

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15183

研究課題名（和文）量子ドット太陽電池のキャリア収集効率改善に向けた3次元障壁層の開発

研究課題名（英文）Development of three-dimensional barrier layer for improving carrier collection efficiency in quantum dot solar cells

研究代表者

庄司 靖（Shoji, Yasushi）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：20827357

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では理論限界効率が60%以上に達する中間バンド型量子ドット太陽電池の実現に向けて、課題の一つとして挙げられている半導体量子ドットによる光生成キャリアの再捕獲を減少させる構造を検討した。格子歪みを利用して形成した半導体量子ドットの上に、3次元状にワイドギャップ障壁層を設けることで当該太陽電池のキャリア収集効率を改善させることに成功した。本成果は、中間バンド型量子ドット太陽電池の高効率化に向けた要素技術の一つを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能社会に向けて太陽光発電の導入量拡大が期待されている。高効率太陽電池は小面積でも大きな発電量が得られるため、その普及は用途の拡大に繋がり、これまでにない太陽電池の利用法を創出する。本研究は理論上において既存の太陽電池の発電効率を上回る高効率中間バンド型太陽電池の実現に向けた技術を示した。現状では、当該太陽電池の発電効率は低い値に留まっているが、本成果で得られたような要素技術を組み合わせることで高効率化が可能である。また、本成果は量子構造を用いる他の半導体デバイスの高性能化にも有効と考える。

研究成果の概要（英文）：We investigated structures that reduce the recapture of photogenerated carriers by semiconductor quantum dots, which is an issue, in realizing highly efficient intermediate-band quantum dot solar cells. As a result, we succeeded in improving the carrier collection efficiency of the quantum dot solar cells by providing three-dimensional wide-gap barrier layers on the semiconductor quantum dots formed using lattice strain. This achievement is considered to be one of the elemental technologies for improving the efficiency of intermediate-band quantum dot solar cells.

研究分野：半導体工学

キーワード：量子ドット 中間バンド型太陽電池 量子ナノ構造 結晶成長 分子線エピタキシー

1. 研究開始当初の背景

既存の単接合太陽電池では母材材料のバンドギャップよりもエネルギーの小さい光は吸収できずに透過損失となり、発電に利用することはできない。中間バンド型太陽電池では、この未利用光に対して、中間バンドを介した 2 段階の光吸収を行うことで透過損失を低減することが期待される。当該太陽電池は理論計算の側面から研究が行われ、既存の単接合太陽電池の理論限界効率を超えることから大きな注目を浴びた。中間バンドの形成には、量子ドットなどのナノ構造を周期的に配列することで形成されるミニバンドを利用する方法や、半導体の不純物準位を用いる方法、高不整合材料のバンド反交差作用を利用する方法などが提案されている。III-V 族化合物半導体を用いた量子ドット構造は結晶成長技術が広く浸透しており、国内外で量子ドットを用いた中間バンド型太陽電池の研究開発が盛んに行われてきた。ナノサイズの量子ドットを用いて十分な光吸収量を得るには高密度成長が必要であり、多重積層量子ドット構造の作製技術や 1 層あたりの面内密度を増加させる技術が確立されてきたが、いずれの構造を導入した太陽電池でも量子ドット非導入の太陽電池の理論限界効率を超えるには至っていない。要因は様々あるが、そのうちの一つは光励起されたキャリアがフォノンとの相互作用により量子ドット内に再捕獲される過程が存在するためである。当該過程は太陽電池の出力電流量を減少させるため、発電効率の低下を招くこととなる。上記の問題が発生する限り、中間バンド型量子ドット太陽電池の高効率化は難しく課題解決が望まれる。

2. 研究の目的

本研究では中間バンド型量子ドット太陽電池において問題となっている量子ドットによる光生成キャリアの再捕獲を抑制するための構造を検討した。具体的には量子ドットの周囲に局所的な障壁層を 3 次元状に形成することで、量子ドット内へのキャリア再捕獲を防ぐことを目的とした。実際に中間バンド型量子ドット太陽電池に当該構造を導入し、太陽電池特性の変化を評価することで、キャリア収集効率に対する効果を明らかにすることを目指した。この方法により、光生成キャリアの収集効率を改善させることができれば、太陽電池だけでなく、量子ドット構造を利用した受光素子の性能を向上させる技術となり得る。

3. 研究の方法

本研究では初期検討として、量子ナノ構造の形状および 2 次元状のワイドギャップ材料によって量子ドットを埋め込んだ場合の太陽電池動作について調査した。前述のとおり、中間バンド型量子ドット太陽電池では量子ドット内で生成されたキャリアが光励起によって取り出されることが重要であり、このとき熱励起や内蔵電界によって取り出される過程は極力少ないことが望まれる。そのため、光励起によって取り出させる成分の割合を評価することで、中間バンド型太陽電池への適正を調べた。また、当該実験によって得られた知見を活かし、3 次元障壁層の作製および中間バンド型太陽電池への導入を試みた。試料の作製は固体ソースの分子線エピタキシー法により行い、障壁層の形成は格子歪みを利用した結晶成長により行った。

4. 研究成果

(1) 量子ナノ構造の形状および埋め込み材料のバンドギャップエネルギー E_g の影響

2 次元ワイドギャップ材料によって量子ナノ構造を埋め込んだ際の太陽電池の振る舞いを評価した。また、合わせて量子ナノ構造の形状による効果(ドット形状とリング形状)を評価した。図 1(a)は評価に用いた太陽電池構造を示しており、i 層に 10 層の量子ナノ構造を導入した p-i-n 型の試料を作製した。図 1(b)は試料に導入した GaSb 量子ドットおよびリング構造を原子間力顕微鏡 (AFM) によって観察した結果である。GaSb 量子ドットは格子歪みを利用した Stranski-Krastanov (S-K) 成長モードによって形成した。量子リングは S-K 成長によって量子ドットを形成した後、As₄ 分子を供給することで Sb と As の交換相互作用を生じさせて作製した。量子ナノ構造の埋め込みには GaAs または Al_{0.2}Ga_{0.8}As を用いた。各試料における中間バンド型太陽電池の適正について独自の指標を用いて評価した。具体的には光照射によって量子ナノ構造に生成されたキャリアのうち、再び光学遷移を経て取り出され、電流に寄与する割合 (P_{OE}) を評価した。なお、 P_{OE} は以下のように算出した。

$$P_{OE} = J_{OE} / (J_{OE} + J_{TE} + J_{FA}),$$

ここで、 J_{OE} は量子ナノ構造内に光励起されたキャリアが、再び光励起によって量子ナノ構造から抽出され電流に寄与する量を示す。 J_{TE} および J_{FA} は熱励起および内蔵電界によって取り出されて電流に寄与する量を示している。上記のパラメータは 2 種の光源を用いた外部量子効率 (EQE) スペクトルの測定により得た (<https://doi.org/10.3390/nano11020344>)。 P_{OE} が高いほど 2 段階光吸収を利用する中間バンド型太陽電池の本来の動作理論に適合する。本研究では、 P_{OE} の温度特性を測定することで各種構造の適正を評価した。埋め込み材料の違いを比較すると、バンドギャップエネルギーの大きな Al_{0.2}Ga_{0.8}As (E_g : 1.67 eV) を用いることで、GaAs (E_g : 1.42 eV) 埋め込みの試料よりも P_{OE} の割合が増えており、より高い温度でも 2 段階光吸収が発現していることが

観測された。また、量子ナノ構造の形状の違いを比較すると、極低温域では量子リング構造の方がわずかに高い P_{OE} を示したが、量子ドット構造の方がより高い温度域まで高い P_{OE} を維持した。以上の結果から、量子ドットをワイドギャップ材料で埋め込む構造が中間バンド型太陽電池に対する適正が高いといえる。従って、量子ドットを3次元のワイドギャップ材料で埋め込むことでも同様の効果を得られることが期待される。

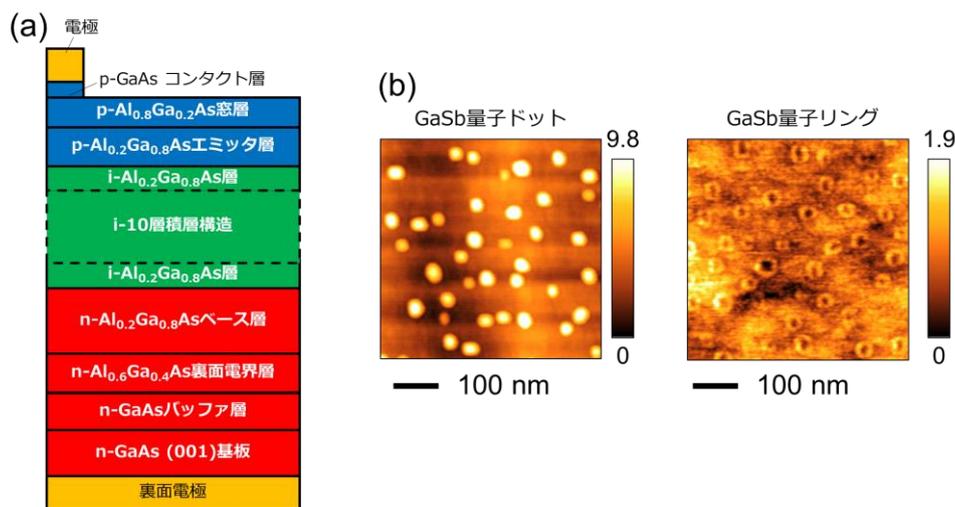


図1 (a)p-i-n型量子ナノ構造太陽電池の層構造、(b)太陽電池のi層内に導入したGaSb量子ドットおよび量子リング構造の原子間力顕微鏡像。

(2) 3次元障壁層の結晶成長および太陽電池への導入

図2(a)はGaSb量子ドットをS-K成長モードにより形成したのち、その上にバンドギャップエネルギーの大きいAlAsSbを成長することによるAFM像の変化を示している。このとき、3次元島状の構造が面内方向に対して約1.3倍、成長方向に対して約1.5倍サイズが増大した。図2(b)は同様の構造をGaAsで埋め込んだときの断面を透過電子顕微鏡(TEM)にて観測した結果であり、量子ドットの周囲に3次元状に別の層が成長している様子が確認された。このことから量子ドットを核としてAlAsSb層が周囲に成長していると考えられる。また、当該障壁層を量子ドット太陽電池に導入した際の構造が図3である。i層に10層の量子ドットを導入したn-i-p型の試料を作製した。量子ドットにはGaSbを用い、その上にAlAsSbを成長させている。図4は当該太陽電池のEQEについてバイアス電圧依存性を評価した結果である。同図では各波長の入射光子に対するEQEをプロットしている。3次元AlAsSb障壁層を導入したことでEQEの増大が観測された。同様に光照射時の電流電圧特性においても曲線因子の改善が見られており、以上のことから3次元障壁層によってキャリア収集効率を改善できていることが確認できた。課題はAlAsSbを利用することで系として残留歪みが大きくなる点である。GaSbの格子定数は約0.61 nmであり、GaAs基板とは格子定数差が約8%あるため、GaSbを堆積させると局所的に大きな圧縮歪みが生じる。そこにAlAsSbを成長させるとさらに圧縮歪みが強くなるため、多重積層を行うと残留歪みの影響に伴い転位が発生する。そのため、量子ドットにはGaAsとの格子定数差が小さいGaAsSbを用いることが優位と考えられる(<https://doi.org/10.1063/5.0105306>)。また、AlAsSb層の成長後にGaAsよりも格子定数の小さいGaAsPなどを中間層に用いることで引っ張り歪みを生じさせ、前述の圧縮歪みを相殺させる方法を取り入れることが積層成長には効果的と考えられる。

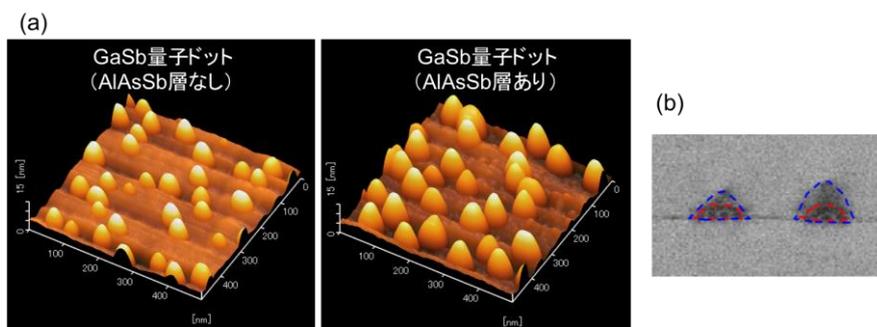


図2 (a)GaSb量子ドット上にAlAsSbを成長したときのAFM像の変化、(b)GaSb量子ドット上にAlAsSbを成長した試料の断面TEM像

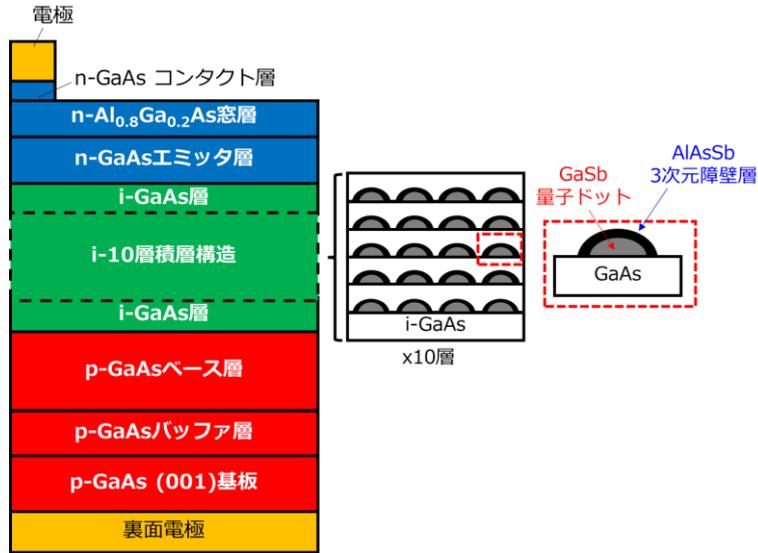


図3 3次元障壁層を導入した量子ドット太陽電池の構造

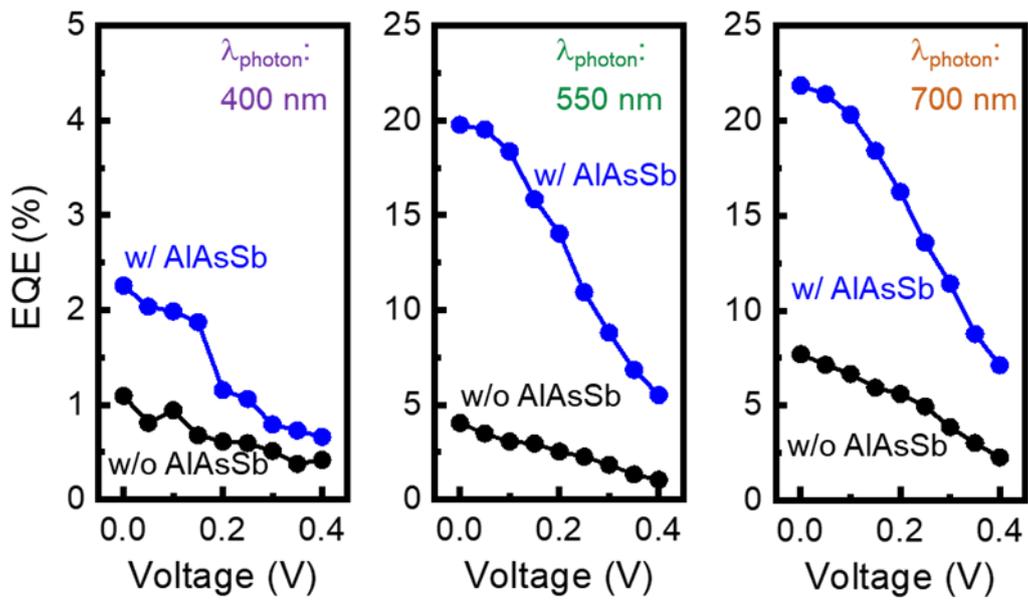


図4 各波長の入射光子に対する外部量子効率のバイアス電圧依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shoji Yasushi, Tamaki Ryo, Okada Yoshitaka	4. 巻 11
2. 論文標題 Temperature Dependence of Carrier Extraction Processes in GaSb/AlGaAs Quantum Nanostructure Intermediate-Band Solar Cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 344 ~ 344
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano11020344	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Oteki Yusuke, Shoji Yasushi, Miyashita Naoya, Okada Yoshitaka	4. 巻 132
2. 論文標題 Dependence of the radiative lifetime on the type-II band offset in GaAs _x Sb _{1-x} GaAs quantum dots including effects of photoexcited carriers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 134402 ~ 134402
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0105306	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 榑木悠亮、庄司靖、宮下直也、岡田至崇
2. 発表標題 GaAs _x Sb _{1-x} /GaAs量子ドットのキャリア寿命のAs組成依存性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yasushi Shoji
2. 発表標題 Development of quantum nanostructures for suppression of recombination losses in intermediate band solar cells
3. 学会等名 Advances in Functional Materials 2023（国際学会）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Yoshitaka Okada, Katsuhisa Yoshida, Yasushi Shoji, Ryo Tamaki	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 34
3. 書名 Semiconductor Nanodevices, Chapter Ten - Semiconductor quantum dot solar cells	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------