



宮崎大学学術情報リポジトリ

University of Miyazaki Academic Repository

InGaAs/GaAsP系量子井戸太陽電池におけるミニバンド形成過程とその光学的評価

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-06-21 キーワード: 作成者: 松落, 高輝, 中村, 翼, 武田, 秀明, 杉山, 正和, 中野, 義昭, 碓, 哲雄, 福山, 敦彦, K, Toprasertpong, Matsuochi, Kouki, Takeda, Hideaki, Toprasertpong, Kasidit, Sugiyama, Masakazu メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10458/00005026">http://hdl.handle.net/10458/00005026</a>

# InGaAs/GaAsP 系量子井戸太陽電池における ミニバンド形成過程とその光学的評価

松落 高輝<sup>a)</sup>・中村 翼<sup>a)</sup>・武田 秀明<sup>b)</sup>・K. Toprasertpong<sup>c)</sup>  
杉山正和<sup>d)</sup>・中野義昭<sup>e)</sup>・碓 哲雄<sup>f)</sup>・福山 敦彦<sup>g)</sup>

## Optical Evaluation of Miniband Formation in InGaAs/GaAsP Quantum Well Solar Cells

Kouki MATSUOCHI, Tsubasa NAKAMURA, Hideaki TAKEDA  
Kasidit TOPRASERTPONG, Masakazu SUGIYAMA, Yoshiaki NAKANO  
Tetsuo IKARI, Atsuhiko FUKUYAMA

### Abstract

To investigate the effect of the miniband formation on the optical properties, we adopted three non-destructive methods of piezoelectric photothermal (PPT), photoluminescence (PL), and photoreflectance (PR) spectroscopies for strain-balanced InGaAs/GaAsP superlattice structure inserted GaAs p-i-n solar cells. From PR measurements, a critical energy corresponding to the subband transition of e1-hh1 was estimated for thick barrier samples, whereas two critical energies corresponding to the mini-Brillouin-zone center ( $\Gamma$ ) and edge ( $\pi$ ) were obtained for 2.0-nm thin barrier sample. The PPT and PL spectra of 2.0-nm thin barrier sample also showed the different behaviors than thick barrier samples. The peak positions were located at lower photon energy side because of lowering the transition energy between  $\Gamma$  of e1 miniband and hh1. It was confirmed that the miniband formation causes the redshifts of the optical absorption (PPT) and radiative recombination (PL) processes.

**Keywords:** multiple-quantum-well inserted solar cells, superlattice, miniband, exciton

### 1. はじめに

近年、化石燃料の枯渇や環境汚染などが問題となっており、再生可能且つクリーンなエネルギー源として太陽光発電が注目されている。なかでも、異なる光吸収領域をもつ半導体 p-n 接合を組み合わせることで変換効率の飛躍的向上を図る多接合型太陽電池<sup>1)</sup>が提案されている。実際に InGaP/InGaAs/Ge 三接合太陽電池において、約 240 倍の集光動作で変換効率 40% を達成しており、更なる高効率化が期待されている<sup>2)</sup>。三接合太陽電池セルの変換効率向上において問題となるのが、ミドルセルが吸収する波長帯が最も狭いことに起因して出力電流が他のトップおよびボトム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である。そこで、ミドルセルとして通常の半導体 p-n 接合ではなく多重量子井戸(multiple quantum well: MQW)を挿入した MQW 太陽電池が提案されている<sup>3)</sup>。量子井戸では、構成される井戸層幅や障壁高さを変えることで実質的な光吸収エネルギーを変化させることができる。これをミドルセルに挿入することで吸収領域を長波長化させることができ、結果として短絡電流値の増加が期待できる。例えば、英国 Imperial College の研究グループが従来型の InGaP/GaAs 二接合タンデムセルの GaAs サブセル中に InGaAs/GaAsP 系の歪補償多重量子井戸構造を導入することで、変換効率 30.7% (AM 1.5, 54 倍集光)<sup>4)</sup>を達成している。

量子井戸構造内で形成された光励起キャリアは、熱励起により井戸外へ脱出し両電極へ輸送されるが、同時に量子井戸の閉じ込め効果により井戸構造内で再結合割合が増加する。この現象は太陽電池ではキャリア損失となり、結果として開放端電圧の減少や曲線因子の低下をもたらしてしまい、従来型セルと比較して十分な特性改善が得られない場合が多く、量子井戸挿入の優位性を示すには至っていない。その解決策として超格子(super-lattice: SL)太陽電

a)応用物理学専攻大学院生

b)工学専攻エネルギー系コース大学院生

c)東京大学工学研究科博士課程大学院生

d)東京大学工学研究科准教授

e)東京大学先端科学技術研究センター教授

f)電子物理工学科特任教授

g)電子物理工学科教授

池が考案されている。SLとはMQWの障壁層幅をナノメートル程度に薄くした構造である。この結果、隣り合う量子井戸の波動関数が重なり合うことでバンド化(ミニバンド化)する。SL太陽電池では、光励起キャリアがミニバンド内をトンネリングすることで再結合することなく輸送できるためキャリア収集効率が飛躍的に上昇することが期待できる<sup>5)</sup>。しかし、実際にSL構造挿入によって変換効率が向上した報告はあるが、飛躍的な向上には至っておらず、且つミニバンドの形成を光学的に評価した事例はない。特に、MQWからSLへの構造変化によりその状態密度関数がステップ形状から二つの特異点をもつ形状へ変化する(図1)ため、これら変化がどのように光学的スペクトルに現れるかを評価することは半導体物性的にも太陽電池の変換効率向上の観点においても非常に重要な事項である。

そこで本研究では、光励起キャリアの非発光再結合過程を検出できる圧電素子光熱変換分光(piezoelectric photo thermal: PPT)法や、発光再結合を検出できるフォトルミネッセンス(Photoluminescence: PL)法、電子遷移エネルギーを同定可能なフォトリフレクタンス(Photoreflectance: PR)法を、障壁層が異なるサンプルに適用し、SL化による光学的特性変化を議論した。

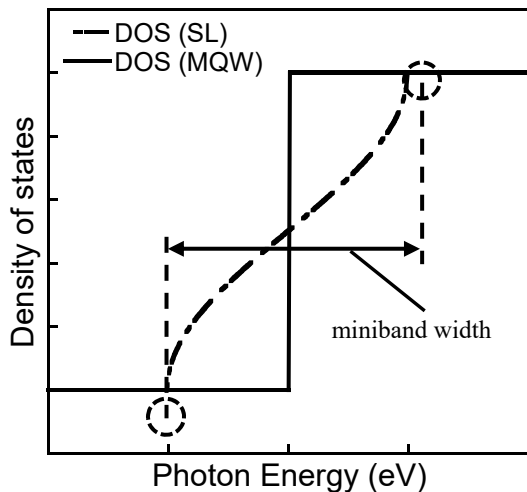


図1. MQW(実線)およびSL(破線)の状態密度とエネルギーの関係

## 2. 実験

本研究ではn-GaAs基板上に太陽電池構造を形成させた試料を用意した。図2に示したように、すべてGaAsで形成したp-i-n層のi層にInGaAs/GaAsP歪補償MQWを20層挿入させた。全ての層は有機金属気相成長法<sup>6)</sup>で成長させた。また、MQW層成膜時にInGaAs井戸層を5.1 nmに固定し、GaAsP障壁層幅を2.0、3.9、5.9、7.8 nmと変化させた。PPT測定は、試料のn-GaAs基板側にPZT検出器を接着させ、励

起光としてハロゲン光源を分光した断続単色光を、p-GaAs膜側から照射した。PL測定は、試料に断続化したAr<sup>+</sup>レーザー光(波長488 nm、光強度10 mW)を照射し、生成されたキャリアの発光再結合による光をSiフォトダイオードで検出した。PR測定は、ハロゲン光源からの光を分光した後、p-GaAs膜側表面に照射し、断続化されたAr<sup>+</sup>レーザー光照射(波長488 nm、光強度3 mW)により変調された反射光をSiフォトダイオードで検出した。全ての測定は室温で実施した。

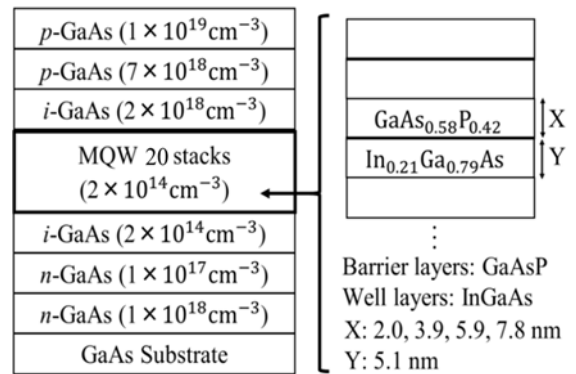


図2. p-i-n構造に障壁幅変化させたMQWを挿入した試料概略

## 3. 実験結果および考察

図3に障壁層幅の異なる4つの試料のPPTスペクトルを示す。全ての試料において、GaAsのバンド端(1.42 eV)よりも低エネルギー側に信号が観測された。PPT信号発生には、光吸収による光励起キャリア形成が必要なことから、量子井戸を太陽電池構造に挿入すると光吸収波長領域が低エネルギー側(=長波長側)へ増加したことがわかる。障壁層幅が3.9、5.9、7.8 nmの試料ではほぼ同じフォトンエネルギー位置(1.31 eV)にピークが観測された一方、障壁層幅2.0 nmの試料はそれらよりも低エネルギー側に信号が観測された。

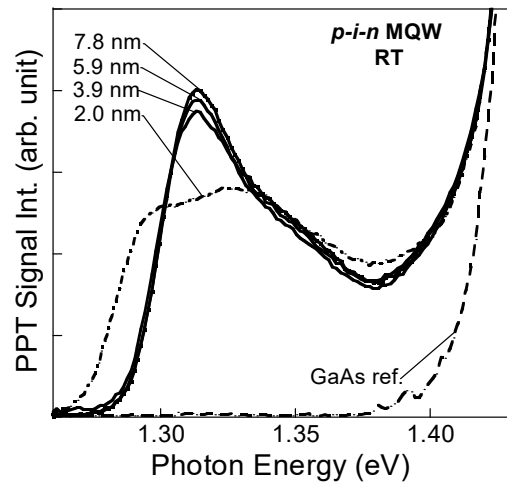


図3. 各試料のPPTスペクトル

そこで、それぞれの試料においてどの程度のミニバンドが形成されているかの理論計算を行った。SL構造には、単純なポテンシャル障壁モデルとしてペニー・クロニヒモデルを採用し、太陽電池構造ではなく電界のないフラットバンドでの計算を行った。なお、本計算では、各層に生じる歪によるバンドギャップの変化や各層での有効質量の変化も考慮して行った。計算結果からは全ての障壁層幅の試料で伝導帯側に電子のミニバンドが形成されることが期待された。しかしながら、障壁層幅3.9、5.9、7.8 nmで観測されたPPTピーク位置は予測されたフォトンエネルギーよりも大きかった。そこで、これらの試料については、隣り合う井戸の波動関数が重なりあわない単純なMQW構造と仮定して、形成される電子準位を計算したところ、観測されたPPTピーク位置と、計算された遷移エネルギーと非常によく一致が得られた。以上の解析から、障壁層幅が厚めの3.9、5.9、7.8 nm試料ではミニバンドが形成されておらず、伝導帯中電子の第1離散化準位(e1)と価電子帯中の重い正孔の第1離散化準位(hh1)間のe1-hh1遷移に付随する励起子吸収による信号と同定した<sup>5)</sup>。これら障壁層幅が厚めの試料においてミニバンドが形成されなかった原因として、太陽電池の内部電界による影響が考えられ、より詳細な影響評価については別途議論する。

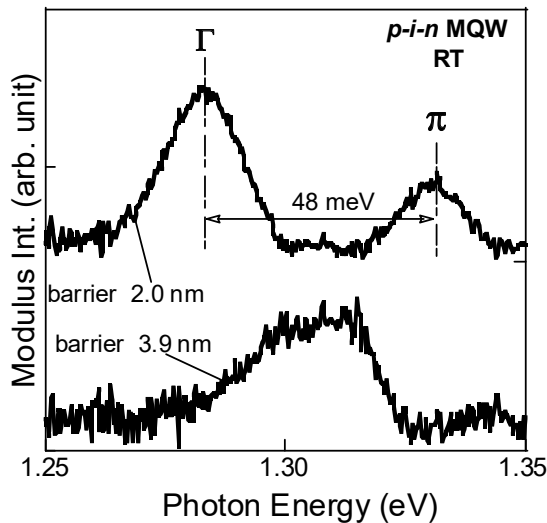


図4. 障壁層 2.0, 3.9 nm 試料のPR スペクトル

図3のPPTスペクトルの形状変化ならびに理論計算結果から、障壁層幅2.0 nm試料の*i*層にはミニバンドが形成されたと予想し、PR測定を実施した。このとき、既にミニバンドが形成されていないと判断した障壁層幅3.9 nm試料も比較のために測定した。両試料で得られたPRスペクトルにクラマース・クロニヒ変換を適用し、絶対値化したスペクトルを図4に示す。障壁幅3.9 nmの試料のPR絶対値スペクトルには一つのピークが観測され、遷移エネルギーが一つであることが明らかになった。この実験結果は、同試料には計算から予測されたミニバンドが確かに形成されていないという我々の判断を指示するもの

である。一方、障壁層幅2.0 nmの試料のPR絶対値スペクトルには、図から明らかなように2つのピークが観測された。上述した理論計算の結果と比較したところ、これらのピークはミニバンド特有の状態密度特異点( $\Gamma$ および $\pi$ 点、図1参照)に起因する変調信号であると同定することができ、そのエネルギー差としてミニバンド幅が48 meVであることも分かった。

形成されたミニバンドが試料の光学的特性にどのような影響を与えるかを調べる為にPL測定を実施した。図5に各試料のPLスペクトルを示す。すべての試料でGaAsのバンド端(1.42 eV)より低エネルギー側に発光ピークを観測した。障壁層幅が厚めの3つの試料のPLピーク位置は図2のPPTスペクトルのピーク位置とほぼ一致しており、同じくe1-hh1遷移に付随する発光再結合による信号であると同定した。一方、PPTスペクトルの場合と同様に、障壁層幅2.0 nmの試料のみ他とは異なる低エネルギー位置にPLピークが観測された。これは形成されたミニバンドによる影響であると考えられる。つまり、障壁層幅が狭くなって隣り合う量子井戸間の波動関数が重複し始めると、独立した量子井戸内に形成されていた離散化準位(例えばe1)がエネルギー的に幅を持ち始める(図1参照)。本試料では伝導帯中の電子準位のみがミニバンド化していることが理論計算から分かっている。従って、電子準位のミニバンド化によって価電子帯側のhh1離散化準位とのエネルギー差が小さくなったため、今回のようなPLピークの低エネルギー側へのシフトが観測されたと結論付けられる。

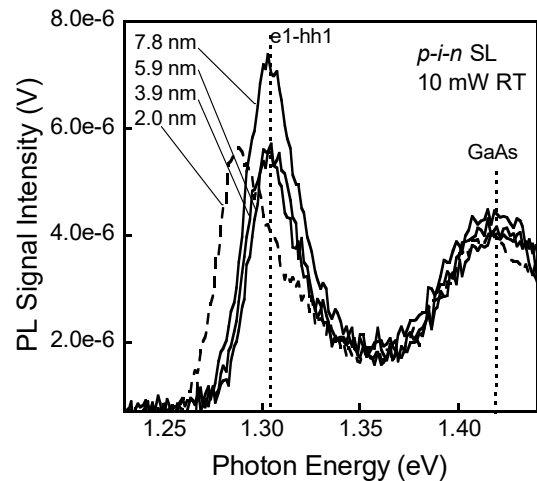


図5. 各試料のPL スペクトル

障壁層幅2.0 nm試料のPLピーク起因をより詳細に議論するためには励起子について考察する必要がある。MQWでは量子閉じ込め効果 $\eta$ により、励起子の束縛エネルギーが増加する。例えば、GaAsバルク試料で観測される励起子束縛エネルギーは4.6 meVと小さいが、量子井戸のような二次元構造になるとそのエネルギーは急激に大きくなる。厳密な二次元の場合の束縛励起子エネルギーは約18 meVとバルクの約4倍にもなる。つまりMQW試料のPL

測定では励起子起因の発光が支配的に現れる。図6には障壁層幅 3.9 nm 試料の PL (上部) と PR 絶対値スペクトル (下部) を示す。既に議論したように、この試料ではミニバンドは形成されておらずその光学的特性は MQW として考察することが可能であることから、PL スペクトルを励起子と e1-hh1 遷移起因による発光にピーク分離した。

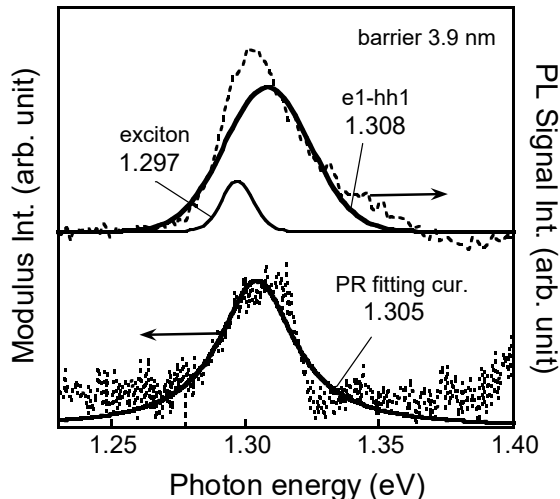


図6. 障壁層 3.9 nm 試料の PR, PL 比較図

分離された低エネルギー側のピーク(1.297 eV)は、PR 解析から得られた e1-hh1 遷移エネルギー(1.305 eV)よりも低エネルギー側に存在し、これは励起子起因の発光ピークであると判断できる。一方の高エネルギー側のピーク(1.308 eV)は e1-hh1 遷移の値と非常に一致している。図7に障壁層幅 2.0 nm 試料の PL (上部) と PR 絶対値スペクトル (下部、図4と同じスペクトル)を示す。既に議論したように、

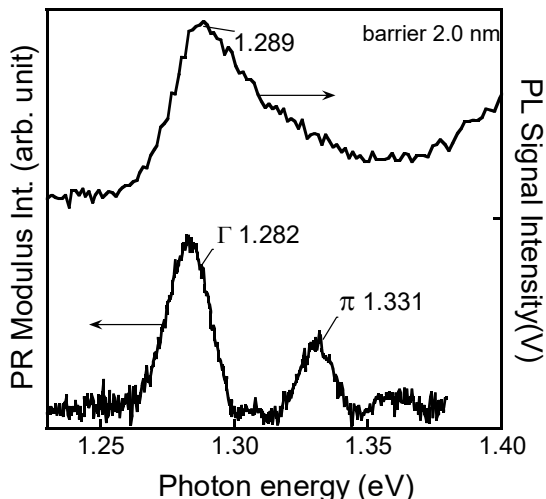


図7. 障壁層 2.0 nm 試料の PR, PL 比較図

この試料は伝導帯中電子準位がミニバンド化しており、二つの状態密度特異点に起因する変調ピーク( $\Gamma$ : 1.282、 $\pi$ : 1.331 eV)が観測された。一方の PL スペクトルのピークは  $\Gamma$  点とほぼ同じフォトンエネルギー位置(1.289 eV)に観測された。離散化準位がミニバンド化することはその状態密度が擬似的に三次元化することを意味しており、結果とし

て励起子束縛エネルギーは非常に小さくなる。ベースとなる GaAs パルクの励起子エネルギーは 4.6 meV と非常に小さいため、測定した室温では励起子はほぼ解離していると考えられる。つまり、障壁層幅 2.0 nm 試料で得られた PL スペクトルは、励起子発光ではなく、形成されたミニバンドの下端である  $\Gamma$  点から価電子帯の hh1 準位への発光再結合であると同一した。

#### 4. 結論

本研究では SL 太陽電池実現のために、形成されるミニバンドがキャリアダイナミクスにどのような影響を与えるかを PPT、PR および PL 法を適用して評価した。障壁層幅が厚めの試料ではミニバンドが形成されず、三つの評価法で観測されたピークは MQW 特有の e1-hh1 遷移に起因するピークであると同一された。理論計算ではこれら試料でもミニバンド化が予想されたが、太陽電池構造に内在する内部電界により波動関数の重複が阻害された結果、ミニバンドが形成されなかったものと考えられる。一方、障壁層幅 2.0 nm の試料では、PPT と PL ピークは他の試料のピーク位置よりも低エネルギー側に観測された。PR 解析から状態密度特異点に対応する二つの遷移エネルギーが得られ、ミニバンドが形成されていることが確認できた。ミニバンド化によって電子準位が幅を持つため価電子帯の正孔準位とのエネルギー差が小さくなったため、PPT と PL ピーク位置がレッドシフトしたと結論付けることができた。

#### 謝辞

良質な試料を提供して頂きました東京大学の杉山正和准教授に感謝致します。また本研究の一部は、NEDO 日欧共同研究経費及び科研費(基盤BおよびC)の支援を受けて実施されました。

#### 参考文献

- 1) M. Yamaguchi, Aurangzeb Khan, Nethaji Dharmarasu: "Analysis for superior radiation resistance of InP-based solar cells", *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. 183516-1-3, 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) A. Ioannides, T.N.D. Tibbitts, J. P. Connolly, D. B. Bushnell, K. W. J. Barham, C. Calder, G. Hill, J. S. Roberts, G.

- Smekens, J. Van Begin: "Advance in strain Balanced Quantum Well Tandem Solar Cell", *Proc. 22<sup>nd</sup> European photovoltaic Solar Energy Conference (22<sup>nd</sup> EU-PVSEC)*, pp. 221-224, 2007.
- 5) T. Aihara, A. Fukuyama, Y. Yokoyama, M. Kojima, H. Suzuki, M. Sugiyama, Y. Nakano, T. Ikari: "Detection of miniband formation in strain-balanced InGaAs/GaAsP quantum well solar cells by using a piezoelectric photothermal spectroscopy", *J. Appl. Phys.*, Vol. 116, p.44509, 2014.
- 6) Y. Wang, S. Ma, K. Watanabe, M. Sugiyama, Y. Nakano: "Management of highly-strained heterointerface in InGaAs/GaAsP strain-balanced superlattice for photovoltaic application", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 352, p.194, 2012.
- 7) J. H. デイ ヴィス: 低次元半導体の物理, 丸善出版株式会社, 2012.