

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04469

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型太陽電池動作の実証

研究課題名（英文）Demonstration of hot-carrier solar cell operation 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）：本研究では、InAs/GaAs量子ドット超格子を内包する太陽電池において、幅広い励起波長域における高効率なホットキャリア電流取り出しを実現し、単接合型太陽電池の変換効率限界を突破するホットキャリア型太陽電池の学理の構築と高効率化技術の開発を目的とした。具体的な成果としては、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過程と、変換効率向上への寄与が期待できるバンド内遷移特性を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在広く普及している単接合型太陽電池は幅広い波長を有する太陽光スペクトルを有効に活用することが原理的に不可能なため、変換効率50%超の太陽電池の実現には新原理で動作する高効率太陽電池の開発が不可欠である。本研究では、ホットキャリア型太陽電池に着目し、InAs/GaAs量子ドット超格子からのホットキャリア電流取り出し過程を明らかにした。さらに、ホットキャリア型太陽電池の変換効率向上への寄与が期待できる、InAs/GaAs量子ドット超格子のバンド内遷移特性を解明した。

研究成果の概要（英文）：We studied the GaAs solar cells containing InAs/GaAs quantum dot superlattices for breaking through the conversion efficiency limit of single-junction solar cells. We demonstrated the hot-carrier generation and extraction processes in InAs/GaAs quantum dot superlattice solar cells with the excitation energy tuned below the GaAs band edge. Furthermore, we revealed the intraband transition properties of InAs/GaAs quantum dot superlattices.

研究分野：半導体光物性

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 (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期待されている。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。近年、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て、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提案し[1]、ホットキャリア電流の取り出しを実証してきた[2]。

### 2. 研究の目的

本研究では、InAs/GaAs量子ドット超格子を内包する太陽電池において、幅広い励起波長域における高効率なホットキャリア電流取り出しを実現し、単接合型太陽電池の変換効率限界を突破する、ホットキャリア型太陽電池の学理構築と高効率化技術の開発を目的とした。

### 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た。ホットキャリア電流の取り出し過程の評価には、*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5周期(図1(b))または1周期(図1(c))含むGaAs *p-n-i-n*太陽電池を $n^+$ -GaAs(001)基板上に作製した(図1(a))。InAs/GaAs量子ドット超格子間のGaAsスペーサ膜厚は150 nmとし、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*p*層と*i*層の間にフィールドダンピング層として*n*層を挿入して内部電界を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、ホットキャリア電流の取り出し過程を解明した。

InAs/GaAs量子ドット超格子におけるバンド内遷移の偏光特性の解明には、*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1周期含むGaAs *p-i-n*太陽電池を $n^+$ -GaAs(001)基板上に作製した。バンド間励起には発振波長780 nmのレーザーダイオードを用い、11 Kにおいて光電流を測定した。バンド内遷移強度は発振波長1550 nmの追加赤外レーザーの照射による光電流の増加量によって評価した。

InAs/GaAs量子ドットにおける局在表面プラズモン共鳴による光電場増強効果は、キャリア誘起効果を考慮した誘電率の虚部を用いて複素屈折率のキャリア濃度依存性をKramers-Kronigの関係式から求め、境界要素法を用いて解析した。誘電率の計算にはバルク結晶における状態密度を仮定し、InAs量子ドット形状は直径10 nmの半球状とした。

### 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におけるホットキャリア電流取り出し

図2に、励起エネルギーを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

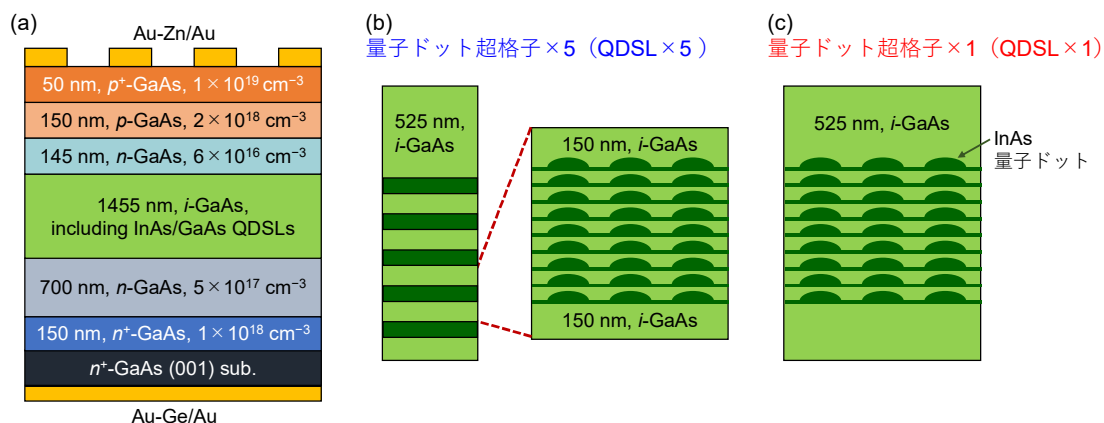


図1 (a)InAs/GaAs量子ドット超格子を内包するGaAs太陽電池構造。量子ドット超格子を*i*層に(b)5周期(QDSL×5)または(c)1周期(QDSL×1)内包する太陽電池を作製した。

ときの電流—電圧特性の励起光子密度依存性を示す。縦軸は短絡電流密度で規格化している。図 2(a) が量子ドット超格子 5 周期 (QDSL×5)、図 2(b) が量子ドット超格子 1 周期 (QDSL×1) を内包する太陽電池における結果である。どちらの試料においても光起電力が発生しており、ホットキャリア電流を取り出せていることを示している。また、量子ドット超格子周期の増加によって最大の励起光子密度における開放電圧が約 0.75 V から約 0.9 V に増加した結果は、量子ドット超格子における吸収率の増大を反映していると考えられる。一方、量子ドット超格子 1 周期 (QDSL×1) では、光励起キャリアが量子ドット超格子内に局在することによる電流—電圧特性のステップ構造が励起光子密度の増大に伴って消失したが、量子ドット超格子 5 周期 (QDSL×5) では最大の励起光子密度においても明瞭なステップ構造が観測された。この結果は、GaAs バリア層に取り出された電子が隣接する InAs/GaAs 量子ドット超格子に再捕獲されていることを示唆している。

量子ドット超格子 5 周期 (QDSL×5) を内包する太陽電池における、短絡電流密度と開放電圧の励起光子密度依存性を図 3 に示す。励起エネルギーは、量子ドット超格子の基底準位に対応する 1.11 eV から InAs 濡れ層の吸収端である 1.41 eV まで変化させた。すべての励起エネルギーにおいて短絡電流密度が飽和傾向を示さず線形な励起光子密度依存性を示した結果 (図 3(a)) は、励起エネルギー準位までの state filling が起こっていないことを示唆している。一方、すべての励起エネルギーにおいて、開放電圧は約 0.95 V で飽和傾向を示した (図 3(b))。短絡電流密度は飽和傾向を示さないにもかかわらず開放電圧が飽和傾向を示した結果は、フィールドダンピング層の導入による低い内部電界のために、開放状態では InAs/GaAs 量子ドット超格子によって電子が再捕獲されていることを示唆している。以上の結果より、InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池において高い変換効率を実現するためには、内部電界によるキャリア脱出の抑制と、開放状態における高いキャリア収集効率を両立させるために、内部電界の最適化が必要となることが明らかになった。

## (2) InAs/GaAs 量子ドット超格子におけるバンド内遷移の偏光特性

光吸収層におけるバンド内遷移は、ホットキャリア型太陽電池の変換効率を向上させる[3]。一方、量子ドット超格子では量子ドット間の積層方向における電子的結合によって電子状態が変化し、光応答が変調される[4]。これまでにコラナ量子ドットにおいて、伝導帯に約 5% の価電子帯成分が混成することが報告されている[5]。InAs/GaAs 量子ドット超格子ではバンド内遷移においても偏光異方性が発現する可能性があるため、伝導帯への価電子帯成分の混成がバンド内遷移の偏光特性に与える影響を明らかにした。

図 4 に、InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池における、追加赤外レーザの照射による光電流の増加量の偏光特性を示す。図 4(a) より、光電流の増加量はバンド内励起光の偏光角にほとんど依存しておらず、電子的結合によってバンド内遷移に顕著な偏光異方性は発現しないことが明らかになった。一方、バンド間遷移による発光スペクトルの偏光特性[4]と異なり、光電流の増加量は[110]偏光励起の方が[-110]偏光励起よりも大きい傾向を示した (図 4(b))。多バンド強束縛近似による理論計算結果[6]より、伝導帯への価電子帯成分の混成によって、InAs/

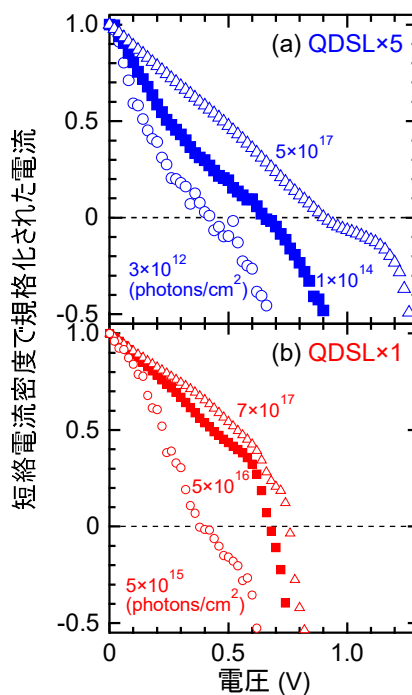


図 2 InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池における電流—電圧特性の励起光子密度依存性。(a)は量子ドット超格子 5 周期 (QDSL×5)、(b)は量子ドット超格子 1 周期 (QDSL×1) を内包する太陽電池における結果。

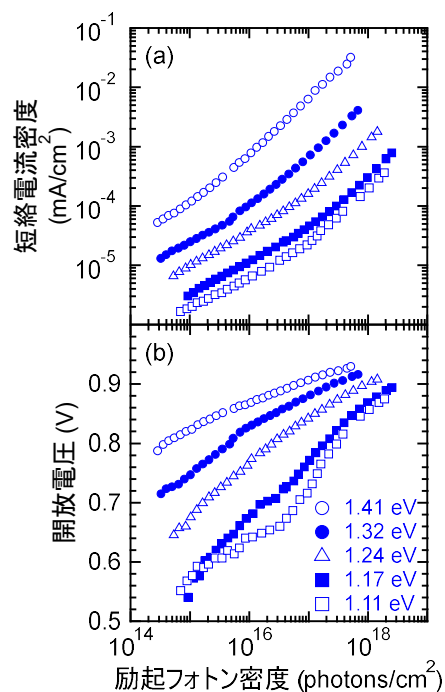


図 3 InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池 (QDSL×5) における(a)短絡電流密度と(b)開放電圧の励起光子密度依存性。

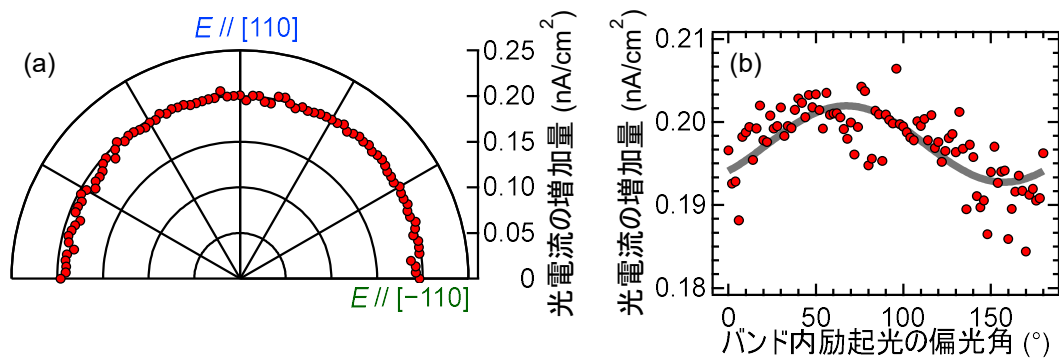


図4 InAs/GaAs 量子ドット超格子太陽電池における追加赤外レーザーの照射による光電流の増加量の偏光特性。(a)は極座標プロット、(b)は拡大図。

GaAs 量子ドットでは[-110]方向のサイズの増大に伴って[110]偏光励起によるバンド内遷移が増強される。したがって本実験結果は、InAs/GaAs 量子ドット超格子における伝導帯への価電子帯成分の混成に起因する *bound-to-continuum* 型バンド内遷移の偏光依存性を反映していると考えられる。

### (3) InAs/GaAs 量子ドットにおける局在表面プラズモン共鳴

2 段階フォトンアップコンバージョン太陽電池[7]では、ヘテロ界面近傍に InAs/GaAs 量子ドット層を1層挿入することで InAs/GaAs 量子ドット中間バンド型太陽電池よりも100倍以上大きいアップコンバージョン電流が観測されているが、そのメカニズムの詳細は明らかになっていない。本研究では、アップコンバージョン電流増大のメカニズムとして、ヘテロ界面に蓄積された2次元電子ガスに起因する InAs 量子ドットにおける局在表面プラズモン共鳴効果に注目した。

図5に、キャリア濃度を変化させた InAs/GaAs 量子ドットにおける電場増強度の波長依存性の計算結果を示す。半導体量子ドットではキャリア濃度を不純物ドーピングおよび光励起によって制御できるため、キャリア濃度を調整できない金属ナノ構造よりも精密な局在表面プラズモン共鳴波長の制御が可能となる。図5で用いた最大のキャリア濃度 ( $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) では局在表面プラズモン共鳴波長は約  $10 \mu\text{m}$  であるが、キャリア濃度の増加によってバンド内遷移波長への局在表面プラズモン共鳴波長のチューニングが期待できる。量子ドットにおけるバンド内遷移はホットキャリア型太陽電池の変換効率を向上させる[3]ため、局在表面プラズモン共鳴による光電場増強効果を利用することによって、単接合型太陽電池の変換効率限界を突破するホットキャリア型太陽電池の実現が期待できる。

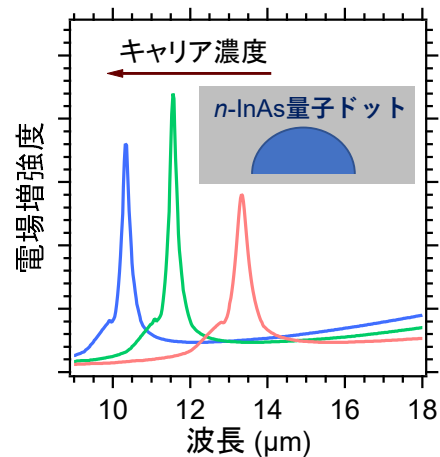


図5 InAs/GaAs 量子ドットにおける電場増強度の波長依存性。キャリア濃度には、 $3 \times 10^{18}$ ,  $4 \times 10^{18}$ ,  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  を用いた。

### <引用文献>

- [1] D. Watanabe, N. Kasamatsu, Y. Harada, and T. Kita, Appl. Phys. Lett. **105**, 171904-1-5 (2014).
- [2] D. Watanabe, N. Iwata, S. Asahi, Y. Harada, and T. Kita, Appl. Phys. Express **11**, 082303-1-4 (2018).
- [3] Y. Takeda, Prog. Photovolt: Res. Appl. **27**, 528-539 (2019).
- [4] A. Takahashi, T. Ueda, Y. Bessho, Y. Harada, T. Kita, E. Taguchi, and H. Yasuda, Phys. Rev. B **87**, 235323-1-6 (2013).
- [5] T. Saito, T. Nakaoka, T. Kakitsuka, Y. Yoshikuni, and Y. Arakawa, Physica E **26**, 217-221 (2005).
- [6] W. Sheng, Appl. Phys. Lett. **92**, 043113-1-3 (2008).
- [7] S. Asahi, H. Teranishi, K. Kusaki, T. Kaizu, and T. Kita, Nat. Commun. **8**, 14962-1-9 (2017).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Graham R. Goldberg, Dae-Hyun Kim, Richard J. E. Taylor, David T. D. Childs, Pavlo Ivanov, Nobuhiko Ozaki, Kenneth L. Kennedy, Kristian M. Groom, Yukihiro Harada, Richard A. Hogg	4. 巻 117
2. 論文標題 Bandwidth enhancement in an InGaN/GaN three-section superluminescent diode for optical coherence tomography	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 061106-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0010795	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 該当する
1. 著者名 Yukihiro Harada, Naoto Iwata, Shigeo Asahi, Takashi Kita	4. 巻 34
2. 論文標題 Hot-carrier generation and extraction in InAs/GaAs quantum dot superlattice solar cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Semiconductor Science and Technology	6. 最初と最後の頁 094003-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6641/ab33a2	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 -
1. 著者名 Yukihiro Harada, Shigeo Asahi, Takashi Kita	4. 巻 12
2. 論文標題 Bound-to-continuum intraband transition properties in InAs/GaAs quantum dot superlattice solar cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 125008-1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1882-0786/ab56ef	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 -
1. 著者名 Yukihiro Harada, Naoto Iwata, Daiki Watanabe, Shigeo Asahi, Takashi Kita	4. 巻 1
2. 論文標題 Hot-Carrier Extraction in InAs/GaAs Quantum Dot Superlattice Solar Cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of the 46th IEEE Photovoltaic Specialists Conference	6. 最初と最後の頁 3004-3006
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/PVSC40753.2019.8980816	査読の有無 無
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11件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 海津利行, 北田貴弘, 南康夫, 原田幸弘, 小島磨, 喜多隆, 和田修
2. 発表標題 多重積層InAs/GaAs量子ドットを用いた光伝導アンテナの光電流特性の励起光強度依存性
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shigeo Asahi, Yukihiro Harada, Takashi Kita
2. 発表標題 Route to High Conversion Efficiency Solar cell
3. 学会等名 The 6th International Conference on New Energy and Future Energy Systems (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Kaizu, I. Kohama, Y. Minami, T. Kitada, Y. Harada, O. Kojima, T. Kita, O. Wada
2. 発表標題 Lateral Photoconductivity of Multiple-Stacked InAs/GaAs Quantum Dot Structure for Photoconductive Antenna Device
3. 学会等名 Compound Semiconductor Week 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 海津利行, 小濱一晟, 南康夫, 北田貴弘, 原田幸弘, 小島磨, 喜多隆, 和田修
2. 発表標題 光伝導アンテナ応用へ向けた多重積層InAs/GaAs量子ドットの光学特性評価
3. 学会等名 2021年第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原田幸弘
2. 発表標題 量子ドット超格子を利用した高効率太陽電池
3. 学会等名 応用物理学会 KOSEN SC 第1回VR学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 原田幸弘, 草木和輝, 朝日重雄, 喜多隆
2. 発表標題 2段階フォトンアップコンバージョン太陽電池におけるバンド内遷移特性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yukihiro Harada, Naoto Iwata, Shigeo Asahi, Takashi Kita
2. 発表標題 Hot-Carrier Extraction from InAs/GaAs Quantum Dot Superlattices Embedded in GaAs Solar Cells
3. 学会等名 第38回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yukihiro Harada, Naoto Iwata, Shigeo Asahi, Takashi Kita
2. 発表標題 Excitation Energy Dependence of Hot-Carrier Extraction Process in InAs/GaAs Quantum Dot Superlattice Solar Cells
3. 学会等名 7th International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 原田幸弘, 松井麻斗, 喜多隆
2. 発表標題 InAs/GaAs量子ドット超格子におけるホットキャリア生成過程
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yukihiro Harada, Naoto Iwata, Daiki Watanabe, Shigeo Asahi, Takashi Kita
2. 発表標題 Hot-Carrier Extraction in InAs/GaAs Quantum Dot Superlattice Solar Cells
3. 学会等名 46th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yukihiro Harada, Naoto Iwata, Daiki Watanabe, Shigeo Asahi, Takashi Kita
2. 発表標題 Efficient Hot-Carrier Generation in InAs/GaAs Quantum Dot Superlattices
3. 学会等名 International Conference on Nano-photonics and Nano-optoelectronics 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Takashi Kita, Yukihiro Harada, Shigeo Asahi	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 202
3. 書名 Energy Conversion Efficiency of 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
---------	---------