

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2013

課題番号：25600088

研究課題名(和文)量子構造太陽電池中を伝導する電子のエネルギー分光

研究課題名(英文)Energy spectroscopy of electrons in conduction band of solar cell materials based on quantum structure

研究代表者

宇治原 徹(Ujihara, Toru)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60312641

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：中間バンド型太陽電池は、複数の光子により段階的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ある。超格子構造によるミニバンドは、中間バンドの候補の一つである。本研究では、可視光で励起された電子を直接真空中に取り出すことで、超格子によって形成されるミニバンド中を伝導する電子のエネルギー分光を行なった。最初に、現有の角度分解光電子分光装置に負の電子親和力(NEA)を形成するための装置と可視光照射のためのチタンサファイアレーザーを取り付け、装置を完成させた。次に本装置を用いて、超格子ミニバンドを伝導する電子のエネルギー分光を行ない、測定に成功した。

研究成果の概要(英文)：In intermediate-band solar cells, electrons are efficiently excited via the intermediate band by using low energy photons to achieve high conversion efficiency. Mini-bands due to superlattice is a candidate of the intermediate-band. In this study, we measured the energy spectra of electrons excited by visible-light in the mini-bands of superlattice solar cells. Firstly we established the equipment that consists of angle-resolved photo-emission electron spectroscopy, NEA preparation chamber and Ti:Sapphire laser. Next, we successfully measured the energy dispersion of the mini-bands due to superlattice structure.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：高効率太陽光発電材料・素子

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。現在、東大、東工大、UNSW (オーストラリア)、NREL (アメリカ)、マドリード工科大 (スペイン) でトップレベルの研究開発が行われているが、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)

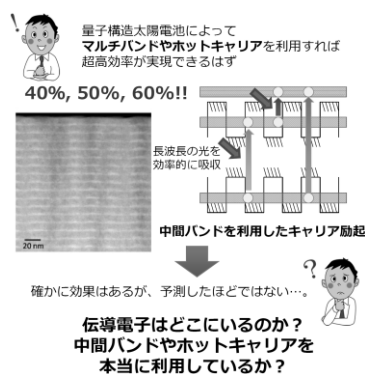


図1: 中間バンド太陽電池の概要と本手法の必要性

XPS, UPS 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。本研究では、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:0 を蒸着することで、表面近傍の真空準位がグッと押し下げることによって形成される。この技術が最も研究されているのは半導体フォトカソード電子源分野であり、現在、米国の SLAC、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、今回の可視光励起型角度分解光電子分光 (VPS: Visible-light angle-resolved

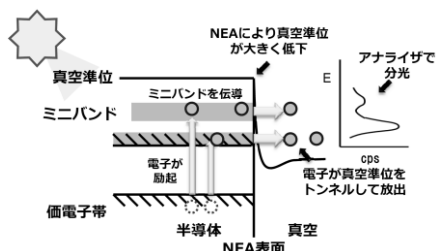


図2: ミニバンド中の伝導電子を真空中に取り出して角度分解光電子分光で測定する。

Photoemission Spectroscopy) という評価法を着想した。

我々がここで提案する VPS 法は、新たな光電子分光の手法となりうる。これまでの光電子分光は、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、我々の手法は、NEA 表面という特異な表面状態を半導体表面に施し、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。

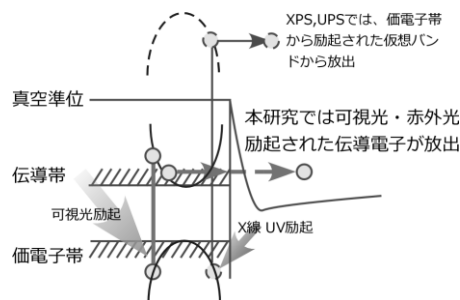


図3: XPS、UPS と VPS の原理の違い。

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、中間バンドを伝導してきた電子の角度分解光電子分光を行う。これにより、実際に太陽電池内に形成された中間バンド構造を明らかにし、電子が確かにその中間バンドを伝導してきたことを明確に証明する。

3. 研究の方法

本測定を実施するには、現有の光電子分光装置の改良が必要となる。図4に測定装置の構成を示す。現有の角度分解光電子分光 (ARPES) 装置をベースとし、これに NEA 表面形成チャンバーと、サンプルへの可視光照射のためのチタンサファイアレーザーを取り付ける。

既に予備実験において、GaAs 伝導帯における伝導電子の測定は行い、 $\Gamma$  点近傍のバンド構造と考えられる放物線型のスペクトルを得ることに成功した。しかし、綿密に解析をしたところ、実験で得られた放物線の曲率が理論値と一致せず定量測定には至っていなかった。本段階では、レンズパラメータの最適化の確認を兼ねて、再度 GaAs で測定を行うことで、本手法の定量性、精度確認を行う。さらに、MOCVD 法によって InGaAs/AlGaAs 系および AlGaAs/GaAsP 系の超格子構造を結晶成長する。これらのサンプルは、実際に超格子太陽電池としても検討されている系であ

り、また我々のグループでもスピン偏極フォトカソード開発において、作製した実績のある構造である。

#### 4. 研究成果

図4に本研究で構築したVPS装置を示す。装置はNEA表面作製室、分析室、励起光照射システム、アナライザからなる。NEA表面はCs蒸着源をGaAs表面に蒸着することで形成する。この状態で可視光を照射すると試料表面から電子が放出してくる。放出された電子は極めて小さな運動エネルギーしかもたないため、放出後加速してアナライザに導く。

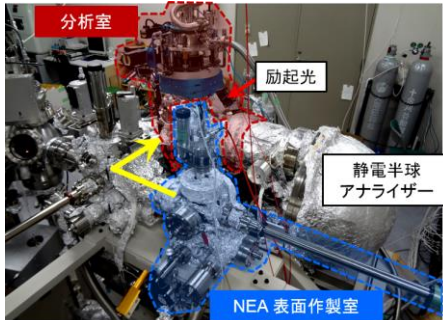


図4: 装置の全体写真。

図5にGaAs(001)表面から放出された電子の角度分解光電子分光のスペクトルである。励起光は1.71 eVである。それぞれのスペクトルにおいて1.4 eVから1.5 eVの範囲でピークが見られる。また、角度が増加するにつれてピーク位置が高エネルギー側にシフトしている。図6はスペクトルの二階微分マッピングになる。明らかに下に凸の形状が見られる。これは、GaAs伝導帯の $\Gamma$ 点近傍のバンド構造を示していると考えられる。このように、非常に高い分解能で非占有バンド構造を直接測定した例はおそらく他にない。画期的な成果であると考えている。また、このスペクトルを得るための時間は約10分間と非常に短時間である。また、この結果は単にバンド構造を測定しただけではなく、バンド中に電子が伝導していることを意味しており、さ

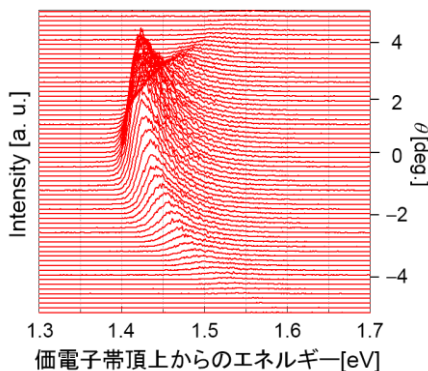


図5: VPS法により取得したGaAs伝導帯からの放出電子エネルギースペクトル。角度分解光電子分光法によって測定している。

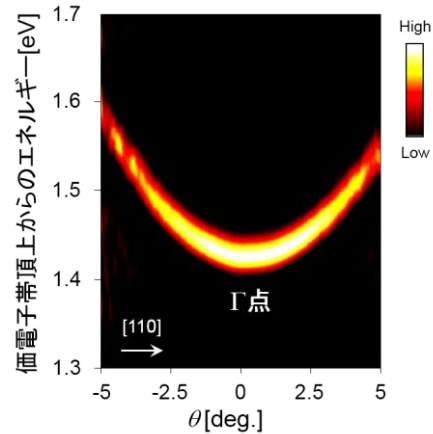


図6: 図5のスペクトルの二階微分マッピング像。下に凸の像は、 $\Gamma$ 点近傍のGaAs伝導帯である。

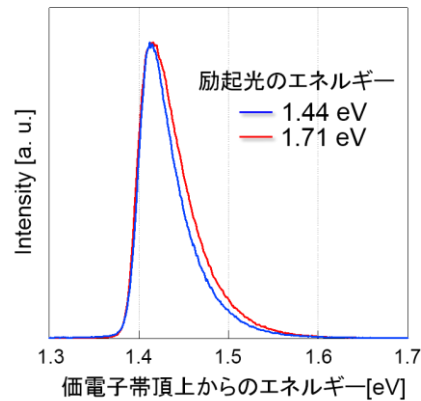


図7: GaAs伝導帯からの放出電子エネルギースペクトル。異なるエネルギーの励起光を用いている。

らに伝導している電子のエネルギー分布を表している。図7は異なる波長の励起光によって測定した電子のエネルギー分布スペクトルである。二つのスペクトルがわずかに異なり、より高エネルギーである1.71 eVで励起した場合のピークが高エネルギー側に広がっていることがわかる。これは、より高いエネルギーに励起された電子が完全に緩和する前に真空中に放出されたことを意味している。つまり、伝導帯中のホットキャリアを測定していることになる。

次に、本手法を用いて、半導体超格子構造により形成されるミニバンドの測定を行なった。試料構造を図8に示す。また、理論的に計算したミニバンド構造の概略図を図9に示す。この構造では、伝導帯ミニバンドと価電子帯ミニバンドのバンド差が1.42 eVであり、1.71 eVの光を照射することで、伝導帯ミニバンドを電子が伝導すると考えられる。図10に本サンプルのVPS測定結果を示す。GaAsの場合と同様に下に凸のスペクトルが得られている。また、そのスペクトルの下端がほぼ計算で得られている1.42 eVであることから、伝導帯ミニバンドを伝導した電子を測定

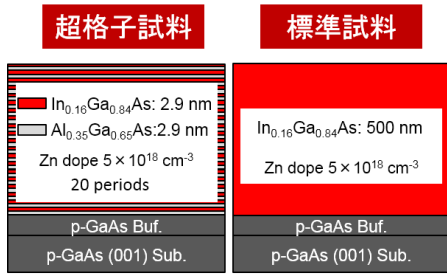


図 8: 測定に用いた InGaAs/AlGaAs 超格子の試料構造と波数変換に用いた InGaAs 標準試料

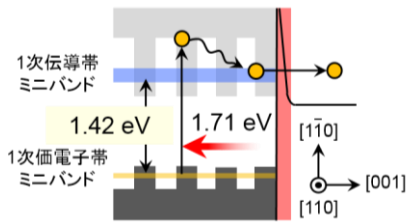


図 9: InGaAs/AlGaAs 超格子におけるミニバンド構造

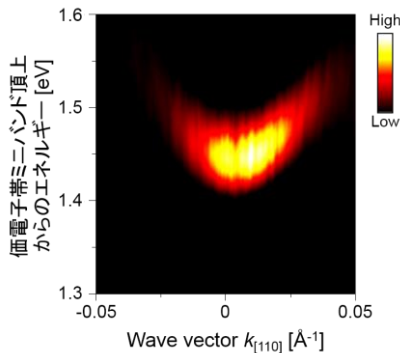


図 10: InGaAs/AlGaAs 超格子の VPS スペクトル

できていると考えられる。また、本スペクトルでは InGaAs の測定結果を用いて、横軸を電子の放出角度から波数に変換している。波数の変換を次のように行なった。InGaAs などの III-V 族化合物半導体は、有効質量ですでにわかっている。有効質量はバンド構造の曲率で表されるので、これらをフィッティングすることで、波数と放出角度の変換に必要なパラメータを求める。そのパラメータを用いて超格子のバンド構造を再度計算する。このようにしてもとめた超格子の第一ミニバンドから有効質量を求めたところ、 $0.079m_0$  という値を得た。

次に、第二ミニバンドを伝導する電子の測定を試みた。用いたサンプル構造と理論的に

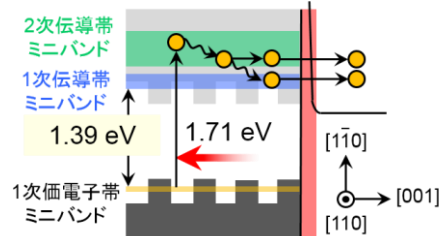
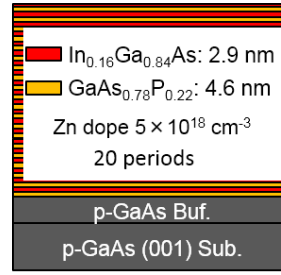


図 11: 測定に用いた InGaAs/GaAsP 超格子の試料構造とミニバンド構造

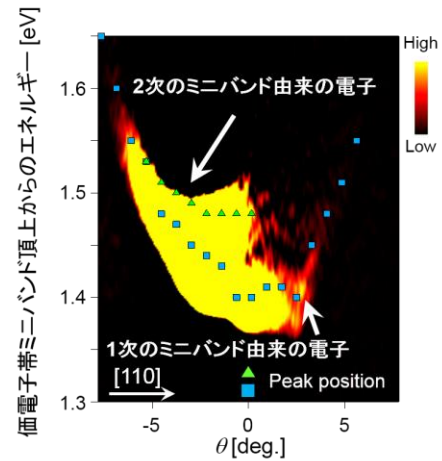


図 12: InGaAs/GaAsP 超格子の VPS スペクトル

予測されるミニバンド構造の模式図を図 11 に示す。この場合、 $1.71\text{eV}$  の励起光を照射すると、電子は第二ミニバンドまで励起される。図 12 に得られた VPS 像を示す。明らかに二つのバンド分散が見られる。このことは、第二ミニバンドから放出された電子を測定していることを意味しており、電子が最もエネルギーの低いバンドだけではなく、より高いエネルギーのバンドを完全に緩和することなく伝導していることを表している。ミニバンドなどを利用したマルチバンド型太陽電池では、中間バンドを介してより高いバンド構造に電子が伝導することを仮定しているが、今回の結果は、この仮定をバックアップするもので、また、マルチバンド型太陽電池のバンド構造最適化において、我々が新たに提案する VPS 法が極めて有効な評価手法であることを意味する。

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8件)

- ① K. Nishitani, F. Ichihashi, D. Shimura, S. Harada, M. Kuwahara, M. Tagawa, T. Ito, T. Ujihara, "Observation of Conduction Electrons in Superlattice Structure by Visible Light Photoemission Spectroscopy", the 23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference(PVSEC-23), 2013年10月30日, Taipei International Conventional Center, Taipei, Taiwan
- ② D. Shimura, F. Ichihashi, K. Nishitani, S. Harada, T. Ito, M. Kuwahara, M. Matsunami, S. Kimura, M. Tagawa, T. Ujihara, "Evaluation of Mini-Bands Formed in Superlattice Structure for Intermediate-Band Solar Cell", ISETS '13, 2013年12月14日, Nagoya University, Nagoya
- ③ F. Ichihashi, D. Shimura, K. Nishitani, M. Kuwahara, S. Harada, T. Ito, M. Tagawa, T. Ujihara, "Direct Observation of Conduction Band Structure and Conduction Electron Distribution in Semiconductor for Intermediate-band Solar Cells", ISETS '13, 2013年12月14日, Nagoya University, Nagoya
- ④ 市橋史朗, 志村大樹, 西谷健治, 栗原真人, 伊藤孝寛, 原田俊太, 田川美穂, 宇治原徹, 2013年第74回応用物理学会秋季学術講演会(招待講演), “「講演奨励賞受賞記念講演」可視光励起光電子分光法による伝導電子の直接観察”, 2013年09月17日, 同志社大学
- ⑤ 西谷健治, 市橋史朗, 志村大樹, 栗原真人, 伊藤孝寛, 原田俊太, 田川美穂, 宇治原徹, “可視光励起光電子分光法による半導体超格子構造の伝導キャリア観察”, 2013年第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013年09月17日, 同志社大学
- ⑥ 志村大樹, 市橋史朗, 西谷健治, 原田俊太, 伊藤孝寛, 栗原真人, 松波雅治, 木村真一, 田川美穂, 宇治原徹, “角度分解光電子分光法を用いた半導体超格子のミニバンド評価”, 2013年第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013年09月17日, 同志社大学
- ⑦ 西谷健治, 志村大樹, 市橋史朗, 栗原真人, 伊藤孝寛, 原田俊太, 田川美穂, 宇治原徹, “可視光励起光電子分光法による半導体超格子ミニバンド構造の有効質量評価”, 2014年第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014年03月19日, 青山学院大学相模原キャンパス
- ⑧ 市橋史朗, 志村大樹, 西谷健治, 原真, 伊

藤孝寛, 原田俊太, 田川美穂, 宇治原徹, “可視光励起光電子分光法による半導体中の伝導電子の直接観察”, 日本物理学会 第69回年次大会, 2014年03月27日, 東海大学湘南キャンパス

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)  
該当無し

○取得状況 (計0件)  
該当無し

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇治原徹 (UJIHARA, Toru)  
名古屋大学工学研究科・教授  
研究者番号: 60312641

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号: