

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22241035

研究課題名（和文） 3次元自己組織化量子ドット超格子の物性制御と太陽電池応用

研究課題名（英文） Properties of 3-dimensional quantum dot superlattice and application to solar cells

研究代表者

岡田 至崇 (OKADA YOSHITAKA)

東京大学・先端科学技術研究センター・教授

研究者番号：40224034

研究成果の概要（和文）：InAs/GaAsSb系タイプII量子ドットを応用した中間バンド型太陽電池の作製と特性評価の研究を行った。励起キャリアの長寿命化の効果により、中間バンドを介した2段階の光吸収過程を室温で明瞭に観察することに成功した。次に、量子構造における光励起キャリアの励起・緩和過程を超高速で追跡し、光応答特性を明らかにするため、ポンプ・プローブ方式の超高速発光寿命特性を解析した。Siを直接ドーブしたInAs/GaAs量子ドットでは無輻射遷移の抑制効果の励起エネルギー依存の詳細を明らかにするとともに、直接ドーブによってチャージした量子ドットでは光励起したキャリアが再び基底状態にまで緩和する過程を抑制できることを見出した。さらに、量子ドット超格子により形成された中間バンドは、量子ドット端面からの発光がTEモード、TMモードが等価に近づくことで形成が確認できる。InAs量子ドットのスペーサー層の膜厚コントロールによるEL発光の偏光依存性について測定を行った結果、中間層10nmの試料においてはTM偏光の発光が大きくなっており、量子ドット間の結合が強くなっていることを確認した。

研究成果の概要（英文）：We have studied the epitaxial growth and characteristics of InAs/GaAsSb type-II quantum dot (QD) superlattice and used it to fabricate an intermediate band (IB) solar cell, which is expected to exhibit a high efficiency. First, we have succeeded to observe a clear photocurrent production by 2-step photoabsorption process at room temperature owing to longer carrier lifetimes in type-II QDs. This effect has resulted in an improvement of short-circuit current and efficiency in IB solar cells. Second, we have studied the carrier dynamics in QD structures by ultra-fast optical spectroscopy and clarified the fundamental carrier relaxation process in direct Si-doped QDs. Third, we have studied the optical modes of emission from QD superlattice structure and showed that TM mode starts to increase in proportion to TE mode for a structure with sub-10nm spacing between QD layers indicating a clear formation of QD superlattice miniband, which is required for IB solar cells.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	22,700,000	6,810,000	29,510,000
2011年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
2012年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
年度			
年度			
総計	36,500,000	10,950,000	47,450,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ化学、マイクロ・ナノデバイス

キーワード：量子ドット

1. 研究開始当初の背景

(1) 半導体量子ドットや超格子を導入して、太陽電池の超高効率化を図る従来にない新しい原理を利用する発電方式(QDPV)が注目されている。中間バンド型太陽電池が実現できると、変換効率の理論値は60%(最大集光時)を上回り、単結晶Si太陽電池の2~3倍の効率を得られる。このような太陽電池を実現する構造として、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がある。

(2) 中間バンドを使った高効率化では、中間バンド内のレベルに光キャリアが安定に存在し、さらに伝導帯へと光励起されることが重要である。この光励起過程と発光あるいは非発光過程による電子・正孔の再結合との競合関係が太陽電池の特性を決定する。したがって、ある中間バンド構造をもった太陽電池がある変換効率を示すとき、その効率の値を決めている過程が何かを知るためには、競合する個々の過程を個別に取り出して評価解析できる必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、高均一・高密度の3次元 InAs 量子ドット超格子の作製技術を確認するとともに、量子ドット超格子中に形成される中間バンドを介した光電変換過程のメカニズムの解明し、その制御法に関する研究を進め、量子ドット太陽電池の高効率化を図ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 高密度、高均一で3次元的に周期配列したタイプII超格子の InAs/GaAsSb 量子ドット超格子を自己組織化成長法により作製する技術を開発する。

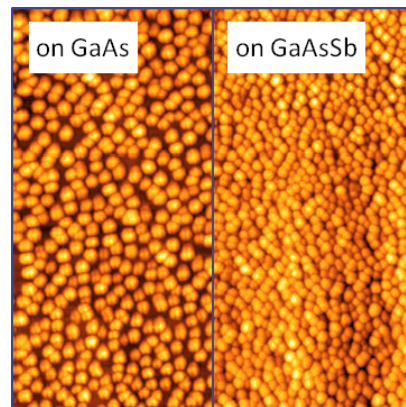
(2) 3次元量子ドット超格子中に形成される中間バンドに光励起された電子が、どのような過程を経て光電流として取り出せるのかという点について、時間分解分光法等を用いてサブピコ秒の分解能で評価を行い明らかにする。価電子帯から中間バンドへの励起強度、中間バンドから伝導帯への励起強度と時間遅れが光電流に及ぼす影響を網羅的に調べることによって、中間バンドの役割を明確にし、かつこのときの最適な集光条件を見出すことができる。

(3) 中間バンド型太陽電池の作製と高効率化に向けた検討を行う。

4. 研究成果

(1) InAs/GaAsSb 系タイプII量子ドットを中間バンド型太陽電池へ適用することを検討するため、GaAsSb 下地層が In(Ga)As 自己組

織化量子ドット成長へ及ぼす影響を調べた。基板には、GaAs (001) just, [1-10]方向 2°オフ (001), [110]方向 2°オフ (001), [1-10]方向 6°オフ (001), [110]方向 6°オフ (001), (311)A, そして (311)B の計7種類を検討した。基板温度480°CでGaAs_{0.82}Sb_{0.18}層を2.5nm成長した後、In_{0.4}Ga_{0.6}As量子ドットを6.5ML堆積させた。その結果、GaAsSb層上に作製したInGaAs量子ドットは、(001)基板上ではオフ角に依らずGaAs層上の試料よりも高密度になっていることが分かった(図1)。一方、(311)A及び(311)B基板上ではGaAsSb層による高密度化は観測されなかった。



(100)

図1 (001)基板上の場合、GaAsSb層上のInGaAs量子ドットはGaAs層上よりも高密度化する。

(2) タイプII構造では、キャリア寿命を長くできることから、中間バンドを介した2段階の光吸収過程を室温で明瞭に観察することに成功した。

(3) GaAsSb層でInGaAs量子ドットをサンドイッチした構造太陽電池を作製し、開放電圧0.824V、短絡電流密度28.1mA/cm²、曲率因子0.747を達成し、17.3%の高い変換効率を得た(図2)。

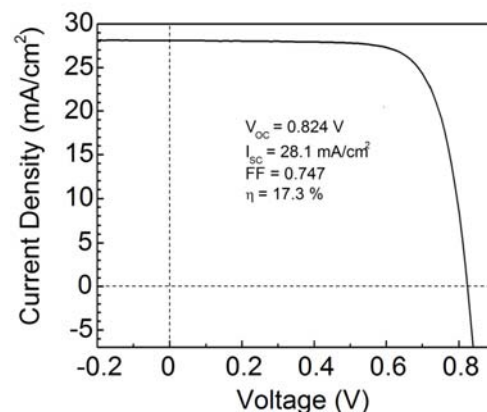


図2 InGaAs/GaAsSb量子ドット太陽電池の特性。

(4) 太陽電池セルにおいて効率の良い電流の取り出しと高い動作電圧を実現するには、太陽電池中の光励起キャリアの平衡状態を制御することが不可欠である。ナノスケールの量子構造における光励起キャリアの励起・緩和過程を超高速度で追跡し、光応答特性を明らかにするため、ポンプ・プローブ方式の超高速度発光寿命特性を解析した。特に、Si を直接ドーピングした InAs/GaAs 量子ドットでは無輻射遷移の抑制効果を明らかにするとともに、直接ドーピングによってチャージした量子ドットにおけるキャリア緩和過程を明らかにすることを目的とした。量子ドットに不純物を選択的に添加するには、自己形成過程で不純物を供給する必要があるが、量子ドット当たり 1 個程度の Si の添加に成功している。

(5) MBE により、Si-doped InAs 量子ドットを Undoped GaAs (001) 基板上に作製した。Si ドーピングは量子ドット成長中の Assembling step により行い、Si 面密度は $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (量子ドット 1 個当たり 1~2 個) とした。InAs 供給量は 2.4 分子層とし量子ドット成長後は GaAs cap 層 (150nm) を成長した。Si-doped 試料では励起エネルギーが 1.8eV 以上で発光強度の減少が大幅に抑制されることを見出した(図 3)。これは高エネルギーで励起されたキャリアの緩和過程にキャリアの捕獲中心が存在しており、Si ドーピングによる捕獲中心の不活性化が起きている可能性を示唆している。

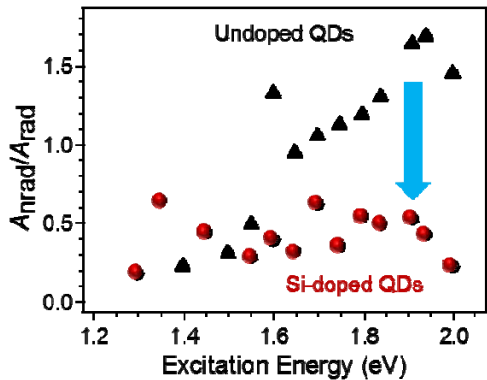


図 3 ダイレクトドーピングによる無輻射緩和過程の抑制効果。

(6) 以上のことを確認する為に、発光ダイナミクスを測定したところ、発光減衰特性が 2 つの緩和成分に分かれていることがわかった(図 4)。2 過程による発光減衰特性を仮定し、発光減衰カーブをフィッティングした結果、Si-doped 試料では高エネルギー側にて無輻射再結合成分が顕著に抑制されていることが明らかになった。無輻射再結合過程の抑制が顕著になる励起エネルギーでは入射光は量子ドット層にまで到達しておらず、量子ドット直上のキャップ層に存在する無輻射

再結合中心が発光強度の減少に起因しており、ドーピングした Si から供給される電子が非輻射再結合中心を飽和(中性化)させていることを示している。すなわち、ドーピングを行わない量子ドットにおける非輻射再結合の起源として、電子トラップの存在が重要な役割を果たしていることを示唆するものである。この結果は、太陽電池セルにおける光生成キャリアの拡散過程における再結合損失を抑制していることに相当しており、集光型セルへの応用が期待できる。

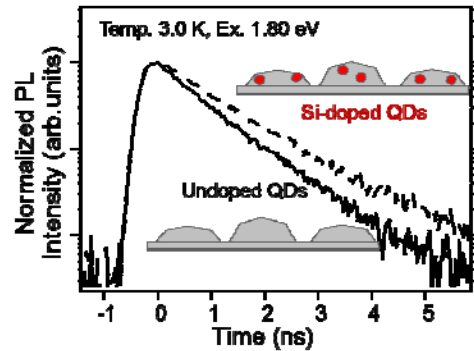


図 4 ダイレクトドーピングによる発光減衰の長寿命化。

(7) 太陽電池セルにおいて量子ドットによる光吸収電流を大きくするには量子ドットの多重積層構造を結晶品質の劣化を伴うことなく実現する必要がある。本研究では MBE による InP 基板上における InAs 量子ドットの積層構造の作製の際、量子ドットの埋込層における歪補償法を開発した。歪補償条件の詳細な検討を行った結果、埋込層の In 組成の揺らぎを 2% 以内に抑えることにより均一な量子ドット積層構造が作成可能であることを見出した。この最適化を行うことにより、300 層の InAs 量子ドットを、結晶品質を損なうことなく積層することに成功した(図 5)。

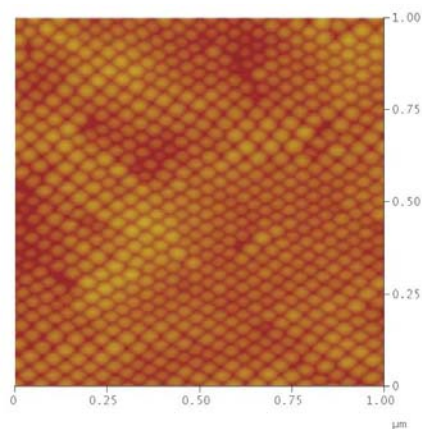


図 5 歪補償法により実現した InAs 量子ドットの 300 層積層構造の AFM 像

(8)この歪補償法を応用することにより、異なるサイズの量子ドットを同一基板上に積層することに成功し広帯域の電流注入発光を得ることに成功した(図6)。量子ドットの発光と吸収過程は逆過程と考えることができるため、広帯域発光の実現した基板においては広帯域の太陽光スペクトルを吸収し光電変換できる構造になり得るものと考えられる。

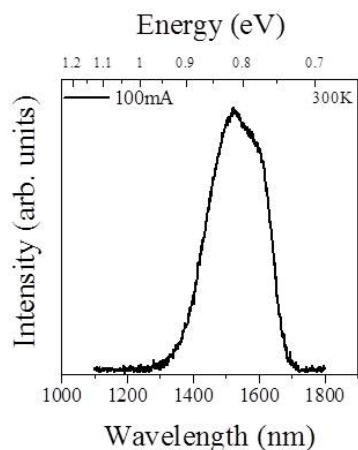


図6 異なるサイズの量子ドットを積層した構造からの広帯域 EL 発光。

(9)量子ドットの離散準位によるミニバンド形成のため、歪補償条件を保ちつつ量子ドット間の中間層を減少させる検討も行い、量子ドット間の中間層を 10nm まで減らした試料を作製した。通常、量子ドットからの発光を端面から観測すると、量子ドットのサイズの異方性により TE 偏光が支配的となるが、この試料においては端面からの EL 発光の TM 偏光の増強が観測された(図7)。この結果は量子ドット間のカップリングが生じ始めていることを示唆するものであると考えられ、量子ドットによるミニバンド形成のための重要な知見が得られた。

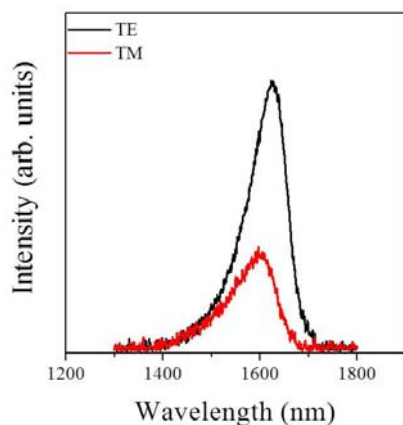


図7 量子ドットの間隔による TM 発光増強。

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 5 3 件)

- (1) Y. Shoji, K. Akimoto and Y. Okada, "Self-organized InGaAs/GaAs quantum dot arrays for use in high-efficiency intermediate-band solar cells", *Journal of Physics D: Applied Physics*, **46**, 024002 (2013) (査読有); DOI: 10.1088/0022-3727/46/2/024002
- (2) H. Tanaka, O. Kojima, T. Kita, and K. Akahane, "Enhancement of Optical Anisotropy by Interconnection Effect along Growth Direction in Multistacked Quantum Dots", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 012001-1~4 (2013) (査読有); DOI: 10.7567/JJAP.52.012001
- (3) O. Kojima, S. Ohta, T. Kita, and T. Isu, "Effects of Pumping on Propagation Velocities of Confined Exciton Polaritons in GaAs/Al_xGa_{1-x}As Double Heterostructure Thin Films Under Resonant and Non-Resonant Probe Conditions", *J. Appl. Phys.*, **113**, 013514-1~6 (2013) (査読有); DOI: 10.1063/1.4772717
- (4) K. Yoshida, Y. Okada and N. Sano, "Device simulation of intermediate band solar cells: Effects of doping and concentration", *Journal of Applied Physics*, **112**, 0814510 (2012) (査読有); DOI: 10.1063/1.4759134
- (5) Y. Shoji, K. Akimoto and Y. Okada, "Optical properties of multi-stacked InGaAs/GaNAs quantum dot solar cell fabricated on GaAs (311)B substrate", *Journal of Applied Physics*, **112**, 064314 (2012) (査読有); DOI: 10.1063/1.4752733
- (6) Y. Shoji, K. Narahara, H. Tanaka, T. Kita, K. Akimoto and Y. Okada, "Effect of spacer layer thickness on multi-stacked InGaAs quantum dots grown on GaAs (311)B substrate for application to intermediate band solar cells", *Journal of Applied Physics*, **111**, 074305 (2012) (査読有); DOI: 10.1063/1.3699215
- (7) K. Nishikawa, Y. Takeda, T. Motohiro, D. Sato, J. Ota, N. Miyashita and Y. Okada, "Extremely long carrier lifetime over 200 ns in GaAs wall-inserted type II InAs quantum dots", *Applied Physics Letters*, **100**, 113105 (2012) (査読有); DOI: 10.1063/1.3694284
- (8) K. Akahane and N. Yamamoto, "Fabrication of a GaAsSb/AlAsSb distributed Bragg reflector with a highly stacked InAs quantum dash structure on InP(001) substrate", *physica status solidi (c)*, **9**, pp. 235-238, (2012) (査読有)

- (9) F. Tanoue, H. Sugawara, K. Akahane and N. Yamamoto, "Highly stacked InGaAs quantum dot laser diodes fabricated by ultrahigh-rate molecular beam epitaxial growth technique", *physica status solidi (c)*, **9**, pp. 226-229, (2012) (査読有)
- (10) T. Kita, T. Maeda and Y. Harada, "Carrier Dynamics of the Intermediate State in InAs/GaAs Quantum Dots Coupled in a Photonic Cavity under Two-Photon Excitation", *Phys. Rev. B*, **86**, 035301-1~7 (2012) (査読有); DOI: 10.1103/PhysRevB.86.035301
- (11) Y. Okada, T. Morioka, K. Yoshida, R. Oshima, Y. Shoji, T. Inoue and T. 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**, 024301 (2011) (査読有); DOI: 10.1063/1.3533423
- (12) T. Kita, R. Hasegawa and T. Inoue, "Suppression of Nonradiative Recombination Process in Directly Si-doped InAs/GaAs Quantum Dots", *J. Appl. Phys.*, **110**, 103511-1~4, (2011) (査読有); DOI: 10.1063/1.3660794
- (13) O. Kojima, N. Tobita, T. Kita, and K. Akahane, "Dynamics of Above-Barrier State Excitons in Multi-Stacked Quantum Dots", *J. Appl. Phys.*, **110**, 093515-1~4, (2011) (査読有); DOI: 10.1063/1.3660210
- (14) K. Akahane and N. Yamamoto, "Wide-band emissions from highly stacked quantum dot structure grown using the strain compensation technique", *Journal of Crystal growth*, **323**, pp.154-157, (2011) (査読有)
- (15) K. Akahane and N. Yamamoto, "Formation of InAs quantum dots at ultrahigh growth rates", *Physica E*, **42**, pp.2735-2738, (2010) (査読有)

(他 3 8 件)

[学会発表] (計 1 2 6 件)

- (1) Y. Shoji, K. Akimoto and Y. Okada, "InAs quantum dots grown on GaAsSb layer on different substrate orientation", 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, 奈良, 2012.09.25
- (2) Y. Okada, "High-Efficiency Quantum Dot Intermediate-Band Solar Cells (招待講演)", IUMRS International Conference on Electronic Materials, 横浜, 2012.09.24
- (3) Y. Shoji, K. Akimoto and Y. Okada, "InGaAs/GaAsSb Type-II Quantum Dots for Intermediate-Band Solar Cell", 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Austin

(アメリカ), 2012.06.05

- (4) T. Kita, "InAs/GaAs Quantum Dot Superlattices and Optical Responses (招待講演)", 4th International Workshop on Quantum Nanostructure Solar Cells, 神戸, 2012.12.05
- (5) T. Kita, "Carrier Dynamics of Electrons in Intermediate States of InAs/GaAs Quantum Dots (招待講演)", 2nd Workshop on High-Efficiency Materials for Photovoltaics, Imperial College London (英国), 2012.9.18
- (6) T. Kita, T. Maeda and Y. Harada, "Carrier Dynamics in Intermediate States of InAs/GaAs Quantum Dots Embedded in Photonic Cavity Structure (Extended Oral)", 38th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Austin (アメリカ), 2012.06.05
- (7) K. Akahane, N. Yamamoto and T. Kawanishi, "High gain Properties of Highly Stacked Quantum Dot Fabricated by a Strain-Compensation Technique (招待講演)", Photonics Global Conference 2012, Singapore (シンガポール), 2012.12.16
- (8) K. Akahane, N. Yamamoto and T. Kawanishi, "The Dependence of the Characteristic Temperature of Highly Stacked InAs Quantum Dot Laser Diodes Fabricated Using Strain-Compensation Technique on Stacking Layer Number", 23rd IEEE International Semiconductor Laser Conference, San Diego (アメリカ), 2012.10.09
- (9) K. Akahane and N. Yamamoto, "Fabrication of low-density self-assembled InAs quantum dots on InP (311)B substrate by molecular beam epitaxy" 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, 奈良, 2012.09.25
- (10) K. Akahane and N. Yamamoto, "Accurate control of highly stacked InAs quantum dash cavity with GaAsSb/AlAsSb-distributed Bragg reflector grown on InP(001) substrate by wet chemical etching", International Conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices 2012, Dresden (ドイツ), 2012.07.24
- (11) K. Yoshida, Y. Okada, and N. Sano, "Effects of Absorption Spectra Overlapping on Structure Design of Intermediate Band Solar Cells", 37th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Seattle (アメリカ), 2011.06.23
- (12) Y. Shoji, T. Morioka, and Y. Okada, "Current Enhancement in Direct Si-Doped InAs/GaNAs Strain-Compensated Quantum Dot Solar Cells", 37th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Seattle (アメリカ), 2011.06.24
- (13) Y. Okada, "Growth and application of three-dimensional quantum dot superlattice for high-efficiency intermediate band solar cells

- (招待講演)”, International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures, Traunkirchen (オーストリア), 2011.09.14
- (14) R. Hasegawa, T. Inoue, T. Tanaka, H. Harada, O. Kojima and T. Kita, “Suppression of Nonradiative Recombination Process in Directly Si-Doped InAs Quantum Dots”, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 福岡, 2011.11.28
- (15) 喜多 隆, “量子ドットへの選択的不純物添加 (招待講演)”, 第7回量子ナノ材料セミナー, 東京大学先端研, 2011.9.21
- (16) T. Kita, “Carrier Dynamics in Quantum Dot Superlattices (招待講演)”, High-Efficiency Materials for Photovoltaics, 1st Workshop on High-Efficiency Materials for Photovoltaics, Imperial College London (英国), 2011.08.11
- (17) K. Akahane, N. Yamamoto and T. Kawanishi, “Highly Stacked Quantum Dot Lasers Fabricated by Strain Compensation Technique (招待講演)”, IEEE Photonics 2011 Conference, Arlington (アメリカ), 2011.10.10

(他109件)

[図書] (計3件)

- (1) 喜多 隆 編著, “太陽電池のエネルギー変換効率”, コロナ社 (2012)
- (2) 赤羽 浩一, “量子ドットエレクトロニクスの最前線”, エヌ・ティー・エス (2011)
- (3) 岡田 至崇, “量子ドット太陽電池”, 工業調査会 (2010)

[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://mbe.rcast.u-tokyo.ac.jp/index.html>

<http://www.research.kobe-u.ac.jp/eng-photonics/>

http://www2.nict.go.jp/photonic_nw/lwd/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 至崇 (OKADA YOSHIKATA)

東京大学・先端科学技術研究センター

・教授

研究者番号 : 40224034

(2) 研究分担者

喜多 隆 (KITA TAKASHI)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 10221186

赤羽 浩一 (AKAHANE KOUICHI)

(独) 情報通信研究機構・光ネットワーク

研究所・主任研究員

研究者番号 : 50359072