

研 究 報 告 書

「新規酸窒化物を用いたピエゾ電界誘起量子井戸型太陽電池の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研 究 者: 板垣 奈穂

1. 研究のねらい

多重量子井戸 (MQW: Multiple Quantum Well) を用いた太陽電池は、高効率化が可能な第 3 世代太陽電池として期待されている一方、その井戸型ポテンシャルのために光生成キャリアの再結合確率が高いという本質的課題を抱えている。量子井戸内で光吸収によって生成した電子・正孔が発電に寄与するためには、これらキャリアが再結合する前に井戸層から障壁層へ脱離する必要があるが、従来の MQW 型太陽電池では井戸層内での電子と正孔の波動関数の重なりが大きく、光吸収により生成されたキャリアの大部分が井戸の外に脱離する前に再結合する。この高い再結合確率(再結合レートは約 $10^{20}\text{cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)が量子井戸型太陽電池の効率を大きく低下させる要因になっている。上記課題の解決手段として中間バンド型の太陽電池が提案されているが、製造コストが高く、量子ドットサイズの不均一性や内蔵電界により波動関数が局在化し効率が低下するなどの課題がある。

本研究では、従来に無い新しいアプローチにより、量子井戸型太陽電池の飛躍的な効率向上と低コスト化を目指す。本研究の特長は以下の 2 点に要約される。

- 1) 低コスト・バンドギャップチューニング可(1.3–3.0eV)・光吸収係数大(a-Si レベル)、という特長を有した新しい材料“ZnInON”を光吸収層に適用
- 2) “ZnInON”のピエゾ電界効果を利用した高いキャリア取出し効率(再結合レートは $10^{15}\text{cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以下)を実現

本研究で用いる ZnInON はウルツ鉱構造に起因した極性を有し、その格子定数は組成比によって 10%程度変化する。このため c 軸方向に組成比を変調して量子井戸を形成した場合、結晶格子の歪みによって井戸層には数百万 V/cm もの強いピエゾ電界が発生する。本研究ではこの強いピエゾ電界を用いて電子—正孔を空間的に分離することでキャリア取出し効率を飛躍的に増加させる。

本研究ではまず、ピエゾ電界効果型量子井戸太陽電池の光電変換を実証し、従来に無い高いキャリア生成効率と高いキャリア取出し効率を有する新しい太陽電池の実現を目指す。これにより、これまで相交わることが無かった“低価格・中変換効率セル”／“高価格・高変換効率セル”という二分化の進化過程をパラダイムシフトする新世代太陽電池の実現を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

新材料 ZnInON 膜を用いたピエゾ効果量子井戸型太陽電池の実現を目的とし、以下 4 項目の研究を行った。

研究テーマ1: 新材料 ZnInON の創製

非混和性が高く、熱平衡下では合成不可能であった酸化亜鉛(ZnO)と窒化インジウム(InN)の擬2元系混晶 $(\text{ZnO})_x(\text{InN})_{1-x}$ を(以下 ZnInON)ラジカル制御スパッタリング法により実現した(論文 1,4, 国内外で特許成立済み)。本材料は、i)可視光全域をカバーするバンドギャップ、ii)高いキャリア移動度($>100 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ @室温)、iii)高い光吸収係数(10^5 cm^{-1})、という特徴を有し、太陽電池材料として高いポテンシャルを有している。

研究テーマ2: 高品質 ZnInON 膜の実現

高品質結晶成長法として新たに不純物添加結晶化 (Impurity mediated crystallization: IMC) 法を開発した(論文 2, 3, 5, 特許 2)。本手法は、スパッタリング雰囲気中に不純物を導入し、高密度に結晶粒界を導入することで格子不整合に起因する歪みを緩和する手法である。本手法では、格子整合にとらわれない単結晶成長が可能となるため、特に新材料の高品質結晶成長において有力な手法となる。これにより、世界初となる単結晶 ZnInON の作製に成功した。

研究テーマ3: 光生成キャリアの寿命に対するピエゾ効果の検証

本提案の量子井戸構造では、井戸層を障壁層に対してコヒーレント(格子緩和させず)に成長させることで、結晶歪みを誘起し、ピエゾ電界を発現させる。本研究では、研究テーマ2で獲得した新規単結晶作製技術を用いることで、ピエゾ電界誘起型・歪量子井戸構造の作製に成功している。また、ピエゾ電界による井戸層でのキャリア再結合の抑制(キャリア長寿命化)を確認した(論文投稿中(2014年8月投稿))。

研究テーマ4: ZnInON ピエゾ電界効果型量子井戸太陽電池の試作

研究テーマ3で得られた ZnInON 歪み量子井戸を i 層に、GaN:Mg および ZnO:Al をそれぞれ p 層、n 層とした太陽電池を試作した。ピエゾ電界誘起型構造により、開放電圧、短絡電流がともに大きく向上することが確認され、本提案の構造を用いることで、従来量子井戸型太陽電池の課題であった井戸層での高い再結合確率が低減することが示された(論文投稿中(2014年8月投稿)、特許 1)。

(2) 詳細

研究テーマ1: 新材料 ZnInON の創製

本提案のピエゾ効果型量子井戸太陽電池を実現する材料、すなわち「圧電定数・光吸収係数が大きく、バンドギャップエンジニアリングが可能である半導体材料」の探索研究を行い、InN と ZnO の擬2元系混晶 からなる材料 ZnInON を見出すに至った(図 1)(論文 1,4, 国内外で特許成立済み)。非混和性が高く、熱平衡下では合成不可能な材料であるが、本研究で開発したラジカル制御スパッタリング法によりその作製に成功している。

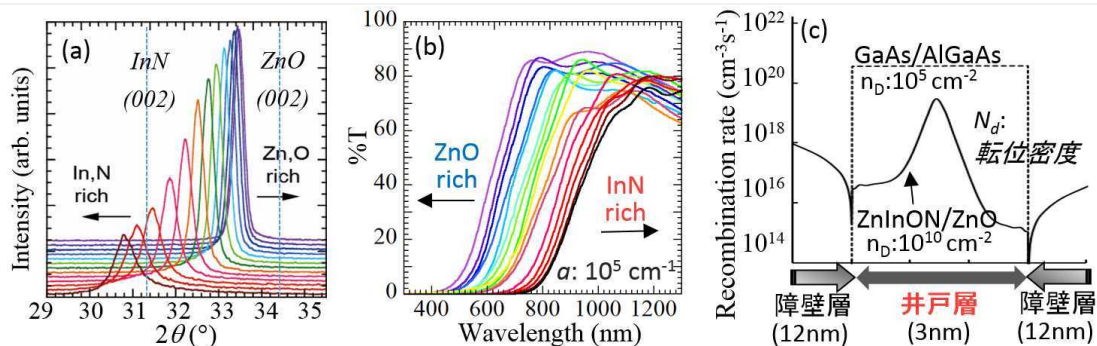
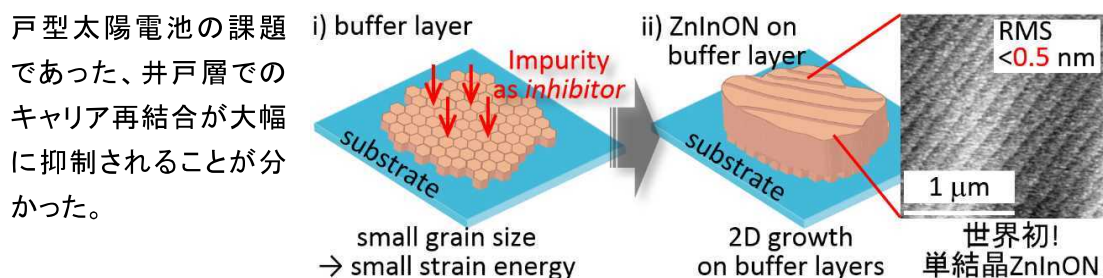


図 1. 異なる組成における ZnInON の(a) (002 面)X 線回折透過スペクトル, (b) 透過率スペクトル, (c) デバイスシミュレーションにより求めた各種量子井戸における再結合確率。

この材料は、ウルツ鉱型の結晶構造に起因した大きな圧電定数 ($e33 \sim 1 \text{ C/m}^2$)と、高い光吸収係数 (10^5 cm^{-1})、可視光全域で変調可能なバンドギャップ(図 1(b))を持つことから、本提案量子井戸型太陽電池の材料として極めて有望である。キャリア移動度も $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高く、組成制御によりさらなる狭ギャップ化が可能である。図 1(c) にデバイスシミュレーションにより計算した ZnInON 量子井戸構造におけるキャリア再結合レートを示す。10¹⁰cm⁻² と高い結晶欠陥密度を仮定しているにも関わらず波動関数の重なりが小さい(重なり積分は約 0.02)ため再結合レートは低い。その値は従来 GaAs 系材料にくらべ 4 桁低く、本材料の使用により、量子井戸型太陽電池の課題



研究テーマ2: 高品質

ZnInON 膜の実現

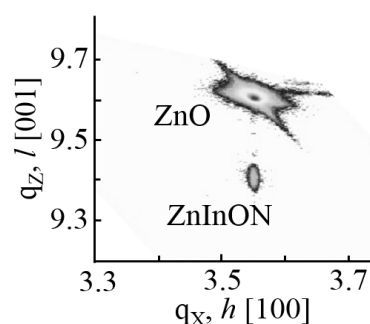
本研究者オリジナル技術「IMC 法」により、

世界初となる単結晶 ZnInON 膜の作製に成功した。図 2 に IMC 法の模式図を示す。本手法は、成膜中に不純物を導入することで結晶粒の成長を意図的に阻害し、極小粒径の結晶粒を高密度に形成する手法である(論文 2, 3, 5, 特許 2)。これにより格子不整合に起因する歪みが緩和され、平坦かつ面内配向性のそろった結晶粒が成長する。これをバッファ層とすることで、格子不整合基板上への単結晶膜の形成が可能となる。本手法は、特に ZnInON のような格子整合基板の無い新材料の結晶成長において強力なツールとなる。図 2 (右図) に、サファイア基板上に形成した ZnInON 膜の表面原子間顕微鏡(AFM)像を示す。成膜にはスパッタリング法を用いている。高格子不整合(～18%)基板上にも関わらず高品質な単結晶膜が形成された。残留キャリア密度は研究開始当初 10²⁰ cm⁻³ であったが、上記結晶成長法の適用により、10¹⁵ cm⁻³ まで低減し、当初の目標であった 10¹⁷ cm⁻³ を大幅に下回る高品質膜を得た。

図 2. 本研究者オリジナル技術「不純物添加結晶化(IMC)法」。右図は IMC 法によりサファイア基板上に形成された ZnInON 膜の AFM 像。

研究テーマ3: 光生成キャリアの寿命に対するピエゾ効果の検証

ピエゾ電界誘起型 ZnInON 歪み量子井戸構造を実現、また、ピエゾ電界による井戸層でのキャリア再結合の抑制(キャリア長寿命化)を確認しており、ほぼ計画通りに目標を達成している。図 3 は本研究で ZnO/ZnInON 量子井戸の (105) 面逆格子マップである。ZnInON の a 軸方向の格子定数が ZnO と完全に一致する一方、c 軸方向の格子定数は増加し、このとき約 3 MV/cm のピエゾ電界が発生していることが分かった。図 4 に、上記量子井戸に疑似太陽光を照射し、さらにレ



ZnInON/ZnO歪積層構造の形成に成功(世界初)

図 3. (105)面 XRD 逆格子マップ。

ーザー光(波長 530nm)を重畳照射したときの電圧-電流特性を示す。このときの井戸層および障壁層のバンドギャップはそれぞれ 3.4 eV、2.9 eV である。ピエゾ電界が無い場合、レーザー光の重畳照射により増加する光電流の割合は僅か 1%であったのに対し、ピエゾ電界がある場合、その割合は 88%にまで増加した。これらの結果は、ピエゾ電界が発生している場合、(i) 井戸内に電子-正孔対が高濃度に存在する (ii)それら電子-正孔対を、光重畳により障壁層に励起することができる、ということを示しており、ピエゾ電界は井戸層でのキャリアの再結合を抑制し、さらに障壁層へのキャリア取り出し効率を向上させることが分かった(論文投稿中(2014 年 8 月投稿))。

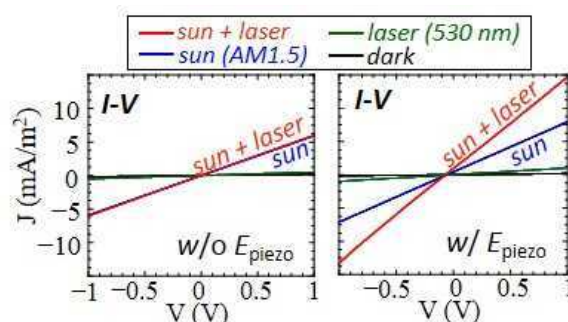


図 4. ZnInON 量子井戸の電圧-電流特性。ピエゾ電界発生時、バンドギャップよりもエネルギーの小さいレーザー光重畳により光電流が増加。

研究テーマ4: ZnInON ピエゾ電界効果型量子井戸太陽電池の試作

研究テーマ3で得られた ZnInON 歪み量子井戸を i 層に、GaN:Mg および ZnO:Al をそれぞれ p 層、n 層とした太陽電池を試作した。ピエゾ電界誘起型構造により、開放電圧、短絡電流がともに大きく向上することが確認され、本提案の構造を用いることで、従来量子井戸型太陽電池の課題であった井戸層での高い再結合確率が低減することが示された(論文投稿中(2014 年 8 月投稿)、特許 1)。

3. 今後の展開

本研究では、2つのオリジナル技術-「新規混晶半導体 ZnInON」、および「不純物添加結晶化法(IMC法)」-をもとに、世界初となる ZnInON 量子井戸型太陽電池を作製し、ピエゾ電界が量

子井戸におけるキャリア再結合の低減に有効であることを示した。今後は以下の研究を行い、太陽電池の効率向上を目指す。

・プラズマの高精度制御による高品質・狭バンドギャップ ZnInON の作製：本研究で作製した太陽電池の効率が低い原因として、井戸層のバンドギャップが大きいことが上げられる。ZnInON のバンドギャップ自体は 1.4eV まで低減できることが分かっているが、そのような狭バンドギャップ ZnInON は結晶性が低く、高品質な量子井戸を形成することが困難である。今後は、プラズマ制御により、酸素および窒素ラジカル濃度をコントロールするとともに、Zn および In ターゲットの表面反応を制御することで、原子フラックスの高精度制御を行い、狭バンドギャップ ZnInON 膜の高品質結晶成長を実現する。この狭バンドギャップ ZnInON を井戸層とした歪み量子井戸を用いて太陽電池を作製することで、更なる高効率化を目指す。

・キャリア生成・取り出し効率の最大化：太陽電池の効率を最大化するためには、井戸層バンドギャップ、障壁層バンドギャップ、井戸層幅、障壁層幅、および量子井戸周期を最適化する必要があるが、それら組み合わせは無限大に存在する。そこで今後は、コンビナトリアルスパッタ装置を用いて、一枚のウェハ上に井戸層組成比、障壁層組成比および井戸層膜厚の異なる量子井戸構造を連続的に作製し、それを一括で評価することでキャリア生成・取り出し効率が最大化する量子井戸構造を獲得する。上記量子井戸について、時間・空間分解フォトルミネッセンス(PL)測定等を行い、キャリア寿命のみならず、キャリア生成に対するピエゾ電界の効果も明らかにする。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、ZnO と InN の擬 2 元系混晶半導体からなる新しい材料「ZnInON」を創出し、本材料が、i)可視光全域をカバーするバンドギャップ、ii)高いキャリア移動度(>100 cm²/Vsec @室温)、iii)高い光吸収係数(10⁵ cm⁻¹)、という優れた特長を有することを見出した。酸素と窒素を主要元素とした半導体はこれまでになく、今後、「酸窒化物半導体」という新しい材料科学分野に発展するものと期待される。

また本研究では、新しい新規結晶成長法である「不純物添加結晶化法(IMC)法」を開発し、世界初となる単結晶 ZnInON の作製に成功した。この IMC 法は、格子整合にとらわれない高品質な単結晶成長を可能にする、独創性の高い手法である。他の材料系にも IMC 法が拡張できることを確認しており、薄膜材料科学分野に大きな波及効果があると考えられる。

一方、太陽電池については、ピエゾ電界が量子井戸型太陽電池のキャリア取り出しに有効であることを確認したもの、その効率は実用化レベルには達していない。「3. 今後の展開」に記載した事項等について早急に研究を進め、早期の効率向上を実現する。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

板垣研究者は、量子井戸型太陽電池で課題となる生成キャリアの引き抜きに関して、新規

な亜鉛インジウム酸窒化物(ZnInON)材料のpiezo電界効果を利用して高いキャリア取出し効率の実現を目指している。

本研究課題では、これまでに、高効率な量子井戸型太陽電池の実現を目標に、独自材料「新規混晶半導体ZnInON」と独自の製造法「不純物添加結晶化法」を用いた研究で興味深い知見を得ている。不純物添加結晶化法を開発することにより、世界で初めて単結晶ZnInON 膜の作製に成功し、また、ZnInON をi 層とした量子井戸太陽電池の作製を行い、基礎研究の観点からは、新しい材料系の製膜技術から、デバイス構造の提案とその試作までを行っており、順調な進捗が見られる。新しい材料系だけに研究進捗に時間を要しているが、地道に進展していると判断できる。ZnInONの高い易動度と新しい手法による格子不整合エピタキシャル成長の実現は学術的に見ても応用的に見ても高く評価されて各賞の受賞案件につながっている。特に、プラズマの高精度制御により高品質のZnInON 薄膜の開発に成功している点は高く評価できる。

また、piezo効果による井戸層でのキャリア再結合抑制の確認に成功できたことも評価できる。一方で、ZnInON 材料の高品質成膜技術に関しては順調に研究進展しているが、太陽電池の設計・試作については課題抽出ができたレベルであり、多少不満が残る結果である。作製した量子井戸太陽電池でpiezo電界効果は確認されたものの、太陽電池の効率は低く、特に電流増加が大きな課題として残った。セル特性はキャリア寿命、移動度だけでなくセル構造にも依存する。高効率化の観点から量子井戸セル設計の見直しを進めて欲しい。また、本テーマを通じて、さらに必要性が明確になった狭バンドギャップZnInON膜の高品質化を強く押し進め、単接合、あるいは上部セルとしての高効率化を目指してほしい。今後は、これまで得られた知見を詳細に検討し、高効率化に向けた新規アイデアを創出し、得られた研究成果を実際の量子井戸太陽電池の高効率化に繋げてもらいたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. N. Itagaki, K. Matsushima, D. Yamashita, H. Seo, K. Koga, M. Shiratani, “Synthesis and characterization of ZnInON semiconductor: a ZnO-based compound with tunable band gap”, Mater. Res. Express, 2014, Vol. 1, No. 3, 036405.
2. N. Itagaki, K. Kuwahara, K. Matsushima, D. Yamashita, H. Seo, K. Koga, M. Shiratani, “Off-axis sputter deposition of ZnO films on c-sapphire substrates by utilizing nitrogen-mediated crystallization method”, Opt. Engineering, 2014, Vol. 53, No. 8, 087109.
3. I. Suhariadi, M. Shiratani, N. Itagaki, “Growth mechanism of ZnO deposited by nitrogen mediated crystallization”, Mater. Res. Express, 2014, Vol. 1, No. 3, 036403.
4. K. Matsushima, T. Hirose, K. Kuwahara, D. Yamashita, G. Uchida, H. Seo, K. Kamataki, K. Koga, M. Shiratani, N. Itagaki, “Epitaxial growth of ZnInON films with tunable band gap from 1.7 eV to 3.3 eV on ZnO templates”, Jpn. J. Appl. Phys., 2013, Vol 52, 11NM06.
5. N. Itagaki, K. Kuwahara, K. Nakahara, D. Yamashita, G. Uchida, K. Koga, M. Shiratani, “Highly conducting very thin ZnO:Al films with ZnO buffer layer fabricated by solid phase

crystallization from amorphous phase”, Appl. Phys. Express, 2011, Vol. 4, No. 1, 011101.

査読付き英文誌 他 29 件

(2)特許出願

研究期間累積件数:2 件

1.

発 明 者: 板垣奈穂, 白谷正治, 内田儀一郎

発 明 の 名 称 多重量子井戸型太陽電池および多重量子井戸型太陽電池の製造方法

出 願 人: 独立行政法人科学技術振興機構

出 願 日: 2013/3/5

出 願 番 号: 2013-530437

2.

発 明 者: 板垣奈穂, 鎌滝晋礼, 内田儀一郎, 古閑一憲, 白谷正治

発 明 の 名 称 ZnO 膜の製造方法、透明導電膜の製造方法、ZnO 膜、及び透明導電膜

出 願 人: 国立大学法人九州大学

出 願 日: 2011/8/26

出 願 番 号: PCT/JP2011/069348

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

1. N. Itagaki, “ZnO-based semiconductors with tunable band gap for 3rd-generation solar cells”, International Society for Optics and Photonics, Photonics West 2014, The Moscone Center, San Francisco, USA, 2015/2/9 .(accepted)

2. N. Itagaki, “Sputtering Growth of ZnO-based Semiconductors with Band Gap Tenability over the Entire Visible Spectrum”, Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces, Hawaii, USA, 2014/12/9. (accepted)

3. N. Itagaki, “Sputtering Growth of High-Quality ZnO-based Semiconductors for Optoelectronic Applications”, American Vacuum Society 61st International Symposium & Exhibition, Baltimore, USA, 2014/11/13. (accepted)

4. N. Itagaki, K. Matsushima, I. Suhariadi, D. Yamashita, H. Seo, G. Uchida, K. Koga, M. Shiratani, “Sputtering growth of single-crystalline ZnO-based semiconductors on lattice mismatched substrates, International Society for Optics and Photonics”, Photonics West 2014, The Moscone Center, San Francisco, USA, 2014/2/3.

5. N. Itagaki, “Novel Application of Ar/N₂ Discharges to Sputtering Growth of High Quality Oxide Semiconductors”, The XXXI edition of the International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Granada, Spain, 2013/7/18.

招待講演 他 10 件

受賞

1. 板垣奈穂, プラズマ材料科学賞, 「スパッタリングにおける ZnO 膜の結晶成長制御とグリ



ーンデバイスへの展開」, 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会, 2013/8/19.

2. N. Itagaki, K. Kuwahara, I. Suhariadi, K. Oshikawa, K. Matsuhima, D. Yamashita, H. Seo, K. Kamataki, G. Uchida, K. Koga, M. Shiratani, Best Poster Award, “Sputter deposition of Single Crystal ZnO Films on 18% Lattice mismatched c-Al₂O₃ Substrates via Nitrogen Mediated Crystallization”, 12th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, 2013/7/12.

3. Y. Morita, S. Iwashita, D. Yamashita, G. Uchida, K. Kamataki, H. Seo, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Outstanding Poster Award, “Time Evolution of Spatial Profile of Nanoparticle Amount in Reactive Plasmas”, 9th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering 2013, 2013/8/30.

4. N. Itagaki, K. Matsuhima, T. Hirose, K. Kuwahara, D. Yamashita, H. Seo, K. Kawasaki, G. Uchida, K. Koga, M. Shiratani, Advanced Plasma Application Award, “Zinc-Indium Oxynitride Thin Films for Multiple-Quantum Well Solar Cells”, 11th Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology & 25th Symposium on Plasma Science for Materials, 2012/10/5.

5. Kunihiro Kamataki, Kazunori Koga, Giichiro Uchida, Naho Itagaki, Hyunwoong Seo, Masaharu Shiratani, Best Poster Presentation Award, “Interaction between amplitude modulated reactive plasmas and nanoparitcles grown in the plasmas”, 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials, 2012/3/8.

解説記事

1. 板垣奈穂, 古閑一憲, 白谷正治, 「スパッタリング成膜法による高品質酸化亜鉛薄膜の形成」, 応用物理, Vol. 83, 385-389, 2014.