

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成23年 6月 22日現在

機関番号：71301

研究種目：基盤研究（B）研究期間：2009～2011

課題番号：21360346

研究課題名（和文） 量子ドット増感型次世代超高効率太陽電池用材料の創製

研究課題名（英文） Development of a new composite material for quantum dot solar cell

研究代表者

阿部 世嗣（ABE SEISHI）

公益財団法人電磁材料研究所

研究者番号：20202666

研究成果の概要（和文）：

本研究課題では、量子ドット増感型太陽電池用材料として、半導体ナノ粒子と酸化物（またはセレン化物）から構成されるナノ複相薄膜材料の創製を目的とした。その結果、Ge/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびPbSe/ZnSe薄膜を提案し、一括して成膜された当該薄膜は良好に相分離し、半導体ナノ粒子の量子サイズ効果による可視光吸収性を発現する。また、Si基板上に成膜されたPbSe/ZnSeナノ複相薄膜は光電変換機能を発現し、PbSe濃度の減少と共に分光感度領域が可視光領域に拡張することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

The objective of this study is to develop a new composite thin film with semiconductor nanocrystals embedded in oxide or selenium matrix for quantum dot solar cell. We proposed Ge/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and PbSe/ZnSe composite thin films, which were phase-separated in package synthesis and exhibited visible absorption due to quantum-size effect of the semiconductor nanocrystals. In addition, the PbSe/ZnSe composite thin film, deposited on a Si substrate, induces a photocurrent in visible region at relatively less PbSe content.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2010年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
総計	13,200,000	3,960,000	17,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：複合造薄膜，量子サイズ効果，太陽電池，ナノ粒子，無機，

## 1. 研究開始当初の背景

近年、石油資源の価格高騰や地球温暖化への懸念から、自然エネルギーを利用した発電に注目が集まっている。特に、太陽光を利用した発電は最も広く利用され、Si系材料が実用化されている。変換効率は、14.5%（アモ

ルファス Si）、16%（薄膜多結晶 Si）および24.7%（単結晶 Si）である。Si系太陽電池の理論変換効率は26.5%であることから、技術的にほぼ論限界に達しており、一層の高効率化は困難である。そこで、次世代太陽電池用材料として、1.化合物半導体系、2.有機色素

系, 3.半導体ナノ粒子系の材料が研究されている. すなわち, 化合物半導体系材料では, GaAs において比較的高い 26%の変換効率が得られているが, Si と比較して高コストであることから, 耐放射線性能を生かした宇宙空間での利用など特殊用途に限られる. また, 有機色素増感型は低コスト化が可能であるが, 変換効率は 11%であり Si よりも劣る. そこで, 本研究では, 半導体ナノ粒子系薄膜材料に着目した. 当該材料は, 半導体ナノ粒子相とマトリクス相から構成され, “量子ドット増感型材料”と呼ばれている. その特長として, ①半導体ナノ粒子サイズを調整することにより, 太陽光スペクトルの最大照射エネルギーを効率的に光吸収できる. ②光吸収した 1 個の光子に対して 2 つの電子-正孔対を生成可能である, 等が挙げられる. その結果, 他の材料系を凌駕する 50%超の高い変換効率が理論予測されている[A. J. Nozik, Physica E 14 (2002)115.].

従来, 量子ドット増感型材料研究として, ①物理的成膜法による半導体ナノ粒子自己組織成長材料②化学的成膜法による半導体ナノ粒子担持材料が報告されている. 前者は, 分子線ビームエピタキシー法等を用いて, 基板(あるいは下地層)とナノ粒子用半導体との格子ひずみを利用したナノ粒子成長法で, 比較的均一なサイズのナノ粒子を作製することができる. しかし, 基板として GaAs 等の化合物半導体基板を用いることから, 前述の化合物半導体材料系と同様に高コストであることが課題である. 一方, 化学的成膜法は, マトリクス層である  $\text{TiO}_2$  電極を溶液中に浸漬することにより, 簡便に半導体ナノ粒子を担持することができる. しかし, 素子に電解液を用いることから液漏れが懸念されること, および光触媒特性を有する  $\text{TiO}_2$  が太陽光を吸収してナノ粒子用半導体を分解すること等が課題である.

Si 系太陽電池を量子ドット増感型次世代太陽電池により代替するためには, 当該材料の特長である超高効率の変換効率を有しつつ, 安価なガラス基板上に作製され, 大気中で長期間安定して稼動する材料系であることが望ましい. したがって, 従来の方法は, これらの条件に対して本質的な課題を抱えており, Si 系太陽電池を代替することは容易ではない. そこで, 本研究では, 従来とは異なる新たなアプローチとして, ナノグラニューラ構造薄膜作製法を用いた固体量子ドット増感型太陽電池用材料に着目した. ナノグラニューラ構造薄膜作製法は, 材料の生成熱差を利用する方法で, マトリクス材料中に半導体ナノ粒子を分散させた複合薄膜を, スパッタリング成膜装置により一括して成膜する極めて簡便な方法である. また, 用いる基板に制約は無く安価ガラス基板を使用可能であ

り, さらに, 無機材料であることから大気中で安定である等の特長を有している.

## 2. 研究の目的

そこで, 本研究課題では, 太陽光スペクトルの光電変換に優れるエネルギー 1.4eV 付近の光学ギャップを有する自己組織化半導体ナノ粒子が, 安価なガラス基板の免軟化温度 923K 以下の熱処理において結晶化するマトリクス中に分散された量子ドット増感型複合材料を創製することを目的とする.

## 3. 研究の方法

本研究課題では, 半導体ナノ粒子およびマトリクスから構成される複合材料として (ナノ粒子/マトリクス), 主に Ge/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  および PbSe/ZnSe について検討を行った.

成膜法として, それぞれ高周波スパッタリング装置およびホットウォールデポジション(HWD)装置を用いた. この際, 前者では, マトリクス用材料の 4 インチ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ターゲット上に  $5 \times 5 \text{mm}^2$  サイズの Ge チップを配置した複合ターゲットとした. 後者では, 各元素から合成した PbSe および ZnSe 固体蒸発源を用いた. 基板として, Corning#7059 ガラス板を用いた.

作製された薄膜について, 構造評価を X 線回折法(XRD)および高角度散乱暗視野走査型透過電子顕微鏡(HAADF-STEM)により行い, 光学的評価を紫外-可視-赤外分光光度計により行い, 光電的評価を分光感度測定装置により行った. この内, 分光感度測定装置を本研究課題において購入した. 他の装置については現有設備である.

## 4. 研究成果

ナノグラニューラ構造薄膜作製法は生成熱差に基づく材料設計であり, 比較的蒸気圧の低い材料系に適用される. そこで, 比較的蒸気圧の高い材料系を対象とする「非固溶型」材料設計を新たに提案し, 広範な材料系の一括成膜を実現した.

### (1) Nb-Ge-O 薄膜

材料設計によれば,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の生成熱は  $\text{GeO}_2$  のそれよりも負に大きいことから, スパッタリング成膜において Ge は  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  中で安定に存在することが期待される. また,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の禁制帯幅は 3.4eV であることから Ge ナノ粒子は量子サイズ効果を発現することが期待される. しかし, 典型的な Nb 酸化物として NbO,  $\text{NbO}_2$  および  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  が存在し, 成膜を通じて形成される化合物を予測することは困難である. また, 当該用途には  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  のみが適しており, 薄膜中のマトリクスとして単相化させることが望ましい. そこで, Ge 添加 Nb 酸化物(Nb-Ge-O)薄膜を作製し, 構造的および光学

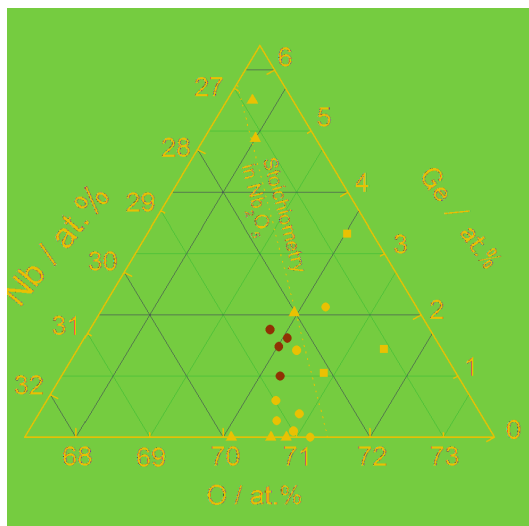


図 1 Nb-Ge-O 薄膜の組成図

的特性を明らかにすると共に、組成の最適化を検討した。

Nb-Ge-O 薄膜は、成膜状態においてアモルファス状態であることから、成膜後に 923K で 1h 熱処理を施すことにより各相を結晶化させた。Ge 添加量および成膜中の酸素分圧を詳細に変化させることにより得られた構造を図 1 に示す。ここで、 $Nb_2O_5$  の化学量論的組成を点線により示す。■は  $Nb_2O_5$  および  $GeO_2$  の混合相を示し、比較的高酸素濃度領域において出現することがわかる。この場合、添加した Ge は酸化され、光吸収端の可視光領域へのシフトは観測されなかった。また、▲は  $Nb_2O_5$  と  $NbO_2$  の混合相を示し、比較的高 Ge 濃度領域では Ge 相と共に観測され、また、純 Nb 酸化物においても観測される。●は  $Nb_2O_5$  単相を示し、比較的低 Ge 濃度領域において出現する。さらに、●は Ge および  $Nb_2O_5$  の混合相を示し、Ge=1~1.8at.%の極めて限られた濃度で  $Nb_2O_5$  の化学量論的組成付近において現れる。このように Ge チップ数および成膜時の酸素分圧を変化させることにより、作製された薄膜の構造は様々に変化し、組成の最適化により Ge および  $Nb_2O_5$  から構成される複合構造薄膜を作製することができる。このように、Nb 酸化物として  $Nb_2O_5$  に最適化された薄膜の光吸収スペクトルを図 2 に示す。比較のために、純  $Nb_2O_5$  を同時に示す。純  $Nb_2O_5$  では 3.4eV 付近に光吸収端を有するのに対し、Ge 濃度の増加と共にブロードな光吸収は長波長側にシフトする。特に、Ge=1.5at.%では光吸収のオンセットが約 1eV であり、太陽光の最大強度付近を光吸収可能であることがわかる。したがって、Ge と  $Nb_2O_5$  から構成される複合構造薄膜は、当該用途に極めて有効な可視光吸収性を発現する。

Ge 添加による光吸収端シフトの原因として、Ge と  $Nb_2O_5$  の固溶体化およびナノスケール化した Ge による量子サイズ効果の発現が

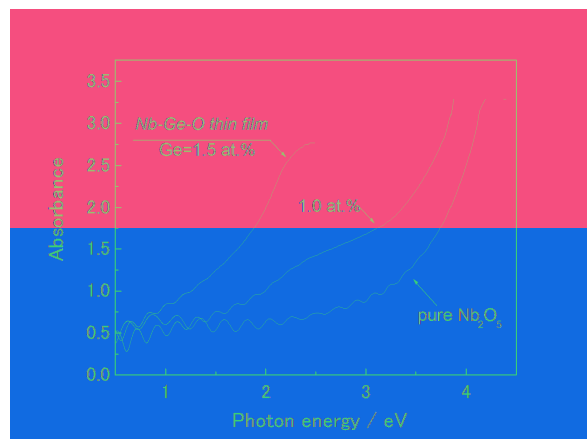


図 2 Nb-Ge-O 薄膜の光吸収スペクトル

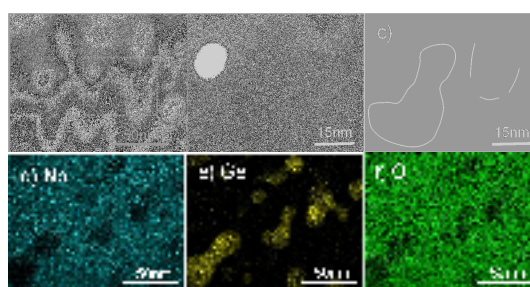


図 3 HAADF-STEM EDS マッピング

考えられる。別途に合成した  $(Nb_2O_5)_{1-x} - (GeO_2)_x$  粉末試料において、1273K の熱処理温度における  $GeO_2$  の固溶限は  $x=0.14$  であり、固溶体を形成可能である。他方、当該固溶体の光吸収端は  $GeO_2$  濃度の増加と共に高エネルギー側にシフトする。したがって、薄膜中において  $Nb_2O_5$  と Ge が固溶体を形成する可能性は存在するが、可視光吸収性を発現しない。

図 3 に Ge と  $Nb_2O_5$  から構成される薄膜 (Ge=1.5at.%) の HAADF-STEM (高角度散乱暗視野走査型透過電子顕微鏡) 観察およびナノスケール EDS (エネルギー分散型 X 線分光) マッピングを示す。図 3a において、いくつかの黒いドットが観測される。EDS マッピングにおいて、ドットおよびその周辺領域での元素分布に変化が見られないことから、構造的な欠陥であることが示唆される。また、コントラストを強調した画像を図 3b に示し、その模式図を図 3c に示す。図より“ひょうたん”型の粒子が存在し、EDS 元素マッピング

(図 3e)では主として Ge により構成される。他の領域は Nb および酸素から構成される(図 3d および f) ことから Nb 酸化物であると考えられる。すなわち、Ge ナノ粒子が  $Nb_2O_5$  マトリクス中に分散したナノ複相構造を形成していることがわかる。XRD ピークから見積もられた Ge ナノ粒子の平均粒径サイズは 11nm であり、Ge の励起子ボア半径 (24.3nm) よりも十分に小さいことから、図 2 における

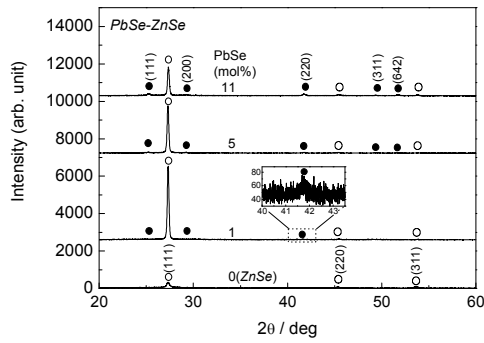


図 4 PbSe/ZnSe 薄膜の XRD パターン

光吸収端のシフトは Ge の量子サイズ効果に起因すると考えられる。

したがって、Nb-Ge-O 薄膜の組成を最適化させることにより Ge/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ナノ複相構造薄膜が作製され、かつ、可視光吸収性を発現することが明らかになった。

#### (2) PbSe/ZnSe 薄膜

HWD 法は真空蒸着法の一つであり、比較的蒸気圧の高い材料系を加熱-昇華させることにより成膜する。成膜中、基板は輻射熱にさらされ構成材料は容易に固溶体化する。したがって、相分離複合構造を形成させるためには非固溶材料系による構成が望まれる。PbSe および ZnSe は熱平衡状態において非固溶系材料であり、両者を一括して成膜した際、良好に相分離することが期待される。他方、ZnSe は 2.7eV の禁制帯幅を有することから PbSe ナノ粒子は ZnSe 中で量子サイズ効果を発現することが期待される。そこで、PbSe および ZnSe 固体蒸発源を同時に昇華させることにより PbSe/ZnSe 薄膜を一括成膜した。図 4 にガラス基板上に成膜した典型的な PbSe/ZnSe 薄膜の XRD パターンを示す。ここで、○は閃亜鉛型 ZnSe であり●は NaCl 型 PbSe を示す。PbSe 相および ZnSe 相共に成膜状態において結晶化する。x=1mol% 以上において PbSe の回折ピークが観測され、ZnSe 中における PbSe の固溶限は 1mol% 以下であることがわかる。したがって、薄膜においても ZnSe と PbSe は良好に相分離する。また、PbSe 濃度の増加とともに光吸収端は長波長側にシフトし、可視光吸収性を発現する。STEM-EDS マッピングを行った結果、PbSe ナノ粒子が ZnSe マトリクス中に孤立分散したナノ複相構造薄膜を形成し、当該薄膜の可視光吸収性は PbSe ナノ粒子の量子サイズ効果に起因することが示唆された。次に、当該薄膜を p 型 Si(100) 基板上に作製し光電特性の測定を行った。Si 基板上においても PbSe および ZnSe 共に結晶化し、PbSe 相はナノスケ

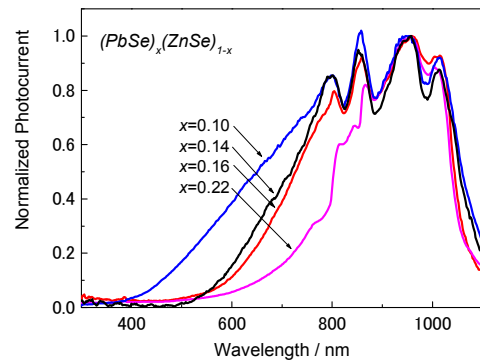


図 5 PbSe/ZnSe 薄膜の光電流スペクトル

ール化することが確認された。また、光反射スペクトルの光吸収端は PbSe 濃度の増加と共に長波長側にシフトする傾向を示した。次に、分光感度スペクトルの測定に際し、PbSe/ZnSe 薄膜上に 0.0015cm<sup>2</sup> の面積を有する ITO 透明電極をドット状にスパッタリング成膜し、ITO 電極と Si 基板上をプローブすることにより測定した。その結果、電流-電圧特性は整流性を発現し、光照射により光電流を生成する。図 5 に典型的な規格化光電流スペクトルを示す。光電流スペクトルはブロードな形状を有し、Si 基板と PbSe/ZnSe 層からの寄与による構成が示唆される。また、800-1100nm 付近に存在する複数のピークは Xe 光源スペクトルの急激な強度変化がノイズとして生じた。図において、PbSe 濃度の減少と共に分光感度領域は可視光領域に拡張し、光吸収された生成キャリアが光電流として応答していることがわかる。

したがって、新規に提案した非固溶型材料設計により選択した PbSe/ZnSe 薄膜は、一括成膜においても良好に相分離する。また、PbSe ナノ粒子による可視光吸収性を発現すると共に、光電流としての応答性が確認された。

#### (3) 鉄酸化物薄膜

可視光領域に光吸収端を有し、かつ、生成熱が GeO<sub>2</sub> よりも小さいヘマタイト (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) も酸化物マトリクスとして候補材料である。そこで、スパッタリング法により Ge との複合化を検討した。その結果、Ge を数 at.% 添加した際、ヘマタイトはマグネタイト (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) に相転移する新奇特性が明らかになった。ヘマタイトはマグネタイトの酸素過剰化により生成する物質であり、スパッタリング過程において、Ge 添加により鉄酸化物の酸素欠損化が生じ、その結果としてマグネタイトが形成された可能性があり、今後、詳細に検討す

る必要がある。

#### (4)まとめと今後の課題

本研究課題では、Ge/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびPbSe/ZnSeを量子ドット増感型次世代太陽電池用材料として新規に提案し、その諸特性評価を行った。成膜法として、酸化物をマトリクスとする際はスパッタリング法により成膜し、セレン化物をマトリクスとする際はHWD法により成膜した。すなわち、材料の蒸気圧に応じて異なる成膜法を採用し、その際、それぞれ生成熱離散型および新規に提案した非固溶型の材料設計により材料選択を行った。次に、ナノ粒子用材料およびマトリクス用材料を一括成膜した際、良好なナノ複相構造を形成することが明らかになった。当該材料は安価汎用ガラス基板に成膜され、いずれも免軟化温度以下において結晶化する。

したがって、本研究課題により、量子ドット増感型次世代超高効率太陽電池開発に向けた材料設計指針が確立し、広帯域にわたる蒸気圧を有する酸化物やセレン化物等のナノ複相構造材料を一括成膜することが可能になる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① S. Abe, M. Kuwabara, H. Kan, and K. Masumoto, Compositional optimization of PbCaSSe in PbCaSSe/PbS/PbCaSSe DH structure, Phys. Proceedia, 48, 081605:1-3, (2009), 査読有  
DOI:10.1016/j.phpro.2010.01.193
- ② H. Usui, S. Abe, and S. Ohnuma, InSb/Al-O nanogranulars thin films prepared by rf sputtering, J. Phys. Chem. Solid, 113, 20589:1-4, (2009), 査読有  
DOI:10.1021/jp906051b
- ③ S. Abe, Solubility Range and Energy Band Gap of Powder-Synthesized Ti<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Solid Solution, Japanese Journal of Applied Physics, 48, 081605, (2009), 査読有  
DOI: 10.1143/JJAP.48.081605
- ④ S. Abe, One-step synthesis of PbSe-ZnSe composite thin film, Nanoscale Res. Lett., 6, 324:1-6, (2011), 査読有  
DOI:10.1186/1556-276X-6-324
- ⑤ S. Abe, D. H. Ping, M. Ohnuma, and S. Ohnuma, Size control of nanocrystalline magnetite thin films containing a small amount of Ge, Thin Solid Films, 518, 5690-5693, (2010),

査読有

DOI:10.1016/j.tsf.2010.04.070

- ⑥ S. Abe, D. H. Ping, S. Nakamura, M. Ohnuma, and S. Ohnuma, Compositional optimization of magnetite thin films prepared by rf sputtering from a composite target of wüstite and Ge, Thin Solid Films, 526, 106-109, (2011), 査読有.  
DOI:10.1016/j.tsf.2011.06.058
- ⑦ S. Abe, D. H. Ping, M. Ohnuma, and S. Ohnuma, Selective Product of Magnetite through Addition of Small Amount of Metal Element, Japanese Journal of Applied Physics, 50, 063002:1-6, (2011), 査読有.  
DOI: 10.1143/JJAP.50.063002

[学会発表] (計11件)

- ① S. Abe, M. Kuwabara, H. Kan, and K. Masumoto, Compositional optimization of PbCaSSe on PbCaSSe/PbS/PbCaSSe DH structure, 14<sup>th</sup> Int. conf. on narrow gap semiconductors and systems (NGS<sup>2</sup>-14), 2009年7月16日, Sendai, Japan
- ② 阿部世嗣, 大沼繁弘, Magnetite 薄膜の作製における添加元素の効果, 日本金属学会秋期大会, 2009年9月17日, 京都大学
- ③ 阿部世嗣, 大沼繁弘, Hematiteターゲットを用いたGe添加Magnetite薄膜の作製, 日本金属学会秋期大会, 2009年9月17日, 京都大学
- ④ 阿部世嗣, 大沼繁弘, WüstiteターゲットによるGe添加Magnetite薄膜の作製, 日本金属学会春期大会, 2010年9月26日, 北海道大学
- ⑤ S. Abe, Preparation of PbSe/ZnSe Composite Films by Simultaneous Hot-wall Deposition, 5<sup>th</sup> International Conference on Surfaces, Coatings, and Nanostructured Materials (NANOSMAT-5), 2010年10月19日, Reims, France
- ⑥ S. Abe, D. H. Ping, S. Nakamura, M. Ohnuma, and S. Ohnuma, Magnetite thin films containing a small amount of metal element, 5<sup>th</sup> International Conference on Surfaces, Coatings, and Nanostructured Materials (NANOSMAT-5), 2010年10月19日, Reims, France
- ⑦ 阿部世嗣, 星信夫, 佐藤幸博, スパッタリング法による可視光吸収性 Ge/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>薄膜の作製, 日本金属学会春期大会, 011年3月 (震災のため概要集のみの発行)
- ⑧ 阿部世嗣, 星信夫, 佐藤幸博, 大沼繁弘, Ge添加により作製したMagnetiteおよびCoによる複合構造薄膜の作製, 金属学会

春期大会，2011年3月(震災のため概要集のみの発行)

- ⑨ S. Abe, One step physical synthesis of PbSe/ZnSe Composite Film containing semiconductor nanocrystals, 1<sup>th</sup> nano S&T conference, 2011年10月26日, Dalian, China.
- ⑩ 阿部世嗣, 星信夫, 佐藤幸博, Nb-Ge-O 複合構造薄膜における Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 相の選択生成, 日本金属学会秋期大会, 2011年11月9日, 沖縄コンベンションセンター
- ⑪ 阿部世嗣, 星信夫, 佐藤幸博, PbSe/ZnSe ナノ複相構造薄膜の光電特性, 日本金属学会春期大会, 2012年3月29日, 横浜国立大学

[図書] (計1件)

- ① S. Abe, Solar cell - New Aspects and solutions(共著), Intech, Croatia, 511, (2011)

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

- ① 名称：半導体ナノ複合構造薄膜材料およびその製造方法  
発明者：阿部世嗣  
権利者：公益財団法人電磁材料研究所  
種類：特許権  
番号：特願2010-71838  
出願年月日：2010年3月26日  
国内外の別：国内
- ② 名称：半導体ナノ複合構造薄膜材料およびその製造方法  
発明者：阿部世嗣  
権利者：公益財団法人電磁材料研究所  
種類：特許権  
番号：特願2011-06537  
出願年月日：2011年3月24日  
国内外の別：国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.denjiken.or.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

阿部 世嗣 (ABE SEISHI)

公益財団法人電磁材料研究所・光材料グループ・主席研究員

研究者番号：20202666

### (2) 研究分担者

大沼 正人 (OHNUMA MASATO)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームセンター・主席研究員