

令和元年5月31日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18971

研究課題名(和文)近赤外光利用マンガンシリサイド薄膜太陽電池の開発

研究課題名(英文) Fabrication of higher-manganese-silicide thin films for near-infrared absorption solar cells

研究代表者

林 慶 (Hayashi, Kei)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70360625

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：Mn_{1-x}FexSi_{1.73}薄膜の光学バンドギャップの大きさは約0.8 eVであり、近赤外光を吸収できることを明らかにした。Mn_{1-x}FexSi_{1.73}のバルクでキャリア密度を測定したところ、キャリア密度は約 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ($x=0.28$)であった。Mn_{1-x}FexSi_{1.73}バルク単結晶の作製を試みたところ、 $x < 0.2$ の範囲で単結晶を得ることができた。p型のMn_{1-x}FexSi_{1.73}バルク単結晶($x=0.15$)上にn型のMn_{1-x}FexSi_{1.73}薄膜を製膜し、pn接合を形成することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、マンガンシリサイド(Mn_{1-x}FexSi_{1.73})薄膜を用いて、近赤外光利用太陽電池を開発できることが明らかになった。現在普及している太陽電池は近赤外光をエネルギー源として用いておらず、太陽光エネルギーから電気エネルギーに変換するエネルギー変換効率は約20%である。現状の薄膜太陽電池とp型、n型マンガンシリサイド(Mn_{1-x}FexSi_{1.73})の薄膜太陽電池を組み合わせれば、エネルギー変換効率を約30%まで向上できると予想される。

研究成果の概要(英文)：We measured optical bandgap and carrier density of Mn_{1-x}FexSi_{1.73}. Mn_{1-x}FexSi_{1.73} thin films were fabricated by using a pulsed laser deposition method. The optical bandgap of Mn_{1-x}FexSi_{1.73} thin films was approximately 0.8 eV, which was in the near-infrared (NIR) energy range. The carrier density of a Mn_{1-x}FexSi_{1.73} bulk sample ($x = 0.28$) was approximately $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, which was enough to absorb NIR light up to 90%. To fabricate p-n junction of Mn_{1-x}FexSi_{1.73}, we attempted to prepare a Mn_{1-x}FexSi_{1.73} single crystal that can be used as a substrate, by means of a melt-grown method. Mn_{1-x}FexSi_{1.73} single crystals were successfully obtained in the range of $x < 0.2$. Using the p-type Mn_{1-x}FexSi_{1.73} single crystal ($x = 0.15$), we could grow n-type Mn_{1-x}FexSi_{1.73} thin films.

研究分野：太陽電池、熱電変換

キーワード：太陽電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

太陽光エネルギーから電気エネルギーを得る太陽電池は世界中で使用されているが、太陽電池で利用されているのは主に紫外光と可視光で、利用されていない光エネルギー領域がある。それは近赤外光である。我々はこれまでマンガンシリサイド($Mn_{1-x}Fe_xSi_{y-1.73}$)の熱電材料としての可能性を精力的に研究してきた。これまでに $MnSi_y$ と $Mn_{0.7}Fe_{0.3}Si_{y-1.73}$ の薄膜単結晶薄膜を得ることに成功し(Appl. Phys. Express 5 (2012) 055501.)、それぞれ p 型、n 型であること、また近赤外光の光吸収特性が従来の太陽電池材料の 10 倍高い $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ であることを明らかにしてきた。このことは、 $Mn_{1-x}Fe_xSi_{y-1.73}$ 薄膜を用いて、近赤外光利用太陽電池を開発できることを示唆している。

現在普及している太陽電池は近赤外光をエネルギー源として用いておらず、太陽光エネルギーから電気エネルギーに変換するエネルギー変換効率は約 20% である。現状の薄膜太陽電池と p 型、n 型マンガンシリサイド($Mn_{1-x}Fe_xSi_{y-1.73}$)の薄膜太陽電池を組み合わせることができれば、エネルギー変換効率を約 30% まで向上できると予想される。

2. 研究の目的

太陽電池を作製するためには p 型、n 型薄膜を積層するが、現状では薄膜の表面にマイクロメートルサイズの $Mn_{1-x}Fe_xSi_{y-1.73}$ の粗大粒子(ドロップレット)が付着しており、急峻な pn 接合界面を形成できない。そこで、まずドロップレットのない $MnSi_y$ と $Mn_{0.7}Fe_{0.3}Si_{y-1.73}$ の薄膜を作製する。

また、太陽電池薄膜として用いるためには光を吸収する空乏層が十分広い必要がある。 $MnSi_y$ と $Mn_{0.7}Fe_{0.3}Si_{y-1.73}$ の薄膜はキャリア密度が $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と高く、pn 接合膜にすると空乏層の幅は高々数 nm にしかならない。吸収係数が $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ と高いことから、空乏層幅が 100 nm あれば近赤外光を 90% 吸収できる。これに対応するキャリア密度は 10^{17} cm^{-3} であることから、キャリア密度を低減するために、Fe 置換量を調整した p 型、n 型 $Mn_{1-x}Fe_xSi_{y-1.73}$ 薄膜を作製する。

以上によって得られた $Mn_{1-x}Fe_xSi_{y-1.73}$ 薄膜を用いて、実際に pn 接合膜を試作する。

3. 研究の方法

本研究の課題は以下の 3 つである。

- (1) p 型、n 型薄膜のキャリア密度の制御
- (2) ドロップレットのない p 型、n 型 $Mn_{1-x}Fe_xSi_{y-1.73}$ 薄膜の作製
- (3) pn 接合膜の試作

具体的な方法を以下に記す。R 面サファイア基板を使用し、薄膜成膜時に成膜用基板の表面平行方向に温度勾配をつけることで、 $Mn_{1-x}Fe_xSi_{y-1.73}$ の単結晶薄膜を得る。この薄膜はパルスレーザー堆積法で作製する。これは、 $Mn_{1-x}Fe_xSi_{y-1.73}$ ターゲットにパルスレーザーを照射して、ターゲットを蒸発させて $Mn_{1-x}Fe_xSi_{y-1.73}$ 粒子を基板まで飛ばして薄膜を作製する方法である。ターゲットは放電プラズマ焼結という方法で作製する。Mn 粉末と Si 粉末を $Mn_{1-x}Fe_xSi_{y-1.73}$ の組成比になるように秤量し、カーボンダイに詰めてカーボンパンチで加圧しながら通電して焼結する。このターゲットを用いて作製した薄膜が、単結晶薄膜になっていることを X 線回折(XRD)で確認し、p 型、n 型になっていることをホール効果測定で確認する。

ドロップレットは質量が大きいので、基板に到着する時間が微小粒子より遅くなることを利用して、ドロップレットを除去する。ターゲットと基板の間にウィングブレードを設置し、ウィングブレードを回転させ、ドロップレットのみ遮断する。適切な形状のウィングブレードを検討することで、ドロップレットのない平坦な $MnSi_y$ 薄膜と $Mn_{1-x}Fe_xSi_{y-1.73}$ 薄膜を作製する。ドロップレットの有無は走査型電子顕微鏡(SEM)で調査する。これらの薄膜が高い吸収係数を持っていることを紫外可視近赤外吸収分光で調査する。さらに、それらを用いた pn 接合膜を試作する。

4. 研究成果

(1) p 型、n 型薄膜のキャリア密度の制御

$Mn_{1-x}Fe_xSi_{y-1.73}$ バルクの電気伝導が、Fe 置換量 $x \sim 0.27$ 近傍で低くなる、つまりキャリア密度が低くなることから、 $x \sim 0.27$ 近傍の組成の $Mn_{1-x}Fe_xSi_{y-1.73}$ 薄膜を作製した。実際に作製した薄膜が、 $Mn_{1-x}Fe_xSi_{y-1.73}$ の組成であることを XRD とラマン分光を用いて確認した。薄膜のキャリア密度を測定するのは困難であるため、 $Mn_{1-x}Fe_xSi_{y-1.73}$ のバルクでキャリア密度を測定したところ、 $x = 0.28$ の試料で約 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった(図 1)。このキャリア密度の場合、空乏層厚さは約 100 nm と見積もることができ、近赤外光を 90% 吸収できることになる。また、光学バンドギャップの大きさは約 0.8 eV であり、近赤外光を吸収できることを明らかにした。

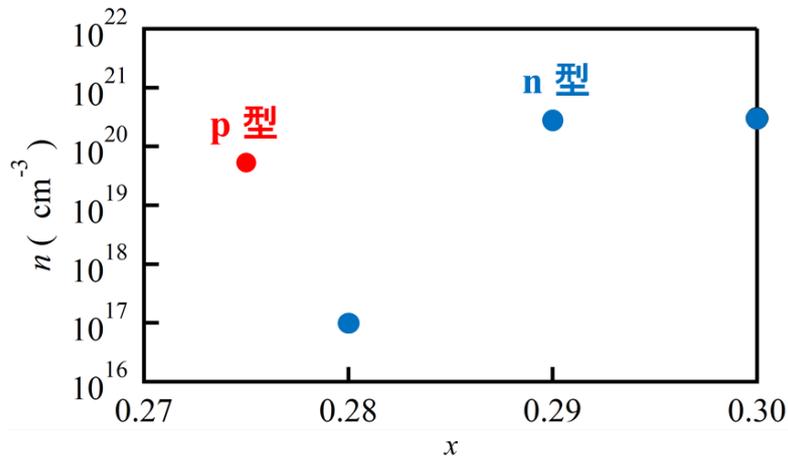


図1 Mn_{1-x}Fe_xSi_{γ-1.73}バルクのキャリア密度。

(2) ドロップレットのない p 型、n 型 Mn_{1-x}Fe_xSi_{γ-1.73} 薄膜の作製

ターゲットとサファイア基板の間に、ドロップレットを除去するための回転するウィングブレードを組み込み、Mn_{1-x}Fe_xSi_{γ-1.73} 薄膜を作製した(図2、図3)。ウィングブレードの回転速度が速いほど、ドロップレットの数は減少、ドロップレットの大きさは小さくなったが、完全に除去することはできないことが明らかになった(図4)。

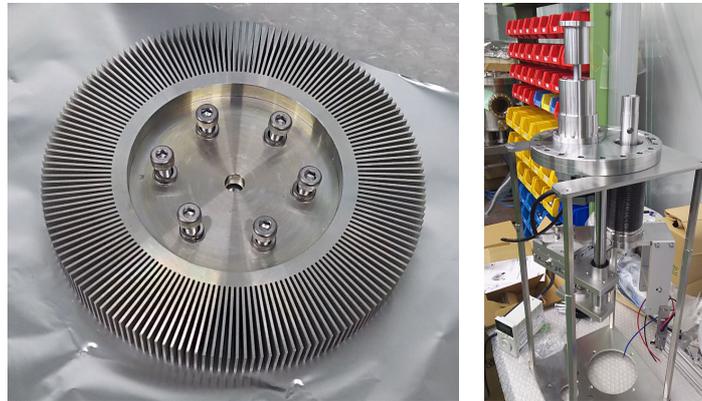


図2 開発したウィングブレード(左)とその回転機構(右)の写真。

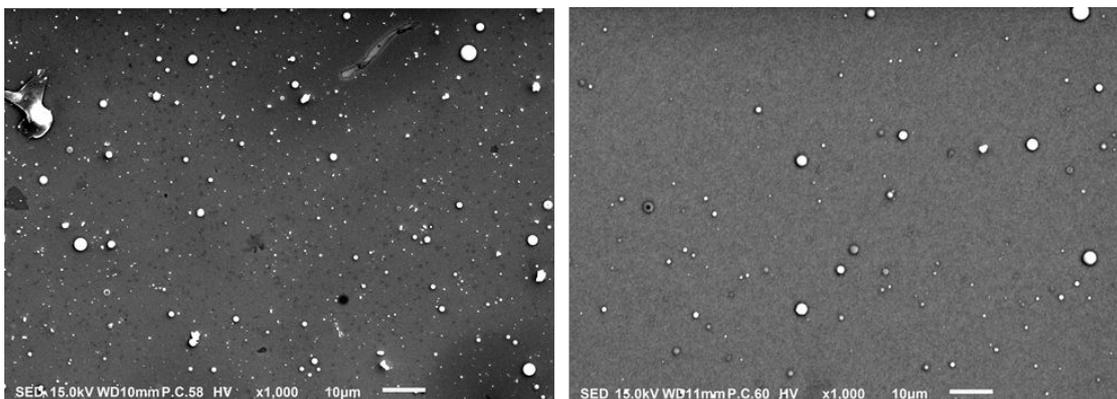


図3 ウィングブレード使用前(左)と後(右)の Mn_{1-x}Fe_xSi_{γ-1.73} 薄膜(x = 0.275)の表面 SEM 像。

(3) pn 接合膜の試作

ドロップレットの完全な除去は困難だったことから、Mn_{1-x}Fe_xSi_{γ-1.73} 薄膜で pn 接合を作るのではなく、p 型あるいは n 型の Mn_{1-x}Fe_xSi_{γ-1.73} バルク単結晶試料上に、n 型あるいは p 型の Mn_{1-x}Fe_xSi_{γ-1.73} 薄膜を製膜することにした。溶融合成法によって Mn_{1-x}Fe_xSi_{γ-1.73} バルク試料を作製し、ラウエ回折で結晶構造を調査したところ、x < 0.2 の範囲でのみ単結晶になることを明らかにした(図4)。p 型の Mn_{1-x}Fe_xSi_{γ-1.73} バルク単結晶(x = 0.15)を 1cmΦ × 0.5mmt の形状に成形し、n 型の Mn_{1-x}Fe_xSi_{γ-1.73} 薄膜を製膜し、pn 接合を形成することに成功した。

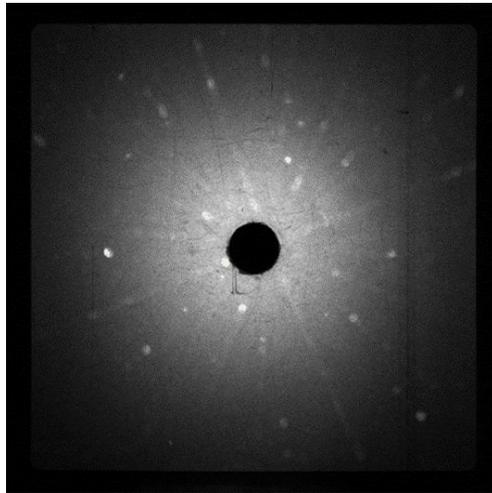


図4 $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}_{\gamma-1.73}$ バルク($x=0.1$)のラウエ回折像。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Kei Hayashi, Kentaro Ishii, Chihiro Kawasaki, Ryosuke Honda, Yuzuru Miyazaki, Preparation and optical properties of higher manganese silicide, $(\text{Mn,Fe})\text{Si}_\gamma$, thin films, Applied Surface Science, 査読有、458 巻、2018 年、頁 700 - 704.
DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.07.141

〔学会発表〕(計 1 件)

K. Hayashi, K. Ishii, C. Kawasaki, R. Honda, Y. Miyazaki, Fabrication of $(\text{Mn,Fe})\text{Si}_{\gamma-1.7}$ thin films for near-infrared absorption solar cells, The 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference PVSEC-27 (12-17 November 2017, Ohtsu)、国際学会、ポスター番号 6TuPo.203、2017 年.

6 . 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名：石井 健太郎

ローマ字氏名：(ISHII, kentaro)

研究協力者氏名：川崎 智尋

ローマ字氏名：(KAWASAKI, chihiro)

研究協力者氏名：本田 竜介

ローマ字氏名：(HONDA, ryosuke)

研究協力者氏名：楊 潤塵

ローマ字氏名：(YANG, runchen)