

令和元年6月14日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06713

研究課題名(和文) ユビキタス元素化合物を用いた多接合型薄膜太陽電池材料の開発

研究課題名(英文) Development of thin-film multi-junction solar-cell materials that consist of earth-abundant elements

研究代表者

今井 基晴 (Imai, Motoharu)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・首席研究員

研究者番号：90354159

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、多接合BaSi<sub>2</sub>太陽電池のための材料開発を目指して、ユビキタス元素化合物BaSi<sub>2</sub>の結晶構造、バンドギャップ(E<sub>g</sub>)における元素置換効果を実験、計算の両面から調べた。元素置換試料Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>(0.0 ≤ x ≤ 0.8)を合成し調べた結果、Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>では、二つある結晶学的サイト(A1、A2)のうちA1サイトを占有しているBa原子が優先的にSr原子と置換すること、xの増加とともにE<sub>g</sub>が減少することが実験的に明らかになった。また第一原理計算より、置換するサイトが異なると置換量が同じでもE<sub>g</sub>が異なることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

BaSi<sub>2</sub>ではBa原子は二つの結晶学的サイトを占有しており二つの置換サイトを持つ。置換サイトを複数持つBaSi<sub>2</sub>のバンドエンジニアリングは、従来行われてきた一つの置換サイトしか持たない化合物半導体のそれとは異なることが期待されることから、それらを研究したことに学術的意義がある。持続可能な社会発展のためには、枯渇する化石燃料を使用しないで、本来放棄していた太陽エネルギーを有効利用し発電する太陽電池は重要であり、これらの材料に地殻埋蔵量の豊富な元素(ユビキタス元素)からなる物質を用いることは重要である。これらの条件を満たすBaSi<sub>2</sub>について、太陽電池応用のための知見を得たことは、社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：The effects of Sr substitution in BaSi<sub>2</sub>, a promising photoabsorber for thin-film solar cells, were examined computationally and experimentally. Single-crystal X-ray diffraction and diffuse reflectance measurements of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> (0.0 ≤ x ≤ 0.8) revealed that the Ba atoms at the crystallographic site A1 are preferentially substituted by Sr atoms and that the bandgap, E<sub>g</sub>, decreases with x (1.24 eV at x = 0 and 1.15 eV at x = 0.65). The calculations showed that Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Si<sub>2</sub> with Sr atoms at the A1 site (A1-Sr-BSS) is more stable than that with Sr atoms at the A2 site (A2-Sr-BSS). Both materials are indirect bandgap semiconductors. The indirect and direct bandgaps of A1-Sr-BSS are larger than those of BaSi<sub>2</sub>, while those of A2-Sr-BSS are smaller. This trend is attributable to the difference in the electronic properties around the conduction band minimum, which is determined by the type of atoms (Ba or Sr) that occupy the A1 site.

研究分野：物質科学

キーワード：バリウムシリサイド 太陽電池材料 置換効果 バンドギャップ

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

### 1. 研究開始当初の背景

従来エネルギーは化石燃料を消費することにより供給されてきたが、持続可能な社会発展のためには、枯渇する化石燃料を使用しない、地殻埋蔵量の豊富な元素(ユビキタス元素)からなる材料を用いたエネルギー変換素子が必要である。本来放棄していた太陽エネルギーを有効利用し発電する太陽電池は持続可能な社会発展のために重要である。現在、使用されている太陽電池の大部分を占める結晶 Si 太陽電池に比べて、薄膜太陽電池は、厚さが結晶 Si 電池の 1/100 程度であることから、省資源、大面積なものが容易に作成可、薄いためにフレキシブルになり用途が広がる、という利点を持つ。高効率薄膜太陽電池を実現させるためには、(1)1.1 - 1.5eV のエネルギーギャップ( $E_g$ )を持つこと、(2) $E_g$  以上で光吸収係数 $\alpha$ が急激に増加すること、(3)少数キャリアの拡散長が長いこと、が必要条件である。この条件を満たし、ユビキタス元素からなる化合物として、シリサイド(Si 化合物)の一つであるバリウム・ダイシリサイド  $BaSi_2$  (Si : 地殻存在率第 2 位、Ba : 14 位) が挙げられる。 $BaSi_2$  は約 1.2eV の  $E_g$  を持ち、その  $\alpha$  は現在使われている太陽電池材料の  $\alpha$  に比べ、 $E_g$  以上の光子エネルギーで急激な増加を示す(M. Kumar et al., Appl. Phys. Exp. 7, 071203 (2014))。このように  $BaSi_2$  はユビキタス元素からなる有望な薄膜太陽電池材料である。厚さ 2  $\mu m$  の  $BaSi_2$  光吸収層を持つ単接合型薄膜太陽電池では変換効率 25%を示すと予測されており(T. Suemasu, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 07JA51 (2015))、 $BaSi_2$  を用いた単接合型薄膜太陽電池の作成が試みられている。更なる高効率化のためには、太陽電池の多接合化が考えられる。多接合型太陽電池は、利用波長の異なる太陽電池を複数積み重ねた太陽電池であり、単接合型太陽電池よりも高い変換効率を示す。 $BaSi_2$  をミドルセルとして、多接合型太陽電池を実現するためには、トップセルに  $BaSi_2$  よりも大きい  $E_g$  を持つ材料(1.7eV 程度)、ボトムセルには  $E_g$  の小さい材料(0.7eV 程度)が必要である。これらの材料の候補として  $BaSi_2$  の Ba または Si を部分置換した物質が考えられるが、これらの物質に関する研究はほとんど行われていなかった。

### 2. 研究の目的

本課題では、薄膜太陽電池材料として有望な物性を示すユビキタス元素化合物  $BaSi_2$  のエネルギーギャップ ( $E_g$ ) における元素置換効果を明らかにし、そこから  $BaSi_2$  多接合型太陽電池を可能にする材料を探索することを行う。具体的には、 $Ba_{1-x}Sr_xSi_2$  等の元素置換試料を合成し、Ba 原子等を置換することによる  $BaSi_2$  の結晶構造及び  $E_g$  の変化を、実験、計算の両面から調べる。図 1 に示すように、 $BaSi_2$  において、Ba 原子は異なる二つの結晶学サイト A1、A2 を、Si 原子は異なる三つの結晶学サイト Si1、Si2、Si3 を占有している。そのため、それぞれの元素に対し複数の置換サイトを持っているので、それぞれの元素に対して置換サイトが一つしかない二元系 - 化合物半導体とは異なる  $E_g$  に対する置換効果が期待される。本研究では、以上のようにして得られた  $E_g$  制御に関する知見を用いて  $BaSi_2$  多接合太陽電池を作成する際に必要な材料を開発することを目指した。

### 3. 研究の方法

(1) アーク溶融法と再熔融凝固法の組み合わせて単結晶  $Ba_{1-x}Sr_xSi_2$  を育成した。育成した単結晶の組成は、電子プローブマイクロ分析 (EPMA)、ICP 発光分析で決定した。単結晶 X 線回折を用いて結晶構造を決定し、A1、A2 サイトの Sr 占有率を決定した。拡散反射法により  $Ba_{1-x}Sr_xSi_2$  の光吸収

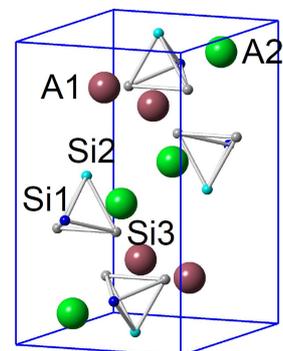


図 1  $BaSi_2$  の結晶構造

係数 $\alpha$ を測定し、 $E_g$ を決定した。

(2) 第一原理計算による  $BaSi_2$ 、 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Si_2$ 、 $SrSi_2$  の電子構造、光吸収係数の計算を行った。 $Ba_{1-x}Sr_xSi_2$  の電子構造計算は密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算コード VASP または Advance/PHASE を用いて行った。Sr 原子が A1 または A2 サイトを置換した場合のバンド構造計算を行い、 $BaSi_2$  のそれと比較する。更に、複素誘電率を計算し、複素誘電率から光吸収係数を計算した。また、状態密度、部分状態密度を計算し、Sr 原子がどのように Ba、Si 原子の原子軌道に影響して、 $E_g$  を変化させているか、解明した。

(3) 単結晶  $Ba_{1-x}Ca_xSi_2$  を育成し、単結晶 X 線回折を用いて結晶構造を決定し、A1、A2 サイトの Ca 占有率を決定した。さらに拡散反射法により  $Ba_{1-x}Ca_xSi_2$  の光吸収係数 $\alpha$ を測定し、 $E_g$  を決定した。

(4) 第一原理計算を用いて、 $BaSi_2$  内の化学結合、点欠陥について調べた。計算は VASP を用いて行った。

#### 4. 研究成果

(1) 合成した  $Ba_{1-x}Sr_xSi_2$  の組成を EPMA で決定した結果、Sr は 0.0  $x$  0.8 の範囲で置換することが分かった。育成した単結晶試料の結晶構造を決定した結果、 $x$  とともに格子定数はほぼ等方的に減少すること (図 2 (a))、A1 サイトを占有している Ba 原子が優先的に Sr 原子と置換すること (図 2 (b)) が明らかになった。拡散反射法を用いて測定した $\alpha$ から求めたバンドギャップ  $E_g$  は  $x$  の増加とともに減少した (図 2 (c))。

(2) 第一原理計算によりモデル計算を行った。前に述べたように、 $BaSi_2$  の結晶構造では、Ba 原子は A1、A2 の二種類のサイトを占有している。そこで A1 サイト、A2 サイトをそれぞれ Sr 原子、Ba 原子が占有するモデル A1-Sr-BSS、A1 サイト、A2 サイトをそれぞれ Ba 原子、Sr 原子が占有するモデル A2-Sr-BSS、更に  $BaSi_2$  型構造を持つ  $SrSi_2$  を作成し、その電子状態、物性について計算をした。その結果、1) A1-Sr-BSS の方が A2-Sr-BSS よりもエネルギー的に安定であること、2)  $BaSi_2$ 、 $SrSi_2$ 、A1-Sr-BSS、A2-Sr-BSS の 4 つの化合物は間接遷移型半導体であること、3) 4 つの化合物で価電子帯上端は  $\Gamma$ -Y 線中の k 点、伝導帯下端は T 点に位置すること、4) A1-Sr-BSS の  $E_g$  は  $BaSi_2$  のそれに比べ 0.01eV 増加する一方で、A2-Sr-BSS の  $E_g$  は 0.06eV 減少することが明らかになった。更に  $E_g$  を変化させているのは、伝導帯下端の電子状態であり、伝導帯下端の電子状態は、A1 サイトを占有している原子の種類 (Ba か Sr か) で決定されることが明らかになった。

(3)  $Ba_{1-x}Ca_xSi_2$  の合成、結晶構造の決定、拡散反射法を用いた  $E_g$  の決定を行った。合成した試料を電子プローブマイクロ分

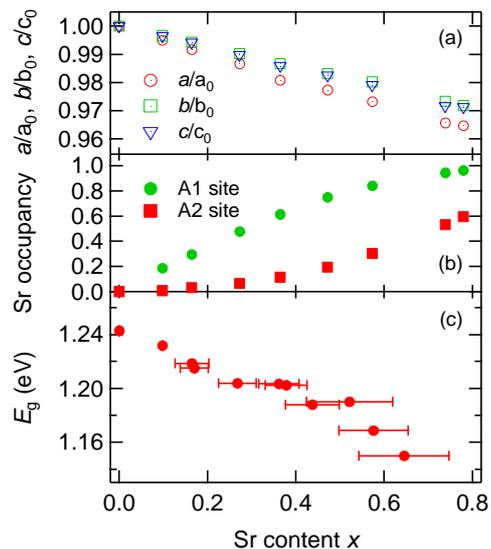


図 2  $Ba_{1-x}Sr_xSi_2$  の (a) 格子定数 a、b、c、(b) A1、A2 サイトの Sr 原子占有率、(c) バンドギャップの Sr 濃度  $x$  依存性。格子定数は  $BaSi_2$  のそれで規格化してある。

析した結果、Caは $x \sim 0.07$ までBaと置換することが明らかになった。Ca原子は $\text{BaSi}_2$ のBa原子と置換しないとされていた従来の結果とは異なる。 $\text{BaSi}_2$ に対するCaの固溶限は、Srのそれ( $x \sim 0.8$ )に比べてかなり小さい。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2$ の格子定数は $x$ とともに減少し、 $x \sim 0.07$ で0.9%等方的に減少する。単結晶結晶構造解析からA1サイトのBa原子が、Ca原子と置換することが分かった。この点はA1サイトのBa原子が優先的にSr原子と置換した $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2$ の結果と似ている。Egは $x$ の増加とともに減少し、1.24eVから1.17eVまで減少した。この減少量は $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2$ のときよりも大きかった(1.23eV @  $x = 0.097$ )。

(4)  $\text{BaSi}_2$ の化学結合について第一原理計算を用いて調べた。 $\text{BaSi}_2$ の結晶構造はZintl-Klemmコンセプトによって理解されている。それによると、Ba原子はSi原子に価電子を供給し、価電子を5個持ったSi原子はSi原子とオクテット則に従って3配位で共有結合すると考えられている。しかしながらこれらを確認した例は無い。第一原理計算の結果、Ba原子からSi原子へ電荷が移動されていること、 $\text{Si}_4$ 四面体内でSi原子は共有結合されていること、が確かめられた。

(5)  $\text{BaSi}_2$ 内の点欠陥について、第一原理計算で調べた。点欠陥としては、Ba原子、Si原子に対して原子空孔、アンチサイト欠陥、格子間原子を考えた。Si過剰条件では、Si原子空孔及び格子間Si原子が、Si不足条件では、Si原子空孔及びBaアンチサイト欠陥が主な欠陥になることを明らかにした。また、フェルミ準位はバンドギャップ中間にピン止めされることが明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

1. M. Imai, M. Kumar, Y. Matsushita, N. Umezawa, "Crystal structure and electronic properties of Sr-substituted barium disilicide  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2$  for solar cells: Computational and experimental studies" Acta Materialia, 査読有, Vol. 148, 2018, pp. 492-498.  
DOI: 10.1016/j.actamat.2018.02.010.
2. M. Kumar, N. Umezawa, W. Zhou, M. Imai, "Barium disilicide as a promising thin-film photovoltaic absorber: structural, electronic, and defect properties" J. Mater. Chem. A, 査読有, Vol. 5, 2017, pp. 25293-25302.  
DOI: 10.1039/c7ta08312b.

〔学会発表〕(計9件)

1. 今井基晴, Zintl 相太陽電池材料  $\text{BaSi}_2$  の電子構造, 第66回応用物理学会春季学術講演会 2019.
2. 今井基晴, クマール ムケシュ, 梅澤直人,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Si}_2$  の電子構造 III. 第79回応用物理学会秋季学術講演会 2018.
3. 今井基晴, Zintl 相太陽電池材料  $\text{BaSi}_2$  の化学結合、電子状態、物性, 第13回新機能無機物質探索研究センターシンポジウム 2018.
4. 今井基晴, クマール ムケシュ, 梅澤直人,  $\text{BaSi}_2$  の化学結合、電子構造、光学的性質, 第7回次世代太陽電池用新材料研究会 2017.
5. 今井基晴, クマール ムケシュ, 梅澤直人, Electronic and Optical Properties of Zintl Phase Solar Cell Material  $\text{BaSi}_2$ . 第6回豊田理研国際ワークショップ 2017.
6. 今井基晴, 松下能孝,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2$  の結晶構造とエネルギーギャップ, 第78回応用物理学会秋季学術講演会 2017.
7. 今井基晴, クマール ムケシュ, 梅澤直人,  $\text{BaSi}_2$  の電子構造. 第64回応用物理学会春季学術講演会 2017.
8. M. Imai, M. Kumar, N. Umezawa, Electronic and optical properties of  $\text{BaSi}_2$ , APAC SILICIDE2016, 2016.
9. 今井基晴, クマール ムケシュ, 梅澤直人, Zintl 相太陽電池材料  $\text{BaSi}_2$  の電子状態と光学的性質, 第1回固体化学フォーラム研究会 2016

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：梅澤 直人

ローマ字氏名： Umezawa Naoto

所属研究機関名：(国)物質・材料研究機構

部局名：国際ナノアーキテクトニクス拠点

職名：主幹研究員

研究者番号（8桁）：20455273

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：松下 能孝

ローマ字氏名：Matsushita Yoshitaka

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。