

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：17201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760258

研究課題名(和文) 高品質マルチバンドギャップ半導体結晶による中間バンド型太陽電池

研究課題名(英文) Intermediate band solar cells based on high-quality multiple-bandgap semiconductor epilayers

研究代表者

田中 徹 (Tanaka, Tooru)

佐賀大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20325591

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：単一層でマルチバンドを実現できる高不整合材料を用いた中間バンド型太陽電池の実現を目指して、ZnTe0系材料における高品質薄膜の成長と中間バンド型太陽電池の原理実証、およびドナー不純物添加による中間バンドを介した光吸収特性の向上を目的とし、研究を行った。ZnTe0に原子半径の大きなCdを添加することでZnTeと格子整合可能な $Zn_{1-x}Cd_xTe_{1-y}O_y$ (ZnCdTe0)のエピタキシャル成長に成功し、中間バンドを介した電流生成を確認した。ドナーとしてAlを添加したZnTe0における基礎特性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to realize intermediate band solar cells (IBSCs) based on highly mismatched alloys which has an intermediate band in the original band gap, growth of high-quality ZnTe0-related epilayers is investigated. $Zn_{1-x}Cd_xTe_{1-y}O_y$ (ZnCdTe0) alloys lattice-matched to ZnTe substrates are successfully grown by controlling the Cd and O content. Photogenerated current by two-step photon absorption is observed in ZnCdTe0-based IBSCs. The effects of Al doping in ZnTe0 are also investigated in order to enhance optical absorptions associated with the intermediate band.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

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 高不整合材料 ZnTe0

1. 研究開始当初の背景

クリーンかつ安全で枯渇しない自然エネルギーによる発電の重要性が高まる中、その一つである太陽光発電に一層の期待が寄せられている。しかし、現在主流の第一世代とよばれる結晶シリコン系太陽電池、第二世代である薄膜太陽電池の発電コストは長年の研究成果により一般家庭の電気料金に近づいてきたが、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。

その候補の一つである中間バンド型太陽電池(図 1)は、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。この中間バンドを実現する方法としては、量子ドットによるミニバンドを利用する方法が主流であるが、本研究では単一層でマルチバンドを実現できる高不整合材料に着目している。

高不整合材料とは、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%) 導入した材料のことで、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により、中間バンド(E-)と上部バンド(E+)が形成される。この現象は、米国 Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) の Walukiewicz 博士らによるバンド反交差(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。

研究代表者らは、LED の発光効率の谷間

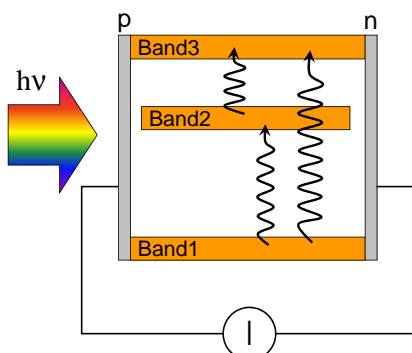


図 1 中間バンド型太陽電池

である緑色領域における新材料開発を目的に ZnTe を用いた緑色 LED 開発を行ってきた成果をベースとして、近年、ZnTe 系高不整合材料を用いた中間バンド太陽電池開発に関する基礎研究を開始した。

まず、高品質な n 型 ZnTe 作製技術を太陽電池に応用することで、従来報告例の無かった ZnTe ホモ接合太陽電池を初めて実現した後、中間バンド材料である $ZnTe_{1-x}O_x$ (ZnTeO) を ZnTe 結晶基板への酸素イオン注入により作製し、その光学特性を明らかにした。また、分子線エピタキシー(MBE)による ZnTe 成長と組み合わせることで中間バンド型太陽電池構造の試作を行った結果、中間バンドを介した光吸収による電流をわずかではあるが検出に成功した。

しかしながら、イオン注入法による作製法では太陽光の吸収に十分な膜厚 (~2 μm) を得ることが困難であることから、最近、酸素ラジカルソースを用いた MBE 成長により ZnTe 基板上への ZnTeO 薄膜のヘテロエピタキシャル成長を開始した。すでに、その成長特性を明らかにし、光学特性をフォトレフレクタンスにより詳細に評価することで、E+, E-バンドのエネルギー位置の酸素濃度依存性を明らかにした。今後、エピタキシャル膜のさらなる高品質化と不純物添加効果を明らかにし、中間バンド型太陽電池の実現につなげたいと考えており、本研究を提案した。

2. 研究の目的

現在までに得られている ZnTe 基板上の ZnTeO 薄膜は、格子不整合による欠陥のため、酸素濃度が 2% 以上の領域で良好な結晶が得られず課題が残されている。中間バンド型太陽電池応用のためには格子欠陥の少ない高品質な結晶薄膜を得る必要があることから、本研究では格子不整合を緩和しうる元素を添加した格子整合系でのエピタキシャル成長により、マルチバンドギャップ半導体の高品質化を図ろうとする。

また、中間バンド型太陽電池では、中間バンドを介した光吸収により光電流を増加させることが効率向上の鍵であり、このためには予め中間バンドの一部を電子で満たしておくことが必要である。中間バンドに電子が存在しない場合、中間バンドを介した伝導帯への電子の励起は、価電子帯から中間バンドに励起された電子が更にフォトンを受取り伝導帯に励起されるという 2 光子吸収過程のみ生じることとなり、変換効率の大幅な向上は期待できないためである。

以上より、本研究では、(1)格子整合系でのエピタキシャル成長によるマルチバンドギャップ半導体の高品質化と、(2)中間バンドへの電子ドーピングの実現を目的に研究を

行う。

3. 研究の方法

高品質なマルチバンドギャップ半導体を得るには、格子整合系でのエピタキシャル成長が有効と考えられるので、高不整合材料である ZnTeO に原子半径の大きな Cd 等を添加することで ZnTe 基板に対して格子整合させた $Zn_{1-x}Cd_xTe_{1-y}O_y$ (ZnCdTeO) 層をラジカルソース MBE により成長し、その成長特性、結晶性を明らかにするとともに、価電子帯と中間バンドおよび上部バンド間のエネルギーギャップを明らかにする。ZnCdTeO の格子定数とバンドギャップの関係を図 2 に示す。次に、中間バンド型太陽電池応用に必要な中間バンドへの電子ドーピングを実現するため、ドナーとして作用すると考えられる Al を系統的に導入した試料を作製し、その電気特性と各バンド間の光吸収特性を明らかにする。これらの試料を用いて太陽電池構造を試作し、本材料系による中間バンド型太陽電池の原理実証と電子ドーピング効果を明らかにする。

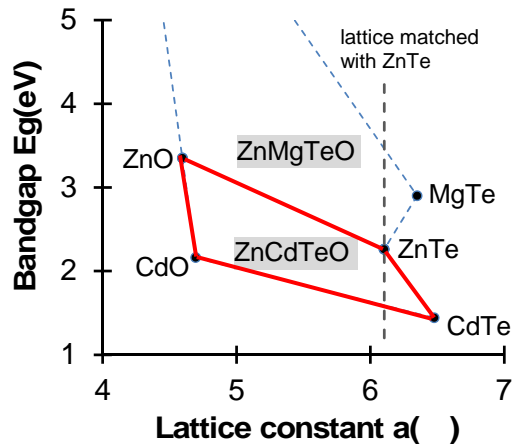


図 2 $Zn_{1-x}Cd_xTe_{1-y}O_y$ の格子定数とバンドギャップの関係

4. 研究成果

(1) 格子整合系 ZnCdTeO の MBE によるエピタキシャル成長

ZnTe 基板に対して格子整合する ZnCdTeO 薄膜を成長するためには、原料である Cd フラックスと薄膜中の Cd 組成の関係を明らかにする必要があるため、まず MBE 法による ZnCdTe の成長条件を明らかにした。その結果、薄膜中の Cd 組成は供給する Cd フラックスに比例して増加すること、および Cd フラックス比 ($[Cd]/([Zn]+[Cd])$) と薄膜の Cd 組成比 x の関係を明らかにすることができた。

この関係と既に把握している ZnTeO の成長条件を組み合わせることで、ZnCdTeO の

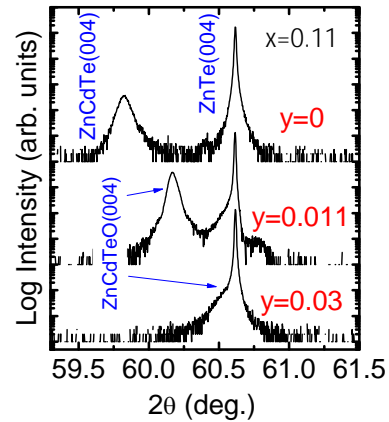


図 3 $Zn_{1-x}Cd_xTe_{1-y}O_y$ 薄膜の XRD プロファイル

MBE 成長を行った。その結果、適切に組成を制御することにより、ZnTe に格子整合する ZnCdTeO が得られることを明らかにした。X 線回折 2 / スキャンによる測定結果の例を図 3 に示す。一番上に示した ZnCdTe($y=0$) で観測されている (004) 面からの回折ピークが酸素濃度 (y) の増加と共に高角度側にシフトしており、 $y=0.03$ において ZnTe(004) 面からの回折ピークと完全に重なっていることが分かる。同様の結果が逆格子マッピング測定によっても得られており、格子整合していることを確認できた。

これらの薄膜をフォトレフレクタンス (PR) 法により評価することで、価電子帯から E- および E+ サブバンドへの光学遷移エネルギーを求めた。測定結果の例を図 4 に示す。ZnTe 基板に格子整合した ZnCdTeO 薄膜 (図 4(b)(c)) において、E- および E+ サブバンドに起因する PR ピークを確認することができる。これらの遷移エネルギーを BAC モデルによって見積もられる遷移エネルギーと比較した結果、良好な一致が見られた。

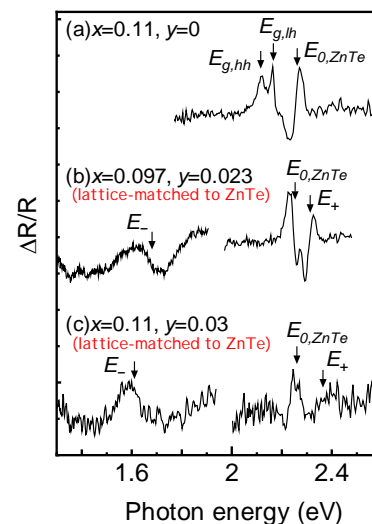


図 4 $Zn_{1-x}Cd_xTe_{1-y}O_y$ 薄膜の PR スペクトル

また、ZnCdTeO を用いて中間バンド型太陽電池構造を試作した結果、中間バンドを介した二段階光吸収による電流生成を確認することができた。したがって、本材料が中間バンド型太陽電池に応用可能であることが分かった。

(2) ZnTeO の中間バンドへの電子ドーピング

ZnTeO においてドナーとして作用しうる不純物として Al を添加した ZnTeO 薄膜を作製し、その電気伝導制御の可能性を明らかにしようとした。作製した薄膜を X 線回折により評価した結果、Al 供給量の増加により ZnTeO 中の O 濃度が減少することが観測された。薄膜中の O 濃度の定量は行っていないため、薄膜中に取り込まれる O 濃度が低下したか、薄膜中での Al-O クラスター等の形成により ZnTeO を構成する O 濃度が減少したか不明であるが、いずれにしても Al-O 結合は Zn-O 結合よりも強いため、このような結果になったと考えられる。よって、Al は n 型ドープメントとして適さない可能性が高いことが分かった。その他、光吸収特性など基礎特性を明らかにした。

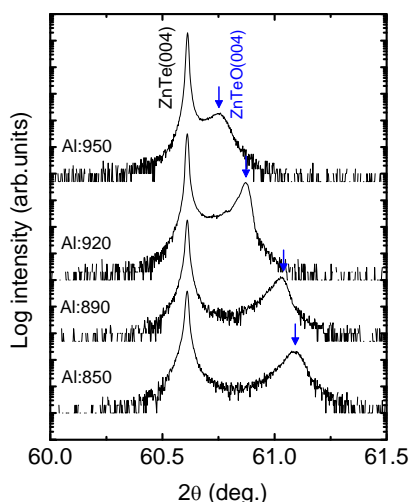


図 5 Al ドープ ZnTeO 薄膜の XRD プロファイル

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 11 件) 全て査読有

- (1) Tooru Tanaka, Masaki Miyabara, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, Kin M. Yu, and Wladek Walukiewicz, “Development of ZnTe-based solar cells”, Materials Science Forum, Vol. 750 (2013) pp 80-83. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.750.80.
- (2) Tooru Tanaka, Yasuhiro Nagao, Tomohiro

Mochinaga, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, Kin M. Yu, and Wladek Walukiewicz, “Molecular beam epitaxial growth of ZnCdTeO epilayers for intermediate band solar cells”, Journal of Crystal Growth, 378 (2013) 259-262. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.086.

- (3) Mitsuhiro Nishio, Yuji Hayashida, Katsuhiko Saito, Tooru Tanaka, Qixin Guo, “Surface morphologies and photoluminescence properties of undoped and P-doped ZnTe layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy”, Journal of Crystal Growth, 370 (2013) 348-352. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.07.020.
- (4) Mitsuhiro Nishio, Keita Kai, Ryota Fujiki, Katsuhiko Saito, Tooru Tanaka, Qixin Guo, “Effects of annealing treatment upon electrical and photoluminescence properties of phosphorus-doped ZnMgTe epilayers grown by metalorganic vapor phase epitaxy”, Journal of Crystal Growth, 370 (2013) 342-347. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.07.024.
- (5) Qixin Guo, Kazutoshi Takahashi, Katsuhiko Saito, Hajime Akiyama, Tooru Tanaka, and Mitsuhiro Nishio, “Band alignment of ZnTe/GaAs heterointerface investigated by synchrotron radiation photoemission spectroscopy”, Applied Physics Letters, 102 (2013) 092107 (4 pages). DOI: 10.1063/1.4794950.
- (6) Hajime Akiyama, Hiroyuki Hirano, Katsuhiko Saito, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, and Qixin Guo, “Epitaxial Growth of ZnTe Layers on ZnO Bulk Substrates by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy”, Japanese Journal of Applied Physics, 52 (2013) 040206 (3 pages). DOI: 10.7567/JJAP.52.040206.
- (7) Yan-Cheng Lin, Ming-Jui Tasi, Wu-Ching Chou, and Wen-Hao Chang, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, and Qixin Guo, “Recombination dynamics and carrier lifetimes in highly mismatched ZnTeO alloys”, Applied Physics Letters, 103 (2013) 261905(4pages). DOI: 10.7567/JJAP.52.040206
- (8) Tooru Tanaka, Masaki Miyabara, Yasuhiro Nagao, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, Kin Man Yu, and Wladek Walukiewicz, “Photogenerated current by two-step photon excitation in ZnTeO Intermediate Band Solar Cells with n-ZnO window layer”, IEEE Journal of Photovoltaics, 4 (2014) 196-201. DOI: 10.7567/JJAP.52.040206.

他 3 件

〔学会発表〕(計 35 件)

- (1) (招待講演) Tooru Tanaka, Green LEDs and Solar Cells based on ZnTe-related Materials, Conference on Lasers and Electro-Optics 2012 (CLEO:2012), May 6-11, 2012, San Jose. JTh4J.4.

- (2) T. Tanaka, T. Mochinaga, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, K. M. Yu, W. Walukiewicz, Synthesis and Optical Properties of ZnTe_{1-x}O_x Highly Mismatched Alloys for Intermediate Band Solar Cells, 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, June 3-8, 2012, Austin, Texas.
- (3) T. Tanaka, M. Miyabara, Y. Nagao, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, K. M. Yu, W. Walukiewicz, Photogenerated current by two-step photon excitation in ZnTeO Intermediate Band Solar Cells, 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, June 19, 2013, Tampa, Florida, 447.
- (4) Tooru Tanaka, Shin Haraguchi, Masaki Miyabara, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, Kin M. Yu, and Wladek Walukiewicz, Two-step photon absorption in intermediate band solar cells based on ZnTeO, The 8th International Conference on Thin film Physics and Applications, September 21, 2013, Shanghai, China, 5.26.
- (5) Tooru Tanaka, Shin Haraguchi, Masaki Miyabara, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, Kin M. Yu, and Wladek Walukiewicz, Growth of n-type ZnS blocking epilayers for ZnTeO-based intermediate band solar cells, 23rd Photovoltaic Science and Engineering Conference, October 31, 2013, Taipei, Taiwan, 4-P-4.
- (6) (招待講演) Tooru Tanaka, Intermediate band solar cells based on ZnTeO, 9th China SoG Silicon and PV Power Conference (9th CSPV), November 7, 2013, Suzhou, China.
- (7) (招待講演) Tooru Tanaka, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, Kin Man Yu, and Wladek Walukiewicz, Development of ZnTeO-based Intermediate band solar cells, The 9th C-K-J Joint Workshop on Advanced Functional Materials, November 25, 2013, Saga, I-12.
- (8) Tooru Tanaka, Shin Haraguchi, Masaki Miyabara, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, Kin M. Yu, Wladek Walukiewicz, Molecular Beam Epitaxial Growth of N-Type ZnS Layers for ZnTeO-Based Intermediate Band Solar Cells, 2013 Materials Research Society Fall Meeting, December 2, 2013, Boston, MA, W5.14
- (9) (招待講演) Tooru Tanaka, ZnTeO-based intermediate band solar cells, The EMN East Meeting, May 12, 2014, Beijing, China.
- (10) (招待講演) 田中徹, 太陽電池の基礎と応用, 第2回九州若手セラミックフォーラム, 佐賀市, 2012年9月1日.
- (11) (招待講演) 田中徹, ZnTe系材料の物性と光デバイス応用, 平成24年度応用物理学会九州支部, 支部オータムスクール, 佐賀大学, 2012年12月2日, As-3.

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.sc.ec.saga-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 徹 (TANAKA TOORU)
佐賀大学・工学系研究科・准教授
研究者番号：20325591