

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760015

研究課題名(和文) 低次元シリコンナノ構造を複合機能化した新規高効率太陽電池材料の創製

研究課題名(英文) Fabrication of high efficiency solar cell materials using low dimensional Si nanostructures

研究代表者

深田 直樹 (FUKATA NAOKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノテクノロジ研究拠点・独立研究者

研究者番号：90302207

研究成果の概要(和文)：本研究では、次世代の太陽電池材料として有望な Si ナノ結晶(0次元, 直径: 1-50nm, バンドギャップ: 3.0-1.1eV) および Si ナノワイヤ(1次元, 直径: 5-50nm, バンドギャップ: 1.5-1.1eV) の両材料を機能的に複合化し、Si 材料の削減による低コスト化および変換効率の向上を両立した、これまでに無い新しい次世代シリコン太陽電池材料の開発を行った。

研究成果の概要(英文)：I investigated the development of the next-generation solar cells using functionalized Si nanostructures such as zero-dimensional Si nanocrystals (diameter: 1-50nm, bandgap: 1.1-3.0 eV) and one-dimensional SiNWs (diameter: 5-50nm, bandgap: 1.1-1.5 eV) to realize both low-cost and high efficiency.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理工学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：太陽電池、量子細線、量子ドット、ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

太陽電池は21世紀のクリーンエネルギーの代表であり、バルクの単結晶および多結晶 Si が原料の安全性、資源の豊富性、および変換効率の観点で太陽電池材料の主流となっている。しかしながら、太陽電池需要の急拡大による Si 材料の品不足とそれによる価格の高騰が問題となっており、Si 材料の削減による生産コスト低減がより一層求められている。そこで、Si の消費量を格段に減らせる Si ナノ構造体が注目されており、次世代太陽電池実現における極めて重要な材料と位置づけられている。

2. 研究の目的

本研究では、Si 材料の削減に有効であり、且つ、バルク Si 系太陽電池の変換効率を向上できるという理由から、次世代の太陽電池材料として有望な Si ナノ構造体を機能的に複合化し、Si 材料の削減による低コスト化および変換効率の向上を両立した、新しい次世代シリコン太陽電池実用における基礎・基盤技術、特にナノ構造体の成長制御と pn 接合形成のための不純物ドーピングと評価技術の確立を目的とする。

3. 研究の方法

Si ナノ構造体としては、0次元構造のナノ

結晶（直径 2–5nm 程度）、1 次元構造のナノワイヤ（直径 20nm 程度）を利用する。Si ナノ結晶の成長は、Si 結晶と SiO₂ 基板を同時スパッタし、形成された SiO_x 薄膜を 1000°C でアニールすることで、Si ナノ結晶を内部に含む SiO₂ 膜を形成した。最終的に、フッ酸溶液中に溶出することで、フッ酸溶液或いはアルコール中に Si ナノ結晶が分散した溶液を作製した。Si ナノワイヤの成長は、表面・界面制御に優れた高真空化学気相堆積（high-vacuum CVD）装置を用いて行った。その際、金属触媒として金コロイドを利用した VLS (Vapor-Liquid-Solid: 気相 - 液相 - 固相) 成長機構と呼ばれる 1 次元ナノ構造の成長に良く用いられる手法を利用した。Si ナノワイヤの成長温度は、400 - 600°C の範囲で行った。使用したガスは、モノシラン (SiH₄) ガスで流量は 19sccm で行った。pn 制御のためのドーパントガスとしては、ジボラン (B₂H₆) およびホスフィン (PH₃) ガスを利用し、それぞれ 0.2 - 2sccm の流量の範囲で制御して行った。成長時のガス圧は 5 - 10Pa で行った。

成長した Si ナノ結晶および Si ナノワイヤの構造評価には、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) により行った。pn 制御のために Si ナノ構造体中にドーピングされた不純物の化学的結合状態および電気的活性度に関しては、室温での高感度紫外・可視顕微ラマン散乱測定および低温 4.2K での電子スピン共鳴により行った。また、2 次イオン質量分析法により、Si ナノ構造体中にドーピングされた不純物の濃度評価も行った。

成長した Si ナノ構造体を利用して以下の方法で太陽電池セルの試作を行った。

4. 研究成果

(1) Si ナノ結晶の成長とドーピング

Si ナノ結晶では、直径を制御することで、バンドギャップの制御が可能になるため、太陽電池への応用にとって重要である。図 1 にナノ結晶の直径と光学バンドギャップの値をまとめた図を示す。

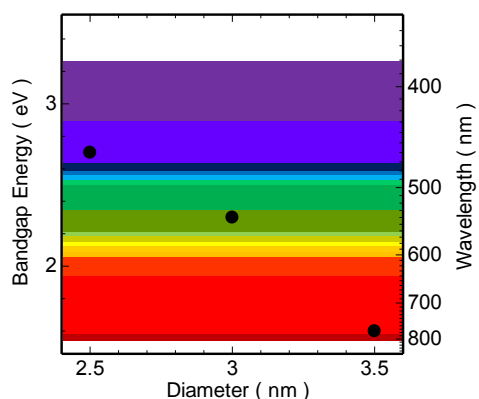


図 1 Si ナノ結晶の直径と光学バンドギャップ値の関係

図 1 の結果から、サイズが 2.5nm から 3.5nm の不純物ドーピングシリコンナノ粒子は、2.7eV（青色帯）から 1.6eV（赤色帯）の光学バンドギャップ値を有していることがわかる。よって、異なったサイズを有した不純物ドーピングシリコンナノ粒子を太陽電池の活性層に使用することで、太陽光の可視域帯を効果的に吸収させることができる。

先に述べたように、Si ナノ結晶の成長は、Si 結晶と SiO₂ 基板を同時スパッタし、形成された SiO_x 薄膜を 1000°C でアニールすることで、Si ナノ結晶を内部に含む SiO₂ 膜を形成した。この時、Si 結晶として利用する Si チップ (Si ウェハから切り出した小片) の数と大きさを制御することで、アニール後に析出する Si ナノ結晶のサイズを制御することができた。具体的には、Si チップの数を多くするか或いは大きさを大きくすることで Si ナノ結晶のサイズは大きくなる。図 2 に本研究で作製された Si ナノ結晶の TEM 像を示す。

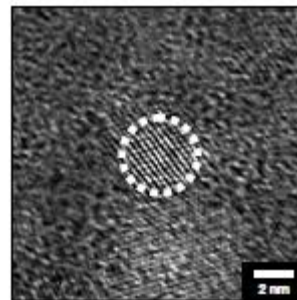


図 2 Si ナノ結晶の TEM 像

図 2 の場合、直径約 3nm の Si ナノ結晶を内部に含む SiO₂ 膜が作製できたことが分かる。

次に、pn 制御のための不純物ドーピングを行った。まず、Si 中で p 型のアクセプタ不純物となる B ドーピングを行った結果を図 3 に示す。

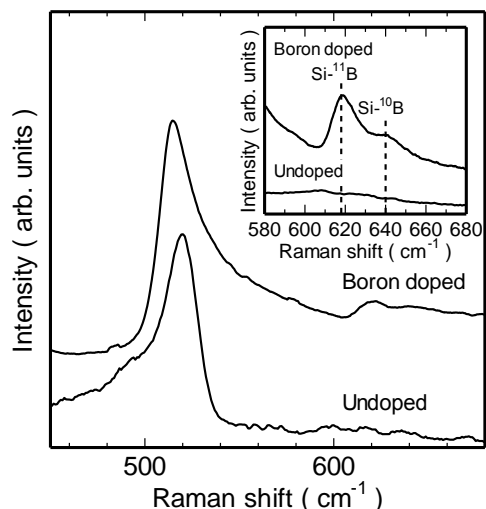


図 3 ラマン散乱測定により B ドープ Si ナノ結晶において観測された B 局在振動ピークと Si 光学フォノンピーク。

顕微ラマン散乱測定の結果、約 618cm^{-1} の位置に B の局在振動ピークを観測することに成功した。さらに、B のドーピングを行った場合、Si 光学フォノンピークが高波数側に非対称にブロードニングを示していることが分かる。これは、高濃度の B がドーピングされたことによる Fano 効果と呼ばれるもので、Si ナノ結晶中で B が電気的に活性化していることの証拠となる。以上の結果から、Si ナノ結晶への B ドーピングに成功し、p 型 Si ナノ結晶の作製に成功したといえる。一方、Si 中で n 型のドナーとなる P ドーピングを行った場合には、低温での電子スピン共鳴 (ESR) により、伝導電子の ESR シグナルの観測できた。以上の結果から、Si ナノ結晶への P ドーピングに成功し、n 型 Si ナノ結晶の作製に成功したといえる。

(2) Si ナノワイヤの成長制御と不純物ドーピング

高真空 CVD 装置により表面・界面およびサイズ・構造が精密に制御された半導体 Si ナノワイヤの成長を行った。Si ナノワイヤの成長を高真空 CVD 装置により行うことで、転位および積層欠陥などの欠陥がなく、不純物の影響の少ない高品質な Si ナノワイヤの成長が実現できる。

高真空 CVD 装置を用いることにより、成長軸方向に径の均一な Si ナノワイヤの成長を実現することができた。透過電子顕微鏡での観察を行った結果、Si ナノワイヤの中心にはっきりとした格子縞を観察でき、結晶性の優れた高品質な Si ナノワイヤが成長できていることがわかった。その結果を図 4 に示す。

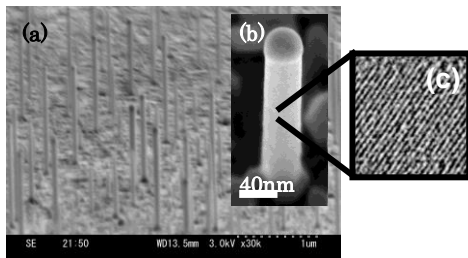


図 4. CVD により成長した Si ナノワイヤの (a) SEM, (b) TEM, および (c) HRTEM 像。

高真空 CVD 装置を用いた結果、直径 40 nm の Si ナノワイヤを Si 基板から垂直に成長することができた。ナノワイヤの先端には成長に用いた金触媒が存在しており、VLS 成長により、ナノワイヤが成長したことが分かる。

次に不純物ドーピングの結果を示す。Si ナノワイヤの成長中に不純物ドーピングを行った結果、Si 中で p 型ドーパントである B および n 型ドーパントである P のドーピング

に成功し、p 型および n 型の Si ナノワイヤを生成することができた。顕微ラマン散乱測定の結果、B の局在振動を約 618cm^{-1} および 640cm^{-1} の位置に観測することに B をドーピングした Si ナノワイヤにおいて成功した (図 5 (a), (b))。さらに、その Si 光学フォノンピークに、高濃度 B ドーピングによる価電子帯内での連続的なレベル間での遷移と、離散的なフォノンのレベルとのカップリングによって生じるファノ効果による非対称ブロードニングも観測することにも成功した (図 5 (a))。

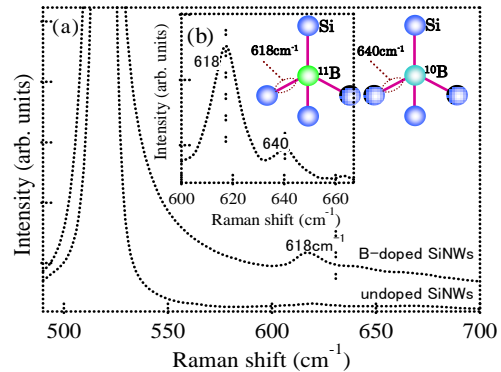


図 5. (a) B ドープ Si ナノワイヤおよび未ドープ Si ナノワイヤのラマンスペクトル、(b) B 局在振動ピークの拡大図。

P ドーピングを行った試料では、ESR 測定の結果、伝導電子シグナル (g 値 1.998) を観測することに Si ナノワイヤにおいて初めて成功した (図 6)。以上の結果は、B および P が Si ナノワイヤ中の Si 置換位置にドーピングされ、活性化していることを分光学的に証明した結果となっている。

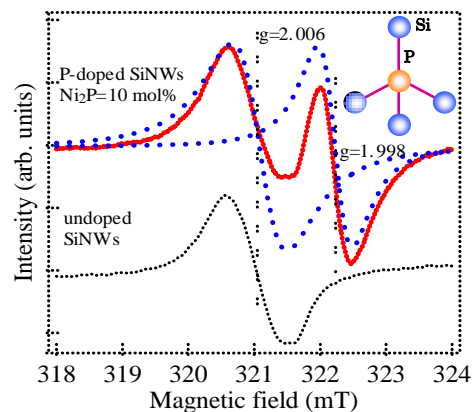


図 6. P ドープ Si ナノワイヤおよび未ドープ Si ナノワイヤの ESR シグナル。

(3) Si ナノ構造体を利用した太陽電池セルの作製と評価

まず、不純物ドーピングシリコンナノ粒子を用

いた太陽電池の I-V 特性に関して、疑似太陽光源 (AM1.5G、100mW/cm²) を有するソーラーシミュレータを用いて評価した。図 7 に、サイズ可変前後のリンドーブシリコンナノ粒子を用いた太陽電池に対する I-V 特性結果を示す。サイズ可変前のシリコンナノ粒子を用いた太陽電池は、0.8V の低い解放電圧 (V_{oc}) と 0.015mA/cm² の低い短絡電流密度 (J_{sc}) を示した (図 7 中の青線)。しかしながら、サイズ可変したリンドーブシリコンナノ粒子を用いた太陽電池では、疑似太陽光に対する吸収帯幅の改善 (特に、可視域帯での効果的な吸収) による吸収効率の向上により、解放電圧 (1.725V) と短絡電流密度 (0.5mA/cm²) を大きく増加させることができた (図 7 中の緑線)。この解放電圧と短絡電流密度の増加は、変換効率にも大きな影響を示しており、約 50 倍近い変換効率の向上が確認された。

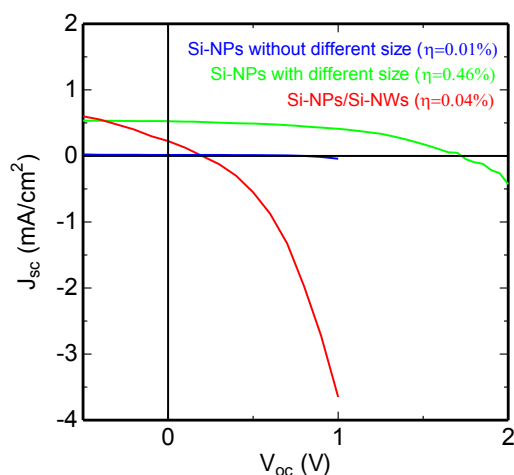


図 7 P ドープ Si ナノ粒子および P ドープ Si ナノ粒子/B ドープ Si ナノワイヤ複合材料を用いた太陽電池の I-V 特性

サイズの異なった P ドープ Si ナノ粒子を太陽電池の活性層として用いることで変換効率の大幅な向上を確認できたが、数%オーダーの値を得るには至らなかった。その原因として、疑似太陽光の吸収により生成されたキャリアの電極を介した取り出し効率の低下が挙げられる。本研究で作製した P ドープ Si ナノ粒子から成る太陽電池は、ナノ粒子同士が混在した構造になっているため、キャリアが電極に到達する前にキャリアの再結合が生じる。このキャリア再結合に伴うロスにより電極を介したキャリアの取り出し量が低下したため、数%近い変換効率を得ることはできなかった。

そこで、キャリアの輸送機構を向上させるために、P ドープ Si ナノ粒子から成る太陽電池に対して、キャリアの導電性パスとして優れている不純物ドーパした Si ナノワイヤを

導入した。複合材料を用いた太陽電池は、ナノワイヤを導入する前の太陽電池に比べて解放電圧 (0.2V) や短絡電流密度 (0.225mA/cm²) が低く、変換効率の向上は確認できなかった (図 7 中の赤線)。その原因として、ナノ粒子とナノワイヤの密着性および密度の最適化が不十分であることやナノ粒子/ナノワイヤ界面での欠陥の残存が影響していると考えられる。よって、複合材料を用いた太陽電池における変換効率の向上には、活性層の構造改質がより重要であることがわかった。今後は、ナノ粒子とナノワイヤの密着性や密度の最適化、ならびに界面欠陥の完全な除去を行うことでキャリア輸送機構の改善による変換効率の向上を図る予定である。

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 N. Fukata, K. Sato, M. Mitome, Y. Bando, T. Sekiguchi, M. Kirkham, J-I. Hong, Z. L. Wang, and R. L. Snyder: "Doping and segregation of impurity atoms in silicon nanowires ", ACS NANO **4**, 3807-3816 (2010). 『査読有』
- ② N. Fukata: "Impurity doping in silicon nanowires ", Adv. Mater. **21** (27), 2829-2832 (2009). 『査読有』
- ③ K. Sato, N. Fukata, and K. Hirakuri: "Doping and characterization of boron atoms in nanocrystalline silicon particles", Appl. Phys. Lett. **94** (16), 161902 (3pages) (2009). 『査読有』
- ④ K. Murakami, R. Shirakawa, M. Tsujimura, N. Uchida, N. Fukata, and S. Hishita: "Phosphorus ions implantation in silicon nanocrystals embedded in SiO₂", J. Appl. Phys. **105** (5), 054307 (5pages) (2009). 『査読有』
- ⑤ K. Murakami, M. Tsujimura, R. Shirakawa, N. Uchida, and N. Fukata, "Electronic States of P Donors in Si Nanocrystals Embedded in Amorphous SiO₂ Layer Studied by Electron Spin Resonance: Hydrogen Passivation Effects" Jpn. J. Appl. **48**, 081201 (6pages) (2009). 『査読有』
- ⑥ K. Sato, K. Niino, N. Fukata, K. Hirakuri, and Y. Yamauchi, "The synthesis and structural characterization of boron-doped silicon-nanocrystals with enhanced electroconductivity ", Nanotechnology **20** (36), 365207-1 – 365207-6 (2009). 『査読有』
- ⑦ N. Fukata, M. Seoka, N. Saito, K. Sato, J. Chen, T. Sekiguchi, and K. Murakami: "Doping and segregation of impurity atoms in silicon nanowires ", Physica B. **404**, 5200 (2009). 『査読有』

〔学会発表〕(計 12 件)

① N. Fukata, K. Sato, M. Mitome, Y. Bando, T. Sekiguchi: Doping and characterization of impurity atoms in Si nanowires
2010/12/5, Rome (Italy)

② N. Fukata, N. Saito, S. Ishida, S. Yokono, K. Sato, J. Chen, T. Sekiguchi, and K. Murakami: Doping and characterization of impurity atoms in germanium nanowires, 2010 MRS FALL Meeting
2010/12/2, Boston (USA)

③ 深田直樹, 齋藤直之, 石田慎哉, 横野茂輝, 陣君, 関口隆史, 菱田俊一, 村上浩一: イオン注入による Si ナノワイヤへの不純物ドーピング, 春季第 57 回応用物理学関係連合講演会
2010/3/20, 東海大学

④ 石田慎哉, 齋藤直之, 横野茂輝, 深田直樹, 陣君, 関口隆史, 菱田俊一, 村上浩一: Si ナノワイヤへの P イオン注入, 春季第 57 回応用物理学関係連合講演会
2010/3/19, 東海大学

⑤ 横野茂輝, 齋藤直之, 石田慎哉, 深田直樹, 陣君, 関口隆史, 菱田俊一, 村上浩一: Si ナノワイヤへの O_2^+ イオン注入効果, 春季第 57 回応用物理学関係連合講演会
2010/3/19, 東海大学

⑥ N. Fukata, N. Saito, S. Ishida, S. Yokono, K. Sato, J. Chen, T. Sekiguchi, and K. Murakami: Impurity doping in silicon nanowires during synthesis and by ion implantation, 2009 MRS FALL Meeting
2009/12/2, Boston (USA)

⑦ 深田直樹, 齋藤直之, 石田慎哉, 横野茂輝, 陣君, 関口隆史, 菱田俊一, 村上浩一: イオン注入による Si ナノワイヤへの不純物ドーピングと電気的活性化, 秋季第 70 回応用物理学学会学術講演会
2009/9/10, 富山大学

⑧ 長橋綾子, 澤田智孝, アチャルジガヤトリ, 内田紀行, 深田直樹, 村上浩一: P ドープ Si ナノ結晶の光誘起 ESR, 秋季第 70 回応用物理学学会学術講演会
2009/9/9, 富山大学

⑨ 石田慎哉, 齋藤直之, 横野茂輝, 深田直樹, 陣君, 関口隆史, 菱田俊一, 村上浩一: イオン注入後の Si ナノワイヤの結晶性回復と P の電気的活性化, 秋季第 70 回応用物理学学会学術講演会
2009/9/9, 富山大学

⑩ 深田直樹, 齋藤直之, 陣君, 関口隆史, 村上浩一: ボトムアップ手法によるシリコンナノワイヤの創製および不純物ドーピング, 秋季第 70 回応用物理学学会学術講演会
2009/9/9, 富山大学

⑪ 齋藤直之, 石田慎哉, 横野茂輝, 深田直樹, 陣君, 関口隆史, 菱田俊一, 村上浩一: 短

時間アニールを利用した B イオン注入 Si ナノワイヤの結晶性回復と B の電気的活性化, 秋季第 70 回応用物理学学会学術講演会
2009/9/9, 富山大学

⑫ N. Fukata, M. Seoka, N. Saito, J. Chen, T. Sekiguchi, and K. Murakami: Doping and segregation of impurity atoms in silicon nanowires, The 25th International Conference on Defects in Semiconductors
2009/7/21, St. Petersburg (Russia)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 2 件)

①
名称: シリコンナノ粒子/シリコンナノワイヤ複合材料、太陽電池、発光デバイス、及び製造法

発明者: 深田直樹、佐藤慶介
権利者: 独立行政法人物質・材料研究機構
種類: 特許

番号: 2010-113778

出願年月日: 平成 22 年 5 月 18 日

国内外の別: 国内

②

名称: ドライプロセス装置

発明者: 佐藤慶介、深田直樹

権利者: 独立行政法人物質・材料研究機構
種類: 特許

番号: 2009-007329

出願年月日: 平成 21 年 01 月 16 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

http://www.nims.go.jp/mana/people/independent_scientist/n_fukata/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

深田直樹 (FUKATA NAOKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアークテクトニクス研究拠点・独立研究者

研究者番号: 90302207

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし