

宮崎大学大学院

博士学位論文

InGaAs/GaAsP 超格子太陽電池の
キャリア再結合と脱出過程における
歪緩和層挿入および障壁層厚さの効果に関する研究

令和2年3月

宮崎大学大学院農学工学総合研究科

物質・情報工学専攻

中村 翼

目次

第1章 序論.....	4
1.1 研究背景.....	4
1.1.1 エネルギー問題と太陽光発電.....	4
1.1.2 宇宙空間で活躍する太陽電池.....	6
1.1.3 Si 太陽電池から多接合型太陽電池に転換する理由.....	8
1.1.4 InGaP/GaAs/Ge 3 接合太陽電池の特徴.....	14
1.1.5 InGaAs/GaAsP 多重量子井戸構造の特徴.....	18
1.1.6 InGaAs/GaAsP 超格子構造の特徴.....	22
1.2 本論文の目的.....	24
1.3 本論文の構成.....	25
第2章 測定手法.....	30
2.1 フォトルミネッセンス (PL) 法の特徴.....	30
2.2 表面光起電力 (SPV) 法の特徴.....	36
2.3 圧電素子光熱変換分光 (PPT) 法の特徴.....	42
2.4 バンド構造の計算方法.....	44
第3章 超格子太陽電池のキャリア再結合及び脱出過程における歪緩和層挿入 効果の検証.....	52
3.1 緒言.....	52
3.2 試料詳細と測定条件.....	53

3.3	PL ピークエネルギーの温度依存性	64
3.4	PL ピーク強度の温度依存性	68
3.5	キャリア再結合と脱出過程に関するライフタイムの温度依存性	76
第4章	超格子太陽電池のキャリア非発光緩和過程に及ぼす障壁層厚さの影響 評価	82
4.1	緒言	82
4.2	試料詳細と測定条件	83
4.3	SPV と PPT ピークエネルギーの障壁層厚さ依存性	90
4.4	SPV と PPT 積分強度の障壁層厚さ依存性	96
4.4	超格子太陽電池の非発光緩和過程評価における PPT 法の有用性	100
第5章	結論	102
	謝辞	105

第 1 章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 エネルギー問題と太陽光発電

20 世紀後半以降、二酸化炭素 (CO₂) などの温室効果ガスによる地球温暖化が深刻な問題となっており、先進国を中心に CO₂ 削減の様々な取り組みが行われている。2015 年 12 月の第 21 回気候変動枠組条約締約国会議にて採択されたパリ協定では、主要排出国や途上国を含む全ての国が 5 年毎に削減目標を策定し国内措置を遂行することが定められた [1]。この枠組みを受けて日本政府は、2030 年度までに CO₂ 排出量を 2013 年度比で 26%削減することを中期目標、2050 年までに CO₂ 排出量を 80%削減することを長期目標と設定した [2]。ただし、経済産業省が作成した 2019 年のエネルギー白書によると [3]、2016 年における日本の化石エネルギー依存度は 92.3%であり、原子力や風力、太陽光などの再生可能エネルギーを積極的に導入しているドイツやフランスよりも高い水準にある。よって、上記目標の実現には、再生可能エネルギーの大量導入が不可欠である。

再生可能エネルギーの多くは二次エネルギーである電気に変換されている。Fig. 1-1 に示した 2018 年度の発電電力量内訳によると [4]、再生可能エネルギーの中で最も割合が高い発電方法は水力 (8%) であるが、国内で大規模なダム建設に適した場所は少なく、新たな発電所の建設は困難である。バイオマス発電は発電所の設置場所に制限がないため大量導入が可能であるが、バイオマス燃料の作製や輸送のときに CO₂ が排出される問題がある。一方で、太陽光発電は地域遍在性が少ない且つ発電時に CO₂ が排出されないため、今後も大量導入が可能な発電方法であると考えられる。

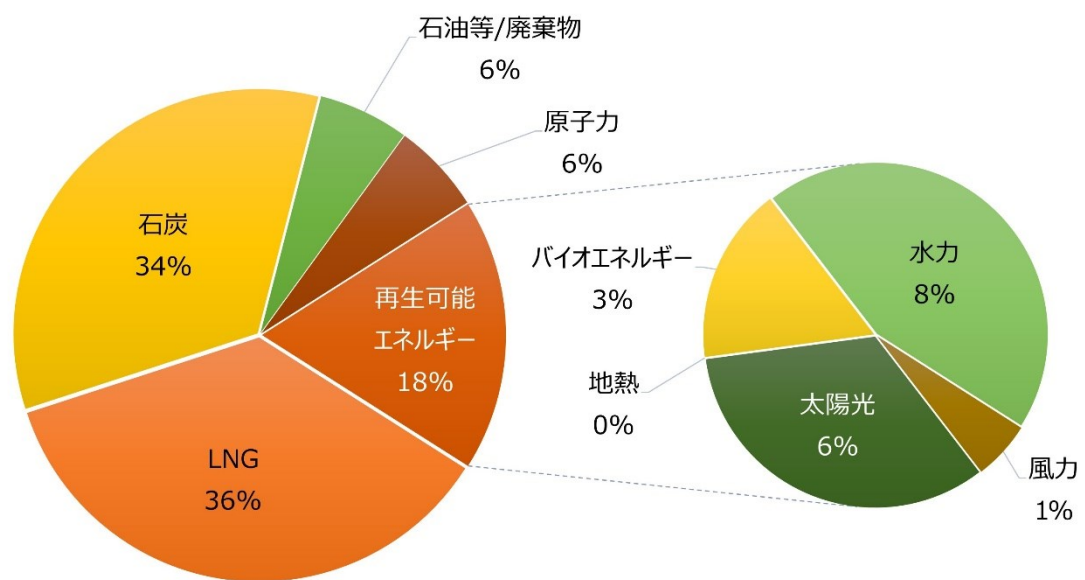


Fig. 1-1 2018年度の日本の発電電力量内訳 [4]

1.1.2 宇宙空間で活躍する太陽電池

宇宙空間において太陽電池は主要な電源となっており、宇宙開発の拠点である国際宇宙ステーションや国際宇宙ステーションまで物資を輸送する補給機「こうのとり」などに用いられている。また、気象観測を行う気象衛星「ひまわり」や GPS 衛星の役割を担う準天頂衛星「みちびき」などの人工衛星にも太陽電池が使用されており私達の暮らしを支えている。さらに、宇宙空間上で太陽光発電を行い、その電力を地球上に送る宇宙太陽光発電の研究も現在進められている。このような太陽光発電システムが実現できれば、先述したエネルギー問題も解決できる可能性がある。Fig. 1-2 に、人工衛星の電源の歴史を示す [5]。人類初の人工衛星は 1957 年にソ連が開発した「スプートニク 1 号」であり、この人工衛星の電源には陽極に酸化銀、負極に亜鉛、電解質溶液に水酸化カルシウムを用いた銀-亜鉛蓄電池が用いられていた。この電池は小型でも高性能であるが、負極に亜鉛を使用するため充電時に樹枝状結晶が形成されるため内部で短絡しやすいという問題があった。このため、人工衛星を運用できる期間は数日から数十日であった。1958 年にはアメリカで Si 太陽電池を搭載した人工衛星「ヴァンガード 1 号」を開発され、その寿命は約 2000 日まで増加した。その後 50 年以上 Si 太陽電池が人工衛星の電源に用いられていたが、2000 年頃から Si 太陽電池よりも高性能な多接合型太陽電池に転換されるようになった。ここで、多接合型太陽電池とは異なるバンドギャップをもつ複数の半導体 $p-n$ 接合からなる太陽電池である。2003 年には日本で初めて多接合型太陽電池を搭載した人工衛星「はやぶさ」の打ち上げに成功し、今日では太陽電池の寿命は数年から数十年になっている。

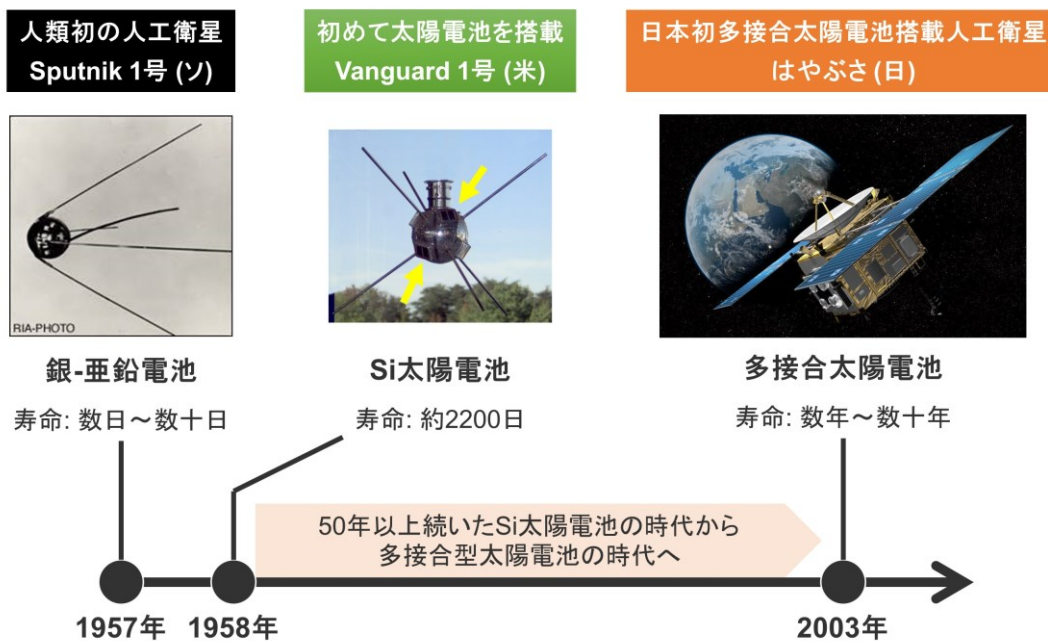


Fig. 1-2 人工衛星の電源の歴史 [5]

1.1.3 Si 太陽電池から多接合型太陽電池に転換する理由

人工衛星用太陽電池において、Si 太陽電池から多接合型太陽電池に転換されるようになった理由は 3 つある。1 つ目の理由は多接合型太陽電池の変換効率は Si 太陽電池よりも高いことである。Fig. 1-3 に Si 太陽電池と多接合型太陽電池の光吸収領域を示す。一般に、Si 太陽電池のような単一の半導体 $p-n$ 接合からなる太陽電池では、透過損失、熱損失、発光再結合損失の 3 つのキャリア損失過程が存在する。ここで、透過損失は光学吸収端波長以下の光が入射したときに光が半導体で吸収されずに透過する損失、熱損失は光学吸収端波長以上の光が入射したときに過剰なエネルギーが半導体内で熱として消費される損失、発光再結合損失は光励起キャリアが再結合し光を放出する損失である [6, 7]。このため、単接合型太陽電池の理論変換効率は約 30%とされており、最後に Si 太陽電池が用いられた人工衛星における変換効率は約 17%とかなり低い値であった。一方で、多接合型太陽電池は異なるバンドギャップをもつ複数の半導体 $p-n$ 接合によって構成されており、太陽光を効率よく吸収できるため透過損失と熱損失を抑制できる。接合数の理論変換効率の関係を示した Fig. 1-4 によると、2 接合以上にすることで変換効率は 40%以上に達すると見込まれている [8]。これにより、太陽電池の高出力・小面積化が可能になると考えられている。現在人工衛星に搭載されている多接合型太陽電池においても Si 太陽電池の変換効率を大きく上回る 29.5% の変換効率が達成されている。

2 つ目の理由は多接合型太陽電池に用いられる化合物半導体の吸収係数が Si よりも大きいことである。Fig. 1-5 に様々な半導体材料の吸収係数を示す [9]。Si は間接遷移型半導体であるため、バンドギャップ付近の吸収係数は $10^3 \sim 10^4 \text{ m}^{-1}$ となる。それに対して、多接合型太陽電池に使用される GaAs や InP、InAs は直接遷移型半導体であるため、バンドギャップ付近の吸収係数は 10^6 m^{-1} となる。光の強度が $1/e$ (約 37%) となる位置を表す光侵入長は吸収係数の逆数であることから、Si の光侵入長は $1000 \sim 100 \text{ }\mu\text{m}$ 、GaAs の光侵入長は $1 \text{ }\mu\text{m}$

と見積もられる。これは太陽電池の厚さを 1/100 にできることを示している。よって、多接合型太陽電池に転換することで太陽電池の軽量化が可能である。

3つ目の理由は高い耐放射線性である。Fig. 1-6 に 1 MeV 電子線照射時の様々な太陽電池の出力低下傾向を示す [10]。結晶 Si 太陽電池は宇宙線によって欠陥が生じやすいため、 10^{15} 個/cm² の電子線を照射すると出力が 80%まで低下してしまう。一方、多接合型太陽電池は耐放射線性が高い InPなどをトップ層に用いることで出力低下を抑制できる。したがって、多接合型太陽電池は Si 太陽電池よりも寿命を長くすることができる。

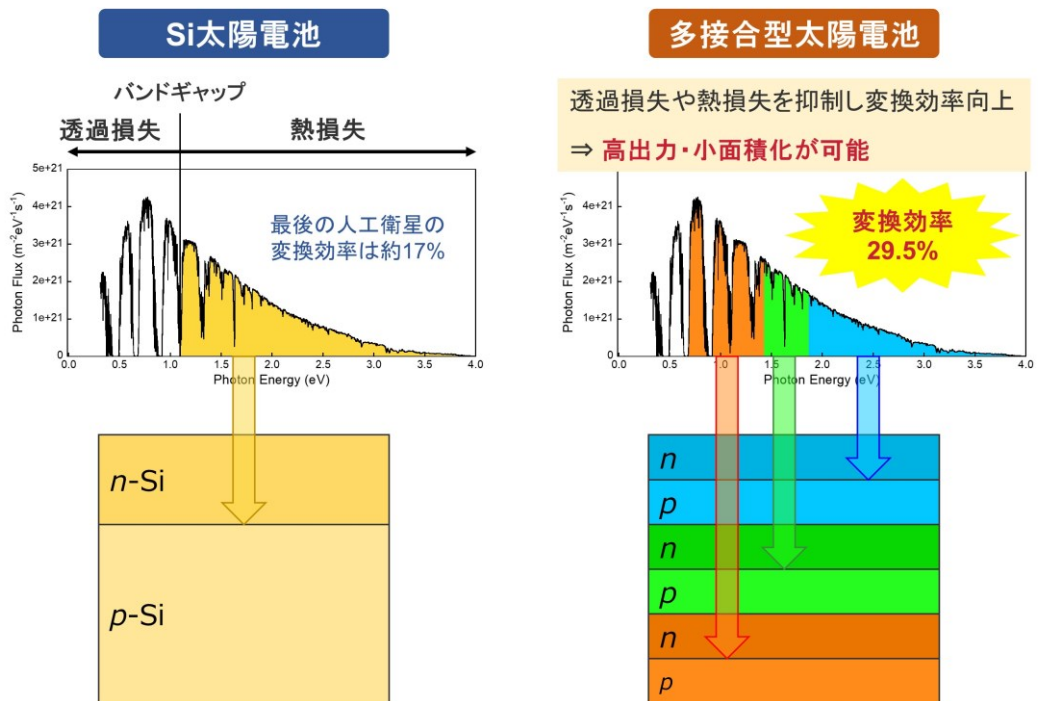


Fig. 1-3 Si 太陽電池と多接合型太陽電池の光吸収領域

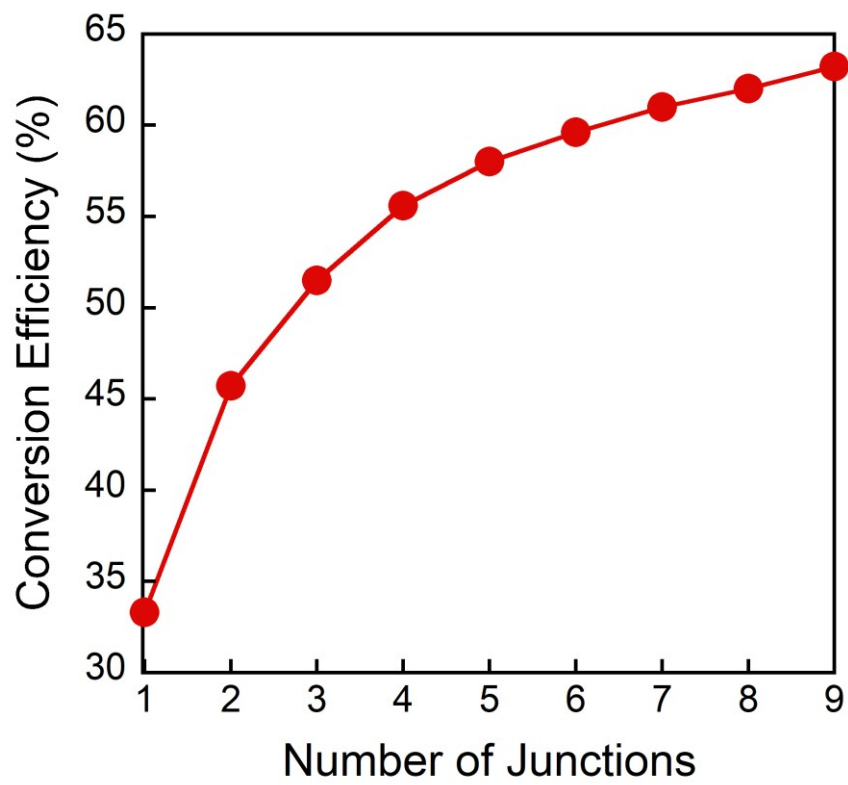


Fig. 1-4 接合数と理論変換効率の関係 [8]

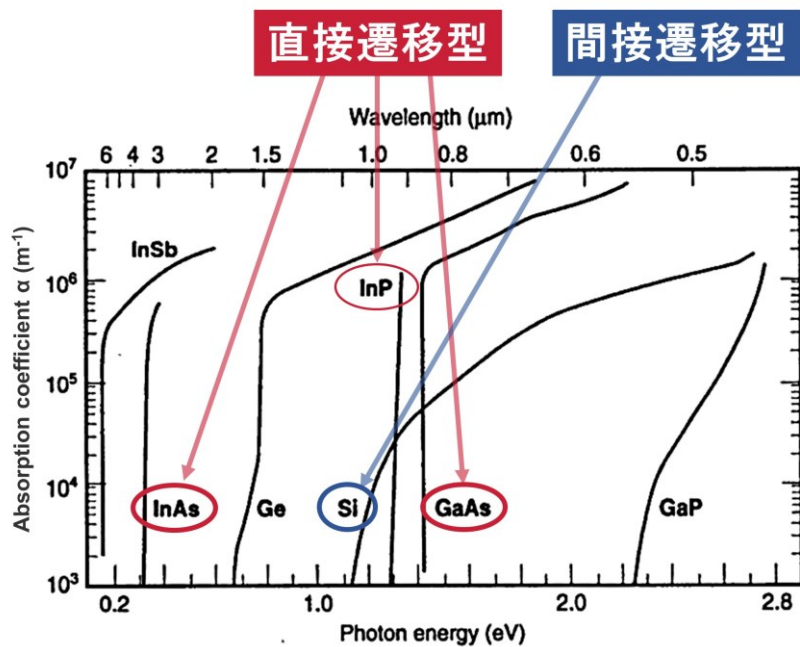


Fig. 1-5 様々な半導体材料の吸収係数 [9]

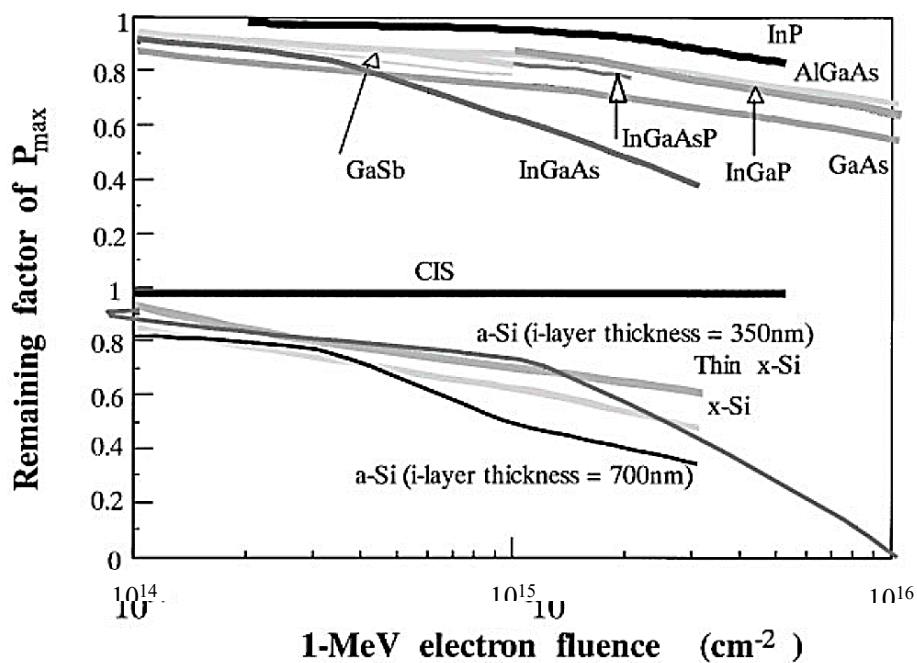


Fig. 1-6 1 MeV 電子線照射時の様々な太陽電池の出力低下傾向 [10]

1.1.4 InGaP/GaAs/Ge 3 接合太陽電池の特徴

多接合型太陽電池の中でも InGaP/GaAs/Ge 3 接合太陽電池は格子整合によって高い結晶品質を有していることから、太陽電池の作製が比較的容易である。そのため、既に人工衛星用太陽電池や集光型太陽電池として実用化されている [11, 12]。ここで、格子整合とは Fig. 1-7 に示したような成長層と基板の格子定数が同じ状態を表している。もし格子定数が異なると、成長層は基板の格子定数に合わせるために歪を受けながら成長する。そして、成長層が厚くなり歪に耐えきれなくなると、転位と呼ばれる結晶欠陥を発生させて元の成長層の格子定数に戻ってしまう。転位はキャリアの捕獲準位として振る舞うため、変換効率低下の原因となる。

InGaP/GaAs/Ge 3 接合太陽電池は結晶品質の観点では優れているが、電流不整合によって出力電流が制限されるという課題がある。ここで、電流不整合とは Fig. 1-8 に示されているように Ge ボトムセルの生成電流が他のセルよりも大きい状態を表している。多接合型太陽電池では各セルは直列に接続されているため、出力電圧は各セルの電圧の合計となるが出力電流は光吸収量が最も少ない GaAs セルの生成電流に律速されてしまう。この電流不整合の解決策として、Ge セルと GaAs セルの間に化合物半導体のセルを挿入し、4 接合以上の太陽電池を作製する方法が提案されている。格子整合を維持する方法では InGaAsN のような希釈窒化物半導体を用いられており、2016 年には InGaP/GaAs/InGaAsN 3 接合太陽電池で AM0 の条件において変換効率 29%が達成されている [13]。一方で、N 原子の取り込みによって様々な結晶欠陥が発生してしまい、キャリアライフタイムや拡散長が減少する問題がある。よって、開放端電圧や量子効率の向上が課題となっている。反転メタモルフィック成長させた InGaAs もまた新たなセル材料の候補とされており、InGaP/GaAs/InGaAs 3 接合太陽電池において 302 倍集光時に変換効率 44.4%を達成している [14, 15]。しかし、InGaAs の格子定数は GaAs の格子定数より非常に大きいため、これらのセルの間の界面には多数のミ

スフィット転位や貫通転位が発生してしまう [16]。結果として、数マイクロメートルの組成傾斜バッファ層が必要となる。したがって、従来の半導体材料では格子整合しつつ良好な電気的特性を有することは困難であった。

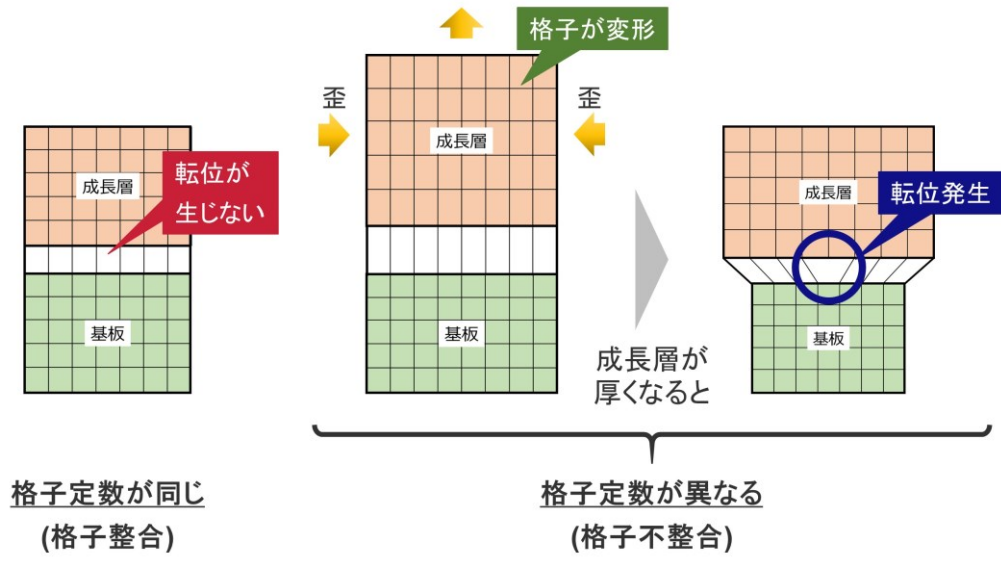


Fig. 1-7 格子整合と格子不整合の概略

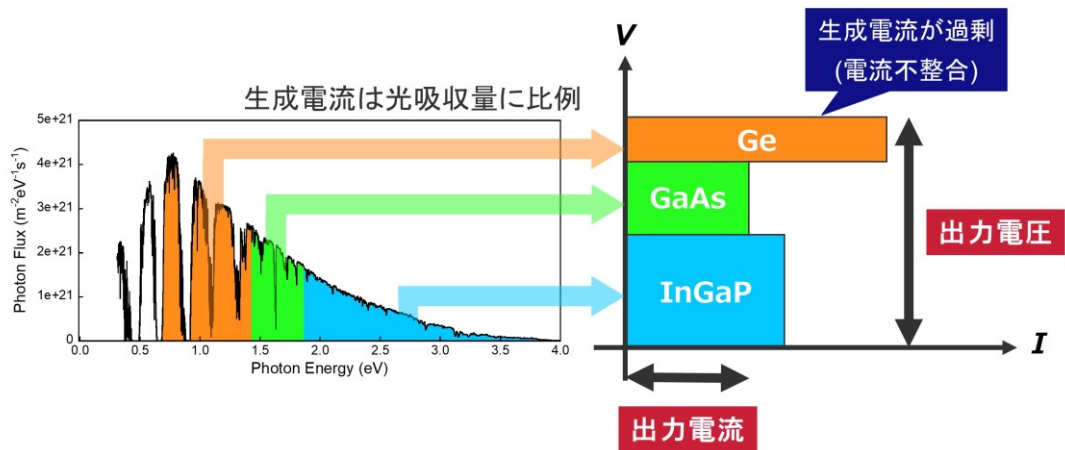


Fig. 1-8 電流不整合の概略

1.1.5 InGaAs/GaAsP 多重量子井戸構造の特徴

InGaP/GaAs/Ge 3 接合太陽電池における電流不整合問題の新たな解決策として、GaAs ミドルセルに多重量子井戸 (multiple quantum well: MQW) 構造を挿入する方法が注目されている。MQW 構造とは、異なる種類の半導体薄膜を交互に積層させた量子構造であり、電子と正孔の波動関数が量子構造内に閉じ込められるため量子閉じ込め効果が発生する。この効果により、電子と正孔のエネルギーは離散化する。この離散化した準位は量子準位と呼ばれており、各層の組成比や厚さによって制御できる。電子と正孔の基底準位間のエネルギーはバルク半導体のバンドギャップに相当し、このエネルギーを GaAs のバンドギャップ以下にすることでミドルセルの光吸収波長領域を拡張できる。Fig. 1-9 に積層数と変換効率の実測値の関係を示す [17]。この文献において、MQW 構造を挿入した太陽電池の変換効率は Fig. 1-5 のように積層数増加とともに単調に増加する理由は、積層数増加により透過損失が減少して短絡電流値が増加するためであると結論づけている。

数ある MQW 構造の中でも歪補償 InGaAs/GaAsP MQW 構造は、70 層の QW の積層を達成しており [18]、且つ InGaP トップセルや Ge ボトムセルと同じ格子定数を実現できる可能性があることから関心が高まっている。この構造では GaAs セルにおいて圧縮歪が発生する InGaAs と引張歪が発生する GaAsP を交互に積層させることで歪を相殺できる [19]。この場合、各セルの光吸収領域は Fig. 1-10 (b) のようになり、新しいミドルセル材料に必要とされるバンドギャップは 1.19 eV である [20]。InGaAs/GaAsP MQW 構造をもつ太陽電池の変換効率はこれまでに 41%を超えており、先述した反転メタモルフィック InGaAs に匹敵する水準まで到達している [21]。一方で、Fig. 1-11 に示すように MQW 構造内の量子準位はキャリアトラップ準位としても振る舞うため、多層の QW をもつ量子構造ではキャリア収集効率が低下し変換効率が低下する可能性がある [22, 23]。特に、ポテンシャル障壁が高い場合には熱励起によってキャリアが QW 外に脱出することが難しくなるため、変換効率の低下

が顕著になる。したがって、いかにしてキャリアトラップが発生する前に光励起キャリアを MQW 領域外に脱出させるかが高効率化の鍵となる。

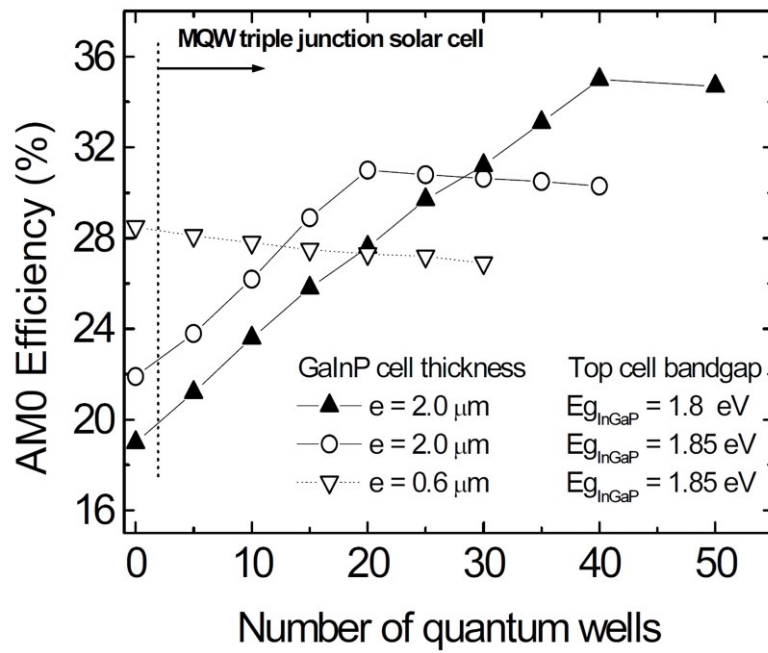


Fig. 1-9 量子井戸の積層数と変換効率の実測値の関係 [17]

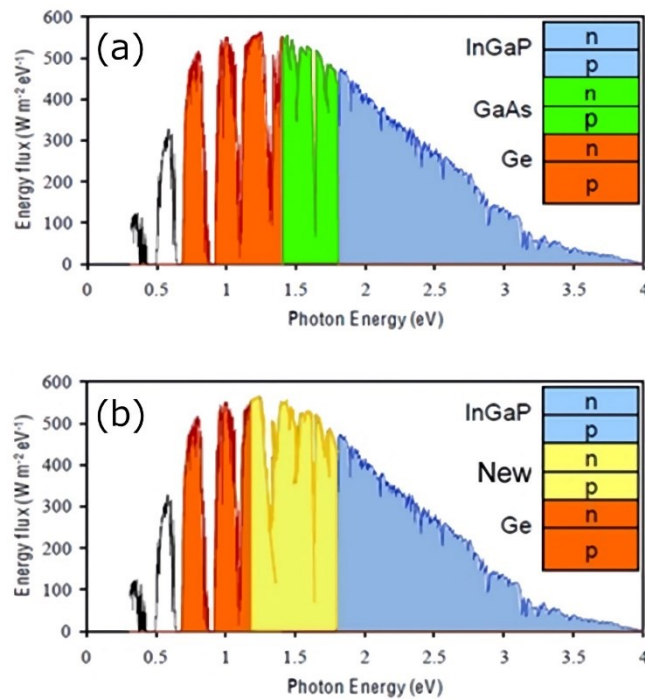


Fig. 1-10 (a) InGaP/GaAs/Ge セルの光吸収領域と
(b) InGaAs/GaAsP MQW 構造に置換後の各セルの光吸収領域

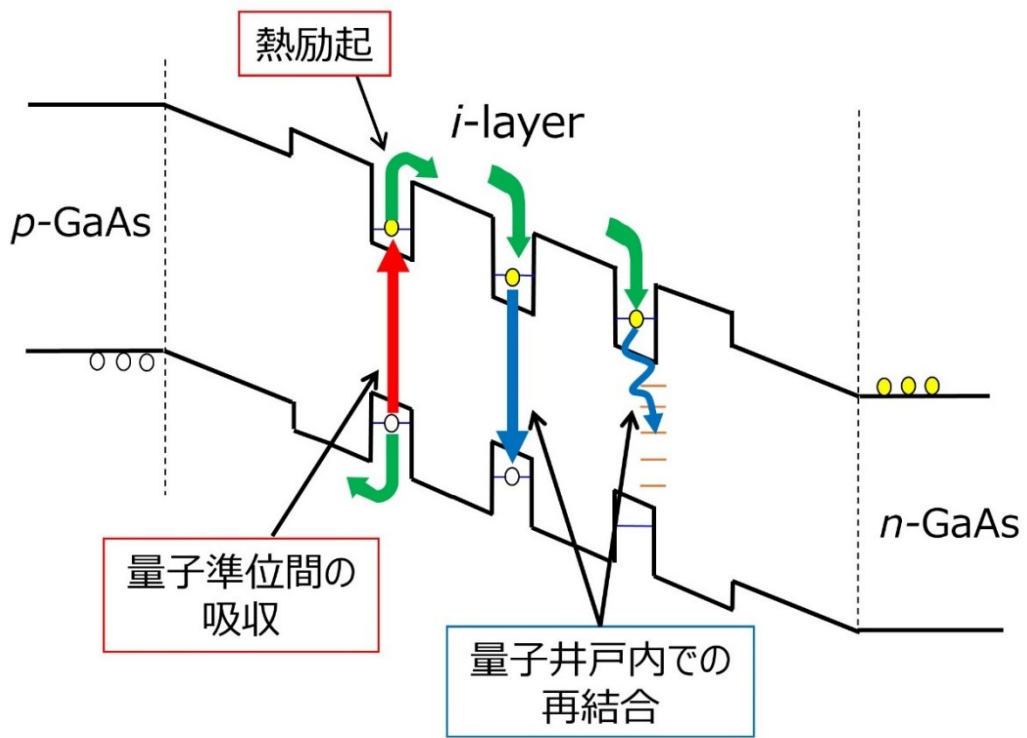


Fig. 1-11 InGaAs/GaAsP MQW 太陽電池の概略

1.1.6 InGaAs/GaAsP 超格子構造の特徴

近年、MQW 太陽電池におけるキャリア損失問題の解決策として、数ナノメートル程度の障壁層を用いた MQW 構造が導入されている [24-26]。前節の MQW 構造と区別するために、今後このような MQW 構造を超格子 (superlattice: SL) 構造と記述する。SL 構造では、Fig. 1-12 に示すように隣接する QW の波動関数が重なり合うことで結晶の成長方向に沿って電子と正孔のミニバンドが形成されており、光励起キャリアは量子トンネル効果によってミニバンド内をトンネルできる [27]。これにより、キャリア収集効率の改善が期待できる。しかしながら、InGaAs/GaAsP SL 構造において障壁層の厚さを減少させると、SL 領域内に圧縮歪が蓄積し格子緩和が発生するため、多層の QW をもつ SL 構造の成長は困難になる [28]。そのため、これまでは高 P 組成の GaAsP 障壁層が用いられていた [26]。この方法では、高いポテンシャル障壁がキャリアの熱励起を抑制するため、量子トンネル効果によるキャリア輸送が支配的になりキャリア収集効率が向上する。一方で、バンドギャップが高エネルギー側にシフトしてしまい、ミドルセルに最適なバンドギャップが維持できなくなるという問題があった。その理由は、高いポテンシャル障壁が量子閉じ込め効果を強めてしまうからである。Bradshaw らは井戸層の厚さを十数ナノメートルにすることでこの問題を克服したが [26]、100 層の QW をもつ SL 構造では SL 領域全体の膜厚の増加は却ってキャリアトラップを増加させることが懸念される。そこで、InGaAs 井戸層と GaAsP 障壁層の間に数ナノメートルの GaAs 歪緩和層を挿入する方法が新たに提案された。Fig. 1-13 にその構造の概略を示す。この方法の利点は二つある。一つは歪の蓄積や界面での内部拡散を抑制することができる点 [20, 29]、もう一つは歪緩和層だけで量子閉じ込め効果を弱めることができる点である [18, 20]。この方法によって、1.23 eV のバンドギャップを持ち且つ 100 層の QW を有した InGaAs/GaAsP SL 構造が既に実現されている [18]。

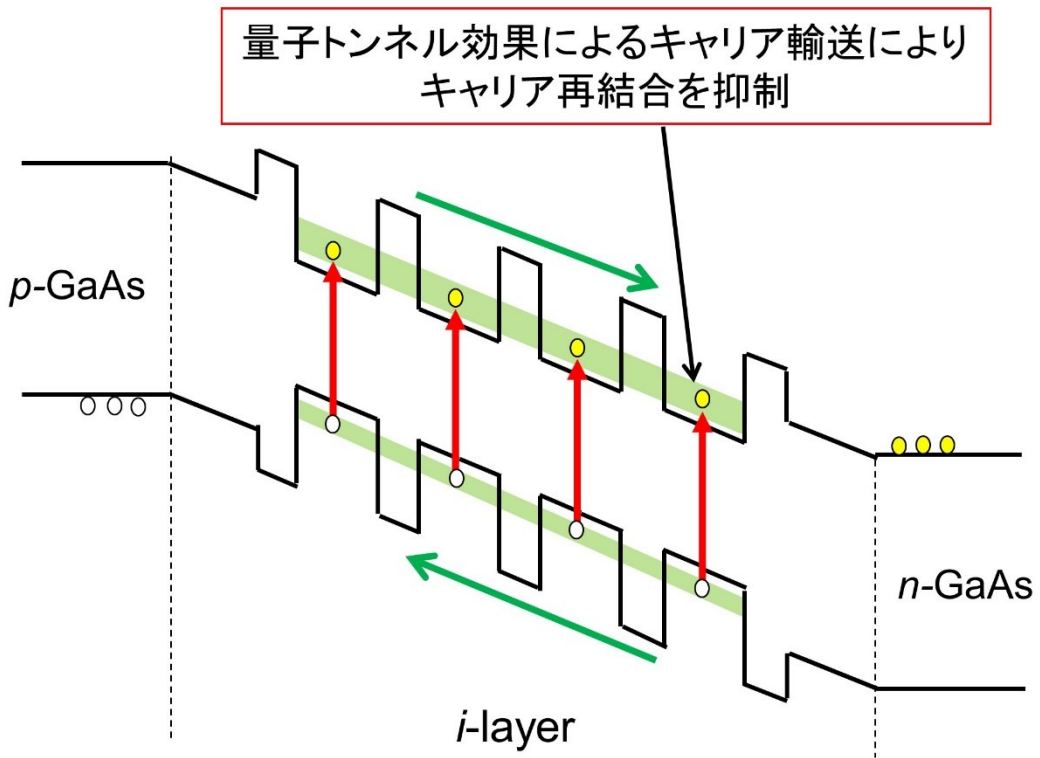


Fig. 1-12 InGaAs/GaAsP SL 太陽電池の概略

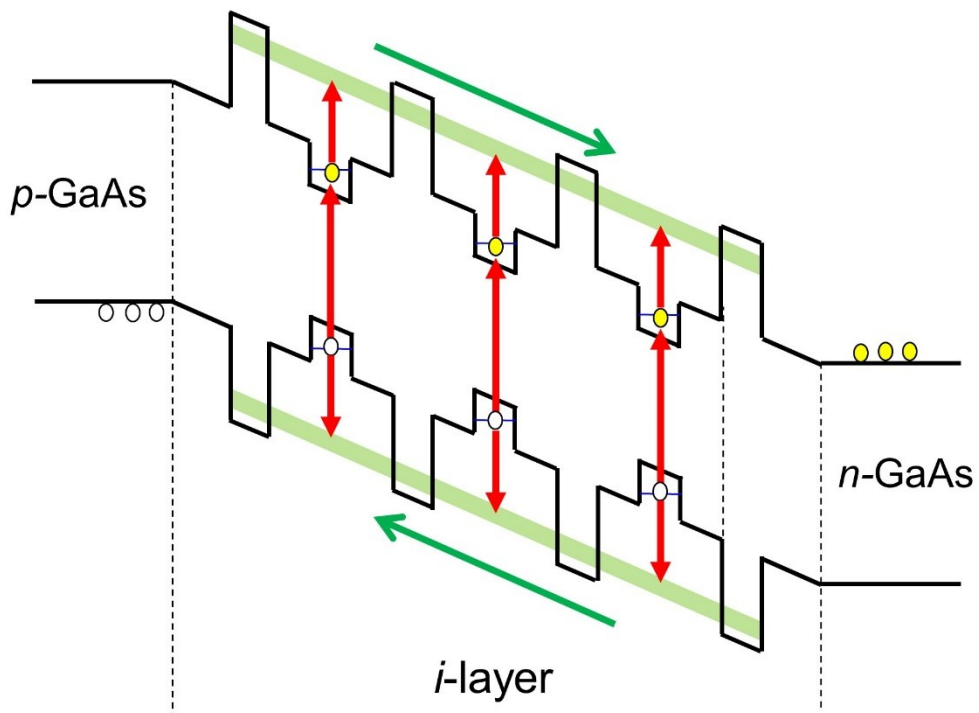


Fig. 1-13 GaAs 歪緩和層を挿入した InGaAs/GaAsP SL 太陽電池の概略

1.2 本論文の目的

以上のように SL 構造の最適化設計に関する研究開発は活発に行われてきたが、太陽電池の性能を向上させるためには SL 構造内のキャリア輸送過程に関する知見を得ることもまた極めて重要である。従来の SL 構造では、バンド構造は基本的に MQW 構造と同様であるため、キャリア輸送過程は QW 外への熱励起過程と障壁層を透過するトンネリング過程の 2 つであり、それらの効率は各層の組成や膜厚、温度、電界強度によって決定されていた [24, 30]。一方、歪緩和層をもつ SL 構造のバンド構造はより複雑であることに加えて、弱い量子閉じ込め効果によって高次の量子準位が形成されている [15]。したがって、歪緩和層の物理的特性に加えて、量子準位間の遷移も考慮しなければならない。これらの理由により、歪緩和層を有する SL 構造内のキャリア輸送過程は未だ解明されていない。そこで、歪緩和層の挿入がキャリア再結合過程及び脱出過程、即ちキャリア緩和過程に及ぼす効果を検証することを本研究の目的とする。

フォトルミネッセンス (PL) 法はキャリアの発光再結合を検出する測定方法であり、キャリア緩和過程の評価に広く用いられてきた。そこで本論文では、歪緩和層を挿入した試料に対して PL 測定を実施し、各試料のキャリア緩和過程を考慮しつつ信号強度の温度依存性を解析することでライフタイムを導出した。その結果、室温付近における支配的なキャリア緩和過程が歪緩和層の挿入によって変化することが分かった。一方で、PL 測定ではミニバンド内の非発光再結合に関する調査が困難になることも判明した。その原因は PL 測定ではキャリア非発光再結合を直接観測できないからである。そこで、非発光再結合を直接検出できる圧電素子光熱変換分光 (piezoelectric photothermal: PPT) 法に注目した。そして、障壁層の厚さが異なる SL 太陽電池構造試料に対して PPT 法と表面光起電力 (surface photovoltage: SPV) 法を併用することで、ミニバンド形成時の非発光再結合を議論した。

1.3 本論文の構成

本論文はその成果をまとめたもので、全 5 章からなる。第 1 章では本研究の背景と目的を記述する。第 2 章では実験方法とバンド構造の計算方法を説明する。第 3 章では歪緩和層を有する SL 太陽電池構造試料におけるキャリア緩和過程について記述する。第 4 章では障壁層の厚さが異なる SL 太陽電池構造試料のキャリア非発光再結合過程について記述する。第 5 章は結論である。

第1章 参考文献

- [1] 外務省, "パリ協定 概要", 2016/12/8,
<https://www.mofa.go.jp/mofaj/files/000198007.pdf> (最終閲覧日: 2019/10/31)
- [2] 環境省, "「地球温暖化対策計画」の閣議決定について", 2016/5/13
<https://www.env.go.jp/press/102512.html> (最終閲覧日: 2019/10/31)
- [3] 経済産業省, "エネルギー白書 2019", 2019/6/7
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2019pdf/> (最終閲覧日: 2019/11/1)
- [4] 自然エネルギー財団, "2018年度の発電量内訳 (速報値)", 2019/10/8
<https://www.renewable-ci.org/statistics/energy/?cat=electricity> (最終閲覧日: 2019/11/1)
をもとに作成
- [5] JAXA, "変革する太陽電池と新しい宇宙科学ミッション", 2017年8月23日
<http://www.isas.jaxa.jp/feature/forefront/170823.html> (最終閲覧日: 2020/1/30) をもとに作成
- [6] 小長井誠, "薄膜太陽電池の基礎と応用 -環境にやさしい太陽光発電の新しい展開-",
(オーム社, 2001), p. 13.
- [7] 喜多隆, "太陽電池のエネルギー変換効率", (コロナ社, 2012), pp. 26-33.
- [8] A. Barnett, C. Honsberg, D. Kirkpatrick, S. Kurtz, D. Moore, D. Salzman, R. Schwartz, J. Gray, S. Bowden, K. Goossen, M. Haney, D. Aiken, M. Wanlass, and K. Emery, "50% Efficient Solar Cell Architectures and Designs", IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference, (IEEE, Hawaii, USA, 2006). をもとに作成
- [9] D. C. Jiles, "Introduction to the Electronic Properties of Materials", (United Kingdom, Nelson Thornes, 2001), p. 257.
- [10] M. Yamaguchi, "Radiation-resistant solar cells for space use", Sol. Energy Mater. Sol. Cells **68**, 31 (2001).
- [11] R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, and N. H. Karam, "40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells", Appl. Phys. Lett. **90**, 183516 (2007).
- [12] T. Takamoto, M. Kaneiwa, M. Imaizumi, and M. Yamaguchi, "InGaP/GaAs-based Multijunction Solar Cells", Prog. Photovolt.: Res. Appl. **13**, 495 (2005).
- [13] A. Tukiainen, A. Aho, G. Gori, V. Polojärvi, M. Casale, E. Greco, R. Isoaho, T. Aho, M. Raappana, R. Campesato, and M. Guina, "High-efficiency GaInP/GaAs/GaInNAs solar cells grown by combined MBE-MOCVD technique", Prog. Photovolt.: Res. Appl. **24**, 914 (2016).
- [14] M. A. Green, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, and A. W. Y. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 54)", Prog. Photovolt.: Res. Appl. **27**, 565 (2019).
- [15] K. Sasaki, T. Agui, K. Nakaido, N. Takahashi, R. Onitsuka, and T. Takamoto, "Development of InGaP/GaAs/InGaAs inverted triple junction concentrator solar cells", AIP Conf. Proc. **1556**,

22 (2013).

- [16] R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, and N. H. Karam, “40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 183516 (2007).
- [17] A. Freundlich and A. Alemu, “Multi quantum well multijunction solar cell for space application”, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2**, 2978 (2005).
- [18] H. Fujii, K. Toprasertpong, Y. Wang, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “100-period, 1.23-eV bandgap InGaAs/GaAsP quantum wells for high-efficiency GaAs solar cells: toward current-mismatched Ge-based tandem cells”, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **22**, 784 (2014).
- [19] N. J. Ekins-Daukes, K. W. J. Barnham, and J. P. Connolly, “Strain-balanced GaAsP/InGaAs quantum well solar cells”, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4195 (1999).
- [20] D. Alonso-Álvarez and N. J. Ekins-Daukes, “Quantum wells for high efficiency photovoltaics”, *Proc. SPIE* **9743**, 974311 (2016).
- [21] B. Browne, J. Lacey, T. Tibbits, G. Bacchin, T.-C. Wu, J. Q. Liu, X. Chen, V. Rees, J. Tsai, and J.-G. Werthen, “Triple-junction quantum-well solar cells in converted production”, *AIP Conf. Proc.* **1556**, 3 (2013).
- [22] I. Serdiukova, C. Monier, M. F. Vilela, and A. Freundlich, “Critical built-in electric field for an optimum carrier collection in multiquantum well *p-i-n* diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2812 (1999).
- [23] M. C. Lynch, I. M. Ballard, D. B. Bushnell, J. P. Connolly, D. C. Johnson, T. N. D. Tibbits, and K. W. J. Barnham, “Spectral response and I-V characteristics of large well number multi quantum well solar cells”, *J. Mater. Sci.* **40**, 1445 (2005).
- [24] M. Courel, J. C. Rimada, and L. Hernández, “GaAs/GaInNAs quantum well and superlattice solar cell”, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 073508 (2012).
- [25] L. R. Lang, N. G. Young, R. M. Farrell, Y.-R. Wu, and J. S. Speck, “Carrier escape mechanism dependence on barrier thickness and temperature in InGaN quantum well solar cells”, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 181105 (2012).
- [26] G. K. Bradshaw, C. Z. Carlin, J. P. Samberg, N. A. El-Masry, P. C. Colter, and S. M. Bedair, “Carrier Transport and Improved Collection in Thin-Barrier InGaAs/GaAsP Strained Quantum Well Solar Cells”, *IEEE J. Photovolt.* **3**, 278 (2013).
- [27] J. H. Davis, “The Physics of Low-Dimensional Semiconductors”, (New York, Cambridge University Press), Chapter 5.
- [28] Y. P. Wang, S. J. Ma, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Management of highly strained heterointerface in InGaAs/GaAsP strain-balanced superlattice for photovoltaic application”, *J. Cryst. Growth* **352**, 194 (2012).

- [29] H. Fujii, Y. Wang, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, "Suppressed lattice relaxation during InGaAs/GaAsP MQW growth with InGaAs and GaAs ultra-thin interlayers", *J. Cryst. Growth* **352**, 239 (2012).
- [30] S.-B. Choi, J.-P. Shim, D.-M. Kim, H.-I. Jeong, Y.-D. Jho, Y.-H. Song, and D.-S. Lee, "Effect of indium composition on carrier escape in InGaN/GaN multiple quantum well solar cells", *Appl. Phys. Lett.* **103**, 033901 (2013).

第2章 測定手法

本章では、本研究で用いたフォトルミネッセンス法、表面光起電力法、圧電素子光熱変換分光法の原理及び測定システムについて記述する。また、本研究で使用したデバイスシミュレーションソフトの仕様やSL構造のバンド構造に関する理論を説明する。

2.1 フォトルミネッセンス (PL) 法の特徴

ルミネッセンスとは、光や熱、電場、磁場等の摂動によって励起状態となった電子が、基底状態に遷移する際に光子 (フォトン) を放出する現象である。半導体材料の発光は励起方法によって、(1) 光励起 (photoluminescence: PL)、(2) 外部からの電場印加による電流注入 (electroluminescence: EL)、(3) 電子線照射 (cathode luminescence: CL) のように分類される。特に、PL法は電極や表面研磨等を必要としない非破壊評価方法であるため、半導体のバンド構造や結晶成長、デバイスプロセスにおける手軽な評価手段として広く利用されている。半導体の発光再結合過程は Fig. 2-1 に示すように複数ある。各発光再結合過程の特徴を以下に示す [1, 2]。

(a) 電子-正孔直接再結合

伝導帯中の電子と価電子帯中の正孔の直接再結合による発光であり、その発光スペクトルはボーザー-アインシュタイン関数で表される。

(b) ドナー-アクセプタペア発光

ドナー準位の電子とアクセプタ準位の正孔の再結合による発光であり、極低温で観測さ

れる。空間的に距離 r だけ離れた電子と正孔を考えると、その光のエネルギーは、

$$E = E_g - (E_a + E_d) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (2-1)$$

で与えられる。ここで、 E_g はバンドギャップ、 E_a はアクセプタ準位のエネルギー、 E_d はドナー準位のエネルギー、 e は電荷素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ は比誘電率である。この発光は3つの特徴を持っている。一つ目は励起光強度が増加するとスペクトルが高エネルギー側にシフトする点である。距離 r が大きい電子-正孔ペアは遷移確率が小さいため、励起光強度を大きくし電子と正孔の濃度を増加させても遷移頻度は増えず飽和する。一方、距離 r が小さい電子-正孔ペアは遷移確率が大きいいため、励起光強度を大きくし電子と正孔の濃度を増加させると遷移頻度は増加する。よって、高エネルギー側の発光強度が相対的に大きくなるため高エネルギー側にシフトする。二つ目は温度上昇によって発光強度が下がる点である。その理由は、温度上昇とともにドナー準位の電子が伝導帯に熱励起したり、価電子帯の電子がアクセプタ準位に熱励起したりするためである。三つ目は不純物濃度の増加とともにスペクトルが高エネルギー側にシフトする点である。この理由は、不純物濃度の増加によって電子と正孔の間の距離 r が減少するためである。

(c) 伝導帯-アクセプタ遷移発光及びドナー-価電子帯遷移発光

伝導帯中の電子と浅いアクセプタ準位に存在する正孔、およびドナー準位に存在する電子と価電子帯中の正孔との再結合による発光である。温度が上昇すると、イオン化によってドナー準位の電子が伝導帯へ、アクセプタ準位の正孔が価電子帯へ励起されるため、高温では一般的に観測されない。

(d) 自由励起子発光と束縛励起子発光

ボルツマン定数を k_B 、温度を T 、電子と正孔の束縛エネルギーを E_B とする。 $k_B T < E_B$ が成り立つとき、伝導帯の電子と価電子帯の正孔はクーロン力によって結合した状態となる。こ

れを自由励起子といい、自由励起子が再結合するときに放出される発光を自由励起子発光という。それに対して、束縛励起子とは励起子を構成する電子 (正孔) が中性ドナー (アクセプタ) に束縛されている状態をいい、束縛励起子に関する発光を束縛励起子発光という。一般的に、これらの発光は発光スペクトル上で鋭いピークとして観測される。不純物が多い場合には殆どの自由励起子が不純物に束縛されるため、自由励起子発光は消失する。さらに、格子欠陥が多く結晶性が悪い場合には、結晶欠陥によるブロードな発光が出現する。このように、励起子発光の観測により結晶性の評価が可能である。

その他にも、等電子トラップに関する発光等もあるが本論文では割愛する。

次に、PL 測定に用いる装置について説明する。Fig. 2-2 に PL 測定時の装置配置を示す。試料を取り付ける装置として、クライオスタット (住友重機械工業製 RDK-101D) を使用した。クライオスタットのシールドは二重になっており、シュラウドとラディエーションシールドで構成されている。試料を効率よく冷却するため、コールドフィンガーの表面に熱伝導グリースを塗布し、アルミテープを用いて試料をコールドフィンガー上に接着させた。クライオスタット内はダイヤフラムポンプとドライポンプによって 10^{-2} Pa 以下の高真空状態にした。これらの作業により、試料温度は 3.6 K まで冷却することができる。試料温度の制御には温度コントローラー (Cryocon 製 Model 32) を使用した。十分に大きい PL 信号を得るためには、試料のバンドギャップよりも大きく高出力な励起光源が必要である。本研究では、InGaAs/GaAsP MQW 太陽電池の PL 測定に用いられている水冷式 Ar⁺レーザー (Spectra-Physics 製 Stabilite 2017) を使用した [3]。このレーザーの励起光波長は 488 nm (エネルギーに換算すると、2.54 eV) であり、レーザー口径は 1.4 mm である。電源は Spectra-Physics 製 Model 2550 を、コントローラーは Spectra-Physics 製 Model 2670 を使用した。レーザー出力を安定させるため、電源を入れてから約 30 分後に測定を開始した。励起光強度の調整には、透過型減光フィルターを使用した。このフィルターのガラス上面には厚さが異なるクロム

膜がコーティングされており、フィルターをスライドさせることで透過光の強度を制御できる。励起光強度の測定にはパワーメーター (Coherent 製 FieldMaxII-TO 及び OP-2 VIS) を使用した。その波長レンジは 0.4~1.06 μm であり、最大パワーは 30 mW である。レーザー光の散乱は平凸レンズで集光することによって防止した。試料から放出された光はモノクロメーター (分光計器製 M25-HR) で分光された後に Si フォトダイオード検出器 (浜松ホトニクス製 C10439-02) に入射する。モノクロメーターに装着されているグレーティングの溝本数は 1200 本/mm であり、ブレイズ波長は 500 nm である。波長分解能はモノクロメーターの入射口と出射口に取り付けられているマイクロメーターで制御されており、そのスリットは幅 0~4 mm、高さ 1~20 mm の間で変化させることができる。さらに、モノクロメーターの入射口には 5 種類の高次光カットフィルターが装着されており、測定波長領域に応じたフィルターを選択することで高次光の入射を防ぐことができる。モノクロメーターの波長駆動は GPIB ケーブルを通じてパーソナルコンピュータ上で実行される装置制御プログラムによって制御されている。S/N 比を向上させるために、信号処理にはロックインアンプ (EG&G 製 Model7260 DSP Lock-in Amplifier) を用いた。励起光は機械式ライトチョッパー (NF 回路設計ブロック製 5584A) によって断続化されており、ロックインアンプでは断続光の周波数に同期した試料からの発光信号を計測している。ライト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であり、INNER 側では 4~400 Hz、OUTER 側では 40~4000 Hz の間で周波数を変化させることができる。ロックインアンプの設定は装置制御プログラムで行われている。ロックインアンプから出力された電圧や位相等のデータは GPIB ケーブルを通じてパーソナルコンピュータに送信され、内蔵ハードディスクに記録される。これらのデータは装置制御プログラム上で即座にグラフ化され、測定の見込み状況をリアルタイムで確認できる。

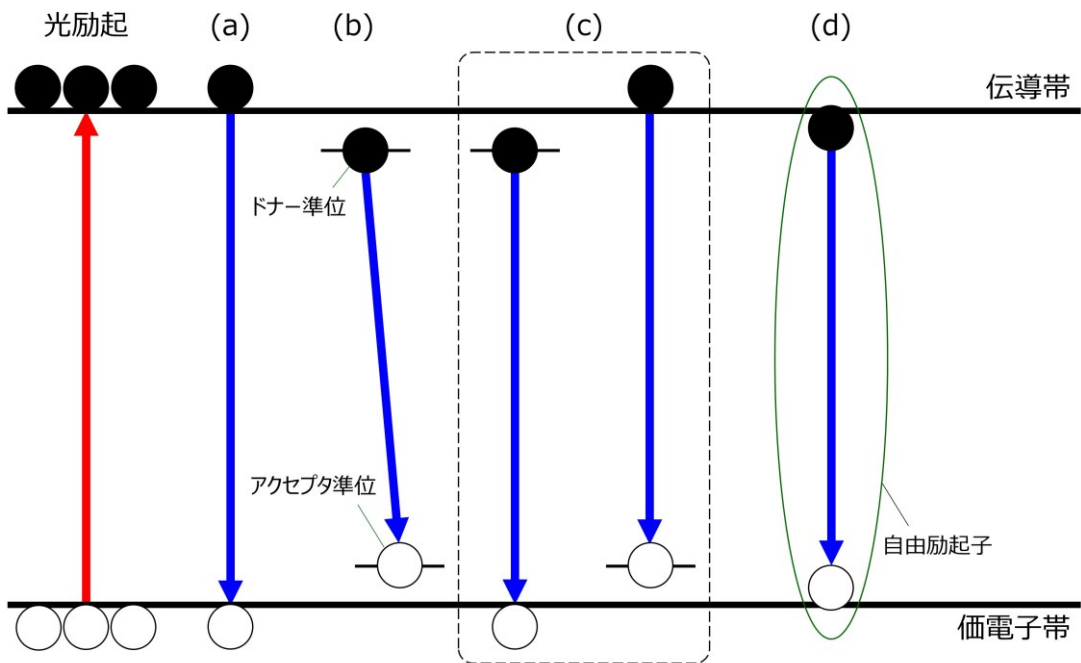


Fig. 2-1 半導体の発光再結合過程

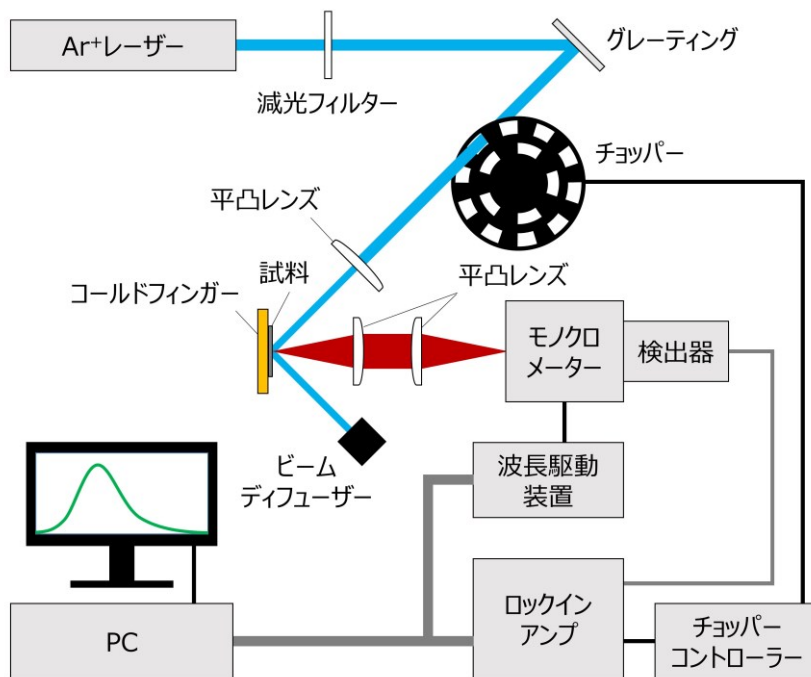


Fig. 2-2 PL測定時の装置配置図

2.2 表面光起電力 (SPV) 法の特徴

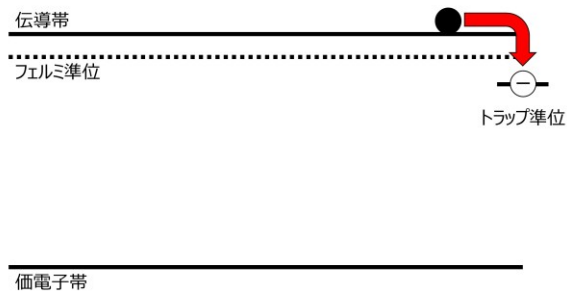
表面光起電力 (surface photovoltage: SPV) 法は試料に光を照射したときに発生する半導体の表面及び裏面における表面ポテンシャルの変化を検出する方法であり、これまで様々な半導体の表面準位や欠陥準位、界面準位等の評価に用いられてきた [4]。Fig. 2-3 に、 n 型半導体における表面ポテンシャル変化の発生原理を示す。半導体表面の原子は共有結合できない原子が存在しないため、多数の未結合手により表面準位が形成されている。 n 型半導体の場合、Fig. 2-3 (a) のように伝導帯の電子が表面準位にトラップされると、トラップ準位は負に帯電しクーロン力によって正孔を引きつけるようになる。よって、Fig. 2-3 (b) のように半導体表面では正孔濃度が増加し表面のバンドが高エネルギー側に曲がる。バンドが曲がっている領域では、電子-正孔対は内部電界によって電子と正孔に分離され別々の方向に移動する。この領域を表面空間電荷領域といい、半導体内部と表面の電位差を表面ポテンシャルという。表面準位密度と表面のフェルミ準位に関する研究は 20 世紀に盛んに行われており、表面準位密度が 10^{13} 個/cm³ 以上になると表面のフェルミ準位はバンドギャップの 1/3 の点にピンニングされることが判明している [5-7]。半導体に光が照射されると、光励起によって多数の電子-正孔対が生成される。このとき、表面空間電荷領域の電子-正孔対は内部電界によって分離され、 n 型半導体では Fig. 2-3 (c) に示すように電子は半導体内部へ、正孔は半導体表面へ移動する。最終的に、Fig. 2-3 (d) のように表面ポテンシャルが減少し p - n 接合の光起電力と同様に表面においても光起電力が発生する。これを SPV という。今日用いられている SPV の検出方法は探針を用いたケルビンプローブ法と電極や板状の導体を用いた MIS 構造法である。これらの測定原理は根本的には同じであるため、まとめて説明する。金属と半導体の距離が十分に離れていると、金属と半導体の真空準位は等しくなる。一方、金属と半導体の距離が近くなると、金属表面と半導体表面の間でキャパシターが形成される。この状態で金属と半導体を短絡すると絶縁体を介してフェルミ準位が等しくなり、十

分な順バイアスを印加すると真空準位が等しくなる。これにより、金属と半導体間の電位差を測定できる。光照射による表面ポテンシャルの変化は、励起光を断続して照射し金属と半導体間の電位差の変化を測定することで検出できる。実際に SPV 法で観測される電圧変化は表面ポテンシャルの変化の他に、ヘテロ接合における電圧変化、*p-n* 接合界面での電圧変化、デンバー効果による電圧変化による成分も含まれている [8]。

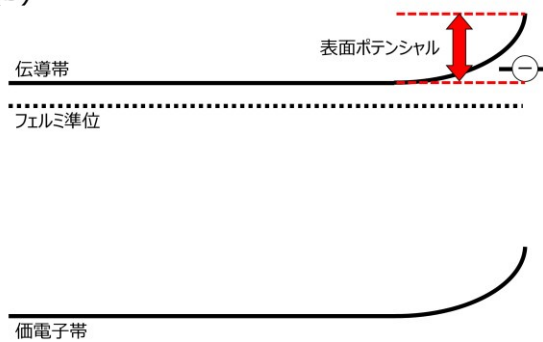
次に、SPV 測定の装置配置について説明する。Fig. 2-4 に SPV 測定時の装置配置を示す。SPV 測定において十分に大きい信号強度を得るためには、絶縁体の層の厚さを可能な限り小さくする必要がある。また、分光測定を実施するためには測定波長領域において励起光の入射を妨げない導体を選択する必要がある。本研究では、キャパシターの金属に相当するものとして、酸化インジウムスズからなる透明電極 (ITO) を使用した。ITO と試料の間の試料の取り付け方は以下のとおりである。はじめに、セロハンテープを用いて 1 枚の ITO をクライオスタット (Oxford 製 Optistat DN-V) のコールドフィンガーに貼り付けた。次に、励起光が試料の表面側に入射し且つ試料と ITO の間に 0.5 mm 程度の空間が形成されるように試料を配置し ITO の上に貼り付けた。裏面側も同様にして試料の上に ITO を貼り付けた。測定時はロータリーポンプにより真空状態にして、試料と ITO の間に真空層ができるようにした。この取り付け方法により、試料の表面及び裏面にキャパシターを形成した。励起光源には波長領域が広いハロゲンランプ (日本分光製 SO-H300) を使用した。励起光源の電流値は 12 A、電圧値は 23 V とした。出力を安定させるため、電源を入れてから約 30 分後に測定を開始した。励起光強度の調整には、30、50、70%透過フィルターを使用した。モノクロメーターに装着されているグレーティングの溝本数は 1200 本/mm であり、ブレイズ波長は 750 nm である。波長分解能はモノクロメーターの入射口と出射口に取り付けられているマイクロメーターで制御されており、そのスリットは幅 0~4 mm、高さ 1~20 mm の間で変化させることができる。さらに、モノクロメーターの入射口には 5 種類の高次光カットフィルターが装着されており、測定波長領域に応じたフィルターを選択することで高次光の入

射を防ぐことができる。モノクロメーターの波長駆動は GPIB ケーブルを通じてパーソナルコンピュータ上で実行される装置制御プログラムによって制御されている。S/N 比を向上させるために、信号処理にはロックインアンプ (EG&G 製 Model7260 DSP Lock-in Amplifier) を用いた。励起光は機械式ライトチョッパー (NF 回路設計ブロック製 5584A) によって断続化されており、ロックインアンプでは断続光の周波数に同期した試料からの SPV 信号を計測している。ライト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であり、INNER 側では 4~400 Hz、OUTER 側では 40~4000 Hz の間で周波数を変化させることができる。ロックインアンプの設定は装置制御プログラムで行われている。ロックインアンプから出力された電圧や位相等のデータは GPIB ケーブルを通じてパーソナルコンピュータに送信され、内蔵ハードディスクに記録される。これらのデータは装置制御プログラム上で即座にグラフ化され、測定の進捗状況をリアルタイムで確認できる。

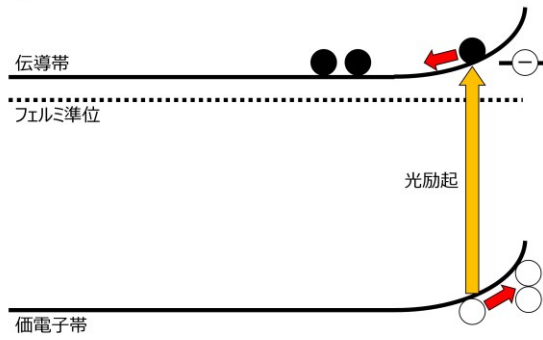
(a)



(b)



(c)



(d)

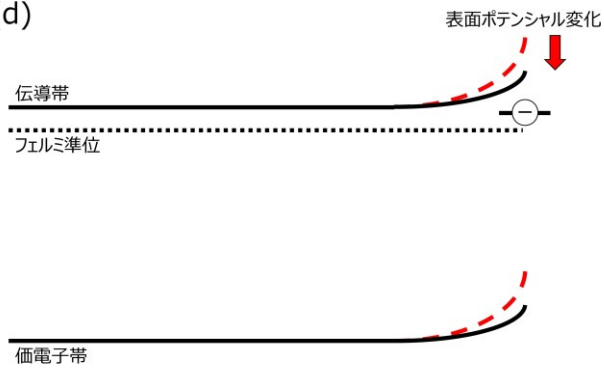


Fig. 2-3 表面ポテンシャル変化の発生原理

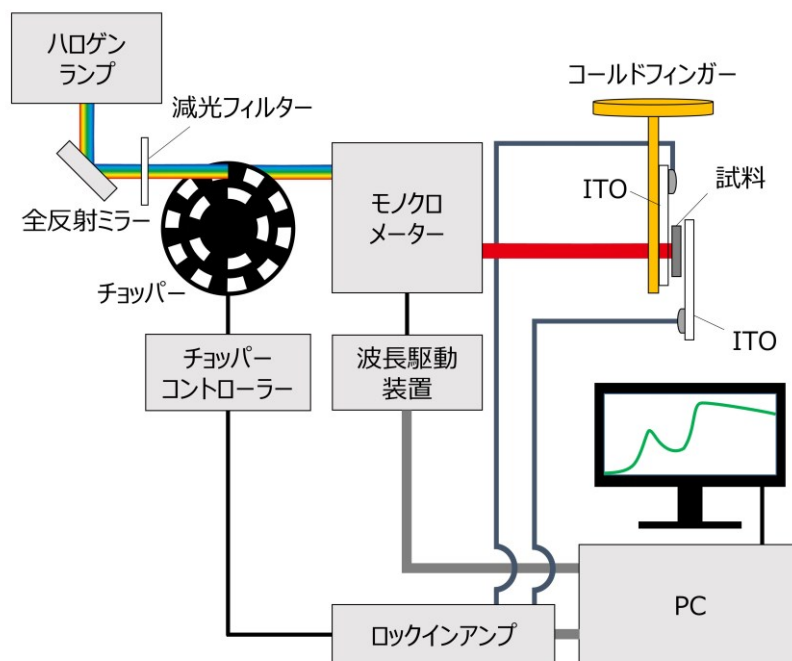


Fig. 2-4 SPV 測定時の装置配置図

2.3 圧電素子光熱変換分光 (PPT) 法の特徴

圧電素子光熱変換分光 (PPT) 法は、断続光照射によって形成された光励起キャリアが光を伴わない再結合 (非発光再結合) によって緩和する際に放出される熱波および熱弾性波を圧電素子で検出する方法である。熱波は励起光を強度変調した際に熱が繰り返し生成される様子を波に例えた際に生まれた言葉である [9]。過去には圧電素子光音響分光法と記述されることもあったが、これは光音響分光法が熱膨張振動を音源とする音響波や弾性波を検出する方法であったためである [10]。半導体中のキャリアの非発光再結合過程は未知の部分が多く、測定条件 (励起波長や強度、測定温度、試料の多層構造など) によって様々な物理現象を考慮する必要があり、未だ全ての PPT 信号を説明する段階には至っていない。本論文では、Jackson らが提案した圧電効果に基づく光音響信号理論をもとに定性的に説明する [11]。試料の光吸収係数が小さいとき、光は試料を透過し、熱は Fig. 2-5 (a) のように試料全体で発生する。よって、試料の表面と裏面の両方で膨張が発生する。一方、光吸収係数が大きいとき、光はほとんど試料表面付近で吸収されてしまい、Fig. 2-5 (b) のように熱は試料表面で多く発生する。ゆえに表面側の変位量が大きくなり、試料が曲がり始める。PPT 法では、これらの熱膨張による変化を圧電素子で検出している。

次に、PPT 測定の装置配置について説明する。Fig. 2-6 に PPT 測定時の装置配置を示す。図から明らかなように、検出器部分を除いて測定装置は SPV 測定のものと同じである。検出器はチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) からなる円筒状圧電素子を用いた。カップリング剤には銀ペーストを使用し、半日程度自然乾燥させてから測定を行った。

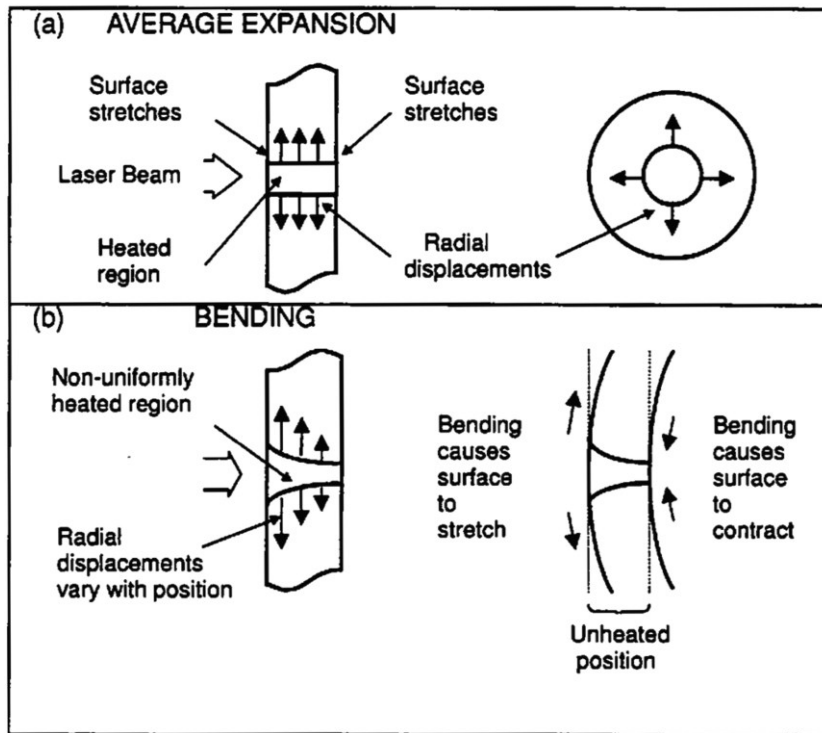


Fig. 2-5 PPT 信号の発生原理 (a) 均一膨張、(b) ベンディング

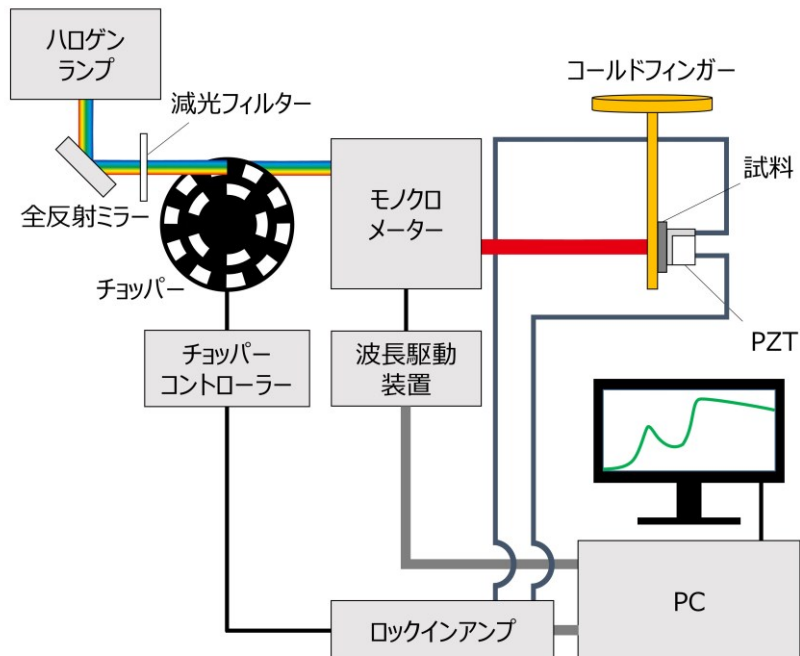


Fig. 2-6 PPT 測定時の措置配置図

2.4 バンド構造の計算方法

はじめに、バンド構造の計算に用いたデバイスシミュレーションソフトウェアについて記述する。本研究では、バンド構造の計算に 3D ナノデバイスシミュレーター `nextnano` を使用した。`nextnano` ソフトウェアは以下のような特徴をもっていることから、半導体デバイスのバンド計算に有用なソフトウェアである。

- (1) データベースに II 族から VI 族までの幅広い材料の物性値が格納されており、幅広い化合物半導体のバンド計算に対応している。
- (2) キャリアドーピング濃度やその分布、物性値の温度依存性を考慮した計算が可能である。
- (3) 1 次元から 3 次元までのデバイス構造をナノメートルスケールでカスタマイズできるため、量子井戸や量子細線、量子ドット等の量子構造のモデルを構築できる。
- (4) 任意の結晶方位に沿ったデバイス構造のモデルを構築できる。
- (5) 格子定数の違いによって生じる歪を考慮したバンド構造の計算ができる。
- (6) バイアスや磁場を印加した状態におけるバンド構造や電流電圧値の計算が可能である。

ソースコードは `Fortran` もしくは `C++` で記述されるが、専用の GUI を用いることでプログラムの知識がなくてもデバイス構造をカスタマイズできる。

次に `nextnano` ソフトウェア上で行われた理論計算を説明する。`nextnano` ソフトウェアでは、半導体材料の物性値はデータベースのファイルに格納されている。混晶半導体の場合は Vegard 則を適用し、組成比と構成材料の物性値から物性値を算出する。Vegard 則とは、混晶材料の物性値が混晶の組成比に応じた比例配分で与えられるという法則である [12]。例えば、3 元混晶半導体のバンドギャップに対して、Vegard 則を適用すると以下の式のように

なる。

$$E_g(A_{1-x}B_x) = (1-x)E_g(A) + xE_g(B) \quad (2-2)$$

ここで、 x は混晶半導体の組成比、 $E_g(A)$ と $E_g(B)$ は各材料のバンドギャップである。比例関係が成り立たない場合は、以下の二次関数で近似される。

$$E_g(A_{1-x}B_x) = (1-x)E_g(A) + xE_g(B) - x(1-x)C \quad (2-3)$$

ここで、 C は Vegard 則からの逸脱を表す非線形因子である。

基板の格子定数よりも大きい半導体材料をエピタキシャル成長させると、成長層の面内方向の格子定数は基板の格子定数と等しくなるように縮み、成長方向の格子定数は伸びる。このとき、成長層には圧縮歪が生じる。逆の場合には、成長層の面内方向の格子定数は基板の格子定数と等しくなるように伸び、成長方向の格子定数は縮む [12]。このとき、成長層には引張歪が生じる。InGaAs の格子定数は GaAs に比べて大きいため、GaAs 基板上的 InGaAs 層には圧縮歪が生じている。一方、GaAsP の格子定数は GaAs に比べて小さいため、GaAs 基板上的 GaAsP 層には引張歪が生じている。Fig. 2-7 は GaAs 基板上に InGaAs 層及び GaAsP 層を成長させたときの格子変形を図式化したものである。格子に歪が存在する場合、バンドギャップがシフトする。nextnano ソフトウェアでは、歪によるバンドギャップシフト量の計算は Van de Walle が提案した方法に基づいて行われている [13]。ここでは、その方法について簡潔に説明する。なお、結晶構造は閃亜鉛鉱型構造、結晶の成長方向は[001]とする。一般に、歪 ε と応力 σ はともにテンソル量であり、弾性スティフネス係数 c を用いて、

$$\sigma_i = \sum_j c_{ij}\varepsilon_j \quad (2-4)$$

と表せる。成長層の面内には2軸性の歪があり、それは等方的である。基板と成長層の格子定数をそれぞれ a_{sub} と a_{epi} とすると、格子変形による歪は成長方向を z 方向として、以下の式で与えられる。

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_{\text{sub}} - a_{\text{epi}}}{a_{\text{epi}}} \equiv \Delta a \quad (2-5)$$

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0 \quad (2-6)$$

一方、応力は z 方向には拘束がないので、

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma \quad (2-7)$$

$$\sigma_{zz} = \sigma_{xy} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0 \quad (2-8)$$

である。ここで、 σ は面内応力である。このとき、(2-4) 式は、

$$\begin{bmatrix} \sigma \\ \sigma \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta a \\ \Delta a \\ \varepsilon_{zz} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2-9)$$

となる。これを ε_{zz} について解くと、

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{2c_{12}}{c_{11}} \Delta a \quad (2-10)$$

となる。価電子帯と伝導帯のエネルギーシフトは $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 摂動論を用いることで計算できるが、紙面の都合上導出過程は割愛する。 Γ 点における価電子帯上端のエネルギーは静水圧応力成分とせん断応力成分によってシフトする。それらのシフト量は以下のとおりである

$$\Delta E_{\text{hy,vb}} = A_{\text{VB}}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) = 2A_{\text{VB}} \frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \Delta a \quad (2-11)$$

$$\Delta E_{\text{sh,hh}} = -\frac{1}{2} \Delta E_{\text{sh}} \quad (2-12)$$

$$\Delta E_{\text{sh,lh}} = -\frac{1}{2} \Delta_{\text{SO}} + \frac{1}{4} \Delta E_{\text{sh}} + \frac{1}{2} \left\{ \Delta_{\text{SO}}^2 + \Delta_{\text{SO}} \Delta E_{\text{sh}} + \frac{9}{4} (\Delta E_{\text{sh}})^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2-13)$$

$$\Delta E_{\text{sh}} = -B(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} - 2\varepsilon_{zz}) = -2B \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \Delta a \quad (2-14)$$

ここで、 $\Delta E_{\text{hy,vb}}$ は価電子帯における静水圧応力変形ポテンシャルによるエネルギーシフト量、 A_{VB} は価電子帯における静水圧応力変形ポテンシャル、 $\Delta E_{\text{sh,hh}}$ と $\Delta E_{\text{sh,lh}}$ はそれぞれ重い正孔と軽い正孔の正方晶せん断応力変形ポテンシャルによるエネルギーシフト量、 Δ_{SO} はスプリットオフバンドエネルギー、 B は正方晶せん断応力変形ポテンシャルである。 Γ 点における伝導帯下端のエネルギーは静水圧応力成分によってのみシフトする。そのシフト量は

次のとおりである。

$$\Delta E_{\text{hy,CB}} = A_{\text{CB}}(\varepsilon_{\text{xx}} + \varepsilon_{\text{yy}} + \varepsilon_{\text{zz}}) = 2A_{\text{CB}} \frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \Delta a \quad (2-15)$$

ここで、 $\Delta E_{\text{hy,CB}}$ は価電子帯における静水圧応力変形ポテンシャルによるエネルギーシフト量、 A_{CB} は価電子帯における静水圧応力変形ポテンシャルである。nextnano 上では、 A_{CB} はバンドギャップにおける静水圧応力変形ポテンシャル A_{Eg} と A_{VB} の関係から求められる。

$$A_{\text{CB}} = A_{\text{Eg}} - A_{\text{VB}} \quad (2-16)$$

静水圧応力変形ポテンシャルの符号は文献によって逆になっていることがあるため、注意が必要である。以上の歪によるエネルギーシフトから、重い正孔と軽い正孔に対応するバンドギャップはそれぞれ

$$E_{\text{CB-VB_hh}} = E_{\text{g}} + \Delta E_{\text{hy,CB}} + \Delta E_{\text{hy,VB}} - \Delta E_{\text{sh,hh}} \quad (2-17)$$

$$E_{\text{CB-VB_lh}} = E_{\text{g}} + \Delta E_{\text{hy,CB}} + \Delta E_{\text{hy,VB}} - \Delta E_{\text{sh,lh}} \quad (2-18)$$

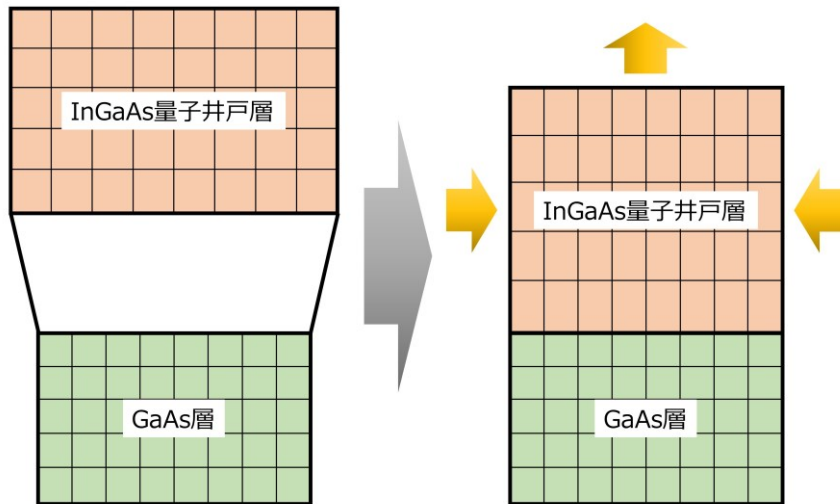
となる。Fig. 2-8 は (2-17) と (2-18) 式で表される歪によるバンドギャップシフトの模式図である。圧縮歪の場合、伝導帯は高エネルギー側に、価電子帯は低エネルギー側にシフトし、バンドギャップは大きくなる。一方、引張歪の場合、伝導帯は低エネルギー側に、価電子帯は高エネルギー側にシフトし、バンドギャップが減少する。これが価電子帯における静水圧応力変形ポテンシャルによるバンドギャップシフトである。価電子帯に注目すると、縮退していた重い正孔と軽い正孔のバンドが歪によって分離していることが分かる。さらに、圧縮歪のときは重い正孔のバンドが高エネルギー側に、引張歪のときは軽い正孔のバンドが高エネルギー側に位置している。これが価電子帯における静水圧応力変形ポテンシャルによるバンドギャップシフトである。

SL 構造のように異なる種類の半導体を積層すると、バンドギャップ差により価電子帯と伝導帯にバンド不連続が生じる。このバンドギャップ差を価電子帯と伝導帯に分配したとき、価電子帯で生じるポテンシャル高さを価電子帯バンドオフセット、価電子帯で生じるポテンシャル高さを伝導帯バンドオフセットという。Fig. 2-9 にバンドオフセットの概略図を

示す。nextnano ソフトウェアでは、第一原理計算から算出された価電子帯の最大エネルギーがデータベース上に格納されており [14]、価電子帯のバンドオフセットはそのエネルギー差から計算している。構成材料に混晶半導体が含まれるときのバンドオフセットは (2-2) と (2-3) 式から算出する。図から明らかなように、価電子帯の最大エネルギーとバンドギャップを足し合わせることで、伝導帯のバンドオフセットが決定される。

最後に、ミニバンド幅の算出方法を説明する。nextnano ソフトウェアには、シュレーディンガー方程式を解く際の境界条件に周期的境界条件を設定することができるため、ミニバンド幅は容易に算出できる。しかしながら、本研究で用いた試料の SL 構造内には内部電界が存在しているため、ポテンシャルが周期的ではない。また、周期的境界条件では積層数の影響を考慮することが出来ない。よって、ミニバンド幅は上述の方法では算出できなかった。そこで、本研究ではディリクレ境界条件に設定して量子準位を計算し、その量子準位の存在確率と重なり行列要素の値を読み取ることでミニバンド幅を算出した。この作業では、重なり行列要素が非常に低い遷移は取り除いた。

(a)



(b)

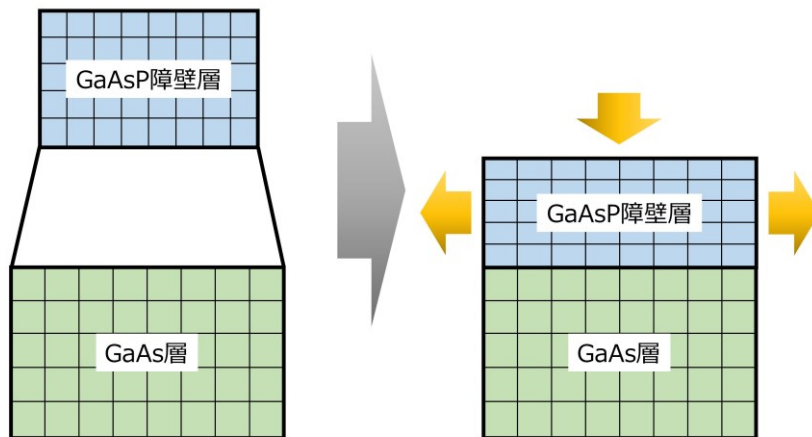


Fig. 2-7 (a) GaAs 層に InGaAs 層を成長させたときの格子変形 (圧縮歪)
(b) GaAs 層に GaAsP 層を成長させたときの格子変形 (引張歪)

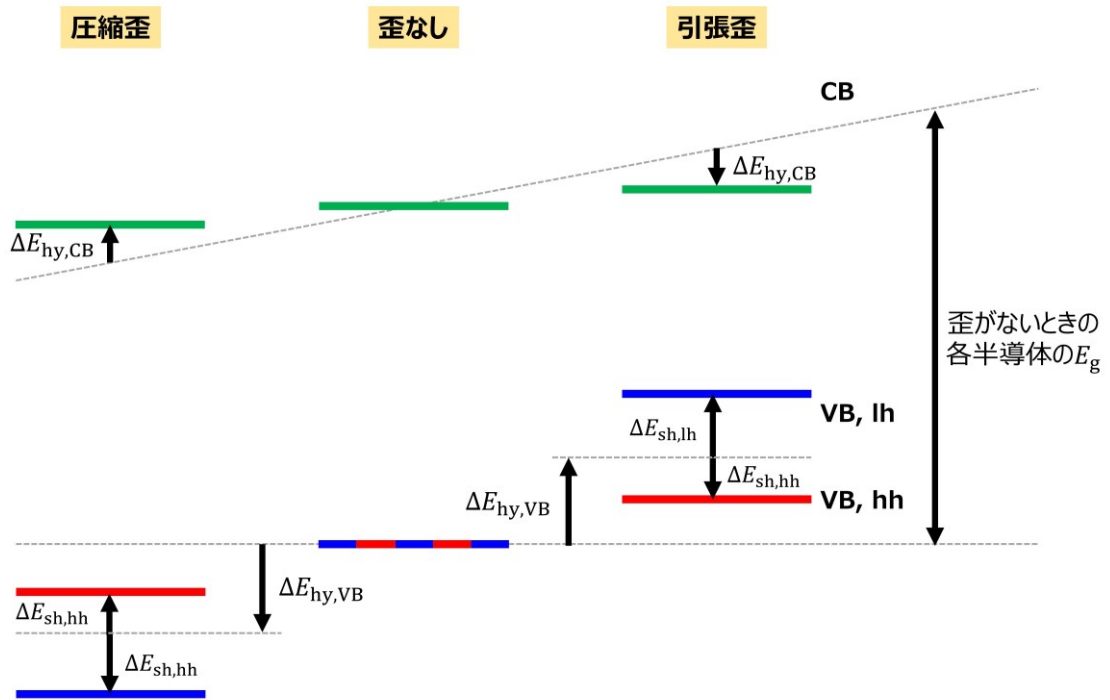


Fig. 2-8 Γ 点における歪によるバンドギャップシフトの概略図

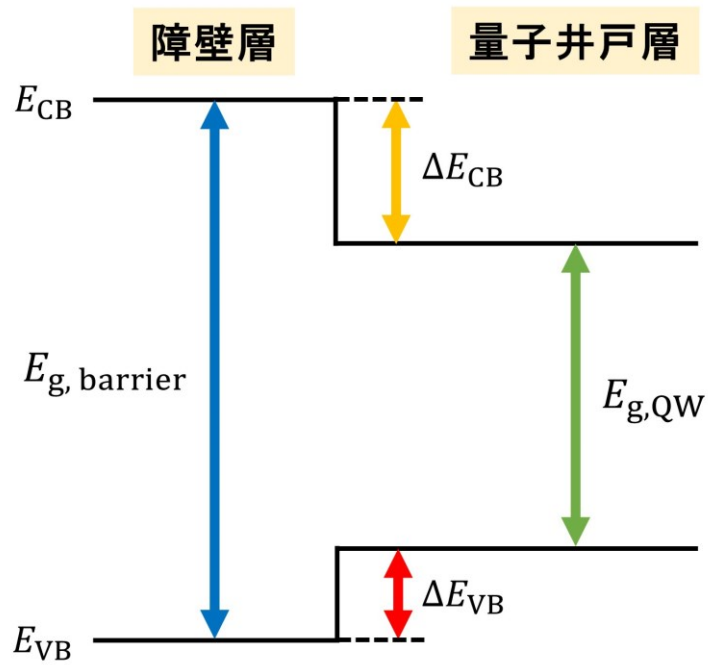


Fig. 2-9 バンドオフセットの概略図

第2章 参考文献

- [1] 中山正昭, "半導体の光物性", (コロナ社, 2013), p. 102.
- [2] 河東田隆, "半導体評価技術", (産業図書, 1989), pp. 256-270.
- [3] T. Aihara, A. Fukuyama, H. Suzuki, H. Fujii, M. Sugiyama, Y. Nakano, and T. Ikari, "Effect of number of stack on the thermal escape and non-radiative and radiative recombinations of photoexcited carriers in strain-balanced InGaAs/GaAsP multiple quantum-well-inserted solar cells", *J. Appl. Phys.* **117**, 084307 (2015).
- [4] 河東田隆, "半導体評価技術", (産業図書, 1989), pp. 92-94.
- [5] J. Bardeen, "Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact", *Phys. Rev.* **71**, 717 (1947).
- [6] C. A. Mead, and W. G. Spitzer, "Fermi Level Position at Metal-Semiconductor Interfaces", *Phys. Rev.* **134**, A713 (1964).
- [7] A. M. Cowley, and S. M. Sze, "Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems", *J. Appl. Phys.* **36**, 3212 (1965).
- [8] L. Kronik, and Y. Shapira, "Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications", *Surf. Sci. Rep.* **37**, 1 (1999).
- [9] 澤田嗣郎, "光熱変換分光法とその応用", (学会出版センター, 1997), p. 10.
- [10] 澤田嗣郎, "光熱変換分光法とその応用", (学会出版センター, 1997), p. 5.
- [11] T. Ikari, and A. Fukuyama, "Semiconductors and Electronic Materials", (Ed. by A. Mandelis, and P. Hess, Washington, SPIE Press, 1999).
- [12] 永井治男, 安達定雄, 福井考志, "フォトニクスシリーズ 6 III-V 族半導体混晶", (コロナ社, 1988), p.27.
- [13] C. G. Van de Walle, "Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory", *Phys. Rev. B* **39**, 1871 (1989).
- [14] S.-H. Wei, and A. Zunger, "Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals", *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2011 (1998).

第 3 章 超格子太陽電池のキャリア再結合及び脱出過程における歪緩和層挿入効果の検証

3.1 緒言

GaAs 歪緩和層が挿入された InGaAs/GaAsP SL 太陽電池は、歪の蓄積や界面での内部拡散を抑制することができる点と歪緩和層だけで量子閉じ込め効果を弱めることができる点で優れている。これらの利点を活用することで、1.23 eV のバンドギャップと 100 層の QW の両方を達成した InGaAs/GaAsP SL 太陽電池が開発されている。しかし、これまで行われてきた研究開発は結晶成長が主体であり、歪緩和層挿入時のキャリア再結合及び脱出過程に関する研究は行われていない。その理由は、歪緩和層挿入時の SL は階段状ポテンシャルや高次準位との遷移といった従来 SL 構造にはなかった性質を有しており、キャリア再結合や脱出過程が複雑になってしまうからである。そこで、本章では、GaAs 歪緩和層が挿入された InGaAs/GaAs SL 太陽電池に対して PL 法を適用し、歪緩和層がキャリア再結合及び脱出過程に与える影響について議論した。

3.2 試料詳細と測定条件

Fig. 3-1 に歪緩和層が挿入された試料 (interlayer) と緩和層が挿入されていない試料 (no-interlayer) の概略を示す。試料は有機金属成長法 (metal organic vapor phase epitaxy: MOVPE) を用いて n 型 GaAs 基板上に成長された。Zn と S はそれぞれ p 型と n 型のドーパントとして使用された。一般に、原料ガスに含まれる C 原子は MOVPE 成長の間に GaAs 層内に取り込まれ、成長温度や圧力、III-V 比等の成長条件によってドナー準位またはアクセプタ準位の形成が起こる [1-3]。InGaAs/GaAsP MQW の成長条件において取り込まれた C 原子は意図しないアクセプタとして振る舞う [4]。それらのキャリアは i 層内の電界強度を弱め、フィルファクターと外部量子効率の低下をもたらす。しかしながら、本研究では i 層全体の電界強度を一定に保つために、このような p 型バックグラウンドドーピングは低いキャリア濃度の S をドーピングすることによって補償されている。第 1 章で述べた 100 層の QW をもつ SL 太陽電池構造資料において歪緩和層がキャリア再結合及び脱出過程に与える影響を議論するためには、interlayer 試料と no-interlayer 試料の両方で積層数を 100 層にしなければならない。しかしながら、歪緩和層を挿入せずに 100 層の QW を形成することは不可能である。そこで、本研究では歪緩和層がなくても成長できる 20 層の QW をもつ SL 太陽電池構造試料を用意した。これらの SL 構造はともに i 層内に挿入された。interlayer 試料は 3.8 nm の $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}$ QW 層、3.1 nm の GaAs 歪緩和層、2.1 nm の $\text{GaAs}_{0.58}\text{P}_{0.42}$ 障壁層で構成されており、no-interlayer 試料は 5.1 nm の $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}$ QW 層と 2.0 nm の $\text{GaAs}_{0.58}\text{P}_{0.42}$ 障壁層で構成された。 i 層の厚さは n 型 GaAs 層側の i 型 GaAs 層の厚さを変化させることによって 1000 nm に固定された。 i 層内の電界強度は、 p 型領域と n 型領域のフェルミ準位の差を電荷素量と i 層の厚さで割ることによって計算できる。計算の結果、電界強度は -12 kV/cm と見積もられた。

Fig. 3-2 は nextnano ソフトウェアを用いて試料全体のバンド構造を計算した結果である。

図を見やすくするために、 p 型領域内の InGaP 層と軽い正孔のバンド、 n 型 GaAs 基板は省略した。計算に用いた物性値は文献 [5-7] から引用し、Table 3-1 と Table 3-2 にまとめた。図から明らかなように、SL 構造は p 型領域に近い位置に挿入されている。この理由は電子の移動度が正孔と比べて大きく拡散距離が長いためである。これにより、キャリア収集効率を向上させることができる。Fig. 3-3 と Fig. 3-4 は interlayer 試料の基底準位における存在確率の計算結果を示している。図中において、伝導帯中電子、価電子帯中重い正孔および軽い正孔に関する量子準位はそれぞれ e1、hh1、lh1 とラベル付けされている。Fig. 3-3 (a) の e1 と Fig. 3-4 (a) の hh1 準位でのキャリア存在確率は MQW 構造と同様に QW 内に局在していた。よって、それらの準位に存在するキャリアが QW 外へ脱出するためには熱励起が必要である。それに対して、e2 と lh1 準位でのキャリア存在確率は複数の QW 間まで広がっていたことから、ミニバンドが形成されていることが分かった。この場合、キャリアはトンネリングによって QW 外へ脱出できる。Fig. 3-5 は interlayer 試料の SL 領域におけるバンド構造の計算結果の詳細を示している。interlayer 試料では伝導帯中の電子、価電子帯中の重い正孔、価電子帯中の軽い正孔にそれぞれ 2、7、2 個の量子準位が形成されていた。また、e2 準位のミニバンド幅は 67 meV、lh1 準位のミニバンド幅は 43 meV と算出された。Fig. 3-5 (c) より、InGaAs 量子井戸層の伝導帯と軽い正孔の価電子帯間ではタイプ II のバンドとなっているが、そのエネルギー差は数 meV であるため影響はほとんどないと考えられる。一方、no-interlayer 試料では、Fig. 3-6 より伝導帯中の電子、価電子帯中の重い正孔、価電子帯中の軽い正孔にそれぞれ 1、4、1 個の量子準位が形成されていることが分かった。また、e1 準位では 35 meV のエネルギー幅をもつミニバンドが形成されていたことから、QW 内に存在する電子は e1 準位のミニバンドを通過して移動すると考えられる。計算結果から lh1 準位においてもミニバンドの形成が示唆されたが、ミニバンド端間のエネルギー差が非常に小さくミニバンド幅は算出できなかった。

PL 測定では、励起光源として Ar⁺レーザー (488 nm、1.3 W/cm²) を用いた。励起光は 270

Hz に設定された機械式チョッパーによって断続化された後に *p* 型 GaAs 表面に照射された。試料からの PL 信号は溝本数が 1200 本/mm、ブレード波長が 500 nm のグレーティングによって分光され、Si フォトダイオードによって検出された。一般に、グレーティングの反射特性や検出器の感度は波長依存性があり、これらの波長依存性は測定によって得られた PL 信号に反映されてしまう。そのため、分光測定では標準光源等でブランク測定を測定前に行い、測定データをブランクデータで割ることによって、試料からの本来の信号を取得する。本測定では、Fig. 3-7 のブランクデータを用いた。さらに、信号の S/N 比を向上させるために、ロックイン技術を用いた。測定温度は閉サイクル冷凍機によって 4-300 K の間で制御された。

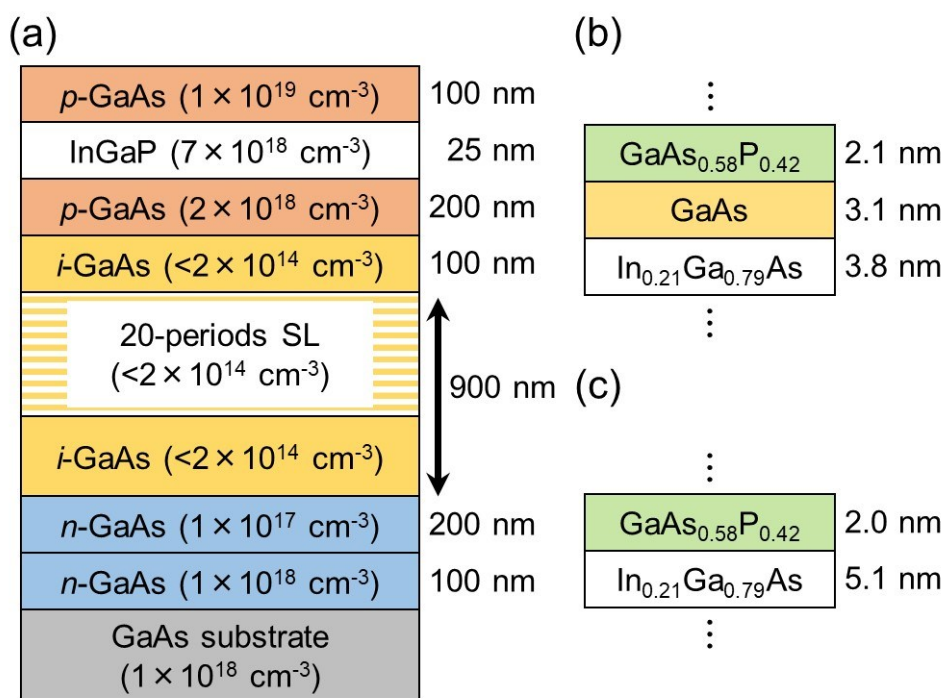


Fig. 3-1 (a) InGaAs/GaAsP SL 太陽電池構造試料の概略図
 (b) interlayer 試料と (c) no-interlayer 試料の SL 構造の概略図

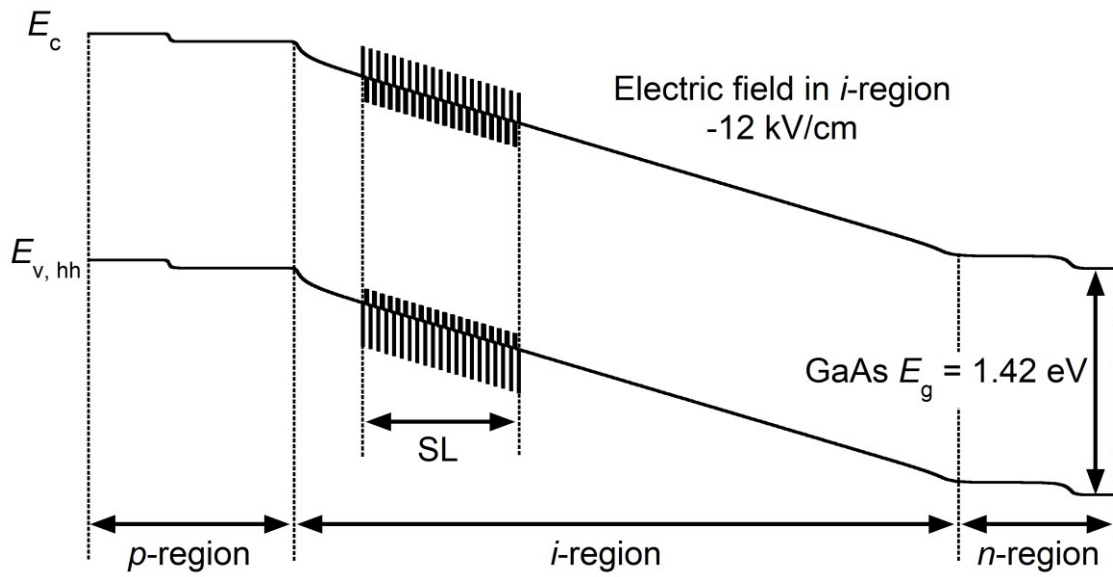


Fig. 3-2 interlayer 試料におけるバンド構造の計算結果

Table 3-1 GaAs、InAs、GaP の物性値

物性値	GaAs	InAs	GaP
a (Å) ^[5]	5.653	6.058	5.451
c_{11} (GPa) ^[5]	122.1	83.29	140.5
c_{12} (GPa) ^[5]	56.6	45.26	62.03
A_{VB} (eV) ^[6]	1.21	1.00	0.58
A_{Eg} (eV) ^[6]	8.15	5.66	8.83
A_{CB} (eV)	9.36	6.66	9.41
B (eV) ^[5]	-2.0	-1.8	-1.6
Δ_{SO} (eV) ^[5]	0.341	0.39	0.08
E_{VB} (eV) ^[7]	1.46	1.52	0.99
E_g (eV)	1.422	0.3538	2.809
E_{CB} (eV)	2.882	1.874	3.770

Table 3-2 InGaAs と GaAsP の非線形因子と
In_{0.21}Ga_{0.79}As と GaAs_{0.58}P_{0.42} の物性値

	In _{0.21} Ga _{0.79} As	GaAs _{0.58} P _{0.42}
a (Å)	5.738	5.568
c_{11} (GPa)	114.0	129.8
c_{12} (GPa)	54.22	58.88
A_{VB} (eV)	1.17	0.95
C_{ACB} (eV) ^[5]	2.61	-
A_{CB} (eV)	-9.23	-9.38
B (eV)	-2.0	-1.8
$C_{\Delta_{SO}}$ (eV) ^[5]	0.15	-
Δ_{SO} (eV)	0.33	0.23
C_{E_g} (eV) ^[5]	0.477	-0.19
歪がない時の E_g (eV)	1.119	1.959
E_{CB-VB_hh}	1.188	1.871
E_{CB-VB_lh}	1.279	1.746

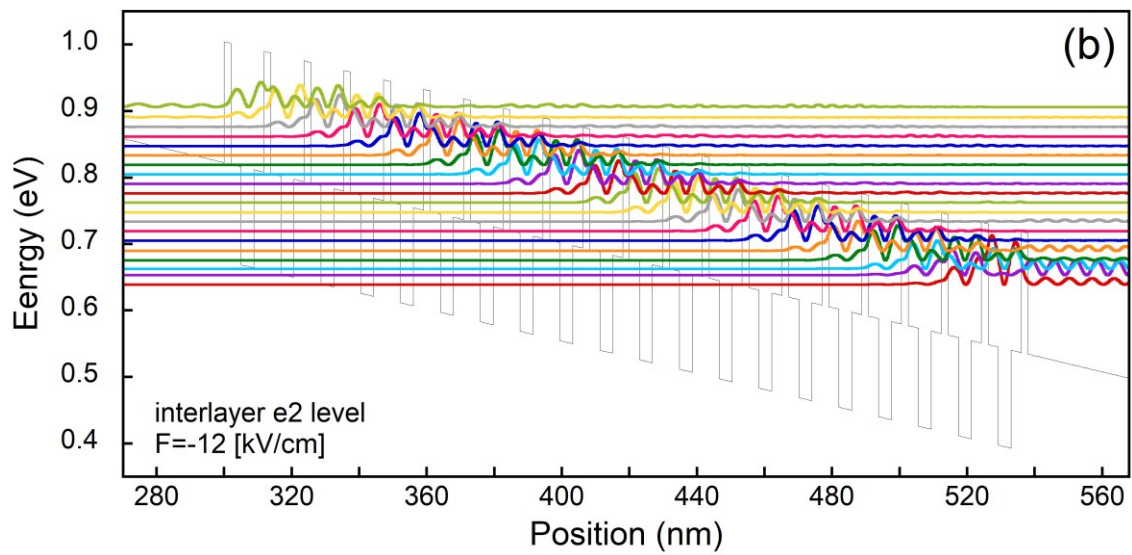
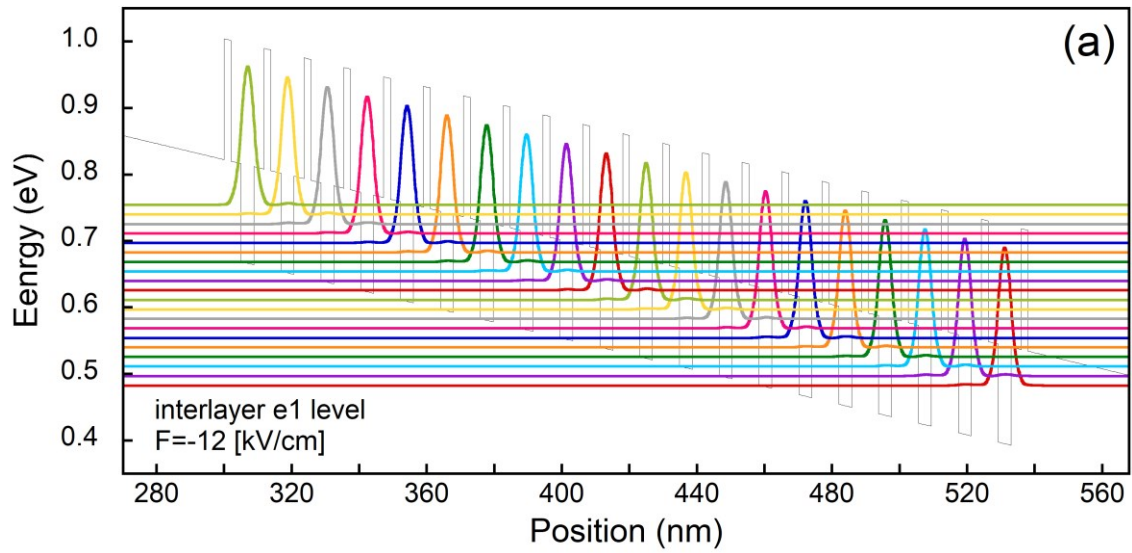


Fig. 3-3 interlayer 試料の (a) e1 と (b) e2 準位における電子存在確率

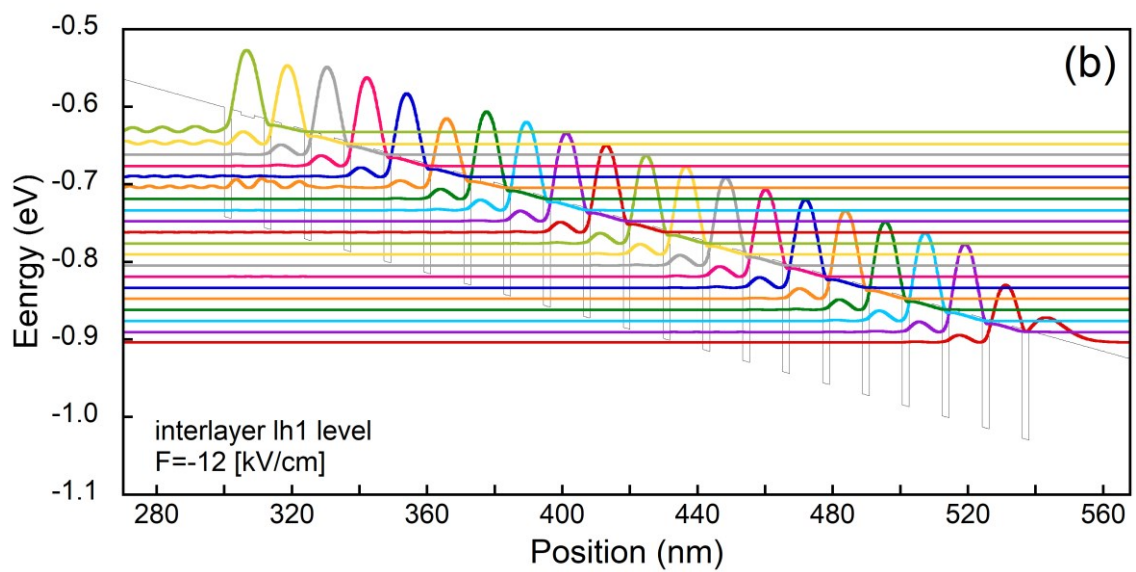
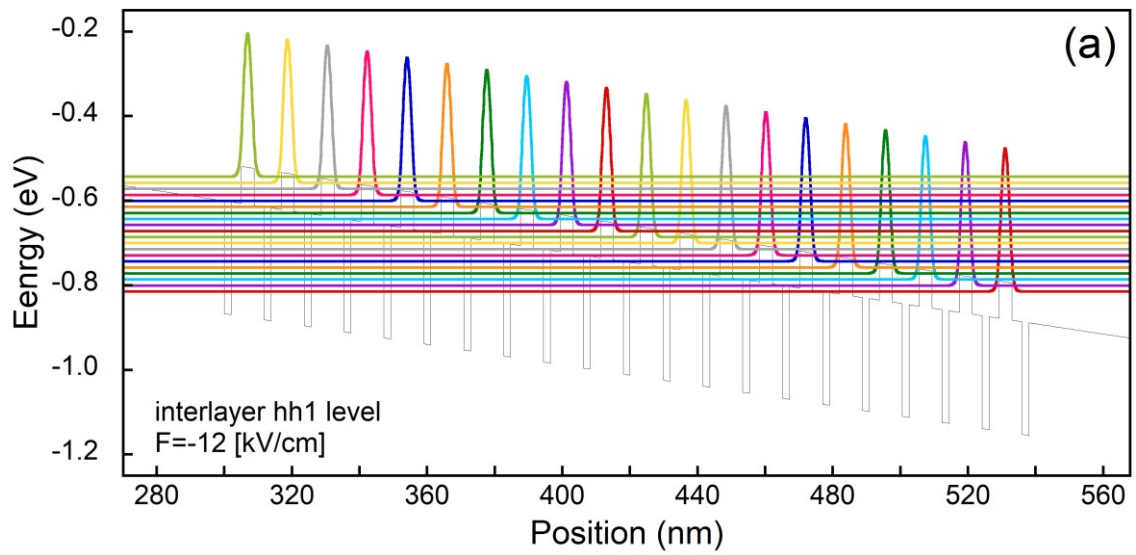


Fig. 3-4 interlayer 試料の (a) hh1 準位における重い正孔存在確率と
(b) lh1 準位における軽い正孔存在確率

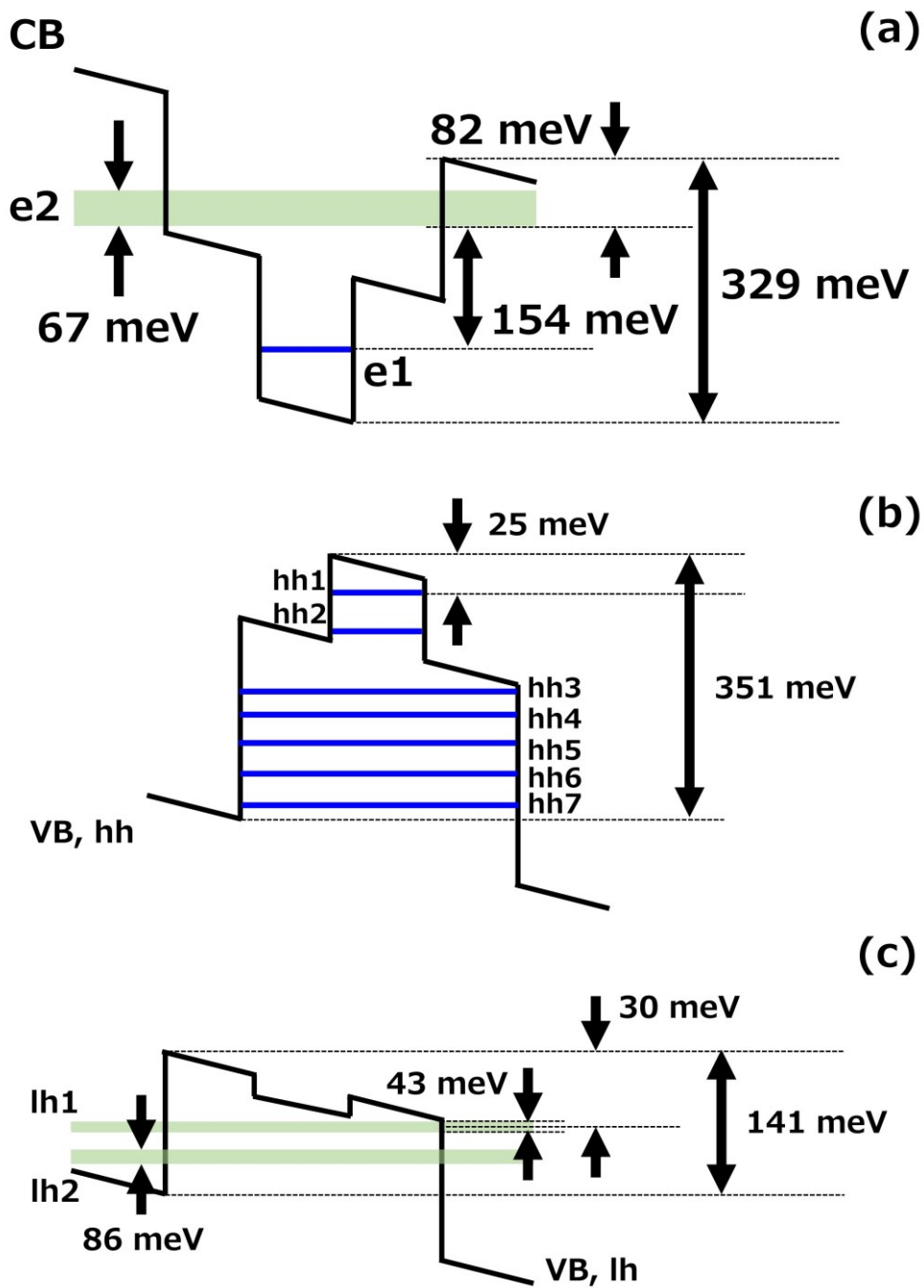


Fig. 3-5 interlayer 試料の SL 領域における
 (a) 伝導帯、(b) 重い正孔、(c) 軽い正孔のバンド構造の計算結果

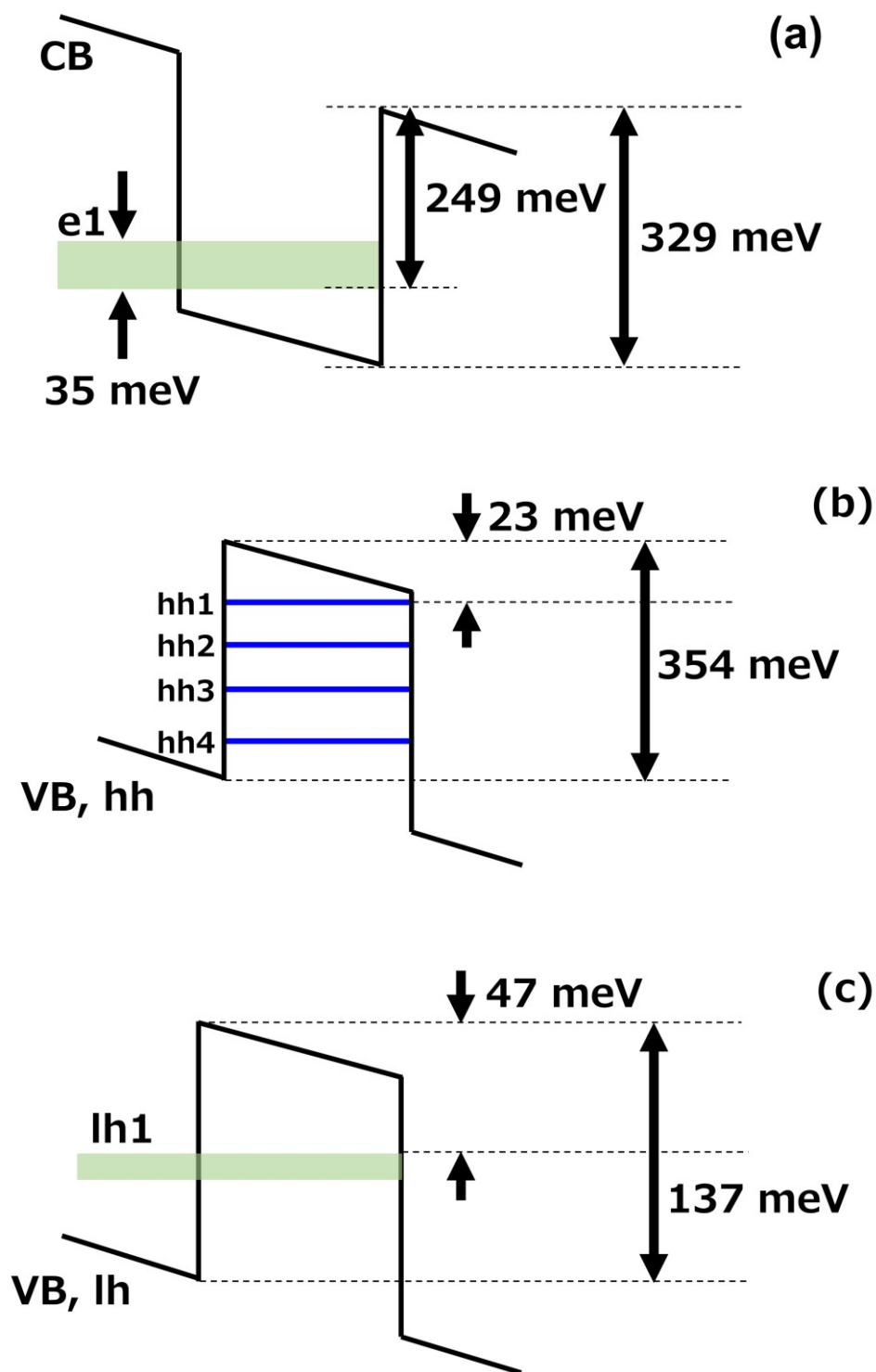


Fig. 3-6 no-interlayer 試料の SL 領域における
 (a) 伝導帯、(b) 重い正孔、(c) 軽い正孔のバンド構造の計算結果

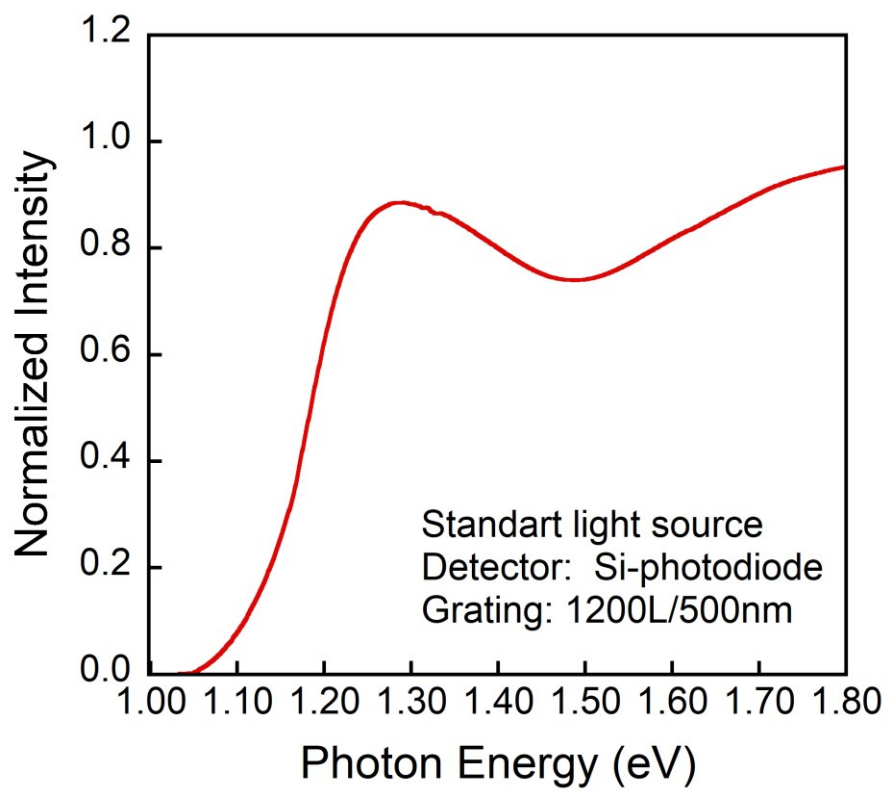


Fig. 3-7 標準光源を用いたブラックスpekトル
(検出器: Si フォトダイオード、グレーティング: 1200 本/mm, 500 nm ブレーズ)

3.3 PL ピークエネルギーの温度依存性

Fig. 3-8 に interlayer と no-interlayer 試料における 300 K と 4 K の PL スペクトルを示す。両試料ともに 4 K において 3 つのピークが観測された。これらのピークは低エネルギー側から A、B、C ピークと名付けた。A ピークのエネルギーは異なる SL 構造をもつ試料間で変化したが、B と C ピークのエネルギーは変化しなかった。よって、A ピークは SL 構造内の量子準位間の遷移によって生じた発光信号であると考えた。一方、B と C ピークは GaAs 層内の発光再結合に関する発光信号と考えられる。B ピークの広がりや GaAs 層内の欠陥準位または深い不純物準位に起因であることを示唆している。それらの電子状態は格子と強く結合しているため、遷移エネルギーはゼロフォノン遷移よりも非常に小さくなる。同時に、半値半幅が相当に大きくなる [8, 9]。

Fig. 3-9 に、interlayer 試料と no-interlayer 試料における各ピークエネルギーの温度依存性を示す。図中の緑色の線は以下に示す Varshni の経験式から計算された GaAs のバンドギャップの温度依存性である [5]。

$$E_g(T) = 1.519 + \frac{5.405 \times 10^{-4} T^2}{204 + T} \quad (3-1)$$

観測された C ピークの遷移エネルギーは温度上昇とともに減少している。その傾向は GaAs のバンドギャップの変化と同様である。*p* 型 GaAs 層内の C と Zn アクセプタのイオン化エネルギーはそれぞれ 26 と 30 meV である [10]。両試料に関する C ピークの位置は GaAs の伝導帯下端とそれらのアクセプタ準位間の遷移エネルギーの計算値とよく一致したことから、C ピークは *p* 型 GaAs 層内の発光再結合によって生じたことを示している。

次に、A ピークの起源に注目する。Fig. 3-8 (a) に示されているように、300 K において interlayer 試料の PL スペクトルの形状は no-interlayer 試料のものとは大きく異なっているため、励起子形成の影響を考えた。QW のような 2 次元量子構造の状態密度は階段関数によっ

て説明される。その PL スペクトルは原理的に各遷移に関する結合状態密度とキャリア分布の積によって表され、以下の式で与えられる [11]。

$$I(E) = I_0 u(E - E_c) \times \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3-2)$$

ここで、 u は階段関数、 E_c は臨界エネルギー、 k はボルツマン定数である。実際のフィッティングでは、さらに測定系に依存する正規分布関数と発光スペクトルの畳み込み積分を実行する必要がある。Fig. 3-8 (a) 中の破線は、no-interlayer 試料のフィッティング結果を示している。観測された PL スペクトルの形状は、提案した (3-2) 式によってうまく再現された。しかしながら、interlayer 試料では臨界エネルギー以下に鋭いピークが観測された。この励起子の寄与は 2 次元状態密度を表す階段関数と重なっていた。そこで、励起子成分を分離するためにガウス関数を用いた。それらの成分を考慮してフィッティングを実行した。Fig. 3-8 (a) において、励起子成分と状態密度成分はそれぞれ A-exc. と A-DOS と名付けている。no-interlayer 試料において励起子形成が起こらなかった理由は、次のとおりである。障壁層が薄くなると、励起子束縛エネルギーが減少する [12]。この場合、温度が上昇すると音響フォノン吸収によって励起子崩壊が起こりやすくなる [13]。よって、no-interlayer 試料の励起子は不安定になったと考えられる。4 K では (3-2) 式の指数関数的減衰が支配的になるので、両試料のスペクトルはほとんど同じである。

最後に、A ピークに着目する。3.2 節におけるバンド構造の計算結果から、interlayer 試料では e2 準位に、no-interlayer 試料では e1 準位にミニバンドが形成されたことを確認した。さらに、300 K における interlayer 試料と no-interlayer 試料の e1-hh1 間遷移エネルギーの計算値はそれぞれ 1.30 と 1.28 eV であった。これらの数値は観測された A ピークの位置と良い一致を示したことから、A ピークの起源は e1-hh1 間の発光再結合であったと考えられる。

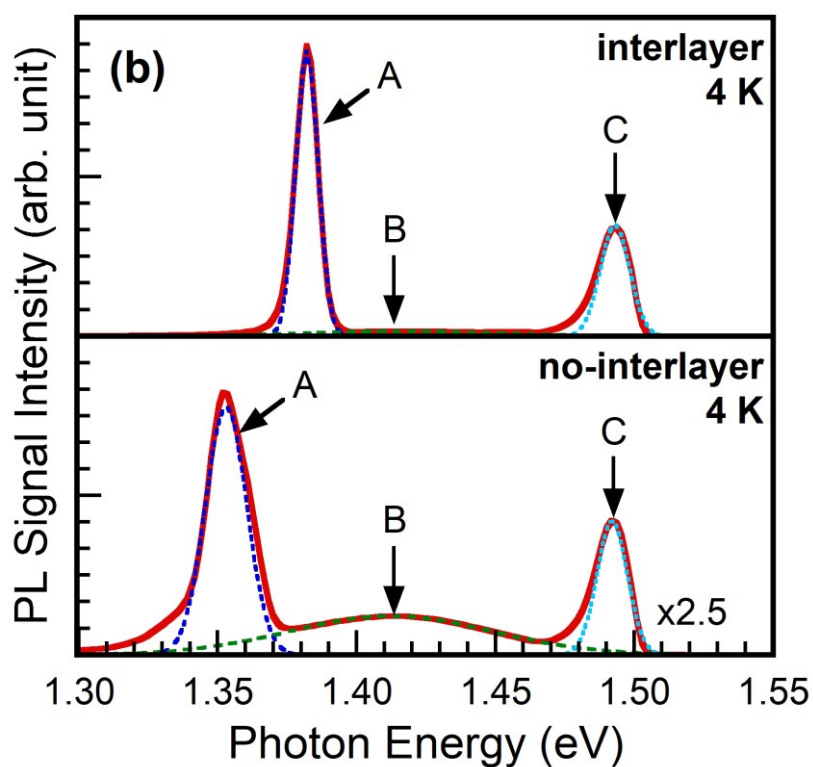
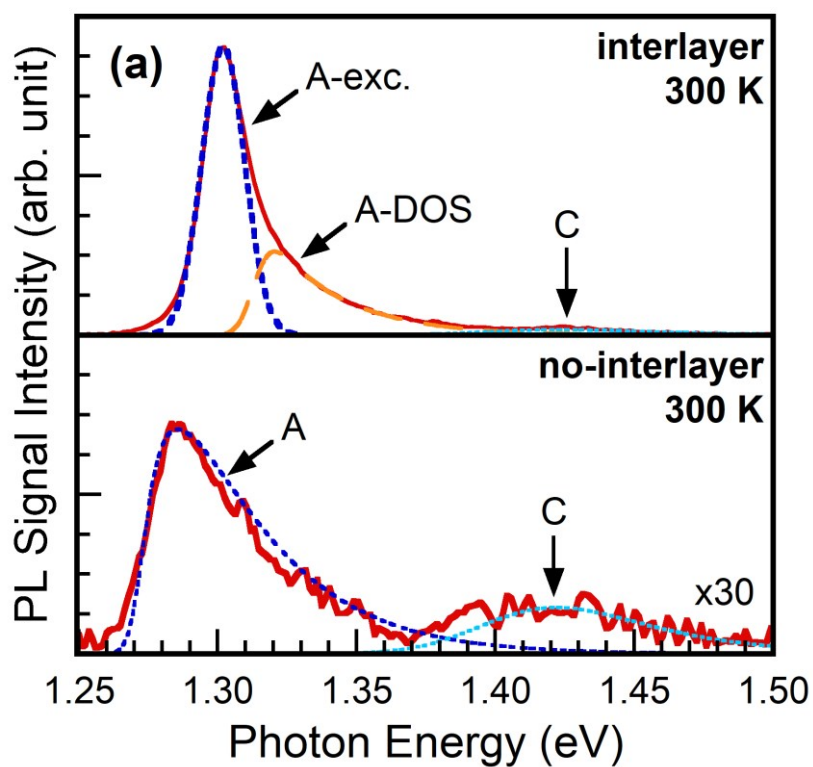


Fig. 3-8 (a) 300 K 及び (b) 4 K における interlayer 試料と no-interlayer 試料の PL スペクトル

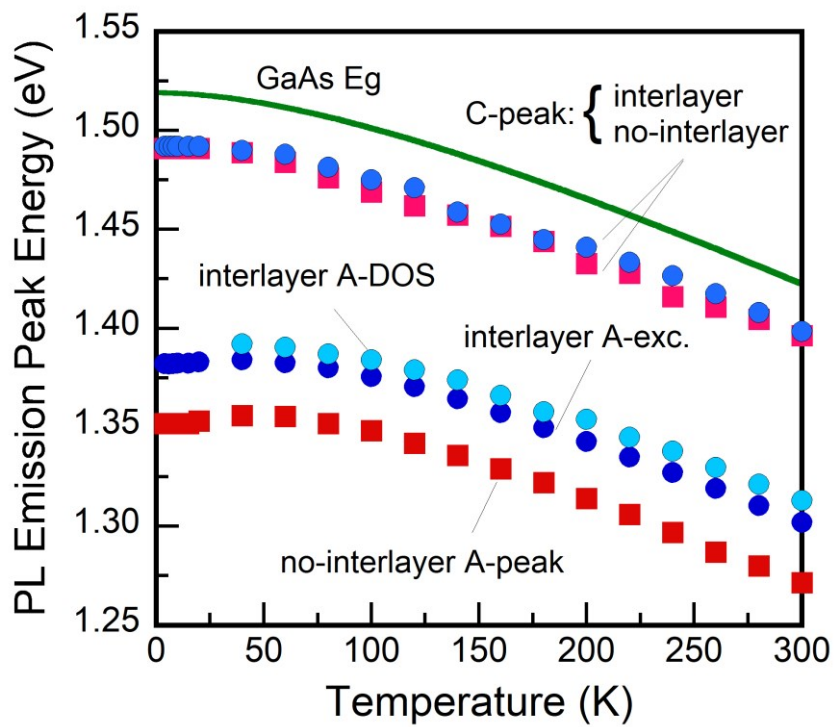


Fig. 3-9 interlayer 試料と no-interlayer 試料における
ピークエネルギーの温度依存性

3.4 PL ピーク強度の温度依存性

SL 領域のキャリア輸送特性を明らかにするために、e1-hh1 間遷移に関する発光強度の温度依存性を議論する。Fig. 3-10 に、interlayer 試料と no-interlayer 試料における A ピークの積分強度の温度依存性を示す。100 K 以下では、両試料の PL 信号強度はほとんど一定であった。100 K 以上では、PL 信号強度は温度が上昇するにつれて減少した。no-interlayer 試料の温度消光割合は interlayer 試料よりも大きかった。本研究では、PL 信号強度の温度依存性を理解するために、QW 内のキャリア再結合と脱出過程のライフタイムを考えた。

励起光の光侵入長は GaAs バルクの光吸収係数から計算され、約 100 nm と見積もられた [14]。この値は p 型 GaAs 層の厚さよりも小さいので、励起光は SL 領域に侵入することができない。よって、自由電子の多くは光が照射された p 型 GaAs 層で生成され、n 型領域に拡散したと考えられる。そこで、電子が QW に捕獲されたり QW から脱出したりする間の電子と正孔の再結合を考える。Fig. 3-11 に、no-interlayer 試料と interlayer 試料の SL 領域におけるキャリア再結合と脱出過程のモデルを示す。SL 領域において支配的なキャリア再結合過程は量子準位間の発光再結合とヘテロ接合界面に存在する不純物準位や欠陥準位が関係した非発光再結合である。3.2 節で述べたように、no-interlayer 試料の e1 準位ではミニバンドが形成されている。e1 準位の電子に関して 3 つの過程を考えた。ここで、発光再結合レート、非発光再結合レート、QW 外への熱励起レートをそれぞれ η_{RA} 、 η_{NR} 、 η_{TE} とする。一方、interlayer 試料では e2 準位にミニバンドが形成されているので、e1 準位から e2 準位に熱励起した後に e2 準位のミニバンドを介して障壁層をトンネルする過程が発生する。このレートを η_{TATE} とする。ここで、発光強度の温度依存性及び各過程のレートの導出方法を説明する。

各試料の発光効率₀は発光再結合レートを全過程のレートで割ることによって得られる。

$$\eta_{\text{no-interlayer}} = \frac{\eta_{\text{RA}}}{\eta_{\text{RA}} + \eta_{\text{NR}} + \eta_{\text{TE}}} \quad (3-3)$$

$$\eta_{\text{interlayer}} = \frac{\eta_{\text{RA}}}{\eta_{\text{RA}} + \eta_{\text{NR}} + \eta_{\text{TE}} + \eta_{\text{TATE}}} \quad (3-4)$$

各試料の発光強度の温度依存性はこれらの値を用いて以下のように表すことができる。

$$I_{\text{no-interlayer}}(T) = I_0 \eta_{\text{no-interlayer}}(T) \quad (3-5)$$

$$I_{\text{interlayer}}(T) = I_0 \eta_{\text{interlayer}}(T) \quad (3-6)$$

Feldmann らによると [15]、QW 内の自由励起子の発光再結合ライフタイムはボルツマン定数と温度に比例する。よって、発光再結合レートは以下のように記述される。

$$\eta_{\text{RA}} = \frac{1}{\tau_{\text{RA}}} = \frac{A}{T} \quad (3-7)$$

ここで、 τ_{RA} は発光再結合ライフタイム、 A は温度に依存しない定数である。一方、非発光再結合レートはよく知られてようにアレニウスの式によって表される [16]。

$$\eta_{\text{NR}} = \frac{1}{\tau_{\text{NR}}} = B \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{NR}}}{kT}\right) \quad (3-8)$$

ここで、 τ_{NR} は非発光再結合ライフタイム、 B は温度に依存しない定数、 ΔE_{NR} は非発光再結合に関する活性化エネルギーである。

no-interlayer 試料のような薄い障壁層をもつ SL 構造において支配的なキャリア脱出過程はミニバンドを利用したトンネリングである。電界下の s 番目のサブバンドにおけるトンネリングレートは以下の式で与えられる [17, 18]。

$$\tau_{\text{T}} = \frac{1}{\tau_{\text{T}}} = \frac{s\pi\hbar}{2x_{\text{w}}^2 m_{\text{w}}^*} \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_0^{x_{\text{b}}} p dx\right) \quad (3-9)$$

$$p = \sqrt{2m_{\text{b}}^*(\Delta E_{\text{BO}} - E_{\text{s}} - eFx)} \quad (3-10)$$

ここで、 τ_{T} はキャリアトンネリングライフタイム、 \hbar はプランク定数を 2π で割った定数、 ΔE_{BO} は伝導帯または価電子帯のバンドオフセットエネルギー、 E_{s} は s 番目のサブバンドのエネルギー、 e は電化素量、 F は i 層内の電界強度である。また、 x_{w} と x_{b} はそれぞれ QW 層と障壁層の厚さであり、 m_{w}^* と m_{b}^* はそれぞれ QW 層と障壁層の有効質量である。(3-9) 式におい

て、係数部分は QW 層の両端間を電子が往復するのにかかる時間を表し、指数部分は透過係数を表す。しかし、no-interlayer 試料では、この過程は QW 外へのキャリア脱出過程に寄与していないと考えられる。この理由は以下のとおりである。e1 準位に形成されたミニバンドのエネルギーは *i* 型 GaAs 層の伝導帯下端よりも小さいので、ポテンシャル障壁は非常に厚くなる。よって、SL 領域内の電子は e1 準位のミニバンドを介して障壁層をトンネルすることができるが、SL 領域の終端ではキャリアは障壁層をトンネルできず必ず熱励起によって脱出しなければならない。それはバンド構造の理論計算の結果からも明らかである。ゆえに、no-interlayer 試料で支配的なキャリア脱出過程は厚い障壁層をもつ MQW 構造と同様に熱励起過程であると考えた。熱励起レートは以下の式で表される [19]。

$$\eta_{TE} = \frac{1}{\tau_{TE}} = \frac{1}{x_w} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_w^*}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{TE}}{kT}\right) \quad (3-11)$$

ここで、 τ_{TE} は熱励起ライフタイム、 ΔE_{TE} は熱励起に関する活性化エネルギーである。

Fig. 3-3 (b) と Fig. 3-5 (a) に示されているように、interlayer 試料では e2 準位にミニバンドが形成されている。本研究では、観測された PL 信号が e1-hh1 間遷移起因であったため、e1 準位からのキャリア脱出過程のみを考える。理論計算の結果から、e2 準位のミニバンドのエネルギーは GaAs の伝導帯下端よりも大きいことが分かっている。これは電子が e2 準位のミニバンドを介して *n* 型 GaAs 領域に向かってトンネルすることを可能にする。e1 準位では、2 層の緩和層と障壁層による厚いポテンシャル障壁が電子のトンネリングを妨げており、QW 外へ脱出するためには e2 準位のミニバンドまで必ず熱励起する必要がある。よって、interlayer 試料のキャリア脱出過程は e1 準位から e2 準位のミニバンドへ熱励起し、キャリアトンネリングによって即座に *n* 型 GaAs 層側へ輸送される過程である。なお、計算を簡略化するため、e2 準位のミニバンドから e1 準位へキャリア再捕獲は無視した。その過程のレートは一般的に (3-9) 式で示されたトンネリングレートとボルツマン分布で表される高次準位の占有因子によって記述される [20]。このとき、QW 層の厚さ及び有効質量に関し

て、歪緩和層挿入の影響を考慮しなければならない。この場合、e2 準位のミニバンドでの実効的な QW 層の厚さは $2x_i + x_w$ になる。ここで、 x_i は歪緩和層の厚さである。一方、ミニバンド内の実効的な有効質量は各層の有効質量とキャリア存在確率から計算される [21]。e2 準位のミニバンドでは、これは以下のように表現される。

$$m_{\text{eff}}^* = m_w^* P_w + m_i^* P_i + m_b^* P_b \quad (3-12)$$

ここで、 m_i^* は歪緩和層の有効質量である。また、 P_w 、 P_i 、 P_b はそれぞれ QW 層、歪緩和層、障壁層におけるキャリア存在確率である。これらの数値は nextnano ソフトウェアで計算された。結果的に、熱励起後に e2 準位のミニバンドを介してトンネルする過程のレートは次のように修正される。

$$\begin{aligned} \eta_{\text{TATE}} &= \frac{1}{\tau_{\text{TATE}}} \\ &= \frac{s\pi\hbar}{2x_{\text{eff}}^2 m_{\text{eff}}^*} \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_0^{x_b} p dx\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{TATE}}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (3-13)$$

ここで、 τ_{TATE} は熱励起後に e2 準位のミニバンドを介してトンネルする過程のライフタイム、 ΔE_{TATE} はその過程の活性化エネルギーである。

フィッティングは (3-5) と (3-6) 式を用いて行われ、それらの結果は Fig. 3-10 中の実線によって示されている。また、SL 構造の構成材料の組成、有効質量、キャリア存在確率は Table 3-3 に、フィッティングパラメーターは Table 3-4 にまとめられている。interlayer 試料では熱励起過程の寄与が非常に小さかったので、計算を簡略化するためにその過程を無視した。Fig. 3-10 から明らかなように、各試料の PL ピーク強度の温度依存性は本研究で提案した式によって理論的に再現できた。

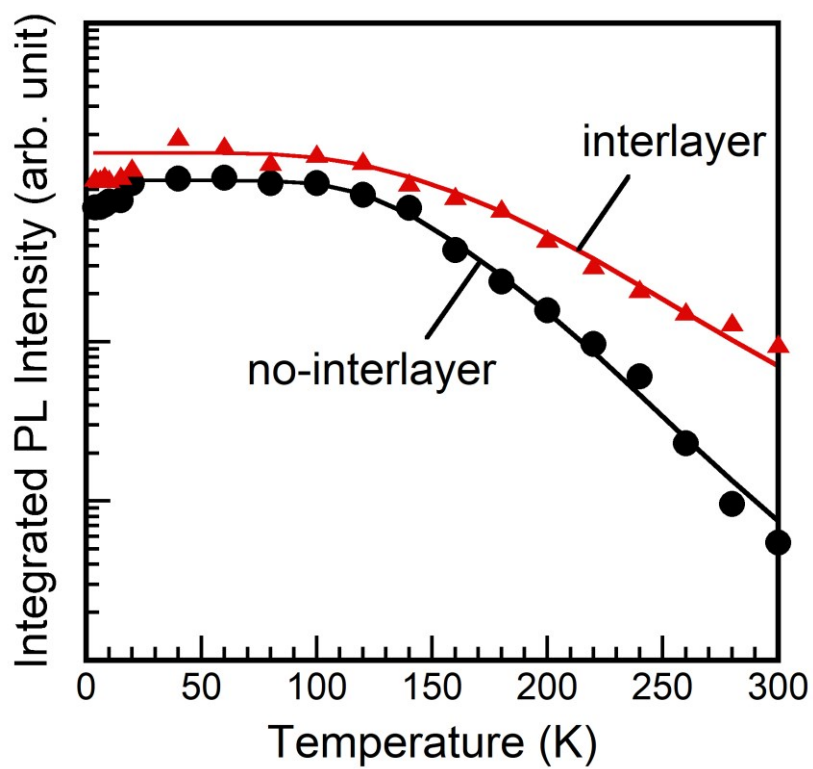


Fig. 3-10 interlayer 試料と no-interlayer 試料における PL ピーク 積分強度の温度依存性

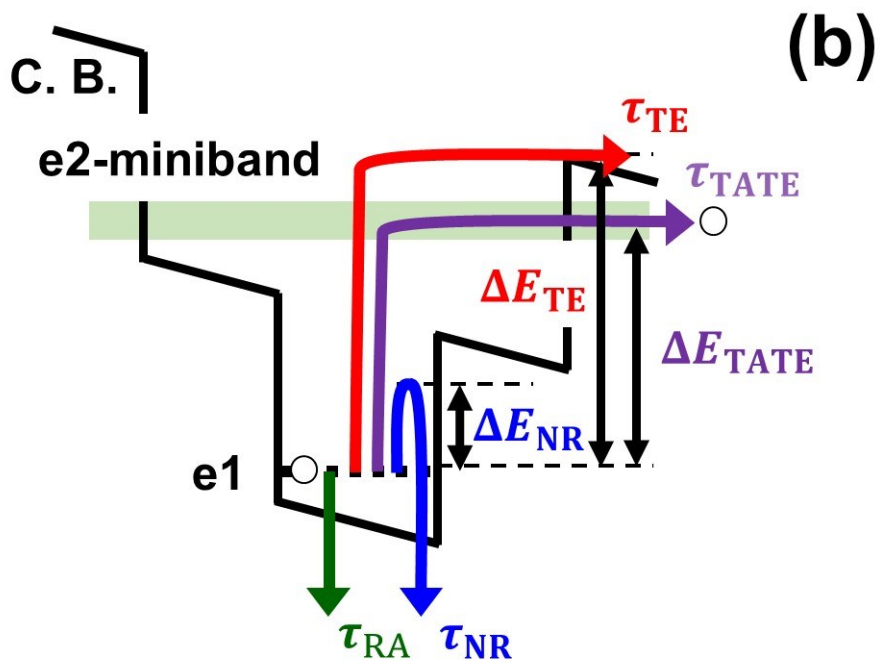
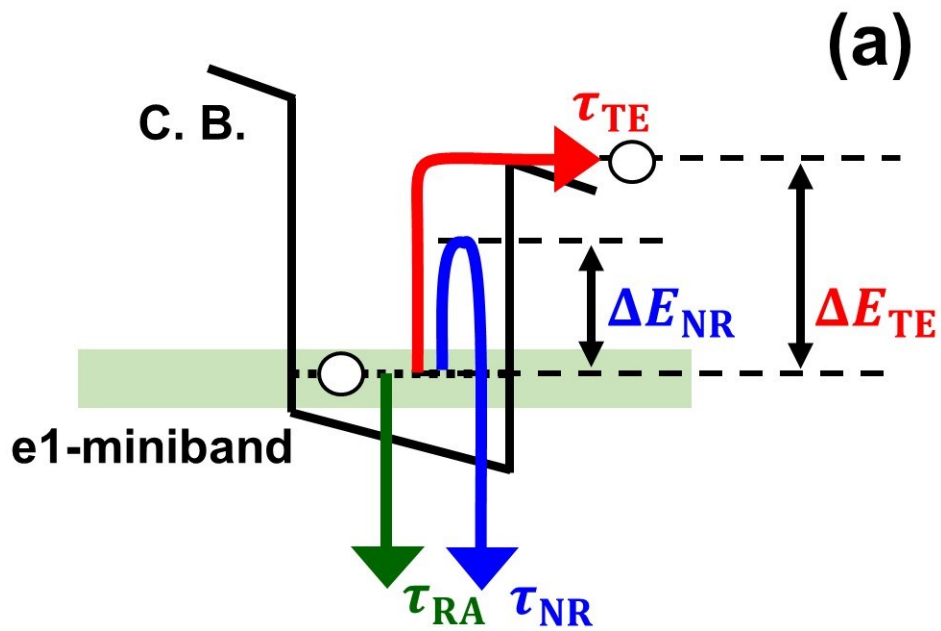


Fig. 3-11 (a) no-interlayer 試料と (b) interlayer 試料における
キャリア再結合と脱出過程のモデル

Table 3-3 PL 積分強度のフィッティングに用いられた物性値

物性値	GaAs _{0.58} P _{0.42} 障壁層	GaAs 歪緩和層	In _{0.21} Ga _{0.79} As 量子井戸層
m^*	0.093	0.067	0.057
P	0.14	0.71	0.15

Table 3-4 interlayer 試料と no-interlayer 試料のフィッティングパラメーター

パラメーター	interlayer 試料	no-interlayer 試料
I_0	1.5×10^{-3}	1.0×10^{-3}
A	4.1×10^{11}	1.9×10^{10}
B	4.6×10^{10}	2.0×10^{10}
B/A	0.1	1.1
ΔE_{NR} (eV)	0.044	0.066
ΔE_{TE} (eV)	-	0.208
ΔE_{TATE} (eV)	0.155	-

3.5 キャリア再結合と脱出過程に関するライフタイムの温度依存性

得られたフィッティングパラメーターを用いて、キャリア再結合と脱出過程のライフタイムを算出した。Fig. 3-12 に各過程のライフタイムの温度依存性を示す。この図において、最もライフタイムが短い過程がその温度領域で支配的な過程である。両試料ともに発光再結合過程のライフタイムは温度上昇により増加することが分かった。低温領域の急激なライフタイムの減少は温度上昇に伴い発光再結合が急速に抑制されることを示唆している。非発光再結合成分は中間温度領域で、熱励起後のキャリアトンネリング過程や熱励起過程は高温領域で現れた。後者の 2 つのキャリア脱出過程は太陽電池の室温動作において重要である。

キャリア再結合過程は非発光再結合と発光再結合過程のライフタイムにおける定数の割合 B/A から議論した。 B/A の増加は非発光再結合成分の増加を表す。Table 3-4 より、interlayer 試料と no-interlayer 試料の B/A は、それぞれ 0.11 と 1.06 であった。この結果は PL 信号強度が B/A の増加によって抑制されたことを示している。歪緩和層を QW 層へ挿入した理由の 1 つは QW 層と障壁層の間で発生する歪の抑制であったので、非発光再結合は減少すると考えられる [22]。よって、interlayer 試料では非発光再結合の寄与は小さくなるべきである。しかしながら、interlayer 試料における非発光再結合の活性化エネルギーは interlayer 試料と比較して僅かに小さかった。この理由は歪緩和層の挿入によって新たに界面欠陥が生成され非発光再結合したためだと考えられる。したがって、太陽電池に相応しい界面を設計するためには非常に高い品質の界面を形成する必要がある。

次に、キャリア脱出過程に着目する。no-interlayer 試料で観測された熱励起過程の活性化エネルギー (0.208 eV) は GaAsP 障壁層の伝導帯下端から e1 までのエネルギー差の計算値に相当していた。一方、interlayer 試料で観測された熱励起後のトンネリング過程の活性化エネルギー (0.155 eV) は e1 準位から e2 準位への遷移エネルギーの計算値 (0.154) と一致

した。よって、測定結果は温度上昇に伴うキャリア脱出過程を正確に表現している事が分かった。さらに、interlayer 試料における熱励起後のトンネリング過程の活性化エネルギーは no-interlayer 試料における熱励起過程の活性化エネルギーよりも約 50 meV 小さかった。この減少は、歪緩和層の挿入によって形成された e_2 準位のミニバンドが QW 外へのキャリア脱出を増加させたことを示している。これは Fig. 3-12 (a) からも明らかである。interlayer 試料の 250 K 以上の温度領域では、非発光再結合の増加にも関わらず、熱励起後のトンネリング過程が最も支配的な過程となった。したがって、歪緩和層は従来の SL 太陽電池よりも高いキャリア脱出効率を達成するための重要な鍵であると結論づけた。

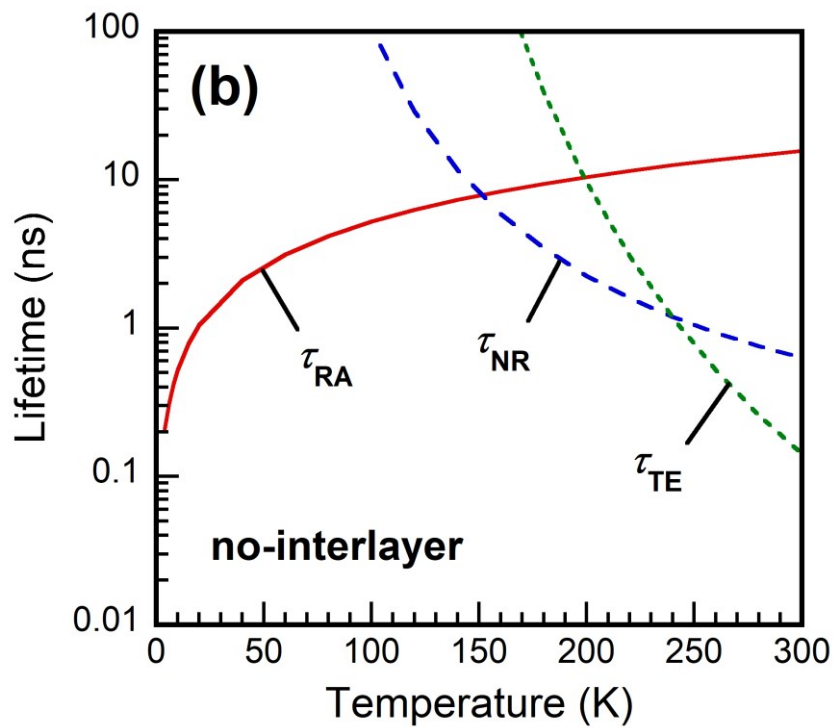
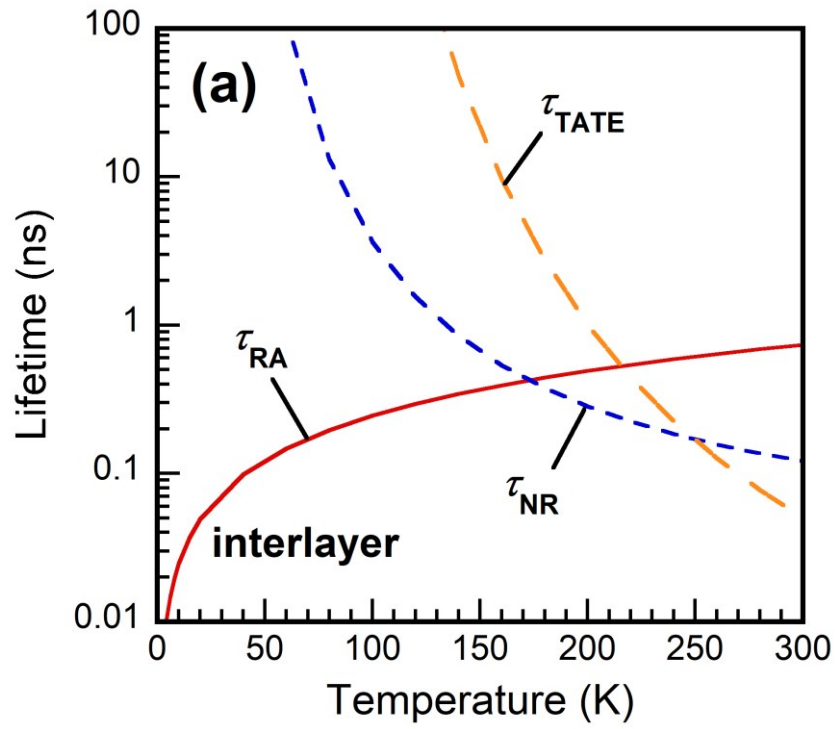


Fig. 3-12 (a) interlayer 試料と (b) no-interlayer 試料における キャリア再結合と脱出過程のライフタイム計算結果

第 3 章 参考文献

- [1] T. F. Kuech, and E. Veuhoff, “Mechanism of carbon incorporation in MOCVD GaAs”, *J. Cryst. Growth* **68**, 148 (1984).
- [2] M. Longo, R. Magnanini, A. Parisini, L. Tarricone, A. Carbognani, C. Bocchi, and E. Gombia, “Controlled intrinsic carbon doping in MOVPE-grown GaAs layers by using TMGa and TBAs”, *J. Cryst. Growth* **248**, 119 (2003).
- [3] M. Razeghi, “The MOCVD Challenge”, (Bristol, Institute of Physics Publishing, 1995), pp. 190-191.
- [4] H. Fujii, Y. Wang, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Compensation doping in InGaAs / GaAsP multiple quantum well solar cells for efficient carrier transport and improved cell performance”, *J. Appl. Phys.* **114**, 103101 (2013).
- [5] I. Vurgaftman, and J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, “Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys”, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).
- [6] S.-H. Wei, and A. Zunger, “Predicted band-gap pressure coefficients of all diamond and zinc-blende semiconductors: Chemical trends”, *Phys. Rev. B* **60**, 5404 (1999).
- [7] S.-H. Wei, and A. Zunger, “Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals”, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2011 (1998).
- [8] L. Pavesi, and M. Guzzi, “Photoluminescence of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys”, *J. Appl. Phys.* **75**, 4779 (1994).
- [9] A. Alkauskas, J. L. Lyons, D. Steiauf, and C. G. Van de Walle, “First-Principle Calculation of Luminescence Spectrum Line Shapes for Defects in Semiconductors: The Example of GaN and ZnO”, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 267401 (2012).
- [10] S. M. Sze, “Physics of Semiconductor Devices”, (New York, Wiley, 1981), pp. 684-686.
- [11] S. M. Sze, “Physics of Semiconductor Devices”, (New York, Wiley, 1981), p. 21.
- [12] R. P. Leavitt, and J. W. Little, “Excitonic effects in the optical spectra of superlattices in an electric field”, *Phys. Rev. B* **42**, 11784 (1990).
- [13] A. Thilagam, and J. Singh, “Dynamics of two-dimensional excitons in semiconductor heterostructures”, *Phys. Rev. B* **48**, 4636 (1993).
- [14] D. E. Aspnes, and A. A. Studna, “Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV”, *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983).
- [15] J. Feldmann, G. Peter, E. O. Göbel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon, and R. J. Elliott, “Linewidth Dependence of Radiative Exciton Lifetimes in Quantum Wells”, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2337 (1987).
- [16] J. I. Pankove, “Optical Processes in Semiconductors”, (New York, Dover, 1971), pp. 165-

166.

- [17] A. Larsson, P. A. Andrekson, S. T. Eng, and A. Yariv, “Tunable Superlattice p-i-n Photodetectors: Characteristics, Theory, and Applications”, *IEEE J. Quantum Electron.* **24**, 787 (1988).
- [18] L. D. Landau, and E. M. Lifshitz, “Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory”, (London, Butterworth-Heinemann, 1981), pp. 178-181.
- [19] H. Schneider, and K. V. Klitzing, “Thermionic emission and Gaussian transport of holes in a GaAs/Al_xGa_{1-x}As multiple-quantum-well structure”, *Phys. Rev. B* **38**, 6160 (1988).
- [20] D. P. Halliday, D. Moss, S. Chabonneau, G. Aers, F. Chatenoud, and D. Landheer, “Time resolved photoluminescence studies in a reverse biased quantum well laser structure”, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2497 (1992).
- [21] J. H. Davies, “The Physics of Low-dimensional Semiconductors”, (New York, Cambridge University Press, 1998), p. 146.
- [22] D. Alonso-Álvarez and N. J. Ekins-Daukes, “Quantum wells for high efficiency photovoltaics”, *Proc. SPIE* **9743**, 974311 (2016).

第 4 章 超格子太陽電池のキャリア非発光緩和過程に及ぼす障壁層厚さの影響評価

4.1 緒言

第 3 章では、GaAs 歪緩和層を挿入した InGaAs/GaAsP SL 太陽電池構造試料に対して、PL 法を適用しキャリア再結合と脱出過程を調査した。その結果、300 K において非発光再結合が主要なキャリア損失過程であることが分かった。よって、InGaAs/GaAsP SL 太陽電池の更なる高効率化には、ミニバンド形成時の非発光緩和過程に関する知識が不可欠である。

PL 法は半導体材料の発光を検出する方法であるが、van Roosbroeck-Shockley の関係式 ($1/\tau_{\text{obs}} = 1/\tau_{\text{R}} + 1/\tau_{\text{NR}}$) を用いた非発光緩和過程の調査も頻繁に行われている [1]。ここで、 τ_{obs} は観測される発光再結合過程のライフタイム、 τ_{R} は物質固有の発光再結合過程のライフタイム、 τ_{NR} は非発光再結合過程のライフタイムである。 τ_{R} が温度に依存しないとき、 τ_{NR} は PL 信号減衰時間の温度依存性から算出できる [2]。しかし、SL 構造の場合、熱励起過程やトンネリング過程もまた QW 内のキャリア密度を減少させるため、それらの過程のライフタイムも(4-1) 式に組み込まれる。その計算は複雑であるため、SL 構造試料における非発光緩和過程の評価は困難になりつつある。この原因は、PL 測定が非発光緩和を直接する手法ではないためである。一方、PPT 法では非発光緩和過程による熱波と弾性波を圧電素子によって検出する。また、SPV 法では電極を形成せずに QW 外へ脱出したキャリアを評価できる。これらの測定手法により InGaAs/GaAsP SL 太陽電池のキャリアの非発光緩和過程と脱出過程を評価できれば、開発初期段階での評価が可能になる。そこで、本章では障壁層の厚さが異なる SL 太陽電池構造試料に対して PPT 法と SPV 法の両方を適用し、ミニバンド形成時の非発光緩和過程を議論した。

4.2 試料詳細と測定条件

Fig. 4-1 に、異なる厚さの障壁層をもつ InGaAs/GaAsP SL 試料の概略図を示す。測定試料は歪緩和層を挿入した試料と同様に MOVPE 法を用いて n 型 GaAs 基板上に成長されている。計算の結果、 i 層内の電界強度は -12 kV/cm と見積もられた。SL 構造は 10 層の QW からなり、 i 層に挿入されている。本測定では障壁層の厚さが非発光緩和過程に与える影響を調査するため、 $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}$ QW 層の厚さは 5.0 nm に固定し、 $\text{GaAs}_{0.59}\text{P}_{0.41}$ 障壁層の厚さは 1.9 から 5.3 nm まで変化させた。今後障壁層の厚さが 1.9 nm の試料の名称は $\text{b}1.9 \text{ nm}$ 試料と記述する。その他の試料についても同様である。InGaAs/GaAsP SL 構造が GaAs 基板上に成長できる理由は、InGaAs 層に存在する圧縮歪が GaAsP 障壁層に存在する引張歪によって相殺されるからである。これを歪補償といい、その条件は以下の式で与えられる。

$$\begin{aligned} a_s &= \langle a_{\text{SL}} \rangle \\ &= \frac{a_{\text{QW}}L_{\text{QW}} + a_{\text{b}}L_{\text{b}}}{L_{\text{QW}} + L_{\text{b}}} \end{aligned} \quad (4-1)$$

ここで、 $\langle a_{\text{SL}} \rangle$ は SL 領域の平均格子定数、 a_{QW} と L_{QW} はそれぞれ量子井戸層の格子定数と厚さ、 a_{b} と L_{b} はそれぞれ障壁層の格子定数と厚さである。GaAs、InAs、GaP の物性値は第 3 章の Table 3-1 に、 $\text{GaAs}_{0.59}\text{P}_{0.41}$ 障壁層と $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}$ QW 層の物性値の計算結果は Table 4-1 にまとめられている。(4-1) 式を L_{b} について解き各層の格子定数と厚さを代入して計算した結果、 $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}$ QW 層の厚さが 5.0 nm のときに歪補償条件を満たす $\text{GaAs}_{0.59}\text{P}_{0.41}$ 障壁層の厚さは 5.1 nm と算出された。実際には、歪補償条件を満たさなくても SL 領域の厚さが臨界膜厚以下であれば pseudomorphic 成長は可能である。Fig. 4-2 に、格子不整合度と臨界膜厚の関係を示す [3]。図中の実線 A は People と Bean による転位に蓄積されたエネルギー平衡理論による計算結果、実線 B は Matthews と Blakeslee による転位に働く力の力学的平衡理論による計算結果を示している。この図から、臨界膜厚は格子不整合度の逆数で近似でき

ることが分かる。そこで、各試料の格子不整合度の逆数から臨界膜厚を計算した。Table 4-2に、各試料の格子不整合度と臨界膜厚の計算値、SL領域の厚さを示す。臨界膜厚とSL領域の厚さとの比較から、障壁層の厚さが3.6 nmになったときにSL領域の厚さが臨界膜厚を上回ることが分かった。この結果は障壁層の厚さが3.6 nm以下の試料では、多数の欠陥が生じていることを示唆している。このようにInGaAs/GaAsP SL構造の成長では積層数が10層程度であってもナノメートルサイズの制御が必要であり、より積層数が多いSL構造ではいかにして結晶欠陥を減らすかが課題となっている。さらに、結晶欠陥を検出する手段として新たな非発光緩和過程評価方法もまた必要とされている。

ミニバンドの形成を確認するために、nextnano ソフトウェアを用いてe1準位における電子存在確率を計算した。Fig. 4-3 (a) と (b) はそれぞれb5.3 nm 試料とb1.9 nm 試料に関する存在確率の計算結果である。b5.3 nm 試料では、電子の存在確率はQW内に局在していた。一方、b1.9 nm 試料では、電子の存在確率は4個以上のQW間まで広がっていた。このような存在確率の広がりにはb2.7 nm 試料においても確認された。よって、b1.9 nm とb2.7 nm 試料のe1準位にはミニバンドが形成されていることが分かった。このとき、ミニバンド幅は0.03 と0.01 eV と算出された。

SPV測定では、励起光源として300 Wのハロゲンランプを用いた。励起光は108 Hzに設定された機械式チョッパーによって断続化された後に、溝本数が1200本/mm、ブレード波長が750 nmのグレーティングによって分光され、p型GaAs表面に照射された。試料は2つのITO検出器の間に挟み込まれており、光照射によって生じたITO間の電位差をSPV信号として検出した。本測定では、Fig. 4-4のブランクデータを用いて照射光量を一定になるように補正した。PPT測定もまた同様の測定システムで行った。検出器は円筒状のPZT圧電素子であり、銀ペーストを用いて試料のn型GaAs基板に接着された。全ての測定は室温で実施した。

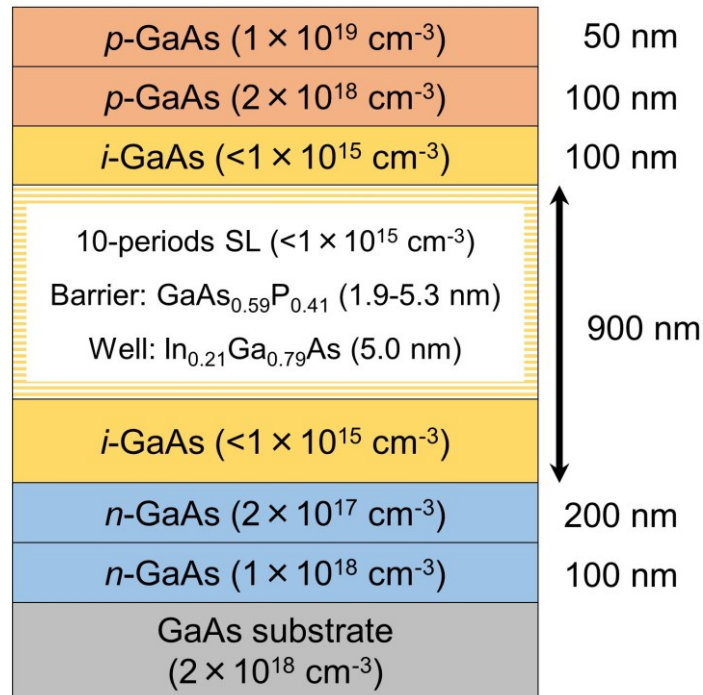


Fig. 4-1 障壁層の厚さを変化させた InGaAs/GaAsP SL 太陽電池構造試料の概略図

Table 4-1 $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}$ と $\text{GaAs}_{0.59}\text{P}_{0.41}$ の物性値

	$\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}$	$\text{GaAs}_{0.59}\text{P}_{0.41}$
a (Å)	5.738	5.570
c_{11} (GPa)	114.0	129.6
c_{12} (GPa)	54.22	58.83
A_{VB} (eV)	1.17	0.95
A_{CB} (eV)	-9.23	-9.38
B (eV)	-2.0	-1.8
Δ_{SO} (eV)	0.33	0.23
歪がない時の E_{g} (eV)	1.119	1.945
$E_{\text{CB-VB_hh}}$	1.188	1.860
$E_{\text{CB-VB_lh}}$	1.279	1.738

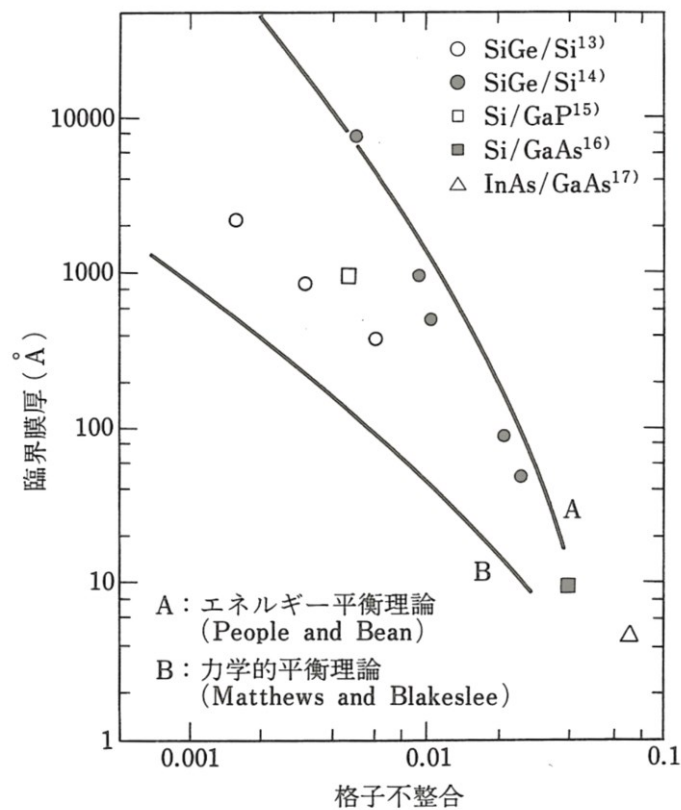


Fig. 4-2 格子不整合度と臨界膜厚の関係 [3]

Table 4-2 各試料の光吸収領域における SPV と PPT 積分強度

試料名	格子不整合度	臨界膜厚 (nm)	SL 領域の厚さ (nm)
b1.9	0.0069	14.6	70.9
b2.7	0.0046	21.7	79.7
b3.6	0.0026	38.6	89.6
b4.5	0.00095	105	99.5
b5.3	0.00026	381	108.3

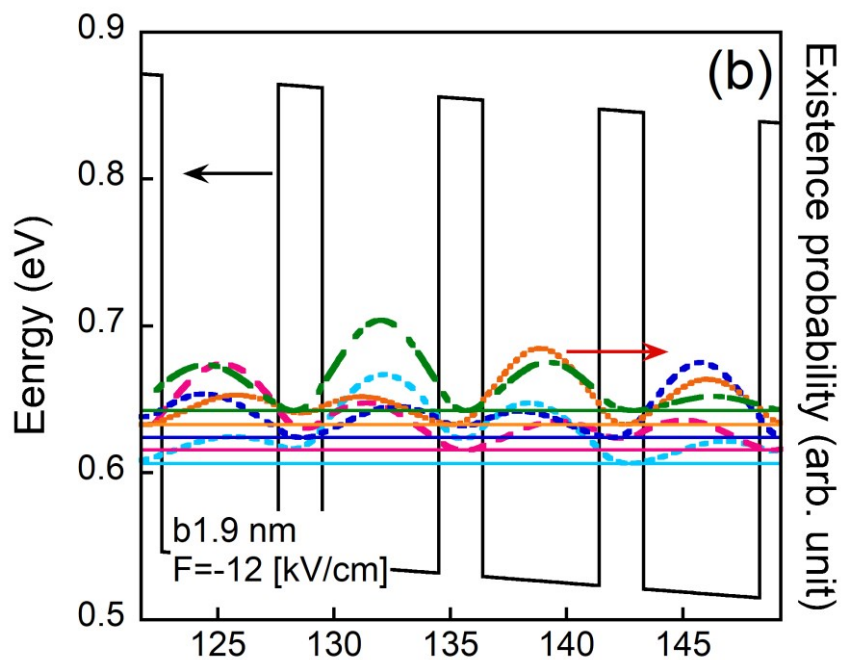
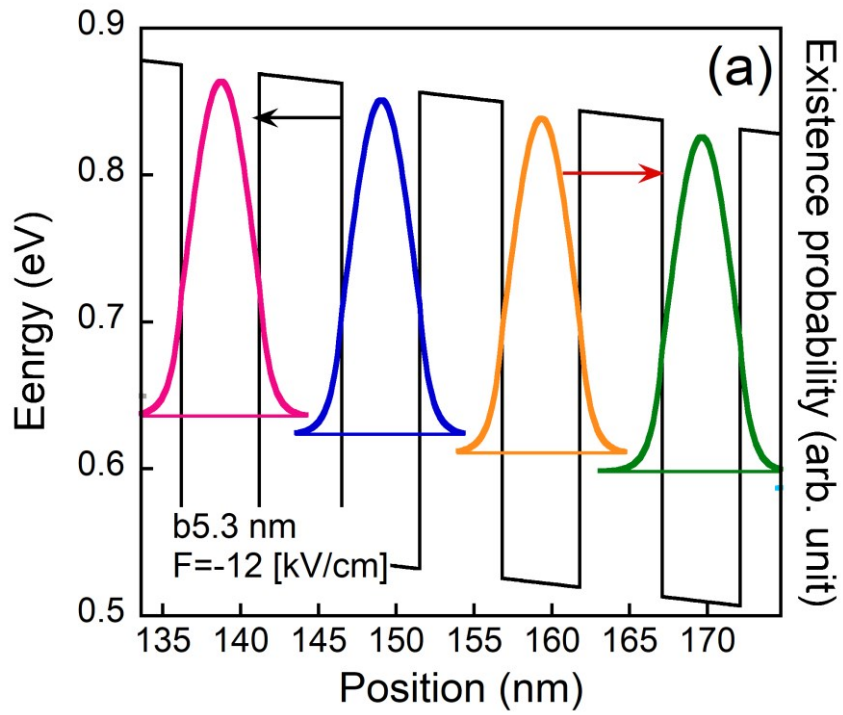


Fig. 4-3 (a) b5.3 nm と (b) b1.9 nm 試料の e1 準位における電子存在確率の計算結果

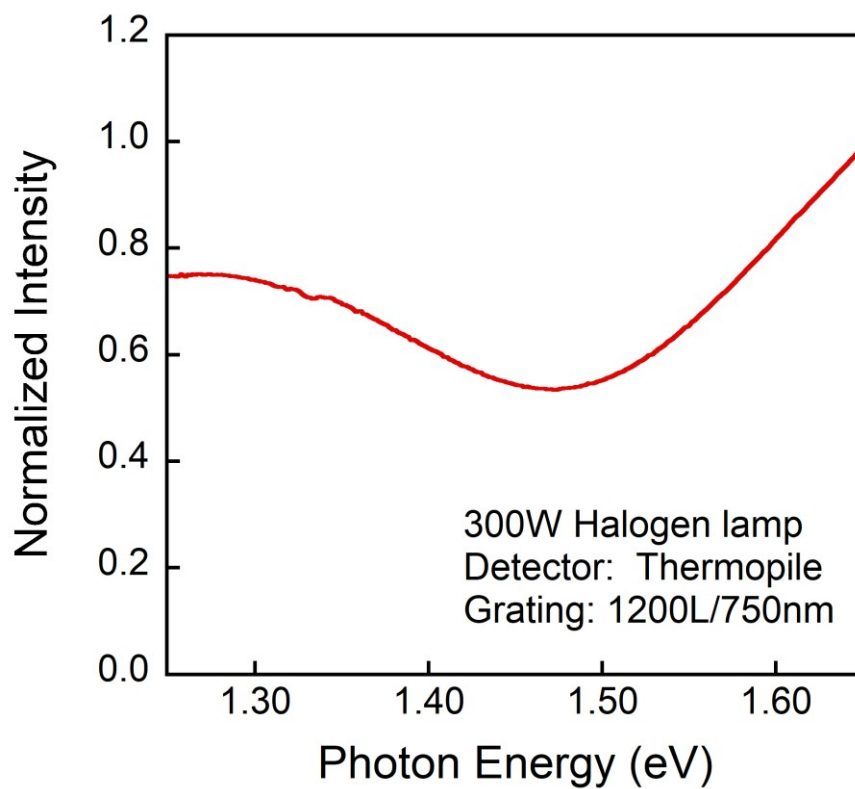


Fig. 4-4 ハロゲンランプ 300W を用いたブランクスpekトル
(検出器: サーモパイル、グレーティング: 1200 本/mm, 750 nm ブレーズ)

4.3 SPV と PPT ピークエネルギーの障壁層厚さ依存性

Fig. 4-5 に、室温における各試料の SPV スペクトルを示す。図中の網掛け部分は SL 構造が挿入されていない GaAs 太陽電池構造試料の SPV スペクトルを示している。室温での GaAs のバンドギャップ (1.42 eV) よりも低エネルギー側に SPV 信号が観測されたことから、SL 構造の挿入によって光学吸収端が低エネルギー側にシフトしたことが分かった。第 2 章で説明したように、本来 SPV 測定は光照射による表面ポテンシャル変化を検出する手法であるが、太陽電池構造試料では *p-n* 接合での光起電力信号が支配的になることが報告されている [4,5]。太陽電池構造の *i* 層には SL 構造が挿入されているため、GaAs のバンドギャップ以下の SPV 信号は SL 領域内の量子準位間遷移に関する光起電力信号であると考えられる。この場合、量子準位内の光励起キャリアは GaAsP 障壁層の伝導帯下端まで熱励起した後、*i* 層内の電界によって表面付近まで移動し蓄積している。Fig. 4-6 に室温における各試料の PPT スペクトルを示す。PPT スペクトルは 1.24 から 1.40 eV の範囲で SPV スペクトルと同様の形状であった。この結果は SPV と PPT 信号の起源は同じ光励起キャリア生成過程であることを示している。言い換えれば、量子準位内の光励起キャリアは熱的に緩和し熱波と弾性波を生成している。

Fig. 4-5 と Fig. 4-6 にある下付きの矢印は、ガウス関数を用いたフィッティングから得られたピークエネルギーである。それらのエネルギーは障壁層厚さの関数として Fig. 4-7 にまとめられている。両測定で観測されたピークエネルギーは同じであった。b3.6 nm、b4.5 nm、b5.3 nm 試料では 1.30 eV に 1 つのピークが観測された。それに対して、b1.9 nm 試料では 1.28 と 1.32 eV、b2.7 nm 試料では 1.29 と 1.31 eV に 2 つのピークが観測された。それらのピークについてより詳細に議論するために、nextnano ソフトウェアを用いて e1 と hh1 間の遷移エネルギーを計算した。Fig. 4-7 の破線は e1-hh1 間遷移エネルギーの計算値を示している。遷移エネルギーと前節でのキャリア存在確率の計算結果から、b1.9 nm のような障壁層

が薄い試料の SPV と PPT スペクトルにおいてピークが 2 つに分裂した理由はミニバンドが形成されたためだと考えられる。図から明らかなように、SPV と PPT スペクトルにおいて観測されたピークエネルギーは $e1$ と $hh1$ 間遷移エネルギーの計算値よりも 0.01 eV 高かった。先行研究では、この不一致は励起子吸収と Sommerfeld 因子の影響を受けたサブバンド間遷移が重なったためであると結論づけている [6]。Sommerfeld 因子はエネルギー連続状態での励起子のクーロン相互作用を表すパラメーターである。b1.9 nm と b 2.7 nm 試料で観測されたピークエネルギーの差はそれぞれ 0.04 と 0.02 eV であった。これらの値は前節で算出したミニバンド幅よりも僅かに大きかった。この原因は光照射による i 層内の電界強度の減少である。試料に光を照射したとき、光起電力が発生し i 層内の電界強度が減少する。これにより、QW 内に存在する電子の波動関数の重なりが増加し、ミニバンド幅の実験値は計算値よりも大きくなる。

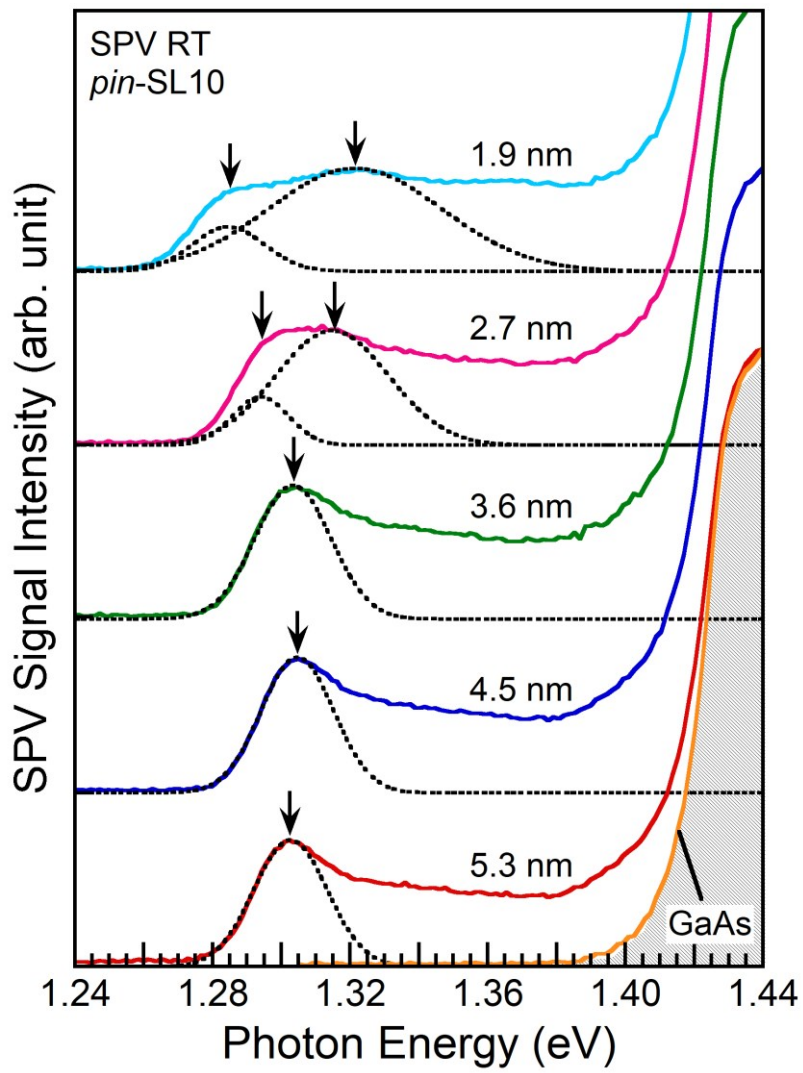


Fig. 4-5 SPV スペクトルの障壁層厚さ依存性

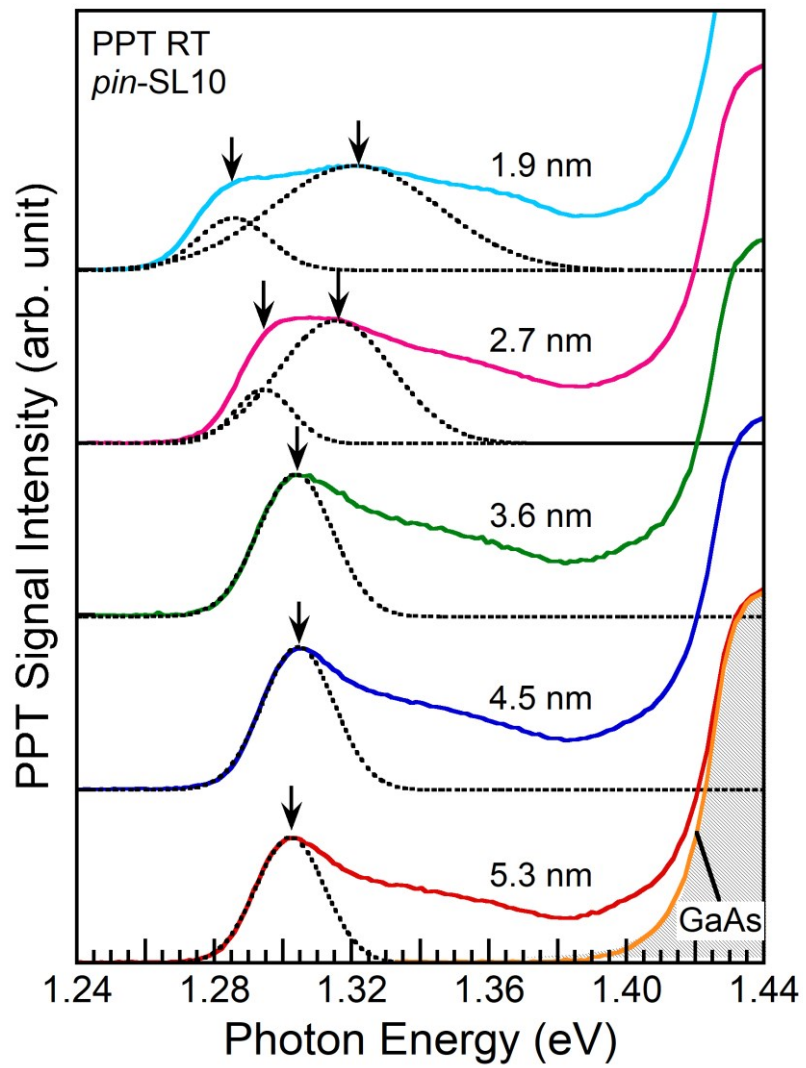


Fig. 4-6 PPT スペクトルの障壁層厚さ依存性

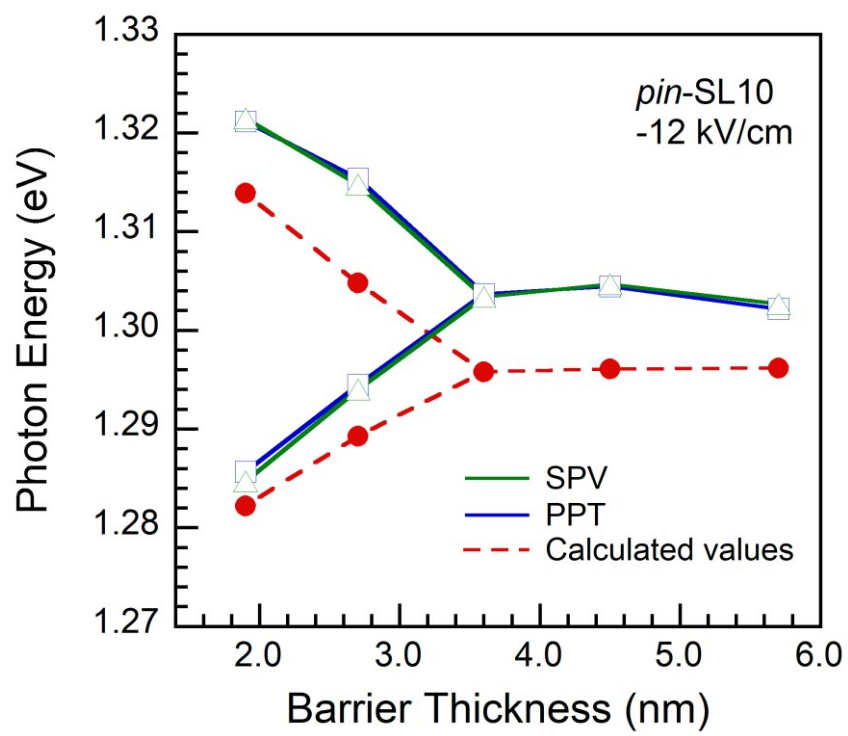


Fig. 4-7 SPV と PPT ピークエネルギーの障壁層厚さ依存性と e1-hh1 間遷移エネルギーの計算値

4.4 SPV と PPT 積分強度の障壁層厚さ依存性

SL 太陽電池では、電流電圧特性を向上させるために、光励起キャリアを効率的に SL 領域外へ移動させる必要がある。SPV 信号強度は QW 外へ脱出した光励起キャリアの数によって決まるため、観測された SPV 信号強度を解析することで QW 内に生成されたキャリアの収集効率を評価することができる。さらに、PPT 測定では非発光緩和過程を直接検出しているため、光励起キャリアの損失過程の調査が可能である。そこで、障壁層の厚さが SL 構造内のキャリア脱出過程と非発光緩和に及ぼす影響を調べるために、e1 と hh1 間の遷移に関する SPV 及び PPT 積分強度の障壁層厚さ依存性に着目した。

SPV 及び PPT 積分強度の算出方法を以下に示す。GaAs のバンドギャップ以上のエネルギー領域では、光が照射されている p 型 GaAs 領域でのバンド間遷移による信号が支配的である。そこで、SPV と PPT 信号から GaAs のバンドギャップ以上のエネルギー領域内、即ち Fig. 4-5 と Fig. 4-6 の網掛け部分で示された領域内の信号を取り除き、e1 と hh1 間遷移に関する信号のみを取り出した。算出された SPV 及び PPT 積分強度は Table 4-3 にまとめられている。SPV 積分強度は障壁層の厚さに関わらずほとんど同じであったが、PPT 積分強度は障壁層の厚さが減少するに連れて増加した。

SPV 及び PPT 積分強度の障壁層厚さ依存性を解釈するために、障壁層が厚い試料と薄い試料間のキャリア脱出と非発光緩和過程の違いを考えた。SL 構造内のキャリア脱出過程は量子準位からの熱励起とミニバンドを介したトンネリングである。温度が上昇すると、熱励起過程のライフタイムは減少する [7]。一方、トンネリング過程のライフタイムは電界強度と障壁層の厚さの両方が減少するとともに減少する [8,9]。また、障壁層の厚さが減少したとき、SL 太陽電池におけるキャリア脱出過程は熱励起過程からトンネリング過程に移行し、キャリア脱出過程のライフタイムが減少したと報告されている [10]。さらに、薄い障壁層をもつ試料では、励起子束縛エネルギーの減少や音響フォノン吸収による励起子崩壊が起

こることが分かっている [11, 12]。この場合、励起子発光に寄与する光励起キャリアの数は減少する。これらの理由から、SPV 積分強度は障壁層厚さの減少とともに増加することが期待される。しかしながら、本研究ではそのような結果は得られなかった。逆に、薄い障壁層をもつ試料では PPT 積分強度の増加が観測された。この原因が SL 領域の厚さが臨界膜厚を超過したことによる格子緩和であるとするれば、b4.5 nm と b3.6 nm 試料の間で PPT 積分強度は急激に増加すると考えられる。ところが、PPT 積分強度は b5.3 nm と b4.5 nm 試料の間で急激に増加していた。考えられる原因は、 $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}$ 量子井戸層と $\text{GaAs}_{0.59}\text{P}_{0.41}$ 障壁層間の大きな格子定数差による界面での格子緩和である。4.2 節では歪補償によって界面欠陥を生じさせずに成長できると述べたが、各層間の格子定数差が大きいときは歪補償条件を満足するか否かにかかわらず界面に欠陥が生じ格子緩和が発生する。障壁層の厚さが減少したため、この格子緩和に起因する非発光緩和が増加したと考えられる。

Table 4-3 SL 構造の光吸収領域における SPV と PPT 積分強度

障壁層厚さ (nm)	SPV 積分強度	PPT 積分強度
1.9	1.5 ₁	5.6 ₆
2.7	1.5 ₂	5.6 ₃
3.6	1.5 ₀	5.4 ₀
4.5	1.5 ₀	5.1 ₄
5.3	1.4 ₃	4.5 ₉

4.4 超格子太陽電池の非発光緩和過程評価における PPT 法の有用性

一般に、非発光緩和過程の増加は開放端電圧を低下させるので、非発光緩和過程の評価には電流電圧測定等の電気的特性評価手法が用いられる。このため、今日まで SL 構造の非発光緩和過程だけに着目した研究は行われてなかった。しかしながら、SL 太陽電池の場合、それらの測定方法では非発光緩和過程を厳密に評価することは困難である。なぜなら、障壁層厚さの減少によるミニバンド幅の増加は、バルク半導体ではバンドギャップに相当する伝導帯中電子及び価電子帯中正孔の量子準位間の遷移エネルギーを減少させるからである。開放端電圧はバンドギャップの減少によっても低下する。つまり、SL 太陽電池において開放端電圧が低下したとき、電流電圧測定等の電気的特性評価だけでは、その原因が非発光緩和過程であるのか、それともミニバンド幅増加に伴うバンドギャップ減少であるのかが分からないのである。この問題は電気的特性評価による方法が非発光緩和過程を間接的に評価していることが原因である。それに対して、PPT 法は非発光緩和過程によって発生した熱波や弾性波を圧電素子で直接検出しており、非発光緩和過程は信号強度、障壁層厚さの減少による遷移エネルギーの減少はピークエネルギー差として分離されている。したがって、PPT 測定ではそのような問題は完全に取り除くことができた。以上より、PPT 法は超格子太陽電池の非発光緩和過程評価において有用であると結論づけた。

第4章 参考文献

- [1] J. I. Pankove, “Optical Processes in Semiconductors”, (Dover, New York, 1971), p. 112.
- [2] G. Pozina, J. P. Bergman, T. Paskova, and B. Monemar, “Bound exciton dynamics in GaN grown by hydride vapor-phase epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4124 (1999).
- [3] 梅野正義, 曾我哲夫, “結晶成長ハンドブック”, (小松啓編, 共立出版, 1995), p. 699.
- [4] L. Kronik, and Y. Shapira, “Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications”, *Surf. Sci. Rep.* **37**, 1 (1999).
- [5] N. Ashkenasy, M. Leibovitch, Y. Roesenwaks, and Y. Shapira, “Characterization of quantum well structures using surface photovoltage spectroscopy”, *Mater. Sci. Eng. B* **74**, 125 (2000).
- [6] T. Aihara, A. Fukuyama, Y. Yokoyama, M. Kojima, H. Suzuki, M. Sugiyama, Y. Nakano, and T. Ikari, “Detection of miniband formation in strain-balanced InGaAs/GaAsP quantum well solar cells by using a piezoelectric photothermal spectroscopy”, *J. Appl. Phys.* **116**, 044509 (2014).
- [7] H. Schneider, and K. V. Klitzing, *Phys. Rev. B* **38**, 6160 (1988).
- [8] A. Larsson, P. A. Andrekson, S. T. Eng, and A. Yariv, “Tunable Superlattice p-i-n Photodetectors: Characteristics, Theory, and Applications”, *IEEE J. Quantum Electron.* **24**, 787 (1988).
- [9] L. D. Landau, and E. M. Lifshitz, “Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory”, (Pergamon, New York, 1976), p. 178.
- [10] L. R. Lang, N. G. Young, R. M. Farrell, Y.-R. Wu, and J. S. Speck, “Carrier escape mechanism dependence on barrier thickness and temperature in InGaN quantum well solar cells”, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 181105 (2012).
- [11] R. P. Leavitt, and J. W. Little, “Excitonic effects in the optical spectra of superlattices in an electric field”, *Phys. Rev. B* **42**, 11784 (1990).
- [12] A. Thilagam, and J. Singh, “Dynamics of two-dimensional excitons in semiconductor heterostructures”, *Phys. Rev. B* **48**, 4636 (1993).

第 5 章 結論

太陽光発電は地域遍在性が少なく発電時に CO₂ が排出されないため、今後も大量導入が可能な再生可能エネルギー由来の発電方法である。宇宙空間では太陽電池は主要な電源となっており、また宇宙太陽光発電システムが構築できればエネルギー問題を解決できる可能性がある。1958 年に初めて太陽電池が搭載された人工衛星が打ち上げられて、それ以降 50 年以上 Si 太陽電池が人工衛星の電源に用いられていたが、2000 年頃から多接合型太陽電池に転換されるようになった。これは多接合型太陽電池が Si 太陽電池よりも変換効率、吸収係数、耐放射線性の観点で優れているからである。特に、InGaP/GaAs/Ge 3 接合太陽電池は格子整合系であるため、結晶品質が高く成長することが容易であることから実用化されている。しかし、Ge ボトムセルの生成電流が他のセルよりも大きいことによる電流不整合損失が課題となっている。その解決策として、Ge セルと GaAs セルの間に化合物半導体のセルを挿入し 4 接合以上の太陽電池を作製する方法が提案されたが、従来の半導体材料では格子整合しつつ良好な電気的特性を有することは困難であった。一方、GaAs ミドルセルに InGaAs/GaAsP MQW 構造を挿入する方法は各層の組成比や厚さによって光吸収波長領域を制御できるが、いかにしてキャリアトラップが発生する前に光励起キャリアを MQW 領域外に脱出させるかが高効率化の鍵となる。数ナノメートル程度の障壁層を用いた SL 構造では、キャリアトンネリングによってキャリア収集効率が向上する一方で、圧縮歪の増加が多層の QW をもつ SL 構造の成長を困難にする。そこで障壁層と井戸層の間に GaAs 歪緩和層を挿入する方法が新たに提案された。この方法の利点は歪の蓄積や界面での内部拡散を抑制することができる点と歪緩和層だけで量子閉じ込め効果を弱めることができる点である。本研究の目的は未だ不明である歪緩和層がキャリア再結合過程及び脱出過程に及ぼす効果を検証した。その結果、PL 測定ではミニバンド内の非発光再結合に関する調査は不可能であった。その原因は PL 測定ではキャリア非発光再結合を直接観測できないからである。

そこで、非発光再結合を直接検出する PPT 法と QW 外へ脱出したキャリアを検出する SPV 法を用いて、ミニバンド内の非発光再結合を調査した。

第 3 章では、GaAs 歪緩和層が挿入された InGaAs/GaAs SL 太陽電池に対して PL 法を適用し、歪緩和層がキャリア再結合及び脱出過程に与える影響について議論した。no-interlayer 試料の e1 準位ではミニバンドが形成されていたことから、e1 準位に存在する電子に関して発光再結合レート、非発光再結合レート、QW 外への熱励起レートの 3 つの過程を考えた。interlayer 試料では e2 準位にミニバンドが形成されているので、それらの 3 つの過程に加えて、e1 準位から e2 準位に熱励起した後に e2 準位のミニバンドを介して障壁層をトンネルする過程も考えた。各過程の活性化エネルギーやライフタイムの計算結果から、次のような結果が導かれた。発光再結合過程は両試料ともに温度上昇に伴いが急速に抑制された。歪緩和層の挿入によって新たに界面欠陥が生成され非発光再結合が発生したため、interlayer 試料における非発光再結合の活性化エネルギーは interlayer 試料と比べ僅かに小さかった。no-interlayer 試料で観測された熱励起過程の活性化エネルギーは GaAsP 障壁層の伝導帯下端から e1 までのエネルギー差の計算値に相当していた。一方、interlayer 試料で観測された熱励起後のトンネリング過程の活性化エネルギーは e1 準位から e2 準位への遷移エネルギーの計算値と一致した。歪緩和層の挿入によって形成された e2 準位のミニバンドが QW 外へのキャリア脱出を増加させたため、interlayer 試料における熱励起後のトンネリング過程の活性化エネルギーは no-interlayer 試料における熱励起過程の活性化エネルギーよりも約 50 meV 小さかった。interlayer 試料の 250 K 以上の温度領域では、非発光再結合の増加にも関わらず、熱励起後のトンネリング過程が最も支配的な過程となった。

第 4 章では障壁層の厚さが異なる SL 太陽電池構造試料に対して PPT 法と SPV 法を併用して、ミニバンド形成時の非発光緩和過程を議論した。e1 と hh1 間の量子準位間遷移の SPV 積分強度は障壁層の厚さに関わらずほとんど同じであったが、PPT 積分強度は障壁層の厚さが減少するに連れて増加した。これは $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}$ 量子井戸層と $\text{GaAs}_{0.59}\text{P}_{0.41}$ 障壁層間の

大きな格子定数差による界面欠陥での格子緩和が発生しており、障壁層の厚さが減少するとともにその格子緩和に起因する非発光緩和が増加したためだと考えられる。バルク半導体の非発光緩和過程は電流電圧測定等の電気的特性評価手法における開放端電圧の減少から評価する。しかし、SL 太陽電池の非発光緩和過程はこれらの手法では評価できない。その理由は、SL 太陽電池では非発光緩和過程とミニバンド幅増加に伴うバンドギャップ減少の両方が開放端電圧を減少させるからである。この問題は電気的特性評価による方法が非発光緩和過程を間接的に評価していることが原因である。一方で、PPT 法は非発光緩和過程によって発生した熱波や弾性波を圧電素子で直接検出しており、非発光緩和過程は信号強度、障壁層の厚さの減少に伴う遷移エネルギーの減少はピークエネルギー差として分離された。したがって、PPT 法は超格子太陽電池の非発光緩和過程評価において有用である。

以上から、本論文では次のように結論づけた。

- 歪緩和層はキャリアの SL 領域外への脱出を促進させると同時に、障壁層と井戸層の間に存在する界面の増加による界面準位での非発光再結合をもたらすことに注意しなければならない。
- SL 太陽電池における非発光緩和過程を正確に評価するには、PL や電流電圧特性測定等の間接的な観測方法ではなく、PPT 法のような直接的な観測方法を用いるべきである。

謝辞

本論文の執筆にあたり、実験の進め方から論文執筆に至るまで終始懇切丁寧なご指導ご鞭撻を賜りました主指導教員である宮崎大学工学部電子物理工学科 福山敦彦教授に心から感謝の意を表します。また宮崎大学 明石良教授、西岡賢祐教授、鈴木秀俊准教授、荒井昌和准教授にはご多忙の中、副査として多くのご助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。宮崎大学 碓哲雄特任教授には研究室配属以降、研究だけではなく多岐にわたりご協力とご支援をいただきました。心より感謝申し上げます。

東京大学先端科学技術研究センター 杉山正和教授には数多くの高品質な試料を提供していただきました。また、研究発表の場においては貴重なご意見をいただきました。厚く御礼申し上げます。東北大学流体科学研究所 大堀大介氏には、宮崎大学農学工学総合研究科の先輩として研究の進め方や学生生活について親身になって相談に乗っていただきました。深く感謝いたします。

宮崎大学福山研究室所属の学生のみなさんには、測定システムの構築やデータ解析等の作業においてご協力をいただきました。佐藤明美さんには、様々な場面でご支援いただきました。深く感謝いたします。

最後になりましたが、博士課程進学をご快諾いただき、そして応援してくれた両親と弟に心から感謝いたします。

2019年12月

中村 翼