



# 量子ドット中間バンド型太陽電池における二段階光 励起過程の制御とエネルギー変換特性の向上

朝日, 重雄

---

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2016-03-25

(Date of Publication)

2017-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6636号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006636>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



# 博士論文

(論文題目)

量子ドット中間バンド型太陽電池における  
二段階光励起過程の制御と  
エネルギー変換特性の向上

平成 28 年 1 月

神戸大学大学院工学研究科

(氏名) 朝日重雄

## 概要

量子ドット中間バンド型太陽電池 (Quantum Dot-Intermediate Band Solar Cell: QD-IBSC) は Shockley-Queisser (S-Q) 限界を超える、次世代の超高効率太陽電池の候補の一つである。しかし現状、単接合型太陽電池を超える QD-IBSC は実現できていない。その理由は QD-IBSC の要である二段階光励起による電流生成が微弱で太陽電池の変換効率向上に寄与できていないためである。そして、二段階光励起が微弱である理由の一つに熱活性がある。熱活性とは、中間バンドに励起された電子が、熱を介して中間バンドから抜け出す現象である。中間バンドに励起された電子が熱活性により抜けると、二段階光励起が起こらず、太陽電池の開放電圧は低下してしまう。この熱活性を抑制するため、中間バンドのバリアの高さを高くすることが提案されている。バリアの高さを高くすることで、中間バンドからの励起電子の抜け出しを抑制し、二段階光励起を発生させるというものである。QD-IBSC の代表的な構成である、InAs/GaAs QD-IBSC において、バリアを高くするためには、GaAs に対して格子整合する AlGaAs が挙げられる。しかし、InAs QD を形成するために必要な  $500^{\circ}\text{C}$  以下という低い温度においては、AlGaAs の結晶品質が保てず、実際に作製された太陽電池において、二段階光吸収は観測されていなかった。これは、InAs QD により形成された中間準位内で生成された励起電子が、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の持つ無輻射中心によって捉えられ、再結合することが考えられる。そこで、本研究では InAs QD を GaAs QW で挟み、さらに  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  で覆うという、DWELL 構造を用いることで、中間準位に対するバリアを高くしつつ、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の持つ無輻射中心による、励起電子の再結合を抑制できないかを検討した。このような狙いで新しい中間バンド型太陽電池 DWELL-IBSC を、固体ソース分子線エピタキシ装置を用いて作製し、光学測定、電気的測定を行った。その結果、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の持つ高いバリアにより室温において、今まで課題であった熱活性が大幅に抑制されていることを確認し、さらにこの太陽電池において、明瞭な室温二段階光励起が観測された。さらに、本研究では、DWELL-IBSC において二段階光励起の物理的な特性を明らかにするため、室温二段階光励起の励起光強度依存性を測定した。その結果、励起光強度の増加と共に、二段階光励起による生成電流は増加したが、あるところを境に飽和することが分かった。この飽和現象を解釈するため、レート方程式を用いた二段階光励起による生成電流のシミュレーションを行った。その結果、中間準位が電子で埋まることで、二段階光励起電流の飽和が発生することが明らかとなった。このシミュレーションにおいて、中間準位内の励起電子の再結合寿命が  $1\text{ms}$  と、非常に大きな値である可能性があることが分かった。この  $1\text{ms}$  という、非常に長い値について検証するべく、二段階光励起電流の温度依存性及び、PL の励起光強度依存性を行った。その結果、励起電子は  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の持つ高いバリアによって中間準位からの抜け出しが抑えられている一方、励起正孔側は、比較的低いバリア高さにより中間準位から抜け出すという、電子正孔対の分離が室温において起こっていることが示唆される結果を得た。この電子正孔対の分離によって、励起電子の再結合が抑制され、非常に長い励起電子寿命となった可能性が考えられる。このような理由から DWELL-IBSC では今までにない効率的な室温二段階光励起が発生したことが考えられる。このことは、IBSC の効率を大きく向上する可能性のある、中間準位内の励起電子寿命の長寿命化への一つの大きな手がかりなるものと考えられる。以上のように本研究によって得られた新たな知見は、超高効率次世代太陽電池 QD-IBSC の実現の大きな鍵を握ると考えられる。

# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究背景	1
1.1.1	人類のエネルギー消費の「これまで」と「これから」	1
1.1.2	埋蔵エネルギー発電から自然エネルギー発電への転換の必要性	4
1.1.3	自然エネルギー発電の現状	6
1.2	太陽光発電	10
1.3	太陽電池の発電原理と第三世代太陽電池	14
1.3.1	単接合型太陽電池の発電原理と理論変換効率	14
1.3.2	次世代型高効率太陽電池の必要性	14
1.4	中間バンド型太陽電池の基本概念と中間バンドの実現方法	16
1.5	量子ドット中間バンド型太陽電池と二段階光励起の遷移選択則	17
1.6	熱活性	21
1.7	本研究の目的と本論文の構成	21
	参考文献	24
第 2 章	Dot-in-Well 中間バンド型太陽電池の作製	27
2.1	太陽電池の作製に用いた装置	27
2.1.1	分子線エピタキシー法の原理と特徴	27
2.1.2	本研究で用いた分子線エピタキシー装置	28
2.1.3	真空蒸着装置	29
2.2	Dot-in-Well 中間バンド型太陽電池の作製技術	29
2.2.1	自己形成型量子ドットの成長	29
2.2.2	InAs/GaAs/Al <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> As Dot-in-Well (DWELL) 構造	30
2.3	InAs/GaAs/AlGaAs DWELL 構造のフォトルミネッセンス発光特性の改善	31
2.4	AlGaAs ホスト結晶の AlAs モル分率の決定	33
2.5	本研究で用いた太陽電池の構造及び作製条件	33
2.6	DWELL-IBSC の太陽電池特性	35
	参考文献	37
第 3 章	Dot-in-Well 中間バンド型太陽電池の熱活性の抑制と室温二段階光励起の観測	39
3.1	InAs QD のフォトルミネッセンス (PL) の測定及び温度依存性	39
3.1.1	測定方法	39

3.1.2	測定結果	40
3.2	フォトルミネッセンス励起による Dot-in-Well のバンド構造	41
3.2.1	測定方法	42
3.2.2	測定結果	43
3.3	DWELL-IBSC の外部量子効率測定による熱活性抑制効果の実証	44
3.3.1	測定方法	44
3.3.2	測定結果	45
3.4	DWELL-IBSC の外部電界を変化させたときの外部量子効率	47
3.5	二色光励起 EQE 測定による室温二段階光励起の観測	48
3.5.1	測定方法	48
3.5.2	$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 吸収端より短波長領域の $\Delta\text{EQE}$	48
3.5.3	$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 吸収端より長波長領域の $\Delta\text{EQE}$	50
3.6	まとめ	51
	参考文献	53
<b>第 4 章</b>	<b>室温二段階光励起の励起光強度依存性</b>	<b>54</b>
4.1	二段階光励起電流の測定方法	54
4.2	二段階光励起電流の測定結果	54
4.3	二段階光励起電流の数値計算	57
4.4	シミュレーション結果及びその考察	60
4.4.1	シミュレーションと実験との比較	60
4.4.2	シミュレーションから得られる二段階光励起の物理的側面	63
4.5	まとめ	65
	参考文献	66
<b>第 5 章</b>	<b>励起光強度依存性のシミュレーションから得られた値に対する考察</b>	<b>67</b>
5.1	はじめに	67
5.2	長い熱活性の時定数	67
5.3	長い励起電子の寿命	69
5.3.1	励起電子寿命の値の確度	69
5.3.2	二段階光励起電流の温度依存性	70
5.3.3	PL 励起光強度依存性の温度依存性	71
5.4	時間分解 PL 測定による再結合寿命の長寿命化の確認	75
5.4.1	時間分解 PL の測定系	75
5.4.2	測定結果	75
5.5	まとめ	76
	参考文献	78
<b>第 6 章</b>	<b>室温二段階光励起によるエネルギー変換効率向上の試算</b>	<b>80</b>
6.1	二段階光励起による電圧発生	80

6.1.1	測定方法 . . . . .	80
6.1.2	結果 . . . . .	80
6.2	集光倍率を増加させたときの二段階光励起による最大増加電力の見積り . . . . .	83
6.3	AM1.5G における集光倍率を増加させたときの最大変換効率の試算 . . . . .	88
6.4	まとめ . . . . .	89
第 7 章	総括	91

# 第 1 章

## 序論

本章では、現在人類が直面している 2 つの大きな問題、地球環境問題及びエネルギー問題について触れ、再生可能エネルギーのさらなる発展の必要性について述べる。次に、再生可能エネルギーの一つである太陽電池、そして本研究の主題である次世代超高効率太陽電池、量子ドット中間バンド型太陽電池 (QD-IBSC) の原理及び現状を述べ、次に QD-IBSC の実現に向けた現状の課題のひとつ、熱活性について説明する。そして、最後に熱活性の克服に向けたアイデアを説明し、本研究の目的を述べる。

### 1.1 研究背景

#### 1.1.1 人類のエネルギー消費の「これまで」と「これから」

全ての地球上の生命体は外部から何らかのエネルギーを摂取し、生命を維持している。人類の場合、自らの生命を維持するために必要なエネルギーは 1 日当たり 2000kcal (2.3kWh) である [1, 2]。文明が発生する以前の古代人はこのエネルギー消費で生活していたと考えられる。このような生命維持に必要な最低限のエネルギーを消費していた状況は、文明の出現、産業革命の発生、現代社会の発展などにより、一変した。図 1.1.1 に古代から現代にかけての人類 1 人当たり、1 日当たりのエネルギー消費量を示す。現代人は、生命維持に必要なエネルギーのほかに、居住、農産業、輸送にエネルギーを消費し、1 日当たりのエネルギー消費量は 23 万 kcal (270kWh) にも上る。つまり、現代人は便利で安全、快適な生活の代償に、生命維持に必要な最低限のエネルギーの 200 倍もの量を毎日消費しているのである。

次に、この現代の膨大なエネルギー消費量に関して、近年の推移及び、今後の予測に焦点を当てて述べる。近年の 1 次エネルギー (石炭、石油など、自然にある形態で得られるエネルギー) 毎の、世界のエネルギー消費推移を図 1.1.2 に示す。このように、ごく近年で見ても、エネルギー消費量は増加の一途をたどっており、2013 年では 40 年前の 2.5 倍以上に上っている。これは、経済成長の著しい中国やアジアに拠るところが大きいとされる [5]。一方、国内に限るとこのような流れはどのようになっているのか。図 1.1.3 に日本国内のエネルギー消費推移を示す。日本国内のエネルギー消費は 2000 年までは伸びていたが、その後、頭打ちとなり、2011 年の東日本大震災と、それによるエネルギー意識の高まりからエネルギー消費が僅かに減少した。過去の経緯及び周囲の状況を考えると、日本国内のエネルギー消費は、現状を維持するものと考えられる。図 1.1.4 に、世界の 1 次エネルギー

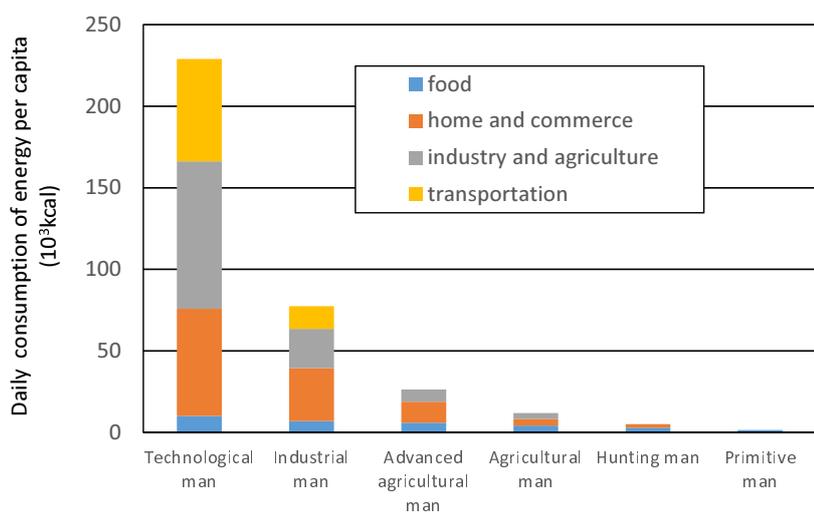
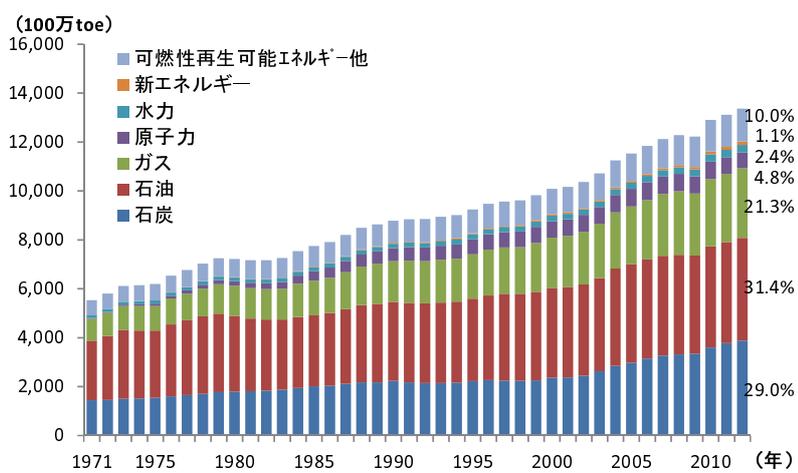
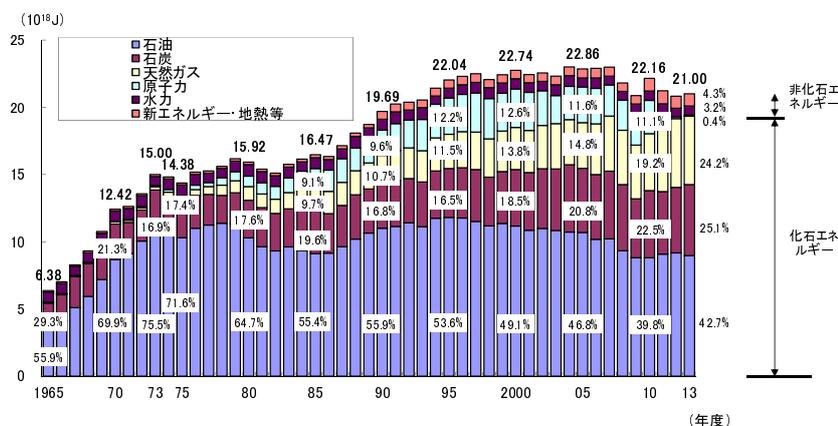


図 1.1.1 人類のエネルギー消費量 [3, 4]



(注) 「可燃性再生可能エネルギー他」は、主にバイオマス燃料。

図 1.1.2 世界の1次エネルギー消費推移 [5]



(注1)「総合エネルギー統計」では、1990年度以降、数値について算出方法が変更されている。  
(注2)「新エネルギー・地熱等」とは、太陽光、風力、バイオマス、地熱などのこと(以下同様)。

図 1.1.3 日本国内の1次エネルギーの消費推移 [5]

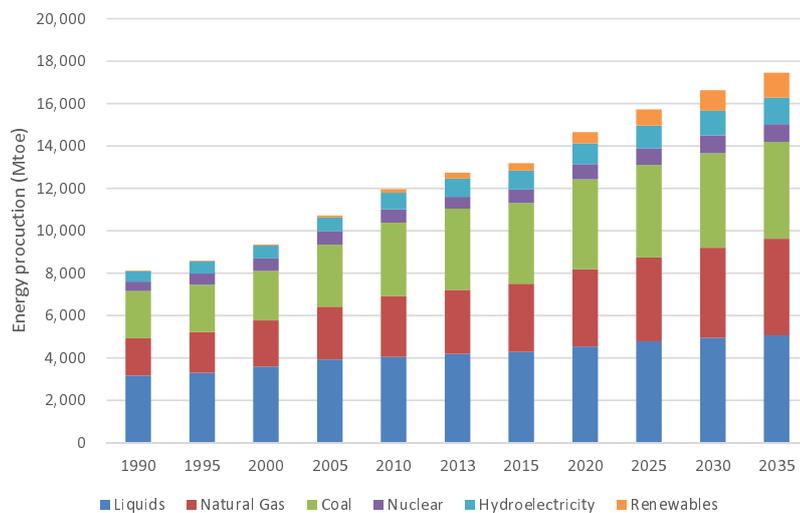


図 1.1.4 世界の1次エネルギーの消費推移予測 [6]

の2035年までの消費推移予測を示す。増加の一途を辿った世界のエネルギー消費は、このまま増加し続けるというのが今のところの予測である。このように、膨大なエネルギー消費の動向が今後、減少に転じるとは考えられない。一方、これらの膨大なエネルギーはどこから手に入れているのか。図1.1.2を再度見てみると、供給源の約9割を占めているのが、石油、石炭、ガスといった、埋蔵エネルギーと呼ばれるエネルギー源である。水力を含む再生可能エネルギーは、徐々に増加しているものの、約10%と、世界のエネルギー需要を賅っているとは言えない。以上のように、世界は現在、埋蔵エネルギーに頼りきっている状況といえる。

### 1.1.2 埋蔵エネルギー発電から自然エネルギー発電への転換の必要性

前節では世界のエネルギー消費は急激に増加し、今後も増加を続けること、その主な供給元は埋蔵エネルギーであることを述べた。このような状況は、何が問題なのか。

以下、この埋蔵エネルギー消費量増加によって指摘されている問題を挙げる。

#### ・埋蔵エネルギーの枯渇

世界のエネルギー消費量は上がり続け、それに伴い埋蔵エネルギーの産出量は増え続けているが、地球に埋まっている石油、天然ガス、石炭を全て使い尽くしてしまうことはないのかという指摘が古くからある。この埋蔵エネルギーの可採埋蔵量については石油が主要エネルギーになった時代から議論があり、新たな採掘源の発見、技術革新による採掘コストの低下、及び近年の消費エネルギー量の増加、販売価格の変動により変わるため、断定された値は無い。ここでは、埋蔵エネルギーの代表である石油に関して簡単に紹介する。

一般的に、埋蔵エネルギーの産出量はハバートモデルと呼ばれる曲線を描くといわれている [7]。ハバートモデルとは、ある油井の産出量は時間の経過と共に急激に増加し、あるピークをとった後、減少に転じる様子を記述したモデルである。そのモデルにおいて、産出量が最も多くなる時期を石油ピーク (peak oil) と呼ばれる。このモデルはもともと、単一の油田に対して適用したモデルだったが、統計的な観点から全世界の産油量にも適用できると考えられており、その石油ピークはいつなのかという議論が多くの論文や機関でなされている。この石油ピークは非常に大きな幅を持っており、現時点でピークを迎えているといった主張や 2040 年代より前には来ないという主張がある [8]。いずれにせよ、埋蔵エネルギーである以上、現状の消費を継続すれば石油ピークを間違えなく迎える。

#### ・地球環境の変化

現在は埋蔵エネルギー枯渇の問題よりも、この点の方が喫緊の問題という認識が世界的に進んでいる。これは、埋蔵エネルギーの消費によって生み出される二酸化炭素が、気温の上昇などの地球環境変化を与えているという指摘である。図 1.1.5 に約百年前からの世界の年平均気温の推移を示す。このように、世界の平均気温は長期的に上昇を続けていることが分かる。また、近年見られる異常気象発生回数の増加と地球大気の変化との相関性は確実にあるというのが先進主要国政府の正式見解である [9, 10]。そしてこの傾向は現在のような埋蔵エネルギーを消費し続け、大気中の二酸化炭素を増加し続けている限り、環境変化は人類にとって住みづらい方向に変化していく。ここで、少々粗っぽいですが、赤外線領域内に放出される全エネルギーが大気に吸収されとした場合の予測気温の計算結果がある [1]。それによると、太陽光から地球に到達する赤外線の全量を大気が吸収したとすると、大気の温度は 54°C となる。この温度では、人類を含めた多くの陸上生物・海中生物は死滅する。重要な点は、一度大気に放出された二酸化炭素を回収することは非常に困難である点である。仮に今すぐ、全世界が一斉に車や発電所、工場などから出る二酸化炭素の大気排出を停止しても、現在の異常気象が無くなることはない。100 年前の大気に戻すためには、膨大な費用を掛けて大気に放出した二酸化炭素を地中・水中に埋めるか、数千年、数万年かけて再度、石油という形で地中に戻るのを待つしかない。

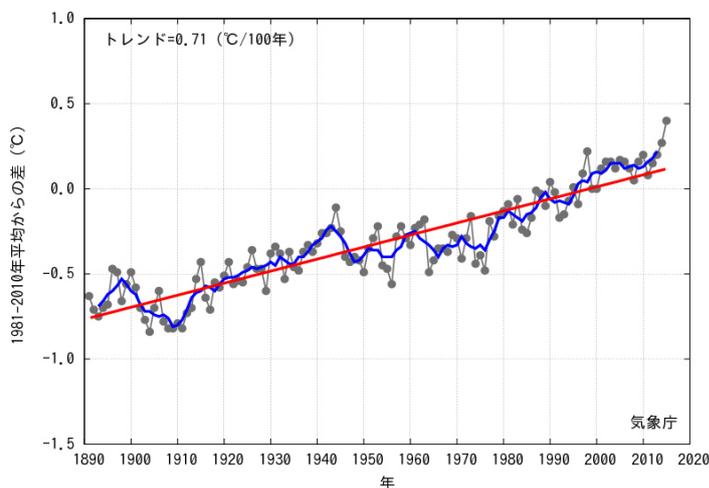


図 1.1.5 世界の平均気温の推移 [11]

#### ・エネルギー安全保障

この点は、日本のような1次エネルギー源に乏しい国特有の問題である。図 1.1.6 に日本におけるエネルギー自給率、すなわちどれだけの割合のエネルギーを自らの国に存在するエネルギー源で賄っているかという値の推移を示す。1960年代までは60%あったエネルギー自給率は、経済発展によるエネルギー消費の急増に伴い急激に低下し、1970年には15%程度まで落ち込んだ。その後、エネルギー供給源を、石炭火力発電主流という状況から、水力発電及び、原子力発電を加えることにより、徐々に増加していたが、2011年の東日本大震災で6%まで落ち込んだ。これは、原子力の原料となるウランとプルトニウムは原料は100%輸入であるが、使用済み燃料を再処理することで、繰り返し燃料として用いることができるため、「準国産エネルギー」として自給率に算定されていた。それが、東日本大震災により国内の原子力発電所が停止し、石油、天然ガスの輸入が急増したため、自給率が急激に低下した。

極端に低いエネルギー自給率は、供給元や供給路の状況変化の影響を受けやすく好ましい状況ではない。仮に世界のどこかで戦争、紛争が始まり、エネルギーの調達が困難になった場合、日本は電力の供給不足により経済は停止する。日本政府は、このリスク低減のため、多方面から輸入する方針を採っているが、最も良い解決策はエネルギー自給率の向上である。

以上述べたように、埋蔵エネルギーを消費している現在の傾向は、決して好ましい状況ではない。可能な限り早く、自然エネルギーを主要なエネルギー源にするよう、転換を図ることが、人類及び地球上の生命の維持に必須である。

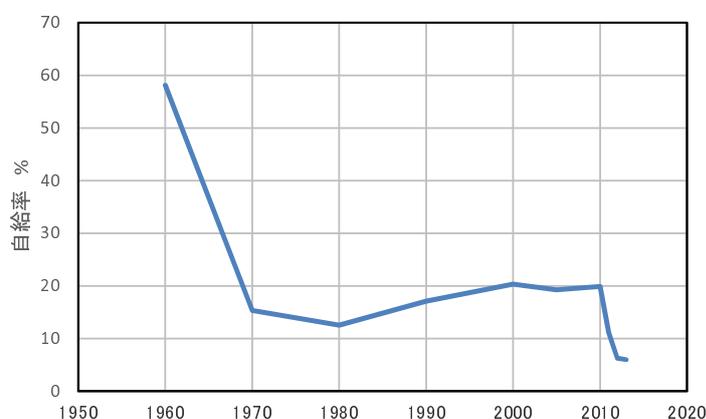


図 1.1.6 日本のエネルギー自給率推移 [5]

### 1.1.3 自然エネルギー発電の現状

本節では、自然エネルギーの現状を述べ、埋蔵エネルギーから自然エネルギーへの転換するための現在の課題について述べる。

世界及び日本の自然エネルギーの発電量の推移をそれぞれ図 1.1.7、図に 1.1.8 に示す。自然エネルギーの中で最も発電量が大きいの世界、日本共に水力発電である。水力は古くから主要な電力源として利用されており、ダムを用いた大型水力発電が大きな割合を占める。大型水力発電の他の自然エネルギーと比べた最も大きなメリットは、貯水による給電の時間調整が可能な点である。ノルウェーなど、水力発電に適した気候、地形を持つ国では国内の発電のうち 90% 以上が水力発電を占めている場合もある。また、発展途上国においてもコンゴ民主共和国やエチオピアは 99% を水力で賄っており、水力発電は最も重要な自然エネルギー源である [12]。日本の全発電量に対する大型水力発電の占める割合は 8% 前後を維持してきた [13]。世界で見ると、全世界の現時点の発電量に匹敵する未開発水力地点があるとされており、今後も水力発電は伸びていくと考えられる [12]。しかし、日本に限ってみると水力の発電量はほぼ横ばいで、今後の伸びは期待できない。これは、大型の水力発電所が設置できるような場所には既に設置されており、新たな用地を見つけることが困難なためである。ただし、小さな河川、農業水路を利用したマイクロ水力発電は今後伸びていく余地がある [14]。総合的に見て、今後も水力発電所は主要な自然エネルギー源であり続けると考えられる。

次に、水力を除く自然エネルギーについて見ていく。自然エネルギーのうち、水力発電を除いたグラフを世界で見たものを図 1.1.9、日本のみで見たものを図 1.1.10 に示す。この 2 つの図をみると、1980 年から 1990 年にかけて地熱・バイオマスを含むその他が急速に伸びている。この中で多く

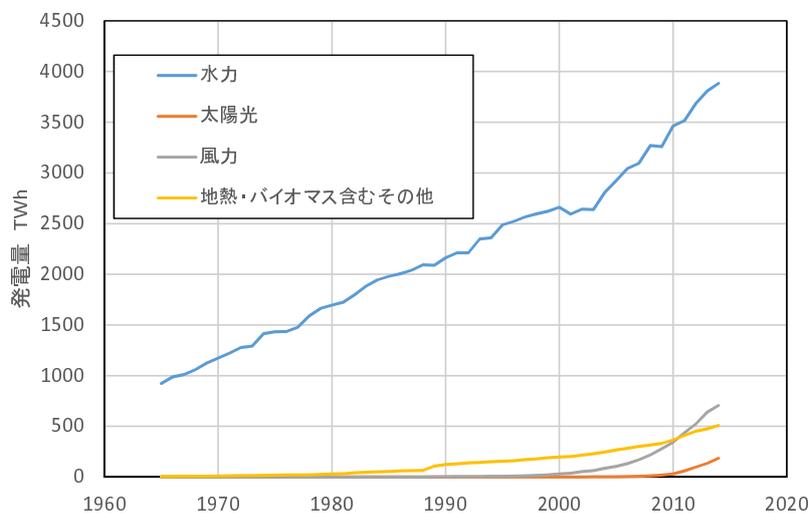


図 1.1.7 世界の自然エネルギーの発電量の推移 [15]

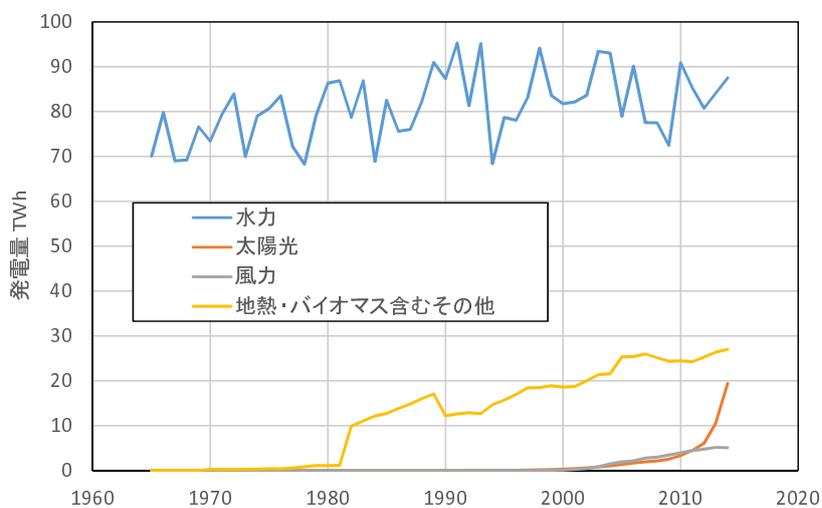


図 1.1.8 日本の自然エネルギーの発電推移 [15]

を占めるのが地熱発電である。地熱発電は 1970 年前後から商用発電が始まり、そこから 2000 年頃徐々に増えてきた。しかし、日本では 2000 年以降は横ばいの状態である [14]。その最も大きな理由は、地熱発電が可能な火山地帯は国立公園や国定公園に含まれており、そこでの発電所の建設が認められていない点である。また、発電を開始すると変動の少ない発電源になるが、発電開始まで 10 年以上の期間が必要なことも新たな発電所の建設を妨げている一つの要因である [14]。

最後に本研究の主題である、太陽光発電の推移について述べる。太陽光発電は、2000 年以前は殆ど発電量が無かったが、2000 年頃から急速に伸びてきている。それまで、ほとんど導入されていな

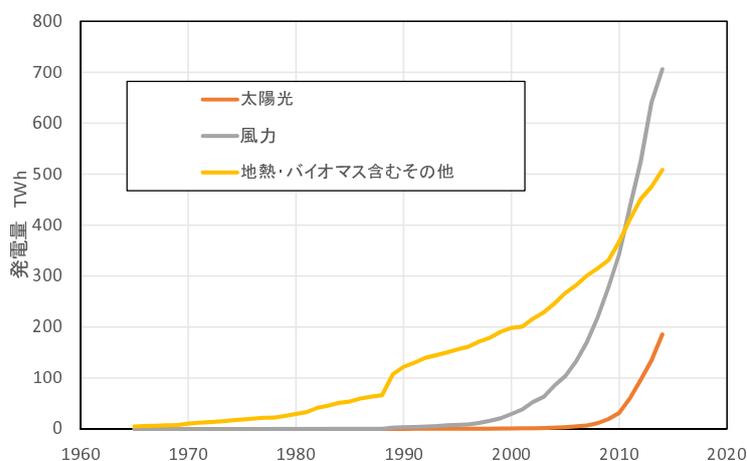


図 1.1.9 世界の自然エネルギーの発電推移 (水力除く) [15]

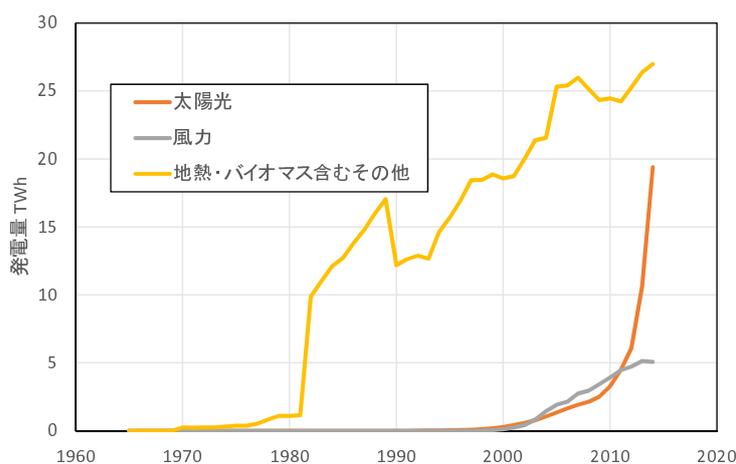


図 1.1.10 日本の自然エネルギーの発電推移 (水力除く) [15]

かった最大の理由はコストであり、比較的高いとされる自然エネルギーの中でもコストが高かった。しかし、技術革新及び生産量の増加にともなう単価減少効果により、コストが年々下がってきている。特に日本では 2010 年からの伸びが著しい。これは、2012 年から開始した固定価格買取制度 (FIT) による急激な導入量増加が要因として挙げられる [5]。

図 1.1.11 に日本の自然エネルギーの発電量の予測推移を示す。2010 年頃から急速に伸びた太陽光発電は、その後、水力発電を越え、自然エネルギーの中で最も大きな割合を占めるという予測となっている。

このように、今後大きく伸びると予測されている太陽光発電の、他の自然エネルギー源と比べたときのメリットを以下に述べる。

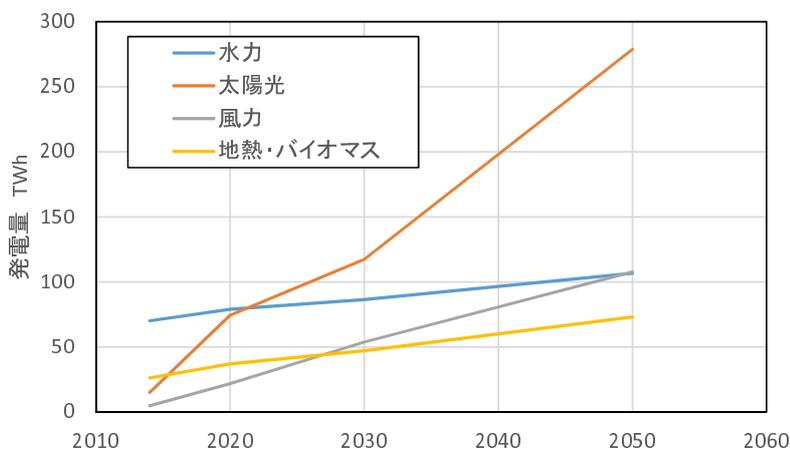


図 1.1.11 日本の自然エネルギー発電量の予測推移 [16]

- 駆動する部分がないため故障率が小さく、保守費用が比較的少ない。
- 小規模発電でも効率の低下が少なく、コストが増大しない。
- 施工開始から稼動までの期間が短い（3ヶ月～1年）[17]。
- 設置場所を選ばずに発電が可能。

以上のように、他の自然エネルギーに無いメリットが数多く存在するが、逆に他と比較したときのデメリットは以下となる。

- 1日の発電量の変動が大きく、夜間はまったく発電できない。
- 曇り、雨などの天候に左右されやすい、さらに降雪があると殆ど発電できなくなる。
- 発電コストが他の発電方式と比べ大きい。
- 大規模発電設備においてコスト低減メリットが少ない。

以上のメリット・デメリットから、日照時間が長く、雪が降らない緯度の低い地域に適している発電方式といえる。以上のように太陽光発電は、次世代のエネルギー需要に対応し、さらには既存の埋蔵エネルギーに置き換えるべきエネルギー源である。次節は太陽電池の現状について、詳細に述べる。

## 1.2 太陽光発電

風力、水力、バイオマス、そして、石油、石炭、天然ガスでさえも元をたどると、太陽光がエネルギー源であると考えることができる。太陽光発電はその大元を直接、電気的エネルギーに変換する方式と捉えることもでき、その意味では、他のエネルギー形態を介していない分、最も効率の良い発電方式といえる。太陽光発電の最も大きな課題は他の自然エネルギーと比べても高い、発電コストである。図 1.2.1 に経済産業省 資源エネルギー庁の発電コスト検証ワーキンググループが 2015 年にまとめた、各種発電の 2014 年時点の発電コストを比較したグラフを示す。太陽光発電は近年、急激にコストが下がっているが、それでも、メガソーラーは 24.2 円/kWh、住宅用では 29.4 円/kWh と、原子力、石炭火力 LNG 火力には遠く及ばず、風力、地熱、小水力といった、他の自然エネルギーと比較しても、発電コストが高い。そして、太陽光の発電コストの大部分を占めるのが、資本費、すなわち導入時にかかるコストであることが分かる。一方、この発電コストは今後どのように変化していくと予測されているのか。図 1.2.2 に同ワーキンググループがまとめた、2030 年時点での予測発電コストを示す。このように、太陽光発電は 2030 年になると他の発電方式と比較して、発電コストが大幅に下がる予測となっている。住宅向け太陽光発電に至っては、2014 年時点から半減するとなっている。このように 2030 年になると風力、地熱、小水力よりも低コストになり、一般水力に次ぐコスト競争力を持つという予測が出されている。このことから、図 1.1.11 にある太陽光発電の大幅な発電量増加は、ここに示した大幅なコスト低減があることを前提に予測されていることが分かる。もし、今後の大幅なコスト低減が予測どおりに進まなかった場合、発電量が上記予測通りに増加しないことになる。すなわち、ここに示すコスト予測は達成すべき非常に重要な課題であることが分かる。

ここで、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の示す PV challenge を図 1.2.4 に示す。PV challenge ではさらに挑戦的な目標を掲げており、2030 年時点で 7 円/kWh という、世の中で最も安い発電方式にすると示されている。もし、このような発電コストが実現されれば、世界中の国々のエネルギー戦略が変わるほどのインパクトがある。このような太陽電池の実現に向けた研究開発が必要である。

次にこの発電コストを達成するために、どの部分のコストを下げていく必要があるのかを見ていく。前述したように、太陽光発電の発電コストの大部分は導入時のコストである。太陽光発電の導入コストの内訳を図 1.2.3 示す。この図を見ると、太陽光発電の導入コストの 4 割は太陽電池モジュールで占めていることが分かる。近年、モジュールコストは大幅に下がりつつあるが、それでもなお、導入コストの 4 割を占めており、導入コスト低減のためには、モジュールコストの低減は避けて通れない課題であることが分かる。なお、図 1.2.2 に示した太陽光発電の発電コストを達成するには、モジュールコストのみの低減だけではなく、他のコストの低減も必要であることを付記しておく。

次に、さらに掘り下げて、モジュールコストの低減のためにはどうしたら良いか。この解決策は非常に単純で (1) 単位当たりのモジュール製造コストを下げる (2) 単位面積当たりの発電量（変換効率）を増やすの 2 つしかない。ここで 2001 年に示された、太陽電池を世代に分けた、発電量当たりのコストと変換効率及び面積当たりのコストの関係を示した論文がある [20]。その論文で示されてい

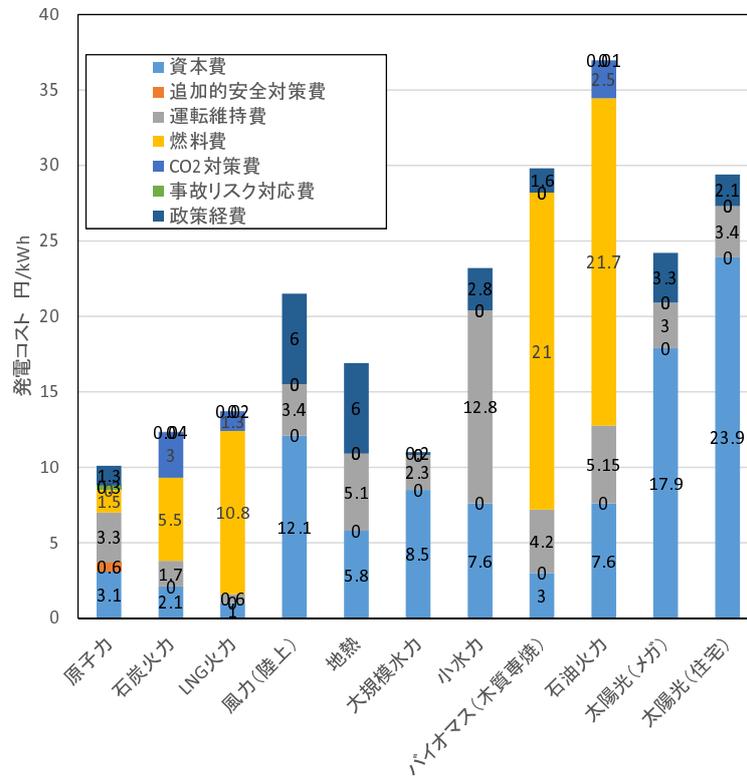


図 1.2.1 各種発電の 2014 年モデルでのコスト比較 [18]

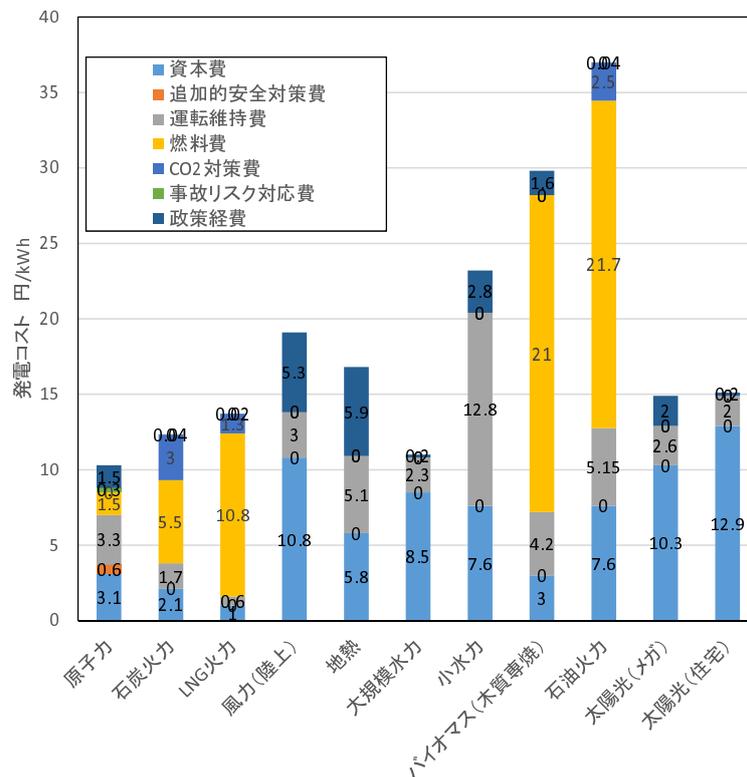


図 1.2.2 各種発電の 2030 年モデルでのコスト比較 [18]

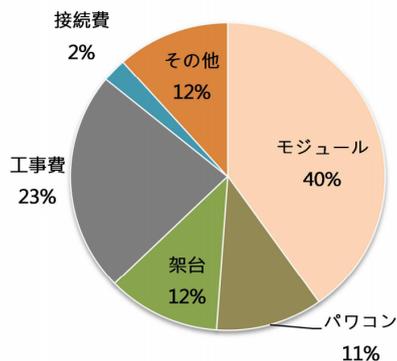


図 1.2.3 太陽光発電の導入コスト内訳（規模によらない単純平均）[17]

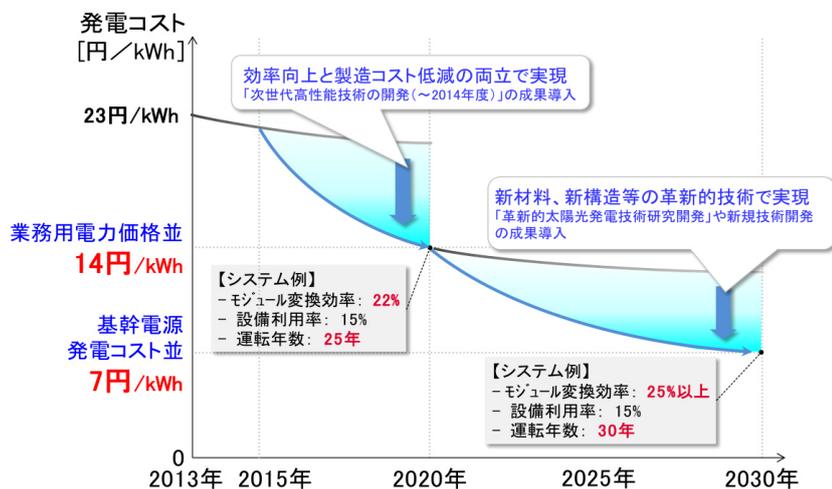


図 1.2.4 非住宅用システムの発電コスト目標と低減シナリオ [19]

る関係を図 1.2.5 に示す。I、II、III で示されているのは、太陽電池の世代を表している。I で示されている第一世代太陽電池とは結晶シリコン太陽電池を示している。結晶シリコン太陽電池は現在主流の太陽電池であり、面積当たりのコストは高いが、変換効率が 20% を超える。この分野で最も効率が高いのは、ニューサウスウェールズ大学の 23% である [21, 22]。第一世代太陽電池の電力量当たりのコストは \$1/W 程度とされる。II で示されている第二世代太陽電池は、変換効率は第一世代太陽電池ほど望めないが、面積当たりのコストが安い太陽電池である。具体的には、薄膜シリコン、CIGS、CdTe、有機太陽電池などが挙げられる。この分野の発展は近年著しく、第二世代太陽電池の変換効率は第一世代太陽電池に迫ってきている。第二世代太陽電池の現時点における変換効率の最高値は、セル変換効率で 23.3% [23]、モジュール変換効率で 17.5% [24, 22] で、どちらも CIGS 太陽電池の値となっている。以上のように第二世代太陽電池の変換効率は第一世代太陽電池に着実に近づいてきているといえる。第二世代太陽電池は図 1.2.5 によると、\$0.5/W 程度の電力量当たりのコストとなる。

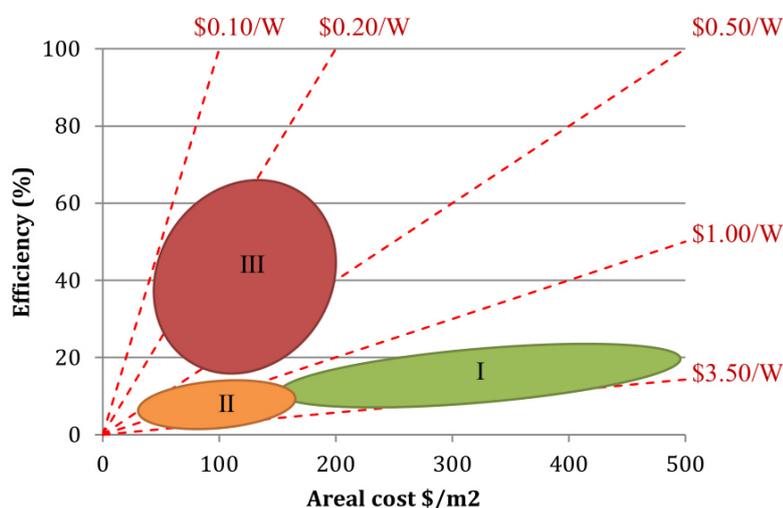


図 1.2.5 太陽電池コストと効率の関係 [20]

最後に示すのが第三世代太陽電池である。第三世代太陽電池は面積当たりのコストを抑えつつ、変換効率を 50% 以上に向上させた太陽電池で、具体的には多接合型、多重励起子生成 (Multi-Exciton Generation: MEG) 型、ホットキャリア型、そして本研究の主題である中間バンド型が存在する。現時点の最高効率はセル変換効率で Soitec、CEA、Fraunhofer ISE の 4 接合型太陽電池、508 倍集光の 46% [25]、モジュール変換効率では Fraunhofer ISE の 4 接合型太陽電池、333 倍集光の 38.9% [22] となっている。第三世代太陽電池の電力量当たりのコストは図 1.2.5 によると  $\$0.2/W$  と、第一世代太陽電池の  $1/5$  となり、太陽電池モジュールコストは大幅に低減できると考えられる。

ここで、変換効率を上げることによる、モジュールコスト以外への効果を述べる。先ほど、太陽光発電の導入コストを目標値まで低減するためには、モジュールコスト以外のコストも下げることが必要であると述べた。太陽電池モジュールの変換効率が向上すると、面積当たりの発電量が増加するため、単位発電量当たりの工事費用、架台費用の低減にもつながるといって、一石二鳥の効果が見込まれる。

以上のように、太陽光発電の目標発電コスト達成には第三世代太陽電池を使用することが必須である。次節では、太陽電池の発電原理を述べた後、この第三世代太陽電池について詳細に述べていく。

## 1.3 太陽電池の発電原理と第三世代太陽電池

### 1.3.1 単接合型太陽電池の発電原理と理論変換効率

前節では、太陽光発電の発電コストの低減のためには、変換効率の向上が必要であることを述べた。本節では、まず太陽電池の発電原理とその発電原理から求めた理論変換効率を図 1.3.2 を用いて述べる。なお、ここでは無機半導体の単接合型太陽電池をベースに原理を説明するが、有機半導体を用いた太陽電池、色素増感型、ペロブスカイト型太陽電池も基本原理は同様である。太陽電池は  $p-n$  もしくは  $p-i-n$  構造になっており、半導体中に太陽光が入射すると、電子正孔対が発生する。発生した電子正孔対は、 $p-n$  構造の持つ内部電界によって、電子正孔対が分離し、電子は  $n$  層、正孔は  $p$  層へ移動する。この電子と正孔がそれぞれ接続されている電極まで輸送され、電流が発生する。さらに、外部回路に負荷があると、 $p$  層、 $n$  層間に電圧が発生し、この発生した電流及び電圧により電力（エネルギー）が取り出される。

次に、太陽電池の持つ避けられない損失について、図 1.3.1 を用いて説明する。太陽光は 300nm から 2000nm を超える非常に広帯域なスペクトルを持っている。その広範なスペクトルの中で、半導体のバンドギャップエネルギー ( $E_g$ ) よりも大きなエネルギーの光子は半導体で吸収され、電子正孔対を生成するが、1ps 以下というかなり短い時間でフォノンを放出し、バンド端下端まで緩和する [26]。この緩和過程による損失を熱損失と呼んでいる。この熱損失は  $E_g$  が大きな半導体の方が少なくなる。一方、 $E_g$  に満たない、小さなエネルギーの光子は半導体中で吸収されずに透過してしまう。この吸収できないエネルギー分を透過損失と呼んでいる。この透過損失は  $E_g$  が小さいほど少なくなる。そのほか、カルノー損失、ボルツマン損失、輻射再結合損失が太陽電池の避けられない損失としてある [27]。これらの損失を考慮した詳細平衡理論における単接合型太陽電池の変換効率と  $E_g$  の関係を図 1.3.2 に示す。このように  $E_g$  が 1.34eV 付近で変換効率が最大値となり、その値は 32% である。この理論変換効率を Shockley-Queisser (S-Q) 限界と呼ぶ [28]。

このように、単接合型太陽電池では非集光の場合、最大でも 30% 程度の変換効率となることが分かる。

### 1.3.2 次世代型高効率太陽電池の必要性

前節で述べた、S-Q 限界を超える太陽電池が第三世代太陽電池である。第三世代太陽電池は現在、以下のものが平行して検討・開発が進められている。

- 多接合型
- 多重励起子生成型
- ホットキャリア型
- 中間バンド型

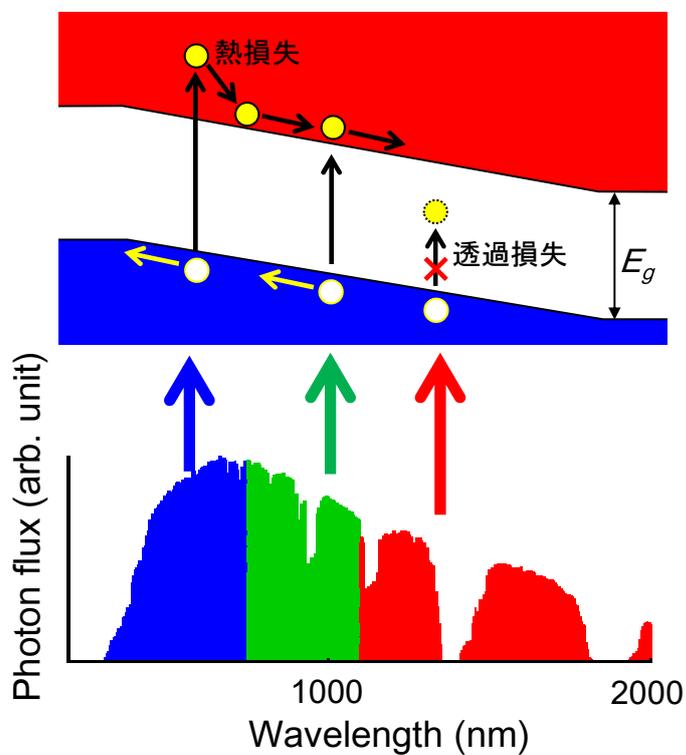


図 1.3.1 太陽電池の発電原理と熱損失・透過損失

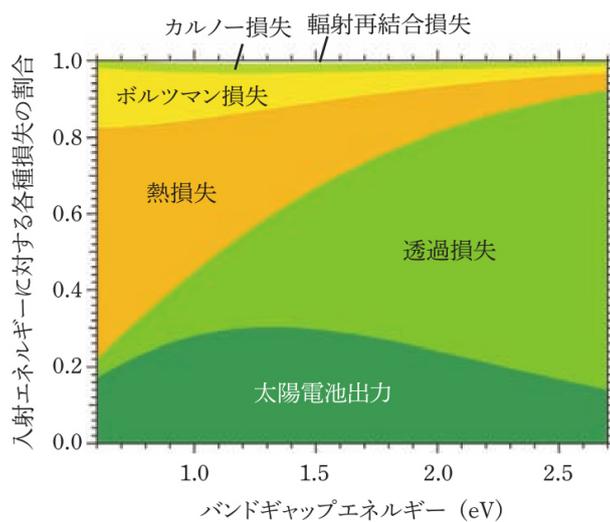


図 1.3.2 詳細平衡理論に基づいて算出された S-Q 限界曲線 [29]

多接合型太陽電池は高いバンドギャップの材料から低いバンドギャップの材料を積層することで単接合型太陽電池で発生していた熱損失及び透過損失を減少する太陽電池である。多接合型が最も古くから検討されており、前述したように多接合型太陽電池では前述の S-Q 限界を超える太陽電池が既に実現している。多接合型の最も大きな問題は、接合セル間の電流整合の問題である [30]。すなわち、接合セルの各生成電流が異なると、最も生成電流の小さなセルが律速となり、性能が出ない。接合セルの各生成電流は、対応する波長領域のフォトン数に依存するが、そのバランスがセルの設計値から大きく外れる場合、設計性能を下回る。太陽光のスペクトルは、地域や時間帯で異なるため、目標性能が出ない。その点、中間バンド型太陽電池は、太陽光のスペクトルに対しロバスト性をもち、太陽光のスペクトルが変化した際の性能の低下が少ないとされる [31]。多重励起子生成型太陽電池はバンドギャップより 2 倍以上エネルギーの大きいフォトンが入射した際、複数の電子正孔対を発生させる現象、衝突電離を利用した太陽電池である。次節では中間バンド型太陽電池の詳細について述べていく。

## 1.4 中間バンド型太陽電池の基本概念と中間バンドの実現方法

本節では中間バンド型太陽電池の基本的な概念を述べる。中間バンド型太陽電池 (IBSC) は 1997 年に A. Luque らによって提案された太陽電池である [32]。中間バンド型太陽電池の概念図を図 1.4.1 に示す。IBSC は、単接合型太陽電池の持つ禁制帯中に、中間バンド (IB) と呼ばれる新たなバンドを設ける。本来、電子及び正孔は禁制帯中に存在することは出来ないが、この中間バンド内には存在することができる。このとき、価電子帯に存在している、励起されていない電子は、単接合型太陽電池と同様の伝導帯への励起のほかに、中間バンドへの励起が可能となる。この中間バンドへの励起には、単接合型太陽電池では透過していた低エネルギーのフォトンによって励起されることが可能となる。さらに、中間バンドに励起された電子は、低エネルギーのフォトンで再励起される。この 2 回にわたり励起することで伝導帯中に電子を励起する現象を、二段階光励起と呼ぶ。この二段階光励起により、電圧を損なわずに、電流を増加させることができる。S-Q 限界の計算で用いた詳細平衡理論を用いて、この IBSC の理論変換効率を算出すると、非集光の場合約 48%、集光時は最大 68% (AM 1.5G 照射時) になる [33]。

IBSC 内に IB を形成する方法は、いくつか提案されており、以下のものが挙げられる。

- GaNAs、ZnTeO といった高格子不整合材料の伝導帯が分裂する現象を利用するもの。
- 単接合型太陽電池の  $i$  層内に量子ドット (QD) 又は量子井戸 (QW) を埋め込み、離散化された準位またはバンドを利用するもの。
- 単接合型太陽電池に遷移金属を高濃度ドーピングして IB を形成するもの。

本研究では QD を利用した IBSC、量子ドット中間バンド型太陽電池 (QD-IBSC) に焦点をあてて研究を行った。しかし、本研究の主題である、バリアを高くすることによる熱活性の抑制効果は QD-IBSC に限らず、全ての IBSC の方式に共通して言える知見であると考えられる。次節において、QD-IBSC の特徴と現時点の研究状況を述べる。

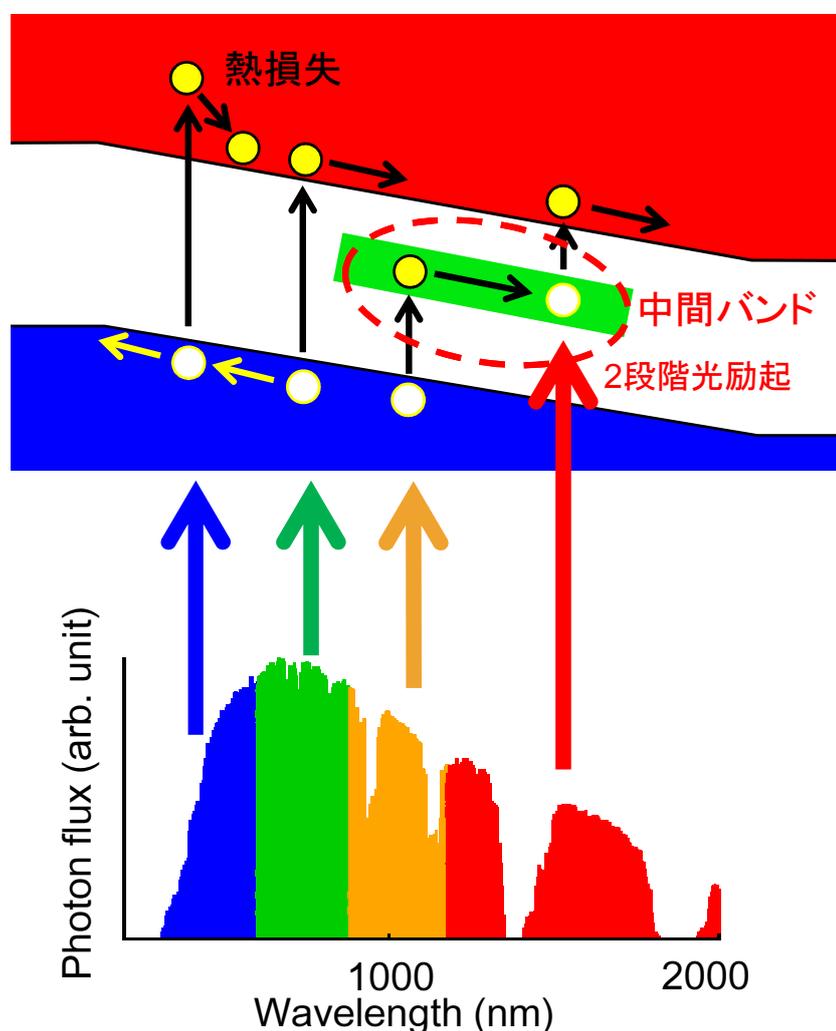


図 1.4.1 中間バンド型太陽電池の概念図 [32]

## 1.5 量子ドット中間バンド型太陽電池と二段階光励起の遷移選択則

本節では IBSC における IB の形成に QD を用いる理由を状態密度及び、光学遷移選択則という、理論的な側面から述べる。なお、本節は文献 [3, 34] を参考に、理解を助けるため、著者が一部追記、変更した数式展開を記述した。

まず、量子ドットや量子井戸による離散化された準位について説明する。一般的にバルク結晶のような 3 次元的に周期配列された格子では、有効質量近似を用いて、電子や正孔の波動関数  $\psi$  は時間無依存のシュレーディンガー方程式により以下のように記述される。

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\psi = E\psi \quad (1.5.1)$$

エネルギー固有値は以下のように表される。

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (1.5.2)$$

ここで、 $m^*$  は電子又は正孔の有効質量、 $\hbar = h/2\pi$  はプランク定数である。この有効質量近似は、電子や正孔の波動関数に比べ、バルク結晶の大きさが十分に大きいときに、伝導帯及び価電子帯のバンド端付近の振る舞いを表すのに有効である。もし、異なる2つの半導体材料が接合した場合、電気的なポテンシャル及び有効質量はその半導体材料で異なるため、この界面に垂直な方向 ( $z$  方向) の波動関数は、先ほどのバルクの場合とは異なる。この  $z$  方向の波動関数は、 $z$  方向のポテンシャル  $V(z)$  及び、 $z$  方向に依存する有効質量  $m^*(z)$  を用いて、1次元のシュレーディンガー方程式により、以下のように記述される。

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{1}{m^*(z)} \frac{\partial \psi(z)}{\partial z} \right] + V(z)\psi(z) = E\psi(z) \quad (1.5.3)$$

もし、バンドギャップエネルギーの小さい半導体材料が、バンドギャップエネルギーの大きい材料で挟まれた場合、すなわち量子井戸を形成した場合、電子や正孔の波動関数は、井戸の中に閉じ込められた状態となり、その波動関数は離散化する。すなわち、バルクとは異なり、連続した状態が取れなくなる。量子井戸の場合、励起された電子や正孔は、 $z$  方向には離散状態をとるものの、 $xy$  方向には束縛されておらず、自由に動けるため、 $xy$  方向の分散関係は以下のように表される。

$$E_{xy} = \frac{\hbar^2 |k_{xy}|^2}{2m^*} \quad (1.5.4)$$

それゆえ、QDにおける、電子又は正孔の全エネルギーは、以下ようになる。

$$E = E_n + \frac{\hbar^2 |k_{xy}|^2}{2m^*} \quad (1.5.5)$$

ここで、 $E_n$  は  $z$  方向に離散化されたエネルギーを表す。

電子はフェルミオンであり、 $1/2$  のスピンを持つ。パウリの排他律より、同じ状態の電子は異なる方向のスピンを持つ。このことより、半導体中の電子と正孔の同一空間内にとれるエネルギーは有限の値となり、状態密度が定義できる。バルク結晶の場合、電子又はホールは3次元の自由度を持ち、状態密度は以下となる。

$$\rho^{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad (1.5.6)$$

一方、QWの場合、2次元の自由度となり、1方向に束縛されているため、それぞれのサブバンドの状態密度はエネルギーに対して無依存となる。QWにおける単位面積、一つの量子井戸当たりの状態密度は以下の式で表される。

$$\rho^{2D}(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{2m^*}{\hbar^2} \Theta(E - E_{n_z}) \quad (1.5.7)$$

ここで  $\Theta$  は階段関数を表す。さらに、もう 1 方向に束縛された量子細線、3 方全ての方向に束縛された量子ドットの状態密度は以下のように表される。

$$\rho^{1D}(E) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} (E - E_{n_x} - E_{n_y})^{\frac{1}{2}} \quad (1.5.8)$$

$$\rho^{0D}(E) = 2\delta(E - E_{n_x} - E_{n_y} - E_{n_z}) \quad (1.5.9)$$

これらの束縛された準位を用いる利点の一つは、用途に合わせてエネルギー準位を変更できることである。以上のように、離散化された準位を中間バンドに用いて IB を形成する IBSC が本研究の主題となる。

次に、光学遷移について述べる。量子閉じ込め、離散準位により、QD などは、バルクとは異なる光学的特長を持つ。ある物質に光子が入射した際、その物質中の電子が励起される確率、光学遷移確率  $W_{i \rightarrow f}$  はフェルミの黄金律から以下のように記述される。

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathbf{M}_{if}|^2 g(E_f) \delta(E_f - E_i - E_\gamma) \quad (1.5.10)$$

ここで、添え字  $i$  と  $f$  はそれぞれ始状態と終状態を意味する。また、 $\mathbf{M}_{if}$  は遷移モーメント、 $g(E_\gamma)$  は結合状態密度を示す。結合状態密度とは、始状態と終状態との間で、エネルギー差  $E_\gamma$  を持つ状態の状態密度を意味する。式中のデルタ関数は、始状態と光子エネルギーの和が終状態のエネルギーと等しくなるときにのみ  $W_{i \rightarrow f}$  が 0 でない値を持つことを意味している。また、遷移モーメント  $\mathbf{M}_{if}$  は以下のように記述できる。

$$\mathbf{M}_{if} = \langle \psi_f | H' | \psi_i \rangle = \int \psi_f^*(\mathbf{r}) H'(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (1.5.11)$$

ここで、 $\mathbf{r}$  は位置ベクトル、 $H'$  は電子の波動関数に与える、光子による摂動（擾乱）である。

ここで、電子（正孔）の波動関数  $\psi(\mathbf{r})$  について、バルク、量子井戸、量子ドットでどのように記述されるかを考える。

バルク結晶中での電子の波動関数は平面波  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  と格子の周期性から来る  $u(\mathbf{r})$  の積であるブロッホ関数として以下の式のように記述できる。

$$\begin{aligned} \psi_i(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{\text{Volume}}} u_i(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ &= u_i(\mathbf{r}) v_{i,\text{bulk}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.5.12)$$

ここでは、 $v_{i,\text{bulk}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\text{volume}}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  である。

量子井戸の場合、1 次元方向の閉じ込めにより、波動関数は、格子から来る周期関数  $u_i(\mathbf{r})$ 、xy 方向の平面波  $\exp(i\mathbf{k}_{xy,i} \cdot \mathbf{r}_{xy})$ 、z 方向の包絡関数  $\phi_i(z)$  の積で表される。

$$\begin{aligned} \psi_i(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{\text{Area}}} u_i(\mathbf{r}) \phi_{i,n_i} \exp(i\mathbf{k}_{xy,i} \cdot \mathbf{r}_{xy}) \\ &= u_i(\mathbf{r}) v_{i,\text{well}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.5.13)$$

この場合は、 $v_{i,\text{well}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\text{Area}}} \phi_i(z) \exp(i\mathbf{k}_{xy} \cdot \mathbf{r}_{xy})$  となる。

さらに、量子ドットの場合、3次元方向に閉じ込められるため、波動関数は格子から来る周期関数と、xyz 全ての方向の包絡関数  $\phi_i(x, y, z)$  の積であらわされる。

$$\begin{aligned}\psi_i(\mathbf{r}) &= u_i(\mathbf{r})\phi_i(x, y, z) \\ &= u_i(\mathbf{r})v_{i,\text{dot}}(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (1.5.14)$$

この場合は、 $v_{i,\text{dot}}(\mathbf{r}) = \phi_i(x, y, z)$  となる。

$u_i(\mathbf{r})$  は格子の周期からくる関数であるため同一バンド内では同じであるが、価電子帯と伝導帯では異なる。一方、包絡関数を含む  $v_i(\mathbf{r})$  は同一バンド内の異なる準位間では異なるが、価電子帯と伝導帯では同じである。そして、遷移モーメント  $\mathbf{M}_{if}$  は、 $u_i(\mathbf{r})$  と  $v_i(\mathbf{r})$  を用いて以下のように分解できる。

$$\mathbf{M}_{if} = \langle u_f | \mathbf{H}' | u_i \rangle \langle v_f | v_i \rangle + \langle u_f | u_i \rangle \langle v_f | \mathbf{H}' | v_i \rangle \quad (1.5.15)$$

先述したように、 $u_i(\mathbf{r})$  は価電子帯と伝導帯で異なるため、バンド間遷移の場合、 $\langle u_f | u_i \rangle = 0$  となる。一方、サブバンド間遷移の場合、 $v_i(\mathbf{r})$  は同一バンド内の異なる準位間で異なるため  $\langle v_f | v_i \rangle = 0$  となる。したがって、右辺第1項はバンド間遷移、第2項はサブバンド間遷移を示す。

ここで、サブバンド間遷移を示す右辺第2項についてのみ考える。

この摂動ポテンシャル  $H'$  は以下の式で与えられる。

$$H' = \frac{e}{m^*} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (1.5.16)$$

ここで、 $\mathbf{A}$  は電磁場のベクトルポテンシャルであり、強度及び単位ベクトル  $\hat{\mathbf{e}}$  であらわされる。ここでは、

$$\mathbf{A} = \alpha_x \hat{\mathbf{e}}_x + \alpha_y \hat{\mathbf{e}}_y + \alpha_z \hat{\mathbf{e}}_z \quad (1.5.17)$$

とする。一方、 $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  は運動量演算子である。従って式 (1.5.15) の右辺第2項に関して、以下の関係式が成り立つ。

$$\langle v_f | \mathbf{H}' | v_i \rangle \propto \langle v_f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla | v_i \rangle = \left( \alpha_x \left\langle v_f \left| \frac{\partial v_i}{\partial x} \right. \right\rangle + \alpha_y \left\langle v_f \left| \frac{\partial v_i}{\partial y} \right. \right\rangle + \alpha_z \left\langle v_f \left| \frac{\partial v_i}{\partial z} \right. \right\rangle \right) \quad (1.5.18)$$

ここで、バルクにおける、始状態の電子の波動関数に関する微分は、以下のようになる。

$$\frac{\partial v_{i,\text{bulk}}}{\partial x} = \frac{\partial v_{i,\text{bulk}}}{\partial y} = \frac{\partial v_{i,\text{bulk}}}{\partial z} = 0 \quad (1.5.19)$$

これは、バルクでは全ての方向で値が0になり、サブバンド間吸収は発生しないことを意味している。また、量子井戸において、同様の操作を行うと、以下のようになる。

$$\frac{\partial v_{i,\text{well}}}{\partial x} = \frac{\partial v_{i,\text{well}}}{\partial y} = 0 \quad (1.5.20)$$

$$\frac{\partial v_{i,\text{well}}}{\partial z} = \frac{1}{\sqrt{\text{Area}}} \exp(i\mathbf{k}_{xy} \cdot \mathbf{r}_{xy}) \frac{\phi_i(z)}{\partial z} \quad (1.5.21)$$

このことは、成長方向に成分を持つ光に対してのみサブバンド間吸収が起こり、それ以外の方向では発生しないことを意味する。すなわち、成長方向から来る光に対してサブバンド間吸収は発生しない。最後に、量子ドットにおいて同様の操作を行うと、以下のようになる。

$$\frac{\partial v_{i,\text{dot}}}{\partial x} = \frac{\phi_i(x, y, z)}{\partial x} \quad (1.5.22)$$

$$\frac{\partial v_{i,\text{dot}}}{\partial y} = \frac{\phi_i(x, y, z)}{\partial y} \quad (1.5.23)$$

$$\frac{\partial v_{i,\text{dot}}}{\partial z} = \frac{\phi_i(x, y, z)}{\partial z} \quad (1.5.24)$$

これは、量子ドットは全ての方向から来る光に対して、サブバンド間吸収が起こることを意味する。以上の法則を、サブバンド間吸収に関する遷移選択則と呼ばれる。

以上のように遷移選択則を考慮すると、量子井戸は成長面方向から来る光に対して、サブバンド間遷移が出来ないのに対し、量子ドットの場合、あらゆる方向から来る光子に対してもサブバンド間遷移が可能ということになる。このような理由から、量子構造を利用した IBSC は量子ドット又は量子細線が必要である。本来、本研究では 10 層の Dot-in-Well 構造を成長し、中間準位を太陽電池内に形成した。

## 1.6 熱活性

これまでに、QD の離散化された準位を用いて、IB を実現する、QD-IBSC について述べてきた。ここで、QD-IBSC の現在の課題について述べる。これまで述べてきたように、IBSC の要となるのが二段階光励起である。しかし、二段階光励起の観測報告はまだ少なく、また、それらの報告例においても二段階光励起によって生成された電流はごく僅かで、太陽電池の効率向上には寄与できていない [35, 36]。この理由のひとつに熱活性が挙げられる。熱活性の概念図を図 1.6.1 に示す。

熱活性とは、IB に励起されたキャリアが二段階光励起される前に、熱によって IB から抜け出してしまう現象である。熱活性は電流増加が見込める反面、伝導バンドと IB が熱的に結合することにより、電圧が低下する [37, 38]。熱活性を抑制しつつ、二段階光励起流を増加させることが、中間バンド型太陽電池の効率向上には必要である。

## 1.7 本研究の目的と本論文の構成

本研究の目的を述べる。第三世代の高効率太陽電池の候補の一つ、QD-IBSC の実現を目指し、課題の一つである熱活性の抑制することで、現在観測例の少ない室温二段階光励起を増強し、それによる効率向上を実証することを目的とする。

以下に本論文の構成を述べる。

第 1 章は序論を述べている。

第 2 章では本研究も目的を達成するために作製した太陽電池、DWELL-IBSC の作製手法を記述する。DWELL-IBSC は  $n$ -GaAs 基板に固体ソース分子線エピタキシー装置を用いて、 $i$  層に Dot-in-Well 構造を含む  $p$ - $i$ - $n$  構造の太陽電池である。太陽電池デバイスとして動作させるために、真空蒸着装置を用いて、 $p$  層及び  $n$  層に Au-AuGe の金属膜を蒸着した。それらの装置の概略及び DWELL-IBSC の成長条件及び、成長条件決定の根拠を述べる。最後に、DWELL-IBSC のエネルギー変換効率を含む基礎性能の測定結果について述べる。

第 3 章では DWELL-IBSC のフォトルミネッセンス、フォトルミネッセンス励起測定を行うことで、DWELL-IBSC のバンド構造を明らかにしたので、その結果を説明する。さらに、熱活性の抑制効果を確認するため、外部量子効率測定 (EQE) を室温で行ったその結果、ホスト結晶より低エネルギー

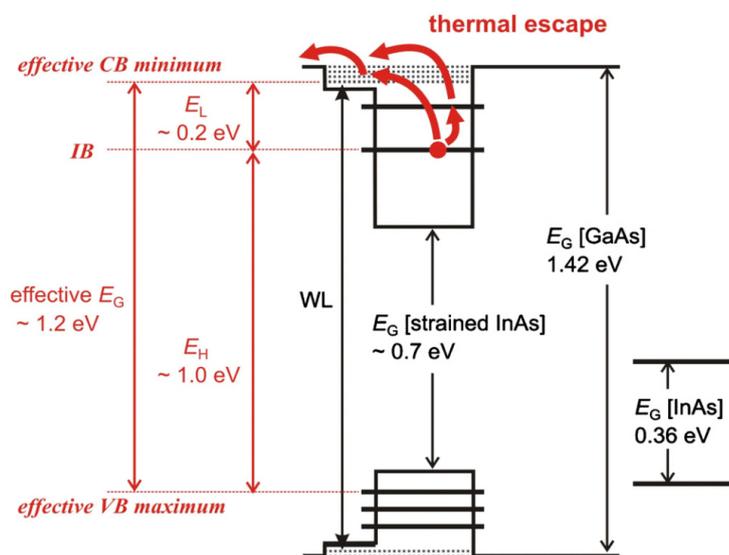


図 1.6.1 中間バンド型太陽電池の熱活性 [38]

ギーを照射した際の生成電流の劇的な減少を確認した。これは、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の持つ高いバリアにより熱活性が大幅に抑制されたことを示し、本研究における第一の目的が達成されたことを示す。さらに、この DWELL-IBSC において、熱活性が抑制された状態で追加の赤外光を照射することにより、明瞭な電流増加を観測した。これは、熱活性が発生することなく、中間バンドに閉じ込められていた励起電子が追加赤外光により励起され、電流として観測されたことを示す。すなわち、室温二段階光励起を観測したことを示す。これは、本研究の第二の目的が達成されたことを示す。

第 4 章では、室温二段階光励起が観測された DWELL-IBSC において、二段階光励起の持つ物理学的側面を明らかにすることを目的として、その励起光強度依存性を詳細に測定したので、その結果について記述する。結果では、励起光強度の増加と共に、二段階光励起による生成電流が増加するが、あるところを境に飽和することが分かった。さらにその飽和する励起光強度は、追加赤外光の強度によってシフトした。この物理現象を明らかにするため、レート方程式を用いた、二段階光励起電流のシミュレーションを行った。その結果、実験結果をシミュレーションによって再現することに成功した。シミュレーション結果から、二段階光励起電流の飽和は中間準位が励起電子で埋まることにより発生することが明らかとなった。

第 5 章では第 4 章で行ったシミュレーションより得られたパラメータについて、詳細な考察及び、追加実験を行ったので、その内容について記述する。具体的には、GaAs QW で励起された電子の熱活性に関する時定数が 50 ms という値となった。この値の妥当性について検討した。単純な QW の場合、熱活性に関する時定数は解析的に求めることができる。今回、QW の厚みを 16nm とした場合に、時定数が 50 ms となるバリアの高さは 690 meV となった。これは、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の伝導帯の下端から、DWELL の擬フェルミ準位のエネルギー差と捉えることができる。まず、非照射時は DWELL のフェルミ準位は、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の禁制帯のほぼ中央に位置すると考えられ、その値は、900

meV となる。一方、二段階光励起電流が飽和したときは、DWELL の擬フェルミ準位は QD の基底準位に位置すると考えられる。その値は、複数の文献値より 520meV と見積もられた。すなわち、励起光強度依存性の測定中、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  伝導帯の下端から、DWELL の擬フェルミ準位は 900meV から 520meV に変化していると考えられ、測定全体では、バリアの高さ 690meV というのは概ね妥当な値と考えることができる。次に、中間準位内における、励起電子の寿命がシミュレーションの結果では、1ms と非常に大きな値となった。そこで、シミュレーションで用いた固定パラメータに対しエラーを設定し、エラーを考慮した場合、1ms がどのように変化するかを調べた。その結果、励起電子の寿命は 0.4ms から 2ms まで変化することが分かった。したがって、エラーを考慮した場合でも励起電子の寿命は一般的な InAs QD よりも非常に大きな値を持つ可能性があることが分かった。本研究では、励起電子が非常に大きな値を持つ原因として、電子正孔対の分離の可能性を検証した。まず、二段階光励起電流の温度依存性の測定を行った結果、温度の低下と共に二段階光励起電流が減少することが分かった。この温度依存性の結果より求めた熱活性化エネルギーは  $230 \pm 30 \text{meV}$  となった。この値は、複数の文献よりもとめた、正孔側のバリアの高さに近い値であることが分かった。この結果から、中間準位内に生成された励起電子と励起正孔は、励起電子側は DWELL の持つ高いバリアによって閉じ込められている一方、励起正孔側は比較的低いバリア高さによって、中間準位内から抜け出していることが考えられる。さらに、電子正孔対の分離の可能性を探るため、PL の励起光強度依存性の測定を行った。その結果、室温において PL ピーク光強度は励起光強度の 2.02 乗に比例することが分かった。この結果は、電子正孔対が分離していることを示す結果である。さらに、温度を下げる则该傾向がどのように変化するかを調べた。その結果、温度の低下と共に PL ピーク光強度は励起光強度の 1 乗に比例する傾向に近づいた。これは、温度の低下により、電子正孔対の分離が抑制されたと考える。以上の結果より、DWELL-IBSC は室温において電子正孔対の分離により、長い励起電子寿命が実現され、その結果効率的な二段階光励起が発生したと考えられる。

第 6 章では、現状の二段階光励起が集光倍率を上げていったときに、どの程度効率向上に寄与できるかを見積りを行った。まず、第 6 章の最初に、二段階光励起による電圧増加の、励起光強度依存性を測定した。次に、第 4 章で行った二段階光励起電流の励起光強度依存性の結果とあわせて、集光倍率と二段階光励起による電流増加、電圧増加の関係の式を、いくつかの仮定を元に立て、その式から集光倍率と変換効率向上の関係を求めた。その結果、現状の二段階光励起の発生効率の場合、最大集光時に 2.5% の変換効率向上に繋がるということが分かった。また、現状の二段階光励起の発生効率がどの程度向上すると、どれくらい変換効率が向上するかを見積りも行った。

最後に第 7 章において本論文の総括を記す。

## 参考文献

- [1] P. Würfel, *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts*. Wiley-Blackwell, 2009.
- [2] 農林水産省, “実践食育ナビ,” [http://www.maff.go.jp/j/syokuiku/zissen\\_navi/balance/required.html](http://www.maff.go.jp/j/syokuiku/zissen_navi/balance/required.html).
- [3] M. Ito, “Theoretical and Experimental Investigation of Quantum Well Intermediate Band Solar Cells,” Ph.D. dissertation, Imperial College London, 2014.
- [4] E. Cook, “The Flow of Energy in an Industrial Society,” *Scientific American*, vol. 10, no. 3, p. 225, 1971.
- [5] 経済産業省資源エネルギー庁, “平成 26 年度エネルギーに関する年次報告 (エネルギー白書 2015),” <http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2015html/>.
- [6] BP, “Energy Outlook 2035,” <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook-2035.html>.
- [7] M. K. Hubbert, “Nuclear Energy and the Fossil Fuels,” pp. 1–57, 1956.
- [8] I. Chapman, “The end of Peak Oil? Why this topic is still relevant despite recent denials,” *Energy Policy*, vol. 64, pp. 93–101, 2014. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030142151300342X>
- [9] Intergovernmental panel on climate change, “Climate Change 2014 Synthesis Report,” {[http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR\\_AR5\\_FINAL\\_full.pdf](http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_FINAL_full.pdf)}.
- [10] 気象庁, “異常気象レポート 2014,” [http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/climate\\_change/2014/pdf/2014\\_full.pdf](http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/climate_change/2014/pdf/2014_full.pdf).
- [11] 気象庁, “世界の年平均気温,” [http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/temp/an\\_wld.html](http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/temp/an_wld.html).
- [12] W. E. Council, “Charting the Upsurge in Hydropower Development 2015,” <http://www.env.go.jp/earth/report/h27-01/>.
- [13] 経済産業省資源エネルギー庁, “再生可能エネルギーを巡る現状と課題,” [http://www.meti.go.jp/committee/sougouenergy/shoene.shinene/shin\\_ene/pdf/001\\_03-00.pdf](http://www.meti.go.jp/committee/sougouenergy/shoene.shinene/shin_ene/pdf/001_03-00.pdf).
- [14] 細川博昭, 知っておきたい自然エネルギーの基礎知識. ソフトバンククリエイティブ, 2012.
- [15] 環境エネルギー政策研究所, “自然エネルギー白書 2015,” <http://www.isep.or.jp/jsr2015>.
- [16] 環境省, “平成 26 年度 2050 年再生可能エネルギーなど分散型エネルギー普及可能性検証検討委託業務報告書,” <http://www.env.go.jp/earth/report/h27-01/>.
- [17] 自然エネルギー財団, “太陽光発電事業の現況とコスト,” [https://jref.or.jp/images/pdf/20150226/PV\\_Cost\\_Report\\_2014.pdf](https://jref.or.jp/images/pdf/20150226/PV_Cost_Report_2014.pdf).
- [18] 資源エネルギー庁 発電コストワーキンググループ, “長期エネルギー需給見通し小委員会に対する発電コスト等の検証に関する報告,” [http://www.enecho.meti.go.jp/committee/council/basic\\_policy\\_subcommittee/](http://www.enecho.meti.go.jp/committee/council/basic_policy_subcommittee/).
- [19] 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, “太陽光発電開発戦略 (NEDO PV Challenges),” <http://www.env.go.jp/earth/report/h27-01/>.

- [20] M. a. Green, “Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 9, no. 2, pp. 123–135, 2001.
- [21] J. Zhao, a. Wang, F. Yun, G. Zhang, D. M. Roche, S. R. Wenham, and M. a. Green, “20 000 PERL Silicon Cells for the ‘ 1996 World Solar Challenge ’ Solar Car Race,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 5, no. February, pp. 269–276, 1997.
- [22] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, “Solar cell efficiency tables (version 46),” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, no. 7, pp. 805–812, 2015, pIP-15-110. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2637>
- [23] National Renewable Energy Laboratory, “Reserch Cell Efficiency Records,” <http://www.nrel.gov/ncpv/>.
- [24] H. Sugimoto, “High efficiency and large volume production of cis-based modules,” in *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2014 IEEE 40th*, June 2014, pp. 2767–2770.
- [25] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, “New world record for solar cell efficiency at 46% French-German cooperation confirms competitive advantage of European photovoltaic industry,” <https://www.ise.fraunhofer.de/en/press-and-media/press-releases/press-releases-2014/new-world-record-for-solar-cell-efficiency-at-46-percent>.
- [26] E. Conwell and M. Vassell, “High-field distribution function in gaas,” *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. ED-13, no. 1, pp. 22–27, Jan 1966.
- [27] L. C. Hirst and N. J. Ekins-Daukes, “Fundamental losses in solar cells,” *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 19, no. 3, pp. 286–293, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/pip.1024>
- [28] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, p. 510, 1961. [Online]. Available: <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v32/i3/p510/s1&Agg=doi>
- [29] 喜多隆 and 原田幸弘, “中間バンド型太陽電池 量子ナノ構造中における光キャリアダイナミクス,” *応用物理*, vol. 83, no. 5, pp. 348–355, 2014.
- [30] R. Adelhelm and G. La Roche, “Matching of multi junction solar cells for solar array production,” in *Photovoltaic Specialists Conference, 2000. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE*, 2000, pp. 1336–1339.
- [31] S. Naitoh and Y. Okada, “Efficiency Estimations for Multijunction and Intermediate Band Solar Cells Using Actual Measured Solar Spectra in Japan,” *Journal of Solar Energy Engineering*, vol. 137, no. 3, p. 034504, 2015. [Online]. Available: <http://solarenergyengineering.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?doi=10.1115/1.4029382>
- [32] A. Luque and A. Martí, “Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels,” *Phys. Rev. Lett*, vol. 78, pp. 5014–5017, 1997.
- [33] 喜多隆, *太陽電池のエネルギー変換効率*. Tokyo: コロナ社, 2012.
- [34] harrison, P, *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures*. John Wiley & Sons.
- [35] Y. Okada, T. Morioka, K. Yoshida, R. Oshima, Y. Shoji, T. Inoue, and T. Kita, “Increase

- in photocurrent by optical transitions via intermediate quantum states in direct-doped InAs/GaNAs strain-compensated quantum dot solar cell,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 2, pp. 024301-1–024301-5, 2011.
- [36] D. G. Sellers, S. Polly, S. M. Hubbard, and M. F. Doty, “Analyzing carrier escape mechanisms in InAs/GaAs quantum dot p-i-n junction photovoltaic cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 22, pp. 223903-1–223903, 2014.
- [37] A. Luque, A. Martí, and C. Stanley, “Understanding intermediate-band solar cells,” *Nature Photon.*, vol. 6, no. 3, pp. 146–152, 2012.
- [38] E. Antolín, A. Martí, C. D. Farmer, P. G. Linares, E. Hernández, A. M. Sánchez, 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.*, vol. 108, no. 6, pp. 064513-1–064513-7, 2010.

## 第 2 章

# Dot-in-Well 中間バンド型太陽電池の 作製

本研究では、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の  $p-i-n$  構造を基本とし、 $i$  層内に  $\text{InAs}/\text{GaAs}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  Dot-in-Well (DWELL) を 10 層成長した太陽電池を作製し、その太陽電池を用いて実験を行った。また、比較用太陽電池として、 $\text{InAs}/\text{GaAs}$  QD-IBSC を作製した。試料作製では、分子線エピタキシ (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 法を用いて、 $\text{GaAs}$  基板上に結晶成長した後、太陽電池として測定を行うため、金属電極を実装した。本章ではその作製方法について述べる。

### 2.1 太陽電池の作製に用いた装置

#### 2.1.1 分子線エピタキシ法の原理と特徴

本節では太陽電池の作製に用いた MBE 法の概略を述べる。なお、本節は文献 [1] を参考に記述した。MBE 法では  $10^{-8}\text{Pa}$  以下の超高真空中に半導体基板を置き、これを数百 $^{\circ}\text{C}$  に加熱する。一方、基板上に堆積させたい物質が入ったルツボを熱することで、ルツボから気相分子 (分子線) を放出させる。その放出された分子線を堆積させたい基板の表面にあてることで、結晶成長が進行する。例えば  $\text{GaAs}$  の成長の場合、一つのセルに  $\text{Ga}$  金属を、他方のセルに  $\text{As}$  を入れて加熱する。MBE 法では超高真空中で行われることが前提であり、このような環境では気相分子の平均自由行程は  $1000\text{km}$  にも達する。そのため、気相分子は互いに衝突することなく進む方向のそろった状態で基板に到達する。MBE 法の特徴としては以下の点が挙げられる。

- 高純度の原料を用い、成長室内を高真空に保つことにより、極めて高品質な結晶が作製可能。
- MOCVD などの他の結晶性長方と比べ、成長速度が遅く、単原子層毎の成長が可能。
- 高真空中での成長であるため、真空内で用いる解析手法を用いることが可能。

さらに、基板表面に電子線を入射し、その反射強度や回折像を解析することで、結晶成長中の状態を知ることができる。この測定手法は高エネルギー反射電子回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED) と呼ばれ、MBE の結晶成長時に良く用いられる。RHEED によって、観測された表面状態を成長の制御にフィードバックすることが可能となる。

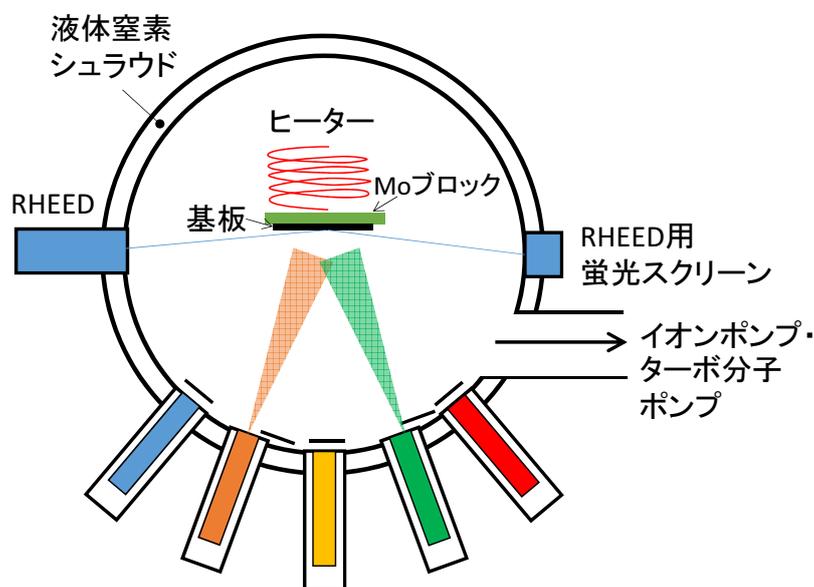


図 2.1.1 MBE 装置の概略図

### 2.1.2 本研究で用いた分子線エピタキシ装置

本研究で用いた MBE 装置について述べる。本研究では（株）エピテック製の MBE 装置を用いた。MBE 装置の概略図を図 2.1.1 に示す。用いた原料は、As、Ga、Al、In、Be、Si である。このうち、Si、Be には Knudsen セルを、Ga、Al、In には SUMO セルを使用した。SUMO セルはルツボ本体と開口部の 2 箇所異なる温度で制御可能なヒーターが取り付けられており、開口部付近における、原料の再凝縮を抑制することで、再凝縮物の落下による突沸や結晶品質の低下を抑制できる [2]。As にはバルブドクラッカーセルを用いた。バルブドクラッカーセルは  $As_4$  をクラッキングゾーンで  $As_2$  に分解している。 $As_2$  に分解すると、結晶表面における付着係数が高いため、原料を有効に使えるので材料の消費を抑えることが可能かつ、成長室の真空度も良くすることができる [3, 4, 1]。また、 $As_4$  分子線を供給した場合よりも  $As_2$  分子線を供給したほうが無輻射再結合中心の少ない QD が得られることや、 $As_4$  供給時に見られる、二峰性の分布が解消されることが分かっている [5, 6]。真空排気にはターボ分子ポンプ（三菱重工、PT-500）及びイオンポンプ（Varian、Medivac）を組み合わせ用いた。ターボ分子ポンプの下流側にはロータリーポンプが作動している。さらに、結晶成長時には成長室の側壁に設けてあるシュラウドに液体窒素を満たし、成長室壁面に付着した分子が再脱離するのを抑制した。また前節で述べた RHEED による解析結果をフィードバックすることで、AlGaAs の混晶比の制御、量子ドット形成の制御、膜厚制御を行った。成長時における成長室内の圧力のモニタリングにはイオンゲージ（キャノンアネルバ、M-923HG）を用いた。

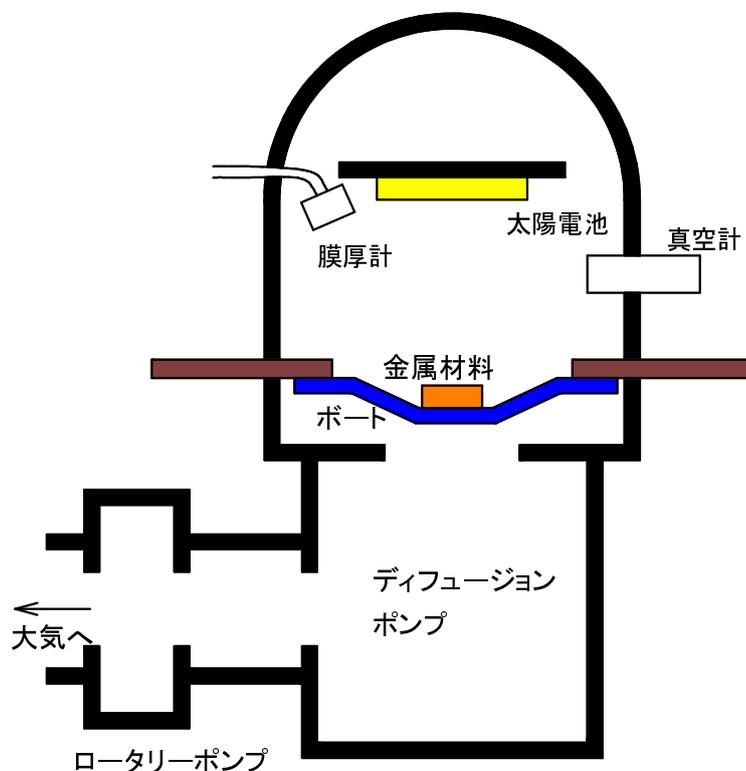


図 2.1.2 真空蒸着器の概略図

### 2.1.3 真空蒸着装置

MBE で成長した試料を太陽電池デバイスとするため、試料の表面と裏面に金属を蒸着させた。蒸着装置の概略図を図 2.1.2 に示す。基本的な方式は前述の MBE と似ているが、成長時の圧力が  $10^{-4}$  Pa 程度と MBE と比べ低真空環境下で成長する。金属材料は成長室（ペルージャ）内の試料の下に設置されている、タングステンポートの上に置く。そのタングステンポートに電流を流し、金属材料を加熱蒸発させ、基板に成長させる。真空装置は、ディフュージョンポンプ及び、ロータリーポンプを用いた。また、成長室の圧力は真空計でモニタリングを行った。蒸着金属の膜厚制御のため、成長室内に設置してある膜厚計で成長速度をモニタリングしながら成長を行った。太陽電池試料の裏面には金属を全面に蒸着し、表面はステンレスマスクを用い、楕状の電極を形成した。

## 2.2 Dot-in-Well 中間バンド型太陽電池の作製技術

### 2.2.1 自己形成型量子ドットの成長

本研究では中間準位を形成するための QD として、InAs QD を用いた。GaAs 基板に InAs を成長すると、格子不整合から S-K モードによる InAs/GaAs QD が形成される。図 2.2.1 に半導体基板上



図 2.2.1 エピタキシャル成長の成長様式 [7]

の3種類の結晶成長モードである Frank-van derMerwe (FM) 成長モード、Volmer-Weber (VW) 成長モード、Stranski-Krastanow (SK) 成長モードを示す [7]。FM モードは原子層一層ごとの2次元なエピタキシャル成長である。これにより成長層が1原子層ごとに規則正しく層状成長される。FM モードとなるのは基板と成長層の結晶構造が近く、かつ格子整合がとれている場合である。VM モードは成長初期より3次元島が発生し、基板表面が完全に覆われないまま結晶成長が進む成長方式である。VW モードは基板の表面エネルギーに対して成長層の表面エネルギーが大きく、さらに基板と成長層との格子不整合による歪みエネルギーが加わることで3次元島状成長が起こる。SK モードはFM と VW モードが合わさった成長方式であり、ぬれ層 (Wetting Layer: WL) という数原子層の薄膜成長のあとに表面に核形成が生じ、3次元島状成長が起こる。本研究で用いる、InAs/GaAs QD では GaAs 基板に成長する InAs が SK モードで成長し、形成された3次元島を QD として用いる。GaAs と InAs の格子定数はそれぞれ 0.5633nm と 0.6058nm と、格子不整合が約 7% あり、この格子不整合により SK モードによる成長となる。このような成長様式によって形成された QD を自己形成 QD と呼び、比較的簡単に高品質な QD が形成されることから、この QD を利用した研究が進んだ。

## 2.2.2 InAs/GaAs/Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As Dot-in-Well (DWELL) 構造

前章で述べたように、QD-IBSC は InAs/GaAs QD を利用したものを中心に検討が進められていったが、熱活性の問題により、室温における二段階光励起が非常に微弱であった。そこで、QD に対するバリアを高くした構造を用いることにより、熱活性を抑える構造が検討された。その中で、GaAs と結晶構造、格子定数の近い AlGaAs を用いた、InAs/AlGaAs QD が検討された [8, 9]。しかし、AlGaAs 中に埋め込まれた InAs の光学的な特性は GaAs と比べ非常に悪くなるのが分かっている。これは高品質な AlGaAs の成長に必要な基板温度は 600°C 以上であり、InAs QD の形成に必要な基板温度 500°C 以下という、比較的低温な環境では AlGaAs 中に欠陥が発生しやすい [10] ことに起因する。これは、InAs QD 内の励起電子・正孔が AlGaAs の欠陥を介して無輻射再結合してしまうと考えられる [11]。また、AlGaAs 中に InAs QD を形成した IBSC は太陽電池特性が大きく低下する報告がある [8, 9]。本研究では AlGaAs 中に、GaAs 量子井戸を形成し、さらにその量子井戸の中に InAs QD を形成するという、Dot-in-well (DWELL) 構造を採用した。図 2.2.2 に DWELL 構造の模式図を示す。この InAs/GaAs/AlGaAs DWELL 構造をもちいることで、高品質な GaAs 中に InAs QD を形成し、無輻射再結合を抑制することを狙った。DWELL は、QD にかかる歪の緩和や閉じ込めの深さの変化を利用し、吸収波長、発光波長を制御した報告はあるが [12, 13, 14]、

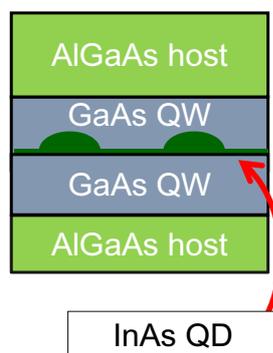


図 2.2.2 本研究で用いた Dot-in-well (DWELL) 構造

AlGaAs による無輻射緩和の抑制を狙った DWELL の報告は無い。次節では、予備試験として行った、InAs/AlGaAs QD と InAs/GaAs/AlGaAs DWELL のフォトルミネッセンス測定の結果について説明する。

## 2.3 InAs/GaAs/AlGaAs DWELL 構造のフォトルミネッセンス発光特性の改善

前節で述べたように、DWELL 構造は QD の準位の調整に用いられる場合があるが、AlGaAs の無輻射再結合の抑制効果についてはあまり報告が無い。そこで、InAs/GaAs/AlGaAs DWELL 構造による無輻射再結合の抑制効果についての予備実験として、フォトルミネッセンス (Photoluminescence: PL) 測定を行ったのでその結果について述べる。予備実験のための試料構造を図 2.3.1 に示す。試料は 2.1.1 節で述べた MBE を用いて作製した。試料は InAs/AlGaAs QD と InAs/GaAs/AlGaAs DWELL の 2 種類を作製した。AlGaAs の AlAs モル分率は 0.1 とした基板は半絶縁性 GaAs(001) 基板を用い、成長ではまず、GaAs バッファ層を 400nm 成長した後、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  を 50nm 成長した。ここで、InAs/ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  QD は 2 原子層 (Monolayers: ML) の InAs を成長し、QD を形成した後、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  のキャップ層を 50nm 成長し、最後に 100nm の GaAs を成長した。一方、InAs/GaAs/ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  DWELL では、下層の  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  を成長した後、6nm の GaAs QW を成長し、その上に、2ML の InAs を供給し、QD を形成、キャップ層は 6nm の GaAs とした。最後に  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  50nm、GaAs 50nm を成長した。

PL の測定条件は、300K、励起波長 659nm、励起光強度  $400\mu\text{W}$  で測定した。図 2.3.2 に DWELL と QD との PL 発光の比較を示す。InAs/ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  QD に比べ、InAs/GaAs/ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  DWELL は PL の発光強度が 20 倍以上大きな発光強度となった。これは、前節で述べた InAs/ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  QD では QD に緩和した電子及び正孔が、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  の再結合中心により、無輻射再結合したのに対し、InAs/GaAs/ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$  DWELL では、高品質な GaAs QW に覆われている InAs QD において、電子と正孔が輻射再結合したため、発光強度が強くなったと考える。

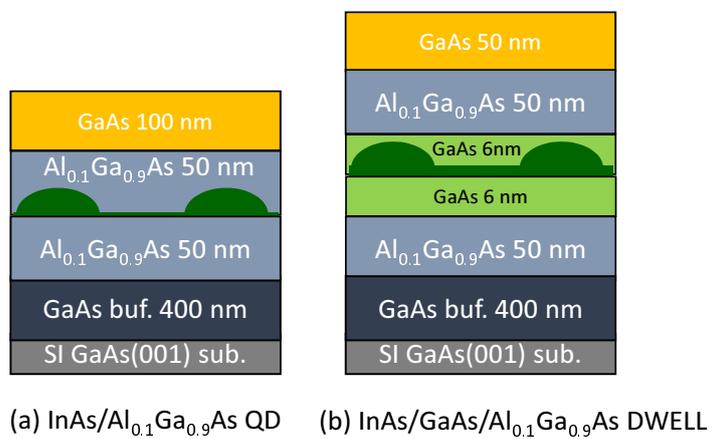


図 2.3.1 事前 PL 測定の実験試料構造

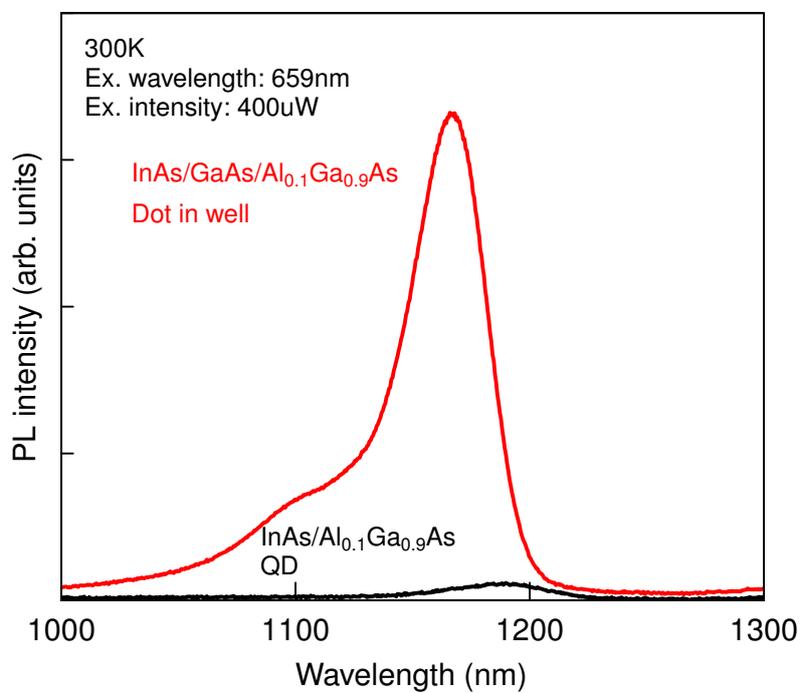


図 2.3.2 DWELL と QD との PL 比較

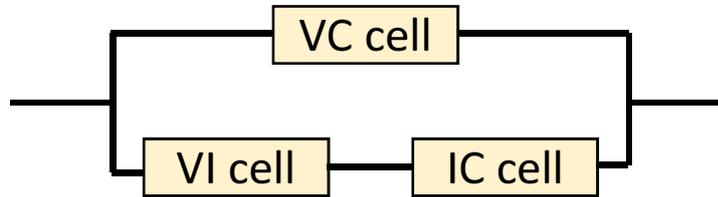


図 2.4.1 IBSC の生成電流及び電圧の計算モデル

## 2.4 AlGaAs ホスト結晶の AlAs モル分率の決定

前節において、DWELL 構造を採用することにより、AlGaAs を介した QD 内の電子及び正孔の無輻射再結合を抑制することが可能であることが分かった。本節では、実際に DWELL 構造を用いた IBSC を作製するに当たり、AlGaAs の AlAs モル分率の検討を行ったのでその結果について述べる。検討は、詳細平衡理論に基づく、IBSC の理論計算を行った [15]。具体的には、図 2.4.1 に示すような等価回路モデルを考えた。太陽電池より取り出される全電流  $I^{\text{total}}$  を、価電子帯と伝導帯間での遷移による生成電流  $I^{\text{VC}}$  と IB と伝導帯間での遷移による生成電流  $I^{\text{IC}}$  との和として、また伝導帯と IB での遷移による生成電流  $I^{\text{VI}}$  と  $I^{\text{IC}}$  は等しいとした。すなわち、

$$I^{\text{total}} = I^{\text{VI}} + I^{\text{IC}} \quad (2.4.1)$$

$$I^{\text{VI}} = I^{\text{IC}} \quad (2.4.2)$$

となる。また、電圧は太陽電池全体の電圧  $V^{\text{VC}}$  と価電子帯と IB の電圧  $V^{\text{IV}}$  と IB と伝導帯間の電圧  $V^{\text{VC}}$  との関係が以下の式で表される。

$$V^{\text{VC}} = V^{\text{VI}} + V^{\text{IC}} \quad (2.4.3)$$

また、光子はバンドギャップが大きいセルの順に吸収され、各セルの吸収は十分に行われるとして計算を行った。計算結果を図 2.4.2 に示す。また、同時に、InAs/GaAs QD で形成される IB の位置及び、GaAs を  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  に変更し、AlAs モル分率を変えていったときの IB の位置を同時に示した。ただし、IB の位置は文献 [16, 17] を元にバンドオフセットを見積もって計算した。太陽光のスペクトルは AM1.5G 1sun とし、スペクトルデータはアメリカの国立再生可能エネルギー研究所が公開しているのデータを使用した [18]。この結果を見ると、GaAs から  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  に変更し、さらに AlAs モル分率を増加させていったほうが、理論変換効率は向上することが分かる。このように、理論的な側面ではホスト結晶は GaAs よりも  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の方が優れているといえる。本研究ではこの理論計算結果より AlAs モル分率を 0.3 に設定した。

## 2.5 本研究で用いた太陽電池の構造及び作製条件

以上の事前検討を踏まえ、図 2.5.1 に示す、DWELL-IBSC を作製した。

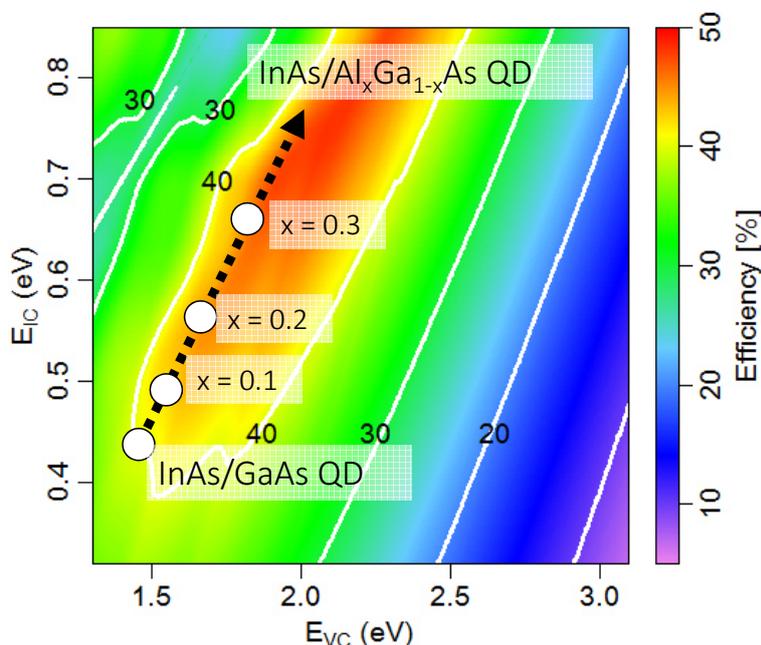


図 2.4.2 DWELL-IBSC の理論変換効率 (AM 1.5G、1sun)

具体的な太陽電池の作製方法を述べる。基板は 2 インチの  $n^+$ -GaAs ウェハを用いた。まず、2 インチウェハを約  $1.6 \times 1.8 \text{ cm}^2$  の長方形に壁開した後、煮沸したアセトンで表面の有機物質を除去した。その後、アセトンを湿らせた綿棒で表面の異物を除去した後、再度、煮沸アセトンにさらし、次に煮沸メタノールにさらした。次に超音波洗浄をした後、基板表面の酸化膜をフッ化水素酸で除去し、最後に純水洗浄した。

以上の基板表面洗浄後、太陽電池試料を MBE に導入した。まず、基板温度  $585^\circ\text{C}$  で熱アニールをし、表面酸化膜を完全に除去した後、基板上に  $400 \text{ nm}$  の  $n^+$ -GaAs バッファ層を成長した。その後、 $n^+$ - $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  ( $150 \text{ nm}$ ) と、 $n$ - $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  ( $700 \text{ nm}$ ) を基板温度  $550^\circ\text{C}$  にて成長した。その後、 $1400 \text{ nm}$  の  $i$  層を成長した。 $i$  層は  $540 \text{ nm}$  の  $i$ - $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 、Dot-in-well (DWELL) /  $i$ - $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  ( $50 \text{ nm}$ ) 10 周期及び、 $200 \text{ nm}$  の  $i$ - $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  から成る。そして、DWELL 層 1 層は GaAs QW ( $10 \text{ nm}$ ) / InAs QD (2 原子層) / GaAs QW ( $6 \text{ nm}$ ) から成る。最後に  $p$ - $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  ( $150 \text{ nm}$ ) 及び、 $p^+$ -GaAs ( $50 \text{ nm}$ ) を成長した。本研究では、以上に示した方法で作製した太陽電池をを Dot-in-Well 中間バンド型太陽電池 (DWELL-IBSC) と呼ぶ。

また、比較用として DWELL-IBSC の  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  を GaAs に置き換えた QD-IBSC も作製した。

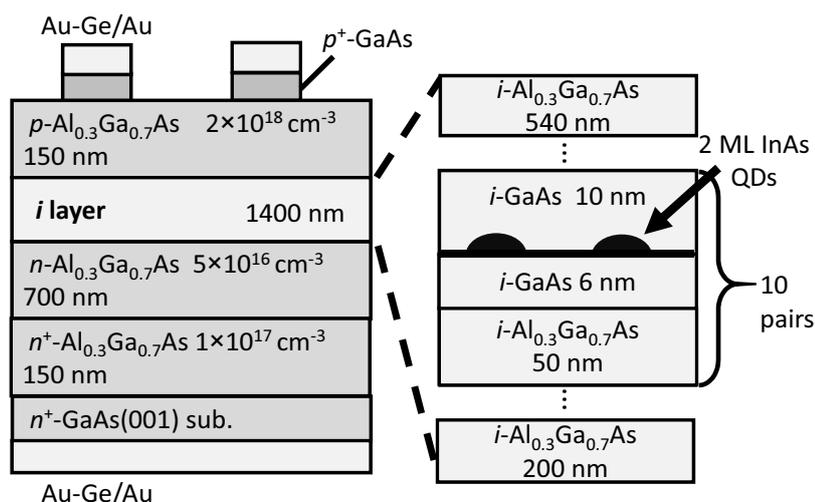


図 2.5.1 DWELL-IBSC の構造

## 2.6 DWELL-IBSC の太陽電池特性

太陽電池の作製後、詳細な光学特性、電氣的測定の前に、まず、 $p-i-n$  構造が形成され、太陽電池動作が行われるかを確認するため、電圧-電流特性の測定を行った。電圧印加及び電流の測定はソースメーター (KEITHLEY、2400) を用いて行った。図 2.6.1 に暗状態の電圧-電流特性を示す。また、比較として同じ装置で作製した GaAs  $p-i-n$  単接合型太陽電池の特性も示す。GaAs  $p-i-n$  の太陽電池は、きれいなダイオード特性を示しているが、DWELL-IBSC は立ち上がりが遅く、傾きが寝ている。これは、DWELL-IBSC は直流抵抗成分が入っているためと考えられる。しかし、DWELL-IBSC においても、ダイオード特性を示しているため、 $p-i-n$  構造は問題なく形成されていると判断した。

次に、ソーラーシミュレーターを用いた、光照射下での電流-電圧特性を測定した。ソーラーシミュレーターには、キセノンランプ光源をフィルターを通して AM1.5 の擬似太陽光スペクトルを再現したシミュレーター (SAN-EI ELECTRIC、XES-70S) を用いた。光強度は  $1000\text{W/m}^2$  とした。図 2.6.2 に AM1.5 擬似太陽光照射下での電圧-電流特性、表 2.6.1 に得られた基礎性能特性を示す。これを見ると、GaAs  $p-i-n$  はフィルファクタが十分に取れているが、DWELL-IBSC はフィルファクタが悪い。これは、DWELL-IBSC 内の中間準位が深いバリアとなっているため、電圧の上昇と共に、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  に生成された電子が DWELL で捕獲され、再結合してしまうためである [19]。また、電極の蒸着条件、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の結晶品質についても、まだ改善する余地があり、今後、向上する見通しである。また、ホスト結晶が GaAs から  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  になり、バンドギャップエネルギーが増加したため、吸収できるスペクトル領域が小さくなったことが要因として挙げられる。一方、開放電圧は GaAs  $p-i-n$  よりも DWELL-IBSC の方が大きい。これはホスト結晶が GaAs から  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  になり、バンドギャップエネルギーの増加により開放電圧が増加したと考えられる。

以上より、DWELL-IBSC は太陽電池として動作することが確認できた。次章より、詳細な光学測定、電氣的測定の結果を示していき、熱活性の抑制効果や、室温二段階光励起の増強効果を明らかにしていく。

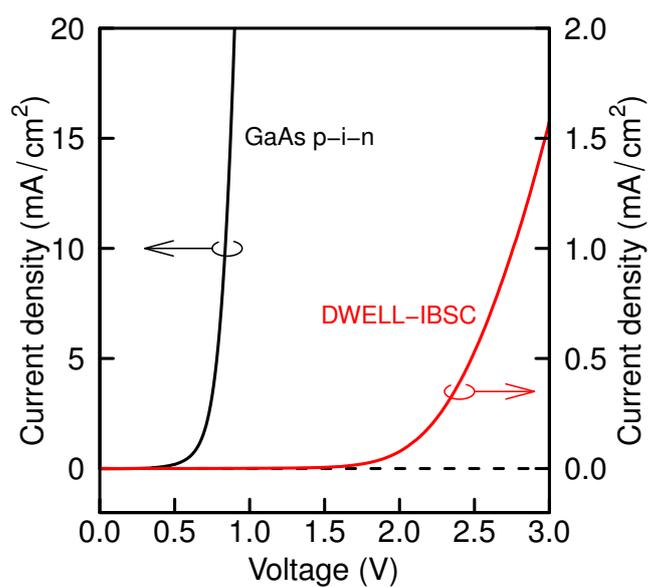


図 2.6.1 太陽電池の暗状態の電圧-電流特性

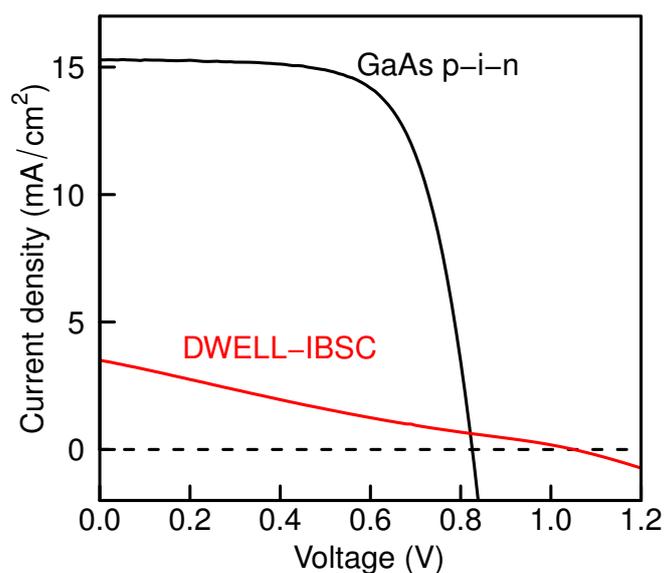


図 2.6.2 太陽電池の AM1.5 擬似太陽光照射下での電圧-電流特性

表 2.6.1 作製した太陽電池の基礎性能特性

Solar cell	Open circuit voltage (V)	Short circuit current (mA/cm <sup>2</sup> )	Fill factor	Efficiency (%)
InAs/GaAs QD-IBSC	0.826	15.3	0.685	8.65
InAs/GaAs/AlGaAs DWELL-IBSC	1.05	3.50	0.217	0.798

## 参考文献

- [1] 権田俊一, 分子線エピタキシー. 培風館, 1994.
- [2] Veeco Instruments Inc., “SUMO Source,” <http://www.veeco.com/products/sumo-source>.
- [3] C. T. Foxon and B. A. Joyce, “Interaction kinetics of As<sub>4</sub> and Ga on 001 surfaces using a modulated molecular beam technique,” *Surface Science*, vol. 50, pp. 434–450, 1975.
- [4] C. Foxon and B. Joyce, “Interaction kinetics of As<sub>2</sub> and Ga on 001 surfaces,” *Surface Science*, vol. 64, pp. 293–304, 1977.
- [5] 浅田将貴, “半導体光増幅デバイスに向けた近接積層量子ドットの成長,” Master’s thesis, 神戸大学, 2011.
- [6] T. Sugaya, T. Amano, and K. Komori, “Suppressed bimodal size distribution of InAs quantum dots grown with an As<sub>2</sub> source using molecular beam epitaxy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 8, p. 083106, 2008. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/104/8/10.1063/1.3000456>
- [7] 西永頌, 結晶成長の基礎. 培風館, 1997.
- [8] A. Martí, L. Cuadra, and A. Luque, “Quantum dot intermediate band solar cell,” in *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference – 2000*. IEEE, New York, 2000, pp. 940–943. [Online]. Available: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=916039>
- [9] I. Ramiro and E. Antolín, “InAs/AlGaAs quantum dot intermediate band solar cells with enlarged sub-bandgaps,” in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2012 38th IEEE*, 2012, pp. 652–656. [Online]. Available: <http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs/all.jsp?arnumber=6317694>
- [10] V. Swaminathan, “Effect of growth temperature on the photoluminescent spectra from Sn-doped Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As grown by molecular beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 38, no. 5, pp. 347–349, 1981.
- [11] S.-K. Park, J. Tatebayashi, and Y. Arakawa, “Formation of ultrahigh-density InAs/AlAs quantum dots by metalorganic chemical vapor deposition,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 11, p. 1877, 2004. [Online]. Available: <http://link.aip.org/link/APPLAB/v84/i11/p1877/s1?Agg=doi>
- [12] S. Krishna, S. Raghavan, G. von Winckel, A. Stintz, G. Ariyawansa, S. G. Matsik, and A. G. U. Perera, “Three-color ( $\lambda_{p1} \sim 3.8\mu\text{m}$ ,  $\lambda_{p2} \sim 8.5\mu\text{m}$ , and  $\lambda_{p3} \sim 23.2\mu\text{m}$ ) InAs/InGaAs quantum-dots-in-a-well detector,” *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 14, p. 2745, 2003. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/83/14/10.1063/1.1615838>
- [13] Y.-F. Lao, S. Wolde, A. G. Unil Perera, Y. H. Zhang, T. M. Wang, J. O. Kim, T. Schuler-Sandy, Z.-B. Tian, and S. S. Krishna, “Study of valence-band intersublevel transitions in InAs/GaAs quantum dots-in-well infrared photodetectors,”

- Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 17, p. 171113, 2014. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/104/17/10.1063/1.4875239>
- [14] A. Unil Perera, Y.-F. Lao, S. Wolde, Y. Zhang, T. Wang, J. Kim, T. Schuler-Sandy, Z.-B. Tian, and S. Krishna, “InAs/GaAs quantum dot and dots-in-well infrared photodetectors based on p-type valence-band intersublevel transitions,” *Infrared Physics & Technology*, vol. 70, pp. 15–19, 2015. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350449514002382>
- [15] 喜多隆, 太陽電池のエネルギー変換効率. Tokyo: コロナ社, 2012.
- [16] Y. Wang, F. Zahid, Y. Zhu, L. Liu, J. Wang, and H. Guo, “Band offset of GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As heterojunctions from atomistic first principles,” *Phys. Rev. B*, no. 102, pp. 132 109–1–132 109–4, 2013.
- [17] X.-F. Yang, X.-S. Chen, W. Lu, and Y. Fu, “Effects of Shape and Strain Distribution of Quantum Dots on Optical Transition in the Quantum Dot Infrared Photodetectors,” vol. 3, no. 12, pp. 534–539, 2008.
- [18] N. R. E. Laboratory, “Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5,” <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.
- [19] M. Elborg, T. Noda, T. Mano, M. Jo, Y. Sakuma, K. Sakoda, and L. Han, “Voltage dependence of two-step photocurrent generation in quantum dot intermediate band solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 134, pp. 108–113, mar 2015. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024814006254>

## 第3章

# Dot-in-Well 中間バンド型太陽電池の熱活性の抑制と室温二段階光励起の観測

本章では Dot-in-Well 中間バンド型太陽電池 (DWELL-IBSC) の基本的な光学測定、電気的測定の結果を示していく。DWELL-IBSC は  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の高いバリアが形成され、それにより従来の InAs/GaAs QD-IBSC よりも大幅に熱活性が抑制されている結果がさまざまな実験結果から明らかになった。さらに、この熱活性の抑制により、励起電子が中間準位に閉じ込められた結果、室温においても明瞭な室温二段階光励起が観測された。以下、それらの結果を詳細に示していく。

### 3.1 InAs QD のフォトルミネッセンス (PL) の測定及び温度依存性

まず、DWELL-IBSC 及び、比較用の InAs/GaAs QD-IBSC に対してフォトルミネッセンス (Photoluminescence: PL) 測定を行い、その太陽電池の持つ光学的特性を調べた。本節ではその結果について述べる。

#### 3.1.1 測定方法

測定系を図 3.1.1 に示す。励起光源には Nd:YAG 励起、波長 532nm の連続波 (Continuous Wave: CW) レーザー (Coherent, Compass215M-50) を用いた。また、検出器には液体窒素冷却式 InGaAs フォトダイオードアレイ (Princeton Instruments, OMA-V 1024-1.7(LN))、分光器には焦点距離 30cm、回折格子 150gr/mm、ブレード波長 1.2 $\mu\text{m}$ 、シングルモノクロメート方式の分光器 (Princeton Instruments, Acton SpectraPro 2300i) を用い、分光器の入射スリット幅を 0.5mm とした。集光レンズでスポット径を絞ったレーザー光を試料表面に斜め方向から入射させ、アクロマティックレンズで集光した。また、測定する太陽電池はヘリウムを冷媒に用いた閉サイクル極低温小型冷凍機 (Iwatani Plantech, CA101) のコールドヘッド (Iwatani Plantech, D105) に取り付け、温調器 (CHINO, KP2000) を併用することで約 80K-300K と温度を変化させて測定した。また、励起光強度は ND フィルタ及び偏光板を用いて、所定の強度に調整した。また、太陽電池は励起光による内部電界の変化を抑えるため、裏面に銅板を導電性ペースト剤 (藤倉化成、ドータイト D-550) で貼り付け、さらにこの導電性ペースト剤を表面に回りこませることで短絡状態にして測定を行った。

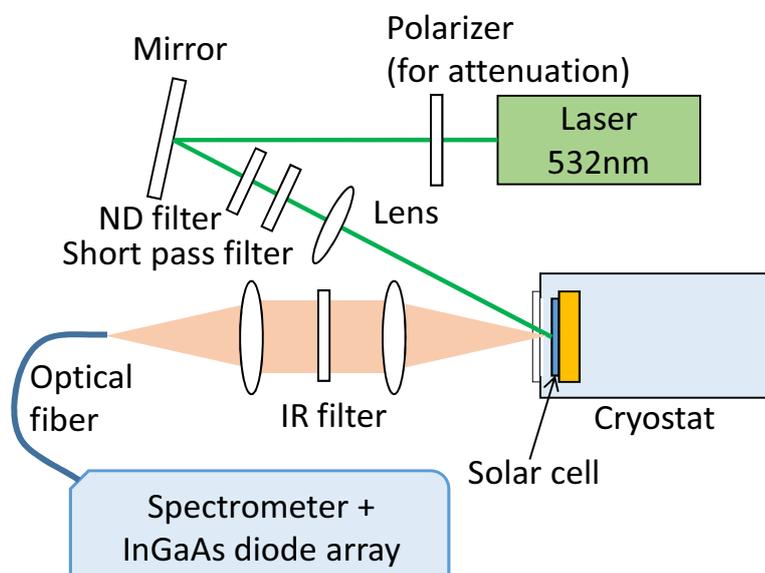


図 3.1.1 PL 測定系

### 3.1.2 測定結果

図 3.1.2 に励起光強度 2.3mW における、DWELL-IBSC と比較用の QD-IBSC の PL スペクトルを示す。どちらも約 1180nm に PL 発光ピークが確認できる。この発光の起源は過去の実験結果より QD の基底準位からの発光であると特定した [1]。この PL ピーク波長は QD-IBSC よりも DWELL-IBSC の方が若干短波長に現れている。これは、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  で形成された GaAs よりも高いバリアにより、量子準位が高エネルギーにシフトしたためと考えられる。この結果は、DWELL-IBSC において、高いバリアが形成された一つの証拠と考えることができる。また、約 1120nm 付近に小さなピークが確認できる。図 3.1.3 に PL の励起光強度依存性の結果を示す。励起光強度の増加と共に、1120nm 付近に見えていたピークが相対的に強くなっていることが分かる。このことから、1120nm 付近に見えていたピークは励起準位と特定した。この励起準位の増加の程度は、QD-IBSC よりも DWELL-IBSC の方が大きいことが分かる。これは、QD-IBSC は室温では、熱活性により QD から電子が抜けやすく、QD の基底準位が埋まりづらいため、DWELL-IBSC は電子を DWELL 内に閉じ込めるため、比較的弱励起で QD の基底準位が埋まり、励起準位の発光が現れるためである。一方、DWELL-IBSC の PL ピーク強度は QD-IBSC のそれよりも、3 割程度低い。この理由は、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  よりも GaAs の方が、同一波長、同一入射光子数における、生成キャリア数の違いを反映していることが要因として挙げられる。図 3.1.4 に DWELL-IBSC と QD-IBSC における PL 積分強度の温度依存性の結果を示す。QD-IBSC は温度を極低温から上昇させていくと、140K ごろから PL 強度が低下している。一方、DWELL-IBSC は 200K 程度から PL 強度が低下し、その後、急激に低下している。これは、QD-IBSC は GaAs のバリアが低いために、比較的低温から電子及び

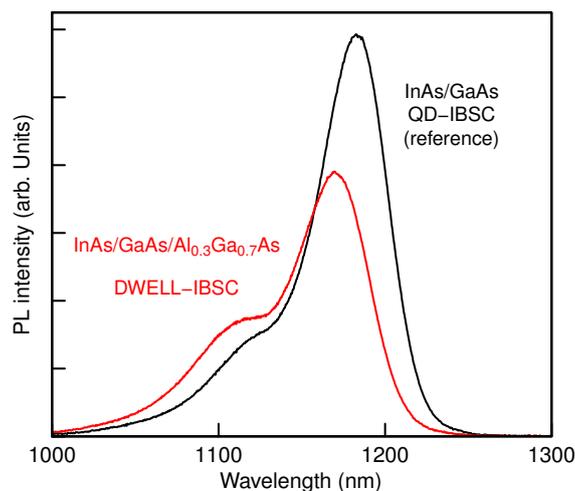


図 3.1.2 DWELL-IBSC と QD-IBSC の室温における PL スペクトル

表 3.1.1 アレニウスの式にフィッティングして求めた活性化エネルギー

Solar cell	$\Delta E_0$ (meV)	$\Delta E_1$ (meV)
InAs/GaAs QD-IBSC	390	90
InAs/GaAs/AlGaAs DWELL-IBSC	630	90

正孔が QD から熱により抜けるのに対し、DWELL-IBSC は  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の高いバリアにより、室温付近まで電子及び正孔が閉じ込められており、室温付近で電子及び正孔の抜け出しが始まったことによる。この結果より以下に示すアレニウスの式でフィッティングして熱活性化エネルギーを求めた。

$$\frac{I(T)}{I_0} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n C_i \times \exp\{-\Delta E_i / (k_b T)\}} \quad (3.1.1)$$

ここで、 $I(T)$  は各温度  $T$  における PL 強度、 $I_0$  は PL 強度の最大値、 $k_b$  はボルツマン定数、 $\Delta E_i$  は熱活性化エネルギー、 $C_i$  は頻度因子を表す。図 3.1.4 にフィッティングした結果を実線で示した。フィッティングによって求めた熱活性化エネルギーを表 3.1.1 に示す。このように、 $E_0$  が QD-IBSC よりも DWELL-IBSC の方が大きい値となった。これは、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の持つ高いバリアが形成されることで、InAs QD から見た束縛エネルギーが増加したことによると考えられる。これらの PL の結果より、DWELL-IBSC は QD-IBSC よりも大きなバリアが形成され、InAs QD 内の電子が閉じ込められた状態になっていることが明らかとなった

## 3.2 フォトルミネッセンス励起による Dot-in-Well のバンド構造

DWELL-IBSC のバンド構造を調べるため、太陽電池試料に対して、発光励起 (Photoluminescence Excitation: PLE) 測定を行った。本節ではその結果について述べる。

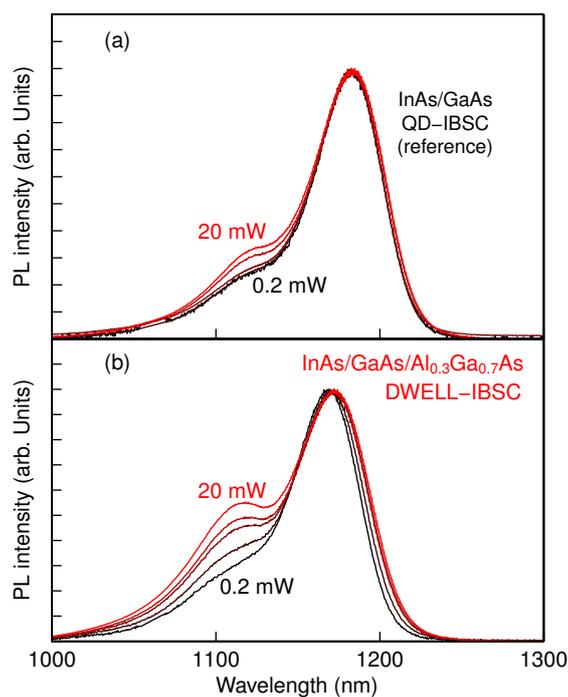


図 3.1.3 (a)QD-IBSC と (b)DWELL-IBSC の PL スペクトルの 290K における励起光強度依存性

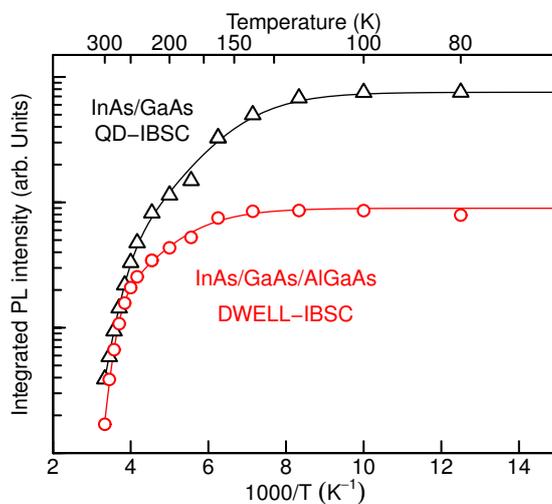


図 3.1.4 DWELL-IBSC と QD-IBSC の PL 積分強度の温度依存性

### 3.2.1 測定方法

PLEの測定系を図3.2.1に示す。励起にはブロードな光源である Supercontinuum 光源 (Fianium, WhiteLase micro) を用い、焦点距離 27cm、回折格子 600gr/mm、ブレイズ波長 1.2 $\mu$ m、シングルモノクロメート方式の分光器 (SPEX、270M) で分光した光を太陽電池に照射した。検出では焦点距離 14cm、回折格子 600gr/mm、ブレイズ波長 1.0 $\mu$ m、シングルモノクロメート方式の分光器 (HORIBA、Micro HR) を用い、スリット幅 1.0mm で分光した後、波長 800nm-1700nm を検出可

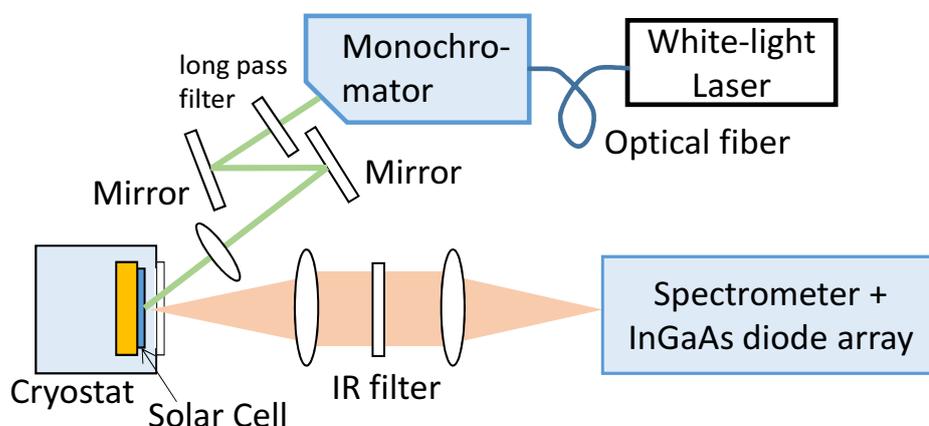


図 3.2.1 PLE 測定系

能な熱電素子冷却方式 InGaAs ダイオードアレイ（HORIBA、SYN-512X1-50-1700）で検出した。励起波長は 650nm から 950nm まで 5nm 刻みで測定した。太陽電池試料は PL と同様、太陽電池を短絡状態にして測定し、測定は温度調節器を用いずに室温（290K）にて行った。また、光パワーメータで励起波長毎の励起光強度を測定し、各励起波長における入射光子数を算出、その値で PL スペクトルを割ることで、PLE スペクトルを励起光強度で正規化した。

### 3.2.2 測定結果

図 3.2.2 に DWELL-IBSC の PL 及び PLE スペクトルを示す。PLE の検出波長は、QD の GS からの発光ピークである 1.05eV（1177nm）とした。PLE スペクトルではいくつかの吸収ピークが観測された。1.40eV で観測された吸収ピークは GaAs のバンド端吸収、1.81eV に観測された吸収ピークは  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  のバンド端吸収であると考えられる。1.40eV のバンド端吸収は、室温における GaAs のバンドギャップエネルギーは 1.42eV よりも僅かに低エネルギーである。これは、InAs QD により、GaAs QW のエネルギー準位が影響を受け、低エネルギーにシフトしたことが考えられる。 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  と GaAs の吸収ピークの間にはいくつか見える吸収ピークは GaAs QW の量子準位によるものである。PLE 及び PL スペクトルから求められる、QD GS から GaAs 及び  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  のバンド端までのエネルギー差はそれぞれ 350meV、750meV であった。この結果は、GaAs で形成されたバリアよりも 400meV 高い位置に  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  のバリアが形成されたことを示す。以上のように PLE の測定結果から DWELL-IBSC のバンド構造が明らかになり、DWELL-IBSC では QD に対して高いバリアが形成されていることが分かった。

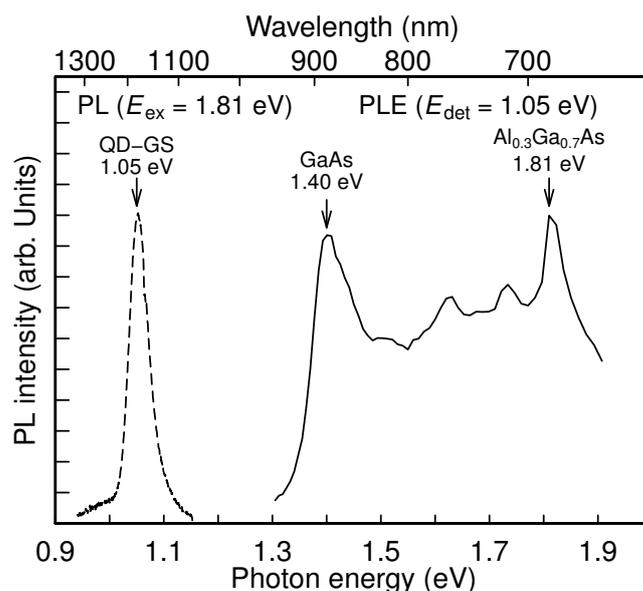


図 3.2.2 DWELL-IBSC の PL (破線) と PLE (実線) スペクトル

### 3.3 DWELL-IBSC の外部量子効率測定による熱活性抑制効果の実証

#### 3.3.1 測定方法

前節までに DWELL-IBSC では  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  のバリアが形成され、それによる QD 基底準位からの熱活性化エネルギーの増加、PLE による  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の準位が観測された。次に、実際に光照射下での生成電流を計測し、バリアの効果を確認するため、DWELL-IBSC 及び QD-IBSC の外部量子効率 (External Quantum Efficiency: EQE) 測定を行った。EQE の測定系を図 3.3.1 に示す。光源には、ハロゲンランプ (OSRAM、64628 100 W 12 V) から出た白色光を周波数 800Hz のライトチョッパ (エヌエフ回路設計ブロック、5585A) で変調し、その後、焦点距離 14cm、回折格子 600gr/mm、ブレード波長 1.0 $\mu\text{m}$ 、シングルモノクロメート方式の分光器 (HORIBA、Micro HR) で分光した光を用いた。ライトチョッパのチョッピング周波数は  $f=800\text{Hz}$  とした。光は石英製の光ファイバーで導光した後、光ファイバ端面から出た光を再度レンズで集光して、スポット径約  $\phi 1.6\text{mm}^2$  の光を太陽電池に照射した。生成した電流の測定には太陽電池から発生した光電流をアンプ (エヌエフ回路設計ブロック、LI-76) で信号増幅した上で電圧に変換し ( $10^6\text{V/A}$ )、前述のライトチョッパと同期しているロックインアンプ (EG&G Princeton Applied Research、5210) を使用して電圧を計測した。また、以下に示す方法で、太陽電池に入射している光子数を算出した。まず、分光器から光ファイバを使って導光している光の一部を分岐し、フォトセンサアンプ (浜松ホトニクス、C6386-01) に導光し、出力電圧をデジタルマルチメータ (アドバンテス、R6551) で電圧を測定することで、フォトセンサアンプの光出力を算出した。次に、フォトセンサアンプの光出力と光ファイバの分岐割合から、太陽電池に入射している光子数を算出した。ただし、フォトセンサアンプにおける、光結合損失、太陽電池側の光ファイバから太陽電池表面での光結合損失があるため、正確に太陽電池に入射している光子数は算出値とは異なると考えられる。そこで、前章で測定した太陽電

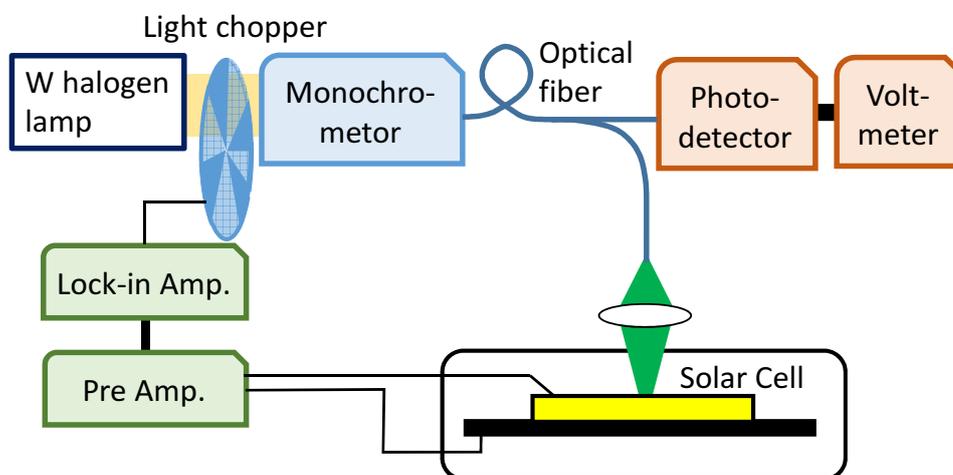


図 3.3.1 EQE 測定系

池の電圧-電流特性から求めた、短絡電流を擬似太陽光照射時の外部量子効率と EQE で測定したスペクトル領域全体における量子効率が一致するとして求めた補正值を使って、入射光子数を補正した。実験は室温にて短絡状態で行った。

### 3.3.2 測定結果

図 3.3.2 に DWELL-IBSC と比較用である QD-IBSC の 400nm から 1000nm までの EQE スペクトルを示す。DWELL-IBSC は  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  のバンドギャップエネルギーに相当する 685nm 付近に吸収端が観測された。一方、QD-IBSC では GaAs のバンドギャップエネルギーに相当する 870nm 付近に吸収端が観測された。これは、前節の PLE の結果とも整合する。吸収端より短波長領域の二つのスペクトルを比較すると、全ての領域で DWELL-IBSC は QD-IBSC よりも EQE が低い。この要因として、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  で生成された励起電子の DWELL へのトラップが考えられる。太陽電池の  $p$  層付近で生成された励起電子は  $i$  層を通り、 $n$  層へ向かって移動するが、 $i$  層に存在する DWELL 層で励起電子がトラップされる。そのトラップされた電子は、DWELL の持つ高いバリアにより、脱出することができず、再結合してしまう。このような理由により、吸収端よりも短波長領域において、DWELL-IBSC は QD-IBSC よりも EQE が低くなっていると考えられる。

次に、吸収端よりも長波長（低エネルギー）領域での二つの太陽電池の EQE スペクトルを比較する。図 3.3.3 にホスト結晶のバンド吸収端より低エネルギー領域の EQE スペクトルを示す。ここで図 3.3.3 の横軸はホスト結晶のバンド吸収端のエネルギーからフォトンエネルギーを引いた値である。ここで用いたバンド吸収端のエネルギーは、DWELL-IBSC の場合  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の 1.81eV、QD-IBSC では GaAs の 1.42eV である。QD-IBSC では GaAs のバンド吸収端から QD GS までの広いスペクトル領域で明瞭な EQE を観測した。バンド吸収端から 0.08eV の InAs の濡れ層（Wetting Layer: WL）の GS に相当する準位で小さなピークとなった後、フォトンエネルギーの低下とともに

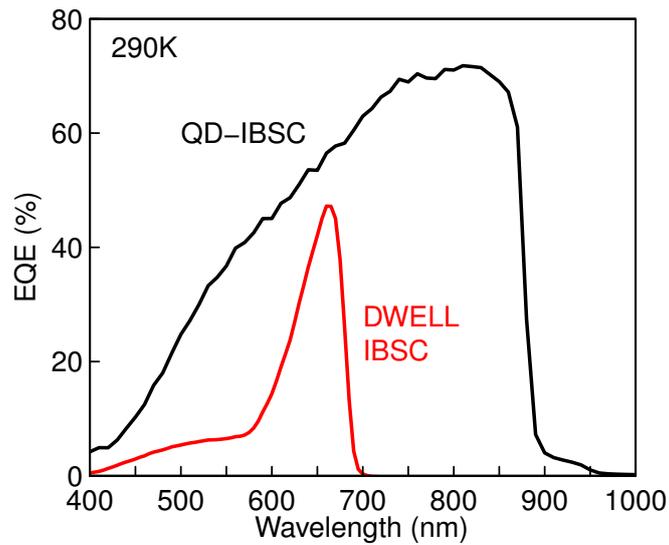


図 3.3.2 DWELL-IBSC と QD-IBSC の EQE スペクトル

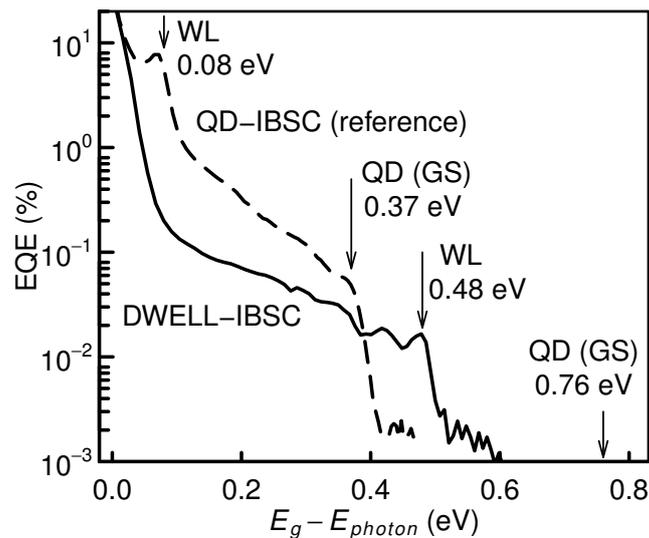


図 3.3.3 DWELL-IBSC (実線) と比較用 QD-IBSC (破線) の EQE スペクトル (横軸は入射光子のエネルギーとそれぞれのホスト結晶のバンドギャップエネルギーとのエネルギー差)

に EQE が減少し、QD GS 以下で検出限界以下となった。室温においてバンド吸収端より低エネルギー領域で EQE を検出しているのは、中間準位に励起されたキャリアが熱によって抜け出していることを意味し、熱活性が発生していることを示している。一方、DWELL-IBSC では QD-IBSC に比べ EQE が大幅に減少した。まず、バンド吸収端付近で EQE が急激に低下した後、バンド吸収端から 0.6eV で検出限界以下となった。DWELL-IBSC で EQE が低下したのは、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  で形成された高いバリアにより、熱によるキャリアの抜け出しが抑えられたためである。この EQE の結果により、DWELL-IBSC において、熱活性の大幅な抑制に成功したことが明らかとなった。

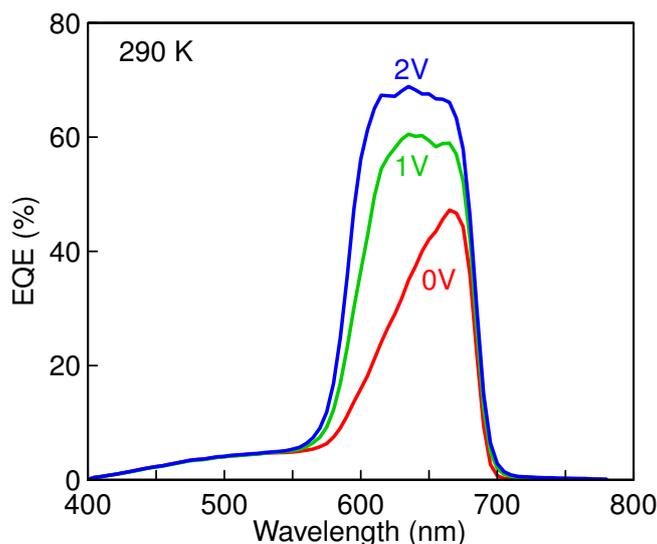


図 3.4.1 DWELL-IBSC に逆バイアスを印加した際の EQE スペクトル

### 3.4 DWELL-IBSC の外部電界を変化させたときの外部量子効率

前節において、DWELL-IBSC は吸収端より短波長領域において、DWELL 層での励起電子のトラップによる、EQE の低下の可能性があることが分かった。そこで、太陽電池に対し、外部電界を加え、内部電界を変化させた状態での EQE 測定を測定した。基本的な測定系は図 3.3.1 に示すとおりで、光電流の測定回路に、太陽電池に外部電圧を印加できるように変更した測定系を使用した。図 3.4.1 に逆バイアスを印加測定結果を示す。外部電圧を印加していない場合に比べ、外部電圧を加えた場合は 570nm 付近から EQE の急激な上昇が確認された。これは  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  で生成された励起電子が、DWELL 層を通過する際に DWELL にトラップされていたのが、強い内部電界により再び DWELL から抜け出し、電流として検出されたと解釈することができる。 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  で生成された電子及び正孔が中間準位にとらわれることは、太陽電池の変換効率向上の面では好ましくない。QD-IBSC において、ホスト結晶で生成された励起電子及び励起正孔が IB にトラップされて電流が取り出せなくなる現象は、他研究でも報告があり [2]、熱活性と共に、IBSC の実現のために克服すべき課題であり、その詳細なプロセス解明に焦点を当てた研究が行われている [3]。なお、570nm よりも短波長領域では逆バイアスを印加しても、EQE に変化が見られない。これは、逆バイアスにより内部電界が変化しない領域、すなわち  $p$  層で生成された電子が  $i$  層に到達せずに再結合していることが考えられる。これは、 $p$  層における、励起電子の拡散長が短いことを意味する。DWELL-IBSC の MBE における試料作製では、 $p\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  層は、QD 形成後に成長する。QD 形成後は、QD の形状維持のため、基板温度を高くすることが出来ない。そのため、結晶品質の高い  $p\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  を形成できなかったと考えられる。このことより、DWELL-IBSC の変換効率向上には  $p\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  は必要最低限の厚さにすることが必要であることが分かった。

## 3.5 二色光励起 EQE 測定による室温二段階光励起の観測

### 3.5.1 測定方法

これまでの DWELL-IBSC に対する光学的、電氣的測定結果から、InAs/GaAs/Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As DWELL 層により、励起電子が DWELL の中に閉じ込められ、熱活性では中間準位から抜け出せない様子が明らかになった。次に、本章の本題である DWELL-IBSC における二段階光励起を確認するため、二色光励起 EQE 測定の結果について説明する。測定系を図 3.5.1 に示す。二色光励起 EQE 測定では図 3.3.1 で示した通常の EQE の測定系に加え、波長 1300nm、CW の赤外 (IR) レーザー (QD レーザー、QLF-1332-AA) を光ファイバに入れ、ハロゲンランプ-分光器から来る 400-1100nm の光と併せて、太陽電池の同じ場所に照射する。このとき、分光器からの光のみのときの生成電流と、分光器からの光と 1300nm の IR 光を同時に照射したときの生成電流の差から算出される  $\Delta EQE$  を測定した。IR レーザーは二段階光励起の二段階目に相当するサブバンド間遷移を誘起するが、フォトンエネルギーが小さいので、価電子バンドから伝導バンドへの遷移や価電子バンドから中間準位への遷移などの、バンド間遷移は誘起しないことが前節までの実験結果により明らかになっている。本節以降で使用される、 $\Delta I$ 、 $\Delta EQE$  は次の式で定義した。

$$\Delta I = I_{IR_{on}} - I_{IR_{off}} \quad (3.5.1)$$

$$\Delta EQE = \frac{\Delta I}{eP_{in}} \quad (3.5.2)$$

ここで、 $I_{IR_{on}}$  は追加 IR 光照射時の光電流密度、 $I_{IR_{off}}$  は IR 光非照射時の電流密度、 $e$  は電気素量、 $P_{in}$  は単位時間、単位面積当たりの入射光子数である。以下、これらの値を用いて、DWELL-IBSC の二段階光励起の評価を行っていく。

### 3.5.2 Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As 吸収端より短波長領域の $\Delta EQE$

図 3.5.3 に DWELL-IBSC とである QD-IBSC の、Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As 吸収端よりも短波長領域における、IR 有り時と無し時の EQE スペクトル及び、 $\Delta EQE$  スペクトルを示す。IR 光の照射により、EQE が大幅に増加し、これにより非常に大きな  $\Delta EQE$  が観測されている。これは、DWELL にトラップされた励起電子が追加の IR 光により、再励起され電流として検出された可能性を示している。ただし、前節で示した逆バイアスを印加した際の EQE スペクトルの結果から考えると、580nm よりも短波長領域では、 $p$  層でトラップされたキャリアを再励起する必要があるため、 $p$ -Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As 層にある励起電子の捕獲中心にトラップされた励起電子を再励起されていると考えるのが自然である。580nm より長波長領域に関しては DWELL に捕獲された励起電子を追加 IR 光により再励起された成分が含まれていると考える。このように、追加 IR 光によって、捕獲された励起電子が追加 IR 光により再励起される様が、如実に現れた。これは、DWELL の高いバリアにより、DWELL 内に高密度かつ長寿妙な励起電子の存在によって発生したと考えられる。前節の繰り返しになるが、Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As 層で生成された励起電子が DWELL でトラップされる現象は太陽電池の動作としては

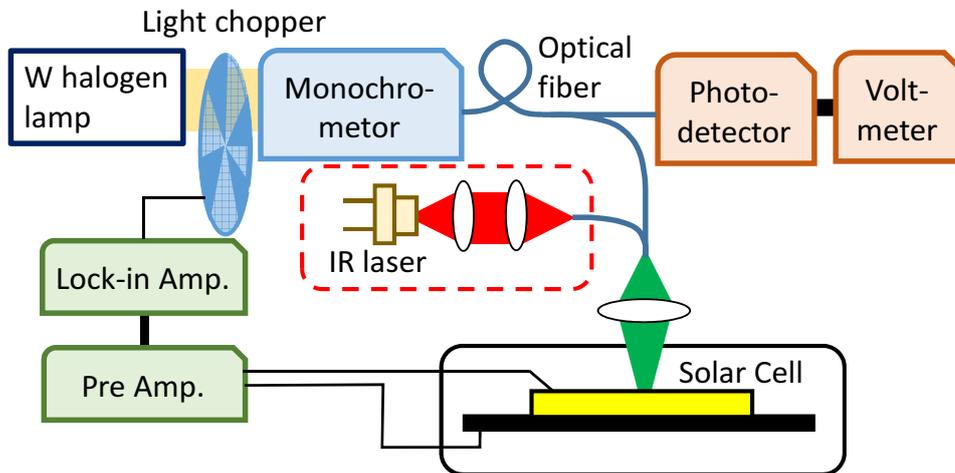


図 3.5.1 二色光励起 EQE の測定系

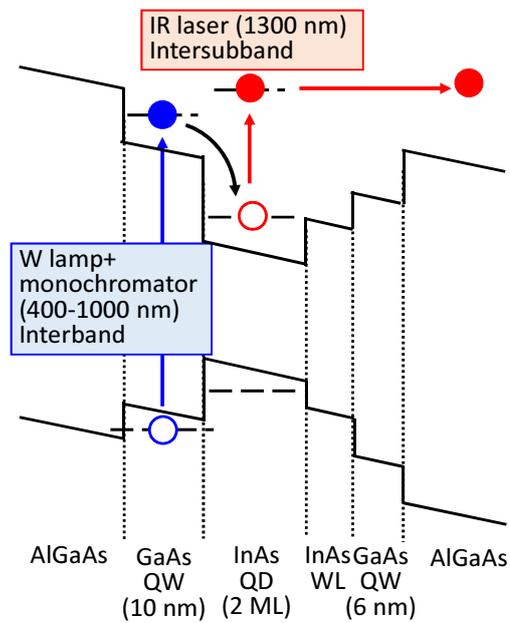


図 3.5.2 二色光励起 EQE の測定条件

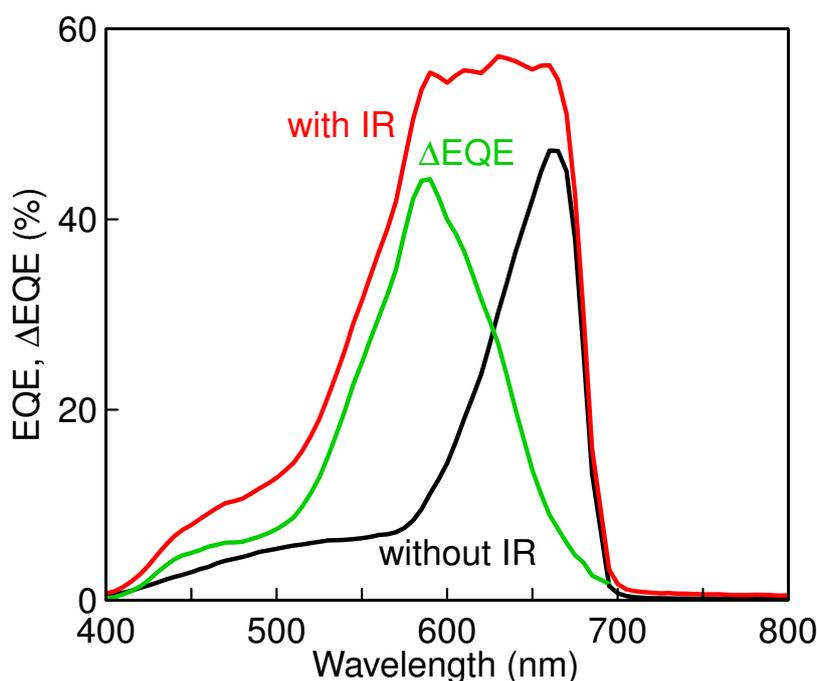


図 3.5.3  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  吸収端よりも短波長領域における IR 有り無しでの EQE と  $\Delta\text{EQE}$  スペクトル

好ましくない。この熱活性の課題を克服した次には、この中間準位に捕獲される電子を抑制させる必要がある。

### 3.5.3 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 吸収端より長波長領域の $\Delta\text{EQE}$

次に、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  吸収端よりも長波長（低エネルギー）領域による  $\Delta\text{EQE}$  を詳細に確認していく。図 3.5.4(a) に DWELL-IBSC の IR レーザー照射時と非照射時のそれぞれの EQE スペクトル、図 3.5.4(b) には、そのときの  $\Delta\text{EQE}$  スペクトルを示す。図 3.5.3 で観測された  $\Delta\text{EQE}$  よりも絶対量が 1/10 以下となっているが、追加 IR 光により明確に電流が増加し、 $\Delta\text{EQE}$  が観測されている。これはハロゲンランプ光により、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  吸収端よりも低エネルギーである、中間準位に励起された電子が追加 IR 光によりさらに光励起された現象を観測したことを意味する。すなわち、この実験結果は室温二段階光励起を実証したものである。図 3.5.4(b) の  $\Delta\text{EQE}$  スペクトルを詳細に確認すると、870nm と 930nm で僅かな吸収端が確認できる。870nm は GaAs QW の準位に相当し、930nm は InAs WL の準位に相当する。GaAs QW 及び InAs WL の吸収端が観測されたことは、この二段階光励起は DWELL 層で発生していることを裏付けるものである。ただし、InAs WL に相当する準位において、吸収端を観測した後、 $\Delta\text{EQE}$  が検出限界以下となった。この結果は、DWELL-IBSC では QD の準位では効率的な二段階光励起が発生していないことを意味する。これは、QD の準位での励起電子の生成は、生成効率が低く、二段階光励起が発生するような十分な励起電子密度が得られないこと、QD の準位で発生した電子正孔対は、分離しづらく、再結合レートが高いことが考えられる。QD の準位においても、効率的な二段階光励起が発生させることは、今後のより大きな二段階光励起を発生させるための今後の課題の一つである。

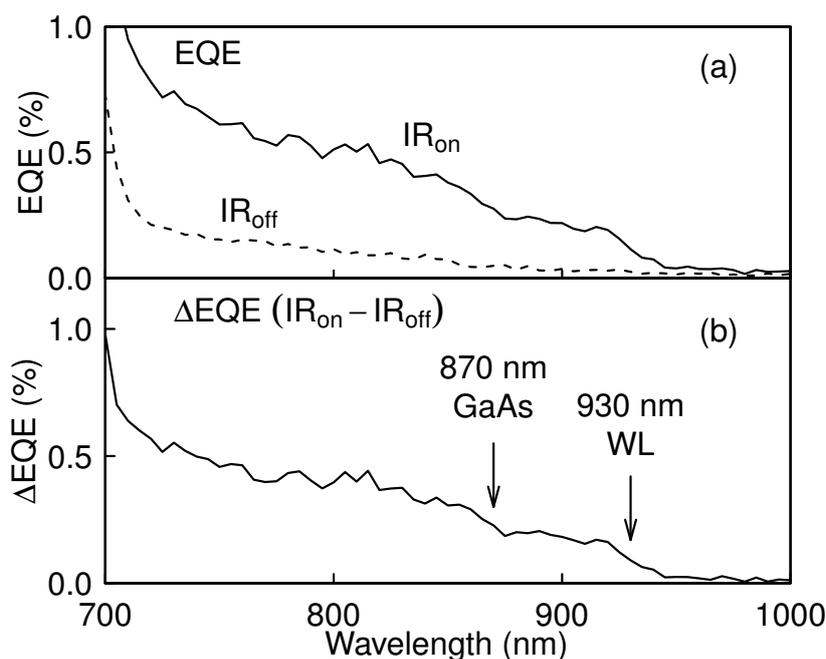


図 3.5.4 (a)DWELL-IBSC の  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の吸収端より長波長領域における、IR 有り時と無し時の EQE スペクトル (b) $\Delta\text{EQE}$  スペクトル

### 3.6 まとめ

本章では  $\text{InAs}/\text{GaAs}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  Dot-in-Well 中間バンド型太陽電池 (DWELL-IBSC) の基本的な光学測定、電気的測定を従来の  $\text{InAs}/\text{GaAs}$  QD-IBSC と比較しながら行い、その特性を明らかにした。まず、室温 PL、PLE の測定結果から、DWELL-IBSC では 1.81eV、1.40eV にそれぞれ、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 、GaAs QW の吸収端を持ち、また、1.05eV に QD の基底準位を持つことが分かった。また、DWELL-IBSC は DWELL の持つ高いバリアにより、DWELL 内の励起電子の熱活性を大幅に抑制できることが、PL の温度依存性から求めた活性化エネルギー、EQE による直接的な熱活性による抜け出し電流の測定から明らかになった。さらに、DWELL の持つ高いバリアにより、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  で生成された励起電子が DWELL でトラップされ抜け出せないまま再結合する現象を観測し、そのトラップされた励起電子は、高い内部電界又は、追加 IR 光により DWELL から抜け出すことができることを明らかにした。そして最後に、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  吸収端よりも長波長（低エネルギー）領域の  $\Delta\text{EQE}$  スペクトルより、DWELL で生成されて励起電子が、追加 IR 光によって再励起され、電流が検出されるという、室温二段階光励起の観測に成功した。この二段階光励起は、室温においても DWELL 内の励起電子が熱活性によって抜け出すことなく、DWELL 内に閉じ込められた状態になり、高密度な励起電子が DWELL 内に存在したために観測されたことを意味する。以上の結果は、研究目的の一つである、QD-IBSC において高いバリアによる熱活性の抑制効果を実証したことを示している。さらに、この顕著な熱活性の抑制効果により、QD-IBSC 高効率化の要である、明瞭な二段階光励起の観測に成功した。次章からは、この明瞭な二段階光励起が発生する、

DWELL-IBSC において、現在までに報告例が殆ど無い、二段階光励起の物理的な側面を明らかにするため、励起光強度依存性を詳細に測定した結果を示していく。

## 参考文献

- [1] A. Takahashi, T. Ueda, Y. Bessho, Y. Harada, T. Kita, E. Taguchi, and H. Yasuda, “One-dimensional miniband formation in closely stacked InAs/GaAs quantum dots,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 23, pp. 235 323–1–235 323–6, 2013.
- [2] D. G. Sellers, S. Polly, S. M. Hubbard, and M. F. Doty, “Analyzing carrier escape mechanisms in InAs/GaAs quantum dot p-i-n junction photovoltaic cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 22, pp. 223 903–1–223 903, 2014.
- [3] T. Tanibuchi, T. Kada, N. Kasamatsu, T. Matsumura, S. Asahi, and T. Kita, “InAs/AlGaAs quantum dot intermediate band solar cells with enlarged sub-bandgaps,” in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2015 42th IEEE*, 2015, p. 554.

## 第 4 章

# 室温二段階光励起の励起光強度依存性

前章において、DWELL-IBSC が  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の持つ高いバリアによって、室温において熱活性が大幅に抑制されていることを実証し、さらに室温で明瞭な二段階光励起が観測できたことを述べた。本章では、この室温二段階光励起の物理的な側面を明らかにするため、一段階目と二段階目の励起光強度を変化させたときに、二段階光励起による電流がどのように変化するかを詳細に調べた。さらに、二段階光励起に関するレート方程式のモデルを立て、実験結果と比較することで、励起光強度を増加させたときに、どのようなことが起こっているかを明らかにした。以下、上記内容に関して述べる。

### 4.1 二段階光励起電流の測定方法

図 4.1.1 に測定系、図 4.1.2 に励起条件を示す。測定系は、二色光励起 EQE 測定の測定系 (図 3.5.1) ベースとし、二段階光励起の一段階目 (バンド間励起) をピーク波長 780nm の LED (Thorlabs, LED780E) に変更した系になる。二段階目のサブバンド間励起には、二色光励起 EQE 測定と同じ、波長 1300nm の IR レーザーを用いた。二色光励起 EQE 測定と同様、LED の光路にライトチョッパ (エヌエフ回路設計ブロック、5585A) を入れ、ライトチョッパと同期した信号をロックインアンプで測定した。ライトチョッパのチョッピング周波数は  $f=800\text{Hz}$  とした。前章までの結果により、780nm の LED は GaAs QW の準位を励起し、1300nm の IR レーザーは InAs QD GS を励起することが分かっている。IR レーザー照射時と非照射時の光電流の差 ( $\Delta I$ ) を二段階光励起電流として、バンド間及びサブバンド間の励起光強度を変化させたときの  $\Delta I$  の変化を測定した。測定は 300K で行った。

### 4.2 二段階光励起電流の測定結果

図 4.2.1(a) に  $\Delta I$  のバンド間励起光強度依存性を示す。バンド間励起光強度は 780nm の LED 強度を変化させることによって測定した。バンド間励起光強度は  $1.0 \times 10^{-3} \text{mW/cm}^2$  から  $20 \text{mW/cm}^2$  まで変化させて測定した。IR レーザーを用いているサブバンド間励起は、励起光強度 2.3, 16,  $56 \text{mW/cm}^2$  の 3 種類において測定した。まず、サブバンド間励起光強度  $2.3 \text{mW/cm}^2$  に注目する。 $\Delta I$  はバンド間励起光強度の増加と共に、 $\Delta I$  が増加し、バンド間励起光強度の 0.74 乗に比例した。 $\Delta I$  がリニアではなくサブリニアに増加する理由はバンド間励起光強度の増加とともに、QD 内に存

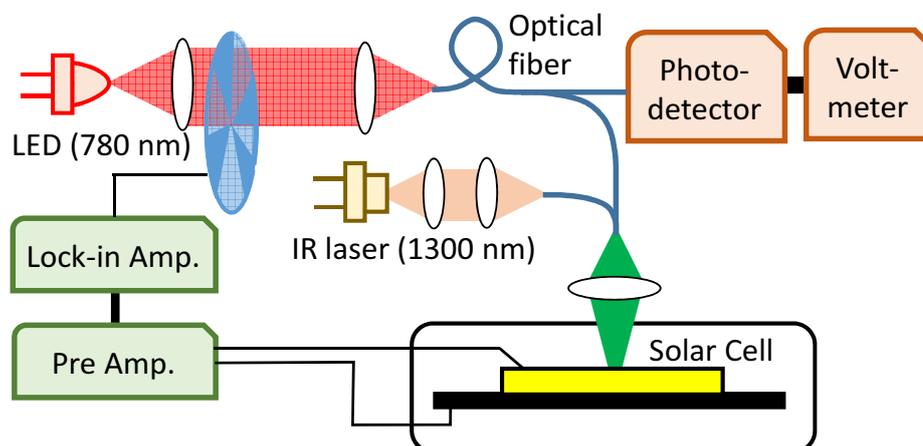


図 4.1.1 二段階光励起の励起光強度依存性の測定系

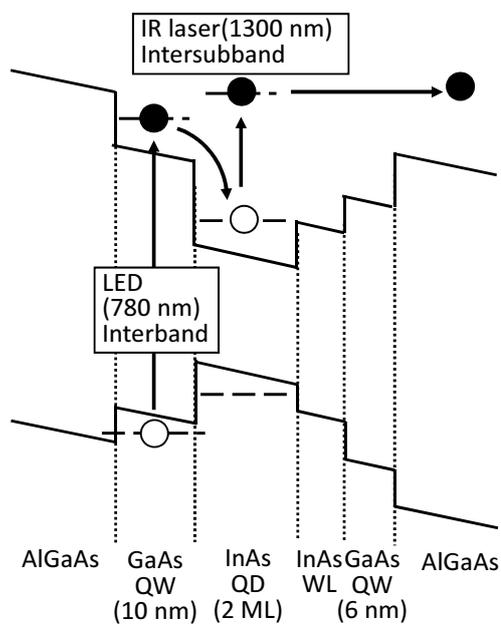


図 4.1.2 二段階光励起の励起条件

在する励起電子が増加し内部電場が弱くなることで、キャリアの取り出しに影響が出たためと考えられる。そして、バンド間励起光強度をさらに増加させると、ある点を境に飽和した。次に、サブバンド間励起光強度  $5.6\text{mW}/\text{cm}^2$  に注目する。バンド間励起光強度  $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$  までは、サブバンド間励起光強度  $2.3\text{mW}/\text{cm}^2$  と同じく、 $\Delta I$  はバンド間励起光強度の増加と共に増加し、その両対数グラフ上の傾きはサブバンド間励起光強度  $2.3\text{mW}/\text{cm}^2$  と同程度となった。そしてその電流量は、サブバンド間励起光強度  $2.3\text{mW}/\text{cm}^2$  の  $\Delta I$  と比べ、約 3 倍となった。また、さらにバンド間励起光強度を増加させると、サブバンド間励起光強度  $2.3\text{mW}/\text{cm}^2$  と同様、飽和傾向を示した。そして、非常に興味深いことに、飽和時の  $\Delta I$  は  $2.3\text{mW}/\text{cm}^2$  での飽和時の  $\Delta I$  のおよそ 7 倍となり、サブバンド間励起光強度の比と概ね一致した。また、 $\Delta I$  が飽和するバンド間励起光強度は  $2.3\text{mW}/\text{cm}^2$  よりも強励起側へシフトした。最後に、サブバンド間励起光強度  $56\text{mW}/\text{cm}^2$  に注目する。基本的には、 $2.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $16\text{mW}/\text{cm}^2$  と傾向が同じで、 $16\text{mW}/\text{cm}^2$  よりもさらに電流量が増加した（約 2 倍）。そして、飽和時の電流は約 3.5 倍程度になり、これもサブバンド間励起光強度の比率と同程度となった。図 4.2.1(a) において、最も注目すべき点は、 $\Delta I$  が飽和するバンド間励起光強度は、サブバンド間励起光強度  $16\text{mW}/\text{cm}^2$  よりもさらに強励起側にシフトすることである。

次に、図 4.2.1(b) には  $\Delta I$  のサブバンド間励起光強度依存性を示す。バンド間励起光強度は、 $0.064$ 、 $0.17$ 、 $0.63$ 、 $2.4$ 、 $7.7\text{mW}/\text{cm}^2$  の 5 種類について行い、サブバンド間励起光強度は約  $1\text{mW}/\text{cm}^2$  から  $220\text{mW}/\text{cm}^2$  まで変化させて測定した。まず、バンド間励起光強度  $0.63$ 、 $2.4$ 、 $7.7\text{mW}/\text{cm}^2$  の弱励起状態に注目すると、 $\Delta I$  はバンド間励起光強度に依存していない状態であることがわかる。これは、図 4.2.1(a) における、飽和状態に相当する。このとき、 $\Delta I$  はサブバンド間励起光強度の  $0.90$  乗に比例した。バンド間励起光強度依存性と比べて、リニアに変化している理由は、サブバンド間励起光強度の増加と共に、DWELL 内に存在する励起電子の密度が減少し、内部電場が逆に強くなる方向に作用するためと考えられる。バンド間励起光強度  $0.63$ 、 $2.4$ 、 $7.7\text{mW}/\text{cm}^2$  に着目すると、サブバンド間励起光強度の増加と共に、 $\Delta I$  は増加しているが、あるところを境に  $0.9$  乗のラインから外れる。そして、 $0.9$  乗のラインから外れるサブバンド間励起光強度は、バンド間励起光強度が強いほど強い方向にシフトしていることが分かる。バンド間励起光強度が  $0.064$ 、 $0.17\text{mW}/\text{cm}^2$  のときは、弱励起状態からサブリニアになっている。ただし、バンド間励起光強度が弱い  $0.64$ 、 $0.71\text{mW}/\text{cm}^2$  でも、サブバンド間励起光強度を強励起にしても、明確な  $\Delta I$  の飽和は確認されなかった。

また、図 4.2.2 にはバンド間励起光強度の励起波長を  $780\text{nm}$  から  $1050\text{nm}$  に変更したときの、励起光強度依存性の結果を、 $780\text{nm}$  の結果と併せて示す。ただし、ここでは比較のために、横軸にはフォトン流束の単位で示してある。波長  $780\text{nm}$  の光 GaAs QW の準位を励起する一方、波長  $1050\text{nm}$  の光は QD の励起準位を励起することになる。この結果を見ると、 $1050\text{nm}$  は  $780\text{nm}$  の時と比べ、2 段階光励起電流が 1 桁以上、小さい値となっている。この結果は、第 3 章の図 3.5.4 で示した  $\Delta EQE$  スペクトルで InAs WL に相当する準位で吸収端が観測された事実と符合し、よりエネルギーの高い波長でバンド間遷移を誘起した方が効率の良い二段階光励起が起こることを示している。これは、InAs QD と GaAs QW のバンド間励起における吸収係数の差を反映しているものと考えられる。

以上のように  $\Delta I$  はバンド間励起光強度とサブバンド間励起光強度のそれぞれの強度及び、そのバランスによって決まる振る舞いを示すことが明らかとなった。次節では、この振る舞いを物理的に解釈するため、二段階光励起電流を再現するシミュレーションを行ったので、それについて述べていく。

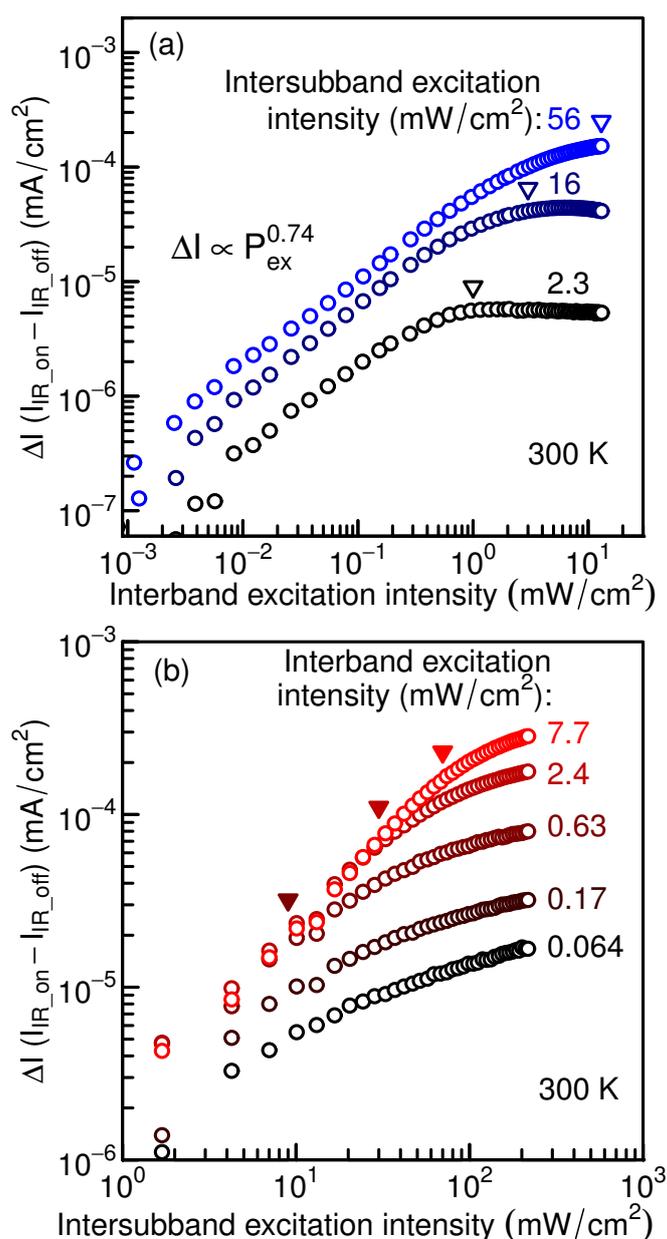


図 4.2.1 DWELL-IBSC における二段階光暦電流の励起光強度依存性。(a) 横軸にバンド間励起光強度をとった結果。(b) 横軸にサブバンド間励起光強度をとった結果

### 4.3 二段階光励起電流の数値計算

本節では前節で延べた、二段階光励起電流の励起光強度依存性について、その物理的な側面を解明するため、二段階光励起電流を再現するシミュレーションを行ったので、その詳細なモデルについて述べる。シミュレーションのモデル図を図 4.3.1 に示す。モデルでは、これまでに得られた DWELL-IBSC における二段階光励起で起こりうる現象を考慮し、以下のものを考慮した。まず、GaAs QW ではバンド間遷移による励起電子の生成、GaAs QW 内の励起電子が、同じ GaAs QW

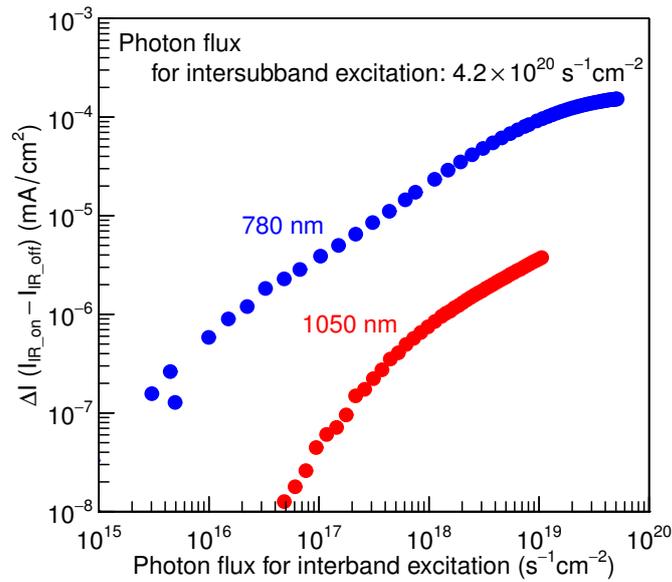


図 4.2.2 バンド間励起光の励起波長を変えたときの段階光暦電流の励起光強度依存性

内での正孔との再結合する現象、励起電子が GaAs QW から InAs QD へ緩和する現象、及び励起電子が  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  に熱活性で抜けていく現象を考慮した。また、InAs QD では GaAs QW から緩和してくる励起電子、サブバンド間遷移による二段階光励起電子の生成、励起電子が InAs QD 内で正孔と再結合する現象を考慮した。また、励起電子が GaAs QW から InAs QD に緩和する現象については、パウリの排他律による緩和抑制の効果（パウリブロッキング）を考慮した。具体的には 1 層の DWELL につき、GaAs QW と InAs QD における、励起電子密度に関する 2 つのレート方程式を立て、それを直列に 10 層接続したモデルを考えた。さらに、 $i\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  においてから  $n$  層へ向かって移動している移動する励起電子が DWELL 層でトラップされて GaAs QW に緩和する現象もモデルに考慮した。モデルを簡単にするため、励起電子の動きのみを考慮し、励起正孔は考慮しなかった。

太陽電池の  $p$  層側から  $i$  番目の DWELL 内における、GaAs QW と InAs QD GS の励起電子密度  $n_{\text{well},i}$ 、 $n_{\text{dot},i}$  に関するレート方程式は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{\text{well},i}}{\partial t} = & G_{780\text{nm},i} - \frac{n_{\text{well},i}}{\tau_{\text{well-to-dot}}} \left( 1 - \frac{n_{\text{dot},i}}{\rho_{\text{dot}}} \right) \\ & - \frac{n_{\text{well},i}}{\tau_{\text{well}}} - \frac{n_{\text{well},i}}{\tau_{\text{thermal}}} + \gamma N_{i-1} \end{aligned} \quad (4.3.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{\text{dot},i}}{\partial t} = & -G_{1300\text{nm},i} + \frac{n_{\text{dot},i}}{\tau_{\text{well-to-dot}}} \left( 1 - \frac{n_{\text{dot},i}}{\rho_{\text{dot}}} \right) \\ & - \frac{n_{\text{dot},i}}{\tau_{\text{dot}}}, \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

ここで  $G_{780\text{nm},i}$ 、 $G_{1300\text{nm},i}$  は、 $p$  層から見て  $i$  層番目の DWELL における、それぞれバンド間遷移、サブバンド間遷移する電子の単位面積、単位時間当たりの数量、 $\tau_{\text{well-to-dot}}$  は GaAs QW 内の励起電

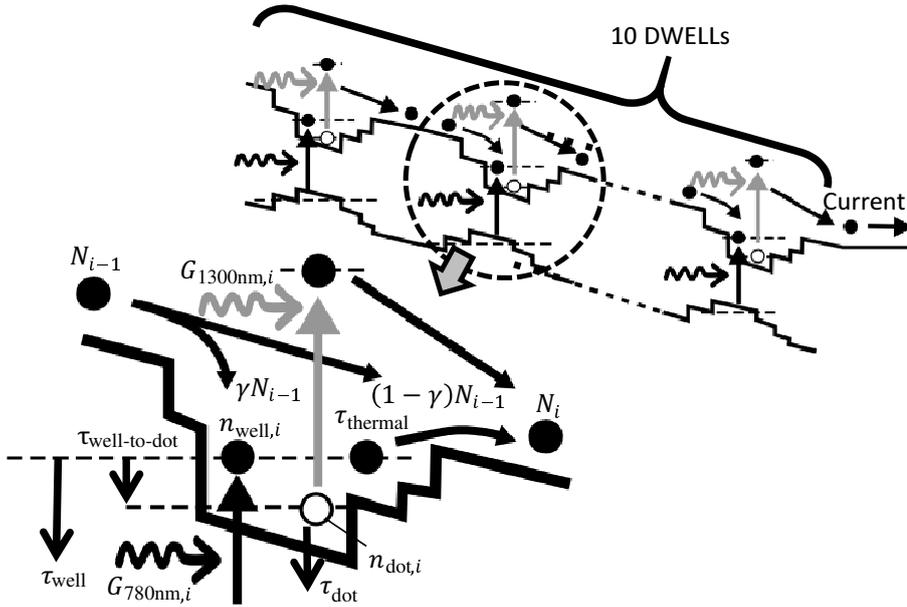


図 4.3.1 DWELL における二段階光励起電流のシミュレーションモデル

子が InAs QD GS へ緩和する際の緩和寿命、 $\rho_{dot}$  は InAs QD GS の状態密度、 $\tau_{well}$ 、 $\tau_{dot}$  はそれぞれ GaAs QW、InAs QD GS 内における再結合寿命、 $\tau_{thermal}$  は励起電子が熱活性により DWELL から抜け出す時間を表す時定数 [1]、 $\gamma$  は  $i-1$  番目の DWELL で生成された励起電子のうち、 $i$  番目の DWELL で捕獲され GaAs QW に緩和する割合、 $N_{i-1}$  は  $i-1$  番目の DWELL から来る単位面積、単位時間当たりの励起電子の数量を示す。式 (4.3.1) と式 (4.3.2) の右辺第 2 項は単位時間、単位面積当たりに GaAs QW から InAs QD に緩和する電子の数量を示しており、過剰キャリアによる緩和抑制を再現するパウリブロッキング効果が考慮されている。前章で示したように、EQE 測定における QD 基底準位からの熱活性による電流は検出限界以下であった。したがって式 (4.3.2) では熱活性の項を除外した。また、過去の実験結果より  $\rho_{dot} = 2.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  とした [2]。

$G_{780nm,i}$  及び、 $G_{1300nm,i}$  は次式によって表される。

$$G_{780nm,i} = P_{780nm,i} \{1 - \exp(-\alpha_{well} t_{well})\} \quad (4.3.3)$$

$$G_{1300nm,i} = P_{1300nm,i} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{n_{dot,i}}{\rho_{dot}} \alpha_{dot} t_{dot}\right) \right\} \quad (4.3.4)$$

ここで  $P_{780nm,i}$ 、 $P_{1300nm,i}$  はそれぞれ LED、IR レーザーから  $i$  番目の DWELL に到達するフォトン流束を示す。また、 $\alpha_{well}$ 、 $\alpha_{dot}$  はそれぞれ GaAs QW におけるバンド間遷移の吸収係数、InAs QD におけるサブバンド間遷移の吸収係数をあらわし、 $t_{well}$ 、 $t_{dot}$  は GaAs QW、InAs QD の厚みを表す。ここでは  $t_{well}=16\text{nm}$ 、 $t_{dot}=4\text{nm}$  である。また、 $P_{780nm,i}$  及び  $P_{1300nm,i}$  計算時、太陽電池表面における反射の効果も考慮した。ここで用いた表面反射率は 780nm では 33.0%、1300nm では 29.8% を用いた。式 (4.3.4) では InAs QD GS におけるバンドフィリングの効果も考慮している。

計算では、式 (4.3.3)、(4.3.4) をそれぞれ式 (4.3.1)、(4.3.2) に代入し、式 (4.3.1)、(4.3.2) の右辺が 0 とした際の (定常状態)、非線形連立方程式を数値的に解くことで、 $n_{well,i}$ 、 $n_{dot,i}$  を求めた。

表 4.3.1 二段階光励起電流のシミュレーションで使用したパラメータ値一覧

$\tau_{\text{well-to-dot}}$	0.3 ns [3]
$\alpha_{\text{well}}$	7000 cm <sup>-1</sup> [4]
$\alpha_{\text{dot}}$	600 cm <sup>-1</sup> [6]
$\rho_{\text{dot}}$	2×10 <sup>10</sup> [2]
$\tau_{\text{thermal}}$	50 ms
$\tau_{\text{dot}}$	1 ms

次に、単位時間、単位面積あたりに  $i$  番目の DWELL から  $i+1$  へ移動する励起電子の数量  $N_i$  を以下の式で算出した。

$$N_i = \beta \left\{ G_{1300\text{nm},i} + \frac{n_{\text{well},i}}{\tau_{\text{thermal}}} + (1 - \gamma)N_{i-1} \right\} \quad (4.3.5)$$

ここで、 $\beta$  は  $i$  番目の DWELL で生成されたキャリアのうち、Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As 内で再捕獲され、無輻射緩和するキャリアの割合を示し、 $(1 - \gamma)N_{i-1}$  は単位時間あたりに  $i-1$  層目の DWELL に供給される励起電子の密度を表す。 $G_{1300\text{nm},i}$  と  $n_{\text{well},i}$  は上記の非線形連立方程式で得られた値を代入した後、 $N_i$  について  $i=1$  から 10 まで順に求め、最終的に  $N_{10}$  に電気素量  $e$  を乗じ、電流密度  $I$  とした。さらに、 $P_{1300\text{nm},i} = 0$  としたときの電流密度を IR レーザー非照射時の電流  $I_{\text{IR,off}}$  とし、IR レーザー照射時の電流密度  $I_{\text{IR,on}}$  から  $I_{\text{IR,off}}$  を引くことで、最終的に求める  $\Delta I$  を算出した。ただし、励起光強度が増加し DWELL 内に励起電子が溜まっていった際に太陽電池試料内の電場が弱まり、光電流が減少する効果を  $N_i$  の計算時に考慮した。これは、前節で示したバンド間励起光強度依存性がサブリニアに変化している現象を反映させるためである。シミュレーション結果の傾きが実験と近くなるように、この効果を調整した。 $\Delta I$  を計算する際、 $\tau_{\text{well-to-dot}}$ 、 $\alpha_{\text{well}}$ 、 $\alpha_{\text{dot}}$ 、 $\rho_{\text{dot}}$  は表 4.3.1 に示す文献値を用い [3, 4, 5, 6, 7, 2]、 $\tau_{\text{thermal}}$ 、 $\tau_{\text{dot}}$  をフィッティングパラメータにして計算を実施した。また、 $\beta$  は、 $\Delta I$  の絶対値に作用するため、その変数を調整用として用いた。次節において、このシミュレーション結果を詳細に述べる。

## 4.4 シミュレーション結果及びその考察

### 4.4.1 シミュレーションと実験との比較

図 4.4.1(a) に  $\Delta I$  のバンド間励起光強度依存性の計算結果と実験結果を比較した図を示す。ただし、数値計算に用いたパラメータ値は表 4.3.1 に示した値を用いた。バンド間励起光強度の増加と共に、 $\Delta I$  が上昇し、ある点を境に飽和している現象が良く再現できている。また、 $\Delta I$  がバンド間励起光強度に対して、サブリニアに変化している様子もよく再現できている。これは、DWELL 内の内部電界の変化を再現するため、二段階光励起電流を計算する際、DWELL に存在する励起電子の密度によって Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As に取り出される励起電子の取り出し効率を変化させた効果が出ている。また、サブバンド間励起光強度を増加させたときの  $\Delta I$  の増加量および、 $\Delta I$  が飽和したときの飽和電流も実験結果とよく一致を示している。そして、最も注目すべき点は、サブバンド間励起光強度を増加させ

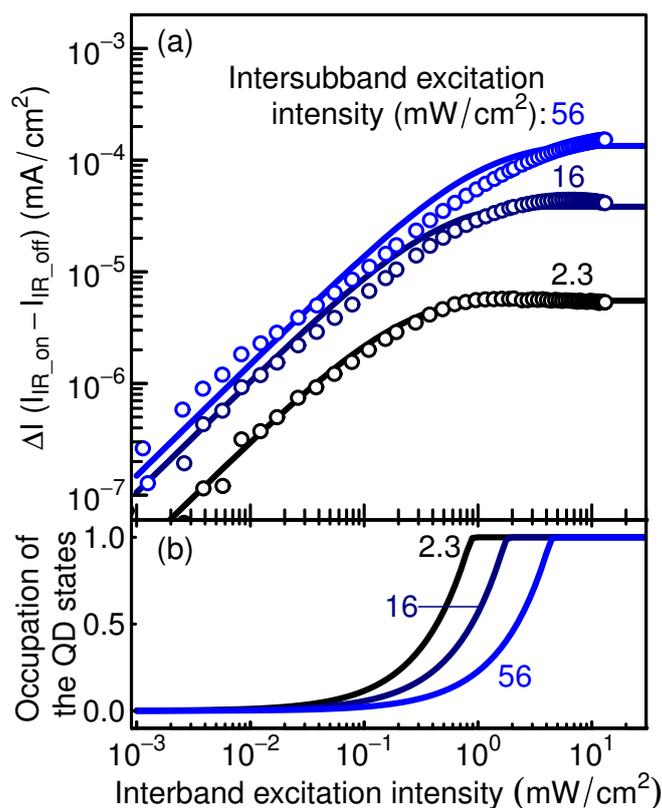


図 4.4.1 (a) $\Delta I$  のバンド間励起光強度依存性の数値計算結果と実験結果の比較。(b)QD GS における励起電子占有率の数値計算結果

た際の  $\Delta I$  の飽和が生じるバンド間励起光強度のシフトが実験をよく再現している点である。次に、図 4.4.1(b) に、QD GS 内の励起電子の占有率 ( $n_{\text{dot},i}/\rho_{\text{dot}}$ ) の計算結果を示す。バンド間励起光強度の増加と共に、QD GS 内の励起電子の占有率は増加している。そして、サブバンド間励起光強度が増加するほど、励起電子占有率は減少するのが分かる。そして、最も注目すべきところは、すべてのサブバンド間励起光強度において、 $\Delta I$  の飽和は QD GS 内の励起電子占有率が 1 になったときに発生している点である。

次に、図 4.4.2(a) に  $\Delta I$  のサブバンド間励起光強度依存性の計算結果と実験結果を比較した図を示す。サブバンド間励起光強度依存性においても、計算結果と実験結果は良い一致を示している。バンド間励起光強度が 0.63, 2.4, 7.7mW/cm<sup>2</sup> のサブバンド間励起光強度が弱い領域では、 $\Delta I$  がバンド間励起光強度に依らずほぼ一致している点や、両対数グラフ上における  $\Delta I$  の傾きも良い一致を示している。また、サブバンド間励起光強度が増加したときに、両対数グラフ上の直線から外れるときの、サブバンド間励起光強度も、実験とシミュレーションで非常に良い一致を示している。また、バンド間励起光強度依存性では、 $\Delta I$  が飽和する際は、明瞭に飽和していたが、サブバンド間励起光強度依存性については、 $\Delta I$  が緩やかに飽和に向かっていく。この点も実験結果とシミュレーション結果は良い一致を示している。

図 4.4.2(b) に、サブバンド間励起光強度依存性における QD GS 内の励起電子の占有率の計算結果を示す。バンド間励起光強度が 0.064, 0.17mW/cm<sup>2</sup> の時は、サブバンド間励起光強度が弱励起から

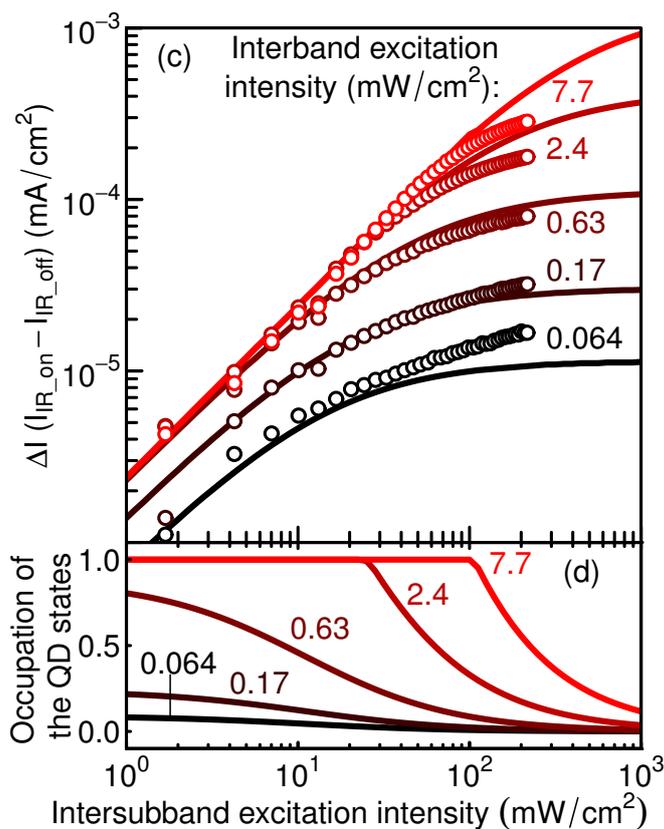


図 4.4.2 (a)  $\Delta I$  のサブバンド間励起光強度依存性の数値計算結果と実験結果の比較。(b) QD GS における励起電子占有率の数値計算結果

強励起にわたって、励起電子占有率は低い値を示す。一方、バンド間励起光強度が 2.4, 7.7  $\text{mW}/\text{cm}^2$  のときは、サブバンド間励起光強度が弱励起領域のときは、励起電子占有率は 1 の状態を維持する。また、サブバンド間励起光強度が増加していくと、励起電子占有率が 1 から緩やかに減少していく。そして、励起電子占有率が 1 から減少を始める点と両対数グラフにおいて、 $\Delta I$  が直線から外れる点と一致しているのが分かる。

以上のように、バンド間励起光強度依存性及び、サブバンド間励起光強度依存性の数値計算結果は実験結果と良い一致を示し、その傾向は、QD GS における励起電子占有率と密接な関係があることが明らかになった。次節において、この傾向の物理的な側面を述べていく。

#### 4.4.2 シミュレーションから得られる二段階光励起の物理的側面

前節において、 $\Delta I$  のバンド間励起光強度依存性、サブバンド間励起光強度依存性がシミュレーションと実験結果でよく一致したことを示し、そのときの QD GS における励起電子占有率の数値計算結果を示した。この結果から、 $\Delta I$  の励起光強度依存性においてどのようなことが起こっているのかを図 4.4.3 と共に説明する。まず、図 4.4.3 のバンド間励起光強度依存性のグラフにおいて、初期の状態を状態 1 とする。すなわち、バンド間励起光強度、サブバンド間励起光強度ともに小さい状態で、QD GS の励起電子占有率も小さい状態とする。このとき、QD GS には電子は入っていない状態で、バンド間励起光強度を増加させていくと、励起電子占有率はその分増加、すなわち、DWELL の擬フェルミ準位が上昇していく状態である。この状態から、励起電子占有率が増加（擬フェルミ準位が上昇）していくと、サブバンド間遷移の遷移確率も増加していくため、 $\Delta I$  も増加していき、状態 2 へ向かっていく。ここで、状態 1 の  $\Delta I$  は飽和に近い値であるのに対し、励起電子占有率は 0.3 程度になっているのは、 $\Delta I$  のグラフが両対数軸であるのに対し、励起電子占有率のグラフは片対数軸であるためである。次に状態 2 になったとき、励起電子占有率が 1、すなわち State Filling となる。このとき、バンド間励起光強度をこれ以上増加させても InAs QD 内には励起電子が入らない、パウリブロッキングの状態となる。そのような状態の場合、 $\Delta I$  は飽和状態となり、バンド間励起光強度の増加に対して、 $\Delta I$  は追従しなくなる。この飽和の状態から、サブバンド間励起光強度を増加させる。このとき、 $\Delta I$  は増加する一方、サブバンド間励起光強度の増加により、励起電子占有率が減少する。すなわち、パウリブロッキングが解消される（状態 3）。ここから、さらにバンド間励起光強度を増加させると、一度下がった励起電子占有率が再び増加し、最終的にさらに高いバンド間励起光強度で再び  $\Delta I$  が飽和状態となる（状態 4）。このように、 $\Delta I$  のバンド間励起光強度依存性は、二段階光励起現象と InAs QD の励起電子占有率の増加によるパウリブロッキングの現象が組み合わさって説明できる振る舞いである。なお、バンド間励起光強度依存性とサブバンド間励起光強度依存性の励起電子占有率の振る舞いを比較すると、バンド間励起光強度依存性のほうは、バンド間励起光強度の増加と共に励起電子占有率は急激に増加するが、サブバンド間励起光強度依存性のほうはサブバンド間励起光強度の増加とともに、励起電子占有率は緩やかに減少する。この差は、励起電子占有率とサブバンド間遷移の遷移確率の関係から説明できる。励起電子占有率が高い状態の場合、サブバンド間遷移の遷移確率も高くなる。そのため、 $\Delta I$  はバンド間励起光強度の増加と共に上がっていく。また、バンド間励起光は、GaAs QW で起こっているため、InAs QD の励起電子占有率が上昇しても、バンド間遷移の遷移確率には影響を与えない。したがって、励起電子占有率は急激に上昇し、State Filling 状態を迎える。一方、サブバンド間励起光強度依存性では、励起電子占有率の減少は、サブバンド間遷移確率の減少、すなわち  $\Delta I$  の増加率の減少に繋がる。したがって、サブバンド間励起光強度を上げても、 $\Delta I$  は緩やかにしか上昇しない。したがって励起電子占有率も緩やかに減少していく。このように、図 4.2.1 に示されている、バンド間励起光強度依存性、サブバンド間励起光強度依存性の結果は、励起電子占有率の振る舞いから全て説明できることが分かった。以上のように、二段階光励起電流は、バンド間遷移、サブバンド間遷移のバランス、及び励起電子占有率から決定されることが、実験及びシミュレーションで明らかとなった。以上のような、二段階光励起電流の飽和現象とその物理的な解釈は、今までに報告が無く、新しい知見といえる。

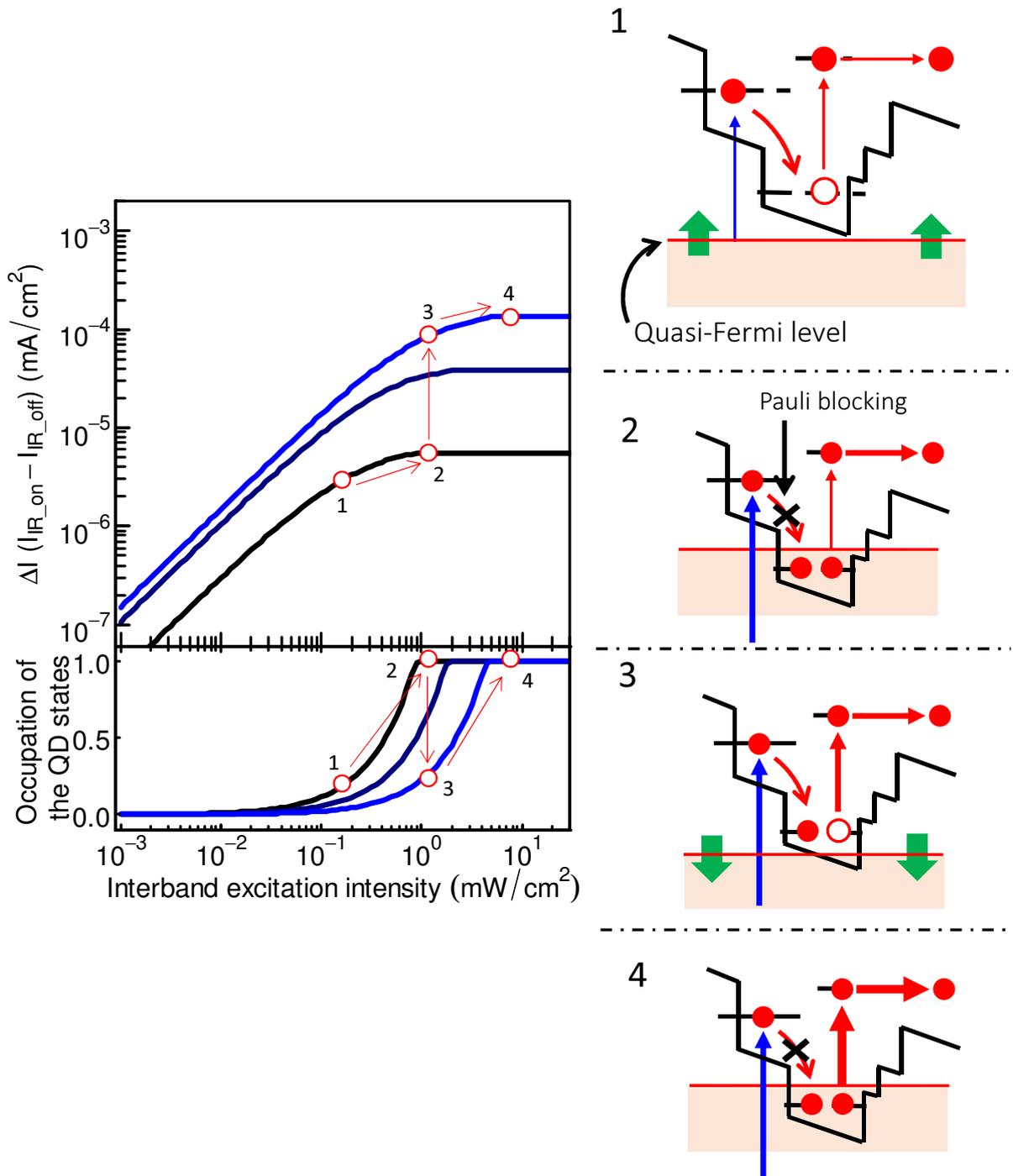


図 4.4.3 バンド間励起光強度依存性のシミュレーション結果の物理的な解釈

## 4.5 まとめ

本章では、DWELL-IBSC の二段階光励起の励起光強度依存性について詳細に調査した。バンド間励起光強度依存性では、バンド間励起光強度を増加させると二段階光励起電流  $\Delta I$  が上昇していくが、ある点を境に飽和し、それ以上バンド間励起光強度を上げても、 $\Delta I$  は上昇しなくなる。一方、サブバンド間励起光強度依存性では、サブバンド間励起光強度を増加させると、 $\Delta I$  が上昇するが、緩やかに飽和傾向となる。この物理的な側面を調べるため、二段階光励起電流のシミュレーションモデルを立て、再現を試みた。その結果、二段階光励起電流の再現に成功した。シミュレーションの結果を詳細に確認した結果、 $\Delta I$  の飽和は、InAs QD の励起電子占有率が 1 になる、すなわち State Filling が引き起こしていることが明らかとなった。次節では、このシミュレーションから得られた、物理的なパラメータ値について、詳細に説明していく。

## 参考文献

- [1] G. Jolley, L. Fu, H. F. Lu, H. H. Tan, and C. Jagadish, “The role of intersubband optical transitions on the electrical properties of InGaAs / GaAs quantum dot solar cells,” *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 21, no. March 2012, pp. 736–746, 2013.
- [2] A. Takahashi, T. Ueda, Y. Bessho, Y. Harada, T. Kita, E. Taguchi, and H. Yasuda, “One-dimensional miniband formation in closely stacked InAs/GaAs quantum dots,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 23, pp. 235 323–1–235 323–6, 2013.
- [3] E. Harbord, P. Spencer, E. Clarke, and R. Murray, “The influence of size distribution on the luminescence decay from excited states of InAs/GaAs self-assembled quantum dots,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 3, pp. 033 507–1–033 507–5, 2009.
- [4] D. a. B. Miller, “Large room-temperature optical nonlinearity in GaAs/Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As multiple quantum well structures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 41, no. 8, pp. 679–681, 1982.
- [5] A. Luque, A. Martí, and C. Stanley, “Understanding intermediate-band solar cells,” *Nature Photon.*, vol. 6, no. 3, pp. 146–152, 2012.
- [6] Y. Harada, T. Maeda, and T. Kita, “Intraband carrier dynamics in InAs/GaAs quantum dots stimulated by bound-to-continuum excitation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 22, pp. 223 511–1–223 511–5, 2013.
- [7] A. Mehdipour, K. Sasaoka, M. Ogawa, and S. Souma, “Proposal of simplified model for absorption coefficients in quantum dot array based intermediate band solar cell structure,” *IEICE Electronics Express*, vol. 11, no. 17, pp. 1–11, 2014.

## 第 5 章

# 励起光強度依存性のシミュレーションから得られた値に対する考察

前章では室温二段階光励起の励起光強度依存性の結果を示し、励起光強度の増加とともに、 $\Delta I$  が増加するが、ある所を境に飽和する現象を示した。さらに、レート方程式による室温二段階光励起のシミュレーションを実施し、InAs QD の準位が励起電子で埋まることにより飽和が発生することを示した。本章ではシミュレーションのフィッティングから得られた特性値を示し、その値の妥当性について検証した結果について述べていく。

### 5.1 はじめに

表 5.1.1 に、シミュレーションで用いた主なパラメータを再度示す。下記に示すパラメータに示すうち、実験結果とのフィッティングによって求められたパラメータは  $\tau_{\text{thermal}}$ 、 $\tau_{\text{dot}}$  である。どちらの値も、一般的に知られている値と比較して、非常に大きな値を持つ。この 2 つの値についての妥当性について、以下検証していく。

### 5.2 長い熱活性の時定数

本節ではフィッティング熱活性に関する時定数  $\tau_{\text{thermal}}$  が、50ms と非常に長い値を持つことへの妥当性を検証する。

一般的に、量子井戸内のキャリアの閉じ込め深さは、熱電子放出のモデルを用いて以下の式で見積

表 5.1.1 二段階光励起電流のシミュレーションで使用したパラメータ値一覧

$\alpha_{\text{well}}$	7000 cm <sup>-1</sup> [1]
$\alpha_{\text{dot}}$	600 cm <sup>-1</sup> [2]
$\rho_{\text{dot}}$	2×10 <sup>10</sup> [3]
$\tau_{\text{thermal}}$	50 ms
$\tau_{\text{dot}}$	1 ms

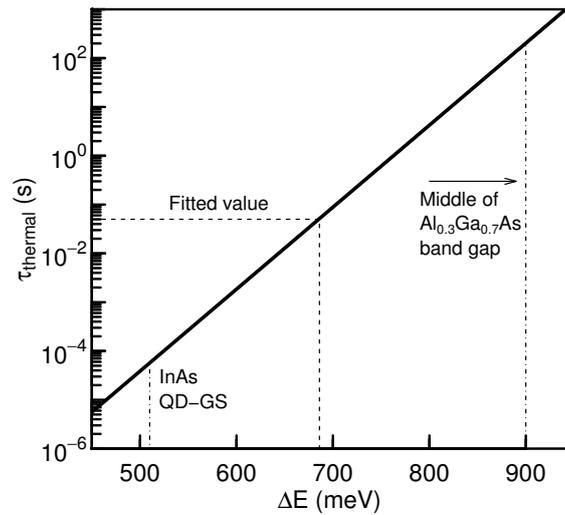


図 5.2.1 式 (5.2.1) より求められる、バリアの高さ  $\Delta E$  と  $\tau_{\text{thermal}}$  の関係

もられる [4, 5, 6]。

$$\Delta E = k_b T \ln \left\{ \frac{\tau_{\text{thermal}}}{w} \sqrt{\frac{k_b T}{2\pi m^*}} \right\} \quad (5.2.1)$$

ここで、 $k_b$  はボルツマン定数、 $T$  は温度（ここでは 300 K）、 $w$  は量子井戸の幅（ここでは 16 nm）、 $m^*$  はキャリアの有効質量（ここでは、 $m_0$  を電子の質量として  $0.067m_0$ [7]）である。図 5.2.1 に式 (5.2.1) より求められる、 $\tau_{\text{thermal}}$  と  $\Delta E$  の関係を示す。この式より、 $\tau_{\text{thermal}}$  が 50ms の  $\Delta E$  は 690meV と求めることができる。

次に、このバリアの高さ  $\Delta E = 690\text{meV}$  の妥当性について、以下述べていく。 $\Delta E$  は、DWELL の擬フェルミ準位と  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の伝導帯下端とのエネルギー差と考えることができる。光が非照射時には、DWELL のフェルミレベルは、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  禁制帯の中央に位置しているため、電子の閉じ込め深さは約 900meV とみなせる。一方、 $\Delta I$  が飽和しているとき、すなわち State Filling の時は、DWELL の擬フェルミ準位は QD の基底準位まで上昇していると考えられる。このときの閉じ込め深さを以下のように見積もった。まず、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  と GaAs 間の伝導帯下端のオフセットは、文献及びシミュレーションから求められている文献 [8] より、220meV とした。一方、GaAs の伝導帯下端から InAs QD GS までのエネルギー差は、QD のサイズなどの成長条件で異なる。ここでは、文献 [9] から 290meV と見積もった。以上より、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  伝導帯の下端から、QD GS までのエネルギー差は 510meV となる。図 5.2.1 に光非照射時及び、 $\Delta I$  飽和時の DWELL の擬フェルミ準位から  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  伝導帯までのエネルギー差を示す。

以上の見積りから、DWELL 内の励起電子に対する閉じ込め深さは、非照射時の 900meV から  $\Delta I$  飽和時までの 900meV から 510meV まで変化していると考えられる。実験全体では、平均値の 705meV となると考えられ、式 (5.2.1) より求められる値と非常に近い値である。以上のことから、 $\tau_{\text{thermal}}$  が 50ms は、妥当な値である。

表 5.3.2 励起光強度依存性のシミュレーションで考慮した誤差の範囲

	Value			Unit	Ref.
	Typ.	Max.	Min.		
$\alpha_{\text{well}}$	7000	10000	5000	$\text{cm}^{-1}$	[1]
$\alpha_{\text{dot}}$	1000	2000	200	$\text{cm}^{-1}$	[13, 2, 14]
$\rho_{\text{dot}}$	2	4	1	$\times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$	[3]
$\tau_{\text{thermal}}$	50	70	40	ms	
$\tau_{\text{dot}}$	1	2	0.4	ms	

### 5.3 長い励起電子の寿命

本節では二段階光励起電流のシミュレーションのフィッティングによって求めた、DWELL 内の励起電子寿命  $\tau_{\text{dot}}$  が 1ms という値になったことについての妥当性を検証する。一般的に InAs QD 内の励起電子、励起正孔の寿命は長くても数 ns とされる [10, 11, 12]。そのため、フィッティングで求められた励起電子寿命 1ms というのは非常に長い。この本節ではこの 1ms という値の妥当性の検証及び、寿命が長くなった要因について考察する。

#### 5.3.1 励起電子寿命の値の確度

まず、1ms という値の確度について、追加検証を行った。具体的には、文献から定めたパラメータに誤差を設定し、その誤差に対して  $\Delta I$  の計算結果がどのように変わっていくかを求め、そこから  $\tau_{\text{dot}}$  の考えられる幅を求めた。設定した誤差を表 5.3.2 に示す。

図 5.3.1 に、電子寿命  $\tau_{\text{dot}}$  が 1ms と 1 $\mu\text{s}$  とした際の、 $\Delta I$  の計算結果を示す。さらに、表 5.3.2 に示すような、 $\alpha_{\text{well}}$ 、 $\alpha_{\text{dot}}$ 、 $\rho_{\text{dot}}$  に対して誤差を設定し、その場合に、 $\Delta I$  がとり得る範囲も灰色の領域で示した。この図が示すように、 $\tau_{\text{dot}}$  が 1 $\mu\text{s}$  とした場合、他のパラメータを考えられる誤差の範囲でどのように変化させても、実験値と良い一致を示すことが無いことが分かる。ただし、 $\tau_{\text{dot}}$  が  $\Delta I$  に対して、影響を与えるのは、図 5.3.1 における横方向である。すなわち、 $\tau_{\text{dot}}$  を大きな値に変更すると、飽和時の  $\Delta I$  は変わらずに、バンド間励起光強度の大きい方向（図 5.3.1 における右方向）にシフトしていく。ここで、固定パラメータを変更すると飽和時の  $\Delta I$  も変わっていくため、実験値に近づけるため、 $\beta$ （二段階光励起で生成されたキャリアのうち、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  内で再捕獲され、無輻射緩和するキャリアの割合）を調整した。

以上の計算から固定パラメータに対して誤差を考慮した場合に、 $\tau_{\text{dot}}$  がとり得る値の範囲は 2ms から 0.4ms の範囲であることが分かった。このように、パラメータにエラーを考慮したとしても、計算結果を実験結果に近づけるためには、 $\tau_{\text{dot}}$  は非常に大きな値が必要であることが分かった。次節はもし、実際にこのような大きな励起電子の寿命が実現していた時に、その考えられる要因について述べる。

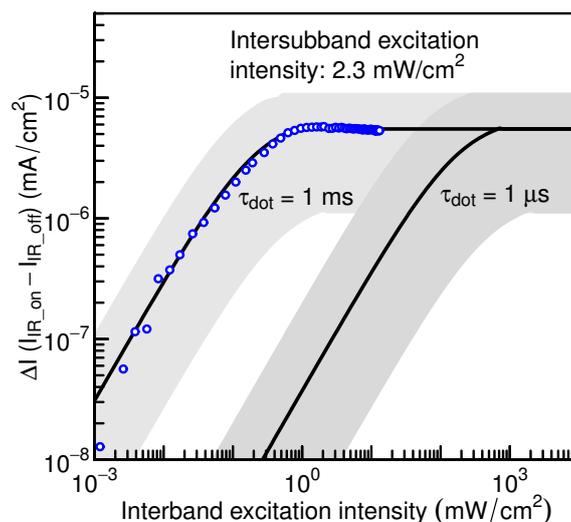


図 5.3.1  $\tau_{\text{dot}}$  が 1ms と 1 $\mu$ s のときの  $\Delta I$  の励起光強度依存性の計算結果。円のプロットは実験結果を示す。灰色の領域は  $\alpha_{\text{well}}$ ,  $\alpha_{\text{dot}}$ , and  $\rho_{\text{dot}}$  に、表 5.3.2 に示す範囲で動いたときに、 $\Delta I$  がとり得る値を示す

### 5.3.2 二段階光励起電流の温度依存性

本節ではもし本当にこのような大きな励起電子の寿命が実現していたとした時に、その考えられる要因について述べる。現在のところ、電子正孔対の分離による輻射再結合の抑制の可能性を考えている。今回のシミュレーションでは、励起電子の動きのみを考慮しており、励起正孔側の動きは考慮されていない。例えば、DWELL 内で生成された励起電子と励起正孔があった場合、励起電子は第 3 章で示したように、DWELL の持つ高いバリアによって、DWELL 内で閉じ込められているが、その一方で励起正孔は低いバリアによって、DWELL から抜け出しているとした場合、励起電子は再結合する相手がいないため、実効的な寿命が増加する。励起電子及び励起正孔の寿命はそれぞれの波動関数の重なりで決まり、励起電子と励起正孔の波数が異なる場合及び、異なる場所にある場合は、再結合確率が下がり、実効的な寿命は増加する。励起電子と励起正孔の波数が異なる例としては、間接遷移型半導体の代表である Si を用いた太陽電池では 40ms を超える寿命の報告がある [15, 16]。また、励起電子と励起正孔を異なる場所に配置（空間的に分離）することでも再結合確率が下がり、寿命が増加する。低次元半導体を用いた例では、InAs/GaAs QD や GaAs/AlGaAs QW のような Type I ではなく、Type II を用いた場合に、励起電子と励起正孔の空間的な分離が可能となる。通常の Type II 構造ではなく、GaAsSb バリアと InAs QD との間にさらに GaAs QW の導入した DWELL 構造の例では、再結合寿命が 200ns となったという報告がある [17, 18]。この例では、GaAs QW を間に挿入することで、励起電子と励起正孔の波動関数の重なりをさらに下げる狙いで行っている。今回の例で言うと、1ms という寿命が実際に起こっているとしたら、励起電子と励起正孔はほぼ完全に別の場所に存在している必要がある。その可能性を確認するため、今まで室温で行っていた、 $\Delta I$  の測定を温度を下げた測定した。試験条件は、図 4.1.1 に示す測定系であり、試料室をターボ分子ポンプ (PFEIFFER VACUUM, TSU 071 E) で真空状態にした後、圧縮機ユニット (住友重機械工業、CKW-21A) と冷凍機 (住友重機械工業、RDK-205D)、ヒーター、温度コントローラー (Lake Shore

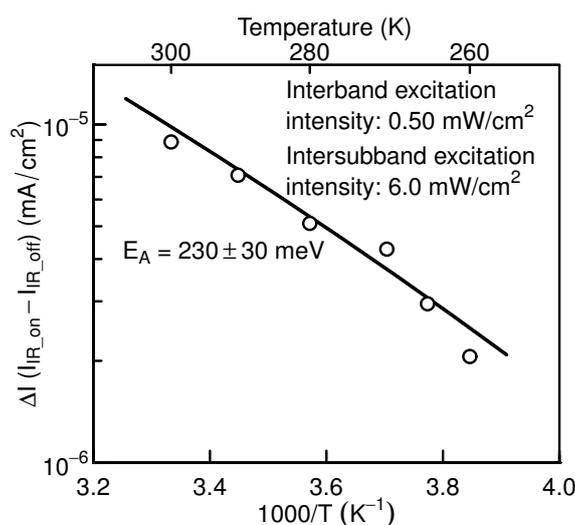


図 5.3.2 二段階光励起電流の温度依存性

Cryotronics、331) で所定の温度環境にした。その結果を図 5.3.2 に示す。この図を見ると、温度の低下と共に、 $\Delta I$  が減少していることが分かる。この結果からアレニウスの式でフィッティングして求められた熱活性化エネルギーは  $230 \pm 30 \text{ meV}$  となった。この値は、予測される正孔側のバリアの高さに近い値 ( $250 \text{ meV}$ ) であった。このときの正孔側のバリアの高さは以下のように見積もった。まず、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  と  $\text{GaAs}$  間の価電子帯のオフセットは、文献及びシミュレーションから求められている文献 [8] より、 $170 \text{ meV}$  とした。一方、 $\text{GaAs}$  の価電子帯上端から正孔側の  $\text{InAs QD GS}$  までのエネルギー差は、 $\text{QD}$  のサイズなどの成長条件で異なる。ここでは、文献 [9] から  $80 \text{ meV}$  と見積もった。以上より、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  価電子帯の上端から、正孔側の  $\text{QD GS}$  までのエネルギー差は  $250 \text{ meV}$  となる。この結果は、 $\text{DWELL}$  内で発生した励起正孔は室温において熱活性により  $\text{DWELL}$  から抜けていることが考えられる。一方、励起電子側は  $\text{DWELL}$  の持つ高いバリアによって、閉じ込められていることが分かっているため、この正孔側の熱活性により、電子正孔対が分離し、輻射再結合が抑制された結果、励起電子の寿命が長寿命化したことが考えられる。以上のように、電子正孔対の完全な分離により  $\text{DWELL}$  中の励起電子の寿命が大幅に延びている可能性があることが分かった。

### 5.3.3 PL 励起光強度依存性の温度依存性

この電子正孔対の可能性をさらに検証するため、 $\text{DWELL-IBSC}$  に対して、 $\text{PL}$  の励起光強度依存性を詳細に測定した。実験装置は、第 3 章の  $\text{PLE}$  を行った測定装置 (図 3.2.1) と同じ測定装置を用いた。励起波長は、 $\text{GaAs QW}$  の準位を励起する  $780 \text{ nm}$  とした。図 5.3.3 に  $300 \text{ K}$  における、 $\text{PL}$  スペクトルの励起光強度依存性の結果を示す。ただし、この励起波長の光は  $\text{GaAs QW}$  において全て吸収されず、 $n^+$ - $\text{GaAs}$  基板に到達して吸収される。そのとき、 $n^+$ - $\text{GaAs}$  基板の不純物準位から、ブロードな発光がでることが分かっている [19]。したがって、図 5.3.3 で観測されるスペクトルは、 $\text{QD GS}$  からの発光と基板からの発光が重畳して観測されている。本来、観測したい光は  $\text{QD GS}$  からの光であるため、基板からの発光成分の除去を行った。具体的には、弱励起の場合、 $1180 \text{ nm}$  付近をピークとする  $\text{QD GS}$  からの発光成分が観測されなくなる。また、図 3.1.2 より、 $\text{QD GS}$  からの

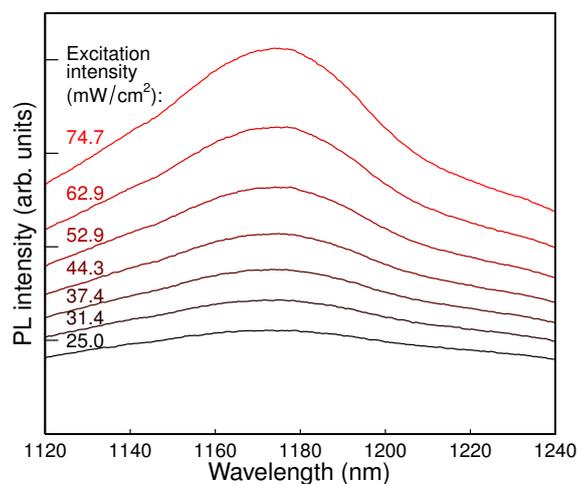


図 5.3.3 PL スペクトルの励起光強度依存性（基板からの発光成分除去前）

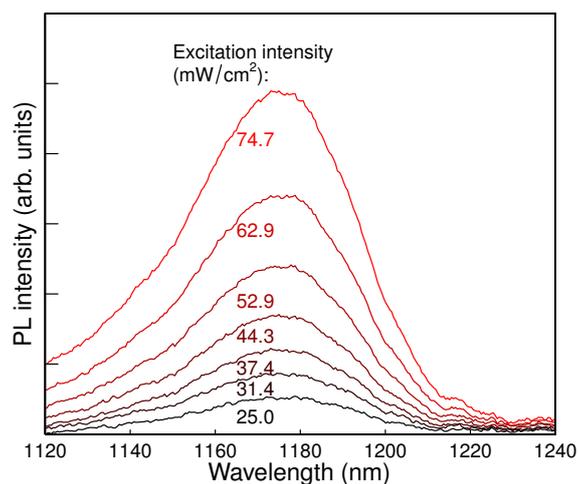


図 5.3.4 PL スペクトルの励起光強度依存性（基板からの発光成分除去後）

発光は 1250nm より長波長領域では殆ど観測されなくなることが分かっているため、励起光強度を増加させたときに、1250nm より長波長の光は基板からの発光と考え、その成分が除去されるように、弱励起でのスペクトルにある倍率を掛けたスペクトルで引くという処理を行った。この処理を行った結果を図 5.3.4 に示す。このスペクトル形状は図 3.1.2 と近いものであり、QD GS からの発光のみの成分を表していると考えてよい。

図 5.3.5 に PL ピーク光強度の励起光強度依存性を示す。温度 300K に注目すると、PL ピーク光強度は励起光強度 ( $P_{ex}$ ) の 2.02 上に比例している。この PL ピーク光強度が励起光強度の 2 乗に比例するというのは、励起電子と励起正孔の各々の密度の積に比例していることを示しており、すなわち、異なる場所で生成された励起電子と励起正孔が結合していることを意味する。これは、励起電子と正孔は空間的に分離していくことを示唆している結果である [20, 21]。この結果は、室温においては励起電子と励起正孔が分離しているという仮説を指示する結果である。さらに、図 5.3.5 には、

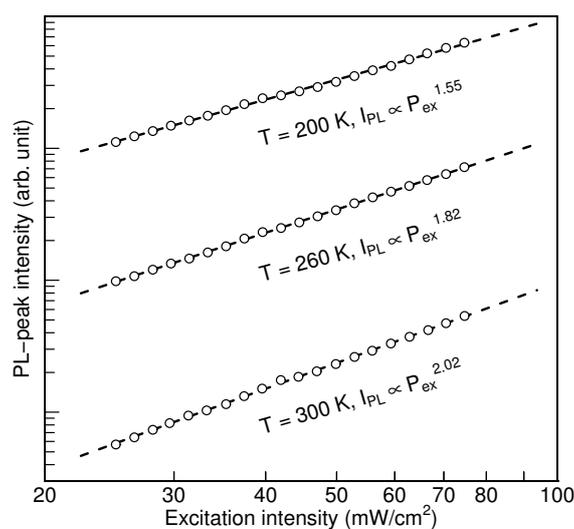


図 5.3.5 PL ピーク強度の励起光強度依存性

260K および、200K の PL ピーク光強度の励起光強度依存性の結果も示してある。このように、温度の低下と共に、フィッティングによって求まる、冪数  $n$  の値が小さくなっている。図 5.3.6 にフィッティングによって求めた  $n$  の温度依存性を示す。この結果を見ると、温度の低下と共に  $n$  が低下し、1.0 に近づいていくことが分かる。これは、室温では分離していた励起電子と励起正孔が温度の低下と共に、電子正孔対の分離が抑制されていること示している。

これらの結果は、図 5.3.2 に示す  $\Delta I$  の温度依存性の傾向とも組み合わせうまく説明ができる。室温においては、DWELL で生成された電子正孔対は、励起電子は DWELL 内に閉じ込められるが、励起正孔は熱活性により DWELL から抜け出す。これによって、DWELL 内に励起電子のみ存在するような状態となり、励起電子の寿命が長寿命化する。しかし、温度が低下していくと、熱活性で抜けていた励起正孔が抜け出さなくなる。これによって、励起電子の寿命が短くなり、 $\Delta I$  が低下する。

このように、PL の励起光強度依存性の結果は、室温における電子正孔対の分離の仮説を強く支持する結果であることが明らかとなった。

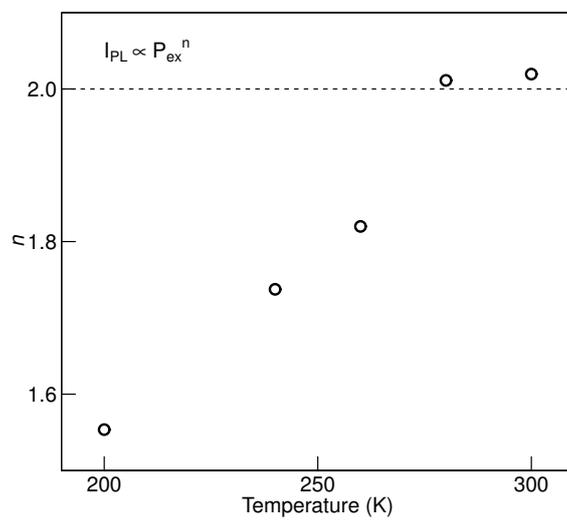


図 5.3.6 PL ピーク強度の励起光強度依存性からフィッティングして求めた  $n$  の温度依存性

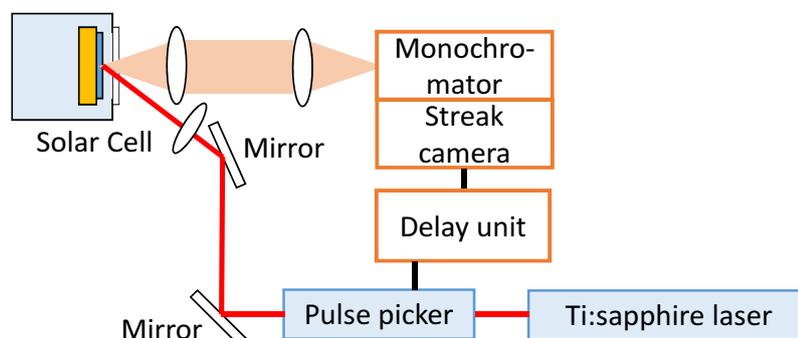


図 5.4.1 時間分解 PL 測定の実験系

## 5.4 時間分解 PL 測定による再結合寿命の長寿命化の確認

最後に、室温における PL の時間分解測定を行い、電子正孔対の分離による長寿命化を発光減衰から確認することを試みた。その結果について述べる。

### 5.4.1 時間分解 PL の測定系

時間分解 PL 測定の実験系を図 5.4.1 に示す。励起光源には波長 780nm、パルス幅約 140fs の Ti:Sapphire レーザー (Coherent, Chameleon Ultra II) を用いた。波長 780nm の光は、前節の PL 励起光強度依存性のときと同じく、GaAs QW の準位を励起する。励起繰り返し周波数は Pulse picker を用いて 4MHz とした。励起光は  $1/2\lambda$  波長版及び偏光板、ND フィルターを用いて、強度を調節している。励起光のスポット径は太陽電池に入射する直前にレンズを用いて集光することで、 $7 \times 10^{-4} \text{cm}^2$  としている。試料から発光した光は焦点距離 30cm、回折格子 150gr/mm、ブレード波長 1.2 $\mu\text{m}$ 、入射スリット幅 0.5mm、シングルモノクロメート方式の分光器 (浜松ホトニクス, SP2150i) を用いて分光した後、赤外域用ストリークカメラ (浜松ホトニクス, C11293) で検出した。ストリークカメラは、空間軸と時間軸で同時に測定することが可能な検出器である [22]。測定は 300K で行った。

### 5.4.2 測定結果

QD GS からの発光を時間軸でプロットした結果を図 5.4.2 に示す。5 $\mu\text{W}$  では単一指数関数的に発光が減衰している。この減衰から単一指数関数でフィッティングして求めた発光寿命は 0.4ns であった。この値は、一般的な InAs QD の発光寿命と同等である。また、弱励起状態から励起光強度を上げていくと、発光寿命が延びていく。これは、QD GS の準位が埋まり、パウリブロッキングによる効果で発光寿命が延びていくことが一因と考えられる。しかし、300 $\mu\text{W}$  以上になると、非常に遅い成分が現れてくる。これは、パウリブロッキングによる発光遅延だけでは説明ができない。これは、

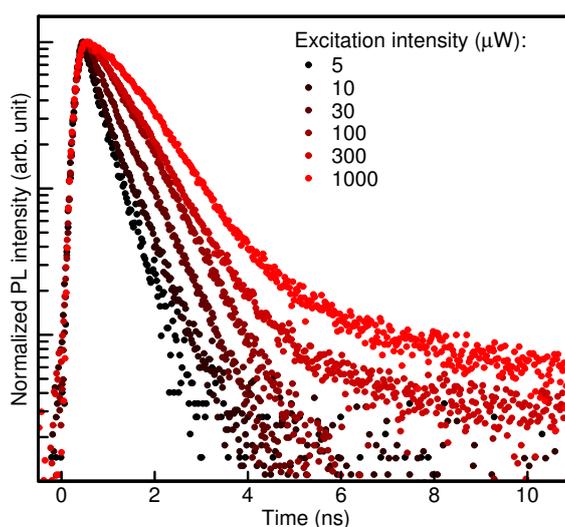


図 5.4.2 時間分解 PL 測定結果

強励起になると DWELL の擬フェルミ準位が上がり、DWELL からの励起電子の抜け出しが発生、既に抜けている励起正孔との再結合による発光が考えられる。励起電子と励起正孔は、内部電界により空間的に分離されているため、徐々に再結合し、発光減衰が遅くなる。そのため、強励起にすると、この励起電子と励起正孔の分離の効果が現れていると考える。図 5.4.3 に励起光強度  $1000\mu\text{W}$  における、発光減衰の温度依存性、図 5.4.4 に発光減衰時間の温度依存性を示す。一般に、温度の低下と共に、無輻射緩和の成分が少なくなり、発光減衰時間は延びていく傾向にある。時間  $5\text{ns}$  より短い領域では、温度の低下と共に無輻射成分の低下によるものと考えられる、発光減衰時間の延びが見える。逆に  $5\text{ns}$  以降に見えていた遅い成分は温度の低下で逆に速くなっている。これは、先述した電子正孔対の分離による発光寿命の延びが、温度の低下と共に分離が抑制され、遅い成分が相対的に低下したことが考えられる。ここで、強励起にしたときにあらわれる、遅い減衰の発光であっても、寿命は  $1\text{ms}$  とはなっていない。これは、完全に分離してしまった電子と正孔はもはや発光再結合することはできず、無輻射による再結合しかなくなるためである。以上の結果から、完全に分離した電子と正孔は発光では観測できないが、僅かながらでも電子正孔対の分離が、発光寿命の測定で観測することが出来た。この結果は、本章の後半で示した、励起電子の非常に遅い再結合寿命の可能性を支持する結果であり、さまざまな方向から検証した結果を総合的に判断すると、電子正孔対の分離により再結合寿命が大幅に延びた可能性が高いことが明らかとなった。

## 5.5 まとめ

本章では、前章で述べた二段階光励起電流のシミュレーションについて、実験結果とのフィッティングによって求めた、DWELL 内の GaAs QW の熱活性に関する時定数  $50\text{ms}$  と InAs QD 内の再結合寿命  $1\text{ms}$  の妥当性についての検証結果を述べた。GaAs QW の熱活性に関する時定数は熱電子放出モデルから求められた閉じ込め深さと DWELL の持つ準位及び、擬フェルミ準位の変化を比較することで、 $50\text{ms}$  という値が、十分に現実的な値であることを確認した。次に、フィッティングによって求められた、InAs 内の励起電子寿命の  $1\text{ms}$  について、その妥当性を検討した。InAs QD の再

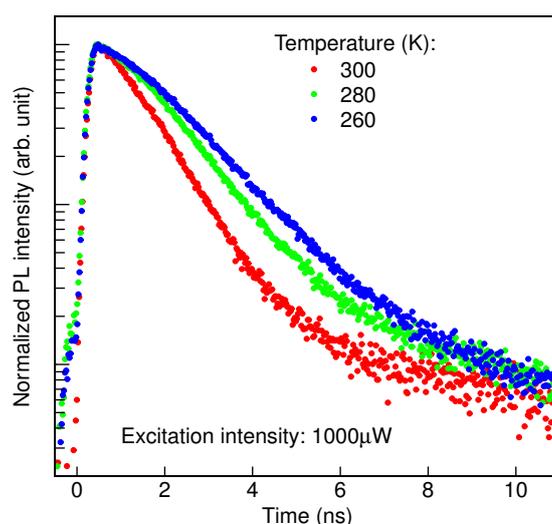


図 5.4.3 時間分解 PL の温度依存性

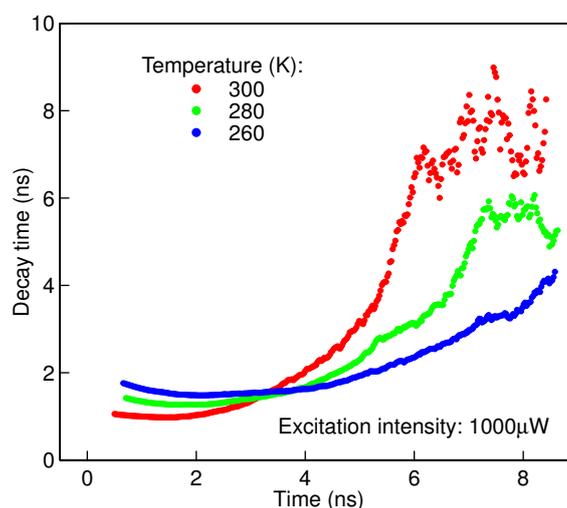


図 5.4.4 時間分解 PL 測定よりもとめた発光減衰の温度依存性

結合寿命は、一般的な再結合寿命と比べて遥かに大きな値である。本研究では、励起電子は DWELL 内で閉じ込められている一方、励起正孔は熱活性で DWELL から抜けるといふ、電子正孔対の分離により、再結合が抑制された仮説を立て、これを検証するための追加実験を行った。追加実験としては、 $\Delta I$  の温度依存性、QD GS に関する PL の励起光強度依存性及び、QD GS に関する時間分解 PL の励起光強度依存性を行った。追加実験の結果は全て、室温において電子正孔対の分離を支持する結果となった。本研究では非常に遅い成分を光学的に観察することは出来なかったが、全ての実験結果より電子正孔対分離が発生している可能性が非常に高いといえる。長い再結合寿命は、熱活性と共にさまざまな研究結果より IBSC 実現の一つのキーファクターであることが指摘されている。

本研究の結果は、今後の超高効率太陽電池、QD-IBSC 実現の一つの大きな指針になるものであると信じて、本章の結びとする。

## 参考文献

- [1] D. a. B. Miller, “Large room-temperature optical nonlinearity in GaAs/Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As multiple quantum well structures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 41, no. 8, pp. 679–681, 1982.
- [2] Y. Harada, T. Maeda, and T. Kita, “Intraband carrier dynamics in InAs/GaAs quantum dots stimulated by bound-to-continuum excitation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 22, pp. 223 511–1–223 511–5, 2013.
- [3] A. Takahashi, T. Ueda, Y. Bessho, Y. Harada, T. Kita, E. Taguchi, and H. Yasuda, “One-dimensional miniband formation in closely stacked InAs/GaAs quantum dots,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 23, pp. 235 323–1–235 323–6, 2013.
- [4] H. Schneider and K. V. Klitzing, “Thermionic emission and Gaussian transport of holes in a GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As multiple-quantum-well structure,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 9, pp. 6160–6165, 1988.
- [5] E. Pelvé, F. Beltram, C. G. Bethea, B. F. Levine, V. O. Shen, S. J. Hsieh, and R. R. Abbott, “Analysis of the dark current in doped-well multiple quantum well AlGaAs infrared photodetectors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 66, no. 11, pp. 5656–5658, 1989.
- [6] a. Pinos, S. Marcinkevičius, K. Liu, M. S. Shur, J. Yang, M. Shatalov, and R. Gaska, “Carrier lifetimes in AlGaIn quantum wells: electric field and excitonic effects,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 15, p. 155116, 2008.
- [7] M. Cardona, “Electron effective masses of InAs and GaAs as a function of temperature and doping,” *Physical Review*, vol. 121, no. 1959, pp. 752–758, 1961.
- [8] Y. Wang, F. Zahid, Y. Zhu, L. Liu, J. Wang, and H. Guo, “Band offset of GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As heterojunctions from atomistic first principles,” *Phys. Rev. B*, no. 102, pp. 132 109–1–132 109–4, 2013.
- [9] X.-F. Yang, X.-S. Chen, W. Lu, and Y. Fu, “Effects of Shape and Strain Distribution of Quantum Dots on Optical Transition in the Quantum Dot Infrared Photodetectors,” vol. 3, no. 12, pp. 534–539, 2008.
- [10] N. Kasamatsu, T. Kada, A. Hasegawa, Y. Harada, and T. Kita, “Effect of internal electric field on InAs/GaAs quantum dot solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 8, pp. 083 510–1–083 510–5, 2014.
- [11] a. Melliti, M. Maaref, F. Hassen, M. Hjiri, H. Maaref, J. Tignon, and B. Sermage, “Radiative recombination lifetime of excitons in self-organized InAs/GaAs quantum dots,” *Solid State Communications*, vol. 128, no. 6-7, pp. 213–217, 2003. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109803007531>
- [12] E. Harbord, P. Spencer, E. Clarke, and R. Murray, “The influence of size distribution on the luminescence decay from excited states of InAs/GaAs self-assembled quantum dots,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 3, pp. 033 507–1–033 507–5, 2009.
- [13] A. Luque, A. Martí, and C. Stanley, “Understanding intermediate-band solar cells,” *Nature*

- Photon.*, vol. 6, no. 3, pp. 146–152, 2012.
- [14] A. Mehdipour, K. Sasaoka, M. Ogawa, and S. Souma, “Proposal of simplified model for absorption coefficients in quantum dot array based intermediate band solar cell structure,” *IEICE Electronics Express*, vol. 11, no. 17, pp. 1–11, 2014.
- [15] A. Cuevas and D. Macdonald, “Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers,” *Solar Energy*, vol. 76, no. 1-3, pp. 255–262, jan 2004. [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X03003505>
- [16] A. Richter, S. W. Glunz, F. Werner, J. Schmidt, and A. Cuevas, “Improved quantitative description of Auger recombination in crystalline silicon,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 86, pp. 1–14, 2012.
- [17] K. Nishikawa, Y. Takeda, T. Motohiro, D. Sato, J. Ota, N. Miyashita, and Y. Okada, “Extremely long carrier lifetime over 200 ns in GaAs wall-inserted type II InAs quantum dots,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 11, pp. 1–4, 2012.
- [18] D. Sato, J. Ota, K. Nishikawa, Y. Takeda, N. Miyashita, and Y. Okada, “Extremely long carrier lifetime at intermediate states in wall-inserted type II quantum dot absorbers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 9, p. 094305, 2012. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/112/9/10.1063/1.4764030>
- [19] E. Williams, “Evidence for self-activated Luminescence in GaAs: The gallium vacancy-donor center,” *Phys. Rev.*, vol. 168, no. 3, 1968.
- [20] E. Le Ru, J. Fack, and R. Murray, “Temperature and excitation density dependence of the photoluminescence from annealed InAs/GaAs quantum dots,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 24, p. 245318, Jun. 2003.
- [21] T. Kada, S. Asahi, T. Kaizu, Y. Harada, T. Kita, R. Tamaki, Y. Okada, and K. Miyano, “Two-step photon absorption in InAs/GaAs quantum-dot superlattice solar cells,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 20, pp. 1–6, 2015.
- [22] 浜松ホトニクス (株) , “ストリークカメラハンドブック,” <http://www.g1-lab.com/streak%20camera.pdf>.

## 第 6 章

# 室温二段階光励起によるエネルギー変換効率向上の試算

前章までに、室温における室温二段階光励起による電流発生を詳細に測定し、その物理的な側面を明らかにした。本章では、室温二段階光励起により電圧が上昇することを確認し、さらに増加電流と増加電圧から求めたの二段階光励起による増加電力の試算、すなわちエネルギー変換効率向上の試算を行った。この試算により、本研究で作製した DWELL-IBSC は変換効率向上にどの程度寄与できる可能性があるのか、IBSC 実現のためには、現状からどの程度二段階光励起を増強する必要があるのかを議論する。

### 6.1 二段階光励起による電圧発生

まず、二段階光励起による変換効率上昇を試算するため、本節では二段階光励起により電圧が発生することを確認した。

#### 6.1.1 測定方法

測定系を図 6.1.1 に示す。基本的には、前章までの二段階光励起による生成電流の測定方法と同じである。異なる部分は、発生電流を増幅して電圧に変換するプリアンプををはずし、太陽電池を直接ロックインアンプにつないだ点である。ロックインアンプは微小電圧も安定して測定することが可能であるため、これにより二段階光励起による発生電圧を測定することができる。二段階光励起による発生電圧  $\Delta V$  は、追加赤外光照射時と非照射時の測定電圧の差と定義し、測定を行った。

#### 6.1.2 結果

図 6.1.2(a) にバンド間励起光強度を横軸にとった二段階光励起による発生電圧の励起光強度依存性の結果、図 6.1.2(b) にサブバンド間励起光強度を横軸にとった結果を示す。これらの図を見ると、二段階励起により、せいぜい 1mV と微小ながらも電圧が増加していることが分かる。また、図 6.1.2(a) を見ると、二段階光励起による発生電流と同様、バンド間励起光強度を増加させていくと、ある点を境に飽和することが確認できた。さらに、サブバンド間励起光強度の増加と共に、 $\Delta V$  が飽

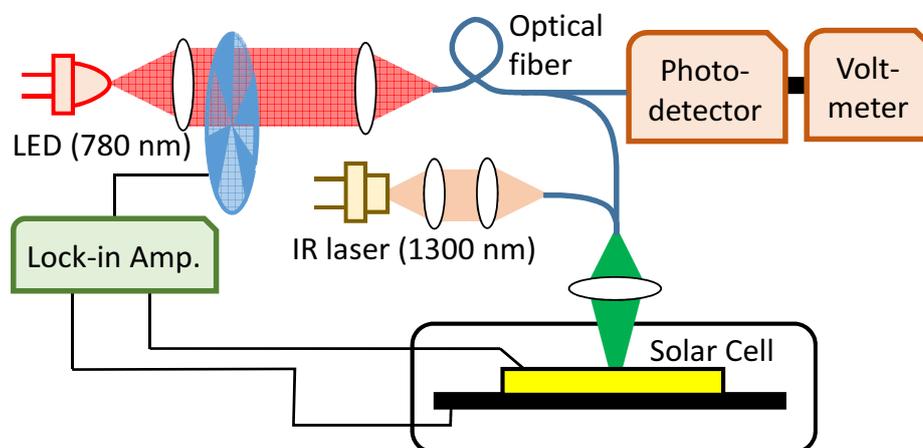


図 6.1.1 二段階光励起による増加電圧の測定装置概略図

和するバンド間励起光強度が、高い方向にシフトすることも確認した。これは、電流と同様に、中間準位が励起電子で埋まり、これ以上、二段階光励起を増加させることが出来なくなったためと解釈することができる。同様の考察が図 6.1.2 にもできる。以上のように、二段階光励起電圧の測定でも、飽和現象を確認することができた。

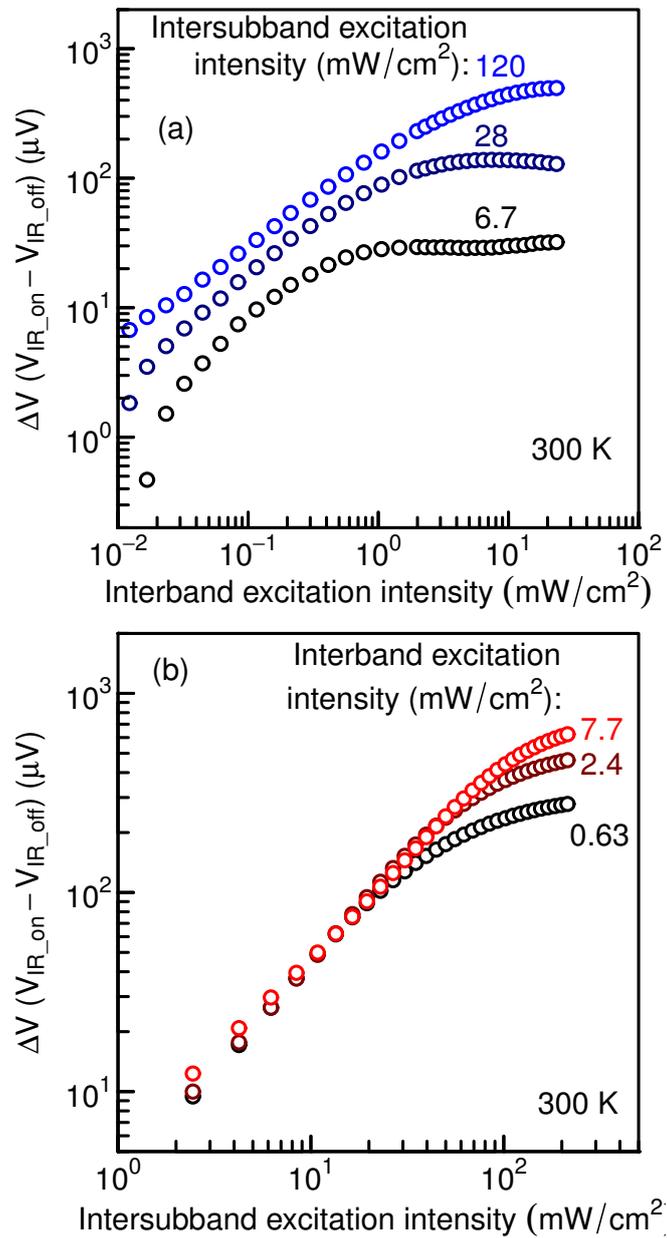


図 6.1.2 二段階光励起による電圧増加。(a) は横軸にバンド間励起光強度を取った結果。(b) は横軸にサブバンド間励起光強度をとった結果。

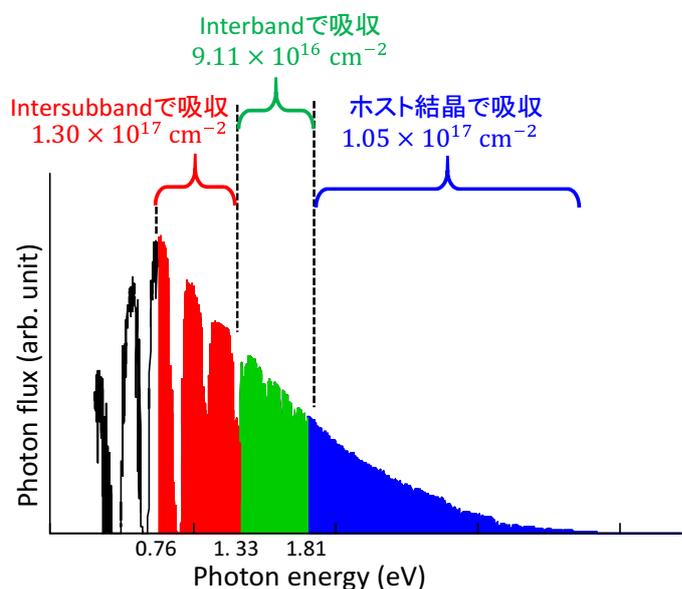


図 6.2.1 DWELL-IBSC における太陽光スペクトルの割り当て

## 6.2 集光倍率を増加させたときの二段階光励起による最大増加電力の見積り

前節では、二段階光励起による発生電圧の励起光強度依存性を測定した。この結果と 4 章における、二段階光励起による電流の励起光強度依存性の結果から、この太陽電池における、二段階光励起による増加電力の試算を行っていく。

ここからは以下、いくつかの仮定を立てながら、試算を進めていく。まず、二段階光励起の励起光強度依存性の結果と、太陽光スペクトルとの対応付けを行う。まず、広い波長域の太陽光スペクトルがどの部分がバンド間励起に使用され、どの部分でサブバンド間励起で使用されるかについての仮定をいれる。太陽光のスペクトルのなかで、どのエネルギー領域がどの遷移に使用されるかを検討した結果を図 6.2.1 に示す。本研究では、0.76-1.33eV の光子でサブバンド間遷移を誘起、1.33-1.81eV の光子でバンド間遷移を誘起、そして 1.81eV 以上の光子でホスト結晶  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  で電子正孔対を生成すると仮定した。0.76eV は DWELL-IBSC における、ホスト結晶のバンドギャップエネルギー 1.81eV と、InAs QD 基底準位のエネルギー 1.05eV のエネルギー差である。また、1.33eV は波長 930nm に相当し、これは InAs WL の吸収端に相当する。実際は、バンド間吸収は InAs QD 基底準位の 1.05eV でも発生するはずで、実際、基底準位のエネルギーに近い、1050nm の波長の光をサブバンド遷移に利用した、二段階光励起による電流生成も確認している。しかし、 $\Delta$  EQE の測定結果から、InAs WL の吸収端よりも低エネルギーの光では  $\Delta$  EQE の生成効率は悪くなることが分かっている。

図 6.2.4 に図 6.2.2 から求めた、集光倍率と  $\Delta I$  との関係の実験値を示す。一般的に太陽電池の光電流は集光倍率に対して比例する。この  $\Delta I$  も集光倍率に対して、ほぼ比例関係にあることが、実験値

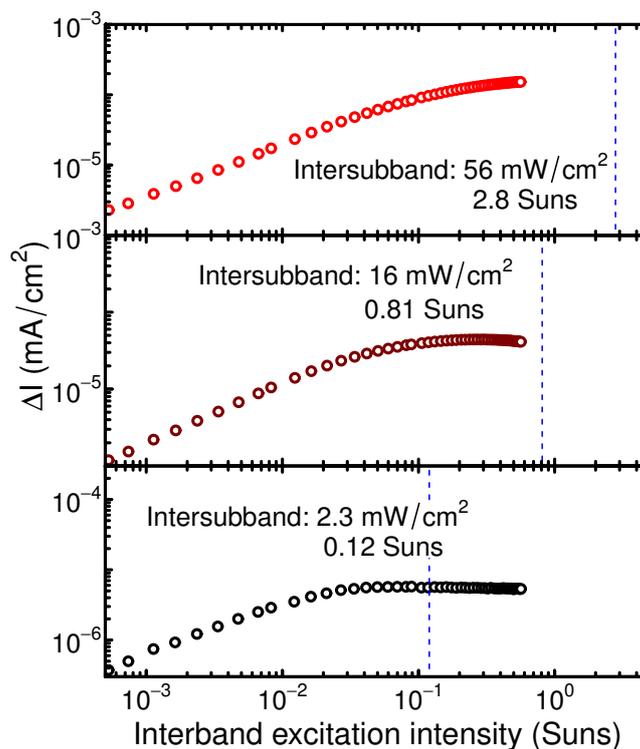


図 6.2.2 二段階光励起による発生電流の励起光強度依存性の結果と集光倍率の関係。破線は、サブバンド間励起の励起光強度から算出した集光倍率がバンド間励起光強度ではどの部分に相当するかを示したものの。

から分かった。図 6.2.4 には、実験値を使ってフィッティングして求めた集光倍率と  $\Delta I$  との関係も示す。この結果より、集光倍率を変化させたときの  $\Delta I$  を試算できるようになる。

次に、集光倍率と  $\Delta V$  との関係を試算する。図 6.2.5 に図 6.2.3 から求めた、集光倍率と  $\Delta V$  との関係の実験値を示す。一般的に太陽電池の発生電圧は、光電流とは異なり、集光倍率に対して比例しないため、 $\Delta I$  と同じようなフィッティングは出来ない。まず、図 6.2.5 に示す実験値からフィッティングするための式を求める。

太陽電池の詳細平衡理論によると、単接合型太陽電池の開放電圧  $V_{op}$  は、集光倍率  $X$  を用いて、以下のように表される。

$$V_{op} = \frac{k_b T}{e} \ln \left( \frac{X F_s}{F_{c0}} + 1 \right) \quad (6.2.1)$$

ここで、 $k_b$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $e$  は電気素量、 $F_s$  は太陽から受ける光子流束、 $F_{c0}$  は太陽電池が周囲に放出する光子流束である。ここで、二段階光励起による発生電圧を  $\Delta V_{op}$  とすると、式 (6.2.1) は以下のように書き換えることができる。

$$V_{op} + \Delta V_{op} = \frac{k_b T}{e} \ln \left( \frac{X F_s + X k}{F_{c0}} + 1 \right) \quad (6.2.2)$$

$Xk$  は  $k$  を未知数とした、二段階光励起によって発生した単位面積当たり、単位時間当たりのキャリア数を示す。このキャリア数は  $X$  に比例するのは  $X F_s$  と同様に自然である。この比例定数  $k$  を実験

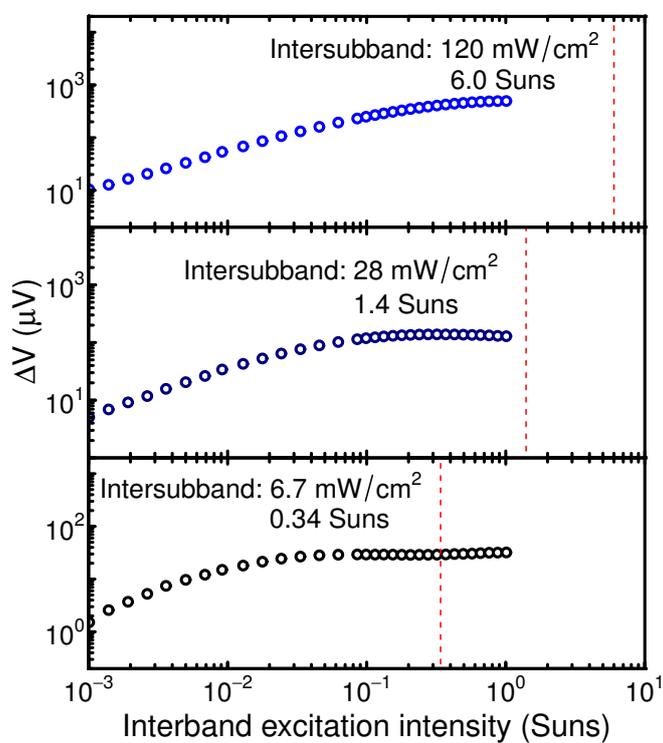


図 6.2.3 二段階光励起による発生電圧の励起光強度依存性の結果と集光倍率の関係。破線は、それぞれのサブバンド間励起の励起光強度から算出した集光倍率がバンド間励起光強度ではどの部分に相当するかを示したもの。

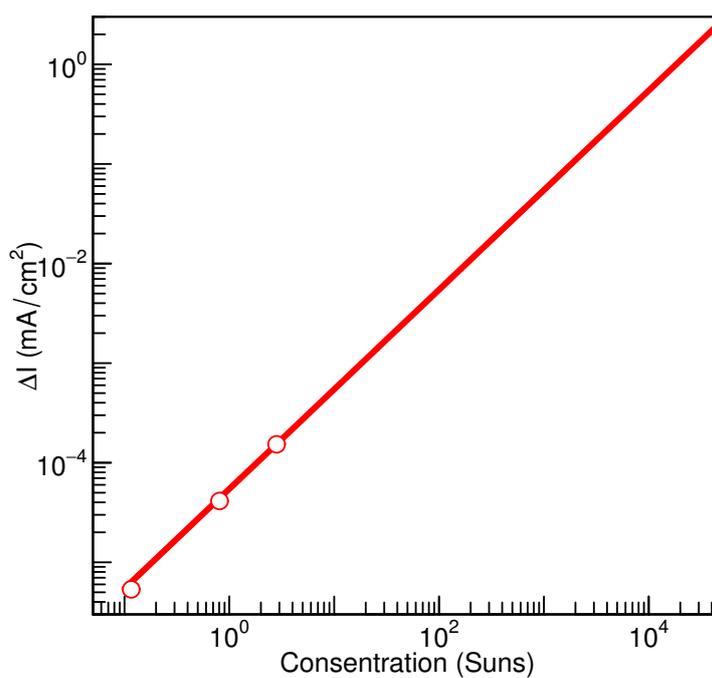


図 6.2.4 集光倍率を変化させたときの二段階光励起による電流増加の試算

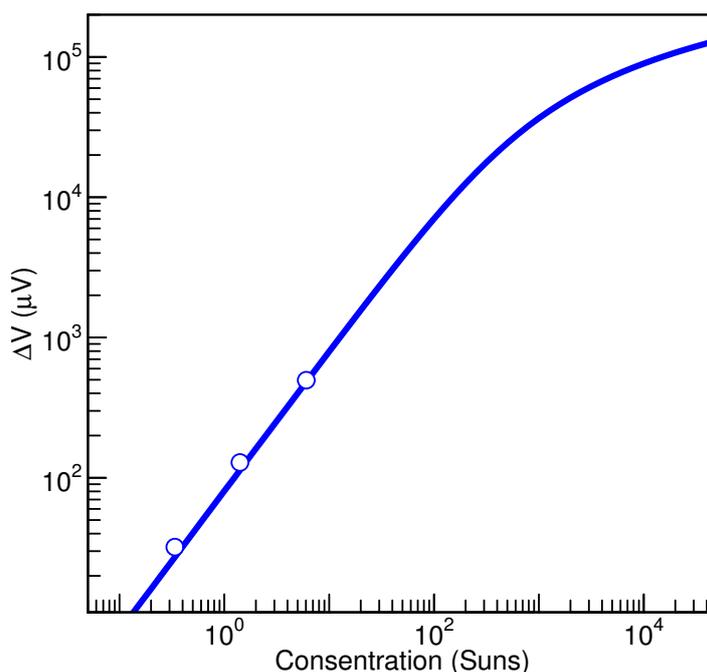


図 6.2.5 集光倍率を変化させたときの二段階光励起による電圧増加の試算

値から求めることを目指す。前節で示した、二段階光励起による発生電圧の実験ではホスト結晶では吸収しない波長の光を用いているため、式 (6.2.2) における  $V_{op}$  及び、 $F_s$  は 0 になるはずである。しかし、実際は僅かに熱活性で励起電子及び、励起正孔が抜けるため、電圧が発生する。今回は実験によって  $\Delta V_{op}$  を求めたので、簡単のため  $V_{op}$  及び  $F_s$  は 0 とする。このとき、さらに式 (6.2.2) を書き換えると、

$$\Delta V_{op} = \frac{k_b T}{e} \ln \left( \frac{Xk}{F_{c0}} + 1 \right) \quad (6.2.3)$$

となる。一般的に単接合型太陽電池の計算では、太陽電池が照射するフォトン数に対し、太陽から照射されるフォトン数の方が多く、 $F_s/F_{c0}$  は 1 より大きな数となるため、右辺の自然対数の中の 1 を無視することができる。しかし、今回は  $Xk$  が小さな値であることが予測されるため、1 を無視することが出来ない。ここで、マクローリン展開を使って求めた、自然対数に関する以下の近似式、

$$\ln(x+1) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \frac{1}{4}x^4 + \dots \quad (6.2.4)$$

の 1 次の項まで取ると、

$$\Delta V_{op} = \frac{k_b T}{e} \frac{Xk}{F_{c0}} \quad (6.2.5)$$

となる。この式を理論式として、図 6.2.5 に示す実験値から求めた  $k/F_{c0}$  は、 $3.12 \times 10^{-3}$  となった。実験で行った最大の集光倍率は  $X = 6$  であるため、実験における  $Xk/F_{c0}$  の最大値は  $1.87 \times 10^{-2}$  と、1 に対して十分に小さい。このときのマクローリン展開の 2 次の項は、 $1.75 \times 10^{-4}$  と、1 次の項と比べ 1/100 程度となる。この結果は、今回のフィッティングではマクローリン展開による式の 1 次の項までのみを取ったが、その近似が妥当であったことを示す。以上のようにして求めた  $k$  を式 (6.2.3) に代入し、図 6.2.5 に示した。式 (6.2.5) より行ったフィッティングは実験と大きなずれはなく、妥当なフィッティングを行うことが出来たと考える。

以上より、実験よりもとめた、太陽光の集光倍率に対する、二段階光励起による増加電流、増加電圧の関係が導き出すことが出来た。次節では本章の最終目的である、集光倍率に対する、二段階光励起による変換効率向上の試算を行う。

### 6.3 AM1.5G における集光倍率を増加させたときの最大変換効率の試算

本節では、本章の最終目標である二段階光励起による変換効率向上の試算を行う。本来、詳細平衡理論では、短絡電流、開放電圧の積がそのまま出力になるのではなく、輻射再結合による損失分を考慮して計算する。しかし、今回は二段階光励起による電流、電圧向上分についてのみ輻射再結合による損失分は無視した。すなわち、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  ホスト結晶 ( $E_g = 1.81\text{eV}$ ) の単接合型太陽電池の最大出力時の電流及び電圧を、詳細平衡理論から求めた後、その電流と電圧にそれぞれ、 $\Delta I$  と  $\Delta V$  を加えて求めた出力を、 $\text{InAs}/\text{GaAs}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  DWELL-IBSC の出力とした。図 6.3.1(a) に上記のような過程を経て算出した、DWELL-IBSC の変換効率を、横軸に集光倍率をとり、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  単接合型太陽電池の詳細平衡理論における変換効率と比較する形で示した。また、図 6.3.1(b) には、二段階光励起による変換効率増加分を  $\Delta\eta$  として示した。この図を見ると、集光倍率上昇と共に二段階光励起による変換効率分が増加していることが分かる。これは、変換効率向上が電流向上と電圧向上の積に比例しているためであり、過去研究における、IBSC の理論変換効率が集光倍率の上昇と共に向上していくという傾向とも一致している。

また、この結果より最大集光時 (45900Suns) に 2.5% の変換効率向上が見込めることが分かった。最大集光時でも、DWELL-IBSC の変換効率の向上は 2.5% にとどまる。これは、現状の二段階光励起による効果が非常に少ないことが原因である。それでは、逆に二段階光励起が現状からどの程度増加したら、変換効率向上に寄与するようになるかの試算を行った。試算の方法は、 $\Delta I$  であれば、図 6.2.4 のフィッティングに求めた比例定数に、所定の倍率を掛けて  $\Delta I$  を求め、 $\Delta V$  であれば、図 6.2.5

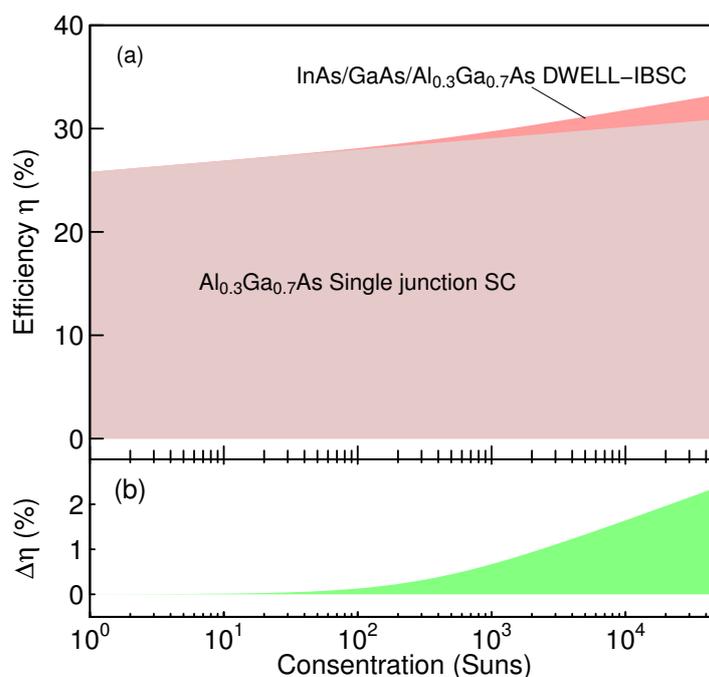


図 6.3.1 (a) $\text{InAs}/\text{GaAs}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  DWELL-IBSC の二段階光励起による変換効率向上の試算結果。(b) $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  単接合型太陽電池の変換効率から見た、変換効率上昇分。

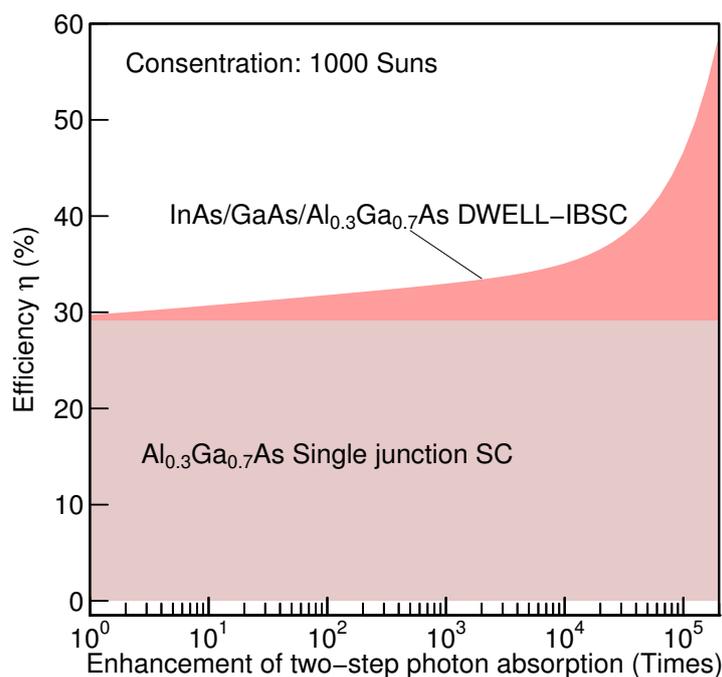


図 6.3.2 二段階光励起が増強した場合の変換効率向上の試算（1000 倍集光時）

のフィッティングで求めた、式 (6.2.2) における  $k$  に所定の倍率を掛けて  $\Delta V$  を求めた。図 6.3.2 に 1000 倍集光時における、二段階光励起の増強倍率を横軸にとった、InAs/GaAs/Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As DWELL-IBSC の変換効率を示す。これを見ると、変換効率向上が大幅に見込めるのは 10<sup>4</sup> 倍以上になったときであることが分かる。これは、IBSC の詳細平衡理論における電流増加は 1sun において、10mA/cm<sup>2</sup> 程度が見込めるのに対し、本研究で用いた DWELL-IBSC では  $\Delta I$  が 10<sup>-4</sup>mA/cm<sup>2</sup> 程度である点とも合致し、大きな矛盾はない。このことから、IBSC の変換効率を実用レベルまで向上させるためには、二段階光励起の効果は現状の 1 万倍増強する必要があることが分かった。このように、効率向上のためには大幅な二段階光励起の増強が必要だが、この方策としては、中間準位の内部電界をより強くして電子正孔対の分離を促進させることが挙げられる。4 章で求めた二段階光励起による生成電流のレート方程式によると、生成されたキャリアの 99% が消滅しないと、うまくフィッティングできないことが分かっている。これは、中間準位内で生成されたキャリアの多くが、中間準位内で消滅していることが考えられる。これは、GaAs QW の準位を励起した際に、InAs QD の基底準位からの発光が観測される点とも合致している。もし、生成された電子正孔対が全て分離するのであれば PL が検出されることは無い。以上のことから、中間準位内の内部電界を強め、生成された電子正孔対の大部分を分離することができれば、大幅な二段階光励起の増強が期待でき、結果的に変換効率の向上が可能と思われる。

## 6.4 まとめ

本章では、4 章で求めた二段階光励起による生成電流の励起光強度依存性と、本章で求めた二段階光励起による電圧上昇の励起光強度依存性から、InAs/GaAs/Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As DWELL-IBSC の予測される最大変換効率を試算した。現状の二段階光励起の生成効率では、最大集光時でも変換効率は

2.5% 程度の向上効果しか見込めないことが分かった。また、変換効率の向上が実用的なレベルまで向上するためには、二段階光励起の生成効率を現状の1万倍以上向上させる必要があることが分かった。また、そのためには中間準位で生成された電子正孔対の分離し、再結合を抑制することが必要であると考え。今のところ、変換効率向上に寄与できるレベルではない、二段階光励起が今後、大幅に向上し、IBSC が実用化する方向に進むことを願って、本章の結びとする。

## 第7章

# 総括

QD-IBSC は S-Q 限界を超える、次世代の超高効率太陽電池の候補の一つである。しかし現状、単接合型太陽電池を超える QD-IBSC は実現できていない。その理由の一つに、熱活性がある。熱活性とは、中間バンドに励起された電子が、熱を介して中間バンドから抜け出す現象である。中間バンドに励起された電子が熱活性により抜けると、QD-IBSC のキーププロセスである、二段階光励起が起これば、太陽電池の開放電圧は低下してしまう。この QD-IBSC の課題の一つである熱活性を抑制するため、中間バンドのバリアの高さを高くすることが提案されている。バリアの高さを高くすることで、中間バンドからの励起電子の抜け出しを抑制するというものである。QD-IBSC の代表的な構成である、InAs/GaAs QD-IBSC において、バリアを高くするためには、GaAs に対して格子整合する AlGaAs が挙げられる。しかし、InAs QD を形成するために必要な  $500^{\circ}\text{C}$  という低い温度においては、AlGaAs の結晶品質が保てず、実際に作製された太陽電池において、二段階光吸収は観測されていなかった。これは、InAs QD により形成された中間準位内で生成された励起電子が、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の持つ無輻射中心によって捉えられ、再結合することが考えられる。そこで、本研究では InAs QD を GaAs QW で挟み、さらに  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  で覆うという、DWELL 構造を用いることで、中間準位に対するバリアを高くしつつ、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の持つ無輻射中心による、励起電子の再結合を抑制できないかを検討した。

以上のような狙いで新しい中間バンド型太陽電池 DWELL-IBSC を、固体ソース MBE を用いて作製し、この太陽電池において、光学測定、電氣的測定を行った。その結果、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の持つ高いバリアにより室温において、今まで課題であった熱活性が大幅に抑制されていることを確認し、さらにこの太陽電池において、明瞭な室温二段階光励起が観測された。本研究では、DWELL-IBSC において二段階光励起の物理的な特性を明らかにするため、室温二段階光励起の励起光強度依存性を測定した。その結果、励起光強度の増加と共に、二段階光励起による生成電流は増加していったが、あるところを境に飽和することが明らかとなった。この飽和現象を解釈するため、レート方程式を用いた二段階光励起による生成電流のシミュレーションを行った。その結果、中間準位が電子で埋まることで、二段階光励起電流の飽和が発生することが明らかとなった。このシミュレーションにおいて、中間準位内の励起電子の再結合寿命が  $1\text{ms}$  と、非常に大きな値としなければ実験結果をよく再現しないことが分かった。この  $1\text{ms}$  という、非常に長い値について検証するべく、二段階光励起電流の温度依存性及び、PL の励起光強度依存性を行った。その結果、励起電子は  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の持つ高いバリアによって中間準位からの抜け出しが抑えられている一方、励起正孔側は、比較的低いバリア高

さにより中間準位から抜け出すという、電子正孔対の分離が室温において起こっていることが示唆される結果を得た。この電子正孔対の分離によって、励起電子の再結合が抑制され、非常に長い励起電子寿命となった可能性が考えられる。このような理由から DWELL-IBSC では今までにない効率的な室温二段階光励起が発生したことが考えられる。このことは、IBSC の効率を大きく向上する可能性のある、中間準位内の励起電子寿命の長寿命化への一つの大きな手がかりとなると考えられる。

最後に、二段階光励起による上昇電圧を測定し、二段階光励起による生成電流の結果と併せて、二段階光励起による発生電力及び、変換効率向上を試算した結果、最大集光時に 2.5% の変換効率向上につながるという結果となった。今後、この値をさらに向上させるためには、中間準位内の内部電界強度を高めることで、電子正孔対の分離を促進し、長寿命化させる励起電子を増やすことが必要であると考えられる。

以下に各章における概要について述べる。

第 1 章では、現在世界規模で問題になっている環境問題、エネルギー問題に触れ、太陽電池に代表される再生可能エネルギー発展の必要性について記述、さらに太陽電池のさらなる発展には変換効率の向上が必須であることを述べた。さらに、現在主流の単接合型太陽電池では今後さらなる変換効率の向上は望めないことを S-Q 限界と共に述べ、それに変わる次世代太陽電池の候補を述べ、それぞれについて原理及び、特徴、現状を述べた。そして、本研究の中心である QD-IBSC について、その詳細及び、現状の課題、課題のひとつである熱活性について述べ、それを抑制する案である、バリアを高くすることに対する効果及び現状について述べた。最後に、Dot-in-well について述べ、それに対し期待される効果及び本研究の目的を述べた。

第 2 章では、本研究で用いた太陽電池、DWELL-IBSC の作製手法について記載した。DWELL-IBSC の試料作製には固体ソース分子線エピタキシーを用いて作製したので、固体ソース分子線エピタキシーの特徴及び、本研究で用いた装置の構成について述べた。また、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  に直接 InAs QD を形成する場合と、本研究で用いる DWELL 構造にした場合とで、予備試料を作製し、PL 測定を行った。その結果、DWELL 試料の PL 発光強度が大幅に向上することが分かった。

第 3 章では、作製した DWELL-IBSC について、まず PL 及び PLE の測定を行った。PL の温度依存性から求めた、QD の発光に関する熱活性化エネルギーは、DWELL-IBSC が 630meV、比較用の QD-IBSC が 390meV となった。これは、QD の準位に対するバリアが高くなったことを示す結果である。また PLE の測定結果から GaAs QW の準位よりも 450meV 高いところに  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  の準位が存在することが明らかとなった。次に室温において EQE の測定を行った。EQE では比較用の QD-IBSC では、ホスト結晶である GaAs よりも低いエネルギー領域で、電流が検出された。これは、中間準位で励起された電子が熱活性によって抜け出した結果である。一方、DWELL-IBSC では、ホスト結晶よりも低いエネルギー領域では、電流が大幅に低下した。この結果は、DWELL-IBSC において、熱活性の抑制に成功したことを示す結果である。さらに、熱活性が抑制されている状態で、追加の赤外光を照射すると、電流が増加した。これは、中間準位に励起されたキャリアが追加赤外光によって励起される、二段階光励起が観測されたこと示す結果である。

第 4 章では、室温二段階光励起が観測された DWELL-IBSC において、その励起光強度依存性を測定した。励起光強度の増加と共に、二段階光励起による生成電流が増加するが、あるところを境に飽和することが分かった。さらにその飽和する励起光強度は、追加赤外光の強度によってシフトすることが分かった。この物理現象を明らかにするため、レート方程式を用いた、二段階光励起電流のシ

ミュレーションを行った。その結果、実験結果をシミュレーションによって再現することに成功した。シミュレーション結果から、二段階光励起電流の飽和は中間準位が励起電子で埋まることにより発生することが明らかとなった。

第5章では第4章で行ったシミュレーションより得られたパラメータについて、議論を行った。まず、GaAs QWで励起された電子の熱活性に関する時定数が50msという値となった。この値の妥当性について検討した。単純なQWの場合、熱活性に関する時定数は解析的に求めることができる。今回、QWの厚みを16nmとした場合に、時定数が50msとなるバリアの高さは690meVとなった。これは、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ の伝導帯の下端から、DWELLの擬フェルミ準位のエネルギー差と捉えることができる。まず、非照射時はDWELLのフェルミ準位は、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ の禁制帯のほぼ中央に位置すると考えられ、その値は、900meVとなる。一方、二段階光励起電流が飽和したときは、DWELLの擬フェルミ準位はQDの基底準位に位置すると考えられる。その値は、複数の文献値より520meVと見積もられた。すなわち、励起光強度依存性の測定中、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 伝導帯の下端から、DWELLの擬フェルミ準位は900meVから520meVに変化していると考えられ、測定全体では、バリアの高さ690meVというのは概ね妥当な値と考えることができる。次に、中間準位内における、励起電子の寿命がシミュレーションの結果では、1msと非常に大きな値となった。そこで、シミュレーションで用いた固定パラメータに対しエラーを設定し、エラーを考慮した場合、1msがどのように変化するかを調べた。その結果、励起電子の寿命は0.4msから2msまで変化することが分かった。したがって、エラーを考慮した場合でも励起電子の寿命は一般的なInAs QDよりも非常に大きな値を持つ可能性があることが分かった。本研究では、励起電子が非常に大きな値を持つ原因として、電子正孔対の分離の可能性を検証した。まず、二段階光励起電流の温度依存性の測定を行った結果、温度の低下と共に二段階光励起電流が減少することが分かった。この温度依存性の結果より求めた熱活性化エネルギーは $230\pm 30\text{meV}$ となった。この値は、複数の文献よりもとめた、正孔側のバリアの高さに近い値であることが分かった。この結果から、中間準位内に生成された励起電子と励起正孔は、励起電子側はDWELLの持つ高いバリアによって閉じ込められている一方、励起正孔側は比較的低いバリア高さによって、中間準位内から抜け出していることが考えられる。さらに、電子正孔対の分離の可能性を探るため、PLの励起光強度依存性の測定を行った。その結果、室温においてPLピーク光強度は励起光強度の2.02乗に比例することが分かった。この結果は、電子正孔対が分離していることを示す結果である。さらに、温度を下げる则该傾向がどのように変化するかを調べた。その結果、温度の低下と共にPLピーク光強度は励起光強度の1乗に比例する傾向に近づいた。これは、温度の低下により、電子正孔対の分離が抑制されたと考える。以上の結果より、DWELL-IBSCは室温において電子正孔対の分離により、長い励起電子寿命が実現され、その結果効率的な二段階光励起が発生したと考えられる。以上の結果は、励起電子の長寿命化が今後の、QD-IBSCの実現の大きな鍵を握ることが示された。

第6章では、DWELL-IBSCの二段階光励起による最大の変換効率の試算を行った。まず、二段階光励起による開放電圧上昇の励起光強度依存性を測定した後、二段階光励起による生成電流とあわせて、太陽光スペクトルを考慮した集光倍率と、発生電力の関係を試算し、変換効率上昇を求めた。その結果、最大集光で変換効率上昇は2.5%となった。今後、この値をさらに向上させるためには、中間準位内の内部電界強度を高めることで、電子正孔対の分離を促進し、長寿命化させる励起電子を増やすことが必要であると考えられる。

第7章では、本研究の総括を述べた。

以上のように、得られた結果は将来の中間バンド型太陽電池の実現に向け大きく前進した結果をもたらしたものであると考える。今後、本研究を踏み台とし、さらに研究が進んだ結果、中間バンド型太陽電池が実現し、その新たな太陽電池が地球環境問題、エネルギー問題が解決することを信じ、本論文の結びとする。

## 発表論文リスト

## 発表論文

1. S. Asahi, H. Teranishi, N. Kasamatsu, T. Kada, T. Kaizu, and T. Kita, “Suppression of thermal carrier escape and efficient photo-carrier generation by two-step photon absorption in InAs quantum dot intermediate-band solar cells using a dot-in-well structure,” *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 6, pp. 063510–1–063510–5, 2014.
2. S. Asahi, H. Teranishi, N. Kasamatsu, T. Kada, T. Kaizu, and T. Kita, “Suppression of thermal carrier escape and enhanced two-step photon absorption in quantum-dot intermediate-band solar cells with a high-potential barrier,” *Proceedings of SPIE*, vol. 9358, 93580X, 2015.
3. 朝日重雄, 寺西陽之, 笠松直史, 加田智之, 海津利行, 喜多隆, “InAs/GaAs/Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub> 中間バンド型太陽電池における室温 2 段階光励起の飽和現象の解析”, 「材料」*Journal of the Society of Materials Science Japan*, vol. 64, no. 9, pp. 690–695, 2015.
4. S. Asahi, H. Teranishi, N. Kasamatsu, T. Kada, T. Kaizu, and T. Kita, “Saturable two-step photocurrent generation in intermediate-band solar cells including InAs quantum dots embedded in Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As/GaAs quantum wells,” *IEEE Journal of photovoltaics*, (印刷中).
5. T. Tanibuchi, T. Kada, N. Kasamatsu, T. Mastumura, S. Asahi, and T. Kita, “Ultrafast Photocurrent Transport Dynamics in InAs/GaAs Quantum Dot Superlattice Solar Cell,” 42th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New Orleans, 2015), (印刷中).
6. T. Kada, S. Asahi, T. Kaizu, T. Kita, R. Tamaki, Y. Okada, and K. Miyano, “Two-Step Photocurrent Generation in InAs/GaAs Quantum Dot Superlattice Intermediate Band Solar Cell,” 42th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New Orleans, 2015), (印刷中).
7. T. Kada, S. Asahi, T. Kaizu, T. Kita, R. Tamaki, Y. Okada, and K. Miyano, “Two-step photon absorption in InAs/GaAs quantum-dot superlattice solar cells,” *Physical Review B*, vol. 91, no. 20, pp. 201303–1–201303–6, 2015.
8. K. Toprasertpong, N. Kasamatsu, H. Fujii, T. Kada, S. Asahi, Y. Wang, K. Watanabe, M. Sugiyama, T. Kita, and Y. Nakano, “Carrier Time-of-Flight Measurement Using a Probe Structure for Direct Evaluation of Carrier Transport in Multiple Quantum Well Solar Cells,” *IEEE Journal of photovoltaics*, vol. 4, no. 6, pp. 1518–1525, 2014.
9. K. Toprasertpong, N. Kasamatsu, H. Fujii, T. Kada, S. Asahi, Y. Wang, K. Watanabe, M. Sugiyama, T. Kita, and Y. Nakano, “Microscopic observation of carrier-transport dynamics in quantum-structure solar cells using a time-of-flight technique,” *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 4, pp. 043901–1–043901–4, 2015.
10. K. Toprasertpong, T. Tanibuchi, H. Fujii, T. Kada, S. Asahi, K. Watanabe, M. Sugiyama, T. Kita, and Y. Nakano, “Comparison of Electron and Hole Mobilities in Multiple-

Quantum-Well Solar Cells Using a Time-of-Flight Technique,” *IEEE Journal of photovoltaics*, vol. 5, no. 6, pp. 1613–1620, 2015.

#### 国際会議発表

1. S. Asahi, H. Teranishi, N. Kasamatsu, T. Kada, T. Kaizu, and T. Kita, “Suppression of Thermal Carrier Escape and Efficient Photo-Carrier Generation by Two-Step Photon Absorption in Intermediate-Band Solar Cells Using a Dot-In-Well Structure,” 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 1WeO.2.1, Kyoto, Japan, 2014 (Extended oral paper).
2. S. Asahi, H. Teranishi, N. Kasamatsu, T. Kada, T. Kaizu, and T. Kita, “Suppression of thermal carrier escape and enhanced two-step photon absorption in quantum-dot intermediate-band solar cells with a high-potential barrier,” *SPIE Photonics West*, 9358–32, San Francisco, USA, 2015.
3. S. Asahi, H. Teranishi, N. Kasamatsu, T. Kada, T. Kaizu, and T. Kita, “Saturable two-step photocurrent generation in intermediate-band solar cells including InAs quantum dots embedded in  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$  quantum wells,” 42th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 552, New Orleans, USA, 2015.
4. T. Tanibuchi, T. Kada, N. Kasamatsu, T. Mastumura, S. Asahi, and T. Kita, “Ultrafast Photocarrier Transport Dynamics in InAs/GaAs Quantum Dot Superlattice Solar Cell,” 42th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 554, New Orleans, USA, 2015.
5. T. Kada, S. Asahi, T. Kaizu, T. Kita, R. Tamaki, Y. Okada, and K. Miyano, “Two-Step Photocarrier Generation in InAs/GaAs Quantum Dot Superlattice Intermediate Band Solar Cell,” 42th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 736, New Orleans, USA, 2015.
6. K. Toprasertpong, T. Tanibuchi, H. Fujii, T. Kada, S. Asahi, K. Watanabe, M. Sugiyama, T. Kita, and Y. Nakano, “Comparison of Electron and Hole Mobilities in Multiple-Quantum-Well Solar Cells Using a Time-of-Flight Technique,” 42th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 297, New Orleans, USA, 2015.
7. D. Watanabe, N. kasamatsu, T. Kada, S. Asahi, Y. Harada, and T. Kita, “Hot Carrier Intermediate Band Solar Cell Using Low-Dimensioned Quantum Structures,” 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 1WePo.1.7, Kyoto, Japan, 2014.
8. T. Kada, S. Asahi, T. Kaizu, T. Kita, R. Tamaki, Y. Okada, and K. Miyano, “Efficient Two-Step Photon Absorption in InAs/GaAs Quantum Dot Solar Cells,” 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 1WePo.1.3, Kyoto, Japan, 2014.
9. K. Toprasertpong, N. Kasamatsu, H. Fujii, T. Kada, S. Asahi, Y. Wang, K. Watanabe, M. Sugiyama, T. Kita, and Y. Nakano, “Carrier Time-of-Flight Measurement Using a Probe Structure for Direct Evaluation of Carrier Transport in Multiple Quantum Well Solar Cells,” 40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Denver, USA, 2014.

## 国内学会発表

1. 谷渕泰三、加田智之、朝日重雄、喜多隆、“InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池における超高速時間分解キャリア走行過程” (第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、14a-2M-6、2015.9.13-16)
2. 朝日重雄、寺西陽之、谷渕泰三、渡部大樹、海津利行、喜多隆、“Dot-in-well 中間バンド型太陽電池のバイアス依存性” (第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、14a-2M-9、2015.9.13-16)
3. S. Asahi, H. Teranishi, N. Kasamatsu, T. Kada, T. Kaizu, and T. Kita, “Excitation-Intensity Dependence of Two-Step Photoexcitation in InAs/GaAs/Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As Intermediate-Band Solar Cells” (第 34 回電子材料シンポジウム、ラフォーレ琵琶湖、Th4-5、2015.7.15-17)
4. T. Tanibuchi, T. Kada, N. Kasamatsu, S. Asahi, and T. Kita, “Carrier Time-of-Flight Spectroscopy with Infrared Assistance for Escaping Process in InAs/GaAs Quantum Dot Solar Cells” (第 34 回電子材料シンポジウム、ラフォーレ琵琶湖、Th4-4、2015.7.15-17)
5. 谷渕泰三、加田智之、笠松直史、松村拓哉、朝日重雄、喜多隆、“InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池における超高速過渡光電流応答” (第 62 回応用物理学会春季学術講演会、東海大学、奨 13a-A26-3、2015.3.11-14)
6. 朝日重雄、寺西陽之、笠松直史、加田智之、海津利行、喜多隆、“量子ドット中間バンド型太陽電池の 2 段階光電流の励起光強度依存性” (第 62 回応用物理学会春季学術講演会、東海大学、13a-A26-10、2015.3.11-14)
7. 谷渕泰三、加田智之、笠松直史、松村拓哉、朝日重雄、喜多隆、“量子ドット超格子太陽電池における光生成キャリアの過渡伝導特性” (日本材料学会 半導体エレクトロニクス部門 平成 26 年度 第 1 回講演会・見学会、広島大学、P3、2015.1.24)
8. 加田智之、朝日重雄、海津利行、喜多隆、玉置亮、岡田至崇、宮野健次郎、“InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池における高効率 2 段階光吸収過程” (第 25 回光物性研究会、神戸大学、III B-105、2014.12.12-13)
9. 加田智之、朝日重雄、海津利行、喜多隆、玉置亮、岡田至崇、宮野健次郎、“InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池における 2 段階光吸収” (平成 26 年度第 3 回半導体エレクトロニクス部門委員会第 2 回研究会、神戸大学、B-4、2014.11.8)
10. 加田智之、朝日重雄、海津利行、喜多隆、玉置亮、岡田至崇、宮野健次郎、“InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池における量子準位へのキャリア緩和過程が 2 段階吸収に与える影響” (第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学、17p-A28-9、2014.9.17-20)
11. 朝日重雄、寺西陽之、笠松直史、加田智之、海津利行、喜多隆、“中間バンド型太陽電池の高障壁層導入による効率的な室温 2 段階光吸収” (第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学、17p-A28-10、2014.9.17-20)
12. 朝日重雄、寺西陽之、笠松直史、加田智之、海津利行、喜多隆、“(Dot-in-Well 構造を用いた量子ドット太陽電池の室温 2 段階光吸収” 平成 26 年度第 2 回半導体エレクトロニクス部門委員会第 1 回研究会、大阪大学、A-4、2014.7.26)

13. D. Watanabe, N. Kasamatsu, T. Kada, S. Asahi, Y. Harada, and T. Kita, “Hot Carrier Intermediate Band Solar Cell Using Low-Dimensioned Quantum Structures” (第 33 回電子材料シンポジウム、ラフォーレ修善寺、2014.7.9-11)
14. T. Kada, S. Asahi, T. Kaizu, and T. Kita, “Two-Step Photon Absorption Via Quantum States in InAs/GaAs Quantum Dot Solar Cells” (第 33 回電子材料シンポジウム、ラフォーレ修善寺、2014.7.9-11)
15. S. Asahi, H. Teranishi, N. Kasamatsu, T. Kada, T. Kaizu, and T. Kita, “Reduction of Thermal Carrier Escape in an Intermediate-Band Solar Cell Using Dot-in-Well Structure” (第 33 回電子材料シンポジウム、ラフォーレ修善寺、2014.7.9-11)
16. トープラサートポン ガシディット、笠松直史、藤井宏昌、加田智之、朝日重雄、王云鵬、渡辺健太郎、杉山正和、喜多隆、中野義昭、“プローブ構造を用いた量子構造太陽電池におけるキャリア走行時間の測定” (第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2014.3.17-20)
17. 加田智之、朝日重雄、海津利行、喜多隆、玉置亮、宮野健次郎、岡田至崇、“InAs/GaAs 量子ドット太陽電池の量子準位を介した 2 段階光吸収” (第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2014.3.17-20)
18. 朝日重雄、寺西陽之、笠松直史、加田智之、海津利行、喜多隆、“InAs/Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As 量子ドットにおけるキャリアの熱活性特性” (第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2014.3.17-20)

#### 受賞歴など

1. 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会平成 26 年度第 1 回研究会学生優秀講演賞 “Dot-in-Well 構造を用いた量子ドット太陽電池の室温二段階光吸収” 朝日重雄、寺西陽之、笠松直史、加田智之、海津利行、喜多隆 (平成 26 年度第 2 回半導体エレクトロニクス部門委員会第 1 回研究会、大阪大学、A-4、2014 年 7 月 26 日)
2. Extended oral paper “Suppression of Thermal Carrier Escape and Efficient Photo-Carrier Generation by Two-Step Photon Absorption in Intermediate-Band Solar Cells Using a Dot-In-Well Structure,” S. Asahi, H. Teranishi, N. Kasamatsu, T. Kada, T. Kaizu, and T. Kita, (6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto, November 23-27, 2014).
3. Selected J-PV invited paper “Saturable two-step photocurrent generation in intermediate-band solar cells including InAs quantum dots embedded in Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As/GaAs quantum wells,” S. Asahi, H. Teranishi, N. Kasamatsu, T. Kada, T. Kaizu, and T. Kita, (42th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 552, New Orleans, USA, June, 14-19, 2015).

## 謝辞

神戸大学大学院工学研究科教授、喜多隆先生には、研究室に来て以来、研究はもとより、全てのことに對し懇切丁寧なご指導、ご助言をしていただき、本論文をまとめることができました。喜多先生の研究室に来ていなければ、今のような素晴らしい研究生活を送ることが出来ていなかったと確信しております。非常に濃密な博士課程の生活を送ることが出来ました。深く感謝し、御礼申し上げます。

神戸大学大学院工学研究科教授、藤井稔先生、北村雅季先生には本研究を行うにあたり、さまざまな場面で豊富な知識と経験による適切なアドバイスをして頂きました。また、アドバイス以外でも気さくに声をかけて下さりました。深く感謝し、御礼申し上げます。

神戸大学大学院工学研究科准教授、小島磨先生には本研究を行うにあたり、国内学会発表、国際学会発表の内容、発表の仕方、図面の作成方法などに対し、懇切丁寧にご指導いただきました。研究生活以外のことでもさまざまなご助言を頂きました。心より感謝申し上げます。

神戸大学大学院工学研究科助教、原田幸弘先生には本研究を進めるにあたり必要な学術的な知識、研究環境、研究、実験の進め方など、さまざまなご指導、ご助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

神戸大学大学院工学研究科助教、海津利行先生には装置の使い方、物性、結晶成長の知識など、研究を進めるにあたり必要な知識を教えてください、試料作製や実験を進める際に、適切で有益なご助言をしてくださいました。心より感謝申し上げます。

日常の研究生活において、語学の鍛錬においてお力添え頂きました、博士研究員、Xiaojie WU 氏に心より感謝致します。

本研究を進めるにあたり、太陽電池煮関するさまざまな議論を行い、理解を深め、お互いの研究を全員で進め、それぞれが成果を出していった太陽電池研究グループのメンバー渡部大樹氏、谷渕泰三氏、寺西陽之氏、渡辺翔氏、平尾和輝氏、梅田将斗氏に心より感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、試料の作製手法の検討、確立、MBE 装置のメンテナンス、お互いの実験試料の作製を全体制で作製し、協力してきました、MBE グループのメンバー、大橋知幸氏、田尻祐介氏、小川泰弘氏に心より感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、日頃より興味深い研究内容の話をしてください、私自身の研究に関しても色々ご助言いただきました、博士課程前期課程 2 年の廣田舞氏、円山祐輝氏、長内順平氏、和泉亮氏、嶋本篤氏に心より感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、実験や議論へのご協力だけでなく、研究室の運営にもご尽力くださった、博士課程前期課程 1 年生の妙見知祐氏、樽井雄規氏、伊藤由佳子氏、川尻庸資氏に心より感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、研究室運営でお世話になりました、学部 4 年生の山田淳也氏、尾崎勝也氏、島津秀章氏、竹内昂輝氏、中廣光氏、藤田あや氏、藤田智之氏、松野由基人氏、小河純一氏に心より感謝いたします。

国内学会、国際学会で数多くの有意義なご意見、ご議論言を賜りました、東京大学先端科学技術研究センターの岡田研究室をはじめとする、全世界の太陽電池に係る研究者の皆様へ心より感謝致します。

ます。

最後に、私の博士後期課程進学を了承してくださり、サポートして下さった妻、靖子及び、娘の友莉香、絵梨奈に感謝いたします。

今までの人生の中でお世話になった全ての方々に心より感謝いたします。これまで人生で受けたご恩は、社会及び後世に還元することがお礼になることと信じ、これからの研究活動、社会活動に邁進していきたいと思えます。ありがとうございました。

神戸大学博士論文

「量子ドット中間バンド型太陽電池における二段階光励起過程の制御と  
エネルギー変換特性の向上」全100頁

提出日 2016年1月21日

本博士論文が神戸大学機関リポジトリ **Kernel** にて掲載される場合、掲載登録日（公開日）はリポジトリの該当ページ上に掲載されます。

© 朝日重雄

本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複製・転載・翻訳することを禁じます。