

機関番号：13501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560008

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） Control of band structure of multiple band gap semiconductor and its application to high-efficiency solar cell

研究代表者

鍋谷 暢一 (NABETANI YOICHI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：30283196

研究成果の概要（和文）：再生エネルギーである太陽光はエネルギー問題が深刻である現在欠くことのできないものである。本研究では太陽電池の高効率化をめざし、中間バンドをもつ半導体を作製し、その物性を調べた。その結果、従来の半導体太陽電池では実現できないバンドギャップ以下のエネルギーの光も吸収し、電流として利用できることがわかった。また実際の太陽電池構造を作製し、発電が可能であることも示した。

研究成果の概要（英文）：Sun shine is one of the most important renewable energies. We have grown semiconductors which has an intermediate band gap to increase the efficiency of solar cell. We have shown that the intermediate band gap semiconductors can absorb photons having less energy than band gap and can generate current. The practical solar cells were made and investigated their properties.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：太陽電池、半導体

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。

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 Te に比べて大きいため、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。具体的な研究方法は以下のとおりである。

- (1) ZnTeO 混晶の作製と O 組成の制御
- (2) マルチバンドギャップ半導体における多重バンド間遷移機構の解明とバンド構造の制御
- (3) 太陽電池構造の作製とその評価

4. 研究成果

(1) ZnTeO 混晶の作製と O 組成の制御

ZnTeO は分子線エピタキシー (MBE) によって成長した。Zn および Te は固体原料を、O は O₂ ガスを RF プラズマによって活性化したものを供給した。基板は ZnTe(001) 面を使用した。図 1 に示すように O₂ 流量を増加すると成長層からのピークは高角度側にシフトする。このことから O 組成が増加していることがわかる。さらに逆格子マッピング測定を行った。図 2 に結果の一例を示す。

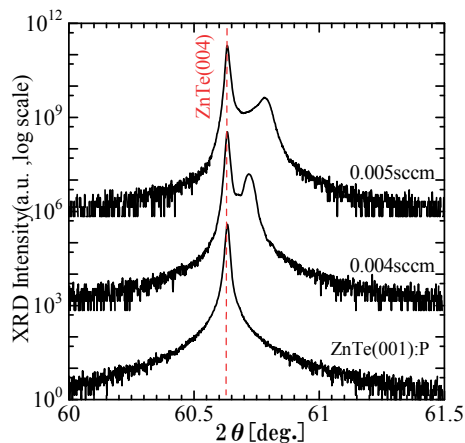


図 1 異なる O₂ 流量で成長した ZnTeO の XRD $\omega/2\theta$ 回折

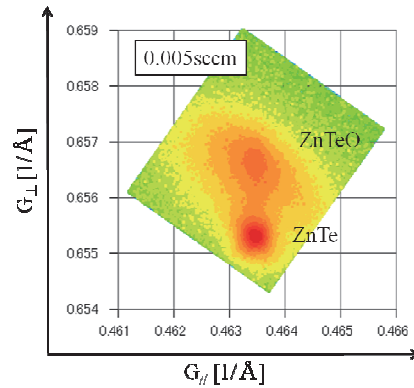


図 2 (224)逆格子マッピング

ZnTeO の成長面内の格子間隔は基板である ZnTe の格子定数を同じであることから、コヒーレントに成長していることがわかる。図 2 から成長面内および成長方向の格子間隔を求め、ベガード則を用いて O 組成を計算すると 0.34% となった。現在は O 組成が 0.5% を超す ZnTeO 混晶の成長ができています。

(2) マルチバンドギャップ半導体における多重バンド間遷移機構の解明とバンド構造の制御

ZnTeO に N をアクセプタとしてドーピングし、p 型化した。キャリア密度は 10¹⁸cm⁻³ である。O 組成が異なるこのような試料に電極を蒸着し、光電流測定を行った。結果を図 3 に示す。

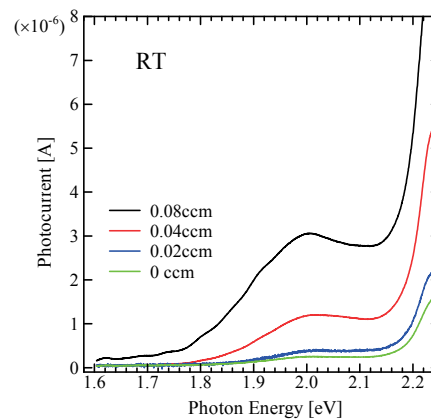


図 3 異なる O₂ 流量で成長した ZnTeO の光電流スペクトル

ZnTe のバンドギャップは室温で 2.26eV である。したがって 2.2eV 付近から高エネルギー側に増加している光電流は価電子帯から伝導帯へと自由電子を励起していることに対応する。これに加え、2.0eV 付近にもピークが見られる。しかも成長中の O 流量が多いほ

ど強くこのピークは強くなる。このピークは O が形成した中間バンドを介した光励起でキャリアが発生していることを表している。したがって、ZnTeO 混晶ではバンドギャップよりも小さいエネルギーの光も吸収して自由キャリアを形成できることがわかった。これは高効率太陽電池の光吸収層として有効であることを意味する。

(3) 太陽電池構造の作製とその評価

太陽電池の構造としては、光励起によって生成した自由キャリアを電子と正孔に分離するため、pn 接合が必要である。しかし ZnTeO 混晶の母体である ZnTe は自己補償効果のため n 型化が困難である。そこで本研究では、透明窓電極としても利用できる ZnO を n 型層として n-ZnO/p-ZnTeO ヘテロ構造の pn 接合を作製した。ZnO は ZnTeO と同じ MBE で成長できるためにヘテロ界面における欠陥などの発生を抑制することができる。ZnO はウルツ鉱構造で、成長方向が [0001] 方向となった。キセノンランプを照射しながら測定した電流-電圧特性 (I-V 測定) の結果を図 4 に示す。

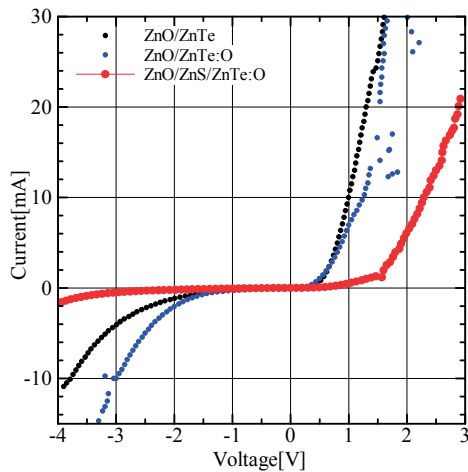


図 4 キセノンランプを照射して測定した I-V 特性 (黒: ZnO/ZnTe、青: ZnO/ZnTeO、赤: ZnO/ZnS/ZnTeO)

図 4 より、概ね整流性が得られていることがわかる。また、ZnO と ZnTe の間に ZnS 層を 40nm 挿入した場合は、逆方向電流のリークが少ないことから、ヘテロ界面の状態がよいことがわかる。これは原子間距離が約 25% も異なる ZnTeO と ZnO の界面に両者の中間の原子間距離をもつ ZnS がバッファ層として作用しているためであると考えられる。また ZnO と ZnTeO のバンドオフセットにも何らかの影響を与えている可能性もある。図 4 の原点を付近を拡大したものを図 5 に示す。どの構造で

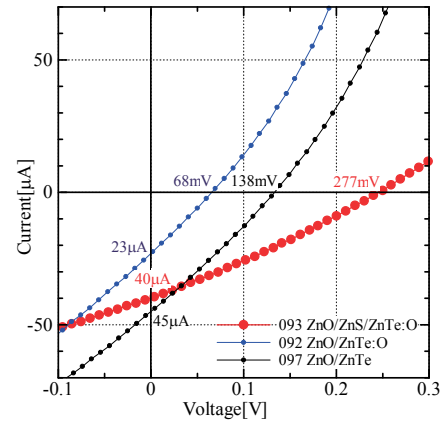


図 5 キセノンランプを照射して測定した I-V 特性 (原点付近を拡大) (黒: ZnO/ZnTe、青: ZnO/ZnTeO、赤: ZnO/ZnS/ZnTeO)

も太陽電池動作をしていることがわかる。また短絡電流は ZnO/ZnTe と ZnO/ZnS/ZnTeO は同じ程度であるが、開放電圧は ZnO/ZnS/ZnTeO が最も高い。ZnS 層がバッファ層として有効に働いていると思われる。今後は ZnO/ZnS/ZnTeO のバンドオフセットを調べて、太陽電池構造としての最適化を行う予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① T. Matsumoto 他 14 名、掲載順 6 番目、Effects of Ga Doping and Substrate Temperature on Electrical Properties of ZnO Transparent Conducting Films Grown by Plasma-Assisted Deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, vol. 50, 2011, 05FB13.
- ② R. Broesler 他 5 名、掲載順 6 番目、Temperature dependence of the band gap of $ZnSe_{1-x}O_x$, Applied Physics Letters, 査読有, vol. 95, 2009, 151907.

[学会発表] (計 10 件)

- ① 平松和也、MBE 成長した ZnTeO 混晶の構造および光学特性、第 58 回応用物理学関係連合講演会、2011 年 3 月 27 日、神奈川工科大学
- ② 三枝直樹、局在準位を有する半導体 ZnTeO 混晶の光導電性評価、第 58 回応用物理学関係連合講演会、2011 年 3 月 27 日、神奈川工科大学
- ③ 平松和也、MBE 成長した ZnTeO 混晶の構造評価および組成の導出、結晶工学分科会 2010 年年末講演会、2010 年 12 月 17

- 日、学習院大学
- ④ 三枝直樹、局在準位を有する半導体 ZnTeO 混晶の光導電性評価、結晶工学分科会 2010 年年末講演会、2010 年 12 月 17 日、学習院大学
 - ⑤ T. Muranaka, XRD characterization of ZnO layers grown on GaAs(111), sapphire c-plane and a-plane substrates by Plasma-Assisted MBE, 14th International Conference on II-VI Compounds, 2009/8/27, St. Petersburg.
 - ⑥ Y. Nabetani, Epitaxial growth and characterization of ZnSTeO quaternary alloys, 14th International Conference on II-VI Compounds, 2009/8/25, St. Petersburg.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鍋谷 暢一 (NABETANI YOICHI)
山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授
研究者番号：30283196

(2) 研究分担者

松本 俊 (MATSUMOTO TAKASHI)
山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教授
研究者番号：00020503

(3) 連携研究者

村中 司 (MURANAKA TSUTOMU)
山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授
研究者番号：20374788