

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286074

研究課題名(和文) 第一原理太陽電池材料シミュレーターの開発と革新的太陽電池材料のデザイン

研究課題名(英文) Development of first-principles solar-cell simulator and design of innovative photovoltaic materials

研究代表者

佐藤 和則 (Sato, Kazunori)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60379097

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 6,100,000円

研究成果の概要(和文)：高効率エネルギー変換を実現するために、第一原理電子状態計算とショックレー・クイサー理論によるエネルギー変換効率を組み合わせた太陽電池材料シミュレーターを開発した。従来の局所密度近似による第一原理計算ではバンドギャップエネルギーの過小評価が太陽電池材料の計算において問題となっていたが、QSGW法など局所近似を超える電子状態計算を取り入れ、高精度の太陽電池材料設計を可能とした。開発した方法を用いて、中間バンド型太陽電池材料、タンデム型太陽電池材料、全酸化物ヘテロ構造太陽電池材料など、環境調和性の高い材料の組み合わせにより高効率太陽電池材料をデザインした。

研究成果の概要(英文)：To realize efficient solar energy conversion, I developed photovoltaic material simulator based on the Shockley-Queisser theory and the first-principles electronic structure calculations. In the conventional electronic structure method, such as the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA), the energy gap is extremely underestimated, and this prevents us from using these methods for photovoltaic material simulator. In the present study, I implemented 'beyond-LDA' method, such as hybrid method, QSGW method and so on, for my simulator and realize accurate predictions. I applied this method for materials design of intermediate-band solar cell materials, tandem-type solar cell materials and all-oxide hetero-structure solar cell materials with using environmental-friendly materials for realizing sustainable solar energy conversion.

研究分野：固体電子論

キーワード：第一原理計算 マテリアルデザイン 太陽電池 半導体 不純物 エネルギー変換効率

1. 研究開始当初の背景

高効率太陽電池の開発は社会的要請の高い重要な課題の一つであり、効率よく開発を進めるためには理論的立場から適切な指針を与えることが望まれる。現在使われている太陽電池シミュレーターと呼ばれるものの多くは、ポアソン方程式と電子および正孔の拡散方程式を連立して解くデバイスシミュレータを太陽電池の構造に応用したものである。材料の特性はパラメーターとなっており実験値を参照して与えられるため、実験データの蓄積がある材料については高精度の予測が可能で、デバイス形状の最適化等に用いられている。しかし、従来になく全く新しい太陽電池材料や新しい原理に基づく太陽電池については、実験結果を参照することができないためこのようなシミュレーターの使用は不可能である。

異なった観点からのアプローチとして、詳細釣り合いの原理に基づく理論も効率計算によく用いられる。詳細釣り合いの理論を用いた太陽電池のエネルギー変換効率の計算は歴史が古く、最も初期に試みられた理論計算の一つである。代表的な研究は Shockley と Quisser (SQ 理論) によるものである (J. Appl. Phys. 32 (1961) 510.)、現在でもよく引用されておりその重要性は失われていない。SQ 理論は、(1)単一の pn 接合太陽電池を考える、(2) E_g 以下のエネルギーの光子は完全に透過し (透過損)、 E_g 以上のものは完全に吸収される、(3)生成した電子と正孔は瞬時に熱的に緩和し (熱損失)、伝導帯下端、価電子帯上端に達する、(4)電子-正孔の再結合は輻射再結合のみを考える、の前提をおいており、変換効率の上限を与える理論である。この理論では材料の特性は E_g のみで表されているため、 E_g の同じ物質に対しては同じ効率を予測するため、現実物質の複雑性を十分取り入れているとは言い難く、詳細な材料設計の指針を与える理論としては不十分である。さらに、第3世代太陽電池と呼ばれる次世代太陽電池は上記の前提に当てはまらず、その有用性を定量的に示すことが出来ない。このようなことから、第一原理電子状態計算に基づき現実物質に対する太陽電池のエネルギー変換効率をシミュレートする方法の開発が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、第一原理 (量子力学) 計算により材料の物性予測を行い得られた物性値を用いて太陽電池材料のエネルギー変換効率をシミュレートする「**第一原理太陽電池材料シミュレーターの開発**」と、それを用いた「**革新的太陽電池材料のデザイン**」を行う。従来の SQ 理論による効率計算では具体的に取り入れられていなかった、半導体の光吸収係数を第一原理に基づき計算し、物質の個性を反映した太陽電池材料シミュレーターを開発する。ナノスケール相分離を利用した太陽電池

材料、中間バンド型太陽電池材料、極性半導体超格子を用いた新原理太陽電池材料の効率の計算を行い、環境調和性の高い半導体材料を組み合わせて既存の太陽電池のエネルギー変換効率を超える材料系の提案を目指す。

3. 研究の方法

第一原理太陽電池材料シミュレーターには、電子バンド構造を精密に計算する方法が不可欠である。従来の局所密度近似 (LDA) の計算ではバンドギャップの過小評価問題となるため、太陽電池材料の定量的な評価を行うことは難しい。LDA を超える方法として、ハイブリッド法もしくは QSGW 法を用いる。QSGW 法はバンド構造の計算としては現状もっとも高精度であるが、構造の最適化は苦手である。そのため、全エネルギーについて数値的に安定した計算が可能なハイブリッド法を併用し、シミュレーションを行う。

SQ 理論をもとに、ハイブリッド法により計算した光吸収係数を取り入れた効率計算コードを作成する。SQ 理論では E_g で 0 から 1 に変化するステップ関数状の光吸収率を用いるが、実際は材料の電子状態に大きく依存する。半導体における光吸収はバンド理論に基づき定式化されており、複素誘電関数の計算が可能である。

物質系としては環境調和性が高い半導体系について効率の計算を行い太陽電池材料としての性能を評価する。特に実験グループから最近合成が報告された、擬ウルツ鉱型 CuGaO₂ に注目しデザインを行う。さらに、開発したシミュレーターを用いて、ナノスケール相分離の効果を取り入れた効率計算、中間バンド型太陽電池の効率計算、極性半導体超格子を用いた新原理太陽電池の効率計算を順次行う。ここでも環境調和性のよい半導体系に注目し、材料の組み合わせを効率の観点から最適化する。

4. 研究成果

まず、第一原理太陽電池材料シミュレーターの基礎的な開発を行った。古典的な SQ 理論では、太陽電池の変換効率を (1)単-pn 接合、(2)単純化した光吸収係数、(3)電子-正孔の急速な熱緩和、(4)非輻射再結合過程の無視、を前提としているが、(2)の点について第一原理による光吸収係数を効率計算に取り入れ計算することを可能とした。VASP パッケージに実装された Hybrid 法を用いて半導体の光吸収係数を計算し、古典的な SQ 理論をベースとする効率計算プログラムに組み込み現実的な効率限界を計算できるようにした。環境調和性が高い半導体系 (例えば、SnS, Cu₂O, FeS₂, Zn₃P₂, Cu₂S, Cu₃N, Sb₂S₃, Bi₂S₃, Fe₂O₃, WSe₂, MoS₂, Co₃O₄, WO₃, ZnSn(N, P)₂, Cu₂SnS₃, Cu₄SnS₄, Fe₂(Si, Ge)S₄, CuSbS₂, Cu₂ZnSnS₄ など) について効率の計算を行い太陽電池材料

に導入される。そのため、p型は大変できやすいが、n型は非常に難しい単極性を示す。図4にいくつかの真性欠陥の形成エネルギーの計算結果を示す。様々な不純物ドーピングを理論的に検討しCdがもっともドナーとしては有望であることを示した。しかし、その場合でもCu空孔による保証のためn型は本物質では難しく、通常のpn接合型太陽電池の作成はホモ接合では不可能であると考えられる。よって、本物質で全酸化物環境調和太陽電池

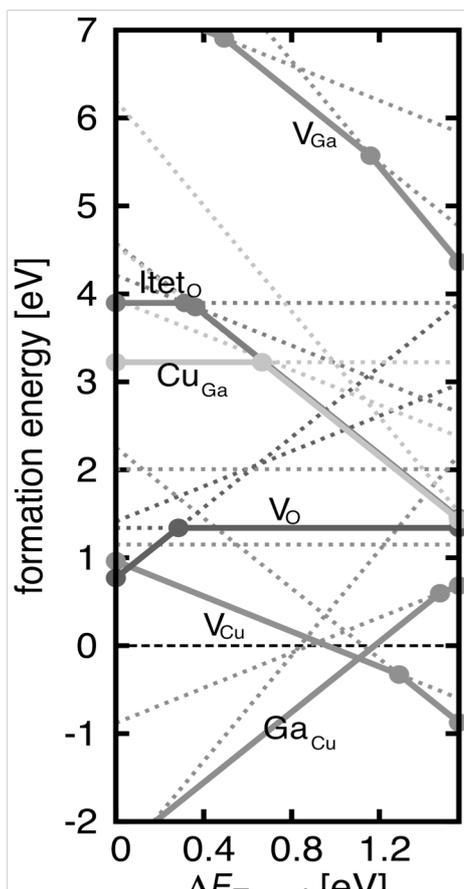


図4: beta-CuGaO₂ 中の真性欠陥の形成エネルギー。横軸は価電子帯トップから測ったフェルミエネルギー(eV)。

を作るには前述した ZnO とのヘテロ構造を用いるのが望ましい。

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 5 件)

- ① K. Sato and H. Katayama- Yoshida, “Ordered Defect compounds in CuInSe₂ for Photovoltaic Solar Cell Application”, AIP conference Proceedings, 1583 (2014) 150-155. DOI:http:// dx.doi.org/ 10.1063/1.4865624

- ② T. Dietl, K. Sato, T. Fukushima, A. Bonanni, M. Jamet, A. Barski, S. Kuroda, M. Tanaka, P. H. Hai and H. Katayama-Yoshida, “Spinodal nanodecomposition in semiconductors doped with transition metals”, Rev. Mod. Phys. 87 (2015) 1311-1377. DOI:http://dx.doi.org/10.1103/REvModPhys.87.1311
- ③ D. Deguchi, K. Sato, H. Kino and T. Kotani, “Accurate energy bands calculated by the hybrid quasiparticle self-consistent GW method implemented in the ecalj package”, Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 051201-1-8. DOI:http://doi.org/10.7567/JJAP.55.051201
- ④ A. Masago, T. Fukushima, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, “Computational nano-materials design of self-organized nanostructures by spinodal nanodecomposition in Eu-doped GaN”, Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 070302-1-3. DOI: 10.7567/JJAP.55.70302.
- ⑤ A. Masago, M. Uemoto, T. Fukushima, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, “Computational materials design for efficient red luminescence: InGaN codoped with Eu and the donor-acceptor pair of Mg and O”, Jpn. J. Appl. Phys. 56 (2017) 021001-1-5. DOI: 10.7567/JJAP.56.021001.

[学会発表] (計 23 件、うち招待講演 6 件)

- ① K. Sato and H. Katayama- Yoshida, “Efficiency enhancement in Cd(S,Te) photovoltaic solarcell materials by self-organized nano- structures”, International conference on physics of semiconductors (ICPS2014), 2014年08月10日~2014年08月16日 Austin Convention Center, Austin, TX, USA.
- ② D. Deguchi, K. Sato, T. Kakeshita and H. Katayama- Yoshida, “Computational design of photovoltaic solar cell materials with sustainable elements” International conference on physics of semiconductors (ICPS2014), 2014年08月10日~2014年08月16日 Austin Convention Center, Austin, TX, USA.
- ③ D. Deguchi, K. Sato, T.Kotani, H. Katayama- Yoshida and T. Kakeshita, “CONVERSION EFFICIENCY OF SUSTAINABLE PHOTOVOLTAIC MATERIALS CALCULATED WITH AB INITIO OPTICAL ABSORPTION COEFFICIENT”, The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2014年11月23日~2014年11月27日 Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan
- ④ S. Emura and K. Sato, “NEW CONCEPT OF

- PHOTOVOLTAIC SOLAR CELL BASED ON SPONTANEOUS ELECTRIC FIELD IN POLAR SEMICONDUCTOR”, The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2014年11月23日~2014年11月27日 Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan
- ⑤ K. Sato, H. Tanaka, T. Fukushima and H. Katayama-Yoshida, “SELF-ORGANIZATION OF NANO-STRUCTURES IN SOLAR CELL MATERIALS AND ITS EFFECTS ON THE CONVERSION EFFICIENCY”, The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2014年11月23日~2014年11月27日 Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan
- ⑥ K. Sato, “Computational Materials Design for Semiconductor Spintronics” 14th Japanese- American Frontiers of Science Symposium(招待講演) 2014年12月04日~2014年12月07日 Hotel NewOtani, Tokyo, Japan
- ⑦ 出口大幹、佐藤和則、掛下知行、小谷岳生、吉田博、「HSE06法およびQSGW法による環境調和太陽電池材料の第一原理計算とエネルギー変換効率」金属学会2014年秋期講演大会 2014年09月24日~2014年09月26日、名古屋大学東山キャンパス
- ⑧ K. Sato, “Clustering tendency and change in band structure of Ga, Mn)As and (In, Mn)As”, Uppsala-Osaka mini-workshop on computational materials design (Invited), 2015.5.4-2015.5.4, Angstrom institute, Uppsala, Univ. Uppsala, Sweden.
- ⑨ V. A. Dinh, K. Sato, T. Kakeshita, and H. Katayama-Yoshida, “Clustering tendency and change in ferromagnetism of (Ga, Mn)As and (In, Mn)As”, International conference on defects in semiconductors (ICDS2015), 2015.7.27-2015.7.31, Aalto Univ. Espoo, Finland.
- ⑩ D. Deguchi, K. Sato, T. Kotani, H. Katayama-Yoshida, T. Kakeshita, “Ab initio assessment of sustainable photovoltaic materials”, International conference on defects in semiconductors (ICDS2015), 2015.7.27-2015.7.31, Aalto Univ. Espoo, Finland.
- ⑪ V. A. Dinh, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, T. Kakeshita, “Relation between clustering and the electronic structure in (Ga, Mn)As and (In, Mn)As”, Psi-k 2015 conference, 2015.9.6-2015.9.10, Donostia, Sansebastian, Spain.
- ⑫ K. Sato, “Computational Nanomaterials Design for Spinodal Nanotechnology: Design and realization” The 19th SANKEN international and the 14th SANKEN Nanotechnology symposium (Invited), 2015.12.7-2015.12.9, Osaka Univ., Osaka, Japan.
- ⑬ K. Sato, D. Deguchi, H. Okumura, T. Kotani, T. Kakeshita, H. Katayama-Yoshida, “Computational design of photovoltaic solar cell materials based on accurate electronic structure calculations” Workshop on Computational nano-materials design and realization for energy-saving and energy-creation materials (invited), 2016.3.25-2016.3.26, Osaka Univ. Toyonaka, Osaka, Japan.
- ⑭ 出口大幹、○佐藤和則、小谷岳生、吉田博、掛下知行「QSGW法による電子状態の精密計算とタンデム型太陽電池材料のデザイン」金属学会2016年秋期講演大会、2016.9.21-2016.9.23、大阪大学豊中キャンパス
- ⑮ 奥村晴紀、佐藤和則、掛下知行「擬ウルツ鉱型 β -CuGaO₂ の電子状態計算と太陽光エネルギー変換効率」金属学会2016年秋期講演大会、2016.9.21-2016.9.23、大阪大学豊中キャンパス
- ⑯ 富田祐也、Dinh Van an、佐藤和則、掛下知行「強磁性半導体 EuO のキュリー温度に対する酸素欠陥と Gd の同時ドーピングの効果」金属学会2016年秋期講演大会、2016.9.21-2016.9.23、大阪大学豊中キャンパス
- ⑰ 奥村晴紀、佐藤和則、掛下知行「擬ウルツ鉱型 CuGaO₂ の p 型伝導の起源と n 型化の設計指針」金属学会2017年春期講演大会、2017.3.15-2017.3.17、首都大学東京
- ⑱ 佐藤和則、森下浩行、掛下知行、吉田博、福島鉄也「GaAs ベース磁性半導体における強磁性発現の微視的メカニズム」金属学会2017年春期講演大会、2017.3.15-2017.3.17、首都大学東京
- ⑲ K. Sato, H. Okumura, T. Kakeshita and H. Katayama-Yoshida, “Computational design of photovoltaic solar cell materials by controlling spinodal decomposition”, The 18th International Symposium on the Physics of Semiconductors and Applications (Invited), 2016.7.3-2016.7.7, Jeju, Korea.
- ⑳ V. A. Dinh, K. Sato H. Katayama-Yoshida and T. Kakeshita, “Electronic structure of rare-earth doped GaN: Hybrid functional study with orbital polarization correction”, The 9th International conference on Physics and Applications of spin-related Phenomena in solids, 2016.8.8-2016.8.11, Hyogo, Japan.
- 21 Y. Tomita, V. A. Dinh, K. Sato and T. Kakeshita, “Effect of co-doping by Gd substitution and O deficiency on electronic structure and Curie temperature of EuO” The 9th International conference on Physics and Applications of spin-related Phenomena in

- solids, 2016.8.8-2016.8.11, Hyogo, Japan.
- 22 V. A. Dinh, K. Sato and H. Katayama-Yoshida and T. Kakeshita, “Separated impurity band vs. merged impurity band in (Ga, Mn)As and (In, Mn)As, JSPS Core-to-core program “Computational Materials design on Green energy” (Invited), 2016.9.19-2016.9.30, Juelich, Germany.
- 23 K. Sato, H. Morishita, V. A. Dinh, H. Katayama-Yoshida, T. Kakeshita, “Microscopic origin of the ferromagnetism in GaAs-based DMS” JSPS Core-to-core program “Computational Materials design on Green energy” (Invited), 2017.3.21-2017.3.22, Senri-chuo, Osaka.

〔図書〕 (計 2 件)

- ① H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, A. Masago, and M. Seike “Computational nanomaterials design for spintronics: Room-temperature spintronics applications” in “Transition metal and rare earth doping of semiconductors material for roomtemperature spintronics applications” (Edited by I. Ferguson, J. Zavada and V. Dierolf) Elsevier 2015, P. 3-42 (全 454 ページ)
- ② 吉田博、新屋ひかり、真砂啓、清家聖嘉、福島鉄也、佐藤和則、「計算機ナノマテリアルデザインとその応用」(人工知能・機械学習・ディープラーニング関連技術とその活用、(情報機構、2016) ISBN 978-4-86502-111-0

〔産業財産権〕

該当なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mse1/>

<http://www.yoshidalab.mp.es.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 和則 (SATO, Kazunori)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60379097

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

池田 茂 (IKEDA, Shigeru)
大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・准教授
研究者番号：40312417

江村 修一 (EMURA, Shuichi)

大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：90127192

(4) 研究協力者

該当なし