

Ge 量子ドットにおける光電変換機能の探索

研究代表者名

京都大学・化学研究所・太野垣健

1. はじめに

高い変換効率をもった太陽電池に向けて、新しい光電変換材料・機能の探索が進められている。量子ドットなどのナノ構造半導体では、離散的な電子準位を示すなどの特徴により、電子格子相互作用の抑制や電子間相互作用の増強など、バルク材料には見られない特性の発現が期待されている。これを利用して、太陽電池の効率を低減する主要因である熱散逸を抑制することや、一つの光子の吸収によって多数の電子ホール対が生成されるキャリア増殖過程を利用できるようになることが期待される。

Ge 量子ドットは近赤外域にバンドギャップエネルギーを有するナノ構造半導体であり、結晶シリコンでの光吸収が困難となる近赤外光を光吸収する光電変換材料として期待されている。また、Ge/Si ヘテロナノ構造においては、ナノ構造形状などを精緻に制御することができるため、その電氣的・光学的特性を系統的に調べることができる。特に、結晶シリコン中の Ge 量子ドットにおいては、Ge/Si 界面においては電荷分離型のバンドオフセットが形成されることから、特異な光電変換機能の発現が期待される。しかし、これまで、光電変換機能について詳細な研究は行われておらず、Ge/Si 界面の特性やナノ構造形状、電子構造、キャリアダイナミクスが光電変換機能に果たす役割はよくわかっていない。

本研究においては、結晶シリコン中に太陽電池中に Ge 量子ドットを挿入した量子ドット型太陽電池について、その光電変換特性の計測、時間分解レーザー分光を用いた光励起キャリアダイナミクスの追跡を行い、光電変換メカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 研究経過

Ge 量子ドットを挿入した結晶シリコン太陽電池を作製し、Ge/Si 量子ドット太陽電池の光電変換特性および光励起キャリアダイナミクスについて実験的研究を行った。

3. 研究成果

Ge/Si 量子ドット太陽電池において、光電流の精密測定を行い、光励起キャリアが Ge 量子ドットから取り出されるメカニズムについて調べた。量子ドット挿入した太陽電池では、照射光強度が強くと、キャリア密度が高い状態において、光電流が非線形に増大する振る舞いが観測された。これは量子ドット太陽電池では外部量子効率が照射光強度とともに増大することを示す。この非線形電流特性の起源を解明するため、量子ドットのない結晶 Si と比較した。量子ドット無しのセルでは光電流はほぼ線形に増大し、外部量子効率もほぼ一定の値が得られた。したがって、この非線形電流増大が量子ドット挿入に起因することがわかった。量子ドットに直接キャリアを生成する近赤外光領域でも非線形増大が観測されたことから、量子ドットからキャリアを取り出す過程が非線形光電流特性に関連していると考えられる。このような結果から、強い光照射条件においては高キャリア密度状態が生成され、量子ドットからのキャリア取り出し効率が増大することがわかった。その起源としては、オージェ再結合などのキャリア間相互作用の発現や、低エネルギー光の2段階吸収によるアップコンバージョンの可能性が示唆される。これまでの量子ドットを用いた受光素子では、量子ドットからキャリアを取り出す方法として熱励起が広く用いられていた。しかし、太陽電池の場合には、熱励起は開放電圧低下の原因となってしまう可能性が指摘されている。そこで、本研究で発見した非線形光電流は熱励起に代

わるキャリア取り出し方法として利用できると期待される。

また、量子ドット太陽電池における開放電圧低下の起源を解明するために、作製条件の異なる Ge 量子ドットを用いた量子ドット太陽電池について近赤外時間分解発光測定を用いたキャリアダイナミクスの評価を行った。その結果、20K 程度の低温においても早い発光減衰過程が観測されることがわかった。これは熱励起が抑制されるような低温域においても、量子ドットにおける電荷分離が起きていることを示唆している。

4. ま と め

Ge/Si 量子ドット太陽電池の作製を行い、基礎的な光電変換特性・光励起キャリアダイナミクスの評価を行った。量子ドットからのキャリア取り出しメカニズムの必要性を明らかとした。また、作製条件の異なる Ge 量子ドットを用いた太陽電池において、太陽電池特性や光励起キャリアダイナミクスの比較を行い、構造の最適化および新規構造の探索を行った。

研究課題名

無機層状化合物の励起子発光によるシンチレータ材料の探索

研究代表者名

荻野拓

研究分担者名

吉川彰

東北大学金属材料研究所

1. はじめに

陽電子断層撮像装置や X 線 CT の検知部、空港の手荷物検査機などに用いられる放射線検出器は、放射線を紫外～可視光に変換するシンチレータと、その光を電気信号に変換する受光素子とからなっており、その性能はシンチレータの特性に大きく依存する。シンチレータは応用上高発光量かつ短寿命であることが望ましいが、現状の希土類発光中心を用いるシンチレータは振動子強度の制約から、これ以上の特性の向上は難しい。そこで発光原理として半導体の励起子発光を用いることが試みられており、ZnO や PbI₂ などいくつかの化合物で室温での発光量は非常に低いものの、短寿命なシンチレーション特性が報告されている。一方単純な半導体ではなく有機絶縁体-無機半導体層を積層させることで、量子閉じ込め効果により室温でも短寿命かつ比較的高い発光量を示す化合物が発見された^[1]。この物質は有機層を含むことから放射線阻止能が非常に低く、物性評価も電子線照射によるものみに留まっているが、同様の構造を無機化合物で実現できれば既存シンチレータに対する大きな優位性を有することが期待できる。申請者はごく最近、酸素と硫黄・酸素と砒素など複数のアニオンを含む系（以下、層状複合アニオン化合物と呼称）において、超伝導層が数 nm の非常に厚い絶縁層で隔てられた化合物が生成することを発見した。そこで、この特異な層状構造を利用して絶縁体-半導体層が積層した化合物を合成し、層状無機シンチレータとしての可能性を探る。

2. 研究経過

層状複合アニオン化合物のうち、LaCuSO・LaCuSeO は半導体-絶縁体層が第一種量子井戸と同様の構造を形成し、励起子発光を示すことが報告されている^[2]。一方で他の層状複合アニオン化合物においては電子状態が LaCuSO などと異なるとされ^[3]、励起子発光など類似した物性発現の報告はない。申請者らは最近、酸化物-砒化物層が積層した層状複合アニオン化合物において、超伝導層が非常に厚い絶縁体層に隔てられた層状化合物を多数見出した^[4]。そこでこの知見を半導体-絶縁体層となる系に適用し、直接遷移型で層間の絶縁体層が厚く、二次元的な量子閉じ込め効果が期待できる層状化合物を合成できれば、量子閉じ込め効果の増強に繋がる。申請者らはすでに過去の研究で半導体-絶縁体層が積層した構造を有する(Cu₂S₂)(Sr₃Sc₂O₅) (22325 と略) を発見している^[5]。そこで本年度は関連する新規化合物の合成を試み、類似した構造を持つ(Cu₂S₂)(Sr₄Sc₂O₆) (Fig1, 22426 と略) を発見した。またこの物質の構造解析及びバンド計算による電子状態の解明、光学特性評価を行った。

3. 研究成果

SrO, CuO, Cu, Sc₂O₃, SrS 等の原料粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス中で化学量論比に混合・ペレット化した後、真空下で石英管に封入し、600℃～1000℃の温度で 24 時間焼成することで多結晶試料を得た。作製した試料について粉末 X 線回折を行った結果、Fig2 のように 750℃以下の焼成により 22325 相と結晶構造の異なる 22426 相が生成することが分かった。Rietveld 解析により格子定数・原子座標を精密化し、得られた構造パラメータに基づき LAPW 法によりバンド計算を行ったところ、22325 相と同じくこの物質は価電子帯上端・伝導帯下端がいずれもΓ点にある直接遷移型半導体であること、また価電子帯上端・伝導帯下端は Cu と S のバンドのみからなることが明らかになった。また(Cu₂S₂)(Sr₂ZnO₂)は Cu・S のバンドより低エネルギー側に Zn のバンドが存在するため LaCuSO と電子構造が異なることが報告されているが、22426 相は価電子帯・伝導帯が Cu・S のバンドのみからなっており、LaCuSO と非常に近い電子構造を有していることが分かった。fig3 に、各測定温度での 22426 相の発光スペクトル測定結果を示す。22426 相は 22325 相と同

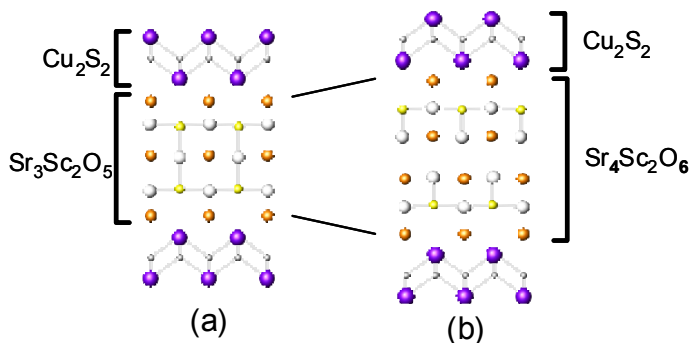


Fig. 1 crystal structure of Sc22325(a) and Sc22426(b)

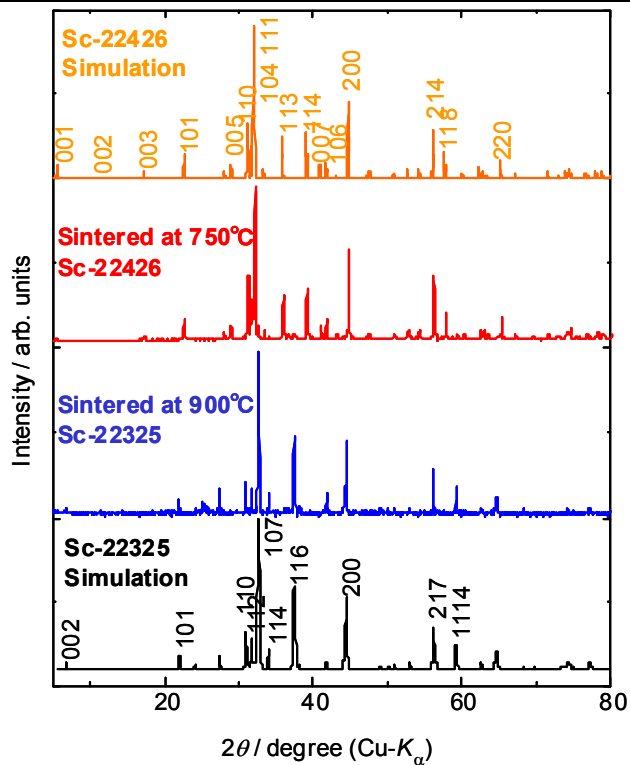


Fig. 2 Powder XRD patterns of sintered bulks of $(\text{Cu}_2\text{S}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$

S のバンドのみからなっており、 $(\text{Cu}_2\text{S}_2)(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)$ と類似する電子構造を有することが分かった。また本物質のバンド端近傍で励起子に由来する発光を観測したがこの発光は $(\text{Cu}_2\text{S}_2)(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)$ より高温まで維持されることが分かった。今後更に関連構造を持つ物質の探索などにより、より発光特性の優れた試料の探索を行う予定である。

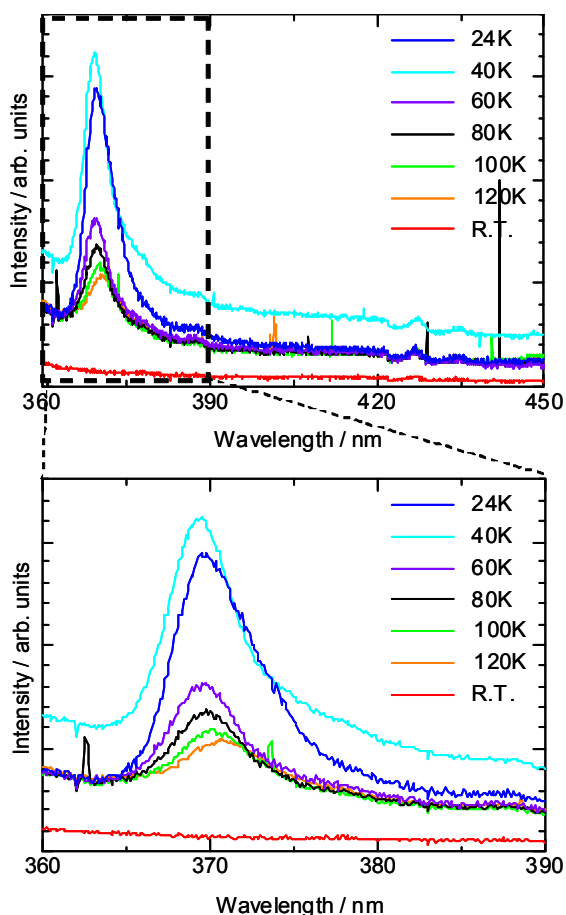


Fig. 3 Photoluminescence of Sc22426 ($\lambda_{\text{exc.}} = 340\text{nm}$)

様に、340nm で励起することでバンド端近傍の 370 nm にシャープな発光を観測した。この発光は温度と若干長波長シフトすると共に減衰し、また蛍光寿命は数 10ps と非常に高速であった。これらの特徴から、この発光は LaCuSO など報告されている励起子に由来する発光と考えられる。また、fig.4 のように発光強度が高温まで維持されており、これは 22325 相には見られない特徴であった。この物質は Fig1 のように絶縁体層の厚みが 22325 相と比較して厚いことから、半導体層への量子閉じ込め効果が大きいことが予想され、そのために室温付近まで発光が維持されたと考えられる。また、今後更に層状構造を制御することで、より優れた特性を発現する可能性もあると考えている。これらの成果は Applied Physics Letters 誌[6]に掲載された。

4. まとめ

新しい機能性材料として層状複合アニオン化合物に着目し、半導体-絶縁体層が積層した構造を有する新規化合物、 $(\text{Cu}_2\text{S}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$ を発見した。またこの物質の構造解析及び電子状態計算、光学特性評価を行った。 $(\text{Cu}_2\text{S}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$ は直接遷移型半導体であり、また価電子帯上端・伝導帯下端は Cu と

References

- [1] K. Shibuya *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L1333-L1336
- [2] K. Ueda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 2333
- [3] H. Hirose, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, *Chem. Mater.* **14** (2002) 1037-1041
- [4] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 072506
- [5] K. Otschi, H. Ogino *et al.*, *J. low Temp. Physics* **117** (1999) 729-733
- [6] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 191901

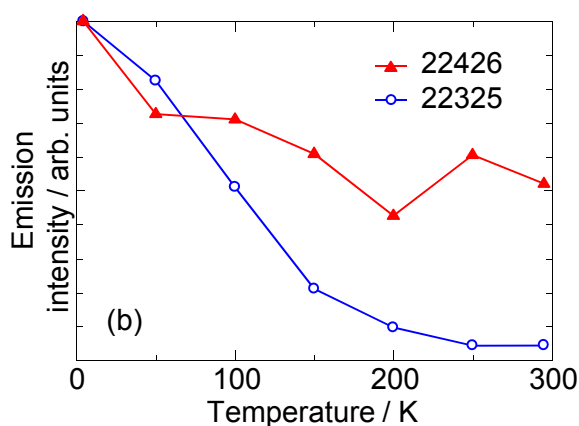


Fig. 4 Temperature dependence of emission intensity for 22426 and 22325 phases