

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05682

研究課題名（和文）バンド間遷移向上に向けた高不整合混晶の中間バンドエンジニアリング

研究課題名（英文）Engineering the intermediate band of highly mismatched alloys for improving the interband transitions

研究代表者

宮下 直也（Miyashita, Naoya）

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・准教授

研究者番号：20770788

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究はマルチバンド材料である希釈窒化物半導体GaInNAsの中間バンドを介した2段階励起レート向上と再緩和抑制に向け、MQW構造の検討を行った。バルクGaInNAs薄膜に対する優位性として光キャリアの再結合が抑制されること、またAlGaAs障壁層を用いることによる構造安定性の向上および熱的な遷移過程が抑制された。その結果、中間バンドへの緩和の抑制、および2段階光学遷移による電流成分の観測に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

理論変換効率60%超の中間バンド型太陽電池の実現に向けた最重要課題である、2段階励起レート向上と再緩和抑制に向けたマルチバンド材料・構造の検討を行った。本研究では、構造エンジニアリングの点で自由度の高い多重量子井戸構造に着目し、上記課題に関し改善効果を確認した。結晶性改善効果が期待されるアニールに対する構造安定性の面でも優位性があり、今後効率の向上につながることを期待できる成果であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：This research focused on the engineering of the MQW structures based on the dilute nitrides, GaInNAs, aiming at improving the 2-step photon excitation and relaxation to the intermediate band. It was shown that applying the MQWs suppressed the relaxation of the photo-carriers. In addition, widegap AlGaAs barriers were structurally more stable than GaAs, and using AlGaAs enhanced optical transition via the intermediate band.

研究分野：半導体工学

キーワード：希釈窒化物半導体 III-V族化合物半導体 太陽電池 マルチバンド材料

1. 研究開始当初の背景

太陽電池の変換効率は、半導体材料固有のバンドギャップに基づく起電圧と起電流の積によって決定される。バンドギャップが大きいと高電圧・低電流、バンドギャップが小さいと低電圧・高電流のようにトレードオフ関係にあるため、単一材料では大幅な向上は望めない。

近年新しい光電変換方式として注目されている中間バンド型太陽電池は、光吸収層として、伝導帯 (CB) と価電子帯 (VB) に加えそれらの中間にもバンド構造 (中間バンド; IB) を有するマルチバンド材料を配置することが特徴である。高い起電圧を保ちつつ、中間バンドを介し追加的な光電流生成を実現することで太陽光の幅広いスペクトル範囲を吸収し高電流を得ることができ、理論上 60% を超える効率が期待できる^[1]。

中間バンド構造を実現しうる主な材料系として、3次元閉じ込め系量子ドット、不純物バンド、そしてマルチバンドを形成する高不整合材料が挙げられる。研究例の比較的多い InAs 量子ドット超格子では、量子準位が IB として用いられるが、状態密度が小さいため IB を介した光励起の割合は 0.3% 程度に留まっている^[2]。

本研究では“高不整合材料”には、(III-V 系) GaAs:N や GaP:N、(II-VI 系) ZnTe:O などがあり、ホスト材料中に電気陰性度の著しく大きい元素 (N, O 等) を微量 (数%オーダー) 添加した材料群である。ホスト材料の伝導帯とその近傍に形成される局在準位 (添加元素に由来) との間に強い相互作用が生じ、伝導帯が 2 つのバンド (E_+ , E_- と呼称) に分裂する性質を示す^[3]。 E_+ と E_- の間には新たに禁制帯が形成され、価電子帯を含め 3 つのバンド構造を有する。中間の E_- バンドはホスト材料の伝導帯に近い性質を示すため、量子準位や不純物バンドと比べて状態密度が大きい特徴がある。

GaAs:N 混晶薄膜においては、中間バンド型太陽電池動作の重要な要素である「IB→CB への 2 段階光励起による電流増加」現象の観測と「電圧低下の抑制」の両立が室温条件で観測されている^[4]。しかし、2 段階励起に起因した電流の増加分自体は、1% 以下のオーダーに留まっており、主な要因として、GaInAs 層の伝導帯 (E_+ バンド) から IB (E_- バンド) への緩和レートが速いことが考えられるが、PL 法など直接的な光学的手法による観測が難しく詳しいメカニズムは明らかになっていない。結果として、量子ドット、高不整合材料によらず、中間バンド型デバイス動作を律則している一因が材料固有の物性であり、変換効率は理論値を遥かに下回っているのが現状である。

2. 研究の目的

高効率動作に向けた有望な中間バンド型光吸収層材料の探索が急務である。求められる要件は (i) 中間バンドの状態密度が高いこと、(ii) 中間バンドを介した 2 段階励起レートが大きいこと (起電流の増加)、および (iii) 再緩和レートが小さいこと (起電流の増加、起電圧の維持または低下抑制) である。中間バンド材料の選択・構造デザインによるこれらの要素の改善の余地は十分あると考えられる。本研究では、中間バンドを介した 2 段階励起レート向上と再緩和抑制に向け、マルチバンド材料である希釈窒化物半導体 GaInNAs に着目し構造設計の面での検討を行った。具体的には、光吸収層設計において設計の自由度を増やすことが可能な多重量子井戸構造を用い検討を実施した。

3. 研究の方法

本研究では大別して 2 種類の MQW 構造に着目し検討を行った。はじめに、GaInNAs/GaNAs 系歪み制御型多重量子井戸 (MQW) を検討した。GaInNAs 井戸層のバンドギャップ制御において主に In 組成を変化させ、それに伴い生じる圧縮応力に対しては、引張り応力を及ぼす GaNAs を中間層 (障壁層) として用いることで多重量子井戸全体の歪みを相殺することを指針とした。次に、障壁層として $\text{Al}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As}$ を適用した GaInNAs/AlGaAs ワイドバリア型 MQW の検討を行った。

歪み制御には In と N 組成、および各層厚を変調パラメータとして、GaAs 上に格子整合させた MQW 構造を設計した。試料の作製には、分子線エピタキシー法を用いた。N を含む層の成長時には結晶性改質効果が得られる Sb サーファクタントを併用した。

4. 研究成果

(1) GaInNAs/GaNAs 系歪み制御型 MQW の作製と評価

X 線回折シミュレータを用いた GaInNAs/GaNAs 系 MQW の歪み制御設計結果を図 1(a) に示す。

各層の材料パラメータは、コントロール試料 (GaAs 薄膜、GaInAs 薄膜) から抽出した。井戸幅 11 nm において、GaAs (001) 基板に (疑似) 格子整合可能な障壁層幅は 10 nm であり、この設計で 20 周期の MQW 構造を MBE により作製した。MQW 層の成長温度を 400–480°C の範囲で変化させ、高分解 X 線回折により各試料の構造解析を行った (図 1 (b))。成長温度の増加に伴い、ゼロ次ピークは GaAs (004) に対して僅かに高角側にシフトしていく傾向が見られた。これは、高温域における Sb サーファクタントの取り込み効率の低下により、Sb 組成が減少したためであると考えられる。いずれの試料においても周期数に対応したフリンジピークと、高次のサテライトピークが明瞭に観測できていることから、均一性が高く、急峻なヘテロ界面を有する MQW 構造が形成できていることが確認された。一方、300 K におけるフォトルミネッセンス (PL) 測定においては 400°C および 420°C では発光を観測できず、440°C から 480°C では、高温化に伴い発光強度の顕著な増加傾向が見られた。440–480°C においてはいずれもピーク波長は 1250 nm (0.99 eV) であった。以上のように、界面急峻性に優れ、室温発光が得られる高品質な MQW 層の成膜技術を確認した。

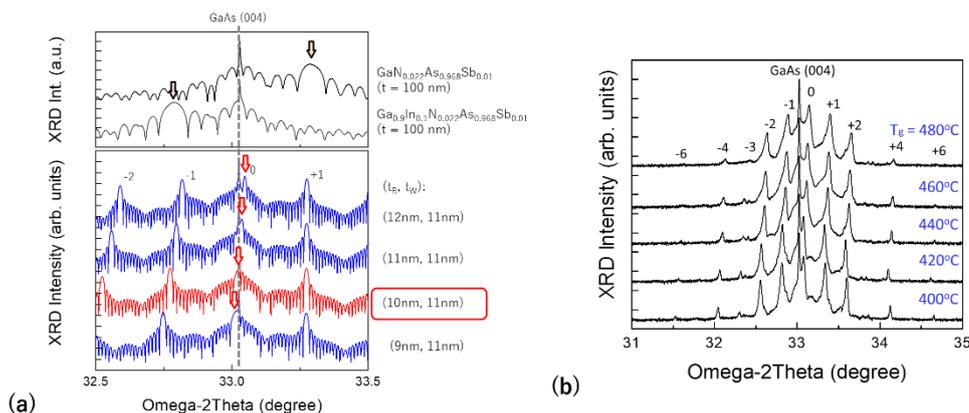


図 1 (a) GaInAs/GaAs 系 MQW の構造シミュレーションと (b) 実試料 (成長温度 400–480°C) の高分解 X 線回折パターン

次に、この MQW 構造を適用した n-GaAs/i-MQW/p-GaAs 型ダブルヘテロ太陽電池の検討を行った。MQW セルを 3 接合太陽電池のボトムセルとして導入した GaInP/GaAs/MQW 太陽電池 (図 2 (a)) を試作した。成膜には、研究代表者らが開発した MOCVD/MBE ハイブリッド成長法による逆積み型 3 接合成長技術^[5]を用いた。作製した太陽電池試料の分光感度特性を図 2 (b) に示す。1.0 eV 帯 GaInAs バルク薄膜を用いた太陽電池では、as-grown におけるキャリア収集効率が低く、特性改善には 750°C 以上のポストアニールが有効である^[6]。一方、本研究で検討した歪み補償型 MQW では、as-grown においても良好なキャリア収集特性を示すことを見出した。反射防止膜非搭載のセルの 1sun 光電流電圧特性において、短絡電流 8.7 mA/cm²、開放電圧 2.6 V、曲線因子 0.83、変換効率 18.6% を得た。以上のことから、バルク薄膜結晶と比較して、MQW 構造では光励起キャリアの再結合の抑制に有利であることが示唆された。

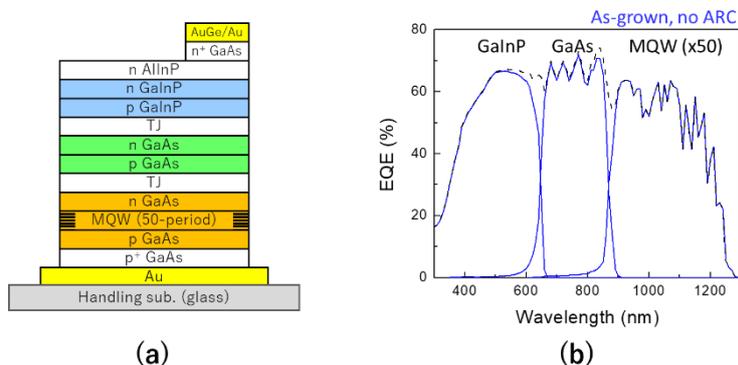


図 2 (a) GaInP/GaAs/MQW 太陽電池構造の概略、および (b) 分光感度特性

(2) GaInAs/AlGaAs ワイドバリア型 MQW の作製と評価

障壁層として GaAs よりも高バンドギャップの AlGaAs を用いた GaInAs/AlGaAs MQW 試料において、キャリアダイナミクスに関する検討を行った。試料は MBE 法により作製し、N を含む MQW

層の積層時にはSbサーファクタントを添加した。GaAs(001)基板に格子整合させた $\text{Al}_{0.24}\text{GaAs}$ (5 nm) およびGaInNAs (5 nm)を10.5周期積層させ、最表面をGaAs (5 nm)でキャップした。また、比較用に $\text{Al}_{0.24}\text{GaAs}$ 障壁層をGaAsに置換えた、GaInNAs/GaAs MQW構造も作製した。高分解X線回折による構造解析を行い、明瞭なサテライトピークとフリンジピークが観測され、急峻なヘテロ界面を有するMQW構造が形成されていることを確認した。室温におけるPL測定により、両試料において975~980 nmに量子井戸からの発光を観測した。また、試料ウエハを劈開し、700~800°Cで5分間の急速アニール (RTA) を行った。GaInNAs/GaAs MQW試料では、アニールにより発光強度の増大とピークのレッドシフトが見られたのに対し、GaInNAs/AlGaAs MQW試料においては、700, 750°Cのアニールでは、発光強度とピーク波長は殆ど変化せず、800°Cにおいて発光強度の増大とピークのブルーシフトが観測された。X線回折解析からは、GaInNAs/GaAs MQWではアニールによるMQW構造の乱れが見られたが、GaInNAs/AlGaAs MQWでは750°C以下では回折パターンの変化は殆どなく、800°Cにおいても僅かな変化に留まることが分かった。このことから、GaInNAs/AlGaAsヘテロ界面における熱的な原子の相互拡散が抑制されることが見いだされた。

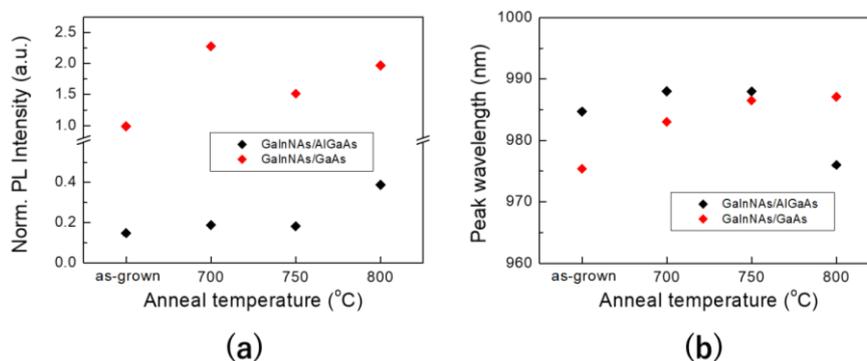


図3 アニールしたGaInNAs/AlGaAs MQWとGaInNAs/GaAs MQW試料における(a)PL強度、および(b)ピーク波長プロット

次に、光応答特性を調べるため、MQW試料表面にAuGe/Auを蒸着した後、上下反転させ、GaAs基板をエッチングにより薄膜化し、そのGaAs表面に楕円電極を形成した。図4には、700°CアニールのGaInNAs/AlGaAs MQW試料の光応答 (SR) 特性を示している。測定は、バイアス電圧を変化させながら分光感度測定を行い、その際に中心波長940 nmのLEDの追加照射の有無について比較した。逆バイアス電圧印加時には電子が表面 (薄膜化GaAs層) から裏面 (MQW成長層) に向けて輸送されており、順バイアス印加時には正孔が表面から裏面に向けて輸送される。バイアス電圧無印加時にはSRはほぼゼロであり、バイアス印加によって、光キャリアがGaAs基板層とMQW領域を通して輸送される。入射光のエネルギーがGaAsのバンドギャップ (波長~870 nm) よりも大きいとき、光キャリアは主にGaAs層で生成され、GaAsのバンドギャップ以下の場合にはMQWの準位を介したエネルギー遷移が生じうる。逆バイアス印加時には、870 nm以下の光に対しては、赤外LED光の追加照射によって、SR値の増加が見られた。他方、順バイアス印加時には赤外光によるSRの増加は殆ど観測されなかった。このことより、光キャリアの輸送過程において、電子のMQW層での捕獲・再結合確率が赤外バイアス光によって抑制されたことが示唆された。正孔については、MQW層での再結合が少なく、赤外光の有無によらず収集されていると考えられる。また、波長1300 nm以上の光に対しては、順バイアス、逆バイアスのいずれにおいてもSR値の増加が観測された。この波長領域の光子は、MQWの価電子帯から伝導帯への遷移エネルギーよりも小さいことから、量子準位に閉じ込められた電子または正孔が連続帯へ光励起され、SRが増加したと解釈できる。

以上の結果より、GaInNAs/AlGaAsワイドバリア型MQW構造において、キャリアの熱的な脱出が抑制され、光学遷移によるキャリア収集が可能であることが確認された。さらに、周期構造の熱的安定性の高さが見出され、今後、アニール処理による結晶性のさらなる改善によるデバイス性能の向上も可能である面でも有利であることが示唆された。

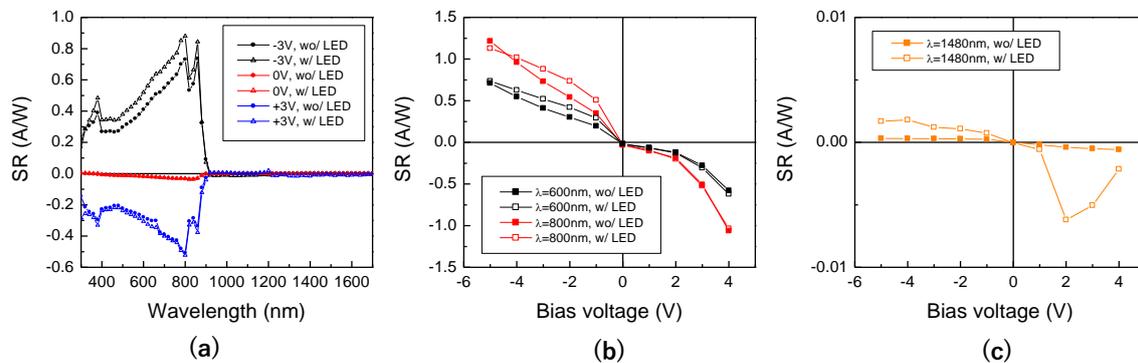


図 4 GaInNAs/AlGaAs MQW (700°Cアニール) の(a)光応答スペクトル、(b) $\lambda = 600 \text{ nm}$, 800 nm , および(c) 1480 nm における光電流のバイアス依存性

引用文献：

- [1] A. Luque and A. Marti, *Physical Review Letters* **78**, 5014 (1997).
- [2] Y. Okada, T. Morioka, K. Yoshida, R. Oshima, Y. Shoji, T. Inoue, T. Kita, *Journal of Applied Physics* **109**, 024301 (2011).
- [3] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager, III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, and S.R. Kurtz, *Physical Review Letters* **82**, 1221 (1999).
- [4] N. Ahsan, N. Miyashita, M.M. Islam, K.M. Yu, W. Walukiewicz, Y. Okada, *Applied Physics Letters* **100**, 172111 (2012).
- [5] N. Miyashita, Y. He, T. Agui, H. Juso, T. Takamoto, and Y. Okada, *IEEE Journal of Photovoltaics* **9**, 666 (2019).
- [6] N. Miyashita, N. Ahsan, and Y. Okada, *Physica Status Solidi A* **214**, 1600586 (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nakazato Yuji, Miyashita Naoya, Yamaguchi Koichi	4. 巻 62
2. 論文標題 Resonant tunneling injection of electrons through double stacked GaAs/InAs quantum dots with nanohole electrode	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 112005 ~ 112005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ad0677	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sogabe Tomah, Shoji Yasushi, Miyashita Naoya, Farrell Daniel J., Shiba Kodai, Hong Hwen-Fen, Okada Yoshitaka	4. 巻 1
2. 論文標題 High-efficiency InAs/GaAs quantum dot intermediate band solar cell achieved through current constraint engineering	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Next Materials	6. 最初と最後の頁 100013 ~ 100013
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nxmater.2023.100013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 AHSAN N., MIYASHITA N., Yu K. M., WALUKIEWICZ W., OKADA Y.	4. 巻 25
2. 論文標題 Improvement of III-V dilute nitride thin films for solar cell application: Effect of antimony doping	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources	6. 最初と最後の頁 157 ~ 167
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5188/ijmsmer.25.157	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Oteki Yusuke, Shoji Yasushi, Miyashita Naoya, Okada Yoshitaka	4. 巻 132
2. 論文標題 Dependence of the radiative lifetime on the type-II band offset in GaAsx/Sb$1-x$/GaAs quantum dots including effects of photoexcited carriers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 134402 ~ 134402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0105306	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Oteki Yusuke, Miyashita Naoya, Giteau Maxime, Shiba Kodai, Sogabe Tomah, Okada Yoshitaka	4. 巻 16
2. 論文標題 Enhanced current generation in quantum-dot intermediate band solar cells through optimizing the position of quantum dot layers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Optical Materials: X	6. 最初と最後の頁 100207 ~ 100207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.omx.2022.100207	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ahsan Nazmul, Miyashita Naoya, Yu Kin Man, Walukiewicz Wladek, Okada Yoshitaka	4. 巻 12
2. 論文標題 Collection of photocarriers in intermediate band solar cells: experiments and equivalent circuit analysis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Photonics for Energy	6. 最初と最後の頁 032210 ~ 032210
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1117/1.jpe.12.032210	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

[学会発表] 計2件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Naoya Miyashita*, Yusuke Oteki, Nazmul Ahsan, Tomah Sogabe, Koichi Yamaguchi, Yoshitaka Okada
2. 発表標題 Dilute nitride based MQWs with strain compensation for 1.0 eV subcells
3. 学会等名 International Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 稲葉 大陸, 伊坪 壮太, 宮下 直也, 曾我部 東馬, 岡田 至崇, 山口 浩一
2. 発表標題 バイアス光照射による薄膜タンデム太陽電池の各サブセルのI-V測定
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Naoya Miyashita, Yoshitaka Okada	4. 発行年 2023年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 27
3. 書名 Chapter ten in Book; Photovoltaics for Space - Key Issues, Missions and Alternative Technologies	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------