

令和 2 年 5 月 31 日現在

機関番号：14501

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05952・19K21111

研究課題名（和文）2段階フォトンアップコンバージョン太陽電池のヘテロ界面における電圧ブーストの増強

研究課題名（英文）Enhancement of voltage boost at hetero interface in two-step photon up-conversion solar cells

研究代表者

朝日 重雄（Asahi, Shigeo）

神戸大学・工学研究科・特命助教

研究者番号：60782729

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では我々が提案している将来の超高効率太陽電池、2段階フォトンアップコンバージョン太陽電池の実現を目指し、その基礎となる研究を行った。本研究において、我々はこの超高効率太陽電池の物理的な側面を明らかにし、今後の解析につながる新たな計測手法を確立、さらに変換効率を向上させる新しい太陽電池構造も見出すことができた。最も大きな成果は、この太陽電池のヘテロ界面に変調ドーピングを施すことによって、アップコンバージョンされた電子の取り出し効率が向上することが分かった。これはこの太陽電池の性能を指せるための大きな指針となり得るものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、将来の超高効率太陽電池の実現に向けた成果となる。現在のところ、この太陽電池において高い変換効率は実現できていないが、本研究で観測されている物理現象をさらに向上することによって、現在主流の太陽電池時は到達できない高い変換効率を実現することが可能である。太陽電池の変換効率向上は発電コスト低減に直結するため、太陽光発電の大きな普及につながる。これは現在直面している地球温暖化問題の解決に貢献することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：We performed basic research for realization of the high-efficiency solar cell, called two-step photon-up conversion solar cells, which we have recently proposed. We have elucidated the physical aspects of up-conversion mechanism occurring in this solar cell, established a new measurement method that will lead to future analysis, and found a new solar cell structure improving conversion efficiency. Especially, it was found that the modulation doping near the hetero-interface is found to improve the efficiency of up-conversion.

研究分野：電気電子工学

キーワード：太陽電池 フォトンアップコンバージョンに ガリウムヒ素 量子ドット

1. 研究開始当初の背景

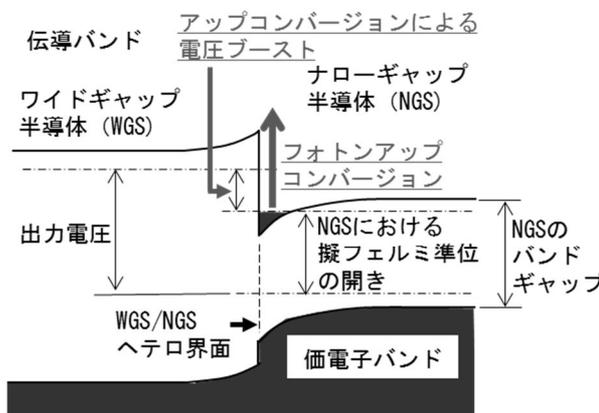
現在主流の単接合型太陽電池は Shockley-Queisser 理論限界によりエネルギー変換効率が 30% に制限される。太陽電池の変換効率向上は発電コスト低減に直結することから、S-Q 理論限界を超える超高効率太陽電池が検討されてきた。現在、超高効率太陽電池の中で最も成功しているのは多接合型太陽電池である。この太陽電池は複数の単接合型太陽電池を積層することで、ブロードなスペクトルである太陽光を無駄なく吸収する太陽電池で、2020 年 5 月現在の最高変換効率は 47.1% である。一方、これとは異なる構造の太陽電池である中間バンド型太陽電池がある。この太陽電池は単接合型太陽電池のバンドギャップ内に中間バンドを設けることで、単接合型太陽電池では吸収できなかった低エネルギーの光子を 2 段階光吸収により有効利用する太陽電池である。この太陽電池は 1997 年に提案され、理論的には変換効率が 60% を超えることから、世界中で検討されてきた。しかし、現在のところ単接合型太陽電池を超える性能は報告されていない。これは、中間バンド型太陽電池の高効率化の要である 2 段階光吸収 (2 段階フォトンアップコンバージョン) の効率が非常に低いためである。これに対し我々は、中間バンド型太陽電池とは異なる太陽電池構造である 2 段階フォトンアップコンバージョン太陽電池 (Two-step photon upconversion solar cell: 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 (Wide-gap semiconductor: WGS) とナローバンドギャップ半導体 (Narrow-gap semiconductor: NGS) で構成され、WGS と NGS のヘテロ界面が形成される。NGS で生成された電子は、効率よく正孔と分離され、WGS と NGS の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。また、この太陽電池は S-Q 理論上においても変換効率が最大 60% を越えることを示した[2]。現在、この我々が提案した TPU-SC が変換効率 50% を超えるような太陽電池にさせるべく、現在検討を行っている。

2. 研究の目的

提案した TPU-SC において、我々はアップコンバージョンによる大きな電流上昇を実験で実証している。さらに TPU による電圧上昇の実験的観測も成功した。しかし、この太陽電池において変換効率 50% を達成するにはアップコンバージョンの 10 倍以上の高効率化が必要である。そこで、本研究では効率的なアップコンバージョンの物理的メカニズムの解明、そのための新たな測定手法の確立、さらに高効率アップコンバージョンの鍵を握るヘテロ界面の電界調整の圧粉バージョン効率への影響を調査することを本研究の目的として実験を行った。

3. 研究の方法

研究に使用する太陽電池の作製は、固体ソース分子線エピタキシ装置と真空蒸着装置を用いて行った。作製する太陽電池の基本構造を図 3 に示す。本研究では WGS に $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 、NGS に GaAs を用いた。 $GaAs$ と $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ のヘテロ接合は、これまでの多くの研究がおこなわれており、高品質なヘテロ界面の形成が可能である。さらにこの WGS と NGS のヘテロ界面に InAs 量子ドット (QD) を挿入した。この InAs QD はヘテロ界面における TPU による電流性成功率を上昇させる効果を持つことを実験で確認している。実験では太陽電池の光電流特性を中心に測定した。光電流、光電圧特性ではケースレー製ソースメーターを使用した。さらに本研究で新たに、フォトルミネッセンス (Photoluminescence: PL) と光電流を同時に測定することが可能な実験系を構築し、測定を行った。この実験系を使用することで、NGS で生成された電子と正孔が電流として取り出されるのか、再結合して光又は熱となるのかを詳細に測定することが出来るため、



出力電圧 > NGS のバンドギャップにより電圧ブースト効果を実証する。

図 1 TPU-SC のバンド構造

(参考文献[1]を元に一部改変)

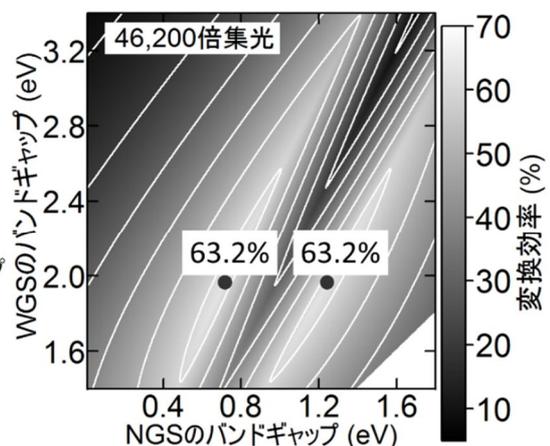


図 2 TPU-SC の理論変換効率 2 次元マップ

(参考文献[2]を元に一部改変)

WGS と NGS で起こっているアップコンバージョンの物理現象の解明および、効率向上に寄与できる構造の指針を得ることが出来る。さらに、本研究ではヘテロ界面付近に変調ドーピングを行うことで、ヘテロ界面の電界を制御が、TPU の生成効率への影響を調査した。また、デバイスシミュレーターソフト nextnano を使用して作製した太陽電池の内部電界の計算を行い、実験結果と対応させた。

4. 研究成果

(1) 一段階目の励起光強度によるアップコンバージョン依存性

まず、効率的な TPU の発生条件を詳細に調べるため、TPU 効率の励起光強度依存性の実験を行った。図 4(a)に示すのは、追加赤外光照射による短絡電流の増加量を示す ΔJ_{sc} の一段階目励起光強度依存性である。ここで、一段階目の励起には波長 784 nm のレーザーダイオードを用いた。この励起光は NGS に相当する GaAs を励起し、そこで生成した電子を NGS と WGS のヘテロ界面に高密度に堆積させる。また、追加赤外光には波長 1300 nm のレーザーダイオードを用いた。この光により、ヘテロ界面に蓄積した電子をアップバージョンさせることで効率的な TPU を実現する。追加赤外光の強度は 300 mW/cm^2 とした。これは約 10 倍に集光した太陽光の強度に相当する。これを見ると、 ΔJ_{sc} は 1 段階目の励起光強度の増加と共に単調に増加するが、振る舞いはサブリニアである。また、 40 mW/cm^2 以上で飽和傾向が出る。これは、ヘテロ界面に電子蓄積が増加するとともにヘテロ界面における正孔との再結合レートが増加するためであることが分かっている。また、図 4(b)に図 4(a)から求めた、 ΔEQE の一段階目励起光強度依存性を示す。 ΔJ_{sc} が一段階目励起光強度に対してサブリニアに増加するため、 ΔEQE は一段階目励起光強度に対して減少する。この結果は、電子と正孔の分離を促進する構造を採用することで、さらに TPU 効率が上昇する可能性を示しており、現在実証のための検討を進めている。

図 5 には追加赤外光照射による開放電圧上昇 ΔV_{oc} の一段階目励起光強度依存性を示している。 ΔV_{oc} は一段階目励起光強度の増加と共に増加するが、ある励起光強度でピークを取り、その後減少する。ここで、単接合型太陽電池の詳細平衡理論より導出した以下の式及び、 J_{sc} と ΔJ_{sc} から ΔV_{oc} を見積もった。

$$\Delta V_{oc} = \frac{k_b T}{q} \ln \left(\frac{\Delta J_{sc}}{J_{sc} + J_0} + 1 \right)$$

ここで、 k_b はボルツマン定数、 T は温度、 q は電気素量、 J_0 は逆飽和電流である。 J_0 は暗状態の電流電圧特性より求めた。測定結果同様、 ΔV_{oc} はピークを持つ。これは、弱励起では J_{sc} に対して J_0 が大きいため、 ΔJ_{sc} の増加と共に ΔV_{oc} が増加する。一方、強励起では J_0 と比較し J_{sc} が大きくなる。そのような領域では、 ΔJ_{sc} が励起光強度に対しサブリニアに変化するため、励起光強度の

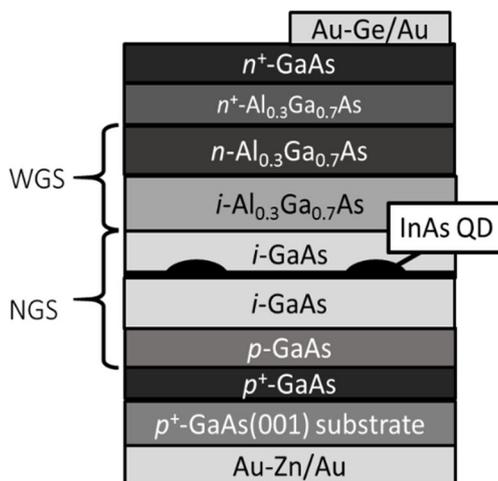


図 3 TPU-SC の太陽電池構造。

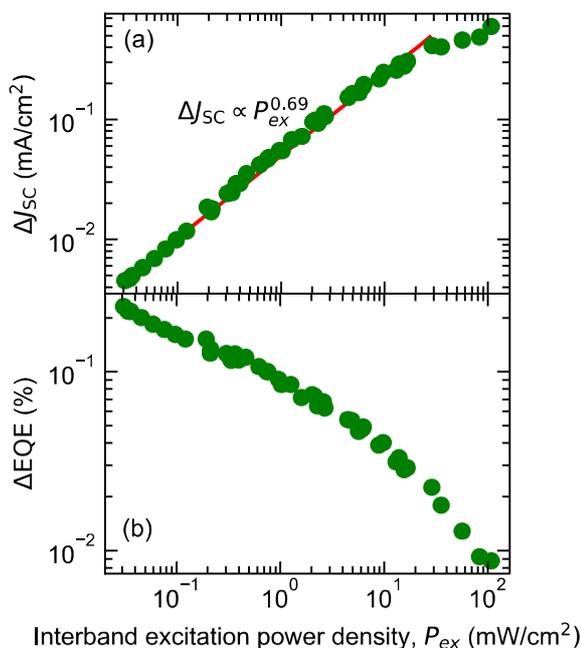


図 4 ΔJ_{sc} のバンド間励起光強度依存性 [3].

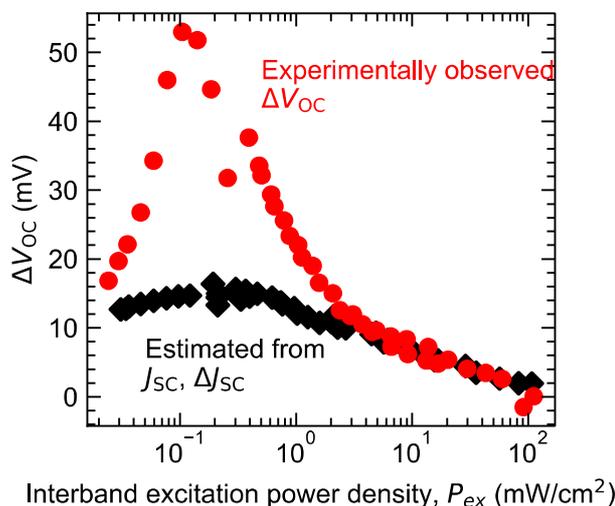


図 5 ΔV_{oc} のバンド間励起光強度依存性 [3].

増加と共に ΔV_{oc} が下がると考えることができる。ただし、式(1)より算出した ΔV_{oc} と実際に観測した ΔV_{oc} との乖離に関する。この乖離の起源は2段階フォトンアップコンバージョンによりヘテロ界面で電圧ブースト効果が発生することによるものと考えているが、現在、詳細な検討を行っている。

(2) TPU による電流上昇とフォトルミネッセンス減少の相反性の実証

次にフォトルミネッセンス(PL)と光電流の同時測定を行った。まず、図6にPLの測定結果を示す。この測定では励起光として、波長784 nm、強度700 mW/cm²のレーザー光源を用いた。この波長の光はAl_{0.3}Ga_{0.7}Asを通過し、GaAsを励起する。1120 nm、1180 nmに観測できるピークはInAs QDの基底準位および励起準位に相当する発光である。この発光はヘテロ界面に存在するInAs QDにおいて、内部電界によりドリフトし、ヘテロ界面で滞留した電子と拡散によって到達した正孔が再結合して発光していることを示している。さらに図5に1319 nmの追加赤外光を照射した際のPLの変化も示している。追加赤外光の照射により、明確にPLが減少していることが分かる。これは、追加赤外光の照射によりヘテロ界面の電子が励起され電流として取り出されるため、電子密度が減少しPL強度が減少したことを示している。このように、光電流だけではなくPLにおいても明確なTPU現象の観測に成功した[3]。図8(a)に図7の測定と同時にを行った、光電流と積分PL強度の電圧依存性の結果を示す。青線が784 nmの1段階目励起光のみを照射した際の結果である。バイアス電圧が負の領域では太陽電池の内部電界が大きいいため、生成された電子と正孔の多くが電流として取り出される結果、光電流が大きく、PL強度が弱くなる。一方、順方向にバイアス電圧を印加すると、太陽電池の内部電界が弱くなるため、光電流が減少し、代わりに再結合レートが増し、その結果PL強度が強くなる。このような光電流とPLの相反性が観測された。さらに追加赤外光を照射した際の結果も図7(a)の赤線で示してある。追加赤外光の照射により光電流が増加し、PLが減少する。TPUによりヘテロ界面に滞留した電子が光電流として取り出されるために、光電流が増加し、逆にPLが減少する。このように、光電流とPLの相反性は今までに観測されていたが、TPUが観測される状況においても光電流とPLの相反性が観測されたのは本実験が初めてである[4]。さらに図7(b)に図7(a)より見積もられたキャリア収集効率(Carrier collection efficiency)を示す。この図において、青色で示す領域が、追加赤外光によって増加した光電流、すなわちTPUにより発生した電流を示している。この実験結果より、1段階目の励起によって発生したキャリアのうち、最大6.5%がTPUによって電流として取り出されたことを示している。今後、この値を増加させ、太陽電池の変換効率向上に寄与させる必要がある。

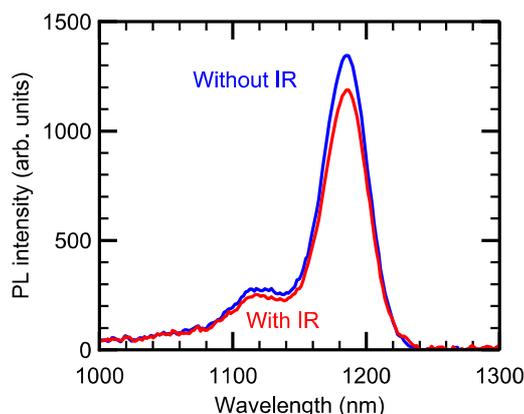


図6 GaAsを励起した際のInAs量子ドットのフォトルミネッセンススペクトル [4]

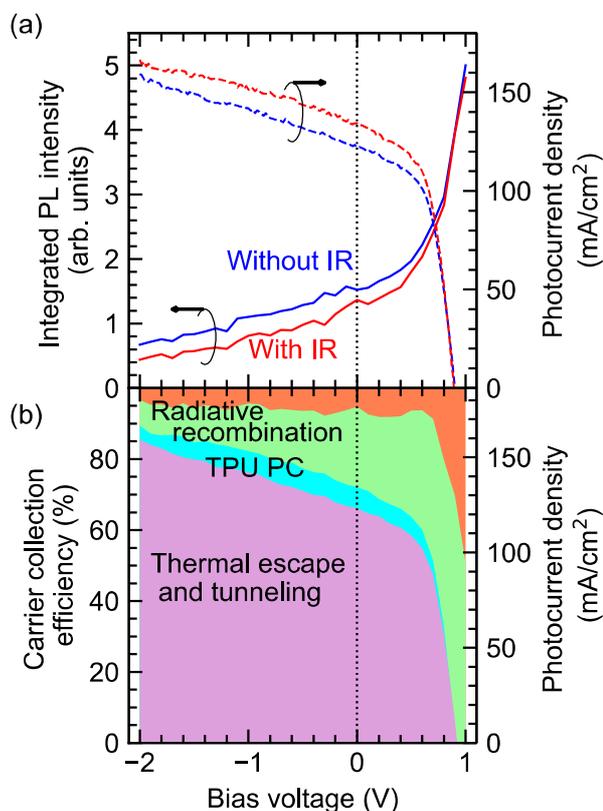


図7(a) PL積分強度と光電流のバイアス依存性。青線が追加赤外光を照射していないときの結果で、赤線は追加赤外光を照射したときの結果 [4]。(b) 図7(a)より求めた追加赤外光を照射時におけるキャリア収集効率の計算結果。紫の領域が熱やトンネル脱出による光電流で、水色の領域が2段階アップコンバージョンによる光電流である。水色と黄緑の境界がキャリア収集効率となる。黄緑と橙色の領域はそれぞれ放射、無放射再結合電流 [4]。

(3) 変調ドーピングによる TPU 効率の上昇

最後に、本研究の最も大きなトピックの一つである、変調ドーピングをしたときの TPU の増強効果を確認する実験結果について説明する。まず、実際に測定する前にデバイスシミュレーターソフト nextnano を使用して、ドーピング濃度とヘテロ界面における電界強度の関係の計算を行った。計算結果を図 8 に示す。ヘテロ界面の電界は、ドーピングしていないときは 11.0 kV/cm である。一方、変調ドーピングを行うことによりヘテロ界面の内部電界が増加し、最も高いドーピング濃度で 32.2 kV/cm となった。これにより、ヘテロ界面に滞留した電子が追加赤外光によって励起された際、その励起電子の収集効率が向上することが期待できる。次に実際にこの太陽電池を実際に作製して実験を行った結果を説明する。図 9(a) にこれら太陽電池の Δ EQE スペクトルを示す。これを見ると、12.5 kV/cm と 16.6 kV/cm は変調ドーピングを行っていない太陽電池、11.0 kV/cm の太陽電池と比べて Δ EQE が 700 nm から 900 nm の領域で増加していることが分かる。これは、ヘテロ界面における電界強度の増加により、追加赤外光で励起された電子の取り出し効率が向上したことを示している。しかし、電界強度 32.2 kV/cm では Δ EQE が大きく低下している。これは、強すぎる電界強度はヘテロ界面の電子密度を下げてしまうため、 Δ EQE が減ることを示す。図 9(b) に励起波長 800 nm における Δ EQE の電界強度依存性を示す。このように、変調ドーピングによるヘテロ界面の電界強度調整により、TPU の効率を示す Δ EQE は大きく変化することが分かる。この実験ではヘテロ界面は 12.5 kV/cm² でもっとも Δ EQE が高くなることが分かった。この結果から、変調ドーピングによる電界強度調整により、 Δ EQE を増強でき、最も Δ EQE を増強できる適切な電界強度を明らかにすることができた。

< 引用文献 >

1. S. Asahi, H. Teranishi, K. Kusaki, T. Kaizu, and T. Kita, *Nat. Commun.*, **8** 14962 (2017)
2. S. Asahi, K. Kusaki, Y. Harada, and T. Kita, *Sci. Rep.*, **8** 872 (2018).
3. S. Asahi, and T. Kita, *Proc. IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference* 2598 (2019).
4. N. Kinugawa, S. Asahi, and T. Kita (Submitted)
5. K. Watanabe, S. Asahi, and T. Kita (Submitted).

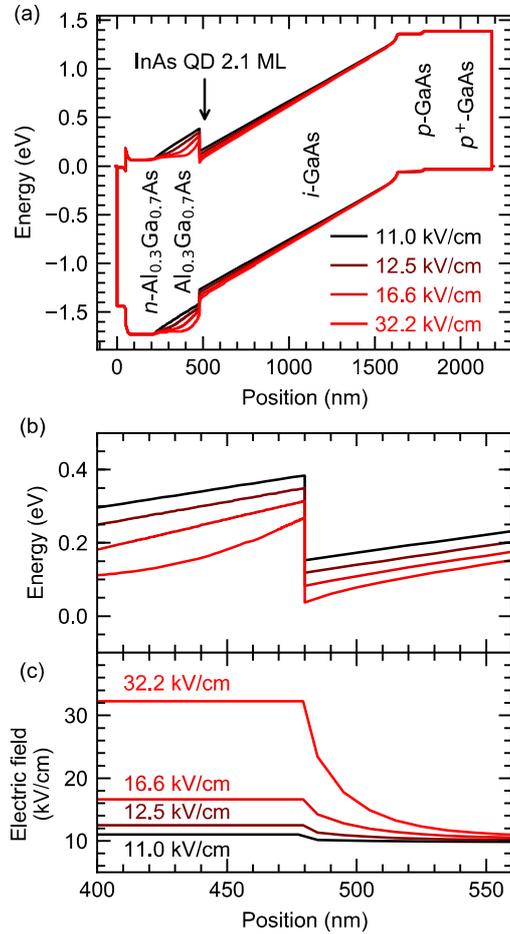


図 8 変調ドーピングを行った TPU-SC の EQE スペクトル。(b) 800 nm における EQE の電界強度依存性 [5]。

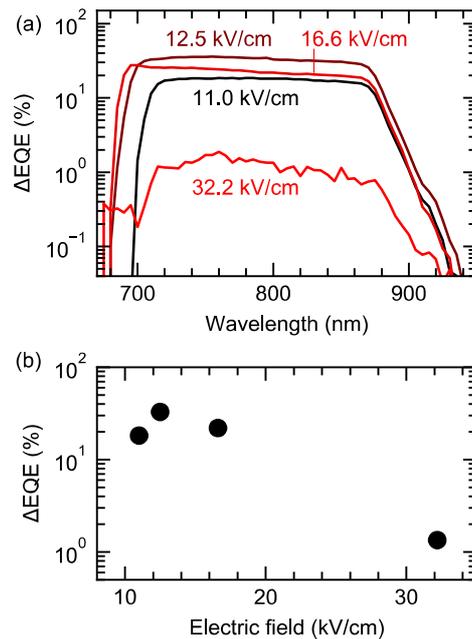


図 9 (a) 変調ドーピングを行った TPU-SC の EQE スペクトル。(b) 800 nm における EQE の電界強度依存性 [5]。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Shigeo Asahi, and Takashi 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, Chicago (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Noriyuki Kinugawa, Shigeo Asahi, and Takashi 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, Chicago (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shigeo Asahi, and Takashi 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 Shigeo Asahi, Noriyuki Kinugawa, and Takashi Kita
2. 発表標題 Reciprocal Change in Photocurrent and Photoluminescence by Intraband transition in Two-Step Photonup-Conversion Solar Cells
3. 学会等名 第38回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 朝日重雄
2. 発表標題 高効率2段階フォトンアップコンバージョン太陽電池の基礎動作検証
3. 学会等名 第4回フロンティア太陽電池セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019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 朝日重雄
2. 発表標題 超高効率フォトンアップコンバージョン太陽電池の提案と基礎検証
3. 学会等名 2018年度応用物理学会中国四国支部研究会（招待講演）
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回秋季学術講演会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 2019年

1. 発表者名 絹川典志、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における輻射再結合と光電流の相反性
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 2019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

〔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
---------	---------------------------	-----------------------	----