

ニッポン放送賞

革新的新材料「伸長歪Ge」の材料開発と
その太陽電池応用に向けた
理論的及び実験的アプローチ

東京工業大学大学院 理工学研究科 電子物理工学専攻
山田明研究室 博士課程1年

星名 豊

1. 緒 言

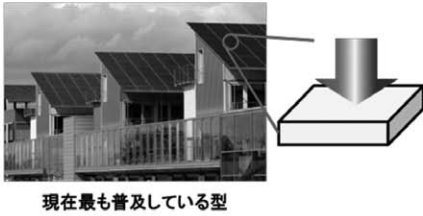
世界のエネルギー需要は今後さらに増加すると予想されており、これをどう満たしていくかは、人類の存亡にかかわる重要課題である。将来のエネルギー安全保障・温室効果ガス排出削減両方の観点から、再生可能エネルギーが注目されており、その中でも太陽光発電は、運転時に雑音・事故の危険性がない、太陽光の地域的偏在が少ないなど多くのメリットを有し、将来の主要なエネルギー源として期待されている。太陽光発電技術の進歩のためには、その構成材料から最終的な運用方法までに至るまで、多くのステージの研究開発が必要である。本研究はそのうち最も根本の部分にあたる、材料開発の点から革新をもたらすことを目的とした取り組みである。本論文では、まず2章で太陽光発電を担う材料の現状と課題について述べ、課題解決のための有望な新材料として「伸長歪 Ge」を提案する。その後、3~5章で、提案した新材料の物性理論予測・太陽電池動作シミュレーション・作製と物性評価という、太陽電池応用に向けた一連の取り組みについて、現在までに得られている成果を述べ、最後に6章で将来展望について述べる。

2. 太陽光発電における材料開発の必要性：～「ミシング・ギャップ」～

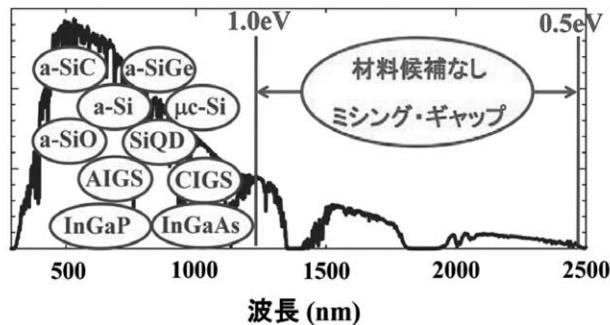
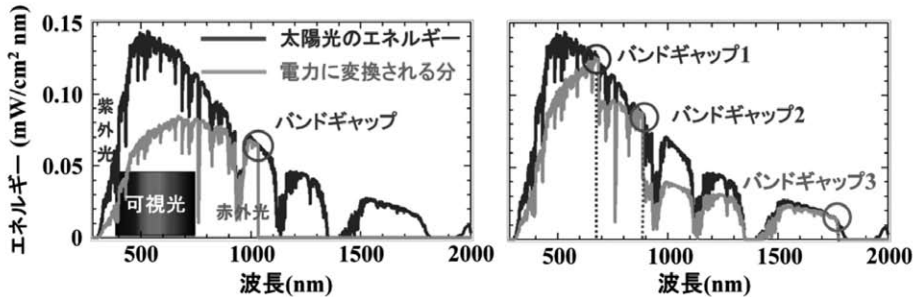
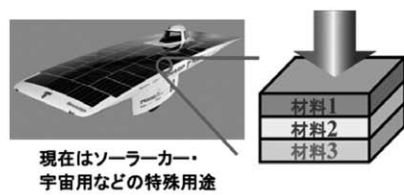
太陽光発電技術の中核を担うのが、太陽光を電力に変換する「太陽電池」である。現在普及している太陽電池の光吸収層は「半導体」で構成されており、その最も重要な物性パラメータが「バンドギャップ」と「光吸収係数」である。前者は「光吸収の閾値」に相当し、後者はおおよそ「単位厚さあたりどれだけの光を吸収可能か」を表す。半導体は「バンドギャップより少しだけエネルギーの高い(波長の短い)領域」の光のみを効率的に電力に変換する、という性質がある。現在、最も普及している太陽電池は、図.1 左側に示した、光吸収層をひとつの材料のみで構成する「単接合」型である。同図中に青線で示しているように、太陽光は紫外光から赤外光にわたって広く分布しているため、単接合型の変換効率は理論的に30%に満たない値となる(実現されている中では最大でも25%程度)。この限界を打破するために、図中右側に示す「多接合」型の太陽電池の研究開発が盛んに行われている。異なるバンドギャップをもつ材料を複数積層することで、広い波長範囲に分布する太陽光をより少ないロスで電力に変換することができる。図は3接合の例であるが、接合の数を増やすにつれて変換効率の理論限界値は向上し、例えば5接合では55%ともなる。接合数の増加によって太陽電池の製造費は上昇するが、実際には太陽光をレンズ等で濃縮して照射する「集光技術」(ここでは詳細は省略)と併用することで、その費用上昇の発電システム全体における影響は無視できるようになる。この場合、1%の変換効率の改善が大きなメリットをもたらす。例えば変換効率が40%から41%になると発電コストは2.5%低減され、1万キロワット級の「メガソーラー」のような大規模設置を考えると、同じ設置面積から得られる電力量の増分は100キロワットものオーダーになる。現状、太陽光発電は発電コストが割高(>40円/kWh)といわれているが、多接合化と(数百倍以上の)集光技術を併用して50%以上といった高い変換効率を達成すれば、汎用電力のコスト(～7円/kWh)を下回ることが可能とされている。

上述の多接合化は太陽電池の高効率化・低コスト化のために有効であるが、最も大きな課題のひとつが材料開発である。高効率な多接合太陽電池を実現するには、紫外光から赤外光

単接合太陽電池



多接合太陽電池



すべての領域にわたる様々なバンドギャップをもち、かつ高い光吸収係数をもつ材料群が必要となる。現在、多接合太陽電池用に研究されているおもな高光吸収材料を図.2に示す。アモルファスSi (図中「a-Si」) 等の「薄膜Si系」・CIGS等の「カルコパイライト系」・InGaAs等の「III-V族」など実に様々な種類があるが、これらすべての材料系で、1.0eV以下の低エネルギー領域において、有望な材料がまだ見出されておらず、本研究室ではこの領域を、多接合太陽電池における「ミッシング・ギャップ」と呼んでいる。太陽光のエネルギーのうち、約16%は1.0eV以下に分布しており、1%の効率上昇の影響が大きい多接合太陽電池作製の際にはこれを取りこぼすわけにはいかない。この領域の光を吸収するためには、0.5～0.7eV程度のバンドギャップをもつ材料が必要となる。よく知られた半導体材料のなかではGe、

InAs, InSb のみが該当する。このうち InAs, InSb については他の太陽電池材料との「格子不整合」などの観点から望ましくない(これについては4章で説明を加える)。一方で Ge は光吸収係数が低く、十分な光吸収のためには $100\mu\text{m}$ 以上の膜厚が必要となり(図.2中の材料系は、厚くても数 μm で十分である)、材料使用量などの観点から望ましくない。このように、既存の材料ではこの領域をカバーできない。そこで、本研究では光吸収係数を高めた Ge 「伸長歪 Ge」を用いることを提案した。

3. ミッシング・ギャップを埋める新材料「伸長歪 Ge」：～第一原理計算による解析～ [1]

伸長歪 Ge とは「伸長歪を印加した状態の Ge」を指す。「歪んでない」Ge 結晶は図.3 上部左側に示すような「ダイヤモンド構造」をしているが、右側のように、水平面の原子間隔を引き離すのである(図では誇張してあるが、実際の原子間隔の変化は $\pm 2\%$ 以内である)。Ge 自体は「老舗」の半導体材料であるが、本研究を開始した 2007 年当時、伸長歪 Ge の作製手法は確立されていなかった。しかし、高い光吸収係数をもつことが「半経験的手法」により理論的に予測されており [2]、集積回路の主要材料である Si と相性のよい光デバイス(フォトダイオードや半導体レーザー)の材料として注目されていた。本研究ではこの新材料が、太陽電池におけるミッシング・ギャップをカバーできるのではないかと考えた。

前述の半経験的手法とは大まかに言えば、圧縮歪や静水圧(全方向からの一様な圧力)の印加など、他の実験結果を参照して、歪と各物性値の関係を経験式で表しておき、それを「外挿」して伸長歪 Ge の物性を「予測」するものである。これは本来、未知の材料の物性予測としてはふさわしい手法ではない。そこで本研究の第一歩として、この系では世界初となる「第一原理計算」を用いて、Ge に伸長歪を印加したときのバンドギャップの変化を計算した。第一原理計算とは大まかに言えば、Ge 原子が自身のまわりにつくる電気的ポテンシャルの関数のみを仮定し、計算機内で原子を所望の位置に配置し、他の実験結果を参照することなく、

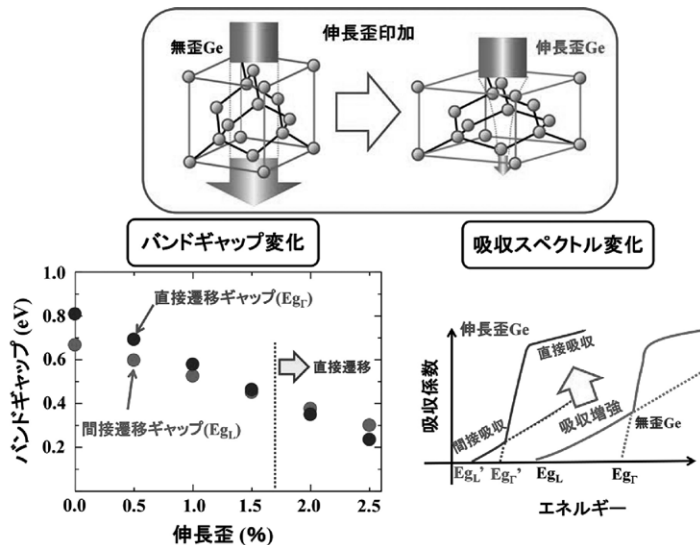


図.3 伸長歪によるGeのバンドギャップ縮小(左)と吸収係数の増加(右)

原子間の相互作用から各種物性値を計算する。これは伸長歪 Geに限らず、Ge量子ドットなど、あらゆる系に対応可能なユニバーサルな計算手法である。実験データ・経験式を用いず、計算に用いる仮定が半経験的手法より根本の部分にあるため、未知の材料の物性予測における理論的正当性も高い。

計算結果を図.3左下に示す。Geは無歪の状態で、弱い光吸収(間接遷移吸収)・強い光吸収(直接遷移吸収)の閾値に相当する間接遷移ギャップ・直接遷移ギャップが近い($\sim 0.15\text{eV}$)値を示す、半導体のなかでも特殊な材料である。両者とも、伸長歪の印加により縮小することがわかる。特に直接遷移ギャップの縮小は、図中右下に模式的に示すように、光吸収係数の劇的な増大を意味する。無歪 Geは 1.0eV 以下の領域のうち、直接遷移吸収は $0.8 \sim 1.0\text{eV}$ の領域に限られるが、たとえば1.0%の伸長歪を印加することで、 $0.6 \sim 1.0\text{eV}$ の領域で直接遷移吸収が起こり、ミシング・ギャップ領域における光吸収材料が劇的に増加する。このようにして、材料開発の遅れているミシング・ギャップ領域をカバーする有望な材料「伸長歪 Ge」を、物性理論予測によって見出すことができた。

4. デバイスシミュレータによる、伸長歪 Ge を用いた太陽電池構造の動作解析 [3]

次に、この新材料を太陽電池に応用したときにどのようなメリットがあるか、より具体的なシミュレーションを行った。まずは伸長歪 Geを用いた「ダブルヘテロ構造」の太陽電池構造を新たに提案した(図.4)。伸長歪 Geを、InGaAsという別の半導体材料でサンドイッチしたもので、伸長歪 Geの高い光吸収係数を生かしながら、よりバンドギャップが広いInGaAsで挟むことで開放電圧(回路を開放したときの電圧で、太陽電池動作時の電圧にほぼ等しい)を上昇させることができる(図中右側で説明)。このような、高吸収と高電圧の「いいとこどり」の効果が得られるのは、「間接遷移型(直接遷移ギャップより間接遷移ギャップのほうが小さい。逆は「直接遷移型」)でかつ光吸収係数が高い」伸長歪 Geならではの。この構造の太陽電池特性の理論解析を、デバイスシミュレータ“Afors-Het”により行った[4]。なお、この構造は低エネルギー光吸収層として用いることを想定しているため、それを意識し、太陽光のうち 1.0eV 以下のエネルギーに相当する部分のみを入射させて解析を行った。

解析の結果例を図.5に示す。伸長歪 Ge層の歪量と膜厚を変化させたときの変換効率(低エネルギー光吸収層のみの値)の変化を等高線で示している。比較のため、 $300\mu\text{m}$ の(無歪)Ge基板を用いた太陽電池構造の効率を緑で示している。これらより、無歪 Geを用いる場合に比べ、 $0.5 \sim 1.5\%$ の伸長歪 Geを用いれば、その $1/100$ 以下、サブ μm の膜厚でGe基板と同等あるいはそれ以上の変換効率を得られる。これは前章で述べた吸収係数増強の効果である。なお一般に、太陽電池動作時の電圧は、材料のバンドギャップに大きく依存し、バンドギャップが縮小すると電圧も小さくなる。さらに、図.3において1.7%以上の伸長歪を印加すると直接遷移型半導体となるが、このとき「放射性再結合」(励起した電子がエネルギーを失って光を発する現象。発光ダイオードの動作)が増え、太陽電池にとって損失となる。よって、伸長歪をあまり大きくしすぎると太陽電池の変換効率が低下する。結果として $0.5 \sim 1.5\%$ の伸長歪が、伸長歪 Geの太陽電池応用として最適な領域となる。実際には、図.5中に示した「臨界膜厚」(歪を保っていられる限界の膜厚)以内でデバイスを作製しなければならない。この制限のもとでは変換効率が不十分となるが、太陽電池で一般的な「光閉じ込め

技術」、あるいは III-V 族半導体の結晶成長技術のひとつ「歪補償超格子」を用いれば十分に克服可能である。

前述のように、集光型の多接合太陽電池では、1%の変換効率の変化が極めて重要であり、1.0eV以下の光のみの吸収で得られる2%程度の変換効率の上乗せも、発電システム全体に大きなメリットをもたらす。しかし現状では、この領域に都合のよい高光吸収材料がないため、この上乗せに100 μm 以上の厚い(無歪)Geが用いられている。Geはレアメタルの一種であり、これは今後の普及を考えた際、材料使用量の観点で問題がある。伸長歪Geを用いれば、1 μm 以下という薄膜でこれを実現可能であることを明らかにした。このことは多接合太陽電池の高効率化に向けて大きなインパクトをもたらすと期待される。

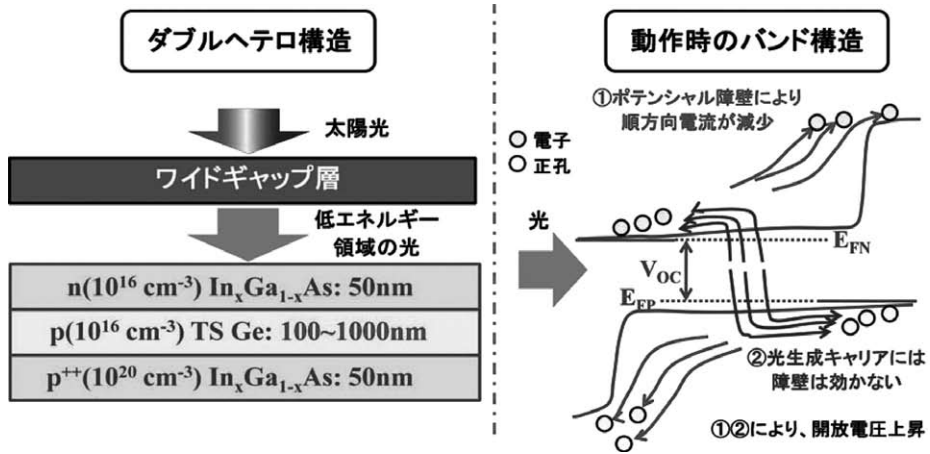


図.4 提案した、低エネルギー領域の光吸収層のためのダブルヘテロ構造

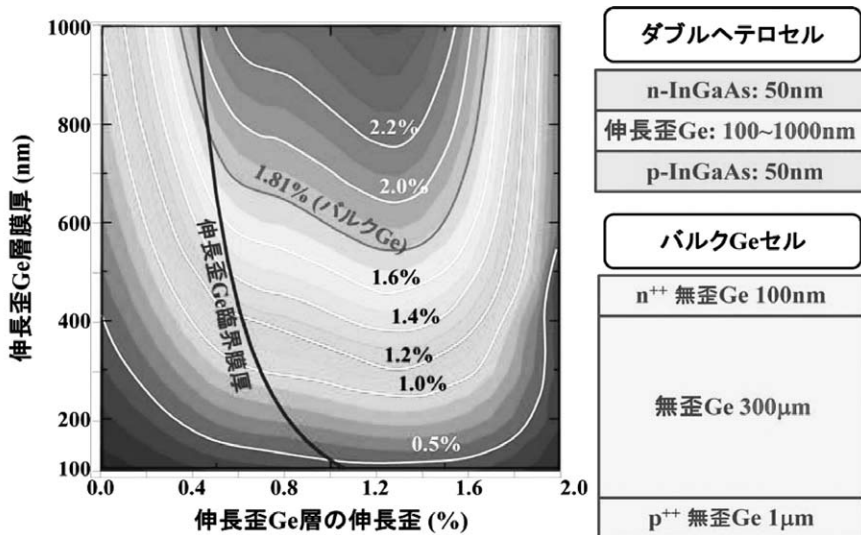


図.5 太陽電池動作シミュレーション結果 (変換効率マッピング)

5. 分子線エピタキシーによる伸長歪 Ge 薄膜の作製と評価 [5]

3, 4 章で、伸長歪 Ge の太陽電池材料としての有望性を理論的に示し、最適な伸張歪の範囲を求めた。ではそのような「伸長歪を印加した状態の Ge」をどうやって実現するのだろうか？もちろん機械的に力を加えれば印加可能であるが [6]、歪を維持するために常に補助器具で支える必要があるため用途は限られる。本研究では「 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 仮想基板」を用いて伸長歪 Ge の作製を行った。この方法を図 .6 に示す。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ は Ge と結晶構造の似た半導体であるが、In, Ga の組成比を変えることで「格子定数」（原子配列の間隔）を変化させることができ、Ge よりも 0~2% 大きい格子定数にすることができる。真空中で、Ge よりも「少しだけ」格子定数の大きい InGaAs 結晶の表面に向かって Ge 原子を照射すると、Ge 原子は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の配列に「つられて」結晶成長し、結果として Ge に伸長歪が印加される。このとき、成長させる材料と下地の格子定数差が大きすぎると、良質な結晶の作製が困難となる。2 章で触れた InAs, InSb は、現在太陽電池に用いられている材料群と比べ格子定数が大きすぎる (>5%、格子不整合が大きい) ため、応用に適さない。本研究では分子線エピタキシー（真空中で材料の分子線を照射し、結晶成長を行う手法）を用い、GaAs 基板上に InGaAs 仮想基板層、伸長歪 Ge 層を作製した。

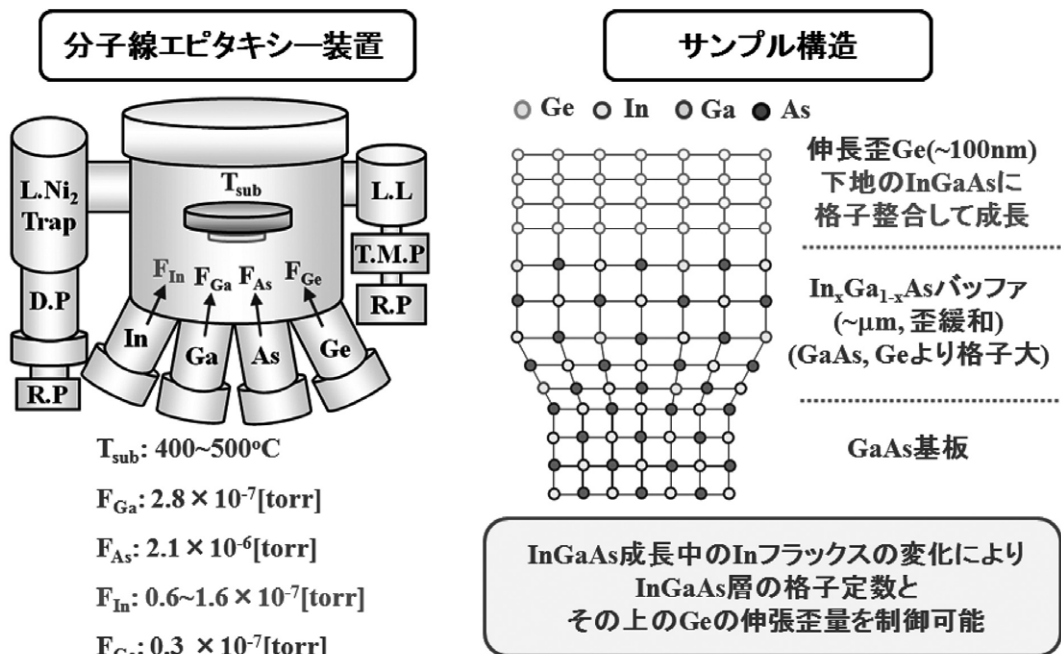


図.6 伸長歪 Ge 作製法の概要とサンプル構造

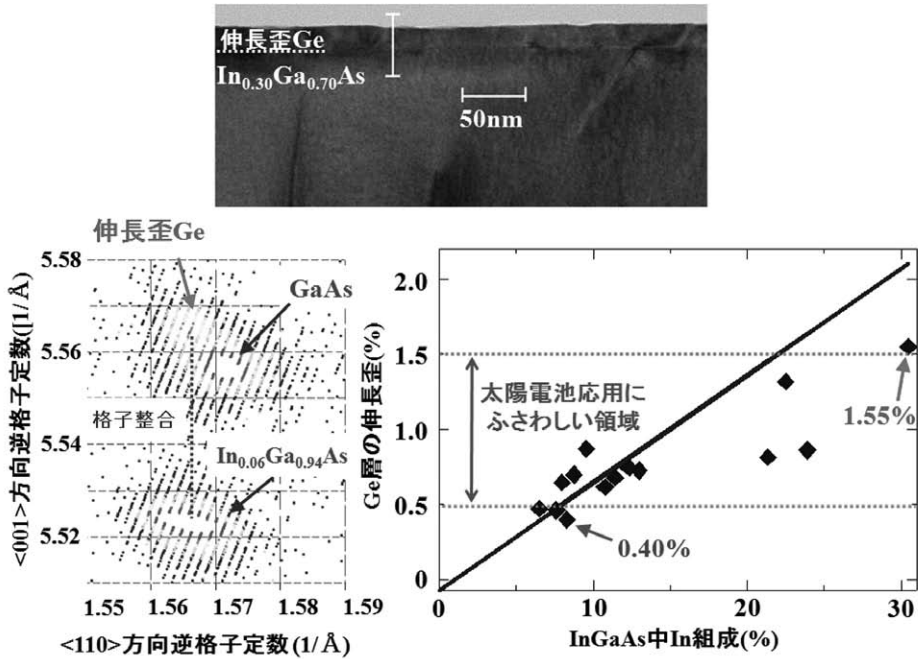


図.7 伸長歪Geの構造評価の結果。上: TEM像 左下: X線回折 右下: 歪量のみ

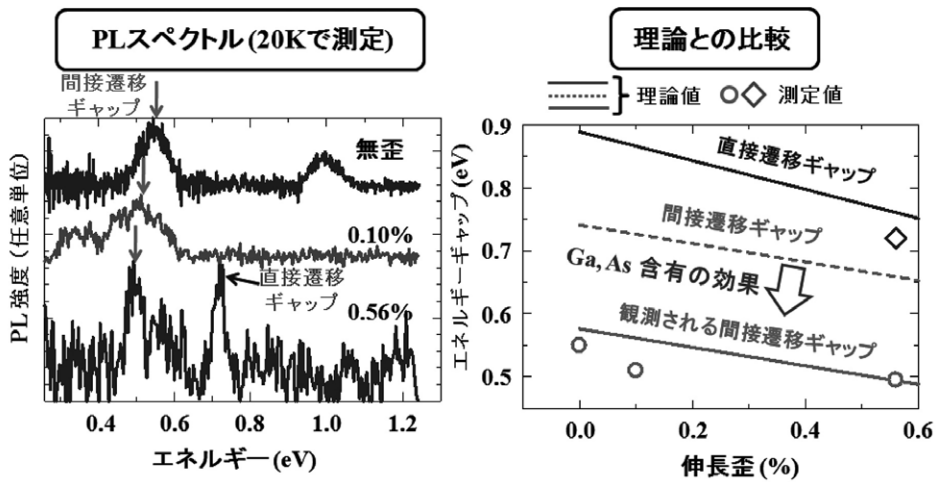


図.8 伸長歪Geのフォトルミネッセンス測定結果。

左: 測定結果スペクトル 右: 理論との比較

作製したサンプルの断面 TEM (透過電子顕微鏡) 像と、X 線回折評価の結果を図.7に示す。TEM は電子線を用いた「顕微鏡」で、ナノメートルスケールの解像度を得ることができる。また X 線は、結晶の周期性を反映した回折をし、そのピークの位置から作製した膜の格子定数を知ることができる。TEM 像より、InGaAs 上に伸長歪 Ge 薄膜が成長していることがわかり、また X 線回折の結果より、成長した Ge 膜が伸長歪をもっていることがわかる。

またこれに加え「Raman 分光測定」によっても歪量を評価し、X線回折と同様の結果を得た。図中右下に示すように、InGaAs 層中の In 組成を変化させることで、この方法により 0.40 ~ 1.55% と、幅広い伸長歪をもつ Ge の成長に成功した。それまでに作製された伸長歪 Ge の歪量の最高値は、薄膜で 0.68%[7]、量子ドットで 1.37%[8] であったが、達成した 1.55% はこれらを大きく上回る世界記録である。また 4 章で示した、太陽電池応用としてふさわしい伸長歪の領域をすべてカバーできており、理論的に有望とされたミッシング・ギャップを埋める光吸収材料を実際に作製することに成功した。

では、3 章で予測したバンドギャップの変化はどうか。フォトルミネッセンス(PL)法を用いて、伸長歪 Ge 薄膜のバンドギャップの評価を試みた。測定結果を図 .8 左に示す。図に桃色の矢印で示したピークは Ge の間接遷移ギャップに相当するが、伸長歪によりピークの位置が低エネルギー側にシフトしていることがわかる。これより、理論予測した、伸長歪によるバンドギャップ縮小を実験的に確かめることができた。伸長歪 Ge の PL 測定はいくつかの機関により報告されているが、InGaAs 上の伸長歪 Ge については初めての報告であり、また測定に成功した 0.56% は、これまで PL が報告されている、結晶成長により作製された伸長歪 Ge のなかで最大の値である。今後、さらに大きな伸長歪をもつサンプルの評価を進めていく。

なお、すべてのサンプルについて、ピーク位置は理論から予想される値より一様に小さな値となっている(図中右)。伸長歪 Ge 膜について二次イオン質量分析法を行ったところ、膜中に高濃度($\sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$)の Ga, As が含まれることがわかった。これは下地の InGaAs から拡散したものと考えられ、バンドギャップ中に不純物バンドを形成し、PL 測定におけるバンドギャップが見かけ上小さく観測されてしまう。現在、低温成長・拡散防止膜の導入などによる不純物濃度の低減と高品質化に取り組んでいる。

6. まとめと将来展望

本研究は、高効率な薄膜多接合太陽電池実現のための最も大きな課題のひとつ、「ミッシング・ギャップ」における光吸収材料の実現、のための新材料「伸長歪 Ge」について、その物性の理論予測から太陽電池応用に向けた一連の取り組みである。まずは第一原理計算により、伸長歪による Ge のバンドギャップ縮小・吸収係数の増加を予測し、デバイスシミュレータにより、伸長歪 Ge の薄膜太陽電池材料としての具体的なメリットを示した。さらに、分子線エピタキシーにより InGaAs 仮想基板上に伸長歪 Ge 薄膜を作製し、フォトルミネッセンス測定により、伸長歪による Ge のバンドギャップの縮小を確認した。

材料の提案から始めたこの研究であるが、理論解析・薄膜作製と評価までを行い、伸長歪 Ge の本格的な太陽電池応用までもう一步のところまで来ている。今後の短期の課題としては、伸長歪 Ge 膜の高品質化と、最も重要な物性である光吸収係数の評価である。これらの評価の後、まずは伸長歪 Ge による単接合太陽電池構造を作製し、その有望性を実証する。高品質化・不純物濃度低減のために、伸長歪 Ge 膜の低温($\sim 300^\circ\text{C}$)での作製や、拡散防止膜の挿入を検討している。また光吸収係数の評価・太陽電池構造作製に向け、5 章で述べた方法で作製した伸長歪 Ge 薄膜を、ガラス上に「転写」する技術の開発を行っており、最近、最初のサンプルを作製した(図 .9)。伸長歪 Ge 薄膜が、InGaAs の「支え」なしで、樹脂上に伸

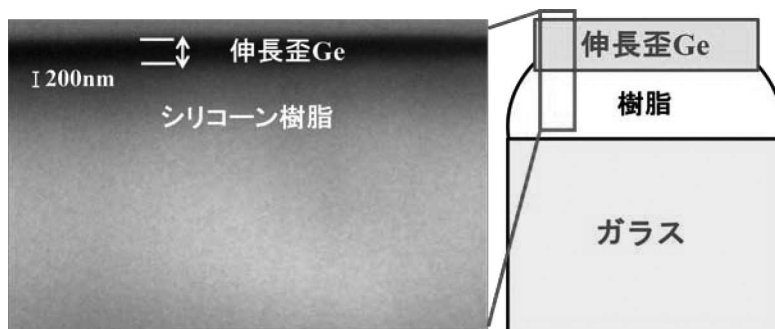


図.9 ガラス上に「転写」された、伸長歪Ge薄膜の断面TEM像

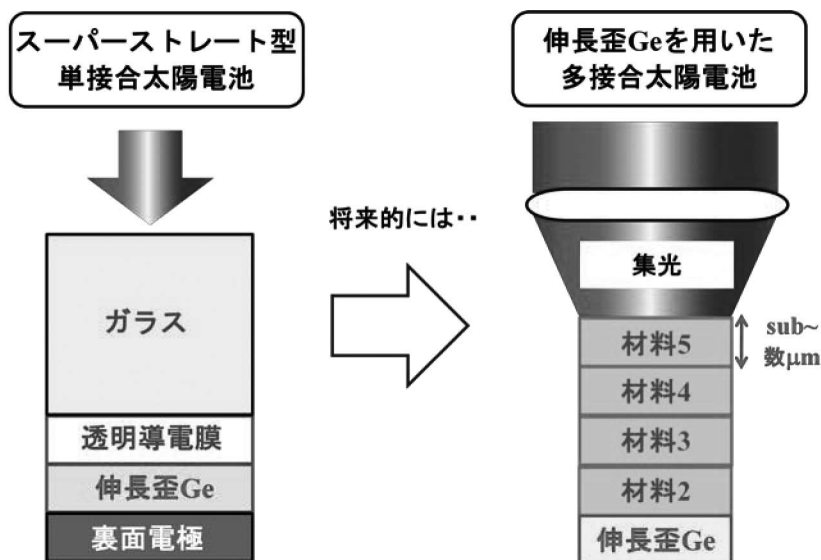


図.10 伸長歪Ge薄膜を光吸収層として用いる太陽電池構造

長歪を保ったまま存在している。このように、透明な材料の上に伸長歪 Ge のみが存在する状態を構成すれば、光吸収係数の正確な測定が可能になり (InGaAs は、わずかながら 1.0eV 以下の光を吸収してしまい、伸長歪 Ge の測定の精度を下げる)、さらに、このプロセスを応用すれば、図 .10 左に示す「スーパーストレート型」の単接合太陽電池を作製可能である。これらにより、伸長歪 Ge の「ミシング・ギャップ」を埋める太陽電池材料としての有望性を実証したい。

最終的には、伸張歪 Ge 層を低エネルギー光吸収層として用いる 5 接合程度の太陽電池を作製し (図 .10 右)、現状 42% 程度 (3 接合) である変換効率を 50% 以上まで高めることを目標としている。本研究の進展が、クリーンエネルギーの最重要技術のひとつである太陽光発電技術の更なる進歩・普及に貢献できると期待される。

謝 辞

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 平成 20-22 年度委託事業「新エネルギー技術研究開発 革新的太陽光発電技術研究開発 (革新型太陽電池国際拠点整備事業) 低倍率集光型薄膜フルスペクトル太陽電池の研究開発」中の「Ge の遷移型制御」、また、独立行政法人日本学術振興会 (JSPS) の助成 (平成 22-24 年度) : 受付番号 22-2779 「伸長歪により吸収増強した Ge の基礎物性解明と次世代多接合太陽電池への応用」のもとで行っている。関係各位に深く感謝する。また、フォトルミネッセンス測定に関して、東京工業大学物理電子システム創造専攻渡辺正裕准教授に多大な御協力をいただきました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1]: Yutaka Hoshina, Kojiro Iwasaki, Akira Yamada, and Makoto Konagai: *Japanese Journal of Applied Physics* **48** (2009) 04C125.
- [2]: Y. Ishikawa, K. Wada, J. Liu, D. D. Cannon, H.-C. Luan, J. Michel, and L. C. Kimerling: *Journal of Applied Physics* **98** (2005) 013501.
- [3]: Yutaka Hoshina, Masayuki Shimizu, Akira Yamada, and Makoto Konagai: *Japanese Journal of Applied Physics* **50** (2011) to be published.
- [4]: R. Stangl, M. Kriegl, and M. Schmidt: *Proc. 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Hawaii, USA, May 2006 p. 1350.
- [5]: Yutaka Hoshina, Akira Yamada, and Makoto Konagai: *Japanese Journal of Applied Physics* **48** (2009) 111102.
- [6]: M. E. Kurdi, H. Bertin, E. Martincic, M. de Kersauson, G. Fishman, S. Sauvage, A. Bosseboeuf, and P. Boucauda: *Applied Physics Letters* **96** (2010) 041909.
- [7]: Y. Shimura, N. Tsutsui, O. Nakatsuka, A. Sakai, and S. Zaima: *Thin Solid Films* **518** (2010) S2.
- [8]: Y. Bai, K. E. Lee, C. Cheng, M. L. Lee, and E. A. Fitzgerald: *Journal of Applied Physics* **104** (2008) 084518.