

令和元年6月9日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14659

研究課題名（和文）量子ドット超格子太陽電池におけるホットキャリアダイナミクスの解明

研究課題名（英文）Hot carrier dynamics in quantum dot superlattice solar cells

研究代表者

原田 幸弘（Harada, Yukihiro）

神戸大学・工学研究科・助教

研究者番号：10554355

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：1次元状態密度を有する InAs/GaAs量子ドット超格子を光吸収層、GaAsホスト結晶をエネルギー選択バリアとして利用する InAs/GaAs量子ドット超格子太陽電池において、GaAsのバンドギャップエネルギーよりも低エネルギーの入射光を用いてホットキャリア電流の取り出しを実証した。また、InAs/GaAs量子ドット超格子では1000 Kを超えるキャリア温度のホットキャリアが生成されることを、開放電圧と短絡電流密度の励起光子密度依存性から明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

量子井戸構造をホットキャリア吸収層とする研究がアメリカやフランスなどで進められてきているが、量子井戸における2次元状態密度よりも量子細線や量子ドット超格子における1次元状態密度の方が高いホットキャリア温度が達成可能である。InAs/GaAs量子ドット超格子においてホットキャリア電流の取り出しを実証した本研究成果は、1次元状態密度を利用したホットキャリア型太陽電池動作の実証に向けた重要な知見となる。

研究成果の概要（英文）：We demonstrated hot-carrier extraction in GaAs solar cells containing InAs/GaAs quantum dot superlattices functioning as a light absorber. The excitation energy was tuned below the GaAs band gap. The band edge of the GaAs energetically selects hot carriers generated in the quantum dot superlattices. Carrier temperature exceeding 1000 K was estimated according to the excitation photon density dependence of the open-circuit voltage and the short-circuit current density.

研究分野：電気電子材料

キーワード：ホットキャリア 太陽電池 量子ドット超格子

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

ホットキャリア型太陽電池は、バンド内緩和時間の長い光吸収層において生成されたホットキャリアをエネルギー選択電極によって取り出す太陽電池であり、単接合型太陽電池におけるエネルギー変換効率の理論限界を超えることが可能な太陽電池構造である。しかし、要素技術であるエネルギー選択電極が実現されておらず、高いエネルギー変換効率は達成されていない。最近、理想的なエネルギー選択電極の条件を緩和させて、半導体ヘテロ構造におけるポテンシャルバリアを光吸収層に対するエネルギー選択バリアとして活用するというアイデアが注目されており、2次元状態密度を有する量子井戸構造をホットキャリア吸収層とする研究が進められてきている。研究代表者はこれまでに、量子井戸における2次元状態密度よりも量子細線や量子ドット超格子における1次元状態密度の方が高いホットキャリア温度（高効率な電流取り出し）の実現が期待できることに着目し、量子ドット超格子における量子細線的な1次元状態密度を用いるホットキャリア型太陽電池を新規に提案した。

2. 研究の目的

量子ドット超格子を利用したホットキャリア型太陽電池における高いエネルギー変換効率を実証するためには、太陽電池構造におけるホットキャリアダイナミクスの解明が不可欠である。本研究では、1次元状態密度を有する InAs/GaAs 量子ドット超格子におけるホットキャリアダイナミクスを解明し、ホットキャリアを利用した高効率な電流取り出しを実現することを目的とした。

3. 研究の方法

試料作製には分子線エピタキシー法を用い、 i 層に9層近接積層 InAs/GaAs 量子ドットから成る量子ドット超格子を含む GaAs $p-n-i-n$ 太陽電池 (InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池) を n^+ -GaAs(001)基板上に作製した。内部電界による量子ドット超格子からのキャリア脱出を抑制するために、 p 層と i 層の間にフィールドダンピング層として n 層を挿入することによって内部電界を 1.3 kV/cm に低減させた。

環境温度によるキャリアの熱励起効果を無視できる 15 K において、白色レーザーを分光して電流-電圧特性を測定し、ホットキャリアの電流取り出し過程を解明した。励起エネルギーは InAs/GaAs 量子ドット超格子の励起準位に対応する 1.32 eV とした。

4. 研究成果

本研究で得られた研究成果を以下にまとめる。

(1) InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池の基礎特性

InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池における量子ドット超格子の電子状態を解明するために、発光スペクトルの偏光特性を 20 K において測定した (図 1)。実線と破線はそれぞれ、InAs/GaAs 量子ドット超格子からの発光の $[-110]$ 偏光成分と $[110]$ 偏光成分を示している。 $[-110]$ 偏光成分が $[110]$ 偏光成分に対して支配的となっている結果は、積層方向における量子ドット間の電子的結合に起因する価電子帯混合の発現を示唆している。発光スペクトルの偏光異方性から、InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池において積層方向の電子的結合が保持されていることが確認できた。

InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池の基礎特性を評価するために、入射光子数に対する取り出し電子数の割合である外部量子効率を測定した。赤線と青線はそれぞれ、 290 K と 15 K における結果である。太陽電池の温度によってバンドギャップエネルギーは変化するため、GaAs バンドギャップエネルギー E_g と励起エネルギー E の差分である $E_g - E$ を横軸とした。 $E_g - E = 0.11 \text{ eV}$ における外部量子効率の変化は InAs 濡れ層の吸収端を示している。また、 290 K

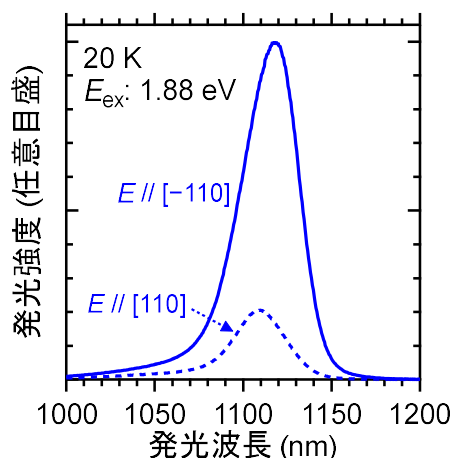


図 1 InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池の発光スペクトル。

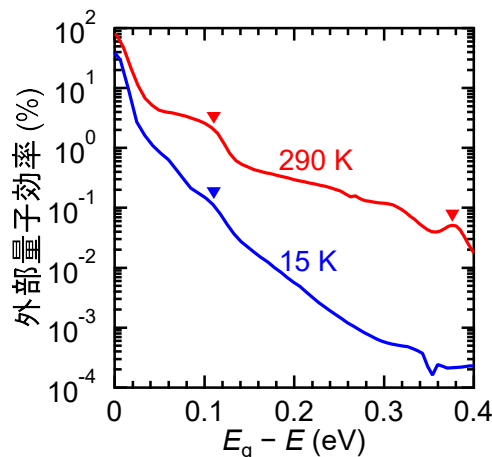


図 2 InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池における外部量子効率の温度依存性。

において $E_g - E = 0.38 \text{ eV}$ に現れた外部量子効率のピーク構造は InAs/GaAs 量子ドット超格子に起因する吸収ピークである 15 K において InAs/GaAs 量子ドット超格子に起因する吸収ピークが観測されなかった結果は、熱脱出の抑制によって、光励起キャリアは量子ドット超格子内に局在化していることを示唆している。また、15 K において外部量子効率が顕著に低下した結果は、熱脱出の抑制に加えて、フィールドダンピング層の挿入によって低い内部電界が実現され、内部電界による光励起キャリアのトンネル脱出が抑制されたことを示している。InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池におけるホットキャリア効果を実証するために、以降では熱脱出が無視できる 15 K において測定を行った。

(2) InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池におけるホットキャリア効果の実証

InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池における電流-電圧特性の励起光子密度依存性を示す (図 3)。励起エネルギー 1.32 eV は GaAs のバンドギャップエネルギーよりも低いため、光励起キャリアは InAs/GaAs 量子ドット超格子内のみに生成される。ここで、電流-電圧特性の形状に着目するために、縦軸は短絡電流密度によって規格化した。GaAs のバンドギャップエネルギーよりも低いエネルギーで励起して電力発生が確認された結果は、量子ドット超格子内で生成された光励起キャリアが GaAs バンド端まで分布し、ホットキャリア電流として取り出されたことを示唆している。また、 $\sim 5 \times 10^{15} \text{ photons/cm}^2$ の低い励起光子密度では電流-電圧特性の形状にステップ構造が現れることが確認された。このステップ構造は、量子ドット超格子内で生成された光励起キャリアが量子ドット超格子に局在していることを示している。一方、励起密度の増加によってステップ構造が消失した結果は、励起密度の増加に伴ってホットキャリアが顕著に生成され、ホットキャリア電流が取り出せていることを示唆している。

InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池におけるホットキャリア効果の詳細を議論するために、短絡電流密度と開放電圧の励起光子密度依存性を測定した (図 4)。短絡電流密度の励起光子密度依存性は、 $\sim 1 \times 10^{16} \text{ photons/cm}^2$ よりも低い励起光子密度では 1 乗を大きく下回る。この結果は、外部量子効率スペクトル (図 2) で確認されたように、低い励起光子密度では量子ドット超格子内で生成されたキャリアが量子ドット超格子に局在していることを示している。一方、 $\sim 1 \times 10^{16} \text{ photons/cm}^2$ よりも高い励起光子密度では、短絡電流密度は約 1 乗の励起光子密度依存性を示した。この結果は、ホットキャリア電流の起源が線形な光学遷移過程であることを示唆しており、二光子吸収や Auger 再結合などの非線形光学過程の寄与は小さいことが明らかとなった。

一方、励起光子密度が $\sim 1 \times 10^{16} \text{ photons/cm}^2$ と $\sim 1 \times 10^{17} \text{ photons/cm}^2$ において、開放電圧の増加率に非連続的な変化が観測された。この非連続的な変化の起源としては、励起光子密度の増加に伴う state-filling が考えられる。

(3) InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池におけるキャリア温度の評価

(2)における短絡電流密度と開放電圧の励起光子密度依存性の結果を用いてキャリア温度を評価した。図 5 に、開放電圧の短絡電流密度依存性を示す。単接合型太陽電池の詳細平衡モデルより、開放電圧は短絡電流密度を用いて(1)式のように書き表される。

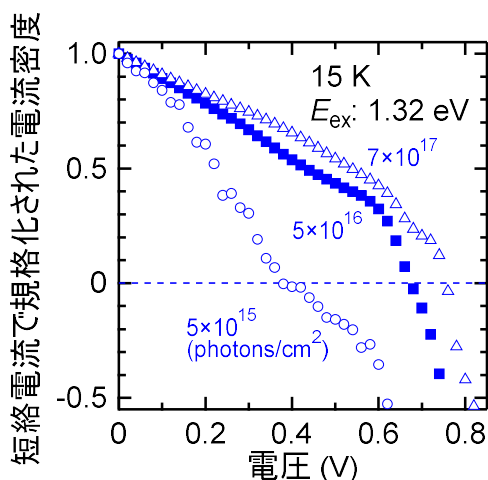


図 3 InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池における電流-電圧特性の励起光子密度依存性。

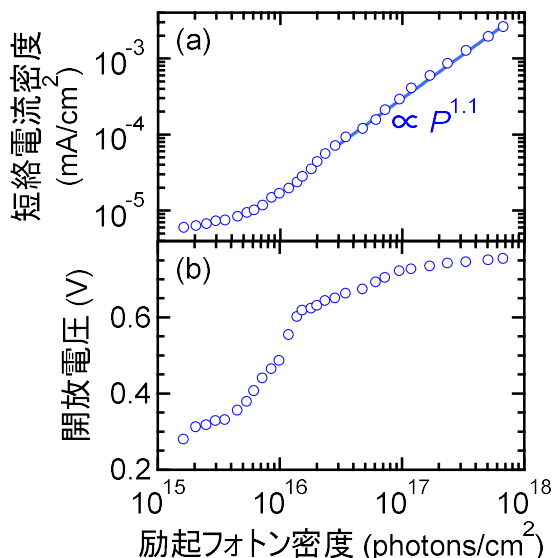


図 4 InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池における (a)短絡電流密度と (b)開放電圧の励起光子密度依存性。

$$V_{OC} = \frac{nk_B T_c}{q} \ln \left(\frac{J_{SC}}{J_0} + 1 \right), \quad (1)$$

ここで、 V_{OC} 、 J_{SC} 、 T_c はそれぞれ、開放電圧、短絡電流密度、キャリア温度を表している。 k 、 q 、 J_0 はそれぞれ、Boltzman 定数、電荷素量、飽和電流密度である。 n はダイオードの品質因子であり、 $1 \leq n \leq 2$ の値をとる。(1)式を用いて得られた nT_c の値を図 5 中に示している。低い励起光子密度（短絡電流密度）においては光励起キャリアが量子ドット超格子内に局在化しているため、 $nT_c \approx 3000$ K の高いキャリア温度が得られた。この値は、発光スペクトル形状から評価したキャリア温度と良い一致を示している。また、励起光子密度（短絡電流密度）の増加に伴って光励起キャリアは非局在化するため、ホットキャリア電流の取り出しによってキャリア温度が低下することが示された。

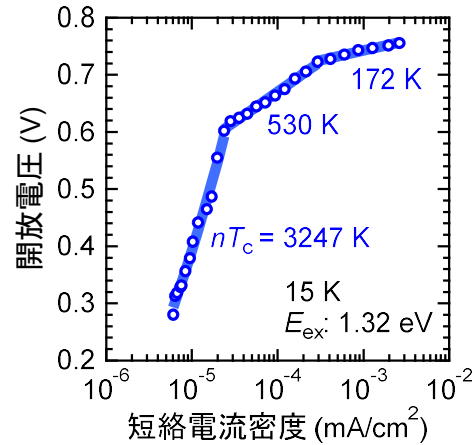


図 5 InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池におけるキャリア温度の評価。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① D. Watanabe, N. Iwata, S. Asahi, Y. Harada, and T. Kita, “Hot-carrier generation in a solar cell containing InAs/GaAs quantum-dot superlattices as a light absorber”, *Applied Physics Express* **11**, pp. 082303-1-4 (2018). (査読有)
- ② 渡部大樹, 原田幸弘, 喜多隆, “InAs/GaAs 量子ドット超格子を用いたホットキャリア型太陽電池の基礎特性”, *材料* **66**, pp. 629-633 (2017). (査読有)
- ③ 原田幸弘, “半導体量子ドット超格子におけるホットキャリアダイナミクス”, *電気評論* **642**, pp. 67-71 (2017). (査読無)

[学会発表] (計 16 件)

- ① 原田幸弘, 岩田尚之, 朝日重雄, 喜多隆, “InAs/GaAs 量子ドット超格子を用いたホットキャリア型太陽電池における開放電圧の向上”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学 (2019 年 3 月).
- ② Y. Harada, S. Asahi, and T. Kita, “吸収率を考慮した 2 段階光子アップコンバージョン太陽電池における電圧ブースト効果”, 第 37 回電子材料シンポジウム, ホテル&リゾート長浜 (2018 年 10 月).
- ③ Y. Harada, T. Matsuo, S. Asahi, and T. Kita, “Optimal Band Gap Energies for Two-Step Photon Up-Conversion Solar Cells with Partial Absorptivity”, 35th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Brussels, Belgium, September 24-28 (2018).
- ④ 原田幸弘, 松尾哲弘, 朝日重雄, 喜多隆, “2 段階光子アップコンバージョン太陽電池における理論変換効率の入射光スペクトル形状依存性”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場 (2018 年 9 月).
- ⑤ 岩田尚之, 渡部大樹, 原田幸弘, 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ホットキャリア電流取り出し特性”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場 (2018 年 9 月).
- ⑥ 松尾哲弘, 原田幸弘, 朝日重雄, 喜多隆, “入射光スペクトル形状を考慮した 2 段階光子アップコンバージョン太陽電池の理論変換効率”, 応用物理学会関西支部平成 30 年度第 1 回講演会, 神戸大学 (2018 年 5 月).
- ⑦ Y. Harada, J. Yamada, D. Watanabe, S. Asahi, and T. Kita, “Polarization dependent photocurrent in InAs/GaAs quantum dot superlattice solar cells”, International Conference on Nano-photonics and Nano-optoelectronics 2018, Yokohama, Japan, April 25-27 (2018).
- ⑧ 岩田尚之, 渡部大樹, 原田幸弘, 朝日重雄, 喜多隆, “InAs/GaAs 量子ドット超格子を用いたホットキャリア型太陽電池動作実証”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学 (2018 年 3 月).
- ⑨ 原田幸弘, 朝日重雄, 喜多隆, “吸収率を考慮した 2 段階光子アップコンバージョン太陽電池の理論変換効率”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学 (2018 年 3 月).
- ⑩ 岩田尚之, 渡部大樹, 原田幸弘, 朝日重雄, 喜多隆, “InAs/GaAs 量子ドット超格子を用いたホットキャリア型太陽電池の動作評価”, 応用物理学会関西支部平成 29 年度第 3 回講演会, 大阪大学中之島センター (2018 年 2 月).
- ⑪ K. Hirao, S. Asahi, T. Kaizu, Y. Harada, and T. Kita, “Efficient two-step photocurrent in intermediate band solar cells using highly homogeneous InAs/GaAs quantum-dot superlattice”, The 27th

Photovoltaic Science and Engineering Conference, Otsu, Japan, November 12–17 (2017).

- ⑫ S. Asahi, K. Kusaki, Y. Harada, and T. Kita, “Two-step photon up-conversion solar cells incorporating a voltage booster hetero-interface”, The 27th Photovoltaic Science and Engineering Conference, Otsu, Japan, November 12–17 (2017).
- ⑬ 平尾和輝, 朝日重雄, 海津利行, 原田幸弘, 喜多隆, “低温キャップ InAs/GaAs 量子ドット超格子中間バンド型太陽電池における熱脱出の抑制”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス (2017 年 9 月).
- ⑭ 原田幸弘, 山田淳也, 渡部大樹, 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バンド内遷移の偏光特性”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス (2017 年 9 月).
- ⑮ 朝日重雄, 草木和輝, 原田幸弘, 喜多隆, “2 段階フォトンアップコンバージョン太陽電池のヘテロ界面における電圧ブースト効果”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス (2017 年 9 月).
- ⑯ 平尾和輝, 朝日重雄, 海津利行, 原田幸弘, 喜多隆, “低温キャップ InAs/GaAs 量子ドット超格子中間バンド型太陽電池における 2 段階光吸収の増強”, 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会平成 29 年度第 1 回研究会, 和歌山大学 (2017 年 7 月).

[その他]

ホームページ等

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

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。