

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

無害で安価な新規太陽電池材料の発見

人類最初のセレン太陽電池からヒントを得て

【発表のポイント】

- 元素を置換する新たなエレメントミューテーション法^(注1)と第一原理計算^(注2)を用いて、アルカリニクトゲン化合物^(注3)が太陽電池材料として有望であることを発見しました。
- その中でも無害で安価な元素で構成されるリン化ナトリウムを実験的に合成し、バンドギャップ^(注4)が計算による値と一致することを確認しました。

【概要】

太陽電池は環境に優しいエネルギー源として過去数十年にわたり高い注目を集めてきました。太陽電池の中核をなす光を電気に変換する材料には、主に元素周期表 14 族 (IV族) のシリコンが使われてきました。しかしシリコンは電気への変換効率が低いため代替材料が長年望まれてきました。その中には、実用化に至った 13 族-15 族 (III-V族) 化合物のヒ化ガリウム、CIS系 (銅、インジウム、セレンを主な原料とする材料)、12 族-16 族 (II-VI族) 化合物のテルル化カドミウムや、最近ではハロゲン化鉛系ペロブスカイト^(注5)が含まれています。しかしながらそれらの材料は、ヒ素、セレン、カドミウム、鉛等の有害元素を含んでおり、依然として無害でさらに安価な元素で構成される太陽電池材料が望まれています。

東北大学金属材料研究所の熊谷悠教授と森戸春彦准教授、多元物質科学研究所の鈴木一誓講師と小俣孝久教授らの研究グループは、1873年に発見された人類最初の固体太陽電池材料である 16 族のセレンを手がかりに、新たなエレメントミューテーション法と第一原理計算を駆使して太陽電池材料の探索を行いました。セレンは太陽電池材料として、150年にわたり研究されて来ましたが、その効率は6.5%と実用化されている材料には遠く及びません。この原因として、バンドギャップが大き過ぎる事が考えられます。そこでバンドギャップをより最適な値に調整するため、16族のセレンを15族のニクトゲンに置き換え、足りない電子を補うために、格子間にアルカリ金属 (1 族) を導入する従来とは異なるエレメントミューテーション法を適用しました。その結果、1 族-

15 族化合物のアルカリニクトゲン化合物が適切なバンドギャップを有し、さらに軽い有効質量と高い光吸収係数を持つため、太陽電池材料として有望であることを発見しました。またその中でも特にリン化ナトリウム (NaP) が無害で安価な元素で構成されており、太陽電池材料に適していることを見出しました。そして計算による予測を実証するため、リン化ナトリウムを合成してバンドギャップを測定したところ、計算値と良い一致を示しました。太陽電池材料は、長年シリコンが主流でしたが、リン化ナトリウムは安価かつ無害な元素で構成されているため、実用化となれば社会に及ぼす影響は極めて大きく、今後、実用化に向けたさらなる開発が期待されます。

本研究成果は、2023 年 10 月 3 日(米国夏時間)に、米国物理学会誌 PRX Energy にオンライン掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景

太陽電池は、環境に優しく省エネに貢献するため、過去数十年にわたり高い注目を集めてきました。太陽電池の中で最も重要な役割を果たすのは光を電気に変換する部分の材料ですが、その主流はシリコンです。しかしながら、シリコンは太陽光を吸収する能力が低いため、代替材料の探索が長年行われており、その中には実用化に至ったヒ化ガリウム、CIS系、テルル化カドミウム、そして最近ではハロゲン化鉛系ペロブスカイトが含まれています。しかしながら、これらの材料はヒ素、セレン、カドミウム、鉛などの有害元素を含むという問題があります。そのため、これらの材料の発電性能を保ちつつ、安価かつ無害な元素で構成される太陽電池材料が求められてきました。

今回の取り組み

研究グループは、1873年に発見された人類最初の固体太陽電池材料であるセレン（図1左）に注目しました。この材料は150年の歴史がありますが、その効率は6.5%と、ヒ化ガリウム（27.8%）やペロブスカイト太陽電池（26.1%）には遠く及びません。その大きな理由として、バンドギャップが最適値（1.5 eV）よりも大きい値をとる（1.8 eV）ことがあげられます。

そこでバンドギャップをより最適な値に調整するため、16族のセレンを15族のニクトゲンに置き換え、足りない電子を補うために、格子間にアルカリ金属を導入する、従来とは異なるエレメントミューテーション法を考案し、適用しました。その結果、アルカリニクトゲン化合物（図1右）が、適切なバンドギャップを有し、さらに軽い有効質量と高い光吸収係数を持ち、太陽電池材料として有望であることを、第一原理計算を用いて発見しました。

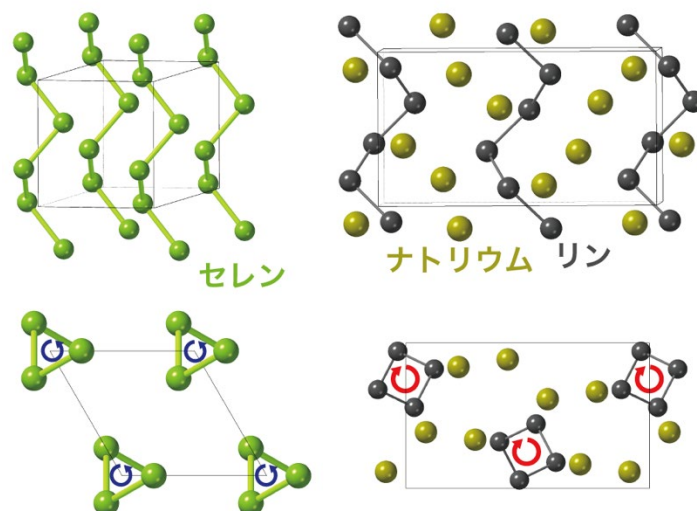


図 1. (左) 固体セレンと、(右)アルカリニクトゲン化合物の結晶構造 (NaP を例として)。

その結果、いくつかの物質が、最適なバンドギャップのみならず、低いキャリア有効質量と高い光吸収係数を示し、太陽電池材料として有望であることを発見しました。その中でも無害で安価な元素で構成されているリン化ナトリウム (NaP) に関してより詳細な計算を行ったところ、ドーピングを行うことで、 p 型と n 型の双方の半導体が作製できることがわかりました。一方で、リン空孔が太陽電池の性能を阻害することがわかりましたので、リン空孔を減少させる方法として、合成温度を下げることに不純物濃度を調整することを提案しています。

そして第一原理計算による予測結果を部分的に実証するため、リン化ナトリウムの合成を行い、不活性ガス雰囲気中での分光測定からそのバンドギャップを外挿により求めました。その結果は 1.66 eV となり、計算予測値の 1.62 eV と良い一致を示すことを確認しました。

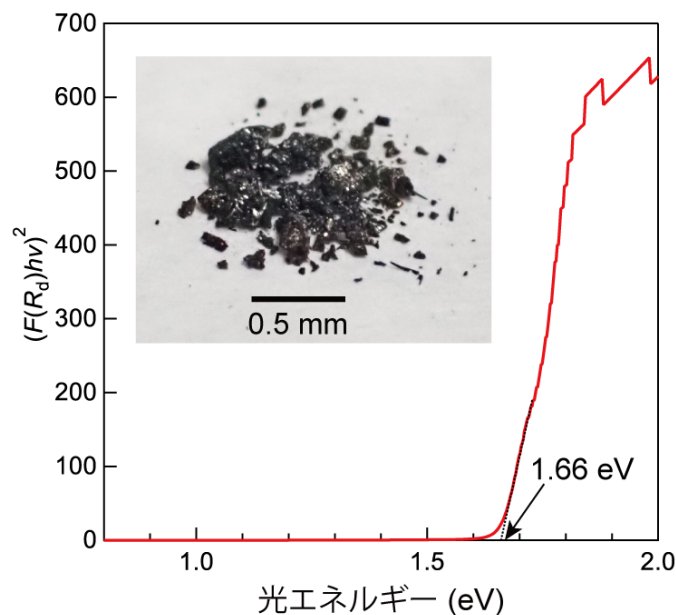


図 2. 光吸収スペクトルと外挿により算出された直接バンドギャップ。縦軸は試料の吸収率を意味する数値であり、赤線が立ち上がる部分にフィッティングした直線とベースラインが交わる箇所がバンドギャップの値となる。(図中) 実験で合成されたリン化ナトリウムの結晶。

今後の展開

本研究でリン化ナトリウムを含むアルカリニクトゲン化合物が太陽電池材料

として有望であることが示されました。今後はリン化ナトリウムを中心に、太陽電池材料の観点でのより精密な性能評価が重要となります。リン化ナトリウムは安価かつ無害な元素で構成されているため実用化に至れば社会に及ぼす影響は極めて大きく、今後は実験グループと連携してこれを進めていく予定です。

一方で、現在までに有望とされてきた物質でも、太陽電池材料として実用化に至るものは限られるということも現実です。そのため、今回発見したリン化ナトリウムのみならず多くの候補物質を提案し、実験で検証していくことが重要となります。本研究で得られた計算技術を活用してさらなる候補物質の探索を推進していく予定です。

【謝辞】

本研究の一部は、JSPS 科研費基盤研究 B (JP22H01755)、東北大学金属材料研究所先端エネルギー材料理工共創研究センター (E-IMR) の支援を受けて実施しました。

【用語説明】

注1. エレメントミュートーション法

ある特定の元素を、同じ閉殻構造を持つ元素ペアに置換することで、派生物質を系統的に生成する方法。通常は、1つの元素を2種類の元素に置換するが、本研究では、元素の置換と結晶構造中の空隙に新たな元素を導入することで、閉殻構造を保持する従来とは異なるエレメントミュートーション法を提案している。

注2. 第一原理計算

固体の中の電子の振る舞いを、量子力学に基づいて数値的に解く計算手法。半導体物性の予測性能が高いことが知られている。

注3. アルカリニクトゲン化合物

水素を除く元素周期表 1 族元素 (アルカリ金属) と 15 族元素 (ニクトゲン) の化合物。

注4. バンドギャップ

電子が存在することのできないエネルギー領域のこと。バンドギャップより小さいエネルギーの光は太陽電池の発電には寄与しないが、バンドギャップが小さすぎると取り出せる電圧が下がるため、大きすぎず小さすぎない、太陽電池に最適なバンドギャップが存在する。

注5. ハロゲン化鉛系ペロブスカイト

ハロゲン化鉛系ペロブスカイト半導体 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$) は、2009 年に初めて桐蔭横浜大学の宮坂力教授のグループによって太陽電池材料として報告された材料で、2023 年には最大 26.1%の変換効率が報告されている。印刷技術によって製造できるため、太陽電池の低価格化が期待されており、

国内外で開発競争が激化している。

【論文情報】

タイトル : Alkali mono-pnictides: a new class of photovoltaic materials by element mutation

著者 : Yu Kumagai*, Seán R. Kavanagh, Issei Suzuki, Takahisa Omata, Aron Walsh, David O. Scanlon, Haruhiko Morito

*責任著者 : 東北大学 金属材料研究所 教授 熊谷 悠

掲載誌 : PRX Energy

DOI:10.1103/PRXEnergy.2.043002

URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PRXEnergy.2.043002>

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学 金属材料研究所

教授 熊谷 悠

TEL: 022-215-2106

Email: yukumagai@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学金属材料研究所

情報企画室広報班

TEL: 022-215-2144

Email: press.imr@grp.tohoku.ac.jp