測値の 12.15 mA/cm<sup>2</sup> に最も近かったのでこの値を採用した。図 5-1 にはセルそれぞれの特性と、理想的な二接合時の特性と、二接合時の実測値を示した。またそれぞれの開放電圧をまとめたものを表 5-1 に示す。

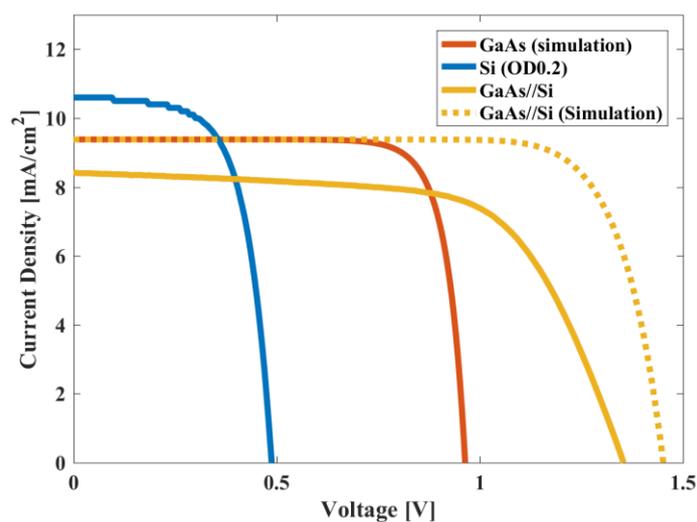


図 5-1 GaAs//Si の理想的な電流電圧特性と測定値

表 5-1 GaAs//Si の開放電圧とそれぞれのサブセルの開放電圧

	GaAs (Simulation)	Si(Single junction)	GaAs//Si
開放電圧[V]	0.96	0.5	1.35

二接合太陽電池の開放電圧はそれぞれのセルの開放電圧の和で表すことが出来ることから、GaAs//Si の開放電圧は 1.46V であるはずである。しかし、作製したセルでは 1.35V の開放電圧となった。つまり、開放電圧は理想的な値より 0.1V 低くなっている。

② 直列抵抗

多接合太陽電池では、等価回路からも分かるように、直列抵抗もそれぞれのセルの持つ直列抵抗の和として表される。GaAs//Si 二接合セルでは直列抵抗がかなり高い結果となっていることが、図 5-1 からも読み取ることが出来る。ここで Si セル、GaAs//SI セルそれぞれの直列抵抗を電流電圧特性を

$$J(V) = J_{sc} + J_{01} \exp\left(\frac{q(V - R_{ser}J_{Dark})}{kT}\right) + J_{02} \exp\left(\frac{q(V - R_{ser}J_{Dark})}{2kT}\right) + \frac{V}{R_{sh}} \tag{5.1}$$

にフィッティングすることにより求めた。GaAs セルに関しては第 3 章で直列抵抗はセル厚みにほとんど依存しないことが分かったので、セル厚み 300nm の直列抵抗と等しいとした。ここでこれらの結果を表 5-2 にまとめた。

表 5-2 GaAs//Si の直列抵抗とそれぞれのサブセルの直列抵抗

	GaAs cell	Si cell	GaAs//Si cell
直列抵抗 $\Omega cm^2$	0.018	1.1	23.2

直列抵抗は二接合にすることにより、理想の 20 倍以上にもなっている。

③ 電流値

ここで電流電圧特性から読み取ることのできた開放電圧・直列抵抗の理想との差異の原因を探るため、EQE 測定による考察を行った。GaAs の短絡電流密度は理想的な値と差異はなかったので、二接合時の Si の示す EQE をその理想的なものと比較した。二接合時の Si の EQE ( $EQE_{Si(ideal)}$ ) は以下のような計算により行った。

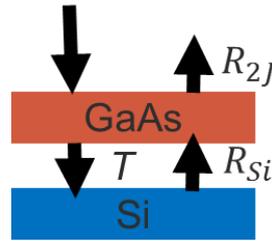


図 5-2 GaAs//Si の光の反射と透過

まず、求める理想的な EQE は

$$EQE_{Si(ideal)} = T \times IQE_{Si} \quad (5.2)$$

で表すことが出来る。ここで T はトップセルである GaAs の透過率である。ここから、

$$\begin{aligned} T &= (1 - R_{2J})(1 - IQE_{GaAs}) \\ &= 1 - R_{2J} - (1 - R_{2J})IQE_{GaAs} \\ &= 1 - R_{2J} - EQE_{GaAs} \end{aligned} \quad (5.3)$$

と表される。これより、

$$\begin{aligned} EQE_{Si(ideal)} &= (1 - R_{2J} - EQE_{GaAs}) \times IQE_{Si} \\ &= (1 - R_{2J} - EQE_{GaAs}) \times \frac{EQE_{Si}}{1 - R_{Si}} \end{aligned} \quad (5.4)$$

となる。これにより計算を行った結果と測定値を図 5-3 に示した。

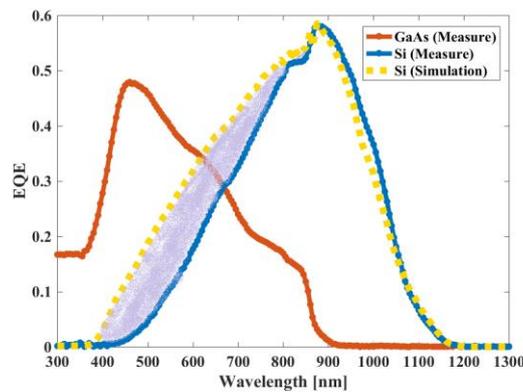


図 5-3 GaAs//Si の Si の理想的な EQE と実測値

図 5-3 から、二接合時の Si の EQE では理想的な値と実測値に大きな差異があることが分かった。この差異を計算すると約  $2.6 \text{ mA/cm}^2$  であった。これは、トンネル接合での光吸収損失といえる。また、これはトンネル接合での光電流と考えられる。

このようなことから、二接合セルの特性悪化、とくに述べた開放電圧、直列抵抗、Si で生成された短絡電流密度の悪化には、接合により作製したトンネル接合が大きく影響を及ぼしていると考えた。

## 5.2 トンネル接合の作製

トンネル接合が太陽電池の特性に悪影響を及ぼしている可能性があるため、トンネル接合のみを作製し、評価することで確かめた。試料は図 5-4 のようなものを作製した。p-GaAs 基板の上に  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  にドーピングされた p-GaAs 層を結晶成長により作製した。一方、抵抗率  $\rho = 0.05 \sim 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$  の n-Si 基板に SC-913 の拡散剤を塗布し、Si セル作製時と同じ手順で拡散処理を行った試料を作製する。これを表面活性化接合により張り付けた。接合条件もこれまでと同様に、高速電子ビームの照射条件は加速電圧 1.0kV、電流 100mA、照射時間 180sec、加圧圧力 30sec で 1kN まで、さらに 30sec で 10kN まで加圧した後 5min 間 10kN を継続した。接合後、ダイシングソーにより、 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$  に切断した。接合後、赤外線透過像により、接合状況の確認を行った。図 5-5 に赤外線透過像を示す。電流-電圧特性を図 5-6 に示す。また、図 5-7 に 4.4 で作製した p-GaAs/n-Si の電流-電圧特性と比較したものを示す。



図 5-4 トンネル接合の作製手順

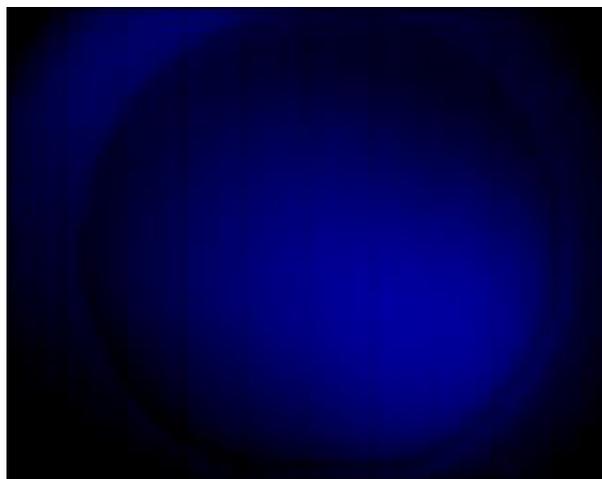


図 5-5 トンネル接合界面の赤外線透過像

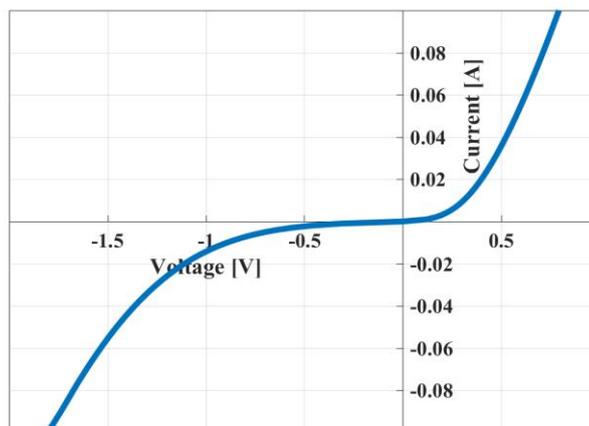


図 5-6 トンネル接合界面の電流電圧特性

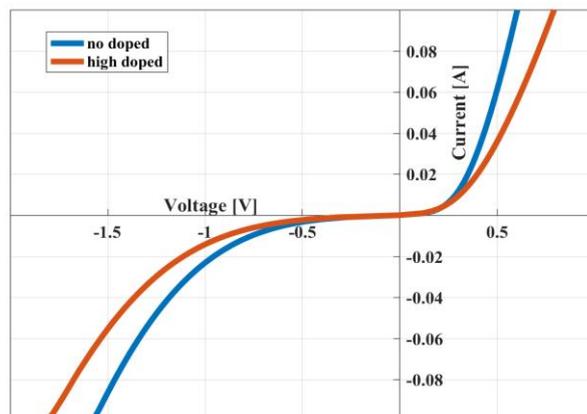


図 5-7 ドープ濃度の変化による電流電圧特性の変化

図 5-6 から、トンネル接合の役割を期待して作製した接合では、オーミック特性は得ることが出来なかった。しかし、4.4 で作製したドーピングされていない基板同士を接合した試料よりも低抵抗な接合が実現されていることが分かるため、ハイドーピングにすることによりトンネル接合としての役割はより満たしやすくなることが確認できる。

### 5.3 トンネル接合の影響

ここで、このトンネル接合を加えて理想的な GaAs//Si 二接合セルの電流電圧特性を求めた。

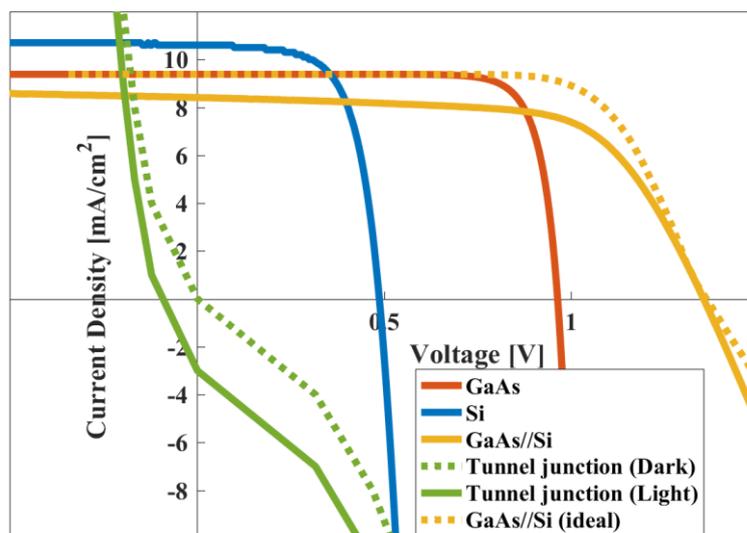


図 5-8 トンネル接合を加えた GaAs//Si の理論的な電流電圧特性と実測値の関係

図 5-8 で緑の実線はトンネル接合の暗電流特性を重ねたものである。ここで、このトンネル接合は Si に吸収されるべき光を吸収し、逆向きの光電流として働いていることから、その分の電流  $2.6 \text{ mA/cm}^2$  分下げたものが、実際に太陽電池に光が照射されている条件での電流電圧特性となると考え、緑の実線でその値を示した。二接合セルとしての特性では、この光照射時の特性を足し合わせることで、トンネル接合を考慮した計算を行い、黄色の点線でその値を示した。すると、短絡電流値の違いはあるものの、開放電圧や直列抵抗はおおまかに実測値と同様の結果となった。このことから、作製したトンネル接合が二接合太陽電池の特性に大きな悪影響を及ぼしていることが確認できる。実際にトンネル接合の光照射時の電流値  $= 0 \text{ mA/cm}^2$  時の電圧は  $-0.1 \text{ V}$  であった。このことから、二接合時の開放電圧の理論値とのずれ ( $-0.1 \text{ V}$ ) についても説明がつく。

以上のことを踏まえると作製した二接合セルでは、トンネル接合が逆向きの太陽電池として働いており、等価回路は図 5-9 で表されるといえる。ここで、 $J_{th} = 2.6 \text{ mA/cm}^2$  である。この逆向きの光電流は GaAs 側のトンネル接合を GaAs で作製してしまったことにより損失であり、より高いバンドギャップを持つ材料で作製することにより改善の余地がある。

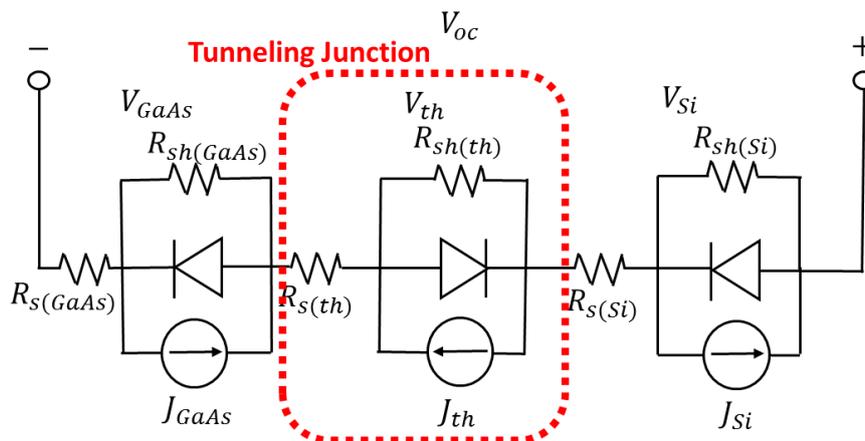


図 5-9 GaAs//Si のトンネル接合を考慮した場合の等価回路

### 5.4 集光時のシミュレーション

第 4 章でも述べたように作製した GaAs//Si セルでは直列抵抗の値が  $23.2 \Omega \text{ cm}^2$  となった。第 3 章では、GaAs//Si セルは低い短絡電流値により少なくとも 10 倍以上の集光が可能であると述べた。しかしこれは、表面活性化接合による直列抵抗の増加を考慮しない時の考察であり、実際に作製した GaAs//Si セルでの考察ではない。ここで、直列抵抗の実験値である  $23.2 \Omega \text{ cm}^2$  を含む作製したセルの特性を考慮して集光時のシミュレーションを行った。

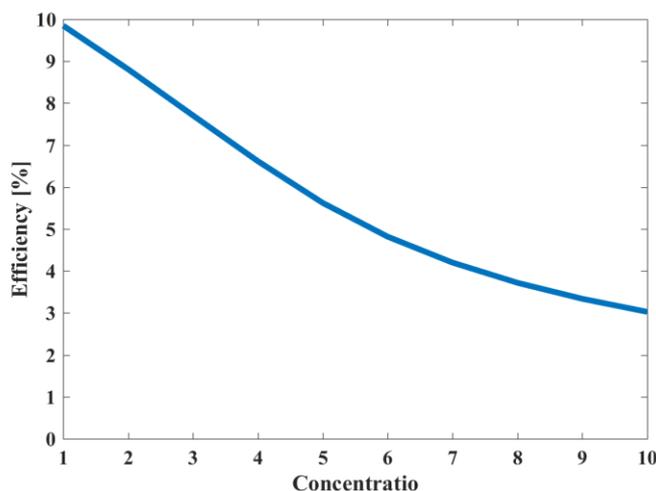


図 5-10 作製したセルの集光特性のシミュレーション

図 5-10 から、今回作製した二接合セルでは直列抵抗値が高すぎたために、集光が全くできない結果となった。直列抵抗が高いと、より大きい電流が流れる集光測定時では、電流に比例して抵抗による電圧損失があるからである。図 5-11 は、直列抵抗を作製したセルのも

の 1/10、1/100、1/1000 にしたものの集光率と変換効率の関係である。ここからも分かるように、集光のためには作製したセルの直列抵抗の 1/100 の直列抵抗である事が望ましいことが分かる。

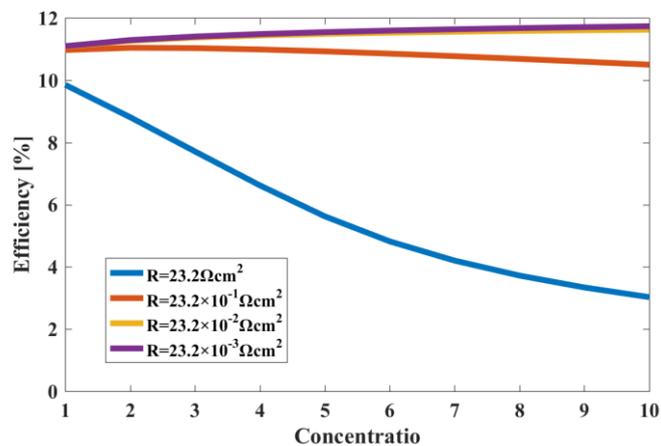


図 5-11 直列抵抗と集光特性の関係

## 第6章 まとめと今後の課題

本研究では「高効率と低コストの両立に向けた GaAs//Si 太陽電池設計」を行うとともに実際に「薄膜 GaAs//Si 太陽電池を作製し、評価する」ことまで行った。

まず、第3章では、本研究室で実際にセルを作製するために、300nm と 2.1 $\mu$ m の GaAs 単接合セルを作製することで、理想的な詳細つり合い理論に

- ① 吸収係数
- ② 非発光再結合
- ③ window 層による吸収損失

を考慮してセルの設計を行った。結果、300nm の GaAs 層厚みが電流整合を考慮した際の最適値であり、GaAs 単接合よりも高い変換効率を目指すことが出来ることを確認した。

第4章では GaAs//Si 二接合セルを表面活性化接合により作製した。GaAs 単接合セルはシミュレーションによると効率 7.2%、拡散によって作製した Si 単接合セルは効率 5.8%のものをを用いた。二接合セルの変換効率は 7.4%となり、若干ではあるものの、個々のセルよりも高い変換効率を示した。

第5章では作製した二接合太陽電池を

- ① 開放電圧
- ② 直列抵抗
- ③ 二接合時の Si の短絡電流密度

に注目し、理論値と比較・検討を行った。結果、二接合太陽電池の特性の悪化は表面活性化接合により作製したトンネル接合による可能性を指摘した。そこで、トンネル接合部分のみを作製し、電流電圧特性を確認した結果、理想的なトンネル接合とは程遠い結果となっており、このトンネル接合が逆向きの太陽電池として働いていることが分かった。これは、

- 1) トンネル接合にトップセルである GaAs よりも高いバンドギャップを持つ材料を用いなかったこと
- 2) 表面活性化接合での接合が依然として十分な低抵抗を実現できなかったことが原因であると考えた。

以上のことから、トンネル接合に AlGaAs などのより高いバンドギャップを持つ材料を用いてセルを作製する事。そして、より低抵抗な接合を実現する表面活性化接合の条件等を探求する事、さらに、それらを基に、電流整合を取るセル構造を再設計する事が挙げられる。これによって、高効率かつ低コストを両立した太陽電池の実現が期待される。

---

## 参考文献

- [1] 経済産業省 資源エネルギー庁, “エネルギー白書,” 2015
- [2] Stefaan De Wolf, et. al. “High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells,” *Green*, Vol.2 (2012), pp.2-24.
- [3] 自然エネルギー白書 2014.
- [4] エネルギー・環境会議コスト検証委員会, “コスト検討委員会報告書” 2011.
- [5] Jenny Nelson, “The Physics of Solar Cells” pp.2-4
- [6] [http://home.sato-gallery.com/research/solar\\_kihon/Chap4\\_2proof.pdf](http://home.sato-gallery.com/research/solar_kihon/Chap4_2proof.pdf)
- [7] NREL, “Best research-cell Efficiencies,” 2015.  
[http://www.nrel.gov/nepv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/nepv/images/efficiency_chart.jpg).
- [8] Jianhua Zhao, Aihua Wang and Martin A.Green, “24.5% Efficiency Silicon PERT Cells on MCZ Substrates and 24.7% Efficiency PERL Cells on FZ Substrates,” *Prog. Photovolt: Res. Appl.*7, 471-474 (1991)
- [9] Martin A. Green, “The Path to 25% Silicon Solar Cell Efficiency: History of Silicon Cell Evolution,” *Prog. Photovolt: Res. Appl.*17, 183-189 (2009).
- [10] Keiichiro Masuko, Masato Shigematsu, Taiki hashiguchi, daisuke Fujishima, Motohide Kai, Naoki Yoshimura, Tsutomu Yamaguchi, Yoshinori Ichihashi, Takahiro Mishima, Naoteru Matsubara, Tsutomu Yamanishi, Tsuyoshi Takamhama, Mikio Taguchi, Eiji Maruyama, and Shingo Okimoto, “Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency With Crystalline Silicon heterijunction Solar Cell,” *IEEE Journal photovoltaics*, Vol.4, No.6, November 2014.
- [11] Mikio Taguchi, et. al. “24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer,” *IEEE Journal photovoltaics*, Vol.4, No.1, January 2014
- [12] Mikio Taguchi, Akira Terakawa, Eiji Maruyama and Makoto Tanaka, “Obtaining a Higher Voc in HIT Cells,” *Prog. Photovolt: Res. Appl.*13, 481-488 (2005).
- [13] 公益社団法人 応用物理学会 “結晶工学の基礎,” (2012)
- [14] T. Takamoto, T. Agui, A. Yoshida, K. Nakkaido, H. Juso, K. Sasaki, H. Yamaguchi, T. Kodama, H.Washio, M. Imaizumi, M. Takahashi, S. Systems, and D. Group, “World’s highest efficiency triple-junction solar cells fabricated by inverted layers transfer process,” *Photovolt. Spec. Conf.*, vol. 35<sup>th</sup>, pp. 412-417, 2010.
- [15] Frank Dimroth, Tobias Roesener, Stephanie Essig, Christoph Weuffen, Alexander Wekkeli, Eduard Oliva, Gerald Siefer, Kerstin Volz, Thomas Hannappel, Dietrich Haussler, Wolfgang Jager, and Andreas W. Bett, “Comparison of Direct Growth and Wafer Bonding for Fabrication of GAlnP/GaAs Dual-junction Solar Cells on Silicon,” *IEEE Journal photovoltaics*, Vol.4, No.2, March pp.620-625, (2014)

- 
- [16] J. Geisz, D. Friedman, and J. Ward, “40.8% efficient inverted triple junction solar cell with two independently metamorphic junctions,”
- [17] M. Stan, D. Aiken, B. Cho, A. Cornfeld, V. Ley, P. Patel, P. Sharps, and T. Varghese, “High-efficiency quadruple junction solar cells using OMVPE with inverted metamorphic device structures,” *J. Cryst. Growth*, vol.312, no.8, pp.1370-1374, 2010
- [18] P. Patel, D. Aiken, A. Boca, B. Cho, D.Chumney, M. B. Clevenger, A. Cornfeld, N. Fatami, Y. Lin, J. McCarty, F. Newman, P. Sharps, J. Spann, M. Stan, J. Steinfeldt, C. Strautin, and T. Varghese, “Experimental results from performance improvement and radiation hardening of inverted metamorphic multijunction solar cells,” *IEEE Journal photovoltaics*, Vol.2, No.3, pp.377-381 2012.
- [19] A. Plobl and G. Krauter, “Wafer direct bonding: tailoring adhesion between brittle materials,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol.25, pp.1-8, 1991.
- [20] M. Jackson, “Reduction of the potential energy barrier and resistance at wafer-bonded n-GaAs/n-GaAs interfaces by sulfur passivation,”
- [21] Katsuaki Tanabe, Katsuaki Watanabe, and Yasuhiko Arakawa, “III-V/Si hybrid photonic devices by direct fusion bonding,” *Scientific Reports 2*, Article number: 349 (2012).
- [22] S. Essig and F. Dimroth, “Fast Atom Beam Activated Wafer Bonds between n-Si and n-GaAs with Low Resistance,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2 (9) Q178-181 (2013).
- [23] J. Liang, S. Nishida, M. Morimoto and N. Sigekawa, “Surface-activating-bonding-based low-resistance Si/III-V junctions,” *ELECTRONICS LETTERS* 20<sup>th</sup> June 2013 Vol.49 No.13.
- [24] E. Yablonovitch, T. Gmitter, J. P. Harbison, and R. Bhat, “Extreme selectivity in the lift-off of epitaxial GaAs films,” *Appl. Phys. Lett.* 51 (26), 28 December 1987.
- [25] G. J. Bauhuis, P. Mulder, E. J. Haverkamp, J. C. C. M. Huijben, J. J. Schermer, “26.1% thin-film GaAs solar cell using epitaxial lift-off,” *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 1488-1491.
- [26] M Woodhouse and A. Goodrich, *NREL/PR-6A20-60126* (2013)
- [27] K. Nishioka, T. Takamoto, T. Agui, M. Kaneiwa, Y. Uraoka, T. Fuyuki, “Evaluation of InGaP/InGaAs/Ge triple-junction solar cell and optimization of solar cell’s structure focusing on series resistance for high-efficiency concentrator photovoltaic systems,” *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 1308-1321.
- [28] R. R. King, A. Boca, W. Hong, X\_Q. Liu, D. Bhusari, D.Larrabee, KM. Edmondson, DC. Low, CM. Fetzer, S. Mesropian, NH. Karam et.al, “Bnand-GaP-Engineered Architectures for High-Efficiency Multijunction Concentrator Solar Cells,” *24th Eur.*

---

*Photovoltaic Solar Energy Conf.*, 2009, pp.55-61.

[29] K. Derendorf, S. Essig, E. Oliva, V. Klinger, T. Rpesener, S. P. Philipps, J. Beanick, M. Hermle, M. Schachtner, Gerald Siefer, W. Jager, and F. Dimroth, "Fabrication of GaInP/GaAs//Si Solar Cells by Surface Activated Direct Wafer Bonding," *IEEE Journal photovoltaics*, Vol.3, No.4, pp.1423-1428 2013.

[30] J. Liang, M. Morimoto, S. Nishida, and N. Shigekawa, "Band structures of heterojunctions by using surface-activated bonding," *Phys. Status Solidi C* 10, No. 11, 1644-1647 (2013).

[31] S. Essig, J. Benick, M. Schachtner, A. Wekkeli, M. Hermle, and F. Dimroth, "Wafer-Bonded GaInP/GaAs//Si Solar Cells With 30% Efficiency Under Concentrated Sunlight," *IEEE Journal photovoltaics*, Vol.5, No.3, pp.977-981 2015.

[32] Z. Ren, Jonathan P. Mailoa, Z. Liu, H. Liu, S. C. Siah, T. Buonassisi, and I. M. Peters, "Numerical Analysis of Radiative Recombination and reabsorption in GaAs/Si Tandem," *IEEE Journal photovoltaics*, Vol.5, No.4, pp.1079-1086 2015.

[33] W. Shockley, and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *Journal of Applied Physics*, Vol.32, No. 3 (1961).

[34] M. Arimochi, T. Watanabe, H. Yoshida, T. Tang, I. Nomachi, M. Ikeda, P. Dai, W. He, L. Ji, S. Lu, H. Yang, and S. Uchda, "III-V compound semiconductor multi-junction solar cells fabricated by room temperature wafer-bonding technique," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.54, p056601, 2015.

[35] A. Y. C. Yu, "Electron Tunneling And Contact Resistance Of Metal-Silicon Contact Barriers," *Solid-State Electronics Pergamon Press*, Vol.13, pp.239-247, 1970.

[36] 河東田隆, 半導体評価技術, 産業図書, 1989.

[37] K. Watanabe, Y. Wang, H. Sodabanlu, M. Sugiyama, Y. Nakano, "Analysis For Current-Voltage Characteristics Of The InGaAs/GaAsP Super-Lattice Solar Cells Under Optical Concentration," *AIP Conf. Proc.* 1556, 62-66 (2013).

[38] 西城理志, "太陽電池の高効率化を実現する金ナノ粒子のプラズモン現象導入に関する研究," (2014)

[39] S. Kim, D. Geum, M. Park, C. Kim, C. Kim, W. Choi, "GaAs solar cell on Si substrate with good ohmic GaAs/Si interface by direct wafer bonding," *Solar Energy Materials & Solar Cells* 141 pp.372-376, (2015) .

---

## 本研究に関する発表

- 1) ○長岡 恵里奈, 井上 智之, トープラサートポン カシディット, 山下 大之, 渡辺 健太郎, 杉山 正和, 中野 義昭, GaAs/Si 太陽電池における変換効率・発電コストの GaAs 層厚依存性、第 63 回 応用物理学会春季学術講演会、20p-P14-2、東京工業大学大岡山キャンパス、2016 年 3 月 19 日～22 日

---

## 謝辞

本研究を進めるにあたってお世話になった多くの方々に感謝の意を示したいと思いません。

博士課程1年の山下大之氏には、表面活性化接合や半導体工学に関することを基礎から丁寧に何度もご指導頂いたのみならず、プログラミングに関することから、TLMをはじめとした基本的なプロセスの手法を教えてくださいました。また、困難が生じた際にはいつも親身になってアドバイス等頂きました。2年間の研究生活を通して、分野問わず、本当に多くの手助けを頂いたことに心から感謝申し上げます。

博士課程2年のトープラサートポン カシディット氏には、結晶成長により本研究で使用した多くの試料作製をして頂きました。また、出来上がった太陽電池の考察等に関して大変素晴らしい的確な助言をして頂くと共に、研究方針等のアドバイスまでして頂きました。心より感謝申し上げます。

昨年度卒業生の井上智之氏には、初めの共同研究がうまくいかず、停滞していた際に、論文の紹介を通して、本研究のテーマとなった新しい研究テーマを設定して頂きました。さらに、応用物理学会での予稿作製やポスター作製に関して多くのアドバイスをして頂き、添削まで丁寧に頂きました。心より感謝申し上げます。

渡辺健太郎助教には、駒場での実験手法・測定手法に関して多くのご指導を頂いたと共に、輪講などの資料の添削を細かくして頂きました。また、表面活性化接合での接合実験のお手伝いをして頂きました。心より感謝申し上げます。

修士2年小松憲人氏には、本郷での実験装置に関する指導をして頂きました。心より感謝申し上げます。

中野義昭教授には、ミーティングでの発表練習の際など、暖かく見守っていただき、励みになりました。本当にありがとうございます。

その他研究室の先輩方、同期、後輩、また留学生の皆様など、多くの方とともに過ごした2年間は研究以上に価値のあるものでした。

最後に、大学院生活2年間の中で、研究室のみならず、就職活動をはじめとした様々な活動の中で出会ったすべての友人たちに深く感謝いたします。

2017年2月 長岡恵里奈