

AlGaAs/GaAs 積層太陽電池セルの
高効率化に関する研究

Improvement of Conversion Efficiency
for AlGaAs/GaAs Tandem Solar Cells

2013 年 12 月

高橋 健

Ken TAKAHASHI

AlGaAs/GaAs 積層太陽電池セルの
高効率化に関する研究

Improvement of Conversion Efficiency
for AlGaAs/GaAs Tandem Solar Cells

2013 年 12 月

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

高橋 健

Ken TAKAHASHI

目 次

第 1 章 序論	1
1.1 研究の背景	2
1.2 高効率太陽電池セル研究開発の経緯	3
1.3 積層太陽電池セルの概念	5
1.4 本研究の方式	7
1.5 本研究の目的	9
1.6 本論文の構成と概要	9
第 1 章 参考文献	12
第 2 章 AlGaAs 単一接合太陽電池セルの高効率化	15
2.1 はじめに	16
2.2 太陽電池セルの動作原理	16
2.3 実験方法の総説	21
2.4 AlGaAs セルの課題と検討方向	26
2.5 AlGaAs セル構造の検討	27
2.5.1 目的	27
2.5.2 光電変換層の低キャリア濃度化による少数キャリア寿命改善	27
2.5.3 AlGaAs セルの新規構造の検討	36
2.6 n 型 AlGaAs 層の結晶品質改善	42
2.6.1 目的	42
2.6.2 n 型 AlGaAs 層の品質改善に向けた課題と検討方向	42

2.6.3	Se ドープ n 型 AlGaAs 層の評価	46
2.6.4	Al _{0.36} Ga _{0.64} As セルの試作および評価	57
2.7	まとめ	62
第 2 章参考文献		63
第 3 章	トンネル接合の損失低減に関する検討	67
3.1	はじめに	68
3.2	トンネル接合の動作原理と電流電圧特性における必要条件	68
3.2.1	動作原理	68
3.2.2	電流電圧特性における必要条件	71
3.3	トンネル接合の低損失化に向けた課題と検討方向	74
3.4	電気抵抗低減に向けたトンネル接合用ドーパントの検討	75
3.4.1	目的	75
3.4.2	実験方法	75
3.4.3	実験結果および考察	76
3.5	光吸収損失低減の検討	78
3.5.1	トンネル接合層の薄膜化の検討	78
3.5.2	トンネル接合層への AlGaAs 層の適用	83
3.6	まとめ	87
第 3 章 参考文献		89
第 4 章	AlGaAs/GaAs 積層太陽電池セルの構造最適化	91
4.1	はじめに	92

4.2	検討方向	92
4.3	積層セル構造の最適化	94
4.3.1	反射防止膜	94
4.3.2	GaAs 単一接合セルの構造および特性	99
4.3.3	AlGaAs セルの光電変換層厚さの最適化	101
4.4	AlGaAs/GaAs 積層セルの試作と評価	105
4.4.1	セルの試作	105
4.4.2	セルの評価結果および考察	107
4.5	まとめ	108
	第4章 参考文献	109
	第5章 Ge 基板上 GaAs 太陽電池セルの高効率化	111
5.1	はじめに	112
5.2	Ge 基板上 GaAs セルの高効率化に向けた課題	112
5.3	Ge 基板上 GaAs セル高効率化の検討方向	113
5.4	Ge 基板上 GaAs 層の少数キャリア寿命改善	114
5.4.1	実験方法	114
5.4.2	実験結果および考察	116
5.5	Ge 基板上 GaAs セルの試作、評価	119
5.5.1	実験方法	119
5.5.2	実験結果および考察	120
5.6	まとめ	124
	第5章参考文献	125

第6章 結論	127
6.1 本研究の結論	128
6.2 その後の展開と将来展望	133
第6章 参考文献	135
謝辞	136
研究業績	137

第 1 章

序 論

1. 序 論

1.1 研究の背景

最も簡便なエネルギーの使用形態である電気エネルギーの需要の増大は今後も避けられないことは明らかである。一方、地球温暖化などの環境問題、原子力に対する不安感などから世界的にエネルギー政策の見直しが行われ、将来の電力供給構想のなかで太陽光発電の位置付けはますます重要になってきている。また、大規模な発電所の用地確保も困難になってきており、その打開策である分散型発電の一つとしても太陽光発電は注目されている。

図 1-1 は、1995 年から 2012 年までの太陽光発電システムの市場拡大を示すものである[1-1]。太陽光発電システムの市場は、過去 17 年間で約 1000 倍に拡大した。しかし、その市場拡大は、フィードインタリフ制度など各国の政策面の後押しが主な駆動力になっている。太陽光発電は、発電コストが既存の発電方式と比べ依然として高く、発電コストの低減による経済的な自立が強く要求されている。

図 1-2 に、太陽光発電システム価格の内訳の一例を示す[1-2]。同図に示すように、太陽電池モジュールと、架台・工事の価格が、全体の約 90%を占める。太陽電池モジュールの効率向上は、モジュール単位出力当りの価格低減、および架台の削減とそれに伴う工事費の低減を可能とし、発電コストを下げる上で極めて有効である。キーデバイスである太陽電池セルでは、高い光電変換効率の追求と、低コスト製造技術の実現を両輪とする研究開発が不可欠であり、その加速的な進展が強く望まれている。

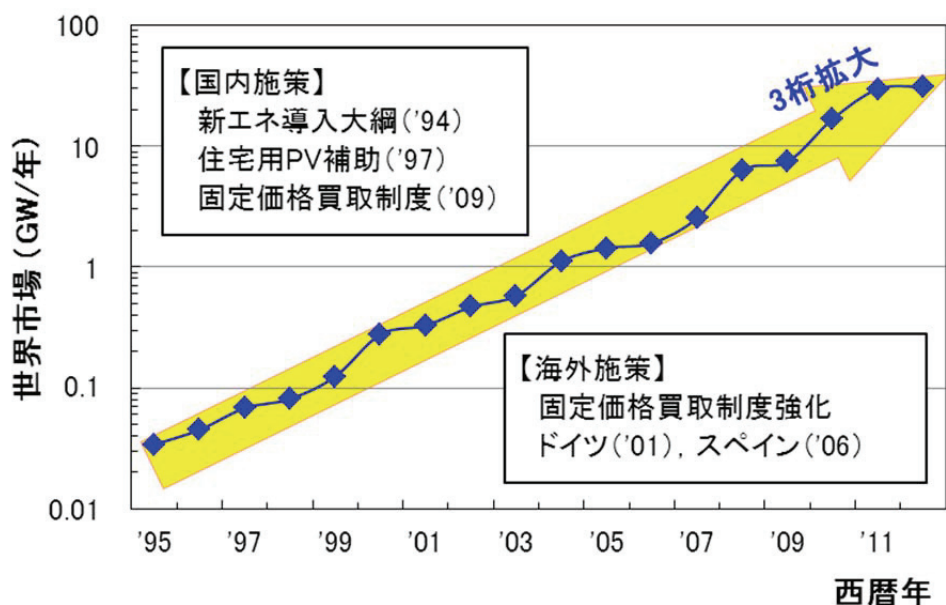


図 1-1 過去 17 年間における太陽光発電システム市場の拡大

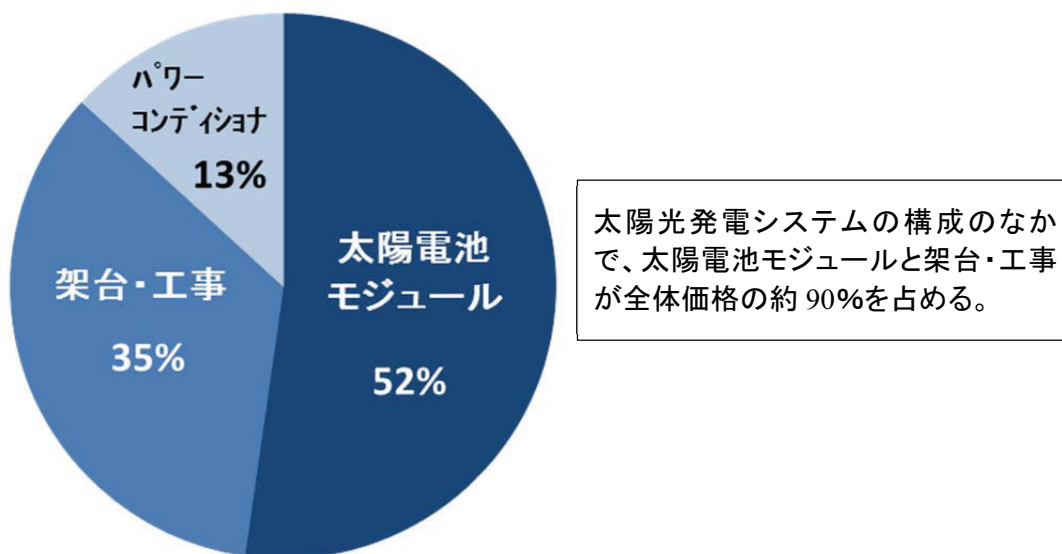


図 1-2 太陽光発電システムの価格内訳

1.2 高効率太陽電池セル研究開発の経緯

太陽電池セル（以下、セルと称す）は、半導体の pn 接合を用いたもので最も高い効率が得られている。この形態によるセルの歴史は意外に古く、1954 年の chapin らの報告[1-3]に端を発する。以来、材料および構造の両面から高効率化の検討が進められてきた。LSI に代表される Si 半導体の材料・加工技術は、当然ことながらセルにも応用されており、1990 年には 24.2%の効率が Si 単結晶を用いたセルで報告された[1-4]。

一方、半導体のバンドギャップと効率には強い相関があることが理論的に示されており[1-5]、地上に到達する太陽光スペクトルに最も適した材料の一つとして GaAs が古くから知られていた。開発当初の GaAs セルは、光励起された少数キャリアの表面再結合速度が大きく高い効率の実現には至らなかった[1-6]。ところが、1972 年に広バンドギャップの AlGaAs をウィンドウ層に用いたヘテロフェイス構造の GaAs セルが提案され、当時としては画期的な 16%の効率が報告された[1-7]。このセルは、n 型 GaAs 基板上に n 型 GaAs 層、p 型 GaAs 層および p 型 AlGaAs 層を液相エピタキシー法（以下、LPE 法と称す）により成長させた構造であり、AlGaAs-GaAs ヘテロ界面の利用により表面再結合速度の低減を図ったものである。この報告以後、GaAs セルの検討は、広バンドギャップのウィンドウ層を最上層に用いたヘテロフェイス構造で進められ、主にエピタキシャル成長技術の発展が効率向上に寄与した。特に、1980 年代の III-V 族化合物半導体における分子線エピタキシー法（以下、MBE 法と称す）や有機金属気相エピタキシー法（以下、MOVPE 法と称す）による成長技術の進展は、LPE 法では困難であったナノメートルオーダーの膜厚制御や膜厚方向の混晶組成制御を可能にし

た。1990年には、MOVPE法により作製されたGaAsセルにより24.8%の効率が報告された[1-8]。これは、AlGaAsウィンドウ層を用いた（ヘテロフェイス構造の）単一のpn接合を持つセルとして、当時では、トップレベルの効率である。

積層セルの研究開発は、MOVPE法やMBE法によるIII-V族半導体成長技術の進展を背景として、1980年代から本格的に進められた。研究の焦点は、単一接合セルで最も高い効率が得られているGaAsセルと、他のIII-V族半導体材料によるセルを積層させた二段構成での高効率の実現である。セル間の接続方法としては、メカニカルスタック型、メタルインターコネクト型、およびトンネル接合型が具体的に検討された。メカニカルスタック型は二つのセルを機械的に張り合わせ、各セルから端子を独立に取り出すものである。上下のセルを独立に動作させる4端子構成のため実用的なセルではない。しかし、GaAs/GaSb構成の集光動作で35.8%が報告され[1-9]、積層セルの可能性を示す結果として注目された。

メタルインターコネクト型は、二つのセル構成層を同一基板上にエピタキシャル成長させた後、フォトリソグラフィ法を用いた金属配線技術により上下のセル間を電氣的に接続するものである。この接続方式は、金属配線による遮光損失が大きいこと、セル製造工程が複雑になること等、実用面での問題が指摘されている。メタルインターコネクト型では、米国Varian社が、AlGaAs/GaAs積層セルの効率として24%を報告している[1-10]。

一方、トンネル接合型では、GaAsなどの結晶層で構成されるトンネル接合により、セル間が電氣的、光学的、結晶学的に接続される。この積層セルは、外観および取り扱い方法が単一接合セルと全く同じになるため、最も実用的な構成とされている。特に、最近の研究は、トンネル接合型を中心に進められている。

GaAsセルと積層させるセル材料としては、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 、 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ 等、格子定数と線膨張係数がGaAsに近いものが検討されている。これは、エピタキシャル成長時の格子不整合に起因する結晶欠陥の発生を抑え、セルに適した良好な結晶品質を得るためである。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ は、GaAsとの格子定数の違いが0.08%以下と小さく、AlAs混晶比制御によりバンドギャップを1.42eV~2.17eVの広い範囲で変えることができる。一方、 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ はGaP混晶比が約0.5でGaAsと格子整合し、このときのバンドギャップは約1.9eVである。これらの材料はGaAsよりもバンドギャップが広いため、GaAsセルの上にAlGaAsセル、あるいはGaInPセルが形成される。これらの積層セルは、GaAsセルの感度波長帯域の光を二つのセルで分け合うことにより、短波長域の高エネルギー光をセルの電圧出力に有効に反映させる構成となっている。理論計算では、GaAsセル上にバンドギャップが1.9eV程度のセルを形成することにより34%を越える効率が得られている[1-11]。

最も実用的な形態としてその効率向上が期待されるトンネル接合型では、まず、AlGaAs/GaAs構成で進展がみられた。1981年Hutchbyらにより16%台の効率が報告された

[1-12]。その後、NTTの天野らによりトンネル接合の特性改善が進められ、1987年には20.2%の効率が報告されるに至った[1-13]。しかし、この報告以後はAlGaAs/GaAs積層セルにおける性能面での進展はなく、むしろAlGaAsの結晶品質に関わる問題が指摘された[1-14]。一方、GaInP/GaAs積層セルの高効率化の検討は米国再生可能エネルギー研究所（NREL）を中心に進められ、1990年には27.3%の効率が報告された[1-15]。

GaAs系セルは、使用する材料が高価なため、製造コストの問題が懸念される。そのため、GaAsセルにGe基板やSi基板を適用するための研究も進められてきた。これまでに、Si基板を適用した場合の効率として18%[1-16]、Ge基板を用いた場合の照射条件がAM0における効率として20.5%[1-17]が報告されている。

1.3 積層太陽電池セルの概念

一般に、理想的なpn接合からなる単一接合セルの暗中所ける電流（I）と電圧（V）との関係は、pn接合の面積を A_{pn} とすれば、次式(1-1)にて表される[1-18]。

$$I = \left(\frac{q \cdot D_n}{L_n \cdot p} + \frac{q \cdot D_p}{L_p \cdot n} \right) \cdot N_c \cdot N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \cdot \left\{ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right\} \cdot A_{pn} \quad \dots (1-1)$$

ここに、

- Dn : p型層中の電子の拡散定数
- Ln : p型層中の電子の拡散長
- Dp : n型層中のホールの拡散定数
- Lp : n型層中のホールの拡散長
- p : p型層中のホール密度
- n : n型層中の電子密度
- Nc : 伝導帯の有効状態密度
- Nv : 価電子帯の有効状態密度
- Eg : バンドギャップ
- k : ボルツマン係数
- q : 電気素量
- T : 絶対温度

である。

また、単一接合セルに光を照射した場合の短絡電流を I_{sc} とすると、光照射時の電流電圧特性は、次式（1-2）にて表される。

$$I = I_{sc} - \left(\frac{q \cdot D_n}{L_n \cdot p} + \frac{q \cdot D_p}{L_p \cdot n} \right) \cdot N_c \cdot N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \cdot \left\{ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right\} \cdot A_{pn} \quad \dots (1-2)$$

理想的なセルにおいては、表面/界面の光反射損失を 0、pn 接合に付加される直列抵抗成分/並列抵抗成分は無しに仮定している。従って、式(1-2)、ならびに、Isc、拡散定数、拡散長の値から、セルの光照射時の電流電圧特性（出力特性）を計算することが可能である。Isc は、セルの外部量子効率が 100%（セル材料のバンドギャップ以上のエネルギー光が、全て出力電流に寄与）、かつフォトンリサイクリングの効果は考慮しないという前提で、基準太陽光のスペクトルと材料の吸収係数から計算可能である。基準太陽光（1-sun, AM1.5G）は、太陽光の大気通過量（AM : Air Mass）を垂直入射の場合の 1.5 倍とし、直達光成分の他、水分等による散乱光成分も考慮したグローバル光である[1-18]。放射照度は 100mW/cm² であり、分光放射照度の詳細は、日本工業規格にて定められている[1-19]。

図 1-3 に、Al_{0.45}Ga_{0.55}As、GaAs および Si を用いた各単一接合セルの理論効率と損失の試算結果を示す。理論効率は、Al_{0.45}Ga_{0.55}As セルが 22%、GaAs セルが 29%、Si セルが 26%と試算された。最も高い理論効率を得られた GaAs セルにおいても、入射光エネルギーの約 71% が損失となる。GaAs セルの損失の内訳を以下(1)~(3)に記す。

- (1) $h\nu < E_g$ の光が透過により利用できないための損失：34%、
- (2) $h\nu > E_g$ の光は吸収されるが、 $(h\nu - q \cdot Voc)$ が熱に変換されるための損失：33%、
- (3) セルの電流電圧特性で決まる曲線因子による損失：4%、

ここに、 h : プランク定数、 ν : 光の振動数、 Voc : セルの開放電圧である。

上記(1)の損失は、セル材料の吸収端波長に強く依存し、三つのセルの中で最も狭バンドギャップの Si セルで最小となる。上記(2)の損失は、高エネルギーのフォトンが、セルの出力電圧に寄与できないための損失である。セルの開放電圧 (Voc) は、pn 接合のビルトインポテンシャルで決まるため、セル材料のバンドギャップが広いほど高くなる。従って、その損失は、三つのセルの中で最も広バンドギャップの Al_{0.45}Ga_{0.55}As セルで最小となる。上記(3)の損失は、pn 接合ダイオードの順方向における電流電圧特性で決まる曲線因子 (FF : Fill Factor) による損失である、セルの最大出力 (Pm)、Isc、Voc および FF の関係は、次式(1-3)にて表される。

$$Pm = I_{sc} \cdot Voc \cdot FF \quad (W) \quad \dots (1-3)$$

また、 Pm をセルに照射した光の放射照度で除し、百分率で表した値がセルの効率となる。

積層セルは、単一接合セルの理論効率を超えるために提案された。その概念図を図 1-4 に示す。積層セルは、バンドギャップが異なる複数のセルで構成され、光の入射側から順に広

バンドギャップのセルが配置されている。最上段のセル（バンドギャップ： E_{g1} ）では、 $h\nu > E_{g1}$ の光が電気エネルギーに変換され、 $h\nu < E_{g1}$ の光は透過される。同じ過程が次段以降のセルでも起こることにより、 $(h\nu - q \cdot V_{oc})$ による損失の低減と、波長感度帯域の拡張が期待できる。理論計算では、適切なバンドギャップのセルを36段まで積層させることにより、1000倍集光光下で72%の効率が得られている[1-20]。

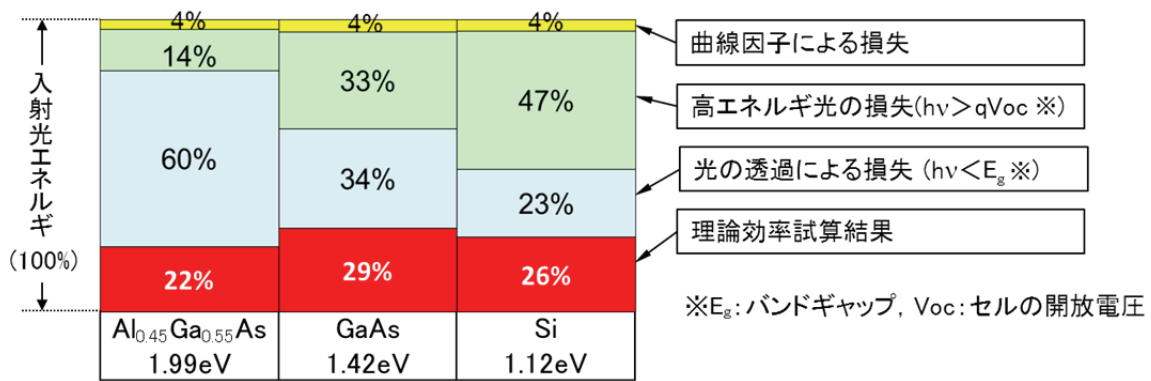


図 1-3 太陽電池セルの理論効率および損失の試算結果

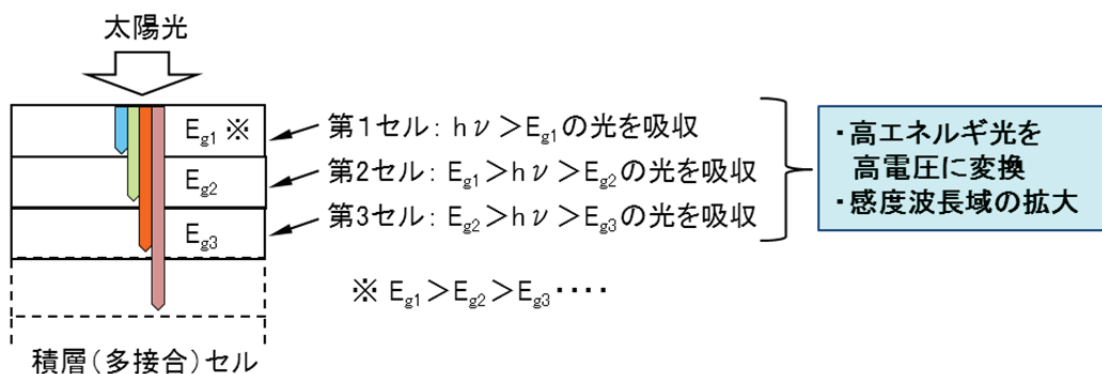


図 1-4 積層セルの概念図

1.4 本研究の方式

本研究は、(1) 積層セルの高効率化、(2) 低コスト製造技術の開発という二つの方向で実施した。前者では、高い効率が期待できる AlGaAs/GaAs 積層セルに注目し研究を進めた。一方、後者においては、低価格基板として期待される Ge 基板の GaAs セルへの適用を図るための研究を進めた。

図 1-5 に、本研究で対象とした積層セルの構成を示す。構造は、AlGaAs セル、トンネル接合および GaAs セルを光の入射側から順に配したものである。まず、GaAs セルは、単一接合セルの効率として、実験的に最も高い効率が得られており、積層セルで高効率を実現するた

めの不可欠な要素として構成に加えた。

AlGaAs セルは、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ が AlAs 混晶比 (x) によらず GaAs とほぼ格子整合し、バンドギャップが 1.42eV~2.17eV の範囲で可変という特徴がある。これは、AlGaAs セルの感度波長帯域を自由に設定できる可能性に通じるものである。通常、セルの評価では基準太陽光が用いられるが、実際にはセルの設置場所等の条件により入射光のスペクトルは変化する。例えば、宇宙空間と地上では到達太陽光のスペクトルは大きく違うが、地上でも緯度、高度などが変わることにより太陽光のスペクトルは変化する。積層セルでは構成要素のセルが直列に接続されるため、全体の動作電流は最も動作電流が低いセルで制限される。従って実際の積層セルの設計では、設置場所の太陽光スペクトルを考慮し、構成セル間の動作電流の不整合を可能な限り小さくする必要がある。バンドギャップ設計の自由度が大きい AlGaAs は、積層セルに最も適した材料になる可能性があり、本研究の対象に加えた。

トンネル接合を AlGaAs セルと GaAs セルの接続に用いることにより、最もシンプルな二端子構成の積層セルが実現可能となる。AlGaAs セル、GaAs セル、トンネル接合は、単結晶 GaAs 基板上にエピタキシャル成長させた結晶層で構成される。結晶層の厚さの合計は $7\mu\text{m}$ 程度である。結晶層のエピタキシャル成長法としては、MOVPE 法を用いた。

図 1-6 に、AlGaAs/GaAs 積層セルの理論効率の試算結果を示す。構成要素セルである AlGaAs セルが 22%、GaAs セルが 14% であり、積層セルとして 36% の効率が得られた。AlGaAs セルと GaAs セルの短絡電流を整合させるため、前者の AlAs 混晶比を 0.45 (1.99eV) とした。AlGaAs セルは、感度波長域の光をほぼ全て吸収する構成である。トンネル接合の電気抵抗および光吸収による損失は 0 として計算を実施した。

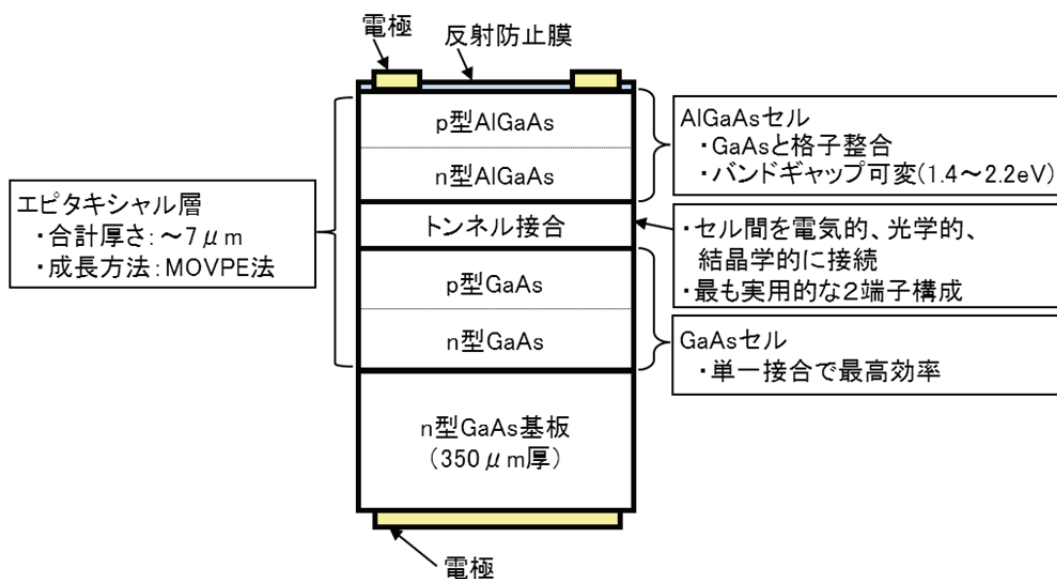


図 1-5 研究対象とした AlGaAs/GaAs 積層太陽電池セルの構成

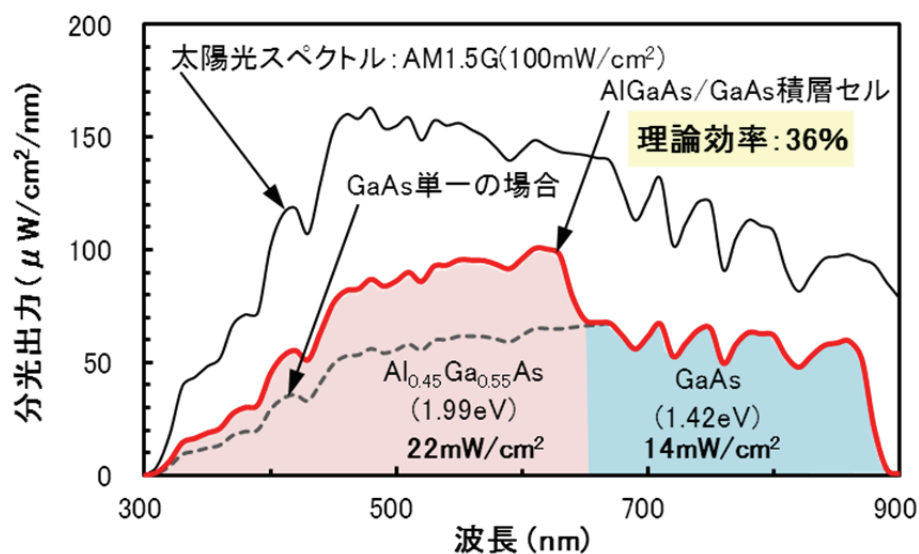


図 1-6 AlGaAs/GaAs 積層太陽電池セルの理論効率試算結果

1.5 本研究の目的

研究対象とした AlGaAs/GaAs 積層セルの課題は、第一に、AlGaAs セルの特性向上である。AlGaAs セルを高効率化し、高エネルギーフォトンセルの出力電圧に有効に寄与させることが、積層セルで高い効率を得るための鍵となる。第二は、トンネル接合の損失低減である。そのためには、電気抵抗および光吸収による損失を最小とするための構造を検討する必要がある。第三は、高効率積層セルの実現である。トンネル接合などの損失を 0 にすることは、現実的には不可能であり、それらの損失を考慮したうえで、AlGaAs セルと GaAs セルの短絡電流を整合させるための構造を検討する必要がある。また、第四に、セルの低コスト製造技術開発の一環として、GaAs セルへの Ge 基板適用の可能性検討を進めることも課題として挙げられる。以下、(1)~(4) に、本研究の目的を記す。

- (1) AlGaAs セルの高効率化
- (2) トンネル接合の損失低減
- (3) AlGaAs/GaAs 積層セルの構造最適化および高効率の実現
- (4) Ge 基板上 GaAs セルの高効率化

1.6 本論文の構成と概要

図 1-7 に本論文の構成を示す。本論文は「AlGaAs/GaAs 積層太陽電池セルの高効率化に関する研究」と題し、全部で六つの章から構成される。以下、各章の概要を述べる。

論文の章構成

第1章 序論

第2章 AlGaAs単一接合太陽電池セルの高効率化

第3章 トンネル接合の損失低減に関する検討

第4章 AlGaAs/GaAs積層太陽電池セルの構造最適化

第5章 Ge基板上GaAs太陽電池セルの高効率化

第6章 結論

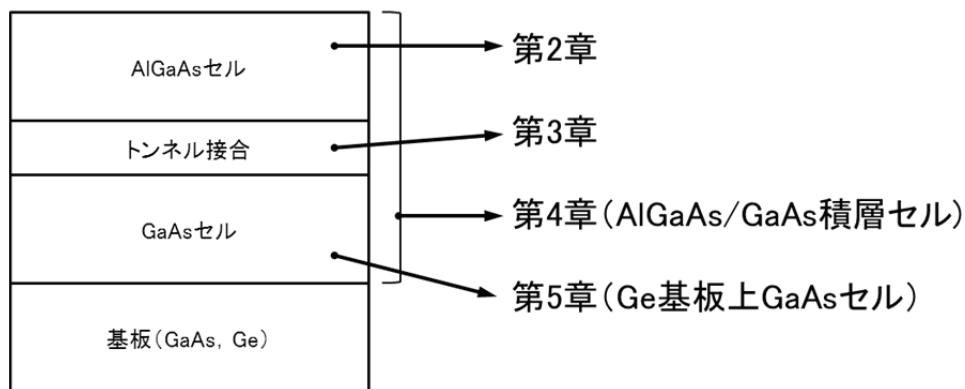


図 1-7 本論文の構成説明図

第1章では、研究の背景、高効率セル研究開発の経緯を紹介するとともに、本研究の方式と目的、および本論文の構成について述べる。

第2章では、AlGaAs 単一接合太陽電池セルの高効率化に関する検討結果を述べる。AlGaAsセルの高効率化における問題は光電変換層内で光励起された少数キャリアの寿命が短いことにあり、その改善をセル構造、および AlGaAs 結晶品質の二つの観点から進めた。

第一に、セル構造面からの検討として、光電変換層の低キャリア濃度化の効果を確認した。ここでは、光の入射側から順に p 型 AlGaAs、p⁻型 AlGaAs (p⁻型は低キャリア濃度の p 型)、n 型 AlGaAs、あるいは、p 型 AlGaAs、n⁻型 AlGaAs (n⁻型は低キャリア濃度の n 型)、n 型 AlGaAs を配したセルの検討から、光電変換層のキャリア濃度を低くすることが少数キャリア寿命改善に効果的なことを見出した。しかしこの改善は、単純な pp⁻n 構造または pn⁻n 構造で高い効率が得られるほど十分ではないことが同時に把握できた。pp⁻n 構造では表面近傍で光励起された少数キャリアが pn 接合まで到達できず、また、pn⁻n 構造では n⁻/n 界面近傍で光励起された少数キャリアが pn 接合まで到達できないという結果に注目し、新規に pp⁻n⁻n 構造のセルを提案した。この構造の採用により、p⁻層と n⁻層の少数キャリア寿命を基に pn 接合位置を設定することが可能になり、従来の pn 接合セルに比べて大幅な特性改善を確認すること

ができた。

第二に、AlGaAs 結晶層の品質改善の面から、n 型ドーパントの検討を実施した。本研究において、当初、n 型ドーパントとして使用していた Si は、禁制帯中に、DX センタと呼ばれる深い準位（電子トラップ）を形成することが報告されていた[1-21,22]。AlGaAs セルにおいて、DX センタは光励起されたホールの再結合中心となり、n 型層の少数キャリア寿命を著しく低下させていたと考えられる。そこで、Si と比べて DX センタの準位が浅い Se をドーパントに適用することにより、n 型 AlGaAs 層少数キャリア寿命の大幅な改善を図った。

以上、AlGaAs の少数キャリア寿命に関する二つの観点からの検討により、 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 単一接合セルの効率として 16.6%を得ることができた[1-23]。これは、バンドギャップが 1.8eV 以上の AlGaAs セルとしては筆者が調べた限りでは世界最高の効率である。

第 3 章では、トンネル接合の電気的および光学的損失の低減に関して論じる。積層セルにおいてトンネル接合は順方向にバイアスされる。トンネル接合の電気的抵抗を低く保つためには、順方向の電流電圧特性にみられるピークおよびバレイの電流密度がセルの短絡電流密度よりも高いことが必要条件となる。しかし、ピークおよびバレイの電流密度が AlGaAs セル構成層成長時の熱履歴により低下すること、およびこの低下が p 型ドーパントの熱拡散に起因することが指摘されていた[1-13]。そこで、GaAs 中の p 型ドーパントの濃度分布に対する熱処理の影響を評価し、炭素が熱的に安定なドーパントであることを確認した。

また、GaAs トンネル接合の厚さに関する実験結果から、p 型層の厚さを 6nm 以上、n 型層の厚さを 15nm 以上とすることで安定したトンネル特性が得られることを確認するとともに、光学的損失において n 型層の光吸収が支配的なことを明らかにした。そこで、GaAs よりも広バンドギャップの $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ を n 型層に用いたトンネル接合の適用を検討した。この結果、AlGaAs セル構成層の成長に関わる熱履歴を受けても、トンネル接合の電気抵抗を $14\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ と極めて低く抑えることができた。同時に、GaAs トンネル接合に比べて GaAs ボトムセルの短絡電流密度を 4%向上可能なトンネル接合を実現することができた [1-24]。

第 4 章では、AlGaAs/GaAs 積層セルの構造最適化および試作結果について述べる。まず、第 2 章で検討した AlAs 混晶比 0.36 (1.87eV) の AlGaAs セルを用いた積層セルで、34%の理論効率が得られることを確認した。次に、AlGaAs セルと GaAs セルの外部量子効率、反射防止膜の光反射損失、トンネル接合の光吸収損失などの実験結果を基に、AlGaAs セル光電変換層の最適な厚さを設計した。この設計に基づき試作した AlGaAs/GaAs 積層セルにおいて 27.6%の変換効率を得ることができた[1-24]。これは、トンネル接合を用いた 2 端子構成の AlGaAs/GaAs 積層セルとしては筆者が調べた限り世界最高の効率である。また、本章ではさらに高い性能を得るための指針について考察する。

第 5 章では、Ge 基板上に形成した GaAs セルの高効率化について述べる。Ge 基板上への

GaAs エピタキシャル成長における過去の研究においては、単元素結晶上に複元素結晶を成長させることによるアンチフェーズドメイン発生の問題[1-25]や、基板から蒸発した Ge が GaAs エピタキシャル層中に取り込まれるオートドーピングの問題が主に取り上げられ、GaAs 結晶品質の向上が進められてきた。しかし、Ge 基板上に成長させた GaAs 層の少数キャリア寿命は、GaAs 基板上に成長させた場合と比べて低く、さらなる改善が必要とされていた。本研究では、従来議論されていなかった GaAs と Ge の僅かな格子定数差に注目し、その緩和の観点から AlGaAs を用いた新しいバッファ層を提案した。AlGaAs バッファ層上に成長させた GaAs 層の少数キャリア寿命は、従来の GaAs バッファ層を用いた場合に比べて約 14 倍に向上した [1-26]。また、試作した GaAs セルでも 23.2% の高い効率が得られ [1-27]、低価格基板材料として期待される Ge の利用において AlGaAs バッファ層が有効であることを示した。

第 6 章は結論であり、本研究を総括するとともに、その後のこの分野での研究の展開を交えた将来展望について言及する。

【第 1 章 参考文献】

- [1-1] ‘Global Market Outlook for Photovoltaics 2013-2017’, European Photovoltaic Industry Association (EPIA).
- [1-2] 平成 23 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 成果報告書「太陽光発電技術開発動向等の調査」, 株式会社資源総合システム.
- [1-3] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson : A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, *J. Appl. Phys.*, 25, 676 (1954).
- [1-4] A. Wang, J. Zhao, and M. A. Green : 24% efficient silicon solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 57, 602 (1990).
- [1-5] J. J. Loferski : Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion, *J. Appl. Phys.*, 27, 777 (1956).
- [1-6] D. A. Jenny, J. J. Loferski and P. Rappaport : Photovoltaic Effect in GaAs p-n Junctions and Solar Energy Conversion, *Phys. Rev.* 101, 1208 (1956).
- [1-7] J. M. Woodall and H. J. Hovel : High-efficiency $Ga_{1-x}Al_xAs$ -GaAs solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 21, 8, 379 (1972).
- [1-8] Stephen P. Tobin, S. M. Vernon, C. Bajgar, Steven J. Wojtczuk, Michael R. Melloch, A. Keshavarzi, T. B. Stellwag, S. Venkatensan, Mark S. Lundstrom and Keith A. Emery : Assessment of MOCVD- and MBE-Grown GaAs for High-Efficiency Solar Cell Applications, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 37, 2, 469 (1990).

- [1-9] L. M. Fraas, J. E. Avery, V. Sundaram, V. T. Dinh, T. M. Davenport, J. W. Yerkes, J. M. Gee and K. A. Emery : Over 35% efficient GaAs/GaSb stacked concentrator cell assemblies for terrestrial applications, Proceedings of the 21st IEEE. Photovoltaic Specialist Conference, 190 (1990).
- [1-10] B.-C. Chung, G. F. Virshup and J. G. Werthen : High efficiency, one sun (22.3% at air mass 0; 23.9% at air mass 1.5) monolithic two junction cascade solar cell grown by metal organic vapor phase epitaxy, Appl. Phys. Lett. 52, 1889 (1988).
- [1-11] J. C. C. Fan, B-Y. Tsaur and B. J. Palm : Optimal design of high-efficiency tandem cells, Proceedings of the 16th IEEE. Photovoltaic Specialist Conference, 692 (1982).
- [1-12] S. M. Bedair, J. A. Hutchby, M. Simons, J. Chiang and J. R. Hauser : AlGaAs/GaAs high efficiency cascade solar cells, Conference Record of the 15th IEEE. Photovoltaic Specialist Conference, 21 (1981).
- [1-13] C. Amano, H. Sugiura, A. Yamamoto and M. Yamaguchi : 20.2% Efficiency Al_{0.4}Ga_{0.6}As/GaAs Tandem Solar Cells Grown by Molecular Beam Epitaxy, Appl. Phys. Lett., 51 (24) 1998 (1987).
- [1-14] K. Ando, C. Amano, H. Sugiura, M. Yamaguchi and A. Saletes : Nonradiative e-h Recombination Characteristics of Mid-Gap Electron Trap in Al_xGa_{1-x}As (x=0.4) Grown by Molecular Beam Epitaxy, Jpn. J. Appl. Phys., 26, L266 (1987).
- [1-15] J. M. Olson, S. R. Kurtz, A. E. Kibbler and P. Faine : A 27.3% Efficient Ga_{0.5}In_{0.5}P/GaAs Tandem Solar Cell, Appl. Phys. Lett., 56 (7) 623 (1990).
- [1-16] Yoshio Itoh, Takashi Nishioka, Akio Yamamoto and Masafumi Yamaguchi : GaAs heteroepitaxial growth on Si for solar cells, Appl. Phys. Lett. 52, 1617 (1988).
- [1-17] P. A. Iles, Y. C M. Yeh, F. H. Ho, C. L. Chu and C. Cheng : High-efficiency (>20% AM0) GaAs solar cells grown on inactive-Ge substrate IEEE Electron Device Lett. 11, 140 (1990).
- [1-18] 浜川圭弘, 桑野幸徳 : 太陽エネルギー光学, 培風館 東京 (1994).
- [1-19] 日本工業規格 : JIS C 8904-3.
- [1-20] C. H. Henry : Limiting Efficiencies of Ideal Single and Multiple Energy Gap Terrestrial Solar Cells, J. Appl. Phys. 51 (8), 4494 (1980).
- [1-21] D. J. Chadi and K. J. Chang : Energetics of DX-center formation in GaAs and Al_xGa_{1-x}As alloys, Phys. Rev. B 39, 10063 (1989).
- [1-22] P. M. Mooney : Deep donor levels (DX centers) in III V semiconductors, J. Appl. Phys. 67, R1 (1990).
- [1-23] Ken Takahashi, Yasushi Minagawa, Shigeki Yamada and Tsunehiro Unno : Improved Efficiency of Al_{0.36}Ga_{0.64}As Solar Cells with a pp'n'n Structure, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 66, pp. 525-532 (2001).

- [1-24] Ken Takahashi, Shigeki Yamada, Yasushi Minagawa and Tsunehiro Unno : Characteristics of $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}/\text{GaAs}$ Tandem Solar Cells with $\text{pp}^+\text{n}^-\text{n}$ Structural AlGaAs Solar Cells, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 66, pp. 517-524 (2001).
- [1-25] S. A. Ringel, R. M. Sieg, S.M. Ting and E. A. Fitzgerald : Anti-phase domain-free GaAs on Ge substrates grown by molecular beam epitaxy for space solar cell applications, Conference Record of the 26th IEEE. Photovoltaic Specialist Conference, 793 (1997).
- [1-26] Ken Takahashi, Shigeki Yamada, Ryuichi Nakazono, Yasushi Minagawa, Takayuki Matsuda, Tsunehiro Unno and Shoji Kuma : Improvement of Life Time of Minority Carriers in GaAs Epi-layer Grown on Ge substrate, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 50, pp. 273-280 (1998).
- [1-27] Ken Takahashi, Shigeki Yamada, Tsunehiro Unno and Shoji Kuma : Characteristics of GaAs Solar Cells on Ge Substrate with a Preliminary Grown Thin Layer of AlGaAs, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 50, pp. 169-176 (1998).

第 2 章

AlGaAs 単一接合太陽電池セルの高効率化

2. AlGaAs 単一接合太陽電池セルの高効率化

2.1 はじめに

第1章で述べたように、AlGaAs/GaAs 積層セル理論出力の計算結果は $36\text{mW}/\text{cm}^2$ であり、その内の 60%にあたる $22\text{mW}/\text{cm}^2$ が AlGaAs セルの出力である。従って、AlGaAs/GaAs 積層セルで高い性能を実現するためには、AlGaAs セルで高効率を達成することが不可欠となる。AlGaAs セルの性能改善は、過去いくつかの機関で進められた経緯がある。しかし、積層セルへの適用が可能とされる 1.8eV 以上の AlGaAs セルの効率は 14~15%であり[2-1~6]、さらなる性能の改善が期待されていた。AlGaAs セルの高効率化における問題は、DX センタに代表される深い準位の影響により少数キャリア寿命が短いことにある[2-7~11]。本研究では、AlGaAs の少数キャリア寿命の改善をセル構造、および n 型 AlGaAs の結晶品質の二つの観点から進め、AlGaAs セルの高効率化を図った。本章では、それらの検討結果を述べる。

2.2 太陽電池セルの動作原理

本研究対象のセルは、半導体の pn 接合で構成され、その pn 接合に光を照射すると起電力が発生する。セルの性能を決めるパラメータとしては、短絡電流 (I_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF)、最大出力 (P_m)、最大動作電流 (I_m)、最大動作電圧 (V_m) および効率 (η) がある[1-18, 2-12]。それらの性能パラメータは、セルを構成する結晶層の物性値である少数キャリア寿命 (τ)、キャリア移動度 (μ) および拡散定数 (D) などの影響を受ける。以下本節では、セルの動作原理、性能パラメータ、および結晶層の物性値に関して説明する。

(1) 動作原理と性能パラメータ

セルのエネルギー変換効率 (以下、効率と称す) は、セルに照射される太陽光の放射束と、セルから出力される電力との比を百分率で表したもので、式(2-1)で示される。

$$\eta = \frac{[\text{セルの出力電力}]}{[\text{セルに照射される放射束}]} \times 100 (\%) \quad \dots (2-1)$$

図 2-1(a)、(b)は、セルの起電力発生を説明する図である。(a)はセルの概略構造、(b)はバンド構造を示すものである。セルは、直列抵抗成分が 0、並列抵抗成分が無限大の理想的な状態を仮定しており、表面に光が照射されている。セルの端子間には負荷抵抗 (R_L) が接続され、電流 (I_{ph}) と電圧 ($V_{ph}=I_{ph} \cdot R_L$) が生じている。セル出力端子の極性は、p 型層側が正、n 型層側が負であり、 I_{ph} の方向は pn 接合の逆方向となる。一方、 R_L に I_{ph} が流れることにより発生する電圧 V_{ph} は、pn 接合の順方向に印加される。そのため、ビルトインポテンシャル (V_{bi}) が V_{ph} の分だけ減少し、pn 接合の順方向には拡散電流が生じている。 I_{ph} は、光励起されたキャリアの移動による光電流 (逆方向) と、拡散電流 (順方向) を合計した電流である。

例えば、 R_L を大きくすると I_{ph} は低くなり、セルの端子間をオープン ($R_L = \infty$) にすれば I_{ph} は 0 となる。その時にセル端子間に生じる電圧が、開放電圧 (V_{oc}) である。逆に、 R_L を小さくすると I_{ph} は高くなり、 R_L を 0 に (短絡) した時の I_{ph} が短絡電流 (I_{sc}) である。

図 2-1(a)に示すように、表面から深さ d に pn 接合があるとし、n、p それぞれの領域における少数キャリアの拡散長を L_p および L_n 、入射光に対する結晶層の光吸収係数を α とすれば、表面から距離 x における電子-正孔対の生成割合 $g(x)$ は、光電量子効率 γ を用いて次式(2-2)で表される。

$$g(x) = \gamma \Phi_0 \cdot \alpha e^{-\alpha x} \quad \dots (2-2)$$

ここに、 Φ_0 は、セル表面における入射光子の密度である。

セルの光起電力は、n 型層で光励起された正孔、p 型層で光励起された電子が空乏層に到達し、その電界により正孔が p 型層へ、電子が n 型層へ移動することにより初めて得られる。従って、空乏層の端から拡散長の範囲で光励起された少数キャリアが、光起電力の発生に寄与する。

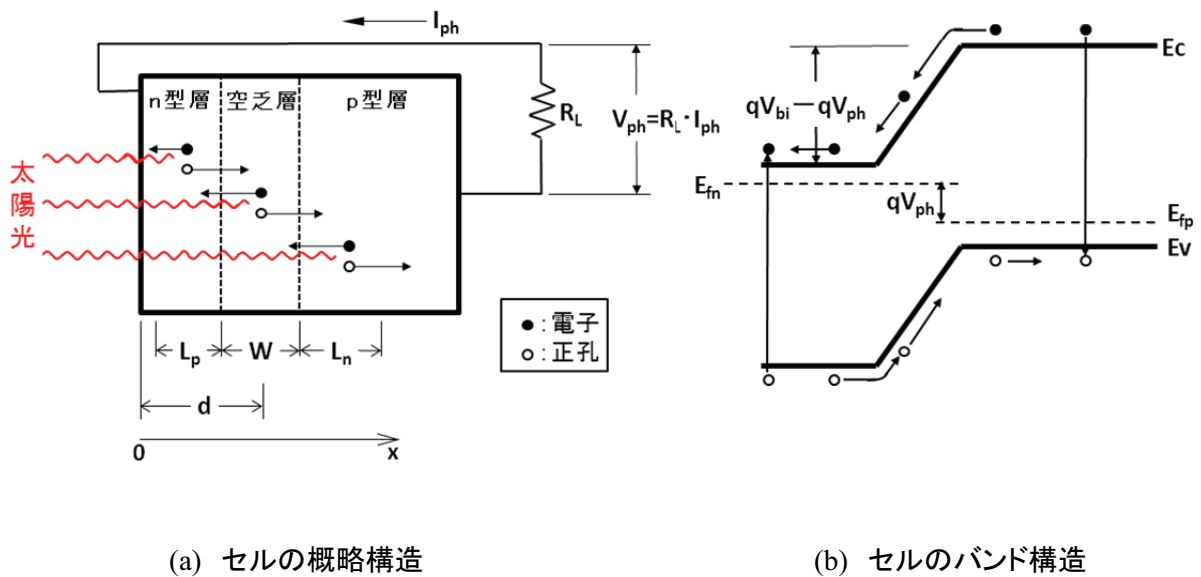


図 2-1 セルの起電力発生の説明図

ここで、図 2-1 に示したセルとして結晶 Si セルを想定し、光の浸透深さ ($1/\alpha$) に比べて d が充分に浅く、また、 $\alpha L_n \ll 1$ 、 $\alpha L_p \ll 1$ と仮定すれば短絡電流 I_{sc} は次式(2-3)で表される。

$$I_{sc} = qA\gamma(L_n + L_p) \int_0^\infty \Phi(\lambda) \alpha e^{-\alpha d} d\lambda \quad \dots (2-3)$$

ここに、

A : セル受光面の幾何学的面積

L_n : p 型層における電子の拡散長

L_p : n 型層における正孔の拡散長

$\Phi(\lambda)$: 波長 λ における入射光子密度

q : 電気素量

である。

光が照射されたセルの順方向に電圧 V を印加した際に流れる電流を I とすると、I と I_{sc} の関係は、次式(2-4)で表される。

$$I = I_0 \left\{ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right\} - I_{sc} \quad \dots (2-4)$$

ここに、 I_0 は、pn 接合ダイオードの逆方向飽和電流である。第 1 章に示した式(1-2)は、I を pn 接合ダイオードの逆方向に流れる電流としたものであるが、同式と式(2-4)は電流の符号以外は基本的に同じ式であり、両式に示した関係から I_0 は拡散定数、拡散長および状態密度を用いて次式(2-5)で表される。

$$I_0 = \left(\frac{q \cdot D_n}{L_n \cdot p} + \frac{q \cdot D_p}{L_p \cdot n} \right) \cdot N_c \cdot N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \cdot A \quad \dots (2-5)$$

開放電圧 V_{oc} と I_{sc} の関係は、式(2-4)において I を 0 とすることにより、次式(2-6)で表される。

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1\right) \quad \dots (2-6)$$

セルの性能パラメータは、基準太陽光を照射したセルの順方向電流電圧特性から測定することができる。図 2-2 は、セルの電流電圧特性の測定例を示すものである。同図に示した実線が基準太陽光照射時、点線が暗中の電流電圧特性である。GaAs や Si セルの場合、セルの直列抵抗成分が 0、並列抵抗成分が無限大の理想的な状態を仮定すれば、光照射時および暗中の特性曲線は同じ形になり、前者は、光電流が発生した分だけ y 軸 (I 軸) の負方向に位置がシフトする。光照射時の特性曲線の y 切片は、セル端子間を短絡した時の光電流に相当し、その絶対値が I_{sc} である。一方、x 軸 (V 軸) との交点は、セル端子間をオープンにした時の電圧に相当し、その値が V_{oc} である。 I_{sc} から V_{oc} に至る特性曲線は、 R_L を 0 から無限大に変えた場合のセル出力電流 (-I) および出力電圧 (V) を示す。従って、セルの出力電力 (P)

は、次式(2-7)で表される。

$$P = V \cdot (-I) \\ = V \left\{ I_{sc} - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \right\} \quad \dots (2-7)$$

P が最大になる点が最大出力点（図中の黒丸プロット）であり、その点の電流絶対値が I_m （最大動作電流）、電圧値が V_m （最大動作電圧）である。セルの最大出力 P_m (W/cm^2) は、 I_m と V_m の積になる。 P_m においては、

$$\frac{dP_{(P=P_m)}}{dV} = 0 \quad \dots (2-8)$$

となるため、同式と式(2-7)から、 V_m は次式(2-9)の関係を満たす。

$$\exp\left(\frac{qV_m}{nkT}\right) \left(1 + \frac{qV_m}{nkT}\right) = \frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \quad \dots (2-9)$$

また、 I_m は次式(2-10)で表すことができる。

$$I_m = \frac{(I_{sc} + I_0) \cdot qV_m/nkT}{1 + (qV_m/nkT)} \quad \dots (2-10)$$

一方、セルの効率 (η) は、セルに照射される基準太陽光の放射照度を P_{in} とすれば、次式(2-11)で表される。

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \times 100 \quad (\%) \quad \dots (2-11)$$

ここに、 FF は曲線因子であり次式(2-12)で定義される。

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} \cdot J_{sc}} = \frac{V_m \cdot J_m}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad \dots (2-12)$$

FF は、図 2-2 において、 V_m と I_m で規定される長方形（網掛け部）と、 V_{oc} と I_{sc} で規定される長方形の面積比となる。 FF は、pn 接合の電流電圧特性の制限を受けるため、理想的な値でも 0.87~0.88 程度になる。また、実際のセルでは、直列抵抗成分と並列抵抗成分の影響を受け、前者が小さいほど、また後者が大きいほど FF は高くなる。

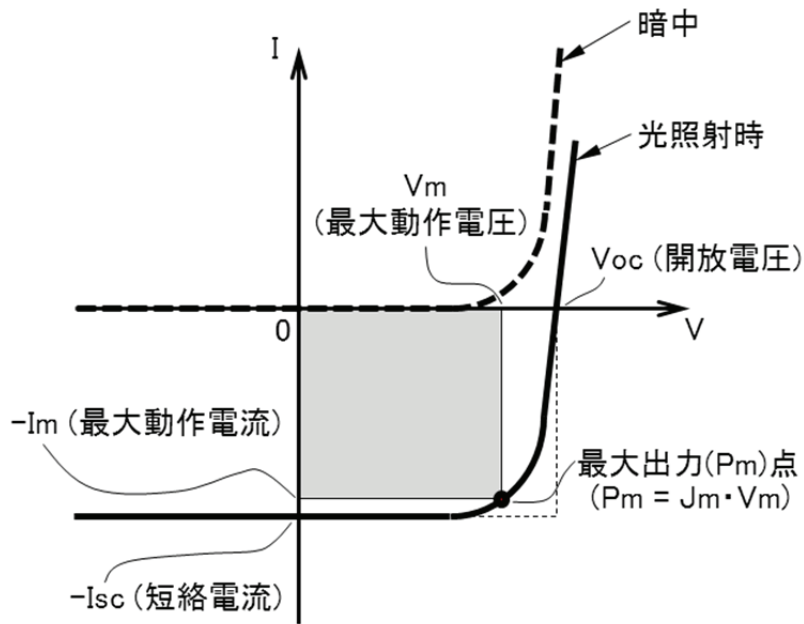


図 2-2 セル電流電圧特性の測定例

(2) セルを構成する結晶層物性値の位置付け

式(2-3)は、近似により単純化したものではあるが、L が長くなれば Isc が高くなることを端的に示している。同時に、式(2-5)と式(2-6)示すように Voc も高くなる。従って、セル性能パラメータを高めるためには、L を長くすることが必要となる。

ここで、L、 τ および μ の間には次式に示す関係がある。

$$L_n = \sqrt{D_n \cdot \tau_n} \quad \dots (2-13)$$

$$L_p = \sqrt{D_p \cdot \tau_p} \quad \dots (2-14)$$

$$D_n = \frac{kT}{q} \mu_n \quad \dots (2-15)$$

$$D_p = \frac{kT}{q} \mu_p \quad \dots (2-16)$$

ここに、

D_n : 電子の拡散定数

D_p : 正孔の拡散定数

τ_n : p 型結晶層中の電子の寿命 (少数キャリア寿命)

τ_p : n型結晶層中の正孔の寿命 (少数キャリア寿命)

μ_n : 電子の移動度

μ_p : 正孔の移動度

である。

式(2-13)~(2-16)に示すように、L を長くするためには、少数キャリア寿命およびキャリア移動度を大きくすることが重要となる。両者は、結晶層のキャリア濃度などの影響を受けることが知られているが、特に、少数キャリア寿命については、キャリア濃度の他に禁制帯中に存在する深い準位の影響を極めて強く受けることが報告されている[2-13]。従って、L を長くし、セル性能パラメータの改善を図る上では、結晶層の少数キャリア寿命を評価することが重要なポイントになると考えられる。

2.3 実験方法の総説

本節では、本章の実験方法について、本研究全体に共通する内容も含めながら説明する。表 2-1 に、実験方法の一覧を示す。以下、本表に示すエピタキシャル成長方法、結晶層評価方法、セル形成方法およびセル評価方法について説明する。

表 2-1 本研究の実験方法の一覧表

No	分類	方法	内容
1	エピタキシャル成長方法	MOVPE法	・セル作製用結晶層の成長
			・評価素子用結晶層の成長
			・結晶層の物性評価用試料の作製
2	結晶層評価方法	シミュレーション法	・セル構成層の少数キャリア寿命評価 ・セル量子効率、性能パラメータの見積り
		時間分解PL法	・結晶層の少数キャリア寿命評価
		分光エリプソメータ	・結晶層及び反射防止膜の光学定数測定
		分光光度計	・結晶層の光反射率の測定
		SIMS法	・結晶層のドーパント濃度分布評価
		CV法, ホール測定	・結晶層のドーパント濃度, キャリア濃度測定
		PL法	・AlGaAs層の組成評価
		SEM法	・結晶層の厚さ測定
3	セル形成方法	フォトリソグラフィ法	・電極形成およびセル分離
		スパッタリング法	・反射防止膜形成
		真空蒸着法	・反射防止膜形成, 電極形成
		常圧CVD法	・セル形成過程での絶縁膜形成
4	セル評価方法	ソーラシミュレータ	・セル性能パラメータ測定(社内)
		分光感度測定装置	・セル外部量子効率の測定(社内)
		日本品質保証機構による評価	・セル効率, 外部量子効率の外部評価

(1) エピタキシャル成長方法

第1章で述べた通り、本研究では、セルを構成する結晶層のエピタキシャル成長方法として MOVPE 法を用いた。図 2-3 に MOVPE 装置の概要、表 2-2 にエピタキシャル成長条件と使用原料を示す。本研究で用いた MOVPE 装置は、減圧状態で結晶層を成長させるものであり、反応室、有機金属原料供給系およびガス原料供給系から構成される。反応室は石英管であり、その内部にグラファイト製サセプタが置かれる。石英管の外部には RF コイルが設置されていて、13.56MHz の高周波誘導方式によりグラファイトサセプタが加熱される。成長用の基板は、グラファイトサセプタ上にセットする。基板サイズは 25×25mm、バッチ枚数は 1 枚である。石英管の排気側に設けた排気ポンプにより、石英管内部を所定の圧力に保った状態でエピタキシャル成長を実施した。本研究では、成長圧力を $1 \times 10^4 \text{Pa}$ とし、成長温度は 650°C とした。ただし、第3章で述べるトンネル接合の p^+ 型 GaAs 層、第5章の Ge 基板上 AlGaAs バッファ層の成長温度は、それぞれ 500°C および 560°C とした。

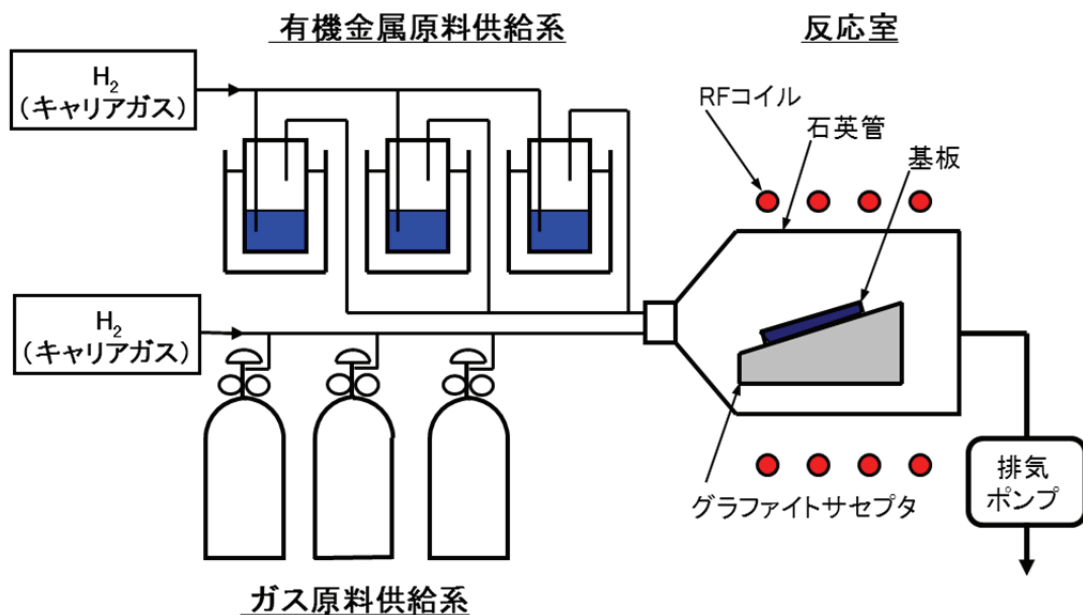


図 2-3 本研究に用いた MOVPE 装置の概略構成

使用した有機金属原料は、常温で液体または個体であり、それらの蒸気をキャリアガス（水素ガス）で反応室へ供給した。原料としては、Ⅲ族原料であるトリメチルガリウム（TMG）、トリメチルアルミニウム（TMA）、セル構成層の p 型ドーパント原料であるジエチルジンク（DEZn）、トンネル接合層の p 型ドーパントである四臭化炭素（ CBr_4 ）を使用した。ガス原料も水素をキャリアガスとして反応室へ供給した。原料としては、Ⅴ族原料であるアルシン、

n 型ドーパント原料であるジシランおよびセレン化水素を使用した。セレン化水素は、特に、AlGaAs セル構成層用のドーパントとして用いた原料である。原料ガスはいずれも、水素ガスで希釈された状態で容器に充填されており、各ガスの濃度はアルシンが 10%、ジシランが 5ppm、セレン化水素が 10ppm である。

表 2-2 MOVPE 法によるエピタキシャル成長条件と使用原料

項目	条件, 原料	内容
成長圧力	$1 \times 10^4 \text{Pa}$	セル構成層の成長における共通条件
成長温度	650°C	セル構成層の成長における基本条件
	500°C	トンネル接合用p ⁺ 型GaAs層成長に適用
	560°C	Ge基板上のn型AlGaAsパッファ層成長に適用
基板サイズ	25 × 25mm	1バッチ枚数: 1枚
有機金属原料	トリメチルガリウム(TMg)	Ⅲ族原料として使用
	トリメチルアルミニウム(TMA)	
	ジエチルジンク(DEZn)	セル構成層のp型ドーパント原料
	四臭化炭素(CBr ₄)	トンネル接合構成層のp型ドーパント原料
ガス原料	アルシン	V族原料として使用
	ジシラン	GaAsセルおよびトンネル接合構成層のn型ドーパント原料
	セレン化水素	AlGaAsセル構成層のn型ドーパント原料

(2) 結晶層の評価方法

前述したように、結晶層の物性値の中では少数キャリア寿命が第一に重要となる。本研究では、少数キャリア寿命の評価は、セルの外部量子効率測定結果を基に計算により見積る方法、および時間分解フォトルミネッセンス法により測定する方法の二つで実施した。それらの方法の詳細については本章の中で後述する。

セルの表面光反射損失の低減を図るためには、結晶層の屈折率や消衰係数などの光学定数を把握することが重要である。本研究では、分光エリプソメータにより結晶層および反射防止膜材料の光学定数を測定した。また、反射防止膜の効果を確認するための光反射率の測定は、分光光度計により実施した。結晶層のドーパント濃度、キャリア濃度の測定は、CV法およびホール測定により実施した。本論文のセル構造に記載するキャリア濃度は、ホール測定による値である。高濃度に不純物をドーピングする必要のあるトンネル接合層については、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) 法により、結晶層中のドーパント濃度分布も評価した。Al_xGa_{1-x}As 層を成長させた際の AlAs 混晶比 (x) は、温度 25°C で測定したフォトルミネッセ

ンスのピーク波長 (λ_p) を基に、次式 (2-17) により求めた[2-14]。

$$x = \frac{1.24 - 1.424 \cdot \lambda_p}{1.247 \cdot \lambda_p} \quad \dots (2-17)$$

(3) セル形成方法

図 2-4 に、セル形成工程のフロー図を示す。

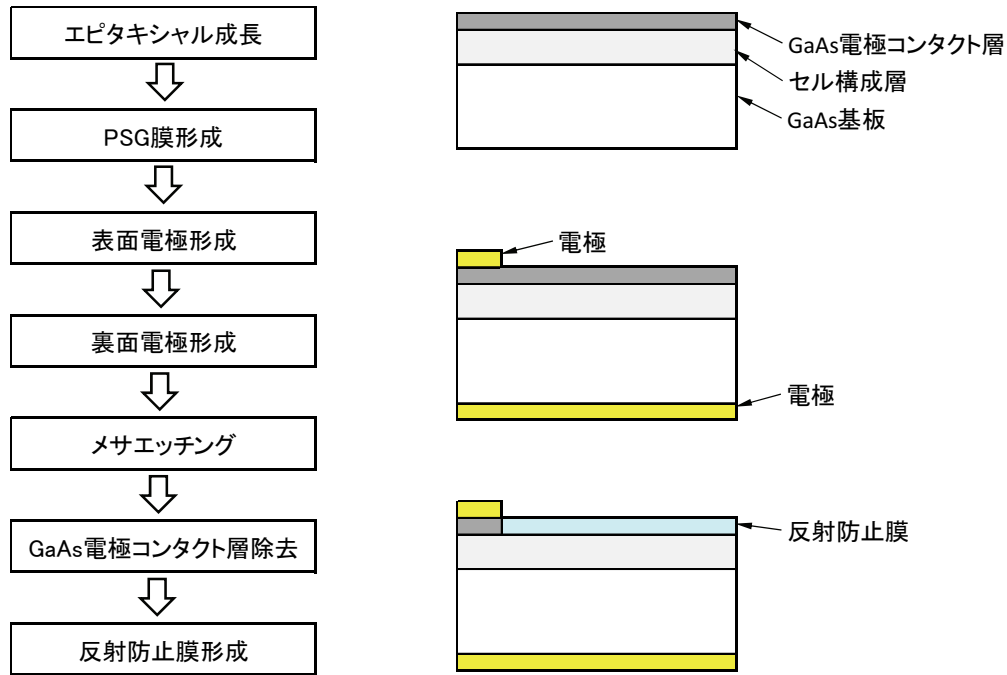


図 2-4 セル形成工程のフロー図

セルの作製は、GaAs 基板の上にセル構成層をエピタキシャル成長させた後、PSG 膜形成、表面電極形成、裏面電極形成、メサエッチング、GaAs 電極コンタクト層除去および反射防止膜形成の順で実施した。PSG (Phospho Silicate Glass) 膜は常圧 CVD 法で形成し、表面電極をリフトオフ法で形成する際のスペーサ層として利用した。表面電極は、AuZn、Ni、Au の三層構造とし、真空蒸着法により形成した。この電極は、p 型 GaAs 電極コンタクト層との間で低抵抗なオーム性接触を得るための構成であり、接触抵抗は約 $8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}^2$ であった。裏面電極は、AuGe、Ni、Au の構成とした。メサエッチングは、エッチング部だけを露出させたフォトリソパターンを形成した後、硫酸と過酸化水素を主成分とするエッチング液にウェハを浸すことにより実施した。GaAs 電極コンタクト層は、過酸化水素とアンモニアを主成分とするエッチング液を用いて除去した。このエッチング液は、AlGaAs 層をほとんどエッチングしないため、電極コンタクト層の下地膜である AlGaAs ウィンドウ層を残すことが可能である。反射防止膜は、ZnS、MgF₂ をこの順に製膜した構成とした。前者の製膜にはスパッタ

リング法、後者の製膜には真空蒸着法を用いた。反射防止膜を形成したセル表面の光反射率の測定結果などについては、本論文の第4章で述べる。

図 2-5 に、作製したセルの表面写真例を示す。セル表面の幾何学的サイズは $5 \times 5\text{mm}$ である。セル表面の面積に占める電極面積の割合は 3.5% である。

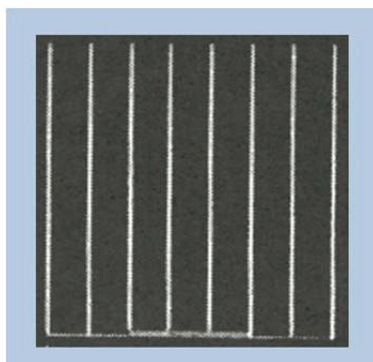


図 2-5 本研究で作製したセルの表面写真例

(4) セル評価方法

セル性能パラメータの測定は、社内および日本品質機構にて測定した。第1章で述べた通り、セルの照射光スペクトルは AM 1.5 G 光を基準とした。放射照度は $100\text{mW}/\text{cm}^2$ である。社内での測定においては、キセノンランプから放射された光をエアマフィルターに入射させ、その透過光をセルに照射した。放射照度は、日本品質機構で値付けされた基準セルの J_{sc} 値を基に校正した。社内測定で高い性能パラメータが得られたセルについては、日本品質保証機構で性能を測定しその測定結果を公表値にした。日本品質保証機構で測定したセル効率は、セル表面の光反射や、セル表面電極のシャドウロスで損失として含んだ実効効率である。社内における効率測定においては、一部、実験の目的にから真性効率も測定した。真性効率は、実効効率に対して、セル表面電極のシャドウロス分を補正した値である。例えば、セル表面電極のシャドウロスが 3.5% の場合の真性効率は、実効効率を $0.965 (=1 - 0.035)$ で除した値になる。

セルの外部量子効率の測定は、キセノンランプの放射光を分光し、単色光をセルに照射して実施した。単色光の放射照度は $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ とし、セルの J_{sc} 、単色光の放射照度をそれぞれ電子数およびフォトン数に換算し、それらの比を求めることで外部量子効率を算出した。単色光の放射照度は、日本品質機構で値付けされた基準セルの外部量子効率を基に校正した。セルの内部量子効率は、セル表面光反射率の測定結果、および電極のシャドウロスを基に外部量子効率を補正することにより算出した。

2.4 AlGaAs セルの課題と検討方向

AlGaAs セルの高効率化を図るためには、AlGaAs 層の少数キャリア寿命の改善が必要と考えられるが、それを裏付ける実験結果の例を説明する。図 2-6 に、本研究の初期に試作した $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ セルの内部量子効率の測定結果を示す。本図に示すように、内部量子効率は、ピークの値でも 85%以下であった。一方、GaAs セルでは、外部量子効率としても 95%以上の値が得られており[1-27]、それと比べると $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ セルの内部量子効率は非常に低い値といえる。その内部量子効率から計算した少数キャリア寿命の値をセル構造とともに図 2-7 に示す。セルを構成する結晶層の内、網掛けした部分が光電変換層の p 型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層と n 型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層である。それらの少数キャリア寿命の計算値は、前者が 0.5ns、後者が 0.3ns であった。一方、AlGaAs 層の少数キャリア寿命は、いくつかの研究機関で測定されており[2-15~17]、例えば、n 型 $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{As}$ 層（キャリア濃度 $4 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、厚さ $3.6 \mu\text{m}$ ）で 9ns の値が報告されている[2-15]。図 2-7 に示した結果は極めて低い値であり、それが内部量子効率を低下させている要因と考えられる。従って、AlGaAs 層の少数キャリア寿命を改善することが、本研究の重要な課題に挙げられる。

本研究では、AlGaAs 層の少数キャリア寿命改善を、セル構造および n 型 AlGaAs 層結晶品質の二つ面から検討した。前者の検討においては、光電変換層の低キャリア濃度化による少数キャリア寿命の向上を検討した。また、低キャリア濃度の AlGaAs 層を適用するためのセル構造を検討した。セル構造の検討は、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ セル ($E_g=1.8\text{eV}$) を対象として実施した。一方、n 型 AlGaAs 層の結晶品質については、n 型ドーパントである Si に係る DX センタの影響を回避するため、Si に替わるドーパントを用いた場合の効果を検討した。n 型 AlGaAs 層の結晶品質の検討は、さらに広バンドギャップの $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ セル ($E_g=1.87\text{eV}$) を対象として実施した。

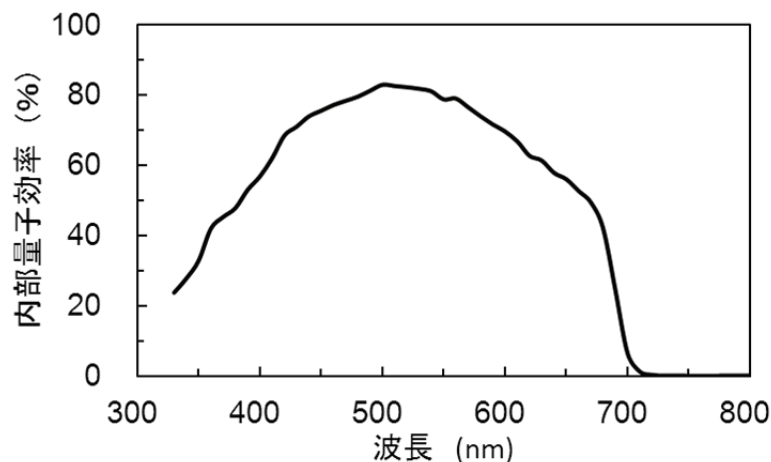


図 2-6 本研究初期に試作した $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ セルの内部量子効率

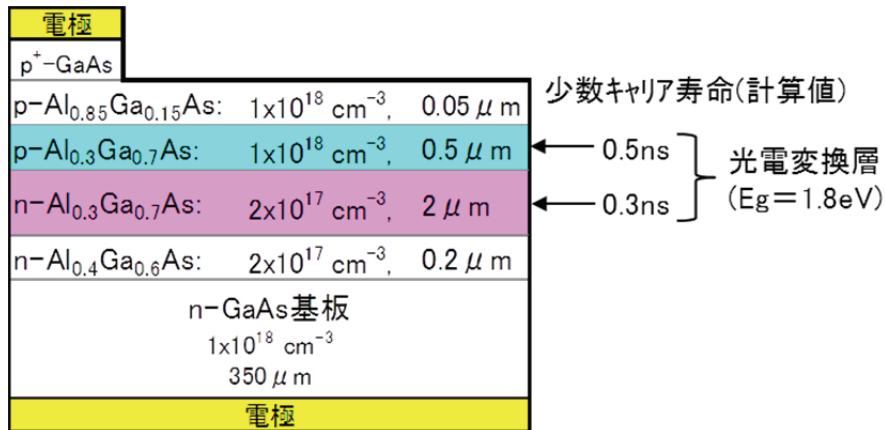


図 2-7 Al_{0.3}Ga_{0.7}As セルの構造および少数キャリア寿命の計算結果

2.5 AlGaAs セル構造の検討

2.5.1 目的

Al_{0.3}Ga_{0.7}As セル (E_g=1.8eV) の特性向上を図るため、光電変換層の低キャリア濃度化による少数キャリア寿命の改善効果を検討した。また、低キャリア濃度化した AlGaAs 層をセルに適用するための新規なセル構造を提案するとともに、セル特性の向上を検証した。

2.5.2 光電変換層の低キャリア濃度化による少数キャリア寿命改善

(1) 少数キャリア寿命の評価方法

Al_{0.3}Ga_{0.7}As 層の少数キャリア寿命は、Al_{0.3}Ga_{0.7}As セルの外部量子効率についての測定結果と計算結果をフィッティングすることにより評価した。外部量子効率の計算は、セル性能の 1 次元解析ソフトウェアである PC-1D [2-18~20]を用いて実施した。前述したように、外部量子効率は、セルに単色光を照射した際の短絡電流密度 (J_{sc}) の測定値から求めることができる。ここでは、図 2-8 に示した単純なモデルを基に、PC-1D で使われている J_{sc} の基本的な計算方式を説明する。

セルに単色光を照射した際の J_{sc} は、次式(2-18)にて表される。

$$J_{sc}(\lambda) = J_{scn}(\lambda) + J_{scw}(\lambda) + J_{scp}(\lambda) \quad \dots (2-18)$$

ここに、

J_{scn} : p 型層で励起された電子による短絡電流密度成分

J_{scw} : 空乏層内で励起されたキャリアによる短絡電流密度成分

J_{scp} : n 型層で光励起されたホールによる短絡電流密度成分

である。 J_{scn} 、 J_{scp} は、p 型層および n 型層における少数キャリア連続の方程式を解くことにより計算できる[2-21]。

ここで、p 型層の表面に、単位時間、単位面積当たり波長 λ の光子が $F(\lambda)$ 個入射する場合の少数キャリア連続の方程式は、次式(2-19)で表される。

$$D_n \frac{d^2 \Delta n_p}{dx^2} - \frac{\Delta n_p}{\tau_n} + F(\lambda) \cdot \alpha(\lambda) \cdot \exp(-\alpha(\lambda) \cdot x) = 0 \quad \dots (2-19)$$

ここに、

Δn_p : 過剰電子 (少数キャリア) 濃度

x : p 型層表面からの深さ

である。

p 型層表面 ($x=0$)、pn 接合部 ($x=d$) における境界条件は、電子の表面再結合速度を S_n とすれば、次式(2-20)および(2-21)で表される。

$$D_n \frac{\Delta n_p}{dx} = S_n \cdot \Delta n_p \quad (x=0) \quad \dots (2-20)$$

$$\Delta n_p = 0 \quad (x=d) \quad \dots (2-21)$$

それらの境界条件から式(2-19)を解くことにより、 J_{scn} は次式(2-22)で表される。

$$J_{scn}(\lambda) = -\frac{qL_n \cdot \alpha(\lambda) \cdot F(\lambda)}{\alpha(\lambda)^2 \cdot L_n^2 - 1} \times \left\{ \frac{\left(\frac{S_n L_n}{D_n} + \alpha(\lambda) \cdot L_n \right) - \exp(-\alpha(\lambda) \cdot d) \cdot \left[\frac{S_n L_n}{D_n} \cdot \cosh\left(\frac{d}{L_n}\right) + \sinh\left(\frac{d}{L_n}\right) \right]}{\frac{S_n L_n}{D_n} \cdot \sinh\left(\frac{d}{L_n}\right)} - \alpha(\lambda) \cdot L_n \cdot \exp(-\alpha(\lambda) \cdot d) \right\} \dots (2-22)$$

同様に、n 型層における少数キャリア連続の方程式は、空乏層が全て n 型層側に広がると仮定し、その厚さを W とすれば次式(2-23)で表される。

$$D_p \frac{d^2 \Delta p_n}{dx^2} - \frac{\Delta p_n}{\tau_p} + F(\lambda) \cdot \alpha(\lambda) \cdot \exp(-\alpha(\lambda) \cdot x) \cdot \exp[-\alpha(\lambda) \cdot (d+W)] = 0 \quad \dots (2-23)$$

n 型層側に広がる空乏層の端 ($x=d+W$)、n 型層の背面 ($x=d_{nt}$) における境界条件は、

次式(2-24)および(2-25)となる。

$$\Delta p_n = 0 \quad (x = d + W) \quad \dots (2-24)$$

$$D_p \frac{\Delta p_n}{dx} = S_p \cdot \Delta p_n \quad (x = d_n) \quad \dots (2-25)$$

それらの境界条件から式(2-23)を解くことにより、 J_{scp} は次式(2-26)で表される。

$$J_{scp}(\lambda) = -\frac{qL_p \cdot \alpha(\lambda) \cdot F(\lambda)}{\alpha(\lambda)^2 \cdot L_p^2 - 1} \cdot \exp[-\alpha(\lambda) \cdot (d + W)] \\ \times \left\{ -\frac{\left[\frac{S_p \cdot L_p}{D_p} \cdot \cosh\left(\frac{d_{nt}}{L_p}\right) - \exp(-\alpha(\lambda) \cdot d_{nt}) \right] + \sinh\left(\frac{d_{nt}}{L_p}\right) \cdot \alpha(\lambda) \cdot L_p \cdot \exp(-\alpha(\lambda) \cdot d_{nt})}{\frac{S_p \cdot L_p}{D_p} \cdot \sinh\left(\frac{d_{nt}}{L_p}\right) \cdot \cosh\left(\frac{d_{nt}}{L_p}\right)} + \alpha(\lambda) \cdot L_p \right\} \\ \dots (2-26)$$

ここに、 d_{nt} は空乏層を除く n 型層の厚さであり、 $d_{nt} = d_n - (d + W)$ である。

一方、空乏層内で光励起されたキャリアは、強い内部電界により電子は n 型層へ、正孔は p 型層へそれぞれ加速されるため、全てが J_{sc} に寄与すると仮定した。従って、 J_{scw} は、次式(2-27)で表される。

$$J_{scw}(\lambda) = -qF(\lambda) \cdot \exp(-\alpha(\lambda) \cdot d) \cdot (1 - \exp(-\alpha(\lambda) \cdot W)) \quad \dots (2-27)$$

内部量子効率 Q_i は、式(2-18)を用いて次式(2-28)で表すことができる。

$$Q_i(\lambda) = \frac{J_{scn}(\lambda) + J_{scw}(\lambda) + J_{scp}(\lambda)}{qF(\lambda)} \times 100 \quad (\%) \quad \dots (2-28)$$

同様に、外部量子効率 Q_e は、セル表面の光反射率を R とすれば次式(2-29)で表される。

$$Q_e(\lambda) = \frac{J_{scn}(\lambda) + J_{scw}(\lambda) + J_{scp}(\lambda)}{qF(\lambda)} (1 - R(\lambda)) \times 100 \quad (\%) \quad \dots (2-29)$$

本検討では、セル表面光反射率は、分光光度計により測定した値を用いた。図 2-9 に、 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ セル結晶層のウィンドウ層までを成長させたウェハについて、表面光反射率を分光光度計で測定した結果を示す（セル結晶層の詳細については、この後の図 2-11 参照）。

図 2-10 は、試作した $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ セル外部量子効率の測定値に、計算値をフィッティングさせた結果の一例である。計算における主なパラメータは少数キャリア寿命である。同図に実線で示すのが計算値、破線で示すのが実験値である。両者には良い一致がみられたため、計

算時に用いたパラメータの値を本検討における少数キャリア寿命の計算結果とした。

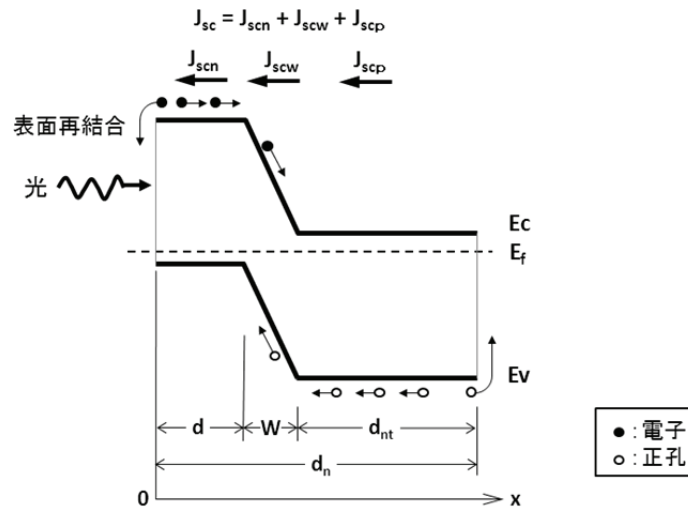


図 2-8 J_{sc} の計算方式説明用セルのバンド構造モデル

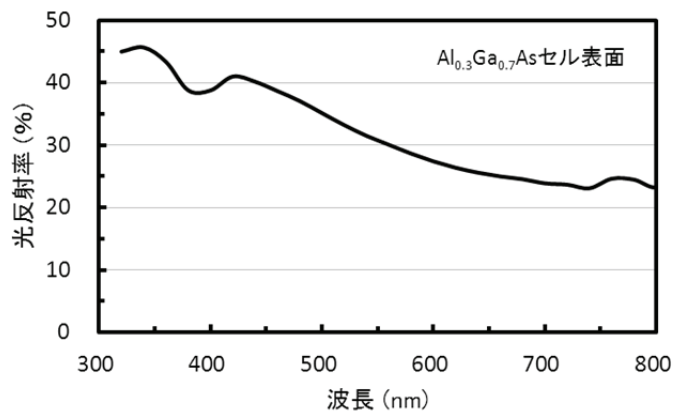


図 2-9 分光光度計による $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ セル表面の光反射率の測定結果 (本図に示す結果を用いて内部量子効率から外部量子効率を求めた。)

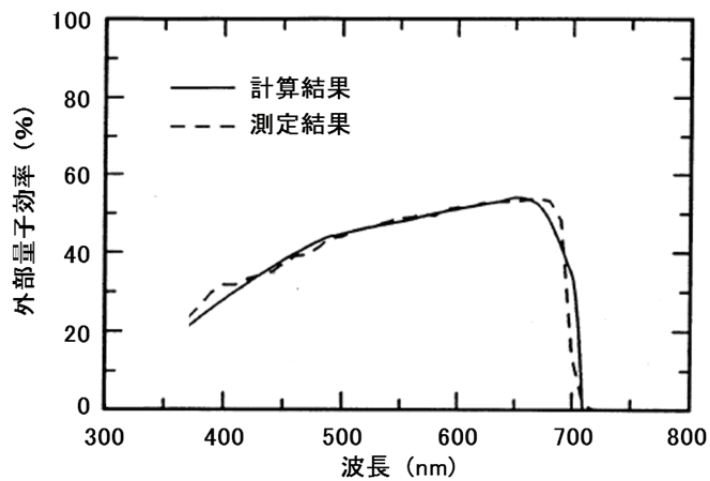


図 2-10 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ セル外部量子効率の計算結果と測定結果の比較

(2) 評価用の試作セル構造

少数キャリア寿命評価用の $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ セルとして、光電変換層を低キャリア濃度の p 型層 (p 型層) で構成した pp'n 構造セル、および低キャリア濃度の n 型層 (n 型層) で構成した pn'n 構造セルを試作した。

図 2-11 に、光電変換層を p 型層で構成した pp'n 構造セルを示す。pp'n 構造セルは、n 型 GaAs 基板上に成長させた n 型 AlGaAs 裏面電界層、n 型 AlGaAs ベース層、p 型 AlGaAs エミッタ層、p 型 AlGaAs エミッタ層、p 型 AlGaAs ウィンドウ層及び p⁺型 GaAs 電極コンタクト層から構成される。n 型裏面電界層は、AlAs 混晶比が 0.4、キャリア濃度が $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の AlGaAs 層を $0.2 \mu\text{m}$ 成長させた。n 型ベース層は、AlAs 混晶比が 0.3、キャリア濃度が $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の AlGaAs 層を $0.4 \mu\text{m}$ 成長させた。p 型エミッタ層は、AlAs 混晶比が 0.3 の AlGaAs 層を $2.2 \mu\text{m}$ 成長させた。この層のキャリア濃度は $3 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ の間で変化させた。p 型エミッタ層は、AlAs 混晶比が 0.3、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の AlGaAs 層を $0.2 \mu\text{m}$ 成長させた。p 型ウィンドウ層は、混晶比が 0.85、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の AlGaAs 層を $0.05 \mu\text{m}$ 成長させた。電極コンタクト層のキャリア濃度は $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、膜厚は $0.3 \mu\text{m}$ とした。このセルの光電変換層は、n 型 AlGaAs ベース層、p 型 AlGaAs エミッタ層および p 型 AlGaAs エミッタ層で構成されるが、それらの結晶層の中で最も厚い p 型 AlGaAs エミッタ層をメインの光電変換層にした。pp'n 構造セルでは、pn 接合はウィンドウ層の表面から約 $2.5 \mu\text{m}$ と深い位置にある。

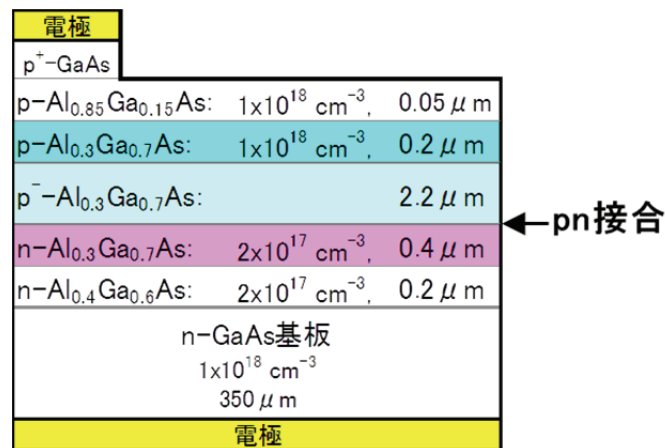


図 2-11 pp'n 構造 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ セルの構成
(p 型 AlGaAs 層を主な光電変換層にすることを狙った構造である。)

図 2-12 は、光電変換層を n 型層で構成した pn'n 構造セルを示すものである。pn'n 構造セルは、図 2-10 に示したセルの p 型 AlGaAs エミッタ層を n 型 AlGaAs ベース層に置き換えた構

成である。n型 AlGaAs ベース層の AlAs 混晶比は 0.3、膜厚は $2.2\ \mu\text{m}$ である。この層のキャリア濃度は 1×10^{17} 、および $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ とした。このセルの光電変換層も、n 型 AlGaAs ベース層、n 型 AlGaAs ベース層および p 型 AlGaAs エミッタ層で構成されるが、それらの結晶層の中で最も厚い n 型 AlGaAs ベース層をメインの光電変換層にした。pnⁿ 構造セルでは、pn 接合はウィンドウ層の表面から約 $0.3\ \mu\text{m}$ と浅い位置にある。

試作した全てのセルについて、結晶層のドーパントとして、p 型層用に Zn、n 型層用に Si をそれぞれ用いた。反射防止膜は形成していない。

電極	
p ⁺ -GaAs	
p-Al _{0.85} Ga _{0.15} As:	$1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, $0.05\ \mu\text{m}$
p-Al _{0.3} Ga _{0.7} As:	$1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, $0.2\ \mu\text{m}$
n ⁻ -Al _{0.3} Ga _{0.7} As:	$2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, $2.2\ \mu\text{m}$
n-Al _{0.3} Ga _{0.7} As:	$2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, $0.4\ \mu\text{m}$
n-Al _{0.4} Ga _{0.6} As:	$2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, $0.2\ \mu\text{m}$
n-GaAs基板 $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ $350\ \mu\text{m}$	
電極	

←pn接合

図 2-12 pnⁿ 構造 Al_{0.3}Ga_{0.7}As セルの構成
(n 型 AlGaAs 層を主な光電変換層にすることを狙った構造である。)

(3) 実験結果および考察

図 2-13 に、ppⁿ 構造 Al_{0.3}Ga_{0.7}As セルの内部量子効率を示す。内部量子効率は、外部量子効率の測定結果に対して、表面光反射損失および電極のシャドウロスを補正したものである。同図には、メインの光電変換層とした p 型 Al_{0.3}Ga_{0.7}As 層のキャリア濃度と、少数キャリア寿命の計算結果とを併記した。本図に示すように、キャリア濃度を低くすることにより、少数キャリア寿命および内部量子効率が大幅に改善される傾向が把握できた。p 型 Al_{0.3}Ga_{0.7}As 層の少数キャリア寿命計算値は、キャリア濃度が $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ で 1.8ns 、 $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ で 2.9ns 、 $3 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ で 4.7ns であった。キャリア濃度を約 1/17 まで低くすることにより、少数キャリア寿命は約 2.6 倍に向上した。また、キャリア濃度が $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ における少数キャリア寿命の計算値 0.5ns と比較すると、キャリア濃度が $3 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ の場合の少数キャリア寿命は約 9.4 倍に向上した。

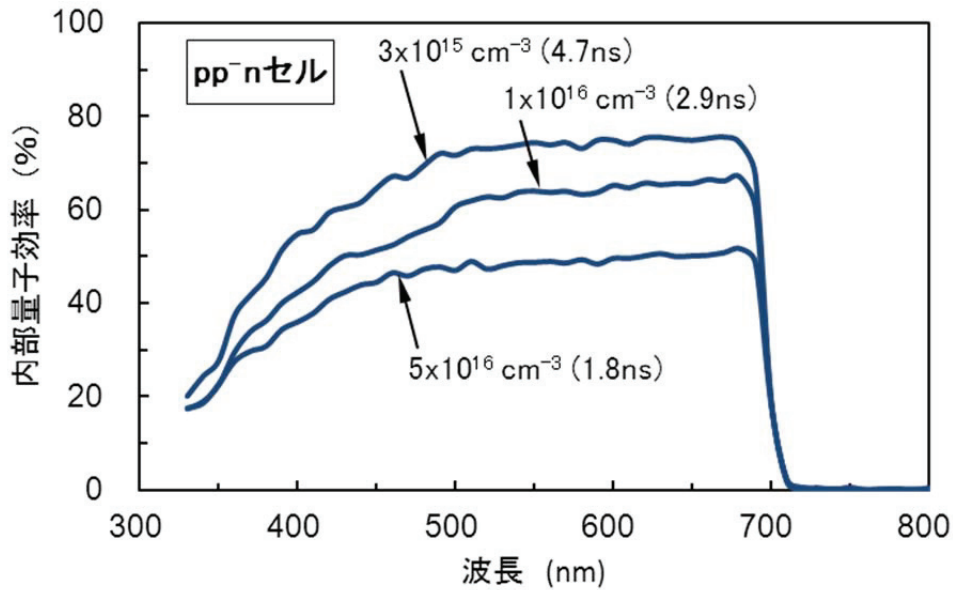


図 2-13 pp-n 構造 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ セルの内部量子効率の測定結果と少数キャリア寿命の計算結果 (p 型 AlGaAs 層の少数キャリア寿命は括弧付き数値で示し、キャリア濃度も併記した。)

図 2-14 に、pn-n 構造 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ セルの内部量子効率を示す。図 2-13 に示した結果と同様に、n 型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層のキャリア濃度を低くすることにより、少数キャリア寿命および内部量子効率が改善される傾向が把握できた。n 型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層の少数キャリア寿命計算値は、キャリア濃度が $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ で 0.3ns、 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ で 0.8ns であった。キャリア濃度を 50% に低くすることにより、少数キャリア寿命は約 2.7 倍に向上した。

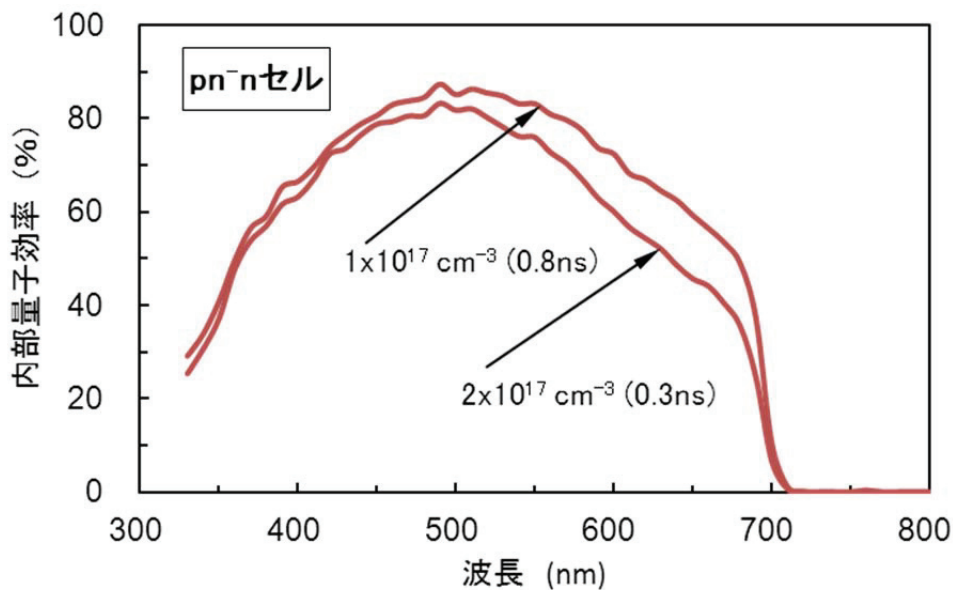


図 2-14 pn-n 構造 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ セルの内部量子効率の測定結果と少数キャリア寿命の計算結果 (n 型 AlGaAs 層の少数キャリア寿命は括弧付き数値で示し、キャリア濃度も併記した。)

GaAs など直接遷移型半導体において、発光再結合が支配的な場合の少数キャリア寿命（発光再結合によるライフタイム τ_r ）は、多数キャリア濃度 N に強く依存し、フォトンリサイクリングの効果を考慮しなければ、両者の関係は定数 B を用いて次式(2-30)で表される[2-22]。

$$\tau_r = \frac{1}{BN} \quad \dots (2-30)$$

式(2-30)における B は、バンド理論により決まるとされ、GaAs の場合 $1 \sim 2 \times 10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$ 程度と報告されている[2-23,24]。図 2-15 に、Ahrenkiel らの報告[2-22]を基に、 $B = 2 \times 10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$ として計算した τ_r と N の関係を示す。本図に示す通り、 N が 1 桁低くなれば τ_r はほぼ 1 桁高くなる関係にあり、 N が $4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 以下では、 τ_r は 1ms を超える値になる。実験データにおいても $N = 2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ で 1ms 程度の値が報告されている[2-25,26]。それらは GaAs に関する報告であるが、本実験で得られた $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層の低キャリア濃度化による少数キャリア寿命向上の効果は、発光再結合の減少が支配的な要因では無い可能性がある。

図 2-16 は、Ahrenkiel らがサマライズした $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($0 < x < 0.4$) に関する τ の測定値[2-13,15~17,27]を示すものである[2-22]。同図には、 p -型 AlGaAs 層に関する今回の実験結果も併記した。 τ の評価方法が異なるため単純な比較はできないが、本実験で得られた p -型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層の少数キャリア寿命は妥当なレベルに達していると考えられる。一方、 n -型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層の少数キャリア寿命は、図 2-16 に示した τ の範囲よりも 1 桁低いレベルであり、大幅な改善が必要なことが示唆された。

本実験対象の n -型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層では、禁制帯中の深い準位を介したショックレイ・リードホール型の非発光再結合が支配的な可能性がある。その場合、結晶層内部（バルク）の非発光再結合による少数キャリア寿命 $\tau_{\text{nr}}b$ は、次式(2-31)により表される。

$$\tau_{\text{nr}}b = \frac{1}{N_t \sigma v_{\text{th}}} \quad \dots (2-31)$$

ここに、

N_t : 再結合中心（欠陥）の密度

σ : 再結合中心の捕獲断面積

v_{th} : キャリアの熱速度

である。

n -型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層の非発光再結合中心は、Si ドーパントに係る DX センタと推察される。DX センタの密度は、Si ドーパント濃度と正の相関がある。従って、 n -型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層の低キャリア濃度化により少数キャリア寿命が向上したのは、Si のドーパ量を減らしたことによ

る DX センタの減少と考えられる。

以上述べたように、AlGaAs セル光電変換層の低キャリア濃度化により、光電変換層の少数キャリア寿命が大幅に向上し、セルの内部量子効率が改善できることが確認できた。しかし、n型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層の少数キャリア寿命は、その値自体が低く、AlGaAs セルの高効率化に向けて大幅な向上が必要なが示された。n型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層における少数キャリアの再結合中心は、Si ドープメントに係る DX センタと予想されるため、その影響を回避するための対策が必要と考えられる。

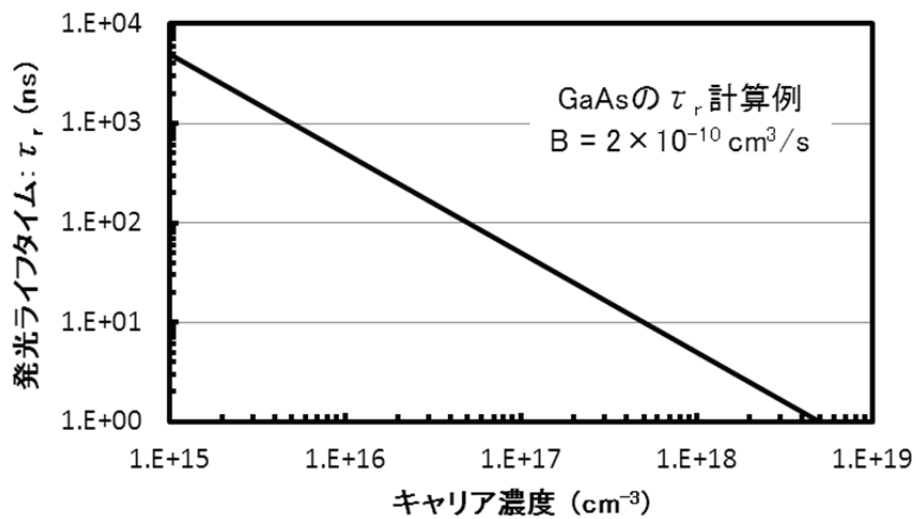


図 2-15 発光再結合が支配的な場合のライフタイム τ_r と多数キャリア濃度 N の関係 (Ahrenkiel らの報告[2-22]を基にした理論値を示す。)

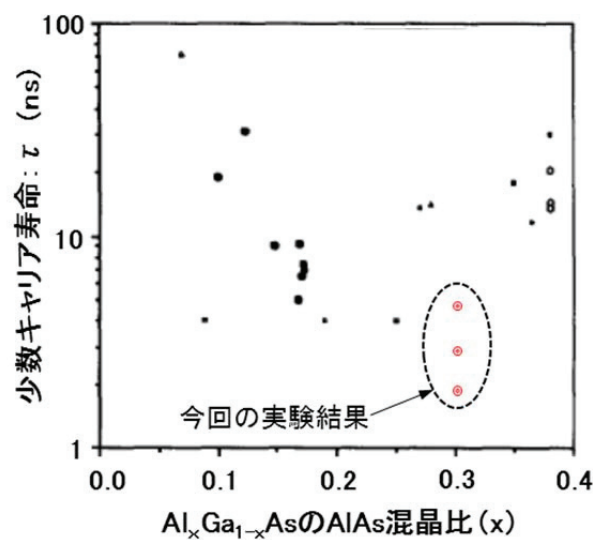


図 2-16 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($0 < x < 0.4$) に関する τ の測定値[2-22] (本研究で得られた p 型 AlGaAs 層の少数キャリア寿命を併記した。)

2.5.3 AlGaAs セルの新規構造の検討

(1) pp̄n̄n 構造 AlGaAs セルの提案

前節で述べた通り、低キャリア濃度化により AlGaAs セル光電変換層の少数キャリア寿命およびセル内部量子効率の向上を確認することができた。しかし、pp̄n̄n 構造あるいは pn̄n̄n 構造セルで高い効率を得ることは難しいと予想される。

図 2-11 に示すように、pp̄n̄n 構造セルは pn 接合が AlGaAs ウィンドウ層表面から約 $2.5\ \mu\text{m}$ と深くなる。そのため、図 2-13 に示すように、バンドギャップから計算される吸収端波長 (690nm) 付近と比べて、400~500nm における内部量子効率が制限を受けていると考えられる。一方、pn̄n̄n 構造セルは、pn 接合が約 $0.3\ \mu\text{m}$ と浅くなるため吸収端波長付近の内部量子効率に顕著な低下が見られる。それらを改善するために、pp̄n̄n 構造、pn̄n̄n 構造セルにおいて、p̄型層および n̄型層を薄くすることが考えられるが、その場合は光電変換層の光吸収量が低下し光の透過損失が増加する方向になる。従って、pp̄n̄n 構造および pn̄n̄n 構造セルは、少数キャリア寿命の改善効果を十分に活かすためには不十分といえる。

pn 接合の深さが、p̄型層および n̄型層の少数キャリア寿命に基づき、最適な値に設定できれば、セルの内部量子効率がさらに改善できる可能性がある。そこで、pn 接合の位置を自由に設定可能なセルとして、pp̄n̄n 構造を提案した。その概念を図 2-17 に示す三つの模式図 ((a)~(c)) を用いて説明する。各模式図は、図 2-11 および 2-12 に示したセル構造を基本にしており、図中の「p」、「p̄」、「n̄」、「n」は、それぞれ p 型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ エミッタ層、p̄型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ エミッタ層、n̄型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ベース層および n 型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ベース層を示す。

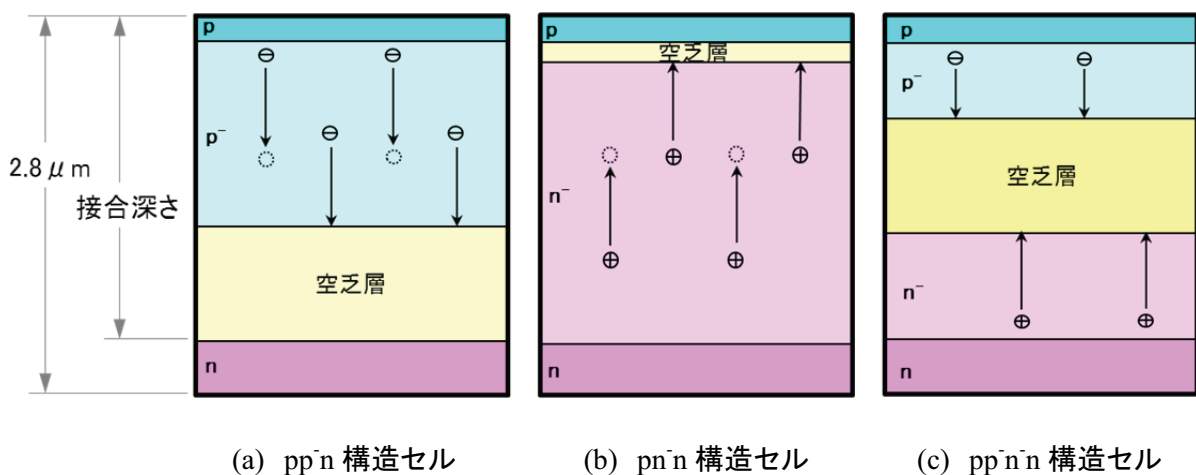


図 2-17 pp̄n̄n、pn̄n̄n および pp̄n̄n 構造セルの動作説明図

図 2-17(a)は、pp̄n̄n 構造セルの動作を説明する模式図である。この構造では pn 接合が深い

め、p層の浅い位置で励起された電子が空乏層に到達できず（起電力に寄与できず）に、同層の中で正孔と再結合する。(b)は、pn構造セルの動作説明図である。この構造ではpn接合が浅いため、n層の深い位置で励起された正孔が空乏層に到達せずに、同層の中で電子と再結合する。(c)は、新規なpp̄n̄n構造セルの動作概念を説明する模式図である。この構造ではpn接合の深さが自由に設定できるため、p層、n層で励起された電子および正孔が空乏層に到達する確率が大きくなると予想される。その効果により、セルの内部量子効率および性能の大幅な向上が期待できる。そこで、pp̄n̄n構造セルについて、最適な接合深さを計算するとともに、セルの試作および評価を実施した。

(2) pp̄n̄n構造セルのpn接合深さの最適化

接合深さの最適化は、計算により実施した。セル効率と接合深さの関係をPC-1Dにより計算し、最も高い効率が得られた接合深さを最適値にした。計算に用いたpp̄n̄nセルの構成を図2-18に示す。同図に示すように、p型Al_{0.3}Ga_{0.7}As層（エミッタ層）、p̄型Al_{0.3}Ga_{0.7}As層（エミッタ層）およびn型Al_{0.3}Ga_{0.7}As層（ベース層）で構成した光電変換層と、n型Al_{0.4}Ga_{0.6}As層（裏面電界層）からなるpp̄n̄n構造とした。pp̄n̄nおよびpn̄n構造の検討では、n型Al_{0.3}Ga_{0.7}As層（ベース層）を構成に加えたが、この層は少数キャリア寿命が0.3nsと短いため光電変換層には用いないことにした。光電変換層の合計厚さは、図2-7に示したpn接合セルと同じ2.5μmにした。接合深さは、p型Al_{0.3}Ga_{0.7}As層とp̄型Al_{0.3}Ga_{0.7}As層の厚さの合計とし、前者の厚さは0.1μmに固定した。p型Al_{0.3}Ga_{0.7}As層の厚さも本検討当初は0.2μmで進めたが、少数キャリア寿命が0.5nsと短いため、セルの直列抵抗による損失が顕著にならない範囲で薄くした。セル表面の反射防止膜は形成しない構造とし、効率は真性効率で計算した。

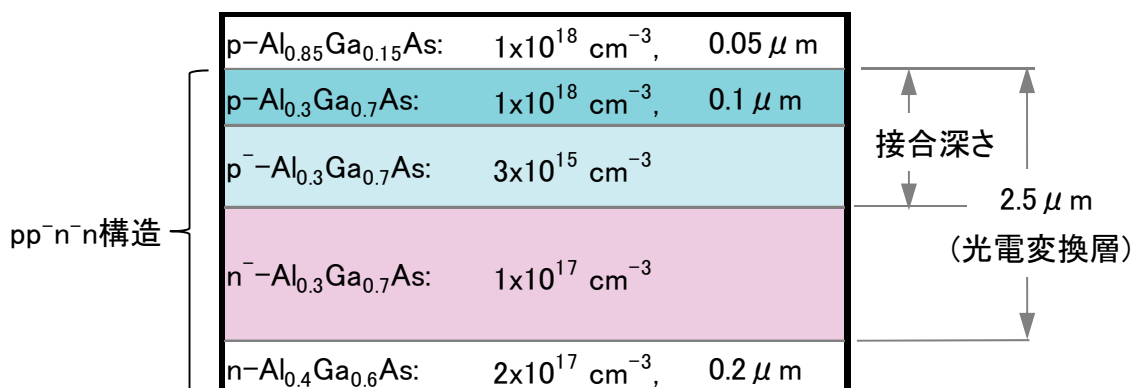


図 2-18 真性効率の計算に用いた pp̄n̄n 構造 Al_{0.3}Ga_{0.7}As の構成
(本構成によりセル真性効率と接合深さとの関係を計算した。)

図 2-19 に、pp⁻n⁻n 構造セルについて、真性効率と接合深さの関係を計算した結果を示す。本図に示す通り、接合深さが 0.8 μm のときに真性効率は極大となりその値は約 14.1%であった。また、0.8 μm よりも接合が浅い場合に比べて、深い方が効率は高い傾向が得られた。それは、前者の場合は少数キャリア寿命が 0.8ns と短い n 型 Al_{0.3}Ga_{0.7}As 層が厚くなり、後者の場合は少数キャリア寿命が 4.7ns と長い p 型 Al_{0.3}Ga_{0.7}As 層が厚くなるためと考えられる。本計算結果から、接合深さを 0.8 μm としセルの試作を行った。

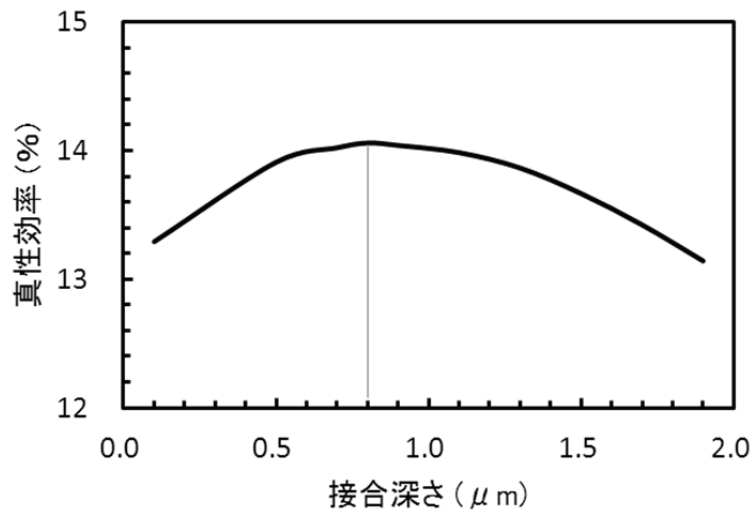


図 2-19 pp⁻n⁻n 構造 Al_{0.3}Ga_{0.7}As セルの真性効率と接合深さの関係(計算結果)

図 2-20 に、試作した pp⁻n⁻n 構造 Al_{0.3}Ga_{0.7}As セルの結晶層の構成を示す。本セルは、n 型 GaAs 基板上に成長させた n 型 AlGaAs 裏面電界層、n 型 AlGaAs ベース層、p 型 AlGaAs エミッタ層、p 型 AlGaAs エミッタ層、p 型 AlGaAs ウィンドウ層及び p⁺型 GaAs 電極コンタクト層で構成した。n 型裏面電界層は、AlAs 混晶比が 0.4、キャリア濃度が $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の AlGaAs 層を 0.2 μm 成長させた。n 型ベース層は、AlAs 混晶比が 0.3、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の AlGaAs 層を 1.7 μm 成長させた。p 型エミッタ層は、AlAs 混晶比が 0.3、キャリア濃度が $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ の AlGaAs 層を 0.7 μm 成長させた。p 型エミッタ層は、AlAs 混晶比が 0.3、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の AlGaAs 層を 0.1 μm 成長させた。p 型ウィンドウ層は、混晶比が 0.85、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の AlGaAs 層を 0.05 μm 成長させた。電極コンタクト層のキャリア濃度は $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、膜厚は 0.3 μm とした。結晶層を成長させた後、セルを形成し特性を評価した。結晶層のエピタキシャル成長、セル形成および特性評価の方法については、本章「2.3 実験方法の総説」で述べた通りである。ただし、セルは、表面の反射防止膜を形成しない状態で特性を評価した。

電極		
p ⁺ -GaAs		
p-Al _{0.85} Ga _{0.15} As:	1x10 ¹⁸ cm ⁻³ ,	0.05 μm
p-Al _{0.3} Ga _{0.7} As:	1x10 ¹⁸ cm ⁻³ ,	0.1 μm
p ⁻ -Al _{0.3} Ga _{0.7} As:	3x10 ¹⁵ cm ⁻³ ,	0.7 μm
n ⁻ -Al _{0.3} Ga _{0.7} As:	1x10 ¹⁷ cm ⁻³ ,	1.7 μm
n-Al _{0.4} Ga _{0.6} As:	2x10 ¹⁷ cm ⁻³ ,	0.2 μm
n-GaAs基板 1x10 ¹⁸ cm ⁻³ 350 μm		
電極		

図 2-20 試作した pp⁻n⁻n 構造 Al_{0.3}Ga_{0.7}As セルの構造
(接合深さ最適化の計算結果を基に p⁻型層の厚さを 0.7 μm にした。)

(3) セルの特性評価結果および考察

表 2-3 に、光照射時の電流電圧特性から測定した pp⁻n⁻n 構造 Al_{0.3}Ga_{0.7}As セルの性能パラメータを示す。比較のため、本検討初期に試作した pn 接合セル (図 2-7) の性能パラメータを併記する。本表に示すように、pp⁻n⁻n 構造 Al_{0.3}Ga_{0.7}As セルの開放電圧、短絡電流密度として、それぞれ 1.28V および 11.9mA/cm² の値が得られた。pn 接合セルと比較すると、開放電圧で約 2%、短絡電流密度で約 20% の向上がみられた。それらの向上、特に短絡電流密度の大幅な向上は、低キャリア濃度化した p⁻型層および n⁻型層を光電変換層に適用したことにより、接合構成層の少数キャリア寿命が向上した効果と考えられる。一方、接合の熱平衡状態におけるビルトインポテンシャルの計算値は、pn 接合セルの 1.70V に対して pp⁻n⁻n 構造セルは 1.53V であり、約 0.27V 低下した。開放電圧の向上が、短絡電流密度に比べて僅かであったのは、ビルトインポテンシャルが低下したためと考えられる。曲線因子は、pp⁻n⁻n 構造セルが 0.87、pn 接合セルが 0.84 であった。両者の違いは、並列抵抗に顕著な差がみられなかったことから、直列抵抗の差によるものと推察されるがその要因は不明である。pp⁻n⁻n 構造セルの真性効率は 13.2% であり、pn 接合セルの 10.4% に比べて約 1.27 倍に向上した。これは、前述したように少数キャリア寿命の向上により、pp⁻n⁻n 構造セルの短絡電流密度が大幅に改善された効果といえる。

表 2-3 Al_{0.3}Ga_{0.7}As セル性能パラメータの測定結果

項目	記号	性能パラメータ	
		pp ⁻ n ⁻ n構造	pn接合
開放電圧 (V)	Voc	1.28	1.26
短絡電流密度 (mA/cm ²)	Jsc	11.9	9.9
曲線因子	FF	0.87	0.84
真性効率 (%)	η	13.2	10.4

図 2-21 は、pp⁻n⁻n 構造セルの内部量子効率の測定結果を pn 接合セルと比較して示すものである。実線で示すのが前者、破線で示すのが後者の内部量子効率である。内部量子効率の測定結果をセル表面の光反射率の測定結果を基に補正し、補正後の値から積分により計算した短絡電流密度の値は、表 2-3 に記載した短絡電流密度の結果とよく一致した。本図に示すように、pp⁻n⁻n 構造の適用により、セルの感度波長域全体にわたり内部量子効率が大幅に向上することが確認できた。その向上の要因として、前述した低キャリア濃度化により少数キャリア寿命が長くなったことに加えて、空乏層幅が広がった効果も考えられる。

図 2-22 に、熱平衡状態におけるセルのバンド構造を示す。同図の(a)は pn 接合セル、(b)は pp⁻n⁻n 構造セルのバンド構造図である。前者の接合における空乏層幅は約 0.1 μm と計算される。p 型、n 型 Al_{0.3}Ga_{0.7}As 層厚さは、それぞれ 0.5 および 2.0 μm である。従って、p 型層の表面近傍で光励起された電子、および n 型層の深い位置で光励起された正孔は、空乏層に到達する前に再結合する確率が高いと考えられる。

一方、pp⁻n⁻n 構造の場合は、p 型層と n 型層による pn 接合の空乏層は、主に前者の方向に広がり、その幅は約 0.8 μm と計算される。従って、バンド構造図(b)に示すように、p 型層は全て空乏化していると考えられる。空乏化した p 型層で励起された電子と正孔は、強い内部電界を受けて n 型層および p 型層へ移動するため、高い確率でセル起電力に寄与すると考えられる。本検討で設定した p 型の厚さ (0.7 μm) は、図 2-19 に示した最適接合深さの計算結果に基づくものである。その計算において、セル真性効率が極大値を示した接合深さは p 型 Al_{0.3}Ga_{0.7}As 層が空乏化を保つ最大厚さと考えられ、その厚さは、前述した空乏層幅の計算値 (0.8 μm) とほぼ一致した。

以上述べたように、pp⁻n⁻n 構造を適用することにより Al_{0.3}Ga_{0.7}As セルの性能パラメータが改善されることが確認できた。特に、短絡電流密度は、従来の pn 接合セルに比べて約 20% と大幅に高くなった。その結果を反映して、セルの真性効率は約 1.27 倍に向上した。性能パ

ラメータが改善された要因として、第一に、pn 接合構成層の少数キャリア寿命が、p 型側で約 9.4 倍、n 型側で約 2.7 倍に長くなったことが挙げられる。第二に、低キャリア濃度化の結果として、p 型層自体が空乏化し、光励起キャリアの収集効率が向上したと考えられる。しかし、n 型層の少数キャリア寿命は、0.8ns と依然として低くさらなる改善が必要である。

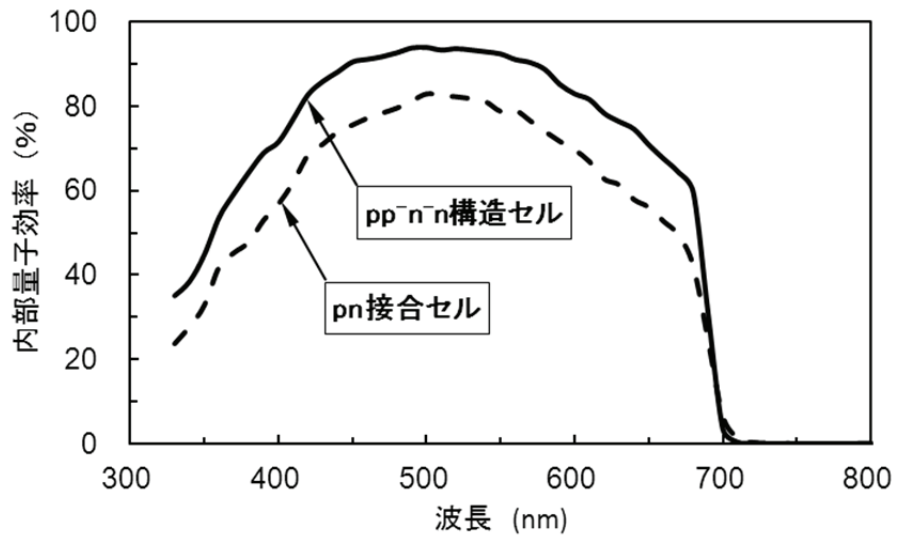
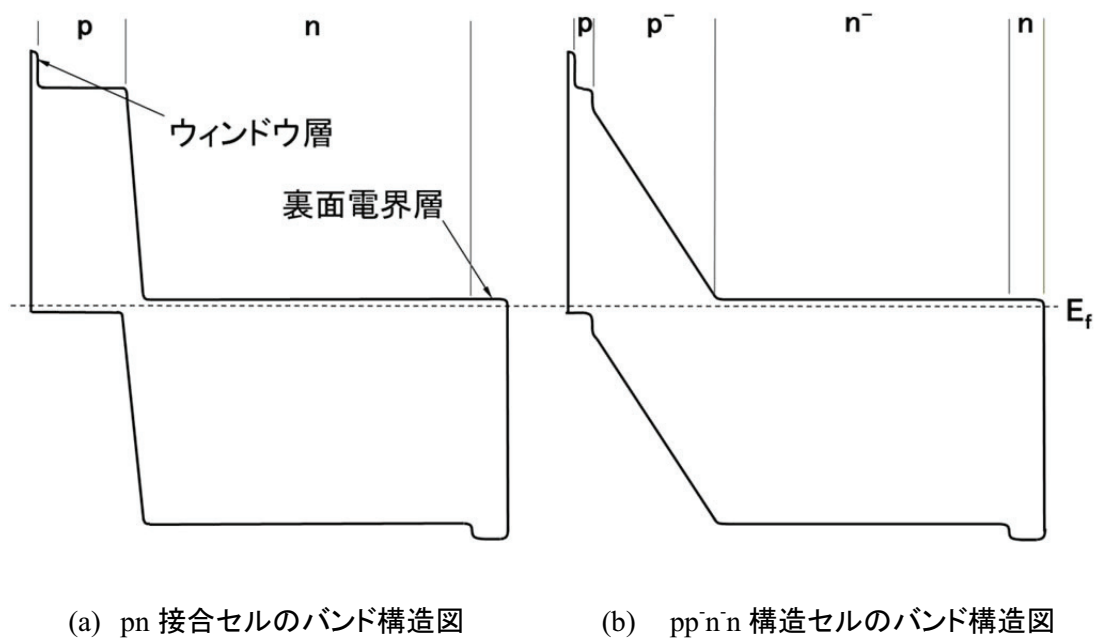


図 2-21 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ セル内部量子効率の測定結果
($\text{pp}^-\text{n}^-\text{n}$ 構造セル(実線)と pn 接合セル(破線)を比較して示す。)



(a) pn 接合セルのバンド構造図

(b) $\text{pp}^-\text{n}^-\text{n}$ 構造セルのバンド構造図

図 2-22 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ セルのバンド構造図

2.6 n 型 AlGaAs 層の結晶品質改善

2.6.1 目的

前節で述べたように、多数キャリア濃度を下げることにより、セル光電変換層の少数キャリア寿命の大幅な向上を確認することができた。しかし、n 型 AlGaAs 層については少数キャリア寿命が依然として短く、その改善が大きな課題として残されていた。本検討では、少数キャリア寿命が短い要因として n 型ドーパントに起因する DX センタ（電子トラップ）に注目し、その発生の低減により結晶品質を改善することで少数キャリア寿命を長くするとともに、セル効率をさらに向上させることを目的にした。また積層セルへの適用に配慮し、光電変換層として $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ ($E_g=1.87\text{eV}$) を対象として検討を行うことにより、広バンドギャップ AlGaAs セルでの高効率の実現を目指した。

2.6.2 n 型 AlGaAs 層の品質改善に向けた課題と検討方向

(1) DX センタの性状

DX センタは、III-V 族化合物半導体の禁制帯中にドナーが形成する深い準位として知られており、以下①、②の特徴的な現象がある。

① 低温において永久的な光伝導がみられる。

② DX センタの光学的、熱的イオン化エネルギーにおいて前者が後者より著しく大きい。

それらの現象を説明するため、Lang らにより配位座標モデルが提唱された[2-28,29]。その後、ドナーである Si が、ホストである III 族原子の結晶位置から大きく変位するという「大きな格子緩和モデル」として、DX センタに係る現象が説明されている。図 2-23 は、Si をドーピングした n 型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ について報告された伝導帯の配位座標モデルを模式的に示すものである[2-30]。まず、同図を用いながら、上記①、②の現象を説明する。

常温において、DX センタは、 U_T あるいは U_L の最小エネルギー (E_{cT} および E_{cL}) から電子をトラップした状態にある。トラップされた電子は、主に U_{DX} の最小エネルギー (E_{DX}) に存在する。その状態の n 型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ の導電率は、Si のドーピング量から期待される値よりもかなり（例えば 1 桁）低い。対象の n 型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ を十分に低い温度（例えば 77K）まで下げると、導電率はさらに低下する。そこに、 E_{ph} 以上のエネルギーを持つ光を照射すると、DX センタにトラップされていた電子が励起され E_{cT} に移る。その電子は、低温状態にあるため、キャプチャバリア E_β を超えることができず DX センタにトラップされない。その状態の n 型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ の導電率は、Si のドーピング量から期待される値となり、低温に保たれる限り維持される。これが、上記①の説明である。温度を常温に戻すと電子は熱的エネルギーで E_β を超え、再び DX センタにトラップされる。逆に、トラップされた電子は、 E_γ よりも大きな熱的エネルギーを受けると E_{cL} に移る。本図に示すように、 E_γ は E_{ph} よりも低く、 $E_\gamma \ll E_{ph}$ の関

係にある。これが上記②の説明である。

DX センタのデバイス特性に対する影響については、高電子移動度トランジスタや LED の低温における性能低下が報告されている[2-30]。太陽電池の分野においても、図 2-24 に示すように、DX センタが再結合中心となり、n 型 AlGaAs 層の少数キャリア寿命を短くすることが考えられる。

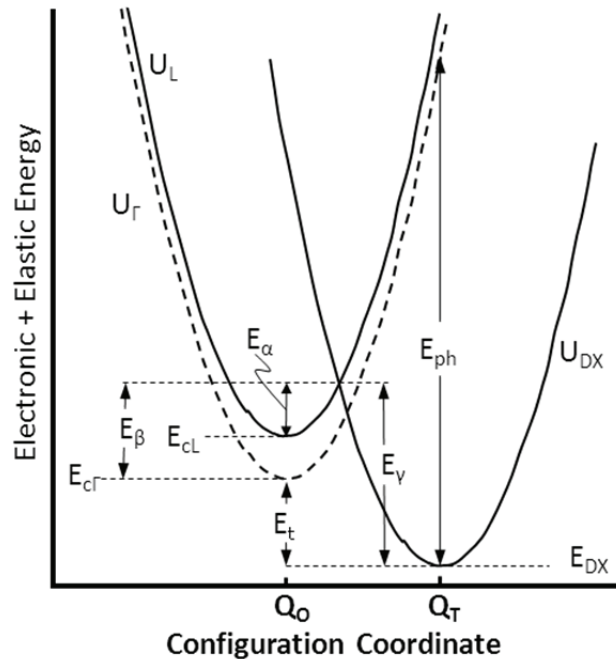


図 2-23 Si ドープ n 型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ の伝導帯の配位座標モデル[2-30]

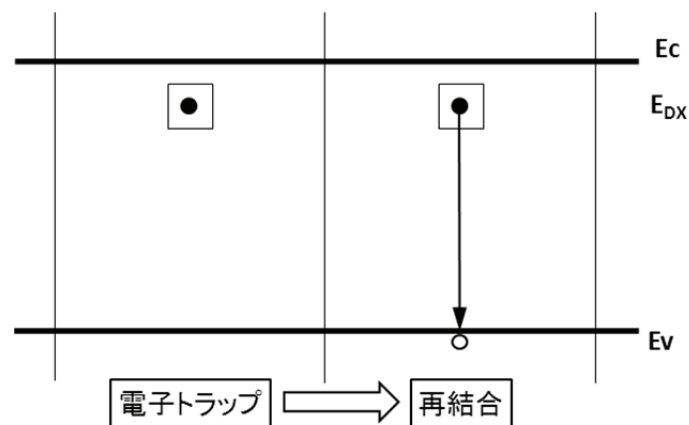


図 2-24 DX センタを介した電子-正孔再結合の説明図

(2) n 型 AlGaAs 層の品質改善に向けた課題

Si をドープした n 型 AlGaAs 層の問題を表す実験結果例を図 2-25 に示す。同図は、時間分解フォトルミネッセンス法により測定した n 型 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 層 (キャリア濃度: $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)

のフォトルミネッセンス減衰特性を示すものである。(時間分解フォトルミネッセンス法の詳細については本節の中で後述する。)本図に示す通りフォトルミネッセンスライフタイム(τ_{PL})は、0.3ns以下と非常に短い値であった。 τ_{PL} は、バルク内(結晶層内)および界面の再結合による損失を含めた実効的な少数キャリア寿命である。

$Al_{0.36}Ga_{0.64}As$ セルで高い効率を実現するためには、光電変換層であるn型 $Al_{0.36}Ga_{0.64}As$ 層の背面に裏面電界層を設ける必要がある。裏面電界層は、n型 $Al_{0.36}Ga_{0.64}As$ ベース層で光励起された正孔をpn接合側に押し戻し光起電力に寄与させる機能を持つ。セルの高効率化における重要度は、光電変換層と同レベルに位置付けられる。裏面電界層は、正孔に対するポテンシャル障壁を確保する観点から、AlAs混晶比を0.4以上に、かつキャリア濃度を $1 \times 10^{17} cm^{-3}$ 以上に高くする必要がある。図2-25に示した結果は、n型 $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$ 層にDXセンタが高密度に存在し、それらが少数キャリアの再結合中心になっていることを示唆する。従って、裏面電界層、ベース層を含めたn型AlGaAs層についてDXセンタの発生を抑止し、それらの少数キャリア寿命を向上させることが本検討の重要な課題に挙げられる。

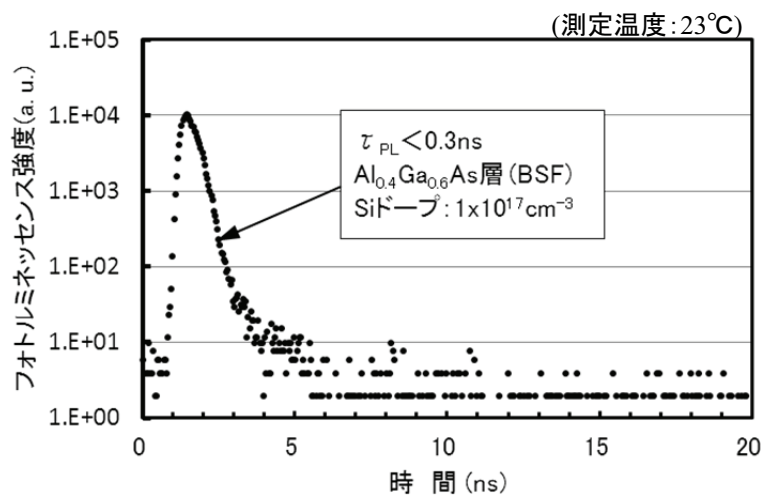


図 2-25 時間分解 PL 法により測定した n 型 $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$ 層のフォトルミネッセンス減衰特性

(3) 検討方向

Si ドープ n 型 AlGaAs 層の DX センタの影響を緩和させる方法は、主に電子デバイスの研究分野で進められた。これまでに、n 型 AlGaAs 層と、隣接する結晶層との間にアンドープ AlGaAs 層[2-31]や、超格子層[2-32,33]を設ける方法や、Si に加えて B をドープして n 型 AlGaAs 層を形成する方法[2-34]などが報告されている。本検討では、AlGaAs の禁制帯において伝導帯の最小エネルギーから比較的浅い位置に DX センタを形成するドーパントの Se [2-30]に注目した。

n型 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の伝導帯の最小エネルギーを基準とする DX センタの最小エネルギー E_{DX} の深さ E_t は、次式(2-32)および(2-33)で表される。

$$E_t = E_\gamma - E_\beta \cong E_\gamma - E_\alpha - E_{L\Gamma} \quad (x < 0.4) \quad \dots (2-32)$$

$$E_t = E_\gamma - E_\beta \cong E_\gamma - E_\alpha - E_{LX} \quad (x > 0.4) \quad \dots (2-33)$$

ここに、

$E_{L\Gamma}$: Γ と L の各伝導帯最小エネルギーの差の絶対値

E_{LX} : L と X の各伝導帯最小エネルギーの差の絶対値

E_α : キャプチャバリア E_β と、 $E_{L\Gamma}$ または E_{LX} との差の絶対値

である。

図 2-26 に、Se、Si が AlGaAs の禁制帯に形成する DX センタおよび AlGaAs 伝導帯の最小エネルギーと AlAs 混晶比 x との関係を示す。同図に示すように、 AlAs 混晶比が 0.3~0.7 の範囲において、Se は、禁制帯中に DX センタを形成する。しかし、Se による DX センタのレベルは、Si に比べると伝導帯の最小エネルギーから 90meV 浅い位置になる。従って、Se ドープの場合は、DX センタが電子に占有される確率が減り、少数キャリアである正孔の再結合中心になる可能性が減少することが期待できる。また、Se の原料ガスであるセレン化水素は、6N 以上と高純度なものが比較的安価に入手可能であり、経済性の面でも優れている。

本検討では、まず、n 型ドーパントとして Se を選択し、それを適用した n 型 AlGaAs 層の少数キャリア寿命評価を実施した。

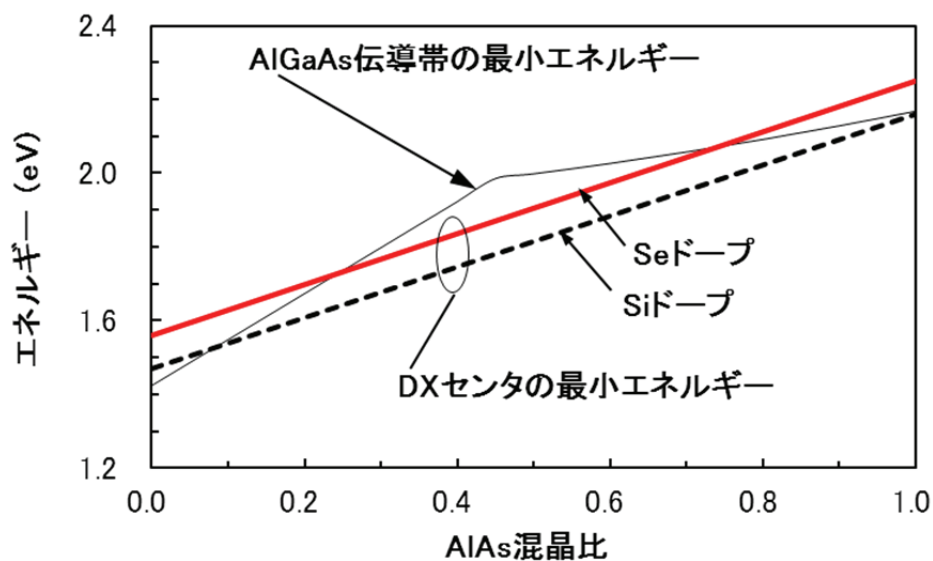


図 2-26 DX センタ及び AlGaAs 伝導帯の最小エネルギーと AlAs 混晶比との関係

2.6.3 Se ドープ n 型 AlGaAs 層の評価

(1) 時間分解フォトルミネッセンス法による少数キャリア寿命評価方法

本検討では、少数キャリア寿命の評価方法として時間分解フォトルミネッセンス (PL) 法を用いた。ここでは、まず、評価方法の概念を説明した後、本検討に用いた具体的な評価方法を述べる。

時間分解 PL 法により測定されるフォトルミネッセンスの減衰時間は、フォトルミネッセンスライフタイム (τ_{PL}) と呼ばれ、大きくは式(2-30)に示した発光再結合によるライフタイム (τ_r)と、非発光再結合によるライフタイム(τ_{nr})の二つの要素に分解され次式(2-34)により表される[2-22]。

$$\frac{1}{\tau_{PL}} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad \dots (2-34)$$

τ_r は、式(2-30)から次式(2-35)で表される。

$$\frac{1}{\tau_r} = BN \quad \dots (2-35)$$

式(2-35)における多数キャリア濃度 N は、光励起された過剰キャリアの濃度も含んだ値である。また、同式はフォトンリサイクリングの効果を考慮しない場合であり、その効果が大きい場合は、 τ_r にフォトンリサイクリングファクター ϕ を乗じた値を用いる[2-26]。

$$\frac{1}{\tau_r} \rightarrow \frac{1}{\phi\tau_r} \quad \dots (2-36)$$

非発光再結合によるライフタイム(τ_{nr})は、バルク内 (結晶層内部) および界面 (または表面) の非発光再結合成分に分解され、次式(2-37)で表される。

$$\frac{1}{\tau_{nr}} = \frac{1}{\tau_{nrb}} + \frac{1}{\tau_{nri}} \quad \dots (2-37)$$

ここに、

τ_{nrb} : バルク内の非発光再結合によるライフタイム

τ_{nri} : 界面または表面での非発光再結合によるライフタイム

である。

τ_{nrb} は、さらに、禁制帯中の深い準位を介したショックレイ・リードホール型の非発光再結合と、オージェ遷移による再結合に分解され次式(2-38)で表される。

$$\frac{1}{\tau_{nrb}} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{AUG}} \quad \dots (2-38)$$

ここに、

τ_{SRH} : ショックレイ・リードホール型の再結合によるライフタイム

τ_{AUG} : オージェ遷移による再結合ライフタイム

である。

一方、界面再結合によるライフタイム τ_{nri} は、 $S < D/de$ という条件の基で次式(2-39)で表される。

$$\frac{1}{\tau_{nri}} = \frac{2S}{d_e} \quad \dots (2-39)$$

ここに、

D : 拡散定数

S : 界面再結合速

d_e : 結晶層の厚さ

である。

以上述べたように、光励起キャリアの再結合にはいくつかの因子が絡んでおり、少数キャリア寿命を精度よく評価するためにはそれらの因子を考慮しながら研究を進める必要がある。

しかし、本検討においては、 Se および Si をドープした $AlGaAs$ 結晶層について、バルク内のライフタイム (τ_b) と界面再結合速度 (S)、それぞれの差を見極めることを優先の目的とし、Ahrenkiel らが用いたシンプルな方法[2-17]で τ_{PL} を解析することにした。本検討では、次式 (2-40) を用いて、 $AlGaAs$ 結晶層の τ_b および S を評価した。

$$\frac{1}{\tau_{PL}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2S}{d_e} \quad \dots (2-40)$$

本検討の具体的な評価方法について、以下、サンプルの概略構造、 τ_{PL} を基にした τ_b と S の導出および測定装置の順に説明する。

図 2-27 は、サンプルの概略構造を示すものである。 $AlGaAs$ のフリーな表面は、表面再結合速度が $10^5 \sim 10^6 \text{cm/s}$ オーダーと極めて高いといわれており、そのままでは τ_b と S とを分離して把握することが困難となる。そこで、被測定層の $Al_xGa_{1-x}As$ をそれよりも広バンドギャップの $Al_yGa_{1-y}As$ クラッド層で挟み込んだダブルヘテロ構造サンプル ($y > x$) を作製し測定に用いた。この構成により被測定層の界面再結合速度は、 $10^3 \sim 10^4 \text{cm/s}$ オーダーまで低くな

り τ_b と S とを分離して把握することが可能になる[2-35]。DH サンプルは、被測定層の厚さ d_e を変えた数種類のを準備した。

図 2-28 は、 τ_{PL} の測定値から、 τ_b と S の導出方法を説明する図である。まず、縦軸に τ_{PL} の逆数、横軸に被測定層厚さ (d_e) の逆数を取り、各サンプルの測定値をプロットする。次に、プロット間を近似直線で結ぶ。このようにして得られた直線の y 切片が τ_b になる。また、その直線の傾きから S が求められる。1 組の τ_b と S の測定は、被測定層厚さ (d_e) を変えた 3~5 種類作製して実施した。

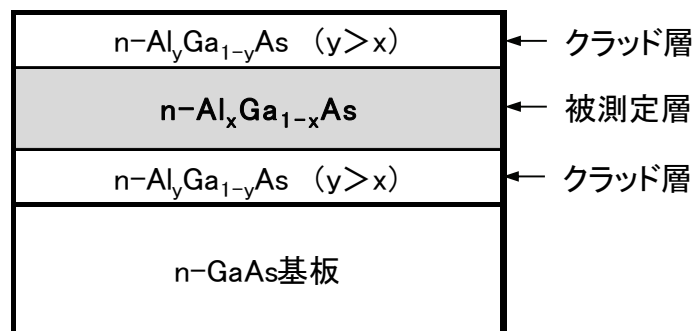


図 2-27 時間分解 PL 法による少数キャリア寿命測定用サンプルの概略構成

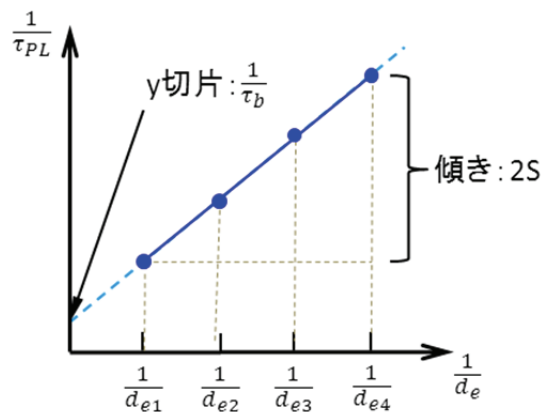


図 2-28 τ_{PL} 測定値を基にした τ_b と S の導出方法説明図

図 2-29 に、本検討に用いた時間分解 PL 測定装置の構成を示す。この装置は、浜松ホトニクス株式会社殿が、「ストリークカメラシステム」として提供したものである。本測定装置は、励起用光源部、分光器、ストリークスコープ及びデータ処理系から構成される。励起用

光源にはAlGaAs系半導体レーザーまたは窒素レーザー励起の色素レーザーを用いた。動作を簡単に説明すると、まず、レーザーのパルス光をサンプルに照射する。サンプルから放射されたフォトルミネッセンス光は、分光器を経由して光電面（PS）に入射し、ここで光電子に変換される。これらの光電子は加速電極（AE）で加速され、一対の偏向電極（DE）の間を通過する。この通過の瞬間に高速掃引電圧が偏向電極に印加され、光電子の軌道を図の上から下方向へ掃引する。掃引された光電子はマイクロチャンネルプレートにより増幅され、蛍光面で光学像に変換される。このようにして時間軸を空間軸に変換することによって、光子が光電面に到達した時間とその数をストリーク像及びその輝度からそれぞれ知ることができる。こうして得られたストリーク像をCCDカメラで読み出し、フレームメモリに積算する。積算されたデータをレーザーパルス光の波形を基に補正し、得られたPL光の減衰特性からフォトルミネッセンスライフタイム(τ_{PL})を決定する。本研究におけるPL光減衰特性の測定は、温度23°Cにて実施した。

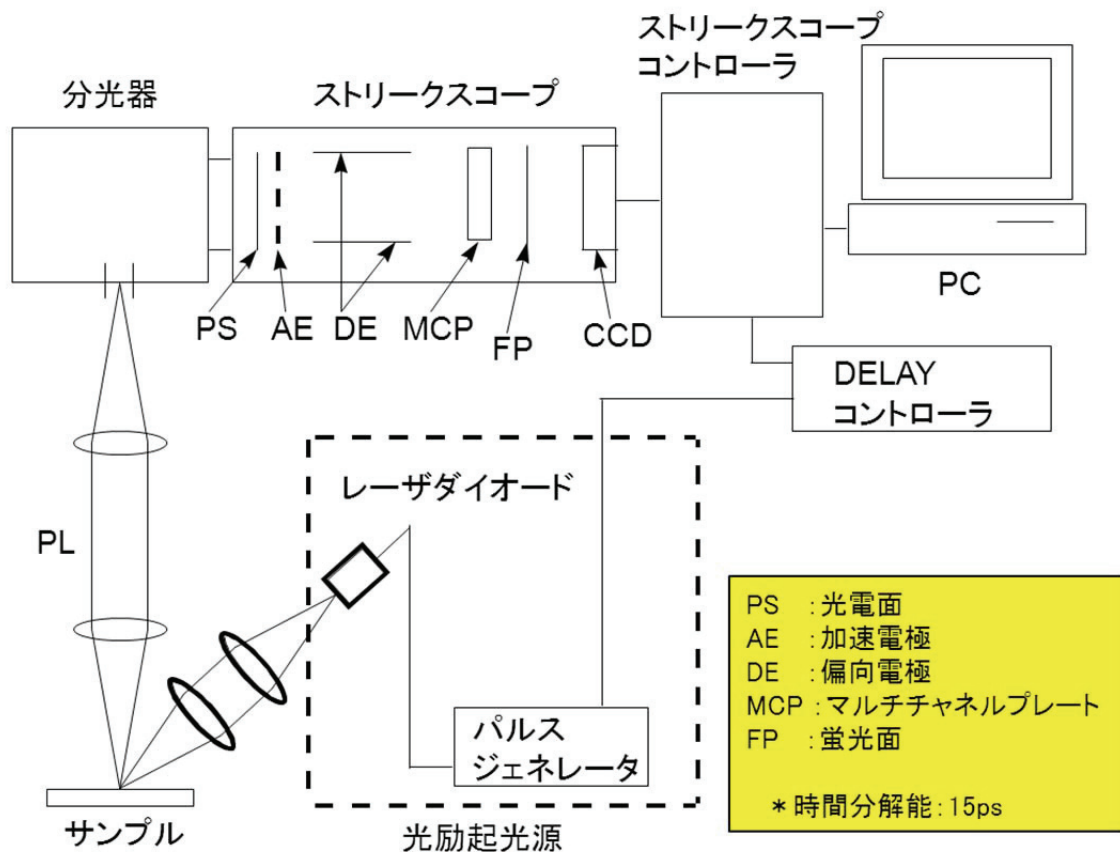


図 2-29 時間分解フォトルミネッセンス(PL)装置の構成説明図

(2) n 型 Al_{0.36}Ga_{0.64}As 光電変換層の少数キャリア寿命評価結果

ここでは、広バンドギャップ Al_{0.36}Ga_{0.64}As セルの光電変換層に用いる予定である Se ドープ n 型 Al_{0.36}Ga_{0.64}As ベース層の τ_b および S の評価用サンプル構造と評価結果を述べる。

図 2-30 に、評価用サンプルの構造を示す。被測定層である n 型 Al_{0.36}Ga_{0.64}As 層のキャリア濃度は、 $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ および $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ にした。各キャリア濃度の条件で、厚さを $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ の間で変化させたサンプルを作製した。比較用として、被測定層の n 型 Al_{0.36}Ga_{0.64}As 層を Si ドープにより形成したサンプルも準備した。その場合のキャリア濃度および厚さの条件は、Se ドープのサンプルと同じにした。

クラッド層は、Se ドープの n 型 Al_{0.6}Ga_{0.4}As 層で構成し、キャリア濃度は $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、厚さは $0.1 \mu\text{m}$ にした。本検討の初期においては、セルに適用予定の裏面電界層と AlAs 混晶比を同じ条件にするため、クラッド層を n 型 Al_{0.4}Ga_{0.6}As 層で構成し検討を進めた。しかしその条件では、S が異常に高くなる結果が得られた。それは、被測定層とクラッド層との界面に生じる伝導帯のポテンシャル障壁が不足し、レーザ光照射により励起された電子の拡散が抑制できなかったためと考えられる。レーザ光出力の調整により、S が改善される傾向は得られたが、本検討ではクラッド層の AlAs 混晶比を 0.6 と高くしてサンプルを作製した。

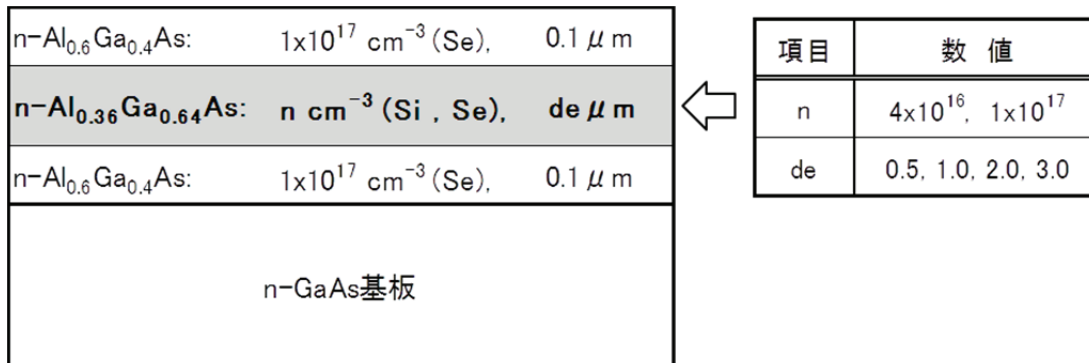


図 2-30 n 型 Al_{0.36}Ga_{0.64}As 層の τ_b 、S 評価用サンプルの構造

図 2-31 に、 τ_{PL} の測定結果例を示す。同図は、n 型 Al_{0.36}Ga_{0.64}As 層を Se ドープにより作製したサンプルの測定結果例である。キャリア濃度の条件は $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ および $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であり、厚さはいずれも $2 \mu\text{m}$ である。 τ_{PL} の値は、キャリア濃度が $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ の条件では約 6.6ns、 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ では約 5ns であった。キャリア濃度を 2.5 倍に高くしても、 τ_{PL} の低下は 24% 程度であった。作製した全てのサンプルについて同様に τ_{PL} を測定し、その結果を基に τ_b および S を評価した。その結果を表 2-4 にまとめて示す。

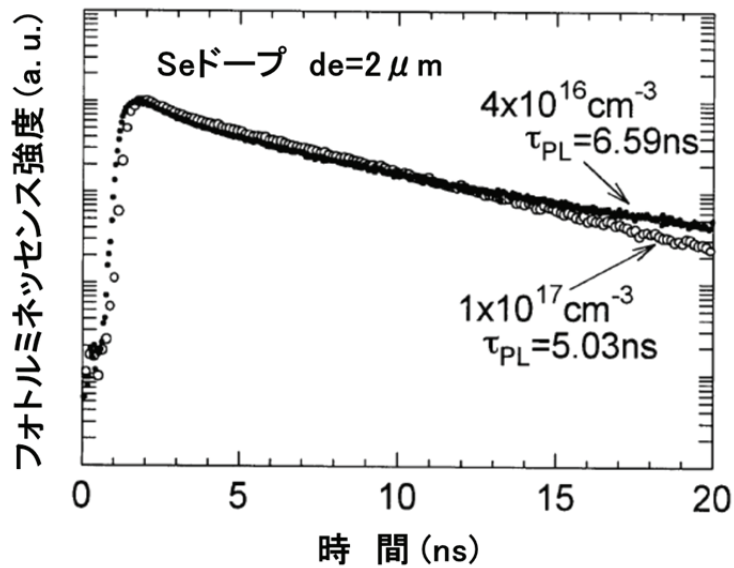


図 2-31 フォトルミネッセンスライフタイム (τ_{PL}) の測定結果例

表 2-4 n 型 $Al_{0.36}Ga_{0.64}As$ 層 τ_b 、S の測定結果

キャリア濃度	$4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$		$1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	
ドーパント	Se	Si	Se	Si
τ_b (ns)	10.9	12.2	11.9	($\tau_{PL} < 0.5 \text{ ns}$)
S (cm/s)	6000	11000	12000	

表 2-4 において、まずキャリア濃度が $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の条件に注目すると、 τ_b は、Se ドープの場合が約 11ns、Si ドープの場合が約 12ns であった。ドーパントの違いによる τ_b の顕著な差はみられなかった。一方 S は、Se ドープの場合が 6000cm/s、Si ドープの場合が 11000cm/s であり両者に顕著な差がみられた。Se ドープ、Si ドープの何れのサンプルもクラッド層の条件は全く同じである。従って、被測定層のみが Si ドープであっても、界面再結合速度に悪影響を及ぼす可能性が示唆された。

同表のキャリア濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の条件に注目すると、n 型 $Al_{0.36}Ga_{0.64}As$ 層を Se ドープにより作製したサンプルの τ_b は約 12ns、S は 12000cm/s であった。前者は、キャリア濃度が低い ($4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) の場合とほぼ同等の値であったが、後者は約 2 倍に増加した。n 型 $Al_{0.36}Ga_{0.64}As$ 層のキャリア濃度を高くすると、クラッド層の条件が同じであっても S が高くなる結果が得られたが、この傾向を一般化するためにはさらにデータを積上げ要因を解析していく必要がある。一方、n 型 $Al_{0.36}Ga_{0.64}As$ 層を Si ドープにより作製したサンプルは、厚さが $2 \mu\text{m}$ にお

いても τ_{PL} が 0.5ns 以下と非常に低い値になり、 τ_b と S を把握することが困難であった。同じ条件の Se ドープによるサンプルと比較して、 τ_{PL} は 1 桁以上低くなった。また、図 2-25 に示した n 型 $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$ 層の場合と同様の結果が得られた。従って Si ドープの場合、キャリア濃度を $10^{17}cm^{-3}$ オーダーまで高くすると、 τ_{PL} が急激に低下する傾向が確認できた。 τ_{PL} の低下は DX センタの影響と考えられ、その密度は Si のドーピング量に伴い急激に増加すると推察される。一方 Se ドープの場合は、キャリア濃度を $10^{17}cm^{-3}$ オーダーまで高くしても τ_{PL} および τ_b への影響は僅かであり、 $Al_{0.36}Ga_{0.64}As$ セル光電変換層のドーパントとして有望なことが確認できた。

(3) n 型 $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$ 裏面電界層の少数キャリア寿命評価結果

ここでは、 $Al_{0.36}Ga_{0.64}As$ セルの裏面電界層に用いる予定である Se ドープ n 型 $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$ 層 τ_{PL} の評価用サンプル構造と評価結果を述べる。

図 2-32 に、評価用サンプルの構造を示す。被測定層である n 型 $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$ 層のキャリア濃度は $1 \times 10^{17}cm^{-3}$ 、厚さは $2 \mu m$ にした。比較用として、被測定層の n 型 $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$ 層を Si ドープにより形成したサンプルも準備した。その場合のキャリア濃度および厚さの条件は、Se ドープのサンプルと同じである。

n- $Al_{0.6}Ga_{0.4}As$:	$1 \times 10^{17} cm^{-3}$ (Se),	$0.1 \mu m$
n- $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$:	$1 \times 10^{17} cm^{-3}$ (Si, Se),	$2.0 \mu m$
n- $Al_{0.6}Ga_{0.4}As$:	$1 \times 10^{17} cm^{-3}$ (Se),	$0.1 \mu m$
n-GaAs基板		

図 2-32 n 型 $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$ 層の τ_{PL} 評価用サンプルの構造

図 2-33 に、 τ_{PL} の測定結果を示す。同図は、n 型 $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$ 層を Se ドープにより作製したサンプルと Si ドープにより作製したサンプルの測定結果を併記するものである。前者の τ_{PL} の値は 4.3ns であり、後者の測定値である 0.3ns 以下と比較して 14 倍以上に向上した。この結果は、キャリア濃度条件が $1 \times 10^{17}cm^{-3}$ の n 型 $Al_{0.36}Ga_{0.64}As$ 層についての実験結果と同じ傾向を示すものである。本実験により、 $Al_{0.36}Ga_{0.64}As$ セル用裏面電界層のドーパントとしても Se が有望なことが確認できた。

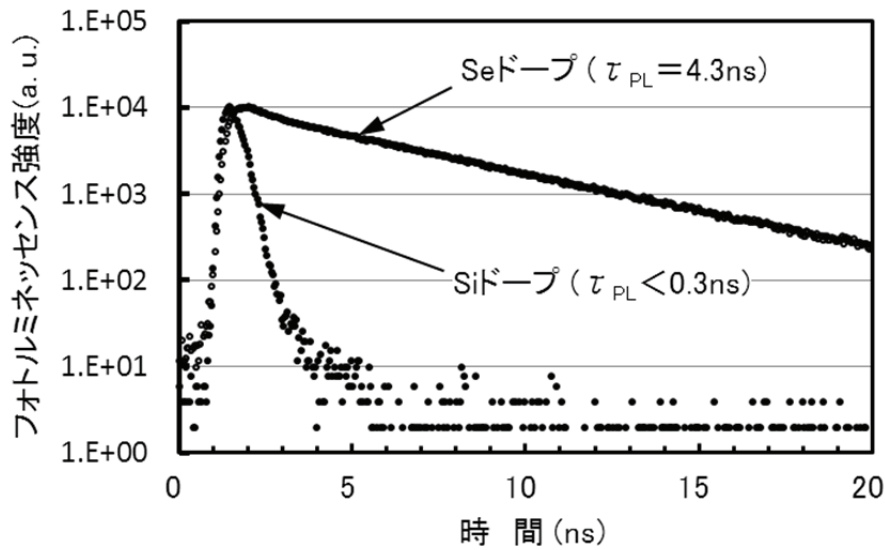


図 2-33 n 型 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 層 τ_{PL} の評価結果

(4) Se、Si ドープ n 型 AlGaAs 層評価結果に関する考察

n 型 AlGaAs 層の τ_{PL} 、 τ_{b} および S の評価結果から、ドーパントに Se を用いた場合と Si を用いた場合では大きな差があることが把握できた。特に、n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層、n 型 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 層に Si を 10^{17}cm^{-3} オーダーと高濃度にドープした場合は、 τ_{PL} の低下が極めて顕著であり、DX センタが高密度に存在することが示唆された。しかし、DX センタがどの位の密度で発生しているかは未検討の状態であった。また、キャリア濃度が $4 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ の条件では、Se をドープした n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層の τ_{b} は Si をドープした場合とほぼ同じであったことから、Se ドープ n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層にも DX センタがある密度で発生している危険性がある。ここでは、Se または Si をドープした n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層の CV 測定とホール測定の結果を基に、同層の DX センタ密度について考察した。

本考察において、CV 測定とホール測定結果は、前者がドナー濃度、後者が伝導帯の電子濃度を反映すると仮定した。また、多数キャリア（電子）をトラップする禁制帯中の深い準位は全て DX センタであると仮定した。

図 2-34 に、Se または Si をドープして成長させた厚さ $2 \mu\text{m}$ の n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層について、CV 測定とホール測定によりドナー濃度およびキャリア濃度を評価した結果を示す。横軸は、結晶層成長時に供給したドーパント原料と III 族原料のモル比を表す。Se ドープ、Si ドープいずれの場合も CV 測定とホール測定結果に大きな差がみられた。この傾向はキャリア濃度が高くなるほど顕著になり、Si ドープの方が測定値の差は大きかった。しかし、AlAs 混晶比が

比較的高い $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層は、CV 測定とホール測定の結果を単純に比較することはできない。これは、ホール測定では電子の有効質量がただ一つの値であると仮定しているためである。

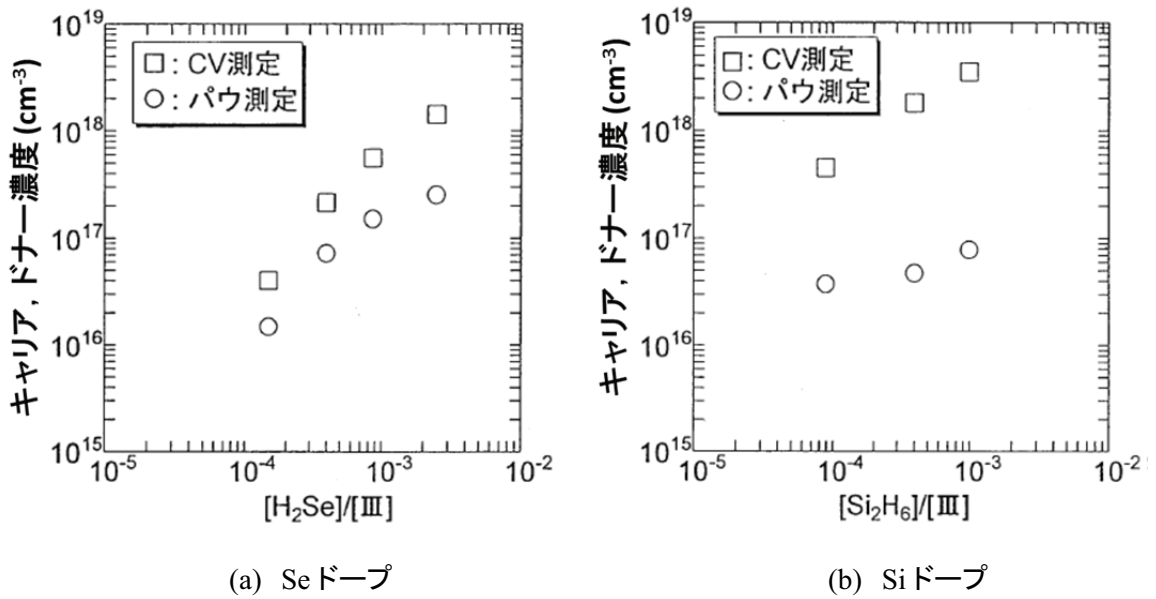


図 2-34 Se または Si ドープ n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層の CV 測定およびホール測定の結果(実測値)

図 2-35 は、GaAs のバンド構造を示すものである。n 型 GaAs の場合は $E_{g\Gamma}$ が小さく、電子は Γ 谷のみに存在すると考えられる。しかし、 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ では、 $E_{g\Gamma}$ 、 E_{gX} 、 E_{gL} の差が小さく電子は Γ 、 X 、 L の各谷に存在するため有効質量の異なる電子が存在すると考えられる。

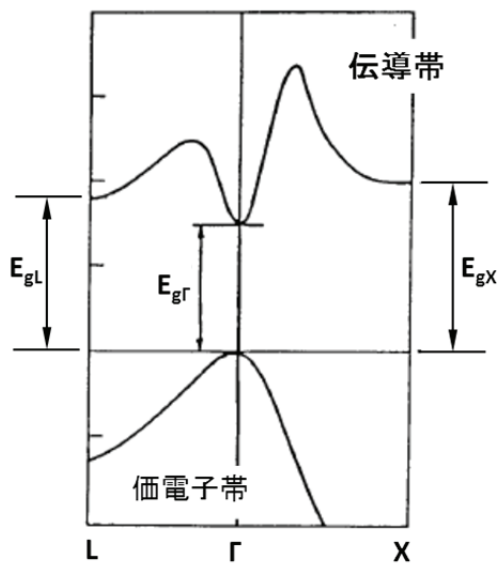


図 2-35 GaAs のバンド構造

図 2-36 は、n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ の Γ 、X、L 各谷のキャリア濃度の計算結果を示すものである。フェルミレベルの位置をある値に固定し、この場合の Γ 谷の電子濃度を 1 と仮定すると、X 谷、L 谷の電子濃度は約 5 及び約 11 となる。従って、ホール測定によるキャリア濃度を補正する必要がある。そこで、CV 法で測定したドナー濃度と同じ濃度のキャリアが全て図 2-36 に示した比率で Γ 、X、L の各谷に熱励起されていると仮定し、この系でのホール測定によるキャリア濃度を算出した。この計算値が実際のホール測定の値と一致すれば、CV 測定とホール測定によるキャリア濃度も一致していると考えられる。

この計算において、ホール定数 R_H の算出には次式(2-41)を用いた。

$$R_H = (n_\Gamma \mu_\Gamma^2 + n_X \mu_X^2 + n_L \mu_L^2) / q(n_\Gamma \mu_\Gamma + n_X \mu_X + n_L \mu_L) \quad \dots (2-41)$$

ここに、

n_Γ 、 n_X 、 n_L : Γ 、X、L 各谷のキャリア濃度

μ_Γ 、 μ_X 、 μ_L : Γ 、X、L 各谷の電子移動度

である。

Γ 、X、L 各谷の電子の有効質量は次式(2-42)～(2-44)により計算した。

$$m^\Gamma = (0.67 + 0.083x)m_0 \quad \dots (2-42)$$

$$m^X = (0.85 - 0.07x)m_0 \quad \dots (2-43)$$

$$m^L = (0.55 + 0.12x)m_0 \quad \dots (2-44)$$

ここに、

m_0 : 真空中電子の質量

x : AlAs 混晶比

である。

また μ_Γ 、 μ_X 、 μ_L は、GaAs の電子移動度と式(2-42)～(2-44)に示した電子の有効質量から次式(2-45)～(2-47)を用いて算出した。

$$\mu_\Gamma = \mu_G (m^\Gamma / m^G)^{-1.5} \quad \dots (2-45)$$

$$\mu_X = \mu_G (m^X / m^G)^{-1.5} \quad \dots (2-46)$$

$$\mu_L = \mu_G (m^L / m^G)^{-1.5} \quad \dots (2-47)$$

ここに、

μ_G : GaAs Γ 谷の電子移動度

m^G : GaAs Γ 谷の電子有効質量

である。

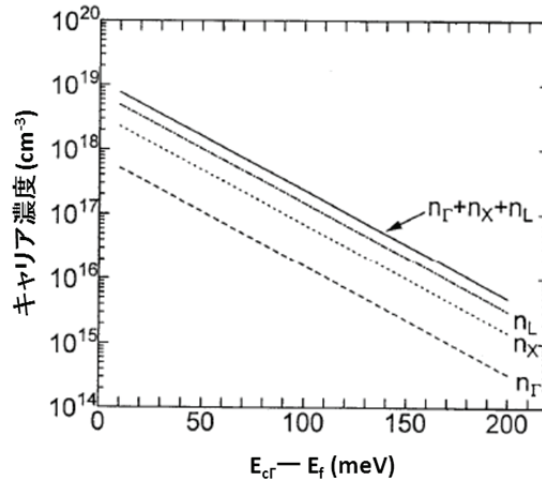


図 2-36 n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層の Γ 、X、L 各谷のキャリア濃度計算結果

図 2-37 に、CV 法で測定したドナー濃度と同じ濃度のキャリアが全て図 2-36 の比率で Γ 、X、L の各谷に熱励起されていると仮定した場合のホール測定によるキャリア濃度の計算値と、実際のホール測定によるキャリア濃度を比較して示す。

図 2-37 に示すように、Se ドープの場合は計算値と実測値に良い一致がみられた。少なくとも CV 測定によるドナー濃度が $6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以下においては、ドープした全てのドナー (Se) から、電子が伝導帯に熱励起されていると推察される。ドナー濃度が $6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ におけるホール測定によるキャリア濃度の実測値は、 $1.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であった。一方、本検討に用いた τ_{PL} 、 τ_b および S の評価用サンプルのキャリア濃度は、最も高い条件で $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であり、それらはホール測定結果を基にしている。従って、本検討で用いたサンプルの Se ドープ n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層は、DX センタの影響をほとんど受けていないと推察される。

一方、Si ドープの場合は、計算値に対して実測値が低く、この傾向はキャリア濃度が高いほど顕著であった。例えば、Si ドープ n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層の CV 測定によるドナー濃度が $4.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の場合に注目する。この場合のホール測定によるキャリア濃度の計算値は、 $9.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ であった。しかし、ホール測定によるキャリア濃度の実測値は $3.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ と低い値であった。これは、CV 測定によるドナー濃度が $1.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ のときの計算値に相当する。すなわち、ドープしたドナー濃度が $4.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であるのに対して、実際に伝導帯にキャリアを放出しているドナーの濃度は $1.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の低い値になる。両者の差である $2.7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$

のドナーから熱励起されたキャリア（電子）は、DXセンタにトランプされていると考えられる。従って、その場合のSiドープn型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層には、 $2.7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 程度と高密度のDXセンタが存在すると推察される。また、DXセンタの密度はキャリア濃度が高くなるほど増加する傾向にある。DXセンタが高密度に存在すると、それらは図2-24に示すように、少数キャリアであるホールの再結合中心となり τ_{PL} が著しく短くなることが予想される。従って、本検討において、Siを 10^{17}cm^{-3} オーダーまでドープしたn型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層の τ_{PL} が非常に低かった要因は、高密度のDXセンタの影響を受けたためと考えられる。

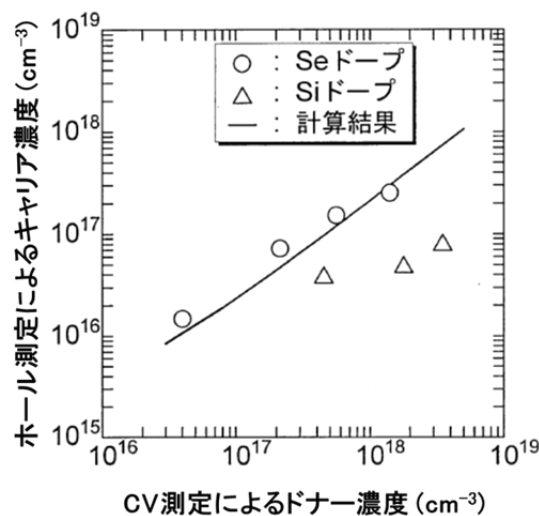


図 2-37 n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層のホール測定キャリア濃度の計算値と実測値

2.6.4 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ セルの試作および評価

(1) 試作した $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ セルの構造

これまで本章で述べた検討において、セル性能パラメータの大幅な向上が確認された新規な pp'n'n 構造、さらには、少数キャリア寿命の観点で従来の Si ドープに比べて優位性が確認された Se ドープによる n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ ベース層および n 型 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 裏面電界層を適用し、 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ セルを試作した。

図 2-38 に、試作した pp'n'n 構造 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ セルの結晶層の構成を示す。本セルは、n 型 GaAs 基板上に成長させた n 型 AlGaAs 裏面電界層、n 型 AlGaAs ベース層、p 型 AlGaAs エミッタ層、p 型 AlGaAs エミッタ層、p 型 AlGaAs ウィンドウ層及び p⁺型 GaAs 電極コンタクト層で構成した。n 型裏面電界層は、AlAs 混晶比が 0.4、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の AlGaAs 層を $0.2 \mu\text{m}$ 成長させた。n 型ベース層は、AlAs 混晶比が 0.36、キャリア濃度が $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ の AlGaAs 層を $1.7 \mu\text{m}$ 成長させた。p 型エミッタ層は、AlAs 混晶比が 0.36、キャリア濃度が

$6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ の AlGaAs 層を $0.7 \mu\text{m}$ 成長させた。p 型エミッタ層は、AlAs 混晶比が 0.36、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の AlGaAs 層を $0.1 \mu\text{m}$ 成長させた。p 型ウィンドウ層は、混晶比が 0.85、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の AlGaAs 層を $0.05 \mu\text{m}$ 成長させた。電極コンタクト層のキャリア濃度は $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、膜厚は $0.3 \mu\text{m}$ とした。結晶層を成長させた後、セルを形成し特性を評価した。結晶層のエピタキシャル成長、セル形成および特性評価の方法については、本章「2.3 実験方法の総説」で述べた通りである。セル表面には、 MgF_2 膜と ZnS 膜から構成される反射防止膜を形成した。セルの特性を比較するため、n 型 AlGaAs ベース層および n 型 AlGaAs 裏面電界層のドーパントに Si を用いたセルも試作した。ドーパント以外のセル構成は Se ドープ n 型 AlGaAs 層を用いたセルと同じである。筆者らの測定により良好な性能パラメータが確認されたセルについては、日本品質保証機構 (JQA) にて、性能パラメータおよび外部量子効率 (分光感度特性) を測定した。

電極	
p ⁺ -GaAs	MgF ₂ /ZnS 反射防止膜
p-Al _{0.85} Ga _{0.15} As:	$1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $0.05 \mu\text{m}$
p-Al _{0.36} Ga _{0.64} As:	$1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $0.1 \mu\text{m}$
p ⁻ -Al _{0.36} Ga _{0.64} As:	$6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, $0.7 \mu\text{m}$
n ⁻ -Al _{0.36} Ga _{0.64} As:	$4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $1.7 \mu\text{m}$
n-Al _{0.4} Ga _{0.6} As:	$1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $0.2 \mu\text{m}$
n-GaAs基板 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ $350 \mu\text{m}$	
電極	

図 2-38 試作した pp⁻n⁻n 構造 Al_{0.36}Ga_{0.64}As セルの構造

(2) Al_{0.36}Ga_{0.64}As セルの特性評価結果および考察

図 2-39 に、日本品質保証機構 (JQA) にて測定した、pp⁻n⁻n 構造 Al_{0.36}Ga_{0.64}As セルの光照射時の電流電圧特性を示す。その特性から得られたセル性能パラメータを表 2-5 に示す。同表には比較のため、n 型 AlGaAs ベース層および n 型 AlGaAs 裏面電界層のドーパントに Si を用いた pp⁻n⁻n 構造 Al_{0.36}Ga_{0.64}As セルの性能パラメータも併記する。本表に示すように、n 型 AlGaAs 層を Se ドープにより形成した pp⁻n⁻n 構造 Al_{0.3}Ga_{0.7}As セルの開放電圧、短絡電流密度として、それぞれ 1.37V および 14.27mA/cm^2 の値が得られた。Si ドープ n 型 AlGaAs 層を用

いたセルと比較すると、開放電圧で約 5%、短絡電流密度で約 16%の向上がみられた。それらの向上、特に短絡電流密度の大幅な向上は、n型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ ベース層およびn型 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 裏面電界層のドーパントに Se を適用した効果と考えられる。特に、n型 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 裏面電界層の τ_{PL} が、Si ドープの場合と比較して 14 倍以上に高くなった結果が、Voc および Jsc の向上に反映されたと推察される。曲線因子は、Se ドープ n型 AlGaAs 層を用いたセルが 0.851、Si ドープ n型 AlGaAs 層を用いたセルが 0.858 であり、両者に顕著な差はみられなかった。Se ドープ n型 AlGaAs 層を用いたセルの効率は 16.6% であり、Si ドープ n型 AlGaAs 層を用いたセルの 13.8% に比べて約 1.2 倍に向上した。これは、前述したように n型 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 裏面電界層の少数キャリア寿命が大幅に改善され Voc および Jsc が向上した効果と考えられる。本検討により、バンドギャップエネルギーが 1.87eV の光電変換層を持つ AlGaAs セルで、16.6% の高い効率を実現することができた。

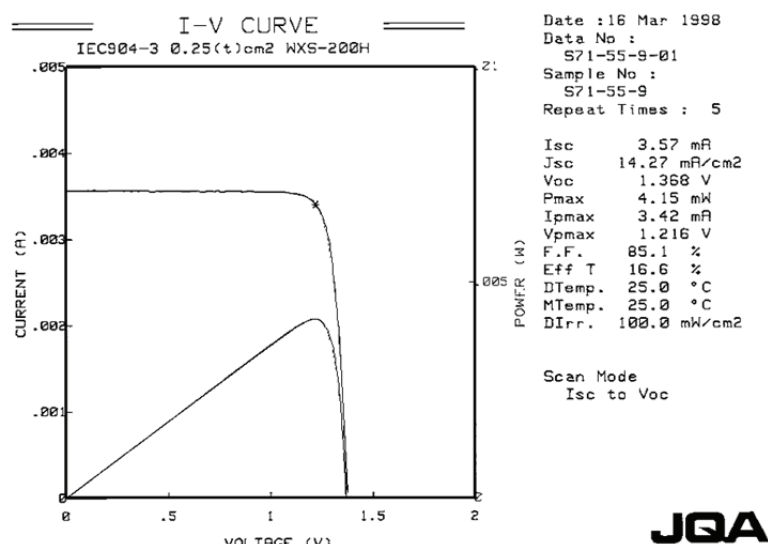


図 2-39 Seドープ n型 AlGaAs 層を適用した pp'n'n 構造 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ セルの光照射時の電流電圧特性(日本品質保証機構にて測定)

表 2-5 pp'n'n 構造 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ セル性能パラメータの測定結果

項目	記号	測定値	
		Seドープ	Siドープ
開放電圧(V)	Voc	1.37	1.30
短絡電流密度(mA/cm ²)	Jsc	14.27	12.35
曲線因子	FF	0.851	0.858
変換効率(%)	η	16.6	13.8

図 2-40 に、n 型 AlGaAs 層を Se ドープにより形成した pp̄n̄n 構造 Al_{0.3}Ga_{0.7}As セルの外部量子効率の測定結果を Si ドープ n 型 AlGaAs 層により形成したセルと比較して示す。実線で示すのが前者、破線で示すのが後者の外部量子効率である。外部量子効率の測定結果から積分により計算した短絡電流密度の値は、表 2-5 に記載した短絡電流密度の結果と整合した。本図に示すように、Se ドープ n 型 Al_{0.36}Ga_{0.64}As ベース層および n 型 Al_{0.4}Ga_{0.6}As 裏面電界層の適用により、560nm から吸収端 (662nm) の波長範囲で外部量子効率が大幅に向上することが確認できた。その向上の要因として、特に、n 型 Al_{0.4}Ga_{0.6}As 裏面電界層の τ_{PL} が、Si ドープの場合と比較して大幅に向上した効果が考えられる。まず、n 型 Al_{0.36}Ga_{0.64}As ベース層については、Se ドープと Si ドープの場合で少数キャリア寿命 (τ_b) に差はみられず、いずれも 11~12ns 程度の値であった。n 型 Al_{0.4}Ga_{0.6}As 裏面電界層については、Se をドープした場合の τ_{PL} 、 τ_b はそれぞれ 5ns および 12ns であった。しかし、Si をドーパントに用いた場合 τ_{PL} が 0.3ns 以下と極端に低くなり τ_b が把握できなかった。Si ドープ n 型 Al_{0.4}Ga_{0.6}As 裏面電界層には DX センタが高密度に発生したと考えられ、その層と n 型 Al_{0.36}Ga_{0.64}As ベース層との界面において、少数キャリアである正孔の再結合が生じたと推察される。

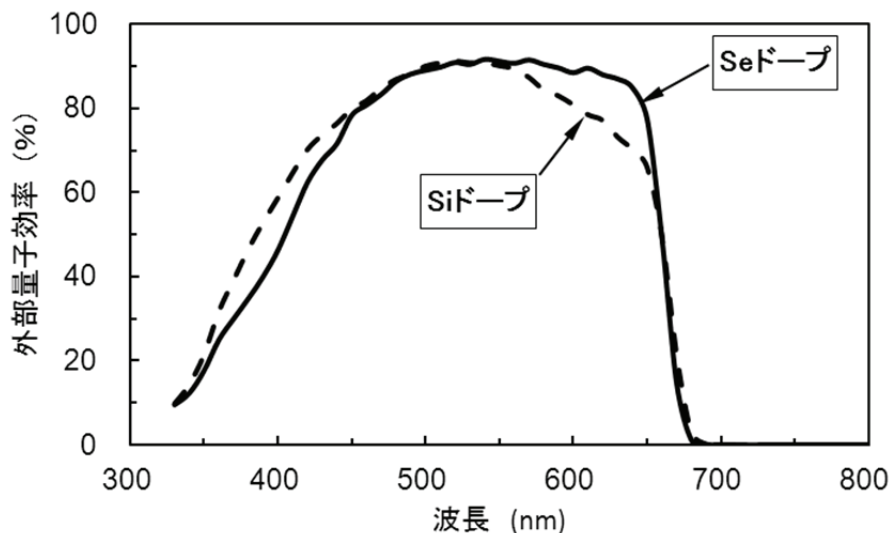


図 2-40 pp̄n̄n 構造 Al_{0.36}Ga_{0.64}As セル外部量子効率の測定結果

(Se ドープ n 型層適用セル(実線)と Si ドープ n 型層を用いたセル(破線)を比較して示す。)

図 2-41 に、Si ドープ n 型 Al_{0.36}Ga_{0.64}As ベース層および n 型 Al_{0.4}Ga_{0.6}As 裏面電界層を用いた Al_{0.36}Ga_{0.64}As セルのバンド構造を示す。同図において、光電変換層を構成する p 型 Al_{0.36}Ga_{0.64}As エミッタ層は厚さの約 90%が空乏化していると考えられ、その層で励起された

電子は高い確率で光起電力に寄与すると推察される。一方、n 型 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 裏面電界層には DX センタが高密度に存在し、同様に、その層と n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ ベース層との界面にも高密度の DX センタが存在すると考えられる。その界面付近の n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ ベース層中で光励起された正孔は、高い確率で DX センタを介して電子と再結合し光起電力に寄与しないと考えられる。そのためセルの外部量子効率の測定結果において、吸収端波長付近の外部量子効率の大幅な低下がみられたと推察される。

図 2-42 は、Se ドープ n 型 AlGaAs 層を用いた pp⁻n⁻n 構造 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ セルの暗中所ける電流電圧特性を Si ドープ n 型 AlGaAs 層適用セルと比較して示すものである。いずれのセルも電流電圧特性から計算されるダイオードの性能指数 (n 値) は、2 に近い値であった。一方、pn 接合の逆方向飽和電流密度は、Se ドープ n 型 AlGaAs 層を用いた $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ セルの方が、Si ドープ n 型 AlGaAs 層を用いたセルよりも約 1 桁低い値であった。この結果から、Si ドープ n 型 AlGaAs 層を用いたセルは、Se ドープ n 型 AlGaAs 層を用いたセルと比較して、光電変換層にも DX センタが高い密度で存在すると考えられる。

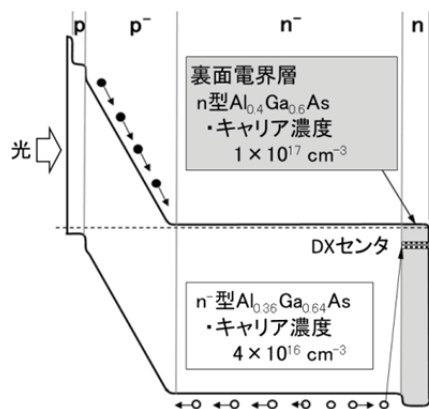


図 2-41 Si ドープ n 型層を用いた $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ セルのバンド構造図

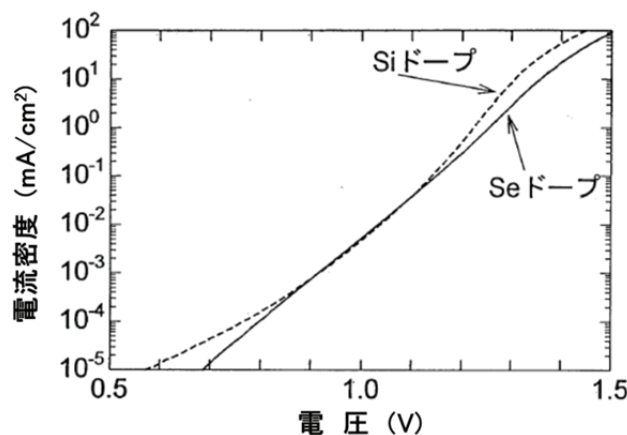


図 2-42 pp⁻n⁻n 構造 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ セルの暗中所ける電流電圧特性 (Se ドープ n 型層適用セル(実線)と Si ドープ n 型層を用いたセル(点線)を比較して示す。)

2.7 まとめ

目標とする AlGaAs/GaAs 積層セルで高効率を得るために不可欠となる AlGaAs 単一接合セルの高効率化を検討した。AlGaAs セルの高効率化における問題は光電変換層内で光励起された少数キャリアの寿命が短いことにあり、その改善をセル構造、および AlGaAs 結晶品質の二つの観点から進めた。

セル構造面からの検討として、光電変換層の低キャリア濃度化の効果を確認した。ここでは、pp̄n 構造および pn̄n 構造 AlGaAs セル特性に関する実験とシミュレーションから、光電変換層のキャリア濃度を低くすることが少数キャリア寿命の向上に効果的なことを確認した。さらに、その効果を十分に活用するための新規な AlGaAs セルの構造として pp̄n̄n 構造を提案した。この構造の採用により、従来の pn 接合セルに比べて大幅なセル特性の向上を確認することができた。

AlGaAs 結晶層の品質改善の検討においては、n 型ドーパントに注目した。当初、n 型ドーパントとして使用していた Si は、禁制帯中に DX センタと呼ばれる深い準位(電子トラップ)を形成する。DX センタは光励起されたホールの再結合中心となり、n 型層の少数キャリア寿命を著しく低下させていたと考えられる。そこで Si と比べて DX センタの準位が浅い Se をドーパントに適用することにより、n 型 AlGaAs 層少数キャリア寿命の大幅な改善を図ることができた。

以上に述べた、光電変換層の低キャリア濃度化および結晶品質の改善という少数キャリア寿命向上のための二つの観点からの検討により、Al_{0.36}Ga_{0.64}As 単一接合セルの効率として 16.6%の高い値を実現することができた。

以下、本章で述べた検討結果のまとめを以下(1)~(4)に記す。

(1) 光電変換層を低キャリア濃度化した pp̄n 構造および pn̄n 構造 Al_{0.3}Ga_{0.7}As セルの内部量子効率に関する実験とシミュレーションから、低キャリア濃度化による少数キャリア寿命向上の効果を検討した。p 型 Al_{0.3}Ga_{0.7}As 層については、キャリア濃度を $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ から $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ まで下げることにより少数キャリア寿命が 0.5ns から 4.7ns と約 9.4 倍に向上することを確認した。同様に n 型 Al_{0.3}Ga_{0.7}As 層についてもキャリア濃度を $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ に下げることにより少数キャリア寿命が 0.3ns から 0.8ns と約 2.7 倍に向上することを確認した。それらの結果から、Al_{0.3}Ga_{0.7}As 層の低キャリア濃度化が、同層の少数キャリア寿命向上に有効なことが確認できた。

(2) Al_{0.3}Ga_{0.7}As 層の低キャリア濃度化による少数キャリア寿命向上の効果を活用するための新規なセル構造として pp̄n̄n 構造を提案した。その構造の最適化を計算により実施するとともに、pp̄n̄n 構造 Al_{0.3}Ga_{0.7}As セルを試作し特性を評価した。その結果、従来の pn

接合セルと比較して、短絡電流密度で約 20%、開放電圧で約 2%の向上を確認するとともに、それらの向上を反映してセルの真性効率が 10.4%から 13.2%と約 1.27 倍に高くなることを確認した。この検討結果から、pp⁻n⁻n⁻構造が AlGaAs セルの性能パラメータの向上に極めて有効なことが確認できた。

(3) AlGaAs の n 型ドーパントとして、従来の Si と比べて DX センタの準位が浅い Se を用いた n 型 AlGaAs 層の少数キャリア寿命を評価した。評価対象は、AlGaAs セルに適用予定の n 型 Al_{0.36}Ga_{0.64}As 層（ベース層）および n 型 Al_{0.4}Ga_{0.6}As 層（裏面電界層）とした。n 型 Al_{0.36}Ga_{0.64}As 層の評価において、キャリア濃度が $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ と低い条件では、ドーパントの違いによる少数キャリア寿命の顕著な差はみられなかった。しかし、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ と高い条件では、Se をドーパントに用いた場合のフォトルミネッセンスライフタイム(τ_{PL})が、Si をドーパントに用いた場合と比べて約 10 倍に向上することを確認した。この傾向は、n 型 Al_{0.4}Ga_{0.6}As 層でもみられ、Se をドーパントに用いた場合の τ_{PL} は、Si をドーパントに用いた場合と比べて約 14 倍に向上した。これらの検討結果から、n 型 Al_{0.36}Ga_{0.64}As ベース層および n 型 Al_{0.4}Ga_{0.6}As 裏面電界層のドーパントとして Se が有効なことが確認できた。

(4) セル性能パラメータの大幅な向上が確認された新規な pp⁻n⁻n⁻構造、および少数キャリア寿命の観点で従来の Si ドープに比べて優位性が確認された Se ドープによる n 型 Al_{0.36}Ga_{0.64}As ベース層および n 型 Al_{0.4}Ga_{0.6}As 裏面電界層を適用した Al_{0.36}Ga_{0.64}As セルを試作し評価した。その結果、開放電圧、短絡電流密度として、それぞれ 1.37V および 14.27mA/cm^2 の値が得られた。Si ドープ n 型 AlGaAs 層を用いたセルと比較すると、開放電圧で約 5%、短絡電流密度で約 16%の向上がみられた。開放電圧および短絡電流密度の良好な値を反映し、Se ドープ n 型 AlGaAs 層を用いた pp⁻n⁻n⁻構造 Al_{0.36}Ga_{0.64}As セルの効率として 16.6%が得られた。Si ドープ n 型 AlGaAs 層を用いたセルと比べて約 1.2 倍の効率向上を確認するとともに、バンドギャップ 1.87eV の光電変換層を用いた AlGaAs セルで高い効率を実現することができた。

【第 2 章 参考文献】

- [2-1] Chikara Amano, Atsushi Shibukawa and Masafumi Yamaguchi : Al_{0.2}Ga_{0.8}As p⁺-n junction solar cells grown by molecular beam epitaxy, J. Appl. Phys. 58, 2780 (1985).

- [2-2] G. F. Virshup, C. W. Ford and J. G. Werthen : A 19% efficient AlGaAs solar cell with graded band gap, *Appl. Phys. Lett.* 47, 1319 (1985).
- [2-3] Chikara Amana, Hideo Sugiura, Koshi Ando and Masafumi Yamaguchi : High-efficiency $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ solar cells grown by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 51, 1075 (1987).
- [2-4] C. R. Lewis, H. C. Hamaker and R. T. Green : Growth of High-Quality 1.93-eV AlGaAs Using Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 16, No. 5, 365 (1987).
- [2-5] B-C. Chung, H. C. Hamaker, G. F. Virshup and J. G. Werthen : 15% efficiency (1 sun, air mass 1.5), large-area 1.93 eV $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.37$) np solar cell grown by metalorganic vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 52, 631 (1988).
- [2-6] M. J. Ludowise and W. T. Dietze : High spectral response and photoluminescence of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ solar cell structures grown by metalorganic chemical vapor deposition ($0.28 \leq x \leq 0.53$), *J. Appl. Phys.* 55, 4318 (1984).
- [2-7] Harold P. Hjalmarson and T. J. Drummond : Deep donor model for the persistent photoconductivity effect, *Appl. Phys. Lett.* 48, 656 (1986).
- [2-8] J. C. Bourgoin and A. Mauger : Physical origin of the DX center, *Appl. Phys. Lett.* 53, 749 (1988).
- [2-9] D. J. Chadi and K. J. Chang : Theory of the Atomic and Electronic Structure of DX Centers in GaAs and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Alloys, *Phys. Rev. Lett.* 61, 873 (1988).
- [2-10] D. J. Chadi and S. B. Zhang : Atomic Structure of DX Centers Theory, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 20, No. 1, 55 (1991).
- [2-11] M. Zazoui, S. L. Feng and J. C. Bourgoin : Nature of the DX center in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, *Phys. Rev. B* 44, 10898 (1991).
- [2-12] 高橋清, 浜川圭弘, 後川昭雄 : 太陽光発電, p46, 森北出版 (1980).
- [2-13] M. L. Timmons, T. S. Colpitts, R. Venkatasubramanian, B. M. Keyes, D. J. Dunlavy and R. K. Ahrenkiel : Measurement of AlGaAs/ AlGaAs interface recombination velocities using time-resolved photoluminescence, *Appl. Phys. Lett.* 56, 1850 (1990).
- [2-14] H. C. Casey and M. B. Panish : *Heterostructure Lasers*, Academic Press, New York (1978).
- [2-15] R. K. Ahrenkiel, D. J. Dunlavy, R. Y. Loo and G. S. Kamath : Minority-carrier lifetime in $n\text{-Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{As}$, *J. Appl. Phys.* 63, 5174 (1988).
- [2-16] H. A. Zarem, J. A. Lebens, K. B. Nordstrom, P. C. Sercel, S. Sanders, L. E. Eng, A. Yariv and K. J. Vahala : Effect of Al mole fraction on carrier diffusion lengths and lifetimes in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, *Appl. Phys. Lett.* 55, 2622 (1989).
- [2-17] R. K. Ahrenkiel, B. M. Keyes, T. C. Shen, J. I. Chyi and H. Morkoc : Minority-carrier lifetime in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ grown by molecular-beam epitaxy, *J. Appl. Phys.* 69, 3094 (1991).

- [2-18] L. C. Olsen, D. A. Huber, G. Dunham and F. W. Addis : PC-1D modeling of depletion layer recombination in GaAs solar cells, Conference Record of the Twenty First IEEE Photovoltaic Specialists Conference, vol.1, 415 (1990).
- [2-19] P. A. Basore : PC-1D Version 3: Improved speed and convergence, Conference Record of the Twenty Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference, vol. 1, 299 (1991).
- [2-20] P. A. Basore, D. T. Rover and A. W. Smith : PC-1D version 2: enhanced numerical solar cell modeling, Conference Record of the Twentieth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, vol. 1, 389 (1988).
- [2-21] H. J. Hovel : Semiconductors and Semimetals, vol. 11, Academic Press (1975).
- [2-22] R. K. Ahrenkiel, B. M. Keyes, S . M. Durbin and J. L. Gray : Recombination lifetime and performance of III-V compound photovoltaic devices, Conference Record of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 42-51 (1993).
- [2-23] Frank Stern : Calculated spectral dependence of gain in excited GaAs, J. Appl. Phys. 47, 5382 (1976).
- [2-24] H. C. Casey and Frank Stern : Concentration-dependent absorption and spontaneous emission of heavily doped GaAs, J. Appl. Phys. 47, 631 (1976).
- [2-25] R. J. Nelson and R. G. Sobers : Minority-carrier lifetimes and internal quantum efficiency of surface-free GaAs, J. Appl. Phys. 49, 6103 (1978).
- [2-26] R. J. Nelson and R. G. Sobers : Interfacial recombination velocity in GaAlAs/GaAs heterostructures, Appl. Phys. Lett. 32, 761 (1978).
- [2-27] C. van Oordorp and G. W. 't Hooft : Method for determining effective nonradiative lifetime and leakage losses in double-heterostructure lasers, J. Appl. Phys. 52, 3827 (1981).
- [2-28] D. V. Lang and R. A. Logan : Large-Lattice-Relaxation Model for Persistent Photoconductivity in Compound Semiconductors, Phys. Rev. Lett. 39, 635 (1977).
- [2-29] D. V. Lang, R. A. Logan and M. Jaros : Tapping Characteristics and a Donor-complex (DX) Model for the Persistent-photoconductivity Trapping Center in Te-doped $Al_xGa_{1-x}As$, Phys. Rev. B, 19, 1015 (1979).
- [2-30] E. Munoz, E. Calleja, I. Izpura, F. Garcia, A. L. Romero, J. L. Sanchez-Rojas, A. L. Powell and J. Castagne : Techniques to minimize DX center deleterious effects in III-V device performance, J. Appl. Phys. 73, 4988 (1993).
- [2-31] R. Bhat, W. K. Chan, A. Kastalsky, M. A. Koza and P. S. Davisson : Degradation-free modulation-doped field-effect transistors grown by organometallic chemical vapor deposition, Appl. Phys. Lett. 47, 1344 (1985).
- [2-32] Tomonori Ishikawa, Takeshi Maeda and Kazuo Kondo : Selectively Se-doped AlGaAs/GaAs heterostructures with reduced DX center concentrations grown by molecular beam epitaxy, Appl. Phys. Lett. 53, 1926 (1988).

- [2-33] J. C. Bourgoin, S. L. Feng, D. Stiévenard, X. Letartre, E. Barbier and J. P. Hirtz : Suppression of DX centers in GaAlAs-GaAs heterostructures, Appl. Phys. Lett. 54, 1115 (1989).
- [2-34] P. M. Mooney, M. A. Tischler and B. D. Parker : Properties of DX centers in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ co-doped with boron and silicon, Appl. Phys. Lett. 59, 2829 (1991).
- [2-35] M. Ettenberg and M. Kressel : Interfacial recombination at (AlGa)As/GaAs heterojunction structures, J. Appl. Phys. 47, 4988 (1976).

第3章

トンネル接合の損失低減に関する検討

3. トンネル接合の損失低減に関する検討

3.1 はじめに

積層セルにおいて、AlGaAs トップセルと GaAs ボトムセルは、トンネル接合により電氣的、光学的かつ結晶学的に接続される。トンネル接合の電氣的及び光学的な損失を低減させることは、積層セルの高効率化を図る上で必須となる。また、低損失なトンネル接合の適用により、複雑な工程を要しかつ遮光損失が問題となる金属配線が不要となり、最も実用的な 2 端子構成の積層セルを実現することが可能となる。

本章では、トンネル接合の電氣的および光学的損失低減に関する検討結果を述べる。電氣的損失の低減においては、トンネル接合の電気抵抗を下げるため、構成層である GaAs 層のドーパントに関する検討を実施した。一方、光学的損失の低減においては、トンネル接合の光吸収損失を低くするため、構成層の構造および材料に関する検討を実施した。

3.2 トンネル接合の動作原理と電流電圧特性における必要条件

3.2.1 動作原理

トンネル接合は、高濃度にドーパされた p 型 (p⁺型) 層および n 型 (n⁺型) 層の接合により構成される。図 3-1 に、トンネル接合のバンド構造図を示す。p⁺型層および n⁺型層は、いずれも縮退した状態にあり、前者では、価電子帯がフェルミレベルよりも高いレベルに、後者では、伝導帯がフェルミレベルよりも低いレベルになる。フェルミレベルが価電子帯の最大エネルギー、または伝導帯の最小エネルギーに一致するときのドーパント濃度は、次式(3-1) および(3-2)で表される[3-1]。

$$N_A \approx 0.68N_v \left(1 + 2 \exp \frac{E_a}{kT} \right) \quad \dots (3-1)$$

$$N_D \approx 0.68N_c \left(1 + 2 \exp \frac{E_d}{kT} \right) \quad \dots (3-2)$$

ここに、

N_A : アクセプタ濃度

N_D : ドナー濃度

N_v : 価電子帯の状態密度

N_c : 伝導帯の状態密度

E_a : アクセプタのレベル

E_d : ドナーのレベル

k : ボルツマン係数、 T : 絶対温度

である。

式(3-1)、式(3-2)は、ドナー濃度と電子濃度、アクセプタ濃度と正孔濃度がいずれも等しいという前提で、ドナー準位およびアクセプタ準位が、分離した単一準位であると仮定したものである。不純物濃度が非常に高い場合は、ドナーおよびアクセプタ準位が禁制帯中で広がりを持つため、分離した不純物準位の過程は成り立たなくなる[3-2]。しかし、式(3-1)、式(3-2)の結果は、一次近似として、縮退に必要な不純物濃度の目安を与える。

例えば、GaAs の場合、 $N_v=8.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、 $N_c=4.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ とし、ドーパントとして Zn ($E_a=0.024\text{eV}$) と Si ($E_d=0.0058\text{eV}$) を仮定すると、 N_A は $3.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、 N_D は $1.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ となり、これらが実際にトンネル接合層をエピタキシャル成長させる際の最低限の目安となる。

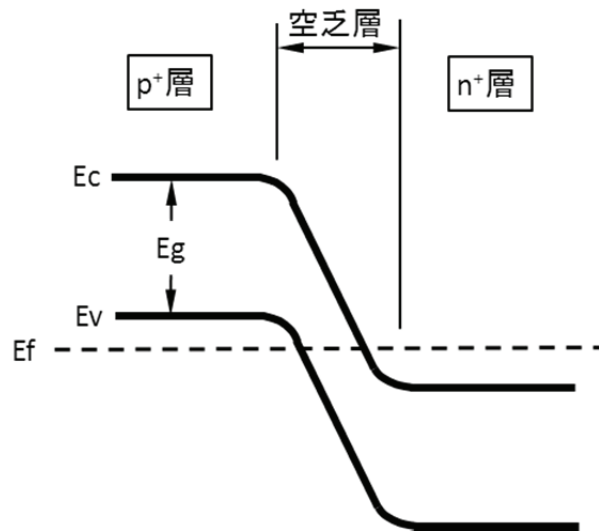


図 3-1 トンネル接合のバンド構造図

図 3-2 に、トンネル接合の電流電圧特性を示す[3-1]。順方向の電流電圧曲線には、ピークとバレイが現れ、ピークにおける電流値が I_p 、電圧値が V_p 、バレイにおける電流値が I_v 、電圧値が V_v である。

トンネル接合を流れる電流は、① Band to Band Tunnel Current : I_t (J_t)、② Excess Current : I_x (J_x)、③ Thermal Current : I_{th} (J_{th}) の三つの電流成分を合計したものとされる。トンネル接合を流れる電流密度 (J) は、次式(3-3)にて表される。

$$\begin{aligned}
 J &= J_t + J_x + J_{th} \\
 &= J_p \left(\frac{V}{V_p} \right) \exp \left(1 - \frac{V}{V_p} \right) + J_v \exp[A(V - V_v)] + J_0 \exp \left(\frac{qV}{kT} \right) \cdots (3-3)
 \end{aligned}$$

バンド間のトンネル電流密度 J_t については、Kane のモデル[3-3]が広く参考にされている。そのモデルでは、式(3-4)に示すトンネル確率 T_t を用いて、 J_t は式(3-5)にて表される。

$$T_t = \exp\left(-\frac{\pi m^{*0.5} E_g^{1.5}}{2\sqrt{2}qhE_{FD}}\right) \quad \dots (3-4)$$

$$J_t = A \int_{E_c}^{E_v} [F_c(E) - F_v(E)] T_t N_c(E) N_v(E) dE \quad \dots (3-5)$$

ここに、

m^* : キャリアの有効質量

E_{FD} : 電界、 h : プランク定数

F_c, F_v : フェルミ・ディラック分布関数

である。

トンネル電流密度は、バンドギャップ、ドーパント濃度およびキャリアの有効質量に依存する。バンドギャップが狭く、キャリアの有効質量が小さい材料を選択し、かつドーパント濃度を高くすることが、高い J_t を得るためのポイントとなる。同式に示した、 J_x は、空乏層の禁制帯中の準位を介したトンネル電流密度であり、 J_{th} は、通常の pn 接合の拡散電流である。

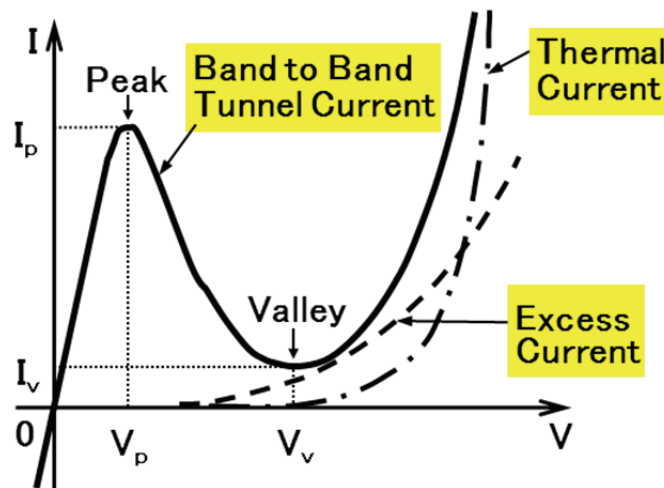


図 3-2 トンネル接合の電流電圧特性

図 3-3 は、トンネル接合の動作に関する説明図である[3-1]。説明を単純化するため、同図は絶対零度 (0K) を仮定している。図 3-3(a)は、印加電圧が 0 で熱平衡状態である。この状態では、 P^+ 層と n^+ 層のフェルミレベルは同レベルであり、かつフェルミレベル以下の準位は

全て電子で占有されているためトンネル電流は流れない。(b)は、順方向に電圧を印加し V_p に達した状態である。この状態では、 n^+ 層のフェルミレベルが、 P^+ 層よりも高くなり、前者の伝導帯に存在する電子が、後者の価電子帯における未占有の準位に向い空乏層をトンネルして流れる。Band to Band のトンネル電流は、 n^+ 層伝導帯の最小エネルギーと、 P^+ 層のフェルミレベルとが一致したときに最大になる。(c)は、順方向電圧が V_v に達した状態である。これは、 n^+ 層伝導帯の最小エネルギーと、 P^+ 層価電子帯の最大エネルギーとが一致した状態である。従って、 n^+ 層のフェルミレベル～伝導帯最少エネルギー間に対応する P^+ 層の状態密度は 0 となり、Band to Band のトンネル電流は流れなくなる。(d)は、順方向電圧をさらに高くした場合で、拡散電流が支配的になる領域である。

トンネル接合に逆方向の電圧を印加した場合（図示なし）は、 n^+ 層のフェルミレベルが P^+ 層よりも低くなる。そのため、 P^+ 層から n^+ 層向かう電子が逆方向電圧の増加に伴い、トンネル電流が急激に増大する。トンネル接合の逆方向は、非常に小さな電圧で大きな電流が得られる。

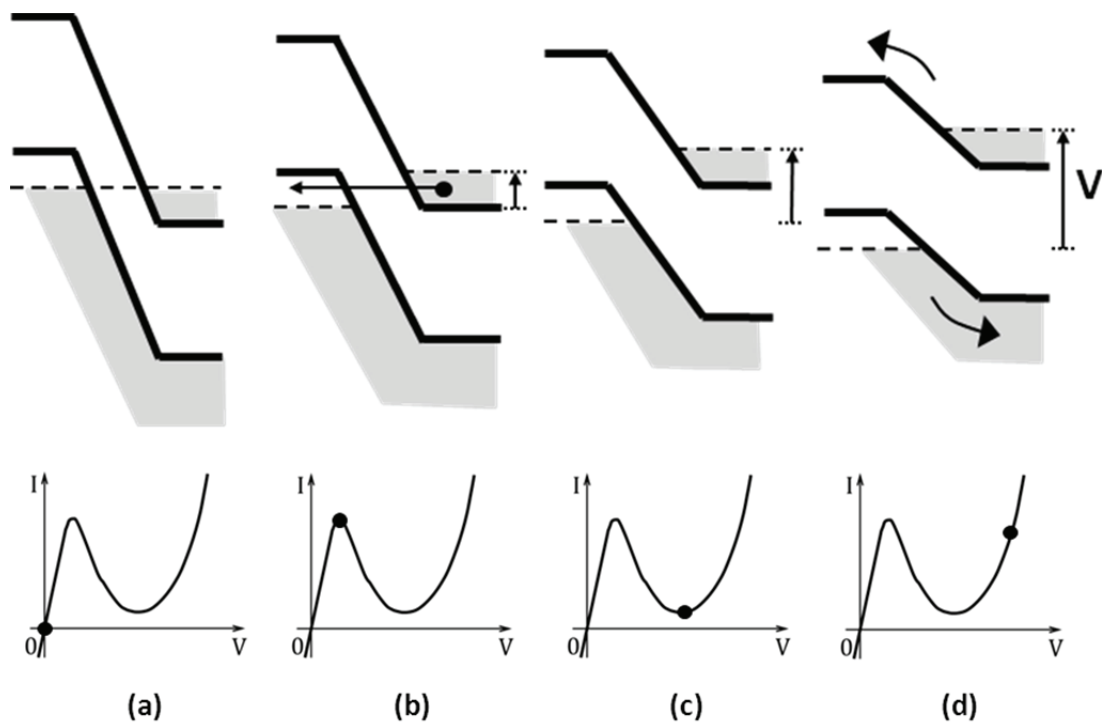


図 3-3 トンネル接合の動作説明図(絶対温度:0K, V:順方向印加電圧)

3.2.2 電流電圧特性における必要条件

トンネル接合の電流電圧特性に関する必要条件を述べる前に、まず、積層セルにおいてトンネル接合に流れる電流の大きさと方向を把握する必要がある。電流の大きさについては、

第1章の図 1-6 に示した理論効率の計算において把握している。本研究において、トンネル接合に流れる最大電流は、積層セルの短絡電流密度 (J_{sc}) に相当しその値は約 $16\text{mA}/\text{cm}^2$ である。

電流の方向については、図 3-4 を用いて説明する。同図は、AlGaAs/GaAs 積層セルにおいて、短絡電流密度 (J_{sc}) が流れている状態でのバンド構造図を示すものである。光の入射側 (図の左側) から順に AlGaAs セル、トンネル接合、GaAs セルの構成である。要素セルの構成層は、光の入射側から順に p 型層、n 型層である。セルに太陽光が入射すると、セルを構成する p 型層で電子が、n 型層で正孔がそれぞれ励起される。光励起されたキャリアの内 pn 接合の空乏層に到達したものは、電界に引っ張られ、電子は n 型層に、正孔は p 型層にそれぞれ移動する。それらのキャリアの移動により、セル内部に電流が流れる。セルの端子間を導線で繋げば、外部に短絡電流 (J_{sc}) が流れる。 J_{sc} が流れる方向は、セル pn 接合の逆方向となる。一方、トンネル接合の pn 接合は、セルとは逆の接合になっているため、トンネル接合に流れる電流は順方向になる。トンネル接合は、光を照射した場合に発生する起電力が無視できるため、それ自体が逆接合であっても問題にならない。図 3-3 の説明で述べた通り、トンネル接合の逆方向電流が利用できれば、電氣的抵抗を極めて低くすることが可能になるが、セルの構成層とトンネル接合層との間で、セルの pn 接合とは逆の接合が形成されるため、積層セルでの逆方向電流の利用は困難となる。

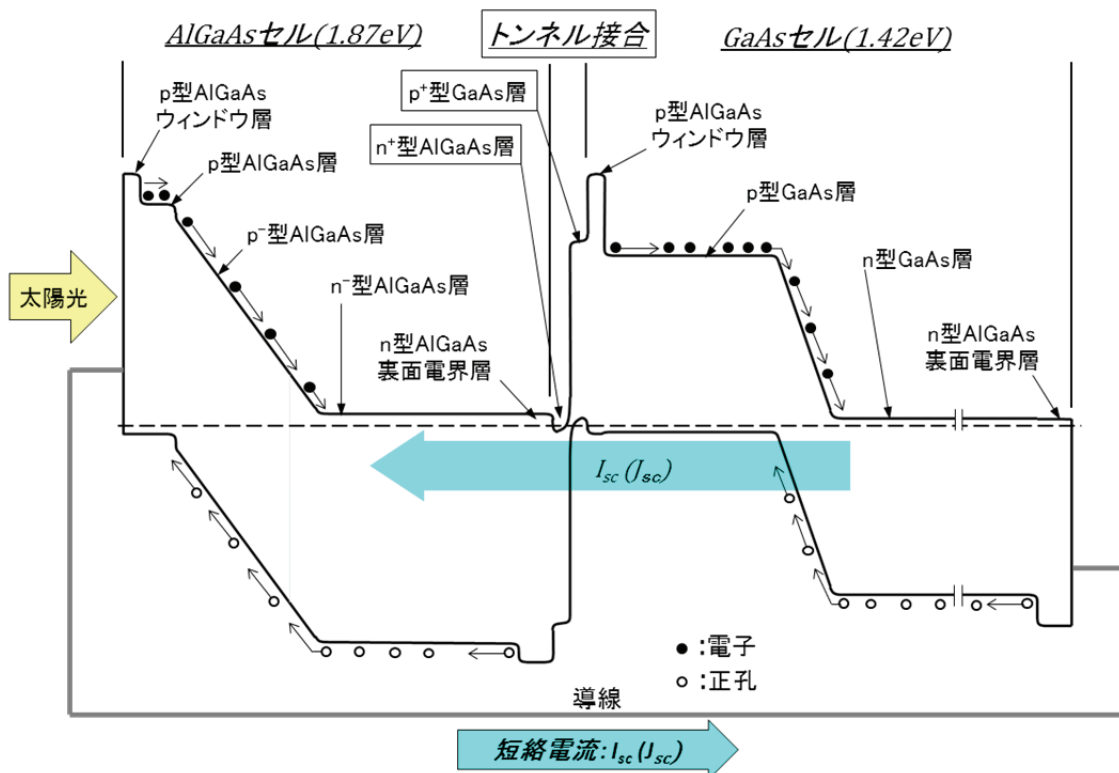


図 3-4 AlGaAs/GaAs 積層セルのバンド構造図(短絡電流モード)

積層セル用トンネル接合の電流電圧特性においては、図 3-5(a)に示すように、ピーク電流 (J_p) とバレイ電流 (J_v) が、いずれも J_{sc} よりも高いことが必要条件になる。その条件では、 J_{sc} が流れる時のトンネル接合の動作点は、電流密度が 0 から J_p に向って急激に増加する領域にあり、電気抵抗による損失が低く抑えられる。一方、(b)の $J_p < J_{sc}$ の場合は、動作点が拡散電流の支配的な領域（高電圧側）に移動するため、電気抵抗による損失が大きくなる。(a)、(b)各条件のトンネル接合を用いた積層セルの光照射時における電流電圧特性（出力特性）を図 3-6 に示す。必要条件を満たさない ($J_p < J_{sc}$ の) トンネル接合を用いた積層セルの光照射時における電流電圧特性を同図に破線で示す。セルの最大出力点と V_{oc} の間において、トンネル接合の電流電圧特性を反映した曲線が現れる。必要条件 ($J_p, J_v > J_{sc}$) を満たすトンネル接合を用いた場合（実線）と比べると、最大出力点が低電圧側に移動し、グレーで示した部分の出力が失われる。これは、トンネル接合の電気抵抗の差によるものである。

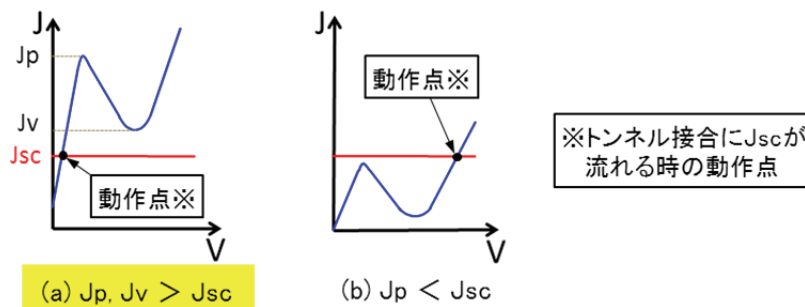


図 3-5 トンネル接合の必要条件説明図 ((a)が必要条件になる)

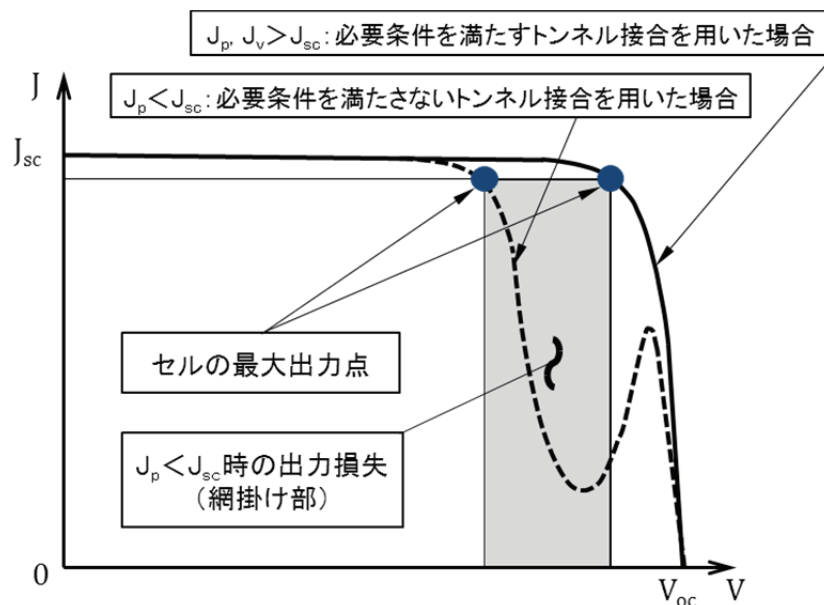
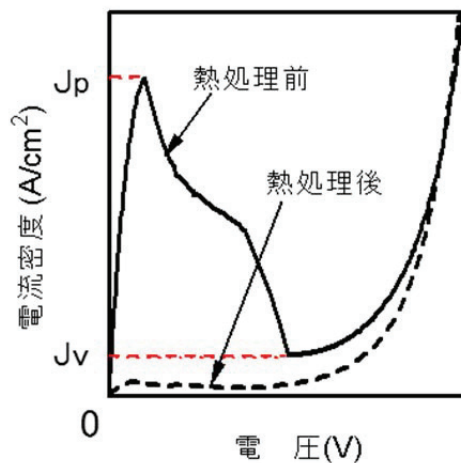


図 3-6 光照射時の積層セル電流電圧特性(出力特性)説明図
(トンネル接合が必要条件を満たす場合(実線)と満たさない場合(破線)とを併記)

3.3 トンネル接合の低損失化に向けた課題と検討方向

トンネル接合の損失低減においては、① 電氣的抵抗の低減、および② 光吸収損失の低減が挙げられる。電氣的抵抗の低減については、前節で述べた必要条件を満たすトンネル接合の実現がポイントになる。しかし、そのためには、トンネル接合の電流電圧特性が、熱処理によって劣化するという問題があり[3-4]、その解決を図ることが重要かつ具体的な課題となる。

電流電圧特性の熱劣化を示す本研究の実験結果例を図 3-7 に示す。同図は、Zn ドープの p^+ 型 GaAs 層と、Si ドープの n^+ 型 GaAs 層で構成したトンネル接合ダイオードの電流電圧特性を示すもので、実線が熱処理前、破線が熱処理後の特性である。前者では、トンネル接合の特徴であるピークとバレイが見られた。一方、後者は、ピークとバレイが消失し、通常の pn 接合の電流電圧特性を呈した。熱処理条件は、温度 650°C で 1 時間である。これは、積層セルの形成において、トンネル接合用結晶層の成長に続き、AlGaAs セル用結晶層を成長させる際に受ける熱履歴を想定したものである。熱処理による特性劣化は、トンネル接合層にドーパした元素が熱処理の影響で動き、トンネル特性を得るのに必要なドーパント濃度が低下したためと推察される[3-4, 5]。そこで、ドーパントの熱安定性を確認するための実験を実施し、その結果を基にトンネル接合用ドーパントを選択した。



(熱処理条件: $650^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$)

図 3-7 熱処理によるトンネル接合の電流電圧特性劣化の実験結果例

光吸収損失の低減については、トンネル接合層の薄膜化と、広バンドギャップ材料の適用が効果的である。まず、必要条件を満たすためのトンネル接合層の薄膜化可能範囲を把握するための実験を実施した。さらに、トンネル接合を構成する結晶層の一部に、AlGaAs を適用

する検討を実施した。トンネル接合層の材料には、GaAs が広く使われて来た経緯がある[3-5, 6]。AlGaAs は、GaAs よりも広バンドギャップのため、光吸収損失の低減が期待できる。AlGaAs 層を適用したトンネル接合について、光吸収損失の低減効果を検証する検討も実施することにした。

3.4 電気抵抗低減に向けたトンネル接合用ドーパントの検討

3.4.1 目的

トンネル接合の電氣的抵抗を低く保つためには、トンネル接合が熱履歴を受けた際のピーク電流密度 (J_p) およびバレイ電流密度 (J_v) の低下を可能な限り小さくすることが重要である。熱処理による J_p 、 J_v の低下には、トンネル接合層のドーパント濃度の変化が強く関係すると推察される。具体的には、トンネル接合層が熱履歴を受けた際に、ドーパントが隣接する結晶層へ移動し、トンネル接合層自体のドーパント濃度が低下することが考えられる。そこで、トンネル接合が熱履歴を受けた際のドーパント濃度分布の安定性を評価するための実験を行った。評価対象のドーパントは、p 型結晶層用が Zn および C、n 型結晶層用が Si とした。C は、四臭化炭素をドーパント原料とする p 型 GaAs 結晶層の成長において、 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以上の高キャリア濃度が得られること、および結晶層成長後に熱処理を受けても、C の濃度分布がほとんど変化しないことが報告されている[3-7~12]。同様に、n 型ドーパントである Si も、熱処理を受けても濃度分布がほとんど変化しないことが報告されている[3-13]。

3.4.2 実験方法

トンネル接合層におけるドーパント濃度分布を評価するためのサンプル構造を図 3-8 に示す。サンプルは、n 型 GaAs 基板の上に、MOVPE 法により成長させたアンドープ GaAs 層、 p^+ 型 GaAs 層、および n^+ 型 GaAs 層の三層からなる結晶層で構成した。アンドープ GaAs 層は、厚さを $0.2 \mu\text{m}$ とした。導電型は p 型で、キャリア濃度は約 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ である。 p^+ 型 GaAs 層は、厚さ 50nm、キャリア濃度を $4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ とし、ドーパントには、Zn または C を用いた。 n^+ 型 GaAs 層は、厚さ 50nm、キャリア濃度を $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ とし、ドーパントには Si を用いた。Zn、C、Si のドーパント原料には、ジエチルジンク、四臭化炭素およびジシランを用いた。

各サンプルのドーパント濃度分布の評価は、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) 法により、厚さ方向のドーパント濃度を測定することで実施した。ドーパント濃度の測定は、結晶層の成長直後のサンプルと、結晶層成長後に熱処理を実施したサンプルについて実施した。熱処理条件は、温度 650°C で 2 時間とした。前述したように、実際の積層セルの形成において、トンネル接合用結晶層の成長後、AlGaAs セル用結晶層を成長させるのに要する時間は 1 時間 (60 分) 以内である。本実験では、熱処理前後のドーパント濃度分布の変化を把握する

ため、時間を2時間まで長くして熱処理を実施した。

n ⁺ -GaAs (Si)	5×10 ¹⁸ cm ⁻³ , 50 nm
p ⁺ -GaAs (Zn or C)	4×10 ¹⁹ cm ⁻³ , 50 nm
アンドープGaAs	0.2 μm
n-GaAs基板 1×10 ¹⁸ cm ⁻³ 350 μm	

図 3-8 SIMS 分析によるドーパント濃度分布評価に用いたサンプルの構造

3.4.3 実験結果および考察

図 3-9 に、熱処理前後における Zn 濃度分布の測定結果を示す。同図は、図 3-8 に示したサンプルについて、厚さ（深さ）方向の Zn 濃度を測定したもので、サンプル（n⁺型 GaAs 層）の最表面の位置を 0 にしている。Zn の濃度分布は、熱処理前（実線）に対して、熱処理後（破線）は大きく変化した。深さが 50~100nm における Zn の平均濃度は、熱処理前の 4.1×10¹⁹cm⁻³ に対して、熱処理後は 3.0×10¹⁹cm⁻³ と約 73%まで低下した。一方、Zn 濃度が 1×10¹⁹cm⁻³ 以上である領域（幅）は、熱処理前の約 67nm に対して、熱処理後は約 110nm と約 1.6 倍に拡大した。この実験結果から、p⁺型 GaAs 層内の Zn が、熱処理により隣接する結晶層に移動すること、およびその移動により、p⁺型 GaAs 層内の Zn 濃度が低下することが確認できた。式 (3-1)の説明で述べた通り、p⁺型 GaAs を縮退させるためには、Zn を 3.5×10¹⁹cm⁻³ 以上の濃度にドーピングする必要がある。本実験では、熱処理後の Zn 濃度は 3.0×10¹⁹cm⁻³ と低い値であった。従って、ドーパントに Zn を用いた場合は、AlGaAs セル結晶層の成長に係る熱履歴により、トンネル接合が得られない危険性のあることが示された。

図 3-10 は、p⁺型 GaAs のドーパントとして C を用いたサンプルの熱処理前後における炭素濃度分布の測定結果である。同図に示す通り、C の濃度分布は、熱処理前（実線）と熱処理後（破線）とでほとんど変化はみられなかった。この結果から、C は、Zn と比べて、熱処理を受けても動きにくいドーパントであることが確認できた。

図 3-11 は、n 型ドーパントである Si の熱処理前後における濃度分布の測定結果である。Si

の濃度分布についても、熱処理前（実線）と熱処理後（破線）で、Zn でみられたような顕著な差は認められなかった。

Zn、C および Si の濃度分布に関する実験結果から、C と Si の濃度分布が、熱処理をうけてもほとんど変化しないことが確認できた。本研究では、トンネル接合層を形成する際の p 型ドーパントとして C、n 型ドーパントとして Si を用いて、検討を進めることにした。

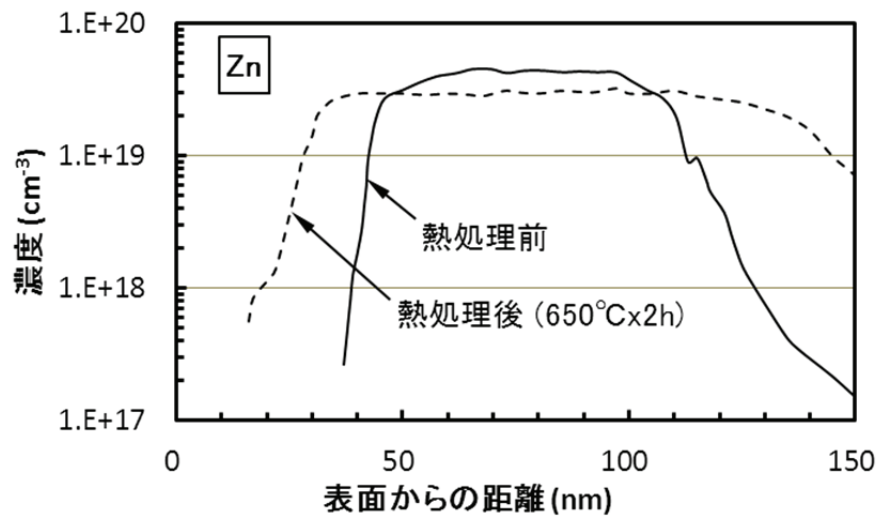


図 3-9 GaAs 結晶層中の Zn 濃度分布(熱処理前後の比較)

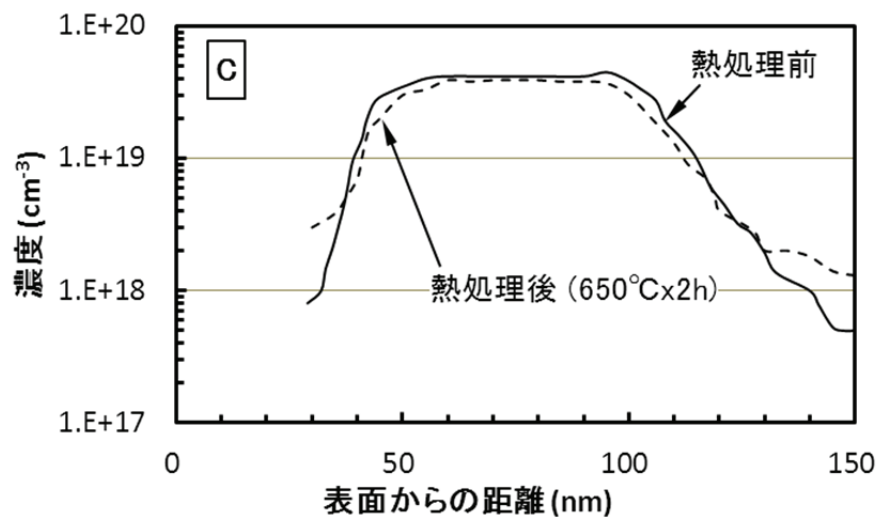


図 3-10 GaAs 結晶層中の C 濃度分布(熱処理前後の比較)

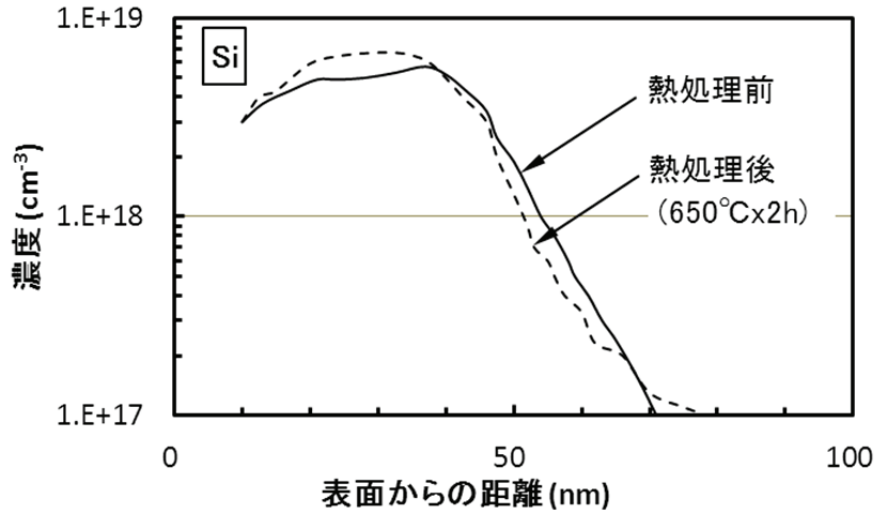


図 3-11 GaAs 結晶層中の Si 濃度分布(熱処理前後の比較)

3.5 光吸収損失低減の検討

3.5.1 トンネル接合層の薄膜化の検討

(1) 目的

トンネル接合の光吸収損失の低減においては、接合層の薄膜化が第一に有効である。トンネル接合層の薄膜化の限界を把握するための方法としては、電流電圧特性を計算により予測する手法が考えられる。しかし、その手法は、トンネル確率の計算や、高濃度のドーパントが禁制帯中に形成する不純物帯の計算において、いくつかのモデルの仮定を必要とする。さらに、熱処理の影響を考慮した電流電圧特性を予測することは、現在のところ困難である。

そこで、本研究では、トンネル接合層を構成する p⁺型 GaAs 層と n⁺型 GaAs 層の厚さを変化させ、熱処理前後におけるピーク電流密度 (J_p) と、バレイ電流密度 (J_v) を把握するための実験を行った。トンネル接合層の厚さは、接合界面に形成される空乏層よりも厚くする必要があり、フェルミレベルが価電子帯の最大エネルギー、または伝導帯の最小エネルギーに一致するときのドーパント濃度を想定した空乏層の厚さは、式(3-1, 2)、および次式(3-6)から計算される。

$$W = \left[\frac{2\epsilon_s}{q} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A \cdot N_D} \right) V_{bi} \right] \cdots (3-6)$$

ここに、

W : 空乏層の厚さ

ϵ_s : 誘電率

V_{bi} : ビルトインポテンシャル

である。

例えば、カーボンをドーピングした p^+ 型 GaAs 層の N_A を $3.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、Si ドーピングの n^+ 型 GaAs 層の N_D を $1.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、 V_{bi} を 1.42V とすれば、空乏層の厚さ W は約 45nm と計算される。そのうち、 p^+ 型 GaAs 層の空乏層厚さは約 1nm、 n^+ 型 GaAs 層の空乏層厚さは約 44nm である。実際のトンネル接合では、 N_A および N_D をさらに高濃度にする、および、高濃度のドーパントが禁制帯中に不純物帯を形成することから[3-14~17]、空乏層厚さ W が大幅に減少すると考えられる。本研究では、 p^+ 型 GaAs 層の厚さを 6~23nm、 n^+ 型 GaAs 層の厚さを 15~20nm の範囲で変化させて実験を行った。

(2) 実験方法

図 3-12、図 3-13 に、本実験に用いたサンプル（トンネル接合ダイオード）の構造を示す。図 3-12 は、トンネル接合を構成する p^+ 型 GaAs 層の厚さを変化させたサンプルの構造である。本サンプルを構成する結晶層は、 n 型 GaAs 基板の上に成長させた n 型 GaAs 層（第一層）、 n 型 AlGaAs 層（第二層）、 n^+ 型 GaAs 層（第三層）、 p^+ 型 GaAs 層（第四層）、 p 型 AlGaAs 層（第五層）、 p 型 GaAs 層（第六層）及び p^+ 型 GaAs 電極コンタクト層から構成される。第一層の n 型 GaAs 層のキャリア濃度は $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、厚さは $0.2 \mu\text{m}$ とした。第二層の n 型 AlGaAs 層の AlAs 混晶比は 0.6、キャリア濃度は $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、厚さは $0.1 \mu\text{m}$ とした。第三層の n^+ 型 GaAs 層のキャリア濃度は $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、厚さは 27nm とした。第四層の p^+ 型 GaAs 層のキャリア濃度は $4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ とし、厚さは 6~23nm の間で変化させた。第五層の p 型 AlGaAs 層の AlAs 混晶比は 0.85、キャリア濃度は $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、厚さは $0.1 \mu\text{m}$ とした。第六層の p 型 GaAs 層のキャリア濃度は $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、厚さは $0.3 \mu\text{m}$ とした。 p^+ 型 GaAs 電極コンタクト層のキャリア濃度は $4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、厚さは $0.1 \mu\text{m}$ とした。結晶層の内、第三層の n^+ 型 GaAs 層と第四層の p^+ 型 GaAs 層が、トンネル接合の構成層である。これらの結晶層は、第二層および第五層である AlGaAs 層に挟まれた構成とした。これは、実際の積層セルにおいて、トンネル接合層が、GaAs セルの AlGaAs ウィンドウ層と、AlGaAs セルの AlGaAs 裏面電界層に挟まれた構成であることを考慮したものである。この構成により、トンネル接合の電流電圧特性の熱劣化が抑止されるとの報告がある[3-5]。

図 3-13 は、トンネル接合を構成する n^+ 型 GaAs 層の厚さを変化させたサンプルの構造であり、結晶層の基本的な構成は図 3-12 に示したサンプルと同じである。ただし、第三層の n^+ 型 GaAs 層のキャリア濃度を $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ と 20% 高くし、厚さは 15~20nm の間で変化させた。第四層の p^+ 型 GaAs 層の厚さは 10nm に固定した。 n^+ 型 GaAs 層のキャリア濃度を高めたのは、

図 3-12 のサンプルの実験結果を基に、さらに高い J_p と J_v を狙ったものである。

図 3-12、図 3-13 に示したサンプルは、結晶層の成長後すぐに電極を形成したものと、成長後に熱処理を施してから電極を形成したものを準備した。熱処理条件は、温度 650°C で 1 時間とした。作成したサンプルについて順方向の電流電圧特性を測定し、 J_p 、 J_v に対するトンネル接合層の厚さの影響を評価した。

電極		
p^+ -GaAs 電極コンタクト層		$0.1 \mu\text{m}$
p -GaAs:	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,	$0.3 \mu\text{m}$
p - $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$:	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,	$0.1 \mu\text{m}$
p^+ -GaAs:	$4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,	← $6 \sim 23 \text{ nm}$
n^+ -GaAs:	$5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,	
n - $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$:	$1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,	$0.1 \mu\text{m}$
n -GaAs:	$1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,	$0.2 \mu\text{m}$
n -GaAs基板 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ $350 \mu\text{m}$		
電極		

図 3-12 トンネル接合ダイオードの構造 (p^+ 型 GaAs 厚さの影響評価用)

電極		
p^+ -GaAs: 電極コンタクト層		$0.1 \mu\text{m}$
p -GaAs:	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,	$0.3 \mu\text{m}$
p - $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$:	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,	$0.1 \mu\text{m}$
p^+ -GaAs:	$4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,	← $15, 20 \text{ nm}$
n^+ -GaAs:	$6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,	
n - $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$:	$1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,	$0.1 \mu\text{m}$
n -GaAs:	$1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,	$0.2 \mu\text{m}$
n -GaAs基板 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ $350 \mu\text{m}$		
電極		

図 3-13 トンネル接合ダイオードの構造 (n^+ 型 GaAs 厚さの影響評価用)

(3) 実験結果および考察

図 3-14 に、トンネル接合を構成する n^+ 型 GaAs 層の厚さを一定 (27nm) とし、 p^+ 型 GaAs 層の厚さを 6~23nm の間で変化させた場合の J_p と J_v の測定結果を示す。同図に示す実線が熱処理前、破線が熱処理後の特性であり、丸プロットが J_p 、ひし形プロットが J_v の測定値である。 p^+ 型 GaAs 層の厚さと、 J_p および J_v の値には顕著な相関はみられなかった。厚さ 12nm における J_p および J_v を基準とし、僅かな差に注目すると、厚さ 6nm における J_p は約 4%、 J_v は 4~9% 低下した。同様に、厚さ 23nm における J_p は約 14~26%、 J_v は 20~23% 低下した。それらの傾向が得られた要因は明確ではないが、 p^+ 型 GaAs 層の厚さを 6nm まで薄くしてもトンネル電流が得られたことから、同層側に形成される空乏層の厚さは、6nm よりも十分に薄いと考えられる。

J_p の値は、熱処理前が $2.5\sim 2.8\text{A/cm}^2$ 、熱処理後は $0.9\sim 1.7\text{A/cm}^2$ であり、前者と比較すると後者は 36~42% まで低下した。一方、 J_v は、熱処理前が $0.12\sim 0.14\text{A/cm}^2$ 、熱処理後は $0.07\sim 0.1\text{A/cm}^2$ であり、61~68% まで値が低下した。しかし、 J_p 、 J_v ともに、積層セルの短絡電流密度 (16mA/cm^2) の 4 倍以上の値が得られた。

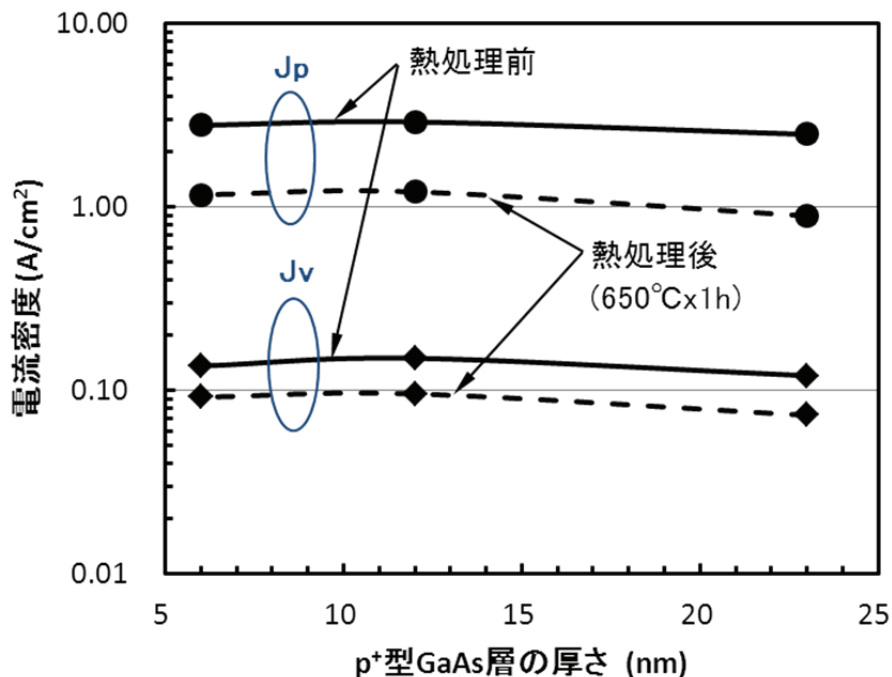


図 3-14 J_p 、 J_v への p^+ 型 GaAs 層厚さの影響 (n^+ 型 GaAs 層厚さは 27nm に固定)

図 3-15 に、トンネル接合を構成する p^+ 型 GaAs 層の厚さを一定 (10nm) とし、 n^+ 型 GaAs 層の厚さを 15nm および 20nm にした場合の J_p と J_v の測定結果を示す。同図に示す実線が熱

処理前、破線が熱処理後の特性であり、丸プロットが J_p 、ひし形プロットが J_v の測定値である。 n^+ 型 GaAs 層の厚さを 20nm から 15nm に薄くすることにより、 J_p および J_v が明らかに低下する傾向が得られた。厚さ 20nm における J_p および J_v を基準にすると、厚さ 15nm における J_p は約 25%に、 J_v は 31~41%にそれぞれ低下した。

J_p の値は、熱処理前が $49.7A/cm^2$ (厚さ 20nm) 、 $12.7A/cm^2$ (15nm) であり、熱処理後は $4.9A/cm^2$ (20nm) 、 $1.2A/cm^2$ (15nm) であった。熱処理前と比較すると、熱処理後は約 10%まで J_p が低下した。一方、 J_v は、熱処理前が $6.4A/cm^2$ (20nm) 、 $2.7A/cm^2$ (15nm) 、熱処理後は $2.1A/cm^2$ (20nm) 、 $0.64A/cm^2$ (15nm) であり、熱処理後は、32% (20nm) および 24% (15nm) まで値が低下した。しかし、 J_p 、 J_v とともに、積層セルの短絡電流密度 ($16mA/cm^2$) の 40 倍以上の値が得られた。

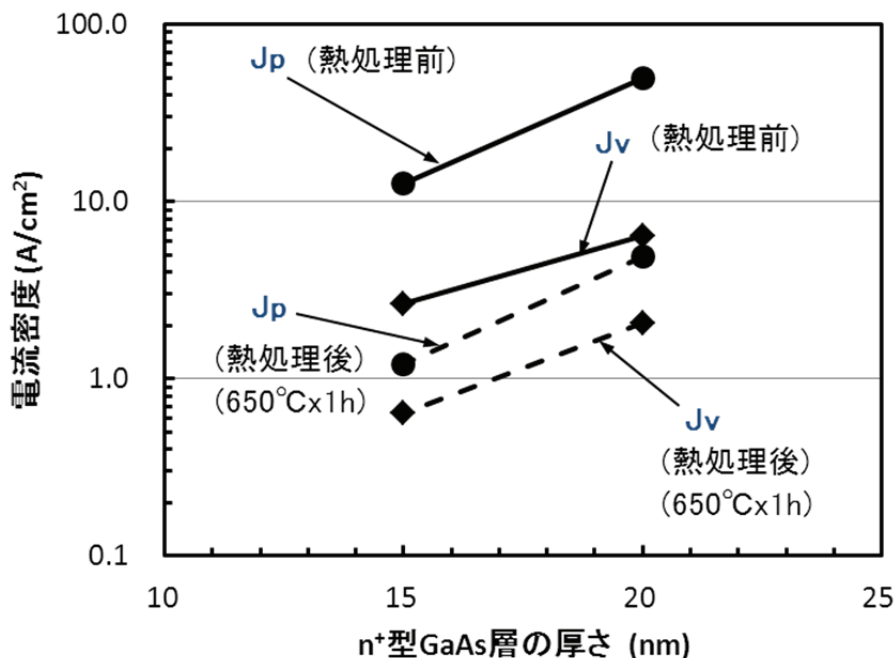


図 3-15 J_p 、 J_v への n^+ 型 GaAs 層厚さの影響 (p^+ 型 GaAs 層厚さは 10nm に固定)

図 3-14, 15 に示した結果から、トンネル接合を構成する p^+ 型 GaAs 層、 n^+ 型 GaAs 層の厚さを 6nm および 15nm まで薄くしても、積層セルの短絡電流密度よりも十分に高い J_p と J_v が得られる可能性のあることがわかった。しかし、 n^+ 型 GaAs 層については、20nm から 15nm に薄くする際に顕著な J_p 、 J_v の減少がみられた。また、次節で述べる AlGaAs 層の適用により、さらに J_p および J_v が減少することが考えられる。そこで本研究では、 n^+ 層の厚さを 20nm として検討を進めることにした。一方、 p^+ 型 GaAs 層については、12nm から 6nm に薄くする際に J_p 、 J_v が若干減少する傾向がみられたため、厚さ 8nm で検討を進めることにした。

本実験で作成したサンプルの内、 p^+ 型 GaAs 層、 n^+ 型 GaAs 層の厚さが 10nm および 20nm のサンプルに注目すると、熱処理前の J_p 、 J_v の値は、それぞれ $49.7\text{A}/\text{cm}^2$ および $6.4\text{A}/\text{cm}^2$ であった。一方、積層セルへの適用において重要となる熱処理後の J_p 、 J_v の値は、それぞれ $4.9\text{A}/\text{cm}^2$ および $2.1\text{A}/\text{cm}^2$ であった。熱処理後の電流電圧特性から計算したトンネル接合の直列抵抗は、約 $8\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。この結果から、積層セルに J_{sc} が流れる際のトンネル接合の電力損失は、約 $2\mu\text{W}/\text{cm}^2$ と見積もられる。その損失は、積層セルの理論出力 $36\text{mW}/\text{cm}^2$ に対して、約 0.006% と極めて低い値といえる。

3.5.2 トンネル接合層への AlGaAs 層の適用

(1) 目的

トンネル接合層の光吸収損失を低減させるためには、広バンドギャップ材料の適用も効果的と考えられる。本研究では、トンネル接合の光吸収損失の低減を目的として、構成層のなかで膜厚が厚い n^+ 層への AlGaAs の適用を検討した。 n^+ 型 AlGaAs 層のドーパントには、本研究で熱的な安定性が確認された Si を用いた。AlGaAs 層の組成については、Si ドーパントによる DX センターの発生をなるべく回避するため、AlAs 混晶比を 0.15 とした。 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ のバンドギャップは 1.61eV である。バンドギャップから算出した吸収端波長は 770nm であり、GaAs の 871nm と比べて約 100nm 短波長側にシフトする。そのため、積層セル中における GaAs セルの感度波長域 $660\sim 871\text{nm}$ の光に対するトンネル接合層の光透過率向上が期待できる。

本実験では、まず、 p^+ 型 GaAs 層と n^+ 型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 層で構成したトンネル接合ダイオードの電流電圧特性を評価し、積層セルへの適用可能性を確認した。さらに、 n^+ 型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 層を適用したトンネル接合の GaAs セル短絡電流密度向上への効果を検証した。

(2) 実験方法

図 3-16 に、 p^+ 型 GaAs 層と n^+ 型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 層で構成したサンプル（トンネル接合ダイオード）の構造を示す。結晶層の基本的な構成は、図 3-12 および図 3-13 に示したサンプルと同じである。 n^+ 型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 層のキャリア濃度は $5 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、厚さは 20nm とした。 p^+ 型 GaAs 層のキャリア濃度は $4 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 、厚さは 8nm である。キャリア濃度は、図 3-12 および図 3-13 に示したサンプルも含め全て、ホール測定により得られた値である。従って、それらのキャリア濃度は、電子濃度およびホール濃度を反映している。サンプルは、結晶層の成長後すぐに電極を形成したものと、成長後に熱処理を施してから電極を形成したものを準備した。熱処理条件は、温度 650°C で 1 時間とした。作成したサンプルについて順方向の電流電圧特性を測定した。

n^+ 型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 層を適用したトンネル接合による GaAs セル短絡電流密度向上の確認は、

積層セルを試作し外部量子効率（分光感度特性）を評価することで実施した。図 3-17(a)、(b)に、評価に用いた積層セルの概略構造を示す。(a)は、 n^+ 型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 層を適用したトンネル接合を用いた積層セル構造である。 p^+ 型 GaAs 層、 n^+ 型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 層のキャリア濃度および厚さは、図 3-16 に示したサンプルと同じである。(b)は、GaAs トンネル接合を用いた積層セル構造である。 p^+ 層、 n^+ 層の厚さはそれぞれ 8nm および 20nm で、(a)と同じにした。 n^+ 型 GaAs 層のキャリア濃度は $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ と、図 3-13 のサンプルと同じにした。AlGaAs セル、GaAs セルは、(a)と(b)で全く同じ構造である。それらの構造詳細については、第 4 章で述べる。

電極	
p^+ -GaAs: 電極コンタクト層	0.1 μm
p -GaAs:	$1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 0.3 μm
p - $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$:	$1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 0.1 μm
p^+ -GaAs:	$4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 8 nm
n^+ - $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$:	$5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 20 nm
n - $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$:	$1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 0.1 μm
n -GaAs:	$1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 0.2 μm
n -GaAs基板 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 350 μm	
電極	

図 3-16 p^+ 型 GaAs 層, n^+ 型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 層で構成したトンネル接合ダイオードの構造

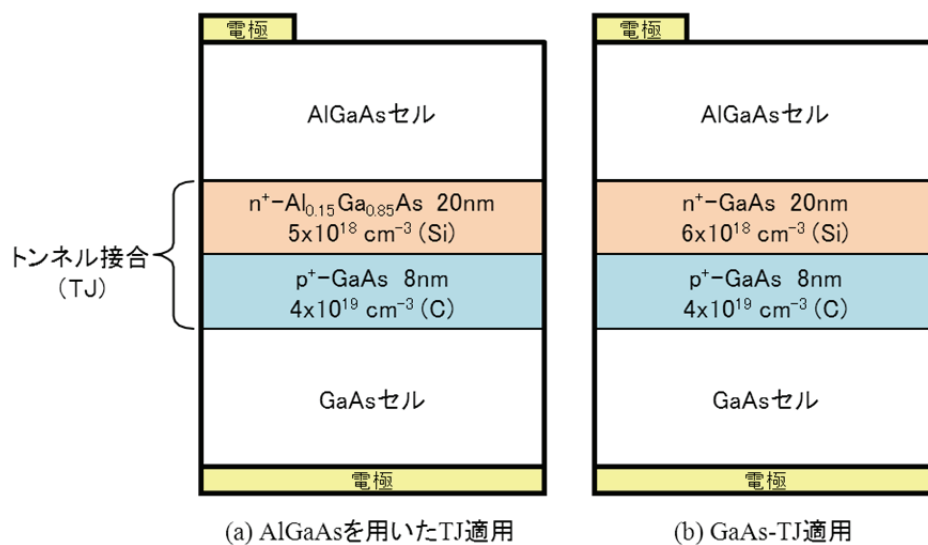


図 3-17 トンネル接合の光吸収損失評価用積層セルの概略構造

(3) 実験結果および考察

図 3-18 に、 p^+ 型 GaAs 層と n^+ 型 $Al_{0.15}Ga_{0.85}As$ 層で構成したトンネル接合ダイオードの電流電圧特性を示す。熱処理前の J_p 、 J_v の値は、それぞれ $22.2A/cm^2$ および $7.4A/cm^2$ であった。一方、熱処理後の J_p 、 J_v の値は、 $2.1A/cm^2$ および $1.2A/cm^2$ まで低下した。しかし、熱処理後の J_v の値 ($1.2A/cm^2$) は、積層セルの短絡電流密度 ($16mA/cm^2$) と比べて 75 倍の高い値であった。また、熱処理後の電流電圧特性から計算したトンネル接合の直列抵抗は、約 $14m\Omega \cdot cm^2$ であった。この値から、積層セルに短絡電流が流れる際のトンネル接合の電力損失は、約 $3.6\mu W/cm^2$ と見積もられる。その損失は、積層セルの理論出力 $36mW/cm^2$ に対して約 0.01% であり、僅かな値といえる。従って、図 3-18 に示した実験結果から、 n^+ 層を AlGaAs で構成したトンネル接合においても、積層セルに適用可能な J_p および J_v が得られることが確認できた。

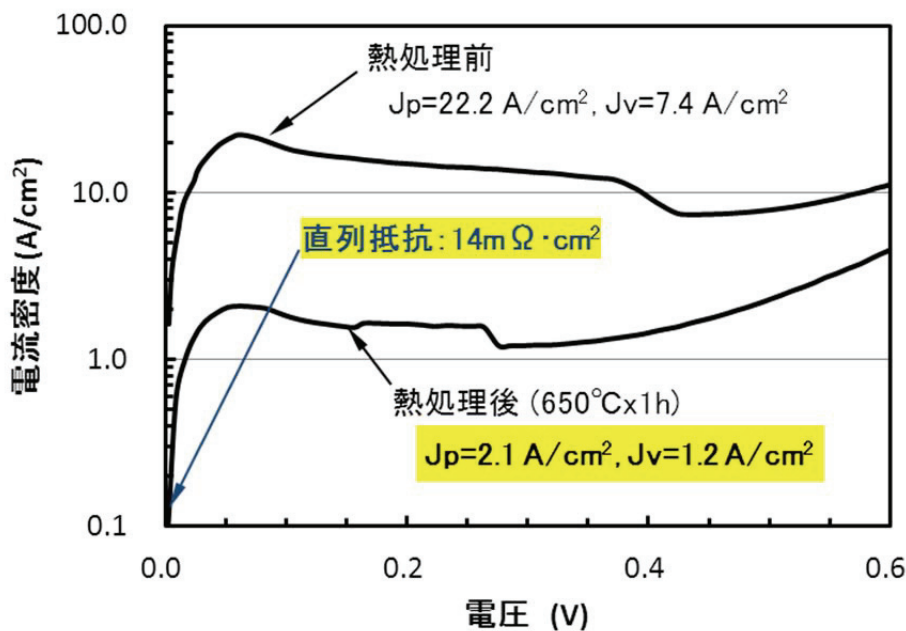


図 3-18 p^+ 型 GaAs 層, n^+ 型 $Al_{0.15}Ga_{0.85}As$ 層で構成したトンネル接合ダイオードの電流電圧特性

表 3-1 に、AlGaAs 層を適用したトンネル接合の J_p 、 J_v の測定結果を GaAs トンネル接合の値と比較して示す。ここで、比較対象とした GaAs トンネル接合の p^+ 型 GaAs 層のキャリア濃度は $4 \times 10^{19}cm^{-3}$ 、厚さは 10nm、 n^+ 型 GaAs 層のキャリア濃度は $6 \times 10^{18}cm^{-3}$ 、厚さは 20nm である。AlGaAs 層を適用したトンネル接合に対する相違点は、 p^+ 層の厚さが 2nm 厚いこと、および n^+ のキャリア濃度が 20% 高いことである。 p^+ 層の厚さの違いについては、図 3-14 に示した

結果から、 J_p 、 J_v への影響はほとんどないと考えられる。 n^+ のキャリア濃度の違いは、本実験に使用した MOVPE 装置の制約によるものである。 n^+ 型 $Al_{0.15}Ga_{0.85}As$ 層を成長させる際に、ドーパント原料ガスであるジシランの供給量を流量制御器（マスフローコントローラ）の上限まで増加させたが、キャリア濃度（電子濃度）を $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ に高めることはできなかった。しかし、ジシラン流量の増加に伴いキャリア濃度が高くなる傾向がみられたため、流量制御器の容量変更などでさらに高いキャリア濃度を得ることが可能と考えられる。

表 3-1 に示した結果をみると、AlGaAs 層を適用したトンネル接合の J_p は、熱処理前および熱処理後の何れにおいても、GaAs トンネル接合に比べ約 40% に低下した。これは、 n^+ 層のキャリア濃度が約 20% 低いことが要因の一つと考えられる。また、定性的ではあるが、 n^+ 型 $Al_{0.15}Ga_{0.85}As$ 層を用いたことにより、バンドギャップと電子の有効質量がそれぞれ 1.1 倍および 1.2 倍に増加し、式(3-4)に示したトンネル確率が低下したことも要因に挙げられる。

J_v の値は、AlGaAs 層を適用したトンネル接合と GaAs トンネル接合との間で、 J_p のような大きな差はみられなかった。 J_v においては、式(3-3)に示した Excess Current (J_x) が支配的と考えられる。従って、接合の空乏領域における禁制帯中の深い準位を介した電流が、AlGaAs 層を適用したトンネル接合と GaAs トンネル接合で、ほぼ同じレベルで発生していると考えられる。 J_v と J_p の比に注目すると、AlGaAs 層を適用したトンネル接合の方が、熱処理の有無にかかわらず、GaAs トンネル接合に比べて大きな値であった。それは、後者の J_p が、前者よりも高いためと考えられる。

表 3-1 トンネル接合ダイオードの J_p および J_v の測定結果

トンネル接合の構成	J_p (A/cm^2)		J_v (A/cm^2)		J_v/J_p	
	熱処理前	熱処理後	熱処理前	熱処理後	熱処理前	熱処理後
p^+ 型 GaAs/ n^+ 型 $Al_{0.15}Ga_{0.85}As$	22.2	2.1	7.4	1.2	0.33	0.58
p^+ 型 GaAs/ n^+ 型 GaAs	49.7	4.9	6.4	2.1	0.13	0.42

図 3-19 は、本実験で試作した積層セルを構成する GaAs セルの外部量子効率（分光感度特性）を示すものである。実線が、 p^+ 型 GaAs 層と n^+ 型 $Al_{0.15}Ga_{0.85}As$ 層で構成したトンネル接合を適用した場合であり、点線が GaAs トンネル接合を適用した場合である。本図に示すように、前者では、GaAs セル外部量子効率の向上がみられた。外部量子効率と基準太陽光の放射照度から計算した GaAs セルの短絡電流密度は、AlGaAs 層を用いたトンネル接合を適用した場合で 13.9mA/cm^2 、GaAs トンネル接合を適用した場合で 13.3mA/cm^2 であった。前者は、後

者と比べて値が約4%向上した。

以上述べたように、 n^+ 型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 層を用いたトンネル接合で、高い J_p と J_v を実現し、電気的な損失を極めて低く抑えることが可能になった。また、 AlGaAs 層をトンネル接合に適用することにより、光吸収損失の低減が可能となり、積層セルを構成する GaAs セルの短絡電流密度が向上することを確認できた。

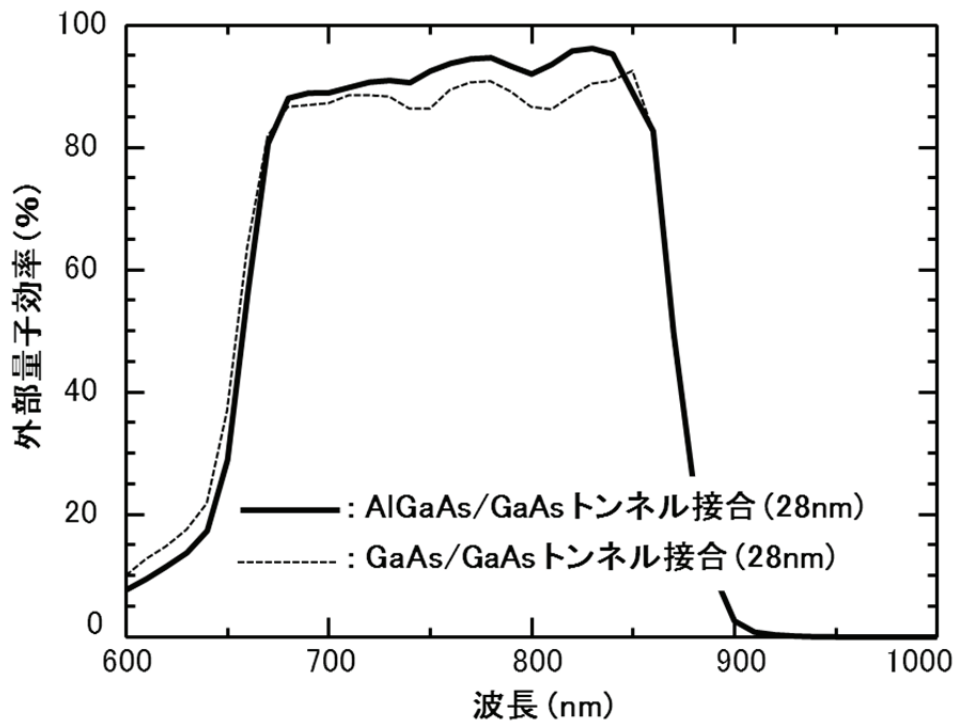


図 3-19 積層セルを構成する GaAs セルの外部量子効率測定結果

3.6 まとめ

積層セルの重要な構成要素であるトンネル接合の電気的および光学的損失の低減を検討した。電気的損失の低減においては、トンネル接合が熱履歴を受けることによる J_p 、 J_v の低下が問題であり、熱的に安定なドーパントを実験的に確認し、それを適用することで問題の解決を図り、電気抵抗が $14\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ と極めて小さいトンネル接合を実現することができた。

一方、光学的損失の低減においては、トンネル接合に AlGaAs 層を適用し光吸収損失の低減を図ることにより、積層セルを構成する GaAs セルの短絡電流密度を4%向上させることが

できた。

本章で述べた研究結果のまとめを以下(1)~(4)に記す。

- (1) 結晶層中のドーパント濃度分布に関する実験結果から、トンネル接合が熱履歴を受けた際の J_p 、 J_v の低下は、p 型ドーパントに用いていた Zn の隣接結晶層への移動が要因であることを把握するとともに、同じく p 型ドーパントである C は、熱履歴を受けても結晶層中でほとんど動かず、熱的に安定な元素であることを確認した。同時に、n 型ドーパントである Si も熱的に安定なドーパントであることを確認した。それらの実験結果を基に、トンネル接合層の p 型、n 型ドーパントとして、C および Si を用いて検討を進めた。
- (2) GaAs トンネル接合について、 J_p 、 J_v に対する P^+ 層および n^+ 層の厚さの影響を実験により調べた。 P^+ 層については、厚さが 6~23nm の範囲で J_p 、 J_v に顕著な変化はみられず、6nm まで薄くできる可能性を確認した。一方、 n^+ 層については、厚さを 20nm から 15nm に薄くすることにより、 J_p は約 25%に、 J_v は 31~41%にそれぞれ低下した。しかし、 J_p 、 J_v は、積層セル短絡電流密度の 40 倍以上の高い値であり、 n^+ 層厚さを 15nm まで薄くできる可能性を確認した。
- (3) p^+ 型 GaAs 層と n^+ 型 $Al_{0.15}Ga_{0.85}As$ 層で構成したトンネル接合ダイオードを試作し、積層セルに適用した場合の電氣的損失を評価した。まず、熱処理後における電流電圧特性の評価から、 J_p 、 J_v の値として、それぞれ $2.1A/cm^2$ および $1.2A/cm^2$ を得た。後者は、積層セルの短絡電流密度と比べて約 75 倍の高い値であった。同じく、熱処理後の電流電圧特性から計算したトンネル接合の直列抵抗は、約 $14m\Omega \cdot cm^2$ であり、積層セルに短絡電流が流れる際のトンネル接合の電力損失は、約 $3.6\mu W/cm^2$ と見積もられた。その損失は、積層セルの理論出力 $36mW/cm^2$ に対して約 0.01% であり、トンネル接合の電氣的損失を極めて低くできることを確認した。
- (4) p^+ 型 GaAs 層と n^+ 型 $Al_{0.15}Ga_{0.85}As$ 層で構成したトンネル接合を適用した積層セルを試作し、光学的損失低減の効果を調べた。同じ厚さの P^+ 層、 n^+ 層で構成した GaAs トンネル接合を用いた場合と比べて、積層セル中 GaAs セルの短絡電流密度が約 4% 向上する結果が得られた。その結果から、AlGaAs 層をトンネル接合に用いることにより、光学的な損失の低減が可能であることが確認できた。

【第3章 参考文献】

- [3-1] S. M. Sze : Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1981).
- [3-2] T. P. Brody : Nature of the Valley Current in Tunnel Diodes, J. Appl. Phys. 33, 100 (1962).
- [3-3] E. O. Kane : Theory of Tunneling, J. Appl. Phys. 32, 83 (1961).
- [3-4] D. L. Miller, S. W. Zehr, and J. S. Harris : GaAs-AlGaAs tunnel junctions for multigap cascade solar cells, J. Appl. Phys. 53, 744 (1982).
- [3-5] C. Amano, H. Sugiura, A. Yamamoto and M. Yamaguchi : 20.2% Efficiency Al_{0.4}Ga_{0.6}As/GaAs Tandem Solar Cells Grown by Molecular Beam Epitaxy, Appl. Phys. Lett., 51 (24) 1998 (1987).
- [3-6] J. M. Olson, S. R. Kurtz, A. E. Kibbler and P. Faine : A 27.3% Efficient Ga_{0.5}In_{0.5}P/GaAs Tandem Solar Cell, Appl. Phys. Lett., 56 (7) 623 (1990).
- [3-7] Guan-Wu Wang : Improved heterojunction bipolar transistor reliability with carbon-doped base, Appl. Phys. Lett. 68, 809 (1996).
- [3-8] E. Richter, P. Kurpas, D. Gutshe and M. Weyer : Carbon Doped GaAs Grown in Low Pressure-Metalorganic Vapor Phase Epitaxy Using Carbon Tetrabromide, Journal of Electronic Materials, Vol. 24, No. 11, (1995).
- [3-9] Kazuhiro Mochizuki and Tohru Nakamura : Comparison of Be and C diffusion in heavily doped polycrystalline GaAs, Appl. Phys. Lett. 65, 2066 (1994).
- [3-10] F. Ren, T. R. Fullowan, J. Lothian, P. W. Wisk, C. R. Abernathy, R. F. Kopf, A. B. Emerson, S. W. Downey and S. J. Pearton : Stability of carbon and beryllium-doped base GaAs/AlGaAs heterojunction bipolar transistors, Appl. Phys. Lett. 59, 3613 (1991).
- [3-11] P. M. Enquist : p-type doping limit of carbon in organometallic vapor phase epitaxial growth of GaAs using carbon tetrachloride, Appl. Phys. Lett. 57, 2348 (1990).
- [3-12] Toshiki Makimoto, Naoki Kobayashi, Hiroshi Ito and Tadao Ishibashi : AlGaAs/GaAs heterojunction bipolar transistors with heavily C-doped base layers grown by flow-rate modulation epitaxy, Appl. Phys. Lett. 54, 39 (1989).
- [3-13] Robert Sacks and H. Shen : Highly doped GaAs:Si by molecular beam epitaxy, Appl. Phys. Lett. 47, 374 (1985).
- [3-14] G. Borghs, K. Bhattacharyya, K. Deneffe, P. Van Mieghem and R. Mertens : Band-gap narrowing in highly doped n- and p-type GaAs studied by photoluminescence spectroscopy, J. Appl. Phys. 66, 4381 (1989).

- [3-15] H. D. Chen, M. S. Feng, P. A. Chen, K. C. Lin and C. C. Wu : Low-temperature luminescent properties of degenerate p-type GaAs grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 75, 2210 (1994).
- [3-16] Lorenzo Pavesi and Mario Guzzi : Photoluminescence of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys, *J. Appl. Phys.* 75, 4779 (1994).
- [3-17] Mantu Kumar Hudait, Prasanta Modak, Shyam Hardikar and S. B. Krupanidhi : Zn incorporation and band gap shrinkage in p-type GaAs, *J. Appl. Phys.* 82, 4931 (1997).

第 4 章

AlGaAs/GaAs 積層太陽電池セルの構造最適化

4. AlGaAs/GaAs 積層太陽電池セルの構造最適化

4.1 はじめに

AlGaAs/GaAs 積層セルで高い効率を実現することを目的として、積層セル構造の最適化を計算により実施するとともに、その計算結果に基づきセルの試作と評価を行った。積層セル構造の最適化は、トップセルとボトムセルの短絡電流密度の整合に注目し、本論文の第2章で述べた AlGaAs セル、および第3章で報告したトンネル接合の実験結果、本章で述べる反射防止膜の検討結果、および GaAs セルに関する実験結果を適用して実施した。AlGaAs セルと、GaAs セルをトンネル接合で接続した構成の積層セルについては、20.2%の効率が報告されていた[1-13,4-1]。

4.2 検討方向

積層セルで高い効率を得るためには、AlGaAs セル（トップセル）と GaAs セル（ボトムセル）の短絡電流を整合させることが重要となる。第1章で述べた積層セル理論効率の試算においては、基準太陽光を AM1.5G ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) とし、「吸収型トップセル」を前提とした。

「吸収型トップセル」とは、トップセルのバンドギャップよりも高エネルギーのフォトンが、そのセルで全て吸収され、かつ短絡電流に寄与すると仮定したものである。吸収型トップセルを前提にした場合、AlGaAs セルの AlAs 混晶比を 0.45（バンドギャップ 1.99eV）に設定することにより、GaAs セルと短絡電流が整合し、積層セルの理論効率として 36%が得られた。同じ前提で計算した積層セルの効率と、AlGaAs セルの AlAs 混晶比の関係を図 4-1 に示す。本研究で高い効率が得られた AlGaAs セルは、AlAs 混晶比が 0.36（バンドギャップ 1.87eV）であり、同図に示すように、理論効率は 29%まで低下する。これは、 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ セルのバンドギャップで決まる吸収端波長が、 $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{As}$ セルと比べ約 39nm 長波長側に広がるため、GaAs セル（ボトムセル）の短絡電流が低下するのが要因である。積層セルの短絡電流は、トップセルとボトムセルのいずれか低い方の短絡電流値となる。

そこで本研究では、「透過型トップセル」を前提として、積層セル構造の最適化を検討した。図 4-2 に、その概要を示す。「透過型トップセル」とは、トップセルの厚さを薄くすることにより、バンドギャップよりも高エネルギーのフォトンの一部を透過させ、ボトムセルと短絡電流を整合させるものである。図 4-3 に、透過型トップセルを前提にした場合の $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ /GaAs 積層セルの理論効率の試算結果を示す。同図に示すように、 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ トップセルで $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 、GaAs ボトムセルで $14\text{mW}/\text{cm}^2$ の出力となり、積層セルの理論効率として 34%の高い値が得られた。吸収型トップセルの場合（図 1-6）と比べて、GaAs セルの出力は同じであるが、AlGaAs セルの出力に約 $2\text{mW}/\text{cm}^2$ の低下がみられた。これは、透過型トップセルの前提では、AlGaAs セルの吸収端波長よりも短い波長光の一部が GaAs セルで電

力に変換されることにより、高エネルギーフォトンの損失が増加したためである。

以下、セル構造最適化の検討と、セルの試作および評価結果について述べる。

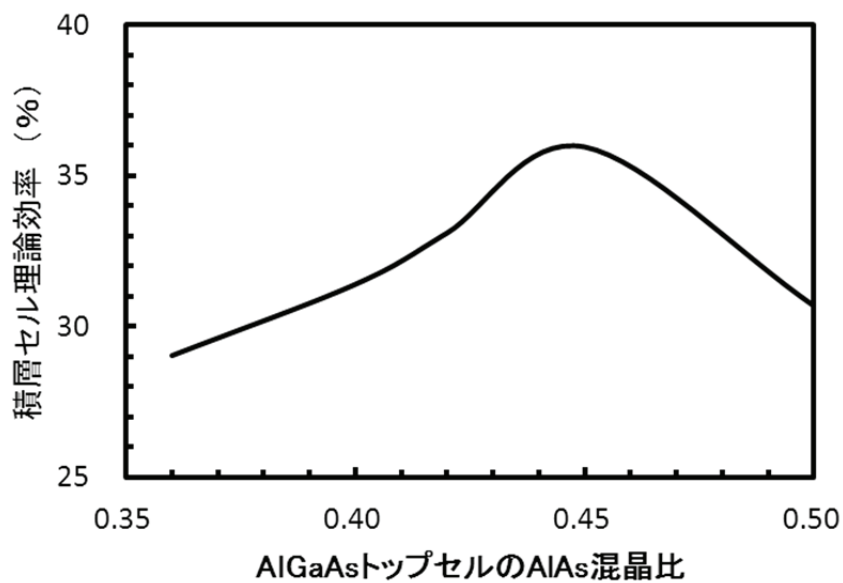


図 4-1 「吸収型トップセル」構成の AlGaAs/GaAs 積層セルの理論効率と
トップセル AlAs 混晶比の関係

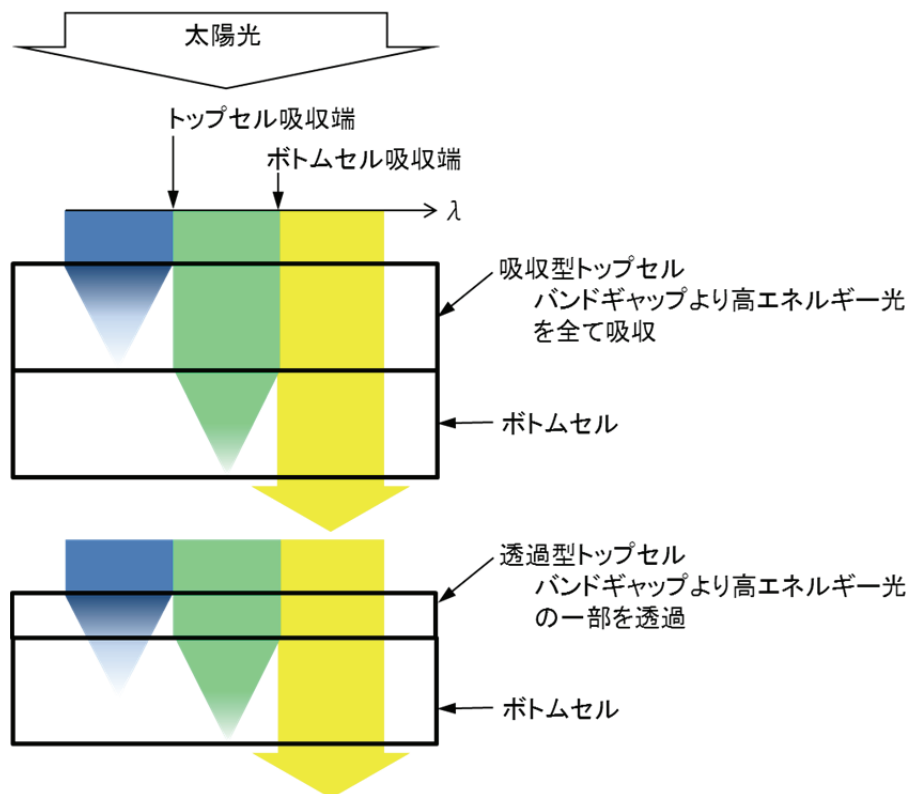


図 4-2 「吸収型トップセル」および「透過型トップセル」の概要説明図

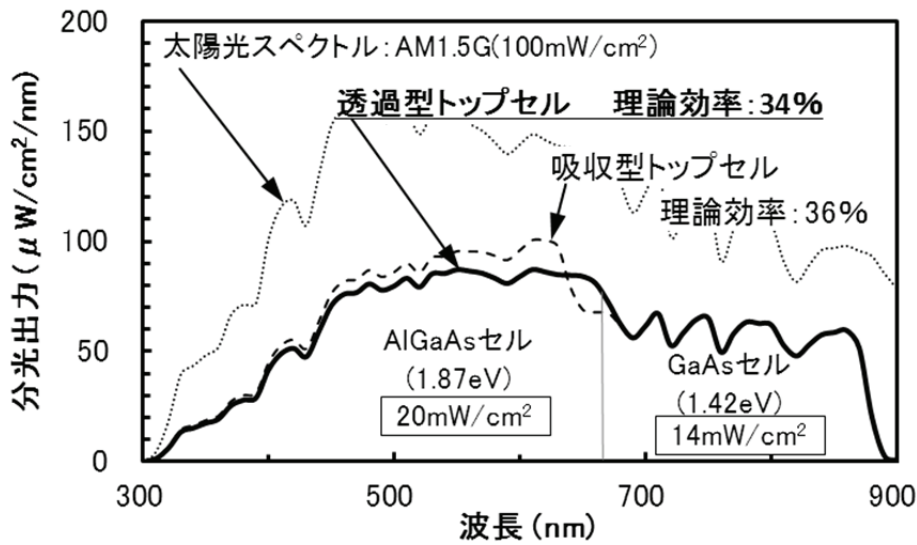


図 4-3 「透過型トップセル」構成の $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}/\text{GaAs}$ 積層セルの理論効率試算結果

4.3 積層セル構造の最適化

4.3.1 反射防止膜

(1) 反射防止膜構造の検討

ここでは、積層セルの構造最適化における重要な要素の一つである反射防止膜構造の検討結果について述べる。 $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ 積層セルの感度波長範囲は 300~880nm であり、その広い範囲で光反射率を低減させるための反射防止膜が必要となる。本検討では、反射防止膜として MgF_2 と ZnS からなる二層構造[4-2,3]を採用した。その反射防止膜について、 MgF_2 および ZnS 膜の厚さの最適化を計算により実施した。

図 4-4 に、本検討で表面光反射率の計算対象とした構造および構成層を示す。同図に示すように、構成層は $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層、 $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$ 層 (厚さ 40nm)、 GaAs 酸化膜 (厚さ 11nm)、 ZnS 膜および MgF_2 膜とした。 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層は、 AlGaAs セルのエミッタ層であり、本計算では基板として扱った。 $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$ 層、 GaAs 酸化膜、 ZnS 膜および MgF_2 膜の 4 層は、基板上に形成された光学薄膜として扱った。 $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$ 層は、 AlGaAs セルのウィンドウ層である。 GaAs 酸化膜は、積層セルの作製工程において不可避免的に形成される酸化膜である。本検討の初期において、 GaAs 酸化膜が、表面光反射率に影響することが確認されたため、反射防止膜構造を最適化する際の構成層に加えた。

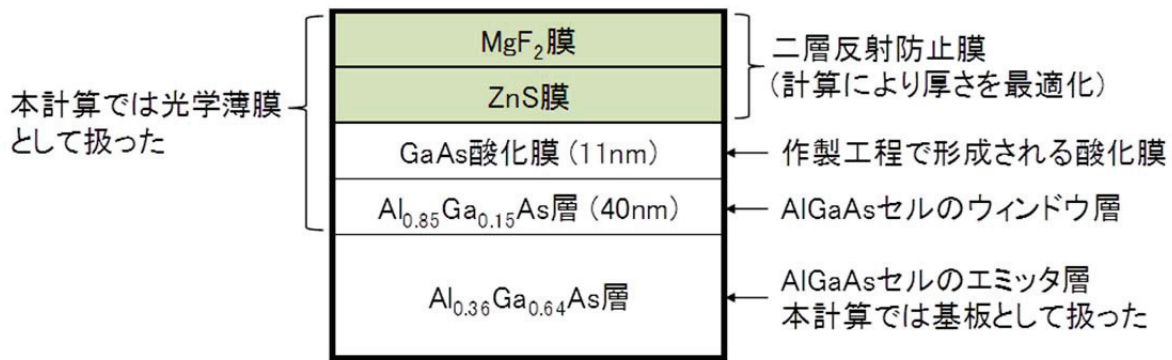


図 4-4 表面光反射率の計算対象とした構造および構成層

表面光反射率の計算は、光学多層膜の反射率を計算する手法[4-4]を用いて実施した。以下、計算方法について図 4-5 を用いて簡単に説明する。同図に、屈折率 N_s の基板上に形成した n 層からなる光学多層膜の構造を示す。光学多層膜の屈折率は、基板側から順に $N_1 \sim N_n$ 、膜厚は $d_1 \sim d_n$ である。

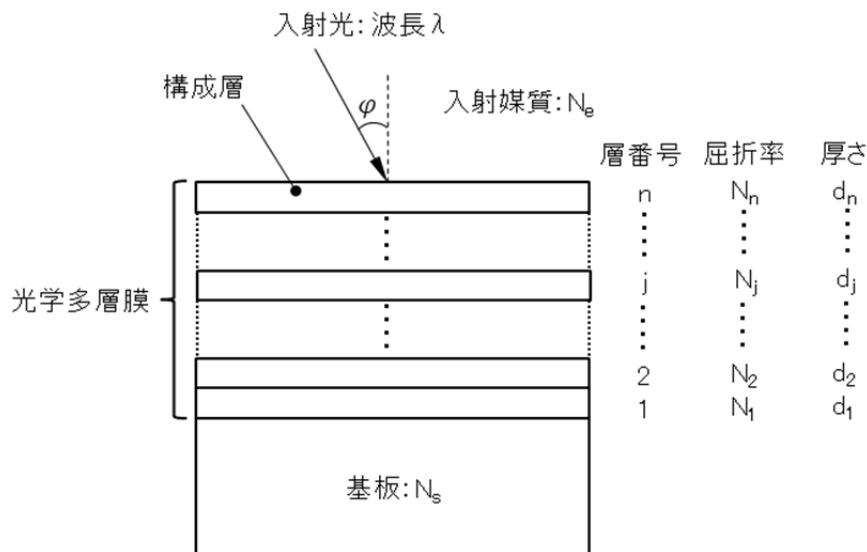


図 4-5 光学多層膜の構造

図 4-5 に示した光学多層膜に、波長 λ の光が入射角 ϕ で入射すると仮定する。その場合、第 j 層への入射光の電界ベクトル振幅 (E_j) および磁界ベクトル振幅 (H_j) と、第 $j+1$ 層への入射光の電界ベクトル振幅 (E_{j+1}) および磁界ベクトル振幅 (H_{j+1}) との関係は、次式(4-1)で表される。

$$\begin{bmatrix} E_j \\ H_j \end{bmatrix} = [M_j] \begin{bmatrix} E_{j+1} \\ H_{j+1} \end{bmatrix} \cdot \cdot \cdot \quad (4-1)$$

ここで、 $[M_j]$ は j 層に関する 2 行 2 列の特性行列であり、次式(4-2)~(4-4)にて表される。

$$[M_j] = \begin{bmatrix} \cos \beta_j & -\frac{i}{u} \sin \beta_j \\ -iu \sin \beta_j & \cos \beta_j \end{bmatrix} \cdot \cdot \cdot \quad (4-2)$$

$$\beta_j = \frac{2\pi}{\lambda} N_j d_j \cos \varphi_j \quad \cdot \cdot \cdot \quad (4-3)$$

$$u = N_j \cos \varphi_j \quad \cdot \cdot \cdot \quad (4-4)$$

多層膜の特性行列は、各構成層に対応する特性行列の積となるため次式(4-5)で表すことができる。

$$[M] = \prod_{j=1}^n [M_j] = \begin{bmatrix} m_{11} & im_{12} \\ im_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \cdot \cdot \cdot \quad (4-5)$$

ここに、 m は式(4-2)を用いて計算される実数を示し、 i は虚数を示す。

振幅反射率を r 、エネルギー反射率を R とすれば、それらは次式(4-6)および(4-7)で表すことができる。

$$r = \frac{(m_{11} + im_{12}P_s)P_e - (im_{21} + m_{22}P_s)}{(m_{11} + im_{12}P_s)P_e + (im_{21} + m_{22}P_s)} \quad \cdot \cdot \cdot \quad (4-6)$$

$$R = |r|^2 \quad \cdot \cdot \cdot \quad (4-7)$$

P_e 、 P_s は次式(4-8)および(4-9)で表される。 N_e は入射媒質の屈折率である。

$$P_e = N_e \cos \varphi_e \quad \cdot \cdot \cdot \quad (4-8)$$

$$P_s = N_s \cos \varphi_s \quad \cdot \cdot \cdot \quad (4-9)$$

本研究においては、セルに入射する太陽光は垂直入射を想定している。垂直入射の場合の振幅反射率は、次式(4-10)にて表される。

$$r = \frac{(m_{11}N_e - m_{22}N_s) + i(m_{12}N_sN_e - m_{21})}{(m_{11}N_e + m_{22}N_s) + i(m_{12}N_sN_e + m_{21})} \quad \cdot \cdot \cdot \quad (4-10)$$

表面光反射率の計算においては、図 4-4 に示した各構成層の屈折率のデータが必要となる。それらのデータは、分光エリプソメトリ法にて測定した値を用いた。図 4-6～図 4-10 に、各構成層の屈折率の測定値を示す。Al_{0.36}Ga_{0.64}As 層、Al_{0.85}Ga_{0.15}As 層および ZnS 膜については、消衰係数も併記する。

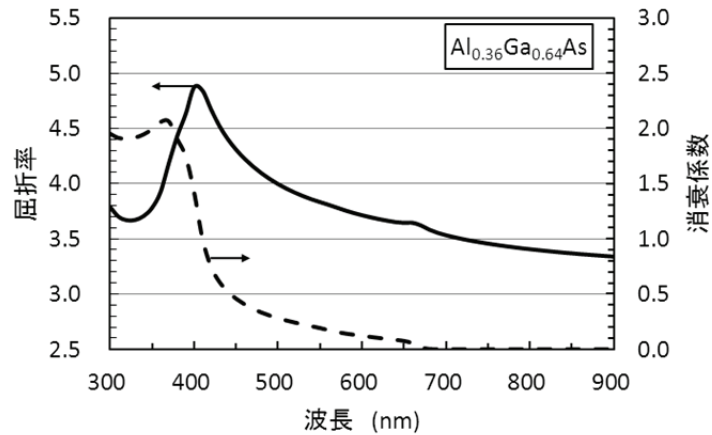


図 4-6 Al_{0.36}Ga_{0.64}As 層の屈折率及び消衰係数の測定結果

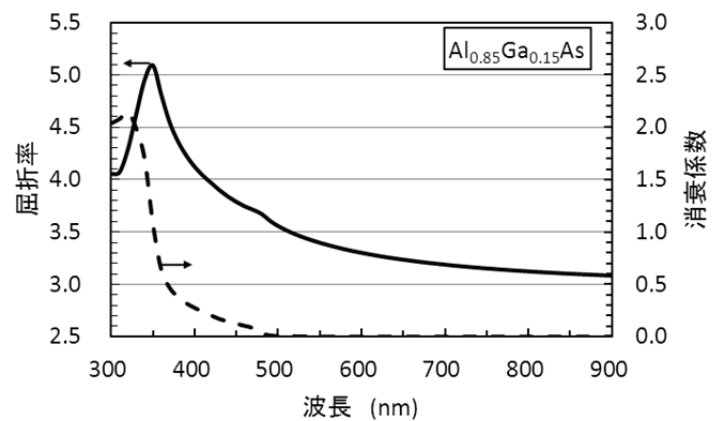


図 4-7 Al_{0.85}Ga_{0.15}As 層の屈折率及び消衰係数の測定結果

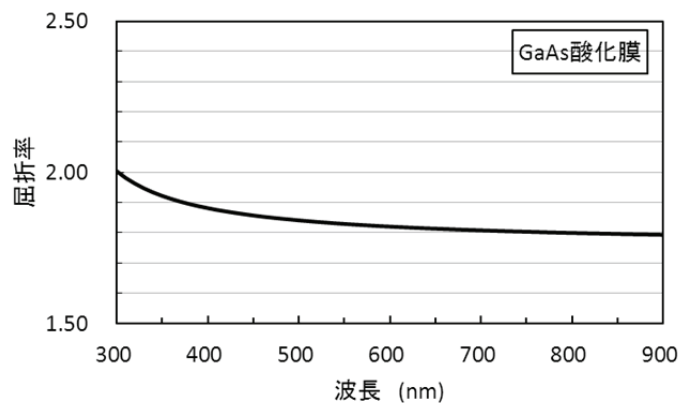


図 4-8 GaAs 酸化膜の屈折率の測定結果

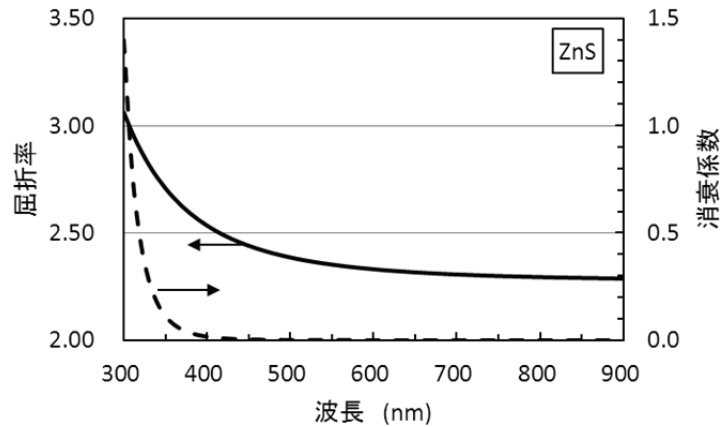


図 4-9 ZnS 膜の屈折率及び消衰係数の測定結果

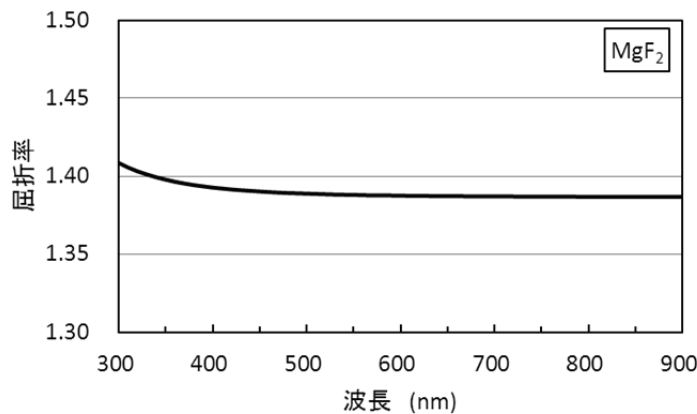


図 4-10 MgF₂ 膜の屈折率の測定結果

(2) 表面光反射率の計算および測定結果

反射防止膜構造の最適化は、計算による表面光反射率が最小となるときの MgF₂ および ZnS 膜の厚さを求めることで実施した。図 4-11 に、最適化した MgF₂ および ZnS 膜の厚さを示す。表面光反射率の計算値は、MgF₂ 膜の厚さが 105nm、ZnS 膜の厚さが 48nm のときに最小となった。

最適化した反射防止膜の構造に基づき、反射率測定用の積層セルを作製し、分光光度計により表面光反射率を測定した。図 4-12 に、表面光反射率の測定結果を示す。MgF₂/ZnS 反射防止膜なしの積層セル表面の光反射率、および反射率の計算結果も併記する。波長 400～880nm における反射率は、反射防止膜形成前の 23～40% に対して、0.8～4% と大幅に低減された。波長範囲 320～880nm における基準太陽光 (AM1.5G, 100mW/cm²) の放射照度は、約 66mW/cm² である。一方、同じ波長範囲における反射損失は約 1.6mW/cm² であり、入射光に

対する反射光の損失の割合は約 2.4%と見積もられた。本検討で最適化した反射防止膜構造を基に、積層セルの光電変換層厚さの最適化と、実際のセルの試作を実施した。

MgF ₂ 膜: 105nm
ZnS膜: 48nm
GaAs酸化膜 (11nm)
Al _{0.85} Ga _{0.15} As層 (40nm)
Al _{0.36} Ga _{0.64} As層

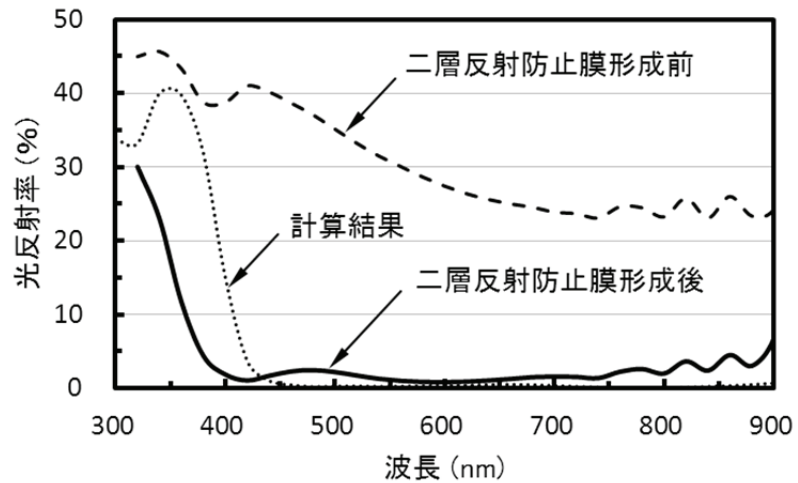


図 4-11 最低化した MgF₂ 膜及び ZnS 膜の厚さ (計算結果)

図 4-12 積層セルの表面光反射率の測定結果

4.3.2 GaAs 単一接合セルの構造および特性

本節では、積層セル構造の最適化を進める上で重要な位置づけにある GaAs セルの構造および特性を述べる。図 4-13 に、本研究で試作した GaAs セルの構造を示す。同図に示したセルは、n 型 GaAs 基板上に成長させた n 型 GaAs 層、n 型 AlGaAs 裏面電界層、n 型 GaAs ベース層、p 型 GaAs エミッタ層、p 型 AlGaAs ウィンドウ層及び p⁺型 GaAs 電極コンタクト層で構成した。第一層の GaAs 層は、バッファ層であり、キャリア濃度は $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、厚さは $1 \mu\text{m}$ とした。n 型裏面電界層は、AlAs 混晶比が 0.2、キャリア濃度が $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の AlGaAs 層を $0.1 \mu\text{m}$ 成長させた。n 型ベース層は、キャリア濃度が $8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ の GaAs 層を $3.3 \mu\text{m}$ 成長させた。p 型エミッタ層は、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の GaAs 層を $0.5 \mu\text{m}$ 成長させた。p 型ウィンドウ層は、混晶比が 0.85、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の AlGaAs 層を $0.04 \mu\text{m}$ 成長させた。電極コンタクト層のキャリア濃度は $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、膜厚は $0.3 \mu\text{m}$ とした。セルを構成する結晶層は、第 2 章で報告した MOVPE 法で成長させた。結晶層の成長温度は 650°C である。結晶層の p 型ドーパントには Zn を、n 型ドーパントには Si を用いた。セルのアノード電極材料としては AuZn を、カソード電極材料としては AuGe を用いた。セルの接合サイズは $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 、接合面積に占める表面電極の割合は約 3.5% である。セル表面での光反射損失を抑えるため、前節で述べた MgF₂/ZnS 二層反射防止膜を形成した。

電極	
p ⁺ -GaAs	MgF ₂ /ZnS 反射防止膜
p-Al _{0.85} Ga _{0.15} As:	1x10 ¹⁸ cm ⁻³ , 0.04 μm
p-GaAs:	1x10 ¹⁸ cm ⁻³ , 0.5 μm
n-GaAs:	8x10 ¹⁶ cm ⁻³ , 3.3 μm
n-Al _{0.2} Ga _{0.8} As:	5x10 ¹⁷ cm ⁻³ , 0.1 μm
n-GaAs:	5x10 ¹⁷ cm ⁻³ , 1 μm
n-GaAs 基板 1x10 ¹⁸ cm ⁻³ 350 μm	
電極	

図 4-13 GaAs 単一接合セルの構造

図 4-14 に、日本品質保証機構（JQA）にて測定した光照射時の電流電圧特性（出力特性）を示す。基準太陽光の照射条件は AM1.5G、100mW/cm² である。セルの開放端電圧、短絡電流密度、曲線因子はそれぞれ 1.047V、28.86mA/cm²、0.840 であり、効率として 25.39%の値が得られた。本研究の実施時、AlGaAs ウィンドウ層用いた GaAs セルでは、24.8%の効率が報告されていた[4-5,6]。本研究で得られた効率は、当時の世界トップレベルといえる。

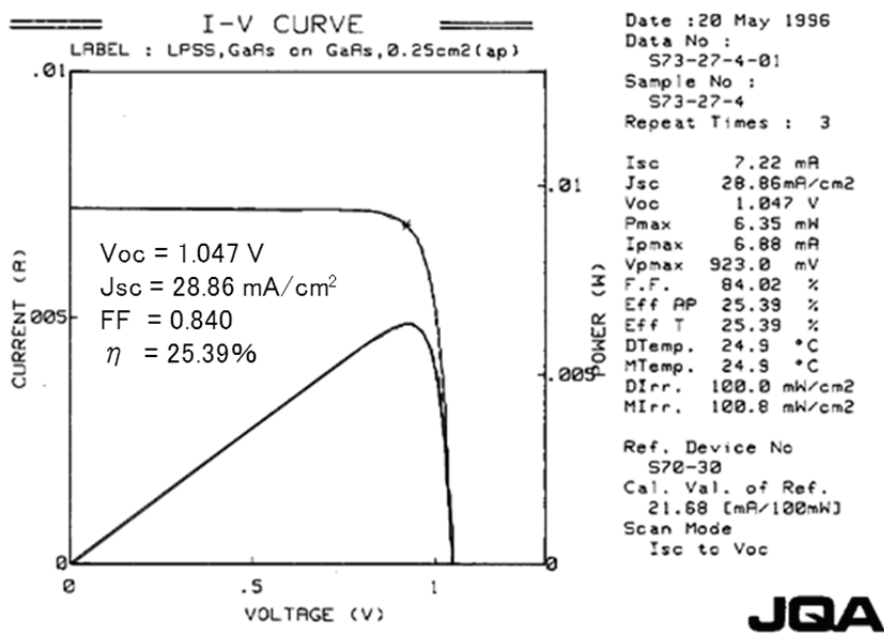


図 4-14 GaAs セルの光照射時の電流電圧特性 (AM1.5G, 100mW/cm²)

図 4-15 に、GaAs セルの外部量子効率(分光感度特性)を示す。本図は、日本品質機構(JQA)にて測定したデータを基に作成したものである。300~880nm の波長範囲において、外部量子効率から計算した GaAs セルの短絡電流密度は 28.86 mA/cm^2 であり、出力特性の測定結果と良い一致がみられた。一方、同じ波長範囲における基準太陽光の光子数は、電流換算で 32.8 mA/cm^2 と見積もられる。両者の差である 3.9 mA/cm^2 (比率 12%) は、GaAs セルに照射された光子の損失と捉えられる。その損失の内、反射防止膜の光反射損失による短絡電流密度の損失は 0.74 mA/cm^2 (比率 2.3%) と計算された。また、AlGaAs ウィンドウ層内で励起されたキャリアが短絡電流に寄与していないと仮定すると、その光吸収損失は 0.95 mA/cm^2 (比率 2.9%) と計算された。反射防止膜およびウィンドウ層の損失に、表面電極のシャドウロスを加えた短絡電流密度の損失は、 2.84 mA/cm^2 (比率 8.7%) と計算される。従って、ウィンドウ層を除く GaAs セル結晶層における短絡電流密度の損失は、約 1.1 mA/cm^2 (比率 3.4%) と見積もられる。この損失は極めて低い値といえるが、550nm 以下の短波長光の利用を工夫することなどにより、さらに、GaAs セル短絡電流密度の向上が可能との結果が示された。

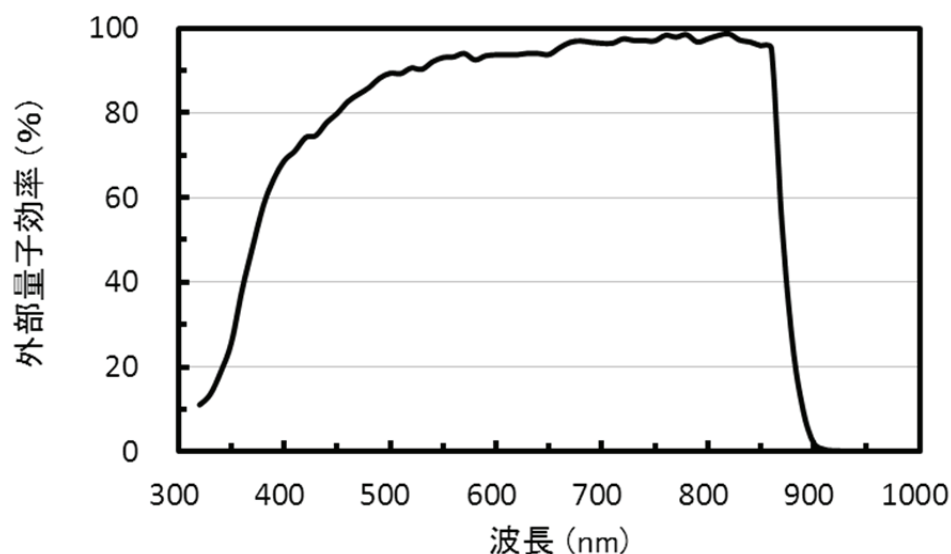


図 4-15 GaAs セルの外部量子効率(分光感度特性)

4.3.3 AlGaAs セルの光電変換層厚さの最適化

(1) 計算方法

図 4-16 に、 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}/\text{GaAs}$ 積層セルの構成を示す。同図に示すように、 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ セ

ル光電変換層を構成する p 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層 (厚さ d_1)、p⁻型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層 (厚さ d_2) および n⁻型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層 (厚さ d_3) の合計厚さ d ($d_1+d_2+d_3$) を変化させることにより、AlGaAs セル短絡電流密度 ($J_{sc_{\text{AlGaAs}}}$) と GaAs セルの短絡電流密度 ($J_{sc_{\text{GaAs}}}$) の整合を図った。 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ セルは、第 2 章で報告した 16.6% の効率が得られた構造 (pp⁻n⁻n 構造) を基本とした。トンネル接合は、第 3 章で検討した構造を適用した。GaAs セルは、本研究で最も高い効率 25.39% が得られた構造を適用した。

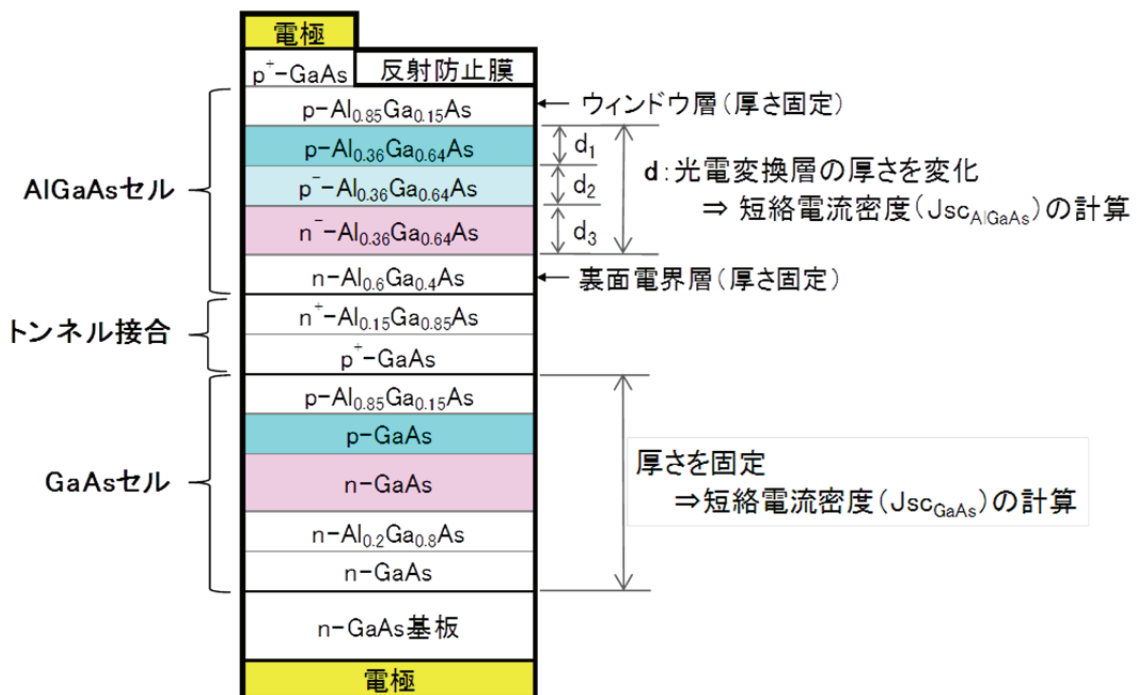


図 4-16 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}/\text{GaAs}$ 積層セルの構成

AlGaAs セルの短絡電流密度は、光電変換層の内部量子効率と光子吸収量から計算した。光電変換層の内部量子効率は、日本品質保証機構 (JQA) にて測定した AlGaAs セルの外部量子効率から計算した。

一般的に、セルの外部量子効率は、次式(4-11)で表される。

$$Q_o(\lambda) = \frac{N_{eo}(\lambda)}{N(\lambda)} \quad \dots (4-11)$$

ここに、

$Q_o(\lambda)$: 外部量子効率

$N_{eo}(\lambda)$: 短絡電流として外部に取り出された電子数 (個/cm²・s・nm)

$N(\lambda)$: セルに照射された基準太陽光の分光フォトン数 (個/cm²・s・nm)

である。

基準太陽光が、反射防止膜表面から光電変換層に至るまでの損失を表面光反射損失、電極のシャドウロスおよびウィンドウ層の光吸収のみと仮定すると、AlGaAs セルの光電変換層の内部量子効率は、式(4-12)で表すことができる。

$$Q_{ai}(\lambda) = \frac{Q_{ao}(\lambda)}{(1 - R(\lambda))(1 - S_L) \cdot \exp(-\alpha_w(\lambda) \cdot d_w)} \quad \dots (4-12)$$

ここに、

$Q_{ai}(\lambda)$: AlGaAs セル光電変換層の内部量子効率

$Q_{ao}(\lambda)$: AlGaAs セルの外部量子効率

$R(\lambda)$: セル表面の光反射率

$S_L(\lambda)$: 電極によるシャドウロス (光入射側のセル面積における電極面積の割合)

$\alpha_w(\lambda)$: ウィンドウ層の光吸収係数

d_w : ウィンドウ層の厚さ

である。

一方、AlGaAs セル光電変換層の分光フォトン吸収量は、次式(4-13)で表される。

$$N_{ad}(\lambda) = N(\lambda) \cdot (1 - R(\lambda))(1 - S_L) \cdot \exp(-\alpha_w(\lambda) \cdot d_w) \cdot \{1 - \exp(-\alpha_a(\lambda) \cdot d)\} \quad \dots (4-13)$$

ここに、

$N_{ad}(\lambda)$: AlGaAs セル光電変換層の分光フォトン吸収量 (個/cm²・s・nm)

$\alpha_a(\lambda)$: AlGaAs セル光電変換層の光吸収係数

d : AlGaAs セル光電変換層の厚さ

である。

AlGaAs セル光電変換層で光励起されるキャリア数 $N_{adco}(\lambda)$ は、式(4-12)と(4-13)の積となり、

結果として式(4-14)で表される。

$$\begin{aligned} N_{\text{adeo}}(\lambda) &= Q_{\text{ai}}(\lambda) \cdot N_{\text{ad}} \\ &= Q_{\text{ao}}(\lambda) \cdot N(\lambda) \cdot \{1 - \exp(-\alpha_a(\lambda) \cdot d)\} \quad \dots (4-14) \end{aligned}$$

ここで、光電変換層で光励起されたキャリアが、全て短絡電流として出力されると仮定すると、AlGaAsセルの短絡電流密度 (J_{scAlGaAs}) は、式(4-15)で表される。

$$J_{\text{scAlGaAs}} = q \int_{300}^{880} Q_{\text{ao}}(\lambda) \cdot N(\lambda) \cdot \{1 - \exp(-\alpha_a(\lambda) \cdot d)\} d\lambda \quad \dots (4-15)$$

ここに、 q は電気素量、積分範囲は積層セルの地上での感度波長範囲である。

GaAsセルの短絡電流密度も同様の考え方で計算した。計算式を(4-16)に示す。

$$\begin{aligned} J_{\text{scGaAs}} &= q \int_{300}^{880} Q_{\text{Go}}(\lambda) \cdot N(\lambda) \cdot \exp(-\alpha_a(\lambda) \cdot d) \cdot \exp(-\alpha_{\text{ab}}(\lambda) \cdot d_{\text{ab}}) \\ &\quad \cdot \exp(-\alpha_{\text{t1}}(\lambda) \cdot d_{\text{t1}}) \cdot \exp(-\alpha_{\text{t2}}(\lambda) \cdot d_{\text{t2}}) \cdot \{1 - \exp(-\alpha_{\text{G}}(\lambda) \cdot d_{\text{G}})\} d\lambda \quad \dots (4-16) \end{aligned}$$

ここに、

$Q_{\text{Go}}(\lambda)$: GaAsセルの外部量子効率

$\alpha_{\text{ab}}(\lambda)$: AlGaAsセル裏面電界層の光吸収係数

d_{ab} : AlGaAsセル裏面電界層の厚さ

$\alpha_{\text{t1}}(\lambda)$, $\alpha_{\text{t2}}(\lambda)$: トンネル接合構成層の光吸収係数

d_{t1} , d_{t2} : トンネル接合構成層の厚さ

$\alpha_{\text{G}}(\lambda)$: GaAsセル光電変換層の光吸収係数

d_{G} : GaAsセル光電変換層の厚さ

である。

GaAsセル短絡電流密度の計算においては、積層セルの表面光反射損失、AlGaAsセルの光電変換層と裏面電界層の光吸収損失、およびトンネル接合層の光吸収損失を考慮した。しかし、積層セル構成層の界面の光反射損失は考慮しなかった。光吸収損失は、分光エリプソメトリ法で測定した消衰係数から求めた光吸収係数を用いて計算した。消衰係数などの測定値は、Palikが報告した値[4-7]とほぼ一致することを確認した。

(2) 計算結果

図 4-17 に、AlGaAs セルおよび GaAs セルの短絡電流密度と、AlGaAs セル光電変換層の厚さ (d) の関係を示す。各セルの短絡電流密度は、式(4-15)および(4-16)を用い、厚さ d をパラメータとして計算した結果である。同図に示すように、AlGaAs セル光電変換層の厚さが $0.97 \mu\text{m}$ のとき、AlGaAs セルと GaAs セルの短絡電流密度がほぼ一致した。その時の短絡電流密度は約 $13.7\text{mA}/\text{cm}^2$ であった。本計算結果から、AlGaAs セル光電変換層の厚さは、 $0.97 \mu\text{m}$ に設定した。

光電変換層を構成する p 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層、p⁻型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層、n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層の厚さについては、それぞれ $0.07 \mu\text{m}$ 、 $0.3 \mu\text{m}$ および $0.6 \mu\text{m}$ とした。p 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層の厚さを $0.07 \mu\text{m}$ に固定して AlGaAs セルの短絡電流密度を試算したところ、p⁻型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層の厚さを $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ (n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層の厚さを $0.7 \sim 0.5 \mu\text{m}$) の間で変えても、短絡電流密度に変化はみられなかった。

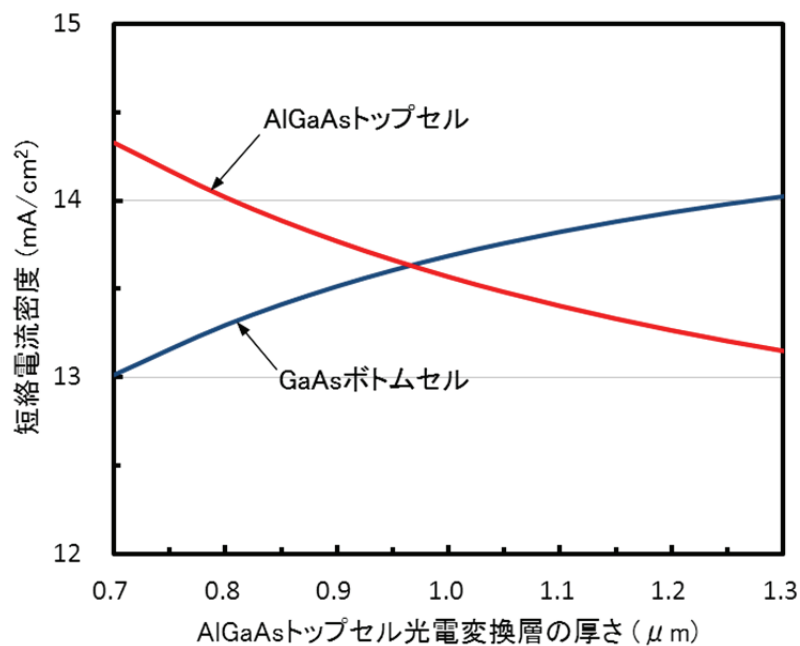


図 4-17 AlGaAs セル, GaAs セルの短絡電流密度と AlGaAs トップセルの光電変換層厚さの関係

4.4 AlGaAs/GaAs 積層セルの試作と評価

4.4.1 セルの試作

図 4-18 に、試作した AlGaAs/GaAs 積層セルの構造を示す。AlGaAs セルは、第 2 章で検討した pp⁻n⁻n 構造を適用した。結晶層は、光の入射側から順に、p⁺型 GaAs 電極コンタクト層 (キ

キャリア濃度： $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、膜厚： $0.3 \mu\text{m}$ ）、p型 $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$ ウィンドウ層（キャリア濃度： $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、厚さ： $0.04 \mu\text{m}$ ）、p型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層（キャリア濃度： $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、厚さ： $0.07 \mu\text{m}$ ）、p型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層（キャリア濃度： $6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 、厚さ： $0.3 \mu\text{m}$ ）、n型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層（キャリア濃度： $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 、厚さ： $0.6 \mu\text{m}$ ）およびn型 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$ 裏面電界層（キャリア濃度： $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、厚さ： $0.1 \mu\text{m}$ ）にて構成した。光電変換層を構成するp型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層、p型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層およびn型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層の合計厚さは、前節で報告した計算結果に従い $0.97 \mu\text{m}$ とした。

トンネル接合は、第3章で報告した通り、n⁺型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 層（キャリア濃度： $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、厚さ： 20nm ）およびp⁺型 GaAs 層（キャリア濃度： $4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、厚さ： 8nm ）にて構成した。

GaAs セルの結晶層は、本章の 4.3.2 節で述べた構成とした。ただし、n 型 GaAs ベース層については、厚さを $3.3 \mu\text{m}$ から $3.5 \mu\text{m}$ に増やした。これは、積層セル中の GaAs セルに入射する光の波長範囲が、主に $650 \sim 880\text{nm}$ となるため、その範囲の光の吸収量を増加させるのが目的である。

結晶層の成長は、MOVPE 法で実施した。成長温度は、トンネル接合を構成する p⁺型 GaAs 層以外は 650°C とした。p⁺型 GaAs 層については、成長温度を 500°C とした。

電極	
p ⁺ -GaAs	MgF ₂ /ZnS 反射防止膜
p-Al _{0.85} Ga _{0.15} As:	$1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $0.04 \mu\text{m}$
p-Al _{0.36} Ga _{0.64} As:	$1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $0.07 \mu\text{m}$
p ⁻ -Al _{0.36} Ga _{0.64} As:	$6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, $0.3 \mu\text{m}$
n ⁻ -Al _{0.36} Ga _{0.64} As:	$4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $0.6 \mu\text{m}$
n-Al _{0.6} Ga _{0.4} As:	$2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $0.1 \mu\text{m}$
n ⁺ -Al _{0.15} Ga _{0.85} As:	$5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 20nm
p ⁺ -GaAs:	$4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 8nm
p-Al _{0.85} Ga _{0.15} As:	$1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $0.1 \mu\text{m}$
p-GaAs:	$1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $0.5 \mu\text{m}$
n-GaAs:	$8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $3.5 \mu\text{m}$
n-Al _{0.2} Ga _{0.8} As:	$5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $0.1 \mu\text{m}$
n-GaAs:	$5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $1 \mu\text{m}$
n-GaAs基板 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ $350 \mu\text{m}$	
電極	

図 4-18 AlGaAs/GaAs 積層セルの構造

4.4.2 セルの評価結果および考察

図 4-19 に、日本品質保証機構（JQA）にて測定した光照射時の電流電圧特性（出力特性）を示す。基準太陽光の照射条件は AM1.5G、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ である。セルの短絡電流密度、開放端電圧、曲線因子はそれぞれ $13.66\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 2.408V 、 0.840 であり、効率として 27.6% の高い値が得られた。

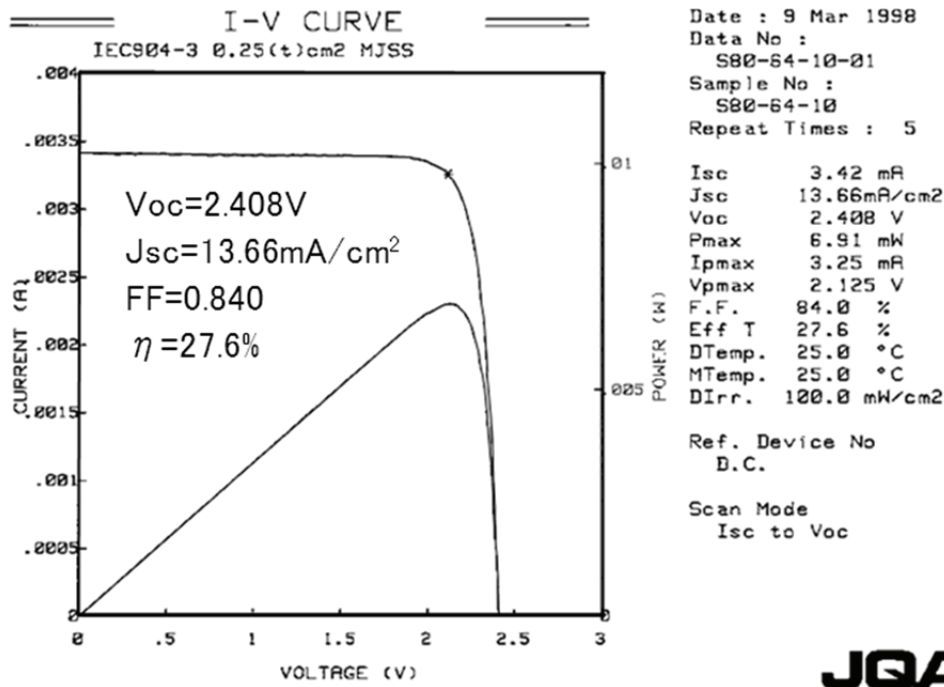


図 4-19 AlGaAs/GaAs 積層セルの光照射時の電流電圧特性 (AM1.5G , $100\text{mW}/\text{cm}^2$)

図 4-20 に、JQA にて測定した外部量子効率（分光感度特性）を示す。

外部量子効率から計算した短絡電流密度は、AlGaAs セルが $13.66\text{mA}/\text{cm}^2$ 、GaAs セルが $13.89\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、 $0.23\text{mA}/\text{cm}^2$ のミスマッチがみられた。この結果から、積層セルの短絡電流密度が、AlGaAs セルで制限されていることがわかった。一方、計算から予測した短絡電流密度は $13.7\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、実験結果と良い一致がみられた。実験結果を基に、さらに構造の微調整を実施すれば、積層セルの短絡電流密度を $13.77\text{mA}/\text{cm}^2$ まで改善できる可能性がある。

開放電圧については、AlGaAs、GaAs 各単一接合セルの単純な合計値 ($1.368 + 1.047 = 2.415\text{V}$) と比べると 7mV の低下がみられた。積層セルでは、波長範囲 $300\sim 880\text{nm}$ の光子を AlGaAs セルと GaAs セルとで分け合うため、GaAs セルの短絡電流密度が、単一接合の場合と比べて

50%以下に低下することが要因として考えられる。

曲線因子は、社内の測定では 0.88 程度が得られており、期待よりも低い値であった。原因は不明であるが、それを解明するためには、測定系も含めて直列抵抗成分の所在を検証する必要がある。

AlGaAs/GaAs 積層セルの効率に関しては、本研究とは方式が異なるメタルインターコネクト型で 24%の報告がある[4-8]。また、そのセルに、プリズマティックカバーガラスを装着し、電極によるシャドウロス無くした構成で 27.6%の効率が報告されている[4-9]。

一方、本構成と同じく、トンネル接合を用いた最も実用的な構成では、20.2%が最も高い効率であった[4-1]。今後、セル構造のさらなる最適化、曲線因子の改善により、30%近い効率の実現が可能と考える。

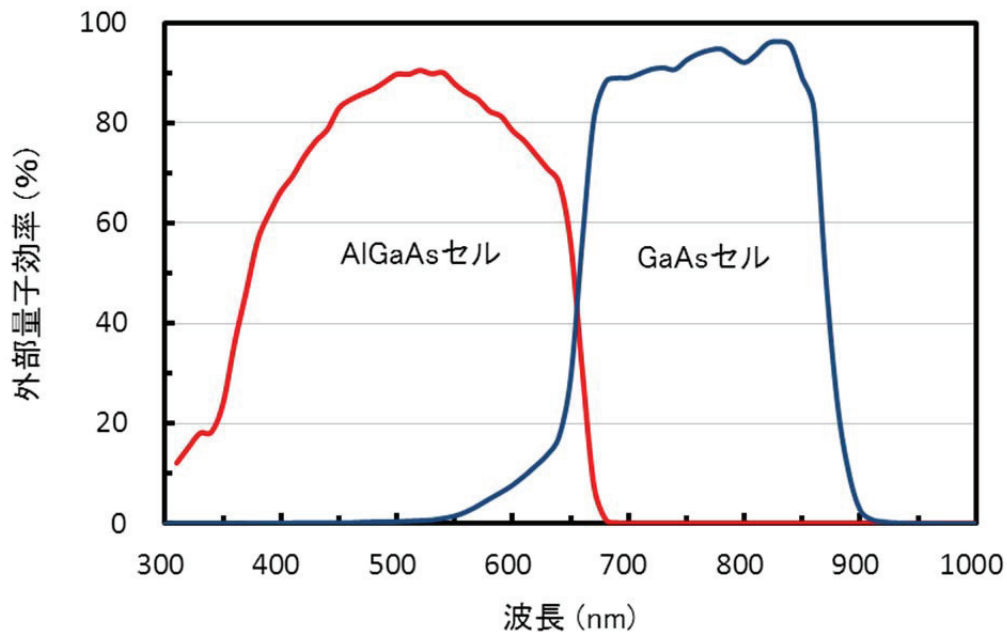


図 4-20 AlGaAs/GaAs 積層セルの外部量子効率（分光感度特性）

4.5 まとめ

AlGaAs セル、トンネル接合、GaAs セルおよび反射防止膜に関する実験データを用い、AlGaAs/GaAs 積層セル構造の最適化を計算により実施した。さらに、その結果を基に試作した積層セルで、27.6%の効率を実現することができた。

本章で報告した研究結果のまとめを以下(1)~(4)に記す。

- (1) $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ セルを用いた積層セルの理論効率は、「吸収型トップセル」の構成で 29%、「透過型トップセル」の構成で 34%と試算された。この結果から、後者の構成で積層セルの構造最適化を行った。
- (2) AlGaAs トップセルと GaAs ボトムセルの短絡電流密度を整合させるため、AlGaAs セル光電変換層の最適な厚さを計算した。AlGaAs、GaAs 各単一接合セルの外部量子効率、表面光反射損失、およびトンネル接合層の光吸収損失などの実験データを用いた計算から、AlGaAs 光電変換層の厚さが $0.97\ \mu\text{m}$ で短絡電流密度が整合する結果を得た。その条件における短絡電流密度は $13.7\ \text{mA}/\text{cm}^2$ であった。
- (3) 試作したセルを AM1.5G、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の条件で評価した結果、短絡電流密度、開放端電圧、曲線因子および効率として、それぞれ $13.66\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 2.408V 、 0.840 および 27.6% を得た。この結果から、短絡電流密度の計算値と実測値が、ほぼ一致していることが確認できた。外部量子効率から求めた短絡電流密度のミスマッチは $0.23\ \text{mA}/\text{cm}^2$ であり、構造の微調整によりさらに高い効率が期待できることがわかった。
- (4) 本研究により、トンネル接合を用いた実用的な AlGaAs/GaAs 積層セルで 27.6% の高い効率を実現することができた。

【第 4 章 参考文献】

- [4-1] Masafumi Yamaguchi, Chikara Amano, Hideo Sugiura and Akio Yamamoto : High Efficiency AlGaAs-GaAs Tandem Solar Cells with Tunnel Junction, Conference Record 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1484 (1987).
- [4-2] M. M. Sanfacon and S. P. Tobin : Analysis of AlGaAs/GaAs solar cell structures by optical reflectance spectroscopy, IEEE Transactions on Electron Devices, 37, 2, 450 (1990).
- [4-3] S. Kurtz, J. Olson and A. Kibbler : High efficiency GaAs solar cells using GaInP_2 window layers, Conference Record of the Twenty First IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1, 138 (1990).
- [4-4] 中村, 後藤 : 蒸着物質データベースに基づく反射防止多層膜の最適設計, 精密工学学会誌, vol. 64, No. 2, 215 (1998).
- [4-5] S. P. Tobin, S. M. Vernon, S. Wojtczuk, C. Bajgar, M. M. Sanfacon and T. M. Dixon : Advances in high-efficiency GaAs solar cells, Conference Record of the Twenty First IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1, 158 (1990).

- [4-6] M. R. Melloch, S. P. Tobin, C. Bajgar, T. B. Stellwag, A. Keshavarzi, M. S. Lundstrom, and K. Emery : High-Efficiency GaAs and AlGaAs Solar Cells Grown by Molecular Beam Epitaxy, Conference Record of the Twenty First IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1, 163 (1990).
- [4-7] E. D. Palik : Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press (1985).
- [4-8] B.-C. Chung, G. F. Virshup and J. G. Werthen : High efficiency, one sun (22.3% at air mass 0; 23.9% at air mass 1.5) monolithic two junction cascade solar cell grown by metal organic vapor phase epitaxy, Appl. Phys. Lett. 52, 1889 (1988).
- [4-9] B.-C. Chung, G. F. Virshup, S. Hikido and N. R. Kaminar : 27.6% efficiency (1 sun, air mass 1.5) monolithic $\text{Al}_{0.37}\text{Ga}_{0.63}\text{As}/\text{GaAs}$ two junction cascade solar cell with prismatic cover glass, Appl. Phys. Lett. 55 (17). 23 (1989).

第 5 章

Ge 基板上 GaAs 太陽電池セルの高効率化

5. Ge 基板上 GaAs 太陽電池セルの高効率化

5.1 はじめに

太陽光発電の発電コストを下げるためには、セルの性能向上に加えて、低コストの製造技術確立することが重要である。セルの製造コストにおいては、材料費の割合が最も大きいため、安価な材料の適用がコスト低減に効果的である。

Ge は、GaAs と比べて、①格子定数の差が 0.08% と僅かなこと、②機械的強度が大きいこと、③ 1 原子結晶のため製造が容易なことなどの特徴があり、低価格な基板材料として高いポテンシャルを有する。また、バンドギャップエネルギーが 0.66eV と狭いため、赤外光を電気エネルギーに変換するセルとして積層セルのボトムセルへ適用することが可能である[5-1]。

本章では、セルの低コスト製造技術開発の一環として実施した、Ge 基板上 GaAs セルの高効率化の検討に関して報告する。

5.2 Ge 基板上 GaAs セルの高効率化に向けた課題

Ge 基板上への GaAs エピタキシャル成長においては、単元素結晶上に複元素結晶を成長させることによるアンチフェーズドメインの発生抑止などが検討され、GaAs 結晶層の品質向上が進められてきた[1-25,5-2]。また、Ge 基板上への GaAs セルの形成においては、まず、5 μ m 程度の厚い GaAs 層をバッファ層として形成し、そのバッファ層上に GaAs セル構成層を形成する方法が用いられていた[5-3,4]。Ge 基板上に形成した GaAs セルの効率としては、宇宙における太陽光スペクトルを基準にした AM0 の照射条件で 19~20% の値が得られていたが[1-17,5-5]、それらの値は、GaAs 基板上の GaAs セルと比べると改善の余地を残していた。その要因としては、GaAs バッファ層上に成長させた GaAs 層に、光励起キャリアの再結合中心となる結晶欠陥が多いことが考えられる。それを示す一つの例として、本研究の初期に得られた筆者らの実験結果を説明する。

図 5-1 は、Ge 基板上に形成した AlGaAs/GaAs ダブルヘテロ (DH) 構造サンプルのフォトルミネッセンス減衰特性を示すものである。比較のため、GaAs 基板上に形成した同一構造のサンプルの特性を併記する。同図に示した減衰特性から求めたフォトルミネッセンスライフタイム(τ_{PL})は、GaAs 基板を用いたサンプルでは 50ns が得られたのに対し、Ge 基板を用いた場合は 1ns と 1/50 の値であった。Ge 基板上に形成した GaAs 層の τ_{PL} が短いのは、前述したように光励起キャリアの再結合中心となる結晶欠陥が多いためと推察される。従って、Ge 基板上 GaAs 層について τ_{PL} の大幅な改善を図り、Ge 基板上に形成した GaAs セルの効率を向上させることが本研究の課題として挙げられる。

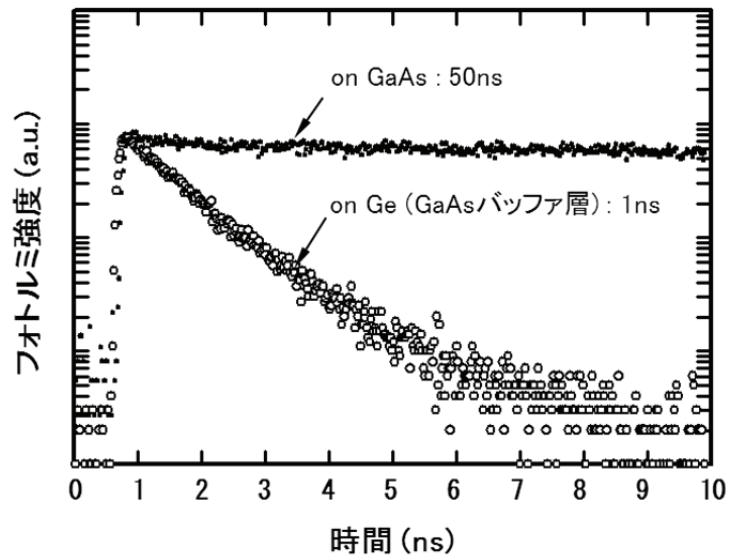


図 5-1 GaAs 基板および Ge 基板上 GaAs 層のフォトルミネッセンス減衰特性

5.3 Ge 基板上 GaAs セル高効率化の検討方向

本研究では、Ge 基板上に形成した GaAs 層の τ_{PL} が短い要因として、GaAs と Ge の格子定数の差に注目した。その差は極めて僅かではあるが、Si 基板上に GaAs 層をエピタキシャル成長させた場合と同じように、格子定数の差に起因する応力により、GaAs 層に結晶欠陥が発生することが考えられる[5-6]。

図 5-2 に、AlAs、GaAs および Ge の 300K から 1300K における格子定数を示す。これらの格子定数の値は、298K における格子定数と線膨張係数[5-7,8]から計算したものである。同図に示すように、三つの材料の格子定数には興味深い関係があり、Ge の格子定数は、図示した温度範囲で AlAs と GaAs のほぼ中間の値となる。一方、AlAs と GaAs の混晶である $Al_xGa_{1-x}As$ の格子定数と線膨張係数は、AlAs と GaAs の間で AlAs 混晶比 (x) に比例して変化することが知られている[5-8]。従って、Ge の格子定数と線膨張係数は、 $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ とほぼ一致すると考えられる。また、AlAs 混晶比が 0 から 0.5 の間にある $Al_xGa_{1-x}As$ は、格子定数が GaAs と Ge の間の値となる。適切な混晶組成の AlGaAs をバッファ層に適用することにより、格子定数の差に起因する結晶欠陥の発生が抑止できる可能性がある。

本研究では、Ge 基板上に GaAs 層を成長させる際のバッファ層として、AlGaAs バッファ層（第一層）と、GaAs バッファ層（第二層）から構成される新規なバッファ層を提案することにした。まず、そのバッファ層を適用した場合の少数キャリア寿命改善への効果を検討した。さらに、AlGaAs バッファ層を適用した Ge 基板上 GaAs セルの試作、および評価を実施した。

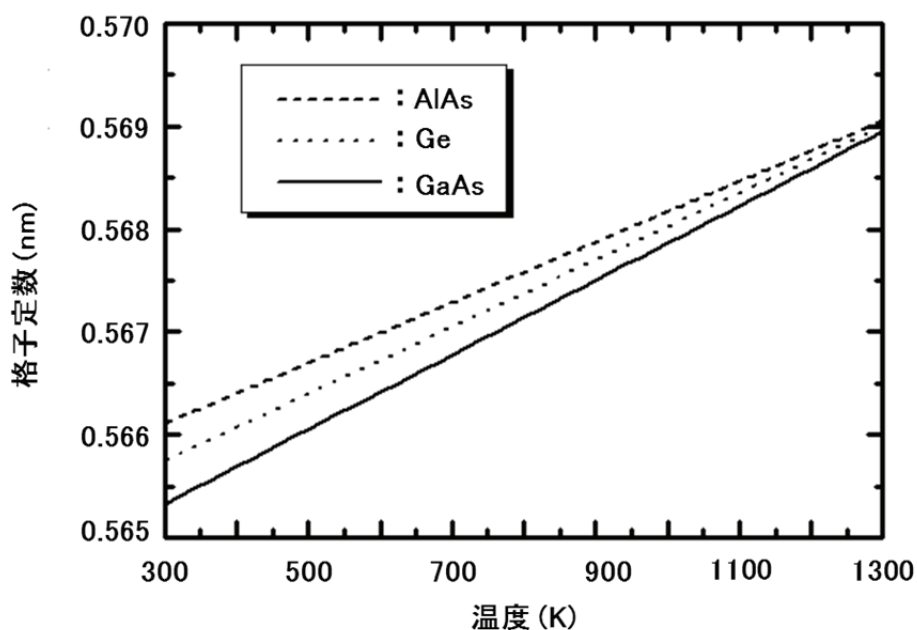


図 5-2 AlAs、Ge および GaAs の格子定数の関係

5.4 Ge 基板上 GaAs 層の少数キャリア寿命改善

5.4.1 実験方法

少数キャリア寿命評価用サンプル、および GaAs セルを形成するための Ge 基板には、チョクラスキー (CZ) 法により製造された Sb ドープの n 型 Ge を用いた。基板表面は、GaAs または AlGaAs 層成長時のアンチフェーズドメインの発生を抑止するため、(100)面から[011]方向に 2° オフさせた仕様とした。基板仕様の詳細を表 5-1 に示す。

表 5-1 Ge 基板の仕様

項目	仕様
インゴット成長法	Czochralski (CZ) 法
伝導型	n型 (Sbドープ)
比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)	0.2~0.6
結晶軸	(100) 2° off [011]方向
厚さ ($\mu \text{ m}$)	350
仕上げ	表面:鏡面、裏面:ラップ
転位密度 (cm^{-2})	5000以下

エピタキシャル層を成長させる前の Ge 基板の処理方法は、表 5-2 に示す内容にて実施した。前処理の手順を以下に記す。

まず、アセトンとメタノールで有機洗浄した後、アンモニア系のエッチャントを用いてエッチングを行った。エッチング液は、電子工業グレードのアンモニア水、過酸化水素水及び純水を体積比が 1:2:10 で混合させたもので、液の温度は 23℃とした。このエッチング液に基板を 2 分間ディップしてエッチングした後、純水で 2 分間洗浄した。さらに、この基板をフッ酸（電子工業グレード）と純水の混合液（体積比 1:1）に 90 秒間浸した後、約 30 秒間純水で洗浄し、窒素をブローさせて乾燥した。

表 5-2 Ge 基板の前処理方法

項目		内容
有機洗浄		アセトン, メタノール
エッチング	液組成	$\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:2:15$
	液温度	23℃
	時間	2min
フッ酸処理	液組成	$\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:1$
	時間	90sec

図 5-3 に、少数キャリア寿命評価用サンプルの基本構造を示す。以下、サンプルを構成するエピタキシャル層の成長方法を記す。

前処理が終了した基板を MOVPE 装置のリアクタ内にセットし、水素雰囲気中温度 800℃で 2 分間熱処理した後、バッファ層を成長させた。バッファ層は、アンドープの $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層(第一層)と、n 型 GaAs 層(第二層)とで構成した。第一層の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ バッファ層は 560℃、第二層の n 型 GaAs バッファ層は 650℃の温度で成長させた。全てのサンプルについて、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層の厚さは $0.05\ \mu\text{m}$ 、n 型 GaAs 層のキャリア濃度は $5 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ とした。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層の AlAs 混晶比などバッファ層の他の構造パラメータは実験の目的にあわせて変化させた。

バッファ層の成長に続いて、n 型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 層と、n 型 GaAs 層からなる DH 構造を成長させた。少数キャリア寿命の測定は、DH 構造を構成する n 型 GaAs 層の τ_{PL} を測定することにより行った。 τ_{PL} の測定は、時間分解フォトルミネッセンス法により実施した。被測定層である n 型 GaAs 層のキャリア濃度は $6 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、厚さは $2\ \mu\text{m}$ とした。n 型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 層は、クラッド層（障壁層）であり、キャリア濃度は $5 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 、厚さは $0.1\ \mu\text{m}$ とした。実際のセルにおいても、裏面電界層及びベース層として n 型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 層と n 型 GaAs 層をこの順に

バッファ層上に成長させる。従って、図 5-3 に示したサンプルの構造は、実際のセル構造に近いものといえる。Ge 基板を用いたサンプルの他に、GaAs 基板を用いたサンプルも比較のために準備した。使用した GaAs 基板は、ボート法により製造された Si ドープの n 型 GaAs である。

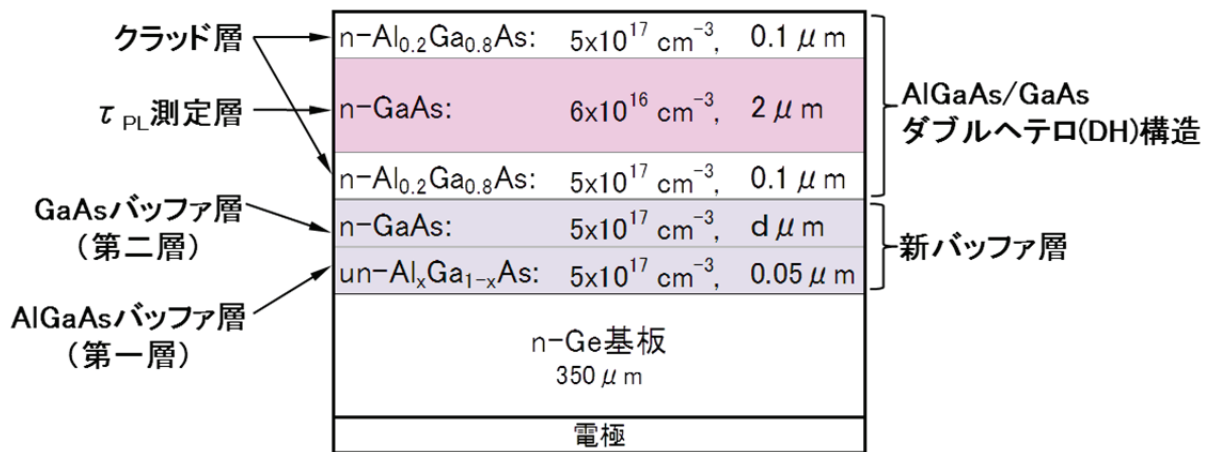


図 5-3 少数キャリア寿命評価用サンプルの基本構造

5.4.2 実験結果および考察

(1) AlGaAs バッファ層の AlAs 混晶比の影響

まず、今回提案した 2 層構造のバッファ層を構成する AlGaAs バッファ層 (第一層) の AlAs 混晶比が、そのバッファ層上に形成した GaAs 層の τ_{PL} に及ぼす影響について述べる。図 5-3 に示したサンプルの基本構造において、GaAs バッファ層 (第二層) の厚さを $0.5 \mu\text{m}$ に固定し、AlGaAs バッファ層 (第一層) の AlAs 混晶比を 0 から 0.8 の範囲で変えた 6 種類のサンプルを作製し、各サンプルについてダブルヘテロ (DH) 構造を構成する n 型 GaAs 層の τ_{PL} を測定した。

測定値を AlAs 混晶比に対してプロットした結果を図 5-4 に示す。同図に示すように、 τ_{PL} は、AlAs 混晶比に強く依存した。AlAs 混晶比が 0.25 のときに最も高い値が得られ、混晶比が 0.25 よりも高い場合、低い場合のいずれにおいても τ_{PL} は急激に低下した。混晶比 0.25 における値 14.4ns は、GaAs バッファ層のみを用いた従来構造 ($x=0$) のサンプルに比べて約 15 倍と高い値であった。

ここで、Ge の格子定数が Al_{0.5}Ga_{0.5}As とほぼ一致すること、および Al_xGa_{1-x}As の格子定数が AlAs と GaAs の間で AlAs 混晶比に比例して変化することを考慮すると、Al_{0.25}Ga_{0.75}As の

格子定数は GaAs と Ge のほぼ中間の値と考えられる。従って、Ge 基板と AlGaAs 層との界面、および AlGaAs 層（第一層）と GaAs 層（第二層）との界面における格子定数の差が同時に最小となる時、 τ_{PL} が最も長くなるといえる。この結果から、GaAs と Ge の僅かな格子定数の差が、Ge 基板上に形成した GaAs 層の τ_{PL} に強く影響する可能性が得られた。

その可能性をさらに確認するため、GaAs 基板を用いたサンプルを作製し、 τ_{PL} を評価した。GaAs 基板を用いたサンプルは、図 5-3 に示した構造において、Ge 基板を GaAs 基板に置き換えたものである。AlGaAs バッファ層（第一層）の混晶比は、0、0.25 および 0.8 とした。図 5-5 に、GaAs 基板上に形成したサンプルについての τ_{PL} の測定結果を示す。

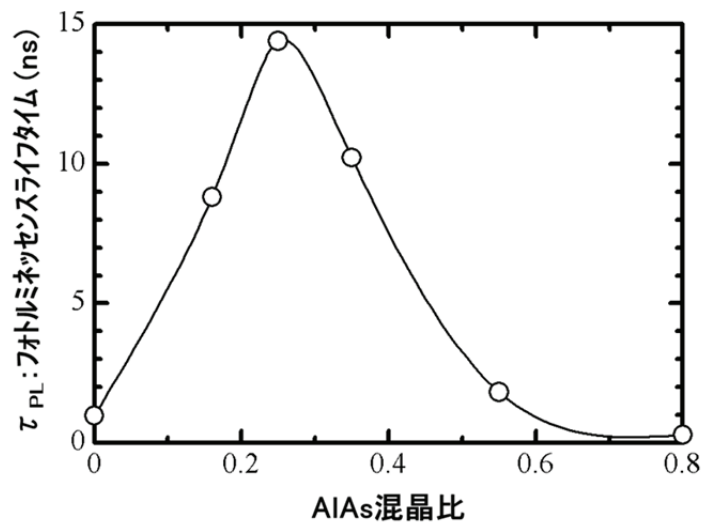


図 5-4 Ge 基板上 GaAs 層の τ_{PL} とバッファ層 AlAs 混晶比の関係

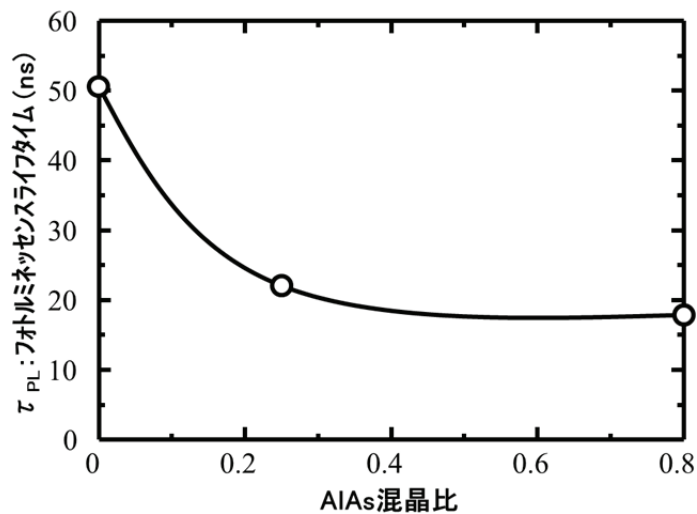


図 5-5 GaAs 基板上 GaAs 層の τ_{PL} とバッファ層 AlAs 混晶比の関係

図 5-5 に示すように、バッファ層の第一層が GaAs ($x=0$) のとき、すなわち格子定数の差が最小のときに最も高い値 50.6ns が得られた。第一層の AlAs 混晶比が増加すると τ_{PL} は急激に低下した。

図 5-4 および図 5-5 に示した結果から、基板と、エピタキシャル層の第一層との僅かな格子定数の差が、基板上に形成した GaAs 層の τ_{PL} に強く影響することが確認できた。提案したバッファ層の適用により、 τ_{PL} の大幅な改善効果が得られたことから、Ge 基板上 GaAs セルの効率向上が期待できる。

(2) バッファ層の厚さの影響

ここでは、図 5-3 に示したバッファ層を構成する n 型 GaAs 層 (第二層) の厚さが、 τ_{PL} に及ぼす影響を調べた結果を述べる。AlGaAs バッファ層 (第一層) の AlAs 混晶比が 0、0.16 および 0.25 の各条件において、n 型 GaAs バッファ層 (第二層) の厚さを $0\mu\text{m}$ から $4\mu\text{m}$ の範囲で変化させたサンプルを作製した。これら三つのグループのサンプルそれぞれについて τ_{PL} を測定し、測定値を n 型 GaAs バッファ層 (第二層) の厚さに対してプロットした結果を図 5-6 に示す。

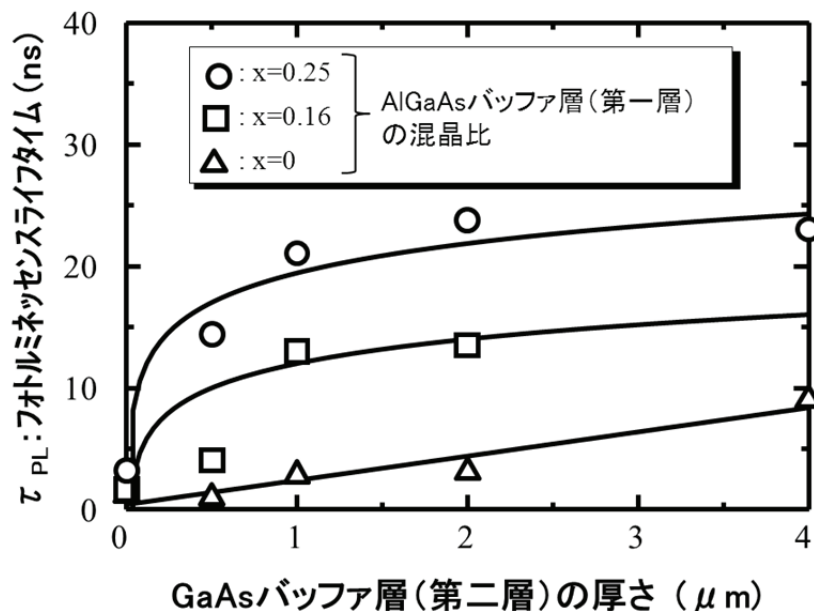


図 5-6 AlGaAs バッファ層 (第一層) の AlAs 混晶比をパラメータとする Ge 基板上 GaAs 層の τ_{PL} と GaAs バッファ層 (第二層) 厚さの関係

図 5-6 に示すように、AlGaAs バッファ層（第一層）の AlAs 混晶比が 0、0.16 および 0.25 いずれのグループのサンプルにおいても、n 型 GaAs バッファ層（第二層）の厚さの増加に伴い τ_{PL} が向上する傾向がみられた。AlGaAs バッファ層（第一層）の混晶比が 0.16 と 0.25 のサンプルでは、n 型 GaAs バッファ層（第二層）の厚さが $0\ \mu\text{m}$ から $1\ \mu\text{m}$ の範囲において τ_{PL} が著しく向上し、 $1\ \mu\text{m}$ 以上の厚さでは飽和する傾向がみられた。厚さ $1\ \mu\text{m}$ における τ_{PL} は、混晶比 0.16 のサンプルが 13ns、0.25 のサンプルが 21ns であった。一方、AlGaAs バッファ層の混晶比が 0、すなわちバッファ層が GaAs のみで構成される従来構造のサンプルでは、厚さを $4\ \mu\text{m}$ まで増加させても、他の二つのグループのような τ_{PL} の顕著な改善はみられなかった。厚さ $4\ \mu\text{m}$ における τ_{PL} は約 8ns と低い値であった。また、厚さが $1\ \mu\text{m}$ における τ_{PL} は 2.8ns であり、混晶比が 0.16 と 0.25 のサンプルと比べて、各々約 22% および約 13% と低い値であった。

本実験結果から、AlGaAs バッファ層を適用することにより、バッファ層の厚さが $1\ \mu\text{m}$ で、21ns と高い τ_{PL} が得られることが確認できた。この値は GaAs 基板上に形成したサンプルと比べるとまだ約 50% の値である。しかし、従来の GaAs バッファ層を用いたサンプルからは大幅な改善がみられ、Ge 基板上 GaAs セルの高効率化を図る上で有用な結果が得られたといえる。さらに、バッファ層のトータルの厚さが $1\ \mu\text{m}$ 程度で、高い τ_{PL} が得られたことも注目すべき結果といえる。前述したように、従来、バッファ層として用いられていた GaAs は、厚さを $5\ \mu\text{m}$ 程度とするのが一般的であった。AlGaAs バッファ層の適用により、エピタキシャル成長にかかわる製造コストの低減も期待できる。

5.5 Ge 基板上 GaAs セルの試作、評価

5.5.1 実験方法

AlGaAs バッファ層の適用による効果をセル特性の面から確認するため、二種類の GaAs セルを Ge 基板上に形成した。一つは、新しく提案した AlGaAs バッファ層を適用したものであり、もう一つは従来の GaAs バッファ層を用いたものである。GaAs セルの構造を図 5-7 に示す。同図に示したセルは、n 型 Ge 基板上に成長させた n 型 AlGaAs 層、n 型 GaAs 層、n 型 AlGaAs 裏面電界層、n 型 GaAs ベース層、p 型 GaAs エミッタ層、p 型 AlGaAs ウィンドウ層及び p⁺型 GaAs 電極コンタクト層から構成される。第一層と第二層は、新しく提案したバッファ層を構成するものである。第一層の n 型 AlGaAs 層の AlAs 混晶比は 0.16、キャリア濃度は $5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、厚さは $0.05\ \mu\text{m}$ とした。第二層の GaAs 層のキャリア濃度は $5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、厚さは $1\ \mu\text{m}$ とした。n 型裏面電界層は、AlAs 混晶比が 0.2、キャリア濃度が $5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ の AlGaAs 層を $0.1\ \mu\text{m}$ 成長させた。n 型ベース層は、キャリア濃度が $8 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ の GaAs 層を $3.3\ \mu\text{m}$ 成

長ささせた。p型エミッタ層は、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ のGaAs層を $0.5 \mu\text{m}$ 成長させた。p型ウィンドウ層は、混晶比が0.85、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ のAlGaAs層を $0.04 \mu\text{m}$ 成長させた。電極コンタクト層のキャリア濃度は $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、膜厚は $0.3 \mu\text{m}$ とした。これらのエピタキシャル層の成長温度は基本的に 650°C であるが、AlGaAsバッファ層は 560°C で成長させた。セルのアノード電極材料としてはAuZnを、カソード電極材料としてはAuSnを用いた。セルの接合サイズは $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 、接合面積に占める表面電極の割合は約3.5%である。セル表面での光反射損失を抑えるため、 MgF_2/ZnS 二層反射防止膜を形成した。

従来のGaAsバッファ層を用いたセルも基本的に、上で述べたセルと同じ構造とした。GaAsバッファ層のキャリア濃度は $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、厚さは $1.05 \mu\text{m}$ とした。

試作した二種類のセルについて、出力特性をJQAにて測定した。また、自社にて、外部量子効率と暗での電流電圧特性を測定した。前者の測定においては、JQAで校正されたGaAsセルを基準に用いた。

電極	
p ⁺ -GaAs	MgF ₂ /ZnS 反射防止膜
p-Al _{0.85} Ga _{0.15} As:	$1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $0.04 \mu\text{m}$
p-GaAs:	$1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $0.5 \mu\text{m}$
n-GaAs:	$8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $3.3 \mu\text{m}$
n-Al _{0.2} Ga _{0.8} As:	$5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $0.1 \mu\text{m}$
n-GaAs:	$5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $1 \mu\text{m}$
n-Al _x Ga _{1-x} As (x=0, 0.16):	$5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $0.05 \mu\text{m}$
n-Ge基板 $350 \mu\text{m}$	
電極	

} バッファ層

図 5-7 Ge 基板上 GaAs セルの構造

5.5.2 実験結果および考察

AlGaAs バッファ層を適用した GaAs セルと、従来の GaAs バッファ層を用いた GaAs セルについて、JQA で測定した基準太陽光照射時の性能パラメータを表 5-3 に、電流電圧特性（出

力特性)を図 5-8 および図 5-9 にそれぞれ示す。基準太陽光の照射条件は AM1.5(G)、100mW/cm² である。表 5-3 には、参考として、GaAs 基板上に形成した GaAs セルの性能パラメータも併記する。

AlGaAs バッファ層を適用したセルの開放端電圧、短絡電流密度、曲線因子はそれぞれ 1.035V、28.14mA/cm²、0.796 であり、効率として 23.18%と高い値を得ることができた。一方、従来の GaAs バッファ層を用いたセルは、それぞれ、0.950V、27.91mA/cm²、0.789 であり、効率としては 20.93%が得られた。両者を比較すると AlGaAs バッファ層を適用したセルでは、開放端電圧、短絡電流密度、曲線因子および効率のすべての性能パラメータに改善がみられた。

表 5-3 試作した GaAs セルの性能パラメータ(JQA 測定, AM1.5(G) 100mW/cm²)

基板	バッファ層	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF —	効率 (%)
Ge	GaAs	0.950	27.91	0.789	20.93
	AlGaAs	1.035	28.14	0.796	23.18
GaAs	GaAs	1.047	28.86	0.840	25.39

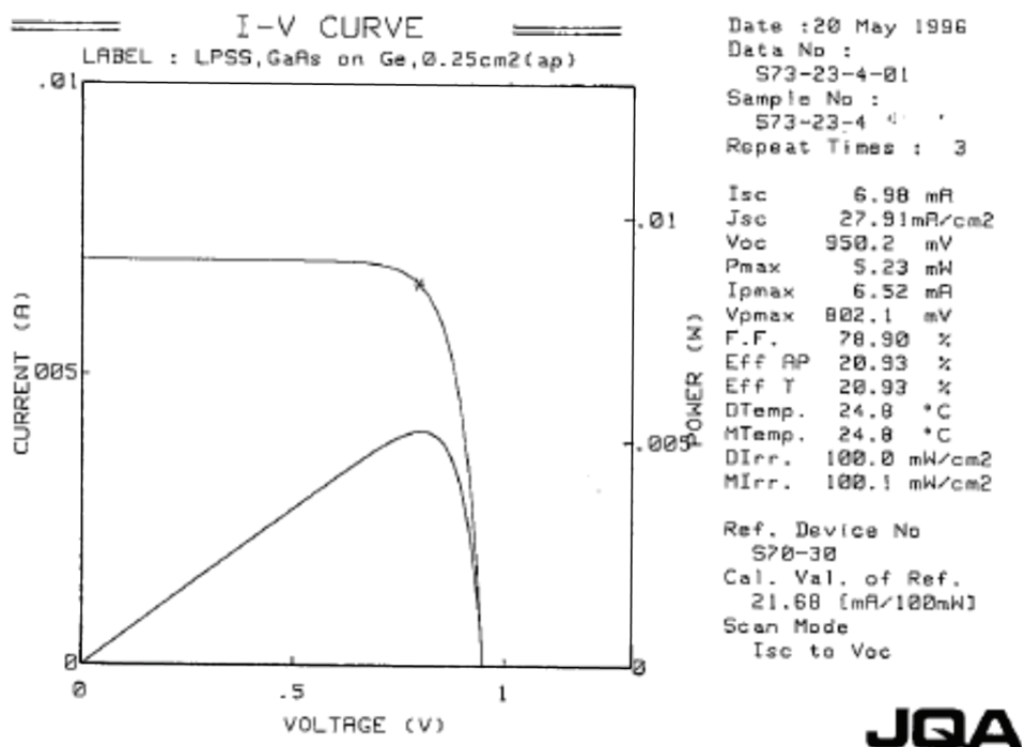


図 5-8 従来の GaAs バッファ層を用いた Ge 基板上 GaAs セルの出力特性

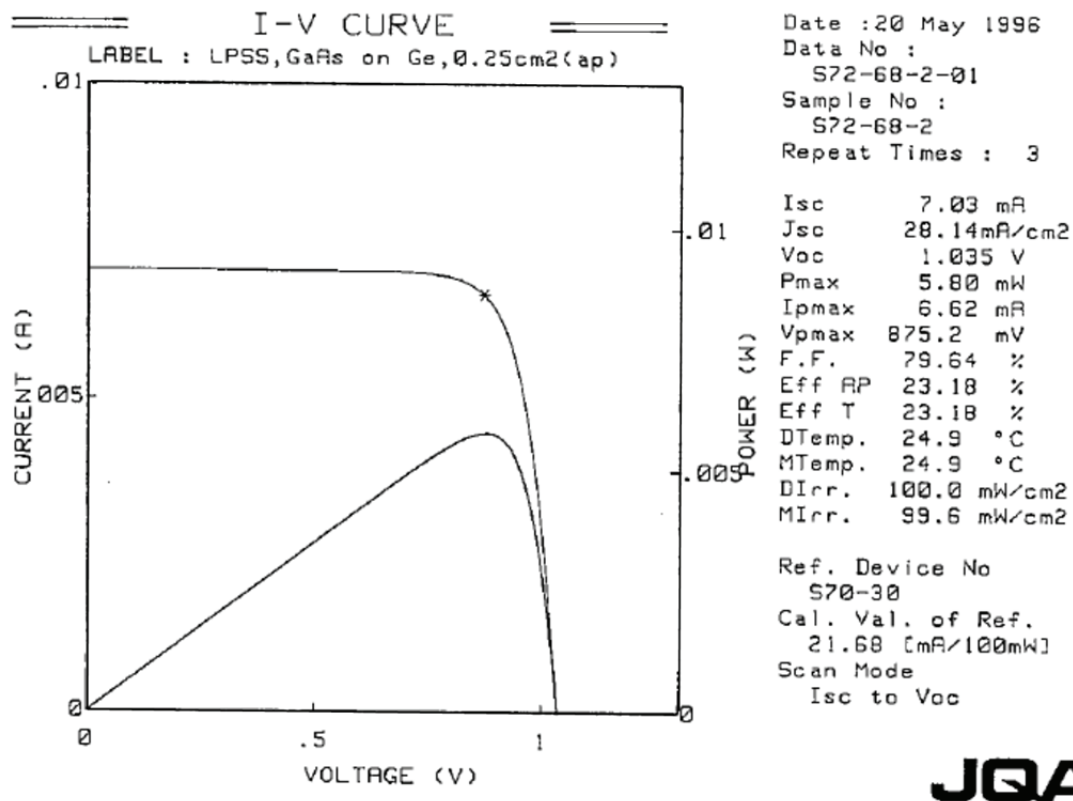


図 5-9 本研究で提案の AlGaAs バッファ層を用いた Ge 基板上 GaAs セルの出力特性

図 5-10 は、Ge 基板上に形成した二種類のセルについて暗中で測定した電流電圧特性を示すものである。参考のため GaAs 基板上に形成した GaAs セルについての測定結果も併記する。Ge 基板上に形成した GaAs セルの低電圧領域 (0.9V 以下) におけるダイオード性能指数 (n) は、いずれも約 2 であった。しかし、従来の GaAs バッファ層を用いた場合と逆方向飽和電流の値には大きな差がみられた。新バッファ層を適用したセルの逆方向飽和電流は約 1×10^{-11} A であり、GaAs バッファ層を用いたセルの約 1×10^{-10} A と比べて 1 桁改善された。この改善が、開放端電圧が向上した大きな要因であると考えられる。性能指数 2 の電流は、pn 接合の空乏層内における非発光再結合電流[5-9]、および pn 接合周囲の表面における非発光再結合電流[5-10,11]に起因する。前者は、空乏層内の結晶欠陥密度の影響を受け、後者は表面再結合速度の影響を受ける。今回試作した Ge 基板上の二種類のセルは、構造、サイズが全く同じであり、表面再結合速度は等しいと考えられる。従って、逆方向飽和電流が改善されたのは、空乏層内の結晶欠陥密度が低減された効果であると考えられる。

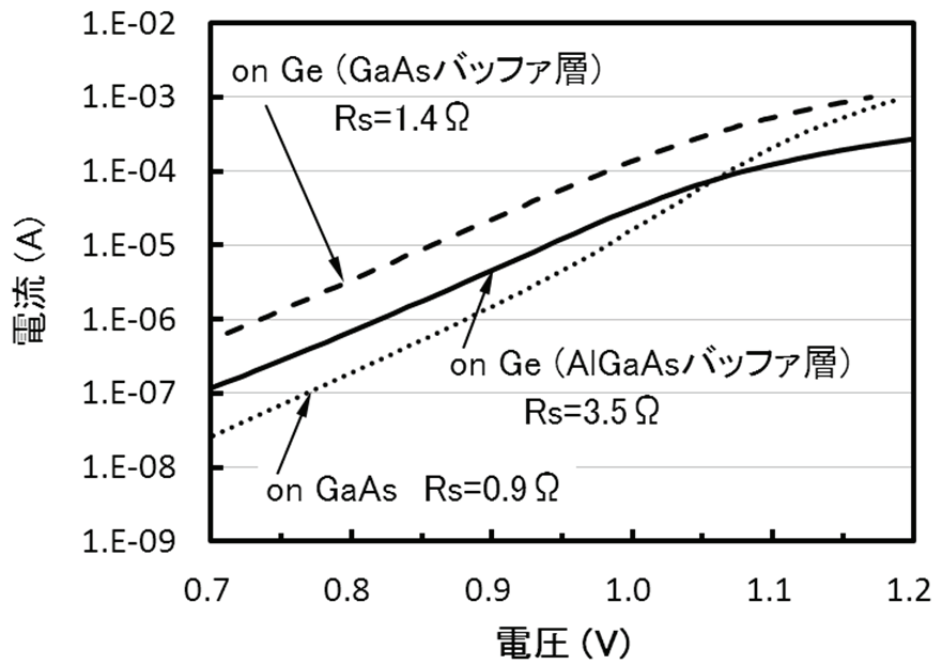


図 5-10 GaAs セルの暗における電流電圧特性

Ge 基板上のセルの曲線因子はいずれも 0.79 程度であり、GaAs 基板上のセルの 0.84 に比べて低かった。図 5-10 に示した結果をもとに、この要因を解析した。従来の GaAs バッファ層を用いた Ge 基板上セルについては二つの要因を挙げることができる。一つは、前述したように逆方向飽和電流の値が大きかったことである。もう一つは、最大出力点における電圧 (0.802V) から開放端電圧 (0.950V) の領域で、性能指数がほぼ 2 であったことである。これは、結晶欠陥による非発光再結合電流が支配的なことを示している。GaAs 基板上セルのこの電圧領域 (0.923V~1.047V) における性能指数は約 1.4 であり、pn 接合の拡散電流が支配的であった。一方、新バッファ層を適用した Ge 基板上のセルについては、高い直列抵抗が要因として挙げられる。このセルの直列抵抗は約 3.5Ω と見積もられ、GaAs バッファ層を用いた Ge 基板上セルの 1.4Ω、GaAs 基板上セルの 0.9Ω と比べ極端に高い値であった。これは、AlGaAs 層と Ge 基板の界面の電気抵抗が高いことに起因していると考えられ、今後、この抵抗を低減させることにより大幅な曲線因子の向上が期待できる。

図 5-11 は、今回試作した Ge 基板上の GaAs セル、および GaAs 基板上 GaAs セルの分光感度特性を示すものである。AlGaAs バッファ層を適用したセルの特性は、GaAs 基板上のセルと比べると若干の改善の余地を残すが、従来の GaAs バッファ層を用いたセルからは明らかに向上していることが確認できた。特に、750nm から吸収端における波長域での外部量子効

率の向上が顕著であった。この波長域の光が主にセルのベース層で吸収されることを考慮すると、AlGaAs バッファ層の適用により、ベース層の少数キャリア寿命が改善されたと考えられる。

以上、GaAs セルの性能、電流電圧特性及び分光感度特性の評価、解析から、今回提案した AlGaAs バッファ層構造が、Ge 基板上 GaAs セルの特性改善に大きな効果があることが明らかになった。

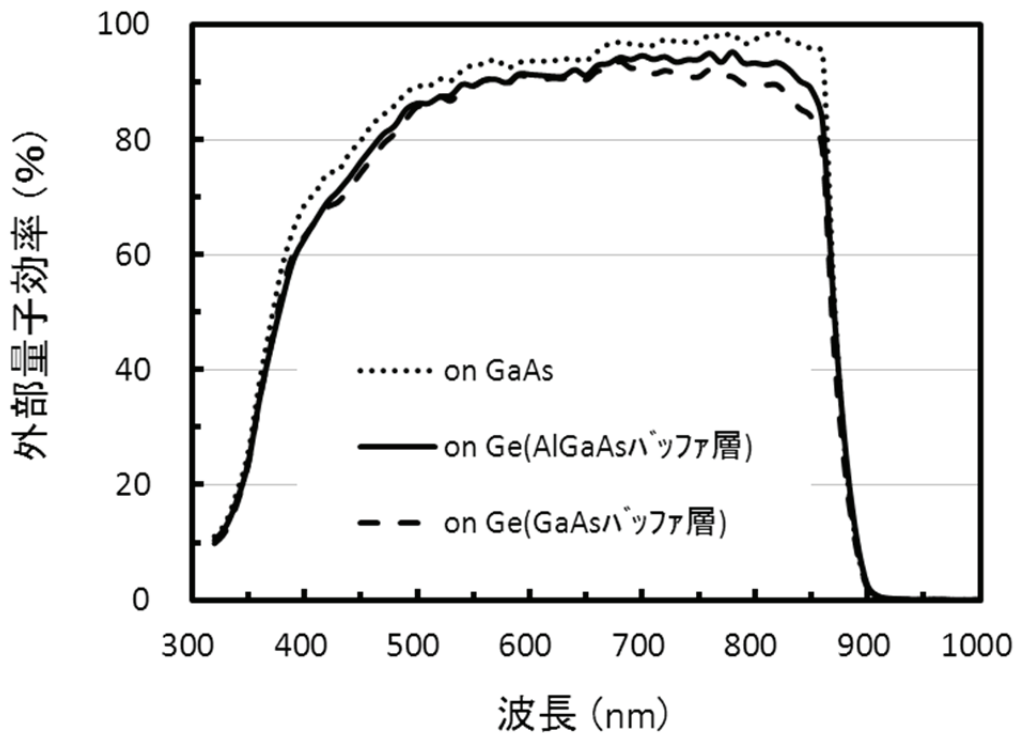


図 5-11 GaAs セルの分光感度特性(外部量子効率)

5.6 まとめ

Ge 基板上への GaAs ヘテロエピタキシャル成長技術において、良質な GaAs 層を得るための新規なバッファ層を提案した。そのバッファ層を適用することにより、Ge 基板上に形成した GaAs 層の大幅な少数キャリア寿命の改善を確認するとともに、Ge 基板上に形成した GaAs セルで高い効率を得ることができた。

本章で述べた研究結果のまとめを以下(1)~(5)に記す。

- (1) 従来の GaAs バッファ層を用いて Ge 基板上に形成した GaAs 層の少数キャリア寿命は、GaAs 基板上に形成した GaAs 層と比べて約 1/50 の値であった。この結果から、Ge 基板上の GaAs セルの効率向上を図るためには、少数キャリア寿命の改善が課題であること

を把握した。

- (2) Ge 基板上に形成した GaAs 層の少数キャリア寿命が短い要因として、GaAs と Ge の僅かな格子定数の差 (約 0.08%) に注目した。格子定数の差が緩和できる新規なバッファ層として、AlGaAs 層 (第一層) と GaAs 層 (第二層) の 2 層で構成されるバッファ層を提案した。
- (3) 新しいバッファ層を用いた場合、Ge 基板上 GaAs 層の少数キャリア寿命が、AlGaAs バッファ層 (第一層) の AlAs 混晶比に強く依存することを確認した。少数キャリア寿命は、AlAs 混晶比が 0.25 で極大値を示し、従来の GaAs バッファ層を用いた場合と比べて約 15 倍に向上した。この結果から、GaAs と Ge の格子定数の僅かな差が、Ge 基板上 GaAs 層の少数キャリア寿命に強く影響すること、および格子定数差の緩和により、少数キャリア寿命が大幅に改善可能なことを確認した。
- (4) 新しいバッファ層を用いた場合、バッファ層の厚さ (第一層と第二層の合計厚さ) が約 $1\mu\text{m}$ で、少数キャリア寿命を大幅に向上できることを確認した。AlGaAs バッファ層の混晶比が 0.16、0.25 における、Ge 基板上 GaAs 層の少数キャリア寿命は、それぞれ 13ns および 21ns であった。一方、従来の GaAs バッファ層 ($1\mu\text{m}$ 厚) を用いた場合の少数キャリア寿命は 2.8ns であった。この結果から、新しいバッファ層の適用により、エピタキシャル成長に係る製造コストの低減も期待できることがわかった。
- (5) 新しいバッファ層を適用した Ge 基板上 GaAs セルの特性として、開放電圧(Voc): 1.04V、短絡電流密度(Jsc) : $28.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子(FF) : 0.80、効率 : 23.2% が得られた。従来の GaAs バッファ層を用いたセル (効率 : 20.9%) と比べて、Voc、Jsc、FF が改善され、出力が 11% 向上した。新しいバッファ層を適用した Ge 基板上 GaAs セルで高い効率を実現することができた。

【第 5 章 参考文献】

- [5-1] Stephen P. Tobin, S. M. Vernon, C. Bajgar, V. E. Haven, L. M. Geoffroy and D. R. Lillington : High-Efficiency GaAs/Ge Monolithic Tandem Solar Cells, IEEE Electron Device Letters, vol. 9, no. 5, 256 (1988).

- [5-2] R.M. Sieg, S.A. Ringel, S.M. Ting, E.A. Fitzgerald and R.N. Sacks : Anti-Phase Domain-Free Growth of GaAs on Offcut (001) Ge Wafers by Molecular Beam Epitaxy with Suppressed Ge Outdiffusion, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 27, No. 7, 900 (1998).
- [5-3] R. A. Whisnant, J. A. Hutchby, M. L. Timmons, R. Venkatasubramanian and J. S. Hills : Silicon and GaAs/Ge Concentrator Power Plant, A comparison of Cost of Energy Produced: Proc. First World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion, 1103 (1994).
- [5-4] M. S. Gillanders, D. D. Krut, P. S. Vijayakumar, A. V. Mason, G. S. Glenn, D. R. Lillington, B. T. Cavicchi, H. T. Yang and R. K. Rolph : Production and Qualification Status of GaAs/Ge Top/Bottom Contact Solar Cell, Proc. 22nd IEEE Photovoltaic Specialist Conf., 1469 (1991).
- [5-5] J. C. Chen, M. Ladle Ristow, J. I. Cubbage and J. G. Werthen : Effects of metalorganic chemical vapor deposition growth conditions on the GaAs/Ge solar cell properties, *Appl. Phys. Lett.* 58, 2282 (1991).
- [5-6] M. Tachikawa and M. Yamaguchi : Film thickness dependence of dislocation density reduction in GaAs on Si substrates, *Appl. Phys. Lett.* 56 (5) 484 (1990).
- [5-7] K. I. Chang, Y. M. C. Yeh, P. A. Iles and J. M. Tracy : Heterostructure GaAs/Ge Solar Cells, Conf. Rec. 19th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., 273 (1987).
- [5-8] Sadao Adachi : GaAs, AlAs, and $Al_xGa_{1-x}As$ Material parameters for use in research and device applications, *J. Appl. Phys.* 58, R1 (1985).
- [5-9] C. T. Sah, R. N. Noyce and W. Shockley : Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics, *Proc. IRE* 45, 1228 (1957).
- [5-10] C. H. Henry, R. A. Logan and F. R. Merritt : Origin of $n=2$ injection current in $Al_xGa_{1-x}As$ heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.*, 31(7) 454 (1977).
- [5-11] Paul D. Demoulin, Stephen P. TOBIN, Mark S. Lundstrom, M. S. Carpenter and Michael R. Melloch : Influence of Perimeter Recombination on High-Efficiency GaAs p/n Heteroface Solar Cells, *IEEE Electron Device Letters*, vol. 9, no. 8, 368 (1988).

第 6 章

結 論

6. 結 論

6.1 本研究の結論

本研究は、(1) 積層太陽電池セルの高効率化、(2) 低コスト製造技術の開発という、太陽光発電の発展に不可欠なテーマを対象に実施した。前者の研究では、AlGaAs/GaAs 積層太陽電池セルの理論効率、AlGaAs 単一接合太陽電池セルの高効率化、トンネル接合の損失低減および積層太陽電池セルの構造最適化の各検討を実施し、AlGaAs/GaAs 積層セルで 27.6%の効率を実現するに至った。一方、後者においては、低価格が期待される Ge を基板に用いた GaAs 太陽電池セルの高効率化の検討を行い、23.2%の効率を実現することができた。以下、各検討の結論および主な経緯を述べる。

6.1.1 AlGaAs/GaAs 太陽電池セルの理論効率

最もシンプルな 2 端子構成が実現可能な積層太陽電池セルの方式として、トップセルとボトムセルとをトンネル接合で接続する方式を採用した。ボトムセルには、単一接合太陽電池セルとして最も高い効率が実現されている GaAs 太陽電池セルを適用した。また、トップセルには、GaAs との格子整合およびバンドギャップ設計の自由度を考慮し AlGaAs 太陽電池セルを選択した。AlGaAs/GaAs 積層太陽電池セルの理論効率の試算において、36%の高い値が得られることを確認した。

6.1.2 AlGaAs 単一接合太陽電池セルの高効率化

目標とする AlGaAs/GaAs 積層セルで高効率を得るために不可欠となる AlGaAs 単一接合セルの高効率化を検討した。AlGaAs セルの高効率化における問題は光電変換層内で光励起された少数キャリアの寿命が短いことにあり、その改善をセル構造、および AlGaAs 結晶品質の二つの観点から進めた。前者の検討は光電変換層の低キャリア濃度化による少数キャリア寿命向上の効果、後者は n 型ドーパントの少数キャリア寿命への影響に注目して進めた。それらの検討の結果、Al_{0.36}Ga_{0.64}As 単一接合セルとして 16.6%の高い効率を実現することができた。本検討の結論に至った主な経緯を(1)~(4)に記す。

- (1) 光電変換層を低キャリア濃度化した pp̄n 構造および pn̄n 構造 Al_{0.3}Ga_{0.7}As セルの内部量子効率に関する実験とシミュレーションから、低キャリア濃度化による少数キャリア寿命向上の効果を検討した。p 型 Al_{0.3}Ga_{0.7}As 層については、キャリア濃度を $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ から $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ まで下げることで少数キャリア寿命が 0.5ns から 4.7ns と約 9.4 倍に向上することを確認した。同様に n 型 Al_{0.3}Ga_{0.7}As 層についてもキャリア濃度を $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ に下げることで少数キャリア寿命が 0.3ns から 0.8ns と約 2.7 倍に向上することを確認した。それらの結果から、Al_{0.3}Ga_{0.7}As 層の低キャリア濃度化が、同層の少数キャリア寿命向上に有効なことが確認できた。

- (2) $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層の低キャリア濃度化による少数キャリア寿命向上の効果を活用するための新規なセル構造として $\text{pp}^{\prime}\text{n}^{\prime}\text{n}$ 構造を提案した。その構造の最適化を計算により実施するとともに、 $\text{pp}^{\prime}\text{n}^{\prime}\text{n}$ 構造 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ セルを試作し特性を評価した。その結果、従来の pn 接合セルと比較して、短絡電流密度で約 20%、開放電圧で約 2%の向上を確認するとともに、それらの向上を反映してセルの真性効率が 10.4%から 13.2%と約 1.27 倍に高くなることを確認した。この検討結果から、 $\text{pp}^{\prime}\text{n}^{\prime}\text{n}$ 構造が AlGaAs セルの性能パラメータの向上に極めて有効なことが確認できた。
- (3) AlGaAs の n 型ドーパントとして、従来の Si と比べて DX センタの準位が浅い Se を用いた n 型 AlGaAs 層の少数キャリア寿命を評価した。評価対象は、 AlGaAs セルに適用予定の n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層（ベース層）および n 型 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 層（裏面電界層）とした。 n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ 層の評価において、キャリア濃度が $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ と低い条件では、ドーパントの違いによる少数キャリア寿命の顕著な差はみられなかった。しかし、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ と高い条件では、 Se をドーパントに用いた場合のフォトルミネッセンスライフタイム(τ_{PL})が、 Si をドーパントに用いた場合と比べて約 10 倍に向上することを確認した。この傾向は、 n 型 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 層でもみられ、 Se をドーパントに用いた場合の τ_{PL} は、 Si をドーパントに用いた場合と比べて約 14 倍に向上した。これらの検討結果から、 n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ ベース層および n 型 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 裏面電界層のドーパントとして Se が有効なことが確認できた。
- (4) セル性能パラメータの大幅な向上が確認された新規な $\text{pp}^{\prime}\text{n}^{\prime}\text{n}$ 構造、および少数キャリア寿命の観点で従来の Si ドープに比べて優位性が確認された Se ドープによる n 型 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ ベース層および n 型 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 裏面電界層を適用した $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ セルを試作し評価した。その結果、開放電圧、短絡電流密度として、それぞれ 1.37V および 14.27mA/cm^2 の値が得られた。 Si ドープ n 型 AlGaAs 層を用いたセルと比較すると、開放電圧で約 5%、短絡電流密度で約 16%の向上がみられた。開放電圧および短絡電流密度の良好な値を反映し、 Se ドープ n 型 AlGaAs 層を用いた $\text{pp}^{\prime}\text{n}^{\prime}\text{n}$ 構造 $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ セルの効率として 16.6%が得られた。 Si ドープ n 型 AlGaAs 層を用いたセルと比べて約 1.2 倍の効率向上を確認するとともに、バンドギャップ 1.87eV の光電変換層を用いた AlGaAs セルで高い効率を実現することができた。

6.1.3 トンネル接合の損失低減

積層セルの重要な構成要素であるトンネル接合の電気的および光学的損失の低減を検討し

た。電氣的損失の低減においては、トンネル接合が熱理履歴を受けることによる J_p 、 J_v の低下が問題であり、熱的に安定なドーパントを実験的に確認し、それを適用することで問題の解決を図り、電氣抵抗が $14\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ と極めて小さいトンネル接合を実現することができた。光学的損失の低減においては、トンネル接合に AlGaAs 層を適用して光吸収損失の低減を図ることにより、積層セルを構成する GaAs セルの短絡電流密度を約 4% 向上させることができた。本検討の結論に至った主な経緯を(1)~(4)に記す。

- (1) 結晶層中のドーパント濃度分布に関する実験結果から、トンネル接合が熱理履歴を受けた際の J_p 、 J_v の低下は、p 型ドーパントに用いていた Zn の隣接結晶層への移動が要因であることを把握するとともに、同じく p 型ドーパントである C は、熱履歴を受けても結晶層中でほとんど動かず、熱的に安定な元素であることを確認した。同時に、n 型ドーパントである Si も熱的に安定なドーパントであることを確認した。それらの実験結果を基に、トンネル接合層の p 型、n 型ドーパントとして、C および Si を用いて検討を進めた。
- (2) GaAs トンネル接合について、 J_p 、 J_v に対する P^+ 層および n^+ 層の厚さの影響を実験により調べた。 P^+ 層については、厚さが 6~23nm の範囲で J_p 、 J_v に顕著な変化はみられず、6nm まで薄くできる可能性を確認した。一方、 n^+ 層については、厚さを 20nm から 15nm に薄くすることにより、 J_p は約 25% に、 J_v は 31~41% にそれぞれ低下した。しかし、 J_p 、 J_v は、積層セル短絡電流密度の理論値と比べて 40 倍以上の高い値であり、 n^+ 層厚さを 15nm まで薄くできる可能性を確認した。
- (3) p^+ 型 GaAs 層と n^+ 型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 層で構成したトンネル接合ダイオードを試作し、積層セルに適用した場合の電氣的損失を評価した。まず、熱処理後における電流電圧特性の評価から、 J_p 、 J_v の値として、それぞれ $2.1\text{A}/\text{cm}^2$ および $1.2\text{A}/\text{cm}^2$ を得た。後者は、積層セルの短絡電流密度の理論値と比べて約 75 倍の高い値であった。同じく、熱処理後の電流電圧特性から計算したトンネル接合の直列抵抗は、約 $14\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ であり、積層セルに短絡電流が流れる際のトンネル接合の電力損失は、約 $3.6\mu\text{W}/\text{cm}^2$ と見積もられた。その損失は、積層セルの理論出力 $36\text{mW}/\text{cm}^2$ に対して約 0.01% であり、トンネル接合の電氣的損失を極めて低くできることを確認した。
- (4) p^+ 型 GaAs 層と n^+ 型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 層で構成したトンネル接合を適用した積層セルを試作し、光学的損失低減の効果を調べた。同じ厚さの P^+ 層、 n^+ 層で構成した GaAs トンネル接合を用いた場合と比べて、積層セル中 GaAs セルの短絡電流密度が約 4% 向上する結果が得られた。その結果から、AlGaAs 層をトンネル接合に用いることにより、光学的な損失の低

減が可能であることが確認できた。

6.1.4 AlGaAs/GaAs 積層太陽電池セルの構造最適化

本研究で得られた AlGaAs セル、トンネル接合、GaAs セルおよび反射防止膜に関する実験データを用い、AlGaAs/GaAs 積層セル構造の最適化を計算により実施するとともに、実際にセルを試作しその特性を評価した。その結果、AlGaAs/GaAs 積層セルで 27.6% の高い効率を実現することができた。同時に、AlGaAs セルと GaAs セルの短絡電流を整合させるための構造微調整を行うことにより、さらに高い効率が期待できることを把握した。本検討の結論に至った主な経緯を(1)~(4)に記す。

- (1) Al_{0.36}Ga_{0.64}As セルを用いた積層セルの理論効率は、「吸収型トップセル」の構成で 29%、「透過型トップセル」の構成で 34% と試算された。この結果から、後者の構成で積層セルの構造最適化を行った。
- (2) AlGaAs トップセルと GaAs ボトムセルの短絡電流密度を整合させるため、AlGaAs セル光電変換層の最適な厚さを計算した。AlGaAs、GaAs 各単一接合セルの外部量子効率、表面光反射損失、およびトンネル接合層の光吸収損失などの実験データを用いた計算から、AlGaAs 光電変換層の厚さが 0.97 μm で短絡電流密度が整合する結果を得た。その条件における短絡電流密度は 13.7 mA/cm²であった。
- (3) 試作したセルを AM1.5G、100mW/cm² の条件で評価した結果、短絡電流密度、開放端電圧、曲線因子および効率として、それぞれ 13.66mA/cm²、2.408V、0.840 および 27.6% を得た。この結果から、短絡電流密度の計算値と実測値が、ほぼ一致していることが確認できた。外部量子効率から求めた短絡電流密度のミスマッチは 0.23 mA/cm² であり、構造の微調整によりさらに高い効率が期待できることがわかった。
- (4) 本研究により、トンネル接合を用いた実用的な AlGaAs/GaAs 積層セルで 27.6% の高い効率を実現することができた。

6.1.5 Ge 基板上 GaAs 太陽電池セルの高効率化

太陽電池セルの低コスト製造技術の検討の一環として、Ge 基板上に良質な GaAs 層を形成するための新規なバッファ層を提案した。そのバッファ層を適用することにより、Ge 基板上に形成した GaAs 層の大幅な少数キャリア寿命の改善を確認するとともに、Ge 基板上に形成した GaAs 単一接合太陽電池セルで 23.2% の高い効率を実現することができた。本検討の結

論に至った主な経緯を(1)～(5)に記す。

- (1) 従来の GaAs バッファ層を用いて Ge 基板上に形成した GaAs 層の少数キャリア寿命は、GaAs 基板上に形成した GaAs 層と比べて約 1/50 の値であった。この結果から、Ge 基板上の GaAs セルの効率向上を図るためには、少数キャリア寿命の改善が課題であることを把握した。
- (2) Ge 基板上に形成した GaAs 層の少数キャリア寿命が短い要因として、GaAs と Ge の僅かな格子定数の差（約 0.08%）に注目した。格子定数の差が緩和できる新規なバッファ層として、AlGaAs 層（第一層）と GaAs 層（第二層）の 2 層で構成されるバッファ層を新規に提案した。
- (3) 新しいバッファ層を用いた場合、Ge 基板上 GaAs 層の少数キャリア寿命が、AlGaAs バッファ層（第一層）の AlAs 混晶比に強く依存することを確認した。少数キャリア寿命は、AlAs 混晶比が 0.25 で極大値を示し、従来の GaAs バッファ層を用いた場合と比べて約 15 倍に向上した。この結果から、GaAs と Ge の格子定数の僅かな差が、Ge 基板上 GaAs 層の少数キャリア寿命に強く影響すること、および格子定数差の緩和により、少数キャリア寿命が大幅に改善可能なことを確認した。
- (4) 新しいバッファ層を用いた場合、バッファ層の厚さ（第一層と第二層の合計厚さ）が約 1 μm で、少数キャリア寿命を大幅に向上できることを確認した。AlGaAs バッファ層の混晶比が 0.16、0.25 における、Ge 基板上 GaAs 層の少数キャリア寿命は、それぞれ 13ns および 21ns であった。一方、従来の GaAs バッファ層（1 μm 厚）を用いた場合の少数キャリア寿命は 2.8ns であった。この結果から、新しいバッファ層の適用により、エピタキシャル成長に係る製造コストの低減も期待できることがわかった。
- (5) 新しいバッファ層を適用した Ge 基板上 GaAs セルの特性として、開放電圧(Voc) : 1.04V、短絡電流密度(Jsc) : 28.1mA/cm²、曲線因子(FF) : 0.80、効率 : 23.2% が得られた。従来の GaAs バッファ層を用いたセル（効率 : 20.9%）と比べて、Voc、Jsc、FF が改善され、出力が 11% 向上した。新しいバッファ層を適用した Ge 基板上 GaAs セルで高い効率を実現することができた。

6.2 その後の展開と将来展望

GaAs に代表される III-V 族化合物半導体は、Ga、As などに係る材料価格が Si に比べて高いという問題がある。そのため、積層セルの応用としては、高日射地域に設置される集光型太陽光発電システム用のセルが最も有望と考えられる。積層セルの実用化、特に地上発電での実用化を目指した研究においては、太陽光を 1000 倍以上の高倍率に集光し、その光を小サイズのセルで受ける集光型太陽電池モジュールの検討が進められている[6-1]。

図 6-1 に、本研究後、2000 年以降の世界における高効率セルの開発状況を示す[6-2~5]。積層セルについては、トップセルに GaInP、ミドルセルに GaAs、ボトムセルに Ge または GaInAs を用いた 3 接合セル[6-6]で高効率化が進められている。最近では、1-sun で 37.9%、302-suns で 44.4%の効率が得られている。それらの積層セルも、本研究と同じく、GaAs と格子整合するトップセルを用い、かつ GaAs 吸収端よりも短波長域の光を二つのセルで受ける構成である。GaAs 単一接合セルについては、90 年代に本研究および他の研究機関で得られた 25% 台の効率から進展のない期間もあったが、近年、フォトンリサイクリングを積極的に活用した構造[6-7]で 28.8%まで効率が改善された。AlGaAs 単一接合セルについては、DX センタ問題への懸念などによりトップセルの主流が GaInP になったため、本研究以後は効率の進展がみられない状況にある。

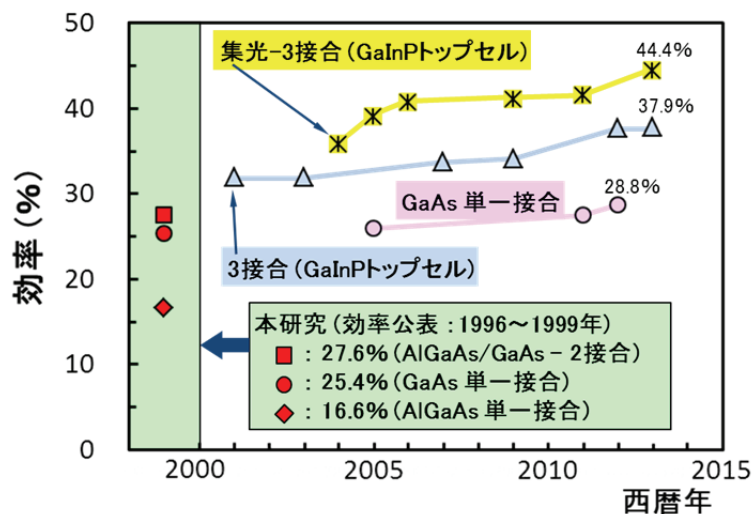


図 6-1 本研究後(2000 年以降)の世界における高効率セル開発状況 [6-2~5]
(3 接合セル は トンネル接合による 2 端子構成を記載)

一般に、集光した光をセルに照射する場合、セルの短絡電流密度は集光倍率に比例して増加し、開放電圧は集光倍率の対数に比例して増加する。従って、セルの直列抵抗を 0 と仮定すれば、効率は集光倍率を高くするのに伴い向上する。しかし、直列抵抗は、その値を 0 にするのは現実的に困難であり、積層セルを集光型太陽光発電システムに用いる場合の大きな

問題となる[6-8]。

図 6-2 に、GaInP/GaAs/Ge セルの曲線因子、効率と、集光倍率との関係の測定例[6-9]を示す。効率は、集光倍率が 450~460 倍程度で飽和し、それよりも倍率を高くすると効率が減少する傾向が示されている。高倍率集光での効率および曲線因子の低下は、直列抵抗による電力損失が増加するためとされている。例えば、本研究の対象とした、1-sun における短絡電流密度の理論値が $16\text{mA}/\text{cm}^2$ の積層セルを 1000 倍集光型システムに用いる場合、電力損失を入射光放射照度の 1%に抑えるためには、セル直列抵抗を $4\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 以下にする必要がある。その直列抵抗の値は、トンネル接合、電極および結晶層の平面方向の抵抗などを考慮するとかなり高いハードルといえる。

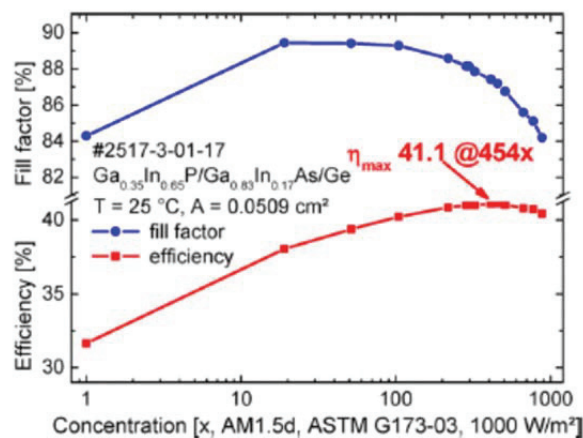


図 6-2 曲線因子、効率と集光倍率の関係を示すデータ例 [6-9]

直列抵抗による電力損失は、セルに流れる電流の 2 乗に比例する。損失の低減においては、積層セルの接合数を増やし、セルの出力電力における電圧の割合を増加させることが有効な解決策の一つである。接合数の増加に関しては、GaAs セルを要素に加え、かつ実用的な 2 端子にするという前提のもと、GaAs の吸収端よりも短波長側の光を 3 接合以上で受ける構成が、電圧出力を高くする上で効果的である。その場合、GaAs セルよりも上段（光の入射側）に配置するセルについては、GaAs との格子整合にも配慮する必要がある。現在、トップセルの主流である GaInP は、GaP 混晶比が 0.5 付近でのみ GaAs と格子整合するため、それに代わるセル材料の選択が課題の一つに加わると考えられる。

本研究の対象とした AlGaAs は、GaAs との格子整合における制約が少なく、バンドギャップ設計の自由度が高いため、今後の多接合化におけるセル材料の重要な候補になり得ると考えられる。筆者は、AlGaAs セルの高効率化をさらに進めて行くことが、高倍率集光に適した積層セルの実現に向けて重要な位置付けにあると信じる次第である。

【第 6 章参考文献】

- [6-1] K. Araki, P. Zamora, H. Nagai, P. Benitez, K. Hobo, J. C. Mifiano, M. Futo, G. Sala, K. Tamura and I. Kumagai : Design and Development of 35 % Efficient and 1000X CPV Module with Sufficient Optical Alignment Tolerance, 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 1815 (2012).
- [6-2] Martin. A. Green, Keith. Emery, Yoshihiro. Hishikawa and Wilhelm Warta : Solar Cell Efficiency Tables (Version 34), Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 17, 320 (2009).
- [6-3] Martin. A. Green, Keith. Emery, Yoshihiro. Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop : Solar Cell Efficiency Tables (Version 39), Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 20, 12 (2012).
- [6-4] Martin. A. Green, Keith. Emery, Yoshihiro. Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop : Solar Cell Efficiency Tables (Version 41), Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 21, 1 (2013).
- [6-5] Martin. A. Green, Keith. Emery, Yoshihiro. Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop : Solar Cell Efficiency Tables (Version 42), Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 21, 827 (2013).
- [6-6] T. Takamoto, T. Agui, A. Yoshida, K. Nakaido, H. Juso, K. Sasaki, K. Nakamura, H. Yamaguchi, T. Kodama, H. Washio, M. Imaizumi and M. Takahashi : World's Highest Efficiency Triple-junction Solar Cells Fabricated by Inverted Layers Transfer Process, 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 412 (2010).
- [6-7] Brendan M. Kayes, Hui Nie, Rose Twist, Sylvia G. Spruytte, Frank Reinhardt, Isik C. Kizilyalli, and Gregg S. Higashi : 27.6% Conversion Efficiency , A New Record for Single-junction Solar Cells under 1 Sun Illumination, Conference Record of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1, 000004 (2011).
- [6-8] Kenji Araki, Masafumi Yamaguchi, Tatsuya Takamoto, Eiji Ikeda, Takaaki Agui, Hiroshi Kurita, Ken Takahashi and Tsunehiro Unno : Characteristics of GaAs-based Concentrator Cells, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 66, pp. 559-565 (2001).
- [6-9] F. Dimroth, W. Guter, J. Schone, E. Welsler, M. Steiner, E. Oliva, A. Wekkeli, G. Siefer, S.P. Philipps, A. W. Bett : Metamorphic GaInP/GaInAs/Ge Triple-junction Solar Cells with > 41 % Efficiency, Conference Record of the 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1, 001038 (2009).

謝 辞

本論文の審査において主査の労をお取り頂きました早稲田大学理工学術院先進理工学研究科物理学及応用物理学専攻の中島啓幾教授に心より感謝申し上げます。中島教授には、本論文をまとめる過程において終始ご丁寧なご指導とご助言を賜りましたことを重ねて厚く御礼申し上げます。

また、本論文の審査におきまして副査の労をお取り頂き、常に的確なご指導とご助言を賜りました早稲田大学理工学術院先進理工学研究科物理学及応用物理学専攻の竹内淳教授および早稲田大学理工学術院先進理工学研究科電気・情報生命専攻の堀越佳治教授、ならびに早稲田大学理工学術院先進理工学研究科ナノ理工学専攻の宇高勝之教授に心より感謝申し上げます。

さらに、日立金属株式会社電線材料カンパニー電線材料研究所の稲田知己所長および楯尚史副所長には、本論文の提出にあたりご指導とご配慮を頂きましたことを深く感謝いたします。

本論文の研究は、筆者が日立電線株式会社アドバンスリサーチセンタに所属していた時期に、関係する皆様のご指導、ご協力を賜りながら実施したものであります。技術面での議論を通してご指導を賜りました隈彰二博士、海野恒弘博士をはじめとする同部署の関係者の皆様に深く感謝申し上げます。

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構、太陽光発電技術研究組合からの委託で実施したものであり、ご指導を賜りました関係者の皆様に深く感謝申し上げます。

【研究業績】

学術論文

- (1) Ken Takahashi, Shigeki Yamada, Yasushi Minagawa and Tsunehiro Unno, “Characteristics of $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}/\text{GaAs}$ Tandem Solar Cells with pp-n-n Structural AlGaAs Solar Cells”, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 66, pp. 517-524 (2001).
- (2) Ken Takahashi, Yasushi Minagawa, Shigeki Yamada and Tsunehiro Unno, “Improved Efficiency of $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ Solar Cells with a pp-n-n Structure”, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 66, pp. 525-532 (2001).
- (3) Kenji Araki, Masafumi Yamaguchi, Tatsuya Takamoto, Eiji Ikeda, Takaaki Agui, Hiroshi Kurita, Ken Takahashi and Tsunehiro Unno, “Characteristics of GaAs-based Concentrator Cells”, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 66, pp. 559-565 (2001).
- (4) Ken Takahashi, Shigeki Yamada, Tsunehiro Unno and Shoji Kuma, “Characteristics of GaAs Solar Cells on Ge Substrate with a Preliminary Grown Thin Layer of AlGaAs”, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 50, pp. 169-176 (1998).
- (5) Ken Takahashi, Shigeki Yamada, Ryuichi Nakazono, Yasushi Minagawa, Takayuki Matsuda, Tsunehiro Unno and Shoji Kuma, “Improvement of Life Time of Minority Carriers in GaAs Epi-layer Grown on Ge substrate”, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 50, pp. 273-280 (1998).
- (6) Nobuaki Kojima, Masaaki Okamoto, Stephen J. Taylor, Ming-Ju Yang, Tatsuya Takamoto, Masafumi Yamaguchi, Ken Takahashi and Tsunehiro Unno, “Analysis of Impurity Diffusion from Tunnel Diodes and Optimization for Operation in Tandem Cells”, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 50, pp. 237-242 (1998).
- (7) Ken Takahashi, Shigeki Yamada and Tsunehiro Unno, “High-efficiency AlGaAs/GaAs Tandem Solar Cells”, Hitachi Cable Review, No.17, pp. 45-50 (1998).
- (8) 高橋健, 山田茂樹, 海野恒弘：高効率 AlGaAs/GaAs 積層太陽電池, 日立電線, No.17, pp. 87-90, (1998).

- (9) 佐野日隅, 高橋健, 佐川敏男, 倉田一宏 : LLA (Linear LED Array) の開発, 日立電線, No.5, pp. 29-32, (1985).

国際会議

- (1) Ken Takahashi, Shigeki Yamada, Yasushi Minagawa and Tsunehiro Unno, “Characteristics of $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}/\text{GaAs}$ Tandem Solar Cells with pp-n-n Structural AlGaAs Solar Cells”, Technical Digest of the 11th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, pp. 597-598 (1999).
- (2) Ken Takahashi, Yasushi Minagawa, Shigeki Yamada and Tsunehiro Unno, “Improved Efficiency of $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$ Solar Cells with a pp-n-n Structure”, Technical Digest of the 11th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, pp. 427-428 (1999).
- (3) Kenji Araki, Masafumi Yamaguchi, Tatsuya Takamoto, Eiji Ikeda, Takaaki Agui, Hiroshi Kurita, Ken Takahashi and Tsunehiro Unno, “Characteristics of GaAs-based Concentrator Cells”, Technical Digest of the 11th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, pp. 145-146 (1999).
- (4) Ken Takahashi, Shigeki Yamada, Tsunehiro Unno and Shoji Kuma, “Characteristics of GaAs Solar Cells on Ge Substrate with a Preliminary Grown Thin Layer of AlGaAs”, Technical Digest of the 9th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, pp. 531-532 (1996).
- (5) Ken Takahashi, Shigeki Yamada, Ryuichi Nakazono, Yasushi Minagawa, Takayuki Matsuda, Tsunehiro Unno and Shoji Kuma, “Improvement of Life Time of Minority Carriers in GaAs Epi-layer Grown on Ge substrate”, Technical Digest of the 9th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, pp. 793-794 (1996).
- (6) Nobuaki Kojima, Masaaki Okamoto, Stephen J. Taylor, Ming-Ju Yang, Tatsuya Takamoto, Masafumi Yamaguchi, Ken Takahashi and Tsunehiro Unno, “Analysis of Impurity Diffusion from Tunnel Diodes and Optimization for Operation in Tandem Cells”, Technical Digest of the 9th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, pp. 777-778 (1996).

講演会、ワークショップ

- (1) 山田茂樹, 高橋健, 海野恒弘, 隈彰二: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0.36$) トップセルを用いた高効率 GaAs 系タンデムセル, 第 44 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No.3, 31p-ZB-8, p. 1310 (1997).
- (2) 高橋健, 山田茂樹, 海野恒弘, 隈彰二: 高混晶 AlGaAs への n 型ドーピングの検討と太陽電池への応用, 第 43 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No.3, 29a-ZE-8, p. 1318 (1996).
- (3) 海野恒弘, 高橋健, 皆川康, 松田孝順, 隈彰二: pp̄n̄n̄ 構造 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 太陽電池: 「第 4 回高効率太陽電池ワークショップ」予稿集, p.85-p.88 (1994).
- (4) 皆川康, 高橋健, 松田孝順, 海野恒弘, 隈彰二: pp̄n̄n̄ 構造 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 太陽電池, 第 41 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No.3, 31a-V-5, p. 1270 (1994).
- (5) 中園隆一, 高橋健, 海野恒弘, 隈彰二: 積層太陽電池用 GaAs セル薄膜化の検討, 「第 3 回高効率太陽電池ワークショップ」予稿集, p.48-p.51 (1992).
- (6) 佐野日隅, 高橋健, 佐川敏男, 倉田一宏, 丹野清彦, 平塚重利: リニア LED アレイの光特性, 電子通信学会総合全国大会, 983, p. 4-154 (1986).

登録特許

- (1) 高橋健: 「半導体集積素子」, 登録番号 4039203, 登録日 2007 年 11 月 16 日
- (2) 高橋健, 山田茂樹, 海野恒弘: 「受光素子」, 登録番号 3730348, 登録日 2005 年 10 月 14 日
- (3) 高橋健: 「化合物半導体発光素子及び発光ダイオードアレイ」, 登録番号 3674410, 登録日 2005 年 5 月 13 日
- (4) 皆川康, 海野恒弘, 高橋健: 「化合物半導体ウエハ及び半導体装置」, 登録番号 3312506, 登録日 2002 年 5 月 31 日

- (5) 皆川康, 松田孝順, 高橋健: 「化合物半導体ウエハ及び半導体装置」, 登録番号 3250425, 登録日 2001 年 11 月 16 日
- (6) 皆川康, 海野恒弘, 高橋健, 中園隆一, 松田孝順: 「化合物半導体太陽電池」, 登録番号 3216393, 登録日 2001 年 8 月 3 日
- (7) 高橋健, 松田孝順, 海野恒弘: 「樹脂モールド型化合物半導体光素子及び樹脂モールド型発光ダイオード」, 登録番号 2924580, 登録日 1999 年 5 月 7 日
- (8) 高橋健, 海野恒弘, 隈彰二: 「単一波長受光素子」, 登録番号 2833438, 登録日 1998 年 10 月 2 日
- (9) 中園隆一, 海野恒弘, 高橋健: 「太陽電池」, 登録番号 2737705, 登録日 1998 年 1 月 16 日
- (10) 中園隆一, 海野恒弘, 隈彰二, 高橋健: 「太陽電池」, 登録番号 2600603, 登録日 1997 年 1 月 29 日
- (11) 松田孝順, 高橋健, 海野恒弘: 「化合物半導体太陽電池」, 登録番号 2591493, 登録日 1996 年 12 月 19 日
- (12) 中園隆一, 海野恒弘, 高橋健: 「積層型太陽電池」, 登録番号 2072802, 登録日 1996 年 7 月 25 日
- (13) 佐川敏男, 高橋健, 小石栄三, 佐藤輝次: 「発光ダイオードアレイ」, 登録番号 2101859, 登録日 1996 年 2 月 9 日
- (14) 佐川敏男, 佐野日隅, 倉田一宏, 高橋健, 小泉玄太: 「発光ダイオードアレイ」, 登録番号 1965514, 登録日 1995 年 8 月 25 日
- (15) 佐川敏男, 倉田一宏, 高橋健, 小泉玄太, 佐野日隅: 「モノリシック発光ダイオードアレイ」, 登録番号 1815593, 登録日 1994 年 1 月 18 日

- (16) 倉田一宏, 隈彰二, 高橋健, 佐川敏男: 「LED アレイ」, 登録番号 1763027, 登録日 1993 年 5 月 28 日
- (17) 倉田一宏, 佐川敏男, 高橋健, 小泉玄太: 「メサ型モノリシック発光ダイオードアレイ」, 登録番号 1695964, 登録日 1992 年 9 月 28 日
- (18) 佐川敏男, 倉田一宏, 隈彰二, 高橋健, 小泉玄太: 「発光ダイオード」, 登録番号 1923286, 登録日 1992 年 8 月 7 日