

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14792

研究課題名（和文）アップコンバージョン現象を利用した太陽電池による高効率エネルギー変換の実現

研究課題名（英文）Realization of high-efficiency energy conversion in solar cells using photon up-conversion

研究代表者

朝日 重雄（Asahi, Shigeo）

神戸大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60782729

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：我々が独自に提案している超高効率太陽電池、2段階フォトンアップコンバージョン太陽電池では、バンド内遷移を利用したアップコンバージョンの発生効率がこれまでの太陽電池より100倍以上効率的であることを実証した。しかし、アップコンバージョン現象を太陽電池の変換効率向上に寄与するためには、さらなるアップコンバージョン効率向上が必要である。そこで本研究は、その効率をさらに10倍向上させることを目的として、変調ドーピングおよび、量子ドットの位置の最適化を行った。その結果、変調ドーピングにより約3倍の向上、量子ドットの位置最適化で約4倍向上し、トータルで10倍以上の向上を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、我々が提案する超高効率太陽電池、TPU-SC高効率化の要である、アップコンバージョン効率の向上に成功した。今後は、得られた効率的なアップコンバージョンを利用して、変換効率向上に寄与することを目指す。将来的には50%を越える高効率太陽電池を実現し、再生可能エネルギーの普及率向上、ひいては地球温暖化問題への解決に貢献することが可能である。

研究成果の概要（英文）：We have proposed high-efficiency solar cells called two-step photon up-conversion solar cells that utilize intra-band transitions for up-conversion. We have demonstrated up-conversion with an efficiency over 100 times higher than that of previous similar types of solar cells. However, to contribute to enhancing the overall efficiency of the solar cell through the up-conversion phenomenon, further improvement in up-conversion efficiency is necessary. Therefore, the purpose of this study was to further increase the efficiency by a factor of 10 through modulation doping and optimization of quantum dot positioning. As a result, we achieved an approximately three-fold improvement through modulation doping and an approximately four-fold improvement through the optimization of quantum dot positioning, resulting in a total improvement of over ten times.

研究分野：電子デバイス

キーワード：太陽電池 ガリウムヒ素 量子ドット

### 1. 研究開始当初の背景

現在の太陽電池の主流はシリコンの単接合型太陽電池で、その理論変換効率は Shockley–Queisser 理論限界により約 30% に制限される。それに対し、この変換効率 50% を超える低コスト高效率太陽電池の研究開発が行われている。我々は 2 個の低エネルギー光子から 1 個の高エネルギー電子を生成する 2 段階アップコンバージョン (TPU) 現象を利用した、2 段階フォトンアップコンバージョン太陽電池 (TPU-SC) を提案した [1]。この太陽電池は図 1 に示すようなワイドバンドギャップ半導体とナローバンドギャップ半導体で構成され、ワイドバンドギャップ半導体とナローバンドギャップ半導体のヘテロ界面が形成される。ナローバンドギャップ半導体で生成された電子は、効率よく正孔と分離されヘテロ界面に高密度に蓄積する。この電子が低エネルギー光子で励起されることにより、効率的な TPU が生じる。これにより、ブロードなスペクトルを持つ太陽光のエネルギー利用効率を高める。我々はこれまでに TPU による電流生成効率を今までの太陽電池よりも 100 倍以上高めることに成功した。また、図 2 に示すように、この太陽電池は太陽電池の基本原理解である Shockley–Queisser 理論において変換効率が 50% を越えることを示した [1]。現在、超高効率太陽電池の実現を目指して TPU-SC の効率向上のための研究を実験、理論計算の両面で進めている。

### 2. 研究の目的

上述したように、アップコンバージョンによる電流生成効率を今までの 100 倍以上向上することに成功したが、超高効率太陽電池の実現の実現のためには、さらなる電流生成効率の向上が必要である。そこで本研究では、アップコンバージョンによる電流生成効率を現状から、さらに 10 倍高めることを目指し、変調ドーピングおよび、挿入する量子ドットの最適な成長条件を見出すことを目的とした。変調ドーピングでは i-AlGaAs 層を部分的に n<sup>+</sup>層を設けることで、ヘテロ界面の電界を制御が可能である。これによりヘテロ界面の電子密度を増加することができ、ヘテロ界面におけるアップコンバージョンの発生確率および、アップコンバージョンされた電子の引き抜き効率を向上させることが可能であると考えている。さらに、ヘテロ界面付近の量子ドットの位置によるアップコンバージョンへの影響を調査し、本研究において最適な量子ドットの位置を見出す。以上により前人未達の太陽電池エネルギー変換効率 50% への道を確認する。

### 3. 研究の方法

本研究で作製した太陽電池の基本的な構造を図 3 に示す。太陽電池の作製には、当研究室が所有している分子線エピタキシ装置、フォトリソグラフィ装置、真空蒸着装置を用いて行った。作製する太陽

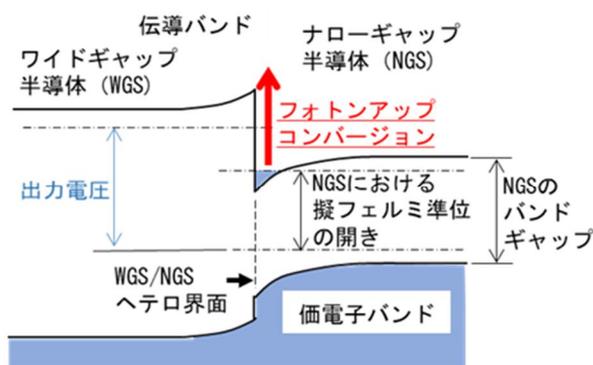


図 1 TPU-SC のコンセプト

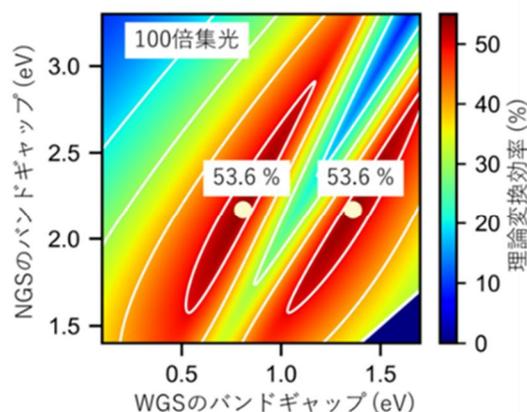


図 2 TPU-SC の理論変換効率

電池の基本的な構造を図 3 に示す。本研究では AlGaAs をワイドギャップ半導体、GaAs をナローギャップ半導体として使い、ヘテロ界面に挿入する量子ドットは、InAs 量子ドットを用いた。また、i-AlGaAs 層に n<sup>+</sup>となるドーパント (Si) をドーピングする変調ドーピング層を設けた。測定ではタングステンランプを光源として使い、140mm のシングルモノクロメータを用いて分光した光を太陽電池に照射し、発生した光を電流アンプ、ロックインアンプを使って測定した。さらに、波長 1319 nm の固体レーザーを使ってヘテロ界面にある電子を励起、アップコンバージョンを発生させた。このアップコンバージョンにより光電流が増加する。増加した外部量子効率(EQE)を EQE とし、EQE スペクトルを測定した。測定は全て室温にて行った。

#### 4. 研究成果

図 4 に変調ドーピング層の挿入によるヘテロ界面の電界強度を制御させた複数の TPU-SC の EQE スペクトルを示す [3]。EQE は 1319 nm の追加赤外光を照射することによる EQE の変化量を示す値であり、大きいほどアップコンバージョン効率が高い。図中の電界強度は半導体シミュレーションソフトウェアで求めたヘテロ界面の電界強度を示している。なお、11.0 kV/cm は変調ドーピング層を設けていない TPU-SC を示す。これをみると、変調ドーピング層を設け、ヘテロ界面の電界強度を増加させることで、アップコンバージョン効率が上昇していることが分かる。また、電界強度 16.6 kV/cm のときに EQE が最大値を示しているが、その後 32.2 kV/cm のときに EQE が大きく減少している。これは、強すぎる電界強度は、ヘテロ界面における電子のトンネル確率を増加させることにつながり、電子密度が減少した結果、EQE が減少していることが分かる。この結果から、ヘテロ界面の電界強度は最適値が存在することが分かった。

また、図 5(a)、(b)に変調ドーピングを行った TPU-SC の、アップコンバージョンによる電流上昇量 $\Delta J_{sc}$ と電圧上昇量 $\Delta V_{oc}$ の、一段階目となる 800 nm の励起光強度依存性を示す。800 nm の励起光はナローギャップ半導体を励起し、ヘテロ界面に電子を蓄積させる。この実験ではアップコンバージョンを誘起する 1319 nm の追加赤外光の励起強度は 500 mW/cm<sup>2</sup> 一定とし

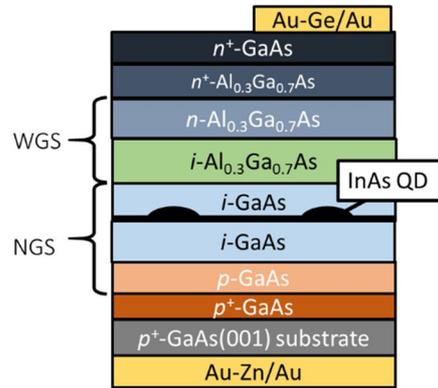


図 3 作製した TPU-SC の構造

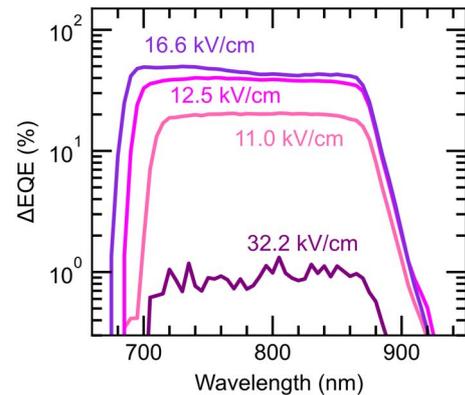


図 4 変調ドーピング層を設けた TPU-SC の EQE スペクトル

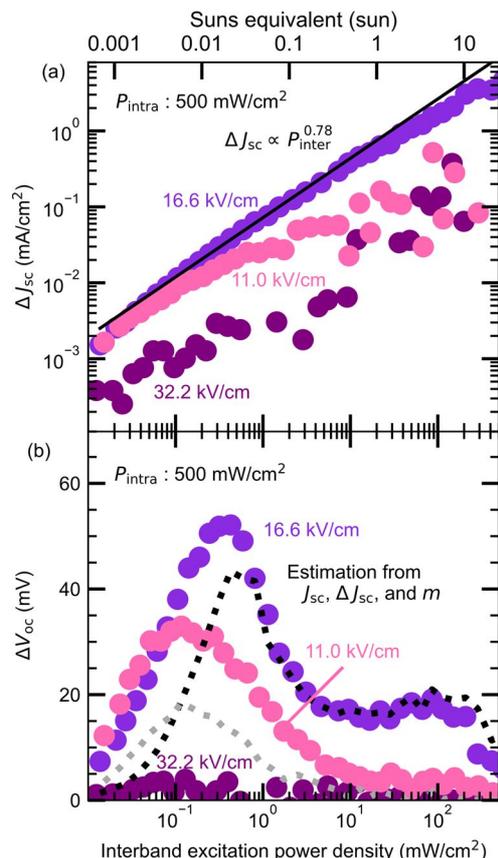


図 5 変調ドーピング層を設けた TPU-SC のアップコンバージョンによる電流増加および電圧増加

た。また、追加赤外光の照射による短絡電流密度の上昇量を $\Delta J_{sc}$ 、開放電圧の上昇量を $\Delta V_{oc}$ としている。 $\Delta J_{sc}$ 、 $\Delta V_{oc}$ がアップコンバージョンによる電流、電圧上昇量と解釈できる。電界強度が11.0 kV/cm から 16.6 kV/cm に増加することでアップコンバージョンによる効果が増強されることが分かる。これはヘテロ界面付近の電界強度を増やすことで、ヘテロ界面の電子密度の増加し、アップコンバージョンされた電子の  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  への取り出し効率が向上したことによる。しかし、図4同様、ヘテロ界面の電界強度が32.2 kV/cm まで増加すると $\Delta J_{sc}$ 、 $\Delta V_{oc}$ が大きく減少した。以上のことから、変調ドーピングにより適切にヘテロ界面の電界強度を調整することで、アップコンバージョン効率を向上させることが可能であることが分かった。

図4(b)に示すように、アップコンバージョンによる開放電圧の上昇を観測したが、図2に示す高い変換効率を示すには、ヘテロ界面でアップコンバージョンによる擬フェルミ準位の分裂が発現することが必要である。そこで、図4(b)に示す $\Delta V_{oc}$ のうち、ヘテロ界面における擬フェルミ準位分裂の成分を見積もった。単接合型太陽電池の詳細平衡理論より、光照射によりある短絡電流、開放電圧が発生している状態から、追加の光照射で短絡電流が増加した場合に(ヘテロ界面で擬フェルミ準位分裂が発生しないとして) 予測される開放電圧上昇量 $\Delta V'_{oc}$ は以下の式で見積もられる：

$$\Delta V'_{oc} = m \frac{k_b T}{q} \ln \left( \frac{\Delta J_{sc}}{J_{sc} + J_0} + 1 \right) \quad (1)$$

ここで、 $k_b$ はボルツマン定数、 $T$ は太陽電池の温度、 $q$ は電気素量、 $J_0$ は逆飽和電流密度、 $m$ はダイオード因子である。 $J_{sc}$ は追加赤外光を照射する前の短絡電流密度であり、 $\Delta J_{sc}$ は追加赤外光を照射したことによる短絡電流の上昇量である。この式により求められる $\Delta V'_{oc}$ はヘテロ界面で擬フェルミ準位分裂が起こらないとしたときの開放電圧上昇量である。この式により求められた $\Delta V'_{oc}$ を図4(b)の破線で示す。このように、実験にて観測された $\Delta V_{oc}$ は式(1)で求められる、 $\Delta V'_{oc}$ よりも大きいことが分かり、このことから、追加赤外光の照射によりヘテロ界面で擬フェルミ準位の分裂が発生したと考えている。

次に量子ドットの位置の最適化の検討を行った。図6にヘテロ界面からの量子ドットの位置を変化させたときの EQE スペクトルを示す。なお、10 nm がこれまでの距離である。このことから量子ドットの距離はヘテロ界面に近づけるほど EQE が増加する可能性があることが分かった。ただし、本結果は再現性の確認を行う必要があると考えている。

以上の結果より、アップコンバージョンの効率を今までよりもさらに 10 倍以上向上させることに成功した。今後は得られた成果を利用して、超高効率 TPU-SC の実現を目指す。

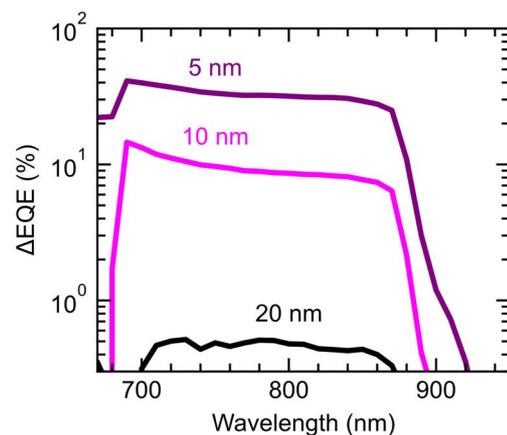


図6 量子ドットのヘテロ界面からの位置を変化させたときの EQE スペクトル

#### < 引用文献 >

- [1] S. Asahi, H. Teranishi, K. Kusaki, T. Kaizu, and T. Kita, Two-step photon up-conversion solar cells, Nature Communications, 8, 2017, 14962
- [2] S. Asahi, K. Kusaki, Y. Harada, and T. Kita, Increasing conversion efficiency of two-step photon up-conversion solar cell with a voltage booster hetero-interface, Scientific Reports, 8, 2018, 872

[3] K. Watanabe, S. Asahi, Y. Zhu, and T. Kita, Voltage boost effects in two-step photon upconversion solar cells with a modulation-doped structure, *Journal of Applied Physics*, 130, 2021, 085701

## 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 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Zhu Yaxing, Asahi Shigeo, Miyashita Naoya, Okada Yoshitaka, Kita Takashi	4. 巻 130
2. 論文標題 Two-photon photocurrent spectra of InAs quantum dot-in-well intermediated-band solar cells at room temperature	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 124505 ~ 124505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0060569	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 Zhu Yaxing, Asahi Shigeo, Watanabe Kohei, Miyashita Naoya, Okada Yoshitaka, Kita Takashi	4. 巻 129
2. 論文標題 Two-step excitation induced photovoltaic properties in an InAs quantum dot-in-well intermediate-band solar cell	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 074503 ~ 074503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0036313	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 Watanabe Kohei, Asahi Shigeo, Zhu Yaxing, Kita Takashi	4. 巻 130
2. 論文標題 Voltage boost effects in two-step photon upconversion solar cells with a modulation-doped structure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 085701 ~ 085701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0058518	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 Mahamu Hambalee, Asahi Shigeo, Kita Takashi	4. 巻 133
2. 論文標題 Multi-step photon upconversion in quantum-dot-based solar cells with a double-heterointerface structure	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 124503 ~ 124503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0138101	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 Kinugawa Noriyuki, Asahi Shigeo, Kita Takashi	4. 巻 14
2. 論文標題 Reciprocal Relation Between Intraband Carrier Generation and Interband Recombination at the Heterointerface of Two-Step Photon Up-Conversion Solar Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 014010 ~ 014010
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevApplied.14.014010	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28件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 Asahi Shigeo, Yukihiro Harada, Kita Takashi
2. 発表標題 Route to high conversion efficiency solar cell
3. 学会等名 The 6th International Conference on New Energy Future Energy Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Asahi Shigeo, Kita Takashi
2. 発表標題 Two-step up-conversion solar cells: recent progress and future direction
3. 学会等名 8th International Workshop Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Zhu Yaxing, Asahi Shigeo, Kita Takashi
2. 発表標題 Collection of Photocarriers Varied by Effective Electron Intraband Excitation in an InAs Quantum Dot-in-Well Intermediate Band Solar Cell
3. 学会等名 48th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 朝日 重雄、Mahamu Hambalee、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 ヘテロ界面のバンド内遷移の光吸収率
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 2021年

1. 発表者名 豊友太、朝日重雄、Mahamu Hambalee、Nielsen Michael、Ekins-Daukes Nicholas、喜多隆
2. 発表標題 正孔フォトンアップコンバージョン太陽電池の赤外光照射による光電流制御
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 2021年

1. 発表者名 朝日重雄、Nielsen Michael、池田一真、Ekins-Daukes Nicholas、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2段階フォトンアップコンバージョン太陽電池のバンド内遷移過程
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Zhu Yaxing、Asahi Shigeo、Kita Takashi
2. 発表標題 On the Simulation of Two-Step Photocurrent Generation in an InAs Quantum Dot -in-Well Intermediate Band Solar Cell
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Zhu, S. Asahi, and T. Kita
2. 発表標題 Collection of Photocarriers Varied by Effective Electron Intraband Excitation in an InAs Quantum Dot-in-Well Intermediate Band Solar Cell
3. 学会等名 48th IEEE Photovoltaic Specialists Conference ( 国際学会 )
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Watanabe, S. Asahi, Y. Zhu, and T. Kita
2. 発表標題 Up-Converted Photocurrent Enhancement in Modulation-Doped Two-Step Photon Up-Conversion Solar Cells
3. 学会等名 47th IEEE Photovoltaic Specialists Conference ( 国際学会 )
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Zhu, S. Asahi, and T. Kita
2. 発表標題 Intensive-Light-Induced Backtracking Voltage Phenomenon: An Insight into Intermediate-Band Solar Cell Output Performance
3. 学会等名 47th IEEE Photovoltaic Specialists Conference ( 国際学会 )
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Zhu, S. Asahi, and T. Kita
2. 発表標題 Efficiency Compensation from Intraband Transitions of Opposite Carrier in a Quantum Dot-in-Well Intermediate Band Solar Cell
3. 学会等名 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 渡辺航平、朝日重雄、喜多隆
2. 発表標題 変調ドーブ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電圧上昇効果
3. 学会等名 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 Y. Zhu, S. Asahi, K. Watanabe and T. Kita
2. 発表標題 Performance Analysis of an InAs/GaAs/Al <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> As Quantum Dot-in-Well Intermediate Band Solar Cell Under Two-Step Photoexcitations
3. 学会等名 第39回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Watanabe, S. Asahi, Y. Zhu, and T. Kita
2. 発表標題 Dramatic Enhancement of Current and Voltage in Modulation-Doped Two-Step Photon Up-Conversion Solar Cells
3. 学会等名 第39回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 朝日重雄、M. Nielsen, N.J. Ekins-Daukes, 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2段階フォトンアップコンバージョン太陽電池の追加赤外光による光電流減少メカニズム
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Zhu, S. Asahi, and T. Kita
2. 発表標題 Performance Degradation of Quantum Dot-in-Well Intermediate Band Solar Cell Under Intense Bi-Color Barrier and Intraband Photoexcitations
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
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光励起効率の向上
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 変調ドープによるフォトンアップコンバージョン太陽電池の特性制御
2. 発表標題 渡辺航平、朝日重雄、Yaxing Zhu、喜多隆
3. 学会等名 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Mahamu, M. Bourzier, S. Asahi, T. Kita
2. 発表標題 Optimization of the Morphological Structure of Spin-Coated MAPbBr <sub>3</sub> on p-GaAs Substrates for Perovskite/GaAs-based Photon Up-conversion Solar Cells
3. 学会等名 第70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 川上瑞人, 原田幸弘, 朝日重雄, 喜多隆
2. 発表標題 ドーブされた 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電場増強効果
3. 学会等名 日本材料学会2022年度半導体エレクトロニクス部門委員会第3回研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 量子ドットを内包する半導体ヘテロナノ構造を利用した量子型赤外光検出素子の暗電流制御
2. 発表標題 錦見海地, 朝日重雄, 喜多隆
3. 学会等名 日本材料学会2022年度半導体エレクトロニクス部門委員会第2回研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Mahamu, S. Asahi, T. Kita
2. 発表標題 Broadband Enhancement of Intraband Transition in Two-Step Photon Up-Conversion Solar Cells with a Doubled-Heterointerface Structure
3. 学会等名 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-33) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Harada, S. Asahi, T. Kita
2. 発表標題 Intraband Transition in Two-Step Photon Up-Conversion Solar Cells
3. 学会等名 第41回電子材料シンポジウム (EMS41)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Toyo, S. Asahi, H. Mahamu, T. Kita
2. 発表標題 Thermal Activation Process at the Heterointerface in Photon Up-Conversion Solar Cells Using hole Up-Conversion
3. 学会等名 第41回電子材料シンポジウム (EMS41)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Asahi, H. Mahamu, T. Kita
2. 発表標題 High Absorptivity of Intraband Transition Occurring at Heterointerface in Two-Step Photon Up-Conversion Solar Cells
3. 学会等名 8th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-8) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Mahamu, S. Asahi, T. Kita
2. 発表標題 Electrical Properties of AlGaAs/GaAs-Based Two-Step Photon Up-Conversion Solar Cells with Doubled Heterointerfaces
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Mahamu, S. Asahi, T. Kita
2. 発表標題 Photoluminescence Characteristics of InAs Quantum Dots in the Doubled-heterointerface of AlGaAs/GaAs-based Two-step Photon Up-conversion Solar Cells
3. 学会等名 9th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-IX) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Harada, K. Kusaki, S. Asahi, T. Kita
2. 発表標題 Intraband Absorptivity in Two-Step Photon Up-Conversion Solar Cells
3. 学会等名 International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔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