

東京大学大学院

工学系研究科電気系工学専攻修士論文

Si ドーピングをした積層量子ドットの
中間バンド型太陽電池への応用

森岡 孝之

指導教員 岡田 至崇 准教授

2011 年 2 月 9 日

目次

論文要旨	3
第1章 序論	4
参考文献	7
第2章 研究背景と目的	8
2.1 概論	9
2.2 半導体超格子と低次元構造	10
2.2.1 超格子の種類と電子状態	10
2.2.2 低次元構造における状態密度	13
2.3 自己組織化量子ドット	16
2.4 量子ドットへのドーピング	18
2.5 中間バンド型量子ドット太陽電池	19
2.5.1 太陽電池の原理	19
2.5.2 太陽電池の変換効率	20
2.5.3 中間バンド型量子ドット太陽電池	23
2.5.4 中間バンドにおけるフェルミ準位の制御	26
2.6 本研究の目的	28
参考文献	29
第3章 分子線エピタキシー法と評価方法	30
3.1 概論	31
3.2 分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy : MBE)	32
3.2.1 MBE 法	32
3.2.2 RF-MBE 装置	32
3.3 反射高速電子回折法 (Reflection High-Energy Electron Diffraction)	33
3.4 フォトルミネッセンス(Photoluminescence : PL)	36
3.5 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy : AFM)	38
3.6 ソーラーシミュレータ・分光感度評価	39

第4章 積層量子ドットの作製と評価	40
4.1 概論	41
4.2 GaAs(001)基板上における InAs 量子ドットの作製法	42
4.2.1 試料の作製条件	42
4.2.2 量子ドットへのドーピング	43
4.2.3 歪み補償中間層の組成見積もり	44
4.3 Si ドープした InAs 量子ドットの評価	45
4.4 積層量子ドットの作製	49
4.5 まとめ	51
参考文献	52
 第5章 量子ドット太陽電池のデバイス作製と評価	 53
5.1 概論	54
5.2 InAs/GaNAs 量子ドット太陽電池の作製	55
5.2.1 成長条件	56
5.2.2 成長後のプロセス	56
5.3 太陽電池特性の評価	57
5.3.1 光学特性 (PL)	57
5.3.2 外部量子効率 (EQE)	58
5.3.3 太陽電池出力特性 (PV)	58
5.4 量子ドット層へのドーピングがデバイス特性に与える影響	61
5.5 量子ドット太陽電池における 2 段階光学遷移の検証	67
5.5.1 量子ドット太陽電池における 2 段階光学遷移	67
5.5.2 測定系	68
5.5.3 測定結果	69
5.6 まとめ	70
参考文献	71
 第6章 結論	 72
 業績一覧	 74
 謝辞	 75

論文要旨

キャリアが 3 次元方向に量子力学的に閉じ込められる量子ドットでは、エネルギー状態が離散化されることから優れた光学的特性が期待され、様々なデバイス応用が考案されている。中間バンド型太陽電池への応用を考えた場合、効率的な 2 段階の光学遷移を実現するためにドーピングによる、量子ドット層におけるフェルミ準位の制御が重要となる。

そこで本研究では、原子状水素援用 RF 分子線エピタキシー法を用いて、GaAs(001)基板上に Si 原子を直接ドーピングした InAs 量子ドットを形成し、III-N-V 族化合物半導体 GaNAs を歪み補償中間層に用いて積層して、太陽電池構造に導入するための研究を行った。

この結果、直接ドーピングをした InAs 量子ドットにおいて密度、均一性を維持したまま 25 層までの積層成長を行うことに成功した。このとき、直接ドーピングにより量子ドットの光学特性が変化することを示す結果が得られた。また量子ドット太陽電池を作製し、量子ドット層へのドーピングによりデバイス特性が改善されることを明らかにし、さらに 2 段階の光学遷移過程の検証実験を行った。

第1章 序論

第1章 序論

半導体デバイスは1948年に米ベル研究所の W. Shockley, J. Bardeen, W. H. Brattain によって Ge を材料とした点接触トランジスタが発明されて以来、急速な発展を遂げ、約 60 年の歳月が経った今日では、生活のありとあらゆる場面で活用されている。しかしながら、現存する半導体デバイスの多くは超微細加工技術の上に成り立っており、そのスケールもミクロからナノへ、更には原子・分子サイズでの構造制御が求められ、イオンや電子ビームなどを用いたトップダウン方式の微細加工技術だけでは限界に達しつつある。そこで、近年、材料構成原子が原子間相互作用により自然に微細構造を形成する自己組織化技術に関心が高まっている。この自己組織化技術を利用した代表的なものとして半導体量子ドットがある。半導体量子ドットは1982年に Y. Arakawa, H. Sakaki らによって提案され^[1]、サイズが電子のドブロイ波長程度(約 10 nm)の半導体ナノ結晶であり、その周囲は十分に厚くかつ高いポテンシャル障壁によって 3 次元的に閉じ込められている。従って、キャリアには 3 次元の量子閉じ込めが起こり 0 次元電子となる。これにより、状態密度がデルタ関数的になり、エネルギー状態が完全に離散化され、あたかも原子のエネルギー準位のようになることから人工原子とも呼ばれ、従来の半導体デバイスに比べて光学特性が大幅に改善されることが期待される。そのため、量子ドットレーザを中心に、発光素子、光非線形素子、光増幅器、光検出器、メモリ、量子コンピュータ素子、更にはディスプレイや照明素子など様々な応用を目指して研究されている。

高度な社会が築き上げられる一方、地球環境及びエネルギー資源に関しては軽視され、石炭や石油などの化石燃料は枯渇の一途を辿っている。そこで、これらの代替エネルギーとして注目されているものの一つに太陽光発電がある。太陽光発電は太陽のエネルギーを直接電気に変換されるため無尽蔵であり、かつ有害な物質を発生しないという特徴がある。近年、太陽電池の世界市場は急速に拡大しており、その生産量は年率 40% で増加している。しかしながら、太陽光発電は現在の主要発電である火力発電や原子力発電に比べて発電コストがまだ高いという問題がある。この原因の一つとして太陽電池のエネルギー変換効率が挙げられる。現行の単接合太陽電池の変換効率は材料のバンドギャップにより一意的に決まってしまうため、約 31% が Shockley-Queisser 限界となる^[2]。これは透過損失と熱損失により太陽光全体の 40% 以上を損失していることによる。太陽光発電が現行の主要発電を完全に代替するには高効率化と 20 年以上の高寿命化が必須である。

本研究では前述の量子ドットを用いることによって太陽電池の高効率化を目指す。量子ドットを近接かつ周期的に配列させ、電子的に結合させると価電子帯と伝導帯との間に中間バンドが形成される。この中間バンドを介した 2 段階の光学遷移の利用により、太陽光スペクトルとの整合性が向上する。その結果、変換効率は集光動作時に最大 63% にまで高めることができる^[3]。この中間バンド型量子ドット太陽電池を実現させるには、量子ドット

層における状態の占有率が理想的には半分(half-filled)に程度の状態であることが必要である^[4]。そこで本研究では、積層 InAs 量子ドットに Si 原子を直接ドーピングすることにより量子ドット中におけるフェルミ準位の制御を行い、量子ドット太陽電池デバイスへの応用を行うことを試みた。

本論文は、第 2 章で半導体低次元構造及び自己組織化量子ドットの物性、量子ドット太陽電池の原理について述べる。次に、第 3 章では本研究で用いた原子状水素援用 RF 分子線エピタキシー装置と作製した試料の評価方法について述べる。そして、第 4 章において直接ドーピングした量子ドットの作製と評価について、第 5 章において量子ドット太陽電池の作製と評価について、第 6 章において量子ドット太陽電池における 2 段階の光学遷移過程の検証について述べる。最後に第 7 章で本研究の結論について述べる。

参考文献

- [1] Y. Arakawa, and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 939.
- [2] W. Shockley, and H. J. Queisser, J. Appl. Phys. **32** (1961) 510.
- [3] A. Luque, and A. Marti, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 5014.
- [4] A. Martí, L. Cuadra, and A. Luque, IEEE Transactions on Electron Devices, **48**, (2001) 2394.

第2章 研究背景と目的

第2章 研究背景と目的

2.1 概論

1970年に江崎玲於奈博士が R.Tsu 博士とともに、2つの異なる種類の半導体を交互に層状積み重ねた半導体超格子構造を提案し^[1]、分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy ; MBE)を用いてこの物質構造を作製した。以来、MBE 法、更には有機金属気層堆積法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition ; MOCVD)などの超薄膜結晶成長技術の発展により、単原子層厚さ程度で急峻な組成変化を有し、電氣的にも光学的にも極めて良質な半導体ヘテロ界面が作製できるようになり、様々な光・電子デバイスの開発を可能にした。

やがて、半導体量子ナノ構造形成技術が進展し、量子井戸構造の概念は拡張され、他の2つの次元、即ちエピタキシャル薄膜面内の2つの方向についても量子効果を持つような多次元閉じ込め構造の実現が提案された。その一つが量子細線である。これは2次的に電子を閉じ込め、電子の運動の次元を1としたもので1980年に H. Sakaki らによって提案された^[2]。量子細線は低温における不純物散乱が抑制されるため、電子の移動度が著しく上昇することが予想され、超高移動度トランジスタなどへの応用が期待されている。

もう一つは量子ドットである。これは3次的に電子を完全に閉じ込め0次元電子系を実現するもので、1982年に Y. Arakawa と H. Sakaki らによって提案された^[3]。量子ドットは0次元電子系特有の魅力的な物性が期待されており、光増幅器や長波長帯光通信用レーザ、量子コンピュータなど様々なデバイス応用が考案されている。本研究では、量子ドットの太陽電池応用を目指している。そこで、本章では2.2節で超格子の種類とこれの特徴付けるパラメータを説明した後、低次元構造の物性や状態密度について述べる。そして、2.3節で量子ドットの作製法、2.4節で量子ドットへの直接ドーピングについて、2.5節で量子ドット太陽電池の原理について述べる。

現在、研究されている量子ドットとして最も一般的なものの一つに GaAs 基板上の In(Ga)As 量子ドットがあるが、この量子ドットへ不純物をドーピングすることにより特性の変化を見ることができる。本研究では InAs 量子ドットへ Si 原子をドーピングすることを行い、それにより量子ドット中のキャリア占有率を制御することを考えた。そこで、2.4節で量子ドットへの不純物ドーピングについて簡単に説明する。最後に2.6節で本研究の目的を述べる。

2.2 半導体超格子と低次元構造

2.2.1 超格子の種類と電子状態

バルク半導体のエネルギーバンド構造の例として GaAs バルク結晶のバンド構造を図 2.1 に示す^[4]。バルク半導体のバンドは絶対零度の時、禁制帯(Bandgap)を挟んで、電子で満たされている価電子帯(Valence band)と電子が空の伝導帯(Conduction band)によって構成されている。伝導帯に電子を注入するか、または価電子帯から電子を励起して正孔が生成されると、これらの電子・正孔は外場の下で有効質量 m_e^*, m_h^* をもって結晶中を自由に動き回ることができる。

GaAs のエネルギー帯構造
 $\varepsilon_g(\Gamma_6 - \Gamma_8) = 1.43 \text{ eV}$ (直接),
 $\varepsilon_g(L_6 - \Gamma_8) = 1.71 \text{ eV}$ (間接),
 $\Delta_0 = 0.34 \text{ eV}$
 $m_e^*(\Gamma) = 0.067 m_0$,
 $m_{et}^*(L) = 1.9 m_0$,
 $m_{et}^*(L) = 0.0754 m_0$
 $m_{hh}^* = 0.45 m_0$,
 $m_{lh}^* = 0.082 m_0$
 フィリップスのイオン性 $f_i = 0.310$

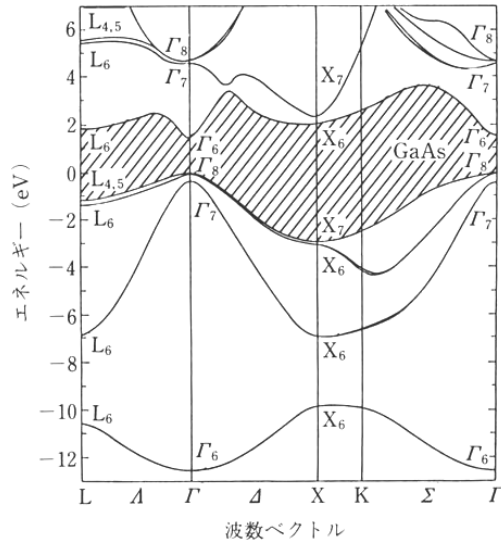


図 2.1 GaAs バルク結晶のエネルギーバンド図

ここで、異なる 2 種類の半導体を積み重ねて超格子構造を作る場合のバンド構造について考えてみる。電子親和力は真空から伝導帯の底に電子を運ぶのに必要なエネルギーで図 2.2 中に示され $q\phi$ で表す^[5]。一般的に半導体の種類が異なると、電子親和力やエネルギーギャップは異なる。電子親和力が ϕ_A, ϕ_B で、エネルギーギャップが E_g^A, E_g^B の半導体 A, B から超格子を作製するときを考えると、電子親和力、エネルギーギャップの関係から大きく 2 つのタイプに分けられる。まず、 $\phi_A < \phi_B$, $q\phi_A + E_g^A < q\phi_B + E_g^B$ の場合、図 2.2(a) のエネルギーギャップの領域も部分的に重なって存在する形となる。このような超格子系をタイプ I の超格子と呼び、代表例として GaAs-AlGaAs 系などが挙げられる。それに対し、図 2.2(b) のように、一方の半導体の伝導帯の下端と他方の半導体の価電子帯が重なる超格子系をタイプ II 型超格子と呼び、代表例としては InAs-GaSb 系超格子が挙げられる。

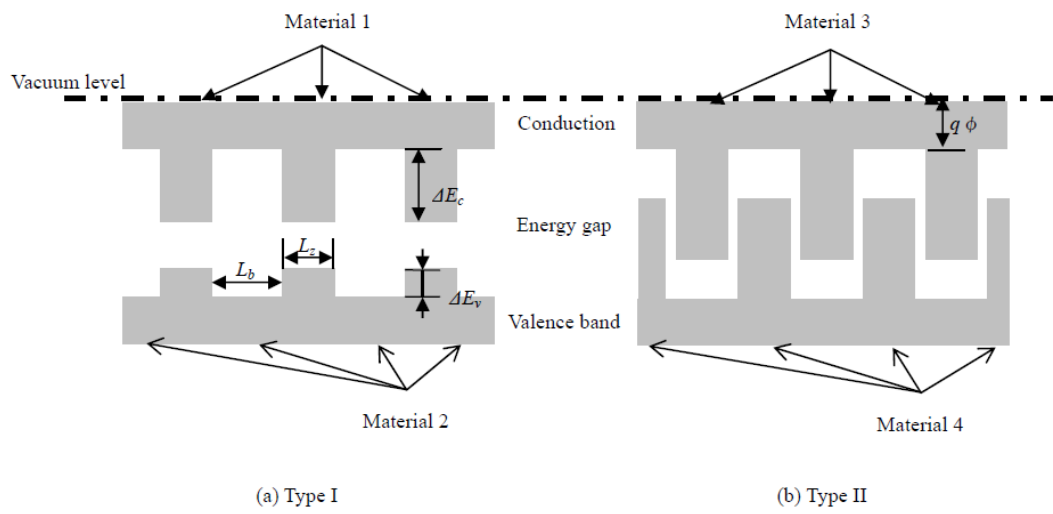


図 2.2 GaAs バルク結晶のエネルギーバンド図

次に、タイプ I の超格子について周期構造の基本単位を取り出して、伝導帯及び価電子帯のポテンシャルに注目しその量子状態を考える。図 2.2(a)の場合物質 1 の層は電子、正孔どちらに対してもポテンシャル井戸となり、物質 2 の層はポテンシャル障壁となる。ここで、障壁の高さは 2 つの半導体のヘテロ界面での伝導帯、価電子帯のエネルギーバンドにおける不連続の大きさ ΔE_C , ΔE_V に相当する。その他、超格子の形状を決めるパラメータとしては井戸層の厚さ L_z と障壁層の厚さ L_b がある。このとき、超格子における電子・正孔のどちらに対してもポテンシャルエネルギー準位及びその波動関数は、簡略的には 1 次元井戸型ポテンシャルのシュレディンガー方程式の解となる。その解は、固有のエネルギー E の値に対してのみ満足させることができる。つまり、エネルギー固有値はある限定された値となる。例として、GaAs-AlGaAs 量子井戸構造のポテンシャルとエネルギー準位及び波動関数を図 2.3 に示す。

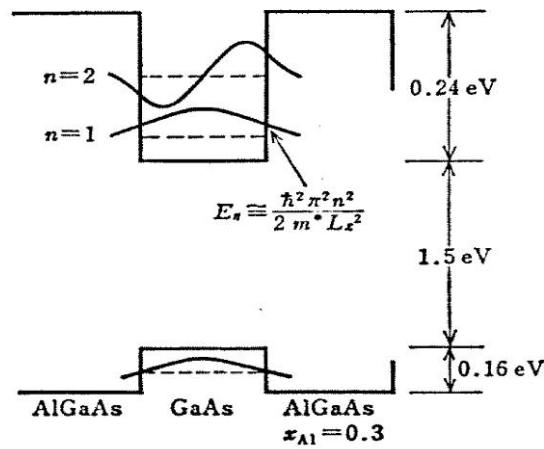


図 2.3 GaAs-AlGaAs 超格子の電子・正孔のエネルギー準位と波動関数

2.2.2 低次元構造における状態密度

図 2.4 にバルク結晶、量子井戸構造、量子細線構造、量子ドット構造の概略図並びに電子の状態密度とエネルギーの関係を示す。また、各構造の状態密度関数 $\rho(E)$ は以下のようなになる。

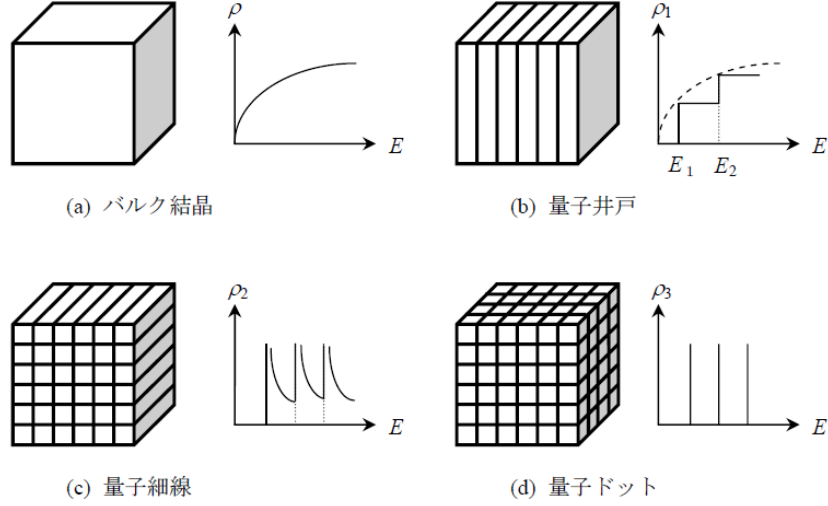


図 2.4 低次元構造とその状態密度

$$\text{バルク構造} \quad \rho(E)dE = \frac{1}{2}\pi^2 \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE$$

$$\text{量子井戸} \quad \rho(E) = \sum_{n_z} \frac{m}{\pi\hbar^2} \Theta(E - E_{n_z})$$

$$\text{量子細線} \quad \rho(E) = \sum_{n_z} \frac{\sqrt{2m^*}}{\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{E - E_{n_x} - E_{n_y}}}$$

$$\text{量子ドット} \quad \rho(E) = 2 \sum_{n_x n_y n_z} \delta(E - E_{n_x} - E_{n_y} - E_{n_z})$$

ここで、 $\Theta(x)$ は $x < 0$ の領域では、0, $x \geq 0$ の領域では 1 となる階段型関数を表すもので、量子細線においては y 方向と z 方向に閉じ込め構造があり、量子ドットは x, y, z のすべての方向に閉じ込め構造があることを示している。

バルク結晶では状態密度はエネルギー E の $1/2$ 乗に比例して増大し、放物線状になる。一方、量子井戸では 1 次元の閉じ込めが行われるため、一つの量子数 n_z に対して与えられた一定の状態密度が対応してエネルギーが大きくなり、更にもう一つの量子状態が関与し始めると状態密度は与えられた数だけ増加する。従って、状態密度は階段状になる。量子細線では 2 次元の閉じ込めによりエネルギー E が量子準位 $(E_{n_y} + E_{n_z})$ に等しくなるごとに $\rho(E)$ は無限大に発散し、それ以上のエネルギーでは $1/E^{1/2}$ に比例して減少するのこぎり歯状になる。量子ドットでは 3 次元の閉じ込めによりエネルギー E が量子準位 $(E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z})$ に等しくなるとき以外、電子を取り得ない。そのため、状態密度はデルタ関数状になる。

これに伴い、光吸収や発光特性が順次変化していくことが考えられ、極低しきい値のレーザーダイオードの実現が期待される。量子細線レーザーや量子ドットレーザーに関する特性は、Y. Arakawa ら^[3,6,7,8]や M. Asada ら^[9]によって理論的な検討が進んでいる。それによれば、量子細線レーザーや量子ドットレーザーなどでは、量子化の次元が高くなるにつれて、次のようなデバイス特性が得られることが期待されている。

- (1) 低しきい値になる。
- (2) しきい値電流の温度依存性が小さくなる。
- (3) 直接変調可能な周波数上限である緩和振動周波数が高くなる。
- (4) 発信スペクトル幅が狭くなる。

図 2.5 はしきい値電流密度 J_{th} の温度依存性を通常バルク形のダブルヘテロ (DH) レーザ、量子井戸レーザー、量子細線レーザー、及び量子ドットレーザー、について比較したものである^[11]。しきい値電流密度 J_{th} の温度依存性は通常 $J_{th} = J_0 \exp(T/T_0)$ と表され、 T_0 を特性温度という。 T_0 が大きいほどしきい値電流密度 J_{th} の温度変化は小さくなる。図に示すようにバルク→量子井戸→量子細線→量子ドットという順で量子閉じ込めの次元が上昇するとともに、 T_0 も $T_0 = 104 \rightarrow 285 \rightarrow 481 \rightarrow \infty$ (K) と大きくなる。この理由は次のように考えられる。通常、バルク型の DH レーザや量子井戸レーザーでは温度が上昇するとともに、図 2.6 に示すように注入キャリアのエネルギー分布が広がる(熱広がり)。このため、最大利得(光学利得スペクトルの最大値) $g_{max}(E)$ が減少してしまう。しきい値に達するためには、この減少を補うためにさらにキャリアを注入させることが必要となる。一方、量子化の次元を上げていくと状態密度関数 $\rho(E)$ は図 2.4 に示すように階段状→のこぎり歯状→デルタ関数状となって順次ピーク構造をもつようになる。これにより、同一エネルギーをもつ電子の状態密度光学利得が増大するとともにエネルギー分布の熱広がりが減少し、 T_0 が増大する。0 次元の量子ドットでは状態が広がりを持たないので光学利得が大きく、温度広がりがないので、温度上昇により光学利得が減少することがないと考えられる。この結果、レーザー発振のしきい値が低くなり、また温度に依存しなくなることが期待されている。しかしながら、この特性が実現されるには、量子ドットのサイズが十分小さく、基底量子準位と第一励起準位間のエネルギー差が熱エネルギーよりも大きくなければならない。また、この議論はキャリア数の増加に際して、エネルギースペクトルが変化しないことを前提にしており、量子ドット中のキャリア数が 1 個以下の場合にのみ成り立つ。

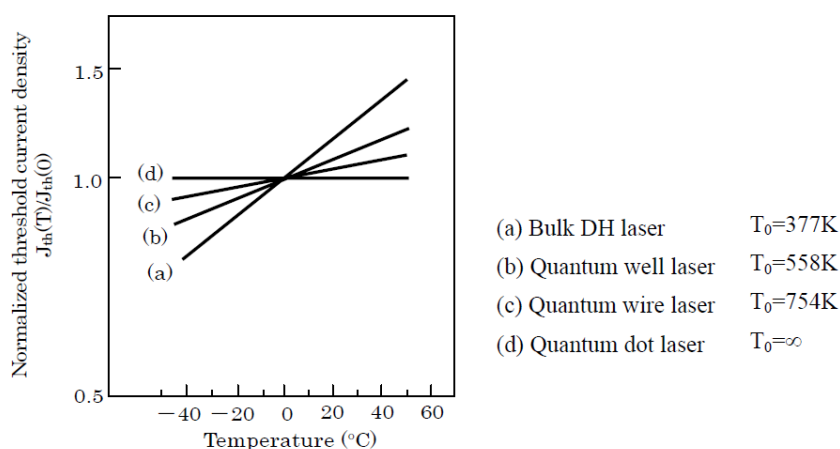


図 2.5 しきい値電流密度 J_{th} の温度依存性と特性温度 T_0

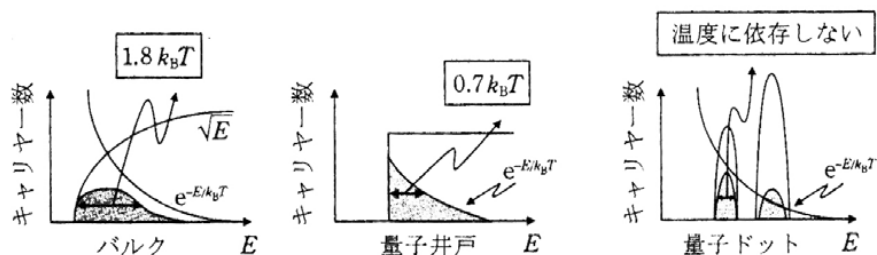


図 2.6 キャリア分布の温度広がりの模式図

量子ドットレーザへの実用を視野に入れて研究が進んでいるのが In(Ga)As 自己組織化量子ドットである。これは、自己組織化量子ドットが歪みをもとに形成されているものの欠陥が少ないため発光効率がよく、加工部分に欠陥が多く入るリソグラフィ法で形成した量子ドットに比べて優位になるためである。量子ドットレーザの構成には、図 2.7 の左図のように量子ドット層と平行な方向に進む光に対し光学利得を持たせる導波路構造を形成し、層の端からレーザ光を放出させる構成と、右図のように量子ドット層に垂直な方向に進む光に対し光学利得を持たせてから積層方向からレーザ光を放出させる構成がある。In(Ga)As 自己組織化量子ドットでは In と Ga の組成比、ドットのサイズ、歪みの大きさが波長制御のパラメータとなる。これらの制御により光ファイバの無波長分散帯域の $1.3\mu\text{m}$ 帯が期待されている。

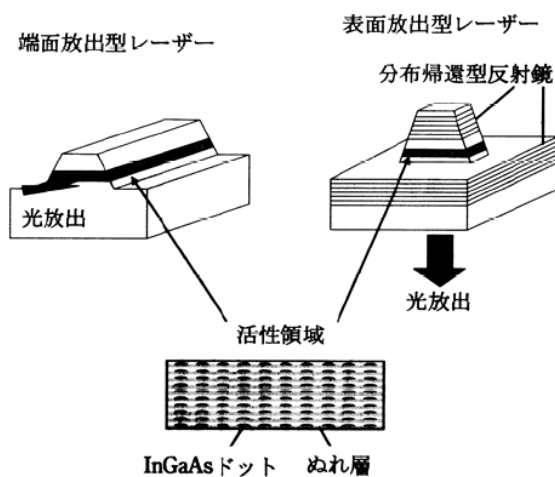


図 2.7 InGaAs 量子ドットレーザの構成

2.3 自己組織化量子ドット

量子ドットはサイズがドブロイ波長程度(数十 nm 以下)の半導体ナノ結晶のことであり、その周囲は十分に厚く高いポテンシャル障壁によって 3 次的に取り囲まれている^[11]。このような構造を作製する方法は様々あるが、大きく分類すると、結晶基板上に格子歪みを利用して量子ドットを自己形成させるエピタキシー成長法、位置を指定して選択的にエピタキシー成長させる方法、固体中に原子やイオンを凝集させ、微結晶を析出させる方法、コロイドとして溶液中に結晶成長させる方法、低いガス圧の希ガスのもとで原料を加熱して蒸発させる方法、またカーボンナノチューブに意図的に欠陥を導入させて作製させる方法などがある。

ここでは、本研究で用いた、結晶基板上に格子歪みを利用して量子ドットを自己形成させるエピタキシー成長法について紹介する。結晶のヘテロエピタキシーには、図 2.8 に示すように 3 つの成長モードに分けられる。1 つは(a)のフランク-ファン・デル・メルベ(Frank-van der Merwe ; F-vdM)成長と呼ばれ、結晶基板の格子定数とその上に成長する結晶がほぼ同じ格子定数を持ち、スムーズな層状成長が維持される場合である。この成長が起こるのは、格子定数がほぼ一致し、かつ上に堆積する結晶が基板結晶を覆う場合、即ちエピタキシャル層の表面エネルギーと層間の和が基板結晶の表面エネルギーよりも小さい場合である。この代表的な材料系は GaAs-AlGaAs 系である。この場合、GaAs も AlAs も同じ閃亜鉛鉱型の結晶構造を持ち、格子定数のミスマッチ率は 0.1%にも満たない。もし、エネルギー関係が逆転し上に堆積する結晶が基板結晶と大きく格子ミスマッチする場合には、(b)のボルマー-ウェバー(Volmer-Weber ; V-W)成長と呼ばれる 3 次的な島状成長が起こる。

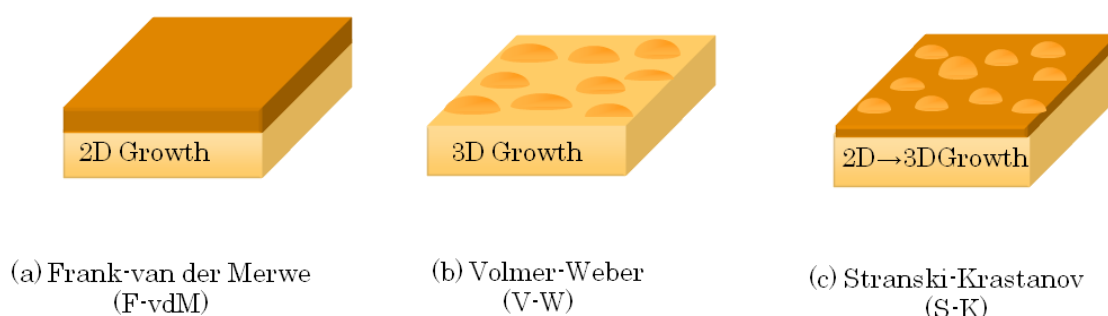


図 2.8 一般的な 3 つのヘテロエピタキシー成長モード

一方、結晶基板上に基板結晶の格子定数よりもわずかに大きな格子定数をもつ結晶が成長する場合には、成長の初期には層状成長が起こるが、エピタキシャル層が厚くなると歪みエネルギーが大きくなり層が島状断裂した方が歪みエネルギーを緩和できる。この成長は(c)のストランスキー-クラスタノフ(Stranski-Krastanow ; S-K)成長と呼ばれ、結晶基板上に濡れ層(wetting layer)と呼ばれる2次元エピタキシャル層の上に島状ドットが成長することになる。InAs-GaAs系がこの代表例で、InAsの格子定数はGaAsの格子定数に比べ、7.2%大きい。本研究では自己組織化量子ドットの形成において最も一般的なS-K成長法を用いて量子ドットを形成した。

2.4 量子ドットへのドーピング

量子ドット光学デバイスの性能は、量子ドット内における光吸収や励起されたキャリアの緩和、また励起子の再結合などの光学特性によって制限される。そのため、量子ドット内におけるキャリア密度の制御は、量子ドットデバイスの性能を高める上で非常に重要となってくる。1978年に提案された変調ドーピング法^[12]は数多くの半導体ヘテロ構造に適用されており、デバイスへの応用も行われている。例としては、温度無依存の p 型変調ドーピング量子ドットレーザなどが挙げられる^[13]。量子ドット層のバリア部に p 型変調ドーピングを行うことにより動作時のキャリアロスがドーピングしたキャリアによって補償される。このため p 型変調ドーピングは微分利得の増加や、変調特性の向上などにおいて有効である。また InAs 量子ドットへの電子注入は、高効率の赤外光検出器の実現においても有効な方法であり、既に多くの研究例が報告されている^[14]。

また量子ドットへ不純物を直接ドーピングする方法についてはすでにいくつかの研究結果が報告されているが、多くはドーピングにより光学特性が悪化する結果が得られている^[15,16]。

そこで本研究では Inoue らによる、量子ドットの形成段階に応じて選択的にドーピングを行う方法に着目した^[17]。ここで、量子ドットへの選択的ドーピングの方法について簡単に説明する。量子ドットの形成段階はまず以下の 4 つに分けることができる^[18]。

1. Nucleation step ; ファセットを持たない最初の核形成の段階
2. Assembling step ; アイランドの周囲に高指数面が形成される段階
3. Self limiting step ; 安定な低指数面が形成される段階
4. Dissolving step ; In 原子がアイランドから消散し、濡れ層を平滑化する段階

ここでは、これらの形成段階を RHEED パターンによって観測し、それぞれの段階に Si をドーピングしたサンプルを作製している。この中でも assembling step において Si 原子のドーピングを行った際の InAs 量子ドットにおいて、フォトルミネッセンスの強度増大と温度上昇による発光量減少が抑制されているなど、光学特性の改善する結果が得られている。Assembling step は成長段階において島状部分が形成されていく段階であるため、この段階におけるドーピングが最も効果的に Si 原子を取り込むことができたと考えられる。Si 原子は濡れ層に混入することなく、量子ドットのみ直接的にドーピングすることができるため、量子ドット中のキャリア密度を精密に制御する上で非常に有効な方法であると考えられる。

2.5 中間バンド型量子ドット太陽電池

2.5.1 太陽電池の原理

図 2.9 に大気圏外(AM-0)及び地表上(AM-1)の太陽光スペクトルを示す。太陽光が大気圏を通過するとき、紫外線や青色の高エネルギー成分は空気により散乱され、また、特定の波長成分は水蒸気分子などによる吸収を受ける。こうして最終的に地表に到達する光のスペクトル分布は、グレーの部分を差し引いた太い実線で示したものになる。さらに太陽光線は、その場所の緯度、時間、気象の状況で様々に変化する。そこで大気圏通過空気量(Air Mass: AM)を考える。単位としては天頂から垂直に入射する通過空気量を基準にして、これを AM1 とする。例えば、大気圏外では AM-0 であり、冬の東京で晴天時の昼下がりの直射日光は AM-1.5($\sim 1.0 \text{ kW/m}^2$)程度である。

図 2.10 に単接合太陽電池の概念図を示す。この構造は太陽電池で最も一般的なもので、p 型半導体と n 型半導体の接合によって構成されている。ここで、母材料のバンドギャップ E_g 以上のエネルギーを持つ光子が照射されると、そのエネルギーを吸収することで価電子帯の電子が伝導帯へ励起されて電子・正孔対が生成される。生成されたキャリアは空乏層で生じる内部電界によって電子は n 型領域へ、正孔は p 型領域へ移動し、電流として取り出される。しかしながら、 E_g 以上のエネルギーはキャリアがフォノンと相互作用して数十 fs から数 ps の非常に短い時間でバンド端に緩和して、熱損失となる。また、 E_g よりも小さいエネルギーの光子は吸収できずに透過してしまい、キャリア生成がなされない。

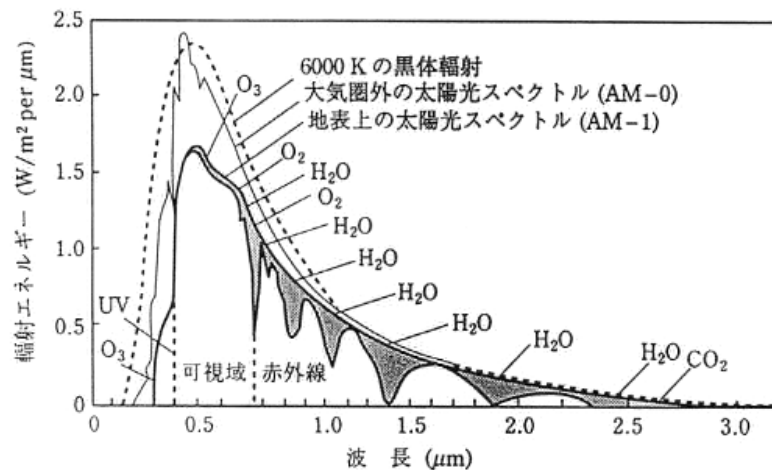


図 2.9 大気圏外(AM-0)及び地表上(AM-1)の太陽光スペクトル

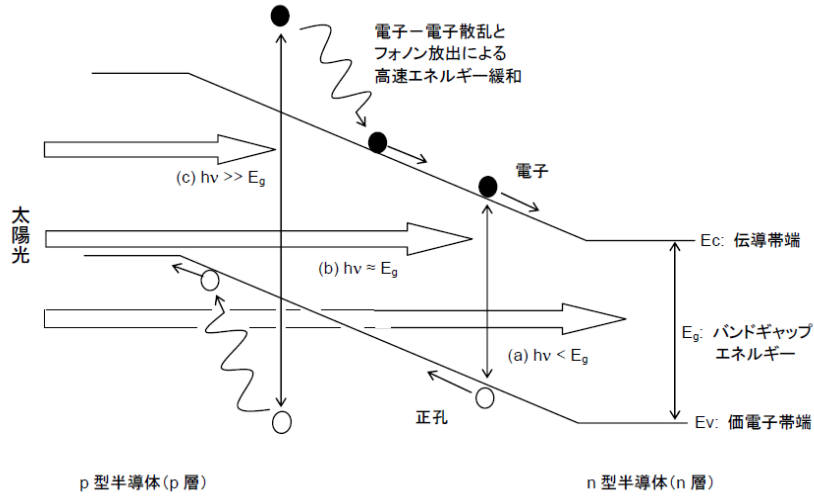


図 2.10 単接合太陽電池の概念図

2.5.2 太陽電池の変換効率

太陽電池のエネルギー変換効率は、入射される太陽輻射光エネルギーと、太陽電池の端子から入力される電気エネルギーの比をパーセントで表したものである。すなわち、変換効率 η は式で定義される。

$$\eta = \frac{[\text{太陽電池の電気出力}]}{[\text{太陽電池に照射された太陽エネルギー}]} \times 100[\%]$$

一般に地上用太陽電池については、太陽輻射の条件が AM-1.5 で 100 mW/cm^2 という入射光パワーに対して、負荷条件を変えた場合の最大電気出力との比を百分率で表した公称効率を効率として用いている。

図 2.12 は単接合型太陽電池の出力特性を示している。 I_{sc} は短絡光電流と呼ばれる。光電流は n 側から p 側に流れるため、太陽電池の電流-電圧特性は、p 側を正として太陽電池の端子電圧を V 、流れる電流を I_{ph} とすれば、

$$I_{ph} = I_s \left\{ \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right\} - I_{sc}$$

となる。ここで、 I_s は pn 接合の逆飽和電流である。また、 n はダイオード係数 ($1 \leq n \leq 2$) であり、 n 値が 1 に近い場合は拡散電流、2 に近い場合は再結合電流が支配的となる。また、この式で太陽電池を開放状態にすると光電流の大きさに対応した起電力が生じる。これが開放電圧 V_{oc} であり、 $I_{ph}=0$ (開放状態) を代入すると

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_s} + 1\right) \approx \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_s}\right)$$

となる。

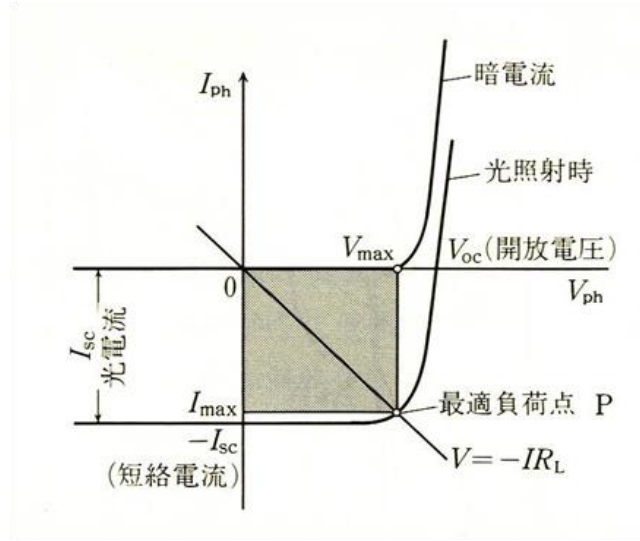


図 2.11 太陽電池の電圧-電流特性

図 2.11 に示すように、太陽電池に最適負荷抵抗 R を接続したときの最大出力点 P は、同図の出力特性で示した V_{max} と I_{max} の交点として表され、図中のグレーの部分でしめした面積が出力パワーに相当する。これを一般化して表すと、太陽電池の端子電圧を V 、負荷に流れる電流を I とした場合の出力エネルギー P_{out} は、

$$P_{out} = VI = V \left[I_s \left\{ \exp \left(\frac{eV}{nkT} \right) - 1 \right\} - I_{sc} \right]$$

となり、 $dP_{out}/dV=0$ で最大出力になることから、最適動作電流 I_{max} と最適動作電圧 V_{max} はそれぞれ以下のように求められる。

$$I_{max} = I_s \left(\frac{qV_{max}}{kT} \right) \exp \left(\frac{qV_{max}}{kT} \right) = I_{sc} \left(1 - \frac{1}{qV_{max}/kT} \right)$$

$$V_{max} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{1 + \left(\frac{I_{sc}}{I_s} \right)}{1 + \left(\frac{qV_{max}}{kT} \right)} \right) \cong V_{oc} - \frac{kT}{q} \ln \left(1 + \frac{qV_{max}}{kT} \right)$$

よって、最大出力 P_{max} は次式となる。

$$P_{max} = I_{max} V_{max} \cong I_{sc} \left[V_{oc} - \frac{kT}{q} \ln \left(1 + \frac{qV_{max}}{kT} \right) - \frac{kT}{q} \right]$$

この最大出力パワー P_{max} ならびに V_{oc} 、 I_{sc} が求まると有効受光面積 S (cm^2) の太陽電池の公称変換効率 η_n は次のように求めることができる。

$$\begin{aligned} \eta_n &= \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{P_{in} \cdot S} \times 100 [\%] \\ &= \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{100 \left(\frac{\text{mW}}{\text{cm}^2} \right)} \times 100 [\%] \\ &= V_{oc}(V) \cdot I_{sc}(\text{mA}/(\text{cm}^2)) \cdot FF [\%] \end{aligned}$$

ここで、 FF は曲線因子と呼ばれ、

$$FF = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{oc} I_{sc}}$$

で表され、図 2.11 のグレーの部分の面積を $V_{oc} \cdot I_{sc}$ で割ったものに相当し、太陽電池の性能を示す重要な指数である。

2.5.3 量子ドット太陽電池

現在普及している太陽電池の多くは単接合型太陽電池であり、前述のようにそのエネルギー変換効率は図 2.12 に示すように材料のバンドギャップにより一義的に決まるため、達成できる最大変換効率は約 31%とされる。これは熱損失と透過損失により太陽エネルギーの 40%を損失していることによる。

そこで、これらの損失となっているエネルギーを有効に利用する方法として量子ドットの活用が検討されている^[18-20]。量子ドット導入の効果を以下に示す。

- (1) 量子サイズ効果：量子ドットのサイズを変えることで光吸収波長を制御し、太陽光スペクトルとの整合性を高めることができる。
- (2) エネルギー緩和時間の増大：バルク半導体中では、高いエネルギー準位に励起された電子・正孔は非常に短い時間の間にキャリア散乱とフォノン放出を経てエネルギーを失ってしまう。しかし、量子ドット中ではフォノンとの相互作用が抑制されるため、キャリアのエネルギー緩和時間がバルク中と比べて遅くなることが期待される。
- (3) マルチバンドの形成：量子ドットを 3 次的に並べた超格子構造にして、量子ドット間の結合が起こるようになると、価電子帯と伝導帯の間にミニバンドが形成される。このミニバンドを利用した、2 段階の光吸収過程により、太陽電池の高効率化が可能となる。

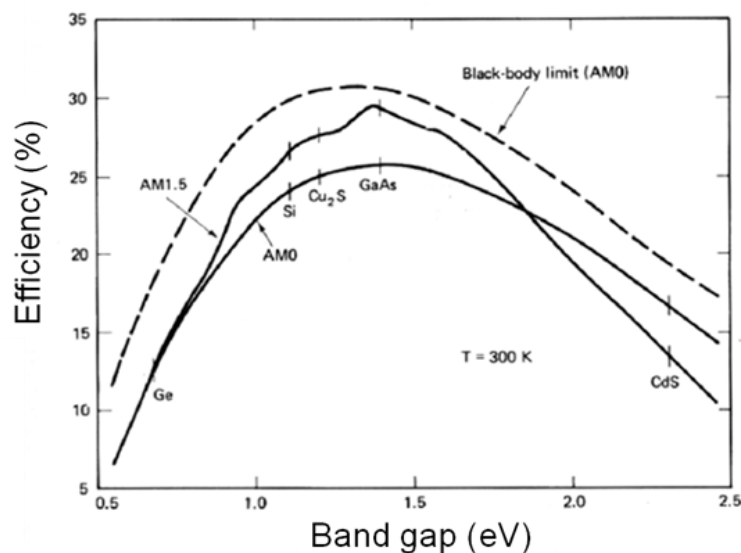


図 2.12 単接合太陽電池の理論限界効率

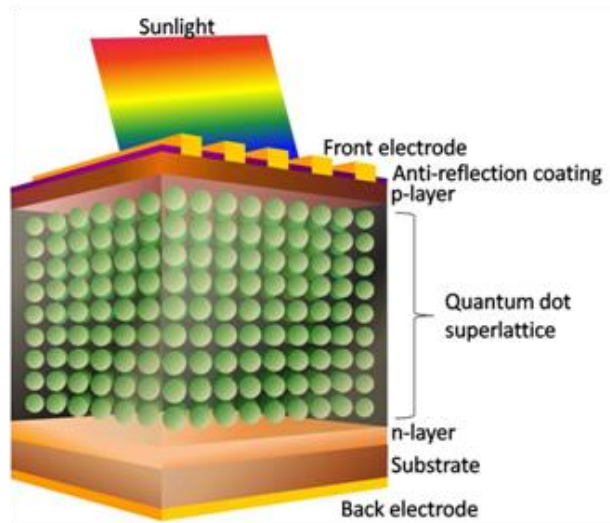


図 2.13 中間バンド型量子ドット太陽電池の概念図

本研究では、(3)の効果を期待した中間バンド型量子ドット太陽電池に注目している。中間バンド型量子ドット太陽電池は図 2.13 に示すように p - n 接合の間に複数の量子ドット層を並べた構造となっている。ここで、量子ドットの間に挿入する中間層の膜厚が十分に厚い場合のエネルギーバンド図は、図 2.14 (a) のようになる。現在、報告されている量子ドット太陽電池はほとんどがこのタイプであり、量子ドットの高さが 3~10 nm、直径 10~40 nm、中間層の厚さ 20~50 nm というのが典型的なサイズである。このとき、太陽光を吸収して量子ドット中に励起された電子・正孔対は、熱励起あるいは低確率で更にもう一つのフォトンを吸収することで、量子ドットの外へ抜け出ることができ電流として取り出せる。したがって、変換効率を増大させるためには、キャリアの脱出速度は量子ドット内での発光再結合、及び欠陥準位などを介した非発光再結合の平均速度よりも十分に速くなければならない。一方、中間層が十分に薄い超格子構造の場合、トンネル効果による量子ドット間の波動関数の結合によってミニバンドが形成されると、図 2.14 (b) のようなバンド構造になる。この場合、励起された電子・正孔はトンネル効果によりミニバンド中を高速で移動できるようになり、電子と正孔の波動関数の空間的な重なりが抑えられる。これは、再結合損失を抑制できることを示しており、開放電圧を大きく下げることなく、電流を大幅に増大させることが可能であると考えられる。

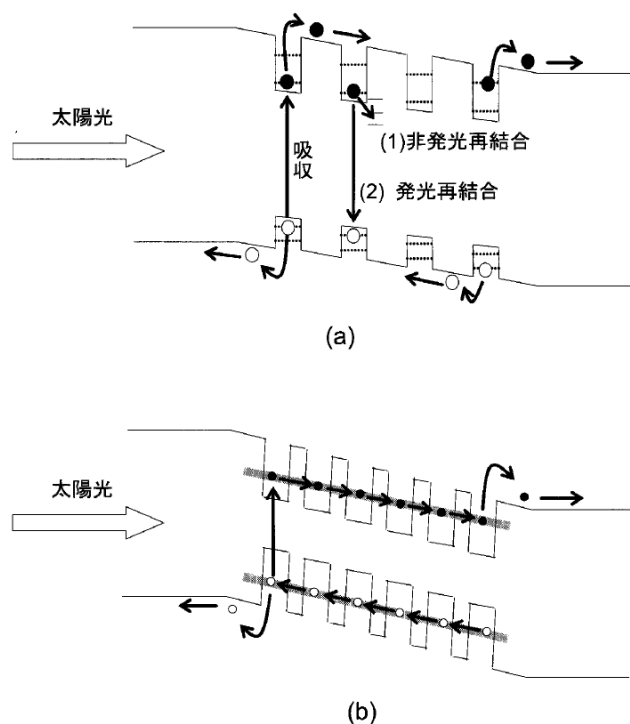


図 2.14 中間バンド型量子ドット太陽電池のエネルギーバンド図
(a)中間層が厚い場合、(b)中間層が薄くミニバンドが形成された場合

次に、図 2.15 に 3 つのバンドからなる太陽電池のエネルギーバンド構造を示す。バンド 1 及びバンド 3 はバルクの結晶の場合、それぞれが価電子帯と伝導帯にあたり、バンド 2 はその間に人工的に導入した超格子構造から形成されるミニバンドにあたる。このようにして高エネルギー側の太陽光($h\nu > E_{13}$)はバンド 1 と 3 の間の光学遷移を使って、またバルク型では吸収されずに透過してしまう赤外域の太陽光はバンド 1 と 2、またはバンド 2 と 3 の間の遷移を使って光子を吸収することで、変換効率の高効率化に大きな効果がある。この 3 バンド構成の場合、 $E_{12} = 0.7 \text{ eV}$, $E_{23} = 1.2 \text{ eV}$, $E_{13} = 1.9 \text{ eV}$ のバンドギャップの組み合わせのとき、変換効率の理論値は最大集光時で 63% に達する。このような太陽電池を実現するデバイス構造として、高密度、高均一で 3 次元的に周期配列した量子ドット超格子の作製が期待されている。このとき個々の量子ドットのサイズ均一性は 10% 以下が必要とされる^[21]。

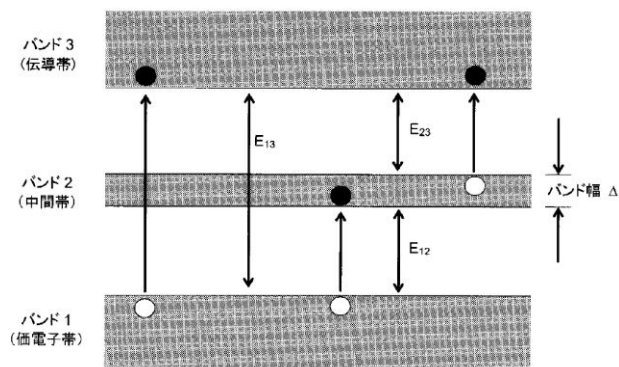


図 2.15 量子ドット中間バンド型太陽電池のエネルギーバンド概念図

2.5.4 中間バンドにおけるフェルミ準位の制御

前述の通り、中間バンド型太陽電池の基本動作原理は2段階の光学遷移である。量子ドット中間バンド型太陽電池の動作時の模式的なバンド図を図 2.16 に示す。2段階の光学遷移が効率的に起こるためには、中間バンドには、価電子帯から光励起された電子を受け取るための空きの状態と、2番目のサブバンドギャップのエネルギーをもつ光を受けて伝導帯に励起されるための電子で満たされた状態が必要である。このため中間バンドはキャリアによって部分的に占有された状態(half-filled state)である必要がある。しかしながら、量子ドット部にドーピングを行っていない量子ドット太陽電池ではフェルミ準位は量子ドットの閉じ込め準位より低く、キャリアは量子ドット中の準位から熱的に緩和してしまい、スムーズな2段階の光学遷移が起こりにくい。そのため、量子ドット部へ n ドーピングすることにより half-filled 状態をつくる必要がある。Standberg らは詳細釣り合い法(Detailed balance model)を用いて、中間バンド half-filled にする必要があることを示している^[22]。同様の計算結果はドリフト拡散モデルによっても得られている^[23,24]。また、100-1000 sun の集光下においては十分なキャリアが光によって励起されフェルミ準位が上がるため、ノンドーピングの中間バンド型太陽電池においても half-filled の状態を得ることができる。

実験において Marti らは half-filled 状態を得るために、InAs/GaAs 量子ドットにおける GaAs 障壁層に Si を変調ドーピングする方法を用いている^[25]。量子ドット内の準位が1つしかない場合においては、スピン縮退によって量子ドットには2状態が存在する。ここでは、InAs の量子ドットの面密度と同程度の Si 原子を δ ドーピングすることにより、量子ドットの中間準位における half-filled 状態を得ることを目的としている。測定において赤外光源と単色光の2種類の光を用いてロックイン法で2段階の光子吸収による光電流の検出を行っている。測定は $T = 36 \text{ K}$ の低温の条件下であり、赤外光による光電流の増分も量子効率にして 10^{-5} 程度であるため、実用化を目指す上ではさらなる特性の向上が必要である。

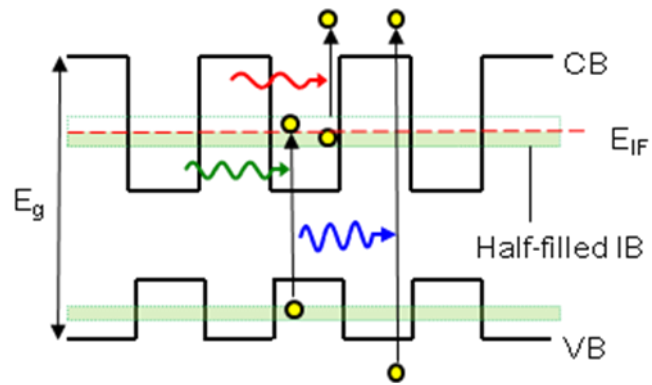


図 2.16 Half-filled IB における中間バンド型太陽電池中における光吸収過程

2.6 本研究の目的

量子ドットは量子閉じ込め構造の極限であり、0 次元電子系の物理特性を有することから様々なデバイス応用が期待されている。本研究では量子ドットの太陽電池応用に注目している。中間バンド型の量子ドット太陽電池を実現させるには、量子ドット層での光吸収を増大させ、さらに中間バンドを介した 2 段階の光学遷移を効果的に行う必要がある。そのため、量子ドット中の量子準位がキャリアによって部分的に占有された状態 (half-filled) である必要がある。

しかしながら、通常の状態ではフェルミ準位は量子ドットによる閉じ込め準位よりも低いために、量子準位におけるキャリアの占有率は低く、スムーズな 2 段階の光学遷移が起こる割合が低い状態であると考えられる。

そこで本研究では、Si 原子を量子ドット中に直接ドーピングすることによって、キャリア占有率を制御した積層量子ドットの作製を試みた。さらに量子ドットへのドーピングを行った太陽電池を作製し、2 段階光学遷移の検証を行った。

参考文献

- [1] H. Esaki and R. Tsu, IBM, J. Res. & Dev. **14** (1970) 61.
- [2] H. Sakaki, Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L735
- [3] Y. Arakawa, and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 939
- [4] 赤崎勇, III-V 族化合物半導体, 培風館 (1994).
- [5] 岡本紘, 超格子構造の光物性と応用, コロナ社 (1988).
- [6] Y. Arakawa, and K. Vahara and A. Yariv, Appl. Phys. Lett. **45** (1984) 950
- [7] Y. Arakawa, and K. Yariv, IEEE J. Quantum Electron. QE-21 (1985) 1666
- [8] Y. Arakawa, and K. Yariv, IEEE J. Quantum Electron. QE-22 (1986) 1887
- [9] M. Asada, Y. Miyamoto, and Y. Suemasu, IEEE J. Quantum Electron. **QE-22** 9 (1986) 1915.
- [10] Y. Masumoto, and T. Takagihara, Semiconductor QDs Phys, Spectroscopy and Applications,, Springer Verlag (2002)
- [11] 梶本泰章, 人口原子、量子ドットとは何か, 共立出版・現代物理最前線 6 (2002)
- [12] R. Dingle, H. L. Störmer, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. **33**, 665 (1978)
- [13] O.B. Schekin and D.G. Deppe, Appl. Phys. Lett. **80**, 2758 (2002) ; **80**, 3277 (2002)
- [14] J. Phillips, J. Appl. Phys. **91**, 4590 (2002)
- [15] J. Phillips, K. Kamath, X. Zhou, N. Chevera, and P. Bhattacharya, Appl. Phys. Lett. **71**, 2079 (1997)
- [16] J. S. Kim, P. W. Yu, J. -Y. Leem, J. I. Lee, S. K. Noh, J. S. Kim, G. H. Kim, S. -K. Kang, S. I. Ban, S. G. Kim, Y. D. Jang, U. H. Lee, J. S. Yim, and D. Lee, J. Cryst. Growth **234**, 105 (2002).
- [17] T. Inoue, S. Kido, K. Sasayama, T. Kita, and O. Wada, Appl. Phys. Lett. **108**, 063524 (2010)
- [18] A. J. Nozik, Physica E **14** (2002) 115.
- [19] A. Luque, and A. Martí, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 5014.
- [20] R. Oshima, A. Takata, Y. Shoji, K. Akahane, and Y. Okada, Physica E, **42**, 2757 (2010)
- [21] A. Martí, L. Cardra, and A. Luque, Physica E, **14**, 150 (2002)
- [22] R. Strandberg and T W. Reenaas, J. Appl. Phys **105**, 124512, (2010)
- [23] A S. Lin, W. Wang, and J D. Phillips, J. Appl. Phys. **105**, 064512 (2009)
- [24] K. Yoshida, Y. Okada, and N. Sano, Appl. Phys. Lett. **97**, 133503 (2010)
- [25] A. Martí, E. Antolín, C. R. Stanley, C. D. Farmer, N. López, P. Días, E. Cánovas, P. G. Linares, and A. Luque, Phys. Rev. Lett. **97**, 247701 (2006)

第 3 章 分子線エピタキシー法と評価方法

第3章 分子線エピタキシー法と評価方法

3.1 概論

本研究では、半導体結晶成長法として分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy ; MBE)を使用した。分子線エピタキシーは材料の供給源として方向のほぼそろった分子の流れ(分子線)を用いて成長を行うもので、1968年にアメリカのベル研究所の Authur や Cho らによって開発された真空蒸着法的一种である。しかし、他の蒸着法に比べ、超高真空(Ultra-High Vacuum ; UHV)下で成長を行うことや、蒸発物を分子状、原子状のビームとして照射することにより、制御の自由度が高い。また、MBE 成長法の代表的な特徴が、成長過程の *in-situ* 観測である。MBE は超高真空における成長技術であるため、電子ビーム回折、イオンビーム回折などによる成長表面の観察が可能である。MBE に反射高速電子回折(Reflection High-Energy Electron Diffraction ; RHEED)が備え付けられており、高速の電子線を、観察する半導体表面に対して小さな視射角で入射させ、表面付近での反射、または表面の微小な凹凸部分での透過回折パターンを測定することで表面付近(数原子層から数百 Å 程度)の 2 次元的な格子構造、及び超格子構造についての情報が得られる。本研究においても量子ドット構造の形成には RHEED が大きな役割を担っている。

また、MBE 法で作製した試料の評価法として、表面形状の観察には原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope ; AFM)、光学特性の評価法にはフォトルミネッセンス(Photoluminescence ; PL)測定を用いた。本章では本研究で用いたこれらの結晶成長装置および測定装置について詳しく説明する。

3.2 分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy ; MBE)

3.2.1 MBE 法

MBE 法は、真空蒸着法の一つで 10^{-10} Torr 以下の UHV 中において原料となる金属あるいは半導体をるつぼに入れて蒸発させた分子線または原子線を照射し、加熱した基板表面で反応させてエピタキシャル成長させる方法である。このほかのエピタキシャル成長法としては VPE 法(Vapor Phase Epitaxy ; 気相エピタキシー)、CVD 法(Chemical Vapor Deposition ; 化学気相堆積)などがあるが、それらに比べて MBE 法には多くの利点がある。まず、シャッターの開閉により原料供給の開始、停止を瞬時に行うことができ、膜厚を精密に制御できるほか、成長方向に対して組成やドーピング濃度を任意変化させることができる。また、成長温度が低いいため、熱拡散が抑えられ、原子層オーダーの急峻な組成・ドーピング濃度のプロファイルを作製することができる。更に、成長表面が真空状態にあるため、基板や成長層の結晶性や組成を成長中にその場観察することができる。

3.2.2 RF-MBE 装置

本研究では、III-V-N 族化合物半導体の結晶成長装置として、エイコーエンジニアリング製 EV-500 型を基本とし、RF プラズマ源を装備している RF-MBE を用いた。各装置の概略を図 3.1 に示す。MBE 装置は大きく分けると、試料を成長させるための成長室、成長室の真空を破らずに試料の導入・取り出しを行うための処理室、それらを真空中に排気する排気系(真空ポンプ)からなっている。以下に各部の詳細を述べる。

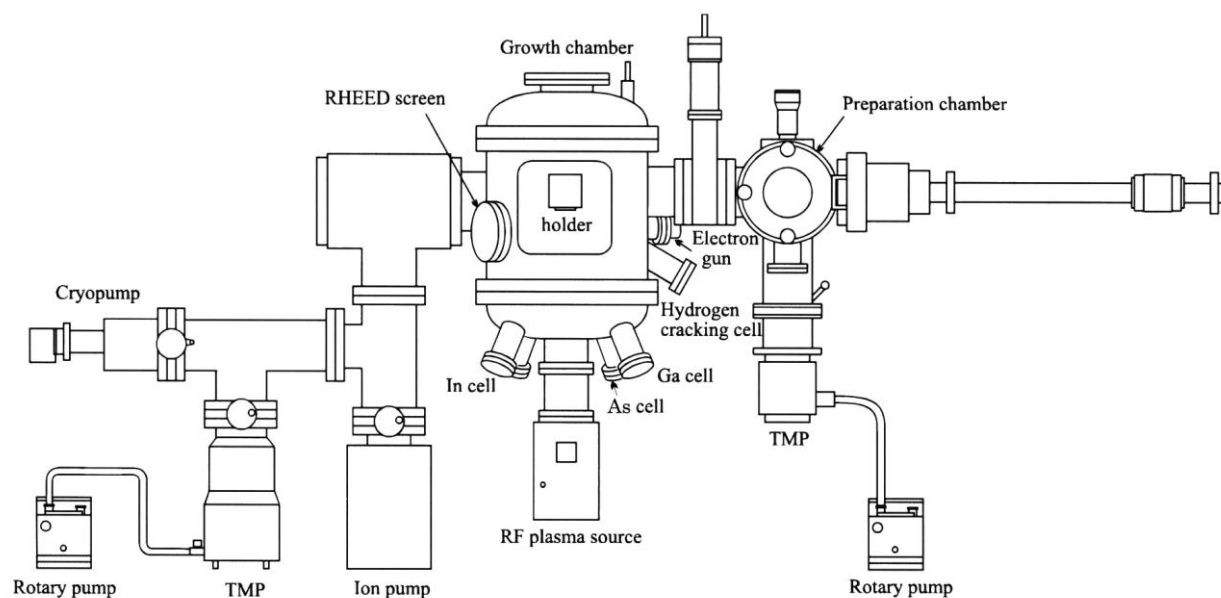


図 3.1 本研究で用いた RF-MBE 装置の概略図。

- ・ 成長室

成長室は、試料に成長を施すチャンバーで、基板ホルダーが 5 自由度 3 軸マニピュレータに取り付けられ、任意の方向に向けることが可能である。成長中は下方に基板表面が向くようにセットされており、るつぽから蒸発した分子線が照射されるように設計されている。また、本研究で用いた装置には Ga, In, As, 活性窒素の各セルが成長室の下部に装備され、As セルはバルブドクラッカーセルで As₄ を加熱して、As₂ 分子線を供給する。その他の固体原料セルにはクヌードセンセル (K-cell) を用いている。また、活性窒素を得るために、本研究では RF プラズマを用いた。また、原子状水素を供給するためのクラッキングセルも付けられている。成長室の周りには液体窒素シュラウドがあり、液体窒素を流すことにより、セルの温度や基板温度の上昇に伴い脱離してくる不純物原子を吸着するとともに、各セルを熱的に分離している。

また排気系としてはイオンポンプ、クライオポンプ、Ti サブリメーションポンプ (TSP) が主に用いられる。装置立ち上げ後などの真空チャンバー全体のベークングが必要な場合や、高い負荷に耐えられる排気系としてターボポンプも装備されている。その他に成長室の不純物ガスや相対的な分子線強度を検出する四重極質量分析器 (Quadrupole Mass Spectrometer : QMS) や、成長中の in-situ 観察手段として RHEED が装備されている。

- ・ 処理室

処理室は、成長室の真空度を維持したまま試料を成長室へ搬送するために設けられた真空チャンバーである。成長室と処理室の間にはゲートバルブが設けられ、これにより成長室の真空度を保つことができる。また、試料室には基板加熱機構が装備され、試料や基板ホルダーのガス出しを行うこともできる。試料の移送はマグネット・カップル搬送機構によって行われる。真空排気系としては、荒引き用のロータリーポンプ、ターボ分子ポンプが備え付けられている。

3.3 反射高速電子線回折法 (Reflection High-Energy Electron Diffraction : RHEED)

RHEED は、10~50 keV で加速した電子ビームを基板表面に浅い角度で入射させ、表面原子からの反射回折により結晶の表面状態をその場観察するために用いられる。図 3.2 にその概念図を示す。電子線の入射、反射、回折の計測が浅い角度で行われるため、ほぼ基板に垂直な方向から行われる分子線の供給に影響を与えず、表面原子の再配列(surface reconstruction)に極めて敏感であることが RHEED の最大の利点である。

RHEED の原理について簡単に説明する。3 次元格子における電子線の回折条件は、逆格子ベクトルを用いたラウエの式で以下のように示される。

$$\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0 = \mathbf{r}^*$$

ここで \mathbf{k}_0 , \mathbf{k}_1 はそれぞれ電子線の入射ベクトルと散乱ベクトルを表す。この条件は逆格子点と半径 $|\mathbf{k}_0|$ の球(エバルト球)の交点を示しており、これらが回折条件を満たす点である。RHEED 法は電子線の入射角が浅いため、結晶表面は2 次元格子として電子線に作用する。2 次元格子は垂直方向に周期性がないため回折が緩和され、対応する逆格子は垂直方向に伸びた 1 次元の線状になる。図 3.3 は入射方向に配列した格子による RHEED 像形成の原理を示したものである。格子定数 a の格子に対応する逆格子は $1/a$ の間隔の垂直な線で示され、エバルト球との交点 A, B, C, D が回折条件を満たす。これらの回折条件に対応する輝点が蛍光スクリーン上に現れる。

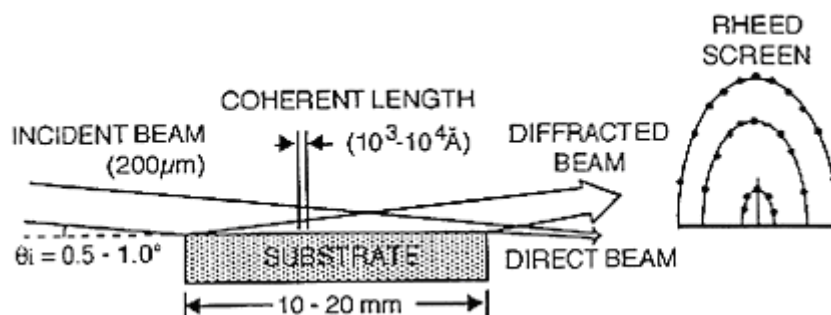


図 3.2 RHEED の概念図

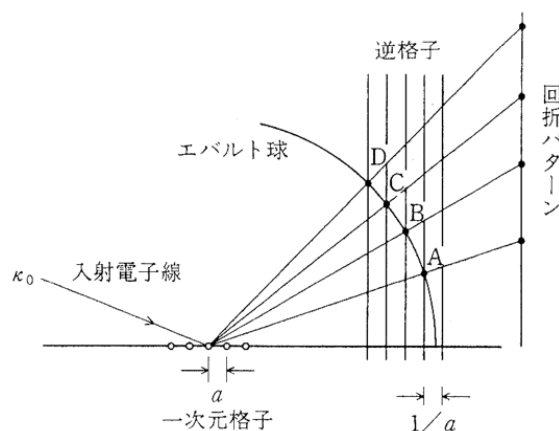


図 3.3 RHEED の概念図

ここで実際の表面形状と回折パターンの模式図を図 3.4 に示す。ここでは最も一般的な例として GaAs について話を進める。図 3.4 (a)のように表面に凹凸がある場合には、凸部を電子線が透過してくるため透過電子線回折のパターンが生じ、回折パターンはスポットになる。この表面に GaAs を約 150\AA 成長させた場合、図 3.4 (b)のように結晶表面は少し平らになり、回折パターンもスポットが表面に垂直な方向に伸びてくる。約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の GaAs を成長させると図 3.4 (c)のように結晶表面は平坦になり、回折パターンは結晶表面に垂直にストリーク状になる。このように RHEED は表面の凹凸を敏感に捉えることができる。GaAs(001) 基板上的 GaAs の成長では、As の表面被覆率によって表面構造は様々な変化を示す。特に重要な構造は As 安定化面で見られる (2×4) , $c(4\times 4)$ 、Ga 安定化面で見られる (4×2) , (4×6) 等である。成長中の表面構造は、成長後の結晶品質にも深くかかわっており、RHEED 像の与える情報は重要である。

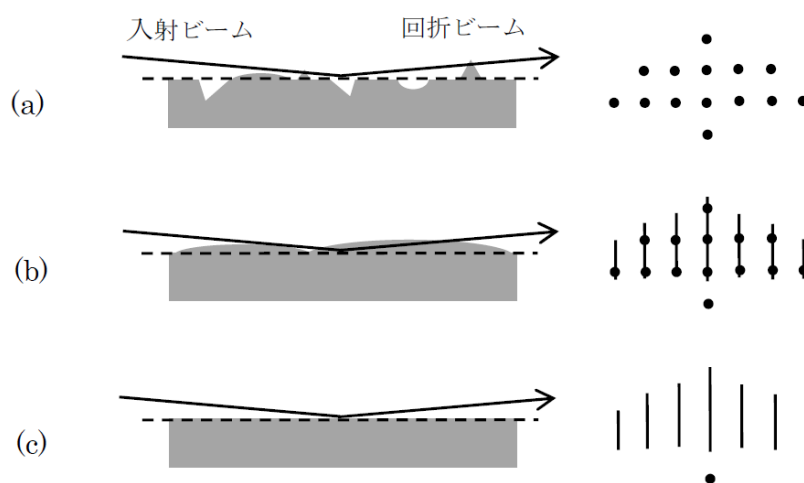


図 3.4 表面モフォロジーによる RHEED 回折パターンの変化

3.4 フォトルミネッセンス (PL) 測定

ルミネッセンスは系からの熱放射以上に過剰に放出される放射と定義される。ルミネッセンスの過程は、(i)非平衡状態の実現、(ii)準安定状態へのエネルギーの移動、(iii)光の放出という 3 つの過程に分けて考えることができる。励起方法により、いくつかのルミネッセンスに分類されるが、PL は光によって励起を行う方法である。具体的には、測定試料にバンドギャップよりも大きいエネルギーの光（通常はレーザー光）を照射し、光励起された電子・正孔対が放射再結合する際の発光を測定する。図 3.5 にさまざまな発光機構を示す。PL 測定は、比較的広いバンドギャップをもつ半導体の研究において威力を発揮してきた。現在では、バンド構造、再結合中心などに関する物性研究に用いられるだけでなく、結晶成長、デバイスプロセスにおいて手軽な評価方法としても広く利用されている。以下に PL 測定の特徴を示す。

- ・電極や表面研磨を必要としない非破壊評価法である。
- ・発光エネルギーからは準位間のエネルギー幅を決定でき、スペクトル幅からは多層膜の均一性などに関する情報が得られる。
- ・光吸収測定のように試料の厚さに制限がない。
- ・励起光波長や試料の吸収係数にもよるが、1 μm の膜厚があれば測定可能である。
- ・試料の大きさは、励起光のスポットの大きさがあれば良い。

以上のように、試料に対して融通性が大きいことは、この測定の大きな長所となっている。

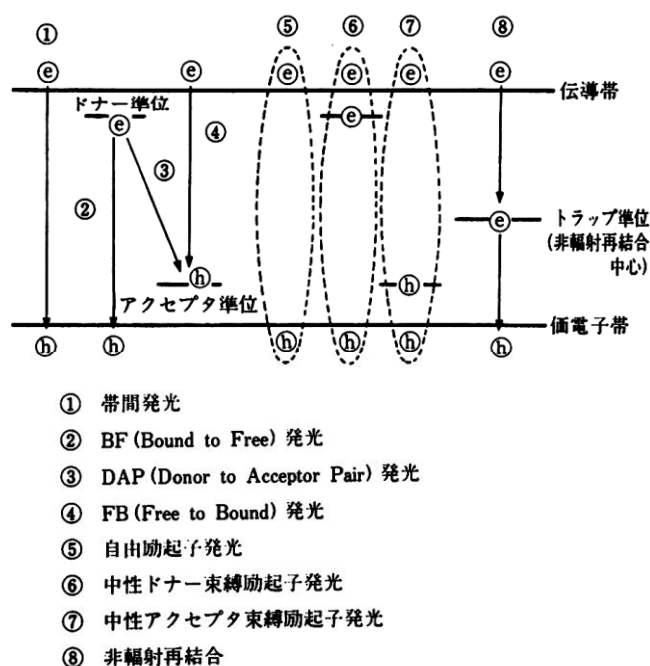


図 3.5 様々な準位を介した発光機構

図 3.6 に本研究で使用した PL 測定装置の概念図を示す。一般に、極低温での測定ほど多くの情報が得られる。これは高温域では熱エネルギーにより細かいエネルギー帯構造が隠されてしまうためである。液体ヘリウム温度 (4.2 K) における測定ではバンド間遷移以外に、励起子による強い発光が見られる。この他にも不純物に関する多くの情報が得られる。例えば、残留不純物として炭素などが含まれていれば、伝導帯の底からの炭素のアクセプタ準位への発光ピークが観測される。PL 測定は、浅い準位を作る不純物に対しては非常に高感度である。 10^{11} cm^{-3} 程度の微量分析は多くの不純物で可能であり、エネルギー分析も 0.1 meV 程度の分解能で行うことは容易である。しかし、深い準位を作る不純物や欠陥については、非発光中心となる場合が多いことや発光波長が $2 \mu\text{m}$ 以上の赤外領域になるため、高感度に感知することができないので PL 測定は有効に用いられていない。本研究では、励起光源に半導体レーザ励起 Nd:YVO₄ レーザ (波長 532 nm) を用い、受光側には PbS フォトダイオードと光電子増倍管の測定系を用いた。

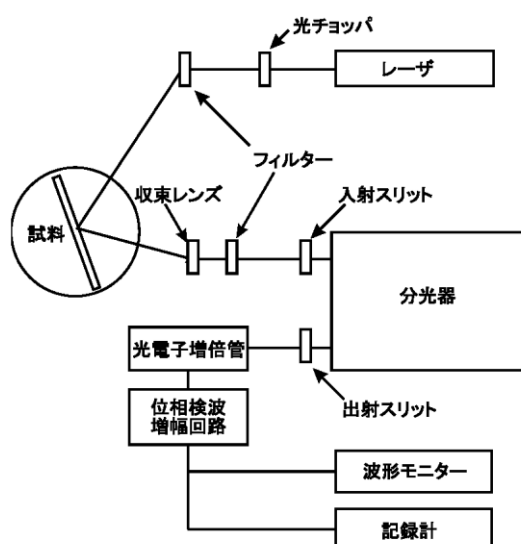


図 3.6 フォトルミネッセンス装置

3.5 原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope : AFM）

原子間力顕微鏡(AFM) は先端に探針のついたカンチレバーと呼ばれる小さなてこを用いて、試料表面の形状を観察する装置である。走査型トンネル顕微鏡（STM）が探針と試料表面との間に流れるトンネル電流を測定するために試料が導体でなければならないことに対し、AFM は探針と試料表面との間の原子間力を測定するため、非導電性物質の測定も可能である。カンチレバーの変形を測定するために、カンチレバーにレーザ光をあて、この反射角の変位をダイオードで検出している。図3.7 にAFM の概略図を示す。AFMの測定には、カンチレバー先端の探針が表面に接触して、斥力が生じる接触測定と、探針が試料表面と非接触で引力が働く非接触測定の種類がある。

接触測定では高分解能が期待されるものの、試料表面との間に摩擦力が働き、試料表面を引っかいてしまう可能性が高く、そのため測定した表面と実際の構造が異なる場合がある。また軟質の試料を測定する場合にはカンチレバーのばね定数を考慮しなければならないなど、測定が困難になってくる。

非接触測定では試料と探針の距離を一定に保ちながらその原子間引力を検出するノンコンタクトモードである。試料へのダメージも少なく、試料最表面を測定することができる。本研究では量子ドットの表面形状の観察に、高い分解能で試料へのダメージを最小にとどめるため、タッピングモードを用いた。タッピングモードはカンチレバーを機械的に共振させ、大振幅で試料表面を極めて弱い力で叩きながら試料を測定する。探針と試料表面は断続的に接触するので、水平方向の摩擦力も生じない。このため、摩擦によるカンチレバーの変異が凹凸像に混入することが起こらない。

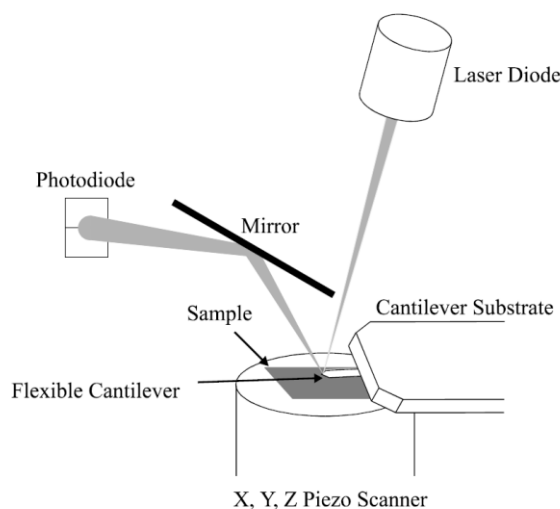


図 3.7 AFM の概略図

3.6 分光感度測定装置、ソーラーシミュレータ

分光感度及び太陽電池出力測定用光源は、基準太陽光と分光放射照度が等しく、かつ全放射照度が可変であることが理想である。現在、最もよく使われている種類はキセノン(Xe)ランプである。Xe ランプは、色温度が 6000 K と太陽の温度(約 5762 K)に近いこと、輝度が高く、適度な光学系を用いれば平行度のよい光ビームが得られることが特徴としてあげられる。一方、近赤外部(800 nm~1000 nm)に Xe 特有の強い輝線が存在するため、これを抑える光学フィルタが必要となる。また、実際の太陽光も紫外域(200 nm~480 nm)は大気によって散乱されるため、これを抑えるためのフィルタも必要となる。そのため、一般的には2枚のフィルタを用いて抑えることでAM-1、AM-1.5、AM-2等のソーラーシミュレータが製作されている。

図 3.8 にソーラーシミュレータならびに分光感度測定装置の模式図を示す。光源には Xe ランプを用いている。光線は平面鏡やインテグレートレンズを通り、コリメータレンズによってほぼ平行な光線として、測定面に照射される。途中に Xe ランプ特有の輝度を抑えるための補正フィルタ(AM フィルター)が挿入され、試料に照射される段階では太陽光スペクトルに近いスペクトルに補正される。ソーラーシミュレータ部では、このスペクトルを一度に照射して用い、分光感度測定部では分光器を用い単色光にして用いる。

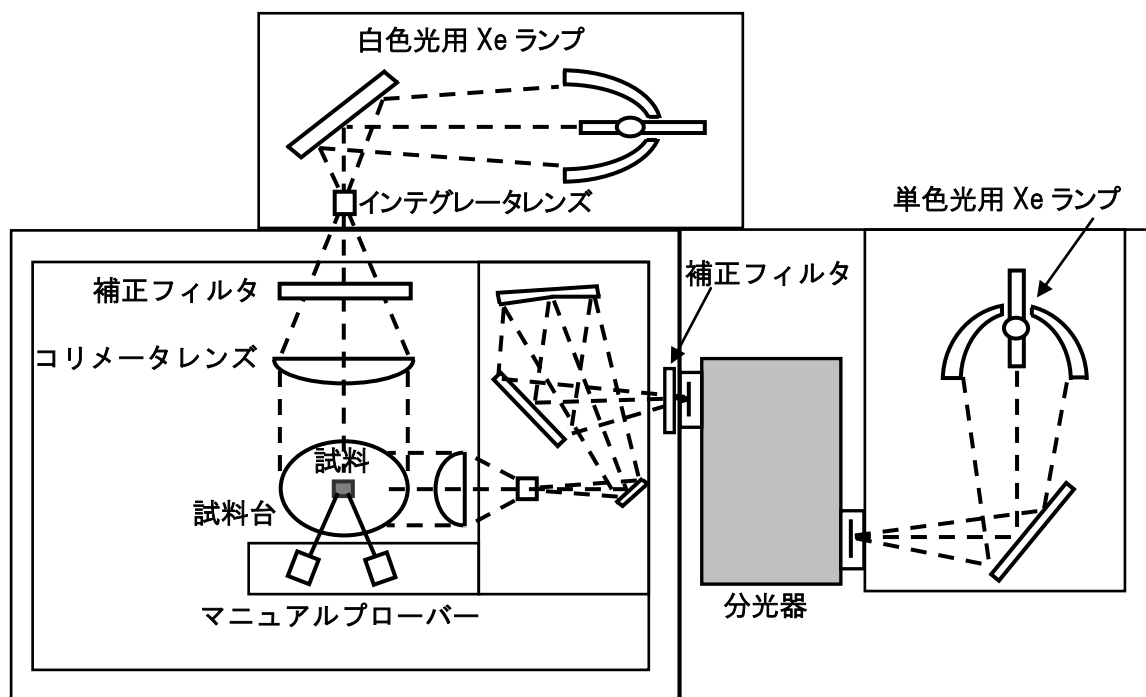


図 3.8 ソーラーシミュレータ

第 4 章 積層 InAs 量子ドットの作製と評価

第4章 積層 InAs 量子ドットの作製と評価

4.1 概論

量子ドットは状態密度がデルタ関数的になり、エネルギーが完全に離散化されることにより、優れた光学特性が得られる。本研究では量子ドットを中間バンド型太陽電池に応用することを目指している。中間バンド型量子ドット太陽電池には量子ドットによる光吸収を十分に得ること、そして量子ドットのエネルギー準位を介した2段階の光学遷移を実現することが重要である。そのため、量子ドットへのドーピングによって、量子ドット内の量子準位におけるキャリア占有率の制御が必要とされる。

そこで、本研究では GaAs(001)基板上に InAs 自己組織化ドットを形成する際に、Si 原子をドーピングすることによって量子ドットにおけるフェルミ準位の制御を目指した。Si 原子を成長段階に応じて選択的にドーピングすることにより、優れた光学特性を示す量子ドットを得ることができる^[1]。本研究ではこの方法を用いて Si 原子をドーピングした量子ドットを作製、評価した。

また量子ドットを中間バンド型太陽電池へ応用する際に、量子ドットによる十分な光吸収体積を確保するために量子ドットの多重積層技術が重要である。しかしこの際に、ドット形成時に生じる残留歪みが問題となる^[2-4]。この解決策として、量子ドット形成時に発生する圧縮ひずみを相殺させることで、試料全体のひずみを抑えることを原理とした歪み補償法がある^[5-7]。そこで、本研究では III-V-N 族化合物半導体 GaNAs による歪み補償法を用い、Si ドーピングをした量子ドットの多重積層化を試みた。

本章ではまず4.2節で2層 InAs/GaAs 量子ドットを作製、4.3節でドーピングが量子ドットに与える影響について、4.4節で25層積層 InAs/GaNAs 量子ドットの作製と評価について述べる。そして、4.5節に本章のまとめを記す。

4.2 GaAs(001)基板上積層 InAs 量子ドットの作製

4.2.1 試料の作製条件

基板に良質な結晶を成長させるためには、基板表面が清浄でかつ平坦であることが重要となってくる。そこで、本研究では成長前に様々な方法で基板を清浄化している。成長前に行った前処理と、成長条件を以下に示す。また、試料構造を図 4.1 に示す。

(1) 処理室への基板の装着

基板を窒素ガスでブローした後、処理室内のホルダーに装着する。

(2) プリベーク

処理室内の基板加熱機構により、250℃で 1 時間プリベークし脱ガスを行う。

(3) 水素クリーニング

成長室内に基板をトランスファーし、基板温度を徐々に上昇させ、表面の酸化膜を取り除く。また、基板温度が 500℃になった段階で原子状水素を背圧 4.0×10^{-6} Torr で照射し 30 分間表面清浄を行う。その後、RHEED により基板表面の状態を観察する。正常化されている場合には明瞭なストリークパターンが観測される

(4) Buffer 層の成長

基板温度 580℃、成長速度 1.0 $\mu\text{m}/\text{h}$ で GaAs 層を 250 nm 成長させ、基板表面の凹凸や不純物の影響を少なくする。

(5)量子ドット層の成長

基板温度を 480℃に降温して InAs 層を成長速度 0.1 $\mu\text{m}/\text{h}$ で 2.0 ML 堆積させた。積層量子ドットにおいてはさらにこの後 GaNAs 中間層を 1.0 $\mu\text{m}/\text{h}$ で堆積させる。これをくり返すことで積層量子ドットを作製する。

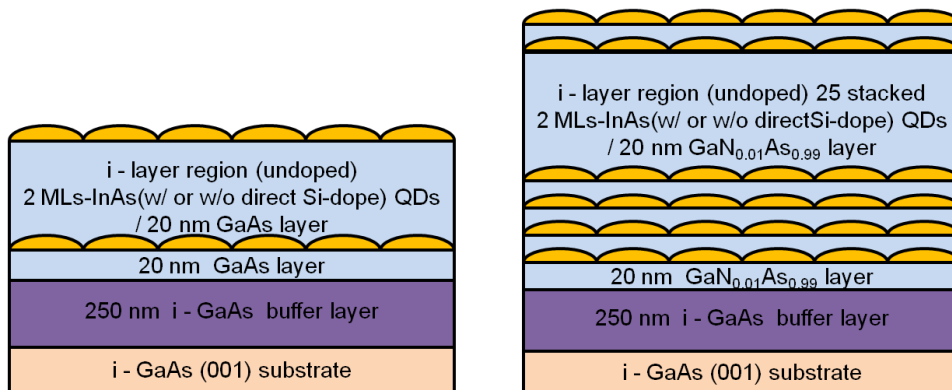


図 4.1 試料構造 (a) 2 層積層量子ドット (b) 25 層積層量子ドット

4.2.2 量子ドットへのドーピング

本研究では量子ドットへ Si 原子を効率的にドーピングするため、量子ドットの形成段階を RHEED で観測しながら選択的に Si 原子を量子ドットの成長段階に合わせて選択的に供給する方法を用いた。

RHEED パターンにおいて谷(Chevron)状のパターンがあらわれてくる段階は、量子ドットの高指数面が形成される段階(Assembling step)であり^[3]、この段階で Si 原子が最も効率的に取り込まれると考えられる^[1]。

本研究では RHEED パターンを観測しながら、assembling-step の成長段階において選択的に Si 原子を供給することにより InAs 量子ドットへのドーピングを行った。

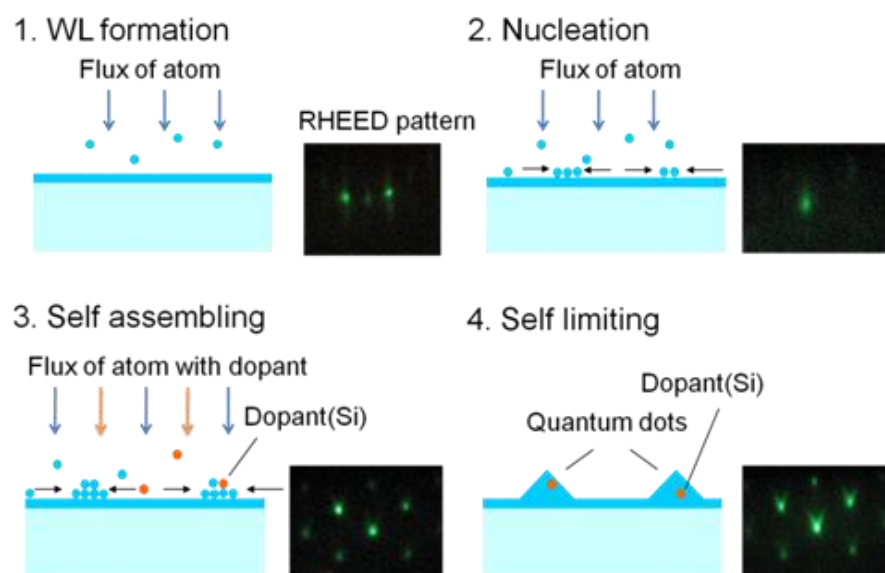


図 4.2 量子ドットの形成段階と RHEED パターン

4.2.3 歪み補償中間層の組成見積もり

GaAs 基板上に歪みを制御した InAs 量子ドットの積層構造を作製する際の、GaNAs 歪み補償中間層の膜厚、組成の最適化を計算により求めた。歪みを制御した積層構造を作製する際には、量子ドット層と中間層の平均歪みを等しくする必要があり、次の関係式を用いた。

$$d_{\text{QD}} \cdot \varepsilon_{\text{QD}} = -d_{\text{SCL}} \cdot \varepsilon_{\text{SCL}}$$

$$\varepsilon_{\text{QD}} = (a_{\text{QD}} - a_{\text{sub}})/a_{\text{sub}}$$

$$\varepsilon_{\text{SCL}} = (a_{\text{SCL}} - a_{\text{sub}})/a_{\text{sub}}$$

ここで、 d 、 ε 、 a は各層の膜厚、格子ミスマッチ量、格子定数である。また、InAs 量子ドット層については単純化のために平坦な薄膜として扱った。この式から、20 nm の中間層を用いた場合、N 組成が約 1.0% の GaNAs を用いればよいことが分かる。

4.3 Si ドープした InAs 量子ドットの評価

はじめに量子ドットへの Si ドーピングの基礎的な知見を得るために、GaAs(001)基板上に Si 原子をドーピングした InAs 量子ドットを 2 層積層し、その評価を行った。試料構造を図 4.1 (a)に示す。試料は(a)ドープなし、(b)一層あたりの Si 原子の面密度が $5.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (以降このドープ量を基準とし、ドーピング量を「x 倍ドープ」の形式で記述する)、(c) $1.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ($\times 2$)、(d) $2.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ($\times 5$) (e) $0.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ($\times 0.5$)のものをそれぞれ作製した。

図 4.3 に試料最表面の AFM 像を示す。量子ドットの面内密度を表 4.1 に示す。この結果から Si ドープが面密度に及ぼす影響は小さいと言える。また Si ドーピングによる量子ドット形状の有意な変化も見られない。このことから Si 原子のドーピングは量子ドットの形成過程に影響を及ぼすことなく量子ドット中に Si を導入することが可能であると考えられる。

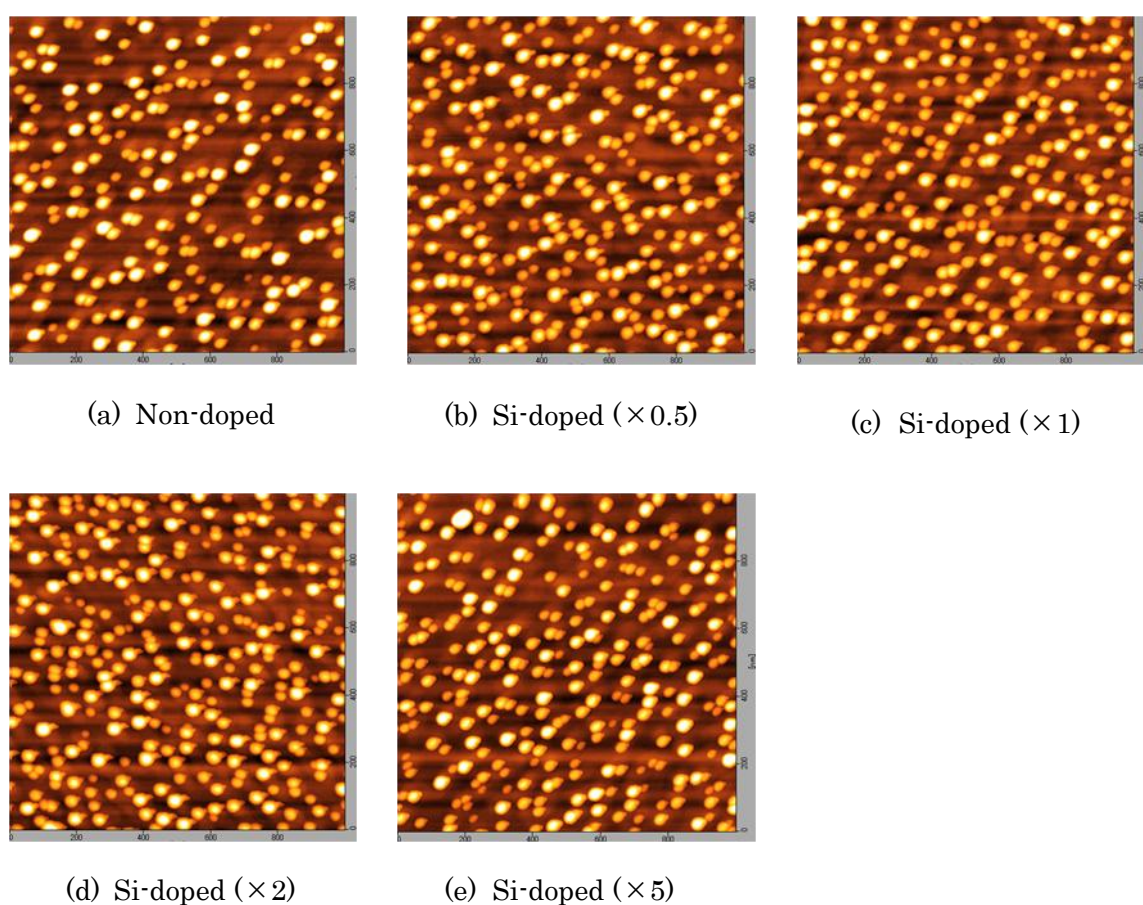


図 4.3 2 層積層後の最表面量子ドット AFM 像

	Non-dope	Si-doped ($\times 0.5$)	Si-doped ($\times 1$) ($5.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)	Si-doped ($\times 2$)	Si-doped ($\times 5$)
面密度	2.3×10^{10}	2.7×10^{10}	2.6×10^{10}	3.0×10^{10}	2.8×10^{10}

表 4.1 Si ドープした量子ドットの面密度

さらに、このダイレクトドーピング法において Si 原子が InAs 中に取り込まれていることを直接的に確認するために、2 次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass : SIMS)を用いてドーブした Si 原子濃度の定量を行った。SIMS はイオンを試料表面に入射させて、試料表面から電子・中性粒子・イオンなど様々な粒子が放出されることを利用している。これらの粒子のうちイオンを検出し、各質量における検出量を測定することで、試料中に含まれる成分の定性、定量を行う手法である^[9]。分析条件は一次イオン種に Cs⁺を用い、一次加速電圧は 3.0 kV、検出範囲は 90 $\mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ である。測定精度は $\pm 40\%$ (2σ) であった。

ここで、検出の精度を高めるために測定試料には次章において作製した積層量子ドットの太陽電池構造を用いており、1 層あたりの平均値を求めることにより Si 原子の面密度を算出している。

今回作製した、1 倍、2 倍、5 倍のドーブ量の試料における SIMS 測定の結果を図 4.4 に示す。p-emitter 層から量子ドット層になるところで急激に Si 濃度が増加している。さらにドーブ密度を増加させることにより検出された Si 原子濃度も増加していることが確認できる。また積層した構造と同じ 20 nm 周期でシグナル強度が振動していることから Si 原子が規則的にドーブされていることが分かる。この結果により得られた Si 原子数を 1 層あたりの面密度に換算した結果を表 4.2 に示す。得られた Si 濃度の値は、予測される値の 1.3 から 1.6 倍程度であった。また、ドーブ量を増加させるに従い、測定値も増加する傾向が見られた。この結果により、ダイレクトドーピング法において効果的に InAs に Si 原子が取り込まれていることを確認した。

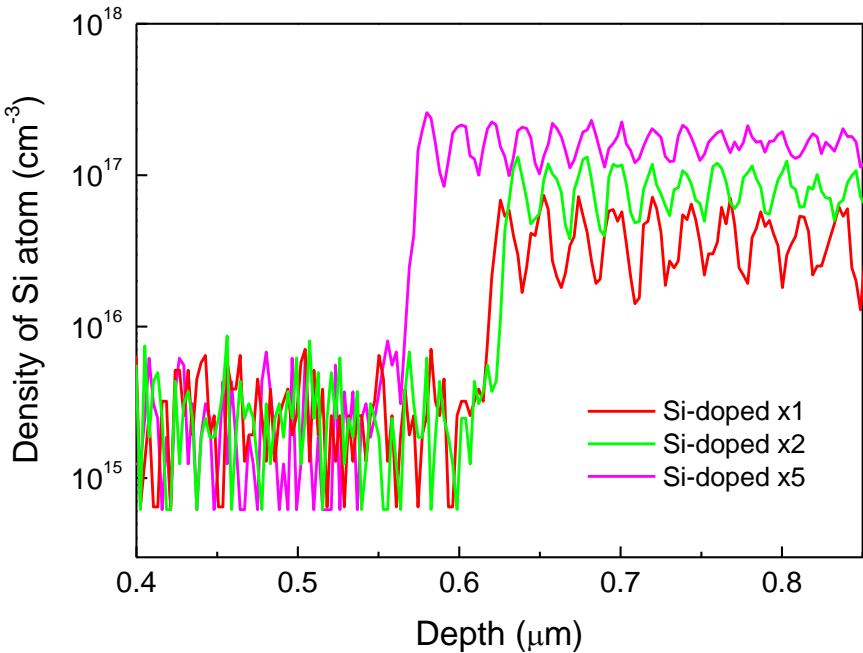


図 4.4 Si 原子濃度のデバイス深さ方向プロファイル

面密度予測値 (cm^{-2})	5.0×10^{10} (1 倍)	1.0×10^{11} (2 倍)	2.5×10^{11} (5 倍)
SIMS 分析値 (cm^{-2})	8×10^{10}	1.6×10^{11}	3×10^{11}

表 4.2 SIMS 分析値から算出した InAs 中における Si 面密度

次に Si ドーピングを行った量子ドットの光学特性を調べた結果を述べる。図 4.5 に 77K における PL 発光測定の結果を、表 4.3 にそれぞれの試料の積分発光強度を示す。920 nm 付近の発光はおもに InAs の wetting layer(WL)による発光である。この付近の領域において発光強度はドーピング量によらずほぼ等しい。これはドーピング方法の原理上、WL には Si 原子は混入しないため同程度の発光量となったと考えられる。

また波長 1000 nm から 1200 nm にかけてのピークが InAs 量子ドットによる発光ピークであると考えられる。この部分において、Si 原子の濃度が 0.5 倍から 1.0 倍までは Si 原子を増やすことで発光強度が増大する傾向が見られた。この原因として、n ドープによる余剰の電子が欠陥準位を埋めることで非発光再結合を抑制していることが考えられる。また Si 原子により生み出される自由電子が既に量子ドット内にあることで、発光時に必要とされる電子の供給量が多いため発光レートが増えていることも原因として考えられる。

さらに、Si のドーピング量を $5.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ から 2 倍、5 倍と増加させるに従い PL の発光強度は減少している。ここで、今回 S K 法により作製した量子ドット 1 つへ Si 原子を数個ドーピングした際の濃度は 10^{19} cm^{-3} にも相当する。このため、量子ドットへのドーピングを増やすことで結晶性が悪化し、非発光再結合中心が増加することにより PL 発光強度が減少したと考えられる。PL の発光ピークの位置はドーピング量に対して大きな変化はなかった。このことは AFM において量子ドットの形状に変化が見られなかった結果と一致する。これは量子ドットの発光波長は、閉じ込め長さ、即ち量子ドットのサイズに依存するためである。

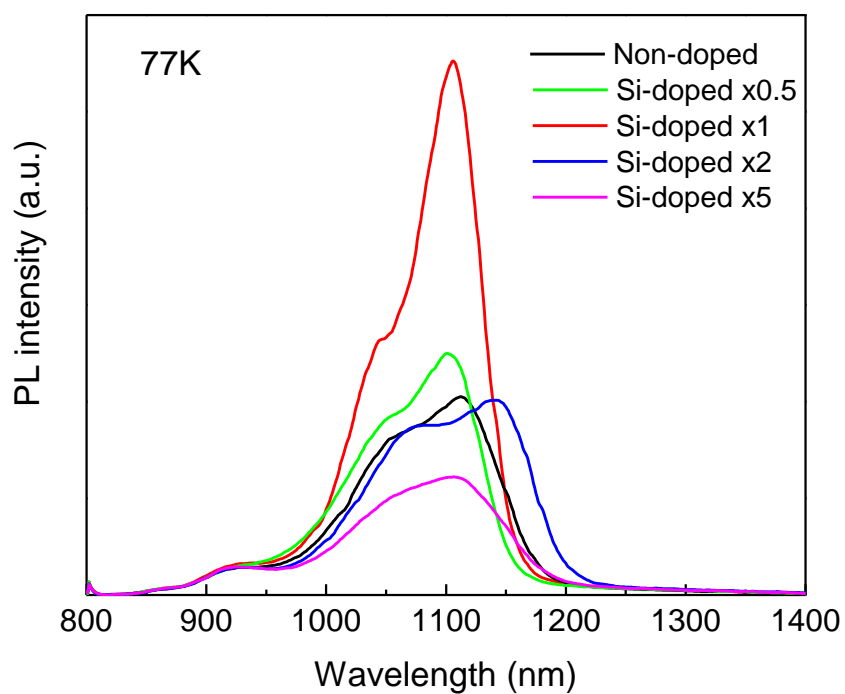


図 4.5 77K における PL 発光スペクトル

	Non-doped	Si-doped $\times 0.5$	Si-doped $\times 1$	Si-doped $\times 2$	Si-doped $\times 5$
Integrated PL intensity (a.u.)	1	1.08	1.79	1.11	0.689

表 4.3 77K における PL 発光スペクトルの積分強度

4.4 積層量子ドットの作製

次に、中間層 $d_{\text{SCL}} = 20 \text{ nm}$, $d_{\text{QD}} = 2.0 \text{ ML}$ を用いて InAs/GaNAs 量子ドットを 25 層積層した。中間層は InAs 量子ドットによる圧縮歪みを補償するために、基板材料よりも格子定数の小さい III-V-N 族化合物半導体である GaNAs を用いた。

図 4.6 に InAs/GaNAs 積層量子ドットの(001)回折面における ω -2 θ 測定の結果を示す。上のグラフが測定結果、下のグラフがシミュレーションによる結果である。両試料とも、周期構造に起因した 0 次のサテライトピークが明確に確認でき、急峻なヘテロ界面が得られていることが分かる。またこのサテライトピークが基板からのピークに近い位置で確認できることから、量子ドット形成時に生じた圧縮歪みが GaNAs 層により補償されていることが分かる。ドーピングをしたものとノンドーピングのものではサテライトピークがほぼ同じ位置で確認できたため、ドーピングによる結晶構造への影響は小さく、ノンドーピングと同様に歪み補償法を用いて量子ドットの積層を行うことが可能である。

またシミュレーションによるサテライトピーク位置のフィッティングにより、今回作製したサンプルにおける N 組成は 0.7%であった。

25 層積層後の、最表面の量子ドットの AFM 像を図 4.7 に示す。4.3 節で得られた結果と同様に、積層を行ってもドーピングによる量子ドット形状の大きな変化は見られず、高い面内密度、均一性において量子ドットの積層成長が可能であることが分かる。以上の結果から、Si ドーピングをした量子ドットを太陽電池応用する際に必要な光吸収層の作製が可能であることを確認した。

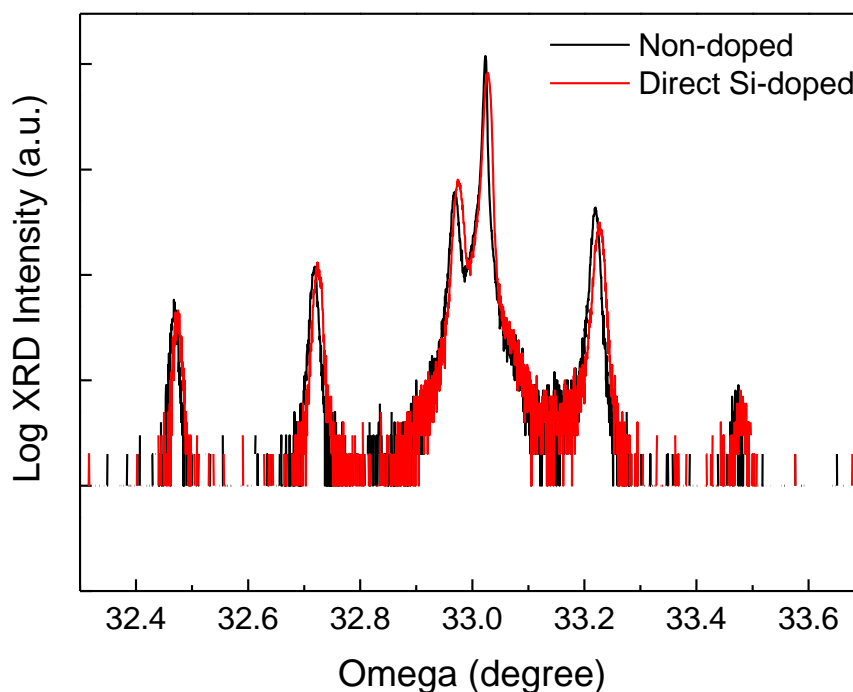
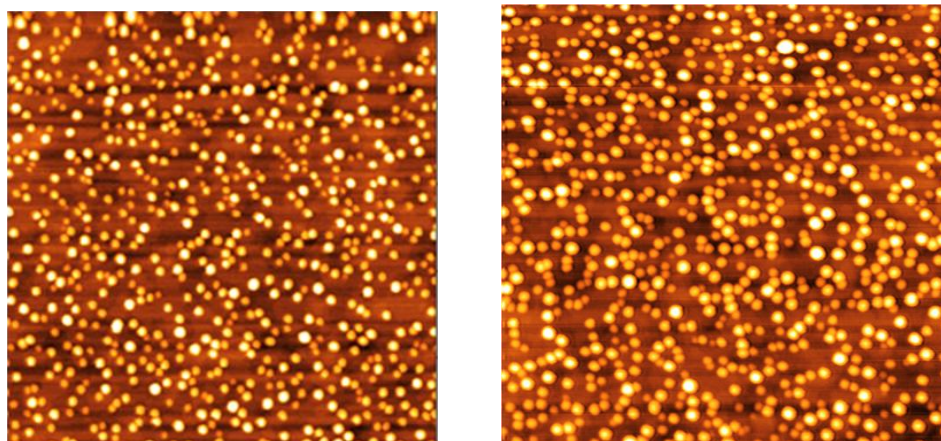


図 4.6 25 層積層 InAs/GaNAs 量子ドットの(001)面での ω -2 θ 測定結果



(a)

(b)

図 4.7 25 周期積層後の最表面の量子ドット($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$)
(a) Non-doped (b) Direct Si-doped

4.5 まとめ

以上の研究により、本章での結論を以下に示す。

- (1) GaAs(001)基板上に2層積層のInAs/GaAs量子ドットを作製し、評価を行った。量子ドットには **assembling-step** において選択的にSi原子を導入した。AFM像による観測から、量子ドット形状においてはSiドーピングの影響はみられなかった。また、SIMS分析により、Si原子がInAsに効果的に取り込まれていることを明らかにした。光学特性においてはSi原子の面密度 $5.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ のものにおいて最も高いPL発光強度が得られた。
- (2) 歪み補償法を用いてSiドーピングをした25周期InAs/GaNAs積層量子ドットを作製し、評価を行った。最表面のAFM像では密度、均一性が保たれていることを確認した。XRDの結果からGaNAs層により歪みが効果的に補償されていることを確認した。以上の結果から中間バンド型太陽電池に必要な量子ドット光吸収層の作製が可能であることを示した。

参考文献

- [1] T. Inoue, S. Kido, K. Sasayama, T. Kita, and O. Wada, Appl. Phys. Lett. **108**, 063524 (2010)
- [2] H. Z. Xu, K. Akahane, H. Z. Song, Y. Okada and M. Kawabe, Appl. Surf. Sci. **185**, 92
- [3] Z.R. Wasilewski et al. JCG 201 (1999) 1131
- [4] A. Marti, N. Lopez, E. Antolin, E. Canovas, A. Luque, C. R. Stanley, C. D. Farmer, P. Diaz, Appl.Phys. Lett. **90** (2007) 233510.
- [5] K. Akahane, N. Yamamoto, N. Ohtani, Y. Okada, M. Kawabe., J. Crystal. Growth. **256** (2003) 7
- [6] N. Nuntawong, S. Birudavolu, C. P. Hains, S. Huang, H. Xu, and D. L. Huffaker., Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 3050
- [7] R. Oshima, T. Hashimoto, H. Shigekawa, and Y. Okada., J. Appl. Phys. **100** (2006) 083110
- [8] Y. D. Jang, J. Park, D. Lee, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, H. Y. Liu, M. Hopkinson, and R.A.Hogg, Appl. Phys. Lett. **95**, 171902 (2009).
- [9] 河東田隆 編著、半導体評価技術、産業図書 (1989)

第 5 章 量子ドット太陽電池の作製と評価

第 5 章 量子ドット太陽電池の作製と評価

5.1 概論

近年、単接合太陽電池のエネルギー変換効率を上回る次世代太陽電池として量子ドット太陽電池^[1]の研究開発が進んでいる。半導体量子ナノ構造を用いて太陽電池の高効率化を図る方法としては、量子サイズ効果を利用したタンデム型太陽電池^[2,3]、量子ドット中のキャリアのエネルギー緩和時間が増大する作用を利用したホットキャリア型^[4]やマルチエキシトン生成型太陽電池^[5,6]、マルチバンドを利用した中間バンド型太陽電池^[7,8]などが研究されている。

本研究では、量子ドットの中間バンド型太陽電池への応用を試みている。中間バンド型太陽電池においては、中間バンドがキャリアによって **half-filled** であることが重要であり、本論文の 4 章で **GaAs(001)** 基板上の **InAs/GaNAs** 系において中間バンド型太陽電池に有効な、**Si** ドープされた積層量子ドットの作製及び評価を示した。

本章では、まず 5.2 節で量子ドットに **Si** ドープをした **InAs/GaNAs** 量子ドット太陽電池の作製方法を、5.3 節で太陽電池の特性評価、5.4 節で量子ドット太陽電池における 2 段階光学遷移について論じる。そして、5.5 節に本章のまとめを記す。

5.2 InAs/GaNAs 量子ドット太陽電池の作製

5.2.1 成長条件

作製した量子ドット太陽電池の試料構造を図 5.1 に、成長条件を以下に示す。なお、基板の前処理については 4 章の 4.2.1(1)～(3)と同様である。

(1) Buffer 層の成長

GaAs(001)基板の温度を 580°C まで昇温した後、成長速度 1.0 $\mu\text{m/h}$ で $\text{n}^+\text{-GaAs}$ 層を 250 nm 成長させ、基板の凹凸や表面の不純物の影響を少なくする。なお、ドーパントには Si を用い、ドーピング濃度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした。

(2) Base 層の成長

成長速度 1.0 $\mu\text{m/h}$ で n-GaAs 層を 1000 nm 成長させる。Si のドーピング濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とした。

(3) 量子ドット層の成長

基板温度を 470°C に降温して $\text{GaN}_{0.01}\text{As}_{0.99}$ 層を 20 nm 成長させた後、中断なしで InAs 量子ドットを 2.0 ML 堆積させる。これを 25 周期繰り返すことで積層量子ドットを作製する。このとき、GaNAs 中間層と InAs 量子ドットの成長速度はそれぞれ 1.0 $\mu\text{m/h}$ と 0.1 $\mu\text{m/h}$ とした。

(4) Emitter 層の成長

基盤温度を 520°C に昇温した後、成長速度 1.0 $\mu\text{m/h}$ で p-GaAs を 500 nm 成長させる。なお、Be のドーピング濃度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした。

(5) Window 層の成長

成長速度 1.0 $\mu\text{m/h}$ で $\text{p-Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 層を 30 nm 成長させる。Window 層は Emitter 側で光によって生成された少数キャリアの電子を AlGaAs によるポテンシャル障壁によってはね返すことにより、表面再結合による損失を低減する役割を持つ。Be のドーピング濃度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした。

(6) Contact 層の成長

成長速度 1.0 $\mu\text{m/h}$ で $\text{p}^+\text{-GaAs}$ 層を 50 nm 成長させる。Be のドーピング濃度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした。

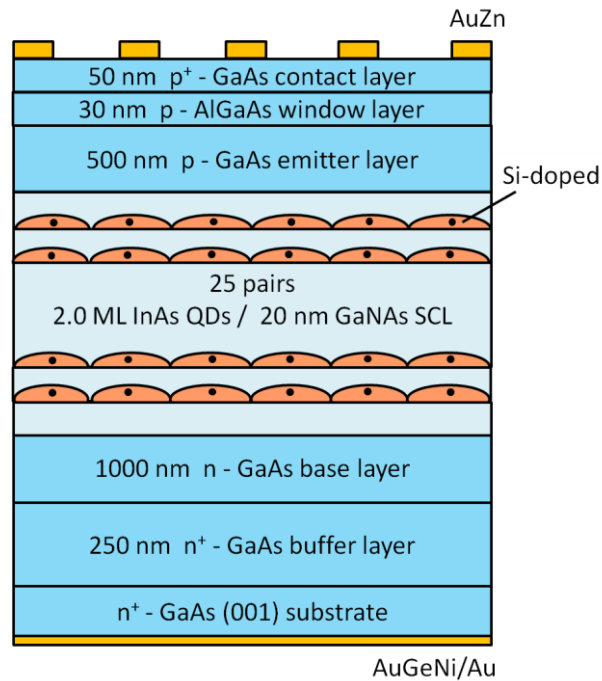


図 5.1 作製した量子ドット太陽電池の構造模式図

5.2.2 成長後のプロセス

5.2.1 で作製した試料の表面と裏面にオーミック電極を以下の手順で取り付けた。基礎特製の評価に重点を置くため、反射防止膜の形成は行わなかった。

(1) 表面電極の形成

楕円電極構造を形成するために、試料の表面に金属マスクをのせ、AuZn を 300 nm 蒸着する。なお、このときの蒸着器内部の真空度は 2×10^{-6} Torr 以下としている。

(2) 裏面電極の形成

裏面の電氣的接触をとるために AuGeNi を 100 nm 蒸着し、その後 Au を 300 nm 蒸着する。このときも蒸着器内部の真空度は 2×10^{-6} Torr 以下としている。

(3) アニール

窒素雰囲気化で 300°C、1min 30 sec のアニールを行い電極材料の合金化をする。

5.3 太陽電池特性の評価

5.3.1 光学特性(PL)

InAs/GaNAs 量子ドット太陽電池における量子ドット層の光学特性を評価するため、フォトルミネッセンス(PL)による光学測定を行った。測定結果を図 5.3 と表 5.1 に示す。1 倍の密度でドーピングしたものはノンドーピングのものに対し、1.61 倍の発光強度の増大が観測された。また、更にドーピング量を増加させた 2 倍のものと 5 倍のものにおいては、ドーピング量を増加させるに従い発光強度が減少しており、これは第 4 章において単層の量子ドットを評価した時の結果と一致する。このため、今回作製した太陽電池内の積層量子ドットは、高品質な結晶性を保って形成されていると考えられる。

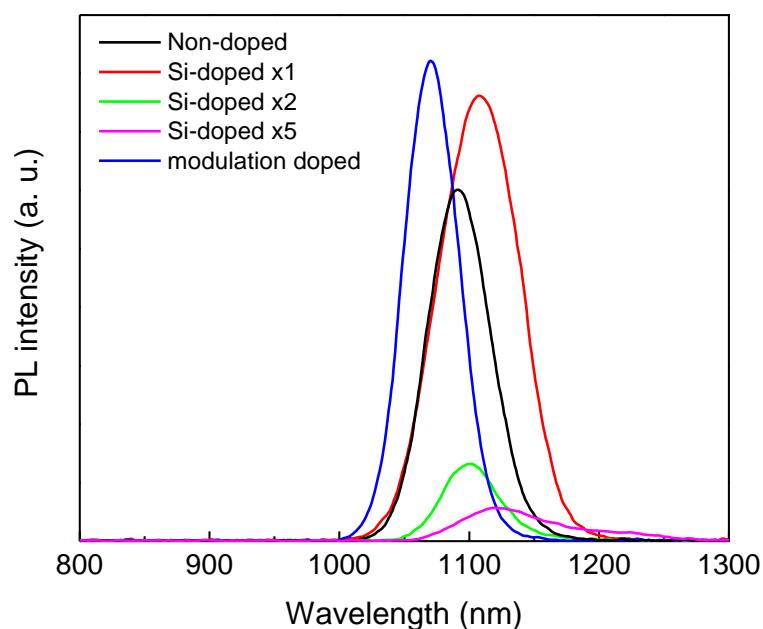


図 5.3 量子ドット太陽電池の PL 発光スペクトル

	Non-doped	Si-doped ×1	Si-doped ×2	Si-doped ×5	Modulation doped
Integrated PL intensity (a.u.)	1	1.61	0.214	0.158	1.19

表 5.1 量子ドット太陽電池の積分 PL 発光強度

5.3.2 外部量子効率 (EQE)

この量子ドット太陽電池の外部量子効率スペクトル(EQE)を図 5.4 (a)に示す。障壁層に用いている GaNAs の窒素組成は XRD の結果から約 1%であり、この組成におけるバンドギャップは約 1.2 eV である^[8]。このため、図 5.4 において 870 nm 以上 1000 nm 以下のスペクトル範囲は主に GaNAs の光吸収による寄与である。さらに 1000 nm 以上のスペクトル範囲における量子効率は主に InAs の量子ドットと濡れ層の光吸収による寄与である。ドーピングによる特性の違いはこの光波長 870 nm 以上の InAs/GaNAs 層における吸収領域において顕著に見られた。この領域では 1 倍ドーピングのものが最も高い特性を示し、ドーピング量を 2 倍、5 倍と増やすに従い特性の悪化が見られた。これらの結果は PL の結果と一致しており、結晶性の悪化がデバイス特性に直接影響したものと考えられる。

GaAs においては 600 nm の光の吸収係数は $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (500 nm^{-1})である。今回作製した太陽電池の p 層厚さは 500 nm であることから、波長 600 nm 付近から i 層の吸収による寄与が増えてくる。これは、ドーピングにより 600 nm から外部量子効率に変化している結果と一致しており、InAs/GaNAs 量子ドット層の光吸収が変化したためであると考えられる。

さらに図 5.4 (b)において量子ドットの光吸収に着目する。量子ドットに $5.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の面密度でドーピングしたものでは波長 1000 nm 以上の領域においてノンドーピングのものと光吸収の特性は変わらない。これは 4.3 節で得られた、ドーピングしても量子ドットの形状が変わらないことと、また結晶性の悪化は見られない結果と一致する。さらにドーピング量を増やした場合では量子ドット起因の光電流は減少しており、これは結晶性の悪化により非発光再結合中心が増加し光電流として取り出せるキャリアが減少したためであると考えられる。

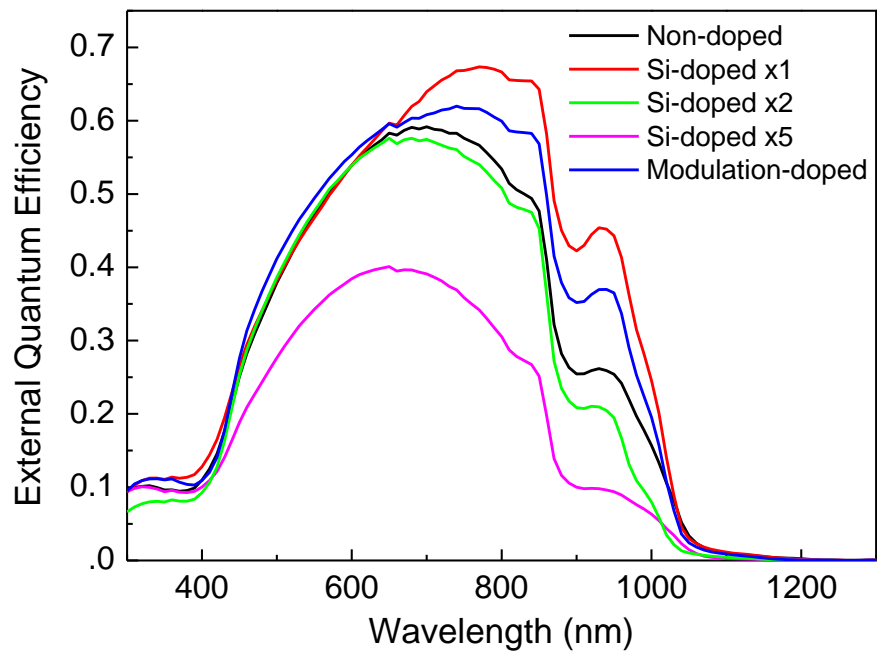
5.3.3 太陽電池出力特性 (PV)

図 5.5 と表 5.2 に量子ドット太陽電池の AM1.5 照射下における電流 - 電圧特性を示す。1 倍ドーピングのものが最も高い特性を示しており、このとき短絡電流 = 20.6 mA/cm^2 、開放電圧 = 0.569 V、曲線因子 = 0.611、変換効率 = 7.16 %でありノンドーピングの構造に対して約 35%の特性の向上が見られた。

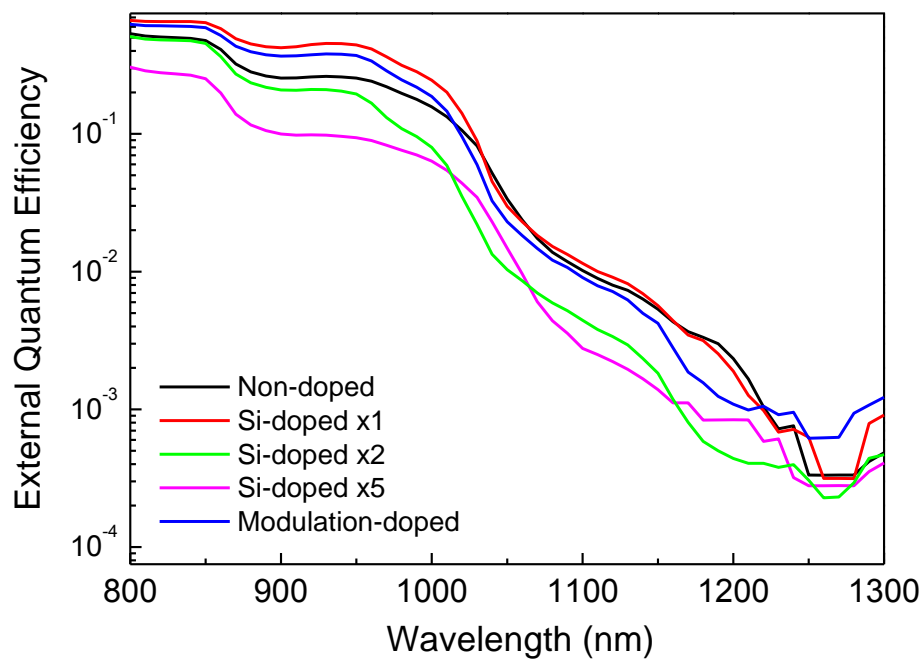
2 倍ドーピングの構造においては短絡電流がノンドーピングの構造に対して減少し、開放電圧が増加した。変換効率は 1 倍ドーピングの構造に対してやや低下した。

さらにドーピング量を 5 倍に増やした構造においては開放電圧、短絡電流ともに大きく低下した。これは量子ドットへの過剰のドーパント導入による結晶性の悪化が原因として考えられ、第 4 章の PL 発光特性の結果と一致し、ドーピングを増やすほど特性が低下する傾向が見られた。また、この構造においては量子ドット層全体で見たときのドーピング量は $1.25 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ に相当し、Base 層のドーピング量よりも大きくなっている。このためバンド構造は p-n⁺-n となっており、キャリアが量子ドット層にたまりやすい構造である。このようなデバイスのバンド構造が特性の低下の一因として考えられる。

障壁層にドーピングしたもの(変調ドーピング)は、量子ドットに直接ドーピングをしたものに近い特性であった。量子ドット層部全体でのドーピング量は 1 倍ドーピングのものとバリア層にドーピングしたものは等しくしてある。このためデバイスのバンド構造はドット層にドーピングした場合に近く、同様の EQE、PV が得られたと考えられる。以上のことからバンド形状が太陽電池特性に及ぼす影響は大きいものと考えられる。このことについては次節において数値解析の結果とともにさらに考察する。



(a)



(b)

図 5.4 量子ドット太陽電池の外部量子効率

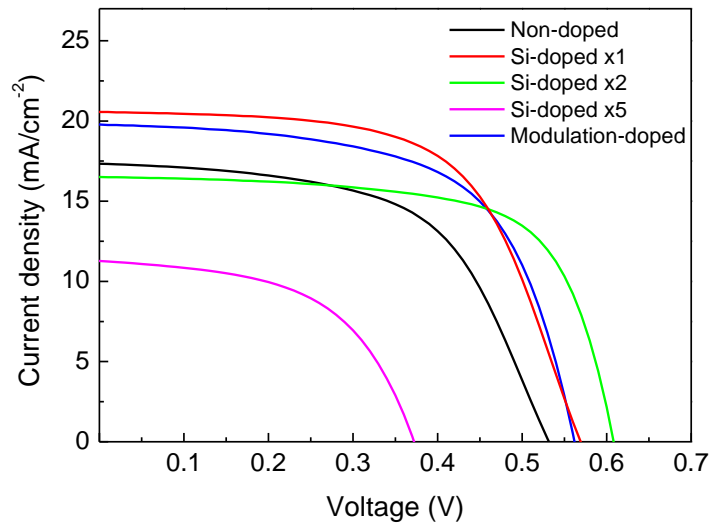


図 5.5 量子ドット太陽電池の AM1.5 照射下における IV 特性

	Non-doped	Si doped $\times 1$ ($5.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)	Si doped $\times 2$	Si doped $\times 5$	Modulation -doped
I_{sc} (mA/cm²)	17.3	20.6	16.5	11.3	19.3
V_{oc} (V)	0.532	0.569	0.608	0.372	0.554
FF	0.575	0.611	0.673	0.536	0.657
Efficiency (%)	5.30	7.16	6.76	2.25	7.03

表 5.2 量子ドット太陽電池の特性表

5.4 量子ドットへのドーピングがデバイス特性に与える影響

本章では量子ドットへのドーピングがデバイス特性に与える影響を考察する。ここでは数値解析によって量子ドット太陽電池の暗電流特性について検討した。数値解析には半導体デバイスシミュレータ APSYSTM^[9]を用いた。APSYSTMは半導体デバイス用の汎用 2D/3D 有限要素解析・設計ソフトウェアであり、キャリアの輸送方程式を自己無撞着に解くことにより以下のような計算が可能である。

- 電流－電圧(I-V)特性
- ポテンシャル、電場、電流の 2 次元分布
- 様々なバイアス条件のもとでのバンド図
- 荷電子混合モデルを用いた量子井戸のサブバンド
- 半導体中の深いレベルにトラップされた不純物占有数と密度の 2 次元分布
- 光検出器などの光デバイスの 2 次元光学場分布
- LED の自己放出スペクトルの電流依存性

数値解析におけるデバイス構造は、実験と同様に GaAs 太陽電池の p 層と n 層の間に InAs/GaN_{0.01}As_{0.99} 層を 25 層積層した構造としている。ただし、ここでは光非照射の暗電流特性についてのみ考察するため、InAs 量子ドット層は擬似的に 2.0 ML の量子井戸層として計算を行っている。ベース、エミッターの厚さと、ドーピング濃度は実験と同様にしている。

ここで量子ドット太陽電池の暗電流特性の実験結果と計算結果を図 5.6 に示す。実験においても、数値解析においても共に理想ダイオード因子 $n=2$ の再結合流が支配的な領域においてドーピングにより暗電流が低下するという同じ振る舞いを示した。電流値の高い領域で実験の電流値の増加が緩やかになっているのは、電極による直列抵抗が電流の高い場合に電圧降下の影響が大きく寄与しているためである。ドーピングにより暗電流が減少した原因について以下に考察する。

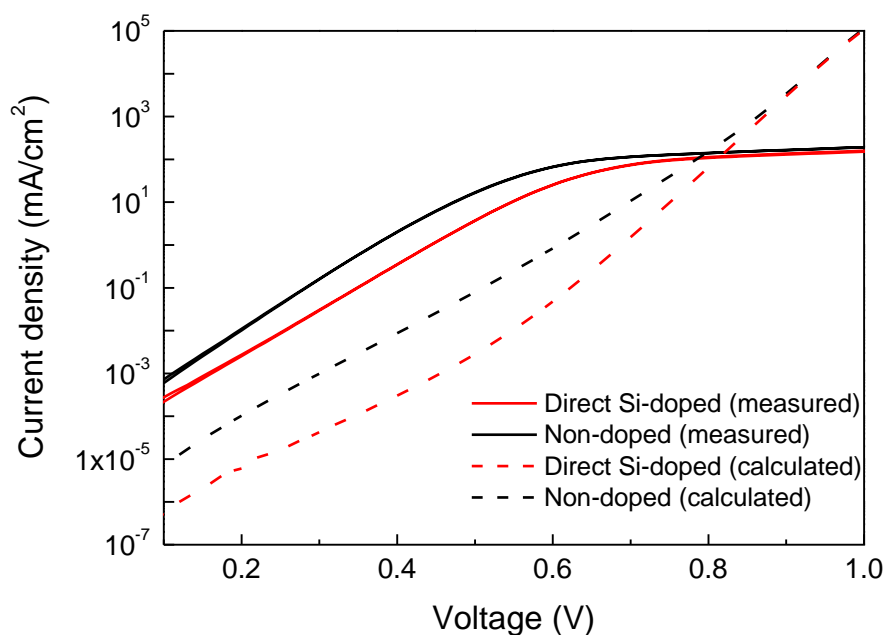
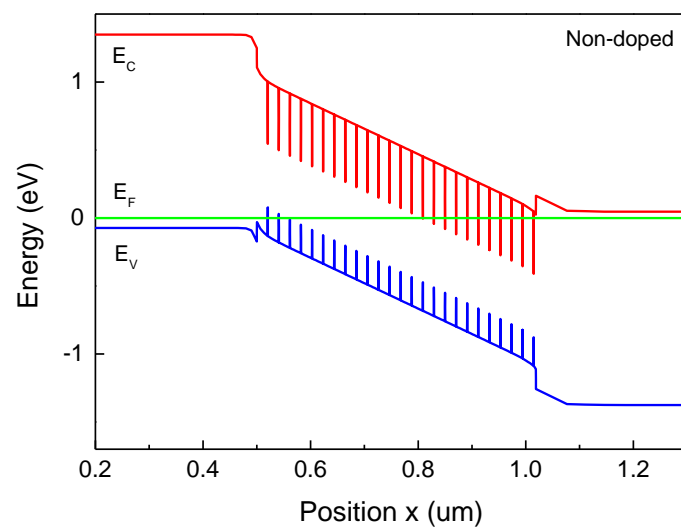


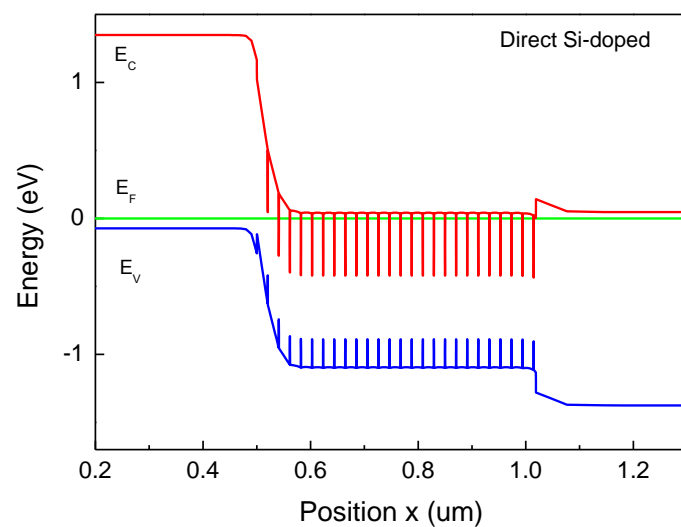
図 5.6 量子ドット太陽電池の暗電流-電圧曲線の実験値と計算値

まず平衡状態におけるバンド図を図 5.7 (a)、(b)に示す。ノンドープのものは pin 構造で量子ドット部に電界がかかっている。これに対しドーピングをしたものにおいては、量子ドット部はドーピングによりバンドフラットになっており、ドーピングによりデバイス構造が変化していることがわかる。量子ドット太陽電池においては、量子ドットによる積層方向へのミニバンド形成やトンネリングによる電子輸送を利用するためにも、量子ドット部がバンドフラットであることは重要である。

この量子ドット層におけるそれぞれの正電圧印加時の再結合割合を図 5.8 (a)、(b)に示す。5.3 節で評価した太陽電池の最適動作電圧は+0.5 V 付近であるため、ここでは 0.5 V 印加時の特性に着目する。ここではオージェ再結合、発光再結合、SRH(Shockley-Read-Hall)再結合^[1]をプロットしているが、その大部分は SRH 再結合による寄与である。ドーピングをしたものにおいては、ノンドープのものに対して再結合割合が低くなっているが、特にそれは SRH 再結合において顕著であった。これはデバイス内におけるキャリア濃度が深く関係する。

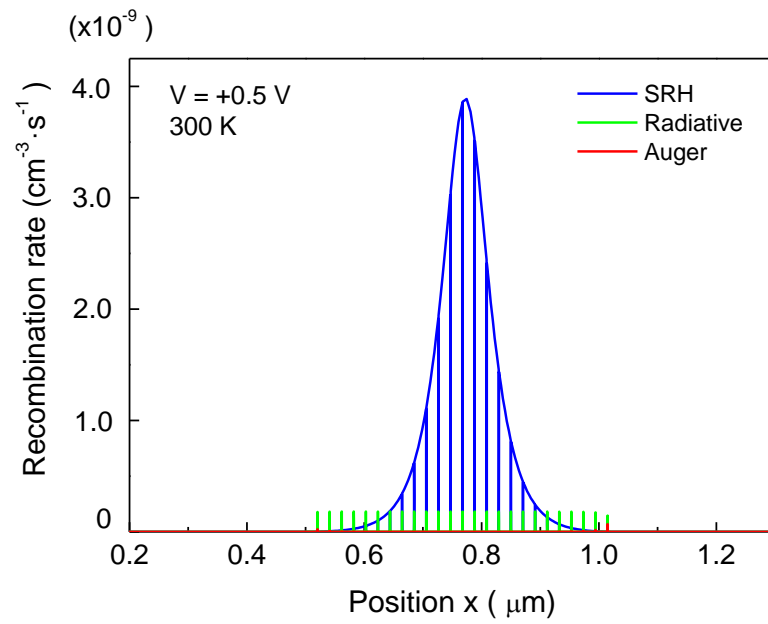


(a)

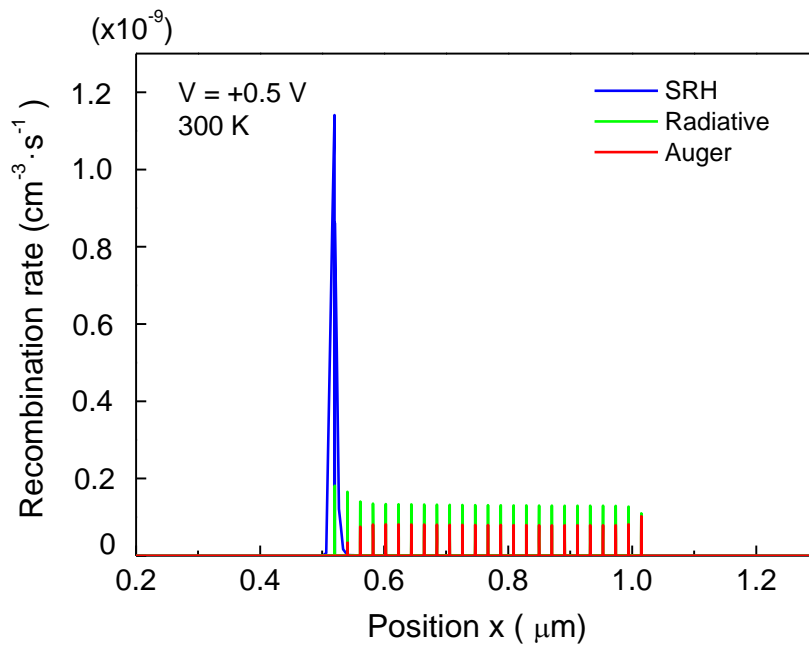


(b)

図 5.7 エネルギーバンド図の計算結果 (a) Non-doped (b) Si-doped



(a)



(b)

図 5.8 デバイスの位置におけるそれぞれの再結合割合 (a) Non-doped (b) Si-doped

ここで SRH 再結合割合は次式で与えられる。

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_n(p + p_{trap}) + \tau_p(n + n_{trap})}$$

τ_n 、 τ_p はそれぞれ電子、正孔のキャリア寿命、 n_{trap} 、 p_{trap} はそれぞれトラップ準位における電子、正孔のキャリア密度であり、

$$n_{trap} = n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right)$$

$$p_{trap} = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right)$$

で表される。この式より、電子/正孔数割合が 1 に近い場合に SRH 再結合割合は最大となり、逆に p 型か n 型のような電子、正孔のどちらかが高い場合では SRH 再結合割合は低い値となる^[11,12]。

正電圧印加時のデバイスの位置に対する電子・正孔の密度分布を図 5.9 (a)、(b) に示す。これを図 6.3 と比較すると、電子/正孔割合が 1 に近い領域では SRH 再結合割合が高いことがわかる。これはノンドープの構造では活性層領域は真性半導体であるため、電子/正孔数の割合は全体的に 1 に近い。それに対しドーピングした構造では活性層が n 型であるため、電子/正孔数割合では電子割合が高く SRH 再結合割合はノンドープのものに対して全体的に低くなる。

このためドーピングしたものにおいて暗電流値が低下したと考えられる。また、ここでの非発光再結合が減少するという結果は図 4.2 と図 5.3 で示したように Si ドープした量子ドットにおいて発光量が増加した結果とも一致する。

さらにドーピングしたものにおいて開放電圧が向上した結果について述べる。太陽電池のようなダイオード構造における暗電流の式は

$$I = I_s \left\{ \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right\}$$

で表される。 n は理想ダイオード因子である。この式によりドーピングしたものはノンドープのものに対して I_s の値が小さい。ここで、太陽電池における開放電圧は 2.6.2 節より、

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_s} + 1\right) \approx \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_s}\right)$$

で表される。この式から暗電流の低いものにおいては V_{oc} が高くなる結果が導かれる。以上のことから、5.3 節においてドーピングにより太陽電池特性が向上した要因の一つとして、ドーピングにより非発光再結合損失が低くなったことが考えられる。

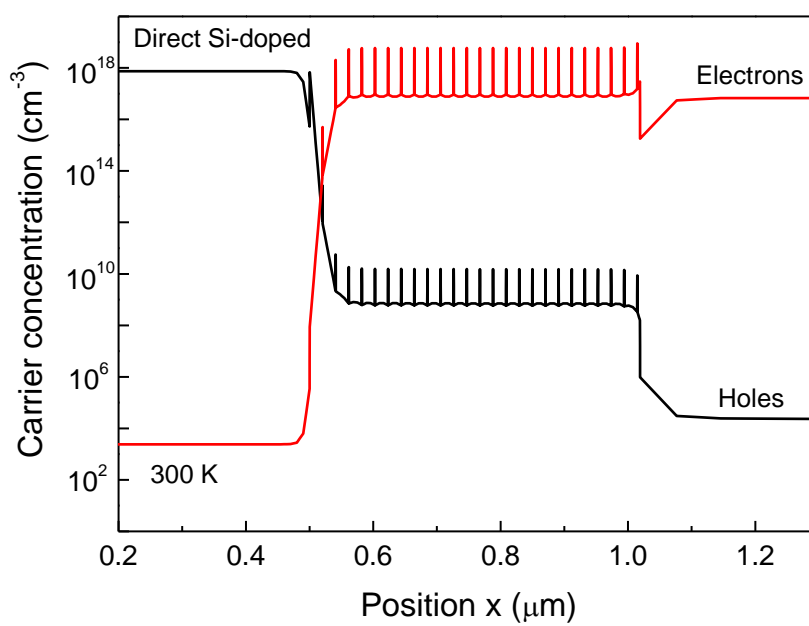
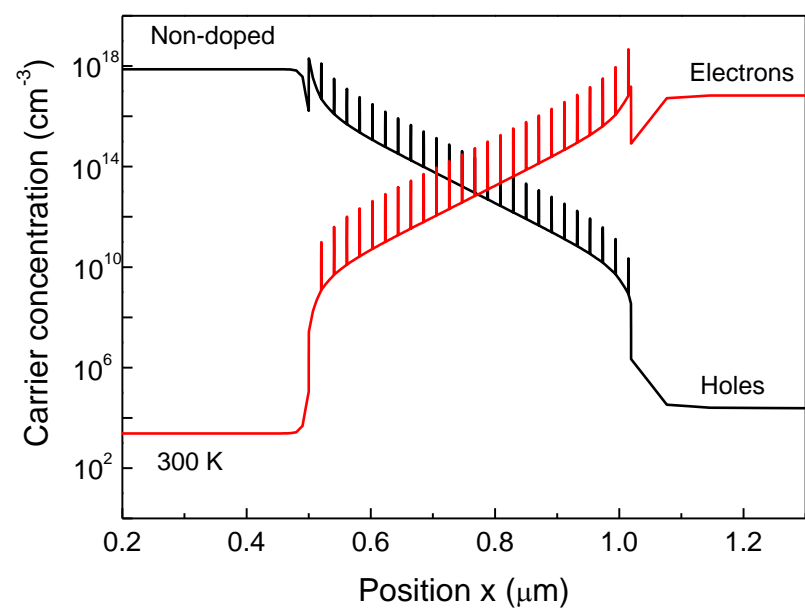


図 5.9 デバイスの深さ方向に対するキャリア密度分布

5.5 量子ドット太陽電池における 2 段階光学遷移の検証

5.5.1 量子ドット太陽電池における 2 段階光学遷移

量子ドット中間バンド型太陽電池の基本動作原理は、先にも述べたとおり量子ドット超格子により形成される中間バンドを介した 2 段階の励起過程である。このような 2 段階の電子の光学遷移は GaAs の障壁層に Si を変調ドープした InAs/GaAs 量子ドット太陽電池において Marti ら^[13]が報告している。また W. Wang らは ZnTe に O 原子を打ち込むことにより伝導帯の分裂を生じさせた太陽電池構造を作製し、2 種類の波長のレーザ光を用いて中間バンドにおける電子の 2 段階励起を示している^[14]。

本節では今回作製した太陽電池を用いて中間バンド型太陽電池の基本動作原理である 2 段階の光学遷移過程を検証するため光学系の作製と、その実験結果について論じる。

5.6.2 測定系の設計

量子ドット太陽電池において、中間準位から伝導帯への光学遷移による光電流の検出を行うため、図 5.10 に示すような測定系を準備した。キセノンランプ光源(1)からの光を AM1.5 のスペクトル光に補正するフィルタを通し、さらに $\lambda > 1400 \text{ nm}$ ($E < 0.886 \text{ eV}$)の光のみを通すダイクロイックフィルタ(多層光学機能反射膜を塗布した光学フィルタ)を通す。このことにより、太陽光スペクトルにおける波長 1400 nm 以上の光を擬似的に生み出している。伝導帯から中間準位への遷移である量子ドットからの PL 発光波長のテールは 1200 nm 以下(1.0 eV 以上)であり、IR 光源の光は中間準位から伝導帯への励起のみに寄与する。更にサンプルにはチョッパを通した単色光源からの光をあて、ロックイン法により量子効率を測定した。この交流信号はロックイン法によって得られた 30 回の信号値を平均したものである。量子効率は短絡状態において IR 光ありと IR 光なしで測定した。

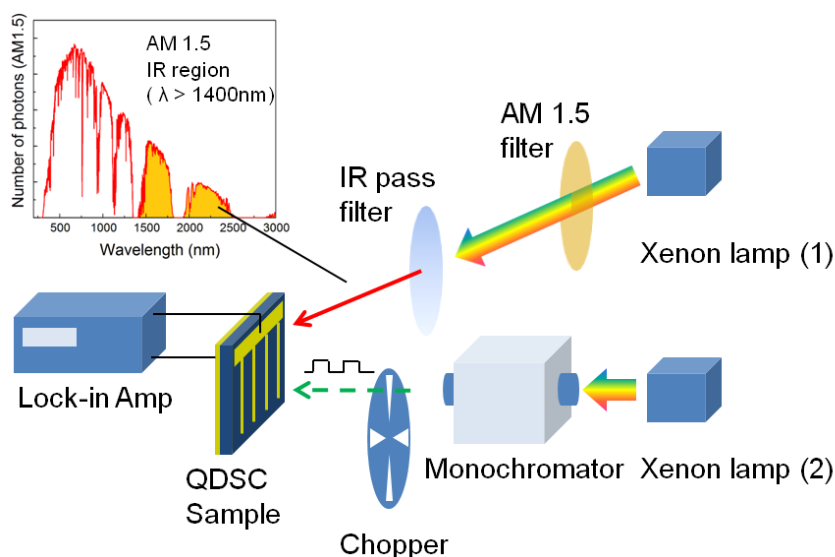


図 5.10 2 段階光吸収過程の測定系模式図

5.5.3 測定結果

図 5.11 に室温において、IR 光ありの場合の量子効率から、IR 光なしの場合の差分をとった差分量子効率($\Delta QE = QE_{IRon} - QE_{IRoff}$)をプロットした。ノンドープの量子ドット太陽電池では差分量子効率が明確に得られなかったことに対し、Si ダイレクトドープをした量子ドット太陽電池においては IR 光による量子効率の増加を確認することができた。 $\lambda \sim 1050$ nm 付近における量子効率のシャープなピークは、単色光によって価電子帯から中間準位まで励起された電子が、IR 光によって中間準位から伝導帯まで励起されたことによる量子効率の増分であると考えられる。 $\lambda \sim 1050$ nm における量子効率の増加は 0.3% である。この波長における Si ドープした量子ドット太陽電池の外部量子効率は 6% であるので、中間準位から伝導帯への励起過程において熱励起と光学遷移の比率は約 1 : 20 と見積もることができる。

今回得られた差分量子効率の測定結果から予想される光学遷移過程のモデルを図 5.12 に示す。400 nm から 800 nm における光電流の増加について(a)に示す。この領域においては以下のようなモデルが考えられる。p-emitter 層において一度バンド端まで電子が励起される(1)。励起された電子が量子ドット層を通過し、Base 領域に達する際に量子ドット部に熱緩和するものがある(2)。熱緩和されて量子準位に滞在している電子が IR 光を吸収して伝導帯まで励起される(3)。これは第 4 章、第 5 章で述べたように Si ドープをした太陽電池において PL と量子効率の値が向上した結果に関連すると考えられる。Si ドープにより非発光再結合が減少するため、電子が量子ドットの準位に滞在する時間がノンドープの場合に比べ長くなっていると考えられる。このため、ノンドープの構造においては増分が明確に見られないのに対し、Si ドープをした構造においては量子効率の増加が観測されていると考えられる。。また、900 nm-1000nm にかけての量子効率の増加も同様に(b)において示すように、伝導帯まで励起された電子が量子ドットの準位に熱緩和し(1)、それが IR 光で伝導帯まで励起される(2)ことにより量子効率の増加に寄与していると考えられる。

$\lambda \sim 400$ nm の光子の光吸収係数は 50 nm 程度^[10]であり、これらの光はほぼ全て 500 nm の p-emitter 層で吸収されている。このため、伝導帯に励起された電子のほぼ全てが量子ドット層を通過するため量子ドットの準位まで熱緩和される電子の絶対数も多い。これに対して、 $\lambda \sim 800$ nm の光子の光吸収係数は $1\mu\text{m}$ と長い。このためこの光により p-emitter 層で励起される電子の量は短波長の光に励起される電子の量に対して、相対的に少ない。これらのことから、400 nm-800nm にかけて差分量子効率が徐々に減少していると解釈することができる。

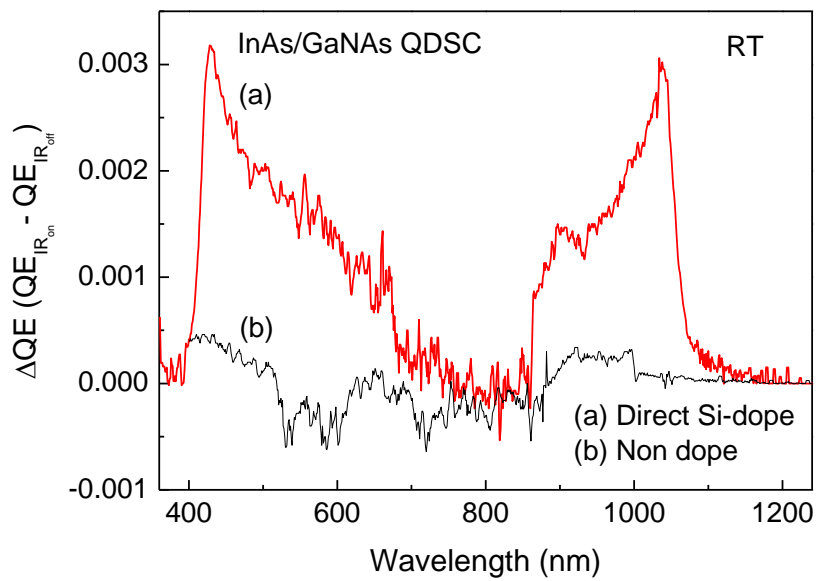


図 5.11 差分量子効率 (a)Si ダイレクトドープをした QDSC、(b)ノンドープの QDSC

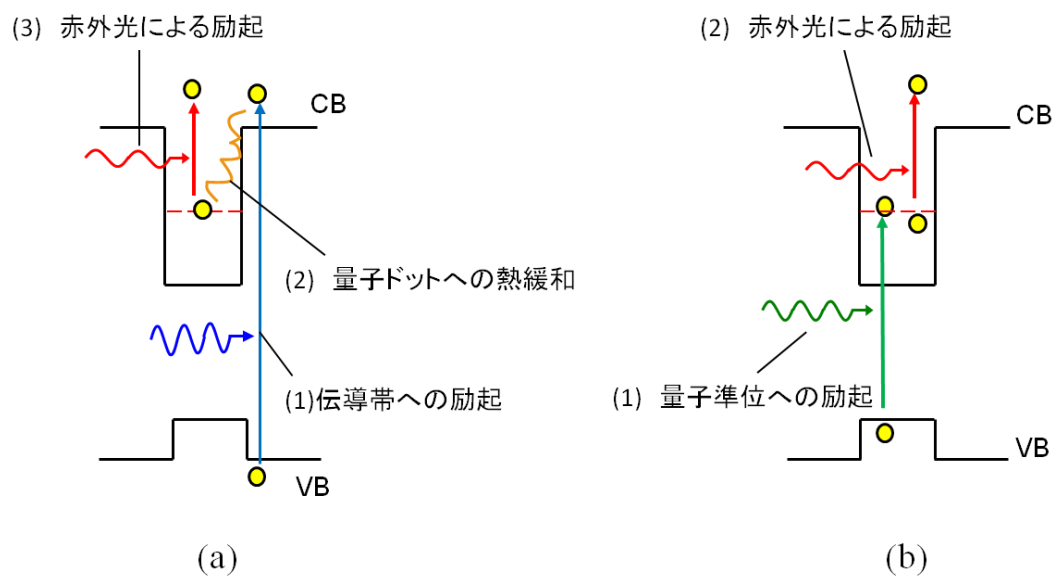


図 5.12 予想される量子ドットを介した光学遷移過程のモデル
(a)短波長における量子効率の増分、(b) 長波長における量子効率の増分

5.6 まとめ

本章では、Si 原子をドーブした InAs/GaNAs 量子ドット太陽電池の試作とその評価を行い、数値解析をもとにドーピングの影響について検討した。量子ドット 1 個あたり Si 原子約 1 個の割合でドーブした量子ドット太陽電池では、ノンドーブのものに対して特性の改善を見ることができた。このときの変換効率は 7.12% であり、本研究で開発した成長法を用いて良質な量子ドット太陽電池が作製できる可能性を示した。一方、ドーブ量を更に増やした場合においては、結晶性の悪化などの原因により太陽電池特性が低下した。

また、ドーピングによって量子ドット太陽電池の暗電流特性を数値解析と実験によって評価した。実験においては $V=0 - 0.5 \text{ V}$ の領域において暗電流が半減し、計算においても同様の振る舞いを示した。これは、量子ドット太陽電池の電子/正孔割合が変化して SRH 再結合がノンドーブの構造に対して減少するためであることを見出した。このため、ドーピングした量子ドット太陽電池において開放電圧が増加したと考えられる。

さらに Si ドーブをした InAs/GaNAs 量子ドット太陽電池において、2 段階の光学遷移による光電流の検出を試みた。試料に IR 光と単色光を同時に入射させる光学系を作製し、Si ドーブをした量子ドット太陽電池においては IR 光を入射させることにより量子効率の増加を観測した。この結果は量子ドット太陽電池における 2 段階の光学遷移過程を示唆している。

参考文献

- [1] A. J. Nozik, *Physica E* **14** (2002)
- [2] G. Conibeer, M. A. Green, R. Conich, Y.-H Cho, E.-Cho, C.-W Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav, and K. Lin, *Thin Solid Films* **511** (2006) 654.
- [3] Y. Kurokawa, S. Miyajima, Y. Yamada, and M. Konagai:, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 1064.
- [4] M. A. Green “Third Generation Photovoltaics:, *Advanced Solar Energy Conversion*” , Springer,Berlin (2003)
- [5] R. Schller, V. Klimov, *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) 186601.
- [6] M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu, J. M. Luther, Q. Song, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, and A. J. Nozik, *Nano Lett.*, **7** (2007) 2506.
- [7] A. Luque, and A. Marti, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 5014.
- [8] K. Uesugi, I. Suemune, T. Hasegawa, T. Akutagawa, and T. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1285 (2000).
- [9] Crosslight Software Inc., Canada. <http://www.crosslight.com/>
- [10] S. M. Sze, and Kwok. K. Ng, *Physics of Semiconductor devices* Third Edition, Willey, 2007
- [11] W. Shockley and W. T. Read, “Statistics of the Recombination of Holes and Electrons,” *Phys. Rev.* **87**, 835 (1952)
- [12] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press, 2003
- [13] A. Martí, E. Antolín, C. R. Stanley, C. D. Farmer, N. López, P. Días, E. Cánovas, P. G. Linares, and A. Luque, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 247701 (2006)
- [14] W. Wang, A S. Lin, and J D. Phillips., *Appl. Phys. Lett.* **95**, 011103 (2009).

第 6 章 結論

第 6 章 結論

本研究では、量子ドットの間接バンド型太陽電池への応用を目的として、量子ドットにおけるフェルミ準位を制御するために量子ドットへ Si 原子をドーピングし、太陽電池構造を作製、評価した。さらに量子ドット太陽電池における 2 段階の光学遷移過程の検証を行った。本研究により得られた主な結果を以下にまとめる。

(1) 積層 InAs 量子ドットの作製と評価

GaAs(001)基板上に Si 原子をドーピングした 2 層の InAs/GaAs 量子ドットを作製し、基礎特性の評価を行った。ドーピングによる量子ドット形状の大きな変化は見られなかった。また、本研究で用いた方法により、Si 原子が InAs 中に取り込まれていることを SIMS により確認した。量子ドット 1 個当たり 1 個の割合でドーピングを行ったものにおいては光学特性の向上が見られ、非発光再結合の減少が示唆された。さらにその量子ドットを III-V-N 族半導体 GaNAs を用いた歪み補償法による積層に成功した。

(2) 量子ドット太陽電池の作製と評価

Si 原子をドーピングした 25 周期 InAs/GaNAs 量子ドット太陽電池を作製し、その太陽電池特性を評価した。量子ドットへのドーピングにより太陽電池特性が向上することを明らかにした。

またドーピングによって量子ドット太陽電池の暗電流値が減少する結果を数値解析と実験によって得た。これは、量子ドット太陽電池の活性層部が n 型になることで SRH 再結合割合がノンドープの構造に対して減少するためであり、このことによってデバイス特性が向上することを見出した。

さらに Si 原子をドーピングした InAs/GaNAs 量子ドット太陽電池において、2 段階の光学遷移による光電流の検出を試みた。Si ドープをした量子ドット太陽電池においては IR 光を入射させることによる量子効率の増加を観測した。この結果は量子ドット太陽電池における 2 段階の光学遷移過程を示唆するものである。

以上の結果は、量子ドット間接バンド型太陽電池における動作原理の実証と特性の向上に重要な知見を与えると考えられる。しかしながら今回の研究により得られた、太陽電池の特性は変換効率においては GaAs 単接合太陽電池を超えるにはいたっていない。間接バンド型量子ドット太陽電池の実現に向けては、量子ドット超格子によるミニバンドの形成の実証や、光マネジメント技術による量子ドットの光吸収制御等の技術が今後非常に重要であると考えられる。

業績一覧

学籍番号 37-096508

岡田研究室

森岡孝之

学術論文誌)

- 1) Yoshitaka Okada, Takayuki Morioka, Katsuhisa Yoshida, Ryuji Oshima, Yasushi Shoji, Tomoya Inoue, and Takashi Kita
“Increase in photocurrent by optical transitions via intermediate quantum states in direct-doped InAs/GaNAs strain-compensated quantum dot solar cell”
Journal of Applied Physics 109 (2011) 024301
- 2) Takayuki Morioka and Yoshitaka Okada
“Dark current characteristics of InAs/GaNAs strain-compensated quantum dot solar cells ”
Physica E *submitted*

国際会議)

- 1) Takayuki Morioka, Ryuji Oshima, Ayami Takata, Yasushi Shoji, Tomoya Inoue, Takashi Kita, Yoshitaka Okada
“Multi-stacked InAs/GaNAs quantum dots with direct Si doping for use in intermediate-band solar cells”
35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Hawaii (June, 2010)
- 2) Yasushi Shoji, Ryuji Oshima, Ayami Takata, Takayuki Morioka, Yoshitaka Okada
“Multi-stacked InAs/GaNAs quantum dots with direct Si doping for use in intermediate-band solar cells”
35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Hawaii (June, 2010) (Poster Award 受賞)
- 3) Takayuki Morioka, Ryuji Oshima, Ayami Takata, Yasushi Shoji, Tomoya Inoue, Takashi Kita, Yoshitaka Okada
“Multi-stacked InAs/GaNAs quantum dots with direct Si doping for use in intermediate band solar cell”
Workshop on Information, Nano and Photonics Technology 2010, Kobe (Dec. 2010)

国内会議)

- 1) 森岡孝之、大島隆治、高田彩未、庄司靖、井上知也、喜多隆、岡田至崇
” Si ダイレクトドーピングをした積層量子ドットの間接バンド型太陽電池への応用”
第 71 回 秋季応用物理学会 (2010 年 9 月、長崎大学)
- 2) 庄司 靖、大島隆治、高田彩未、森岡孝之、岡田至崇
“GaAs(311)B 基板上への高密度量子ドット太陽電池の作製と評価”
第 71 回 秋季応用物理学会 (2010 年 9 月、長崎大学)

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方からのご指導とご協力を賜ったことを心より感謝し、この場を借りて御礼申し上げます。

広い見地からご指導、助言を頂き、また MBE 装置をはじめとした研究設備を整えて下さった岡田至崇先生に対しまして、厚く御礼を申し上げます。多忙な中、お時間を割いていただき実験計画およびその考察、論文作成に際しても多大なるご助言、的確なご指摘を頂き、誠にありがとうございました。

具体的な実験方法から論文作成にいたるまで事細かに親切なご指導を頂きました大島隆治氏に心より感謝し厚く御礼申し上げます。

実験方法のご指導をして頂き、また忙しい中でも快く研究に協力して下さいました庄司靖氏に深く感謝申し上げます。半導体物理に関して広い見地から助言、議論して下さいました吉田勝尚氏に深く感謝致します。実験の面で多くの助言を下さり、また実験環境を整えて下さった宮下直也氏に心から感謝致します。先輩方には平素より励まされ、手助けしていただきましたこと、御礼申し上げます。

結晶成長の実験に協力して頂きました大場光芳氏に御礼申し上げます。実験のご指導をしていただきました高田彩未氏に感謝致します。広い見地から助言を下されたナズムル・アーサン氏、八木修平氏、海津利行氏、ムハマド・モニルル・イスラム氏、曾我部東馬氏に感謝致します。また、岡田研究室において快適な研究生生活を与えて下さった小倉暁雄氏、檜原康平氏に感謝致します。

また、本研究のテーマである量子ドットへのダイレクトドーピングに関して、多くの助言を下さり、協力していただいた神戸大学 喜多隆先生、井上知也氏に厚く御礼申し上げます。

私に学資金の援助をして下さった独立行政法人 日本学生支援機構に深く感謝致します。

最後に本研究を進めるにあたり、研究と生活を支えてくれた家族に心より感謝します。

2011 年 2 月
森岡孝之