

量子井戸太陽電池におけるキャリアの非発光再結合 および輸送特性

杉本 泰士^{a)}・相原 健人^{b)}・杉山 正和^{c)}
中野 義昭^{d)}・福山 敦彦^{e)}・碓 哲雄^{f)}

Non-Radiative Carrier Recombination and Carrier Transport Properties in the Multiple Quantum Well Solar Cell

Taishi SUGIMOTO, Taketo AIHARA, Masakazu SUGIYAMA,
Yoshiaki NAKANO, Atsuhiko FUKUYAMA, Tetsuo IKARI

Abstract

To investigate the carrier generation, thermal escape, and recombination processes in the strain-balanced InGaAs/GaAsP multiple quantum well (MQW) structure into GaAs *p-i-n* solar cell, the frequency-dependent piezoelectric photothermal (PPT) method was adopted. Since the thermal diffusion length of the signal source decreases with increasing the chopping frequency, we investigated the depth profile of non-radiative recombination carrier loss. Two distinctive peaks were observed in the lower photon energy region below the bandgap of GaAs (E_g , 1.42 eV at RT) for the MQW structure inserted sample. They were caused by the excitonic absorption associated with the inter-subband transitions within the MQWs. Although PPT signal intensity at above the bandgap of GaAs decreased with increasing the chopping frequency, the signal intensity at MQW remained even at high frequency. These features are explainable in terms that photoexcited carriers thermally escape from MQW and diffuse to the GaAs substrate. Diffused carriers then recombine at GaAs substrate non-radiatively.

Keywords: multi-junction solar cells, multiple quantum well solar cells, GaAs,
piezoelectric photothermal, non-radiative recombination

1. はじめに

近年、クリーンエネルギーを利用した発電方法として太陽電池が注目されており、年々その市場が拡大している。なかでも、多接合太陽電池は高効率な太陽電池として注目されており¹⁾、実際に InGaP/InGaAs/Ge 三接合太陽電池が約 240 倍の集光動作で変換効率 40%を達成していることから更なる高効率化が期待されている²⁾。しかしながら、三接合太陽電池セルの問題として、ミドルセルが吸収する波長帯が最も狭いことから出力電流が他の 2 つのセルに比べて小さく、結果的にセル全体の短絡電流がミドルセルの光電流に律速される電流不整合損失が挙げられる。そこで現在、ミドルセルとして量子井戸や量子ドットを挿入した量子井戸太陽電池が提案されている³⁾。量子井戸挿入に

よって吸収帯の長波長化が可能となり、短絡電流(I_{SC})の増加が見込まれる。この場合、量子井戸内に形成された光励起キャリアは熱励起により井戸外部に取り出されることになるが、その際に量子井戸内のサブバンドで再結合して消失してしまう可能性も高い。結果として開放端電圧(V_{OC})や曲線因子(FF)が減少し、従来型のセルと比較して十分な特性改善が得られず、量子井戸挿入の優位性を示すには至っていない。量子井戸太陽電池はこのように光励起キャリアの生成や再結合、熱励起による井戸からの脱出、キャリア拡散といった従来型太陽電池に比べると複雑なキャリア輸送特性をもっており、I-V 測定や透過吸光度測定などの従来のマクロな評価方法では量子井戸挿入による太陽電池性能の向上について十分な実証実験を行なうことは困難である。そこで、量子井戸太陽電池や半導体薄膜を積層させた多接合太陽電池において、発生した光励起キャリアの熱損失がどこで生じているかを特定するなどのキャリア輸送特性に関する十分な理解は性能向上させるために必要不可欠である。また、これらの測定を非破壊で行うことは非常に有益なことである。

そこで本研究では、GaAs 太陽電池光吸収層に

a)応用物理学専攻大学院生

b)物質・情報工学専攻大学院生

c)東京大学工学系研究科准教授

d)東京大学工学系研究科教授

e)電子物理工学科准教授

f)電子物理工学科教授

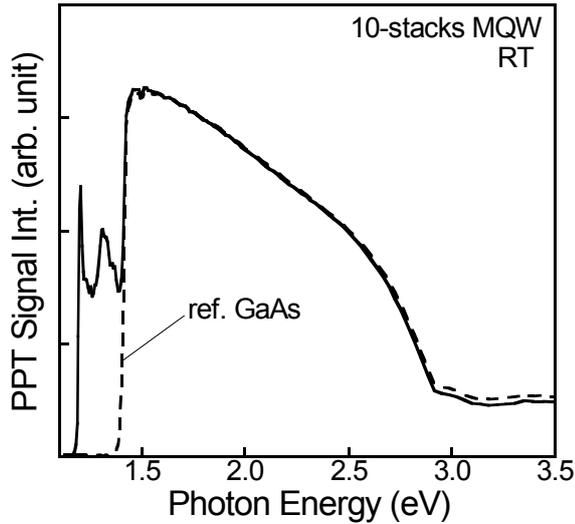


図1. MQWとref. GaAsのPPTスペクトル

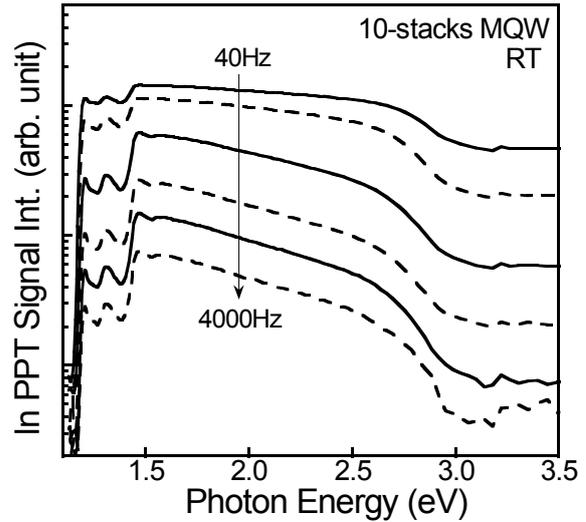


図2. 周波数変化PPTスペクトル

InGaAs/GaAsP 歪補償量子井戸を挿入した MQW 試料に対して圧電素子光熱変換分光法⁴⁾を適用し、発生した光励起キャリアの非発光再結合過程やキャリア輸送プロセスについて調査を行った。また、PPT 法では検出光の断続周波数を変化させることで信号発生源からの熱拡散長を制御できるため、試料内で発生した熱放出損失がどこで生じているのかを、非破壊的に評価できる可能性が高い。断続周波数変化に伴う PPT スペクトルの変化を確認し、薄膜多層構造である量子井戸太陽電池のどこで非発光再結合損失が生じているか、量子井戸内で生成されたキャリアがどのようなキャリア輸送プロセスをしているのかについて議論した。

2. 実験

2.1 実験方法

試料は厚さ 250 μm の *n*-type GaAs 基板の上に InGaAs/GaAsP 歪補償 MQW を有機金属気相成長(MOVPE)法で成長させ、その上に *p*-type GaAs 膜を成膜させた *p-i-n* 太陽電池構造である⁵⁾。量子井戸構造は 10.8nm の InGaP 障壁層と 7.0nm の InGaAs 井戸層から成り、これを 10 スタック成長させた(以後、10-stacks-MQW と呼ぶ)。PPT 測定は、試料の *n*-type GaAs 基板側にカップリング剤を用いて検出器 PZT を直接接着させ、キセノン光源からの光を分光した単色光をチョッパーによって断続光にし、*p*-type GaAs 膜側から照射した。また、断続周波数(f)は 40 から 4000Hz まで変化させ、測定は室温で実施した。

3. 実験結果および考察

図 1 に 10-stacks-MQW 試料と量子井戸を挿入していない reference 試料の室温での PPT スペクトルを示す。PPT 測定では検出器の取り付けおよび設置等により各試料で

信号強度に数パーセントの強度差が生じるため、約 1.5eV の位置で信号強度が一致するよう補正を行った。図 1 より、10-stacks-MQW では GaAs のバンド端($E_g=1.42\text{eV}$)よりも低エネルギー側に 2 つの PPT 信号ピークが観測された。ここで、井戸と障壁材料での有効質量の違いと、格子定数の違いに起因するバンドギャップエネルギー変化を考慮した離散化準位エネルギーを計算した。計算された値と実験で得られたピークエネルギーの一致から、2 つの PPT 信号ピークは、サブバンド間遷移に付随する励起子吸収に起因する信号であると結論付けた⁶⁾。また、GaAs バンド端以上の光子エネルギー($h\nu>1.45\text{eV}$)では両試料の PPT スペクトルがほぼ一致した。1.45eV より高エネルギーの検出光では、照射表面に存在する *p*-type GaAs 膜での光吸収が 10^4cm^{-1} 程度と非常に大きいため光侵入長が短くなり、ほとんどの検出光が *p*-type GaAs 膜内で吸収されてしまう。この結果、非発光再結合は *p*-type GaAs 膜内で支配的に発生しているものと考えられる。なお、両試料ともに高エネルギー側になるにしたがって PPT 信号強度が減少している。GaAs の反射率スペクトル⁷⁾から算出した試料への光侵入率スペクトル($1-R$, R は反射率: Reflectance)と PPT スペクトルの形状が類似していることから、試料表面の GaAs 膜で反射され、試料内へ侵入する光量が減少したためであると判断できる。

図 2 には、10-stacks-MQW 試料の断続周波数変化 PPT スペクトルを示す。光熱変換信号の原理に基づくと、検出光の断続周波数を変化させることで発生した熱の熱拡散長を制御することができる。熱拡散長は

$$\mu = \sqrt{\kappa / \rho C \pi f} \quad (1)$$

で表され、ここで κ は熱伝導度、 ρ は密度、 C は比熱、 f は断続周波数である。したがって、熱拡散長は周波数が高くなるほど短くなるのが分かる。図 2 より、周波数の増加に従い、測定した全光子エネルギー領域で PPT 信号強度が減少した。これは断続周波数の増加により熱拡散長

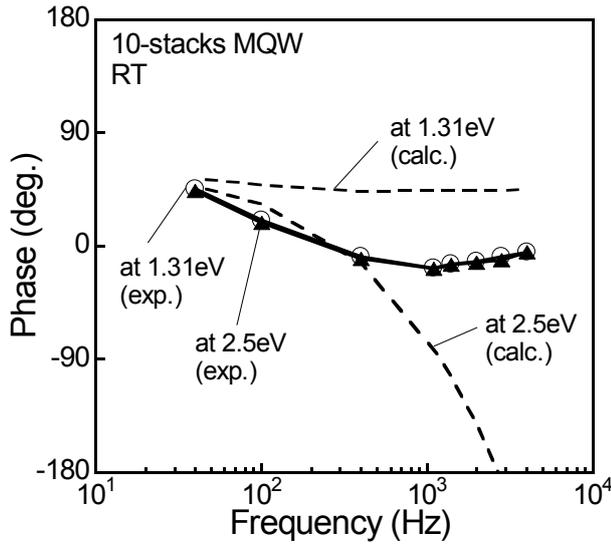
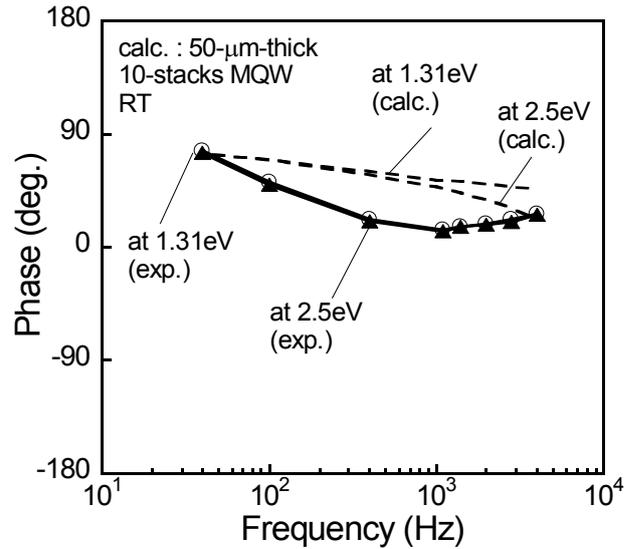


図3. 周波数依存位相変化(実験値と理論計算値)

が短くなり、試料裏面に位置する検出器まで到達する熱が減少し、結果として PPT 信号強度が減少したためである。より高エネルギー側で PPT 信号強度の減少割合が大きくなっているが、これは光吸収係数増加に起因した光侵入長の減少によって熱源が検出器から離れる効果が同時に発生しているためであると考えられる。

本研究で最も重要な点は、GaAs のバンド端より低いエネルギー領域で観測された MQW 起因の信号が、高周波数時の 4000Hz においても減少せずに観測されたことである。上述した式(1)から、周波数を 40 から 4000Hz まで変化させると熱拡散長は約 450 から 50 μm へと大きく減少する。本測定配置は MQW 層が形成されていない試料裏面に位置しており、MQW 層から PZT 検出器までは約 250 μm 離れていると試算できる。つまり、断続周波数 4000Hz という測定条件では MQW 層で非発光再結合によって発生した熱は PZT 検出器まで届かないはずである。高周波数でも MQW 起因の信号が観測された理由として考えられることは、MQW 内で発生したキャリアの一部が熱的に井戸の外に脱出し、内部電界によって *n*-type GaAs 基板までドリフトした後、検出器に近い *n*-type GaAs 基板で非発光再結合したとするモデルである。

キャリア輸送プロセスについて更に詳細に議論するために、光熱変換信号の理論計算を行った。計算には Horita と Hata らによって示された焦電信号理論^{8,9)}を採用した。計算において MQW 層全体の厚さが約 200nm と GaAs 基板厚さ 250 μm と比べて非常に薄いため GaAs 単層構造とみなし、比熱や熱伝導度等のパラメータには GaAs の値を用いた。図 3 には 1.31 と 2.5eV における PPT 位相信号の実験値と理論計算値の周波数変化を示す。プロットした 1.31 と 2.5eV での PPT 信号は、GaAs の E_g 以下および以上の光子エネルギーで、それぞれ MQW 起因と *p*-type

図4. 周波数依存位相変化(実験値と膜厚50 μm での理論計算値)

GaAs 起因の信号に相当する。1.31eV の PPT 位相信号の計算結果(図中破線)は、高周波数までほぼ一定の値を示しているのに対して、2.5eV の位相信号の計算結果は高周波数になるにつれて大きく減少した。本計算では便宜上単一の GaAs バルクとして計算しており、 E_g 以下の光子エネルギーである 1.31eV では、GaAs の光吸収係数が小さいため光侵入長が長く、試料全体で発熱が生じる。そのため、熱拡散長が短くなくても、発生した熱が十分検出器まで達していることを表している。一方 2.5eV では光吸収係数の増加に伴い光侵入長が短くなるため、信号発生源は試料極表面のみになる。その結果、周波数増加により熱拡散長が短くなるにしたがって、図中に示すように位相信号強度が大きく減少する。つまり熱源が検出器より遠ざかっていることを表している。これらの理論計算結果値に対して、実験値の位相変化は、どちらの光子エネルギーでも高周波数においても大きな減少を示さなかった。

既に述べたように、1.31 と 2.5eV での PPT 信号は、それぞれ MQW 起因と *p*-type GaAs 起因の信号に相当する。まず、1.31eV における PPT 位相変化から、信号発生原理を考察する。もし MQW 内で発生したキャリアが井戸内に閉じ込められてサブバンド間で非発光的に再結合すれば、PPT 信号発生源の位置は薄い表面付近に限定される。これは、2.5eV の理論計算値の位相変化に相当するはずである。MQW 起因である 1.3eV の位相変化が 2.5eV での理論計算値の変化と異なった理由としては、MQW 内で発生したキャリアが熱的に井戸から脱出し、GaAs 基板まで輸送され非発光再結合していることが考えられる。つまり、PPT 信号発生源は試料の裏面付近まで移動した可能性を示唆している。

図 4 には、GaAs 膜厚を 50 μm として試算した場合の位相変化を示す。膜厚 50 μm は高周波数(4000Hz)でも十分に熱

が伝搬する厚さである。図より、計算結果と実験結果の周波数依存性がよい一致を示した。この結果より、信号発生源が、検出器から50 μm のところまで移動してきたことが予測できる。先に提案したモデルのように量子井戸内で発生したキャリア(電子)が、熱的に井戸から脱出し、検出器の50 μm 付近まで拡散した後に非発光的に再結合したことを強く示唆している。この場合、電子は200 μm 程度拡散する必要がある。しかし、少数キャリアライフタイム(τ)と熱拡散長(D)から算出されるGaAsのキャリア拡散長は数十 μm であり、当モデルから予想される電子の移動距離よりも短い。ただし実際は*p-i-n*構造になっており接合界面に内部電場が存在することから、濃度勾配による拡散だけでなく内部電場によるドリフトにより、実質的なキャリア拡散長が長くなった可能性がある。

4. 結論

本研究では、*p-i-n* GaAs太陽電池吸収層にInGaAs/GaAsP歪補償量子井戸構造を組み込んだ量子井戸太陽電池に対して、断続周波数変化PPT測定を実施し、発生したキャリアの非発光再結合過程について調べた。理論計算結果との比較からMQW内で発生したキャリア(おもに電子)は熱励起により井戸から脱出し、その後ドリフトおよび拡散することで試料裏面近傍まで到達した後、非発光再結合していることが示された。より詳細なキャリア輸送過程を調べるには、試料温度を変化させることで、井戸からの熱脱出を制御し、PPT信号発生メカニズムを解明する必要がある。

参考文献

- 1) M. Yamaguchi: "Solar Energy Materials & Solar Cells", Vol. 75, pp. 261-269, 2003.
- 2) R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif and N. H. Karam: "40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells", Appl. Phys. Lett., Vol. 90, pp. 183516-1 - 183516-3, 2007.
- 3) K. W. J. Barnham, G. Duggan: "A new approach to high-efficiency multi-band-gap solar cell", J. Appl. Phys., Vol. 67, pp. 3490-3493, 1990.
- 4) T. Ikari and A. Fukuyama: in *Progress in Photoacoustic and Photoacoustic Science and Technology*, ed. A. Mandelis and P. Hess (SPIE Press, Bellingham, WA, 2000) Vol. IV, Chap. 5, pp. 145-174.
- 5) H. Fujii, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano: "Effect of Quantum Well on the Efficiency of Carrier Collection in InGaAs/GaAsP Multiple Quantum Well Solar Cells", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 51, pp. 10ND04-1 - 10ND04-5, 2012.
- 6) A. Fukuyama, Y. Nakano, T. Aihara, H. Fujii, M. Sugiyama, Y. Nakano, and T. Ikari: "Non-radiative carrier recombination mechanism in the InGaAs/GaAsP strain-balanced quantum well solar cells with different number of stacks by using a piezoelectric photothermal method", AIP Conf. Proc., Vol. 1477, pp.185-188, 2012.
- 7) Aleksandra B. Djurišić, Aleksandar D. Rakić, Paul C. K. Kwok, E. Herbert Li, Marian L. Majewski, and Jovan M. Elazar: "Modeling the optical constants of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys", J. Appl. Phys., Vol. 86, pp. 445-451, 1999.
- 8) S. Horita, T. Saikawa, H. Konishi, and T. Hata: "Analysis of Pyroelectric Signal in Photoacoustic Spectroscopy Using a Transparent Transducer", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, pp. 2561-2566, 1993.
- 9) S. Horita, H. Konishi, N. Miyabo, and T. Hata: "Determination of Material Thermal Properties Using Photoacoustic Signals Detected by a Transparent Transducer", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, pp. 3238-3245, 1994.