

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04956

研究課題名(和文) マルチバンドギャップ半導体のバンド構造制御と高効率太陽電池の作製

研究課題名(英文) Band structure control of multi-band gap semiconductors and its application to solar cell

研究代表者

鍋谷 暢一 (NABETANI, Yoichi)

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：30283196

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：禁制帯中に中間バンドをもつマルチバンドギャップ半導体では中間バンドを介して光を吸収し自由キャリアを生成できる。本研究では、ZnTeに局在準位を形成する酸素(O)を添加し局在準位を高密度化して中間バンドを制御する。

分子線エピタキシーによってZnTeO混晶を作製し、その酸素組成をX線回折によって求めた。またフォトルミネセンス法によって酸素がZnTe中に局在準位を形成していることを明らかにした。ZnTeO混晶を構成するZnTeとZnOは原子間距離が25%程度異なるので、結晶内部に歪が発生する。原子レベルでの計算によってその歪エネルギー分布を調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽電池は燃料を必要とせず、太陽光を照射するだけで半永久的に利用できるため、身近な電力源としての役割は大きい。しかし現在実用化されているSi系やCuInGaSe(CIGS)系半導体太陽電池の効率は十数パーセントであり、さらなる高効率化は必須である。現在、高効率半導体は開発されているが、その製造方法やコストの問題から普及が困難であるが、本研究で提案する太陽電池は大量生産に適している。

研究成果の概要(英文)：In a multi-bandgap semiconductor having an intermediate band in the forbidden band, light can be absorbed through the intermediate band to generate free carriers. In this research, oxygen (O), which forms a localized level, is added to ZnTe to increase the density of the localized level and control the intermediate band.

ZnTeO alloy semiconductors were grown by molecular beam epitaxy, and its oxygen composition was analyzed by X-ray diffraction. We also revealed that oxygen forms a localized level in ZnTe by the photoluminescence method. Since ZnTe and ZnO, which form a ZnTeO alloy semiconductor, differ in interatomic distance by about 25%, strain occurs inside the crystal. The strain energy distribution was investigated by calculation at the atomic level.

研究分野：半導体結晶

キーワード：太陽電池 格子歪

## 1. 研究開始当初の背景

太陽電池は燃料を必要とせず、太陽光を照射するだけで半永久的に利用できるため、身近な電力源としての役割は大きい。太陽電池の効率は、禁制帯幅で決まる起電力と、禁制帯幅よりも大きなエネルギーをもつ太陽光を吸収して生成されるキャリアによる電流の積で決定される。両者の間にはトレードオフの関係があり、禁制帯幅が大きい材料では吸収できる光子数が少ないため電流がとれず、逆に電流を多くするためには禁制帯幅を小さくする必要がある。しかし、電圧と電流のトレードオフを解決できる半導体は存在しない。これを解決するには複数種類のバンドギャップの太陽電池を積層したタンデム構造を用いられている。また研究開発段階ではあるが、量子ドットのような離散的な量子準位を利用する太陽電池も変換効率が高いことがわかっているが、作製コストが高く、一般的に普及しないという問題がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、高い起電力を保ち、かつ太陽光を有効に吸収できる半導体太陽電池材料として、禁制帯中に中間バンドを有する半導体混晶の作製とその太陽電池への応用を目的としている。このような半導体はまだあまり研究されておらず、作製方法やその物性を調べることも目的としている。

## 3. 研究の方法

直接遷移型で 2.26eV の禁制帯幅をもつ ZnTe において、一部の Te サイトを O で置換した ZnTeO 混晶では、O の電気陰性度が 3.50 であり、同じ VI 族である Te の 1.47 と比べて非常に大きいために、ZnTe 中の O 原子は等電子トラップとして伝導帯下端から約 0.25eV 低い状態に局在準位を形成する。O 組成を増加し、隣接する局在電子の波動関数をオーバーラップさせることによって、局在準位を中間バンドとして利用できる。O 組成を制御することによって、中間バンドのエネルギーを調節し、太陽電池として効率の良いバンド構造を形成する。これまでに作製できた ZnTeO 混晶の O 組成の上限は 1%までであった。O 組成を増加できない理由は ZnTe と ZnO の非混和性である。ZnTe と ZnO は格子定数が 25%異なりさらに結晶構造も異なる。そこで本研究では両者の間の格子定数および結晶構造をもつ ZnS を形成するために分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy; MBE)で ZnS<sub>Te</sub> 混晶を作製した。MBE は超高真空中で原子または分子を供給するために蒸気圧が高い原料を利用することができない。S は非常に蒸気圧が高いために、この研究では多結晶 ZnS の固体を原料に用いた。

ZnTeO 混晶の非混和性を調べるために、Valence Force-Field(VFF)法を利用した歪エネルギー計算を行った。VFF 法では、原子間のボンド長やボンド間の角度変化から歪エネルギーを求めるため、原子レベルでの歪エネルギーを空間的に調べることができる。

## 4. 研究成果

ZnS<sub>Te</sub> 混晶の成長では、Sの原料である ZnS の温度によって S 組成を制御することができた。成長中の反射高エネルギー電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction; RHEED)では、ZnS<sub>Te</sub> は単結晶であることがわかった。また X線回折(X-Ray Diffraction; XRD)では ZnS<sub>Te</sub> 混晶では S 組成は空間的に均一であり、相分離は確認されなかった。

VFF 法を用いた歪エネルギー計算では O の位置をランダムに配置し、全体の歪エネルギーが最小になるまで各原子の位置を動かさせた。その結果、O 組成は低い混晶でも O 原子を中心として数原子以内の範囲に歪エネルギーの増加が集中していることがわかった。また、ZnSeO や ZnSO などの混晶と比較しても、ZnTeO 混晶は同じ O 組成でも歪エネルギーがかなり大きいことがわかった。このような歪エネルギー分布は III-V 族化合物半導体の混晶である GaAsN 混晶

と類似している。これは混晶の母体の GaAs および GaN がそれぞれ閃亜鉛鉱構造およびウルツ鉱構造であり、ZnTeO 混晶と同じであるためと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 村中 司、小野 裕俊、寺田 佳史、渡辺 三志郎、鍋谷 暢一、松本 俊
2. 発表標題 プラズマ支援分子線堆積法によるフレキシブル基板上へのGZO透明導電膜の形成と評価 (3)
3. 学会等名 第66回応用物学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村中 司、土屋 雄平、青木 泰雅、小野島 紀夫、鍋谷 暢一、松本 俊、平木 哲、木島 一広、中村 卓、阿部 治、河野 裕、萩原 茂
2. 発表標題 ロール・ツー・ロール方式によるGZO透明導電膜のプラズマ支援堆積 (2)
3. 学会等名 第80回応用物学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮下 周大
2. 発表標題 PET基板上GZO透明導電膜の作製および評価
3. 学会等名 応用物理学会 第2回結晶工学 × ISYSE合同研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野村 航平
2. 発表標題 GZO透明導電膜のロール・ツー・ロール成長条件の検討
3. 学会等名 応用物理学会 第2回結晶工学 × ISYSE合同研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山崎 知夢
2. 発表標題 PET基板上GZO透明導電膜の曲げ測定評価
3. 学会等名 応用物理学会 第2回結晶工学 × ISYSE合同研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村中 司、山崎 知夢、佐藤 陽平、中田 耕輔、鍋谷 暢一、松本 俊
2. 発表標題 プラズマ支援分子線堆積法によるフレキシブル基板上へのGZO透明導電膜の形成と評価 (4)
3. 学会等名 第67回応用物学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤陽平、中田耕輔、宮下周大、村中司、鍋谷暢一、松本俊
2. 発表標題 プラズマ支援分子線堆積法によるフレキシブル基板上へのGZO透明導電膜の形成と評価 (5)
3. 学会等名 第81回応用物学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐野準之助、佐藤陽平、井出雄太、吉田千博、村中司、鍋谷暢一、松本俊
2. 発表標題 プラズマ支援分子線堆積法によるフレキシブル基板上へのGZO透明導電膜の形成と評価 (6)
3. 学会等名 第68回応用物学会春季学術講演会
4. 発表年 2021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
研究 分担者	松本 俊  (Matsumoto Takashi)  (00020503)	山梨大学・大学院総合研究部・教授   (13501)	
研究 分担者	村中 司  (Muranaka Tsutomu)  (20374788)	山梨大学・大学院総合研究部・准教授   (13501)	

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
---------	---------