

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 26 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26800168

研究課題名(和文)半導体量子ドットにおけるキャリア増幅過程の解明

研究課題名(英文)Carrier amplification in semiconductor quantum dots

研究代表者

太野垣 健(Tayagaki, Takeshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・主任研究員

研究者番号：80422327

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高エネルギー光の照射による1光子吸収により多数の電荷キャリアが半導体中に生成される多キャリア生成過程は、太陽電池などの光電変換機能の高性能化に寄与すると期待される。半導体量子ドットにおいては、多キャリア生成が高効率に現れると指摘されていたが、そのメカニズムは十分に理解されていない。本研究では、多キャリア生成のメカニズム解明のために、可視光によっても高エネルギー光照射できる低バンドギャップエネルギーのゲルマニウム量子ドットに着目した。多キャリア生成過程の検出には、外因的效果による過大評価を避けるために、発光強度および光電流測定による絶対キャリア数評価の開発を行った。

研究成果の概要(英文)：Multi-carrier generation, in which single high-energy photon absorption generates multiple carriers in semiconductors, has attracted attention because of its potential application to photon-electron conversion devices, such as solar cells. Although quantum dots have been anticipated to be an efficient multi-carrier generator, the mechanism of multi-carrier generation in quantum dots has not been understood well. In this work, to address the mechanism of multi-carrier generation in quantum dots, we focus on the germanium quantum dots with low bandgap energy, in which we can expect the efficient multi-carrier generation even under visible light irradiation. In addition, to avoid apparent carrier multiplication, we developed the evaluation method of the generated carrier number using the absolute photoluminescence and photocurrent measurements.

研究分野：光物性

キーワード：光物性 量子ドット 半導体物性

1. 研究開始当初の背景

(1) 現行の太陽電池よりも高い光電変換効率を目指したナノ構造太陽電池に関する研究が活発に進められている。現在広く用いられている結晶シリコンなどの単接合太陽電池においては、バンドギャップエネルギーよりも小さなエネルギーの光は吸収されず、バンドギャップエネルギーよりも大きなエネルギーの光を吸収した際には余剰エネルギーをもったキャリアが生成される。この余剰エネルギーは熱として放出されるため、最適なバンドギャップエネルギー (~1.4 eV) を用いた場合でも、エネルギー変換効率は約 30% 程度しか得られない。例えば、現在広く用いられている結晶シリコン太陽電池 (バンドギャップエネルギー ~1.1 eV) では、太陽光エネルギーの 40% 以上が熱として散逸されている。

(2) 余剰エネルギーを有効利用するアプローチの一つが 1 光子多数キャリア生成およびキャリア増幅の利用である。1 光子多キャリア生成は、高エネルギーの光子 1 個が吸収された際に、キャリアの余剰エネルギーを利用して多数の電子・ホールキャリアが生成される現象である。このようなアイデアは以前より検討されていたが、半導体量子ドットにおいてその可能性が示唆されたことを契機に、太陽電池への応用研究が盛んに進められるようになった。光エネルギーの高効率利用や高効率太陽電池の実現に向けて、1 光子多キャリア生成やインパクトイオン化、その逆過程でもあるオージェ再結合のような多数キャリアの増幅・消滅を介したエネルギー変換過程が、新しい動作原理に基づいた高効率量子ドット太陽電池の実現に重要な役割を果たすことが期待されている。

(3) ゲルマニウム/シリコンヘテロ構造・量子ドットは、エレクトロニクスデバイスの基幹材料であるシリコンとの整合性が良いという特色がある。そのため、非常にクリーンなヘテロ構造を形成することが可能である。また、結晶シリコン中ゲルマニウム量子ドットは、ホールはゲルマニウム量子ドットに閉じ込められ、電子はシリコンに分布し、空間的に分離して電荷が配置するという特色を持つ。そのため、光電変換などの電子・ホールの分離や電子間、ホール間の多体効果の制御に有用な材料であると期待される。

(4) ゲルマニウム/シリコンヘテロ超格子構造においては、高効率発光などの光電子機能にはオージェ再結合が重要な役割を果たすことを明らかにされており (Tayagaki et al. Phys. Rev. B 2009)、オージェ再結合過程の効率が量子井戸厚さなどナノ構造の形状に依存することが明らかにされている (Tayagaki et al. J. Phys. Soc. Jpn 2010)。オージェ再結合は、半導体中に高密度にキャ

リアを生成した際に現れる多体効果の一つであり、3体の電荷キャリア衝突によって一対の電子-ホールが再結合し、再結合エネルギーが残った電荷に運動エネルギーとして与えられる現象である。また、インパクトイオン化の逆過程としても知られる。半導体ナノ構造では、多数の電荷がナノスケールの狭い空間に閉じ込められ高密度状態が生成されるため、多体効果が顕在化する。そのため、電荷キャリアの多体効果についての理解をもとにした高効率キャリア増幅などの新しい光電子機能の探索が進められている。

(5) これまでに、結晶シリコン中の半導体ゲルマニウム量子ドットにおいて、オージェ再結合効率が、量子ドットのサイズのみならず、界面の急峻さといったヘテロ構造界面形状によっても劇的に変化することが明らかにされており (Tayagaki et al. J. Phys. Soc. Jpn 2012)、そのようなオージェ再結合によって量子ドット中の電荷キャリアを量子ドット外に取り出すといった新しい光電機能として利用できる可能性も見出されている (Tayagaki et al. Appl. Phys. Lett. 2012)。また、多くの量子ドットでは電子とホールを同時に閉じ込めるのに対し、ゲルマニウム量子ドットでは空間的に分離して閉じ込めるといった特徴を示すことが、量子ドットを太陽電池応用に利用する際に他の量子ドットでは見られないユニークな特性を示す要因であることが報告されている (Tayagaki et al. Sci. Rep. 2013)。

(6) オージェ再結合の逆過程に対応する現象であるインパクトイオン化も、オージェ再結合と同様にナノ構造体で顕在化することが期待されている。ゲルマニウム/シリコン多重量子井戸に強い電場を印加することで電荷キャリアを加速した際に、インパクトイオン化 (電荷キャリア増幅) が発現する可能性が見出されており (Tayagaki et al. phys. status solidi C 2011)、さらに、最近では、強電場を印加する代わりに、光励起によってキャリアに余剰の運動エネルギーを与えることによって、同様な電荷キャリア増幅が起こる現象が、高効率な太陽電池への応用の観点から期待されている (太野垣、応用物理 2010)。

(7) しかし、ナノ構造体中のインパクトイオン化は、非平衡キャリアのエネルギー緩和過程の問題であることや電子相関効果が現れる可能性があることなどによって、厳密にオージェ再結合の逆過程に対応するのかなどの疑問も含めてそのメカニズムについてはよくわかっていない。さらに、その効率がナノ構造体の形状や電荷状態にどの様に依存するかなどについても十分な理解が得られておらず、キャリア増幅を光電子機能として利用するには至っていない。

2. 研究の目的

上記の背景およびこれまでの研究成果をもとに、本研究では(1) 系統的实验に向けた人工ナノ構造体の構築、および、(2) キャリア増幅過程を定量的に評価する計測方法の構築、に関する研究を進めた。構築された人工ナノ構造体と定量的な計測方法を用いることによって、半導体量子ドットにおける1光子多キャリア生成やインパクトイオン化、オージェ再結合などのキャリア多体効果の素過程に関する知見を得ること、さらには、高効率光電変換などの機能応用に展開するための有用な知見を得ることが本研究の目的である。

(1) 系統的实验に向けた人工ナノ構造体の構築：インパクトイオン化(キャリア増幅)発現条件を明らかにするために、オージェ再結合の逆過程と考えられているインパクトイオン化が発現する条件(電荷キャリア数、励起光エネルギー、温度、試料構造など)を調べ、より系統的实验を行う目的に適った人工ナノ構造体を構築することを目的とした。

(2) キャリア増幅過程を定量的に評価する計測方法の構築：キャリア増幅効率の量子ドットのサイズ依存性・形状依存性について調べ、インパクトイオン化のメカニズムを明らかにし、さらに、インパクトイオン化とオージェ再結合過程の効率について相関を調べることで、厳密に逆過程に対応しているか検証するために、キャリア増幅過程を定量的に計測評価する方法を構築することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、1光子多数キャリア生成過程の系統的实验に向けて、(1) 人工ナノ構造・量子ドット試料の構築、(2) 高エネルギー光照射を行う光照射システムの構築、(3) 量子ドット中に光励起によって生成されたキャリアの数を定量的に計測評価するための発光測定・光電流測定の実験システムの構築を行った。

(1) 人工ナノ構造・量子ドット試料の構築研究には、結晶シリコン中のゲルマニウム量子ドットを用いた。結晶成長温度と成長時間によって作り分けられた、異なるサイズおよびゲルマニウム組成比を有した量子ドット試料を用いた。また、熱アニール処理によってその界面形状を制御する(Tayagaki et al. J. Phys. Soc. Jpn. 2012)ことについても検討を行った。オージェ再結合効率の計測を近赤外時間分解発光測定により行い、高密度に光励起した際に現れる発光寿命の変化を計測することで各々の試料におけるキャリア間相互作用を評価することを目指した。

(2) インパクトイオン化効率は、励起レーザーの光エネルギーを系統的に変化させ、運動エネルギーを調整した電荷キャリアを生成し、キャリア増幅によって生成されたキャリア数を計測する。高エネルギー光励起には、再生増幅レーザーからの出力を光パラメトリック増幅によって波長変換したフェムト秒パルス光源をさらに高次高調波発生により高エネルギー化することによって高エネルギー照射光を構築した。

(3) 半導体量子ドット中に光励起により生成されたキャリアは熱励起や光励起によって量子ドット中より取り出すことができる。量子ドットに外部から電界を印加すること、または、量子ドットをpn接合中に形成しビルトイン電界を印加することなどによって、光電流として量子ドット中から電荷キャリアをとりだし、光電流として検出することを目指した。生成光電流量から、量子ドット中に生成された電荷キャリアの数を見積もる。また、量子ドットからの発光強度が量子ドット中のキャリア数に依存する点に着目し、一定数の光子を吸収するような条件において、発光強度が照射光の光エネルギーにどのように依存するかを系統的に調べる。さらに、発光強度と量子ドット中のキャリア数の関係を確認するために、照射光強度を変化させた際の発光強度についても系統的に調べることによって、発光強度と量子ドット中のキャリア数の関係を定量的に評価する方法を構築する。

4. 研究成果

(1) 生成光電流量および発光強度の測定から光励起キャリア数を評価する計測システムを構築するために、量子ドット試料の準備をおこなった。光電流測定用には結晶シリコン太陽電池(pn接合)のpn接合付近にゲルマニウム量子ドットを形成した素子を作製した。電流-電圧測定から短絡電流条件では0.5V程度のビルトイン電圧が印加されていると見積もった。

また、発光測定による評価用として、薄膜結晶シリコン(100ナノメートル)上にゲルマニウム量子ドットを作製した試料の作製をおこなった。通常の厚膜のシリコンウエハにゲルマニウム量子ドットを作製した試料においては、シリコン基板における光吸収によって生成された光励起キャリアもゲルマニウム量子ドット中に拡散してしまうため、ゲルマニウム量子ドットの発光強度はゲルマニウム量子ドットにおける光吸収とシリコン基板における光吸収の両者を反映してしまう。結晶シリコンにおける光吸収の影響を除くために、ゲルマニウム量子ドットをSOIウエハ上に作製した試料の作製を行った。SOI基板には、結晶シリコン基板上に380ナノメートルの酸化ケイ素膜を挟んで100ナノメートルの結晶シリコンが形成されており、こ

の薄膜結晶シリコン上にゲルマニウム量子ドットを作製した。通常の結晶シリコン基板と同様のゲルマニウム薄膜の積層によってアイランド上ゲルマニウム量子ドットが形成されることを発光測定により確認した。

(2) 高エネルギー光照射による1光子多キャリア生成過程の発現メカニズムを解明するためには、ゲルマニウム量子ドットのバンドギャップエネルギーよりも十分に大きなエネルギーをもった高エネルギー光を照射し、これを光吸収することによって大きな運動エネルギーを持った電子・ホールキャリアを量子ドット中に生成する必要がある。また、電子・ホールキャリアの余剰エネルギーの大きさは吸収された光のエネルギーとバンドギャップエネルギーの差によって決まるため、照射光の光エネルギーを系統的に変化させることによってキャリアの余剰エネルギーを制御することができる。そこで、光照射に用いる光源のエネルギー範囲を拡張するために、実験システムの改良を行った。具体的には、260 ナノメートル付近までの高エネルギー光を取り扱えるような光学素子を測定システムに導入し、クライオスタット中に低温(15 K)に保持化され試料においても高エネルギー光を照射できるような改造を行った。これによって、可視光(~1 eV)から高エネルギー光(約4.5 eV)まで系統的に照射光エネルギーを変化させて実験をおこなうことができるようになった。

(3) 上記の試料および高エネルギー光照射を用いて、光励起キャリア数を評価する実験を進めた。光電流測定においては、十分な光電流が得られなかったため、量子ドットからの光キャリア取り出し効率が不十分であると考えられる。pn接合における量子ドットの配置位置などの素子構造の設計について検討をおこなった。量子ドットからの発光強度を検出するアプローチに関しても、低エネルギー光の照射においては発光が得られたものの、高エネルギー光を照射した際には十分な発光強度が得られないといった問題点が生じた。高エネルギー光の照射に関しては、試料表面での反射が顕在化したために、量子ドットに高エネルギー光が到達していたない可能性が考えられる。そのため、試料表面で光学反射除去など、照射実験の条件の最適化を検討した。

(4) 高効率な光キャリア生成・試料表面での反射防止という観点から、光学特性制御のための表面テクスチャを有したシリコン中のゲルマニウム量子ドットの光吸収過程についてシミュレーションを用いた検討を行った。キャリア増幅過程の発現と同様に効率的な光キャリア生成過程は太陽電池等の光電変換機能の性能向上に寄与すると期待される。また、前述の高エネルギー光照射の際

の表面反射によって量子ドットに照射光が到達しない困難を解決できると期待される。本研究では、結晶シリコン表面に付加したテクスチャ構造がゲルマニウム量子ドットの光吸収に及ぼす影響について電磁波シミュレーションをおこなった。入射面および裏面にテクスチャ構造を付加したダブルテクスチャ構造の有無およびその構造パラメータに対して、ゲルマニウム量子ドットによる近赤外域の光吸収が増大する現象について検討を行った。裏面のテクスチャ構造の周期を大きくすることによって、近赤外域の光吸収効率が増大し、ゲルマニウム量子ドットにおける光キャリア生成効率が増大することがわかった。また、表面のテクスチャ構造により、表面での反射損失が低減し、その結果、ゲルマニウム量子ドットにおける光吸収量が増大することがわかった。ダブルテクスチャ構造によって、幾何光学的な理論限界であるヤブロノビッチ限界の80%程度の近赤外吸収の増大が得られることがわかったが、幾何光学的な限界に到達しこれを凌駕するためには更なる構造の最適化も必要であることがわかった。

(5) 今後の半導体ゲルマニウム量子ドットにおけるインパクトイオン化効率の理解のためには、人工ナノ構造量子ドットの設計最適化をさらに進める必要がある。特に、高エネルギー光を量子ドットに照射する条件の最適化(外部量子効率の向上)が重要課題の一つである。光照射効率の向上など照射条件の最適化により、量子ドット内部でのキャリア増幅過程の評価をより定量的に行うことができるようになることが期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① 太野垣 健、岸本 祐子、星 裕介、宇佐美 徳隆、Absorption enhancement in nanotextured solar cells with Ge/Si heterostructures、*Japanese Journal of Applied Physics*、査読有、Vol. 54、pp. 04DR03-1-04DR03-4
DOI: 10.7567/JJAP.54.04DR03

[学会発表] (計1件)

- ① 太野垣 健、Photoluminescence study of nanostructured solar cells、*International Workshop on Luminescent Materials 2015 (LumiMat' 15)*、京都市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

太野垣 健 (TAYAGAKI, Takeshi)
産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・主任研究員
研究者番号： 80422327