



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。



(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏 名 朝日 重雄

専 攻 電気電子工学 専攻

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

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

指導教員 喜多 隆

(注) 2, 000 字～4, 000 字でまとめること。

現在の石油や天然ガスといった、埋蔵エネルギーの大量消費は、地球環境に影響を与えていると考えられ、可能な限り早く埋蔵エネルギーから自然エネルギーへの転換を行う必要があるとされている。そうした中、自然エネルギーの一つである太陽光発電の発電効率を大幅に上昇させる次世代太陽電池が複数種類、提案されている。その次世代太陽電池の一つである量子ドット中間バンド型太陽電池 (QD-IBSC) の実現に向けた研究が近年、活発に行われている。QD-IBSC では、太陽電池ホスト結晶の禁制帯中に中間バンドまたは中間準位を設けることで、価電子帯から中間バンド、中間バンドから伝導帯へ光励起するという、二段階光励起を発生させる。この二段階光励起により、現在主流の単接合型太陽電池では吸収できなかった低エネルギーの光子を、電圧低下を伴わずに有効利用することが可能となる。QD-IBSC の理論的なエネルギー変換効率は非集光下で 48%、最大集光下で 68% (AM1.5G 照射時) となる。しかし、今のところ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 高効率化の要となる二段階光励起が非常に微弱で変換効率向上に寄与できていないためである。そして、この二段階光励起が微弱である要因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ろず、太陽電池の電圧は低下する。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で中間バンドからの励起電子の抜け出しを抑制する案が提案されている。本研究ではこの中間バンドに対するバリアの高さを高くすることで、熱活性を抑制し、二段階光励起を増強し、最終的には変換効率を向上することを目的として研究を行った。

現在の QD-IBSC の太陽電池構造の主流は、ホスト結晶を GaAs とし、InAs 量子ドット (QD) で形成されるバンドを中間バンドとした InAs/GaAs QD-IBSC であるが、本研究では、それとは異なる太陽電池構造とした。本研究では、 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ をホスト結晶とし、InAs QD を GaAs 量子井戸 (QW) で挟み、InAs/GaAs/ $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ Dot-in-Well (DWELL) 構造を用いた太陽電池を作製した。この太陽電池構造を用いた理由を以下に述べる。InAs/GaAs QD-IBSC に対しバリアを高くするためには、GaAs に対して格子整合する AlGaAs が挙げられるが、AlGaAs に直接 InAs QD を形成すると AlGaAs の低い結晶品質のために、InAs QD 内の励起電子が InAs と AlGaAs の界面でトラップされ再結合することが報告されている。そこで、本研究では GaAs QW により InAs と AlGaAs を空間的に分離し、再結合を抑制することを試みた。このような狙いで作製した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、この太陽電池に対し詳細な特性評価を行った。以上の内容は、本論文第 2 章に記載している。

まず、DWELL-IBSC のバンド構造を明らかにするため、フォトルミネッセンス (PL)、フォトルミネッセンス励起 (PLE) 測定を行った。PLE 測定では、 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ のバンド端吸収、GaAs QW の吸収、InAs QD の発光が観測され、それぞれの準位が存在することを確認した。さらに、PL の温度依存性の測定結果により、InAs QD の基底準位 (GS) に

対する熱活性化エネルギーが、比較した現在主流の InAs/GaAs QD-IBSC で 390meV だったのに対し、DWELL-IBSC が 630meV と大幅に増加していることが明らかとなった。この結果により、InAs QD 内の励起電子が $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ の持つ高いバリアにより閉じ込められている状態となることが明らかとなった。さらに、この DWELL-IBSC において、太陽電池に照射した光子のうち、どれくらいの割合が電流として取り出されたかを測定する外部量子効率 (EQE) 測定を行った。EQE 測定では、比較した InAs/GaAs QD-IBSC は GaAs ホスト結晶の吸収端よりも低エネルギーの光子が入射したときに電流が検出されるという、熱活性が観測された。一方、DWELL-IBSC では $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 吸収端よりも低エネルギーの光子が入射したときの電流が大幅に減少した。この結果は、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ の持つ高いバリアにより、熱活性を抑制するという、本研究の目的の一つが達成されたことを意味する。さらに、この熱活性が抑制された状態で、追加の赤外 (IR) 光源を照射することによる電流増加を観測した。これは、DWELL 内の励起電子が IR 光により励起されるという、二段階光励起を観測したことを示し、本研究のもう一つの目的が達成されたことを意味する。以上の内容は本論文第 3 章に記載している。

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、二段階光励起の一段階目 (バンド間励起) 及び二段階目 (サブバンド間励起) のそれぞれの励起光強度を変えたときの二段階光励起による生成電流 (ΔI) を測定する、励起光強度依存性を測定した。測定結果では一段階目であるバンド間励起光強度の増加と共に、 ΔI は増加していったが、ある点を境に飽和することが分かった。さらに、その ΔI が飽和するバンド間励起光強度は、二段階目であるサブバンド間励起光強度を増加させるとシフトしていくことが明らかとなった。以上のような飽和現象の物理的な側面を明らかにするため、レート方程式を用いた ΔI のシミュレーションを行った。シミュレーションでは、実験の振る舞いをよく再現することに成功した。シミュレーション結果を詳細に確認した結果、 ΔI の飽和現象は、中間準位が電子で埋まることで発生することが明らかとなった。以上の内容は本論文第 4 章に記載している。

このシミュレーションでは、パラメータの一部を実験結果とよく再現するように、値を決定する、パラメータフィッティングを行った。そして、そのフィッティングによって求めたパラメータの値の妥当性の検証を行った。まず、GaAs QW からの励起電子の熱活性により抜け出すレートを示す時定数、 τ_{thermal} が 50ms となった。一般的に量子井戸内のキャリアの閉じ込め深さは、熱電子の放出モデルを適用することで、 τ_{thermal} から算出することが出来る。 τ_{thermal} が 50ms のときの、閉じ込め深さは 690meV となった。このバリアの高さは、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解釈することができる。光が非照射時には、DWELL のフェルミ準位は $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 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、 ΔI が飽和しているとき、DWELL の擬フェルミ準位は QD GS まで上昇しているため、このときの閉じ込め深さは、510meV となっていると考えられる。以上より、900meV と 510meV の平均

は 705meV となるため、閉じ込め深さ 690meV は妥当な値と考える。一方、InAs QD 内の励起電子の再結合寿命が 1ms となった。一般的に InAs QD 内のキャリアの再結合寿命は数 ns であるため、この値は非常に大きい。この 1ms という非常に長い値について検証するため、 ΔI の温度依存性を行った。その結果、温度の低下に伴い、 ΔI が減少することが分かった。この実験結果よりアレニウスの式を用いてフィッティングを行った結果、熱活性化エネルギーが 230meV となった。この値は、正孔側のバリアの高さ、250meV に近い値である。この結果から、DWELL 内で発生した、励起電子及び励起正孔は、励起電子は DWELL 内で閉じ込められている一方、励起正孔は熱活性によって DWELL から抜け出るとい、電子正孔対の分離が発生したことが考えられる。電子正孔対の分離により、再結合が抑制された結果、励起電子の寿命が大幅に延びた可能性がある。この仮説をさらに検証するため、PL の励起光強度依存性を行った。PL 励起光強度依存性の結果は、300K では PL ピーク光強度が励起光強度の 2 乗に比例するという結果が得られた。これは、PL 強度が励起電子と励起正孔の密度の積に比例していることを意味し、電子正孔対の分離が発生していることを示している。さらに温度を下げると、2 乗であった傾向が、1 乗に近づいていった。これは、温度の低下により正孔の熱活性が抑制、すなわち電子正孔対分離が抑制されていくことを示し、 ΔI の励起光強度依存性の結果とも一致する。以上の結果より、DWELL-IBSC では室温においては、電子正孔対の分離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示唆された。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。以上の内容は本論文第 5 章に記載している。

最後に 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。以上の内容は本論文第 6 章に記載している。

本研究では、QD-IBSC の要である二段階光励起による生成電流が、バリアを高くすることにより発生することを初めて実証した。さらに、二段階光励起による生成電流が飽和する現象を、初めて観測し、その物理的な側面を明らかにした。さらに、中間準位に生成された励起電子の寿命が非常に長い可能性があることをつきとめ、それが電子正孔対の分離によって起こっている可能性を指摘した。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 の実現のための一つの指針を与えたものと考えている。

氏名	朝日 重雄		
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		
審査 委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	喜多 隆
	副査	教授	藤井 稔
	副査	教授	北村 雅季
	副査		

要旨

太陽光発電は再生可能エネルギー利用において最も有力な技術であり、太陽電池の高効率なエネルギー変換によって、安価で安定した電力供給を実現する事が期待されている。PN単接合太陽電池の変換効率は利用する半導体のバンドギャップの大きさに応じてエネルギー損失が変化し、理論最大値が約30%と予想されている。この理論限界を打ち破る高変換効率の太陽電池を実現するには、損失の抑制が不可欠であり、中でも大きな損失であるバンドギャップより小さなエネルギーの光が発電に寄与せずに透過することによる透過損失の抑制が最も効果的である。本研究ではバンドギャップ内に新たな中間バンドを導入した中間バンド型太陽電池構造によって、透過損失を抑制した高効率太陽電池基礎動作の実証を目指した。本学位論文ではこれら成果について具体的に且つ詳細に述べている。

第1章ではまず、研究背景として、現在の石油や天然ガスなどの埋蔵エネルギーから自然エネルギーへの転換の必要性、太陽電池を取り巻く環境を説明している。太陽電池による発電量を増加させるためには、一層の発電コストの低下が必要であり、それには現在の太陽電池のエネルギー変換効率を大きく向上させる必要がある。本論文では、エネルギー変換効率を大きく向上させる複数のアイデアを列挙し、その中のひとつである、量子ドット中間バンド型太陽電池(QD-IBSC)を説明している。QD-IBSCでは、中間バンドを介した二段階の光励起により、現在主流の単接合型太陽電池では吸収できなかった低エネルギーの光子を、電圧低下を伴わずに有効利用することが可能となる。しかし今のところ、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高効率化の要となる二段階光励起が非常に微弱で変換効率向上に寄与できていないためである。そして、この二段階光励起が微弱である重要な要因の一つが熱活性である。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ろず、太陽電池の電圧は低下する。本研究では、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している。そして第1章の最後に、バリアを高くすることによる、熱活性の抑制効果の実証及び、熱活性の抑制による二段階光励起の発現の実証、最終的に太陽電池の変換効率への寄与を研究目標として設定した。

第2章では本研究で用いた太陽電池の作製条件及び、及びその太陽電池作製の狙いについて述べている。現在のQD-IBSCの太陽電池構造の主流は、ホスト結晶をGaAsとし、InAs量子ドット(QD)で形成されるバンドを中間バンドとしたInAs/GaAs QD-IBSCである。一方、本研究では、Al_{0.3}Ga_{0.7}Asをホスト結晶とし、InAs QDをGaAs量子井戸(QW)で挟みこんだ、InAs/GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As Dot-in-Well (DWELL)構造を用いた太陽電池を作製した。InAs/GaAs QD-IBSCに対しバリアを高くするためには、GaAsに対して格子整合するワイドギャップ半導体、AlGaAsがあるが、AlGaAsに直接InAs QDを形成すると、QD形成に必要な低い成長温度で発生するAlGaAs内の再結合中心により、InAs QD内の励起電子がInAsとAlGaAsの界面でトラップされ再結合することが報告されている。そこで、本研究では、GaAs QWを間に挟むことで、InAsとAlGaAsを空間的に分離し、再結合を抑制することを試みた。このような狙いで固体ソースMBEを用いて新しい中間バンド型太陽電池であるDWELL-IBSCを作製した。

第3章では、前章で述べたDWELL-IBSCの光学特性と電気的特性の測定結果を述べ、考察した。まず、DWELL-IBSCのバンド構造を明らかにするために行ったフォトルミネッセンス(PL)とフォトルミネッセンス励起(PLE)測定の結果を示した。PLE測定では、Al_{0.3}Ga_{0.7}Asのバンド端吸収、GaAs QWの吸収、InAs QDの発光が観測され、それぞれの準位が存在することを確認した。PLの温度依存性の測定結果により、InAs QDの基底準位(GS)に対する熱活性化エネルギーが、比較した現在主流のInAs/GaAs QD-IBSCで390meVだったのに対し、DWELL-IBSCが630meVと大幅に増加していることを示した。

氏名	朝日 重雄
論文 題目	この結果により、DWELL-IBSCではAl _{0.3} Ga _{0.7} Asにより、中間準位に対し、高いバリアを形成したことを示した。さらに、このDWELL-IBSCにおいて、太陽電池に照射した光子のうち、電流として取り出された割合を示す外部量子効率(EQE)測定を行った。EQE測定では、比較したInAs/GaAs QD-IBSCはGaAsホスト結晶の吸収端より低エネルギーのフォトンが入射したときに電流が検出される、熱活性が観測された。一方、DWELL-IBSCではAl _{0.3} Ga _{0.7} As吸収端より低エネルギーのフォトンが入射したときの電流が大幅に減少した。この結果はAl _{0.3} Ga _{0.7} Asの高いバリアによって熱活性を抑制できたことを示しており、さらに、追加の赤外(IR)光源を照射することによる電流増加、すなわち二段階光励起、を室温で初めて観測することに成功した。

第4章では、二段階光励起の物理的な特性を明らかにするために行ったDWELL-IBSCにおける二段階光励起による生成電流(ΔI)の励起光強度依存性の結果について述べている。測定結果では一段階目であるバンド間励起光強度の増加と共に、 ΔI は増加していったが、ある点を境に ΔI が飽和することが分かった。さらに、 ΔI が飽和するバンド間励起光強度は、二段階目であるサブバンド間励起光強度を増加させるとシフトしていくことが明らかとなった。以上のような飽和現象の物理的な側面を明らかにするため、本研究ではレート方程式を用いた ΔI のシミュレーションを実施している。シミュレーションでは、一段階目の光励起により、GaAs QWでの励起電子の生成、GaAs QWからInAs QDへの励起電子の緩和、GaAs QWからの励起電子の熱活性、GaAs QWとInAs QDにおける、励起電子と励起正孔の再結合、二段階目の光励起による電流生成、及び、Al_{0.3}Ga_{0.7}As伝導帯内の励起電子がGaAs QWへ際捕獲される現象を考慮している。以上の内容を考慮したシミュレーションでは、実験の振る舞いを見事に再現することに成功した。シミュレーション結果を詳細に確認した結果、 ΔI の飽和現象は中間準位が電子で埋まることで発生することを明らかにした。

第5章では上述した ΔI のシミュレーションによって求められた物理的な特性値について議論をしている。まずGaAs QWからの励起電子の熱活性により抜け出すレートを示す時定数、 τ_{thermal} が50msとなった点について述べている。 τ_{thermal} が50msのときのDWELL内の励起電子に対する閉じ込めの深さは、熱電子の放出モデルより690meVと算出される。この閉じ込め深さはDWELLの擬フェルミ準位とAl_{0.3}Ga_{0.7}Asの伝導帯下端とのエネルギー差と解釈することができ、その値は、DWELLのバンド構造を前章までの実験結果及び複数の文献値から見積もり、妥当な値であることを示している。一方、InAs QD内の励起電子の再結合寿命が1msとなった。一般的にInAs QD内のキャリアの再結合寿命は数nsであるため、この値は非常に大きい。本論文では、DWELL内の電子正孔対が分離することで、このような超寿命になった可能性について検証している。まず、 ΔI の温度依存性を行った結果、温度の低下に伴い、 ΔI が減少することが分かった。この実験結果よりアレニウスの式を用いてフィッティングを行った結果、熱活性化エネルギーが230meVとなった。この値は、正孔側のバリアの高さ250meVに近い値である。この仮説をさらに検証するため、PLの励起光強度依存性を行った。PL励起光強度依存性の結果では、300Kにおいては、PLピーク光強度が励起光強度の2乗に比例するという結果が得られた。これは、PL強度が励起電子と励起正孔のそれぞれの密度の積に比例していることを意味し、電子正孔対の分離が発生していることを示している。さらに温度を下げていくと、2乗であった傾向が、1乗に近づいていった。これは、温度の低下により正孔の熱活性が抑制、すなわち電子正孔対分離が抑制されていくことを示し、 ΔI の励起光強度依存性の結果とも一致する。以上の結果より、DWELL-IBSCでは室温においては、電子正孔対の分離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示唆された。以上の理由から、DWELL-IBSCは室温において高効率な二段階光励起を実現したと結論付けた。

第6章では本論文を総括している。

以上のように、本研究では、高効率なQD-IBSCの実現を目指し、大きな課題の一つであった熱活性を抑制し、二段階光励起の室温における観測に世界で初めて成功した。さらに二段階光励起による生成電流の飽和現象を初めて観測し、レート方程式を用いたシミュレーションによりその物理的な側面を明らかにした。そして、シミュレーションより求めた励起電子の再結合寿命が1msと、非常に長いことを示し、それが電子正孔対の分離によって長寿命となっていることを実験結果より明らかにした。これらは、電子寿命が二段階光励起の効率を向上させる重要な因子であることを明らかにした画期的な成果である。本研究で得られた知見は、QD-IBSCの実現に向けた非常に重要なものであり、工学的に価値のあるものである。提出された論文は工学研究科学学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の朝日重雄は、博士(工学)の学位を得る資格であると認める。