

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18000

研究課題名（和文）ダイヤモンドpn接合を用いた超高効率ベータボルタ電池の研究

研究課題名（英文）Ultrahigh efficient betavoltaic cells using diamond pn junction

研究代表者

嶋岡 毅紘（Shimaoka, Takehiro）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究員

研究者番号：80650241

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：半導体中で最高水準のエネルギー変換効率が期待されるダイヤモンドpn接合ベータボルタ電池の研究として、(1)特性を劣化させる欠陥の分類、(2)基板の高品質化・大型、(3)遠隔地を想定したエネルギー変換効率の温度依存性評価を実施した。(1)については、高压合成基板に由来した積層欠陥が順方向特性を劣化させることが分かった。(2)については、(100)CVDバルク成長技術を用いて、欠陥の低減、大型の(111)CVD基板作製方法に成功した。(3)については、150K以上でSi比2倍以上の高いエネルギー変換効率を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではダイヤモンド半導体を用いた電子線のエネルギー変換に関する研究を実施した。

ダイオードが理想的な特性の発揮を妨げる欠陥の分類や出力向上のための素子の大型化、宇宙などの遠隔地を想定したエネルギー変換効率の温度依存性を評価し、シリコンと比較した優位性を実験により示した。本研究で得られた知見は、長期間動作が期待されるベータボルタ電池（電子線とダイオードを組み合わせた発電素子）による宇宙探査やダイヤモンド半導体を利用したパワーエレクトロニクスや耐環境エレクトロニクス等、他分野にも活用が期待される。

研究成果の概要（英文）：In the study of diamond pn junction beta voltaic batteries, which are expected to have the highest energy conversion efficiency in semiconductors, we conducted (1) classification of defects that degrade forward I-V characteristics, (2) reduction of defects and fabrication of large (111) diamond substrate, (3) temperature dependence evaluation of energy conversion efficiency assuming remote locations. For (1), it was found that stacking faults originated from HPHT substrate degrade the forward characteristics. For (2), using (100) CVD bulk growth technology, we succeeded in reducing defects and creating a large-scale (111) CVD substrate. For (3), we obtained an energy conversion efficiency more than twice as high as Si at > 150K.

研究分野：原子力工学

キーワード：ベータボルタ電池 原子力電池 pn接合 ダイオード エネルギー変換

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ベータボルタ電池は線源とダイオードを組み合わせた発電デバイスである。数十年以上の長い電池寿命のため極限環境でのリモートセンサへの給電へ応用が可能である。ベータボルタ電池のエネルギー変換効率はバンドギャップ増大に伴い向上することが理論的に予測されている。ダイヤモンドは5.5eVのウルトラワイドギャップ半導体であり、ダイヤモンドpn接合ダイオードを用いたベータボルタ電池は高いエネルギー変換効率が得られることが期待されているが、半導体中の欠陥が高出力化に必要なmmオーダーの大面积素子の実現を妨げていた。

### 2. 研究の目的

本研究ではウルトラワイドバンドギャップ材料であるダイヤモンドのpn接合ダイオードをベータボルタ電池に応用する。大面积化の障壁となる欠陥の同定・低減に取り組むとともに、宇宙などの遠隔地を想定した、エネルギー変換効率の温度依存性評価も行う。得られる知見を基に、半導体中で最高のエネルギー変換効率を有する大面积ベータボルタ電池の実現を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究では下記の3つの項目に取り組んだ。基板、エピ膜の高品質化からデバイス作製・評価までを一貫して取り組むことで大面积化を阻害する欠陥の同定・低減を目指した。

(A) ダイヤモンドpn接合ダイオード順方向特性を劣化させる欠陥の同定

(B) 高出力化に向けた大面积ダイヤモンドpn接合ダイオードの試作

(C) エネルギー変換効率の温度依存性評価

項目(A)ではダイオードの大面积化を阻害する順方向特性を劣化させるキラ欠陥の同定に取り組んだ。具体的には、直径数百 $\mu\text{m}$ のダイオードを複数作製し、その電流電圧(I-V)特性を評価することでダイオードの順方向特性を劣化させる欠陥の特長を見出した。項目(B)ではベータボルタ電池の高出力化・大面积化を目指し、ダイヤモンドエピ層の欠陥密度低減として、ダイヤモンドのバルク成長繰り返しにより転位密度を減少させる方法、および基板を大型化する方法に取り組んだ。項目(C)ではSEMの電子ビームを用いて、ベータボルタ電池のエネルギー変換効率の温度依存性を評価した。

### 4. 研究成果

以下に、期間中に得られた成果を示す。

(1)ダイオード順方向特性を劣化させる欠陥の分類・素子の大型化

直径100-250 $\mu\text{m}$ のダイヤモンドpn接合ダイオードを作製し、電気特性評価、顕微鏡による画像観察を実施した。電気特性と画像観察の結果から、高圧合成ダイヤモンド基板に起因した、積層欠陥、エピタキシャル成長に起因した、非エピタキシャル粒子がダイオード内に含まれることで、pn接合ダイオードの障壁高さが低下し、順方向の立ち上がり電圧の低下、リーク電流の増加が見られた。図1a)には積層欠陥を含むダイオードとそのI-V特性を示す。また、上記の積層欠陥を避け、直径1mmのダイオードを試作した。図1b)に直径1mmのダイオードの光学顕微鏡写真及びI-V特性を示す。10桁以上の良好な整流性が確認できた。

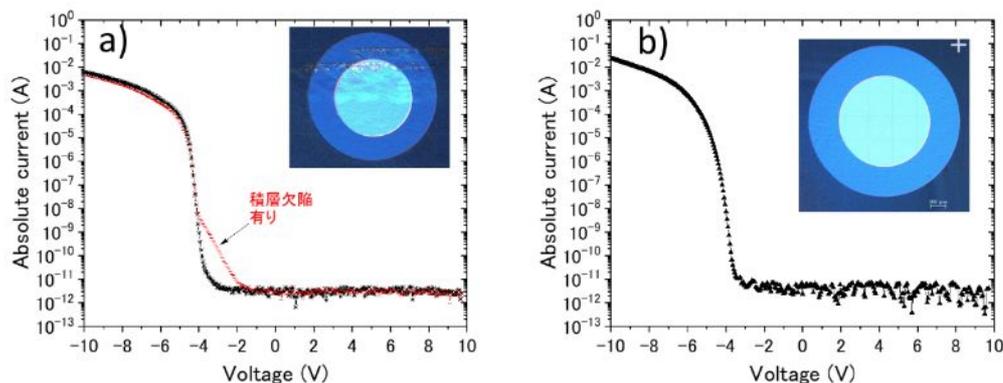


図1 ダイオードのI-V特性

a) 積層欠陥有無の影響(直径250 $\mu\text{m}$ )

b) 積層欠陥を避けて作製したダイオード(直径1mm)

## (2)欠陥低減・大型(111)基板の作製

高圧合成(111)ダイヤモンド基板は商用で入手できるサイズが2-3mm角と小さいことが課題であったため、比較的大型基板を入手しやすい、(100)面のバルク結晶成長を利用した、基板の高品質化、大型(111)基板の作製に取り組んだ。10 mm×10 mm角の(100)単結晶ダイヤモンド基板をバルク成長した。転位は成長方向に配向するため、成長方向に直交する面をスライスした基板を作製し、研磨後、エッチピットによる欠陥密度の評価をおこなった、種基板と比較して、2桁程度低い転位密度が得られた。同様の手法において、54度スライスした(111)基板を(100)バルク結晶から作製した。作製した大型(111)CVD基板の例を図2に示す。7×6mmの世界最大級のホモエピタキシャル単結晶基板の作製、およびイオン注入・分離技術を用いた基板の複製にも成功した。

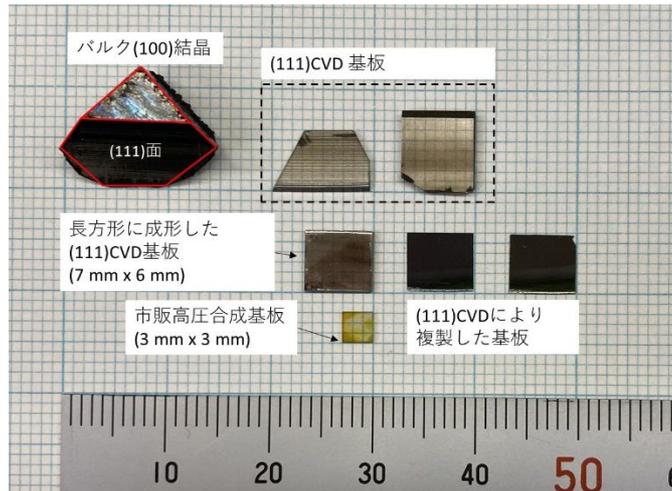


図2 (100)バルクCVD結晶から作製した(111)CVD基板

## (3)エネルギー変換効率の温度依存性評価

宇宙などの遠隔地を想定して、室温(300K)から極低温(5K)までのエネルギー変換効率を評価した。エネルギー変換効率の評価には、SEMの電子銃を電子源として用いた。ダイオードに付与されるエネルギーはファラデーカップ電流により見積もられた電子線フラックス、及び加速電圧から計算した。また、ダイヤモンド表面での電子線の反射係数は、モンテカルロシミュレーションソフト、CASINOを使用して求めた。エネルギー変換効率の温度依存性を図3に示す。比較として、Si-PiNダイオード(浜松ホトニクス社製 S3590)も同様に評価した。室温から150Kまでは、ダイヤモンドはSi-PiNダイオードよりも優れたエネルギー変換効率を示した。温度依存性では、両者は異なる振る舞いを示した。シリコンでは温度低下に伴い、エネルギー変換効率は向上した。これは、半導体中の真性キャリア密度の減少により、開放電圧が増加したためである。一方、ダイヤモンドでは、温度低下に伴い、一旦はエネルギー変換効率が向上するものの、その後は減少、特に100K以下では著しい低下を示した。これは、ダイオードの直列抵抗が増加し、ダイオード内部の電流が制限されたためと考えられる。今回作製したダイヤモンドpn接合ダイオードは疑似縦型構造となっており、そのp型導電性層により主に抵抗が制限されていると考えられる。P型層のホウ素濃度は $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度であり、これをさらに増加させ、金属転移させたp層とする、あるいは縦型構造を作製することで、低温域での性能の改善が期待できる。Siと比較した温度依存性から、温度低下に伴う抵抗増加を抑制できた場合、ダイヤモンドはエネルギー変換効率の温度依存性が小さく、特に高温領域でも高いエネルギー変換効率を維持することが可能と見込まれる。

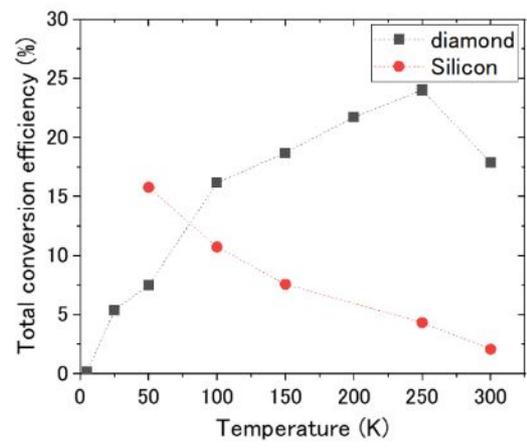


図 3 エネルギー変換効率の温度依存性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shimaoka Takehiro, Yamada Hideaki, Mokuno Yoshiaki, Chayahara Akiyoshi	4. 巻 -
2. 論文標題 Oxygen Concentration Dependence in Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Diamond Growth in the (H, C, O, N) System	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 physica status solidi (a)	6. 最初と最後の頁 2100887 ~ 2100887
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssa.202100887	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimaoka Takehiro, Yamada Hideaki, Chayahara Akiyoshi	4. 巻 142
2. 論文標題 Fabrication of self-standing large (111) single crystal diamond using bulk growth of (100) CVD diamond and lift-off process	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 110781 ~ 110781
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.diamond.2023.110781	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimaoka Takehiro, Umezawa Hitoshi, Jacopin Gwenole, Koizumi Satoshi, Fujiwara Takeshi, Pernot Julien	4. 巻 45
2. 論文標題 Temperature Dependence of Betavoltaic Cell Performance of Diamond pn Junction Diode	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 IEEE Electron Device Letters	6. 最初と最後の頁 96 ~ 99
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/led.2023.3333803	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 嶋岡毅紘, 山田英明, 坪内信輝, 杵野由明, 茶谷原昭義
2. 発表標題 Reduction of dislocations in diamond by three-dimensional CVD growth
3. 学会等名 15th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 嶋岡毅紘, 山田英明, 坪内信輝, 空野由明, 茶谷原昭義
2. 発表標題 3次元バルクCVD成長による単結晶ダイヤモンドの結晶品質向上
3. 学会等名 第36回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 嶋岡毅紘, 山田英明, 茶谷原昭義
2. 発表標題 大型バルク(100)CVD単結晶成長と加工による高次の面指数を持つ単結晶ダイヤモンド自立基板作製
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 嶋岡毅紘, 山田英明, 坪内信輝, 空野由明, 茶谷原昭義
2. 発表標題 3次元バルクCVD成長によるダイヤモンド結晶の高品質化
3. 学会等名 第69回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	NEEL Institute			