

## 中間バンド型量子ドット太陽電池に向けた 多重積層半導体量子ドットの電子構造

[研究代表者] 五島敬史郎 (工学部電気学科)

[共同研究者] 津田紀生 (工学部電気学科)

[共同研究者] 菅谷武芳 (産総研)

### 研究成果の概要

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

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

今回我々は、中間層の薄い多重積層を実現する為に歪み補償を用いない方法で多重量子ドットを作成した。この多重積層ドットにおいて、中間層 (バリア層厚) と 2 波長励起によるフォトルミネッセンス方法より結合状態及び量子ドット内部の波動関数分布について調査した。

### 研究分野：半導体光物性

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

#### 1. 研究開始当初の背景

現在の日本のエネルギー・発電は、地球環境保護の観点から再生可能エネルギーの普及や研究が非常に重要になってきている。半導体太陽電池の観点からは、太陽電池の製造コスト低減や変換効率の向上などの課題が急務である。

変換効率とは太陽光エネルギーを電気エネルギーに変えることのできる割合であり、太陽電池の性能を示す指標の一つである。現在、太陽電池は Si が主流であり、最大

の理論変換効率は 26~28%)となっているが、太陽光エネルギーのおよそ7割が損失となっている。太陽電池に使用する半導体材料には固有のバンドギャップがあり、そのエネルギーを上回る太陽光エネルギーの光は電気に変換することができる(Fig.1)。しかし、バンドギャップを大幅に超える高いエネルギーは余剰エネルギー分だけ熱として損失してしまう熱損失、反対にバンドギャップより小さいエネルギーは吸収されず透過してしまう透過損失が生じ、これが変換効率の限界を決める主要因である。

Shockley-Queisser らにより、単接合太陽電池の理論変換効率は約 30%程(2)とされた。この変換効率の限界を超えるために、様々な構造の太陽電池が考案されている。主な例として、バンドギャップの異なる材料を組み合わせる吸収波長を増やす多接合タンデム型太陽電池や、バンドギャップ間に新たにバンドギャップを形成し、吸収波長を増やす中間バンド型)などが挙げられる。

中間バンド型について、簡潔に高効率化の仕組みを述べると、伝導帯と価電子帯の間に新たにエネルギーバンド(中間バンド)を形成するバンド構造で、単接合型では吸収できない小さいエネルギーの光を価電子帯から中間バンド、伝導帯へと2段階の励起によって吸収が可能になる。また中間バンドのキャリアを熱励起によるホットキャリアによっても2段階励起が生じる(Fig.1) この中間バンド型太陽電池の理論変換効率は集光時で 63.1%以上が期待

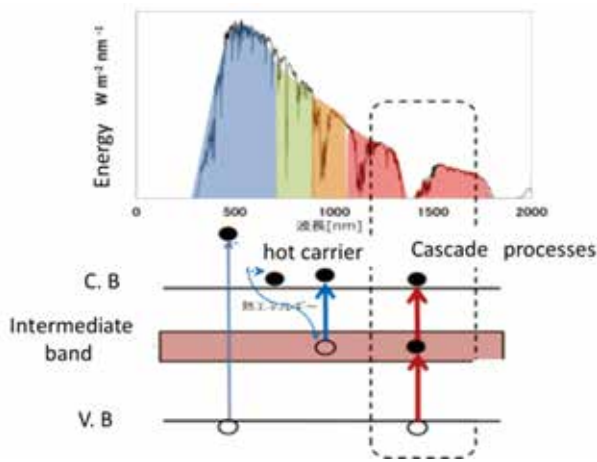


Fig.1 Schematic image of solar spectrum and band structure in intermediate solar cell

され、超高効率太陽電池としての実用化に期待が寄せられている。

2. 研究の目的

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

本研究の目的は、この原因を明らかにするため、歪み補償を用いない近接接合量子ドットの電子構造や中間バンド構造を詳しく調べることである。光物性の手法を用いて構造の異なる 3 試料の光学応答の比較から形成される

中間バンド構造やメカニズムについて詳細に評価した。

3. 研究の方法

(3.1) 評価試料

電子状態の異なる 3 試料を用意した。サンプル 1 は、ドット間距離が 15nm である。

Table1. QD shape structure

Barrier layer[nm]	20	10	7
Dot height[nm]	5	3	3.5
Dot base[nm]	20	20	20
Inter dot space(d)[nm]	15	7	3.5

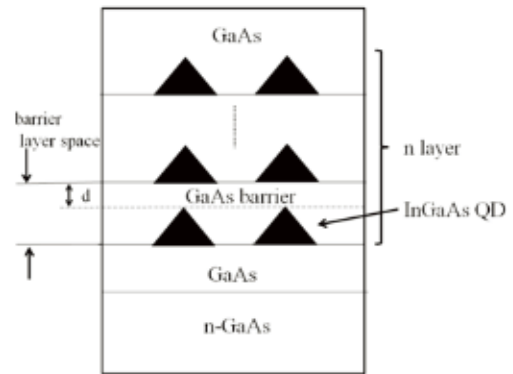


Fig.2. Schematic image of multi stacked QDs

電子・正孔とも中間バンドを形成しない(d=15 nm)。サンプル 2 は 電子のみバンド形成(d=7 nm)していると思われる。サンプル 3 は 電子・正孔ともにバンド形成(d=3.5 nm)されている、の 3 つの状態のドット試料を作製した。これは、光学応答での結合状態の変化の比較をするためである。Fig.3 は積層量子ドットの構造図,Table. 1 は各試料の構造である。積層ドットの間隔を d とする。

(3.2) 実験手法

ホトルミネッセンス(PhotoLuminescence, PL)測定を適用した。TCSPC(Time Correlated Single Photon Counting)法の測定の実験系を Fig.6 に示す。励起レーザー、光軸ミラー、ND フィルタ、ロングパスフィルタ、分光器、検出器、TCSPC ユニットで構成した。温度変化をクライオスタットで 10~200 K まで 10 K ごとに変化させた。TCSPC 法よりキャリア寿命の温度依存性を算出した。励起は 875 nm、パルス幅 100 ps、繰り返しレート 50 MHz のピコ秒パルスレーザーで、励起強度は 1[μW]以下の弱励起条件のもと、量子ドット基底準位での発光再結合の寿命を求めた。

昨年度の結果では、二段階励起が確認できなかったため、今年度では光軸を新たに設定し直し、量子ドットにレーザの出力光が正確に照射するように変更し実験を行った。

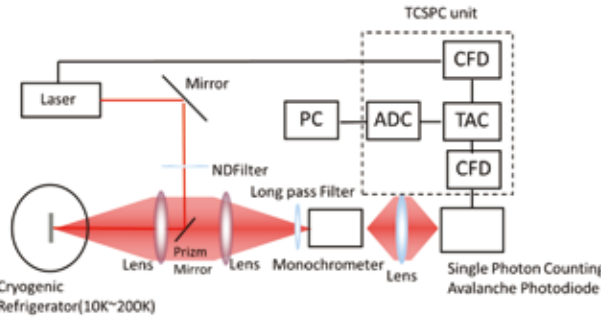


Fig.3 TCSPC experiment

(3-3) 2波長励起PLスペクトル測定

PL 測定の実験系を図 4 に示して説明する。試料の励起を行う励起レーザ、光軸ミラー, ND フィルタ, 分光器, 検出器, ロックインアンプ, PC で構成した。また, 試料は, 温度変化を行うためクライオスタット内にある。

この実験系では、2波長励起PLスペクトルの実験を行った。励起レーザはミラーを介してNDフィルタで強度を適切に調整、サンプルを励起し、再結合光を検出した任意の波長のみをフィルタと分光器で選択し、検出器で検出した信号をロックインアンプでノイズを取り除いた信号をPLで処理する。温度変化をクライオスタットで10 Kごとに変化させた。2波長励起PLスペクトル測定時には、中間バンド-GaAs伝導帯間を励起するための遠赤外線レーザを用いた。これを以後2Step Excitation Laser(2SEL)と呼ぶことにする。

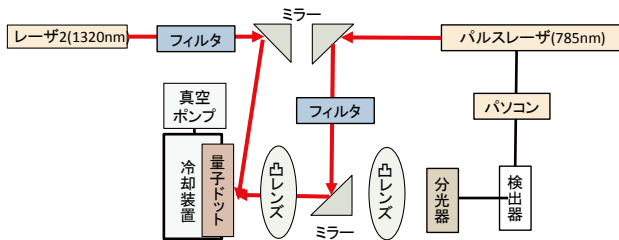


図 4 2波長励起PLスペクトル測定の実験系

表 3.1.1 使用機器

名称	品名	製造	仕様・備考
ピコ秒パルスレーザ	BHL-700	Becker&Hickl	波長:785nm 最大強度:10mW (励起用)
分光器	cm110	CVI	分解能:0.2nm 1200g/mm grating
検出器	InGaAs Photodiode	Edmund	
検出器	UV Silicon Photodiode	Edmund	
チョッパー	300CUD5	Scitec	
クライオスタット	UV102CL	ダイキン	
ダイオードレーザ	HRCL-075-1320	Crysta Laser	波長:1320nm. 最大強度:70mW(2段階励起用)

4. 研究成果

2 波長励起 PL スペクトルの考察

図 5 より, ドット間距離 15nm のとき, 連続レーザ強度を 0.1, 1, 8, 10, 20, 50, 70 [%] と変化させても PL 強度は変化しないことが確認できる。

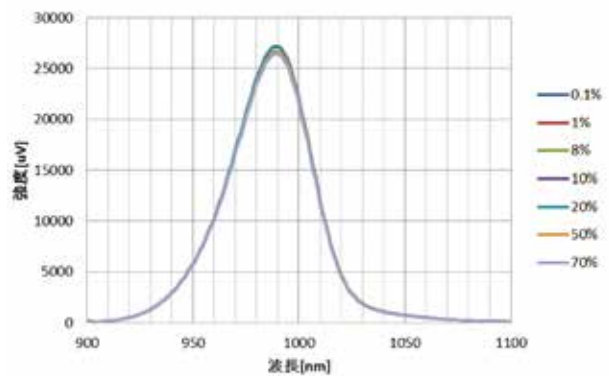


図 5 15nm サンプルの 2 波長励起 PL

図 6 より, ドット間距離 7nm では連続レーザ強度を変化させていくと, ピークが最大約 3 割低下しているのが確認できる。

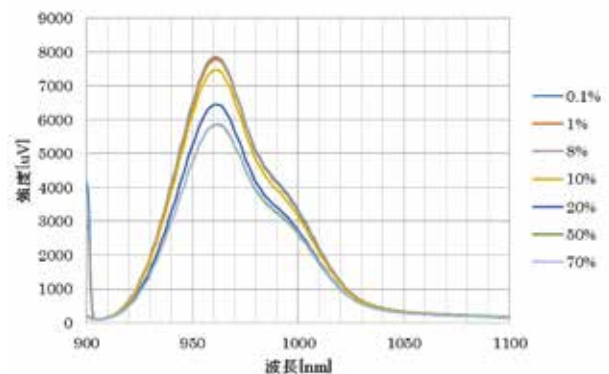


図 6 7nm サンプルの 2 波長励起 PL

図 7 より, ドット間距離 3.5nm では連続レーザ強度を変化させるとピークが低下しているのが確認できる。しかし, 50%以上では変化は見られない。

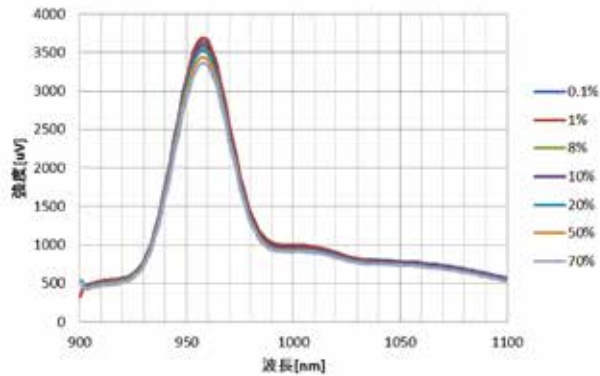


図7 3.5nm サンプルの2波長励起 PL

以上2波長によるPL測定では、ドット間距離15nmにおいてPL強度に変化が見られなかった。これはトンネル効果が起きないため、障壁層を電子が超えることができず中間バンドが形成されないためである。このことから、ドット間距離15nmでは2波長励起が起こらなかったと推測できる。ドット間距離7nmではPL強度に変化が大きく見られた。これは、ドット間距離が10nm以下では積層方向に波動関数の重なりが広がったことにより中間バンドが形成され、バンドギャップを超えることができなかつた波長の光も中間バンドを介して伝導帯に遷移した事により、InGaAsの発光が減少した事が原因だと考えられる。このことからドット間距離7nmでは2波長励起が起こった推測できる。ドット間距離3.5nmでは、PL強度に変化が見られた。しかし7nmと比べ変化量が少ないが2波長励起の確認が見られた。

また、ドット間距離15nmでは価電子帯伝導帯共に中間バンドは形成されていないためレーザー強度を変化させてもPL強度に変化は見られなかった。ドット間距離7nmでは伝導帯に中間バンドが形成されており、レーザー強度を上げるとPL強度に変化が見られた。また、レーザー強度0.1~8%までは強度を上げて大きな変化が見られなかった。これはドット間結合しているが中間バンドが大きく成長していないことが要因だと考えられる。レーザー強度を10~50%に上げると大きく変化がみられたのは中間バンドが十分に成長し、電子の存在確率が上がったことが要因だと考えられる。レーザー強度70%では50%と比べて変化がなく、中間バンドの成長はレーザー強度50%付近で限界を迎えると考えられる。ドット間距離3.5nmでは価電子帯伝導帯共に中間バンドが形成されてしまい、電子だけでなく正孔もバ

ンド間を移動できるためドット間距離7nmに比べ再結合確率が上がり、電子が中間バンドに存在する確率が減るため、2波長励起が起こりづらいつらと考えられる。このことからドット間距離3.5nmではレーザー強度を上げてPL強度に大きな変化が見られなかった。以上より中間バンドの状態はドット間距離に大きく依存し2波長励起のPLスペクトルにも大きく起因することが考えられる。

## 5. 本研究に関する発表

### 論文発表

水嶋大輔, 吉松剛, 山口剛, 五島敬史郎, 津田紀生, 山田諄  
半導体レーザーの自己結合効果を利用したレーザーマイクロホンの超音波帯域特性  
IEEJ Transactions on Electronics, Information and Systems (2017) 137(3), pp.489-494 査読有

杉下裕磨, 犬飼圭祐, 五島敬史郎  
「シリコン発光増強を目的としたデバイス構造の検討」電子情報通信学会 信学技報 (IEICE Technical Report) Vol.117 No.268, p p 17-23 (2017) 査読無

犬飼圭祐, 梅田大河, 佐藤渉, 津田紀生, 菅谷武芳, 五島敬史郎  
「歪補償を用いない InGaAs/GaAs 近接接合量子ドットの光学的手法を用いた中間バンド状態の解析」光物性研究会 研究報告 II B-84, p p .339-343 (2017) 査読無

杉下裕磨, 犬飼圭祐, 五島敬史郎  
「シリコン高効率発光に向けた構造条件の検討」IEEJ Transactions on Electronics, Information and Systems, Vol.138 No.4 pp.375-380 (2018) 査読有

Keishiro Goshima, Norio Tsuda, Keisuke Inukai, Takearu Amano and Takeyoshi Sugaya  
「Inter-dot spacing dependence of electronic structure and properties in multi-stacked InGaAs quantum dots fabricated without strain compensation techniques」. Japanese Journal of Applied Physics, accept 査読有 掲載決定

[学会発表] (計 10 件)

K.Goshima, N tsuda, K.inukai, and T.Sugaya  
"Coupling effect characteristic of InGaAs/GaAs multistacked quantum dots without strain balancing" internal microprocesses and nanotechnology, 9A-10-2 (2017)

W Niwa, R Kobayashi, Y Sugishita, and K. Goshima High Efficiency Light Emission using silicon P-I-N structure

with alkali meal doping Internal workshop on green energy system and devices,P-42 (2107)

K.Goshima, N Tsuda, K Komori and T Sugaya  
Band formation in multi stacked InGaAs quantum dots with various inter-dot spacing Internal workshop on green energy system and devices,P-43 (2107)

K.Goshima,N tsuda, K.inukai,and T.Sugaya  
Optical gain of multi stacked InGaAs quantum dots using VSL method Advanced lasers and photon sources (ALPS2018) p-35

国内学会は省略