半導体材料・デバイスの最新の進展

3. 太陽電池の変換効率限界を引き上げる半導体材料設計

朝日 重雄* 喜多 隆*

Recent Advancement of Semiconductor Materials and Devices

III: Design of Semiconductor Materials to Improve Conversion-Efficiency Limit of Solar Cells

by

Shigeo ASAH^{*} and Takashi KITA^{*}

Key words: Semiconductor, Solar cell, High efficiency

1 緒 言

近年、太陽電池を使用した太陽光発電は、導入コストが年々減少し、さらに政府による制度の後押しもあり、発電量が急増している。しかし、発電量全体に対する太陽光発電の占める割合はまだ少なく、化石燃料の使用量を削減するため、さらなる発電量の増加が望まれる。そうした背景から、発電コストの大幅な低減を目指した次世代超高効率太陽電池の研究開発が活発化している。超高効率太陽電池とは、現在主流である Si を用いた単接合型太陽電池の理論変換効率を大幅に超える太陽電池の総称である。超高効率太陽電池は集光システムと組み合わせることで、太陽電池の使用面積低減による製造コストの抑制が可能であり、発電コストが削減できると考えられている。

超高効率太陽電池は、最も開発の進んでいる多接合タンデム型太陽電池のほか、中間バンド型太陽電池、多重励起子生成型太陽電池、ホットキャリア型太陽電池に大別される。本講座では、単接合型太陽電池が越えられない理論変換効率について説明し、次に多接合型太陽電池、中間バンド型太陽電池の原理および、最新の状況を半導体材料の観点から概説する。最後に中間バンド型太陽電池実現の鍵を握る、2段階光吸収の増大へ向けた我々の研究結果を紹介する。

2 単接合型太陽電池の理論変換効率

まず始めに、単接合型太陽電池の理論変換効率を説明する。太陽電池のバンドギャップエネルギーを横軸にとった単接合型太陽電池の避けられない損失をまとめたものを図1に示す。¹⁾ 各種損失の中で大きな割合を占めるのが透過損失と熱損失である。太陽光は広範囲なエネルギー分布を持つが、そのうち半導体のバンドギャップエネルギーに満たない低エネルギーの光子は吸収されずに透

図1 単接合型太陽電池のバンドギャップエネルギーを横軸にとったときの、理論最大出力および避けられない各損失の割合。計算では太陽光は6000Kの黒体、非集光を想定している。

過する。このエネルギー分を透過損失という。一方、太陽電池のバンドギャップエネルギーより大きなエネルギーを持つ光子は太陽電池で吸収された際、バンドギャップエネルギーより大きなエネルギー分が熱となり散逸する。その損失を熱損失という。それ以外の避けられない損失として、太陽との光子のやりとりで失う損失をカルノー損失、太陽以外の周囲と光子のやりとりを行うことで失う損失をボルツマン損失、電圧を取り出す際に発生する輻射再結合損失がある。これらの避けられない損失を除いた、太陽電池の出力の部分が理論的に取り出せる太陽電池の限界出力上限となる。Siのバンドギャップエネルギーは300Kで1.12eVであるため、Si単接合型太陽電池の理論限界効率は約30%である。このような、単接合型太陽電池の理論限界効率を Shockley-Queisser (S-Q) 限界と呼ぶ。²⁾

† 原稿受理 平成28年8月9日 Received Aug. 9, 2016 ©2017 The Society of Materials Science, Japan

* 神戸大学大学院 工学研究科 電気電子工学専攻 〒657-8501 神戸市灘区六甲台町

Department of Electrical and Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University, Nada-ku, Kobe 657-8501.

3 多接合タンデム型太陽電池

本章では、単接合型太陽電池の効率限界を超える超高効率太陽電池の中で、最も開発の進んでいる、多接合タンデム型太陽電池 (Multi-junction Solar Cell: MJSC) を説明する。MJSC の原理を示すため、3 接合太陽電池の基本構造を図 2 に示す。MJSC は、光の入射側からバンドギャップエネルギーの大きな単接合型太陽電池 (サブセル) を順に並べた構造を持つ。この構造により、高エネルギーの光子は、上側のサブセルで吸収され、低エネルギーの光子は、上側のサブセルでは透過し、下側のサブセルで吸収される。また、サブセル同士をトンネル接合することにより、上のサブセルで励起されたキャリアが、下側のサブセルに移動し、そこでさらに励起される。その結果、単接合型太陽電池よりも大きな電圧が得られる。理論的には接合数を増やすことで変換効率の向上が期待できるが、単一の基板上に多くのサブセルを積層するためには、積層する材料の格子定数が同じであることが必要で、現実的には材料の選択肢が限られる。また、生成電流がすべてのサブセルの中で最も小さいものに制限されるという、電流整合の欠点がある。

一般的な格子整合系の 3 接合型太陽電池は Ge 基板を用い、トップセル/ミドルセル/ボトムセルの順に InGaP/GaAs/Ge 又は、InGaP/InGaAs/Ge の構成が主流であり、³⁾ その太陽電池の変換効率は最大のもので約 42% である (2016 年 8 月現在、364 倍集光時)。⁴⁾ 近年、GaInNAs や GaInNAsSb といった、4 種以上の元素を組み合わせた材料をサブセルに用いる例や、⁵⁾ 異なる基板に積層したサブセルを、ウェハボンディングなどで接合し、4 接合や 5 接合太陽電池を実現する技術、⁶⁾ 組成を段階的に変化させることで異なる格子定数のサブセルを用いた場合でも結晶品質の低下を抑制する技術、⁸⁾ 量子ドットや量子井戸といった、量子構造を用いることで、性能向上を目指した太陽電池⁹⁾が報告されている。現在の世界最高効率は Ga_{0.51}In_{0.49}P/GaAs と Ga_{0.15}In_{0.85}P_{0.65}As_{0.35}/Ga_{0.47}In_{0.53}As をウェハボンディングにより接合した 4 接合型太陽電池で、324 倍集光で 46.5% となっている (2016 年 8 月現在)。⁶⁾ これら新しい製造技術の確立により変換効率 50%が見えてきており、世界的に競争が激化している。

図2 3接合型太陽電池の基本構造。

4 中間バンド型太陽電池

MJSC とは異なる方式で高効率化を目指した太陽電池に中間バンド型太陽電池 (Intermediate-band Solar Cell: IBSC) がある。^{10), 11)} IBSC の概念図を図 3 に示す。IBSC は、太陽電池のバンドギャップ中に中間バンド (Intermediate band: IB) と呼ばれる、もう一つのバンドを設ける。これにより、単接合型太陽電池で発生する、価電子バンド (Valence band: VB) →伝導バンド (Conduction band: CB) というホスト材料における遷移に加え、VB→IB、IB→CB という 2 段階の光学遷移、2 段階光吸収を発生させる。これにより、単接合型太陽電池では透過していた低エネルギーの光子を太陽電池の電圧を大きく下げることなく利用する。このような、低エネルギーの複数光子から 1 つの高エネルギーキャリアを生成することをアップコンバージョンという。

図 4 に IBSC の 1 倍集光および現実的な最大集光倍率である 1000 倍集光時の理論変換効率の計算結果を示す。この計算結果によると、IBSC の理論変換効率は 1 倍集光で最大 48% 程度であり、1000 倍集光になると理論変換効率は最大 60% 以上となる。IBSC の MJSC よりも優れる点として、太陽光スペクトルの変化に対して、性能の低下が少ない点が挙げられる。¹²⁾ これは、MJSC は先ほど述べた電流整合により、太陽光スペクトルが設計点から外れると太陽電池全体の電流が低下する一方、IBSC は IB を経由してキャリアが生成される経路と、IB を経由せずにキャリアが生成される経路では電流整合の制限が無いためである。太陽光スペクトルは地域、季節、天候、時間帯で変わるため、この点では MJSC より優れているといえる。

具体的に IB を形成する方法は、高不整合合金を用いる方法、量子構造を用いる方法、遷移金属を用いる方法が提案されている。高不整合合金とはホスト半導体と等価の価電子を持つものの、結晶学的や電子的物性には大きく異なる別の材料を混ぜた合金半導体のことである。高不整合合金の中にバンドアンチクロッシングという、CB が 2 つに分裂される材料があり、分割された一方のバンドを IB として利用するものである。代表的なものに、GaAs に N をドーブした GaNAs、ZnTe に O をドーブした ZnTeO があり、どちらも 2 段階光吸収による電流生成の報告がされている。^{13), 14)} また、量子構造を用いる方式としては、

図3 中間バンド型太陽電池および2段階光吸収の概念図。

低次元半導体である量子井戸, 量子細線, 量子ドットによって離散化された準位を IB に用いるものである. このような IBSC では量子井戸, 量子細線を用いた IBSC も報告されているが,^{15), 16)} 量子ドット (Quantum dot: QD) を用いた IBSC (QD-IBSC) が最も多く研究されている. 遷移金属を用いた例は半導体に磁性を有する遷移金属をドーピングした希薄磁性半導体において, バンドギャップ内に独立した状態密度を有する材料が第一原理計算から予想されており, この現象により IBSC を実現するというものである.¹⁷⁾

5 QD-IBSC の 2 段階光吸収の増強

本章では, QD-IBSC について詳しく述べる. IB の形成方法として InAs/GaAs QD を利用することがまず初めに提案され, 広く研究されてきた歴史がある. その理由の一つに QD における光学遷移の遷移選択則が挙げられる. 低次元半導体を用いた IBSC は原理上, 2 段階光吸収のうち, 一方をバンド間遷移, もう一方にはサブバンド間遷移を利用する. バンド間遷移の遷移選択則は価電子バンドの重い正孔と軽い正孔のミキシングによって決まり, 一般に強い遷移強度を持つ. しかし, サブバンド間吸収では閉じ込め方向に偏光した成分のみ吸収するため, 低次元半導体の種類によって遷移選択則が異なる. 通常, 太陽光は基板平面から入射するため, 面内に閉じ込めを持たない量子井戸では, サブバンド間遷移は原則, 禁制遷移となる.

図 4 中間バンド型太陽電池の(a) 非集光, (b) 1000 倍集光における理論変換効率. 横軸が価電子バンドと伝導バンドのエネルギー差 (E_g), 縦軸が中間バンドと伝導バンドとのエネルギー差 (E_{ic}) である. グラフ内の数字は変換効率 (単位: %) を表す. 計算に使用した太陽光スペクトルは AM1.5G である.

一方, 3 次元方向に閉じ込められた量子ドットではいずれの方向からやってくる光に対してもサブバンド間遷移が生じるため, 効率的な 2 段階光吸収が期待できる. これまでに, QD-IBSC の 2 段階光吸収の動作実証がまず始めに低温,¹⁸⁾ 次いで室温¹⁹⁾ で報告されその後, 次々と室温における 2 段階光吸収の報告がされた.

5.1 QD超格子を利用した2段階光吸収の増強

ここから先は, 我々が行った QD-IBSC の 2 段階光吸収の増強に向けた研究結果を紹介する. 超高効率 QD-IBSC の実現のためには 2 段階光吸収のさらなる増大が必須である. その手がかりとして, IB に励起されたキャリア (電子と正孔) の再結合時間を延ばすことが挙げられる. 我々は最近, QD を近接積層することで形成される QD 超格子 (Superlattice: SL) の形成が 2 段階光吸収の増強につながることを実験的に実証した.^{20) ~ 22)} QDSL を利用した IBSC (QDSL-IBSC) の概念図および, QDSL ミニバンドを形成する実際の近接積層 QD の断面 TEM 像を図 5 に示す. 生成されたキャリアは QDSL ミニバンド内で移動できるため, キャリアの実体である励起電子および励起正孔は太陽電池の電界により, 逆方向に移動する. 分離した励起電子および励起正孔はもはや再結合しなくなるため, 再結合時間が延びる.

この効果を実証した結果を図 6 に示す.²⁰⁾ 図 6(a) は QDSL-IBSC の時間分解フォトルミネッセンスの測定結果である. 実験に用いた QDSL-IBSC は, ホスト材料を GaAs とし, i 層に 9 層近接積 InAs/GaAs QD を有する $p-i-n$ 構造の太陽電池である. 実験では励起光源に波長 900nm の Ti:Sapphire パルスレーザーを用いた. この波長の光は QDSL ミニバンドの高次の励起準位を励起する. また, QDSL ミニバンドの電界強度を変化させるため, 太陽電池に加える電圧を変化させて測定を行った. なお, この実験では, 後述する熱活性の影響を除去するため, 温度 4K で実験を行っている. 通常, 電子と正孔が分離していない QD における, 発光減衰プロファイルは単一指数関数となるが, この実験結果では時刻 4ns 以降で減衰の傾きが変わっており, 単一指数関数とならない. これは, 時間の経過と共に, 電子と正孔の分離が進み, 再結合が抑制されるためである. また, 内部電界が強いほど効果が強くなる.

図 6(a) の実線は実験結果を伸長指数関数 (Stretched exponential function) でフィッティングした結果であり, 図 6(b) はそのフィッティング結果より算出した, 減衰時定数の時間推移である. このように, 時間の経過と共に, 減衰時定数が伸びていき, 電界強度 30kV/cm では時定数が 6ns 程度となった. この時定数の伸びは, IB 内部におけるキャリアの寿命が伸びていることを示し, 2 段階光吸収による電流増加が期待できる. この実験では発光減衰時定数が 6ns 程度であるが, 完全に分離した電子と正孔はもはや発光することではなく, その寿命は数 μ s 程度になることが,

実験結果をシミュレーションで再現することにより確認している.²¹⁾

図7はこのQDSLによる2段階光吸収の増強効果を実際に確認した結果である.²²⁾ ここでは、QDSL-IBSCに対して2色光励起電流測定を行った。2色光励起電流測定では、2段階光吸収のうち、1段階目を励起する光のみを照射したときと、2段階目の光を追加照射したときの電流の差を2段階光吸収による生成電流 (ΔI) とし、 ΔI をさまざまな条件で測定する。図7はQDSL-IBSCと、QDSLを形成していない比較用InAs/GaAs QD-IBSCにおける ΔI の温度依存性の結果を示している。比較用のQD-IBSCは温度の上昇と

図5 (a) QD 超格子を有する IBSC の概念図。(b) QD 超格子を形成する近接積層 QD の断面 TEM 像。成長方向は図の左向きである。

図6 温度 4K における、QDSL-IBSC の異なる電界強度における時間減衰フォトルミネッセンス測定結果。(a) 発光減衰プロファイル。実線は伸長指数関数 (Stretched exponential function) で実験件結果をフィッティングした結果。(b) 伸長指数関数から求められる減衰時定数の時間推移。

も ΔI が減少している。これは、後述する熱活性の影響である。一方、QDSL-IBSC は温度の上昇により ΔI が上昇している。これは、極低温では均一広がりが小さいために形成していなかった QDSL ミニバンドが温度の上昇と共に形成し始め、IB 内の電子の寿命が伸びたためである。このように、QDSL ミニバンドの形成により、2段階光吸収による電流生成量が増強することを、実験で確認した。

図7 QDSL-IBSC と比較用 QD-IBSC の 2 段階光吸収による生成電流 (ΔI) の温度依存性。値は 12K の ΔI で正規化している。

5.2 熱活性抑制による 2 段階光吸収の増強

室温における IBSC の 2 段階光吸収が少ないもう一つの原因に熱活性がある。熱活性とは IB に励起されたキャリアが 2 段階光励起される前に熱によって IB から CB へ抜け出す現象である。CB へキャリアが抜けるため、電流は増加するが、IB と CB が熱的に結合しているため、電圧が減少し全体としては変換効率が低下してしまう。我々は IB に対するバリアの高さを高くすることで熱活性の抑制が可能であることを実験的に実証した。²³⁾ 実験に用いた太陽電池は宿主材料を $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ とし、 i 層に InAs/GaAs/ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ドットインウェル (Dot-in-well: DWELL) を 10 層成長した DWELL-IBSC である。この太陽電池は宿主材料に $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ を使用しているため、宿主材料に GaAs を用いるよりも、中間準位に対するバリアの高さが高くなっている。

図8に DWELL-IBSC と比較用の GaAs を宿主結晶とする、InAs/GaAs QD-IBSC の宿主結晶のバンドギャップよりも低エネルギー領域における外部量子効率 (External quantum efficiency: EQE) の測定結果を示す。EQE とは太陽電池に照射する光子のうち、取り出すことができた電流の割合を示す値である。一般的には EQE が大きいほうが良いが、宿主結晶よりも低エネルギー領域で EQE が検出されるということは、熱活性が生じていることを示し、性能低下を意味する。比較できるよう、図8の横軸は宿主結晶のバンド吸収端のエネルギーからフォトンエネルギーを引いた値をとっている。比較用 QD-IBSC では GaAs のバンド吸収端から QD の基底準位で検出限界以下になるまでの広いスペクトル領域で明瞭な

EQE を観測した。これは QD-IBSC では熱活性が発生していることを示している。一方, DWELL-IBSC では EQE が大幅に減少した。これは, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ で形成された高いバリアにより, 熱活性が抑制されたことを示す。さらにこの太陽電池において, 追加の赤外光を照射した際に, 明瞭な EQE の増加を観測した。²³⁾ これは, 熱活性の抑制により 2 段階光吸収による電流が観測されたことを意味する。

また, この太陽電池において, 2 段階光吸収による生成電流の励起光強度依存性を測定し, 詳細に解析した結果, 中間準位内のキャリアの寿命が 1ms と, 非常に大きな値を持つ可能性があることが分かった。²⁴⁾ このような長い寿命は IBSC の実現のためには極めて重要である。

図 8 DWELL-IBSC および比較用 QD-IBSC の室温における EQE スペクトル。横軸は各太陽電池の宿主結晶から光子のエネルギーを引いた値をとっている。

6 ヘテロ界面を利用したアップコンバージョン太陽電池

最後に我々が提案している, IBSC とは異なる構造でアップコンバージョンを利用した太陽電池を紹介する。この太陽電池の概念図を図 9(a)に示す。太陽電池は, $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{InAs QDs}/\text{GaAs}/p\text{-GaAs}$ から成り, 太陽光は図 9(a)の $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 側から照射される。高エネルギーの光子は $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層で吸収され, 内部電界により電子は $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, 正孔は $p\text{-GaAs}$ に向かって移動し電極に達する。 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 層で吸収されない低エネルギーの光子は, InAs QDs および GaAs 層で吸収される。 GaAs で生成され $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ に向かって移動した電子の一部は $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{InAs QDs}/\text{GaAs}$ 界面で留まるため, その界面で長寿命の電子が高密度に存在する。その結果, 効率的な 2 段階光吸収による電流生成が期待できる。

この太陽電池の 2 段階光吸収による電流生成を 2 色光励起 EQE 測定により測定した結果を図 9(b)に示す。IR レーザーを照射した際の EQE では 685-870nm の領域で大幅な EQE の増加が確認された。 GaAs 層で生成された電子の一部はヘテロ界面の障壁でブロックされる。その状態で追加 IR 光が照射されることにより, 高密度に蓄積していた電子が光励起され, 電流として検出された。追加 IR

光による EQE の増加分を示す ΔEQE は約 30%と, これまでに報告したほぼ同条件での値の約 100 倍大きな値となった。これは高効率なアップコンバージョン太陽電池の可能性を示すものであり, 今後の発展に期待が持てる。

図 9(a) 光アップコンバージョン太陽電池の概念図。(b) 室温における光アップコンバージョン太陽電池の EQE スペクトル。

7 結 言

本講座では S-Q 限界を超えるような超高効率太陽電池として単接合タンデム型太陽電池および, 中間バンド型太陽電池を示し, それぞれの原理および, 現在の状況を概説した。本講座では触れなかった, 多重励起子型太陽電池やホットキャリア型太陽電池も, 実現に向けた新しい発見が最近でも数多く出ており, 目が離せない。太陽光発電の発電量を大幅に増加させるためには, さらなる発電コストの低減が必要であり, 超高効率太陽電池を使用した発電システムの実現が望まれる。将来, 超低コスト発電システムが実現し, 化石燃料に頼っている現状から脱却し, 地球環境問題の解決につながることを期待する。

最後に, 学会, ミーティング等でご助言いただいている東京大学の岡田至崇先生をはじめ, 岡田研究室の方々に深く感謝いたします。日ごろ研究室でデバイス作製, 実験の進め方でご助言いただいている, 小島磨先生, 海津利行先生, 原田幸弘先生に深く感謝いたします。実験の実施や結果に対する考察でご協力, ご議論いただいている研究室の加田智之氏, 渡部大樹氏, 寺西陽之氏, 渡辺翔氏に深く感謝いたします。本研究の一部は NEDO プロジェクトおよび, JSPS 科研費 JP15K13953 の助成を受けて実施したものです。関係者各位に深く感謝します。

参 考 文 献

- 1) L. C. Hirst and N. J. Ekins-Daukes, "Fundamental losses in solar cells", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol.19, pp.286-293 (2011).
- 2) W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells", *Journal of Applied Physics*, Vol. 32, No.3, pp.510-519 (1961).
- 3) M. Bosi and C. Pelosi, "The potential of III-V semiconductors as terrestrial photovoltaic devices," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol.15, pp.51-68 (2007).
- 4) R. R. King, A. Boca, W. Hong, X.-Q. Liu, D. Bhusari, D. Larrabee, K. M. Edmondson, D. C. Law, C. M. Fetzer, S. Mesropian and N. H. Karam, "Band-gap-engineered architectures for high-efficiency multijunction concentrator solar cells", in *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Hamburg, Germany, 2009 Sep.
- 5) N. Miyashita, N. Ahsan and Y. Okada, "Evaluation of concentrator photovoltaic properties of GaInNAsSb solar cells for multijunction solar cell applications", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.54, pp.08KE06-10-8KE06-5 (2015).
- 6) T. N. D. Tibbits, P. Beutel, M. Grave, C. Karcher, E. Oliva, G. Siefer, A. Wekkeli, M. Schachtner, F. Dimroth, A. W. Bett, R. Krause, M. Piccin, N. Blanc, M. Muñoz-Rico, C. Arena, E. Guiot, C. Charles-Alfred, C. Drazek, F. Janin, L. Farrugia, B. Hoarau, J. Wasselin, A. Tauzin, T. Signamarcheix, T. Hannappel, K. Schwarzburg and A. Dobrich "New Efficiency Frontiers with Wafer-Bonded Multi-Junction Solar Cells." *Proceedings of 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pp.1975-1978 (2014).
- 7) K. Makita, H. Mizuno, R. Oshima, T. Tayagaki, J. Nishinaga, H. Shibata, M. Baba, N. Yamada, H. Takato and T. Sugaya, "Low concentration GaAs/CuInGaSe and GaAs/Si multi-junction solar cells with smart stack technology", *Proceedings of 32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pp.1390-1392 (2016).
- 8) T. Takamoto, T. Agui, A. Yoshida, K. Nakaido, H. Juso, K. Sasaki, K. Nakamura, H. Yamaguchi, T. Kodama, H. Washio, M. Imaizumi and M. Takahashi, "World's highest efficiency triple-junction solar cells fabricated by inverted layers transfer process", *Proceedings of 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp.412-417 (2010).
- 9) H. Sodabanlu, S. Ma, K. Watanabe, M. Sugiyama and Y. Nakano, "Impact of strain accumulation on InGaAs/GaAsP multiple-quantum-well solar cells: direct correlation between in situ strain measurement and cell performances", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 51, p.10ND16 (2012).
- 10) A. Luque and A. Martí, "Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels", *Physical Review Letters*, Vol.78, No.26, pp.5014-5017 (1997).
- 11) Y. Okada, N. J. Ekins-Daukes, T. Kita, R. Tamaki, M. Yoshida, A. Pusch, O. Hess, C. C. Phillips, D. J. Farrell, K. Yoshida, N. Ahsan, Y. Shoji, T. Sogabe and J.-F. Guillemoles, "Intermediate band solar cells: Recent progress and future directions", *Applied Physics Reviews*, Vol.2, pp.021302-1-021302-48 (2015).
- 12) S. Naitoh and Y. Okada "Efficiency estimations for multijunction and intermediate band solar cells using actual measured solar spectra in japan", *Journal of Solar Energy Engineering*. Vol.137, pp.034504-1-034504-4 (2015).
- 13) N. Ahsan, N. Miyashita, M. M. Islam, K. M. Yu, W. Walukiewicz and Y. Okada, "Two-photon excitation in an intermediate band solar cell structure", *Applied Physics Letters*, Vol.100, pp.172111-1-172111-4 (2012).
- 14) T. Tanaka, M. Miyabara, Y. Nagao, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, K. M. Yu and W. Walukiewicz, "Photogenerated current by two-step photon excitation in ZnTeO intermediate band solar cells with n-ZnO window layer", *IEEE Journal of Photovoltaics*, Vol.4, pp.196-201 (2014).
- 15) M. Sugiyama, Y. Wang, K. Watanabe, T. Morioka, Y. Okada and Y. Nakano, "Photocurrent generation by two-step photon absorption with quantum-well superlattice cell", *IEEE Journal of Photovoltaics*, Vol.2, pp.298-302 (2012).
- 16) V. P. Kunets, C. S. Furrow, T. A. Morgan, Y. Hirono, M. E. Ware, V. G. Dorgan, Y. I. Mazur, V. P. Kunets and G. J. Salamo, "InGaAs quantum wire intermediate band solar cell", *Applied Physics Letters*, Vol.101, pp.041106-1-041106-5 (2012)
- 17) P. Olsson, C. Domain and J.-F. Guillemoles, "Ferromagnetic compounds for high efficiency photovoltaic conversion: the case of AlP:Cr", *Physical Review Letters*, Vol.102, pp.227204-1-227204-4 (2009).
- 18) A. Martí, E. Antolín, C. R. Stanley, C. D. Farmer, N. López, P. Díaz, E. Cánovas, P. G. Linares and A. Luque, "Production of photocurrent due to intermediate-to-conduction-band transitions: a demonstration of a key operating principle of the intermediate-band solar cell", *Physical Review Letters*, Vol.97, 247701-247701-4 (2006).
- 19) Y. Okada, T. Morioka, K. Yoshida, R. Oshima, Y. Shoji, T. Inoue and T. Kita, "Increase in photocurrent by optical transitions via intermediate quantum states in direct-doped InAs/GaAs strain-compensated quantum dot solar cell", *Journal of Applied Physics*, Vol.109, pp.024301-1-024301-4 (2011).
- 20) T. Kada, S. Asahi, T. Kaizu, Y. Harada, T. Kita, R. Tamaki, Y. Okada and K. Miyano, "Two-step photon absorption in InAs/GaAs quantum-dot superlattice solar cells", *Physical Review B*, Vol.91, pp.201303-1-201303-6, (2015).
- 21) T. Kada, S. Asahi, Y. Harada and T. Kita, Field-dependent characteristics of two-step photoexcited current generation in a quantum-dot superlattice solar cell", *Journal of the Society of Materials Science* (accepted)
- 22) S. Watanabe, S. Asahi, T. Kada, T. Kaizu, Y. Harada and T. Kita "Enhancement of two-step photon absorption due to miniband formation in InAs/GaAs quantum dot superlattice solar cell", in *32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 1BV.6.1, Munich, Germany, 2016 Jun.
- 23) S. Asahi, H. Teranishi, N. Kasamatsu, T. Kada, T. Kaizu and T. Kita, "Suppression of thermal carrier escape and efficient photo-carrier generation by two-step photon absorption in InAs quantum dot intermediate-band solar cells using a dot-in-well structure", *Journal of Applied Physics*, Vol.116, pp.063510-1-063510-5 (2014)
- 24) S. Asahi, H. Teranishi, N. Kasamatsu, T. Kada, T. Kaizu and T. Kita, "Saturable Two-Step photocurrent generation in intermediate-band solar cells including InAs quantum dots embedded in Al_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs quantum wells", *IEEE Journal of Photovoltaics*, Vol.6, pp.465-472 (2016)