

# 半導体 第7回

勝本信吾  
東京大学物性研究所

2013年5月31日

## 1.2 電流電圧特性

以上のように、平衡状態の pn 接合はエントロピーと内部エネルギーとの競合によって接合を流れる電流がゼロとなっているので、このバランスを崩すことで電流が流れる状態が生じる。エントロピーを変化させる代表的手段が少数キャリア注入 (injection of minority carriers) であり、一方内部エネルギーは外部電圧で変化させることができる。少数キャリア注入は、文字通り外的要因によってダイナミックに少数キャリア数を増やすことであり、少数キャリア注入が生じている時は、半導体方程式  $np = n_i^2$  (2.23) はそのままでは成立しなくなる。このような場合でも、光応答 (第5回, 5.2.1 節) のところでやったように、準フェルミ準位 (5.15) を導入することで、電子、正孔を準熱平衡的に扱い、分布関数から Boltzmann 方程式を経由してキャリア流を考えることができる。半導体方程式 (law of mass action, 誤訳であるが日本語では「質量作用の法則」) も変形して考えることができる。また、「原因」として外部電圧を与えた場合でも、電流によって少数キャリア注入が生じる。ここでは、外部電圧を与えた場合にどのように電流が流れるかを考える。

まず外部電圧  $V$  の影響について、以下のように簡単なモデルを考える。空乏層以外での電圧降下を無視して  $V$  はすべて空乏層にかかるとする。また、接合より十分離れた領域では電流は多数キャリアにより運ばれ、多数キャリア濃度は十分高く電流が流れていても化学ポテンシャルの空間変化は無視できるものとする。空乏層近傍では上記内部エネルギーとエントロピーの平衡が破れているため、キャリアの流れが発生する。 $V$  が  $V_{bi}$  と逆方向にかかった場合、p, n 各層の多数キャリアは、反対側の層へ流れ込み、空乏層端に少数キャリアの電気的な注入現象が生じる。注入された少数キャリアは空乏層から離れる方向に拡散して行くが、反対符号の電荷を持つ多数キャリアと再結合を起こして消滅する。拡散再結合過程により各層中で少数キャリア濃度は指数関数的に変化する。

上記モデルで、 $x$  座標一定の (ネットな流れのない)  $yz$  平面内で各キャリア内では相互作用のため準熱平衡が成立していると考え、キャリア種と  $x$  座標に依存する準フェルミ準位、 $\mu_e(x)$ (電子)、 $\mu_h(x)$ (正孔) を次のように導入する。

$$n(x) = N_c \exp[-(E_c(x) - \mu_e(x))/k_B T], \quad p(x) = N_v \exp[-(\mu_h(x) - E_v(x))/k_B T], \quad (7.1a)$$

$$i.e., \quad \mu_e(x) = E_c(x) + k_B T \ln \frac{n(x)}{N_c}, \quad \mu_h(x) = E_v(x) - k_B T \ln \frac{p(x)}{N_v}. \quad (7.1b)$$

p, n 各層内での少数キャリア濃度  $n_p, p_n$  は、次の拡散方程式に従って変化する。

$$D_e \frac{d^2 n_p}{dx^2} = \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_e} - G(x), \quad D_h \frac{d^2 p_n}{dx^2} = \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_h} - G(x). \quad (7.2)$$

$G(x)$  は光励起などによる少数キャリア生成を表すが、今は暗状態を考え、 $G(x) = 0$  とする。 $n_{p0}, p_{n0}$  はバルク領域での少数キャリア濃度、 $D_{e,h}, \tau_{e,h}$  はそれぞれ電子 ( $e$ )、正孔 ( $h$ ) の拡散係数、拡散時間 (特徴的寿命) であり、これらにより電子、正孔についての少数キャリア拡散長は

$$L_e = \sqrt{D_e \tau_e}, \quad L_h = \sqrt{D_h \tau_h} \quad (7.3)$$

と定義される。 $x > w_n$  で  $p_n$ ,  $x < -w_p$  で  $n_p$  について、(7.2) の境界条件  $n_p \rightarrow n_{p0}$  ( $x \rightarrow -\infty$ ),  $p_n \rightarrow p_{n0}$

$(x \rightarrow \infty)$  を満たす解として,

$$n_p(x) = \delta n_0 \exp\left(\frac{x + w_p}{L_e}\right) + n_{p0}, \quad p_n(x) = \delta p_0 \exp\left(-\frac{x - w_n}{L_h}\right) + p_{n0} \quad (7.4)$$

が得られる。 $\delta n_0, \delta p_0$  は、空乏層の端での少数キャリア注入濃度である。(7.1b) より、拡散領域で (7.4) で  $n_{p0}, p_{n0}$  の項が無視できる場合、準フェルミ準位は

$$\mu_e(x) = E_c + k_B T \left[ \frac{x + w_p}{L_e} + \ln \frac{\delta n_0}{N_c} \right], \quad \mu_h(x) = E_v - k_B T \left[ \frac{x - w_n}{L_h} + \ln \frac{\delta p_0}{N_v} \right] \quad (7.5)$$

と、距離に対して線形に変化する。これらは、 $x \rightarrow \pm\infty$  でそれぞれバルクの  $E_F^{(p),(n)}$  に一致し、それらに  $V$  の電圧がかかっている ( $E_F^{(p)} - E_F^{(n)} = eV$ ) ので、概形を図 7.1(a) のようにまとめることができる。

空乏層内ではキャリアの動きは速く、電子正孔の再結合はなく、各キャリアによる電流は注入少数キャリアの拡散で律速されるとする。すると、電子正孔によるそれぞれの電流の連続により、pn 接合に流れる全電流密度は空乏層のそれぞれの端での少数キャリア拡散電流密度の和で表される。式 (7.4) と図 7.1(a) の  $\mu_e(x)$  より

$$\delta n_0 + n_{p0} = n(-w_p) = n_{p0} \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right), \quad \delta p_0 + p_{n0} = p(w_n) = p_{n0} \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) \quad (7.6)$$

であるから、拡散過程 (7.2) における  $x = -w_p$  での電子拡散電流密度は、

$$j_e = eD_e \left. \frac{dn_p}{dx} \right|_{-w_p} = \frac{eD_e \delta n_0}{L_e} = \frac{eD_e}{L_e} n_{p0} \left[ \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (7.7)$$

である。正孔も同様に計算でき、全電流密度は

$$j = e \left[ \frac{D_e}{L_e} n_{p0} + \frac{D_h}{L_h} p_{n0} \right] \left[ \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \approx en_i^2 \left[ \frac{D_e}{L_e N_A} + \frac{D_h}{L_h N_D} \right] \left[ \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (7.8)$$

と表すことができる。

式 (7.8) は pn 接合の Shockley 理論の最も基本的なものである。現実の pn 接合は、はるかに複雑で、特に重要なのは、直列抵抗と空乏層内での再結合、ギャップ内準位を介したトンネル伝導 (並列オーミック抵抗) である。これらを考慮すると、図 7.1(b) のように Shockley 理論とはかなり異なる特性が得られる。

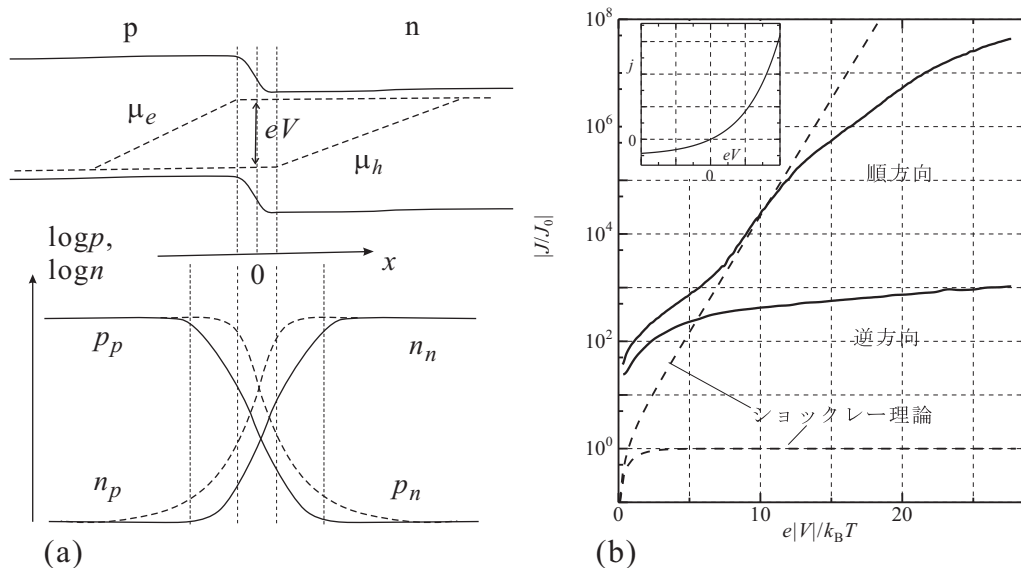


図 7.1 (a) 上: pn 接合に外部電圧  $V$  がかった場合の準フェルミ準位, 下: キャリア濃度の空間変化 (模式図). (b) 破線: Shockley 理論 (式 (7.8)) による電流電圧特性. 規格化定数  $J_0$  は、式 (7.8) の最後の括弧内以外の部分. 実線: 直列抵抗, 空乏層内再結合, 局在準位トンネルを考慮した電流電圧特性. 挿入図は (7.8) をリニアプロットしたもの.

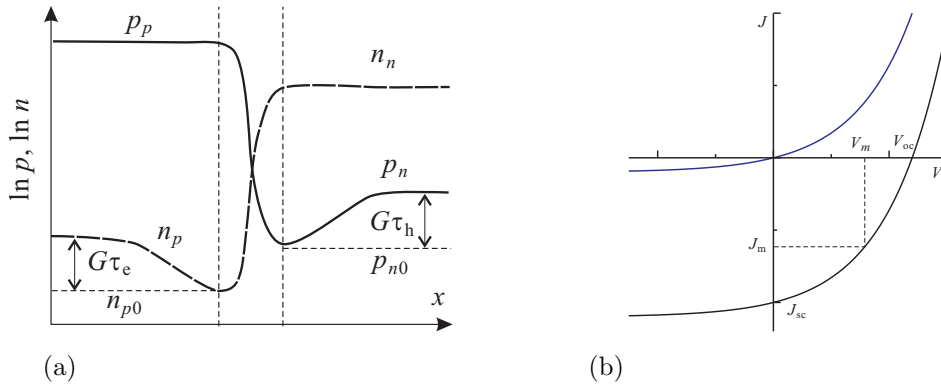


図 7.2 (a) 照射により少数キャリア生成  $G$  がある場合の pn 接合付近のキャリア濃度分布を模式的に示した．垂直の破線で挟んだ領域が空乏層．バイアス条件はほぼ短絡  $V = 0$  としている．(b) 暗状態と照射下での pn 接合の IV 特性を模式的に示したもの．

### 1.3 pn 接合の光応答

照射下での pn 接合を考えるために，拡散方程式 (7.2) で少数キャリア生成  $G(x)$  が  $x$  に依らず，一様（一定値  $G$ ）であるとする． $n_p(x)$ ,  $p_n(x)$  について，前節と同様に境界条件  $x \rightarrow -\infty$  で  $n_p \rightarrow n_{p0} + G\tau_e$ ,  $x \rightarrow \infty$  で  $p_n \rightarrow p_{n0} + G\tau_h$  を満たす解は

$$n_p(x) = n_{p0} + G\tau_e + \left[ n_{p0} \left( \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right) - G\tau_e \right] \exp\left(\frac{x + w_p}{L_e}\right), \quad (7.9a)$$

$$p_n(x) = p_{n0} + G\tau_h + \left[ p_{n0} \left( \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right) - G\tau_h \right] \exp\left(-\frac{x - w_n}{L_h}\right) \quad (7.9b)$$

と与えられる． $V = 0$  に対するこの解の様子を図 7.2(a) に示した．

これより，暗状態の場合と同様に電流密度を求めると，(7.8) の括弧前についている係数を  $j_0$  として，

$$j = j_0 \left[ \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] - eG(L_e + L_h), \quad (7.10)$$

すなわち，この簡単なモデルからは暗状態の特性が  $j_{sc} \equiv G(\tau_e + \tau_h)$  だけ負電流方向にシフトした特性が得られる．図 7.2(b) にその様子を示した．現実の太陽電池はこれ程簡単ではないが，照射により負電流方向に特性がシフトすることは同じである．そこで，照射によりシフトする電流  $|J_{SC}|$  を短絡光電流，電流  $J$  をゼロ（太陽電池の両端を開放状態）にした場合に素子両端に発生する電圧  $V_{OC}$  を開放端電圧と呼び，各々の素子のパラメーターとする．もちろん，これらは，照射する光強度やスペクトルに依存する．

図 7.2(b) の特性で，外部に電気エネルギーを取り出せるのは第 4 象限のバイアス条件であり，その電力は電流  $J$ ，電圧  $V$  に対して  $W = |JV|$  である．pn 接合の特性から，第 4 象限では  $|J| \leq |J_{SC}|$ ,  $|V| \leq |V_{OC}|$  であるから， $W \leq |J_{SC}V_{OC}|$  である．そこで，第 4 象限内で最大の  $W$  を与える  $J, V$  を  $J_{max}, V_{max}$  として

$$FF \equiv \frac{J_{max}V_{max}}{J_{SC}V_{OC}} \leq 1 \quad (7.11)$$

を充填因子（充填率，あるいは曲線因子 filling factor）と呼ぶ．IV 特性のスクエアネスが良いほど  $FF$  は高い． $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$ ,  $FF$  は，太陽電池を現象論的に議論したり，等価回路モデルを作ったりする上で便利なパラメーターである．理想的な場合 (7.10) からは，

$$|J_{SC}| = eG(L_e + L_h), \quad V_{OC} = \frac{k_B T}{e} \ln \left[ \frac{eG(\tau_e + \tau_h)}{j_0} + 1 \right] \quad (7.12)$$

である．

## 1.4 太陽電池のエネルギー変換効率低下要因と対策

エネルギー変換効率がSQ限界から低下する要因を、動作電流、電圧、太陽光利用率に便宜的に(本来互いに関連している)分けて考え、その対策を見ていこう。

### 1.4.1 動作電流を減少させる要因

少数キャリア拡散長：

式(7.12)の $J_{OC}$ の表式からわかるように、太陽電池の動作電流は少数キャリア拡散長の和に比例する。結晶が完全であっても、自然の電子正孔対消滅を止めることはできず、拡散長は必ず有限になる。しかし、この効果はSQ限界の計算にすでに取り入れられており、ここで問題にするのは、結晶欠陥などによってこの自然長から更に短くなる効果である。

バンドギャップ内 $E_r$ に局在準位を持つ欠陥を通しての再結合を考える。欠陥濃度を $N_r$ とする。再結合過程には電子の移動を矢印で書いて、A:  $E_c \rightarrow E_r$ , B:  $E_r \rightarrow E_c$ , C:  $E_r \rightarrow E_v$ , D:  $E_c \rightarrow E_r$ の4過程がある。各過程の発生レートは、

$$U_A = c_n n N_r (1 - f(E_r)), \quad U_B = e_n N_r f(E_r), \quad U_C = c_p N_r f(E_r), \quad U_D = e_p p N_r (1 - f(E_r))$$

である。ここで、 $c_n, e_n$ などは、それぞれ(電子の)捕獲レート、放出レートなどである。定常状態を仮定すると、全体の再結合レートは

$$U = U_A - U_B = U_C - U_D = \frac{\sigma_h \sigma_e v_h v_e N_r (pn - ni^2)}{\sigma_e \left[ n + N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_r}{k_B T}\right) \right] + \sigma_h \left[ p + N_v \exp\left(-\frac{E_r - E_v}{k_B T}\right) \right]} \quad (7.13)$$

と計算される(例えば、[1] p.68~73)。 $\sigma_{e,h}, v_{e,h}$ はそれぞれ電子、正孔の捕獲断面積、熱速度である。当然ながら、欠陥の捕獲断面積と濃度に比例する。

最も直接的な対策は、結晶品質を上げて欠陥をなくしてしまうことであり、品質向上はあらゆる面で太陽電池特性を向上させる。捕獲断面積は理論計算もできるが、実験から経験的に得られるので捕獲断面積の大きな不純物・欠陥をできるだけ減らす努力が払われる。しかし、pn接合は元来不純物ドーピングにより形成されており、ドーピングされた不純物そのものやドーピングプロセスによる結晶の乱れは本質的に避けられない。

そこで、擬似的に拡散長を長くする対策として、接合部分以外にも緩やかな「造り付けの電場」を与える方法が取られることがある。これは、拡散長対策でもあるが、次の表面再結合対策として特に重要である。

表面再結合：

多くの場合、半導体表面は再結合欠陥密度が極めて高く、更にクリーンな表面であっても(実際の太陽電池ではこのようなケースはない)表面超格子やダングリングボンドなどによって非常に再結合レートが高くなっている。この効果を扱うには、拡散方程式を解く際に $x = x_s$ (n側)に表面がある、として、正孔少数キャリアの例では

$$D_h \frac{d(p_n - p_{n0})}{dx} = S_h (p_n - p_{n0}) \quad (x = x_s) \quad (7.14)$$

という境界条件を課す必要がある。 $S_h$ は正孔の表面再結合速度である。また、1.3節では $G(x)$ が $x$ に依存しない簡単なモデルを使ったが、Appendix2の結果からわかるように、光子エネルギーが高くなると吸収係数も大きくなり、 $G(x)$ はセル表面から内部に向けて急速に低下する。従って、一般に太陽電池のpn接合は、表面から浅い所に作る。更に、表面再結合の影響を低減するために有効であるのが窓層と組成グレーディングである。これは、GaAs薄膜セルなど、化合物組成を変えることでバンドギャップ工学が可能な素子で良く採用される。

窓層は、図7.8(a)のように、太陽電池物質の上に $E_g$ の大きな層を積層したものである。窓層の効果の例を図7.8(b)に $Al_x Ga_{1-x} As$ -GaAs太陽電池の例を示した。ここで縦軸に取った量子収率 $\eta_{coll}$ は

$$\eta_{coll} = \frac{\text{短絡光電流}}{e \times (\text{単位時間あたり入射光子数})}$$

で定義される．再結合で，生成電子正孔対が失われれば  $\eta_{\text{coll}}$  は低下する．図 7.8(b) で短波長（高エネルギー）側で  $\eta_{\text{coll}}$  が落ち込んでいるのは，上の議論から主に表面再結合の影響であることがわかる．これに対して，窓層を積層したものはこれが抑えられている．

これは次のような理由による． $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  で Al 組成  $x$  を例えば 0.8 程度にすると， $E_g$  は 2.09eV 程度になる．実際には  $\Gamma$  点のギャップは  $E_g^{(\Gamma)}=2.56\text{eV}$  程度で  $X$  点が下がって間接遷移型になっており，吸収係数は小さい．また，GaAs と AlAs の格子定数の差は 0.5% と極めて小さく，高品質の界面が形成可能である． $h\nu < E_g^{(\Gamma)}$  の光は窓層より内部に電子正孔対を励起するが，少数キャリアはバンド不連続によって表面に到達するものはわずかであり，界面の再結合速度は遅いため表面再結合の影響が大幅に下がる．

グレーディング層は窓層の急峻な界面に対して，組成を緩やかに変化させる方法である．これは表面層に内部電場を導入するためであり，類似の効果はドーピング濃度に傾斜をつけることでも得られる．内部電場は一定で  $E_i$  である，という簡単なモデルを考え，光吸収係数を  $\alpha$  として  $G(x) = \alpha F \exp(-\alpha x)$  とすると，p 層が表面層だとして連続方程式を

$$D_e \frac{d^2 \Delta n_p}{dx^2} + \mu_e E_i \frac{d\Delta n_p}{dx} - \frac{\Delta n_p}{\tau_e} + F\alpha \exp(-\alpha x) = 0 \quad (7.15)$$

と書く．ここで， $\Delta n_p \equiv n_p - n_{p0}$ ， $\mu_e$  は電子の移動度で，左辺第 2 項はドリフト流を表す．境界条件

$$\text{表面 } x = -x_j: D_e \frac{d\Delta n_p}{dx} \Delta n_p E_i = S_e \Delta n_p, \quad (7.16a)$$

$$x = 0: \Delta n_p = 0 \quad (7.16b)$$

を課して解き，これまでと同じ手順で短絡光電流の電子寄与分を計算すると

$$j_{\text{SC}}^{(e)} = \frac{e\alpha F}{\alpha^2 + 2E_e\alpha - L_e^{-2}} \left[ (E_e + \alpha) \exp(-\alpha x_j) + f \exp(-\alpha x_j) \frac{(S_e/D_e + E_e) \cosh(fx_j) + f \sinh(fx_j)}{(S_e/D_e + E_e) \sinh(fx_j) + f \cosh(fx_j)} - \frac{f \exp(E_e x_j) (S_e/D_e + 2E_e + \alpha)}{(S_e/D_e + E_e) \sinh(fx_j) + f \cosh(fx_j)} \right] \quad (7.17)$$

となる．ただし，

$$E_e \equiv \frac{-\mu_n E_i}{2D_e}, \quad f^2 \equiv E_e^2 + \frac{1}{L_e^2} \quad (7.18)$$

である．

以上を使って内部電場の効果を調べることができる．図 7.9 は内部電場による  $\eta_{\text{coll}}$  の波長依存性（分光感度特性）の変化を調べたもので全体に収率の向上が見られるが，短波長側での大きな改善は表面再結合を抑えた効果によるものと解釈できる．

その他様々な方法での表面の不活性化技術は現在太陽電池高効率化の中でも大変重要で，かつ「ノウハウの塊」とも表現される微妙な製造技術の積み重ねであり，各企業の秘密になっているものも多い．

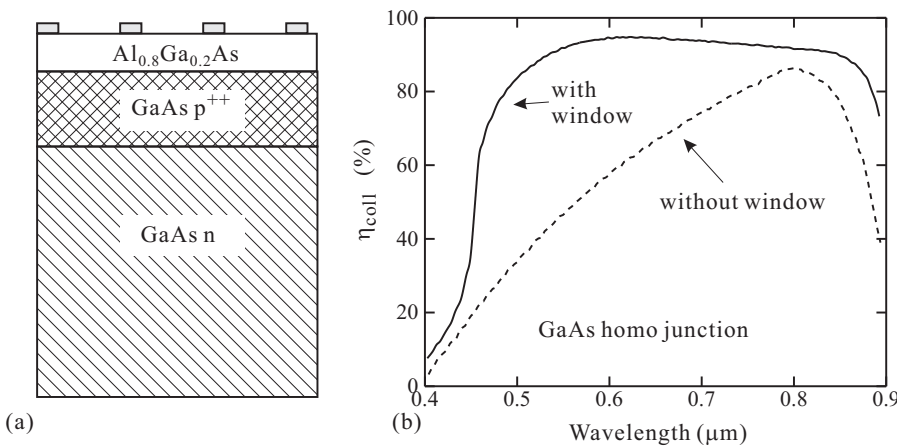


図 7.8 (a) 窓層 ( $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$  層) を持つ GaAs ホモ接合の模式的断面図．(b) GaAs ホモ接合太陽電池について，窓層を付けた場合（実線）と付けていない場合（破線）の分光感度特性を示したものである．

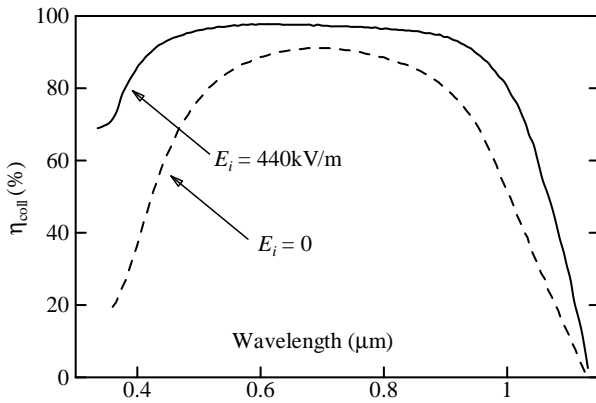


図 7.9 内部電場がある場合の Si 太陽電池の短絡光電流を (7.17) と対応する正孔電流についての表式より求め、これより 2 種類の電場について分光感度を計算したものの、接合深さ  $x_j = 0.5 \mu\text{m}$ 、表面再結合速度  $S_e = 1 \text{km/s}$  とした。

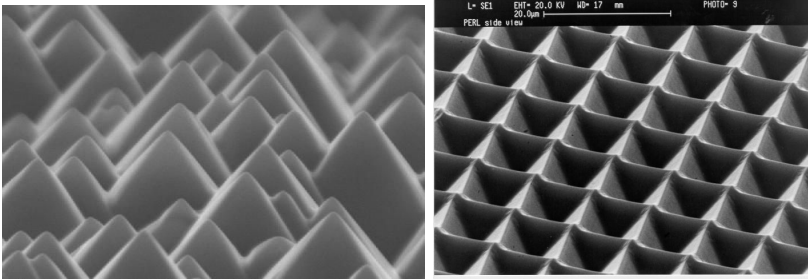


図 7.10 Si 太陽電池表面に異方性エッチングによって付けた織目構造の例。左側は、ピラミッドがランダムに並んだ構造。右は、リソグラフィーを用いて屋根瓦のようなパターンを製作したもの。New South Waels 大学 PVC DROM より転載。

#### 1.4.2 動作電圧を減少させる要因

$V_{OC}$  は 1.5 節の議論のように、 $E_g/e$  が最大値で、温度やドーピングの影響でこれよりも減少する。SQ 限界にも取り入れられているこのような効果より更に  $V_{OC}$  や FF を減少させて  $V_{max}$  を減少させる要因の代表は、バンドギャップ内準位を通した空乏層内でのキャリアの再結合である。再結合であるから電流の減少要因でもある。

この要因は、等価回路的に太陽電池に挿入された並列抵抗として比較的良く表すことができる。すなわち、ギャップ内準位を通したトンネル伝導と見ることもできる。ある程度狭い準位を通したトンネルの場合、一般に非線形性があり、どのような準位を通した再結合が生じているのか I-V 特性そのものからトンネル分光して調べることができる場合がある。

接合作製時の界面の不完全性やドーパントの相互拡散などが原因であることが多く、これを避けるために様々な対策が取られる。特に、中間バンドを用いた太陽電池では、動作電圧低下現象の克服が効率向上への重要なテーマになっている。

#### 1.4.3 光吸収・電子正孔対生成率を減少させる要因

表面反射：

反射で照射光を空中へ放出することは極力避けなければならない。適当な屈折率を持つ透明薄膜を表面に積層して干渉効果により反射を防ぐ反射防止膜は古くより使用され、このため太陽電池表面は深青色や黒色に見えることが多い。更に表面反射を抑えるために、半導体表面に織目構造と呼ばれる微細構造を形成する場合もある (図 7.10 参照)。この時、構造形成によって表面再結合速度が増加して逆効果となる場合もあるので、注意が必要である。

小さな吸収係数：

間接遷移型半導体の  $E_g$  付近の小さな吸収係数は本来 SQ 限界計算には関係ないはずであるが、Si などで光が  $100 \mu\text{m}$  以上あるウェハースを通り抜けるような場合は、やはり考慮すべき重要な問題である。1 つの方法は、裏面電極を反射鏡として用いる方法で、裏面もできるだけ鏡面にし  $E_g$  付近の反射率の良い金属を電極に用いることで光を上方に戻してキャリア生成効率を高める。また、このような光で生成するキャリアにとっては裏面での再結合も問題となるため、裏面近くに何らかの方法で表面側と同じような少数キャリアを近づかせないための裏面電場を設けることが行われている。

更に徹底した解決法として、フォトリッククリスタルを用いて  $E_g$  付近の光を半導体表面付近で定在波化して有効吸収係数を飛躍的に高めよう、ということもシミュレーションにより提案され、現在実験研究も始まっている。

## 1.5 発光ダイオード

pn 接合の電流電圧特性において、電流が流れやすい方向 ((7.8) で  $V > 0$ ) の電圧を「順方向電圧」、流れにくい方向を「逆方向電圧」と称する。順方向バイアスにおいては、空乏層の端に少数キャリアが注入され、そこから拡散によってドープ層内部に広がり多数キャリアと再結合 (recombination) する。この時、再結合の量子的経路が電磁場のゼロ点振動を通じたものである場合、第 4 回の付録 G, また第 5 回の 5.2.1 節で見たように、光子の自然放出 (spontaneous emission) が起こる。このようにして、順方向電流によって光を発する pn 接合素子を発光ダイオード (light emitting diode, LED) と呼ぶ。こう定義すると、大抵の pn 接合は順方向バイアス下で何らかの光子を発しているはずであるから、これはみな LED ということになるが、実際は間接ギャップ半導体の Si や Ge のダイオードの発光効率は極めて低く、通常 LED とは呼ばない。

LED の内部量子効率 (internal quantum efficiency) は一定時間当たり

$$\eta_{in} = \frac{\text{素子内部で生じた総光子数}}{\text{接合を通過したキャリア数}} \quad (7.19)$$

で定義される。一定時間当りに接合を通過したキャリア数は、同時間内に生じる何らかの再結合数と同じであるから、再結合頻度を輻射再結合 (radiative recombination) 頻度  $R_r$  と非輻射再結合 (non-radiative recombination) 頻度  $R_{nr}$  とに分けると

$$\eta_{in} = \frac{R_r}{R_r + R_{nr}} = \frac{\tau_{nr}}{\tau_{nr} + \tau_r} \quad (7.20)$$

と書ける。注入少数キャリア濃度を  $\delta n$  として、(非) 輻射再結合時間  $\tau_{r,nr} = \delta n R_{r,nr}^{-1}$  である。

$R_r$  は  $np$  積 (順方向電圧印加時を考えているので、熱平衡時よりはずっと大きい) に比例するはずであるから、その係数を再結合係数 (recombination coefficient)  $R_{ec}$  とすると、p 型半導体では、

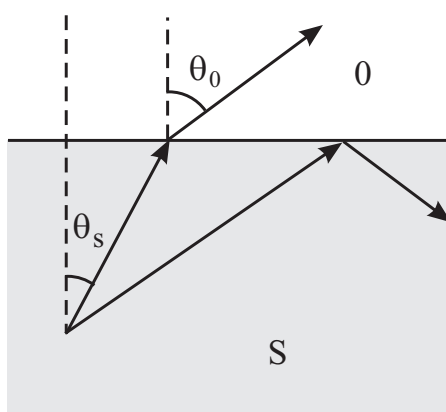
$$R_r = R_{ec}np \approx R_{ec}\delta n N_A \quad (7.21)$$

である。ここで、考えている発光領域では、 $\delta n = \delta n_0 \exp((x + w_p)/L_e) \gg n_{p0}$  である。 $R_{ec}$  は直接ギャップ半導体では  $10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$  程度、間接ギャップ半導体では  $10^{-15} \text{cm}^3/\text{s}$  程度と、後者では発光が極めて弱いことがわかる。

以上に対し、外部量子効率 (external quantum efficiency) は

$$\eta_{ext} = \frac{\text{素子外部へ射出された総光子数}}{\text{接合を通過したキャリア数}} = \eta_{in}\eta_{op} \quad (7.22)$$

で定義され、 $\eta_{op}$  は光学効率 (optical efficiency) である。



光学効率は、左図のように、光源からの光が、表面での屈折と反射によって外部に出られない効果、また、半導体内部で再吸収されてしまう効果も含んでいる。発光効率の大きな直接ギャップ半導体では、後者の効果も 60-85% にもものぼる。GaP のように、中性トラップで一旦少数キャリアをトラップし、トラップから発光させるようにすると、光子のエネルギーが  $E_g$  よりも小さいため、吸収の影響を 25% 程度に抑えることができる。吸収の効果を見捨てたとしても、屈折と反射の効果だけで、

$$\eta_{op} \approx \frac{1}{4} \frac{\bar{n}_0^2}{\bar{n}_s^2}$$

( $\bar{n}_0, \bar{n}_s$  はそれぞれ、外部、内部の屈折率) で、2% 程度に落ちてしまう。光学効率は、LED の発光効率を考える上で極めて重要なファクターである。



## 参考文献

- [1] Peter Würfel, "Physics of Solar Cells" (Wiley-VCH, 2005) (和訳「太陽電池の物理」, 宇佐美 徳隆, 石原 照也, 中嶋 一雄 訳, 丸善 2010).
- [2] W. Shockley and H. J. Queisser, Journal of Applied Physics **32**, 510–519 (1961).

## 付録 H : 太陽電池の Shockley-Queisser 効率限界

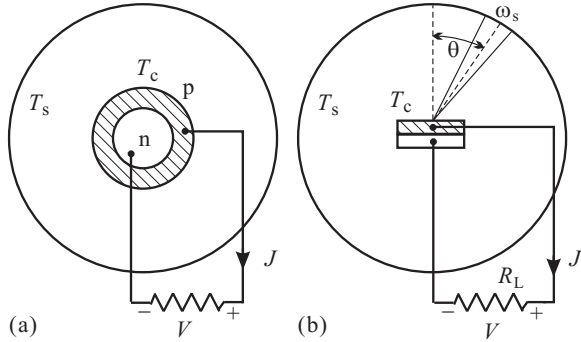


図 6 (a) 球形 pn 接合を太陽光球表面温度の空洞に入れたとするモデル. (b) 平面的 pn 接合を同様に空洞に入れたモデル.

の電子 1 個を生成する, とする. 要するに, バンド中に叩き上げられた少数キャリアは直ちに余分なエネルギーを失ってバンドの底に落ちる, という仮定である.

太陽光スペクトルを黒体輻射で近似する. 温度  $T_s$  の黒体からの輻射で  $h\nu \geq h\nu_g$  を満たす単位時間当たり光子数面密度は

$$Q(\nu_g, T_s) = \frac{2\pi}{c^2} \int_{\nu_g}^{\infty} \left[ \exp \frac{h\nu}{k_B T_s} - 1 \right]^{-1} \nu^2 d\nu = \frac{2\pi(k_B T_s)^3}{h^3 c^2} \int_{x_g}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx \quad (x_g k_B T_s \equiv h\nu_g) \quad (\text{H.1})$$

で与えられる. これを簡単に  $Q_s$  と書く. 図 6(a) のように球面状の pn 接合を温度  $T_s$  の空洞中においた場合を考える. 接合面積を  $A$  とすると, 出力は簡単に  $h\nu_g A Q(\nu_g, T_s)$ , 一方, 球面に入射するパワーは面積あたりの光子入射パワーを  $P_s$  として  $AP_s$  である.  $P_s$  はやはり空洞輻射から

$$P_s = \frac{2\pi h}{e^2} \int_0^{\infty} \left[ \exp \frac{h\nu}{k_B T} - 1 \right]^{-1} \nu^2 d\nu = \frac{2\pi(k_B T_s)^4}{h^3 c^2} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 2\pi^5 \frac{(k_B T_s)^5}{15 h^3 c^2}. \quad (\text{H.2})$$

以上から, 最もゆるい限界効率の見積りは

$$\eta(x_g) = \frac{h\nu_g Q}{P_s} = x_g \int_{x_g}^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \left[ \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right]^{-1} \quad (\text{H.3})$$

と与えられる.  $T_s = 6000\text{K}$  として数値計算してみると,  $E_g = 1.1\text{eV}$  で 43% である.

pn 接合は物質中に励起キャリアの形で蓄積された太陽光エネルギーを完全に損失なく取り出せるフィルターではなく, このため効率は低下する. Shockley-Queisser は, 1.3 節で見た pn 接合特性を使って効率限界を導いている[?]. 彼らを使用したのは図 6(b) のようなモデルであるが, 照射角度  $\theta$  は実際には  $\theta = 0$  とする.  $\omega_s$  は太陽の立体角である.

温度で励起したキャリアの再結合による光輻射強度を以下のように見積もる. 太陽電池素子の温度を  $T_c$  とし,  $T_c$  の真空と熱平衡にある ( $T_c$  の空洞中に置かれている) 場合を考える. 平衡であるから, 太陽電池自身も黒体として  $T_c$



の輻射を行なっている． $\nu > \nu_g$  の光子の単位時間あたり数密度は，式 (H.1) で  $Q(\nu_g, T_c)$  としたものでこれを  $Q_c$  と表す． $Q_c$  中の電子正孔対消滅による輻射の割合を  $t_c$  と置くと，輻射再結合単位時間あたり数面密度は  $F_{c0} = t_c Q_c$  と書くことができる．

再結合輻射強度は  $np$  積に比例するから電圧  $V$  がかった場合は

$$F_c(V) = F_{c0} \frac{np}{n_i^2} = F_{c0} \exp \frac{eV}{k_B T_c} \quad (\text{H.4})$$

と表される．(H.4) は，励起された電子正孔が輻射再結合する率を表し，これだけの電子正孔対は常に半導体中から失われていることになる．また，この pn 接合を発光ダイオードとして動作させた場合，発光強度が (H.4) のように変化することも示している．

$F_{c0}$  以外に非輻射再結合も存在するのでその単位時間あたり数面密度を電圧の関数として  $R(V)$  と書く．式 (7.10) で導入された  $j_0$  について考えると，(7.8) より

$$j_0 = e \left[ \frac{D_e}{L_e} n_{p0} + \frac{D_h}{L_h} p_{n0} \right] = e \left[ \frac{L_e}{\tau_e} n_{p0} + \frac{L_h}{\tau_h} p_{n0} \right].$$

例えば右边括弧内第 1 項は，濃度  $n_{p0}$  の少数キャリア (電子) が， $\tau_e$  時間の間に  $L_e$  だけ拡散して再結合により消滅することを示している．第 2 項はこれを正孔について書いたものであるから，結局括弧内は電子正孔対消滅の単位時間あたり数面密度を表している．すなわち，

$$j_0 = e [F_{c0} + R(0)] \quad (\text{H.5})$$

であることがわかる．これから， $R(V)$  の  $V$  依存性も  $R(V) = R(0) \exp(eV/k_B T_c)$  となる．

次に， $T_c$  の立体角  $4\pi$  の空洞輻射を，立体角  $\omega_s$ ， $\theta = 0$  の  $T_s$  の輻射で置き換える．入射光が電子正孔対を生成する時間あたり面数密度  $F_s = t_s Q_s$  を導入し，太陽電池温度は  $T_c$  に保ったとすると，定常状態であることから短絡光電流密度は

$$j_{\text{SC}} = e(F_s - F_{c0}) \quad (\text{H.6})$$

となる．(7.12) より，

$$V_{\text{OC}} = (k_B T_c / e) \ln(j_{\text{SC}} / j_0 + 1) \quad (\text{H.7})$$

であるから，太陽光照射下の I-V 特性を

$$j = j_0 \left[ \exp \frac{eV}{k_B T_c} - 1 \right] - j_{\text{SC}} = j_0 \left[ \exp \frac{eV}{k_B T_c} - \exp \frac{eV_{\text{OC}}}{k_B T_c} \right] \quad (\text{H.8})$$

と書くことができる．ここで，回路負荷を調整して最大電力が取り出せる電圧条件は，第 4 象限で考えていることから

$$0 = \frac{d(|jV|)}{dV} = -j - V \frac{dj}{dV} = j_0 \left[ \exp \frac{V_{\text{OC}}}{V_c} - \exp \frac{V}{V_c} - \frac{V}{V_c} \exp \frac{V}{V_c} \right], \quad \left( V_c \equiv \frac{k_B T_c}{e} \right)$$

である．これは更に， $z_{\text{OC}} \equiv V_{\text{OC}}/V_c$ ， $z_m \equiv V_{\text{max}}/V_c$  ( $V_{\text{max}}$  は最大電力を与える  $V$ ) と定義することで，

$$z_{\text{OC}} = z_m + \ln(1 + z_m) \quad (\text{H.9})$$

と書き換えられる．なお， $Q_s \gg Q_c$  であるから， $V_{\text{OC}} \approx V_c \ln(Q_s/Q_c)$  である．(H.1) で  $T_s$  を  $T_c$  で置換してみればわかるように， $-\ln Q_c = V_g/V_c + \text{order of } \ln T_c$  で， $T_c \rightarrow 0$  で  $V_{\text{OC}} \rightarrow V_g$  と，前節で直感的に考えた開放端電圧の限界が確認される．

以上，(H.6)~(H.9) を使うことで，(7.10) の I-V 特性を持つ pn 接合の限界効率を求めることができる．

図7に以上を数値計算によって求めた限界効率をバンドギャップ  $E_g$  の関数として示した．対生成効率  $t_s$  などはずべて1とし，その他の因子もすべて1とした限界の効率である．太陽電池業界用語では Shockley-Queisser 限界 (SQ 限界) として良く言及される．これより，Si のホモ接合セルでは，最高の効率を得たとしても28%程度であることがわかる．これに対し，GaAs の場合はやや高く30%程度の効率を得られる．

実際の太陽電池では，表面反射，非輻射再結合，バンドギャップ内準位を通じた漏れ電流，直流抵抗，その他の様々な要因により効率低下が生じ，ここで計算された値は，現実にこれらの半導体のホモ接合で得られている値よりは遙かに高い．それでも，GaAs セルで24%，Si セルでも最近では22%を超える値が記録されている．

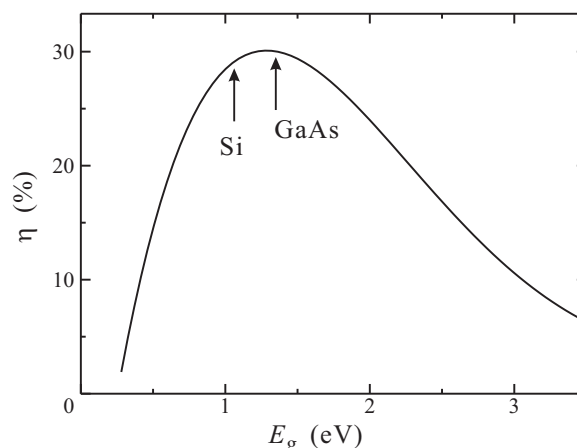


図7 式 (H.6)~(H.9) から， $t_c = t_s = 1$  として数値計算した，限界効率  $\eta$  をバンドギャップ  $E_g$  の関数として示した．太陽電池温度  $T_c$  は300K にとった．