

SPV法を用いたGaAs歪緩和層挿入InGaAs/GaAsP系量子井戸太陽電池のキャリア輸送評価

武田 秀明^{a)}・中村 翼^{b)}・魯 家男^{a)}・K. Toprasertpong^{c)}
杉山正和^{d)}・碓 哲雄^{e)}・福山 敦彦^{f)}

Investigation of Carrier Transport in GaAs-interlayer-inserted Strain-Balanced InGaAs/GaAsP Quantum Well Solar Cells

Hideaki TAKEDA, Tsubasa NAKAMURA, Jianan LU,
Kasidit TOPRASERTPONG, Masakazu SUGIYAMA,
Tetsuo IKARI, Atsuhiko FUKUYAMA

Abstract

We investigated carrier transport properties in three types of strain-balanced InGaAs/GaAsP quantum well solar cells by using the surface photovoltage (SPV) spectroscopy. First absorbing layer was multiple quantum well (MQW) and second was super-lattice (SL). Last one was GaAs-interlayer-inserted SL structure to relax the strain caused by the lattice mismatch. Distinct SPV signals were observed below the GaAs bandgap energy for all samples. In addition, the SPV signal intensities of SL and GaAs-interlayer samples were larger than that of MQW sample. From the computational calculation by using 3-D nano device simulator, the 1st quantum level of electron (e1) in SL sample and 2nd quantum level of electron (e2) and 1st quantum level of light hole (lh1) in GaAs-interlayer sample were found to form minibands because of the overlapping of wave functions. In these case, carriers can transport by tunneling through minibands without recombination. Since the SPV detects the surface potential change caused by carrier collection, large SPV signals obtained for SL and GaAs-interlayer samples represented that the carrier transport properties were improved by the formation of miniband. On the other hand, the SPV spectrum of SL sample showed two distinctive peaks corresponding to the mini-Brillouin zone center and edge of e2-miniband. The usefulness of SPV for investigating the carrier transport properties in quantum well solar cells was clearly demonstrated.

Keywords: Quantum-well solar cells, Superlattice, Miniband formation, carrier transport property

1. はじめに

近年、化石燃料の枯渇問題や地球温暖化などの環境問題に加え、原子力発電の安全性が不安視されていることから、安全かつ持続可能なエネルギー供給源の実用化が急務である。その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、太陽光スペクトルの光吸収波長領域が異なる半導体 *p-n* 接合を複数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¹⁾が提案されている。実際に InGaP/InGaAs(GaAs)/Ge の三接合太陽電池において、約 364 倍の集光動作で変換効

率 41.6%を達成しており、更なる高効率化が期待されている²⁾。しかしながらこの三接合太陽電池においては、ミドルセルの吸収波長領域が他のトップおよびボトムセルよりも狭い²⁾ため出力電流が小さくなる。その結果、セル全体の出力電流が、最も小さいミドルセルに律速されてしまう電流不整合損失が発生する。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³⁾。異なる禁制帯幅を持つ材料を数 nm 程度の厚さで交互に積層させて井戸型ポテンシャルを実現している。この井戸幅や障壁高さを変化させることで離散化準位を制御することが可能であり、光吸収波長を長波長化させて出力電流を増加させる。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)⁴⁾を達成したことを報告している。

a) 工学専攻エネルギー系コース大学院生

b) 農学工学総合研究科 博士課程学生

c) 東京大学工学研究科 博士課程学生

d) 東京大学工学研究科 教授

e) 電子物理工学科 特任教授

f) 電子物理工学科 教授

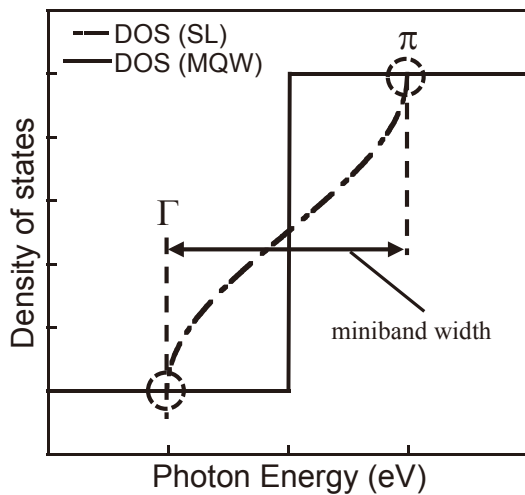


図1. MQW(実線)およびSL(破線)の状態密度とエネルギーの関係

量子井戸内に形成された光励起キャリアは、熱励起によって井戸外へ脱出し両電極へ到達する。しかしながら、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して消失するために、キャリア収集効率が低下することが課題である。その結果、従来型セルと比較して十分な特性向上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(superlattice: SL)太陽電池が考案されている。SLとはMQWの障壁層幅を数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を形成(ミニバンド化)する。この結果、電子の存在を表す状態密度関数が、MQW特有のステップ関数から二つの特異点(Γ と π 点)をもつシングモイド関数に類似した形状へ変化する(図1)。特にSL太陽電池では、光励起キャリアが、形成されたミニバンド内を再結合することなくトンネリングすることでキャリア輸送されるため、太陽電池のキャリア収集効率が飛躍的に上昇することが期待される⁵⁾。

しかしながら、数ナノメートル程度の非常に薄い膜を積み重ねることから、ヘテロ接合界面の蓄積歪による欠陥の発生を避けられない。MQWあるいはSL領域の総膜厚が非常に薄いため、十分な太陽光吸収を起こすためには、数十程度の積層数が必要となり、良質なMQWやSL構造の成膜が困難である。この課題を解決する方法に井戸層と障壁層の間に歪緩和層を挿入する手法がある。歪緩和層の挿入により、蓄積歪を緩和できるためMQWおよびSL層の結晶品質が向上する。実際に、疑似太陽光照射下での電流-電圧特性およびキャリア収集効率測定から、キャリア収集効率が改善したとの報告がある⁶⁾が、太陽電池構造を作成した最終段階での評価のみであり、内部電界等を考慮した詳細なバンド構造計算や形成される量子準位の光学的特性評価についての報告はない。本研究では、量子構造及び内部電界を考慮できる有限差分法によるシミュレー

ションソフトウェア nextnano を用いて、MQWとSL、および歪緩和層を挿入した量子井戸太陽電池のバンド構造を計算した。そして、表面光起電力(Surface photovoltage: SPV)測定の結果と比較し、歪緩和層を挿入した際のキャリア輸送について議論した。

2. 実験

本研究では、*n*-GaAs基板上に量子井戸構造を光吸収層とする*p-i-n* GaAs太陽電池試料を準備した。図2に示すように、量子井戸構造成膜時にInGaAs井戸層幅を5.1 nmに固定し、GaAsP障壁層幅を7.8と2.0 nmとした試料を準備した。以後、それぞれMQWとSL試料とする。また、3.1 nmのInGaAs井戸層と2.1 nmのGaAsP障壁層の間にGaAs歪緩和

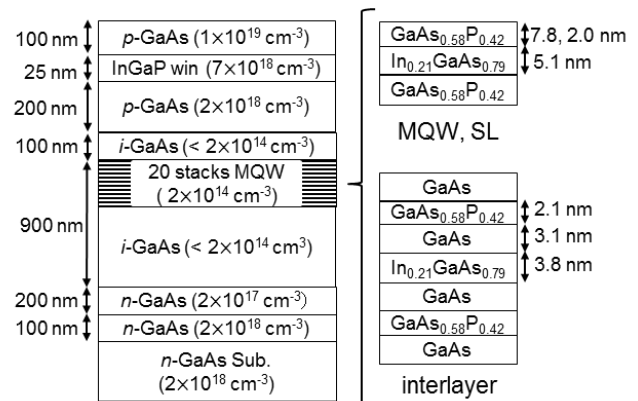


図2. *p-i-n* 構造に量子井戸を挿入した試料詳細

層を2.1 nm挿入した試料をinterlayer試料とする。これら量子井戸構造は、3つの試料全てにおいて20周期積層させた。全ての層は有機金属気相成長法⁷⁾で成長させた。SPV測定は、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、試料表面と裏面に蓄積したキャリアによる表面電位変化をITOで検出した。全ての測定は室温で実施した。

3. 実験結果および考察

図3に室温で得られた各試料のSPVスペクトルを示す。全ての試料で観測された1.43 eV以上の信号は、室温におけるGaAsのバンドギャップ(1.42 eV)と一致したことから、試料表面側に存在する*p*-GaAs層内でのバンド間遷移に起因する信号であると同定した。より低エネルギー側で観測された1.30と1.38 eV付近の信号は光吸収*i*層に挿入された量子構造の量子準位間遷移に起因すると判断した。そこで、nextnanoを用いて有限差分法によるバンド構造計算を行った。用意した試料構造から、全ての試料の光吸収*i*層の内部電界強度*F*は1.2 mV/nmであった。それを基に、各試料の20周期の量子井戸計算モデルを構築した。構築

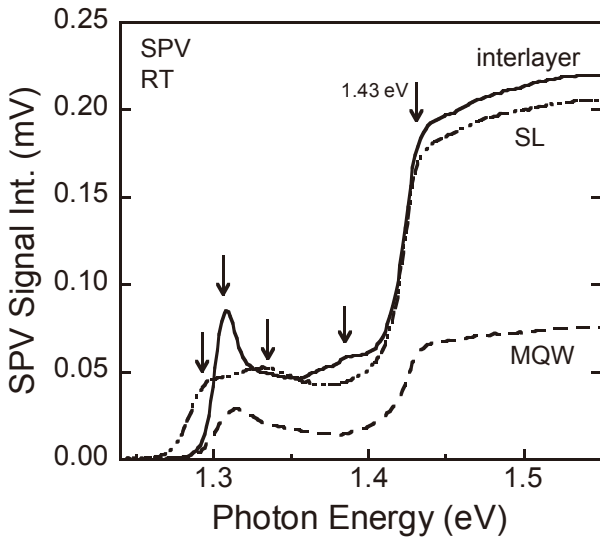


図 3. 各試料の SPV スペクトル

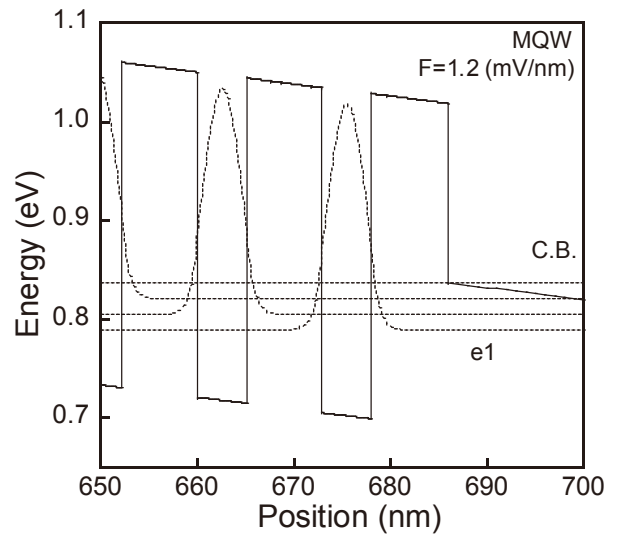


図 4. MQW のバンド構造

したモデルに対して有効質量近似を適用し、電子の存在確率をシミュレーションした。計算された MQW と SL、interlayer 試料のバンド構造と各量子準位における電子の存在確率をそれぞれ図 4、5、6 に示す。MQW 及び SL 試料では一般的な量子井戸である井戸型ポテンシャルになっているのに対して、interlayer 試料では障壁層と井戸層の間に GaAs 緩和層を挿入したことにより階段状のポテンシャルになっていることが分かった。電子の存在確率のシミュレーション結果より、図 4 に示す MQW 試料では伝導帯中電子の第 1 量子準位(e1)の存在確率が各井戸内に孤立している一方、図 5 に示す SL 試料ではその存在確率が隣接井戸に染み出していた。つまり、SL 試料の e1 はミニバンド化していることが分かった。他方、interlayer 試料では e1 の存在確率は井戸内に孤立していたが、伝導帯中電子の第 2 量子準位(e2)と価電子帯中軽い正孔の第 1 量子準位(lh1)の存在確率が隣接する井戸へ染み出しており、これらの準位もミニバンド化していることが分かった。

次に、シミュレーションによって算出された量子準位からそれらの遷移エネルギーを算出し（計算値）、SPV スペクトルに観測されたピーク位置(実験値)を比較してそれらピークの起因を同定した。MQW と interlayer 試料に観測された 1.30 eV 付近の SPV ピークにガウス関数をフィッティングした結果、それぞれ 1.308 と 1.314 eV のピークエネルギーが算出された。これらは e1 と価電子帯中重い正孔の第 1 量子準位(hh1)間の遷移エネルギー(e1-hh1)の計算値(MQW 試料: 1.297, interlayer 試料: 1.294 eV)に近い値を示したことから、e1-hh1 遷移によって形成されたキャリアが輸送され試料表面あるいは裏面へ蓄積されて生じた SPV 信号であると同定した。

一方、SL 試料の SPV スペクトルは、他の 2 試料の場合とは異なり、1.3 eV 付近に一つの鋭いピークは観測されず、1.297 と 1.332 eV の 2 つのピークに分離したスペクトル形状となった。これらのエネルギーは e1 がミニバンド化し

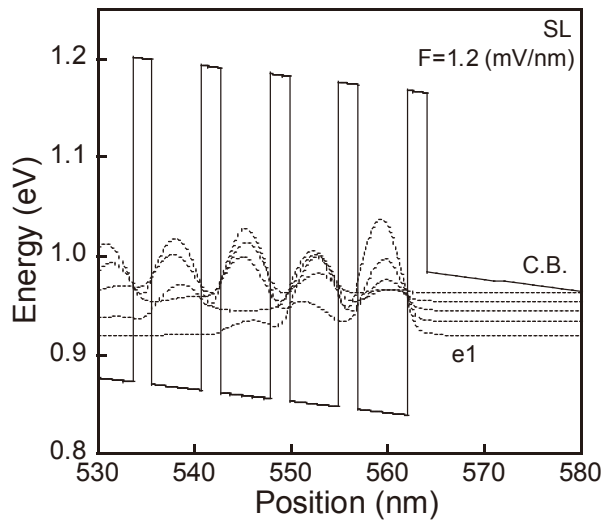


図 5. SL のバンド構造

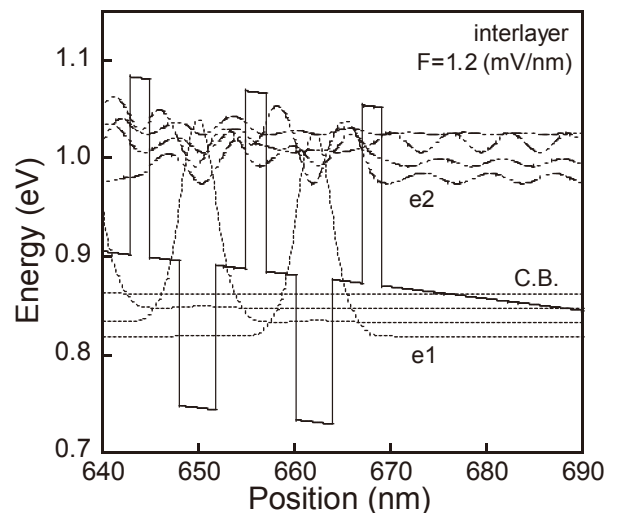


図 6. interlayer のバンド構造

た際の実験領域中心 $[e1(\Gamma)]$ 及び端 $[e1(\pi)]$ と $hh1$ 間の遷移エネルギー $[e1(\Gamma)-hh1$ と $e1(\pi)-hh1]$ の計算値(1.285 と 1.336 eV)に近い値を示した。従って、量子準位 $e1$ がミニバンド化したことに起因した SPV 信号であると同等した。SL 試料の $e1(\Gamma)-hh1$ 遷移が MQW や interlayer 試料の $e1-hh1$ 遷移よりも低エネルギー側に観測されたのは、 $e1$ のミニバンド化によって実効的なバンドギャップが減少したためである。

interlayer 試料にのみ観測された 1.38 eV 付近の信号は 2 つのピーク(1.370 と 1.386 eV) に分離することができた。これらは $e1$ と $lh1$ がミニバンド化した際のミニブリュアン領域中心及び端間の遷移エネルギー $[e1-lh1(\Gamma)$ と $e1-lh1(\pi)]$ の計算値(1.372 と 1.386 eV)と非常に良い一致を示した。つまり、SPV 測定によって $lh1$ のミニバンドに起因した信号が明確に取得されたことが分かった。なお、SL と MQW 試料の $e1-lh1$ の遷移エネルギーは、それぞれ 1.429 と 1.419 eV であり、試料表面側にある p -GaAs 層のバンドギャップ遷移に隠れてしまい、明確に検出出来なかった。

試料ごとのキャリア輸送について議論するため、SPV 信号強度に注目した。SPV 測定では、試料表面及び裏面に蓄積した光励起キャリアによる電位変化を測定するため、その信号強度の比較からミニバンド形成や歪緩和層挿入がキャリア輸送に与える影響を評価することができる。1.30 eV 付近の信号に注目すると、SL 試料では MQW 試料に比べて信号強度が増加した。これは $e1$ がミニバンド化したことで、形成されたキャリアがトンネル効果により輸送され、結果として光吸収 i 層内でのキャリア再結合損失が減少したためだと考えられる。一方、interlayer 試料でも $e1$ がミニバンド化していないにも関わらず、SL 試料よりも大きい SPV 信号強度となった。この実験結果は以下のように理解することができる。まず、MQW および interlayer 試料において $e1-hh1$ 遷移で形成されるキャリアの数は同じであると考えられる。MQW 試料の場合、 $e1$ に光励起された電子は熱エネルギーを得て障壁層上端まで励起され、隣接井戸に移動する。これを繰り返すことでキャリアが輸送され、最終的に SPV 信号となる。当然ながらその途中の量子準位において再結合し消失する可能性が高い。一方、interlayer 試料では、 $e1$ に光励起された電子は障壁層上端よりエネルギーの低い $e2$ ミニバンドへ熱励起され、トンネリング効果によって量子井戸構造から容易に脱出することができる。結果として SPV 信号強度が大きくなったと解釈することが可能である。SL 試料において $e1$ もミニバンド化しているが、図 5 から明らかなように i -GaAs 層の伝導帯下端よりもミニバンドが低エネルギー側に存在しているため、SL 構造右端へトンネリングしてきた電子が i -GaAs 層へ移動する際に最後の障壁層を熱的に乗り越える必要がある。結果として、表面へ蓄積されるキャリア量が減少し、interlayer 試料よりも SPV 信号強度が減少したと考えられる。以上の結果から、量子準位のミニバンド化はキャリア輸送の効率化に非常に有効

であるが、ミニバンドが形成されるエネルギー位置と i -GaAs の伝導帯下端との関係も極めて重要であることが明らかとなった。1.43 eV 付近の信号強度についても、同様の理由により interlayer 試料で信号強度が最も大きくなったと考えられる。

4. 結論

本研究では、 p - i - n GaAs 太陽電池の光吸収 i 層の量子井戸構造が異なる MQW、SL、interlayer の 3 つの試料に対して SPV 測定を行い、キャリア輸送について議論した。遷移エネルギーの計算値と SPV ピーク位置を比較したところ、SL と interlayer 試料ではそれぞれ $e1$ と $lh1$ がミニバンド化し、状態密度関数を反映するスペクトル形状に変化し、且つ SPV 信号が増加した。

1.30 eV 付近の SPV 信号強度に注目したところ、SL と interlayer 試料では MQW 試料に比べ信号強度が増加した。SL では $e1$ のミニバンド化によりキャリア輸送が促進されたと考えられ、一方 interlayer 試料では $e1$ に光励起された電子が $e2$ ミニバンドへ熱励起し、量子井戸構造からのキャリア脱出が容易になったことで SPV 信号強度が増加することが分かった。更に、 $e2$ ミニバンドは i -GaAs 層の伝導帯下端よりも高エネルギー側に存在しているため、量子井戸構造層から i -GaAs 層へ移動する際のエネルギー損失が少ない。本研究結果から、キャリア輸送において量子準位のミニバンド化が有効であるが、形成されるミニバンドの量子準位の位置がキャリア輸送効率の低下を及ぼすことが示された。

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超効率・低コスト太陽電池研究開発による委託及び文科省科研費(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, A. Boca, W. Hong, X.-Q. Liu, D. Bhusari, D. Larrabee, K. M. Edmondson, D. C. Law, C. M. Fetzer, S. Mesropian, and N. H. Karam: "Band-Gap-Engineered Architectures for High-Efficiency Multijunction Concentrator Solar Cells", Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, pp.55-61,2009.

- 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. Tibbits, 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. 22nd European photovoltaic Solar Energy Conference, 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) K. Toprasertpong, N. Kasamatsu, H. Fujii, T. Kada, S. Asahi, Y. Wang, K. Watanabe, M. Sugiyama, T. Kita and Y. Nakano, "Carrier Time-of-Flight Measurement Using a Probe Structure for Direct Evaluation of Carrier Transport in Multiple Quantum Well Solar Cells", IEEE Journal of Photovoltaics, Vol. 4, pp.1518-1525, 2014.
- 7) 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.

