



# 量子ドット超格子中間バンド型太陽電池のエネルギー変換特性

加田, 智之

---

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2017-09-25

(Date of Publication)

2018-09-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第7006号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007006>

※ 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)

量子ドット超格子中間バンド型太陽電池の  
エネルギー変換特性

平成29年7月

神戸大学大学院工学研究科

(氏名) 加田智之

## 概要

量子ドット中間バンド型太陽電池 (QD-IBSC) は、太陽電池を構成する半導体宿主結晶のバンドギャップ中に、中間バンドとよばれる電子の許容帯を設けたものである。中間バンドを介して、1) 価電子バンドから中間バンド、2) 中間バンドから伝導バンド という二段階の光励起が新たに生じ、この二段階光励起により、従来の単接合型太陽電池では吸収できないサブバンドギャップ光を利用できるようになる。QD-IBSC の理論的なエネルギー変換効率は非集光下で 48%、最大集光下では 68% (AM1.5 照射下) となる。しかしながら現在のところ、単接合型太陽電池を上回るエネルギー変換効率は達成されていない。これは、QD-IBSC の動作の中心である二段階光励起が微弱なためである。その要因として中間バンド内における電子密度が不十分なことが挙げられる。中間バンド内の電子密度は、励起電子の再結合や脱出過程の多少に依存し、それらの増大は電子密度を低下させる。そのため、中間バンド内の電子の再結合寿命はできる限り長い方が好ましく、再結合寿命を延ばすための中間バンド構造がいくつか提案されている。本研究では、量子ドット超格子(QDSL)により中間バンドを形成する手法に着目した。太陽電池の内部電界を利用して、中間バンド内の電子を再結合相手である正孔と空間的に分離することで、再結合寿命を延ばして電子密度を高め、二段階光励起の増大により変換効率を向上させることを目的に研究をおこなった。

本研究では、III-V 族半導体 GaAs の p-i-n 構造を基本とする太陽電池構造を作製した。中心の i 層には、InAs/GaAs 量子ドット層を十分薄い GaAs 層を挟んで積層した超格子層を挿入し、中間バンドとして用いるための超格子ミニバンドを形成した。光学的特性、電気的特性を測定すると、量子準位による光吸収が生じており、QDSL 内に光励起キャリアが生成されていることが分かった。また、低温条件下では、QDSL 内に生成した光励起キャリアの大部分が、電流として脱出せずに量子準位内にとどまっていることが分かった。そこで、ここに中間バンドから伝導バンドまでの励起を生じさせるサブバンドギャップ光を追加で照射することにより、電流の増大を観測した。すなわち、量子ドット超格子中間バンド型太陽電池において、二段階光励起の観測に成功した。時間分解測定による中間バンド内キャリアダイナミクスの評価からは、内部電界による電子-正孔対の空間分離が生じていることが分かった。内部電界を変化させておこなった光電流測定結果を、計算モデルにより解析し、電界による再結合寿命の変化が 2 段階光励起過程に与える影響を定量化した。その結果、再結合寿命と中間バンドからの脱出速度が均衡する電界において、2 段階光励起が最大となることが分かった。これは、両者のトレードオフにより中間バンド内の電子密度が決まり、その結果が二段階光励起電流の生成量に影響することを実証するものである。以上から、中間バンド内における電子の脱出を抑制しつつ再結合寿命を延ばすことが、二段階光励起電流生成の増大に有効であることを実証した。以上のとおり、本研究から得られた知見は、今後の中間バンド型太陽電池のエネルギー変換効率向上につながり、超高効率太陽電池の実現に向けた重要な指針になると考えられる。

## 目次

第1章	序論.....	1
1.1	研究背景.....	1
1.1.1	エネルギー問題と太陽光発電.....	1
1.1.2	太陽電池のエネルギー変換効率 [4, 5].....	2
1.1.3	第3世代太陽電池.....	4
1.2	中間バンド型太陽電池の概要と現状.....	5
1.2.1	中間バンドを介した2段階光励起電流生成 [5, 21].....	5
1.2.2	量子ドットを用いたサブバンド間遷移の吸収係数向上.....	7
1.2.3	中間バンド内のキャリア寿命とエネルギー変換効率.....	8
1.2.4	量子ドット超格子による中間バンド形成.....	9
1.3	研究目的.....	10
1.3.1	本研究の目的.....	10
1.3.2	研究手法.....	10
1.4	論文構成.....	10
第2章	量子ドット超格子太陽電池の作製.....	11
2.1	量子ドット超格子太陽電池構造の作製.....	11
2.1.1	分子線エピタキシ法による半導体結晶成長.....	11
2.1.2	InAs/GaAs 量子ドットの結晶成長 [46].....	12
2.1.3	量子ドット超格子を含む太陽電池試料の作製.....	13
2.2	電極実装と基礎特性評価.....	15
2.2.1	真空蒸着による金属電極形成.....	15
2.2.2	太陽電池試料の基礎特性.....	16
第3章	量子ドット超格子太陽電池の光学的特性.....	18
3.1	量子準位の発光特性解析による準位特定.....	18
3.2	量子ドット超格子太陽電池の電気的特性.....	22
3.2.1	光電流生成と外部量子効率.....	22
3.2.2	量子準位を介した光電流生成.....	25
3.3	2段階光励起電流生成の観測.....	26
第4章	キャリア寿命の電界依存モデル.....	29
4.1	低キャリア密度下におけるミニバンド内キャリア分離効果の観測.....	29
4.2	時間分解 PL 減衰特性によるキャリア再結合ダイナミクスの評価.....	31

第5章	キャリア分離効果と2段階光励起電流特性.....	34
5.1	内部電界印加下での外部量子効率測定.....	34
5.2	内部電界印加下での2段階光励起特性.....	34
5.3	まとめ.....	36
第6章	キャリア分離効果の計算モデルによる定量的解析.....	37
6.1	キャリアダイナミクスを考慮した計算モデル.....	37
6.2	再結合寿命と2段階光励起電流の計算結果.....	40
6.3	計算結果の考察と実用化に向けた検討.....	43
第7章	再結合寿命増大による変換効率への影響試算.....	44
7.1	中間バンド型太陽電池の出力電圧[4].....	44
7.2	量子ドット超格子中間バンド型太陽電池のエネルギー変換効率.....	45
第8章	総括.....	48

## 第1章 序論

### 1.1 研究背景

#### 1.1.1 エネルギー問題と太陽光発電

今日の私たちの豊かな生活は、大量のエネルギー消費によって成り立っている。世界のエネルギー消費量は、経済成長とともに右肩上がりに増加を続けている[1]。今後、世界のエネルギー需要は、2040年までに37%増加すると予測されている[2]。これまでの電力需要は、化石資源による火力発電や、原子力発電によって支えられてきた。特に資源に乏しい日本においては、自給的なエネルギー源として原子力に期待を寄せ、国を挙げて技術開発を進めてきた。その結果、原子力発電による電力供給は全体の10%以上にまで成長し、火力発電と合わせて約90%を占めるまでとなった。しかしながら、2011年の東日本大震災における福島第一原子力発電所での事故以降、原子力の継続利用に対して、国内だけでなく世界中で多くの疑問が投げかけられている。化石資源に代わるクリーンなエネルギー源として原子力のみに頼ることは、もはや困難な状況となっている。この状況を打破するために、再生可能エネルギーに対する期待が高まっている。太陽光や風力、水力、地熱などの再生可能エネルギーは、枯渇の心配がなく半永久的に利用することができる。特に太陽光のエネルギーは莫大であり、地球上のどの場所でも得ることができる。さらに、太陽光発電に用いる太陽電池にはモーターのような可動部が無いため、風力発電や水力発電と比較して安全であり、保守も容易という利点がある。また、発電規模の設計自由度が高く、用途に合わせてどのような場所にも設置できる点が他の発電方式より優れている。このような長所を持つ太陽光発電だが、電力源に占める割合は未だ極わずかである。今後、さらなる普及に向けては、太陽電池の抱える現時点での課題を克服することが必須となっている。

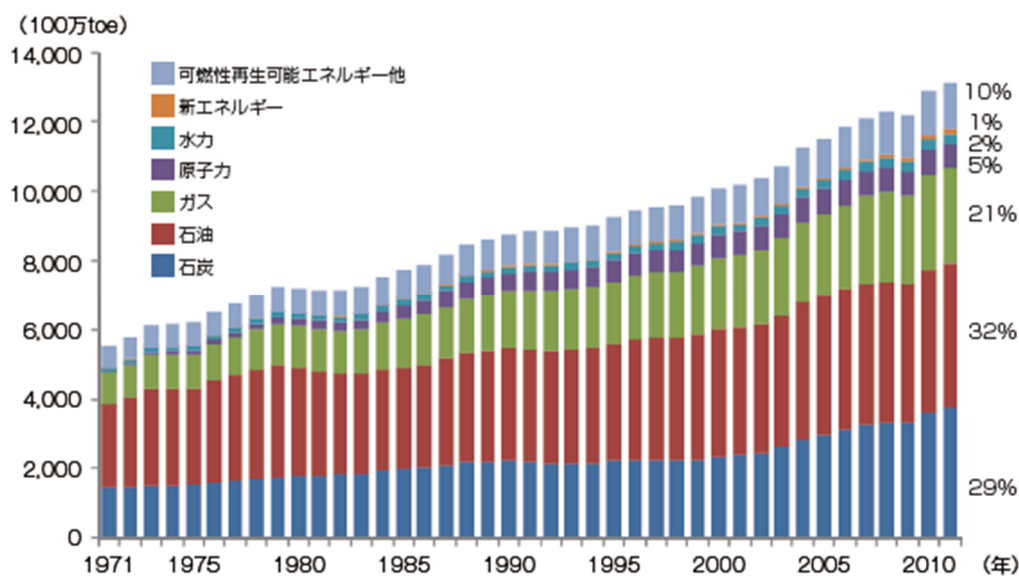


図 1.1 世界のエネルギー消費量の推移[1].

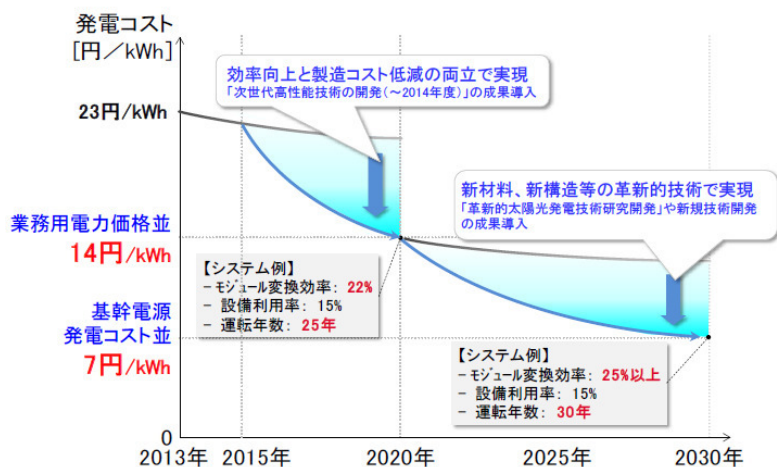


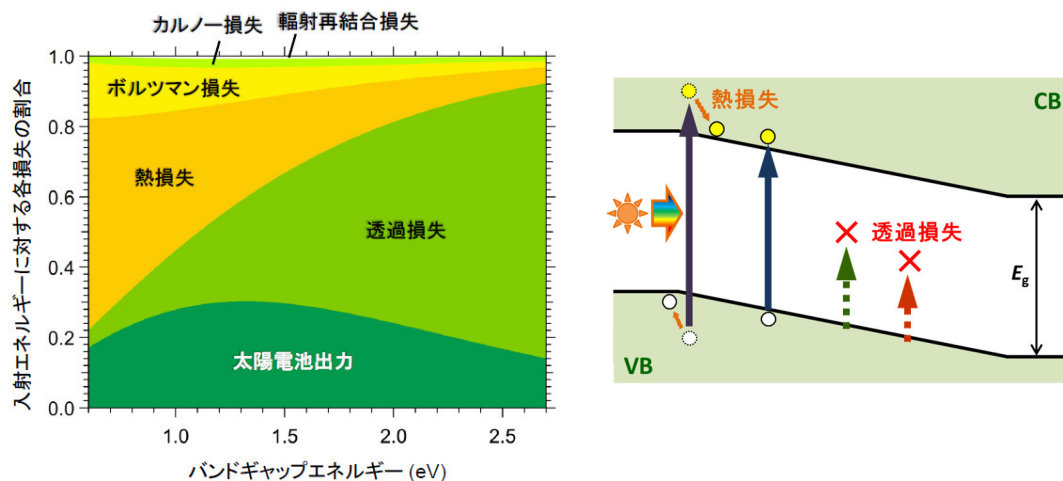
図 1.2 太陽光発電(非住宅用)の発電コスト目標と低減シナリオ[3].

太陽光発電の普及が伸び悩んでいる原因の一つに、発電コストの高さが挙げられる。太陽電池を用いた太陽光発電の発電コストは、近年の技術開発により順調に低下しており、2013年には23 円/kWhとなっている[3]。図 1.2 は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)発行の、太陽光発電に関する技術開発指針である。この指針では、2030 年までに発電コストを7 円/kWhまで下げることが目標としている。そのためには、エネルギー変換効率25%を超える太陽電池モジュールが必要で、太陽電池セルでは50%以上の効率が必要とされる。しかしながら、今日普及している単接合型太陽電池構造では、この目標は達成できない。この理由について、太陽電池のエネルギー変換効率を決める因子とともに、次項で述べる。

### 1.1.2 太陽電池のエネルギー変換効率[4, 5]

太陽電池は、太陽光のもつ光エネルギーを直接電気エネルギーに変換する。その変換効率は、使用する材料系や構造、さらには入射する太陽光スペクトルなどの要素によって決まる。ここでは、太陽電池のうちもっとも基本的な構造である単接合型太陽電池について、そのエネルギー変換効率がどのように決まるかを述べる。

単接合型太陽電池を構成する半導体材料は、材料固有のバンドギャップエネルギー( $E_g$ )をもつ。単接合型太陽電池のエネルギー変換効率の最大値は、この $E_g$ に依存して決まる。単接合型太陽電池にエアマス(AM)1.5 基準太陽光を非集光で照射した際のエネルギー変換効率は、 $E_g=1.34\text{eV}$ のときの32%が限界となる。これは、エネルギー変換時に避けられない損失が存在し、その大小が $E_g$ に依存して決まるためである(図 1.3(a))。図 1.3(b)に単接合型太陽電池のバンド図を示した。半導体材料は、入射光のうち $E_g$ よりも大きなエネルギーをもつ光のみを吸収することができる。このとき光励起によりキャリアが生成し、両端の電極から外部回路へ取り出されて電流となる。一方で $E_g$ よりも小さいエネルギーをもつ光は吸収されず、電流を生み出さない。これを透過損失とよび、最大効率となる $E_g=1.34\text{eV}$ の場合には、損失のうち最大の約30%を占める。



(a) 理想的な黒体放射入射光エネルギーに対する異なるバンドギャップを有する単接合型太陽電池の出力と各種損失の割合をバンドギャップの関数で表示した図[5].

(b) 単接合型太陽電池のバンド略図.

図 1.3 単接合型太陽電池のエネルギー変換効率とバンド図.

避けられない損失のうち次に大きいものは熱損失とよばれるもので、 $E_g = 1.34\text{eV}$  のときにこちらも約 30%を占める。熱損失は、 $E_g$  よりも大きなエネルギーをもつ光が入射した際に、生成したキャリアが半導体材料のバンド端まで緩和する際に生じる。緩和の際に放出する熱エネルギーの分だけ、電圧を減少させることになる。上記二つのほかにも、カルノー損失やボルツマン損失、輻射再結合損失などがある[6]。これらの避けられない損失により、単接合型太陽電池に AM1.5 基準太陽光を非集光で照射した際のエネルギー変換効率は、 $E_g = 1.34\text{eV}$  のときの 32%が限界となる。これは Shockley-Queisser 限界とよばれている[7]。現在報告されている単接合型太陽電池セルのエネルギー変換効率の最大値は、単結晶 Si セルで 25.6%[8]、単結晶 GaAs セルで 26.4%[9]である。これらは、反射防止膜の実装やテクスチャ加工などの、光吸収を高める工夫を施した成果である。変換効率のさらなる向上に向けては、セル内での光トラッピングなども研究されており、2%程度の変換効率向上が期待できる[10]。また、再結合損失抑制のために基板を除去し、薄膜化することも有効である。セルの薄膜化は、製造時の材料削減が可能であるため、コスト面でも有効な手法である。GaAs 薄膜セルでは、単結晶セルよりも 2.4%高い 28.8%の変換効率が報告されている[11]。ここまで述べた変換効率は、すべて AM1.5 基準太陽光を非集光で照射した際の数値である。太陽光を集光して高密度で照射することで、変換効率はさらに向上する。GaAs セルでは、117 倍集光下で 29.1%が報告されており、これは単接合型セルでは現時点で最大の値である[12]。しかし、モジュール化後のエネルギー変換効率で、25%以上は未だ達成されていない。単接合型におけるエネルギー変換効率はほぼ頭打ちで、達成可能な限界に近付きつつある。そのため単接合型セルを用いる限りでは、モジュールでのエネルギー変換効率を 25%以上に引き上げることは困難であると言える。



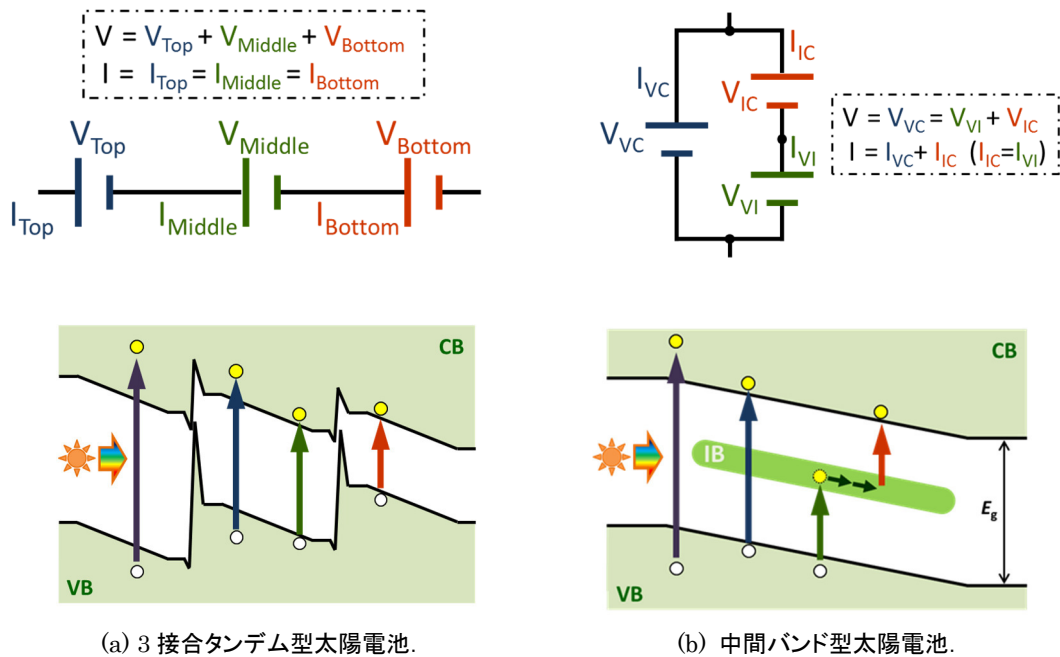


図 1.4 各太陽電池の等価回路と電流, 電圧の整合条件(上段), バンド構造と光吸収の模式図(下段).

### 1.1.3 第3世代太陽電池

太陽電池モジュールでのエネルギー変換効率 25%以上を実現するためには, モジュール化時の損失を考慮すると, 太陽電池セルの段階で 50%程度のエネルギー変換効率が必要と見込まれる[3]. これを達成するため, 単接合型太陽電池の限界を克服する新たな構造を持つ, 次世代の太陽電池の研究が進められている. ここでは第3世代太陽電池の代表として, 多接合タンデム型太陽電池と中間バンド型太陽電池について述べる.

多接合タンデム型太陽電池は, 透過損失を減らしながら熱損失も小さくなるよう, 図 1.4(a)に示すように  $E_g$  の異なる太陽電池を積層配列したものである. 太陽光の入射側から  $E_g$  の大きい順にトンネル接合により多層積層した構造をもつ.  $E_g$  と格子整合の観点から, InGaP/GaAs/InGaAs などの 3 接合型太陽電池セルの研究が進んでおり, 302 倍集光下で 44.4%の変換効率を得られている[13]. また近年では 4 接合, 5 接合と接合数を増加させることにより, 50%以上の変換効率も実現間近と期待が高まっている[9][14]. しかしながら, 積層数の増加に伴い結晶成長の質を保つことが困難となる. 材料間の格子不整合により転位や欠陥が発生すると, 非輻射遷移過程の増大により変換効率を低下させる. また, トンネル接合における直列抵抗の増大は, 特に集光条件下での変換効率を制限する要因となってしまう. そこで, これらを防ぐような混晶半導体材料や量子構造の利用についても研究が進められている[15][16]. また, 多接合タンデム型太陽電池は直列接合であるため, 電流整合条件によりセル全体の発電効率が 1 つの層での発電効率に大きく依存する. そのため入射光スペクトルの変化に敏感で, 天候が不安定な地域や宇宙などでの使用には不向きである.

一方で中間バンド型太陽電池は図 1.4(b)のように、バンドギャップ内に光学遷移可能なバンドを設けた構造をもつ[17]。新たに設けた中間バンド(Intermediate Band: IB)を介して、 $E_g$ 未満のエネルギーをもつ光も吸収可能となり、透過損失を減らすことができる。バンドギャップ内に一つの間接バンドを加えた場合、価電子バンド(Valence Band: VB)→伝導バンド(Conduction Band: CB)間の遷移に加え、VB→IB、IB→CBの合計3つの光学遷移が可能となる。理想的には、中間バンド自体は他のバンドと熱的に孤立した状態であり、光学遷移のみ可能となっている。この場合、理想的な詳細平衡理論の条件下でのエネルギー変換効率率は、AM1.5非集光照射下で40%以上、最大集光下で60%以上が期待できる[17][18][19]。中間バンド型太陽電池では電流整合条件が多接合タンデム型と異なり、セル全体の発電効率は入射光スペクトルの変化に比較的鈍感となる。また、トンネル接合層は不要で、結晶成長が比較的容易である点が特徴である。しかしながら、現時点で報告されている中間バンド型太陽電池セルの変換効率は、集光条件下でも15%程度に留まっている[20]。次節では、その原因と変換効率向上に向けたアプローチについて、中間バンド型太陽電池の核心である中間バンドを介した2段階の光吸収過程の詳細とともに述べる。

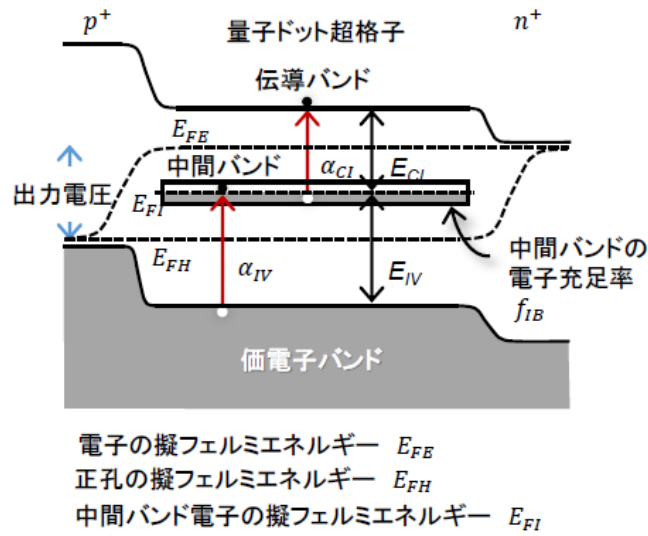
## 1.2 中間バンド型太陽電池の概要と現状

### 1.2.1 中間バンドを介した2段階光励起電流生成[5, 21]

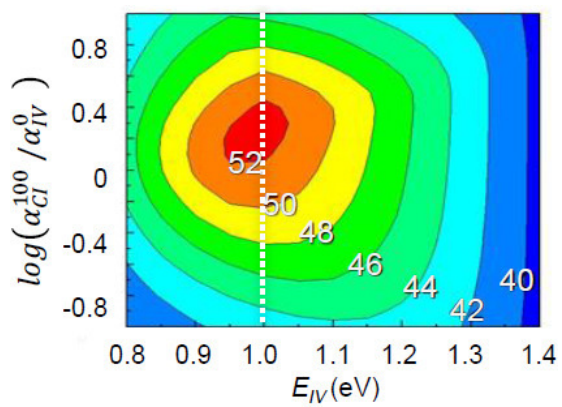
中間バンド型太陽電池では、中間バンドを介したVB→IB、IB→CBの2段階の光吸収過程によって、透過損失低減による高いエネルギー変換効率を実現する。前節で示した、理想的な詳細平衡理論の条件下における計算では、中間バンドを介した光吸収の吸収係数は十分大きいものと考えて、エネルギー変換効率を算出している。また中間バンドにおける電子の充足率は50%であるとし、VB→IBとIB→CBの遷移が同数生じるものと仮定していた。しかしながら実際には、吸収係数が中間バンドにおける電子の充足率 $f_{IB}$ (Filling Factor)に依存して、有限の値をとることは明らかである。このことを考慮すると、VB→IBの吸収係数 $\alpha_{VI}$ 、IB→CBの吸収係数 $\alpha_{IC}$ はそれぞれ以下のように表せる。

$$\alpha_{VI} = (1 - f_{IB})\alpha_{VI}^{100}, \alpha_{IC} = f_{IB}\alpha_{IC}^{100}, \quad (1.1)$$

ここで、 $\alpha_{VI}^{100}$ と $\alpha_{IC}^{100}$ はそれぞれ中間バンドが空のとき、完全に電子が詰まっているときの遷移固有の最大の吸収係数である。有限の吸収係数を考慮した場合の計算モデルを図 1.5(a)に、最大集光下での変換効率の計算結果を図 1.5(b)に示した。図 1.5(c)は、VB-IB間を1.0 eVとしたときの、 $\alpha_{IC}^{100}$ と最大集光下での変換効率の関係である。変換効率が50%を上回るためには、 $\alpha_{IC}^{100}$ が $10000 \text{ cm}^{-1}$ 以上必要であることが分かる。しかしながら、実際に実験結果から見積もられたIB→CBの吸収係数は $100 \text{ cm}^{-1}$ のオーダーであり、中間バンドが完全に充填されている場合でも数 $100 \text{ cm}^{-1}$ 程度であると算出されている[5][22]。そのため実際のIB→CBの遷移は、光学遷移ではなく熱的な過程が支配的となっている。これは光電流が十分得られないだけでなく、開放電圧の低下にもつながっている[23]。よってエネルギー変換効率の向上には、IB→CBの吸収係数 $\alpha_{IC}$ の向上による光学遷移の増大が不可欠である。



(a) 有限の吸収係数を考慮した中間バンド型太陽電池の変換効率計算モデル.



(b) 最大集光下での変換効率の計算結果.

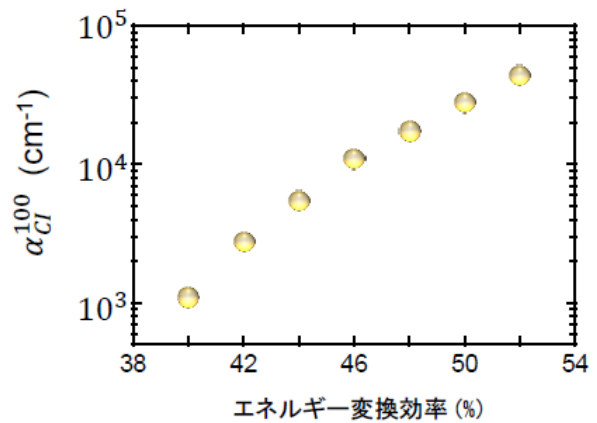
(c) VB-IB間を 1.0 eV としたときの、 $\alpha_{IC}^{100}$  と最大集光下での変換効率の関係.

図 1.5 有限の吸収係数を考慮した中間バンド型太陽電池の変換効率計算[21].

つづいて、IB→CB の吸収係数  $\alpha_{IC} = f_{IB} \alpha_{IC}^{100}$  の増大にむけた、 $f_{IB}$  と  $\alpha_{IC}^{100}$  のそれぞれに関するアプローチについて述べる。

### 1.2.2 量子ドットを用いたサブバンド間遷移の吸収係数向上

まず $\alpha_{IC}^{100}$ , すなわち IB→CB の遷移固有の最大の吸収係数について述べる. IB→CB の光吸収を高めるために, 中間バンドの形成には 3 次元方向への閉じ込めをもつ量子ドット (Quantum Dot: QD)や[24][25][26][27], 不純物原子の量子準位がよく利用される[28][29]. 量子ドットは, 電子のドブロイ波長程度の大きさを持つ半導体結晶であり, 内部の電子は周囲を高いポテンシャル障壁によって囲まれ, 三次元的に閉じ込められている. 電子が制限なく移動可能なバルクから, 一次元的に閉じ込められた量子井戸, 二次元的に閉じ込められた量子細線となるにつれ, 状態密度は図 1.6 のように変化する. さらに三次元的に閉じ込められた量子ドットでは状態密度がデルタ関数となり, 内部の電子は離散的なエネルギーをとるようになる[30]. とり得るエネルギーの大きさは閉じ込め幅によって決まるため, 結晶の大きさを変えることによってエネルギー準位の制御が可能となる. すなわち量子ドットのサイズを変えることにより, 吸収する光の波長を制御することができる. これを量子サイズ効果とよび, 太陽光スペクトルとの整合性を考慮した中間バンド設計に利用することができる[19]. また, 三次元方向への閉じ込めをもつことは, 光吸収においても有利である. 量子ドットを宿主結晶に埋め込んで量子準位を形成し(図 1.7)それを中間バンドとして利用する場合, IB→CB 間の遷移はサブバンド間 (Intersubband)遷移となる[31]. サブバンド間遷移では閉じ込め方向に偏光した光のみを吸収することができるため, 三次元方向の閉じ込めをもつ量子ドットであれば全方向からの光を吸収可能となる. 加えて理想的な量子ドットでは, 宿主結晶の伝導バンドとの間に連続的な準位は形成されない. そのため量子井戸と比較して, IB→CB 間の分離が必要となる中間バンド型太陽電池への利用に適しているといえる. これらの利点から, 量子ドットを用いた中間バンド型太陽電池の実現にむけて, その光吸収増大を目的に, 高密度化 [32]や多層積層化[33]などの手法に関する研究が進んでいる.

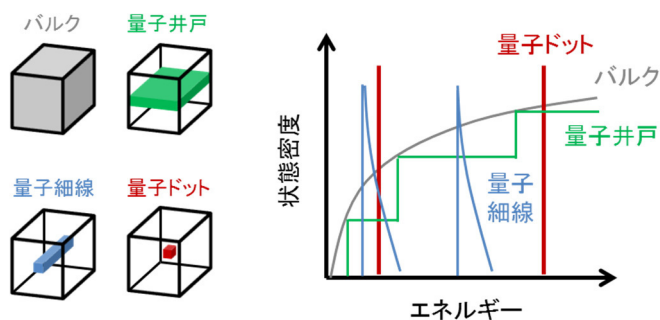


図 1.6 バルク, 量子井戸, 量子細線, 量子ドットの構造と状態密度[30].

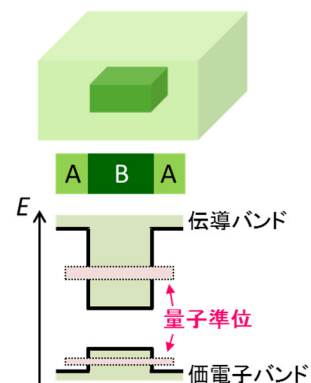


図 1.7 ホスト結晶(材料 A)内の量子ドット(材料 B)と量子準位.

### 1.2.3 中間バンド内のキャリア寿命とエネルギー変換効率

次に、中間バンドにおける電子の充足率 $f_{IB}$ について述べる。 $f_{IB}$ の向上のためには、中間バンド内において十分に長い再結合寿命を持つ電子の存在が不可欠である。図 1.8 に示す計算結果のとおり、エネルギー変換効率は中間バンド内の電子の寿命に大きく影響される[5][34]。中間バンド内の電子寿命の制御についていくつか研究が進んでいるが、それらの考え方の基本となるものに「ラチェットバンド(Ratchet band:RB)-IBSC」[35]がある。RB-IBSCでは、サブバンドギャップ光励起によって生成された電子はRBとよばれる領域に瞬時に移動する。電子と正孔とを空間的に分離することにより長い再結合寿命を得る、というコンセプトである。本研究でもこの考えに基づいたアプローチとして、太陽電池の内部電界による電子と正孔の分離に着目した。電子と正孔の分離は、前項で述べた量子ドットを用いて形成した中間バンド内で実現することを目指した。その理由は以下のとおりである。

中間バンド型太陽電池の中心動作である 2 段階の光吸収過程は、ホスト材料のバンドギャップ内に準位が一つでもあれば起こり得るものである。しかしながら、より大きな光吸収を得るためには、準位の数が多いほうが好ましく、状態密度の高いバンドの形成が必要となる。また、バンド形成による電子状態の非局在化は再結合損失の低減にも寄与する。そのため、量子ドットどうしを近接に配置することで形成した超格子構造によるミニバンドを利用する手法が研究されている。量子ドット超格子では、量子ドットへの不純物ドーピングやその他の構造設計により、 $f_{IB}$ の容易な制御が期待できる[34][35][37]。このような特徴をもつ量子ドット超格子によるミニバンド形成について、次項で詳細を述べる。

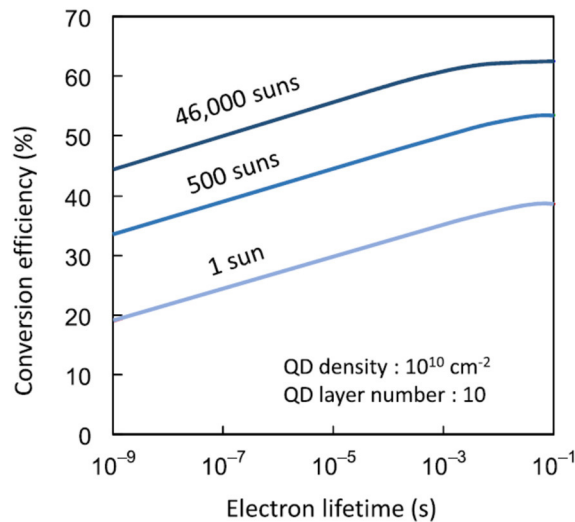


図 1.8 中間バンド内での電子の寿命とエネルギー変換効率の関係[34].

### 1.2.4 量子ドット超格子による中間バンド形成

量子ドットどうしを数 nm 程度の狭い間隔で配置すると、隣接する量子ドット間で電子的な相互作用が生じるとされている[38]。ここでいう電子的な相互作用とは、エネルギーの近い量子準位の波動関数が重なり合い、電子が行き来可能になることである。量子ドット内の量子準位は、均一広がりによばれる有限のエネルギー幅を持ち、その大きさは室温で 10 meV 以上、数 10 K 未満の低温では 10  $\mu\text{eV}$  程度が観測されている[39][40][41]。隣接する量子ドットの 2 つの量子準位がこの均一広がりの中に重なると、量子準位間で電子が行き来可能となる。そこで、量子ドットを平面方向に高密度に配置し、量子ドット間の電子的結合を得ることで、状態密度の高いミニバンドの形成が期待できる。この場合、吸収係数 $\alpha_{1c}$ は  $1000 \text{ cm}^{-1}$  のオーダーになると算出されている[42]。また、バンド形成により電子と正孔の波動関数の重なり積分が減少すると、再結合の減少が期待できる。このような効果は、電子と正孔の空間的な分離により、より増大すると考えられる。実際に単一の量子ドットでは、タイプ II 構造[43]の量子ドット構造において電子と正孔を空間的に分離することで、通常タイプ I 構造の量子ドットの約 100 倍の再結合寿命が観測されている[44]。電子と正孔の空間的な分離を超格子構造においても実現するためには、図 1.8(b)のように、太陽電池の内部電界方向にも超格子を形成すればよいと考えられる[18][19]。そのためには、図 1.8(a)のように量子ドット層を薄い障壁層とともに多数積層し、積層方向の電子的結合を得ることが必要となる[45][46]。量子ドット層を積層する場合、転位の発生やサイズの変化を抑制するために、格子歪みの影響を制御することが必要となる[25][27][47]。これまでに、量子ドット層と障壁層の厚みを制御することによって、サイズの揃った量子ドットの配列を作製できることが分かっている[46][48]。サイズの揃った量子ドットの配列は、量子準位間でのエネルギーの重なりが得やすいためミニバンド形成には都合がよい。GaAs 上に形成した InAs 量子ドットの多層積層においては、GaAs の障壁層を 4 nm と薄くした条件下で、積層方向への電子的結合、1 次元的なミニバンドの形成が実証されている[46][49]。

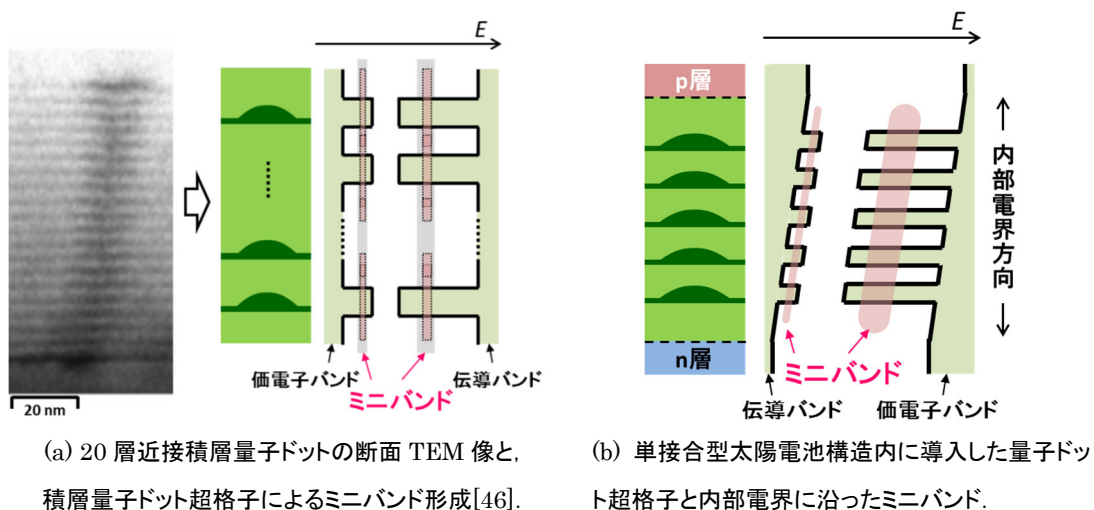


図 1.8 積層量子ドット超格子によるミニバンド形成.

### 1.3 研究目的

#### 1.3.1 本研究の目的

本研究では、量子ドット中間バンド型太陽電池の 2 段階光励起過程に関して、中間バンド内での電子の寿命向上による効果の解明を目的とした。現在の中間バンド型太陽電池では、特に IB→CB の光吸収が少ないことが課題であり、十分な IB→CB の吸収係数 $\alpha_{IC}$ 得られるよう中間バンドの設計を最適化することが必要となっている。そのために本研究では、量子ドット超格子によるミニバンドを太陽電池の内部電界に沿って形成するという手法で、内部電界による電子-正孔の空間分離を促進し、IB→CB の吸収係数 $\alpha_{IC}$ の向上を狙った中間バンド型太陽電池を作製した。内部電界中の中間バンドにおけるキャリアダイナミクスの評価から、2 段階光励起過程に与える影響を解明することを目標とした。

#### 1.3.2 研究手法

実験では、ミニバンド形成が可能であると報告されている条件[46][49]で作製した量子ドット超格子を、太陽電池構造内に導入した試料を作製した。まず電気的特性の評価から、ダイオード構造が形成されて太陽電池として動作することを確認した。続いてその光学的特性を測定し、内部電界に沿った方向へのミニバンド形成と、キャリアダイナミクスについての評価を行った。次にこれまで行われてきた手法に倣い[50]、2 段階光励起による光電流生成の観測を試みた。さらに内部電界を変化させた際の特性評価とモデル化による計算から、中間バンド内の電子寿命と 2 段階光励起電流生成の関係を定量的に明らかにすることを目指した。

### 1.4 論文構成

本論文の構成を述べる。第 2 章では、量子ドット超格子とそれを含む太陽電池試料の構造と作製手法、およびデバイス化の手法とデバイスとしての基礎特性について述べる。第 3 章では、試料の電気的および光学的な基礎特性の測定手法と、その測定結果について述べる。第 4 章には、量子ドット超格子によるミニバンドの形成とキャリアダイナミクスの評価について述べる。第 5 章では、2 段階光励起による光電流生成の観測と内部電界を変えた条件下での測定について述べる。第 6 章では、第 5 章での実験結果に対する、計算モデルによる定量的解析について述べる。第 7 章では再結合寿命とエネルギー変換効率の関係についての試算結果を示す。第 8 章に総括を記す。

## 第2章 量子ドット超格子太陽電池の作製

### 2.1 量子ドット超格子太陽電池構造の作製

本研究では、GaAs 基板上的 p-i-n 構造を基本とする太陽電池試料を作製し、その電気的特性および光学的特性を評価した。

#### 2.1.1 分子線エピタキシ法による半導体結晶成長

GaAs の p-i-n 構造を作製するために、真空蒸着法の一つである MBE 法を用いて基板の上に結晶成長を行った。MBE 法は、 $10^{-10}$  Torr 程度の超高真空中で、数 100 °C に加熱した基板の上に分子線を照射することにより結晶成長を行う手法である。超高真空中では、気体分子の平均自由行程が  $10^7$  m 以上と材料-基板間と比べて非常に大きくなるため、高純度な結晶成長を行うことが可能となる。分子線は、結晶成長させたい材料を入れたるつぼを抵抗加熱し、蒸発昇華によって基板の上に供給する。加熱用の抵抗にはタングステン(W)やタンタル(Ta)など、るつぼには PBN(Pyrolytic Boron Nitride)などがよく用いられる。

本研究で用いた MBE 装置には、成長室内の超高真空を維持するための真空排気系として、ターボ分子ポンプ(Turbo Molecular Pump: TMP)やイオンポンプが接続されている。また、成長前後の基板を成長室内へ搬出入するために、搬送室や導入室と呼ばれる部分が付随しており、開閉可能な高真空用バルブで仕切られている。大気圧下で基板を搬出入した後には、TMP により導入室の真空状態を得ることが可能となっている。

図 2.1 に、本研究で結晶成長に用いた MBE 成長室チャンバーの概念図を示した。チャンバーの下部には、固体材料の入ったるつぼと加熱用抵抗を取めたセルが材料ごとに並べられている。各セルの上部には機械的なシャッターが設置されており、これを開閉することによって分子線供給の有無を制御した。分子線の供給量は、抵抗加熱の温度を調節することによって制御を行った。

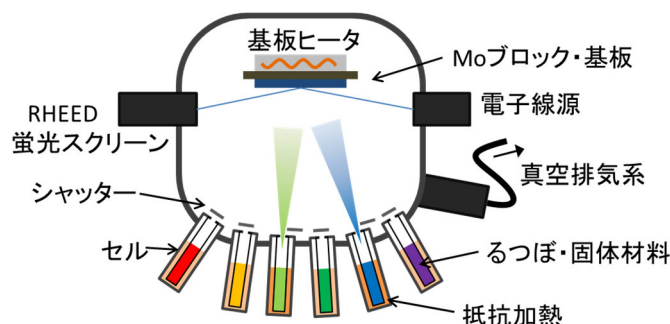


図 2.1 MBE 装置成長室の概念図。



太陽電池試料の作製には、固体材料として Ga, As, In, Si, Be を用いた。このうち Si, Be には Knudsen セルとよばれるセルを, Ga と In には SUMO セルとよばれるセルをそれぞれ使用した。SUMO セルでは抵抗加熱用のヒーターが 2 か所に設置されており, それぞれ別々に加熱を行うことが可能である。るつぼ本体には Base ヒーター, るつぼの開口部には Tip ヒーターがそれぞれ設置されており, 開口部の温度を本体より高くすることで, 加熱された原料の放射熱損失を低減することができる。これにより原料の突沸や再凝結を抑制でき, 均一な結晶成長を実現した。また, 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 Bulk 蒸発器と Cracking Zone とから成っており, それぞれ別々に温度制御を行うことができる。Bulk 蒸発器内にはるつぼがあり, 固体 As が入れられている。Cracking Zone では基板に供給する As 分子種を制御することができ, 本研究における結晶成長時には均一な量子ドットが得られる As<sub>2</sub> 分子線を供給して試料を作製した [51][52]。また, 基板温度が 300 °C 以上の高温となった際には, GaAs 基板表面からの As 抜けが起こり得るため, 基板に As 分子線を供給することでこれを防いだ。

成長室での結晶成長を行う前には, 結晶成長に使用する基板の洗浄を行った。基板は 2 インチの n<sup>+</sup>-GaAs(001)ウエハーを約 1.6 × 1.8 cm<sup>2</sup> の長方形に劈開したものをを用いた。まずアセトンによって煮沸洗浄をした後, アセトンをしみこませた綿棒によって基板表面の有機汚れを取り除いた。その後メタノールでアセトンを置換して煮沸洗浄を行い, さらにメタノールを純水で置換して超音波洗浄を行った。次に基板表面の酸化膜をフッ化水素酸によって除去した。最後に純水で洗浄し, N<sub>2</sub> ガンによって基板表面の純水を除去した。その後 Mo ブロック上に In はんだによって基板を貼り付け, MBE 装置の成長室内へ導入した。ここで基板表面には, 基板を導入するまでの間に再度酸化膜が形成している可能性があるため, 結晶成長を行う前に As 雰囲気中で熱アニール処理を施した。成長室内での基板表面の様子は, 反射高速電子線回折(RHEED)法によって観察した。熱アニール処理後には, より平坦な結晶成長面を得るために, 基板上に n<sup>+</sup>-GaAs バッファ層の成長を行った。

### 2.1.2 InAs/GaAs 量子ドットの結晶成長 [46]

量子ドット超格子の作製には, GaAs 上に結晶成長した InAs 量子ドットを用いた。いくつかある量子ドットの形成手法のうち, 本研究では Stranski-Krastanov 型(S-K モード)を用いて量子ドットを作製した。S-K モードは, 材料間での格子定数の不一致を用いて, 結晶成長過程において量子ドットを自己形成させるという手法であり, 高密度かつ高均一な量子ドットの形成が期待できるものである。GaAs と InAs の格子定数はそれぞれ 5.653 Å, 6.058 Å であり, 約 7 % の格子不整合が存在する。図 2.2 のように GaAs 上に InAs を成長していくと, 成長初期にはぬれ層(Wetting Layer: WL)とよばれる InAs の二次元薄膜が形成する(図 2.2(a))。さらに成長を続けていくと, 格子不整合による歪みを和らげるように, 3次元島状の量子ドットが形成する(図 2.2(b))。

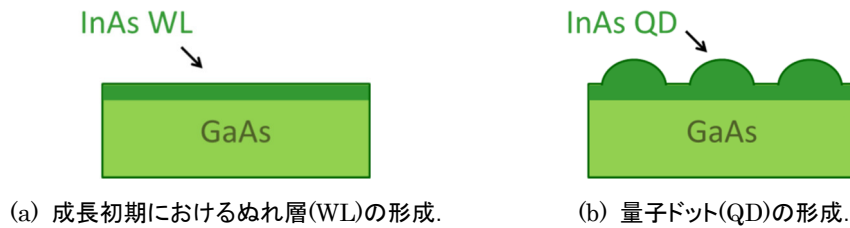


図 2.2 S-K モードによる InAs/GaAs 量子ドット形成過程.

本研究では、このような量子ドット層を 9 層近接積層した量子ドット超格子を作製した。量子ドット層の積層においては、歪み緩和などの特殊な手法を用いず、各材料の供給量のみを制御する比較的単純な手法を用いた。詳細な作製条件については次項で述べるが、この手法によって作製した積層量子ドット超格子の断面透過型電子顕微鏡像は図 1.8(a)のようになることが分かっている[46]。

### 2.1.3 量子ドット超格子を含む太陽電池試料の作製

2 種類の太陽電池試料は 2 種類作製した。一つは量子ドット超格子太陽電池(QD-IBSC)試料、もう一つは比較用で量子ドットを含まない p-i-n GaAs 太陽電池(SC)試料である。作製した試料の構造を図 2.3 に示した。試料における p 層、n 層のドーパ濃度は、p-i-n 型太陽電池の室温、熱平衡状態での内部電界が 7 kV/cm となるよう以下の通り決定した。

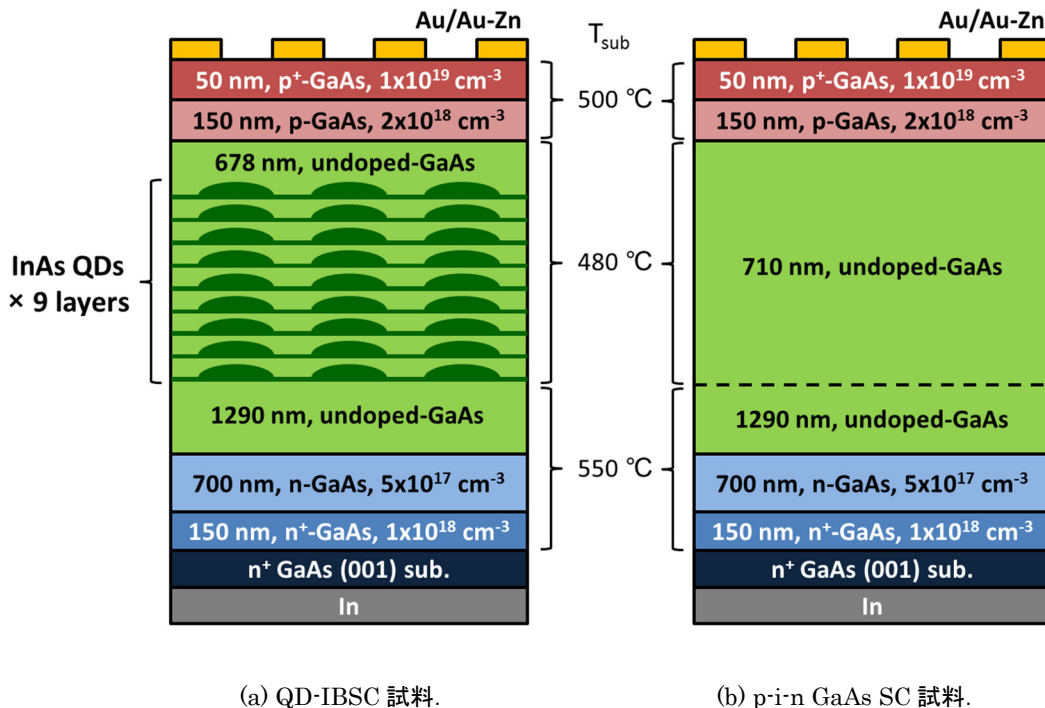


図 2.3 作製した太陽電池試料の構造.

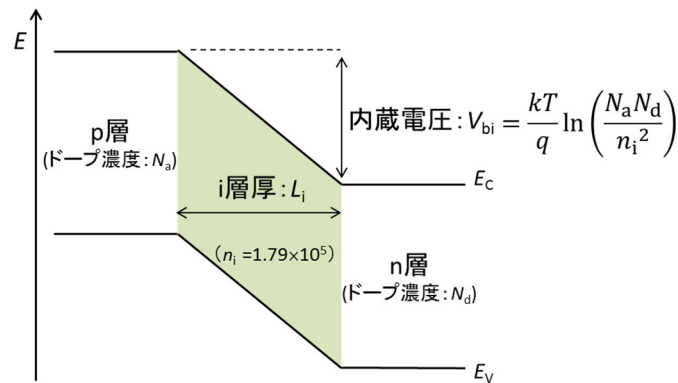


図 2.4 p-i-n 構造における平衡状態でのバンド概念図.

p-i-n 構造における熱平衡状態でのバンド図を図 2.4 に示した. p-i-n 接合の内蔵電位  $V_{bi}$  は式(2.1)で与えられ, p 層, n 層のドーピング濃度により制御できる. また p 層, n 層のドーピング濃度を十分に高くすることで, 活性領域の広がり幅を小さくすることができる. これにより, 活性領域が i 層中に線形に収まっていると考えることが可能となる. このとき, 活性領域における電界  $F$  は式(2.2)によって表すことができ, i 層の厚みを調節することでその大きさを制御できるようになる.

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{N_a N_d}{n_i^2} \right) \quad (2.1)$$

$$F = \frac{V_{bi}}{L_i} \quad (2.2)$$

p 型のドーパント材料に Be, n 型のドーパント材料に Si を用い, 各層のドーピング濃度と i 層の厚みを調節し, 7 kV/cm の内部電界をもつ太陽電池試料を作製した.

太陽電池試料の具体的な作製手順を示す. 2.1.1 節で述べた熱アニール処理を行った後, n<sup>+</sup>-GaAs 表面を平坦で不純物の少ない結晶成長面にするために, 基板温度を 550 °C, As<sub>2</sub> 分圧を 1.0×10<sup>-5</sup> Torr に調整し, GaAs 成長速度 0.8 ML/s にて Si ドーピング濃度 1×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> の n<sup>+</sup>-GaAs 層を 150 nm, バッファ層として成長させた. バッファ層成長後, Si ドーピング濃度 5×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> の n-GaAs 層を 700 nm 成長させた. p-i-n GaAs SC 試料では, n-GaAs 層成長後に i-GaAs 層を 2000 nm 成長させた. 一方, QD-IBSC 試料では, n-GaAs 層成長後, 基板温度を 550 °C に保ったまま i-GaAs 層を 1290 nm 成長させ, その上に 9 層の InAs/GaAs 量子ドットによる超格子構造を作製した. 量子ドット超格子の作製条件は, 過去に超格子ミニバンドの形成が確認されている条件[46]に倣い表 2.1 の通りとした. 特に, 量子ドットサイズの増大や転位の発生を抑制するため, 2 層目以降での InAs 供給量を初層の場合よりも減らす工夫を行った. 同様の装置, 手法で作製した 9 層積層量子ドットの最上層における量子ドット密度は 1.0×10<sup>10</sup> QDs/cm<sup>2</sup> であり[46], 本試料でも同等の密度になっていると考えられる. 9 層目の量子ドット層を成長させた後は, 基板温度を 480 °C に保ち, i-GaAs 層を 678 nm 成長した.

表 2.1 InAs/GaAs 量子ドット層の結晶成長条件.

InAs supply (QD)	<b>2.0 ML (1st layer)</b> <b>1.4 ML (2nd-9th layer)</b>
InAs growth rate	<b>0.04 ML/s</b>
GaAs spacer thickness	<b>14 ML (4.0 nm)</b>
GaAs growth rate	<b>0.8 ML/s</b>
As <sub>2</sub> flux	<b>1.0 × 10<sup>-5</sup> Torr</b>
Sub. Temp.	<b>480 °C</b>

QD-IBSC 試料, p-i-n GaAs SC 試料ともに, i-GaAs 層を成長させた後, 基板温度を 500 °C に調整して Be ドープ濃度  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の p-GaAs 層を 150 nm 成長させた. 最後に, 表面金属電極との Ohmic 接触を容易にするため, Be ドープ濃度  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の p<sup>+</sup>-GaAs 層を 50 nm 成長させた. 以上のような結晶成長の後, 真空蒸着装置へ導入し, メタルマスクを用いて試料表面に Au-Zn を 350 nm, Au を 460 nm 蒸着させた. また, 裏面電極には MBE 装置での結晶成長時に用いた In をそのまま用い, Ohmic 接触を形成した.

本研究で作製した太陽電池試料では, 窓層や光トラッピング, 反射防止加工などの高効率化を狙った工夫は導入していない. これは, 本研究の目的が 2 段階光励起過程に関わる物理の解明であり, 太陽電池としての変換効率の良し悪しは議論の本筋ではないためである. そこで試料作製過程を簡略化し, 試料に予期せぬダメージが加わるリスクの回避を優先した.

## 2.2 電極実装と基礎特性評価

### 2.2.1 真空蒸着による金属電極形成

太陽電池試料では, 金属電極と半導体の接合部においてオーミック接触がとれており, 電子が整流性を持たずに移動できることが求められる. このため, 太陽電池試料を構成する半導体の種類によって, 電極に使用する金属を適切に選択する必要がある. 本研究で作製した太陽電池試料においては, 表面電極に Au-Zn を用い, 試料の最も表面側に結晶成長した高濃度にドープされた p<sup>+</sup>-GaAs 層との間でオーミック接触の形成を狙った[53]. また Au-Zn の上から Au を重ねることにより, 抵抗値の低減による特性向上を図った. なお試料裏面については, MBE での結晶成長時の基板貼り付けに使用した In はんだを, そのまま裏面電極として使用した. 裏面を平坦にすることが難しく, 特性測定時に多少の障害となる可能性があるものの, 新たに金属を蒸着する過程を省略できるためである. より小さな直列抵抗を狙うのであれば, 結晶成長後に裏面の In を除去したうえで Au-Ge を蒸着することによって, n<sup>+</sup>-GaAs 基板とオーミック接触を形成することは可能である[53]. しかしながら先にも述べた通り, 本研究では試料作製過程の簡略化に重きを置いた.

表面電極の蒸着には, 図 2.5 に示す真空蒸着装置を用いた. 真空中で抵抗加熱により金属を蒸発させるという点で, 先に述べた MBE 装置と基本的な原理は共通しているが, 大きく異なる点として, 固体金属材料を配置する場所の違いが挙げられる. 図 2.5 のように, 固体金属材料はベルジャ内の試料真下に位置する高抵抗金属ボート上に配置した. ボートには

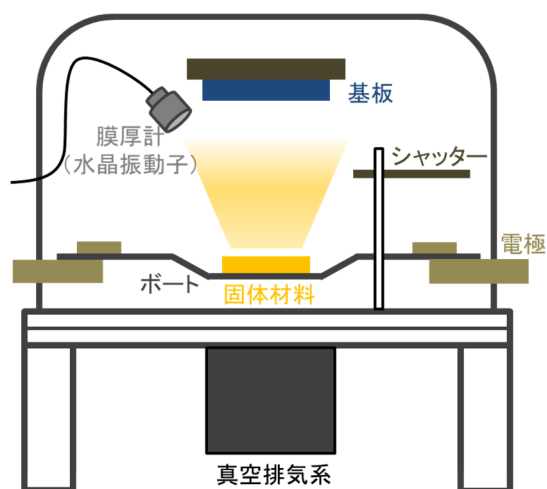
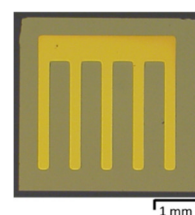
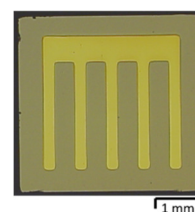


図 2.5 真空蒸着装置の概略図.



(a) QD-IBSC 試料.



(b) p-i-n GaAs SC 試料.

図 2.6 作製した太陽電池試料の表面像.

タングステン(W)を用い、その両端を電流源に接続して抵抗加熱を行った。狙った膜厚を確実に得るために、水晶振動子による膜厚測定を行いながら金属電極を蒸着した。

以上の手順で作製した二つの太陽電池試料の表面の様子を図 2.6 に示した。試料はおよそ  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  の大きさで、金属電極を除く表面の受光面積は QD-IBSC 試料で  $0.104 \text{ cm}^2$ 、p-i-n GaAs SC 試料で  $0.102 \text{ cm}^2$  であった。

### 2.2.2 太陽電池試料の基礎特性

作製した太陽電池試料において p-i-n 構造が狙い通り形成されたかどうかを確認することと、試料の太陽電池基礎特性を評価することを目的に、図 2.7 の測定系を用いて電圧-電流特性の測定を行った。電圧の印加と電流の測定はソースメータ(KEITHLEY 社、型番: 2410)によって行った。太陽電池試料とソースメータの接続には 4 端子法を用い、導線の抵抗に起因する測定誤差の低減を図った。暗状態での電圧-電流特性を図 2.8 に示す。両試料ともに閾値電圧から急激に立ち上がる曲線を示したことから、p-i-n 型ダイオードが狙いどおり形成できたと判断した。続いて、より詳細な太陽電池基礎特性を得るために、光照射下での電圧-電流測定を行った。

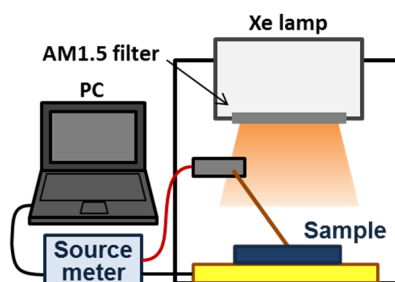


図 2.7 電圧-電流測定系.

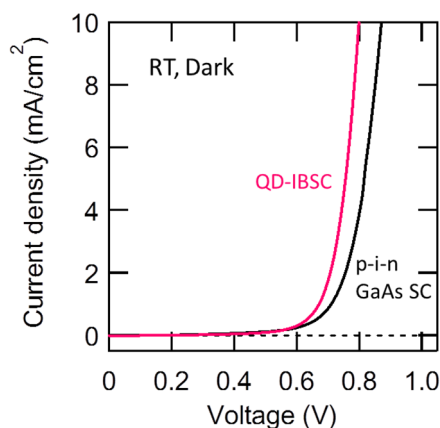


図 2.8 暗状態の電圧-電流密度特性.

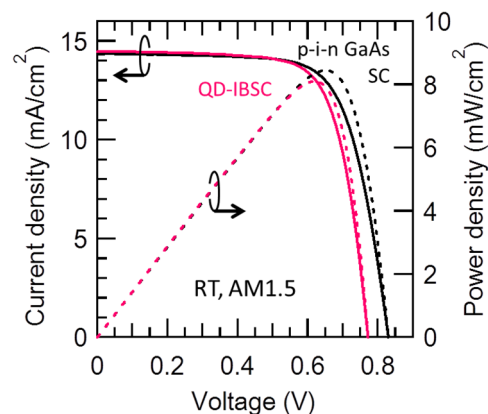


図 2.9 AM1.5 疑似太陽光照射下の電圧-電流密度特性と電圧-電力密度特性.

測定ではキセノンランプを光源とするソーラーシミュレータ(SAN-EI ELECTRIC 社, 型番: XES-70S1)を用いて, フィルターによって再現した光強度  $1000 \text{ W/m}^2$  の AM1.5 規格光を太陽電池試料へ照射した. 電圧-電流特性からは開放電圧(Open Circuit Voltage:  $V_{oc}$ )や短絡電流密度(Short Circuit Current Density:  $J_{sc}$ , 曲線因子(Fill Factor: FF), 変換効率  $\eta$  など太陽電池基礎特性を評価した. 測定結果を図 2.9 に示した. また, そこから得た各試料の基礎特性を表 2.2 にまとめた.

QD-IBSC 試料の開放電圧  $V_{oc}$  は p-i-n GaAs SC 試料よりも低下している. これは量子準位を介した無輻射過程による影響である[23]. 一方で短絡電流密度  $J_{sc}$  を比較すると, わずかながら QD-IBSC 試料の方が大きくなっている. これは量子準位によるサブバンドギャップ光の吸収が寄与したものである. 現在の量子ドットを用いた太陽電池では, 量子ドットを用いない参照試料に対する電圧の減少, 電流の増大という上記の傾向は一般的なものである[20][26]. 詳しい原理については 3.2.2 項で述べるが, 特に電圧の減少については解決すべき課題の一つである. FF については p-i-n GaAs 試料でわずかに低くなっている. これには直列抵抗  $R_s$  が QD-IBSC 試料より大きいことが関係している. また, 並列抵抗  $R_{sh}$  についても差がみられる. これらの原因としては, 2つの試料の作製過程において, 基板表面の状態や金属電極の蒸着具合などに若干の違いが生じていた可能性が考えられる. これらすべての要素が反映された変換効率  $\eta$  は, p-i-n GaAs SC の方が高くなった. 特に開放電圧の差が大きく影響しており, その低下を抑制しながらさらに電流を増大させることが, 今後の量子ドット超格子中間バンド型太陽電池の課題である.

表 2.2 太陽電池試料の基礎特性.

	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)	$R_s$ ( $\Omega$ /cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}$ (k $\Omega$ /cm <sup>2</sup> )
QD-IBSC	0.772	14.5	72.6	8.10	2.88	4.88
p-i-n GaAs SC	0.830	14.3	71.0	8.45	6.27	3.71

### 第3章 量子ドット超格子太陽電池の光学的特性

太陽電池試料に導入した量子ドットの量子準位による光学遷移への寄与を確かめるため、QD-IBSC 試料においてフォトルミネッセンス(Photoluminescence: PL)測定を行った。本節では実験手法とその結果について述べる。

#### 3.1 量子準位の発光特性解析による準位特定

価電子バンドと伝導バンドにそれぞれ余剰な電子と正孔が存在する場合、電子と正孔との距離が空間的に十分近ければ、平衡状態に戻るために両者が再結合する。この時、光を放出する場合を輻射再結合、熱などを放出して光を放出しない場合を非輻射再結合とよぶ。特に、光励起によって余剰な電子-正孔対を生成したうえで生じた輻射再結合による発光を PL とよぶ。この PL 特性を調べることは、試料内にどのようなエネルギー準位が存在するか知るために非常に有効である。本研究では、光励起の励起波長や励起強度、測定時の試料温度など、条件を変化させた測定を行うことで、試料内の量子準位が光吸収、発光特性にどのように寄与するかを調べた。

本研究で用いた PL 測定系を図 3.1 に示した。励起光源には Ti:sapphire レーザー (Coherent 社, 型番: Chameleon Ultra II) を用い、励起波長は 800 nm とした。励起光は集光レンズで集光し、鉛直方向から 60 度の角度で試料表面に斜めに入射させた。これは反射光が PL 検出側に反射することを防ぐためである。試料表面から発した PL の分光には、焦点距離 140 mm, 回折格子 600 gr/mm, Blaze 波長 1000 nm, 入射スリット幅 0.2 mm の分光器(HORIBA 社, 型番: Micro HR)を用いた。検出には検出可能な波長範囲 800-1700 nm の熱電素子冷却式 InGaAs ダイオードアレイ(HORIBA 社, 型番: SYN-512X1-50-1700)を用いた。試料は圧縮ヘリウムの圧縮・膨張を利用した閉サイクル極低温冷凍機(ダイキン工業社, 型番: CRYOTEC)のクールドヘッドに取り付け、温調計(SCIENTIFICINSTRUMENTS 社, 型番: 9600)と直流電源により 9 K となるよう温度を調節した。低温条件下での測定では、熱励起などの無輻射過程の影響を除外することができ、十分大きな発光強度の観測が期待できる。

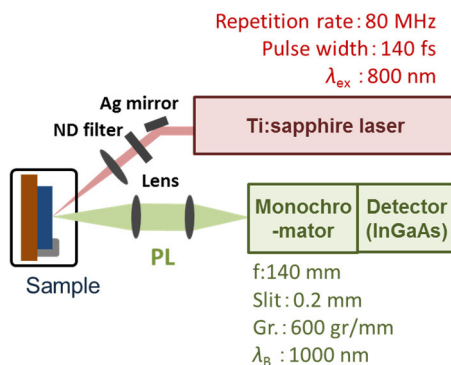


図 3.1 表面 PL 測定系。

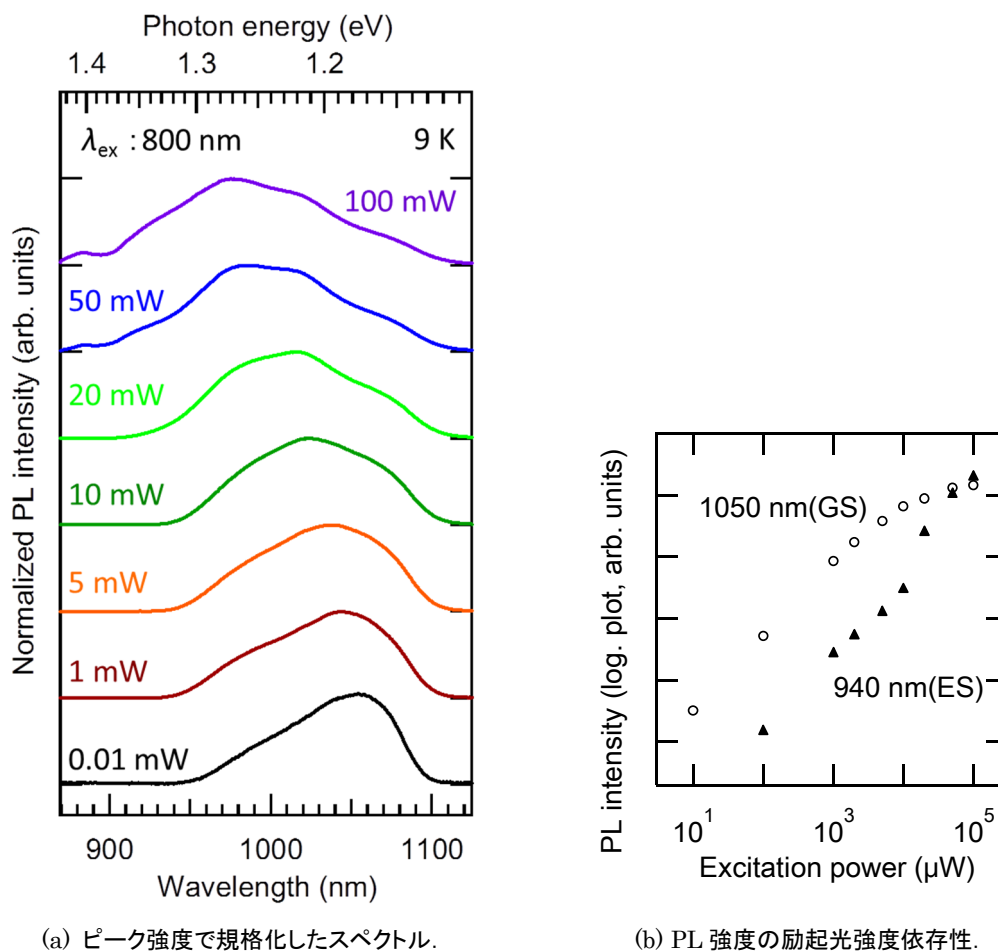


図 3.2 励起強度ごとの PL スペクトル測定結果.

図 3.2(a)に、励起光強度を変えながら測定した QD-IBSC 試料の PL スペクトルを示した。励起波長は 800 nm で、吸収係数の大きいバルク GaAs を励起してキャリアを生成している。本研究で用いた GaAs 中に埋め込んだ InAs 量子ドットの場合、GaAs の伝導バンド下端よりも低エネルギーの量子準位が InAs 量子ドット内に形成する。したがって観測した PL は、GaAs の伝導帯から InAs 量子ドットへ流れ込んだキャリアによるものである。最も弱励起の 0.01 mW での PL スペクトルは、約 1054 nm(約 1.18 eV)にピークをもつブロードな形状を示した。これは量子ドットの基底準位(Ground States:GS)からの寄与であり、量子ドットのサイズ不均一性を反映しブロードとなっている。

図 3.2 において、励起光強度の増大にともない、規格化したスペクトルの主に短波長側の値が増大していく様子がみてとれる。これは光励起キャリア密度の増大とともに基底準位の占有率が高まっていき、やがて高次の量子準位にもキャリアが存在するようになり、そこから発光再結合が生じるようになるためである。100 mW の十分な強励起条件下でのスペクトルでは、940, 980, 1020 および 1075 nm 付近に構造が現れている。また、890 nm 付近には InAs ぬれ層からとみられる発光が観測されているため、量子ドット内にはそれ以



下のエネルギーをもつ量子準位が存在していることがわかる。このうち 1075 nm 付近の構造は基底準位の発光ピークとした 1054 nm よりも長波長側に位置している。このような、近接積層量子ドット超格子における強励起下での長波長側へのふくらみの出現は、電子的結合を形成しなかった最下層の量子ドットの寄与としてこれまでも報告されている[46]。図 3.2(b)は、図 3.2(a)内のある発光波長における PL 強度を、励起光強度に対してプロットしたものである。励起光強度増大にともなう PL 強度の増大は、基底準位付近の 1050 nm では 940 nm よりも早く飽和傾向を示した。また 940 nm 付近の PL 強度は、基底準位の PL が飽和傾向を示し始める励起強度付近から急激に上昇する傾向を示した。これは 1050 nm 付近の PL がおもに量子ドットの基底準位からの寄与であるのに対し、940 nm 付近の PL に、高次の量子準位による寄与が含まれていることを示す結果である。このような、基底準位とぬれ層準位間のエネルギー帯に存在する高次の量子準位は、一般に励起準位 (Excited States:ES)とよばれる。つづいて、励起波長を変化させた PL 特性の測定により、励起準位を含む試料内のエネルギー準位について評価した結果を述べる。試料内に存在するエネルギー準位の評価には、吸収特性の解析が有効である。試料へ様々な波長、すなわち光子エネルギーをもつ光を入射させた場合、遷移のエネルギーがそれと一致する準位間で光学遷移が生じる。エネルギーが共鳴する準位が無ければ、光吸収は生じない。その結果、試料を励起した際に生成される光励起キャリアの密度は、励起波長によって異なってくる。そのため、発光強度も励起波長によって変化し、その大小を評価することによって吸収特性に相当するスペクトルを得ることができる。ここでは、PL の励起波長に対する依存性である PLE 特性(Photoluminescence Excitation)を評価した結果について述べる。実験では励起波長に対する PL 強度の変化を測定し、そのピーク強度を各励起波長での励起光子密度で規格化した値を評価した。その励起波長依存性から、光吸収に寄与する量子準位の波長分布について評価を行った。

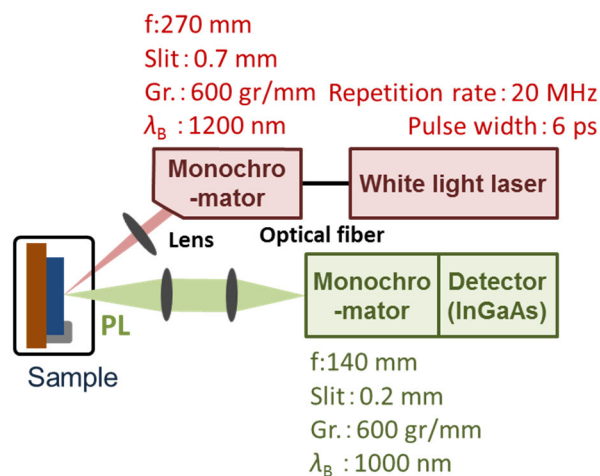


図 3.3 PLE 測定系.

図 3.3 に測定系の概要を示した。前項で述べた PL 励起光強度依存性の測定で用いた測定系から、励起光源を変えて測定を行った。励起には Supercontinuum 光源(Fianium 社, 型番: WhiteLase micro)の白色光を分光器(SPEX 社, 型番: 270M)で分光した単色光を用い、励起波長を 5 nm ずつ変化させて PL スペクトルを測定した。励起密度は波長ごとに異なり、その範囲は 2.02-2.88 mW/cm<sup>2</sup> であった。PLE スペクトルのプロットには、各励起波長における検出波長 1054 nm の PL 強度を、励起波長ごとの励起光子密度で規格化した値を用いた。図 3.4 に低温 9 K の条件下で測定した、励起波長 800 nm における PL スペクトルと、PLE スペクトルを示した。PLE スペクトルは 810 nm 付近にピークを持つほか、矢印で示した特徴的な構造がいくつか観測された。まず、810-820 nm 付近にかけての急激な変化は、GaAs の基礎吸収端による寄与である。9 K での GaAs の基礎吸収端は約 817 nm であり、それよりも高エネルギーの入射光は GaAs で吸収され、量子ドットでの PL に寄与する光励起キャリアを生成する。しかしながら短波長の入射光ほど表面側で吸収されるため、表面準位や GaAs での再結合の影響を大きく受け、量子ドット層まで辿り着くキャリア数が減少する。そのため、短波長側にかけて減少していく傾向が現れている。

GaAs の基礎吸収端より長波長側では、880 nm 付近に急激な変化が観測されている。前項でも述べたが、この波長域には InAs ぬれ層の準位が存在しており、その連続的な準位による光吸収がここまで生じていたと考えられる。したがって 880 nm 付近よりも長波長側の光吸収は、量子ドット内の離散的な準位によるものである。前項で述べたように、この波長域には量子ドットの励起準位が存在している。励起準位での光吸収により、量子ドット内に光励起キャリアが生成されていることが分かった。長波長側を拡大してみると、PL スペクトルの立ち上がりに近い 950 nm(約 1.31 eV)付近に構造が観測されており、光吸収によく寄与していることが分かる。この付近の、基底準位の分布と重ならない高エネルギー側に位置するような励起準位を、本論文では**高次の励起準位**とよぶことにする。以降、第一励起準位などの低次の励起準位と区別して議論する。なお 980 nm より長波長の波長域では、励起光スペクトルの長波長側が PL スペクトルに重なってくるため、測定を行っていない。

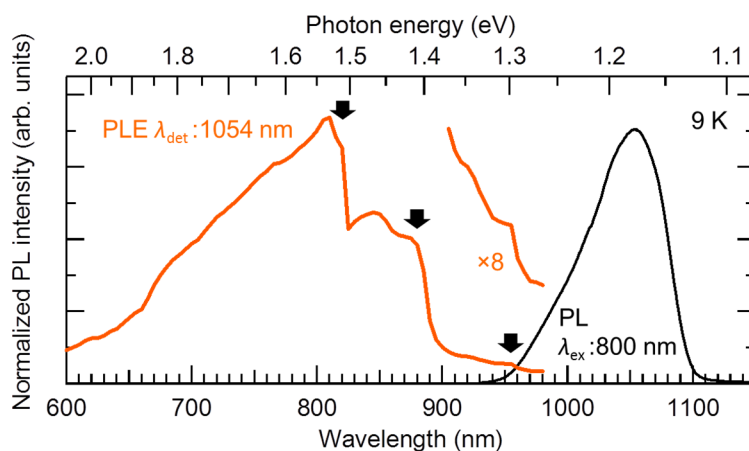


図 3.4 PLE 測定結果。図中の矢印は試料内の構造による吸収端などを表す。

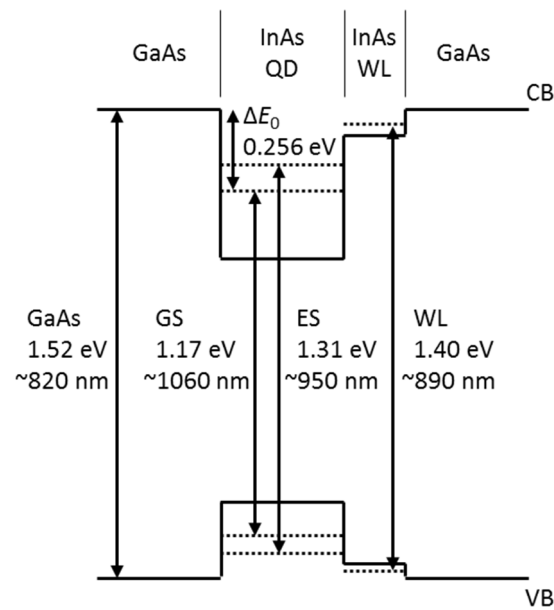


図 3.5 PL 測定により明らかになった QD-IBSC 内の量子準位.

以上の結果から明らかになった，QD-IBSC 試料内のエネルギー準位について図 3.5 にまとめた．ここで，QD 基底準位の閉じ込め障壁高さである  $\Delta E$  は，QDGS の PL の温度依存性から求めたものである．

### 3.2 量子ドット超格子太陽電池の電気的特性

2 段階光励起過程による光電流生成の評価を行う際には，試料の電気的な基礎特性を明らかにしておく必要がある．本節では，バンド間励起のみで測定した光電流の生成特性について，光電流の測定手法と評価方法とともに詳細を述べる．

#### 3.2.1 光電流生成と外部量子効率

太陽電池における光電流の生成を評価する指標の一つとして，外部量子効率(External Quantum Efficiency: EQE)がある．太陽電池の発電動作は，光吸収によって生成した光励起キャリアを電流として外部回路へ取り出す，というものである．その際の，太陽電池に入射した光子の数に対して，いくつの電子が光電流として取り出されたかを表す割合が EQE である．そのため EQE は，i) 光吸収によってキャリアが生成する確率 と ii) 生成した光励起キャリアが外部へ取り出される確率 の畳み込まれた，光電流の生成効率であるといえる．特に量子ドットを含む太陽電池の場合，量子準位によるサブバンドギャップ光吸収や，伝導帯準位から量子準位へのキャリア捕獲過程などが生じ，EQE 特性にも影響を与える．そこで，EQE 特性を入射光の波長ごとに分光測定することにより，量子準位で生成した光励起キャリアや，伝導帯内のキャリアのふるまいに関する情報を得ることができる．

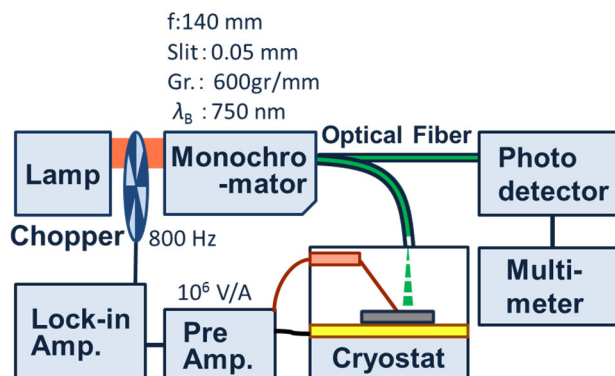


図 3.6 EQE 測定系.

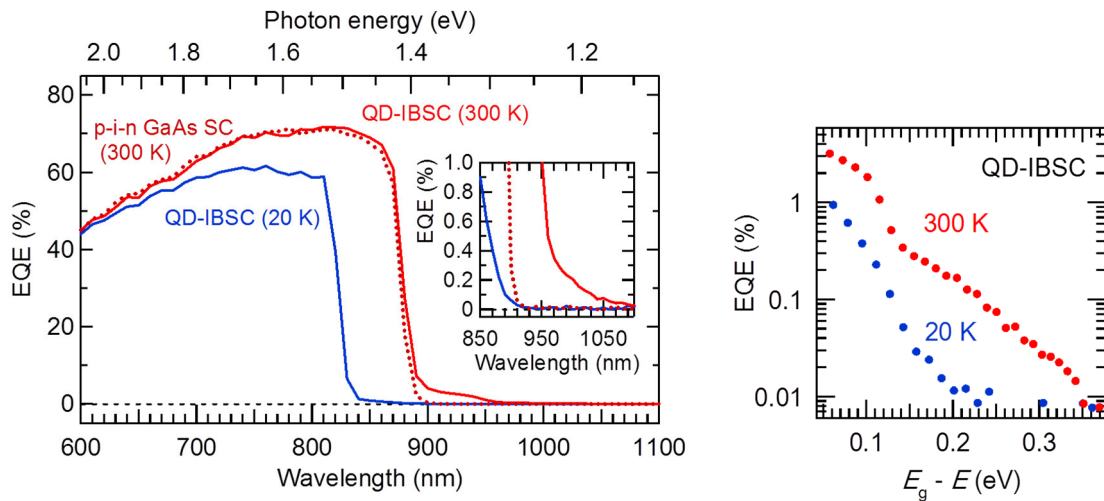
EQE スペクトルを得るために、本研究で用いた測定系を図 3.6 に示した。光源にはタングステンハロゲンランプ(OSRAM 社, 型番: 64628)を使用し, 焦点距離 140 mm の分光器(HORIBA 社, 型番: Micro HR)によって任意の波長をもつ単色光のみを抽出して, 入射光の波長ごとに EQE を測定した。単色光は, 出射側が二手に分岐した光ファイバを通して, 光検出器と太陽電池試料に同時に入射させた。これは, 単色光の強度と試料からの短絡電流を同時刻に測定することで, ランプ光源の強度が時間変化することによる測定誤差を解消することが狙いである。測定では評価対象とする波長域によって, 対応する波長域が異なる 2 種類の光検出器を使い分けることで, 測定誤差の低減を図った。主な評価対象となる励起波長域が 1000 nm 未満の範囲ではフォトセンサンプ(浜松ホトニクス社, 型番: C6386-01)を, 1000 nm 以上の範囲ではオートバランス・フォトレシーバ(Newport 社, 型番: 2017)を用いた。光検出器の出力電圧はデジタルマルチメータ(ADVANTEST 社, 型番: R6551)によって測定し, 試料からの短絡光電流はロックインアンプ(EG&G 社, 型番: 5210)を用いて測定した。ロックインアンプは特定の周波数を持つ信号のみをノイズから分離して増幅することができる。測定時には, 白色光源にライトチョッパ(NF 回路社, 型番: 5584A)を通して約 800 Hz の周波数を持つパルス波への変換を行い, その周波数をロックインアンプでの検出周波数として測定を行った。また 800 nm 以上の励起波長域での測定においては, 分光器による高次の回折光を遮断するために, 光学フィルタ(HOYA 社, 型番: R69)をライトチョッパの直前に挿入した。EQE 測定時には, 太陽電池試料は短絡状態とした。波長  $\lambda$  nm の単色光を入射させた場合の外部量子効率率は式(3.1)で与えられる。

$$\text{EQE} = \frac{I_{\text{sc}}}{P / \frac{1240}{\lambda}} \quad (3.1)$$

ここで  $I_{\text{sc}}$  は短絡状態で外部回路に取り出された光電流(単位: A)である。また  $P$  は入射単色光の強度(単位: W)であり, その波長に対応する光子エネルギーで除算することで入射フォトン数を算出した。また, 熱励起による影響を低減した状態での EQE を評価するために,

測定は室温と低温の二つの条件下で行った。低温条件下での測定では、試料を設置するチャンバー内を TMP(PFEIFFER VACUUM 社, 型番: TSU 071 E)により真空状態とした後, 冷却装置によって試料台を 20 K の低温まで冷却して測定を行った。冷却は, 圧縮機ユニット(住友重機械工業社, 型番: CKW-21A)から冷凍機(住友重機械工業社, 型番: RDK-205D)へ高圧のヘリウムガスを供給し, 冷凍機内での断熱膨張により低温を得ることで行った。

図 3.7 に EQE の測定結果を示した。まず典型的なスペクトルとして, p-i-n GaAs SC 試料の測定結果について述べる。300 K での GaAs の  $E_g$  は 1.42 eV で, 波長では約 870 nm である。EQE の値は, i) 短波長側から  $E_g$  付近まで緩やかに上昇し, ii)  $E_g$  より長波長側で急激に 0 に近づく傾向を示す。i) については, 入射光が長波長になるにつれて侵入長が増加し, 表面再結合や表面の p 層での少数キャリア拡散長の影響を受けにくくなるためである [4][10]。それでも本研究で作製した太陽電池試料における EQE はピーク値で 70%程度であり, 残りの約 30%は損失となっている。n 型基板内での再結合損失などがその内訳であり, 薄膜化などの試料構造の工夫によって, このような損失は減らすことが可能である [11]。一方で ii) については半導体の性質から明らかであり,  $E_g$  未満のエネルギーの入射光は吸収されないためである。この透過損失を減らすことが中間バンド型太陽電池の狙いである。量子ドットを含む QD-IBSC 試料の 300 K での EQE スペクトルに着目すると,  $E_g$  よりも長波長側でもわずかに有限の値がみられる。これは量子ドットの量子準位における光吸収による寄与である。次項では, 量子準位を介した光電流生成過程について詳しく述べる。



(a) 各試料, 測定温度における EQE スペクトル.

挿入図は長波長側を拡大したもの.

(b) QD-IBSC 試料における GaAs の基礎吸収端より長波長側での EQE 拡大図. 基礎吸収端は 20 K で  $E_g=1.52$  eV, 300 K で  $E_g=1.42$  eV.

図 3.7 EQE 測定結果.

### 3.2.2 量子準位を介した光電流生成

ここでは、特にホスト材料である GaAs の  $E_g$  よりも低エネルギー側に存在する量子準位を介した光電流生成に着目する。図 3.7(a) の 900-950 nm 付近では、わずかではあるが光電流の生成が確認できる。以下では、その起源についての考察と 2 段階光励起過程への影響について述べる。

量子準位を光励起した場合、ホスト材料のエネルギーポテンシャル内に光励起キャリアが生成される。このようなキャリアが電流となるためには、光励起や熱励起によって伝導帯へ脱出する必要がある。ただし太陽電池には内部電界が存在するため、キャリアは電界の影響を受け、その波動関数のピークは量子準位の中心からずれた状態となっている。実際のポテンシャル障壁は図 3.8(b) のように、電界が無い(a)の状態よりも小さくなっていると考えられる[43]。このような場合、キャリアが一定の熱エネルギーを得ると、電界の補助もあり容易に伝導帯へ脱出することが考えられる。このような脱出過程は一見すると電流の増加につながり、都合の良いもののように思える。しかしながら、理想的な中間バンド太陽電池の実現にむけては、このような脱出電流を無くす必要がある。その理由は大きく分けて以下の二つである。

一つ目は、熱過程による電流の増大が開放電圧の低下につながるためである。中間バンドを構成する量子準位に生成したキャリアが、光吸収以外の熱的な過程で伝導帯に遷移可能な場合を考える。すなわち、伝導バンドと中間バンドが熱的につながっており、分離されていない状態である。このような場合、高エネルギーのキャリアは熱的に安定になるようとするため、伝導バンドから中間バンドへの熱的なキャリア緩和が生じ得る。このとき、伝導バンドの擬フェルミレベルを中間バンドのそれと分けることはもはや不可能となり、開放電圧は両者の合わさったバンドの擬フェルミレベルに律速されて決まることになる。実際に、本研究で作製した QD-IBSC 試料の開放電圧は、量子ドットを含まない p-i-n GaAs SC 試料のものより低下している(表 2.2)。これは現在の量子ドット中間バンド型太陽電池における解決すべき課題である。これを解決するためには、伝導バンドと中間バンドを熱的に分離することが必要となる。現在の量子ドット中間バンド型太陽電池における熱的な遷移は、量子ドットとともに形成するぬれ層の準位を介して生じている[23][56]。そのために、高いエネルギー障壁をもつ量子ドットについて研究が進んでいる[23][35]。

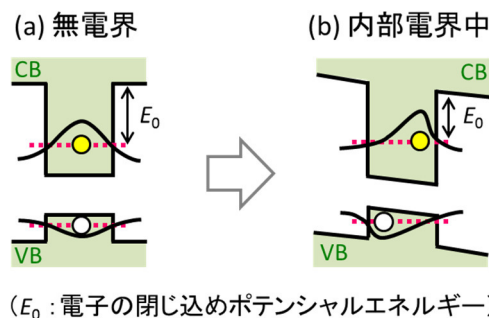


図 3.8 内部電界による閉じ込めポテンシャルへの影響。

二つ目の理由は、中間バンドからのキャリア脱出により充填率 $f_{IB}$ が低下し、吸収係数を低下させるためである。これは 1.2 節で述べた通り、2 段階光励起過程には不都合である。これらの理由から、熱過程による中間バンドからのキャリア脱出は極力抑えなければならない。実際にこれまで行われてきた 2 段階光励起電流の観測実験は、 $f_{IB}$ を適切に制御して行われてきた。量子ドットへの不純物ドーピング[37]や、高エネルギー障壁層の導入[35]、また、低温条件下で測定するなどのアプローチ [24][50][56]により、明瞭な 2 段階光励起の観測が行われてきた。本研究における 2 段階光励起電流の観測実験でも、内部電界を小さくし低温条件下で測定することにより、キャリア脱出の抑制を試みた[54]。確かに図 3.7(b)の 20 K の測定結果では、300 K の場合と比べて全体的に電流の値が小さくなっている。これは脱出が抑制されたキャリアが、量子ドット内に留まっていることを示している。すなわち、2 段階光励起過程に必要な、十分な吸収係数が期待できる。つづいて、このような条件下で行った 2 段階光励起による電流生成の観測結果について述べる。

### 3.3 2 段階光励起電流生成の観測

量子ドット太陽電池において、サブバンドギャップのエネルギーをもつ波長の赤外光を入射した際、光電流が増大することがこれまでも報告されている[24][37][50]。これらは図 3.9 に示すような、サブバンド間励起を引き起こす強い赤外光によってその観測に成功している。さらに赤外光の波長を変化させることにより、2 段階光励起電流生成の分光特性の評価も可能となっている[50]。本研究では、同様の手法による 2 段階光励起電流生成の分光特性評価だけでなく、その結果と 4 章で述べるミニバンドの効果とを合わせて解析することにより、内部電界によるキャリア分離効果による影響を評価した。

本研究で用いた二波長励起 EQE 測定系を図 3.10 に示す。バンド間励起の光源にはタングステンハロゲンランプを使用し、焦点距離 250 mm の分光器(JASCO 社, 型番: M25)によって任意の波長をもつ単色光のみを抽出し、連続光の状態を試料に垂直に入射した。励起波長の範囲は 600-1100 nm とした。中間バンドからのサブバンド間励起を起こすための光源には、レーザー光源(Light Conversion 社, 型番: PHAROS)、光パラメトリック増幅器(Optical Parametric Amplifier: OPA)(Light Conversion 社, 型番: ORPHEUS)と差周波発生器(Difference Frequency Generator: DFG)(Light Conversion 社, 型番: LYRA)の組み合わせによるパルス幅 200 fs、繰り返し周波数 200 kHz の赤外(Infra-Red: IR)光を用い、ライトチョップを通して 1873 Hz のパルス光として試料に約 7 度の角度で斜めに入射した。励起光子エネルギーの範囲は 0.15-0.95 eV とし、波長ではおよそ 8.3-1.3  $\mu\text{m}$  であった。励起光の強度は偏光子によって調節し、パワーメーター(Gentec-EO 社, 型番: SOLO 2)によって測定した。試料からの短絡光電流は電流アンプ(NF 回路社, 型番: CA5350)によって増幅し、直流成分はマルチメーター(KEITHLEY 社, 型番: 2000)、パルス成分はロックインアンプ(NF 回路社, 型番: LI5640)を用いてそれぞれ測定した。試料は 9 K となるよう温度を調節し、測定を行った。

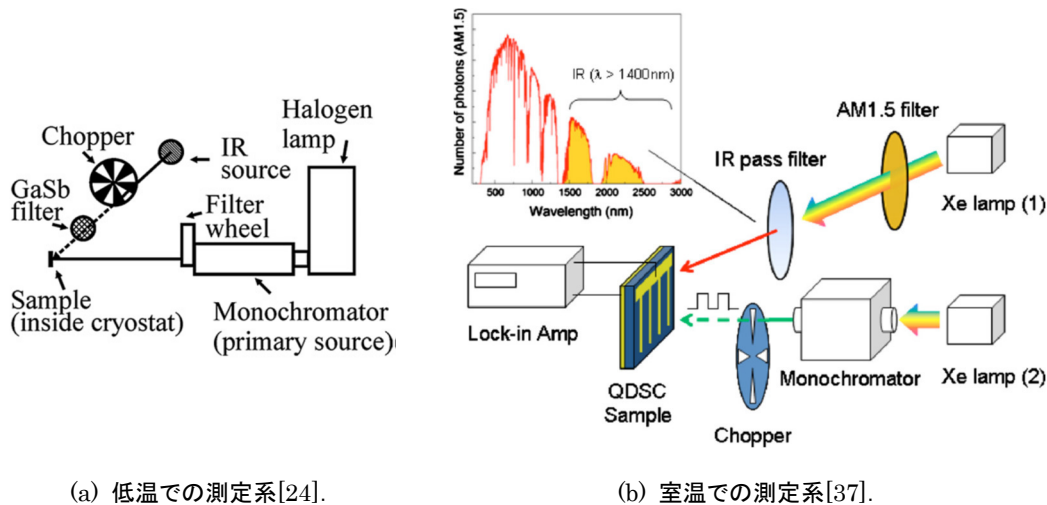


図 3.9 二波長励起 EQE 測定系の例.

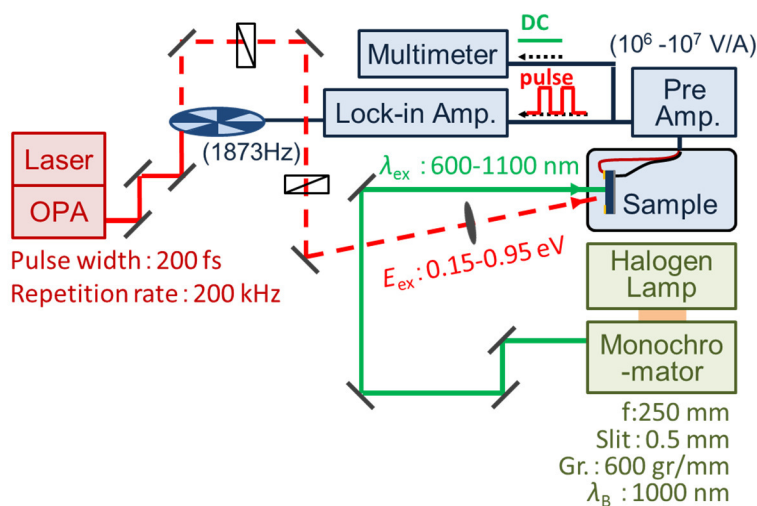


図 3.10 本研究で用いた二波長励起 EQE 測定系[50].

図 3.11 に 0.50 eV のサブバンド間励起赤外光を用いた 2 波長励起 EQE 測定結果を示す。ここで用いた赤外波長 0.50 eV は、PL 強度の温度依存性から求めた量子ドットの活性化エネルギー 0.26 eV より大きく、中間バンドから伝導バンドへのサブバンド間遷移を起こすことが期待できる。時間平均した励起光強度は 500  $\mu\text{W}$  であり、単位時間、単位面積当たりの光子流に直すと  $6.5 \times 10^{18}$  photons/(cm<sup>2</sup> s)であった。これは AM1.5 基準太陽光のうち 0.4-1.0 eV の範囲に存在する光子流の約 60 倍に相当する。なお、このサブバンド間励起赤外光の励起光子密度では、2 光子吸収によるバンド間励起は生じないことを確認したうえで実験を進めた。測定では、サブバンド間励起赤外光による光電流の増分を、ロックイン検出により測定した。その電子数を分子に、バンド間励起光の光子数を分母として算出した EQE を、ここでは  $\Delta\text{EQE}$  と定義する[50].



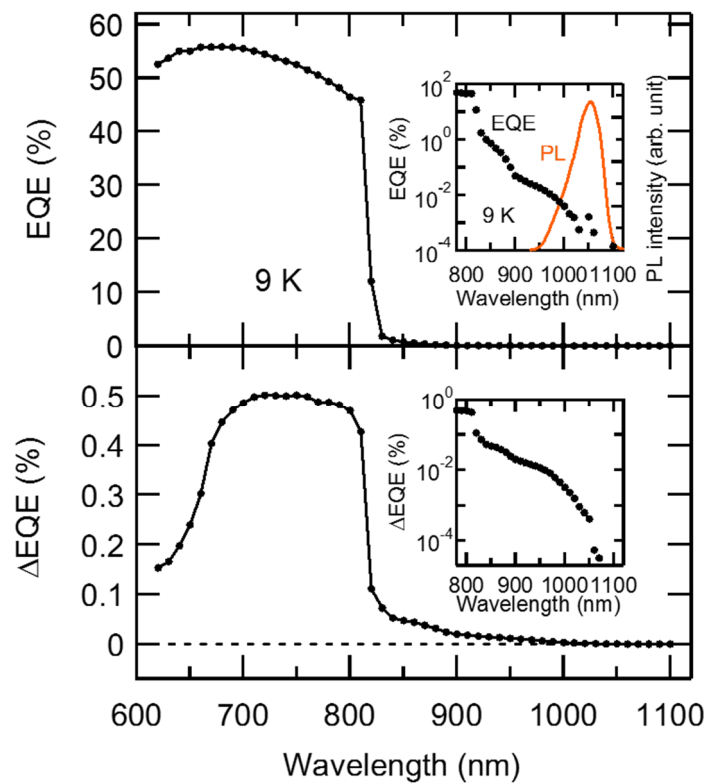


図 3.11. EQE スペクトルと、光子エネルギー0.50 eV(波長 2480 nm)の赤外光によるサブバンド間励起下で測定した  $\Delta$ EQE スペクトル.

図 5.3 の  $\Delta$ EQE スペクトルは、おおむねサブバンド間励起赤外光を照射しない場合の EQE スペクトルに沿った形状となった。しかしながら、バンド間励起光波長が 700 nm 未満の波長域で、 $\Delta$ EQE は大きく減少している。これは短波長の入射光ほど、表面再結合や表面に近い p 層内でのキャリア再結合の影響を強く受けるためで、このようなバンド間緩和によって再結合してしまうキャリアは、サブバンド間遷移を起こす赤外光を入射しても電流として取り出せない。このような損失を無くすためには、窓層の導入などによりキャリア取り出し効率そのものの向上が必要となる。

また、バンド間励起が GaAs 基礎吸収端より短波長側での  $\Delta$ EQE の値は、サブバンドギャップの波長域よりも圧倒的に大きい。これは吸収係数の大きいバルク GaAs で生成した大量の光励起キャリアのうち、量子準位に捕獲されたものを再度伝導バンドへ励起して、電流として取り出しているためである。

## 第4章 キャリア寿命の電界依存モデル

### 4.1 低キャリア密度下におけるミニバンド内キャリア分離効果の観測

前章では、2段階光励起による電流生成が量子準位を介して起こっていることを確認した。本章では、電界内の超格子特有の、ミニバンド内のキャリアダイナミクスについて述べる。4 K 程度の極低温では、基底準位間の電子的結合が十分に得られていないことが、過去の実験結果からも明らかである[49][57]。一方で 980 nm 付近の短波長側に分布する量子ドット超格子の励起準位は、4 K の極低温でも比較的強い電子的結合があると考えられる。つまり、励起準位におけるミニバンド形成の可能性を示唆している。3.2.2 項で述べたように、2段階光励起過程による電流生成の観測には、極低温条件下での測定が好ましく、ミニバンドの効果は極低温でも維持されている必要がある。そこで本項では、極低温でもミニバンド形成が期待できる量子ドット超格子の励起準位に着目し、ここに光励起キャリアを生成した際のキャリアダイナミクスについて調べた結果を述べる。

通常、孤立した量子ドット内に生成した光励起キャリアは、閉じ込めポテンシャルに阻まれてそのまま再結合することになる(図 4.1(a))。一方で、ミニバンドを介して量子ドットどうしが電子的に結合している場合、電子と正孔は内部電界によって空間的に分離されることが期待できる。この場合、孤立した量子ドット内の場合と比較して、電子と正孔が会って発光再結合する確率が低下することになる(図 4.1(b))。電子と正孔の空間的な分離による再結合確率の低下は、弱励起密度下での PL 測定により、その励起光密度依存性から間接的に観測できることが知られている[58][57][59]。参考文献 59 の実験では、室温条件下で電子-正孔対が熱エネルギーを得て分離された際、別々の量子ドットへ移動することで、再結合確率が低下することが報告されている。このとき、発光再結合は一つの量子ドット内に電子と正孔の両方がやってきた場合のみ生じるため、その確率は両方のキャリア密度の積により決まる。このような場合、励起密度の 2 乗に比例して発光強度が増大する傾向が現れる。

実験では、電子-正孔の分離が、量子ドット超格子の励起準位を共鳴励起した際に生じるかどうかを調べた。励起準位を共鳴励起した際の、基底準位からの PL 強度を測定し、その励起密度に対する依存性から、キャリア分離による再結合減少効果を評価した。

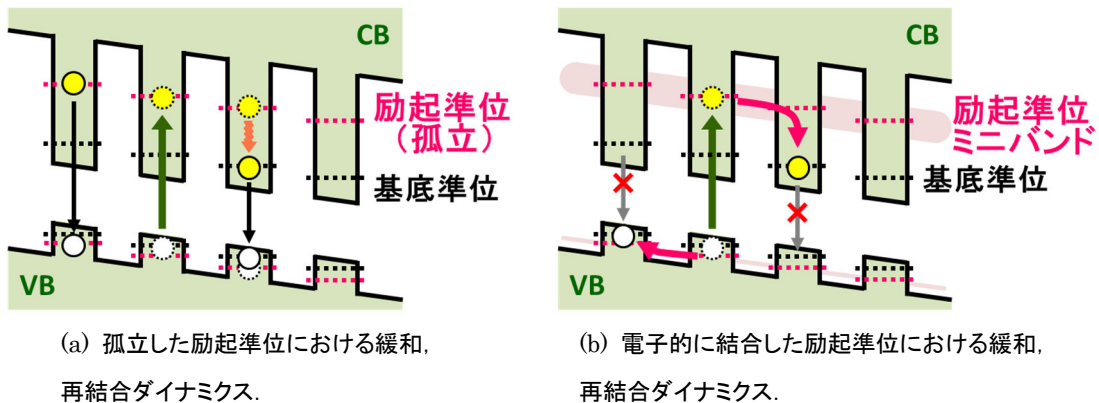
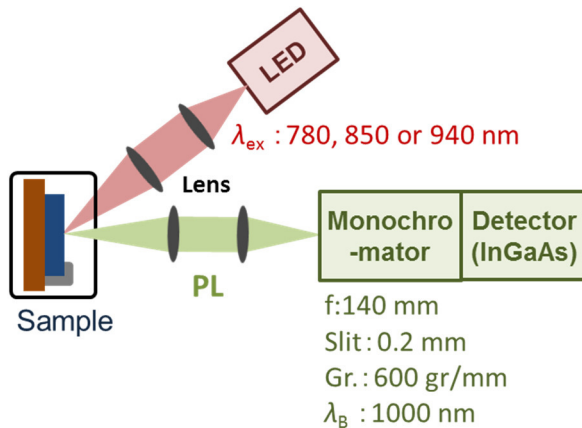
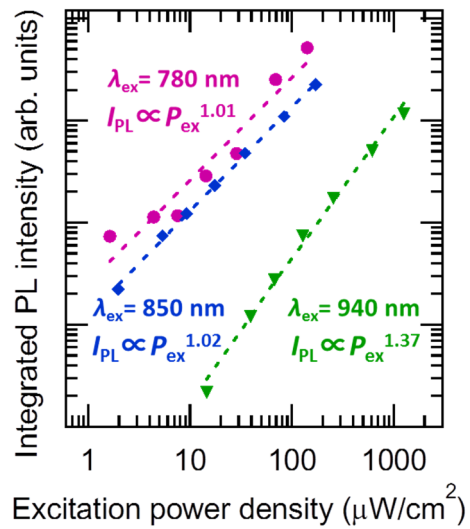


図 4.1 量子ドット超格子におけるキャリア再結合ダイナミクスのイメージ。



(a) LED 光源を用いた PL 測定系.



(b) 弱励起下での PL 積分強度の測定結果. 励起密度の範囲は, 発光に寄与する励起キャリア密度が各励起波長で等しくなるよう選んだ.

図 4.2 LED 光源を用いた弱励起密度下での PL 測定.

測定系を図 4.2(a)に示した. 弱励起密度下での測定を行うため, 励起光源には LED(THORLABS 社, 型番: LED780E, LED851L, LED940E)の連続光を用いた. 励起波長は 780, 850 および 940 nm とし, それぞれ GaAs 障壁層, InAs むれ層, および高次の励起準位を励起した. 励起密度は LED に印加する電流によって調節し, 発光に寄与する励起キャリア密度が各励起波長で等しくなるよう選んだ. その際, 3.1.2 項の PLE スペクトルから吸収係数の相対的な比を求め, 必要な励起密度を算出した. PL の検出は 3.1.1 項の測定と同様の系で行った. 図 4.2(b)に, 励起密度に対する, 各励起波長における PL 積分強度の依存性を示した. 励起波長が 780 nm の GaAs 励起の場合と 850 nm の InAs むれ層励起の場合, PL 強度は励起密度のほぼ 1 乗に比例して増大した. この結果は, 発光再結合の頻度が励起密度に因らず一定であることを示している. すなわち, 量子ドット超格子の基底準位に電子と正孔が均一に分布し, 再結合が生じる確率はその密度だけに依存しているような状況である. これは, 光励起キャリアが励起子の状態を保ったまま同一の量子ドットへ移動, 緩和していることを表している.

一方で, 940 nm の高次の励起準位を励起した場合には, PL 強度は励起密度の 1.37 乗に比例して増大した. これは, 励起密度の増大に対して発光再結合の頻度が増大しにくい状況であることを示している. すなわち図 4.1(b)のように, 励起キャリアが内部電界により分離され, 別々の量子ドット基底準位に緩和していると考えられる. 以上の結果から, 940 nm 付近の高次の励起準位を共鳴励起すると, ミニバンド形成によるキャリア分離効果が得られることが示唆された.

## 4.2 時間分解 PL 減衰特性によるキャリア再結合ダイナミクスの評価

量子ドット超格子におけるミニバンド形成については、直接的なキャリアダイナミクスの観測による評価が不可欠である[46][49]. そこで本項では、量子ドット超格子の励起準位を介したキャリアダイナミクスの評価を行い、励起準位によるミニバンド形成についてさらに詳細に解析した結果を述べる. キャリアダイナミクスの評価は、時間分解 PL 測定によって可能である. ストリークカメラを用いて PL の時間減衰特性を測定すると、発光再結合までのキャリアダイナミクスを反映した減衰プロファイルが観測される. 以下に測定の詳細を述べる.

時間分解 PL 測定では、パルス幅が fs オーダーの超短パルス光を励起光源に用いる. 時間分解して観測される PL は、パルスが入射した直後が最も強く、時間とともに徐々に減衰していく. これは、パルス励起により生成した光励起キャリアが再結合により減少していく様子を、発光再結合の強度によって時間ごとに観測していることに相当する. すなわち、発光再結合までのキャリアダイナミクスが異なれば、異なる発光減衰過程が観測される.

測定系を図 4.3 に示した. 励起光源には基本発振波長 800 nm, 最大出力 4000 mW でパルス幅約 140 fs の波長可変 Ti:Sapphire レーザー(Coherent 社, 型番: Chameleon Ultra II)を用いた. 励起波長は、量子ドット超格子内でのキャリアダイナミクスが観測しやすいよう 900 nm とした. これは量子ドット超格子の高次の励起準位を共鳴励起する波長である. 励起光は ND フィルターによってその強度を  $128 \text{ mW/cm}^2$  に調整し、集光レンズで集光し、試料表面に斜めに入射させた. 励起光のスポット面積は  $7.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$  であった. 試料表面から発した PL の分光には、焦点距離 300 mm, 回折格子 150 gr/mm, Blaze 波長 1200 nm, 入射スリット幅 0.05 mm の分光器(浜松ホトニクス社, 型番: SP2150i)を用いた. PL の検出には赤外域用ストリークカメラ(浜松ホトニクス社, 型番: C11293)を用いた. ストリークカメラは、時間軸と空間軸の二つの軸に関して光強度を同時に測定でき、マイクロチャンネルプレート(Micro Channel Plate: MCP)の電子増幅により超高感度な測定が可能である[60]. 測定温度は 4 K で、励起準位では電子的結合が確認された温度であった. 内部電界の変化による影響を観察するため、試料に DC 電圧を印加した状態でも測定をおこなった.

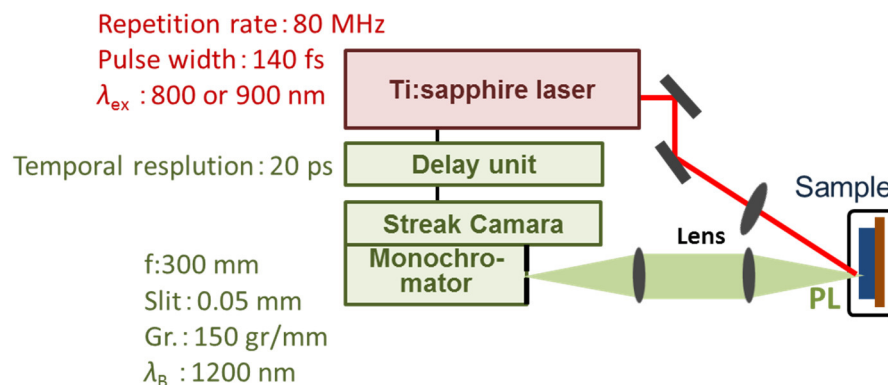
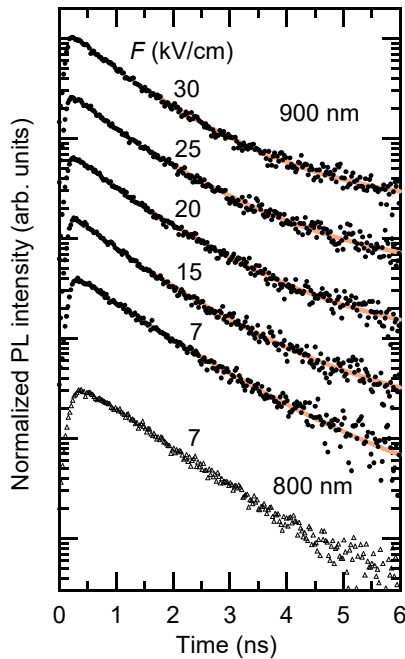


図 4.3 ストリークカメラを用いた時間分解 PL 測定系.

測定結果を図 4.4 に示す. 図 4.4(a)は, QDSL の GS からの発光ピーク付近の積分強度の時間ごとの変化をプロットしたものである. どの励起波長, 電界においてもパルス入射直後に立ち上がり, その後緩やかに減衰していく様子が観測された. また, 減衰開始直後(検出時間:  $\sim 0.8\text{-}1.5\text{ ns}$ )は傾きが急だが, それ以降は緩やかに減衰していく様子が観測された. 減衰の傾きは検出時間の遅れとともに徐々に緩やかになっていく. このような傾向は, 異なる減衰時間を持つ成分の集合として, 式(4.1)のような拡張指数関数で表すことができる[61].

$$I_{\text{PL}}(t) = Ae^{-\frac{t-t_0}{\tau_A}} + Be^{-\left\{\frac{t-t_0}{\tau_B}\right\}^\beta} \quad (4.1)$$

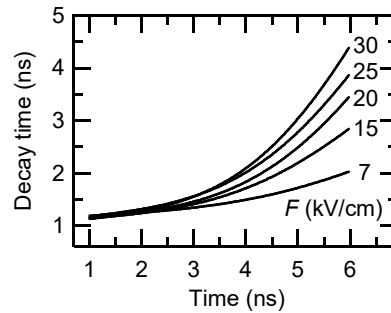
式(4.1)によって各減衰プロファイルをフィッティングした結果が図 4.4(a)の実線である. その結果もとまった, 各内部電界における検出時間ごとの時定数を図 4.4(b)に示した. 検出時間 2 ns 付近までの早い減衰成分は, どの条件においても約 1.3 ns の減衰時間を示した. これは電子的結合のない単層量子ドットにおける減衰時間と近く[48][59][62], キャリア分離が生じずに発光再結合した成分であると考えられる. 検出時間の遅れとともに, 時定数の遅い減衰成分が寄与している. また, 遅い成分の寄与は内部電界が大きくなるほど顕著である. 図 4.5 に, 各検出時間での, 減衰時定数の内部電解依存性を示した. 30 kV/cm の場合の検出時間 6 ns 付近では, 減衰時定数が約 4.5 ns となった. このような長い減衰時間は, 単層の量子ドットや, 太陽電池構造でない積層量子ドット超格子によるこれまでの報告では観測されていない. また図 4.4(a)の 800 nm 励起の GaAs 障壁層に光励起キャリアを生成した場合にも, このような成分は観測されなかった. よってこの遅い成分の出現は, 内部電界のかかったミニバンド内にキャリアを生成した際の特有の効果である. 表 4.1 に示した拡張指数関数でのフィッティングパラメータにおいて, 指数  $\beta$  は内部電界の増大とともに減少した. 拡張指数関数における  $\beta$  の減少傾向は, キャリアの局在を現象論に説明するものであることから[61], QDSL 内でキャリアが分離された後, QDSL の両端に局在しつつあることを示唆している. また, 図 4.5 中の実線は, 減衰時定数の内部電解依存性を図中に示した 1 次関数の式  $\tau_r = \tau_0(1 + C_{\text{det}} \times F)$  によりフィッティングした結果であり, よい一致を示した.  $\tau_0$  は 1.32 ns と, 電界のない単層量子ドットでの減衰時定数とし, そこから電界  $F$  の大きさに応じたキャリア分離効果により, 再結合寿命が増大したと考えた式である.  $C_{\text{det}}$  は定数係数で, 各検出時間において観察対象としている成分の比率が異なることを考慮するフィッティングパラメータとした. 検出時間が遅くなるほど, 大きく分離されたキャリアの発光再結合過程が観測されていて, そのために係数の値が大きくなっていくと説明できる. そのほか, 本研究の QD-IBSC 試料の内部電界は 7 kV/cm であるが, より大きな内部電界(46 kV/cm)をもつ量子ドット超格子太陽電池を用いた過去の同様の実験でも, 4 ns 程度の減衰時間が観測されている[49]. これらの結果は, 内部電界によってキャリア分離が促進されることを意味しており, ミニバンドの効果を実証するものである. 以上から, 高次の励起準位を共鳴励起した際には, ミニバンド内でのキャリア分離による再結合寿命増大効果が得られることが示された. すなわち, 励起準位によるミニバンド形成を実証する結果が得られた.



(a) QDSL の GS の PL 強度の減衰プロファイル。  
図中の波長は励起波長. 各内部電界にて測定.

表 4.1 拡張指数関数でのフィッティングパラメータ

	内部電界(kV/cm)				
	7	15	20	25	30
$A$	0.689	0.576	0.621	0.576	0.586
$B$	0.086	0.092	0.087	0.105	0.107
$\tau_A$	1.125	1.056	1.070	1.082	1.038
$\tau_B$	2.195	2.408	2.775	2.676	2.613
$\beta$	0.785	0.681	0.585	0.550	0.503
$t_0$	0.605	0.655	0.605	0.605	0.605
$R^2$	0.976	0.986	0.988	0.988	0.988



(b) 減衰プロファイルを拡張指数関数の式(4.1)で  
フィッティングして算出した減衰時定数.

図 4.4 時間分解 PL 測定結果.

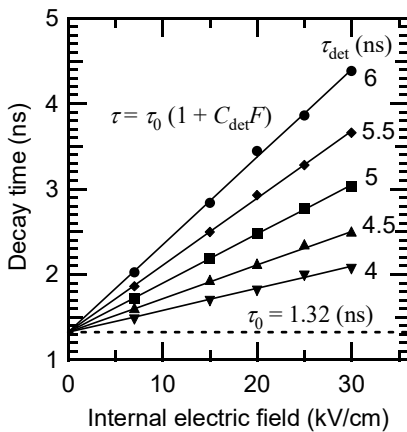


図 4.5 各検出時間における, 減衰時定数の  
内部電界依存性と, 1次関数によるフィッティング.

表 4.2 各検出時間における減衰時定数の,  
1次関数によるフィッティングパラメータ

	検出時間 $\tau_{\text{det}}$ (ns)				
	4	4.5	5	5.5	6
$C_{\text{det}}$	0.0196	0.0299	0.0437	0.0596	0.0778
$\tau_0$	1.32				

ここまで, 量子ドット超格子におけるミニバンド形成について評価した結果を述べた. 量子ドット超格子の基底準位(波長 1050 nm 付近)は, 極低温では比較的弱い電子的結合しか示さなかった. 一方で特に高次の励起準位(900-950 nm 付近)については, 輻射再結合寿命の増大を観測したことから, ミニバンド形成によるキャリア分離が生じていることが明らかとなった. 次章では, このような量子ドット超格子ミニバンドを介した 2 段階光励起過程による電流生成について, 詳細を述べる.

## 第5章 キャリア分離効果と2段階光励起電流特性

キャリア分離による寿命の変化が  $\text{EQE}$  と  $\Delta\text{EQE}$  に及ぼす影響について明らかにするため、内部電界の変化に対するそれぞれの変化を測定した。本章では、外部から電圧を印加しておこなった測定の結果についてまとめる。

### 5.1 内部電界印加下での外部量子効率測定

内部電界中の中間バンドにおけるキャリア分離の影響を調べるため、内部電界を変化させた条件下で測定をおこなった。内部電界は外部から DC 電圧を印加することで変化させた。DC 電圧は  $-4.5 \sim +0.8 \text{ V}$  の範囲で印加し、その際の内部電界は  $30 \sim 3 \text{ kV/cm}$  であった。

### 5.2 内部電界印加下での2段階光励起特性

図 5.1 に、外部から DC 電圧を印加して測定した  $\text{EQE}$  と  $\Delta\text{EQE}$  のスペクトルを示す。印加電圧の変化とともに、スペクトル形状が変化する様子が見て取れる。図 5.1 中の代表的な各バンド間励起波長における値の DC 電圧依存性を図 5.2 に示す。印加する DC 電圧を大きくすると、内部電界が増大し、再結合を減少させるためにキャリア収集率  $\text{CCE}$  が向上する。そのため、電界の増大とともに  $\text{EQE}$  は単調に増加する。特に図 5.2(a)の、GaAs を励起する  $800 \text{ nm}$  の励起波長では、 $-4.5 \text{ V}$  の印加 DC 電圧（内部電界： $30 \text{ kV/cm}$ ）において  $\text{EQE}$  は  $69\%$  に達した。同様の傾向が、図 5.2(c)のサブバンドギャップの励起波長においても観測された。吸収係数が小さいことと QDSL でのキャリア閉じ込めにより、サブバンドギャップの励起波長では、 $800 \text{ nm}$  の励起と比べて  $\text{EQE}$  の値が小さい。一方で、 $\Delta\text{EQE}$  の値は特異な傾向を示した。図 5.2(b)の、GaAs を励起する  $800 \text{ nm}$  の励起波長では、電圧を印加しない短絡状態で最大の  $\Delta\text{EQE}$  を示した。印加電圧を順方向に大きくすると  $\text{CCE}$  が低下し、QDSL 内での再結合が支配的となるため、 $\Delta\text{EQE}$  は急激に減少している。

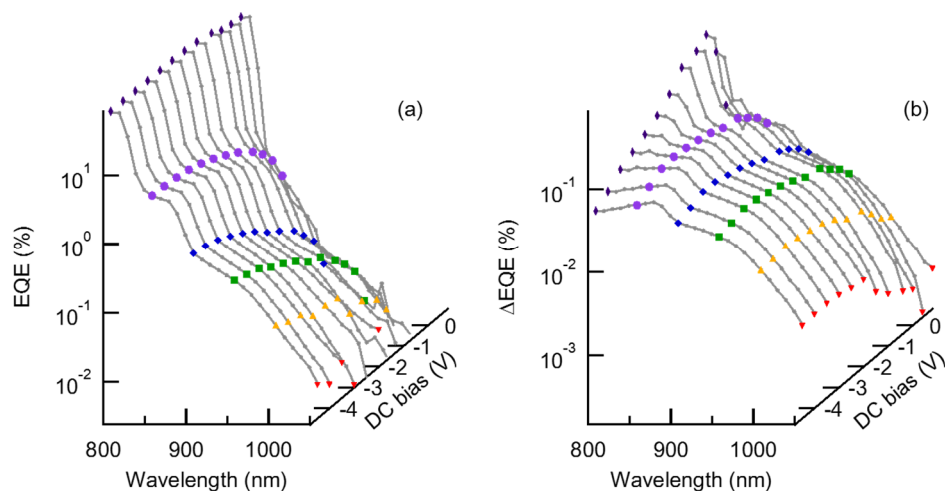


図 5.1 DC バイアスを印加して測定した  $\text{EQE}$  と  $\Delta\text{EQE}$  スペクトル。(a)  $\text{EQE}$ , (b)  $\Delta\text{EQE}$ .

(電圧印加以外は図 3.11 での測定と同様の条件で測定.)

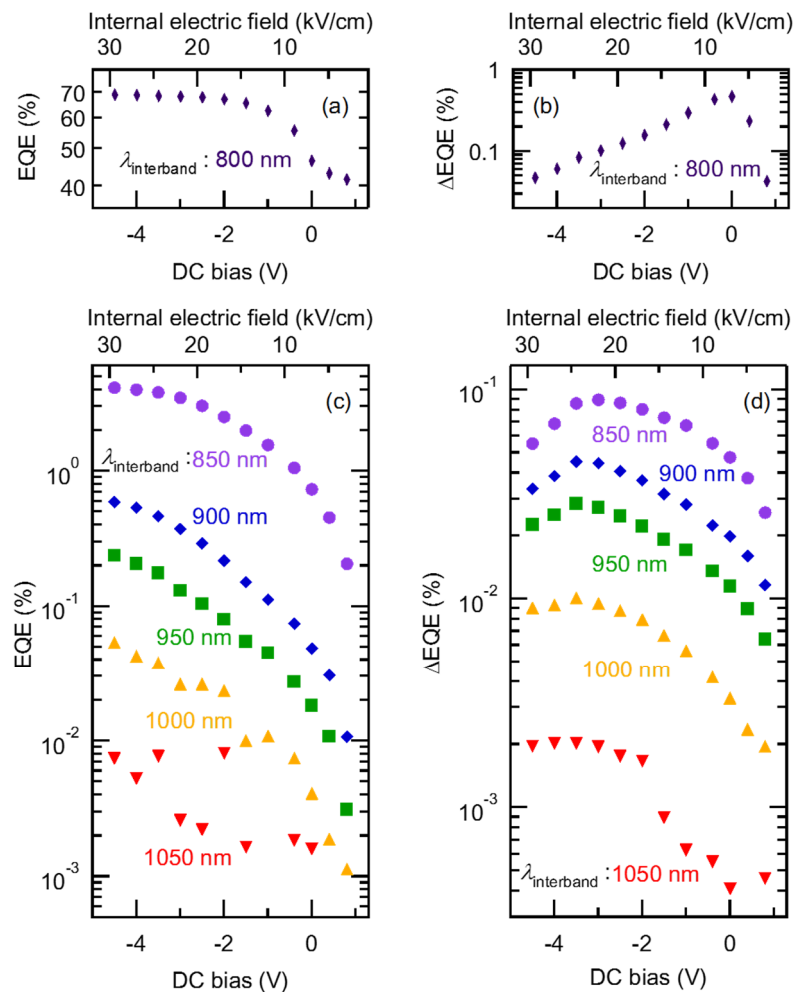


図 5.2 図 5.1 の EQE と  $\Delta \text{EQE}$  の、各バンド間励起波長ごとのプロット。(a)800 nm 励起の EQE, (b)800 nm 励起の  $\Delta \text{EQE}$ . (c)サブバンドギャップ励起の EQE. (d)サブバンドギャップ励起の  $\Delta \text{EQE}$ .

一方で印加電圧を逆方向に大きくすると、励起された電子の QDSL への緩和が妨げられるため、 $\Delta \text{EQE}$  は減少する。このような GaAs を励起した際の傾向とは異なり、サブバンドギャップ励起の際の  $\Delta \text{EQE}$  は内部電界の増大とともに単調に増大し、やがて飽和する傾向を示した (図 5.2(d))。さらに、内部電界をより大きくすると、 $\Delta \text{EQE}$  は減少に転じた。 $\Delta \text{EQE}$  のこの変化は少々不思議である。内部電界の増大とともに EQE の値が増大するという事は、中間バンド内の電子密度は減少しているということになり、2 段階目の光励起過程は減少するはずである。しかしながら、 $\Delta \text{EQE}$  は内部電界の増大とともに増大している。これは、QDSL ミニバンド内でのキャリア分離効果を考慮することで説明できる。内部電界の増大とともに、生成した電子と正孔は ES ミニバンドで分離され、再結合が抑制されることで再結合寿命が長くなり、2 段階目の光吸収を増大させる。そのため、電界の増大とともに  $\Delta \text{EQE}$  の値は増大するのである。しかしながら、電界が大きくなりすぎると、中間バンドからの電子の引抜きが支配的となり、2 段階目の光吸収は減少する。



### 5.3 まとめ

内部電界によるキャリア分離の促進が二段階光励起過程に与える影響を調べるため、内部電界を変化させて **EQE** を測定した。また、サブバンドギャップ励起光を追加で照射した際の **EQE** の増分( $\Delta$ **EQE**)も測定した。内部電界の変化にともない、**EQE**,  $\Delta$ **EQE** スペクトルの形状は変化した。これは超格子内部でのキャリアダイナミクスの変化を反映した結果である。また、励起波長ごとに内部電界に対する傾向を解析した。**EQE** はいずれの励起波長においても、内部電界とともに単調に増大する傾向を示した。これは、**QDSL** からのキャリア脱出過程の促進、およびキャリア収集効率の向上による結果である。すなわち、**QDSL** における捕獲、再結合過程が内部電界の増大とともに減少したことを示している。一方で  $\Delta$ **EQE** は、ある内部電界において最大となった。大きすぎる内部電界は、キャリアの脱出を促進することで中間バンド内のキャリア密度を低下させ、二段階光励起電流を減少させたと推測される。以上のとおり、内部電界によるキャリア分離効果が、二段階光励起電流生成に影響することが実験的に明らかとなった。

## 第6章 キャリア分離効果の計算モデルによる定量的解析

キャリア分離による寿命の変化が EQE と  $\Delta$ EQE に及ぼす影響について、QDSL 内でのキャリアダイナミクスを考慮した計算をおこない、5章で示した測定結果と比較、解析した。本章では、計算モデルの詳細と、測定結果を定量的に解析した結果について述べる。

### 6.1 キャリアダイナミクスを考慮した計算モデル

EQE と  $\Delta$ EQE への内部電界の影響を明らかにするため、各波長のバンド間励起において生成したキャリアを分母として定義した、各成分での取出し効率 (Carrier Extraction Efficiency: CEE) を計算した。すなわち、バンド間励起によって生成したキャリアが、再結合や電流としての取り出しなど、最終的にどのような成分となったかを表す割合に相当するものである。CEE は QDSL 内のキャリアダイナミクスを考慮した計算モデルから算出し、内部電界に対する変化を計算した。図 5.3 に計算に用いたモデルを示す。モデルでは、QDSL 内の二つの量子準位と、GaAs バンドギャップより高エネルギーの準位を想定した。なお、簡単のため、量子準位は GS と ES の二つで、それぞれ一つのエネルギーを持つものとした。GS のエネルギーは個々の QD ごとにばらつきがあり分布に広がりを持つが、第 4 章でミニバンド形成を確認した高次の励起準位とは重なっておらず、両者は区別できる [64]。そこで、2 段階光励起に寄与する主要な準位 (GS と ES) だけに主に着目したモデルによって、実験結果の再現を試みた。各準位間の遷移としては、QDSL の ES におけるバンド間励起、QDSL 内のサブバンド間励起、QDSL 内での緩和、熱や電界による QDSL からの脱出、および再結合を考慮した。モデルの中でキャリア分離の効果は、第 4 章でも解析対象とした GS の再結合寿命に反映させて、フィッティングパラメータとして計算に用いた。具体的には次頁で説明する。GS, ES および CB の各準位における単位面積当たりの電子密度  $n_{GS}$ ,  $n_{ES}$ , および  $n_C$  は、それぞれ以下の式で表される。

$$\frac{\partial n_C}{\partial t} = G_{GS} - \frac{n_C}{\tau_{C\_ES}} - \frac{n_C}{\tau_{out}} - \frac{n_C}{\tau_C} \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial n_{ES}}{\partial t} = G_{ES} - \frac{n_{ES}}{\tau_{ES\_GS}} \left( 1 - \frac{n_{GS}}{DOS_{GS}} \right) + \frac{n_C}{\tau_{C\_ES}} - \frac{n_{ES}}{\tau_{ES}} - \frac{n_{ES}}{\tau_{esc}} \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial n_{GS}}{\partial t} = -G_{GS} + \frac{n_{ES}}{\tau_{ES\_GS}} \left( 1 - \frac{n_{GS}}{DOS_{GS}} \right) - \frac{n_{GS}}{\tau_r} - \frac{n_{GS}}{\tau_{esc}} \quad (5.3)$$

$DOS_{GS}$  と  $DOS_{ES}$  はそれぞれ GS と ES における状態密度である。値は  $1.8 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  であり、QD の密度  $1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$  [46] と積層数 9 層、およびスピンの上下から算出した。ES の準位は QD の形状が理想的な立方体ではないことを考慮して、縮退していないものとした。

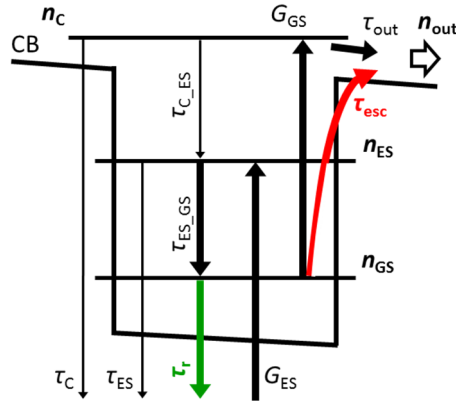


図 5.3 計算に用いた QDSL のモデル.

$\tau_{C\_ES}$  と  $\tau_{ES\_GS}$  はそれぞれ CB から ES, ES から GS への緩和の時定数である.  $\tau_{ES}$  と  $\tau_C$  はそれぞれ ES と CB での再結合寿命である.  $\tau_r$  は GS での再結合寿命で, ここにキャリア分離の効果を反映させた. これは第 4 章で, ES ミニバンド内に光励起によって生成したキャリアの電界による分離効果が, GS における輻射再結合寿命への影響として現れていたためである. ES ミニバンド内の移動や GS への緩和は, GS の再結合よりも比較的短時間で完了し, 分離・緩和後のキャリアが GS で再結合するまでの時間が伸びていると考えた.  $\tau_{esc}$  は熱や電界による脱出の時定数である.  $\tau_{out}$  は QDSL から GaAs へ電子が抜け出るまでの時定数である. ここで, 式(5.2)および(5.3)の右辺第二項は ES から GS への緩和を表しており, GS についてはパウリブロッキングを考慮している. 一方, ES については算出された電子密度が状態密度よりも極めて小さかったため考慮しなかった.  $G_{ES}$  と  $G_{GS}$  はそれぞれバンド間励起, サブバンド間励起による生成キャリア数で, 以下の式のとおりである.

$$G_{ES} = P_{ES} \left\{ 1 - \exp(-\alpha_{ES} t_{QDSL}) \right\} \quad (5.4)$$

$$G_{GS} = P_{GS} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{n_{GS}}{DOS_{GS}} \alpha_{GS} t_{QDSL}\right) \right\} \quad (5.5)$$

$P_{ES}$  と  $P_{GS}$  はそれぞれバンド間励起とサブバンド間励起の入射光子密度である. これらは QDSL 試料表面での反射率を考慮して, 励起密度から算出した. 反射率は波長によって異なるが, バンド間励起は 31%, サブバンド間励起は 29%として計算した[63]. バンド間励起の励起密度は  $153\text{-}175\mu\text{W}/\text{cm}^2$  であった. サブバンド間励起の密度は  $520\text{ mW}/\text{cm}^2$  であった.  $\alpha_{ES}$  と  $\alpha_{GS}$  はそれぞれ ES と GS の吸収係数である.  $t_{QDSL}$  は QDSL 全体の厚さで  $38\text{ nm}$  とした.

式(5.1),(5.2)および(5.3)は定常状態で 0 になる. 式(5.4), (5.5)を式(5.1)-(5.3)に代入し, 各準位におけるキャリア密度をもとめた. 最後に, 外部に取り出される電子数を以下の式で算出し, これをバンド間励起の入射光子密度  $P_{ES}$  で除算することで EQE をもとめた.  $\Delta EQE$  についてはサブバンド間励起を考慮するときとしないときの EQE の差として計算した.

$$n_{\text{out}} = \frac{n_C}{\tau_{\text{out}}} + \frac{n_{\text{ES}}}{\tau_{\text{esc}}} + \frac{n_{\text{GS}}}{\tau_{\text{esc}}} \quad (5.6)$$

計算では、 $\tau_{C\_ES}$ 、 $\tau_{ES\_GS}$ 、 $\tau_C$ 、 $\tau_{ES}$ 、および  $\alpha_{GS}$  を定数とした。 $\tau_{C\_ES}$ 、 $\tau_C$  および  $\tau_{ES}$  は 0.1  $\mu\text{s}$ 、 $\tau_{ES\_GS}$  は 0.1 ns、 $\alpha_{GS}$  は文献値を参考に 650 /cm とした[22]。計算は  $\tau_r$ 、 $\tau_{\text{esc}}$ 、および  $\alpha_{ES}$  を変化させておこなった。 $\alpha_{ES}$  は表 5.1 のとおり、バンド間励起の波長ごとに変化させた。 $\tau_r$  と  $\tau_{\text{esc}}$ 、 $\tau_{\text{out}}$  は電界  $F$  によって変化させた。 $\tau_r$  は第 4 章の実験でフィッティングに用いた関係式  $\tau_r = \tau_0(1 + C_r \times F)$  に従うとした。 $\tau_0$  は電界を考慮しない場合の QD における再結合寿命に相当し、第 4 章で述べたように 1.32 ns とした[64]。 $C_r$  はバンド間励起の波長に依存する定数である。バンド間励起でどのエネルギーにキャリアを生成するかによって、キャリア分離の効果が変化すると予測したため、その影響を  $C_r$  によって表すことを試みた。 $C_r$  は、実験結果と計算結果がよく一致するように選んだ結果、表 5.1 の値となった。ミニバンド形成を確認した高次の励起準位に相当する 950 nm で最大あり、キャリア分離の効果が顕著に現れた。ここで  $C_r$  の値は第 4 章での値と比較すると  $10^3$  倍程度大きく、キャリア分離の効果が比較的顕著であったことを示唆している。第 4 章の実験では最終的に輻射再結合するキャリアだけを観測しているのに対し、本章の計算では QDSL 全体のキャリアを考慮している点が異なっていること、および、第 4 章での実験における励起密度が本章の計算条件よりも  $10^3$  倍程度大きかったことが影響したためである。励起密度の減少は生成キャリア密度と再結合確率を減少させ、分離効果の増大と同じく再結合寿命を延ばすよう寄与し、 $C_r$  を大きくしたと考えられる[64]。また、 $\tau_{\text{esc}}$  と  $\tau_{\text{out}}$  は電界に反比例するとして計算した。電界  $F$  は 0-60 kV/cm の間で変化させ、その際の  $\tau_r$  と  $\tau_{\text{esc}}$  は図 5.4 のとおりであった。また、吸収係数  $\alpha_{ES}$  と  $\alpha_{GS}$  は表 5.1 のとおりとした。

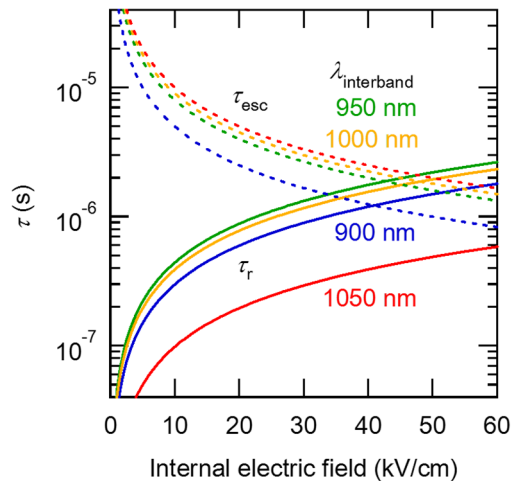


図 5.4 計算で用いた時定数。バンド間励起波長ごとに変化させた。

表 5.1 計算に用いたパラメータ。

バンド間励起波長 (nm)	900	950	1,000	1,050
$\alpha_{ES}$ (/cm)	8,000	3,300	1,150	670
$C_r$	23	34	30	7.5

## 6.2 再結合寿命と2段階光励起電流の計算結果

図 5.5 は実験で測定した EQE,  $\Delta$ EQE の値 (図 5.2 と同じもの) と計算値との比較である. 実線で示した計算結果は, 実験結果とよい一致を示している. この計算結果は, 表 5.1 の吸収係数と図 5.4 に示した  $\tau_r$  と  $\tau_{esc}$  の値を使って求めたものである. ここで  $\tau_r$  は  $\tau_r = \tau_0(1 + C_r \times F)$  の式によって決定した値である.  $\tau_r$  は電界の増大とともに, 1.32 ns から単調に増大し, マイクロ秒のオーダーに達している. これは ES ミニバンドでのキャリア分離効果によるもので, ES ミニバンドの励起波長に相当する 950 nm のバンド間励起において最大の値となった. 一方で, QDSL からの脱出の時定数である  $\tau_{esc}$  は, バンド間励起の波長を短くするとともに短くなった. 図 5.6 は 950 nm の ES 励起での EQE と  $\Delta$ EQE で, CEE についての詳細な計算結果を示している. ◆は実験で測定した電流密度を生成電子数で除算し, CEE に換算したものである. 図 5.6(a) は 950 nm のバンド間励起のみでの CEE の計算結果である. 赤色で示した部分は電界による QDSL からの脱出電流を表している.

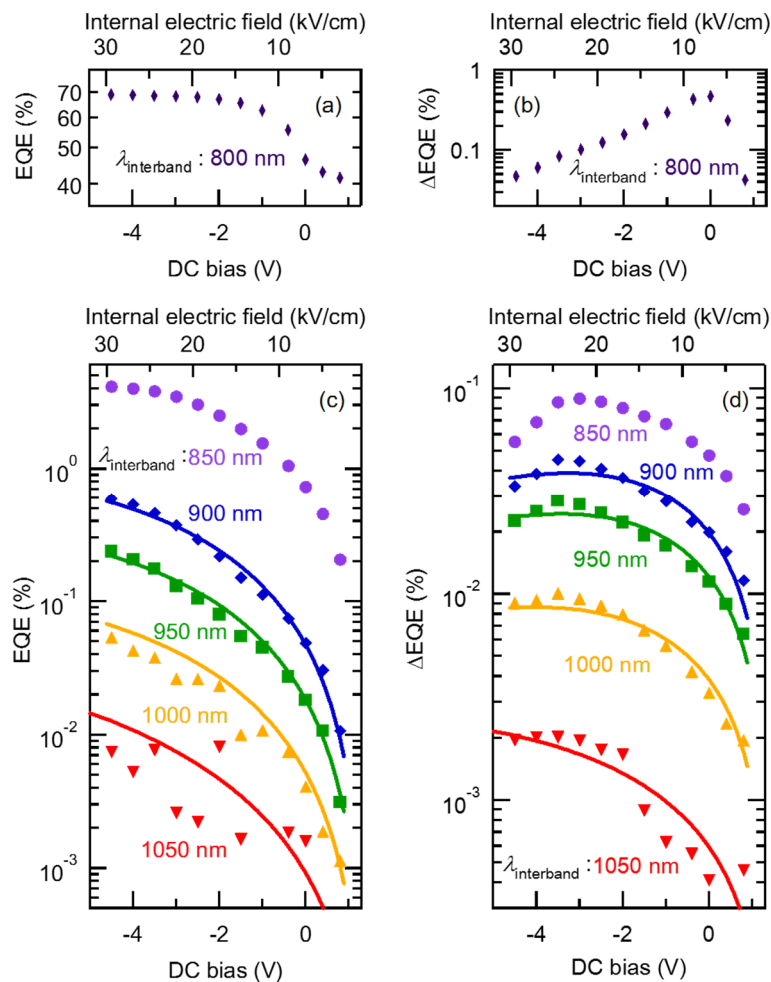


図 5.5 EQE,  $\Delta$ EQE の計算結果に図 5.2 の実験結果を重ねたプロット. (a)800 nm 励起の EQE, (b)800 nm 励起の  $\Delta$ EQE. (c)サブバンドギャップ励起の EQE. (d)サブバンドギャップ励起の  $\Delta$ EQE.

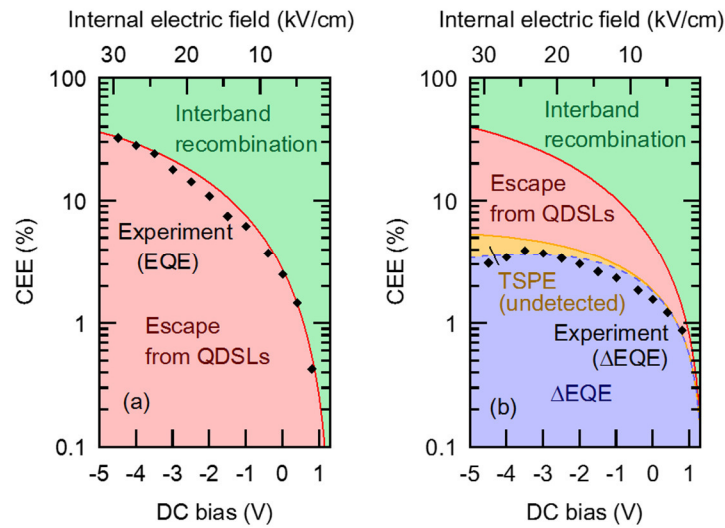


図 5.6 バンド間励起波長 950 nm の CEE 計算結果. (a)バンド間励起のみ. (b)サブバンド間励起追加.

キャリア脱出は電界の増大とともに単調に増大している。CEE のうち、緑色で示した残りの部分は QDSL 内での再結合による損失に相当する。強い内部電界はキャリア脱出を容易にし、再結合による損失を大幅に減少させている。実験結果は計算結果とよく一致している。ここにサブバンド間励起光を追加すると、サブバンド間励起が生じ、CEE は図 5.6(b)に示す 4 種類の寄与に分類されるようになる。青色と黄色で示した領域が、サブバンドギャップ励起の追加により発生する。青色の領域は実験でも観測している  $\Delta EQE$  である。再結合損失の減少とともに、 $\Delta EQE$  は増大している。一方で、黄色で示した領域は、もともとは電界によって QDSL から脱出していた電子による寄与である。この成分は、サブバンドギャップの励起光に同期した実験手法では、原理上観測することができない。そのため、実験値を示す◆は、実験で観測される  $\Delta EQE$  を意味する青色の領域を示す境界線によく一致している。 $\Delta EQE$  は電界の増大とともに増大している。これは、電界の増大によってキャリア分離効果が促進され、再結合寿命が長くなるためである。 $\Delta EQE$  は内部電界が 25 kV/cm 付近までは増大する。キャリア脱出がこれ以上顕著になると、サブバンド間励起は減少に転じてしまうことを示している。以上の結果は、電界による再結合寿命の増大とキャリア脱出の増大にはトレードオフの関係があることを示している。そのため、2 段階の光励起電流生成過程を最大化する最適な電界が存在すし、これは GS の電子密度に依存して決まることが示された。

図 5.7 は電界に依存する時定数  $\tau_r$ 、 $\tau_{esc}$  とそのトレードオフによって決まる、GS の占有率を示している。 $\Delta EQE$  が最大となった 25 kV/cm では、 $\tau_r$  はおよそ 1.1  $\mu s$  であった。電子の長い再結合寿命は、正孔との再結合を抑制することによって実現できる。一方で、QDSL からの脱出の時定数である  $\tau_{esc}$  は電界の増大とともに短くなった。GS の占有率と、2 段階

光励起による生成電流が最大となる 40 kV/cm 付近で、二つの時定数は等しくなっている。 $\Delta EQE$  の値は GS の占有率によって変化するものである。また、図 5.5 を見ると、最大の  $\Delta EQE$  をとる電界の値はバンド間励起波長の変化とともに徐々にシフトしていくことがわかる。図 5.7 の交点は励起波長によってシフトしていくことに対応しており、これは GS の占有率が変化していることを示す。

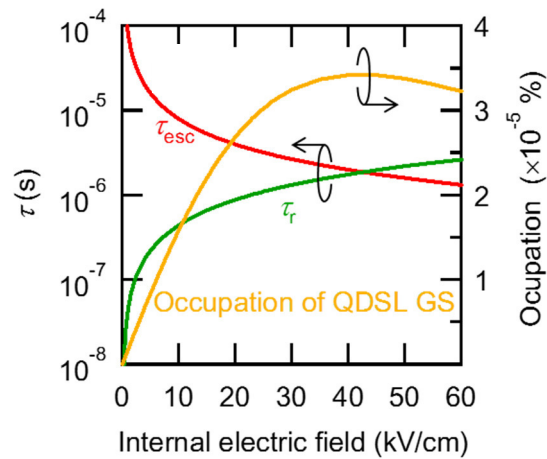


図 5.7 バンド間励起波長 950 nm での時定数と GS の占有率の計算値。

### 6.3 計算結果の考察と実用化に向けた検討

以上の結果から、電子の長い再結合寿命が、中間バンド内の電子密度増大により 2 段階の光励起過程に効果的であることが示された。ところで、中間バンドの占有率が最大になるのは、逆方向の電圧を印加して内部電界を大きくした場合であった。図 5.5 で述べたように、 $\Delta EQE$  が最大となる電界の大きさは励起波長によって異なっている。占有率が最大となるのは、キャリア分離と脱出とが釣り合う電界であり、このとき両者の時定数は等しくなっている。すなわち図中の交点に相当する。一方で、太陽電池は通常、順方向電圧がかかった状態で最大の出力を得るよう動作する。そのため、最適な  $\Delta EQE$  が得られる電界は順方向電圧がかかっている状態である必要がある。これは図 5.4 を見るとわかる通り、再結合の時定数をさらに長くしてやることで実現できる。本研究の QDSL-IBSC では ES ミニバンド内で電子と正孔が分離される。ただし、およそ 40 K までの低温領域では GS はミニバンドを形成していない[57]。例えば、もし GS があらかじめドーピングによって電子で満たされていれば、光励起によって生成した電子は GS に緩和することなく ES ミニバンド内をドリフトすることができる。また、GS がミニバンドを形成したなら、GS ミニバンドでも効率よいキャリア分離が生じると考えられる。これらの実現により、電子の再結合寿命を延ばして、 $\Delta EQE$  が最大となる最適な電界を動作点電圧に近づけられると考えられる。

また、今回観測した 2 段階光励起による電流生成は、中間バンドからのキャリアの熱脱出が抑制される低温条件下にもかかわらず、十分とはいえない程度であった。これは、VB-IB および IB-CB の吸収が小さすぎたためである。バンド間励起の強度は QD の密度に比例する。また、サブバンド間励起の強度は遷移の選択則に基づき、その遷移の始点となる準位における電子密度に律速される。サブバンド間励起の向上のために、「ラチェットバンド[35]」や「ヘテロ界面」を利用する IBSC [65]が提案され、実証されている。いずれも、バンド間励起の終点とサブバンド間励起の始点とが異なる準位であることが特徴である。ここで示した実験結果では、空間的な分離により、中間バンド内の電子と正孔の再結合を減らすことで、電子の再結合寿命が延ばされていた。そのため、中間バンド内の長い再結合寿命を持つ電子によって、サブバンド間遷移の強度が増大した。これは、ラチェットバンド IBSC と似通った動作であり、有効な手法であることが示された。一方で、室温では、QD からのキャリアの熱脱出が顕著になり、中間バンド内のキャリア密度を低下させ、2 段階の光励起過程は弱まってしまう。熱脱出は、AlGaAs のような高エネルギーの障壁を導入することで抑制できる[66]。これにより室温条件下でも 2 段階光励起による電流生成がはっきりと観測できている。これは、QD を量子井戸内に設けることにより、VB-IB 間のバンド間遷移を大きくことができ、高エネルギー障壁によって電子の熱脱出を劇的に抑制することができた結果である。以上から、順方向電圧状態や室温条件下という通常使用の範囲でも十分な動作を期待するには、キャリアの空間分離と高エネルギー障壁の導入が必須であるといえる。



## 第7章 再結合寿命増大による変換効率への影響試算

前章では、QDSL での2段階光励起過程による電流生成を定量的に解析し、中間バンドの電子密度と2段階光励起電流の生成量の関係を明らかにした。本章では、2段階光励起による電圧上昇を考慮に加えて算出した、QDSL-IBSCにおけるエネルギー変換効率について述べる。

### 7.1 中間バンド型太陽電池の出力電圧[4]

単接合型太陽電池から取り出せる電圧は、「伝導バンドの電子のフェルミエネルギー」と「価電子バンドの正孔のフェルミエネルギー」の差で決まるといえる[4]。中間バンド型太陽電池の場合、2段階光励起により伝導バンド、価電子バンドにそれぞれ電子、正孔が追加で生成される。このため、2段階光励起による光励起キャリアの生成数、すなわち電流の生成量に応じた電圧の上昇が生じると考えることができる。このような2段階光励起による電圧の発生は実験でも観測されており、太陽電池の詳細平衡理論の式によって説明することができる[65]。

詳細平衡理論では、単接合型太陽電池の開放電圧  $V_{op}$  は以下のように定義される。

$$V_{op} = \frac{k_b T}{e} \ln \left( \frac{F_s}{F_{c0}} + 1 \right) \quad (7.1)$$

ここで  $k_b$  はボルツマン定数、 $T$  は太陽電池の温度、 $e$  は電気素量、 $F_s$  は光励起による電子-正孔対の生成数、 $F_{c0}$  は太陽電池自体の輻射による電子-正孔対の生成数である。ここに、2段階光励起による生成電子数と電圧をそれぞれ  $\Delta F_s$ 、 $\Delta V_{op}$  として考慮すると、式は以下のようになる。

$$V_{op} + \Delta V_{op} = \frac{k_b T}{e} \ln \left( \frac{F_s + \Delta F_s}{F_{c0}} + 1 \right) \quad (7.2)$$

$F_s$  と  $V_{op}$  はホスト結晶での光吸収による電流、電圧の生成成分であるが、ここでの計算では簡単のため、ホスト結晶のバンドギャップエネルギー未満の入射光を想定する場合には  $F_s = V_{op} = 0$  とすることで、 $\Delta V_{op}$  は以下の式で表すことができる。

$$\Delta V_{op} = \frac{k_b T}{e} \ln \left( \frac{\Delta F_s}{F_{c0}} + 1 \right) \quad (7.3)$$

以上の式より2段階光励起による発生電圧をもとめ、そこからエネルギー変換効率の増分を算出した。生成電子数の計算には、基本的には6章のモデルを用いたが、一部の条件を変更した。計算モデルと計算結果について、次節で詳細を述べる。

## 7.2 量子ドット超格子中間バンド型太陽電池のエネルギー変換効率

2段階光励起を考慮した、QDSL-IBSCのエネルギー変換効率の計算モデルと計算結果について述べる。2段階光励起による生成電子数の計算は6章で述べたモデルをベースとし、以下の条件を変更した。まず、太陽電池の実際の使用条件に合わせるため、太陽電池の温度は室温(300 K)とし、入射光は図7.1(a)に示すAM1.5G基準太陽光とした。入射光を各バンド間に振り分けて吸収するモデルとし、各バンド間のエネルギーは実験で用いたQDSL-IBSC試料における値とした(図7.1(b))。中間バンドについては一つのエネルギーを持つものとし、VBからの光励起による電子生成、CBへの光励起、電界による脱出、バンド間再結合、およびCBからの緩和過程を考慮した。VB-CB間については、ホスト結晶GaAs( $E_g = 1.42$  eV)の単接合型太陽電池での詳細平衡理論における最大出力時の電流と電圧をもとめた。以上からQDSL-IBSCのエネルギー変換効率を、中間バンドにおけるキャリア再結合寿命に対して計算した結果を示す。

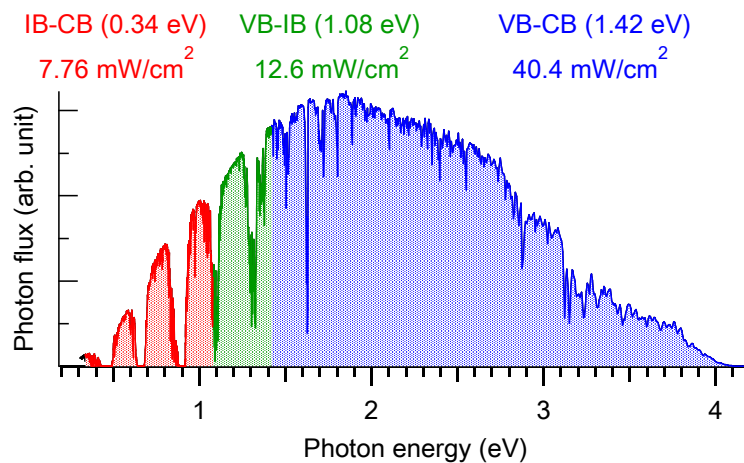


図 7.1(a) AM1.5G 基準太陽光スペクトルと、計算モデルの各バンド間の励起密度(非集光)。

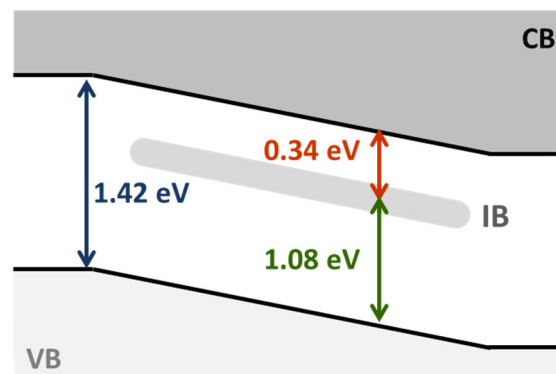


図 7.1(b) エネルギー変換効率の計算に用いた QDSL-IBSC のバンドギャップエネルギー。

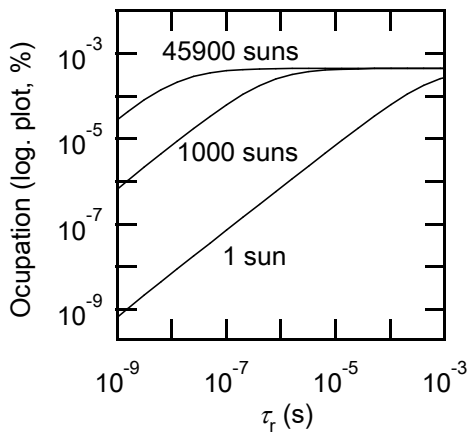


図 7.2(a) 中間バンドの占有率.

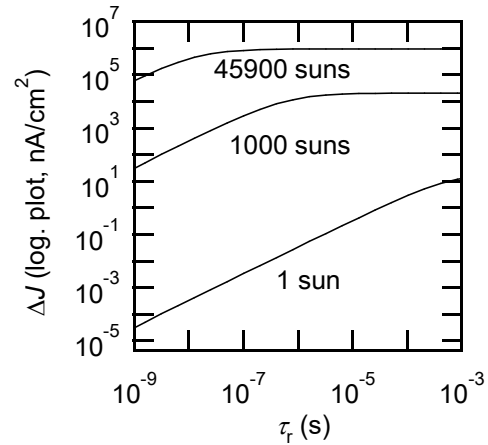


図 7.2(b) 電流の増加分.

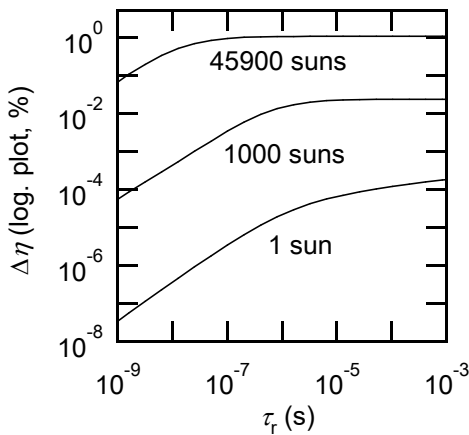


図 7.2(c) 変換効率の向上分.

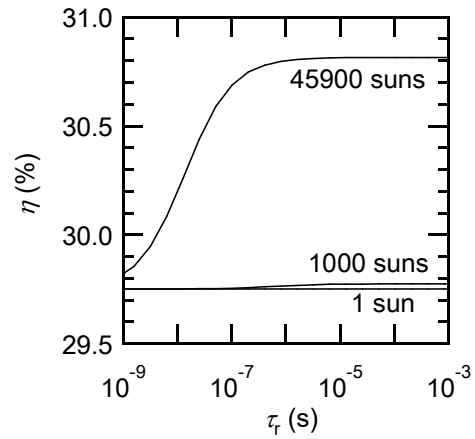


図 7.2(d) 変換効率.

図 7.2 中間バンド内の再結合寿命に対して計算した, QDSL-IBSC における 2 段階光励起の効果.

(集光条件下での励起密度は, AM1.5G の各エネルギーにおける光子密度の定数倍より計算.)

最大集光(45900 倍)の条件下では, 中間バンドにおける再結合寿命がマイクロ秒のオーダーで中間バンドの電子密度, すなわち(a)の占有率がほぼ飽和となり, 同時に(b)の電流密度が増大し, その結果(c)の変換効率は約 1%の向上が見込めることが分かった. また, 非集光の条件下では, 再結合寿命がミリ秒のオーダーとなっても, 変換効率の向上は  $10^{-4}\%$ ほどにとどまることが分かった. これは前章で示した, 実験結果から見積もった VB-IB と IB-CB の遷移の吸収係数( $\alpha_{\text{interband}}$  と  $\alpha_{\text{intersubband}}$ )が, それぞれ  $\alpha_{\text{interband}} = 1000 / \text{cm}$ ,  $\alpha_{\text{intersubband}} = 650 / \text{cm}$  と小さいためである. 実用的なレベルの変換効率を得るためには, 吸収係数の向上が不可欠である. 図 7.3 に, 吸収係数を変化させた場合の計算結果を示した. InAs/GaAs QDSL の場合, QD 層の成長条件にも依るが, VB-IB のバンド間遷移の吸収係数は  $3000 / \text{cm}$  程度な

ど  $10^3/\text{cm}$  のオーダーであると計算されている[20][42][67]. 簡単のため VB-IB と IB-CB の吸収係数をそろえ,  $\alpha_{\text{interband}} = \alpha_{\text{intersubband}} = 3000/\text{cm}$  とした場合, 中間バンドにおける再結合寿命がマイクロ秒からミリ秒のオーダーでも約 35%の変換効率にとどまることが分かった. さらに吸収係数を大きくすると,  $\alpha_{\text{interband}} = \alpha_{\text{intersubband}} = 10000/\text{cm}$  のとき変換効率は 45%を超え, 50%を超えるためには  $13000/\text{cm}$  以上が必要であることが, 計算結果から明らかとなった. 以上の計算は, 本研究で作製した InAs/GaAs QDSL-IBSC をベースとして考えたものである. 実際に吸収係数を増大させるためには, QDSL の積層数や各層における量子ドット密度を増加させることが必要であると考えられる[32][33]. また, 今回の計算モデルでは宿主結晶を GaAs としたが, IBSC における理論変換効率の計算結果では, よりワイドギャップ ( $\sim 2\text{ eV}$ ) の条件が望ましい[4]. そのため, Al や P などの添加により組成を最適化できれば, 理論効率に近づけることが可能であると考えられる. いずれにしても, 高効率を実現するためには中間バンド内のキャリア密度を高めることが必須であり, そのために, 内部電界の調整による電子-正孔の空間分離による再結合寿命の延長と, 高エネルギー障壁層導入などによるキャリア脱出の抑制が必要である.

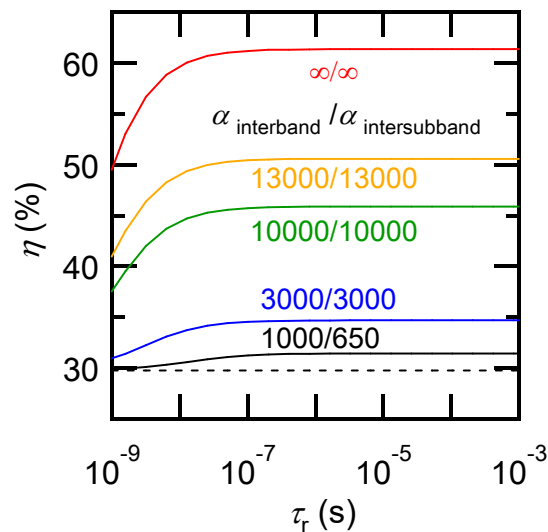


図 7.3 吸収係数を変化させた, 最大集光条件下でのエネルギー変換効率.

( $\alpha_{\text{interband}}$  (/cm): VB-IB 間の吸収係数,  $\alpha_{\text{intersubband}}$  (/cm): IB-CB 間の吸収係数.)

## 第 8 章 総括

量子ドット中間バンド型太陽電池 (QD-IBSC) は、太陽電池を構成する半導体宿主結晶のバンドギャップ中に、中間バンドとよばれる電子の許容帯を設けたものである。中間バンドを介して、1) 価電子バンドから中間バンド、2) 中間バンドから伝導バンド という二段階の光励起が新たに生じ、この二段階光励起により、従来の単接合型太陽電池では吸収できないサブバンドギャップ光を利用できるようになる。QD-IBSC の理論的なエネルギー変換効率は非集光下で 48%、最大集光下では 68% (AM1.5 照射下) となる。しかしながら現在のところ、単接合型太陽電池を上回るエネルギー変換効率は達成されていない。これは、QD-IBSC の動作の中心である二段階光励起が微弱なためである。その要因として中間バンド内における電子密度が不十分なことが挙げられる。中間バンド内の電子密度は、励起電子の再結合や脱出過程の多少に依存し、それらの増大は電子密度を低下させる。そのため、中間バンド内の電子の再結合寿命はできる限り長い方が好ましく、再結合寿命を延ばすための中間バンド構造がいくつか提案されている。本研究では、量子ドット超格子(QDSL)により中間バンドを形成する手法に着目した。太陽電池の内部電界を利用して、中間バンド内の電子を再結合相手である正孔と空間的に分離することで、再結合寿命を延ばして電子密度を高め、二段階光励起の増大により変換効率を向上させることを目的に研究をおこなった。

本研究では、III-V 族半導体 GaAs の p-i-n 構造を基本とする太陽電池構造を作製した。中心の i 層には、InAs/GaAs 量子ドット層を十分薄い GaAs 層を挟んで積層した超格子層を挿入し、中間バンドとして用いるための超格子ミニバンドを形成した。光学的特性、電気的特性を測定すると、量子準位による光吸収が生じており、QDSL 内に光励起キャリアが生成されていることが分かった。また、低温条件下では、QDSL 内に生成した光励起キャリアの大部分が、電流として脱出せずに量子準位内にとどまっていることが分かった。そこで、ここに中間バンドから伝導バンドまでの励起を生じさせるサブバンドギャップ光を追加で照射することにより、電流の増大を観測した。すなわち、量子ドット超格子中間バンド型太陽電池において、二段階光励起の観測に成功した。時間分解測定による中間バンド内キャリアダイナミクスの評価からは、内部電界による電子-正孔対の空間分離が生じていることが分かった。内部電界を変化させておこなった光電流測定結果を、計算モデルにより解析し、電界による再結合寿命の変化が 2 段階光励起過程に与える影響を定量化した。その結果、再結合寿命と中間バンドからの脱出速度が均衡する電界において、2 段階光励起が最大となることが分かった。これは、両者のトレードオフにより中間バンド内の電子密度が決まり、その結果が二段階光励起電流の生成量に影響することを実証するものである。以上から、中間バンド内における電子の脱出を抑制しつつ再結合寿命を延ばすことが、二段階光励起電流生成の増大に有効であることを実証した。また、2 段階光励起による電流と電圧の発生を考慮した変換効率を試算した結果、最大集光の条件下で 1ms の再結合寿命で、約 1%の変換効率向上が見込めるという結果となった。

以下に、各章の内容をまとめる。

第 1 章では研究背景について述べた。世界のエネルギー需要が増え続けるなか、化石燃料や原子力エネルギーに代わり再生可能エネルギーの利用が進んでいる。その一つである太陽光発電は多くの長所をもつ一方で、発電コストの高さが普及に際しての障害となっている。そのため、新たな太陽電池構造によるエネルギー変換効率の向上が必須であり、次世代太陽電池として複数の候補がある。候補の一つに、量子ドット中間バンド型太陽電池(QD-IBSC)がある。QD-IBSCでは、太陽電池を構成する半導体ホスト結晶のバンドギャップ中に、中間バンドとよばれる電子の許容帯を設ける。中間バンドを介して、1) 価電子バンドから中間バンド、2) 中間バンドから伝導バンド という二段階の光励起が新たに生じる。この二段階光励起により、従来の単接合型太陽電池では吸収できないサブバンドギャップ光を利用できるようになる。QD-IBSCの理論的なエネルギー変換効率は非集光下で48%、最大集光下では68%(AM1.5照射下)となる。しかしながら現在のところ、単接合型太陽電池を上回るエネルギー変換効率は達成されていない。これは、QD-IBSCの動作の中心である二段階光励起が微弱なためである。その要因として中間バンド内における電子密度が不十分なことが挙げられる。中間バンド内の電子密度は、励起電子の再結合や脱出過程の多少に依存し、それらの増大は電子密度を低下させる。そのため、中間バンド内の電子の再結合寿命はできる限り長い方が好ましく、再結合寿命を延ばすための中間バンド構造がいくつか提案されている。本研究では、量子ドット超格子(QDSL)により中間バンドを形成する手法に着目した。太陽電池の内部電界を利用して、中間バンド内の電子を再結合相手である正孔と空間的に分離することで、再結合寿命を延ばして電子密度を高め、二段階光励起の増大により変換効率を向上させることを目的として研究をおこなった。

第 2 章は、本研究で作製した太陽電池試料について記した。本研究では、III-V 族半導体 GaAs の p-i-n 構造を基本とする太陽電池構造を作製した。中心の i 層には、InAs/GaAs 量子ドット層を十分薄い GaAs 層を挟んで積層した超格子層を挿入し、中間バンドとして用いるための超格子ミニバンドを形成した。太陽電池の内部電界は、p および n 層の不純物濃度と i 層の厚さによって 7 kV/cm となるように調節した。この内部電界では、電子の脱出過程を抑制でき、かつ超格子ミニバンドが電子的結合を維持できることが過去の実験から分かっている。結晶成長後の試料表面には金属電極を蒸着し、電流-電圧特性を測定して、ダイオード構造の形成を確認した。

第 3 章では、作成した太陽電池試料の光学的、電気的特性について記した。まず、QDSL 内の準位による光学遷移への寄与を確かめるため、フォトルミネッセンス(PL)測定、PL 励起(PLE)測定、外部量子効率(EQE)測定をおこなった。PL 測定では、太陽電池試料にレーザー光源を照射して光励起キャリアを生成し、QDSL に流れ込んだ際に発光再結合する過程を観測した。これにより、QDSL の基底準位のエネルギーが 1.17 eV (~1060 nm, 9 K の低温条件下)であることを特定した。PLE 測定では、PL 測定で特定した基底準位の発光強度を、励起波長を変えて測定することにより、光吸収に寄与する量子準位を解析した。そ

の結果、基底準位の分布と重ならない高エネルギー側にも量子準位があり、そのうち高次の励起準位が 1.31 eV ( $\sim 950$  nm), InAs むれ層の準位が 1.40 eV ( $\sim 890$  nm) であり、光吸収に寄与することが分かった。また、EQE 測定では、光励起電流を励起波長ごとに分光測定することで、各励起波長における外部量子効率を測定した。これは、光吸収の効率と生成キャリアの取り出し効率の積に相当するものである。サブバンドギャップの波長で励起した際にも電流が観測されたことから、量子準位による光吸収が生じており、QDSL 内に光励起キャリアが生成されていることが分かった。また、低温条件下では、QDSL 内に生成した光励起キャリアの大部分が、電流として脱出せずに量子準位内にとどまっていることが分かった。そこで、ここに中間バンドから伝導バンドまでの励起を生じさせるサブバンドギャップ光を追加で照射することにより、電流の増大を観測した。すなわち、量子ドット超格子中間バンド型太陽電池において、二段階光励起の観測に成功した。

第 4 章では、QDSL 内のキャリアダイナミクスの評価について記した。QDSL 内に生成した光励起キャリアの挙動を明らかにするために、生成キャリア密度が比較的小さい条件下での PL 特性を観察することにより、生成した光励起キャリアの再結合過程を評価した。励起密度を変化させて PL 強度を測定した結果、超格子内に直接キャリアを励起した際の PL 強度は、励起密度の 1.37 乗に比例した。通常、PL 強度は光励起された電子-正孔対の密度に比例するため、励起密度の 1 乗に比例する。一方で、生成した電子と正孔が瞬時に分離される場合には、両方の密度に比例して発光再結合頻度が決まるため、PL 強度は励起密度の 2 乗に比例する。よって 1.37 乗という特性は、光励起された電子-正孔対の一部が分離していることを示している。これは、超格子ミニバンドを内部電界中に設けたことにより、電界によって電子と正孔が空間的に逆方向に分離されたためである。この挙動をより直接的に観測するために、時間分解 PL 測定により再結合寿命を評価した。超格子内に直接キャリアを生成した際の基底準位の PL について、その減衰過程を時間分解測定した。その際、外部から直流電圧を印加して、内部電界の大きさを調整して測定をおこなった。その結果、内部電界が大きくなるほど発光減衰時間は長くなった。すなわち、電界によるキャリアの空間分離が促進され、再結合寿命が延びることが分かった。

第 5 章では、キャリア分離による効果についての測定結果を記した。電界によるキャリア分離の促進が二段階光励起過程に与える影響を調べるため、内部電界を変化させて EQE を測定した。また、サブバンドギャップ励起光を追加で照射した際の EQE の増分( $\Delta$ EQE)も測定した。内部電界の変化にともない、EQE、 $\Delta$ EQE スペクトルの形状は変化した。これは超格子内部でのキャリアダイナミクスの変化を反映した結果である。また、励起波長ごとに内部電界に対する傾向を解析した。EQE はいずれの励起波長においても、内部電界とともに単調に増大する傾向を示した。これは、QDSL からのキャリア脱出過程の促進、およびキャリア収集効率の向上による結果である。すなわち、QDSL における捕獲、再結合過程が内部電界の増大とともに減少したことを示している。一方で  $\Delta$ EQE は、ある内部電界において最大となった。大きすぎる内部電界は、キャリアの脱出を促進することで中間バンド

内のキャリア密度を低下させ、二段階光励起電流を減少させたと推測される。以上のとおり、内部電界によるキャリア分離効果が、二段階光励起電流生成に影響することが実験的に明らかとなった。

第 6 章では、内部電界の変化が二段階光励起電流生成に与える影響を定量的に解析するため、QDSL 構造を模擬したシミュレーションをおこなった。実験に用いた試料と同じ QDSL 構造を想定し、内部電界を変化させた際の二段階光励起電流生成過程をシミュレーションした。モデルでは、QDSL の基底準位と励起準位、および伝導バンドの準位を想定し、励起準位へのバンド間励起による光励起キャリアの生成、基底準位に緩和した電子のサブバンドギャップ励起、超格子内での緩和過程、脱出過程、および再結合過程を考慮した。モデルの中で、キャリア分離の効果は再結合寿命の時定数として反映させ、フィッティングパラメータとして計算に用いた。また、脱出過程についても、電界によってその速度が変化するものとして計算に考慮した。シミュレーションの結果は実験の結果とよく一致した。実験結果と同様に、内部電界を変化させた際の  $\Delta EQE$  は、ある電界において最大値をとった。時定数の解析結果から、再結合寿命と脱出速度が均衡する電界において、 $\Delta EQE$  が最大となることが分かった。これは、両者のトレードオフにより中間バンド内の電子密度が決まり、その結果が二段階光励起電流の生成量に影響することを実証するものである。以上から、中間バンド内における電子の脱出を抑制しつつ再結合寿命を延ばすことが、二段階光励起電流生成の増大に有効であることを実証した。

第 7 章では、第 6 章での計算モデルにより、量子ドット超格子中間バンド型太陽電池における再結合寿命とエネルギー変換効率の関係を試算した。本研究で作製した InAs/GaAs QDSL-IBSC の場合、太陽光最大集光下、再結合寿命 1ms の条件下でのエネルギー変換効率の計算結果は 30.8% となった。また、光吸収係数を向上させた場合を仮定した計算結果では、バンド間遷移とサブバンド間遷移の吸収係数が 13000 /cm の場合に、変換効率 50.6% と目標とする 50% のエネルギー変換効率を超えられることが明らかとなった。このような高効率を実現するためには、量子ドット層の高密度化や多層積層化に加えて、高エネルギー障壁層の導入により電子の脱出を抑制しつつ、内部電界の調整により電子-正孔の空間分離を促進する必要がある。

以上のとおり、本研究から得られた知見は、今後の中間バンド型太陽電池のエネルギー変換効率向上につながり、超高効率太陽電池の実現に向けた重要な指針になると考えている。



## 参考文献

- [1] 資源エネルギー庁, 『平成 25 年度エネルギーに関する年次報告(エネルギー白書 2014)』, (2014) : [http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2014pdf/whitepaper2014pdf\\_2\\_2.pdf](http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2014pdf/whitepaper2014pdf_2_2.pdf)
- [2] International Energy Agency, 『World Energy Outlook 2014 - Executive Summary』, (2014) : <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WorldEnergyOutlook2014ExecutiveSummaryJapaneseversion.pdf>
- [3] 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), 『太陽光発電開発戦略(NEDO PV Challenges)』, (2014).
- [4] 喜多隆, 『太陽電池のエネルギー変換効率』, コロナ社, (2012).
- [5] 喜多隆, 原田幸弘, 応用物理 **83**, 348 (2014).
- [6] L. C. Hirst and N. J. Ekins-Daukes, Prog. Photovolt: Res. Appl. **19**, 286 (2011).
- [7] W. Shockley and H. J. Queisser, J. Appl. Phys. **32**, 510 (1961).
- [8] Panasonic Press Release, 10 April 2014. Panasonic HIT® Solar Cell Achieves World's Highest Energy Conversion Efficiency of 25.6% at Research Level, (<http://panasonic.co.jp/corp/news/official.data/data.dir/2014/04/en140410-4/en140410-4.html>; accessed 28 May 2017).
- [9] Best Research-Cell Efficiencies, The National Center for Photovoltaics (NCPV) at National Renewable Energy Laboratory (NREL) ([http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg); accessed 28 May 2017).
- [10] 濱川圭弘, 『太陽電池』, コロナ社, (2004).
- [11] B. M. Kayes, H. Nie, R. Twist, S. G. Spruytte, F. Reinhardt, I. C. Kizilyalli, and G. S. Hgashi, in 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2011).
- [12] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, Prog. Photovolt: Res. Appl. **22**, 701 (2014).
- [13] Sharp Press Release, 14 June 2013. Sharp Develops Concentrator Solar Cell with World's Highest Conversion Efficiency of 44.4%, (<http://sharp-world.com/corporate/news/130614.html>; accessed 28 May 2017).

- [14] T. Thomas, M. Führer, D. A. Alvarez, N. J. Ekins-Daukes, D. Lackner, P. Kailuweit, S. P. Philipps, A. W. Bett, M. Sugiyama, and Y. Okada, in WCPEC-6, Kyoto, Japan (2014).
- [15] N. Miyashita, N. Ahsan, M. M. Islam, and Y. Okada, *Phys. Status Solidi C* **10**, 1369 (2013).
- [16] H. Fujii, K. Toprasertpong, Y. Wang, K. Watanabe, M. Sugiyama, and Y. Nakano, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **22**, 784 (2013).
- [17] A. Luque and A. Martí, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 5014 (1997).
- [18] 岡田至崇, 八木修平, 大島隆治, *応用物理* **79**, 206 (2010).
- [19] 岡田至崇, 『量子ドット太陽電池』, 工業調査会, (2010).
- [20] T. Sogabe, Y. Shoji, M. Ohba, K. Yoshida, R. Tamaki, H.-F. Hong, C.-H. Wu, C.-T. Kuo, S. Tomić, and Y. Okada, *Sci. Rep.* **4**, 4792 (2014).
- [21] W. G. Hu, T. Inoue, O. Kojima, and T. Kita, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 193106 (2010).
- [22] Y. Harada, T. Maeda, and T. Kita, *J. Appl. Phys.* **113**, 223511 (2013).
- [23] P. G. Linares, A. Martí, E. Antolín, C. D. Farmer, Í. Ramiro, C. R. Stanley, and A. Luque, *Solar Energy Materials and Solar Cells.* **98**, 240 (2012).
- [24] A. Martí, E. Antolín, C. R. Stanley, C. D. Farmer, N. López, P. Díaz, E. Cánovas, P. G. Linares, and A. Luque, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 247701 (2006).
- [25] R. Oshima, A. Takata, and Y. Okada, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 083111 (2008).
- [26] S. M. Hubbard, C. D. Cress, C. G. Bailey, R. P. Raffaele, S. G. Bailey, and D. M. Wilt, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 123512 (2008).
- [27] Y. Okada, R. Oshima, and A. Takata, *J. Appl. Phys.* **106**, 024306 (2009).
- [28] N. López, L. A. Reichertz, K. M. Yu, K. Campman, and W. Walukiewicz, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 028701 (2011).
- [29] N. Ahsan, N. Miyashita, M. M. Islam, K. M. Yu, W. Walukiewicz, and Y. Okada, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 172111 (2012).
- [30] 上場弘, 『工学系のための量子力学 [第2版]』, 森北出版, (2005).
- [31] M. Fox, *Optical Properties of Solids [Second edition]*, Oxford University Press, (2010).
- [32] Y. Osaka, H. Tanabe, K. Yamada, and K. Yamaguchi, *J. Cryst. Growth* **378**, 422 (2013).

- [33] K. Akahane, N. Yamamoto, and T. Kawanishi, *Phys. Status Solidi A* **208**, 425 (2011).
- [34] Y. Okada, N. J. Ekins-Daukes, T. Kita, R. Tamaki, M. Yoshida, A. Pusch, O. Hess, C. C. Phillips, D. J. Farrell, K. Yoshida, N. Ahsan, Y. Shoji, T. Sogabe, and J.-F. Guillemoles, *Appl. Phys. Rev.* **2**, 021302 (2015).
- [35] M. Yoshida, N. J. Ekins-Daukes, D. J. Farrell, and C. C. Phillips, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 263902 (2012).
- [36] S. Asahi, H. Teranishi, N. Kasamatsu, T. Kada, T. Kaizu, and T. Kita, *J. Appl. Phys.* **116**, 063510 (2014).
- [37] Y. Okada, T. Morioka, K. Yoshida, R. Oshima, Y. Shoji, T. Inoue, and T. Kita, *J. Appl. Phys.* **109**, 024301 (2011).
- [38] S. Tomić, *Phys. Rev. B* **82**, 195321 (2010).
- [39] M. Sugawara, K. Mukai, Y. Nakata, H. Ishikawa, and A. Sakamoto, *Phys. Rev. B* **61**, 7595 (2000).
- [40] P. Borri, W. Langbein, S. Schneider, U. Woggon, R. L. Sellin, D. Ouyang, and D. Bimberg, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 157401 (2001).
- [41] S. Seidl, M. Kroner, C. Lux, A. W. Holleitner, K. Karrai, R. J. Warburton, A. Badolato, and P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 153103 (2008).
- [42] S. Tomić, T. Sogabe, and Y. Okada, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **23**, 546-558 (2014).
- [43] F. T. Vasko and A. V. Kuznetsov, *Electronic States and Optical Transitions in semiconductor Heterostructures*, Springer-Verlag, (1999).
- [44] K. Nishikawa, Y. Takeda, T. Motohiro, D. Sato, J. Ota, N. Miyashita, and Y. Okada, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 113105 (2012).
- [45] D. R. -Guay, P. J. Poole, and S. Raymond, *Semicond. Sci. Technol.* **25**, 045001 (2010).
- [46] A. Takahashi, T. Ueda, Y. Bessho, Y. Harada, T. Kita, E. Taguchi, and H. Yasuda, *Phys. Rev. B* **87**, 235323 (2013).
- [47] T. Morioka, and Y. Okada, *Physica E* **44**, 390 (2011).
- [48] Y. Ikeuchi, T. Inoue, M. Asada, Y. Harada, T. Kita, E. Taguchi, and H. Yasuda, *Appl. Phys. Express* **4**, 062001 (2011).
- [49] N. Kasamatsu, T. Kada, A. Hasegawa, Y. Harada, and T. Kita, *J. Appl. Phys.* **115**, 083510 (2014).

- [50] R. Tamaki, Y. Shoji, Y. Okada, and K. Miyano, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 073118 (2014).
- [51] T. Sugaya, T. Amano, and K. Komori, *J. Appl. Phys.* **100**, 063107 (2006).
- [52] T. Sugaya, T. Amano, and K. Komori, *J. Appl. Phys.* **104**, 083106 (2008).
- [53] H. J. Gopen, and A. Y. C. Yu, *Solid-State Electronics* **14**, 515 (1971).
- [54] T. Kada, A. Hasegawa, and T. Kita, in 2013 JSAP-MRS Joint Symposia (Kyoto, Japan, 2013).
- [55] N. Yokoyama, S. Ohkawa, and H. Ishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **14**, 1071 (1975).
- [56] E. Antolín, A. Marti, C. D. Farmer, P. G. Linares, E. Hernández, A. M. Sánchez, T. Ben, S. I. Molina, C. R. Stanley, and A. Luque, *J. Appl. Phys.* **108**, 064513 (2010).
- [57] S. Watanabe, S. Asahi, T. Kada, T. Kaizu, Y. Harada, and T. Kita, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 193104 (2017).
- [58] E. C. Le Ru, J. Fack, and R. Murray, *Phys. Rev. B* **67**, 245318 (2003).
- [59] T. Kita, R. Hasagawa, and T. Inoue, *J. Appl. Phys.* **110**, 103511 (2011).
- [60] 浜松ホトニクス株式会社, 『ストリークカメラ ハンドブック』, (2008) :  
<http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/sys/streakh.pdf>
- [61] R. Chen, *J. Lumin.* **102-103**, 510-518 (2003).
- [62] T. Kita, T. Maeda, and Y. Harada, *Phys. Rev. B* **86**, 035301 (2012).
- [63] S. Asahi, H. Teranishi, N. Kasamatsu, T. Kada, T. Kaizu, and T. Kita, *IEEE J. Photovolt.* **6**, 465–472 (2016).
- [64] T. Kada, S. Asahi, T. Kaizu, Y. Harada, T. Kita, R. Tamaki, Y. Okada, and K. Miyano, *Phys. Rev. B* **91**, 201303 (2015).
- [65] S. Asahi, H. Teranishi, K. Kusaki, T. Kaizu, and T. Kita, *Nat. Commun.* **8**, 14962 (2017).
- [66] S. Asahi, H. Teranishi, N. Kasamatsu, T. Kada, T. Kaizu, and T. Kita, *J. Appl. Phys.* **116**, 063510 (2014).
- [67] A. Mehdipour, K. Sasaoka, M. Ogawa, and S. Souma, *IEICE Electron. Express* **11**, 20140548 (2014).

## 発表論文リスト

## 発表論文

- 1 N. Kasamatsu, T. Kada, A. Hasegawa, Y. Harada, and T. Kita  
“Effect of Internal Electric Field on InAs/GaAs Quantum Dot Solar Cells”  
Journal of Applied Physics Vol. **115**, No. 8, 083510-1~5 (2014).
- 2 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**, 063510-1~5 (2014).
- 3 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, 1518~1525 (2014).
- 4 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”  
Physical Review B Vol. **91**, 201303-1~6 (2015).
- 5 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**, 043901-1~5 (2015).
- 6 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>As 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 Vol. **64**, No. 9, 690~695 (2015).
- 7 K. Toprasertpong, T. Tanibuchi, H. Fuji, 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, 1613~1620 (2015).

- 8 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 Vol. **6**, No. 2, 465~472 (2016).
- 9 加田智之, 朝日重雄, 原田幸弘, 喜多隆  
“量子ドット超格子太陽電池における2段階光励起電流生成ダイナミクスの電界依存特性”  
材料 Vol. **65**, No. 9, 647~651 (2016).
- 10 T. Tanibuchi, T. Kada, S. Asahi, D. Watanabe, T. Kaizu, Y. Harada, and T. Kita  
“Photocarrier Transport Dynamics in InAs/GaAs Quantum Dot Superlattice Solar Cells Using Time-of-Flight Spectroscopy”  
Physical Review B Vol. **94**, 195313-1~9 (2016).
- 11 S. Watanabe, S. Asahi, T. Kada, T. Kaizu, Y. Harada, and T. Kita  
“Two-Step Photocurrent Generation Enhanced by Miniband Formation in InAs/GaAs Quantum Dot Superlattice Intermediate-Band Solar Cells”  
Applied Physics Letters Vol. **110**, 193104-1~5 (2017).
- 12 T. Kada, S. Asahi, T. Kaizu, Y. Harada, R. Tamaki, Y. Okada, and T. Kita  
“Efficient Two-Step Photocarrier Generation in Bias-Controlled InAs/GaAs Quantum Dot Superlattice Intermediate-Band Solar Cells”  
Scientific Reports (印刷中)

#### 国際学会発表

- 1 T. Kada, N. Kasamatsu, A. Hasegawa, and T. Kita  
“Effects of Built-in Electric Field on External Quantum Efficiency of InAs/GaAs Quantum Dot Intermediate Band Solar Cell”  
2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto, 17p-M2-7, September 16-20, 2013.
- 2 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 Quantum Structure Solar Cells”  
40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Denver, Colorado, June 8-13, 2014.

- 3 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"  
The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto, 1WeO. 2. 1,  
November 23-27, 2014.
- 4 T. Kada, S. Asahi, T. Kita, R. Tamaki, Y. Okada, and K. Miyano  
"Efficient Two-Step Photon Absorption in InAs/GaAs Quantum Dot Solar Cells"  
The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto, 1WePo. 1. 3,  
November 23-27, 2014.
- 5 D. Watanabe, N. Kasamatsu, T. Kada, S. Asahi, Y. Harada, and T. Kita  
"Hot Carrier Intermediate Band Solar Cell Using Low-Dimensioned Quantum Structures"  
The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto, 1WePo.1.7,  
November 23-27, 2014.
- 6 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, San Francisco, 9358-32, February 7-12, 2015.
- 7 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"  
42nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, 297, June 14-19, 2015.
- 8 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"  
42nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, 552, June 14-19, 2015.
- 9 T. Tanibuchi, T. Kada, N. Kasamatsu, T. Matsumura, S. Asahi, and T. Kita  
"Ultrafast Photocurrent Transport Dynamics in InAs/GaAs Quantum Dot Superlattice  
Solar Cell"  
42nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, 554, June 14-19, 2015.

- 10 T. Kada, T. Tanibuchi, S. Asahi, T. Kaizu, Y. Harada, T. Kita, R. Tamaki, Y. Okada, and K. Miyano  
 “Two-Step PhotocARRIER Generation in InAs/GaAs Quantum Dot Superlattice Intermediate Band Solar Cell”  
 42nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, 736, June 14-19, 2015.
- 11 S. Asahi, H. Teranishi, T. Kada, T. Kaizu, and T. Kita  
 “Extremely Long Carrier Lifetime Due to Electron-Hole Separation in Quantum-Dot Intermediate-Band Solar Cells”  
 17th International Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures, Nara, TuP29, March 28-31, 2016.
- 12 S. Asahi, H. Teranishi, S. Watanabe, T. Kada, T. Kaizu, and T. Kita  
 “Extended Electron Lifetime in Intermediate-Band Solar Cells Using Dot-in-Well Structure”  
 32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich, 1AO. 3. 2, June 20-24, 2016.
- 13 S. Watanabe, S. Asahi, T. Kada, T. Kaizu, Y. Harada, and T. Kita  
 “Enhancement of Two-Step Photon Absorption Due to Miniband Formation in InAs/GaAs Quantum Dot Superlattice Solar Cell”  
 32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich, 1BV.6.1, June 20-24, 2016.

#### 国内学会発表

- 1 T. Kada, A. Hasegawa, and T. Kita  
 “Effects of Built-in Electric Field on Carrier Escape from the Intermediate Band in InAs/GaAs Quantum Dot Solar Cell”  
 第 32 回電子材料シンポジウム, ラフォーレ琵琶湖, Th5-4, 2013. 7.10-12.
- 2 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>x</sub>Ga<sub>1-x</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, 17p-E11-6, 2014. 3. 17-20.
- 3 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, 19p-D7-11, 2014. 3. 17-20.



- 4 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, 19p-D7-14, 2014. 3.17-20.
- 5 T. Kada, S. Asahi, T. Kaizu, T. Kita, R. Tamaki, K. Miyano, and Y. Okada  
“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, We3-10, 2014. 7.9-11.
- 6 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, We3-13, 2014. 7. 9-11.
- 7 K. Toprasertpong, N. Kasamatsu, H. Fujii, T. Kada, S. Asahi, Y. Wang, K. Watanabe, M. Suiyama, T. Kita, and Y. Nakano  
“Carrier Time-of-Flight Measurement for Evaluating Carrier Collection in Quantum Well Solar Cells”  
第 33 回電子材料シンポジウム, ラフォーレ修善寺, Fr1-20, 2014. 7. 9-11.
- 8 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.
- 9 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  
“キャリア走行時間測定法による量子構造太陽電池内のダイナミクス直接観測”  
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 17p-A28-1, 2014. 9.17-20.
- 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 段階光吸収に与える影響”  
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 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.
- 13 笠松直史, 加田智之, 渡部大樹, 原田幸弘, 喜多隆  
“InAs/GaAs 量子ドット太陽電池におけるキャリア脱出の影響”  
第 25 回光物性研究会, 神戸大学, I B-39, 2014. 12. 12-13.
- 14 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.
- 15 谷淵泰三, 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.
- 16 谷淵泰三, 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, 13a-A26-3, 2015. 3. 11-14.
- 17 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.
- 18 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.
- 19 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>0.7</sub>Ga<sub>0.3</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.
- 20 谷淵泰三, 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.

- 21 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におけるキャリアの長寿命化と2段階光電流生成の増強”  
第26回光物性研究会, 神戸大学百年記念会館, III B-106, 2015. 12. 11-12.
- 22 渡辺翔, 朝日重雄, 加田智之, 海津利行, 原田幸弘, 喜多隆  
“InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池におけるミニバンド形成が2段階光吸収に与える影響”  
第63回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 20a-S011-2, 2016. 3. 19-22.
- 23 トーブラサートボンカシディット, 谷淵泰三, 加田智之, 朝日重雄, 渡辺健太郎, 杉山正和,  
喜多隆, 中野義昭  
“量子井戸太陽電池における電子と正孔の走行時間および実効移動度の評価”  
第63回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 20a-S011-6, 2016. 3. 19-22.

#### 著書

喜多隆 編著『太陽電池のエネルギー変換効率』コロナ社 東京, (2012年10月)  
pp.93-104「6.6 天候の影響」分担執筆.

#### 受賞歴

第25回光物性研究会奨励賞

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.

## 謝辞

本研究を行うにあたり、日頃より懇切丁寧なるご指導と適切な助言を賜り、研究生活全般において日頃よりたいへんお世話になりました、神戸大学大学院工学研究科教授、喜多隆先生に心より感謝致します。

本研究を行うにあたり、発表原稿や図面の作成方法など細かい部分まで懇切丁寧にご指導いただきました、神戸大学大学院工学研究科准教授、小島磨先生に心より感謝致します。

本研究を進めるにあたり、日頃より懇切丁寧なるご指導、ご鞭撻を賜り、研究環境の維持においても多大なるご尽力を賜りました、神戸大学大学院工学研究科助教、原田幸弘先生に心より感謝致します。

本研究を進めるにあたり、試料作製を中心に、現場での懇切丁寧なるご指導、ご鞭撻を賜りました、神戸大学大学院工学研究科助教、海津利行先生に心より感謝致します。

本研究を進めるにあたり、日頃よりたいへん有意義な議論、助言を賜り、いつでも気さくに接して、相談にも応じてくださったうえ、論文投稿など作業面でも多大なるお力添えを賜りました、神戸大学大学院工学研究科特任助教、朝日重雄先生に心より感謝致します。

本研究の主たる成果である二波長励起測定の間をご提供いただいたうえ、多くの励ましの言葉を賜りました、東京大学先端科学技術研究センター、岡田研究室教授、岡田至崇先生に心より感謝致します。

本研究の主たる成果である二波長励起測定にご尽力賜ったうえ、日頃より懇切丁寧なるご指導、ご鞭撻を賜り、論文の執筆や学会発表にあたっても多大なるお力添えを賜りました、東京大学先端科学技術研究センター、岡田研究室特任研究員、玉置亮先生に心より感謝致します。

太陽電池試料の作製にあたり、多大なるご尽力と数多くの知見を賜りました、東京大学先端科学技術研究センター、岡田研究室特任助教、宮下真也先生、特任研究員の庄司靖先生に心より感謝致します。

学会の場で数多くの有意義な議論、助言を賜りました、東京大学岡田研究室をはじめとする全国、世界各地の大学や研究機関における、太陽電池やその他に関わる研究者の皆様にも心より感謝致します。

多くの方々の支えにより成された自身の研究成果が、少しでも社会の役に立つことによって、より良い世の中となっていくことをお祈りいたします。

研究室に早期配属された当初より、研究に臨むにあたっての基本的な態度から、努力や世渡りの仕方までいつもやさしく手ほどきくださった、EP2 研究室卒業生の長谷川愛子先輩に心より感謝いたします。自身も仕事と学業の両立に日々勤しみながら、時に心の弱かった私をその小さな背中で引っ張ってくださる姿には、本当に何度も助けられました。これからの人生において必ず役に立つ、人として大切なことを学ぶ機会をたくさん与えてくださったことにたいへん感謝しています。今後は、士業・技術のスペシャリストとして活躍される姿に負けないように、固めてくださった基礎の上に努力を積み重ねて成長していきたいと思えます。

EP2 研究室卒業生の諏訪雅也先輩に心より感謝いたします。遠方に住まわれながら自身の仕事も忙しい中で、他人に対する気配りを忘れない本当に優しい先輩と、ともに働いて同じタイミングで学位をいただけることをたいへん誇りに思っています。研究室での献身的な態度や、仕事を細部まで丁寧に仕上げる姿勢など、先輩の示してくださった、社会人として、研究に携わるものとして大切な心得を今後も見習いながら、少しでも追いつけるように努力していきたいと思えます。

早期配属の時から共に研究に励み、楽しい時もつらい時も一緒にいて心の支えになってくれた、EP2 研究室卒業生の笠松直史氏に心より感謝いたします。一緒に参加した学会や懇親会の場では、元より人見知りである自分を勇気づけることで、たくさんの人との縁をつないでくれました。社会人になってからも顔を合わせては優しい笑顔で楽しいお話をしてくれて、元気づけてもらえたことにたいへん感謝しています。これからも、太陽電池の技術革新や普及のために、直接的とはいかないかもしれませんが、共に支え合いながら努力を続けていきたいと思えます。

仕事と学業の両立という社会人博士課程の困難な道のりに挑む自分を、職場から支えてくださった方々に心より感謝いたします。もっとできると期待しながらも辛抱強く温かく見守ってくださった上司、多くの勇気づけや励ましの言葉をかけてくださった先輩、いちばんつらい時期に話を聴いて気持ちを受け止めてもらい、やさしい言葉で元気づけてくれた同期の友人たちには本当に感謝しています。自分を支えてくださった方々のために少しでも力になって恩返しできるよう、今度は自分が頑張っていきたいと思えます。

最後に、社会人博士課程の多忙な生活を乗り切るにあたって不可欠だった丈夫な身体に産み育ててくださり、家事やその他の面で自分を支えてくださった両親と祖父母に心より感謝いたします。自立してなかなか会えなくなってからも、顔を合わせた際にはいつも気楽に話せて、雑談や相談に応じて心の支えとなってくれた兄弟に、心より感謝いたします。各々が多忙な生活を送る中で、黙々と努力して結果を出すという自分のスタイルに集中させてもらえたことが、最後までやり遂げられた要因のひとつであると思っています。家族をはじめ、自分が属している組織、社会、世界のために自分ができることは何かをこれからも真剣に考えながら、自分の果たすべき役割と誠実に向き合い、黙々と努力を続けていきたいと思えます。

神戸大学博士論文

「量子ドット超格子中間バンド型太陽電池のエネルギー変換特性」  
全64頁

提出日 2017年7月13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。

© 加田 智之

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。