

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32

「フォトンアップコンバージョン太陽電池における高効率エネルギー変換の実現」  
神戸大学工学研究科 朝日 重雄

1. 研究の背景と目的

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。それに対し我々はこの理論限界を超える低コスト高効率太陽電池として 2 段階フォトンアップコンバージョン太陽電池 (Two-step photon up-conversion 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 (Wide-gap semiconductor: WGS) とナローバンドギャップ半導体 (Narrow-gap semiconductor: 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し、このヘテロ界面に高密度に電子が蓄積される。この電子が低エネルギー光子で励起され、効率的な 2 段階フォトンアップコンバージョン (Two-step photon up-conversion: TPU) が生じる。我々は、この提案している太陽電池において、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た。さらに TPU による電圧上昇を初めて実験的観測に成功した。このように、提案する新たな太陽電池構造により、今まで発電に利用されていなかった赤外光を有効活用することができる。図 2 に TPU-SC の理論変換効率の計算結果を示す[2]。この計算結果によると TPU-SC は変換効率が最大 60%を超えることが示され、将来の超高効率太陽電池の候補になり得ることが分かる。本研究ではヘテロ界面に挿入する半導体量子ドットに対し変調ドープを行うことで、TPU による電流生成をさらに増強し、変換効率向上が可能なことを実験実証することを目的とする。

2. 研究方法・研究内容

太陽電池の作製は、固体ソース分子線エピタキシー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。これにより、GaAs による NGS と  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  による WGS ヘテロ界面が生成される。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と考えている。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

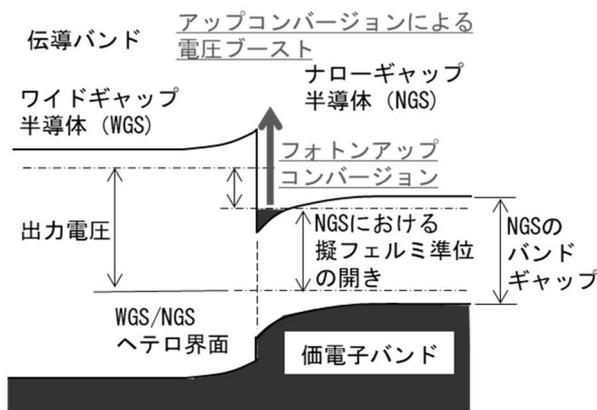


図 1 TPU-SC のコンセプト[1]。

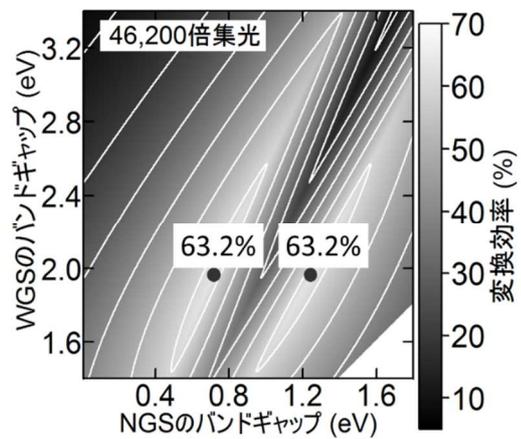


図 2 TPU-SC の理論変換効率[2]。

1 ことで、NGS で生成された電子と正孔が電  
 2 流として取り出されるのか、再結合して光又  
 3 は熱となるのかを詳細に測定することが出  
 4 来るため、WGS と NGS で起こっているアッ  
 5 プコンバージョンの物理現象の解明および、  
 6 効率向上に寄与できる構造の指針を得るこ  
 7 とができる。また、デバイスシミュレータ  
 8 ソフト nextnano を使用して作製した太陽電  
 9 池の内部電界の計算を行い、実験結果と対応  
 10 させた。

12 3. 研究成果

13 3.1 アップコンバージョンによるフォトルミ  
 14 ネッセンス減少の実験実証

15 図 4(a)の作製した TPU-SC の外部量子  
 16 効率スペクトル(EQE スペクトル)を示す。青  
 17 線で追加赤外光を照射しない際の EQE スペ  
 18 クトルを示している。690 nm、870 nm、920  
 19 nm 付近に観測される吸収端はそれぞれ、  
 20  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  と GaAs のバンドギャップエネ  
 21 ルギーと InAs QD の濡れ層(Wetting layer)  
 22 に相当する。 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  を通過し、GaAs で  
 23 吸収され生成された正孔は p 層へドリフト  
 24 する一方で、電子の一部は WGS と NGS の  
 25 ヘテロ界面のバリアにより留まり滞留する。  
 26 これにより、 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  のバンドギャップエ  
 27 ネルギー付近で吸収端が観測される。また、  
 28 InAs QD の濡れ層より低いエネルギーで  
 29 は EQE が測定限界以下となった。図 4(a)の  
 30 赤線に追加赤外光を照射した際の EQE スペ  
 31 クトルを示している。追加赤外光を照射す  
 32 ることで、700 nm から 900 nm の領域で明確  
 33 に EQE が上昇していることが分かる。これ  
 34 は、1 段階目の光により高密度に蓄積した電  
 35 子が 1300 nm の追加赤外光により 2 段階目  
 36 の励起(TPU)が発生し、光電流が増大する。  
 37 図 4(b)に追加赤外光を照射した際の EQE の  
 38 変化量( $\Delta EQE$ )を示す。この実験では  $\Delta EQE$   
 39 が約 10%を示した。これは TPU-SC において  
 40 TPU による大きな電流上昇が発生したこ  
 41 とを示している。

42 次に PL と光電流の同時測定を行った。ま  
 43 ず、図 5 に PL の測定結果を示す。この測定  
 44 では励起光として、波長 784 nm、強度 71  
 45  $mW/cm^2$  のレーザー光源を用いた。この波長

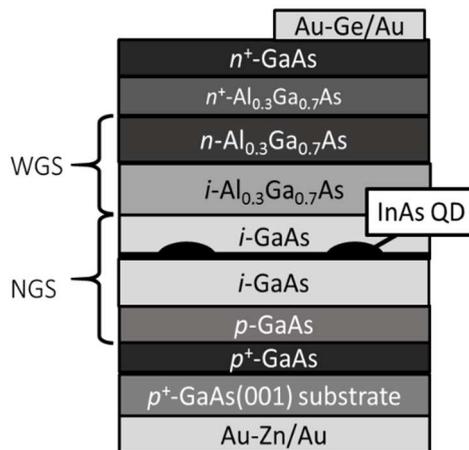


図 3 TPU-SC の太陽電池構造。

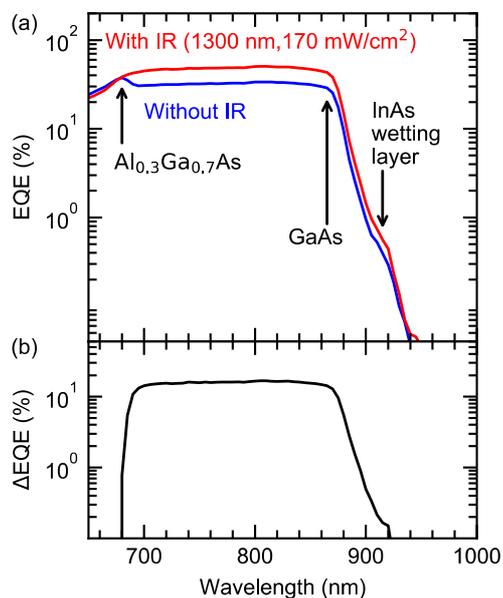


図 4 (a) 外部量子効率(EQE)スペ  
 クトル及び、(b) フォトンアッ  
 プコンバージョンによる EQE 増強  
 ( $\Delta EQE$ )スペクトル。

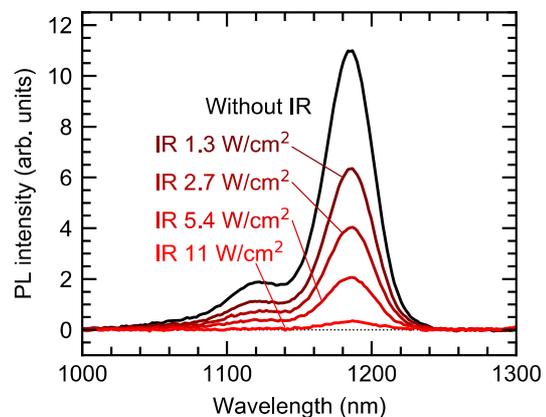


図 5 短絡状態におけるフォトルミ  
 ネッセンススペクトル。数字は 1319  
 nm の追加赤外光の強度。

1 の光は  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  を通過し、 $\text{GaAs}$  を励起する。  
 2 1120 nm、1180 nm に観測できるピークは  
 3  $\text{InAs}$  QD の基底準位および励起準位に相当する  
 4 発光である。この発光はヘテロ界面に存在  
 5 する  $\text{InAs}$  QD において、滞留した電子と拡散  
 6 によって到達した正孔が再結合して発光して  
 7 いることを示している。さらに図 5 に 1319  
 8 nm の追加赤外光を照射した際の PL の変化  
 9 も示している。追加赤外光の照射により、明確  
 10 に PL が減少していることが分かる。これは、  
 11 追加赤外光の照射によりヘテロ界面の電子が  
 12 励起され電流として取り出されるため、電子  
 13 密度が減少し PL 強度が減少する。このよう  
 14 に、光電流だけではなく PL においても明確  
 15 な TPU 現象の観測に成功した[3]。図 6 に図  
 16 5 の測定と同時に行った、光電流と積分 PL 強  
 17 度の電圧依存性の結果を示す。黒線が 784 nm  
 18 の 1 段階目励起光のみを照射した際の結果で  
 19 ある。バイアス電圧が負の領域では太陽電池  
 20 の内部電界が大きいため、生成された電子と  
 21 正孔の多くが電流として取り出される結果、  
 22 光電流が大きく、PL 強度が弱くなる。一方、  
 23 順方向にバイアス電圧を印加すると、太陽電  
 24 池の内部電界が弱くなるため、光電流が減少  
 25 し、代わりに PL 強度が強くなる。このような  
 26 光電流と PL の相反性が観測された。さらに  
 27 追加赤外光を照射した際の結果も図 6 に示し  
 28 てある。追加赤外光の照射により光電流が  
 29 増加し、PL が減少する。これは図 3、4 で示  
 30 したように TPU によりヘテロ界面に滞留し  
 31 た電子が光電流として取り出されるために、  
 32 光電流が増加し、PL が減少する。このよう  
 33 に、光電流と PL の相反性は今までに観測さ  
 34 れていたが、TPU が観測される状況におい  
 35 ては、光電流と PL の相反性が観測されたの  
 36 は本実験が初めてである[3]。

### 3.2 変調ドーピングによる 2 段階フォトンアップ コンバージョンの増強

40 次に、変調ドーピングをしたときの TPU の  
 41 増強効果を確認する実験を行った。まず、実  
 42 際に測定する前にデバイスシミュレーターソフト  
 43 nextnano を使用して、ドーピング濃度と  
 44 ヘテロ界面における電界強度の関係の計算を  
 45 行った。計算結果を図 7 に示す。変調ドーピ

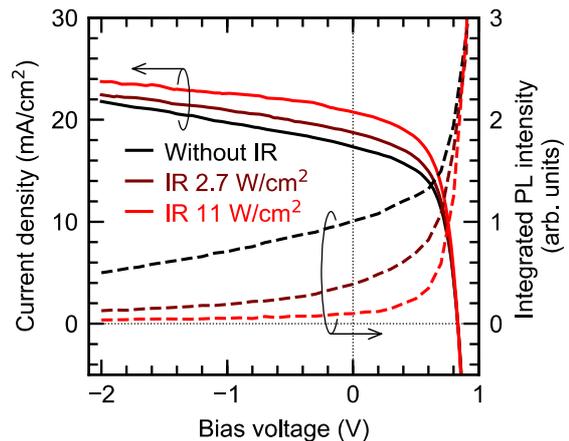


図 6 光電流密度と積分フォトルミネ  
センス強度の電圧依存性。凡例の数字は  
追加赤外光の強度を示している。

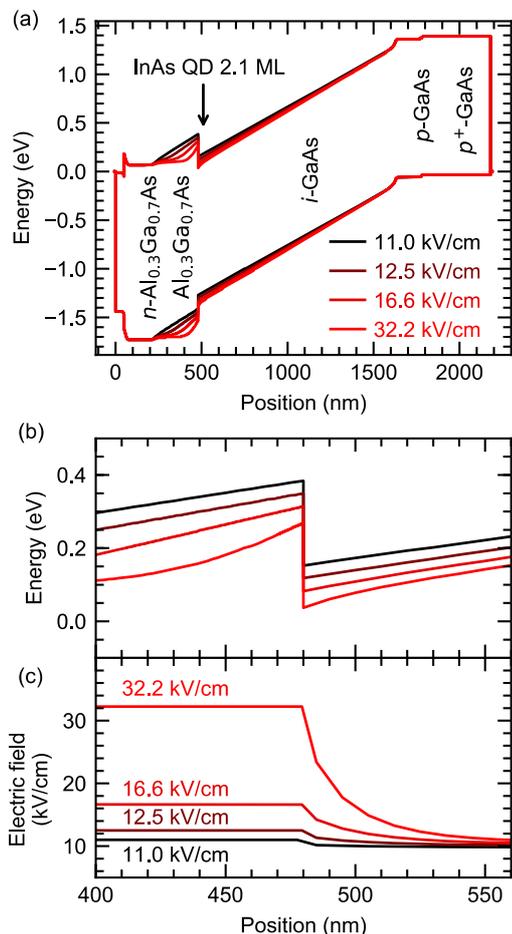


図 7 (a) 変調ドーピングを行うことによ  
り、ヘテロ界面の電界を増強した TPU-SC  
のバンドシミュレーション結果。(b) ヘテ  
ロ界面付近の拡大図。(c) ヘテロ界面付近  
の電界強度。凡例はヘテロ界面における電  
界強度を示す[4]。

1       ングのドーピング濃度を増やすことにより、ヘテ  
 2       ロ界面における電界強度が増えていることが分  
 3       かる。ヘテロ界面の電界は、ドーピングしてい  
 4       ないときは 11.0 kV/cm で、最も高いドーピング濃  
 5       度で 32.2 kV/cm となった。次に実際にこの太陽  
 6       電池を作製して実験を行った。図 8(a)にこれら太陽  
 7       電池の  $\Delta EQE$  スペクトルを示す。これを見ると、  
 8       電界強度の増加とともに、 $\Delta EQE$  が 700 nm  
 9       から 900 nm の領域で増加していることが分か  
 10      る。しかし、電界強度 32.2 kV/cm では  $\Delta EQE$  が  
 11      大きく低下している。これは、ヘテロ界面の適切  
 12      な電界強度はヘテロ界面で励起された電子の取  
 13      り出し効率を向上させるが、強すぎる電界強度は  
 14      ヘテロ界面の電子密度を下げてしまうため、  
 15       $\Delta EQE$  が減ることを示す。図 8(b)に励起波長 800  
 16      nm における  $\Delta EQE$  の電界強度依存性を示す。こ  
 17      のように、変調ドーピングによるヘテロ界面の電  
 18      界強度調整により、TPU の効率を示す  $\Delta EQE$  は  
 19      大きく変化することが分かる。この実験ではヘテ  
 20      ロ界面は 12.5 kV/cm<sup>2</sup> でもっとも  $\Delta EQE$  が高く  
 21      なることが分かった。この結果から、変調ドーピ  
 22      ングによる電界強度調整により、 $\Delta EQE$  を増強でき、最も  $\Delta EQE$  を増強できる適切な電界強  
 23      度を明らかにすることができた。

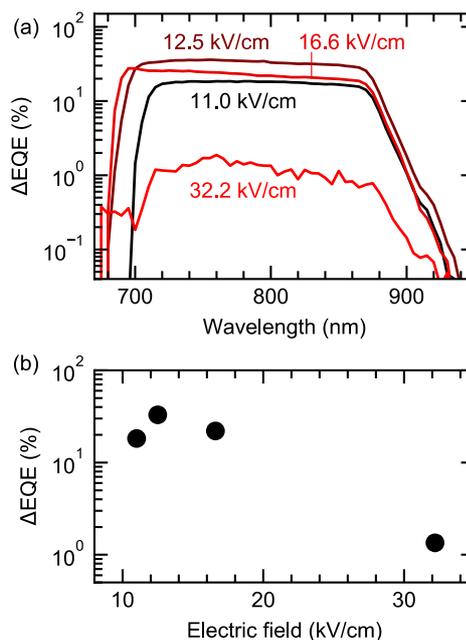


図 8 変調ドーピングを行った TPU-SC の  $\Delta EQE$  スペクトル。(b) 800 nm における  $\Delta EQE$  の電界強度依存性[4]。

#### 4. 生活や産業への貢献および波及効果

我々が提案している太陽電池は将来の高効率太陽電池の候補の一つであり、実現した場合、未だ高い太陽電池の発電コストを大幅に低減できる可能性がある。今回の研究成果は、この太陽電池の実現には至っていないが、研究に大きな進展があったことを示す。我々の提案する太陽電池が実現した場合、安価で高効率な太陽電池の普及により、再生可能エネルギーによるエネルギー生成が大きく増大するため、現在の地球環境問題の解決に貢献できると考える。今回得られた知見を活かして、低コストかつ高効率な高性能太陽電池の実現のための研究を進めていく。

#### 参考文献

1. S. Asahi, H. Teranishi, K. Kusaki, T. Kaizu, and T. Kita Two-step photon up-conversion solar cells **Nature Communications**, Vol.8, pp.14962–1–14962–9 (2017)
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**, Vol.8, pp.872–1–872–8 (2018).
3. N. Kinugawa, S. Asahi, and T. Kita Reciprocal relationship between photoluminescence and photocurrent in two-step photon up-conversion solar cell **Proceedings of IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference** pp.2623–2626 (2019).
4. K. Watanabe, S. Asahi, and T. Kita Up-converted photocurrent enhancement in modulation-doped two-step photon up-conversion solar cells (Submitted).