

整理番号	2018-J-071	報告者氏名	田中 徹
------	------------	-------	------

研究課題名

中間バンド型太陽電池を志向したマルチバンドギャップ半導体への不純物添加による電子物性制御

<代表研究者> 機関名：佐賀大学 職名：教授 氏名：田中 徹

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

中間バンド型太陽電池は、図 1 に示すように、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や構造を用いた太陽電池である。中間バンドを介した電子遷移が生じることで、透過損失を抑制できることから、高効率の達成が期待されている。

本研究では、バルクの性質として中間バンドを有するマルチバンドギャップ半導体である ZnTeO に着目し、ドナー性不純物添加による中間バンドへの電子ドーピングを実現することを目的として研究を進めた。

ドナーとして作用すると期待される Cl を添加した ZnTeO の基礎物性の評価と太陽電池の作製を行った結果、Cl ドーピングにより電流電圧特性が向上すること、二段階光吸収電流が増加することが明らかとなり、ZnTeO 中間バンド型太陽電池の特性改善に有用であることを示した。

また、ZnTeO の中間バンドの状態密度は O 濃度に依存することから、中間バンドの状態密度が ZnTeO 中間バンド型太陽電池の特性に及ぼす影響を調べた結果、中間バンドの状態密度が増加すると上部バンドから中間バンドへの電子の緩和が増える一方で、中間バンドから上部バンドへの励起も増加することが分かり、特性向上の観点からはトレードオフの関係にあることが分かった。

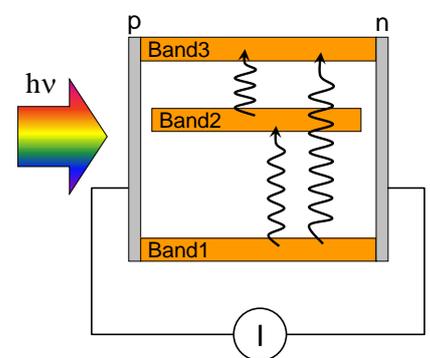


図 1 中間バンド型太陽電池

## &lt;研究発表（口頭、ポスター、誌上別）&gt;

## 【口頭】7件（うち招待講演3件）

1. 田中 徹, “高不整合材料による中間バンド型太陽電池”（招待講演）, 第3回フロンティア太陽電池セミナー, 宮崎市ホテルメリージュ, 2018年12月13日.
2. Tooru Tanaka, “Intermediate band solar cells based on highly-mismatched ZnTeO alloys (Invited)”, International Symposium on Solar Energy Materials, Kobe, Jan. 25, 2019, IL-02.
3. Tooru Tanaka, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Kin Man Yu, and Wladek Walukiewicz, “Intermediate band solar cells based on highly mismatched II-VI oxide semiconductors” (Invited), SPIE Photonics West 2020, 1 - 6 February 2020, San Francisco, 11281-60.
4. 松尾健斗, 渡辺裕介, 田中徹, 齊藤勝彦, 郭其新, “分子線エピタキシー法によるP ドープZnTe 薄膜の成長と評価”, 平成30年度応用物理学会九州支部学術講演会, 福岡大学, 平成30年12月8日, 8Ca-2.
5. 泉 健夫, 松尾 健斗, 田中 徹, 齊藤 勝彦, 郭 其新, “Cl ドープ ZnTeO 中間バンド型太陽電池における光電変換特性の酸素濃度及び温度依存性”, 平成30年度応用物理学会九州支部学術講演会, 福岡大学, 平成30年12月8日, 8Ca-4.
6. 渡辺 裕介, 峯 拓郎, 松尾 健斗, 齊藤 勝彦, 郭 其新, 田中 徹, “MBE による Cl ドープ ZnCdTeO 層の膜特性の組成依存性, 2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 平成31年3月10日, 10a-W922-6.
7. 泉 健夫, 渡辺 裕介, 田中 徹, 齊藤 勝彦, 郭 其新, “Cl ドープ ZnTeO 中間バンド型太陽電池における光電変換特性の温度依存性”, 2019 年第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2019年9月20日, 20a-B12-5.

## 【ポスター】5件

1. T. Tanaka, T. Izumi, K. Matsuo, K. Saito, Q. Guo, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, “Oxygen Concentration Dependence of Photovoltaic Properties of Intermediate Band Solar Cells based on Cl-doped ZnTeO”, 46th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Chicago, June 19, 2019.
2. 渡辺 裕介, 泉 健夫, 福山 耕平, 齊藤 勝彦, 郭 其新, 田中 徹, “MBE 法による Cl ドープ ZnCdTeO 薄膜の成長と評価”, 第16回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 宮崎, 2019年7月4日, PE-25.
3. Y. Watanabe, T. Izumi, K. Saito, Q. Guo, T. Tanaka, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, “MBE growth and characterization of Cl-doped ZnCdTeO layers for intermediate band solar cells”, The 19th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials, P-35, October 27-31, 2019, Zhengzhou, China.
4. 渡辺 裕介, 泉 健夫, 齊藤 勝彦, 郭 其新, 田中 徹, “ZnCdTeO 中間バンド型太陽電池における Cl ドーピング効果”, 第4回フロンティア太陽電池セミナー, 広島市, 2019年11月25日, P13.
5. 三島 聖也, 齊藤 勝彦, 郭 其新, 山根 啓輔, 若原 昭浩, 田中徹, “InP をドーパント源に用いた P ドープ ZnTe 薄膜のアニール効果”, 第4回フロンティア太陽電池セミナー, 広島市, 2019年11月25日, P4.

## 【誌上】2件

1. Tooru Tanaka, Kento Matsuo, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Takeshi Tayagaki, Kin Man Yu, and Wladek Walukiewicz, “Cl-doping effect in ZnTe<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> highly mismatched alloys for intermediate band solar cells”, Journal of Applied Physics, Vol. 125 (2019) 243109.
2. M. Welna, L. Janicki, W. M. Linhart, T. Tanaka, K. M. Yu, R. Kudrawiec, and W. Walukiewicz, Effects of the host conduction band energy on the electronic band structure of ZnCdTeO dilute oxide alloys, Journal of Applied Physics, Vol. 126 (2019) 083106.

<研究の目的、経過、結果、考察 (5000 字程度、中間報告は2000 字程度) >

### 【研究目的】

中間バンド型太陽電池は、Schockley-Queisser による理論限界効率を打ち破ると期待されている太陽電池の一つであり、図 1 に示すように、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や構造を用いた太陽電池である。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で、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、その理論変換効率は 60%以上と報告されている[1]。

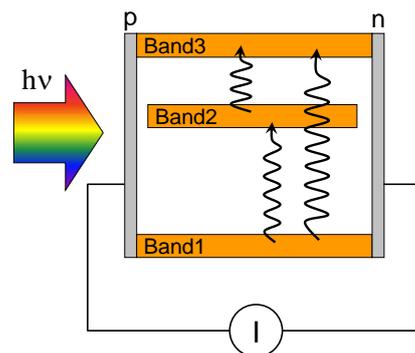


図 1 中間バンド型太陽電池

本研究では、バルクの性質として中間バンドを有するマルチバンドギャップ半導体である ZnTeO に着目した。ZnTeO ではわずかに添加した酸素に起因する局在準位と元来の ZnTe の伝導帯間のバンド反交差作用により、中間バンド(IB,  $E$ )と上部バンド(CB,  $E_c$ )が形成される。中間バンド型太陽電池の効率向上のためには、中間バンドを介した光吸収によるキャリア生成を増加させることが重要であり、理論計算によると中間バンドの半分を電子で満たすこと (half-filled) で、価電子帯から中間バンドへの電子の遷移、および中間バンドから伝導帯への電子の遷移確率を高められるとされている。したがって、本研究では ZnTeO へのドナー性不純物添加による中間バンドへの電子ドーピングを実現することを目的として研究を進めた。

### 【結果と考察】

ドナー性不純物として Cl を用いた。図 2 に ZnTeO 薄膜の分子線エピタキシャル成長時に、Cl 源である ZnCl<sub>2</sub> セル温度を 100, 160, 250°C と変化させた薄膜の 6K でのフォトルミネッセンス (PL) スペクトルを示す。アンドープ ZnTeO の場合、1.8eV と 1.6eV 付近に中間バンド(IB,  $E$ )バンドから価電子帯へのバンド端近傍での再結合発光(NBE)および酸素欠陥に関連した発光ピーク (DAP) が観測される。一方、Cl ドープ ZnTeO の場合、先の 2 つの発光ピークに加えて、約 1.7~1.78eV において新たな発光ピーク (DAP) が観測された。この発光ピークは ZnCl<sub>2</sub> セル温度の増加、すなわち Cl ドーピング量の増加に伴って高エネルギー側にシフトしており、Cl ドナーの形成が示唆される。また、PL スペクトルの温度依存性より Cl ドナーが 80~150K にかけて活性化すること、励起光強度依存性よりドナーおよびアクセプターの活性化エネルギーとして 61 および 96meV を得た。

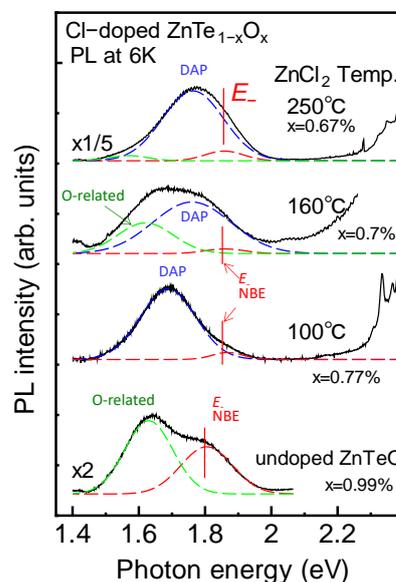


図 2 Cl ドープ ZnTeO 薄膜の低温フォトルミネッセンススペクトル

次に、Cl ドープ ZnTeO を用いて図 3 に示すような中間バンド型太陽電池を試作し、その効果を検証した。図 4 に 1Sun 照射下でも電流電圧特性を示す。Cl ドープ ZnTeO を用いた太陽電池ではアンドープ ZnTeO の場合に比べて短絡電流密度( $J_{sc}$ )が大きく

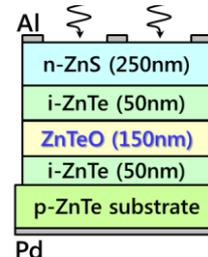


図 3 試作した太陽電池構造

なっていることが分かる。また、開放電圧( $V_{oc}$ )の若干の増加も見られる。しかしながら、曲線因子( $FF$ )が劣化した結果、変換効率の改善は見られなかった。Cl ドープ ZnTeO を用いることで短絡電流密度が増加したことから、Cl ドーピングによって中間バンドに電子がドーピングされ、中間バンドを介したキャリア生成が促進されたことが示唆される。

中間バンドを介した二段階光吸収による電流生成をより明確に観測するために、外部量子効率(EQE)測定時に中間バンドと伝導帯のエネルギー差に相当するエネルギーの赤外光をバイアス光として同時に照射し、照射しない場合との差 $\Delta EQE(=EQE_{IR-ON}-EQE_{IR-OFF})$ を求めた結果を図5に示す。Cl ドープ ZnTeO の場合、価電子帯(VB)から中間バンド(IB)への遷移が生じる 1.6eV 付近から $\Delta EQE$ の増加が確認できる。このことから中間バンドを介した二段階光吸収電流の生成が確認できた。また、2.25eV以上のエネルギー領域での $\Delta EQE$ の増加は、中間バンドにトラップされた電子の再励起による電流生成を示している。以上のことから、Cl ドーピングが ZnTeO 中間バンド型太陽電池の特性改善に有用であることが明らかとなった。

次に、ZnTeO の中間バンドの状態密度は酸素組成により変化することから、酸素濃度の異なる Cl ドープ ZnTeO を用いて中間バンド型太陽電池の作製を行った。ZnTeO 成長時の ZnCl<sub>2</sub> セル温度は一定とし、酸素供給に用いる RF プラズマ銃への供給電力を変化させることで酸素濃度を变化させた。

図6に酸素濃度が異なる ZnTeO 中間バンド型太陽電池の X 線回折スペクトルを示す。RF プラズマ銃への供給電力を大きくすることで、ZnTeO(004)面からの回折ピークが高角度側にシフトしている。これは原子半径の小さい酸素が原子半径の大きい Te 原子をより多く置換していることを示しており、薄膜中の酸素濃度が増加していることが分かる。この X 線回折ピーク位置からベガード則を仮定して算出した酸素濃度を図中に示している。ZnTeO の酸素濃度はそれぞれ 0.25%、0.51%、1.2%と求められた。

この酸素濃度の異なる Cl ドープ ZnTeO を用いて図3と同様の構造を有する中間バンド型太陽電池を作製し、1Sun 照射下で電流電圧特性を評価した。その結果を図7に示す。いずれの酸素濃度に

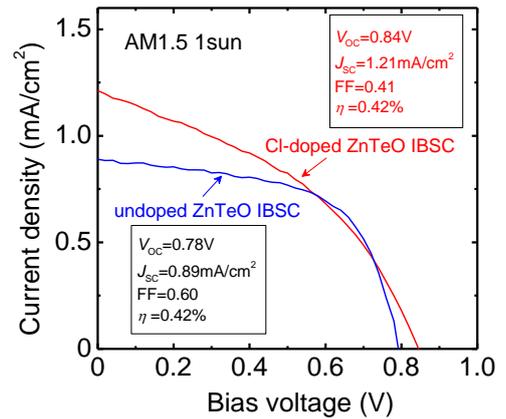


図4 1Sun 照射下での電流電圧特性

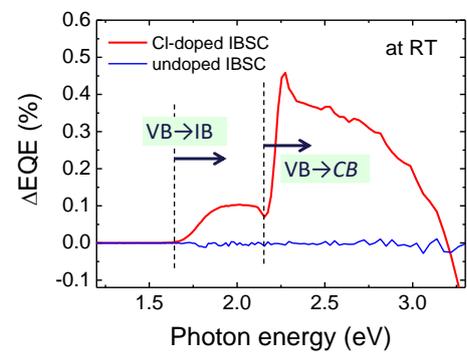


図5  $\Delta EQE$  スペクトル

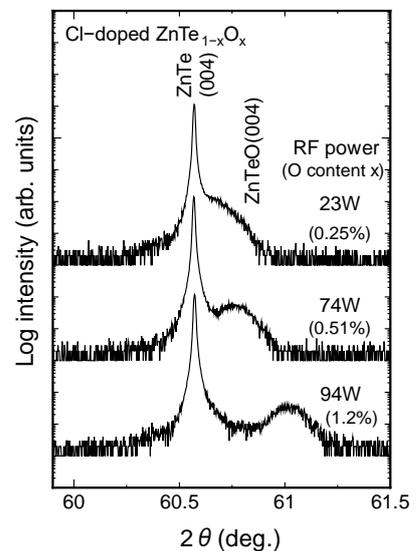


図6 酸素濃度の異なる Cl ドープ ZnTeO 薄膜の X 線回折プロファイル

においても開放電圧は 0.7~0.77V とほぼ同様の値となっているが、短絡電流密度は酸素濃度の減少により非常に大きくなるのが分かる。酸素濃度が減少すると中間バンドの状態密度が減少することから、酸素濃度の減少により伝導帯に励起した電子の中間バンドへの緩和が抑制された結果、キャリアの取り出し効率が高まっていることが示唆される。

この太陽電池の EQE を室温で測定した結果を図 8 に示す。EQE は、ZnTe のバンドギャップまたは ZnTeO の価電子帯から上部バンドへの遷移が生じる 2.2~2.3eV 付近で立ち上がり、3.4eV 付近にピークをもつことが分かる。3.5eV 以上での EQE の減少は n 型 ZnS の吸収によるものである。酸素濃度が 0.25% の太陽電池では他に比べて EQE が全体的に大きくなっており、広い波長範囲に渡りキャリアの取り出し効率が向上していることが分かる。また、価電子帯から中間バンドへの遷移が生じる 1.6eV 以上のエネルギーにおいて EQE がわずかに上昇している。これは中間バンドに励起したキャリアが直接脱離している可能性と二段階吸収によるキャリア取り出しが生じている可能性の両方が挙げられる。

図 9 にこれらの太陽電池の  $\Delta$ EQE スペクトルを示す。中間バンドを介した二段階光吸収電流の生成を示す  $\Delta$ EQE は、酸素濃度の増加により増加していることが分かる。前述の通り、中間バンドの状態密度は酸素濃度の増加により増加することから、中間バンドの状態密度が増加することで二段階光吸収が増加しているものと考えられる。

以上のことから、中間バンドの状態密度は本太陽電池の特性に大きく影響を及ぼし、中間バンドの状態密度が増加すると上部バンドから中間バンドへの電子の緩和が増える一方で、中間バンドから上部バンドへの励起も増加することが分かり、特性向上の観点からはトレードオフの関係にあることが分かった。

今後、Cl ドーピング濃度の変化による特性の改善を試みていく予定である。

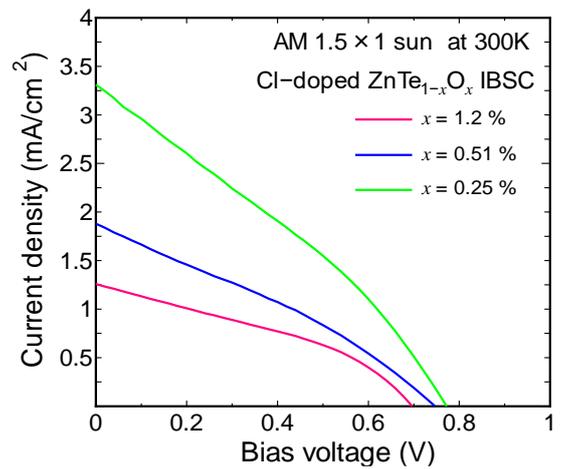


図 7 酸素濃度の異なる Cl ドープ ZnTeO 中間バンド型太陽電池の光照射下の電流電圧特性

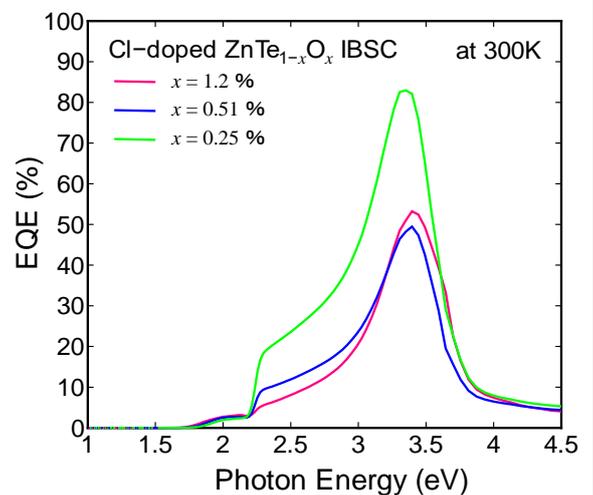


図 8 酸素濃度の異なる Cl ドープ ZnTeO 中間バンド型太陽電池の外部量子効率 (EQE) スペクトル

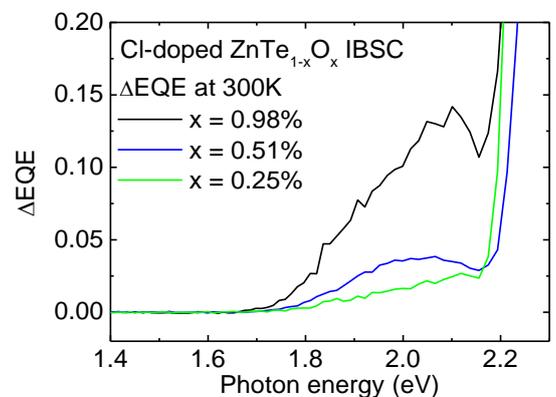


図 9 酸素濃度の異なる Cl ドープ ZnTeO 中間バンド型太陽電池の  $\Delta$ EQE スペクトル