

非発光再結合検出による歪緩和層挿入超格子構造太陽電池の キャリア輸送評価

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

Investigation of Carrier Transport in the Strain-balanced-superlattice Solar Cells from the Non-radiative point of view

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

Abstract

We investigated the carrier transport properties in superlattice (SL) embedded *p-i-n* GaAs solar cells by using Piezoelectric Photo-Thermal (PPT) spectroscopy that detected the non-radiative recombination of photo-excited carriers. Two samples with different SL were prepared. One was InGaAs/GaAsP SL and other was GaAs-interlayer inserted SL to relax the strain caused by the lattice mismatch. From the comparison with the theoretical calculation, we concluded that observed distinctive peaks below the band gap of GaAs substrate were due to the optical transition from the first quantum level of heavy hole to the first quantum level of electron (e1-hh1). The temperature dependence of their PPT signal intensities was well explained by the carrier relaxation models consisting of four processes: radiative and non-radiative recombination in SL, thermal escape to the barrier layer (ES process), and tunneling through miniband after thermal excitation from the lower to the upper levels (TATE process). The activation energy ΔE_{TATE} for the interlayer sample was 0.144 eV, this was smaller than the activation energy ΔE_{ES} of 0.259 eV for the barrier-2.0-nm sample. Moreover, the TATE process was also found to be dominant in all processes at 300 K from the calculation of the relevant lifetimes. As a result, the insertion of an interlayer resulted in the SL embedded solar cells with a higher efficiency than conventional multiple quantum well embedded solar cells.

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

1. はじめに

日本におけるエネルギー自給率は約 8%と先進国の中でも極めて低く、そのエネルギー資源である化石燃料のほとんどを海外からの輸入に頼っているのが現状である¹⁾。さらに化石燃料を使用する際に排出される CO₂ が環境問題も引き起こす。そのため、持続可能且つ環境に配慮したエネルギー供給源として太陽光発電が注目されている。中でも光吸収波長領域が異なる半導体 p-n 接合を積層させた InGaP/GaAs/Ge 三接合型太陽電池の 364 倍集光動作時に 41.6% の高い変換効率が達成²⁾されている。しかし従来のシリコン太陽電池と比較して高コストであるため、さらなる高効率化が必要である。三接合太陽電池における課題として、ミドルセルで生成される電流が他のセルと比較して小さい²⁾ことから、その電流値に制限される電流不整合損

失がある。そこでミドルセルとして量子井戸 (quantum well: QW) を挿入することが提案されている³⁾。QW は異なるバンドギャップ (E_g) を持つ半導体材料をナノメートルオーダーで交互に積層させた構造で、井戸材料の厚さを変化させることで離散化準位のエネルギーを制御できることから、光吸収波長領域の長波長化が期待できる。しかしながら、ヘテロ接合界面で発生する欠陥や QW 内で光励起キャリアが再結合してしまうことから、キャリア収集効の低下が課題である。この解決策として QW の障壁層を数 nm 程度まで薄くした超格子 (superlattice: SL) 構造が考案されている。SL 構造では隣接する井戸へ波動関数が染み出し重なり合うことでミニバンドが形成される。この結果、光吸収によって QW 内に生成されたキャリアは、トンネル効果によりミニバンド内を輸送することが可能となるため、再結合割合が減少⁴⁾する。実際に、歪補償 InGaAs/GaAsP SL 構造を光吸収層に挿入した GaAs *p-i-n* 太陽電池構造において、キャリア収集効率 (carrier collection efficiency: CCE) の大幅な改善が報告された³⁾。また、この構造では十分な光吸収を行うためには 100 層以上の積層数が必要となるが、障壁層を数 nm 程度まで薄くすることで歪補償条

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

件を満たせなくなり、蓄積歪による転位発生が避けられず、良質な成膜が困難である。歪補償条件を満たしつつ多層化させる方法は、障壁層と井戸層の間に緩和層を挿入することである。緩和層は障壁層と井戸層の間の格子定数を持つことから、緩和層の挿入により積層に伴う蓄積歪を緩和し転位の形成を抑制することができる。また、階段状のポテンシャルが形成されるため、伝導帯中にはミニバンド化した高次の量子準位が発生し、低次の量子準位に光励起された電子は高次の量子準位へ熱的に励起することが容易となる。この結果、結晶品質を保ったまま多層化が可能となり CCE が向上した³⁾。

歪緩和層を挿入した QW では、光励起された電子が低次から高次の量子準位へ熱励起した後ミニバンド内をトンネリングすることでキャリアの輸送が行われていると考えられている。しかしながら CCE や電流-電圧測定、量子効率(Quantum Efficiency: QE)測定では電極形成をおこなう最終プロセス後の評価手法であり、量子井戸のような非常に複雑なキャリア輸送過程をもつ構造を挿入した太陽電池の評価には不十分で、緩和層を挿入した SL においてキャリア収集効率が向上した詳細な理由も解明されていない。本研究では緩和層挿入が太陽電池特性、特にキャリア輸送メカニズムにどのように影響するかを、光励起キャリアの非発光再結合過程を高感度で検出できる圧電素子光熱変換(Piezoelectric Photo-Thermal: PPT)法を適用し、その信号強度の温度依存性解析から議論した。

2. 試料詳細及び実験

本研究では、*n*型GaAs基板上に作製した*p-i-n*太陽電池構造の光吸収*i*層にSLを挿入した二つの試料を準備した。図1にその概要を示す。SLは、3.8 nmのInGaAs井戸層と2.1 nmのGaAsP障壁層の間に3.1 nmのGaAs歪緩和層を挿入した構造(以下、interlayer試料)と、5.1 nmのInGaAs井戸層と2.0 nmのGaAsP障壁層のみで緩和層を挿入していない構造(以下、b2.0試料)の二種類であった。二種類のSLの厚さが異なるため、SLに係る内部電界強度の変化を防ぐために*i*層のトータル厚さが1000 nmになるように*i*-GaAs膜厚を変化させた。共に、有機金属気相成法⁵⁾でSL構造を20周期積層させた。PPT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、試料の裏面に接着させた圧電素子で発生したPPT信号を検出した。PPT測定における測定温度領域は100-300 Kとした。

3. 実験結果および考察

図2に300 Kで得られたinterlayerとb2.0試料のPPTスペクトルを示す。両試料で観測された1.40 eV付近から立ち上がる信号は、GaAsの E_g (300 Kで1.42 eV)と一致することから、励起光を照射した試料表面側に存在する*p*型GaAs層内の光励起およびそれに伴う非発光再結合によ

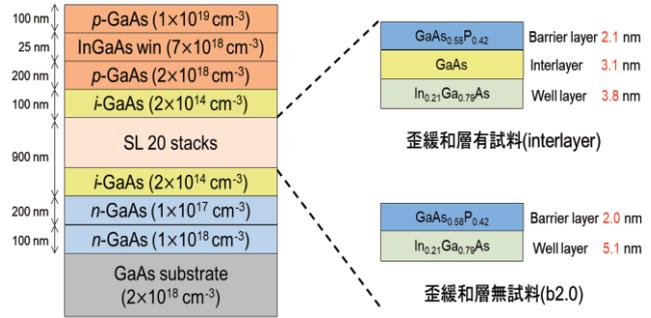


図1. *p-i-n* 構造に量子井戸構造を挿入した試料詳細

る信号と同定した。また、 E_g 以下の領域に、interlayer試料では3つ、b2.0試料では2つのピークが観測され、これらはInGaAs/GaAsP SLに起因したPPT信号と考えられる。信号源を明らかにするために、本研究では3次元量子準位デバイスシミュレーションソフト nextnano による有限差分法によりバンド構造計算を行った。まず、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、各試料のバンド構造を計算したところ、b2.0試料では一般的な量子井戸である井戸型ポテンシャルとなっているのに対し、interlayer試料ではGaAs緩和層において階段状のポテンシャルを形成していることが確認された。図3と4にinterlayerとb2.0試料の伝導帯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。図3に示すinterlayer試料では、電子の第1量子準位e1における電子存在確率は各量子井戸内に局在化しており、隣接する井戸内へ波動関数の染み出しはしないことが確認された。一方、電子の第2量子準位e2および軽い正孔の第1量子準位lh1では、隣接する量子井戸へ波動関数が染み出しており、ミニバンドを形成していることが分かった。また、図4に示すb2.0試料では、e1のみが形成され、且つ

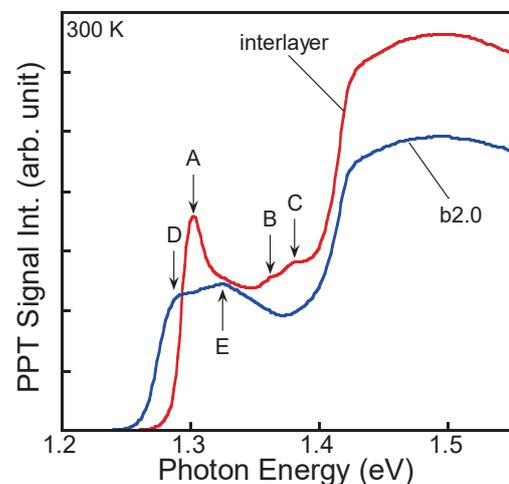


図2. interlayer、b2.0試料の300 KでのPPTスペクトル

それが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間の遷移エネルギーを算出し、PPT測定で観測されたスペクトルにおけるピーク位置との比較を行い、PPT信号のピーク起因の同定を行った。その結果、interlayer試料ではGaAsの E_g 以下に観測された3つのピーク(A=1.301, B=1.370, C=1.383 eV)は、それぞれe1と価電子帯中の重い正孔の第1量子準位hh1間の遷移(e1-hh1)、e1とlh1(Γ)間の遷移{e1-lh1(Γ)}、e1とlh1(π)間の遷移{e1-lh1(π)}と同定した。一方、b2.0試料のPPTスペクトルに観測された2つのピーク(D=1.288, E=1.328 eV)は、それぞれhh1とe1(Γ)間

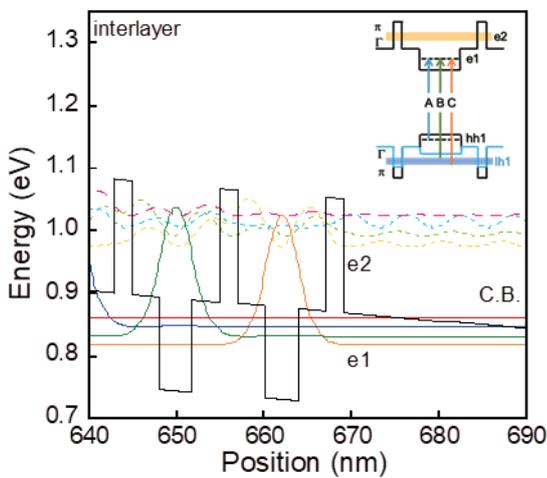


図3. interlayer試料のバンド構造

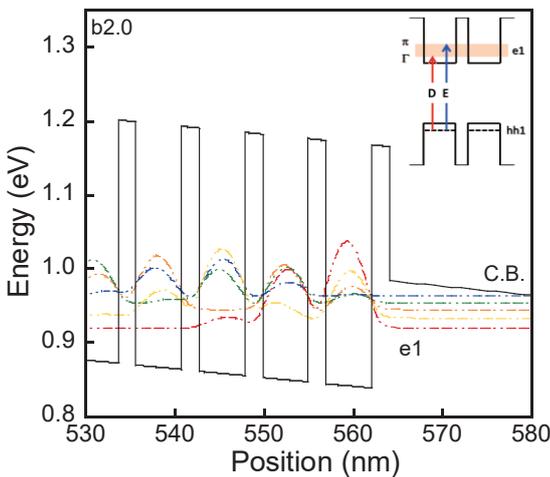


図4. b2.0試料のバンド構造

の遷移{hh1-e1(Γ)}及び、hh1とe1(π)間の遷移{hh1-e1(π)}による信号と同定した。b2.0試料においてinterlayer試料のピークAのような鋭いピークが観測されなかった理由として、e1自身がミニバンド化して量子閉じ込め効果が弱まることによる励起子の束縛エネルギーとその振動子強度の低下³⁾が考えられる。

次に、SL内に生成されたキャリアの緩和過程について考察するため、SL起因のピークAとDのPPT信号強度の温度依存性に着目した。interlayer試料では光吸収によってhh1からe1へ励起した電子の緩和として、図5に示すように4つの緩和過程：発光再結合(I)、非発光再結合(II)、量子井戸からの熱脱出(III)、e1からe2へ熱的に励起した後にe2ミニバンドをトンネリングして輸送される過程(IV)を仮定した。一方、b2.0試料ではhh1からe1へ励起した電子の緩和として、発光再結合(I)、非発光再結合(II)、量子井戸からの熱脱出過程(III)の3つのみの緩和過程を仮定した。PPT測定ではこれら過程のうち量子井戸内での非発光再結合過程に伴うフォノン(熱)放出を検出している。それぞれの緩和過程の温度依存性を考慮した緩和モデル⁶⁾からPPT信号強度の温度依存性を算出する式を構築し、実験で得られたPPT信号強度の温度依存性にフィッティングを行った。図6に示すように、構築した緩和モデルによって実験結果をよく説明することができた。

フィッティングによって得られた活性化エネルギーは、interlayer試料の ΔE_{TATE} が0.144 eV、b2.0試料の ΔE_{ES} が0.259 eVと算出された。得られた値を理論計算値と比較すると、interlayer試料では図5に示すIVの緩和過程のうちe1からe2への熱励起に必要なエネルギー差0.154 eVに相当し、一方b2.0試料ではIIIの緩和過程の量子井戸からの熱脱出に必要なエネルギー値0.249 meVに相当することがわかった。この実験結果から以下の事が示唆される。つまり、通常のSLを挿入した太陽電池(b2.0試料)では、光吸収等でe1に注入された電子はポテンシャル障壁を熱的に乗り越えることでSL以外へ脱出する。一方、GaAs歪緩和層を挿入した太陽電池(interlayer試料)では、e1に注入された電子はe2まで熱的に励起すれば、形成されたミニバンドをトンネリングすることでキャリア輸送が可能である。このとき、それぞれの熱励起に必要なエネルギーはinterlayer試料の方がb2.0試料よりも小さいことが実験結果から確認できた。

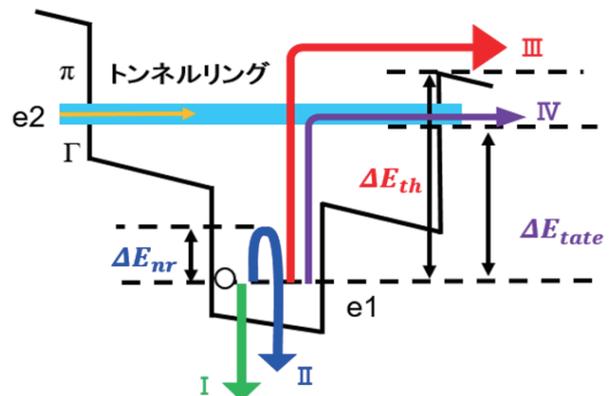


図5. Interlayer試料のキャリア緩和過程モデル

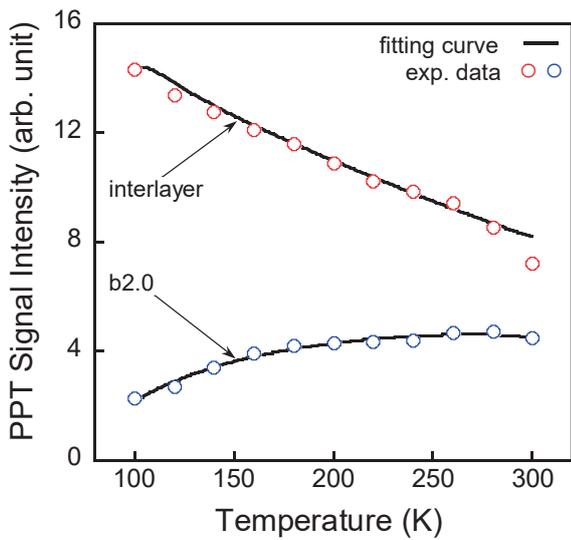


図 6. 各試料の Fitting 結果

次に、どの緩和過程が支配的に発生しているかをより詳細に議論する。両試料のフィッティング解析時のパラメータを用いて、井戸内で生じるすべての緩和過程のライフタイムを算出した。結果を図 7 と 8 にそれぞれ示す。図 7 の b2.0 試料では、太陽電池が動作する室温付近において II の非発光再結合過程のライフタイム (τ_{nr}) が最短であり、支配的な緩和過程であることが分かる。つまり、殆どの光励起キャリアが再結合によって損失することを示唆している。一方、図 8 に示す interlayer 試料では、IV の緩和過程のライフタイム (τ_{tate}) が最短となり、b2.0 試料では非発光再結合のライフタイムが最短となった。このため e1 から e2 までの熱的に励起した後に、e2 ミニバンドをトンネル効果により輸送される過程が支配されると考えら、interlayer 試料の光励起キャリアは b2.0 試料と比較し、よ

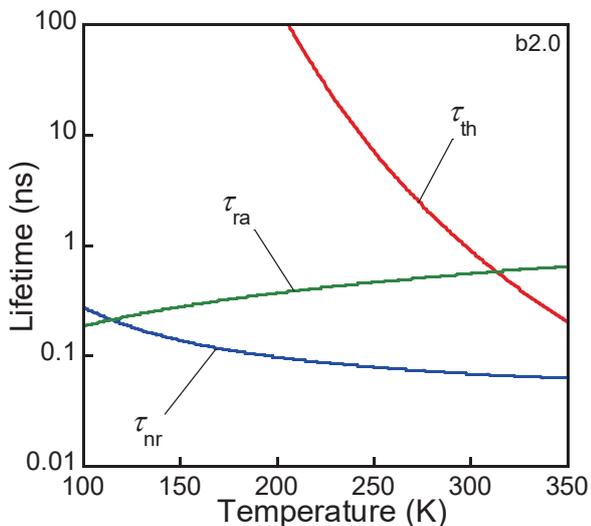


図 7. b2.0 試料での各過程のライフタイムの温度依存性

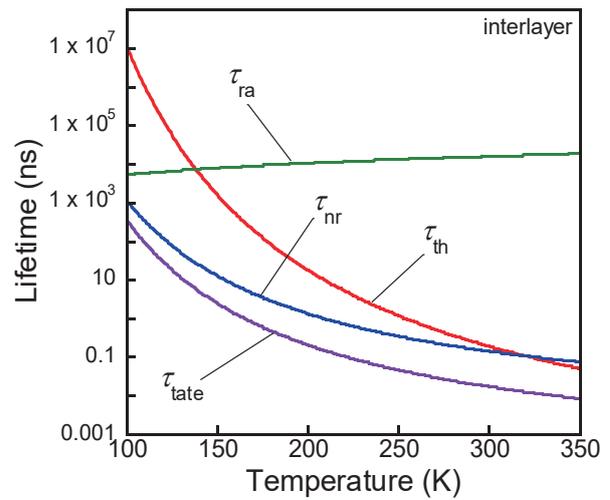


図 8. interlayer 試料での各過程のライフタイムの温度依存性

り小さいエネルギーで量子井戸外へ輸送されることが判明した。このことから interlayer 試料では、e2 がミニバンド化し、e1 から熱励起した電子がトンネリングによって輸送する。この結果、歪緩和層を挿入しない場合と比較してより多くのキャリアを取り出すことが可能となることが実験的に確かめられた。

4. 結論

本研究では、*p-i-n* GaAs 太陽電池に歪緩和層を挿入した試料と未挿入の SL 試料に対して PPT 測定を行い、歪緩和層挿入によるキャリア輸送特性への影響について議論した。nextnano によりバンド構造及びキャリアの存在確率の理論計算を行い、形成された準位間の遷移エネルギーを算出した。これら計算結果と実験で得られた PPT ピーク位置を比較することで信号発生源を同定した。両試料の e1 への光吸収に起因する PPT 信号強度の温度依存性に注目し、キャリア緩和過程モデルを構築して、e1 に注入された電子が熱励起する際に必要な活性化エネルギーを算出した。その結果、歪緩和層を挿入した試料の活性化エネルギー (ΔE_{TATE}) は 0.144 eV と算出され、これは e1 から e2(Γ) までのエネルギー差の計算値 0.154 eV とほぼ一致し、また未挿入試料の活性化エネルギー (ΔE_{ES}) は 0.259 eV と算出され、e1 からポテンシャル障壁までのエネルギー差の計算値 0.249 eV と一致した。両試料のフィッティングパラメータを用いて、それぞれの緩和過程のライフタイムの算出も行った。その結果、未挿入試料では非発光再結合過程のライフタイムが最短となり、光励起したキャリアの殆どが消失する一方、歪緩和層を挿入した試料では e1 から e2 まで熱励起した後に e2 ミニバンドをキャリア輸送する緩和過程のライフタイム最短となった。つまり、歪緩和層を挿入した試料では e2 ミニバンドをトンネリングする輸送

過程が支配的であり、より多くのキャリアを外部へ取り出すことが可能で、太陽電池変換効率の向上をもたらすことが実験的に確かめられた。

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教授に感謝致します。また本研究の一部は、NEDO超高效率・低コスト太陽電池の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) 十市 勉: 21 世紀のエネルギー・環境問題と日本の課題, IEEJ, pp.1-13, 2002.
- 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) 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.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) 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.