

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-41913

(P2014-41913A)

(43) 公開日 平成26年3月6日(2014.3.6)

(51) Int.Cl.
H01L 31/06 (2012.01)

F I
H01L 31/04

テーマコード(参考)
5F151

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2012-183287 (P2012-183287)
(22) 出願日 平成24年8月22日 (2012.8.22)

特許法第30条第2項適用申請有り

(出願人による申告)平成20年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、「新エネルギー技術研究開発 革新的太陽光発電技術研究開発(革新型太陽電池国際研究拠点整備事業)ポストシリコン超高効率太陽電池の研究開発」、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504133110
国立大学法人電気通信大学
東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1
(74) 代理人 100107766
弁理士 伊東 忠重
(74) 代理人 100070150
弁理士 伊東 忠彦
(72) 発明者 山口 浩一
東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内
Fターム(参考) 5F151 AA08 CB08 DA13 FA02 GA04

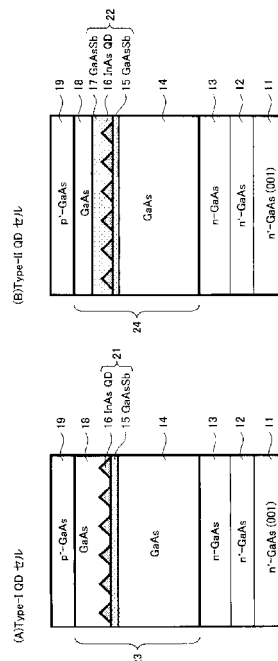
(54) 【発明の名称】 太陽電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 量子効率の向上とキャリアの長寿命化を実現する太陽電池を提供する。

【解決手段】 太陽電池は、第1の導電型の半導体層と、第2の導電型の半導体層と、前記第1及び第2の導電型の半導体層の間に配置される半導体領域とを含み、前記半導体領域は、前記第1の導電型の半導体層に隣接する第1半導体層と、前記第1半導体層上に形成される量子ドット層を含み、前記量子ドット層は、第1障壁層と、前記第1障壁層上に形成され面内密度が $3.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、高さが $1.5 \sim 2.0 \text{ nm}$ である量子ドットとを含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の導電型の半導体層と、
 第 2 の導電型の半導体層と、
 前記第 1 及び第 2 の導電型の半導体層の間に配置される半導体領域と、
 を含み、
 前記半導体領域は、
 前記第 1 の導電型の半導体層に隣接する第 1 半導体層と、
 前記第 1 半導体層上に形成される量子ドット層を含み、
 前記量子ドット層は、第 1 障壁層と、前記第 1 障壁層上に形成され面内密度が $3.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、高さが $1.5 \sim 2.0 \text{ nm}$ である量子ドットとを含むことを特徴とする太陽電池。

【請求項 2】

前記量子ドット層は、Type-I バンド構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の太陽電池。

【請求項 3】

前記量子ドット層は、Type-II バンド構造を有し、
 前記量子ドット上に形成されて前記第 1 障壁層とともに前記量子ドットを挟み込む第 2 障壁層、
 をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の太陽電池。

【請求項 4】

波長 1000 nm 以上の光に対する前記量子ドットからの発光の減衰時間が $3 \sim 6 \text{ ns}$ であることを特徴とする請求項 2 に記載の太陽電池。

【請求項 5】

波長 1000 nm 以上の光に対する前記量子ドットからの発光の減衰時間が $3 \sim 10 \text{ ns}$ であることを特徴とする請求項 3 に記載の太陽電池。

【請求項 6】

前記障壁層は GaAsSb であり、前記量子ドットは InAs であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の太陽電池。

【請求項 7】

前記半導体領域において、前記量子ドット層は、前記第 2 の導電型の半導体層から $100 \sim 200 \text{ nm}$ 離れた位置に配置されることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の太陽電池。

【請求項 8】

第 1 の導電型の半導体層上に、第 1 半導体層を介してアンチモン (Sb) を $8 \sim 50\%$ 含む第 1 障壁層を形成し、

前記第 1 障壁層上に、基板温度 $470 \sim 480$ で、量子ドットを面内密度 $3.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、平均高さ $1.5 \sim 2.0 \text{ nm}$ に成長し、

前記量子ドットの上方に、第 2 半導体層を介して第 2 の導電型の半導体層を形成することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項 9】

前記量子ドット上に第 2 障壁層を形成する工程、
 をさらに含み、

前記第 2 障壁層上に前記第 2 半導体層を形成することを特徴とする請求項 8 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 10】

前記第 1 障壁層の形成は、前記第 1 半導体層としての GaAs 層上に、 GaAsSb 層を形成し、

前記量子ドットの形成は、前記 GaAsSb 層上に InAs 量子ドットを形成することを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池とその製造方法に関し、特に量子ドット層を用いた中間バンド型太陽電池とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自己形成量子ドット(QDs)を用いた中間バンド型太陽電池により、高い変換効率の実現が期待されている。従来の量子ドットを用いた中間バンド型太陽電池は、主として量子ドット層を成長方向に近接して積層(多重化)した、いわゆる縦型構造のものが開発されてきた(たとえば、非特許文献1および2参照)。

10

【0003】

縦型構造の太陽電池には、以下の問題がある。

(1)多数の量子ドット層を近接して積層方向に積み上げ、量子ドット内の電子を基板と垂直方向に結合させてバンド化を実現するため、量子ドット層間を隔てるスペーサ層の膜厚を薄くする必要がある。また歪補償層を必要とするなど、技術的に難しい構造である。

(2)積層方向の中間バンド化の場合、pn接合内の電界効果により量子ドット層間で準位ずれが生じ、量子ドット層同士の量子準位を整合させることが難しい。

(3)pn接合に沿ったキャリアの流れ方向と積層化による中間バンドの形成方向が同じであり、キャリア分離効果が得られない。また、積層方向にType-IIバンド構造を導入してキャリア分離効果を高める構成を採用した場合でも、キャリアの流れる方向と中間バンドの形成方向が同じであるためキャリア分離効果は不十分であり、長寿命化の実現が困難である。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】A. Luque and A. Marti, "Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels", Phys. Rev. Lett. 78, 5014 (1997)

【非特許文献2】N. Kakuda, et al, "Sb-mediated growth of high-density InAs quantum dots and GaAsSb embedding growth by MBE", Applied Surface Science 254 (2008) 8050-8053"

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで、中間バンドを基板と平行な面内方向に形成し、量子効率の向上とキャリアの長寿命化を実現する太陽電池とその製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

量子ドットの面内密度を高めると、量子ドット内電子の波動関数が基板と平行な面内で結合して重なり合い、量子ドットの伝導帯と価電子帯の中に中間バンドが形成される。面内、すなわち基板と平行な方向に結合した中間バンドを利用することで、量子ドット層を比較的厚いスペーサ層を介して複数層積み上げて、実用的な太陽電池を実現できる。面内結合型の太陽電池は製造が容易であり、従来の縦型構造の太陽電池よりもはるかに少ない積層数で高い変換効率を実現することができる。

40

【0007】

また、後述するように、量子ドットの面内密度と高さを制御することによって、キャリアの長寿命化を実現することができる。

【0008】

具体的には、太陽電池は、

50

第1の導電型の半導体層と、
 第2の導電型の半導体層と、
 前記第1及び第2の導電型の半導体層の間に配置される半導体領域と、
 を含み、

前記半導体領域は、

前記第1の導電型の半導体層に隣接する第1半導体層と、

前記第1半導体層上に形成される量子ドット層を含み、

前記量子ドット層は、第1障壁層と、前記第1障壁層上に形成され面内密度が $3.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、高さが $1.5 \sim 2.0 \text{ nm}$ である量子ドットとを含むことを特徴とする。

10

【0009】

構成例として、量子ドット層はType-Iバンド構造を有するものであってもよいし、Type-IIバンド構造を有するものであってもよい。Type-IIバンド構造とする場合は、量子ドット上に第2障壁層を配置して、第1障壁層と第2障壁層で量子ドットを挟み込む。

【0010】

Type-Iバンド構造の量子ドット層を配置した場合、量子ドットからの発光の減衰時間（注入されるキャリアの寿命）は波長 1000 nm 以上の光に対して $3 \sim 6 \text{ ns}$ である。

【0011】

Type-IIバンド構造の量子ドット層を配置した場合、量子ドットからの発光の減衰時間（注入されるキャリアの寿命）は波長 1000 nm 以上の光に対して $3 \sim 10 \text{ ns}$ である。

20

【発明の効果】

【0012】

太陽電池に高密度かつ一定の高さ範囲の量子ドットを用いることによって、面内方向に中間バンドを形成し、量子効率の向上とキャリアの長寿命化を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施形態の太陽電池に適用されるType-Iバンド構造のQDセルと、Type-IIバンド構造のQDセルの概略構成図である。

【図2】実施形態の中間バンド型太陽電池で用いられる量子ドットのAFM画像とその断面模式図である。

30

【図3】量子ドットの高さに応じたPL発光スペクトルを示す図である。

【図4】PL半値幅の温度依存性を示すグラフである。

【図5】PLピークエネルギーの温度依存性を示すグラフである。

【図6】PLピークエネルギーの励起パワー依存性を示すグラフである。

【図7】量子ドットの高さに応じた波動関数の閉じ込めとしみ出しを説明する模式図である。

【図8】実施形態で作製されたType-I-QDセルの蛍光寿命（キャリア寿命と関連）を示すグラフである（470）。

【図9】実施形態で作製されたType-I-QDセルの蛍光寿命を示すグラフである（480）。

40

【図10】比較例として、異なる高さの量子ドットのType-I-QDセルの蛍光寿命を示すグラフである（470）。

【図11】比較例として、異なる高さの量子ドットのType-I-QDセルの蛍光寿命を示すグラフである（480）。

【図12】実施形態で作製されたType-II-QDセルの蛍光寿命を示すグラフである。

【図13】Type-II-QDセルのキャリア長寿命化を説明する模式図である。

【図14】Type-I-QDセルとType-II-QDセルの外部量子効率を示すグラフである。

【図15】Type-I-QDセルとType-II-QDセルのバンド構造の模式図である。

【図16】Type-I-QDセルとType-II-QDセルの短絡電流を示すグラフである。

50

【図17】Type-I-QD層の導入位置を変えたときのセル構造を示す模式図である。

【図18】Type-I-QD層の導入位置を変えたときのセル特性の変化を示すグラフである。

【図19】Type-I-QD層の導入位置に応じたI-V特性を示すグラフである。

【図20】Type-I-QD層の導入位置に応じた変換効率を示すグラフである。

【図21】実施形態のQDセルを用いた中間バンド型太陽電池の概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

図面を参照して、実施形態の中間バンド型太陽電池とこれに用いられる量子ドット(QD)セルについて説明する。

【0015】

図1(A)は実施形態で用いられるType-Iバンド構成の量子ドット(QD)セルの概略構成図、図1(B)はType-IIバンド構成の量子ドット(QD)セルの概略構成図である。

【0016】

図1(A)では、 n^+ 型GaAs(001)基板11上に n^+ 型GaAs層12、 n^- 型GaAs層13、GaAs層14、GaAsSb障壁層15、量子ドット16、ノンドープGaAs層18、 p^+ 型GaAs層19が、この順で積層されている。GaAsSb障壁層15とInAs量子ドット16で、Type-Iバンド構造を有する量子ドット層21を構成する。GaAsSb障壁層15のアンチモン(Sb)の組成は約12%である。Sbの組成が14%よりも小さい場合にType-Iバンド構造を形成する。Sbの組成が約8%よりも小さくなると、InAs量子ドット16を成長する際のドット密度が低下するだけでなく、コアレスンス(量子ドットの巨大化)を十分に抑制することができない。したがって、Type-I量子ドット層21において、良好なSb組成は8~14%である。 p 型GaAs層19と n 型GaAs層12、13に挟まれる領域を、半導体領域23とする。

【0017】

図1(B)では、 n^+ 型GaAs(001)基板11上に n^+ 型GaAs層12、 n^- 型GaAsバッファ層13、GaAs層14、GaAsSb障壁層15、量子ドット16、GaAsSb障壁17、ノンドープGaAs層18、 p^+ 型GaAs層19がこの順で積層されている。GaAsSb障壁層15、InAs量子ドット16、およびGaAsSb障壁層17で、Type-IIバンド構造を有する量子ドット層22を構成する。この構成例におけるGaAsSb障壁層17のアンチモン(Sb)の組成は14~30%である。Sbの組成が14%以上でType-IIバンド構造を形成し、Sbの組成が50%を超えると結晶性が損なわれるおそれがある。 p 型GaAs層19と n 型GaAs層12、13に挟まれる領域を、半導体領域24とする。

【0018】

図1(A)、図1(B)において、量子ドット16の面内密度は $3 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、ドット高さは1.5nm~2.0nmである。量子ドット16の面内密度が 3×10^{11} よりも小さくなると、面内での電子の結合が不十分になり、基板と平行な方向に中間バンドを形成することが困難になる。量子ドットの面内密度が $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ を超える場合は、濡れ層の形成段階で原料の導入を制御する等、追加の制御が必要になる。実施形態では、製造の簡易化を考えてInAs量子ドット16を面内密度 $3 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の範囲で形成する。

【0019】

量子ドット16は、面内密度が $3 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ である場合、高さ方向のサイズが1.5nm~2.0nmのときに、良好な発光特性とキャリアの長寿命化を達成できる。この根拠については後述する。量子ドット16の高さが1.5nmよりも低いと、成長が不十分で3次元閉じ込め効果を実現することができない。量子ドット16の高さが2.0nmを超えると、PL発光特性、キャリア長寿命化の効果が低減する。

【0020】

10

20

30

40

50

図2は、実施形態で用いたType-IおよびType-IIバンド構造のGaAsSb層15上のInAs量子ドット層16のAFM画像と、その模式図である。このサンプルは、n型GaAs(001)基板11上に分子線エピタキシ(MBE)法でGaAsバッファ層14を成長し、GaAsバッファ層14上にGaAsSb層15を厚さ3nmに成長したものである。GaAsSb層15のSbの組成は約12%である。GaAsSb層15上に、MBE法により、InAs量子ドット16を2.3ML成長する。InAs量子ドットの成長速度は0.035ML/s、As供給圧力は $6.6 \times 10^{-6} \sim 7.1 \times 10^{-6}$ Torrである。

【0021】

図2の画像において、GaAsSb/GaAs(001)上のInAs量子ドットの面内密度は $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、量子ドット16の面内方向の平均サイズは14nm、高さ方向の平均サイズは2nmである。GaAsSb層15から偏析するSb原子の界面作用によってコアレスセンス(量子ドットの巨大化)が抑制され、量子ドットの高密度化が実現されている。

10

【0022】

図3~図7は、高さが2nm以下の高密度量子ドットを用いたときの中間バンドの形成を説明する図である。サンプルとして、GaAsSb層15を10ML成長し(厚さ3nm)、基板温度470と480で、InAs量子ドット16を2.3ML(平均高さ2nm)成長したサンプルを準備する。比較例として、同じ成長条件で、InAs量子ドットを2.9ML(平均高さ3nm)成長したサンプルを準備する。

20

【0023】

図3は、実施形態のサンプル(InAs; 2.3ML)と、比較例のサンプル(InAs; 2.9ML)のPL発光スペクトルを示すグラフである。太い実線は470で2.3ML成長したInAs量子ドットのPLスペクトル、太い破線は480で2.3ML成長したInAs量子ドットのPLスペクトルである。細かい実線は、比較例として470で2.9ML成長したInAs量子ドットのPLスペクトル、細かい破線は、比較例として480で2.9ML成長したInAs量子ドットのPLスペクトルである。

【0024】

2.3MLの量子ドットのPLスペクトルは長波長側にシフトし、狭線化し、高エネルギー側に裾引きとなって現れる。このような狭線化や、高エネルギー側での裾引きは、孤立QDの離散準位では説明が困難であり、バンド化されたエネルギー準位に特有の現象である。

30

【0025】

2.9MLの量子ドットも、2.3MLの量子ドットと同程度の高密度で形成されているため、トンネル効果によって面内方向で電子が結合して、ある程度は中間バンドが形成されているはずである。しかし、2.3MLの量子ドットと比較して閉じ込め効果が大きいため、ドットサイズにばらつきがある部分で離散的なエネルギー準位が顕著になると考えられる。

【0026】

図4(A)は、PL半値幅(FWHM)の温度依存性を示すグラフである。図3と同様に、太い実線は470で成長した2.3MLのInAs量子ドットの特長、太い破線は480で成長した2.3MLのInAs量子ドットの特長、細かい実線が470で2.9ML成長したInAs量子ドットの特長、細かい破線が480で2.9ML成長したInAs量子ドットの特長である。

40

【0027】

2.3MLの量子ドットでは、低温領域で温度上昇に比例して直線的にFWHM値が大きくなる。また、2.9ML量子ドットに比べて小さい半値幅を維持している。これは、図4(B)に示すように、バンド内のキャリアの連続的なエネルギー分布25を反映するものである。2.3ML量子ドットは、サイズに多少のばらつきがあっても、エネルギー準位がバンド化して隣接するドットと互いに重なり合う。低温領域で温度が上昇すると、

50

バンド化した熱エネルギーの分布も全体的に高くなり、FWHM値が連続的に増えると考えられる。これに対して、2.9ML量子ドットはドットサイズに応じた離散的なエネルギー準位が支配的である。この場合、低温領域では温度上昇によって比較的小さなサイズの量子ドットからキャリアが放出されて、FWHMがいったん狭くなり、その後の温度上昇では量子ドットの均一幅の増大によってFWHMが増大するV字型の特性を示すものと考えられる。

【0028】

図5(A)は、PLピークエネルギーの温度依存性を示す。図中の点線は、Varshniのフィッティングである。2.3MLのInAs量子ドットの場合、温度が上昇しても、ピークエネルギーはしばらく一定範囲に維持され、その後、弱い長波長シフトを示す。2.3ML量子ドットの場合、図5(B)に示すように、横方向に波動関数が拡がり、伝導帯と価電子帯の間にエネルギー分布がバンド化して存在し、温度が高くなるとキャリアのエネルギー分布が高エネルギー側に広がり、エネルギーギャップの縮小による長波長化が抑制されるからである。

10

【0029】

これに対して、2.9ML量子ドットの場合、温度上昇によって比較的小さい量子ドットからキャリアが放出され、サイズの大きい量子ドット(長波長帯)のPL支配性が強くなる。このため、図5(A)に示すように強い長波長シフトが生じる。

【0030】

図6は、PLピークエネルギーの励起パワー依存性を示す。2.3ML量子ドットの場合、励起パワーが増大するにつれ、ピークエネルギーは連続的に高エネルギー側にシフトする(ブルーシフト)。これは、電子のエネルギー準位がバンド化していることを示す。これに対し、2.9ML量子ドットでは、基底準位(G.S.)から励起準位(E.S.)へ離散的にピークエネルギーが変化し、面内結合のない(バンド化のない)孤立した量子ドットの状態であることを示している。

20

【0031】

図7は、量子ドットの高さに応じた波動関数の閉じ込めと浸み出しを説明する模式図である。図7(A)の2.9ML成長したInAs量子ドット(平均高さ3nm)では、波動関数が量子ドット内に閉じ込められている。これに対し、2.3ML成長したInAs量子ドット(平均高さ2nm)では、量子ドットから障壁層に浸み出した波動関数が重なり合って面内方向に中間バンドが形成される。InAs量子ドットの面内密度が $3 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ のとき、隣接するInAs量子ドット底面の端部間距離は3~7nm程度である。

30

【0032】

図8~図13は、実施形態のQDセルのキャリア長寿命化を説明するための図である。図8は、基板温度470Kで、GaAsSb層上にInAs量子ドットを1層だけ成長してType-I量子ドット層を形成したときの量子ドットからの発光の減衰時間(蛍光寿命)を示す図、図9は、基板温度480Kで、GaAsSb層上にInAs量子ドットを1層だけ成長してType-I量子ドット層を形成したときの量子ドットからの発光の減衰時間(蛍光寿命)を示す図である。発光の減衰時間は注入されるキャリアの寿命時間と密接に関連する。図8でSb供給圧は $4.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 、図9でSb供給圧は $6.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ である。図8、図9ともにInAs量子ドットの成長量は2.3MLである。光照射による量子ドットからの発光の減衰時間は、市販の蛍光寿命測定装置を用いて測定した。

40

【0033】

図8から分かるように、1022.3~1062.6nmの波長帯域において、励起パワーにかかわらず、安定して4ns以上、6ns近くの発光の減衰時間が得られ、キャリア長寿命化が達成される。波長1003nm近傍でも安定して3ns以上の蛍光寿命が得られる。波長が992nmでは励起パワーを適切に選択することで、2ns近くの減衰時間が得られる。これは太陽光を利用する電池の変換効率を安定して改善できることを意味する。

【0034】

50

図9では、波長間で減衰時間の相違が大きくなるが、波長1022 nmで6 ns以上の発光の減衰時間、波長1042 nmで7～8 nsの減衰時間、波長1062.6 nmで8 ns以上の減衰時間を達成することができる。波長1003 nm近傍では4 ns前後、波長992 nmでも2 nsを実現できる。また、蛍光寿命の励起パワー依存性が小さい。

【0035】

図10と図11は、比較例として、InAs量子ドットを2.7 ML程度成長したType-I量子ドット層のキャリア減衰時間を示す図である。図10では、470 KでGaAsSb層上にInAs量子ドットを成長したときのグラフ、図11は、480 KでGaAsSb層上にInAs量子ドットを成長したときのグラフである。図10でSb供給圧は 4.5×10^{-7} Torr、図11でSb供給圧は 2.8×10^{-7} Torrである。

10

【0036】

図10から分かるように、2.7 MLのInAs量子ドットの場合、波長1003.2 nm以上で励起パワーにかかわらず減衰時間が安定しているが、発光の減衰時間が1 ns～1.5 nsと図8と比較して短くなる。2.7 MLのInAs量子ドットでは離散的なエネルギー準位が優位となり、キャリアは量子ドット内に閉じ込められ、再結合によってキャリアが消滅しやすいためと考えられる。

【0037】

図11では、測定点が少なくなるが、図10と同様に1.0 ns～1.3 ns程度の蛍光寿命が測定され、図9と比較してキャリア寿命は短い。

【0038】

図8～図11に基づくと、同じ面内密度、同じType-Iのバンド構造において、2.3 MLのInAs量子ドットを用いた場合は、2.7 MLのInAs量子ドットを用いた場合と比較して、キャリア寿命が4～5倍に長くなるのがわかる。2.3 MLの量子ドットでは、キャリアの面内結合による波動関数の広がりによって再結合確率が低下し、キャリア寿命が長くなったものと考えられる。

20

【0039】

図12は、Type-IIバンド構造のInAs量子ドット層からの発光の減衰時間を示すグラフである。この例では、基板温度480 Kで、GaAsSb層(10 ML)上にInAs量子ドットを2.13 ML成長し、InAs量子ドット層上に厚さ6 nmのGaAsSb障壁層(キャップ層)を形成して、Type-IIの量子ドット層とした。GaAsSb障壁層を形成する際のSb供給圧は 3.4×10^{-7} Torrである。

30

【0040】

図12に示すように、波長によって蛍光寿命が相違するが、励起パワーを大きくすると蛍光寿命が長くなる。波長1140 nmでは、励起パワーを適切に選択することで最大16 nsもの発光の減衰時間を達成することができる。波長1140～1170 nmの帯域では、励起パワー10 mWで8 ns前後の減衰時間を実現できる。図10、図11の2.7 MLのType-I量子ドットと比較すると、キャリア寿命は5～10倍に長くなる。

【0041】

また、図8の2.3 MLのType-I量子ドットと比較しても、キャリア寿命は長くなっている。図13に示すように、Type-IIのバンド構造ではキャリアが空間的に分離しているため、Type-Iバンド構造と比較して、キャリアが再結合するまでの時間が長くなるからである。図13のように、下層のGaAsSb障壁層15と、上層のGaAsSb障壁層17の間にInAs量子ドット16を挟み込む構造を採用する場合、InAs量子ドット16のバンドギャップはGaAsSb障壁層15, 17のバンドギャップよりも小さい。InAs量子ドットの伝導帯に励起された電子は、GaAsSb障壁層17の価電子帯に励起された正孔と再結合するが、キャリアが空間的に分離されているため、再結合までに係る時間が長くなるからである。このキャリアの空間的分離の効果は、面内結合する場合においてより効果を増したものと考えられる。

40

【0042】

図14は、Type-IのQDセルとType-IIのQDセルの外部量子効率とPLスペクトルを

50

示す図、図15はバンド構造の模式図である。いずれのサンプルも、GaAsSb層上にInAs量子ドットを $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の面内密度、高さ2nmで、1層だけ形成したものである。Type-IではInAs量子ドット上にGaAsバッファ層を60nm形成し、Type-IIではInAs量子ドット上にGaAsSb障壁(キャップ)層を6nm形成してからGaAsバッファ層を54nm形成している。

【0043】

Type-IのInAs量子ドットのPLスペクトルは1000~1100nmに現れ、Type-IIのInAs量子ドットのPLスペクトルは1100~1400nmに現れている。また、GaAsSbキャップ層のPLスペクトルが900~1100nmで観察される。

【0044】

InAs量子ドットが1層だけでも、Type-IとType-IIの双方で900nm以上の長波長領域において量子効率が観察される。これは、従来の縦方向の積層型構成と異なり、InAs量子ドット層に面内方向の中間バンドが形成され、この中間バンドを介した長波長光の光吸収による余剰キャリアが生成されるためである。また、Type-IIのサンプルでより高い量子化効率が得られるのは、図15(B)に示すように、GaAsSb障壁(キャップ)層での900~1100nmの波長帯域での光吸収によるキャリア生成の効果と、キャリアの空間的な分離によって再結合が抑制され、キャリアの長寿命化が実現されているからである。

【0045】

図16は、Type-IのQDセルとType-IIに、AM(エア・マス)1.5(あるいは1sun)の光照射の下で電圧を印加したときの電流-電圧特性を示すグラフである。Type-IIのキャリア寿命のほうが長いにも関わらず、Type-IとType-IIで、短絡電流密度は同程度となっている。また、開放端電圧はType-IIのほうが低くなっている。開放端電圧は、セルに流れる電流を0[A]としたときのセルの両端子に発生する電圧で、セルから得ることのできる最大電圧である。短絡電流密度や開放端電圧が高いことは、変換効率が高いことを意味する。

【0046】

Type-IとType-IIで短絡電流密度が同程度となったことの原因としては、Type-I、Type-IIともに電界効果によるキャリア生成があること、及びType-IIバンド構造では、GaAsSb障壁(キャップ)層とInAs量子ドットの伝導帯の高いヘテロ障壁により、ヘテロ界面でキャリアの再結合が生じることがあること、が考えられる。また、GaAsSbキャップ層のSb組成の増加により結晶性が悪化して、非発光性の再結合が生じることとも一因であると考えられる。GaAsSbキャップ層の成長条件を制御して結晶性を改善することで、Type-IIのQDセルの開放端電圧の低下は抑制できると考えられる。

【0047】

図17は、GaAs層14および18におけるType-I量子ドット層21の導入位置を変化させたときの概略構成図である。図17(A)では量子ドット層21をp型GaAs層から100nmの位置に配置し、図17(B)ではp型GaAs層から200nmの位置に配置し、図17(C)ではp型GaAs層から400nmの位置に配置している。いずれのサンプルも、InAs量子ドットの面内密度は $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、量子ドットの平均高さは2nmである。

【0048】

図18は、図17(A)~図17(C)のサンプルの室温での外部量子効率(%)とPLスペクトルを示す図である。わずか1層の量子ドット層を配置しただけで、900~1200nmの長波長帯域で外部量子効率の拡張が観察される。量子ドット層のp型GaAs層からの距離が大きくなるにつれて、PLピークエネルギーは低エネルギー側にシフトし、他方、拡張された波長領域での量子効率は小さくなっている。波長900~1100nmの領域で、量子ドット層21の量子効率はp型GaAs層からの距離が200nm、100nm、400nmの順で高くなっている。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

図 1 9 は 3 種類 の サンプル の 電流 - 電圧 (I - V) 特性 図 である 。 p 型 GaAs 層 から の 量子 ドット 層 の 距離 が 1 0 0 nm と 2 0 0 nm の ときは 短絡 電流 が 大きく 、 また 開放 端 電圧 が 高い 。

【 0 0 5 0 】

図 2 0 は 、 量子 ドット 層 の p 型 GaAs 層 から の 距離 と 変換 効率 (%) の 関係 を 示す グラフ である 。 p 型 GaAs 層 から の 距離 が 1 0 0 nm と 2 0 0 nm の ときは 、 4 0 0 nm の サンプル と 比較 して 変換 効率 が 高くなっ て いる 。

【 0 0 5 1 】

図 1 9 、 2 0 で 示す 現象 は 、 Type-II の 量子 ドット 層 を 採用 する 場合 に も 当て はまる 。

ノンドープ の GaAs 層 に Type-II 量子 ドット 層 を 挿入 する 場合 も 、 p 型 GaAs 層 から 1 0 0 ~ 2 0 0 nm の 位置 と する の が 望ましい 。

10

【 0 0 5 2 】

図 2 1 (A) は Type-I の QD セル を 用いた 太陽 電池 3 0 A の 一構成 例 を 示す 図 、 図 2 1 (B) は Type-II の QD セル を 用いた 太陽 電池 3 0 B の 一構成 例 を 示す 図 である 。

【 0 0 5 3 】

太陽 電池 3 0 A は 、 n⁺ 型 GaAs (0 0 1) 基板 1 1 上 に 、 n⁺ 型 GaAs 層 1 2 、 n⁻ 型 GaAs 層 1 3 、 ノンドープ また は n 型 の GaAs 層 1 4 、 GaAsSb 障壁 層 1 5 、 量子 ドット 1 6 、 ノンドープ の GaAs 層 1 8 、 p⁺ 型 AlGaAs 窓層 2 8 、 p⁺ 型 GaAs 層 1 9 が 、 この 順 で 積層 され ている 。

GaAsSb 障壁 層 1 5 と InAs 量子 ドット 1 6 で 、 Type-I バンド 構造 を 有 する 量子 ドット 層 2 1 を 構成 する 。

p⁺ 型 AlGaAs 窓層 2 8 と p 型 GaAs 層 1 9 を 合 わ せ て p 型 半 導 体 層 と する 。

p 型 半 導 体 層 と n 型 GaAs 層 1 2 お よ び 1 3 に 挟 ま れ る 領 域 を 、 半 導 体 領 域 2 3 と する 。

20

【 0 0 5 4 】

n 型 GaAs 基板 の 裏面 に 電極 2 6 が 設け られ 、 p 型 GaAs 層 1 9 上 に 透明 電極 2 9 が 配置 され る 。

p⁺ 型 AlGaAs 窓層 2 8 は 透明 電極 2 9 から 入射 した 光 を 半 導 体 領 域 2 3 に 透 過 さ せ る と と も に 、 透明 電極 2 9 を 堆積 する 際 の 衝撃 を 緩和 する 役割 を 果た す 。

InAs 量子 ドット 1 6 の 面内 密度 は $3 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、 量子 ドット の 平均 高さは 1 . 5 nm ~ 2 nm である 。

【 0 0 5 5 】

太陽 電池 3 0 B は 、 n⁺ 型 GaAs (0 0 1) 基板 1 1 上 に 、 n⁺ 型 GaAs 層 1 2 、 n⁻ 型 GaAs 層 1 3 、 ノンドープ また は n 型 の GaAs 層 1 4 、 GaAsSb 障壁 層 1 5 、 量子 ドット 1 6 、 GaAsSb 障壁 (キャップ) 層 1 7 、 ノンドープ の GaAs 層 1 8 、 p⁺ 型 AlGaAs 窓層 2 8 、 p⁺ 型 GaAs 層 1 9 が 、 この 順 で 積層 され ている 。

GaAsSb 障壁 層 1 5 、 InAs 量子 ドット 1 6 、 GaAsSb 障壁 (キャップ) 層 1 7 で Type-II バンド 構造 を 有 する 量子 ドット 層 2 2 を 構成 する 。

p⁺ 型 AlGaAs 窓層 2 8 と p 型 GaAs 層 1 9 を 合 わ せ て p 型 半 導 体 層 と する 。

p 型 半 導 体 層 と n 型 GaAs 層 1 2 お よ び 1 3 に 挟 ま れ る 領 域 を 、 半 導 体 領 域 2 4 と する 。

30

【 0 0 5 6 】

n 型 GaAs 基板 の 裏面 に 電極 2 6 が 設け られ 、 p 型 GaAs 層 1 9 上 に 透明 電極 2 9 が 配置 され る 。

p⁺ 型 AlGaAs 窓層 2 8 は 透明 電極 2 9 から 入射 した 光 を 半 導 体 領 域 2 4 に 透 過 さ せ る と と も に 、 透明 電極 2 9 を 堆積 する 際 の 衝撃 を 緩和 する 役割 を 果た す 。

InAs 量子 ドット 1 6 の 面内 密度 は $3 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、 量子 ドット の 平均 高さは 1 . 5 nm ~ 2 nm である 。

GaAsSb 障壁 (キャップ) 層 1 7 の 膜厚 は 5 ~ 7 nm である 。

40

【 0 0 5 7 】

図 2 1 では 図示 の 便宜 上 、 1 層 の 量子 ドット 層 2 1 、 2 2 の み が 描か れ ている が 、 実際 は 、 複数 の 量子 ドット 層 2 1 , 2 2 が 積層 され る 。

量子 ドット 層 を 積層 する こと で 変換 効率 を 高め る こと が でき る から である 。

【 0 0 5 8 】

50

従来の縦型構造の中間バンド型太陽電池と異なり、実施形態の量子ドット層では面内方向に中間バンドが形成されるため、量子ドット層と量子ドット層の間のスペーサ層を無理に薄くする必要はない。スペーサ層の膜厚は、結晶欠陥の抑制および空乏層中の電界強度の観点から適切な膜厚を選択することができる。

【0059】

実施形態では、GaAsSb障壁層上に所定範囲の高さのInAs量子ドットを高密度に形成したが、この組み合わせに限定されない。たとえばGaAsSb障壁層上にInAsSb量子ドットを形成する場合も同様の効果を得ることができる。この場合のGaAsSb障壁層とInAsSb量子ドットの成長条件は、上述した実施形態の場合と同様である。また、AlGaAsSb障壁層上にInAsSb量子ドットを形成する、AlGaAsSb障壁層上にInAs量子ドットを形成する等の構成としてもよい。量子ドットは、いずれの材料を用いる場合も、高さを1.5~2.0nmの範囲とする。

10

【産業上の利用可能性】

【0060】

太陽電池への適用の他、中間バンド型の光ナノデバイスへの応用が期待される。

【符号の説明】

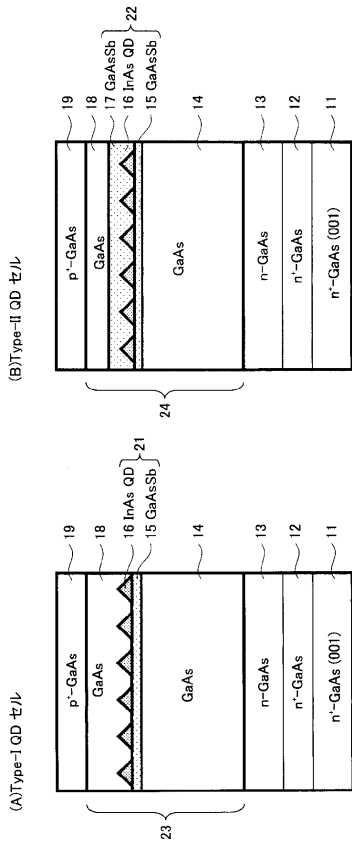
【0061】

- 11 GaAs基板
- 12 n+GaAs層(n型半導体層)
- 13 n型GaAs層(n型半導体層)
- 14 GaAs層(ノンドープまたはn型半導体層)
- 15 GaAsSb障壁層
- 16 InAs量子ドット
- 17 GaAsSb障壁(キャップ)層
- 18 GaAs層
- 19 p+GaAs層(p型半導体層)
- 21 Type-I量子ドット層
- 22 Type-II量子ドット層
- 23、24 半導体領域
- 26 電極
- 28 p+AlGaAs窓層(p型半導体層)
- 29 透明電極
- 30A, 30B 太陽電池

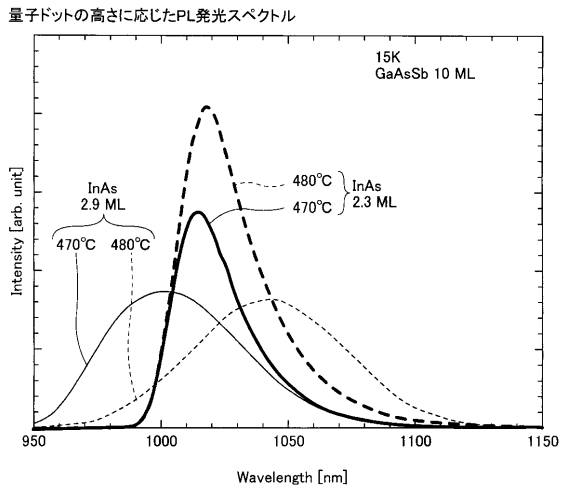
20

30

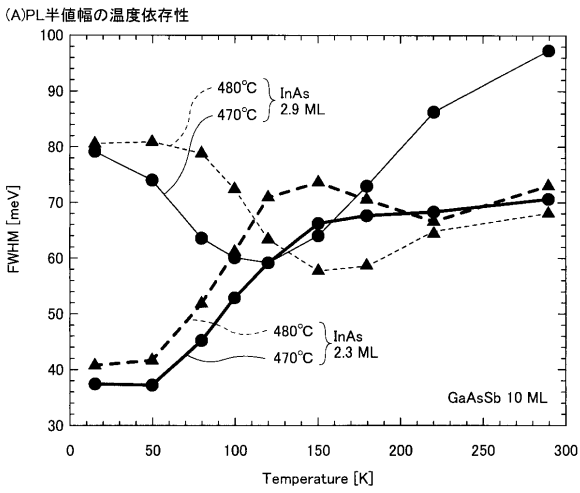
【 図 1 】



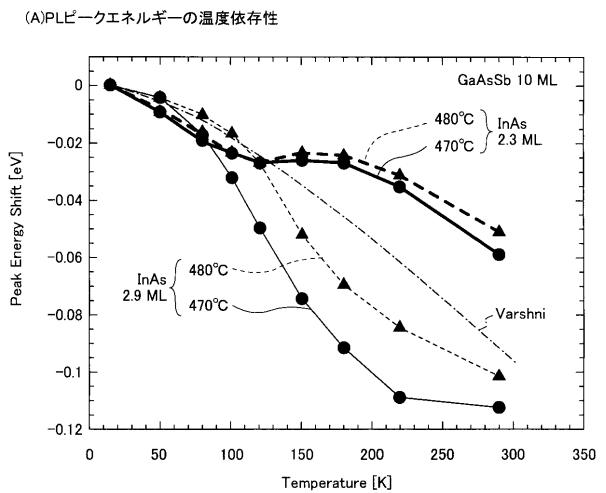
【 図 3 】



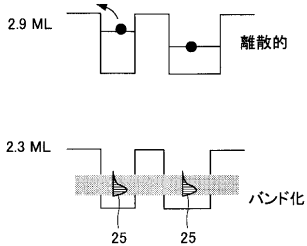
【 図 4 】



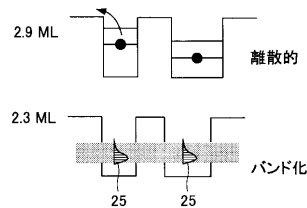
【 図 5 】



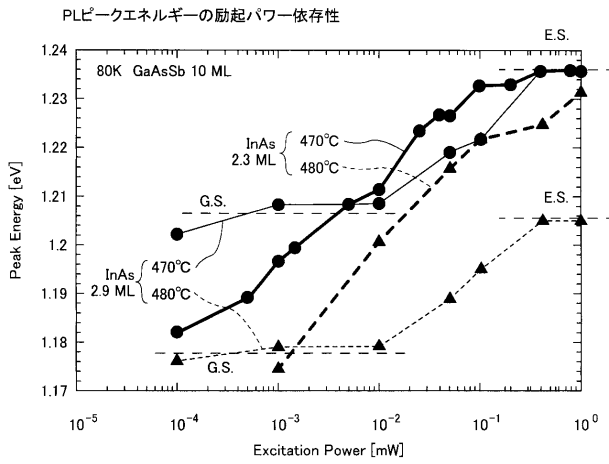
(B)



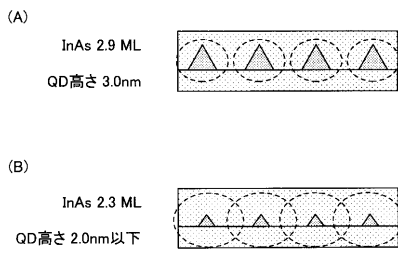
(B)



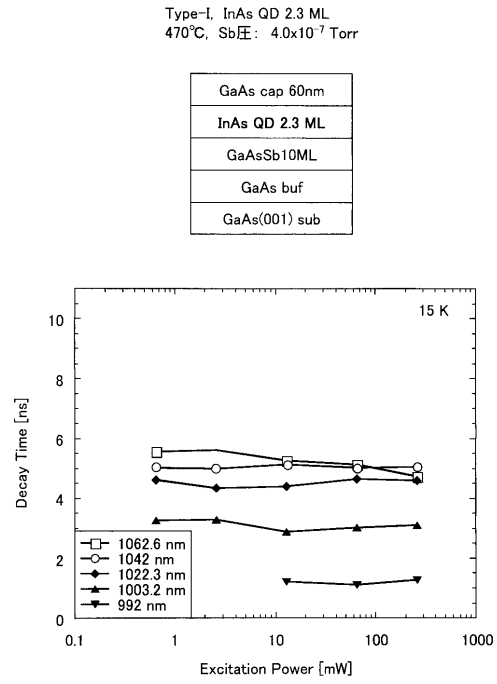
【 図 6 】



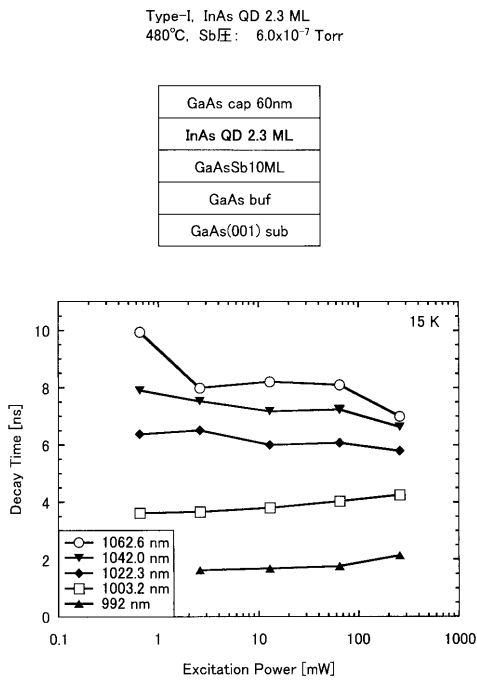
【 図 7 】



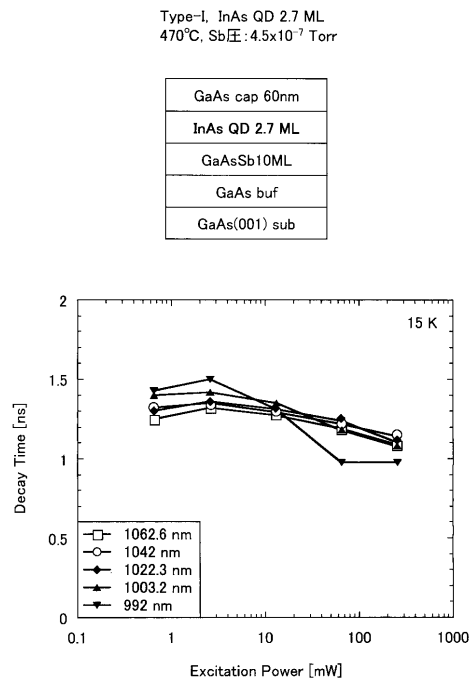
【 図 8 】



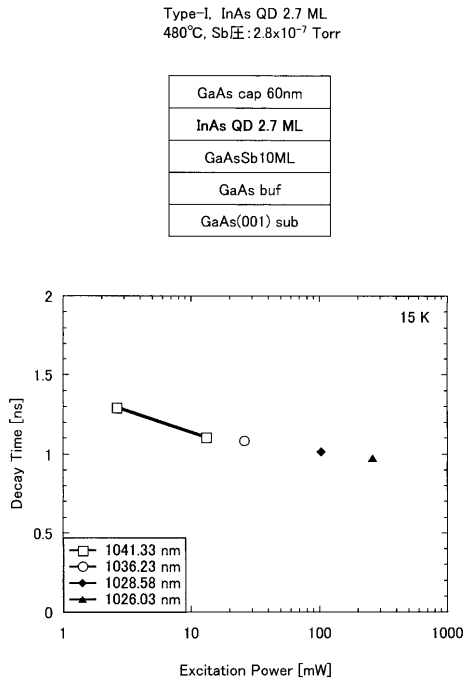
【 図 9 】



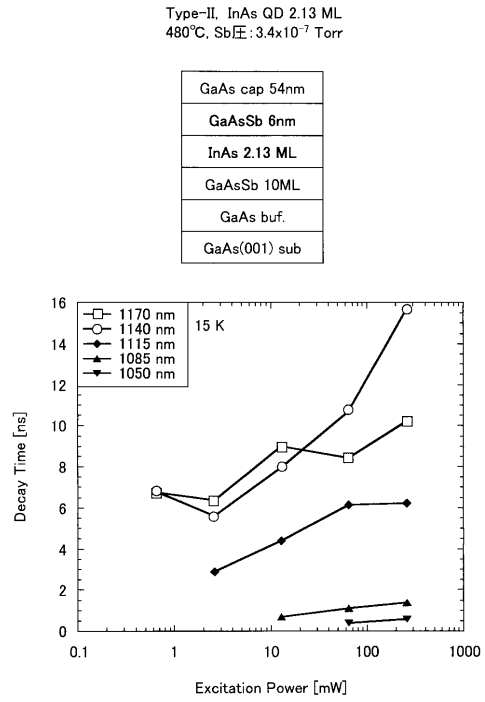
【 図 10 】



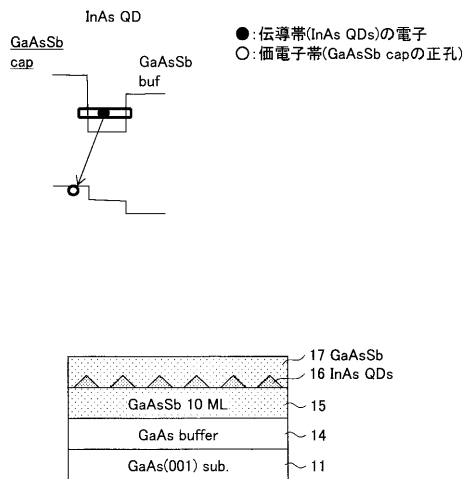
【 図 1 1 】



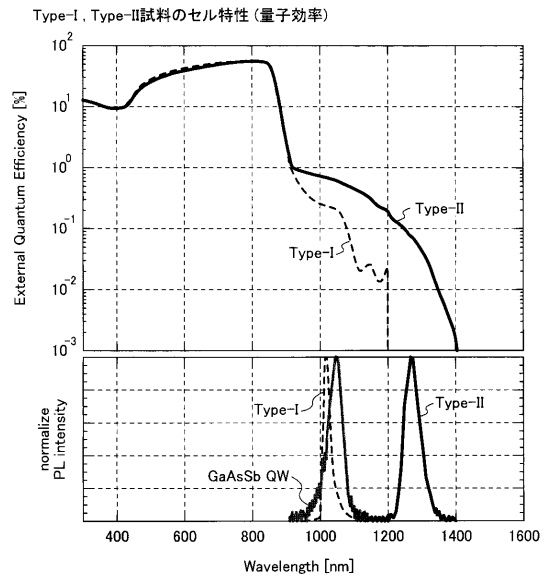
【 図 1 2 】



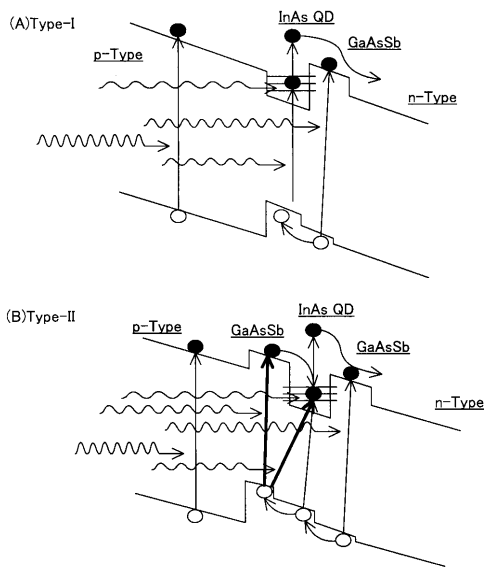
【 図 1 3 】



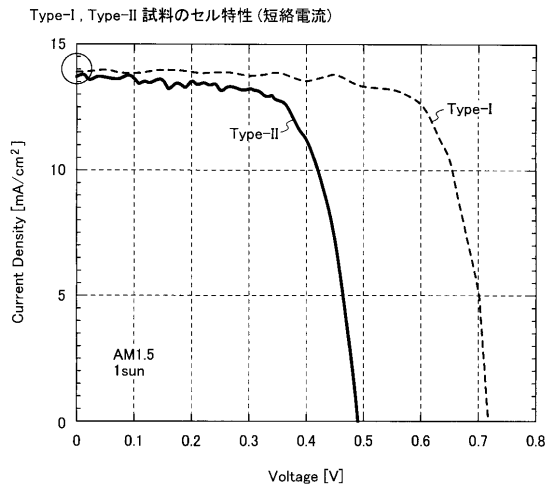
【 図 1 4 】



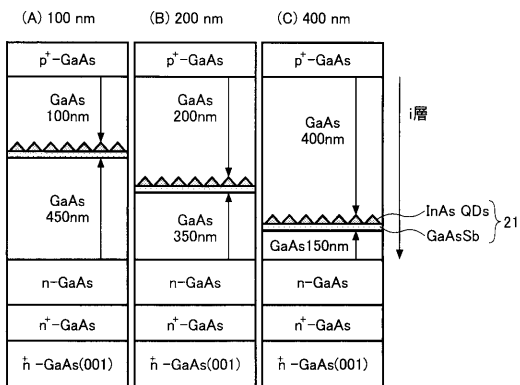
【 図 1 5 】



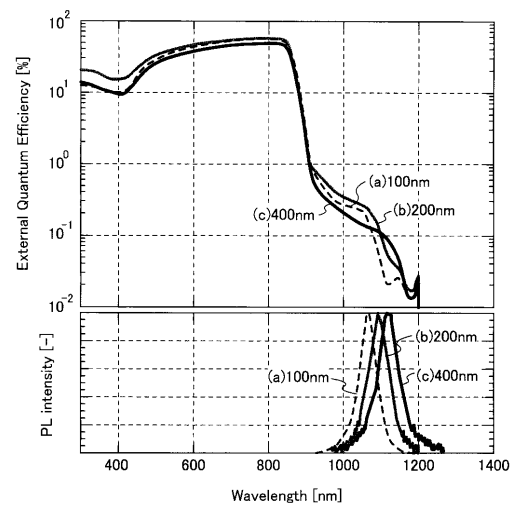
【 図 1 6 】



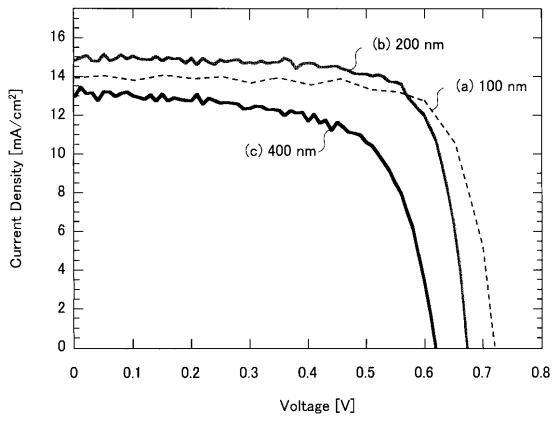
【 図 1 7 】



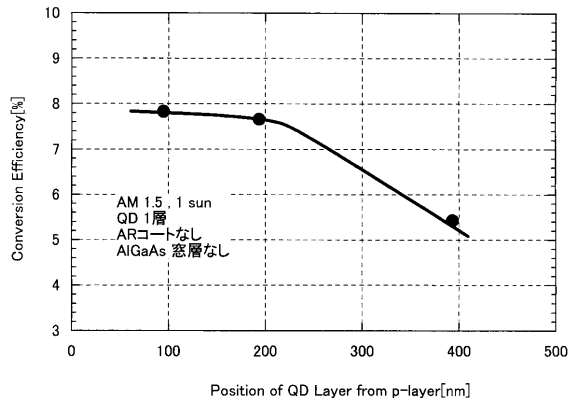
【 図 1 8 】



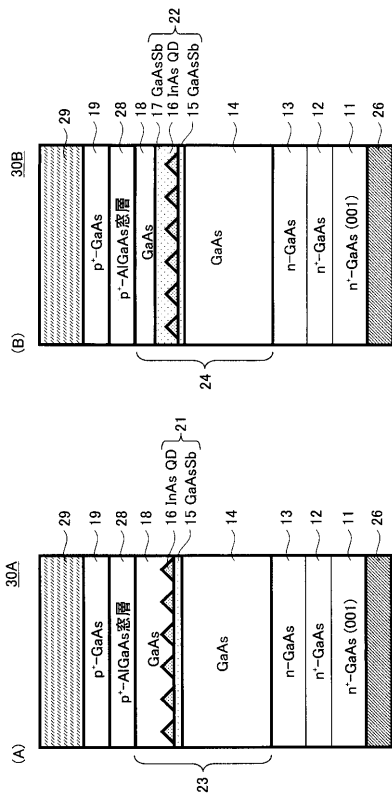
【 図 19 】



【 図 20 】

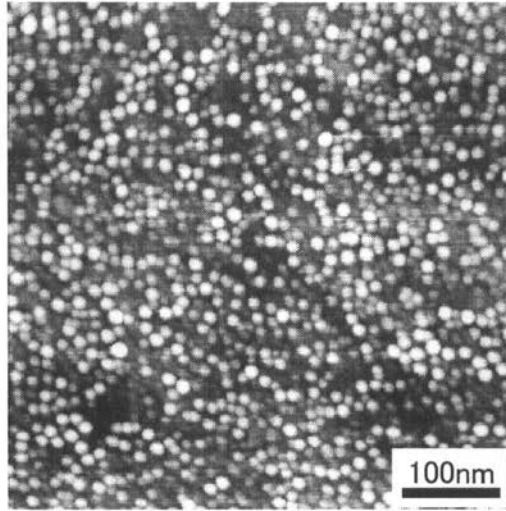


【 図 21 】



【 図 2 】

(A)



(B)

