

宮崎大学大学院

博士学位論文

「量子井戸太陽電池における光励起キャリアの緩和過程の研究」

宮崎大学大学院 農学工学総合研究科

物質・情報工学専攻

相原 健人

CHAPTER 1.....	4
序論.....	4
1.1 研究背景と目的.....	4
1.2 本研究の概要と論文の構成.....	12
CHAPTER 2.....	16
実験方法.....	16
2.1 圧電素子光熱変換分光(PPT)法の特徴.....	16
2.2 表面光起電力(SPV)法の特徴.....	18
2.3 PPT 及び SPV 測定装置の概略.....	20
2.4 レーザー変調反射分光(PR)法の特徴.....	26
2.5 Kramers-Kronig 変換.....	29
2.6 フォトルミネッセンス(PL)法の特徴.....	31
2.7 PR/PL 測定装置の特徴.....	34
2.8 参考文献.....	43
CHAPTER 3.....	44
PPT 及び SPV 法による InGaAs/GaAsP 歪補償量子井戸太陽電池の光学吸収プロセスの研究.....	44
3.1 量子井戸の物性.....	44
3.2 歪によるバンドギャップの変化.....	46
3.3 InGaAs/GaAsP-MQW のサブバンド間遷移エネルギー計算.....	50
3.4 測定試料詳細.....	57
CHAPTER 4.....	58
PPT、SPV 及び PL 法による量子井戸太陽電池の量子井戸積層数依存性.....	58
4.1 吸光度スペクトル.....	58
4.2 室温時の PPT、SPV、PL スペクトル.....	61
4.3 室温時の SPV と PPT スペクトルの積層数依存性.....	63
4.4 SPV スペクトルの温度依存性.....	65
4.5 PPT スペクトルの温度依存性.....	68
4.6 PL スペクトルの温度依存性.....	70
4.7 非輻射及び熱脱出に必要な活性化エネルギー.....	75
4.8 二つの活性化エネルギーを考慮した速度方程式の算出と.....	77

CHAPTER 5.....	85
PPT 及び PL 法による超格子太陽電池のミニバンド形成に関する研究	
5.1 超格子太陽電池.....	85
5.2 試料詳細.....	86
5.3 超格子試料の PPT スペクトル.....	87
5.4 PR 測定を用いたミニバンド幅の算出.....	88
5.5 参考文献.....	94
CHAPTER 6.....	95
結論.....	95
謝辞.....	96

CHAPTER 1

序論

1.1 研究背景と目的

1-1 研究背景

現在、世界の経済や生活は石油や石炭、天然ガスといった化石エネルギーに大きく依存している。しかし、これらの化石燃料は有限な資源であり、数十年で枯渇することが予測されている。また、化石エネルギーの消費によって二酸化炭素が急速に増加し、地球温暖化による多くの問題が発生することが考えられている。このように資源の枯渇問題や環境汚染問題が不安視される中で、クリーンかつ再生可能な代替エネルギーの開発が急務となっている。その中でも太陽光発電は、地球温暖化ガスの排出もなく、直接太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換できるエネルギー源として大きな期待が寄せられている。例えば、図 1-1 に示す、ドイツの気候変動審議委員会が報告した「2100 年の世界エネルギービジョン」¹⁻¹⁾によれば、2100 年には、世界のエネルギーの約 7 割が、太陽光発電で賄われるようになると予想されている。このようなエネルギービジョン実現の為には、太陽電池の高性能化、低コスト化、長寿命化、応用技術等に関する更なる研究開発が必要とされている。図 1-2 には各種太陽電池の光電変換効率向上の変移と今後の変換効率の向上に関する予想曲線^{1-2,1-3)}を示し、図 1-3 に各種太陽電池の最高変換効率の推移¹⁻⁴⁾を示す。また、図 1-2 の赤線は単接合型太陽電池の変換効率の理論限界値である。結晶 Si 太陽電池は電力用太陽電池生産の 9 割を占めており、変換効率 25.0%が現在達成されている。しかしながら、29%が理論限界であり、これ以上の変換効率の飛躍的向上は難しい。また銅インジウムセレン (CIS) 系の理論限界効率は 23.5%と予想されている。これら

に比べて、III-V族化合物半導体太陽電池は吸収領域の異なる太陽電池を多層に積層した多接合構造が主流であり、既に InGaP/InGaAs/Ge 三接合型太陽電池では集光動作時の、変換効率 44.3%が実現されており、さらに四接合、五接合の多接合化により、変換効率 50%以上の超高効率化が期待できる。尚、この三接合型太陽電池は各層の格子定数がそろった半導体材料を用いており、太陽光スペクトルに対して最適なバンドギャップの組み合わせではない。そこで、この多接合型太陽電池の更なる変換効率向上には、構成材料の選定も重要となる。太陽電池の変換効率に及ぼすトップセルおよびミドルセルのバンドギャップの組み合わせとして三接合を例にとると、図 1-4¹⁻⁵⁾に示すように、高効率の観点からは、ボトムセルを Ge にした場合の最適バンドギャップの組み合わせは、1.8/1.1/0.66eV で、InGaP/Si/Ge 三接合等が候補となるが、格子定数が異なる格子不整合となり、ミスフィット転位が発生して開放端電圧が低下してしまう。そのため格子整合の観点から、1.85/1.4/0.66eV の組み合わせの InGaP/GaAs/Ge 三接合型セルや 2.0/1.4/0.66eV の AlInGaP/GaAs/Ge 三接合型セルが主に研究開発されてきた。現行の三接合格子整合系では、ミドルセルが吸収する波長帯が最も狭いため出力電流が他のセルに比べて小さい為セル全体は直列回路構造をとることから、短絡電流はミドルセルの出力電流に律速される「電流不整合損失」が大きな問題となっている。図 1-5¹⁻⁶⁾には各セルの量子効率、光量子束密度と太陽光スペクトルを示す。この改善策としてトップセルの膜厚を薄くする方法とミドルセルに 1.2eV のバンドギャップを持つ新材料を使う方法がある。前者は、トップセルの膜厚を薄くすることで吸収量を減らし、ミドルセルの吸収量を増やすことで電流不整合損失を抑え、変換効率を向上させるという方法である。一方で、後者は 1.2eV にバンドギャップを持つ新材料を探す必要がある。そこで、量子サイズ効果を用いて実効的なバンドギャップを制御する量子井戸や量子ド

ットを3接合セルのGaAsミドルセルのi層に挿入させて、GaAsのバンドギャップより低いエネルギーの太陽光を吸収させて出力電流を向上し、短絡電流値を増大させる方法が提案されている。

WBGU's World Energy Vision 2100

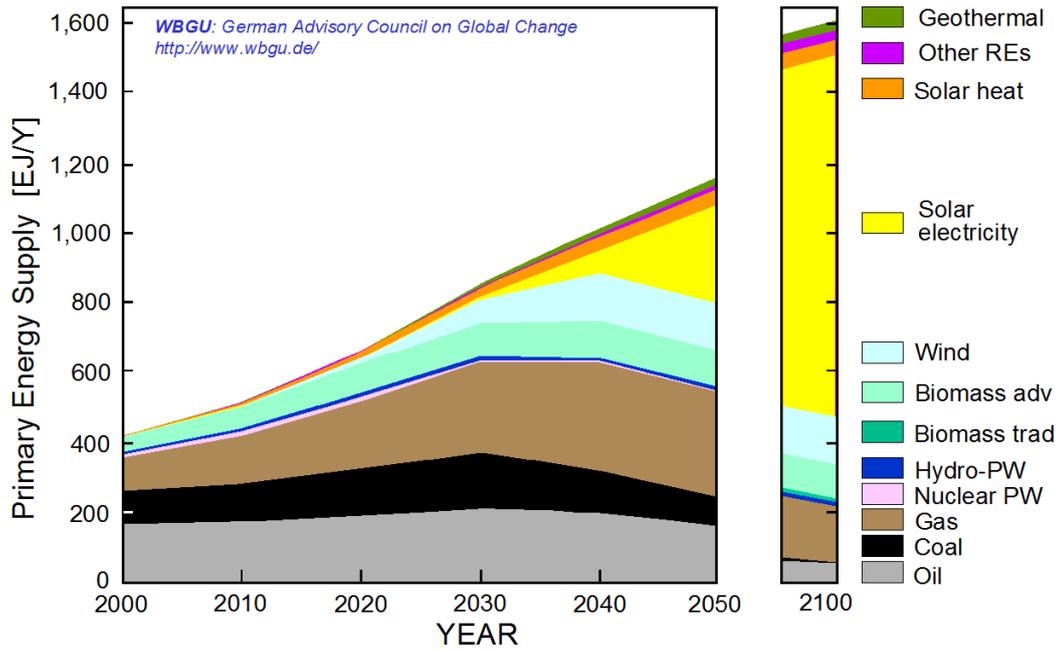


図 1-1 2100 年の世界エネルギービジョン

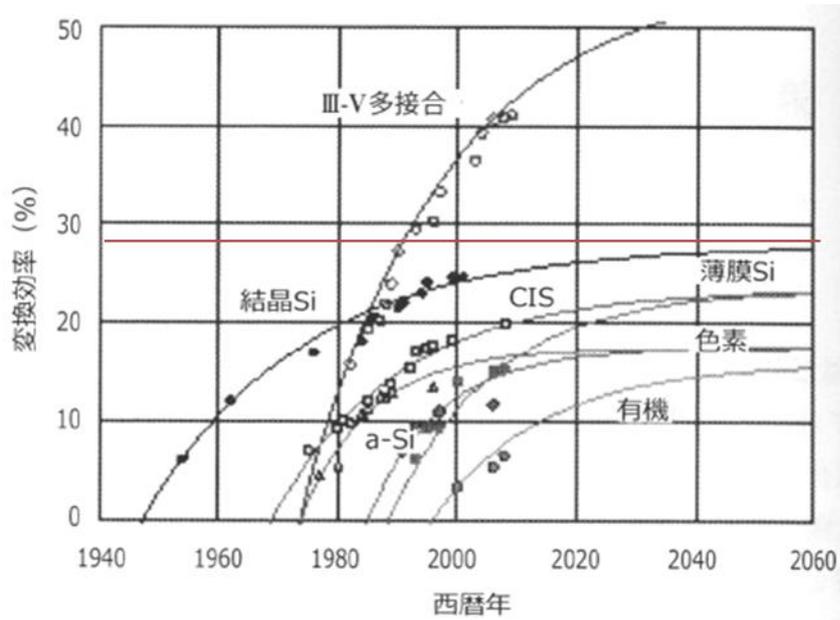


図 1-2 各種太陽電池の光電変換効率向上の変移と今後の予想曲線

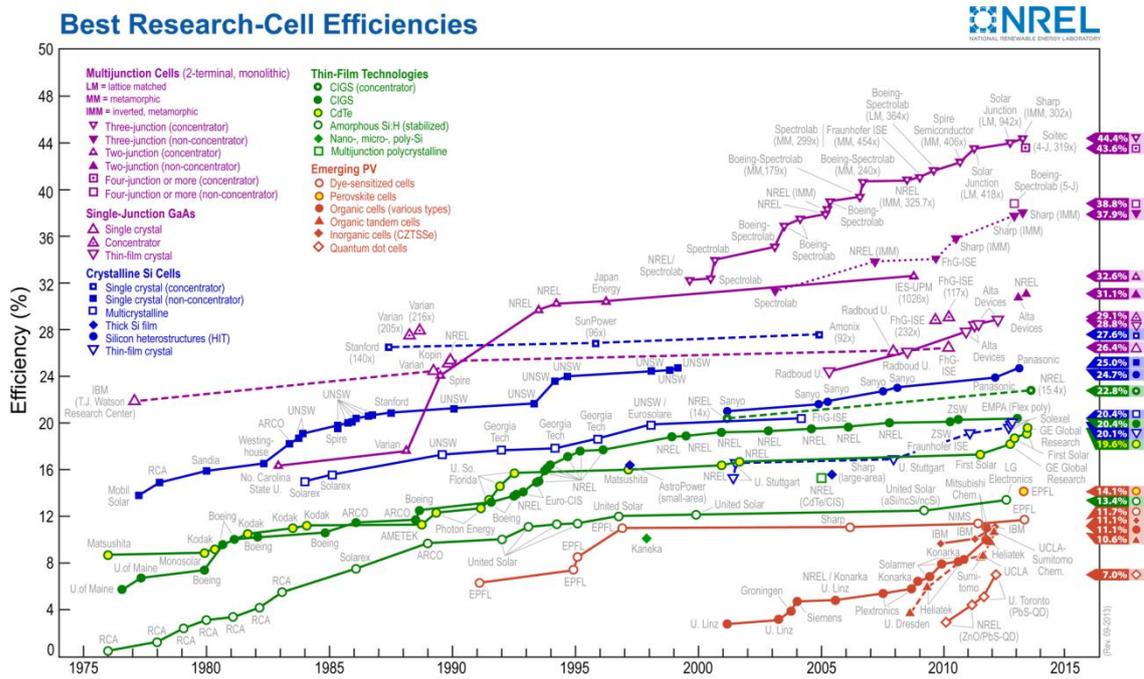


図 1-3 各種太陽電池の最高変換効率の推移

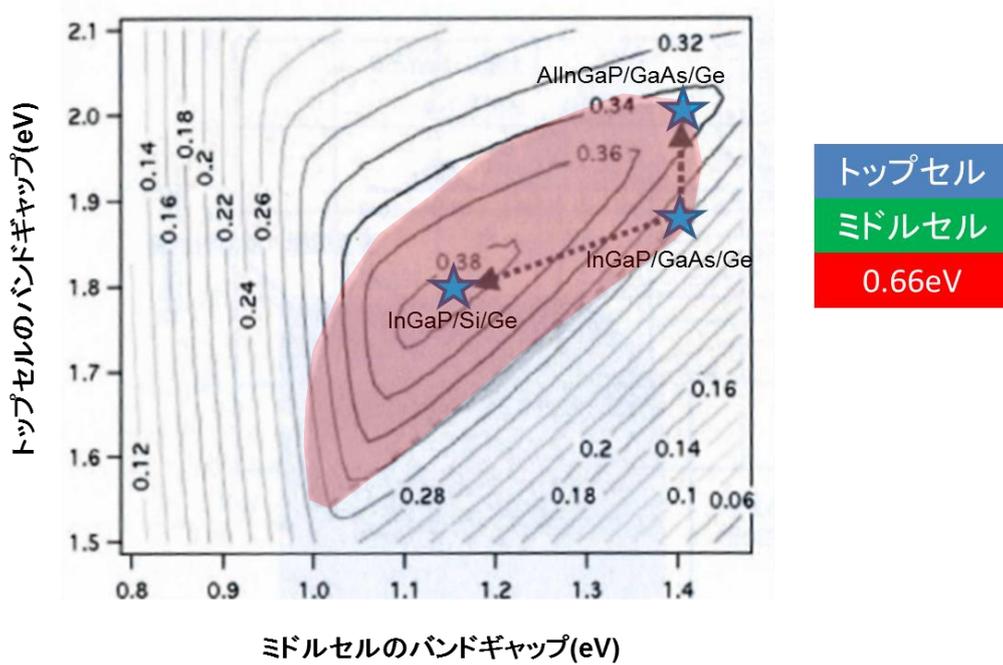


図 1-4 三接合型太陽電池の変換効率に及ぼすトップセル及びミドルセルのバンドギャップの組み合わせ

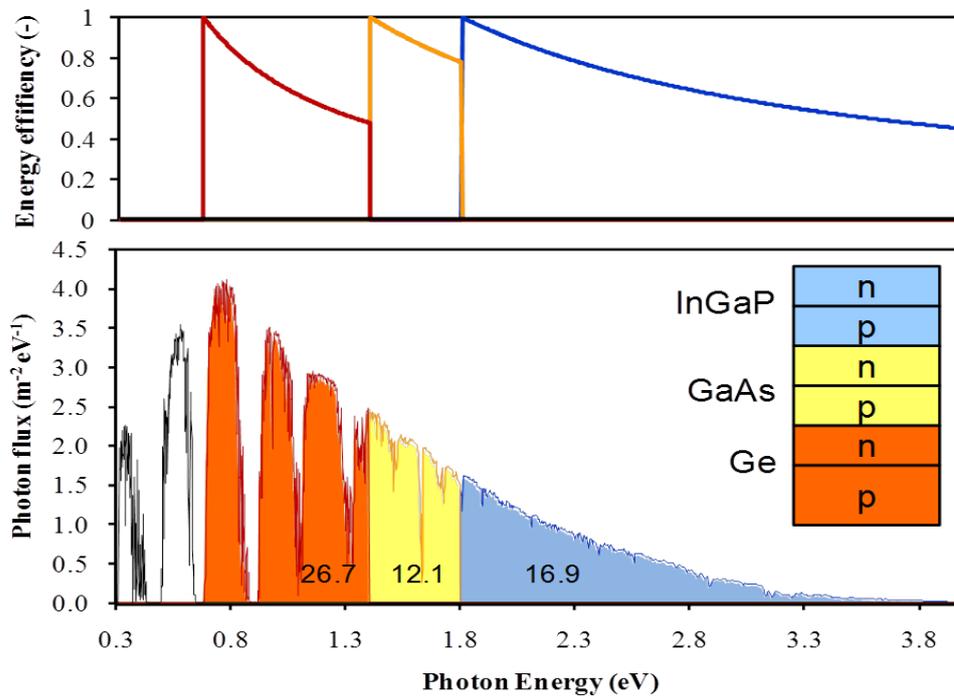


図 1-5 各セルの量子効率、光量子束密度と太陽光スペクトル

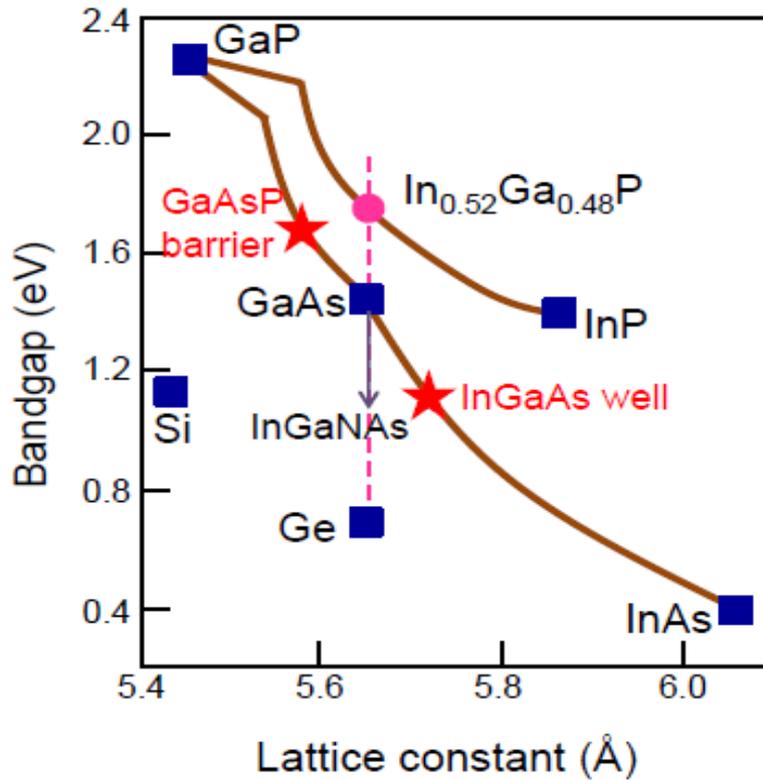


図 1-6 半導体材料のバンドギャップと格子定数

1-1-1 量子井戸太陽電池

量子井戸太陽電池は、1990年に K. Barnham 等により提案された¹⁻⁷⁾もので、図 1-7 に示すように、太陽電池の吸収層(*p-n* 接合界面)に半導体多重量子井戸構造を挿入したものである。2007年には Imperial College の研究グループが従来型の InGaP/GaAs 二接合タンデムセルにおいて、GaAs サブセル中に InGaAs/GaAsP 系の歪補償多重量子井戸構造を導入した構造で、変換効率 30.7%(AM1.5、54 倍集光)¹⁻⁸⁾を達成している。この量子井戸挿入によって、光吸収波長制御が可能となり太陽光スペクトルとの整合性の向上が見込まれる。量子井戸層内で発生した光励起キャリアは熱励起により外部にとり出す事ができ、吸収帯の長波長化が可能となることで短絡電流(I_{sc})の増加が見込まれる。しかしながら、課題としてヘテロ界面での欠陥による再結合や量子井戸挿入により形成されるサ

ブバンドが捕獲準位や再結合中心となり、開放端電圧(V_{oc})や曲線因子(FF)の減少などにより、従来型のセルと比較して十分な特性改善が得られず、量子井戸挿入の優位性を示すには至っていない点が挙げられる。この新概念太陽電池を前述の三接合格子整合系太陽電池のミドルセルに挿入することで、理論的に集光動作で変換効率 50%以上が可能とされ、現在はその理論の実証に向けた研究段階にある。図 1-7 に示すような複雑なキャリア輸送であるセルの PV 性能を評価するには多様な測定法を駆使して、評価解析を行う必要がある。

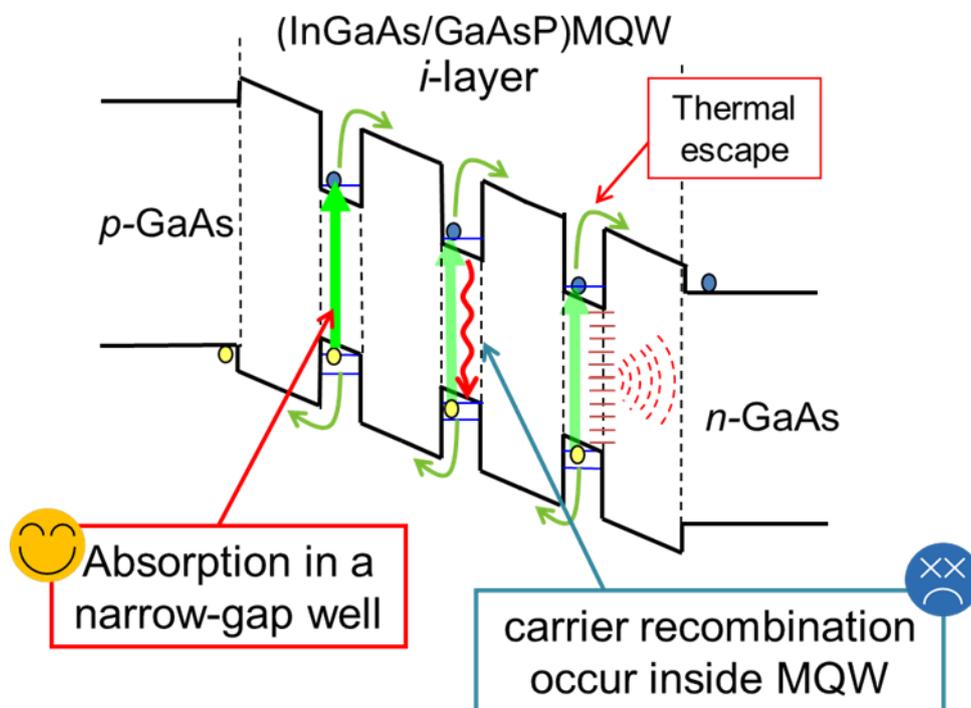


図 1-7 量子井戸太陽電池のキャリア輸送モデル

1-1-2 超格子太陽電池

量子井戸太陽電池の課題として従来の太陽電池より V_{oc} が低下するという課題が挙げられる。解決策として井戸層と障壁層の界面に緩和層を挿入して実効的なエネルギー

障壁を小さくする階段型ポテンシャル化¹⁻⁹⁾が挙げられる。障壁層を薄くすると量子井戸から染み出した電子の波動関数同士が重なり、その結果障壁層を貫通したエネルギー幅をもつミニバンドを形成する。これを超格子(Super-lattice: SL)といいこの SL を MQW の代わり挿入した超格子太陽電池¹⁻¹⁰⁻¹²⁾も考案されている。図 1-8 に示すように SL 化させることによって光励起されたキャリアはトンネル輸送により効率的に QW 外に取り出すことが可能となり V_{oc} 減少を抑制することが可能となる。ただしはトンネル輸送が適切に起きる最適な障壁層の厚さ、及び、ミニバンド幅の条件だしが必要である。現状では、障壁層を薄くすることによって、VOC が改善された報告があるものの実際にどれくらいの厚さのミニバンドが形成されているのかは明確になっていない。

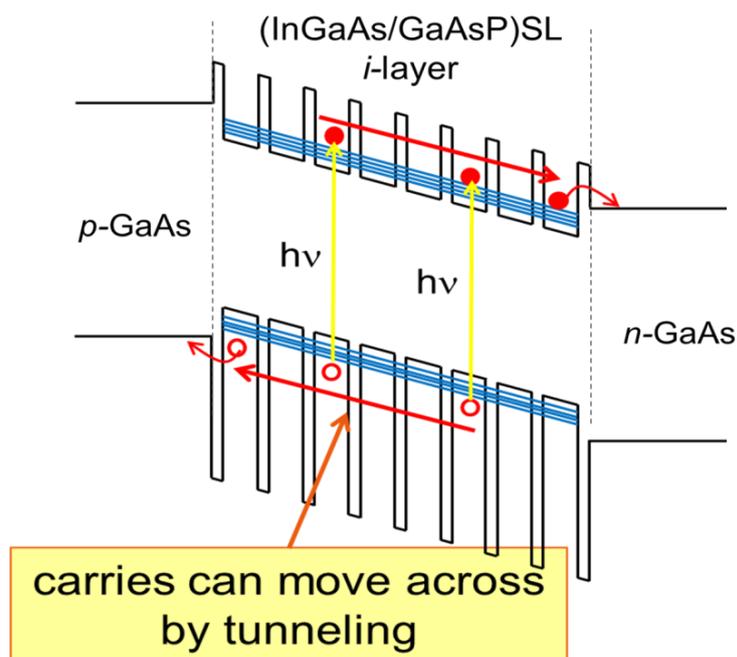


図 1-8 超格子太陽電池のキャリア輸送モデル

1-2 本研究の概要と論文の構成

現在、変換効率向上を目的とした量子井戸構造太陽電池の研究開発として超格子化や、各層間に多様な緩和層の挿入、階段型ポテンシャル化等、最適な量子井戸構造の探索、GaAs 太陽電池の変換効率向上にどれくらい寄与するかを、様々な条件でセル試作及び、評価研究が行われてきた^{1-13, 1-14)}。量子井戸太陽電池は、バンドギャップの小さな材料(井戸層)と大きな材料(障壁層)を交互に積層した構造であり、量子井戸内で形成された準位での光吸収が起こるため、量子準位内で発生した光励起キャリアを熱励起により外部に取り出す事ができる。これにより吸収帯の長波長化が可能となり、多接合型太陽電池におけるミドルセルの短絡電流の増加が期待される。しかしながら、従来型の太陽電池と比べると、井戸内で発生したキャリアが熱励起することやpn接合界面において量子井戸が捕獲準位になることから、量子井戸太陽電池のキャリア輸送プロセスは非常に複雑になっている。また、量子井戸の積層に伴う歪の限界により転位が起こるなど、未だ十分な特性改善が得られていないというのが現状である。このような複雑な構造を持つ量子井戸太陽電池に対して、I-V測定や透過吸光度測定などの従来の評価方法では、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。量子井戸太陽電池のキャリアの動的振る舞いを議論する為に、量子井戸内で生成された光励起キャリアの三つの緩和過程(Ⅰ)熱励起過程、(Ⅱ)非発光過程、(Ⅲ)発光再結合過程を直接測定することを試みた。これら3つの緩和過程は、表面光起電力(Surface Photo Voltage :SPV)法、圧電素子光熱変換分光(Piezoelectric Photo Thermal : PPT)法、フォトルミネッセンス(Photoluminescence : PL)法で検出することができる。図1-9に量子井戸内で生成された光励起キャリアの緩和過程と対応する測定法を示す。そして我々は、異なる積層数のⅢ-V族化合物半導体量子井戸構造をGaAs太陽電池吸収層に挿入したInGaAs/GaAsP歪補償量子井戸太陽電池に対して、これらの3つの測定法を併せて

適用することで、光励起したキャリアの非発光再結合や発光再結合、表面に蓄積したキャリアによるポテンシャルの変化等を測定し、光励起キャリアの輸送過程を解析し、量子井戸挿入の有用性について議論する。また、図 1-10 には超格子構造と量子井戸構造の状態密度を示す。このように超格子構造の状態密度はミニバンド形成によって階段状から曲線斜面状に形状が変化する。この状態密度の形状によって、材料の吸収係数や各量子閉じ込め準位に付随する励起子吸収の束縛エネルギーが変化することが理解できる。そこで我々はこの状態密度の形状に注目した。障壁層が十分厚くトンネル確率が 0.1% 以下の量子井戸太陽電池試料とトンネル確率が 10% 以上の超格子太陽電池材料に対して状態密度の特異点を検出する光変調反射分光(Photo-reflectance: PR)法と前述の検出する PPT 法を合わせて適用させて超格子材料におけるミニバンド形成の調査を実施した。

本論文はその成果をとりまとめたもので、全文 6 章よりなる。

第 1 章は序論である。第 2 章には本測定に用いた PPT 法及び SPV 法、PL 法、PR 法の測定の特徴とその測定装置、測定に用いた試料について記述している。また、第 3 章で期待される InGaAs/GaAsP 歪補償量子井戸試料の量子閉じ込めエネルギー計算値の算出について記述する。第 4 章は SPV、PPT、PL 測定結果と温度依存性から算出した活性化エネルギーの積層数依存性から、量子井戸挿入による影響や積層数変化による影響について考察する。第 5 章では超格子太陽電池試料の PR、PPT 測定の結果からミニバンド形成について記述する。最後に第 6 章は結論である。

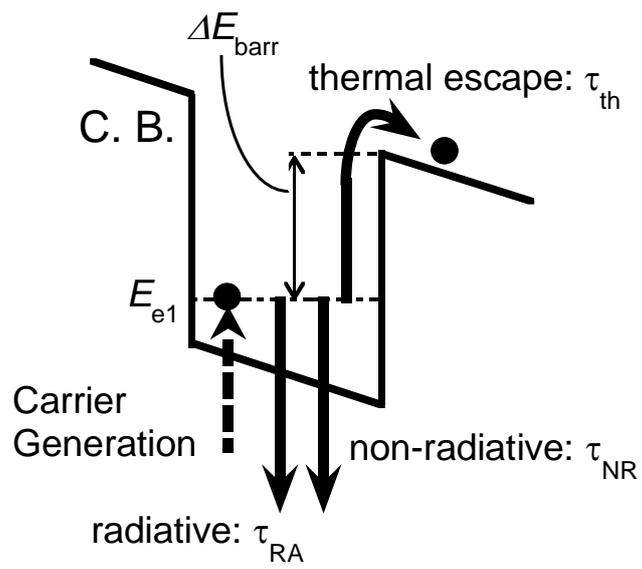


図 1-9 量子井戸内の光励起キャリアの緩和過程

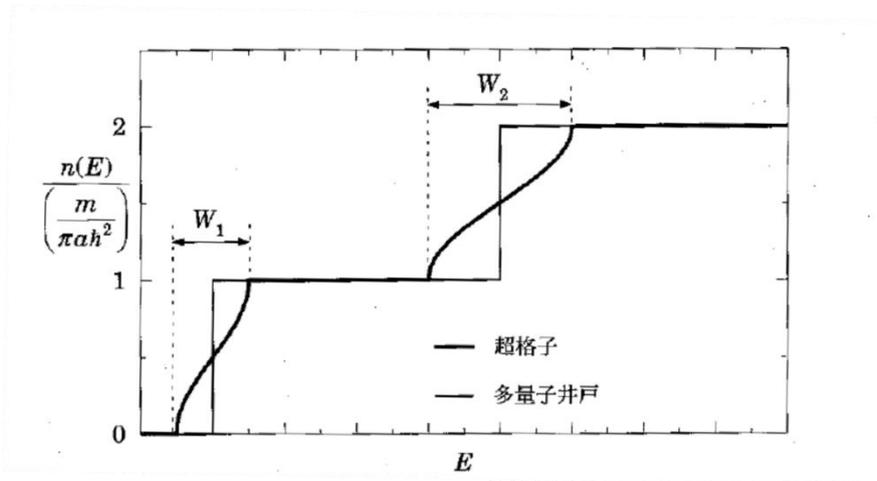


図 1-10 超格子と量子井戸の状態密度の比較

第一章参考文献

- 1-1) WBGU (German Advisory Council on Global Change), ‘‘World in Transition – Towards Sustainable Energy Systems’’, ISBN 1-85383-8882-9, (Earthscan, London, 2003).
- 1-2) A. Goetzberger, J. Luther and G. Willeke, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 74, 1 (2004).
- 1-3) M. Yamaguchi, Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, (WIP, Munich, 2004) x1.
- 1-4) NREL, Research Cell Efficiency Records, Solar Junction (2012).
- 1-5) 小長井誠, 太陽電池の基礎と応用, 培風館.
- 1-6) A. Goetzberger, J. Luther and G. Willeke, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 74, 1 (2004).
- 1-7) K. W. J. Barnham, G. Duggan, ‘‘A new approach to high-efficiency multi-band-gap solar cell’’, *J. Appl. Phys.*, 67, 3490-3493(1990).
- 1-8) A. Ioannides, T.N.D. Tibbits, J. P. Connolly, D. B. Bushnell, K. W. J. Barham, C. Calder, G. Hill, J. S Roberts, G. Smekens, J. Van Begin, ‘‘*Advance in strain Balanced Quantum Well Tandem Solar Cell*’’, Proc. 22nd European photovoltaic Solar Energy Conference (22nd EU-PVSEC), 221-224 (2007).
- 1-9) Y. Wen, M. Sugiyama, et. al., Proc. of 37th IEEE PVSC, Washington D. C., (2011).
- 1-10) Y. P. Wang, K. Watanabe, Y. Wen, M. Sugiyama, and Y. Nakano, *Appl. Phys. Express* **5**, 052301 (2012).
- 1-11) Y. P. Wang, S. J. Ma, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, *J. Cryst. Growth* **352**, 194 (2012).
- 1-12) S. J. Ma, Y. Wang, H. Sodabanlu, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, *J. Cryst. Growth* **370**, 157 (2013).
- 1-13) A. Alemu, J. A. H. Coaquira and A. Freundlich, ‘‘Dependence of device performance on carrier escape sequence in multiquantum-well p-i-n solar cells’’, *J. Appl. Phys.*, 99, 084506, (1990).
- 1-14) N. J. Ekins-Daukes, J. M. Barnes, K. W. J. Barnham, J. P. Connolly, M. Mazzer, J. C. Clark, R. Grey, G. Hill, M. A. Pate and J. S. Roberts, ‘‘Strained and strain-balanced quantum well devices for high-efficiency tandem solar cells’’, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68, 71-87 (2001).

CHAPTER 2

実験方法

2.1 圧電素子光熱変換分光(PPT)法の特徴

半導体に、そのバンドギャップ E_g よりもエネルギーの高い強度変調光を照射すると自由電子が生じる。それらの光学的に励起された電子のエネルギーは、発光または非発光再結合過程を通して基底状態に緩和される。輻射再結合からの放射光は光検出器で検出される。この技術はフォトルミネッセンス(PL)としてよく知られている。一方、非輻射再結合はサンプル中に熱を発生する。その発生した熱は、熱波または弾性波としてサンプル中を伝播する。それらは、従来の光音響技術でのマイクロフォン(MPA)¹¹⁾または圧電性の光音響(PPA)技術での圧電素子によって検出される。現在の PPT 法の理論は圧電素子光音響分光法(PPAS)の理論に基づいているので、我々は、まず、ここで PPAS の理論について簡潔に記述する。

初めに PPA 技術が提案されたとき、PPA スペクトルの理論解析の目的で多くの試みがなされた。以下に PPAS 理論の典型的な例を少し示す。第一に、Jackson と Amer¹²⁾によって提案された最先端の理論を導入する。今後これを“J - A モデル”と呼ぶ。図 1. に J - A モデルについての基本的な概念を示す。サンプルに光が照射されたとき、照射された部分の温度が上昇し、その部分の膨張を引き起こす。吸収が小さいとき、中央の照射部分の膨張は、サンプルの両表面の一樣な膨張を引き起こす [図 3.2(a)]。吸収が大きいとき、照射部分で発生した熱はサンプル内で減衰する [図 3.2(b)]。その結果、サンプルの照射面である表面は、裏面に対して大きく膨張し、サンプルの歪を起す原因となる。この歪によって裏面は圧縮され、これを圧電素子、例えば PZT で検出する。

御子柴等は、PPAS における J - A モデルを拡張した。図 2 に、御子柴による過剰光励起キャリアの緩和過程の概略図を示す(以後、圧電モデルと呼ぶ¹³⁾。過剰キャリアは、サンプルのバンドギャップよりも大きなエネルギーを持つ光子によって励起される [プロセス①]。それらの過剰キャリアは、結晶格子へのエネルギー E_T により 10^{-12}s (10ps) の間に伝導帯(C.B.)の底に緩和される [プロセス②]。その後、キャリアはサンプル内を拡散し [プロセス③]、その結果エネルギー E_{nr} を放出して非輻射再結合する[プロセス④]。この圧電モデルは、J - A モデルに図 2 中のプロセス②と③を加えたものである。図 2 中のプロセス②と③の 2 つを加えることは、御子柴等によって提案された圧電モデルで説明される。

2.2 表面光起電力(SPV)法の特徴

バンドギャップ以上の光子エネルギーを持つ光を照射すると半導体中に電子・正孔対が生成され、ポテンシャル障壁によって拡散しその電子・正孔対が空間電荷を形成する。それにより新たなポテンシャルが発生し、バンドの曲がりが増加する。この表面光起電力(Surface Photovoltage Spectroscopy : SPV)効果は、Brattain によって報告され 26)、SPV 法は、光励起キャリアの表面蓄積によるポテンシャルの変化を検出する手法である。SPV 法は、バルクや薄膜半導体のみならずヘテロ構造、量子井戸構造、量子ドット、超格子といった複雑な構造をもつサンプルの電子状態を研究するのに用いられる。SPV 法は、非破壊測定であり高感度な測定法である。

SPV 法の検出原理を n-type 半導体を例に挙げて図 2-2 に示す。半導体表面のバンド構造はバルク内部とは異なり、必ず表面準位が発生し、この半導体が n-type か p-type かによって、半導体表面近傍ではバンドの曲がり方が異なる。図 2-4 は n-type 半導体の場合で、フェルミレベル(EF)はバルクでは伝導体の下に付随して存在し、表面ではバーディーンらの示すようにバンドギャップの 1/3 の位置にピンニングされている。n-type 半導体の場合は表面準位に電子が捕獲されると負に帯電するため、半導体中の正孔が引き寄せられ、表面のバンドが上方向へ曲がる。その結果 n-type 半導体は電子に対してショットキー障壁となるような表面ポテンシャルが形成される。一方、p-type 半導体の場合は、表面準位に正孔が捕獲されると正に帯電するため、表面のバンドが n-type とは逆方向に曲がる。その結果 p-type の場合は、n-type とは逆に正孔に対してショットキー障壁となるようなポテンシャル障壁が形成される。

図 2-4 に n-type 半導体における SPV の発生メカニズムの模式図を示す。

図 2-2 で示すようにサンプルに断続光を照射すると、光吸収によって生成された電子・正孔対がポテンシャル障壁で分離し、電子はサンプル内部へ正孔はサンプル表面側へとそれぞれ逆の方法へドリフトする。表面へドリフトした正孔が再結合せずに蓄積されると表面のキャリア濃度が増加するためフェルミエネルギーは価電子帯(EV)へ近づき、これにより表面ポテンシャルが減少する。本研究において透明電極の ITO(スズ添加酸化インジウム)と接地電極(本研究ではクライオスタットのコールドフィンガー)を用いて測定し、その電位差を SPV 信号として取り出す。

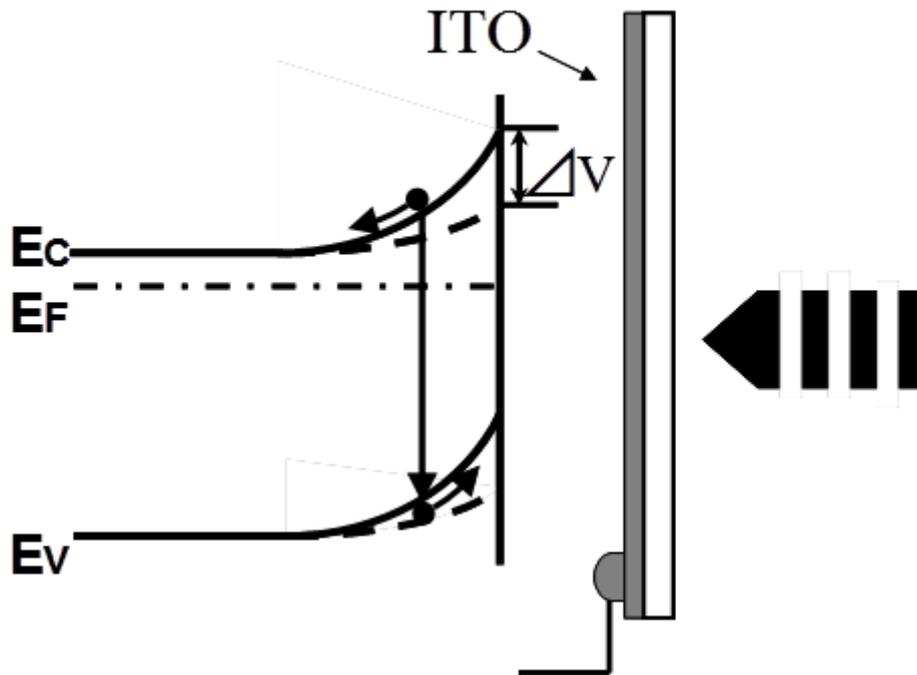


図 2-2 SPV 法による表面ポテンシャルの変化の検出原理

2.3 PPT 及び SPV 測定装置の概略

PPT 法の実験における装置全体の概略図を図 2-3 に示す。PPT 測定装置は、光源部、チョッパー、分光器、クライオスタット、圧電素子、増幅器（ロックインアンプ）に分類される。

本実験では、光源としてハロゲンランプを用いた。光源によって供給された光はチョッパーによって機械的に断続光にされ、分光器により必要な波長に分光される。このようにして得られた単色光をクライオスタット内の試料表面に照射する。試料が断続光を吸収した結果、非輻射再結合によって熱弾性波が発生する。この熱弾性波が試料内部を伝播し試料の裏面に取り付けられた圧電素子 PZT によって電気信号として検出される。ロックインアンプでは送られてきた電気信号のうち断続周波数に同期した周波数成分のみが増幅され、パーソナルコンピュータで処理される。この最終的な信号を PPT 信号とする。以下、各部について説明する。

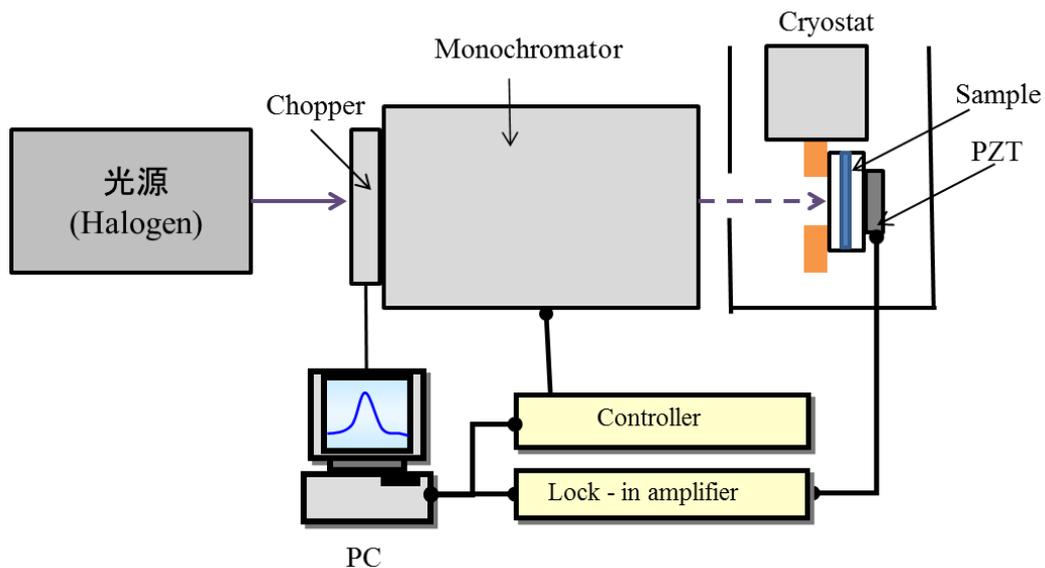


図 2-3 PPT 実験装置概要図

2.3.1 光源部

光源には、連続スペクトル光源（ハロゲンランプ等）を使う方法とレーザーを使う方法とがあるが、本実験には、波長領域の広いハロゲンランプ（日本分光社製 SO-H300:300W 強制空冷型）を使用した。光の強度を一定に保つために定電流電源（日本分光社製 PS-H300）を用い、電流値を 12A、電圧値を 23V に設定する電流制御状態で実験を行った。また、光源を安定させるために、電源を入れて約 30 分後に実験を開始した。

2.3.2 チョッパー

PPT 法では、強度変調された光が必要なので、連続スペクトル光源を用いる場合には、チョッパー等で断続光をつくる必要がある。チョッパーは等間隔に孔の空いた円盤を回転させる構造になっており、孔の数と回転速度を変えることで、さまざまな周波数の断続光が得られる。また、チョッパーにはフォトダイオードがついており、これが断続光と同期した電気信号を作り出し、ロックインアンプへの参照信号となる。

我々が用いたチョッパー（NF 回路設計ブロック社製 5584A:機械式、4～4000Hz で連続可変）は、2つの孔があり、それぞれ、4～400Hz（INNER）、40～4000Hz（OUTER）の間で周波数を変えられるものである。本実験では、100Hz の断続周波数で行った。

2.3.3 分光器

分光器は、連続スペクトル光を単色光に分光する機器である。PPT 法では、測定感度は光の強度に比例するから、分光器も多少の分解能を犠牲にしても

明るいのものが必要である。我々が用いた分光器は、回折格子分光器（日本分光社製 CT-50C）であり、これで得られる分解能は、格子定数（グレーティング）とスリット幅等によって変化する。分光器の詳細な仕用は、表 2-1 に示す。

表 2-1 仕様 CT-50C 型モノクロメーター

焦点距離	500mm
明るさ	f=5.3 (マスクを入れた場合 8.5)
グレーティング	1200 本/mm
グレーティング有効面	52×52mm
スリット	幅 0~4mm
	高 1~20mm
フィルター	390~1200nm までの波長に対応
波長駆動装置	パルスモーター内蔵

2.3.4 PZT

PPTS 法では、検出器として圧電素子を用いる。圧電素子には、LH（硫酸リチウム）、ADP（第一リン酸アンモン）などのさまざまな種類のものがあるが、本実験では PZT（ $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ ジルコン-チタン酸鉛系セラミックス）を用いた。この PZT は、直径 5mm、厚さ 0.15mm の円盤状のものであり、これを銀ペーストを用いて試料に接着させた。

PZT の特徴

-
- ・圧電係数が大きい
 - ・真空中でも使用できる。
 - ・キュリー点が高く（約 350°C）、高温まで使用可能である。
 - ・キュリー点以下に転位点が無いので、温度係数が小さい
 - ・応答周波数帯域が広い（~10MHz）
 - ・温度の変化及び時間経過に対して安定である。
 - ・任意分極方向の素子が得られ、機械加工に優れているので、任意の形状、寸法のものが作製できる。
-

2.3.5 ロックインアンプ

ロックインアンプ (EG&G 社製 model-7265) は、繰り返される入力信号の搬送周波数 (チョッパーによる変調周波数) 近くに含まれる成分を透過的にゼロ周波数を中心として、きわめて狭い雑音領域で出力させることにより、S/N 比の改善を図る増幅器である。入力信号は、同調増幅器で帯域幅を狭められ、同調整流器に送られる。参照信号 (ここではチョッパーからの信号) は、それと同一周波数で、しかも一定の位相関係を持った信号成分を検出するために、位相回路により適当な位相関係に設定され同調整流器に入力される。同調整流器からの出力は、S/N 比を上げるため更に透過雑音領域の狭い RC 低域フィルタに送られ、直流信号として出力される。ロックインアンプを用いることにより、PPT 信号の S/N 比を極めて良く増幅できるだけでなく、光の変調信号と検出される PPT 信号との間の位相のずれも検出される。

2.3.6 クライオスタット

PPT 法は、試料と圧電素子を適当なカップリング剤で接着させるだけで信号の測定が可能になるので、測定セルを特別必要とするわけではない。しかし、真空状態により低温測定を可能とするため、また信号測定の際の雑音 (バックグラウンド) の原因となる空気振動などを防ぐために、セルとしてクライオスタット (OXFORD 社製 Optistat DN-V : 液体窒素注入熱伝導冷却型) を用いた。クライオスタットは二重になった円筒状の金属で、外筒で外部と遮断されていて、内筒の下に試料取り付け部がある。また円筒下部に光を取り入れる窓があり、そこから断続光を照射する。実験時は内筒を真空状態にした後、液体窒素や液体ヘリウム等をいれて温度調節を行なう。信号測定用と熱電対用のコードは内部に通し上部のコネクターで外部と接続した。試料取り付けの概略図

を図 2-4 に示す。

2.3.7 信号処理部

PPTS 信号の記録及び各機種のコントロールにはパーソナルコンピュータを使用した。まずパーソナルコンピュータから波長駆動装置へ信号を送り波長を変化させた。そしてロックインアンプに送られてきた電気信号のうち断続周波数に同期した周波数成分のみが増幅され、PPTS 信号として出力される。出力された PPTS 信号はパーソナルコンピュータに送られ、ハードディスクに記録された。また測定すると同時に PPTS 信号をグラフ化していき、実験がうまく進行しているかを確認できるようにした。

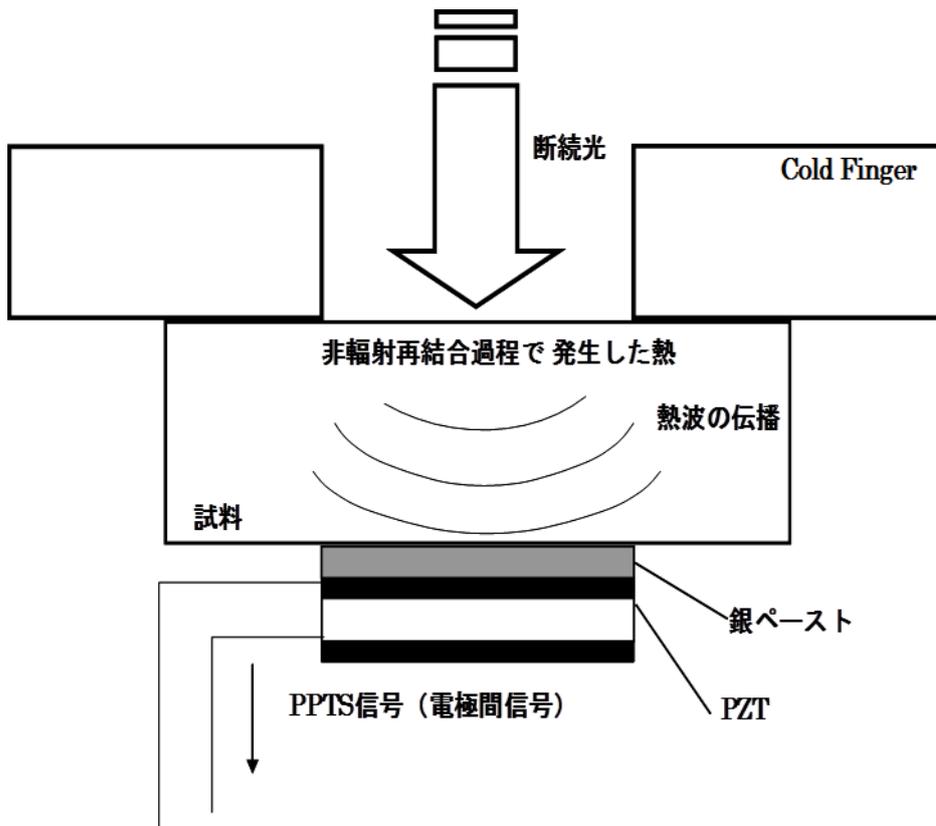


図 2-4 試料取り付け概略

2.4 レーザー変調反射分光(PR)法の特徴

フォトリフレクタンス(PR)法は反射分光法の一つであり、物質に光を当ててその反射率のスペクトル(波長依存性)を測定することにより、物質のエネルギーバンド構造を知る方法である。このような測定は一般的にはエレクトロリフレクタンス法が知られている。電場変調分光(ER)法は電場印加によりエネルギーバンドを一定の周期で変調してその反射率の変化を測定する手法である。試料に電界変調すると、電場のない場合に比べ臨界点付近で誘電関数が変化し、結果反射率も変化する。変調による変化は元の反射率の微分形で現れるので、反射率の急激に変化する波長、すなわちエネルギーバンドにおけるバンドギャップや離散化準位が明確にピークとしてスペクトルに現れるとともに、余計なバックグラウンドノイズも除去される。また通常の反射率測定では室温ではブロードニング(スペクトルの広がり)により変化がなだらかになるが、エレクトロリフレクタンス分光法ではスペクトルが微分形になるため、ブロードニングにより埋もれた情報も得ることができバンド構造の情報を得ることができる^{2-x, 2-x}。一方、PR法は電場印加ではなく、断続化されたレーザーによって変調を行い、それによる反射率の変調成分を検出する分光法である。主な利点として変調をレーザーで行うため電極を必要とせず非破壊、非接触で測定可能であり、広い温度範囲での測定が可能である。近年は材料の多様化および薄膜化によって良質なオーミック電極の形成が困難であり、また、試料全体に渡る均一な電場印加が難しい。このように従来のER法の適用が困難な試料に対しては、このPR法の適用が望ましい。またフォトリフレクタンス分光法は試料にレーザーを照射した際キャリアの励起、再結合により生じる発光を観測することで同時にフォトルミネッセンスも測定することができる。

PR 分光法の変調原理を、p 型半導体を例に説明する。p 型半導体にバンドギャップより大きい光子エネルギーをもつレーザーを照射すると、レーザー光は半導体に吸収され、伝導帯と価電子帯中に自由キャリア(電子と正孔)が生成される。光吸収によってレーザー光は表面からの試料深さ方向に従って指数関数的に減少し、これに対応して自由キャリアはレーザー光照射表面側で多く形成される。フェルミ準位(E_f)とは電子の存在確率が 2 分の 1 のエネルギー位置であるため、電子濃度が大きいレーザー光照射面(図 2-5 中右側)では E_f が上昇し伝導帯に近づき n 型のように振る舞う。一方、レーザー光照射反対面(図 2-5 中左側)では自由キャリアの生成が無いことから E_f の位置は変化せず、元の p 型のままである。結果として、レーザー光照射面とその反対面との間でポテンシャルに差が生じ、図 2.1 に示すようにバンドが傾く(内部電界の発生)。内部電界が生じれば、ER 法と同様に誘電率が変化し、反射率も変化する。

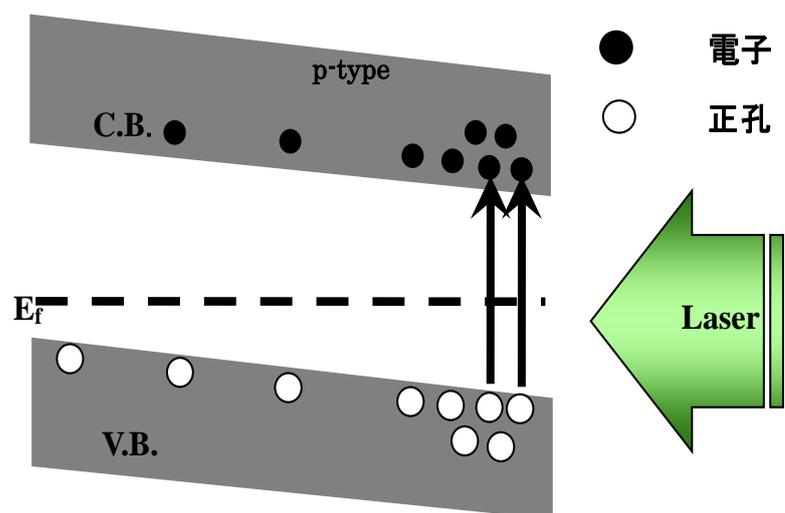


図 2-5 PR 分光法の変調原理

数 mW 程度のレーザー光強度による弱励起時の PR スペクトルは ER スペクトルと等価であることが知られており、その解析には通常に Aspnes の 3 次微分式(式(2.0))を用いる。

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \sum \left\{ c_i \exp(j\theta_i) \times (E - E_{crit} + j\Gamma_i)^{-n} \right\} \quad (2.0)$$

しかし、位相の影響を大きく受け、フィッティングが困難という問題があるので、解析法について、次節では詳しく説明する。

2.5 Kramers-Kronig 変換

PR スペクトルよりバンドギャップを得るための一般的な方法に、Aspnes' third derivative functional form (TDFE)でフィッティングする方法がある。しかし、位相の影響を大きく受け、フィッティングが困難という問題がある。そこで、我々はPR スペクトルを Kramers-Kronig 変換を用いることによって、位相に関係のない単純な正単一ピークの‘疑似ローレンツ関数’へ変換して、ピーク位置より E_{crit} を求める。

ここで、Kramers-Kronig 関係式について、

周波数応答関数 $H(\omega) = H_R(\omega) + iH_I(\omega)$ に対し、Kramers-Kronig 関係式を適応させると、

$$H_R(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H_I(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.1)$$

$$H_I(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H_R(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.2)$$

と表せる。P はコーシーの主値 (積分の主要部) をとることを示す。これらの式に対し、正の周波数のみを考えると、式(5.2.1)、(5.2.2)は

$$H_R(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\omega' H_I(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.3)$$

$$H_I(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\omega H_R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.4)$$

と表せる。これは、以下に示す要素を満たさなければならない。

- i) 因果関係 刺激よりも前に応答は起こらない。
- ii) 線形性 入出力が線形である。
- iii) 安定性 系は安定している。
- iv) 有限性 実部及び虚部は $\omega=0$ と $\omega=\infty$ で有限でなければならない。

さらに、式(2.3)、(2.4)は有限差分法を用いて、以下の式(2.5)、(2.6)のような近似式に変換できる。

$$H_R(\omega) = \frac{2}{\pi} \sum \frac{\omega' H_I(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \Delta\omega' \quad (2.5)$$

$$H_I(\omega) = -\frac{2}{\pi} \sum \frac{\omega H_R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \Delta\omega' \quad (2.6)$$

そして、絶対値スペクトル(modulus spectrum)の導出する。

本来 PR スペクトルは、複素数として

$$\frac{\Delta R(E)}{R(E)} = \left\{ \frac{C e^{i\theta}}{\{(E - E_g) + i\Gamma\}^n} \right\}$$

と得られる。この時、 E は測定時の Photon energy (eV) である。しかし、実験結果として得られるのは、実部のみの

$$\frac{\Delta R(E)}{R(E)} = \text{Re} \left\{ \frac{C e^{i\theta}}{\{(E - E_g) + i\Gamma\}^n} \right\}$$

である。そこで、PR スペクトルの絶対値スペクトル $M(E)$ を、

$$M(E) = \left| \frac{C e^{i\theta}}{\{(E - E_g) + i\Gamma\}^n} \right|$$

とおく。すると $M(E)$ は、

$$M(E) = \left[\left(\frac{\Delta R(E)}{R(E)} \right)^2 + I(E)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

という複素数の絶対値の式で表せる。虚部である $I(E)$ は、Kramers-Kronig 関係式より求めることができ、式(2.3)、(2.4)を用いて以下のように示すことができる。

$$H_R(E) = \frac{\Delta R(E)}{R(E)}$$

$$H_I(E) = I(E) = -\frac{2E}{\pi} \int_0^\infty \frac{\Delta R(E')}{R(E')} \frac{1}{E'^2 - E^2} dE' \quad (2.8)$$

実際の測定結果より、式(2.8)は有限の範囲になるため、式(2.6)を用いて近似を行うと

$$I(E_k) = -\frac{2E_k \Delta E}{\pi} \sum_{j=1}^N \left(\frac{\Delta R}{R} \right)_j \frac{1}{E_j^2 - E_k^2} \quad (2.9)$$

となり、 $I(E)$ が求まる。この時の各パラメータを表 2-2 に示す。式(2.9)を式(2.7)に代入することで絶対値スペクトル $M(E)$ を求めることができる。図 2-6 には 4.5K での GaAs の PR スペクトル及び、PR modulus スペクトルを示す。図に示すように PR modulus スペクトルでは遷移エネルギー(バンドギャップ)はスペクトルのピークとなる。

表 2-2: 式(2.9)の各パラメータ

E_k	求める I の Photon energy
ΔE	Photon energy の刻み幅
j	Photon energy のデータ番号
N	全データ数

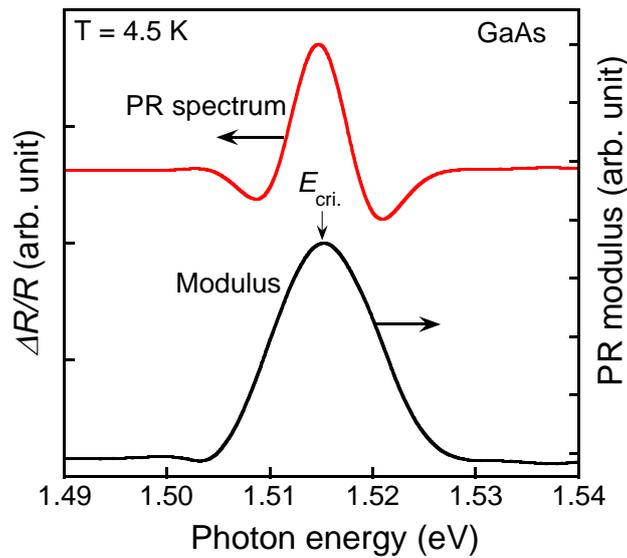


図 2-6 GaAs の PR 及び PRmodulus スペクトル

2-6 フォトルミネッセンス(PL)法の特徴

半導体に E_g 以上のエネルギーを与えるとそのエネルギーは吸収され、電子と正孔がそれぞれ伝導帯と価電子帯に励起される。この電子と正孔が再結合して基底状態に戻る際に、エネルギーを発光という形で外部に放出する現象をルミネッセンス (Luminescence) という。特に光によって電子・正孔を励起した場合をフォトルミネッセンスという。他に励起源に電子線を用いたカソードルミネッセンス (Cathode-luminescence、CL) や電流を用いたエレクトロルミネッセンス (Electro-luminescence、EL) がある。

低温において PL を測定すると、光子エネルギーが E_g とは一致しない発光が見られる。これは、不純物や欠陥によってバンドギャップ中に形成された準位を介した再結合であると考えられる。このように、PL 法では、半導体結晶中に存在する不純物、欠陥が与える影響を高感度に検出することができる。また、PL 法は、光を試料に照射し、試料から発光を測定する手法のため、電極蒸着のような試料に施す処理はないという特徴があり、半導体のエネルギー帯構造の評価法として広く用いられている。

半導体では、次のようなさまざまな発光再結合過程がある²⁻⁵⁾。

- (a) バンド間遷移
- (b) 自由励起子発光
- (c) 束縛励起子発光
- (d) 自由電子-中性アクセプター(正孔トラップ)発光
- (e) 自由正孔-中性ドナー(電子トラップ)発光
- (f) ドナー-アクセプター対(donor-acceptor pair, DAP)発光

(a)のバンド間遷移は、伝導帯の電子と価電子帯の正孔との再結合によるため、発光エネルギーは E_g に一致をする。(b)、(c)の励起子とは、伝導帯の電子と価電子帯の正孔がたがいにクーロン力を及ぼし合い、束縛状態をつくっている電子・正孔対のことである。励起子はボーズ統計に従う中性粒子であり、電気伝導に寄与しないが、光学的性質には大きく関与する。励起子は、モット・ワニエ励起子とフレンケル励起子の2種類存在し、普通の共有結合性の強い半導体結晶では、モット・ワニエ励起子である。以後、励起子はモット・ワニエ励起子を指す。励起子発光エネルギーは、励起子の結合エネルギーだけ小さくなる。また励起子は、純度が高く欠陥の少ない結晶でのみ観測されることから、結晶性の評価に用いられることもある。自由励起子とは、励起子が自由に移動できる状態を指す。束縛励起子は、中性アクセプターや中性ドナー、欠陥などに捕獲された励起子のことである。束縛励起子の発光エネルギーは、励起子の結合エネルギーに比べ、束縛エネルギー分さらに小さくなる。(d)、(e)は束縛されているキャリアと自由キャリアとの発光再結合である。この発光エネルギーは束縛エネルギー分だけ小さくなる。(f)の DAP 発光は、ドナーに束縛された電子とアクセプターに束縛された正孔による再結合であり、再結合確率は他の発光過程に比べて高く、多くの半導体中で支配的な発光として観測される。

このように、PL 測定によって、発光エネルギー、スペクトルを調べることによって

半導体内部の不純物、欠陥などを含むエネルギー構造に関する情報を得ることができる。PL スペクトルの温度変化を理解するためには、発光強度やエネルギーの温度依存性を調べる必要がある。バンドギャップ中に存在する局在準位を介した発光の温度上昇による減衰は次のように理解されている²⁻⁶⁾。バンドギャップ中の準位に束縛されたキャリア（励起子）は、束縛エネルギー（励起子結合エネルギー）より大きな熱エネルギーの影響を受けると、バンドへ熱励起される。図 2-7 のように、熱励起されたキャリアは①バンド間遷移、②より低エネルギー側の局在準位もしくは、③非発光再結合中心に束縛され、再結合することが考えられる。これらの過程は、元の状態（キャリアの束縛状態）から見ればすべて非発光再結合であると考えることができる。このことを利用してバンド端を特定することができる。具体的には、ピークの発光強度をアレニウスプロット式⁵⁻³⁾でフィッティングする。

$$I(T) = \frac{I(T=0)}{1 + C \exp(-E_T / kT)} \quad (2.10)$$

ここで、 $I(T=0)$ (I_0) は絶対零度 0 K における発光強度であり、 E_T は非発光再結合過程の活性化エネルギーである。0 K での測定は不可能なため、可能な限りの低温の発光強度を I_0 と同等と仮定する。本実験では、4.6 K が最も低い温度であることから $I(4.6 \text{ K}) = I_0$ とした。

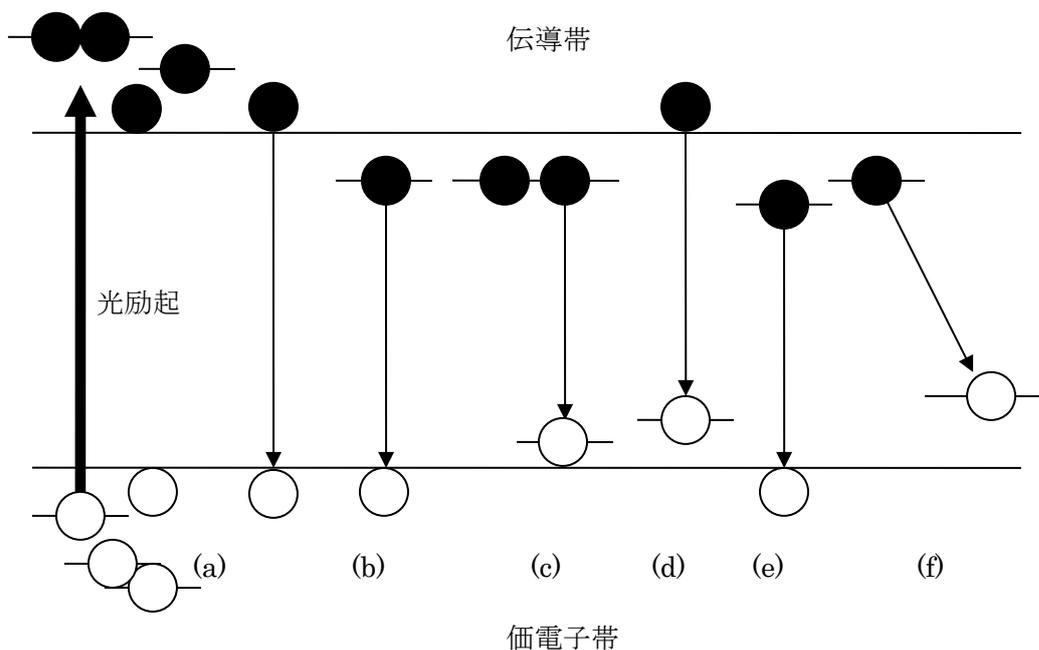


図 2-7 半導体結晶の発光再結合過程

2.6 PR/PL 測定装置の特徴

2.6.1 PR 測定装置の概略

PR 測定における装置全体の概略図を図 2-8 に示す。PR 測定装置は、光源部、励起光部、試料設置部、検出部、信号処理部に分けられる。本実験では、光源としてハロゲンランプを用い、分光器で任意の波長にした光は平凸レンズを組み合わせてクライオスタット内の試料に照射する。反射した光は InGaAs pin フォトダイオードにより検出する。レーザーは Ar⁺レーザーを用い、チョッパーによって機械的に断続光にし、ビームエキスパンダーを介し試料に照射する。このときレーザーの一部が散乱し検出器に入射しないように検出器前に分光器を設置した。交流成分はロックインインプ、直流成分はデジタルマルチメーターによって観測し、PC で処理を行う。分光器は光源部と検出器前の 2ヶ所で使用しているため、以降は区別のために光源部の分光器を分光器②、信号処理部の分光器を分光器①と記載する。

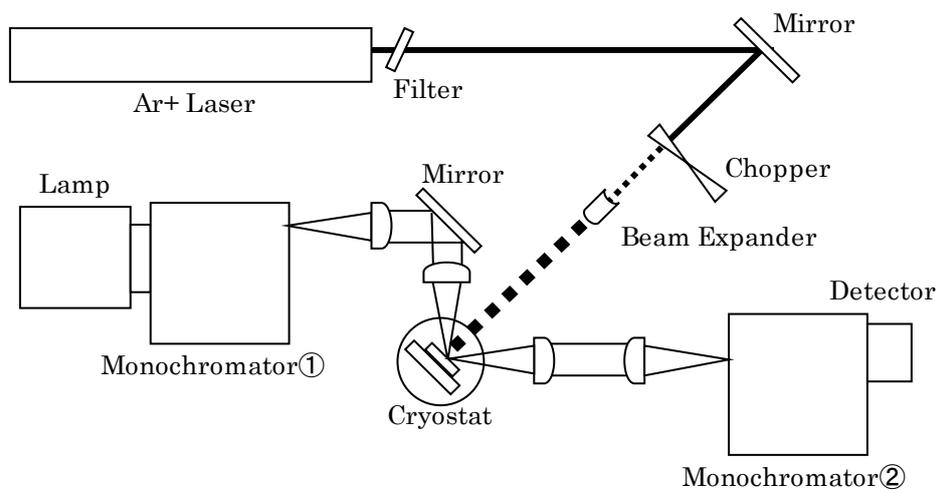


图 2-8 PR 装置概略图

2.6.2 PL 測定装置の概略

PL 測定における装置全体の概略図を図 2-9 に示す。PL 測定装置は、光源、集光レンズ、検出器から構成されている。光源には Ar⁺レーザーを用いた。レーザーは励起された媒質中における光の誘導放出作用を利用して、光を増幅させる装置である。レーザー媒質には、気体、液体、固体がある。媒質に光の誘導放出作用をさせるには、エネルギーの高い状態にある原子や分子の数が、エネルギーの低い状態にある原子や分子の数より多くする必要がある。そのため媒質を強く励起する。気体なら放電により、固体や液体は光により、半導体については電流注入(通電)によりそれぞれ励起される。光源から放出されたレーザーは試料台に取り付けられた試料に照射され、それによって発生した発光成分をレンズによって集光し、検出器に誘導させる。検出器には近赤外線領域光電子増倍管モジュールを用いた。

以下、各部についてそれぞれ説明する。

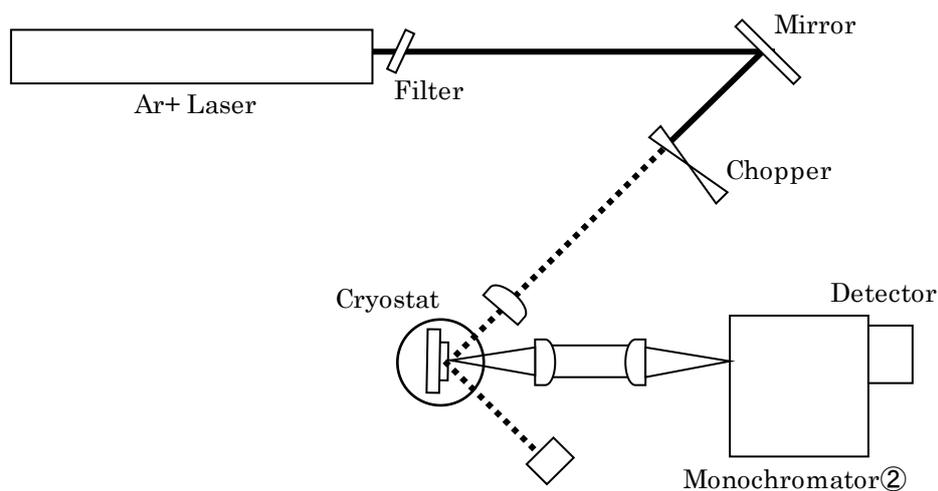


図 2-9 PL 装置概略図

2.6.3 PR 測定装置

2.6.3.1 光源

PR 測定の光源部は光源、分光器①、集光レンズから成る。光源には、波長領域の広いハロゲンランプ（日本分光社製 BPS-H400:400W 強制空冷型）を使用した。定電流電源（日本分光社製 PS-H300）を用い、電流値を 9.2A、電圧値を 23.7V に設定(218W)して実験を行った。また、光源を安定させるために、電源を入れて約 30 分後に実験を開始した。

2.6.3.2 分光器

分光器は、連続スペクトル光を単色光に分光する機器である。フォトリフレクタンス分光法では、測定感度は光の強度に比例するため、分光器も多少の分解能を犠牲にしても明るいものが必要である。我々が用いた分光器は、回折格子分光器（分光計器株式会社製 M25）であり、これで得られる分解能は、格子定数（グレーティング）とスリット幅等によって変化する。分光器①の詳しい仕用は表 2-3 に、分光器②の詳しい使用は表 2-4 に示す。

表 2-3 仕様 M25 型モノクロメーター(分光器①)

焦点距離	250nm
明るさ	f=4.3
グレーティング	1200 本/mm

グレーティング有効面	52×52mm
スリット	幅 0~4mm 高 1~20mm
フィルター	0~1400nm までの波長に対応
波動駆動装置	パルスモーター内臓

表 2-4 使用 M25 型モノクロメーター(分光器②)

焦点距離	250mm
明るさ	f=5.6
グレーティング	1200,600,300 本/mm
グレーティング有効面	52×52mm
スリット	幅 0~4mm 高 1~20mm
フィルター	0~1400nm までの波長に対応
波動駆動装置	パルスモーター内臓

2.6.3.3 励起光源

励起光源部はレーザー、フィルター、ビームエキスパンダーから成る。PR、PL 法両測定ともに励起光として、試料のバンドギャップ以上のエネルギーを照射させるため、波長 488nm の水冷 Ar イオンレーザー (Spectra-Physics Laser2017) を用いた。レーザー口径 1.4mm、発振電源 (Spectra-Physics Laser-2670) は電流値 15A、電圧値 186V に設定し、光源を安定させるために、電源を入れて約 30 分後に実験を開始した。

また励起光の強度を調節するため透過型可変フィルター、固定式 ND フィルターを用いた。透過型可変フィルターはガラス上面にコーティングしたクロム膜の厚さを連続的に変えることにより、出射する光量を制御する。固定式 ND フィルターは光の量を制御する吸収型の ND フィルターであり、波長依存性が小さい。

ビームエキスパンダーはレーザービームを一定の倍率の平行光束に広げる時に使用し、レーザー口径 1.4mm を 5 倍の 6mm まで拡大することができる。本研究で用いたビームエキスパンダーはミラーフォルダーに設置し、微調ネジによりあおりおよび回転方向の微調整を容易に行うことができる。

2.6.3.4 試料設置部

PR、PL 法は試料を試料設置台へ置くだけで信号の測定が可能になるので、測定セルを特別必要とするわけではない。しかし、我々は真空状態を得て温度変化を容易にするために、セルとしてクライオスタット(住友重機械工業株式会社製 RDK-101D)を用いた。クライオスタットは円筒状で、下部は二重のシールドとなっており、中央下部に試料取付け部がある。内シールドは試料取付け部を覆う様な形状をしており、低温測定時にお

ける試料の熱放射を防ぐ。また、光を取り入れる窓が2ヶ所付いており、それぞれレーザー光、ハロゲン光を照射する。外シールドは石英ガラスとなっているため、光の損失防止を目的として、レーザー光や測定光は外シールドに対して垂直方向へ入射する。実験時はシールド内を小型ドライ排気装置(アルバック機工株式会社製 VPT-030)とダイアフラム型ドライ真空ポンプ(アルバック機工株式会社製 DA-15D)を用いて高真空にした後、極低温冷凍装置(住友重機械工業株式会社製 SRDK-101D-A11B)から供給される高圧ヘリウムガスをクライオスタット内部で断熱膨張させることによって温度調節を行う。クライオスタット内の低圧ヘリウムガスは空冷式圧縮機ユニット(住友重機械工業株式会社製 CAN-11B)によって再圧縮され、クライオスタットに供給される。

2.6.3.5 検出部

検出部はフォトダイオードとパワーメーターから成る。PR 測定では、検出器として InGaAs pin フォトダイオードを用いた。また、PL 測定では、検出器として近赤外線領域光電子増倍管モジュールを用いた。

照射ワット数を測定するためレーザーパワーメーター (Coherent Field Max-TO) を用いる。レーザーパワーメーターは以下の2つがあるが、本研究では低ワット数のため (LM-2 VIS/OP-2VIS) を用い、レーザー光路に垂直に設置しワット数を測定した。

表 2-5 仕様 パワーメーター

	LM-2 VIS/OP-2VIS	PM10
波長レンジ (μm)	0.4~1.06	0.19~11
パワーレンジ	10nmW~50mW	10mW~10W
分解能 (nW)	1	1
センサーの直径 (mm)	7.9	19

2.6.3.6 信号処理部

信号処理部はロックインアンプ、チョッパー、デジタルマルチメーター、PC から成る。反射光の変調成分および発光成分の信号処理にはロックインアンプ（NF 回路設計ブロック社製 model-LI5640）を用いた。ロックインアンプは、繰り返される入力信号の搬送周波数（チョッパーによる変調周波数）近くに含まれる成分を、透過的にゼロ周波数を中心として、きわめて狭い雑音領域で出力させることにより、S/N 比の改善を図る増幅器である。入力信号は、同調増幅器で帯域幅を狭められ、同調整流器に送られる。参照信号（ここではチョッパーからの信号）は、それと同一周波数で、しかも一定の位相関係を持った信号成分を検出するために、位相回路により適当な位相関係に設定され同調整流器に入力される。同調整流器からの出力は、S/N 比を上げるため更に透過雑音領域の狭い RC 低域フィルターに送られ、直流信号として出力される。ロックインアンプを用いることにより、交流信号の S/N 比を極めて良く増幅できるだけでなく、光の変調信号と検出される変調信号との間の位相のずれも検出される。

ロックイン測定では、強度変調された光が必要なので、連続スペクトル光源を用いる場合には、チョッパー等で断続光をつくる必要がある。チョッパーは等間隔に孔の空いた円盤を回転させる構造になっており、孔の数と回転速度を変えることで、さまざまな周波数の断続光が得られる。また、チョッパーにはフォトダイオードがついており、これが断続光と同期した電気信号を作り出し、ロックインアンプへの参照信号となる。我々が用いたチョッパー（NF 回路設計ブロック社製 5584A:機械式、4～4000Hz で連続可変）は、2つの孔があり、それぞれ、4～400Hz（INNER）、40～4000Hz（OUTER）の間で周波数を変えられるものである。本実験では、270Hz の断続周波数で行った。

反射光の直流成分はデジタルマルチメーターで処理した。デジタルマルチメーターは、1台で直流電圧・交流電圧・直流電流・交流電流・を測定することができる回路計であ

る。装置の接続上差動入力ではなく、信号 A のみで測定を行った。主な特徴は以下の通りである。

- ・ 直流電圧測定、直流電流測定の高ダイナミック・レンジ
- ・ 長時間から高速まで自在なサンプリング制御
- ・ GPIB インターフェイスよりパソコンでの制御が可能

PR、PL 信号の記録及び各機種のコントロールには PC を使用した。まず PC から波長駆動装置へ信号を送り波長を変化させた。そしてロックインアンプに送られてきた電気信号のうち断続周波数に同期した周波数成分のみが増幅され、PR、PL 信号として出力される。出力された PR、PL 信号は PC に送られ、ハードディスクに記録された。また測定すると同時に PR、PL 信号をグラフ化していき、実験がうまく進行しているかを確認できるようにした。

第二章 参考文献

- 2-1) 犬石嘉雄：「半導体物理 I」朝倉書店、1977.
- 2-2) 管滋正：「実験物理学講座 8 分光測定」丸善株式会社、1999.
- 2-3) D. E. Aspnes: Surf. Sci. 37, 418, 1973.
- 2-4) A. Sellidj and B. E. Koel: J. Phys. Chem. 97, 10, 076, 1993.
- 2-5) J. I. Pankove, Optical Processes In Semiconductors, Dover, 1971.

CHAPTER 3

PPT 及び SPV 法による InGaAs/GaAsP 歪補償量子井戸太陽電池の

光学吸収プロセスの研究

3-1 量子井戸の物性

はじめに 3 次元の状態密度について説明する。3 次元の箱に粒子が閉じ込められた場合（一辺 L の長さの立法体）の固有値は次式のようなになる

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3-1)$$

n_x, n_y, n_z はそれぞれ自然数である。式(2-1)を変形すると

$$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 E \quad (3-2)$$

となり、等エネルギー面を球と考えると、これは半径

$$\left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 E \right\}^{1/2} \quad (3-3)$$

の球を表している。この球の体積は

$$\frac{1}{8} \times \frac{4}{3} \pi \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 E \right\}^{3/2} \quad (3-4)$$

で与えられる。この式の球の体積は、 E 以下のエネルギーを持つ粒子である。従ってこのエネルギー状態中に収容できる電子の数は

$$2 \times \frac{1}{8} \times \frac{4}{3} \pi \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 E \right\}^{3/2} \quad (3-5)$$

で与えられる。係数 2 は 1 つの固有関数のエネルギー状態にスピンの向きが互いに逆の 2 個の電子が入るためである。

今、エネルギー E 以下に入れる電子数を N とすると

$$N = 2 \times \frac{1}{8} \times \frac{4}{3} \pi \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 E \right\}^{3/2} \quad (3-6)$$

となり、これを E についてとくと

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ 3\pi^2 \left(\frac{N}{L^3}\right) \right\}^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (3-7)$$

となる。ここで $n \equiv N/L^3$ は単位体積当たりの電子数、すなわち電子の状態密度である。求める状態密度を $g(E)$ とすると $g(E)dE$ はエネルギー E と $E+dE$ の間のエネルギーを持つ状態の単位体積当たりの数である。従っていま考えている体系全体にわたって積分すると、体系中の単位体積当たりの電子数になる。すなわち

$$\int g(E)dE = n \quad (3-8)$$

式(2-6)を n についてとき、式(2-8)に代入すると

$$\int g(E)dE = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (3-9)$$

両辺を E について微分して

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (3-10)$$

式(2-10)を $g(E)$ と E との関係を図示すると図 3-1 のような曲線になる。一方、2次元である量子井戸の場合には状態密度は異なる。 L_x が L_y 、 L_z に比べてはるかに小さく L_x のみ量子サイズのオーダーであるとする。この場合電子は、 y 、 z 方向には自由に動くことができる。そこで、 $L_y=L_z=L$ としても一般性は失われない。従って、

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m} \cdot \frac{n_y^2}{L_x^2} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m} \cdot \frac{1}{L^2} (n_y^2 + n_z^2) = E_x + E_{yz} \quad (3-11)$$

となる。 $n_x=1$ と固定し、 n_y 、 n_z が非常に大きい場合を考えると n_x 軸は考えないので、問うエネルギー面は球ではなく円の一部になる。従って

$$N = 2 \times \frac{1}{4} \pi (n_y^2 + n_z^2) = \frac{mL^2}{\hbar^2\pi} E_{yz} \quad (3-12)$$

となる。ここで $E_{xy}=E-E_{(x-1)}$ であるので、

$$n \cdot L_x = \frac{m}{\hbar^2\pi} [E - E_{(x=1)}] \quad (3-13)$$

ここで $n = \frac{N}{L^2 \cdot L_x}$ は、エネルギー E 内に存在することができる電子密度である。

今、エネルギー E から $E+dE$ 間に存在する電子密度、すなわち状態密度 $g(E)$ は

$$\int g_1(E) \cdot dE = n \quad (3-14)$$

から

$$g_1(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{m}{\hbar^2\pi} \cdot \frac{1}{L} \quad (3-15)$$

となり、エネルギーに関係なく $g_1(E)$ は一定となる。同様に $n_x=2, 3, \dots$ に対する状態密度を計算することができる。従って、量子井戸の状態密度はバルク結晶の放物線(図 3-1 : 黒線)に対して、階段状(図 3-1 : 青線)になる。また、10 nm オーダーの空間に電子を閉じ込めた量子井戸の場合には、電子の取りうるエネルギーは離散的になる(図 3-2)。この離散的な準位のことをサブバンドと呼ぶ。そして、このサブバンドに従った階段型の状態密度になる。

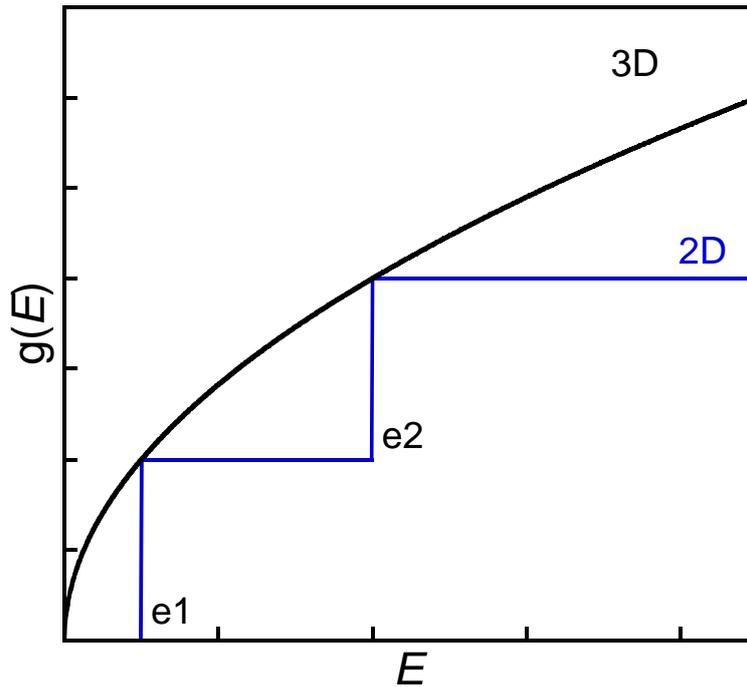


図 3-1 二次元系と三次元系の状態密度

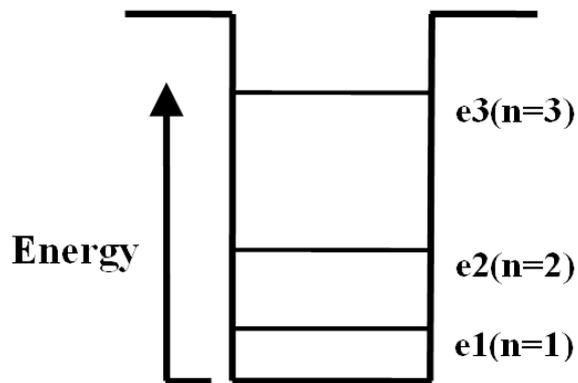


図 3-2 量子井戸中の離散化準位

3-2 歪によるバンドギャップの変化

サブバンド間遷移エネルギーの計算を行うにあたって、歪を受けた場合の井戸層と障壁層材料のバンドギャップの算出を行う。

基板と異なる格子定数の材料を成長させると、成長層は基板に対して歪を受けながら結晶成長する。InGaAs/GaAsP 歪補償量子井戸では GaAs 基板上に成長するため、GaAs

よりも格子定数の小さな GaAsP では引張歪 (tensile strain)、格子定数の大きな InGaAs は圧縮歪 (compressive strain) を受ける。

InGaAsP の材料系は 2 軸性応力を持ち、ヘテロ界面に対して平行方向の格子定数の変化に伴って垂直方向の格子定数も変化することで、成長層には応力エネルギーが蓄積する。歪 ε_j と応力 σ_i はともにテンソル量であり、弾性ステフィネス係数 c を用いて

$$\sigma_i = \sum_j c_{ij} \varepsilon_j \quad (3-16)$$

の関係で表記することができる。基板と成長層の格子定数をそれぞれ a_{sub} , a_{epi} とすると、格子不整合による歪は成長方向を z 方向として

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_{sub} - a_{epi}}{a_{epi}} = \varepsilon, \quad \varepsilon_{zz} = 0, \quad \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0 \quad (3-17)$$

で与えられる。格子不整合によって成長面に 2 軸性応力が働くときは成長方向には応力が働かず、せん断応力もないため、2 軸応力は

$$\sigma_{xx} = \sigma_y = \sigma, \quad \sigma_{zz}=0, \quad \sigma_{xy} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0 \quad (3-18)$$

である。これより、閃亜鉛鉱構造 (Zinc-Blend) の結晶におけるスティフネステンソルは

$$\begin{bmatrix} \sigma \\ \sigma \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon \\ \varepsilon \\ \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (3-19)$$

となる。これを解くことによって成長方向の歪 ε_{zz} は

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{2c_{12}}{c_{11}} \varepsilon \quad (3-20)$$

となることがわかる。

荷電子帯および伝導帯は歪によって変化する。第一に、体積変形歪は伝導帯と価電子帯のバンド端を線形にシフトさせる。その量は静水圧変形ポテンシャルを a とし、

$$\Delta E_{hy} = -a(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) = -2a \frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \Delta a \quad (3-21)$$

となる。第 2 に、軸性の変形歪は重い正孔と軽い正孔に対応する価電子帯を分離する。その量は軸性変形ポテンシャルを b とし、

$$\Delta E_{sh} = -b(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} - 2\varepsilon_{zz}) = -2b \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \Delta a \quad (3-22)$$

となる。以上の歪効果によって、重い正孔と軽い正孔それぞれに対応するバンドギャップ E_{hh} , E_{lh} は

$$E_{hh} = E_g - \Delta E_{hy} + \frac{1}{2} \Delta E_{sh} = E_g + 2a \frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \Delta a - b \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \Delta a \quad (3-23)$$

$$E_{lh} = E_g - \Delta E_{hy} - \frac{1}{2} \Delta E_{sh} = E_g + 2a \frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \Delta a + b \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \Delta a \quad (3-24)$$

となる。つまり、歪がない状態では重い正孔、軽い正孔の価電子帯は縮退しているが、歪がある状態には縮退が解け、圧縮歪の場合は重い正孔のバンドギャップが大きくなるのに対し、引張歪の場合は軽い正孔のバンドギャップが小さくなる。図 3-3 に歪とバンドギャップの関係を示す。

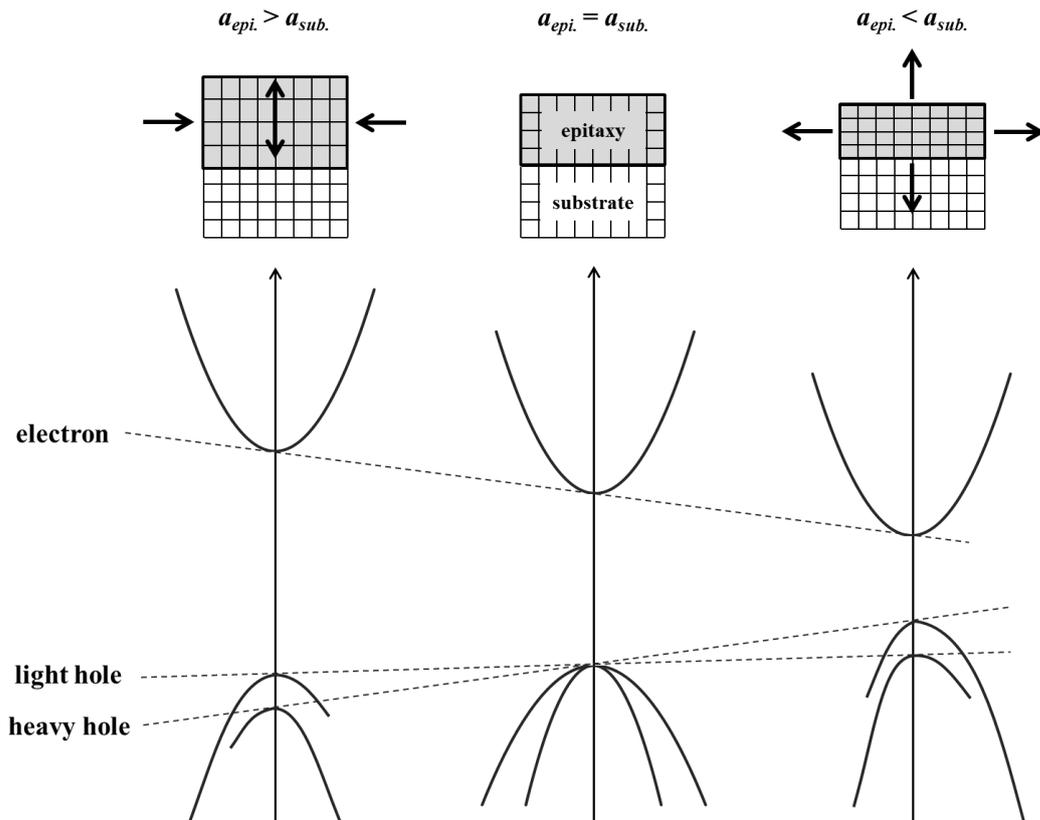


図 3-3 歪によるバンドギャップへの影響

ここで、本測定試料の歪を受ける前の井戸層 $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$ と障壁層 $\text{GaAs}_{0.34}\text{P}_{0.66}$ のバン

ドギャップは以下の(3-12)、(3-13)式²⁻¹⁾より求めることができる。

$$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As} : E_g = 0.355 + 0.649x + 0.420x^2, \quad (3-25)$$

$$\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y} : E_g = 2.750 - 1.502y + 0.176y^2. \quad (3-26)$$

以上の計算式を用いることで、歪の影響を考慮したバンドギャップの計算を行った。計算結果を表 3-1 と 3-2 に示し、その際に用いたパラメーターを表 3-3 に示す。表 3-3 のパラメーターは組成比に従って直線近似より算出した値である。

表 3-1 歪によるバンドギャップの変化量

Amount of change in the bandgap		
well In _{0.75} Ga _{0.25} As	Δa [Å]	0.0176
	$2a \frac{c_{11}-c_{12}}{c_{11}} \Delta a$ [eV]	0.1637
	$b \frac{c_{11}+2c_{12}}{c_{11}} \Delta a$ [eV]	0.0589
Barrier GaAs _{0.66} P _{0.34}	Δa [Å]	0.0123
	$2a \frac{c_{11}-c_{12}}{c_{11}} \Delta a$ [eV]	0.1352
	$b \frac{c_{11}+2c_{12}}{c_{11}} \Delta a$ [eV]	0.0381

表 3-3 歪を考慮したバンドギャップ

Bandgap(eV)	
E_{hh}^W	1.1828
E_{lh}^W	1.3005
E_{hh}^B	1.7383
E_{lh}^B	1.6621

表 3-3 各層の物性パラメータ²⁻²⁾

Physical Parameter		Well In _{1-x} Ga _x As	Barrier GaAs _y P _{1-y}
Composition ratio	x, y	0.75	0.66
Thickness [nm]	L	7.0	10.8
lattice constant [Å]	a	5.754	5.584
Band gap (no strain) [eV]	E_g(Γ)	1.078	1.835
elastic stiffness constant [dyn/cm ²]	c₁₁	10.992	12.642
	c₁₂	5.167	5.677
hydro deformation potential [eV]	A(Γ)	-8.775	-9.976
shear deformation potential [eV]	B(Γ)	-1.725	-1.632
electron effective mass [m ⁰]*	m_e(Γ)	0.0560	0.1020
heavy hole effective mass [m ⁰]*	m_{hh}(Γ)	0.4775	0.5136
light hole effective mass [m ⁰]*	m_{lh}(Γ)	0.0760	0.1158

2-3 InGaAs/GaAsP-MQW のサブバンド間遷移エネルギー計算

是より、前節で求めたバンドギャップを使い、有限なポテンシャルでの量子井戸のサブバンド準位を考える。図 2-4 に有限ポテンシャルでの量子井戸モデルを示す。ここで、電子の時間に依存しないシュレーディンガーの波動方程式を考える^{3-3, 3-4)}。井戸層、障壁層で電子の有効質量及びポテンシャルをそれぞれ m_w 、 m_b 、 E_w 、 E_b とすると、井戸層、障壁層でのシュレーディンガー方程式はそれぞれ、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_w} \nabla^2 \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (3-27)$$

$$\left[E_b - E_w - \frac{\hbar^2}{2m_b} \nabla^2 \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi \quad (3-28)$$

で表され、ポテンシャルが井戸に対して垂直方向 (z 方向) にのみ変化するならば、その波動関数は包絡関数 $\phi(z)$ を用いて、

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(x, y, z) = \phi(z) \exp(-ik_x \cdot \mathbf{x} - ik_y \cdot \mathbf{y}) \quad (3-29)$$

の表式で書き表せる。(3-16)を(3-14)、(3-15)に代入する。ここで ∇^2 は、

$$\nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2} \quad (3-30)$$

であり、 $\nabla^2\psi(\mathbf{r})$ は、

$$\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = \left\{ -[k_x^2 + k_y^2] + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} \phi(z) \exp(-i\mathbf{k}_x \cdot \mathbf{x} - i\mathbf{k}_y \cdot \mathbf{y}) \quad (3-31)$$

となる。以上から(2-14)は、

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_b} \left\{ -[k_x^2 + k_y^2] + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} \phi(z) \exp(-i\mathbf{k}_x \cdot \mathbf{x} - i\mathbf{k}_y \cdot \mathbf{y}) \\ = E\phi(z) \exp(-i\mathbf{k}_x \cdot \mathbf{x} - i\mathbf{k}_y \cdot \mathbf{y}) \end{aligned} \quad (3-32)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_b} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi(z) = \left\{ E - \frac{\hbar^2}{2m_b} [k_x^2 + k_y^2] \right\} \phi(z) = E_n \phi(z) \quad (3-33)$$

$$\therefore E = E_n + \frac{\hbar^2}{2m_b} [k_x^2 + k_y^2] \quad (3-34)$$

且つ、 Γ 点($\mathbf{k} = \mathbf{0}$)を仮定すると、式(3-14)、(3-15)はそれぞれ、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_w} \frac{d^2}{dz^2} \right] \phi(z) = E\phi(z) \quad (3-35)$$

$$\left[E_b - E_w - \frac{\hbar^2}{2m_b} \frac{d^2}{dz^2} \right] \phi(z) = E\phi(z) \quad (3-36)$$

の1次元微分方程式となる。この時、 $z = \pm\infty$ で $\phi(z)$ がゼロになることを考慮すると、

(2-35)、(2-36)の2つの方程式は、

$$\phi_w(z) = C\cos\alpha z + C\sin\alpha z,$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{2m_w E}}{\hbar} \quad \left(-\frac{L_w}{2} < z < \frac{L_w}{2} \right) \quad (3-37)$$

$$\phi_b(z) = D\exp(\pm\beta z), \quad \beta = \frac{\sqrt{2m_b(E_b - E_w - E)}}{\hbar} \quad \left(z < -\frac{L_w}{2}, \frac{L_w}{2} < z \right) \quad (3-38)$$

となる。ここで、 \cos 、 \sin はそれぞれパリティ偶、奇の波動関数に対応する。

また、ヘテロ界面における各有効質量を考慮した境界条件は、

$$\phi_w(z)|_{z=\pm\frac{L_w}{2}} = \phi_b(z)|_{z=\pm\frac{L_w}{2}}, \quad \frac{1}{m_w} \frac{d\phi_w(z)}{dz} \Big|_{z=\pm\frac{L_w}{2}} = \frac{1}{m_b} \frac{d\phi_b(z)}{dz} \Big|_{z=\pm\frac{L_w}{2}} \quad (3-39)$$

である。また、対称性より、 $z = \pm\frac{L_w}{2}$ における境界条件からは、

$z = \frac{L_w}{2}$ のとき

$$C \cos\left(\frac{\alpha L_w}{2}\right) + C \sin\left(\frac{\alpha L_w}{2}\right) = D \exp\left(-\frac{\beta L_w}{2}\right) \quad (3-40)$$

$$-\frac{C\alpha}{m_w} \sin\left(\frac{\alpha L_w}{2}\right) + \frac{C\alpha}{m_w} \cos\left(\frac{\alpha L_w}{2}\right) = -\frac{D\beta}{m_b} \exp\left(-\frac{\beta L_w}{2}\right) \quad (3-41)$$

$z = -\frac{L_w}{2}$ のとき

$$C \cos\left(\frac{\alpha L_w}{2}\right) - C \sin\left(\frac{\alpha L_w}{2}\right) = D \exp\left(-\frac{\beta L_w}{2}\right) \quad (3-42)$$

$$\frac{C\alpha}{m_w} \sin\left(\frac{\alpha L_w}{2}\right) + \frac{C\alpha}{m_w} \cos\left(\frac{\alpha L_w}{2}\right) = \frac{D\beta}{m_b} \exp\left(-\frac{\beta L_w}{2}\right) \quad (3-43)$$

となり、これらの方程式より、 C と D を消去することで

$$\tan\left(\frac{\alpha L_w}{2}\right) = \frac{m_b \beta}{m_w \alpha} \quad (3-44)$$

$$-\cot\left(\frac{\alpha L_w}{2}\right) = \frac{m_b \beta}{m_w \alpha} \quad (3-45)$$

が導き出される。この方程式を解く。この式に(3-44)、(3-45)の α および β の定義式を代入することにより、(3-27)はエネルギー E のみの独立変数の関数

$$\tan\left(\frac{L_w \sqrt{2m_w E}}{2\hbar}\right) - \sqrt{\frac{m_w}{m_b} \left(\frac{E_b - E_w}{E} - 1\right)} = 0 \quad (0 < E < E_b - E_w) \quad (3-46)$$

$$-\cot\left(\frac{L_w \sqrt{2m_w E}}{2\hbar}\right) - \sqrt{\frac{m_w}{m_b} \left(\frac{E_b - E_w}{E} - 1\right)} = 0 \quad (0 < E < E_b - E_w) \quad (3-47)$$

となる。

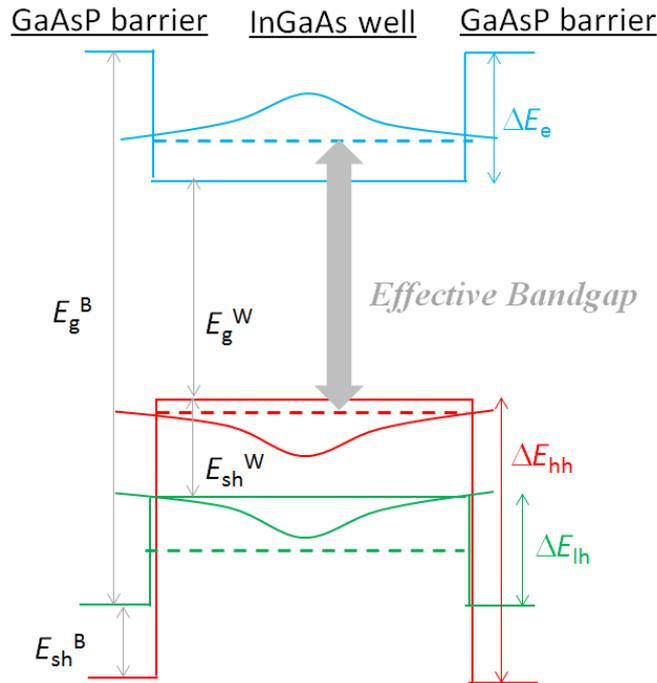


図 3-4 有限ポテンシャル InGaAs/GaAsP 量子井戸の価電子帯と伝導帯の関係図

これらの方程式を解くことにより井戸層内での電子の量子閉じ込め準位 ($e1$) を求めることができる。量子井戸において伝導帯と価電子帯のポテンシャルの深さ ($\Delta E_c, \Delta E_{hh}, \Delta E_{lh}$) はバンドオフセット比で決められる。これは、井戸層と障壁層のバンドギャップ差を伝導帯と価電子帯に分配する比のことであり、InGaAsP 系などの正確な値は知られていないが、InGaAs の混晶系では 0.3 が用いられることがよくある²⁵⁾。量子井戸の実効的なバンドギャップ E_{e1-hh1} は、圧縮歪を受けたバルク InGaAs の重い正孔に対応するバンドギャップ E_g^W に、伝導帯における電子の量子閉じ込め第一準位 $e1$ と、価電子帯における重い正孔の量子閉じ込め準位 $hh1$ を加えたものである。これは、有効質量が変化したためである。このことはその他のサブバンド間遷移エネルギーにも同じことがいえる。次の式はそれぞれサブバンド間遷移エネルギーを示している。

$$E_{e1-hh1} = E_g^W + e1 + hh1, \quad (3-48)$$

$$E_{e1-lh1} = E_g^W + e1 + lh1, \quad (3-49)$$

$$E_{e2-hh2} = E_g^w + e2 + hh2, \quad (3-50)$$

$$E_{e2-lh2} = E_g^w + e2 + lh2. \quad (3-56)$$

以上の式を用いて行ったサブバンド間遷移エネルギーの計算結果を表 3-4 に示す。また、各量子閉じ込め準位算出の図的解法を行い算出した結果を図 3-5、6、7 に示し、バンドダイアグラムを図 3-8 に示す。

表 3-4 サブバンド間遷移エネルギーの理論計算結果

Energy of Quantum level (eV)			
<i>e1</i>	0.0362	ΔE_c	0.1085
<i>hh1</i>	0.0127	ΔE_{hh}	0.4470
<i>hh2</i>	0.0506	ΔE_{lh}	0.2531
<i>hh3</i>	0.1132	E_{e1-hh1}	1.2317
<i>hh4</i>	0.1800	E_{e1-hh3}	1.3322
<i>hh5</i>	0.3000	E_{e1-hh5}	1.5190
<i>hh6</i>	0.4244	E_{e1-lh1}	1.3819
<i>lh1</i>	0.0451		
<i>lh2</i>	0.1818		

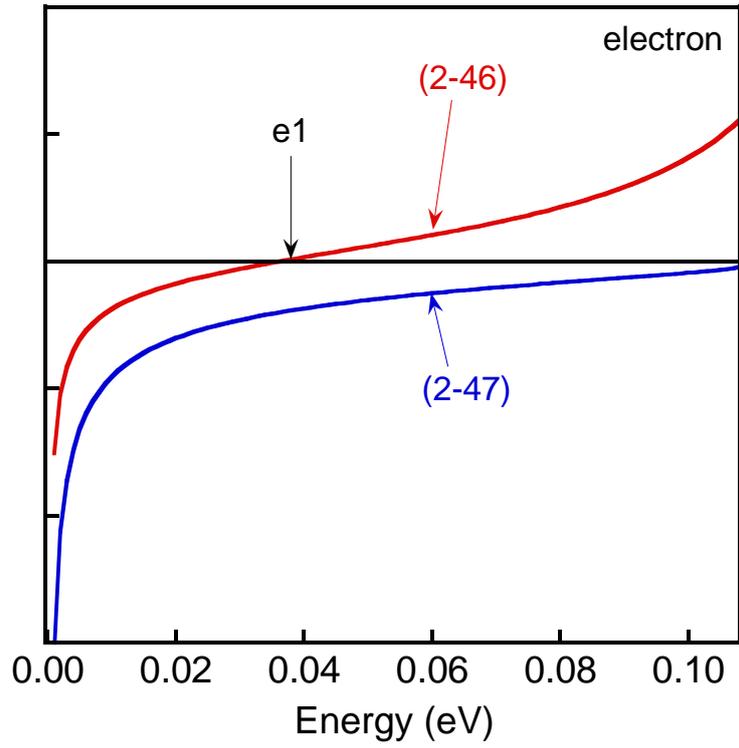


図 3-5 電子におけるサブバンド準位の計算結果

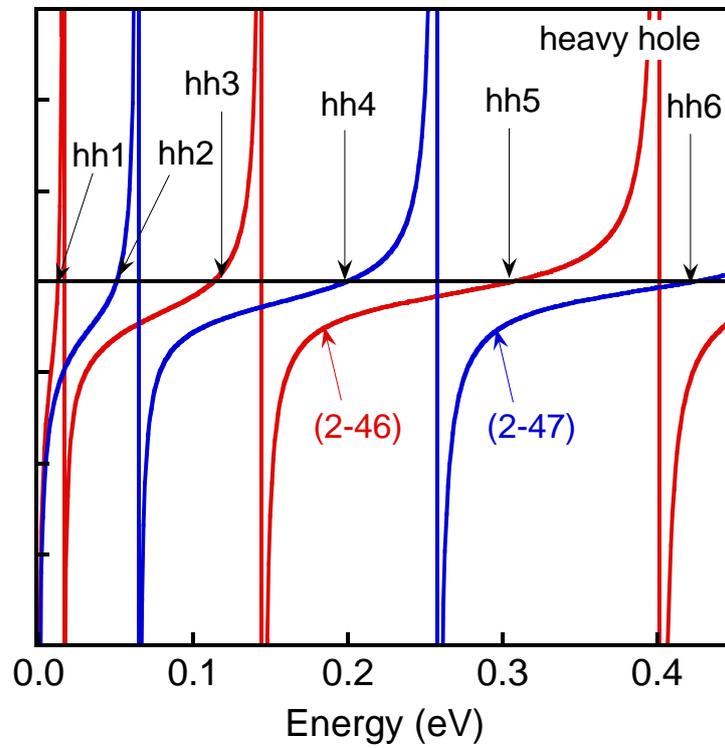


図 3-6 重い正孔におけるサブバンド準位の計算結果

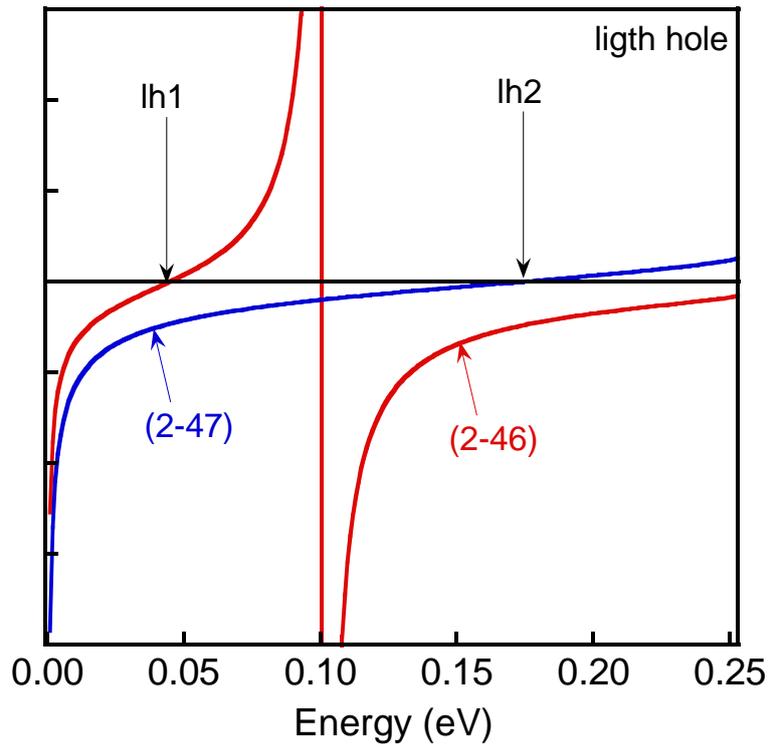


図 3-7 軽い正孔におけるサブバンド準位の計算結果

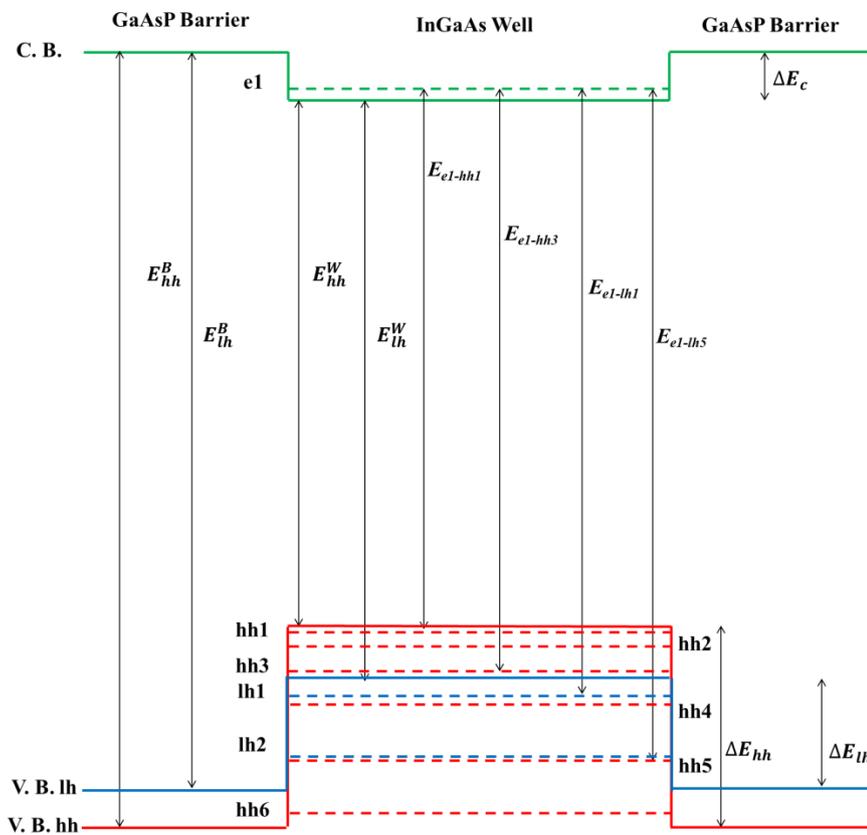


図 3-8 量子井戸試料のバンドダイヤグラム

3-4 測定試料詳細

試料は n -GaAs 基板上に MOVPE 法で InGaAs/GaAsP 歪補償量子井戸を成長させ、その上に p -GaAs を成膜させた太陽電池構造となっている³⁻⁹⁾。量子井戸は、厚さ 7.0nm の $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ の井戸層を厚さ 10.8nm の $\text{GaAs}_{0.66}\text{P}_{0.34}$ の障壁層で挟んだ量子井戸構造であり、この 1 周期を 1 層としている。更に、障壁層と井戸層の間には格子歪の緩和や傾斜型のポテンシャル障壁を作る為に 2 種類の緩和層で構成される中間緩和層を挿入している。本試料では異なる積層数を持つ、0、10、20、30、40 層の複数の試料を準備した。また、 i 層全体が 1000nm になるように top-GaAs と bottom-GaAs の厚さを制御することで、内部電界を一定にしている。サンプル全体の概略図を図 3-9 に、量子井戸の詳細と各サンプルの詳細を表 3-5 と表 3-6 に示す。

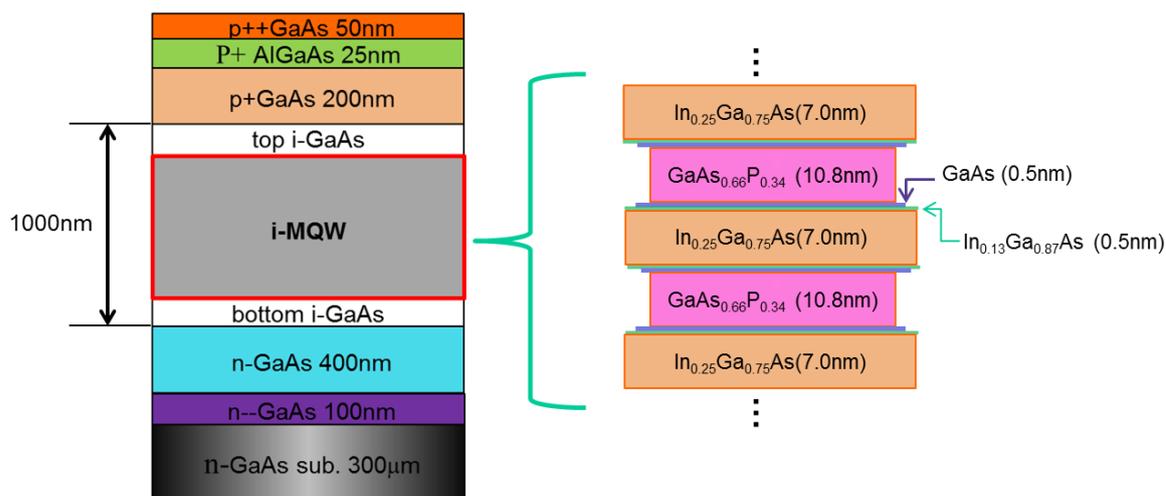


図 3-9 試料全体概略

表 3-5 量子井戸積層数と試料名

Number of stacks	Sample name
0 stack	<i>pin</i> -GaAs
10 stacks	PNMQW'10
20 stacks	PNMQW'20
30 stacks	PNMQW'30
40 stacks	PNMQW'40

表 3-6 障壁層と井戸層の詳細

Barrier	Well
$\text{GaAs}_{0.66}\text{P}_{0.34}$	$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$

CHAPTER 4

実験方法

PPT、SPV 及び PL 法による量子井戸太陽電池の量子井戸積層数依存性

4-1 吸光度スペクトル

まず、本測定試料が量子井戸挿入によって形成されたインターサブバンド間遷移の吸収が起こっているかを確認するために、吸光度スペクトルの取得を行った。測定装置は PPT 装置を使い、試料膜側からハロゲン光を照射し、透過した光の強度を Si-Photo ダイオードを用いて検出した。本測定試料の中で量子井戸挿入による吸収の影響が大きいと考えられる PNMQW40 試料の吸光度スペクトル (Absorbance) を図 4-1 に示す。また、図 4-1 には入射光スペクトル (blank) と透過光スペクトル (Transmittance) も示す。反射に関しては、測定した領域では影響が少ないため無視している。吸収スペクトルに注目すると、2つのピークが観測された。これは、GaAs バンド端=1.43 よりも低いエネルギー領域での吸収が起こっているため、量子井戸起因のピークであることが考えられる。それぞれ2つのピークは、第2章で行ったインターサブバンド間遷移エネルギーの理論計算と比較することで、e1-hh1 と e1-hh3 の励起子による吸収だと考えることができる。また、GaAs バンド端=1.43 以降のエネルギーでは、透過光スペクトルが0になっている。これは、測定試料は 1.43eV 以上のエネルギーを持つ光を十分に吸収できる膜厚であることがわかる。

次に、測定試料の各積層数の吸光度スペクトルの比較を行った。各積層数の吸光度スペクトルを図 4-2 に示す。量子井戸挿入試料では、2つのインターサブバンド起因の励起子信号が確認できた。また、量子井戸挿入によって吸収量が増加していることが分かる。量子井戸積層数による影響を詳しく見るために、各積層数の e1-hh1 間のサブバンドの吸収にあたる 1.21eV 付近の強度をプロットし、図 4-3 に示す。図より、線型的な

増加傾向を示している。これは、積層数の増加に伴い吸収量が増加した結果、光励起キャリアが増加していることが考えられる。以上の結果から、量子井戸挿入によって形成したインターサブバンドで光励起キャリアが生成されていることがわかり、光励起キャリアの緩和過程を観測する PPT、SPV、PL 測定で、量子井戸起因の信号が観測できることが期待される。

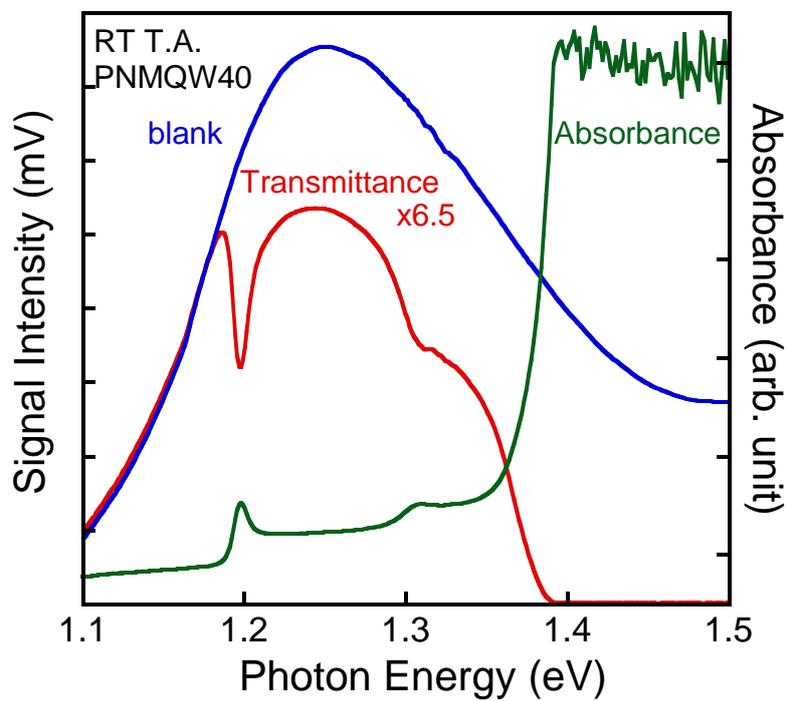


図 4-1 PNMW40 の吸光度スペクトル

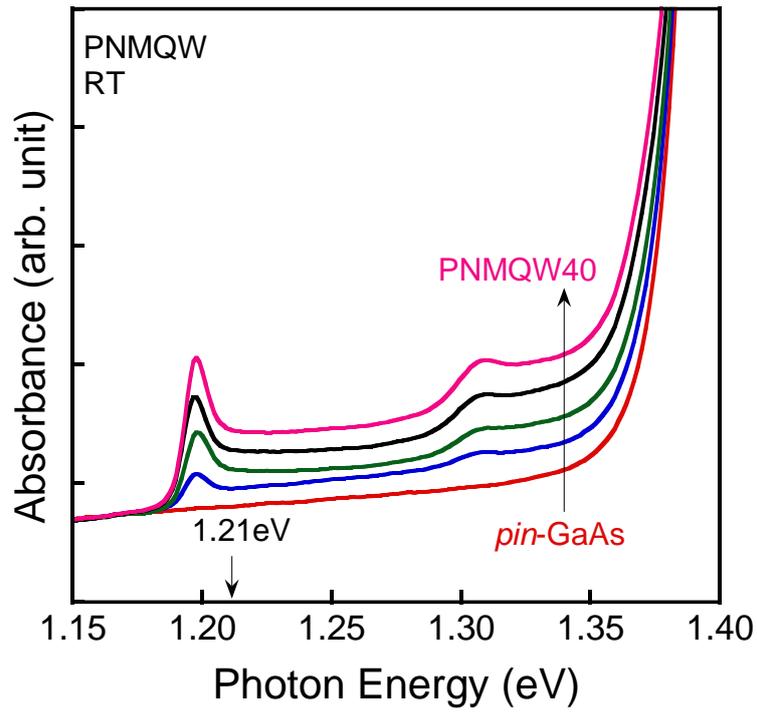


図 4-2 PNMQW 試料の集光度スペクトルにおける積層数依存性

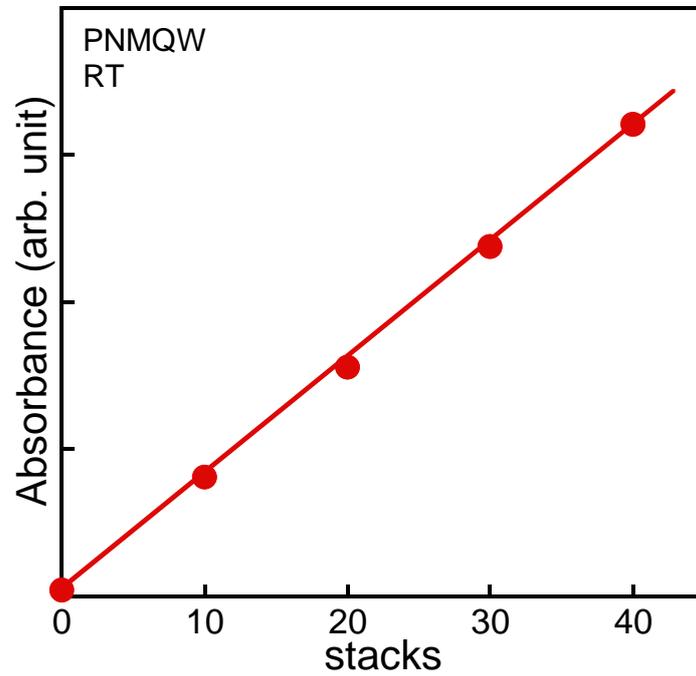


図 4-3 PNMQW 試料の吸光度スペクトルにおけるインターサブバンド強度の積層数依存性

4-2 室温時の PPT、SPV、PL スペクトル

図 4-4 に PNMQW30 の PPT、SPV、PL スペクトルを示す。PPT と SPV スペクトルでは GaAs バンドの吸収端 ($=1.43\text{eV}$) よりも低エネルギー側で 3 つのピークが観測され、PL スペクトルでは 2 つのピークが観測された。PPT と SPV スペクトルに関しては、吸光度スペクトルとは異なる数のピークを観測することができた。それぞれのピークは、第 2 章で示した理論計算より、A-Peak (1.20eV) は電子と重い正孔の量子閉じ込め第一準位間 ($e1\text{-}hh1$) に付随する励起子遷移のピークであると結論付けた。そして、B-Peak (1.31eV) と C-Peak (1.37eV) は、それぞれ $e1\text{-}hh3$ 間と $e1\text{-}lh3$ 間であると結論付けた。しかしながら、理論計算と実験結果は正確には一致しなかった。これは、電場が掛った状態での量子準位の計算を考慮していない点や歪によって変化すると考えられる有効質量を考慮していない点が挙げられるが、詳細は不明である。尚、電場が掛った状態でのサブバンド間遷移エネルギーは、量子閉じ込めシュタルク効果によって低エネルギー側にシフトすること^{41,42)}が知られているが、本論文では定量的な値の算出には至っていない。また、測定において理論計算から観測が期待されるサブバンド間遷移エネルギーとして $e1\text{-}hh5$ があるが、GaAs バンド端よりも高エネルギー側であるため、観測することができなかった。

PL スペクトルでは、PPT と SPV スペクトルの B-Peak と C-Peak の強度が A-Peak よりも極端に低かったが、これは量子井戸内に形成された一番低い量子準位である $e1$ と $hh1$ に光励起キャリアが緩和されたために観測されたと考えられる。本論文では、すべての測定において観測された A-Peak について議論を行う。観測された PPT と SPV スペクトルについては、二次元ガスの状態密度であるステップ関数に従うため、前節と同様にインターサブバンド間遷移の励起子の吸収後の強度に着目し、議論を行った。

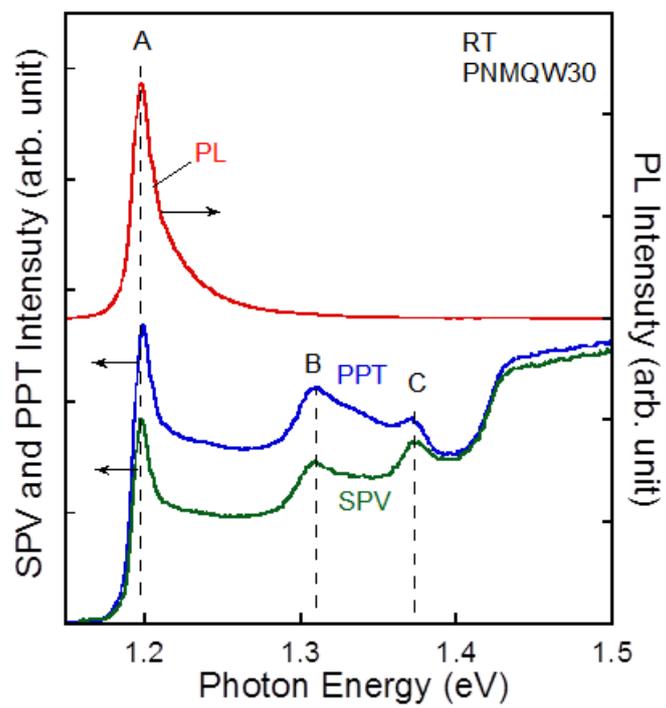


図 4-4 室温時の PNMW30 の PL、PPT、SPV スペクトル

4-3 室温時の SPV と PPT スペクトルの積層数依存性

まず、SPV と PPT スペクトルの室温時における積層数の依存性について議論を行った。この際、検出器の設置等によって、各積層数の信号強度が異なるため、1.5eV 以降で信号が一致するように補正を掛けている。図 4-5、6 には、室温時における SPV と PPT スペクトルの積層数依存性を示す。図 4-5、6 より、SPV と PPT スペクトルともに積層数の増加に伴って、増加していることが分かる。更に詳しく見る為に、前節で示した各積層数での A-subband の強度のプロットを行った。吸光度と SPV、PPT のプロットの結果を図 4-7 に示す。図 4-7 より、3 つの測定法より得られた A-subband の信号強度は積層数の増加に伴ってそれぞれ増加する傾向を示した。吸光度は前節で述べた通り線形的な増加傾向である、次に SPV 信号に注目すると、SPV 信号強度は QW 積層数増加に伴って飽和していく傾向を示した。ここで SPV 信号は開放端電圧に対応している。この理由として、生成された光キャリアが井戸内を伝搬する際に井戸が捕獲準位となり、再結合電流が増加したことが考えられる。つまり、これが QW 挿入によって開放端短電圧が減少していく(キャリアロスが起こる)ことを表している。一方で、再結合課程を検出している、PPT 信号の積層数依存性はスーパーリニアすることなく SPV 信号と同様に飽和する傾向を示している。つまり非輻射再結合課程も他の緩和課程と比較しないで観れば減少する傾向であるという結果となった。これらの結果から、光励起キャリアの各緩和課程を独立して議論することは、QW 挿入を議論するには不十分であることが考えられる。したがって、量子準位で光励起したキャリアがどういった割合で発光・非発光再結合再結合、及び、熱脱出したのか、各々量子効率を導いて議論する必要性が考えられる。そこで事項では各測定法の温度依存性に注目することにする。

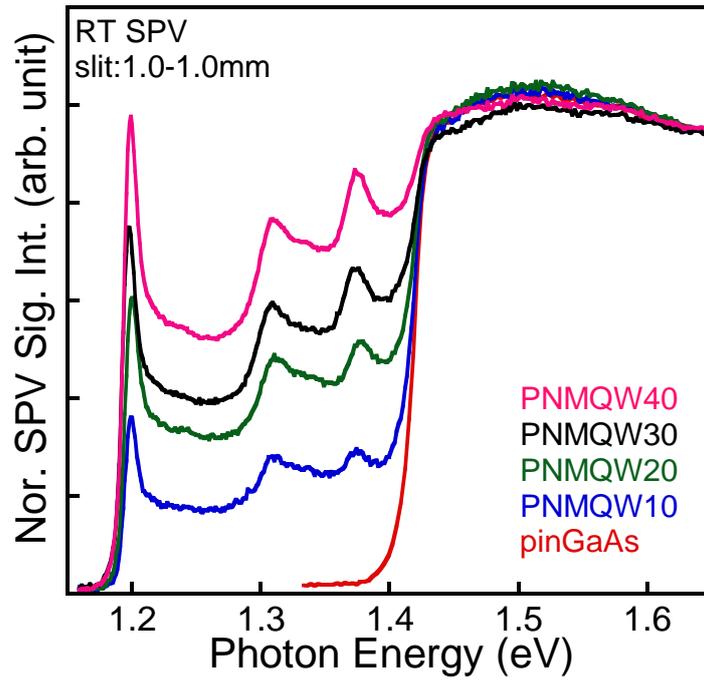


図 4-5 室温時の SPV スペクトルの積層数依存性

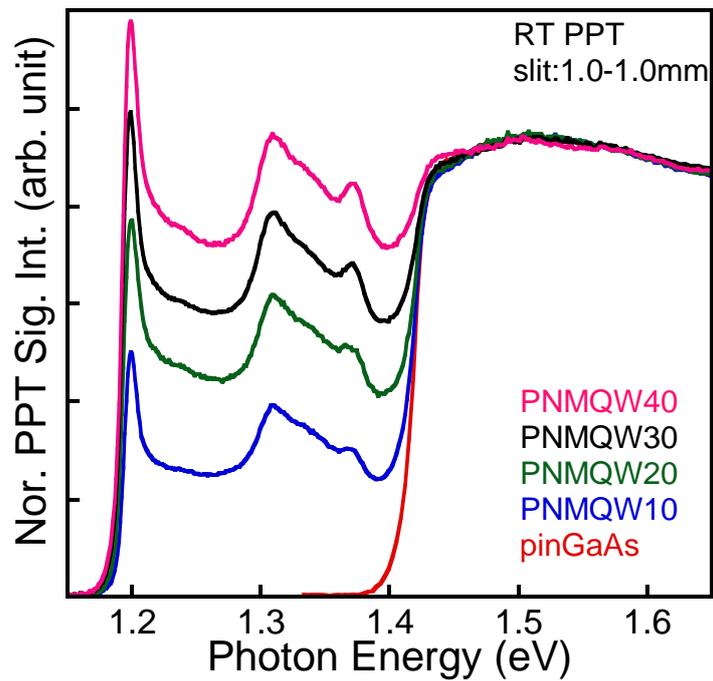


図 4-6 室温時の PPT スペクトルの積層数依存性

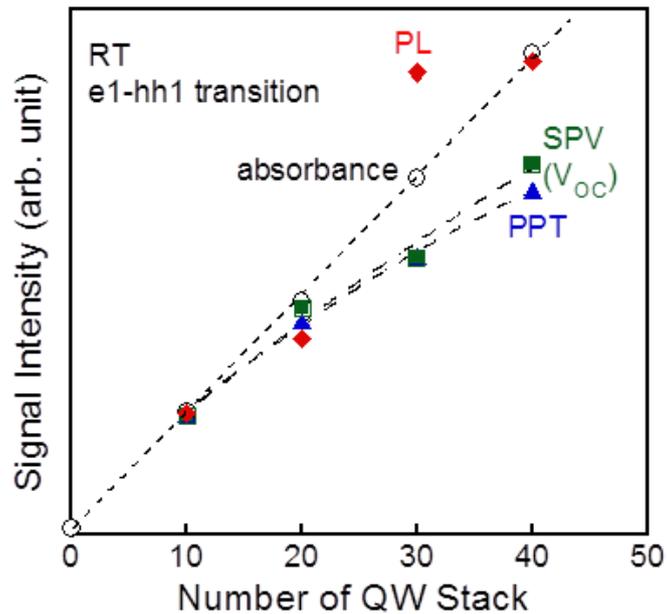


図 4-7 各スペクトルにおける A-subband の積層数依存性

4-4 SPV スペクトルの温度依存性

図 4-8、9、10、11 に 10、20、30、40 層試料における温度領域が 100K から 300K の SPV スペクトルの温度依存性をそれぞれ示す。温度の上昇に伴って、すべての試料において SPV 信号強度が増加していく傾向をしめした。これは、温度の増加することにより熱的エネルギーが増加して、量子井戸内の光励起キャリアが井戸外へ脱出する割合が増加したことにより SPV 信号強度が増加したと考えられる。また、GaAs のバンドギャップ以上の信号強度の増加は、p 膜で発生したキャリアが量子井戸を形成する領域を伝搬する際に温度の上昇によって量子井戸内に捕まりにくくなったためだと考えられる。

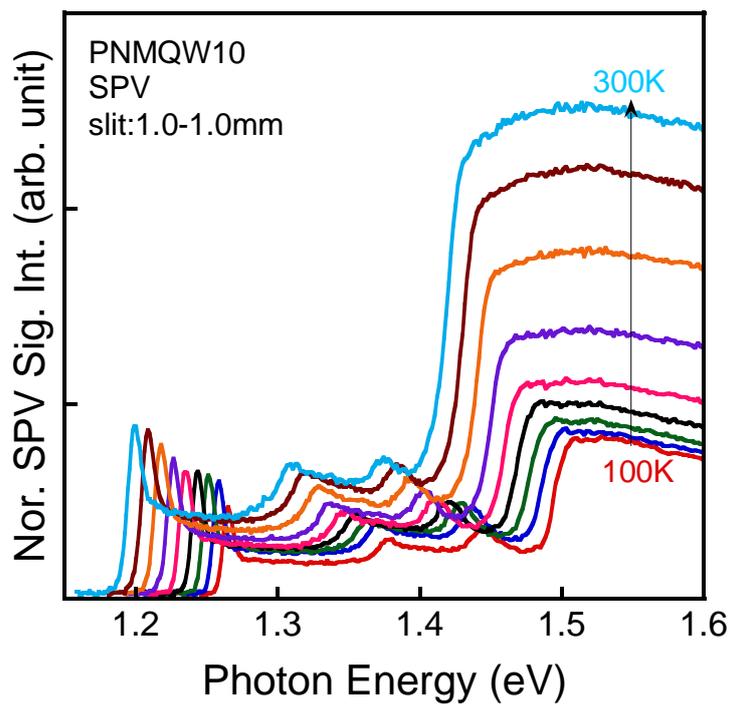


図 4-8 PNMW10 の SPV スペクトルの温度依存性

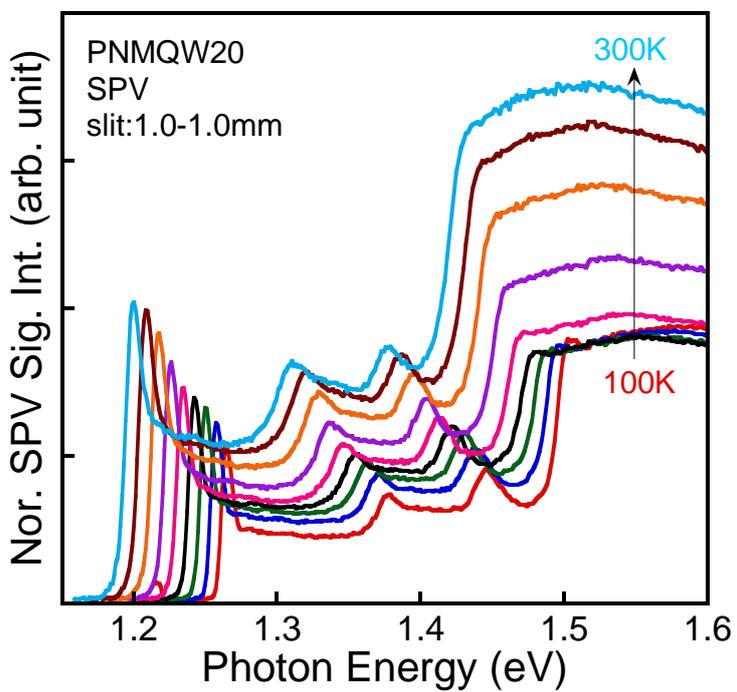


図 4-9 PNMW20 の SPV スペクトルの温度依存性

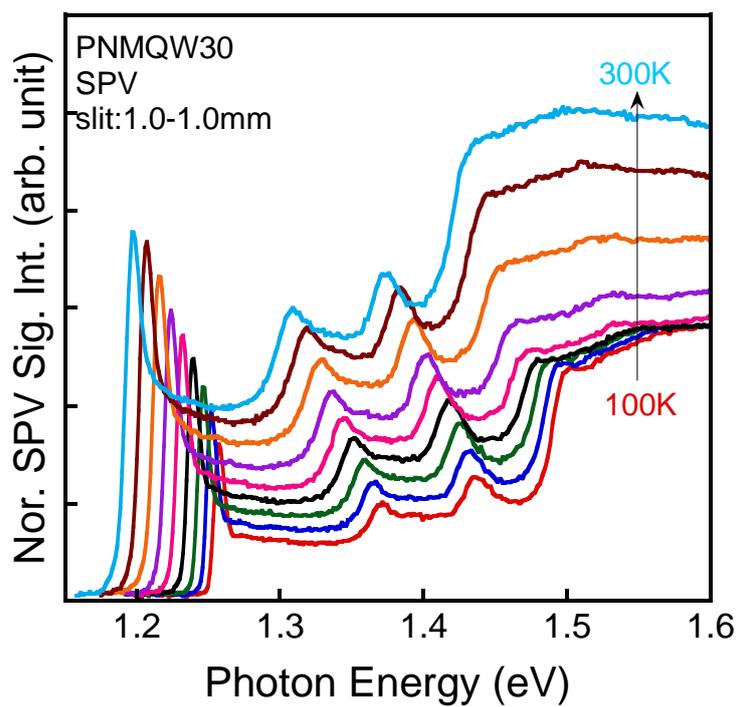


図 4-10 PNMQW30 の SPV スペクトルの温度依存性

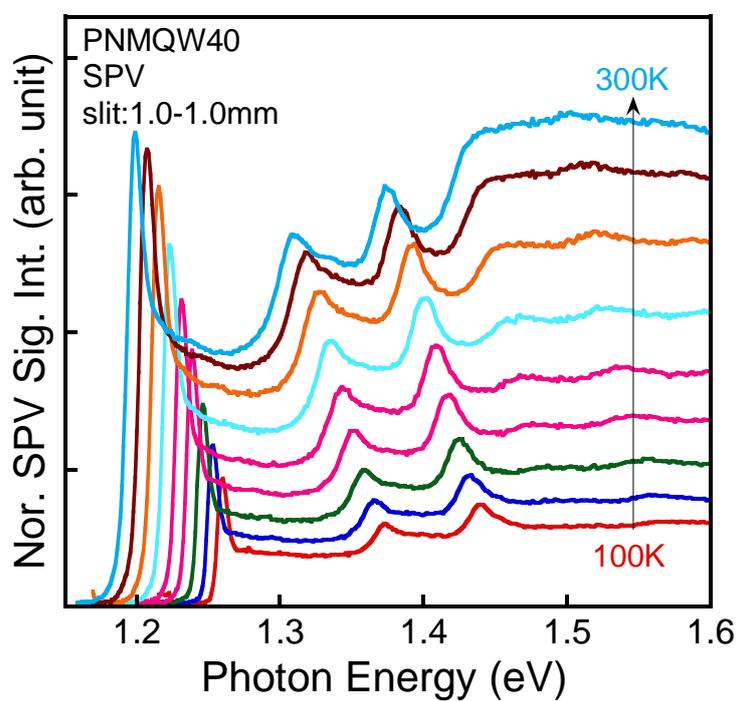


図 4-11 PNMQW40 の SPV スペクトルの温度依存性

4-5 PPT スペクトルの温度依存性

図 4-12、13、14、15 に 10、20、30、40 層試料の 100K から 300K における PPT スペクトルの温度依存性を示す。20 と 30、40 層では温度の上昇によって、信号強度が増加傾向を示した。しかしながら、10 層試料は温度上昇によって減少する傾向を示した。本論文では、これらの傾向を明確に説明することはできなかった。

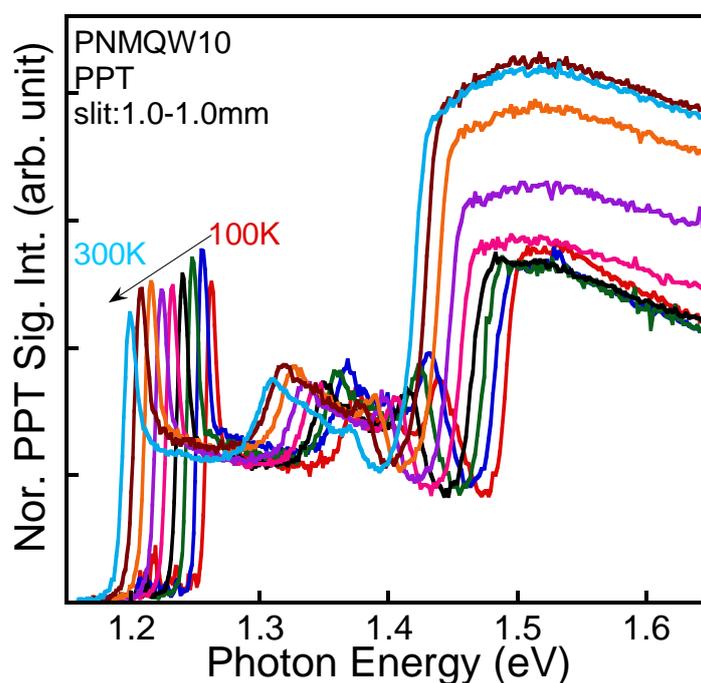


図 4-12 PNMW10 の PPT スペクトルの温度依存性

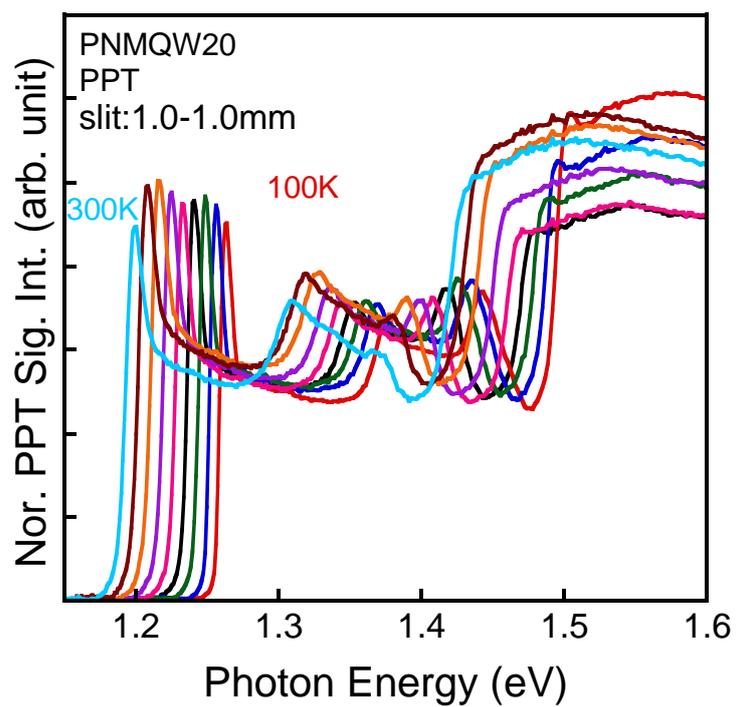


図 4-13 PNMQW20 の PPT スペクトルの温度依存性

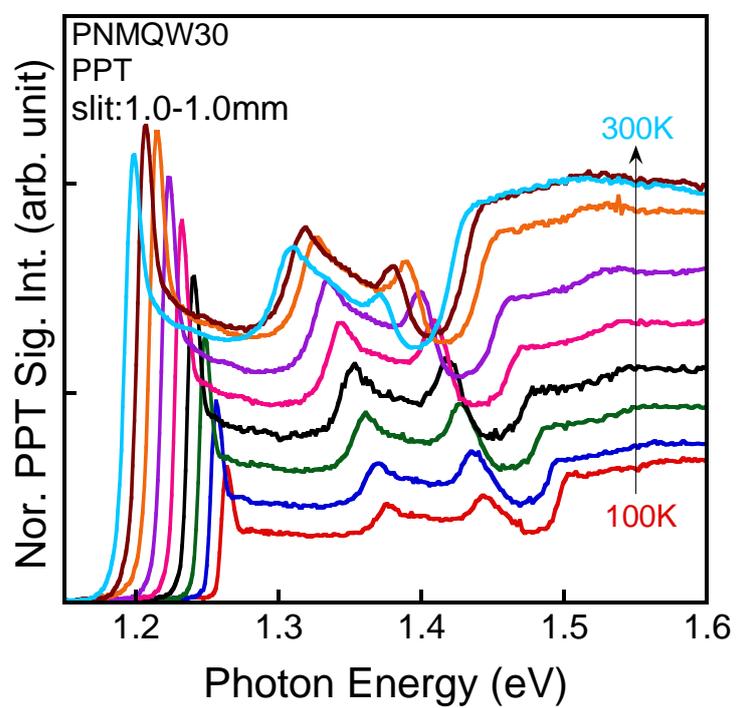


図 4-14 PNMQW30 の PPT スペクトルの温度依存性

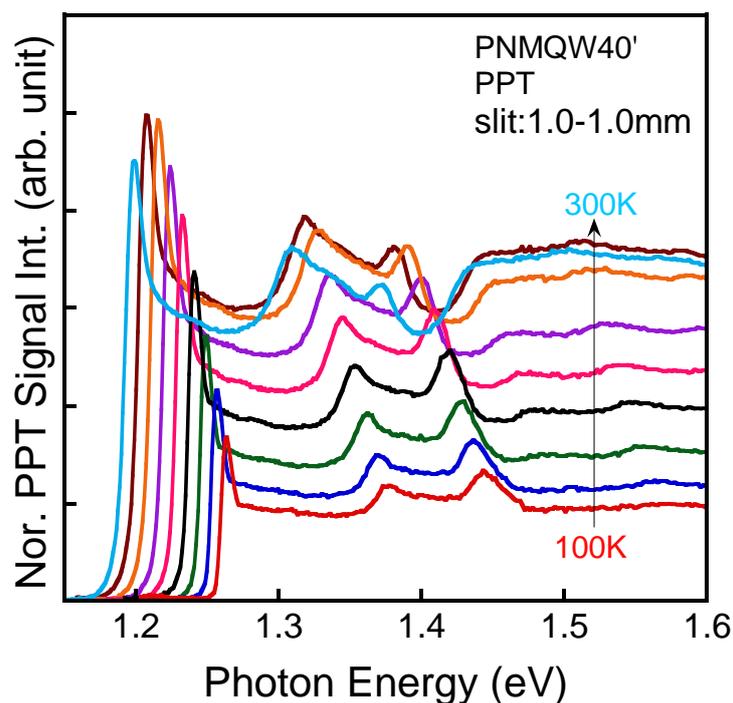


図 4-15 PNMW40 の PPT スペクトルの温度依存性

4-6 PL スペクトルの温度依存性

図 4-16、17、18、19 に 10、20、30、40 層試料の PL スペクトルの温度依存性を示す。図より温度の増加に伴って PL スペクトルの積分強度は減少していることが分かる。これは、温度の増加に伴い量子井戸内の光励起キャリアが量子井戸内から脱出することによって、量子井戸内で発光再結合するキャリアが減った為に PL スペクトル強度積分が減少したと考えられる。

次に量子井戸起因の発光ピーク以外について考える。図 4-20 に *pin*-GaAs と PNMW30 試料の PL スペクトルを示す。2 つの試料の PL スペクトルの比較から、PNMW30 試料には、量子井戸起因の発光ピークとは別の発光ピークが観測され、*pin*-GaAs 試料と同様の発光ピークが含まれていることが分かる。この発光ピークを明らかにするために、*pin*-GaAs 試料の PL スペクトルのピーク分離を行った。図 4-20、21 に 20K と 100K での *pin*-GaAs 試料の PL スペクトルを示す。図に示したピーク分離の結果より、Peak1 から Peak5 の 5 つの発光ピークがあると判断した。ここで、本測定試料

にドーピングされている物質とその物質のイオン化エネルギーを表 4-1 に示す。この表の文献値と実験結果の比較より各ピークを同定すると、Peak3 は C ドーピングに起因する発光ピーク、Peak4 は Zn ドーピングに起因する発光ピークであることが考えられる。また、Peak5 は、GaAS のバンドニアエッジに起因する発光ピークである。一方で、他のピークに比べて低エネルギー側で観測された Peak1 と Peak2 は、MOVPE 法による電子の深いトラップ準位だと考えられるが、文献値とは一致せず、Peak1 と Peak2 を明らかにすることはできなかった。

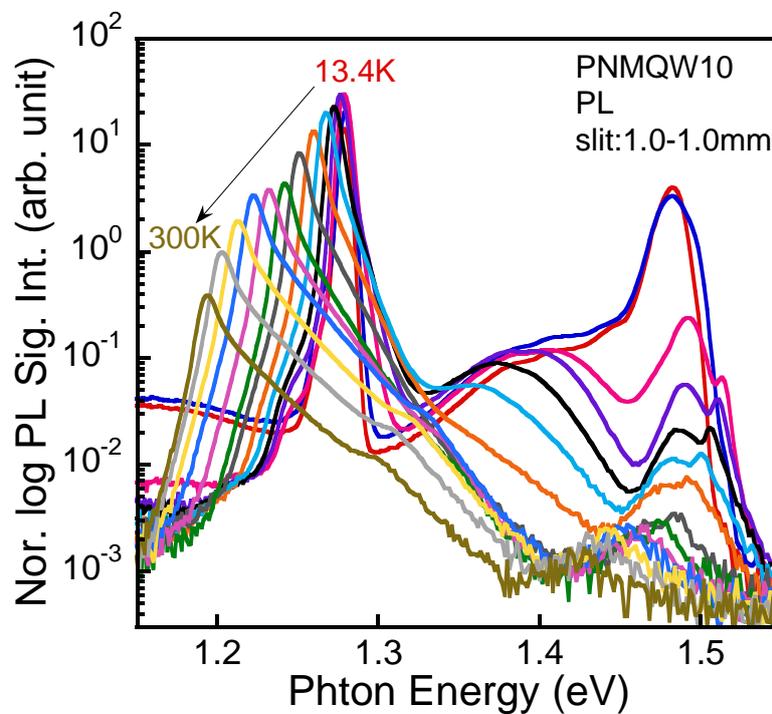


図 4-16 PNMW20 の PL スペクトルの温度依存性

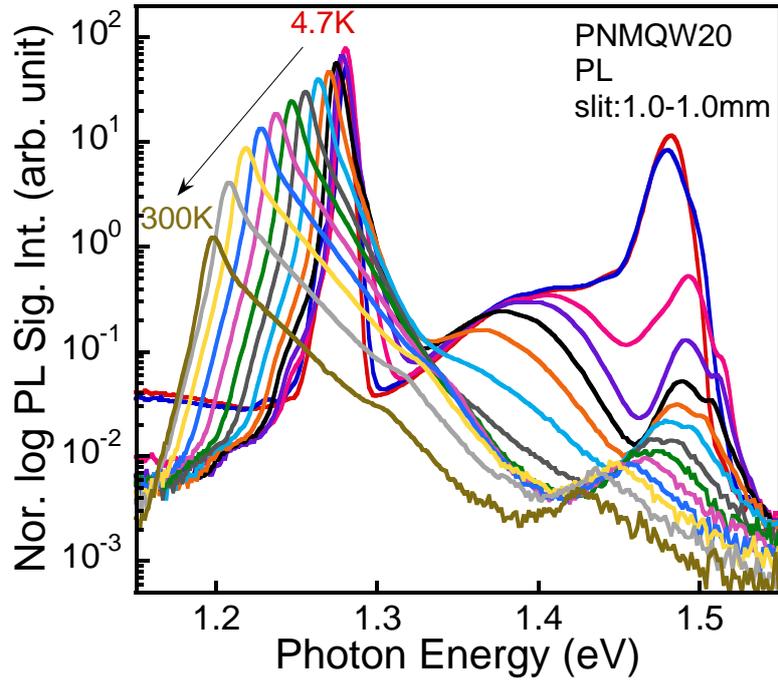


図 4-17 PNMQW20 の PL スペクトルの温度依存性

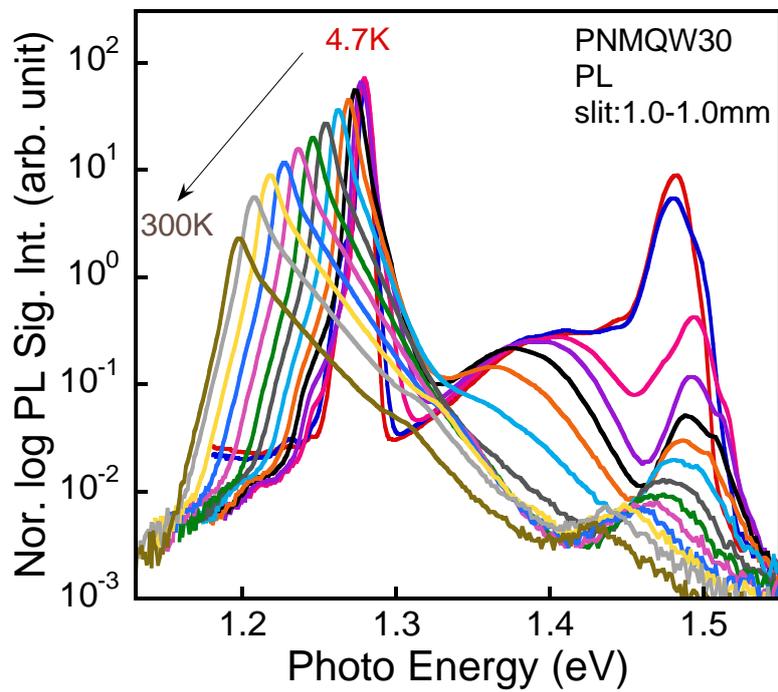


図 4-18 PNMQW30 の PL スペクトルの温度依存性

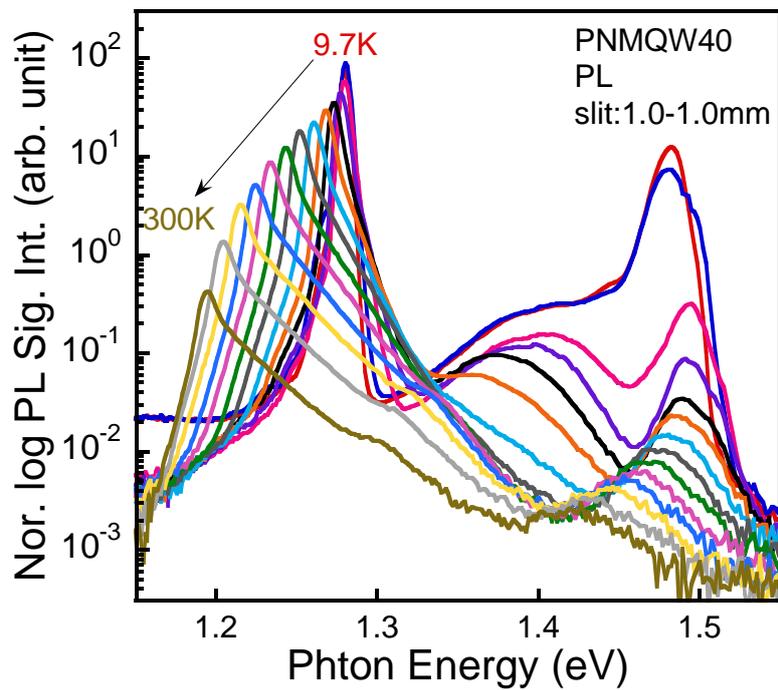


図 4-19 PNMW40 の PL スペクトルの温度依存性

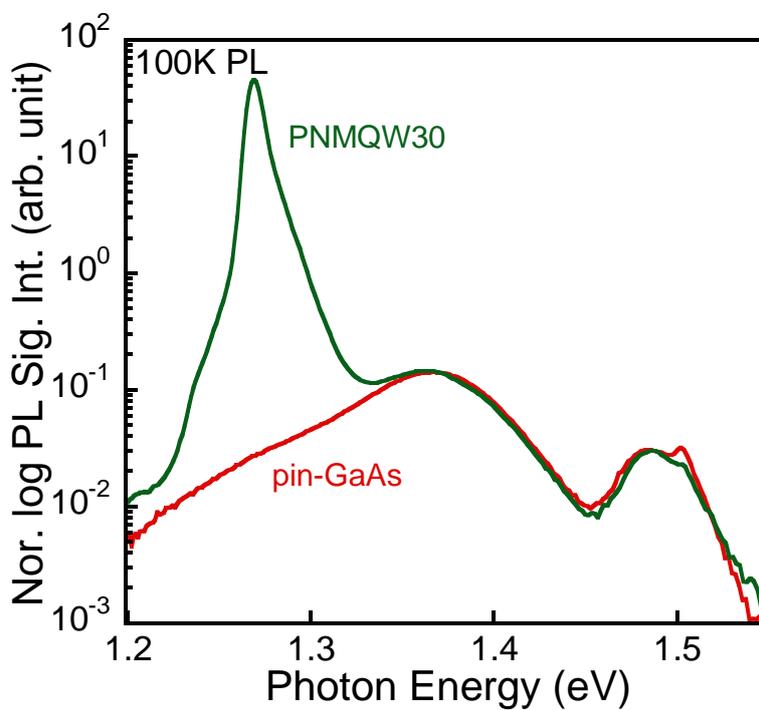


図 4-20 100K における *pin*-GaAs と PNMW30 の PL スペクトル

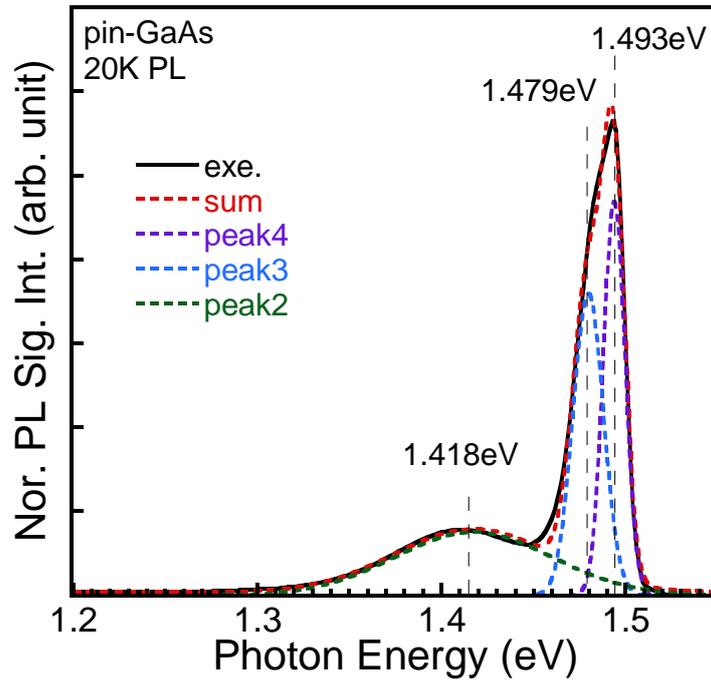


図 4-21 20K における *pin*-GaAs の PL スペクトル

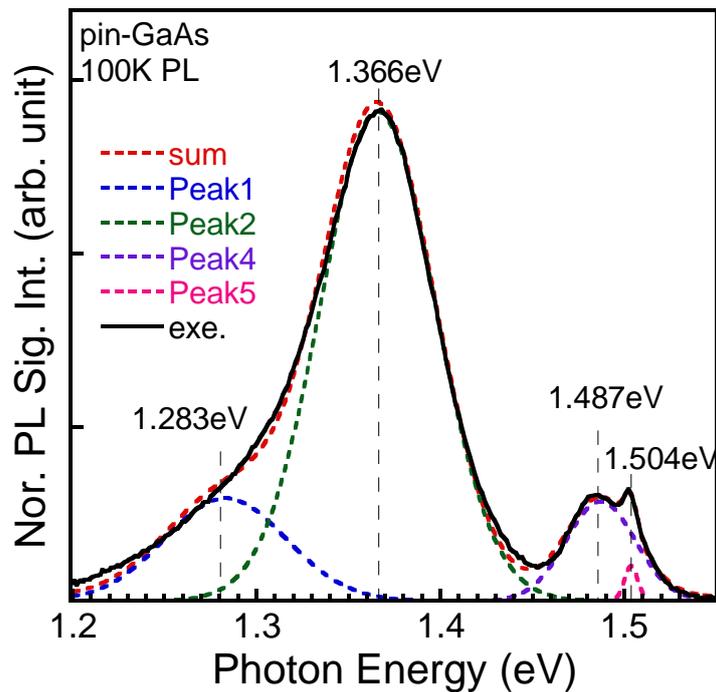


図 4-22 100K における *pin*-GaAs の PL スペクトル

表 4-1 GaAs 中のドーブ材料のイオン化エネルギー^{4,3)}

	イオン化エネルギー (meV)
亜鉛 Z (アクセプター)	30

炭素 C (アクセプター)	26
炭素 C (ドナー)	6
硫黄 S (ドナー)	6

表 4-2 MOVPE 法による GaAs の深い電子トラップの活性化エネルギー⁴⁴⁾

捕獲断面積 (cm ²)	活性化エネルギー (meV)	名称
4.2e-14	760	ET1MO
5.8e-14	520	ET3MO
1.2e-13	470	ET4MO
7.7e-12	350	ET6MO

4-7 非輻射及び熱脱出に必要な活性化エネルギー

各測定法において観測された A-subband の強度より、活性化エネルギーの算出を行った。まず、量子井戸内で光励起したキャリアの緩和過程について考えた。これまで述べた SPV 信号、PPT 信号、および PL 信号は、(I) が量子井戸内から脱出する過程と (II) 非発光再結合過程、(III) 発光再結合過程に対応される。そして、検出したそれぞれの信号が量子井戸内で光励起されたキャリアの最も支配的な三つ緩和課程となっている。したがって、本サンプルにおける量子井戸内の光励起されたキャリアの動的な振る舞いは図 4-16 に示すようなモデルで説明することができる。

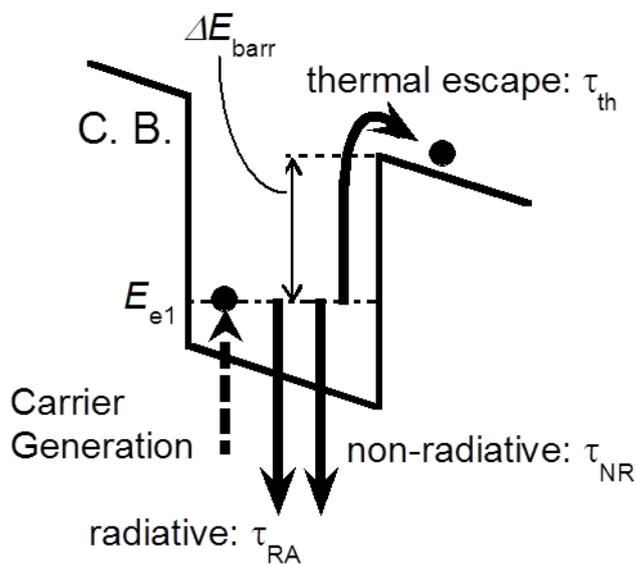


図 4-23 量子井戸内における光励起キャリアの緩和過程

初めに、3つの過程の効率を考える。それぞれ量子井戸内における3つの効率は、

$$\eta_{\text{SPV}} = \frac{R_{\text{es}}}{R_{\text{es}} + R_{\text{nr}} + R_{\text{ra}}} = \frac{1}{\frac{R_{\text{es}}}{R_{\text{es}}} + \frac{R_{\text{nr}}}{R_{\text{es}}} + \frac{R_{\text{ra}}}{R_{\text{es}}}}, \quad (4-1)$$

$$\eta_{\text{PPT}} = \frac{R_{\text{nr}}}{R_{\text{es}} + R_{\text{nr}} + R_{\text{ra}}} = \frac{1}{\frac{R_{\text{es}}}{R_{\text{nr}}} + \frac{R_{\text{nr}}}{R_{\text{nr}}} + \frac{R_{\text{ra}}}{R_{\text{nr}}}}, \quad (4-2)$$

$$\eta_{\text{PL}} = \frac{R_{\text{ra}}}{R_{\text{es}} + R_{\text{nr}} + R_{\text{ra}}} = \frac{1}{\frac{R_{\text{es}}}{R_{\text{ra}}} + \frac{R_{\text{nr}}}{R_{\text{ra}}} + \frac{R_{\text{ra}}}{R_{\text{ra}}}}, \quad (4-3)$$

ここで、 η は緩和過程の効率、 R_{es} は熱励起過程の効率、 R_{nr} は非発光過程の効率、 R_{ra} は発光過程の効率である。加えて、PPT と SPV の過程には温度依存性がある^{4-5,4-6,4-7})と
考え、

$$R_{\text{nr}} = A \times \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{nr}}}{kT}\right), \quad (4-4)$$

$$R_{\text{es}} = BT^{\frac{1}{2}} \times \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{es}}}{kT}\right), \quad (4-5)$$

ここで、 A と B は定数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 ΔE_{nr} は非発光再結合過程に必要な活性化エネルギー、 ΔE_{es} は量子井戸内から脱出に必要な活性化エネルギーと定義される。したがって、各測定法における信号強度の温度依存性は

$$I_{SPV}(T) = I_0 \times \eta_{SPV} = \frac{I_0}{1 + \frac{1}{B} T^{-\frac{1}{2}} \times \exp\left(\frac{\Delta E_{es}}{kT}\right) + \frac{A}{B} T^{-\frac{1}{2}} \times \exp\left(\frac{\Delta E_{es} - \Delta E_{nr}}{kT}\right)}, \quad (4-6)$$

$$I_{PPT}(T) = I_0 \times \eta_{PPT} = \frac{I_0}{1 + \frac{1}{A} \times \exp\left(\frac{\Delta E_{nr}}{kT}\right) + \frac{B}{A} T^{\frac{1}{2}} \times \exp\left(\frac{\Delta E_{nr} - \Delta E_{es}}{kT}\right)}, \quad (4-7)$$

$$I_{PL}(T) = I_0 \times \eta_{PL} = \frac{I_0}{1 + A \times \exp\left(\frac{-\Delta E_{nr}}{kT}\right) + B T^{\frac{1}{2}} \times \exp\left(\frac{-\Delta E_{es}}{kT}\right)}, \quad (4-8)$$

となる。ここで、 I_0 は定数である。

4-8 二つの活性化エネルギーを考慮した速度方程式の算出と考察

前節で定義した速度方程式の式を各測定法に対して適用し、活性化エネルギーの算出を行った。活性化エネルギーに用いた A-subband の SPV と PPT スペクトルの強度は、図 4-4 に示すようなステップ状の状態密度に従うサブバンドの強度の値を採用した。また、活性化エネルギーに用いた A-subband の PL スペクトルの強度は、GaAs の発光ピークを除いたエネルギー領域での積分強度の値を採用した。

はじめに、SPV 測定結果より活性化エネルギーの算出を行った。SPV スペクトルからは、A-subband と B-subband の強度を PPT スペクトルに比べ、どちらも信号強度を取り出すことが可能なため、2 つのインターサブバンド間遷移の温度依存性の解析を行った。図 4-25 に PNMQW30' の SPV 測定結果のフィッティング結果を示す。見積もられた活性化エネルギーは、A-subband では $\Delta E_{es}=68.1\text{meV}$ と $\Delta E_{nr}=29.0\text{meV}$ 、B-subband

では $\Delta E_{es}=72.8\text{meV}$ と $\Delta E_{nr}=44.0\text{meV}$ になった。見積もられた活性化エネルギー ΔE_{es} は、量子井戸内から光励起キャリアが熱励起によって脱出するのに必要なエネルギーになることが期待される。そこで、第2章の理論計算で示した量子準位 e1 から重いホールの伝導带上端までのエネルギー差との比較を行った。得られたエネルギー差は 72.3meV となり、見積もられた $\Delta E_{es}=68.1\text{meV}$ と近い値となった。しかしながら、第2章で示した理論計算より算出される障壁の高さは内部電界を考慮はしていない。そこで、内部電界を考慮した障壁の高さを算出した。算出方法は、 p 膜と n 膜とのフェルミエネルギー差(1.2eV)を i 層の幅で割ることで pn 接合由来の内部電場を見積もり (4-9) 式に代入することで算出した。以下に (4-9) 式⁴⁸⁾を示す。

$$E_{barr}(F) = \Delta E_C - E_n - q \frac{FW}{2} \quad (4-9)$$

図 4-26 には内部電界を考慮した PNMQW 試料のバンドダイアグラムを示す。算出された障壁の高さは $E_{barr}=69.0\text{meV}$ になり、SPV 測定より見積もられた A-subband と B-subband の ΔE_{es} と非常に良い一致を示した。この結果より、2つの subband の SPV 信号強度から得られた ΔE_{es} は非常に良く一致していることに気付く。これは、2つの遷移が量子井戸の伝導帯に形成された電子の第一量子準位である e1 から熱脱出に必要なエネルギーであるためだと考えられる。そして、 ΔE_{nr} は量子井戸内で光励起されたキャリアの非発光再結合過程に必要なエネルギーと理解しているが、本研究において物理的、また、定量的な意味を明らかにすることができなかった。

次に PNMQW30 試料の PPT 測定と PL 測定での活性化エネルギーの算出を行った。前節で示した活性化エネルギーの導出過程より、すべての測定法によって得られた信号強度の温度依存性から解析した結果は一致するはずである。そこで、SPV 測定によって得られた活性化エネルギーを用いて解析を行った。その結果を図 4-27 に示す。図 4-27 からわかるように、SPV 測定で得られた活性化エネルギーでフィッティングを行うことができた。

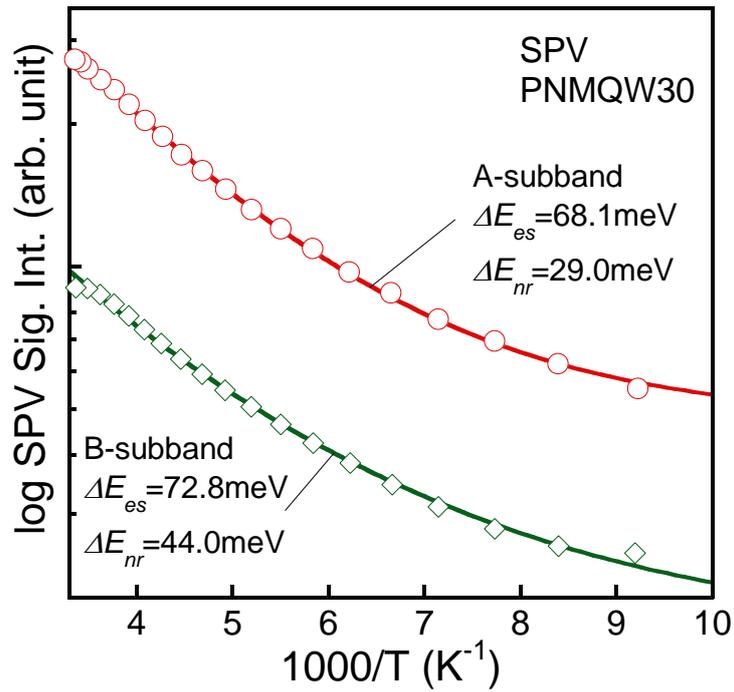
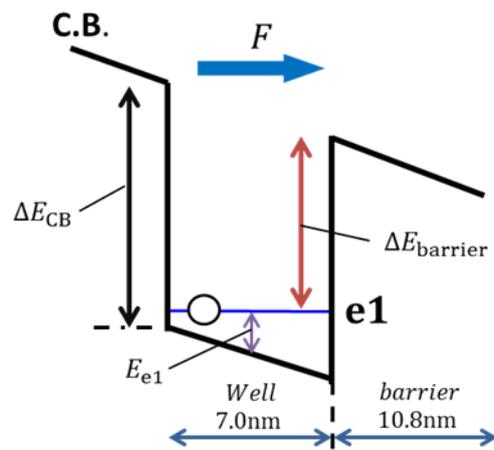


図 4-25 PNMQW30 の SPV 測定のパイティング結果



ΔE_{CB}	108 [meV]
ΔE_{e1}	36 [meV]
$\Delta E_{\text{barrier}}$	69 [meV]
F	13.5 [KV/cm]

図 4-26 PNMQW 試料の量子井戸内でのバンドダイアグラム

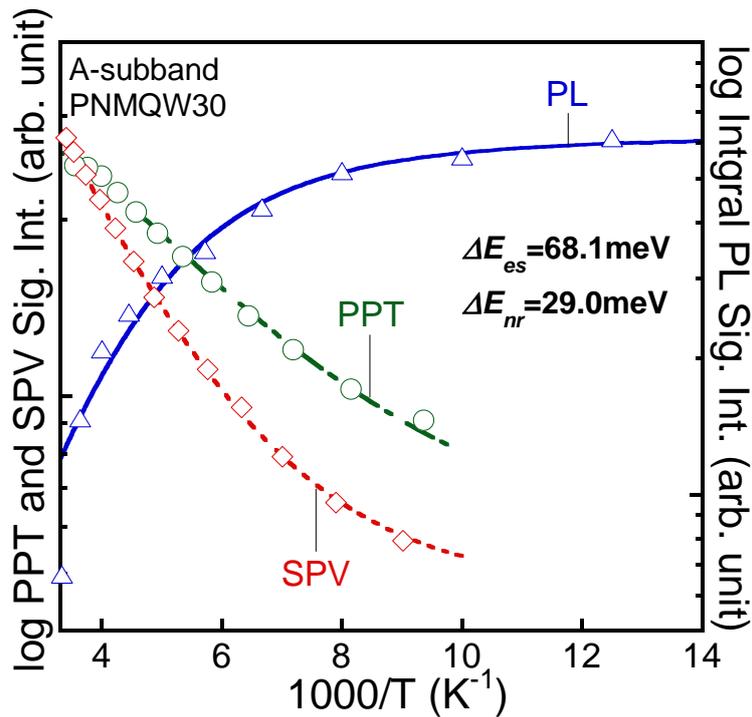


図 4-27 PNMW30 の PL、PPT、SPV 測定のパイティング結果

次に、すべての量子井戸挿入試料に対して活性化エネルギーの算出を行った。解析方法は、前述したとおりの方法で行った。図 4-28、29、30 に各測定法における 10、20、40 層のパイティング結果を示し、表 4-3 と図 4-31 には活性化エネルギーの積層数依存性を示す。まず、算出した ΔE_{es} は、積層数の増加に対して変化が観られず、一定の値になる傾向を示した。また、すべての試料において内部電界を考慮した障壁の高さ $E_{bari}=69.0\text{meV}$ と非常に良い一致を示し、A-subband と B-subband とともに同様の傾向を示した。この結果の理由としては、全試料において量子井戸が形成されている領域でのような内部電界が形成されていることが考えられる。更には、試料の障壁層と井戸層の間に 2 種類の緩和層で構成される中間緩和層が挿入されていることにより、障壁が階段的ポテンシャルとなり、光励起キャリアを量子井戸外部に取り出しやすくなったことが理由として挙げられる。また、 ΔE_{nr} は積層数の増加によって線形的に増加していることが分かる。従って、積層数の増加によって発光再結合確率が増加したことが示唆される。一

一般的にヘテロ接合界面が増加すれば界面に形成される欠陥が増加し、結果的に非発光再結合が増加することが予想される。しかしながら、本研究結果で発光再結合が増加する傾向をしめしている。以上、から本試料は良質な太陽電池であることが予想される。加えて、最も支配的なキャリアロスが発光再結合であれば、別の井戸層で再び光励起するフォトリサイクル効果も期待できることが示唆される。

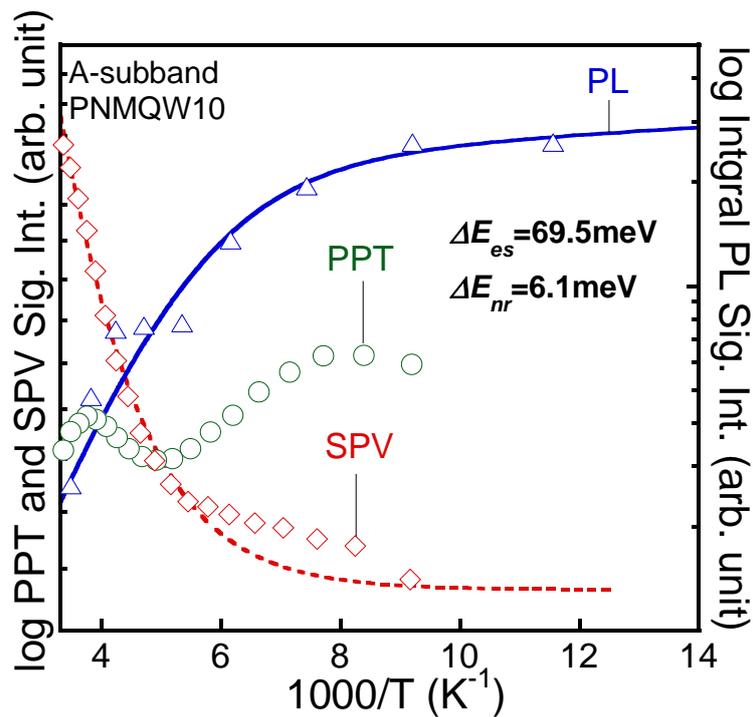


図 4-28 PNMW10 の PL、PPT、SPV のフィッティング結果

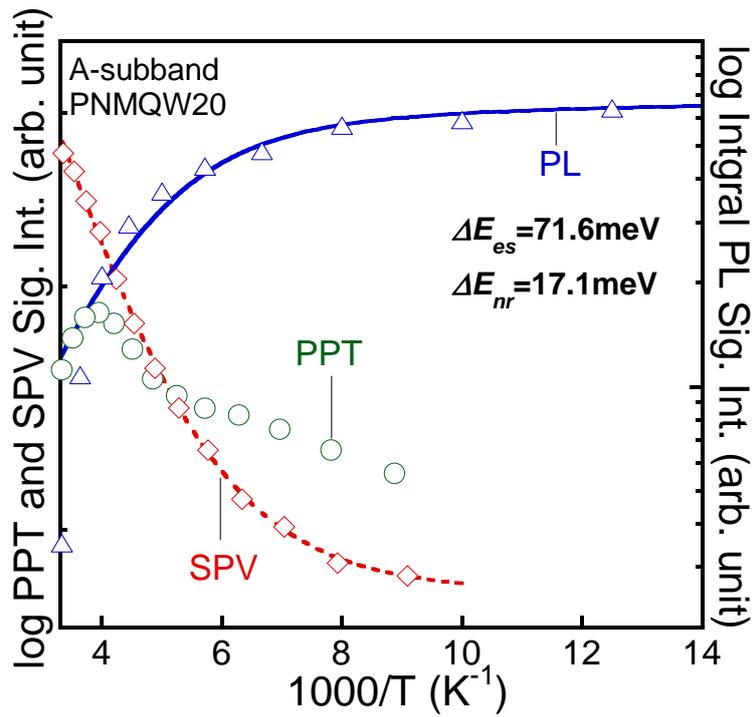


図 4-29 PNMW20 の PL、PPT、SPV のフィッティング結果

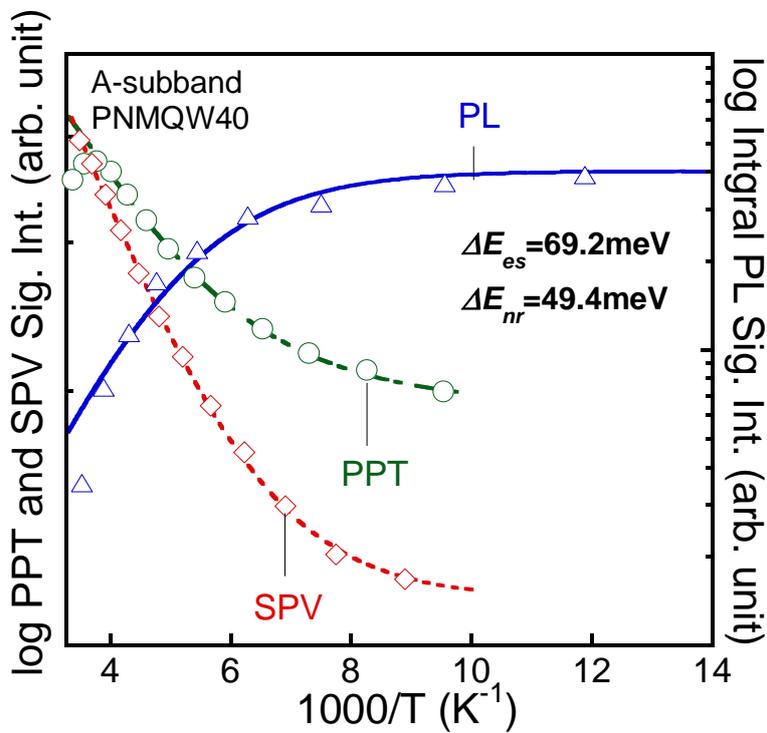


図 4-30 PNMW40 の PL、PPT、SPV のフィッティング結果

表 4-3 活性化エネルギーの積層数依存性

		10 stacks	20 stacks	30 stacks	40 stacks
A-subband [meV]	ΔE_{es}	69.5	71.6	68.1	69.2
	ΔE_{nr}	6.1	17.1	29.0	49.2
B-subband of SPV [meV]	ΔE_{es}	73.4	74.1	72.9	68.5
	ΔE_{nr}	18.3	31.5	44.0	49.4

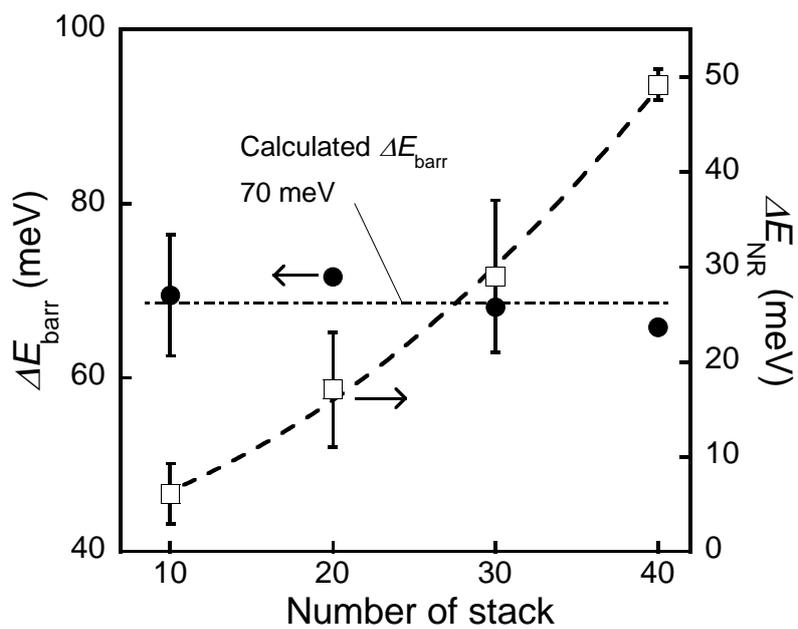


図 4-31 A-subband の活性化エネルギーの積層数依存性

参考文献

- 4-1) G.B. Morrison et al: *Solid-State Electronics* **51**, 38–47 (2007).
- 4-2) J.H.デイヴィス, 「低次元半導体の物理」, シュプリンガー・ジャパン (2006).
- 4-3) S.M.ジュー, 「半導体デバイス (第 2 版) - 基礎理論とプロセス技術 - 」, 産業図書, (2004).
- 4-4) 生駒俊明、生駒英明, 「化合物半導体の基礎物性入門」, 培風館, (1991).
- 4-5) Jacques I. Pankove 「OPTICAL PROCESSES IN SEMICONDUCTORS」 Dover Publications, Inc.
- 4-6) Y. Wen, M. Sugiyama, *et. al.*, Proc. of 37th IEEE PVSC, Washington D. C., (2011).
- 4-7) A. M. Fox and D. A. B. Miller, *IEEE, J. Quantum Electron.* **27**, 2281, (1991).
- 4-8) A. Alemu, J. A. H. Coaquira, and A. Freundlich: *J. Appl. Phys.* **99**, 084506 (2006).

CHAPTER 5

PPT 及び PL 法による超格子太陽電池の

ミニバンド形成に関する研究

5-1 超格子太陽電池

量子井戸太陽電池の変換効率の高効率化には開放端電圧の改善が必須となっている。この解決策として第一章で述べた超格子太陽電池が期待される。この超格子太陽電池を用いることで、短絡光電流を改善できることが期待される。しかしながら、超格子太陽電池の研究に関する報告は少なく期待されるトンネル輸送が発現される障壁層の幅、及び、ミニバンド幅についての報告は十分ではない。そこで本章では障壁層の厚さを薄くして短絡光電流が改善された太陽電池試料に対して PPT 測定及び PR 測定を行いミニバンド形成について議論する

5-2 試料詳細

本研究では前述の試料と同様に MOVPE 法を用いて二つの試料を準備した一つは障壁層 10.8nm 井戸層 7.4nm の量子井戸試料、もう一つは障壁層 5.4nm 井戸層 3.7nm の超格子試料である。図 5-1 には本研究に用いた試料の構造概略を示す。詳細は表 5-1 に示す。

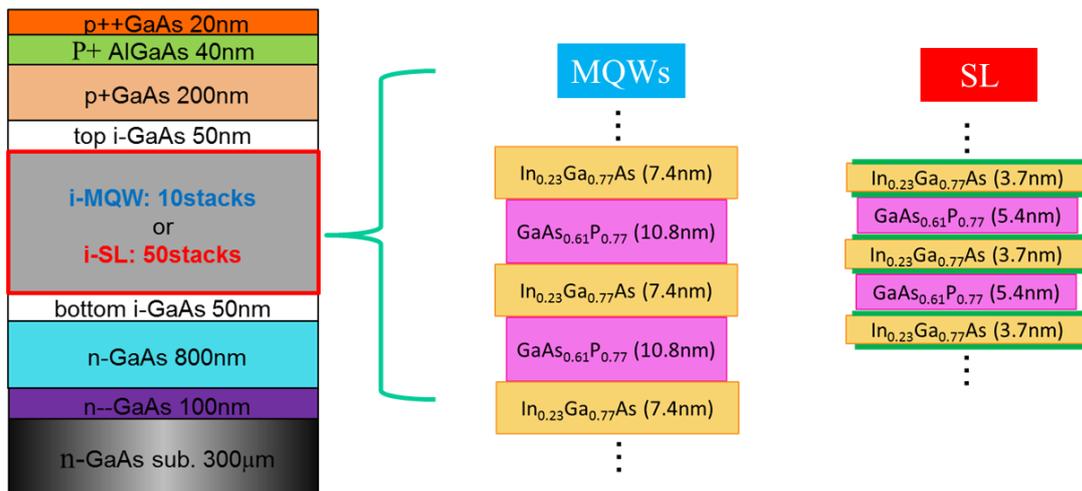


図 5-1 試料構造概略

表 5-1 試料詳細

	Barrier layer	Well layer	stacks	Buffer layer
MQW-pn	10.8	7.4	10	×
SL-pn	5.4	3.7	50	○

Table compornet of both lay

Well	$\text{In}_{0.23}\text{GaAs}_{0.77}$
barrier	$\text{GaAs}_{0.61}\text{P}_{0.39}$

5-3 超格子試料の PPT スペクトル

図 5-2 には SL 試料と MQW 試料の PPT スペクトルを示す。MQW 試料では二次元構造固有の階段型のサブバンド信号とその信号に付随する励起子信号を観測している。ここで A, B 及び C ピークは理論計算から e1-hh1(1.247eV), e1-hh3(1.343eV), e1-lh1(1.389eV) 間に付随する励起子吸収の信号である一方で SL 試料の信号は、階段型の信号は観測されずブロードなピークを観測した。このような光学スペクトルの形状の変化についてミニバンド形成の影響が示唆される。しかしながら、スペクトル形状の変化だけではミニバンド形成を明確に判断することはできない。このような光学スペクトルを議論する為にはミニバンドそのもの幅及びエネルギー値を知る必要がある。本研究ではミニバンド形成における状態密度の形状に注目することにした。

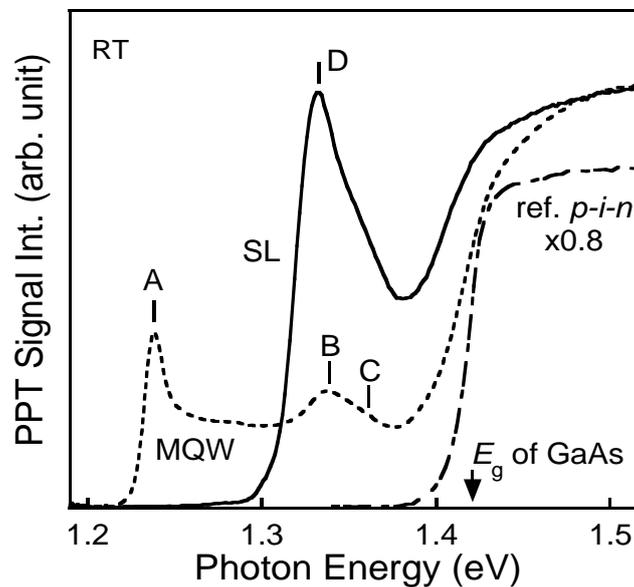
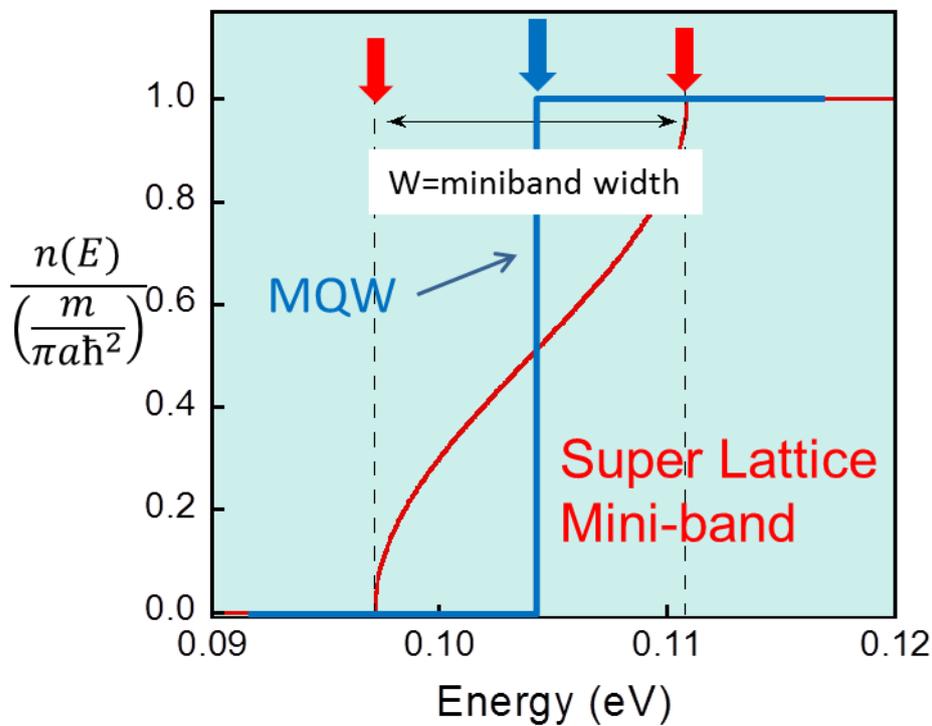


図 5-2 MQW、SL 試料の PPT スペクトル

5-4 PR 測定を用いたミニバンド幅の算出

図 5-3 には MQW 試料及び SL 試料の状態密度を示す。図に示すようにミニバンド形成によって状態密度は階段型の形状から曲線斜面状に変化する。そして光学吸収スペクトルがこの変化に反映される。図に示すようにミニバンド形成によって状態密度の特異点は二つになる。そこで状態密度の特異点を観測する PR 法を用いてミニバンド幅を算出した。



各試料構造の状態密度

図 5-3 MQW 及び SL 構造の状態密度

図 5-4, 5-5 に MQW 試料及び SL 試料の PR スペクトルを示す。得られた信号複数の準位の信号、またフランツ・ケルディッシュ振動の影響による信号を観測した。そこで本解析では Kramers-Kronig の関係式を用いて絶対値スペクトルを見積もった。図 5-6, 5-7 には MQW 試料と SL 試料の PPT スペクトルと PR スペクトルを示す。MQW 試料では低次の PPT スペクトルのピークに一つの PR modulus ピークが観測され、SL 試料では二つの PR modulus ピークが観測された。SL 試料で観測されたピークのエネルギー差 19meV であり、有効質量換算したペニー・クロニツヒモデルの理論計算値(16meV)とも整合性ある値を見積もった。

SL 試料におけるミニバンド形成が確認できたので、図 5-2 に示した SL 試料の PPT スペクトルの成分の解析を実施した。ミニバンドの形状について PR 法で得られたミニバンド幅をもとに式 5-1⁵⁻¹⁾を用いて光学スペクトルを算出した。

$$n_{SL}(\hbar\omega) = A \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsin \left(\frac{\hbar\omega - 0.5W}{0.5W} \right) \right\}, \quad 0 \leq \hbar\omega \leq W, \quad (5-1)$$

ここで、 W はミニバンド幅であり PR 測定で算出した 19meV を用いた。

図 6-8 (実線) に算出した SL 試料の状態密度を示す。さらに励起子効果についても考慮することにした。励起子効果による光学吸収スペクトルの向上を式 5-2^{5-2,-3,-4,-5,-6)}に示す。

$$C(\hbar\omega) = \frac{\exp(\pi/\sqrt{\Delta})}{\cosh(\pi/\sqrt{\Delta})} = \frac{2}{1 + \exp(-2\pi/\sqrt{\Delta})} \quad (5-2)$$

$$\Delta = (\hbar\omega - E_g)/E_0, \quad (5-3)$$

ここで、 E_g は量子準位の遷移エネルギーであり、 E_0 は励起子の遷移エネルギーである。

図 6-9 には PR 法で見積もった SL 試料の状態密度を用いた解析結果を示す。解析結果から PPT 測定で得られたピークは励起子信号によるものだけではなく、ミニバンドスペクトルとそれに付随する励起子信号による見掛け状の信号であることがわかる、今回の解析結果から MQW と SL 試料の光学スペクトルの形状の変化はミニバンド形成による状態密度の変化が影響していることがわかった。また、SL 試料の光学スペクトルの解析には励起子効果を考慮して議論しなくてはならないことがわかった。

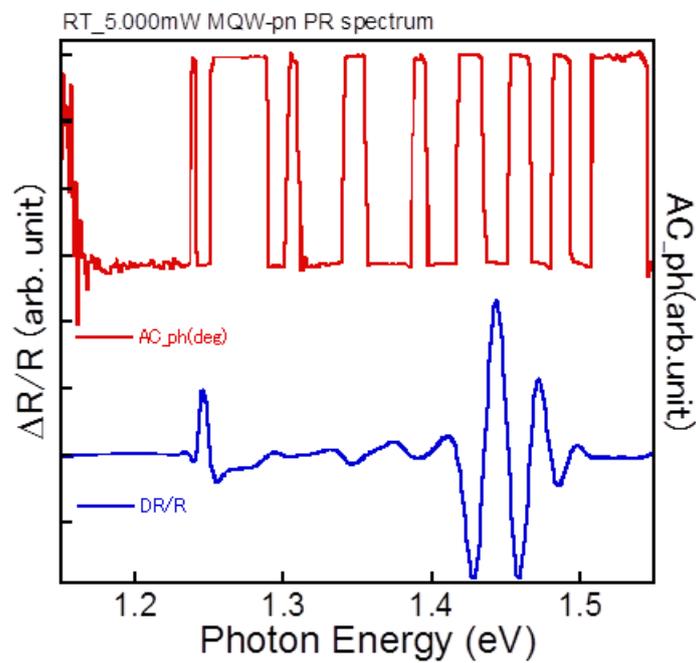


図 5-4 MQW 試料の PR スペクトルと位相

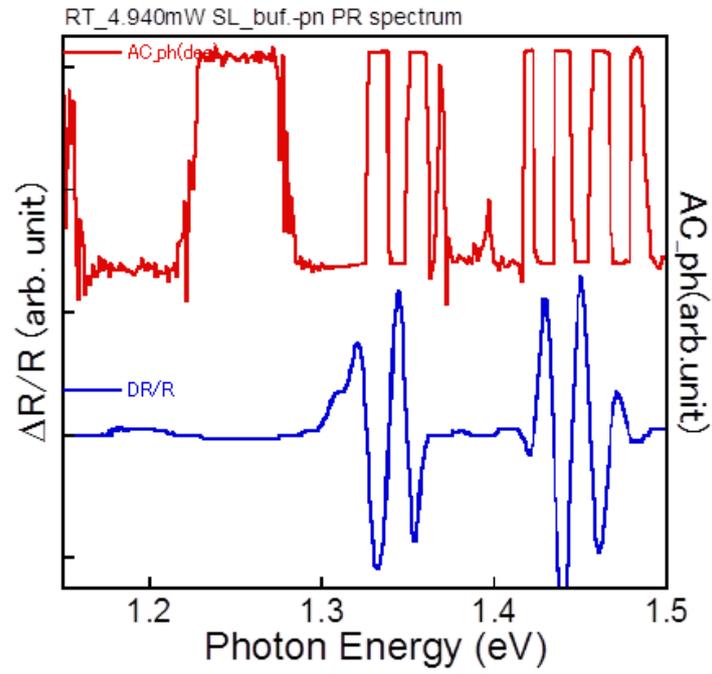


図 5-5 SL 試料の PR スペクトルと位相

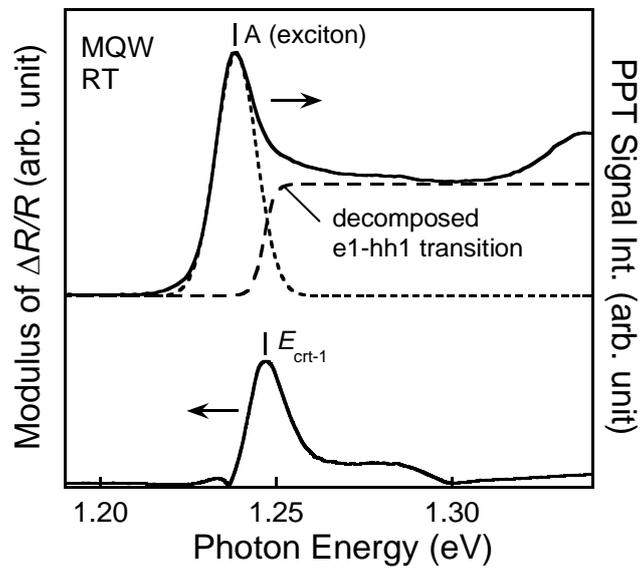


図 5-6 MQW 試料の PPT 及び PR modulus スペクトル

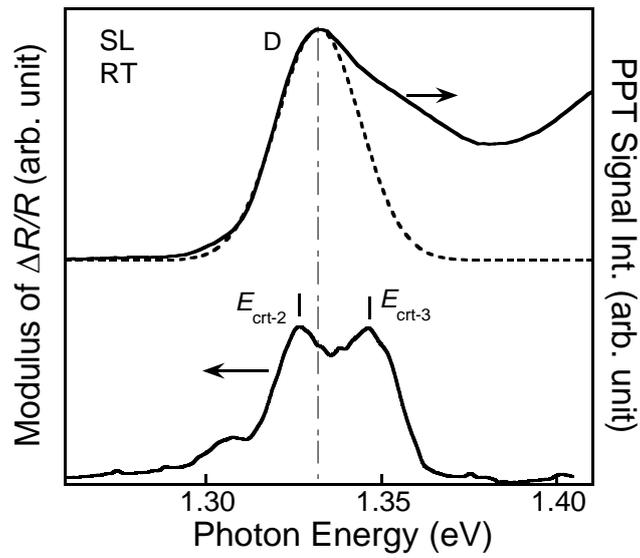


図 5-7 SL 試料の PPT 及び PR modulus スペクトル

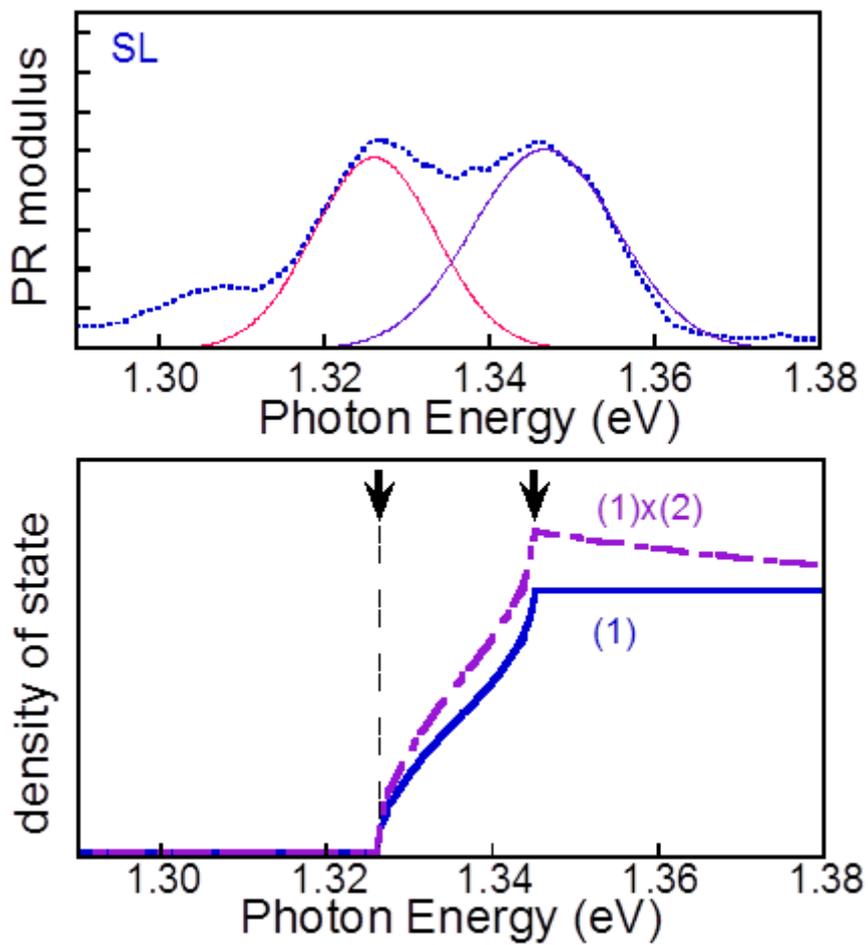


図 5-8 PR SL 試料の及び励起子効果を考慮した状態密度

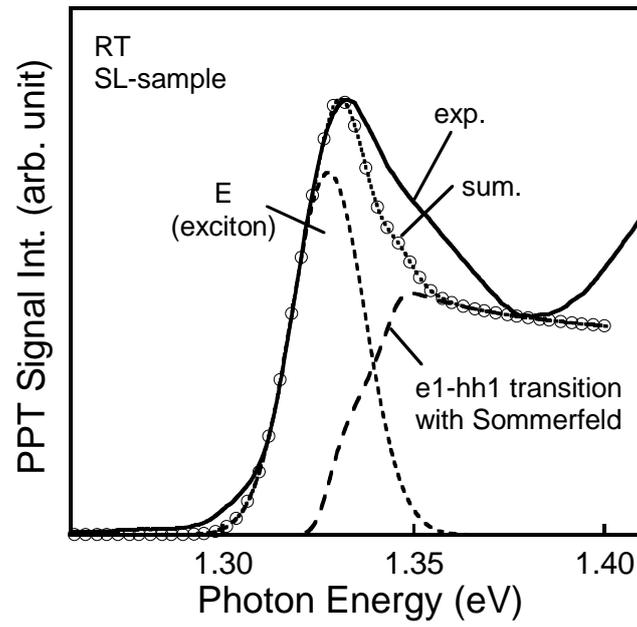


図 5-9 SL 試料の PPT スペクトル及び、フィッティング結果

第五章参考文献

- 5-1) J. H. Davies: *The Physics of Low-Dimensional Semiconductors* (Cambridge Univ. Press, NY, 1998) p. 177.
- 5-2) J. Nishinaga, A. Kawaharazuka, K. Onomitsu, K. H. Ploog, and Y. Horikoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 052302 (2011).
- 5-3) A. Kawaharazuka, K. Onomitsu, J. Nishinaga, and Y. Horikoshi, *J. Cryst. Growth* **323**, 504 (2011).
- 5-4) H. Haug and S. W. Koch: *Quantum Theory of the Optical and Electric Properties of Semiconductors*, Fifth ed. (World Scientific Pub., Singapore, 2009) p. 188.
- 5-5) M. Gurioli, J. M.-Pastor, M. colocci, A. Bosacchi, S. Franchi, and L. C. Andreani, *Phys. Rev. B* **47**, 15755 (1993).
- 5-6) M. Shinada and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, 1936 (1966).

CHAPTER 6

結論

本研究では、量子井戸積層数の異なる InGaAs/GaAsP 歪補償量子井戸太陽電池に SPV 法、PPT 法、PL 法の 3 つの測定法を適用し、量子井戸内での光励起キャリアの緩和過程を観測した。

本測定試料において得られた室温時の SPV と PPT、PL スペクトルでは、複数のインターサブバンドの励起子に起因するピークを観測でき、異なる信号発生メカニズムの測定法において観測されたピークが一致することを確認できた。更には、歪の影響を考慮した理論計算で導き出したインターサブバンド間遷移エネルギーと実験結果が非常によく一致することも確認できた。

次に、各信号強度の温度依存性を議論する為に量子井戸内でのキャリアの緩和モデルを立て速度方程式を導き出した。式の導出には、量子井戸内での光励起キャリアの 3 つの緩和過程である熱励起過程、非発光過程、発光過程を考慮し、2 つの活性化エネルギー算出の式を定義した。この式を量子井戸挿入試料の SPV、PPT、PL スペクトルに適用し、算出された活性化エネルギーの値から積層数による影響を調査した。その結果、各測定法で得られた活性化エネルギー ΔE_{es} は予想される障壁の高さ $E_{barr}=69.0\text{meV}$ と非常に良い一致を示し、積層数の依存性がなく全試料で一様な内部電界がかかっていることがわかった。また、非発光再結合に必要な ΔE_{nr} は QW 積層数増加によって増加傾向であることがわかった。本来 QW 数を増加させるとヘテロ接合界面が増加して非発光再結合割合が増加するとは思われたが発光再結合が支配的であったことが示唆される。これらの結果より本測定試料においては内部電界が一定であることやヘテロ接合界面での欠陥がない良質な試料であったことが考えられる。

以上の結果から、SPV と PPT、PL 測定を適用することで量子井戸挿入による影響や有用性について議論するには、有用であることが示された。

また PR 法を用いて SL 試料のミニバンド端を検出した。算出されたミニバンド端は 19meV であり、理論計算で算出した 16meV と良い一致を示した。続いて PPT 測定を実施して超格子太陽電池材料の光学スペクトルを調査した。得られたスペクトルは MQW 試料の光学スペクトルとは異なりブロードなピークを観測した。このスペクトル形状をミニバンド形成の影響と考え、得られた PPT スペクトルを励起子吸収とミニバンド成分に分離した。PR スペクトルの結果を反映させた SL の状態密度をもちいて SL 試料の光学スペクトルの形状を調査した。以上、このようにスペクトル解析からミニバンド形成を確認できたことは初めてであり PR、PPT 法を合わせて適用したミニバンド形成に評価は可能な手法である。

謝辞

最後になりましたが、本研究にあたり、多くの助言、良き指導を賜りました福山敦彦准教授、碓哲雄教授、鈴木秀俊准教授、横山宏明教授、境健太郎准教授に深く感謝いたします。また、良き指導、ご協力を下さいました黒木正子教授、山内俊浩研究補助員に深く感謝致します。

そして共同で研究を行って頂いた、中野陽介君、小島慶也君、横山祐貴君、倉留弘憲君、杉本泰士君、村上匠、また、助言、協力をして頂いた本講座の鈴木章生、本講座並びに電気電子工学科電子工学講座の両研究室の皆様に深く感謝致します。