

平成 29 年 6 月 11 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2016

課題番号：16K14230

研究課題名（和文）可視光励起光電子分光法による中間バンド型太陽電池における2段階励起の直接観察

研究課題名（英文）Two-step excitation phenomenon observed by VPS method in inter-band solar cells

研究代表者

宇治原 徹 (Ujihara, Toru)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：60312641

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：我々が独自に開発した可視光励起型角度分解光電子分光法を用いて、中間バンド型太陽電池構造における二波長励起現象の測定を試みた。この方法は、伝導帯中に伝導する電子のエネルギー分布を直接測定できる手法である。最初に、二波長レーザーを同時に照射する光学系を構築した。それを用いて、超格子半導体に二波長を同時に照射し分光スペクトルを測定した。二つの波長のうち一つは、価電子帯から伝導帯へ電子を励起するのに十分なエネルギーをもつが、もう一つは、それよりも小さいエネルギーの波長の光を選んだ。波長だけを照射したときと比較して、二波長で励起したときは伝導帯中の電子密度が増加することがわかった。

研究成果の概要（英文）：We tried to evaluate the two-step excitation phenomenon using two lights of different wavelengths in inter-band solar cells by using visible-light photo-electron spectroscopy developed by our group. In this method, the energy distribution of electron in conduction band can be evaluated. Firstly, we developed the system for two light irradiation. Using this system, the spectra of visible-light photo-electron spectroscopy were acquired. The intensity of two light excitation was stronger than that of single light excitation.

研究分野：結晶工学

キーワード：半導体物性 バンド構造 光電子分光

1. 研究開始当初の背景

中間バンド型太陽電池は、量子ドットの積層構造などで形成された中間バンドを、「はしご」のように順番に電子を励起させることで長波長の光を有効に活用し、高効率化を目指すもので、70%超の変換効率も予測されている。この構造では「励起された電子が、どのバンドを、どのようなエネルギーを持って電極まで伝導させるか」を綿密に制御する必要がある。しかし、太陽電池内で実際にどのような中間バンド構造が形成され、また実際に電子が中間バンドをどのようなエネルギーをもって伝導しているか、その実測は行っていない。(図1)

我々はこれらを測定する手法として、可視光励起型角度分解光電子分光 (VPS: Visible-light angle-resolved Photoemission

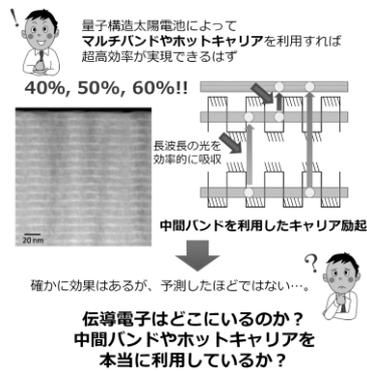


図1: 中間バンド太陽電池の概要と本手法の必要性。

Spectroscopy) という評価法の開発をこれまで行ってきた。これまでに、その原理確認と初期のデータ取得、さらには超格子構造によるミニバンド構造の実測まで成功してきた。本手法の原理をXPS, UPSとの比較で説明する。UPSやXPSでは、価電子帯の電子を真空中に叩き出してエネルギー分光する手法であるが、これでは、伝導帯の伝導電子エネルギーは測定できない。一方、VPS法では、まさに電流の担い手である太陽光で伝導帯に励起した伝導電子を試料表面から真空中に取り出し分光する。(図2) それを実現するのが、NEA(負の電子親和力)表面からの電子放出技術である。NEA表面は半導体などの表面にCs:Oを蒸着することで、表面近傍の真空準位を伝導帯よりも下に押し下げることで形成

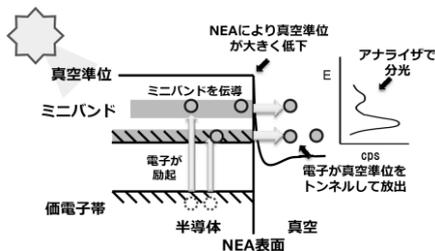


図2: ミニバンド中の伝導電子を真空中に取り出して角度分解光電子分光で測定する。

される。この技術は半導体フォトカソード電子源分野で培われ、名古屋大学チームが世界トップである。この高度なNEA形成技術を電子分光へ応用することで、今回の手法を実現している。

X線(XPS)や紫外線(UPS)で物質内部の電子を真空準位にたたき上げて、真空中に放出したものを分光することで、主に電子が詰まった価電子帯のようなバンド構造の決定に利用されてきた。一方、VPS法は、中間バンドや伝導帯に励起された伝導電子を真空中へ取り出してエネルギー分光する。しかも、放出電子については角度分解光電子分光で測定するため、伝導電子が固体中でのどのバンドのどの位置に存在していたかも、同時にわかる。さらに27年度までの研究においては、電子の放出角度から波数への変換手法を確立をした。具体的には、電子放出限界角度をから見積もる方法を見いだしたのでそれにより行った。

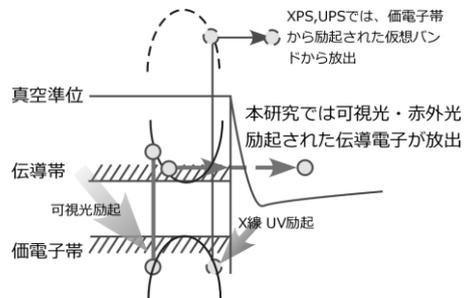


図3: XPS、UPS と VPS の原理の違い。

2. 研究の目的

実際に GaAsP/InGaAs 超格子による中間バンド型太陽電池構造にNEA表面を施し、可視光と赤外光を同時に照射することで、複数光子により励起された伝導電子の角度分解光電子分光を行う。これにより、実際に電子が確かに中間バンドを介して励起され伝導してきたことを明確に証明することを目的とした。

3. 研究の方法

図4にVPSシステムの概略図を示す。VPS装置は、NEA表面作製チャンバー、ロードロックチャンバー、分析チャンバーからなる。NEA表面の作製、維持のために、超高真空を保つ必要があり、VPS装置では、すべてのチャンバー内で 5.0×10^{-8} Pa以下の極高真空が保たれている。NEA表面作製チャンバーにおいて、CsとO₂を供給し、NEA表面を形成した後、サンプルチャンバーへと試料を移送する。試料をアナライザに対面するように配置し、そこに価電子帯から伝導帯に電子を励起するため励起光を照射する。これによりサンプルの伝導帯から電子が放出する。放出した電子は、低エネルギーであるため、サンプルとアナライザ間に電圧を印加し電子を

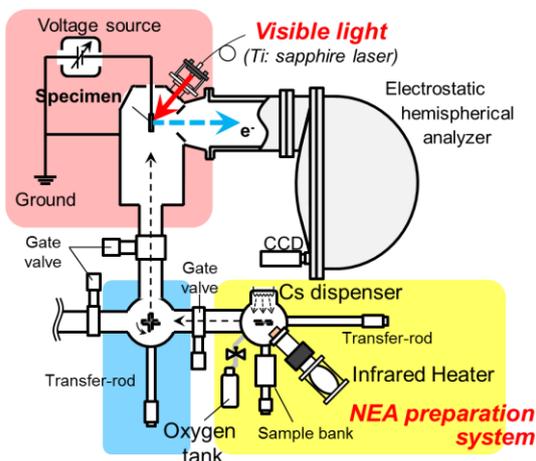


図 4: VPS 測定システムの構成概略図。

加速させる。この電子を角度分解光電子分光アナライザーで測定する。

アナライザーには MBS 社の A1 (VG SCIENTIA 製) を使用した。アナライザーで測定される光電子のエネルギーは試料にかけたバイアスとアナライザーの仕事関数に影響される。我々は超格子試料内部のフェルミ準位を基準としたエネルギーを次式から決定することができる。

$$E = E_m + \phi_{ana} - V_{bias} \quad (1)$$

ここで、 E_m はアナライザーで測定された電子のエネルギー、 ϕ_{ana} はアナライザーの仕事関数、 V_{bias} は試料とアナライザーの間にかけたバイアスである。アナライザーの仕事関数 ϕ_{ana} の値には、Au の UPS 測定から決定した 4.35 eV を用いた。

InGaAs/GaAsP 量子井戸超格子構造は MOVPE 法により作製した。作製した試料構造の模式図を図 5 に示す。半絶縁性 GaAs(001) 基板の上に 100 nm の GaAs バッファ層を成長し、その上に 4.2 nm の $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{As}$ 井戸層と 2.6 nm の $\text{GaAs}_{0.83}\text{P}_{0.17}$ 障壁層を 20 周期成長した。最表面は 2.6 nm の $\text{GaAs}_{0.83}\text{P}_{0.17}$ 層である。各層には Zn を $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ドープした。図 6 に Kronig-Penny モデルにより計算した

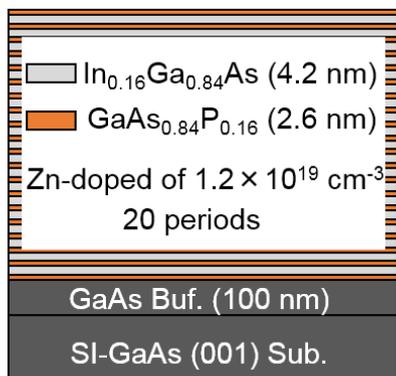


図 5: MOVPE 法で作製した GaAsP/InGaAs 超格子試料の試料構造。

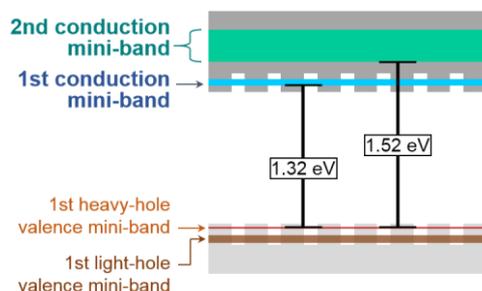


図 6: 本研究における半導体超格子構造のミニバンド構造

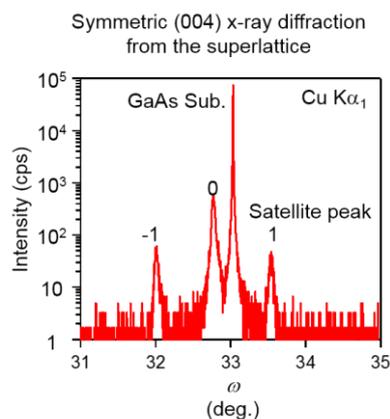
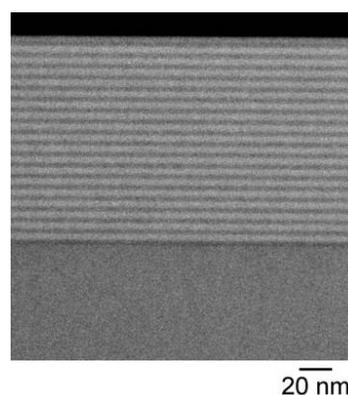


図 7: 実際に作製した超格子構造の STEM 像と (004) 対称周辺の XRD スペクトル

InGaAs/GaAsP 超格子のミニバンド構造を示す。

図 7 に実際に作製した超格子構造の STEM 像と XRD スペクトルを示す。STEM からは非常に制御された超格子が形成されていることが確認できる。また、(004) 対称周辺の XRD においても超格子由来のサテライトピークがはっきりと現れ、これから、超格子の周期を実験的にも確認している。

4. 研究成果

本研究では、最初に二種類のレーザー光を照射するシステムを構築した。概略を図 8 に示す。二つのレーザー光をスプリッタを活用

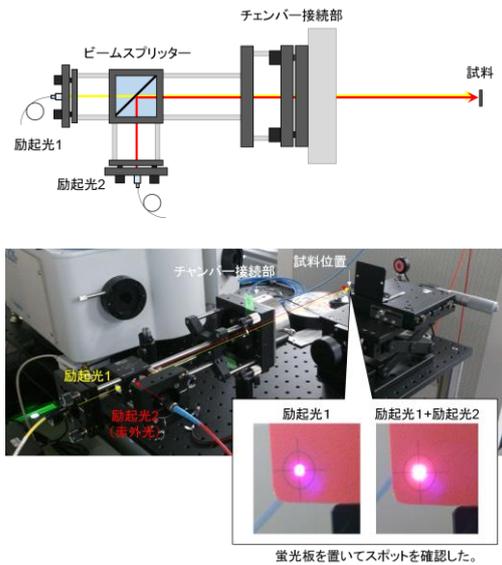


図 8: 異なる波長をもつ2つの励起光を照射するシステムを構築。

して一つの光路にのせ、サンプルに照射している。これにより、図に示すように同じ位置に2種類の波長の光を照射することができた。

次に二種類の励起光を照射したときのスペクトルの変化を確認した。図 9 は 1.695eV(18nW)のレーザー光を照射したときと、1.695eV(18nW)と 0.8eV(2mW)のレーザーを同時に照射したときの VPS スペクトルの二次元マッピングである。図 6 から分かるように、1.695eV では、第二ミニバンドまで電子が励起できるエネルギーである。一見するとこれらには差が見られない。そこで、角度 0 のスペクトルだけを抜き出して比較を行った。その結果を図 10 に示す。青い線が 1.695eV の励起光のみを照射した場合、赤がそれに加えて 0.8eV の励起光も合わせて照射した場合である。両者の差は顕著であり、1.3eV から 1.6eV 付近で二波長励起したスペクトルの強度が大きい。この現象は次のように考えられる。1.695eV の励起光では第一ミニバンド、第二ミニバンドのいずれのバンド

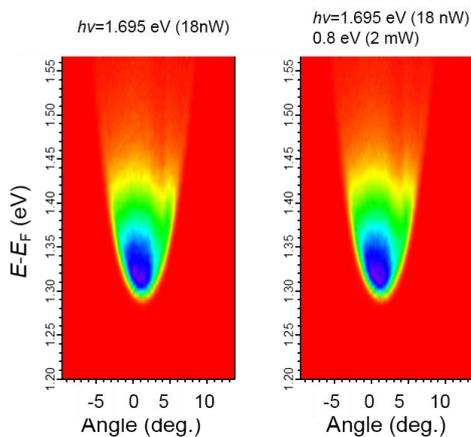


図 9: 超格子に 1.695eV と 0.8eV の励起光を照射したときの VPS スペクトルの二次元マッピング。

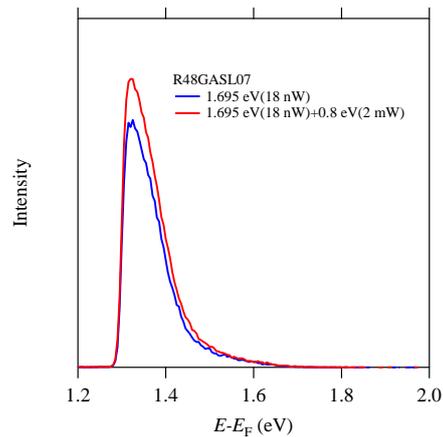


図 10: 超格子に 1.695eV と 0.8eV の励起光を照射したときの角度 0 度における VPS スペクトル。

にも電子が励起される。しかし、その多くは第一ミニバンドに緩和され、さらには再結合によって伝導帯におけるキャリア密度は減少する。その際に一部の第一ミニバンド中の電子が 0.8eV の励起光によって第二ミニバンドへ励起され、その結果として強度の違いが現れたと考えられる。一方、0.8eV の励起光では、図 6 から明らかなように、価電子帯から伝導帯へ電子を励起するにはエネルギーが足りない。また、0.8eV の励起光の潇洒さだけでは全く電子が放出されないことも確認済みである。したがって、ここでの強度の違いは、0.8eV の励起光で伝導帯の電子がさらに励起されたことによる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

1. "Evaluation of conduction mini-bands in semiconductor superlattice by visible-light photoelectron spectroscopy", T. Ujihara, 13th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures(ACSIN 2016), Rome Italy, October 9-15 (2016)
2. "Spectroscopy of electrons emitting from conduction mini-band of semiconductor superlattice through negative electron affinity surface", T. Ujihara, the 39th International conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2016), Zurich Switzerland, July 3-8 (2016)
3. "半導体伝導帯構造を明らかにする可視光電子分光法の提案", 宇治原 徹, 市橋 史朗, 董 キン宇, 井上 明人, 川口 昂彦, 桑原 真人, 伊藤 孝寛, 原田 俊太,

田川 美穂, 2016 年真空・表面科学合同
講演会 第 36 回表面科学学術講演会 第
57 回真空に関する連合講演会, 名古屋国
際会議場, 2016 年 11 月 29 日～12 月 1 日

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.aip.nagoya-u.ac.jp/unite/jp/detail/000159.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇治原徹 (UJIHARA, Toru)

名古屋大学未来材料・システム研究所・教
授

研究者番号 : 60312641

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

該当なし