

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630316

研究課題名(和文)次世代太陽電池のための光吸収層材料の第一原理設計・探索

研究課題名(英文)First-principles design and screening of photoabsorber materials for next generation photovoltaics

研究代表者

大場 史康 (Oba, Fumiyasu)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・教授

研究者番号：90378795

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：中間バンド型太陽電池は、次世代の高効率太陽電池として期待されている。しかし、その鍵となる中間バンドを有する光吸収層材料の最適化が十分になされているとは言えず、現状では理論値を遙かに下回る変換効率しか得られていない。本研究では、高精度な第一原理計算に基づいたスクリーニングにより、高い理論変換率が得られる物質を選出した。その結果、従来提案されているような遷移金属元素をドーパントとして添加した2元系化合物半導体のみならず、ドーパントを含まない3元系化合物の中にも理想的なバンド構造を有する物質が存在することが予測された。

研究成果の概要(英文)：Intermediate-band solar cells are attractive because of their high theoretical energy conversion efficiencies. The photoabsorber material is the key to the technology but it has not been well optimized. In the present study, photoabsorber materials for intermediate-band solar cells were searched via first-principles calculations. The materials proposed include not only transition-metal doped binary semiconductors but also ternary semiconductors without dopants.

研究分野：計算材料科学

キーワード：第一原理計算 太陽電池材料

## 1. 研究開始当初の背景

通常の半導体単接合太陽電池の理論変換効率の上限は非集光下で 33% であり [1], これを超える次世代太陽電池への期待が高まっている。図 1 に示す中間バンド型太陽電池では, バンドギャップ中に量子ドットや不純物による新たなバンドを導入することで吸収可能な波長域を広げつつ高い起電力を確保することができる。これにより, 非集光下で 47%, 集光下では 63% もの高い理論変換効率を得られる [2]。しかし, その鍵となる中間バンドを有する光吸収層材料・構造の最適化が十分とは言えず, 現状では理論値を遙かに下回る変換効率しか得られていない。ホスト物質と量子ドットあるいは不純物種の組み合わせに伴う高い自由度のため, 光吸収層材料の最適化は容易ではない。

[1] W. Shockley and H. J. Queisser, J. Appl. Phys., **32**, 510 (1961).

[2] A. Luque and A. Martí, Phys. Rev. Lett., **78**, 5014 (1997).

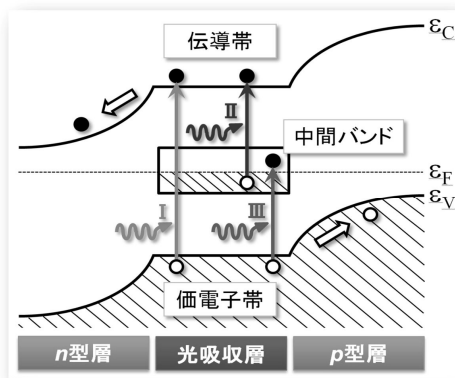


図 1. 中間バンド型太陽電池のバンド構造の模式図。電子遷移 I に加えて, II, III による吸収が可能となる。

## 2. 研究の目的

上述の背景を踏まえ, 本研究では「高精度な第一原理計算に立脚した中間バンド型太陽電池光吸収層材料の設計・探索」を目的として研究を推進した。具体的には次のとおり

である。

- ・不純物添加化合物半導体のバンド構造と吸収係数の系統的評価
- ・現実的な理論変換効率を指標とした設計指針の確立
- ・ホスト化合物半導体と不純物の組み合わせを網羅した計算スクリーニングによる材料探索

## 3. 研究の方法

第一原理計算による不純物添加化合物半導体のバンド構造と吸収係数の評価手法を確立し, 様々なホスト半導体・不純物の組み合わせを対象に系統的な評価を行った。また, 吸収係数を考慮した現実的な理論変換効率の計算手法を開発した。より詳細には, 以下のとおりである。

- ・第一原理計算による不純物添加化合物半導体のバンド構造および吸収係数の評価手法の確立

第一原理計算により不純物添加化合物半導体のバンド構造と吸収係数の算出を行うための基盤技術を確立した。精確な理論予測を行うためには, 電子構造の高い計算精度が要求される。LDA や GGA を用いた標準的な第一原理計算では, 半導体のバンドギャップや不純物準位の再現性が悪いことが知られている。このため, PBE 型の GGA にフォック交換項を混合した HSE06 ハイブリッド汎関数や多体摂動論に基づいた GW 近似を適用した。

- ・現実的な理論変換効率のシミュレーション法の開発

吸収係数を考慮しない従来の中間バンド型太陽電池の理論変換効率シミュレーションを拡張して, 第一原理計算により得られた吸収係数の寄与を取り入れ, 変換効率を吸収層厚さの関数として算出するための手法を開発した。

・第一原理計算による不純物添加化合物半導体のバンド構造と吸収係数の系統的算出

確立した計算手法により,不純物添加化合物半導体のバンド構造と吸収係数の系統的な算出を行った。この際,下記のスクリーニングの結果を随時フィードバックすることで,計算対象とする系を効率的に絞り込みながら算出を進めた。

・ホスト化合物半導体と不純物の組み合わせを網羅したスクリーニングによる材料探索

上記の計算により,ホスト化合物半導体と不純物の組み合わせを網羅したデータセットを構築した。これに対して,開発した理論変換効率シミュレーションを適用し,その結果に基づいてスクリーニングを行った。これにより,中間バンド型太陽電池の光吸収層として高いポテンシャルを有する系を選択した。

#### 4. 研究成果

計算手法の開発に関して,図2に示すGaAsの例のように,多体摂動論における電子系の近似のレベルを上げることで,バンドギャップのみならず真空準位に対するバンドの絶対的な位置(イオン化ポテンシャルおよび電子親和力)についても実験値をよく再現できることを示した。この手法を応用することにより,実験値が報告されていない物質についても信頼性の高い予測ができると思われる。

また,中間バンドを含む系について,図1のI~IIIの各電子遷移による吸収係数を考慮して理論変換効率をシミュレーションするためのプログラムを開発した。この際,不純物由来の電子遷移をホスト由来の電子遷移と分離することで,理論変換効率の不純物濃度および不純物イオン化率の依存性を効率的に算出した。これを多様な候補物質のスクリーニングに応用した。

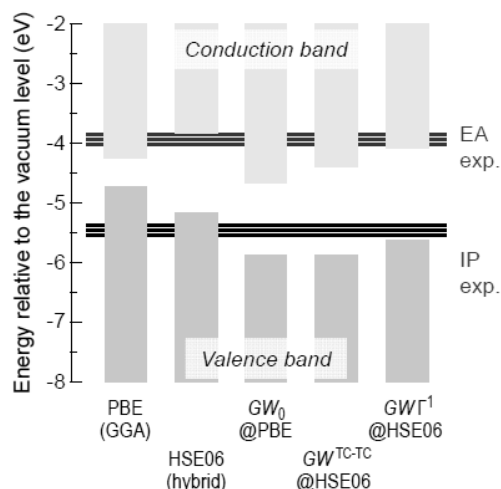


図2. GaAs (110)表面のバンド位置。様々な近似による第一原理計算の結果を,イオン化ポテンシャル(IP,真空準位から測った価電子帯上端のエネルギー)と電子親和力(EA,真空準位から測った伝導帯下端のエネルギー)の実験値[3]と比較して示す。PBE (GGA)は密度汎関数理論の枠組みでの標準的な近似,HSE06 (hybrid)はハイブリッド汎関数, $GW_0@PBE$ は多体摂動論に基づくGW近似(PBEによる波動関数およびRPAレベルの遮蔽されたクーロン相互作用Wを使用)による計算結果を示す。また, $GW^{TC-TC}@HSE06$ はWにパーテックス補正を加えた結果(HSE06による波動関数を使用), $GW\Gamma^1@HSE06$ はさらに自己エネルギーの1次のパーテックス補正を加えた結果である。

[3] W. Mönch, Semiconductor Surfaces and Interfaces (Springer, New York, 2001).

ホスト物質の候補としては,理論変換効率シミュレーションからバンドギャップが1.4~3.4 eVにおいて非集光下でも40%以上の理論変換効率を得られることを踏まえ,このバンドギャップ領域の多様な半導体を対象とした。特に既存のセル作製技術との親和性の観点から,閃亜鉛鋅型構造,カルコパイライト型構造の化合物半導体を取り上げた。一方で,酸化物半導体や窒化物半導体も対象と

した。さらに、遷移金属元素を構成元素として含む3元系化合物も検討した。これらの中から中間バンド型太陽電池の光吸収層として高いポテンシャルを有する系を見いだすことを目指した。

その結果、従来提案されているような遷移金属元素をドーパントとして添加した2元系化合物半導体のみならず、ドーパントを含まない3元系化合物の中にも理想的なバンド構造を有する物質が存在することが予測された。

## 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) Keith T. Butler, Yu Kumagai, Fumiyasu Oba, and Aron Walsh, "Screening procedure for structurally and electronically matched contact layers for high-performance solar cells: hybrid perovskites", *J. Mater. Chem. C*, **4**, 1149-1158 (2016).  
DOI: 10.1039/C5TC04091D (査読有)
- (2) Fumiyasu Oba, "Predictions of point defect, surface, and interface properties in semiconductors using first-principles calculations", *AIP Conf. Proc.*, 印刷中。(査読有)
- (3) 大場史康, 日沼洋陽, 熊谷悠, 「半導体の基礎物性・格子欠陥特性の高精度理論予測と物質・材料探索への展開」, *セラミックス*, **50**, 542-545 (2015). (査読有)
- (4) Yoyo Hinuma, Andreas Grüneis, Georg Kresse, and Fumiyasu Oba, "Band alignment of semiconductors from density-functional theory and many-body perturbation theory", *Phys. Rev. B*, **90**, 155405-1-16 (2014).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.155405 (査読有)

- (5) Yu Kumagai, Minseok Choi, Yoshitaro Nose, and Fumiyasu Oba, "First-principles study of point defects in chalcopyrite ZnSnP<sub>2</sub>", *Phys. Rev. B*, **90**, 125202-1-12 (2014).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.125202 (査読有)

[学会発表](計2件)

- (1) 大場史康, 「半導体の物性予測と物質探索 - 先端計算科学からのアプローチ」, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 東京都, 2016年3月20日(招待講演)
- (2) Fumiyasu Oba, "Accurate predictions of defect properties in semiconductors: Towards understanding and screening of materials", 2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science, Tokyo, Nov. 20, 2015 (基調講演)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大場 史康 (OBA FUMIYASU)  
東京工業大学・応用セラミックス研究所・教授  
研究者番号：90378795

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

日沼 洋陽 (HINUMA YOYO)  
京都大学・工学研究科・特定助教  
研究者番号：80648238