

研究報告書

「高不整合材料による中間バンド太陽電池の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 田中 徹

1. 研究のねらい

昨今の地球環境問題、エネルギー問題の深刻化に伴い、クリーンで非枯渇なエネルギー源である太陽光発電に大きな期待が寄せられている。現在主流のシリコン太陽電池の発電コストは、活発な研究開発により低コスト化が図られてきたが、太陽光発電が未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と一層の低コスト化が不可欠であり、従来の効率の壁を打ち破る新しい概念の太陽電池開発が必要とされている。

そのコンセプト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光吸収により透過損失を低減できることから、理論的には 60%以上の高い変換効率が報告されている。実験的には原理検証の段階にあり、量子ドットによるミニバンドを利用した中間バンド型太陽電池が活発に研究されているが、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た。

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(～数%)導入した材料のことで、例えば ZnTe 中に酸素を導入すると、添加した酸素に起因するバンドと本来の伝導帯との間で生じるバンド反交差により、本来のバンドギャップ中に新たなバンドが形成され、3つの光学遷移過程を創出できる。これにより1つの材料でありながら太陽光スペクトルを幅広く吸収することができる。

本研究では、 $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x(\text{ZnTeO})$ をベースとした高不整合材料の基礎特性を明らかにし、これを用いた中間バンド型太陽電池の研究開発を推進することで、次世代の超高効率太陽電池の実現を目指した。

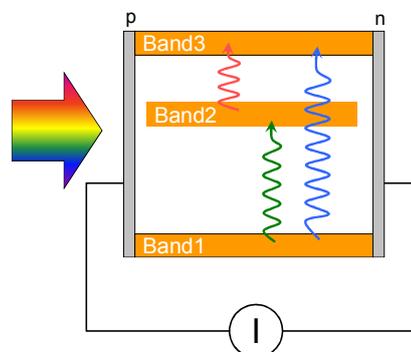


図 1 中間バンド型太陽電池

2. 研究成果

(1) 概要

ZnTeO を用いた中間バンド型太陽電池実現を目指して、本研究では、ZnTeO 薄膜を作製し基礎物性を明らかにした後、中間バンド型太陽電池構造を試作し、動作原理の検証を行った。その後、特性改善のために必要な要素技術の開発を行った。また、ZnTeO 中間バンド型太陽電池の基盤となる ZnTe 太陽電池についても効率向上のための研究開発を行った。

ZnTeO 薄膜は、ZnTe への酸素イオン注入による方法と、酸素ラジカル源を用いた分子線エピタキシー法(MBE)の 2 種類の方法で作製した。成長条件の最適化により、MBE による成長膜の方が結晶性に優れた薄膜が得られることが分かった。酸素濃度を変化させた ZnTeO

薄膜を評価することで、価電子帯から中間バンド(E_c)および伝導帯(E_v)への光学遷移エネルギーの酸素濃度による変化等を明らかにした。

中間バンド型太陽電池の動作として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検証するため、MBE による ZnTeO 薄膜を用いて、孤立した中間バンドを有する構造と、中間バンドを隣接する伝導帯に直接接続させた構造の二種類の ZnTeO 太陽電池を作製し、諸特性の比較を行った。その結果、中間バンドを介した二段階光吸収による電流生成を実証することに成功した。

ZnTe 基板上に ZnTeO を成長した場合、ZnTeO の格子定数は、ZnTe より小さく格子不整合が生じることに加え、ZnTe/ZnTeO 間に伝導帯の不一致が生じる。これらを緩和する材料として ZnTeO に Cd を添加した $Zn_{1-x}Cd_xTe_{1-y}O_y$ (ZnCdTeO)に着目し、本研究では同材料の MBE 成長を行い、ZnTe に格子整合する ZnCdTeO の成長に成功し、光学特性を明らかにした。

ZnTe 太陽電池については、従来単一接合太陽電池としてはバンドギャップが大きいことから報告例がなかったが、本研究によりホモ接合型および n-ZnO、n-ZnSe または n-ZnS 窓層を用いたヘテロ接合型太陽電池の開発を行い、構造の最適化により 3.1%の変換効率を得た。

(2) 詳細

研究テーマ A 「高不整合材料 ZnTeO 薄膜の作製と基礎物性の解明」[4,5]

ZnTeO 薄膜は、①ZnTe への酸素イオン注入による方法と②酸素ラジカル源を用いた分子線エピタキシー法(MBE)の 2 種類の方法で作製した。

①ZnTe への酸素イオン注入による ZnTeO の作製と評価 [4]

ZnTe への酸素イオンの多重注入と KrF エキシマーレーザーの短パルス光を用いたレーザー融法により、1.5%の均一な酸素濃度を有する ZnTeO 層を形成した。フォトフレクタンス法により価電子帯から中間バンド(E_c)および伝導帯(E_v)への光学遷移エネルギーを明らかにした。光吸収特性を求めることで価電子帯から E_c バンドへの光吸収係数が 10^4cm^{-1} 以上の大きな値を有することを明らかにした。エピタキシャル成長を併用することで太陽電池構造を試作し、初期の結果を得たが、結晶性の改善に課題が残った。

②分子線エピタキシー法(MBE)による ZnTeO 薄膜の成長と評価 [5]

酸素ラジカル源を用いた分子線エピタキシャル成長法により ZnTe 基板上に ZnTeO 薄膜を成長した。酸素ラジカルの供給量を精密に制御することで、薄膜中の酸素濃度を制御できることを示した。酸素濃度を系統的に変化させた ZnTeO 薄膜を用いて、X 線回折、フォトフレクタンスにより結晶学的、光学的特性を評価した。その結果、いずれの薄膜も単結晶であること、酸素濃度の増加により、原子半径の小さい酸素

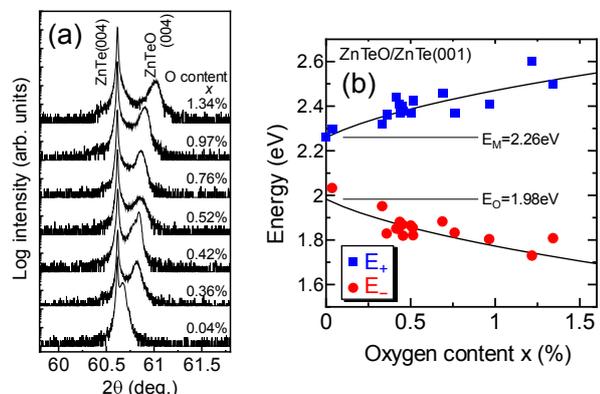


図 2 (a) ZnTeO/ZnTe(001)の XRD($2\theta/\omega$)プロファイル (b) ZnTeO の光学遷移エネルギー

が Te と置換することで格子定数が小さくなること、 E_c バンドは高エネルギー側、 E_v バンドは低エネルギー側にシフトすることを明らかにした(図 2)。このエネルギーシフトはバンド反交差(BAC)モデルと良い一致を示し、酸素濃度により各エネルギーバンドの位置を制御できることが分かった。これらの結果より、MBE を用いることで、優れた結晶性を有する ZnTeO 薄膜が得られることが明らかとなった。

研究テーマ B 「ZnTeO を用いた中間バンド型太陽電池の原理検証」 [1]

中間バンド型太陽電池の動作として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検証するため、孤立した中間バンドを有する構造(BIB : Blocked IB, 図 3(a))と、中間バンドを隣接する伝導帯に直接接続させた構造(UIB : Unblocked IB, 図 3(b))の二種類の ZnTeO 太陽電池を作製し、諸特性の比較検討を行った。なお、太陽電池構造は、中間バンドを有しない ZnTe 太陽電池での研究成果を元に作製した。

外部量子効率を求めたところ、UIB 構造では価電子帯から E_c バンドへの遷移に対応する約 1.67eV 付近から立ち上がっており、 E_c バンドに励起された電子が ZnO の伝導帯に直接流出していることが分かった(図 3(c))。一方、BIB 構造では ZnTe のバンドギャップである約 2.26eV 付近まで小さい外部量子効率を示しており、 E_c バンドに励起された電子は同バンド内に蓄積していることが示唆された。

BIB 構造の太陽電池に対して、 E_c バンドから伝導帯(E_c)への遷移エネルギーに相当する赤外光を用いて、赤外光の照射有無による外部量子効率の差(ΔQE)を評価した結果、価電子帯から E_c バンドへの遷移が生じるエネルギー領域(1.6~2.3eV)において、 ΔQE の増加が認められた(図 3(d))。この結果は、 E_c バンドに励起された電子が赤外光を吸収し E_c バンドに励起され、電流として外部に取り出されていることを示しており、中間バンド型太陽電池の動作原理である二段階光吸収による電流生成を実証できたと言える。なお、2.3eV 以上のエネルギー領域における ΔQE の増加は、伝導帯に励起された後、中間バンドにトラップされた電子が赤外光を吸収し再励起していることを示している。

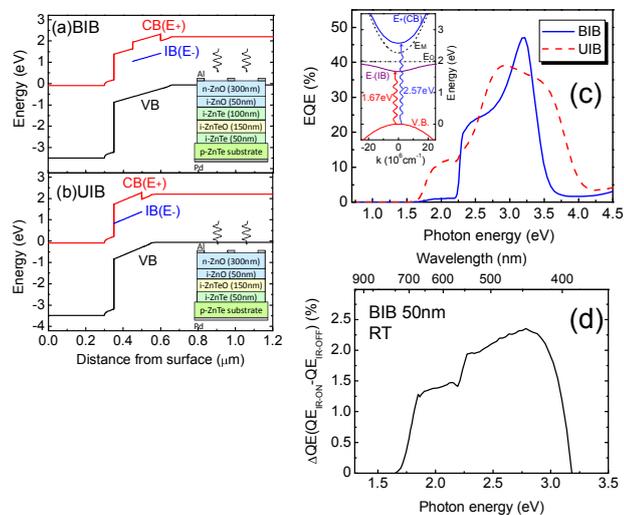


図 3 ZnTeO 太陽電池構造((a)BIB (b)UIB)、(c)外部量子効率スペクトル、(d)赤外光照射の有無による外部量子効率の差

研究テーマ C 「格子整合系 ZnCdTeO のエピタキシャル成長と光学特性」 [2]

ZnTe 基板の上に ZnTeO を成長した場合、酸素濃度の増加により ZnTeO の格子定数が ZnTe より小さくなるため、格子不整合が生じる。また、 E_c バンドが高エネルギー側にシフトすることから、ZnTeO/ZnTe 間に伝導帯の不一致が生じ、電子輸送における障壁として作用する。この両者を緩和できる材料として、ZnTeO に原子半径の大きい Cd を添加した $Zn_{1-x}Cd_xTe_{1-y}O_y$

(ZnCdTeO)に着目し、本研究では同材料の MBE 成長を行った。Cd 濃度と酸素濃度を精密に制御することにより、ZnTe に格子整合する ZnCdTeO の成長に成功し、その価電子帯から E_c、E_vバンドへの遷移エネルギーなど光学特性を明らかにした。本材料を ZnTeO の代わりに用いることで、太陽電池特性の向上が期待できる。

研究テーマ D 「ZnTe 太陽電池の効率向上」 [3]

ZnTeO 中間バンド型太陽電池の構造は、基本的には ZnTe 太陽電池の中に中間バンドを有する ZnTeO 層を挿入した構造となることから、ZnTe 太陽電池の構造を最適化し、効率を向上させることは重要である。しかし、ZnTe は直接遷移型半導体であるが、バンドギャップが 2.26eV と単一接合太陽電池としては大きいことから従来報告例がなかった。

本研究により、p 型 ZnTe への Al の熱拡散によるホモ接合型太陽電池、および n-ZnO, n-ZnSe, n-ZnS 窓層を用いたヘテロ接合型太陽電池の開発を行い、構造の最適化を図ってきた。ここで、n-ZnSe, n-ZnS については、ZnTe 基板上へのエピタキシャル成長と n 型ドーピング技術を本研究で確立した。

その結果、ホモ接合型では表面再結合の影響で大きな短絡電流(J_{sc})を得ることができなかったが、ヘテロ接合型とすることで ZnTe のバンドギャップから期待される J_{sc} に近い値が得られることが分かった。また、n-ZnO の場合、ZnTe との間の大きな伝導帯バンドオフセットの影響で開放電圧 (V_{oc}) が約 0.4V と小さいが、n-ZnS を用いることで 0.77V まで上昇でき、約 3.1% の変換効率を得た(図 4)。この効率は ZnTe 太陽電池で最高の効率である。

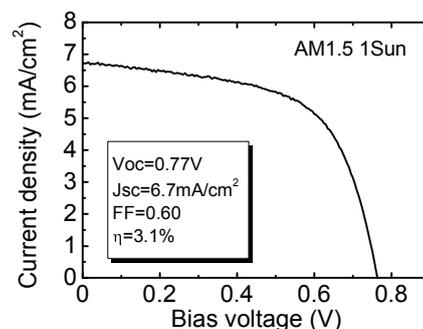


図 4 n-ZnS/i-ZnTe/p-ZnTe 太陽電池の発電特性

3. 今後の展開

本研究では、高不整合材料 ZnTeO をベースとした中間バンド型太陽電池実現を目指して、ZnTeO 薄膜の作製技術の確立と基礎物性の解明、ZnTeO 中間バンド型太陽電池の原理実証、ならびに、特性向上のための要素技術の開発を行ってきた。本研究で用いた太陽電池構造では中間バンドは空の状態であり、中間バンドを介した二段階光吸収による電流生成は二光子吸収過程によってのみ生じるため効率が悪く、逆に中間バンドを介した再結合が優勢となっており、短絡電流が低下している。理想的な中間バンド型太陽電池として動作させるためには、中間バンドの一部を電子で満たす必要があるため、今後は、中間バンドへの電子ドーピングを試み、その効果を明らかにする必要がある。これに加えて、前述の各種要素技術を組み合わせることで、ZnTeO 中間バンド型太陽電池のさらなる効率向上の可能性を追求していきたいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

高不整合材料 ZnTeO という新しい材料に対して、高品質な薄膜の作製技術を確立し、太陽

電池応用上重要な物性を明らかにしたこと、中間バンド型太陽電池構造を試作し、二段階光吸収による電流生成という基本原理を実証できたことは、本材料による中間バンド型太陽電池実現の可能性を明確にしたという点で、当初のねらい通り、研究を進めることができた。また、ZnTe に格子整合する ZnCdTeO の成長技術を確立したこと、n 型窓層として n-ZnSe、n-ZnS の成長条件を確立し、ZnTe 太陽電池の V_{oc} を改善できたことは、今後の中間バンド型太陽電池の効率向上に寄与できる要素技術となり得るものと考えている。一方で、ZnTeO の中間バンドへの電子ドーピング、および ZnTe 太陽電池の高効率化という課題に対しては、当初期待したレベルの成果を得るには至らなかった。今後、本さがけ研究において得られた様々な知見を有効に活用することで、これらの課題を解決し、ZnTeO をベースとした中間バンド型太陽電池の高効率化を図りたいと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

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導入した高不整合材料を用いると、本来のバンドギャップ中に新たなバンドが形成され、3 つの光学遷移過程を創出できる。これにより 1 つの材料でありながら太陽光スペクトルを幅広くカバーすることができ、高効率化が期待される。本研究では、テルル化亜鉛をベースとした高不整合材料の基礎特性を明らかにし、これを用いた中間バンド太陽電池の開発を目指している。

新材料としての ZnTeO という材料を用いて中間バンド型太陽電池を形成するというのは原理検証だけでなく材料面からもチャレンジングなテーマであり、量子ドットを使わない中間バンドという点で新しい発想である。高不整合材料 ZnTeO をベースとした中間バンド型太陽電池の研究において、まず動作原理を実証することが課題であった。そこで、エピタキシャル成長が容易ではない高不整合材料の結晶品質の改善に取り組み、さらに材料中に形成された E-バンド(中間バンド)に励起された電子を、赤外光を吸収させて E+バンドに励起し、電流として取り出すことが可能であることを世界に先駆けて実証できた。この成果は高く評価できる。太陽電池の変換効率を上げることを意識して具体的検討を行っている点もよい。また、中間バンドを埋め込むホストとなる ZnTe 太陽電池の高効率化に取り組み、まだ改善の余地を残すものの、現時点において約 3.1%の世界最高効率が得られた。さがけ研究期間で、原著論文5報を発表して研究成果を上げている。

次のステップとして、高不整合材料を用いた中間バンド型太陽電池の高効率化に期待したい。課題の一つに素子構造の最適化が挙げられる。中間バンドを作りつけることで、同時にこのバンドを介した再結合損失が増える。高効率化の鍵となる2段階吸収レートを増大させるための工夫が必要となる。ドーピングはその一つの方法であり、また集光して入射光子フラックスを増やすことも有効である。高不整合材料は高品質の単結晶成長が容易ではない。格子歪みに起因した結晶欠陥がキャリア寿命を劣化させてしまう要因になることが危惧される。また材料の信頼性の評価も十分とは言えないため、今後も材料の物性研究が重要である。実験に加え理論計算による物性研究が望まれる。

本研究の成果をベースとして、量子構造を使わない中間バンド型太陽電池の実現に向けて継続的な努力を期待したい。また、ZnTe だけでなく、様々な材料系への展開を図っていき

ただきたい。量的には小さいものの実験的には明確に二光子吸収や中間バンドの寄与が実証されており、将来への効率向上などの道筋が見えている。もう少し時間をかけてこの知見をもとに技術の完成度を高めていただきたい。高不整合材料のバンドオフセット・結晶品質向上と二段階光吸収増大の課題を四元整合系の採用、電子ドーピング等により回避することで所期の中間バンドセルの設計に必要な要件の理解を早期に深める研究を進めてほしい。上記の中間バンドセルの設計要件以外に、二元 ZnTe ヘテロ接合セルをはじめとする広バンドギャップ材料セルの開放電圧がなぜここまで小さいか等の基本的な疑問がある。開放電圧への影響等、これら疑問も明らかにしつつ研究を進めて欲しい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. **Tooru Tanaka**, Masaki Miyabara, Yasuhiro Nagao, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, Kin M. Yu, and Wladek Walukiewicz, “Photocurrent induced by two-photon excitation in ZnTeO intermediate band solar cells”, *Applied Physics Letters*, 2013, Vol. 102 p. 052111(4 pages).
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*, 2013, Vol. 378, pp. 259–262.
3. **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*, 2013, Vol. 750, pp 80–83.
4. **Tooru Tanaka**, Shuhei Kusaba, Tomohiro Mochinaga, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, Kin M. Yu, and Wladek Walukiewicz, “Molecular beam epitaxial growth and optical properties of highly mismatched ZnTe_{1-x}O_x alloys”, *Applied Physics Letters*, 2012, Vol. 100 p. 011905 (3pages).
5. **Tooru Tanaka**, Kin M. Yu, Alejandro X. Levander, Oscar D. Dubon, Lothar A. Reichertz, Nair Lopez, Mitsuhiro Nishio, and Wladek Walukiewicz, “Demonstration of ZnTe_{1-x}O_x Intermediate Band Solar Cell”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2011, Vol. 50, p. 082304 (3 pages).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演リスト

1. **Tooru Tanaka**, “Intermediate band solar cells based on ZnTeO”, 9th China SoG Silicon and PV Power Conference (9th CSPV), November 7, 2013, Suzhou, China. (Invited talk)
2. **Tooru Tanaka**, “Green LEDs and Solar Cells based on ZnTe-related Materials”, Conference on Lasers and Electro-Optics 2012 (CLEO:2012), May 10, 2012, San Jose. JTh4J.4. (Invited talk)

3. 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. (招待講演)
 4. 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. (招待講演)
- 他 1 件