

フォトリフレクタンス法による 波状超格子構造の光学的評価

山本 尚輝^{a)}・駒場 森太郎^{a)}・杉山 正和^{b)}・碓 哲雄^{c)}・福山 敦彦^{d)}

Optical Characterization of wire-on-well structure by Photoreflectance measurements

Naoki YAMAMOTO, Shintaro KOMABA, Masakazu SUGIYAMA,
Tetsuo IKARI, Atsuhiko FUKUYAMA

Abstract

When InGaAs/GaAs/GaAsP superlattices were grown on vicinal substrates, the superlattice rippled and InGaAs wire on well (WoW) structure was obtained. In order to evaluate the band structure of WoW, we performed the photoreflectance (PR) measurements and compared the critical energies with sample containing planar superlattice (PSL) structure. In the PR measurements, peaks were observed below the band gap of GaAs substrate in both sample. We also performed the theoretical calculations of energy-band lineup and quantum levels using nextnano software. We identified an obtained PR peak of PSL sample as the energy originating from the transition between 1st electron level (e1) and 1st heavy hole level (hh1). On the other hand, calculations for WoW sample showed the transition energy changed over a wide range in corresponding to well width. Among them, the transition energy between e1 and hh1 of 2-nm well width was in agreement with an obtained PR peak of WoW sample. This suggests that in the WoW, the transition occurs predominantly in the quantum well with a narrower well width.

Keywords: Superlattice, Quantum-well solar cells, Photoreflectance

1. はじめに

近年、深刻な地球環境問題を背景に太陽光発電が注目されている。太陽光発電は太陽電池によって太陽光を直接電力に変換できるクリーンな発電方法で、すでに広く実用化されている。しかしながら、今後、太陽光発電が基幹電力として普及するためには変換効率 40%以上が必要とされており、現在最も普及している単結晶 Si 太陽電池のエネルギー変換効率は高々約 22%¹⁾、未だ不十分である。太陽電池の変換効率には理論限界 (Shockley-Queisser limit : S-Q limit) が存在し、単一材料からなる太陽電池では 1.34 eV において変換効率 34%が最大である²⁾。この S-Q limit を超える高効率な太陽電池として、光吸収領域の異なる複数の半導体 p-n 接合を重ね合わせた多接合太陽電池が注目されている。特に、InGaP/GaAs/Ge 3 接合太陽電池は約 364 倍集光動作時に変換効率 41.6%を達成しており³⁾、既に人工衛星等の宇宙用太陽電池として実用化されている。そのため、多接合太陽電池が基幹電力として利用できる可能性があるが、製造コストが非常に高いため、更なる変換効率向上が必要である。InGaP/GaAs/Ge 3 接合太陽電池の場合、GaAs ミドルセルの光吸収領域が他のセルよりも狭いため、

その出力電流も小さくなる。多接合太陽電池は直列構造であり、デバイス全体の出力電流は最も小さいセルに律速されてしまう電流不整合損失が発生する。この課題を解決するためには、GaAs ミドルセルの光吸収領域を拡張し、すべてのセルから同じ出力電流を得る必要がある。この光吸収波長領域の拡張方法として GaAs セルへの InGaAs/GaAsP 多重量子井戸 (multiple quantum well: MQW) 構造の挿入が提案されている⁴⁾。量子井戸構造とは、バンドギャップの異なる材料をナノメートルオーダーの厚さで積層させた構造で、MQW の挿入によって光吸収領域の拡張が可能となる。一方で、接合界面での欠陥や量子井戸内での光励起キャリアの再結合によって、キャリア収集効率 (carrier collection efficiency: CCE) が低下する課題がある。

そこで、MQW の障壁層を数 nm 程度まで薄くすることによって、超格子 (superlattice: SL) 化させることが検討されている⁵⁾。SL 構造では、波動関数が隣接する量子井戸に染み出し重なり合うことでミニバンドを形成する。光励起キャリアはこのミニバンド内をトンネル効果により輸送されることで、SL 内での再結合が減少し CCE が改善される。しかしながら、障壁層を極端に薄くすることで各層の格子定数差に起因する歪を補償するための条件を満た

a) 工学専攻 エネルギー系コース 大学院生

b) 東京大学 先端科学技術研究センター 教授

c) 応用物理工学プログラム 特任教授

d) 応用物理工学プログラム 教授

せなくなり、十分な太陽光吸収に必要な 100 層以上の積層が困難となる。

そこで高効率なキャリア輸送と良好な結晶品質の両立可能な SL 構造として、GaAsP 障壁層と InGaAs 井戸層の間に GaAs 歪緩和層を挿入した SL 構造が考案された⁶⁾。歪緩和層とは障壁層と井戸層の間の格子定数をもつ材料を成長させた層であり、転位の形成を抑制することで積層数の増加が可能となる。さらに歪緩和層の挿入により階段状の量子井戸が形成され、ミニバンドがより高準位に形成されるため、光励起キャリアの井戸外への脱出が容易になる。歪緩和層を挿入した SL では MQW や従来の SL に比べて CCE の向上が確認されているが、依然として長波長光吸収時の CCE に課題が残る。

そこで、波状超格子 (wire on well: WoW) 太陽電池が提案されている⁷⁾。WoW は GaAs (001) 面から (111) 方向に 6° 傾いた微傾斜基板 (6° off 基板) 上に成長させたときに得られる構造で、ステップパンチングに起因して超格子が波打った形状になる。図 1 に走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope: STEM) による歪緩和層挿入 SL と WoW の断面像を示す。通常 SL は GaAs(0 0 1) 面上に成長させる。ただし、InGaP/GaAs/Ge 3 接合太陽電池では Ge 上に GaAs を成長させる必要があり、この際 Ga と As の原子配置が入れ替わるアンチフェーズドメイン (anti-phase domain: APD) が発生する。この APD を抑制するために微傾斜基板が用いられた。WoW を挿入した太陽電池は通常の SL よりも長いキャリア寿命と CCE の向上が報告されており⁸⁾、キャリアの再結合がより抑制されていることが示唆された。このように WoW が太陽電

池の高効率化に寄与する材料であることが期待される一方、WoW のバンド構造は非常に複雑であり、詳細な議論は行われていない。そこで本研究では WoW に対してフォトリフレクタンス (Photoreflectance: PR) 法による遷移エネルギーの算出と 3D ナノデバイスシミュレーションソフト nextnano によるバンド構造計算を行い、WoW のバンド構造について議論した。

2. 実験

2.1 試料詳細

本研究では、*n* 型 GaAs 基板上有機金属気相成長法で成長させた *i*-GaAs 層内に SL 構造を 20 層積層した試料を 2 つ用意した。各試料の SL は、1.9 nm の InGaAs 井戸層と 2.9 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である。GaAs (001) 面上に SL を成長させたものを planar SL (PSL) 試料、GaAs 同面から (111) 方向に 6° 傾けた微傾斜基板上に成長させたものを WoW 試料とした。なお、SL の最下部と最上部に積層させた GaAsP 障壁層は格子緩和を抑制するためにその厚さを半分の 1.45 nm とした。

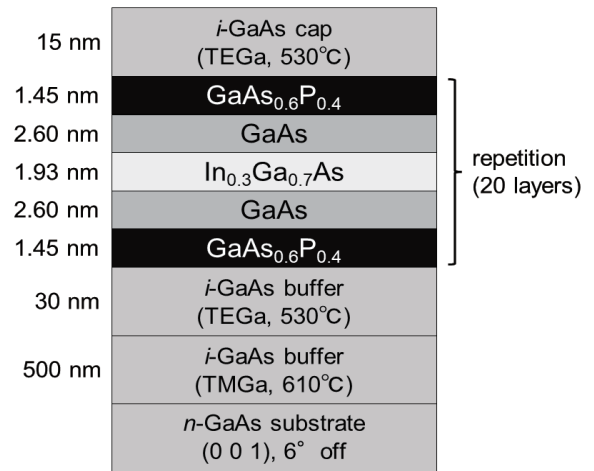


図 2. PR 測定に用いた試料構造。

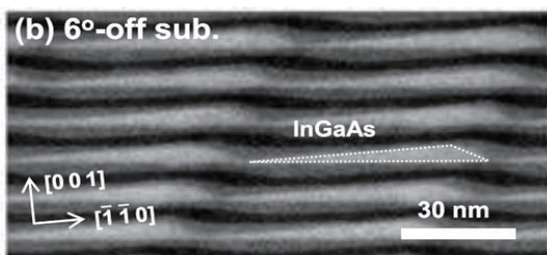
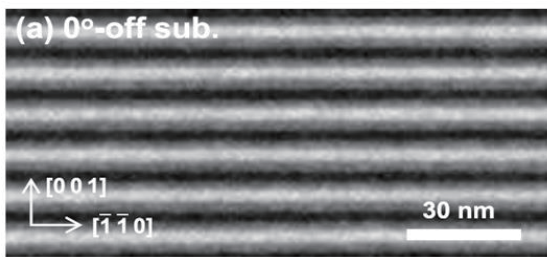


図 1. (a) PSL 構造と (b) WoW 構造の断面 STEM 像⁷⁾。

2.2 実験方法

PR 測定は分光したハロゲン光源を検出光として試料表面に照射し、断続化した半導体レーザー (532 nm, 1 mW) 照射により変調させた検出光を Si フォトダイオードで検出した。得られた変調スペクトル ($\Delta R/R$) を Kramers-Kronig 変換により PR 絶対値スペクトルにしてそのピークへのガウス関数フィッティングから遷移エネルギー (E_{cr}) を算出した⁹⁾。測定は室温で行い、測定波長は 1100 - 600 nm であった。

2.3 理論計算

本研究では、エネルギーバンドラインナップと遷移エネルギーの計算のために3D ナノデバイスシミュレーションソフト nextnano を使用した。nextnano は半導体ナノ構造における電子・光学特性を演算し、材料のもつ理論上の物性値を導くことができるシミュレーションソフトである。材料の基礎物性値を用いて、境界条件等の物性パラメータをシミュレーションモデルに組み込み、1次元から3次元シュレディンガー方程式の固有値を有限差分法によって求めることによって量子構造中の量子準位を計算することができる。表1に本研究の理論計算に用いた基本的な物性値を示す。

表 1. In_{0.3}Ga_{0.7}As と GaAs、GaAs_{0.6}P_{0.4} の物性値

	In _{0.3} Ga _{0.7} As	GaAs	GaAs _{0.6} P _{0.4}
格子定数 [Å]	5.775	5.653	5.575
バンドギャップ [eV]	1.002	1.423	1.932
電子の有効質量 [<i>m</i> ₀]	0.049	0.063	0.090
重い正孔の有効質量 [<i>m</i> ₀]	0.438	0.450	0.586
軽い正孔の有効質量 [<i>m</i> ₀]	0.067	0.085	0.107

3. 実験結果および考察

図3に両試料のPR絶対値スペクトルを示す。両試料ともに1.43 eV付近にピークが得られ、フィッティングから算出したE_{cr}(1.43 eV)とGaAsのバンドギャップの文献値が一致したため、GaAsのバンド間遷移に起因する信号で

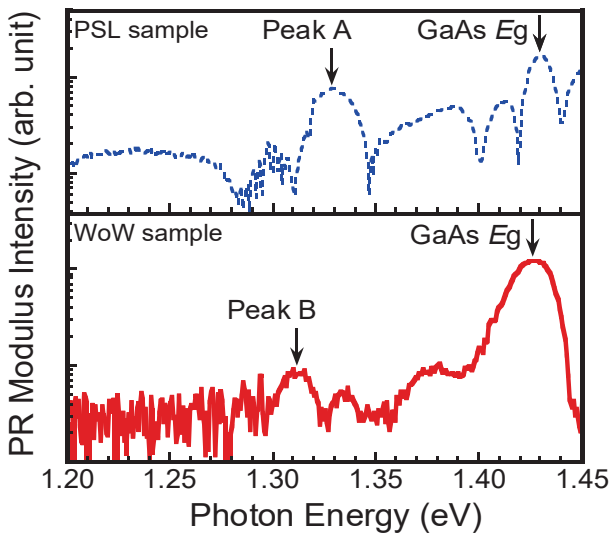


図 3. PSL 試料と WoW 試料の PR 測定結果.

あると同定した。次に GaAs のバンドギャップ以下の信号に注目した。PSL 試料では 1.33 eV にピーク A が、WoW 試料は 1.31 eV にピーク B が確認され、これらは SL 構造にする信号ではないかと考えた。その確認のために nextnano を用いて WoW 構造のエネルギーバンドラインナップと形成される量子準位、そして電子と正孔の存在確率を計算した。計算を行うに際して、WoW では図4に示すように、キャリアが結晶成長方向に SL 内を移動する際には、各層の幅が変化することが考えられる。そのためこれを考慮したバンド構造のモデルを構築した。構築した WoW のバンド構造を図5に示す。

計算の結果、両試料ともに電子と正孔が複数の量子準位を形成することが分かった。両試料で共通して電子は2つ、軽い正孔は2つの量子準位を形成していた一方で、重い正孔は PSL 試料では5つ、WoW 試料ではどの QW においても6つの量子準位を形成していた。このうち量子準位間の遷移エネルギーが最も小さい電子の第1量子準位(e1)と重い正孔の第1量子準位(hh1)間の遷移エネルギーの算出を行った。PSL 試料では e1-hh1 間の遷移エネルギーが 1.327 eV と算出され、PR 測定から見積もられた E_{cr} と一致した。このことから 1.33 eV に得られたピーク A が

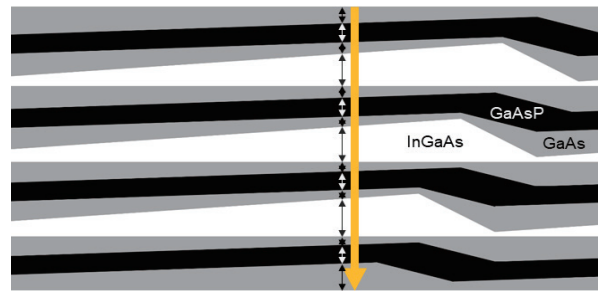


図 4. キャリア拡散方向における QW 幅の変化.

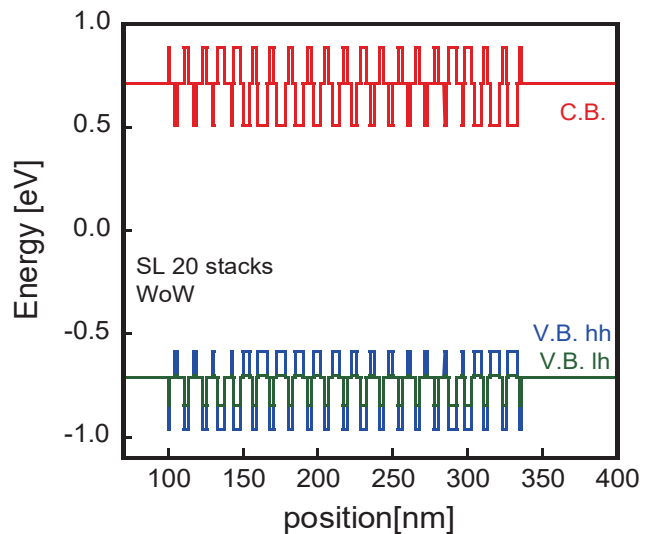


図 5. WoW 試料のバンドラインナップ.

SL 構造中の e1-hh1 間遷移に起因する信号であると同等とした。図 6 に WoW 試料における e1-hh1 間の遷移エネルギーの変化の様子を示す。WoW 試料における e1-hh1 間の遷移エネルギーに注目したところ、図 6 に示すように WoW 試料では隣接する QW の幅の変化に伴い、量子準位が階段状に形成されていることが分かった。これに伴い e1-hh1 間の遷移エネルギーは PSL 試料と異なり幅広い値を持つ結果となった。構築したバンドモデルにおいて遷移エネルギーの最低値は井戸幅が最も広い QW で 1.197 eV と算出された。また井戸幅 2 nm の QW での遷移エネルギーは 1.306 eV と算出され、この計算値が WoW におけるピーク B の位置と一致する結果となった。このことから WoW 試料では井戸幅 2 nm の QW で遷移が支配的に起きていることが示唆された。しかしこの QW でのみ遷移が起きる原因について本研究では明らかにすることは出来なかった。また、PR 測定において WoW 試料では、得られた変調信号強度が小さく、他の QW での遷移を検出できなかった可能性もある。

最後に、それぞれの試料における光励起キャリアの輸送について考察を行った。図 7 に PSL 試料、図 8 に WoW 試料における e1 と電子の第 2 量子準位 (e2) 及び hh1 と軽い正孔の第 2 量子準位 (lh2) の存在確率の計算結果を示す。両試料ともに e1 と hh1 では波動関数が QW 内に局在化している一方、e2 と lh2 では波動関数が隣接する QW に染み出し、ミニバンドを形成している。電子が e1 に光励起された後、e2 ミニバンドへ熱励起した後トンネリングすることで障壁層を乗り越えることなく SL 領域からの脱出が可能となる¹⁰⁾。また、正孔でも同様に hh1 から lh2 ミニバンドを介したキャリア輸送が考えられる。一方、WoW 試料では、前述したように QW の幅に対応して量子準位の高さが変化しており、その変化は有効質量の小さな電子の方がより大きく変化した。このことから e1 から e2 また

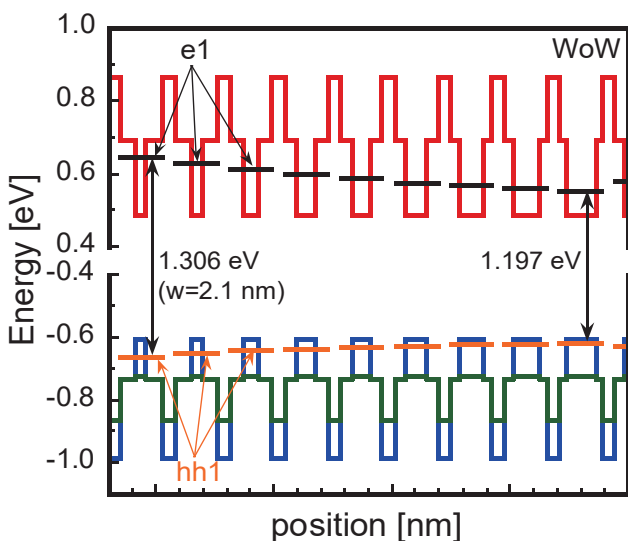


図 6. WoW 試料の e1 と hh1 のエネルギー変化。

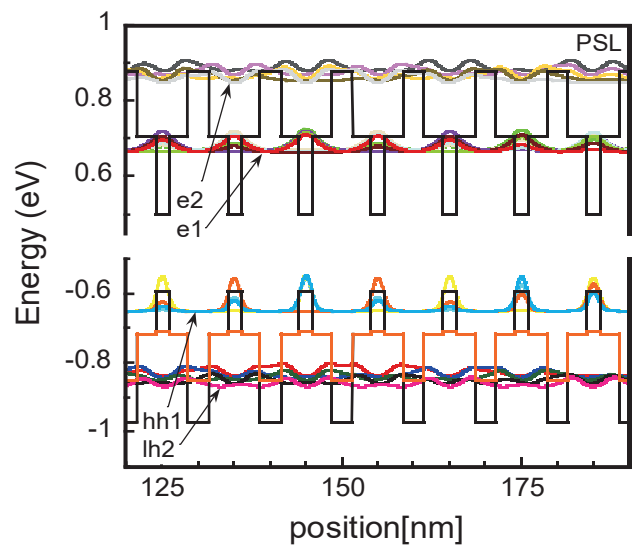


図 7. PSL の量子準位と存在確率の計算結果。

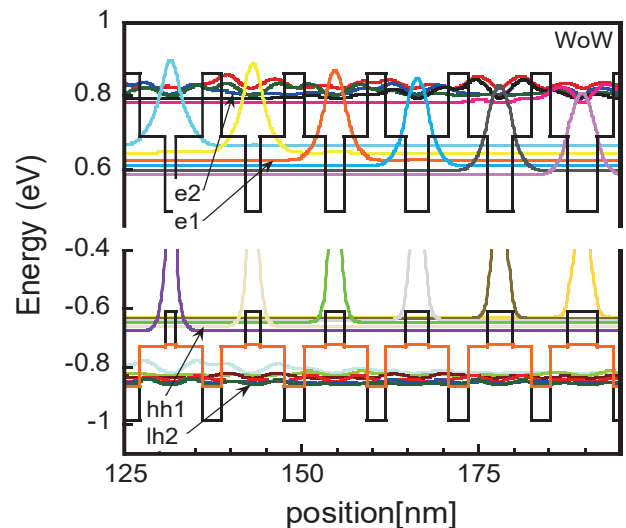


図 8. WoW の量子準位と存在確率の計算結果。

は hh1 から lh2 への熱励起に必要なエネルギーは井戸幅の狭い QW の方が小さく、キャリア輸送において優位的であることが考えられた。

4. 結論

本研究では、通常基板に SL を成長させた PSL 試料と微傾斜基板に SL を成長させた WoW 試料に対して、PR 測定と nextnano による理論計算を実施した。RP 測定では、GaAs のバンドギャップ以下にピークを観測し、同条件で SL を成長させた場合 WoW 試料の方がより低エネルギー側に信号が得られることが分かった。nextnano を用いた理論計算を行う際には、WoW 試料ではキャリアの移動方向に対して QW 構造が変化することを考慮したバンドモデルを構築した。計算の結果、PSL 試料では e1-hh1 間の遷移エネルギーと PR 測定で得られたピーク A の位置が一致したこ

とから、ピーク A を e1-hh1 間遷移に起因する信号であると同等した。同様に WoW 試料について同準位間遷移のエネルギーを算出したところ、QW 構造の変化に伴って幅広い値をとることがわかった。最も遷移エネルギーが小さい QW では 1.197 eV であり、ピーク B のピーク位置と一致したのは、井戸幅 2 nm の QW における e1-hh1 間の遷移エネルギーであった。このことから WoW 試料では井戸幅 2 nm の QW で遷移が支配的に起きていることが示唆された。しかしこの要因について本研究で明らかにすることは出来なかった。また、存在確率の計算では PSL 試料、WoW 試料ともに e1 と hh1 では波動関数が QW 内に局在化している一方、e2 と lh2 では波動関数が隣接する QW に染み出し、ミニバンドを形成していた。このことから WoW においても光励起キャリアはより高次に形成されたミニバンドを介したキャリア輸送が可能であることが分かった。

参考文献

- 1) 東芝 製品紹介 (2022/2/24 閲覧)
https://www.toshiba.co.jp/pv/h-solar/powerful/system/index_j.htm.
- 2) W. Shockley and H. J. Queisser: "Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells", J. Appl. Phys., Vol.32, p.510, 1961.
- 3) 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.
- 4) 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.
- 5) K. Toprasertpong, H. Fujii, Y. Wang, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano: "Carrier Escape Time and Temperature- Dependent Carrier Collection Efficiency of Tunneling-Enhanced Multiple Quantum Well Solar Cells", IEEE J. Photovoltaics, Vol.4, pp.607-613, 2014.
- 6) 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", Prog Photovolt Res Appl, Vol.22, pp.784-795, 2014.
- 7) H. Fujii, T. Kato, K. Toprasertpong, H. Sodabanlu, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano: "Thickness-modulated InGaAs/GaAsP superlattice solar cells on vicinal substrates", J. Appl. Phys, Vol.117, p.154501, 2015.
- 8) M. Sugiyama, H. Fujii, T. Katoh, K. Toprasertpong, H. Sodabanlu, K. Watanabe, D. Alonso-Alvarez, N. J. Ekins-Daukes and Y. Nakano: "Quantum wire-on-well (WoW) cell with long carrier lifetime for efficient carrier transport", Prog Photovolt Res Appl, Vol.24, pp.1606-1614, 2016.
- 9) T. Nakamura, K. Matsuochi, H. Suzuki, T. Ikari, K. Toprasertpong, M. Sugiyama, Y. Nakano and A. Fukuyama: "Effect of Built-in Electric Field on Miniband Structure and Carrier Nonradiative Recombination in InGaAs/GaAsP Superlattice Investigated Using Photoreflectance and Photoluminescence Spectroscopy", Energy Procedia, Vol.102, pp.121-125, 2016.
- 10) A. Watanabe, T. Ikari, R. Furukawa, M. Sugiyama and A. Fukuyama: "Reduction of non-radiative recombination by inserting a GaAs strain-relaxation interlayer in InGaAs/GaAsP superlattice solar cells investigated by photo-thermal spectroscopy" J. Appl. Phys, Vol.128, p.195702, 2020.