

修士論文

4 接合太陽電池に向けた

InGaAs/GaAsP 量子井戸構造の最適設計

Optimum Design of InGaAs/GaAsP Quantum Well
Structures for Quadruple Junction Solar Cells

平成 29 年 2 月 3 日

指導教員: 中野 義昭 教授

東京大学大学院

工学系研究科 電気系工学専攻

学籍番号: 37-156442

宇宿 孝則

修士論文目次

第1章	序論	4
1.1	太陽光発電の研究背景.....	4
1.2	太陽電池の研究動向.....	5
1.3	単接合太陽発電の効率限界.....	7
1.4	多接合太陽電池.....	8
1.5	多接合太陽電池における電流整合条件とサブセルの選定.....	9
1.6	InGaAs/GaAsP 歪補償量子井戸構造太陽電池.....	11
1.7	4接合太陽電池に向けた量子井戸太陽電池の先行研究.....	14
1.8	研究目的と論文の構成.....	17
第2章	研究の背景理論	19
2.1	太陽電池の物理.....	19
2.1.1	太陽光スペクトル.....	19
2.1.2	光と物質との相互作用.....	22
2.1.3	太陽電池の基礎動作原理.....	24
2.1.4	詳細釣り合い理論と Shockley-Queisser limit.....	27
2.1.5	多接合太陽電池における Shockley-Queisser limit.....	28
2.1.6	半導体ドリフト拡散理論 (Drift Diffusion Model).....	29
2.2	量子井戸の物理.....	33
2.2.1	波動力学と Schrödinger 方程式.....	33
2.2.2	トンネル効果.....	34
2.2.3	伝達行列法.....	37
2.2.4	矩形障壁での伝達行列とトンネル確率.....	39
2.2.5	超格子とミニバンド.....	41
2.3	行列伝達法を用いたサブバンド間遷移エネルギーの理論計算.....	46
2.3.1	行列伝達法を用いた離散化エネルギー準位の算出法.....	47
2.3.2	歪を考慮しない量子井戸でのバンドオフセットの決定.....	53
2.3.3	歪を考慮した量子井戸のバンド構造.....	54
2.3.4	量子井戸内の光学遷移則.....	57
2.3.5	光学遷移エネルギーの算出法.....	60
第3章	実験原理・実験方法	62
3.1	有機金属気相成長 (MOVPE) 法.....	62
3.2	反射率その場観察 (In-Situ Reflectance Monitoring).....	64
3.3	微分干渉顕微鏡.....	65
3.4	X線回折法 (XRD: X-ray Diffraction).....	66

3.5	フーリエ変換赤外分光法.....	69
3.6	PL 法.....	70
3.7	圧電素子光熱変換 (PPT) 分光法.....	71
3.7.1	PPT 法の原理.....	71
3.7.2	一定光量での測定.....	73
3.7.3	PPT 測定方法.....	74
3.8	キャリア回収効率 (CCE)	76
第4章	中間層挿入における影響の調査.....	77
4.1	測定試料詳細.....	77
4.2	中間層挿入による CCE の向上.....	78
4.3	中間層挿入による正孔輸送の向上.....	79
4.4	シミュレーションによる離散化準位の算出.....	81
4.5	PPT 法による光吸収スペクトルとミニバンド形成の評価.....	83
4.5.1	一定フォトンスペクトル.....	83
4.5.2	PPT 測定によるミニバンド形成の確認.....	84
4.6	低温 CCE によるキャリア輸送ダイナミクスの評価.....	87
4.7	中間層挿入による正孔輸送の向上の理由.....	89
4.8	低温 CCE を用いたキャリア輸送ダイナミクスの解析.....	90
第5章	4 接合太陽電池に向けた最適量子井戸構造の設計.....	92
5.1	良好なキャリア回収のためのアプローチ.....	92
5.2	GaAsP 中間層の必要性.....	93
5.3	GaAsP 中間層による界面への影響の調査.....	95
5.4	In _{0.3} Ga _{0.7} As 井戸層の臨界膜厚の調査.....	99
5.5	1.15 eV を有する MQW 構造のための障壁層の選定.....	102
5.6	実効的なバンドギャップ 1.15 eV を有する MQW 太陽電池.....	105
5.6.1	1.15 eV を有する MQW 構造の設計.....	105
5.6.2	1.15 eV での光吸収の確認と結晶性の評価.....	106
5.6.3	太陽電池特性およびキャリア輸送の評価.....	109
5.7	4 接合のサブセルに向けた MQW 太陽電池.....	114
5.7.1	4 接合に向けた MQW 太陽電池の構造設計.....	114
5.7.2	光吸収および結晶性の評価.....	115
5.7.3	太陽電池特性およびキャリア輸送の評価.....	118
第6章	本研究における結論と展望.....	123
	参考文献	125
	本研究に関する発表.....	128
	Proceedings.....	128
	国際学会.....	128

国内学会	128
謝辞	129

第1章序論

1.1 太陽光発電の研究背景

近年、経済成長と人口増加により、今後世界のエネルギー消費量は大幅な増加が見込まれている。このため、エネルギー問題は、ますます人類にとって早急に解決すべき深刻な問題となっている。Fig. 1-1 に日本における電力供給ポートフォリオの推移を示す。これより、日本では一次エネルギーの供給の80%以上が、石油・石炭・天然ガスに代表される化石エネルギーであり、エネルギーの大量消費国でありながら、これらのエネルギー資源を海外からの輸入に頼っているにも関わらず、日本のエネルギー自給率はわずか5%であり、原子力を国産とした場合でも11%と低い [1]。また、2011年末において、化石燃料は可採年数[R/P]が石油54年、石炭112年、天然ガス64年、ウラン93年である。このような化石エネルギーに依存しているエネルギー需給構造は、特に化石燃料のほとんどを輸入に頼っている日本においては、持続可能な構造ではない。言い換えれば、持続可能なエネルギー需給構造の達成のためには化石エネルギーに替わるエネルギー源を獲得しなければならない。

そこで、近年、再生可能なエネルギー源として太陽電池が最も注目されている。太陽電池は、直接太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換できるクリーンなエネルギー源であるため、地球温暖化の問題を解決する手段としても期待されている。風力や水力、地熱発電に代表される中規模の再生可能電源は周囲の環境への影響が懸念され、導入までに地域との交渉や環境影響評価を含む手続きが必要となる。これに対し、太陽光発電は太陽電池パネルを設置すれば周辺環境への影響は原則的になく、個人レベルでの設置が手軽にできるため、現在普及を阻んでいる課題が解決されれば、加速度的に成長が見込める電源であるといえる [2]。

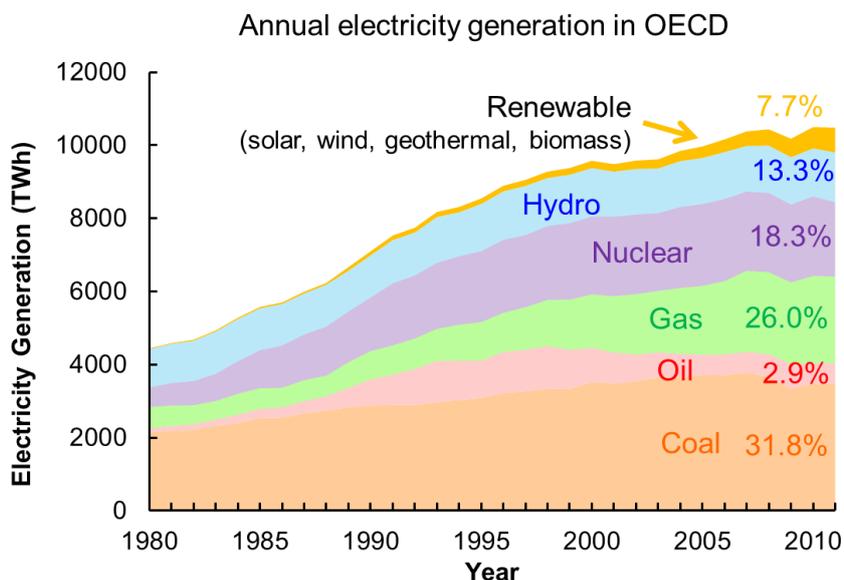


Fig. 1-1 日本における電力供給ポートフォリオの推移 [1]

1.2 太陽電池の研究動向

現在最も普及している太陽電池は多結晶 Si 太陽電池である。比較的安価で手に入りやすい Si といえど、太陽電池として利用するためには製造コストが高くなり、大規模集中型の太陽光発電として利用するのは難しい。しかし、太陽光発電を普及させ、主要な電源として用いるためには、現在の小規模分散型の太陽光発電だけでは間に合わず、大規模集中型の太陽光発電が必要とされる。これを克服するためには太陽電池の「高いコスト」と「低い変換効率」の2つの課題をクリアする必要がある。

そこで、始めセル単位面積当たりの製造コストを低くしようと薄膜太陽電池や有機系太陽電池が注目された。しかし、ある程度コスト削減ができると、セル以外の部材やパネルの設置コストが全体に占める割合が高くなり、またこれらのコストは面積に比例して増加するため、セル単位面積当たりの製造コストをどれほど低くできても、全体のコストは低くならない。一方、変換効率を向上することができれば、設置面積は増やさずに発電量を増やせる。しかし、後述するように普通の単接合太陽電池は 31 % という効率限界に制限される [3]。

そこで、この効率限界を超えることのできる化合物半導体を組み合わせた多接合太陽電池 [4]、中間バンド太陽電池 [5]、ホットキャリア太陽電池 [6] に代表される次世代太陽電池が注目されてきた。実際、Fig. 1-2 に示す太陽電池における世界最高変換効率の推移か

ら明らかのように、近年紫の多接合太陽電池において世界最高効率を独走している [7]。現在、4 接合太陽電池で世界最高効率を達成しており、508 倍集光下で 46.0 % である [8]。

しかし、従来はこれらの高効率セルは、セル単位面積当たりの製造コストがあまりにも高く、効率の増分がこれに見合わなかったため、宇宙用や軍用などの特殊用途でしか活躍が期待できなかった。しかしながら、昨今の集光技術の発展によって高コスト高効率セルを用いても低コストな発電が可能である見通しが立ってきた。つまり、集光倍率 1000 倍の光学系と組み合わせると、製造コストを等価的に 1/1000 倍に抑えることができる。この場合、もはやセルの製造コストはほとんど問題にならず、むしろ変換効率を 1% でも向上させることが重要となる。また、集光技術の発展は原材料の資源制約という従来の課題の解決やコスト低減のみならず集光に起因した付加的な変換効率の向上を齎してくれる。以上より、太陽電池の研究開発の重点は、セル製造コストの削減から変換効率向上に移行しつつある。このような背景から次世代太陽電池の高効率化競争が激化している [9]。

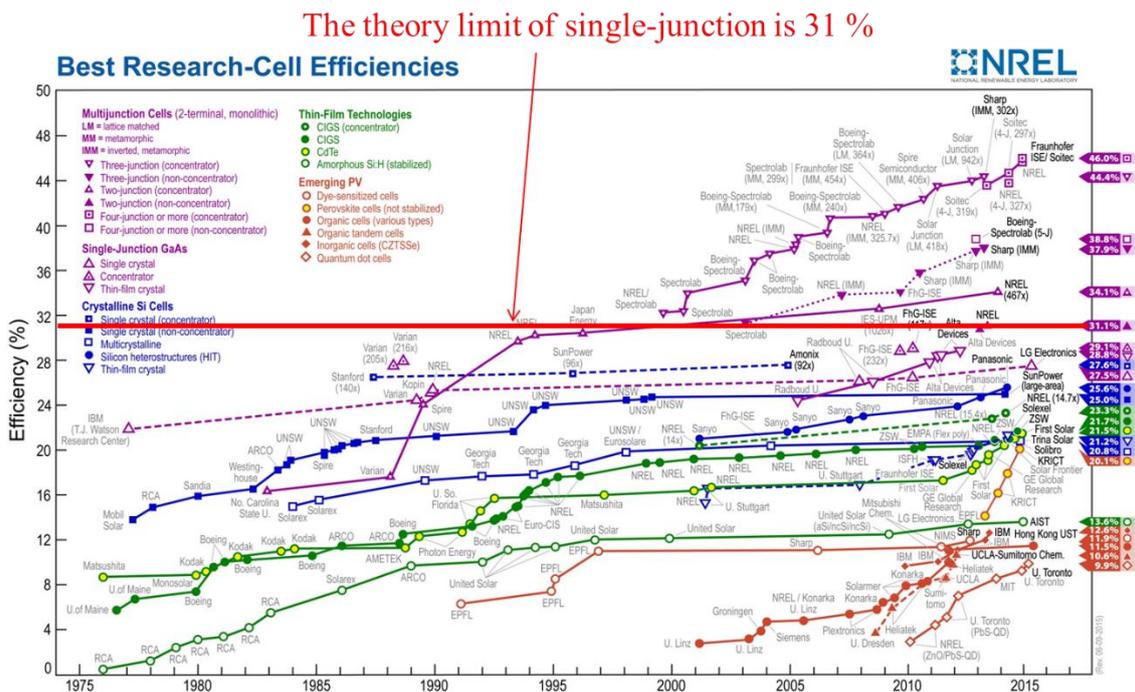


Fig. 1-2 太陽電池における世界最高変換効率の推移 [7]

1.3 単接合太陽発電の効率限界

2.1.1 節でも述べるが、太陽光 AM1.5G は Fig. 1-3(a)に示すように、0 eV~4 eV の広いエネルギー幅のスペクトルを有する [10]。これに起因して、バルク太陽電池の変換効率は以下の主な避けられない 3 つのエネルギーロスにより 31 % を超えることができない (Shockley-Quisser Limit)。Fig. 1-3 に以下の 3 つのロスのメカニズムを示す。

(I) 透過損失

バンドギャップ以下のエネルギーを持つ光が材料に吸収されずに透過する際に生じるエネルギー損失。

(II) 緩和損失

バンドギャップより大きなエネルギーを持つ光によって生成したキャリアがフォノン放出を通して、およそピコ秒のオーダーという極めて短い時間でバンド端付近に緩和する際に生じるエネルギー損失。

(III) 放射再結合損失

光励起後キャリア密度が熱平衡のときよりも多くなることに由来して、黒体放射波長で記述できる発光によって生じるエネルギー損失。このロスには自然放出による損失とボルツマン損失があり、前者は避けることができないが、後者は集光などにより避けることができる損失である。

以上の他にも、表面における緩和損失、結晶欠陥における非放射再結合ロス、表面再結合ロス、電極でのオーム損失など、様々な種類のエネルギー損失があるが、上記の透過損失と緩和損失の 2 つは一般的に不可避である。そしてこれらのエネルギー損失はバンドギャップが決まれば画一的に決まってしまう、前者はバンドギャップが大きいほど増加し (短絡電流の低下)、後者はバンドギャップが小さいほど増加する (開放電圧の低下)。したがって、1 つの材料からなる一般的な単接合太陽電池における理論効率限界は、これらのロスによって Fig. 1-3(b) のように決定してしまう [11]。ここで、理論効率限界が最大となる、すなわちバンドギャップが 1.4 eV 付近で 31 % となる太陽電池を考えると、透過損失と緩和損失が 50 % 以上もの割合を占めている。この広い範囲を占めている透過損失と緩和損失の双方を減らすことができれば、変換効率は飛躍的に高くなると考えられる。

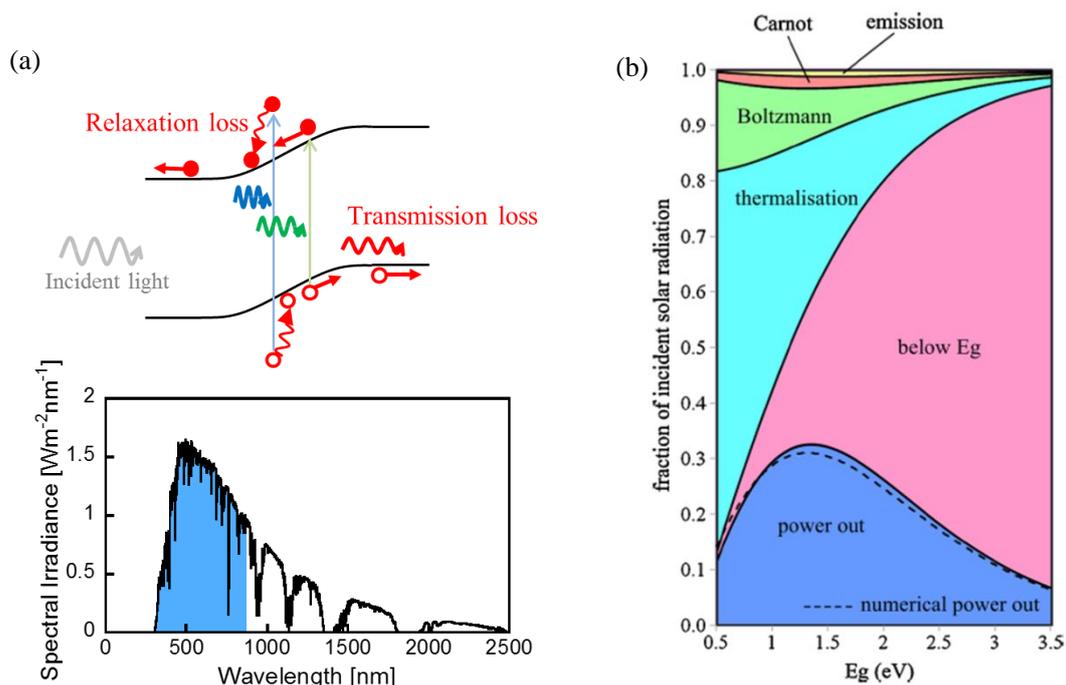


Fig. 1-3 (a)単接合太陽電池における避けられない主要な損失 [10]、(b)単接合太陽電池における限界効率と各種損失 [11]

1.4 多接合太陽電池

1.3節で述べた「透過損失」と「緩和損失」の双方を減らすことで、超高効率を達成できる多接合太陽電池が注目されている。Fig. 1-4(a)に多接合太陽電池の概念図を示す。太陽から地上に降り注ぐ光子は可視から赤外に至る広範囲なエネルギー分布を持っているが、多接合セルは異なるバンドギャップを有する p-n 接合を、トンネル接合を介して直列につないだ構造を有し [12]、広いエネルギー幅を持つ太陽光スペクトルをバンドギャップの大きなセルから順次吸収することによって、効率よく吸収することができる。このような理由から、多接合セルは「透過損失」と「緩和損失」の双方を減らすことができるため、Shockley-Queisser Limit を超える超高効率セルとして期待されている。Fig. 1-4(b)に接合数に対する理論効率限界の関係を示す [11]。これより、接合数の増加に従って上記の双方の損失が減少し、理論効率限界が増加していることが分かる。多接合太陽電池の材料系としては、a-Si と a-SiGe の組み合わせや [13]、CIGS 系でも試行されているが [14]、材料の多様性の観点から、現在はとりわけ Ge ベースの InGaAsP 系の III-V 族化合物半導体を用いるのが主流である [15]。中でも、特に 3 接合はすでに宇宙用に実用化されており、地上利用に関しても最も商用化の実

現可能性が高いことを背景に、近年研究の中心となっている [16]。一般に III-V 族化合物半導体は非常に高価であるが、1.2 節でも述べたように地上で利用する場合には 500 倍～1000 倍の集光システムによって有効面積あたりのセルコストを大幅に抑えることで、発電コストを劇的に低下させることができると注目されている。

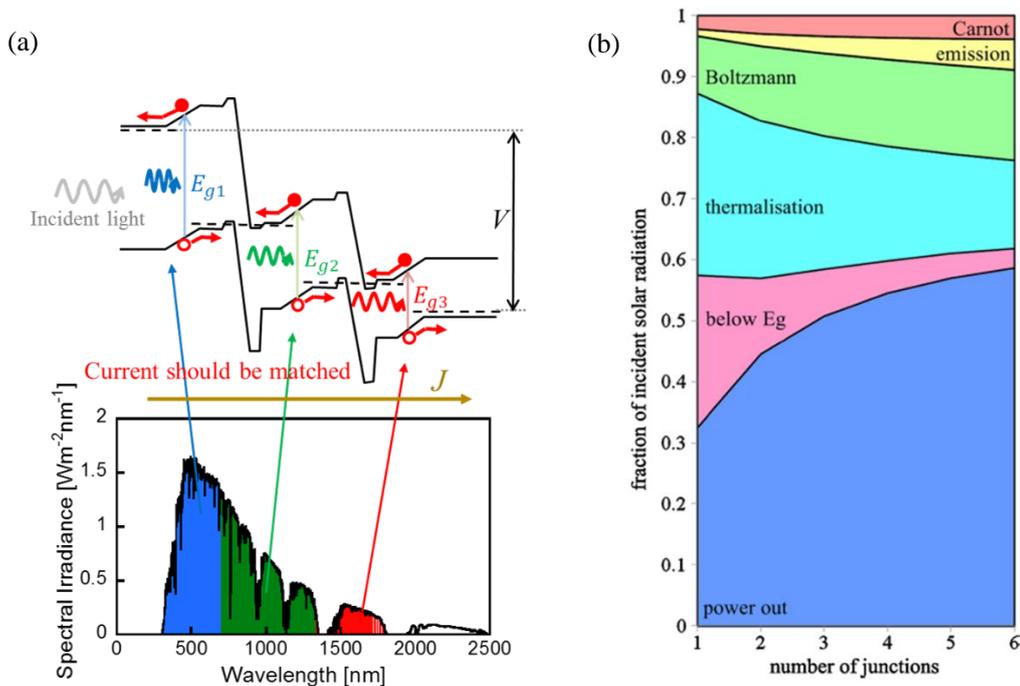


Fig. 1-4 (a)多接合太陽電池の概念図 [10]、(b)多接合太陽電池における限界効率と各種損失 [11]

1.5 多接合太陽電池における電流整合条件とサブセルの選定

多接合太陽電池で最も重要な制約として、電流整合がある。直列構造の多接合太陽電池では、各サブセルで発電する電流量が異なると、デバイスを通る電流はそのうちで最も小さな値に制限される。そのため、多接合太陽電池の高効率化のためには、構成材料の選定も重要となる。

ここで、Fig. 1-5 に集光倍率を 1000 sun、EQE を 90% と仮定したときの 3 接合太陽電池と 4 接合太陽電池の最大の見積もり効率を示す。これより、現在主流の Ge ($E_g = 0.67 \text{ eV}$) ベースの 3 接合セルにおいて、各サブセルでの吸収量が等しくなる最適バンドギャップの組み合わせは Fig. 1-6 に示すように 0.67/1.19/1.76 eV となる。従来は、格子整合の観点か

ら、1.85/1.4/0.67 eV の組み合わせの InGaP/GaAs/Ge₃ 接合セル [15]や 2/1.4/0.67eV の AlInGaP/GaAs/Ge₃ 接合セルが主に研究開発されてきた。これらの3接合格子整合系の課題として、サブセル中でミドルセルが吸収する波長帯が最も狭いことから電流出力が他の2つに比べて小さく、タンデムの短絡電流はミドルセルの光電流に律速するという「電流不整合損失」が挙げられる。この課題を解決するため、Geと格子整合するバンドギャップ1.2 eVを有するミドルセルが必要とされている。

さらに、Fig. 1-5 から明らかなように3接合から4接合にすることで最大の見積もり効率が46%から51%まで向上させることができる。Fig. 1-6 に示すように、最適なバンドギャップの組み合わせはGeベースの4接合セルでは1.94/1.44/1.04/0.67 eVとなる。ここで、Fig. 1-7に化合物半導体のバンドギャップと格子定数の関係を示す [17]。上述したように、3接合太陽電池や4接合太陽電池ではミドルセルのバンドギャップが1.2 eV [18]や1.04 eV [19]が望ましい。しかし、これらのバンドギャップを達成しつつ、Geと格子整合するGaInNAsを除いた一般的な材料は存在しない。そこで、3接合太陽電池や4接合太陽電池のミドルセルに量子井戸や量子ドットを挿入して、GaAsのバンドギャップ(1.42 eV)より低いエネルギーの太陽光を吸収させて電流整合を改善し、短絡電流値を増大させて変換効率を向上させる方法が提案されている [20]。

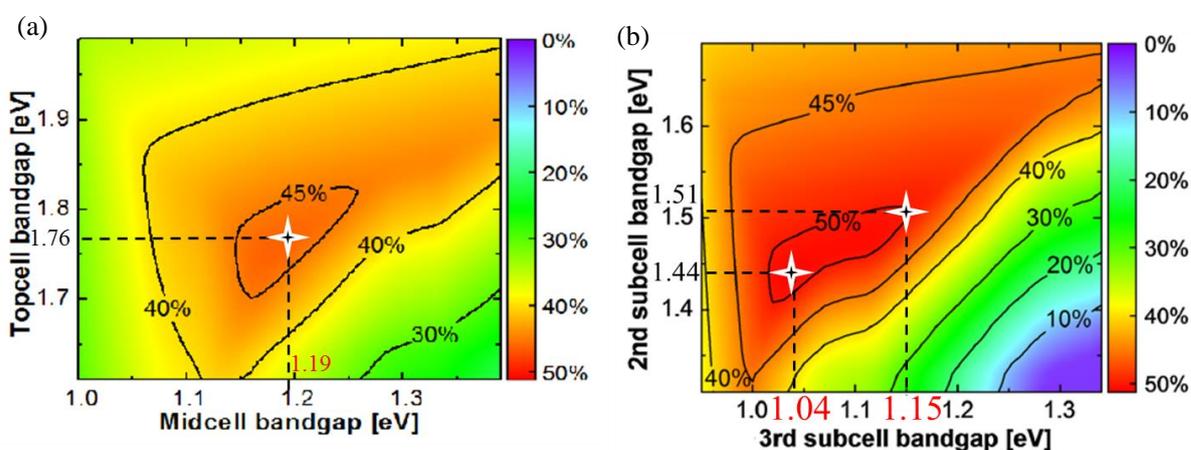


Fig. 1-5 (a)3接合太陽電池、(b)4接合太陽電池における見積もり効率

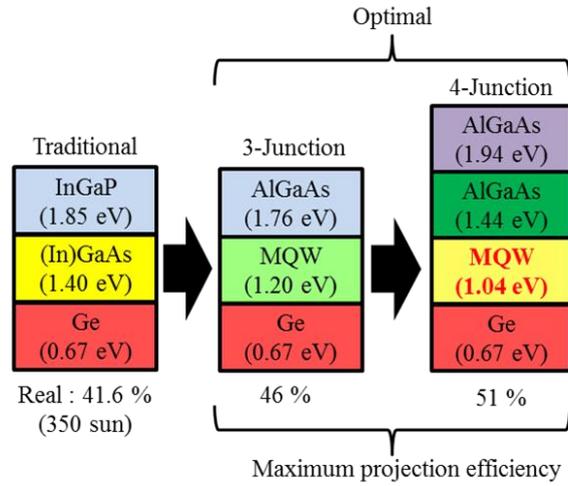


Fig. 1-6 従来の代表的な 3 接合太陽電池の各サブセルのバンドギャップおよび実際の変換効率 [15]と、3 接合および 4 接合太陽電池の最適な各サブセルのバンドギャップおよび最大の見積もり効率

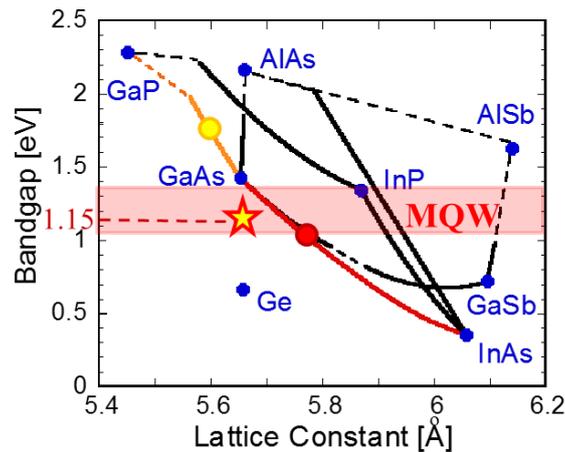


Fig. 1-7 化合物半導体のバンドギャップと格子定数の関係 [17]

1.6 InGaAs/GaAsP 歪補償量子井戸構造太陽電池

Fig. 1-7 を見ると分かるように、GaAs より大きな格子定数である InGaAs と GaAs よりも格子定数の小さな GaAsP を、GaAs 基板上に nm スケールで交互に積層することによって、InGaAs 層によって生じる圧縮歪を GaAsP 層によって生じる伸張歪で相殺しながら、格子緩和を起こすことなく成長するという Fig. 1-8 に示すような InGaAs/GaAsP 歪補償量子

井戸（SBQW: Strain Balanced Quantum Well）構造を挿入することによって、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。すなわち、GaAs より光吸収端を長波長化することが可能となる。

InGaAs 井戸層と GaAsP 障壁層の格子定数および層厚をそれぞれ a_{well} , $a_{barrier}$, L_{well} , $L_{barrier}$ としたとき、量子井戸の平均格子定数 $\langle a \rangle$ が基盤の格子定数に等しいことが歪補償の条件となる。すなわち歪補償条件は次式で表される。

$$\langle a \rangle = \frac{a_{well}L_{well} + a_{barrier}L_{barrier}}{L_{well} + L_{barrier}} = a_{substrate} \quad (1-1)$$

歪補償条件はセル特性を決める重要な条件であり、完全に歪補償条件を満たしている量子井戸セルに対して、圧縮歪または引っ張り歪のいずれにおいても残留歪が存在するセルは、多数積層に伴う歪の限界により転位や破壊が起こり、これより生じる欠陥は再結合中心となるため、特性が劣化することが報告されている。

量子井戸の層数を変えた I-V 特性と外部量子効率（EQE）スペクトルを Fig. 1-9(a), (b) に示す [20]。Fig. 1-10 に示すように、量子井戸層内で発生した光励起キャリアは熱脱出により外部に回収することができ [21]、光吸収端の長波長化が可能となり、また量子井戸の層数増加に伴って光吸収も増加する。その結果、短絡電流 (I_{sc}) の増加が見込まれる。ところが一方で、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、量子井戸の層数増加に伴って開放端電圧 (V_{oc}) や曲線因子 (FF) の減少を引き起こし、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。

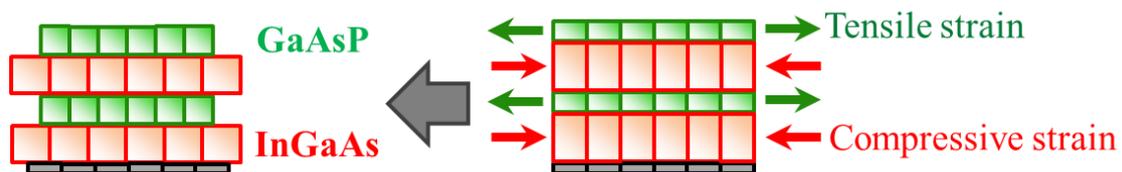


Fig. 1-8 InGaAs/GaAsP 歪補償量子井戸構造

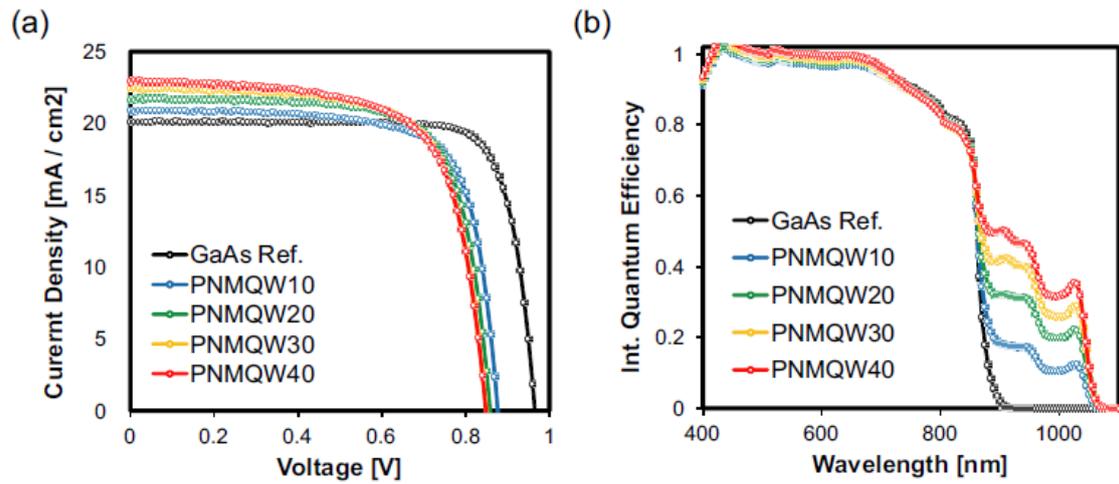


Fig. 1-9 MQW 太陽電池における量子井戸の層数依存性、(a) I-V 特性、(b)外部量子効率(EQE)スペクトル

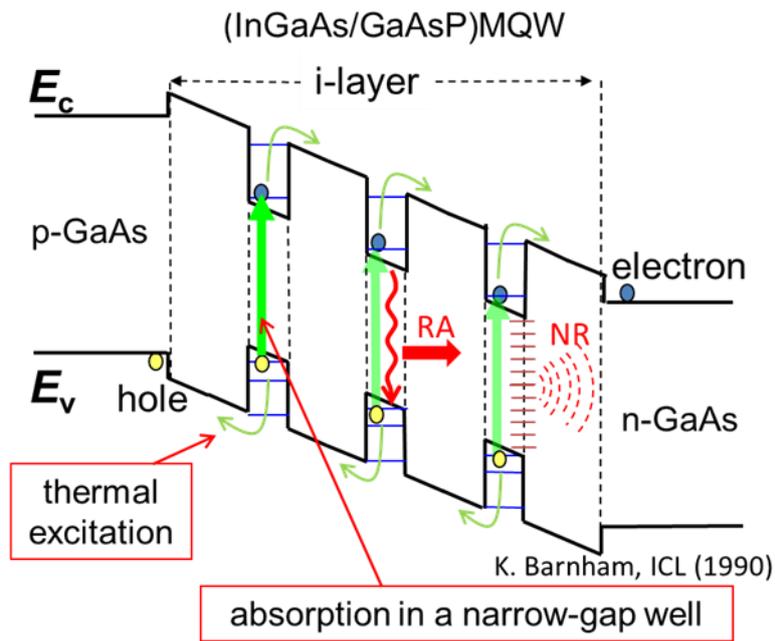


Fig. 1-10 多重量子井戸太陽電池の概念図

1.7 4 接合太陽電池に向けた量子井戸太陽電池の先行研究

実際、p-i-n 構造の GaAs 太陽電池の i 層に 1.6 節で述べたような量子井戸構造を多層挿入する多重量子井戸太陽電池 (MQWSC: Multiple Quantum Well Solar Cell) を用いて、3 接合太陽電池のミドルセルの最適バンドギャップ 1.2 eV における光吸収が観測されており、量子井戸構造もほとんど最適化されている [18]。すなわち、単結晶バルク GaAs 太陽電池に遜色のない特性が得られている。しかし、1.5 節でも述べたように 3 接合から 4 接合にすることで最大の見積もり効率を 50% 以上にまで増加することができる。ところが、実効的な量子井戸構造の実効的なバンドギャップをより低くすることは結晶成長を困難にする。そこで、当研究室では 50% 以上を達成できるなかで最もバンドギャップの高い 1.15 eV を最適値として研究が行われてきた。実際に、当研究室では Fig. 1-11 に示した実効的なバンドギャップ 1.15 eV を有する MQW 太陽電池が作製されている [19]。Fig. 1-12 に示す EQE スペクトルの赤線より 1.15 eV の光吸収端を有していることが明らかである。しかし、この構造は Fig. 1-13(a) に示した I-V 特性を見ると他のバンドギャップを有するセルに比べて FF が悪くなっていることが分かる。この傾向は、Fig. 1-13(b) の電流密度とバンドギャップの関係としてグラフにすることでよく分かる。黒は逆バイアスなので光励起された電流を全て取り出していると考えられる。すなわち、生成した光電流である。一方、赤は 0V なので、逆バイアスに比べて電界が弱まるためキャリア回収の影響が黒より強く現れている。これを踏まえてグラフを見ると、実効的なバンドギャップが 1.2 eV から 1.15 eV になるところで急激に電流密度が落ち込んでいる。すなわち、1.15 eV セルはキャリア回収が悪いと考えられる。以上より、この構造はまだ最適な構造ではない。

さらに、(a)1 sun、(b)1000 sun での各サブセルのバンドギャップが 0.66/1.15/1.51/1.99 eV である 4 接合太陽電池の見積もりの I-V 特性を Fig. 1-14 に示し、(a)AM1.5G 照射下、(b)800 nm カットフィルターを透した AM1.5G 照射下における 35 層および 70 層の先行研究の MQW 太陽電池の J-V 特性を Fig. 1-15 に示す。これより得られる 800 nm カットフィルターを透した AM1.5G 照射下における量子井戸 35 と 70 周期での先行研究の太陽電池特性と目標値を Table 1-1 に示す [19]。これより、1000 sun において 50% の効率を達成するためには、1 sun での短絡電流密度は 11.6 mA/cm² が必要となることが分かる。ただし、曲率因子が GaAs 太陽電池にさほど遜色のない比較的良好なもの (80% 程度) でなければならない。先行研究の構造では、量子井戸を 70 周期積層しても目標の短絡電流密度を満たしていないが、ブラッグ反射と呼ばれる技術を用いると光路長を 1.8 倍に増加させることによって、MQW における EQE が 42% から 70% まで増加することが報告されているため、この技術を用いれば目標の短絡電流密度に近づけることができると考えられる [22]。しかし、低いキャリア回収に起因して、曲率因子が悪く、いずれにせよ特性の向上は必須で

ある。したがって、本研究では先行研究と同等の光吸収を持つキャリア回収の良好な MQW 太陽電池の設計を目指す。

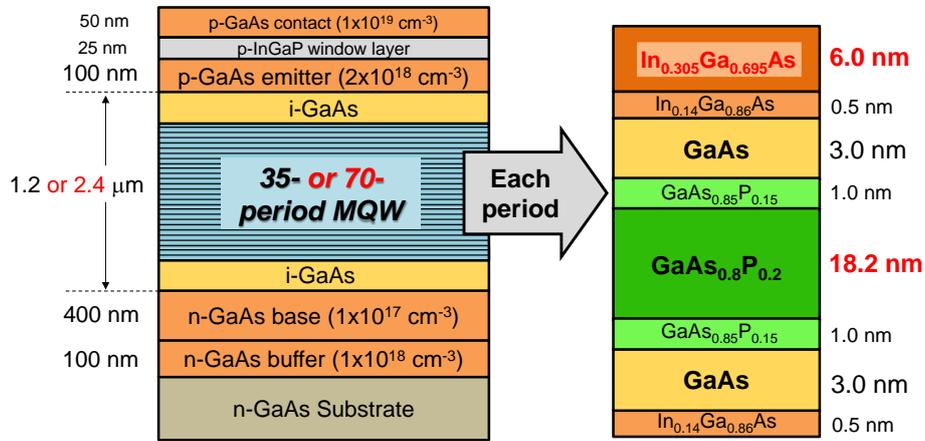


Fig. 1-11 実効的なバンドギャップ 1.15 eV を有する MQW 構造 [19]

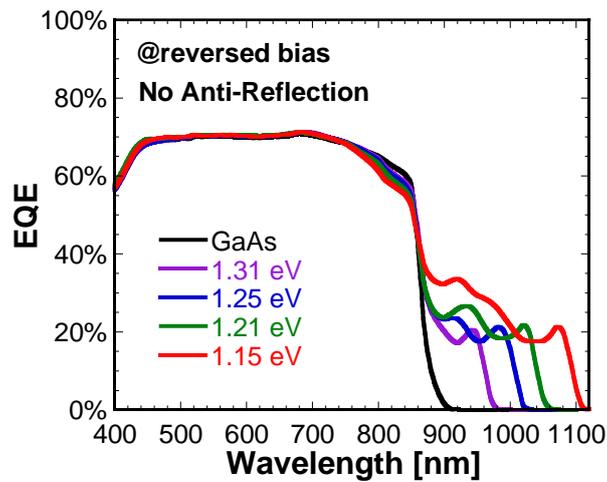


Fig. 1-12 様々な実効的なバンドギャップを有する MQW 太陽電池の EQE スペクトル [19]

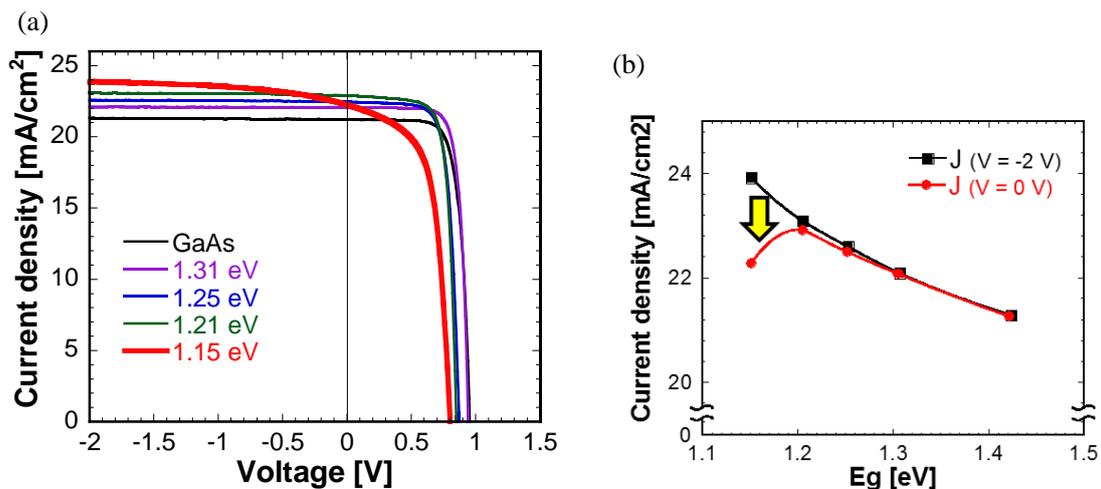


Fig. 1-13 (a) 様々な実効的なバンドギャップを有する MQW 太陽電池の I-V 特性、(b) 各実効的なバンドギャップを有する MQW 構造の逆バイアスと開放端電圧における電流密度 [23]

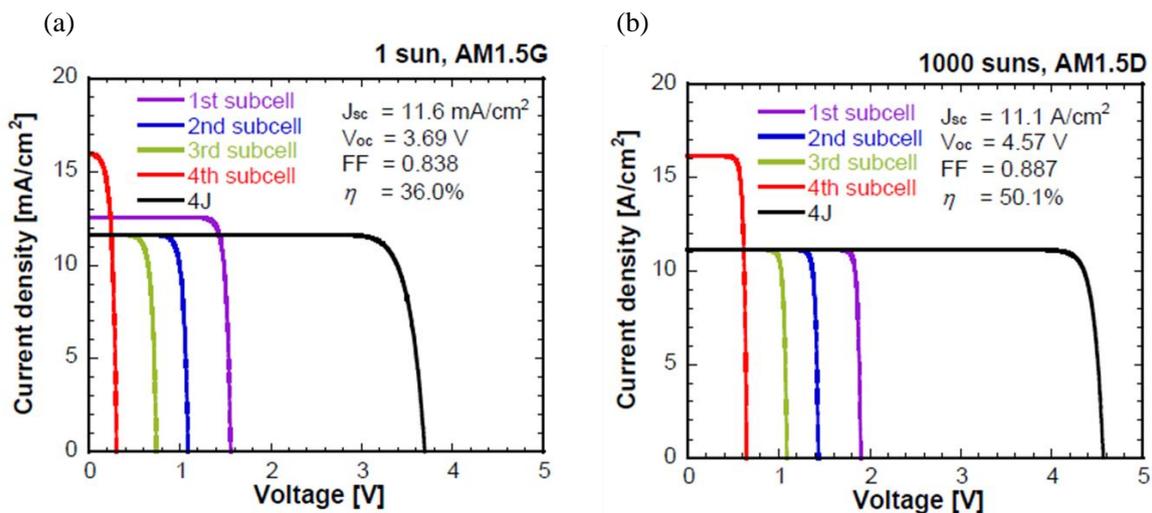


Fig. 1-14 (a)1 sun、(b)1000 sun での各サブセルのバンドギャップが 0.66/1.15/1.51/1.99 eV である 4 接合太陽電池の見積りの I-V 特性 [19]

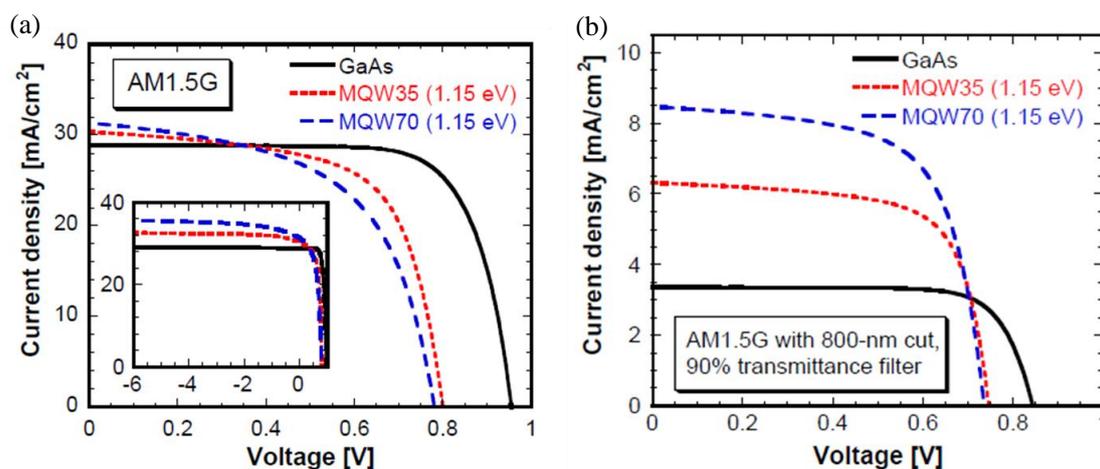


Fig. 1-15 (a)AM1.5G 照射下、(b)800 nm カットフィルターを透した AM1.5G 照射下における 35 層および 70 層の実効的なバンドギャップ 1.15 eV を有する MQW 太陽電池の I-V 特性 [19]

Table 1-1 800 nm カットフィルターを透した AM1.5G 照射下における量子井戸 35 と 70 周期での先行研究の太陽電池特性と目標値 [19]

試料	J_{rev} [mA/cm ²]	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF [%]	η [%]
GaAs ref.	3.4	3.4	0.844	76.0	6.1
35 周期	6.8	6.3	0.746	68.4	9.0
70 周期	9.2	8.5	0.736	65.0	11.3
目標	11.6		0.74	77.0	18.4

1.8 研究目的と論文の構成

現在、変換効率向上を目的として多接合太陽電池のミドルセルとして期待されている量子井戸太陽電池の研究開発が行われている。一般的な量子井戸構造のキャリア輸送は熱脱出であると考えられているが、先行研究では GaAsP 障壁層を 3 nm 以下まで薄くした超格子 (SL: Super-lattice) 構造によって特性改善に成功した [24]。これは波動関数の染み出しが生じる程度まで GaAsP 障壁層を薄くしたことによって、形成されたミニバンド内をキャリアがトンネル輸送によっても回収できるためである [25][26]。さらに、InGaAs 井戸層と GaAsP 障壁層の間に GaAs 中間層を挿入する階段型ポテンシャル (SP: Step-potential) 構造によって、さらに特性が改善されることが報告されている [27]。この SP 構造は熱脱出とトンネル輸送に加えて、熱アシストトンネル輸送によってもキャリアを回収していることが考えら

れている。このように量子井戸太陽電池は従来型の太陽電池と比べると、非常に複雑なキャリア輸送プロセスとなっているため、I-V 測定や透過吸光度測定のような従来の単純な評価方法だけでは量子井戸構造のメカニズムを解明することはできない。そのため、中間層を挿入した SP 構造の特性がどのようなメカニズムで向上しているのかは未だに解明されていない。そこで、本研究では中間層を挿入することが特性にどのように影響するかをキャリア輸送の観点から調査し、これを解明する。

また、1.7 節で述べたように実効的なバンドギャップ 1.15 eV を持つ量子井戸太陽電池は作製されているものの現段階ではキャリア回収が悪い構造である。これは 1.15 eV という低いバンドギャップを有する量子井戸構造を作製することは容易でないことを意味している。この構造は障壁層が厚くトンネル輸送できない構造となっている。そこで、実効的なバンドギャップ 1.15 eV を有するキャリア回収の良い量子井戸太陽電池を設計することを本研究の最終目的とする。その際、中間層がキャリア輸送に与える影響を解明した結果を反映させ、これを設計する。

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 章は上述のように序論である。第 2 章では、本研究の背景理論である太陽電池と量子井戸の物理について述べる。特に、ここでは InGaAs/GaAsP 歪補償量子井戸構造の光学遷移エネルギーの算出方法を詳細に述べる。また、第 3 章では太陽電池作製方法や光学測定および電氣的測定等の実験手法とその原理について述べる。第 4 章では、量子井戸の井戸層と障壁層の間に中間層を挿入することで太陽電池特性が向上する理由について調査した。これより、量子井戸太陽電池におけるキャリア回収ダイナミクスの最適なアプローチを検証した結果を述べる。この結果を踏まえた上で、第 5 章ではキャリア輸送の良い実効的なバンドギャップ 1.15 eV を有する量子井戸太陽電池を設計した結果を述べる。最後に、第 6 章が結論となっている。

第 2 章 研究の背景理論

2.1 太陽電池の物理

2.1.1 太陽光スペクトル

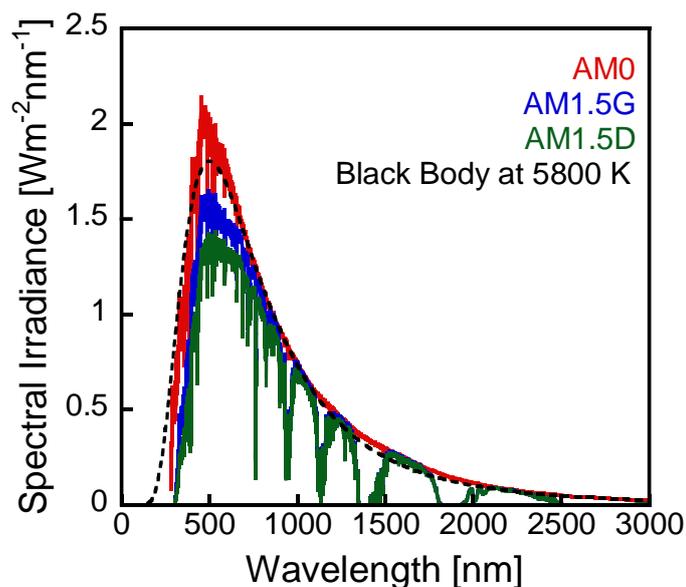


Fig. 2-1 太陽光のエネルギーフラックスと 5800 K における黒体輻射 [10]

Fig. 2-1 に実際に地上に降り注ぐ AM0 と AM1.5G および AM1.5D の太陽光スペクトルを示す [10]。AM0 は大気圏外において地球に垂直方向に入射する太陽光スペクトルを表し、AM1.5 は大気による散乱および吸収を受けながら、地面に対して 41.8°の角度で入射する（垂直方向よりも 1.5 倍大気を通して入射する）スペクトルを表す。AM1.5 は地球上の平均的な地表において降り注ぐ太陽光スペクトルとして、太陽電池の特性評価に一般的に用いられる。特に、非集光条件下においては直達光と散乱光を合わせた AM1.5G (Global)、集光条件下においては直達光と太陽周辺光にみからなる AM1.5D (Direct) が用いられる。ただし、太陽周辺光の視半径は 3°となることが知られている。Fig. 2-1 のスペクトルを積分すればフォトンの総数が求められ、AM1.5 の場合 $4.31 \times 10^{21} [\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}]$ である。

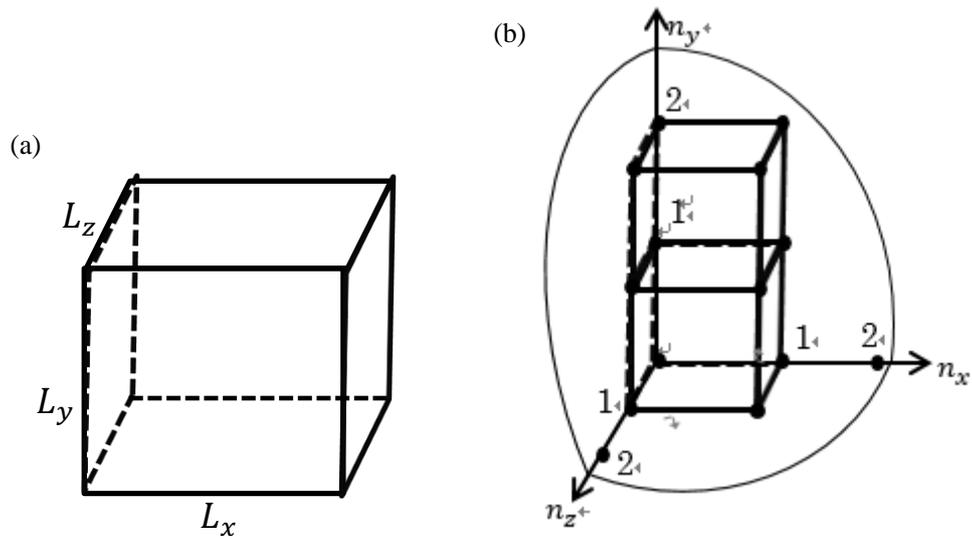


Fig. 2-2 (a)電磁波の閉じ込められている箱、(b)体積 V の中に存在するモード数

太陽光のスペクトルは温度 5800 K を有する黒体輻射に非常に似ていることが知られている。以下にプランクの黒体輻射の式を導く。

簡単のため Fig. 2-2(a) のような電磁波の閉じ込められている箱を考える。定在波条件は次式のようになる。

$$k_x L_x = n_x \pi \tag{2-1}$$

$$k_y L_y = n_y \pi \tag{2-2}$$

$$k_z L_z = n_z \pi \tag{2-3}$$

すなわち、

$$n_x = \frac{2L_x}{\lambda_x}, n_y = \frac{2L_y}{\lambda_y}, n_z = \frac{2L_z}{\lambda_z} \tag{2-4}$$

であり、どの方向にも全て同じ波長 λ で遷移しているとする

$$n_x = \frac{2L_x}{\lambda} \tag{2-5}$$

$$n_y = \frac{2L_y}{\lambda} \tag{2-6}$$

$$n_z = \frac{2L_z}{\lambda} \tag{2-7}$$

となる。ここで、Fig. 2-2(b) のような球の 1/8 の部分を考えると、その中に入るモード数 M

は次式となる。

$$M = \frac{14}{83} \pi \frac{2L_x 2L_y 2L_z}{\lambda \lambda \lambda} = \frac{4}{3} \pi \frac{1}{\lambda^3} V \quad (2-8)$$

ここで、 $V = L_x L_y L_z$ は箱の体積である。 $\nu = c/\lambda$ を用いると、

$$M = \frac{4}{3} \pi \frac{\nu^3}{c^3} V \quad (2-9)$$

と表される。光には偏光があり、これは2成分あることを考慮すると、単位体積中に存在するモードの数 $\rho(\nu)$ は次式で表される。

$$\rho(\nu) = \frac{2M}{V} = \frac{8\pi \nu^3}{3 c^3} \quad (2-10)$$

式(2-10)の両辺を微分すると、

$$d\rho(\nu) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} d\nu \quad (2-11)$$

ここで、 $d\rho(\nu)$ は $d\nu$ の間隔内でのモード密度である。

振動数が ν の光子1個のエネルギーは $\varepsilon_p = h\nu$ であり、光子 n 個の状態エネルギーは $\varepsilon_{pn} = nh\nu$ である。これより、 $h\nu$ の平均エネルギーは次式で表される。

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (2-12)$$

ここで、 $e^{-\frac{nh\nu}{kT}}$ はボルツマン分布を表す。光のエネルギー密度 $u(T)$ は、モード密度を表す式(2-11)とモードの平均エネルギーを表す式(2-12)を用いて次式となる。

$$u(T) = \int_0^{\infty} I_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu \quad (2-13)$$

I_ν : ν と $\nu + d\nu$ の間にある熱放射光のエネルギー密度

$\lambda = c/\nu$ で表現すると、 $d\nu = -cd\lambda/\lambda^2$ より次式のように書き直せる。

$$u(T) = \int_0^{\infty} I_\lambda d\lambda \quad (2-14)$$

$$I_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (2-15)$$

I_λ : λ と $\lambda + d\lambda$ の間にある熱放射光のエネルギー密度

式(2-13)、(2-14)を合わせてプランクの黒体放射の式と呼ぶ。

ここで、空洞に空けた小さな孔から単位時間あたりに出てくる波長 λ から $\lambda + d\lambda$ の範囲にある放射エネルギーを考える。エネルギーは微小面積 dA に比例する。ここで、孔の外向き法線を z 軸とする極座標系を考える。放射(電磁波)は光速 c で伝搬するので、孔から出てくる放射エネルギーは光速 c に比例する。しかし、 z 軸に対して角度 θ で出てくる放射によって

運ばれるエネルギーは $c \cos \theta$ に比例する。よって、 $I_\lambda c \cos \theta$ を全立体角 4π のうち孔の外側に
 対応する立体角 $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ について積分して求めたいエネルギーが得られる。

$$I_\lambda d\lambda dA \int c \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} \tag{2-16}$$

孔の外側は、 θ について 0 から $\pi/2$ まで、 φ について 0 から 2π までに対応する。積分を実行
 して、

$$\int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{2}, \quad \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi \tag{2-17}$$

となり、立体角について積分した結果は $(c/4)I_\lambda d\lambda dA$ となる。すなわち、温度が T の黒体の単
 位面積から単位時間に放出される波長が λ から $\lambda + d\lambda$ の範囲にある放射エネルギーは次式で
 表される。

$$P_\lambda d\lambda = \frac{c}{4} I_\lambda d\lambda \tag{2-18}$$

したがって、次式のように書き換えられる [28]。

$$u(T) = \int_0^\infty P_\lambda d\lambda \tag{2-19}$$

$$P_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \tag{2-20}$$

また、地球から太陽を見込む角度は $\theta_{sun} = 0.26^\circ$ であるから、太陽の位置に 5800 K の黒体
 があったときに地球の表面が受けるエネルギーフロンフラックスは P_λ に $\sin^2 \theta_{sun}$ (\cong
 2.15×10^{-5}) を乗じることで求められる [2]。実際に、式(2-20)に $h = 6.63 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$, $c =$
 $3.00 \times 10^8\frac{\text{m}}{\text{s}}$, $k = 1.38 \times 10^{-23}\text{ J/K}$, $T = 5800\text{ K}$ を代入し、 $\sin^2 \theta_{sun}$ ($\cong 2.15 \times 10^{-5}$) を乗じた
 ものを Fig. 2-1 に黒の点線で合わせて示す。これを見ると、温度 5800 K を有する黒体放射
 は実際の太陽光スペクトルと非常に良く一致していることが分かる。

2.1.2 光と物質との相互作用

光を物質に照射した場合、入射光はその物質によって次のような影響を受ける。

- i) 吸収される
- ii) 表面で反射される
- iii) 屈折を起し、また分散現象を示す
- iv) 特定の偏光面の光だけが透過する

さらに電界や磁界などが作用すると、より複雑な現象が現れる。これらの諸現象は、光
 が電磁波であることからわかるように、マクスウェル (Maxwell) の電磁波の方程式を基

礎とした解析から説明できる。しかし、ここでは主に吸収の現象について物性的に説明するにとどめる。

光が物質の中を通過する割合は、反射と同時にその物質内での吸収にも依存する。ある波長 λ に対して

$$A + R + T = 1 \quad (2-21)$$

という関係が一般的に成り立つ。ここで、 A は吸収率、 R は反射率、 T は透過率を表し、いずれも波長 λ の関数である。

いま厚さ L の結晶に、左から強さ I_0 の光が表面に垂直に入射したとする。結晶の表面に入射した光は一部表面で反射され、一部は結晶内に入る。結晶内に入った光は、そのエネルギーを格子に与えて吸収されて弱くなって右端に到達し、ここでまた光の一部が反射され、一部は透過して結晶外に出る。結晶を透過して外へ出る光の強さを I_r とすると、この結晶体の透過率 T は

$$T = \frac{I_r}{I_0} \quad (2-22)$$

で与えられる。

いま結晶内の深さ x の光の強さを I とすると、 dx だけ結晶中を通過する際に吸収によって dI だけ光が弱くなったとする。この吸収量は光の強さ I と厚さ dx に比例して

$$-dI = \alpha I dx \quad (2-23)$$

となる。ここで、比例定数 α を吸収係数という。

透過光 I_r は

$$I_r = (1 - R)^2 I_0 \exp(-\alpha L) \quad (2-24)$$

となるので、透過率 T は次式となる。

$$T = \frac{I_r}{I_0} = (1 - R)^2 \exp(-\alpha L) \quad (2-25)$$

一般に、直接遷移半導体の吸収係数 α_d は

$$\alpha_d = (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (2-26)$$

間接遷移半導体の吸収係数 α_i は

$$\alpha_i = (h\nu - E_g)^2 \quad (2-27)$$

で表される [29]。

2.1.3 太陽電池の基礎動作原理

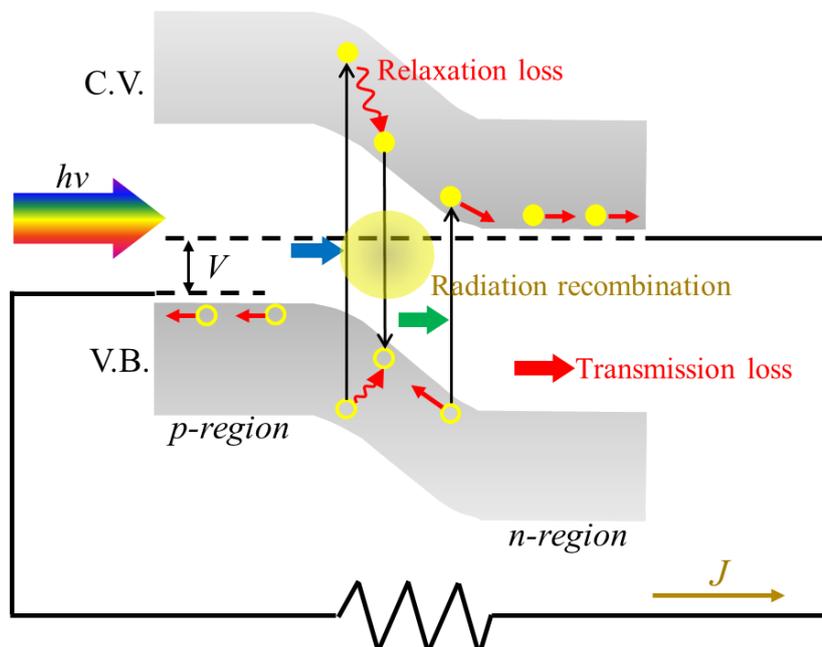


Fig. 2-3 p-n 接合太陽電池の基礎動作原理

太陽電池の基本的な構造は半導体の p-n 構造である (p-n 接合でない太陽電池もあるが、ここでは p-n 接合型のデバイスのみ議論する)。Fig. 2-3 に p-n 接合太陽電池の基礎動作原理を示す。p-n 接合を有する半導体に光が照射されると、半導体のバンドギャップ E_g よりも大きなエネルギーを持つ光子は p-n 接合で吸収され、小さいエネルギーを持つ光子は透過する。吸収された光子によって電子正孔対を生成し、生成された電子はピコ秒のオーダーのうちにフォノンを放出することによってバンド端まで緩和し、その後内蔵電界によって n 型領域、正孔は p 型領域へ輸送され、光電流密度 J として外部に取り出される。また、このときの電圧 V は、p 型領域の価電子帯の擬フェルミレベルと、n 型領域の伝導帯の擬フェルミレベルの差として与えられる [30]。

このような太陽電池の動作原理から、照射光を効率良く吸収して電子正孔対を生成し、効率良く外部回路へ回収することが変換効率の向上へ繋がる。したがって、入射した光子の内どれだけが外部回路にキャリアとして回収されたかが重要な評価指標となる。これは外部量子効率 (EQE: External Quantum Efficiency) と呼ばれ、次式で定義される。

$$EQE(E) = \frac{\text{Number of extracted photocarriers}}{\text{Number of incident photons}} = \frac{J_L(E)}{qN_{ph}(E)} \quad (2-28)$$

ただし、 $J_L(E)$ は光源からセルへ光子エネルギー E 、光子フラックス $N_{ph}(E)$ の光を照

射した際に外部回路に回収された電流密度である。式(2-28)より太陽光スペクトルを照射した際に得られる光電流密度 J_{Light} は次式で表される。

$$J_{Light} = q \int_0^{\infty} EQE(E)N_{ph}(E) dE = q \int_0^{\infty} \eta_c(E)(1 - R(E))\alpha(E)N_{ph}(E) dE \quad (2-29)$$

ただし、 $\eta_c(E)$ は生成されたキャリアが回収される効率、 $R(E)$ はセル表面におけるフォトンの反射率、 $\alpha(E)$ は吸光度である。

式(2-29)よりキャリアの回収効率 $\eta_c(E)$ が印加電圧によらず一定の時、光電流も印加電圧によらず一定である。しかし、太陽電池に順方向電圧を印加すると、光電流とは逆方向の暗電流(Dark I-V)が流れる。p-n接合を有している太陽電池の場合、暗電流密度 $J_{Dark}(V)$ はダイオード特性を示す。すなわち、

$$J_{Dark}(V) = J_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad (2-30)$$

で表される。ただし、 V は印加電圧、 J は電流密度、 J_0 はダイオード特性係数(飽和電流密度)、 n はダイオードの理想係数、 q は電気素量、 k はボルツマン定数、 T はセル温度である。

一般に、太陽電池の電流電圧(I-V)特性では光電流の向きを正とするので、キャリア回収効率 $\eta_c(E)$ が印加電圧によらず一定(理想的)の場合は、光照射下における電流電圧特性(Light I-V)は、

$$J(V) = J_{Light} - J_{Dark} = J_{Light} - J_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad (2-31)$$

となり、Fig. 2-4のような特性となる。 $V = 0$ のときの電流を短絡電流密度(J_{SC} : Short-circuit current density)という。さらに、 $J = 0$ のときの電圧を開放端電圧(V_{OC} : Open-circuit voltage)と呼ぶ。また、Fig. 2-4の電流電圧特性を持った太陽電池が出力できる最大電力 P_{max} は同図の長方形の面積(緑色に塗られた部分)に等しく次式のようになる。

$$P_{max} = J_{max} \times V_{max} = FF \times J_{SC} \times V_{OC} \quad (2-32)$$

ここで、 FF はI-V特性の肩の部分の曲率(矩形度)を表すパラメータであり、次式で定義される。

$$FF = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (2-33)$$

したがって、この時の太陽電池の変換効率は、次式で表される。

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FFJ_{sc}V_{oc}}{P_{in}} \quad (2-34)$$

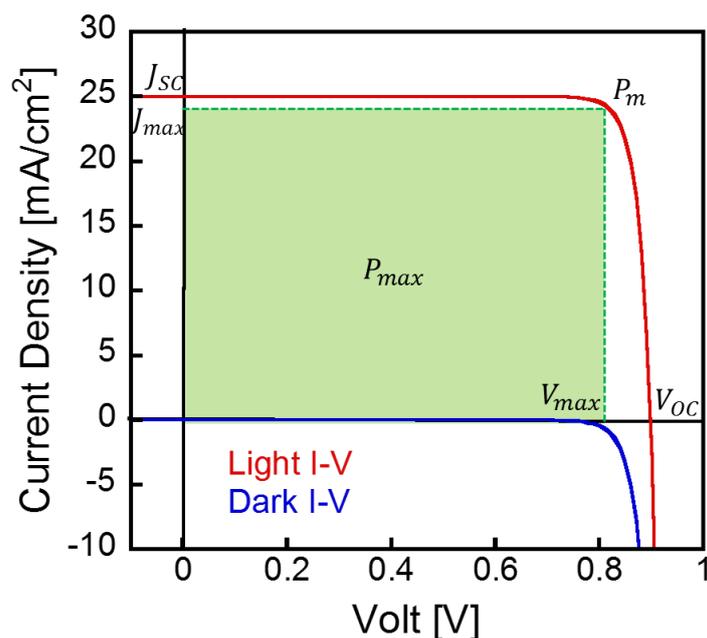


Fig. 2-4 理想的な太陽電池の電流電圧特性の例

しかし、実際の太陽電池では、電極、バルク、配線などにおける抵抗（直列抵抗成分） R_s 、接合領域や端面におけるリーク電流に起因した抵抗（並列抵抗成分あるいはシャント抵抗成分） R_{sh} といった寄生抵抗成分を考慮する必要があり、次式で書き換えられる。

$$J(V) = J_{Light} - J_0 \left[\exp \left\{ \frac{q(V - J(V)AR_s)}{nkT} \right\} - 1 \right] - \frac{V + J(V)AR_s}{R_{sh}} \quad (2-35)$$

ただし、 A はセル面積である。Fig. 2-4に示した電流電圧特性を有する理想的な太陽電池は $R_s = 0$ 、 $R_{sh} = \infty$ の場合である。実際の太陽電池では、この理想的な状態に対して R_s が増加、 R_{sh} が減少し、 FF を低下させる [31]。

2.1.4 詳細釣り合い理論と Shockley-Queisser limit

詳細釣り合い理論は、太陽電池の理論効率限界を計算するため、W. Shockley と H.J. Cserisser によって最初に提案された [3]。この計算では、照射光は 5800 K の黒体スペクトルであると仮定する。C. H. Henry は、任意照射スペクトルの理論を拡張した [32]。この理論は、デバイスに出入りする粒子のバランスに基づいて効率限界を計算する。照射光は、損失なしで光子としてデバイス内に入り、熱放射のみによって出て行く。出入りする光子の数はすべて、損失なしでデバイスから抽出された電子の数に変換される。

1つのバンドギャップ E_g のみを有する片面太陽電池を考え、それが無限のキャリア移動度を有する黒体であると仮定する。それは黒体なので、 E_g よりも大きなエネルギーを持つ全ての入射光子が吸収される。光子吸収率 $N > E_g$ は、太陽放射 $N_{solar}(> E_g)$ および周囲からの熱放射 $N_{ambient}$ の2つの成分を有する。したがって、

$$N_{>E_g} = N_{solar,>E_g} + N_{ambient,>E_g} = \int_{E_g}^{\infty} N_{solar,hv}(E) dE + N_{ambient,>E_g} \quad (2-36)$$

となる。ただし、 $N_{solar,hv}(E) = I_{solar,hv}(E)/hv$ は単位エネルギー間隔あたりの太陽光の光子フラックスで、光子エネルギーで単位光子エネルギーあたりの入射強度を割ることによって表される。無限のキャリア移動度は、デバイス内のすべての場所で化学ポテンシャルを一定にする。セルへの印加電圧を V とすると、熱放射によるセルからの光子放出率は

$$\begin{aligned} N_{emission} &= \int_{E_g}^{\infty} N_{blackbody,hv}(E, T_{cell}, V) dE \\ &= \int_{E_g}^{\infty} \frac{2\pi E^2}{h^3 c^2} \frac{1}{e^{-(E-qV)/kT_{cell}} - 1} dE \\ &\approx \int_{E_g}^{\infty} \frac{2\pi E^2}{h^3 c^2} e^{-(E-qV)/kT_{cell}} dE \\ &= e^{qV/kT_{cell}} \int_{E_g}^{\infty} \frac{2\pi E^2}{h^3 c^2} e^{-E/kT_{cell}} dE \\ &= N_0(E_g) e^{qV/kT_{cell}} \end{aligned} \quad (2-37)$$

ただし、

$$N_0(E_g) = \int_{E_g}^{\infty} \frac{2\pi E^2}{h^3 c^2} e^{-E/kT_{cell}} dE \quad (2-38)$$

である。ここで、 $N_0(E_g)$ はバンドギャップ依存のパラメーター、 T_{cell} はセル温度、 $N_{emission}$ は単位時間、単位面積、単位光子エネルギー間隔における温度 T 、電圧 V での黒体からの光子放射率である。

全出力電流密度 J_{total} は入射率と放射率の差で計算されるので、次式で表される。

$$J_{total} = q \left[\int_{E_g}^{\infty} N_{solar,hv}(E) dE + N_{ambient,>E_g} - N_0(E_g) e^{qV/kT_{cell}} \right] \quad (2-39)$$

$T_{ambient} = T_{cell}$ の時、周囲の環境からの熱放射 $N_{ambient,>E_g}$ は次式で表される。

$$\begin{aligned} N_{ambient,>E_g} &= \int_{E_g}^{\infty} N_{blackbody,hv}(E, T_{cell}, 0) dE \\ &= N_0(E_g) \end{aligned} \quad (2-40)$$

式(2-39)に式(2-40)を代入すると、

$$\begin{aligned} J_{total} &= q \int_{E_g}^{\infty} N_{solar,hv}(E) dE - qN_0(E_g)(e^{qV/kT_{cell}} - 1) \\ &= J_{ph} - J_0(e^{qV/kT_{cell}} - 1) \end{aligned} \quad (2-41)$$

ここで、

$$J_{ph} = q \int_{E_g}^{\infty} N_{solar,hv}(E) dE \quad (2-42)$$

は光電流密度であり、

$$J_0 = qN_0(E_g) = q \int_{E_g}^{\infty} \frac{2\pi E^2}{h^3 c^2} e^{-E/kT_{cell}} dE \quad (2-43)$$

はダーク飽和電流密度である。単位面積あたりの最大の出力電力は

$$P_{max} = \max_V \{ [J_{ph} - J_0(e^{qV/kT_{cell}} - 1)] V \} \quad (2-44)$$

であり、単位面積当たりの入力電力は、

$$P_{in} = \int_0^{\infty} hv N_{solar,hv}(E) dE = \int_0^{\infty} I_{solar,hv}(E) dE \quad (2-45)$$

であるので、効率は次式で表される。

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{\max_V \{ [J_{ph} - J_0(e^{qV/kT_{cell}} - 1)] V \}}{\int_0^{\infty} I_{solar,hv}(E) dE} \quad (2-46)$$

$N_{solar,hv}$ や $I_{solar,hv}$ の代わりに 1-sun における AM1.5G を用いて式(2-46)の効率とバンドギャップの関係を表したものを既に Fig. 1-3 に示した。Fig. 1-3 が 1.3 節でも述べたように「Shockley-Queisser limit」と呼ばれる太陽電池の理論効率限界である。

2.1.5 多接合太陽電池における Shockley-Queisser limit

多接合太陽電池における詳細釣り合い理論について述べる。サブセルのバンドギャップが大きいほうから $E_g^1, E_g^2, \dots, E_g^n$ である n 接合太陽電池を考える。 $i(=1, 2, \dots, n)$ 番目のサブセルにおける光子吸収率は式(2-37)と同様に、

$$N_{>E_g}^i = N_{solar,>E_g}^i + N_{ambient,>E_g}^i = \int_{E_g^i}^{E_g^{i-1}} N_{solar,hv}(E) dE + N_0(E_g^i) \quad (2-47)$$

式(2-47)は、サブセルが $h\nu \geq E_g^i$ ですべての光子を放射する黒体であるという仮定の下で成り立っている。ここで、 E_g^0 は十分大きなエネルギーであるとする、 i 番目のサブセルの総電流密度 J_i は、

$$J_i = q \int_{E_g^i}^{E_g^{i-1}} N_{solar,hv}(E) dE - qN_0(E_g^i) \left(e^{qV^i/kT_{cell}} - 1 \right) \quad (2-48)$$

ここで、式(2-48)を関数 $V(J_i, N_{solar,hv}, T_{cell}, E_g^i, E_g^{i-1})$ として書き換えると、

$$V_i = \frac{kT_{cell}}{q} \ln \left[1 + \frac{\int_{E_g^i}^{E_g^{i-1}} N_{solar,hv}(E) dE - J_i/q}{N_0(E_g^i)} \right] \quad (2-49)$$

$$\equiv V(J_i, N_{solar,hv}, T_{cell}, E_g^i, E_g^{i-1})$$

各サブセルは直列に接続されているため、全サブセルを流れる電流密度はこれらの中で最も小さい値に制限される。すなわち、

$$J_i = \min(J_i) \quad (2-50)$$

したがって、最大の出力電力は

$$P = \min(J_i) \sum_{i=1}^n V(J_i, N_{solar,hv}, T_{cell}, E_g^i, E_g^{i-1}) \quad (2-51)$$

であるので、効率 は次式で表される。

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{\max_{\min(J_i)} \{ \min(J_i) \sum_{i=1}^n V(J_i, N_{solar,hv}, T_{cell}, E_g^i, E_g^{i-1}) \}}{\int_0^\infty I_{solar,hv}(E) dE} \quad (2-52)$$

式(2-52)より多接合太陽電池における理論効率限界を計算することができる。その結果は、1.4 節の Fig. 1-4 に既に示した。

2.1.6 半導体ドリフト拡散理論 (Drift Diffusion Model)

2.1.4 節では、太陽電池の構造とは関係なしに詳細釣り合い理論によって、単にフォトンの収支から理想的な電流電圧特性および変換効率を導出した。本節では、よりデバイス内のキャリアの振る舞いを明示的に記述したドリフト拡散理論により導出される電流電圧特性を簡潔に説明する。

太陽電池の基本的な構造は p-n 接合である。定常状態における 1 次元半導体デバイス内のバンドダイアグラムや各座標におけるキャリア濃度や電流は次の 3 つの連立微分方程式を解くことにより一意的に定まる。

(I)ポアソン方程式
$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = -\frac{q}{\epsilon} [N_D(x) - N_A(x) - p(x) - n(x)] \quad (2-53)$$

(II)電子電流連続の方程式
$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial}{\partial x} \left[-q\mu_n n(x) \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + qD_n \frac{\partial n(x)}{\partial x} \right] + g(x) - r(x) = 0 \quad (2-54)$$

(II)正孔電流連続の方程式
$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial}{\partial x} \left[-q\mu_p p(x) \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} - qD_p \frac{\partial p(x)}{\partial x} \right] + g(x) - r(x) = 0 \quad (2-55)$$

ここで、 $\phi(x)$ は電位、 $n(x)$ は電子濃度、 $p(x)$ は正孔濃度、 q は電気素量、 ϵ は誘電率、 $N_D(x)$ はドナー濃度、 $N_A(x)$ はアクセプター濃度、 μ_n および μ_p は電子および正孔の移動度、 D_n および D_p は電子および正孔の拡散係数、 $g(x)$ はキャリア生成レート、 $r(x)$ は再結合レートを表す。なお、正孔電流連続方程式は厳密には軽い正孔と重い正孔に対して2式ある。

Fig. 2-5 に典型的な p-n 接合デバイスの概略図を示す。このデバイスについて、

- (A) 空乏層境界におけるキャリア密度は接合両側の静電ポテンシャル差で記述される。
- (B) 十分低注入であり中性領域での多数キャリア濃度はバイアスによりほぼ不変である。
- (C) 中性領域の端ではポテンシャルはほぼ一定であり、電界は無視できる。

という仮定が成り立つとする。このもとで上記の方程式を解くことによって、太陽電池の理論的な特性が得られる。

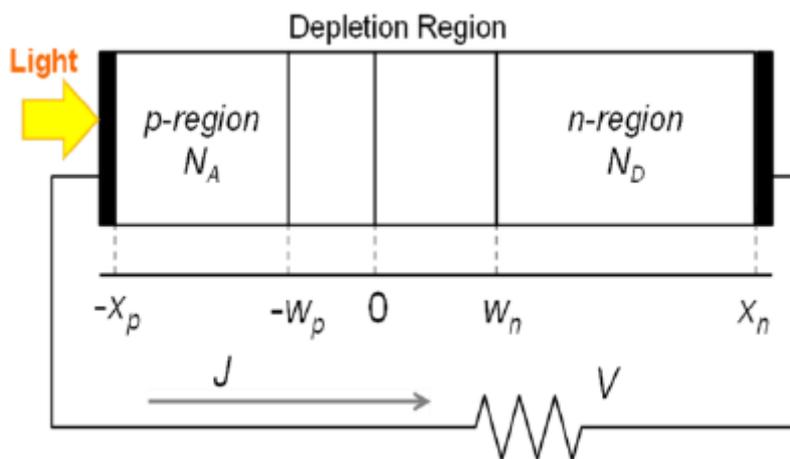


Fig. 2-5 典型的な p-n 接合デバイスの概略図

まず、光吸収によるキャリア生成レート $g(E, x)$ は光子エネルギー E の関数として、光吸収係数 $\alpha(E)$ 、照射光子数密度 $F(E)$ 、反射率 $R(E)$ として

$$g(E, x) = (1 - R(E))\alpha(E)F(E)\exp(-\alpha(E)(x + x_p)) \quad (2-56)$$

と表される。また、少数キャリア寿命を電子と正孔に対して τ_n 、 τ_p として、中性領域における再結合レートをp型領域、n型領域それぞれに対し、

$$r|_{p\text{-region}} = \frac{n - n_0}{\tau_n}, \quad r|_{n\text{-region}} = \frac{p - p_0}{\tau_p} \quad (2-57)$$

と表されるとする。ただし、 n_0 と p_0 はそれぞれ熱平衡状態におけるp、n領域での電子、正孔濃度である。

(I) p型領域

$$\frac{d^2n(x)}{dx^2} = \frac{n - n_0}{L_n} + \frac{g(E, x)}{D_n} = 0 \quad (x < -w_p) \quad (2-58)$$

の電子電流連続方程式を裏面再結合速度を S_n として、境界条件

$$p(-w_n) - p_0 = \frac{n_i^2}{N_D} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right), \quad D_p \frac{dp}{dx} = S_p [p(-x_p) - n_0] \quad (2-59)$$

の下で解くと、エネルギー E の光子フラックス F の照射下で、電圧 V における $x = -w_p$ での電子電流が

$$\begin{aligned} & j_n(E, -w_p) \\ &= \frac{q(1-R)\alpha FL_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \left[\frac{e^{-\alpha(x_p - w_p)} \left(\frac{S_n L_n}{D_n} \cosh \frac{x_p - w_p}{L_n} + \sinh \frac{x_p - w_p}{L_n} \right) - \left(\frac{S_n L_n}{D_n} + \alpha L_n \right)}{\frac{S_n L_n}{D_n} \sinh \frac{x_p - w_p}{L_n} + \cosh \frac{x_p - w_p}{L_n}} \right. \\ & \left. + \alpha L_n e^{-\alpha(x_p - w_p)} \right] - \frac{q D_n n_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right)}{L_n} \left[\frac{\frac{S_n L_n}{D_n} \cosh \frac{x_p - w_p}{L_n} + \sinh \frac{x_p - w_p}{L_n}}{\frac{S_n L_n}{D_n} \sinh \frac{x_p - w_p}{L_n} + \cosh \frac{x_p - w_p}{L_n}} \right] \end{aligned} \quad (2-60)$$

として得られる。これをエネルギーで積分することによって、空乏層境界での電子電流が得られる。

$$J_n(-w_p) = \int_{AM1.5} j_n(E, -w_p) dE \quad (2-61)$$

(II) n型領域

$$\frac{d^2p(x)}{dx^2} = \frac{p - p_0}{L_p} + \frac{g(E, x)}{D_p} = 0 \quad (x > w_n) \quad (2-62)$$

の正孔電流連続方程式を裏面再結合速度を S_p として、境界条件

$$n(-w_p) - n_0 = \frac{n_i^2}{N_A} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right), \quad D_n \frac{dn}{dx} = S_n [n(-x_n) - p_0] \quad (2-63)$$

の下で解くと、エネルギー E の光子フラックス F の照射下で、電圧 V における $x = w_n$ での正孔電流が

$$\begin{aligned}
 & j_p(E, w_n) \\
 &= \frac{q(1-R)\alpha FL_p}{\alpha^2 L_p^2 - 1} e^{-\alpha(x_p+w_n)} \left[\frac{\left(\frac{S_p L_p}{D_p} \cosh \frac{x_n - w_n}{L_p} + \sinh \frac{x_n - w_n}{L_p} \right) - \left(\frac{S_p L_p}{D_p} + \alpha L_p \right) e^{-\alpha(x_p+w_n)}}{\frac{S_p L_p}{D_p} \sinh \frac{x_n - w_n}{L_p} + \cosh \frac{x_n - w_n}{L_p}} \right. \\
 & \left. + \alpha L_p \right] - \frac{q D_p p_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right)}{L_p} \left[\frac{\frac{S_p L_p}{D_p} \cosh \frac{x_n - w_n}{L_p} + \sinh \frac{x_n - w_n}{L_p}}{\frac{S_p L_p}{D_p} \sinh \frac{x_n - w_n}{L_p} + \cosh \frac{x_n - w_n}{L_p}} \right] \quad (2-64)
 \end{aligned}$$

として得られる。これをエネルギーで積分することによって、空乏層境界での正孔電流が得られる。

$$J_p(w_n) = \int_{AM1.5} j_p(E, w_n) dE \quad (2-65)$$

(III) 空乏層領域

空乏層由来の電流 J_{scr} は、空乏層内のキャリアの再結合レート r と生成レート g の差分として与えられる。キャリアの生成は式(2-56)に示す通りであり、また再結合はほとんどの場合において、SRH プロセスでの非放射再結合と放射再結合によって定まる。キャリア生成電流、SRH 非放射再結合電流、放射再結合電流をそれぞれ J_{gen} 、 J_{SRH} 、 J_{rad} とすると、

$$J_{gen} = \int_{AM1.5} j_{gen}(E) dE = \int_{AM1.5} q(1-R)F e^{-\alpha(x_p-w_p)} (1 - e^{-\alpha(w_p-w_n)}) dE \quad (2-66)$$

$$J_{SRH} = q \int_{-w_p}^{w_n} \frac{np - n_i^2}{\tau_n(p + p_t) + \tau_p(n + n_t)} dx \approx -\frac{qn_i(w_n + w_p)}{\sqrt{\tau_n \tau_p}} \frac{2 \sinh\left(\frac{qV}{2kT}\right) \pi}{q(V_{bi} - V)/kT} \quad (2-67)$$

$$J_{rad} = \int_0^\infty j_{rad}(E) dE = \int_0^\infty \left[q \int_{-w_p}^{w_n} \frac{2\pi}{h^3 c^2} \alpha(E) \left\{ \frac{E^2}{e^{(E-qV)/kT} - 1} - \frac{E^2}{e^{E/kT} - 1} \right\} dx \right] dE \quad (2-68)$$

となる [63]。ここで、 $j_{gen}(E)$ 、 $j_{rad}(E)$ はキャリア生成電流と放射再結合電流の光子エネルギー E 成分、 p_t 、 n_t 、 τ_n 、 τ_p はそれぞれ正孔および電子の捕獲中心の密度と再結合時定数である。空乏層内で擬フェルミレベルが一定であり、かつ真性準位が線形に変化するという仮定の下で [63]、

$$J_{scr} = J_{gen} - J_{SRH} - J_{rad} \quad (2-69)$$

となる。

上記(I)~(III)を足し合わせることで、光照射下における印加電圧 V での太陽電池の電流電圧特性 $J(V)$ が

$$J(V) = J_n(-w_p) + J_p(w_n) + J_{scr} \quad (2-70)$$

と求められる。ここで、 $J_n(-w_p)$ 、 $J_p(w_n)$ 、 J_{scr} 各々は光吸収に由来する部分と電圧 V に依存する部分に独立に分かれている。つまり、光吸収に由来する光電流 J_L は $V = 0$ とすればよく、

$$J_L = J(0) = \int_{AM1.5} q(1 - R(E))F(E)(1 - e^{-\alpha(E)(x_p+x_n)}) dE \quad (2-71)$$

となる。また暗電流は式(2-69)を構成する式(2-66)、(2-67)、(2-68)において、 $F = 0$ と置くことで得られるが、電圧 V に依存する部分は、 $J_n(-w_p)$ および $J_p(w_n)$ に関しては理想係数1に従い、 J_{scr} に関しては J_{rad} が理想係1、 J_{SRH} が理想係数2のダイオード特性にほぼ近似できることから、

$$J_{dark}(V) \approx -J_1 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - J_2 \left(e^{\frac{qV}{2kT}} - 1 \right) \quad (2-72)$$

と表記することができる。「理想的な」セルにおいては非放射再結合が起こらないため、結局太陽電池セルの特性としては J_L と J_{dark} を足し合わせて

$$J(V) = J_L - J_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (2-73)$$

と表され(ただし、 $J_0 = J_1$)、Fig. 2-4のような特性になる。このように、太陽電池のI-V特性を光電流と暗電流の和として表すことは重ね合わせ近似として知られている [2][33]。

2.2 量子井戸の物理

2.2.1 波動力学と Schrödinger 方程式

波動力学は量子論の基本的な形式の1つであり、その名の通り「波動関数 (wave function: $\Psi(x, t)$)」が重要な役割を果たす。位置や運動量のような量は直接には与えられず、 Ψ から決まる。Newtonの法則の代わりに、まず先見的に $\Psi(x, t)$ の時間発展を支配する波動方程式が与えられる。これは1次元では、次式で表される。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + V(x)\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) \quad (2-74)$$

これは「時間に依存する Schrödinger 方程式 (time-dependent Schrödinger equation)」と呼ばれる。この方程式はポテンシャルエネルギー分布 $V(x)$ を背景とした粒子の挙動を記述する。力は直接には扱われていない。ポテンシャルエネルギーは、たとえばスカラーポテンシャルとして表現された電場と考えることができる。磁場がある場合の式は、これよりも少し複雑になる。

位置 x と時刻 t に関する依存性を分けた変数分離の解 $\Psi(x, t) = \phi(x)T(t)$ を探すことにより、

式の単純化が可能である。ここでは、大文字の Ψ を時間に依存する波動関数にあて、小文字の ϕ を時間に依存しない関数に用いることにする。変数分離した関数の積を、時間に依存する Schrödinger 方程式(2-74)に代入して ϕT で割ると、次式が得られる。

$$\frac{1}{T} i\hbar \frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\phi} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + V(x)\phi(x) \right] \quad (2-75)$$

左辺は t だけの関数、右辺は x だけの関数なので、この式は両辺が定数に等しい場合にのみ意味を持つ。この定数を E と書くと、左辺から次式が得られる。

$$T(t) \propto \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \equiv \exp(-i\omega t) \quad (2-76)$$

$E = \hbar\omega$ である。これは時間に関する定常的な調和変動を表す。時間に依存する Schrödinger 方程式は、時間因子として必ず $\exp(-i\omega t)$ を必要としており、この規約は量子力学全般を通じて採用される。

変数分離した Schrödinger 方程式の空間部分の方は、次のようになる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + V(x)\phi(x) = E\phi(x) \quad (2-77)$$

これは「時間に依存しない (time-independent) Schrödinger 方程式」と呼ばれる。この式は、3次元空間を扱う場合には、 $\partial^2/\partial x^2$ をラプラシアン (Laplacian) $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ に置き換えた形になる。時間に依存する Schrödinger 方程式の解は、次の形で与えられる。

$$\Psi(x, t) = \phi(x)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \quad (2-78)$$

実際、定数 E は粒子のエネルギーと見なしてよい。時間に依存する Schrödinger 方程式のこのような解は、確定したエネルギーを持つ粒子の状態、すなわち「定常状態」(stationary state)を記述する [34]。

2.2.2 トンネル効果

Fig. 2-6 に示すようなエネルギー障壁 (高さ V_1 、厚さ x_1) があるとき、電子はどのように振舞うか考えてみる。エネルギー障壁の高さは十分に高く、電子のエネルギーよりも大きいとする。電子を粒子とすると電子はこの障壁を越えることができず、境界で全て反射されてしまう。ところが、電子を波動と考えるとこの障壁中に浸み込んでいくことが可能になる。この現象をトンネル効果という。

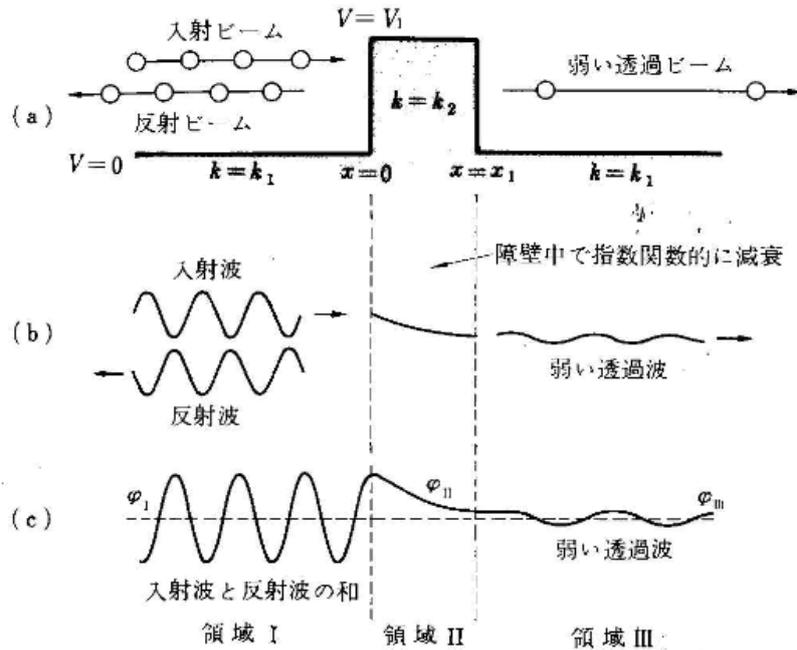


Fig. 2-6 トンネル効果の説明図

図から各領域のポテンシャルエネルギー V は次のようになる。

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) & \text{領域 I} \\ V_1 & (0 \leq x \leq x_1) & \text{領域 II} \\ 0 & (x_1 < x) & \text{領域 III} \end{cases} \quad (2-79)$$

各領域における Schrödinger 方程式は、

$$\begin{cases} \frac{d^2\phi}{dx^2} + \alpha^2\phi = 0 & (x < 0, x_1 < x) \\ \frac{d^2\phi}{dx^2} - \beta^2\phi = 0 & (0 \leq x \leq x_1) \end{cases} \quad (2-80)$$

となる。ここで、

$$\begin{cases} \alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E \\ \beta^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_1 - E) \end{cases} \quad (2-81)$$

式(2-80)の一般解は

$$\phi(x) = A_a e^{i\alpha x} + B_a e^{-i\alpha x} \quad (2-82)$$

領域 I について考えると、第 1 項が入射波、第 2 項が反射波である。いま入射波の振幅を基準にとって $A_a = 1$ とすると、式(2-82)は次式になる。

$$\phi_I(x) = e^{i\alpha x} + B_a e^{-i\alpha x} \quad (2-83)$$

領域 II の式(2-80)の一般解は

$$\phi_{II}(x) = A_b e^{\beta x} + B_b e^{-\beta x} \quad (2-84)$$

ポテンシャルエネルギーは $x = 0$ で不連続であるが、有限の大きさである。したがって、領域 I と II の境界条件は

$$\left. \begin{aligned} \phi_I(0) &= \phi_{II}(0) \\ \frac{d\phi_I}{dx} \Big|_0 &= \frac{d\phi_{II}}{dx} \Big|_0 \end{aligned} \right\} \quad (2-85)$$

を満たす。これより、

$$1 + B_a = A_b + B_b \quad (2-86)$$

$$i\alpha(1 - B_a) = \beta(A_b - B_b) \quad (2-87)$$

領域 III の式(2-80)の一般解は式(2-82)と同じ形になる。ところが、今電子は領域 I の $x = -\infty$ の方向から x 軸の正の方向に向かって入射する場合を考えているので、領域 III では $x = +\infty$ の方向から x 軸の負の方向に入射してくる波は存在しないはずである。すなわち、領域 III では

$$\phi_{III}(x) = K e^{i\alpha x} \quad (2-88)$$

でなければならない。

領域 II と III の境界条件は

$$\left. \begin{aligned} \phi_{II}(x_1) &= \phi_{III}(x_1) \\ \frac{d\phi_{II}}{dx} \Big|_{x_1} &= \frac{d\phi_{III}}{dx} \Big|_{x_1} \end{aligned} \right\} \quad (2-89)$$

すなわち、

$$A_b e^{\beta x_1} + B_b e^{-\beta x_1} = K e^{i\alpha x_1} \quad (2-90)$$

$$\beta(A_b e^{\beta x_1} - B_b e^{-\beta x_1}) = i\alpha K e^{i\alpha x_1} \quad (2-91)$$

式(2-86)、(2-87)、(2-90)、(2-91)から積分定数 B_a 、 A_b 、 B_b 、 K が求まる。ここでは、透過波について議論したいので、透過波の振幅 K を求めると次式となる。

$$K = \frac{2\alpha\beta e^{-i\alpha x_1}}{2\alpha\beta \cosh \beta x_1 - i(\alpha^2 - \beta^2) \sinh \beta x_1} \quad (2-92)$$

ここで、トンネル確率 P を単位時間に単位面積を通過する入射波と透過波の電子数の比と定義すると、入射波の振幅を1と仮定したので

$$P = |K|^2 = \frac{4\alpha^2\beta^2}{4\alpha^2\beta^2 + (\alpha^2 + \beta^2)^2 \sinh^2 \beta x_1} \quad (2-93)$$

ここで式(2-81)より、

$$P = \left[1 + \frac{V_1^2}{4E(V_1 - E)} \sinh^2 \frac{\sqrt{2m(V_1 - E)}}{\hbar} x_1 \right]^{-1} \quad (2-94)$$

実際の物質では、それぞれの材料で有効質量が異なる。ここでは、 $m_I^* = m_{III}^* \neq m_{II}^*$ の場合を考える。このとき領域 I と II、II と III の境界条件はそれぞれ、

$$\left. \begin{aligned} \phi_I(0) &= \phi_{II}(0) \\ \frac{1}{m_I^*} \frac{d\phi_I}{dx} \Big|_0 &= \frac{1}{m_{II}^*} \frac{d\phi_{II}}{dx} \Big|_0 \end{aligned} \right\} \quad (2-95)$$

$$\left. \begin{aligned} \phi_{II}(x_1) &= \phi_{III}(x_1) \\ \frac{1}{m_{II}^*} \frac{d\phi_{II}}{dx} \Big|_{x_1} &= \frac{1}{m_I^*} \frac{d\phi_{III}}{dx} \Big|_{x_1} \end{aligned} \right\} \quad (2-96)$$

となる。これらの境界条件と $\gamma = m_{II}^*/m_I^*$ とおいて同様にトンネル確率を求めると、次式となる [34]。

$$P = \left[1 + \frac{\{(1-\gamma)E - V_1\}^2}{4\gamma E(E - V_1)} \sinh^2 \frac{\sqrt{2m_{II}^*(E - V_1)}}{\hbar} x_1 \right]^{-1} \quad (2-97)$$

2.2.3 伝達行列法

Fig. 2-6 のような段差は電子を閉じ込めるために重要であるが、さらに有用な構造は、登りと下りの段差を組み合わせた障壁である。単独の段差と同じように、波動関数の接続を考えて、これを扱うことも可能だが、より一般的で興味深い伝達行列 (T 行列) を使う手法もある。

Fig. 2-6 のような段差における 4 つの波の成分の間に見出した関係を、行列の式として表現する方法も色々ある。最も基本的なものは S 行列であるが、これは「何が入射するか」を「何を放出するか」に変換する行列である。

$$\begin{pmatrix} C \\ B \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix} \quad (2-98)$$

しかし、本研究では左側の波から右側の波を与える遷移行列 (transfer matrix)、すなわち T 行列を扱う。

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = T^{(21)} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11}^{(21)} & T_{12}^{(21)} \\ T_{21}^{(21)} & T_{22}^{(21)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \quad (2-99)$$

ただし、 $T^{(21)}$ の上付き添字の (21) は領域 1 と 2 の振幅を関係付ける T 行列ということの意味する。

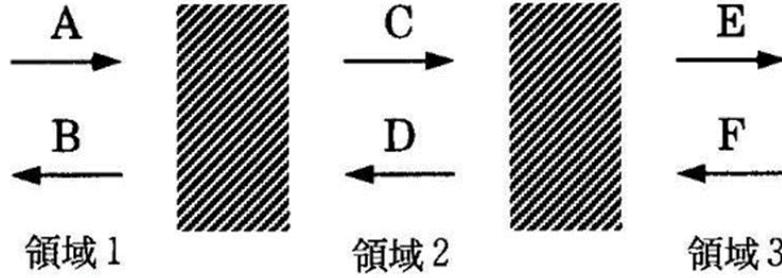


Fig. 2-7 平坦なポテンシャルを持つ3つの領域

平坦なポテンシャルを持つ3つの領域が、2箇所の電子を散乱する構造によって仕切られている例を Fig. 2-7 に示す。3つの波の振幅は、それぞれの障壁における T 行列によって関係付けられる。

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = T^{(21)} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E \\ F \end{pmatrix} = T^{(32)} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad (2-100)$$

これらを組み合わせて、次の関係を得る。

$$\begin{pmatrix} E \\ F \end{pmatrix} = T^{(32)} T^{(21)} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \equiv T^{(31)} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \quad (2-101)$$

$T^{(31)} = T^{(32)} T^{(21)}$ である。この関係から任意の数のポテンシャル構造を並べたものを同様に扱えることも明らかである。

T の要素から反射振幅と透過振幅を求めることができる。障壁の左側と右側の波は次のように関係付けられる。

$$\begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} \quad (2-102)$$

$$r = -\frac{T_{21}}{T_{22}}, \quad t = \frac{T_{11}T_{22} - T_{12}T_{21}}{T_{22}} \quad (2-103)$$

多くの場合 t の式の分子は1となり、 $t = 1/T_{22}$ と与えられる。

Fig. 2-6 のようなポテンシャル段差における T 行列は次のように与えられる。

$$T^{(21)} = \frac{1}{2k_2} \begin{pmatrix} k_2 + k_1 & k_2 - k_1 \\ k_2 - k_1 & k_2 + k_1 \end{pmatrix} \equiv T(k_2, k_1) \quad (2-104)$$

上式は $E > V_0$ の場合であり、 $E < V_0$ の場合は $k_2 = ik_2$ と置き換わる。

この行列は原点位置にあるポテンシャル段差に関するものであるが、 $z = d$ の位置にある段差への一般化は容易である。違いは段差のところの波の位相だけである。原点段差の $T(0)$ から、3段階の操作を経て、位相の違いを導入した新たな行列 $T(d)$ を作ることができる。

- (I) $z' = z - d$ と置いて段差を d から原点へと移動する。左側から入射する波 $e^{ik_1 z}$ は $e^{ik_1 z'} e^{ik_1 d}$ となる。すなわち対応する元の振幅に $e^{ik_1 d}$ が掛かった形に置き換わる。同様にして、左側に放出される波の振幅には $e^{-ik_1 d}$ が掛かる。これらの2つの因子は、元の振幅ベクトルに作用する対角行列の形で表現できる。
- (II) 原点の段差における T 行列 $T(0)$ から右側のなみの振幅を求めることができる。
- (III) $z = z' + d$ の変換で再び段差を位置 d に戻すことに伴い、再び位相因子が生じる。それらは(1)と反対符号の位相を持ち、 k_1 の代わりに k_2 を含む。これらも対角行列の形で書くことができる。

このようにして、原点にある段差の行列を用いて、位置 d にある段差の $T(d)$ を与えることができる。

$$T(d) = \begin{pmatrix} e^{-ik_2 d} & 0 \\ 0 & e^{ik_2 d} \end{pmatrix} T(0) \begin{pmatrix} e^{ik_1 d} & 0 \\ 0 & e^{-ik_1 d} \end{pmatrix} \tag{2-105}$$

この公式は、さらに複雑なポテンシャルの T 行列を構築する場合にも適用できるので、極めて有用である。ポテンシャルと波数が障壁の左右で同じ場合（例えば段差ではなく、矩形障壁を考える）には、前後の位相変換行列が逆行列の関係になるので、式はさらに簡単に、1つの位相因子行列 A を用いて $T(d) = A^{-1}(d)T(0)A(d)$ と与えられる。これは T の相似変換であって、行列式等は変わらない [34]。

2.2.4 矩形障壁での伝達行列とトンネル確率

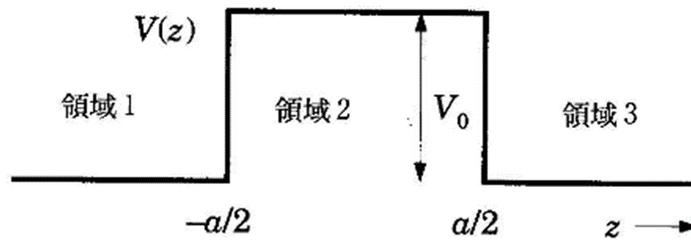


Fig. 2-8 矩形障壁

前節の結果を組み合わせ、矩形ポテンシャル障壁の T を構築できる。中心が原点に位置している Fig. 2-8 のような障壁を考える。 $|z| < a/2$ において $V(z) = V_0$ 、その外では $V(z) = 0$ とおき、 $E > V_0$ を仮定する。障壁の左右両方においてポテンシャルはゼロなので

$k_3 = k_1$ である。2段階の操作によってT行列が構築される。まず波数は k_1 から k_2 が変わるが、この部分のT行列は原点にある段差のT行列(2-104)を、式(2-105)の変換式によって $z = -a/2$ へとずらしたものになる。次に波数は逆に k_2 から $k_3 = k_1$ が変わるので、この部分に関しては式(2-104)の k_1 と k_2 を入れ替えて、式(2-105)によって $z = a/2$ への変換を行えばよい。これらの2段階の操作により、以下の式が得られる。

$$\begin{aligned}
 T^{(31)} = & \begin{pmatrix} e^{-ik_1 a/2} & 0 \\ 0 & e^{ik_1 a/2} \end{pmatrix} T(k_1, k_2) \begin{pmatrix} e^{ik_2 a/2} & 0 \\ 0 & e^{-ik_2 a/2} \end{pmatrix} \\
 & \times \begin{pmatrix} e^{ik_2 a/2} & 0 \\ 0 & e^{-ik_2 a/2} \end{pmatrix} T(k_2, k_1) \begin{pmatrix} e^{-ik_1 a/2} & 0 \\ 0 & e^{ik_1 a/2} \end{pmatrix}
 \end{aligned} \quad (2-106)$$

右辺の真ん中の2つの行列を掛け合わせると、対角要素 $e^{\pm ik_2 a}$ を持つ対角行列になるが、これは波が段差と段差の間を伝搬するとき生じる位相の変化を表す。これを前後のT行列と掛け合わせると、次のようになる。

$$\begin{aligned}
 T^{(31)} = & \frac{1}{2k_1 k_2} \begin{pmatrix} e^{-\frac{ik_1 a}{2}} & 0 \\ 0 & e^{\frac{ik_1 a}{2}} \end{pmatrix} \\
 & \times \begin{pmatrix} 2k_1 k_2 \cos k_2 a + i(k_1^2 + k_2^2) \sin k_2 a & -i(k_1^2 - k_2^2) \sin k_2 a \\ i(k_1^2 - k_2^2) \sin k_2 a & 2k_1 k_2 \cos k_2 a - i(k_1^2 + k_2^2) \sin k_2 a \end{pmatrix} \\
 & \times \begin{pmatrix} e^{-ik_1 a/2} & 0 \\ 0 & e^{ik_1 a/2} \end{pmatrix}
 \end{aligned} \quad (2-107)$$

中央の行列は障壁の厚さ a の関数であるが、障壁の位置には依存していない。障壁の位置情報は前後の位相因子に行列に反映されており、例えば障壁を0から a の区間へとずらせば、この部分だけが変わる。最終的な計算の結果 $T^{(31)}$ の下の行の要素は次のようになる。

$$T_{21}^{(31)} = \frac{i(k_1^2 - k_2^2) \sin k_2 a}{2k_1 k_2} \quad (2-108)$$

$$T_{22}^{(31)} = \frac{2k_1 k_2 \cos k_2 a - i(k_1^2 + k_2^2) \sin k_2 a}{2k_1 k_2} e^{ik_1 a} \quad (2-109)$$

残りの要素は一般に $T_{11} = T_{22}^*$ 、 $T_{12} = T_{21}^*$ と与えられ、行列式が $\det|T| = 1$ となる。これを用いると結局、透過振幅は

$$t = \frac{T_{11} T_{22} - T_{12} T_{21}}{T_{22}} = \frac{1}{T_{22}} = \frac{2k_1 k_2 e^{-ik_1 a}}{2k_1 k_2 \cos k_2 a - i(k_1^2 + k_2^2) \sin k_2 a} \quad (2-110)$$

透過係数 $T = |t|^2$ は

$$T = \frac{4k_1^2 k_2^2}{4k_1^2 k_2^2 + (k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 a} = \left[1 + \frac{V_0^2}{4E(E - V_0)} \sin^2 k_2 a \right]^{-1} \quad (2-111)$$

と与えられる。この矩形障壁における透過係数は2.2.2節で示したトンネル確率そのものである。 $k_2 = [2m(E - V_0)/\hbar^2]^{1/2}$ であり、反射係数は $R = 1 - T$ である。 $E < V_0$ の場合は、いつも通りに $k_2 \rightarrow ik_2$ と置けばよい。その場合には $\sin k_2 a = \sin ik_2 a = i \sinh \kappa_2 a$ であり、透過係数は次のようになる。

$$T = \frac{4k_1^2\kappa_2^2}{4k_1^2\kappa_2^2 + (k_1^2 + \kappa_2^2)^2 \sinh^2 \kappa_2 a} = \left[1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \sinh^2 \kappa_2 a \right]^{-1} \quad (2-112)$$

$\kappa_2 = [2m(V_0 - E)/\hbar^2]^{1/2}$ である。エネルギーがちょうど障壁の高さに一致する $E = V_0$ の場合には、次のようになる。

$$T(E = V_0) = \left[1 + \frac{ma^2V_0}{2\hbar^2} \right]^{-1} \quad (2-113)$$

$\kappa_2 a$ が大きい場合は、式(2-112)を次のように近似できる。

$$T \cong \frac{16E}{V_0} e^{-2\kappa_2 a} \quad (2-114)$$

$E > V_0$ の場合、透過係数が1になるのは $\sin k_2 a = 0$ を満たすところだけであり、この条件化では障壁領域に半波長の整数倍の波が収まっている。このような「障壁上の共鳴」は、マイクロ波などでも見られる一般的な現象である [34]。

2.2.5 超格子とミニバンド

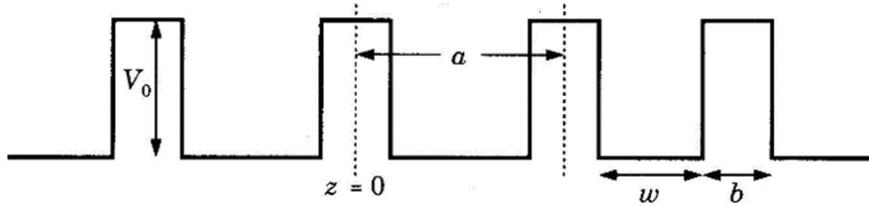


Fig. 2-9 単純な超格子を表す Kronig-Penney モデル

Fig. 2-8 に示した単純な矩形井戸と矩形障壁が交互に並んだ Kronig-Penney モデルを Fig. 2-9 示す。このように等間隔に並んだ無数の障壁によって構成される超格子と呼ばれるものを考察する。

超格子の T 行列を、各単位胞の T 行列から組み上げることができる。原点に位置する単位胞の T 行列を T_0 とする。ここから障壁を平行移動させる時の変換式(2-105)を用いて、他の単位胞の T 行列を決めることができる。たとえば、原点にある単位胞の右隣にある単位胞の T 行列は

$$T_1 = \begin{pmatrix} e^{-ik_1 a} & 0 \\ 0 & e^{ik_1 a} \end{pmatrix} T_0 \begin{pmatrix} e^{ik_1 a} & 0 \\ 0 & e^{-ik_1 a} \end{pmatrix} \equiv A^{-1} T_0 A \quad (2-115)$$

である。 k_1 は各単位胞の障壁以外の平坦部分における波数である。同様に、 $T_2 = A^{-2}T_0A^2$ 等々となる。行列の順序が実空間における障壁の順序と逆になるので、超格子のT行列は次のようになる。

$$\begin{aligned} T &= \cdots (A^{-2}T_0A^2)(A^{-1}T_0A)(T_0)(AT_0A^{-1})(A^2T_0A^{-2}) \cdots \\ &= \cdots AT_0AT_0AT_0AT_0AT_0A \cdots \end{aligned} \quad (2-116)$$

各単位胞の寄与は障壁による散乱と隣接する単位胞までの位相変化の組み合わせ AT_0 で表されることになる。Blochの定理によると、ある単位胞における波動関数は、その隣にある単位胞の波動関数と位相因子 e^{ika} だけしか変わらない。ここで現れる2種類の波数を区別することが極めて重要である。

- (I) Bloch波数 k は、ある単位胞から隣接する単位胞までに生じる波動関数の位相変化を与える。
- (II) 波数 k_1 は各単位胞の中の限定された自由領域（井戸内）における電子の波動関数を決めており、 $E = \hbar^2k_1^2/2m$ のようにエネルギーを与える。

n 番目の単位胞における波動関数の前向き成分と後ろ向き成分の係数を、それぞれ a_n および b_n と書く。T行列とBlochの定理を組み合わせると、

$$\begin{pmatrix} a_{n+1} \\ b_{n+1} \end{pmatrix} = AT_0 \begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix} = e^{ika} \begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix} \quad (2-117)$$

である。したがって、 e^{ika} は AT_0 の固有値の1つである。T行列はHermiteではないので、その固有値は複素数であってよい。 T_0 を反射係数と透過係数で書くと、次のような行列積の固有値である。

$$AT_0 = \begin{pmatrix} e^{ik_1a} & 0 \\ 0 & e^{-ik_1a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/t^* & -r^*/t^* \\ -e^{-ik_1a}r/t & 1/t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{ik_1a}/t^* & -e^{ik_1a}r^*/t^* \\ -r/t & e^{-ik_1a}/t \end{pmatrix} \quad (2-118)$$

一般に行列の固有値全部の積は行列式によって与えられるが、この場合の行列式は1である。したがって、この行列の2つの固有値は $e^{\pm ika}$ という形で与えられる。ただし、 k は実数でなくてもよい。固有値同士の和 $2 \cos ka$ は行列の対角和（trace）によって与えられるので、

$$\cos ka = \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{te^{ik_1a}} \right\} = \frac{1}{|t(k_1)|} \cos(k_1a + \tau(k_1)) \quad (2-119)$$

である。 $|t|$ および τ は t の絶対値と位相を表す。

この式の k_1 に対する変化の一例をFig. 2-10に描いた。右辺は振動しながら減衰してゆくが、振幅は常に1より大きい。伝搬状態に関しては、Bloch波数 k は実数であり $|\cos ka| \leq 1$ なので $|\cos(k_1a + \tau)| \leq |t|$ でなければならない。一般に $|t| < 1$ なので $\cos(k_1a + \tau)$ がこの不等式を満たさないような k_1 の領域が存在する。そのような領域は、伝搬状態が禁じられるバンドギャップになる。

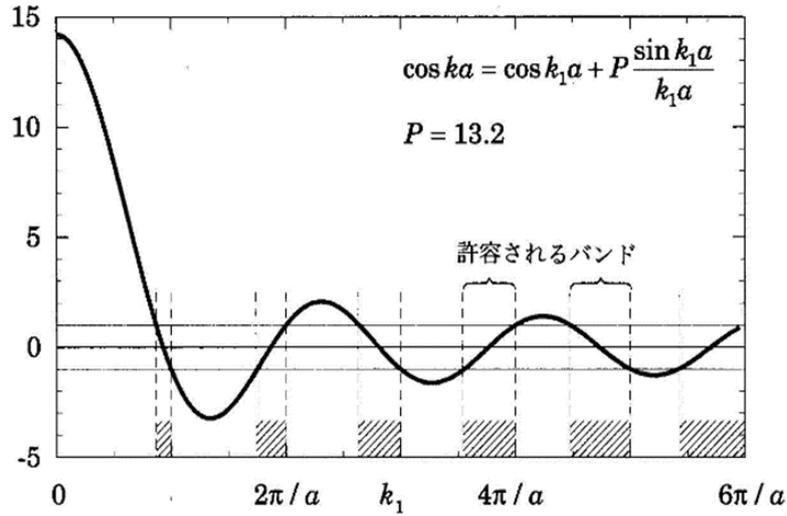


Fig. 2-10 δ関数を用いた Kronig-Penney モデルの解

Fig. 2-9 に示したような、単純な Kronig-Penney モデルを超格子の例として取り上げる。単位胞内にあるポテンシャルは、高さ V_0 、厚さ b の矩形障壁である。式(2-110)によって、この障壁の透過係数が与えられる ($a \rightarrow b$ と置き換える)。 $\cos ka$ は、次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \cos ka &= \operatorname{Re} \left\{ \frac{2k_1 k_2 \cos k_2 b - i(k_1^2 + k_2^2) \sin k_2 b}{2k_1 k_2 e^{-ik_1 b} e^{ik_1 a}} \right\} \\ &= \cos k_1 w \cos k_2 b - \frac{k_1^2 + k_2^2}{2k_1 k_2} \sin k_1 w \sin k_2 b \end{aligned} \tag{2-120}$$

$w = a + b$ は障壁間の井戸幅、 k_1 は井戸内の波数、 k_2 は障壁部分の波数である。これは $E > V_0$ の伝搬波の式である。 $k_2 \rightarrow i\kappa_2$ として $E < V_0$ の式に変換すると、次のようになる。

$$\cos ka = \cos k_1 w \cosh \kappa_2 b - \frac{k_1^2 - \kappa_2^2}{2k_1 \kappa_2} \sin k_1 w \sinh \kappa_2 b \tag{2-121}$$

障壁を δ 関数にすることで、さらにモデルを単純にできる。 $V_0 b = S$ を一定に保ったまま $V_0 \rightarrow \infty$ 、 $b \rightarrow 0$ にする。こうすると式(2-121)は次のようになる。

$$\cos ka = \cos k_1 a + \left(\frac{m a S}{\hbar^2} \right) \frac{\sin k_1 a}{k_1 a} \tag{2-122}$$

式(2-122)に基づき、エネルギー $E = \hbar^2 k_1^2 / 2m$ を Bloch 波数 k の関数として Fig. 2-11 に示す。バンドギャップはゾーン境界 $k = n\pi/a$ において生じている。最低バンドのエネルギー幅が狭い (この例では約 15 meV) のは、低エネルギー側において障壁の不透過性が強いからである。ここでは、余弦関数がよい近似になるものと考えられる。エネルギーの高い

領域で各障壁の $T(E)$ が上がるとバンド幅は広くなり、有効質量は小さくなる。共鳴状態による透過のピークが超格子化した時にエネルギーバンドを形成するのである。

δ 関数を用いたモデルの特徴は、各バンドギャップの（バンド上端）が自由電子エネルギーを表す放物線に接することである。ゾーン境界における波動関数は正弦や余弦のような形をした定在波である。正弦定在波は $z = na$ に節（node）を持つが、これらの位置は $V(z)$ が含む δ 関数の位置に一致するので、このような定在波はポテンシャルの影響を受けない。しかし、余弦定在波は各 δ 関数の位置で最大振幅を持ち、ポテンシャルからの斥力の影響を最も強く受けて、エネルギーがその分だけ上昇する。普通はエネルギーが高いほどバンドギャップが狭くなるが、Fig. 2-11では障壁を δ 関数にしてあるためにそのようになっていない。

バンドギャップ内の状態を調べる。 k が虚部を伴う複素数の時だけ $|\cos ka| > 1$ が満たされる。 $k = n\pi/a + ik$ と置くと、 n が偶数なら $\cos ka = \cosh \kappa a > 1$ 、 n が奇数なら $\cos ka = -\cosh \kappa a < -1$ である。このように k に虚部を加えるとバンドギャップ内の全エネルギーに関して解を見出すことができる。これは「複素バンド構造」と呼ばれるが Fig. 2-11(b)の中に破線でこれを示した。破線は正確には紙面に垂直な $Im\{k\}$ の面内にあるものと想像すべきである。バンドギャップ内の状態は $e^{\pm \kappa z}$ のように超格子内で指数関数的に減衰もしくは増大する。 n が奇数の場合、ギャップ両端での定在波と同様に単位胞ごとに符号が交互に入れ替わる。

Fig. 2-11(b)の破線は、エネルギーバンド端 E_{edge} からギャップ内に深く入ると、減衰定数 κ が増大する様子を示している。これは自由電子の単純矩形障壁内での減衰と同じエネルギー依存性 $\kappa^2 = 2m|E - E_{edge}|/\hbar^2$ を持つが、有効質量はバンド端付近の伝搬状態と同じ値をとる。ギャップ内の減衰定数は増大を続けるわけではなく、ギャップの中央付近で最大値を持ち、次のバンド端に近づくにつれて再び減少する。

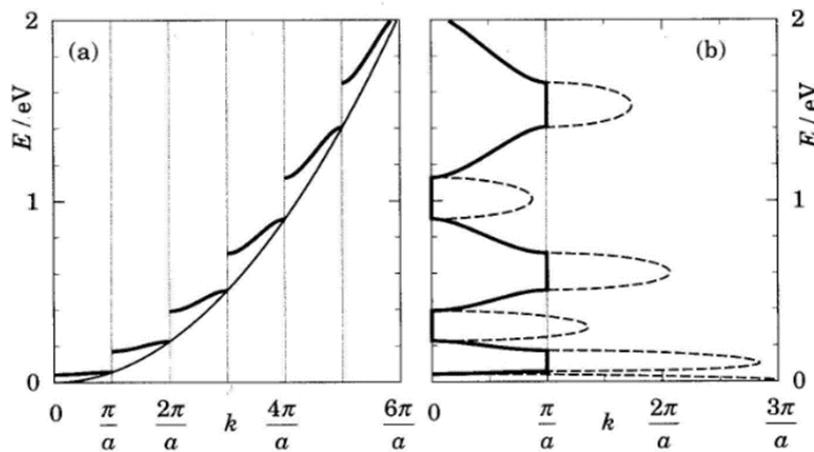


Fig. 2-11 δ 関数を用いた Kronig-Penney モデルのエネルギーバンド

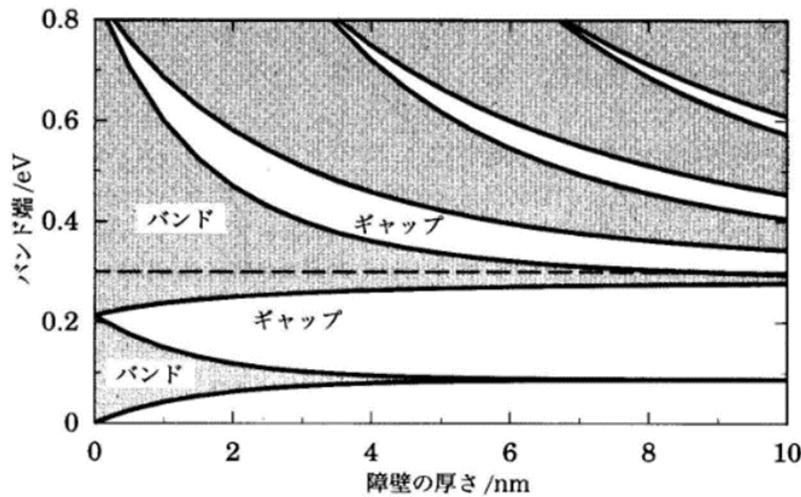


Fig. 2-12 矩形超格子のバンド端

Fig. 2-12 に矩形超格子 (δ 関数超格子ではない) のバンド端を、障壁の厚さの関数として示した。GaAs の井戸幅 5 nm、障壁の高さ 0.3 nm の超格子を仮定した。エネルギーは式 (2-120) と式 (2-121) から求めたものである。エネルギーが最も低い 2 つのバンドは、障壁の厚さの増加に伴って狭まり、井戸内に束縛状態を形成するに至る (上の方の状態の束縛は強くないが)。障壁の厚さを無くすと、全てのギャップ幅はゼロになる。

Fig. 2-12 において障壁の高さ 0.3 eV のところでは、なんら特別なことは起こらない。このエネルギーより上では電子は伝搬状態 (遍歴状態) を形成するが、離散的なバンドギャップも生じる。この性質は光学的な用途に用いる超格子において都合がよいものである。多くの光学的超格子は、光が透過できる材料によって構成されている。しかし、材料自身は透過性を持っていても周期構造さえあればコヒーレントな Bragg 反射を起こし、スペクトルにギャップを生じることができるのである。

後述する単一の量子井戸層では、井戸が形成されている方向 (界面に垂直な方向) の各状態のエネルギー ε が、3次元状態密度における各 2次元サブバンド $n_{2D}(E - \varepsilon)$ の底になる。これと同様に、超格子の Bloch 状態がサブバンドの底を形成する。1次元超格子の状態密度を $n_{1D}^{(SL)}$ とすると、3次元状態密度は次の積分で与えられる。

$$n_{3D}(E) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} n_{1D}^{(SL)}(\varepsilon) n_{2D}(E - \varepsilon) d\varepsilon = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int_{-\infty}^E n_{1D}^{(SL)}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2-123)$$

最初の因子 $1/2$ は、積分内の両方の状態密度が含んでいるスピン縮退因子を重複させないためのものである。バンド幅 W の単一バンドに対する余弦近似を適用すると、次のようになる。

$$n_{3D}(E) = \frac{m}{\pi a \hbar^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsin \frac{E - \frac{1}{2}W}{\frac{1}{2}W} \right), \quad 0 \leq E \leq W \quad (2-124)$$

1次元バンドの頂上より上の状態密度は定数 $m/\pi a \hbar^2$ となる。井戸間のトンネルがない周期 a の多重量子井戸構造でもこれと同じ状態密度が得られる。2つのミニバンドを含む状態密度の例を Fig. 2-13 に示す。これが超格子 (SL: super-lattice) の状態密度である。多重量子井戸と比べ超格子には井戸間のトンネルがあるために、多重量子井戸における状態密度の急峻な段差が、エネルギー幅 W の逆正弦関数表される曲線斜面に変わっている。各サブバンドの底の状態密度は放物線状である。これは3次元において一般に見られる結果であるが、超格子の場合は異方性を持つ。結晶成長面に平行な方向の運動に関する有効質量、すなわちここまでの式に出てきた m は、材料自体の遍歴電子の有効質量である。超格子構造に沿った成長面に垂直な方向の有効質量は W に依存する [34]。

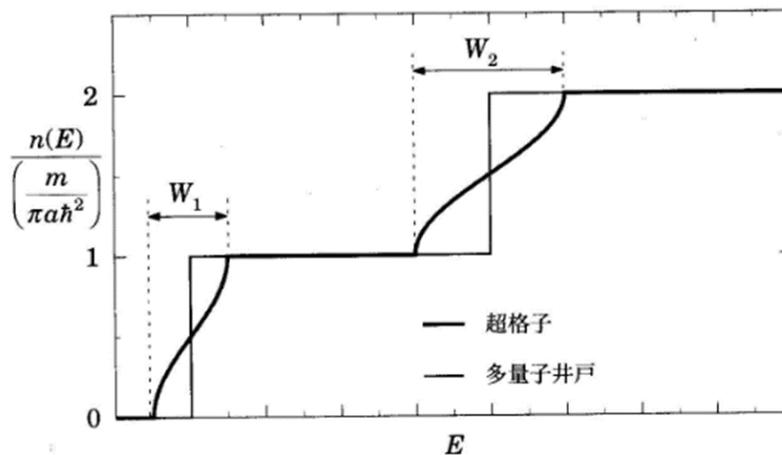


Fig. 2-13 多重量子井戸 (MQW) と超格子 (SL) の状態密度

2.3 行列伝達法を用いたサブバンド間遷移エネルギーの理論計算

2.2.2 節のトンネル確率の式を用いれば単一ポテンシャルのように単純な量子井戸構造のトンネル確率を解析的に求めることができるだろうし、2.2.1 節の Schrödinger 方程式を解けば離散化準位を算出できるだろう。しかし、二重ポテンシャル障壁や電界のかかった多重量子井戸等の複雑なものの場合では、解析解を導き出すことは難しい。そこで、コンピュータによる数値計算を用いて様々なポテンシャル障壁構造や電圧条件の下でもトンネル

確率が計算できるように考え出された方法が2.2.3節で述べた伝達行列法である。

また、一般的によく用いられている Kronig-Penney モデルによるエネルギー帯理論から、2.2.5節で述べた超格子 (super-lattice) が形成するミニバンドの幅を計算することができるが、これは等間隔に並んだ障壁が無数に続いている、すなわち無限周期の場合である。ところが、実際の量子井戸構造では有限の周期のものしか存在しない。(ここで、注意しておきたいのは、20周期程度で飽和するということである。つまり20周期程度あればほとんど無限周期と同様に扱える。) 一方、伝達行列法は1次元における複雑な障壁の組み合わせを行列の積によって容易に扱えるため、有限の周期のものも計算できる。

以上の理由により、本研究においては伝達行列法を用いて InGaAs/GaAsP-MQW の光学遷移エネルギーを算出した。

2.3.1 行列伝達法を用いた離散化エネルギー準位の算出法

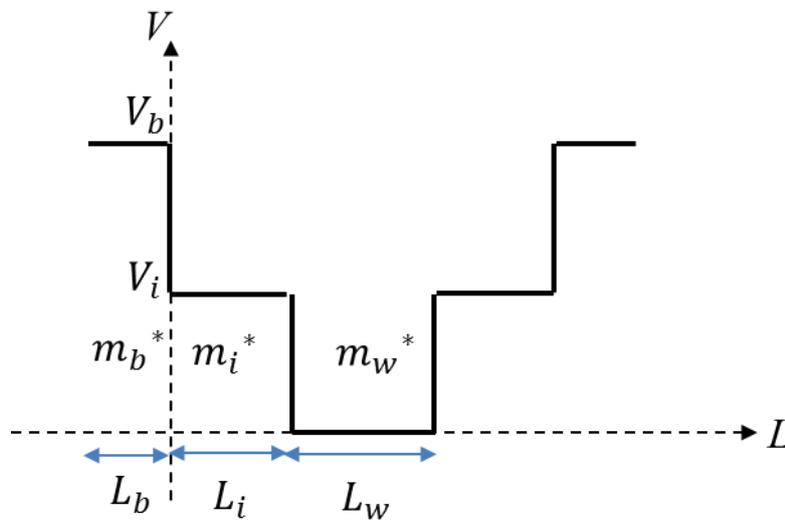


Fig. 2-14 階段型ポテンシャル超格子構造の伝導帯

ここでは、伝達行列法を用いて離散化エネルギー準位を算出する方法を述べる。

Fig. 2-14 のように井戸層、中間層、障壁層のキャリアの有効質量をそれぞれ m_w^* 、 m_i^* 、 m_b^* とし、ポテンシャルを V_i 、 V_b とし、ディラック定数を \hbar とすると、井戸層、中間層、障壁層の波数ベクトル q は

$$q_b = \frac{\sqrt{2m_b^*(V_b - E)}}{\hbar} \quad (2-125)$$

$$q_i = \frac{\sqrt{2m_b^*(V_i - E)}}{\hbar} \quad (2-126)$$

$$q_w = \frac{\sqrt{2m_w^*E}}{\hbar} \quad (2-127)$$

となる。

(I) $E \leq V_i$ のとき、すなわち中間層を障壁層として考えるとき

井戸の積層数を n とし、 $j = 1, 2, 3, \dots, n$ とすると、障壁層（左）、中間層（左）、井戸層、中間層（右）、障壁層（右）はそれぞれ次式となる。

$$\varphi_{4j-4}(L) = A_{4j-4} \exp(q_b L) + B_{4j-4} \exp(-q_b L) \quad (2-128)$$

$$\varphi_{4j-3}(L) = A_{4j-3} \exp(q_i L) + B_{4j-3} \exp(-q_i L) \quad (2-129)$$

$$\varphi_{4j-2}(L) = A_{4j-2} \sin(q_w L) + B_{4j-2} \cos(q_w L) \quad (2-130)$$

$$\varphi_{4j-1}(L) = A_{4j-1} \exp(q_i L) + B_{4j-1} \exp(-q_i L) \quad (2-131)$$

$$\varphi_{4j}(L) = A_{4j} \exp(q_b L) + B_{4j} \exp(-q_b L) \quad (2-132)$$

各境界面の位置は、障壁層と井戸層と中間層の厚さと井戸の積層数を用いて、

$$L_{4j-4} = (j-1)(L_w + L_b) + (2j-2)L_i \quad (2-133)$$

$$L_{4j-3} = (j-1)(L_w + L_b) + (2j-1)L_i \quad (2-134)$$

$$L_{4j-2} = (j-1)(L_w + L_b) + (2j-1)L_i + L_w \quad (2-135)$$

$$L_{4j-1} = (j-1)(L_w + L_b) + 2jL_i + L_w \quad (2-136)$$

である。ここで障壁層の厚さを L_b 、井戸層の厚さを L_w 、中間層の厚さを L_i としている。

各井戸の $L = L_{4j-4}$ における境界条件は、次式で表される。

$$\varphi_{4j-4}(0) = \varphi_{4j-3}(0) \quad (2-137)$$

$$\frac{1}{m_b^*} \frac{d\varphi_{4j-4}(0)}{dL} = \frac{1}{m_i^*} \frac{d\varphi_{4j-3}(0)}{dL} \quad (2-138)$$

これより、

$$\begin{bmatrix} \exp(q_b L_{4j-4}) & \exp(-q_b L_{4j-4}) \\ \frac{q_b}{m_b^*} \exp(q_b L_{4j-4}) & -\frac{q_b}{m_b^*} \exp(-q_b L_{4j-4}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{4j-4} \\ B_{4j-4} \end{bmatrix} \quad (2-139)$$

$$= \begin{bmatrix} \exp(q_i L_{4j-4}) & \exp(-q_i L_{4j-4}) \\ \frac{q_i}{m_i^*} \exp(q_i L_{4j-4}) & -\frac{q_i}{m_i^*} \exp(-q_i L_{4j-4}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{4j-3} \\ B_{4j-3} \end{bmatrix}$$

同様に、 $L = L_{4j-3} \sim L_{4j-2}$ においては境界条件より次式を得る。

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \exp(q_i L_{4j-3}) & \exp(-q_i L_{4j-3}) \\ \frac{q_i}{m_i^*} \exp(q_i L_{4j-3}) & -\frac{q_i}{m_i^*} \exp(-q_i L_{4j-3}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{4j-3} \\ B_{4j-3} \end{bmatrix} \\ & = \begin{bmatrix} \sin(q_w L_{4j-3}) & \cos(q_w L_{4j-3}) \\ \frac{q_w}{m_w^*} \cos(q_w L_{4j-3}) & -\frac{q_w}{m_w^*} \sin(q_w L_{4j-3}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{4j-2} \\ B_{4j-2} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2-140)$$

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \sin(q_w L_{4j-2}) & \cos(q_w L_{4j-2}) \\ \frac{q_w}{m_w^*} \cos(q_w L_{4j-2}) & -\frac{q_w}{m_w^*} \sin(q_w L_{4j-2}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{4j-2} \\ B_{4j-2} \end{bmatrix} \\ & = \begin{bmatrix} \exp(q_i L_{4j-2}) & \exp(-q_i L_{4j-2}) \\ \frac{q_i}{m_i^*} \exp(q_i L_{4j-2}) & -\frac{q_i}{m_i^*} \exp(-q_i L_{4j-2}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{4j-1} \\ B_{4j-1} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2-141)$$

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \exp(q_i L_{4j-1}) & \exp(-q_i L_{4j-1}) \\ \frac{q_i}{m_i^*} \exp(q_i L_{4j-1}) & -\frac{q_i}{m_i^*} \exp(-q_i L_{4j-1}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{4j-1} \\ B_{4j-1} \end{bmatrix} \\ & = \begin{bmatrix} \exp(q_b L_{4j-1}) & \exp(-q_b L_{4j-1}) \\ \frac{q_b}{m_b^*} \exp(q_b L_{4j-1}) & -\frac{q_b}{m_b^*} \exp(-q_b L_{4j-1}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{4j} \\ B_{4j} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2-142)$$

ここで、

$$[M_{8j-8}] = \begin{bmatrix} \exp(q_b L_{4j-4}) & \exp(-q_b L_{4j-4}) \\ \frac{q_b}{m_b^*} \exp(q_b L_{4j-4}) & -\frac{q_b}{m_b^*} \exp(-q_b L_{4j-4}) \end{bmatrix} \quad (2-143)$$

$$[M_{8j-7}] = \begin{bmatrix} \exp(q_i L_{4j-4}) & \exp(-q_i L_{4j-4}) \\ \frac{q_i}{m_i^*} \exp(q_i L_{4j-4}) & -\frac{q_i}{m_i^*} \exp(-q_i L_{4j-4}) \end{bmatrix} \quad (2-144)$$

$$[M_{8j-6}] = \begin{bmatrix} \exp(q_i L_{4j-3}) & \exp(-q_i L_{4j-3}) \\ \frac{q_i}{m_i^*} \exp(q_i L_{4j-3}) & -\frac{q_i}{m_i^*} \exp(-q_i L_{4j-3}) \end{bmatrix} \quad (2-145)$$

$$[M_{8j-5}] = \begin{bmatrix} \sin(q_w L_{4j-3}) & \cos(q_w L_{4j-3}) \\ \frac{q_w}{m_w^*} \cos(q_w L_{4j-3}) & -\frac{q_w}{m_w^*} \sin(q_w L_{4j-3}) \end{bmatrix} \quad (2-146)$$

$$[M_{8j-4}] = \begin{bmatrix} \sin(q_w L_{4j-2}) & \cos(q_w L_{4j-2}) \\ \frac{q_w}{m_w^*} \cos(q_w L_{4j-2}) & -\frac{q_w}{m_w^*} \sin(q_w L_{4j-2}) \end{bmatrix} \quad (2-147)$$

$$[M_{8j-3}] = \begin{bmatrix} \exp(q_i L_{4j-2}) & \exp(-q_i L_{4j-2}) \\ \frac{q_i}{m_i^*} \exp(q_i L_{4j-2}) & -\frac{q_i}{m_i^*} \exp(-q_i L_{4j-2}) \end{bmatrix} \quad (2-148)$$

$$[M_{8j-2}] = \begin{bmatrix} \exp(q_i L_{4j-1}) & \exp(-q_i L_{4j-1}) \\ \frac{q_i}{m_i^*} \exp(q_i L_{4j-1}) & -\frac{q_i}{m_i^*} \exp(-q_i L_{4j-1}) \end{bmatrix} \quad (2-149)$$

$$[M_{8j-1}] = \begin{bmatrix} \exp(q_b L_{4j-1}) & \exp(-q_b L_{4j-1}) \\ \frac{q_b}{m_b^*} \exp(q_b L_{4j-1}) & -\frac{q_b}{m_b^*} \exp(-q_b L_{4j-1}) \end{bmatrix} \quad (2-150)$$

とおくと、

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} A_{4j-4} \\ B_{4j-4} \end{bmatrix} \\ & = [M_{8j-8}]^{-1} [M_{8j-7}] [M_{8j-6}]^{-1} [M_{8j-5}] [M_{8j-4}]^{-1} [M_{8j-3}] [M_{8j-2}]^{-1} [M_{8j-1}] \begin{bmatrix} A_{4j} \\ B_{4j} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2-151)$$

となる。全ての井戸をまとめると、

$$\begin{bmatrix} A_0 \\ B_0 \end{bmatrix} = [M_0]^{-1} [M_1] [M_2]^{-1} [M_3] [M_4]^{-1} [M_5] [M_6]^{-1} [M_7] \quad (2-152)$$

$$\cdots [M_{8n-8}]^{-1} [M_{8n-7}] [M_{8n-6}]^{-1} [M_{8n-5}] [M_{8n-4}]^{-1} [M_{8n-3}] [M_{8n-2}]^{-1} [M_{8n-1}] \begin{bmatrix} A_{4n} \\ B_{4n} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} A_0 \\ B_0 \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} A_{4n} \\ B_{4n} \end{bmatrix} \quad (2-153)$$

ただし、伝達行列を次式のように定義した。

$$\begin{aligned} [M] & \equiv [M_0]^{-1} [M_1] [M_2]^{-1} [M_3] [M_4]^{-1} [M_5] [M_6]^{-1} [M_7] \\ & \cdots [M_{8n-8}]^{-1} [M_{8n-7}] [M_{8n-6}]^{-1} [M_{8n-5}] [M_{8n-4}]^{-1} [M_{8n-3}] [M_{8n-2}]^{-1} [M_{8n-1}] \end{aligned} \quad (2-154)$$

よって、

$$\begin{cases} A_0 = M_{11}(E)A_{2n} + M_{12}(E)B_{2n} \\ B_0 = M_{21}(E)A_{2n} + M_{22}(E)B_{2n} \end{cases} \quad (2-155)$$

式(2-155)に波動関数が発散しないための条件 $B_0 = A_{2n} = 0$ を代入して、 $M_{22}(E) = 0$ となる E がキャリアの離散化準位となる。

(II) $E > V_i$ のとき、すなわち中間層を井戸層として考えるとき

井戸の積層数を n とし、 $j = 1, 2, 3, \dots, n$ とすると、障壁層(左)、中間層(左)、井戸層、中間層(右)、障壁層(右)はそれぞれ次式となる。

$$\varphi_{4j-4}(L) = A_{4j-4} \exp(q_b L) + B_{4j-4} \exp(-q_b L) \quad (2-156)$$

$$\varphi_{4j-3}(L) = A_{4j-3} \sin(q_i L) + B_{4j-3} \cos(q_i L) \quad (2-157)$$

$$\varphi_{4j-2}(L) = A_{4j-2} \sin(q_w L) + B_{4j-2} \cos(q_w L) \quad (2-158)$$

$$\varphi_{4j-1}(L) = A_{4j-1} \sin(q_i L) + B_{4j-1} \cos(q_i L) \quad (2-159)$$

$$\varphi_{4j}(L) = A_{4j} \exp(q_b L) + B_{4j} \exp(-q_b L) \quad (2-160)$$

各境界面の位置は、障壁層と井戸層と中間層の厚さと井戸の積層数を用いて、

$$L_{4j-4} = (j-1)(L_w + L_b) + (2j-2)L_i \quad (2-161)$$

$$L_{4j-3} = (j-1)(L_w + L_b) + (2j-1)L_i \quad (2-162)$$

$$L_{4j-2} = (j-1)(L_w + L_b) + (2j-1)L_i + L_w \quad (2-163)$$

$$L_{4j-1} = (j-1)(L_w + L_b) + 2jL_i + L_w \quad (2-164)$$

である。ここで障壁層の厚さを L_b 、井戸層の厚さを L_w 、中間層の厚さを L_i としている。

各井戸の $L = L_{4j-4}$ における境界条件は、次式で表される。

$$\varphi_{4j-4}(0) = \varphi_{4j-3}(0) \quad (2-165)$$

$$\frac{1}{m_b^*} \frac{d\varphi_{4j-4}(0)}{dL} = \frac{1}{m_i^*} \frac{d\varphi_{4j-3}(0)}{dL} \quad (2-166)$$

これより、

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \exp(q_b L_{4j-4}) & \exp(-q_b L_{4j-4}) \\ \frac{q_b}{m_b^*} \exp(q_b L_{4j-4}) & -\frac{q_b}{m_b^*} \exp(-q_b L_{4j-4}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{4j-4} \\ B_{4j-4} \end{bmatrix} \\ & = \begin{bmatrix} \sin(q_i L_{4j-4}) & \cos(q_i L_{4j-4}) \\ \frac{q_i}{m_i^*} \cos(q_i L_{4j-4}) & -\frac{q_i}{m_i^*} \sin(q_i L_{4j-4}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{4j-3} \\ B_{4j-3} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2-167)$$

同様に、 $L = L_{4j-3} \sim L_{4j-2}$ においては境界条件より次式を得る。

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \sin(q_i L_{4j-3}) & \cos(q_i L_{4j-3}) \\ \frac{q_i}{m_i^*} \cos(q_i L_{4j-3}) & -\frac{q_i}{m_i^*} \sin(q_i L_{4j-3}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{4j-3} \\ B_{4j-3} \end{bmatrix} \\ & = \begin{bmatrix} \sin(q_w L_{4j-3}) & \cos(q_w L_{4j-3}) \\ \frac{q_w}{m_w^*} \cos(q_w L_{4j-3}) & -\frac{q_w}{m_w^*} \sin(q_w L_{4j-3}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{4j-2} \\ B_{4j-2} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2-168)$$

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \sin(q_w L_{4j-2}) & \cos(q_w L_{4j-2}) \\ \frac{q_w}{m_w^*} \cos(q_w L_{4j-2}) & -\frac{q_w}{m_w^*} \sin(q_w L_{4j-2}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{4j-2} \\ B_{4j-2} \end{bmatrix} \\ & = \begin{bmatrix} \sin(q_i L_{4j-2}) & \cos(q_i L_{4j-2}) \\ \frac{q_i}{m_i^*} \cos(q_i L_{4j-2}) & -\frac{q_i}{m_i^*} \sin(q_i L_{4j-2}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{4j-1} \\ B_{4j-1} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2-169)$$

$$\begin{aligned}
 & \begin{bmatrix} \sin(q_i L_{4j-1}) & \cos(q_i L_{4j-1}) \\ \frac{q_i}{m_i^*} \cos(q_i L_{4j-1}) & -\frac{q_i}{m_i^*} \sin(q_i L_{4j-1}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{4j-1} \\ B_{4j-1} \end{bmatrix} \\
 & = \begin{bmatrix} \exp(q_b L_{4j-1}) & \exp(-q_b L_{4j-1}) \\ \frac{q_b}{m_b^*} \exp(q_b L_{4j-1}) & -\frac{q_b}{m_b^*} \exp(-q_b L_{4j-1}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{4j} \\ B_{4j} \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{2-170}$$

ここで、

$$[M_{8j-8}] = \begin{bmatrix} \exp(q_b L_{4j-4}) & \exp(-q_b L_{4j-4}) \\ \frac{q_b}{m_b^*} \exp(q_b L_{4j-4}) & -\frac{q_b}{m_b^*} \exp(-q_b L_{4j-4}) \end{bmatrix} \tag{2-171}$$

$$[M_{8j-7}] = \begin{bmatrix} \sin(q_i L_{4j-4}) & \cos(q_i L_{4j-4}) \\ \frac{q_i}{m_i^*} \cos(q_i L_{4j-4}) & -\frac{q_i}{m_i^*} \sin(q_i L_{4j-4}) \end{bmatrix} \tag{2-172}$$

$$[M_{8j-6}] = \begin{bmatrix} \sin(q_i L_{4j-3}) & \cos(q_i L_{4j-3}) \\ \frac{q_i}{m_i^*} \cos(q_i L_{4j-3}) & -\frac{q_i}{m_i^*} \sin(q_i L_{4j-3}) \end{bmatrix} \tag{2-173}$$

$$[M_{8j-5}] = \begin{bmatrix} \sin(q_w L_{4j-3}) & \cos(q_w L_{4j-3}) \\ \frac{q_w}{m_w^*} \cos(q_w L_{4j-3}) & -\frac{q_w}{m_w^*} \sin(q_w L_{4j-3}) \end{bmatrix} \tag{2-174}$$

$$[M_{8j-4}] = \begin{bmatrix} \sin(q_w L_{4j-2}) & \cos(q_w L_{4j-2}) \\ \frac{q_w}{m_w^*} \cos(q_w L_{4j-2}) & -\frac{q_w}{m_w^*} \sin(q_w L_{4j-2}) \end{bmatrix} \tag{2-175}$$

$$[M_{8j-3}] = \begin{bmatrix} \sin(q_i L_{4j-2}) & \cos(q_i L_{4j-2}) \\ \frac{q_i}{m_i^*} \cos(q_i L_{4j-2}) & -\frac{q_i}{m_i^*} \sin(q_i L_{4j-2}) \end{bmatrix} \tag{2-176}$$

$$[M_{8j-2}] = \begin{bmatrix} \sin(q_i L_{4j-1}) & \cos(q_i L_{4j-1}) \\ \frac{q_i}{m_i^*} \cos(q_i L_{4j-1}) & -\frac{q_i}{m_i^*} \sin(q_i L_{4j-1}) \end{bmatrix} \tag{2-177}$$

$$[M_{8j-1}] = \begin{bmatrix} \exp(q_b L_{4j-1}) & \exp(-q_b L_{4j-1}) \\ \frac{q_b}{m_b^*} \exp(q_b L_{4j-1}) & -\frac{q_b}{m_b^*} \exp(-q_b L_{4j-1}) \end{bmatrix} \tag{2-178}$$

とおくと、

$$\begin{aligned}
 & \begin{bmatrix} A_{4j-4} \\ B_{4j-4} \end{bmatrix} \\
 & = [M_{8j-8}]^{-1} [M_{8j-7}] [M_{8j-6}]^{-1} [M_{8j-5}] [M_{8j-4}]^{-1} [M_{8j-3}] [M_{8j-2}]^{-1} [M_{8j-1}] \begin{bmatrix} A_{4j} \\ B_{4j} \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{2-179}$$

となる。全ての井戸をまとめると、

$$\begin{bmatrix} A_0 \\ B_0 \end{bmatrix} = [M_0]^{-1}[M_1][M_2]^{-1}[M_3][M_4]^{-1}[M_5][M_6]^{-1}[M_7] \quad (2-180)$$

$$\dots [M_{8n-8}]^{-1}[M_{8n-7}][M_{8n-6}]^{-1}[M_{8n-5}][M_{8n-4}]^{-1}[M_{8n-3}][M_{8n-2}]^{-1}[M_{8n-1}] \begin{bmatrix} A_{4n} \\ B_{4n} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} A_0 \\ B_0 \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} A_{4n} \\ B_{4n} \end{bmatrix} \quad (2-181)$$

ただし、伝達行列を次式のように定義した。

$$[M] \equiv [M_0]^{-1}[M_1][M_2]^{-1}[M_3][M_4]^{-1}[M_5][M_6]^{-1}[M_7] \quad (2-182)$$

$$\dots [M_{8n-8}]^{-1}[M_{8n-7}][M_{8n-6}]^{-1}[M_{8n-5}][M_{8n-4}]^{-1}[M_{8n-3}][M_{8n-2}]^{-1}[M_{8n-1}]$$

よって、

$$\begin{cases} A_0 = M_{11}(E)A_{2n} + M_{12}(E)B_{2n} \\ B_0 = M_{21}(E)A_{2n} + M_{22}(E)B_{2n} \end{cases} \quad (2-183)$$

式(2-183)に波動関数が発散しないための条件 $B_0 = A_{2n} = 0$ を代入して、 $M_{22}(E) = 0$ となる E がキャリアの離散化準位となる。

ここでは、伝導帯の離散化エネルギー準位の算出法のみを述べたが、価電子帯についても同様である。

2.3.2 歪を考慮しない量子井戸でのバンドオフセットの決定

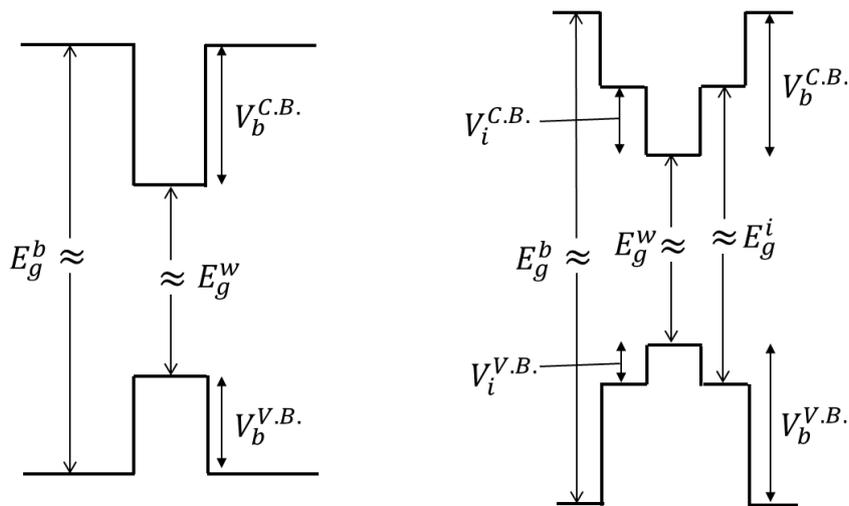


Fig. 2-15 量子井戸のバンド構造

離散化エネルギー準位算出のためには、Fig. 2-15 に示すような井戸層の電子が感じる中間層のポテンシャル V_i と障壁のポテンシャル V_b を求めなければならない。組成比が $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の井戸層、 $\text{GaAs}_{1-y}\text{Py}$ の障壁層、 $\text{GaAs}_{1-y_i}\text{Py}_i$ の中間層それぞれの 300 K におけるバンドギャップは次式より求められる [17]。

$$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} : E_g^w = 0.355 + 0.649(1-x) + 0.421(1-x)^2 \quad (2-184)$$

$$\text{GaAs}_{1-y}\text{Py} : E_g^b = 2.750 - 1.502(1-y) + 0.176(1-y)^2 \quad (2-185)$$

$$\text{GaAs}_{1-y_i}\text{Py}_i : E_g^i = 2.750 - 1.502(1-y_i) + 0.176(1-y_i)^2 \quad (2-186)$$

また、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はバンドオフセット比というパラメータで決められる。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、本研究では Fig. 2-15(a) に示すパラメーターを用いて、

$$V_b^{C.B.} : V_b^{V.B.} = 0.85 : 0.15 \quad (2-187)$$

とした [35]。ただし、中間層挿入試料においては、井戸層と中間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と中間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はそれぞれ Fig. 2-15(b) に示すパラメーターを用いて、

$$V_i^{C.B.} : V_i^{V.B.} = 0.85 : 0.15 \quad (2-188)$$

$$V_b^{C.B.} - V_i^{C.B.} : V_b^{V.B.} - V_i^{V.B.} = 0.55 : 0.45 \quad (2-189)$$

とした [35][36]。このように、無歪の状態の量子井戸のバンド構造を決定することができる。

しかし、本実験で用いた試料は基盤の GaAs の格子定数より大きな格子定数を持つ InGaAs から成る井戸層と小さい格子定数を持つ GaAsP から成る障壁層を交互に積んで成長させているため、歪の影響を考慮したバン構造を考える必要がある。

2.3.3 歪を考慮した量子井戸のバンド構造

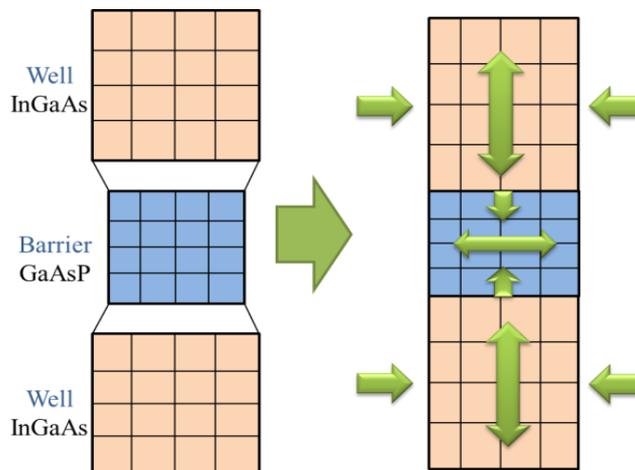


Fig. 2-16 格子不整合による歪の影響概略

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、Fig. 2-16 のように、GaAs よりも格子定数の小さな GaAsP では引張歪、格子定数の大きな InGaAs は圧縮歪を受ける。InGaAsP 系の材料は 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 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、

$$\sigma_i = \sum_j c_{ij} \varepsilon_j \quad (2-190)$$

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、格子定数による歪は成長方向を z 方向として、

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_{sub} - a_{epi}}{a_{epi}} = \varepsilon, \quad \varepsilon_{zz} = 0, \quad \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0 \quad (2-191)$$

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は働かず、剪断応力もないため、2 軸性応力は、

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma, \quad \sigma_{zz} = 0, \quad \sigma_{xy} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0 \quad (2-192)$$

である。このとき、閃亜鉛鉱構造(Zinc-Blend)の結晶における弾性スティフネステンソルは、

$$\begin{bmatrix} \sigma \\ \sigma \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon \\ \varepsilon \\ \varepsilon_{zz} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2-193)$$

となる。これを解くによって成長方向の歪 ε_{zz} は、

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{2c_{12}}{c_{11}} \varepsilon \quad (2-194)$$

となることが分かる。価電子帯および伝導帯は歪によって変化する。まず、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。その量は価電子帯と伝導帯の静水圧変形ポテンシャルの和を A とし、

$$\Delta E_{hy} = -A(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) = -2A \frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \Delta a \quad (2-195)$$

となる。ここで、 Δa は GaAs との格子定数差の比率である。次に、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。その量は軸性の変形ポテンシャルを B とし、

$$\Delta E_{sh} = -B(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} - 2\varepsilon_{zz}) = -2B \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \Delta a \quad (2-196)$$

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

$$E_{e-hh} = E_g - \Delta E_{hy} + \frac{1}{2} \Delta E_{sh} = E_g + 2A \frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \Delta a - B \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \Delta a \quad (2-197)$$

$$E_{e-lh} = E_g - \Delta E_{hy} - \frac{1}{2} \Delta E_{sh} = E_g + 2A \frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \Delta a + B \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \Delta a \quad (2-198)$$

$$\Delta E_{hy} = -2A \frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \Delta a \quad (2-199)$$

$$\Delta E_{sh} = -2B \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \Delta a \quad (2-200)$$

となる。ここで、 ΔE_{hy} は体積変形歪、 ΔE_{sh} は軸性の変形歪である。したがって、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小さくなるのに対し、引っ張り歪の場合には軽い正孔のバンドギャップが小さくなる。これを模式的に表したものを Fig. 2-17 に示している [37]。

なお、 $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ はおよそ $y = 0.45$ を境に直接遷移型からと間接遷移型のバンドへ変化し、X 点が伝導帯のエネルギーの最小値となる。よって、 $y = 1$ の GaP のバンドギャップは 2.26 eV(X) であり、 $E_g(\Gamma)$ における $y = 1$ の値 (2.75 eV) に比べるとかなり小さい。しかし、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ は全混晶組成に渡って直接遷移型であるため、井戸内の電子は Γ 点に存在し、電子の感じるポテンシャル障壁は GaAsP の Γ 点におけるポテンシャルの差に相当する。量子井戸内での離散化エネルギー準位の計算はこの前提のもとに行った。

格子定数 a は基本的に Vegard 則が成り立つ。すなわち、3 元混晶における物性値は、対応する 2 元混晶同士の物性値の線形近似で表される。歪と応力との比例係数である弾性ステイフネス係数 c_{11} 、 c_{12} 、 c_{44} も構造力学的な物理量であるから、同様に Vegard 則が成り立つと考えられる。変形ポテンシャル、有効質量は一般的には Vegard 則が適用できる保証はないが、ここでは簡単のため線形近似で求めている。また、歪がある場合は有効質量も変化する。厳密には Pikus-Bir Hamiltonian を考慮した $k \cdot p$ 摂動を解くことによって歪の効果を含んだ有効質量を求めなければならないが、ここでは簡単のため歪の効果を見捨てた値を採用している [2]。

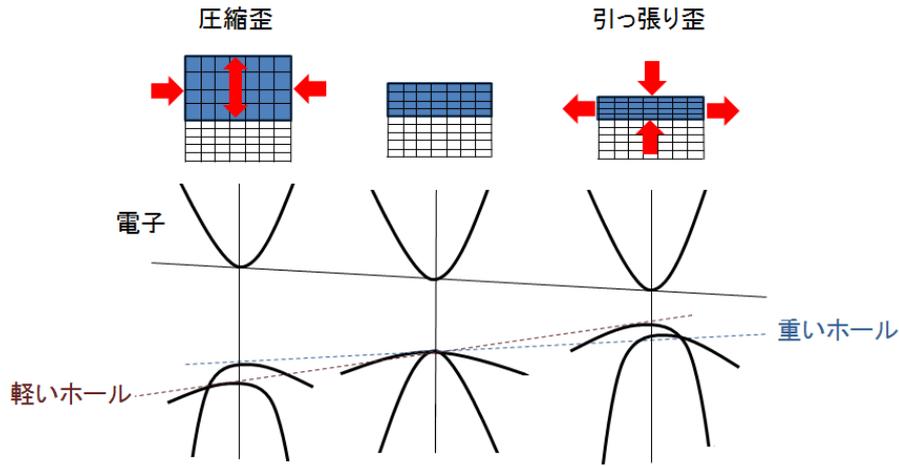


Fig. 2-17 歪の影響によるバンドスプリット

2.3.4 量子井戸内の光学遷移則

周波数 ω で偏光ベクトル \mathbf{e} を持つ光が入射した時、電子の遷移確率 W は Fermi 黄金則より次式となる。

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \cdot \Delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \cdot f(E_i) (1 - f(E_f)) \quad (2-201)$$

ただし、 $|i\rangle$ と $|f\rangle$ はそれぞれ電子遷移の始状態と終状態、 $f(E)$ は Fermi-Dirac 分布関数、 H' は電気二重極 (electric dipole) $\mathbf{p} \cdot \mathbf{e}$ のように変化する関数を持つ相互作用 Hamiltonian である。ここで、吸収された光強度が $I(x) = I(0)\exp\{-\alpha(\hbar\omega)x\}$ のように減衰する場合、吸収係数 $\alpha(\hbar\omega)$ は次のようになる。

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{A}{\omega} \sum_{i,f} |\langle f | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e} | i \rangle|^2 \cdot \Delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \cdot (f(E_i) - f(E_f)) \quad (2-202)$$

なぜならば、

$$\begin{aligned} & f(E_i) (1 - f(E_f)) - f(E_f) (1 - f(E_i)) \\ &= \frac{1}{1 + \exp(-(E_i - \xi)/kT)} \left\{ 1 - \frac{1}{1 + \exp(-(E_f - \xi)/kT)} \right\} \\ & \quad - \frac{1}{1 + \exp(-(E_f - \xi)/kT)} \left\{ 1 - \frac{1}{1 + \exp(-(E_i - \xi)/kT)} \right\} \\ &= \frac{1}{1 + \exp(-\frac{(E_i - \xi)}{kT})} \frac{1}{1 + \exp(-\frac{(E_f - \xi)}{kT})} \left\{ \exp\left(-\frac{(E_f - \xi)}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{(E_i - \xi)}{kT}\right) \right\} \\ &= f(E_i) - f(E_f) \end{aligned} \quad (2-203)$$

つまり、分布関数に対して式(2-181)が $(f(E_i) - f(E_f))$ に比例する。

したがって、 A は定数であるので、始状態 $|i\rangle$ と終状態 $|f\rangle$ が分かれば吸収係数を求めることができる。光強度が弱い時には、光吸収は価電子帯（占有された状態）から伝導帯（空の状態）への遷移が大きく寄与することになる。また、和についてはサブバンド間遷移や励起子遷移を含んでいる。

さて、量子井戸内では価電子帯、伝導帯それぞれの波動関数は、

$$\langle \mathbf{r} | i \rangle = \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) \cdot u_v(\mathbf{r}) \cdot F_h(z) \quad (2-204)$$

$$\langle \mathbf{r} | f \rangle = \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) \cdot u_c(\mathbf{r}) \cdot F_e(z) \quad (2-205)$$

である。 z 軸方向に形成された井戸に平行な x, y 成分方向では変動の少ない平面波が原子の周期に依存する関数で変調された Bloch 関数になっている。ここで、 $u_v(\mathbf{r})$ と $u_c(\mathbf{r})$ はそれぞれ価電子帯と伝導帯の原子軌道による格子の周期を持つ関数であり、 $F_h(z)$ と $F_e(z)$ はそれぞれ正孔と電子の z 方向の包絡関数である。これらを代入することによって光学遷移の行列要素は展開できて次のようになる。

$$\langle f | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e} | i \rangle = [\langle u_c | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e} | u_v \rangle \langle F_e | F_h \rangle + \langle u_c | u_v \rangle \langle F_e | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e} | F_h \rangle] \cdot \delta(\mathbf{k}_{\parallel,e} - \mathbf{k}_{\parallel,h}) \quad (2-206)$$

これが直接的に光学遷移に対する選択則を与える。面内の波数に対する運動量の保存は、バルク半導体の場合と同じように右辺最後のデルタ関数によって保証される。III-V 族化合物である GaAs 系半導体は sp^3 混成軌道を形成しているため、伝導帯は s 軌道、価電子帯は p 軌道となる。したがって、価電子帯から伝導帯への遷移は原子軌道による関数 $u_v(\mathbf{r})$ と $u_c(\mathbf{r})$ の直交性から右辺第二項はゼロとなり、行列要素は右辺第一項にある包絡関数によって決められる事になる。これは、量子井戸中の電子遷移は同じ偶奇性を持ったサブバンド間で起こることを示している（e1-hh1、e2-hh2 など）。さらに、電子遷移は、同じ偶奇性を持った異なる次数へのサブバンド間でも起こる（e3-hh1 など）が、関数の形が異なるため強度は弱い。

異なった荷電子帯からの遷移の相対強度については、バルクの光学行列要素 $\langle u_c | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e} | u_v \rangle$ から見積もる事ができ、それは偏光に強く依存する。もし偏光が量子井戸の面内にあれば（通常の測定配置）、次式のように重い正孔の遷移確率は、軽い正孔のそれよりも3倍大きくなる。

$$|\langle u_e | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e} | u_{hh} \rangle|^2 = 3 |\langle u_e | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e} | u_{lh} \rangle|^2 \quad (2-207)$$

なお、これは偏光が x, y 方向にあるときの結果であり、偏光が z 軸に平行な場合には、重い正孔からのバンド遷移は禁制遷移になる。

イントラバンド遷移（伝導体中のサブバンド間遷移など）については、更に違った選択則が適用される。この場合、同じバンド内遷移であるため式(2-206)右辺第一項はゼロとなるが、第二項の原子関数に由来する行列要素は残る。光は電場が z 方向を向いた成分を持たなければならないので、

$$\langle f | \mathbf{p}_z \cdot \mathbf{e} | i \rangle = -i\hbar \int \phi_f^*(z) \frac{d}{dz} \phi_i(z) dz \quad (2-208)$$

量子井戸の持つ対称性から、井戸内の波動関数は、 z に関して偶か奇のいずれかである。微分は波動関数のパリティ（偶奇性）を変えるので、この行列要素は一方の状態が偶で、もう一方の状態が奇の場合だけ有限の値を持つ（ゼロでなくなる）。つまり、これがサブバンド間遷移における光吸収の選択則であり、異なる偶奇性をもつサブバンド間遷移が許される（ $e2-e1$ 、 $e4-e1$ など）。ただし、ここでは偏光の向きは面に垂直な z 軸の方向にある必要がある。従って、電場が x 方向または y 方向に偏極し、井戸層に垂直に光を伝搬させる場合にはこの吸収は起こらない。

ここで、 $0 < z < a$ の無限に深い井戸における $n = 1$ から $n = 2$ への遷移に関する振動子強度を計算する。次の行列要素が必要である。

$$\langle 2|\mathbf{p}_z \cdot \mathbf{e}|1\rangle = -i\hbar \int \sin \frac{2\pi z}{a} \left(\frac{d}{dz} \sin \frac{\pi z}{a} \right) dz = -\frac{8i\hbar}{3a} \quad (2-209)$$

あるいは、

$$\langle 2|z|1\rangle = -\frac{16a}{9\pi^2} \quad (2-210)$$

を代わりに用いてもよい。ふつうはこの「双極子行列要素（dipole matrix element）」が使われる。これは井戸層の厚さに依存し、厚いほど大きな値を持つ。双極子の「大きさ」を光の吸収の強さに対応させるように意図すると、振動子の強さは

$$f_{21} = \frac{2m}{\hbar^2} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) |\langle 2|z|1\rangle|^2 = \frac{256}{27\pi^2} \approx 0.96 \quad (2-211)$$

となり、これを式(2-206)より簡単になるように導いた次式の

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi e^2}{2mL} \sum_{\substack{l,f \\ f \neq i}} \delta(\omega - \omega_{fi}) \cdot f_{fi} (n_i - n_f) \quad (2-212)$$

に代入すると実導電率 σ_1 が得られる。振動子強度は a に依存せず、井戸を厚くしても増加しない。しかし、この遷移の振動子強度は0.96で、振動子強度に関する有名な次式の Thomas-Reiche-Kuhn の f 和則のほとんどの割合を占めている。

$$\sum_{f, f \neq i} f_{fi} = 1 \quad (2-213)$$

つまり、状態1からの他の遷移は極めて低いことから、この遷移が非常に強いものであることが見て取れる。したがって、量子井戸では最低の遷移が最も効果的に光を吸収するものと期待される。現実には、フォノンによる電子散乱や井戸外への電子の逃避などの障害要因がたくさんあり、これらを考慮する必要がある。完全な理論的検討のためには、励起子の問題も無視できない [34][38]。

2.3.5 光学遷移エネルギーの算出法

前節より量子井戸内での光学遷移に関する選択則を説明した。これより、電子がフォトンを受取りサブバンド間遷移する場合、準位が同じものの遷移 (e1-hh1、e2-lh2 など) がほとんどの割合を占めることが明らかとなった。よって、本研究では量子井戸の光学遷移エネルギーはこれを考慮して算出する。

量子井戸の実効的なバンドギャップ E_g 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 E_{e1} と、価電子帯における重い正孔の量子閉じ込め準位 E_{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光学遷移エネルギーにも同じことがいえる。次の方程式はそれぞれ光学遷移エネルギーを示している。

$$E_{e1-hh1} = E_g^w + E_{e1} + E_{hh1} \quad (2-214)$$

$$E_{e1-lh1} = E_g^w + E_{e1} + E_{lh1} \quad (2-215)$$

$$E_{e2-hh2} = E_g^w + E_{e2} + E_{hh2} \quad (2-216)$$

$$E_{e2-lh2} = E_g^w + E_{e2} + E_{lh2} \quad (2-217)$$

歪を考慮したバンドギャップが求まれば、これらの式を用いて、本実験で用いた試料のサブバンド間遷移エネルギーを算出できる。

上記に示した算出法で歪を考慮した光学遷移エネルギーの算出を行った。その際使用した各パラメーターを Table 2-1 に示す [17]。さらに、Fig. 2-18 に一般的な量子井戸のバンドダイアグラムと光学遷移エネルギーの説明図を示す。同図の光学遷移エネルギーの中で最少となる e1-hh1 が量子井戸の実効的なバンドギャップに対応する。

Table 2-1 光学遷移エネルギーの算出に使用したパラメーター [17]

パラメーター		In _x Ga _{1-x} As	GaAs _{1-y} P _y
格子定数	a	$5.653(1-x) + 6.058x$	$5.653(1-y) + 6.058y$
電子の有効質量	m_e^*	$0.067(1-x) + 0.023x$	$0.067(1-y) + 0.17y$
重い正孔の有効質量	m_{hh}^*	$0.50(1-x) + 0.41x$	$0.50(1-y) + 0.86y$
軽い正孔の有効質量	m_{lh}^*	$0.082(1-x) + 0.025x$	$0.082(1-y) + 0.14y$
弾性スティフネス係数	c_{11}	$12.21(1-x) + 8.33x$	$12.21(1-y) + 14.05y$
	c_{12}	$5.66(1-x) + 4.53x$	$5.66(1-y) + 6.20y$
静水圧変形ポテンシャル (伝導帯)	A_c	$-7.17 + 2.09x$	$-7.17 - 1.03y$
静水圧変形ポテンシャル (価電子帯)	A_v	$-1.16 + 0.16x$	$-1.16 - 0.54y$
軸性変形ポテンシャル	B	$-2(1-x) - 1.8x$	$-2 + 0.4y$
GaAs との格子定数差の比率	Δa	$-\frac{0.405x}{5.653 + 0.405x}$	$\frac{0.202y}{5.653 - 0.202y}$

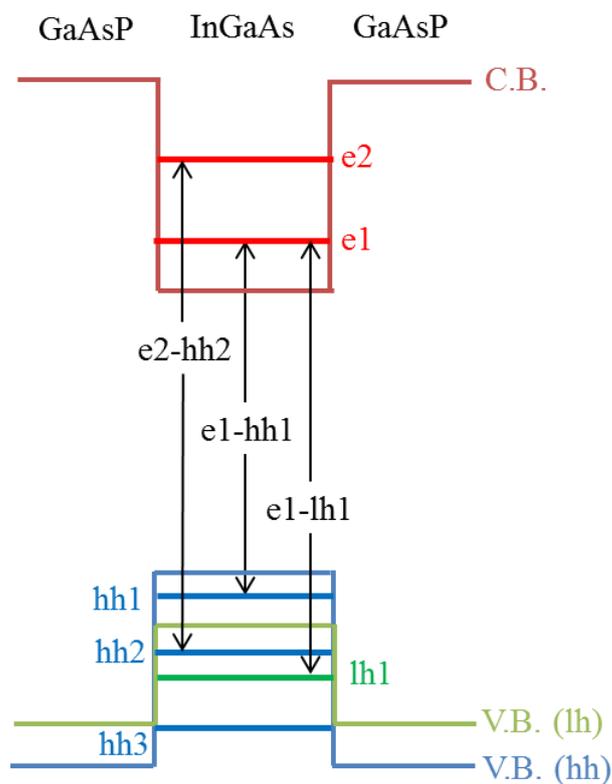


Fig. 2-18 一般的な量子井戸のバンドダイアグラムと光学遷移エネルギーの説明図

第3章 実験原理・実験方法

3.1 有機金属気相成長 (MOVPE) 法

本研究では、有機金属気相成長 (MOVPE) 法を用いて結晶成長を行った。MOVPE は有機金属の気体原料を高温のリアクターに導入し、化学反応によって基板上に薄膜結晶を成長する方法である。キャリアガスによってリアクター内に導入された原料は、基盤と気相主流の濃度差を駆動力に拡散していく。基板表面から気相主流にかけて流速が変化する領域を境界層と呼び、この中を拡散する途中で、原料分子は化学反応によって分解される。分解で生成したラジカルが基板表面に吸着、表面拡散、脱離を繰り返す中で、原子が結晶内に取り込まれることによって結晶が成長する。取り込まれなかった原料は気相主流に戻り、廃棄される。

Fig. 3-1 に本研究で用いた MOVPE 装置 (AIX200/4, AIXTRON) の概略を示す。有機金属原料はバブラーと呼ばれるステンレス製の密閉容器に入っており、キャリアガスとして高純度の水素を導入してバブリングすることで、飽和蒸気圧分の気体原料を取り出す。原料の飽和蒸気圧は温度によって変化し、アントワンの式、

$$\log_{10} P_{sat} [\text{Torr}] = A - \frac{B}{T[\text{K}]} \quad (3-1)$$

によって決定される。ただし、A, B はアントワン定数と呼ばれる。

本研究で用いた MOVPE 装置では、III 族原料としてトリメチルガリウム (TMGa: $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$)、トリメチルインジウム (TMIn: $(\text{CH}_3)_3\text{In}$)、トリメチルアルミニウム (TMAI: $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$)、V 族原料としてターシャリーブチルアルシン (TBAs: $(\text{CH}_3)_3\text{CA}_s\text{H}_2$)、ターシャリーブチルホスフィン (TBP: $(\text{CH}_3)_3\text{CPH}_2$)、p 型ドーパントとしてジメチルジンク (DMZn: $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$)、n 型ドーパントとして硫化水素 (H_2S) を用いている。ただし、硫化水素は常温・大気圧で気体のため、バブラーではなくボンベからの直接導入となる。Table 3-1 に上記のバブラーのアントワン定数、融点・沸点および本装置における運用温度を示す。

バブラーから出た原料ガスは、さらに水素で希釈された後、所望の流量のみを抽出し、エアバルブによってリアクター内に導入するか (Run Line) 廃棄ラインに捨てるか (Vent Line) を切り替える。リアクター内のガス総流量が変動すると、流れの乱れが起こり結晶成長に影響が出るため、このガス切り替えの際にはダミー水素の ON/OFF によって総流量が一定になるように制御する。これは多重量子井戸のように短い期間でガススイッチングを頻繁に行う成長において特に重要である。また、Run/Vent の切り替え時に両ラインの差圧が大きいと流れが乱れるため、差圧制御も重要である。

MOVPE 法のほかにも、III-V 族化合物半導体の結晶成長法には液相エピタキシャル成長法（LPE: Liquid Phase Epitaxy）といった手法があるが、MOVPE は大型の反応炉を用いて複数の基板上に同時に結晶成長を行えるため、特に量産に向いている方法である。

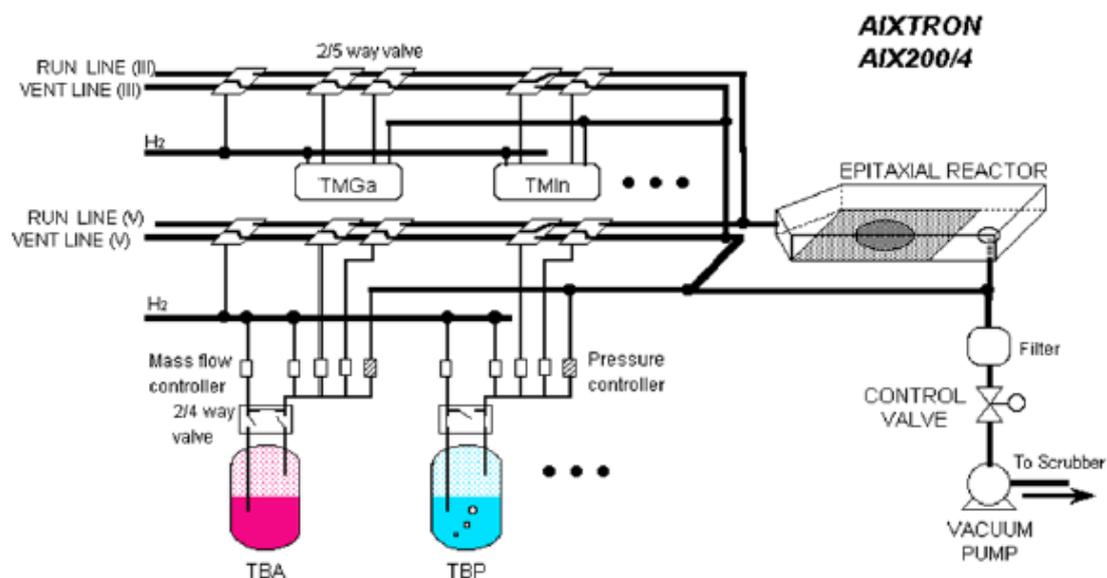


Fig. 3-1 本研究で用いた MOVPE 装置（AIX200/4, AIXTRON）概略

Table 3-1 各種有機金属原料の特性と運用温度 ($T_{bubbler}$)

Source	A	B	T_M [°C]	T_B [°C]	$T_{bubbler}$ [°C]
TMGa	8.07	1703	-15.8	55.8	0.0
TMIIn	10.52	3014	88.4	133.8	17.0
TMAI	8.22	2135	15.4	127	17.0
TBAs	7.24	1509	-1	69	17.0
TBP	7.59	1539	4	56.1	17.0
DMZn	7.80	1560	-42	46	-10.0

3.2 反射率その場観察 (In-Situ Reflectance Monitoring)

結晶成長中の反射率 (DC/AC) その場測定は、MOVPE において結晶の品質をリアルタイムで監視する分析手法として広く用いられる。通常基板を回転させながら成長を行うが、この時反射率の直流成分 (DC) は平均の反射率 r を表し、交流成分 (AC) Δr は試料表面上の方向による反射率の違い、すなわち反射率異方性 (RA: Reflectance Anisotropy) を表す。RA は r と Δr を用いて

$$RA = \frac{\Delta r}{r} = 2 \frac{r_x - r_y}{r_x + r_y} \quad (3-2)$$

と定義される。ここで、 r_x と r_y は基板の面方位に対してお互いに直行する複素反射率を表す (例えば、(001)面基板上の $r[110]$ と $r[1-10]$ を指す)。

RA は表面に極近傍の結晶状態のみに非常に敏感であるため、成長中の表面モフォロジー解析の良い評価指標であり、一般的には表面再構成や原子層成長の検知に使われることが多い。MQW 成長中の RA は井戸層と障壁層に対応して周期的に変化し、結晶成長に特に問題がなければ同じ信号形状を繰り返すため、MQW 成長における異常検知としても用いられる。

本研究での反射率その場測定は、Fig. 3-2 のような測定装置 (EpiR-MTT, Laytec) を用いて行った。Xe ランプからの光が偏光子を通った直後に試料にフォーカスされ、試料で反射された光は直上の anti-wobble mirror で反射され、入射時と同じ航路をたどって戻る。ユニットに戻った光は光弾性変調器、アナライザ、モノクロメーターを通り、選択された波長成分のみが検出される。また、反射率の AC 成分の周期から基板の回転速度を割り出し、その周期間隔でデータを取得する (回転速度は AC 反射率の周波数の半分の速度)。

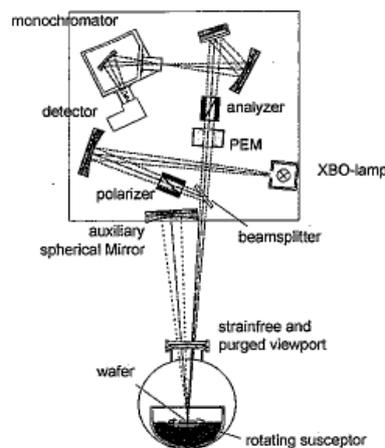


Fig. 3-2 反射率その場観察の測定系 (EpiR-MTT, Laytec)

3.3 微分干渉顕微鏡

微分干渉顕微鏡はノーマルスキー微分干渉顕微鏡とも呼ばれ、観察試料の中のある決まった方向へわずかな距離（分解能以下）離れた2点間の屈折率の差を、コントラストの差として観察できるようになっている。Fig. 3-3 に微分干渉顕微鏡の原理の概略図を示す。光源からの光をまず偏光板（ポラライザ）を通して偏光する。次に、ウォラストンプリズムと呼ばれる特殊な光学素子を通過させる。この素子はある決まった振動面の光を2つの直行する光に分けるだけでなく、それらが水平方向へわずかにずれた偏光を作り出すことができる（Fig. 3-3 の A, B の光路）。Fig. 3-3 のように光路 A より光路 B の方が試料の厚い部分を通過する場合、光路 B の光は試料の厚みの分だけ位相が遅れた光となる（ただし、試料内のどの場所においても屈折率は同じとする）。対物レンズ後のノーマルスキープリズムによって、2つの光路の光を再合流させて重ね合うようにする。すなわち、位相差をコントラストへと変換することができる。背景の照明光を偏光板（アナライザ）によって取り除くと、A、B の2つの光の間で強め合ったり弱めあったりする様子を観察像の上で見ることができる。

A、B の2つの光路の水平方向のずれは、光学顕微鏡の分解能よりも小さくなるように設計されている。また、設計上コンデンサレンズ、対物レンズの分解能を最大限上げて使用できるため、光学顕微鏡の分解能の限界まで解像度を上げることができる。さらに、普通の明視野照明や位相差顕微鏡と比べて光学的な切片効果も非常に優れているという特長がある。しかし、光源の光を100%使用するのではなく、一部を偏光として使用するので、観察像が暗いこと、観察するものに一方向へ影が付いて見えること（A、B の2つの光路のずれの方向へ）が欠点である。繊維状のものなどは方向によって見え方が大きく異なるので、見えているからといってそのままの形状であるとは限らないことに注意する必要がある。

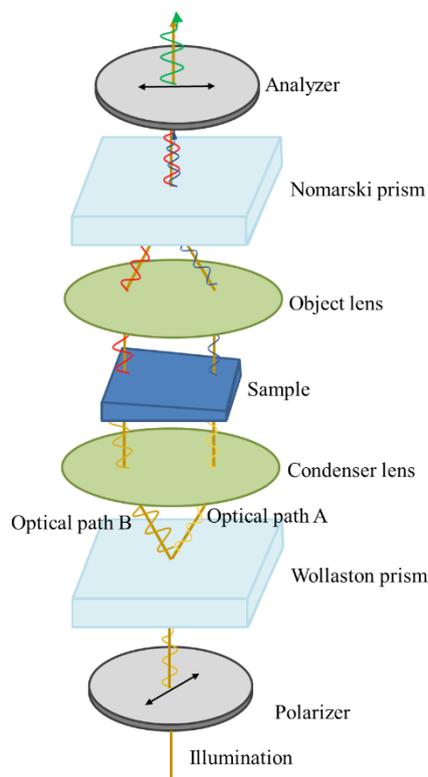


Fig. 3-3 微分干渉顕微鏡の原理図

3.4 X線回折法 (XRD: X-ray Diffraction)

X線回折法 (XRD) は、X線を試料に角度を変えながら照射し、その回折光の強度から試料の結晶構造を解析できる手法である。

X線を物質に照射すると、その一部はエネルギーを減じて散乱 (コンプトン散乱) し、ほかの一部はエネルギーを減ずることなく散乱 (レイリー散乱) する。さらに他の一部は物質の構成元素の固有 X線を発生させる。レイリー散乱は物質が結晶性のときは互いに干渉しあって回折 X線として観測される。結晶に照射される X線の波長 λ と (hkl)結晶面間隔 d_{hkl} と反射して回折 X線を生ずる角度 θ の間にはブラッグ条件と呼ばれる関係が成立する。

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3-3)$$

ここで n は回折の次数と呼ばれ、正の整数である。結晶による X線の回折は、ブラッグ条件を満たしているときにはいつも起こる。

この原理を用いて、試料表面に入射角を変えながら X線を当て、試料によって回折する X線の強度を計測することで、試料の結晶構造を推測することができる。この計測は Fig.

3-4 に示したディフракトメーターと呼ばれる装置で行われる。この装置は独立に回転する2つの回転軸を持っている。

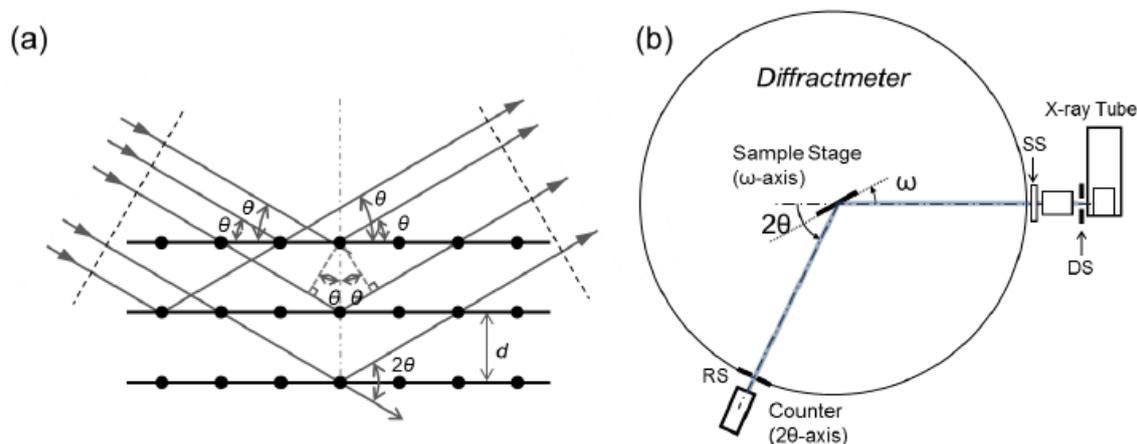


Fig. 3-4 (a)ブラッグの法則、(b)ディフラクトメーターの概略図

X線源としてはCu管球が一般的に広く用いられている。X線発生装置をFig. 3-5に示す。真空中でフィラメントを加熱して得られる熱電子を高い電圧で加速して陽極(ターゲット)のCuに衝突させると、Cuの1s軌道(K殻)の電子を弾き飛ばし、外殻の軌道(L殻、M殻)から電子が遷移するときに、軌道エネルギー差に相当する特性X線が発生する。その際には電子の運動エネルギーの大部分が熱に変換され、X線に変わるのわずかに0.1%程度である。X線回折にはCu-K α 線が用いられることが多い。

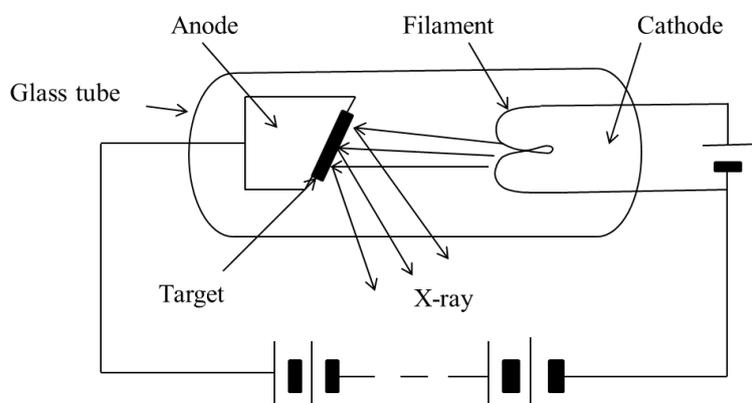


Fig. 3-5 X線発生装置の概略図

X線管球から放射されたX線は、発散スリット(DS)によって水平方向の分散を制御し、モノクロメーターに入る。モノクロメーターではX線を単結晶や放射面ミラーで反射させることで、単色化(波長のばらつきを抑える)と平行化を行う。その後、X線はソーラスリット(SS)で垂直方向の分散を制御し、試料に入射され、その回折X線の強度カウンターで測定する。カウンターの前面に受光スリット(RS)を挿入することで測定分解能を向上することができる。

ω 軸には試料がセットされた平行状の試料ホルダーが、 2θ 軸には回折X線の強度測定用のカウンターが取り付けられており、X線ビームと試料台のなす角を ω 、X線ビームとディテクターとのなす角は常に同じ角度を保つようにスキャンすることができる。この測定法を ω - 2θ ロックンカーブ測定と呼び、エピタキシャル成長後の試料の基盤面方位における結晶性調査によく使われる。

試料の表面が試料台と完全に平行であり、さらに結晶面がそれに水平である場合は、回折X線が強め合うときに $\omega = \theta$ となる。しかし、一般には試料設置の際の誤差に起因して、 ω と θ の間にオフセットが生じる。したがって、測定の際には 2θ 軸を固定して ω 軸のみを回転させる ω スキャンや ω 軸を固定して 2θ 軸のみを回転させる 2θ スキャンを行い、観ている結晶面からの回折X線強度が最大になる点を探索してからロックンカーブ測定を行う。

また、式(3-3)のブラッグの条件は、逆格子ベクトル \vec{H} を用いて

$$\vec{H} = \frac{\vec{s}_0 - \vec{s}}{\lambda} \quad (\vec{s}_0: \text{入射単位ベクトル}, \vec{s}: \text{回折単位ベクトル}) \quad (3-4)$$

すなわち、「逆格子ベクトル \vec{H} がX線の散乱ベクトルに等しい時に強め合う」と同義であり、試料に対して入射角と回折角を変化させながら回折強度をマッピングすれば「逆格子マップ」が作成できる。これより単結晶基板やエピタキシャル薄膜の結晶性・格子定数・歪などに関する情報を取得することができる。

X線回折では原子層レベルの結晶面に限らず、周期的な構造を持つ試料であれば強い回折ピークが得られる。エピタキシャル成長させた多重量子井戸構造を含む試料を用いて 2θ - ω ロックンカーブ測定を行った場合、基板の結晶面に相当するピークの周りに井戸層と障壁層からなる超格子構造に由来する周期的に並んだフリンジピークが観測される。隣接したフリンジピークの角度差を $\Delta\theta$ 、基板の面方位に対応するブラッグ角を θ_B 、X線の波長を λ とすると、井戸層と障壁層を合わせた量子井戸1周期分の膜厚 L は

$$L = \frac{\lambda}{2\Delta\theta \cdot \cos\theta_B} \quad (3-5)$$

で表される。フリンジピークの間隔からは井戸層と障壁層の膜厚和しか分からないが、Fig. 3-6のように各角度に現れるフリンジピークの相対強度やゼロ次ピークの位置、またフリンジ間の微細ピーク構造から、井戸層と障壁層のそれぞれの組成と膜厚をフィッティングにより決定することができる。

ちなみに、井戸層と障壁層の間に中間層を挿入した階段型ポテンシャル構造においては、

式(3-5)の L は井戸層と障壁層と 2 倍の中間層を合わせた膜厚ということになり、当然フィッティングにより得られる情報も中間層の組成と膜厚を含んだものになる。

3.5 フーリエ変換赤外分光法

本研究で用いたフーリエ変換赤外分光法 (FTIR: Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy) の測定系は Fig. 3-6 に示すように光源 (ハロゲンランプ)、マイケルソン干渉計、検出器から構成される。ハロゲンランプは様々な波長の光が混在した白色光源であり、白色光をマイケルソン干渉計を通じて試料に照射する。干渉計の稼働ミラーを一定の速度で振動させることにより、白色光を構成するそれぞれの波長の光は固有の振動数を持って強め合ったり、弱め合ったりを繰り返し、それらが重ね合わさった状態で試料に照射される。透過光は検出器で検知され、その信号は AD 変換器でデジタル信号に変換される。透過光を構成する各波長の光強度も当然波長に固有の振動数の交流成分を持つことから、得られたデジタル信号をフーリエ変換することで各波長の光に対する透過率 T が算出できる。

検出器としては、焦電型検知器の TGS (硫酸トリグリシン) や半導体型の MCT (HgCdTe) などがあるが、本研究では序論で述べたように、MQW の吸収端として 1.15 eV (1078 nm) を目標としているので InGaAs 検知器を用いる。

FTIR は通常、中赤外領域で使用され、分子の振動・回転準位の励起に起因する光吸収を測定することに用いられることが多いが、本研究では MQW における吸光度測定に使用した。

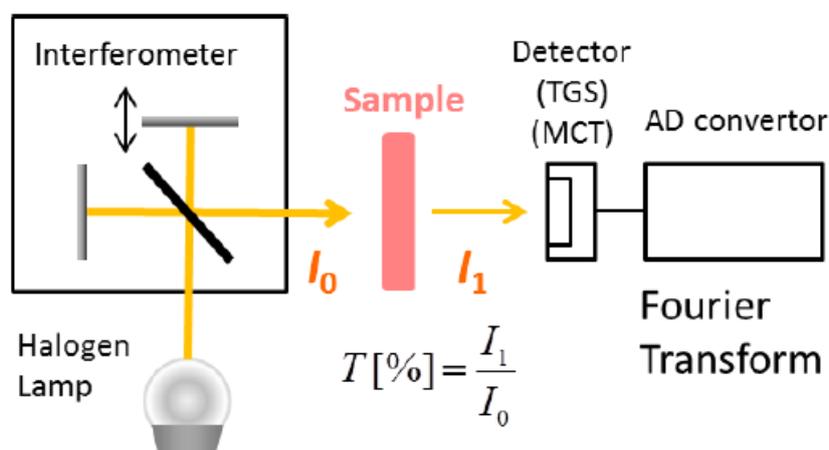


Fig. 3-6 本研究で用いた FTIR の測定系

3.6 PL 法

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。

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 6)。

- (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) 自由電子-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、発光エネルギーはバンドギャップと一致する。(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。DAP 再結合の発光エネルギーはドナーとアクセプターの結合距離に依存するため、非対称なピークとなる。

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やバンドギャップに関する情報を得ることができる。

3.7 圧電素子光熱変換 (PPT) 分光法

3.7.1 PPT 法の原理

本研究で用いた圧電素子光熱変換 (Piezoelectric Photo-Thermal : PPT) 分光法の信号発生原理と測定系を Fig. 3-7 に示す。試料に断続光が入射したとき、キャリアの光励起によって、試料内に電子と正孔が発生する。この時、 E_g 以上の光が入射したときは、熱エネルギー損失や、価電子帯の正孔と非輻射再結合が発生する。それにより、フォノンが発生し、熱波および熱弾性波として試料内を伝搬する。それを試料裏面に付けた PZT により検出することにより PPT 信号を得る。それに加えて、Jackson と Amer によって提案された理論³⁻¹⁾を導入する。今後、これを J-A モデルと呼ぶ。Fig. 3-8 に J-A モデルの基本理念を示す。試料に励起光が照射された時、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。吸収が小さい時、照射部分の中央近傍は、試料表面および裏面において一様に膨張する (Fig. 3-8(a))。吸収が大きい時、励起子は試料表面でのみ吸収され、試料表面のみが膨張し、歪を生じさせる (Fig. 3-8(b))。この試料の膨張および歪も PZT によって検出する。また、PPT 法では検出光の断続周波数を変化させることで発生する熱の拡散長を制御できるため、PPT 信号の発生源を分析することが可能である。断続周波数を変化させることで、熱の拡散長 μ を変化させることができ、

$$\mu = \left(\frac{\kappa}{\rho C \pi f} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-6)$$

と表される³⁻²⁾。ここで κ は熱伝導度、 ρ は密度、 C は比熱、 f は断続周波数である。Table 3-2 に GaAs 熱拡散長のパラメーターを、Fig. 3-9 に GaAs の熱拡散長の周波数依存性を示す。これより、周波数が高くなるほど熱拡散長が短くなることが分かる。このことから、励起光の断続周波数を変化させることによって、熱拡散長の試料深さ方向の距離を制御でき、熱の発生減の深さ方向を解析することが出来る。

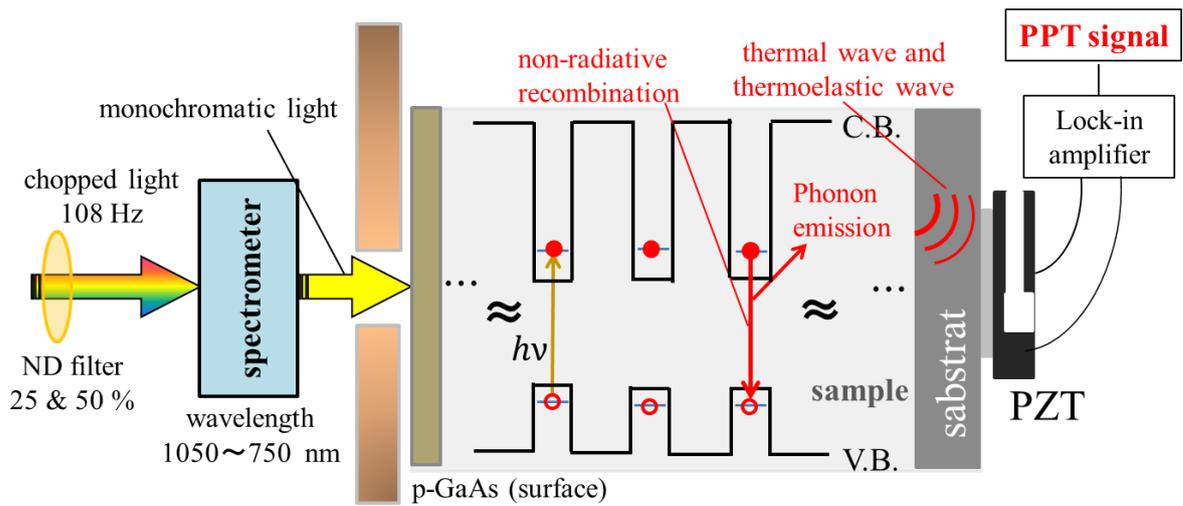


Fig. 3-7 PPT 測定法の概略図

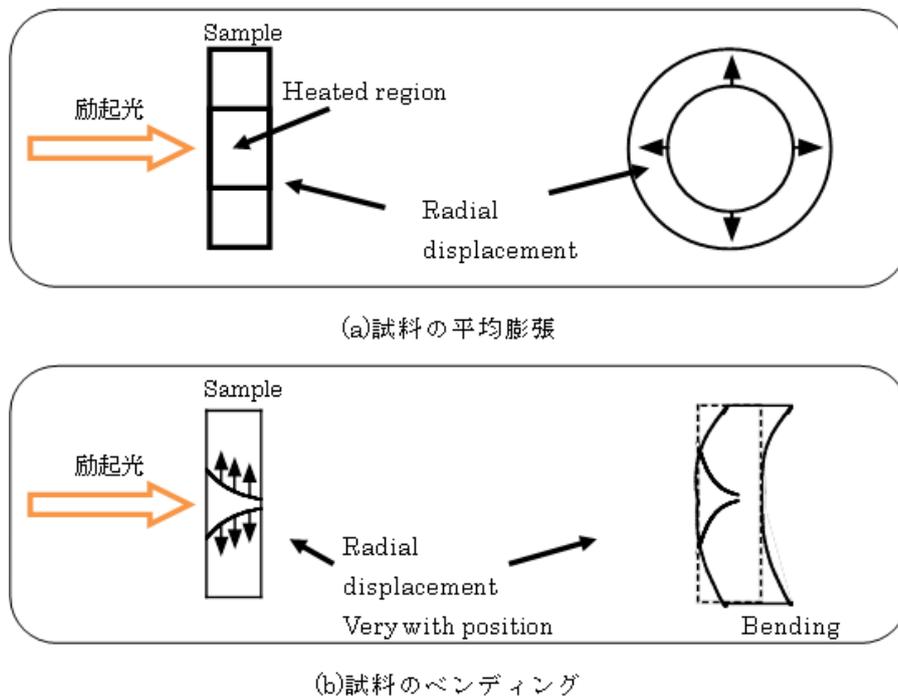


Fig. 3-8 J-A モデルの基本理念

Table 3-2 熱拡散長のパラメータ³⁻³⁾

熱伝導度 κ (W/m/K)	46
密度 ρ (kg/m ³)	5320
比熱 C (J/kg/K)	350

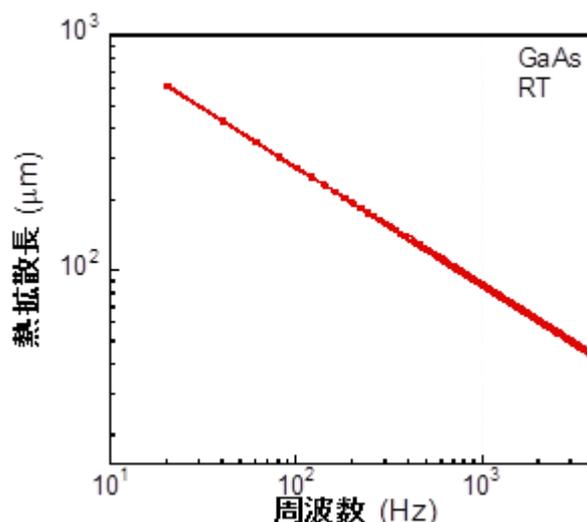


Fig. 3-9 GaAs 熱拡散長

3.7.2 一定光量での測定

本研究の照射光には一定光量の光を用いた。前節で述べた PPT 測定は分光した光を試料に照射して信号を検出する。測定にはハロゲンランプやキセノンランプなどの光源を用いるが、これらの光源には光強度に波長依存性があり (Fig. 3-10: blank スペクトル)、光を直接試料に当てると光源の光強度の違いから検出される信号に影響がある。そのため、検出される信号が、試料固有の信号であるか、光源起因の信号であるかを区別することが難しい。従来の方法では、始めに光源の光強度スペクトルを測定し、PPT 測定で検出された信号を測定した光強度スペクトルで割ることで、検出された PPT 信号から光源の波長依存性による影響を取り除くという処理を行ってきた。しかし、広い波長範囲では光強度が大きく異なるため、前に述べたような単純な処理では光源の影響を取り除くことは困難である。

そこで解決策として、試料に照射する光強度を全波長で一定にする (一定光量)、つまり波長依存性のない光を照射することが挙げられる。一定光量測定とは、波長依存性のある光に減光 (ND) フィルターを用いて光強度を調節し、照射光の強度を測定波長で一定する方法である。この測定法は、前に述べたような処理を必要とせずに光源の波長依存性を除くことができるため、試料起因の信号を直接検出することが可能である。よって、より信頼性の高い PPT スペクトルを取得することができる。

一定光量を照射する装置 (SMK-250) は、波長依存性のない一定光量 (Fig. 3-11: 一定光量スペクトル) の単色光を試料に照射することができる。この装置に、PPT 測定に必要な外部装置 (クライオスタット等) の設置を行い、照射光量が一定になっていることを確認した。

また、この装置を用いて断続周波数を変化させた PPT 測定を行なうため、外部チョッパーを設置した。

装置 (SMK-250) 内部に設置されているチョッパーの周波数領域は 1~100 Hz であり、高周波数での測定が不可能である。そこで、外部にチョッパーを設置することにより高周波数での測定を行なえるように構築を行なった。チョッピングが可能な領域は、inner (4Hz~400 Hz)、outer (40Hz~4000 Hz) である。また、チョッパーの前面にマスクを設置し、照射光の面積を絞って試料に光を照射することで、光を十分にチョッピングすることができた。この装置を用いて一定光量で 40 Hz~4000 Hz までの断続周波数変化 PPT 測定を行なうことが可能となった。

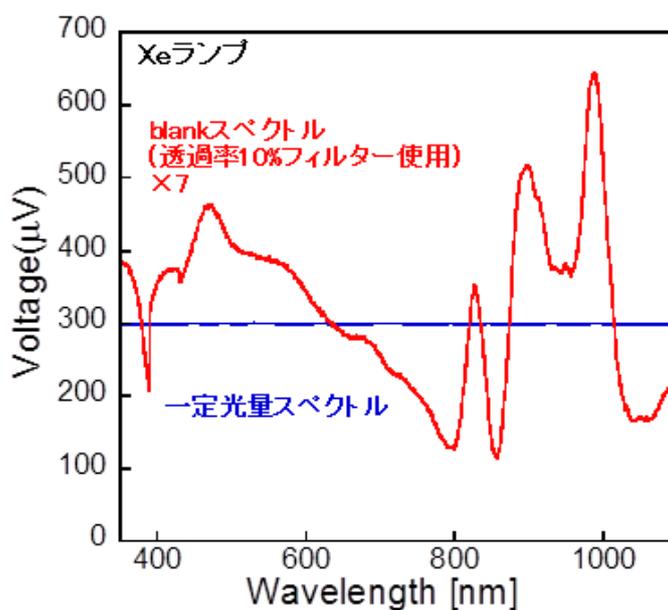


Fig. 3-10 一定光量スペクトルと blank スペクトル

3.7.3 PPT 測定方法

Fig. 3-11 に PZT 検出器とサンプルの配置図を示す。PPT 測定は以下の手順で行った。光源 (ハロゲンランプ) 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、分光器によって必要な波長に分光される。得られた単色光をクライオスタット内のコールドフィンガー上に固定された試料の表面に照射する。試料が断続光を吸収した結果、試料内にキャリアが発生し、発生した光励起キャリアの非発光再結合によるフォノン放出によって熱が発生する。この熱が試料内部を熱弾性波として伝搬し、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。この電気信号は、増幅された上で、ロックインアンプにより増幅し、S/N (Signal/Noise) 比の向上がなされ、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 (3-4)。検出光はエピ膜側から照射し、検出光波長 750~1050 nm の範囲で PPT スペクトルを取得した。測定は室温で行い、チョッパーの断続周波数は 108 Hz に設定した。PPT 実験手順とセットアップの詳細については既に報告している^{4-2,4-3})。Table 3-3 に測定条件をまとめる。

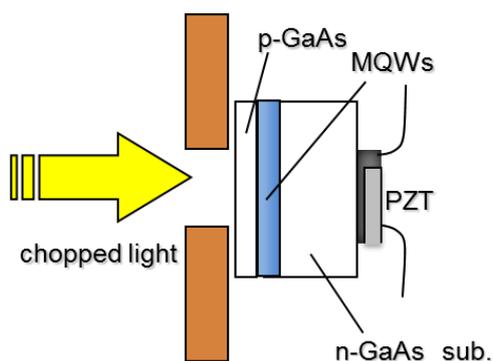


Fig. 3-11 PZT とサンプルの配置

Table 3-3 PPT 測定における測定条件

光源	ハロゲンランプ (12A/23V)
検出器	PZT
測定波長	1050~750 nm (1.18~1.77eV)
スリット	1.0-1.0 mm (集光レンズ、検出器側共に)
測定間隔	1 nm
測定回数	10 回
断続周波数	108 Hz
Grating	1200/750 L/nm

3.8 キャリア回収効率 (CCE)

キャリア回収効率 (Carrier Collection Efficiency : CCE) の定義は光電流として外部回路に取り出すことのできたキャリアの数を光照射によって p-n 接合内で励起されたキャリアの数で割ったものである。Fig. 3-12 のような光電流 $J_{illu}(\lambda, V)$ と暗電流 $J_{dark}(\lambda, V)$ が得られたとすると、光励起によって取り出された電流の増加 $\Delta J(\lambda, V)$ は以下の式で与えられる。

$$\Delta J(\lambda, V) = J_{illu}(\lambda, V) - J_{dark}(\lambda, V) \quad (3-7)$$

ここで、 $J_{illu}(\lambda, V)$ は波長 λ と順バイアス V での光照射下における電流密度、 $J_{dark}(\lambda, V)$ はダーク電流密度である。 $\Delta J(\lambda, V)$ が逆バイアスで $\Delta J_{sat}(\lambda, V)$ に飽和したとき、光励起したキャリアを100%回収できていると仮定すると、CCEは以下の式で計算することができる。

$$CCE(\lambda, V) = \frac{\Delta J(\lambda, V)}{\Delta J_{sat}(\lambda)} = \frac{QE(\lambda, V)}{QE_{sat}(\lambda)} \quad (3-8)$$

ここで、 $QE(\lambda, V)$ は逆バイアスで $QE_{sat}(\lambda)$ に飽和するときのバイアス依存の量子効率 (QE) スペクトルである。したがって、逆バイアスでの飽和スペクトルに規格化される [39]。

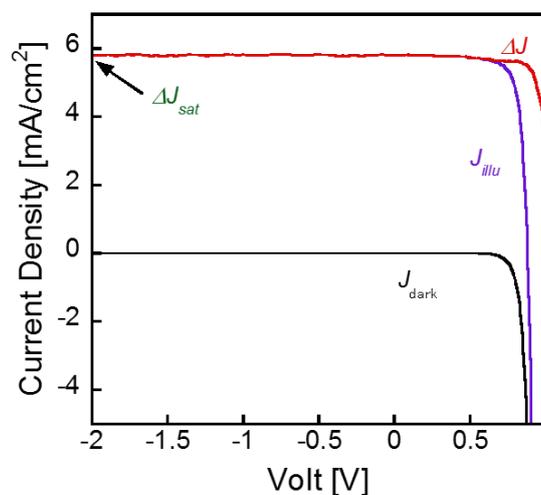


Fig. 3-12 キャリア回収効率 (CCE) の定義の説明図

第4章 中間層挿入における影響の調査

4.1 測定試料詳細

第4章の中間層挿入における影響の調査で用いた試料の詳細な構造を Fig. 4-1 に示す。試料は n-GaAs 基板に MOVPE 法で n-GaAs を 200 nm 積み、i-GaAs と InGaAs/GaAsP 量子井戸を合わせて 1 μm 成長させ、その上に p-GaAs を 200 nm 成長させ、さらに、p-InGaP 窓層、p-GaAs コンタクト層を成膜させた p-on-n 太陽電池構造の試料が 3 つある。量子井戸層の井戸層と障壁層の組成は、それぞれ $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}$ 、 $\text{GaAs}_{0.58}\text{P}_{0.42}$ であり、全て InGaAs/GaAsP 量子井戸構造を 20 層挿入した試料である。3 つの試料は、量子井戸層の井戸層として InGaAs を 5.1 nm、障壁層として GaAsP を 2.1 nm (障壁層の薄い試料)、7.8 nm (障壁層の厚い試料) の 2 つの試料と、同様の組成で井戸層 3.8 nm、障壁層 2.1 nm の間に中間層として GaAs を 3.1 nm 挿入した試料 (階段型ポテンシャル超格子構造試料)、そしてリファレンス試料として GaAs p-i-n 太陽電池構造の試料である。ただし、量子井戸層は膜側と基板側で終端は異なり、それぞれ障壁層、井戸層となっている。

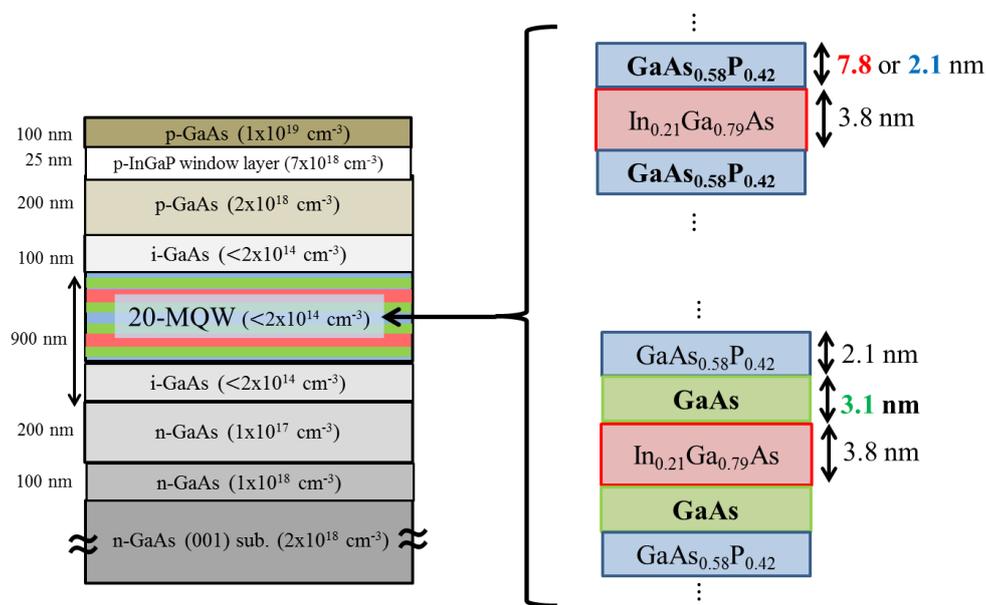


Fig. 4-1 障壁層の厚い試料 (7.8 nm)、薄い試料 (2.1 nm)、GaAs 中間層挿入試料の詳細構造

4.2 中間層挿入による CCE の向上

4.1 節で述べた3つの試料の CCE のバイアス依存性の結果を Fig. 4-2 に示す [27]。障壁層の厚い試料に比べて障壁層の薄い試料の CCE が向上している。Fig. 4-3(a)に障壁層の薄い試料のバンド構造を示す。障壁層が薄くなると、波動関数が染み出し、カップリングすることによって、エネルギー準位が幅を持つ。このエネルギー準位の広がりをミニバンドという。このミニバンド内をキャリアがトンネル効果によっても移動できるため CCE が向上したと考えられる [25]。

また、井戸層と障壁層の間に GaAs 中間層を挿入した Fig. 4-3(b)に示す階段型ポテンシャル超格子構造において CCE が向上することが報告されている [27]。これより階段型ポテンシャル超格子構造において障壁層の薄い試料と比べて効果的なトンネル輸送が起こっていると考えられる。つまり、どこかにミニバンドが発現していると考えられる。実際にバンド構造を考えると、中間層挿入により実効的な障壁の厚さが厚くなり、基底準位でのミニバンド形成は考えにくいいため、キャリアが感じる障壁層が薄い高位準位で現れそうである。したがって、キャリアは高位準位のミニバンドまで熱励起してトンネル輸送している（熱アシストトンネリング）と考えることができる。しかし、実際にこのようなキャリア輸送メカニズムかは調査する必要がある。そこで、中間層がキャリア輸送に与える影響を調査した。

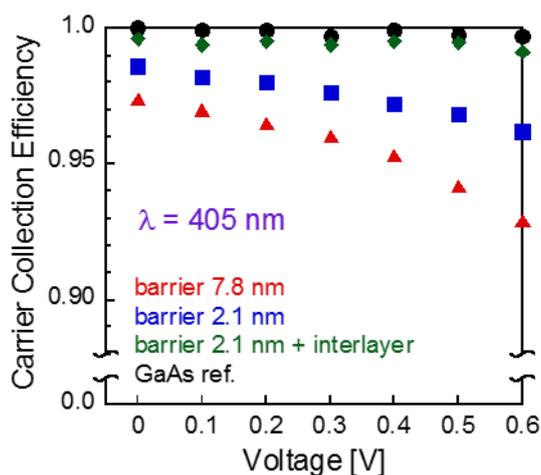


Fig. 4-2 障壁層の厚い試料 (7.8 nm)、薄い試料 (2.1 nm)、GaAs 中間層挿入試料における CCE のバイアス依存性 [27]

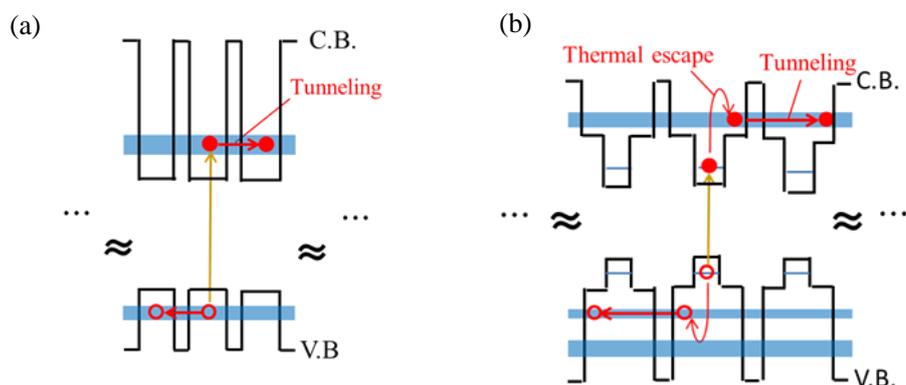


Fig. 4-3 (a)障壁層の薄い試料のバンド構造、(b)階段状超格子構造のバンド構造

4.3 中間層挿入による正孔輸送の向上

Fig. 4-4(a)に 405 nm レーザー照射下における CCE のバイアス依存性を再び示し、Fig. 4-4(b)に 700 nm レーザー照射下における CCE のバイアス依存性を示す。また、試料に 405 nm と 700 nm の光を照射した時の光侵入長を Fig. 4-5 に示す。Fig. 4-6 に示すように 405 nm は極表面のみの励起であるため、正孔は生成するとすぐに p 側電極に回収される。したがって、電子の輸送のみを観測している。一方、700 nm は表面のみならず MQW 領域後の i 層まで励起している。したがって、電子と正孔双方の輸送を観測している。これを考慮すると Fig. 4-4 の結果は Table 4-1 に示すようにまとめることができる。障壁層の薄い試料は厚い試料と比較して電子の輸送は良くなっているが、正孔の輸送は良くなっていないことが分かる。一方で、中間層を挿入した階段型ポテンシャル超格子構造は電子と正孔双方の輸送が GaAs 太陽電池と同じくらいまで良好になっていることが分かる。したがって、階段型ポテンシャル超格子構造試料において正孔輸送が向上した理由について調査することで、中間層がキャリア輸送に与える影響を調査することができると考えられる。

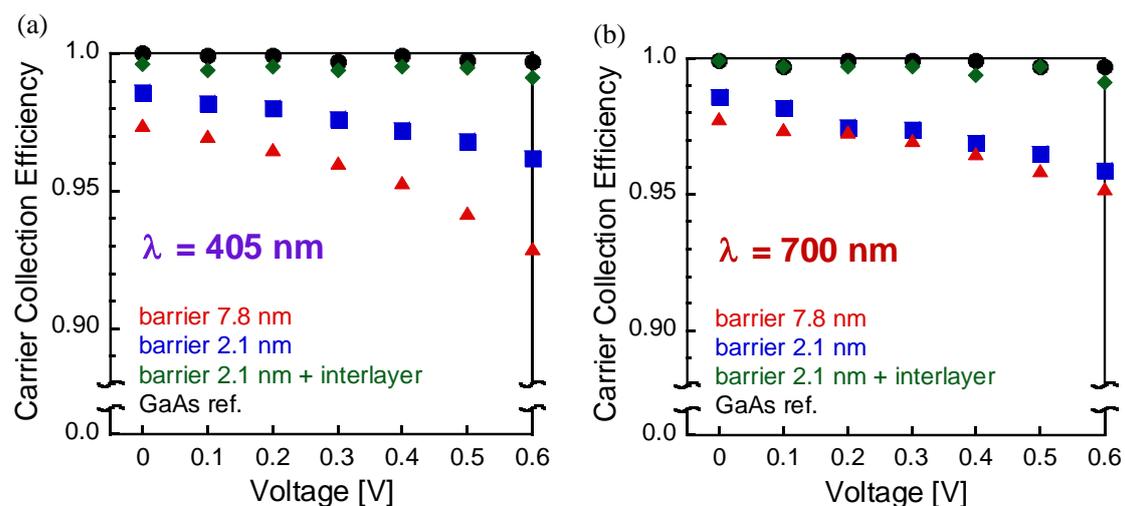


Fig. 4-4 (a)405 nm レーザー照射下、(b)700 nm レーザー照射下における CCE のバイアス依存性

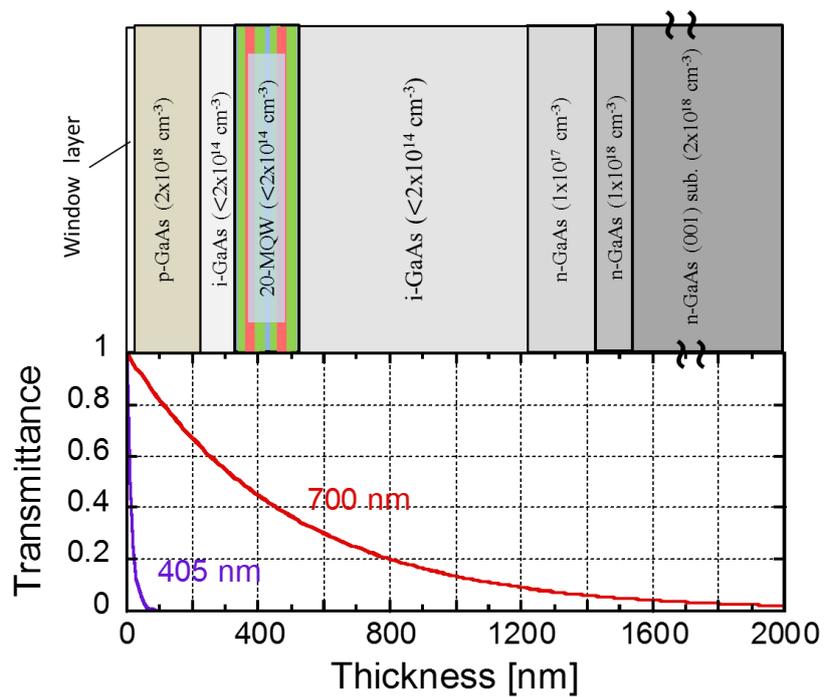


Fig. 4-5 試料に 405 nm と 700 nm の光を照射した時の光侵入長

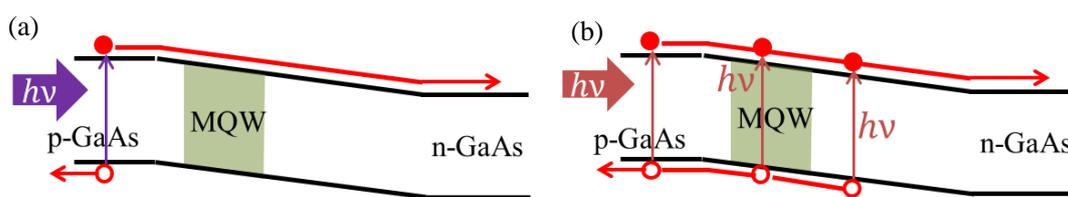


Fig. 4-6 (a)405 nm レーザー照射下、(b)700 nm レーザー照射下における生成キャリアの振る舞いの簡易図

Table 4-1 障壁層の厚い試料、薄い試料、階段型ポテンシャル構造試料におけるキャリア輸送の比較

試料	電子輸送	正孔輸送
障壁層の厚い試料	☹️	☹️
障壁層の薄い試料	😊	☹️
階段型ポテンシャル構造試料	😊	😊

4.4 シミュレーションによる離散化準位の算出

MQW 構造の離散化準位は第 2 章の有効質量近似に基づく伝達行列法によって算出された。4.1 節で示した 3 つの MQW 構造をシミュレーションにより算出した結果を Fig. 4-7 に示す。その際、各層のバンドギャップは Table 4-2 に示した各パラメーターの値を用いて計算された。つまり、InGaAs の圧縮歪と GaAsP の引っ張り歪による格子変形を考慮して計算された。また、歪のない GaAsP/InGaAs 界面におけるバンドオフセット比は、0.85:0.15 (伝導帯: 価電子帯) とした。ただし、GaAs 中間層を挿入した試料では、歪のない GaAsP/GaAs 界面におけるバンドオフセット比は、0.55:0.45 とし、歪のない GaAs/InGaAs 界面におけるバンドオフセット比は 0.85:0.15 とした。こうして計算された離散化準位に基づいて、許容される光学遷移エネルギーを Table 4-3 に示す。エネルギー範囲はミニバンドを含む遷移を示しており、エネルギー範囲の下端が、ミニバンド内のどこからでも遷移することができるとしたときの最小の遷移エネルギーであり、上端が最大の遷移エネルギーである。

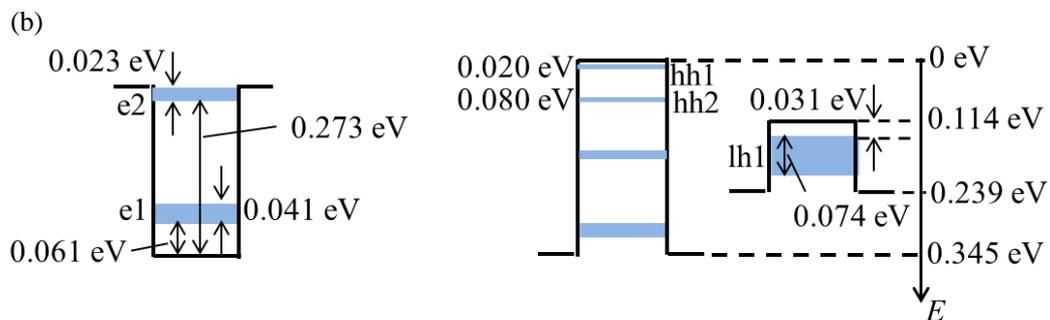
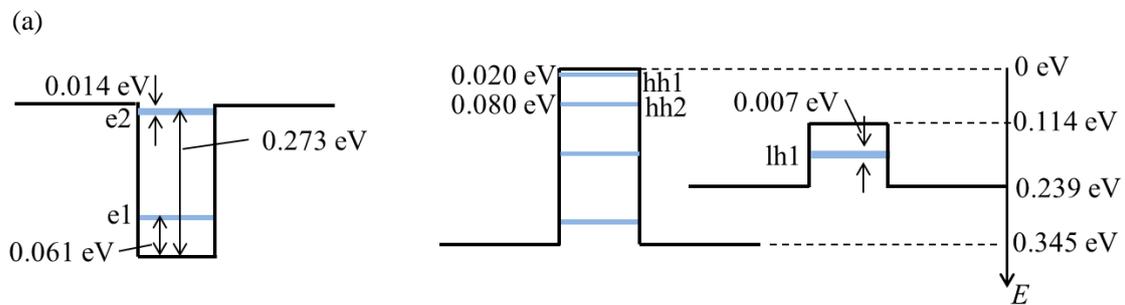
このシミュレーションにおいて特に注意しておきたいことは、階段型ポテンシャル超格子構造において軽い正孔が Type II となったため、軽い正孔の基底準位が GaAs 中間層の価電子帯の頂上付近にミニバンドを形成していることである。

Table 4-2 歪を考慮したバンド端エネルギーの計算のためのパラメーター

	In _{0.21} Ga _{0.79} As	GaAs _{0.58} P _{0.42}	GaAs
電子の有効質量 (m^*_e)	0.058 m_0	0.110 m_0	0.067 m_0
重い正孔の有効質量 (m^*_{hh})	0.481 m_0	0.651 m_0	0.500 m_0
軽い正孔の有効質量 (m^*_{lh})	0.070 m_0	0.077 m_0	0.082 m_0
弾性スティフネス係数 (c_{11})	11.395	12.983	-
弾性スティフネス係数 (c_{12})	5.423	5.887	-
歪なしのバンドギャップ [eV]	1.130	1.936	1.424
重い正孔のバンドギャップ [eV]	1.195	1.841	1.424
軽い正孔のバンドギャップ [eV]	1.309	1.735	1.424

Table 4-3 各 MQW 構造における許容される光学遷移エネルギー

	障壁層 7.8 nm	障壁層 2.1 nm	階段型ポテンシャル構造
e1-hh1 [eV]	1.294 - 1.295	1.277 - 1.318	1.301 - 1.306
e1-lh1 [eV]	1.440 - 1.447	1.400 - 1.515	1.392 - 1.416
e2-hh2 [eV]	1.562 - 1.577	1.548 - 1.571	1.494 - 1.542
e2-lh2 [eV]	-	-	1.579 - 1.627



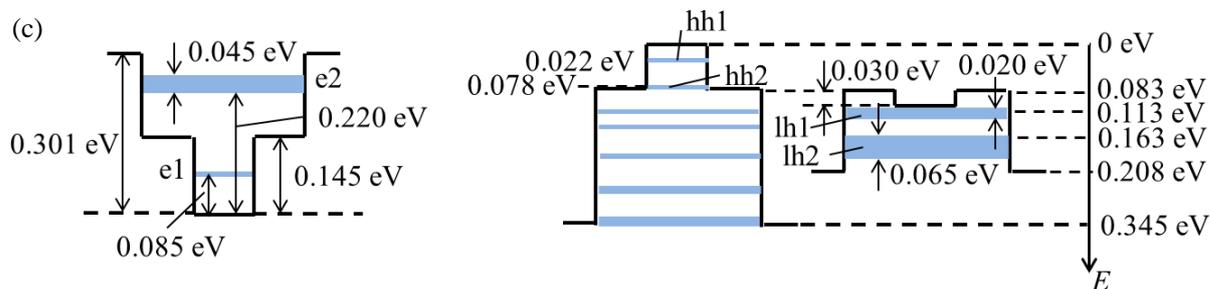


Fig. 4-7 (a)障壁層の厚い試料、(b)障壁層の薄い試料、(c)階段型ポテンシャル構造試料の伝導帯と価電子帯（左：重い正孔、右：軽い正孔）の詳細構造と離散化準位

4.5 PPT 法による光吸収スペクトルとミニバンド形成の評価

4.5.1 一定フォトンスペクトル

本研究では、2.9 節で述べた圧電素子光熱変換 (PPT) 分光法によって光吸収スペクトルとミニバンド形成を確認した。PPT スペクトルにはそれぞれ光源ハロゲンランプの癖が残っている。そのため、測定したままのデータでは議論ができない。そこで、光源の癖を取り除く処理を行う。

まず、熱電対列 (thermopile: MIR-100C 三菱石油株式会社制) を用いて、光源(ハロゲンランプ)の波長特性を測定した。Fig. 4-8 にハロゲンランプの Blank スペクトル(1)と代表して、MQW 構造試料の PPT スペクトル(2)を示す。ここで、blank データは最大値を 1 に規格化している。ハロゲンランプの癖を取り除くために、得られた PPT スペクトルを Blank スペクトルで割ったものが PPT スペクトル(3)である。さらに、Blank 処理後の PPT スペクトルにフォトンエネルギーを乗じて一定フォトンに補正したものが PPT スペクトル(4)である。尚、全 PPT 測定において、このように blank で規格化して光源の波長特性を差し引いた一定フォトンの本来の PPT スペクトルに補正する手順を施した。

次に、両測定において検出器の設置等により各試料で信号強度に差が生じるため、本研究では全てのスペクトルに対して GaAs 起因の高エネルギー側の信号強度が一致するよう補正を行なった。

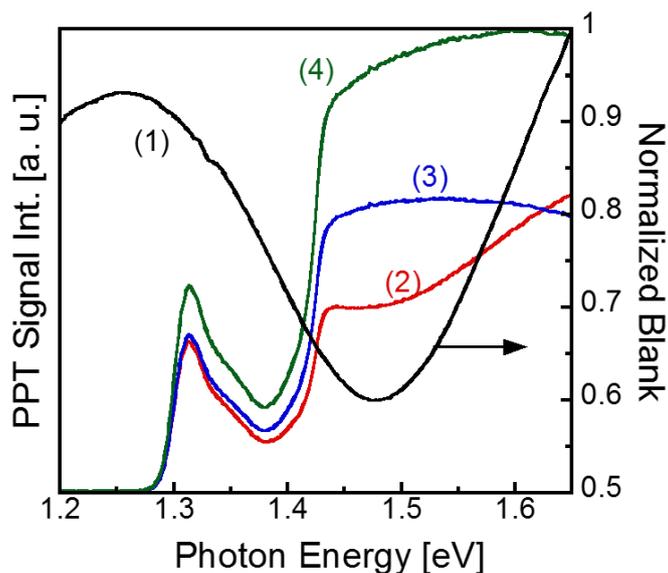


Fig. 4-8 一定フォトンスペクトル

4.5.2 PPT 測定によるミニバンド形成の確認

Fig. 4-9(a)に障壁層の厚い試料および GaAs リファレンス試料における PPT スペクトルおよび状態密度、ガウス関数による励起子ピークのフィッティング結果を示す。Fig. 4-9(a)を見ると、障壁層の厚い試料では、量子準位によって GaAs による吸収より低エネルギー側へ PPT 信号が拡張されている。つまり、光吸収領域が拡張されていることが分かる。また、MQW による励起子ピークをフィッティングすることにより得られたガウスピークのピーク値は 1.313 eV である。4.4 節の Table 4-3 に示した e1-hh1 のシミュレーションによる計算結果とほとんど一致している。これより、Fig. 4-9(a)のピークは電子の量子閉じ込め第一準位と重い正孔の量子閉じ込め第一準位間 (e1-hh1) に付随する励起子吸収に起因する信号であると同定できる。

次に、Fig. 4-9(b)に障壁層の薄い試料の PPT スペクトルおよび状態密度を示す。障壁層の厚い試料で観測された励起子ピークは、障壁層の薄い試料の PPT スペクトルを見ると、ピークが 2 つに分離しており、他と明らかに形状が異なっている。また、PPT 信号の立ち上がりが他の試と比べて低エネルギー側へシフトしている。したがって、障壁層の薄い MQW (SL) 構造ではミニバンドが形成され、吸収領域および結合状態密度が変化したことによって、障壁層の厚い (普通の) MQW 構造試料とは異なるスペクトル形状となったことが示唆される。ここで、2 つのピークに分離した理由としては、Fig. 4-9(b)の SL 構造の状態密度を見ると、ミニバンドは上端または下端になればなるほど状態密度が密になり、中心にな

ればなるほど状態密度が疎になるような \arcsin の関数をしているため、上端と下端での光吸収量が顕著になったからであると考えている。

ここで、伝達行列法を用いて、障壁層の薄い試料の離散化準位を1層から20層まで算出した結果を Fig. 4-10 に示す（本実験で用いた試料は p-i-n 構造であるが、電界を考慮すると計算が複雑になるため、ここでは簡単のため n-i-n 構造のものを参考のために議論する）。Fig. 4-10 から積層数と離散化準位の数が一致することが分かる。これは、ミニバンドが波動関数が染み出し、他の井戸層の波動半数とカップリングすることでミニバンドが形成されることを意味する。ミニバンド内での離散化準位の密度、すなわち状態密度は中心より外側の方が密になることが分かる。これは SL の状態密度が \arcsin の関数をしていることをよく説明しており、本研究の試料は20層であるので、このことから PPT スペクトルの2つのピークがミニバンド形成を示唆していると考えられることができる。

さらに、Fig. 4-9(b)の結果から得られる障壁層の薄い試料のミニバンド幅は 0.035 eV であるので、シミュレーションの 0.041 eV と近い値を示している。これは、シミュレーションがバンド構造や離散化準位をよく再現していることを示唆している。

最後に、Fig. 4-11 に階段型ポテンシャル超格子構造試料の PPT スペクトルを示す。このグラフを見ると、障壁層の厚い試料と同様の励起子ピークが再び現れ、高次準位に障壁層の薄い試料と同様の2つのピークが観測されている。この試料の障壁層は 2.1 nm で障壁層の薄い試料と等しいにも係わらず e1-hh1 において励起子ピークが観測されたのは、中間層挿入によって、実効的な障壁層の厚さが厚くなったためと考えられる。高次準位に得られた2つのピークは障壁層の薄い試料のミニバンド形成を示唆する2つに分離したピークと非常に形状が似ているため、高次準位にミニバンドを形成していることを示唆していると考えられる。ここで、Table 4-3 のシミュレーションの結果を見ると、電子の基底準位と軽い正孔の基底準位に形成されたミニバンド間の光学遷移エネルギーは下端 (Γ 点) からが 1.392 eV で、上端 (Π 点) からが 1.416 eV であり、ミニバンド幅は 0.024 eV である。この上端と下端は Fig. 4-11 の高次準位の2つのピーク (1.372 eV と 1.387 eV のピーク) に対応していると考えられる。このグラフから得られたミニバンド幅は 0.015 eV であり、シミュレーションの結果の妥当性を示唆している。以上より、階段型ポテンシャル超格子構造では軽い正孔の基底準位にミニバンドを形成していると考えられることができる。

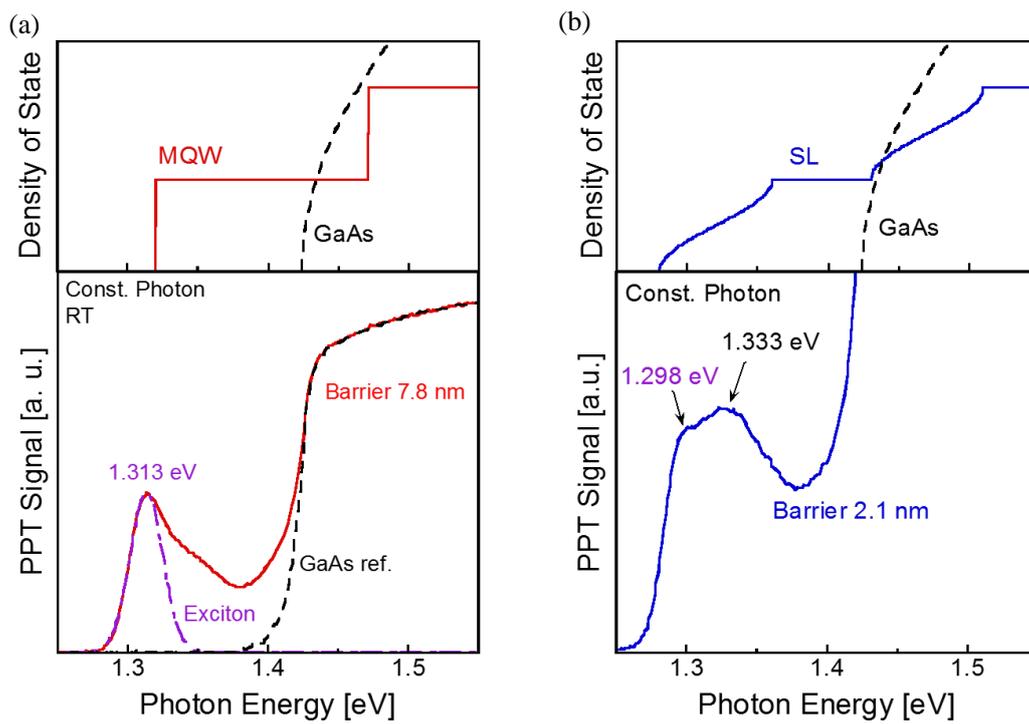


Fig. 4-9 (a)障壁層の厚い試料、(b)障壁層の薄い試料の PPT スペクトルおよび状態密度

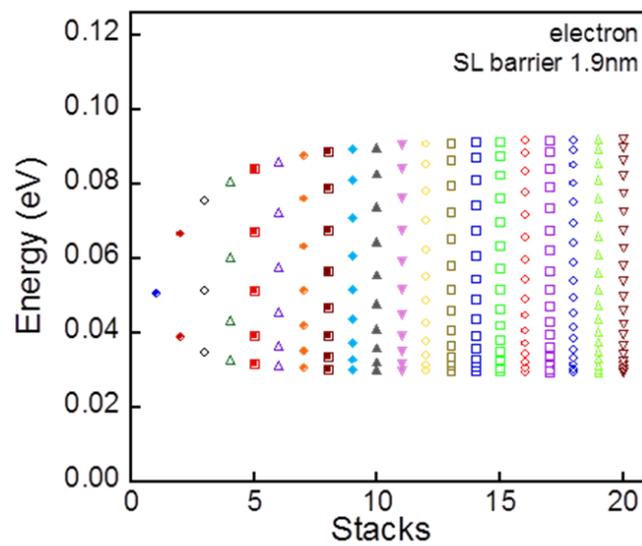


Fig. 4-10 量子井戸の積層数に対する離散化準位 (e1) の広がり幅

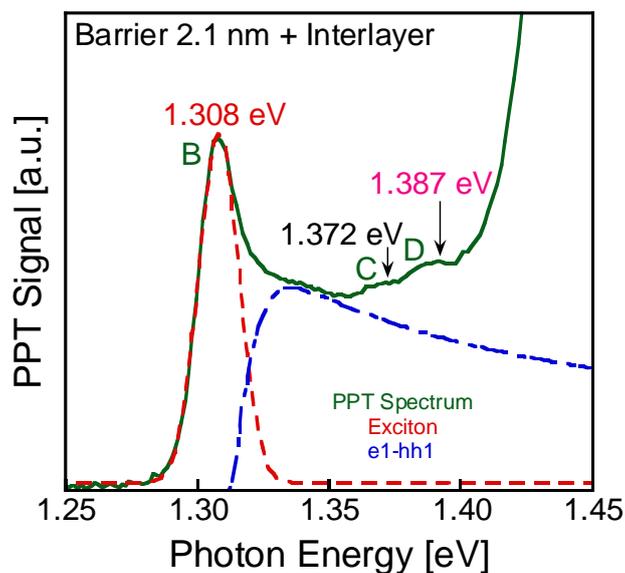


Fig. 4-11 階段型ポテンシャル構造試料における PPT スペクトルとフィッティング結果

4.6 低温 CCE によるキャリア輸送ダイナミクスの評価

4.5 節の結果を踏まえて、階段型ポテンシャル超格子構造における詳細な正孔輸送を調査するために CCE の温度依存測定を行った。ここでは、正孔輸送を調査するために n-on-p 太陽電池構造を用いた。ただし、MQW 構造は p-on-n 構造のものと大きくは異なる。Fig. 4-12 に 405 nm レーザーと 940 nm レーザー照射下における階段型ポテンシャル超格子構造の CCE の温度依存性の結果を示す。温度は 293 K (室温), 200 K, 100 K, 6 K で測定を行った。また、2.0 V (逆バイアス) において電流密度が飽和していると仮定しており、その時の電流密度が 1.4 mA となるように測定を行った。ここで、考慮しなければならないことは、試料は n-on-p 太陽電池構造であるので、405 nm 照射の場合 Fig. 4-13(a) に示すように、極表面のみの励起となり、電子はすぐに表面電極に回収され正孔のみが試料内を輸送する過程を観測している。一方、940 nm 照射の場合 Fig. 4-13(b) に示すように、井戸内直接励起であるので、生成された電子と正孔の双方が井戸から脱出する過程を観測している。Fig. 4-12 を見ると、まず室温において 405 nm 照射下ではほぼ 100 % に近いが、940 nm 照射下では 90 % 程度である。さらに、405 nm 照射下は温度に依存していないが、940 nm 照射下は低温になるにつれて CCE が減少している。これらの理由を考察するため、Fig. 4-14 にシミュレーションによるバンドダイアグラムから想定される(a)405 nm 照射下、(b)940 nm 照射下に

における生成キャリアの輸送過程を示す。405 nm 照射下では、n 側 GaAs から来た正孔はちょうど GaAs の価電子帯の頂上と同じエネルギー値付近にある軽い正孔の基底準位でのミニバンド内をトンネル輸送することで p 側電極（裏面電極）まで回収されると考えられる。一方で、940 nm 照射下では、井戸内で生成された電子は e1 から e2 ミニバンドまで、正孔は hh1 から hh2 を経由して、あるいは直接 lh1 ミニバンドまで熱励起され、電子と正孔はそれぞれミニバンド内をトンネル輸送することによって裏面電極へ回収されると考えられる。このようなキャリア輸送ダイナミクスから 405 nm 照射下では、生成された正孔は n 型 GaAs から裏面電極まで熱を全く使うことなく、MQW 内においてもまるで i-GaAs 内を輸送するかのように輸送できるため、CCE がどの温度においてもほぼ 100 %であったのではないかと考えられる。一方で、940 nm 照射下では、井戸内で生成された電子と正孔は近くのミニバンドまで熱励起されるため、室温においても CCE が 100 %より低く、温度の減少とともに CCE も減少したと考えられる。したがって、Fig. 4-12 の低温 CCE の結果はシミュレーションによるバンドダイアグラムから想定されたキャリア輸送過程の妥当性を示唆している。

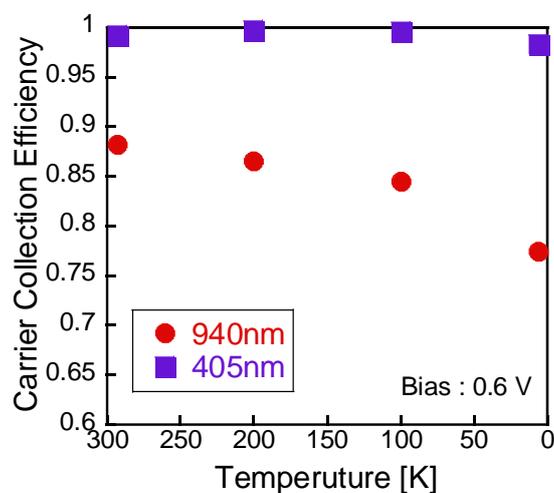


Fig. 4-12 階段型ポテンシャル超格子構造における 405 nm レーザーおよび 940 nm レーザー照射下での CCE の温度依存性

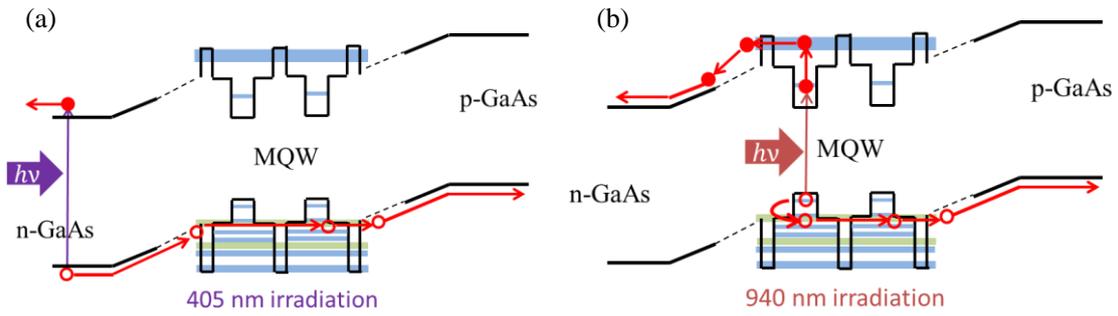


Fig. 4-13 (a)405 nm レーザー、(b)940 nm レーザー照射下における試料内の励起の様子

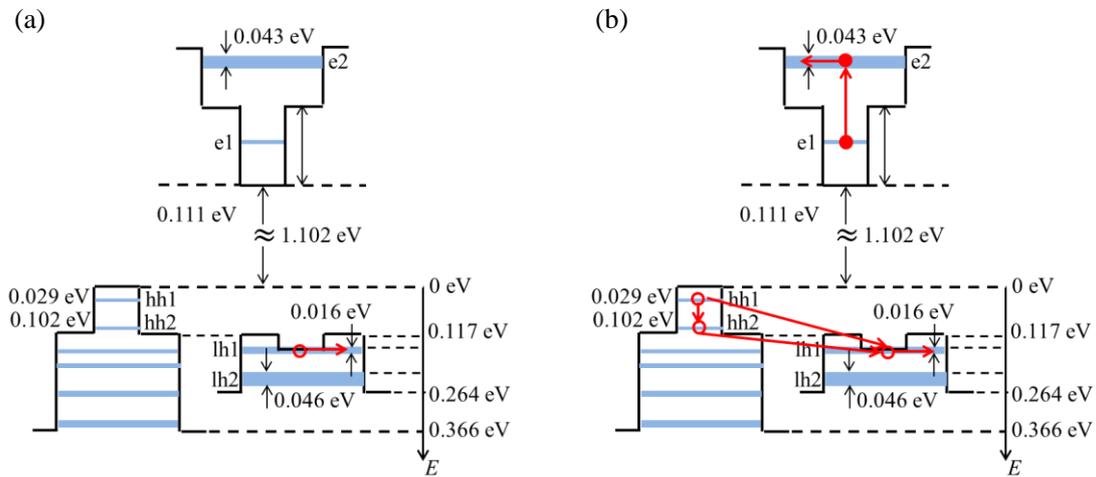


Fig. 4-14 (a)405 nm レーザー、(b)940 nm レーザー照射下における階段型ポテンシャル構造試料の MQW 領域でのキャリア輸送ダイナミクスの概略図

4.7 中間層挿入による正孔輸送の向上の理由

4.4 節～4.6 節の結果より階段型ポテンシャル超格子構造試料において正孔輸送が向上した理由を考察する。Table 4-4 に障壁層の薄い試料および階段型ポテンシャル超格子構造試料の hh1 と lh1(Γ)のエネルギー差を示す。この表を見ると、階段型ポテンシャル超格子構造試料の方が障壁層の薄い試料と比較して重い正孔の基底準位 (hh1) からミニバンドを形成している軽い正孔の基底準位 (lh1) の上端 (Γ 点) までのエネルギー差が小さい。これは中間層を挿入することによって軽い正孔が Type II となり、lh1 でミニバンドを形成し、実効的な井戸幅が大きくなったため、lh1(Γ)-hh1 のエネルギー差が小さくなった。以上より、lh1(Γ)-hh1 のエネルギー差が小さくなったため、hh1 から lh1 ミニバンドまでの熱励起が起りや

すくなり (遷移確率が上がり)、正孔輸送が向上したと考えられる。この正孔輸送の向上が、階段型ポテンシャル超格子構造試料において GaAs 太陽電池試料と同程度の CCE が得られている所以であると考えられる。

Table 4-4 障壁層の薄い試料および階段型ポテンシャル構造試料における hh1 から lh1 ミニバンド下端までのエネルギー差

	Barrier 2.1 nm	With GaAs interlayer
lh1(Γ)-hh1 [eV]	0.125	0.091

4.8 低温 CCE を用いたキャリア輸送ダイナミクスの解析

上記の結果より、階段型ポテンシャル構造試料において熱アシストトンネル輸送が起きていることが示唆されたが、これを実証するためには中間層を挿入していない障壁層の厚い試料と薄い試料の低温 CCE の結果と比較する必要がある。障壁層の厚い試料のキャリア輸送は熱脱出であるため、真っ先に温度低下に伴って CCE が減少することが予想できる。一方で、障壁層の薄い試料はトンネル輸送によりキャリアを回収しているため、低温においても CCE が良好なままであると予想できる。したがって、階段型ポテンシャル構造試料において低温での CCE が障壁層の厚い試料と薄い試料の間となれば、これが熱アシストトンネル輸送によりキャリアを回収している証拠となる。

Fig. 4-15(a)に各サンプルにおける室温 (293 K) での J-V 特性、(b)に 100 K での J-V 特性の結果を示す。室温では J-V 曲線の形状がオーミックライクであるが、低温にすると 100 K 付近でショットキーライクとなることが分かる。原因として p 側電極、n 側電極、InGaP 窓層があげられるが、当研究室の V_{oc} の最も高いサンプルを測定してもショットキーが 100 K 付近で現れたため、InGaP 窓層が原因である可能性が高いと考えた。そこで、窓層なしの *p-i-n* GaAs サンプルを同様のプロセスで作製し、J-V 測定した結果を Fig. 4-16 に示す。これより明らかなように 20 K まで温度を下げてもオーミックライクとなっている。したがって、InGaP 窓層がショットキー発現の原因であると結論付けることができた。これは、低温にすることで、バンド構造が変化し、InGaP 窓層の価電子帯側でホールがトンネル輸送することが出来ないバンド構造となってしまったためと考えている。

以上より、InGaP 窓層のないシリーズを作製し低温 CCE 測定を行えばキャリア輸送ダイナミクスが調査できることが分かった。

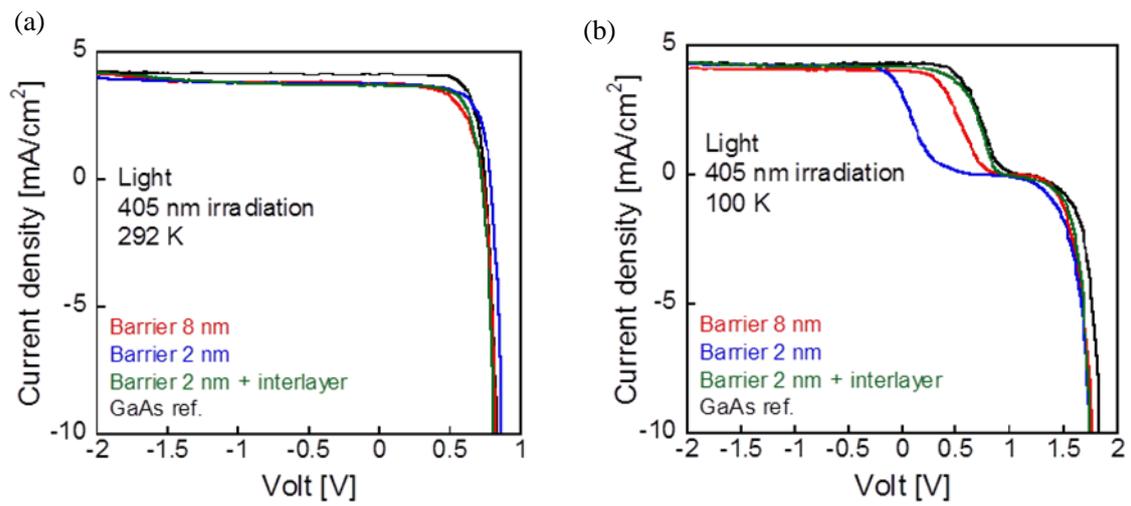


Fig. 4-15 (a)各試料における室温での J-V 特性、(b)100 K での J-V 特性

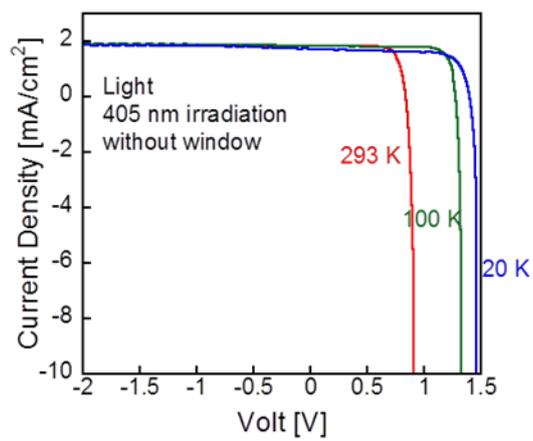


Fig. 4-16 窓層なしの試料における低温 J-V 特性

第5章4 接合太陽電池に向けた最適量子井戸構造の設計

5.1 良好なキャリア回収のためのアプローチ

第1章の1.6節で述べたように、実効的なバンドギャップ1.15 eVを有するMQW構造は既に当研究室で達成されているが、1.2 eVから1.15 eVになるところでキャリア回収が急激に落ち込むという課題があった。また、量子井戸を70層積層したMQW太陽電池においても短絡電流密度が目標の11.6 mA/cm²に満たない。すなわち、この構造はまだ最適化されているとは言えない。このFig. 5-1(a)に示す構造のキャリア回収が悪い原因を考える。先行研究の熱脱出向上を狙った構造の詳細をTable 5-1に示す[19]。この先行研究のMQW構造はGaAsP障壁層のP組成を20%まで低くすることで熱脱出を起しやすくするアプローチで設計されている。しかし、歪補償の観点から障壁層のP組成を低くすると、その分障壁層を18 nmまで厚くしなければならないので、トンネル輸送によるキャリア回収が期待できない。また、量子井戸1周期あたりの厚さが厚くなり、結果としてi層にかかる電界が弱まるという課題もある。これらが1.15 eVのMQW構造において良好なキャリア回収が得られていない原因であると考えられる。そこで、第4章で得られた結果を考慮すると、Fig. 5-1(b)に示すような構造を用いることで解決することができると考えられる。すなわち、障壁層を3nm以下まで薄くすることによってトンネル輸送を発現させ、キャリア回収を良好にするだけでなく、量子井戸1周期あたりの厚さを薄くでき、i層にかかる電界を強くすることができる。このトンネル輸送の向上を狙った現時点での構造はTable 5-1のような設計にすればよいと考えられる。ただし、障壁層のP組成は先行研究の20%より増やす必要がある。以上より、本研究ではこのトンネル輸送の向上というアプローチにより設計指針を立てる。

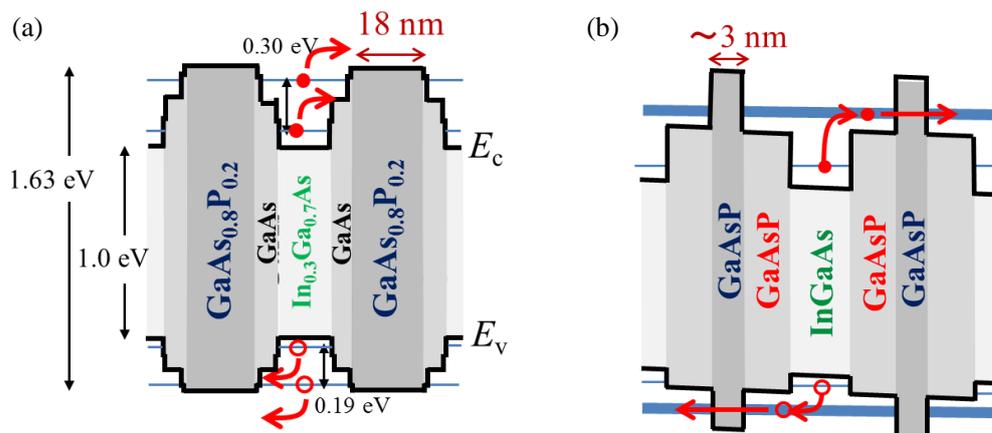


Fig. 5-1 (a)先行研究の熱脱出の起こりやすいMQW構造 [19]、(b)熱アシストトンネル輸送の起こりやすいMQW構造

Table 5-1 先行研究の熱脱出向上を狙った構造 [19]および目的となるトンネル輸送の向上を狙った構造の比較

アプローチ	熱脱出向上	トンネル輸送向上
井戸層	In _{0.3} Ga _{0.7} As	In _{0.3} Ga _{0.7} As
井戸層の膜厚	6 nm	6 nm
中間層	GaAs	GaAs
中間層の厚さ	3 nm	3 nm
障壁層	GaAs _{0.8} P _{0.2}	GaAs _{1-y} P _y
障壁層の厚さ	18 nm	3 nm
量子井戸一周期の厚さ	31 nm	15 nm

5.2 GaAsP 中間層の必要性

本節以降、熱アシストトンネル輸送が起こりやすい Fig. 5-1(b)のような MQW 構造を具体的に設計していく。まず、1.15 eV を達成するためには井戸層を決定しなければならない。先行研究において、InGaAs 井戸層の In 組成を 30% より大きくすると、結晶性が悪くなり、太陽電池特性が劣化することが報告されている。そこで、井戸層の In 組成は 30% で固定する。Table 5-1 を見ると、In 組成 30% の時、井戸層の膜厚は 6.0 nm で、1.15 eV を達成している。また、GaAs 中間層は 2.7 nm 以上積むことで、高い結晶品質の MQW 構造を得られる

ことが報告されているので、3.0 nm 以上を考える。また、トンネル輸送を発現させるため障壁層は 3 nm とした。これらの値を固定した時に次式の間層を含んだ歪補償条件を満たすような各 GaAsP 中間層の厚さに対する GaAsP 障壁層の P 組成と GaAsP 中間層の P 組成の関係を Fig. 5-2 に示す。

$$\langle a \rangle = \frac{a_{\text{well}}L_{\text{well}} + 2a_{\text{interlayer}}L_{\text{interlayer}} + a_{\text{barrier}}L_{\text{barrier}}}{L_{\text{well}} + 2L_{\text{interlayer}} + L_{\text{barrier}}} = a_{\text{substrate}} \quad (5-1)$$

Fig. 5-2 を見ると、歪補償の観点では障壁層の P 組成を 100% としても GaAs 中間層では歪補償が取れないことが分かる。つまり、中間層を GaAs から GaAsP に変える必要がある。このことは、量子井戸 1 周期当たりの膜厚が厚くなりすぎると電界が弱まるのを防ぐ意味もある。

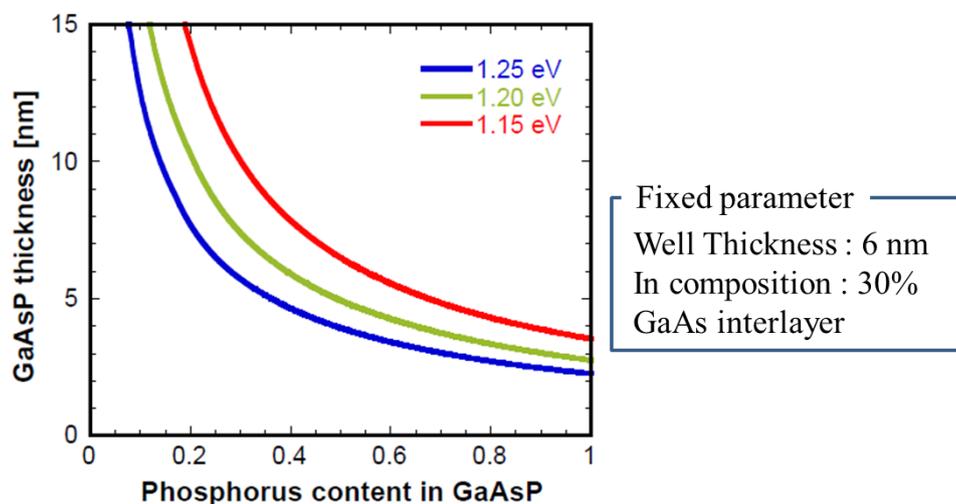


Fig. 5-2 各 GaAsP 中間層の厚さに対する GaAsP 障壁層の P 組成と GaAsP 中間層の P 組成の関係

5.3 GaAsP 中間層による界面への影響の調査

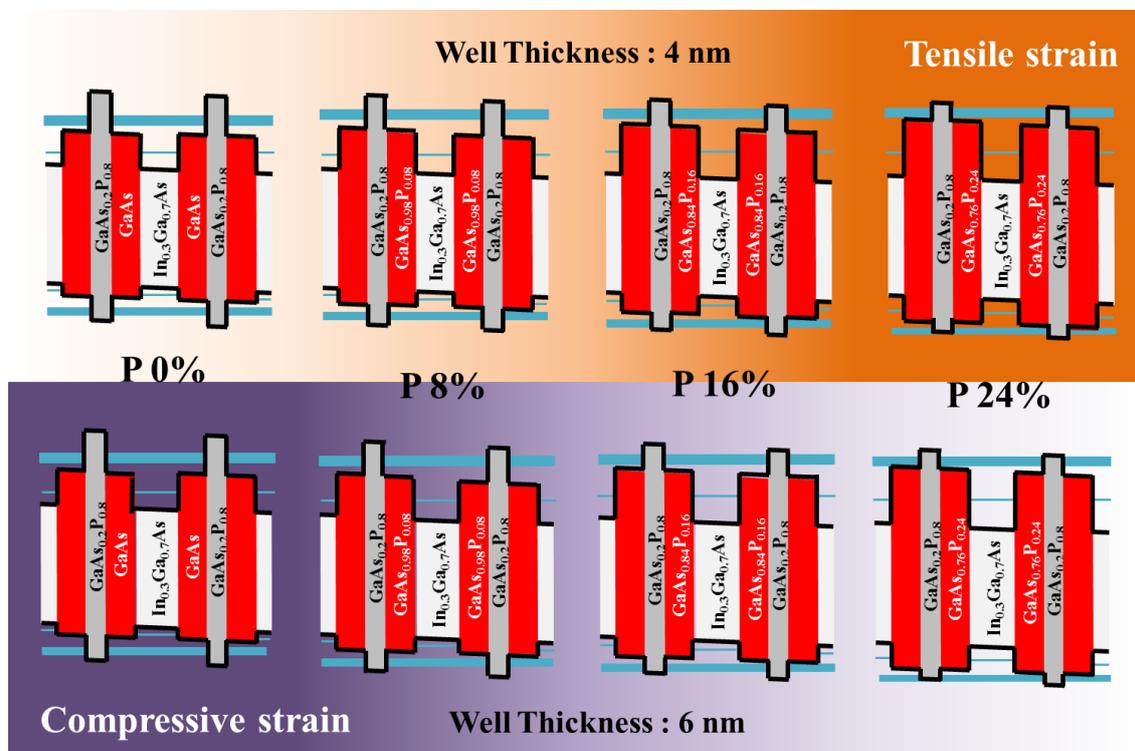


Fig. 5-3 井戸層の厚さ 4 nm 太陽電池シリーズと 6 nm 太陽電池シリーズの GaAsP 中間層の P 組成と歪の関係

中間層を GaAs から引っ張り歪を生じる GaAsP に変更するため、まず、InGaAs 井戸層の上に GaAsP 中間層を積むことによる界面への影響を調査する必要がある。そこで、Fig. 5-3 に示す 2 つの太陽電池シリーズを考える。ただし、背面のグラデーションは色が濃くなる方がより歪のかかった構造であることを表している。背面が白色の構造においてそれぞれ歪補償をとっている。つまり、4 nm シリーズは中間層の P 組成が 0 % の時、6 nm シリーズは中間層の P 組成が 24 % の時歪補償をとっている。井戸層が 4 nm の太陽電池シリーズの詳細な構造を Table 5-2、井戸層が 6 nm の太陽電池シリーズの詳細な構造を Table 5-3 に示し、それら 8 つの構造における歪補償からのずれを Fig. 5-4 に示す。

Table 5-2 井戸層 4 nm の太陽電池シリーズの詳細構造

井戸層	$\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$			
井戸層の膜厚	4 nm			
中間層	GaAs	$\text{GaAs}_{0.92}\text{P}_{0.08}$	$\text{GaAs}_{0.84}\text{P}_{0.16}$	$\text{GaAs}_{0.76}\text{P}_{0.24}$
中間層の厚さ	3 nm			
障壁層	$\text{GaAs}_{0.2}\text{P}_{0.8}$			
障壁層の厚さ	3 nm			
積層数	8 周期			

Table 5-3 井戸層 6 nm の太陽電池シリーズの詳細構造

井戸層	$\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$			
井戸層の膜厚	6 nm			
中間層	GaAs	$\text{GaAs}_{0.92}\text{P}_{0.08}$	$\text{GaAs}_{0.84}\text{P}_{0.16}$	$\text{GaAs}_{0.76}\text{P}_{0.24}$
中間層の厚さ	3 nm			
障壁層	$\text{GaAs}_{0.2}\text{P}_{0.8}$			
障壁層の厚さ	3 nm			
積層数	8 周期			

ここで、Fig. 5-4 に井戸層の厚さが 4 nm のシリーズの J-V 測定を行った結果を示す。これを見ると、P 組成の増加に伴って J-V 特性が悪くなる傾向がある。しかし、24% においては他と比べて明らかに電流密度が小さくなっている。Fig. 5-5(a) に各セルの XRD のロックンカーブ測定結果と (b) に MQW に起因した各ピークの半値幅の平均値と伸長歪を算出した結果を示す。これより、XRD の結果からはどれも同程度の比較的良好な結晶性である考えられる。

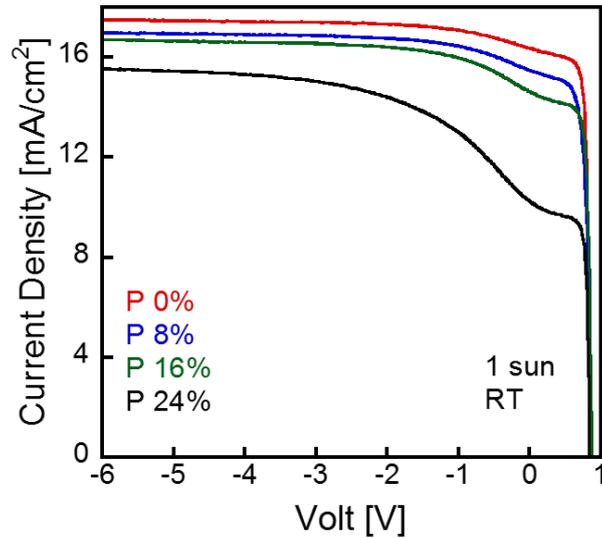


Fig. 5-4 井戸層 4 nm 太陽電池シリーズの J-V 特性

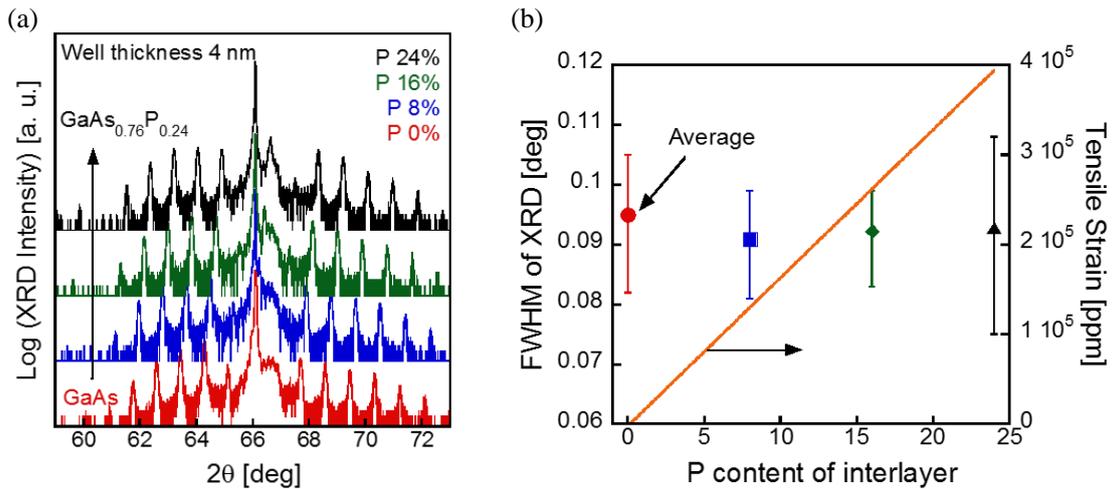


Fig. 5-5 (a)井戸層 4 nm 太陽電池シリーズにおける XRD のロックンカーブ測定結果、
(b) MQW に起因した各ピークの半値幅の平均値と中間層の P 組成に対する伸長歪

Fig. 5-6 に井戸層の厚さが 6 nm のシリーズの J-V 測定を行った結果を示す。これを見ると、P 組成の増加に伴って J-V 特性が悪くなっているが、0%と 8%は入れ替わっている。ここで重要であるのは、このシリーズは 24%で歪補償をとっているにも関わらず、24%が一番悪い。すなわち、井戸層 4 nm シリーズの傾向と同様である。このことから歪補償が特性に与える影響は非常に小さいと考えることができる。

また、Fig. 5-7(a)に各セルの XRD のロックンカーブ測定結果と(b)に MQW に起因した各ピークの半値幅の平均値と圧縮歪を算出した結果を示す。P 組成 24%の半値幅のみ他と比べ

て明らかに大きくなっているため、24%は他と比べて界面での結晶性が悪いと考えられる。井戸層が4 nmのシリーズの結果と合わせて考えると、中間層のP組成24%以上にするのは好ましくないと考えられる。

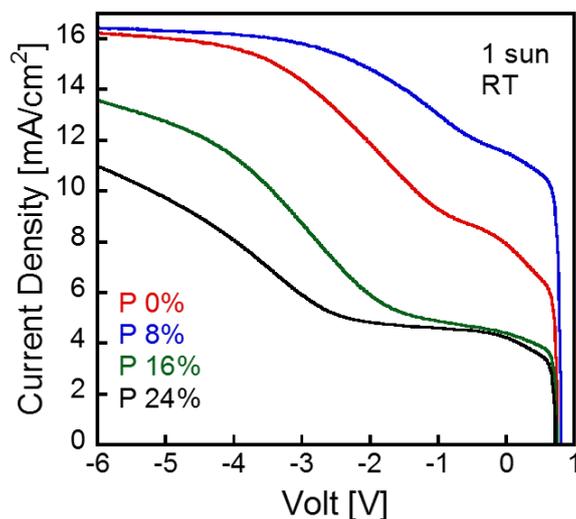


Fig. 5-6 井戸層 6 nm 太陽電池シリーズの J-V 特性

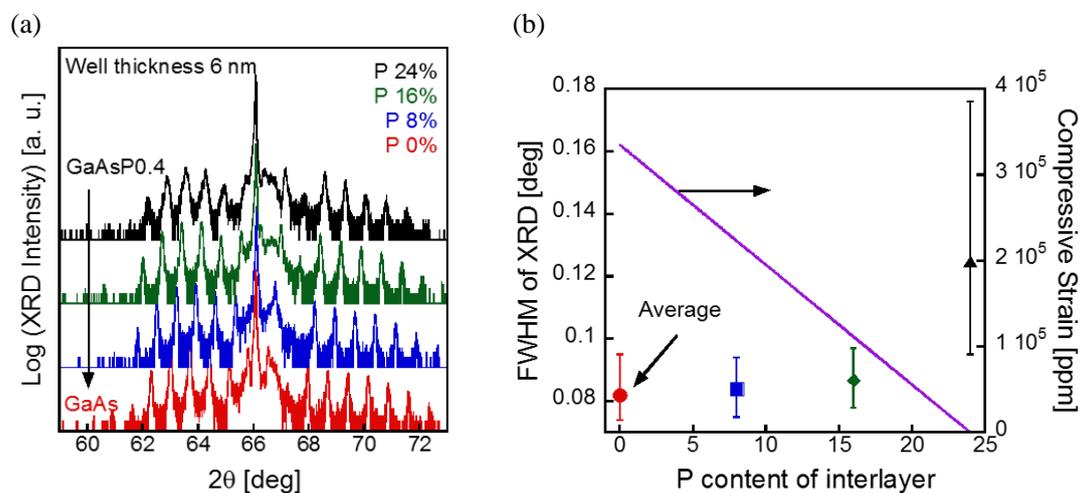


Fig. 5-7 (a)井戸層 6 nm 太陽電池シリーズにおける XRD のロックンカーブ測定結果、
(b) MQW に起因した各ピークの半値幅の平均値中間層の P 組成に対する圧縮歪

5.4 In_{0.3}Ga_{0.7}As 井戸層の臨界膜厚の調査

階段型ポテンシャル構造試料において中間層を GaAs から GaAsP に変更することは実効的なバンドギャップを高くしてしまう。つまり、実効的なバンドギャップ 1.15eV を保つためには In_{0.3}Ga_{0.7}As 井戸層を 6 nm より厚く積むことが要求される。そこで、本節では In_{0.3}Ga_{0.7}As 井戸層を MQW の結晶性を保ったまま、どれほどまで厚く積むことができるかを調査した。Table 5-4 に In_{0.3}Ga_{0.7}As 井戸層の臨界膜厚を調査するために井戸層の厚さを変えた MQW セルシリーズの詳細構造を示す。ただし、井戸の厚さが 6.6 nm の試料から 6.8 nm の試料になるところで、障壁層も厚くなっているのは歪をかけすぎないためである。ここで、Fig. 5-8(a)に各セルの XRD のロックンカーブ測定結果と(b)に MQW に起因した各ピークの半値幅の平均値を算出した結果を示す。これより、明らかに井戸層が 6.6 nm から半値幅が急激に大きくなっており、MQW 起因のフリンジピークが異方に偏って広がっているため、障壁層が 6.6 nm 以上では結晶性が悪いと考えられる。6.6 nm と 6.3 nm 試料は良好な結晶性であると考えられる。したがって、XRD 解析の結果においては、In_{0.3}Ga_{0.7}As 井戸層は 6.6 nm 以下が望ましいと考えられる。

また、Fig. 5-9 各試料における結晶成長中の反射率の直流成分 (DC) の経時変化を示す。ファブリ・ペロ干渉に起因して、反射率は InGaAs 井戸層の時に高くなり、GaAsP 障壁層の時に低くなるというように各成長に対応するように上下した。これは、2.8 eV の屈折率が GaAsP より InGaAs の方が高いためである。原則的に、屈折率の異なる材料を積むときは 100 nm オーダーで厚く成長すると、その単一材料の成長中のみでファブリ・ペロ振動が観測される。しかし、MQW 構造の成長では各層が 10 nm 以下と非常に薄いため、InGaAs の成長中は反射率の初期上昇のみ、GaAsP の成長中は反射率の初期下降のみが観測される。また、MQW 成長時の平均的な反射率は、MQW の平均的な屈折率を有する疑似的な単一材料を成長すると同様の挙動を示す。よって、MQW のごく成長初期はその疑似単一材料の成長に対応した長い周期のファブリ・ペロ振動の中に InGaAs、GaAsP 層それぞれに対応する反射率振動が観測される。最終的には、平均的な反射率は MQW の平均屈折率によって決まる一定値へと収束し、格子緩和に代表される結晶成長上の不具合が発生しない限り一定値を維持する。

Fig. 5-9 を見ると井戸層が 6.8 nm 以上の試料では、MQW の平均反射率がある時間から明らかに下降しているのが見て取れる。この急激に落下し始めたとき、無視できない格子緩和が発生したと考えられる。実際に、Fig. 5-10 に示す微分干渉顕微鏡による表面モフォロジーの観察結果を見ると、このような下降する傾向の試料において、表面に格子緩和に起因するアイランドが発生しており、図の仕切り線の MQW の成長開始の反射率からより下降した試料において、アイランドの密度が上がっていくことが分かる。ここで、下降し始めた量子井戸の積層数を Fig. 5-9 に矢印で示した。井戸の厚さが 6.8 nm から 6.8 nm のところ

で急激に下降が緩やかになっており、積層できるようになっている。微分干渉顕微鏡の観察結果より表面モフォロジーも著しく良好になっている。しかし、6.6 nm においても緩やかながら下降はしているため、本研究における目的構造の 35 層を積層するためには、GaAs 中間層を用いた場合 6.3 nm 以下が望ましいと考えられる。

Table 5-4 In_{0.3}Ga_{0.7}As 井戸層の臨界膜厚を調査するための試料構造

井戸層	In _{0.3} Ga _{0.7} As				
井戸層の厚さ	6.3 nm	6.6 nm	6.8 nm	7.4 nm	7.8 nm
中間層	GaAs				
中間層の厚さ	8 nm				
障壁層	GaAs _{0.4} P _{0.6}				
障壁層の厚さ	5.5 nm		6.9 nm		

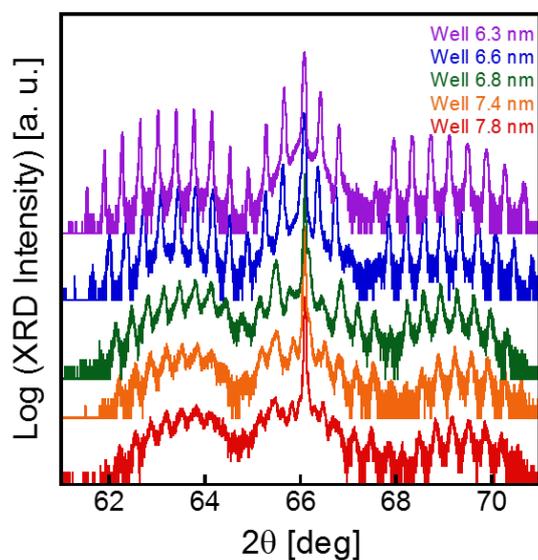


Fig. 5-8 (a)各セルの XRD のロックンカーブ測定結果、(b)MQW に起因した各フリンジピークの半値幅の平均値の算出結果

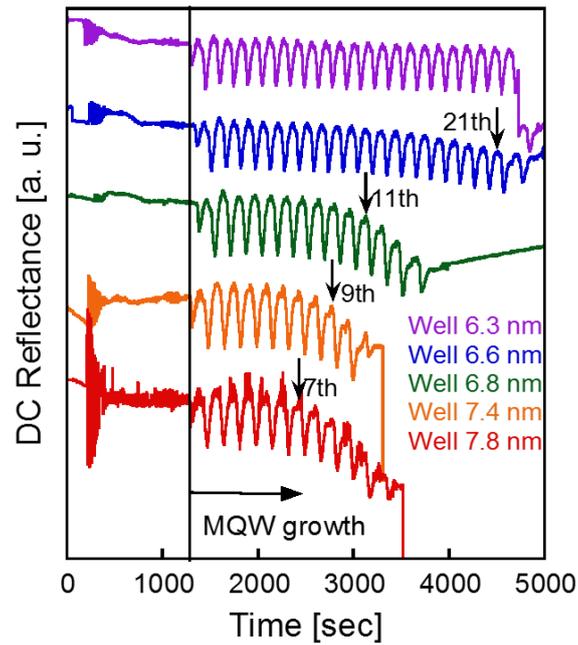


Fig. 5-9 各試料における結晶成長中の反射率の直流成分（DC）の経時変化

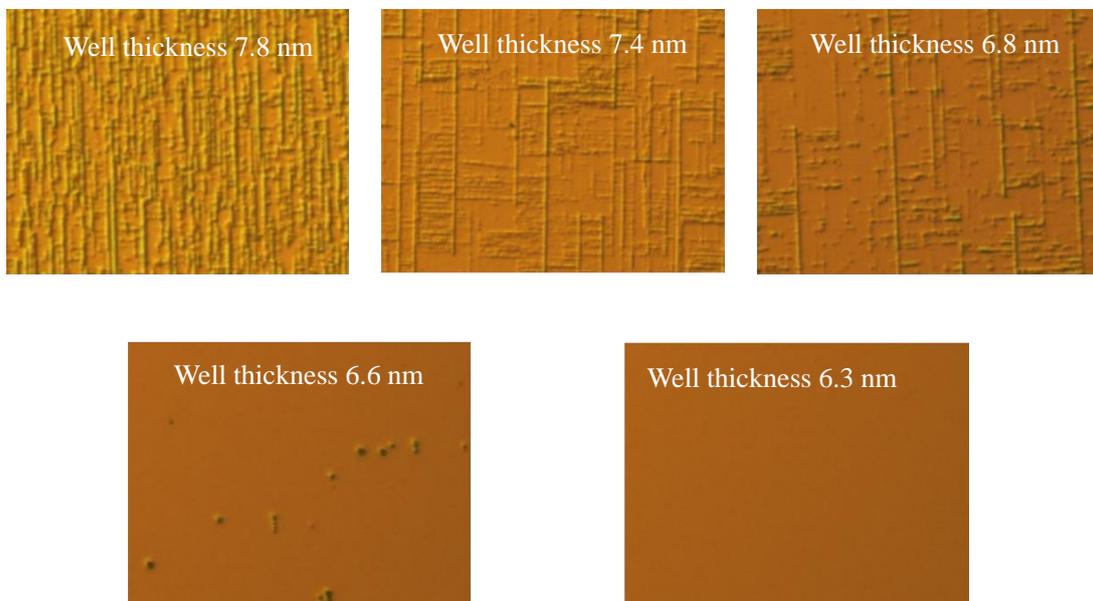


Fig. 5-10 各試料の微分干渉顕微鏡による表面モフォロジーの観察結果

5.5 1.15 eV を有する MQW 構造のための障壁層の選定

第2章で述べた伝達行列法を用いた離散化準位のシミュレーションよりある程度精度よく実効的なバンドギャップ (e1-hh1) を見積もることは可能であるが、この方法では井戸内の電子が感じるポテンシャルは井戸と中間層のバンドギャップにより決まり、障壁層のバンドギャップ、すなわち GaAsP 障壁層の P 組成には依存しない。しかし、井戸層、中間層、障壁層を含めた一周分量子井戸を考えると、障壁層のバンドギャップの影響は無視できないように思える。そこで、シミュレーションを基に障壁層を 80%、60%、55%、50% での階段型ポテンシャル構造試料をいくつか作製し、実効的なバンドギャップ 1.15 eV を有する MQW 構造の条件出しを行った。ただし、中間層は全て GaAs である。これらの試料の詳細を Table に示す。

作製した試料は FTIR により光吸光度を測定することにより実効的なバンドギャップの大きさを確認した。以下に算出方法を示す。

FTIR の測定において、入射光と透過光の波長 λ 成分をそれぞれ $I_0(\lambda)$ 、 $I_1(\lambda)$ とすると透過率は

$$T(\lambda) = \frac{I_1(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (5-2)$$

と表される。試料の吸収率と反射率をそれぞれ $A(\lambda)$ 、 $R(\lambda)$ とすると

$$T(\lambda) + A(\lambda) + R(\lambda) = 1 \quad (5-3)$$

である。ここで、吸光度を $b(\lambda)$ とし、また反射の表面反射成分が支配的であると仮定すると、

$$\begin{aligned} T(\lambda) &= 1 - A(\lambda) - R(\lambda) = 1 - R(\lambda) - [1 - R(\lambda)](1 - 10^{-b(\lambda)}) \\ &= [1 - R(\lambda)] \cdot 10^{-b(\lambda)} \end{aligned} \quad (5-4)$$

のように書ける。

GaAs セルと MQW セルの透過率および反射率を T_{GaAs} 、 T_{samp} 、 R_{GaAs} 、 R_{samp} とし、MQW セルの吸光度 b_{samp} は GaAs セルの吸光度 b_{GaAs} に加えて井戸での光吸収に起因する吸光度 b_{MQW} だけ高いと考えられる。MQW セルと GaAs セルの反射率の差は無視できるから、

$$T_{GaAs}(\lambda) = [1 - R_{GaAs}(\lambda)] \cdot 10^{-b_{GaAs}(\lambda)} \quad (5-5)$$

$$T_{samp}(\lambda) = [1 - R_{samp}(\lambda)] \cdot 10^{-b_{samp}(\lambda)} \approx [1 - R_{GaAs}(\lambda)] \cdot 10^{-[b_{GaAs}(\lambda) + b_{MQW}(\lambda)]} \quad (5-6)$$

となる。したがって、GaAs リファレンスセルと MQW セルの透過率を測定すれば

$$b_{MQW}(\lambda) = -\log_{10} \left[\frac{T_{samp}}{T_{GaAs}} \right] \quad (5-7)$$

によって、MQW での吸光度を計算することができる。しかし、こうして算出される光吸光度は当然ながら光が一方向に量子井戸を通る時の一般的な吸光度ではなく、あくまでセル内の“多重反射の効果を含んだ実効的な値”であることに留意する必要がある。すなわち、この吸光度を用いて計算される吸収率

$$A = 1 - 10^{-b_{MQW}} \quad (5-8)$$

は MQW を光が一度通過するとき吸収される割合ではなく、試料内に一度入った光が試料外へ出るまでに実際に吸収される合計の割合を表す。量子井戸太陽電池で GaAs の吸収端より長波側で、現実には吸収されている光の量を見積もるのには単純に b_{MQW} を用いて計算すればよいことになる。

また、量子井戸の層数を N_{QW} 、井戸層の厚さを L_w とすると、多重反射の効果を含む実効的な光吸収係数 α_{MQW} は b_{MQW} を用いて

$$\alpha_{MQW} = \frac{\ln 10}{N_{QW} L_w} b_{MQW} \quad (5-9)$$

によって計算することができる。

ここで、作製した試料の FTIR によって測定した GaAs 吸収端より長波での吸光度を Fig. 5-11 に示す。ただし、MQW 吸収波長領域に感度の良い InGaAs 検知器の感度限界により、950 nm 以上 (1.31 eV 以下) でのみ精度の保証できる値が測定されることに留意しなければならない。Fig. 5-11 を見ると GaAs の光吸収端より長波長側、つまり GaAs のバンドギャップより小さいエネルギー領域での光吸収が確認できた。また、同図のピークは励起子による吸収であり、このピーク値を FTIR より観測された実効的なバンドギャップであるとした。

以上のように、各試料のバンドギャップを観測した結果を Fig. 5-12 に示す。ただし、障壁層の P 組成が 20 % の試料は先行研究の実効的なバンドギャップ 1.15 eV を有する構造である。また、井戸層 6.4 nm 以上では無視できない格子緩和が起きてしまうため、背景が橙色で塗ってある領域での構造は避けなければならない。同図を見ると、やはり障壁層の P 組成、すなわち障壁層のバンドギャップに量子井戸の実効的なバンドギャップが依存していることが分かる。また、各障壁層の P 組成において井戸層の膜厚の増分に対するバンドギャップの減り方はほとんど変わっていない。そこで、障壁層の P 組成 60 % や 80 % の試料と同じ傾きの直線を同図の様に平行移動して、背景が橙色で塗られていない領域かつ 1.15 eV を達成できそうな組成を見積もることによって、障壁層の P 組成を 40 % と決定した。

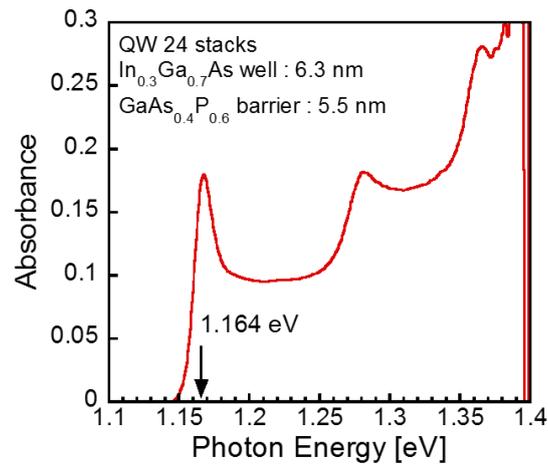


Fig. 5-11 FTIR 測定により得られた光吸光度スペクトル

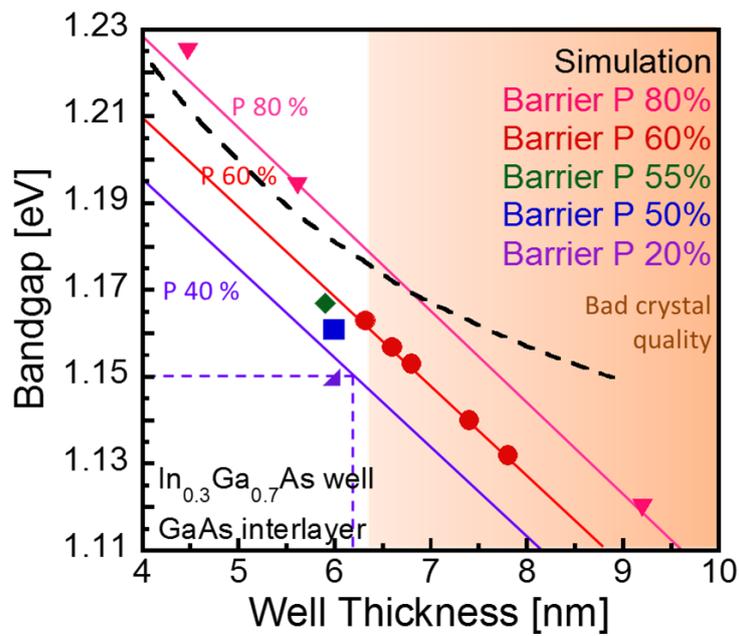


Fig. 5-12 各障壁層におけるにおけるバンドギャップと井戸の厚さとの関係

5.6 実効的なバンドギャップ 1.15 eV を有する MQW 太陽電池

5.6.1 1.15 eV を有する MQW 構造の設計

前節までの結果を考慮して実効的なバンドギャップ 1.15 eV かつ良好な CCE を有する MQW 太陽電池の最終構造を設計する。その最終的な太陽電池シリーズの詳細な構造を Table 5-5 に示す。まず、前提として InGaAs 井戸層は In 組成を 5.2 節で述べたように良好な結晶性が保てる中で最大の 30 % とする。この際、熱アシストトンネル輸送を発現させることを期待して、障壁層を先行研究のものより薄くするためには、歪補償の観点からは中間層を GaAs から GaAsP に変更する必要があるが、この P 組成は 5.3 節の GaAsP 中間層が界面へ与える影響の調査より 16 % 以下を考える。次に、5.4 節の $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 井戸層は臨界膜厚の調査の結果を考慮すると、GaAs 中間層の場合 6.3 nm 以下が望ましいので、膜厚を 6.1 nm とした。この時、実効的なバンドギャップ 1.15 eV を達成するためには、5.5 節の実効的なバンドギャップ 1.15 eV を達成するための障壁層の調査より、GaAsP 障壁層の P 組成を 40 % とした。以上より、GaAs 中間層の場合、歪補償が取れる障壁層の厚さは 7.5 nm となるので、これを採用した。しかし、トンネル輸送を発現させるためには、障壁層は 3 nm 以下にしなければならないので、中間層を GaAsP とし P 組成を増やすことによって、中間層の引っ張り歪を増やす。こうして歪補償の観点から障壁層を薄くできる。Table 5-5 のように中間層の P 組成 8 % で 5.4 nm、16 % で 3.0 nm とすることができる。さらに、5.3 節より歪補償は結晶性や電気的特性にさほど影響を与えないことが分かっているため、中間層の P 組成 8 % の時に、障壁層の厚さを 5.4 nm から 3.0 nm まで薄くして、意図的に圧縮歪をかけている試料も加えて作製した。このように、障壁層を 3.0 nm まで薄くすることで、トンネル輸送の発現と i 層にかかる電界が強くなることを期待している (i 層の厚さは障壁層 5.4 nm 試料と同じにしているため、障壁層を薄くした分だけ減る)。ただし、P 組成 0 %、すなわち GaAs 中間層においては障壁層を 3.0 nm まで薄くすることはあまりに圧縮歪をかけすぎるため、結晶成長が困難となることから作製していない。加えて、これらの試料の実効的なバンドギャップはシミュレーションにおいては全て 1.18 eV となる。

Table 5-5 実効的なバンドギャップ 1.15 eV を有する MQW 構造の詳細

試料名	0 %	8 %	16 %	8 %-歪
中間層	GaAs	GaAs _{0.92} P _{0.08}	GaAs _{0.84} P _{0.16}	GaAs _{0.92} P _{0.08}
圧縮歪 [ppm]	0			248230
i 層の厚さ [nm]	1200			1116
井戸層	In _{0.3} Ga _{0.7} As			
障壁層	GaAs _{0.6} P _{0.4}			
井戸の厚さ [nm]	6.1	6.3	6.5	6.3
中間層の厚さ [nm]	6.5			
障壁層の厚さ [nm]	7.5	5.4	3.0	3.0
積層数 [period]	35			

5.6.2 1.15 eV での光吸収の確認と結晶性の評価

本節では、前節の試料の XRD 解析による結晶構造および結晶性の評価と実効的なバンドギャップを FTIR および PL 測定において確認した結果を示す。Fig. 5-13(a)に各試料の XRD 測定の結果、(b)に 0 % 試料のフィッティング結果を一例として示す。XRD の MQW に起因するフリンジピークは鋭く対称性も取れていることから結晶性は良好であると考えられる。また、Fig. 5-13(b)よりフィッティングが精度よく行えていることから望む構造が得られていると考えられる。ここで、Fig. 5-14 に各試料における結晶成長中の反射率の DC 成分の測定結果を示す。これを見ると、全試料において MQW の平均反射率が急激に落下することなく成長できていることが分かる。このことから全試料において良好な結晶性が得られていると考えられる。

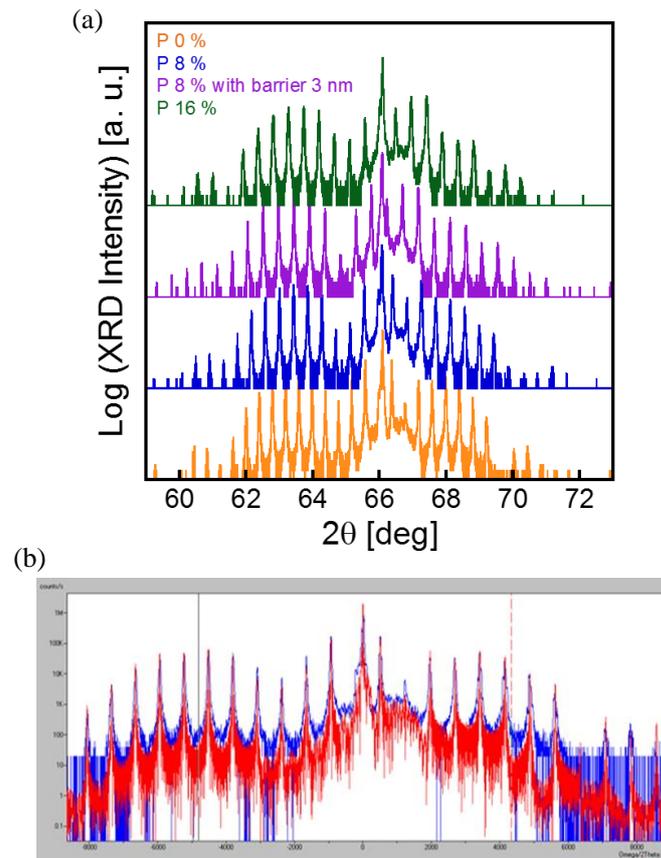


Fig. 5-13 各試料の(a)XRD 測定結果と(b)フィッティング結果の一例

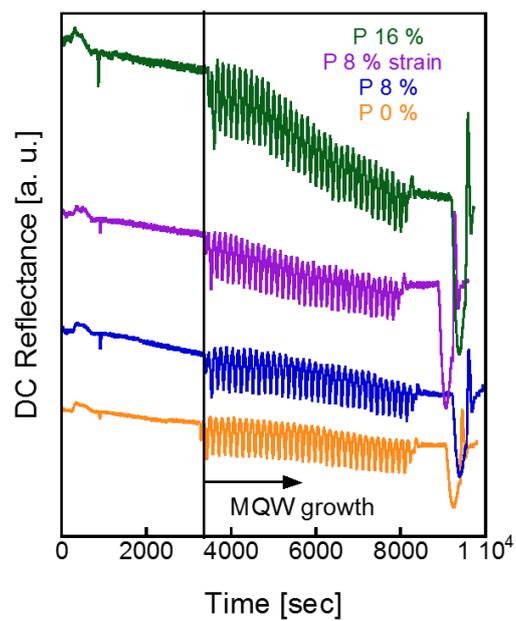


Fig. 5-14 各試料における結晶成長中の反射率の DC 成分

Fig. 5-15 に FTIR によって各試料の光吸光度スペクトルを測定した結果、Fig. 5-16 に各試料の PL スペクトルを測定した結果を示す。両図の各試料のスペクトルのピークを同図のように A から K まで定義する。これらのピーク値をまとめた結果を Table 5-6 に示す。こちらを見ると 0 % 試料ではほぼ 1.15 eV が達成できているが、P 組成が増えるにつれ実効的なバンドギャップが高くなっている。これは、シミュレーションですべての試料で同じ実効的なバンドギャップになるように井戸層の厚さで補償したが、それ以上に、中間層の P 組成が高くなる効果が大きかったからであると考えられる。また、8 % 歪の方が 8 % に比べわずかに実効的なバンドギャップが低くなっている。これは、8 % 歪は圧縮歪がかかっているため、MQW の平均的な格子定数が 8 % と比べて大きくなっているからかもしれない。光吸光度スペクトルにおいて GaAsP 中間層試料は全てピークが 2 つに分離している。これは、PPT 測定での地検から考えるとミニバンドを形成していることが示唆されるが、hh1 ではシミュレーションからはミニバンドは形成されないと考えられる。しかし、InGaAs 井戸層の成長後から次の GaAsP 中間層の成長開始までの間 As のみを流す時間と As と P を流す時間があるため、その際に InAs や InP が局所的に形成されることが考えられる。その上に GaAsP 中間層が形成されると、InGaAs 井戸層と GaAsP 中間層の間に局所的に InGaAsP が形成されている可能性がある。これより、井戸層と中間層との間の障壁が緩やかになり、離散化準位が幅を持ち得られたピーク分離ではないかと考えている。

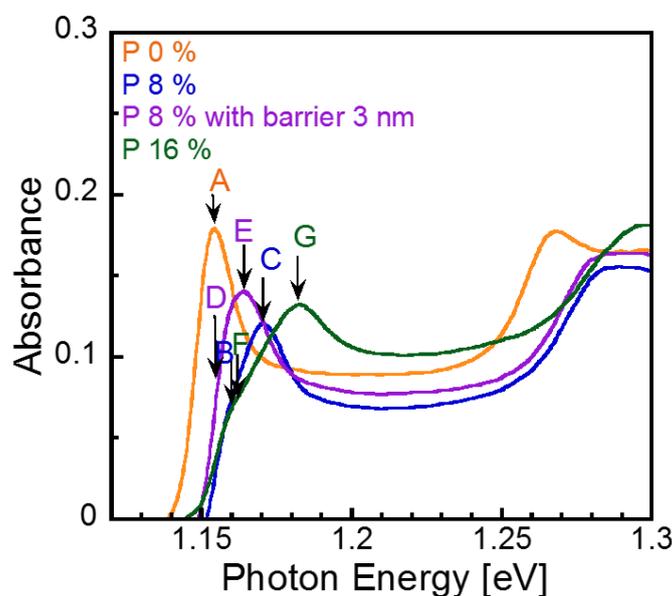


Fig. 5-15 FTIR を用いた各試料の光吸光度スペクトル

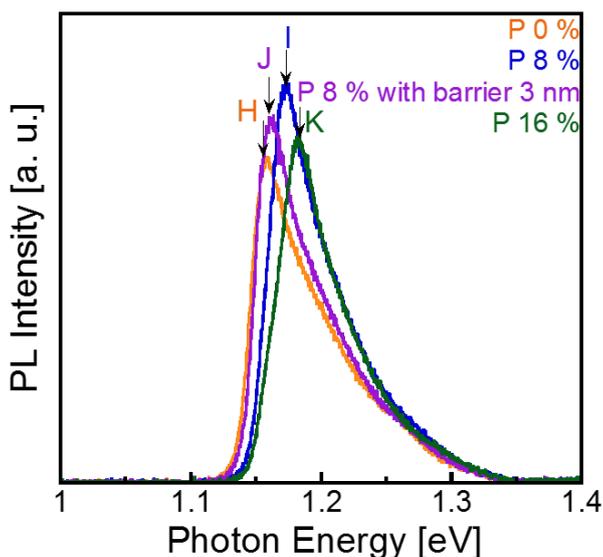


Fig. 5-16 各試料の PL スペクトル

Table 5-6 FTIR と PL 測定により得られたスペクトルのピーク値

試料名	FTIR		PL
0 %	1.154 (A)		1.155 (H)
8 %	1.159 (B)	1.169 (C)	1.171 (I)
8 %歪	1.155 (D)	1.162 (E)	1.159 (J)
16 %	1.160 (F)	1.181 (G)	1.179 (K)

5.6.3 太陽電池特性およびキャリア輸送の評価

本節では、前節の試料の太陽電池特性およびキャリア輸送を評価した結果を示す。Fig. 5-17(a)に各試料と先行研究の実効的なバンドギャップ 1.15 eV を有する MQW 試料の逆バイアスでの EQE スペクトル、(b)に I-V スペクトルの結果を示す。ただし、EQE 測定は単色光のみの照射であり、I-V 測定における照射光は AM1.5G を用いた。逆バイアスでの EQE スペクトルは光吸収を観測していると考えられるため Fig. 5-17(a)の結果からも実効的なバンドギャップを見積もることができる。その結果を Table 5-7 にまとめる。この結果は前節の結果をよく再現しているといえる。また、全ての MQW 太陽電池で GaAs 太陽電池と比較して光吸収領域が拡張していることが分かる。

次に、I-V 測定の結果を考察する。全ての MQW 太陽電池で GaAs 太陽電池と比較して光吸収領域の拡張に起因して飽和電流が増加している。しかし、一方で実効的なバンドギャップ

プの低下から開放端電圧は減少している。Table 5-8 に各試料の短絡電流 (J_{SC})、開放端電圧 (V_{OC})、曲率因子 (FF)、変換効率 (η)、飽和電流 (J_{rev})、リーク電流 (J_{leak}) を示す。これより、曲率因子と変換効率は 8 % 歪、16 %、8 %、0 % の順でよいことが分かる。ここで、AM1.5G 照射下における各試料のキャリア回収効率 (CCE) の結果を Fig. 5-18 に示す。これより、0% 以外は先行研究を上回るキャリア回収であることが分かる。また、CCE は 8 % 歪、16 %、8 %、0 % の順でよいことが分かる。すなわち障壁層が薄くなるにつれて CCE が向上しており、障壁層 3 nm においては中間層の P 組成 16 % より 8 % で圧縮歪をかけた方が特性は向上することが分かる。

ここで、各試料における順方向バイアスでの CCE の波長依存性を Fig. 5-19 に示す。これより、全波長において CCE は、1 sun での CCE の結果と同様の順で良好であることが分かる。しかし、それぞれの傾向は異なっている。0% は短波長での CCE が長波長 (MQW の吸収波長領域) での CCE と比べて減少する傾きが大きいの。一方、8 % および 8 % 歪においては、その傾きが小さくなっている。さらに、16 % においてはもはやほとんど減少していない。つまり、障壁層を薄くすることは全波長で CCE を同じくらいだけ向上させ、中間層の P 組成を高くすることは短波長での CCE を向上させると考えることができる。以上のことは、中間層を GaAsP にすることの有用性を証明している。

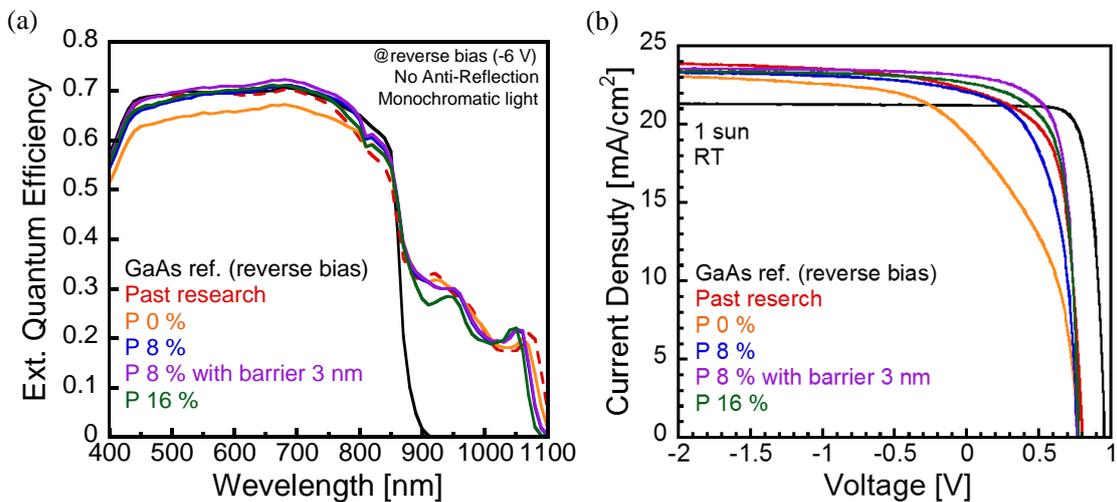


Fig. 5-17 各試料と先行研究の実効的なバンドギャップ 1.15 eV を有する MQW 試料の (a)EQE スペクトルと (b)I-V 特性

Table 5-7 EQE スペクトルによる実効的なバンドギャップの見積もり結果

試料	先行研究	0 %	8 %	8 %歪	16 %
吸収端波長 [nm]	1078	1073	1063	1063	1057
バンドギャップ [eV]	1.150	1.155	1.166	1.166	1.173

Table 5-8 AM1.5G 照射下における I-V 測定による太陽電池特性

試料	J_{sc}	V_{oc}	FF	η	J_{rev}	J_{leak}
0 %	19.33	0.772	0.441	6.58	23.40	0.01
8 %	22.06	0.767	0.556	9.415	23.52	0.02
8 %歪	23.09	0.772	0.688	12.31	23.75	0.03
16 %	22.64	0.777	0.658	11.59	23.55	0.02

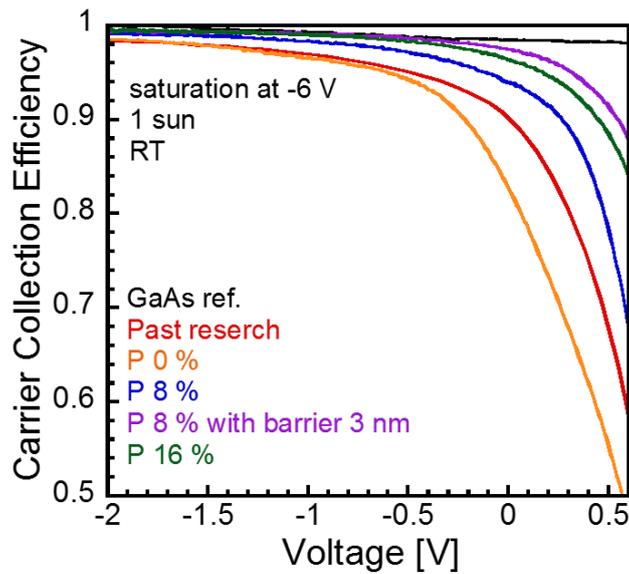


Fig. 5-18 AM1.5G 照射下における CCE のバイアス依存性

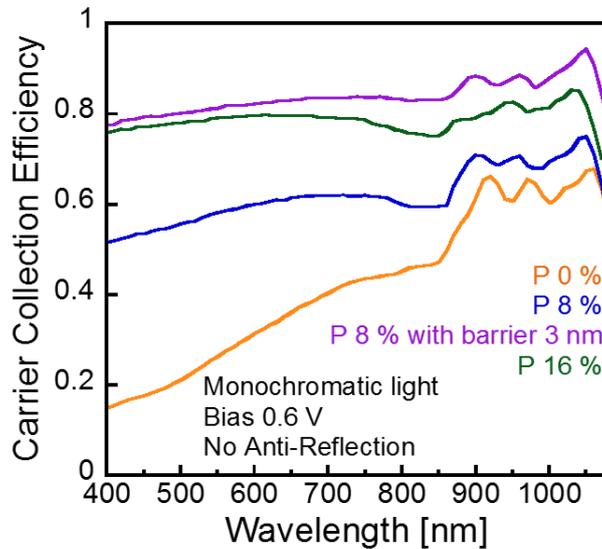


Fig. 5-19 順バイアスにおける CCE の波長依存性

ここで、800 nm カットフィルターを用いて AM1.5G の 800 nm より長波長の光のみ照射したときの I-V 測定の結果を Fig. 5-20 に示し、これらの短絡電流 (J_{SC})、開放端電圧 (V_{OC})、曲率因子 (FF)、変換効率 (η)、飽和電流 (J_{rev})、リーク電流 (J_{leak}) を Table 5-9 に示す。これより、曲率因子は 800 nm カットフィルターを用いない AM1.5G 照射下での結果と同様に 8%歪、16%、8%、0%の順でよいが、16%は短絡電流密度が小さく効率は 8%歪、8%、16%、0%の順でよいことが分かる。ここで、AM1.5G 照射下における各試料のキャリア回収効率 (CCE) の結果を Fig. 5-21 に示す。これより、CCE は AM1.5G 照射下での結果と同様に 8%歪、16%、8%、0%の順でよいことが分かる。また、4つの試料の中で最も太陽電池特性の良い 8%歪の短絡電流密度は 5.48 mA/cm^2 なので、照射光の内 30%が反射による損失であると考えれば、反射防止膜を着けた場合に 7.83 mA/cm^2 の短絡電流密度が見込めることになる。ただし、これは 800 nm カットフィルターの場合であり、実際に 4 接合太陽電池を考える場合は 3 番目のサブセルは 820 nm より長波長側で考えなければならない。

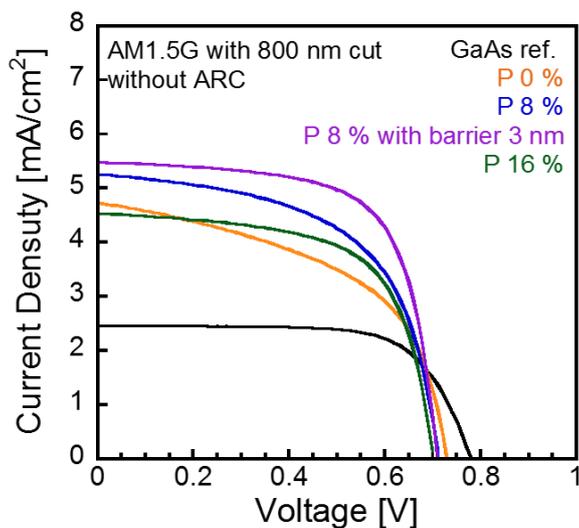


Fig. 5-20 800 nm カットフィルター使用時の AM1.5G 照射下における I-V 特性

Table 5-9 800 nm カットフィルター使用時の AM1.5G 照射下における I-V 測定による太陽電池特性

試料	J_{sc}	V_{oc}	FF	η	J_{rev}	J_{leak}
0 %	4.73	0.730	0.518	1.79	5.43	0.008
8 %	5.26	0.712	0.578	2.17	5.80	0.02
8 %歪	5.48	0.710	0.674	2.62	5.73	0.04
16 %	4.53	0.701	0.640	2.03	4.85	0.03

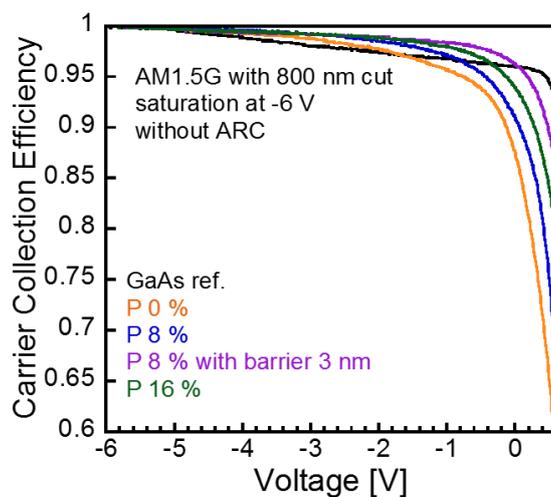


Fig. 5-21 800 nm カットフィルター使用時の AM1.5G 照射下における CCE

5.7 4 接合のサブセルに向けた MQW 太陽電池

5.7.1 4 接合に向けた MQW 太陽電池の構造設計

5.6 節では、4 接合太陽電池における最適なバンドギャップ 1.15 eV を達成しつつ、先行研究を超える良好な特性を有する MQW 太陽電池を作製することができた。5.6 節では、先行研究と比較するため 35 周期の MQW 太陽電池を作製したが、実際の 4 接合太陽電池では短絡電流密度 11.6 mA/cm² が望まれている。ここで、Fig. 5-22 に各試料における 0 V での EQE スペクトルを示す。8% 歪（紫色）が 4 つの中で最も太陽電池特性が良かったため、これを最適構造として考える。理論的には、赤の点線より長波長側が 4 接合太陽電池の 3 番目のサブセルに照射される光であるので、量子井戸の光吸収を増加させることができれば、短絡電流密度の増加が見込める。したがって、量子井戸の層数を 35 層から増加させる必要がある。以下にどれくらい層数を増やせば良いかを簡単に見積もる。

全ての波長での EQE を積分した値を 1 とし、これが Table 5-8 の短絡電流密度 23.09 mA/cm² となるはずであるので、820 nm より長波長側の EQE の積分値

$$\int_{820}^{\infty} EQE(\lambda) d\lambda \quad (5-10)$$

を用いて、820 nm より長波長側のみの短絡電流密度 I_{820} は

$$I_{820} = 23.09 \int_{820}^{\infty} EQE(\lambda) d\lambda \quad (5-11)$$

と表される。反射による損失を 30% と仮定して反射防止膜を装着した時の短絡電流密度の見積もりは、

$$I'_{820} = I_{820} \times \frac{1}{0.7} \quad (5-12)$$

これより、 I'_{820} は 6.5 mA/cm² となる。よって、11.6 mA/cm² を達成するためには 60 層挿入すれば良いということになる。しかし、先行研究では 35 層から 70 層にすると、 FF が悪くなってしまったため、本研究では、60 層と 70 層の 2 つを作製する。

Table 5-10 に MQW の詳細な構造を示す。i 層の厚さを 1200 nm 程度にするために障壁層と中間層を幾分か薄くすることで調節している。また、InGaAs 井戸層の成長後、すなわち、In および Ga の供給を停止した直後に 1.5 秒間だけ H₂ のみを流す時間（H₂ パージ）を追加した。これは MQW を急峻にするためである。

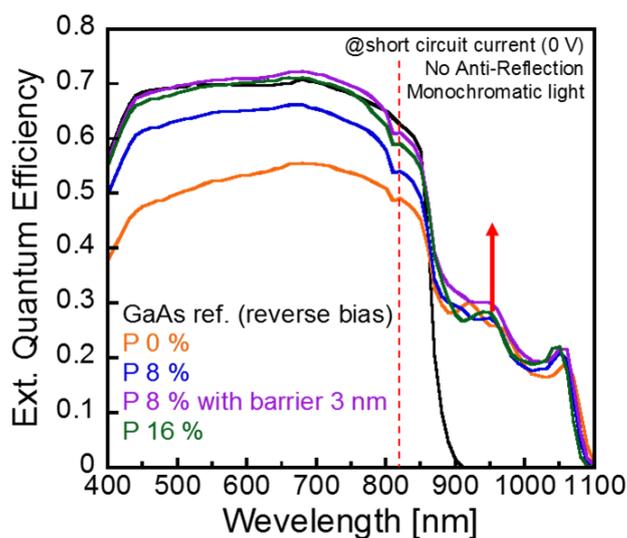


Fig. 5-22 各試料における 0 V での EQE スペクトル

Table 5-10 4 接合に向けた MQW 太陽電池の詳細構造

積層数 [period]	60	70
井戸層	$\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$	
井戸層の厚さ [nm]	6.3	
障壁層	$\text{GaAs}_{0.6}\text{P}_{0.4}$	
障壁層の厚さ [nm]	2.7	2.6
中間層	$\text{GaAs}_{0.92}\text{P}_{0.08}$	
中間層の厚さ [nm]	5.5	4.6
i 層の厚さ [nm]	1202	1269
圧縮歪 [ppm]	326821	397469

5.7.2 光吸収および結晶性の評価

本節では、前節の試料の XRD 解析による結晶構造および結晶性の評価と実効的なバンドギャップを FTIR および PL 測定において確認した結果を示す。Fig. 5-23、Fig. 5-24 にそれぞれ各層数における XRD 測定結果、結晶成長中における反射率の DC 成分の測定結果を示す。XRD の結果を見ると、60 層と 70 層においても 35 層の時と同様に鋭く対称性のある

フリッジピークが得られていることが分かる。したがって、60層、70層と圧縮歪を増加させた構造においても比較的良好な結晶性が得られたと考えられる。また、Fig. 5-24より全試料においてMQWの平均反射率が急激に落下することなく成長できていることが分かる。このことから全試料において良好な結晶性が得られていると考えられる。

次に、Fig. 5-25にFTIRによって各試料の光吸光度スペクトルを測定した結果、Fig. 5-26に各試料のPLスペクトルを測定した結果を示す。両図の各試料のスペクトルのピークを同図のようにLからRまで定義する。これらのピーク値をまとめた結果をTable 5-11に示す。これより、60層、70層においてはバンドギャップが0.01 eV程度高くなっていることが分かる。これは、35層のシリーズでは行っていなかったInGaAs井戸層成長後のH₂パージによって、35層の時に起きていたInGaAsP混晶が局所的に形成され、離散化準位が幅を持つという事象が起こらず、急峻な量子井戸が形成されたため、Fig. 5-25のようにピークが分離せずバンドギャップが高くなってしまったと考えられる。

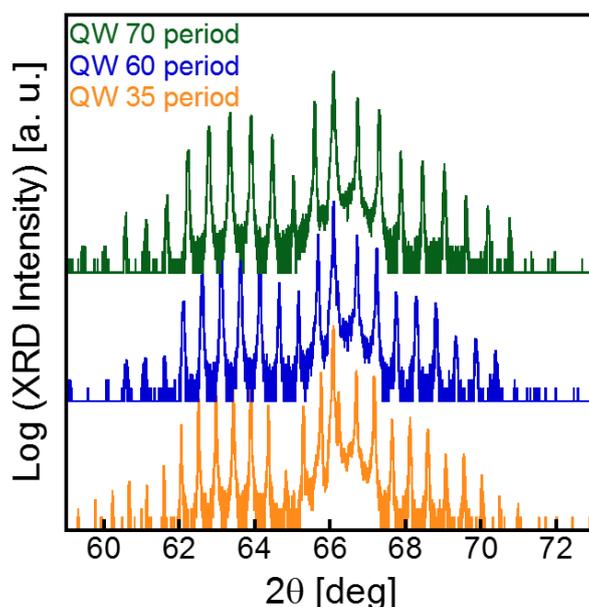


Fig. 5-23 各層数における XRD 測定結果

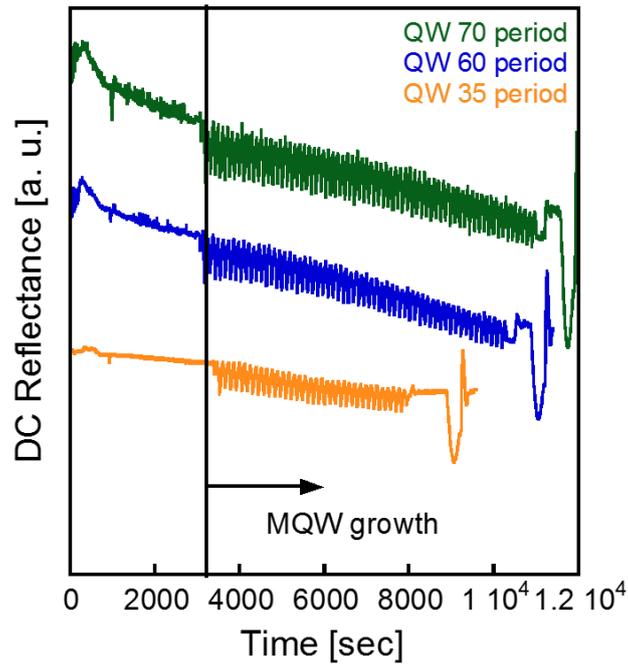


Fig. 5-24 各層数における結晶成長中の反射率の DC 成分の測定結果

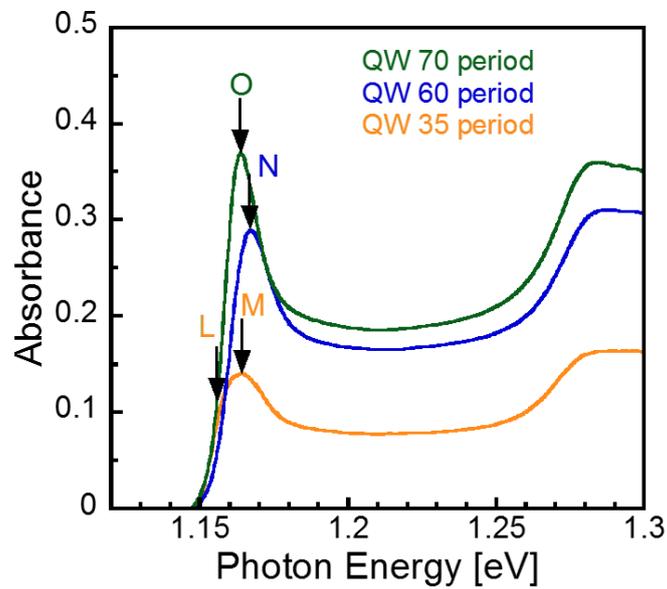


Fig. 5-25 各層における FTIR を用いた光吸光度スペクトルの測定結果

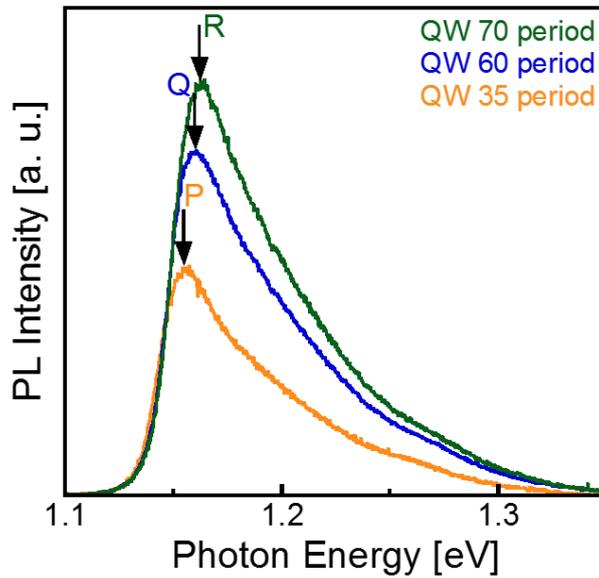


Fig. 5-26 各層における PL スペクトルの測定結果

Table 5-11 各層数における FTIR と PL 測定により得られたスペクトルのピーク値

層数 [period]	FTIR [eV]		PL [eV]
35	1.155 (L)	1.162 (M)	1.155 (P)
60	1.166 (N)		1.158 (Q)
70	1.163 (O)		1.161 (R)

5.7.3 太陽電池特性およびキャリア輸送の評価

本節では、前節の 60 層、70 層試料の太陽電池特性およびキャリア輸送を評価した結果を示す。Fig. 5-27 (a)に各試料と先行研究の実効的なバンドギャップ 1.15 eV を有する MQW 試料の逆バイアスでの EQE スペクトル、(b)に I-V スペクトルの結果を示す。ただし、EQE 測定は単色光のみの照射であり、I-V 測定における照射光は AM1.5G を用いた。逆バイアスでの EQE スペクトルは光吸収を観測していると考えられる。Fig. 5-27 (a)より量子井戸の層数の増加に伴って、MQW に起因する光吸収が増加していることが分かる。

次に、I-V 測定の結果を考察する。全ての MQW 太陽電池で GaAs 太陽電池と比較して光吸収領域の拡張に起因して逆バイアスにおける飽和電流が増加している。しかし、一方で実効的なバンドギャップの低下から開放端電圧は減少している。Table 5-12 に AM1.5G 照射

下における各試料の短絡電流 (J_{sc})、開放端電圧 (V_{oc})、曲率因子 (FF)、変換効率 (η)、飽和電流 (J_{rev})、リーク電流 (J_{leak}) を示す。ただし、70層に関しては反射防止膜を装着した試料における I-V 測定の結果も示す。これより、量子井戸の層数の増加に伴って、 FF が減少しているが、35層と比較して60層、70層は急激に減少している。

ここで、AM1.5G 照射下における各試料のキャリア回収効率(CCE)の結果を Fig. 5-28(a)、順方向バイアスでの CCE の波長依存性を Fig. 5-28(b)に示す。図より量子井戸 35、60、70層全てにおいて先行研究より CCE が改善されていることが分かる。また、量子井戸 35層と比較して60、70層はキャリア回収効率が減少している。以上より、層数の増加に伴ってキャリア輸送が悪くなり FF が減少すると考えられる。さらに、60、70層は InGaAs 井戸層の結晶成長後に H_2 パージ期間を設けているため、上述したように急峻な量子井戸ポテンシャルを形成したこともキャリア回収効率を減少させた要因であると考えている。

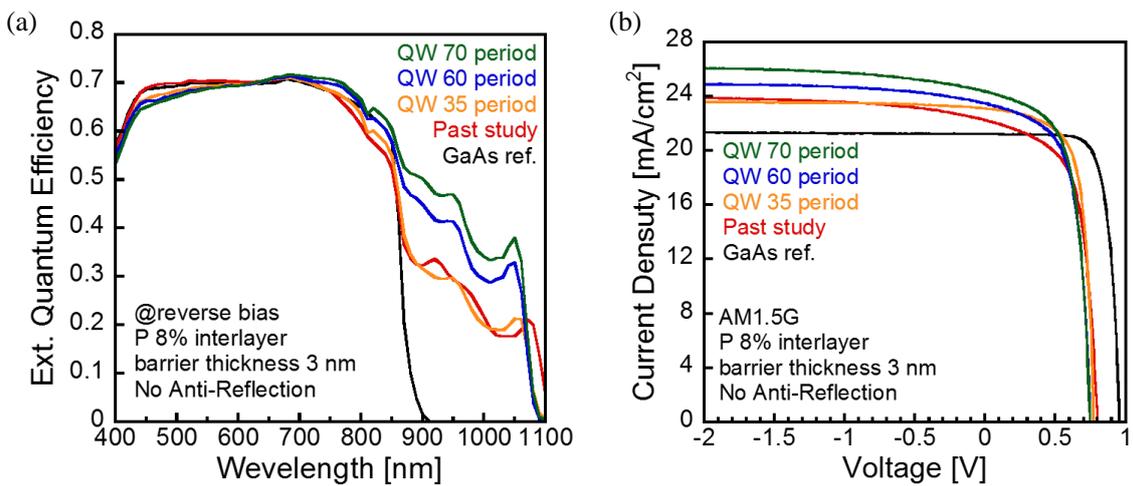


Fig. 5-27 (a)逆バイアスにおける EQE スペクトルと(b)AM1.5G 照射下における I-V 特性の量子井戸の層数依存性

Table 5-12 AM1.5G 照射下における I-V 測定による太陽電池特性

層数 [period]	J_{sc}	V_{oc}	FF	η	J_{rev}	J_{leak}
35	23.09	0.772	0.688	12.31	23.75	0.03
60	23.47	0.748	0.630	11.06	25.13	0.03
70	24.36	0.746	0.626	11.38	26.22	0.04
70 with ARC	34.50	0.762	0.624	16.41	37.24	0.04

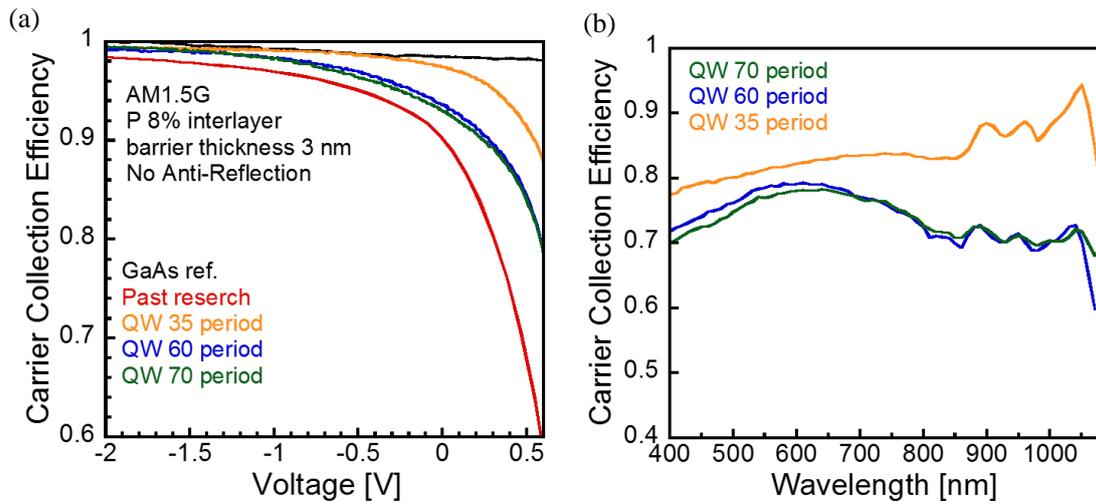


Fig. 5-28 各層数に対するキャリア回収効率の(a)バイアス依存性と(b)波長依存性

ここで、800 nm カットフィルターを用いて AM1.5G の 800 nm より長波長の光のみ照射したときの I-V 測定の結果を Fig. 5-29 に示し、これらの短絡電流 (J_{SC})、開放端電圧 (V_{OC})、曲率因子 (FF)、変換効率 (η)、飽和電流 (J_{rev})、リーク電流 (J_{leak}) を Table 5-13 に示す。これらの結果より量子井戸の層数の増加に伴って短絡電流密度が増加しており、70 層で 7.01 mA/cm^2 である。

さらに、(a)逆バイアス印加時、(b)短絡時の AM1.5G 照射下における ARC を装着した 70 層の MQW 太陽電池の EQE スペクトルを Fig. 5-30 に示す。逆バイアス時の EQE は光吸収スペクトルと考えることができる。一方、短絡時の EQE はキャリア輸送の影響を受ける。したがって、先行研究は短波長でキャリア回収が減少しているのに対して本研究の最適構造では短波長においてキャリア回収が全く減少していない。これは 4.6 節で述べたようなキャリア輸送ダイナミクスにより正孔輸送が良好であるためだと考えられる。また、(a)AM1.5G 照射下、(b)800 nm カットフィルターを通した AM1.5G 照射下における ARC を装着した 70 層の MQW 太陽電池の I-V 特性を示す。これより先行研究より短絡電流密度が増加しており、800 nm 以下の光照射下において 9.47 mA/cm^2 である。これは 4 接合太陽電池で電流整合を満たすための目標値 11.6 mA/cm^2 を達成していないが、1.7 節で述べたようにブラッグ反射技術を考えると十分な特性であるといえる。

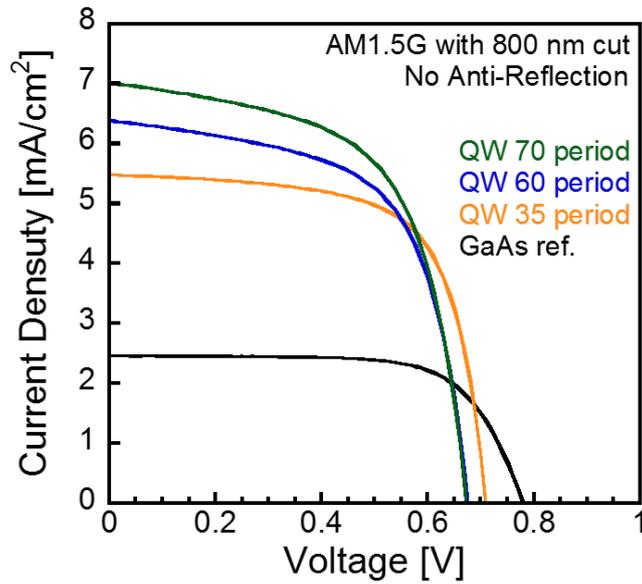


Fig. 5-29 800 nm カットフィルターを通した AM1.5G 照射下における ARC なしの 70 層 MQW 太陽電池の I-V 特性

Table 5-13 800 nm カットフィルターを通した AM1.5G 照射下における ARC なしの MQW 太陽電池の I-V 特性

層数 [period]	J_{sc}	V_{oc}	FF	η	J_{rev}	J_{leak}
35	5.48	0.710	0.674	2.62	5.73	0.04
60	6.39	0.676	0.612	2.64	7.15	0.03
70	7.01	0.674	0.603	2.85	7.89	0.04
70 with ARC	9.47	0.689	0.604	3.94	10.618	0.04

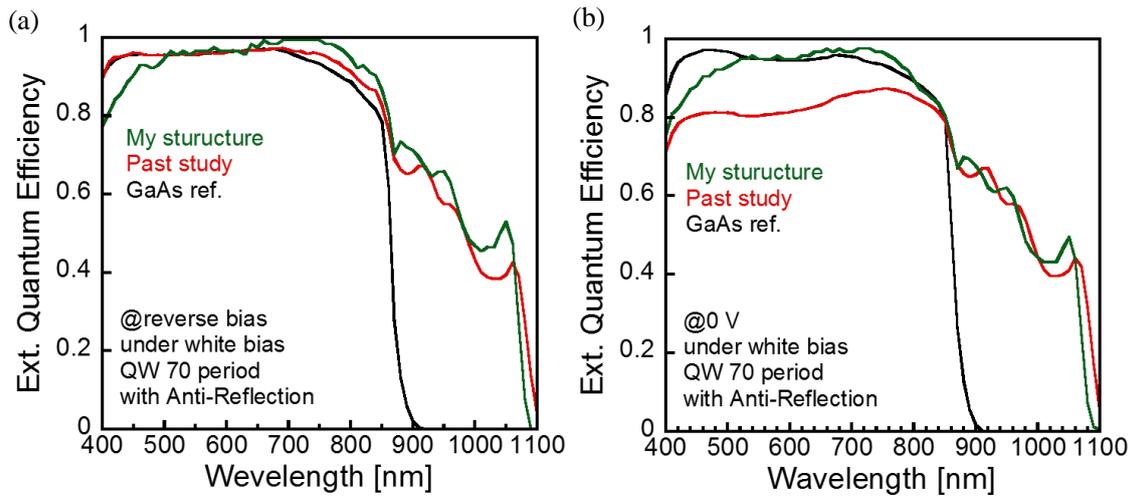


Fig. 5-30 (a)逆バイアス印加時、(b)短絡時の AM1.5G 照射下における ARC を装着した 70 層の MQW 太陽電池の EQE スペクトル

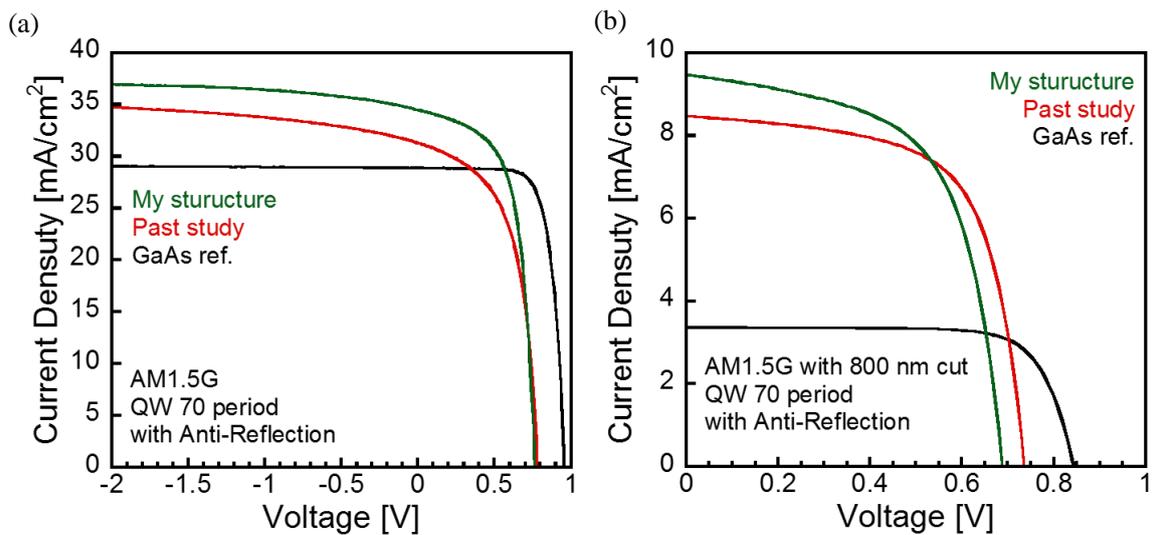


Fig. 5-31 (a)AM1.5G 照射下、(b)800 nm カットフィルターを通した AM1.5G 照射下における ARC を装着した 70 層の MQW 太陽電池の I-V 特性

第6章本研究における結論と展望

本研究の結論と展望について述べる。現在、4接合太陽電池の表面から3番目のセルのバンドギャップは1.15 eVが望まれており、先行研究ではこれを達成する量子井戸太陽電池を、熱脱出確率を向上させるアプローチの下で作製したが、望む特性を得ることはできなかった。そこで、本研究では実効的なバンドギャップ1.15 eVを有するキャリア回収の良好な量子井戸構造の設計を最終目標とした。まず、設計指針を立てるため、量子井戸内のキャリア回収ダイナミクスを調査した。具体的には、圧電素子による光熱変換の測定、及び離散化準位のシミュレーションによって、量子井戸の井戸層と障壁層の間に「中間層」を挿入した階段型ポテンシャル構造試料において、軽い正孔がType IIとなり、基底準位にミニバンドを形成していることを明らかにした。さらに、低温でのキャリア回収効率を測定し、階段型ポテンシャル構造試料において良好なキャリア回収効率を得られている原因とそのダイナミクスを明らかにしました。結論だけ述べると、中間層挿入によって軽い正孔がType IIとなり、基底準位にミニバンドを形成していることに起因して、hh1とlh1ミニバンドの遷移エネルギーが小さくなったため、また、lh1ミニバンドがGaAsの価電子帯の頂上付近にあるため、正孔輸送が向上し、良好なキャリア回収効率を得られえたと考えられる。また、上記の研究結果から良好なキャリア回収を得るためには、熱アシストトンネル輸送を用いることが重要であることが明らかとなった。したがって、本研究ではこのアプローチの下で4接合太陽電池の表面から3番目のサブセルに向けた実効的なバンドギャップ1.15 eVを有する太陽電池を設計した。InGaAs井戸層はIn組成を良好な結晶性が保てる中で最大の30%に固定した。この際、熱アシストトンネル輸送を発現させることを期待して、障壁層を先行研究のものより薄くするためには、歪補償の観点からは中間層をGaAsからGaAsPに変更する必要があるが、このP組成はGaAsP中間層が界面へ与える影響の調査より16%以下が望ましい。次に、In_{0.3}Ga_{0.7}As井戸層は臨界膜厚の調査の結果、GaAs中間層の場合6.3 nm以下が望ましいので、膜厚を6.1 nmとした。この時、実効的なバンドギャップ1.15 eVを達成するためには、GaAsP障壁層のP組成を40%としなければならないことが分かった。以上より、GaAs中間層の場合、歪補償が取れる障壁層の厚さは7.5 nmとなるが、トンネル輸送を発現させるためには、障壁層は3 nm以下にしなければならない。そこで、中間層をGaAsからGaAsPとしP組成を増やすことによって、中間層の引っ張り歪を増やす。こうすることで歪補償の観点から障壁層を薄くできる。16%の時3.0 nmとすることができ、歪補償は結晶性や電気的特性にさほど影響を与えないことが分かっているため、中間層のP組成8%に減らし、障壁層の厚さを3.0 nmまで薄くして、意図的に圧縮歪をかけた試料により特性改善を図った。このように障壁層を3.0 nmまで薄くすることで、トンネル輸送の発現とi層にかかる電界が強くなることを期待している。順次MQW構造のパラメーターを最適化していった結果として、4接合太陽電池における最適なバンドギャップ1.15 eVを達成しつつ、先行研究を超える良好な特性を有するMQW太陽電池を作製することができた。

今回は先行研究と比較するため35周期のMQW太陽電池を作製したが、実際の4接合太陽電池では短絡電流密度 11.6 mA/cm^2 が望まれており、このためには60周期のMQW太陽電池が必要であることを見積もった。そこで、MQW構造を35周期から60周期、70周期に増やし、i層が $1.2 \text{ }\mu\text{m}$ 程度となるようなMQW太陽電池を設計した。その際InGaAs井戸層の成長後にH²パージ期間を設けることにより急峻なMQW構造を作り、特性向上を図った。しかし、急峻なMQW構造によりFTIR測定結果より得られた基底準位における2つのピーク（離散化エネルギーの幅）が消え、これに起因してFFが減少した。一方、短絡電流密度においては目標値の 11.6 mA/cm^2 は達成できなかったが、先行研究を上回る十分な特性が得られた。したがって、ブラッグ反射技術などを用いることにより4接合太陽電池の表面から3番目のセルとして電流整合条件を満たす十分な動作ができることが期待できる。

参考文献

- [1] 省エネルギーセンター, “EDMC エネルギー・経済統計要覧 2011 度板,” 2011. .
- [2] H. Fujii, “高効率多接合太陽電池に向けた InGaAs / GaAsP 量子井戸セルの作製 ・ 評価技術構築 Fabrication and Evaluation Technology Development of InGaAs / GaAsP Quantum Well Solar Cells for High Efficiency Multiple Junction Cells,” The University of Tokyo.
- [3] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.
- [4] K. E. Y. Issues and F. O. R. Realizing, “Super-high-efficiency Multi-junction Solar Cells,” no. August 2004, pp. 125–132, 2005.
- [5] G. F. Brown and J. Wu, “Third generation photovoltaics,” *Laser Photonics Rev.*, vol. 3, no. 4, pp. 394–405, 2009.
- [6] L. Hirst *et al.*, “Hot carrier dynamics in InGaAs/GaAsP quantum well solar cells,” *Photovolt. Spec. Conf. (PVSC), 2011 37th IEEE*, pp. 3302–3306, 2011.
- [7] NREL, “[.] [Online]. Available: <http://www.nrel.gov/rredc/>.
- [8] F. Dimroth *et al.*, “Four-junction wafer-bonded concentrator solar cells,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 6, no. 1, pp. 343–349, 2016.
- [9] 中野 義昭, “次世代高効率太陽電池の開発と展望,” 2010. [Online]. Available: http://www.spc.jst.go.jp/hottopics/1003biomass/r1003_nakano.html.
- [10] NREL, “Solar Spectra.”
- [11] L. C. Hirst and N. J. Ekins-daukes, “Fundamental losses in solar cells,” no. August 2010, pp. 286–293, 2011.
- [12] J. R. Hauser, Z. Carlin, S. M. Bedair, J. R. Hauser, Z. Carlin, and S. M. Bedair, “Modeling of tunnel junctions for high efficiency solar cells,” vol. 42111, pp. 1–4, 2010.
- [13] X. Xu *et al.*, “High efficiency large area a-SiGe:H based multi-junction solar cells using MVHF,” vol. 1080, no. 3, pp. 1077–1080, 2010.
- [14] M. Stefancich, M. Chiesa, S. Rampino, C. Maragliano, and A. Dhahi, “Single element point focus spectral splitting concentrator with CIGS multiple bandgap solar cells,” vol. 8821, pp. 1–8, 2013.
- [15] D. C. L. and N. H. K. R. R. King*, D. Bhusari, D. Larrabee, X.-Q. Liu, E. Rehder, K. Edmondson, H. Cotal, R. K. Jones, J. H. Ermer, C. M. Fetzer, “Solar cell generations over 40% efficiency,” *Prog. Photovolt Res. Appl.*, vol. 20, pp. 801–805, 2012.
- [16] 山口真史, 高効率化合物太陽電池の基礎、研究開発の現状と将来展望 —. .
- [17] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, “Band parameters for III-V

- compound semiconductors and their alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 11 I, pp. 5815–5875, 2001.
- [18] 2 Hiromasa Fujii1*, Kasidit Toprasertpong1, Yunpeng Wang2, Kentaroh Watanabe2, Masakazu Sugiyama1 and Yoshiaki Nakano1 and 1, “100-period, 1.23-eV bandgap InGaAs/GaAsP quantum wells for high-efficiency GaAs solar cells: toward current-matched Ge-based tandem cells Hiromasa,” *Prog. Photovolt Res. Appl.*, vol. 22, no. February 2013, pp. 784–795, 2014.
- [19] M. S. and Y. N. Kasidit Toprasertpong1*, Hiromasa Fujii1, Tomos Thomas3, Markus Führer3, Diego Alonso-Álvarez3, Daniel J. Farrell2, Kentaroh Watanabe2, Yoshitaka Okada2, Nicholas J. Ekins-Daukes3 and 1, “Absorption threshold extended to 1.15eV using InGaAs/GaAsP quantum wells for over-50%-efficient lattice-matched quad-junction solar cells,” *Prog. Photovolt Res. Appl.*, 2015.
- [20] K. and Y. N. Masakazu Sugiyama1, Yunpeng Wang2, Hiromasa Fujii1, Hassanet Sodabanlu2 and 1, “A quantum-well superlattice solar cell for enhanced current output and minimized drop in open-circuit voltage under sunlight concentration Masakazu,” *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, vol. 24001, pp. 343–346, 2013.
- [21] T. Aihara, A. Fukuyama, H. Suzuki, and H. Fujii, “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,” vol. 84307, 2015.
- [22] D. C. Johnson, I. Ballard, K. W. J. Barnham, and D. B. Bishnell, “Advances in Bragg stack quantum well solar cells,” vol. 87, pp. 169–179, 2005.
- [23] K. TOPRASERTPONG, “Novel Analysis Method of Carrier Transport in Quantum Wells for 4-Junction Solar Cells 四接合太陽電池に向けた 量子井戸内キャリア輸送解析手法の構築,” 2014.
- [24] K. Toprasertpong, H. Fujii, Y. Wang, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Carrier escape time and temperature-dependent carrier collection efficiency of tunneling-enhanced multiple quantum well solar cells,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 2, pp. 607–613, 2014.
- [25] T. Aihara *et al.*, “Detection of miniband formation in strain-balanced InGaAs/GaAsP quantum well solar cells by using a piezoelectric photothermal spectroscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 4, 2014.
- [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. Photovoltaics*, vol. 3, no. 1, pp. 278–283, 2013.

- [27] K. Toprasertpong *et al.*, “Carrier time-of-flight measurement using a probe structure for direct evaluation of carrier transport in multiple quantum well solar cells,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 6, pp. 1518–1525, 2014.
- [28] “No Title.” [Online]. Available: http://www.th.phys.titech.ac.jp/~muto/lectures/QMI10/QMI10_chap01.pdf#search=%27黒体輻射+導出%27.
- [29] 清高橋, 半導体工学 第2版-半導体物性の基礎. .
- [30] J. Nelson, “The physics of Solar cells.” .
- [31] T. Inoue, “集光型システムへの応用に向けた 薄膜多重量子井戸太陽電池の作製と特性評価 Fabrication and Characterization of Thin-film Multiple Quantum Well Solar Cells for Concentrator Photovoltaics,” 2016.
- [32] C. H. Henry, “Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 8, pp. 4494–4500, 1980.
- [33] P. Harrison, *QUANTUM WELLS, WIRES AND DOTS*. .
- [34] J. H. Davies, 低次元半導体の物理. .
- [35] D. J. Arent *et al.*, “Strain effects and band offsets in GaAs / InGaAs strained layered quantum structures Strain effects and band offsets in GaAs/InGaAs strained layered quantum structures,” vol. 1739, no. 1989, 2012.
- [36] X. et al. Zhang, “Dependence of Band Offsets on Elastic Strain in GaAsGaAsP Strained-Layer Single Quantum Wells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 30, pp. L1631–L1634, 1991.
- [37] 宣夫御子柴, 半導体の物理. .
- [38] 哲雄碓, “量子井戸内の光学遷移に関する選択則.” [Online]. Available: http://www.cc.miyazaki-u.ac.jp/mdeee03/ikari/No3_SelectRuleSQW_Feb2009.pdf.
- [39] H. Fujii, K. Toprasertpong, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Evaluation of Carrier Collection Efficiency in Multiple Quantum Well Solar Cells,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 1, pp. 237–243, 2014.

本研究に関する発表

Proceedings

- [1] T. Usuki *et al.*, “Observation of mini-band formation in the ground and high-energy electronic states of super-lattice solar cells,” vol. 9743, pp. 1–8, 2016.

国際学会

- [2] T. Usuki *et al.*, “Observation of mini-band formation in the ground and high-energy electronic states of super-lattice solar cells,” vol. 9743, pp. 1–8, 2016.

国内学会

- [3] 宇宿孝則、中村翼、松落高輝、倉留弘憲、相原健人、トーブラサートポン・カシディット、藤井宏昌、杉山正和、福山敦彦、碓哲雄、「矩形および階段状超格子太陽電池におけるミニバンド形成の評価」, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 14p-2M-1, 愛知, 2015年9月.
- [4] 宇宿孝則、松落高輝、中村翼、トーブラサートポン・カシディット、碓哲雄、福山敦彦、杉山正和、中野義昭、「超格子太陽電池の基底準位および高エネルギー準位におけるミニバンド形成の評価」, 第35回電子材料シンポジウム, We2-9, 滋賀, 2016年7月.

謝辞

本研究を進めるに当たり、研究室内の多くの方々にお世話になりましたので、深く御礼申し上げます。

中野義昭教授には、研究の方向性を決める貴重なアドバイスや良き指導を賜りました。杉山正和教授には、多くの助言と実験結果の議論や考察に付き合っただけでなく、試料構造の決定、実験手法の工夫、装置のメンテナンスなどのあらゆる面でお世話になりました。また、Proceedings 投稿や国際学会発表の際には、抄録や発表資料の綿密な添削をしていただきました。そして、渡辺健太郎特任講師には、太陽電池関連の各種測定機器の使い方を教えていただき、また様々な実験上のご相談に快く乗っていただいたおかげで、スムーズに研究を進めることができました。カシディット・トープラサートポン氏には同じ量子井戸太陽電池の研究をしている先輩として、最も身近で助言やご教授いただきました。同期の趙博文氏、荒川達哉氏には、気軽に研究の相談に乗っていただいたり、お互い激励し合ったりすることで、モチベーションを高めることができました。

その他の全ての中野・杉山・種村研究室のメンバーに日々の研究室生活を快適に過ごしながら、充実した研究をさせていただいたことを感謝いたします。特に太陽電池グループのメンバーの方々とは、実験結果に関する議論を重ね、研究を進める上で様々なアイデアを得ることができました。

最後に、本研究を陰ながら応援して下さった家族、友人に深く感謝いたします。ありがとうございました。