

研究報告書

「ホットキャリア太陽電池へ向けたキャリア間相互作用制御の探索」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 太野垣 健

1. 研究のねらい

近年、既存の太陽電池の高効率化に加え、従来にない高効率の実現に向けた新概念の検証が重要な課題となっている。超高効率太陽電池を実現するためには、高エネルギー光を吸収した際に発生する熱散逸など、これまで損失していたエネルギーを有効利用する必要がある。本研究では、マルチエキシトン生成型、中間バンド型などの新しいコンセプトや、半導体量子ドットなどの新しい材料を用いたアプローチについての検討を進め、従来にない超高効率デバイスのコンセプトの提案と原理検証を進めた。

本研究では、超高効率型太陽電池の一つとして提案されているホットキャリア太陽電池というアプローチに着目した。ホットキャリア太陽電池は、広いエネルギー範囲に分布する太陽光を光吸収し、生成されたキャリアを電気エネルギーとして取り出すようなデバイスである。高エネルギー光を吸収した際の余剰エネルギーも、低エネルギー光により生成されたキャリアも、電子間相互作用を介して電気エネルギーとして取り出すことができるような光電変換素子である。理論的には、非集光条件でも 60% 以上の変換効率が可能になると予測されている。これまでに、ナノ構造体を利用した方法などが理論的に提案されているものの、実験的な検証はほとんど行われてこなかった。本研究では、ナノ構造半導体で顕著となるキャリア間相互作用の利用に着目して、ホットキャリア太陽電池の原理検証に向けた研究を進めた。特に、(1) 高エネルギー光を吸収した際に生じるキャリアの余剰エネルギーを、熱散逸される前にキャリア間相互作用によりキャリア生成に利用すること、(2) 低エネルギー光で生成されたキャリアは、相互作用により他のキャリアの再結合エネルギーを受取り、高エネルギーキャリアとして光電流生成に利用すること、に着目した。これらを組み合わせることで、ホットキャリア型の高効率光電変換デバイスを実現することをねらいとした。

2. 研究成果

(1) 概要

結晶 Si 太陽電池との融合性という観点から結晶 Si 中の Ge 量子ドット (Ge/Si 量子ドット) に着目し、(A) レーザー分光によるキャリアダイナミクスの評価と、(B) キャリア間相互作用を利用した高効率光電変換の実証について、研究を進めた。

(A) レーザー分光によるキャリアダイナミクスの評価

レーザー分光により量子ドットにおけるキャリアダイナミクスを明らかにし、ナノ構造体形状とキャリア間相互作用についての知見を得ることを目的とした。これをもとに、キャリア間相互作用の活用に向けた最適構造についての検討を行った。

Ge/Si 量子井戸や量子ドット、また、それらに外部電場やビルトイン電界を加えた条件について、近赤外時間分解発光測定を行い、光励起キャリアのダイナミクスの解明を進めた。その結果、以下のような成果を得た。(1) Ge/Si 量子井戸のキャリアダイナミクスにおいて、高密度状態ではオージェ再結合が支配的であり、逆過程であるインパクトイオン化は低密度状態で現れることがわかった。(2) Ge/Si 量子ドットにおいて高キャリア密度状態ではオージェ再結合が発現し、再結合エネルギーによって余剰エネルギーを持ったホットキャリアが生成されることがわかった。(3) Ge/Si 量子ドットの形状、特に界面を熱アニールによって制御することによってオージェ再結合効率を制御可能であることがわかった。

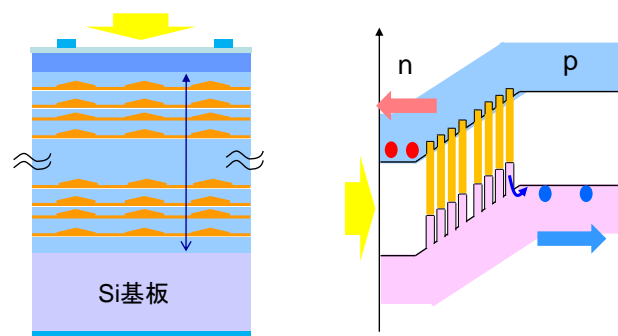
(B) キャリア間相互作用を利用した高効率光電変換の実証

量子ドット太陽電池において、キャリア間相互作用を利用した高効率光エネルギー変換について検討した。また、量子ドットからキャリアを取り出す方法の検討を行った。

Ge 量子ドットを結晶Si太陽電池に挿入した太陽電池素子を試作し、その光電変換特性の基礎的評価を行った。その結果、以下のような成果を得た。(1) 素子作製における熱アニール処理温度によって、太陽電池特性とともに量子ドットからのキャリア取り出し効率が大きく変化することがわかった。(2) Ge/Si 量子ドットをもとにして太陽電池表面にフォトニックナノ構造が形成されることで、元の結晶 Si 太陽電池よりも高いエネルギー変換効率を得られることを発見した。(3) 強い光照射や高キャリア密度においては、光電流が光強度に対して非線形に増大することを発見し、量子ドットからのキャリア取り出し効率が増大することがわかった。

(2) 詳細

Si/Ge ヘテロ構造はシリコンエレクトロニクスデバイス作製技術に適したナノ構造体であり、結晶 Si 太陽電池との融合性という観点からも注目すべきナノ構造半導体の一つである。本研究では、結晶 Si 中の Ge 量子ドット (Ge/Si 量子ドット) に着目し、レーザー分光を用いたキャリアダイナミクスの評価を行った。発光ダイナミクス測定により、高密度光励起状態で発現するオージェ再結合などのキャリア間相互作用について詳細に調べた。これにより、キャリア間相互作用を積極的に利用する目的に適した量子ドット形状の探索を行った。また、これと並行して、下図のような Ge/Si 量子ドット太陽電池において、量子ドットからキャリアを取り出す方法およびキャリア間相互作用を利用する方法の検討を行った。Ge 量子ドット結晶Si太陽電池において、強い光照射や高キャリア密度条件での光電変換特性について調べ、キャリア間相互作用に起因した



研究テーマA「レーザー分光によるキャリアダイナミクスの評価」

Ge 量子ドットなど、Ge/Si ヘテロ構造におけるキャリア間相互作用の特性を明らかにするために、時間分解発光分光によるキャリアダイナミクスの評価を行った。シリコン系ナノ構造は近赤外域で発光するので、近赤外時間分解発光測定によるキャリアダイナミクスの定量的評価装置を構築した。キャリア密度の上昇によりキャリアの減衰寿命が短くなる振る舞いから、オージェ再結合過程の発現を定量的に評価した。以下のような研究成果が得られた。

(1) 電場印加による SiGe/Si 量子井戸のキャリアダイナミクス制御[論文発表1]

電場印加条件における量子井戸の発光ダイナミクスについて系統的に調べ、高キャリア密度条件で現れるオージェ再結合や強電場条件で現れるインパクトイオン化などのキャリア間相互作用の競合関係について調べた。その結果、高密度状態では電場によるキャリア損失とオージェ再結合がキャリアダイナミクスに支配的であり、低密度状態ではオージェ再結合効率が小さくなり、逆過程であるインパクトイオン化がキャリアダイナミクスに現れることがわかった。

(2) オージェ再結合によるホットキャリア生成の観測[論文発表2]

オージェ再結合などのキャリア間相互作用をより系統的に理解するために、Ge/Si 量子ドットについて研究を行った。Ge/Si 量子ドットにおいては、高密度光励起を行った際に発光効率が下がるなどのオージェ再結合の発現を示唆する現象が知られていたが、オージェ再結合を直接的に観測した例はなかった。そこで本研究では、時間分解発光測定により発光ダイナミクスを系統的に調べ、高キャリア密度状態ではキャリア減衰時間が短くなることからオージェ再結合が発現していることを明らかにした。また、発光スペクトル形状変化の定量評価から、オージェ再結合により余剰エネルギーを持ったホットキャリアが生成されることを明らかにした。この結果から、オージェ再結合によって余剰エネルギーをもったキャリアが生じ、量子ドットに閉じ込められたキャリアを取り出せる可能性が示唆された。量子ドットへのキャリア注入や量子ドットからのキャリア取り出しは、太陽電池のみならず量子ドットを用いた光電素子全般に関連した現象であり、本研究成果はキャリア間相互作用が量子ドットのキャリアダイナミクスの素過程において重要な役割を果たしていることを示している。

(3) 熱アニールによる界面制御とオージェ再結合の相関の解明[論文発表2]

デバイス作製時に用いられる熱アニール処理が、オージェ再結合効率などキャリア間相互作用に及ぼす影響について検討した。熱アニールにより Si/Ge 量子ドット界面では原子拡散が起こる。理論的な研究から、原子拡散が進むと、ホールの閉じ込めポテンシャルが一旦小さくなり、その後、閉じ込めポテンシャルが浅く緩やかになることが示唆されていた。これは、ホール波動関数の形状変化によって、電子とホールの重なりが一旦小さくなった後に、再び大きくなることに対応する。そこで、異なる温度で熱アニールした量子ドット試料について、前項のような時間分解発光測定によりオージェ再結合効率を調べた。その結果、熱アニールによる原子拡散が進むとともに、オージェ再結合効率は、一旦減少し、再び増大するという特異な振る舞いが観測された。このような結果から、量子ドットの形状、特に界面を制御することによってオージェ再結合効率は制御可能であることがわかった。また、キャリア間相互作用を利

用するためには、熱アニールが加わらない量子ドットを用いてオージェ再結合効率を増大させると良いことが示唆された。

研究テーマB「キャリア間相互作用を利用した高効率光電変換の実証」

結晶 Si 太陽電池に Ge 量子ドットを埋め込んだ太陽電池について、キャリア間相互作用を利用したエネルギー変換過程の探索を行った。特に、ホットキャリアの余剰エネルギーを利用して電気エネルギーへの変換効率を向上させる方法の提案と検証をおこなった。以下のような成果が得られた。

(1) 量子ドットを挿入したセルの作製方法に関する検討[論文発表3]

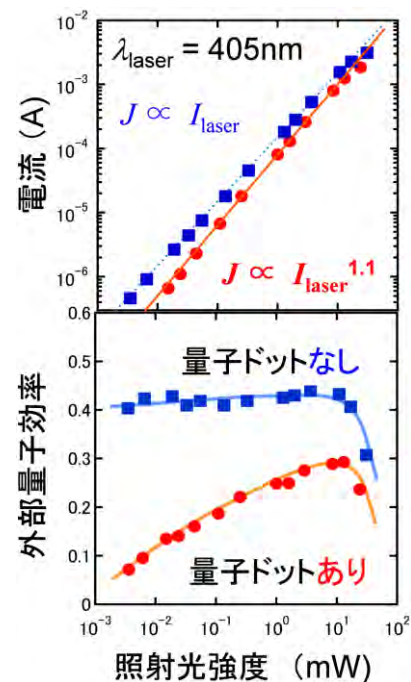
熱拡散を用いた結晶 Si 太陽電池作製プロセスを、Ge/Si 量子ドット太陽電池に適用することを検討した。異なる温度条件の熱アニールにより作製した試料において、電気容量測定によるビルトイン電圧の評価、量子ドットからキャリアを取り出す効率についての比較を行った。高温条件で作製されたダイオードにおいては、高い電圧特性が得られる一方で、熱拡散による Ge 量子ドットの混晶化により光電流が小さくなってしまったことがわかった。より低熱供給のプロセスで量子ドット太陽電池を作製する必要があることがわかった。

(2) 量子ドットに起因したフォトニック構造の発見[論文発表4]

高エネルギー光吸収によるキャリア増殖の検討を行った。光侵入長の短い高エネルギー光を Ge 量子ドットに吸収させるため、薄膜結晶 Si でキャップした Ge/Si 量子ドット太陽電池の作製を行った。セル作製プロセス中に、光入射面に量子ドットを種とした規則的なフォトニックナノ構造が形成されることがわかった。また、このようなフォトニック構造の付加によって、同様の手法で Ge 量子ドットなしに作成された結晶シリコン太陽電池よりも高い光電変換効率が見られることがわかった。

(3) 非線形光電流生成の発見[論文発表5]

Ge/Si 量子ドット太陽電池において、光電流の精密測定を行い、光励起キャリアが Ge 量子ドットから取り出されるメカニズムについて調べた。量子ドット挿入した太陽電池では、照射光強度が強くなり、キャリア密度が高い状態において、光電流が非線形に増大する振る舞いが観測された。これは量子ドット太陽電池では外部量子効率が照射光強度とともに増大することを示す。(右図)。この非線形電流特性の起源を解明するため、量子ドットのない結晶 Si と比較した。量子ドット無しのセルでは光電流はほぼ線形に増大し、外部量子効率もほぼ一定の値が得られた。したがって、この非線形電流増大が量子ドット挿入に起因することがわかった。量子ドットに直接キャリアを生成する近赤外



光領域でも非線形増大が観測されたことから、量子ドットからキャリアを取り出す過程が非線形光電流特性に関連していると考えられる。このような結果から、強い光照射条件においては高キャリア密度状態が生成され、量子ドットからのキャリア取り出し効率が增大することがわかった。通常の、集光による開放電圧増大による効率増大とは異なる機構によって効率増大に寄与すると考えられる。その起源としては、オージェ再結合などのキャリア間相互作用の発現や、低エネルギー光の2段階吸収によるアップコンバージョンの可能性が示唆される。これまでの量子ドットを用いた受光素子では、量子ドットからキャリアを取り出す方法として熱励起が広く用いられている。しかし、太陽電池の場合には、熱励起は開放電圧低下の原因となってしまう。本研究で発見した非線形光電流は、熱励起に代わるキャリア取り出し方法として利用可能であり、今後、集光型太陽電池の高効率化などにも寄与するのではないかと期待される。

3. 今後の展開

界面など半導体ナノ構造形状の制御や太陽電池素子構造の改善によって、キャリアダイナミクス・キャリア間相互作用の特性を光電変換効率の向上に結び付けることが今後の大きな課題である。特に、高エネルギー光を吸収した際に発生するホットキャリアの余剰エネルギーを利用するキャリア間相互作用の巨大化と利用は今後の課題である。また、Ge/Si 量子ドットの特徴である電荷分離型ポテンシャル構造を活用した光電機能のさらなる探求も重要な課題のひとつである。

4. 自己評価

太陽電池素子についての研究経験がない状態で本研究をスタートしたが、最終的に太陽電池特性の研究までに辿り着くことができた点は満足している。狙いとしたホットキャリアの相互作用の制御と利用に関しては、ヘテロ界面形状がキャリアダイナミクスに及ぼす影響について基礎的知見が得られた点は良かった。太陽電池素子への応用という観点に関しては、低エネルギーの光を吸収しキャリア間相互作用によって光電流を生成する過程については成果が得られたと思う。また、量子ドットを用いた太陽電池からキャリアを取り出すという重要な課題についても解決指針の一つを与えることができたのではないかと考えている。一方で、高エネルギー光を吸収した際に生じる余剰エネルギーを活用するという課題に関しては、期待した成果がまだ得られていない。今後の研究における課題として研究を継続したい。

5. 研究総括の見解

本研究では、マルチエキシトン生成やオージェ過程など、半導体ナノ構造で顕著となる多体キャリア効果について、超高速レーザー分光とナノ構造の制御を用いて解明することにより、キャリア間の相互作用を制御し利用する方法を開拓し、従来の太陽電池においては熱として散逸されていた光励起キャリアの余剰エネルギーを有効に利用するホットキャリア太陽電池の原理実証を目指している。

これまでに当初の研究計画に沿って、ホットキャリア太陽電池の原理検証に向けた研究を進めている。ヘテロ界面形状がキャリアダイナミクスに及ぼす影響について、半導体ナノ構造形状の制御や太陽電池のデバイス構造が、ホットキャリアの取り出し効率に強く影響することを改め

て系統的に調べ上げ、時間分解発光の詳細な研究によりオージェ再結合のキャリアダイナミクスを明らかにしたことは評価できる。具体的には、Ge/Si 量子ドット太陽電池において、照射光強度が強く、キャリア密度が高い状態において、光電流が非線形に増大する振る舞いが観測されること、またその起源として、オージェ再結合などのキャリア間相互作用の発現や、低エネルギー光の2段階吸収によるアップコンバージョンの可能性が示唆されることを実験的に示した。しかしながら、基礎研究レベルでの成果が、実際の超高効率達成にどうつながるのか、効率をどう上げるのかを示す必要があり、デバイス実証が今一步不十分である点は課題が残った。今回の研究で端緒を得たキャリア間相互作用を太陽電池の高効率化設計に繋げるため、デバイスの専門家と共同であるいは本人がデバイスを創成する覚悟で基礎研究を継続推進してほしい。高エネルギー光を吸収した際に発生するホットキャリアの余剰エネルギーを利用する太陽電池はチャレンジングではあるが今後の展開が期待される。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Tayagaki, S. Fukatsu, and Y. Kanemitsu, “Auger recombination in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ quantum wells under high-density photoexcitation”, physica status solidi. C 8, 1049–1054 (2011).(Invited Article)
2. T. Tayagaki, K. Ueda, S. Fukatsu, and Y. Kanemitsu, “Recombination dynamics of high-density photocarriers in type-II Ge/Si quantum dots”, J. Phys. Soc. Jpn. 81, 064712/1–064712/6 (2012).
3. T. Tayagaki, N. Usami, and Y. Kanemitsu, “Influence of thermal annealing on the carrier extraction in Ge/Si quantum dot solar cells”, Jpn. J. Appl. Phys. 51, 10NE24 (2012).
4. N. Usami, W. Pan, T. Tayagaki, S. T. Chu, J. Li, T. Feng, and T. Kiguchi, “Simultaneous Enhanced Photons Capture and Carriers Generation in Si Solar Cell using Ge Quantum Dots Photonic Nanocrystals”, Nanotechnology 23, 185401 (2012).
5. T. Tayagaki, N. Usami, W. Pan, Y. Hoshi, K. Ooi, and Y. Kanemitsu, “Enhanced carrier extraction from Ge quantum dots in Si solar cells under strong photoexcitation”, Appl. Phys. Lett. 101, 133905/1–133905/4 (2012).

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

国際会議招待講演

- ・ T. Tayagaki, S. Fukatsu, Y. Kanemitsu, “Well-width dependence of Auger recombination rate in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ single quantum wells under high-density photoexcitation”, European Materials Research Society Spring Meeting, 2010.

受賞

- ・ 第5回日本物理学会若手奨励賞(領域5)「高密度光励起状態の研究」.



日本物理学会第 65 回年次大会 2010/3/26

解説記事

- ・ 太野垣健, “多重励起子生成型量子ドット太陽電池”, オプトロニクス 368, 43 (2012).
- ・ 太野垣健, ”ホットキャリアを利用した超高効率太陽電池”, 「最新フォトニクスポリマー材料と応用技術」(シーエムシー出版), 235 (2011).
- ・ 太野垣健, ”多重励起子生成の最近の進展”, 応用物理 79, 417 (2010).