

令和元年6月3日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H04253

研究課題名(和文) 高品質マルチバンドギャップ半導体の光電子物性制御と中間バンド型太陽電池への応用

研究課題名(英文) Control of optical and electronic properties of high-quality multiple-band gap semiconductors for intermediate band solar cells

研究代表者

田中 徹 (TANAKA, Tooru)

佐賀大学・理工学部・教授

研究者番号：20325591

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：マルチバンドギャップ半導体ZnTe0系材料は単一層でマルチバンドを実現できることから中間バンド型太陽電池への応用が期待される。本研究では、高効率化の鍵である中間バンドを介したキャリアの生成効率と励起キャリアの取り出し効率の増大による変換効率の向上を目的して研究を行った。その結果、ドナー不純物によるドーピングが二段階光吸収の促進に有効であることを実証すると共に、グレーデッドバンドギャップ構造形成に必要なZnCdTe0混晶層のエピタキシャル成長を実現し、基礎物性を明らかにするなど高効率中間バンド型太陽電池の実現に不可欠な知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

再生可能エネルギーの切り札といわれる太陽光発電が将来の基幹電源となり得るためには、太陽光発電システム全体の低コスト化が極めて重要であり、中でも超高効率・低コスト太陽電池の実現が重要な課題の一つである。本研究で着目した中間バンド型太陽電池は、中間バンドを介した光吸収過程の利用により従来の効率限界を超える超高効率化を目指した太陽電池である。本研究では材料由来の性質として中間バンドを有するマルチバンドギャップ半導体ZnTe0を用いた中間バンド型太陽電池の実現を目指して基礎研究を推進したものであり、種々の重要な基礎的知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：A highly mismatched ZnTe0 has a narrow 0-derived intermediate band located well below the conduction band edge of the ZnTe, and therefore it is a promising absorber material for intermediate band solar cells (IBSCs). This study was performed to improve the carrier generation efficiency via the intermediate band and the extraction efficiency of excited carriers, which are the keys to achieve high efficiency in ZnTe0-based IBSCs. As a result, we proved that a donor doping is effective for promoting the two-step photon absorption. Also, we demonstrated the epitaxial growth of ZnCdTe0 alloy layers which is necessary to form a graded band gap structure and clarified basic properties.

研究分野：エネルギー工学

キーワード：中間バンド型太陽電池 マルチバンドギャップ半導体 テルル化亜鉛 分子線エピタキシー

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

太陽電池が将来のエネルギー源として中心的役割を果たすためには、変換効率の飛躍的な向上が不可欠であり、Shockley-Queisser による理論効率限界を打ち破る新しい概念に基づく超高効率太陽電池の開発が期待されている。

中間バンド型太陽電池はその候補の一つであり、従来のバンドギャップの中間に新たにバンドが存在する物質を用いた太陽電池であり、中間バンドを介した電子遷移が生じることで、従来透過損失していた光を吸収することができるので、光電流を増加できる。一方、電圧は中間バンド材料を挟んだ p 型、n 型半導体のフェルミレベルの差で決まることから、電圧を落とすことなく電流を増加でき、理論変換効率は 60% 以上と報告されている。実験的にはすでに 25% を超える高い変換効率が報告されており、有望な動作方式であるといえる。

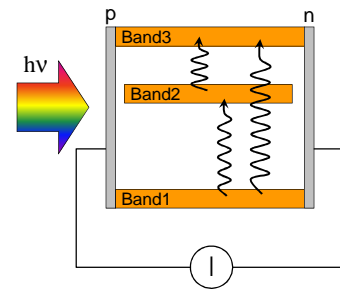


図 1 中間バンド型太陽電池

中間バンドを実現する方法としては、量子ドット超格子によるミニバンドの利用が主流で前述の高い変換効率が報告されているが、申請者は、量子構造が不要で単一層でマルチバンドを実現できるマルチバンドギャップ半導体に着目して研究を進めている。

マルチバンドギャップ半導体は、ホスト材料に対して電気陰性度の大きく異なる元素をわずかに (~5%) 導入した高不整合材料により得られ、添加元素に起因する局在準位と本来の伝導帯との間で生じるバンド反交差作用により、中間バンド( $E_c$ )と上部バンド( $E_v$ )が形成される。この現象は、バンド反交差(BAC)モデルにより説明されており、窒素をわずかに導入した GaAs, GaP, GaInAs や、酸素をわずかに導入した CdTe, CdMnTe, ZnTe, ZnMnTe などの材料で中間バンドの形成が報告されている。

本材料を用いると、1 つの材料でありながら光吸収の観点から太陽光スペクトルを幅広くカバーできるので、シンプルな構造での中間バンド型太陽電池の実現が期待できる。実験的には原理実証の段階にあり、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ (GaAsN)を用いた中間バンド型太陽電池の原理実証が LBNL および東京大学の研究グループよりなされている。

研究代表者らは、II-VI 族ベースのマルチバンドギャップ半導体  $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ (ZnTeO)に着目し、高品質エピタキシー技術の開発、基礎物性の解明、中間バンド型太陽電池応用に関して、従来の ZnTe を用いた緑色 LED 開発で得た研究成果を有効に活用することで、独自の研究を進めてきた。その結果、ZnTeO を用いた中間バンド型太陽電池において、動作原理として最も重要な中間バンドを介した二段階光吸収による電流生成を、世界に先駆けて実証することができた。今後、さらなる特性向上のため、基礎研究を進めていく必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、高効率化の鍵である二段階光吸収レートの増大を目的に、中間バンドへの電子ドーピング効果(charge filling)と集光動作による入射光子数の増加効果(photo filling)を明らかにしようとした。熱平衡状態下で中間バンド内に電子が存在しない場合、二段階光吸収は中間バンドに励起された電子の伝導帯への再励起によってのみ生じるため、確率が非常に低いが、予め電子をドーピングすることで遷移確率の増加により変換効率の向上が期待できる。また、中間バンドの導入により再結合損失が増加するが、再結合電流は集光倍率に直接依存せず、集光倍率の増加によりその影響が光電流に対して相対的に減少するため、変換効率が向上すると考えられる。

さらに、励起キャリアの取り出し効率の増大を目的に、ドリフト効果によるキャリア輸送が期待できるグレーデッドバンドギャップ構造形成に必要な混晶半導体の結晶成長を行い、その基礎物性を明らかにしようとした。

### 3. 研究の方法

ZnTeO 系材料による中間バンド型太陽電池において、高効率化の鍵である中間バンドを介したキャリアの生成効率と励起キャリアの取り出し効率の増大による変換効率の向上を目的とし、ZnTeO へのドナー不純物のドーピングによる電子物性の制御技術の確立、集光動作下での発電特性評価システムの構築と発電機構の解明、グレーデッドバンドギャップ構造形成のための ZnCdTeO 系混晶半導体の高品質結晶成長と基礎物性の解明を行った。最終的には、これらの研究成果にもとづき、最適な太陽電池構造を検討し、試作することにより ZnTeO 系中間バンド型太陽電池の変換効率の向上を実証しようとした。

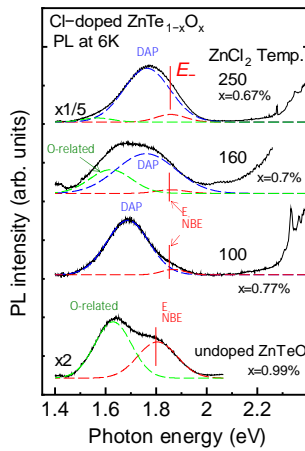


図 1 Cl ドープ ZnTeO 薄膜の低温フォトルミネッセンススペクトル

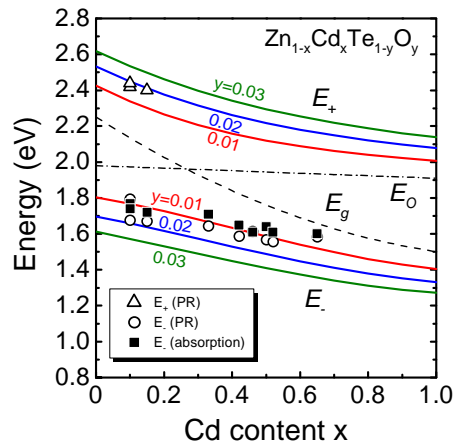


図 2 ZnCdTeO のバンドギャップの変化

#### 4. 研究成果

##### (1) ZnTeO へのドナー不純物のドーピング

ZnTeO の電子物性の制御技術の確立を目的に、分子線エピタキシー法による ZnTeO 成長時に Cl ドーピングを行い、その効果を低温フォトルミネッセンス(PL)スペクトルにより評価した。PL スペクトルの励起光強度依存性、温度依存性などを詳細に解析した結果、Cl ドープ試料においてドナーに関連した発光(DAP)を確認することができた(図 1)。このことから、添加した Cl がドナーとして作用している可能性があることが分かった。

##### (2) 集光動作下での発電特性評価システムの構築と評価

集光可能なソーラーシミュレータを含む光学系と既存の電気特性評価装置とを組み合わせることで、太陽電池特性の集光度及び測定温度依存性を評価可能な評価システムを構築した。

この評価システムを用いて、ZnTeO 中間バンド型太陽電池の集光下での動作特性の評価を行った。極低温から室温までの各温度において太陽電池特性の集光度依存性を評価することで、開放電圧、短絡電流の温度および集光度依存性を調べた。その結果、ZnTe 系太陽電池において開放電圧はヘテロ界面の再結合により律速されていることが分かった。

##### (3) グレーデッドバンドギャップ構造形成のための ZnCdTeO 系混晶半導体の高品質結晶成長

分子線エピタキシー法により Cd フラックス比、O 供給量、VI/II 比等を変化させて ZnCdTeO 薄膜の成長を行った。各種成長条件による ZnCdTeO 薄膜の組成比の変化を明らかにすると共に、光吸収特性、バンドギャップと組成の関係を明らかにした。Cd 組成によるバンドギャップの変化は、バンド反交差作用を考慮して求めた計算値とよく一致することが分かった(図 2)。

また、ZnCdTeO に対する Cl ドーピング効果を(1)と同様に明らかにする必要があることから、ZnCdTeO に対して Cl ドーピング実験を行い、諸特性の変化を明らかにした。

##### (4) 太陽電池構造の検討と試作

ZnTeO に対する Cl ドーピング条件や酸素濃度を变化させた中間バンド型太陽電池(図 3)を試作し、1Sun 照射下での電流電圧特性(図 4)、外部量子効率、二段階光吸収電流(図 5)などを評価した。その結果、二段階光吸収電流が Cl ドーピング濃度、酸素濃度に依存すること、フォトルミネッセンス特性より得られたドナーが活性化する温度と二段階光吸収電流の温度依存性がよい一致を示すことが明らかとなった。以上より、Cl ドーピングが太陽電池特性を向上する上で有用であることを明らかにした。

また、ZnTeO 中間バンド型太陽電池のブロック層や ZnTeO 層の厚さを系統的に変化させた太陽電池を試作することにより、各層の厚さが太陽電池特性に及ぼす影響を明らかにすると共に、その外部量子効率の温度依存性、二段階光吸収電流の温度依存性など

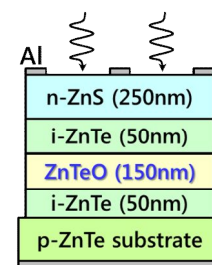


図 3 試作した太陽電池構造の例

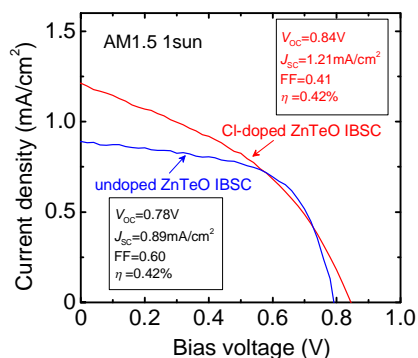


図4 1Sun 照射下での電流電圧特性

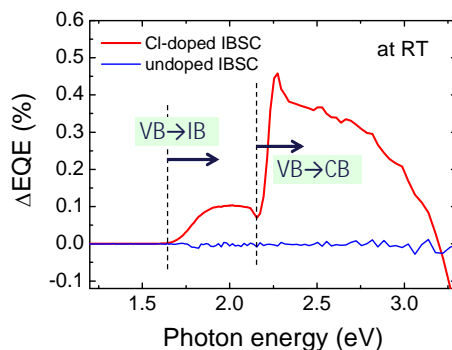


図5 EQE スペクトル

諸特性の評価を行った。その結果、ブロック層厚や酸素濃度が二段階光吸収電流生成に大きく影響することが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

[ 雑誌論文 ] ( 計 10 件 )

- [1] Tooru Tanaka, Hiroshi Ohshita, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, “ Photoluminescence of ZnTe/ZnMgTe multiple quantum well structures grown on ZnTe substrates by molecular beam epitaxy ”, Superlattices and Microstructures, 査読有, Vol. 114 (2018) pp. 192-199.  
DOI: <http://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.12.034>
  - [2] Tooru Tanaka, Kin Man Yu, Yuuki Okano, Shuji Tsutsumi, Shin Haraguchi, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, and Wladek Walukiewicz, “Improved Open Circuit Voltage and Photovoltaic Properties of ZnTeO-Based Intermediate Band Solar Cells with n-type ZnS Layers ”, IEEE Journal of Photovoltaics, 査読有, Vol. 7 (2017) pp.1024-1030.  
DOI: <http://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2017.2706419>
  - [3] Tooru Tanaka, Toshiki Terasawa, Yuuki Okano, Shuji Tsutsumi, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, Kin Man Yu, and Wladek Walukiewicz, “Growth and characterization of Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>O<sub>y</sub> highly mismatched alloys for intermediate band solar cells”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 査読有, Vol. 169 (2017) pp. 1-7.  
DOI: <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.05.002>
  - [4] Nair Lopez, Kin Man Yu, Tooru Tanaka, Wladyslaw Walukiewicz, “ Multicolor Electroluminescence from Intermediate Band Solar Cell Structures ”, Advanced Energy Materials, 査読有, Vol.6, pp.1501820(5pages) (2016). DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201501820>
  - [5] Tooru Tanaka, Kosuke Mizoguchi, Toshiki Terasawa, Yuuki Okano, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, Kin Man Yu, and Wladek Walukiewicz, “Compositional dependence of optical transition energies in highly mismatched Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>O<sub>y</sub> alloys”, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 9 (2016) pp. 021202(4pages). DOI: <https://doi.org/10.7567/APEX.9.021202>
  - [6] M Welna, R Kudrawiec, Y Nabetani, T. Tanaka, M Jaquez, O D Dubon, K M Yu and W Walukiewicz, “ Effects of a semiconductor matrix on the band anticrossing in dilute group II-VI oxides ”, Semiconductor Science and Technology, 査読有, Vol. 30 (2015) pp.085018(6pages).  
DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/30/8/085018>
- ( 他 4 件 )

[ 学会発表 ] ( 計 5 0 件 )

- [1] Tooru Tanaka (invited), Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Kin Man Yu, and Wladek Walukiewicz, “Improved photovoltaic properties of ZnTeO-based intermediate band solar cells”, SPIE Photonics West 2018, 1 February 2018, San Francisco, Paper 10527-25.
- [2] Tooru Tanaka (invited), “Intermediate band solar cells based on highly-mismatched ZnTeO alloys”, 2017 International Symposium for Advanced Materials Research (ISAMR 2017), August 21, 2017, Sun Moon Lake, Taiwan.
- [3] T. Tanaka, S. Tsutsumi, Y. Okano, K. Matsuo, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, T. Tayagaki, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, “Effect of Cl-doping in ZnTeO on Photoluminescence and Photovoltaic Properties of ZnTeO-based Intermediate Band Solar Cells”, 44th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-44), June 26, 2017, Washington D.C.
- [4] T. Tanaka, S. Tsutsumi, Y. Okano, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, “Cl-doping in Highly Mismatched ZnTe<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> Alloys for Intermediate Band Solar Cells”, 43rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-43), June 9, 2016, Portland. 772.

[5] T. Tanaka, K. Mizoguchi, T. Terasawa, Y. Okano, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, "Growth and Characterization of Highly Mismatched  $Zn_{1-x}Cd_xTe_{1-y}O_y$  Alloys for Intermediate Band Solar Cells", 42nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-42), June 17, 2015, New Orleans. C2.

(他 4 5 件)

〔図書〕(計 1 件)

[1] 田中徹(分担執筆), 「5. 高不整合材料による中間バンド型太陽電池の創製」, 太陽光と光電変換機能 異分野融合から生まれる次世代太陽電池 (シーエムシー出版, 2016 年), pp. 33-38.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sc.ec.saga-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

なし

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、研究者個人に帰属されます。