

中間バンド型量子ドット太陽電池に向けた 多重積層半導体量子ドットのキャリアダイナミクス

[研究代表者] 五島敬史郎 (工学部電気学科)

[共同研究者] 津田紀生, 菅谷武芳 (産総研)

研究成果の概要

現在、再生エネルギーの最有力候補としてシリコン材料を用いた太陽電池ではその本質的な特性上、理論変換効率 20%程度が限界である。その最も大きな理由として、全太陽光波長の内 可視～近赤外領域の限られた波長のエネルギーしか電気に変換できない特性を持つためである。中間バンド型量子ドット太陽電池では、トンネル効果や量子サイズ効果などの量子力学に由来する効果を積極的に利用することによって、この電気変換可能な太陽光エネルギーを赤外の波長エネルギーまで拡大する事が出来ると予想されている。理論計算上では 60%以上、最近の報告では 75%に達すると予想する報告例もある。

しかしながら、実際の実験結果報告では変換効率 10%程度であり、理論予想とは大きな隔たりがある。実際に中間バンド型の太陽電池構造を作った場合において、理論計算と同じように中間バンドが形成しているのか有無、バンド構造の歪みの有無。また、量子ドット結晶成長技術の面からは、中間バンド構造を採用したことによる 成長歪み、欠陥の増大、不純物準位など、高効率変換を妨げる本質的な物理現象が詳しく分かっていない。本研究の大目標は、この変換効率を妨げる原因を追究し、新たなバンド構造の提案などを行い変換効率 60%に向けて改善していくことである。

今回我々は、中間層の薄い多重積層を実現する為に歪み補償を用いない方法で多重量子ドットを作成した。この多重積層ドットにおいて、中間層 (バリア層厚) とキャリアダイナミクスを測定することにより結合状態及び中間バンド構造の量子ドット内部の波動関数分布について調査した。

研究分野: 半導体光物性

キーワード: Intermediate-band solar cell, Quantum Dot, multi stacked QDs,

1. 研究開始当初の背景

現在の日本のエネルギー・発電は、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。

変換効率とは太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換することのできる割合であり、太陽電池の性能を示す指標の一つである。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%)となっているが、太陽光エネ

ルギーのおよそ7割が損失となっている。太陽電池に使用する半導体材料には固有のバンドギャップがあり、そのエネルギーを上回る太陽光エネルギーの光は電気に変換することができる(Fig.1)。しかし、バンドギャップを大幅に超える高いエネルギーは余剰エネルギー分だけ熱として損失してしまう熱損失、反対にバンドギャップより小さいエネルギーは吸収されず透過してしまう透過損失が生じ、これが変換効率の限界を決める主要因である。Shockley-Queisser らにより、単接合太陽電池の理論変換効率は約 30%(2)とされた。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、バンドギャップ間に新たにバンドギャップを形成し、吸収波長を増やす中間バンド型などが挙げられる。

中間バンド型について、簡潔に高効率化の仕組みを述べると、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小さい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(Fig.1) 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%以上が期待

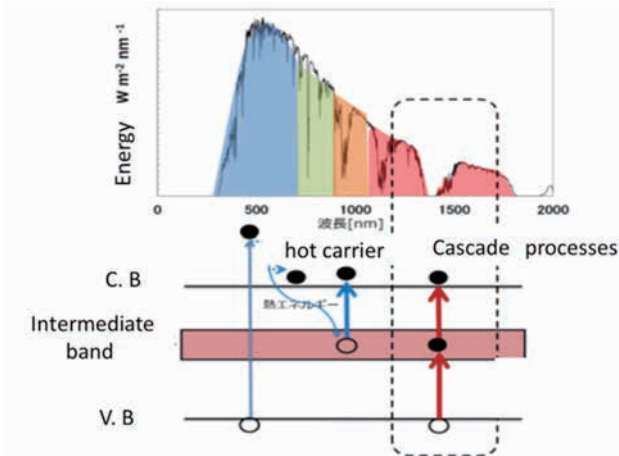


Fig.1 Schematic image of solar spectrum and band structure in intermediate solar cell

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。

2. 研究の目的

しながら InGaAs/GaAs 近接積層量子ドット構造での変換効率は、12.2%であった。バルク GaAs 基板の変換効率は12.4%であったため、中間バンド型構造を適用しても変換効率の向上には繋がっていない結果となった。

本研究の目的は、この原因を明らかにするため、歪み補償を用いない近接接合量子ドットの電子構造や中間バンド構造を詳しく調べることである。この多重積層ドットにおいて、中間層（バリア層厚）とキャリアダイナミクスを測定することにより結合状態及び中間バンド構造の量子ドット内部の波動関数分布について調査した。

3. 研究の方法

(3・1) 評価試料

電子状態の異なる3試料を用意した。サンプル1は、ドット間距離が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

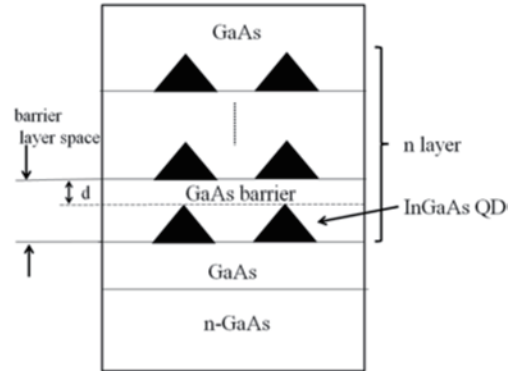


Fig.2. Schematic image of multi stacked QDs

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は電子のみバンド形成($d=7$ nm)していると思われる。サンプル3は電子・正孔ともにバンド形成($d=3.5$ nm)されている、の3つの状態のドット試料を作製した。これは、光学応答での結合状態の変化の比較をするためである。Fig.3は積層量子ドットの構造図、Table. 1は各試料の構造である。積層ドットの間隔を d とする。

(3・2) 実験手法

ホトルミネッセンス(PhotoLuminescence, PL)測定の実験系を Fig.3 に示して説明する。試料の励起を行う励起レーザー(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。励起レーザーはミラーを介して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.4 に示す、励起レーザー、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について, 単一光子を積算して出力される再結合の確率分布の傾きを算出することで寿命を求めた.

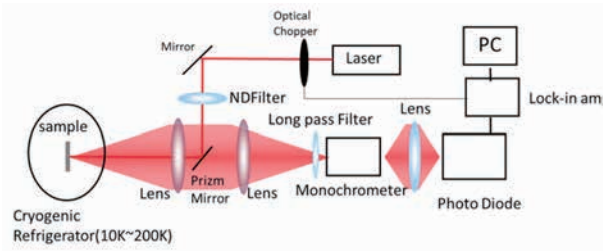


Fig.3 PL experiments

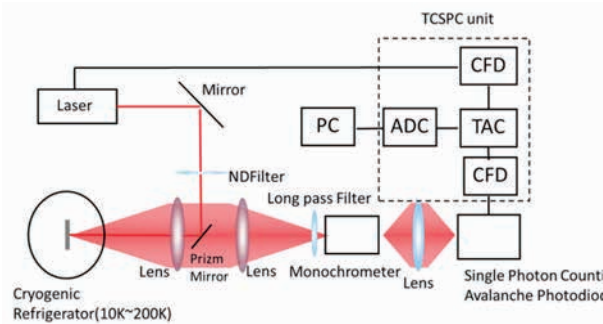


Fig.4 Time Resolve PL experiments

4. 研究成果

Fig. 5 は, バリア厚 20nm, 7nm, 3.5nm の時間分解 PL スペクトルである。この結果からドットに由来する長い発光寿命が観測され, 寿命それぞれ 15ns, 6ns, 14.8ns と見積もられた。バリア厚 7nm 程度よりドット間の結合効果が認められるが, 3.5nm では 2 種類の再結合過程が観測され, 電子—正孔の波動関数の重なりが少なくなり発光寿命が伸びている結果が得られた。

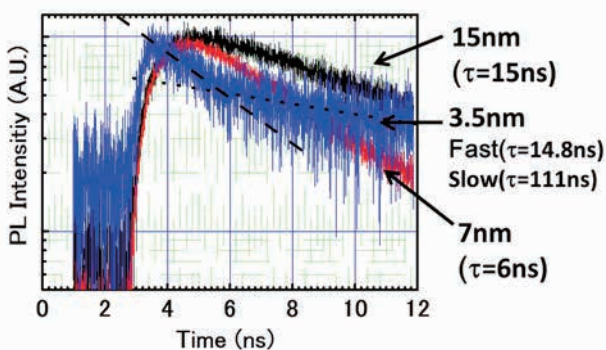


Fig.5. PL lifetime of three samples

次に, 中間バンドのキャリアの遷移について調べた。

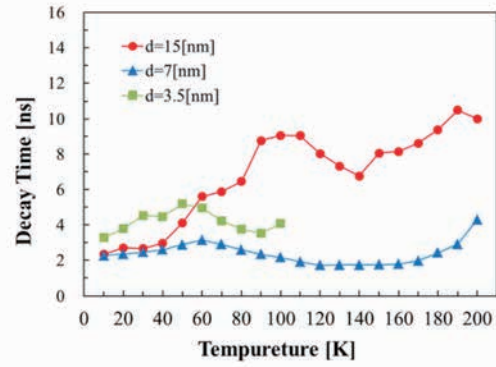


Fig.6 Temperature dependence of Lifetime PL

Fig.6 に, 各試料のキャリア寿命の温度特性の結果を示す. $d=3.5\text{ nm}$ については他サンプルと比べてドットの密度が小さいため, 温度上昇による非発光再結合の増加に伴い発光強度が弱くなる. そのため, 発光強度が観測できる 100 K までの測定結果とした. 各試料の温度依存性について, $d=15\text{ nm}$ は温度増加につれ寿命が増加傾向にある. $d=7\text{ nm}$ は 10~190 K まで寿命がおおよそ一定である. $d=3.5\text{ nm}$ は 10~100 K までの寿命がおおよそ一定である.

$d=15\text{ nm}$ で寿命が増加傾向にある点は, 熱エネルギーによって, QD 内の電子が熱励起されたことによる寿命の増加だと考える. また $d=7\text{ nm}$, 3.5 nm についての寿命の温度特性結果について, 温度に依存せずおおよそ一定であることは, ドットが積層方向で結合し, 閉じ込め次元が減少し, 1 次元閉じ込めの状態の結果を表していると考ええる. この結果は量子細線の寿命の結果⁽¹²⁾とも類似している. これより $d=7\text{ nm}$, 3.5 nm でのキャリアは積層方向で結合したドット内移動を移動していることが推測される.

5. 本研究に関する発表

(1) 五島敬史郎, 犬飼圭裕, 津田紀生, 菅谷武芳, InGaAs 多重積層量子ドットにおけるキャリアの 2 段階励起過程, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20a-235-2, 2018.

(2) K Goshima, N Tsuda, and T Sugaya, "Observation of carrier cascade process via an intermediate band in multi-stacked InGaAs quantum dots", accepted. Journal of Physics conference series, 2019