

修士論文

集光型システムへの応用に向けた
薄膜多重量子井戸太陽電池の作製と特性評価

Fabrication and Characterization of
Thin-film Multiple Quantum Well Solar Cells
for Concentrator Photovoltaics

2016年2月

指導教員：中野 義昭 教授

東京大学大学院・工学系研究科・電気系工学専攻

学生証番号：37-136433

井上 智之

目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究の背景 ～再生可能エネルギーの重要性～	1
1.2 太陽電池の現状.....	2
1.3 Epitaxial lift-off (ELO)法.....	4
1.3.1 ELO 法の利点.....	4
1.3.2 ELO 法による作製コストの低下と課題	5
1.4 集光型太陽光発電システム	7
1.4.1 集光型太陽光発電システムの利点.....	7
1.4.2 集光型太陽光発電システムの課題.....	8
1.5 InGaAs/GaAsP 多重量子井戸太陽電池.....	9
1.5.1 光閉じ込め効果を導入した MQW 太陽電池.....	11
1.6 本研究の目的とアウトライン.....	13
第2章 研究の背景理論	14
2.1 太陽光スペクトル.....	14
2.2 太陽電池の基本動作原理.....	16
2.3 太陽電池の理論変換効率 ～詳細釣り合い理論～.....	19
2.4 光学モデルを考慮したセルからの発光.....	20
2.4.1 発光再結合電流	20
2.4.2 セル表面からの放射.....	22
2.5 Shockley Read Hall 再結合	23
2.6 ダブルダイオードモデル.....	25
2.7 重ね合わせの原理.....	26
2.7.1 キャリア回収効率 (Carrier Collection Efficiency)	26
第3章 薄膜太陽電池の作製.....	28
3.1 光閉じ込め効果.....	28
3.2 作製プロセス	28
3.2.1 散乱体の形成.....	29
3.2.2 薄膜化プロセス	31
3.3 薄膜セルの光照射下における電流電圧特性の評価.....	32
3.3.1 表面電極のための加熱処理の効果.....	32
3.3.2 薄膜 GaAs と基板付き GaAs のセル特性比較.....	33
3.4 薄膜 MQW セルの特性評価	35
3.4.1 光学損失の評価	36

3.4.2 誘電体膜による裏面反射率の増大.....	39
3.4.3 光線追跡法を用いたシミュレーション.....	47
3.4.4 40 周期の MQW セルの吸収率.....	49
第 4 章 集光条件下における特性評価.....	51
4.1 MQW セルの開放電圧における利得.....	51
4.2 集光条件下におけるセル特性評価手法.....	51
4.2.1 光照射下における電流電圧特性の測定.....	51
4.2.2 Electroluminescence 測定を用いた $\Delta\mu$ の推定方法.....	52
4.2.3 発光効率測定.....	61
4.3 結果と考察.....	62
4.3.1 異なる実効バンドギャップを持つ MQW セルシリーズ.....	62
4.3.2 GaAs バルクシリーズ.....	66
4.3.3 異なる積層数を持つ MQW セルシリーズ.....	75
4.3.4 GaAs 中間層挿入による影響.....	79
第 5 章 薄膜量子井戸太陽電池の最適化.....	84
5.1 拡張版詳細釣り合い理論.....	84
5.2 集光条件下における薄膜セルの特性予測.....	90
5.3 集光条件下における最適なバンドギャップの予測.....	91
第 6 章 結論.....	94
参考文献.....	96
発表文献.....	101
謝辞.....	103

第1章 序論

1.1 研究の背景 ～再生可能エネルギーの重要性～

世界の一次エネルギーの消費量は経済成長とともに増大し続け、1965年の38億トン(原油換算)から2012年には125億トンに達した [1]。さらに今後とも増大していくことが予測されている。ここでエネルギー源別に2004年から2014年までの世界のエネルギー消費量を図1-1に示す [2]。この図からもわかるように、2014年における石油、石炭、天然ガスといった化石燃料の割合が86.3%を占めている。このようにエネルギー消費量が化石燃料に高く依存しているため、安定した化石燃料の確保が重要な課題と言える。しかし、一方で現在石炭の可採年数は113年、天然ガスで54.8年、石油では53.3年と考えられており、長期的な確保は困難であることがわかる [1]。また、化石燃料の使用による大気中へのCO₂排出による地球温暖化の問題に対しても懸念が高まっている。2015年12月12日には国連気候変動枠組み条約第21回締約国会議 (COP21)で「パリ協定」が採択され、これにより発展途上国も含む世界の196の国と地域において温暖化対策に取り組む国際的な枠組みが作られた。このような点から、資源が枯渇することがなく、CO₂を排出しない再生可能エネルギーの導入が必要不可欠となっている。

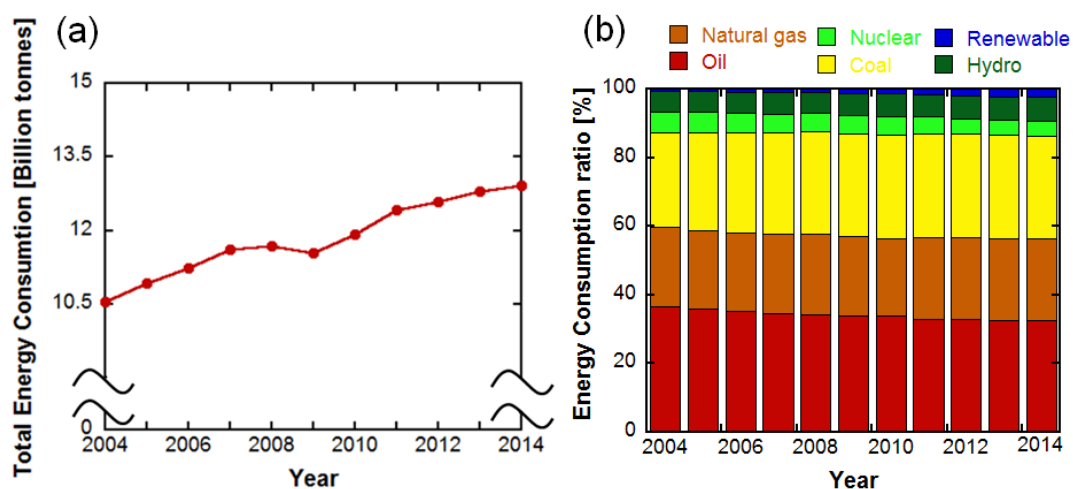


図 1-1 : (a) 世界のエネルギー消費量 (b) エネルギー源別消費量の割合 ([1], [2]をもとに作成)

日本国内について見ると、現在一次エネルギー自給率が6%と極めて低く、この数字はOECD加盟国34カ国中2番目に低いものとなっている。日本では化石燃料などの資源に乏しく、2011年3月11日の東日本大震災による福島第一原子力発電所の事故以来、多くの原子力発電所が稼動していないため、このような低いエネルギー自給率となっている。日本のように資源の乏しい国でこそ再生可能エネルギーの導入による一次エネルギー自給率の向上が急務と言える。2012年7月1日から、日本では再生可能エネルギー(太陽光、風力、水力、地熱、バイ

オマス)により発電された電気を国が定める一定の期間、一定の価格で購入することを電気事業者に義務付ける制度である「固定買取制度」が導入され、日本国内における再生可能エネルギーの普及が促進された [1]。ここで、火力発電、原子力発電と太陽光発電の2010年モデルと2030年モデルの発電コストを比較について紹介する [3]。表 1-1 に示すように、火力発電における2030年モデルでは、CO₂対策費用と燃料費の上昇を考慮することで2010年モデルよりも発電コストが増大することが予測されている。一方で太陽光発電においては昼間しか発電ができないため、設備利用率が低くなっており、2010年モデルでは発電コストが高い。しかし、2030年モデルでは量産効果による価格低下やモジュールの高効率化に伴い大幅な発電コストの削減が見込まれている。

表 1-1：エネルギー源別発電コスト [3]

エネルギー発電設備		設備利用率 (%)	発電コスト (円/kWh)	
			2010 モデル	2030 モデル
火力	石炭	80	9.5	10.3
	LNG	80	10.7	10.9
	石油	10	36	39
原子力		70	8.9	8.9
太陽光	メガソーラー	12	30.1~45.8	12.1~22.0
	住宅	12	33.4~38.3	9.9~11.5

さらに、太陽光発電に絞って発電コストをより詳細に検証していく。現在日本の太陽光発電ロードマップ(PV2030+)では2020年に14円/kWh程度(業務用電力並)、2030年には7円/kWh程度(汎用電源並)、2050年には7円/kWhを下回る発電コストの達成を目標としている [4]。この目標の実現のために、今後セルを含むモジュールの変換効率の向上、作製またはシステムコストの低下、さらに長寿命化が必要となり、今後研究の分野における技術革新が期待されている。

1.2 太陽電池の現状

太陽電池は材料の違いなどによって分類され、数多くの種類が存在している。現在世の中に普及している太陽光発電といえば、各家庭の屋根の上に結晶 Si 系の太陽電池を用いたソーラーパネルを配置することによる家庭単位での発電が主である。それに加え近年では、CIS や CIGS 薄膜系太陽電池も順調にシェアを伸ばしてきている。ここで、太陽電池の種類と最高変換効率の推移を図 1-2 に示す [5]。現在では、集光条件下におけるウェーハーボンディングにより作製された4接合太陽電池(GaInP/GaAs/GaInAsP/GaAsInAs)が記録した46.0%という変換効率が世界最高記録となっている [6]。この太陽電池にはIII-V族化合物半導体を用いられており、高効率ではあるが高コストである。このように、材料系によって異なった特性や利点、さらには課題を有している。

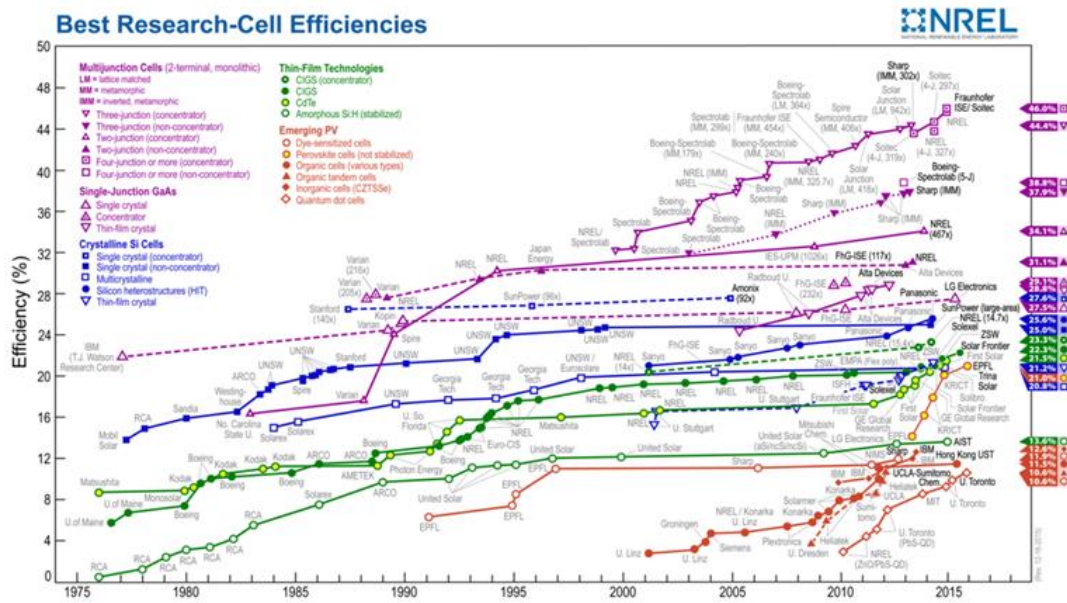


図 1-2：太陽電池セルの最高変換効率の推移 [5]

ここで、代表的な太陽電池の特徴について述べる。

- (1) 結晶 Si 系太陽電池：古くから研究が行われており、現在でも市場でのシェアが最も高くなっている。しかし単結晶 Si 太陽電池の変換効率は限界に近づいており、近年では製造コストの削減方法について多く研究されている。
- (2) 薄膜系太陽電池：アモルファス Si や CdTe, CIGS などを材料として用いている。これらの材料の薄膜をスパッターなどによりガラス等に直接成膜することで製造される。そのため必要となる原料が少なく、結晶 Si 系と比べ安価に製造が可能である。近年では、変換効率も多結晶 Si を上回り、単結晶 Si と同程度までに近づいており、今後市場のシェアを獲得していくことが期待されている。
- (3) 有機系太陽電池：有機材料を用いており、印刷法などの簡易な製造方法で作製されるため安価である。さらにフレキシブルな基板上に作製されることが多く、軽さと柔軟性を有し、曲面上の構造物にも設置することが可能である。さらに色素増感系と呼ばれる種類では、使用する色素によって様々な色の太陽電池を作製することができる。変換効率が他の材料と比べて低く、寿命が短いことが課題となっている。
- (4) III-V 族化合物太陽電池：III-V 族化合物を用いることで高変換効率をもつ太陽電池が実現されてきた。p-n 接合を 1 つしか持たない単接合太陽電池と呼ばれる分野では、この III-V 族化合物の 1 つである GaAs 太陽電池が世界効率を記録している [7]。さらに特性の異なる材料を積層し、p-n 接合を多数持つ多接合太陽電池においても、主にこの III-V 族化合物が使用され、

高変換効率が実現されている。一方で、材料コストは他の種類と比べて極めて高い。そのため、高効率化とともに作製コストの低下のための研究も重要な課題と言える。

本論文では III-V 族化合物半導体を用いて高効率太陽電池の実現を目標とする。しかし、III-V 族化合物半導体は材料コストが高いため、高効率化だけでなく作製コストの低下についても考慮する必要がある。そこで、Epitaxial lift-off (ELO)法と呼ばれる作製方法と集光型太陽光発電と呼ばれる発電システムに着目した。次に、これらの手法について紹介する。

1.3 Epitaxial lift-off (ELO)法

1.3.1 ELO 法の利点

III-V 族化合物太陽電池では、一般的に数百 μm 程度の厚さを持つ成長基板上に数 μm の活性層を結晶成長することによって作製される。しかし、最終的に太陽電池として動作するのは主に活性層部分のみである。そこで、結晶成長後に太陽電池セルの活性層を成長基板から引き剥がし、より安価なサポート基板へと転写する作製方法が提案された [8]。この方法により活性層から引き剥がされた成長基板を再利用することが可能となる。仮にこの再利用が表面のクリーニングや研磨などの追加プロセスなく無限回行うことが可能であった場合、材料消費量は活性層部分のみで決まるため、ELO法を用いていない場合に比べ100分の1程度となる。これは、材料コストの高いIII-V族化合物太陽電池において劇的な低コスト化につながる。それに加えGaAs成長基板にはレアメタルであるGaが含まれているため、材料消費量を抑えることは量産を考えた際に必要不可欠である。

また、ELO法を用いることにより数 μm の活性層部分のみで構成された薄膜セルが作製されるが、この薄膜セルでは通常の成長基板付きのセルに比べ変換効率が上昇するという利点がある [7, 9, 10]。III-V族化合物太陽電池はp-n接合を有するダイオードであるため、順方向電圧を印加することで電子正孔対はセル内部で発光再結合する。これは照射下においても同様である。この発光再結合によって放射された光子(フォトン)を再吸収し、外部回路に取り出すことができればより良い特性が得られると考えられており、Photon Recycling (PR)効果と呼ばれている [11]。通常の成長基板付きセルの場合では、裏面側に放射されたフォトン成長基板に吸収され外部回路に取り出すことができない。しかしELO法によって作製された薄膜セルでは、裏面側に放射されたフォトンでも裏面電極によって反射され活性層へと戻ってくるため、PR効果が起きる。この裏面側に放射されたフォトンにおけるPR効果の違いによって、通常の成長基板付きのセルに比べ薄膜セルでより高い変換効率が達成されている [7]。このPR効果についてのより詳細な原理は§2.4で述べる。

このように、ELO法を用いた場合に得られる利点は多い。しかし、実際には成長基板の再利用のためには、活性層から剥離した後で化学研磨などによる表面処理等が必要になる。そこで次に、実際に想定されているELO法による作製コストの低下と現在の課題について述べる。

1.3.2 ELO 法による作製コストの低下と課題

本章では, III-V 族化合物太陽電池の中で ELO 法による作製プロセスが最も多く適用されている GaAs 太陽電池について考える. ここで, ELO 法を用いた GaAs セル作製プロセスの一例を図 1-3 に示す [12].

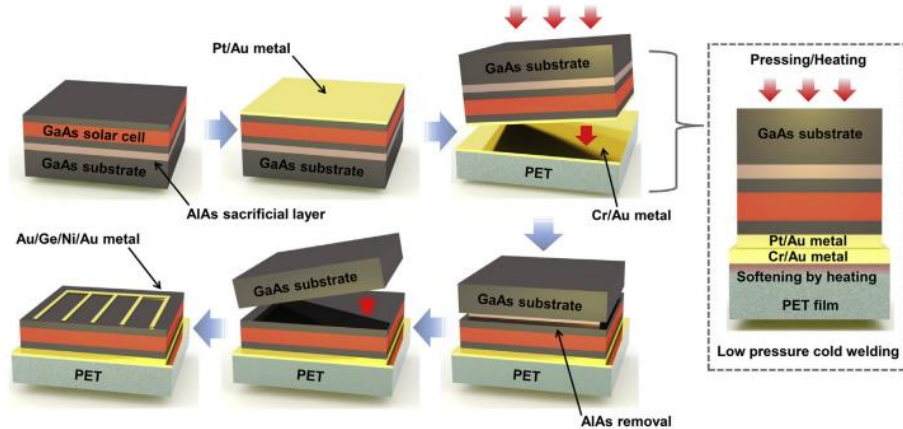


図 1-3 : ELO 法を用いた GaAs 太陽電池の作製プロセス [12]

この ELO 法を用いて作製された GaAs 太陽電池では 28.8% の変換効率が記録されている [7]. ここで, 仮に 6 inch の GaAs 成長基板の価格を \$300 とする. この GaAs 成長基板から 133 cm² の pseudo-square 型のセルを作製する際のコストについて考える.

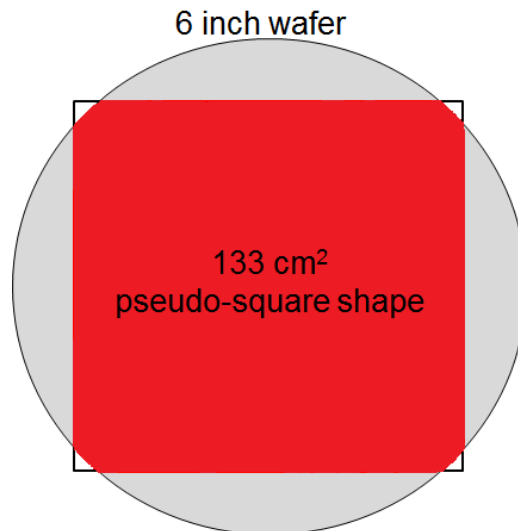


図 1-4 : 6 inch のウェハーと 133 cm² の pseudo-square 型のセルの関係図

このセルが変換効率 28% で動作した場合, 133 cm² のセル 1 つからの発電量は 3.7 (W) となる. 図 1-4 で示されているように 1 つの成長基板から 1 つのセルが作製されるとすると, 成長基板にかかる発電コストは $\$300/3.7W = \$80/W$ となる. 仮に成長基板の表面処理等にコストがかからなけ

れば, 成長基板にかかる発電コストは 10 回再利用を行えば 10 分の 1 に, 100 回再利用を行えば 100 分の 1 になる. 次に成長基板を再利用するための表面処理をはじめとした作製コストについて考える. 一般的に ELO 法では, AIAs で作られた犠牲層を HF 溶液でエッチングすることで成長基板と活性層の引き剥がしを行う. その際に生じる副生物が成長基板表面に付着するため, 再成長前に表面処理を行うことが必要である [13].

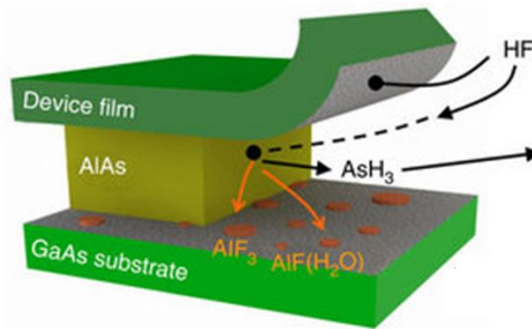


図 1-5 : HF 溶液を用いた AIAs 犠牲層エッチングの概要図 [13].

表面処理の方法としては, 大規模集積回路の製造等で用いられる Si ウェハと同様の手法である Chemical Mechanical Polishing (CMP) プロセスが良く用いられている. この CMP プロセスを用いることで, 特性を落とすことなく再利用基板上に GaAs セルを作製することに成功している [14]. National Renewable Energy Laboratory (NREL) の将来予測では, 量産効果を見込むと 6 inch の GaAs 基板は 1 枚当たり \$150 になり, GaAs 成長基板における再利用の需要が高まれば, 将来的に基板 1 つ当たりにかかる CMP プロセスのコストは \$10 程度まで低下すると予想している [15]. これらのコストを考慮にいれ, 成長基板にかかる発電コストを計算した結果を以下に示す.

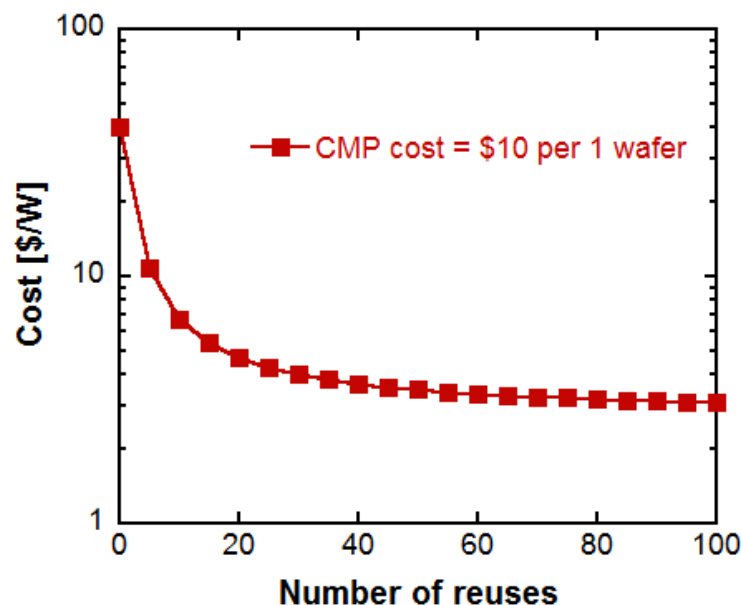


図 1-6 : CMP プロセスのコストを考慮にいれた基板の発電コスト

基板の発電コストは再利用を行わない場合では\$40/Wであったが、100回程度の再利用を行うことで\$3/W程度までコストを低減させることができると期待される。しかし、現在の技術では特性を下げずに100回の再利用を行うことはできておらず、今後さらなる技術革新が必要である。それに加え、100回を超える再利用が可能になった場合、成長基板の発電コストはCMPプロセスのコストによって決まってしまう。そのため、さらなる低コスト化の実現にはCMPプロセスのコストを低下させる、または表面処理を行わずに特性を保ったまま再成長することが必要である。以上の事柄についても、さらなる技術革新が期待されている。

本章では、ELO法を用いた場合の成長基板にかかる発電コストについてのみ述べたが、実際には活性層や金属電極の材料コストなども考慮に入れなくてはならない。一方で、2014年における日本とアメリカでの住宅用太陽電池モジュールの発電コストがそれぞれ\$1.9/Wと\$0.76/Wと低い。そのため、ELO法のみで十分にコストを低減することは難しい [16]。そこで、低コスト化のためのもう1つの手法である集光型太陽光発電システムについて紹介する。

1.4 集光型太陽光発電システム

1.4.1 集光型太陽光発電システムの利点

集光型太陽光発電システムでは、太陽光をフレネルレンズやパラボリックミラーといった安価な光学系を用いて集光することで、実効的な受光面積を一定に保ち、発電量を変えずにセル面積を集光度に応じて小さくすることが可能である。そのため、集光度を高くするほどシステム全体のコストにおけるセルコストの割合が小さくなっていく。これにより、材料コストの高いIII-V族化合物太陽電池の低コスト化を実現することができる。

ここで、集光度に応じた集光型太陽光発電のシステムコストの予測を行う。本研究では、ELO法を用いた単接合III-V族化合物太陽電池の使用を前提としている。そのため、この予測において考慮したセルは、セルの変換効率が30%、光学系の効率が80%であり、セルの作製コストを\$3/cm²とした。この時、セルのみにかかる発電コストは非集光下で\$100/Wとなる。次に、先程検証したELO法を用いた場合では、変換効率はそのままに非集光下におけるセルの発電コストを下げる事が可能であるため、セルの作製コストを10分の1としたモデルも検証した。さらに、セルのパッケージ、付属機器、設置工事のコストなどはKingらの試算に基づいた値を用いた [17]。この結果を図1-7に示す。また、比較として2014年における住宅用太陽電池システムの平均発電コストである\$3.47/Wも図中に示している [16]。この予測から集光型太陽光発電システムを用いることで、材料コストの高いIII-V族化合物太陽電池でも市販の住宅用太陽電池システムより低コスト化することが可能であると言える。さらに、ELO法を用いてセルの作製コストを下げることにより、10倍から20倍のより低倍集光条件下で住宅用太陽電池システムよりも低コスト化を実現することができる。また、太陽電池セルは集光することにより効率が上がるという利点もある。一方で、単接合GaAs太陽電池では非集光下の最高変換効率が28.8%であるのに対し、集光した場合は117倍集光条件下における29.1%が最高記録となっており、集光による効率上昇の利得が小さい [6]。そこで、集光型太陽光発電システムの課題について説明する。

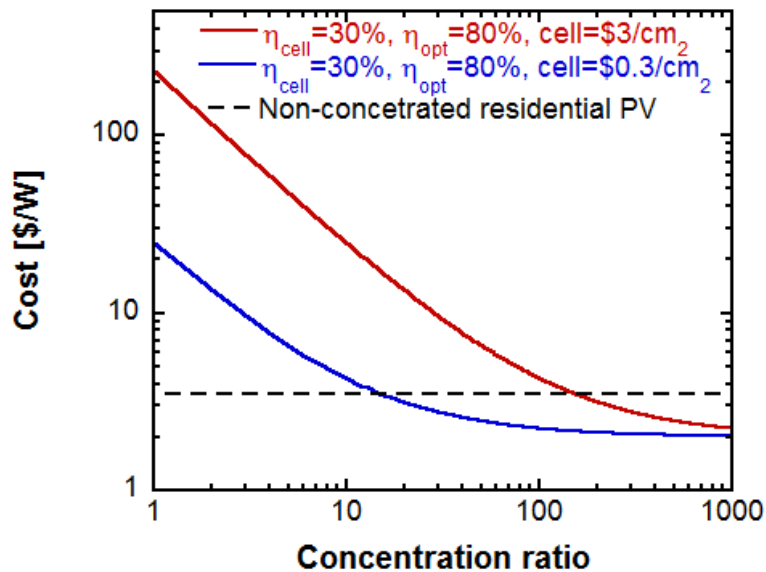


図 1-7: 集光度に応じた集光型太陽光発電システムコストの予測

1.4.2 集光型太陽光発電システムの課題

集光型太陽光発電システムの光学系では、まず 1 次光学系としてフレネルレンズ等で光を集める。次に、その集められた光について 2 次光学系であるホモジナイザーを用いて、セル表面でのエネルギー強度の均一化を行う。このような光学系を用いるため、集光型太陽光発電では、太陽光のうち散乱光を使うことができず、太陽から直接入射してきた直達日射光しか利用することができない。さらに、その直達日射光を 1 次光学系のレンズに決まった角度で入射させる必要があるため、常に太陽の方向をシステムが向くように追尾しなければならない。集光倍率が高ければ高いほど追尾における高い指向制度が要求され、500 倍から 1000 倍集光では許容入射角度が 1° 程度となる [18]。この条件を満たす追尾装置を用意することがコスト的にも技術的にも大きな課題と言える。

次に、太陽電池セル自体について考える。単接合太陽電池では、非集光条件下における理論変換効率を詳細釣り合い理論と呼ばれる手法で求めることができる [19]。この理論では、フォトンの収支が釣り合う条件で太陽電池の電圧電流特性が定まると仮定している。この時、太陽電池の吸収量と発光量の差分が電流となり外部回路に取り出される。そのため、バンドギャップ以上のエネルギーを持つフォトンがセルが完全に吸収することができるとした場合、セルのバンドギャップを決めることによって理論効率が一意に定まる。さらに、集光条件下においても同様の手法によって理論効率を定めることが可能である。この理論の詳細な説明は § 2.3 で述べる。図 1-8 に非集光条件も含む異なる集光条件下における理論変換効率を示す。この時、理論効率が最大となるような最適なバンドギャップは集光条件が異なることで変化することがわかる。非集光条件下

においては、最適なバンドギャップは 1.4 eV 付近であり、これは GaAs のバンドギャップと一致している。しかし、高倍集光という条件下では、最適なバンドギャップは 1.2 eV 付近へと推移する。このことから、高効率集効用太陽電池を作製するためには、目的とする集光条件における最適なバンドギャップを持つセルを作製する必要があると言える。

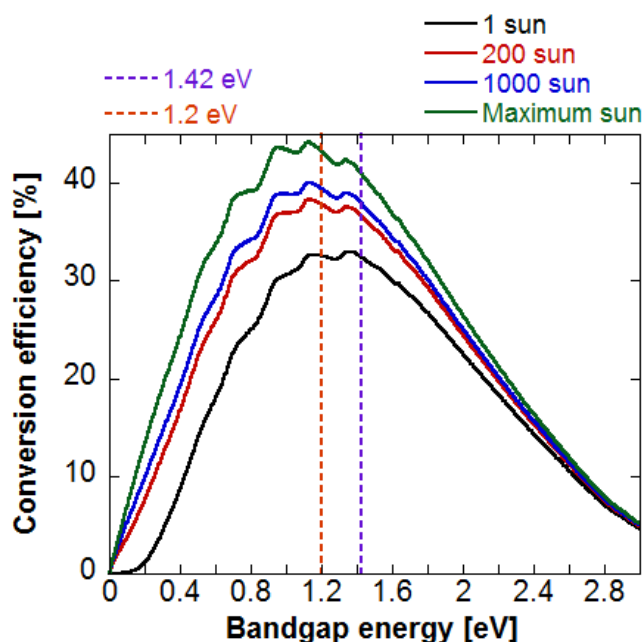


図 1-8: 異なる集光条件下における単接合太陽電池の理論変換効率

さらに、集光条件下では電流密度が著しく上昇することから直列抵抗による電圧降下の影響やジュール熱損失、それに伴うセルの温度上昇の問題が挙げられる。このような問題を解決するために、集光条件に耐える直列抵抗成分の小さいセルが必要である [20]。

以上のことから、ELO 法を用いた作製プロセスによる作製コストの削減技術と集光型太陽光発電システムを用いることによる低コスト化技術を合わせることで、従来の住宅用太陽電池システムよりも発電コストを低くすることが可能であるということが示唆された。ここで、セルのバンドギャップを最適なものへと制御するために、InGaAs/GaAsP 歪補償多重量子井戸 (Multiple Quantum Well: MQW)層を GaAs p-i-n 太陽電池セルの i 層に挿入することで作製される多重量子井戸太陽電池を用いることとした [21]。

1.5 InGaAs/GaAsP 多重量子井戸太陽電池

InGaAs は GaAs に比べ低いバンドギャップを有するが、格子定数が GaAs に比べ大きく直接 GaAs 基板上に良質な結晶を成長することは困難である。そこで、GaAs に対して大きな格子定数を持つ InGaAs と小さな格子定数を持つ GaAsP を臨界膜厚以下の厚さで交互に積層させることによって、InGaAs 層の圧縮歪と GaAsP の引張歪が打ち消し合い、層全体にかかる歪みを補償し格子緩和を起こすことなく成長することが可能である。さらに、井戸の組成と層厚を変化させること

で、実効バンドギャップを制御できる。

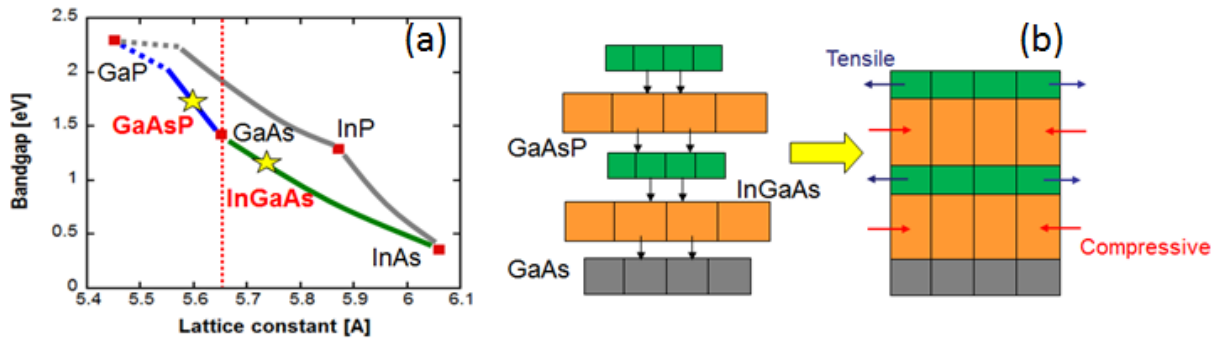


図 1-9 : (a) 主要な半導体材料の格子定数とバンドギャップの関係図 (b)歪補償の概念図

ここで、InGaAs 井戸層と GaAsP 障壁層の格子定数と層厚をそれぞれ a_w , a_b , t_w , t_b とすると、量子井戸の平均格子定数は、

$$a_{MQWs} = \frac{t_w a_w + t_b a_b}{t_w + t_b} \quad (1-1)$$

と表すことができる。歪補償となる条件は、この平均格子定数が GaAs の格子定数と一致する時である。このように完全に歪みを補償している MQW 層を用いることで低バンドギャップを有するセルを GaAs 基板上に成長することが可能である。しかし、バンドギャップを低くするために井戸層の In 組成を上げることによって結晶成長が困難になるという問題がある [22]。それに加え、十分な光吸収を実現するためには 200 層近い積層数が必要となるが、そのような積層数の成長も未だ困難である。現在では、MQW 層の構造の最適化を行うことで実効バンドギャップを 1.15 eV まで下げることに成功している [22]。さらに、同様に 1.23 eV の実効バンドギャップをもつ MQW 層を 100 層まで積層することにも成功している [23]。一方で、積層数が増えると MQW 層にかかる内部電界が弱まり MQW 層で励起されたキャリアを外部へと取り出すことができなくなってしまう。

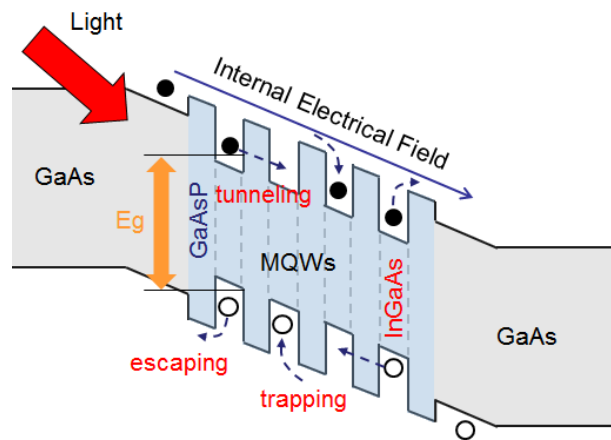


図 1-10 : InGaAs/GaAsP 歪補償 MQW セルのバンド図

このように、成長の困難さだけではなく MQW セルにおいては積層数を増加させることによる光吸収の増大とキャリア回収の低下がトレードオフの関係になってしまっているという問題が存在する。この問題を克服するためにキャリア輸送についての検証が行われてきた。井戸層からのキャリア脱出のメカニズムとしては、熱脱出とトンネリング脱出という 2 つのメカニズムが存在する。このキャリア輸送を定量的に評価する手法としてキャリア回収効率測定が提案された [24]。この手法を用いて、MQW 層の最適構造について検証が進められている。その中で、GaAsP 障壁層を薄くすることで、トンネリング脱出が井戸層からのキャリア脱出メカニズムの中で支配的になり、キャリア輸送が改善され、セル特性が向上することが報告されている [25]。さらに、このような効率の良いキャリア回収効率を有する MQW セルにおいては、集光条件下においてバルク型太陽電池と比べて優位な特性を示す結果が得られているが、そのメカニズムは解明されていない。このようにキャリア輸送についての評価は行われているが、100 層を超える MQW 層を用いて応用に十分なキャリア回収効率を実現した例は未だない。さらに、集光条件下においては、MQW 層内でキャリアの蓄積がおり、静電遮蔽効果によって局所的に内部電界が弱まる。この効果によって、キャリア輸送が阻害されることが懸念されている。InGaAsP/InP の MQW 太陽電池において、照射する光の強度を変化させながら Photoluminescence (PL) スペクトル測定を行った結果が報告されている [26]。その結果、高電圧印加時では、MQW 層中にかかる内部電界が弱まるため、光吸収によって生成されたキャリアが発光再結合しやすく PL 強度は増大した。その一方で、照射強度を増加させると PL 強度の印加電圧に対する増加率は低下した。これは、集光条件下においては、印加電圧によらず静電遮蔽効果によって MQW 層中にかかる内部電界が弱まるため、強い発光再結合が起り、PL 強度の印加電圧依存性が弱まったと考えられる。さらに、照射強度別にバンド構造をシミュレーションしたところ、高集光条件下ではキャリアの蓄積によって静電遮蔽効果が起き、MQW 層のエネルギーバンドがフラットになるという結果が実際に確認された。この結果から、高集光条件下ではさらにキャリア回収が困難となることが予想される。そのため、本論文では光閉じ込め効果を用いて少ない積層数の MQW 層でも十分な光吸収の実現を目指す。

1.5.1 光閉じ込め効果を導入した MQW 太陽電池

光閉じ込め効果とは、1974 年に薄膜 Si 太陽電池の光吸収を増大するために提案された技術である [27]。Si 太陽電池では当時、間接遷移型半導体であるため吸収係数が低いということが課題として挙げられていた。このため十分な光吸収の実現のためには $500\ \mu\text{m}$ という厚さの Si 基板が必要となるが、このような厚い基板に対して、キャリアを効率良く回収するためには長い拡散長が必要不可欠となる。このような特性を実現できる欠陥が少なく高品質で厚い Si 基板は高コストであるため、薄い Si 基板でも十分な光吸収を得られる方法が模索されていた。ここで、光をセルの表面、または裏面で散乱させることにより表面で全反射を起し、光をセル内部に閉じ込めるという構造が提案された。高屈折率を有する Si や GaAs では、空気に対する臨界角が小さく容易に表面で全反射が得られるため、強い光閉じ込め効果が得られることが期待された。1974 年に初

めて作製された光閉じ込め構造をもつ薄膜 Si セルは、サファイア基板の上に多結晶 Si を $1\ \mu\text{m}$ 成長したものであったが、その裏面に形成された溝構造と金属アルミニウムミラーにより 10 倍の光路長の増大を記録している [27].

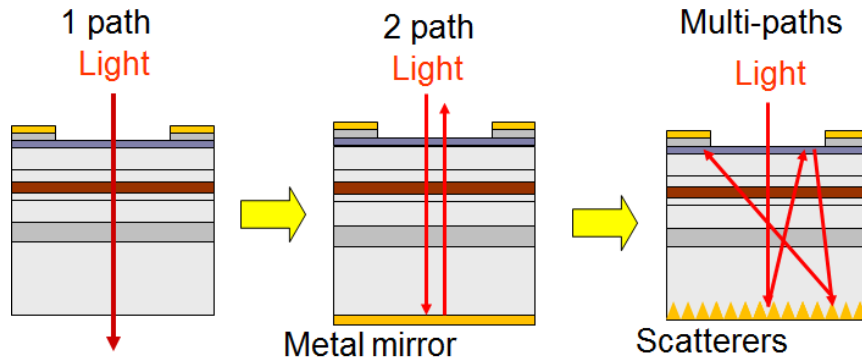


図 1-11：光閉じ込め効果による光路長の増大の概念図

このような光閉じ込め技術は必要となる層の厚みを減らすことができるため、現在でも拡散長の比較的短い多結晶 Si やアモルファス Si などに導入され高効率化に貢献している [28, 29, 30].

以上のような特性を持つ光閉じ込め効果を用いて、InGaAs/GaAsP の MQW 層の吸収増大を試みた例を示す [31]. 成長基板の裏面に散乱構造を形成することで光閉じ込めを実現したが、その際成長基板内の自由電子吸収による光学損失を低減するため、自由電子密度の小さい半絶縁性 GaAs 基板を用いている. このような構造を用いることで、MQW 層の吸収波長領域において最大で 1.3 倍程度の光吸収量の増大が得られた. しかし、成長基板内での自由電子吸収の見積もりを行ったところ、半絶縁性 GaAs 基板を用いても 5 % 程度の光学損失が起きていることがわかった. 同様にドーパされた通常の成長基板においても光学損失を定量的に見積もり、これらの値を使って光閉じ込め効果についてのシミュレーションも行われている. 成長基板を薄くした時、光閉じ込めによる光路長の増大の効果も強くなり、基板を完全に除去した場合は 5 倍の吸収増大が得られることが見積もられた. このことにより、光閉じ込め効果を最大化するためには完全に基板を除去した薄膜 MQW 太陽電池を作製する必要があることが示唆された.

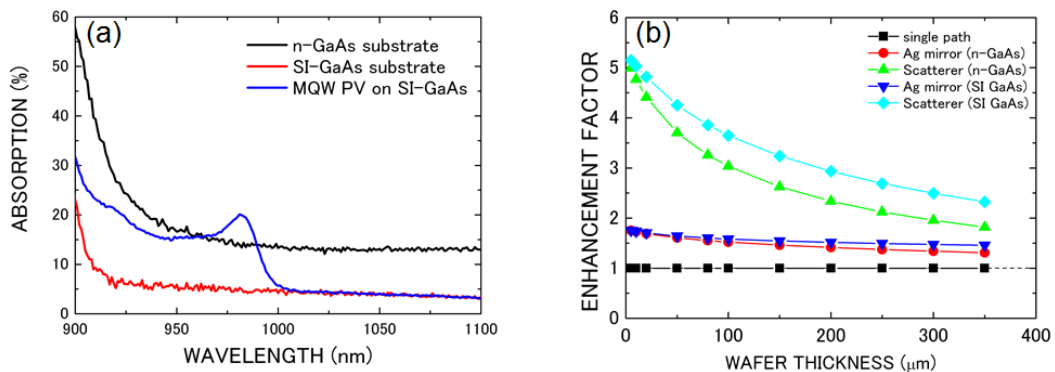


図 1-12：(a)GaAs 基板と MQW 層における吸収率 (b) 基板厚さと光閉じ込め効果の関係

1.6 本研究の目的とアウトライン

以上の背景から、本研究では「ELO 法による作製コストの削減を見据えた高効率薄膜 III-V 族化合物太陽電池を作製する」ことと同時に「集光条件下において高効率を達成できるセル構造を設計, 評価する」ことを目標とする。これにより集光用薄膜 III-V 族化合物太陽電池が作製され、低コスト化と高効率化を同時に実現できることが期待される。ここで、セルのバンドギャップを集光条件下において最適なものへと制御するために、InGaAs/GaAsP 歪補償 MQW 太陽電池を用いることとした。

本論文では、以下の 3 つのセクションから構成される。

(1) 作製 (Fabrication)

このセクションでは、高効率薄膜 MQW 太陽電池を作製することを目標としている。効率の良いキャリア回収効率のためには少ない積層数の MQW 層が望ましいが、これでは十分な光吸収が得られない。そのため、この薄膜 MQW 太陽電池に光閉じ込め構造を導入し、少ない積層数の MQW 層でも十分な光吸収の実現を目指す。そこで、光閉じ込め構造を導入した薄膜 MQW 太陽電池の作製プロセスの立ち上げ、及びその改善を行った。

(2) 特性評価 (Characterization)

このセクションでは、高集光条件下における MQW 太陽電池の特性の評価、解析を目標としている。効率の良いキャリア回収効率を実現している MQW 太陽電池では高倍集光条件下においてバルク型太陽電池と比べ優位な特性を示している。このメカニズムを解明し、集光条件下における MQW 構造の最適化を行うため、エレクトロルミネッセンス (Electroluminescence : EL) スペクトルを測定することによってセル特性の評価、解析を行った。

(3) 最適化 (Optimization)

このセクションでは、上記 2 つのセクションで得られた結果を用いて集光条件下において最適な薄膜 MQW 太陽電池の最適化を行い、その MQW 太陽電池が到達することのできる最大変換効率を計算によって求めた。これにより、薄膜 MQW 太陽電池を用いて集光用高効率太陽電池を実現することが可能なのか、そして実現のために必要となる具体的な条件を明らかにする。

以上のように、本研究はセルの作製から評価、そして最適化のための理論計算という工学における全ての段階において有用性のある提案と実証をすることを目指した総合的な研究である。

第2章 研究の背景理論

2.1 太陽光スペクトル

太陽電池は太陽光のエネルギーを直接電気エネルギーに変えることができるデバイスである。しかし太陽電池は決まったバンドギャップを持ち、そのバンドギャップよりも高いエネルギーを持つ光子しか吸収することができない。そのため、太陽光スペクトルについて理解することが最適な太陽電池構造を設計する上で必要となる。ここで、図 2-1(a)に太陽光の分光放射照度を示す [32]。ここで、AM (Air Mass)は大気の通過量を示す指標である。図 2-1(b)に示すように天頂から太陽方向の角度を θ とすると、AM は以下の式で定義される。

$$AM = \frac{1}{\cos\theta} \quad (2-1)$$

宇宙用の太陽電池の評価基準として大気圏外の太陽光スペクトルである AM0 が用いられる。また、太陽が天頂から垂直入射した場合は AM1 となる。国際規格では、太陽電池評価用の基準太陽光スペクトルとして、太陽光の入射角度が $\theta = 48.2^\circ$ である AM1.5 が用いられている。特に、非集光条件下では直達光と散乱光を合わせた AM1.5G (Global)、集光条件下では直達光と太陽周辺光のみからなる AM1.5D (Direct)が用いられている。ここで、太陽周辺光の視半径は 3° となることが知られている [33]。

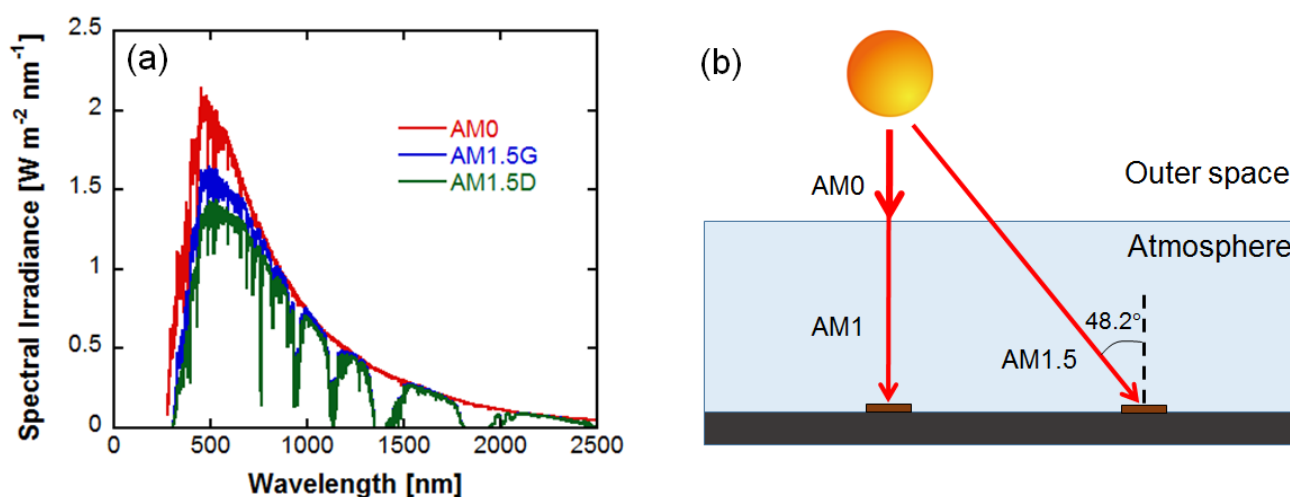


図 2-1 : (a) 太陽光の分光照射度 [32] (b) AM の定義の概要図

この時、図 2-1(a)の太陽光スペクトルを波長について積分することで、入射太陽光強度 P_{in} (W/m^2)を求めることが可能である。その結果 AM0 における P_{in} は 1.4 kW/m^2 なのに対し、AM1.5G では 1 kW/m^2 、AM1.5D では 0.9 kW/m^2 程度となる。この減衰は大気中の酸素や水蒸気、二酸化炭素による吸収や散乱の影響によるものである。

しかし、実際には太陽光スペクトルは場所や時季、時間によって変化する。ここで図 2-2 に、異なる時刻での 7 月の東京における太陽光スペクトルをシミュレーターによって算出した結果を示す [34]。

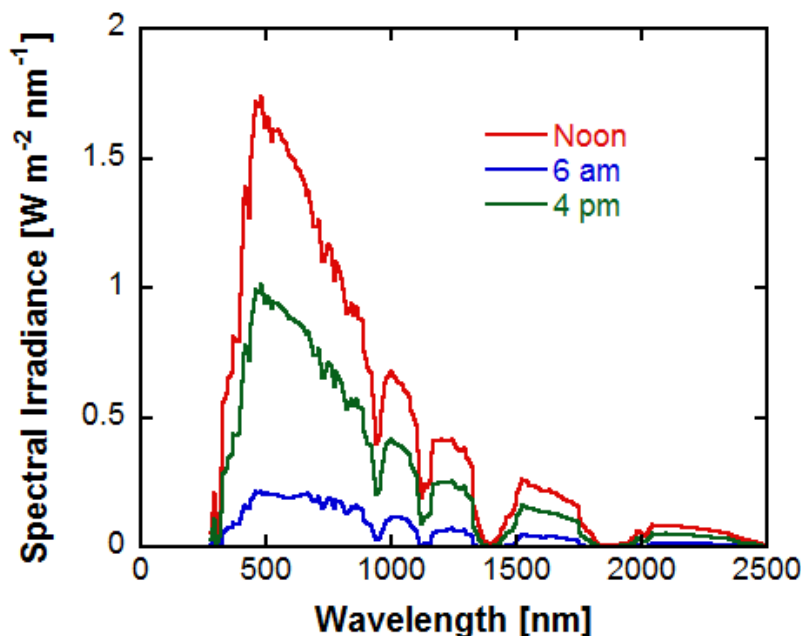


図 2-2: 時刻別 7 月の東京における太陽光の分光照射度 [34]。

このように時刻や時季によって太陽光スペクトルは変動を見せ、それに伴い太陽電池から得られる出力も変動してしまう。これは、基幹電源として太陽電池を用いることを想定した場合の大きな欠点と言え、このような出力の変動をなるべく小さくすることが必要となる。

太陽電池の動作を考える上で、吸収された光子の数が大変重要なパラメータとなる。このため、図 2-1(a)で示した太陽光の分光照射度から光子フラックスを計算することが必要となる。そこで、波長の関数で表された分光照射度 $I(\lambda)$ と光子のエネルギーの関数で表された光子フラックス $N_{ph}(E)$ との関係を考える。波長 λ (m)の光子 1 個当たりのエネルギー E (eV)は、式(2-2)で定義される。

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2-2)$$

ここで、 h はプランク定数 (eV·s)、 ν は周波数 (s⁻¹)、 c は光速 (m/s)である。次に、 $\lambda \sim \lambda + d\lambda$ の範囲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ので、

$$I(\lambda)d\lambda = qEN_{ph}(E)dE \quad (2-3)$$

と分光照射度と光子フラックスの関係を表すことができる。ここで、 q は電荷素量 (C)である。この式を用いて、図 2-1 (a)に示されている分光照射度を光子フラックスへと変換した結果を示す。このようにして、太陽光から太陽電池へと入射する光子数がエネルギー別、または波長別に求めることができる。

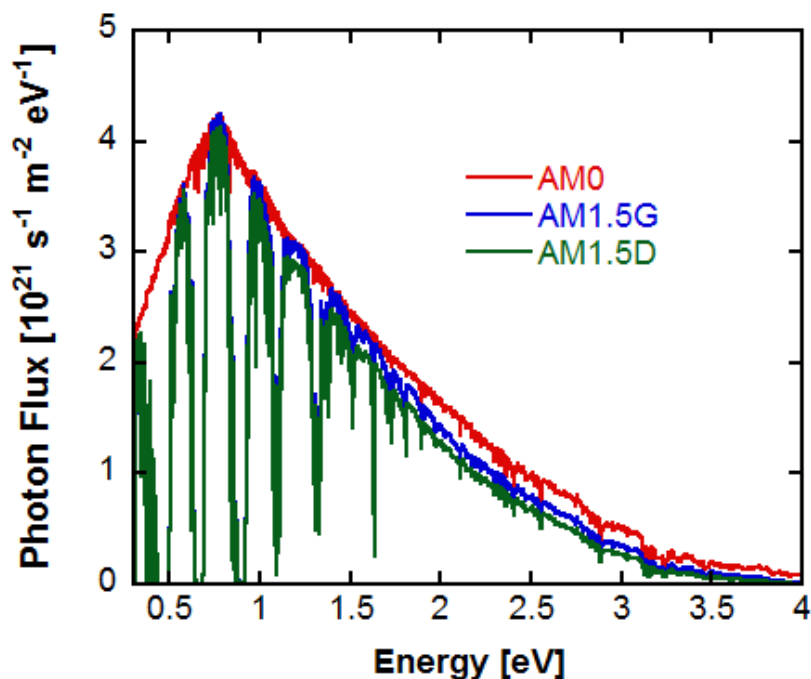


図 2-3: 太陽光のフォトンフラックス

2.2 太陽電池の基本動作原理

本研究で扱う太陽電池は p-n 接合を持つ半導体であるため、p-n 接合を持つ構造であることを前提とする。p-n 接合を持つ半導体に光を入射した際、バンドギャップより高いエネルギーを持つ光は吸収され、バンドギャップより低いエネルギーを持つ光は透過する。吸収された光によって電子正孔対が生成され、この電子正孔対が p-n 接合によって電子は n 型半導体側、正孔は p 型半導体側へと移動し、光電流が流れる。

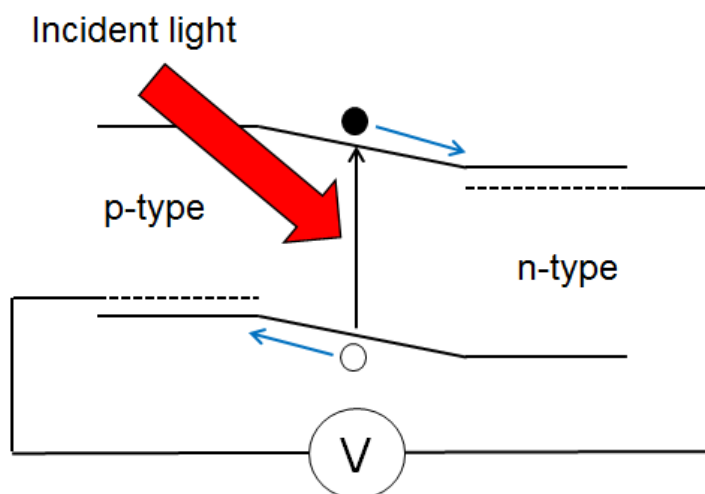


図 2-4: 電子正孔対の生成と光電流

太陽電池では、入射した光から効率良く電子正孔対を生成し、外部回路へと取り出すことが高効率化のためには不可欠である。そのため、入射した光子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が重要な評価指標となる。この評価指標は、外部量子効率 (External Quantum Efficiency : EQE) と呼ばれ、エネルギー別、または波長別に光をセルに照射し、取り出された電流を測定することによって求められる。よって以下の式(2-4)で定義される。

$$EQE(E) = \frac{\text{Number of extracted photocarriers}}{\text{Number of incident photons}} = \frac{J_L(E)}{qN_{ph}(E)} \quad (2-4)$$

ただし、 $J_L(E)$ は光源からセルへ光子エネルギー E 、光子フラックス $N_{ph}(E)$ の光を照射した際に取り出された電流密度である。式(2-4)から、太陽光スペクトルを照射した際に得られる光電流密度 J_{Light} は、

$$J_{Light} = q \int_0^{\infty} EQE(E)N_{ph}(E)dE = q \int_0^{\infty} \eta_c(E)(1 - R(E))a(E)N_{ph}(E)dE \quad (2-5)$$

となる。この時、EQEは生成されたキャリアが回収される効率 $\eta_c(E)$ 、光子のセル表面における反射率 $R(E)$ 、吸光度 $a(E)$ で表される。

式(2-5)から、キャリアの回収効率 $\eta_c(E)$ が印加電圧によらず一定の時、光電流も印加電圧によらず一定となる。しかし、太陽電池に順方向電圧を印加すると、光電流とは逆方向の暗電流 (Dark I-V) が流れる。本研究で扱う太陽電池は p-n 接合を有しているため、暗電流密度 $J_{dark}(V)$ は以下のようなダイオード特性を示す。

$$J_{dark}(V) = J_0(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1) \quad (2-6)$$

ここで、 J_0 はダイオード飽和電流密度、 n はダイオードの理想係数、 k はボルツマン定数 (J/K)、 T はセル温度 (K)である。太陽電池について電流電圧特性を測定する場合、一般に光電流の向きを正の向きとする。この時、キャリアの回収効率 $\eta_c(E)$ が印加電圧によらず一定とした場合の理想的なセルの光照射下での電流電圧特性 (Light I-V)は、

$$J(V) = J_{Light} - J_{dark}(V) = J_{Light} - J_0(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1) \quad (2-7)$$

と表すことができる。図2-5に光照射下での電流電圧特性と暗電流を示す。 $V = 0$ の時の電流密度を短絡電流密度 J_{sc} 、 $J = 0$ の時の電圧を開放電圧 V_{oc} と呼ぶ。また、出力が最大値 P_m をとるときの電流密度を J_m 、電圧を V_m とすると、曲線因子 (Fill Factor : FF)は以下のように定義される。

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (2-8)$$

この時、入射太陽光強度を P_{in} とすると変換効率 η は

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P_{in}} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (2-9)$$

と表される。

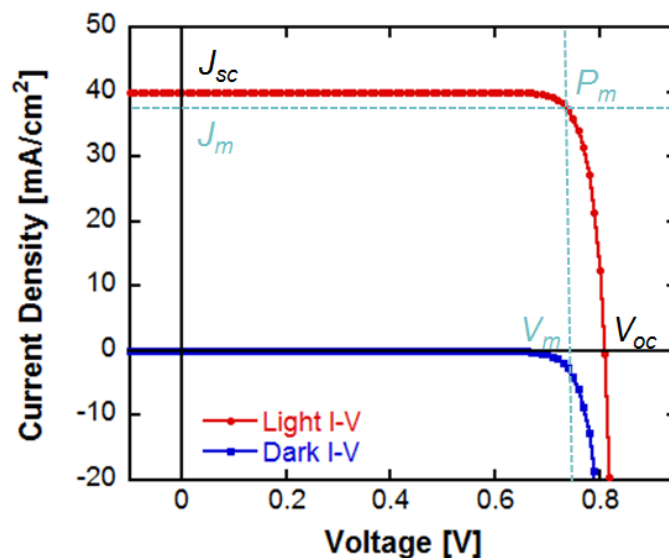


図 2-5：太陽電池の電流電圧特性の例

実際の太陽電池においては、電極やバルクにおける抵抗や、接合領域や端面でのリーク電流によって変換効率は減少する。これらは寄生抵抗成分として、前者は直列抵抗成分 R_s 、後者は並列抵抗成分 R_{sh} として表すことができる。この時、式(2-7)は次のように書き換えることができる。

$$J(V) = J_{Light} - J_0 \left(\exp \left(\frac{q(V - J(V)AR_s)}{nkT} \right) - 1 \right) - \frac{V + J(V)AR_s}{R_{sh}} \quad (2-10)$$

ただし、 A はセル面積である。理想的な太陽電池は $R_s = 0$ 、 $R_{sh} = \infty$ という場合である。それに対し、 R_s が上昇、 R_{sh} が減少することにより FF が低下する。

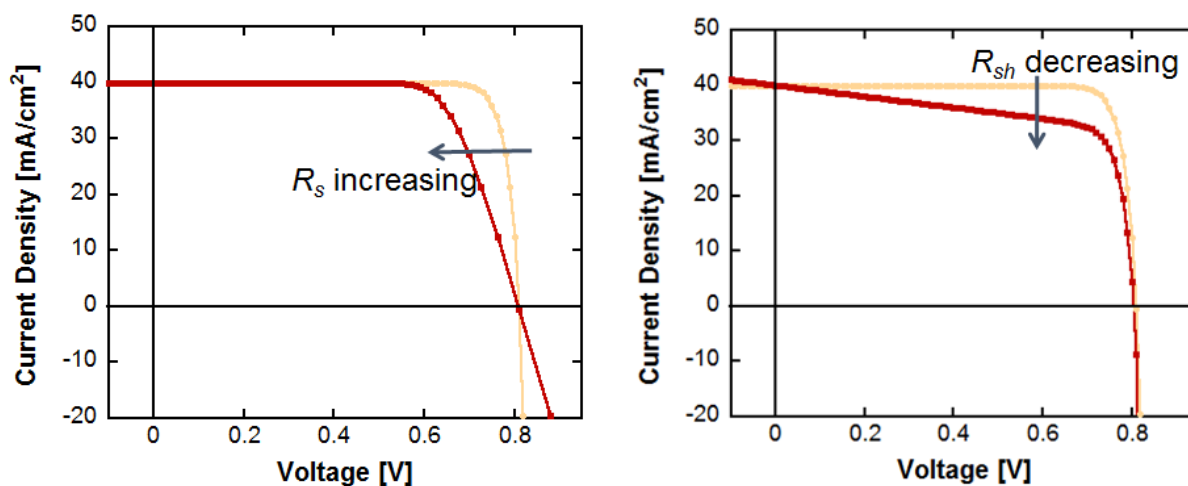


図 2-6：寄生抵抗成分による影響

このように、寄生抵抗成分の影響によって理想的な太陽電池と比べ特性の劣化が起きることがわかる。次に、理想的な太陽電池における理論効率の導出について説明する。

2.3 太陽電池の理論変換効率 ～詳細釣り合い理論～

1961年, Shockley と Quisser によって理論変換効率を求める手法として詳細釣り合い理論 (Detailed Balance Theory) が提唱された [19]. この理論では, フォトンの収支が釣り合う条件で太陽電池の電圧電流特性が定まると仮定している. この時, 太陽電池の吸収量と発光量の差分が電流となり外部回路に取り出される.

まず, 吸収量について導出を行う. 本理論では, 太陽を 6000 K の黒体とみなしている. よって入射スペクトルは一般化されたプランクの黒体輻射則から求めることができる [35].

$$\beta(E, \Delta\mu, T) = \frac{1}{4\pi^3 \hbar^3 c^2} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E - \Delta\mu}{kT}\right) - 1} \quad (2-11)$$

\hbar は換算プランク定数 (eV·s) である. 式(2-11)に示されているのは, プランクの輻射則に従った単位立体角当たりのエネルギー E , 化学ポテンシャル $\Delta\mu$, 温度 T のフォトンフラックスである. この温度 T を 6000 K, 化学ポテンシャル $\Delta\mu$ を 0 とした時に太陽光スペクトルが得られる. この時のセルに対する太陽の見込み角は $\theta = 0.26^\circ$ であり [35], 立体角を F_{sun} とする. さらに, 太陽電池セルも室温 (300 K) の黒体とみなし, セル表面での反射はなく, セルのバンドギャップ E_g 以上のエネルギーを持つフォトンが完全に吸収されると仮定すると, 太陽電池セルが太陽及び周囲の環境から吸収するフォトンはそれぞれ

$$N_{sun} = F_{sun} \int_{E_g}^{\infty} \beta(E, 0, T_{sun}) dE \quad (2-12)$$

$$N_{ambient} = \pi \int_{E_g}^{\infty} \beta(E, 0, T_{cell}) dE \quad (2-13)$$

と表せる. この時, 太陽の温度を T_{sun} とし, 周囲の環境の温度を T_{cell} としセルの温度と等しいとした. これにより, 吸収量を導出することができた.

内部での再結合過程は放射のみを仮定している. そのため, セルからの発光量を導出することにより太陽電池の特性を求めることが可能である. ここで, キャリアは無限の移動度を持つと仮定すると, 印加電圧が V である時, 擬フェルミレベルの差はデバイス中で常に $\Delta\mu = qV$ となる. さらに, 光吸収によって生成された電子正孔対は速やかに擬フェルミレベルの差が $\Delta\mu$ となる分布へと移行すると考えた. この時, 擬フェルミレベルの差が $\Delta\mu$ であり, 屈折率 n_r の媒質から空気への発光量は, 先程と同様に一般化されたプランクの黒体輻射則から

$$\begin{aligned} N_{emission} &= \int \int_{E_g}^{\infty} \frac{n_r^2}{4\pi^3 \hbar^3 c^2} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E - qV}{kT_{cell}}\right) - 1} dE d\Omega \\ &= \pi \sin^2 \theta_c \int_{E_g}^{\infty} \frac{n_r^2}{4\pi^3 \hbar^3 c^2} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E - qV}{kT_{cell}}\right) - 1} dE \end{aligned} \quad (2-14)$$

となる. ここで, $\sin \theta_c = 1/n_r$ であるので, セルからの発光量は

$$N_{emission} = \pi \int_{E_g}^{\infty} \beta(E, qV, T_{cell}) dE \quad (2-15)$$

と表される.

以上から, 印加電圧 V のときに流れる電流密度は

$$J(V) = q(N_{sun} + N_{ambient} - N_{emission}) \quad (2-16)$$

となる. この時, 太陽電池の変換効率は式(2-9)と同様にして求めることができる. 次に x 倍集光した場合には, セルから見た太陽の立体角を xF_{sun} にすることで集光条件下における太陽電池の理論変換効率を導出することができ, 入射光スペクトルに AM1.5G を用いた場合の理論変換効率は図 1-8 となる. この時, 集光することによって変換効率が向上しているが, それは集光条件下において式(2-10)の N_{sun} のみが x 倍となり, 損失項である $N_{emission}$ は非集光下の場合と同じであるためである.

この詳細釣り合い理論は, 太陽電池の理論変換効率の導出に広く使われており, 設計において適切なバンドギャップを決める際に有用である. しかし, 再結合過程としては発光再結合のみを考慮しており, かつ発光されたフォトンについても表面から外部へと出て行くもののみを考慮している. そこで, より現実的な発光再結合のモデルや非発光再結合について説明する.

2.4 光学モデルを考慮したセルからの発光

2.4.1 発光再結合電流

先程式(2-14)で定義した発光再結合量は, セル表面からの単位面積当たりの発光量である. しかし, 実際には発光はセル内部で起きており, そのうちの一部が外部へと出て行き, 一部は活性層で再吸収され, さらに一部は基板や電極などの活性層以外での吸収によって失われる. セル内部の単位体積当たりの発光再結合数 $n_{photons}$ は以下の式(2-17)で表すことができる [35].

$$n_{photons} = \int_0^{\infty} \alpha(\hbar\omega) \frac{\Omega n_r^2}{4\pi^3 \hbar^3 c^2} (\hbar\omega)^2 \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \Delta\mu}{kT}\right) - 1} d\hbar\omega \quad (2-17)$$

ここで, Ω はセルからの放射の立体角, n_r はセルの屈折率, $\alpha(\hbar\omega)$ は吸収係数, $\hbar\omega$ は発光したフォトンのエネルギーである. この時, 再結合による発光が完全に等方性であると仮定すると, Ω は 4π となる. ここで, 単位面積当たりの全発光再結合数を求めるには, 深さ方向について積分する必要がある. 式(2-17)のうち, 深さ方向の関数を持ち得るものは $\Delta\mu$ と α であるが, α は物質が変わらなければ深さによらず一定であると言え, かつキャリアの拡散長が各層の厚さに比べ十分に長い時には, $\Delta\mu$ は一定と考えることができる. GaAs バルクセルの場合, ベース層の厚みは数 μm 程度となるが, この層の厚さに比べ十分に長い拡散長を持っていると言える. しかし, MQW セルの場合では, MQW 層と GaAs 層では異なる α を持ち, さらに MQW 層内でのキャリア輸送が $\Delta\mu$ に影響を与え得る. しかし本研究では, MQW 層内でのキャリア輸送が十分に良く $\Delta\mu$ は一定と仮定し, α のみが深さ方向の関数を持つとした. 以上から深さ方向 z で積分した単位面積当たりの全発光再結合数 $N_{photons}$ は,

$$N_{photons} = \int_0^L \int_0^\infty \alpha(\hbar\omega, z) \frac{4\pi n_r^2}{4\pi^3 \hbar^3 c^2} (\hbar\omega)^2 \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \Delta\mu}{kT}\right) - 1} d\hbar\omega dz \quad (2-18)$$

と表される．ここで L は太陽電池の活性層の厚さである．これにより，セル内部での全発光再結合数を求めることができた．次に発光した光子が外部へと出て行く脱出確率と活性層で再吸収される再吸収確率とを求めることが必要である．そこで，この脱出確率と再吸収確率とを光学的なモデルを用いて算出した [37]．

図 2-7 に光学モデルの概要図を示す．まず，ある深さ z_1 において発光した光子の脱出確率と再吸収確率を求める．この時，単位体積，単位立体角，単位エネルギー当たりの発光再結合数は式(2-17)から求めることができ， $n_{photons}(\hbar\omega, \Delta\mu, z, \theta)$ とする．この時， θ は図 2-7 で示されている放射角度とする．発光した光子のうち，活性層で再吸収されたものについてのみ再吸収と考え，成長基板での再吸収は全て吸収損失とみなすこととした．この理由として成長基板内部には結晶欠陥が多く非発光再結合寿命が短いため，再吸収によって生成されたキャリアはすぐに非発光再結合すると考えられるためである．さらに，発光した光子が裏面に到達し反射して活性層に戻ってくることは起こり得ないとする．

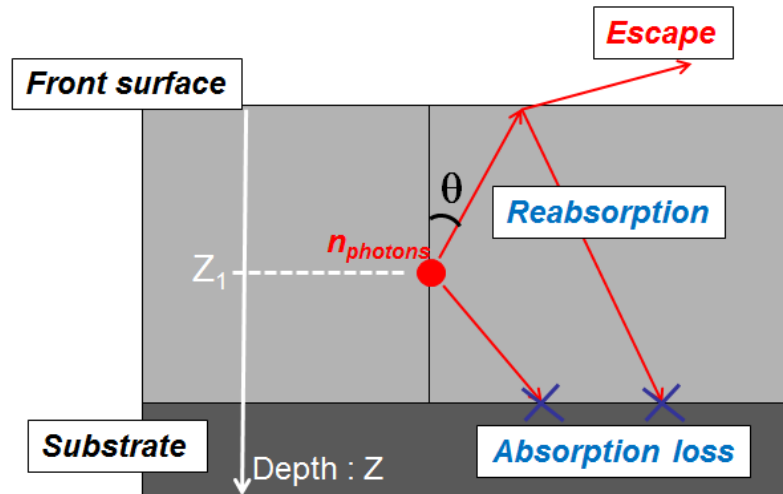


図 2-7：光学モデルの概要図

このような仮定のもと，脱出確率 P_{esc} と再吸収確率 P_{abs} は以下の式で表すことができる [37]．

$$P_{esc} = \frac{\int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^L n_{photons}(\hbar\omega, \Delta\mu, z, \theta) \exp\left(-\frac{\alpha(\hbar\omega)z}{\cos\theta}\right) (1 - R(\theta)) 2\pi \sin\theta dz d\theta d\hbar\omega}{N_{photons}} \quad (2-19)$$

$$P_{abs} = \int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^L \frac{n_{photons}(\hbar\omega, \Delta\mu, z, \theta)}{N_{photons}} \left\{ \left(1 - \exp\left(\frac{-\alpha(\hbar\omega)z}{\cos\theta}\right)\right) + \left(1 - \exp\left(\frac{-\alpha(\hbar\omega)(L-z)}{\cos\theta}\right)\right) + \exp\left(\frac{-\alpha(\hbar\omega)z}{\cos\theta}\right) R(\theta) \left(1 - \exp\left(\frac{-\alpha(\hbar\omega)L}{\cos\theta}\right)\right) \right\} 2\pi \sin\theta dz d\theta d\hbar\omega \quad (2-20)$$

ここで、 $R(\theta)$ はセル内部から見た表面反射率である。以上から、活性層での再吸収を考慮した場合のセル内部における発光再結合数 U'_{rad} は

$$U'_{rad} = (1 - P_{abs})N_{photons} \quad (2-21)$$

となる。ここで、仮定よりセル内部での擬フェルミレベルの差は一定であるため $\Delta\mu = qV$ が成り立つ。これを用いると発光再結合電流密度 J_{rad} は、 $\hbar\omega - \Delta\mu \gg 1$ の時、

$$J_{rad} = q(1 - P_{abs}) \int_0^L \int_0^\infty \frac{4\pi\alpha(\hbar\omega, z)n_r^2}{4\pi^3\hbar^3c^2} \frac{(\hbar\omega)^2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} d\hbar\omega dz \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \quad (2-22)$$

と定義される。このことから、再吸収確率が高いセルでは発光再結合電流が減少することがわかる。そして、再結合電流が低下することによって V_{oc} が増大する。これがPR効果である。今回想定した光学モデルでは、成長基板へと到達したフォトンの活性層での再吸収は0となるが、セルを薄膜化することによって裏面に到達したフォトンでも反射によって活性層に戻ってくることができ、再吸収され得る。これにより再吸収確率が基板付きのセルに比べ増大し、発光再結合電流が大幅に減少する。この効果により薄膜 GaAs セルでは基板付き GaAs セルに比べ V_{oc} が最大で 30 mV 程度増大することが見積もられている [37, 38, 39]。

2.4.2 セル表面からの放射

先程の式(2-19)を用いてセル表面から外部へと出て行く単位面積当たりのフォトン数 $N_{escaped\ photons}$ は、

$$N_{escaped\ photons} = P_{esc}N_{photons} \quad (2-23)$$

と記述することができる。ここで、GaAs や MQW セルにおける脱出確率について考える。GaAs と MQW セルともに屈折率は外部環境である空気の屈折率よりも高く、セル内部から外部への臨界角 θ_c は 16° 程度となる。この時 $\cos\theta_c \approx 1$ となることから、式(2-19)において $\cos\theta$ を1、 $R(\theta)$ を垂直反射率 $R(0)$ で表し、かつ放射角度の積分範囲を0から θ_c までとすると、セル表面から外部へと出て行く単位面積当たりのフォトン数は、

$$N_{escaped\ photons} = \int \frac{(1 - R(0))(1 - \exp(-\alpha(\hbar\omega)L))\pi}{4\pi^3\hbar^3c^2} (\hbar\omega)^2 \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \Delta\mu}{kT}\right) - 1} d\hbar\omega \quad (2-24)$$

$$= \int Absorption(\hbar\omega) \frac{\pi}{4\pi^3\hbar^3c^2} (\hbar\omega)^2 \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \Delta\mu}{kT}\right) - 1} d\hbar\omega$$

と近似することが可能である。ここで、 $(1 - R(0))(1 - \exp(-\alpha(\hbar\omega)L))$ は、垂直光を入射した際のセル内部での吸収スペクトルと一致する。詳細釣り合い理論では、吸収スペクトルが、バンドギャップより高エネルギー側では1、低エネルギー側では0となっており、これを式(2-24)に代

入ると式(2-15)と一致することがわかる。

2.5 Shockley Read Hall 再結合

§ 2.4 から発光再結合電流の導出を行うことができた。次に、非発光再結合数についての導出を行う。代表的な非発光再結合過程としてはオージェ再結合と Shockley Read Hall (SRH)再結合があげられるが、III-V 族化合物ではオージェ再結合数は SRH 再結合数や発光再結合数に比べ十分に小さいため、SRH 再結合についてのみ述べる。

SRH 再結合は禁制帯中の欠陥準位や不純物準位を介して起こる再結合過程である [40]。図 2-8 に示したような禁制帯中の深さ E_t の位置に密度 N_t の準位が存在すると仮定する。熱平衡状態では、その準位に対し電子、正孔はともに捕獲と脱出を繰り返している。

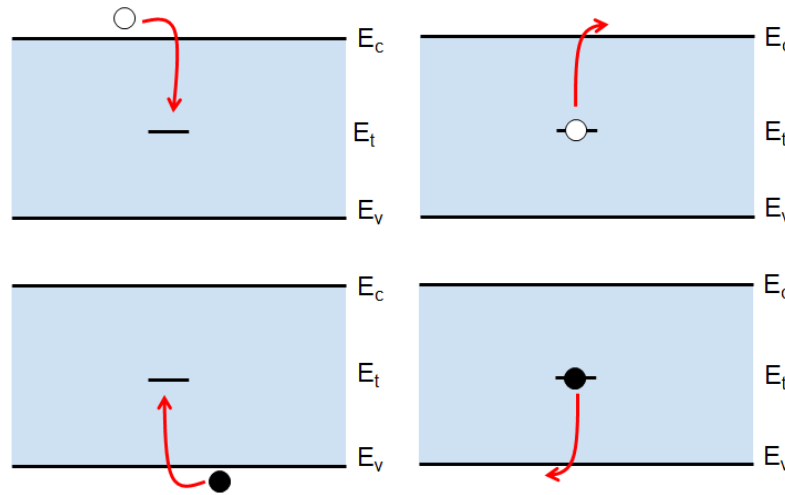


図 2-8 : SRH 再結合過程

まず、電子についてのみ考える。電子の捕獲レート U_n は

$$U_n = \sigma_n V_n n N_t (1 - f_t) \quad (2-25)$$

となる。ここで σ_n は捕獲断面積、 V_n は熱速度、 n は電子密度であり、 f_t は捕獲準位の占有確率である。次に、この捕獲準位にいた電子の脱出レート G_n は、

$$G_n = \frac{N_t f_t}{\tau_{esc}} \quad (2-26)$$

となる。この脱出時間 τ_{esc} は熱平衡状態における式(2-25)と式(2-26)を考えることで求めることができる。熱平衡状態では $U_n = G_n$ が成り立ち、

$$G_n = \sigma_n V_n n_t N_t f_t \quad (2-27)$$

と表すことができる。ただし、 n_i を真性キャリア密度、 E_i を真性フェルミ準位とすると、

$$n_t = n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \quad (2-28)$$

となる。以上から脱出も含めた電子の捕獲レートを $U_n - G_n$ と表すことができる。同様に正孔の

捕獲レート $U_p - G_p$ についても考えることができ、捕獲準位が帯電しないためには電子と正孔の捕獲レートが等しいことが必要である。この関係式から f_t を導出することができる。

$$f_t = \frac{\sigma_n V_n n - \sigma_p V_p p_t}{\sigma_n V_n (n + n_t) + \sigma_p V_p (p + p_t)} \quad (2-29)$$

先程の電子の場合と同様に正孔における捕獲断面積 σ_p 、熱速度 V_p とし、正孔密度 p と定義した。以上の関係式を用いると、SRH 再結合数は

$$U_{SRH} = U_n - G_n = U_p - G_p = \frac{np - n_i^2}{\sigma_n V_n (n + n_t) + \sigma_p V_p (p + p_t)} \quad (2-30)$$

と表すことができる。ここで、 $\sigma_n V_n$ は電子の SRH 再結合寿命 τ_n 、 $\sigma_p V_p$ は正孔の SRH 再結合寿命 τ_p と考えることができる。次にドープ濃度の違いにおける SRH 再結合を考える。ここから、SRH 再結合寿命について $\tau_n = \tau_p = \tau_{SRH}$ とし、 n_t 、 p_t や n_i は電子密度や正孔密度に比べて十分小さいと仮定する。

まず n 型にドープされている領域について考える。ここで、ドナー濃度を N_d とした時、擬フェルミレベルの差が $\Delta\mu$ である時の電子密度と正孔密度はそれぞれ

$$n = N_d \quad (2-31)$$

$$p = \frac{n_i^2 \exp(\frac{\Delta\mu}{kT})}{N_d} \quad (2-32)$$

となる。ここで、 $n \gg p$ であるので、式(2-30)から、

$$U_{SRH} \approx \frac{np - n_i^2}{\tau_{SRH}(n + n_t)} \approx \frac{p}{\tau_{SRH}} = \frac{n_i^2}{\tau_{SRH} N_d} \exp(\frac{\Delta\mu}{kT}) \quad (2-33)$$

と表すことができる。ここで、 $\Delta\mu = qV$ であるとする、このドープされた領域における SRH 再結合は理想係数が 1 のダイオード曲線に従うことがわかる。p 型にドープされている領域についても同様のことが言える。

次にドープされていない、真性領域について考える。ここで、電子密度と正孔密度が等しいとすると、

$$U_{SRH} = \frac{n^2 - n_i^2}{\tau_{SRH}(2n + n_t + p_t)} \approx \frac{n}{2\tau_{SRH}} = \frac{n_i}{2\tau_{SRH}} \exp(\frac{\Delta\mu}{2kT}) \quad (2-34)$$

と記述することができる。この時、ドープされていない領域における SRH 再結合は理想係数が 2 のダイオード曲線に従うことがわかる。ただし、実際には内部電界の影響などにより電子密度と正孔密度が等しくならないため、理想係数が 2 より小さくなる。図 2-9 に電子密度と正孔密度の比率と SRH 再結合数の関係を示す。 $n = p$ の時、最も強く SRH 再結合が起きており、ドープなどによって電子、または正孔のどちらか一方に偏った場合、SRH 再結合は減少する。

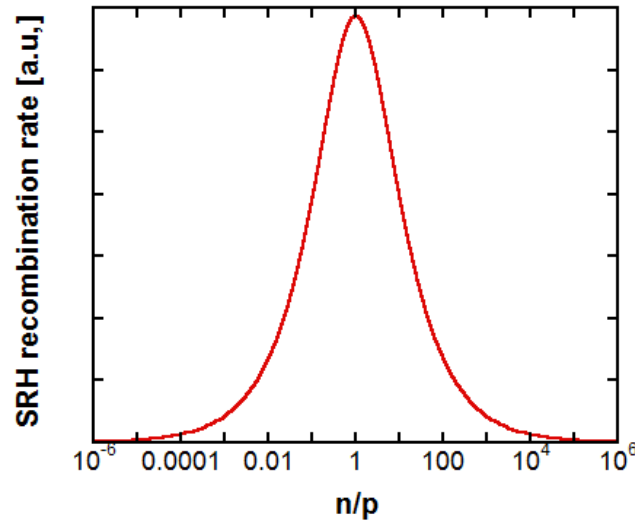


図 2-9：電子密度と正孔密度の比率と SRH 再結合数の関係

2.6 ダブルダイオードモデル

式(2-6)において、太陽電池における暗電流を示した。その暗電流では、発光再結合も非発光再結合も理想係数が n のダイオード曲線に従うと考えたが、発光再結合と非発光再結合は異なる過程によって生じているため、1つの理想係数で表すのは困難である。このため、2つのダイオード曲線を重ねることで2つの理想係数を持つ暗電流を表すことが提案された。これがダブルダイオードモデルである。この時、暗電流は

$$J_{dark}(V) = J_{01} \left(\exp\left(\frac{qV}{n_1 kT}\right) - 1 \right) + J_{02} \left(\exp\left(\frac{qV}{n_2 kT}\right) - 1 \right) \quad (2-35)$$

となる。ここで、§2.4でも述べたように、発光再結合は理想係数が1のダイオード曲線に従うことが予測されるため $n_1 = 1$ とすることが多い。さらに、SRH再結合については式(2-33)と式(2-34)から、ドーピングされた領域では理想係数が1、ドーピングされていない領域で電子密度と正孔密度が等しい場合は理想係数が2のダイオードに従う。以上から本研究では $n_2 = 2$ とする。ここで再結合飽和電流密度 J_{01} は主に発光再結合数とドーピングされた領域のSRH再結合数の総和を表し、再結合飽和電流密度 J_{02} はドーピングされていない領域のSRH再結合数を表している。

さらに、式(2-35)を用いて実測で得られた暗電流のフィッティングを行うことで、 J_{01} や J_{02} の値を抽出することができる。しかし、実際の暗電流は寄生抵抗成分の影響も含んでいるため、式(2-35)を

$$J_{dark}(V) = J_{01} \left(\exp\left(\frac{q(V - J_{dark}(V)AR_s)}{kT}\right) - 1 \right) + J_{02} \left(\exp\left(\frac{q(V - J_{dark}(V)AR_s)}{2kT}\right) - 1 \right) + \frac{V + J_{dark}(V)AR_s}{R_{sh}} \quad (2-36)$$

と書き換える必要がある。

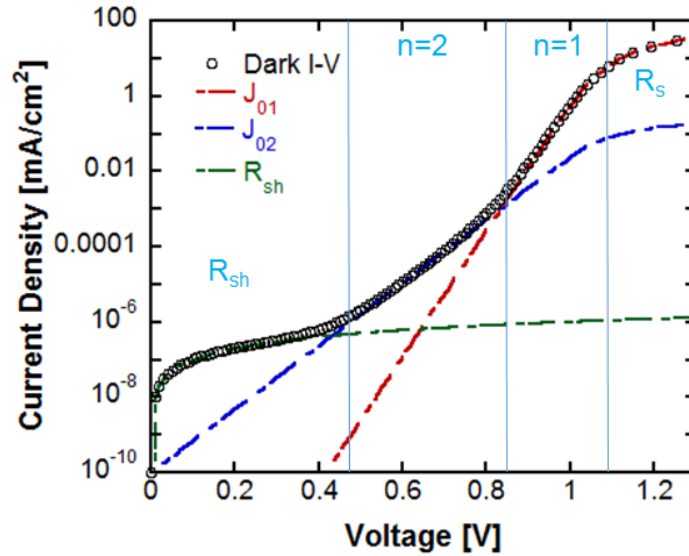


図 2-10: 暗電流のフィッティングによる J_{01} や J_{02} の抽出

この時、式(2-36)を用いて暗電流の解析を行った場合、図 2-10 のようになる。ここで、暗電流を 4 つの領域に分割することによってそれぞれの値を抽出することができる。低電圧側から数えて 1 番目の領域からは並列抵抗成分、2 番目の領域からは J_{02} 、3 番目の領域からは J_{01} 、そして 4 番目の領域からは直列抵抗成分を抽出することが可能である。

2.7 重ね合わせの原理

太陽電池の光照射下における電流電圧特性は式(2-7)から光電流と暗電流の差分によって表されている。この時、光電流が印加電圧によらず一定で J_{sc} と一致すると仮定することができれば、暗電流を J_{sc} 分だけ平行移動することで光照射下における電流電圧特性を見積もることが可能である。これを重ね合わせの原理と呼ぶ。しかし、直列抵抗の影響が無視できない程大きい場合や光照射によってバンド構造自体が変化してしまう場合などには適応することができない。ここで、この重ね合わせの原理を用いることで MQW 層のキャリア輸送を定量的に評価できることが知られている。このキャリア回収効率 (Carrier Collection Efficiency : CCE)測定法について説明する [24]。

2.7.1 キャリア回収効率 (Carrier Collection Efficiency)

この CCE 測定では、「光励起されたキャリアが、印加電圧 V の時に p-n 接合部から外部回路に取り出される割合」を求めることができる。まず、光照射下における電流電圧特性と暗電流の測定を行う。次に、各印加電圧における光照射下における電流電圧特性と暗電流の差分を求め、これを回収電流と定義する。

$$\Delta J(V) = J_{Light}(V) - J_{Dark}(V) \quad (2-37)$$

キャリアは、内部電界が強いほど p-n 接合部から外部回路へと取り出されやすい。そのため、逆

方向電圧印加することによって回収電流が飽和した時、p-n 接合部からのキャリア回収効率を100%と定義する。この時の回収電流の飽和値を J_{sat} とすると、CCEは

$$CCE(V) = \frac{\Delta J(V)}{J_{sat}} \quad (2-38)$$

と算出することが可能である。

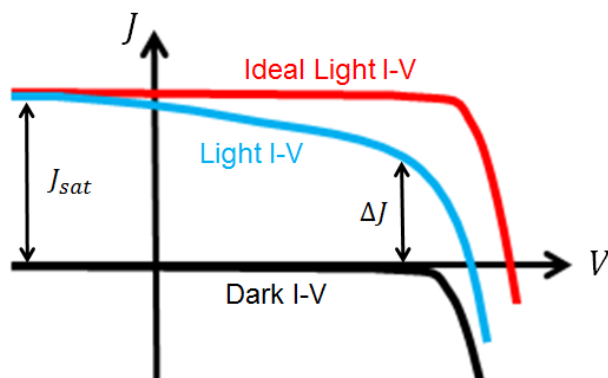


図 2-11：キャリア回収効率測定の概要図

第3章 薄膜太陽電池の作製

3.1 光閉じ込め効果

§ 1.5.1 すでに述べたように、光閉じ込め効果は拡散長の比較的短い多結晶 Si やアモルファス Si などの分野において、光学的に薄い層でも十分な光吸収を得るために用いられてきた。この光閉じ込め効果の理論限界値は 1982 年 Yablonoitch らによって提唱され、最大で光路長を $4n_r^2$ 倍 (n_r : 屈折率)まで増大できるとした [41]。その後 Si 太陽電池の分野において、この光閉じ込め効果を用いた光路長の増大が数多くの報告されている。例えば単結晶 Si 太陽電池においては、ウェットエッチングの異方性を利用することで、容易にランダムピラミッド型散乱体が形成できることが知られている [42]。さらに、アモルファス Si などの薄膜セルにおいては、光を局所的に閉じ込めるために金属を用いたプラズモニック構造が提案され、その効果を実証されている [43, 44]。しかし、このプラズモニック構造では、金属による強い吸収損失が避けられず、さらに波長依存性を持つという欠点がある。このような光閉じ込め効果は、不十分な光吸収という課題を持つ MQW 太陽電池に応用可能であり、有用な手法であると考えた。そこで本研究では、ウェットエッチングを用いてサイズが数 μm の三角型溝構造の作製を行った。これは、閉じ込める光の波長よりも十分大きい構造であるため、波長依存性を持たず、MQW 層の構造によりバンドギャップを変化させた場合にも常に同様の光閉じ込め効果を期待することができる。さらに、フォトリソグラフィとウェットエッチングを用いる作製方法によって、再現性が高く均一な形の光閉じ込め構造が得られる。

3.2 作製プロセス

既に先行研究において、光閉じ込め構造を導入した薄膜 MQW 太陽電池の作製に成功している [45, 46]。そこで本研究では、まず作製プロセスの改善を行い、薄膜セルの特性向上を目指した。作製プロセスの概略図を図 3-1 に示す。

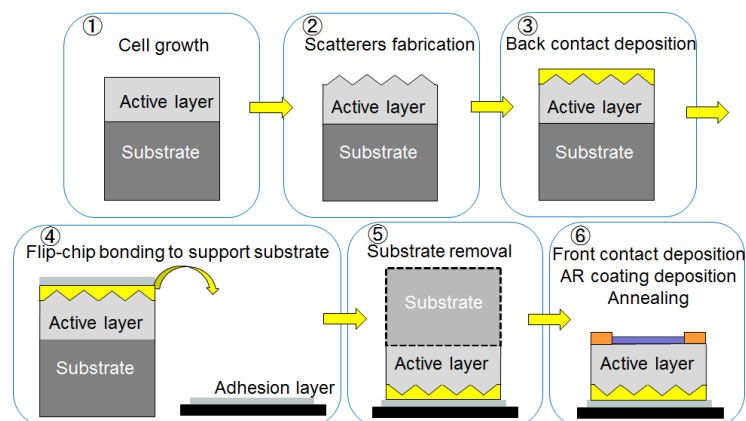


図 3-1: 作製プロセスの概略図

ELO法を用いた基板の再利用を行い、作製コストの大幅な低減を最終的な目標としている。しかし、本研究では光閉じ込め構造を導入した薄膜MQWセルの有用性の実証を最大のテーマとしたため、作製プロセスがより容易であるウェットエッチングによる基板除去プロセスを採用した(図3-1⑤)。

光閉じ込め構造を導入した薄膜MQWセルの作製プロセスは主に2つの行程が存在する。セルは成長基板からサポート基板へと反転、転写するため(図3-1④)、結晶成長時の表面は最終的に裏面となる。そのため有機金属気相成長法(Metal organic vapor phase epitaxy: MOVPE)法により結晶成長される構造は反転構造となっている。このMOVPE法は有機金属化合物の気体が反応路に運ばれ、反応主の基板表面での吸脱着、表面拡散、格子形成によって薄膜結晶を基板の方位に応じて結晶成長させる技術である。ここで結晶成長によって作製された層構造を断面走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)によって撮影した画像を以下に示す。

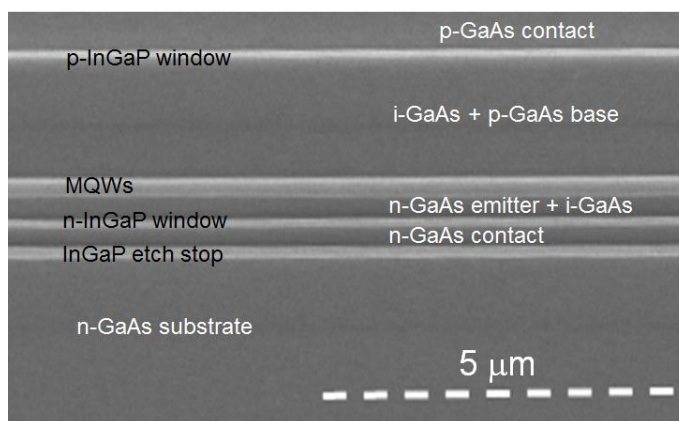


図 3-2: 薄膜 MQW セルの層構造

このように結晶成長されたセルの表面に三角型の溝構造を形成する。これが1つ目の工程である。その次に基板を反転、サポート基板へと転写を行う。さらに、選択性ウェットエッチングを利用して基板を除去することでセルの薄膜化を行う。これが2つ目の工程である。最後に表面電極と反射防止膜(ARC)を形成し、表面電極の加熱処理を行う。

3.2.1 散乱体の形成

セル内部で光を散乱し閉じ込めるための溝構造形成を行う。この際、III-V族化合物におけるウェットエッチングの異方性を利用している。GaAsにおけるウェットエッチングでは、面方位によってエッチング速度に差異が見られることが知られている[47]。GaAsは閃亜鉛鉱構造の結晶であり、(111)面のエッチング速度が他の面に比べて遅い。さらに閃亜鉛鉱構造では(111)面での極性の違いが存在する。III族原子の未結合手が(111)面に対して垂直に突き出しているものがIII族極性、V族原子の未結合手が(111)面に対して垂直に突き出しているものがV族極性であるが、III族極性の面はV族極性の面に比べてエッチング速度が極端に遅い[48]。この性質を利用することでp-GaAs contact層表面に散乱構造を形成することができる。この時、図3-3に示されている

ように、GaAs 表面にフォトリソグラフィーによってライン状にフォトレジストをパターンニングしウェットエッチングを行うことで溝構造を形成することができる。

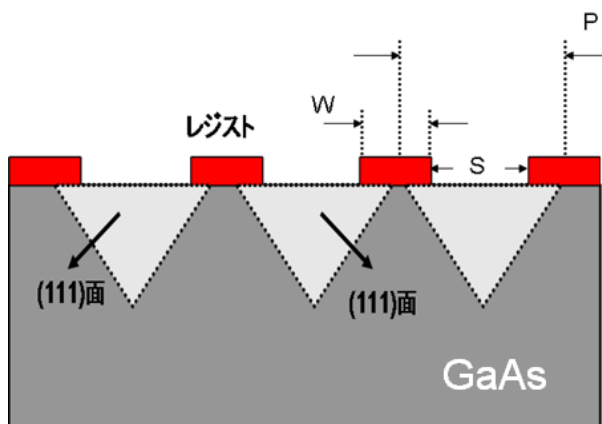


図 3-3：裏面散乱体作製プロセスの概略図

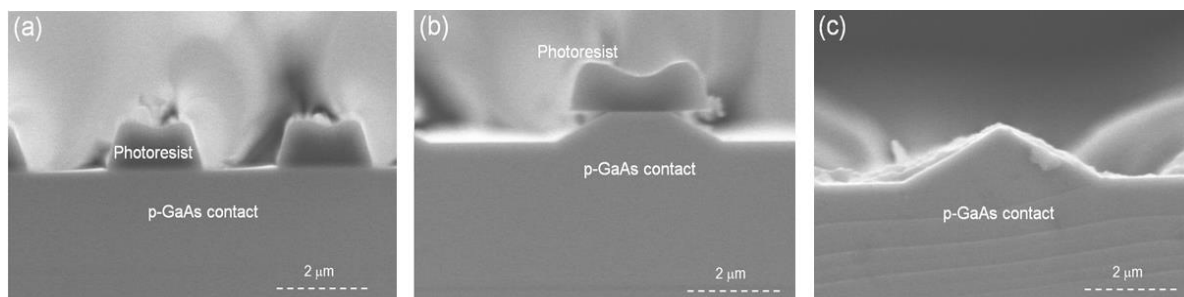


図 3-4：裏面散乱体作製過程における断面 SEM 像

(a)フォトリソグラフィーによるパターンニング (b), (c)ウェットエッチングによる散乱体の形成

この時、図 3-3 で示されているレジスト幅 W 、パターン周期 P 、さらに使用するエッチング溶液の種類と濃度について最適化を行うことで図 3-5 に示されている溝構造の作製に成功した。この時、レジスト幅を $4\ \mu\text{m}$ 、パターン周期を $6\ \mu\text{m}$ とし、使用したエッチング溶液は 29% NH_4OH と 30% H_2O_2 と水を $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:75$ の割合で混合したものをを用いた。

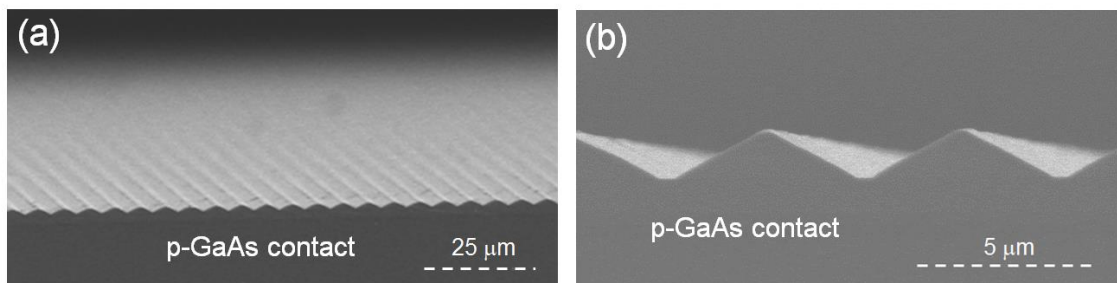


図 3-5：三角型溝構造の断面 SEM 像

以上の工程を用いて散乱構造の作製を行った。その後、p-GaAs contact 層表面に Ag を 5 nm, Au

を 400 nm 蒸着した. この Ag/Au 層は裏面電極として働く一方で, 裏面反射鏡としての働きも担っている. 次に薄膜化プロセスを行う.

3.2.2 薄膜化プロセス

薄膜化プロセスにおける概要図を図 3-6 に示す.

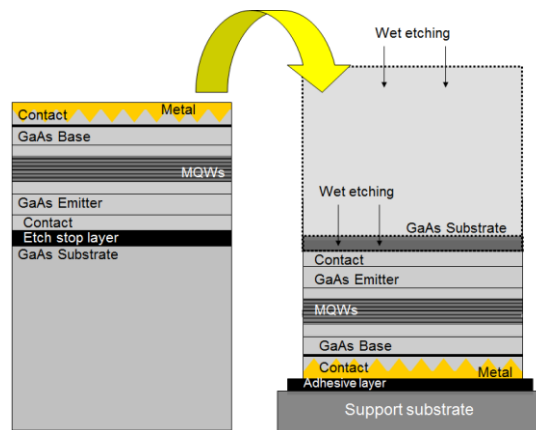


図 3-6: 薄膜化プロセスの概要図

このプロセスではセルを反転させ, サポート基板へと転写する. ここで, サポート基板とセルをつなぐ接着層によって薄膜化後のセルの安定性が大きく左右されるため, この接着層は非常に重要な役割を担う. 今回, 接着層として In と耐熱性ポリマーの 2 つを検討した. 次に, それぞれの接着層を用いた際の詳細な作製手順について説明する.

(1) In 接着層

In は融点が 156.6 °C と低く, ホットプレート上で加熱することで容易に液化する. そのため, ホットプレート上で加熱し液化状態の In をサポート基板表面とセル表面に塗布し, 両面を接着し, そのまま冷却することで転写が完了する. このように In を用いた転写方法では, その融点の低さから容易に接着することが可能であるが, 一方で薄膜化プロセス後に融点以上の加熱処理を行うことができなくなる. そのため表面電極形成後, 電極を合金化しオーミック接触を実現するための加熱処理を行うことができない.

(2) 耐熱性ポリマー接着層

耐熱性ポリマーとしてベンゾシクロブテン (Benzocyclobutene : BCB, 商標 : CYCLOTENE) を用いることを検討した. 理由として BCB は, Si 基板上に発光デバイスを転写し光集積回路を作製する際にも用いられ, 半導体同士を接着させることができることが知られているためである [49]. そのため, 今回は Si 基板をサポート基板として使用することとした. しかしセル表面は Ag/Au 層で覆われており, この Ag や Au 層と BCB を接着させることができない [50]. この理由として, この Ag や Au 層表面には酸化膜が形成されず, BCB と結合することができないと考えら

れている。そこで、この Ag/Au 層と BCB の間に熱硬化性ポリイミド (商標 : Photoneece™ PW1000)を挿入することでセルとサポート基板とを安定に接着することが可能となった。まずサポート基板表面に BCB を、セル表面に熱硬化性ポリイミドを薄くスピコートで塗布する。次に、200℃まで加熱した状態でセルとサポート基板との接着を行う。さらに、完全にこの熱硬化性ポリイミドと BCB を固化させるため、5 Pa の圧力を印加しつつ 250℃まで加熱し 20 分間保持する。加熱することで熱硬化性ポリイミドに含まれている空気が膨張し、熱硬化性ポリイミド自体が凝縮しようとするが、圧力をかけていることによって接着層の膜厚を均一に保ったまま転写することが可能である。

(1)または(2)の手法によってセルとサポート基板の接着を行った後、選択性ウェットエッチングによって基板の除去を行う。ここで etch stop 層として InGaP 層を成長基板と活性層の間に挿入しておくことで、成長基板のみをエッチングし、活性層を保護することができる。この時、29 % NH₄OH と 30 % H₂O₂ と水を NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:2 の割合で混合したエッチング溶液によって成長基板の除去を行った。このエッチング溶液では etch stop 層である InGaP 層を除去することはできないため、成長基板を完全に除去した後で 35 % HCl を用いて InGaP 層のエッチングを行った。これらの工程によりセルを薄膜化後、表面電極として AuGe 300 nm と Au 500 nm を蒸着し、耐熱性ポリマーを接着層に用いたセルの場合には表面電極の加熱処理を行った。この時の加熱処理は 275 °C で 3 分という条件で行われた。最後に、ZnS/SiO₂ の 2 層構造を用いた反射防止膜をスパッタリングによって形成した。以上が光閉じ込め構造を導入した薄膜 MQW 太陽電池の作製プロセスである。

3.3 薄膜セルの光照射下における電流電圧特性の評価

3.3.1 表面電極のための加熱処理の効果

In を用いて薄膜化プロセスを行ったセルの断面 SEM 像を図 3-7 (a)に示す。成長基板を除去し厚さが数 μm の薄いセルの作製に成功していることがわかる。次に別のセルにおいて耐熱性ポリマーを用いた薄膜化プロセスを行った。同様に、その断面 SEM 像を図 3-7 (b)に示す。こちらの方法を用いても厚さが数 μm の薄いセルの作製に成功していることがわかる。

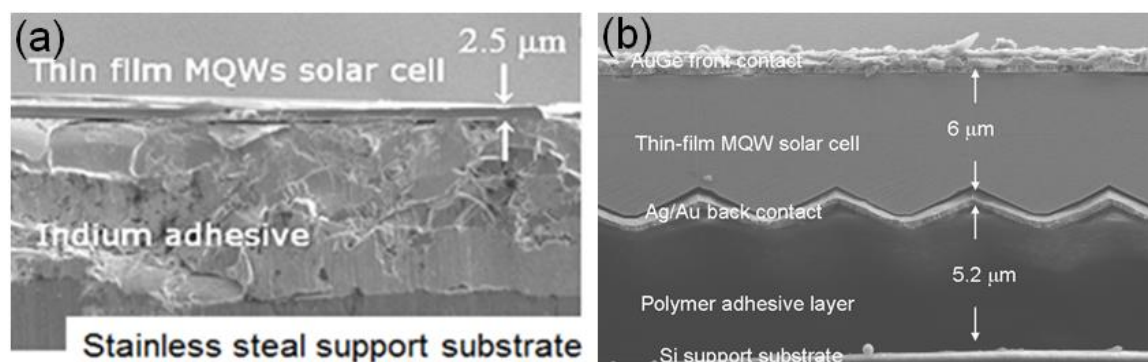


図 3-7 : (a) In 接着層 (b) 耐熱性ポリマー接着層を用いた薄膜セルの断面 SEM 像

次に、これら2つの手法を評価するため、光照射下における電流電圧特性を測定した。図3-8に結果を示す。耐熱性ポリマーを用いた薄膜化プロセスでは表面電極形成後に加熱処理を加えることで、AuGe/Au表面電極とn-GaAs contact層との界面でオーミック接触として機能するようになる。そのため、Inを用いた薄膜化プロセスの場合と比べ曲線因子の向上が見られた。この時、曲線因子はInを用いた薄膜化プロセスの場合では69%であるのに対し、耐熱性ポリマーを用いた薄膜化プロセスの場合では、275℃で3分の加熱処理により79%へと改善した。

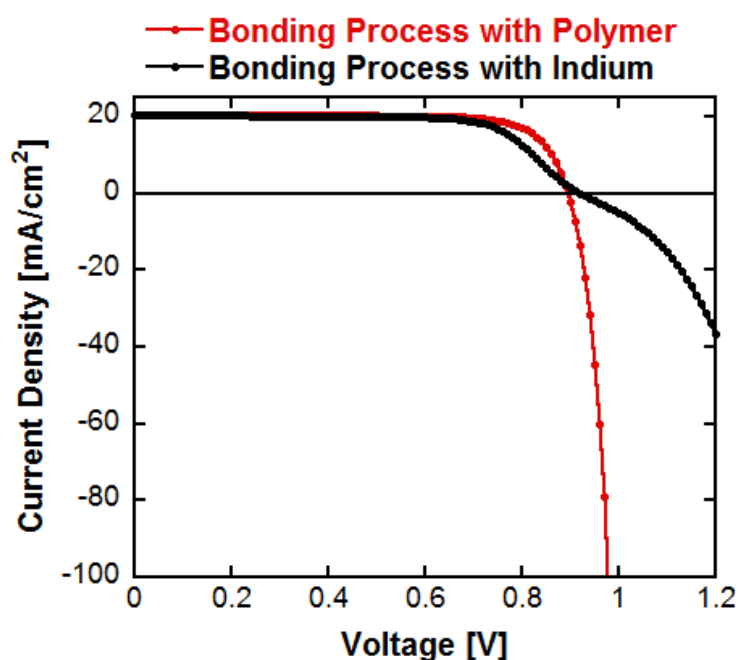


図3-8：薄膜セルにおける光照射下での電流電圧特性

以上から、薄膜化プロセスにおいては耐熱性ポリマーを用いることとした。次に参照用GaAsセルを用いて、さらなる薄膜化プロセスの検証を行った。

3.3.2 薄膜GaAsと基板付きGaAsのセル特性比較

薄膜GaAsセルと基板付きGaAsセルの2つを作製し、その特性を比較することで薄膜化プロセスのより詳細な検証を行った。セルの構造を図3-9に示す。薄膜GaAsセルでは、散乱体の形成を除く前節で述べた作製プロセスによって作製された。そのため、最終的なセル構造は反転しており、この反転後の構造が基板付きGaAsセルと一致するよう層構造の設計を行った。ここで、基板付きセルは裏面Ag/Au電極の形成、表面AuGe/Au電極の形成と電極の加熱処理という3つの工程から作製されるが、これら全てのプロセスは薄膜セルにおけるプロセスと同様の条件で行った。つまり、作製プロセス後の薄膜GaAsセルと基板付きGaAsセルでは、構造と電極については全く同じである。以上から、この2つのセルの特性を比較することによって薄膜化プロセスのみの検証を行うことが可能である。

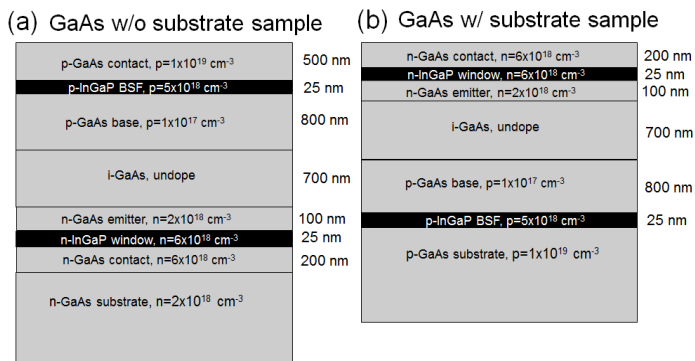


図 3-9: 参照用(a) 薄膜 GaAs (b) 基板付き GaAs セルの構造

これら 2 つのセルの照射下における電流電圧特性と外部量子効率の測定結果を図 3-10 に示す。今回のセルはともに反射防止膜の形成は行っていない。

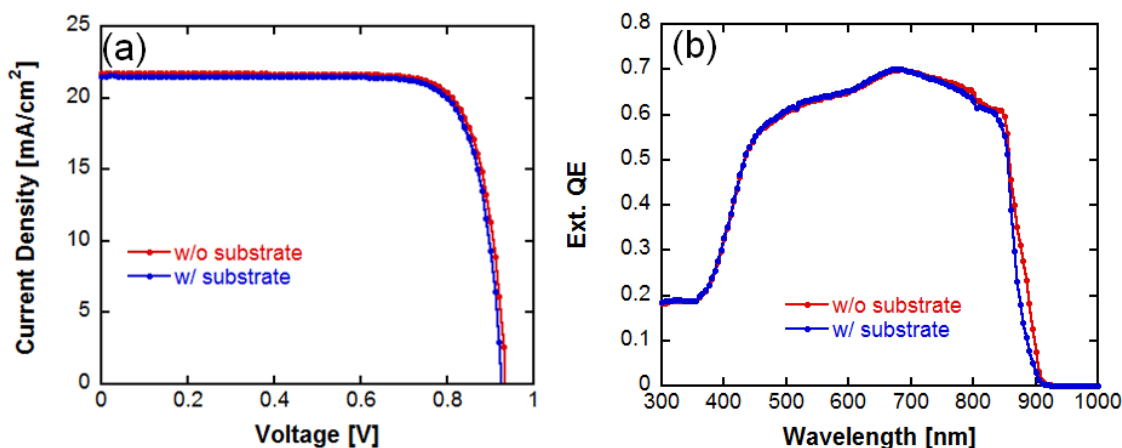


図 3-10: 薄膜 GaAs セルと基板付き GaAs セルにおける
(a) 照射下での電流電圧特性 (b) 外部量子効率

図 3-10 (a)に示されている照射下における電流電圧特性の結果から、薄膜 GaAs セルと基板付き GaAs セルでは有意な差は見られなかった。これにより、薄膜化プロセスによる影響は小さく、薄膜セルでも通常のセルと同様の特性を示すことがわかった。その一方で薄膜 GaAs セルでは PR 効果による V_{oc} の増大が期待されたが、この効果も得られなかった。これは、今回の GaAs セルにおける V_{oc} はともに 0.93 V 程度であり、PR 効果が得られているセルと比べると低く、内部での再結合過程は非発光再結合が支配的であると推測できる [10]。これにより、特性が非発光再結合電流で決まっていることに起因している。それに加えて薄膜化することによる光吸収の増大も期待されたが、今回のセル構造では吸収損失層である p-GaAs contact 層が 500 nm と厚いために、図 3-10(b)に示されている外部量子効率の結果に大きな差異が得られていない。以上により薄膜化プロセスによるセル特性への悪影響がないことが確認された。

3.4 薄膜 MQW セルの特性評価

次に MQW セルを用いて光閉じ込め構造を導入した薄膜セルの作製を行った。セルの構造を図 3-11 に示す。

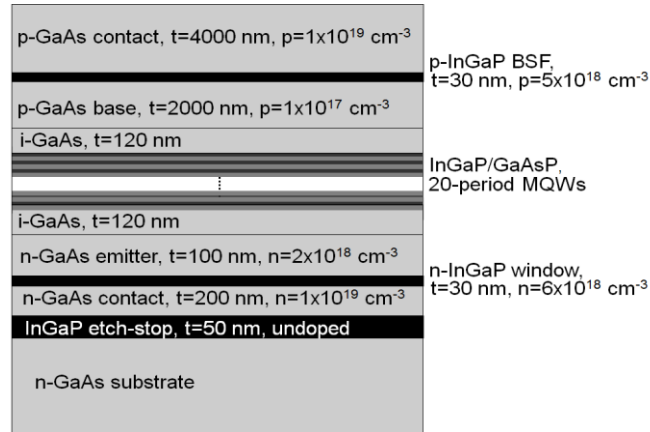


図 3-11：薄膜 MQW セルの構造

まず、裏面に散乱体を作製せず平坦な裏面構造を持つ参照用セルを用意した。そして、裏面に散乱体を形成したセルを作製し、外部量子効率の測定、比較を行った。

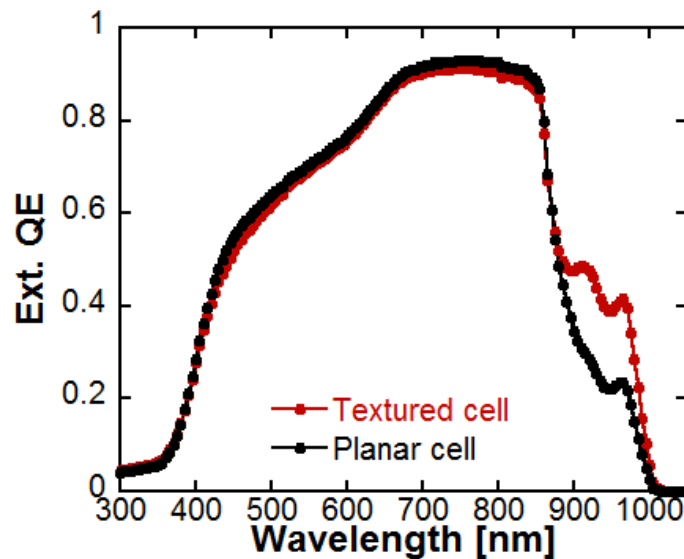


図 3-12：薄膜 MQW セルと裏面散乱体を導入した薄膜 MQW セルにおける外部量子効率

この結果から散乱体によって光路長が増大し、MQW 層の吸収増大が得られていることが実証された。さらに、この吸収量から光路長の見積もりを行った

$$Absorption = (1 - R)(1 - \exp(-ad)) \quad (3-1)$$

ここで、 R は表面の反射率、 α は吸収係数、 d は実効的な光路長を表す。参照用セルにおいては、光は裏面で反射し表面へと戻ってくるため、光路長は実際の MQW 層の厚みの 2 倍と推測される。

これらの結果から、散乱体を導入した薄膜 MQW セルの実効的な光路長は MQW 層の厚みの 3.9 倍と見積もられた。

次に光線追跡法を用いて、この光路長増大の効果の検証を行った。シミュレーションを行うにあたり裏面散乱体の構造を模擬する必要があるが、図 3-13 に示す SEM 像から溝構造断面に現れる三角形の底角 ϕ を 20° 、周期を $6\ \mu\text{m}$ とした。さらに裏面での反射率を散乱体への入射角度によらず一定とし、これを 94 % とした。これは、屈折率から計算される Au と GaAs の界面反射率に相当する。この時、光線追跡法を用いたシミュレーションの結果は、この裏面散乱体によって実測値よりも高い 5.5 倍の光路長の増大が得られ、この実測値とシミュレーション値との差異が生じる原因について考察した。

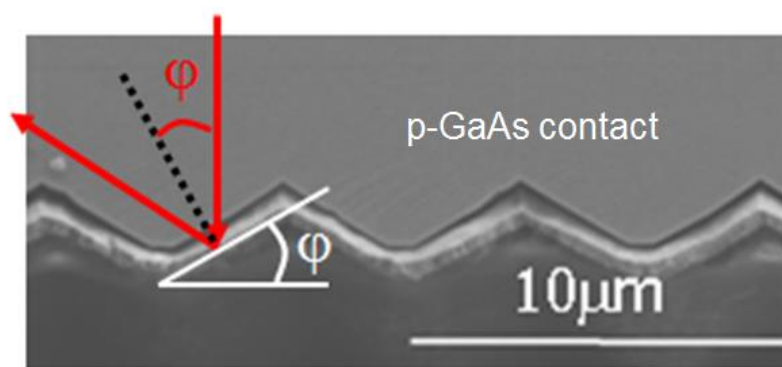


図 3-13：散乱体の断面 SEM 像

3.4.1 光学損失の評価

シミュレーションと実測値との差異の原因として、光学損失による影響を考慮した。この時、光学損失として GaAs 層における吸収損失と裏面反射鏡による光学損失の 2 つが考えられる。

(1) GaAs 層における吸収損失

光閉じ込め効果による吸収増大が観測されたのは GaAs のバンドギャップよりも長波長領域のため、本来 GaAs 層による吸収損失は起こり得ない。しかし、自由電子吸収による吸収損失は GaAs 層でも起こり得る。そのため、自由電子吸収量を測定することにより GaAs 層による吸収損失を見積もった。層内部の自由電子密度が高いほど自由電子吸収が高くなるため、最もドーパ濃度の高い層である p-GaAs contact 層の自由電子吸収量に注目した。そこで、p-GaAs contact 層と等しいドーパ濃度 ($10^{19}\ \text{cm}^{-3}$) を持つ p-GaAs 成長基板の自由電子吸収量をフーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy : FTIR) を用いて測定した。その結果から、p-GaAs 成長基板の厚みを $350\ \mu\text{m}$ とした時の吸収係数を求めた。図 3-14 に p-GaAs contact 層の厚さを $4\ \mu\text{m}$ とした場合の吸収量も合わせて示す。この時、GaAs のバンドギャップよりも長波長領域における吸収量は 0.5 % 以下となった。

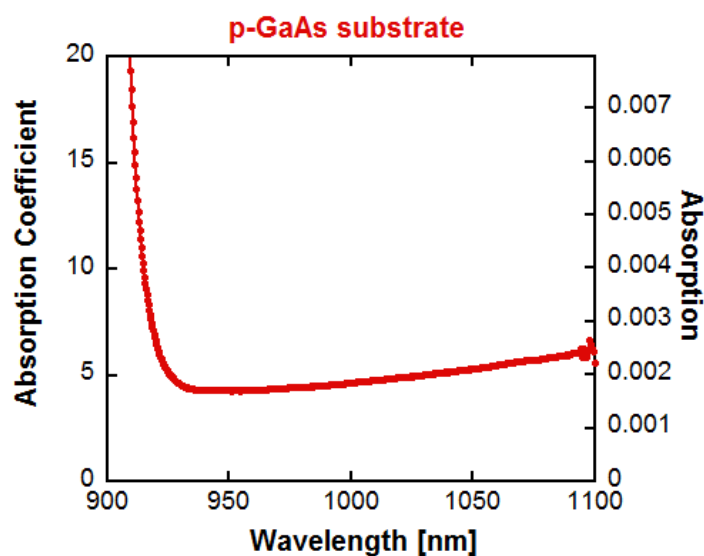


図 3-14 : p-GaAs 成長基板を用いた自由電子吸収量測定

光閉じ込めによって得られる光路長の増大は 5 倍程度なので、この厚さ $4 \mu\text{m}$ の p-GaAs contact 層を 5 回通過すると考えられ、この時最大で吸収損失は 2.5 % 程度である。よって、GaAs 層における自由電子による吸収損失が光閉じ込め効果を低下させている主要因ではないと考えられる。

(2) 裏面反射鏡の光学損失

次に裏面反射率における光学損失に着目した。ELO プロセスを用いて作製された薄膜 GaAs セルにおいても裏面反射率がセル特性に大きく影響することが示されている [10, 51]。セルの製造プロセスにおいて、表面電極を合金化し電極の接触抵抗を低減させる際の加熱処理が、裏面反射率に影響を及ぼすという事例が報告されている [9]。図 3-15 にその報告例を示す。

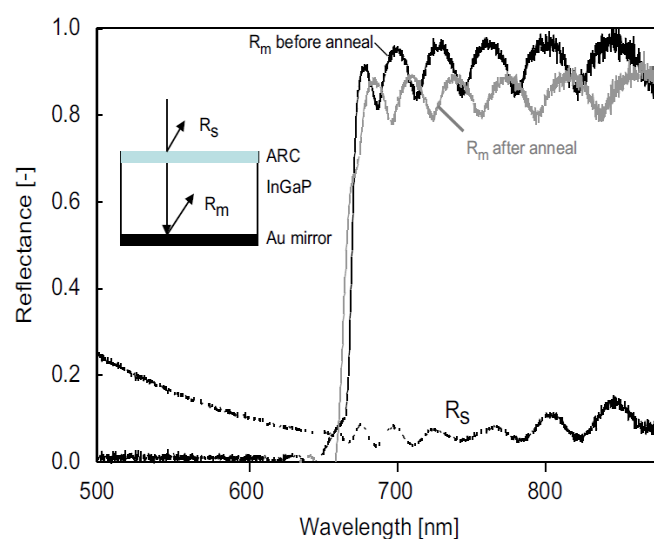


図 3-15 : 加熱処理が与える裏面反射率への影響 [9]

この報告では、裏面反射鏡として Au の単層膜を用いており、この裏面反射鏡を 175°C で 1 時間加熱したときに 8 % 程度の反射率の低減が観測されている。原因として加熱処理により半導体と Au の界面における凹凸が増加したためと考えられている。この結果から、今回の光閉じ込め効果を導入した薄膜 MQW セルにおいても加熱処理による裏面反射率の低下が懸念される。そこで、絶縁 GaAs 基板 (SI-GaAs) を用いて裏面反射率の推定を行った。まず、この SI-GaAs 基板の自由電子吸収量を見積もるため FTIR 法による吸収スペクトルの測定を行い、吸収係数を求めた。

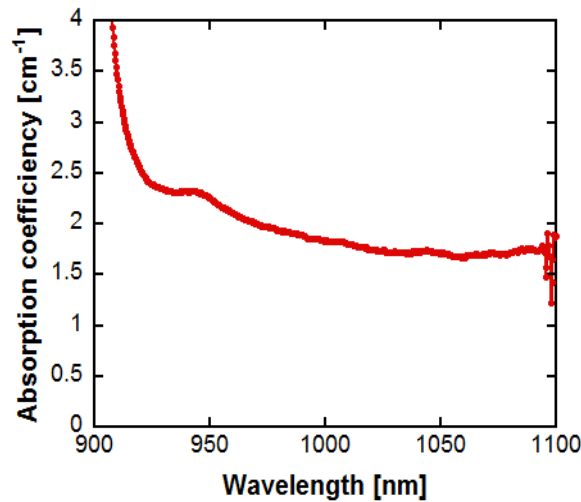


図 3-16 : SI-GaAs 成長基板を用いた自由電子吸収量測定

この SI-GaAs 基板の裏面に反射鏡として Ag/Au を蒸着し、表面における垂直反射率を測定した。この時、表面における垂直反射成分は SI-GaAs 基板内部での多重反射の影響が含まれるため、裏面における反射率を見積もることができる。次に、Ag/Au を裏面に蒸着した後、薄膜化プロセスにおける 250°C で 20 分の加熱処理と 275°C で 3 分の表面電極の加熱処理とを施し、表面における垂直反射率を再度測定した。これにより、加熱処理が裏面反射率に与える影響を見積もることができる。

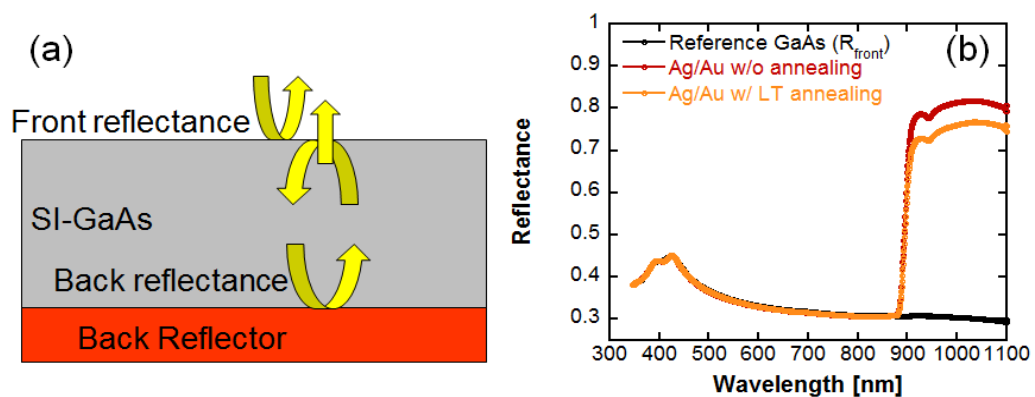


図 3-16 : (a) SI-GaAs 成長基板を用いた表面垂直反射率の概要図 (b) 表面垂直反射率の測定結果

図 3-16(b)から、加熱処理を施した後で SI-GaAs 基板表面における垂直反射率が GaAs のバンドギャップよりも長波長側で低下していることがわかる。これは裏面反射率が低下していることに他ならない。ここで、内部の多重反射を考えると裏面反射率と表面における垂直反射率の関係は

$$R_{Measured} = R_{front} + \frac{(1 - R_{front})^2 \exp(-2\alpha d) R_{back}}{1 - \exp(-2\alpha d) R_{back} R_{front}} \quad (3-2)$$

と表せる。ここで R_{front} は GaAs と空気の界面での反射率を表し、非研磨の粗い裏面を持つ参照用 GaAs 基板の表面反射率を測定することで求めた。この参照用 GaAs 基板では、裏面からの垂直反射成分は無視できるほど小さいと考えられ、表面での垂直反射成分のみを測定していると考えられる。 α は先程測定した SI-GaAs の吸収係数、 d は成長基板の厚み、 R_{back} は裏面反射率である。式(3-2)を用いて、裏面反射率を求めた。

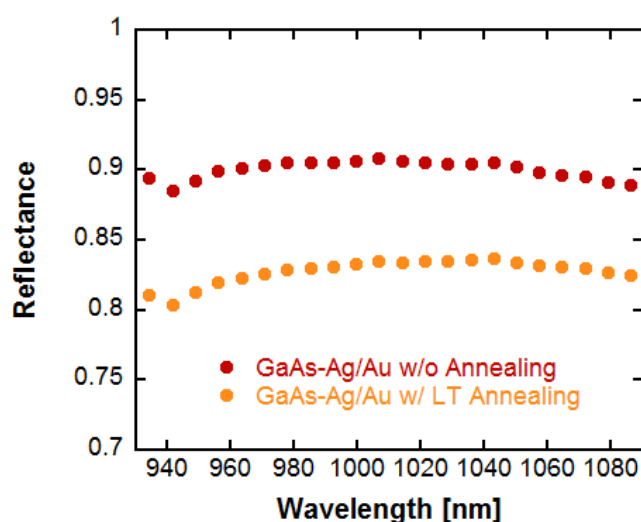


図 3-17: 加熱処理前後における裏面 Ag/Au 反射鏡の反射率

この結果から、加熱処理によって裏面反射率が 10 %程度低下することがわかった。以上の結果から、加熱処理による裏面反射率の低下が、光閉じ込め効果を低減させている主要因であることが予想された。そのため、裏面反射率を増大させることが光閉じ込め効果を最大化するために必要となる。

3.4.2 誘電体膜による裏面反射率の増大

薄膜 Si 太陽電池において、裏面に誘電体による多層膜を形成し裏面反射率を増大させる結果が報告されている [52]。この多層膜は分布ブラッグ反射鏡 (Distributed Bragg Reflector : DBR) と呼ばれ、屈折率の高い層と低い層を交互に積層することによって光の干渉を用いて反射率を増大させている。この結果から、裏面電極と GaAs 層の間に誘電体を挿入することで裏面反射率の増大が期待される。しかし、裏面散乱体を導入した際には散乱体への入射角は一定ではないため、多層膜による反射鏡の設計は困難である。そこで、本研究では裏面電極と SiO₂ 単層誘電体膜から

なる構造を用いることによって、セル表面における反射率の増大を検討した。

まず、 SiO_2 を Si 基板の上にスパッタリングし、分光エリプソメトリを用いて屈折率と消衰係数を測定した。以下に結果を示す。

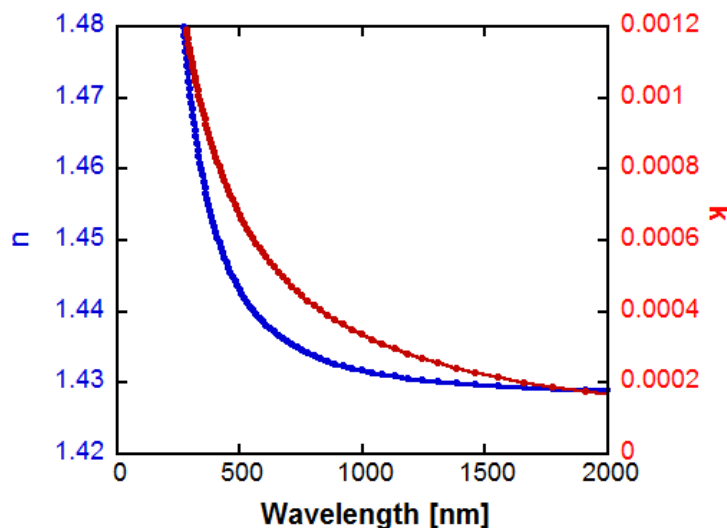


図 3-18 : SiO_2 の屈折率と消衰係数の測定結果

この結果を用いて、裏面反射率を増大させるために必要な SiO_2 の膜厚を算出した。ここで計算手法として特性マトリクス法を用いた [53]。この特性マトリクス法では多層膜構造において光が各層を通過した際における減衰も含んだ位相変化量を特性マトリクスで表すことを行う。そして各層の界面の境界条件から全ての多層膜を通過した際の位相変化量は、この各層の特性マトリクスを掛け合わせたもので記述することができる。

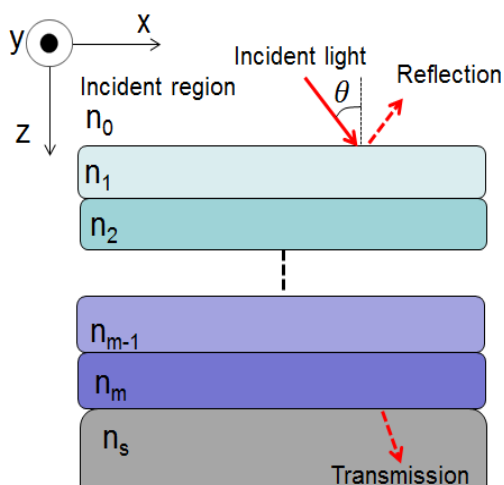


図 3-19 : m 層からなる多層膜での表面反射率の計算モデル

ここで、まず各層の特性マトリクスがどのように求められるかについて説明する。まず、この多層膜中にある単層膜について考える。この屈折率が n である単層膜中を光が図のような角度 θ で伝播している。ここで、電場ベクトルが y 軸を向いている s 偏光だとすると電場の y 軸方向成分を E_y は z 軸正方向に進む進行波と負方向に進む反射波の重ね合わせで表される。

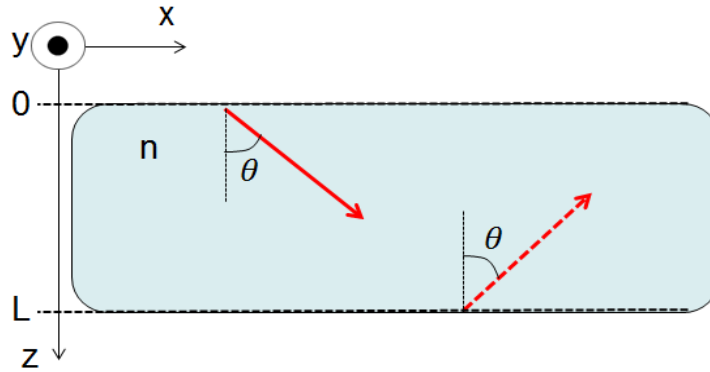


図 3-20: 第 i 層における反射率

$$E_y = A \exp\left(ik_+ \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}\right) + B \exp\left(ik_- \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}\right) \quad (3-3)$$

ここで、進行波の波数を k_+ 、振幅を A とし、反射波の波数を k_- 、振幅を B とした。この時、この光は x - z 平面上を伝播しているため、波数の y 軸方向成分は 0 であり、かつ境界条件から

$$\begin{aligned} k_{+(x)} &= k_{-(x)} \\ k_{+(z)} &= -k_{-(z)} \end{aligned} \quad (3-4)$$

となる。 $k_{+(x)}$ は進行波の波数の x 軸方向成分を表し、 $k_{+(z)}$ は z 軸方向成分、 $k_{-(x)}$ は反射波の波数の x 軸方向成分を表し、 $k_{-(z)}$ は z 軸方向成分である。ここで、マクスウェル方程式から、この進行波と反射波から磁場の x 軸方向成分である H_x についても以下の式で表すことができる。

$$\begin{aligned} H_x &= \frac{-k_{+(z)}}{\omega\mu_0} (A \exp\left(ik_+ \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}\right) - B \exp\left(ik_- \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}\right)) \\ &= -\eta (A \exp\left(ik_+ \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}\right) - B \exp\left(ik_- \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}\right)) \end{aligned} \quad (3-5)$$

この時、 η は光学アドミタンスと呼ばれ、光の各振動数 ω 、真空の透磁率 μ_0 と $k_{+(z)}$ で表される。式(3-3)と式(3-5)から z 座標が 0 の時、つまり単層膜表面における進行波と反射波を E_y と H_x を用いてそれぞれ表すことが可能である。この時 z 座標が 0 の位置での E_y と H_x をそれぞれ $E_y(0)$ 、 $H_x(0)$ とおくと、進行波と反射波はそれぞれ

$$\begin{aligned} A \exp(ik_{+(x)}x) &= \frac{1}{2} (E_y(0) - \frac{1}{\eta} H_x(0)) \\ B \exp(ik_{-(x)}x) &= \frac{1}{2} (E_y(0) + \frac{1}{\eta} H_x(0)) \end{aligned} \quad (3-6)$$

となる。以上から単層膜裏面、つまり $z = L$ の時の $E_y(L)$ と $H_x(L)$ は

$$\begin{aligned} E_y(L) &= A \exp(ik_{+(x)}x) \exp(ik_{+(z)}L) + B \exp(ik_{-(x)}x) \exp(ik_{-(z)}L) \\ &= \frac{1}{2}(E_y(0) - \frac{1}{\eta}H_x(0)) \exp(ik_{+(z)}L) + \frac{1}{2}(E_y(0) + \frac{1}{\eta}H_x(0)) \exp(-ik_{+(z)}L) \end{aligned} \quad (3-7)$$

$$\begin{aligned} H_x(L) &= -\eta(A \exp(ik_{+(x)}x) \exp(ik_{+(z)}L) - B \exp(ik_{-(x)}x) \exp(ik_{-(z)}L)) \\ &= -\frac{\eta}{2}(E_y(0) - \frac{1}{\eta}H_x(0)) \exp(ik_{+(z)}L) + \frac{\eta}{2}(E_y(0) + \frac{1}{\eta}H_x(0)) \exp(-ik_{+(z)}L) \end{aligned} \quad (3-8)$$

となる。特性マトリクスは $E_y(0)$ と $H_x(0)$ が単層膜の裏面に到達する際の位相変化量を表しているので以下のように記述できる。

$$\begin{bmatrix} E_y(L) \\ H_x(L) \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} E_y(0) \\ H_x(0) \end{bmatrix} \quad (3-9)$$

この時、式(3-7)と式(3-8) から行列 M は

$$M = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(\exp(ik_{+(z)}L) + \exp(-ik_{+(z)}L)) & -\frac{1}{2\eta}(\exp(ik_{+(z)}L) - \exp(-ik_{+(z)}L)) \\ -\frac{\eta}{2}(\exp(ik_{+(z)}L) - \exp(-ik_{+(z)}L)) & \frac{1}{2}(\exp(ik_{+(z)}L) + \exp(-ik_{+(z)}L)) \end{bmatrix} \quad (3-10)$$

となる。この行列 M の逆行列が各層の特性マトリクスである。これによって、各層の特性マトリクスが求められた。次に、 m 層の薄膜からなる多層膜を考える。各層の特性マトリクス M'_j を上記の方法で求めた時、層全体での位相変化は以下のように表すことができる。

$$\begin{bmatrix} E_{0y} \\ H_{0x} \end{bmatrix} = \prod_{j=1}^{m-1} M'_j \begin{bmatrix} E_{sy} \\ H_{sx} \end{bmatrix} \quad (3-11)$$

ここで、入射媒質中の電場の y 軸方向成分を E_{0y} とし、磁場の x 軸方向成分である H_{0x} とした。さらに m 層からなる多層膜を通過した後、図 3-19 に表されているように屈折率 n_s を持つ基板へと光が伝播していくとし、その基板中の電場の y 軸方向成分を E_{sy} 、磁場の x 軸方向成分である H_{sx} と表した。各層の境界条件として、各界面において電場と磁場の接線成分が保存されなければならない。その時各層の特性マトリクスの積によって層全体での特性マトリクスを定義することができる。この時、基板中には透過光のみ存在しており、入射媒質中には反射光と入射光の 2 つが存在している。ここでこの層全体での振幅透過率を t 、振幅反射率を r とおき、入射媒質と第 1 層目の界面 ($z = 0$) と第 m 層目と基板の界面 ($z = L_s$) での電場と磁場の関係を求めた。

$$\begin{bmatrix} 1+r \\ \eta_0(-1+r) \end{bmatrix} = \prod_{j=1}^{m-1} M'_j \begin{bmatrix} t \\ -\eta_s t \end{bmatrix} \quad (3-12)$$

この時、入射波の y 軸正方向成分の振幅を 1 とし全体の規格化を行った。この式を解くことによって m 層からなる多層膜の振幅反射率と振幅透過率を求めることが可能である。ここで、この m 層からなる多層膜の層全体における特性マトリクスの行列要素を以下のようにおく。

$$\prod_{j=1}^{m-1} M'_j = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \quad (3-13)$$

この時、上記の式を式(3-12)と合わせることで振幅反射率と振幅透過率の2つを求めることが可能である。

$$r = \frac{\eta_0 M_{11} - \eta_0 \eta_s M_{12} + M_{21} - \eta_s M_{22}}{\eta_0 M_{11} - \eta_0 \eta_s M_{12} - M_{21} + \eta_s M_{22}} \quad (3-14)$$

$$t = \frac{2\eta_0}{\eta_0 M_{11} - \eta_0 \eta_s M_{12} - M_{21} + \eta_s M_{22}}$$

さらに、エネルギー反射率と透過率を算出する。光のエネルギーはポインティングベクトルで表されるが、今回の場合 z 軸に平行な面を通過するエネルギー量の収支にのみ着目すれば十分である。この時、電場の y 軸正方向成分の振幅と磁場の x 軸正方向成分の振幅の積が求める光のエネルギーとなる。ここで、電場、磁場のどちらかの振幅が複素振幅であった場合は実部をとる必要があることに注意して、入射波、反射波、透過波のエネルギーからエネルギー反射率と透過率を求めると

$$R = |r|^2$$

$$T = |t|^2 \operatorname{Re} \left(\frac{n_s \cos \theta_s}{n_0 \cos \theta_0} \right) \quad (3-15)$$

となる。ここで θ_0 と θ_s は入射媒質から第1層目への入射角度と基板内での光の進行方向をそれぞれ表している。今回の場合は電場が y 軸正方向成分しか持たない s 偏光の場合の式を示したが、これを磁場が y 軸正方向成分しか持たないという前提で計算した場合 p 偏光の時のエネルギー反射率、透過率を導出することができる。さらに、この設計においてはセルへの入射光もセルからの放射光もともに 50% ずつの s 偏光、p 偏光によって構成されている状況を仮定しているため、最終的なエネルギー反射率と透過率は s 偏光の場合と p 偏光の場合との平均をとっている。この手法を用いて図 3-21 で示されている構造における反射率を求めた。

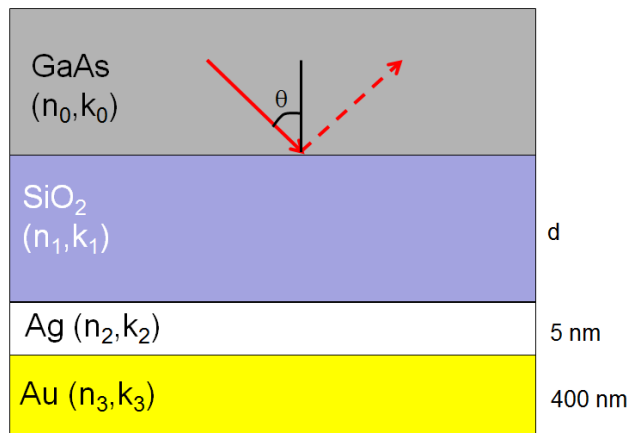


図 3-21：裏面反射率の計算モデル

この構造と計算手法を用いて、 SiO_2 の厚さを変えながら 0° から 90° までの各入射角度における反射率を計算した。入射光の波長は 950 nm として計算を行い、その結果を以下に示す。

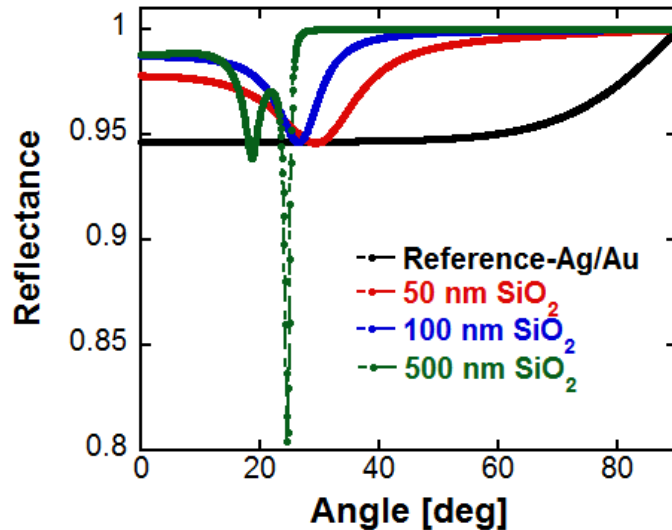


図 3-22：裏面反射率の計算結果

ここで SiO_2 の膜厚が薄い場合、臨界角を越えた角度でも反射率が 1 よりも低くなる。これは、全反射条件を満たした場合でも積層方向への光の染み出しがおき、その染み出しが裏面電極に届き光学損失が生じていると考えられる。一方で SiO_2 の膜厚が厚い場合、ブリュースター角付近での反射率の低下の影響が顕著となる。次に、断面 SEM 像から散乱体である溝構造の解析を行った。

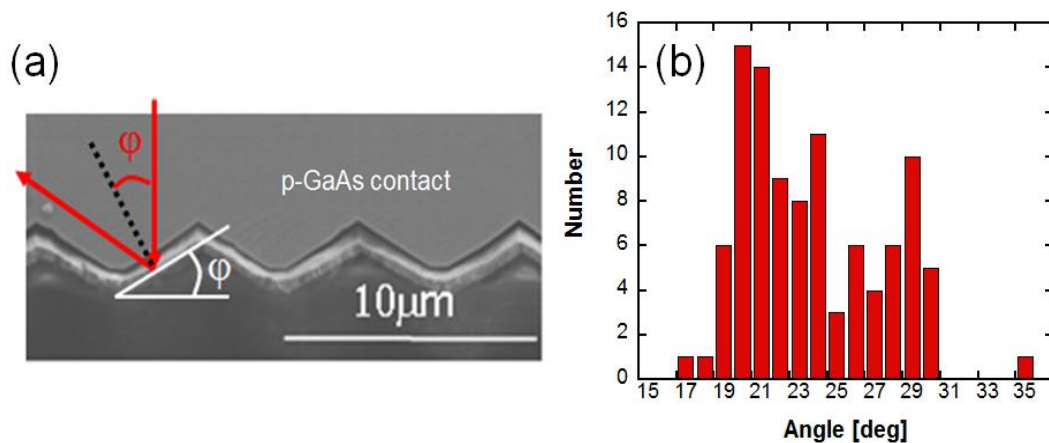


図 3-23：(a)全プロセス終了後の裏面散乱体の断面 SEM 像 (b)散乱体の底角 ϕ の分布図

100 個の溝構造について断面 SEM 像を取得し、図 3-23(a)に示されている底角 ϕ の分布を求めた。この結果から散乱体の底角 ϕ は主に 20° から 30° の範囲に分布していることがわかった。そ

のため図 3-22 から、その範囲で反射率を最も増大させるのは SiO_2 の膜厚が 100 nm という条件であることが求められた。異なるスパッタリング時間で作製された SiO_2 評価用資料の厚さをエリプソメトリによって測定したところ、図 3-24 のような結果が得られ、スパッタリングレートが 4.8 nm/min であることが示された。この結果を用いて、スパッタリング時間を 21 分とすることによって厚さ 100nm の SiO_2 膜を形成した。

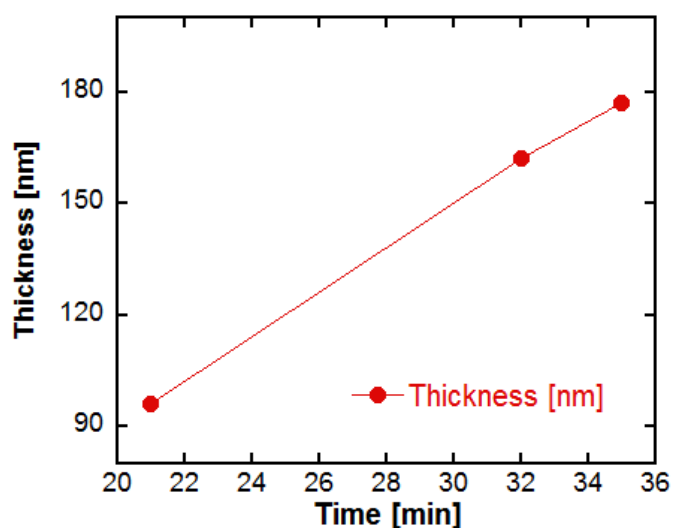


図 3-24 : SiO_2 のスパッタリングレート測定

さらに先程と同様の手法によって裏面反射率における加熱処理の影響を検証した。SI-GaAs 基板の裏面に 100 nm の SiO_2 と Ag/Au 膜を形成し、加熱処理を施す前後で表面における垂直反射率を測定した。

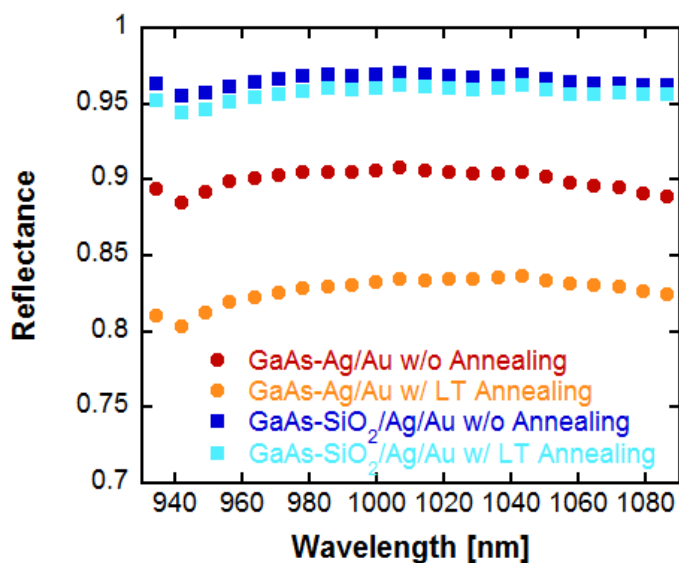


図 3-25 : 加熱処理前後における裏面 Ag/Au 反射鏡と $\text{SiO}_2/\text{Ag/Au}$ 反射鏡の反射率

SiO₂ を用いた裏面構造では加熱処理による反射率低下の影響は少ないことが観測された。以上の結果を受けて、実際に光閉じ込め構造を導入した薄膜 MQW セルの裏面電極と p-GaAs contact 層との間に 100 nm の SiO₂ を挿入したセルを作製した。この時裏面を完全に SiO₂ で覆ってしまうと裏面電極と GaAs 層との接触が得られないため、図 3-26 で示されているような部分的に p-GaAs contact 層と Ag/Au 層とを接触させ、電気的導通を得た。

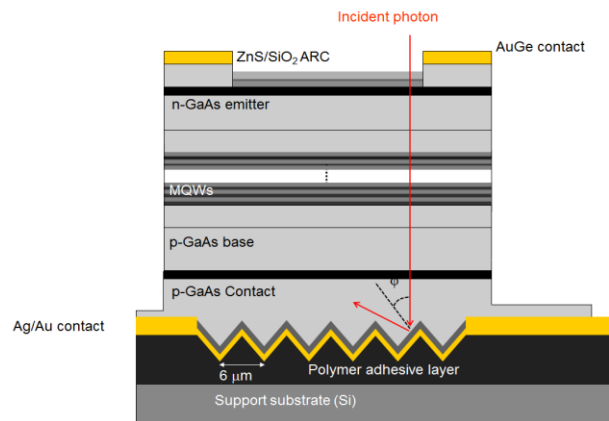


図 3-26：加熱処理前後における裏面 Ag/Au 反射鏡と SiO₂/Ag/Au 反射鏡の反射率

この手法を用いて作製されたセルにおいて EQE を測定した。その結果を図 3-27 に示す。

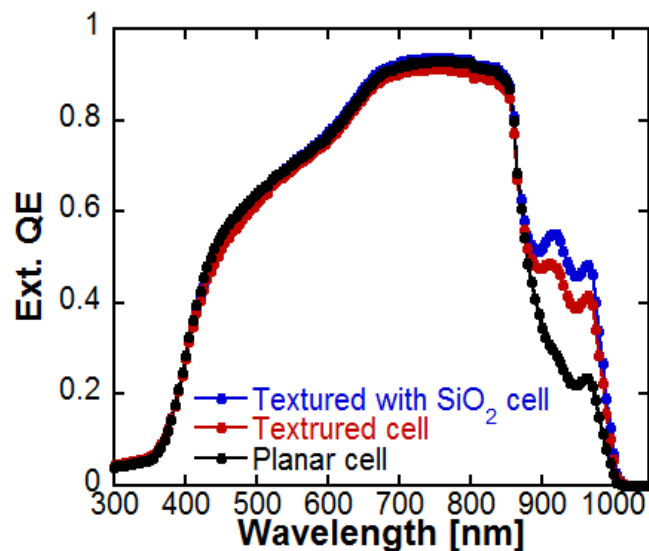


図 3-27：薄膜 MQW セルと裏面散乱体を導入した薄膜 MQW セルと SiO₂ を挿入した裏面散乱体を導入した薄膜 MQW セルにおける外部量子効率

裏面反射構造が Ag/Au 層の場合と比べ SiO₂/Ag/Au 層を用いたセルでは高い EQE が MQW 層の吸収波長領域で得られた。そして 20 周期の MQW 層を用いて 50 % を超える吸収を実現することができた。

次に光照射下における電流電圧特性を測定した。図 3-28(a)に結果を示す。散乱体と SiO₂ の効

果によって、短絡電流密度 J_{sc} が増大し、 $28.4 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ となった。開放電圧 V_{oc} は 0.904 (V) 、曲線因子は 78、変換効率は 20.0% を達成した。さらに暗電流を測定することによって、キャリア回収効率の推定を行った。この結果から、動作点付近におけるキャリア回収効率は 92% 程度であり、構造の最適化による改善の余地があることが示唆されている。

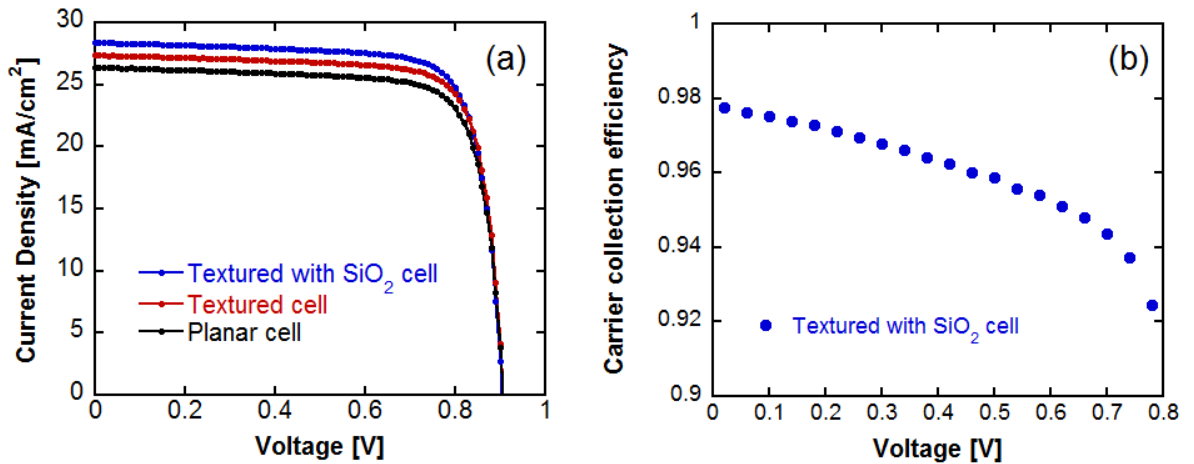


図 3-28 : (a) 薄膜 MQW セルにおける光照射下における電流電圧特性と (b)キャリア回収効率の結果

この時得られた光路長の増大は実際の MQW 層の厚みと比べ 4.8 倍となった。つまり実効的には 100 周期の MQW 層と同等の吸収が得られていることがわかる。ここで再度光線追跡法を用いてシミュレーションを行った。

3.4.3 光線追跡法を用いたシミュレーション

前節の測定結果を踏まえ、光線追跡法を用いたシミュレーションを行った。散乱体の形状として断面 SEM 像で観測した形状を模擬した。図 3-29 (b)で示されているように $x=0 \mu\text{m}$ と $x=3 \mu\text{m}$ をこのシミュレーションの境界とし、その境界では完全反射が起きているとした。これにより x 軸方向には周期を $6 \mu\text{m}$ として無限に続く散乱体を表現することができる。

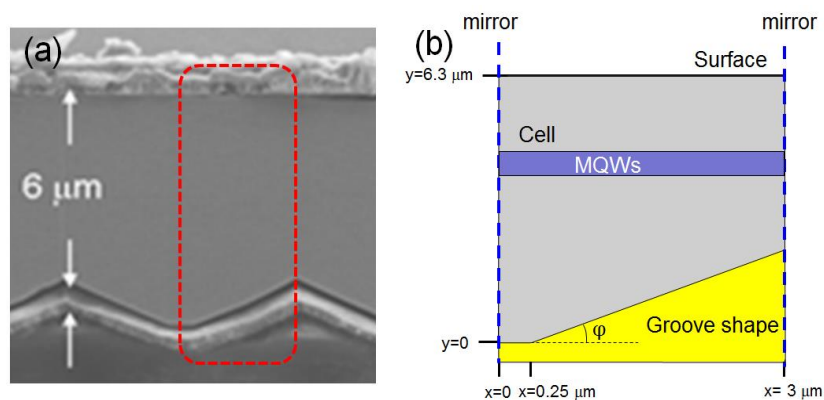


図 3-29 : 光閉じ込め構造を導入したセルの(a)断面 SEM 像と(b)シミュレーション上における断面図

この構造に垂直入射した光子を追跡することで吸収量、光路長の推定を行う。さらに p-GaAs contact 層の自由電子吸収による吸収損失を考慮した。この時、p-GaAs contact 層の自由電子吸収として、図 3-14 に示してある p-GaAs contact 層の厚さが $4\ \mu\text{m}$ の時の吸収量を用いた。次に散乱体の形状が一定でないということを考慮した。入射した光子が裏面で反射して表面に戻ってくる度に裏面散乱体形状を変化させるようにした。この時、図 3-23(b) に示してある散乱体の形状分布に基づいた確率を用いて形状を変化させた。

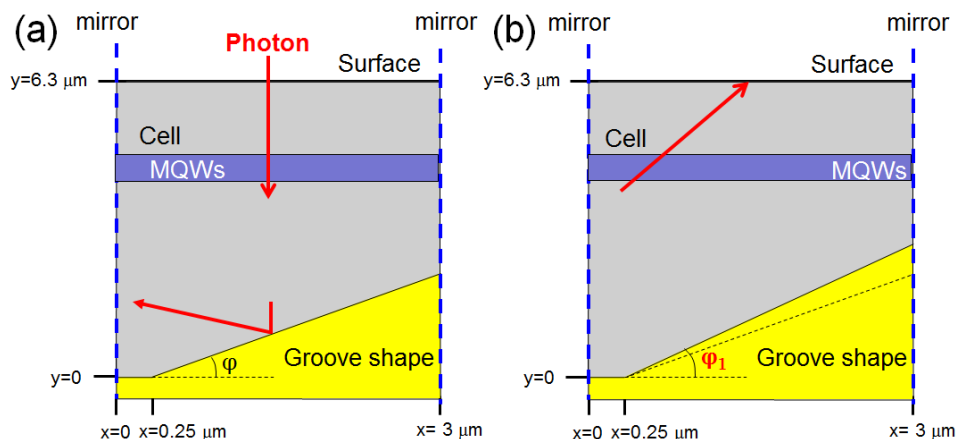


図 3-30：光線追跡法を用いたシミュレーションにおける(a)初期状態と(b)光子が表面に到達した際の形状の変化の概略図

さらに、裏面散乱体に入射した際の反射率を図 3-22 に示してある反射率の角度依存性の結果を用いた。この時、加熱処理の影響を考慮して、入射角度が 0° の時の反射率の値が図 3-25 の結果と一致するように定数倍することを考える。そこで、各入射角度における反射率を同様に定数倍することで加熱処理による影響を加味した。

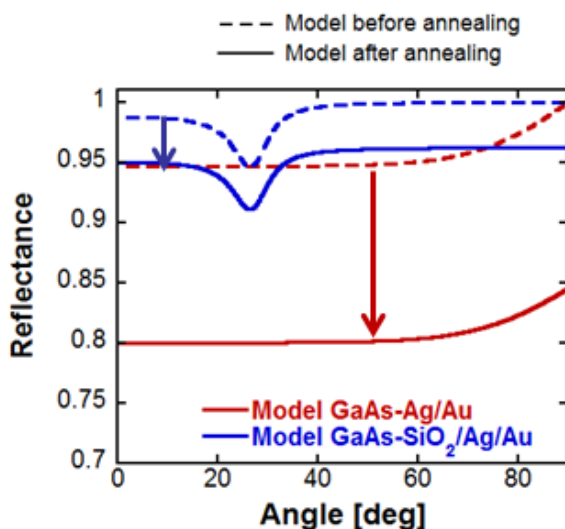


図 3-31：加熱処理の影響を加味した裏面反射率

これらの条件を用いて得られる光路長を算出した。表 3-1 に実際の MQW 層の膜厚と比べた時の光路長増大の結果を示す。シミュレーションの結果は実測値に比べ高くなっているが、 $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{Au}$ を反射鏡として用いた場合と Ag/Au を反射鏡として用いた場合との差分はシミュレーション結果と実測値とで一致している。このことから SiO_2 の単層膜により反射率が增大することで、実際に光路長を増大させていることが確認された。今回得られたシミュレーション結果と実測値との差分は、散乱体の形状を正確に模擬できていないためであると考えられる。

表 3-1：光閉じ込め構造による光路長の増大の実測結果とシミュレーション結果

	Ag/Au back reflector	$\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{Au}$ back reflector	Enhancement by SiO_2
Simulation results	4.39	5.26	0.87
Experimental results	3.9	4.8	0.9

さらに今回 MQW 層の吸収係数は、完全に等方性であると仮定して計算を行っている。しかし、実際には面に垂直な方向の光を強く吸収し、面に平行な方向の光の吸収は弱いというような異方性が存在している場合がある。このような理由によりシミュレーションにおいて光路長の増大分を過大評価している可能性がある。

このように、今回の光閉じ込め構造を用いることで光路長を最大で実際の MQW 層の厚さと比べ 5 倍にまで増大することに成功した。この結果から 80 % を超える吸収率をこの構造で得るためには、40 周期の MQW 層が必要であることがわかった。次に積層数を 40 層まで増やし、より実効バンドギャップが低い MQW 層におけるセル特性の評価を行った。

3.4.4 40 周期の MQW セルの吸収率

80 % を超える吸収を得るために、実効バンドギャップが 1.2 eV であり、積層数が 40 の MQW 層を用いた。散乱体と SiO_2 の単層膜による光閉じ込め構造を導入した薄膜セルを作製し、EQE を測定した。この時、MQW 層の吸収波長領域における EQE の結果を図 3-32 に示す。

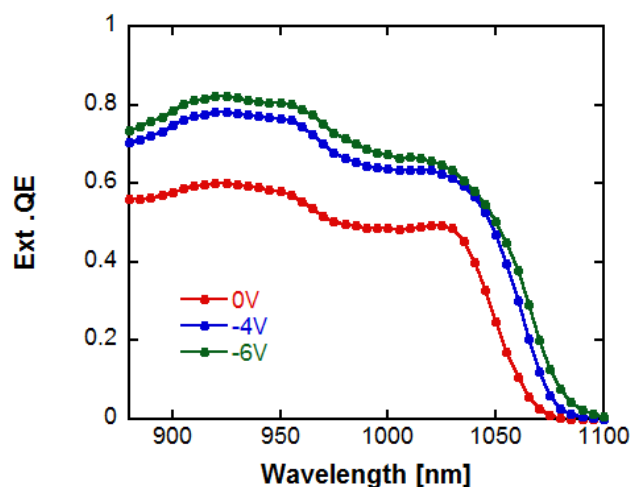


図 3-32：1.2 eV 40 周期の MQW 層を用いた薄膜光閉じ込め構造セルの逆方向電圧印加時の EQE

電圧を印加してない場合では, MQW 層の吸収波長領域における EQE のピークは 60 % と予想した吸収率よりも低くなった. しかし, 逆方向電圧印加することによって EQE は増大していく. これは, 逆方向電圧印加することによって MQW 層からのキャリアの回収効率が增大することに起因している. -6 V 印加時には, MQW 層の吸収波長領域における EQE は最大で 80 % を超え, この構造では高い吸収率を実現できていることがわかった.

40 周期の MQW 層でも十分に高い吸収率が実現できることが示唆されている. 通常のセルと異なり, 今回の薄膜セルでは GaAs buffer 層の後に InGaP etch stop 層を成長する必要があるが, この InGaP が GaAs に完全に格子整合していないことにより, MQW 層の結晶品質に悪影響を与えている可能性が考えられる. この InGaP の組成を最適化することで特性の改善が期待される.

しかし, 同時に MQW 層の構造自体の評価も集光条件下における特性の最大化には必要不可欠であるため, 次の章では MQW 層の特性評価を行う.

第4章 集光条件下における特性評価

4.1 MQW セルの開放電圧における利得

キャリアの回収効率が高い MQW 層の構造として, GaAsP 障壁層を薄くした超格子構造 [54] や GaAsP 障壁層と InGaAs 井戸層の間に GaAs 中間層を挿入した構造 [23]などが報告されている. それに加え, これらの構造で光照射下における電流電圧特性を測定したところ, キャリア回収効率だけでなく開放電圧 V_{oc} においても利得があることが報告されている [22, 25]. 超格子構造においては, 集光時の V_{oc} 増加率が障壁層の厚い MQW セルや同じく p-i-n 構造を持つ GaAs バルクセルに比べ高くなることが報告されている. 次に, GaAs 中間層を挿入した MQW セルでは, Bandgap-Voltage Offset (W_{oc})を測定した結果が報告されている. W_{oc} は以下の式で定義されている [55].

$$W_{oc} = \frac{Eg}{q} - V_{oc} \quad (4-1)$$

W_{oc} を測定することにより, 異なるバンドギャップを持つセル同士においても V_{oc} の比較を行うことが可能である. 先行研究においては, 全ての MQW セルにおいて GaAs バルクセルに比べ低い W_{oc} を示しており, MQW セルではバルク型のセルに比べ V_{oc} に利得があることが示唆されている. このような先行研究から, MQW 層の構造がキャリア回収に与える影響を検討するだけでなく, V_{oc} に与える影響についても検討することが構造の最適化に必要であると考えた. そのため, 本研究では異なる構造をもつ MQW セルを作製し, 集光倍率を推移させながら V_{oc} の測定を行うことで, MQW 構造が V_{oc} に与える影響を評価, 解析することを目的とした.

4.2 集光条件下におけるセル特性評価手法

4.2.1 光照射下における電流電圧特性の測定

実際に集光した光を照射した際に得られる V_{oc} は式(2-7)を用いて,

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{xJ_{sc(1sun)}}{J_0}\right) \quad (4-2)$$

と書ける. この時, x は集光度, $J_{sc(1sun)}$ は AM1.5G の非集光照射下における短絡電流密度, J_0 は再結合飽和電流密度, n は理想係数である. ここで, 実際の集光条件下における電流電圧特性の測定では, 光を吸収した際におきるキャリアのバンド端への緩和や電流が流れた際のジュール熱, キャリアの非発光再結合などの影響によってセル温度が上昇してしまう [56]. このようなセル温度の上昇に伴い, 式(4-2)から理論的に予想される V_{oc} よりも低い実測値が得られる. ここで, 図 4-1 に実際の GaAs バルクセルにおける測定結果を示す.

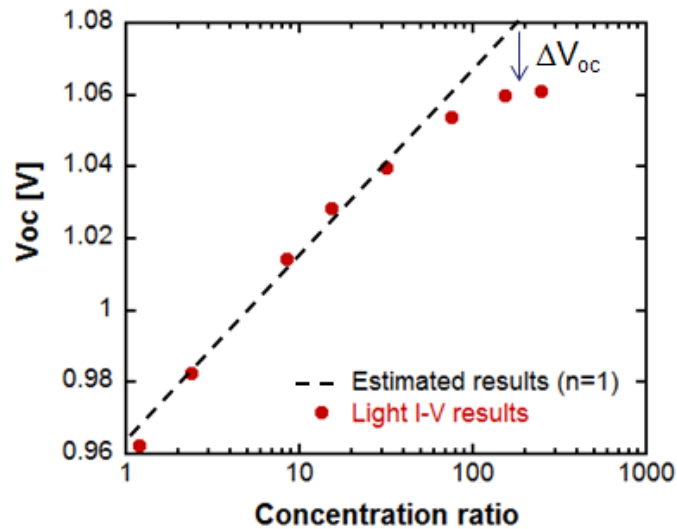


図 4-1：集光条件下における GaAs バルクセルの V_{oc}

作製された GaAs バルクセルでは、1 倍集光から 30 倍集光における V_{oc} の推移は理想係数を 1 としたときの理論的傾向線 (図中点線) に従っている。しかし、その範囲よりも高倍集光条件下では実測値が理論的傾向線を下回っており、セル温度上昇の影響が実際に観測された。本研究では、MQW セルにおける本質的な物理現象の解明を目的としているため、このような熱の影響は取り除かれることが望ましい。そのため、熱の原因として挙げられたキャリアのバンド端への緩和とジュール熱を抑えつつ集光条件下において V_{oc} を測定する手法を考案した。この測定方法について説明する。

4.2.2 Electroluminescence 測定を用いた $\Delta\mu$ の推定方法

太陽電池の発光スペクトルから擬フェルミ準位の差 ($\Delta\mu$) を求めることで、 V_{oc} を光学的に評価する手法が知られている [57]。この手法では、セルからの発光スペクトルは式(2-24)から内部の $\Delta\mu$ の情報を含んでいることに着目し、発光スペクトルの絶対強度測定を行うことで $\Delta\mu$ の推定を行っている。ここで、セルからの発光スペクトルを測定する方法として、光照射下で行われるフォトルミネッセンス(PL)測定と、電流注入下で行われるエレクトロルミネッセンス(EL)測定とが主に知られている。セル温度の上昇を抑えるという観点から考えると、開放状態で測定を行うため PL 測定において電流は流れず、ジュール熱は発生しない。一方で、EL 測定においては電流注入下で測定を行うため、バンド端にキャリアを直接注入することができ、緩和による熱は発生しない。本研究では、表面電極のグリッドパターンを工夫することによって直列抵抗を下げることでジュール熱の影響を小さくすることが可能であると考え、キャリアの緩和による熱の影響のない EL 測定を用いることとした。

EL 測定から $\Delta\mu$ の推定の仕方について説明する。先程も述べたように、 $\Delta\mu$ 推定のためには発光スペクトルの絶対強度測定が必要となるが、セルからの発光の絶対強度を測定することは困難

である。よって、発光スペクトルの相対強度を用いてキャリブレーションを行い、絶対強度を推定する必要がある。本研究では, Horiba iHR 320 spectrometer が搭載された Horiba PL-Shi320 を用いて EL スペクトルを測定した。電流は Keithley 2400 sourcemeter によって注入している。

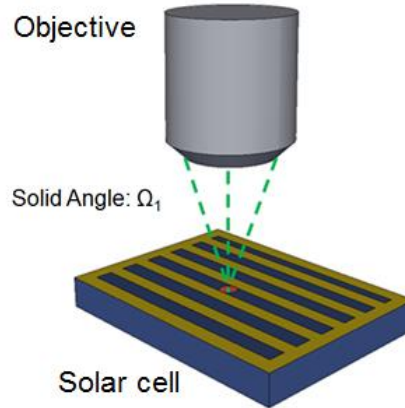


図 4-2 : EL スペクトルの測定装置の概略図

図 4-2 のように、限られた立体角範囲(Ω_1)などの要因によって発光スペクトルの絶対強度を測定することができない。この時、相対強度 Φ_{EL} と $\Delta\mu$ には以下のような関係式が成り立つ。

$$\Delta\mu = kT \ln(\Phi_{EL}) + A \quad (4-3)$$

ここで、 A はキャリブレーションファクターと定義し、測定系によって決まる定数である。ここで低電流注入時において、EL スペクトルを測定することで A の推定を行った。光を照射せずに行う暗電流測定における測定電圧は、実際にセル内部に生じる電圧とセル外部の直列抵抗による電圧降下の総和となる。しかし、低電流注入時では直列抵抗による電圧降下の影響が小さく無視できるため、暗電流測定時の測定電圧 (V_{dark})はセル内部に生じる電圧と一致する。この時、 $qV_{dark} = \Delta\mu$ という関係が成り立ち、 $\Delta\mu$ を推定することができる。そのため、測定された EL スペクトルと測定電圧からキャリブレーションファクターである A を求めることができる。

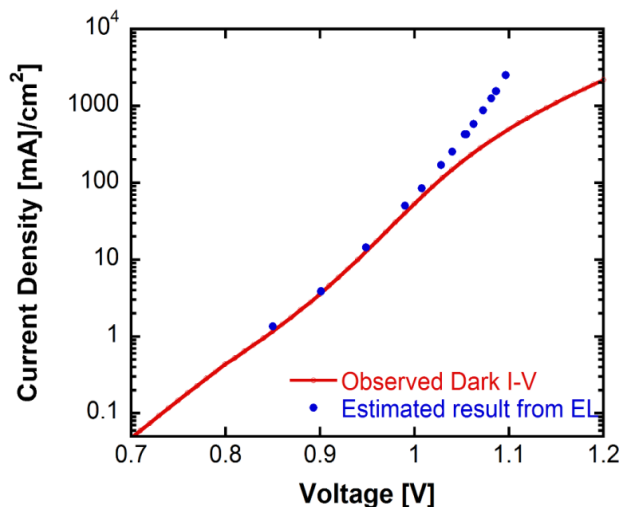


図 4-3 : GaAs セルの暗電流と EL 測定によって得られた直列抵抗による電圧降下の影響のない暗電流の比較

以上により、高電流注入時においても、測定されるELスペクトルから $\Delta\mu$ を推定することができる。図4-3に、この測定から得られた直列抵抗による電圧降下の影響のない暗電流を示す。

次に、この暗電流から集光条件下における V_{oc} を推定する方法について説明する。理想的なキャリア回収効率が得られていると仮定すると、直列抵抗による電圧降下の影響のない暗電流を短絡電流密度 J_{sc} だけ平行移動することによって、光照射下における電流電圧特性を予測し V_{oc} を推定することができる。

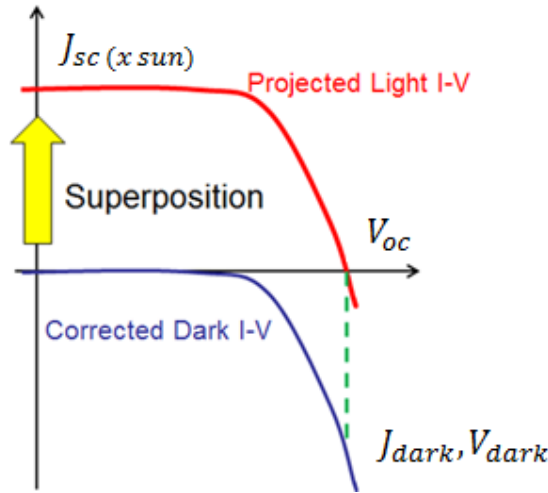


図4-4：重ね合わせの原理を用いて暗電流から開放電圧の推定

この時、擬似的な集光度は以下のように定義することができる。

$$\text{Equivalent concentration ratio} = \frac{J_{inj}}{J_{sc(1\ sun)}} \quad (4-4)$$

ここで、 J_{inj} は暗電流において測定される注入電流密度である。

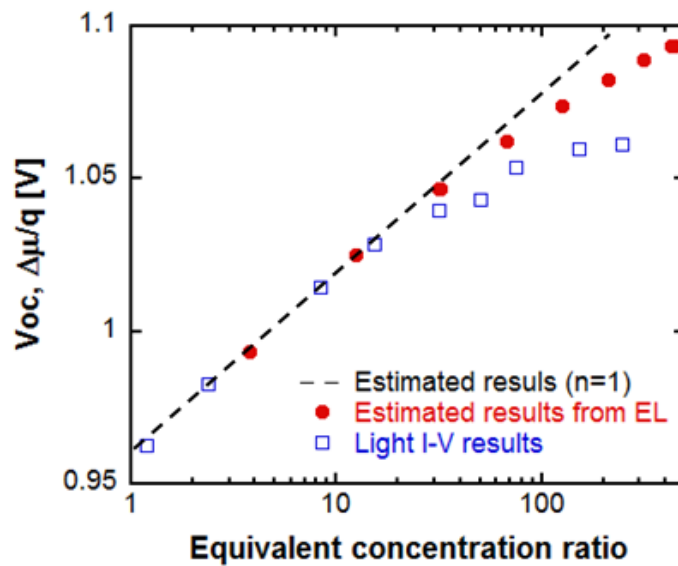


図4-5：集光条件下における開放電圧とEL測定から見積もられる開放電圧の比較

図 4-5 に、実際の GaAs バルクセルにおいて測定された V_{oc} と集光度 (疑似集光度) の関係について示す。実際の照射下における測定では、 V_{oc} は高倍集光条件下では理論的傾向線には従わなくなる。この原因として、先程も述べたようにセル温度の上昇が考えられるが、実際のセル温度を推定することは困難である。しかし、本研究で提案された手法による測定では、 V_{oc} はより高倍集光条件下でも理論的傾向線に従って増加しており、セル温度の上昇が抑えられていることがわかる。しかし疑似 100 倍集光付近では、理論的に予想される V_{oc} よりも低い実測値が得られている。ここでも実際の照射下における測定と同様にセル温度の上昇が懸念されるが、全てのデータ点において EL スペクトルを測定しているため、そのスペクトルのピーク波長からセル温度を、式(2-24)から高エネルギー側の挙動からキャリア温度を見積もることも可能である。図 4-6 に、異なる疑似集光下における GaAs バルクセルの EL スペクトルを示す

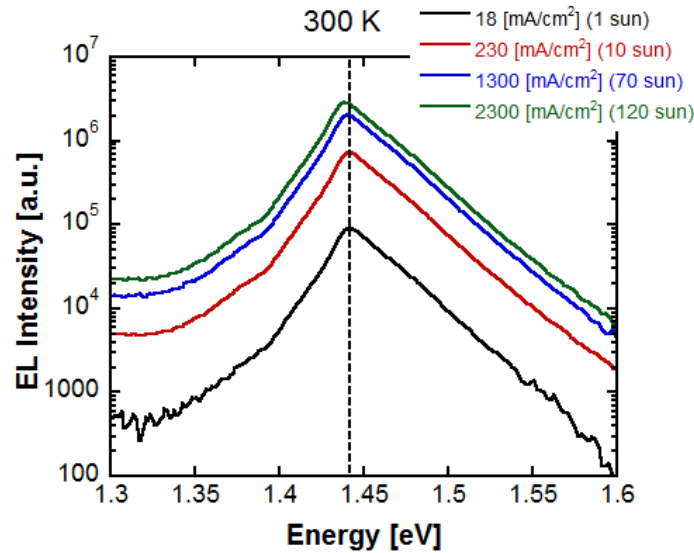


図 4-6: 異なる疑似集光条件下(電流注入下)における GaAs セルの EL スペクトル

この EL スペクトルから、疑似 120 倍集光条件下においてピーク波長が低エネルギー側にシフトしていることがわかる。この結果から 100 倍集光条件付近では、直列抵抗によるジュール熱の影響によりセル温度の上昇が始まっていることがわかる。この時、半導体におけるバンドギャップと温度については以下のような関係式が知られている [58]。

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{aT^2}{(b+T)} \quad (4-5)$$

ここで、 $E_g(0)$ はセル温度が 0 K の時のバンドギャップの値であり、 a と b は物質で固有の定数となっている。GaAs では、 $E_g(0)$ は 1.519 eV、 a は 5.4×10^4 、 b は 204 となることが報告されている [59]。この関係式から、疑似 120 倍集光条件下では温度変化が 5 K 以内であることが推定された。この結果から、理論的に予想される V_{oc} よりも低い実測値が低くなる原因として、セル温度上昇以外の影響が存在していることが示唆される。そこで、顕微鏡に搭載した Thorlabs CMOS camera を用いることによってセルからの発光の面内輝度分布を測定した。今回用いた表面電極のパター

ンを図 4-7 に示す.

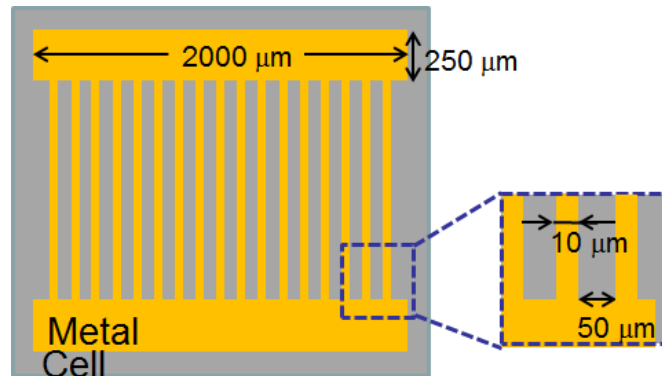


図 4-7: 表面電極パターン

この電極パターンを持つ 2 つの GaAs セルについて発光の面内輝度分布を測定した結果を図 4-8 に示すが, セルによって偏って面内輝度分布が見られた. これは, 作製プロセスによって表面電極のグリッド部分での接触抵抗が高くなり, 面内電流分布に偏りが生じていることが考えられる.

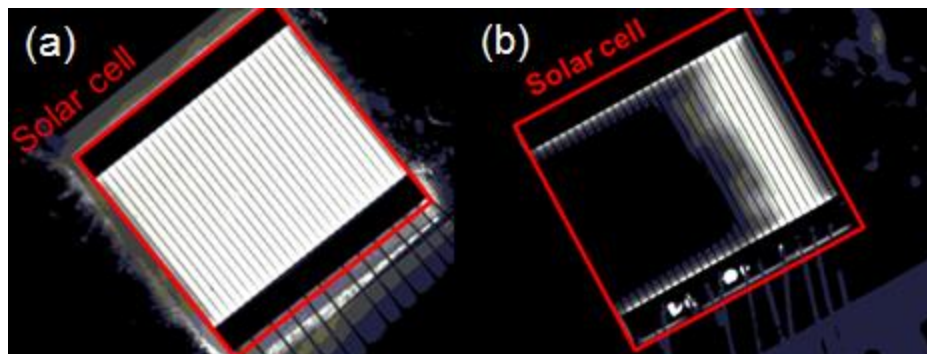


図 4-8: 2 つの GaAs セルについて発光の面内輝度分布

これら 2 つのセルにおいて, 異なる電流注入下で EL スペクトルの測定結果を図 4-9 に示す. 一様な面内輝度分布を持つ GaAs セルでは, 高電流注入下でもスペクトルの形状に変化は見られない. 次に, 面内輝度分布に偏りが見られる GaAs セルでも, 高電流注入下におけるピーク波長のシフトは見られないため, セル全体での平均温度は変わっていないと考えられる. 一方で, 発光スペクトルの高エネルギー領域では変化が見られた. この高エネルギー領域については, GaAs の吸収係数がピーク波長付近に比べ高く, 発光した光子がセル内部で再吸収されるため, 主にセル表面近傍からの発光の影響が支配的であると考えられる. つまり, この高エネルギー側での変化は, 表面近傍でのセル温度が上昇していることを示唆している. この表面近傍のセル温度上昇を抑えるために表面電極のグリッドパターンの最適化が必要であることがわかった.

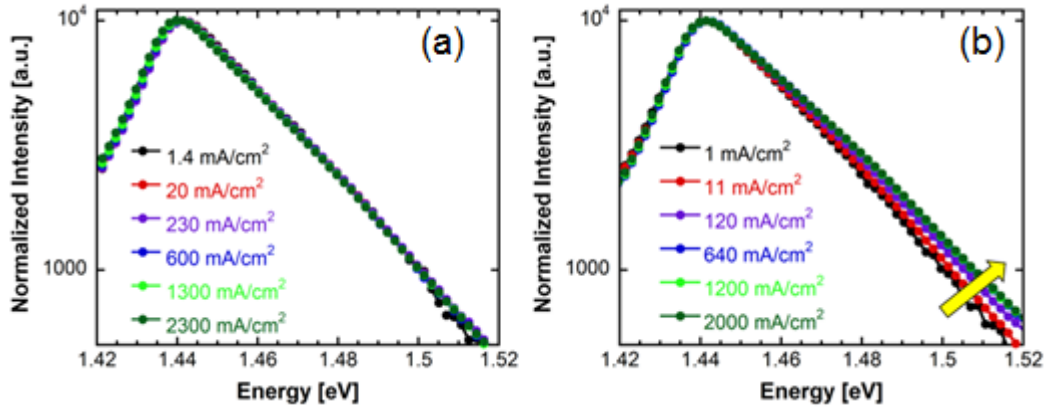


図 4-9 : (a)均一な面内輝度分布を持つセル(図 4-8(a))と (b)不均一な面内輝度分布を持つセル(図 4-8(b))
における EL スペクトル

さらに表面電極のグリッドパターンの詳細な検証を行うため、面内輝度分布が一樣な GaAs セルについて測定を行った。図 4-10 に、異なる注入電流下において面内輝度分布を測定した結果を示す。

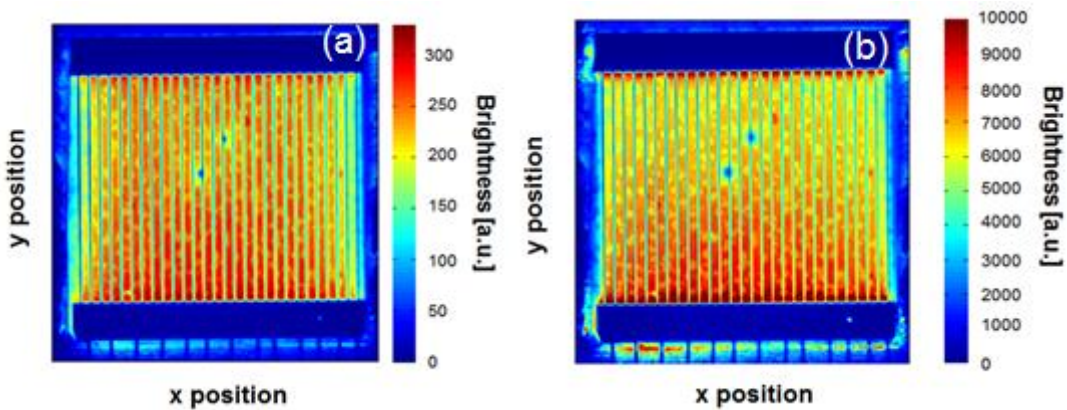


図 4-10 : (a)注入電流密度が 100 (mA/cm²)時の面内輝度分布と (b)4900 (mA/cm²)時の面内輝度分布

この面内輝度分布の中から、x 座標をセルの中心付近に固定し、輝度分布と y 座標の関係についてプロットした結果を図 4-11 に示す。低電流注入時には比較的一様な輝度分布が得られているが、高電流注入時には表面電極近傍で輝度の減衰が見られている。これは、シート抵抗による電圧降下の影響が高電流注入時にはより顕著になり、面内電流分布に偏りが発生するためと考えられる。このようなセルにおいて、セルの一部分から EL スペクトルを測定し $\Delta\mu$ を推定した場合を考える。高電流注入時にはセルの面内電流分布が一樣でないため、EL スペクトルを測定した部分の注入電流密度 J_{inj} を正確に定義することができず、疑似集光条件下における実測値の V_{oc} が理論値を下回る原因となっている。この効果を補正する手法について、等価回路モデルを用いること検討した。

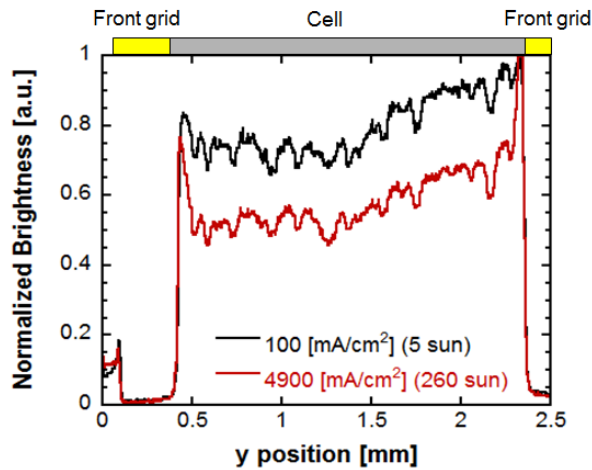


図 4-11: 異なる注入電流下における輝度分布

太陽電池セルの挙動を、図 4-12 に示される等価回路で表現する。面内の輝度分布を模擬するために、面内でフォトダイオードがシート抵抗 R_{sh} を介して並列に接続されているという構成を考える。この時、 V は表面電極と裏面電極間に生じる電圧、 $V_1 \sim V_5$ は各ダイオードに生じる電圧とする。この時、等価回路のモデルを簡略化するため、電極の接触抵抗は考えないものとする。電極の表面電極の直下ではシート抵抗による電圧降下の影響を受けないため、ダイオードにかかる電圧 V_1 はセル内部に生じる電圧 V と一致する。表面電極から離れた位置では、シート抵抗の電圧降下の影響があるためダイオードにかかる電圧は、セル内部にかかる電圧 V よりも小さくなる。この時、各ダイオードにかかる電圧の関係式は

$$V = V_1 > V_2 > V_3 > V_4 > V_5 \quad (4-6)$$

となる。表面電極から離れるほど、各ダイオードにかかる電圧は小さくなり、ダイオードに流れる電流も減少する。このことから面内輝度分布に偏りが生じた時、電極の真下により多くの電流が流れており、より大きい電圧がかかっていることがわかる。しかし、電極の真下からの発光は測定することができない。その場合、表面電極を除いたセル部分からの発光の総和を測定したとしても、電極の真下に流れる電流やかかっている電圧の影響を考慮できていないため、正確な $J_{inj} - \Delta \mu$ の関係を得られない。

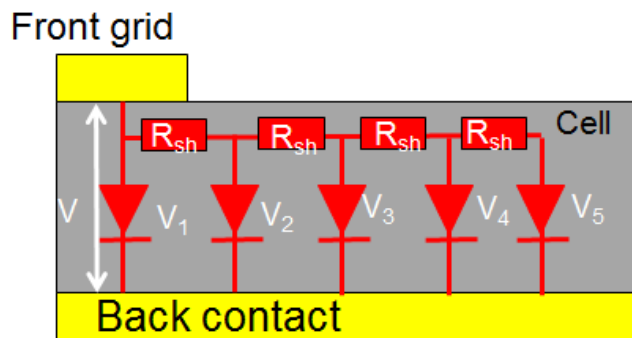


図 4-12: シート抵抗を考慮した太陽電池セルの等価回路モデル

ここで、表面電極の直下にかかっている電圧を推定し、この値と実際の輝度分布図から得られた受光部分にかかっている電圧とを平均することで、セル全体にかかる電圧の平均を算出する。表面電極の直下にかかる電圧と受光部にかかる電圧とはシート抵抗による電圧降下分だけ異なるが、電極の極近傍では電流の面内方向における移動距離が短いため、この電圧降下の影響が小さくなる。そこで、電極極近傍の輝度から推定された電圧を電極の直下にかかる電圧と等しいと仮定し、セル全体にかかる電圧の平均を算出した。

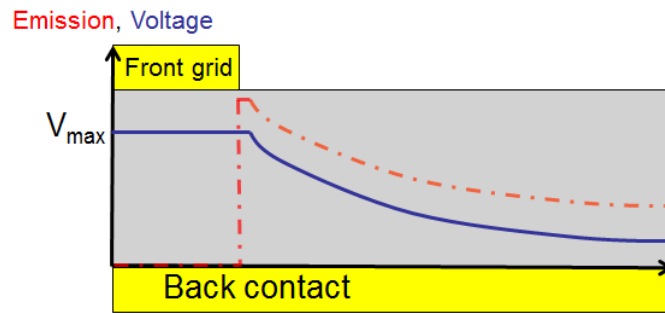


図 4-13：シート抵抗を考慮した太陽電池セルの電圧分布モデル

この補正方法を用いて、異なる電極パターンをもつセルについて電圧の計算を行った。図 4-14 に電極パターンを示す。

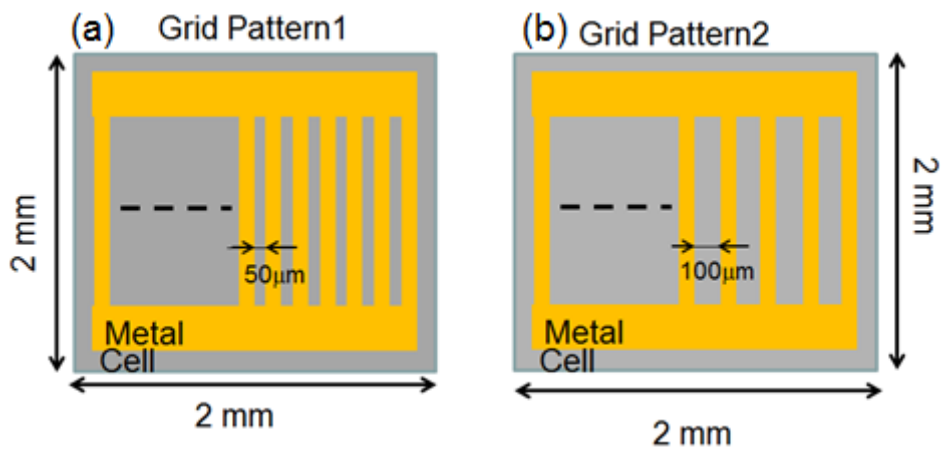


図 4-14：テスト電極パターン

この2つの電極パターンでは、グリッド間の幅が $50 \mu\text{m}$ と $100 \mu\text{m}$ と異なり、シート抵抗による電圧降下の影響に差異があることが予想される。今回提案された補正方法によって、セル全体に生じる電圧の平均を正しく算出できていれば、この2つの異なる電極パターンにおいても同じ結果が得られることになる。図 4-15 に、補正方法を用いていない場合と補正方法を用いた場合における $J_{inj} \Delta \mu$ の結果を示す。ここで、注入電流密度を測定する上での面積には、電極の面積も含めたセル全体の面積を用いた。

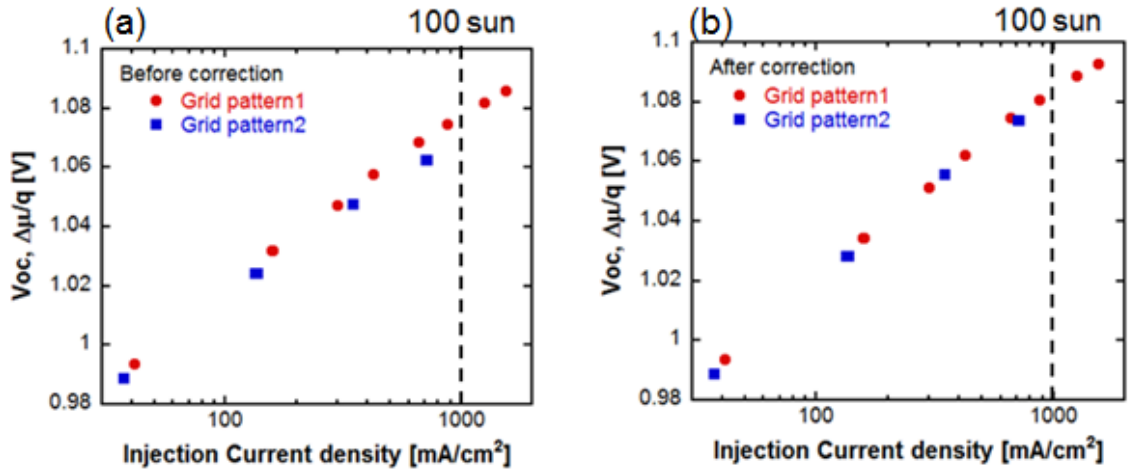


図 4-15：異なる電極パターンにおける $J_{inj} - V_{oc}$ の結果 (a)補正無 (b)補正有

図 4-15(a)に示されているように、グリッド間の幅が $100 \mu\text{m}$ の Grid Pattern2 セルではシート抵抗の影響を強く受け、補正前の結果では高電流注入時において Grid Pattern1 セルの結果と差異が見られた。しかし、表面電極の真下にかかる電圧を考慮しセル全体の面積で電圧を平均した結果、Grid Pattern1 セルと Grid Pattern2 セルともに高電流注入時では補正前に比べ高い平均電圧値が得られ、Grid Pattern1 セルと Grid Pattern2 セルでは結果が一致した。このことから、本研究で提案された手法によって正しくシート抵抗による電圧降下の影響を補正できていることがわかった。

さらに、図 4-8 に示されたような電極グリッド部分の接触抵抗の不均一性に起因する輝度分布の偏りを解消するため、電極グリッド部分の幅を $10 \mu\text{m}$ から $20 \mu\text{m}$ へと広くした。グリッド間の幅による影響は補正することができているため、グリッド間の幅は $100 \mu\text{m}$ とした。このようにして最適化された表面電極のパターンを図 4-16 に示す。

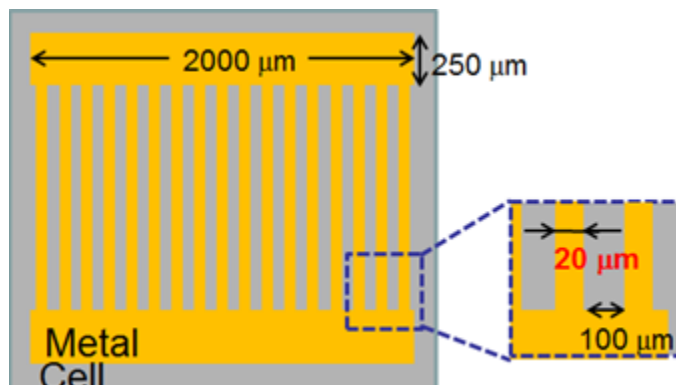


図 4-16：最適化された表面電極パターン

図 4-17 に、本研究で提案された補正方法を用いて測定された GaAs バルクセルの V_{oc} と集光度 (疑似集光度) の関係について示す。表面電極の真下にかかる電圧を考慮した結果、 V_{oc} は疑似高倍集光条件下でも理論的傾向線に従って増加しており、正確に測定できていることがわかる。

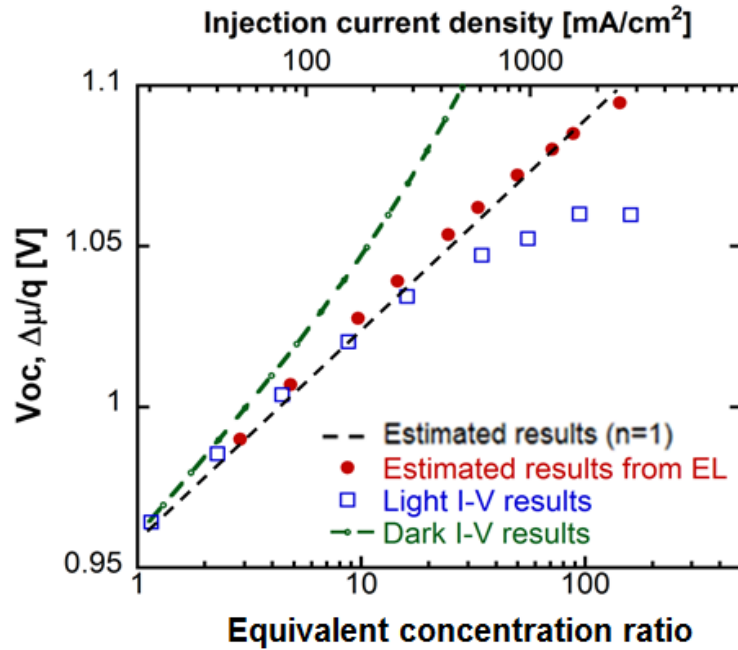


図 4-17：集光条件下における開放電圧と EL 測定から見積もられる開放電圧と暗電流の比較

以上の結果から、本研究で提案された手法を用いて 100 sun 以下の集光条件において、光学手法を用いることでより正確に V_{oc} を見積もることが可能となった。より詳細な評価、解析を行うために発光効率の測定を行った。

4.2.3 発光効率測定

上記の測定により、 $J_{inj}-\Delta\mu$ の関係を求めることができた。この関係を用いることによる詳細なセル特性の評価、解析を行うことを目指す。そこで発光効率について測定を行う。ここで、内部のキャリアの数と発光したフォトン数の比で表される外部発光効率 (η_{ext}) を用いて V_{oc} の評価を行うこととした。 η_{ext} は V_{oc} と式(4-7)で表される関係があることが知られている [60]。

$$V_{oc} = V_{oc}^{rad} + \frac{kT}{q} \ln(\eta_{ext}) \quad (4-7)$$

ここで、 V_{oc}^{rad} は外部発光効率が 100 %、つまり開放状態においてセル内部の全てのキャリアが発光再結合し、外部へ出てくるといった理想的な状況での V_{oc} となる。よって、この η_{ext} がより高ければ高いほど、高い V_{oc} が得られると言える。このことから、MQW セルの構造は LED などにもよく用いられるように、セル内部でキャリアがより発光再結合しやすく相対的に高い η_{ext} を持つことが推測される。この時、EL 測定によって η_{ext} は式(2-24)を用いると

$$\eta_{ext} = \frac{qN_{\text{escaped photons}}}{J_{inj}} \quad (4-8)$$

と推定することが可能である。

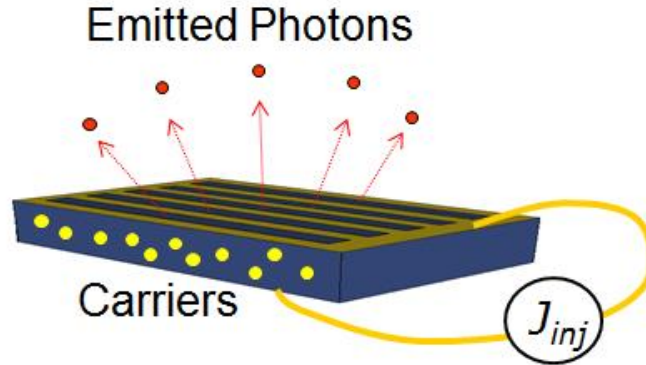


図 4-18：外部発光効率測定の概要図

次にセル内部での再結合について考える。セル内部に均一な擬フェルミ準位の差 $\Delta\mu$ が分布しているとすると、セル内部での全再結合数 $U_{net}(\Delta\mu)$ は

$$U_{net}(\Delta\mu) = U_{rad}(\Delta\mu) + U_{SRH}(\Delta\mu) \quad (4-9)$$

この時、 $U_{SRH}(\Delta\mu)$ は SRH 再結合数であり、III-V 族化合物半導体における非発光再結合は主に SRH 再結合であるため、SRH 再結合についてのみ考える。さらに U_{rad} は全発光再結合数である。しかし、発光したフォトンのうち一部は活性層内で再吸収される。式(2-21)を用いることで、セル内部で失われる再結合数 $U'_{net}(\Delta\mu)$ は

$$U'_{net}(\Delta\mu) = (1 - P_{abs})U_{rad}(\Delta\mu) + U_{SRH}(\Delta\mu) = U'_{rad}(\Delta\mu) + U_{SRH}(\Delta\mu) \quad (4-10)$$

となる。実際にセル内部での全再結合数は式(4-9)で表されるが、本研究ではセル内部で失われる再結合数 $U'_{net}(\Delta\mu)$ を擬似的な全再結合数を定義する。ここで、注入電流密度 $J_{inj}(\Delta\mu)$ は

$$J_{inj}(\Delta\mu) = qU'_{net}(\Delta\mu) \quad (4-11)$$

となる。ここで、内部発光効率 (η_{int}) を式(2-22)と式(4-11)を用いて

$$\eta_{int} = \frac{U'_{rad}(\Delta\mu)}{U'_{net}(\Delta\mu)} = \frac{J_{rad}(\Delta\mu)}{J_{inj}(\Delta\mu)} \quad (4-12)$$

と定義する。本来の内部発光効率 (η_{int}) の定義は U_{rad}/U_{net} であるが、測定が可能である注入電流密度 $J_{inj}(\Delta\mu)$ を用いるため、本研究では式(4-12)で定義した。この η_{int} を推定することにより、セル内部における非発光再結合数などを推定することが可能である。

4.3 結果と考察

4.3.1 異なる実効バンドギャップを持つ MQW セルシリーズ

前述の光学的評価手法を用いてセルの特性評価を行った。まず、異なるバンドギャップを持つ MQW シリーズセルと GaAs バルク参照用セルを用意した。セルの詳細な構造は図 4-19 に示す。このシリーズセルでは、参照用 GaAs バルクセルも含め i 層中の内部電界を一定に保つため、 i 層の厚さを $1.2 \mu\text{m}$ に揃えた。さらに MQW シリーズセルでは、MQW 層の周期数を 35 に固定した。ここで、異なる実効バンドギャップを実現するために、井戸とバリアの厚さを歪み補償の条件を

保ちつつ変化させた。これにより実効バンドギャップが、1.31 eV, 1.25 eV と 1.21 eV となる MQW セルをそれぞれ作製した。

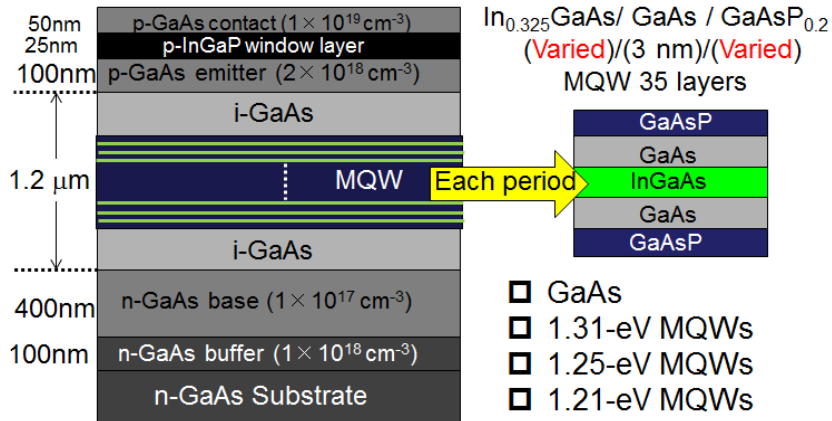


図 4-19: 異なる実効バンドギャップを持つ MQW セルシリーズセルの構造図

これらのセルの特性を図 4-20 に(a)EL スペクトル, (b)外部量子効率, (c)光照射下における電流電圧特性, (d)暗電流を示す。

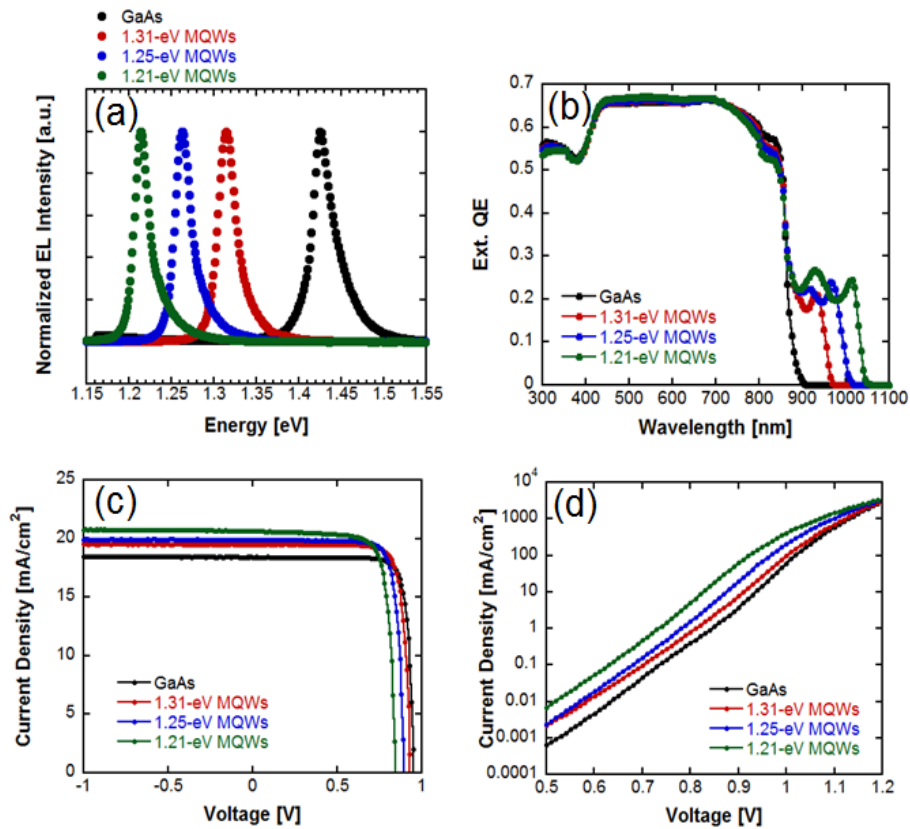


図 4-20: 異なる実効バンドギャップを持つ MQW セルシリーズセルにおける(a)EL スペクトル, (b)外部量子効率, (c)光照射下における電流電圧特性, (d)暗電流

規格化された EL スペクトルの発光波長から、目的通りの実効バンドギャップをもつシリーズセルができていくことがわかる。同様に、MQW での吸収スペクトルのピークのうち最も長波長側に位置しているのは基底準位での励起子吸収であり、MQW 層の周期数が一定であるため、この基底準位での外部量子効率はそのセルでも等しくなっている。そして光照射下における電流電圧特性の結果からも、実効バンドギャップが低いほど、 J_{sc} が増加していることがわかる。しかし、反対に V_{oc} は実効バンドギャップが低いほど低下している。これは、実効バンドギャップが低いほど暗電流が高くなるためであるということが図 4-20(c)からわかる。これらのシリーズセルを用いて EL スペクトルを測定し、疑似集光条件下における V_{oc} の推定を行った。この時、MQW セルと参照用 GaAs セルにおける集光時の V_{oc} 増加率の明らかな差異は見られなかった。さらに、各疑似集光度における W_{oc} も示す。その結果から、実効バンドギャップを低くするほど低い W_{oc} が得られ、相対的に高い V_{oc} が得られていることがわかる。従って、参照用 GaAs バルクセルに比べ MQW セルでは、低い W_{oc} が確認されたが、集光時の高い V_{oc} 増加率は確認できなかった。

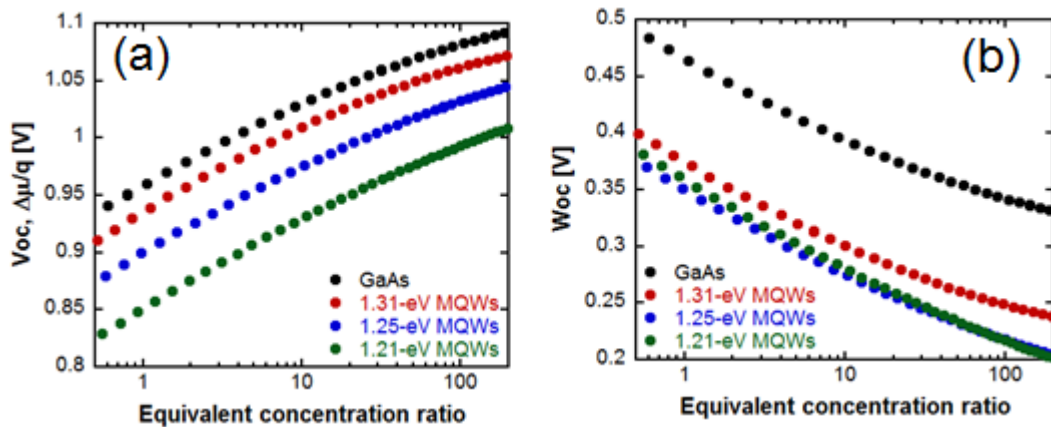


図 4-21 : MQW セルシリーズセルの疑似集光条件下における(a) V_{oc} (b) W_{oc}

次に、これらのシリーズセルにおいて式(4-8)を用いて外部発光効率 (η_{ext})を測定した。EL スペクトルの絶対強度を求める際に用いる式(2-24)における吸収スペクトルとしては外部量子効率の測定結果を使用した。その時、参照用 GaAs バルクセルに比べ、MQW セルでは極めて高い η_{ext} が得られた。GaAs セルや 1.31 eV MQW セルでは 10 sun 付近で最大値をとり、その後緩やかに減少していく挙動が見られた。これは、シート抵抗の影響を補正する際に、図 4-13 に示されているように EL 測定により得られた表面電極近傍における電圧が表面電極直下にかかる電圧と等しいとしたが、高電流注入時には表面電極近傍における電圧もシート抵抗による電圧降下の影響を受け始めるため、表面電極直下にかかる電圧を正しく推定できなくなっていることに起因していると考えられる。

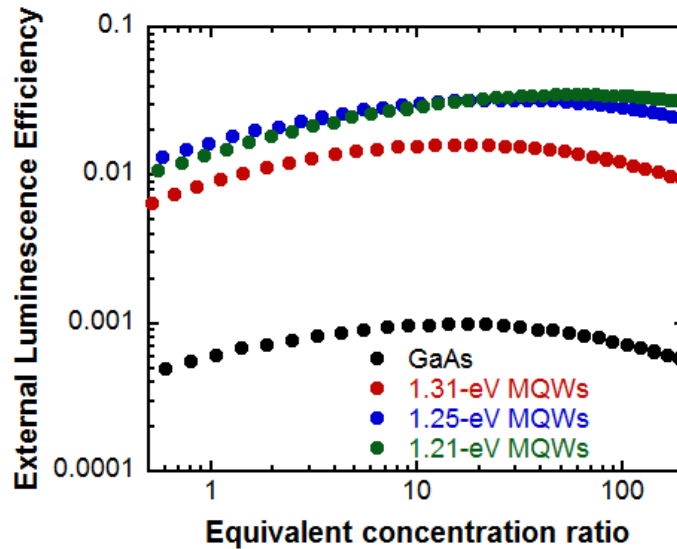


図 4-22 : MQW セルシリーズセルの擬似集光条件下における外部発光効率

今回の測定では光を照射せずに電流注入下における発光効率の評価を行っているため、これは太陽電池セルが LED 動作しているということになる。LED 動作において MQW 構造は、効率的に注入キャリアを井戸内にトラップし閉じ込めることができるため発光に有利であることが報告されている [61, 62]。そのため MQW セルでは、主に MQW 層内でのみ再結合がおき、その他の層の影響を受けないと考えられる。さらに、実効バンドギャップが低いほど井戸内の基底準位と障壁層とのオフセットが大きくなり、キャリアを強く閉じ込めることが可能となる。この効果によって、実効バンドギャップの低いセルほど高い η_{ext} が得られていると考えられる。反対に GaAs バルクセルでは、注入キャリアが i 領域を超えて拡散していくことができるため、emitter 層や base 層などのドーパされた層の影響も考慮に含めなければならない。今回の GaAs 参照用バルクセルでは極めて低い η_{ext} が得られており、セル内部で多くの非発光再結合が起きていることが予想される。その原因として、i 層中と成長基板内での非発光再結合であると推測した。

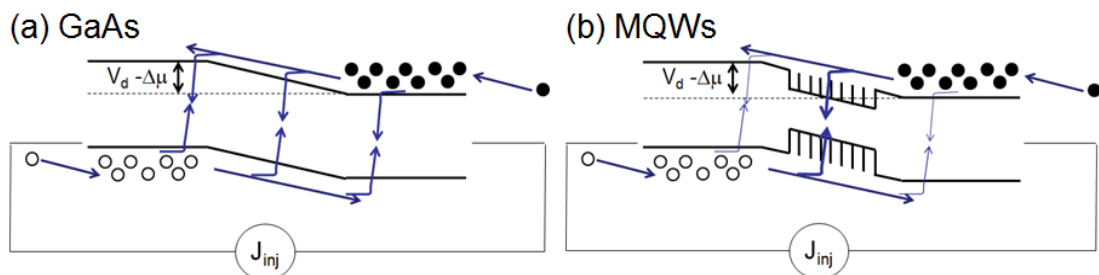


図 4-23 : MQW セルと GaAs セルにおける内部の再結合モデル

よって、GaAs バルクセルにおいて i 層の厚さを薄くし、さらに base 層と成長基板の間に Back Surface Field (BSF)層と呼ばれる障壁層を作ること成長基板への注入キャリアの拡散を抑えたセルを作製し、 η_{ext} を測定した。

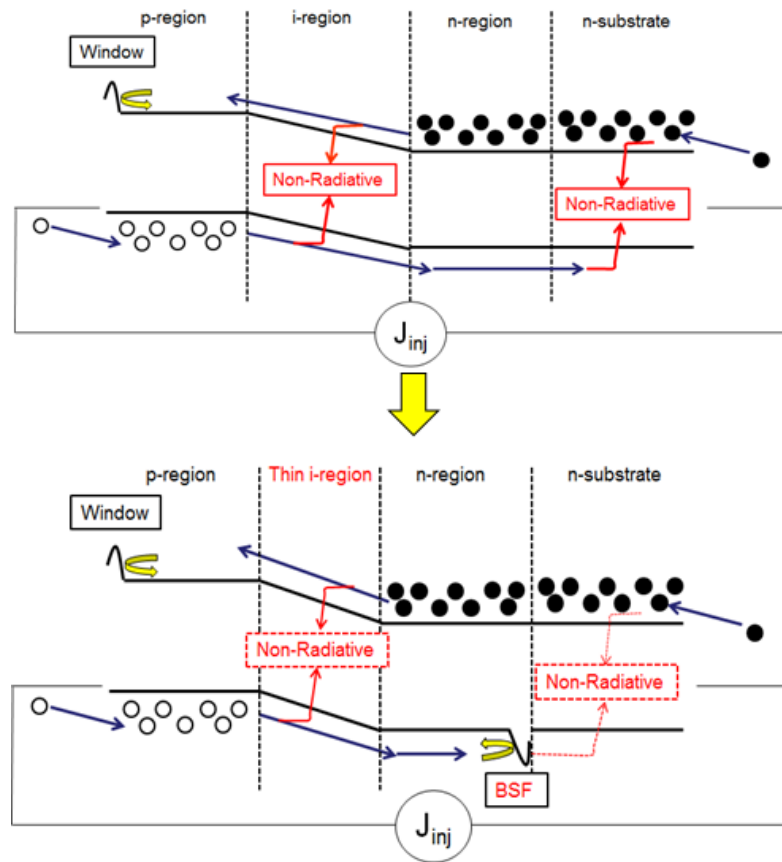


図 4-24 : GaAs セルにおける非発光再結合抑制のための構造

4.3.2 GaAs バルクシリーズ

GaAs バルクセルにおいて非発光再結合を抑制し、 η_{ext} を増大させ、高い V_{oc} を得るために、i 層を薄くし BSF 層を挿入した。セルの詳細な構造は図 4-25 に示す。この時 η_{ext} や V_{oc} の比較を主目的とするため、吸収スペクトルは変化せず同等の J_{sc} が望ましい。そこで今回のシリーズセルでは、参照用セルに比べ i 層を薄くした分 n-base 層を厚くすることで GaAs 活性層の総厚を一定に保つこととした。

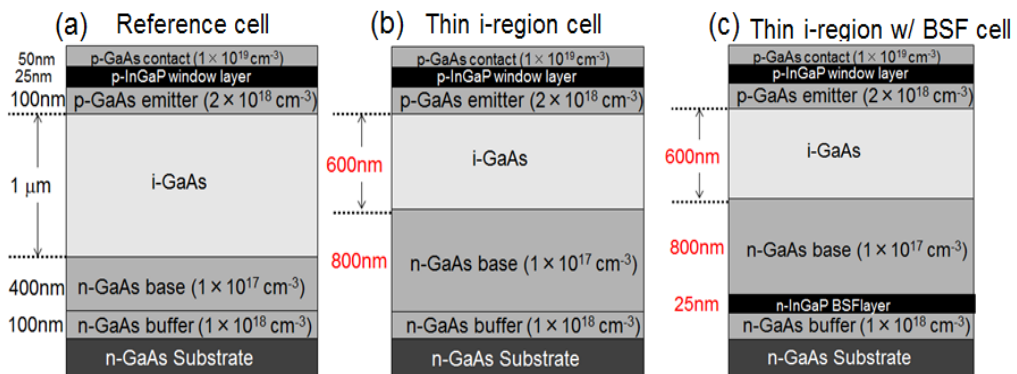


図 4-25 : GaAs バルクシリーズセルの構造図

図 4-26 に(a)外部量子効率, (b)光照射下における電流電圧特性, (c)暗電流を示す. 外部量子効率の結果から, GaAs 活性層の総厚を一定にしたため, 全てのセルで同様な吸収スペクトルが得られていることがわかる. これによって, 光照射下における電流電圧特性上での J_{sc} も全てのセルにおいて同様な値となった. 図 4-26(b)には, V_{oc} 付近における光照射下における電流電圧特性の結果を示した. 参照用セルに比べ, i 層を薄くすることで V_{oc} が増加し, BSF 層を挿入することでさらに V_{oc} が増加していることが見てとれる.

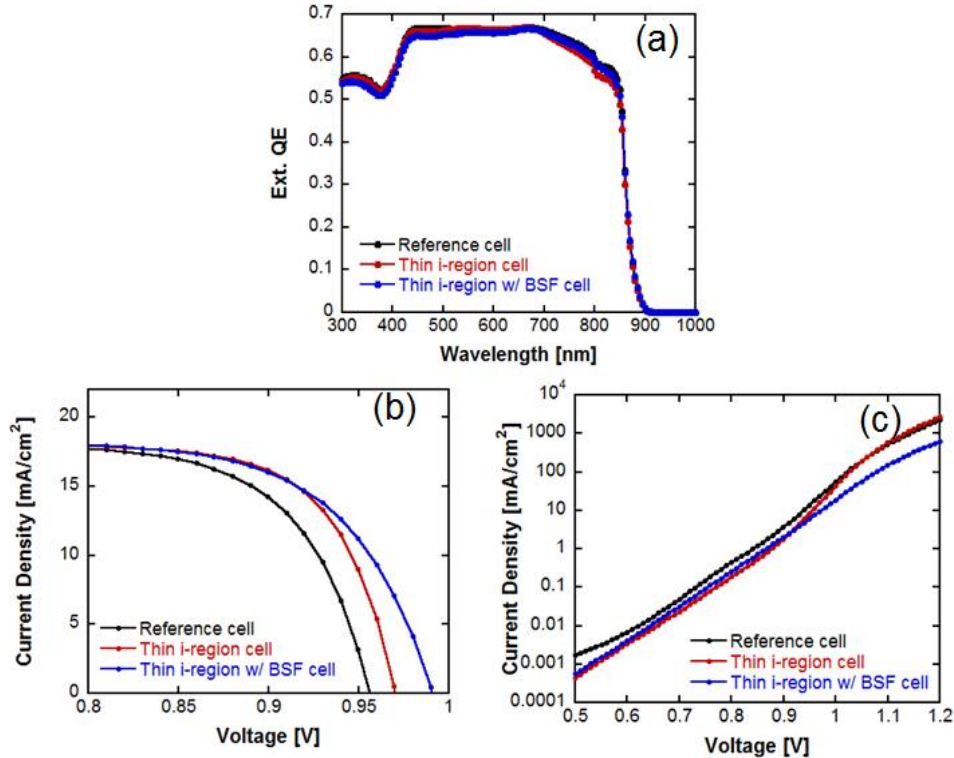


図 4-26 : GaAs バルクシリーズセルにおける(a)外部量子効率, (b) 光照射下における電流電圧特性, (c) 暗電流

これについて, 暗電流の結果を用いて詳細に解析する. 太陽電池における暗電流の特性について考える.

$$J_{dark} = J_{01} \exp\left(\frac{q(V - J_{dark}AR_s)}{kT} - 1\right) + J_{02} \exp\left(\frac{q(V - J_{dark}AR_s)}{nkT} - 1\right) \quad (4-13)$$

暗電流の結果から並列抵抗値は十分に大きく, 並列抵抗の影響を無視できると考えた. 式(2-36)から並列抵抗の影響を無視したダブルダイオードモデルを考える. 低電圧側で支配的である第 2 項は i 層中の SRH 再結合を想定した場合, 理想係数が $n=2$ となる. そして高電圧側で支配的となる第 1 項は, 発光再結合とドーパされた層中の SRH 再結合の総和で表される. ここで, このダブルダイオードモデルを用いて測定で得られた暗電流のフィッティングを行い, J_{01} , J_{02} と n を求めた. その結果を表 4-1 に示す. 全てのセルにおいて n は 2 付近であり, J_{02} は i 層中の SRH 再結

合電流となる. ここで J_{02} は i 層の薄い 2 つのセルが参照用のセルに比べ小さくなり, i 層を薄くすることで非発光再結合が抑制されていることが確認できる. BSF 層を挿入したセルでは挿入していないセルに比べ J_{02} が高くなっているが, これは BSF 層の InGaP が完全に GaAs と格子整合していないために BSF 層よりも上部の GaAs の結晶品質が低下したことに起因している. さらに BSF 層を挿入したセルでは, 他のセルに比べ J_{01} が低下している. この結果から, BSF 層が障壁として働き, 成長基板内へキャリアが拡散していくのを防いでいるため, 成長基板内部での非発光再結合を抑制することができていることがわかる. ここで, 薄い i 層のセルに比べ参照用 GaAs セルの J_{01} が高い理由としては, 参照用 GaAs セルと薄い i 層のセルでは base 層の厚さが異なるためと考えられる. これら 2 つのセルにおいて base 層内での拡散長が等しいとすると, base 層が 400 nm と薄い参照用 GaAs セルの方がより多くのキャリアが成長基板まで拡散していくことができ, より多く成長基板内で再結合が起きると考えられる.

表 4-1 : GaAs バルクシリーズセルにおける暗電流を用いたフィッティング結果

Sample	J_{01} (mA/cm ²)	J_{02} (mA/cm ²)	n
Reference cell	2.95e-16	2.5e-08	1.95
Thin i-region cell	1.84e-16	5.9e-09	1.88
Thin i-region w/ BSF cell	2.36e-17	9.1e-09	1.88

これらのシリーズセルを用いて EL スペクトルを測定し, 疑似集光条件下における V_{oc} の推定を行った. 図 4-22 に示してある GaAs 参照用セルでは 10 sun 付近で η_{ext} が最大値に到達したため, 今回の GaAs バルクシリーズセルでは疑似集光度を 50 sun までとした.

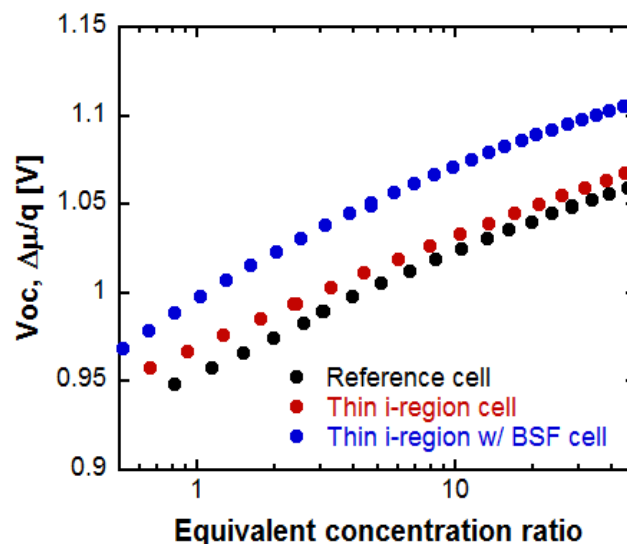


図 4-27 : GaAs バルクシリーズセルの疑似集光下における開放電圧

図 4-27 に示されているように, 参照用 GaAs セルにおける集光時の V_{oc} 増加率と比べ, 薄い i

層のセルでは低い増加率が、BSF層を挿入したセルでは高い増加率がそれぞれ得られた。これは、集光度が上がるにつれて太陽電池セルが高電圧側で動作するようになるため、流れる暗電流が J_{02} が支配的な領域から J_{01} が支配的な領域にシフトすることに起因している。つまり、低倍集光領域では J_{02} が支配的なため、参照用 GaAs セルが薄い i 層のセルに比べ低い V_{oc} を示しているが、集光倍率を増大させるにつれ J_{01} が支配的な領域へとシフトしていくため、参照用 GaAs セルの V_{oc} が薄い i 層のセルの V_{oc} に近づいていく。さらに BSF 層を挿入したセルでは J_{01} が他の 2 つのセルに比べて極めて小さいため、集光倍率を増大させるにつれ V_{oc} の差分が広がっていく。

次に、吸収スペクトルとしては外部量子効率の測定結果を使用し、式(4-8)を用いて η_{ext} を算出した。BSF 層を挿入したセルでは他のセルに比べ極めて高い η_{ext} が得られ、さらに高い η_{ext} の増大率が得られた。

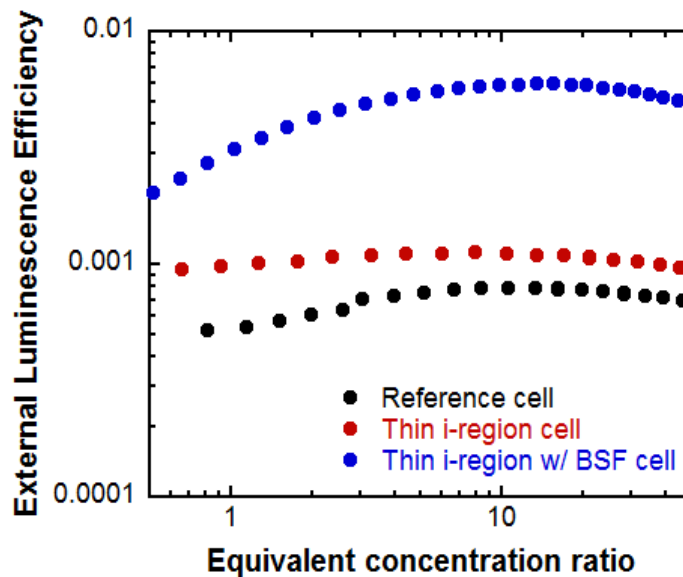


図 4-27 : GaAs バルクシリーズセルの擬似集光下における外部発光効率

さらなる詳細な検証を行うため、この測定の妥当性を検証する。ここで式(2-24)を用いて EL スペクトルを算出した。この計算によって求めた EL スペクトルと実際に測定された EL スペクトルの比較を行った。図 4-28 で示されているように、外部量子効率の測定結果を吸収スペクトルとして算出された EL スペクトルでは実際の測定結果と大きな差異が生じた。これは外部量子効率の測定装置における波長分解能が低いためであると考えられる。より正確に議論を進めるために、外部量子効率ではなく吸収係数を直接定義することを考えた。

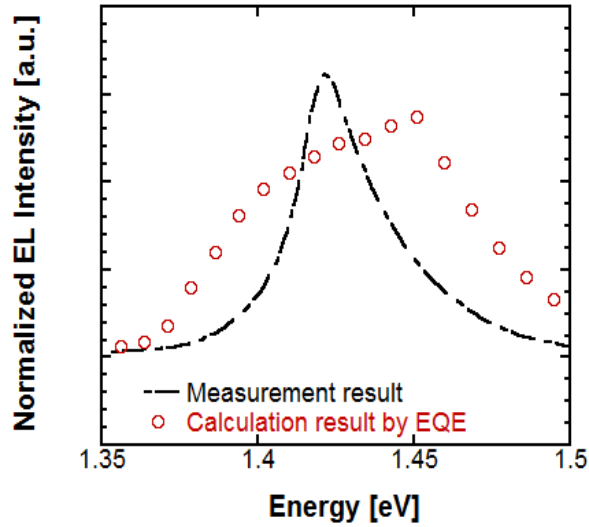


図 4-28 : GaAs 参照用セルにおける EL スペクトルと外部量子効率を用いて計算した EL スペクトルの比較

GaAs の吸収係数については多数報告がなされているが、その中から実測された吸収係数をフィッティングすることによって求めた式を用いた [51]. 式(4-14)に吸収係数 $\alpha(E)$ を示す. ここで, E_g は GaAs のバンドギャップ 1.424 eV であり, E は光子のエネルギーである. α_0 はバンドギャップにおける吸収係数であり, 今回は 8000 cm^{-1} を用いた. E_0 と E_1 はフィッティングによって求めた定数であり, $E_0 = 6.7 \text{ meV}$, $E_1 = 140 \text{ meV}$ とした.

$$\alpha(E) = \begin{cases} \alpha_0 \exp\left(\frac{E - E_g}{E_0}\right) & E \leq E_g \\ \alpha_0 \left(1 + \frac{E - E_g}{E_1}\right) & E \geq E_g \end{cases} \quad (4-14)$$

この式から吸収係数を計算し, その値を使って EL スペクトルを算出した. その結果を図 4-29 に示す. このように, 計算によって得られた EL スペクトルは実測値と良い一致を見せた

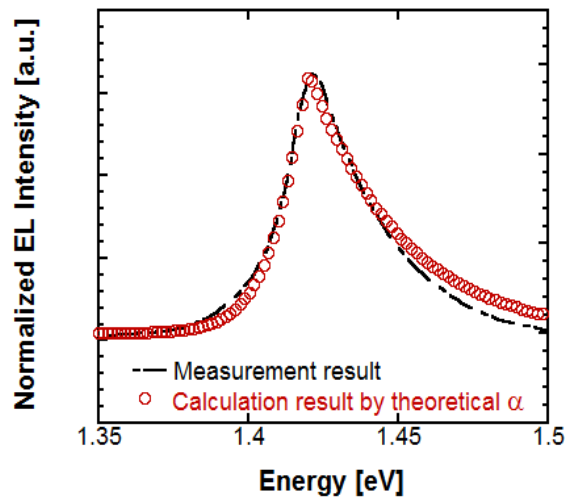


図 4-29 : GaAs 参照用セルにおける EL スペクトルと理論吸収係数を用いて計算した EL スペクトルの比較

以上のことから、外部量子効率を吸収スペクトルとして用いるには波長分解能が足りず正確な結果が得られないため、式(4-14)で示されている吸収係数を用いて η_{ext} を算出し直した。図4-27と図4-30を比較したところ、 η_{ext} は式(4-14)で示されている吸収係数を用いた場合の方がわずかに増大した。

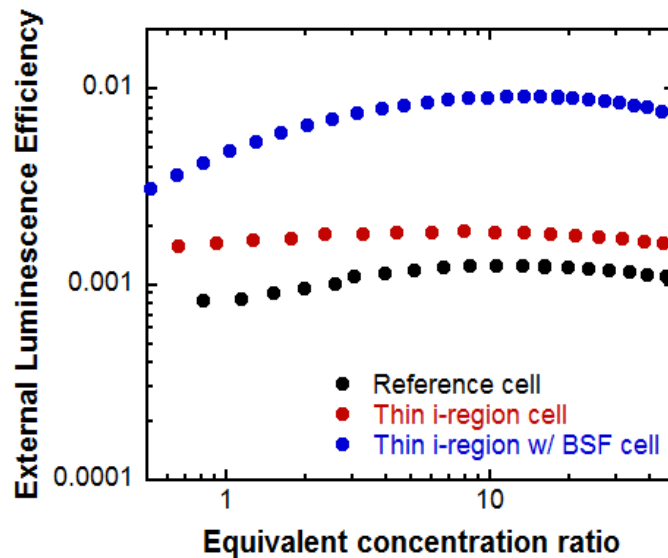


図 4-29：理論吸収係数を用いた GaAs バルクシリーズセルの擬似集光下における外部発光効率

次に、式(4-12)を用いて内部発光効率 (η_{int}) を算出した。この時 BSF 層を挿入したセルでは、集光度を上げるにつれて η_{int} が増大していくことがわかった。さらに、10 sun 付近で η_{int} が 28% となった。これに対し、他 2 つのセルでは集光度によらずほぼ一定の値をとっている。

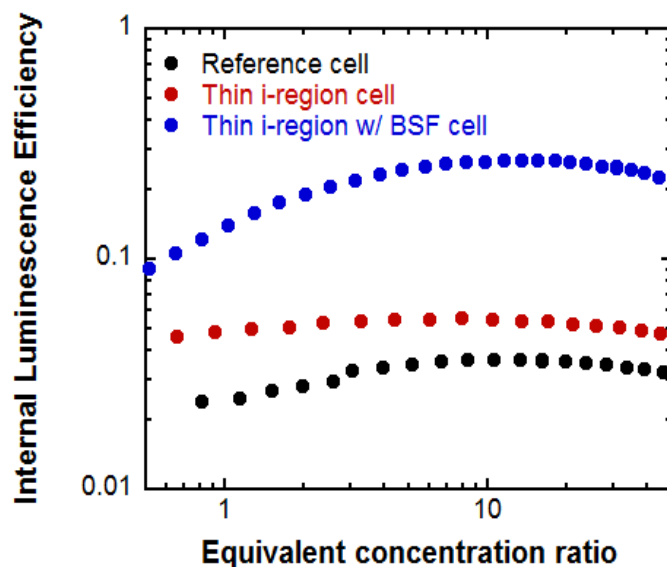


図 4-30：理論吸収係数を用いた GaAs バルクシリーズセルの擬似集光下における内部発光効率

BSF 層を挿入したセルで η_{int} が増大するメカニズムを検証するため、ドリフト-ディフュージョンモデルに基づくデバイスシミュレーションを行った [36, 38]. GaAs シリーズセルにおける共通のパラメータである電子の有効状態密度 N_c , 正孔の有効状態密度 N_v , 真性キャリア密度 n_i , 発光再結合係数 B について表 4-2 に示す.

表 4-2: デバイスシミュレーションに用いる共通のパラメータ

Parameter	Equation	Value
N_c	$2\left(\frac{m_e^*kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$	4.2e+17 (cm ⁻³)
N_v	$2\left(\frac{m_h^*kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$	7.6e+18 (cm ⁻³)
n_i	$\sqrt{N_cN_v\exp\left(\frac{-E_g}{kT}\right)}$	1.8e+06 (cm ⁻³)
B	$4\pi(1 - P_{abs}) \int \frac{\alpha(\hbar\omega)n_{GaAs}^2(\hbar\omega)^2}{4\pi^3\hbar^3c^2n_i^2} \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{kT}\right) d\hbar\omega$	2.0e-10 (cm ³ /s)

この時, m_e^* , m_h^* はそれぞれ電子と正孔の有効質量, n_{GaAs} は GaAs における屈折率である.

次に, 各 p-emitter 層, i 層, n-base 層, n-substrate 層におけるパラメータを表 4-3 に示す.

表 4-3: デバイスシミュレーションに用いる各層におけるパラメータ

Layer	Doping Concentration	SRH lifetime	Electron mobility	Hole mobility
p-emitter	2e+18 (cm ⁻³)	5 (ns)	1600 (cm ² /V·s)	200 (cm ² /V·s)
i	undoped	Fitting parameter	4000 (cm ² /V·s)	350 (cm ² /V·s)
n-base	1e+17 (cm ⁻³)	1000 (ns)	3000 (cm ² /V·s)	250 (cm ² /V·s)
n-substrate	2e+18 (cm ⁻³)	60 (ps)	1600 (cm ² /V·s)	200 (cm ² /V·s)

各層のドーピング濃度はホール測定によって求めた. さらに, 各層の電子移動度と正孔移動度については, ホール測定で得られた値と他の研究で得られている GaAs における代表的な値を使用した [63, 64]. 今回のシミュレーションにおいては主に i 層中と成長基板中の SRH 再結合の検証を目的としているため, 成長基板中の SRH 再結合寿命を測定によって求め, i 層中の SRH 再結合寿命をフィッティングによって求めることとした. そのため, その他の層の SRH 再結合寿命は他の研究で得られている GaAs における代表的な値を使用した [38, 65, 66]. また, 成長基板中には欠陥が多く存在し SRH 再結合寿命が短くなっていると予想したため, これを確かめるために成長基板の少数キャリア寿命を時間分解フォトルミネッセンス法 (Time-resolved photoluminescence : TRPL)を用いて測定し, SRH 再結合寿命を求めた. その結果, 成長基板内での SRH 再結合寿命は

60 ps と極めて短いことが確認された。このことから、成長基板に到達したキャリアは即座に非発光再結合を起こすことがわかる。この値を用いて i 層中の SRH 再結合寿命を求めることを行った。まず、先程の図 4-27 と図 4-30 の結果から内部 $\Delta\mu$ と η_{int} の関係を求めた。次にデバイスシミュレーションを行い、上記のパラメータを用いて内部 $\Delta\mu$ と η_{int} の関係を求め、i 層中の SRH 再結合寿命のフィッティングを行った。その結果を図 4-31 に示す。

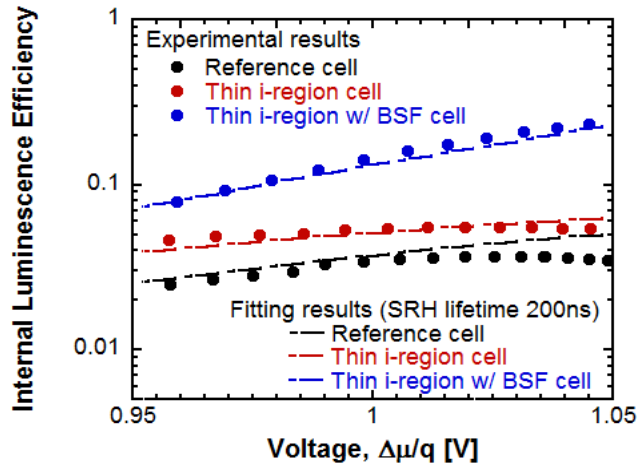


図 4-31：デバイスシミュレーションにおける内部発光効率と実測値の比較

この結果から、i 層中の SRH 再結合寿命が 200 ns という条件の時、全てのセルにおいて実測とシミュレーションの結果が良い結一致を見せた。この時の各セルでのデバイスシミュレーションにおけるバンド構造と再結合数の深さ依存性を示す。

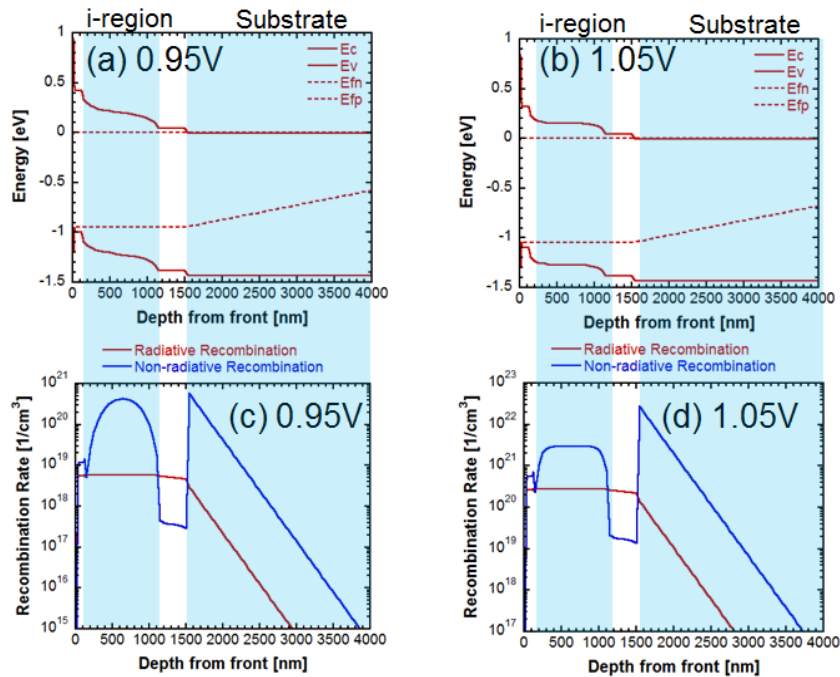


図 4-32：GaAs 参照用セルにおけるデバイスシミュレーションにおけるバンド構造と再結合数

まず参照用 GaAs セルにおいて、0.95 V と 1.05 V を印加した際のバンド構造(図 4-32(a), (b))と再結合数(図 4-32(c), (d))を示す。この時、印加電圧によらず成長基板内で極めて多くの非発光再結合が起きていることがわかる。さらに印加電圧を挙げることで i 層中の非発光再結合数が相対的に減少していることがわかった。同様に薄い i 層のセルにおける結果を示す。

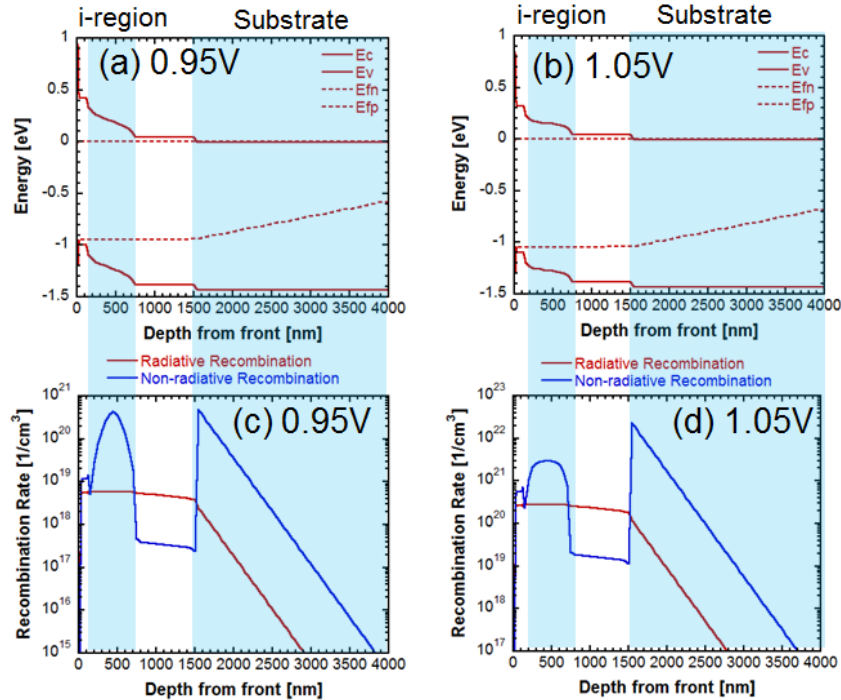


図 4-33：薄い i 層を持つ GaAs セルにおけるデバイスシミュレーションにおけるバンド構造と再結合数

参照用 GaAs セルと同様の結果が得られた。印加電圧の上昇に伴い i 層中の非発光再結合数は相対的に減少しているが、このモデルにおいては、成長基板中の非発光再結合が支配的なためセル全体の η_{int} を考えた時には影響を及ぼさない。次に BSF 層を挿入したセルにおける結果を図 4-34 に示す。BSF 層を挿入した効果によって成長基板内にキャリアが拡散していくことを防ぎ、成長基板内での再結合が劇的に抑制していることがわかる。この時、先程の 2 つのセルと異なり i 層中の非発光再結合が支配的となっている。そのため、電圧の上昇に伴い i 層中の SRH 再結合は相対的に減少した時、セル全体の η_{int} は上昇する。以上から、全てのセルにおいて印加電圧の上昇に伴い i 層中の非発光再結合が相対的に減少することが確認された。この効果について説明する。非発光再結合を SRH 再結合のみと考えると、式(2-24)から再結合数を求めることが可能である。さらに発光再結合数は、

$$U_{rad} = B(np - n_i^2) \quad (4-15)$$

と表すことができる。この時 i 層中において強く非発光再結合が起きている領域では、定常電子密度 n と定常正孔密度 p が等しいため、式(2-24)と式(4-15)から SRH 再結合はキャリア密度の 1 乗に比例し、発光再結合はキャリア密度の 2 乗に比例していることがわかる。このため、内部のキャリア密度を印加電圧によって増大させた時、より発光再結合の割合が増える。

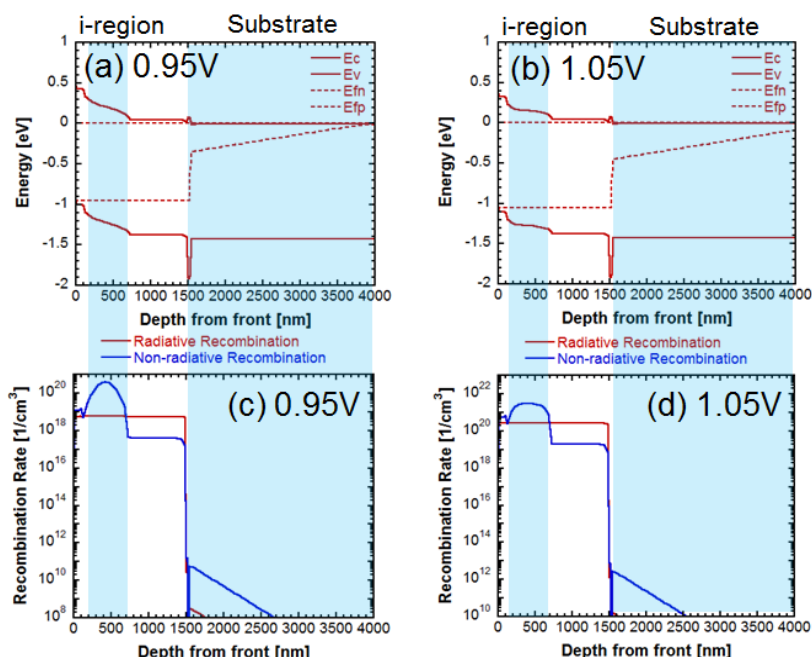


図 4-34: 薄い i 層と BSF 層を持つ GaAs セルにおけるデバイスシミュレーションにおけるバンド構造と再結合数

今回の GaAs シリーズセルの測定と解析によって、i 層中の SRH 再結合が相対的に減少することで、 η_{int} が增大することが確認された。この知見を用いて疑似高集光下における MQW セルの特性を評価、解析を行った。

4.3.3 異なる積層数を持つ MQW セルシリーズ

MQW 層の周期数が 1, 5, 10 と異なったシリーズセルと GaAs バルク参照用セルを用意した。セルの詳細な構造は図 4-35 に示す。

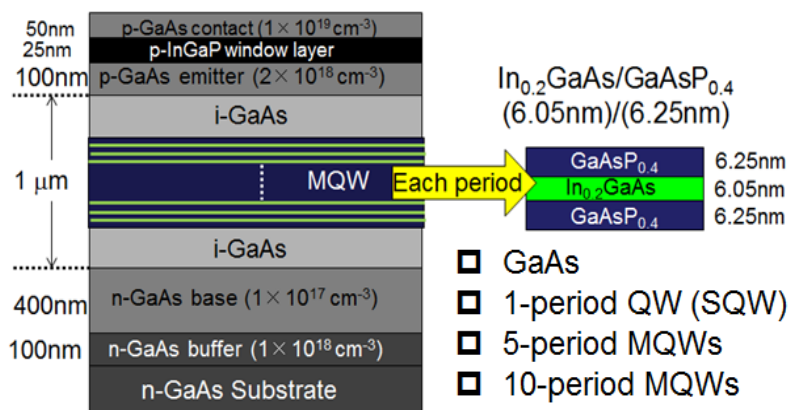


図 4-35: 異なる積層数を持つ MQW シリーズセルの構造図

このシリーズセルでは、参照用 GaAs バルクセルも含め i 層中の内部電界を一定に保つため、i 層

の厚さを $1 \mu\text{m}$ に揃えた。この時, MQW 層の実効バンドギャップは 1.28 eV となった。図 4-36 に (a), (b)外部量子効率, (c)光照射下における電流電圧特性, (d)暗電流を示す。

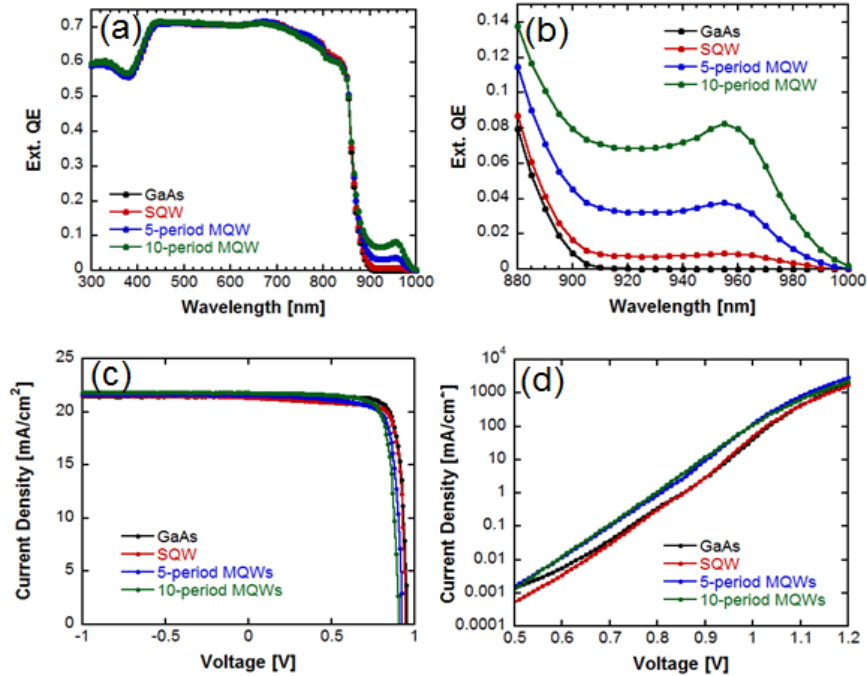


図 4-36: 異なる積層数を持つ MQW シリーズセルにおける (a), (b)外部量子効率, (c) 光照射下における電流電圧特性, (d) 暗電流

外部量子効率の結果から, MQW 層の周期数を増加させると吸収も増大していることが確認できた。今回は最大で 10 層であるため, GaAs 参照用セルと比べ MQW セルの J_{sc} の増加分はわずかである。しかし, V_{oc} は MQW 層の周期数を増加させるにつれ減少していく。次に, EL スペクトルを測定することで疑似集光条件下における V_{oc} を求めた。その結果を図 4-37 に示す。

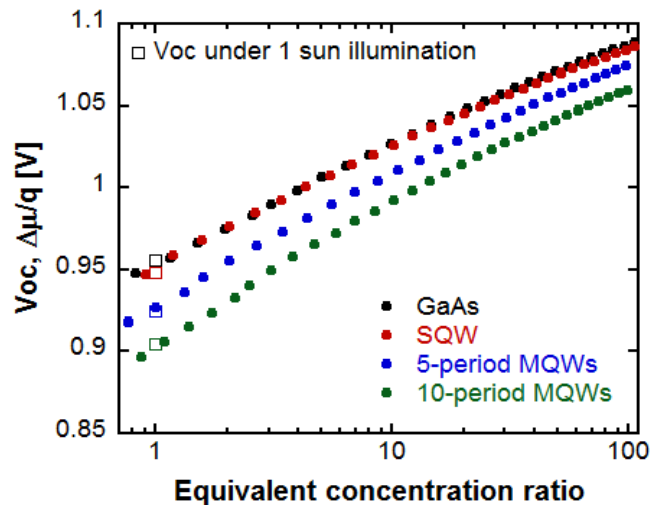


図 4-37: 異なる積層数を持つ MQW シリーズセルの疑似集光下における開放電圧

1 sun 条件下における V_{oc} は MQW 層の周期数を増加させるにつれ減少していくが、疑似集光度に対する V_{oc} の増加率は MQW 層の周期数を増加させるにつれ増大した。これによって、高倍疑似集光条件下では、全ての MQW セルにおいて GaAs 参照用セルとの V_{oc} の差分は 1 sun 条件下と比べ減少した。これは先行研究例で述べた集光度に対する V_{oc} の増加率の違いと同様の傾向を示しており、この効果についてより詳細な解析を行うため η_{ext} を算出した。図 4-38 に吸収スペクトルとして外部量子効率の測定結果を使用した時の η_{ext} を示す。

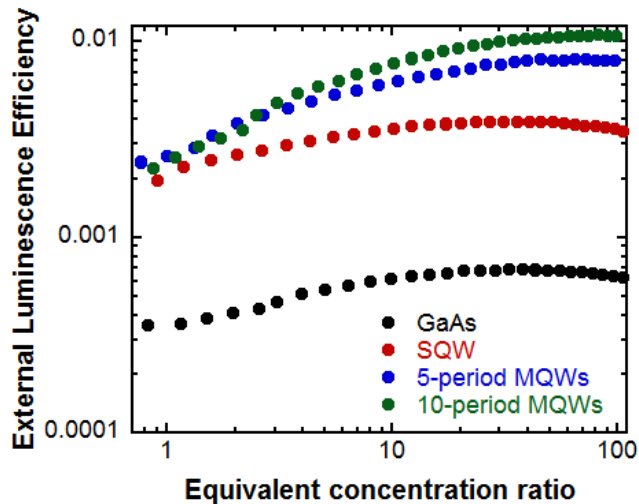


図 4-38: 異なる積層数を持つ MQW シリーズセルの疑似集光下における外部発光効率

このように、全ての MQW セルでは参照用 GaAs セルに比べ高い η_{ext} を示しており、かつ MQW 層の周期数を増加させるにつれ集光度に対する η_{ext} の増加率も増大している。先程の GaAs シリーズセルで得られた知見を用いて、この効果について検証する。i 層中に MQW 層がある場合注入したキャリアがトラップされるため、注入キャリアを局所的に閉じ込めることが可能である。これによって MQW 層の井戸内部では極めて高いキャリア密度が実現できており、より発光側に有利になっていると考えられる。MQW 層の周期数が十分でない 1-period QW (SQW) セルの場合は、井戸内部にトラップした注入キャリアが溢れ MQW 層に閉じ込めておくことができないため、周期数の多い 5-period MQW セルや 10-period MQW セルと比べ低い η_{ext} が得られていると考えられる。

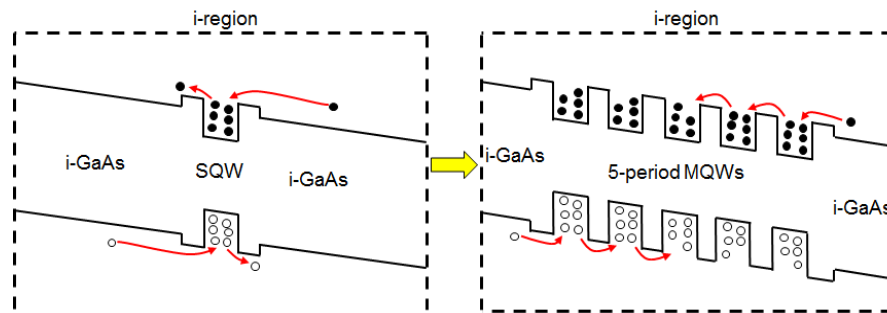


図 4-39: 井戸におけるキャリアの閉じ込め効果とその積層数依存性の概要図

ここで吸収スペクトルとして外部量子効率の測定結果を用いたが、波長分解能が十分に高くないため正確性に欠ける。そこで MQW セルの正確な吸収スペクトルを測定するために FTIR 法を用いた。SQW セルでは実測された EL スペクトルにおいて GaAs 領域からの発光が確認された。しかし、5-period MQW セルと 10-period MQW セルにおいて GaAs 領域からの発光は無視できるほど小さい。これはほとんど全ての注入キャリアが MQW 層内に閉じ込められ、MQW 層のみでの再結合を考えれば良いことを示唆している。以上から、より多くのキャリアを井戸内に閉じ込めることが可能な 10-period MQW セルについて、FTIR 法を用いて MQW 層の吸収スペクトルを測定し、MQW 層内でのより正確な η_{ext} の評価を行った。まず、先程と同様に外部量子効率測定によって得られた吸収スペクトルと FTIR 法で測定された吸収スペクトルを用いて EL スペクトルの計算を行い、実測で得られた EL スペクトルとの比較を行った。図 4-29(a), (b)から明らかなように、FTIR 法によって測定した吸収スペクトルを使用した場合、実測結果と良い一致を見せている。

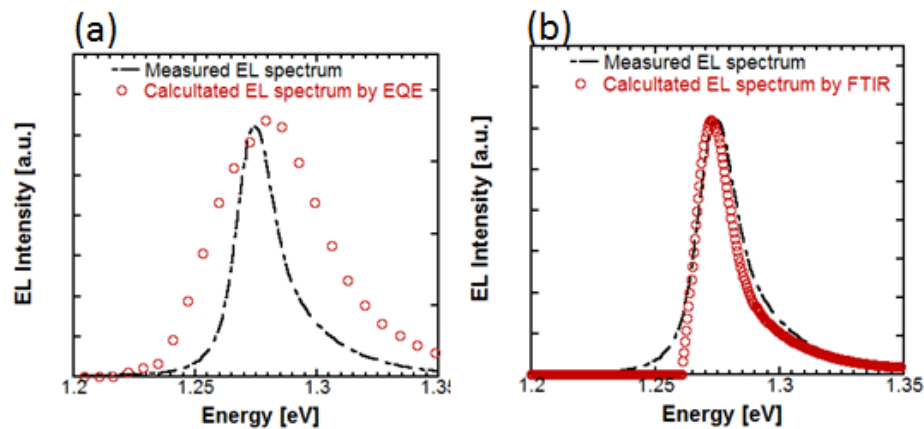


図 4-40: MQW セルにおける EL スペクトルと(a) 外部量子効率を用いて計算した EL スペクトル,(b) FTIR による吸収スペクトルを用いて計算した EL スペクトルの比較

さらに、これらの吸収スペクトルをそれぞれ用いて算出した η_{ext} を比較する。波長分解能が十分でない外部量子効率測定により得られた吸収スペクトルでは、MQW 層の実効バンドギャップよりも長波長領域でも吸収が観測されている。そのため外部量子効率測定の結果を使用した場合は、実測では発光が観測されていない長波長領域からの発光も加味しており、過大な η_{ext} が得られていると考えられる。ここで先程の GaAs バルクセルと同様に、 η_{ext} の結果から η_{int} を求めることが可能である。さらに、この 10-period MQW セルではセル内部での注入キャリアは全て井戸内に閉じこもり再結合していると考え、この η_{int} は井戸内での発光再結合と非発光再結合の割合を表している。このことから η_{int} の推定を行うことで、MQW 層中の非発光再結合、特に式(2-24)で表されている SRH 再結合寿命について評価が行えるのではないかと考えた。この時、MQW 層での SRH 再結合寿命は MQW 層中の欠陥密度に反比例しているため、同時に MQW 層の結晶品質の評価を行うことも可能である。以上から、この手法を用いて MQW 層の結晶品質の評価を行った。

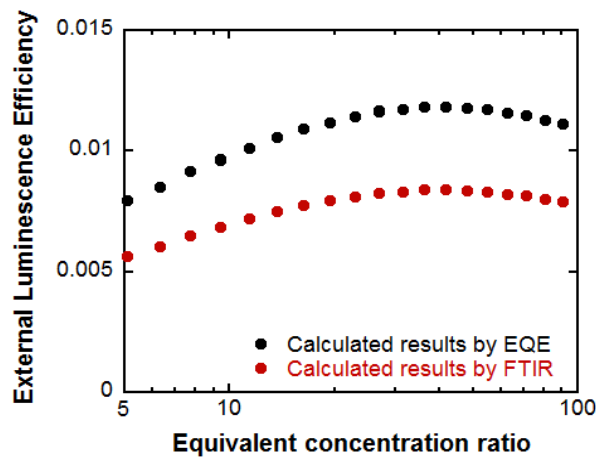


図 4-41 : MQW セルにおけ外部量子効率を用いた場合と FTIR による吸収スペクトルを用いた場合の外部発光効率の比較

4.3.4 GaAs 中間層挿入による影響

MQW 層中の InGaAs 井戸層と GaAsP 障壁層の間に GaAs 中間層を挿入することによって MQW 層の結晶品質の向上に成功したという報告がある [23]. そのため、今回の手法を用いて GaAs 中間層挿入 MQW 層と挿入していない MQW 層における SRH 再結合の比較を行い、結晶品質の評価を行うことを考える. 式(2-24)に表されている SRH 再結合において、欠陥密度の情報を含んでいるのは SRH 再結合寿命である. そのため、この再結合寿命を求めることで定量的に欠陥密度を評価できると考えた. セルの詳細な構造は以下図 4-42 に示す.

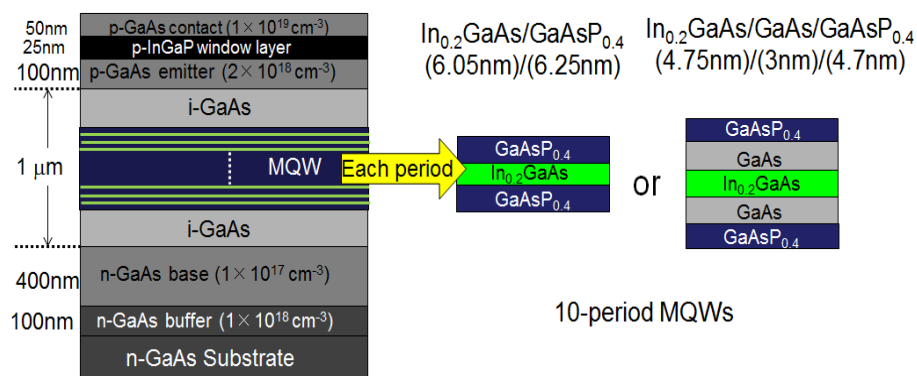


図 4-42 : GaAs 中間層挿入 MQW と挿入していない MQW セルの構造図

MQW 層の周期数はどちらも 10 とした. 違いは GaAs 中間層の有無だけであり、実効バンドギャップも一致している. ここで、これら 2 つのセルが目的通り作製できているか確認するため外部量子効率などの測定を行った. 図 4-43 に(a)外部量子効率, (b)FTIR 法によって測定された吸収スペクトル, (c)光照射下における電流電圧特性, (d)暗電流を示す

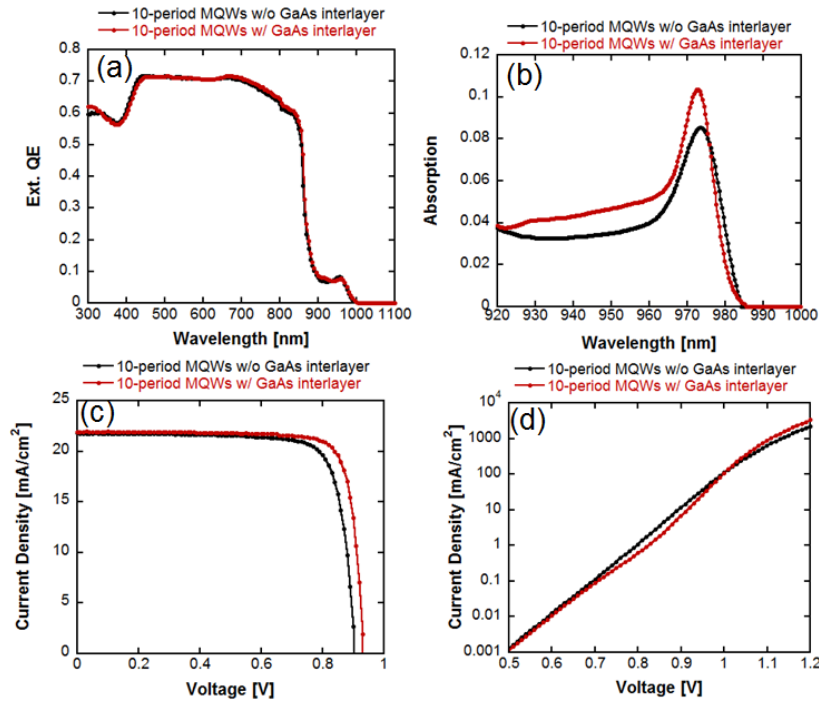


図 4-43 : GaAs 中間層挿入 MQW セルと挿入していない MQW セルにおける(a)外部量子効率, (b)FTIR 法によって測定された吸収スペクトル, (c)光照射下における電流電圧特性, (d)暗電流

MQW 層の周期数を 10 と統一したため, 同様な吸収スペクトルが得られていることが外部量子効率測定からわかる. しかし, FTIR 法によって測定された吸収スペクトルにおいて GaAs 中間層挿入 MQW セルでは高い励起子ピークが観測された. さらに, 光照射下における電流電圧特性においては GaAs 中間層挿入 MQW セルでは高い V_{oc} が得られた. これら 2 つの結果から GaAs 中間層挿入 MQW セルでは, 中間層を挿入していない MQW セルと比べ特性が向上していることがわかる. さらに, EL スペクトルの測定を行い疑似集光条件下における V_{oc} に η_{ext} を推定した.

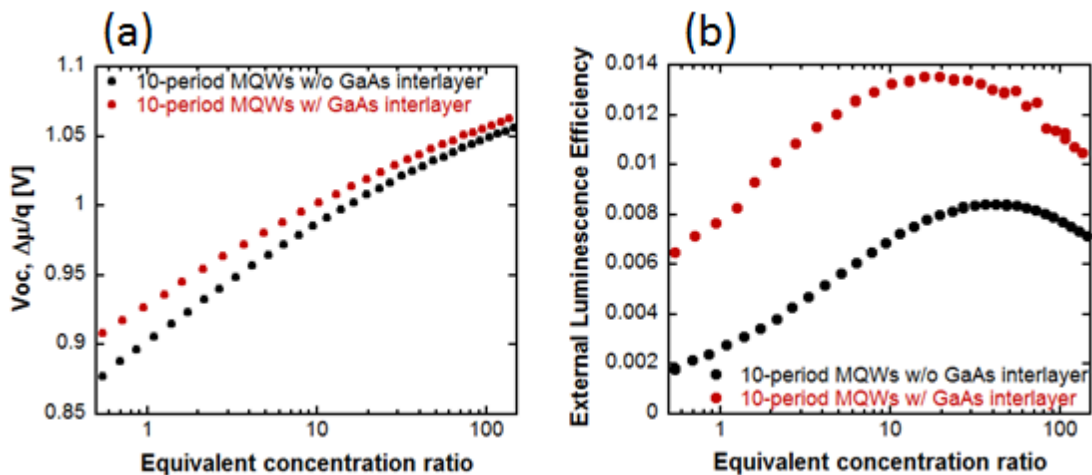


図 4-44 : GaAs 中間層挿入 MQW と挿入していない MQW セルの疑似集光下における(a) V_{oc} (b) η_{ext}

その結果 GaAs 中間層挿入 MQW セルでは、中間層を挿入していない MQW セルと比べ高い V_{oc} と η_{ext} が得られた。変換効率の世界記録を達成した様々なセルについて、この η_{ext} を推定した報告がある [67]。この報告によると、集光条件下での世界最高効率を記録した単接合 GaAs セルにおける η_{ext} は 1.26% であり、今回作製された GaAs 中間層挿入 MQW セルの 10 倍集光条件下における η_{ext} と同程度である。このことから、GaAs 中間層挿入 MQW セルでは十分に高い吸収が実現できれば、世界効率に到達する可能性があることがわかる。さらに、 η_{ext} から η_{int} の推定を行った。図 4-45 に結果を示す。

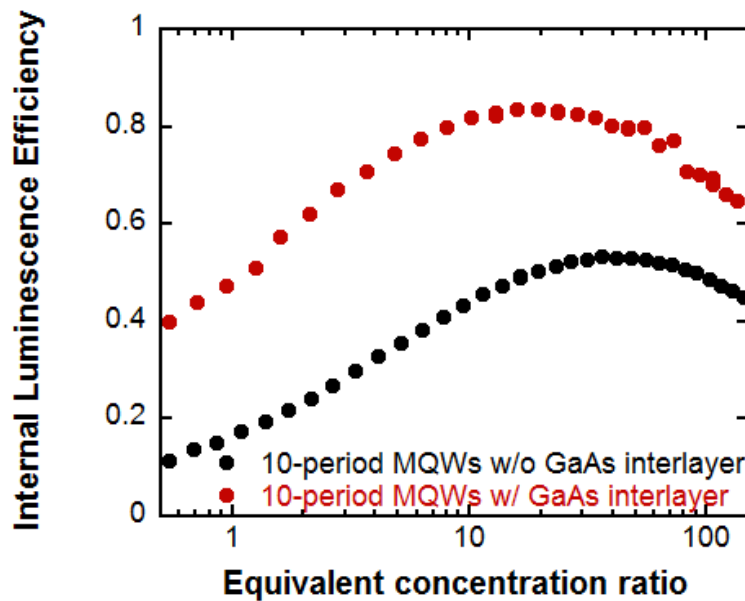


図 4-45 : GaAs 中間層挿入 MQW と挿入していない MQW セルの擬似集光下における内部発光効率

MQW 層を 10 周期挿入したセルではセル内部での注入キャリアは全て井戸内に閉じこもり再結合していると考え、この η_{int} は井戸内での発光再結合と非発光再結合の割合を表している。ここで MQW 層の有効状態密度を量子準位から求め、発光再結合係数を吸収スペクトルから算出した [68, 69]。以下の表 4-4 に今回使用した量子井戸構造における有効状態密度、真性キャリア密度と発光再結合係数をそれぞれ示す。

表 4-4 : 量子井戸における有効状態密度、真性キャリア密度、発光再結合定数の計算結果

Parameter	MQW w/o GaAs interlayer	MQW w/ GaAs interlayer
N_c	$6.5e+17 \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$5.01e+17 \text{ (cm}^{-3}\text{)}$
N_v	$1.96e+18 \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$1.43e+18 \text{ (cm}^{-3}\text{)}$
n_i	$2.02e+07 \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$1.51e+07 \text{ (cm}^{-3}\text{)}$
B	$1.84e-09 \text{ (cm}^3\text{/s)}$	$2.93e-09 \text{ (cm}^3\text{/s)}$

既に図 4-44(a)に示されているように擬似集光度と $\Delta\mu$ の関係を求めているため、この関係を用いることで $\Delta\mu$ と η_{int} の関係をプロットすることが可能である。SRH 再結合寿命を求めるため、今回得られた $\Delta\mu$ と η_{int} の関係を用いてフィッティングを行う。今回のセルでは 10 周期の MQW 層は i 層の中心に位置し、かつ MQW 層の厚さは i 層全体の厚さ $1\ \mu\text{m}$ と比べ $130\ \text{nm}$ と十分薄いため、MQW 層中でのキャリア密度は深さによらず一定で、かつ定常電子密度と定常正孔密度が等しいと仮定した。この仮定のもとでは η_{int} は以下の式(4-15)で表すことができる

$$\eta_{int} = \frac{U'_{rad}}{U'_{rad} + U_{SRH}} = \frac{Bn_i^2 \exp\left(\frac{\Delta\mu}{kT}\right)}{Bn_i^2 \exp\left(\frac{\Delta\mu}{kT}\right) + \frac{n_i^2 \exp\left(\frac{\Delta\mu}{kT}\right)}{2\tau_{SRH}n_i \exp\left(\frac{\Delta\mu}{2kT}\right)}} = \frac{B}{B + \frac{1}{2\tau_{SRH}n_i \exp\left(\frac{\Delta\mu}{2kT}\right)}} \quad (4-15)$$

ここでは十分大きい $\Delta\mu$ が存在している場合を仮定した。さらに、電子、正孔ともに SRH 再結合寿命は同じであるとし、 τ_{SRH} と表した。これにより、実際の測定から推定された $\Delta\mu$ と η_{int} の関係と式(4-15)を用いてフィッティングを行うことで SRH 再結合寿命を求めることができる。その結果を図 4-46 に示す。GaAs 中間層挿入 MQW セルと挿入していない MQW セルとともに、理論的傾向線と良く一致しており、それぞれ SRH 再結合寿命を求めることができた。

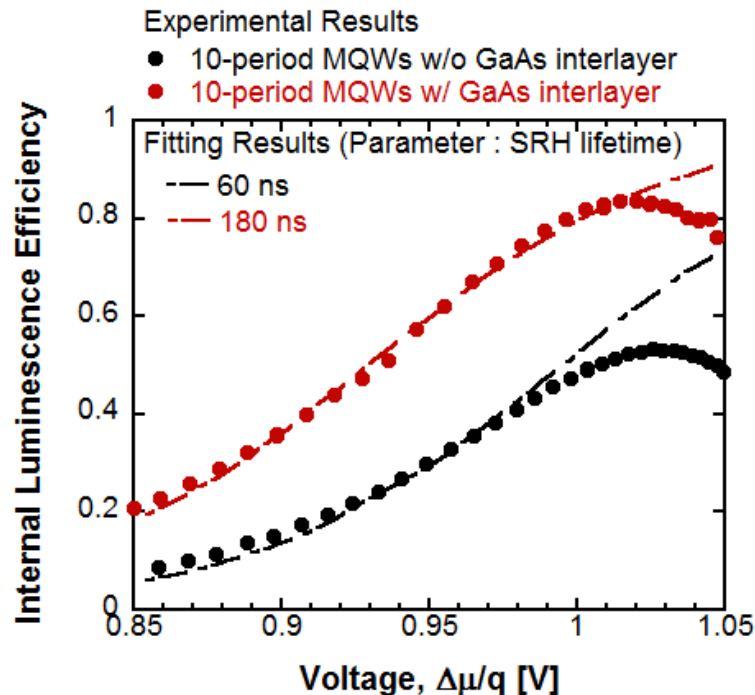


図 4-46 : GaAs 中間層挿入 MQW と挿入していない MQW セルの擬似集光下における内部発光効率と SRH 再結合寿命の見積もり

GaAs 中間層を挿入していない MQW セルでは SRH 再結合寿命は $60\ \text{ns}$ と短いですが、GaAs 中間層を挿入することで $180\ \text{ns}$ まで増加していることが確認された。これにより光を照射し太陽電池

動作している状態の時, MQW 層を通過するキャリアの非発光再結合が減少し, 太陽電池特性の向上につながっていると考えられる. さらに GaAs 中間層挿入 MQW セルでは, 最大で 80 % を超える η_{int} が得られていることがわかった.

今回の一連の実験を通し, GaAs バルクセルとは異なる特性を示していた MQW セルについての検証を行った. この原因として, MQW 層では井戸内部へと強くキャリアを閉じ込めることが可能であり, それによって井戸内に高いキャリア密度を実現することができるため, 非発光再結合を抑制し, 発光再結合が有利に起こっていることがわかった. この効果は内部に存在するキャリアが多い時ほど顕著になるため, 今回の実験によって集光条件下において MQW セルが優れた特性を示していることを説明することができた. さらに, GaAs 中間層を MQW 層の井戸層と障壁層の間に挿入することで MQW 層の結晶品質を向上することにより, 最大で 80 % を超える内部発光効率が得られた. このような高い内部発光効率を持つセルにおいては, フォトンリサイクリング現象が起きるため, さらなる特性の向上が期待される. 一方で, 容易にキャリアを井戸内部にトラップするため, 光電流が外部へと取り出されず効率が低下することが危惧される. 集光条件下におけるキャリア回収効率を評価することが今後の課題である.

次に, キャリアの回収効率が十分に良いと仮定した場合, 今回得られた測定結果を用いて高集光条件下における MQW セルの変換効率計算を行った. その結果から, 世界効率を超えるような高効率を実現するための最適化設計を行った.

第5章 薄膜量子井戸太陽電池の最適化

5.1 拡張版詳細釣り合い理論

太陽電池の理論変換効率を求める上で詳細釣り合い理論が良く用いられる。本研究においても詳細釣り合い理論を用いることで集光条件下における単接合セルの最適化バンドギャップが 1.2 eV であると導出した。しかし、この詳細釣り合い理論では物質のもつバンドギャップよりも高エネルギーの光子を損失なく全て吸収することを仮定しており、吸収が不十分である MQW セルにおいては不適切であると考えた。そのため、この詳細釣り合い理論を拡張し、実測されたデータを用いることでより正確な MQW 層の最適化設計を行った。ここで、今回拡張した理論変換効率の導出方法について説明する。

図 5-1 で示されている構造について計算を行った。反射防止膜としては SiO_2 と ZnS を用いた 2 層膜とし、 GaAs をベースとした MQW 単接合太陽電池の表面に成膜した構造となっている。この時、反射防止膜層と GaAs 層の間には window 層として InGaP を設定した。この時、各層に厚さと屈折率と吸収係数を与える。MQW 層については屈折率の実部を GaAs と同じと仮定し、吸収係数には図 4-43(b)に示されている FTIR 法を用いて求めた 10 層の MQW セルの吸収スペクトルから計算した値を用いた。この時、MQW 層の実効バンドギャップは 1.28 eV であるが、この実効バンドギャップを 1.35 eV から 1.15 eV の範囲で吸収係数スペクトル全体を平行移動させることで変化させた。さらに、MQW 層の周期数を 0、つまり GaAs バルクセルから 100 まで増加させ、各実効バンドギャップと周期数における理論変換効率を導出することを行った。このモデルでは、第 3 章で得られた光閉じ込め構造を導入したセルを想定しており、実際の MQW 層の膜厚と比べ 4.8 倍の光路長を実現できているとする。

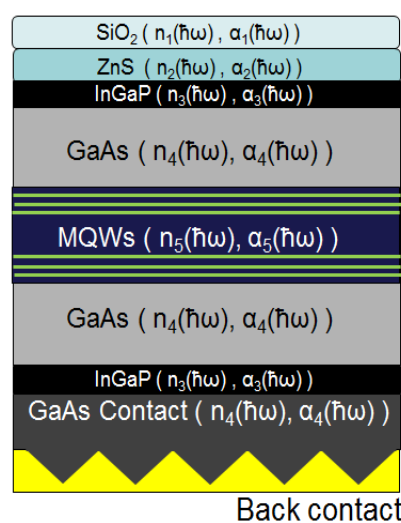


図 5-1: 拡張詳細釣り合い理論計算モデル

まず、表面の反射率を各層の屈折率と吸収係数を用いて求める。ここで、同時に内部 GaAs 層で発光した光子が外部へと脱出する際の表面透過率を計算によって求めるため、式(3-3)から式(3-15)で表されている特性マトリクス法を用いることで計算を行った。

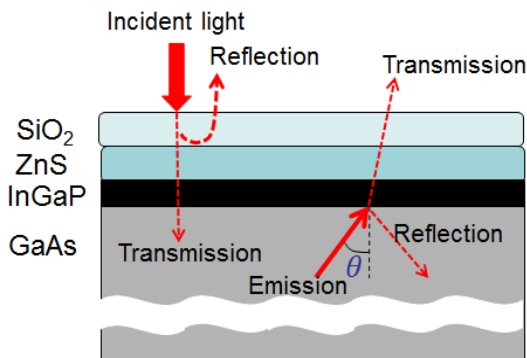


図 5-2：表面反射率, 透過率の概要図

特性マトリクス法によって、反射防止膜の入射光に対する反射率、透過率とセル内部からの放射光に対する反射率、透過率を計算した。SiO₂, ZnS と InGaP-window 層の厚さはそれぞれ 100 nm, 50nm, 25 nm とした。これは実際に作製されている太陽電池セルの構造と同じものであり、反射防止膜の入射光に対する反射率は測定可能であるため比較を行った。図 5-3(a)に示されているように、計算によって求められた反射防止膜の性能は実測で得られた結果と良い一致を見せており、正しく計算が行われていることが確認できた。ここで、次に透過率の結果を図 5-3(b)に示す。透過率の導出の仕方として、特性マトリクス法によって直接求めたものと吸収損失がないと仮定し 1 から反射率を引くことで得たものの 2 つを比較した。この 2 つの差が InGaP-window 層での吸収であり、短波長側では強い吸収が示唆されている。この吸収によって InGaP 層にはキャリアが生成され、これを外部へと取り出すことができれば吸収損失とはならないが、今回の計算では InGaP 層で起きた吸収は全て吸収損失であるとした。

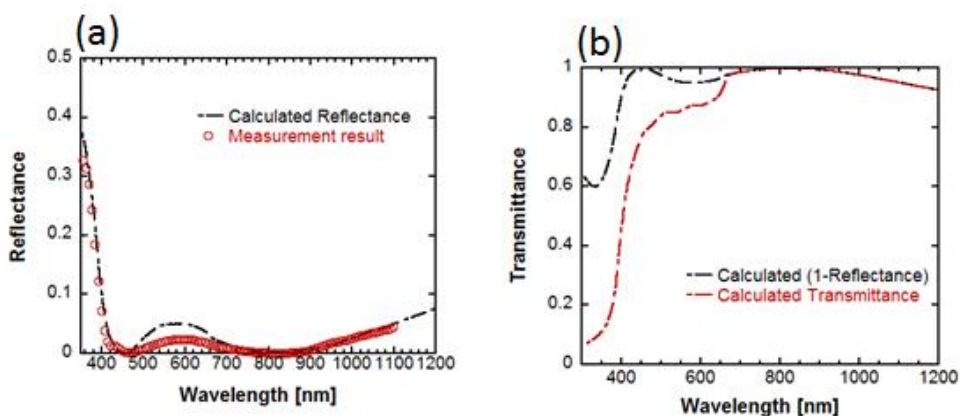


図 5-3 : (a) 計算によって求めた表面反射率と実測値の比較 (b) 吸収損失を考慮した透過率と考慮していない透過率の比較

次に、セル内部からの放射光に対する表面の反射率の結果を示す。この結果は発光再結合の脱出確率と再吸収確率を計算する時に用いるため、セルの発光波長である 800 nm よりも長波側での反射率が重要である。

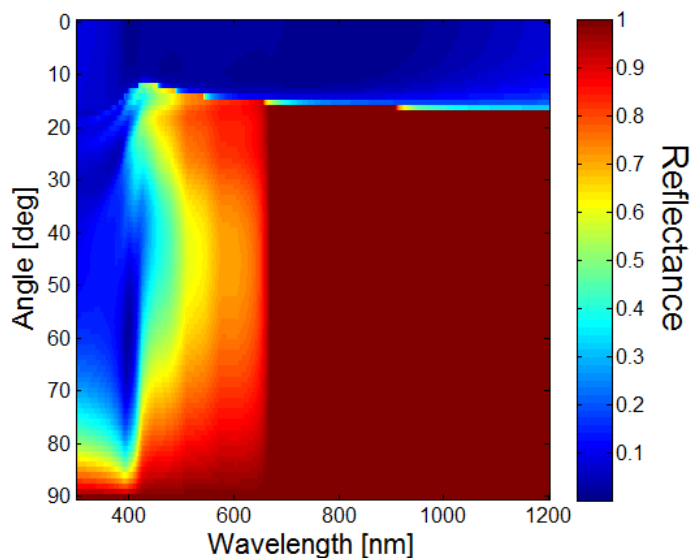


図 5-4: フォトンがセル内部から外部へと脱出する際の表面反射率

図 5-4 からわかるように長波長側では吸収損失は起きず、臨界角を超えた角度では反射率は 1 となった。

このようにセル表面における光学特性を計算によって求めることができた。次に外部量子効率と短絡電流密度を計算によって求める。内部での吸収を求めるため、セルの吸収係数を入力する必要がある。GaAs 層については、式(4-14)を用いて吸収係数スペクトルを算出し、GaAs 活性層の総厚を 1.5 μm と決定した。MQW 層については、先程述べたように図 4-43(b)に示してある実効バンドギャップが 1.28 eV である 10 周期 MQW 層の吸収スペクトルから、吸収係数スペクトルを算出した。この基準となる吸収係数スペクトルの実効バンドギャップを 1.15 eV~1.35 eV まで変化させ、MQW 層の吸収係数スペクトルとした。さらに異なる層数を挿入した際の特性を表現するために、MQW 層の厚さを変化させた。これらの値と先程算出した表面の透過率、5 倍の光路長を用いて外部量子効率を導いた。この吸収スペクトルを用いて短絡電流密度 (J_{sc})を算出する。

次に図 2-7 に示されている光学モデルを用いて、式(2-19)と式(2-20)から内部で発光したフォトンの脱出確率と再吸収確率を求める。その値から式(2-22)を用いて発光再結合電流を導出した。さらに非発光再結合は式(5-1)から定義した。

$$J_{nr} = J_{nr1} \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) + J_{nr2} \left(\exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) - 1 \right) \quad (5-1)$$

非発光再結合のうち理想係数が 1 となるものをドーパされた領域での SRH 再結合とし、理想係数が 2 となるものは i 層中での SRH 再結合とした。まず、 J_{nr1} について説明する。図 4-31 に示したように、BSF 層を挿入した GaAs バルクセルは疑似集光条件下において η_{ini} が 30% 程度で飽和し

た. i 層中の SRH 再結合がこの条件下において飽和したものと考えると. この 30% という η_{int} はドープされた領域の内部発光効率であると考えることができる. これに対して, MQW セルでは GaAs 中間層を挿入したセルの場合では 80% を超える η_{int} を達成しており, 注入キャリアが MQW 領域に集まるためドープ層における SRH 再結合の寄与は極めて小さいことがわかる. これを確かめるため, BSF 層を挿入した GaAs バルクセルと GaAs 中間層を挿入した MQW セルにおいて暗電流のフィッティングを行い, J_{01} を求めた. ここでより正確に J_{01} を推定するため直列抵抗の影響がない, EL スペクトル測定によって補正された暗電流を用いた. このフィッティングにより得られた J_{01} と式(2-22)から求めた J_{rad} の理論値との比較を行った.

表 5-1: 暗電流を用いたフィッティング

Sample	J_{01} by Fitting (mA/cm ²)	Theoretical J_{01} (mA/cm ²)	ratio
GaAs bulk cell w/ BSF layer	7.81e-17	2.41e-17	0.31
MQWs cell w/ GaAs interlayer	1.22e-15	1.28e-15	1.05

この結果から GaAs バルクセルでは理想係数が 1 である再結合飽和電流密度のうち 30% 程度が発光再結合によるものであり, GaAs 中間層を挿入した MQW セルでは, ほぼ 100% が発光再結合によるものであることがわかる. これは先程の η_{int} の結果とも一致しており, GaAs ドープ層の発光効率は 30% 程度であることが示唆されている. 以上から J_{nr1} は式(2-22)を用いて,

$$J_{nr1} = \frac{28}{3} \pi (1 - P_{abs}) L_{GaAs} \int \frac{\alpha_{GaAs}(\hbar\omega) n_{GaAs}^2(\hbar\omega)^2}{4\pi^3 \hbar^3 c^2 n_i^2} \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{kT}\right) d\hbar\omega \quad (5-2)$$

と算出できる. L_{GaAs} は GaAs 活性層の総厚, n_{GaAs} は GaAs の屈折率, $\alpha_{GaAs}(\hbar\omega)$ は GaAs の吸収係数である.

次に, J_{nr2} について説明する. J_{nr2} は i 層中の SRH 再結合のみを考えればよいので, MQW 層が i 層中央に位置し, 定常電子密度と定常正孔密度が等しいとすると,

$$J_{nr2} = q \frac{n_{i_MQW} L_{MQW}}{2\tau_{MQW}} \quad (5-3)$$

と書ける. ここで L_{MQW} は MQW 層の厚みである. τ_{MQW} は MQW 層の SRH 再結合寿命であり, 図 4-46 から GaAs 中間層挿入モデルでは 180 ns, 挿入していないモデルでは 60 ns とした. さらに, n_{i_MQW} は MQW 層の真性キャリア密度 (cm⁻³) を表している. ここで, MQW 層においては実効バンドギャップによらず電子と正孔の有効状態密度は一定とした. そのため MQW 層の真性キャリア密度は以下の式で定義される.

$$n_{i_MQW} = \sqrt{N_c N_v \exp\left(\frac{-E_g}{kt}\right)} \quad (5-4)$$

この式によって電子と正孔の有効状態が一定であっても, 実効バンドギャップが低くなると真性キャリア密度は増大する. 以上のことから周期数が増え, MQW 層の厚みが増大するほど J_{nr2} は

増大し、かつ MQW 層の実効バンドギャップが低くなるほど J_{nr2} は増大することがわかる。

しかし、式(5-3)では MQW 層全域で定常電子密度と定常正孔密度が等しいと仮定しているが、MQW 層の厚さが十分に厚い場合では、i 層の両端近傍ではドープ層の影響によって定常電子密度と定常正孔密度が等しくならない。その場合、i 層の中心に比べ低い SRH 再結合数が得られる。よって、より正確な i 層中の SRH 再結合数を求めるためには i 層中のキャリア分布が必要となる。ここで i 層中にかかる内部電界が一定あり、i 層中の中心において電子密度と正孔密度が等しいという仮定のもと、より正確な SRH 再結合数を推定することを行った。

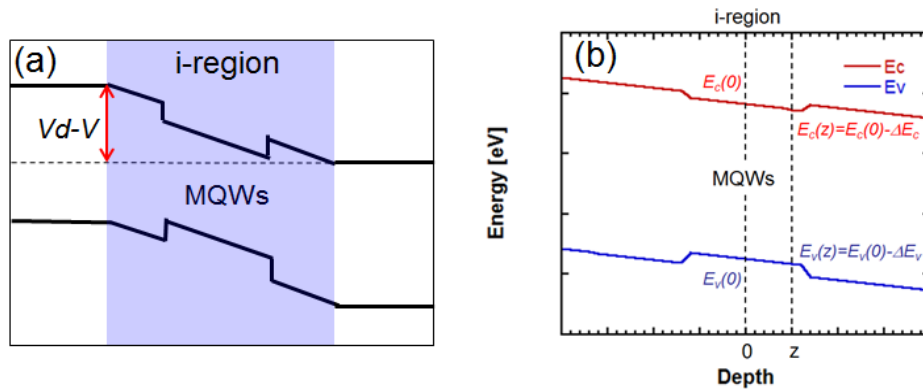


図 5-5 : (a) MQW セルのバンド構造 (b) MQW セル i 層のバンド構造

図 5-5(a)で示されているようなバンド構造を想定する。i 層にかかる内部電界 (E)は一定であり、印加電圧が V の時、

$$E = \frac{V_d - V}{L_i} \quad (5-5)$$

と書ける。この時、 L_i を i 層の厚み、 V_d を内蔵電位とする。図 5-5(b)のように、i 層の中心を深さの基準点 $z = 0$ と決めた。この i 層の中心における SRH 再結合数は

$$SRH(0) = \frac{N_c \exp\left(\frac{E_c(0) - E_{fn}}{kT}\right) N_v \exp\left(-\frac{E_v(0) - E_{fp}}{kT}\right)}{\tau_{MQW} \left(N_c \exp\left(\frac{E_c(0) - E_{fn}}{kT}\right) + N_v \exp\left(-\frac{E_v(0) - E_{fp}}{kT}\right) \right)} \quad (5-6)$$

ここで、i 層の中心での伝導帯の位置を $E_c(0)$ 、価電子帯の位置を $E_v(0)$ 、 E_{fn} と E_{fp} はそれぞれ電子と正孔の擬フェルミ準位であり、位置によらない定数としている。ここで、この i 層の中心では電子密度と正孔密度は等しいと仮定しているため

$$SRH(0) = \frac{n_{i_MQW}^2 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right)}{\tau_{MQW} \left(\sqrt{n_{i_MQW}^2 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right)} + \sqrt{n_{i_MQW}^2 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right)} \right)} \quad (5-7)$$

という関係が成り立っている。この時、図 5-5(b)で示されている位置 z での SRH 再結合数は、伝導帯、価電子帯ともに Ez (eV) だけ下がっているので、

$$\begin{aligned}
 \text{SRH}(z) &= \frac{N_c \exp\left(\frac{E_c(0) - Ez - E_{fn}}{kT}\right) N_v \exp\left(-\frac{E_v(0) - Ez - E_{fp}}{kT}\right)}{\tau_{MQW} \left(N_c \exp\left(\frac{E_c(0) - Ez - E_{fn}}{kT}\right) + N_v \exp\left(-\frac{E_v(0) - Ez - E_{fp}}{kT}\right) \right)} \\
 &= \frac{n_i^2 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right)}{\tau_{MQW} \left(\sqrt{n_i^2 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right)} \exp\left(-\frac{Ez}{kT}\right) + \sqrt{n_i^2 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right)} \exp\left(-\frac{Ez}{kT}\right) \right)} \quad (5-8)
 \end{aligned}$$

となる。以上の式から深さ方向の関数を持った SRH 再結合数が得られた。これを i 層全体で深さ方向について積分することで SRH 再結合による非発光再結合電流を求めることが可能である。さらに GaAs の領域については、SRH 再結合寿命、真性キャリア密度や伝導帯、価電子帯の位置などを GaAs のものに変えることによって求めることができる。ここで図 4-31 から GaAs-i 層の SRH 再結合寿命は 200ns とした。

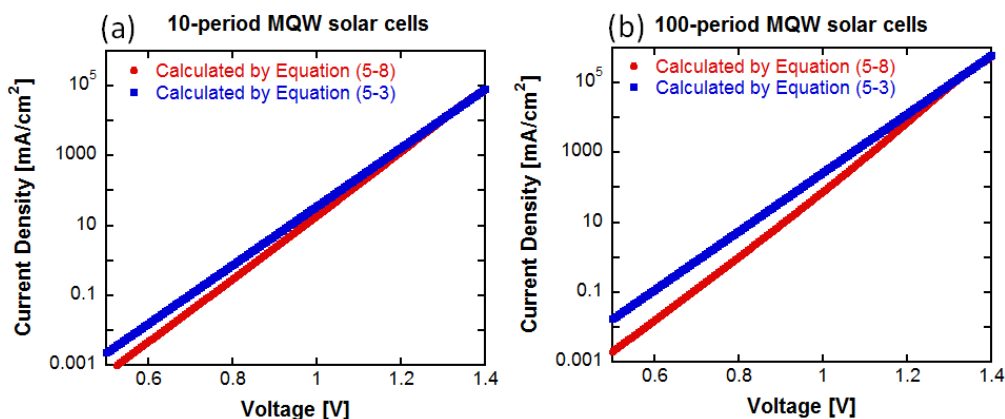


図 5-6 : (a) 10 周期の MQW 層 (b) 100 周期の MQW 層における i 層中の SRH 再結合

式(5-3)によって求めた SRH 再結合電流と今回導出した式(5-8)によって求めた SRH 再結合電流の比較を行った。図 5-6(a), (b)から、式(5-8)を用いた場合は、式(5-3)で求めた SRH 再結合電流より低電圧領域において低い値となったが、高電圧領域では一致した。これは、高電圧印加時にはバンド構造がフラットになり、i 層全体で電子濃度と正孔濃度が等しくなるためである。さらに、周期数が多い MQW セルの場合では定常電子密度と定常正孔密度が等しいという仮定が成り立たず、式(5-3)では SRH 再結合電流を過大評価していることになるため、式(5-3)と式(5-8)で求めた場合の低電圧領域における差分がより顕著になる。以上により、発光再結合電流、非発光再結合電流をともに定義できたため、以下のような式でセルの光照射下における電流電圧特性を求めることができる。

$$J(V) = CCE(V)J_{sc} - (J_{rad} + J_{nr1}) \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) - J_{nr2}(V) \quad (5-9)$$

以上の式を用いて、図 3-28 に示してある光閉じ込め構造を導入した薄膜 20 層 MQW セルと同様の構造について計算を行った。

5.2 集光条件下における薄膜セルの特性予測

図 3-28 に示してある光閉じ込め構造を導入した薄膜 20 層 MQW セルは

1. 実効バンドギャップが 1.28 eV である.
2. 光路長が実際の MQW 層厚に比べ 4.8 倍増大している.
3. GaAs 中間層を挿入していない MQW 層を用いており, SRH 再結合寿命は 60ns とする.
4. 動作点電圧における CCE は 92 % である.

という特長を持っている. まずこの条件を考慮にいれ, 1 sun 照射下における電流電圧特性を計算する. 簡単のため CCE は電圧によらず 100 % として計算を行った. 結果を図 5-7 に示す.

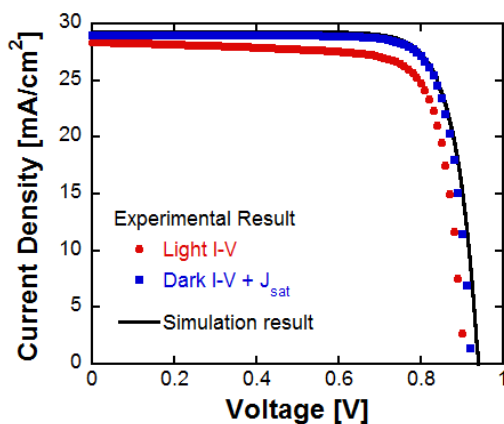


図 5-7: 光閉じ込め構造を導入した薄膜 20 層 MQW セルにおける電流電圧特性の実測結果と計算結果

計算結果は暗電流を光照射によって生成される飽和電流分だけ持ち上げた結果と良く一致した. 一方で実際の光照射下における電流電圧特性とは一致しておらず, この差異は CCE を電圧によらず 100 % としたことに起因していると言える. 次に集光条件下における特性を計算した. 今回は動作点における CCE は, 集光度によらず 92 % とした.

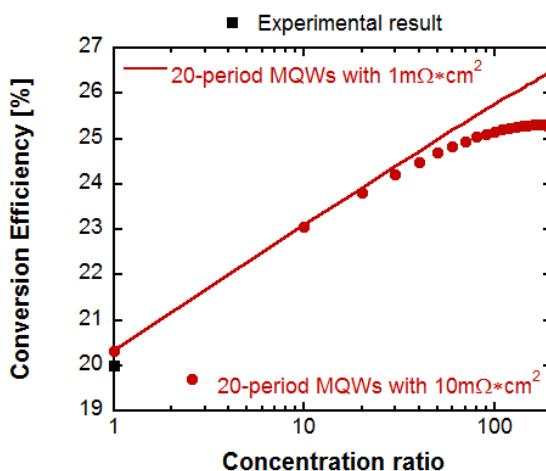


図 5-8: 集光条件下における光閉じ込め構造を導入した薄膜 20 層 MQW セルの変換効率の計算結果

図 5-8 から、1 sun 条件下では計算結果と実測値は良い一致を見せていることがわかる。直列抵抗値を変化させ集光条件下での変換効率を計算したところ、直列抵抗が $1 \text{ (m}\Omega\cdot\text{cm}^2)$ の場合に 100 sun 条件下で変換効率が 26 % 程度となった。

世界記録は 117 sun で 29.1 % であるため、さらなる改善が必要である。そこで以下のような仮定を導入した。

1. GaAs 中間層を挿入した MQW 層を用いることで SRH 再結合寿命が 180ns となる。
2. MQW 層の周期数を 40 とし、吸収を増大する。
3. CCE を電圧や集光度によらず 100 % とする。

この仮定を用いて、最適化された MQW セルにおける集光条件下での変換効率を再度計算した。結果を図 5-9 に示す。

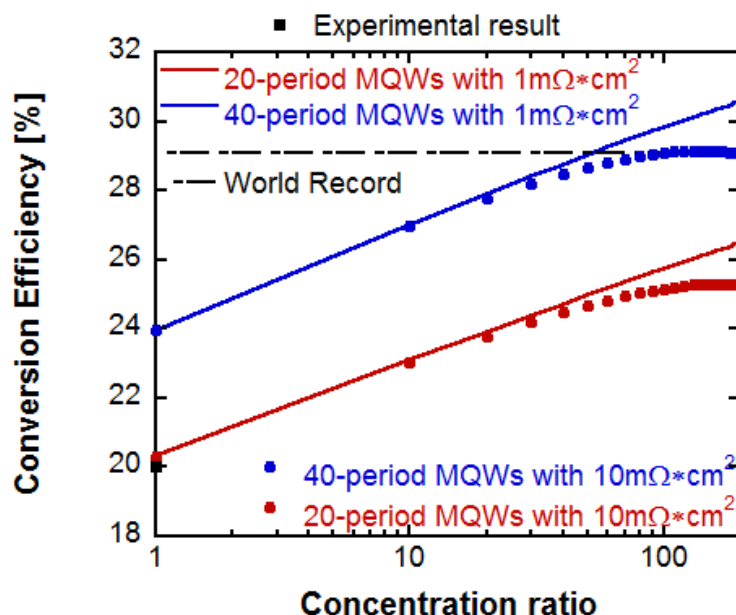


図 5-9：集光条件下における光閉じ込め構造を導入した薄膜 20 層 MQW セルと最適構造を導入した MQW セルの変換効率の計算結果

図 5-9 から、最適化された MQW セルでは直列抵抗が $10 \text{ (m}\Omega\cdot\text{cm}^2)$ 以下の場合に、世界記録を上回る可能性があることが示された。つまり、世界効率を上回るためには、先程の仮定を満たし、かつ直列抵抗が $10 \text{ (m}\Omega\cdot\text{cm}^2)$ 以下であるセルの作製が必要になることもわかった。

5.3 集光条件下における最適なバンドギャップの予測

次に実効バンドギャップを 1.15 eV から 1.35 eV まで変化させ、その周期数を 0 から 100 まで変化させた時に変換効率を計算した。この時用いた仮定を以下に示す。

1. CCE はどのセルでも集光度に依存せず 100 % とする.
2. 直列抵抗は全て 0 ($m\Omega \cdot cm^2$) とする.
3. MQW 層は全て GaAs 中間層が挿入して有り, STH 再結合寿命は 180ns とする.
4. 集光度は 100 sun とする.

この時, 得られた結果を以下に示す.

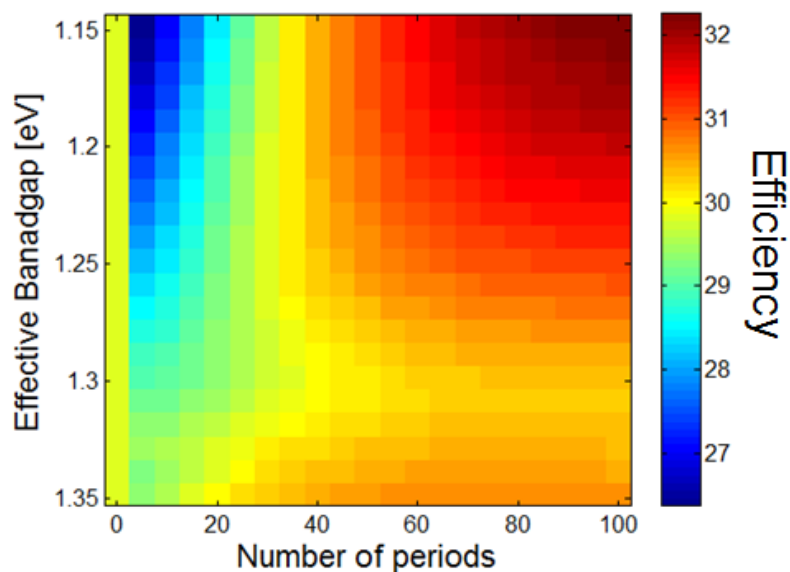


図 5-10 : 100 sun 条件下における MQW セルの変換効率の計算結果

極めて高い理論変換効率が MQW セルにおいて得られ, MQW 層の周期数が 40 になると変換効率は 30 % を超えた. ここで, 変換効率の実効バンドギャップの依存性を検証した. 40 層の MQW セルにおける変換効率を以下に示す.

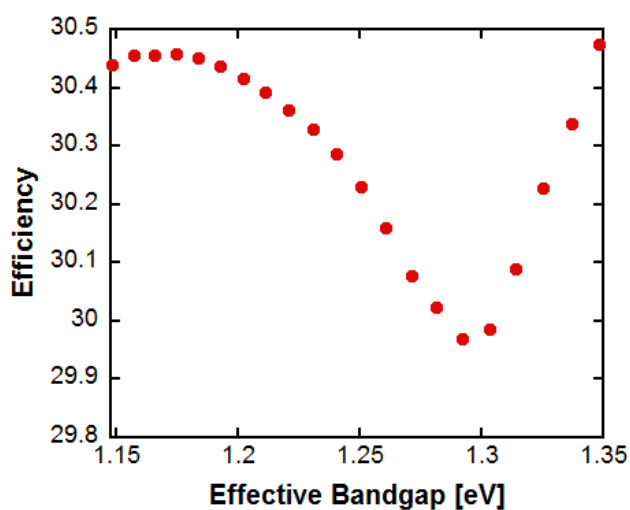


図 5-11 : 100 sun 条件下, MQW セルにおける変換効率のバンドギャップ依存性の計算結果

実効バンドギャップが 1.3 eV の時、変換効率は最少となった。しかし、そのバンドギャップでも 30 % 付近の変換効率となり世界効率を上回る結果となった。さらに、最適なバンドギャップは 1.18 eV 付近と 1.35 eV 付近であることがわかった。バンドギャップを低くするほど結晶成長が困難であり、かつキャリアの取り出しも困難になるため、1.35 eV 付近が最適なバンドギャップであると言える。

以上により集光条件下において世界効率を更新するような MQW 太陽電池を開発するためには以下の条件が最適であり、かつ必要不可欠であるということがわかった。

1. 実効バンドギャップが 1.35 eV である。
2. GaAs 中間層を挿入した MQW 構造をしている。
3. 40 周期の MQW 層が挿入している。
4. 光閉じ込め構造の導入によって 4.8 倍の光路長の増大が得られている。
5. 集光度によらず動作点では 100 % に近いキャリア回収効率が実現できている。
6. 直列抵抗が $10 \text{ (m}\Omega\cdot\text{cm}^2)$ 以下である。
7. 100 倍以上の集光条件下で測定する。

以上の条件を満たす MQW 太陽電池を作製し、世界効率を更新することが次なる目標である。

第6章 結論

本研究では、材料コストの高い III-V 族化合物太陽電池を用いた高効率、低コスト発電の実現を目指し、「ELO 法による作製コストの削減を見据えた高効率薄膜 III-V 族化合物太陽電池を作製する」と同時に「集光条件下において高効率を達成できるセル構造を設計、評価する」ことを行った。

まず、第3章では薄膜化プロセスの立ち上げを行い、基板を除去した薄膜太陽電池の作製に成功した。さらに、参照用薄膜 GaAs セルの特性評価によって、薄膜化プロセスがデバイス特性に悪影響を与えていないことが確認された。次に、この薄膜化プロセスを用いて作製された薄膜多重量子井戸太陽電池に光閉じ込め構造を導入することで、光吸収量の増大を目指した。SiO₂ 単層膜を反射鏡として用いることで、5倍の光路長の増大が得られた。これにより周期数が40のMQW層によって、80%の吸収を実現することに成功した。

第4章では、MQW 太陽電池の電圧における利得のメカニズムの解明を目的とした。特に、集光条件下において開放電圧の増大率が GaAs バルクセルに比べて高いことに注目し、集光条件下における特性評価を目指した。集光条件下では、セル温度の上昇や直列抵抗による電圧降下がセル特性に大きな影響を与えてしまう。そこで、エレクトロルミネッセンス測定を行うことで、これら2つの影響を最小限に抑え、集光条件下におけるセル特性の評価を行う手法を考案した。この手法を用いて、MQW 太陽電池の特性評価を行うことに成功し、電圧における利得は注入電流を井戸内に強く閉じ込める「carrier confinement」効果に起因するものであるということを解明した。この効果により、局所的に高いキャリア密度が MQW 層内に形成され、非発光再結合の割合を下げ、より発光再結合に有利になっていることが示唆されている。その他にも、この手法を用いて、MQW 層の SRH 再結合寿命を推定し、GaAs 中間層を挿入することによって SRH 再結合寿命が長くなっていることを示した。

最後に第5章では、第3章と第4章で得られた実験結果を用いて、集光条件下において最適な MQW 構造の最適化設計を行った。理論計算から100倍集光条件下において世界記録を上回る変換効率を達成する可能性が示された。しかし、同時に以下のような課題を克服する必要がある。

1. 実効バンドギャップが 1.35 eV である。
2. GaAs 中間層を挿入した MQW 構造をしている。
3. 40 周期の MQW 層が挿入されている。
4. 光閉じ込め構造の導入によって 4.8 倍の光路長の増大が得られている。

-
5. 集光度によらず動作点では 100 %に近いキャリア回収効率が実現できている.
 6. 直列抵抗が $10 \text{ (m}\Omega\cdot\text{cm}^2)$ 以下である.
 7. 100 倍以上の集光条件下で測定する.

これらの条件を満たす MQW 太陽電池を作製することが次なる目標である. さらに, 薄膜化プロセスとして Epitaxial lift-off プロセスを導入し, 再利用した基板上への再成長を行っていく必要がある. これによって, 材料コストの高い III-V 族化合物太陽電池を用いた高効率, 低コスト発電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,” 2015.
- [2] "BP Statistical Review of World Energy," 2015. [Online]. Available: <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>.
- [3] 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.
- [4] NEDO, “太陽光発電ロードマップ(PV2030+),” 2009.
- [5] NREL, “ Best research-Cell Efficiencies, ” 2015. [Online]. Available: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
- [6] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (Version 45)," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 23, no. 7, pp. 805-812, 2015.
- [7] [4] B. M. Kayes, H. Nie, R. Twiat, S. G. Spruytte, F. Reinhardt, I. C. Kiziyalli, and G. S. Higashi, "27.6% Conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination," *in Proc. 37th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.*, pp. 0000004-0000008, 2011.
- [8] E. Yablonovitch, T. Gmitter, J. P. Harbison, and R. Bhat, "Extreme selectivity in the lift-off of epitaxial GaAs films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, pp. 2222-2224, 1987.
- [9] G. J. Bauhuis, P. Mulder, E. J. Haverkamp, J. C. C. M. Huijben, and J.J. Scherme, "26.1% thin-film GaAs solar cell using epitaxial lift-off," *Sol Energy Mater Sol Cells* , vol. 93, no. 9, pp. 1488-1491, 2009.
- [10] I. Garcia, C. F. Kearns-McCoy, J. S. Ward, M. A. Steiner, J. F. Geisz, and S. R. Kurtz, “Back reflectors based on buried Al₂O₃ for enhancement of photon recycling in monolithic, on-substrate III-V solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 13, pp. 133507-1-133507-5, 2014.
- [11] J. E. Parrott, “Radiative recombination and photon recycling in photovoltaic solar cells,” *Sol Energy Mater Sol Cells*, vol. 30, no. 3, pp. 221-231, 1993.
- [12] Y. H. Lee, K. W. Park, S. J. Kang, C. I. Yeo, J. B. Kim, E. K. Kang, Y. M. Song, and Y. T. Lee, "Fabrication and analysis of thin-film GaAs solar cell on flexible thermoplastic substrate using a low-pressure cold-welding," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 11, pp. 1312-1317, 2015.
- [13] C. W. Cheng, K. T. Shiu, N. Li, S. J. Han, L. Shi, and D. K. Sadana , "Epitaxial lift-off process for gallium arsenide substrate reuse and flexible electronics," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1577, 2013.
- [14] G. J. Bauhuis, P. Mulder, E. J. Haverkamp, J. J. Schermer, E. Bongers, G. Oomen, W. Kostler, and G. Strobl, "Wafer reuse for repeated growth of III-V solar cells," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 18, pp. 155-159, 2010.

-
- [15] M. Woodhouse, and A. Goodrich, "Manufacturing Cost Analysis Relevant to Single- and Dual-Junction Photovoltaic Cells Fabricated with III-Vs Grown on Czochralski Silicon," *NREL*, 2014 [Online]. Available : <http://www.nrel.gov/docs/fy14osti/60126.pdf>.
- [16] International Energy Agency, "Trends in Photovoltaic Application -2015," 2015. [Online]. Available : <http://www.iea-pvps.org/index.php?id=trends>.
- [17] R. King, D. Bhusaro, D. Larrabee, X. -Q. Liu, E. Rehder, K. Edmondson, H. Cotal, R. K. Jones, J. H. Ermer, C. M. Fetzer, D. C. Law, and N. H. Karam, "Solar cell generation over 40% efficiency," *Prog. Photovoltaics Res. Appl*, vol. 20, pp. 801-815, 2012.
- [18] D. Friedman, R. King, R. Swanson, J. McJannet, and D. Gwinner, "Editorial: Toward 100 Gigawatts of Concentrator Photovoltaics by 2030," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 3, no. 4, pp. 1460-1463, 2013.
- [19] W. Shockley, and H. J. Quisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510-519, 1961.
- [20] T. Takamoto, and M. Kaneiwa, "集光型化合物太陽電池," *シャープ技報*, pp. 49-53, 2005.
- [21] N. J. Ekins-Daukes, J. M. Barnes, K. W. J. Barham, J. P. Connolly, M. Mazzer, J. C. Clark, R. Grey, G. Hill, M. A. Pate, and J. S. Robert , "Strained and strain-balanced quantum well devices for high-efficiency tandem solar cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 68, pp. 71-87, 2001.
- [22] K. Toprasertpong, H. Fujii, T. Thomas, M. Fuhrer, D. Alonso-Alvarez, D. J. Farrell, K. Watanabe, Y. Okada, N. J. Ekins-Daukes, M. Sugiyama, and Y. Nakano, "Absorption threshold extended to 1.15 eV using InGaAs/GaAsP quantum wells for over-50%-efficient lattice-matched quad-junction solar cells," *Prog. Photovolt: Res. Appl*, vol. DOI: 10. 1002/pip 2585, 2015.
- [23] H. Fujii, K. Toprasertpong, Y. Wang, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, "100-period, 1.23 eV bandgap InGaAs/GaAsP quantum wells for efficiency-enhanced GaAs solar cells: Toward current-matched Ge-based tandem cells," *Prog. Photovolt: Res. Appl*, vol. 22, pp. 784-795, 2014.
- [24] H. Fujii, K. Toprasertpong, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, "Evaluation of carrier collection efficiency in multiple quantum well solar cells," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 1, pp. 237-243, 2014.
- [25] M. Sugiyama, Y. Wang, H. Fujii, H. Sodabanlu, K. Watanabe, and Y. Nakano, "A quantum-well superlattice solar cell for enhanced current output and minimized drop in open-circuit voltage under sunlight concentration," *J. Phys. D: Appl. Phys*, vol. 46, pp. 024001-1-024001-11, 2013.
- [26] O. Y. Raisky, W. B. Wang, and R. R. Alfano, "Carrier screening effects in photoluminescence spectra of InGaAsP/InP multiple quantum well photovoltaic structures," *Appl. Phys. Lett*, vol. 79, pp. 430-432, 2001.
- [27] D. Redfield, "Multiplepass thinfilm silicon solar cell," *Appl. Phys. Lett*, vol. 25, pp. 647-648, 1974.
-

-
- [28] H. W. Deckman, C. R. Wronski, H. Witzke, and E. Yablonovitch, "Optically enhanced amorphous silicon solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 42, pp. 968-970, 1983.
- [29] O. Schultz, S. W. Glunz, and G. P. Willeke, "Multicrystalline Silicon Solar Cells Exceeding 20% Efficiency," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 12, pp. 553-558, 2004.
- [30] S. Hanni, G. Bugnon, G. Parascandolo, M. Boccard, J. Escarre, M. Despeisse, F. Meillaud, and C. Ballif, "High-efficiency microcrystalline silicon single-junction solar cells," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 21, pp. 821-826, 2013.
- [31] K. Watanabe, B. Kim, H. Sodabanlu, M. Goto, K. Nakayama, S. Hayashi, M. Sugiyama, K. Miyano, and Y. Nakano, "Light trapping with backside scatterer for enhanced photo-absorption by quantum structure," in *Proc. 38th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.*, pp. 000113-000117, 2012.
- [32] NREL, "Solar Spectra," [Online]. Available: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/> .
- [33] J. Noring, D. Grether, and A. Hunt, "Circumssolr radiation data: the Lawrence Berkeley Laboratory reduced data base," 1991.
- [34] PVLighthouse, "Solar Spectrum Calculator," [Online]. Available: <https://www.pvlighthouse.com.au/calculators/solar%20spectrum%20calculator/solar%20spectrum%20calculator.aspx>.
- [35] P. Wurfel, "The Chemical Potential of Radiation," *Solid State Phys.*, vol. 15, p. 3967, 1982.
- [36] J. Nelson, "The Physics of Solar Cells," *Inperial College Press*, 2003.
- [37] M. A. Steiner, J. F. Geisz, I. Garcia, D. J. Friedman, A. Duda, and S. R. Kurtz, "Optical enhancement of the open-circuit voltage in high quality GaAs solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, pp. 123109-1-123109-10, 2013.
- [38] M. P. Lumb, M. A. Steiner, F. Geisz, and R. J. Walters, "Incorporating photon recycling into the analytical drift-diffusion model of high efficiency solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, pp. 194504-1-194504-10, 2014.
- [39] Z. Ren, J. 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 J. Photovoltaics*, vol. 5, no. 4, pp. 1079-1086, 2015.
- [40] W. Shockley, and W. T. Read, JR, "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons," *Phys. Rev.*, vol. 87, no. 5, pp. 835-842, 1952.
- [41] E. Yablonovitch, and G. D. Cody, "Intensity enhancement in textured optical sheets for solar cells," *IEEE Trans. Electron. Deveices*, Vols. ED-29, no. 2, pp. 300-305, 1982.
- [42] P. K. Singh, R. Kumar, M. Lai, S. N. Sigh and B. K. Das, "Effectiveness of anisotropic etching of silicon in aqueous alkaline solutions," *Sol. Eng. Mater. Sol. Cells*, vol. 70, pp. 103-113, 2001.
-

-
- [43] K. R. Catchpole and A. Polman, "Design principles for particle plasmon enhanced solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, pp. 191113-1-191113-2, 2008.
- [44] H. Tan, L. Sivec, B. Yan, R. Santbergen, M. Zeman, and A. H. M. Smets, "Improved light trapping in microcrystalline silicon solar cells by plasmonic back reflector with angular scattering and low parasitic absorption," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, p. 191113, 2013.
- [45] T. Inoue, B. Kim, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, "Fabrication of the Thin-Film of InGaAs/GaAsP multiple Quantum Well Solar Cells with Light-Trapping Structure," in *Proc. 28th Eur. PV Solar Energy Conf. Exhib.*, pp. 595-598, Paris, France, 2013.
- [46] K. Watanabe, B. Kim, T. Inoue, H. Sodabanlu, M. Sugiyama, M. Goto, S. Hayashi, K. Miyano, and Y. Nakano, "Thin-Film InGaAs/GaAsP MQWs Solar Cell With Backside Nanoimprinted Pattern for Light Trapping," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 4, pp. 1086-1090, 2014.
- [47] S. H. Jones and D. L. Walker, "Highly Anisotropic Wet Chemical Etching of GaAs Using NH₄OH : H₂O₂ : H₂O," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 5, pp. 1653-1654, 1990.
- [48] S. M. Sze, and K. K. Ng, "Physics of Semiconductor Devices," *WILEY*, 1985.
- [49] F. Forsberg, F. Sahari, T. Haraldsson, N. Roxhed, G. Stemme, W. van der Wijngaart, and F. Niklaus, "A comparative study of the bonding energy in adhesive wafer bonding," *J. Micromech. Microeng.*, vol. 23, no. 8, pp. 085019-1-085019-7, 2013.
- [50] DOW, "Processing Procedures for BCB Adhesion," Available : <http://www.dow.com/cyclotene/resource/prodlit.htm>.
- [51] O. D. Miller, E. Yablonovitch, and S. R. Kurtz, "Strong Internal and External Luminescence as Solar Cells Approach the Shockley-Quisser Limit," *IEEE J. Photovolt*, vol. 2, no. 3, pp. 303-311, 2012.
- [52] L. Zheng, Y. Yi, C. Hong, J. Liu, N. Feng, X. Duan, L. C. Kimerling, and B. A. Alamariu, "Efficiency enhancement in Si solar cells by textured photonic crystal back reflector," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 111111, 2006.
- [53] 小檜山 光信, "光学薄膜の基礎理論," オプトロニクス社, 2003.
- [54] K. Toprasertpong, H. Fujii, Y. Wang, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, "Carrier Escape Time and Temperature-Dependent Carrier Collection Efficiency of Tunneling-Enhanced Multiple Quantum Well Solar Cells," *IEEE J. Photovolt*, vol. 4, no. 2, pp. 607-613, 2014.
- [55] R. R. King, D. Bhusari, A. Boca, D. Larrabee, X. -Q. Liu, W. Hong, C. M. Fetzer, D. C. Law, and N. H. Karam, "Band gap-voltage offset and energy production in next-generation multijunction solar cells," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 19, pp. 797-812, 2011.
- [56] W. Yanwachirakul, H. Fujii, K. Toprasertpong, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, "Effect of Barrier Thickness on Carrier Transport Inside Multiple Quantum Well Solar Cells Under High-
-

-
- Concentration Illumination," *IEEE J. Photovolt*, vol. 5, no. 3, pp. 846-853, 2015.
- [57] A. Delamarre, L. Lombez, and J-F. Guillemoles, "Contactless mapping of saturation currents of solar cells by photoluminescence," *Appl. Phys. Lett*, vol. 100, no. 13, p. 131108, 2012.
- [58] Y. P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors," *Physica*, vol. 34, no. 1, pp. 149-154, 1967.
- [59] J. S. Blakemore, "Semiconducting and other major properties of gallium arsenide," *J. Appl. Phys*, vol. 53, p. R123, 1982.
- [60] U. Rau, "Reciprocity relation between photovoltaic quantum efficiency and electroluminescent emission of solar cells," *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 085303, 2007.
- [61] H. X. Wang, H. D. Li, Y. B. Lee, H. Sato, K. Yamashita, T. Sugahara, and S. Sakai, "Fabrication of high-performance 370 nm ultraviolet light-emitting diodes," *J. Crystal Growth*, vol. 264, pp. 48-52, 2004.
- [62] T. Nishida, H. Saito, and N. Kobayashi, "Milliwatt operation of AlGaIn-based single-quantum-well light emitting diode in the ultraviolet region," *Appl. Phys. Lett*, vol. 78, p. 78, 2001.
- [63] S. M. Sze, and J. C. Irvin, "Resistivity, mobility and impurity levels in GaAs, Ge, and Si at 300K," *Solid-State Electronics*, vol. 11, no. 6, pp. 599-602, 1968.
- [64] C. Hilsum, "Simple empirical relationship between mobility and carrier concentration," *Elec. Lett*, vol. 10, pp. 259-260, 1974.
- [65] C. J. Hwang, "Doping Dependence of Hole lifetime in n-Type GaAs," *Appl. Phys. Lett*, vol. 42, p. 4408, 1971.
- [66] S. Tiwari, and S. L. Wright, "Material properties of p-type GaAs at large dopings," *Appl. Phys. Lett*, vol. 56, p. 563, 1990.
- [67] M. A. Green, "Radiative efficiency of state-of-the-art photovoltaic cells," *Prog. Photovolt: Res. Appl*, vol. 20, pp. 472-476, 2012.
- [68] M. Cournal, J. C. Rimada, and L. Hernandez, "AlGaAs/GaAs superlattice solar cells," *Prog. Photovolt: Res. Appl*, vol. 21, pp. 276-282, 2013.
- [69] K. Toprasertpong, T. Inoue, K. Watanabe, T. Kita, M. Sugiyama, and Y. Nakano, "Effective drift mobility approximation in multiple quantum-well solar cell," *to be published at Proc. SPIE*, 2016.
-

発表文献

Journal Papers

- [1] **T. Inoue**, K. Watanabe, K. Toprasertpong, H. Fujii, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Enhanced light trapping in multiple quantum wells by thin-film structure and backside grooves with dielectric interface,” *IEEE J. Photovolt*, vol. 5, no. 2, pp. 697-703, (2015).
- [2] K. Watanabe, B. Kim, **T. Inoue**, H. Sodabanlu, M. Sugiyama, M. Goto, K. Miyano, and Y. Nakano, “Thin-Film InGaAs/GaAsP MQWs Solar Cell With Backside Nanoimprinted Pattern for Light Trapping,” *IEEE J. Photovolt*, vol. 4, no. 4, pp. 1086-1090, (2014).
- [3] K. Watanabe, **T. Inoue**, H. Sodabanlu, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Thin-film solar cells with InGaAs/GaAsP multiple quantum wells and a rear surface etched with light trapping micro-hole array,” *JPN. J. Appl. Phys*, vol. 54, no.8S1, pp. 08KA13-1-8KA13-5, (2015).

International Conference/Symposium Proceedings and Presentations

- [1] **T. Inoue**, B. Kim, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Fabrication of Thin-film InGaAs/GaAsP Multiple Quantum Well Solar Cells with Light-Trapping Structure,” *the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Paris, France, Sep. 2013.
- [2] **T. Inoue**, B. Kim, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Fabrication of Thin-film InGaAs/GaAsP Multiple Quantum Well Solar Cells with Backside Periodic Grooves for Light-Trapping,” *2013 JSAP-MRS Joint Symposia*, Kyoto. Japan, Sep. 2013.
- [3] **T. Inoue**, K. Watanabe, K. Toprasertpong, H. Fujii, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Enhanced light trapping in multiple quantum wells by thin-film structure and backside grooves with dielectric interface,” *the 40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Denver, CO, USA, Jun. 2014.
- [4] **T. Inoue**, K. Toprasertpong, A. Delamarre, K. Watanabe, M. Paire, L. Lombez, J-F. Guillemoles, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Quasi-Fermi level splitting evaluation based on electroluminescence analysis in multiple quantum well solar cells for investigating cell performance under concentrated light,” *will present at SPIE. Photonics West*, San Francisco, CA, USA, Feb. 2016.
- [5] K. Watanabe, B. Kim, **T. Inoue**, H. Sodabanlu, M. Sugiyama, M. Goto, K. Miyano, and Y. Nakano, “Thin-Film InGaAs/GaAsP MQWs Solar Cell With Backside Nanoimprinted Pattern for Light Trapping,” *the 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Tampa, FL, USA, Jun. 2013.
- [6] K. Watanabe, **T. Inoue**, H. Sodabanlu, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Thin-film solar cells with InGaAs/GaAsP multiple quantum wells and a rear surface etched with light trapping micro-hole array,” *the 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Kyoto. Japan, Nov. 2014.
- [7] K. Watanabe, **T. Inoue**, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Self-Organized Texture of GaAs by Wet etching for Light Trapping in MQWs Solar Cells,” *the 31th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Hamburg,

German, Sep. 2015.

- [8] K. Toprasertpong, **T. Inoue**, K. Watanabe, T. Kita, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Effective drift mobility approximation in multiple quantum-well solar cell,” *will present at SPIE. Photonics West*, San Francisco, CA, USA, Feb. 2016.
- [9] K. Watanabe, **T. Inoue**, K. Toprasertpong, A. Delamarre, H. Sodabanlu, J-F. Guillemoles, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Optical Analysis of the Photo Recycling Effect in InGaAs/GaAsP Multiple Quantum Well Solar Cell With Light Trapping Structure,” *submitted to the 43rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Potrland, OR, USA, Jun. 2016.
- [10] K. Toprasertpong, **T. Inoue**, A. Delamarre, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Photocurrent Collection Mechanism and Role of Carrier Distribution in p-i-n Quntum Well Solar Cells,” *submitted to the 43rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Potrland, OR, USA, Jun. 2016.

Domestic Conference Presentations

- [1] **T. Inoue**, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Fabrication of The Thin-film Quantum Wells Solar Cell with Backside Light Trapping Structures,” *the 60th Japan Society of Applied Physics Spring Meeting*, Kanagawa. Mar. 2013.
 - [2] **T. Inoue**, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Enhancement of Light Trapping Effect with Backside Distributed Bragg Reflector in Multiple Quantum Well Solar Cells,” *the 61th Japan Society of Applied Physics Spring Meeting*, Kanagawa. Mar. 2014.
 - [3] **T. Inoue**, K. Toprasertpong, K. Watanabe, J-F. Guillemoles, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Investigation of Open-Circuit Voltage under High Concentrated Light from Electroluminescence Spectra,” *the 76th Japan Society of Applied Physics Spring Meeting*, Aichi, Sep. 2015.
 - [4] **T. Inoue**, K. Toprasertpong, A. Delamarre, K. Watanabe, J-F. Guillemoles, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Electroluminescence characterization for studying the impact of GaAs cell structure on the cell performance,” *will present at the 63rd Japan Society of Applied Physics Spring Meeting*, Tokyo. Mar. 2016.
 - [5] **T. Inoue**, K. Toprasertpong, A. Delamarre, H. Sodabanlu, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Effect of GaAs interlayer in InGaAs/GaAsP multiple quantum wells for photovoltaic application,” *will present at the 63rd Japan Society of Applied Physics Spring Meeting*, Tokyo. Mar. 2016.
 - [6] K. Watanabe, **T. Inoue**, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Light Trapping effect on III-V thin-film solar cells with backside micro-patterning,” *the 76th Japan Society of Applied Physics Spring Meeting*, Hokkaido, Sep. 2014.
 - [7] T. Okimoto, M. Zaitzu, B. Zhang, **T. Inoue**, T. Tanemura, and Y. Nakano, “Design and fabrication of metallic-cavity TM-mode MQW lasers,” *the 61th Japan Society of Applied Physics Spring Meeting*, Kanagawa. Mar. 2014.
 - [8] E. Nagaoka, **T. Inoue**, K. Toprasertpong, D. Yamashita, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “GaAs thickness dependence of efficiency and cost GaAs/Si solar cells,” *will present at the 63rd Japan Society of Applied Physics Spring Meeting*, Tokyo. Mar. 2016.
-

謝辞

本論文を作成するにあたり、多くの方々のご協力をいただきました。この場をお借りして御礼申し上げます。

指導教員である中野義昭教授には、研究室打ち合わせの際に大変有益なご助言をいただきました。また、2度の留学の際には、多大なるご支援をいただきました。これにより、多くのことを経験し、成長することができたと感じています。それに加え、就職活動など私の個人的な悩みのご相談にも乗っていただきました。杉山正和准教授には、研究を進める上で実験の方針についてのご指導いただきました。さらに国内、国際学会の際には、たくさんのご助言と励ましの言葉をいただきました。種村拓夫准教授には、的確で本質的なご指摘いただきました。それにより、自分の研究を色々な角度から考察することができました。渡辺健太郎講師には、クリーンルームの装置の使用法、各種プロセス、測定方法にいたるまで細部にわたりご指導いただきました。また、実験結果の解析について多くご助言をいただきました。ソダーバンル ハッサネット助教には、装置のトラブルに迅速な対処をしていただき、また対処の仕方を教えていただきました。デウラマレー アモリ研究員には、光学測定を用いた評価方法について1からご指導いただきました。度重なる活発な議論のおかげで理解が深まりました。現大連理工大学准教授の王云鵬准教授には、英語でのコミュニケーションが不得手だった頃から優しい英語で話しかけていただき、英語を学ぶきっかけを作っていただきました。現東北大学助教の肥後昭男助教には、研究室を離れられた後でも、たびたび装置の使用法やメンテナンスについてご指導いただきました。

財津優氏には、装置の使用法やメンテナンスについて詳しくご指導いただきました。藤井宏昌氏には、太陽電池の基礎原理から量子井戸太陽電池の詳細な物理まで丁寧に教えていただきました。さらに、アメリカ留学のプログラムを紹介していただきました。また、研究に対する徹底した姿勢からは多くのことを学びました。

同期の沖本拓也氏、綾田雅文氏、渡邊冬馬氏、トープラサートポン カシディット氏には、長いようで短い研究生生活でしたが、大変お世話になりました。各自の研究テーマに関わらず、常に活発な議論を行い、楽しい日々を過ごすことができました。山下大之氏には、後輩ながら的確な指摘などをいただきました。また、ここに記すことのできなかつた中野・杉山・種村研究室の方々にも深く感謝しております。

2度の海外留学の機会を与えてくださった全ての方にも深く感謝しております。特にタオメン教授には、アメリカにて研究室への滞在を許可していただきました。そして、ギルモアジャンフランソワ教授には、フランスにて研究室への滞在を許可していただき、日本に戻ってからも研究についてたくさんのご助言をいただきました。

最後に、私の研究生生活を支えてくださった家族、友人、そして本研究に協力してくださった全ての方に深く感謝いたします。

2016年2月
井上 智之