

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 25 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686048

研究課題名(和文)窒化物半導体歪み補償量子井戸によるマルチバンド太陽電池

研究課題名(英文)Multi-band solar cell using strain-balanced quantum well of nitride semiconductors

研究代表者

杉山 正和 (Sugiyama, Masakazu)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90323534

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,500,000円、(間接経費) 6,450,000円

研究成果の概要(和文)：III-V族化合物半導体の量子井戸を用い、3準位系による2段階光電変換を実現し、50%以上のエネルギー変換効率が予測されているマルチバンド太陽電池の実現を目指した。まず、構造制御技術が確立しているInGaAs/GaAsP歪み補償量子井戸を用いた2段階光電変換を、トンネルによるキャリア輸送が可能な超格子構造について実証した。次に、高効率光電変換に適したワイドギャップ3準位系を形成するためのInGaN/AlGaIn歪み補償量子井戸積層技術を構築し、従来のInGaN/GaN量子井戸に比べて良好な構造制御性および発光特性を確認した。最後に本構造からの光励起キャリア取り出しについて基礎検証を行った。

研究成果の概要(英文)：Aiming at the photocurrent generation on the basis of two-step photon absorption, which is a promising way of over 50% efficiency, quantum well structure was employed and its potential as a 3-level light absorbing medium. First, InGaAs/GaAsP strain-balanced quantum wells were investigated and a superlattice structure with the barriers thinner than 3 nm exhibited the photocurrent generation via 2-step photon absorption, probably due to extended carrier lifetime in the quantum confinement state owing to efficient carrier separation by tunneling transport. Next, the strain-balanced stacking technology for InGaN/AlIn system was established. This material system is ideal for obtaining a large band offset which is required for the high efficiency by two-step photon absorption. The strain-balanced InGaN/AlIn stack was superior to conventional InGaN/GaN in terms of crystal quality and photoluminescence property. Finally, the carrier extraction from the nitride quantum wells was examined.

研究分野：電気電子工学

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：量子井戸 歪み補償

1. 研究開始当初の背景

Luque により提唱されたマルチバンドセルは、図1に示すように、中間準位を介した2段階光子吸収とバンド間吸収の両方が並列に進行することで、複数バンドギャップによる高効率光電変換を実現するものである。複数の p-n 接合を直列接続したタンデムセルに比べて電流マッチングの制約がないため、さらなる高効率を期待できる。理想的な条件における3準位系を仮定して計算したマルチバンドセルの最大効率を図2に示す。

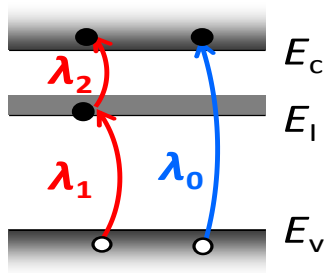


図1 マルチバンドセルにおける光キャリア生成

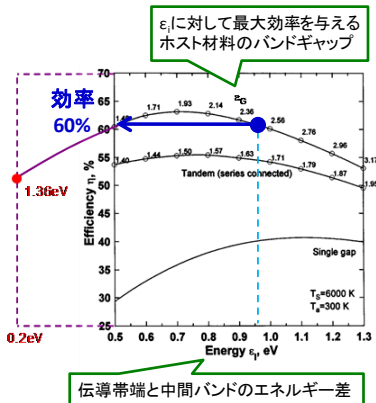


図2 3準位マルチバンドセルの理論最大効率.

見込まれる効率は3準位のエネルギー、すなわち材料系と構造に依存するが、InGaN/AlGaIn 歪み補償量子井戸を用いることにより、50%以上の変換効率が予測される。このような光電変換を実現するためには、(1)図1に示す3準位系の形成、とくに伝導帯(E_c)から中間準位(E_i)への緩和の抑制、(2)3準位系の光吸収領域から両端の p-n 領域への効率的なキャリア取り出し、の2点が必要となる。このための構造として、GaAs マトリックス中の InAs 量子ドット超格子が有望視され、精力的な研究が行われてきた。しかし、サイズの揃った InAs 量子井戸を面内および積層方向に高密度に規則配列するためには、分子線エピタキシー(MBE)による極めて高度な成長技術が必要であり、しかもドットの周囲にはウエッティングレイヤーが存在して量子井

戸の特徴を帯びてしまうなど、構造形成に多くの課題を抱えている。

本研究は、量子ドットの代わりに、構造制御性に優れた量子井戸を用いてマルチバンド太陽電池の実現を目指すものである。構造形成には有機金属気相成長(MOVPE)を用い、太陽電池に適した高生産性プロセスの確立を狙う。図3に、量子井戸超格子によるマルチバンドセルのバンドラインナップと、そこでのキャリアの濃度分布および輸送過程を模式的に示す。量子ドットの場合と同様に、量子井戸の基底準位が、p型領域からn型領域にかけて空間的に連続した中間準位を形成する。ただし、量子井戸では、井戸の基底準位から伝導帯に至るまで、閉じ込めを受けない2次元に由来する連続した状態密度が存在する。このため、 λ_0 の波長による遷移および λ_1 と λ_2 による2段階遷移が起きても、中間のエネルギー E_i まで電子が緩和しやすい。しかし、薄い障壁層を利用してミニバンドを形成し、井戸を横断するキャリア輸送により電子・正孔をそれぞれn領域とp領域の近傍に分けて局在させることで、n領域近傍で λ_2 の光子による遷移を集中的に起こすことができる。この2段階目の光学遷移を起こす領域が薄い懸念があるが、集光や光閉じ込め構造との併用により問題を克服できると考えている。

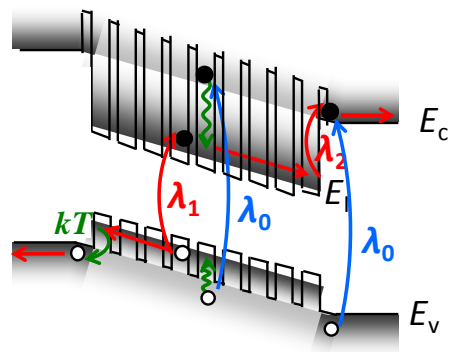


図3 量子井戸超格子によるマルチバンドセルにおけるキャリア輸送過程。ノンドープの量子マルチバンド構造がpn接合の間に挟まれている。図中の濃淡は電子および正孔の濃度を表す(黒いほど高濃度)。

2. 研究の目的

(1)量子井戸の構造最適化による2段階光電変換の実証
量子井戸を用いた光電変換において複数光子が寄与することを示した先行研究はない。そこで、申請者のこれまでの取り組みにより構造制御技術が確立している InGaAs/GaAsP 歪み補償量子井戸を用い、2段階光電変換の可能性を実証する。高P組成の極薄(5 nm以下) GaAsP 障壁層を用いて量子準位をミニバンド化し、図3に示したバンドダイアグラムを実現する。アシスト光(図3の λ_2)の照射

下で λ_1 を変化させた分光量子効率測定により、量子効率への λ_2 の寄与を明らかにする。この際、電子・正孔の空間分離に有利な逆バイアス下で先ず2段階光電変換機構の存在を示し、ついで無バイアス、さらに開放電位近傍での順バイアス下でも2段階光電変換が効率的に進行するよう、量子井戸の構造設計を最適化する。

(2)高効率光電変換に適したワイドギャップ3準位系を形成するためのInGaN/AlGaN歪み補償量子井戸積層技術(パルス供給低温成長と歪みの*in situ*観察)の確立

高効率マルチバンドセルを実現するためのバンドラインナップを得るために、窒化物半導体のチューナブルなバンドギャップは大変魅力的である。一方、窒化物半導体、とくにInGaN量子井戸の積層は、高In組成InGaN井戸の成長が困難である、InGaN/GaN界面が凸凹になりやすいなどの問題を抱えている。そこで、申請者がInGaAs/GaAsP量子井戸で確立した、*in situ*歪みモニタリングを活用した歪み補償技術を活用し、平坦なヘテロ界面を有するInGaN/AlGaN積層構造の形成を目指す。その際、高In組成を可能にする低温(700°C台)成長において良好なキャリア移動特性を有するInGaNおよびAlGaIn層を成長する技術が課題となる。パルス原料供給法(研究計画の項で詳説)を用い、低温で炭素不純物の少ない窒化物結晶層の成長を実現する。

図3に示した量子井戸構造は、極めて高組成のInGaInやGaNテンプレート上のInGaIn格子緩和層など非常に高度な結晶成長技術が必要とするため、まずは(擬似)GaN基板を基準にInGaIn/AlGaInの歪み補償構造を作製し、ついで高In組成化や格子緩和層の導入を試みる。

(3)窒化物半導体量子井戸におけるマルチバンド光電変換の実証

(1)で得た2段階光電変換を実現するInGaAs/GaAsP量子井戸の設計指針を、(2)で確立した成長技術を用いてInGaIn/AlGaIn歪み補償量子井戸に適用する。この際、障壁層を薄くする必要があるため、InGaIn/AlGaIn界面の平坦性および組成急峻性が鍵を握る。そこで、ヘテロ界面形成時の供給ガス切り替えシーケンスを最適化する。

作製した太陽電池を、(1)において確立した手法を用いて解析し、窒化物半導体量子井戸による2段階光電変換を実証するとともに、開放電位付近の順バイアス下でも光電流を向上させるべく量子井戸構造の改良、結晶品位の向上に取り組む。以上により、変換効率50%超に向けた基盤技術を構築する。

3. 研究の方法

(1)構造制御手法が確立しているInGaAs/GaAsP量子井戸を用いた2段階光電変換の実証と、効率向上のための量子井戸構造の改良、(2)高品位InGaIn/AlGaIn歪み補償

量子井戸の低温MOVPE成長技術確立、について研究を進め、最後に両技術を融合してInGaIn/AlGaIn量子井戸を用いたマルチバンド光電変換の実証を目指す。(1)に対しては、5 nm以下のGaAsP障壁層を用いたInGaAs/GaAsP超格子による太陽電池を作製し、2光束が入射可能な分光感度測定系により2段階光電変換の効率を印加バイアス・温度等の関数として測定する。これにより、2段階光電変換の物理を解明し、量子井戸構造設計の指針を得る。(2)に対しては、異種基板に由来する転位・歪みの影響を除去するため(擬似)GaN基板を用い、ウエハ曲率の*in situ*モニタを活用したInGaIn/AlGaIn歪み補償成長技術を確立する。また、パルス原料供給により低温(700°C台)で高In組成かつ炭素不純物の少ないInGaIn/AlGaInを成長する。

4. 研究成果

(1)量子井戸の構造最適化による2段階光電変換の実証

2段階光電変換の実証：代表者のこれまでの研究により構造制御手法が確立されているIn_{0.2}Ga_{0.8}As(4 nm)/GaAs_{0.4}P_{0.6}(3 nm)超格子を含む太陽電池をMOVPEにより成長し、光電変換におけるInGaAs吸収端以下のエネルギーを持つ長波長光(以下、赤外光と称する)の効果を検証した。図4に示すように、現有の分光量子効率測定装置を改造し、室温で赤外光をチョッピング照射しながら単色光入射時の量子効率を測定した。その結果、GaAsバルクの吸収端より長波長側のInGaAs井戸による吸収波長域のみにおいて、赤外光の照射による量子効率の増大を観察した。超格子挿入太陽電池において2段階光電変換の証拠を観察したのは世界初である。現状で観察された量子効率の増分は0.5%程度と変換効率の増大に寄与するには小さすぎるため、量子井戸の構造を改良することで2段階光電変換による量子効率の増大を図る必要がある。障壁層の厚い量子井戸の場合や、外部からpn接合に逆バイアスを印加した場合には2段階光電変換は観察されなかったことから、超格子内のミニバンド形成が2段階光電変換の鍵になっていると考える。

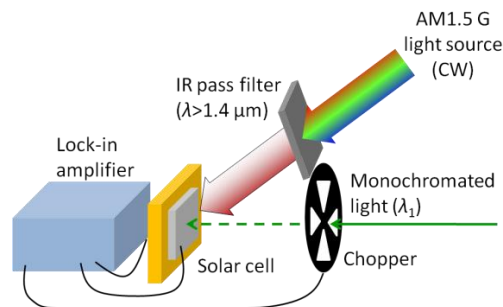


図4 2段階光子吸収による光電流生成を検出するための実験系。

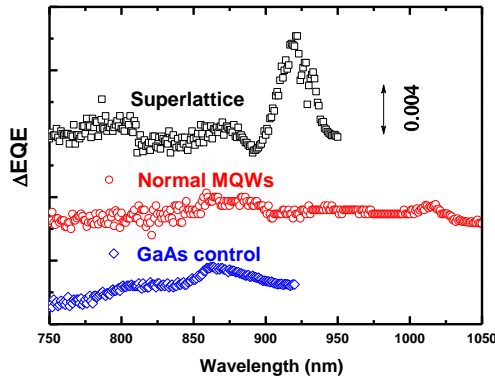
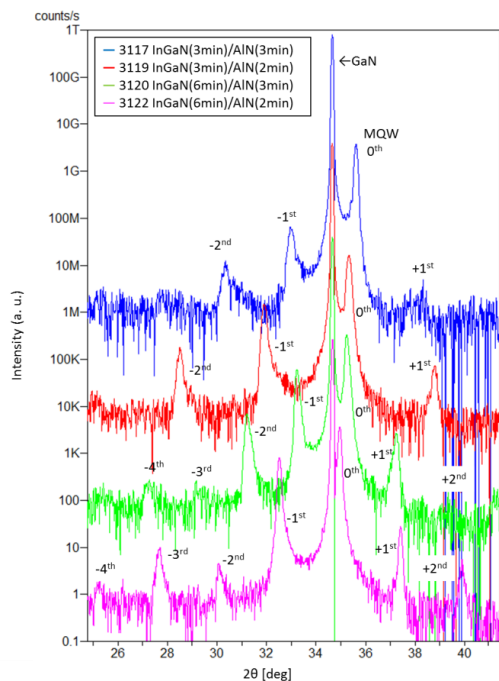


図5 2段階光子吸収による光電流生成によるおける量子効率の変化。



	In %	Thickness		Ratio	
		InGaN	AlN	InGaN	AlN
3117	17%	1.1nm	2.4nm	31%	69%
3119			1.6nm	41%	59%
3120		2.2nm	2.4nm	48%	52%
3122			1.6nm	58%	42%

図6 InGaN/AlN 歪み補償量子井戸(30 層)に関する X 線 002 対称回折パターン。

(2) 高効率光電変換に適したワイドギャップ 3 準位系を形成するための InGaN/AlGaIn 歪み補償量子井戸積層技術

従来用いられてきた圧縮歪み系の InGaN/GaN 量子井戸に代えて、格子定数の小さな AlN を障壁に用いた InGaN/AlN 歪み補償量子井戸の成長を試みた。図 6 に示すように、歪み補償により、XRD 対称スキャンで 4 次のサテライトピークまで観察される高品位な量子井戸を 30 層成長することに成功した。種々の構造を成長して検討した結果、量

表 1 歪みの膜質への影響を系統的に評価するためのサンプル A~C の構造

Sample	Stack	Thickness		x at center
		Well (In _x Ga _{1-x} N)	Barrier (AlN)	
A	x20	1.85 nm	2.87 nm	24 %
B		2.46 nm	2.87 nm	22 %
C		1.85 nm	1.92 nm	20 %

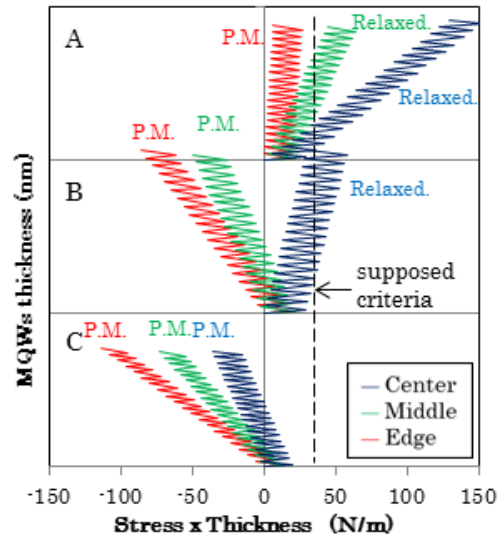


図 7 サンプル A~C のウエハ中心，端，およびそれらについて X 線回折で求めた層厚をもとに計算した成長中の歪みの蓄積。

子井戸の 0 次ピークが下地 GaN に近い、つまり歪み補償がより完全な構造ほど、XRD サテライトピークがより鋭く観察され、さらにフォトルミネッセンス強度もより大きいことから、より高品位な結晶が成長できていることが推察された。

また、ウエハ曲率の *in situ* 観察装置を導入し、InGaN/AlN 量子井戸成長に伴う歪みの蓄積がリアルタイムで観察可能となった。レーザの入射本数を 3 本にして互いに直交する方向のウエハ曲率を同時に観察することで、成長時のウエハの回転に伴う曲率測定ノイズレベルを大幅に削減することに成功した。

これにより、InGaN/AlN 量子井戸の歪み補償をさらに精緻に調整することが可能になったので、量子井戸の層厚を系統的に変化させたサンプルを表 1 に示すように成長し、ウエハ面内で InGaN および AlN 層厚さに分布があることを逆に利用し、平均歪みのゼロからの微妙なずれが、X 線回折におけるサテライトピークの鋭さ、フォトルミネッセンス強度に与える影響について精査した。各サンプルについて、ウエハの端、中央とそれらの間について、X 線回折で求めた層厚から計算した歪みの蓄積を図 7 に示す。

その結果、平均歪みが GaN テンプレートに対して伸長方向にずれる場合、サテライトピ

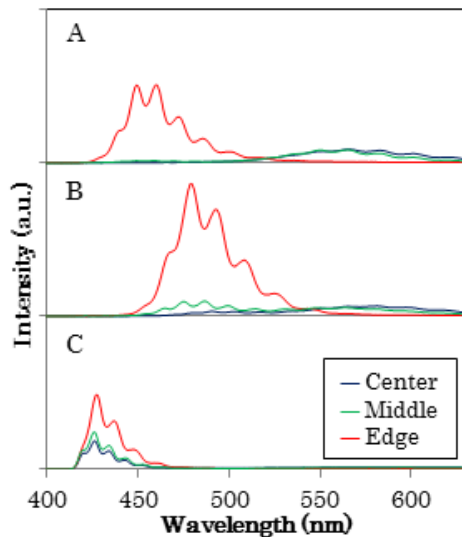


図8 サンプルA~Cのウエハ中心, 端, およびそれらの間におけるフォトルミネッセンススペクトル

一つは鈍くなり, 図8に示すようにフォトルミネッセンスは 500~700 nm 付近にブロードな発光を示すようになった. これは, InGaN 井戸のなかで In 組成が局所的に高い領域が生じて, 発光がブロードバンド化しているものと考えられ, 伸長歪みの蓄積は InGaN/AlN 量子井戸の規則的な成長を阻害することといえる. 良好な鋭いサテライトピークと, 強い発光を示す InGaN/AlN 量子井戸は, 平均歪みが若干圧縮側にずれたときに得られた. ただし, この圧縮歪の大きさは, 従来の InGaN/GaN 量子井戸に比べれば一桁以上小さなものであり, AlN 障壁層による歪み補償が高品位な量子井戸を成長するために有効であるという結論に変わりはない. ただし, 上述のように AlN 層に印可される伸長歪みが良質な InGaN 結晶成長を妨げる傾向があるといえる. このように得られた InGaN/AlN 量子井戸を太陽電池に応用するための第一歩として, まずは GaN の p-i-n 構造に量子井戸を挿入し, LED としての特性を評価した, 従来の InGaN/GaN 量子井戸に比べて, AlN の大きなバンドギャップに由来すると思われる若干の順方向電圧増大が見られたが, 問題なく電流注入発光が観察できた.

一方, 伸長歪みを蓄積した井戸からのブロードな発光は, 電流を強い注入しても形が変化せず, 白色照明用の新たな黄色光源に使える可能性が浮上した. これに関しては, スピンアウトの研究課題として進めることにした.

(3) 窒化物半導体量子井戸からのキャリア取り出し

(2)において InGaN/AlGaIn 超格子構造の結晶成長手法を構築してきたが, 高効率太陽電池実現のためには, その量子構造から光励起キャリアを効率よく取り出すことが必須となる. しかしながら, 窒化物半導体超格子を横

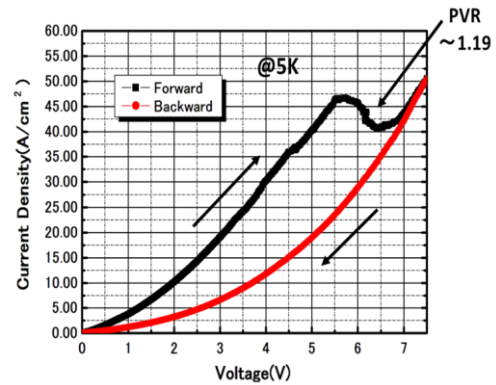


図9 AlN/GaN/AlN 共鳴トンネルダイオードの電流-電圧特性

切るキャリア取り出しは, InGaAsP 系に比べて結晶品位が劣ることなどから大幅に効率が低下すると報告されてきた. そこで, n 型ドーピングした AlGaIn/GaN 超格子の両端に n 型 GaN を接続した共鳴トンネルダイオードを作製し, そのキャリア伝導特性から超格子を横切るキャリア輸送の効率を評価した (図9). その結果, AlGaIn 層の Al 組成が高くなると残留不純物によるドーピングが起こり, キャリア輸送が困難になることが判明し, 太陽電池に適用可能な Al 組成の範囲が明らかになった. 同時に, GaN/AlN の界面に存在する結晶欠陥がキャリア輸送を妨げる傾向がみられ, このことも高 Al 組成の AlGaIn 障壁をまたぐキャリア輸送特性を劣化させる要因であると考えられる. これらの要素を考慮しつつ, 前述の共鳴トンネルダイオード構造から量子井戸・障壁層の層数を増やした構造を作製し, 超格子中のサブバンド間エネルギー差に相当する近赤外光を照射した際の光電流を計測した. その結果, 近赤外光の照射による光電流の増加を示唆するデータが得られたが, ノイズが大きく, 明確な実証には至っていない. 前述の残留ドーピングや界面の結晶欠陥を完全に除去できていないことが妨害要因となっているものと考えられる.

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- [1] M. Sugiyama, Y. Wang; H. Fujii, H. Sodabanlu, K. Watanabe, Y. Nakano, (**Invited paper**) "A quantum-well superlattice solar cell for enhanced current output and minimized drop in open-circuit voltage under sunlight concentration," Journal of Physics D: Applied Physics, v 46, n 2, p 024001 (11 pp.), Jan. (2013).
- [2] K. Anazawa, H. Sodabanlu, K. Fujii, Y. Nakano, M. Sugiyama, "Growth of strain-compensated InGaIn/AlN multiple quantum

wells on GaN by MOVPE,” Journal of Crystal Growth, vol. 370, No. 1, pp. 82-86, May (2013).

- [3] M. Sugiyama, Y. Wang, K. Watanabe, T. Morioka, Y. Okada, Y. Nakano, “Photocurrent Generation by Two-Step Photon Absorption with Quantum-Well Superlattice Cell,” IEEE J. Photovoltaics, v 2, n 3, p 298-302, July 2012.

[学会発表] (計9件)

- [1] M. Sugiyama, Y. Wang, K. Watanabe, T. Morioka, Y. Okada, Y. Nakano, “Photocurrent Generation by Two-Step Photon Absorption with Quantum-Well Superlattice Cell,” Conference Record of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 931, (2011).
- [2] K. Anazawa, H. Sodabanlu, K. Fujii, Y. Nakano and M. Sugiyama, “Impact of accumulated stress on the quality of InGaN/AlN MQWs on GaN grown by MOVPE,” International Workshop on Nitride Semiconductors 2012 (IWN 2012) (Oct. 14-19, Sapporo, Japan) TuP-GR-34.
- [3] K. Anazawa, H. Sodabanlu, K. Fujii, Y. Nakano, and M. Sugiyama, “Growth of Strain-Compensated InGaN/AlN MQWs on GaN by MOVPE,” 16th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-16) (May 20-25, 2012, Busan, Korea), MoA3-5.
- [4] N. Itoh, H. Sodabanlu, M. Sugiyama and Y. Nakano “Simulation of intersubband transition in GaN-AlN multiple quantum wells”, 12th International Conference on Intersubband transition in quantum wells (ITQW 2013)
- [5] N. Itoh, H. Sodabanlu, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “MOVPE-grown GaN/AlN resonant tunnelling diode: impact of interfacial non-abruptness,” 17th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, July 13-18, 2014, Lausanne, Switzerland
- [6] 穴澤 風彦, ソダーバンル ハッサネット, 藤井 克司, 中野 義昭, 杉山 正和, 「MOVPE 法による InGaN/AlN 多重量子井戸の結晶成長および評価」, 第 72 回応用物理学会学術講演会 (山形大学) 31a-ZE-8, 2011 年 8 月.
- [7] 伊藤成顕, ソダーバンル ハッサネット, 杉山 正和, 中野 義昭, 「GaN/AlN を用いたサブバンド間遷移光吸収のシミュレーション」, 第 59 回応用物理学関係連合講演会 (同志社大学), 2013 年 9 月
- [8] 伊藤成顕, ソダーバンル ハッサネット, 杉山 正和, 中野 義昭, 「未開拓 THz 帯レーザー開発に向けたサブバンド間遷移に関する研究」, 第 23 回日本赤外線学会研究会(防衛大学), 2013 年 11 月

- [9] 伊藤成顕, ソダーバンル ハッサネット, 杉山 正和, 中野 義昭, 「MOVPE 法による GaN/AlN 共鳴トンネルダイオード構造の作製—窒化物量子井戸構造の解析—」, 電子デバイス研究会 — 機能ナノデバイスおよび関連技術 — (北海道大学)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 発光ダイオード素子およびその製造方法

発明者: 杉山 正和, マニッシュ マシュー, 中野 義昭, ソダーバンル ハッサネット

権利者: 東京大学

種類: 特許

番号: 特願 2013-99378

出願年月日: 2013 年 05 月 10 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉山正和 (SUGIYAMA, MASAKAZU)

東京大学大学院工学系研究科・准教授

研究者番号: 90323534

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし