

令和 3 年 6 月 30 日現在

機関番号：12401

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2018～2020

課題番号：17KK0127

研究課題名（和文）希釈窒化物混晶による超高効率中間バンドタンデム太陽電池の研究

研究課題名（英文）Research on high-efficiency intermediate band tandem solar cells based on dilute nitride alloys

研究代表者

八木 修平（Shuhei, Yagi）

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：30421415

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 10,900,000円

渡航期間： 14ヶ月

研究成果の概要（和文）：2つの中間バンド型太陽電池を積層する中間バンドタンデム太陽電池の研究を行った。詳細平衡モデルを基に様々なバンドギャップの組み合わせに対して変換効率を計算した結果、適切な組み合わせを選択することにより1Sun照射下で53%、最大集光下で73%の変換効率を得られることが分かった。ボトムセルおよびトップセルの構成材料として、それぞれInGaAs:NとGaPN混晶に着目し、中間バンド型太陽電池を試作した。複数波長の光照射下における電流応答を調べることで、中間バンドを介した2段階の光吸収による電流生成を定量的に評価することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な社会の実現に向けて、太陽後発電をはじめとする再生可能エネルギーの普及は世界的な課題となっている。本研究課題では、次世代の高効率化技術として着目されている中間バンド型太陽電池について、複数セルの積層化により更なる高効率化の可能性を示すとともに、材料選択の指針を示した。セル変換効率の向上は発電コストの低下に必須であり、本研究で得られた成果は将来的な太陽光発電の普及促進に資するものである。

研究成果の概要（英文）：Tandem solar cells consisting of two stacked intermediate band solar cells (IBSCs) were investigated. Based on the detailed balance model, the conversion efficiency for various band gap combinations was calculated. As a result, it was found that the conversion efficiency of 53% under 1 Sun irradiation and 73% under maximum light concentration can be obtained by selecting the appropriate band gap combination. InGaAsN and GaPN alloys were proposed as candidate materials for the bottom IBSC and top IBSC, respectively. IBSCs using those alloys as the absorbing layer were fabricated and quantitatively evaluation of the current generation originating from the two-step photoabsorption through the intermediate band was carried out by measuring current response under multiple wavelength light irradiation.

研究分野：半導体工学

キーワード：中間バンド型太陽電池 希釈窒化物混晶半導体 分子線エピタキシー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会の実現に向けて、太陽光発電に代表される自然エネルギー利用技術の革新が世界的課題となっている。太陽光発電の普及をより一層加速するためには変換効率の向上が不可欠であるが、現在最も普及している結晶シリコン系太陽電池における研究用セルの変換効率は既に 26% を超え Shockley-Queisser の理論限界に迫りつつあり、大幅な向上が見込めない。このような状況の中、禁制帯中に形成した狭いエネルギーバンド(中間バンド、IB)を介する 2 段階の光学遷移で波長感度帯域を広げ、変換効率の飛躍的な向上を図る「中間バンド型太陽電池」[1]が注目され、国内外で研究が行われている。IB 形成を実現する手法としては、半導体量子ドットの 3 次元配列化により形成した超格子ミニバンドを利用する方式や、高不整合混晶と呼ばれる混晶材料の特異なバンド構造を用いる方式が検討されている。GaAsN や GaPN など、化合物半導体に数% オーダーの窒素を混入した「希釈窒化物半導体」は代表的な高不整合混晶である。これらの混晶材料では、添加窒素が母体材料のバンド構造を変調し、伝導帯(CB)が E_c および E_c' と呼ばれる二つのサブバンドに分裂する。これらを価電子帯(VB)と組み合わせることで中間バンド型のバンド構造が構成できると考えられている。

2. 研究の目的

本研究では、希釈窒化物半導体を利用した中間バンド型太陽電池について複数のセルを積層してタンデム化し、更なる高効率化を図ることを検討した。通常の高接合タンデム太陽電池は接合数の増加に伴い理論変換効率が増加するが、要求される作製技術も飛躍的に高度化する。現状では 4~5 接合セルが実用化に向けた研究段階にある。これに対し 2 つの中間バンドサブセルを積層しタンデム化する場合、ひとつのトンネル接合層を用いるだけで、6 接合タンデム太陽電池に匹敵する高効率化を実現することが可能となる(図 1)。照射太陽光の集光度にも依るが、中間バンド型太陽電池で理論変換効率が最大となるバンドギャップの組み合わせは CB-VB 間ギャップ $E_{CV} = 1.7 - 2.3$ eV、CB-IB 間ギャップ $E_{CI} = 0.7 - 0.9$ eV 程度であることから、これまで中間バンド材料としては母体のバンドギャップとして 2 eV 前後の材料を中心に検討がなされてきた。タンデム化をする上で最適な材料の組み合わせを得るためには、広いバンドギャップ範囲で中間バンド材料を探索する必要がある。ここでは GaP や InGaAs を母体材料とした希釈窒化物半導体を用いて、1~3 eV 程度の CB-VB 間エネルギーギャップを持つ材料を実現し、中間バンド型太陽電池としての動作特性を評価する。

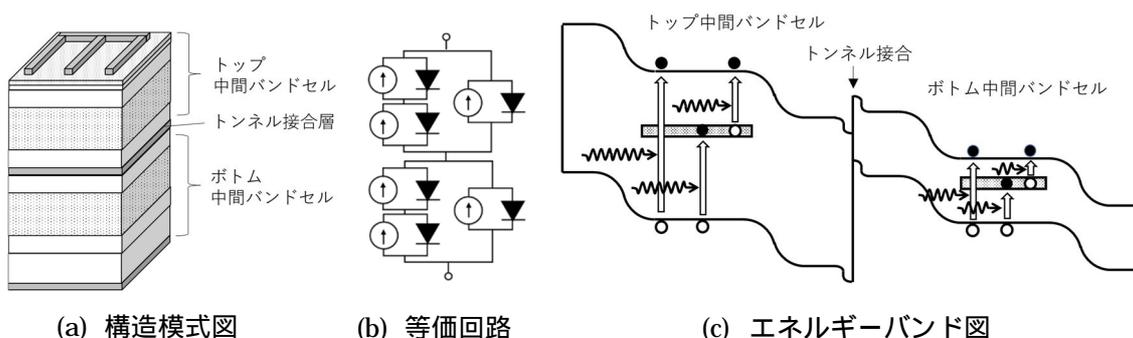


図 1 中間バンドタンデム太陽電池

3. 研究の方法

はじめに、高い変換効率を実現し得る材料の組み合わせを調べるため、様々なバンドギャップの組み合わせに対して詳細平衡モデルを基に中間バンド型タンデム太陽電池の変換効率を計算した。次にボトムセル材料として InGaAs:N 系材料を検討し、分子線エピタキシー(MBE)法を用いた結晶成長およびセル試作と特性評価を行った。窒素の添加方法として、InGaAs 中に窒素の δ ドープ層を周期的に挿入した InGaAs:N 超格子(-SL)構造を利用した。さらに、トップセル材料として、GaPN 混晶の利用を検討した。n-GaP 基板に N および Zn をイオン注入し、高速熱アニール(RTA)による活性化処理を施すことで、GaPN を光吸収層とした太陽電池構造を作製した。作製したこれらのセルについて複数波長の光照射下における発電特性を調べることで、2 段階光吸収による電流生成を評価した。

4. 研究成果

(1) 詳細平衡モデルによる最適バンドギャップエネルギーの検討

詳細平衡モデル[1]を基に、中間バンドタンデムセルの変換効率を計算した。各ギャップエネルギーには $E_{CV1} > E_{IV1} > E_{CI1} > E_{CV2} > E_{IV2} > E_{CI2}$ の関係があり、光吸収スペクトルにオーバーラップはないものと仮定した。ここで、 $E_{CV1}, E_{CI1}, E_{IV1}$ はそれぞれトップセルのCB-VB間、CB-IB間、IB-VB間ギャップエネルギー、 $E_{CV2}, E_{CI2}, E_{IV2}$ はそれぞれボトムセルのCB-VB間、CB-IB間、IB-VB間ギャップエネルギーである。また、入射光は対応するギャップ間の光学遷移で完全に吸収されるものとした。トップセルとボトムセルの電流が等しいとする条件の下、トップセルのCB-VB間エネルギー E_{CV1} とボトムセルのCB-VB間エネルギー E_{CV2} の組み合わせに対して変換効率を計算し、最適な中間バンドのエネルギー位置を求めた。1 Sun 照射および最大集光照射(47600倍)の条件で計算した結果を、図2(a)と(b)にそれぞれ示す。1 Sun 照射下では $E_{CV1} = 3.2$ eV, $E_{CV2} = 1.2$ eVのとき変換効率は最大で約53%、最大集光下(47600倍集光)では $E_{CV1} = 2.9$ eV, $E_{CV2} = 0.9$ eVのとき理論変換効率は最大で約73%となった。通常の間中バンド型太陽電池の理論変換効率は1 Sun 照射下で約47%、最大集光下で63%であり、タンデム化することで1~2割程度の増加が可能であると分かった。最大値付近の変換効率が見られる条件にはある程度幅があり、 $E_{CV1} = 2.8 - 3.2$ eV, $E_{CV2} = 0.8 - 1.2$ eV程であれば1 Sun 照射下で50%、最大集光下で70%以上の変換効率が見込める。1 Sun 照射下で最も高い変換効率約52%が見られるバンドギャップの組み合わせは $E_{CV1} = 3.1$ eV, $E_{IV1} = 1.82$ eV, $E_{CI1} = 1.28$ eV, $E_{CV2} = 1.1$ eV, $E_{IV2} = 0.77$ eV, $E_{CI2} = 0.33$ eVで、このとき開放電圧 $V_{OC} = 3.2$ V, 短絡電流密度 $J_{sc} = 245$ A/m², フィルファクター $FF = 0.90$ であった。

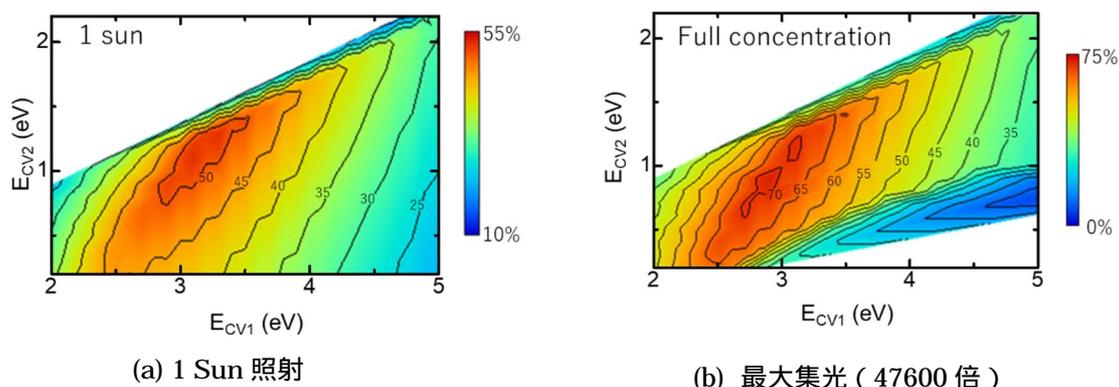


図2 トップセルおよびボトムセルのCB-VBギャップエネルギーの組み合わせに対する中間バンドタンデム太陽電池の変換効率の計算結果

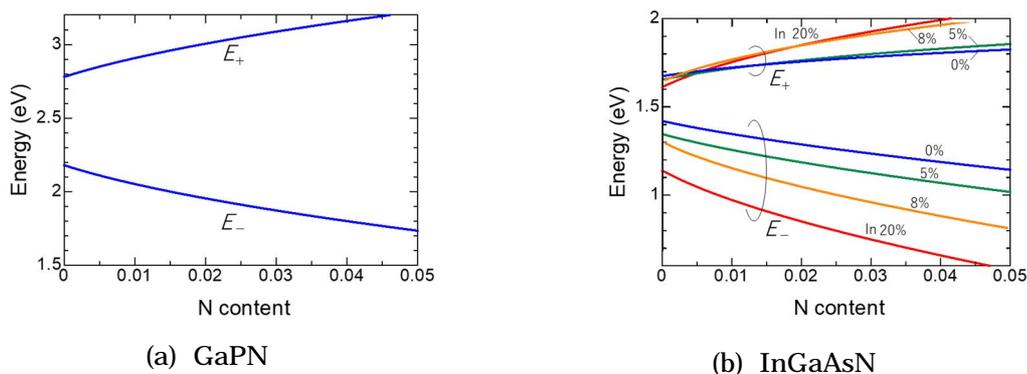


図3 GaPN および InGaAsN 混晶の E_+ および E_- バンド端エネルギーのBACモデルによる計算結果。計算に用いたパラメータは文献[2]および[3]の値を使用。

図3に、GaPN および InGaAsN のバンドギャップをバンド反交差(BAC)モデル[2,3]で計算した結果を示す。窒素組成が3%以下のGaPNでは、価電子帯上端から見た E_+ および E_- バンド端のエネルギーはそれぞれ2.8-3.1 eV、および1.9-2.2 eVに位置している。したがって E_+ バンドを伝導帯、 E_- バンドを中間バンドとした場合、GaPNを用いて図4で示した最適バンドギャップにかなり近い組み合わせが実現できることが分かった。一方InGaAsNではバンドギャップはIn組成にも大きく依存するが、3%以下のN組成に対して E_+ が1.6-2.0 eV、 E_- が0.7-1.4 eVに位置しており、特に E_+ バンドのエネルギーがボトムセルの最適なCB-VB間ギャップエネルギー(0.8-1.2 eV)に比べやや大きな値になることが分かった。GaAsN混晶では、窒素の添加法として窒素ドープ超格子を用いることで E_+ エネルギー準位は通常の混晶に比べ低いエネルギー位置に形成されることが分かっており[4]、その場合最適なギャップエネルギーの組み合わせに近い値を実現で

きると考えられる。

(2) ボトムセル用材料に向けた InGaAs:N-SL の MBE 成長とセル特性評価

ボトムセルとして、厚さ 500 nm、In 組成 5%、平均窒素組成 1.7% の InGaAs:N-SL を光吸収層として用いた中間バンド型セルを作製した。図 4 にセル構造を示す。外部量子効率 (EQE) スペクトル (図 5) には GaAs の吸収端波長より長波長側の 900 nm から 1200 nm の範囲に 10^{-4} 台の EQE が観測され、IB である E-バンドでの光吸収と、CB への熱脱出による電流生成への寄与があることが分かった。2 段階の光吸収による電流生成を評価するため、CB-IB 間のみ励起可能なレーザーダイオード (波長 $\lambda_2=1310$ nm, 5 mW/cm²) を光源として、矩形パルス光を照射した。同時に CB-VB 間もしくは IB-VB 間を励起可能な CW 光 (波長 λ_1) を照射し、 λ_2 の光源の駆動パルスを参照信号として、電流の変化をロックインアンプにより検出した (図 6)。 λ_1 の変化に対する電流応答スペクトルを図 7 に示す。縦軸は波長 λ_1 の入射光子に対する量子効率 (EQE) として示してある。600-850 nm の範囲で 10^{-5} 台の EQE が観測されており、表面側もしくは基板側の GaAs 層での光キャリアが輸送中に超格子領域の IB に捕らわれ、再励起したことが示唆される。このように、CB-IB 間の光吸収による電流生成を定量的に見積もることが出来た。一方 IB-VB 間のギャップエネルギーに相当する 900 nm 以上の長波長域では EQE 信号は検出されなかった。したがって、VB-IB、IB-CB の 2 段階励起による電流生成が検出限界以下でしか発生しておらず、材料の再選択を含めなんらかの改善策が必要であることが明らかになった。

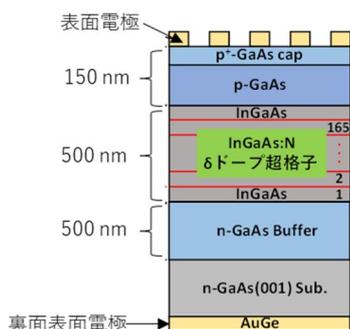


図 4 InGaAs:N-SL 中間バンドセルの構造

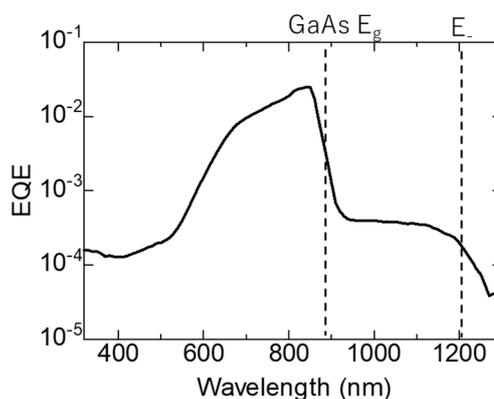


図 5 InGaAs:N-SL 中間バンドセルの外部量子効率

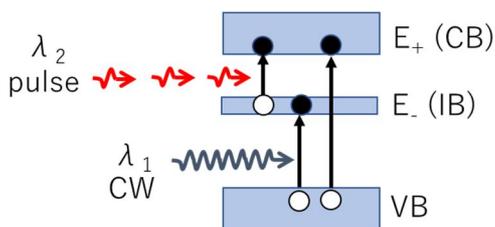


図 6 2 波長照射による 2 段階光吸収の評価

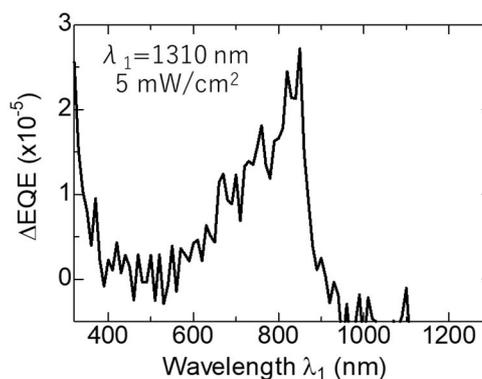


図 7 InGaAs:N-SL 中間バンドセルの 2 段階光吸収による電流応答スペクトル

(3) トップセル用材料に向けた GaPN 中間バンドセルの作製と評価

トップセル材料として、微量の窒素を含有する GaPN 混晶の利用を検討した。n-GaP 基板に N および Zn をイオン注入して、GaPN を活性層とする pn 構造を作製した。図 8 にイオン注入条件から TRIM シミュレーションで求めた N および Zn の分布を示す。表面側から 50 nm 程度が最大濃度 10^{20} cm⁻³ の Zn ドープ層となり、50-400 nm 程度の深さでおおよそ 1.2% の窒素濃度の GaPN 層が形成される。イオン注入した試料は 900°C で 6 分間アニールした後、表面電極および裏面電極を蒸着してセル構造を作製した。イオン注入した試料をフォトルミネッセンスで評価した結果、900 °C 6 分間のアニールで 1.8 eV の Zn-O 関連の欠陥準位の発光ピークが減少し、2.1 eV 付

近に GaPN 混晶の E -バンドからの発光ピークが現れた(図9)。このことから、Zn と N のいずれの原子も活性化したことが確認できた。

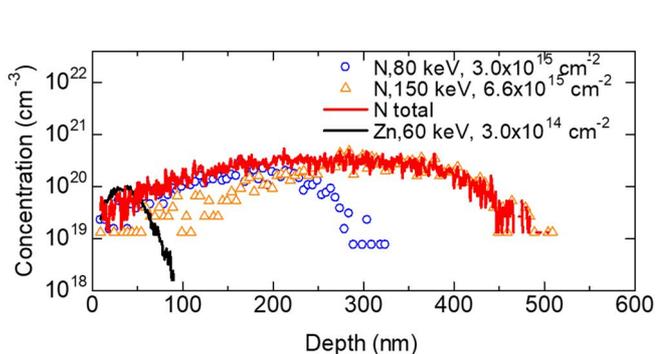


図8 イオン注入試料の N および Zn 分布

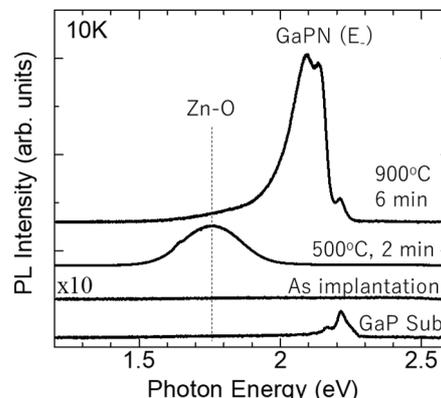


図9 イオン注入した GaPN の PL スペクトル

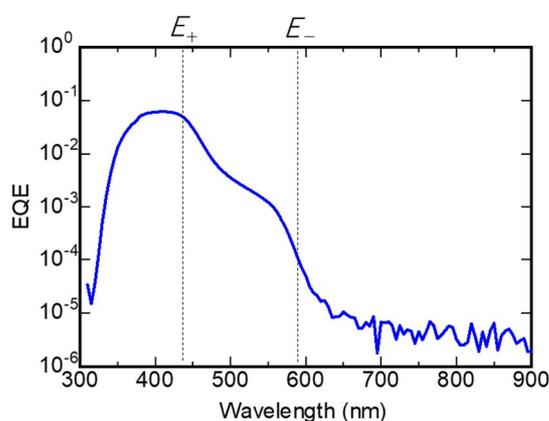


図10 GaAsP 中間バンドセルの外部量子効率

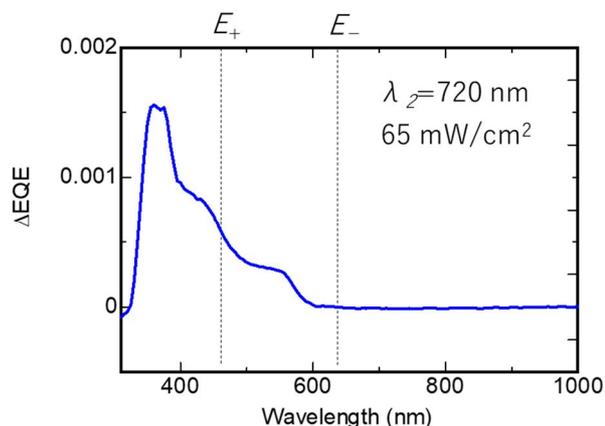


図11 GaPN 中間バンドセルの2段階光吸収による電流応答スペクトル

作製した GaPN 中間バンドセルについて、EQE を評価した結果を図10に示す。EQE スペクトルには E_+ バンドと E_- バンドに起因する2つの吸収端が明確に観測された。図7と同様に2波長光の照射下での生成電流を測定し、2段階の光吸収を評価した。CB-IB間の励起光源として波長 $\lambda_2=720$ nmの半導体レーザー(強度 65 mW/cm 2)を使用して矩形パルス状に照射するとともにCB-VB間もしくはIB-VB間を励起可能なCW光(波長 λ_1)を照射し、 λ_2 の光源の駆動パルスを参照信号として、電流の変化をロックインアンプにより検出した。その結果、 λ_1 の範囲がCB-VB間ギャップに相当する500 nm以下で0.05-0.15%のEQEが観測され、CBからIBへのキャリアのトラップと再励起が生じていることが明らかになった(図11)。一方IB-VB間ギャップの吸収端エネルギーに相当する500-600 nmの波長においてもEQEの信号が検出されたことから、VB-IB、IB-CBの2段階光学遷移による電流が生じていることを確認した。この波長域のEQEの値から、波長 λ_1 の照射光子に対しおおよそ0.03%が電流増分として寄与したと見積もられる。使用した長波長光源の出力が大きいこともあるが、InGaAs:N系セルで観測された値に比べEQEは3桁程度大きく、GaPN混晶が中間バンド材料として優れていることが明らかになった。

参考文献

- [1] A. Luque and A. Marti, Phys. Rev. Lett. **78**, 5014 (1997).
- [2] W. Shan et al., Appl. Phys. Lett. **76**, 3251 (2000).
- [3] R.J. Potter et al., Phys. Stat. Sol. (a) **187**, 623 (2001).
- [4] S. Noguchi et al., J. Photovoltaics **3**, 1287 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 S. Ferdous, N. Kamata, S. Yagi, and H. Yaguchi	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
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 Md. D. Haque, N. Kamata, A.Z.M.T. Islam, S. Yagi, and H. Yaguchi	4. 巻 49
2. 論文標題 Spectral change of E - band emission in a GaAs:N -doped superlattice due to below-gap excitation and its discrimination from thermal activation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 1550-1555
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11664-019-07856-6	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 該当する
1. 著者名 Dulal Haque Md., Kamata Norihiko, Fukuda Takeshi, Honda Zentaro, Yagi Shuhei, Yaguchi Hiroyuki, Okada Yoshitaka	4. 巻 123
2. 論文標題 Nonradiative recombination centers in GaAs:N -doped superlattice revealed by two-wavelength-excited photoluminescence	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 161426 ~ 161426
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5011311	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 該当する
1. 著者名 Haque Md Dulal, Kamata Norihiko, Islam A.Z.M. Touhidul, Honda Zentaro, Yagi Shuhei, Yaguchi Hiroyuki	4. 巻 89
2. 論文標題 Photoluminescence characterization of nonradiative recombination centers in MOVPE grown GaAs:N -doped superlattice structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Optical Materials	6. 最初と最後の頁 521 ~ 527
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.optmat.2019.01.047	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 該当する

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 - 095302
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

[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 M.D. Haque, N. Kamata, A.Z.M.T. Islam, Md. Julkarnain, S. Yagi, H. Yaguchi, and Y. Okada
2. 発表標題 Optical Characterization of Nonradiative Centers in GaAs:N -Doped Superlattices by Using Below-Gap Excitation Light
3. 学会等名 International Conference on Computer, Communication, Chemical, Materials and Electronic Engineering (IC4ME2) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Kamata, K. Nagata, Md. D. Haque, Z. Honda, S. Yagi, H. Yaguchi, and Y. Okada
2. 発表標題 Optical Detection of Nonradiative Recombination Levels via Intermediate Band in GaAs:N -Doped Superlattices
3. 学会等名 30th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS30) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Md. Zamil, A. Shiroma, S. Yagi, K. Takamiya, and H. 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 (SemiconNano 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Takamiya, W. Takahashi, S. Yagi, N. Kamata, Y. Hazama, H. Akiyama, and H. 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 (SemiconNano 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米野龍司, 宮下直也, 岡田至崇, 高宮健吾, 矢口裕之, 八木修平
2. 発表標題 InGaAs:N ドープ超格子の電気特性評価
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 永田 航太, 鎌田 憲彦, 八木 修平, 矢口 裕之
2. 発表標題 窒素 -ドープGaAs超格子の二波長励起フォトルミネッセンス法によるキャリア再結合準位評価
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 高橋 渉, 高宮 健吾, 八木 修平, 狭間 優治, 秋山 英文, 矢口 裕之, 鎌田 憲彦
2. 発表標題 二波長励起PL測定によるGaPN混晶のアップコンバージョン発光特性評価
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 塚原 悠太、八木 修平、矢口 裕之
2. 発表標題 第一原理計算によるGaAsN混晶中のN原子配置のバンド構造への影響の検討
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shumpei Umeda, Shuhei Yagi, Naoya Miyashita, Yoshitaka Okada, Hiroyuki Yaguchi
2. 発表標題 Growth of InGaAs:N -doped superlattices for multi-junction solar cells
3. 学会等名 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018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 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 Hiroyuki Yaguchi , Wataru Takahashi , Kengo Takamiya , Shuhei Yagi , Norihiko Kamata , Yuji Hazama , Hidefumi Akiyama
2. 発表標題 Two-Wavelength Excited Photoluminescence Study of Upconversion Photoluminescence from GaPN
3. 学会等名 The 13th International Conference on Nitride Semiconductors 2019 (ICNS-13), (国際学会)
4. 発表年 2019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
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	ヴァルケヴィクス ラディスロウ (Walukiewicz Wladyslaw)	ローレンスバークレー米国立研究所・Materials Sciences Division・主任研究員	

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		
アメリカ合衆国	Lawrence Berkeley National Laboratory		