



# InAs / GaAs 量子ドット超格子光吸収層を用いたホットキャリア型太陽電池の提案と動作実証

渡部, 大樹

---

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2018-09-25

(Date of Publication)

2019-09-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第7302号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007302>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



# 博士論文

論文題目

InAs/GaAs量子ドット超格子光吸収層を用いた  
ホットキャリア型太陽電池の提案と動作実証

平成30年7月

神戸大学大学院工学研究科

渡部 大樹

## 内容梗概

クリーンな発電方法として太陽光発電に注目が集まる中で、現在主流の単接合型太陽電池の理論限界効率を突破できるような、高効率太陽電池の研究が現在進められている。ホットキャリア型太陽電池(HCSC)も高効率太陽電池の一つとして挙げられる HCSC の発展に向けて、HC の熱緩和時間を長くさせる吸収層の開発は重要であり、キャリア-フォノン相互作用を抑制できる低次元量子構造は吸収層の候補として注目を集めている。また太陽電池構造を複雑化させないようなエネルギー選択電極(ESC)の実現も HCSC の克服すべき重要な課題である。

本研究は量子ドット超格子(QDSL)内の HC 分布を利用する新しい HCSC の提案を目的とした。高密度な電子が価電子バンドから QDSL へ光励起されたとき、QDSL 内に生成されたキャリア数の増加に伴って電子温度が上昇する。電子はフェルミ-ディラック分布関数に従って分布し、電子温度の上昇に伴って伝導バンド(CB)下端より高いエネルギーにまで分布する。本研究での HCSC は QDSL 内の HC のうち CB 以上のエネルギーにまであふれ出たものを電流として取り出すことができる太陽電池である。このときホスト結晶の CB 端がエネルギー選択バリア(ESB)の役割を果たすので、従来の HCSC の ESC が不必要となり太陽電池構造がシンプルとなるのが利点である。

本研究の HCSC の理論変換効率を計算するために QDSL 内のキャリア温度をフォトルミネッセンス(PL)スペクトル形状から見積もった。試料には InAs/GaAs 量子ドット(QD)を9層近接積層させた QDSL を利用した。PL 測定結果から励起エネルギー密度が1桁増加すると、キャリア温度は1030 K 上昇するというキャリア温度上昇率が得られた。これは他研究で報告される量子井戸(QW)でのキャリア温度上昇率よりも高く、QDSL は QW よりも HCSC の吸収層に適した構造であると明らかにした。また時間分解 PL 測定から HC のクーリング過程を解析した結果、InAs/GaAs QDSL は低い状態密度に起因するキャリア-フォノン相互作用の抑制によって1000 K 以上の電子温度を1 ns 以上保つ吸収層となることが明らかとなった。

本研究では AM1.5 の入射スペクトルを用いて、電圧電流の詳細平衡を考慮したうえで、HCSC の理論変換効率を計算した。最大集光下では53.8%の変換効率が見積もられた。本研究の HCSC は高集光下で高効率な動作が期待できると明らかになった。

最後に QDSL を光吸収層として含む HCSC を作製し、極低温かつ QDSL のみの光励起の条件下にて電流電圧( $I$ - $V$ )測定を行い、HC 効果の実証を試みた。 $I$ - $V$  の励起フォトン密度依存性を測定した結果、弱励起下では QDSL 内のキャリアの局在化が現れ、また励起強度増加に伴って局在化が緩和される様子が確認できた。また開放電圧は励起強度増加に伴って非連続に上昇率が低下する様子が確認できた。これらの結果から、励起強度増加に伴って QDSL 内に閉じ込められていたキャリアが HC 効果によって CB 以上のエネルギーに分布し、キャリアクーリングを伴って外部回路へと引き抜かれている様子が推測される。GaAs バンド端より高エネルギーまで分布したキャリアは、GaAs バンド端を ESB として利用し、外部回路へと取り出される HC 効果の実証を示唆する結果となった。

## **Abstract**

Solar cells are promising method for generating electrical power by converting solar radiation. In order to overcome the single junction limit, high-conversion-efficiency solar cells utilizing hot-carriers have been proposed. In the hot-carrier solar cells, carriers with energy exceeding the energy gap of a hot-carrier absorber can be extracted through an energy-selective contact. Therefore, the hot carrier solar cells (HCSCs) could suppress thermalization losses which are larger than any other fundamental loss in most types of solar cells. The HCSCs have two critical challenges for practicality of photovoltaic devices: realization of (1) HC absorber that can effectively generate hot-carriers and (2) energy selective contacts(ESC) that suppress reducing output voltage.

In this thesis, we proposed a HCSC using quantum dot superlattices(QDSLs) as HCSC absorber and a bandgap of the host semiconductor as an energy selective barrier. When electrons are energetically distributed according to the Fermi-Dirac function, hot electrons exceeding the conduction band edge of the host semiconductor can be extracted.

To calculate the conversion efficiency, we used experimental data for carrier temperatures in the QDSLs. We fabricated InAs/GaAs QDSLs and estimated the excitation-energy-density dependence of the carrier temperature in QDSLs through photoluminescence (PL) measurements. With the increase in the excitation energy density, the PL spectral line shape in the high-energy region becomes more gradual. This can be attributed to the HC distribution in the QDSLs. An increment of carrier temperature in InAs/GaAs QDSLs when excitation energy density increases one order of magnitude was estimated to be 1030 K. And according to time-resolved PL measurement, high carrier temperature (>1000 K) was maintained over 1 ns. These results were attributed to the one-dimensional density of states, it was cleared QDSL is better than QW as absorber of HCSC.

We calculated the conversion efficiency of the solar cell in a framework of the detailed balance model with the AM1.5 spectrum using the above derived HC temperatures. The maximum conversion efficiency under the full concentration reached 53.8%. This result indicates that the hot electron extraction process is effective in the HCSCs under the high concentration condition.

Finally, we demonstrated HC effects in InAs/GaAs QDSLs as a absorber through low temperature current-voltage ( $I$ - $V$ ) measurement under below gap excitation condition. When photo-excitation density is increased, a step structure which was originally observed in the  $I$ - $V$  curve at low excitation density disappears. This indicates that photo-excited carriers become difficult to be captured by QDSLs in the dense excitation condition because the Boltzmann tail of the HCs reaches the conduction band of GaAs. Short circuit current and open circuit voltage show step-wise changes as a function of the excitation density because of delocalization of photo-excited carriers. The carrier temperature is close to a value evaluated by time-resolved PL spectroscopy. Thus, we demonstrate that the voltage and current are enhanced by the presence of the HC population in QDSLs.

# 目次

## 第1章 序論

1.1 研究背景 .....	1
1.1.1 エネルギー問題 .....	1
1.1.2 単接合型太陽電池の発電原理と課題 .....	4
1.1.3 第3世代太陽電池 .....	6
1.2 ホットキャリア型太陽電池 .....	8
1.2.1 ホットキャリア型太陽電池の発電原理 .....	8
1.2.2 ホットキャリア型太陽電池の動向 .....	9
1.3 研究目的 .....	12
1.4 論文構成 .....	12

## 第2章 量子ドット超格子を用いたホットキャリア型太陽電池

2.1 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概念 .....	13
2.1.1 量子準位を吸収層、ホスト結晶をエネルギー選択バリアとして用いる ホットキャリア型太陽電池 .....	13
2.1.2 吸収層としての量子ドット超格子 .....	14

## 第3章 量子ドット超格子内のホットキャリアダイナミクス

3.1 量子ドット超格子構造の作製と測定条件 .....	15
3.1.1 分子線エピタキシー法による量子ドット超格子の作製 .....	15
3.1.2 フォトルミネッセンス測定系 .....	17
3.2 量子ドット超格子内のキャリア温度 .....	19
3.2.1 量子ドット超格子の光学特性 .....	19
3.2.2 量子ドット超格子内のキャリア温度の見積もり .....	21
3.2.3 量子ドット超格子内のホットキャリアクーリング過程 .....	23

## 第4章 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理論変換効率

4.1 量子ドット超格子を含む太陽電池の変換効率 .....	28
--------------------------------	----

4.1.1 非集光下での変換効率 .....	28
4.1.2 様々な集光下での変換効率 .....	31
4.2 電子温度上昇率を変化させたときの理論変換効率.....	32
4.3 理想的なホットキャリア型太陽電池の実現 .....	33

## **第5章 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評価**

5.1 量子ドット超格子を含むホットキャリア型太陽電池の作製.....	34
5.2 量子ドット超格子を含むホットキャリア型太陽電池の基礎特性評価.....	35

## **第6章 ホットキャリア効果の実証**

6.1 量子ドット超格子を含む太陽電池の電流電圧特性曲線形状.....	39
6.2 短絡電流密度の励起フォトン密度依存性 .....	40
6.3 ホットキャリアの引き抜きとキャリアクーリング.....	42
6.4 ホットキャリア効果の実証 .....	43

## **第7章 結論 .....**

### **参考文献**

### **研究業績**

### **謝辞**

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 エネルギー問題

環境エネルギー政策研究所が発行する自然エネルギー白書によると、図 1.1 に示すように現在の日本は発電量の9割以上を、化石エネルギー(石炭、天然ガス、石油など)を用いる火力発電に依存している[1]。火力発電の問題点として挙げられるのは、石油などの化石燃料は埋蔵量が限られていることによる資源の枯渇である。また日本は化石燃料の多くを輸入に頼っているために輸出国の情勢によっては安定な資源供給がされず、オイルショックを引き起こす可能性をもつ。そこで化石燃料に頼らない発電方法として原子力発電に注目が集まった。しかし2011年3月の東北地方太平洋沖地震により福島第一原子力発電所事故が発生して以来、原子力発電の安全性が問題視されるようになった。原子力の代替発電燃料として再び化石燃料の割合が増加し、2012年には石油を用いたエネルギー供給が全体の44.1%まで上昇した。資源の枯渇のない、かつ安全なエネルギー源として、再生可能エネルギーを用いた発電方法の割合を増やすことが急務となった。2013年以降は自然エネルギーを用いた発電方法の供給割合が3年連続で増加していることが図 1.1 より確認できる。

本研究では再生可能エネルギーを用いた発電方法の1つとして、太陽光発電に注目した。太陽光発電は化石燃料とは異なり、無尽蔵にある太陽光をエネルギー源として電力を取り出すため、エネルギー源の枯渇がない。また太陽光発電は、水力発電や風力発電などの他の発電方法に必要とされる回転機を必要としないので、メンテナンスの頻度が少ないという利点もある。これらの利点から太陽電池を利用した太陽光発電は、次世代の発電方法として最も期待されるものの1つである。

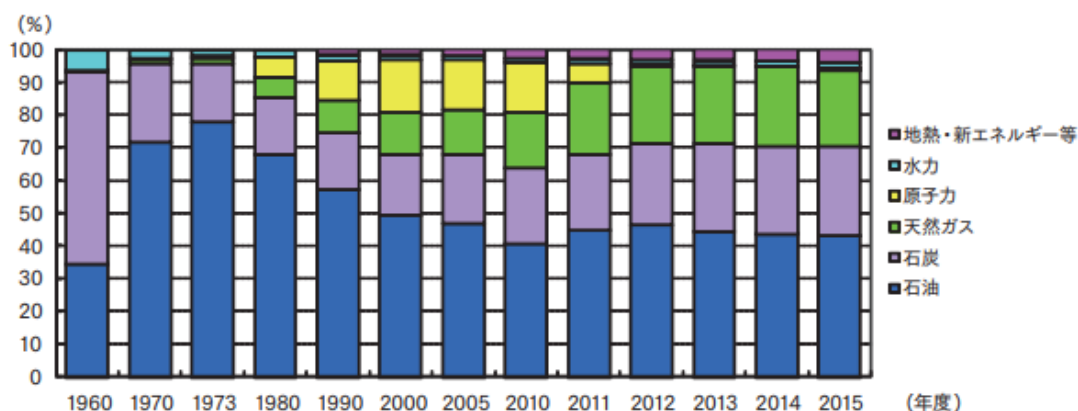


図 1.1 日本の一次エネルギー国内供給構成の推移[1].

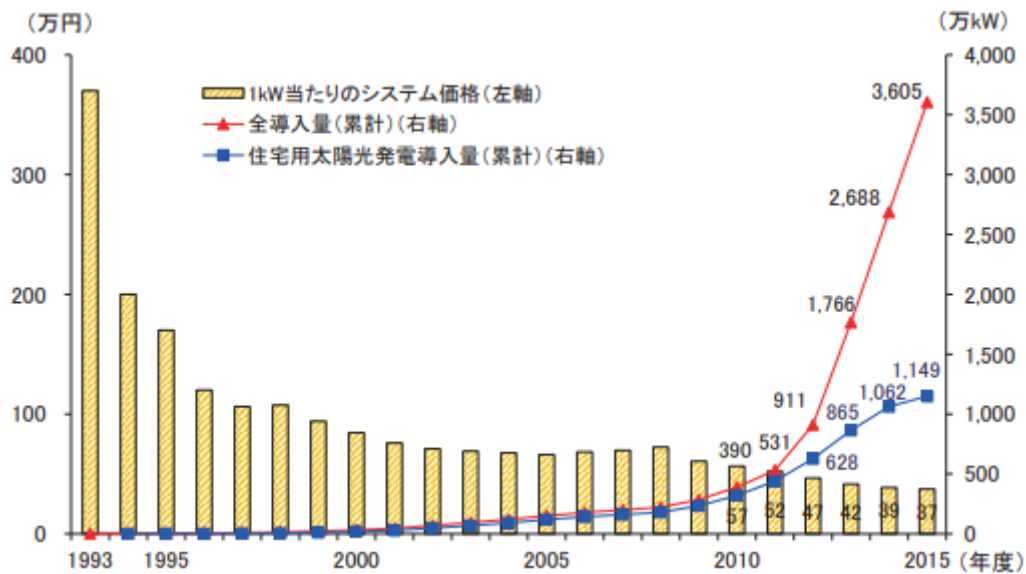


図 1.2 太陽光発電の国内導入量とシステム価格の推移[1].

図 1.2 より日本における導入量は近年急速に増加傾向であり、2015 年度末累積で 3,605 万 kW、住宅用に限っても 1,149 万 kW に達した。企業による技術開発や、国内政策による太陽光発電の導入加速により、太陽光発電設備のコストも着実に低下している様子が見えてくる。

太陽光発電の更なる普及に向けて発電コストの更なる低減が求められる。図 1.3 に独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構が発行する太陽光発電に関する技術開発指針を示す[2]。この指針によると発電コスト目標は、2020 年に 14 円/kWh、2030 年に 7 円/kWh と設定されている。7 円/kWh を達成するにはモジュール変換効率 25% を超える太陽電池が必要とされる。図 1.4 より太陽光発電の発電コストの推移を確認すると、2016 年度時点では非住宅用で 16 円/kWh、住宅用で 18 円/kWh を達成しており、2020 年に 14 円/kWh の目標値に近づいているが、2030 年の 7 円/kWh に向けては更なる技術革新によるコスト低減または変換効率向上が求められる。



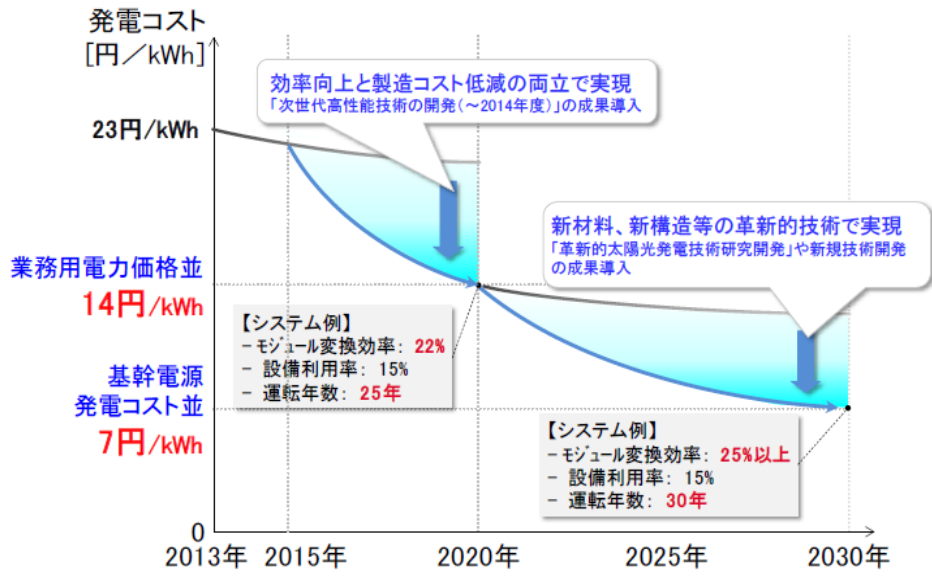
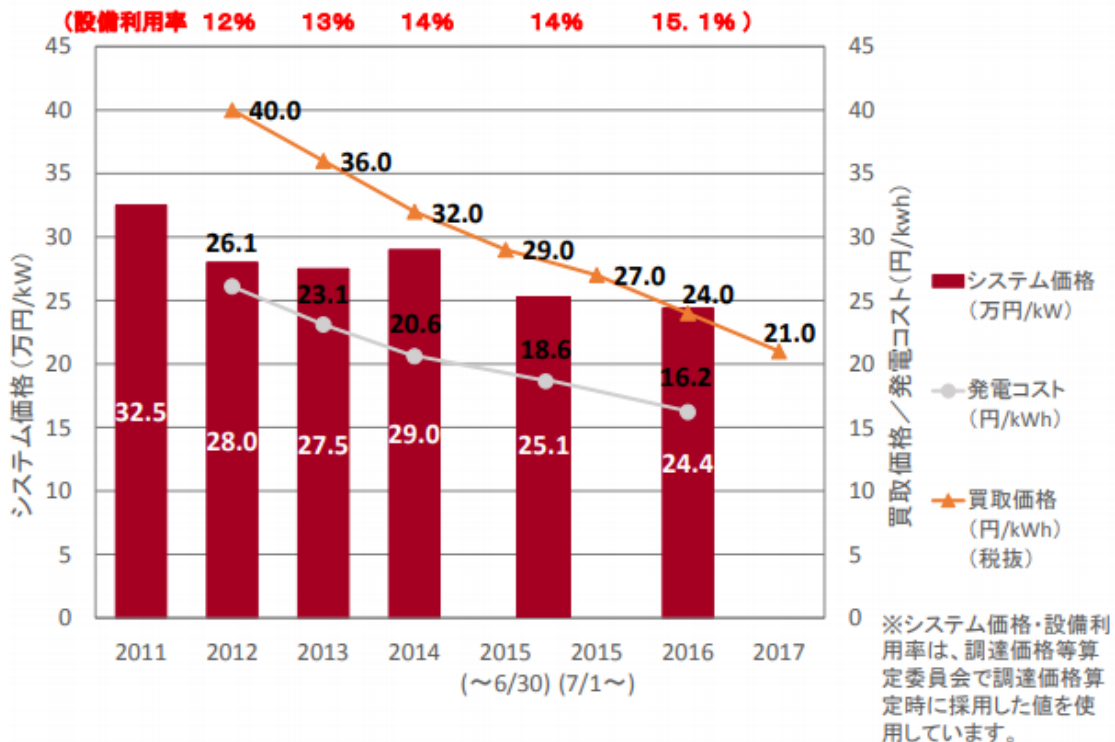


図 1.3 太陽光発電(非住宅用)の発電コスト目標と低減シナリオ[2]

### 太陽光発電システム 非住宅（10kW以上）の状況



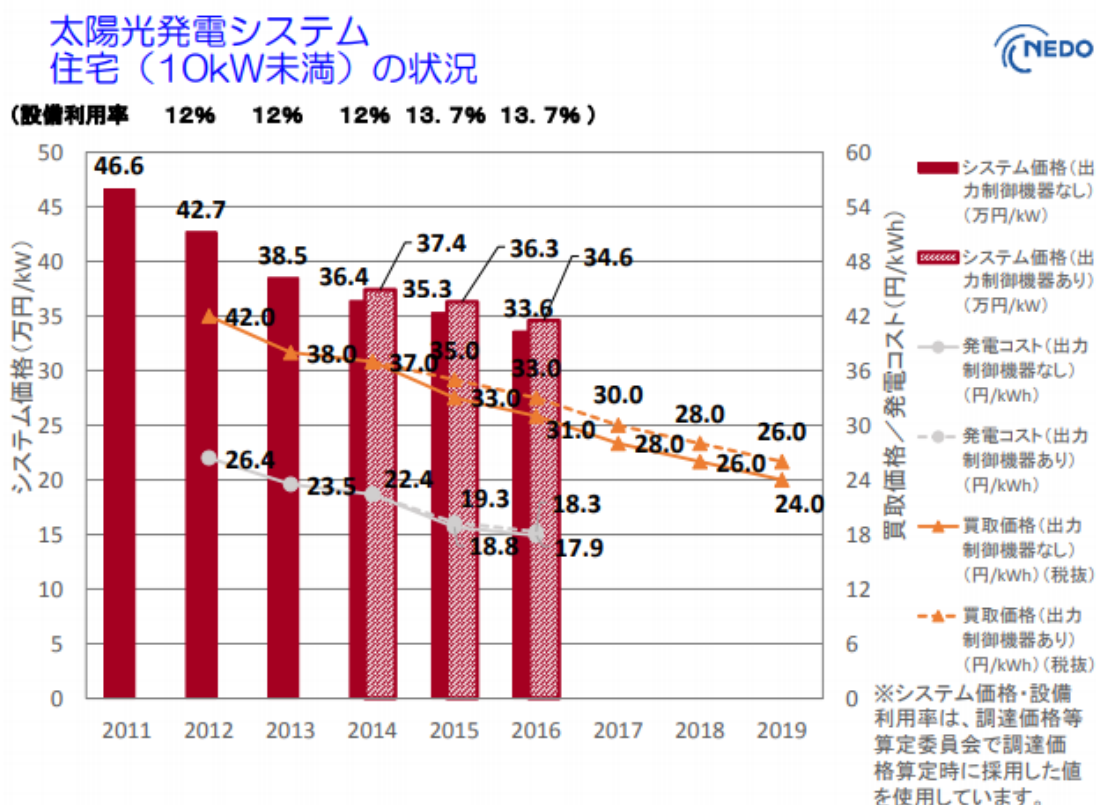


図 1.4 発電コストとシステム価格の推移[2]

### 1.1.2 単接合型太陽電池の発電原理と課題

前項では太陽電池の変換効率上昇が太陽光発電の普及のために必要であると述べた。現在市場で主流となっているのは単接合型の太陽電池であるが、単接合型太陽電池構造では理論変換効率40%を超えられないといった問題点がある。単接合型太陽電池の変換効率の限界を決める要因について明らかにするために、本項では単接合型太陽電池の動作原理を説明する。また単接合型太陽電池の避けられない損失から決定される理論限界効率を示す。

単接合型太陽電池の動作原理の概略を図 1.5 に示す。単接合型太陽電池は p 型半導体と n 型半導体を接合した、p-n 接合により構成されている。価電子バンド (Valence Band: VB) 上端と伝導バンド (Conduction Band: CB) 下端のエネルギー差をバンドギャップエネルギー ( $E_g$ ) という。半導体に  $E_g$  より高いエネルギーを持つ光が入射されると、その光は吸収される。光が吸収されると、VB に存在する電子は CB へ励起され、VB には正孔が生成される。生成された電子と正孔は、n 型半導体のドナーイオンと p 型半導体のアクセプタイオンによって発生している空乏層内の電界によって、それぞれ n 型側と p 型側へ移動する。その後、電子は電極を通じて外部回路に流れ出し、電流として取り出される。取り出された電流が外部回路に接続される負荷に流れることで、太陽電池は発電する。

しかし単接合型太陽電池は入射光を全て電力に変換できない。図 1.6 に示すように、 $E_g$  よりも小さなエネルギーを持つ光が入射しても吸収されずに透過損失となってしまう。また  $E_g$  よりも大

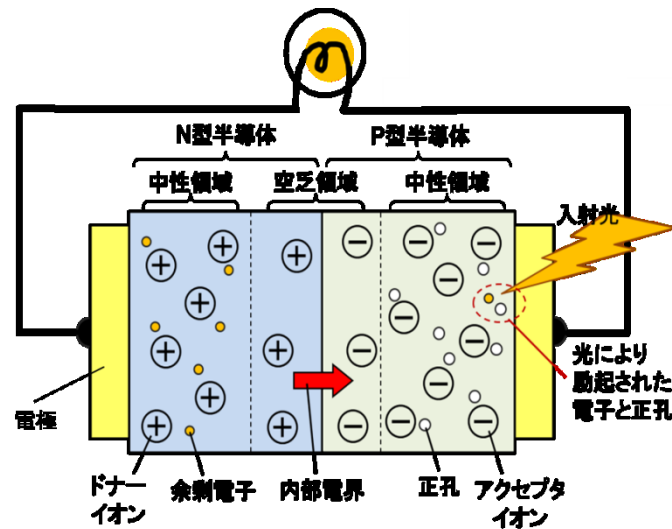


図 1.5 単接合型太陽電池の動作原理[3].

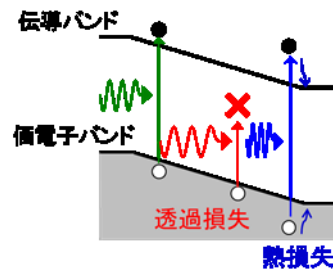


図 1.6 単接合型太陽電池のエネルギーバンド図と透過損失・熱損失

きなエネルギーを持つ光が入射した際は、電子、正孔はそれぞれ CB 下端、VB 上端よりも高いエネルギーで励起されるが、励起されたキャリアは電極へ到達する前に、過剰なエネルギーをフォノン散乱などにより熱損失として放出してしまう。その他避けられない損失としては、生成されたキャリアが再結合して電流が低下してしまう輻射再結合損失や、太陽と太陽電池の温度差が電圧低下を引き起こすカルノー損失が挙げられる。さらに太陽から太陽電池へ太陽光が入射される際の入射立体角と、太陽電池から四方八方へ輻射再結合により光が放出される際の放出立体角差がエントロピーロスとなり、その結果電圧低下を引き起こすボルツマン損失も挙げられる[4]。ある  $E_g$  をもつ太陽電池を使ったときの出力および各損失を図 1.7 にまとめた[5]。図 1.6 の計算において、入射光は 6000 K の黒体輻射であると仮定している。上記の様々な避けられない損失が存在するために単接合型太陽電池には理論限界効率を持つ。生成されたキャリアの再結合を考慮する詳細平衡モデルの下でエアマス(air mass coefficient : AM)1.5 の太陽光を非集光で照射した場合のエネルギー変換効率は  $E_g=1.34$  eV のとき 32%と計算できる。これは Shockley-Queisser 限界とよばれている[6]。

このように単接合型太陽電池には約 30%という理論限界効率が存在し、さらなる高効率化を目指すには新たな構造を持つ次世代太陽電池の開発が急務となっている。

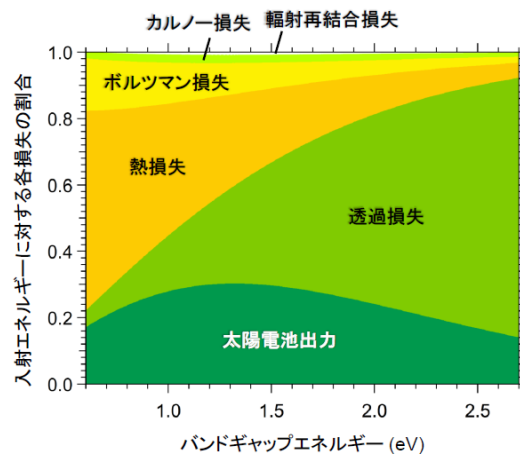


図1.7 6000 Kの黒体輻射入射光エネルギーに対する単接合型太陽電池出力と各種損失のバンドギャップエネルギー依存性. [5]

### 1.1.3 第3世代太陽電池

前項でも述べたように、現在主流となっているのは結晶シリコンを用いた単接合型の太陽電池である。これは第1世代太陽電池と呼ばれる。またCu、In、Ga、Seを用いたCIGS太陽電池やCdTe太陽電池に代表される薄膜太陽電池や、有機太陽電池は安い原料費と少ない材料使用量が魅力であり、これらは第2世代太陽電池と呼ばれる[7]。第2世代太陽電池を用いることで1kWあたりの生産コストが結晶シリコンを用いた太陽電池と比較すると約半分になると期待される。GaAsやInGaPなどのIII-V族系の化合物太陽電池を用いた単接合型太陽電池の発電コストを超えるような、新たな構造を持つ太陽電池を第3世代太陽電池と呼ぶ。第3世代太陽電池の例として、多接合タンデム型太陽電池[8]、中間バンド型太陽電池[9]、マルチエキシトン型太陽電池[10]、そしてホットキャリア型太陽電池[11]が挙げられる。

図1.8に国立再生可能エネルギー研究所が毎年更新している様々な太陽電池の変換効率のチャンピオンデータをまとめた図を示す[12]。Si系の単接合型太陽電池は、変換効率が頭打ちとなっており、単接合型太陽電池の変換効率を超えられるような構造をもつ次世代太陽電池の開発の必要性が確認できる。現在最も高い変換効率は多接合タンデム型太陽電池で実現されている。多接合タンデム型太陽電池(2接合)の構造を図1.9に示す。多接合タンデム型太陽電池は異なるバンドギャップを持つ太陽電池を直列に接合した構造となっており、バンドギャップの小さな層では透過損失の抑制、バンドギャップの大きな層では熱損失の抑制が実現できる。しかし多接合型太陽電池には地球上で使用するうえで重要な問題点が存在する。多接合タンデム型太陽電池は直列接合であるために、セル全体の電流が最も発生電流が少ない層に律速される。そのため入射光スペクトルの変化に敏感であり、例えば曇った天気の日の場合に雲による太陽光の散乱や吸収によって、一部の太陽光スペクトルが入射されず、直列接合されたいずれかの層の発電効率が低下し、

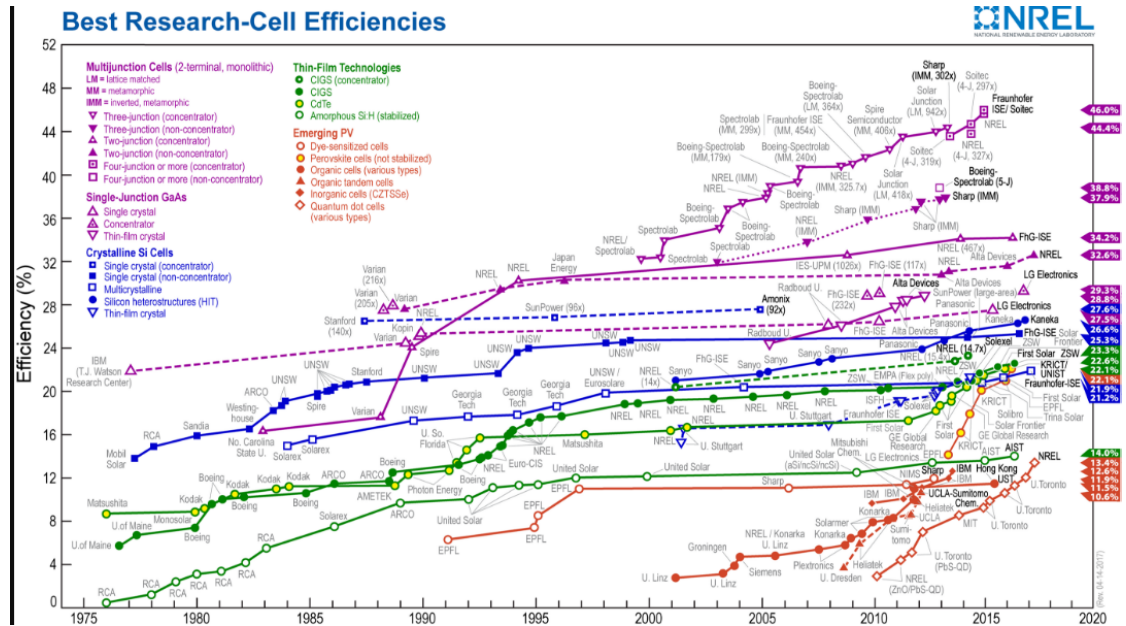


図 1.8 様々な太陽電池セル変換効率. [12]

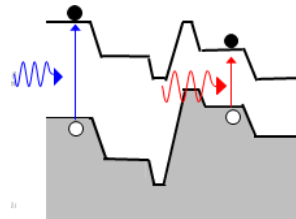


図 1.9 多接合タンデム型太陽電池のエネルギーバンドダイアグラム.

その結果太陽電池全体が機能不全となる。高効率太陽電池の普及に向けて高効率なセル開発だけでなく、どのような環境においても安定した発電が可能な太陽電池の開発も必要である。

高効率太陽電池の中でも中間バンド型太陽電池は太陽光スペクトルに鈍感で安定した発電を期待できる。中間バンド型太陽電池の構造を図 1.10 に示す。中間バンド型太陽電池のバンド構造は単接合型太陽電池のバンドギャップ内に光学遷移可能な中間バンド(Intermediate band: IB)を設けたものとなる。中間バンド型太陽電池は単接合型太陽電池では透過していた長波長の光を、 $VB \rightarrow IB$  そして  $IB \rightarrow CB$  と中間バンドを介した 2 段階の光吸収により、透過損失の抑制が期待できる。多接合タンデム型太陽電池は上記で述べた直列接合特性の欠点があるのに対して、中間バンド型太陽電池の場合はホスト結晶のバンド間光吸収( $VB \rightarrow CB$ )と、中間バンドを介した 2 段階光吸収( $VB \rightarrow IB$ ,  $IB \rightarrow CB$ )は並列して起こるため、中間バンド型太陽電池は多接合型太陽電池で問題となる曇りのときの発電停止には陥らない。中間バンド型太陽電池は高集光下で高効率な動作が期待されており、最大集光下で 67.7%の理論変換効率が見積もられている[3,9]。この理論変換効率は、すべての光学遷移過程での遷移確率は 100%と過程して計算している。実際に中間バンド型太陽電池の変換効率向上を目指すには、バンド間遷移( $VB \rightarrow IB$ )とサブバンド間遷移( $IB \rightarrow CB$ )の光吸収係数は有限の値で考えなければならない、 $VB \rightarrow IB$  と  $IB \rightarrow CB$  の電流整合条件を考え

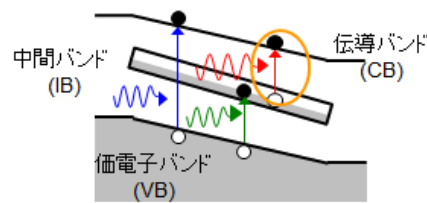


図 1.10 中間バンド型太陽電池のエネルギーバンドダイアグラム.

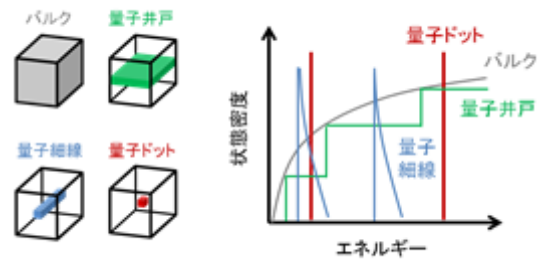


図 1.11 バルク結晶、QW、QWR、QD の状態密度[13].

た時に、とくにサブバンド間遷移( $IB \rightarrow CB$ )の光吸収の増大は重要である。この観点から、中間バンド形成には3次元方向への閉じ込めを持つ量子ドット(Quantum dot: QD)の利用が期待される。その理由を述べるために閉じ込めの次元が0次元のバルク結晶、1次元の量子井戸(Quantum well: QW)、2次元の量子細線(Quantum wire: QWR)、そして3次元のQDの状態密度を図1.11に示す[13]。QDの状態密度はデルタ関数状になり、QD内のキャリアは離散的なエネルギーをとる。またQDにおけるエネルギー準位はQDサイズによってチューニングが可能である。QDサイズを太陽光スペクトルとの整合性を考慮しチューニングすることで、高効率な中間バンド型太陽電池の設計が実現できる。また $IB \rightarrow CB$ へのサブバンド間遷移を考えた時に、QWは面直方向にのみ閉じ込めをもつことから、面直方向の偏光の光学吸収は禁制である一方で、QDはすべての偏光成分の光を吸収できる。QDを用いた中間バンド型太陽電池の研究が進む中で高効率化に向けた課題は、サブバンド間遷移がバンド間遷移に比べると弱いという点が挙げられる。

## 1.2 ホットキャリア型太陽電池

### 1.2.1 ホットキャリア型太陽電池の発電原理

前項で述べたように様々な次世代太陽電池が研究される中で、本研究ではホットキャリア型太陽電池(Hot carrier solar cell: HCSC)に着目した。中間バンド型太陽電池が透過損失を抑制する太陽電池である一方で、HCSCは熱損失の抑制が期待できる太陽電池である。現在の太陽電池材料として主流であるSiの $E_g$ は1.1 eVであり、図1.6から $E_g=1.1$  eVのときの損失の内訳を確認す

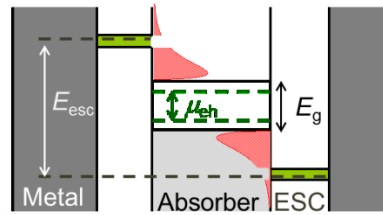


図 1.12 ホットキャリア型太陽電池の概念図.

ると、様々な損失の中でも熱損失が最も大きな割合を占めることがわかる。ここから熱損失の抑制は太陽電池の高効率化を目指すうえで重要といえる。HCSCは1982年にNRELのRossとNozikにより提唱された[11]。典型的なホットキャリア型太陽電池の概念図を図1.12に示す[14-16]。ホットキャリア型太陽電池は吸収層とエネルギー選択電極(Energy selective contacts: ESC)の2つから構成される。吸収層の $E_g$ よりも高エネルギーな光を吸収し、電子と正孔が生成される。その時生成されたばかりのキャリアは一時的には格子温度よりも高い温度をもつ。格子温度よりも高い温度のエネルギー分布をもつキャリアはホットキャリアと呼ばれる。ホットキャリアを熱緩和よりも早くESCを通して引き抜くことで、熱損失の抑制が期待できる太陽電池である。このときESCの取り出しエネルギーに一致しないキャリアは反射されて吸収層へ戻される。そしてキャリア-キャリア散乱などを通してキャリアのエネルギーは再分配される。再度ESCに到達したホットキャリアはESCを通して外部回路へ引き抜くことが可能である。キャリアの再結合を考慮する詳細平衡モデルのもとでHCSCの理論変換効率の計算を行うと、最大集光時(ここでは46200 suns)に85%になると見積もられている[14-16]。またHCSCは理論変換効率が高いというだけでなく、吸収されたキャリアはエネルギー再分配を繰り返した結果電流として取り出されるといった動作原理から、入射光スペクトルの形状に非常に鈍感である[17]。つまりHCSCは天候によらず安定した発電が期待できるのも大きな魅力である。

### 1.2.2 ホットキャリア型太陽電池の動向

HCSCは単接合型太陽電池の理論限界効率を超え、安定した発電が期待できる次世代太陽電池として注目されている。しかし現時点では理論的な研究が中心で行われており、未だデバイスとしての動作実証を行った研究は多くない[18]。HCSCの実証に向けて克服すべき課題は大きく二つ挙げられる。

一つ目は良い吸収層の実現である。良い吸収層の条件としては、効率の良いホットキャリア生成がまず挙げられる。近年、InGaAs単層QWにおいて非常に効率のよいホットキャリア生成が観測された[15]。QWのもつ低次元な状態密度に起因した高いキャリア密度はQW準位のフィリングを引き起こし、キャリア-フォノンの相互作用による熱散逸を抑制する。HCSCの吸収層としてどれだけ効率の良いホットキャリア生成が実現できるのかを表すパラメータとして熱伝達率 $Q(\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$ がよく用いられる[15, 19]。 $Q$ は1Kのキャリア温度上昇に使用する単位面積当たりのエネルギー量を意味し、良い吸収層には小さな $Q$ をもつ材料や構造が望まれる。Hirst氏

の研究では InGaAs QW の試料で  $9.5\sim 230 \text{ W}/(\text{K}\cdot\text{cm}^2)$  の  $Q$  が観測された。このなかで最も低い  $Q=9.5 \text{ W}/(\text{K}\cdot\text{cm}^2)$  を用いて HCSC の理論変換効率の計算を行ったところ 42.1% と見積もられた。以上の結果から、QW に代表されるように小さな値の  $Q$  の材料または構造は吸収層の候補として期待されている。小さな値の  $Q$  の吸収層は、キャリアの熱緩和時間も長くなる傾向にある。よって効率良く生成したホットキャリアをどの程度長い時間ホットな状態を保つことができるのかという視点も、吸収層を評価するうえで重要である。一般的にバルク半導体中に生成されたキャリアの熱緩和時間は数 ps であり、HCSC の吸収層内の熱緩和時間はそれよりも長くなければ、ホットキャリアの引き抜きが実現できない。ホットキャリアの熱緩和時間に関する研究は古くからなされており、QW 内のホット電子の熱緩和時間はバルクよりも長くなると報告されている[20]。そして近年、InGaAs 単層 QW において 5 ns を超えるキャリアの熱緩和時間が観測された[15]。また QW だけでなく、QWR や QD においても同様に 1 ns を超えるキャリアの長い熱緩和時間が報告された[21, 22]。これは量子構造がもつフォノンボトルネックライクな効果に起因する。このようにホットキャリアの長い熱緩和時間を実現するために、低次元半導体からなる量子構造を吸収層として用いる方法が注目を集めている[23]。

克服すべき二つ目の課題は良い ESC の実現である。良い ESC の条件として Farrell 氏は 3 つの条件を述べている[24]。①ESC の  $E_g$  は狭い方が好ましい。これは ESC 内での熱緩和によるエネルギーロスを抑えるためである。②ESC 内のキャリア移動度は最適値がある。なぜなら、ESC のキャリア移動度が高すぎたり低すぎたりすると、吸収層に存在するキャリア密度に影響を与え、太陽電池の動作点電流電圧が理想的な値よりも低電力側へシフトする可能性があるためである。③ESC のエネルギー領域以外でのリーク電流は発生しないのが望ましい。リーク電流が発生すると太陽電池の電子と正孔の擬フェルミレベル差が小さくなり、これは電圧降下を引き起こす。現在エネルギー選択電極の実現に向けて、QW や QD を用いて実現するダブル障壁層を利用した共鳴トンネル現象(Resonant tunneling diode: RTD)に注目が集まっている[25-27]。AlGaAs/GaAs QW の RTD を用いた構造では、実際に単色光を入射した際のホット電子の取り出しの原理検証が行われた[18]。その際用いられた試料構造と伝導帯のポテンシャル構造を図 1.12 に示す。電流電圧測定結果から明瞭な負性微分抵抗と、光照射時におけるトンネル電流のテイルの低電圧シフトを観測し、これは RTD によるホット電子の取り出しを実証した。しかし、QW の RTD では障壁層界面に垂直な方向にのみエネルギー選択性を持ち、理想的な HCSC への応用にむけてはキャリアの全エネルギーに対して選択性を持つ必要がある。そこで近年、InAs/AlGaAs QD の RTD の試料作製と、光照射のない状況での電流電圧測定から ESC としての動作検証が行われた[25]。電流電圧測定結果から QD を用いた RTD によるエネルギー選択が可能であることが明らかとなった。今後は QD の RTD 素子の光照射によるホットキャリア生成と QD 準位を介したホットキャリアの取り出しを実証する段階である。このように量子構造を用いた RTD が注目される中で、その実用化に向けた課題としては図 1.13 に示すような太陽電池構造の複雑化が挙げられる。そのような中で RTD を用いずに、光学的なエネルギー選択方法が 2011 年に提案された[24]。Farrell 氏の提案した HCSC は図 1.14 に示したように  $E_g$  の狭いホットキャ



リア吸収層と  $E_g$  の広い発電素子から構成される[24, 28]。ホットキャリア吸収層で生成されたキャリアが再結合する際に得られる輻射スペクトルの内、発電素子の  $E_g$  よりも高エネルギーの光を発電素子で吸収させることで、アップコンバージョンが実現できる。Farrell 氏の提案した HCSC において、最近の報告では短絡電流の励起強度依存性を議論しており、強励起時にはオージェ再結合によるキャリアの温度上昇が確認された[28]。

HCSC の動向を次のようにまとめる。これまでモデルの提案や理論計算を中心とした基礎研究が主に行われており、HCSC の実用化に向けて克服すべき課題を明らかにしてきた。主な HCSC の課題は、良い吸収層の実現とホットキャリアのエネルギー選択の実現である。近年良い吸収層の候補として、キャリアの熱緩和時間が長い量子構造に注目が集まっている。またエネルギー選択に関しては、RTD や光学的エネルギー選択電極を用いた素子を作製し、アップコンバージョン電流を取り出す実験を通して HCSC の実用化を視野に入れた議論が行われ始めている。

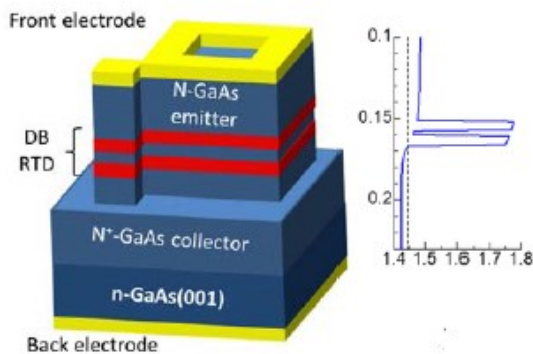


図 1.13 RTD を持ちいた ESC の構造と伝導帯ポテンシャル構造[18].

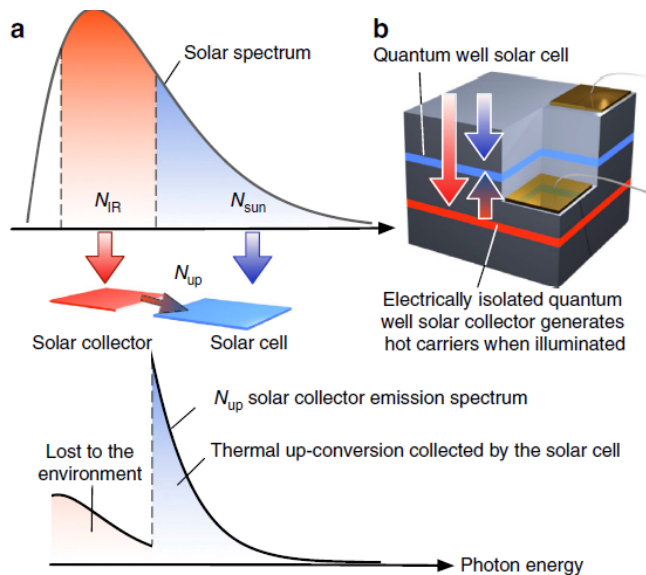


図 1.14 Farrell 氏の提案する HCSC の概念図[28].

### 1.3 研究目的

多くの研究機関では従来のホットキャリア型太陽電池の課題が明らかにされてきており、新しい構造を持つ HCSC の提案が盛んに行われ始めている。本研究でも従来の HCSC の課題を克服できるような新しい HCSC を提案した。本研究では良い吸収層の実現にむけて、効率の良いホットキャリア生成とホットキャリアの長い熱緩和時間を期待できる量子ドット超格子 (Quantum dot super lattice: QDSL) を吸収層に利用した[29]。また ESC の実現の困難さを克服できるように、ホスト結晶のバンド端をエネルギー選択バリアとして利用することを提案した。そして本研究で提案した HCSC の理論変換効率を計算する際に、QDSL 内のキャリア温度が重要なパラメータであると考えた。そこで実際に QDSL を含む試料を作製し、光学測定を通してキャリア温度を見積もった。実験値から得られたキャリア温度を用いて理論変換効率を計算した。集光倍率を変化させたときの変換効率の計算結果から、QDSL を用いた HCSC は高集光下で高効率な動作を期待できると示した。最後に、QDSL を用いた HCSC デバイスを作製し、ホットキャリア型太陽電池動作の実証を試みた。

### 1.4 論文構成

本論文の構成を述べる。第 2 章では、本研究で提案するホットキャリア型太陽電池のモデルについて詳細に述べる。また QDSL が HCSC の吸収層として期待できる点を詳細に議論する。第 3 章では QDSL の作製手法、またキャリア温度を見積もるための光学測定方法について述べた後に、QDSL 内のキャリア温度上昇率の高さについて議論する。また時間分解フォトルミネッセンス測定を通して、QDSL 内で効率よく生成されたホットキャリアのクーリング過程についてもキャリア-フォノン相互作用を考慮して詳しく議論する。第 4 章では前章で得られた QDSL 内のキャリア温度上昇率を入力パラメータとして用いた時の、QDSL を利用した HCSC の理論変換効率を計算する。第 5 章では、HCSC の実証に向けて、InAs/GaAs QDSL を含んだ HCSC を作製し、基礎特性評価を通してデバイスのクオリティを確認した。第 6 章では励起フォトン密度を変化させながら電流電圧測定を行い、ホットキャリア効果の実証を試みる。

## 第2章 量子ドット超格子を用いた

### ホットキャリア型太陽電池

#### 2.1 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概念

##### 2.1.1 量子準位を吸収層、ホスト結晶をエネルギー選択バリアとして用いた

###### ホットキャリア型太陽電池

本研究では量子準位を吸収層として、またホスト結晶の伝導バンド端を電子のエネルギー選択バリア(Energy selective barrier: ESB)として利用する新しいホットキャリア型太陽電池(HCSC)を提案した[29]。本研究で提案する HCSC の概念図を図 2.1 に示す。図中の  $E_i$ ,  $E_{fc}$ ,  $E_{th}$  はそれぞれ中間準位、ホスト結晶の電子、ホスト結晶の正孔の擬フェルミレベルを表す。図 2.1 に示す新しい HCSC のエネルギーバンド構造は、前章で述べた中間バンド型太陽電池のエネルギーバンド構造と一致する(図 1.9)。中間バンド型太陽電池の場合の電子が光学的に価電子バンド(VB)から伝導バンド(CB)遷移して取り出せる電流(図 2.1 の青の矢印)に加えて、ホットキャリア分布を利用して中間準位(IB)から CB への電子の染みだし分を電流(赤の矢印)として取り出せるようなモデルとなっている。

本研究では中間準位は低次元半導体を利用する量子準位を想定しており、量子準位で生成された電子は高集光下で効率よくホットエレクトロンとなる。これは前章でも述べたように、生成キャリア数の増加に伴う、フィリング効果による熱緩和の抑制やキャリア-キャリア散乱による電子の高エネルギー側への分布に寄与を期待した。また量子構造はホットキャリアの熱緩和時間を長くさせるという他研究の報告も参考にした[20]。量子井戸や量子ドットなど様々な量子構造が吸収層の候補として存在する中で、本研究では量子ドット超格子を採用したが、この理由については次項で詳しく議論する。

次にホスト結晶の CB 下端を ESB として用いる点について議論する。前章でも述べたように従来の HCSC におけるエネルギー選択電極(ESC)はエネルギー幅が小さなものが望まれていた。なぜなら、ESC 内での熱緩和による損失を抑制するためである。しかし近年、ESC のエネルギー

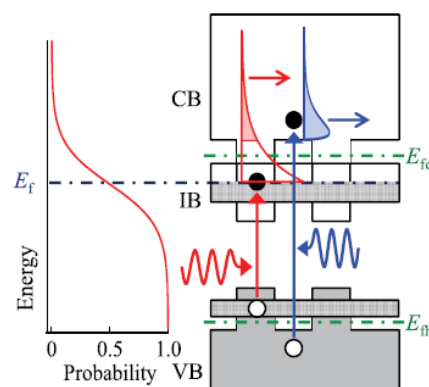


図 2.1 新しいホットキャリア型太陽電池の概念図。

一帯を変化させた時の HCSC の理論変換効率が Lebris によって計算され、ESC のエネルギー幅が十分に広い場合でも理論変換効率は 50%を超え、つまりは単接合型太陽電池の理論限界効率を超えることが証明された[30]。また近年、 $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{As}/\text{GaAs}$  量子井戸(QWs)構造の太陽電池を用いた実験を通して、ホスト結晶のバンド端が ESB の役割を果たしたという報告がなされた[31]。ここから従来の HCSC では ESC の実現が困難であったという問題点の克服に向けて、ホスト結晶のバンド端を ESB として用いるアイデアに注目が集まっていることがわかる。

本研究で提案する HCSC の理論変換効率計算のフレームワークとして、理想的な HCSC における擬フェルミレベルはホスト結晶と量子準位とで独立して存在し、量子準位内のホットエレクトロンが電流として取り出されるのは全てホスト結晶の擬フェルミレベルであるとした。これは量子準位からの格子温度を利用した熱活性がない理想的な状態を仮定しているためである。

### 2.1.2 吸収層としての量子ドット超格子

本研究では吸収層となる量子準位の形成に量子ドット超格子(QDSL)を利用した。QDSL の作製手法については3章で詳細に述べる。QDSL の状態密度は、図 1.10 に示すように量子細線(QWR)のような 1 次元に連続的な形状となる。QDSL のもつ状態密度は高エネルギー側が小さくなることで、波数、エネルギー、運動量の保存則の制限が強まりフォノンボトルネックライクな効果によって生成キャリアの熱緩和が起こりにくくなることが期待される。QWR 内と、QW 内での熱緩和時間を比較すると、QWR 内の方が長くなるとの報告が実際にされている[32]。QDSL でも QWR と同様にホットキャリアの長い熱緩和時間が観測され、HCSC の吸収層として適切であることを実証する狙いから、本研究では QDSL を HCSC の吸収層に採用した。

## 第3章 量子ドット超格子内のホットキャリアダイナミクス

### 3.1 量子ドット超格子構造の作製と測定条件

#### 3.1.1 分子線エピタキシー法による量子ドット超格子の作製

本研究では InAs/GaAs 量子ドット超格子(QDSL)を含んだ試料を作製し、光学測定を通して InAs/GaAs QDSL 内のキャリア温度を見積もった。QDSL 試料の作製には分子線エピタキシー法 (Molecular Beam Epitaxy: MBE)を利用した。MBE 法を行う装置の概略図を図 3.1 に示す[33]。MBE 法は約  $10^{-7}$  Pa の超高真空中で数百度に加熱した基板上に、ソースの分子線を照射することで結晶成長を行う手法である。気体分子の平均自由行程は超高真空の状況では  $10^7$  m 以上となり、これは MBE 装置内の基板-セル間の距離に対して十分に大きい。よってソースの分子線はチャンパー内の余計な分子に邪魔されることなく真っ直ぐに基板に向かう。また通常の真空蒸着における真空度  $10^{-4}$  Pa と比べると、チャンパー内の残留ガスや不純物の基板への吸着が少なく、成長速度を遅くしても高品質な結晶が実現できる。本研究で用いた MBE 装置には、超高真空を実現するためにターボ分子ポンプやイオンポンプが実装されている。またチャンパー内の真空度はイオンゲージを用いて測定した。さらに本研究での MBE 装置には四重極質量分析器(QMS)が付属されており、チャンパー内に存在する不純物の監視が可能となっている。ソースの分子線は所望の材料を入れたるつぼを抵抗加熱し、蒸発昇華によって分子線とした状態で基板上へと供給される。本研究で用いた MBE 装置に充填されているソースは、Ga, As, Al, In, Si, Be である。分子線の断続やソースの切り替えは、セルに付属されるシャッターの開閉で行った。つまり同時に複数のソースを基板に当てることもでき、これにより組成比を制御した混晶の実現が可能となる。成長中の試料の表面状態は反射高速電子線回折(RHEED)法を用いて観測した[34]。

本研究で用いた光学測定用の試料の作製条件を述べる。試料構造は図 3.2 に示す。本研究の QDSL は InAs/GaAs QDSL を採用し、真性 GaAs(001)基板上に成長し作製された。成長手順を以下に示す。まず基板を  $585^{\circ}\text{C}$  に昇温し熱処理による酸化膜除去を行った。この時 RHEED を用い

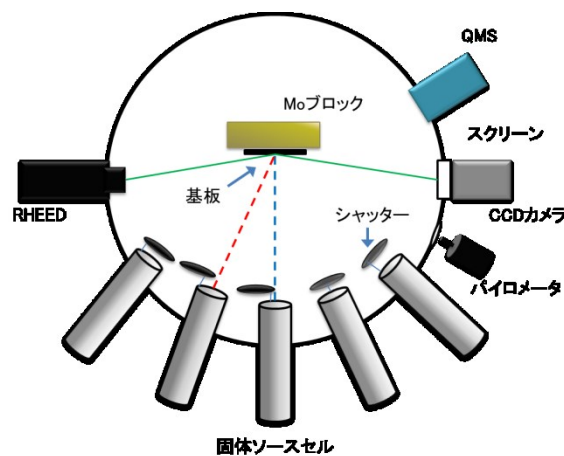


図 3.1 本研究で用いた MBE 装置[33].

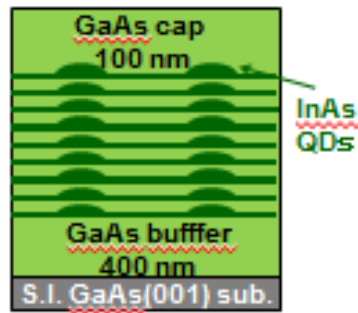


図 3.2 InAs/GaAs QDSL の試料構造.

た表面パターンの観測で $(2 \times 4)\alpha$ 再構成構造を確認した[34]。その後基板温度を  $550^\circ\text{C}$  に降温し、GaAs バッファ層を 400 nm 成長した。As の分子線には  $\text{As}_2$  分子線を用いており (As cracker 温度  $1000^\circ\text{C}$ )、As 圧は  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa であった。この時 RHEED を用いた表面パターンの観測で $(2 \times 4)\beta$ 再構成構造を確認した[34]。バッファ層を成長した後は、基板温度を  $480^\circ\text{C}$  に降温し InAs をバッファ層上に成長させることで InAs/GaAs QD を成長した。QD 成長前の GaAs 表面は RHEED を用いた表面パターンの観測で $c(4 \times 4)$ 再構成構造を確認した[34]。QD の成長は  $0.04$  ML/s で  $2.0$  ML 供給して行った。GaAs と InAs の格子定数はそれぞれ  $0.5653$  nm、 $0.6058$  nm で、その不整合率は  $7.2\%$  である。GaAs 上に InAs を成長させる際は、ウェットティングレイヤー(WL)と呼ばれる 2 次元層がまず形成される。WL の成長膜が厚くなるにつれて、GaAs と InAs の格子定数の違いから生まれるひずみエネルギーが蓄積され、3 次元の成長モードへと切り替わり、QD が形成される。この成長法は Stranski-Krastanov(S-K)モードと呼ばれる。S-K モードで作製した QD は、高密度でサイズの均一性が高い。本研究で使用した QD の原子間力顕微鏡(AFM)(型番:SPI4000, SII 社)で測定したイメージを図 3.3 に示す[35]。ここから見積もった QD 面内密度は約  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  であった。これは面内で隣接した QD 間での電子的結合を確認できない程度の低い密度である。QD 成長後は GaAs スペース層を 5 nm と非常に薄く積んだあとに次の QD、再び GaAs スペース層、と繰り返すことで合計 9 層の QD 層を成長した。図 3.4 に透過電子顕微鏡法(TEM)で測定した(110)断面イメージ像を示す[36]。ここで用いた TEM 像は、大阪大学超高圧電子顕微鏡センター所有のものを使用させていただき[型番:H-800, 日立社]、測定したものである。図 3.4 から、QD は成長方向にまっすぐ成長された様子が確認できる。成長方向に隣接した QD の電子的結合に関しては後に示すフォトルミネッセンス(PL)測定結果より面内偏光異方性を確認して証明する。

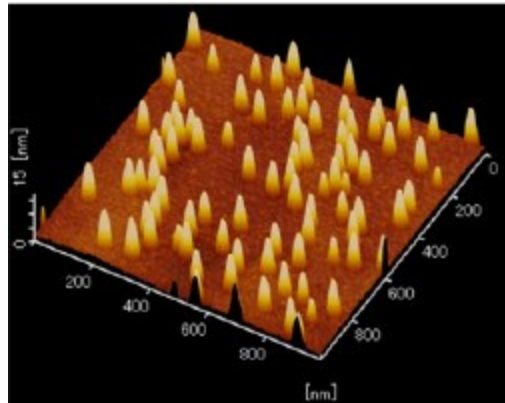


図 3.3 InAs/GaAs QD の表面 AFM 像[35].

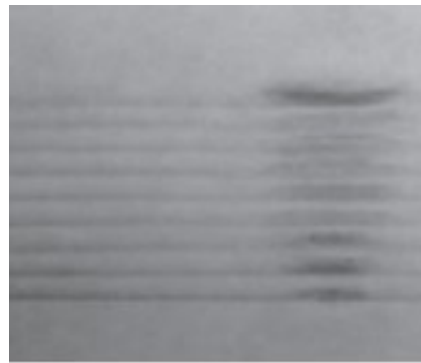


図 3.4 9層 QDSL(110)断面 TEM 像. [36]

### 3.1.2 フォトルミネッセンス測定系

次に光学測定について述べる。まず成長方向に隣接する QD の電子的結合を、表面フォトルミネッセンス(Photoluminescence: PL)測定を通して確認した[36]。成長方向に隣接する QD の電子的結合を確認した後は、PL スペクトルの励起光強度依存性を測定することで InAs/GaAs QDSL 内のキャリア温度を見積もった。最後に時間分解 PL 測定により、QDSL 内のホットキャリアのクーリング過程を解析した。

表面 PL 測定条件に付いて述べる。図 3.5 に表面 PL 測定系を示す。励起光源には波長が 659 nm のレーザーダイオード(型番：CUBE60-60C, コヒーレント社)を使用した。レーザーから出た光は偏光板を通り、偏光板の角度を変化させることで強度を調整できる。しかし今回の実験では偏光板の角度は一定にして、強度は 1 mW と固定した。その後励起光は試料の手前のレンズで集光されて、表面に入射された。試料からの発光はレンズで集光され、光ファイバーを通してグレーティング 1200 gr/mm の分光器(型番：Acton Spectra Pro 2300i, Princeton Instruments 社)に入射される。分光された光は、液体窒素冷却式の InGaAs ダイオードアレイ(型番：OMA-V 1024-1.7, Princeton Instruments 社)で検出した。試料は真空グリズを用いてクライオスタットに貼り付けており、クライオスタットはヘリウムコンプレッサー(型番：D105, Iwatani Plantech 社)を用いて

16 K まで冷却した。検出側の偏光板を  $90^\circ$  回転させて  $[\bar{1}10]$  と  $[110]$  偏光の PL を測定し比較した。

次に PL スペクトルの励起強度依存の測定について詳しく述べる。図 3.6 に光学測定系を示す。励起光源には繰り返し周波数 80 MHz、パルス幅 140 fs の mode-locked Ti サファイアパルスレーザー(型番: Chameleon Ultra II, コヒーレント社)を用いた。レーザーから出た光はまず光パラメトリック発振器(型番: Pulse Picker 9200-SiO<sub>2</sub>, コヒーレント社)を通り、次にパルスピッカー(型番: Pulse Picker 9200-SiO<sub>2</sub>, コヒーレント社)で周波数を 4 MHz に変換した。励起エネルギーは 1.55 eV とした。その後、 $\lambda/2$  波長板および偏光ビームスプリッター(PBS)を用いて強度を所望の値に調整した。レンズで集光した状態で試料表面に照射した。この時のスポット径は 75  $\mu\text{m}$  であった。試料表面から出た発光をグレーティング 150 gr/mm の分光器(型番: Acton SP2150i, Princeton Instruments 社)に入射させた。分光器から出た光を、時間分解能 20 ps の近赤外ストリークカメラ(型番: C11293-01, 浜松ホトニクス社)に入射させた。時間分解されたデータを CCD カメラ(型番: ORCA-03G, 浜松ホトニクス社)を用いてコンピュータに取り込み解析した。またディレイユニット(型番: C1097-01, 浜松ホトニクス)またはトリガーユニット(型番: C4792-01, 浜松ホトニクス)を用いて、ストリークカメラとパルスレーザーの時間タイミングを合わせた。

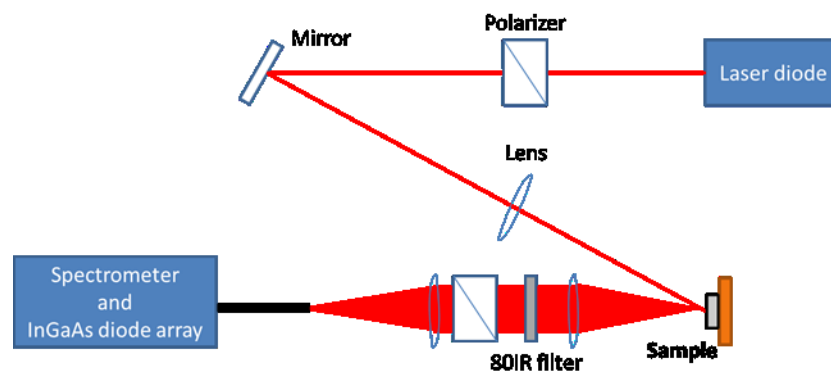


図 3.5 表面 PL 測定系.



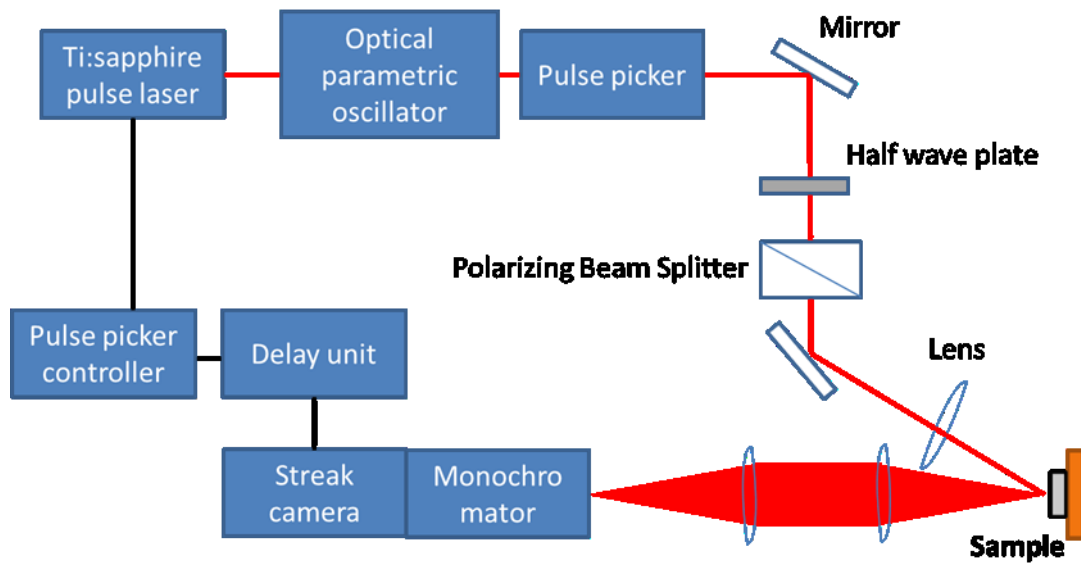


図 3.6 PL スペクトルの励起強度依存性および時間分解 PL スペクトルの測定系.

## 3.2 量子ドット超格子内のキャリア温度

### 3.2.1 量子ドット超格子の光学特性

表面 PL 面内偏光異方性の測定結果を図 3.7 に示す[36]。測定は図 3.5 に示した系で行った。横軸は発光波長、縦軸は発光強度を表す。赤の実線は[110]方向の PL スペクトル、青の破線は $[\bar{1}10]$ 方向の PL スペクトルを表す。 $[\bar{1}10]$  と [110] 方向で PL 強度に偏光異方性を示した。この結果は QD 形状の面内異方性の影響が現れたものであり、我々の試料においては成長方向に隣接する QD 間の電子的結合を意味する。電子的結合については次のように詳細に議論する。まず[001]方向に成長した単層の量子井戸(Quantum well: QW)の場合を考えると成長方向に閉じ込め強く、このとき重い正孔と軽い正孔はともに正孔にとっての高エネルギー側に移動し分裂する。重い正孔と軽い正孔はともに面内に対して等方的な軌道を持つため、重い正孔または軽い正孔起源のバンド間

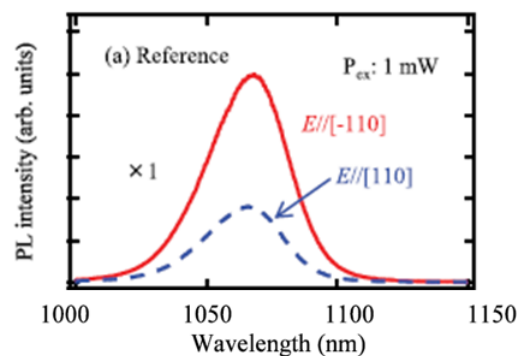


図 3.7 PL スペクトルと面内偏光異方性[36].

遷移では $[\bar{1}10]$  と $[110]$ 方向での遷移確率の差がなく表面偏光 PL 強度に差が現れない。次に単層 QD の場合を考える。本研究で作製した QD は $[\bar{1}10]$  と $[110]$ 方向(面内方向)で形状の異方性があるが、成長方向に扁平な形状となるために、面内方向の閉じ込めに比べると成長方向の閉じ込めが支配的である [37-39]。ここで成長方向に近接積層した QD を考えると、成長方向への閉じ込めが弱くなるため、重い正孔と軽い正孔のミキシングが発生する。重い正孔と軽い正孔のミキシングを起源としたバンド間遷移は面内方向に異方性を持つため、 $[\bar{1}10]$  と $[110]$ 偏光での PL 強度に差が現れる [36-40]。以上をまとめると、本研究で使用した近接積層 QD 試料における PL 強度の面内異方性の存在を示す図3.7の結果は、成長方向への電子的結合を意味する。また以前我々の研究室では、PL 面内異方性を測定し成長方向に隣接する QD 間で電子的結合を確認した試料において輻射再結合寿命の温度依存性を測定した。実験結果から輻射再結合寿命は温度の平方根に比例して増加することが明らかとなった。これは励起子の一次元的な並進運動を示す結果であり、量子細線のようなエネルギーの分散関係をもつ量子構造、すなわち QDSL の形成を示す[40]。

次に室温におけるInAs/GaAs QDSLからのPLスペクトルの励起エネルギー密度依存性を測定した結果を図3.8に示す[29]。測定は図3.6に示した系で行った。このときのPLスペクトルは時間平均された結果である。赤の実線が実験結果で、黒の点線がキャリア温度を反映したキャリアのエネルギー分布の計算結果を示す。その計算モデルについては後に詳しく述べる。横軸は発光エネルギー、縦軸は発光強度を表す。励起エネルギー密度は1.4, 2.8, 14.2, 28.3  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ で測定した。PLスペクトルのピークは1.11, 1.17, 1.24 eV付近に現れた。これはそれぞれQDSLの基底準位、第1励起準位、第2励起準位からの発光である。励起エネルギー密度の増加に伴って、PLスペクトルの高エネルギー側がなだらかに広がる様子を確認できた。これはQDSL内のキャリアが励起エネルギー密度増加に伴って高温になったことで起こる分布関数の変化に起因するものと考えられる。本研究では励起エネルギー密度増加に伴うPLスペクトルの高エネルギー側の広がりから、QDSL内のキャリア温度の上昇率を見積もった。ここで、室温におけるQDSLのPLスペクトルの広がりを解析するにあたって、キャリア温度を含めて、不均一広がり、均一広がり、QDSLの状態密度の4つの影響を考慮しなければいけない点に注意する。次節では、4つの要因からキャリア温度のみを切り分けて求めた手法について述べる。

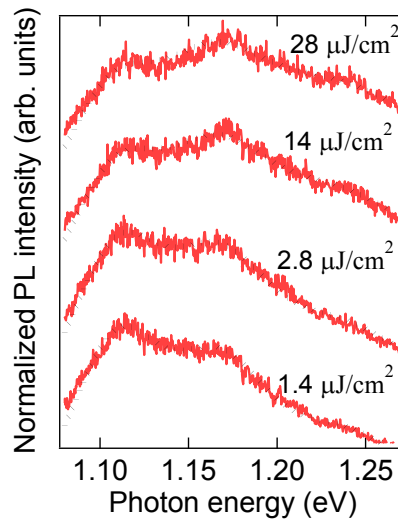


図 3.8 PL スペクトルの励起エネルギー密度依存性[29].

### 3.2.2 量子ドット超格子内のキャリア温度の見積もり

本研究で作製したQDは図3.3のAFM像からもわかるように、面内でサイズの不均一性を持つ。PLの不均一広がりについてはガウス関数を用いて考慮した。また本実験は室温で行ったので、キャリア-フォノン間の相互作用によって量子準位の均一広がりが生じる。均一広がりについてはローレンツ関数を用いて考慮した。本研究では不均一広がり均一広がりを同時に考えるために、ガウス関数とローレンツ関数の畳み込み積分で表されるフォークト関数で解析を行った。本研究で使用したガウス関数の半値全幅は33 meVとした。これはキャリア-フォノン相互作用を無視できる4 Kで、状態密度やキャリア温度の影響が小さな弱励起(3.0 nJ/cm<sup>2</sup>)のときに得られたPLスペクトルの半値全幅の値であるため、妥当な値であるといえる。また本研究で使用したローレンツ関数の半値全幅は20 meVであり、これは他研究で報告されるInGaAs/GaAs 単一QDのPLスペクトルの半値全幅(12 meV)と[41]比較すると、妥当な値であるといえる。また、QDSLの持つ量子細線のような1次元に連続的な状態密度もPLスペクトルの広がりにも影響を与える。本研究では生成キャリアのエネルギー分布は、キャリアの占有確率を表すボルツマン分布関数と量子細線の状態密度 $1/\sqrt{E}$ の積で表す関数 $E^{-1/2} \times \exp(-E \times kT_e)$ で考慮した。ここで $k$ はボルツマン定数である。生成キャリアのエネルギー分布を表す関数をフォークト関数で畳み込んで得られる関数をQDSLのある準位におけるPLスペクトル形状を再現できるフィッティング関数とした。また図3.8から今回の結果ではPLピークが基底準位、第1励起準位、第2励起準位と3つ確認できているので、フィッティング関数も3つ用いた。このときフィッティング関数のピークエネルギーに関しては、基底準位-第1励起準位間、第1励起準位-第2励起準位間のエネルギー差がそれぞれ57, 69 meVであるとして解析を進めた。また解析にあたって、励起エネルギー密度が1.4 → 28.3 μJ/cm<sup>2</sup>と増加する過程で、フィッティング関数を最大で6 meV低エネルギー側にシフトさせた。これは励起エネルギー密度増加に伴う格子温度の上昇つまりはバンドギャップの低エネルギーシフトを反映している。3つのフィッティング関数のピーク強度比に関しては、第1励起準位は基底準位

の63%、第2励起準位は基底準位の22%とした。

上記のような解析を行った結果を図3.8の点線で示す。全ての励起エネルギー密度において、実験値とよい一致を示した。また励起エネルギー密度増加に伴うPLスペクトル形状の変化に対してフィッティング関数は、フォークト関数を最も弱励起時のPLスペクトルで固定した状態で、ボルツマン関数中のキャリア温度のみを変化させて解析した。これは、キャリア温度のみを、不均一広がり、均一広がり、状態密度と切り分けて求めたことを意味する。また励起エネルギー密度増加に伴って、フィッティング関数を高エネルギーシフトせずともフィットすることができた。これは励起エネルギー密度の増加に伴って起こり得るQDSL内のキャリアのフィリングとも区別して、キャリア温度を求めたことを意味する。またここで求めたキャリア温度を本研究では電子温度であるとみなした。なぜなら、電子の有効質量は正孔と比較すると十分に軽く、エネルギーの分散関係を考えるとキャリアのエネルギー分布は電子の影響が支配的となるからである。

図3.8から求めた励起エネルギー密度とキャリア温度の関係を図3.9にまとめた。横軸は励起エネルギー密度、縦軸はキャリア温度を表す。図3.8でのフィッティングは実験値と計算値の残差平方和が±5%以内は許容するとして、図3.9では縦軸に対してエラーバーをつけた。励起エネルギー密度増加に伴うキャリア温度上昇の傾向を、本研究では次の式3.1で表した。

$$\Delta T_e = \Delta T_e^0 \times \log\left(\frac{I_2}{I_1}\right) \quad (3.1)$$

式3.1中の $\Delta T_e$ は励起エネルギー密度が $I_1$ から $I_2$ に増加したときのキャリア温度上昇量、 $\Delta T_e^0$ は励起エネルギー密度が1桁上昇したときのキャリア温度上昇率を表す。式3.1を図3.9の結果に合わせたのが黒の実線で示されており、このとき $\Delta T_e^0 = 1030 \text{ K}$ となった。

本研究で得られた $\Delta T_e^0 = 1030 \text{ K}$ というQDSL内のキャリア温度上昇率について定量的に議論する。図3.10は他研究で報告されたGaAsバルク結晶およびInGaAs/GaAsP量子井戸(QW)内のキャリア温度の励起強度密度依存性である[15]。色つきの実線は、筆者が書き加えたguide for eyesである。図3.10から励起強度密度を1桁増加させたときのキャリア温度上昇率を見積もった結果、GaAsバルクは25 K、InGaAs/GaAsP QWは最大で450 Kとなった。この比較から、本研究で得られたInAs/GaAs QDSL内のキャリア温度上昇率1030 Kという値は、非常に高い値であるといえる。これはQDSLのバルク結晶やQWよりも小さな状態密度に起因した高いキャリア密度を反映した結果である。以上の議論から、QDSLは効率の良いホットキャリア生成に重要な役割を果たすといえ、ホットキャリア型太陽電池(HCSC)の吸収層の候補としてQDSLが適していると明らかとなった。

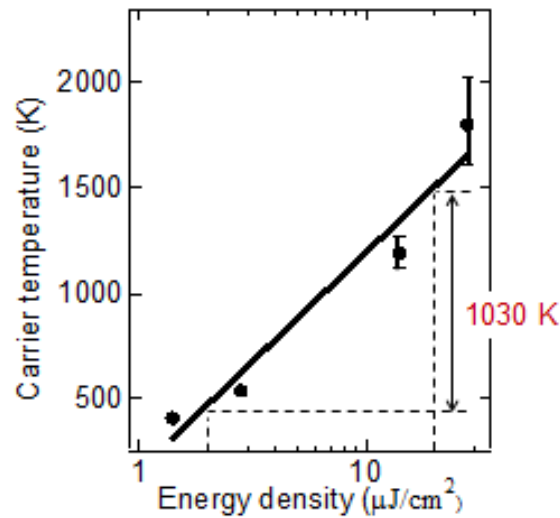


図 3.9 キャリア温度の励起エネルギー密度依存性[29].

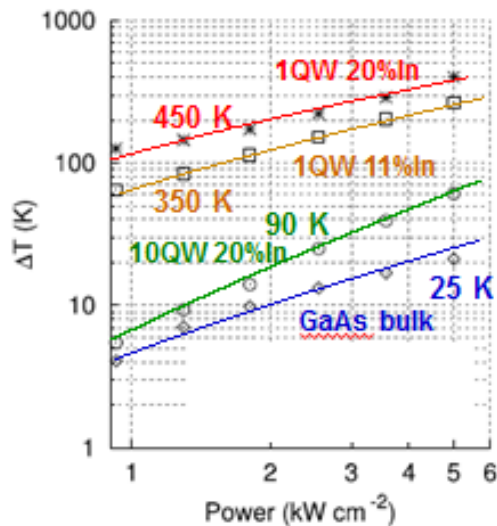


図 3.10 GaAs バルク結晶および InGaAs/GaAsP QW 内のキャリア温度の励起強度密度依存性 [15].

### 3.2.3 量子ドット超格子内のホットキャリアクーリング過程

HCSC の吸収層に必要な要素は効率の良いホットキャリア生成と、ホットキャリアの長い熱緩和時間が実現できるような構造または材料である。前項では QDSL は効率の良いホットキャリア生成に重要な役割を果たすことを実証したので、本項では QDSL がホットキャリアの熱緩和過程に与える影響をキャリア-フォノン相互作用を考慮して議論する[29, 33, 42]。

図 3.11 は時間分解 PL 測定から得られた InAs/GaAs QDSL 内のキャリア温度の時間変化の様子である[29]。測定は図 3.6 に示した系で行った。横軸は発光のピークを迎えてから経過した時間、

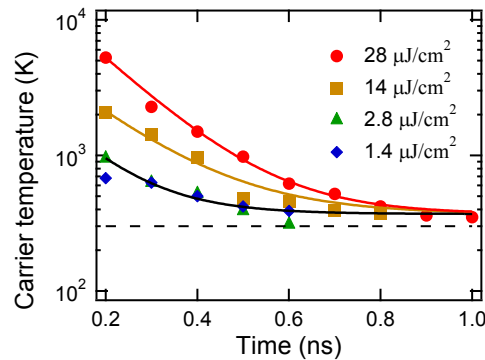


図 3.11 室温における QDSL 内のホットキャリアのクーリング過程[29].

縦軸はキャリア温度を表す。励起エネルギー密度は前項と同様の値である。実線は guide for eyes である。破線は測定温度である 300 K を表す。パルスレーザーが照射された直後は非常に高いキャリア温度が観測された。そして時間経過とともに、高いキャリア温度は急速に降下した。パルスレーザー照射後に生成されたキャリアは一時的に非平衡なホットキャリア分布を形成するが、時間経過とともにキャリア-フォノンの相互作用によって起こるキャリアの熱緩和を反映している。またキャリア温度は測定温度である 300 K ではなく、370 K に収束した。この起源として考えられるのは、異なるサイズの QDSL 間で熱的なキャリアのエネルギー移動があった、もしくは今回測定限界であった 1 ns という時間領域ではではキャリアが冷え切っていなかったなどの理由が考えられる。ここで着目したいのは励起エネルギー密度が増加するに伴って、キャリアが 370 K に冷えるまでの時間が長くなったことである。これは励起エネルギー密度増加に伴ってキャリア-キャリア散乱の影響が強くなり、低エネルギーのキャリアが高エネルギーへと再分配された可能性を示唆する。または、QDSL 内の低エネルギー準位が生成キャリアで満たされることで起こるパウリブロッキング効果によって、励起準位のキャリアが熱緩和を起こしにくくなった可能性を示唆する[15]。これらの結果から、InAs/GaAs QDSL においては励起エネルギー密度の増加に伴ってホットキャリアの熱緩和時間が長くなることがわかり、集光下での HCSC の使用を想定したときに有益な知見を得られた。

次に QDSL 内のキャリアの熱緩和時間を、QW と比較して議論する。QW を含んだ試料は GaAs バッファー上に InAs を、QD 形成時よりも少なく 3 次元核が形成されない量である 1.4 ML 供給することで作製した[43]。GaAs スペーサー層は 10 nm とした。これは成長方向に隣接した QW 同士で電子的結合が得られない十分な厚さである。GaAs スペーサー層を成長させた後は、表面を平坦にするために 10 s の成長中断を設けた。InAs/GaAs QW は 10 層積層した。

図 3.12 は 3 K で時間分解 PL 測定をして得られた InAs/GaAs QDSL 内のキャリア温度の時間変化の様子である[42]。解析に用いた関数は前項で述べたフィッティング関数と同じであるが、図 3.12 の実験結果はフォノンとの相互作用の影響が小さな 3 K で測定を行って得られたものなので、前項ではフォークト関数を用いたがここではガウス関数を用いて解析を進めた。図 3.12(a) は QDSL,(b)は QW の結果である。図 3.11 と同様に横軸は発光ピークからの経過時間、縦軸はキ

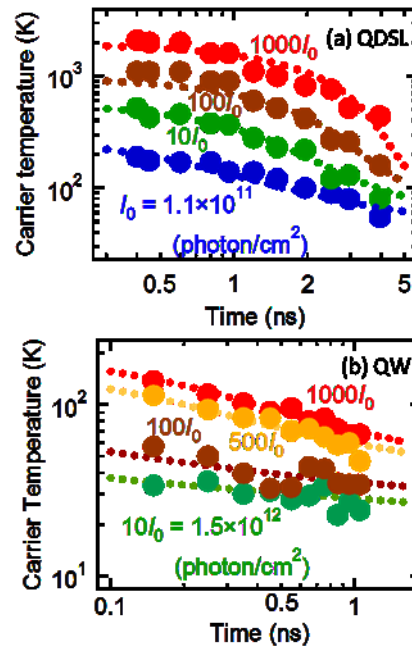


図 3.12 QDSL 内と QW 内でのキャリアの熱緩和時間の比較[42].

キャリア温度を表す。励起エネルギーは QDSL の時は 1.55 eV で、QW のときは 1.65 eV とした。QDSL と QW とで励起エネルギーが異なったために、励起する際の光子数で比較できるように、励起強度は励起光子密度で表し直した。点線は計算結果であり、この計算については後に詳しく述べる。強励起時の QDSL 内のキャリア温度は 1000 K 以上の高温を 1 ns 以上保持した。先行研究と比較すると[36]、QDSL のバンド間遷移を見積もったところ減衰時間は 2~5 nsec であった。よって QDSL 内の熱緩和と、QDSL バンド間遷移は同程度の時間で生じることがわかった。ある一方で QW 内のキャリア温度は QDSL よりも低く、また熱緩和する時間も QDSL よりも短くなった。QDSL の方が QW と比べると熱緩和時間が長くなった要因は、QW よりも低い QDSL の状態密度に起因したフォノンボトルネックライクな効果の増強である。QDSL のフォノンボトルネックライクな効果については次項で詳細に解析を進めながら議論する。また図 3.12 の QDSL と QW の両方の結果から、熱緩和時間は励起光子密度に比例して長くなることも観測された。

このホットキャリアのクーリング過程を解析するために、本研究ではキャリア-フォノン相互作用によるエネルギー散逸率の解析を進めた。本研究で考慮したキャリア-フォノン相互作用は変形ポテンシャル散乱(Deformation potential scattering: dp)とピエゾ電気散乱(Piezoelectric scattering: pe)による音響フォノン放出と、極性光学フォノン散乱(Polar optical phonon scattering: po)による光学フォノン放出の3つとした[44]。変形ポテンシャル散乱とは音響型格子振動に伴って発生するポテンシャルの変形を起源とするような、音響フォノンに関係のある散乱である。ピエゾ電気散乱とは III-V 族化合物半導体や II-VI 族化合物半導体のような、イオン結合性の強い結晶において発生する音響型格子振動に伴う電気双極子による散乱を指す。極性光学フォノン散乱とは閃亜鉛鉱型構造(GaAs や InAs などが該当する)のような結晶構造に非対称性を持つことで

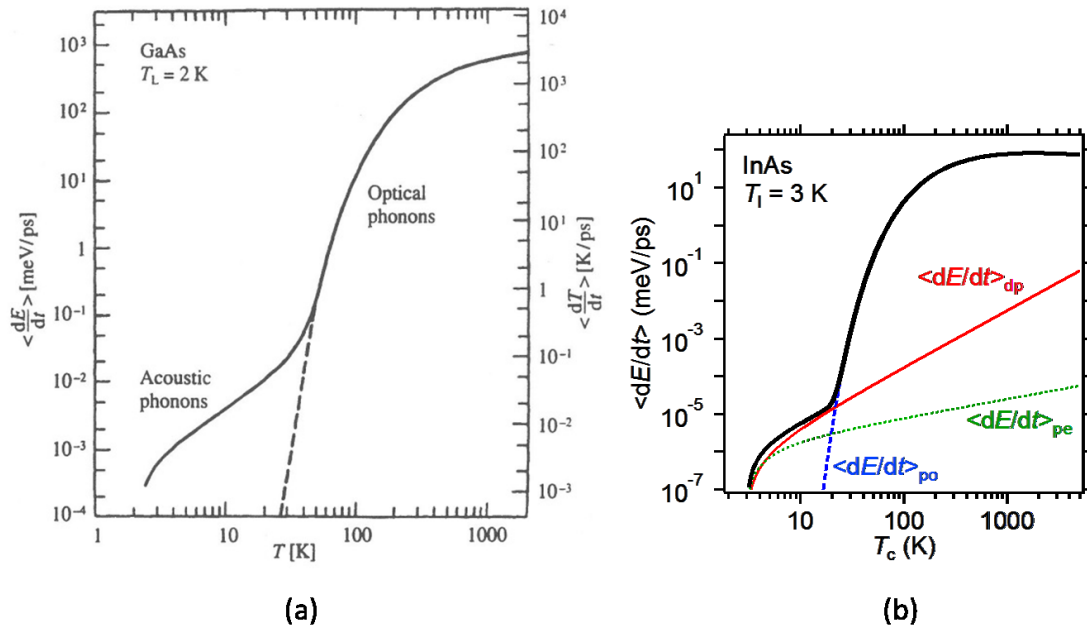


図 3.13 (a)2 K におけるバルク GaAs[45]と(b)3 K におけるバルク InAs のエネルギー散逸率[33].

発生する分極電界と、電子のクーロン相互作用が起源の散乱を指す。図 3.13 に 2 K における GaAs について、また 3 K における InAs について計算されたエネルギー散逸率を示した[33, 44]。エネルギー散逸率が高いことは、フォノンによるエネルギーロスが大きいことを意味する。図 3.13 から、20 K 以下の極低温においては音響フォノン、20 K 以上の高温領域においては光学フ

$$T_e(t) = T_{\text{initial}} - \frac{1}{3k} \int_0^t C \left| \left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle \right| dt \quad (3.2)$$

ォノンの放出が支配的となってエネルギーを失う様子がわかる。図 3.9 から図 3.11 に示した結果より、

本研究で観測された量子構造内のキャリア温度は 20 K を超えることから、量子構造内での熱緩和過程は光学フォノンに関与するものといえる。図 3.12 のキャリア温度の時間変化を解析するにあたって、エネルギー散逸率( $\frac{dE}{dt}$ )を用いた次の式 3.2 を使用した[33, 42, 45]。

式 3.2 中の  $T_{\text{initial}}$  はホットキャリアが生成された直後の熱緩和を起す前のキャリア温度、 $C$  はエネルギー散逸率の減少因子を表す。エネルギー散逸率の減少因子としては、例えばホットフォノン、キャリア-キャリア散乱、スクリーニングの影響が挙げられる。 $T_{\text{initial}}$  と  $C$  をフィッティングパラメータとして図 3.12 の実験結果を解析した結果を点線で示した。QDSL、QW のすべての励起光子密度において良い一致を示した。図 3.12 の計算に用いたエネルギー散逸率を決定する  $C$  の励起光子密度依存性を図 3.14 にまとめた。横軸は励起光子密度、縦軸は  $C$  を表す。また参考として文献値から GaAs バルクや GaAs/AlGaAs MQW における  $C$  も引用し、図 3.14 に合わせて示した[46]。QW やバルクにおける  $C$  は、励起光子密度の上昇に伴い減少することがわかった。これは励起光子密度の上昇に伴って非平衡なホットフォノンが発生するためである。一方で



QDSL の場合は励起光子密度が変化しても、 $C$  はほとんど変化しなかった。これは QDSL のもつ 1 次元の状態密度によって波数やエネルギー運動量の保存則に制限がかかるためである。また QDSL における  $C$  が励起光子密度に無依存であるという結果から、QDSL 内ではキャリア-キャリア散乱が抑制されたと推定できる。このことから、QDSL 内ではキャリア-キャリア散乱が抑制されたのも、高いキャリア温度を保ち続けられた原因の 1 つである。

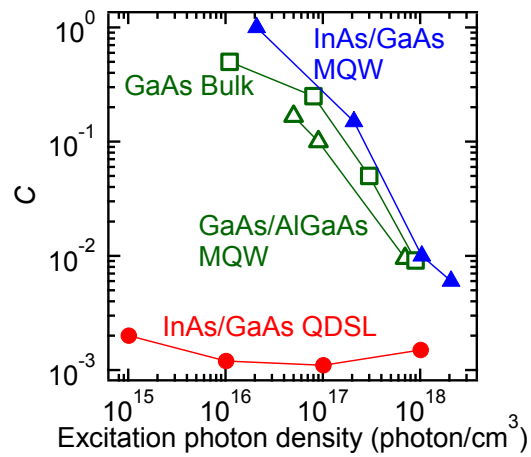


図 3.14 計算に用いたエネルギー散逸率を決定する  $C$  の励起光子密度依存性. 参考として GaAs バルクや GaAs/AlGaAs MQW における  $C$  も文献値から引用した[46].

## 第 4 章 量子ドット超格子を用いたホットキャリア型太陽

### 電池の理論変換効率

#### 4.1 量子ドット超格子を含む太陽電池の変換効率

##### 4.1.1 非集光下での変換効率

前章では量子ドット超格子(QDSL)を用いたホットキャリア型太陽電池(HCSC)の理論変換効率を求めるうえで重要なパラメータである InAs/GaAs QDSL 内の電子温度の見積もりについて議論した。第 4 章では QDSL 内の電子温度を用いて InAs/GaAs QDSL を用いた HCSC の理論変換効率を求め、どのような条件下で高効率な動作が期待できるのかを明らかにする[29]。本研究での変換効率の計算では、詳細平衡モデルを用いて、入射光は AM1.5 の太陽光とした。図 4.1 に理論変換効率を行う際に用いた HCSC の概念図を示した。太陽電池全体で取り出せる電流 $I_{total}$ は、ホスト結晶を介した光学遷移を利用して取り出せる電流 $I_{host}$ と、量子準位を介したホットエレクトロンを利用して取り出せる電流 $I_{hc}$ の和とした。量子準位内に存在するホットエレクトロンの分布を表したのが、次の式 4.1 である。

$$n_{hc}(E) = n_{VI} \times f_e(E) \times 2 \quad (4.1)$$

式 4.1 中の $n_{VI}$ は価電子バンド-量子準位間(VI 間)で吸収されるフォトン数である。VI 間で吸収されるフォトン数が多ければ、量子準位内で生成されている電子数が多くなり、ホットエレクトロン効果によって取り出せる電流も増加することになる。式 4.1 中の $f_e(E)$ は電子のフェルミ-ディラック分布関数である。またここでは $n_{hc}(E_f) = n_{VI}$ とするために 2 をかけている。 $f_e(E)$ は式 4.2 で表される。

$$f_e(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T_e}\right)} \quad (4.2)$$

式 4.2 中の $E_f$ は電子の擬フェルミレベルであり、本研究での計算では量子準位と等しいとする。

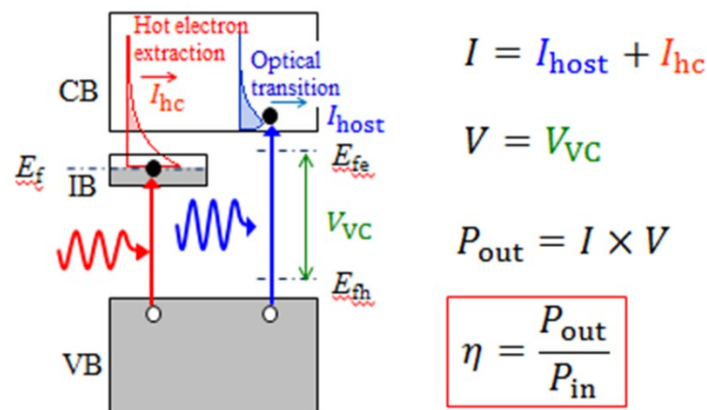


図 4.1 本研究における HCSC の計算モデル。

これは Luque と Martí が提唱した中間バンド型太陽電池の計算モデルを参考にしており [9]、量子準位のうち半分まで電子が埋まっていることを意味する。また励起強度によって  $E_f$  は変動しないとした。これは量子準位のフィリングを考慮しないことを意味する。この仮定は 3 章での実験結果が、励起強度増加に伴うキャリアの高エネルギー側への再分布の起源はフィリングではなく電子温度上昇のみであるという議論と一致している。単位エネルギー幅あたりに存在するホットエレクトロンの数は式 4.3 で表した。

$$\Delta n_{hc}(E) = \frac{dn_{hc}(E)}{dE} \quad (4.3)$$

本研究では伝導バンド下端よりも高エネルギーにまで分布したホットエレクトロンは全て電流として取り出せるとした。よって  $\Delta n_{hc}(E)$  を伝導バンド下端のエネルギー  $E_{IC}$  (ここでは量子準位を基準としている) から無限  $E_\infty$  まで積分して、式 4.4 のように電流を求めた。 $q$  は電荷素量である。

$$I_{hc} = q \int_{E_{IC}}^{E_\infty} \Delta n_{hc}(E) dE \quad (4.4)$$

詳細平衡モデルを単純化するために、量子準位はエネルギー幅を 0 とした。また価電子バンド-伝導バンド間と価電子バンド-量子準位間で吸収するフォトン領域にオーバーラップがないとした。価電子バンド-伝導バンド間と価電子バンド-量子準位間で吸収されるフォトン数と生成される電子数は同じであるとした。これは太陽電池の変換効率を計算するうえで用いられる典型的な仮定である [6]。またホスト結晶の擬フェルミレベルと量子準位の擬フェルミレベルは独立して定義されると仮定した。これは近年 InGaAsP QW を用いて行われた PL 測定を通して実証された [19]。また電流はホスト結晶の擬フェルミレベル差で決定される開放電圧分のエネルギーを持って取り出せると仮定した。これは格子温度由来の熱活性による QDSL からのホスト結晶への電子の熱脱出がなく、電圧の降下を考えない理想的な状態を考えたことになる。

ホスト結晶は GaAs を用いることを想定し (バンドギャップエネルギー  $E_g = 1.42$  eV [3])、QDSL で形成される量子準位-ホスト結晶伝導バンド下端間のエネルギー  $E_{IC}$  の値を変化させて変換効率の最大値を求めた。 $E_{IC}$  は、QD サイズや、QD 形成に用いる材料を替えてバンドギャップエネルギーを変化させることによって制御できる。

以上の仮定を用いて理論変換効率を計算した。図 4.2 は非集光下 (1 sun) における理論変換効率の計算結果を示した。横軸は  $E_{IC}$ 、縦軸は変換効率を表す。 $E_{IC} = 0$  のときの変換効率は  $E_g = 1.42$  eV の単接合型太陽電池と等しく、比較がしやすいように赤の破線で示した。 $E_{IC} = 0.03$  eV のときに変換効率は最大となり、単接合型太陽電池と比較して 0.68% 高効率化すると見積もられた。ある  $E_{IC}$  のときに変換効率が最大となる理由を議論するために、図 4.3 に  $n_{VI}$  と伝導バンド下端よりも高エネルギーに存在する電子数のトレードオフの関係をまとめた。 $E_{IC}$  が小さい場合は、 $E_{VI}$  が大きくなるために VI 間で吸収できるスペクトル領域が狭く  $n_{VI}$  は少ない。しかし、量子準位が伝導バンド下端に近づくので、量子準位内の電子が伝導バンド下端よりも高いエネルギーに存在する確率は増加する。反対に  $E_{IC}$  が大きい場合は、 $E_{VI}$  が小さくなるために VI 間で吸収できるスペクトル領域が広く  $n_{VI}$  は多い。しかし、量子準位が伝導バンド下端から遠ざかるので、量子準位内の

電子が伝導バンド下端よりも高いエネルギーに存在する確率は減少する。また非集光下では量子準位内に生成される電子数が少ないため電子温度が低く、 $E_{IC}$ が小さくなければ電子の伝導バンドへの染みだしが盛んに行われない。そのため、最適な $E_{IC}$ は 0.03 eVと小さく、変換効率も単接合型太陽電池と比べて 0.68%の高効率化に留まっている。

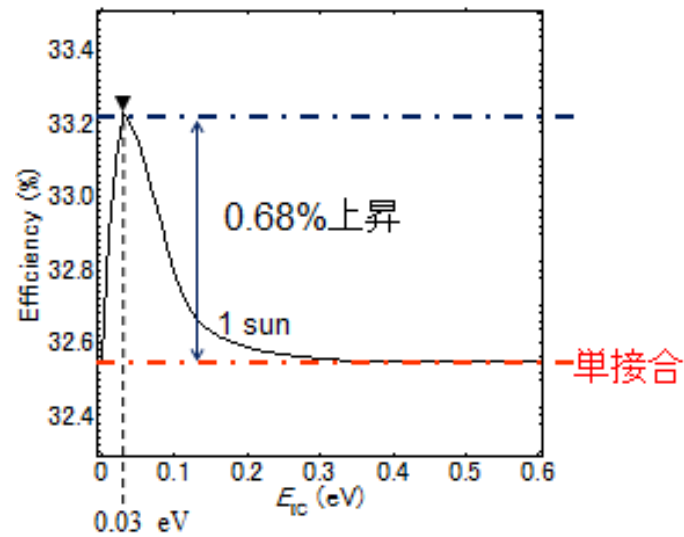


図 4.2 非集光下での理論変換効率.

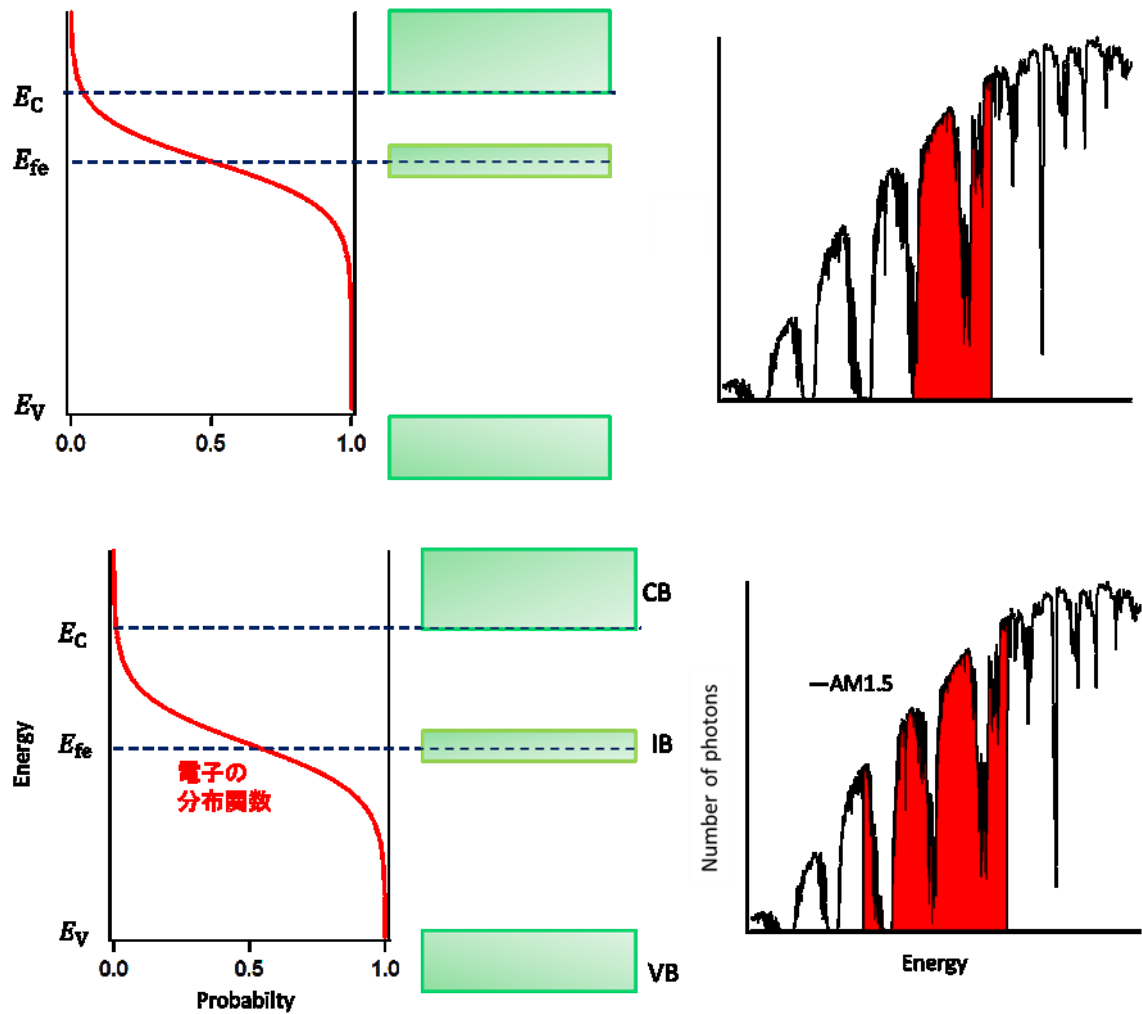


図 4.3 伝導バンド下端よりも高エネルギーに存在する電子数と  $n_{VI}$  のトレードオフ。

#### 4.1.2 様々な集光下での変換効率

次に集光倍率を変化させたときに理論変換効率がどのように変化するかを議論する。図 4.4 に集光倍率を変化させたときの理論変換効率を示す[29]。集光倍率は 1 sun から 45900 suns(最大集光)まで変化させた。集光倍率を 1 桁増加させたときの電子温度上昇率は 3 章で得られた  $\Delta T_e^0 = 1030 \text{ K}$  という値を用いた。図 4.4 から集光倍率増加に伴う理論変換効率の増加を確認できた。これは集光倍率増加に伴う電子温度の上昇を反映している。また集光倍率増加に伴う、最適な  $E_{IC}$  の高エネルギーシフトを確認できた。これは電子温度の上昇に伴って、 $E_{IC}$  が広くても電子の伝導バンドへの抜け出しが盛んに行われるようになったことを反映している。最大集光時には理論変換効率が 53.8%になると見積もられた。 $E_g = 1.42 \text{ eV}$  の単接合型太陽電池と比較すると約 13% の高効率化であり、非集光下での結果を大きく上回った。表 4.1 に計算で得られたパラメータをまとめた[29]。最大集光下における  $E_g = 1.42 \text{ eV}$  の単接合型太陽電池の動作点電流および動作点電圧は  $1281 \text{ A/cm}^2$  と  $1.33 \text{ V}$  であった[3]。この単接合型太陽電池の値と表 4.1 と比べること

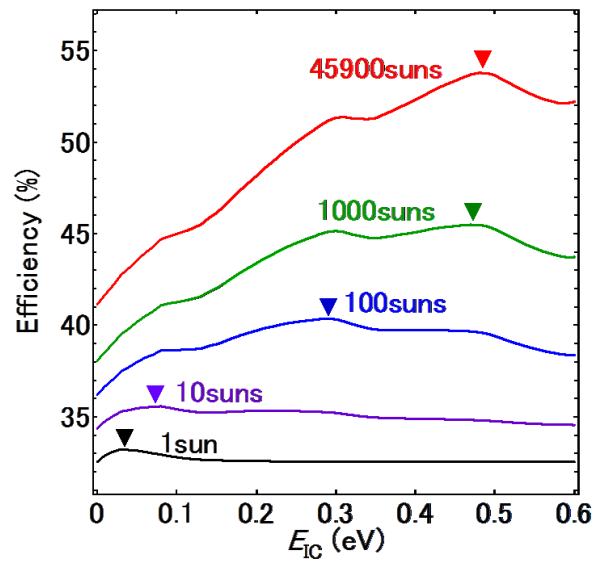


図 4.4 様々な集光下における理論変換効率[29].

表 4.1 変換効率の計算に用いた典型的なパラメータ[29].

Concentration factor (suns)	$E_{IC}$ (eV)	$T_e$ at $E_{IC}$ (K)	$V$ (V)	$I$ ( $A/cm^2$ )
1	0.03	318	1.06	0.0278
10	0.08	602	1.11	0.288
100	0.29	1932	1.17	3.10
1000	0.47	3182	1.23	33.3
45900	0.48	4904	1.33	1674

で、HCSC の高効率化は  $393 A/cm^2$  のホットエレクトロン効果による電流の増加分によるものであるとわかった。以上の結果より、InAs/GaAs QDSL を用いた HCSC は高集光下で高効率な動作が期待できると明らかとなった。

## 4.2 電子温度上昇率を変化させたときの理論変換効率

InAs/GaAs QDSL を用いた HCSC は最大集光下で 53.8% の理論変換効率が見積もられた。この

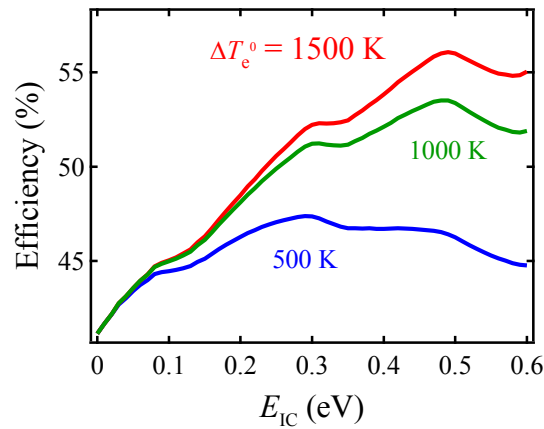


図 4.5 電子温度上昇率を変化させたときの理論変換効率[29].

値を決める重要な要素は電子温度上昇率であり、InAs/GaAs QDSL の場合では  $\Delta T_e^0 = 1030 \text{ K}$  という実験値を用いて計算を行った。本項では更に高い電子温度上昇率を持つ材料または構造を吸収層として用いた時に、変換効率がどのように変化するのかを議論する[29]。図 4.5 では  $\Delta T_e^0$  を 500, 1000, 1500 K と変化させたときの理論変換効率をまとめた。単接合型太陽電池と比較してそれぞれ 6.3, 12.4, 14.9% の高効率化が見積もられた。最適な  $E_{IC}$  はそれぞれ 0.29, 0.48, 0.49 eV となった。計算結果から、電子温度上昇率の増加に伴う、理論変換効率の上昇が確認できた。しかしここで着目したいのは電子温度上昇率を十分に大きくすると、理論変換効率の高効率化に飽和傾向がみられることである。これは電子温度が高くなりすぎるために、QDSL 内に存在するほとんどの電子がホスト結晶へ抜け出してしまったことを意味する。

### 4.3 理想的なホットキャリア型太陽電池の実現

4 章の最後に、量子準位に存在する電子の熱活性について議論する。上記の計算では簡単化のために量子準位に存在する電子の格子温度による熱活性は無視できるとした。そのため電圧はホスト結晶の理想的な擬フェルミレベルで決定されると仮定できた。しかし実際に格子温度による熱活性が無視できない状況下では、電子と正孔の擬フェルミレベル差が小さくなり電圧低下を引き起こす。格子温度による熱活性を抑制するために、高いバリア層を設けた構造をもつ太陽電池の提案がいくつかなされている。例えば AlGaAs や InGaP をバリア層に設ける構造が近年提案された[47, 48]。HCSC の現実での応用に向けて、格子温度による熱活性が引き起こす電圧低下は避けつつ、効率良くホット電子の引き抜く必要がある。よって高いバリア層を設けたとしても、効率の良いホット電子生成が行えるような吸収層を用いなければならない。そのために  $\Delta T_e^0$  が高くなるような材料または構造を吸収層の候補として研究する必要があり、本研究ではその候補として InAs/GaAs QDSL が適していると結論付ける。

## 第5章 量子ドット超格子を用いたホットキャリア型太陽

### 電池の基礎特性評価

#### 5.1 量子ドット超格子を含むホットキャリア型太陽電池の作製

これまで量子ドット超格子(QDSL)を用いたホットキャリア型太陽電池(HCSC)の提案を理論計算中心に行ってきた。第5章では、QDSLを用いたHCSCデバイスを実証するための作製手順と基礎特性評価結果を示す。これまでHCSCの研究は2章でも述べたように物理現象の解明など基礎研究を中心になされていたが、近年デバイスとしての実証報告がなされ始めている[19,31]。本研究では4章までにInAs/GaAs QDSLを用いたHCSCについて理論を中心に議論を進めてきた。5章ではInAs/GaAs QDSLを含んだHCSCを作製し、フォトルミネッセンス(PL)測定や外部量子効率測定(External Quantum Efficiency: EQE)を通して、HCSCの基礎特性を評価した[49-51]。

本研究で作製したQDSL太陽電池構造を図5.1に示す。太陽電池は入射側をp層側としたp-i-n構造で作製した。3章で示したようにこの太陽電池も分子線エピタキシー法で作製した。基板は $n^+$ -GaAs(001)基板を用いた。まず基板を585°Cに昇温し熱処理による酸化膜除去を行った。その後基板温度を550°Cに降温し、GaAs成長速度0.8 ML/sにてSiドープ濃度 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の $n^+$ -GaAs層を150 nm成長させた。 $n^+$ -GaAs層成長後、Siドープ濃度 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のn-GaAs層を700 nm成長させた。その後ノンドープのGaAsを890 nm成長させた。基板温度を480°Cに降温し、InAs/GaAs QD層を成長させた。1層目のIn供給量は2.1 MLであった。その後GaAsスペーサー層を5 nm成長させた後、2~9層目のQDをInAs供給量1.5 ML、基板温度を460°Cで形成した。2~9層目のGaAsスペーサー層は4 nmとした。1層目と2層目以降でIn供給量が異なるのは、過去に我々の研究室で近接積層の最適化を行ったものを参考にしており、QDサイズの増大や転位の発生を抑制する狙いがある[35,40]。また4~5 nmのGaAsスペーサー層の厚さは成長方向に隣接するQD同士の電子的結合が得られるには十分薄い厚さであることが過去の知見からわかっている[35]。2~9層目のQDをInAs供給量1.5 ML、基板温度を460°Cと第3章で作製したQDSL試

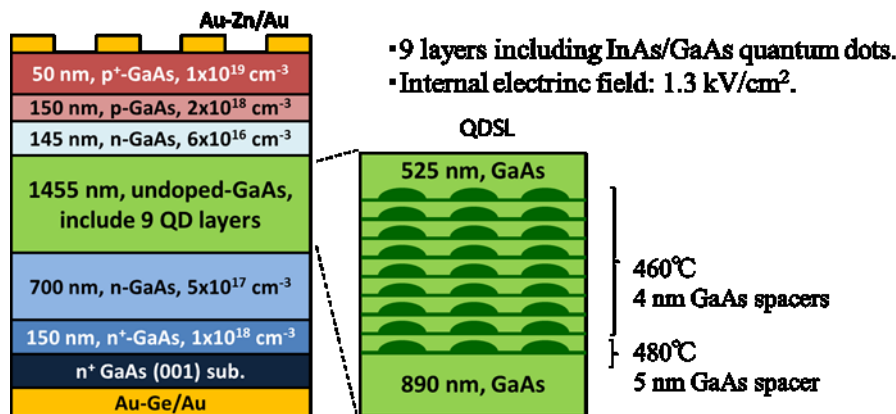


図 5.1 QDSL 太陽電池の試料構造.[50,51]



料と比べて低温で成長させているのは、QD のバンド間遷移エネルギーを低エネルギーにシフトさせることで、吸収フォトン数を増加させる狙いがある。QD を 9 層積層した後は基板温度を 500 °C に昇温し、ノンドープの GaAs を 525 nm 成長した。通常の p-i-n 型太陽電池では次に p 層を設計するが、本研究では熱脱出や内部電界による量子準位内のキャリアのトンネル脱出を抑制するために、Si ドープ濃度  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の n-GaAs 層を Field dumping layer 層として 145 nm 挿入した[52]。その後 Be ドープ濃度  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の p-GaAs 層を 150 nm 成長させた。最後に、表面金属電極とのオーミック接触をとるために Be ドープ濃度  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の p<sup>+</sup>-GaAs 層を 50 nm 成長させた。

結晶成長を終えた試料は MBE 装置から取り出し、真空蒸着装置を用いた電極形成を施した。まずは試料裏面にオーミック接触をとるための Au/Au-Ge を 625 nm、試料表面に Au/Au-Zn を 800 nm 蒸着した。電極が形成された後は、試料の壁面を劈開によって切り落とし並列抵抗成分を減らした太陽電池を作製した。

上記のように Field dumping layer 層を挿入して作成した HCSC の内部電界を見積もるために p-i-n 構造をすべて GaAs にしたモデルでバンドダイアグラムのシミュレーションを 1 次元のポアソン方程式を解くことによって行った。計算結果を図 5.3 に示した。p 層の次に n 層を Field dumping layer 層として挿入することで、ビルトインポテンシャルを急峻に落としている。その効果で Field dumping layer 層に続く i 層、裏面 n 層にかけて、ビルトインポテンシャルは緩やかに低下する。つまり i 層中に印加される内部電界は弱まることを意味する。太陽電池の内部電界を弱める際に i 層厚を増やすと、真性層厚が増加し再結合してしまう確率が増えてしまう。本研究では Field dumping layer 層の挿入によって i 層を厚膜化せずに内部電界を弱めることを実現できた。

## 5.2 量子ドット超格子を含むホットキャリア型太陽電池の基礎特性評価

次に完成した太陽電池の QD のバンド間遷移エネルギーと QD 積層方向への電子的結合を調べるために 20 K でフォトルミネッセンス(PL)測定を行った。PL 測定系は 3.2.2 節と同様である。励起には 659 nm (1.88 eV)、励起密度  $3.2 \text{ W/cm}^2$  のレーザーダイオードを用いた。また、生成キャリアによる太陽電池の内部電界の変化を防ぐために短絡状態で測定した。

作製した太陽電池の表面 PL 面内偏光異方性測定結果を図 5.4 に示す。横軸は発光波長、縦軸は発光強度を表す。赤線と青線はそれぞれ [110] と [-110] 方向の PL スペクトルを表す。1120 nm (1.11 eV) に現れた PL ピークの起源は QD 基底準位のバンド間遷移である。[-110] 成分は [110] 成分よりも強く表れている。この結果は前章で述べたように QD の積層方向への電子的結合を意味する。この結果より電子的結合を持つ積層量子ドットを含む太陽電池という意味合いで、これ以降本太陽電池は量子ドット超格子太陽電池(QDSL-SC)と記述する。また 1120 nm (1.11 eV) に現れた PL ピークは、第 3 章の図 3.7 で示した QDSL の遷移エネルギーと比べてレッドシフトしている。これは積層 QD を第 3 章の試料では 480 °C で成長させたのに対して、本試料では 460 °C で成長させたためである。

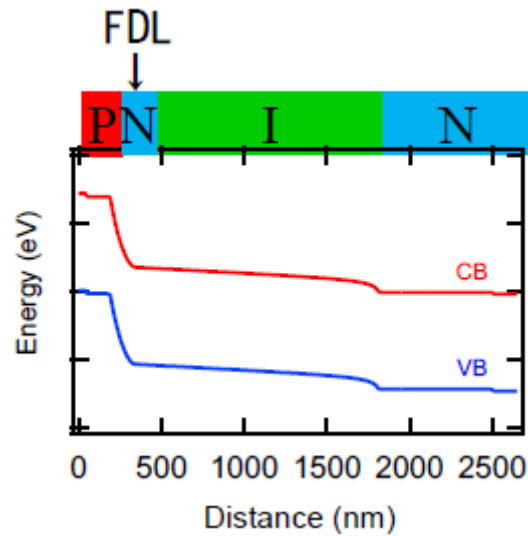


図 5.3 本研究で作製した HCSC のバンドダイアグラムシミュレーション(ただし QD はなしとして計算した)[50,51].

次に、作製した QDSL-SC の吸収端を見積もるために EQE を測定した。光源は Supercontinuum white laser を用いた白色光を分光器(焦点距離 250 mm の分光器(JASCO 社, 型番: M25)に通して単色光を入射させた。White laser の強度が強いため、ロックインアンプを用いた検出は不要であった。励起波長の範囲は 800-1350 nm とした。測定温度は室温 290 K と低温 15 K とした。EQE 測定結果を図 5.5 に示した。太陽電池の温度の変化に伴って吸収端が変化するため横軸は GaAs バンドギャップエネルギー  $E_g$  と励起エネルギー  $E$  の差分を表し、 $E_g - E$  と表記した。 $E_g - E = 0.11$  eV に現れた吸収端は InAs ぬれ層の吸収端である。また 290 K のときに  $E_g - E = 0.37$  eV に現れた EQE シグナルは QDSL の基底準位に起因する吸収ピークであり、前述の PL 結果と一致する。そしてこの  $E_g - E = 0.37$  eV に現れた EQE シグナルは 15 K では確認できなかった。これは QDSL 内のキャリアの熱脱出や内部電界によるトンネル脱出の抑制を意味する。

次に作製した QDSL-SC のデバイスとしてのクオリティーを評価するために、光照射無での Dark  $I-V$  測定を実施した。電圧の印加と電流の測定はソースメータ(型番: 2400, KEITHLEY 社)を用いた。低温状況下で測定する際は、試料を設置するチャンバー内をターボ分子ポンプ(PFEIFFER VACUUM 社, 型番: TSU 071 E)により真空状態とした後、冷却装置によって試料台を 15 K の低温まで冷却して測定を行った。冷却は、圧縮機ユニット(住友重機械工業社, 型番: CKW-21A)から冷凍機(住友重機械工業社, 型番: RDK-205D)へ高圧のヘリウムガスを供給し、冷凍機内での断熱膨張により低温を得ることが可能である。Dark  $I-V$  測定は室温で行った。図 5.6 に示した Dark  $I-V$  結果より、作製した QDSL-SC の p-n 整流性に問題ないこと、シャント抵抗の影響は小さなことを確認した。次章では光照射下での  $I-V$  測定を行い、QDSL-SC のホットキャリア効果を実証する。

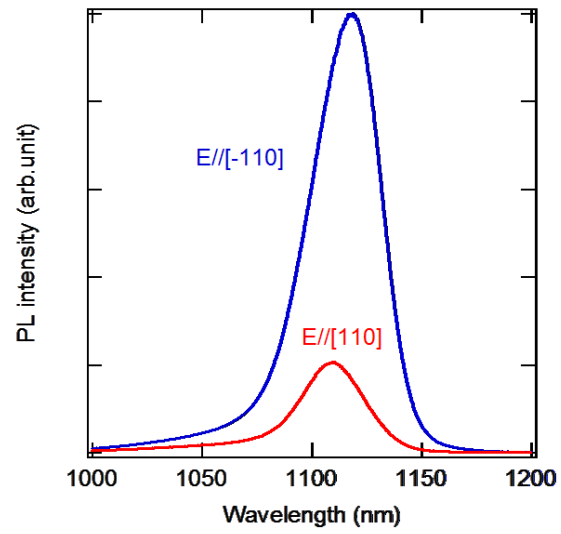


図 5.4 20 K での太陽電池の PL スペクトル[49-51].

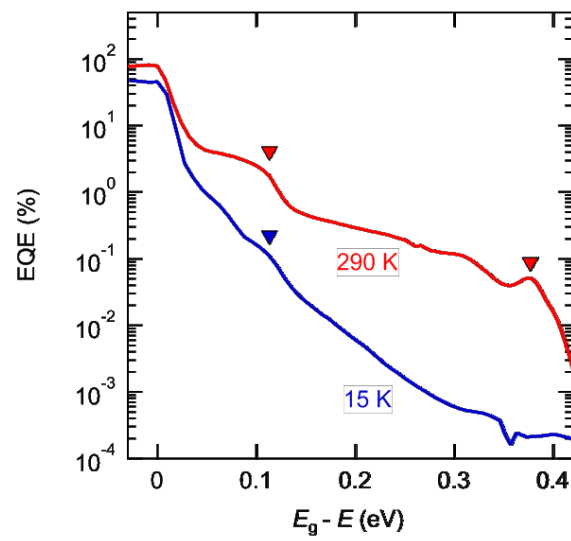


図 5.5 15 K と 290 K での EQE スペクトル[49-51].

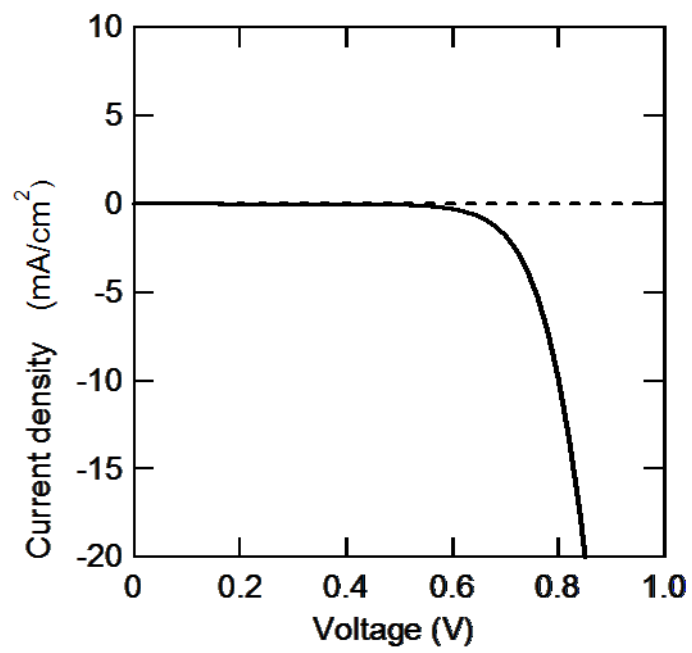


図 5.6 室温における Dark  $I$ - $V$  カーブ[49-51].

## 第6章 ホットキャリア効果の実証

### 6.1 量子ドット超格子を含む太陽電池の電流電圧特性曲線形状

次にキャリアの熱脱出やトンネル脱出の影響が小さな 15 K において  $I$ - $V$  測定を行い、作製した QDSL-SC でホットキャリア効果の実証を試みた。光学系は前述の EQE 測定系または Dark  $I$ - $V$  測定時と同じである。励起光源に関しては White laser と分光器を用いて励起波長を 940 nm とした。これは第 5 章の PL 測定結果や、EQE 測定結果より、QDSL のみを光励起することを意味する。極低温かつバンドギャップエネルギーよりも小さな励起エネルギーで励起した状況で電力発生を確認できた場合、それは QDSL 内で生成されたキャリアが GaAs ホスト結晶伝導バンドまで分布し電流として取り出すことができたことを示唆する。可変 ND フィルターによって試料に入射する励起光子密度を操作し、励起光子密度依存性を評価した。

図 6.1 に 15 K における励起光子密度  $5 \times 10^{15}$  photons/cm<sup>2</sup> と  $7 \times 10^{17}$  photons/cm<sup>2</sup> のときの  $I$ - $V$  カーブを示した。青は励起光子密度  $5 \times 10^{15}$  photons/cm<sup>2</sup>、赤は  $7 \times 10^{17}$  photons/cm<sup>2</sup> のときの結果を表す。この図では  $I$ - $V$  カーブの形状に着目するために、縦軸は励起強度が大きいときに測定された  $I$ - $V$  カーブの短絡電流密度( $J_{sc}$ )に対して規格化した。実際の短絡電流は励起光子密度  $5 \times 10^{15}$  photons/cm<sup>2</sup> のとき  $9 \times 10^{-6}$  mA/cm<sup>2</sup> と、励起光子密度  $7 \times 10^{17}$  photons/cm<sup>2</sup> のと

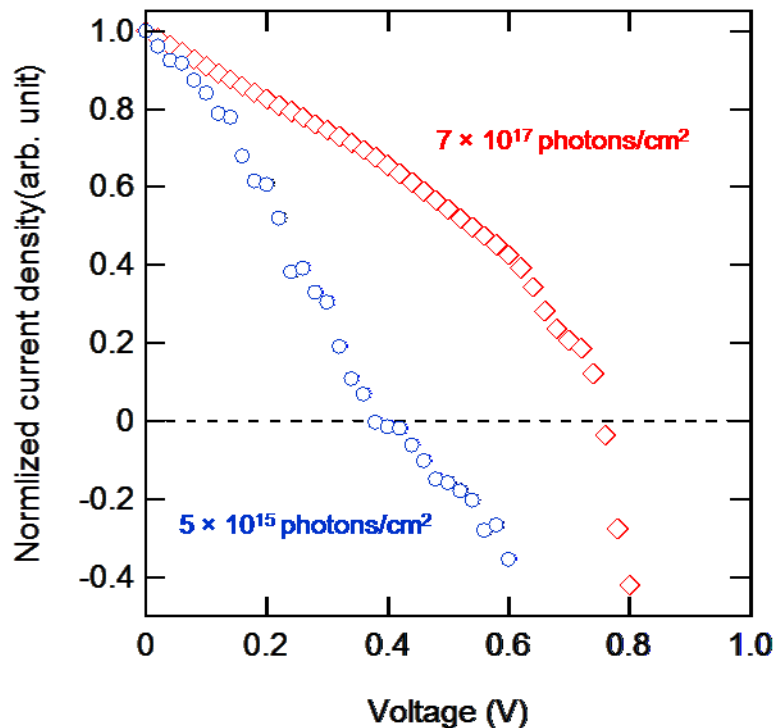


図 6.1 15 K における励起光子密度  $5 \times 10^{15}$  photons/cm<sup>2</sup> と  $7 \times 10^{17}$  photons/cm<sup>2</sup> のときの  $I$ - $V$  カーブ[50,51]

き  $3 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$  であった。まず GaAs バンド端よりも低いエネルギーで励起した時でも電力の発生を確認できていることから、ホットキャリア効果または QDSL 内のキャリアのフィリングによって、QDSL のキャリアが GaAs ホスト結晶伝導バンドまで分布し、電流として取り出すことができたことを示唆する。また低い励起密度のときの  $I$ - $V$  カーブ形状はステップ構造を持つことが確認された。これは QDSL 内で生成されたキャリアの内部電界によるトンネル脱出の抑制を意味し、過去にも量子井戸(QW)を含む太陽電池の  $I$ - $V$  カーブでも同様な形状となることが報告されている[31]。一方で高い励起光子密度の  $I$ - $V$  カーブ形状はこのステップ構造が明確に確認できなかった。励起光子密度の増加に伴って、QDSL 内で生成されたキャリアの閉じ込め効果が緩和されていることが推測される。

## 6.2 短絡電流密度の励起光子密度依存性

励起光子密度の増加に伴って起きるキャリアの閉じ込め効果が緩和を詳しく調査するために、 $J_{sc}$  の励起光子密度依存性を測定した。結果を図 6.2 に示した。おおよそ  $1 \times 10^{16} \text{ photons/cm}^2$  よりも励起密度が小さな領域では、 $J_{sc}$  の励起光子密度依存性は 1 乗を下回る。これは前述の通り、低励起密度の条件下では QDSL 内で生成されたキャリアの内部電界によるトンネル脱出の抑制が効果的であることを意味する。一方で  $1 \times 10^{16} \text{ photons/cm}^2$  よりも励起光子密度が大きな領域では、励起光子密度依存性に対して  $J_{sc}$  はほとんど線形に増加した。図 6.1 で示したように、 $1 \times 10^{16} \text{ photons/cm}^2$  よりも励起密度が小さな領域では QDSL 内のキャリ

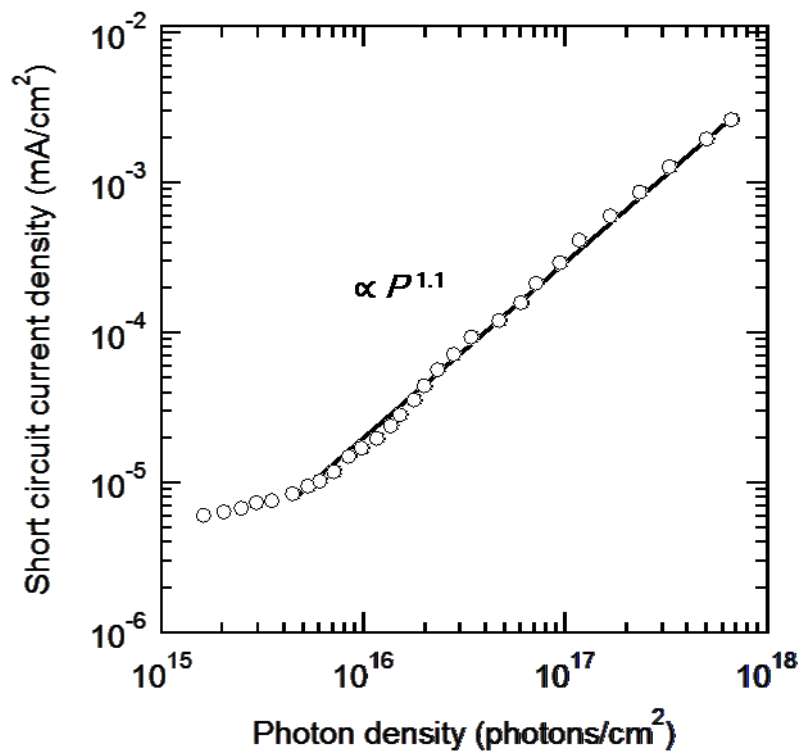


図 6.2 15 K における  $J_{sc}$  の励起光子密度依存性[50,51]

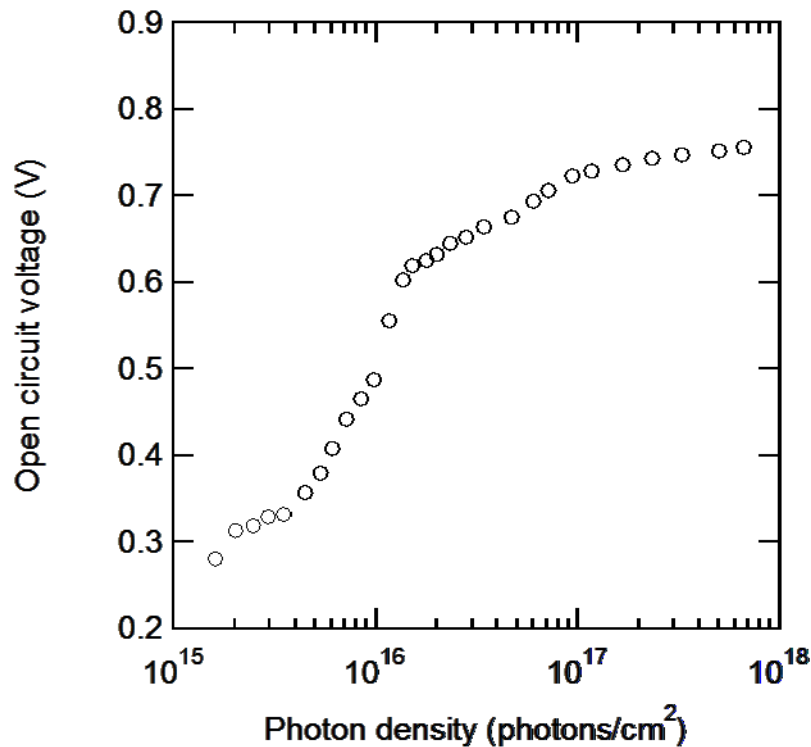


図 6.3 15 K における  $V_{oc}$  の励起光子密度依存性[50,51]

アは局在化した状態が支配的であり、 $1 \times 10^{16}$  photons/cm<sup>2</sup> よりも励起密度が大きな領域ではキャリアの局在化が緩和され、QDSL のキャリアが電流として取り出され始めている様子が推測される。また線形な  $J_{sc}$  の励起光子密度依存性は電流の起源が線形な光学遷移プロセスであることを示唆し、例えば二光子吸収など非線形なプロセスの影響は非常に小さいと考察できる。特に強励起時においても本実験の励起光子密度の領域内では飽和傾向は確認できていない点から、QDSL の励起準位までキャリアのフィリングが完了している様子はないと推測できる。それゆえ、キャリア温度上昇によるボルツマン分布関数が高エネルギー側への広がり GaAs ホスト結晶伝導バンドまでたどり着いた可能性を示唆する。

QDSL 内で生成されたキャリアが HC 効果によって GaAs 伝導バンドまでたどり着いたときに、電圧にどのような影響を与えるのかを明らかにすることは、本研究で提案する HCSC が S-Q 限界を超える可能性を示すうえで大変重要である。次に開放電圧 ( $V_{oc}$ ) の励起光子密度依存性を調査し、その結果を図 6.3 に示した。  $V_{oc}$  は励起光子密度の増加に伴って単調に増加した。この結果は、外部回路へと取り出される電流の起因は熱脱出や内部電界によるトンネル脱出が支配的でないことを示唆する。仮に QDSL 内で生成されたキャリアがすべて熱脱出や内部電界によるトンネル脱出によって外部回路へと取り出される場合、QDSL とホスト結晶の擬フェルミレベルはカップリングして、QDSL の擬フェルミレベル差に太陽電池の開放電圧は律速されてしまう。

### 6.3 ホットキャリアの引き抜きとキャリアクーリング

次に本研究では開放電圧( $V_{oc}$ )の  $J_{sc}$  依存性を評価することで、ホットキャリア効果による擬フェルミレベルのシフトを間接的に評価した。前述の  $J_{sc}$  と  $V_{oc}$  の励起光子密度依存性測定結果を用いて、図 6.4 に示した。横軸は  $J_{sc}$ 、縦軸は  $V_{oc}$  を表す。 $J_{sc}$  の増加に伴って  $V_{oc}$  は単調増加の傾向を示すが、傾きは  $J_{sc}$  の領域によって変化した。この傾きの変化から QDSL 内で生じているホットキャリア効果を明らかにするために、キャリア温度の解析を行った。電流の生成と再結合を考えた詳細平衡モデルより  $V_{oc}$  を次のように記述する[6]。

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \times \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1\right)$$

ここで  $J_{sc} \gg J_0$  により、

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \times \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0}\right) \quad (6.1)$$

$T$  はキャリア温度を表す。 $k$ ,  $q$ ,  $J_0$  はそれぞれ、ボルツマン定数、電荷素量、発光再結合電流を表す。 $n$  はダイオード因子であり、1 から 2 の値をとる。理想的なダイオードではダイオード因子は 1 となり、pn 接合部の再結合電流の影響が大きくなるにつれてダイオード因子は 2 に近づく。 $J_{sc}$  が  $\sim 2 \times 10^{-5}$  と  $\sim 3 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> を閾値にして  $V_{oc}$  増加率に変化が生じている。 $J_{sc}$  が  $\sim 2 \times 10^{-5}$  mA/cm<sup>2</sup> 以下になるような励起光子密度が小さな領域においては、 $V_{oc}$  は  $J_{sc}$  の増加に従って急峻に増加するが、 $\sim 2 \times 10^{-5}$  mA/cm<sup>2</sup> 以上の  $J_{sc}$  の領域では  $V_{oc}$  の上昇率が低下し、 $\sim 3 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> 以上の  $J_{sc}$  の領域ではさらに  $V_{oc}$  の上昇率が低下する。これは  $V_{oc} = (nkT/q) \times \ln(J_{sc}/J_0)$  の式より、キャリア温度を含む項  $nT$  の低下を意味する。ただし留意しなければならないのは、この式で求められるキャリア温度は、ホスト結晶伝導バンドより高エネルギー側に分布し、外部回路へと取り出されるキャリア温度である。QDSL 内で局在化されている第 2 章での状況と比べて低いキャリア温度が見積もられることになる。キャリア温度を定量的に見積もった結果が、図 6.4 中の実線である。 $J_{sc}$  が  $\sim 2 \times 10^{-5}$  mA/cm<sup>2</sup> 以下の領域では  $nT = 2504$  K、 $J_{sc}$  が  $\sim 2 \times 10^{-5}$  から  $\sim 3 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> の領域では  $nT = 523$  K、 $\sim 3 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> 以上の領域では  $nT = 173$  K と弱励起下では高温、強励起下では低温のキャリア温度が見積もられた。図 6.1 の結果より、励起光子密度の増加に伴って  $I$ - $V$  カーブ形状はステップ構造が消える様子が確認できており、QDSL 内で生成されたキャリアの閉じ込め効果の緩和が推測されていた。図 6.1 の結果と合わせて考察すると、次のような HC 効果が推測される。 $\sim 2 \times 10^{-5}$  mA/cm<sup>2</sup> 以下になるような励起光子密度が小さな領域においては、図 6.2 よりキャリアの局在化が顕著な領域であるため、QDSL 内に局在しているキャリア温度を中心に見積もられる。そのため、 $nT = 2504$  K と高いキャリア温度が見積もられており、ここで仮に  $n=1$  とすると、2504 K となる。第 2 章では 2000 K を超えるキャリア温度を報告したが、その値と比較しても妥当なキャリア温度であるといえる。 $\sim 2 \times 10^{-5}$  mA/cm<sup>2</sup> 以上になると、図 6.2 よりキャリアの局在化が緩和され、ホスト結晶伝導バンドまでたどり着いたキャリアはク



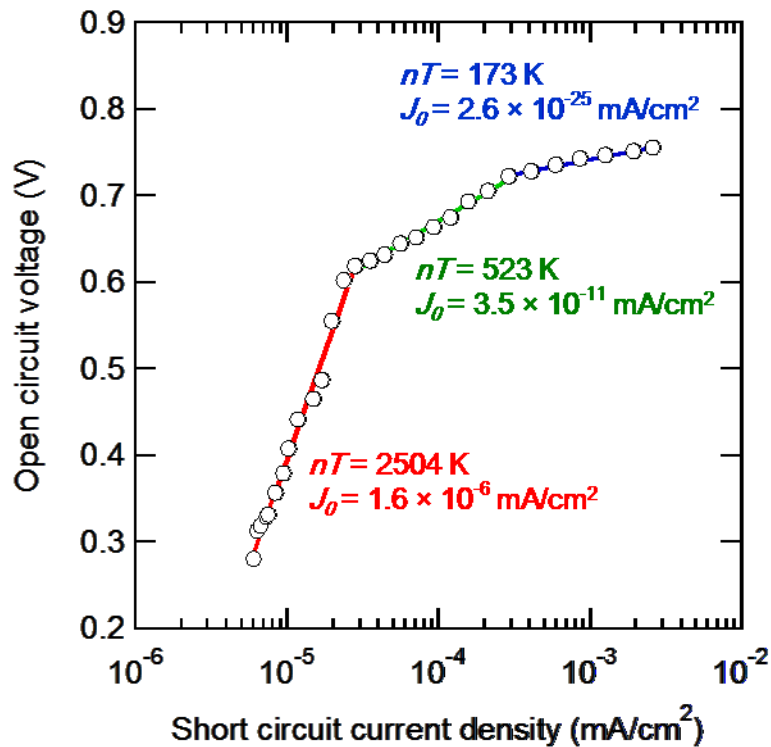


図 6.4 15 K における  $V_{oc}$  の励起光子密度依存性[50,51]

ーリングされる。さらに  $\sim 3 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$  以上になると、QDSL の第一励起準位までキャリアのフィリングが進み始めて、図 1.11 に示した 1 次元の状態密度からもわかるように、状態密度が再度広がりフォノンとの相互作用が増加、その結果 HC のクーリングが加速される様子が推測される。

#### 6.4 ホットキャリア効果の実証

第 5 章から第 6 章を通して InAs/GaAs QDSL 内の HC 効果を実証するために、実際に QDSL を光吸収層とする太陽電池を作製し、 $I$ - $V$  測定を実施した。GaAs バンドギャップエネルギーよりも小さなエネルギーで光励起した時、電力の発生を確認した。これは QDSL 内で生成されたキャリアが何かしらの効果でアップコンバージョンされたと考えられる。その原理を考察するために、 $I$ - $V$  特性の励起光子密度依存性を測定した。弱励起時には QDSL にキャリアが局在化しており、局在化している間は 2000 K を超えるキャリア温度を示唆する結果が得られた。また励起光子密度の増加に伴って、QDSL 内のキャリアの局在化の緩和や、HC 分布がホスト結晶伝導バンドまで分布を広げている様子を指示する結果が得られた。これらの結果から QDSL 内で生成されたキャリアはホットキャリア効果またはフィリングによって GaAs バンド端より高エネルギーまで分布していることが推測される。GaAs バンド端より高エネルギーまで分布したキャリアは、GaAs バンド端を ESB として利用し、外部回路へと取り出される HC 効果の実証を示唆する結果となった。

## 第7章 結論

クリーンな発電方法として太陽光発電に注目が集まる中で、現在主流の単接合型太陽電池の理論限界効率を突破できるような、高効率太陽電池の研究が現在進められている。ホットキャリア型太陽電池(HCSC)も高効率太陽電池の一つとして挙げられる HCSC の発展に向けて、HC の熱緩和時間を長くさせる吸収層の開発は重要であり、キャリア-フォノン相互作用を抑制できる低次元量子構造は吸収層の候補として注目を集めている。また太陽電池構造を複雑化させないようなエネルギー選択電極(ESC)の実現も HCSC の克服すべき重要な課題である。

本研究は量子ドット超格子(QDSL)内の HC 分布を利用する新しい HCSC の提案を目的とした。高密度な電子が価電子バンドから QDSL へ光励起されたとき、QDSL 内に生成されたキャリア数の増加に伴って電子温度が上昇する。電子はフェルミ-ディラック分布関数に従って分布し、電子温度の上昇に伴って伝導バンド(CB)下端より高いエネルギーにまで分布する。本研究での HCSC は QDSL 内の HC のうち CB 以上のエネルギーにまであふれ出たものを電流として取り出すことができる太陽電池である。このときホスト結晶の CB 端がエネルギー選択バリア(ESB)の役割を果たすので、従来の HCSC の ESC が不必要となり太陽電池構造がシンプルとなるのが利点である。

本研究の HCSC の理論変換効率を計算するために QDSL 内のキャリア温度をフォトルミネッセンス(PL)スペクトル形状から見積もった。試料には InAs/GaAs 量子ドット(QD)を9層近接積層させた QDSL を利用した。PL 測定結果から励起エネルギー密度が1桁増加すると、キャリア温度は1030 K 上昇するというキャリア温度上昇率が得られた。これは他研究で報告される量子井戸(QW)でのキャリア温度上昇率よりも高く、QDSL は QW よりも HCSC の吸収層に適した構造であると明らかにした。また時間分解 PL 測定から HC のクーリング過程を解析した結果、InAs/GaAs QDSL は低い状態密度に起因するキャリア-フォノン相互作用の抑制によって1000 K 以上の電子温度を1 ns 以上保つ吸収層となることが明らかとなった。

本研究では AM1.5 の入射スペクトルを用いて、電圧電流の詳細平衡を考慮したうえで、HCSC の理論変換効率を計算した。最大集光下では53.8%の変換効率が見積もられた。本研究の HCSC は高集光下で高効率な動作が期待できると明らかになった。

最後に QDSL を光吸収層として含む HCSC を作製し、極低温かつ QDSL のみの光励起の条件下にて電流電圧( $I$ - $V$ )測定を行い、HC 効果の実証を試みた。 $I$ - $V$  の励起フォトン密度依存性を測定した結果、弱励起下では QDSL 内のキャリアの局在化が現れ、また励起強度増加に伴って局在化が緩和される様子が確認できた。また開放電圧は励起強度増加に伴って非連続に上昇率が低下する様子が確認できた。これらの結果から、励起強度増加に伴って QDSL 内に閉じ込められていたキャリアが HC 効果によって CB 以上のエネルギーに分布し、キャリアクーリングを伴って外部回路へと引き抜かれている様子が推測される。GaAs バンド端より高エネルギーまで分布したキャリアは、GaAs バンド端を ESB として利用し、外部回路へと取り出される HC 効果の実証を示唆する結果となった。

## 参考文献

- [1]. 資源エネルギー庁, 『平成 28 年度エネルギーに関する年次報告(エネルギー白書 2017)』 (2017):  
<http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/>
- [2]. 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), 『太陽光発電開発戦略(NEDO PV Challenges)』, (2014).
- [3]. 喜多隆, 『太陽電池のエネルギー変換効率』, コロナ社, (2012).
- [4]. L. C. Hirst and N. J. Ekins-Daukes, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **19**, 286 (2011).
- [5]. 喜多隆, 原田幸弘, *応用物理* **83**, 348 (2014).
- [6]. W. Shockley and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
- [7]. 岡田至崇, 『量子ドット太陽電池』, 工業調査会, (2010).
- [8]. A. De Vos, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **13**, 839 (1980).
- [9]. A. Luque and A. Martí, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 5014 (1997).
- [10]. V. I. Klimov, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 123118 (2006).
- [11]. R. T. Ross and A. J. Nozik, *J. Appl. Phys.* **53**, 3813 (1982).
- [12]. Best Research-Cell Efficiencies, The National Center for Photovoltaics (NCPV) at National Renewable Energy Laboratory (NREL) :([http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg); accessed 2017).
- [13]. 上場弘, 『工学系のための量子力学 [第 2 版]』, 森北出版, (2005).
- [14]. G. J. Conibeer, C.-W. Jiang, D. König, S. Shrestha, T. Walsh and M. A. Green, *Thin Solid Films* **516**, 6968 (2008).
- [15]. L. C. Hirst, H. Fujii, Y. Wang, M. Sugiyama, and N. J. Ekins-Daukes, *IEEE J. Photovolt.* **4**, 244 (2014).
- [16]. P. Würfel, A. S. Brown, T. E. Humphrey and M. A. Green, *Prog. Photovoltaics* **13**, 277 (2005).
- [17]. L. C. Hirst, M. P. Lumb, R. Hoheisel, C. G. Bailey, S. P. Philipps, A. W. Bett and R. J. Walters, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **120**, 610 (2014).
- [18]. 東京大学先端科学技術研究センター, 岡田研究室 WEB ページ, 『ホットキャリア型太陽電池』 :  
[http://mbe.rcast.u-tokyo.ac.jp/\\_userdata/HCSC.pdf](http://mbe.rcast.u-tokyo.ac.jp/_userdata/HCSC.pdf).
- [19]. J. Rodière, L. Lombez, A. L. Corre, O. Durand and J.-F. Guillemoles, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 183901 (2015).

- [20]. Y. Rosenwaks, M. C. Hanna, D. H. Levi, D. M. Szymd, R. K. Ahrenkiel and A. J. Nozik, *Phys. Rev. B* **48**, 14675 (1993).
- [21]. M. Achermann, A. P. Bartko, J. A. Hollingsworth and V. I. Klimov, *Nat. Phys.* **2**, 557 (2006).
- [22]. A. Pandey and P. Guyot-Sionnest, *Science* **322**, 929 (2008).
- [23]. G. Conibeer, S. Shrestha, S. Huang, R. Patterson, H. Xia, Y. Feng, P. Zhang, N. Gupta, M. Tayebjee, S. Smyth, Y. Liao, S. Lin, P. Wang, X. Dai and S. Chung, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **124**, 135 (2015).
- [24]. D. J. Farrell, Y. Takeda, K. Nishikawa, T. Nagashima, T. Motohiro and N. J. Ekins-Daukes, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 111102 (2011).
- [25]. S. Yagi and Y. Okada, in *Proceedings of 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1213 (2010).
- [26]. J. A. R. Dimmock, S. Day, M. Kauer, K. Smith and J. Heffernan, *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.* **22**, 151 (2014).
- [27]. Y. Takeda, A. Ichiki, Y. Kusano, N. Sugimoto and T. Motohiro, *J. Appl. Phys.* **118**, 124510 (2015).
- [28]. D. J. Farrell, H. Sodabanlu, Y. Wang, M. Sugiyama and Y. Okada, *Nature Communications* **6**, 8685 (2015).
- [29]. D. Watanabe, N. Kasamatsu, Y. Harada, and T. Kita, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 171904 (2014).
- [30]. A. Le Bris and J.-F. Guillemoles, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 113506 (2010).
- [31]. L. C. Hirst, R. J. Walters, M. F. Führer and N. J. Ekins-Daukes, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 231115 (2014).
- [32]. R. Cingolani, H. Lage, L. Tapfer, H. Kalt, D. Heitmann and K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 891 (1991).
- [33]. 笠松直史, 神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文 EP2 (2015).
- [34]. 藤原正幸, 神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文 EP2 (2010).
- [35]. 高橋章浩, 神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文 EP2 (2013).
- [36]. N. Kasamatsu, T. Kada, A. Hasegawa, Y. Harada and T. Kita, *J. Appl. Phys.* **115**, 083510 (2014).
- [37]. Y. Ikeuchi, T. Inoue, M. Asada, Y. Harada, T. Kita, E. Taguchi and H. Yasuda, *Appl. Phys. Express* **4**, 062001 (2011).
- [38]. M. Suwa, A. Takahashi, T. Ueda, Y. Bessho, Y. Harada and T. Kita, *Phys. Status Solidi C* **10**, No. 11, 1492 (2013).
- [39]. T. Inoue, T. Kita, O. Wada, M. Konno, T. Yaguchi and T. Kamino, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 031902 (2008).

- [40]. A. Takahashi, T. Ueda, Y. Bessho, Y. Harada, T. Kita, E. Taguchi and H. Yasuda, Phys. Rev. B **87**, 235323 (2013).
- [41]. K. Matsuda, K. Ikeda, T. Saiki, H. Tsuchiya, H. Saito and K. Nishi, Phys. Rev. B **63**, 121304 (2001).
- [42]. Y. Harada, N. Kasamatsu, D. Watanabe and T. Kita, Phys. Rev. B **93**, 115303 (2016).
- [43]. R. Heitz, T. R. Ramachandran, A. Kalburge, Q. Xie, I. Mukhametzhanov, P. Chen and A. Madhukar, Phys. Rev. Lett. **78**, 4071 (1997).
- [44]. D. V. Ferry, "Semiconductors: Bonds and bands" IOP Publishing Ltd; 1 edition (2013) Chap. 4
- [45]. J. Shah and R. F. Leheny, "Hot carriers in semiconductors probed by picosecond techniques," in Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy, Vol. 1, edited by R. R. Alfano (Academic Press, Orlando, 1984) Chap. 2.
- [46]. K. Leo, W. W. Rühle, H. J. Queisser and K. Ploog, Phys. Rev. B **37**, 7121 (1988).
- [47]. S. Asahi, H. Teranishi, N. Kasamatsu, T. Kada, T. Kaizu and T. Kita., Appl. Phys. Lett. **116**, 063510 (2014).
- [48]. T. Sugaya, A. Takeda, R. Oshima, K. Matsubara, S. Niki and Y. Okano, Appl. Phys. Lett. **101**, 133110 (2012).
- [49]. D. Watanabe, Y. Harada, and T. Kita, Journal of Society of Materials Science Japan **66**, 629 (2017)
- [50]. Naoto Iwata, Daiki Watanabe, Yukihiro Harada, Shigeo Asahi, and Takashi Kita, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 2018.Mar. (Oral)
- [51]. D. Watanabe, N. Iwata, S. Asahi, Y. Harada, and T. Kita, Appl. Phys. Express (submitted).
- [52]. A. Martí, E. Antolín, E. Cánovas N. López, P. G. Linares, A. Luque, C. R. Stanley, and C. D. Farmer, Thin Solid Films **516**(2008)

## 研究業績

### 学術論文

- Daiki Watanabe, Naofumi Kasamatsu, Yukihiro Harada, and Takashi Kita: “Hot-carrier solar cells using low-dimensional quantum structures” *Applied Physics Letters* 105, 171904 (2014) (査読有)
- Yukihiro Harada, Naofumi Kasamatsu, Daiki Watanabe, and Takashi Kita: “Nanoseconds-scale hot-carrier cooling dynamics in one-dimensional quantum dot superlattices” *Physical Review B* 93, 115303-1~5(2016) (査読有)
- Daiki Watanabe, Yukihiro Harada, and Takashi Kita: “Fundamental Device Characteristics of Hot Carrier Solar Cell Using InAs/GaAs Quantum Dot Superlattices” *Journal of Society of Materials Science Japan* 66, 629~633(2017) (査読有)
- Daiki Watanabe, Naoto Iwata, Shigeo Asahi, Yukihiro Harada, and Takashi Kita : “Hot-carrier generation in a solar cell containing InAs/GaAs quantum-dot superlattices as a light absorber” *Applied Physics Express*(印刷中)(2018)(査読有)

### 学会発表

- Daiki Watanabe, Naofumi Kasamatsu, Yukihiro Harada, Takashi Kita: “Hot carrier intermediate band solar cells using low-dimensioned quantum structures” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 2014.Sep. (Oral)
- Daiki Watanabe, Naofumi Kasamatsu, Yukihiro Harada, Takashi Kita: “低次元量子構造を利用したホットキャリア型太陽電池の提案” 平成 26 年度第 3 回半導体エレクトロニクス部門委員会第 2 回研究会 2014.Nov. (Oral)
- Daiki Watanabe, Naofumi Kasamatsu, Tomoyuki Kada, Shigeo Asahi, Yukihiro Harada, and Takashi Kita: “HOT CARRIER INTERMEDIATE BAND SOLAR CELL USING LOW-DIMENSIONED QUANTUM STRUCTURES” 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 1WePo.1.7, Kyoto, Japan, 2014.Nov. (Poster)
- Daiki Watanabe, Naofumi Kasamatsu, Yukihiro Harada, Takashi Kita: “Hot-carrier distribution in InAs/GaAs quantum dot superlattices and its application to solar cells” 34th Electronic Materials Symposium 2015.Jul. (Poster)
- Daiki Watanabe, Yukihiro Harada, Toshiyuki Kaizu, Takashi Kita: “Hot-carrier solar cells using InAs/GaAs quantum dot super lattices” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 2015.Sep. (Oral)
- Yukihiro Harada, Naofumi Kasamatsu, Daiki Watanabe, Takashi Kita: “Hot-carrier cooling process in InAs/GaAs quantum dot superlattices” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 2015.Sep. (Oral)
- Yukihiro Harada, Naofumi Kasamatsu, Daiki Watanabe, and Takashi Kita : “Hot-Carrier Cooling Dynamics in InAs/GaAs Quantum Dot Superlattices” 11th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials, Inorg01-Tu02. POLYTECHNIQUE MONTREAL, Canada, 2015.May. (Oral)
- Naoto Iwata, Daiki Watanabe, Yukihiro Harada, Shigeo Asahi, and Takashi Kita: “Demonstration of hot-carrier solar cell operation using InAs/GaAs quantum-dot superlattices” 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 2018.Mar. (Oral)

## その他

- 特許：高変換効率太陽電池およびその調整方法, 出願日 2014.5.30.
- 表彰：日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会平成26年度第2回研究会 学生優秀講演賞,  
2015.11.8

## 謝辞

本研究を行うにあたり、また学術論文執筆において毎週のように議論の場を設けてくださり、日頃より懇切丁寧なるご指導と数多くの適切な助言を賜り、さらには数多くの学会参加の機会を設けていただきました神戸大学大学院工学研究科教授、喜多隆先生に心より感謝致します。

本研究を進めるにあたり、毎週開かれる研究経過報告会また本研究でのキャリア温度の解析にて懇切丁寧なるご指導、ご鞭撻を賜りました、神戸大学大学院工学研究科准教授、小島磨先生に心より感謝致します。

本博士論文の執筆、またはホットキャリアのクーリング過程の解析にあたり、日頃より懇切丁寧なるご指導、ご鞭撻を賜りました、神戸大学大学院工学研究科助教、原田幸弘先生に心より感謝致します。

本研究に使用した試料作製を含む日頃の実験を行うにあたり、懇切丁寧なるご指導、ご鞭撻を賜りました、神戸大学大学院工学研究科助教、海津利行先生に心より感謝致します。

本論文中の計算を行うにあたり、また実験環境改善において日頃より懇切丁寧なるご指導、ご鞭撻を賜りました、神戸大学大学院工学研究科特任助教、朝日重雄先生に心より感謝致します。

本論文中の試料作製または実験データの収集を支えてくださり、大変お忙しい中で解析内容の議論を頂いた博士課程前期課程2年生の岩田尚之氏に心より感謝致します。

本研究を進めるにあたり、日々の学習、学生生活を支えてくださった太陽電池やその他に関わる研究者の皆様に深く感謝致します。

最後に、日頃から温かく見守ってくださった家族、また学生生活の中でお世話になった全ての方々に心より感謝致します。

2018年7月1日



神戸大学博士論文「InAs/GaAs量子ドット超格子光吸収層を用いたホットキャリア型太陽電池の提案と動作実証」全56頁

提出日 2018年7月1日

本博士論文が神戸大学機関リポジトリ Kernel にて掲載される場合、掲載登録日（公開日）はリポジトリの該当ページ上に掲載されます。

© 渡部 大樹

本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複製・転載・翻訳することを禁じます。

本論文に基づく学位審査にあたっては、以下の参考論文とともに審査された。

・ Daiki Watanabe, Naofumi Kasamatsu, Yukihiro Harada, and Takashi Kita, “Hot-carrier solar cells using low-dimensional quantum structures” Applied Physics Letters **105**, 171904-1~5 (2014)

<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4900947>

・ Yukihiro Harada, Naofumi Kasamatsu, Daiki Watanabe, and Takashi Kita, “Nanoseconds-scale hot-carrier cooling dynamics in one-dimensional quantum dot superlattices” Physical Review B **93**, 115303-1~5 (2016)

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.93.115303>

・ Daiki Watanabe, Yukihiro Harada, and Takashi Kita, “Fundamental Device Characteristics of Hot Carrier Solar Cell Using InAs/GaAs Quantum Dot Superlattices” Journal of Society of Materials Science Japan **66**, 629~633(2017)

・ Daiki Watanabe, Naoto Iwata, Shigeo Asahi, Yukihiro Harada, and Takashi Kita, “Hot-carrier generation in a solar cell containing InAs/GaAs quantum-dot superlattices as a light absorber” Applied Physics Express(2018)(印刷中)