

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 9 月 2 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02612

研究課題名(和文) 希釈窒化物半導体における電子局在状態を活用する高効率太陽電池への展開

研究課題名(英文) Development of High Efficiency Photovoltaic Cells Using Electron Localized States in Dilute Nitride Semiconductors

研究代表者

矢口 裕之 (Yaguchi, Hiroyuki)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50239737

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：希釈窒化物半導体における電子局在状態を介した2段階光吸収を活用するというアプローチで中間バンド型太陽電池の変換効率向上の可能性を検討した。スーパーセル法に基づく第一原理計算から、GaPN中の窒素原子配列がバンドギャップエネルギーを大きく変化させ、電子局在状態を形成する要因となることが明らかになった。二波長励起フォトルミネッセンス測定の励起強度依存性と試作した太陽電池の光電流特性から、バンドギャップよりも高エネルギーの光と低エネルギーの光とが太陽電池の効率向上につながるような光生成キャリアの増加を相乗的にもたらすことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

温室効果ガスを発生しない再生可能エネルギーのさらなる活用が望まれる中で主要な役割を担う太陽光発電への期待は大きい。中間バンド型太陽電池は高い変換効率を有する太陽電池の一つとして期待されているが、実現には至っていない。本研究では、従来とは異なる、希釈窒化物半導体における電子局在状態を介した2段階光吸収を活用するアプローチについて検討した結果、波長の異なる光が相乗的に効率向上をもたらす可能性を見出した。また、効率向上の妨げとなる要因の存在を明らかにし、今後、太陽電池の効率向上のためのさらなる取り組みへの指針を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the improvement in the conversion efficiency of intermediate-band solar cells by utilizing two-step optical absorption through electron localized states in dilute nitride semiconductors. First-principles calculations based on the supercell method revealed that the arrangement of nitrogen atoms in GaPN significantly varies the band gap energy and causes the formation of localized states. We found from the excitation power dependence of two-wavelength excited photoluminescence and photocurrent characteristics of prototype solar cells that above-gap excitation and below-gap excitation synergistically increase photogenerated carriers, which leads to the increase in the efficiency of solar cells.

研究分野：結晶工学

キーワード：太陽電池 希釈窒化物半導体 第一原理計算 電子局在状態 アップコンバージョン発光 二波長励起
フォトルミネッセンス 非発光再結合

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

世界のエネルギー消費量が増加し続ける現在、再生可能エネルギーのさらなる活用が望まれる中で、太陽光発電は重要な役割を担っている。中間バンド型太陽電池は、中間バンドを介してバンドギャップエネルギー以下の光を2段階で吸収することで、理想的には63%という高い変換効率[1]を可能とする。そのため、国内外の多くの研究グループが、半導体量子ドット超格子構造や高不整合混晶半導体におけるエネルギーバンドの分裂を利用した中間バンド型太陽電池の開発[2]を精力的に行ってきた。分光量子効率の向上など中間バンド型太陽電池の原理検証に関する実験結果が報告されてきたが、本研究を開始した時点において、期待されるような変換効率は得られていなかった。

本研究代表者も、中間バンド型太陽電池の実現に向けて、高不整合混晶半導体である GaPN や GaAsN などの希釈窒化物半導体の研究に取り組む中で、中間バンド型太陽電池の変換効率向上をもたらすブレイクスルーとなることが期待される GaPN における電子局在状態を介した2段階光吸収を観測した。具体的には、図1(a)に示すように、バンドギャップよりも高エネルギーである励起(above-gap excitation: AGE)光で得られる GaPN のフォトルミネッセンススペクトル(青線)と比べて、バンドギャップよりも低エネルギーである励起(below-gap excitation: BGE)光を追加すると発光強度が増加(赤線)することを発見した。発光強度が増加する理由は、図1(b)に示すように、伝導帯よりも低エネルギー側に位置する電子局在状態を介して BGE 光が2段階で吸収されて、電子を伝導帯へと励起するのに寄与するため[3]である。従来考えられていた、希釈窒化物半導体の中間バンド型太陽電池への応用では、図1(b)に示した伝導帯を中間バンドとして、さらに高エネルギー側の伝導帯へ電子を励起するというものであった。しかし、図1(a)に示した結果によれば、電子局在状態が中間バンドと同様に機能しており、さらに電子局在状態へと再び緩和する前に、電子を高いエネルギー状態に取り出せることになる。この現象を利用すれば、中間バンド型太陽電池の効率向上につながるのではないかと着想の下、本研究を実施した。

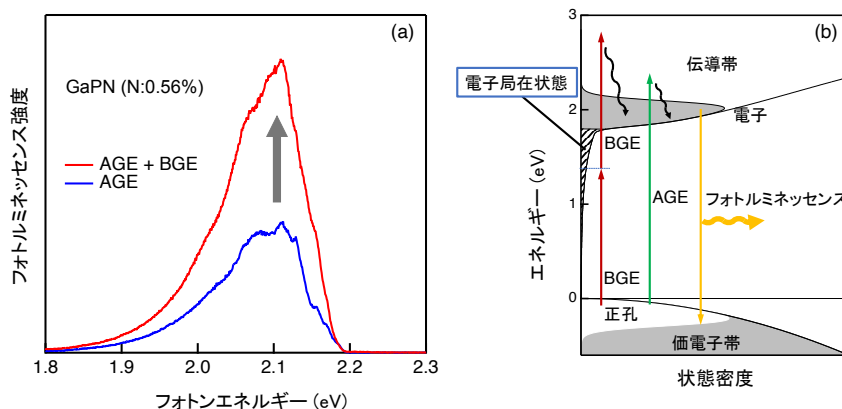


図1(a) バンドギャップよりも高エネルギーの励起(AGE)光のみ(赤線)と比べて、バンドギャップよりも低エネルギーの励起(BGE)光の追加によって発光強度が増加(赤線)する。(b) BGE光が伝導帯よりも低エネルギーに位置する電子局在状態を介して2段階で吸収される。

2. 研究の目的

以上のような研究背景を踏まえて、量子ドットやエネルギーバンド分裂を利用する従来の方法とは異なる、希釈窒化物半導体における電子局在状態を介した2段階光吸収を活用するアプローチで中間バンド型太陽電池の変換効率向上の可能性を追求することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

希釈窒化物半導体における電子局在を活用した中間バンド型太陽電池の変換効率構造の可能性を検討するために、以下のような内容の研究を行なった。

(1) 第一原理計算による電子構造解析

電子局在状態が2段階光吸収に有効に機能するような構造の設計指針を得るために、第一原理計算によって、希釈窒化物半導体中における窒素原子配列が電子構造、バンドギャップエネルギー、吸収スペクトルなどにどのように影響するのかを解析した。具体的にはGaPN混晶をモデル化したスーパーセルにおいて窒素原子を様々な位置に配置し、窒素原子配置の吸収スペクトルへの影響などについて検討した。

(2) 多波長励起フォトルミネッセンス測定による2段階光吸収の特性評価

希釈窒化物半導体を多波長励起フォトルミネッセンスで測定し、励起波長依存性と励起強度依存性を調べることによって、電子局在状態を介した2段階光吸収の特性を評価した。

(3) 二波長励起フォトルミネッセンス測定による非発光再結合過程の評価

太陽電池の変換効率を下げる要因となる非発光再結合過程を二波長励起フォトルミネッセンス測定によって評価した。

(4) レーザー照射による劣化の検討

希釈窒化物半導体を太陽電池に応用する際に懸念される長期的な使用に対する信頼性を評価するために、高励起パワー密度のレーザー照射による発光強度の変化を調べることで劣化について検討を行った。

(5) 試作した太陽電池の特性評価

希釈窒化物半導体を用いた太陽電池のプロトタイプを作製し、特性評価を行った。

4. 研究成果

(1) 第一原理計算による電子構造解析

ここでは第一原理計算を用いて検討した中で、比較的窒素濃度の高い場合について得られた結果を示す。計算に用いたスーパーセルの一例を図2(a)に示す。32個のGa原子と32個のP原子からなるスーパーセルの中で、2個のP原子をN原子に置き換えた構造であり、窒素濃度は $2/32=6.25\%$ となる。この構造では窒素原子が $\langle 110 \rangle$ 方向に配列している点の特徴である。図2(b)にはこのスーパーセルについて、第一原理計算によって求めたバンド構造を示す。伝導帯の底は Γ 点に位置しており、直接遷移型になっていることが確かめられた。他の窒素原子配列に対しても同様にバンド構造を求めた結果、図2(a)に示したスーパーセルの場合にバンドギャップが最も狭くなることがわかった。また、窒素原子の位置が異なると、間接遷移型になる場合もあり、バンドギャップも大きく異なることがわかった。

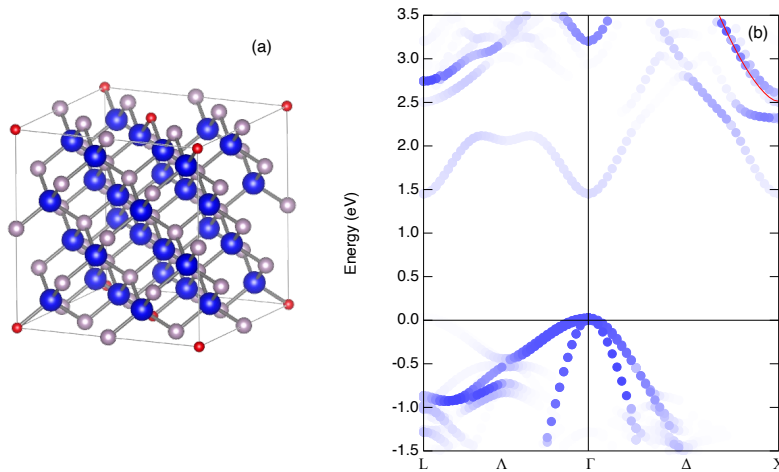


図 2(a) 計算に用いた GaPN 混晶のスーパーセル（窒素濃度 6.25%）の一例。 (b) 第一原理計算によって求めたバンド構造。

可能となるすべての窒素原子配列に対して吸収係数を計算し、それらの重み付き平均から吸収スペクトルを求めた結果を図3に示す。図2(a)に示したスーパーセルの場合に、統計的に外れ値となるような狭いバンドギャップとなることから、図3中に赤いハッチングで示すようなバンドテイルが形成される。他の窒素濃度についても計算を行なった結果、窒素原子が $\langle 110 \rangle$ 方向に配列する場合にバンドギャップが狭くなることがわかり、結晶中での窒素原子配列の違いが2段階光吸収を生じるような電子局在状態の形成の主たる原因であることが明らかとなった。このように、電子局在状態を2段階光吸収に活用しようとする本研究にとって重要な知見が得

られた。

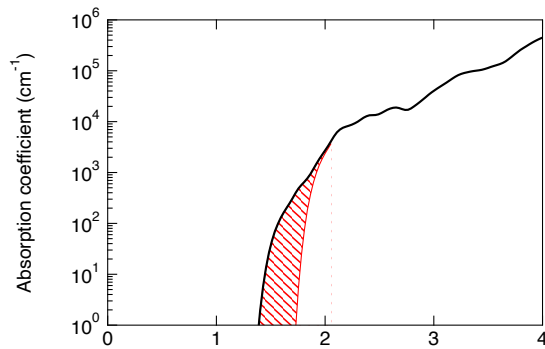


図 3 可能となるすべての窒素原子配列に対して吸収係数を計算し、それらの重み付き平均から求めた吸収スペクトルを求め。赤いハッチングで示すようなバンドテイルが形成される。

(2) 多波長励起フォトルミネッセンス測定による 2 段階光吸収の特性評価

電子局在状態を介した 2 段階光吸収の特性を評価するために多波長励起フォトルミネッセンスで測定を行った。実験結果の一例として、図 4 に、AGE 光として波長 532 nm のレーザー光を、BGE 光として波長 830 nm のレーザー光を用いて、それぞれの光強度を変化させたときに、GaPN (窒素濃度 0.26%) から得られる発光強度の変化を示す。この発光強度の変化の様子は、AGE 光によるバンド間吸収に加えて、AGE 光と BGE 光それぞれが電子局在状態を介した 2 段階吸収に関与することを考慮したモデルに基づいた、以下の式(1)で説明ができる。

$$I(P_{AGE}, P_{BGE}) = (C_1 P_{BGE}^2 + C_2 P_{AGE} P_{BGE} + C_3 P_{AGE} + C_4 P_{AGE}^2) / (P_{BGE} + C_5 P_{AGE} + C_6) \quad (1)$$

ただし、 P_{AGE} と P_{BGE} はそれぞれ AGE 光と BGE 光の強度であり、 C_i ($i = 1 \sim 6$) は定数である。

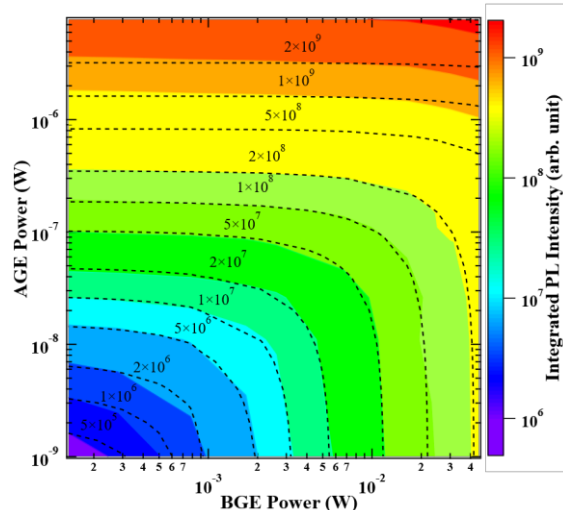


図 4 二波長励起フォトルミネッセンス測定によって得られた発光強度の励起光強度依存性。点線は式(1)を用いて得られたフィッティング結果。

図 4 中に示した点線は、式(1)を用いたフィッティングによって得られた結果を示しており、実験とよく一致している。このような実験結果を詳細に解析した結果、AGE 光と BGE 光が相互に 2 段階光吸収をアシストしており、2 つの光の単純な和以上の効果をもたらすことが明らかとなるという中間バンド型太陽電池の効率向上につながる有益な知見が得られた。

(3) 二波長励起フォトルミネッセンス測定による非発光再結合過程の評価

様々な窒素濃度の試料について二波長励起フォトルミネッセンス測定を行なった結果、窒素濃

度が高くなると非発光再結合の影響が大きくなり、バンドギャップ内に非発光再結合準位が存在する可能性[4]が示され、太陽電池のエネルギー変換効率の向上において検討すべき重要な課題が明らかとなった。

(4) レーザー照射による劣化の検討

GaPN に対して高励起パワー密度のレーザー照射を行うと発光強度が低下する現象を本研究で見出した。この現象を用いて GaPN の劣化について検討を行った結果、窒素濃度が低いほど、発光強度の低下が速くなる[5]ことがわかった。このことは低窒素濃度の GaPN 中にも非発光再結合中心として働くような「隠れた」欠陥が存在することを意味しており、太陽電池への応用上、長期的なデバイス信頼性に関わる検討すべき課題が明らかとなった。

(5) 試作した太陽電池の特性評価

プロトタイプとして p 型 GaPN/n 型 GaP 構造の太陽電池を試作し、その特性評価を行った。特に、光電流に対する BGE 光の影響を調べるために、AGE 光と BGE 光の同時照射について調べた。

図 5 は AGE 光および BGE 光としてそれぞれ波長 550 nm および 850 nm の光を用いること

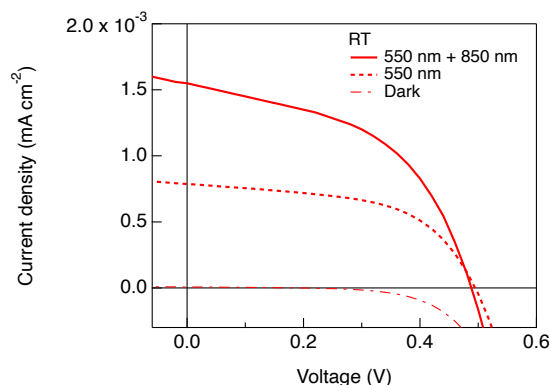


図 5 p 型 GaPN/n 型 GaP 構造太陽電池の光電流特性。

によって得られた光電流を示す。AGE 光に BGE 光を追加することで光電流が増加している様子がわかる。AGE 光と BGE 光を同時に用いたときに得られる光電流は、AGE 光と BGE 光をそれぞれ単独に用いたときに得られる光電流の和よりも増加していることから、二波長励起フォトルミネッセンス測定で得られた結果と同様に、太陽電池動作においても AGE 光と BGE 光の相乗効果が現れることがわかった。

〈引用文献〉

- [1] A. Luque and A. Martí, Phys. Rev. Lett. **78**, 5014 (1997).
- [2] Y. Okada et al., Appl. Phys. Rev. **2**, 021302 (2015).
- [3] 高橋 渉、高宮 健吾、八木 修平、挾間 優治、秋山 英文、矢口 裕之、鎌田 憲彦、第 78 回応用物理学会秋季講演会 (18p-234B-4).
- [4] S. Ferdous, H. Iwai, N. Kamata, H. Yaguchi, S. Yagi, Phys. Stat. Sol. B **258**, 2100119 (2021).
- [5] Md. Z. Sultan, A. Shiroma, S. Yagi, K. Takamiya, and H. Yaguchi, AIP Adv. **10**, 095302 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Sultan Md. Zamil, Shiroma Akinori, Yagi Shuhei, Takamiya Kengo, Yaguchi Hiroyuki	4. 巻 10
2. 論文標題 Photoluminescence intensity change of GaP1-xNx alloys by laser irradiation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 095302-1 ~ -5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0020793	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Md. Zamil Sultan, Shuhei Yagi, Kengo Takamiya, Hiroyuki Yaguchi and Osamu Ueda	4. 巻 4
2. 論文標題 Influence of Laser Irradiation on the Photoluminescence Intensity of InGaAsN Quantum Wells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 North American Academic Research Journal	6. 最初と最後の頁 240 ~ 251
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5281/zenodo.4564429	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Ferdous Sanjida, Kamata Norihiko, Yagi Shuhei, Yaguchi Hiroyuki	4. 巻 257
2. 論文標題 Detection of Nonradiative Recombination Centers in GaPN (N:0.105%) by Below Gap Excitation Light	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 1900377-1 ~ 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.201900377	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sanjida Ferdous, Hiroki Iwai, Norihiko Kamata, Hiroyuki Yaguchi, Shuhei Yagi	4. 巻 258
2. 論文標題 Detection of Nonradiative Recombination Centers in GaPN by Combining Two-Wavelength Excited Photoluminescence and Time-Resolved Photoluminescence	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2100119-1 ~ 7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.202100119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 相良 鋼, 高宮 健吾, 八木 修平, 矢口 裕之
2. 発表標題 GaPN混晶のアップコンバージョン発光へのバンドギャップエネルギーを超える励起光の影響
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩井 広樹, フェルドス サンジーダ, 鎌田 憲彦, 八木 修平, 矢口 裕之
2. 発表標題 中間バンド型GaPN混晶のキャリア再結合過程の光学的評価：窒素濃度1.4%と3.2%の比較
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢口 裕之
2. 発表標題 第一原理計算を用いたGaPN混晶のバンドテイルによる光吸収についての検討
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroyuki Yaguchi, Wataru Takahashi, Kengo Takamiya, Shuhei Yagi, Norihiko Kamata, Yuji Hazama and Hidefumi Akiyama
2. 発表標題 Two-Wavelength Excited Photoluminescence Study of Upconversion Photoluminescence from GaPN Alloys
3. 学会等名 13th International Conference on Nitride Semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Md Zamil Sultan, Akinori Shiroma, Shuhei Yagi, Kengo Takamiya, Hiroyuki Yaguchi
2. 発表標題 Laser Induced Degradation of Photoluminescence Intensity in GaPN
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kengo Takamiya, Wataru Takahashi, Shuhei Yagi, Norihiko Kamata, Yuji Hazama, Hidefumi Akiyama, and Hiroyuki Yaguchi
2. 発表標題 Upconversion Luminescence from GaPN Alloys with Various N Compositions
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 Sultan Md. Zamil, Akinori Shiroma, Shuhei Yagi, Kengo Takamiya, and Hiroyuki Yaguchi
2. 発表標題 Photoluminescence Intensity Change of GaPN by Laser Irradiation
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 矢口裕之
2. 発表標題 第一原理計算によるGaPN 混晶におけるバンドテイル状態の検討
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 Md Zamil Sultan, Shuhei Yagi, Kengo Takamiya, Hiroyuki Yaguchi
2. 発表標題 Photoluminescence Intensity Change of InGaAsN Quantum Well by Laser Irradiation
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 Hiroki Iwai, Sanjida Ferdous, Norihiko Kamata, Shuhei Yagi, Hiroyuki Yaguchi
2. 発表標題 Optical Characterization of Carrier Recombination Process in GaPN Alloys: Excitation Source and Nitrogen Concentration Dependence
3. 学会等名 2021 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kengo Takamiya, Sultan Md. Zamil, Shuhei Yagi, Hiroyuki Yaguchi
2. 発表標題 Arsenic Composition Dependence of Up-conversion Luminescence of Gallium Phosphide Arsenide Nitride Alloys
3. 学会等名 International Conference on the Physics of Semiconductors 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroyuki Yaguchi
2. 発表標題 First-principles study of the band tail states and optical properties of gallium phosphide nitride alloys
3. 学会等名 International Conference on the Physics of Semiconductors 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022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	秋山 英文 (Akiyama Hidefumi) (40251491)	東京大学・物性研究所・教授 (12601)	
研究 分担者	高宮 健吾 (Takamiya Kengo) (70739458)	埼玉大学・研究機構・専門技術員 (12401)	

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