

歪補償 InGaAs/GaAsP 超格子太陽電池の GaAsP 障壁層の P 組成変化がキャリア輸送特性に及ぼす影響評価

岩永 凌平^{a)}・中村 翼^{b)}・安藝 翼^{a)}・渡部 愛理^{a)}
杉山正和^{c)}・碓 哲雄^{d)}・福山 敦彦^{e)}

Effect of Phosphorous ratio of Barrier Layer in InGaAs/GaAs Superlattice Solar Cells on Carrier Transport Properties

Ryohei IWANAGA, Tsubasa NAKAMURA, Tsubasa AKI, Airi WATANABE,
Masakazu SUGIYAMA, Tetsuo IKARI, Atsuhiko FUKUYAMA

Abstract

We investigated the effect of phosphorous ratio in GaAsP barrier layer on the carrier transport properties in superlattice embedded solar cells by using the theoretical calculation and surface photovoltage (SPV) spectroscopy. Five samples were prepared by changing the phosphorus ratio from 40 to 60%, resulting in higher barrier height. Theoretical calculation using a three-dimensional device simulator showed that the energy difference between the first and second quantum levels of electrons (e1 and e2) increased by increasing the phosphorus ratio. The formed miniband width also decreased. In the SPV spectrum at room temperature, distinctive peaks were observed below the band gap of GaAs substrate. From the comparison with the theoretical calculation, lowest peak at 1.234 eV was found to be due to the electron transition from the first heavy hole to e1. When the phosphorous ratio increased, the SPV signal intensities decreased. From our previous report, electrons injected e1 can thermally excite to e2 and then tunnel through miniband. If the energy difference between e1 and e2 increased by increasing phosphorous ratio, the amount of thermally excited electron to e2 should decrease. This is the reason that the intensities of SPV decreased.

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

1. はじめに

近年、化石燃料の枯渇や環境汚染、更には東日本大震災によるエネルギー生産コストの増大といった問題点の解決策として、再生可能かつクリーンなエネルギー源である太陽光発電が注目されている。現在最も普及している単結晶 Si 太陽電池は、低コストではあるがその最高変換効率は 25.3%と基幹電力として採用するには変換効率が低い。より高効率なエネルギー変換効率を達成するために複数の III-V 族化合物半導体セルを直列接合した多接合太陽電池が注目されている。中でも InGaP/GaAs/Ge 格子整合 3 接合型太陽電池は、人工衛星等の宇宙用途に加えて、太陽光集光下で動作する集光太陽電池として既に生産が開始されている。ただし、ミドルセルである GaAs のバンドギャップ(E_g)が小さいため、太陽電池全体の電流がミドルセルの電流値に律速されてしまう電流不整合損失の問題が

ある。そこで GaAs ミドルセル中に InGaAs/GaAsP 多重量子井戸(MQW)を挿入して吸収領域を長波長化させて生成電流を増加させることで、364 倍の集光条件下において 41.6%の高い変換効率を達成¹⁾したことが報告されている。この量子井戸太陽電池では、挿入された MQW 内の量子準位やヘテロ接合界面の欠陥準位においてキャリアの再結合が生じやすく、開放端電圧や曲線因子の減少が課題である。課題解決の一つが InGaAs/GaAsP 歪補償 MQW 構造の障壁層を数 nm 程度に超薄膜化した超格子(superlattice: SL)化である。この構造では波動関数が隣接する量子井戸へ染み出して重なり合うことで量子準位がミニバンド化し、電子はトンネル効果によってミニバンド内をキャリア輸送することが可能となり、キャリア収集効率は改善される²⁾。ただし、障壁層を数 nm と薄膜化させるために障壁層と井戸層間の歪補償条件を満たさなくなるため、障壁層と井戸層の間の格子定数を持つ材料を歪緩和層として挿入する超格子構造が有効である。これにより転位の形成を抑制しつつ積層数を増加させることができる。加えて、階段状ポテンシャルが形成されるため高次の量子準位が生じる。その結果、高次の量子準位を利用した段階的な熱励起やトンネル効果によって、キャリア収集効率が向上した報告が

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 教授

d) 電子物理工学科 特任教授

e) 電子物理工学科 教授

Toprasertpong らによって行われている³⁾。ただし、光励起キャリア形成後の緩和過程の詳細については未解明であったことから、我々は同一試料に対するフォトルミネッセンス測定を用いてその試料温度依存性を4~300 Kの温度範囲で実施した。得られた信号強度に対して想定される緩和過程全てを考慮した速度方程式を構築してフィッティングを行い、支配的な緩和過程を同定した⁴⁾。つまり、SL構造の第1量子準位 e1 に光励起あるいは注入された電子は、第2量子準位 e2 へ熱的に励起して e2 ミニバンド内をトンネリングする緩和過程が存在することを明らかにした。更に、フィッティングパラメータを用いて各緩和過程の寿命を算出したところ、太陽電池が動作する室温付近では上記の緩和過程が支配的に発生することを定量的に明らかにした。

このような先行研究から、歪緩和層を挿入して階段状ポテンシャルを形成することで SL 内に発生した電子を効率的に回収できることが分かった。つまり、光吸収層の構造設計の一つとして歪緩和層挿入が有効である。但し、高次の量子準位がミニバンドを形成することが必要なため、障壁層の最適設計もキャリア輸送効率向上に重要であると考えられる。障壁層の幅については、その幅を約 3.0 nm 以下にすることでミニバンドが形成されることが確認されているが、障壁層高さ、つまり GaAsP の P 組成比を変化させたときの影響に関する報告は少ない。これに対して Fujii らは、P 組成比を変化させることで GaAsP 障壁高さを変化させた InGaAs/GaAsP 歪補償 SL 太陽電池に対して電気的特性測定を実施し、変換効率やキャリア収集効率 (Carrier Collection Efficiency: CCE) に改善がみられたとの報告を行っている⁵⁾。本研究では、Fujii らが報告した同一の試料に対して、SL 構造から脱出したキャリアによる表面ポテンシャル変化を測定できる表面光起電力 (Surface Photo-Voltage: SPV) 法を適用した。nextnano による理論計算から得られた結果と比較することで、その信号発起源を同定し、GaAsP 障壁層の P 組成比変化が及ぼす影響について議論した。

2. 試料詳細及び実験

本研究では、*n*型GaAs基板上に作成したGaAs *p-i-n*太陽電池構造の光吸収層にSLを挿入した五つの試料を準備した。図1にその概要を示す。SLは3.5 nmのInGaAs井戸層と3.0 nmのGaAsP障壁層の間に2.6 nmのGaAs歪緩和層を挿入した構造を30周期成長させたものであった。ただし、GaAsP障壁層のP組成比は40, 45, 50, 55, 60%の5段階変化させた。すべての試料は有機金属気相成長法⁶⁾を用いて成長させた。SPV測定は、分光器により単色光化させたハロゲンランプを励起光源として用い、試料表面に蓄積したキャリアによるポテンシャル変化を試料表面に設置した透明導電膜で検出した。測定は室温にて実施した。

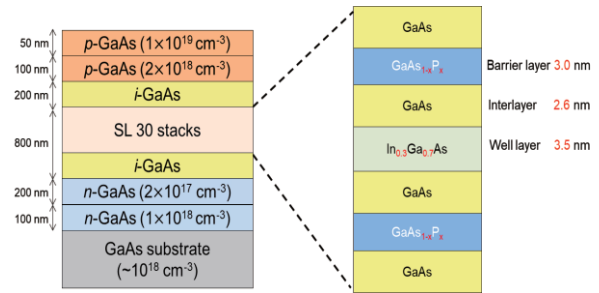


図1. P組成比を変化させた試料概要図

3. 実験結果および考察

本研究ではまず、3次元量子準位デバイスシミュレーションソフト nextnano を用いて有限差分法によりバンド構造計算を行った。本試料の光吸収 *i* 層の内部電界強度を求めたところ、1.2 kV/cm と試算された。それを基に、各試料の伝導帯中電子および価電子帯中正孔の量子準位エネルギーを算出した。例として、図2と図3にP組成比40%の試料（以下、P40%試料）と60%の試料（以下、P60%試料）の伝導帯バンド構造と電子の存在確率のシミュレーション結果をそれぞれ示す。両試料ともに、階段状ポテンシャルを形成していることが分かる。また、障壁層の高さは、P40%試料で0.373 eV、P60%試料で0.478 eV と算出され、Pの含有量増加に伴い障壁層の高さが高くなることが確認された。計算結果から、e1の電子は井戸内に局在している一方、e2の電子の波動関数は隣接する井戸に染み出しており、ミニバンド化していることが確認された。その後、それぞれの量子準位間の遷移エネルギーを算出した。

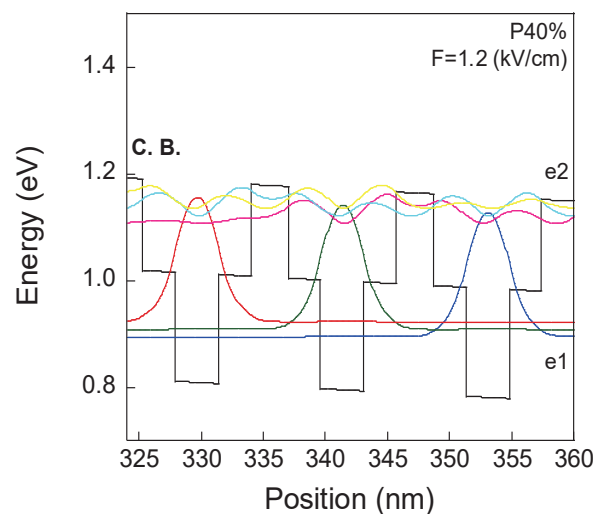


図2. P40%試料のバンド構造

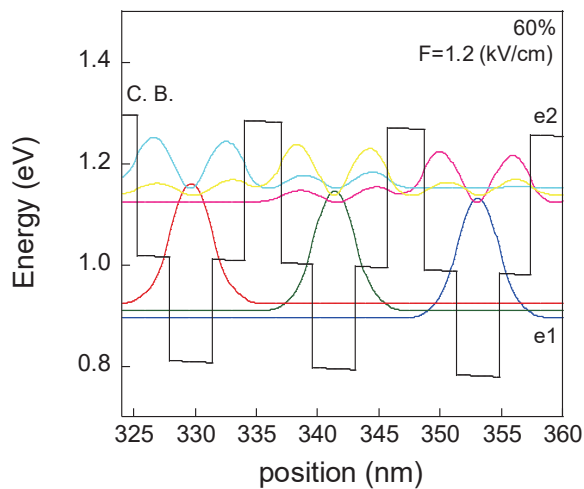


図 3. P60%試料のバンド構造

表 1 にその結果を示す。表から明らかなように、 $e1$ と価電子帯の重い正孔の第 1 量子準位 $hh1$ 間の遷移エネルギー ($e1-hh1$) は、P 組成比を変化させても一定の値を示した。一方、 $e1$ から $e2$ までの遷移エネルギー ($e1-e2$) は P 組成比増加で増加した。表にはまた、形成された $e2$ ミニバンドのバンド幅も示す。これは $e2$ ミニバンドの Γ と π 点のエネルギー差として算出され、P 組成比増加でミニバンド幅が減少することも分かった。

室温で得られた SPV 測定結果を図 4 に示す。図から明らかなように、GaAs の E_g より低エネルギー側に 3 つのピークが観測されたことから、これらは SL に起因する SPV 信号と考えられる。最も低エネルギー側に観測されたピーク A に対してガウス関数によるフィッティングを実施したところ、そのピーク位置は全試料で 1.234 eV と見積もることが出来た。この数値は、表 1 に示す $e1-hh1$ 間の遷移エネルギー計算値 1.235 eV によく一致した。そのため、ピーク A は SL 内の $e1-hh1$ 間遷移あるいは関連する励起子による光吸収に起因する SPV 信号であると同定した。ただし、ピーク B と C に関しては該当する遷移エネルギーが存在しなかったため、今回は遷移同定が出来なかった。 $hh1$ だけではなく、 $hh2$ や軽い正孔の量子準位 $lh1$ 、 $lh2$ も考慮した計算が今後必要である。

図 4 から明らかなように、P 組成比の増加に伴う変化は、SPV 信号強度のみで、それらスペクトル形状に変化がないことが分かった。これは、P 組成比変化でも $e1-hh1$ 遷移エネルギーが一定であったこと、高次の $e2$ が関与する遷移、例えば $hh1$ から $e2$ への電子遷移は波動関数の偶奇性のために存在しないこと、といった理由から理解できる。そこで、P 組成比増加によって SPV 信号強度が減少した理由について考察する。これまでの研究から、同様の階段状ポテンシャルを有する InGaAs/GaAsP 歪補償 SL 太陽電池構造において、 $e1$ に光励起あるいは注入された電子は $e2$ に熱励起した後に $e2$ ミニバンド内をトンネリング輸送する

緩和過程が支配的であることを報告した⁴⁾。

GaAsP 障壁層の P 組成比が増加して $e1$ と $e2$ のエネルギー差が増加すれば、必要とする熱励起エネルギーも増加する。

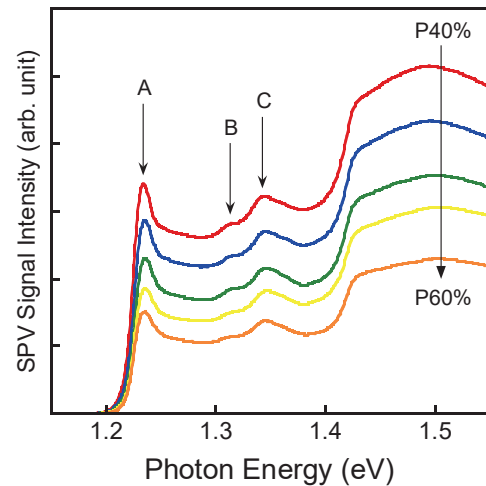
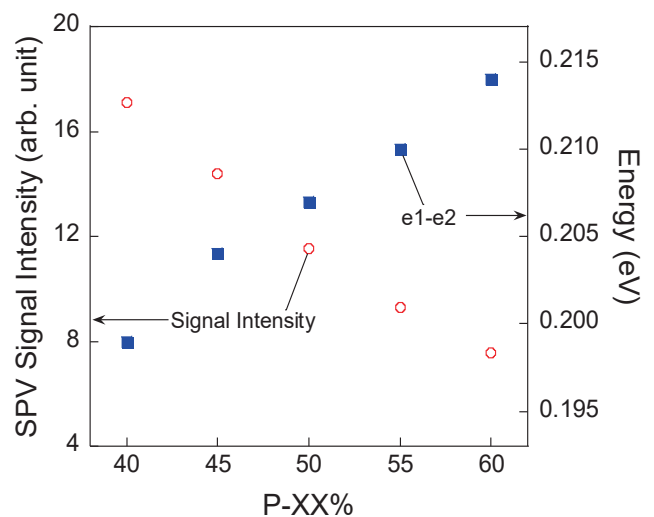


図 4. P 組成変化試料における SPV スペクトル

これは SPV 信号強度の減少をもたらすと考えられる。図 5 に P 組成比変化による SPV 信号強度と $e1-e2$ 間のエネルギー差の変化を示す。図から明らかなように、SPV 信号強度と $e1-e2$ 間のエネルギー差の間には負の相関関係が観測された。つまり、 $e1$ に光励起あるいは注入された電子数は変わらないが、その後の $e2$ への熱励起割合が減少する結果、試料表面に蓄積されるキャリア数が減少したと結論

図 5. 信号強度と $e1-e2$ 間エネルギー差の変化

付けることが出来た。

一方、表 1 に示すように $e2$ ミニバンド幅も P 組成比増加に従って減少した。この結果も SPV 信号強度に影響を及ぼすことが予想される。しかしながら、本研究結果からは、 $e1-e2$ 間のエネルギー差の変化とミニバンド幅の変化のど

ちらの影響が顕著であったかは区別出来なかった。低温での SPV 測定を実施することで、二つの変化の影響を明確にできる可能性がある。

表 1. P 組成比ごとの各エネルギー

GaAs _{1-x} P _x	e1-hh1(eV)	e1-e2(eV)	ミニバンド幅(eV)
P40%	1.237	0.199	0.057
P45%	1.237	0.204	0.056
P50%	1.237	0.207	0.042
P55%	1.237	0.210	0.042
P60%	1.238	0.214	0.028

4. 結論

本研究では、歪補償 InGaAs/GaAsP 超格子を挿入した *p-i-n* GaAs 太陽電池における GaAsP 障壁層の P 組成比変化が及ぼす影響について、理論計算と SPV 測定結果を用いて議論した。3次元量子準位デバイスシミュレーションソフト nextnano を用いて有限差分法によりバンド構造計算を行ったところ、全ての試料において、階段状ポテンシャルが形成され、高次の量子準位 e2 は波動関数の染み出しによってミニバンドを形成していることが分かった。また、P 組成比増加によって、低次の量子準位 e1 から e2 までのエネルギー差が大きくなることも分かった。

室温の SPV スペクトルには、価電子帯の重い正孔の量子準位 hh1 から e1 への光吸収にともなう鋭いピークが 1.234 eV に観測された。P 組成比の増加によって、そのスペクトル形状には変化は見られなかったが、信号強度は減少を示した。この実験結果は、P 組成比増加によって e1 と e2 のエネルギー差が増加するために必要とされる熱励起エネルギーも増加するために、e2 ミニバンド内をトンネリングする電子数が減少したためだと結論づけることができた。ただし、e2 ミニバンド幅も P 組成比増加に従い減少したが、SPV 信号強度の変化にどのような影響を与えるかについては本研究では解明出来なかった。今後は、低温測定等を行い、キャリア輸送特性への影響をより詳細に明らかにすることを試みる。

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教授に感謝致します。また本研究の一部は、NEDO超高効率・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) 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.
- 2) 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.044509, 2014.
- 3) 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.
- 4) T. Nakamura, A. Fukuyama, M. Sugiyama and T. Ikari "Effect of strain relaxation layer insertion on carrier recombination and escaping processes in superlattice solar cell structures using photoluminescence spectroscopy", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 52, p.045104, 2019.
- 5) H. Fujii, K. Toprasertpong, Y. Wang, K. Watanabe, M. Sugiyama and Y. Nakano, "100-Period, 1.23-eV bandgap InGaAs/GaAsP quantum wells for high-efficiency GaAs solar cells: toward current-matched Ge-based tandem cells", Progress in Photovoltaics Research and Applications Vol.22 pp.784-795, 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.