

機関番号：12612
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2008～2010年度
 課題番号：20560291
 研究課題名(和文) シリコン基板上への有機薄膜/半導体量子ドットの作製とその高効率太陽電池への応用
 研究課題名(英文) Application of semiconductor quantum dots with organic thin film on silicon substrates to high conversion-efficiency solar cells
 研究代表者 山口 浩一 (YAMAGUCHI KOICHI)
 電気通信大学・大学院情報理工学研究科・教授
 研究者番号：40191225

研究成果の概要(和文)：

MBEによるGe(001)基板上への高密度InAs/GaAs系半導体量子ドット(QDs)の自己形成法について検討した。Sb導入したGaAsバッファ層上に $7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の高密度InAs QDsを実現した。高密度InAs QDs太陽電池の試作を行い、InAs QD層における長波長帯域での光電流の生成を確認した。さらに、InAs QDs上に有機薄膜の堆積した構造により歪のない表面保護層の役割を確認した。以上の成果は、今後の高効率太陽電池への応用に寄与するものと期待される。

研究成果の概要(英文)：

InAs/GaAs quantum dots (QDs) were fabricated on Ge(001) substrates by molecular beam epitaxy. High-density InAs QDs with $7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ were successfully obtained by using Sb-containing GaAs buffer layers. Optical absorption of long wavelength light in the InAs QD layers provided additional photocurrent. Organic thin-films on the InAs QD layers played a role for surface passivation. These results are expected for development of solar cells with high conversion efficiency in future.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2008年度 | 1,800,000 | 540,000 | 2,340,000 |
| 2009年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 2010年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：量子ドット、太陽電池、分子線エピタキシー、InAs、GaAs

1. 研究開始当初の背景

半導体量子ドットの太陽電池応用については、高い量子効率、量子準位の制御そして量子輸送効果による高い変換効率が

期待されているが、量子ドットの構造制御、密度制御、高結晶性などにまだ課題が残されていた。太陽電池応用の場合には、量子ドットの高密度化を実現する必要がある

が、量子ドット密度が高くなるほど歪エネルギーの増大による結晶性の劣化が起こりやすく、特に高密度化にともなう量子ドット同士の合体（コアレッセンス）による巨大化と転位発生が重要な問題の一つであった。

本研究代表者らは、2000年に当時世界で最も均一性の高いInAs量子ドット構造の自己形成法を確立し、2005年にはInAs量子ドットの成長直前にSb原子を導入する新しい手法を提案し、高密度でかつ高均一のInAs量子ドットの成長に初めて成功した。これらの手法は光通信波長帯量子ドットレーザや太陽電池への応用にも期待が寄せられていた。

2. 研究の目的

Si基板上への高密度InAs/GaAs系半導体量子ドット構造の自己形成法を実現するために、GaAsと格子定数の近いGe(001)基板上へのGaAsの分子線エピタキシー(MBE)成長について検討し、さらにそのGaAs/Ge上へのInAs量子ドットの成長において、 $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 以上の高密度化を実現することを第1の目的とした。

次に、上記手法により作製した高密度InAs量子ドット太陽電池の試作を行い、基本特性評価と解析を行うこととした。

さらに、Si(またはGe)基板上への高密度InAs量子ドットに表面安定化手法を施し、その上に有機薄膜の堆積し、量子ドットへの過剰な格子歪を加えることなくソフトに埋め込んだハイブリッド構造の作製技術を確立し、太陽電池への応用について検討することを目的とした。

3. 研究の方法

3.1 Ge基板上へのGaAsのMBE成長

Si基板上へ直接GaAs系バッファ層の成長の前に、単元素半導体から化合物半導体へのヘテロ成長および格子不整合の問題を緩和するためにGaAsと格子定数の近いGe上へのGaAsのMBE成長について検討した。はじめにGe(001)基板の表面処理方法について検討を行い、その後、Ge上へのGaAsヘテロ成長法として従来から検討が

進められている2段階成長法について検討した。特に表面マイグレーション促進効果を導入したMEE法による低温成長を試みた。

3.2 Ge基板上のInAs/GaAs系量子ドットの高密度自己形成

<1>で作製したGaAs/Ge(001)基板上に表面サーファクタント効果をもたらすSb原子を導入し、その上にMBEによりInAs量子ドットの高密度自己形成とそのコアレッセンス抑制について検討した。観察測定評価には、原子間力顕微鏡(AFM)、高速電子線回折(RHEED)、フォトルミネッセンス(PL)、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。本研究では、Sb照射条件の検討やSb原子のサーファクタント機構について検討を加え、さらなるInAs量子ドットの高密度・高品質化について纏めることとした。

3.3 InAs/GaAs系量子ドット太陽電池の試作と特性評価

高密度InAs量子ドット層をGaAs pn接合の空乏層内に導入した太陽電池構造を試作し、量子効率、反射スペクトルの測定を行い、量子ドット層における光吸収効果について調べた。太陽電池の電極にはAuGe/Au(n型)とAuZn(p型)を用いた。またソーラーシュミレータを用いて太陽電池の基本特性評価を行い、Ge基板上へのタンデム化についても検討した。

3.4 InAs量子ドット層上への有機薄膜の作製

有機薄膜を堆積する前に、InAs量子ドット成長後、埋め込み層のない表面に露出した量子ドット構造のPL測定を行い、表面状態の解析評価を行った。有機薄膜としてフォトポリマーを用い、スピンコート法により堆積し、同様にPL測定により評価を行った。

4. 研究成果

Si基板上へのInAs/GaAs系量子ドットの自己形成法の検討の前段階として、GaAsとの格子不整合量の少ないGe基板上へのMBEによるGaAsバッファ層の成長とその上のInAs量子ドットの自己形成について検討した。はじめにGe(001)基板表面処理として超

音波を印加しながらフッ化水素系溶液によるエッチング処理と熱処理を行い、その条件の最適化を行った結果、GaAsバッファ層成長の初期には低温でのマイグレーション促進エピタキシー(MEE)法によりGaAs10分子層(ML)を成長し、その後段階的に基板温度を上昇させながらGaAsバッファ層を成長する手法により、アンチフェーズバウンダリー(APB)の少ない比較的平坦で結晶性の良好なGaAsバッファ層の成長を確立した。また、GaAs/Ge界面付近にSbを導入することで、Ge原子のGaAsバッファ層へのオートドーピングを抑制することができた。さらに、Ge(001)基板上に良質なGe膜の layer-by-layer成長を実現した。成長表面には単原子ステップ構造が明瞭に観察され、Ge薄膜成長における高い制御性を得ることができた。

次に、Ge(001)基板上の InAs/GaAs 系量子ドットの自己形成について検討し、従来の GaAs 基板上のものと同等のサイズと均一性を示し、その発光強度も比較的高く、良質な InAs 量子ドットを Ge 基板上に形成を実現した。さらに、GaAs バッファ層表面上に Sb 照射を施すことにより、ドット密度 $7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の高密度 InAs 量子ドットの自己形成を実現した。Sb 導入法では、ドット同士のコアレスセンスを抑制できるため、良質な結晶性を維持することが可能となり、高い発光強度を観測した。

GaAs pn接合層内に高密度InAs量子ドットを3層導入した太陽電池構造を試作した。量子ドット層のないGaAsセルと比較して短絡電流は約6%増大したが、開放端電圧は約30%低下した。900~1200 nm帯の量子ドット層における光吸収特性の向上が確認された。

最後に、InAs 量子ドットと有機薄膜の界面特性の評価として、フォトポリマーを InAs 量子ドット上にスピコートし、量子ドットからの発光特性を調べた。コーティングのないもの比べて発光強度は低下するが、表面保護膜としての効果もあり、比較的安定な特性を得ることができた。

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6件)

- ① N. Kakuda, T. Kaizu, M. Takahashi, S. Fujikawa, and K. Yamaguchi : “Time-Resolved X-ray Diffraction Measurements of High-Density InAs Quantum-Dots on Sb/GaAs Layers and the Suppression of Coalescence by Sb-Irradiated Growth Interruption”, Jpn. J. Appl. Phys., **49**, (2010) pp. 095602 1-4. 査読有
- ② T. Inaji, J. Ohta, and K. Yamaguchi : “Stacking Growth of In-Plane InAs Quantum-Dot Superlattices on GaAsSb / GaAs (001) for Solar Cell Applications”, 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), (2010) pp. 001885-8. 査読有
- ③ N. Kakuda, T. Yoshida, and K. Yamaguchi : “Sb-mediated growth of high-density InAs quantum dots and GaAsSb embedding growth by MBE”, Appl. Surf. Sci., **254**, (2008) pp. 8050-8053. 査読有
- ④ S. Tonomura, and K. Yamaguchi : “Uniform formation of high-density InAs quantum dots by InGaAs capping growth”, J. Appl. Phys., **104**, (2008) pp. 054909-1-4. 査読有

[学会発表] (計45件)

- ① 山口浩一 : (招待講演) 「量子ドット型太陽電池へ向けた量子ドットの面内超高密度化と長キャリア寿命化」, 第6回量子ナノ材料セミナー, (2010. 10. 01). 物質材料研究機構.
- ② K. Hirano, T. Seo, K. Minagawa, and K. Yamaguchi : “MBE Growth of InAs/GaAs Quantum Dots on Ge(001) Substrates”, 16th International Conference on Crystal Growth, (Aug. 8-13, 2010) Beijing.
- ③ 山口浩一, 角田直輝, 築地伸和, 関口修司, 太田潤, 海津利行, 高橋正光 : (招待講演) 「光デバイス応用に向けた InAs

量子ドットの高密度・高均一成長」, 応用物理学会結晶工学分科会第132回研究会, (2010年4月23日)、学習院大学

- ④ K. Yamaguchi, N. Tsukiji, S. Sekiguchi, T. Seo, J. Ohta and T. Inaji : “(Invited) Self-Formation Control of GaAs/InAs Quantum Dots for Solar Cells with Intermediate Bands”, The Japan-China Workshop on Sensitized Solar Cells, (Feb. 25-26, 2010) Chofu.
- ⑤ N. Kakuda, S. Sekiguchi, T. Seo and K. Yamaguchi : “Fabrication of High-density and High-uniformity InAs Quantum Dots on GaAs(001) and Ge(001) Substrates for Solar Cell Applications”, The 2nd International Symposium on Innovative Solar Cells, (Dec. 7-8, 2009) Tsukuba.
- ⑥ 山口浩一 : (招待講演) 「自己形成量子ドットの精密制御法の展開」, 第21回ナノフォトニクスセミナー, (2009. 10. 22) 東京大学.
- ⑦ 山口浩一 : (招待講演) 「Sb 導入 InAs/GaAs 系量子ドットの自己形成制御 -均一性、サイズ、密度はどこまで制御できるか-」, 第5回量子ナノ材料セミナー (2009. 07. 29), 埼玉大学.
- ⑧ K. Yamaguchi, N. Kakuda, S. Sekiguchi and Y. Kanemaru : “(Invited) Density Control of Self-Assembled InAs/GaAs Quantum Dots”, The 2nd International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures (SemiconNano-2009), (Aug. 10-14, 2009) Anan.
- ⑨ T. Seo, K. Hirano and K. Yamaguchi : “MBE Growth of InAs/GaAs Quantum Dots on Ge(001) Substrates”, The 2nd International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures (SemiconNano-2009), (Aug. 10-14, 2009) Anan.
- ⑩ 瀬尾崇志, 平野和浩, 山口浩一 : 「Ge(001)基板上への InAs/GaAs 系量子

ドットの MBE 成長」, 2009 年 (平成 21 年) 春季第 56 回応用物理学関係連合講演会 (2009. 3. 30-4. 2) 筑波大学.

- ⑪ K. Yamaguchi, N. Kakuda, S. Sekiguchi, K. Yamamoto and Y. Kanemaru: “Uniform formation of high-density InAs quantum dots by using nanoholes”, International Symposium on Innovative Solar Cells 2009. (Mar. 2-3, 2009) Tokyo.

[図書] (計 2 件)

- ① 山口浩一 共著、エヌ・ティー・エス、「量子ドットエレクトロニクスの最前線」、2011年, pp. 13-27.
- ② K. Yamaguchi, S. Tsukamoto, K. Matsuda, Elsevier Inc, Handbook of Self-Assembled Semiconductor Nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics (Chapter 8) 22 pages.

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称: 量子半導体装置およびその製造方法

発明者: 山口 浩一

権利者: 国立大学法人電気通信大学

種類: 特許

番号: 特許第 4500963 号

取得年月日: 2010 年 4 月 30 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.crystal.ee.uec.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 浩一 (Yamaguchi Kouichi)

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・教授

研究者番号: 40191225

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし