

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22360412

研究課題名(和文)非発光再結合検出による多接合型太陽電池の熱エネルギー損失断面プロファイル測定

研究課題名(英文)In-depth profiling of non-radiative carrier recombination in the multi-junction solar cells by using the photothermal spectroscopy

研究代表者

福山 敦彦 (Fukuyama, Atsuhiko)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号：10264368

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円、(間接経費) 4,230,000円

研究成果の概要(和文)：光熱変換法の信号発生原理を応用し、発生した熱の拡散長を制御することで多接合構造太陽電池の変換効率低下の原因となる熱エネルギー損失、つまりキャリアの再結合損失の深さ方向断面プロファイルを測定する新たな評価手法を開発した。断続周波数を変化させた光熱変換スペクトル測定を、量子井戸構造を挿入した太陽電池構造材料へ適用したところ、発生した熱波が検出器まで到達しない高周波数領域においても量子井戸起因の信号を検出した。つまり室温付近では量子井戸からの熱脱出割合が高く、キャリアを効率良く取り出せていることを初めて実験的に示した。

研究成果の概要(英文)：Based on the signal generation and propagation principle of the photothermal spectroscopy, we have developed the in-depth profiling technique that detects the non-radiative recombination loss of photo-generated carriers in the multi-junction solar cells. After applying the frequency-dependent piezoelectric photothermal (PPT) measurements to the multi-quantum well (MQW) structure inserted p-i-n GaAs solar cells, we detected the PPT signals originating from MQWs even in the high frequency measuring conditions. When higher frequency, the PPT signals generated within the MQW region are expected to exponentially decrease because of decreasing the thermal diffusion length. Present experimental results show clearly that photo-generated carriers in MQW can thermally escape and the carrier collection efficiency at room temperature is significantly improved.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学、エネルギー学

キーワード：多接合太陽電池 量子井戸太陽電池 熱エネルギー損失 非発光再結合 圧電素子光熱変換分光法

1. 研究開始当初の背景

(独)NEDO が策定した太陽光発電ロードマップ(PV2030+)に沿った太陽光発電関係の研究開発が活発に行われている。特に、2008年度にスタートした NEDO の革新的太陽光発電技術研究開発プロジェクトでは変換効率40%を超える太陽電池の開発が目標に挙げられており、その具体的な技術分野の一つとして多接合構造太陽電池がある。多接合化は、バンドギャップ(E_g)の異なる半導体を積層することで広範囲の太陽光を吸収し高効率化を実現させる為の技術として、太陽電池の必須技術になると期待される。しかしながら接合数が多くなればなるほど、その物性評価が困難となる。つまりはナノあるいはマイクロオーダーの半導体薄膜を積層させた多層超薄膜半導体構造である多接合構造太陽電池を、非破壊且つ高感度に評価できる実験手法も併せて開発していくことが、変換効率40%を超える太陽電池を開発し量産化を実現するために必要である。

本研究提案で着目している光を伴わない(非発光)再結合過程は、半導体材料内で起きる重要な光学遷移過程であるにも関わらず十分な研究が行われていない素過程である。これまで研究代表者は、同過程により試料内部に発生し伝播する熱波および熱弾性波を試料裏面に直接取りつけた圧電素子で検出する光熱変換分光(以下、PPT)法を開発した。そして同法が非発光再結合検出による高感度な半導体評価手法であり、半絶縁性 GaAs や Si といったバルク材料中の欠陥準位評価に有効であることを実証してきた。また、半導体 $p-n$ 接合界面の界面準位を介する電子遷移においては非発光遷移が支配的であり、PPT 法による評価の有効性が期待された。その結果、得られた PPT 信号は $p-n$ 接合界面における光励起キャリアのドリフト、拡散、および非発光再結合過程の情報を反映したものであると結論付けた。本研究提案で扱う多接合構造太陽電池は E_g の異なる半導体 $p-n$ 接合を複数接合したものであり、この研究成果は本応募課題立案において重要な役割を占めている。

2. 研究の目的

本研究課題は、研究代表者がこれまで開発・発展させてきた PPT 法をさらに発展させ、検出光断続周波数を連続的に変化させて試料内に発生した熱の熱拡散長を制御し、多接合構造太陽電池の熱エネルギー損失(キャリア非発光再結合信号)の深さ方向断面プロファイルを非破壊的に測定し、同太陽電池の変換効率向上を図ることを目的とする。なお、これまでの研究で明らかとなった課題を解決するために、測定波長範囲全域で一定フォトン数化された超強力なモノクロ光源を検出光として採用する。

また、実際に InGaP/InGaAs/Ge 三接合太陽電池セルが約 240 倍の太陽光集光時動作で変

換効率 40% を達成しているが、このセルの問題としてミドルセル(InGaAs)が吸収する波長帯が狭いため出力電流がほかの二つのセルに比べて小さいという電流不整合問題がある。そこで現在、量子井戸構造(multi-quantum well: MQW)を光吸収層に挿入した太陽電池が次世代太陽電池として提案されている。本研究課題ではこの MQW 太陽電池に着目し、非発光再結合過程の断面プロファイルを検出する。

3. 研究の方法

(1)MQW 挿入によって吸収帯の長波長化が可能となり短絡電流(I_{SC})の増加が見込まれる。この場合、MQW 内に形成された光励起キャリアは熱励起により井戸外部に取り出されることになるが、その際に MQW 内のサブバンドで再結合して消失してしまう可能性も高い。結果として開放端電圧(V_{OC})や曲線因子(FF)が減少し、従来型のセルと比較して十分な特性改善が得られず、MQW 挿入の優位性を示すには至っていない。量子井戸太陽電池はこのように光励起キャリアの生成や再結合、熱励起による井戸からの脱出、キャリア拡散といった従来型太陽電池に比べると複雑なキャリア輸送特性をもっており、I-V 測定や透過吸光度測定などの従来のマクロな評価方法では量子井戸挿入による太陽電池性能の向上について十分な実証実験を行なうことは困難である。そこでまずは、発生した光励起キャリアの熱損失がどこで生じているかを特定することが不可欠である。

contact (p ⁺ GaAs, 50 nm)
top (p-GaAs, 100 nm)
buffer (i-GaAs, 100 nm)
i-MQW: 10stacks
buffer (i-GaAs, ~800 nm)
bottom (n-GaAs, 200 nm)
buffer (n-GaAs, 100 nm)
substrate (n-GaAs, 300 μm)

図 1 MQW 太陽電池サンプルの構造

サンプルは厚さ 300μm の n -type GaAs 基板上に GaAs バッファ層と GaAs ボトム層を成長させた後 InGaAs/GaAsP 歪補償 MQW を有機金属気相成長(MOVPE)法で成長させ、その上に p -type GaAs 膜を成膜させた $p-i-n$ 太陽電池構造である。MQW 構造は 10.8nm の InGaP 障壁層と 7.0nm の InGaAs 井戸層から成り、これを 10 スタック成長させた(以後、10-stacks-MQW と呼ぶ)。

PPT 測定は、試料の n -type GaAs 基板側にカップリング剤を用いて検出器 PZT を直接

接着させ、キセノン光源からの光を分光した単色光をチョッパーによって断続光にし、*p*-type GaAs 膜側から照射した。また、光照射によって発生したキャリアが再結合せずにサンプル表面に蓄積すると表面ポテンシャルが変化する。この電子遷移過程は PPT 法が検出する非発光再結合過程と相補的にある。そのためこの表面キャリア蓄積過程を表面光起電力（以下、SPV）法で検出し、PPT 信号とあわせて議論する。

(2)光熱変換信号の発生原理によれば、検出光の断続周波数(f)によって非発光再結合で発生した熱の拡散長は以下の式(2)に従い、指数関数的に変化する(図2)。

$$\mu = \sqrt{\kappa / \rho C \pi f} \quad (1)$$

ここで、 κ は熱伝導度、 ρ は密度、 C は比熱、 f は断続周波数である。つまり熱拡散長は周波数が高くなるほど短くなるのが分かる。これが PPT 信号の断面プロファイルを非破壊的に測定可能であるという根幹を成す部分である。本研究では f を40から4000Hzまで変化させてPPT信号を取得した。測定は室温で実施した。

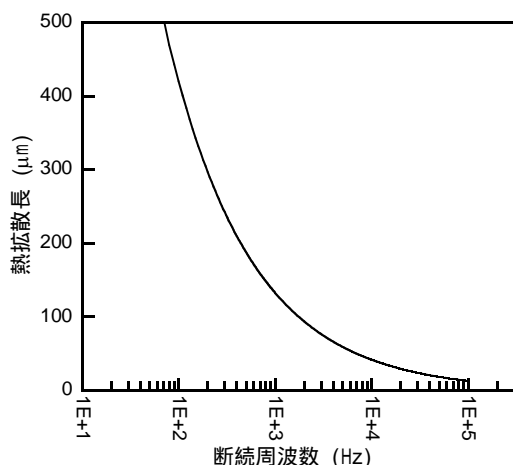


図2 発生した熱の熱拡散長の f 依存性

4. 研究成果

(1)図3に10-stacks-MQW サンプルと量子井戸を挿入していない reference 試料の室温での PPT スペクトルを示す。ただしサンプル付け替えに伴い PPT 信号強度に数パーセントの強度差が生じるため、約 1.5eV の位置で信号強度が一致するよう補正を行った。図3より、10-stacks-MQW では GaAs のバンド端 ($E_g=1.42\text{eV}$)よりも低エネルギー側に幾つかの PPT 信号ピークが観測された。

ここでこれらピークの起因をより詳しく議論するために同一サンプルの SPV スペクトルを取得した。PPT 信号は光照射表面とは反対側に検出器である PZT を接着するために信号強度にノイズが現れてしまう。一方の

SPV 測定はサンプル表面に透明電極を設置してサンプル表面でのポテンシャル変化を検出することから、本サンプルのように表面側に MQW が位置するようなサンプルに適している。

図4に同一サンプルの SPV スペクトルを実線で示す。なお、PPT と SPV スペクトルの形状はほぼ一致していることを確認している。図4より E_g 以下に A、B、C の3つのピークが観測されることがわかった。ここで、井戸と障壁材料での有効質量の違いと、格子定数の違いに起因する圧縮および引っ張り歪によるバンドギャップエネルギー変化も考慮した離散化準位エネルギーを計算した。計算された値と実験で得られたピークエネルギーの一致から、3つのピークは、サブバンド間遷移 (A: e1-hh1, B: e1-hh3, C: e1-lh1) に付随する励起子吸収に起因する信号であると結論付けた。

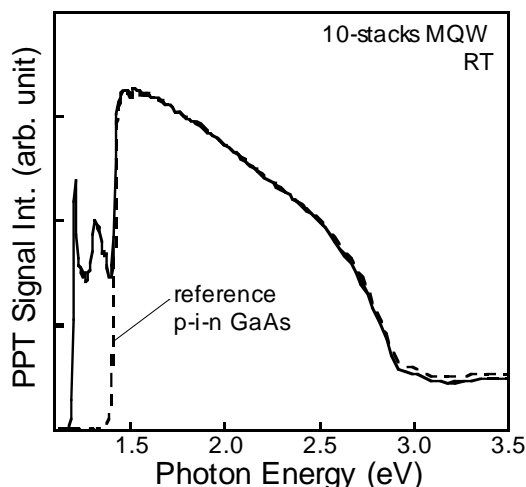


図3 MQW 挿入と参照 p-i-n GaAs サンプルの PPT スペクトル

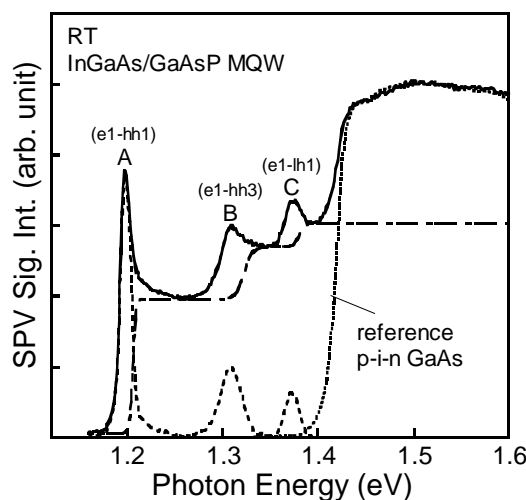


図4 同一サンプルの SPV スペクトル

また、GaAs バンド端以上の光子エネルギー ($h\nu > 1.45\text{eV}$) では両試料の PPT スペクトルがほぼ一致した。1.45eV より高エネルギー

一の検出光では、照射表面に存在する *p*-type GaAs 膜での光吸収が 10^4cm^{-1} 程度と非常に大きいために光侵入長が短くなり、ほとんどの検出光が *p*-type GaAs 膜内で吸収されてしまう。この結果、非発光再結合は *p*-type GaAs 膜内で支配的に発生しているものと考えられる。なお、両試料ともに高エネルギー側になるにしたがって PPT 信号強度が減少している。GaAs の反射率スペクトルから算出した試料への光侵入率スペクトル(1-R, R は反射率: Reflectance)と PPT スペクトルの形状が類似していることから、試料表面の GaAs 膜で反射され、試料内へ侵入する光量が減少したためであると判断できる。

(2) 図 5 には、10-stacks-MQW サンプルの f 変化 PPT スペクトルを示す。式(1)に示したように光熱変換信号の原理に基づく、検出光の断続周波数を変化させることで発生した熱の熱拡散長を制御することができる。図 5 より、周波数の増加に従い、測定した全フォトンエネルギー領域で PPT 信号強度が減少した。これは f の増加により熱拡散長が短くなり、試料裏面に位置する検出器まで到達する熱が減少し、結果として PPT 信号強度が減少したためである。より高エネルギー側で PPT 信号強度の減少割合が大きくなっているが、これは光吸収係数増加に起因した光侵入長の減少によって熱源が検出器から離れる効果が同時に発生しているためであると考えられる。

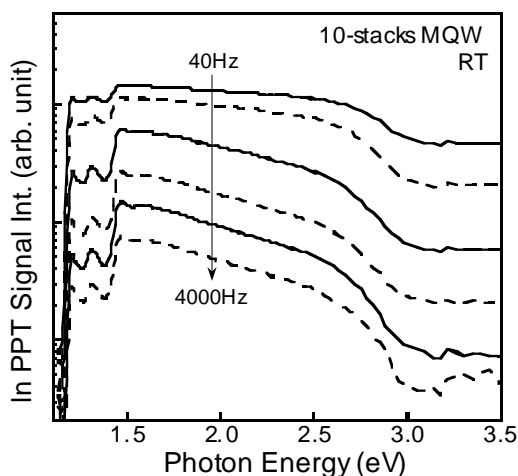


図 5 周波数変化 PPT スペクトル

本研究で最も重要な点は、GaAs のバンド端より低いエネルギー領域で観測された MQW 起因の信号が、高周波数時の 4000Hz においても減少せずに観測されたことである。上述した式(1)から、周波数を 40 から 4000Hz まで変化させると熱拡散長は約 450 から $50 \mu\text{m}$ へと大きく減少する。本測定配置は MQW 層が形成されていない試料裏面に位置しており、MQW 層から PZT 検出器までは約 $250 \mu\text{m}$ 離れていると試算できる。つまり、

$f = 4000 \text{Hz}$ という測定条件では MQW 層で非発光再結合によって発生した熱は PZT 検出器まで届かないはずである。高周波数でも MQW 起因の信号が観測された理由として考えられることは、MQW 内で発生したキャリアの一部が熱的に井戸の外に脱出し、内部電界によって *n*-type GaAs 基板までドリフトした後、検出器に近い *n*-type GaAs 基板で非発光再結合したとするモデルである。

キャリア輸送プロセスについて更に詳細に議論するために、光熱変換信号の理論計算を行った。計算には Horita と Hata らによって示された焦電信号理論を採用した。計算において MQW 層全体の厚さが約 200nm と GaAs 基板厚さ $250 \mu\text{m}$ と比べて非常に薄いため GaAs 単層構造とみなし、比熱や熱伝導度等のパラメータには GaAs の値を用いた。図 6 には 1.31 と 2.5eV における PPT 位相信号の実験値と理論計算値の周波数変化を示す。プロットした 1.31 と 2.5eV での PPT 信号は、GaAs の E_g 以下および以上のフォトンエネルギーで、それぞれ MQW 起因と *p*-type GaAs 起因の信号に相当する。1.31eV の PPT 位相信号の計算結果(図中破線)は、高周波数までほぼ一定の値を示しているのに対して、2.5eV の位相信号の計算結果は高周波数になるにつれて大きく減少した。本計算では便宜上単一の GaAs バルクとして計算しており、 E_g 以下のフォトンエネルギーである 1.31eV では、GaAs の光吸収係数が小さいため光侵入長が長く、試料全体で発熱が生じる。そのため、熱拡散長が短くなっても、発生した熱が十分検出器まで達していることを表している。一方 2.5eV では光吸収係数の増加に伴い光侵入長が短くなるため、信号発生源は試料極表面のみになる。その結果、周波数増加により熱拡散長が短くなるにしたがって、図中に示すように位相信号強度が大きく減少する。つまり熱源が検出器より遠ざかっていることを表している。これらの理論計算結果値に対して、実験値の位相変化は、どちらのフォトンエネルギーでも高周波数においても大きな減少を示さなかった。

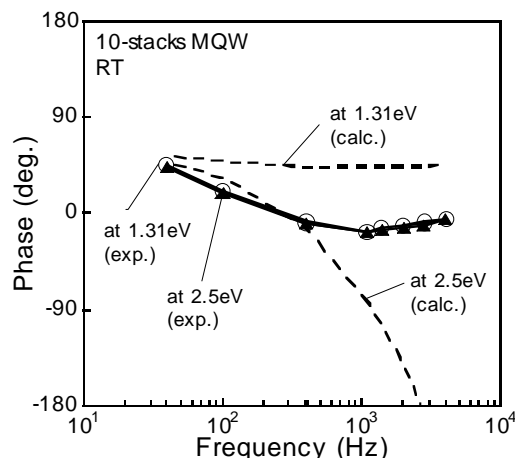


図 6 PPT 位相信号の周波数依存性

既に述べたように、1.31 と 2.5eV での PPT 信号は、それぞれ MQW 起因と *p*-type GaAs 起因の信号に相当する。まず、1.31eV における PPT 位相変化から、信号発生原理を考察する。もし MQW 内で発生したキャリアが井戸内に閉じ込められてサブバンド間で非発光的に再結合すれば、PPT 信号発生源の位置は薄い表面付近に限定される。これは、2.5eV の理論計算値の位相変化に相当するはずである。MQW 起因である 1.3eV の位相変化が 2.5eV での理論計算値の変化と異なった理由としては、MQW 内で発生したキャリアが熱的に井戸から脱出し、GaAs 基板まで輸送され非発光再結合していることが考えられる。つまり、PPT 信号発生源は試料の裏面付近まで移動した可能性を示唆している。

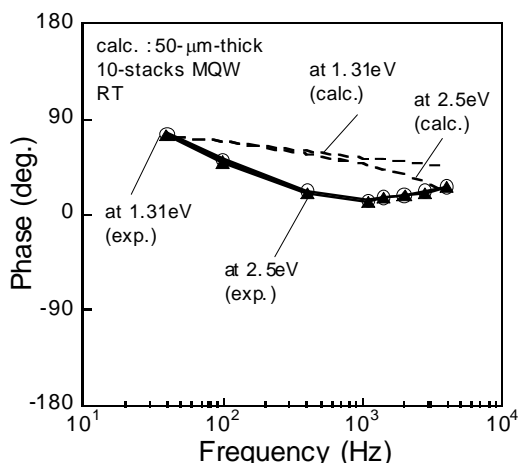


図7 周波数依存性の実験値と膜厚 50 μ m での理論計算値比較

図7には、GaAs 膜厚を 50 μ m として試算した場合の位相変化を示す。膜厚 50 μ m は高周波数(4000Hz)でも十分に熱が伝搬する厚さである。図より、計算結果と実験結果の周波数依存性がよい一致を示した。この結果より、信号発生源が、検出器から 50 μ m のところまで移動してきたことが予測できる。先に提案したモデルのように量子井戸内で発生したキャリア(電子)が、熱的に井戸から脱出し、検出器の 50 μ m 付近まで拡散した後に非発光的に再結合したことを強く示唆している。この場合、電子は 200 μ m 程度拡散する必要がある。しかし、少数キャリアライフタイム(τ)と熱拡散長(D)から算出される GaAs のキャリア拡散長は数十 μ m であり、当モデルから予想される電子の移動距離よりも短い。ただし実際は *p-i-n* 構造になっており接合界面に内部電場が存在することから、濃度勾配による拡散だけでなく内部電場によるドリフトにより、実質的なキャリア拡散長が長くなった可能性がある。

本研究では、*p-i-n* GaAs 太陽電池吸収層に InGaAs/GaAsP 歪補償量子井戸構造を組み込んだ量子井戸太陽電池に対して、断続周波数変化 PPT 測定を実施し、発生したキャリアの

非発光再結合過程について調べた。理論計算結果との比較から MQW 内で発生したキャリア(おもに電子)は熱励起により井戸から脱出し、その後ドリフトおよび拡散することで試料裏面近傍まで到達した後、非発光再結合していることが実験的に初めて示された。今回得られた結果は、今後の量子井戸あるいは量子ナノ構造太陽電池作製プロセスにおいて非常に有益な知見である。より詳細なキャリア輸送過程を調べるには、試料温度を変化させることで、井戸からの熱脱出を制御し、PPT 信号発生メカニズムを解明する必要がある。

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4件)

A. Fukuyama, T. Aihara, Y. Yokoyama, M. Kojima, H. Fujii, H. Suzuki, M. Sugiyama, Y. Nakano, and T. Ikari, "Effect of internal electric field on non-radiative carrier recombination in strain-balanced InGaAs/GaAsP multiple quantum well solar cells", *Physica Status Solidi A* **221**, 444 (2013). 査読有

T. Sugimoto, T. Aihara, H. Fujii, M. Sugiyama, Y. Nakano, A. Fukuyama, and T. Ikari, "Non-Radiative Carrier Recombination and Carrier Transport Properties in the Multiple Quantum Well Solar Cell", *Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics* **34**, 405 (2013). 査読有

A. Fukuyama, Y. Nakano, T. Aihara, H. Fujii, M. Sugiyama, Y. Nakano and T. Ikari, "Non-radiative carrier recombination mechanism in the InGaAs/GaAsP strain-balanced quantum well solar cells with different number of stacks by using a piezoelectric photothermal method", *AIP Conference Proceedings* **1477**, 185 (2012). 査読有

A. Fukuyama, D. Ishibashi, Y. Sato, K. Sakai, H. Suzuki, K. Nishioka and T. Ikari, "Investigation of the photovoltaic performance of the polycrystalline silicon p-n junction by a photothermal measurement, *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 2206 (2012). 査読有

[学会発表](計33件)

倉留弘憲、横山裕樹、小島慶也、相原健人、鈴木秀俊、福山敦彦、碓哲雄、K. Toprasertpong、杉山正和、中野義明、"PR法を用いた InGaAs/GaAsP 超格子構造太陽電池におけるミニバンド形成過程の研究"、平成 25 年度応用物理学会九州支部学術講演会、2013 年 11 月 29-30 日、長崎大学工

学部（長崎）

杉本泰士、相原健人、藤井宏昌、杉山正和、中野義昭、福山敦彦、碓哲雄、“量子井戸太陽電池におけるキャリアの非発光再結合損失および輸送特性”、第34回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム、2013年11月20-22日、同志社大学室町キャンパス（京都府）

T. Ikari, Y. Yokoyama, M. Kojima, A. Taketo, M. Sugiyama, Y. Nakano, and A. Fukuyama, “Non-radiative carrier recombination rate in multiple quantum well solar cells determined by using a photothermal and a surface photovoltage spectroscopies”, 28th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Sep. 30 - Oct. 04, 2013 in Paris, France.

Y. Yokoyama, T. Aihara, M. Kojima, H. Suzuki, A. Fukuyama, Y. Wang, M. Sugiyama, Y. Nakano, and T. Ikari, “Study of Exciton Formation and Lifetime in InGaAs/GaAsP Quantum Well and Superlattice Solar Cells by Using a Piezoelectric Photothermal Spectroscopy”, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013年9月16-20日、同志社大学京田辺キャンパス（京都府）

T. Aihara, Y. Yokoyama, M. Kojima, H. Suzuki, A. Fukuyama, Y. Wang, M. Sugiyama, Y. Nakano, and T. Ikari, “Investigation of Mini-band formation in Strain-Balanced InGaAs/GaAsP Superlattice Solar Cells by Using a Photoreflectance Method”, 第32回電子材料シンポジウム、2013年7月10-12日ラフォーレ琵琶湖（滋賀県）

T. Aihara, Y. Yokoyama, M. Kojima, H. Suzuki, A. Fukuyama, Y. Wang, M. Sugiyama, Y. Nakano, and T. Ikari, “Estimation of Mini-band in Strain-Balanced InGaAs/GaAsP Quantum Well Solar Cells by Using a Piezoelectric Photothermal Method”, The 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, June 16-21, 2013 in Tampa, USA

Y. Yokoyama, M. Kojima, A. Taketo, H. Suzuki, A. Fukuyama, H. Fujii, M. Sugiyama, Y. Nakano and T. Ikari, “Effect of internal electric field on Non-Radiative Carrier Recombination in the Strain-Balanced InGaAs/GaAsP Multiple Quantum Well Solar Cells”, The European Materials Research Society Spring Meeting 2013, May 28 - 31, 2013 in Strasbourg, France

T. Aihara, M. Kojima, Y. Yokoyama, H. Suzuki, A. Fukuyama, Y. Wang, M. Sugiyama, Y. Nakano and T. Ikari, “Exciton lifetime and Stark Ladder Transition in InGaAs/GaAsP Strain-Balanced Superlattice Solar Cells”, The European Materials Research Society Spring Meeting 2013, May 28 - 31, 2013 in Strasbourg, France

Y. Yokoyama, M. Kojima, T. Aihara, Y. Wang, A. Fukuyama, M. Sugiyama, Y. Nakano, and

T. Ikari, “Estimation of miniband in InGaAs/GaAsP strain-balanced superlattice solar cell by using piezoelectric photothermal technique”, 9th International Conf. on Concentrating Photovoltaic Systems, April 15-17, 2013, Miyazaki Seagaia, Japan

T. Aihara, Y. Nakano, A. Fukuyama, Y. Wang, M. Sugiyama, Y. Nakano, and T. Ikari, “Non-radiative carrier recombination in InGaAs/GaAsP strain-balanced superlattice solar cell”, American Vacuum Society 59th Int. Symposium & Exhibition, Oct. 28 - Nov. 2, 2012 in Tampa, USA

T. Ikari, T. Aihara, Y. Nakano, Y. Wang, M. Sugiyama, Y. Nakano, and A. Fukuyama, “Piezoelectric photothermal spectra and carrier nonradiative recombination in InGaAs/GaAsP superlattice structured solar cells”, American Vacuum Society 59th Int. Symposium & Exhibition, Oct. 28 - Nov. 2, 2012 in Tampa, USA

T. Aihara, Y. Nakano, A. Fukuyama, Y. Wang, M. Sugiyama, Y. Nakano, and T. Ikari, “Non-radiative carrier recombination in InGaAs/GaAsP strain-balanced superlattice solar cell”, 8th International Conf. on Concentrating Photovoltaic Systems, April 16-18, 2012 in Toledo, Spain

Y. Nakano, T. Aihara, H. Fujii, A. Fukuyama, M. Sugiyama, Y. Nakano, and T. Ikari, “Non-radiative carrier recombination mechanism in the InGaAs/GaAsP strain-balanced quantum well solar cells with different number of stacks by using a piezoelectric photothermal method”, 8th International Conf. on Concentrating Photovoltaic Systems, April 16-18, 2012 in Toledo, Spain

他、19件

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)
取得状況(計0件)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福山 敦彦 (FUKUYAMA, Atsuhiko)
宮崎大学・工学教育研究部・准教授
研究者番号：10264368