

機関番号：32644

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560047

研究課題名（和文） ナノ結晶ゲルマニウム薄膜を用いた熱光発電素子に関する研究

研究課題名（英文） Nano-crystalline Germanium for Thermo-Photovoltaic

研究代表者

磯村 雅夫 (ISOMURA MASAO)

東海大学 工学部・教授

研究者番号：70365998

研究成果の概要（和文）：

赤外光に対する光電変換材料としてナノ結晶ゲルマニウムの開発を行っている。通常、本材料は強く p 型を示す欠陥により十分な特性を得ることが出来ないが、微量の酸素をドーピングすることで光感度が現れることを見出した。本研究によりナノ結晶ゲルマニウムが赤外光に感度持つ光電変換素子として期待できることが判明した。

研究成果の概要（英文）：

We have investigated nano-crystalline germanium as a photovoltaic material. It usually shows no photo-sensitivity because of the strong p-type conduction due to negatively charged grain boundary defects. We could successfully suppress the p-type conduction, due to slight oxygen doping, and show that nano-crystalline germanium is a good candidate of narrow gap materials for photovoltaic devices.

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
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：薄膜太陽電池

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・(4904)応用物理学一般

キーワード：熱光発電、ゲルマニウム、反応性スパッター

1. 研究開始当初の背景

(1) 人類の豊かな生活を21世紀以降も継続していくために、クリーン且つ豊富なエネルギー源を開発していく必要がある

(2) 持続可能な循環型エネルギー社会の実現の一端を担うため、熱利用施設の廃熱等からの放射光(赤外光)をエネルギー源として活用するための基盤技術の確立が重要である。

2. 研究の目的

本研究では熱光発電システム(TPV: Thermophotovoltaic)によって大規模な熱利用施設からの廃熱や太陽熱から放射される赤外光を電気エネルギーに変換し、利用することを目指している。

熱光発電システムは熱源から発生した熱を赤外光として放射する放射材、放射された赤外光を光電変換素子に対して、最適波長に整

合するフィルタ、整合された赤外光を電気エネルギーに変換する光電変換素子から構成される。本課題では、熱源から放射される赤外光を半導体の光電変換によって電気エネルギーに変換する素子を開発する。

従来の光電変換素子には主に InGaAs や GaSb 等の高価な材料が用いられており、製膜方法も MOCVD 法や MBE 法などの高コストプロセスを用いているため、量産性に優れていない。本研究では、光電変換素子の材料としてより低コストで、赤外光に十分な感度を持つナローギャップ材料半導体であるナノ結晶ゲルマニウムに着目し、これを光電変換素子に応用する。また、RF マグネトロンスパッター法を作製法として用いることで、プロセスの低コスト化及び大面積化を図る。

さらに実用的な薄膜型光電変換素子を作製するため、ここでは低コスト化を視野に入れ、安価な基板材料上にナノ結晶ゲルマニウム薄膜を形成することを目指した。

3. 研究の方法

薄膜半導体薄膜作製法の主流であるプラズマ CVD では充分な特性のゲルマニウム薄膜は得られておらず、欠陥低減が期待できる反応性スパッター法を作製法として採用した。反応性スパッターには Ar と H₂ の混合ガスを使用し、コーニング 7059 ガラス基板の上に製膜を行った。ガス流量比 (Ar/H₂) を 0.1~3.0 とし、チャンバー内圧力を 10Pa 一定、RF 電力を 50~100W (2 源)、基板温度を 100~125°C と変化させ実験を行った。Ge 薄膜の結晶性評価としてラマン分光法を、電気的特性評価として暗導電率と AM1.5 の光照射下において導電率を測定した。

4. 研究成果

不活性ガス (Ar) と H₂ の混合ガスを使用した反応性スパッター法によりナノ結晶ゲルマニウム薄膜の製膜を行った。図 1 はガス流量比 Ar/H₂=0.1~3.0 と変化させ作製したゲルマニウム薄膜のラマン分光測定による結晶性評価結果である。Ar 流量比が小さい条件では 300cm⁻¹ 付近に結晶ゲルマニウムのピークが観測され高い結晶性を示しているが、Ar 流量比が大きくなるにつれ 280cm⁻¹ 付近のブロードなアモルファス成分が現れ、結晶性が低下することが分かる。

図 2 は同試料の電気的特性評価として暗導電率と AM1.5 の光照射下においての導電率を評価した結果である。Ar/H₂=0.45 から 1.5 において光感度を得られ、Ar/H₂=0.45 の時に最

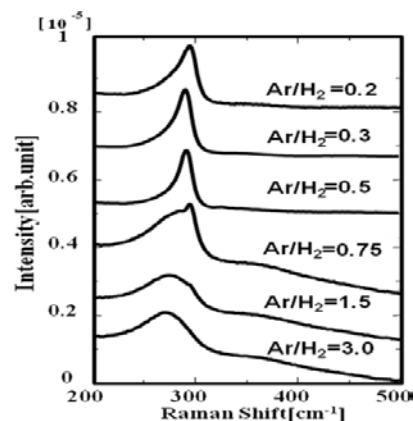


図1 Ar/H₂流量比を変化させて作製したゲルマニウム薄膜のラマン分光スペクトル

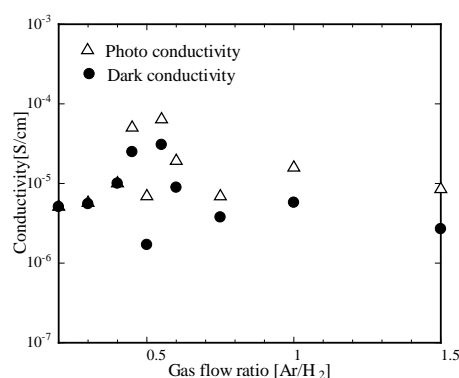


図2 Ar/H₂流量比を変化させて作製したゲルマニウム薄膜の光導電率と暗導電率

高光感度 4.1 倍を確認出来た。ナノ結晶ゲルマニウム薄膜においては、結晶とアモルファスが混在する状態の時に光感度が現れることを示しており、結晶粒間に存在するアモルファス成分が結晶粒界の欠陥低減に貢献していることが窺われる。これはすでに実用化されている微結晶シリコンに見られる傾向と同じである。

しかしながら、結晶とアモルファス状態を適当に混在させる条件は再現性が取りにくく、実用的な作製法とは言えない。そこで、結晶性の高い安定した作製条件において欠陥自体を不活性化することを試みた。結晶ゲルマニウムの欠陥は未結合手が主であり、強く電子を捕獲する性質があり、欠陥多い試料は強く p 型化する。この性質を抑えるため、n 型の不純物を導入し、欠陥を補償することを試みた。制御性や安全性を考慮し、微結晶シリコンで n 型を示す酸素のドーピングを行った。

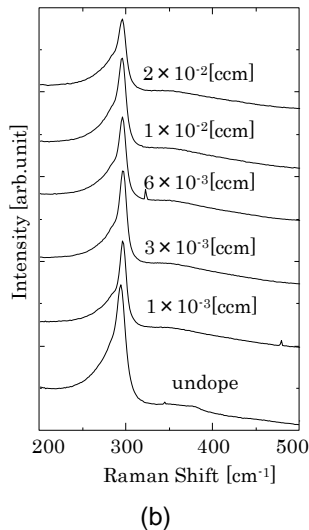
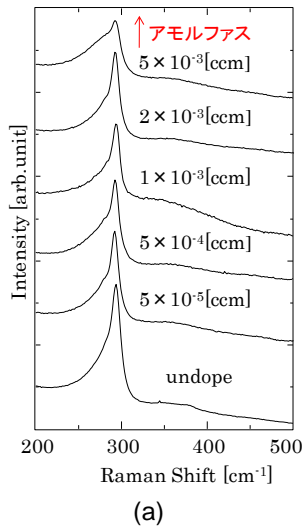


図3 CO₂: (a)及び O₂: (b) 流量に対するGe薄膜のラマン分光スペクトルの変化

図3は二酸化炭素及び酸素を酸素源として、反応性スパッターによる製膜中に装置内に導入した際のラマン分光スペクトルの変化である。不純物ガスを導入しない場合、300cm⁻¹付近に鋭いピークが観察され、ゲルマニウム試料の結晶化を確認できる。しかし、二酸化炭素を導入すると、流量5.0×10⁻³ ccmのとき、250 から 300cm⁻¹付近にブロードなピークが現れ、試料にアモルファス成分が含まれる。また、それ以上の流量ではアモルファス化が著しく結晶性は維持できない。一方、酸素を導入した場合は、2.0×10⁻² ccmの導入量でも300cm⁻¹付近に鋭いピークが観測され、結晶性が保たれている。

二酸化炭素と酸素の導入で結晶性への影響が違うのは、二酸化炭素に含まれる炭素の混入が原因として考えられる。表1はSIMSによって測定した二酸化炭素及び酸素ガスを混入させて作製した試料の酸素及び炭素

表1 SIMSによって測定したCO₂及びO₂流量に対するGe薄膜中の炭素及び酸素濃度

添加ガス	ガス流量 [ccm]	C濃度 [atoms/cm ³]	O濃度 [atoms/cm ³]
O ₂	5 × 10 ⁻²	1.79 × 10 ²⁰	9.37 × 10 ²¹
CO ₂	5 × 10 ⁻³	4.87 × 10 ²⁰	1.10 × 10 ²²
	5 × 10 ⁻⁵	3.30 × 10 ²⁰	1.07 × 10 ²²

含有量である。二酸化炭素導入より、試料中の炭素量は明らかに増加しており、炭素濃度増加が結晶性低下の原因であることが示唆される。また、メタンにより炭素だけを混入させた際も、結晶性が大きく低下することが別に実験で確認されており、炭素がゲルマニウムの結晶性を低下させている可能性は高い。

図4は酸素源である二酸化炭素及び酸素を製膜中に装置内に導入した際の導電率の変化である。酸素をドーピングしない元の条件は十分に結晶性が高い条件であり、導電率に光感度は見られない。二酸化炭素を導入すると、流量が10⁻⁴ccmの後半から10⁻³ccmの前半にかけて光感度が現れる。それ以上の流量では、結晶性が損なわれ光感度も消失する。以上の結果は適度な量の酸素を導入することで、ナノ結晶ゲルマニウムの欠陥が不活性化され、光電効果が現れることを初めて示すものである。酸素導入についても同様に、10⁻³ccmから10⁻²ccm前半の流量で、光感度が得られており、酸素がナノ結晶ゲルマニウムの欠陥を不活性化することが確かめられた。

表1の酸素濃度はどの試料でも異常に高い値を示しており、これらの高い値は二酸化炭素や酸素の導入量とは関係なく観測される。おそらく製膜後に大気中に暴露した際に

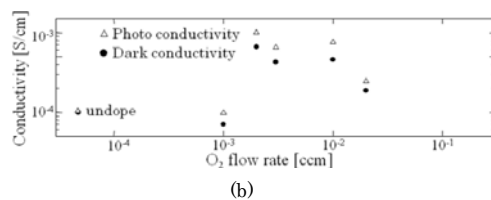
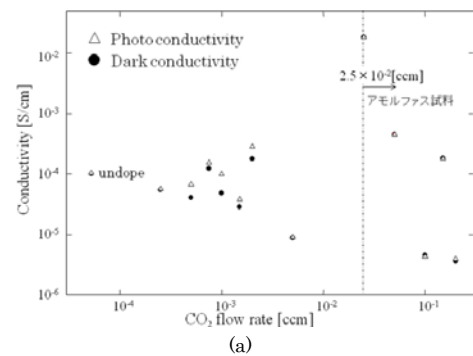


図4 CO₂: (a)及び O₂: (b) 流量に対するGe薄膜の光導電率と暗導電率の変化

大気中の酸素による酸化が生じたためだと思われる。酸化は表面のみならず膜内部にまで及んでおり、製膜中に導入される酸素量の定量は難しい。しかしながら、明らかに導電率における光感度に改善が見られることから、製膜中に導入される酸素と大気暴露後に起こる酸化による酸素の効果は異なることと考えられる。おそらく製膜中に導入される酸素はナノ結晶粒内に取り込まれ、結晶粒内にある電子を捕獲する欠陥の低減に寄与していることが窺われるが、大気暴露による酸化は主に粒界部分で起こっている可能性が高い。粒界部分はアモルファス的な構造であると思われるため、電子を捕獲する欠陥は存在せず、これらの酸素は特性改善には無関係だと考えられる。

以上の結果より、酸素をドーピングしたナノ結晶ゲルマニウム薄膜は赤外光への感度を備えた光電変換素子および他のデバイスに対するナローギャップ材料として期待できることが判明した。なお、酸素ドーピングによるゲルマニウムの光電変換特性発現は初めての報告であり、学術的にも価値のある結果であると考えられる。

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5件)

- ① N. Yoshida, Y. Hatano, M. Isomura, Microcrystalline Germanium Thin Films Prepared By Reactive RF Sputtering, Sol. Energy Mater. & Sol. Cells, 査読有, 95, 2010, 175-178
- ② Yuki Tomita and Masao Isomura, Microcrystalline Silicon thin films deposited by the reactive RF magnetron sputtering system, 査読有, Sol. Energy Mater. & Sol. Cells 93, 2009, 816-819
- ③ M. Sugita, Y. Sano, Y. Tomita and M. Isomura, Microcrystalline Germanium Thin Films Prepared by the Reactive RF Sputtering Method J. Non-Cryst. Solids, 査読有, 354, 2008, 2113-2116
- ④ H. Kawauchi, M. Isomura, T. Matsui, and M. Kondo, Microcrystalline Silicon-Germanium Thin Films Prepared by the Chemical Transport Process Using Hydrogen Radicals, J. Non-Cryst. Solids, 査読有, 354, 2008, 109-2112
- ⑤ 磯村雅夫、中村勲、反応性スパッター法による微結晶シリコンゲルマニウム半導

体薄膜の作製、査読有、J. Vac. Soc. Jpn. 51, 2008, 663-667

[学会発表] (計5件)

- ① Y. Hatano, N. Yoshida, M. Isomura, Effects of CO₂ introduction to the reactive RF sputtering processes for micro-crystalline Ge thin films, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Valencia, Spain, 6 - 9 September 2010)
- ② 片岡 拓郎、江川 淳一、畑野 雄太、吉田直広、磯村 雅夫、反応性スパッタ法によって作製した微結晶Ge薄膜におけるCO₂添加効果、第57回応用物理学関係連合演習会(東海大学 2010年3月17日~20日)
- ③ N. Yoshida, Y. Hatano, M. Isomura, Microcrystalline Germanium Thin Films Prepared By Reactive RF Sputtering, 19th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Jeju, Korea, Nov. 9-13, 2009)
- ④ 畑野 雄太、吉田 直弘、磯村 雅夫、水素と不活性ガスの混合ガスを用いた反応性RFスパッタ法により作製した微結晶Ge薄膜、第56回応用物理学関係連合演習会(筑波大学 2009年3月30日~4月2日)
- ⑤ 上坂祐介、川内弘美、磯村雅夫、化学輸送堆積法により作製した微結晶SiGe薄膜における不活性ガス添加効果、第69回応用物理学会学術講演会(中部大学 2008年9月2日~9月5日)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 多結晶ゲルマニウムおよび多結晶シリコンゲルマニウム

発明者: 磯村雅夫

権利者: 学校法人東海大学

種類: 2010年3月2日

番号: 出願番号 2010-045049

出願年月日: 特許

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.ei.u-tokai.ac.jp/Isomura-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

磯村 雅夫 (ISOMURA MASAO)

東海大学・工学部・教授

研究者番号: 70365998