

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25249139

研究課題名(和文)量子・光ナノ構造制御による高効率シリコン系太陽電池に関する研究

研究課題名(英文) Study of efficiency enhancement of Si solar cells based on quantum and photonic structure control

研究代表者

和田 一実 (Wada, Kazumi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30376511

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,900,000円

研究成果の概要(和文)：光ナノ構造制御では、Si太陽電池セルの薄層化のため垂直入射光をセル面内にガイドする新原理を提唱。直径三百nmのナノSi球を用い入射光を共鳴散乱させ、原理検証に成功。量子ナノ構造制御では、Siセルのタンデム化を可能とするゲルマニウム量子細線Ge QWRを、フェリチンバイオテンプレート技術と中性ビーム加工技術により製作成功。Ge QWRは直径10-20 nm、高さ200 nmであり、理論的な禁制帯幅は1300 nmとなり、フォトルミネッセンス法によりその発光を検出。これより、数ミクロン厚のSi太陽電池上に異なる直径のGe QWR太陽電池を多層積層することにより高効率な太陽電池の実現可能性を明示。

研究成果の概要(英文)：The present study consists of Photonic- and Quantum Nanostructure Control. The theme of Photonic Nanostructure Control demonstrates “lateral light guiding (LLG)” principle for thin Si solar cells based on resonant scattering of incident light by Si nano-spheres (SNS) of 300 nm in radius. The theme of Quantum Nanostructure Control demonstrates Ge quantum wire (Ge QWR) structures fabricated using Neutral beam Etching with Ferritin Biotemplates. The QWR is 10-20 nm in radius and 200 nm long, and shows a peak at 1300 nm in photoluminescence spectrum. The peak agrees well with the theoretical calculation. These achievements are proof-of-concept of Si based- high-efficiency tandem cells with Ge-QWRs consisting of different radii and a LLG Si solar cell of only a few  $\mu\text{m}$  thick with SNS of 300-nm in radius underneath.

研究分野：Si microphotonics, Solar photovoltaics,

キーワード：薄膜シリコン太陽電池 高効率化 面内光ガイドリング ナノシリコン球 共鳴散乱現象 シリコン量子細線 ゲルマニウム量子細線 バイオテンプレート曲面加工

## 様式 C - 19、F - 19、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

Si 太陽電池は材料の豊富な点、技術の成熟度などから普及用太陽電池の本命とされる。しかし、間接遷移に起因するバンド端近傍の光吸収が弱く、これまでは低価格化を狙った「薄膜化」には厚さ 100 $\mu\text{m}$  付近に限界があった。

一方、さらなる「高効率化」を目指す多接合(タンデム)化も、層間の格子不整合のため Si 系では困難とされてきた。

### 2. 研究の目的

本研究では、この「薄膜化」と「高効率化」を両立する、(1) Si へ入射した光を面内方向に伝播させる Lateral Light Guiding (LLG) 原理の実証、および(2) Si 系でのタンデム化を狙った Si 上の Ge 量子細線 (QWR) の製作をゴールとする。

#### (1) LLG の原理実証

光散乱を積極的に利用し基板に入射した光を面内方向に伝播させる LLG を Si 太陽電池に導入するため最適な散乱体のサイズと屈折率を設計し、LLG による光散乱効果を実証する。

#### (2) Ge QWR の実現

バンドギャップを変えつつも格子不整合を事実上無視しうる Ge QWR on Si 構造をバイオテンプレートと無損傷エッチング加工を駆使し製作する。

上記(1)および(2)により、将来の薄膜 Si 太陽電池と Ge QWR 太陽電池のタンデム化への道を拓く。

### 3. 研究の方法

図 1 に Si チップの裏面に局在させる散乱体層、入射光、および LLG 原理と光検出の様子を模式的に示す。入射光は裏面の散乱体層により面内方向の速度成分を持ち、さらに Si チップ内を内部全反射により伝播し、ショットキー電極を励

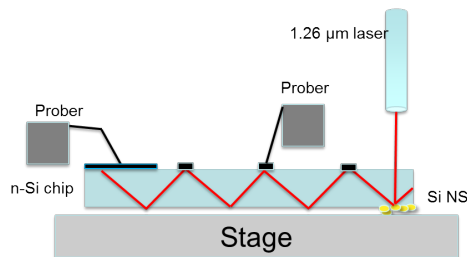


図 1. ナノ Si 球による光散乱の実験系 (模式図)

起することにより電流として検出される。散乱体としては屈折率の高い Si を用い、散乱体内部に定在波を形成するように微小な球体 (ナノ Si 球) を用いる。これにより Si の吸収係数の低い 900nm 超の光を効率的に LLG モードへ引き込む。

図 2 に Ge QWR の製作過程を模式的に示す。酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (赤) をコアとする生体分子であるフェリチン球 (10nm 径) の自己配列性によるバイオテンプレート技術、および原子層レベルでの超低損傷ナノ加工が可能なニュートラルビームエッチング (NBE) 技術を活用し、鉄コア (8nm

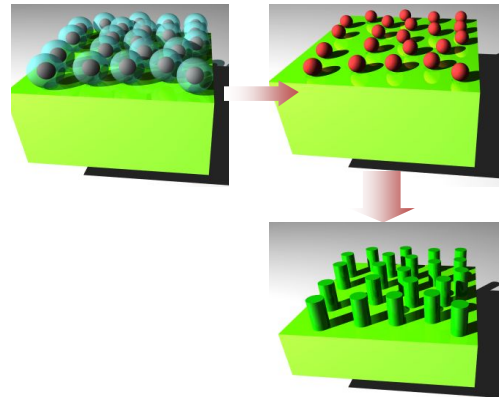


図 2. フェリチンを用いた Ge QWR 製作過程 (模式図)

径) をマスクに Ge QWR (緑) を Si 上に製作する。

### 4. 研究成果

#### (1) 設計

##### LLG の原理実証

図 3 はナノ Si 球 (300nm 径) による光散乱の計算結果を示す。挿入図に示すように 650nm の入射光が入射方向と垂直な方向に強く散乱される様子が見て取れる。点線で示すレイリー散乱に基づく同サイズの水玉に比して散乱が一桁強いことがスペクトルから分かる。これは、屈折率の高いナノ Si 球内部に光が定在波を形成するためである。吸収係数の低い波長ほどこの共鳴散乱は優勢になるため、900nm 超の波長領域ではさらに散乱強度が強まることが見て取れる。

以上より、ナノ Si 球径を 300nm にすることで Si の吸収係数の弱い 900nm 以上の波長

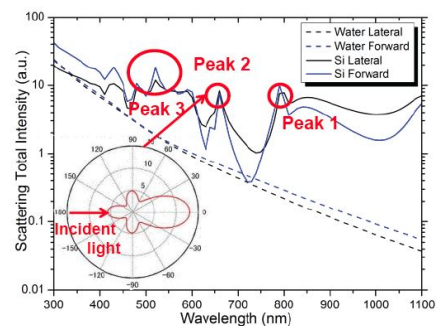


図 3. ナノ Si 球による光散乱と波長依存性 (計算)

で強い散乱を起こすことができる。また、多層にナノ Si 球を堆積した散乱体層では垂直方向に散乱される確率が高まることも見て取れる。

実験的には図 1 に示すようにこのナノ Si 球を Si チップ (500 $\mu\text{m}$  厚) の裏面に局所的に塗布し、その位置へ 1.26 $\mu\text{m}$  のレーザー光を照射した。この波長は Si は吸収しないため、散乱を測定する上で好適である。この Si チップ上に 500 $\mu\text{m}$  径の Au 電極を蒸着しショットキーダイオードを作製し、伝播してくる光

の強度を電流として測定した。Si の場合、ショットキー電極により禁制帯幅の 1/2 程度のエネルギーを有する光を検出できる。

#### Ge QWR の実現

図 4 に、Ge QWR のサイズと禁制帯幅の計算結果を示す。Ge では、量子効果がサイズの大きい段階から現れ、フェリチン分子中の鉄コアの径、8nm 付近から明らかとなることが分かる。ドプロイ波長の長い Si ではその領域では量子効果は見られない。

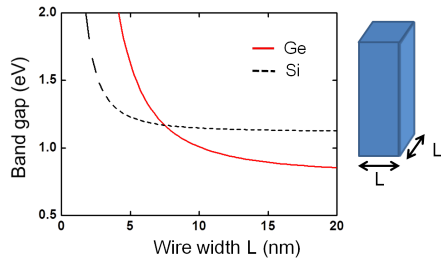


図 4 量子細線径とエネルギー端

図 5 は Ge QWR の重い正孔と軽い正孔からなる二つの禁制帯幅と QWR 径 (nm) との関係を示す。禁制帯幅は光の波長 (nm) で示した。8nm 径の Ge QWR では、禁制帯幅は G-hh1 (点と重い正孔の基底状態) で 1200nm 付近、同 G-lh1 で 1100nm 付近に位置する。参考のため、第一励起状態も考慮した G-hh2 と G-lh2 も図示した。

以上より、Si 上にエピ成長した Ge を、酸化鉄コア・フェリチンをバイオテンプレートとして NBE 加工することにより Ge QWR を形成することができる。

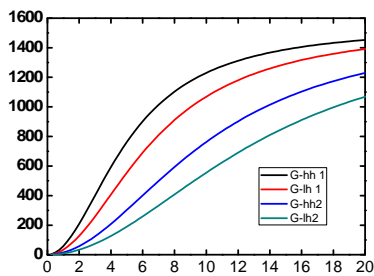


図 5 Ge QWR のエネルギーギャップ

## (2) 結果

### LLG の原理実証

図 1 のナノ Si 球散乱体塗布領域を 0 としてその周囲の領域に、レーザーを照射し、測定した光誘起電流強度 (I) を図 6 に示す。散乱体を塗布した領域で強い散乱が生じること、および塗布しない領域からは散乱がほとんどないこと、が明らかである。さらに、図 7 は照射点を散乱体層に合わせ、光電流測定点と照射点との距離を変えて測定した光電流強度を示している。光の伝播により強度が指数関数的に減衰していることが分かる。この波長は Si による吸収がないことから、この結果は以下の二つの要因

から説明される。i) ショットキー電極による吸収、ii) 照射点から円波として伝播した光が Si

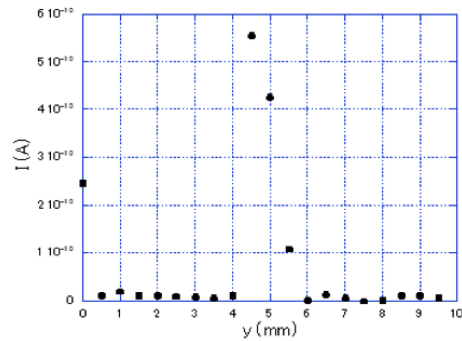


図 6 Ge QWR のエネルギーギャップ

チップ側面から散逸した。現在この機構を解明

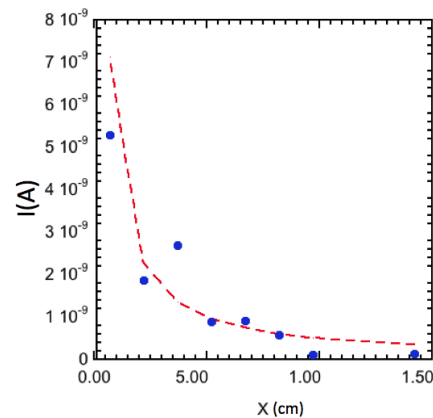


図 7 Ge QWR のエネルギーギャップ

中である。

#### Ge QWR の実現

Si チップ表面に稠密なフェリチン分子配列を得るには、表面全体にフェリチン溶液が広がるに十分な濡れ性 (親水性) が不可欠である。しかし、Ge 表面の親水化にはこれまでのところ正孔していない。そこで、表面に 10nm 厚のアモルファス Si キャップ層を形成し、ニュートラルルビ

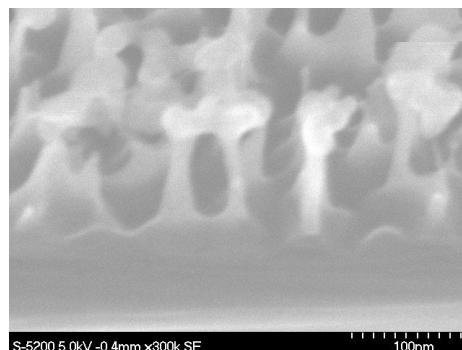


図 8 Ge QWR のエネルギーギャップ

ーム酸化(NBO)することにより親水化に成功し、Geエピ上に良好なフェリチン2次元配列を得た。次に、表層のフェリチンを灰化処理により取り除いて2次配列酸化鉄コアマスクを得た。この間、Geエピ表面の平坦性を化学機械研磨(CMP)により確保した。図8はCl<sub>2</sub>中性粒子ビームにより加工したGeピラーのSEM像を示す。微小径の鉄コア粒子をマスクとして100nm程度の厚さのGe QWR構造がエッチング加工できることを実証した。Ge径は10-20nm程度であり、図5からGe QWRからの発光は1200-1400nm付近にPLピークを持つことが予想できる。

図9は室温でのPLスペクトルの一例(青)を示す。

試料は図8に示すGe QWRである。赤はバルクGeのPLスペクトルで、比較のため示す。バルクGeはGeの点の禁制帯幅と一致する1550nm付近にピークを持つのにに対し、エピでは歪みの

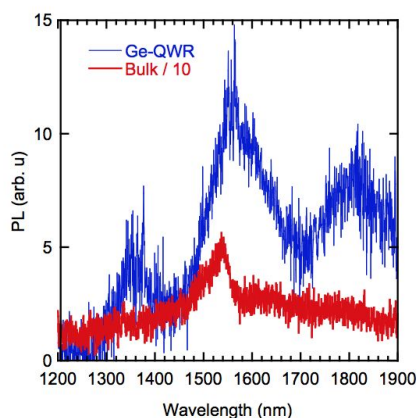


図9 Ge QWR 試料からの PL 発光

ためには点は1600nm付近へピークがシフトする。また、1800nm付近のピークはL点によるもので、バルクでは明瞭ではない。これらは、量子細線構造により、電子と正孔とが空間的にローカライズすることにより、k空間では広がる結果、k=0の直接遷移のような遷移が許容される結果と考えている。重要なことは、1300-1400nmに観察される発光ピークである。この波長帯は理論計算では10-20nmのGe QWRに良く一致し、Ge QWRが製作されていることを強く示唆する。この結果は、NBEによりQWRが製作できることを示すとともに、発光を阻害するような欠陥を導入しない、その無損傷性を明瞭に示すものである。

以上より、ナノSi球により光散乱を引き起こし、Si基板に入射した光を面内方向に伝播させるLLG原理を明確化するとともに、フェリチンを用いたバイオテンプレートニュートラルビーム加工することによりGe QWRの実現可能性を実証し、本研究の所期の目的を達成することができた。今後は、LLGによるSi太陽電池の薄膜化に適用し、その薄膜化限界を示すと共に、Ge QWR

太陽電池のタンデム化のため、さらに細いGe QWR on Si構造を製作し、低価格・高効率Si太陽電池への道を拓く。

## 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 0件)

〔学会発表〕(計 3件)

(1) 新藤弘章, Chen Zheng, 河合直行, 和田一実 「量子構造太陽電池の多接合化における電圧整合と波長先端層の提案」, 鯛4回応用物理学会終期学術講演会, 16-086, 2013.

(2) Chen Zheng, Hiroaki Shindo, Jingnan Cai, Naoyuki J. Kawai, and Kazumi Wada, "Resonance Scattering by Nanoparticles for Efficiency Enhancement of Thin Film Solarcells" JSAP-MRS Joint Symposium, S/W-011, 2013.

(3) (Invited) S. Samukawa, Shuji Noda, Akio Higo, Manabu Yasuda, and Kazumi Wada "Defect-free Fabrication of Nano-disk and Nano-wire by Fusion of Bio-template and Neutral beam Etching", SPIE/COS 2016, October.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

和田一実(WADA, Kazumi) 東京大学・大学院工学系研究科・教授 研究者番号: 30376511

(2)研究分担者

寒川 誠二 (SAMUKAWA, Seiji) 東北大学・  
流体化学研究所・教授 研究者番号： 3 0 3  
2 3 1 0 8

(3)連携研究者 なし  
( )

研究者番号：