

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02851

研究課題名（和文）原子層材料を用いた究極の薄膜太陽電池の開発

研究課題名（英文）Development of ultimate thin-film solar cells using atomic layer materials

研究代表者

石川 亮佑（Ishikawa, Ryouzuke）

東京都市大学・付置研究所・准教授

研究者番号：50637064

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：原子層ヘテロ接合太陽電池の動作原理の解明においては、まずGaSe/MoSe<sub>2</sub>の微小ヘテロ接合サンプルを用いて太陽電池特性と光照射強度依存性を評価した。続いてWSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>の微小ヘテロ構造を作製し、基礎光学特性を調べることでねじれ角と層間励起子の熱活性化エネルギーに相関があることを明らかにした。原子層薄膜の大面积合成法の確立ではMo薄膜のプラズマ硫化法および2ゾーン加熱CVD法によるMoS<sub>2</sub>成長を試み、数cmサイズのMoS<sub>2</sub>薄膜成長を実現した。その他に反応性スパッタリング法によるMoS<sub>2</sub>とWS<sub>2</sub>の成長法も確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

GaSe/MoSe<sub>2</sub>やWSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>の原子層ヘテロ接合微小デバイスの基礎光学特性の理解は原子層科学の根本的な理解につながる。特にヘテロ接合におけるねじれ角の光学特性に及ぼす影響についての理解は学術的にも実用的にも重要であると考えられる。2ゾーン管状炉による大面积MoS<sub>2</sub>成長は原子層太陽電池の実現には有効な製膜技術であるが、プラズマ硫化と反応性スパッタによる原子層薄膜の成長も今後の多様な原子層材料の太陽電池応用を考えると非常に貴重な知見であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In order to clarify the operating mechanism of atomic layer heterojunction solar cells, we first evaluated solar cell characteristics and photoirradiation intensity dependence using GaSe/MoSe<sub>2</sub> microheterojunction samples. Subsequently, by fabricating WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> microheterostructures and investigating their basic optical properties, we clarified that there is a correlation between the twist angle and the thermal activation energy of interlayer excitons. In establishing a large-area synthesis method for atomic layer thin films, MoS<sub>2</sub> growth by plasma sulfurization of Mo thin films and two-zone heating CVD was attempted, and MoS<sub>2</sub> thin films of several centimeters in size were grown. In addition, we also established a growth method for MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> by reactive sputtering.

研究分野：半導体工学

キーワード：原子層薄膜 太陽電池 ヘテロ接合 CVD成長

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年の太陽光発電では発電コストの低減だけでなく、建材一体型、車載向け、農業応用、IoTデバイスやウェアラブルデバイス応用など多様な応用に適した技術開発にも注目がされている。このような多様性に適応するために軽量でフレキシブルかつ意匠性にも優れた太陽電池が望まれる中、本研究では「原子層材料を用いた究極の薄膜太陽電池の開発」を目指す。TMDCは層数によりバンドギャップを変調することができるという特徴をもち、たとえば  $\text{MoS}_2$  の場合はバルクの  $1.2\text{eV}$  から単層では  $1.9\text{eV}$  までワイドギャップ化する。これは一つの材料系の層数を変えて積層化することで多接合太陽電池を実現できる可能性を示唆しており、他の材料系では実現不可能な非常にユニークな発想である。また、多接合化においてセル同士を電氣的・光学的に接合するためのトンネル接合層にグラフェンを用いる試みは研究代表者の経験に基づく独自の発想と技術であり、様々な多接合太陽電池にも展開できる発展性もある。応用先としてはIoTデバイスやウェアラブルデバイスの回路電源などを想定しており、そのためには微小電力でも  $3\text{V}$  程度の高電圧出力が必要となる。そこで申請者は原子層ヘテロ接合の多接合化と光学マネジメント技術を組み合わせることにより実用化に近づけることができると考え、本研究課題を申請するに至った。第四次産業革命に繋がる可能性を秘めているとされるIoT市場において我が国が大きく優位に立つ基礎となりうる研究であり、経済発展に大きく寄与するものと考えられる。

### 2. 研究の目的

近年、原子層材料の重ね合わせ方を変えることで光生成される励起子を制御することが可能であることが報告されたように、原子層材料の光物性については二次元材料としての特異的な魅力が明らかになりつつある。しかし生成されたキャリアの分離機構、キャリアを外部に取り出す電極との界面エンジニアリングや、効率よく光を吸収させる光学設計など実用的な太陽電池応用の観点から原子層ヘテロ接合デバイスの動作原理を理解し、設計開発した例は少ない。研究代表者はグラフェンを太陽電池の透明電極やトンネル再結合層などに応用してきた。また、共同研究者のグループでは、原子層材料に関する基礎光学特性調査を専門としており、本申請研究において必要不可欠な高品質に原子層ヘテロ接合を作製する手法に習熟している。これらの技術や知見を融合することで、まずは微小な原子層ヘテロ接合太陽電池を作製して動作原理を解明していくことを目指す。一方で、これまでの原子層材料太陽電池の研究はそのほとんどがバルク試料から機械的剥離により数  $\mu\text{m}$  程度の非常に小さな薄片を取り出してデバイス化したものであり、実用化には程遠い。本研究では実用化を視野に入れて大面積かつ高品質な原子層薄膜を合成し、太陽電池へ応用することを目指す。

### 3. 研究の方法

原子層ヘテロ接合太陽電池の動作原理の解明においては、まずSi基板上に機械的剥離法により  $\text{GaSe}/\text{MoSe}_2$  の微小ヘテロ接合サンプルを作製して太陽電池特性と光照射強度依存性を評価した。また、この太陽電池と同様のヘテロ構造をガラス基板上に作製し、顕微UV-Vis測定することでヘテロ積層膜の透過・反射スペクトルを評価した。一方で  $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$  の微小ヘテロ構造を作製し、微小ヘテロ接合の光学特性についてフォトルミネッセンスとラマン分光により基礎光学特性を調べた。原子層薄膜の大面積合成法の確立においては、スパッタリングによりMo薄膜を堆積し、水素と  $\text{CS}_2$  雰囲気でのプラズマ硫化法による  $\text{MoS}_2$  薄膜成長、および  $\text{MoO}_3$  とSを原料とした2ゾーン加熱CVD法による  $\text{MoS}_2$  成長を試みた。さらに反応性スパッタリング法による  $\text{MoS}_2$  と  $\text{WS}_2$  の成長法も試みた。

### 4. 研究成果

原子層材料からなる  $\text{GaSe}/\text{MoSe}_2$  ヘテロ接合デバイスの光起電力特性を調べた。ヘテロ接合デバイスは、機械的剥離法によりp型のGaSeとn型の  $\text{MoSe}_2$  をチタン電極が形成されたシリコン基板上に転写することによって作製した。図1に作製したデバイスの光学顕微鏡像と概念図、バンドダイアグラムを示す。 $\text{GaSe}/\text{MoSe}_2$  ヘテロ接合デバイスの電流電圧特性は、ソーラシミュレーターを使用して暗所およびAM1.5光照射下で測定した。照射光強度を0.5SUNから1.5SUNまで変化させた。この照度範囲で照度が増加すると、短絡電流と開放電圧の両方が増加することが明らかになった。1.5SUN条件下での開放電圧とエネルギー変換効率はそれぞれ0.41Vと0.46%であった(図2)。

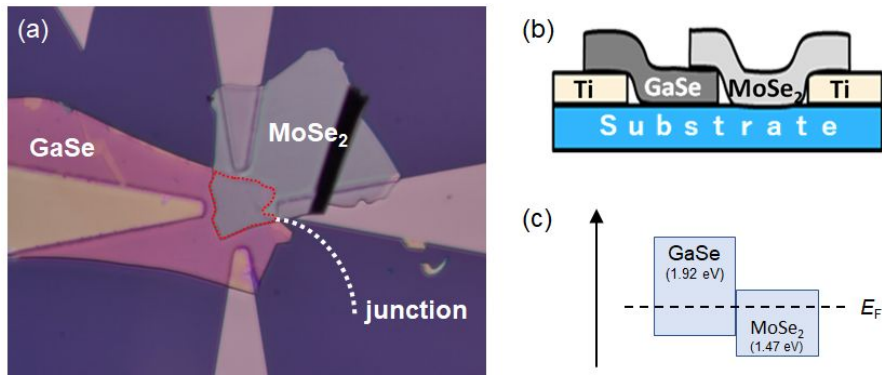


図1 作製した GaSe/MoSe<sub>2</sub> ヘテロ接合デバイスの (a)光学顕微鏡像(b)概念図(c)バンドダイアグラム

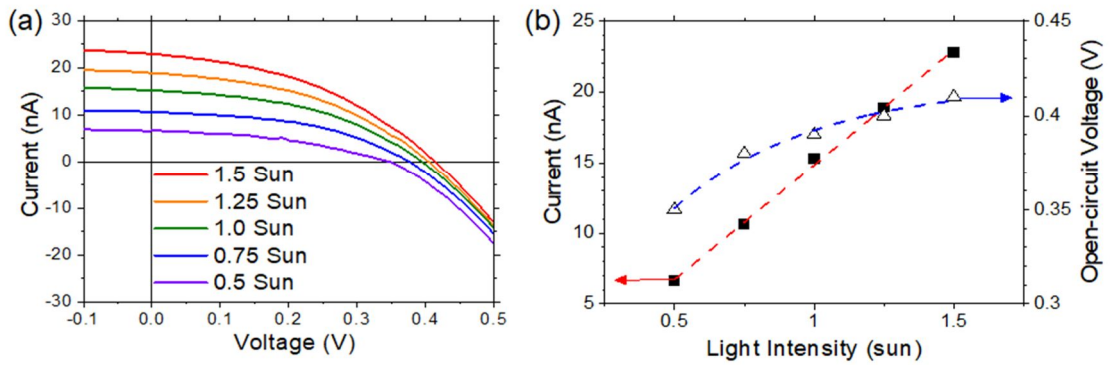


図2 GaSe/MoSe<sub>2</sub> ヘテロ接合デバイスの(a)IV 特性と(b)光照射強度依存性

WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> ヘテロ構造において、各層のねじれ角を導出する手法として WSe<sub>2</sub> と MoS<sub>2</sub> の異方性ウェットエッチング技術の開発に取り組んだ。本手法を用いて各層のねじれ角を制御し作製した試料構造に対して、フォトルミネッセンス測定の温度依存性を調べた。WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> ヘテロ構造内で生じる層間励起子からの発光強度が、温度上昇とともに減少していく傾向が見られ、この発光強度の温度特性から熱活性化エネルギーを導出した。結晶方位が一致している状態から、変化させていくと熱活性化エネルギーが減少していくことが分かった。各層のねじれ角の変化は、層間のキャリア輸送に影響を与えるだけでなく、層間励起子のダイナミクスにおいても寄与することを明らかにした。また、WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> ヘテロ構造については、各層のねじれ角の異なる試料に対して PL スペクトルの温度特性を調べることで、ねじれ角と層間励起子の熱活性化エネルギーに相関があることを明らかにしている (図3)。

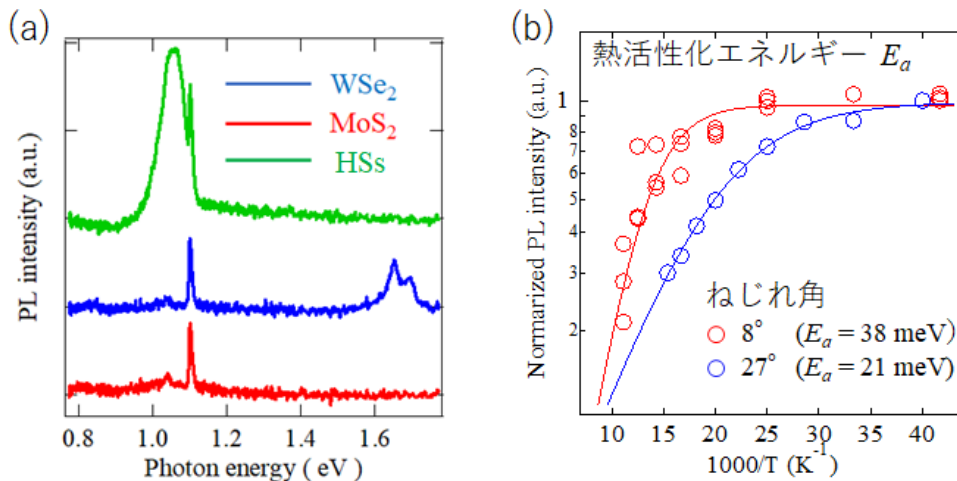


図3 WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> ヘテロ構造の (a) PL スペクトルと(b)ねじれ角の異なる試料の PL 温度依存

原子層薄膜の大面積合成法の確立においては、Mo 薄膜のプラズマ硫化法による MoS<sub>2</sub> 薄膜成長について、硫化における CS<sub>2</sub> の分圧依存とプラズマパワー依存を調査した。ラマン分光および XPS の結果から、CS<sub>2</sub> の分圧は 0.1 から 10Pa の範囲で 0.1Pa の時が最も膜質が良い MoS<sub>2</sub> 薄膜ができることが分かった。さらにプラズマパワーを 10 から 40W と変化させると 20 から 30W 程度で高品質な MoS<sub>2</sub> 薄膜が得られることが分かった(図 4)。これはプラズマによる CS<sub>2</sub> の分解と薄膜へのダメージがトレードオフになっているためであると考えられる。

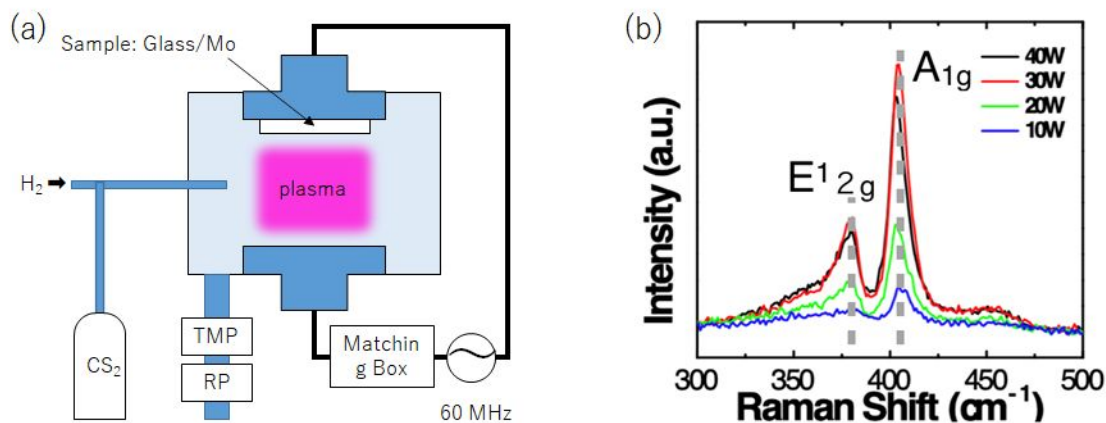


図 4 (a)プラズマ硫化装置の概念図と(b)ラマンスペクトルのプラズマパワー依存性

次にカルコゲンと金属源の加熱を独立に制御が可能な 2 ゾーン加熱 CVD 装置を新たに導入して熱 CVD 法による MoS<sub>2</sub> 薄膜の成長を試みた。金属源として MoO<sub>3</sub> 粉末を用いて、MoO<sub>3</sub> および基板の加熱温度を 650 から 800 の範囲で変化させることにより成長様式を観察した。本装置においては 700 程度で非常に大きな MoS<sub>2</sub> 薄膜が成長した。これらの薄膜をラマン分光および PL 評価した結果から Si/SiO<sub>2</sub> 基板の全面にほぼ単層の MoS<sub>2</sub> が成長できていることが明らかになった(図 5)。

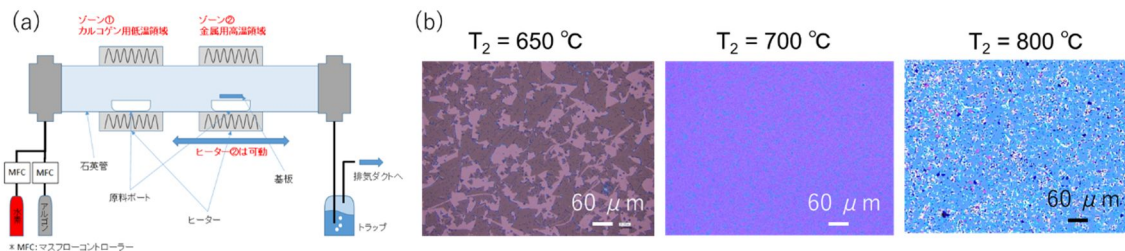


図 5 (a) 2 ゾーン加熱 CVD 装置の概念図と(b)成長温度を変化させたときの光学顕微鏡像

本研究で得られた原子層ヘテロ接合デバイスの基礎光学特性や、発電特性に関する知見、ならびに本研究で確立された大面積・高品質な原子層薄膜の成長法は「究極の薄膜太陽電池」を実現するための重要な要素技術となる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ryousuke Ishikawa, Pil Ju Ko, Ryoutaro Anzo, Chang Lim Woo, Gilgu Oh, Nozomu Tsuboi	4. 巻 16
2. 論文標題 Photovoltaic Characteristics of GaSe/MoSe2 Heterojunction Devices	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale Research Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1186/s11671-021-03630-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Gilgu OH, Ryoutaro ANZO, Chang Lim WOO, Pil Ju KO, Nozomu TSUBOI and Ryousuke ISHIKAWA
2. 発表標題 PHOTOVOLTAIC CHARACTERISTICS OF GASE/MOSE2 HETEROJUNCTION DEVICES
3. 学会等名 PVSEC-30 & GPVC 2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kairi Yamase, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Yusuke Hoshi
2. 発表標題 Layer number dependence of electroluminescence from MoTe2 p-n junction formed by dual back-gate voltage modulation
3. 学会等名 Graphene week 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山勢海里, 林田隼弥, 渡邊賢司, 谷口尚, 星裕介
2. 発表標題 デュアルバックゲート電圧変調によるMoTe2面内PN接合の発光ダイオード
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 澤田竜, 坪井望
2. 発表標題 スパッタ法で堆積されたW薄膜の硫化による二次元材料WS <sub>2</sub> の薄膜作製
3. 学会等名 第31回電気学会東京支部新潟支所研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 近藤光, 坪井望
2. 発表標題 反応性スパッタ法によるMoS <sub>2</sub> 薄膜における熱処理の効果
3. 学会等名 第31回電気学会東京支部新潟支所研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山勢海里, 渡邊賢司, 谷口尚, 星裕介
2. 発表標題 3層MoTe <sub>2</sub> 面内PN接合のキャリア密度変調によるEL強度変化
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 2022年

1. 発表者名 Kairi Yamase, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Yusuke Hoshi
2. 発表標題 Twist angle dependence of MoS <sub>2</sub> /WSe <sub>2</sub> heterostructures on activation energy of interlayer exciton
3. 学会等名 European Materials Research Society 2022 Spring meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村中柊都, 小田切優真, 星裕介
2. 発表標題 CVD 成長により作製した多層 MoTe <sub>2</sub> の結晶構造評価
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山勢海里, 堀川尚豊, 渡邊賢司, 谷口尚, 星裕介
2. 発表標題 MoS <sub>2</sub> /WSe <sub>2</sub> ヘテロ構造の層間励起子における熱活性化エネルギーのツイスト角度依存性
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村中柊都, 小田切優真, 星裕介
2. 発表標題 Phase control in MoTe <sub>2</sub> crystals by tellurization of thermally oxidized molybdenum thin films
3. 学会等名 第41回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山勢海里, 堀川尚豊, 渡邊賢司, 谷口尚, 星裕介
2. 発表標題 Temperature dependence of interlayer exciton emission intensity from MoS <sub>2</sub> /WSe <sub>2</sub> heterobilayers
3. 学会等名 第41回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村中柊都, 星裕介
2. 発表標題 MoO <sub>3</sub> 薄膜の Te 化による多層 MoTe <sub>2</sub> の相転移制御
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 2022年

1. 発表者名 成毛航, 渡邊賢司, 谷口尚, 星裕介
2. 発表標題 hBNの表面ラフネスがhBN/単層WSe <sub>2</sub> /hBN構造における 励起子ダイナミクスに与える影響
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 2022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
研究分担者	坪井 望 (Tsuboi Nozomu)  (70217371)	新潟大学・自然科学系・教授  (13101)	
研究分担者	星 裕介 (Hoshi Yusuke)  (70748962)	東京都市大学・理工学部・准教授  (32678)	

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
---------	---------