

論文の内容の要旨

論文題目 InAs/GaAs量子ドット太陽電池における
中間バンドの占有率制御

氏名 内藤 駿弥

本研究では単接合太陽電池の理論効率を上回る高効率が期待されている中間バンド型量子ドット太陽電池において、中間バンドの電子占有率の制御を行うことで、効率改善に必要な2段階光吸収による電流生成を増加させる最適構造の検討を行った。

第1章では、本論文の研究背景と目的について述べる。

第2章では、中間バンド型太陽電池の原理と現状について述べる。中間バンド型太陽電池とは、母体となる半導体材料のバンドギャップ中に中間バンドを形成し、価電子帯(valence band, VB)から中間バンド(intermediate band, IB)、及び中間バンドから伝導帯(conduction band, CB)への近赤外域の2段階光吸収を得ることで高効率化を目指す太陽電池である。中間バンドの形成手法としては、これまで量子ドットを用いることが広く研究されている。量子ドットとは異なる半導体材料による3次元閉じ込め構造であり、0次元系の電子が量子化された離散的なエネルギー準位をとる。量子ドットが近接積層されると電子準位が結合して中間バンドが形成される。本研究では現在最も主流なInAs/GaAs系量子ドットを用いて中間バンド型太陽電池の高効率化を検討した。

中間バンド型量子ドット太陽電池の主要な課題は二つある。第一に量子ドットの挿入によって一般に太陽電池の開放端電圧が下がってしまうことにある。第二に中間バンドー伝導帯(IB-CB)の光吸収が小さいことがある。中間バンドからの光吸収を増幅するアプローチとして、第一には光吸収に寄与する準位数を増やすことであり、量子ドット太陽電池で言えば量子ドットの多重積層及び高密度化にあたる。第二には限られた準位における光吸収量を増大させることである。これはIB-CBの光吸収においては中間バ

ンドの占有状態密度、一方の VB-IB の光吸収においては中間バンドの非占有状態密度が吸収量に大きく影響するので、量子ドット太陽電池においては中間バンドの電子占有率を制御し、2段階光吸収を増加させることが有効であると考えられる。中間バンドの電子占有率の制御には量子ドットへの n 型ドーピングによる方法と集光を用いた光励起による手法(フォトフィリング)が提案されている。これらの研究はこれまで複数のグループによって実験・理論の両面で行われてきているが、IB-CB 間の光吸収増加が観測されたという報告はまだなされていない。一方で集光によるフォトフィリングでは、短絡電流が集光倍率の増加比を上回り非線形に増加することが予測されているが、これについても現在までにクリアなデータは報告されていない。

本研究は InAs/GaAs 系量子ドット太陽電池における IB-CB 間の光吸収の増大を目的として、Si による n 型ドーピングと集光を行い、電気・光学特性を系統的に調べ、特に n 型ドーピングと集光による2段階光吸収の増加を確認したものである。

第3章では、本研究で用いた実験手法の詳細について述べる。

第4章では、InAs/GaAs 量子ドットに対する Si ドーピングの影響を調査した。分子線エピタキシー(MBE)法により作製した10層積層 InAs 量子ドットの表面形状を観察し、形状・密度の変化が成長ごとに差が生じないことを観測した。次に単層量子ドットのフォトルミネッセンス測定を行った結果、発光波長の Si ドーピングによる変化が小さいことを観測した。これらの測定結果から、Si ドーピングが InAs/GaAs 量子ドットの形状等へ与える影響は小さいと考えられる。次に、単層量子ドットサンプルに対して低温での時間分解フォトルミネッセンス測定を行い、減衰特性の変化から、Si ドーピングによって量子ドットの発光における短い時定数の減衰が抑制されることが示唆された。

第5章では、 $p-i-n$ 構造の10層積層 InAs/GaAs 量子ドット太陽電池を作製し、Si ドーピングと集光が電気特性に与える影響を様々な手法で測定した。

サンプルの作製と評価に先立って、 n 型ドーピングと集光が中間バンド型太陽電池の電気特性に与える影響を、自己無撞着ドリフト-拡散法によってシミュレーションした。

実際のデバイス特性の評価では、まず開放端電圧については、1 sun の擬似太陽光照射下で Si ドーピング濃度を増やすにしたがって開放端電圧が上昇した。これは単層量子ドットの時間分解フォトルミネッセンスで見られた短い時定数の減衰プロセスの抑制効果と一致する。また集光によって量子ドット太陽電池の開放端電圧が上昇した場合においても、Si ドーピング濃度が高いセルの方が低いセルに比べ開放端電圧が高いが、その差は集光倍率が上昇するにしたがって小さくなる。これは Si ドーピングしたキャリアと光吸収によって生じたキャリアが同様に働いていることを示唆している。

続いて電流値について議論している。外部量子効率(external quantum efficiency: EQE)の測定において、Si ドーピングによって GaAs 吸収域の長波長領域のキャリア取り出し効率が低下することが分かった。これは Si ドーピングによるバンド平坦化の効果により i 層からのキャリア取り出しが困難になっているためである。この問題の解決手法を

探るために半導体デバイスシミュレーションを行い、キャリア取り出し効率低減の重要な因子を明らかにした。

中間バンドー伝導帯(IB-CB)の光吸収の向上は通常の電流－電圧測定や EQE 測定ではその確認が難しい。そこで本研究では低温での Δ EQE 測定と室温での Δ PL 測定、赤外光集光実験を行った。 Δ EQE 測定とは、EQE 測定において赤外バイアス光照射有無の差分をロックインアンプで検出したものであり、2段階光吸収による電流値に対応する。低温における Δ EQE の測定は Si ドーピング濃度が上昇するにしたがって増加し、高濃度では飽和する傾向が見られた。これは Si ドーピングによって中間バンドの電子占有率が上昇し、2段階光吸収が増加したことを意味している。

Δ EQE の測定では、低温においては2段階光吸収は観測されたが、室温では量子ドットからのキャリアの脱出が増え2段階光吸収が確認できなかった。そこで次に室温で Δ PL を測定した。 Δ PL は可視光レーザー照射条件と更に赤外光レーザーを加えて照射した条件での PL 光の差分である。量子ドットからの PL 光は赤外光レーザーの照射によって減少が見られ、これは室温における2段階光吸収の観測を意味している。さらに Δ PL と可視光の PL を比較することにより、Si ドーピングが2段階光吸収の VB-IB 間と IB-CB 間の吸収のバランスを改善させることが分かった。

次に赤外光の集光測定を行った。InAs/GaAs 系量子ドット太陽電池では InAs 量子ドットから電流は全体の 1~2%に過ぎないが、GaAs フィルターを通した赤外光を集光することで、InAs 量子ドット層で吸収された電流のみを計測することが可能になる。測定の結果、短絡電流が集光によって非線形に増加することを観測した。これは集光倍率が上がるにしたがって中間バンドの電子占有率が上昇し、2段階光吸収による電流が増加することで電流が非線形に増加していると考えられる。すなわち集光によって中間バンドの電子占有率が増大していることを示している。さらに Si ドープした量子ドット太陽電池では Si ドープ無しの太陽電池に比べ電流増加量が小さい。これは Si ドープによる中間バンドの電子占有率の効果が低い集光倍率から働いていることを示唆している。

以上の電気・光学特性において、異なる二つの Si ドーピング手法： δ ドーピングとダイレクトドーピングの間で有意な違いは見られず、二つの Si ドーピング手法はともに量子ドットの発光における短い時定数の減衰の抑制、及び中間バンドの電子占有率を上昇させる効果を持つことが明らかとなった。

第6章では、本論文の結論を述べる。本研究では Si ドーピングで InAs 量子ドットに注入・供給されたキャリア、集光により励起されたキャリアのそれぞれが中間バンドの電子占有率を上昇させ、その結果、2段階光吸収を増大させることを初めて実験的に示した。さらに量子ドットに対する Si ドーピングの効果を明らかにし、Si ドーピングと集光が同様に量子ドット太陽電池の開放端電圧を上昇させ、2段階光吸収を増加させることを示した。これらは中間バンド型量子ドット太陽電池の効率向上のための重要な指針になると考えられる。