

報道解禁日時  
3月1日 19:00時(日本時間)



令和3年3月1日

報道機関 各位

国立大学法人 電気通信大学

## 希土類添加半導体のエネルギー移動機構を利用したラチェット型中間バンド太陽電池の光制御に世界ではじめて成功！ ～脱炭素に向けた次世代エネルギー変換技術に新たな道～

- 希土類添加半導体のエネルギー移動機構を光制御することによりラチェット効果の実現に成功。
- 希土類発光中心における2段階光吸収による光電流増加の検証に成功。

電気通信大学の曾我部東馬准教授、山口浩一教授、東京大学先端科学技術研究センターの岡田至崇教授、玉置亮助教と英・豪の大学の国際共同研究により、希土類添加中間バンド太陽電池において、希土類発光中心のエネルギー移動機構に由来するラチェット中間バンド効果を介した2段階光吸収に成功し、脱炭素に向けた次世代エネルギー変換技術に新たな道を開拓しました。

中間バンド太陽電池は63.2%の理論変換効率を有し、量子ドット超格子<sup>注1)</sup>中間バンド太陽電池<sup>注2)</sup>をはじめとして盛んに研究されています。一方、現在の量子ドット超格子中間バンド太陽電池の最高変換効率は29.6%にとどまり、理論変換効率より遥かに低い値にとどまっています。中間バンド太陽電池の高効率化を阻害するのは、中間バンドに励起された光キャリアのライフタイム(寿命)が短いことが最大の要因とされています。中間バンドキャリアを長寿命化する主たる手法は、光キャリアである電子と正孔を空間的に分離する原理に基づいています。その中で近年、理論上、正孔と電子を空間的に最も分離できる長寿命ラチェット型中間バンドの研究が注目されています。ただし、これまでの報告は原理検証にとどまり、長寿命ラチェットバンドは実現されていませんでした。本研究はミリ秒ライフタイムを持つ希土類発光中心に着目し、広く知られている希土類発光中心に特有のエネルギー移動機構を制御した長寿命ラチェットバンドを実現し、その2段階光吸収の観測に成功しました。

本来、希土類発光中心におけるエネルギー移動機構は温度消光<sup>注3)</sup>や光消光<sup>注4)</sup>などで発光に不利な働きをするため抑制の対象ですが、本研究はそれに反して‘不利’な働きを‘有利’に活用し、希土類発光に新たな設計指針を与えることが期待されます。また希土類発光中心を経由する光アップコンバージョン<sup>注5)</sup>励起効果についても、本研究結果から第1・2段階の光吸収を自在にチューニング・制御できるため、従来のアップコンバージョンデバイスの開発を大きく補完する役割が期待されます。

今回の研究成果は気相法の結晶成長で作製したデバイスを使用しましたが、今後は低コストの塗布型ペロブスカイトや液相法量子ドット太陽電池の応用に注力し、開発を進めていきます。

本研究は英国時間2021年3月1日午前10時(日本時間1日午後7時)、英国 Springer Nature 社のオープンアクセス誌「Communications Physics」にオンライン掲載されました。

参考資料：

### 【研究の背景と経緯】

日本政府は「2050年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする」という目標を打ち出しています。その中で「2030年までに再生可能エネルギーの比率を50%にする」という野心的な目標が設定されています。各種再生可能エネルギーの中では、太陽光のエネルギーを直接電力に変換できる太陽電池が特に注目され普及しつつありますが、さらなる導入を拡大するために、太陽電池のエネルギー変換効率を一層向上させる必要があります。ただし現在主流のシリコン太陽電池をはじめとする単接合太陽電池では、エネルギー変換効率の Shockley-Queisser 理論限界値<sup>注6)</sup>は、約31%に留まっています。

そのため「Shockley-Queisser の変換効率の壁」を大幅に上回る理論変換効率60%以上を持つ中間バンド型太陽電池が期待されています。中間バンド型太陽電池(以下 IBSC)においては、中間バンドを介した2段階光吸収が実現できるか否かが高効率化を左右する大きな鍵となっています。IBSC の高効率化を妨げる様々な阻害要素の中で、中間バンドにおけるキャリアの長寿命化は最も困難な要素とされています。中間バンドキャリアを長寿命化するための主な手法は、光キャリアである電子と正孔を空間的に分離する原理に基づいて、その中でも近年、理論上、正孔と電子を空間的に最も分離できる長寿命ラチェット型中間バンドの研究が注目されています。

ラチェット型 IBSC の基本原理は図1(a)に示しています。VB から IB への遷移と IB から CB への遷移の両方を持つ従来の IB は、VB にのみ結合され、CB に再結合するのは非発光ラチェットバンドだけです。また、IB に励起されたキャリアのほとんどはラチェットバンドに移動します。これにより、IB と VB の間の再結合が大幅に抑制され、通常の IBSC よりも高い効率が得られます。ラチェット型 IBSC の概念の実装に関しては、いくつかのアプローチが提案され実証されています。例えば、直接 IB とタイプ II 間接 IB の組み合わせ、および量子井戸超格子に基づく量子ラチェットです。しかしながらこれまで、マイクロ秒やミリ秒のキャリア寿命を持つラチェットバンドのデバイス作成に関する報告はありませんでした。本研究成果はミリ秒ライフタイムを持つ希土類発光中心に着目し、広く知られている希土類発光中心に特有のエネルギー移動機構を制御した長寿命ラチェットバンドの作製に挑みました。

希土類イオンをドーピングした材料にはエネルギー移動機構が存在し、ミリ秒のオーダーの長いキャリア寿命が報告されています。希土類イオンをドーピングした材料で広く受け入れられているエネルギー移動機構モデルを図1(b)に示します。これには、次の手順が含まれます。①電子はCBから緩和され、希土類によって生成したIBにトラップされる ②IBの電子とVBの正孔の間のクーロン引力により励起子が形成 ③励起子の再結合と希土類イオン中心の4f準位へのエネルギーの移動 ④電子の逆移動は高温で発生する可能性があり、それに伴う温度消光が起きます。

本研究は、ラチェット IBSC を提案し原理検証を行いました。図1cで説明されているように、2段階光吸収の発生機構は次の通りです。①電子がVBからIBに光励起 ②エネルギー移動機構により、希土類イオン中心にラチェット効果が生じる電子を生成 ③電子の逆移動の代わりに2段階光吸収により、電子がホスト材料のCBに励起され、これにより2段階光吸収の光電流の増加に寄与することが可能となります。

## 【研究の内容】

研究グループでは Er をドープした  $\text{Er}^{3+} : \text{GaAs}$  化合物太陽電池を作製し、外部量子効率 (EQE) スペクトル<sup>注7)</sup>、差分外部量子効率 ( $\Delta\text{EQE}$ )<sup>注8)</sup> や PL スペクトルを測定しました。温度依存の 2 段階光吸収は、 $\text{Er}^{3+}$  の  ${}^4I_{13/2} \leftrightarrow {}^4I_{15/2}$  間のエネルギー遷移に対応する 1540nm の波長で一定の特徴を示すことを確認しました。これは、2 段階光吸収プロセスを介して観測された光電流の寄与が、GaAs ホスト材料の状態と  $\text{Er}^{3+}$  発光中心の間のエネルギー移動機構と一致していることを示しており、これによりラチェット型 IBSC の正確な動作が確認できました。

図 2a は、サンプルの 20K から 295K の温度範囲での PL スペクトルの温度依存性を示し、図 2b はフィッティングした結果を示しています。1540 nm のメインピークのエネルギーは、温度によってシフトしないことがはっきりとわかります。これは、Er の外側の 5s および 5p 電子殻がホスト材料からの 4f 内遷移を効果的にスクリーニングするという事実に起因しています。図 2c は、このサンプルの 9K での  $\text{Er}^{3+} : \text{GaAs}$  の時間依存 PL の結果を示しており、指数関数フィッティング曲線を使用したキャリア寿命  $\tau$  を抽出しています。図 2c の細かい黒線は、 $\tau=800\mu\text{s}$  (0.8ms) でキャリア寿命を推定した結果で、1540nm での  $\text{Er}^{3+}$  におけるキャリア寿命はニアミリ秒であることを証明しています。

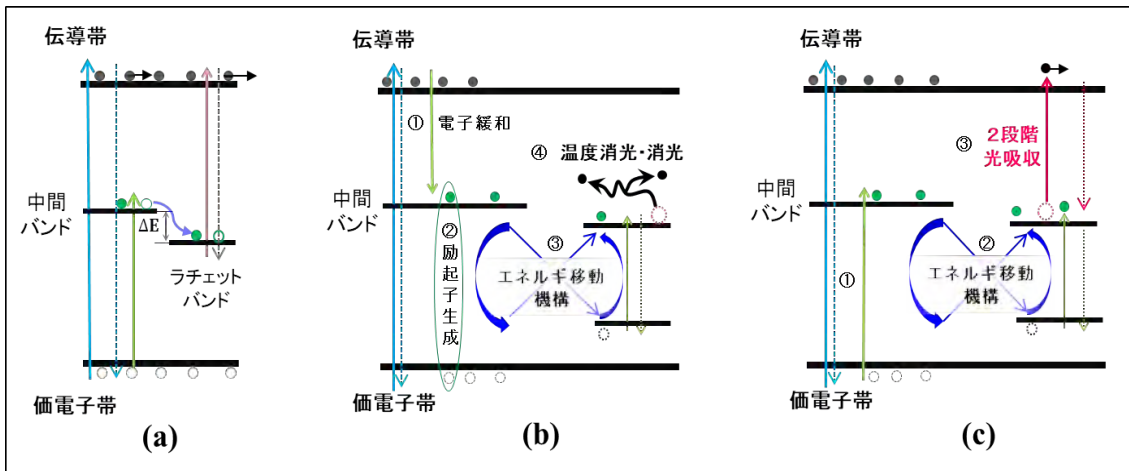
図 3(a) は、9~295 K の温度範囲で Er900 サンプルの EQE 温度依存性をプロットしています。温度を下げると、1350nm 以上の波長でキャリアの収集が抑制されることがわかります。図 3(b) は、1340nm ロングパスフィルターを使用して Er900 サンプルから得られた  $\Delta\text{EQE}$  の温度依存性を示しています。図 3(d) は 1550nm ロングパスフィルターを使用して得られた  $\Delta\text{EQE}$  の温度依存性を示しています。また、1340 nm フィルターを使用した  $\Delta\text{EQE}$  スペクトルの 1540nm 付近の信号をクローズアップして図 3(c) に示しています。この図は、1540 nm での  $\Delta\text{EQE}$  信号が 9~100 K の温度範囲で最も強く、100K を超える温度で  $\Delta\text{EQE}$  強度が低下することを示しています。STPA に起因する  $\Delta\text{EQE}$  は最大 100 K まで温度に依存しないことを明らかにしており、報告されている光学逆伝達による光消光の結果と一致しています<sup>注</sup>。さらに、温度が 150 K を超えると、 $\Delta\text{EQE}$  の低下 (キャリアの熱逃げによる) が顕著に観察されます。これは、Er ドープしたシリコン材料の PL 温度消光について報告されている開始温度と一致しています。

図 4(上) は、密度汎関数理論 (DFT)<sup>注9)</sup> 計算によって計算された Er ドープした GaAs のバンド構造を示しています。局所構造緩和は、分子動力学計算<sup>注10)</sup> を使用して、DFT 計算の前に実施しました。図 4 (上)a は、中央の Ga 原子の代わりに Er 原子を使用したより大きな GaAs ユニットセルの緩和前後の局所構造を示しています。Er 原子の周りに大きな歪みが発生していることがわかります。Er 原子は最近傍原子を「はじく」ように働くため、周囲の Ga 原子と As 原子から分離されているように見えます。この構造緩和は、 $\text{Er}^{3+}$  の原子のような光学特性と、温度に対する PL ピークエネルギーの安定性の根本的な理由です。図 4 b(上) に示すバンド構造の計算では、2 原子 GaAs 基底モデル (青線)、12 原子  $\text{Ga}_5\text{As}_6\text{Er}$  基底モデル (緑線)、分離された  $\text{Ga}_{12}\text{As}_4\text{Er}$  クラスタ (ピンク線) の 3 種類の構造モデルを検討しました。図 4b(上) の右側には VB、IB、および CB に対応する 3 つのバンドを示しています。図 4 (下) のモデルは図 3 に示した  $\Delta\text{EQE}$  の結果に STPA がどのように関与しているかを説明しています。

### 【今後の展開】

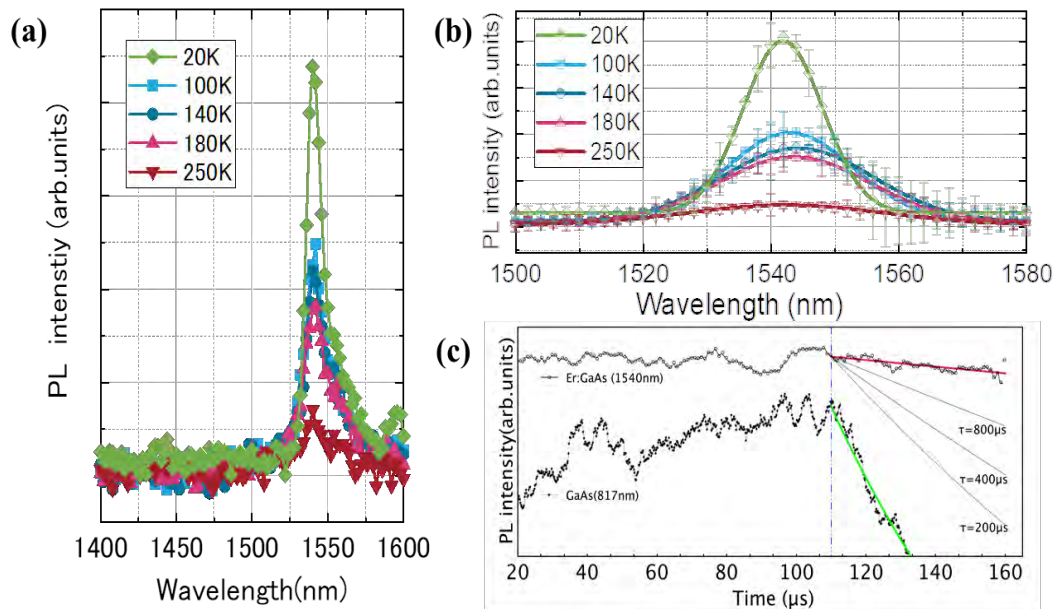
今回の研究成果では、2段階光吸収による光電流の増加は観察されましたが、デバイスの最終変換効率向上への寄与は検証できませんでした。希土類元素を添加する際に母材の結晶構造に多数の欠陥が生じたことが原因であると考えられます。今後は添加技術をさらに改良し、デバイスの変換効率を向上することに注力していきます。また、今回は気相法のエピタキシャル結晶成長で作製したデバイスを使用しました。高価な GaAs 基板を使用しておりデバイスの作製コストがかなり高くなっています。今後は低コストの塗布型ペロブスカイトや液相法量子ドット太陽電池の応用に注力し開発を進めていきます。

**【参考図】**



**図1 さまざまなタイプの IBSC の動作原理とエネルギー移動機構モデル**

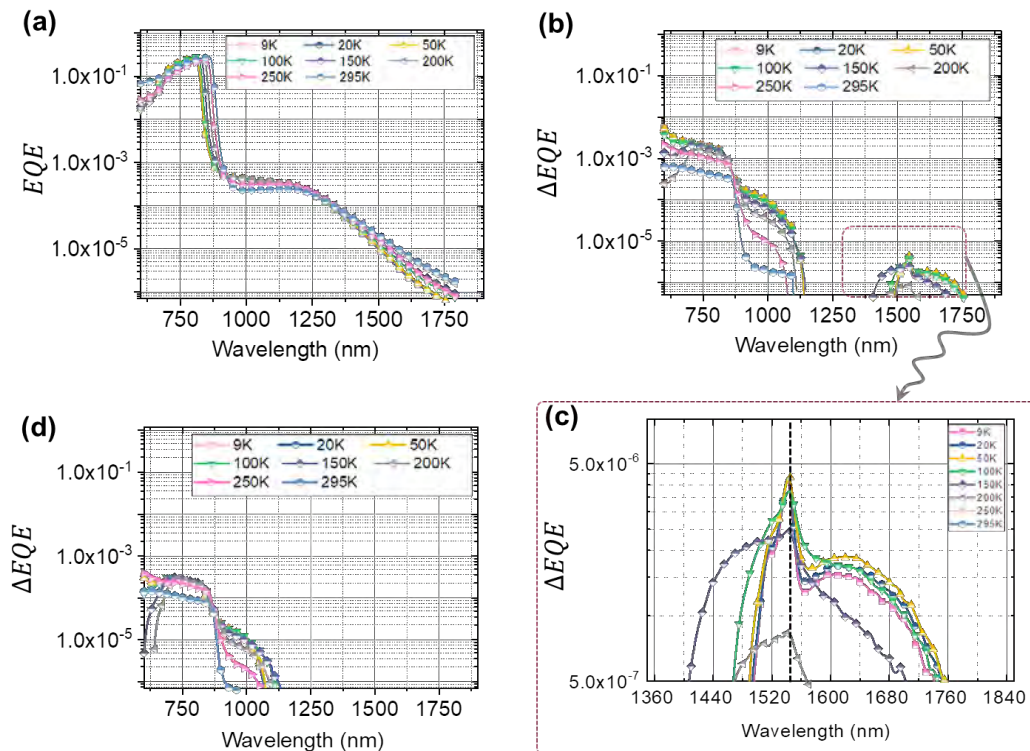
(a) 価電子帯、中間バンド、伝導帯、および中間バンドの下のエネルギー  $\Delta E$  に位置するラチェットバンド間のキャリア励起、再結合、および2段階光吸収を含む従来のラチェット型 IBSC、(b) エネルギー移動機構および逆移動による温度消光モデル；(c) エネルギー移動機構とカップリングしたラチェット型 IBSC（本研究による提案）



**図2 フォトルミネッセンス (PL) 測定結果**

- (a) 532 nm で励起したデバイスから得られた PL の温度依存性
- (b) は (a) に示した結果を fitting した結果
- (c) 時間依存 PL 測定結果





**図3 外部量子効率 (EQE) および微分型外部量子効率 ( $\Delta$ EQE) スペクトルの温度依存性**

- (a) EQE の温度依存性 (9K~25K)。温度を下げると、1350nm 以上の波長でキャリアの収集が抑制される
- (b) 1340 nm フィルターを使用した Er900 サンプルから得られた  $\Delta$ EQE の温度依存性。1540 nm での  $\Delta$ EQE 信号が 9~100 K の温度範囲で最も強く、100K を超える温度で  $\Delta$ EQE 強度が低下することを示している
- (c) 1340nm での 1540nm 付近の  $\text{Er}^{3+}$  の  $\Delta$ EQE 信号拡大図；
- (d) 1550nm フィルターを使用して Er900 サンプルから得られた  $\Delta$ EQE の温度依存性結果。1540 nm での  $\Delta$ EQE 信号が観測されていない。

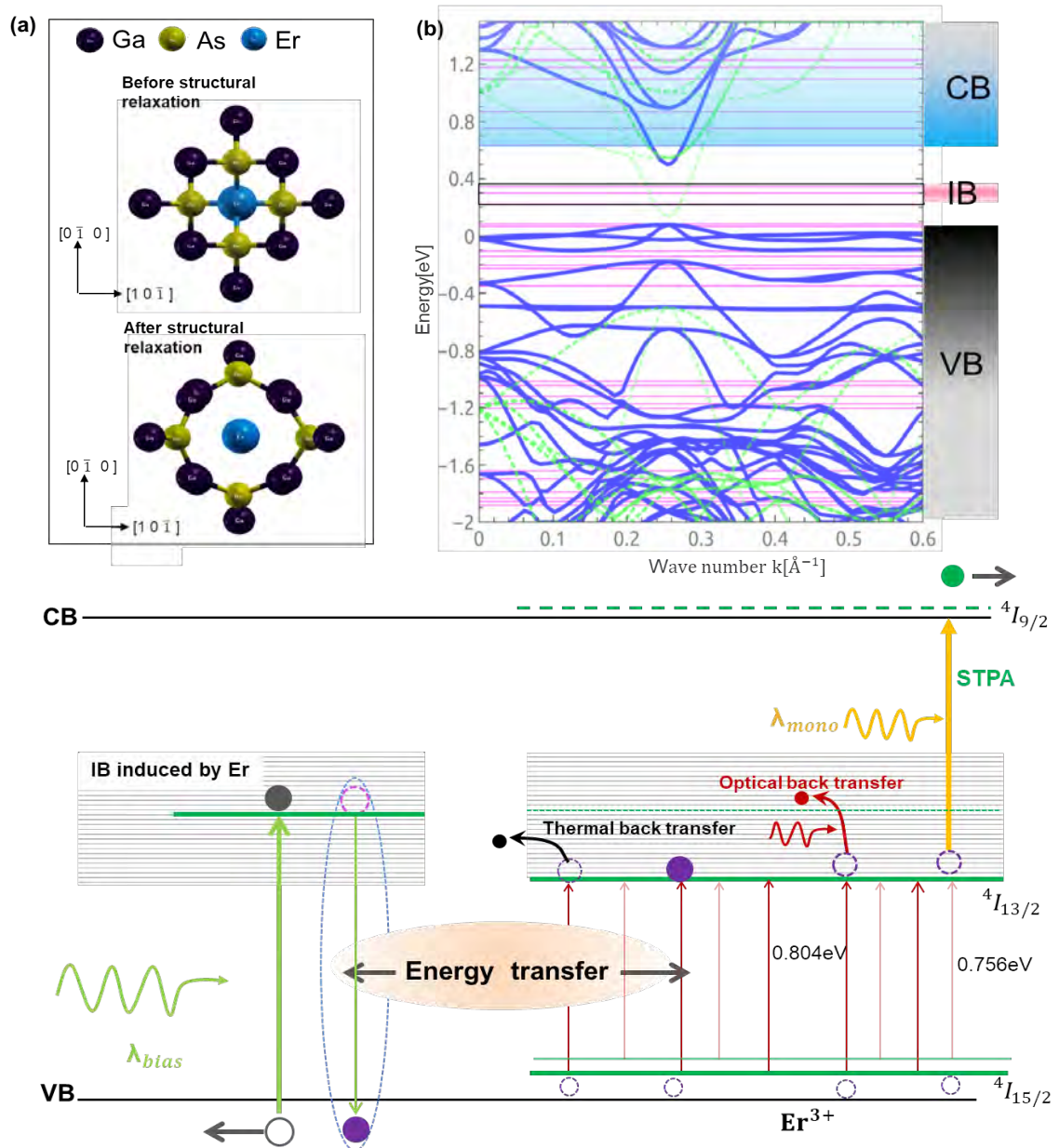


図4：〔上〕密度汎関数理論（DFT）シミュレーション結果

(a) Er 原子周辺の局所構造緩和、および (b) Er ドープした GaAs の計算されたバンド構造。2 原子 GaAs 基底モデル（青線）、12 原子 Ga<sub>5</sub>As<sub>6</sub>Er 基底モデル（緑線）、および孤立した Ga<sub>12</sub>As<sub>4</sub>Er ナノクラスター（ピンク線）の3種類の構造モデルがそれぞれ実装された。ここで、CB、VB、および IB は、それぞれ伝導帯、価電子帯、および中間帯を表す。

〔下〕Er : GaAs エネルギー伝達ラチェット IBSC (ETR-IBSC) デバイスの動作原理。まず、サブバンドギャップ光は、価電子帯 (VB) から中間バンド (IB) に電子を励起する。次に、再結合とエネルギー移動機構を介して Er<sup>3+</sup>中心に電子が再励起され、2段階光吸収プロセスにおいて伝導帯 (CB) に励起される。

## 【用語解説】

(注1) 量子ドット超格子：電子や正孔をド・ブロイ波長程度（数 nm～20 nm）の領域に3次元的に閉じ込める微細構造を量子ドットと呼び、それらを周期的に並べた構造を量子ドット超格子と呼びます。量子ドットの超格子の周期間隔を調整することで物性の大幅な制御が可能となります。

(注2) 中間バンド型太陽電池：従来の単接合太陽電池の母体に量子ドット超格子などのナノ構造を導入することにより、価電子帯と伝導帯の間に適切なエネルギー幅を持つ中間バンドが形成されます。禁制帯に中間バンドが一つ形成される場合、理論変換効率は全集光下で63.2%であり、前述のShockley-Queisserの変換効率限界値を遥かに超えます。

(注3) 温度消光：希土類添加半導体の発光センターにおけるPL発光は温度が上がるにつれ、発光効率が下がる現象を指します。

(注4) 光消光：希土類添加半導体の発光センターにおけるPL発光は低温においても、光照射で、PLの発光効率が下がる現象を指します。

(注5) 光アップコンバージョン：低いエネルギーの光を高いエネルギーの光に変換する技術です。

(注6) Shockley-Queisser 理論限界値：1961年、Shockley博士とQueisser博士は、単接合太陽電池の非集光変換効率の最大値は、33%を超えることが出来ないと報告しました。Shockley-Queisser 理論限界変換効率はバンドギャップが1.4 eV付近で最大値をとります。このことから、単接合太陽電池に最も適した材料は、バンドギャップ1.1eVを持つシリコンではなく1.42eVを持つ化合物半導体GaAsであることが分かります。

(注7) 外部量子効率：太陽電池に入射された光子数に対して、短絡条件で取り出せる電子数の比率を指します。

(注8) 差分外部量子効率：バイアス光の照射の有無で外部量子効率を測定し、得られた2種類の外部量子効率の差分を指す。計算式で表現すると  $\Delta EQE = EQE_{\text{bias\_light\_on}} - EQE_{\text{bias\_light\_off}}$  となります。

(注9) 第一原理計算：原子核や電子の配置など、物質を構成する基本的な構成要素を元に、量子力学に基づき Schrödinger 方程式を通してその性質をシミュレーションする方法。

(注10) 分子動力学計算：揺らいている分子の動きを追跡することで物質の性質や構造最適化を求める手法。



.....

お問い合わせ先

研究に関すること

電気通信大学 i-パワードエネルギー・システム研究センター  
大学院 情報理工学研究科 基盤理工学専攻  
准教授 曾我部 東馬 e-mail: sogabe@uec.ac.jp

東京大学 先端科学技術研究センター 新エネルギー分野  
教授 岡田 至崇 e-mail: okada@mbe.rcast.u-tokyo.ac.jp

報道に関すること

電気通信大学 総務企画課 広報係  
電話 : 042-443-5019 e-mail : kouhou-k@office.uec.ac.jp

.....