

歪み補償層を用いない $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}/\text{GaAs}$ 近接積層量子ドットの 光学的手法を用いた中間バンド状態の解析

犬飼 圭祐^A 梅田大河^A 佐藤渉^A 津田 紀生^A

菅谷 武芳^B 五島 敬史郎^A

^A愛知工業大学 工学部 電気学科 電子情報工学専攻

^B産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター

Intermediate-band formation by $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As} / \text{GaAs}$ multi-stacked quantum dots without strain compensation using optical method

Keisuke Inukai^A, Taiga Umeda^A, Wataru Satoh^A, Norio Tsuda^A, Takeyoshi Sugaya^B, Keishiro Goshima^A,

^AAichi Institute of Technology, ^BNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Quantum dots (QDs) are widely preferred for enhancing the performance of optical devices. Intermediate-band solar cells that use multi-stacked QDs can surpass the conversion efficiency of a conventional silicon cell. We carried out the optical characterization of $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As} / \text{GaAs}$ multi-stacked QDs without strain compensation using the theory and experimental techniques prescribed for intermediate-band solar cells, viz., photoluminescence (PL) spectroscopy and time-resolved PL spectroscopy. The interdot spacings were not uniform, and were found to be 15 nm, 7 nm, and 3.5 nm. The results verify the formation of intermediate bands by the multi-stacked QDs. With the help of theoretical studies and experimental investigations, we carried out an in-depth study on the mechanism underlying the formation of intermediate bands by the multi-stacked QDs and the effect of different interdot spacings.

1. はじめに

現在、地球環境保護の観点から再生可能エネルギーの普及や研究が非常に重要になってきている。半導体太陽電池の観点からは、太陽電池の製造コスト低減や変換効率の向上などの課題が急務である。

現在、太陽電池は Si が主流であり、最大の理論変換効率は 26~28%⁽¹⁾で太陽光エネルギーのおよそ 7 割が損失となっている。変換効率は半導体材料のバンドギャップエネルギーに大きく制限されており、バンドギャップより低い光エネルギーは吸収されず透過してしまう。これが変換効率の限界を決める主な要因である。Shockley-Queisser らにより、Si 単接合太陽電池の理論変換効率は約 30%程⁽²⁾とされている。この変換効率の限界を超えるために、様々な構造の太陽電池が考案されている。主な例として、バンドギャップの異なる材料を組み合わせる吸収波長を増やす多接合タンデム型太陽電池や、吸収波長を増やす中間バンド型⁽³⁾などが挙げられる。この方法では、伝導帯と価電子帯の間に新たにエネルギーバンド（中間バンド）を形成するバンド構造で、単接合型では吸収できない低エネルギーの光を価電子帯から中間バンド、伝導帯へと 2 段階の励起によって吸収が可能になる。また中間バンドのキャリアを熱励起によるホットキャリアによっても 2 段階励起が生じる。この中間バンド型太陽電池の

理論変換効率は集光時で 63.1%⁽³⁾以上が期待され、超高効率太陽電池としての実用化に期待が寄せられている。

中間バンドはナノスケールの半導体である量子ドットを周期的に成長させる超格子構造によって実現される。量子ドット間の距離がド・ブROI波長以下であるとき、トンネル効果が生じ、新たにキャリアの存在できるエネルギーバンド帯が形成される。中間バンド型太陽電池を製作するためには、この条件を満たした積層型構造を用いる必要がある。

製作面においては、自己組織化量子ドットの多積層成長が有望であり研究が進められている。しかしながら量子ドット材料で用いられる InAs と基板に使われている GaAs の格子定数は約 7%の違いがあるため、積層成長においてはひずみ場が蓄積され 15 層以上では不均一成層と欠陥が増大してしまう欠点がある。そのため歪み補償層を導入した方法が考案されている。歪み補償を用いた積層量子ドットに関する研究は数多く報告されている⁽⁴⁻⁶⁾。また GaAs (001) 基板上に InAs 量子ドットを成長させ、歪み補償系の中間層材料(20nm)として GaAs 希釈窒化物混合半導体が報告されている^(7,8)。しかしながら、本稿で取り上げている中間バンド型太陽電池の観点から重要なのは、ドットの近接積層による積層方向でのエネルギーバンドの結合⁽⁹⁾である。歪み補償層を用いた構造では本質的にドット間の近接ができないため中間バンドを形成し難い

デメリットが生じる。

我々は 10nm 以下の近接積層量子ドットを実現するために歪み補償層を用いない積層成長法を用いた。量子ドットを多積層化する組み合わせとして、InAs/GaAs よりも格子定数差が少ない In_{0.4}Ga_{0.6}As/GaAs とした。さらに、SK 成長において As₂ 分子線を用いた成長法によって結晶品質を保ったまま 300 層積層することを可能にした⁽¹⁰⁾。

本研究の目的は、歪み補償を用いない近接積層構造における電子構造や中間バンド構造を詳しく調べることである。光物性の手法を用いて中間層構造の異なる 3 試料の光学応答から形成される中間バンド構造やメカニズムについて詳細に評価した。

2. InGaAs/GaAs 近接積層量子ドット

〈2・1〉 歪み補償層を用いない積層量子ドットの成長法

我々はシリコンドープした GaAs(001) 基板上に In_{0.4}Ga_{0.6}As 量子ドットを成長させた。As₂ の分子線は 7.5 × 10⁻⁶Torr, 成長レートは 1.0ML/s である。量子ドット間のバリア層の厚みは 20nm, 10nm, 7nm で成長させた。それぞれの量子ドット間隔は、15nm, 7nm, 3.5nm に相当する。積層数はバリア層 20nm では 20 積層, その他は 10 層積層とした。SK 成長において As₂ 分子線を用いた成長法によって、歪み補償層の導入無しで多重積層成長を行った^(10,11)。

〈2・2〉 ドット間距離によるエネルギーバンドのシミュレーション

ドット間距離に対する電子・正孔の結合状態についてシミュレーションを行い中間バンドの見積もりを行った。有効質量近似を用いたシュレディンガー方程式⁽¹²⁾を用いて電子・ホール準位の結合準位・反結合準位を求めた。

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2} (\nabla \left(\frac{1}{m_e(r)} \nabla \psi(r) \right) + V(r)\psi(r)) = E\psi(r) \quad (1)$$

m_e は電子の質量, InGaAs=0.023 m^* , GaAs =0.067 m^* , m_h は正孔の質量, InGaAs=0.4 m^* , GaAs=0.5 m^* 各 m^* は有効質量である。量子ドットの形状は、TEM 観察より得られた代表的な大きさを基に計算を行った。形状はピラミッド形状とし、量子ドットサイズは量子ドット間隔 15nm で幅 20nm, 高さ 5nm, 量子ドット間隔が 7nm と 3.5nm では幅 20nm, 高さ 3.5nm である。積層数は 10 層として適用し 3 次元形状にて有限要素 (FEM) 解析法を用いて解析した。解析には COMSOL Multi Physics を利用した。計算機リソースの関係上ひずみの効果は考慮に入れていない。ドット間隔 1~20 nm に対する電子・正孔の基底準位のエネルギーバンドのシミュレーションを行った。その結果、ドット間隔(d)が 10 nm 以下では電子の準位が分裂し結合状態を形成する、d=4 nm 以下では、電子・正孔ともに分裂し、結合状態を形成することが予想される。

〈2・3〉 評価試料

シミュレーションに基づき、中間層の異なる 3 試料を

用意した。サンプル 1 は、バリア層 20nm (ドット間距離 d =15nm) である。

Table1. QD shape structure

Barrier layer[nm]	20	10	7
Dot height[nm]	5	3	3.5
Dot base[nm]	20	20	20
Inter dot space(d)[nm]	15	7	3.5

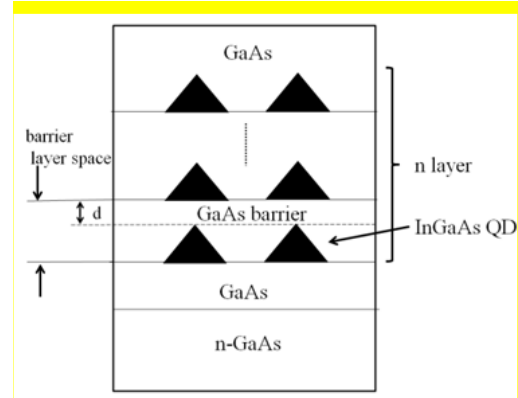


Fig.1. Schematic image of multi stacked QDs structure

電子・正孔とも中間バンドを形成しない(d=15 nm). サンプル 2 はバリア層 10nm (ドット間距離 d=7nm) である。理論計算より電子のみ結合し中間バンドが形成していると推測される。

サンプル 3 はバリア層 7nm (ドット間距離 d=3.5nm) であり、電子・正孔とも結合して両方に中間バンド形成されていると考えられる。Fig.1 は積層量子ドットの構造図で、Table. 1 は TEM 観察から各試料の代表的なサイズを示している。

〈2・4〉 実験手法

ホトルミネッセンス(PhotoLuminescence, PL)測定の実験系を Fig2(a)に示す。試料の励起を行う励起レーザ(785 nm),光軸ミラー, ND フィルタ, 分光器, 検出器, ロックインアンプ, PC で構成した。また、試料は、温度変化を行うためクライオスタット内にある。

励起レーザはミラーを介して ND フィルタで強度を適切に調整、サンプルを励起し、再結合光を検出したい任意の波長のみをフィルタと分光器で選択し、検出器で検出した信号をロックインアンプでノイズを取り除いた信号を PL で処理する。温度変化をクライオスタットで 10~200 K まで 10 K ごとに変化させた。TCSPC(Time Correlated Single Photon Counting)法の測定の実験系を Fig.2(b)に示す。励起レーザ、光軸ミラー、ND フィルタ、ロングパスフィルタ、分光器、検出器、TCSPC ユニットで構成した。TCSPC 法よりキャリア寿命の温度依存性を算出した。励起は 875 nm, パルス幅 100 ps, 繰り返しレート

50 MHz のピコ秒パルスレーザで、励起強度は $1\mu\text{W}$ 以下の弱励起条件のもと、量子ドット基底準位での発光再結合の寿命を求めた。

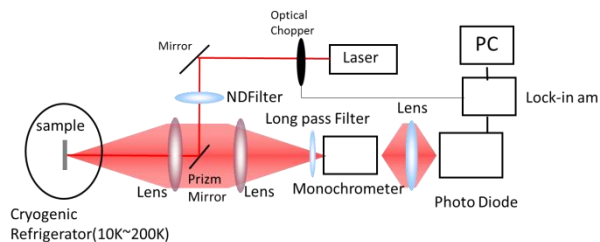


Fig.2(a) Photo Luminescence setup

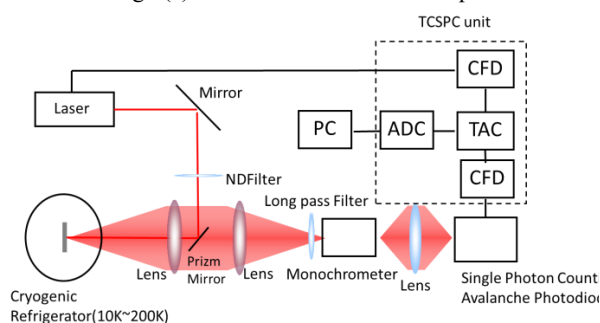


Fig.2(b) Time Correlated Single Photon Counting setup

3. 偏光 PL 特性

積層方向でドット間の結合効果の有無について、(1-10)面の断面の PL 特性を測定した。Fig. 3~5 に規格化した PL スペクトル結果を示す。なお、(100) および (110) 方向の PL の偏光をそれぞれ TE, TM と定義した。Fig.3 は $d=15\text{ nm}$ の試料の結果、Fig.4 は $d=7\text{ nm}$ の試料の結果、Fig.5 は $d=3.5\text{ nm}$ の試料の結果である。TE, TM の強度差について着目すると、 $d=15\text{ nm}$ では TM の強度は TE の強度の 3 割程度になっており、強度に大きな差が生じていることが分かる。 $d=7\text{ nm}$ では TE と TM の強度差がほとんど見られなかった。

$d=3.5\text{ nm}$ の結果では TM の強度は TE の強度の差はみられるがその差は小さく 7 割程度である。これらの結果から、へき開面のスペクトルは量子ドットの発光であり、波動関数の面内分布が反映されたものと考えられる。量子ドットの形状はピラミッド型ではあるが各試料のサイズは Table.1 に示したように横方向に扁平な形状である。 $d=15\text{ nm}$ のサンプルの TE 偏光が大きかった点については、ドット内の波動関数の広がりやドット形状に依存して横方向に扁平であることに起因している。一方、 $d=7\text{ nm}$ ではトンネル効果により量子ドット内の電子の波動関数が積層方向に染み出したことにより縦方向にも拡張したと考えられる⁽¹³⁾。よって電子はトンネル効果によりバリア層を移動していると考えられる。同様の傾向は $d=3.5\text{ nm}$ にも見られている。TE の発光強度が若干強いが、 $d=15\text{ nm}$ の結果と比較すると強度差は小さい。

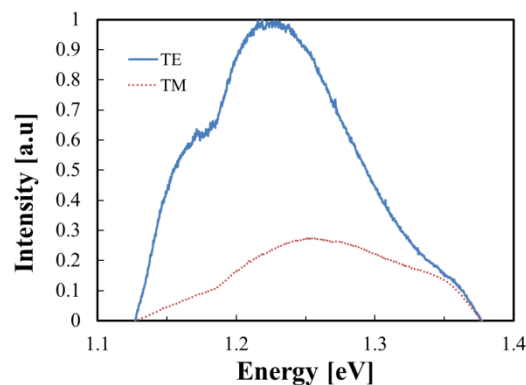


Fig.3 Polarized PL spectrum of the $d=15\text{ nm}$ sample

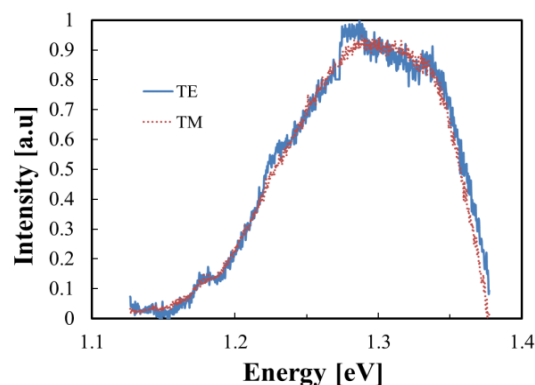


Fig.4 Polarized PL spectrum of the $d=7\text{ nm}$ sample

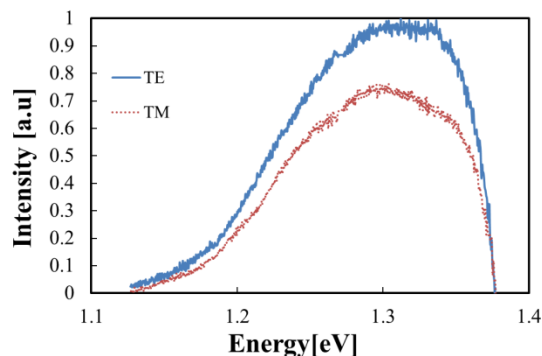


Fig.5 Polarized PL spectrum of the $d=3.5\text{ nm}$ sample

これより $d=7\text{ nm}$, 3.5 nm の試料は積層方向で結合効果が生じて電子の波動関数が染み出していると考えられる。 $d=15\text{ nm}$ の試料では、ドット形状に強く依存していることから結合効果は生じていないものと考えられる。

4. キャリア寿命の温度依存性

ドット間距離の違いによる励起キャリアの遷移について調べた。Fig.6 に各試料のキャリア寿命の温度特性の結果を示す。各サンプルの発光減衰カーブのフィッティングから発光寿命を算出した。

d=3.5 nm については他サンプルと比べ、温度上昇による発光減少が著しいため、発光寿命が観測できる 100K までの測定結果とした。

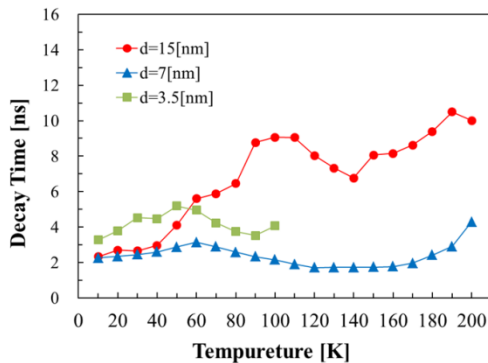


Fig.6 Decay time temperature dependence.

極低温領域 (<40K) におけるキャリア寿命に注目する。d=15nm, d=7nm では、ほぼ同じキャリア寿命に対して d=3.5nm は長いキャリア寿命を示している。この領域では熱励起の影響は非常に少ないと考えられ、電子-正孔の波動関数の重なりの違いによるものと推測される。特に d=3.5nm では結合効果による波動関数の広がりが電子と正孔で大きく差が生じており、電子の波動関数は正孔より大幅に広がると考えられる。その結果、波動関数の重なりが減少し遷移確率が減少するため寿命が延びていると考えられる。

各試料の温度依存性について考察する、d=15 nm は温度増加につれ寿命が増加傾向を示した。この 40K 以上で寿命が増加傾向については、熱エネルギーによって QD 内の活性化されたキャリアが GaAs 層に移動し再び QD にトラップされる過程が繰り返されるようになる。その結果に寿命が大幅に延びるものと考えられる。

一方、d=7 nm、d=3.5nm では、温度上昇によらず寿命がおおよそ一定である。この温度に依存せずおおよそ一定であることは、電子・正孔が積層方向で結合し、閉じ込め次元が 3 次元閉じ込めから 2 次元閉じ込め構造に変化したためと考えられる。この結果は量子細線の寿命の結果⁽¹⁵⁾とも類似している。これより d=7 nm、3.5 nm でのキャリアは積層方向で結合したドット内を移動していることが推測される。これらの結果より、ドット間距離が短くなると結合効果によってキャリアの振る舞いが大きく変化することが確認できた。

しかしながら、波動関数の重なりは発光寿命に大きく影響するので歪み補償層無しの近接接合における電子・正孔の波動関数の状態をより詳しく検討する必要がある。

5. まとめ

本稿では、中間バンド型太陽電池の実現化を目指して歪補償を用いない近接接合積層量子ドットを製作した。

その積層ドット間隔に着目し、電子構造や中間バンドの形成、キャリアの振る舞いについて光学的評価から推定を行った。偏光 PL 結果より、d=15nm のサンプルにおいては偏光依存性が強く表れたのに対して d=7 nm、3.5 nm では、偏光依存性は低く、電子の波動関数が染み出している証拠得た。キャリア寿命の温度特性から、d=15 nm のサンプルでは温度上昇と共に発光寿命が増加するのに対して、d=7nm、d=3.5nm のサンプルではキャリア寿命が温度に対して影響されず、バンドの閉じ込め構造の変化に起因するものと考えられる。これらの 3 つの結果より、歪み補償を用いない積層構造においては量子ドット間距離が 10nm 以下の場合では、結合効果による中間バンドが形成されていることが明らかとなった。これは理論計算とも比較的良い一致していることが分かった。今後は、結合状態における電子・正孔の波動関数の状態をより詳しく検討する必要がある。

文 献

- (1) M.A Green, "Third Generation Photovoltaics" Springer, pp21-58 (2006)
- (2) William Shockley, Hans J. Queisser: "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells" J. Appl. Phys 32, 3, 510-519 (1961)
- (3) A. Luque, and A. Marti: "Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels" Phys. Rev. Lett, vol. 78, 26, 5014-5017 (1997)
- (4) K. Akahane, N. Ohtani, Y. Okada and M. Kawabe: "Fabrication of ultra-high density InAs-stacked quantum dots by straincontrolled growth on InP(311) B substrate," J. Cryst. Growth, 245, pp.31-36(2002)
- (5) Y.D. Jang, T.J. Badcock, D.J. v. Mowbray, M.S. Skolnick, J. Park, D. Lee, H.Y. Liu, M.J. Steer, and M. Hopkinson: "Carrier lifetimes in type-2 InAs quantum dots capped with a GaAs substrate reducing layer" Appl. Phys. Lett. 92, 251905 (2008)
- (6) E. Antolion, A. Marti, C. D. Farmer, P.G. Linares, E. Hernandez, A.M. Sanchez, T. Ben S.I. Molina, C.R. Stanley, and A. Luque: "Reducing carrier escape in the InAs/GaAs quantum dot intermediate band solar cell" J. Appl. Phys. 108, 064513 (2010)
- (7) R. Oshima, A. Takata, S. Yagi, K. Akahane, R. Takami, and K. Miyano: "High-density quantum dot superlattice for application to high-efficiency solar cell", physica status solidi (c), 8, 619 (2011)
- (8) Y. Okada, R. Oshima and A. Takata: "Characteristics of InAs/GaNAs strain-compensated quantum dot solar cell," J. Appl. Phys., 106, 024306. (2009)
- (9) Qianghua. Xie, Anupam, Madhukar, Ping. Chen, Nobuhiko, P. Kobayashi: "Vertically Self-Organized InAs Quantum Box Islands on GaAs(100)", Phys. Rev. Lett. 75, 2542 (1995).
- (10) T. Sugaya, O. Numakami, S. Furue, H. Komaki, T. Amano, K. Matsubara, Y. Okano, S. Niki, "Tunnel current through a miniband in InGaAs quantum dots superlattice solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells, 95, 2920-2923. (2011).
- (11) Takeyoshi Sugaya, Takeru Amano, Masahiko Mori, Shigeru Niki and Michio Kondo: "Highly Stacked and High-Quality Quantum Dots Fabricated by Intermittent Deposition of InGaAs", Jpn. J. Appl. Phys., 49, 030211 (2010)
- (12) R. Melnik, M. Willatzen: "Bandstructures of conical quantum dots with wetting layers", Nanotechnology, 15, 1, -8 (2004)
- (13) Nakatani, T. Kita, Kojima, Wada, A. Kahane, et al.: "Photoluminescence dynamics of coupled quantum dots", Journal of Luminescence, 128, 975-977 (2008)