

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13953

研究課題名(和文)ミニバンド制御した量子ドット超格子による中間バンド型太陽電池動作の顕在化

研究課題名(英文)Tangible operation of intermediate-band solar cells with quantum-dot superlattices controlling the minibands

研究代表者

喜多 隆(Kita, Takashi)

神戸大学・工学研究科・教授

研究者番号：10221186

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：InAs/GaAs量子ドット超格子中間バンド型太陽電池(QDSL-IBSC)における2段階光励起電流の電界依存性を詳しく調べた。2段階光励起電流は電界とともに大きくなった。太陽電池の内部電界によってミニバンドに励起された電子と正孔が超格子ミニバンド中を空間分離する。最適な条件では電子の寿命は1µs程度にまで伸びており、それによって2段階目のサブバンド励起効率が向上し、その結果、2段階光励起電流が増加することを突き止めた。以上のことより、中間バンドに励起された電子の寿命を長くすることが、QDSL-IBSCの2段階光励起電流生成向上のカギを握ることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We studied the effects of the internal electric field on two-step photocarrier generation in InAs/GaAs quantum dot superlattice (QDSL) intermediate-band solar cells (IBSCs). The extra photocurrent caused by the two-step photoexcitation was maximal for a reversely biased electric field, while the current generated by the interband photoexcitation increased monotonically with increasing electric field intensity. The internal electric field in solar cells separated photogenerated electrons and holes in the superlattice (SL) miniband that played the role of an intermediate band, and the electron lifetime was extended to the microsecond scale, which improved the intersubband transition strength, therefore increasing the two-step photocurrent. These results validate that long-lifetime electrons are key to maximising the two-step photocarrier generation in QDSL-IBSCs.

研究分野：半導体電子工学

キーワード：太陽電池 量子ドット 中間バンド型太陽電池

1. 研究開始当初の背景

半導体量子ドット(QD)は、量子サイズ効果による離散準位を介した光学遷移をもたらすことから、光デバイスへの利用が広くなされている。特に半導体単接合型太陽電池に導入した場合、バルク結晶である宿主材料のバンドギャップでは吸収できない低エネルギー光の吸収が可能となり、光電流生成量の増加が期待できる。単接合型太陽電池のエネルギー変換効率が理論限界値に近づきつつある中で、量子ドット太陽電池(QDSC)によるブレイクスルーは必須となっている。

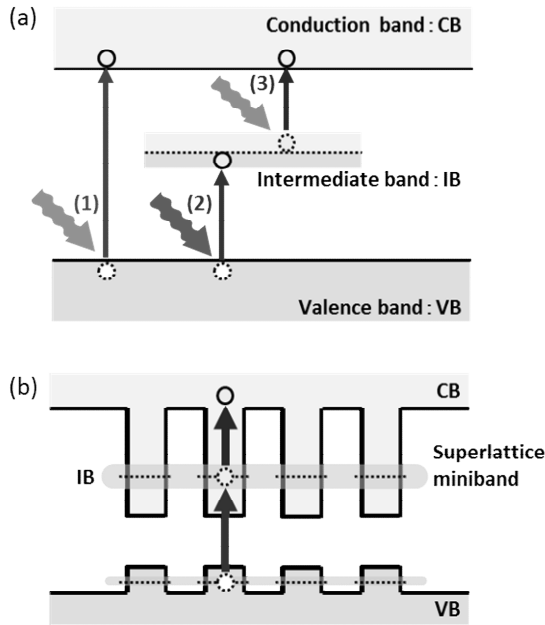


図1 中間バンド型太陽電池における2段階光励起プロセスと量子ドット超格子による中間バンド型太陽電池構造の実現。

QDSCのうち、宿主材料内にQDを高密度で近接に配置して超格子構造とし(QDSL), QD どちらの電子的結合によって形成するミニバンドを利用するものを量子ドット超格子型太陽電池(QDSLBC)とよぶ。IBSCとは Fig.1(a)のようなバンド構造をもつ太陽電池で、宿主材料の価電子バンド(VB) - 伝導バンド(CB)間に中間バンド(IB)とよばれる人工的なバンドを導入することで、(1)VB-CB間の遷移に加え、(2)VB-IBおよび(3)IB-CB間でのサブバンドギャップ光の吸収が可能である。新たに加わった(2),(3)の一連の光励起過程を2段階光励起とよび、これを効率よく生じさせることがIBSCの高効率化にむけた課題である。

QD-IBSCでは、Fig.1(b)に示すようなQDSLによるミニバンドをIBとして用いる。我々はこれまでにIBSCへの応用に向けて、結晶成長が比較的容易なInAs/GaAs系のQDSLについて研究を進め、ミニバンド形成やQDSL内の光励起キャリアダイナミクスについて詳細を明らかにしてきた。^{11)~13)} QDSLによるミニバンドをIBとして用いる場合、Fig.1(b)のように

IBのエネルギーは宿主材料のCB内に位置する。このとき、IB-CB間の光学遷移はサブバンド間遷移となり、遷移の吸収係数は遷移固有の吸収係数とIBのキャリア充填率との積によって決まる。すなわち、IBの状態密度に比例してサブバンド間遷移が増強する。^{9), 10)} そのためミニバンドのもつ高い状態密度によって、孤立したQD準位を中間準位として用いるよりも強い光吸収が期待できる。^{14)~16)} さらに、QDSLによるミニバンドを太陽電池の内部電界に沿った方向につくりつけることで、ミニバンド内では電子と正孔の空間的な分離が期待できる。³⁾ これはIB内に生成した光励起キャリアの再結合寿命を引き延ばし¹¹⁾、IB内のキャリア密度を高める効果がある。しかし、内部電界内のミニバンドにおけるキャリアダイナミクス、および内部電界が2段階光励起に与える影響については、まだ明らかにされていない事実は少ない。そこで、内部電界がミニバンドの特性に与える影響について調べ、2段階光励起過程に効果的な条件を明らかにすることが求められている。

2. 研究の目的

本研究では、InAs/GaAs量子ドット超格子構造のミニバンドを中間バンドとして利用する。特に、バンド幅の広い“励起準位”ミニバンドに生成されるキャリアを太陽電池の内部電界によって効果的に空間分離し、ミニバンド幅が小さくエネルギー分離した“基底準位”にエネルギー緩和させて電子の寿命を伸ばす。この光吸収と励起に関わる中間バンドを分離する独自のアイデアによって、単接合変換効率極限を凌駕する太陽電池を実現する。

3. 研究の方法

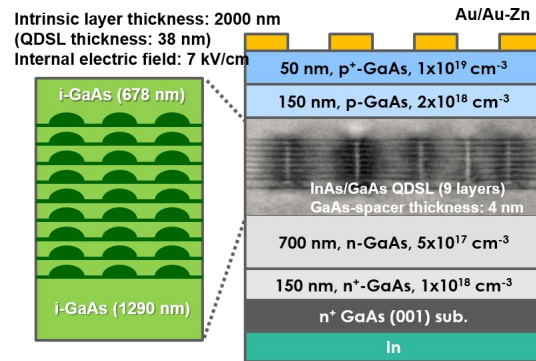


図2 研究で用いたQDSL-IBSCセル構造。

固体ソース分子線エピタキシー法によって、n型GaAs(001)基板上にSiドープn型バッファ層を成長し、その上に内部電界を調整するための無ドープGaAs層を成長した。次にInAsを2.0 ML供給してQDを自己形成させ、スペーサー層としてGaAsを14.4 ML成長した。さらにInAs、GaAsを交互に繰り返し成長し、計9層のQD超格子を形成した。その際、上層でのQD肥大化や転位の発生を

防ぐため、2層目以降のQD成長時のInAs供給量を、初層の時よりも少ない1.4 MLとした[3]。続いてBeドープGaAsのp層を、最後により高濃度ドープのコンタクト層を成長した。p層側はAu/Au-Zn、n層側はInを用いてGaAsとのオーミックコンタクトを形成した。無ドープGaAs層は、活性層の合計厚みが2 μm となるように成長し、活性層内における内部電界は7 kV/cmであった。この内部電界かつ低温条件下では、QDでの光吸収によって生成したキャリアの大部分が、熱励起や電界起因のトンネルで脱出することなく、QD内に留まっている[4]。また、QD基底準位からのPL発光強度の温度依存性より、QD基底準位からCB連続準位までの熱活性化エネルギーは0.26 eVであった。

2段階光励起による生成光電流を、2種類の励起光源を用いた手法で測定した。VBからキャリアを励起する第1の光源には、タングステンランプの白色連続光を分光して用いた。IBからキャリアを励起する第2の光源には波長可変パルス光を用い、光子エネルギーを変化させた。TSPA効率は第2の光源による光電流増分を ΔEQE とした。

4. 研究成果

室温300Kと20Kで測定したEQEスペクトルを図3に示す。低温では励起子によるシャープな吸収端が観測された。室温では吸収端はブロードになり、サブバンドギャップ波長域で信号が観測された。挿入図にサブバンドギャップ波長帯における信号を比較した。室温では、熱による量子準位からのキャリア脱出が顕著に起こっていることがわかる。言い換えると、低温ではキャリアの熱活性は抑制され、中間バンドとなる超格子ミニバンドに1段階目の励起でキャリアが蓄積され、2段階目の励起が顕著になると予想できる。本研究は、2段階光励起過程を明らかにするため、低温における理想的な環境で詳細な多段階励起過程を調べた。

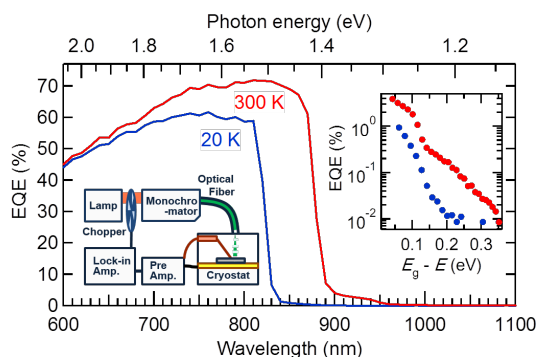


図3 EQE スペクトルの温度依存性。

図4に電子の閉じ込めエネルギーより大きな赤外光を照射したときの ΔEQE スペクトルを示す。

測定温度は9Kである。可視域に観測されたブロードな信号は、伝導体に励起された電子が中間バンド(量子ドット超格子ミニバンド)にエネルギー緩和して再び赤外光で励起脱出することによって生じている。これはIBSC動作においてはロスであり、解決しなければいけない課題の一つである。一方、GaAsサブバンドギャップ波長帯に現れている信号は挿入図のようなカスケードタイプの2段階光励起による信号であり、サブバンドギャップ光による電流増加を示している。

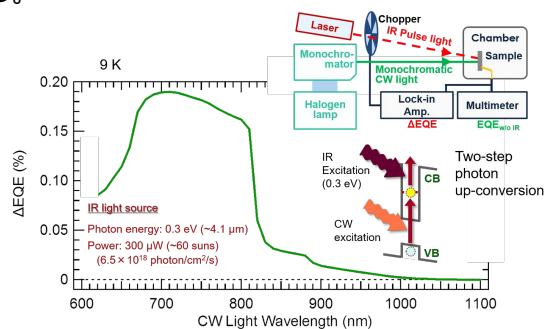


図4. 9Kで測定した ΔEQE スペクトル。

サブバンドギャップ波長帯における2段階光電流の増加 ΔEQE を吸収スペクトルと図5に詳しく比較した。吸収スペクトルはフォトルミネッセンススペクトルの励起特性を計測した。QDSLを内包する太陽電池は、超格子構造を形成していないQDの多層積層に比べて、サブバンドギャップ波長帯における ΔEQE の増加が顕著であり、超格子による特徴のある変化を顕在化させることに成功した。 ΔEQE が増加している波長域はちょうど量子ドットの励起準位と一致しており、1段階目で励起準位に励起したキャリアが高効率に2段階の光励起で取り出されることを示している。

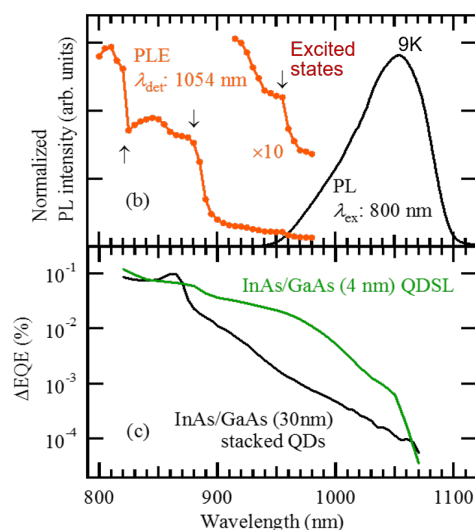


図5 ΔEQE スペクトルと吸収特性の比較。

励起準位は閉じ込めが弱く、電子状態の染み出しが顕著である。そのため、ミニバンド幅は大きく、励起されたキャリアは効率よくミニバンド中をキャリア分離されると予想される。このことを直接的に明らかにするために、太陽電池にバイアスを印加して、 Δ EQE を計測した。図 6 にその結果を示す。固定した波長に注目すると、逆バイアスをかけると Δ EQE は徐々に大きくなり、最大値を迎えて減少する。EQE は逆バイアスとともに電界によるキャリア引き出し効果が顕著になり、単調に増加した。つまり、逆バイアスを印加すると、超格子ミニバンド(中間バンド)中のキャリアは減少していることを示している。それにもかかわらず、 Δ EQE は増加した。このことは逆バイアス印加によるキャリア分離の促進し、電子寿命が長くなることによって 2 段階光励起効率が向上したことを示している。このプロセスを定量的に解析するために、量子ドット超格子におけるキャリア励起ダイナミクスを考慮したモデルを構築し、数値解析を実施し、実験結果と比較したものを図 7 に示す。縦軸はキャリア引き出し効率を示している。赤外光を入射していない EQE 特性は、逆バイアスとともに単調に増加しており、キャリア引き出しが電界とともに大きくなっていることを示しており、解析結果は実験結果とよく一致している。一方、赤外光を追加で照射すると、再結合成分が減少してその分が 2 段階光励起に寄与する。また、わずかではあるが、電界でキャリア引き出しされていた成分の一部も 2 段階光励起で取り出されるようになることがわかり、 Δ EQE の逆バイアス特性も解析結果と非常に良い一致を示しており、超格子ミニバンド中のキャリア分離による電子の長寿命化が赤外光による 2 段階目の光励起効率を向上させていることを明らかにすることができた。

以上の成果は当初の目標達成し、さらには最適な 2 段階光励起を実現するために低電界で効率の良いキャリア分離を実現する必要があることを明らかにした。

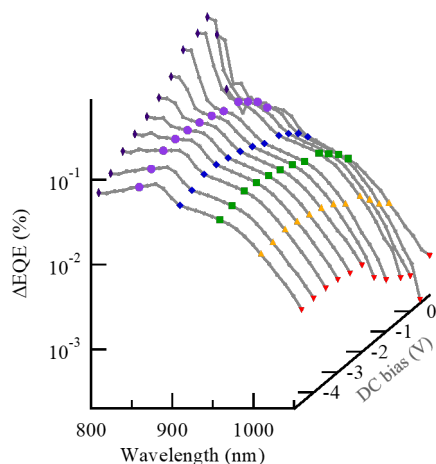


図 6 Δ EQE スペクトルのバイアス依存性。

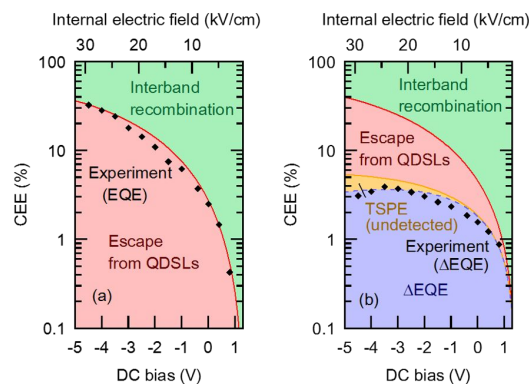


図 7 Δ EQE バイアス依存性の解析。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 14 件)

S. Watanabe, S. Asahi, T. Kada, K. Hirao, 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” (Appl. Phys. Lett. Vol. 110, 193104-1~5, 2017, 査読有) APL Editor's Picks
DOI: 10.1063/1.4983288

朝日重雄、喜多隆“半導体材料の変換効率・デバイスの最新の進展 3. 太陽電池限界を引き上げる半導体材料設計”(材料別冊 Vol. 66, No. 3, 244~249, 2017, 査読有)

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” (Phys. Rev. B 94, 195313 -1~9, 2016, 査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevB.94.195313

M. Suwa, T. Andachi, T. Kaizu, Y. Harada, and T. Kita “Polarization Characteristics of Electroluminescence and Net Modal Gain in Highly Stacked InAs/GaAs Quantum-Dot Laser Devices” (J. Appl. Phys. Vol. 120, 134313-1~6, 2016, 査読有)
DOI: 10.1063/1.4964446

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, 査読有)

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_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs Quantum Wells” (IEEE Journal of Photovoltaics Vol. 6, No. 2, 465~472, 2016, 査読有)
DOI: 10.1109/JPHOTOV.2015.2504796

K. Toprasertpong, T. Inoue, K. Watanabe, T. Kita, M. Sugiyama, and Y. Nakano “Effective Drift Mobility Approximation in Multiple Quantum-Well Solar Cell” (Proc. SPIE 9743, Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices V 974315, 2016, 査読有)
DOI: 10.1117/12.2209611

Y. Harada, N. Kasamatsu, D. Watanabe, and T. Kita “Nanosecond-Scale Hot-Carrier Cooling Dynamics in One-Dimensional Quantum Dot Superlattices” (Phys. Rev. B 93, 115303-1~5, 2016, 査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevB.93.115303

K. Toprasertpong, T. Tanibuchi, H. Fujii, T. Kada, S. Asahi, K. Watanabe, M. Sugiyama, T. Kita and Y. Nakano “Comparison of Electron and Hole Mobilities in Multiple-Quantum-Well Solar Cells Using a Time-of-Flight Technique” (IEEE Journal of Photovoltaics Vol. 5, No. 6, 1613~1620, 2015, 査読有)
DOI: 10.1109/JPHOTOV.2015.2470131

T. Kaizu, T. Matsumura, and T. Kita “Broadband Control of Emission Wavelength of InAs/GaAs Quantum Dots by GaAs Capping Temperature” (J. Appl. Phys. Vol. 118, 154301-1~6, 2015, 査読有)
DOI: 10.1063/1.4933182

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_{0.3}Ga_{0.7}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, 査読有)

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” (Appl. Phys. Lett. Vol. 107, 043901-1~5, 2015, 査読有)
DOI: 10.1063/1.4927612

T. Kada, S. Asahi, T. Kaizu, Y. Harada, T. Kita, R. Tamaki, Y. Okada, and K. Miyano “Two-Step Photon Absorption in InAs/GaAs Quantum-Dot Superlattice Solar Cells” (Phys. Rev. B 91, 201303-1~6, 2015, 査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevB.91.201303

Y. Okada, N. J. E-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, J. -F. Guillemoles “Intermediate Band Solar Cells: Recent Progress and Future Directions” (Appl. Phys. Rev. Vol. 2, 021302-1~48, 2015, 査読有)
DOI: 10.1063/1.4916561

[学会発表] (計 45 件)

平尾和輝, 朝日重雄, 海津利行, 喜多隆 “InAs/GaAs 量子ドット超格子中間バンド型太陽電池特性のミニバンド形成の効果” (第 63 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜 (神奈川県) 2017. 3. 14-17)

喜多隆 “量子ドット中間バンド型太陽電池のキャリアダイナミクス” (平成 28 年度太陽光発電プロジェクト講演会 ~ 量子ナノ半導体のエネルギー交換デバイスへの応用について ~、宮崎大学 (宮崎県) 2017. 3. 9) 招待講演

T. Kita “Carrier Dynamics in InAs Quantum Dot Solar Cell for Photon Ratchet” (HEMP 2016: Hot Electrons and Solar Energy, London (UK), September 15-16, 2016) 招待講演

K. Hirao, S. Asahi, S. Watanabe, T. Kaizu, Y. Harada, and T. Kita “Thermal Carrier-Escape Process from the Intermediate Band in InAs/GaAs Quantum Dot Solar Cells” (第 35 回電子材料シンポジウム (EMS35) ラフォーレ琵琶湖 (滋賀県) We2-8, 2016. 7. 6-8)

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 (Germany), 1BV.6.1, June 20-24, 2016)

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 (東京都) 20a-S011-2、2016. 3. 19-22)

A. Datas, A. B. Cristobal, G. Sala, I. Anton Hernandez, J. C. Minano, P. Benitez, A. Marti Vega, A. Luque, A. W. Bett, G. Siefer, N. J. Ekins-Daukes, F. Roca, C. Cancro, I. Luque-Heredia, W. Warmuth, M. Baudrit, Y. Okada, M. Sugiyama, Y. Hishikawa, T. Takamoto, K. Araki, A. Fukuyama, K. Nishioka, H. Suzuki, N. Kuze, Y. Moriyasu, T. Kita, A. Kotagiri, N. Kojima, and M. Yamaguchi “NGCPV: a New Generation of Concentrator Photovoltaic Cells, Modules and Systems” (EU PVSEC 2015, Hamburg (Germany) , 4CP. 2. 1, September 14-18, 2015)

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(愛知県) 14a-2M-6、
2015. 9. 13-16)

T. Kita“Carrier Dynamics in InAs/GaAs
Quantum Dot Superlattices for
Photovoltaics” (High-efficiency materials for
photovoltaics, London (UK) , September
10-11, 2015) 招待講演

T. Kita “Growth and Characterization of
InAs/GaAs Quantum Dot Superlattices for
Photovoltaics”(5th International Workshop
on Epitaxial Growth and Fundamental
Properties of Semiconductor Nanostructures,
新竹 (Taiwan) , September 6-11, 2015) 招
待講演

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.research.kobe-u.ac.jp/eng-photonics/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

喜多 隆 (KITA, Takashi)
神戸大学・工学研究科・教授
研究者番号 : 10221186

(2)研究分担者

原田 幸弘 (HARADA, Yukihiro)
神戸大学・工学研究科・助教
研究者番号 : 10554355