

研 究 報 告 書

「ナノスピノダル分解による高効率太陽電池材料の設計」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 3 月～平成 26 年 3 月

研 究 者: 佐藤 和則

1. 研究のねらい

太陽光エネルギーは膨大で無尽蔵なエネルギー源でありなおかつ環境調和性が高いことから、その有効利用への社会的要請は非常に高い。しかしながら、現時点では太陽電池の変換効率は十分大きくなく、また製造コストが高いこともあって、その普及は十分とは言えない。本研究では、スピノダル分解による自己組織化を用いた高効率太陽電池材料のマテリアルデザインを第一原理電子状態計算とモンテカルロ法を駆使して展開する。高効率化のシナリオは以下の通りである。まず、半導体混晶系においてナノスケールで発現するスピノダル分解や相分離を利用して、半導体材料中に半導体ナノ構造を配置と形状を制御した状態で自己組織化させる。このとき、相分離で形成した 2 つの半導体の界面が Type2 のバンド整列となる系を選んでおく。太陽光の照射により生成された電子-正孔対は界面のバンドオフセットにより空間的に分離されるため、再結合が抑制され効率的な電子-正孔の回収が可能となり効率の上昇が見込まれる。

このようなシナリオに基づき、本研究ではまず第一原理計算とモンテカルロシミュレーションを組み合わせた多階層連結シミュレーターを開発する。混晶半導体をイジング様モデルで記述し、モデルパラメータである原子間相互作用を Generalized Perturbation Method およびそれと相補的なクラスター展開法で計算する。得られた原子間相互作用を使ってモンテカルロ法により結晶成長をシミュレートする。II-VI 族化合物半導体系やカルコパイライト型半導体系に注目し系統的にシミュレーションを行うことで、自己組織化の制御法について指針を与える。つぎに、相分離した系について光吸収係数や電子と正孔の密度分布を、第一原理から計算する。得られた結果から Shockley-Queisser 理論に基づき太陽エネルギー変換効率を計算し、相分離による効率上昇を定量的に評価する。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究課題では混晶半導体の相分離を利用してナノ構造を自己組織化させ、太陽電池材料の高効率化を図る。研究テーマ A では、Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) 法による混合エネルギー計算と相図の計算、generalized perturbation method およびクラスター展開法による原子間相互作用の計算、モンテカルロシミュレーション法を連結する多階層連結シミュレーション法を開発した。その方法を、Cd(S, Te), Cd(Se, Te), Cd(S, Se), Cu(In, Ga)Se₂ および Cu₂ZnSn(Se, S)₄ の系に適用し、Layer-by-layer の結晶成長条件を選ぶことで母体半導体中にナノ超構造のコラム構造を自

己組織化できることを示した。とくに Cd(S, Te)の系では、CdS 基板を用いて圧縮応力を加えることで相安定性を制御でき、その結果、結晶成長方向に垂直な面を持つ層状構造が自己組織化することがわかった。研究テーマ B では本方法を、相分離を用いた高効率化が望める新しい系(Cu 空孔 2 個と Cu 位置を置換した In の複合欠陥を多量に含む CIS)のデザインに使用した。

研究テーマ C では、相分離により形成されたナノ構造と母体半導体との界面を超格子構造でモデル化し、効率の上昇について定量化を試みた。(a)CdS/CdTe, (b)ZnS/ZnTe, (c)ZnO/ZnS 半導体超格子について、VASP コードに実装されている HSE06 ハイブリッド法を用いて光吸収係数を計算し、Shockley-Queisser 理論に基づきエネルギー変換効率を計算した。これらの系は Type2 のバンド整列のため超格子化によりバンドギャップは低下するが、CdS/CdTe の組み合わせでは、 E_g は最適値付近にとどまっており 30%程度の高い変換効率はを維持する。(b), (c)では元の半導体は E_g が大きすぎて太陽電池には不適であるが、超格子にすることで E_g が減少しエネルギー変換効率が上昇する。これらの系は環境調和性の観点から Cd 系より有利な材料系であると考えられる。また、それぞれの系で価電子帯トップの波動関数と伝導帯ボトムの波動関数をプロットすること、電子-正孔の空間的な分離が確かめられ、再結合の抑制を示唆する結果が得られた。

(2) 詳細

研究テーマ A 「多階層連結シミュレーターの開発と混晶半導体太陽電池材料の相分離シミュレーション」

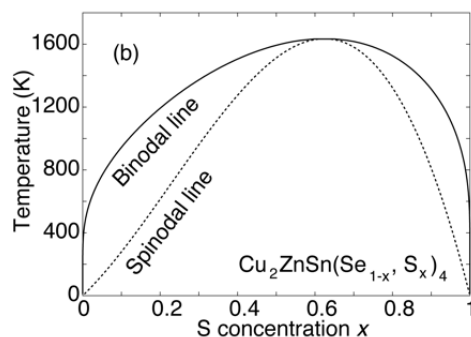


図 1: $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{1-x}, \text{S}_x)_4$ の相図。
バイノーダル線（実線）とスピノーダル線（点線）を示した

多階層連結シミュレーションの第一段階として、比較的計算の速い KKR-CPA 法により候補材料の探索を行った。Cd(S, Te), Cd(Se, Te) や Cd(S, Se) 等の II-VI 族化合物半導体やカルコパイライト系太陽電池材料, $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ および $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}, \text{S})_4$ について混合エネルギーが正になりこれらの系は相分離を起こす系であることがわかった。図 1 には、配

置のエントロピーを考慮して求めた $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}, \text{S})_4$ の相図を示す。

次に、上記の系のうち特に環境調和性の高い $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{1-x}, \text{S}_x)_4$ に注目し、クラスター展

開法を用いて Se, S 原子間に働く有効原子対相互作用の計算を行った。正の混合エネルギーに対応して原子対相互作用は負の値となり同種原子間に引力的な相互作用が働いていることが分かった。計算で得られた対相互作用を用いモンテカルロ法によりナノスケールでの相分離をシミュレートした。モンテカルロシミュレーションの結果、図 2 に示すようなナノ構造が自己組織化することが分かった。分離した 2 相間のバンド整列を見積もったところ Type2 であることが分かった。2 相の界面のバンドオフセットを用いてナノスケールで電子と正孔を分離できるため高効率化が期待できる [発表論文 1-3]。

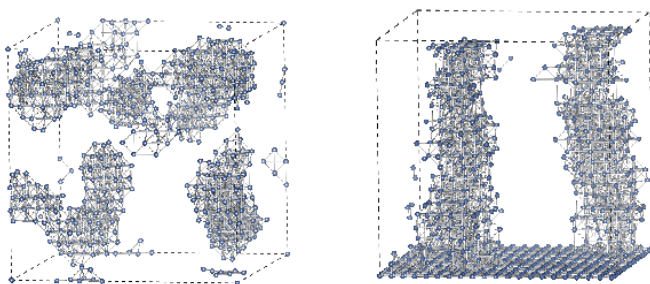


図 2: $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{1-x}, \text{S}_x)_4$ の相分離のモンテカルロシミュレーション (S 濃度 15%、温度 300K)。S 原子のみを点で示した。左図は S が 3 次元的に拡散する場合、右図は Layer-by-layer 成長を仮定した場合の結果。

KKR-CPA 法は高速な計算が可能であるため候補材料の絞り込みには適しているが、格子緩和の影響等を取り入れられないため、高精度の計算には不向きである。そのような計算に適したクラスター展開法の計算コード開発をおこなった。計算に必要なスーパーセルとクラスターを群論や遺伝的アルゴリズムを用いて効率よく生成するプログラムを開発した。開発したコードを用いて、Cd(S, Te)の系において相分離のシミュレーションを行い、圧縮応力が組織形成に及ぼす影響を調べた。CdS と CdTe は 10%程度の格子不整合があり、CdS 基板上に Cd(S, Te)を成長させると、成長方向に垂直な平面内に大きな圧縮応力が加わる。この圧縮応力のため安定相が変化し、相分離による組織形成に影響を与える。その結果、応力が加わっていない場合は球形に近い形の CdS 析出物が出現するのに対し、応力印可により層状構造が現れるのがわかった。CdS-CdTe の界面は Type2 のバンド整列を示すため、相分離により形成された界面で電子-正孔の分離が促進される。

研究テーマ B 「 CuInSe_2 (CIS) での規則配列した複合欠陥を用いた高効率太陽電池材料の提案」

多階層連結シミュレーションを CIS 中に規則的に複合欠陥が配置した ordered vacancy compound(OVC)の系に適用した。様々な複合欠陥のうち最も安定な Cu 空孔(V_{Cu})2 個と Cu 位置を置換した $\text{In}(\text{In}_{\text{Cu}})$ を取り上げ、それらが CIS に均一に分布した場合の混合エネルギーを計算した。本計算では OVC の終端物質として In_2Se_3 を考えている。配置のエントロピーを考慮して自由エネルギーを算出しその温度依存性から相図を計算した。この系は図 3 に示すように幅の広い溶解度ギャップをもち、CIS 中に OVC が析出する。相図の予測により得られたスピノダル温度は 1000K 程度で通常の CIS の生成温度で相分離が速やかにおこることが示唆される。CIS- In_2Se_3 のバンドオフセットについては $1 \times 1 \times 6$ のスーパーセルを用いて計算した結果、CIS のバンドが高エネルギー側にずれたタイプ 2 のバンド整列が予測され、効率的な電子-正孔分離が期待できることがわかった [発表論文 4]。

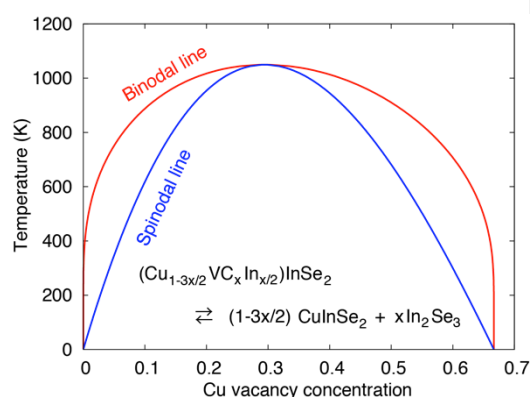


図 3: OVC を含む CuInSe_2 の相図。終端物質は CIS と In_2Se_3

研究テーマ C「半導体超格子の光吸収係数の第一原理計算と Shockley-Queisser (SQ) 理論によるエネルギー変換効率の計算」

相分離により形成されたナノ構造と母体半導体との界面を超格子構造でモデル化し界面のバンドオフセットがどのように効率上昇に寄与するか検討した。光吸収係数を VASP コードに実装されている HSE06 ハイブリッド法 (GGA 汎関数を Hartree-Fock 交換エネルギーで補正する方法) を用いて計算し、SQ 理論に基づきエネルギー変換効率を計算した。

(a) CdS/CdTe, (b) ZnS/ZnTe, (c) ZnO/ZnS の組み合わせで、1 原子層から 6 原子層の厚さまでの超格子について電子状態を計算し、得られた光吸収係数を用いてエネルギー変換効率を計算した。図 4 に、(a), (b), (c) それぞれについて左欄に光吸収係数のエネルギー依存性のグラフを、右欄にそれぞれの超格子についてバンドギャップと Shockley-Queisser 理論による効率の計算値を表にまとめたものを示す。すべての系について界面は Type2 のバンド整列を示し超格子の E_g は元の母体半導体より小さくなる。(b), (c) では環境調和性の観点から Cd を Zn に置換しているが、元の半導体は単独ではどれも E_g が大きすぎて太陽電池には不適である。しかし、超格子にすることで(b)では E_g を 1.7eV 程度、(c)では 2.1eV にまで変化させるこ

とができ、結果としてそれぞれ 22%、10%程度のエネルギー変換効率を実現できる可能性がある。効率は決して高くないが環境調和性の観点から有利な系であると考えられる。

それぞれの系について、価電子帯上端の波動関数と伝導帯下端の波動関数の絶対値の 2 乗を計算した結果、type2 のバンド整列により電子-正孔は空間的に分離されていることが分かった。このことは、再結合の抑制と電子-正孔の効率的な回収によるエネルギー変換効率の上昇を示唆している。

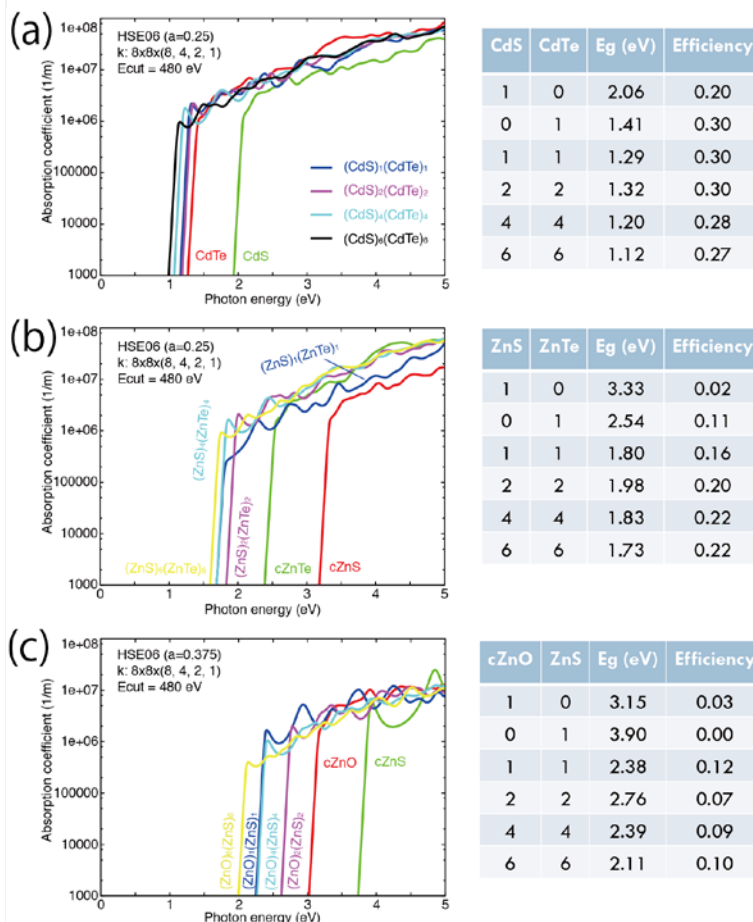


図 4: (a) CdS/CdTe, (b) ZnS/ZnTe, (c) ZnO/ZnS 超格子の光吸収係数のハイブリッド法による計算 (左欄) と、それぞれの超格子のバンドギャップと SQ 効率の計算 (右表)。表の左 2 列は各系について、超格子中のそれぞれの半導体のモノレイヤー数を示す。

3. 今後の展開

本研究で開発した多階層連結シミュレーションでは、エネルギー変換効率の計算に再結合抑制の効果は考慮されておらず、この部分に関しては定量的な議論に達することは出来なかった。今後の展開としては、SQ 理論を拡張して再結合抑制の効果を取り入れ効率計算を行い、より定量的な計算の実行が考えられる。また、Layer-by-layer 結晶成長条件下で現れた、図2のようなナノ構造(コラム型構造)の系についても同様の計算を行い、ナノ構造の自己組織化で効率上昇の可能性があるのかどうか明らかにする必要がある。特に、図 2 に見られるようにナノ構造と母体半導体の界面には非常に強い乱れがある。また、ナノ構造自体の母体中での分布もランダムである。このような不規則性は、キャリアをトラップして再結合を促進したり、キャリアのスムーズな輸送を妨げる可能性がある。このような、バンドオフセットによる電子-正孔分離と競合する過程についても定量的に評価する必要がある。

本研究は一口に言えば相分離を利用した機能制御法の提案といえるが、構造材料や永久磁石材料では既に知られている研究の方向性の一つである。本研究では太陽電池材料に特化して計算を進めたが、それ以外のエネルギー変換材料の高効率化や、電子材料、触媒科学、光科学材料等へ本方法と同様のアプローチが波及すれば、材料特性の制御法として一般化する可能性がある。

4. 評価

(1) 自己評価

本研究で行ったシミュレーションには、第一原理による混合エネルギーの評価、原子間相互作用の計算、相分離のモンテカルロシミュレーション、相分離した系の光吸収係数の評価、SQ 理論による効率の見積もり等、多くのステップが含まれている。個々の計算結果はある程度評価でき有意義なものと考えているが、それぞれのステップでの計算のフレームワークはまちまちで最終目標である効率の上昇については定性的な議論しか行うことが出来なかった。実験家を動かして実証実験にまで持っていくには、電子-正孔の分離と競合する再結合過程の評価を定量的に行う必要があると考える。

(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)。

スピノダル分解による相分離を利用した高効率太陽電池材料の設計を、計算によっておこなうのが目的。そのために、第一原理計算とモンテカルロシミュレーションを組み合わせた多階層連結シミュレーターを開発した。光励起で生じたキャリアの再結合確率が現状では定量的に計算できないため、残念ながらその計算結果をもって実験家を動かすまでには至らなかった。マルチスケールの計算のプログラムの作成にかなりの時間を要したが、出来上がったプログラムは、相分離をとまなう他の材料物性の評価にも適用が可能であり、今後の展開を期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Tani, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Computational Nano-Materials Design of Low Cost and High Efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_4$ Photovoltaic Solar-Cells by 2-Dimensional Spinodal Nanodecomposition, Jpn. J. Appl. Phys., 2012, 51, 050202-1-3.
2. Y. Tani, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, First-principles materials design of CuInSe_2 -based high-efficiency photovoltaic solar cells, Physica B, 2012, 407, 3056-3058.
3. Y. Tani, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Materials design of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Zn}_{0.5x}\text{Sn}_{0.5x}\text{Se}_2$ for Low Cost for low cost photovoltaic solar cells, J. Non-crystalline Sol., 2012, 358, 2420-2423.
4. K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Ordered Defect Compounds in CuInSe_2 for Photovoltaic Solar Cell Application, AIP conference proceedings, 2013, in press.

(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)

1. Y. Tani, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, First-Principles Materials Design of CuInSe_2 and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Based High Efficiency Solar Cells, The 26th international conference on defects in semiconductors (ICDS26), 2011/7/18.
2. K. Sato, Y. Tani, and H. Katayama-Yoshida, Computational Design of Co-Doping Method for Indium-Reduced Chalcopyrite-Type Photovoltaic Materials, American Physical Society March Meeting, 2012/2/27.
3. Y. Tani, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Materials design of Materials Design of CIGS- and CZTS-based Photovoltaic Materials with Self-organized Nano-structures, 8th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 2012/12/10.
4. K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Computational design of photovoltaic materials with self-organized nano-structures, American Physical Society March Meeting, 2013/3/20.
5. K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Ordered defect compounds in CuInSe_2 for Photovoltaic solar cell application, 27th International conference on Defects in Semiconductors (ICDS27), 2013/7/23.