



InAs / GaAs 量子ドット超格子光吸収層を用いたホットキャリア型太陽電池の提案と動作実証

渡部, 大樹

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2018-09-25

(Date of Publication)

2019-09-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第7302号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007302>

※ 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。



論文内容の要旨

氏 名 渡部 大樹専 攻 電気電子工学専攻

論文題目

InAs/GaAs 量子ドット超格子光吸収層を用いた
ホットキャリア型太陽電池の提案と動作実証

指導教員 喜多 隆

クリーンな発電方法として太陽光発電に注目が集まる中で、現在主流の単接合型太陽電池の理論限界効率を突破できるような、高効率太陽電池の研究が現在進められている。ホットキャリア型太陽電池(HCSC)も高効率太陽電池の一つとして挙げられる。HCSCは吸収層とエネルギー選択電極(ESC)の2つから構成される。吸収層ではバンドギャップエネルギーよりも高エネルギーな光を吸収し、電子と正孔が生成される。その時生成されたばかりのキャリアは一時的には格子温度よりも高い温度をもつ。このように生成された HC を熱緩和よりも早く、ESCを通して引き抜くことで、熱損失の抑制が期待できるのが HCSC の特徴である。HCSC の発展に向けて、HC の熱緩和時間を長くさせる吸収層の開発は重要であり、キャリア-フォノン相互作用を抑制できる低次元量子構造は吸収層の候補として注目を集めている。また太陽電池構造を複雑化させないような ESC の実現も HCSC の克服すべき重要な課題である。以上の本研究背景は第 1 章に記載されている。

本研究は量子ドット超格子(QDSL)内の HC 分布を利用する新しい HCSC の提案と HC 効果の実証を目的とした。新しい HCSC の概念は第 2 章に記載されている。高密度な電子が価電子バンドから QDSL へ光励起されたとき、QDSL 内に生成されたキャリア数の増加に伴って電子温度が上昇する。電子はフェルミ-ディラック分布関数に従って分布し、電子温度の上昇に伴って伝導バンド(CB)下端より高いエネルギーにまで分布する。本研究での HCSC は QDSL 内の HC のうち CB 以上のエネルギーにまであふれ出たものを電流として取り出すことができるモデルである。このときホスト結晶の CB 端がエネルギー選択バリア(ESB)の役割を果たすので、従来の HCSC の ESC が不必要となり太陽電池構造がシンプルとなるのが利点である。また光吸収層に量子構造を用いることで、フォノンボトルネックライクな効果に起因した長い熱緩和時間の実現を期待できる。本研究では量子構造の中でも、量子準位間でのキャリアの相互作用があり、かつ低次元な状態密度をもつ QDSL 構造を吸収層の候補として挙げる。

本研究の HCSC の理論変換効率を計算するために QDSL 内のキャリア温度をフォトルミネッセンス(PL)スペクトル形状から見積もった。試料には InAs/GaAs QD を 9 層近接積層させた QDSL を利用した。キャリア温度の見積もりの際はフォークト関数を用いたフィッティングを実施し、量子ドットの不均一性や、格子温度起因の均一広がりの影響を切り分けて、キャリア温度のみを評価できる手法をとった。PL 測定結果から励起エネルギー密度が 1 桁増加すると、キャリア温度は 1030 K 上昇するというキャリア温度上昇率が得られた。これは他研究で報告される量子井戸でのキャリア温度上昇率よりも高く、QDSL は HCSC の吸収層に適した構造であると明らかにした。次に時間分解 PL 測定から HC のクーリング過程を解析した。InAs/GaAs QDSL は低い状態密度に起因するキャリア-フォノン相互作用の抑制によって 1000 K 以上の電子温度を 1 ns 以上保つ吸収層となることが明らかとなった。以上の QDSL 内のホットキャリアダイナミクスに関する考察は第 3 章に記載される。

(氏名: 渡部 大樹 NO. 2)

本研究では PL 測定結果より見積もられたキャリア温度を用いて、InAs/GaAs QDSL を用いた HCSC の理論変換効率を計算した。AM1.5 を入射光のスペクトルとして、電圧電流の詳細平衡を考慮すると、最大集光下では 53.8% の変換効率が見積もられた。本研究の HCSC は高集光下で高効率な動作が期待できると明らかになった。以上の本研究で提案する InAs/GaAs QDSL を用いた HCSC の理論変換効率については第 4 章で計算されている。

5 章では QDSL を光吸収層として含む HCSC を作製し、基礎特性を評価した結果が記載されている。本研究で作製した HCSC では、QDSL 内で生成された HC が、太陽電池の内部電界によるトンネル脱出をしないよう、Field dumping layer を挿入することで内部電界を 1.3kV/cm と非常に小さく設計した。作製した太陽電池の PL 測定結果から、QD の積層方向に対する電子的結合を確認した。外部量子効率測定を通して極低温化では QDSL で生成されたキャリアの熱脱出および内部電界によるトンネル脱出の影響は非常に小さいことを確認した。また光照射無での電流電圧測定結果より、pn 整流性に問題なきことを確認した。

第 6 章では QDSL を光吸収層として含む HCSC を作製し、極低温かつ QDSL のみの光励起の条件下にて電流電圧測定を行い、HC 効果の実証を試みた内容を記載した。電流電圧特性の励起フォトン密度依存性を測定した結果、弱励起下では QDSL 内のキャリアの局在化が現れ、また励起強度増加に伴って局在化が緩和される様子が確認できた。また開放電圧は励起強度増加に伴って非連続に上昇率が低下する様子が確認できた。これらの結果から、励起強度増加に伴って QDSL 内に閉じ込められていたキャリアが HC 効果によって CB 以上のエネルギーに分布し、クーリングを伴って外部回路へと引き抜かれている様子が推測される。GaAs バンド端より高エネルギーまで分布したキャリアは、GaAs バンド端を ESB として利用し、外部回路へと取り出されるような HCSC の実証を示唆する結果となった。

氏名	渡部 大樹		
論文 題目	InAs/GaAs 量子ドット超格子光吸収層を用いたホットキャリア型太陽電池の提案と動作 実証		
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		
副査			印

要 旨

本論文は7章から構成され、各章の概要は以下に示す通りである

第1章では、研究背景を述べている。クリーンな発電方法として太陽光発電に注目が集まる中で、現在主流の単接合型太陽電池の理論限界効率を突破できるような、高効率太陽電池の研究が現在進められている。ホットキャリア型太陽電池(HCSC)も高効率太陽電池の一つとして挙げられる。HCSCは吸収層とエネルギー選択電極の2つから構成される。吸収層ではバンドギャップエネルギーよりも高エネルギーな光を吸収し、電子と正孔が生成される。その時生成されたばかりのキャリアは一時的には格子温度よりも高い温度をもつ。このように生成されたHCを熱緩和よりも早くエネルギー選択コンタクト(ESC)を通して引き抜くことで、熱損失の抑制が期待できるのがHCSCである。HCSCの発展に向けて、HCの熱緩和時間を長くさせる吸収層の開発は重要であり、キャリア-フォノン相互作用を抑制できる低次元量子構造は吸収層の候補として注目を集めている。また太陽電池構造を複雑化させないようなESCの実現もHCSCの克服すべき重要な課題である。

第2章では、われわれ独自の提案であるHCSCの概念を詳しく述べている。高密度な電子が価電子バンドからInAs/GaAs量子ドット超格子(QDSL)へ光励起されたとき、QDSL内に生成されたキャリア数の増加に伴って電子温度が上昇する。電子はフェルミ-ディラック分布関数に従って分布し、電子温度の上昇に伴って伝導バンド(CB)下端より高いエネルギーにまで分布する。HCSCではQDSL内のホットエレクトロンのうちCB以上のエネルギーにまで分布した成分を電流として取り出すことができる。このときホスト結晶のCB端がエネルギー選択バリアの役割を果たすので、従来のHCSCのESCが不必要となり太陽電池構造がシンプルとなるのが特徴である。また光吸収層に低次元の量子構造を用いることで、長いエネルギー緩和時間の実現を期待できる。本研究では量子構造の中でも、キャリアが分布できる連続準位を形成する最低次元をもつ量子ドット超格子構造(量子細線に相当する)を吸収層として利用することを提案した。

第3章では、本研究で用いるInAs/GaAs QDSLの作製方法と光学特性を詳細に評価し、ホットキャリア生成について詳細に明らかにしている。本研究のHCSCの理論変換効率を計算するためにQDSL内のキャリア温度をフォトルミネッセンス(PL)スペクトル形状から見積もった。試料にはInAs/GaAs QDを9層近接積層させたQDSLを利用した。キャリア温度の見積もりの際はフォークト関数を用いたフィッティングを実施し、量子ドットの不均一性や、格子温度起因の均一広がりの影響を切り分けて、キャリア温度のみを評価できる手法をとった。PL測定結果から励起エネルギー密度が1桁増加すると、キャリア温度は1030 K上昇するというキャリア温度上昇率が得られた。これは他研究で報告される量子井戸でのキャリア温度上昇率よりも高く、QDSLはHCSCの吸収層に適した構造であると明らかにした。次に時間分解PL測定からHCのクーリング過程を解析した。InAs/GaAs QDSLは低い状態密度に起因するキャリア-フォノン相互作用の抑制によって1000 K以上の電子温度を1 ns以上保つ吸収層となることが明らかとなった。

第4章では、新しく提案するHCSCの変換効率を理論的に予測した。PL測定結果より見積もられたキャリア温度を用いて、InAs/GaAs QDSLを用いたHCSCの理論変換効率を計算した。AMI.5を入射光のスペクトルとして、電圧電流の詳細平衡を考慮すると、最大集光下では53.8%の変換効率が見積もられた。本研究のHCSCは高集光下で高効率な動作が期待できると明らかになった。

第5章では、InAs/GaAs QDSLを用いたHCSCの作製について詳説し、発光特性、外部量子効率、電流電圧特性など、太陽電池基礎特性を明らかにした。本研究で作製したHCSCでは、QDSL内で生成されたホットキャリアが、太陽電池の内部電界によるトンネル脱出しを、Field dumping layerを挿入し、内部電界を1.3kV/cmと非常に小さく設計した。作製した太陽電池のPL測定結果から、量子ドットの積層方向に対する電子的結合を確認した。外部量子効率測定を通して極低温化では量子ドット超格子内で生成されたキャリアの熱脱出および内部電界によるトンネル脱出の影響は非常に小さいことを確認した。また照射無での電流電圧測定結果より、良好なpn整流性を確認した。

第6章では、HCSCの動作実証を実施し、ホットキャリア生成によって生じる新たな光電流と電圧の検出に世界で初めて成功した。極低温かつQDSLのみの光励起の条件下にて電流電圧測定を行い、HC効果の実証を試みた。低い励起フォトン密度のときの電流電圧特性形状はステップ構造を持つことが確認された。これはQDSL内で生成されたキャリアの内部電界によるトンネル脱出の抑制を意味し、過去にも量子井戸を含む太陽電池の電流電圧特性曲線でも同様な形状となることが報告されている。励起フォトン密度が増加すると電流電圧特性曲線はこのステップ構造が消失した。このことより、励起密度の増加に伴ってQDSL内で生成されたキャリアの閉じ込め効果が緩和され、強励起下では励起キャリアが非局在化していることが明らかになった。短絡電流密度(Jsc)の励起フォトン密度依存性を測定した結果、励起密度が大きな領域では、Jscはほとんど線形に増加した。QDSL内で生成されたキャリアはHC効果によってGaAsバンド端より高エネルギーまで分布していると推測された。開放電圧(Voc)の評価より、VocのJscに対する変化率が励起フォトン密度の増加に伴って段階的に低下していく様子が確認された。この傾きの変化からQDSL内のキャリアのふるまいを推測するために、キャリア温度の解析を行った。励起フォトン密度の小さな領域ではキャリア温度は最大でも2000 Kを超えると見積もられた。励起フォトン密度の大きな領域ではキャリア温度は最大でも200 Kに満たないと見積もられた。これはGaAsバンド端より高エネルギーまで分布したキャリアは、キャリア温度のクーリングを伴って、高エネルギーを維持しながら電流として取り出される様子が推測される。これはHC効果の実証を重要な結果である。

第7章は以上の成果について結論を述べている。

本研究では、InAs/GaAs量子ドット超格子を光吸収層に利用したホットキャリア型太陽電池を世界で初めて提案し、単接合太陽電池変換効率限界の30%を大きく上回る60%を実現する可能性を明らかにした。また、InAs/GaAs量子ドット超格子におけるホットキャリア生成とキャリア温度特性の重要な知見を明らかにするとともに、新型太陽電池構造の提案に基づいてホットキャリア型太陽電池を試作し、太陽電池特性におけるホットキャリア効果を明らかにした。本研究で提案し実証した量子ドット超格子を光吸収層に利用したホットキャリア型太陽電池は、これまでのホットキャリア型太陽電池における課題を克服する独自の新しいものであり、変換効率50%を超える次世代の超高効率太陽電池実現に向けた新しい学問分野を切り開き、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位論文基準を満たしており、学位申請者の渡部大樹は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。