

令和 2 年 4 月 6 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18862

研究課題名(和文)ヘテロ界面における高効率アップコンバージョンと太陽電池への応用

研究課題名(英文)High-efficiency photon-up-conversion at hetero-interface and application to solar cells

研究代表者

喜多 隆(Kita, Takashi)

神戸大学・工学研究科・教授

研究者番号：10221186

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：フォトンアップコンバージョン(TPU)過程は太陽電池の変換効率を向上させるために注目されている。この新しい太陽電池動作を明らかにするために、光電流生成と再結合ロスについて定量的に評価することが不可欠である。このプロジェクトでは、AlGaAs/GaAsヘテロ界面の近傍にInAs/GaAs量子ドットを挿入した量子ナノ構造を作製し、光電流、輻射再結合、非輻射再結合の定量的な関係を太陽電池のバイアス電圧お関数として詳細に評価した。その結果、光電流と発光強度はバイアス電圧に相反的に依存した。また、赤外光照射によって光電流と再結合発光の変化より、TPUメカニズムの全容を解明することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ヘテロ界面を利用したアップコンバージョン効率は非常に高く、バンド間光吸収係数に相当する高い光吸収を実現している。ここではヘテロ界面に蓄積された高濃度な電子が重要な役割を果たす。本研究では、ヘテロ界面に蓄積された電子の密度を赤外光で制御することに成功し、光電流と輻射・無輻射再結合割合の定量的な関係を明らかにすることによって全容を解明することができた点で高い学術的な意義を有している。また、これら一連の成果は、ヘテロ界面における非常に高効率なアップコンバージョンを利用した高効率太陽電池の実現するだけでなく、近赤外から中赤外光の高感度センシングなどにも展開できるなど非常に社会的意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：Photon up-conversion (TPU) processes are considered beneficial for energy conversion devices. To understand this new device physics, a quantitative evaluation of the different current generation and loss mechanisms is required. In this project, we use a TPU solar cell containing an InAs/GaAs quantum dot layer located near an AlGaAs/GaAs heterointerface. We study the relation between photocurrent (PC), radiative recombination, and non-radiative recombination as a function of the bias voltage. The radiative interband recombination is evaluated by integrating the photoluminescence (PL). The magnitudes of the PC and PL signals generated via interband excitation of the GaAs layer depend on the bias voltage; a higher forward bias reduces the PC and increases the PL intensity. We verify that, by additional infrared light illumination, the PC density increases while the PL intensity significantly decreases.

研究分野：半導体電子工学

キーワード：太陽電池 ヘテロ界面 量子ドット アップコンバージョン

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

太陽電池には原理的に避けることができない大きな透過損失や熱損失があり、入射太陽エネルギーの一部は利用できない。これによって、太陽電池の変換効率は非集光時の単接合型太陽電池では 32% が限界である。この限界を突破するには新しい原理で動作する太陽電池が不可欠である。バンドギャップの異なる太陽電池を多層に接合した太陽電池では現在 4 接合で世界最高効率 46% を達成しているが、構造の複雑化に伴って技術的には極限レベルに近づいており、効率の進歩が鈍化している。これに対して、本来なら透過する小さなエネルギーの光を多段に吸収するアップコンバージョン（昇圧）が最近注目されている。

中間バンド型太陽電池はバンドギャップ内に光学遷移可能な中間バンドを介し多段の光吸収でアップコンバージョンを実現し、高変換効率を実現すると期待されている。しかし、中間バンドに励起された電子は再結合しやすく、伝導バンドに励起された電子が再び中間バンドに緩和して新たな損失となる。われわれは InAs/GaAs 量子ドット超格子を利用してアップコンバージョン効果の増強に成功した。ミニバンドに励起されたキャリアは内部電界で電子と正孔が分離するため、中間バンド中の電子は再結合が抑制されて長寿命化する。これによって、中間バンドから伝導バンドへの 2 段目の光吸収が向上する。しかし、伝導バンドに励起した電子が中間バンドに緩和する課題は未解決のままである。ヘテロ界面を利用したアップコンバージョンは、驚くほど単純なヘテロ構造で第 1 段光励起の終状態と第 2 段光励起の始状態を空間的に分離することによって従来の課題を根本的に解決する新原理の現象であり、その学理の追求と太陽電池への応用の探索は挑戦的研究にふさわしいと考えた。

2. 研究の目的

太陽電池には原理的に避けることができない透過損失や熱損失などがあり、入射エネルギーの一部は利用できない。これによって、太陽電池の変換効率は非集光時の単接合型太陽電池では 32% が限界である。これは新しい材料が登場しても変わらない。この限界を突破するには新しい原理で動作する太陽電池が不可欠である。われわれは最近、半導体ヘテロ界面において、2 段階の光吸収で高効率なエネルギーのアップコンバージョン（昇圧）を実現し、アップコンバージョン光電流の検出に世界で初めて成功した。本研究では、この新しい原理で動作する高効率アップコンバージョンメカニズムの学理を追求し、本来なら透過して損失となる広い光スペクトル領域をアップコンバージョンによって利用して太陽電池変換効率の限界を突破することができる原理を実証することを目的にした。

3. 研究の方法

本研究開発では、ヘテロ界面を利用した高効率なアップコンバージョンメカニズムの解明と高効率化を行い、太陽電池変換効率の限界を突破することができる原理を実証するため、以下の研究を推進した。

（1）エピタキシャルヘテロ界面の作製と界面基礎物性評価

十分に実績がある分子線エピタキシー技術を用いて AlGaAs/GaAs 系を基本とするヘテロ界面を詳細に調べ上げた。太陽電池変換効率は価電子バンドオフセットに顕著に依存する。ヘテロ界面におけるキャリアの蓄積と励起基礎物性を明らかにするため、界面発光の励起特性と光電流スペクトルにより界面エネルギー構造を明らかにした。

（2）アップコンバージョンメカニズムの解明

AlGaAs/GaAs ヘテロ構造を i 層に内包する p-i-n 構造を作製し、光電流の励起光強度依存性を詳細に調べて、ヘテロ界面に蓄積する電子密度がアップコンバージョンに及ぼす影響を明らかにするとともに、自由電子プラズマ効果を取り入れた光学遷移理論計算を実施してアップコンバージョンメカニズムを解明した。

(3) 太陽電池セルの試作・基礎特性評価

デバイスシミュレーションを実施して出力特性を最大化するヘテロ界面位置を明らかにして、太陽電池セルを試作した。光電流スペクトルや時間分解光電流特性を詳しく調べ、動作原理実証と基礎特性を明らかにした。

(4) アップコンバージョンの高効率化

ヘテロ界面に量子ドットを挿入(図 1)するとアップコンバージョン効率が数倍増強される。ここでは試作した太陽電池構造を使用して、ヘテロにおける、光電流生成と輻射・非輻射再結合過程の相関関係のバイアス電圧依存性を明らかにするとともに、追加赤外光による変化を明らかにすることによってアップコンバージョンメカニズムの全容解明を行った。

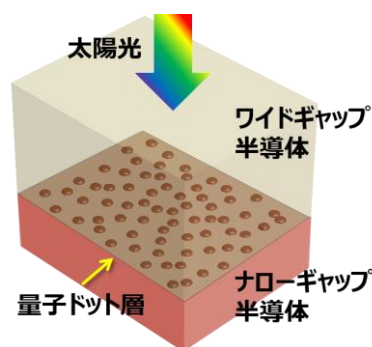


図1 ヘテロ界面に量子ドットを挿入してアップコンバージョンを増強する。

4. 研究成果

われわれは2段階フォトンアップコンバージョン太陽電池 (TPU-SC) を提案した。TPU-SC ヘテロ界面近傍のバンドラインナップを図2に示す。TPU-SC はワイドギャップ半導体 (WGS) とナローギャップ半導体 (NGS) から構成されたヘテロ接合を有する単接合太陽電池である。太陽光はWGS側から入射されWGSのバンドギャップ以上の光子はWGSで吸収され、WGS以下の光子はNGSで吸収され励起された電子はヘテロ界面にあるポテンシャルバリアに蓄積される。この電子は内部電界によって既に正孔と分離されているため、長寿命となり低エネルギーのフォトンにより高効率なTPUが発生する。

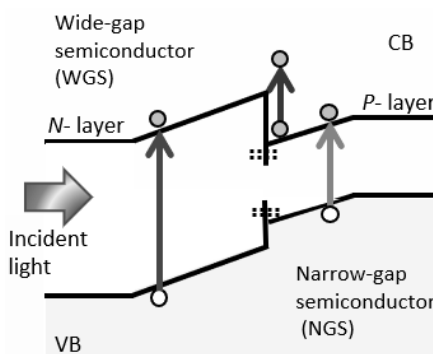


図2 TPU-SC ヘテロ界面近傍のバンドラインナップ。

本研究では励起波長、電界強度、追加赤外光照射により、TPUに寄与するヘテロ界面の電子の蓄積量がどのように変化するかを、複数の光学的測定及び電気的測定により調査した。具体的には、まずTPU-SCに対し発光励起スペクトル (PLE) 測定を行い、励起エネルギーの変化による影響を調べた。次にヘテロ界面における電界変化による影響を調べるため、電流電圧とフォトルミネッセンスの同時測定 (IV-PL 同時測定) を行った。この測定ではヘテロ界面における QD からの発光と、光電流の相反関係を実験的に確認した。最後に TPU 発生時の PL 測定を行い、ヘテロ界面に蓄積された電子が赤外光によって励起されることによる PL 発光強度の減少を確認した。実験に用いた TPU-SC は分子線エピタキシー装置を用いて作製し、 p^+ -GaAs (001) 基板上に作製した。この太陽電池は AlGaAs は GaAs から形成されるヘテロ界面を含み、AlGaAs が WGS、GaAs が NGS に相当する。TPU 効率の増強効果を狙いヘテロ界面直下に InAs QDs を1層挿入した。

実験では AlGaAs を透過し GaAs を励起する、1段階目の励起光源として励起光強度 93.8 mW/cm^2 、波長 784 nm の連続レーザーを用いた。この励起光は NGS を励起する。また、2段階目の励起光源として、スーパーコンティニューム白色光源に 1300 nm のロングパスフィルターを通し、照射した。この光は十分にエネルギーが小さく、ヘテロ界面に蓄積された電子のみを励起する。2段階目の励起強度は 2.8 W/cm^2 とした。測定は室温で行い、バイアス電圧を変化させながら、PL と光電流を同時に測定した。図3に PL ピーク強度と電流密度のバイアス依存性の結果を示す。挿入図は短絡状態での PL スペクトルである。 1185 nm 付近のピークは InAs QD の基底準位からの発光であり、PL ピーク強度に相当する。追加赤外光の照射により発光減少が観測された。逆バイアス印加時は内部電界の増大により、ヘテロ界面における蓄積電子が減少するため、電流が増

加し、PL 強度が減少した。これはヘテロ界面の蓄積電子がトンネル脱出し、電流として取り出されたことを示している。順バイアス印加時は内部電界の減少によりヘテロ界面から電流として取り出される電子が減少するため短絡状態と比べて電流密度が減少し、再結合が顕在化して PL 強度が増加した。図 3 (c) に追加赤外光による PL 強度の変化と赤外光追加照射による光電流密度の変化のバイアス依存性を示す。バイアス印加により光電流は増え、発光強度（すなわち輻射再結合）は減少する相反関係が確認された。この結果は、2 段階光電流がヘテロ界面に蓄積された電子の励起によって発生したことを明瞭に示している。

以上の結果より、バンド内遷移を介して生成される光電流及び PL 強度はバイアス電圧に依存し、光電流と PL の相反関係を明らかにした。またバンド内遷移過程による光電流と PL の変化（減少）はあるバイアス電圧で、それぞれ緩やかなピークとディップを示した。これは界面でのキャリア収集効率と、トンネリングによる界面の電子密度の減少のトレードオフの関係を示唆している。さらに PL 強度と追加赤外光照射による PL 変化を比較することにより、IR 照射による PL 変化量はヘテロ界面の正孔密度の影響を受けないことを確認した。また、NGS で生成された電子のうち、赤外光照射時に光電流として取り出される電子、輻射再結合、無輻射再結合によって失われるそれぞれの電子の割合を詳細に定量評価した。この結果を図 4 に示す。赤外光照射により、輻射再結合が減り、逆に光電流が増えるとともに、それに伴って出力電圧も上昇する非常に興味深い結果が得られた。この結果はアップコンバージョンにおける昇圧特性の詳細を世界で初めて実証したものであるとともに、アップコンバージョンメカニズムの全容解明したものである。

以上のように、TPU 効率を最大化する最適な内部電界をもつ太陽電池構造を総合的に明らかにすることができた。

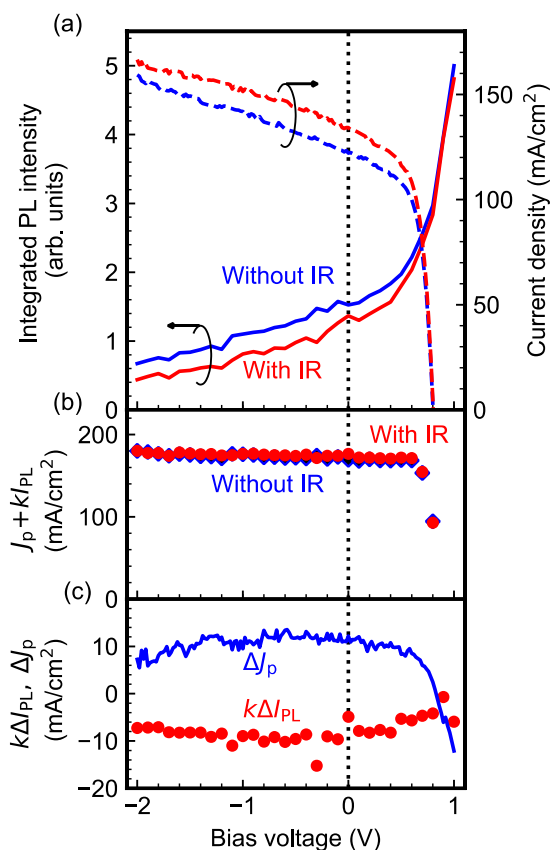


図 3 光電流と再結合発光強度のバイアス電圧依存性。赤外光を追加照射した時の結果を赤で示した。

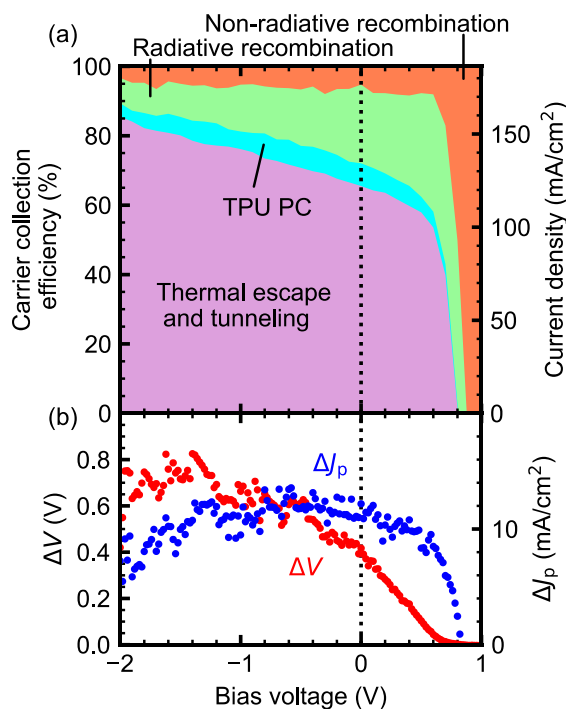


図 4 光電流として取り出される電子、輻射再結合、無輻射再結合によって失われるそれぞれの電子の割合

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Yukihiro Harada , Shigeo Asahi , and 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) https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab56ef	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Shigeo Asahi , Toshiyuki Kaizu & Takashi Kita	4. 巻 9
2. 論文標題 Adiabatic two-step photoexcitation effects in intermediate-band solar cells with quantum dot-in-well structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 7859-1~8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://www.nature.com/articles/s41598-019-44335-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yukihiro Harada , Naoto Iwata, Shigeo Asahi and 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 Semicond. Sci. Technol.	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) https://doi.org/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 S. Asahi, and T. Kita	4. 巻 10
2. 論文標題 Reply to: Thermal Artefacts in Two-Photon Solar Cell Experiments	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 956-1-3
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) Nature Communications(2019)10:956	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 喜多隆	4. 巻 6
2. 論文標題 高変換効率太陽光発電の研究開発～50%を超える変換効率実現に向けた取り組み	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 電気評論	6. 最初と最後の頁 13-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -

〔学会発表〕 計23件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 14件)

1. 発表者名 Y. Harada, N. Iwata, D. Watanabe, S. Asahi, and T. Kita
2. 発表標題 Efficient Hot-Carrier Generation in InAs/GaAs Quantum Dot Superlattices
3. 学会等名 Optics&Photonics International Congress 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Kaizu, and T. Kita
2. 発表標題 One-Dimensional Electronic States in Highly-Stacked InAs/GaAs Quantum Dot Superlattices
3. 学会等名 Compound Semiconductor Week2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Kinugawa, S. Asahi, and T. Kita
2. 発表標題 Reciprocal Relationship Between Photoluminescence and Photocurrent in Two-Step Photon Up-Conversion Solar Cell
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 S. Asahi, and T. Kita
2 . 発表標題 Strong Voltage-Boost Effect in Two-Step Photon-Up Conversion 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 Y. Harada, N. Iwata, D. Watanabe, S. Asahi, and T. 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 T. Murata, S. Asahi, and T. Kita
2 . 発表標題 Infrared Photodetector Sensitized by QDs Inserted at the Hetero-Interface
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 Y. Zhu, S. Asahi, and T. Kita
2 . 発表標題 Extensively-Prolonged Electron Lifetime Within Room Temperature Upon InAs/GaAs Quantum Dot-in-Well Solar Cell
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 S. Asahi, and T. Kita
2. 発表標題 Effect of the accumulated Electron Density at the Hetero-Interface in Two-Step Photon-Up Conversion 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 Y. Harada, N. Iwata, S. Asahi, and T. 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、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 渡辺航平、朝日重雄、喜多隆
2. 発表標題 変調ドープした二段階フォトンアップコンバージョン太陽電池におけるアップコンバージョン電流増大
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 絹川典志、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光電流と輻射再結合電流の相反関係及びキャリア収集特性
3. 学会等名 第30回光物性研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Harada, T. Matsuo, S. Asahi, and T. Kita
2. 発表標題 Optimal Band Gap Energies for Two-Step Photon Up-Conversion Solar Cells with Partial Absorptivity
3. 学会等名 35th European PV Solar Energy Conference and Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Harada, T. Wilson, N. P. Hylton, R.D. Richards, J.P. David, T. Kita and N.J. Ekins-Daukes
2. 発表標題 Exciton Hopping Dynamics in GaAsBi
3. 学会等名 9th International Workshop on Bismuth-Containing Semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Asahi, K. Nishimura, T. Kaizu, and T. Kita
2. 発表標題 Carrier Collection Efficiency of Intraband-Excited Carriers in Two-Step Photon Up-Conversion Solar Cells
3. 学会等名 The 7th edition of the World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Asahi, K. Nishimura, T. Kaizu, and T. Kita
2. 発表標題 Extraction Efficiency of Up-Converted Electrons in Two-Step Photon Up-Conversion Solar Cells
3. 学会等名 International Conference on Nanophotonics and Nano-optoelectronics 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Harada, J. Yamada, D. Watanabe, S. Asahi, and T. Kita
2. 発表標題 Polarization Dependent Photocurrent in InAs/GaAs Quantum Dot Superlattice Solar Cells
3. 学会等名 International Conference on Nanophotonics and Nano-optoelectronics 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 絹川典志、朝日重雄、喜多隆
2. 発表標題 ヘテロ界面を利用した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輻射再結合過程
3. 学会等名 第29回光物性研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Nishimura, S. Asahi, T. Kaizu, and T. Kita
2. 発表標題 Carrier-Collection Efficiency in Two-Step Photon Up-Conversion Solar Cell
3. 学会等名 第37回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Kusaki, T. Murata, S. Asahi, and T. Kita
2. 発表標題 Intraband Absorption Characteristics in Two-Step Photon Up-Conversion Solar Cell
3. 学会等名 第37回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 朝日重雄、喜多隆
2. 発表標題 フォトンアップコンバージョン太陽電池の照射強度変化によるアップコンバージョンへの影響
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原田幸弘、松尾哲弘、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理論変換効率の入射光スペクトル形状依存性
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 朝日重雄、柴村和樹、草木和輝、喜多隆
2. 発表標題 正孔のアップコンバージョンを利用したフォトンアップコンバージョン太陽電池の基礎検討
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Takashi Kita, Yukihiro Harada, and 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〕

神戸大学大学院工学研究科喜多研究室 http://www.research.kobe-u.ac.jp/eng-photonics/
--

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
研究分担者	原田 幸弘 (Harada Yukihiro) (10554355)	神戸大学・工学研究科・助教 (14501)	