

研究種目：若手研究（B）
研究期間：2008～2009
課題番号：20760011
研究課題名（和文） マルチエキシトン生成を用いた超高効率太陽電池の開発
研究課題名（英文） Development of high-efficiency solar cells using multi-exciton-generation
研究代表者
宮島 晋介（MIYAJIMA SHINSUKE）
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：90422526

研究成果の概要（和文）：

固体中でのマルチエキシトン生成を検出するための構造として、Ge 量子ドット超格子を用いた pin 構造を提案した。プラズマ CVD により製膜したアモルファス超格子の熱処理により、アモルファス SiCO/Ge 量子ドット超格子を作製することに成功した。高圧水蒸気処理により、スピン密度を 10^{18} cm^{-3} 台まで減少させることが可能であるが、マルチエキシトン生成の検証には更なるスピン密度の低減が必要である。

研究成果の概要（英文）：

A p-i-n structure with Ge quantum dot superlattice was proposed to detect multi-exciton-generation in solid materials. Amorphous SiCO/Ge quantum dot superlattices were successfully developed by thermal annealing of an amorphous superlattice. Although spin density of the superlattice can be reduced on the order of 10^{18} cm^{-3} , further reduction is required to detect multi-exciton generation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学、応用物性・結晶工学

キーワード：非晶質

1. 研究開始当初の背景

太陽電池はクリーンな新エネルギー源として注目を集めているが、その変換効率はシングル接合で25%程度、多接合型で40%程度である。更なる高効率化が可能となれば、現

在の電力用以外の用途、例えば太陽電池を電源とする電気自動車などが実現可能になると考えられる。40%を超えるような超効率を達成する手段として、ナノ構造を用いた太陽電池が注目されている。ナノ構造をどのように用いるかについては、様々な手法が提案さ

れているが、本研究ではマルチエキシトン生成に着目した。

通常の半導体中においては、入射フォトン1つに対して1対の電子・正孔対が生成する。材料のバンドギャップの2倍、3倍といった高いエネルギーを有するフォトンに対しても1対の電子・正孔対しか生成しないため、差分のエネルギーがロスとなる。バンドギャップの2倍、3倍のエネルギーを有するフォトンに対して、2対、3対の電子・正孔対を生成させるのがマルチエキシトン生成の考え方であり、これが実現できれば太陽電池におけるロスを劇的に低減することが可能となる。図1は、マルチエキシトン生成効果により複数の電子・正孔対が生成され、量子効率100%で外部に導き出せると仮定した場合の、太陽電池の理論効率を示したものである。 E_{th} はマルチエキシトン生成の生じやすさを示すパラメータである。 $E_{th}=1.0$ は理想的な場合で、入射フォトンのエネルギー($h\nu$)がバンドギャップ(E_g)2~3倍ならば2個のエキシトン、3~4倍ならば3個のエキシトンが生成される場合である。なお、 $E_{th}=2.0$ の場合は $h\nu$ が E_g の3~4倍の時に2個のエキシトンが生成されることを意味している。図に示すように、マルチエキシトン生成が $E_{th}<1.5$ 以下で生じた場合には、太陽電池の理論効率の大幅な向上が可能となる。

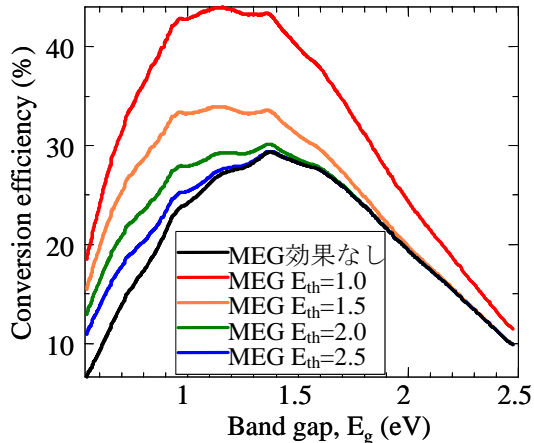


図1 マルチエキシトン生成(MEG)効果を用いた量子ドット太陽電池の変換効率

しかし、この現象を太陽電池に応用するためには、下記の課題が残されている。

- ・固体中でのマルチエキシトン生成
- ・マルチエキシトン生成の効率改善

実験的に報告された例は、ゲル状の物質内のシリコン粒子からの発光をもとに推測されたものであり、半導体中の現象として観測さ

れたものではない。また、発光の観察においては、電子、正孔がエキシトンの状態で存在しており、太陽電池の電流として取り出すには、エキシトンを解離させる必要がある。また、現在のところマルチエキシトン生成の効率はそれほど高くない。シリコンナノ粒子の系においては、2対の電子・正孔対を得るためにはバンドギャップの3.5倍のエネルギーが必要である。

2. 研究の目的

マルチエキシトン生成はナノ粒子において生じやすいため、固体中での観測のためには量子ドット超格子が適していると考えられる。また、ナローギャップ材料においてはマルチエキシトン生成の効果が得やすい。本研究の最終目標は、pin構造における量子効率の測定において、マルチエキシトン生成を確認することである。最終実現目標のために、下記を目的として研究を行う。

- ・ナローギャップ材料を用いた量子ドット超格子の作製
- ・量子ドット超格子の高品質化
- ・pin構造の作製

3. 研究の方法

本研究では、量子ドット超格子を光吸収層に用いたpin型太陽電池(図2)を作製するための基礎技術の開発を行う。図2に示すように、Si量子ドット超格子作製技術は既に開発済みである。ただし、マルチエキシトン生成の観測のしやすさの観点からは、Si量子ドットよりGe量子ドットが適している。そこで、Si量子ドット超格子の作製技術をベースとして、Ge量子ドット超格子の作製を行う。

具体的には、プラズマCVD法によりアモルファスシリコンカーバイド($a\text{-SiC:H}$)とアモルファスシリコンゲルマニウムカーボン($a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y\text{:H}$)からなるアモルファス超格子を作製し、これを熱処理することにより $a\text{-SiC/Ge}$ 量子ドット超格子を作製する(図3)。

なお、熱処理後の試料からは水素が脱離し、欠陥密度(スピン密度)が増加すると予想される。欠陥は生成したキャリアの再結合中心となるため、十分に低減させる必要がある。Si量子ドット超格子太陽電池では、欠陥密度 10^{18} cm^{-3} 台の超格子を用いた場合、十分な光電流が得られていない。これより、欠陥密度の最終的な目標値としては、 10^{16} cm^{-3} 台前半(薄膜Si太陽電池材料と同レベル)を目指す必要があると考えられる。

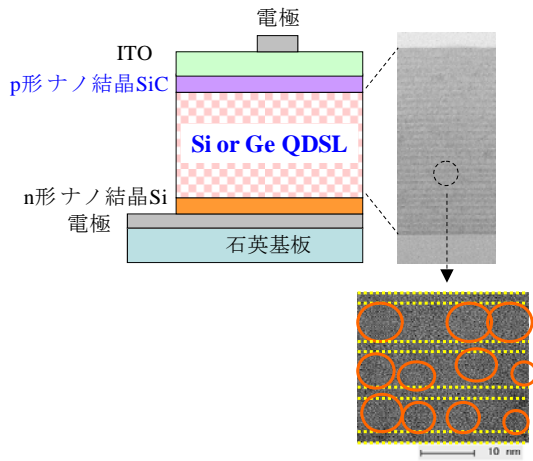


図2 Si および Ge 量子ドット超格子太陽電
の構造

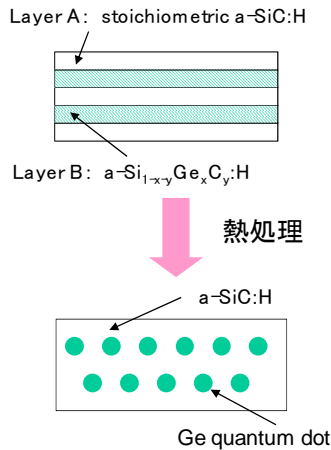


図3 Ge 量子ドット超格子の作製法

4. 研究成果

(1) 構造評価

図4に $a\text{-Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ / $a\text{-SiC}$ 膜超格子のラマン散乱スペクトルの熱処理温度依存性を示す。この測定には、Layer-A が 8 nm、Layer-B が 10 nm の試料を用いた。熱処理温度 500°C 以下においては Ge に特有の 300 cm^{-1} 付近のピークがほとんど観測されない。これは後述するように、試料がほぼ透明であるため、基板からのシグナルのみが観察されるためである。熱処理温度 600°C 以上において、250 ~ 300 cm^{-1} 付近にブロードなピークが観察され、Ge 系のアモルファス成分が存在することが確認できる。750°C 以上においては 300 cm^{-1} に鋭いピークが現れる。これは Ge-Ge 結合の TO フォノンモードに対応し、試料中に結晶 Ge 相が形成されたことを示す。なお、熱処理

温度 700°C においても、結晶 Ge 相に起因するシグナルがわずかに観察された。したがって、熱処理温度 700°C から Ge の結晶化が始まると考えられる。なお、FTIR 測定により、熱処理によって試料から水素が脱離することを確認している。

結晶の形状およびサイズを確認するため、断面電子顕微鏡観察を行った。図5に熱処理後の試料の電子顕微鏡像の一例を示す。この試料においては 5 nm 程度の Ge 量子ドットが確認された。なお、Layer-B ($a\text{-Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$) の膜厚を変化させた実験により、Layer-B の膜厚により、Ge 量子ドットのサイズを制御することが可能であることが明らかとなった。なお、EDX 測定により、多量の酸素が膜中に検出された。試料作製時には酸素を添加していないため、試料作製時の汚染もしくは熱処理時の酸化が原因と推測される。

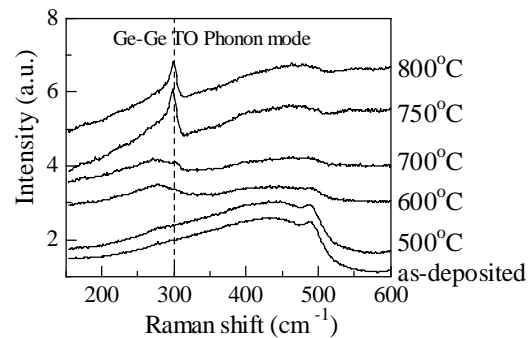


図4 Ge 量子ドット超格子のラマン散乱
スペクトル

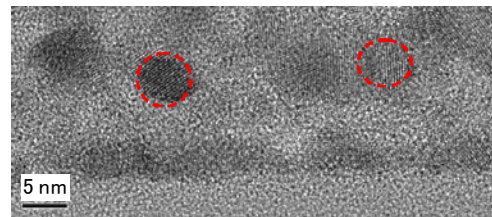


図5 Layer-B : 7 nm、Layer-A : 3 nm の試
料の断面電子顕微鏡像 (熱処理温度
750°C)

(2) 光学的・電気的評価

図6に試料の透過率の熱処理温度依存性を示す。熱処理前の試料は波長 300 ~ 1200 nm の範囲で約 90% の透過率を示し、ほぼ透明である。通常、 $a\text{-Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ はある程度の吸収を示すため、この高い透過率は製膜時に酸素が混入したためと考えられる。600°C の熱処理において、波長 700 nm 以下の領域で、透過率が減少する。これは図4のラマンスペク

トルの変化と対応しており、アモルファス Ge 成分の析出によるものと考えられる。700°C の熱処理でさらに透過率が低下し、750°C で透過率の減少が停止する。これは 750°C で Ge 量子ドットの形成が完了したためと考えられ、図 4 のラマンスペクトルの結果とも一致している。図 7 は導電率が熱処理温度 600°C 以上で急激に増加することを示している。増加と減少を逆にすれば、透過率の変化の傾向とよく一致しており、試料構造の変化を反映している。

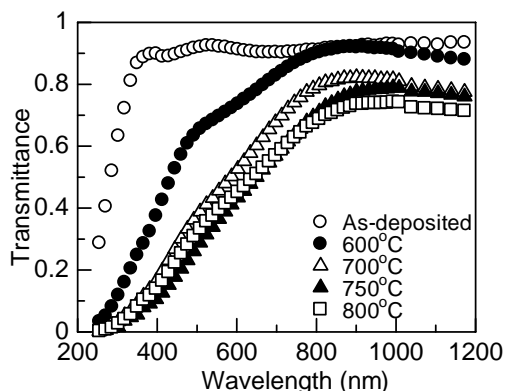


図 6 透過率の熱処理温度依存性

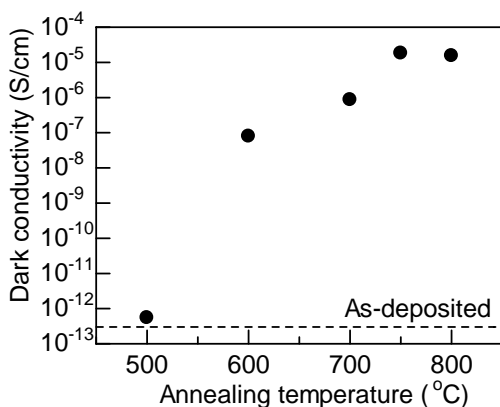


図 7 導電率の熱処理温度依存性

(3) 欠陥密度低減

プラズマ CVD と熱処理を組み合わせることにより、Ge 量子ドット超格子の作製に成功した。マルチエキシトン生成の検出には高品質な試料が必要である。そこで、ERS (Electron Spin Resonance) 法を用いて、試料の欠陥密度 (スピン密度) を測定した。熱処理による水素脱離により、欠陥密度が大幅に増加することを確認したため、欠陥低減策として高圧水蒸気法を検討した。高圧水蒸気法は、試料と水の入った密閉容器を加熱する

ことにより、試料を高圧水蒸気にさらし、膜中に水素の再導入を行う手法である。図 8 は、高圧水蒸気処理により、スピン密度を 6.07×10^{19} から $7.45 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ まで 1 桁減少させることが可能であることを示している。ただし、目標値である 10^{16}cm^{-3} 前半は実現できていない。ESR スペクトルの解析より、スピンは主にカーボンのダングリングボンドに起因することが判明している。また、ラマン散乱分光の結果より、熱処理後のアモルファスカーボンの析出も確認している。したがって、スピンの多くは熱処理により析出したアモルファスカーボンによるものであり、析出を抑制すれば、スピン密度を大幅に減少させることができると考えられる。カーボンの析出には熱処理条件や、熱処理前の試料の組成が影響していると考えられ、今後これらの詳細な検討が必要である。

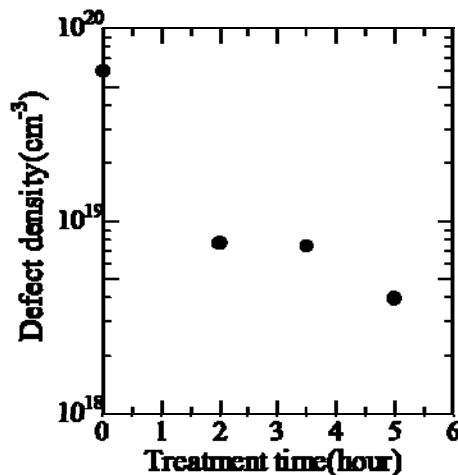


図 8 高圧水蒸気処理時間とスピン密度の関係

(4) まとめ

固体中でのマルチエキシトン生成を目指し、Ge 量子ドット超格子の作製を行った。プラズマ CVD によるアモルファス超格子の製膜と熱処理を組み合わせることにより、Ge 量子ドット超格子を簡便に作製する手法を確立した。また、アモルファス超格子の各層膜厚を制御することにより、量子ドットサイズを調整できることを見出した。また、高圧水蒸気法が試料の欠陥密度低減に有効であることを見出した。ただし、現在得られている欠陥密度は $7.45 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ と高く、pin 構造を作製しても、再結合の影響が大きく、マルチエキシトン生成の検出は困難である。欠陥密度の更なる低減のためには、原料ガスの見直しなどを含めた、プロセス全体の最適化が必須である。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計1件)

Shinsuke Miyajima, Akira Yamada, Makoto Konagai, Preparation of Germanium Quantum Dot in Amorphous Silicon Carbide Matrix for 3rd Generation Photovoltaics, E-MRS 2009 Spring Meeting, June 8-12 Strasbourg, France

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮島 晋介 (MIYAJIMA SHINSUKE)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：90422526

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし