

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560082

研究課題名(和文)量子ドット型多層膜太陽電池の高精度歪解析技術の開発

研究課題名(英文)Development of strain analysis technique for multi-layer quantum dot solar cells

研究代表者

荒居 善雄 (ARAI, Yoshio)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：70175959

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：量子ドット型多層膜太陽電池の作成過程において発生する歪を定量的に予測する解析技術を確立した。物質の組み合わせ、界面方位、外部から加えられた歪成分に対して界面近傍の歪分布が決まる弾性理論結果を得た。光-電気エネルギー変換過程に関しては、結晶の歪によってエネルギーバンドが変化することを歪成分の効果として整理し、発生する格子歪から光-電気エネルギー変換を評価する理論的枠組みを明らかにした。界面弾性効果を用いて、電池に用いられる候補材同士の結晶界面近傍の歪に及ぼす異種原子結合の影響を明らかにした。界面弾性効果で得られた界面近傍の特性を界面連続体モデルを用いて連続体力学に導入する方法を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：An analytical method to predict strain fields in multi-layer quantum dots solar cells during its fabrication processes. The strain field due to material combination, interface direction, external strain are given using the developed methods. The change in energy bands due to strain is described through combination of strain components. An interface elasticity between the dot material and matrix material is considered to predict the strain field near the dot-matrix interface and its influence is evaluated. A continuum mechanical theory to include the interfacial elasticity is applied to the quantum dot problem.

研究分野：機械工学

科研費の分科・細目：機械材料・材料力学

キーワード：太陽電池 材料力学 量子ドット 超格子 ひずみバンド

1. 研究開始当初の背景

気候変動の原因となるエネルギー源から環境負荷の低い新エネルギー源への移行は急務である。太陽光発電はその新エネルギー源として期待されているが現状の太陽電池の発電効率は低く、光から電力へのエネルギー変換の高効率化が課題となっている。半導体多層膜中に異なる寸法の量子ドットを配列させる量子ドット型多層膜太陽電池は、多数のエネルギーバンドギャップを有するとともに超格子構造による中間バンドを形成し、高効率化の最有力候補とされており、膜の多層化が技術開発課題の中心となっている。膜の多層化において問題となるのは量子ドット型多層膜太陽電池に発生する歪である。半導体結晶のエピタキシャル成長過程で発生する歪は歪誘起ポテンシャルによるエネルギーバンドギャップ変化、量子ドットの自己組織化寸法の変化、ミスフィット転位の発生などをもたらし、その発電効率に及ぼす影響は大きい。半導体量子ドットに生じる歪の解析方法として、従来、周期的に配列した量子ドットについて Valence force 法、Green 関数法、有限要素法による解析法が提案されており、報告者らは単一層に孤立した量子ドットが存在する場合について解析法を提案してきた。しかし、原子サイズと比較して大きな電池セルを解析対象とする場合、歪解析は連続体力学に基づいて行われ、量子ドットや多層膜は均質弾性体に、界面は完全接着状態にモデル化されており、その界面近傍の歪の解析精度は充分でない。量子ドットを含む多層膜の層数の増加に伴い蓄積する歪も増加し、その高精度なシミュレーション技術の開発は量子ドット型多層膜太陽電池の実用化にとって不可欠である。近年、固体力学の分野において、格子欠陥の原子論的取り扱いと連続体的取り扱いを相互に関連させる枠組みが確立しつつある。報告者らは

従来、量子ドットの歪誘起ポテンシャル変化に関する研究を行ってきた。本研究ではその発展として、歪誘起ポテンシャル変化や界面弾性効果による歪発生について原子論および連続体論を結び付ける新しい理論的枠組みを構築することを意図している。

2. 研究の目的

量子ドット型多層膜太陽電池の作成過程および光-電気エネルギー変換過程において発生する歪を定量的に予測する解析技術を確立する。電池の作成過程に関しては、量子ドット型多層膜太陽電池を構成する候補材の結晶界面近傍の歪に及ぼす異種原子結合の影響を、界面弾性効果に注目して、定量的に明らかにする。具体的には、物質の組み合わせ、界面方位、外部から加えられた歪成分に対して界面近傍の歪分布が決まる弾性理論結果を得る。光-電気エネルギー変換過程に関しては、結晶の歪によってエネルギーバンドが変化することを歪成分の効果として整理し、発生する格子歪から光-電気エネルギー変換を評価する理論的枠組みを明らかにする。具体的には、中間層の組み合わせとエネルギーバンドに対して電子が励起状態になる前後の格子歪成分の値を定量的に得る。明らかにしたそれぞれの効果を連続体の力学に組み込み、歪誘起ポテンシャル変化と界面弾性効果起因歪を考慮可能な界面モデルを、界面弾性係数を定義することにより、開発する。開発した界面モデルを用いて、量子ドット型多層膜太陽電池の歪シミュレーションを行い、歪解析結果に基づく発電効率最適化に対する指針を提案する。

3. 研究の方法

量子ドット型多層膜太陽電池に発生する歪を高精度に予測する解析技術を開発するために、界面弾性効果を用いて、電池に用いられる候補材同士の結晶界面近傍の歪に

及ぼす異種原子結合の影響を明らかにする。界面弾性効果で得られた界面近傍の特性をマイクロメカニックスの手法（界面連続体モデル）を用いて連続体力学に導入する方法を明らかにする。結晶界面の結合の影響を考慮した連続体力学に基づき、量子ドット型多層膜太陽電池セルの有限要素解析を行い、発生する歪、エネルギーバンドを計算し、公表されている発電特性と比較することにより、解析技術の最適化を図る。得られた解析技術を用いて、従来実現されていない多くの層数を有する量子ドット型多層膜太陽電池の最適設計を行い、最適化への指針を提案する。

4. 研究成果

(1) 基本的な歪状態における変換効率
9通りの基本的な歪状態について、それぞれ変換効率を計算した。せん断歪が0であるとすると、垂直歪が負の方向に発生した場合に変換効率が向上する。理想的にはx, y, zのそれぞれの方向に-0.0293の歪が発生した場合に最も変換効率が向上する。垂直歪が発生するよりもせん断歪が発生した方が価電子帯の分裂が顕著になる。バンドギャップの値が理想的な値に近い場合は価電子帯がなるべく分裂しない方が変換効率は向上する。量子ドットでは正のせん断歪と同程度の大きさの負のせん断歪が対称な位置に発生し、全体で平均するとそれらが打ち消

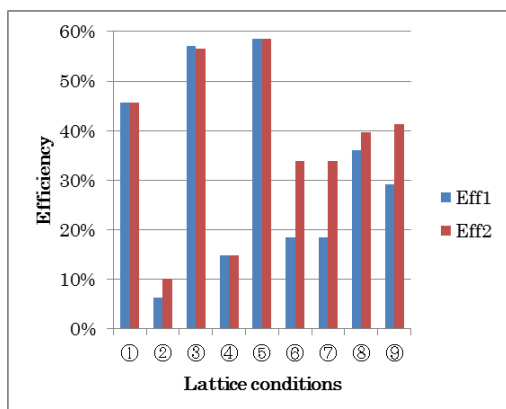


図1 歪状態と変換効率の関係

しあうので、垂直歪に比べて見かけ上かなり小さくなる。モデルのせん断歪がほぼ0に近いことから価電子帯があまり大きく分裂しないので、伝導帯に近い価電子帯から励起される場合の効率 Eff1 と半数の電子が伝導帯から遠い価電子帯からも励起される場合の効率 Eff2 は近い値になる。

(2) 中間層が変換効率に及ぼす影響
(a)中間層の材質を変更した場合、(b)中間層の厚さを変更した場合、(c)中間層の配置を変更した場合の変換効率と変化量を表1に示す。(a)の材質について、中間層の素材を $GaN_{0.01}As_{0.99}$ に変更すると、Eff1 と Eff2 の変換効率がともに向上した。 $GaN_{0.01}As_{0.99}$ の格子不整合歪は0.03076であり、母材である GaAs の格子不整合歪よりも値が大きい。母材よりも格子不整合歪の大きい材料を中間層として使用したことで変換効率が向上したものと考えられる。格子定数は物質によって異なるが、太陽電池に使用できる半導体材料の中で格子不整合歪がより大きくなるものは種類が限られてくる。以上から、この方法によって変換効率を上昇させるには理論的にも技術的にも課題が多いと考えられる。(b)の厚さについては、中間層の厚さを1/2にすると、Eff1 と Eff2 とともに変換効率がわずかに向上した。しかし、中間層がない場合と比べると、どちらも変換効率は低下した。(c)の配置については、量子ドットの下にあった中間層を中間層の上に配置したところ、変換効率の変化は小さく、中間層が無い場合と比べると変換効率は低下した。(a)、(b)、(c)に共通して見られる特徴として、z を層法線方向として、x 方向と z 方向の垂直歪の変化量と、y 方向の垂直歪の変化量の符号が逆で、それらの比率が同じような値になっていた。これは中間層を付け加える前と後の垂直歪の変化量の x、y、z 方向の比率と同じような比率になっている。このことが

ら今回の量子ドットのモデルにおいて中間層によって歪状態を変化させる時、材質や厚さなどのパラメータを変化させたとしても、歪状態はこの比率に従って変化するのではないかと考えられる。理想的な歪状態に近づけるには垂直歪を3方向とも減らす必要があるが、中間層による垂直歪の変化がこの比率に従うのであれば3方向とも減らすことはできないので、中間層によって理想的な歪状態を作り出すには、課題が多いと考えられる。

表1 中間層による変換効率の変化

		Eff1	Eff2
(a)	材質変更	50.37%	52.24%
	変化量	1.48%	2.04%
(b)	厚さ変更	49.67%	51.26%
	変化量	0.77%	1.06%
(c)	位置変更	48.86%	50.19%
	変化量	-0.04%	0.00%

(3) 一様な外力が変換効率に及ぼす影響
y方向に外力を加えると、x方向とz方向の垂直歪が増加し、それに比べてy方向の垂直歪が大きく減少した。これにより理想的な歪状態(垂直歪が3つとも-0.02934)に近くなり、変換効率が一番高くなった。より大きな荷重をかけることによって変換効率がさらに向上することが期待できる。この時にx方向とz方向にも外力を加える、または歪の増加を抑えることができれば一層変換効率が向上すると考えられる。量子ドット型の太陽電池は基本的に薄膜であることと、太陽光の侵入を妨げないようにすることなどを考えると、外力をどのような方法で加えるのかが問題となり、中間層を付け加える場合と比べて実現には課題が多い。考えられる方法としては、透明な基板で挟みこんで基板に外力を加えることで力を伝える、高圧の気体を使うことで外力を加える、などの方法が考えられる。

表2 外力による変換効率の変化

	Eff1	Eff2
外力有	52.15%	53.57%
変化量	1.80%	1.38%

(4) 界面弾性効果
量子ドット太陽電池に生じる歪を、界面弾性効果を考慮して三軸一様引張りをうける球状介在物をもつ無限体にモデル化し、エネルギー変換効率と界面弾性との関係を明らかにした。図2に量子ドット寸法と界面に発生する半径方向垂直応力の関係を示す。量子ドット寸法の減少に伴い界面弾性効果が現れ、半径が20nm以下において顕著である。また、界面残留応力の影響が大きいことが分かる。

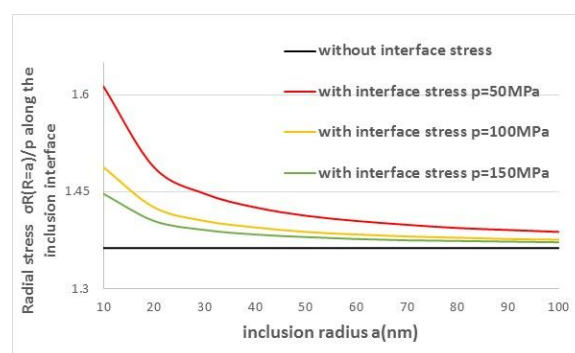


図2 量子ドット寸法と界面に発生する半径方向垂直応力の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計12件)

Iqbal, AKM A., Arai, Y. and Araki, W., Effect of hybrid reinforcement on crack initiation and early propagation mechanisms in cast metal, Mater. Design, 査読有り, 45, 2013, 241 - 252 DOI: 10.1016/j.matdes.2012.09.002

Wakako Araki, Hidenori Azuma, Takahiro Yota, Yoshio Arai, and Jurgen Malzbender. Mechanical Characteristics of Electrolytes assessed with Resonant Ultrasound Spectroscopy, Fuel Cells, 査読有り, Special Issue: 10th European SOFC Forum (EFCF2012), Volume 13, Issue 4, pages 542-548, August, 2013. DOI: 10.1002/fuce.201200161

Wakako Araki, Dai Hanashiro, Yoshio Arai, Jurgen Malzbender, Fracture mechanism of scandia-doped zirconia, Acta Materialia, 査読有り, 61, 2013, 3082 - 3089 DOI: 10.1016/j.actamat.2013.01.068

AKM Asif Iqbal, Yoshio Arai, Wakako Araki, Effect of Reinforcement Clustering on Crack Initiation Mechanism in a Cast Hybrid Metal Matrix

Composite during Low Cycle Fatigue, Open Journal of Composite Materials, 査読有り, 2013, 3, 97-106
DOI: 10.4236/ojcm.2013.34010

Wakako Araki, Takeshi Shimada, Yoshio Arai, Takaaki Somekawa, Kazuo Nakamura, Yoshio Matsuzaki, Degradation of 8 mol-yttria stabilized zirconia subjected to compressive stress during annealing, Solid State Ionics, 査読有り, 221, 2012, 35-39
DOI:10.1016/j.ssi.2012.06.017

Horibe, T., Tsuchida, E., Arai, Y. and Tanai, K., Stress Analysis of a Circular Cylinder with a Spherical Inclusion Under Tension, J. Solid Mech. Mater. Engng., 査読有り, Vol. 6, No. 7, pp. 860 - 870, 2012
DOI: 10.1299/jmmp.6.860

Nurul, I. M., Arai, Y. and Araki, W., Initiation of fatigue crack growth in austenitic stainless steel detected by ultrasound: Role of in-plane orientation, Mater. Sci. Engng. A, 査読有り, Vol. 556, pp. 309 - 318, 2012.
DOI: 10.1016/j.msea.2012.06.093

Lixia Xu, Yoshio Arai, Kazunari Ozasa, Hiroki Kakoi, Yuan-Hua Lianga and Wakako Araki, Mechanism of Photoluminescence Quenching of InGaAs/GaAs Quantum Dots Resulting from Nanoprobe Indentation, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 査読有り, Vol. 11, No. 1, pp. 106 - 114, 2011,
DOI:10.1166/jnn.2011.3818.

Md. Arefin KOWSER, Yoshio ARAI and Wakako ARAKI, Asymptotic Analysis for the Singular Stress Behaviour around an Interface Edge of Dissimilar Power-Law Hardening Materials Joint, Key Engineering Materials, 査読有り, Vol. 462 - 463, pp. 1290 - 1295, 2011,
DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.462-463.1290.

Wakako Araki and Yoshio Arai, Optimum strain state for oxygen diffusion in yttria-stabilised zirconia, Solid State Ionics, 査読有り, Vol. 190, pp. 75 - 81, 2011,
DOI:10.1016/j.ssi.2011.03.012.

Wakako Araki, Hiroki Shintaku, Hiroyuki Ohashi, Yoshiki Horiuchi and Yoshio Arai, Temperature Dependence and Fracture Criterion of Mixed Mode I/II Fracture Toughness of Phenolic Resin for Friction Material, Journal of Applied Polymer Science, 査読有り, Vol. 121, pp. 2301 - 2309, 2011,
DOI:10.1002/app.

Lixia Xu, Yoshio Arai, Wakako Araki,

Takahiro Ogawa, Kazunari Ozasa, Mizuo Maeda, Masahiko Hara, ``Improved estimation of embedded InGaAs/GaAs quantum dots locations using a domed-apex nanoprobe,`` J. Vac. Sci. Technol. B, 査読有り, Vol. 29, Issue 5, 051808, 2011,
DOI: 10.1116/1.3628632.

[学会発表](計13件)

AKM Asif Iqbal, Yoshio Arai, Wakako Araki, Fatigue Crack Growth Mechanism in Cast Hybrid Metal Matrix Composite Reinforced with SiC particles and Al₂O₃ Whiskers, 9th International Conference on Fracture and Strength of Solids, June 9 - 13, 2013, Hotel HK Jeju, Jeju, South Korea

Wakako Araki, Yoshio Arai, Jurgen Malzbender. Oxygen-Ion Transfer Between YSZ/YSZ and YSZ/LSCF Under Mechanical Contact Stress, ECS 224th Meeting, San Francisco (Oct 2013).

Wakako Araki, Yoshio Arai, and Jurgen Malzbender, Oxygen-Ion Transfer between YSZ/YSZ and YSZ/LSCF under Mechanical Contact Stress, ECS Transactions Vol 58, No 2, pp 275-281 (2013).

荒居善雄, 荒木稚子, 集中力列による立方晶ジルコニア中の酸素原子空孔間の弾性相互作用のモデル化, 日本機械学会 2013年度年次大会 講演論文集, J061015, CD-ROM. 2013年9月10日, 岡山大学.

AKM Asif Iqbal, Yoshio Arai, Wakako Araki, Effect of Hybrid Reinforcement on Crack Initiation and Early Propagation Mechanisms in Cast MMC During Low Cycle Fatigue, 15th European Conference on Composite Materials, 24-28 June, 2012, Venice, Italy

W. Araki, H. Azuma, T. Yota, Y. Arai, J. Malzbender Mechanical Characteristics of Electrolytes assessed with Resonant Ultrasound Spectroscopy, 10th European SOFC Forum, 26 - 29 June 2012, Lucerne, Switzerland

AKM Asif Iqbal, 荒居善雄, 荒木稚子, 金属基複合材料の低サイクル疲労き裂発生メカニズムに及ぼすハイブリッド強化の影響, 第56回日本学術会議材料工学連合講演会講演論文集, p. 389 - 390, 2012. 10月30日, 京都.

用田貴紘, 荒居善雄, 荒木稚子, 多結晶シリコン太陽電池の発電効率に及ぼすひずみの影響, 日本機械学会 M&M2012 講演論文集, PS27(CD-ROM), 2012年9月22日, 愛媛大学.

荒居善雄, 荒木稚子, 立方晶ジルコニア中の酸素原子空孔と外力の弾性相互作用,

日本機械学会 2012 年度年次大会講演論文集, No. 12-1, CD-ROM. 9月12日, 金沢大学.

黒澤隆文, 荒居善雄, 荒木稚子, 超音波後方反射強度による炭素鋼の低サイクル疲労損傷評価, 日本機械学会 M&M2011 講演論文集, OS0306(CD-ROM), 2011年7月17日九州工業大学,

島田健, 荒木稚子, 荒居善雄, イットリア安定化ジルコニアのアニール劣化に及ぼす高応力の影響, 日本機械学会 M&M2011 講演論文集, GS14(CD-ROM), 2011年7月18日.

花城大, 荒木稚子, 荒居善雄, スカンジア安定化ジルコニアの高温機械的特性の評価, 日本機械学会 M&M2011 講演論文集, OS1804(CD-ROM), 2011年7月18日.

荒居善雄, 荒木稚子, 立方晶ジルコニア中の酸素原子空孔間の弾性相互作用の異方性, 日本機械学会 2011 年度年次大会講演論文集, No. 11-1, CD-ROM, 2011年9月13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〕なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

荒居 善雄 (ARAI, Yoshio)
埼玉大学・理工学研究科・教授
研究者番号: 70175959

(2)研究分担者

荒木 稚子 (ARAKI, Wakako)
埼玉大学・理工学研究科・准教授
研究者番号: 40359691

(3)連携研究者 なし