

(様式第4号)

実施課題名※ 人畜無害で資源枯渇の心配のない元素から成る新規太陽電池 薄膜の創製 (I)

English Development of ecologically friendly solar cells comprised of non-toxic and rich abundant elements (I)

著者氏名 吉武 剛

English Tsuyoshi Yoshitake

著者所属 九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門

English Department of Applied Science for Electronics and Materials,
Kyushu University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

新規太陽電池近赤外吸収材料として注目される β -FeSi₂とナノ微結晶(NC)FeSi₂半導体薄膜のEXAFS構造評価をBL11にておこなった。Fe中心振動スペクトルで、 β -FeSi₂膜がFe-Fe, Fe-Siに起因する散乱ピークを示す一方で、NC-FeSi₂膜はFe-Feピークのみを示した。NC-FeSi₂では、粒径が小さいことにより、結晶表面付近の結合状態が変化することが明らかとなった。BL15で評価したSiドープ超ナノ微結晶ダイヤモンド薄膜の粉末X線回折では、膜中のダイヤモンド結晶の存在を確認し、その粒径はアンドープの4倍にあたる20 nmであることが分かった。得られた回折線のピーク位置は、バルク値と比べ僅かにシフトしており、ダイヤモンド格子が膨張していることが分かった。

(English)

The films of semiconducting iron-disilicide, which was a new candidate materials applicable to photovoltaics for near-infrared light, were structurally evaluated by extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) at BL11. The vibration peaks attributable to Fe-Fe atoms and Fe-Si atoms evidently appeared in the spectrum of the β -FeSi₂ films, while that of the nanocrystalline (NC) FeSi₂ films showed only a weak Fe-Fe scattering peak. NC-FeSi₂ has a different bonding structure near the grain surface from that of β -FeSi₂. The structural properties of silicon-doped ultrananocrystalline diamond (UNCD) films having a significant potential as UV to VIS absorption layer were investigated by powder X-ray diffraction at BL15. Diffraction peaks due to diamond-111, -220 and -311 were confirmed, indicating that an existence of UNCD crystallites in the films. The crystalline sizes were estimated from Scherrer's equation to be 20 nm, which is at least 4 times larger than undoped films. From the peak position of diffractions, it is inferred that the lattice dilation of UNCD crystallites that probably caused by Si doping.

2. 背景と研究目的：

地球温暖化問題への対策としてクリーンエネルギー源である太陽光発電の重要性が増し、とくに

高効率でコストの低い太陽光発電材料の開発が急務とされている。高効率性の実現については、材料そのものの発電効率を上げるのみならず、異なる光吸収特性を持つ材料を組み合わせることで近赤外線～紫外線に及ぶ太陽光エネルギーをもれなく光電変換することが必要である。また、低コスト性については、太陽電池材料の製造プロセス単純化が必要であるが、さらに地球上の資源偏在や枯渇に影響されない多量元素のみからなる新規材料の開発が重要である。

そのような背景の下で、我々は、多量元素のみからなる複数の太陽光発電材料を組合わせた、広い波長域の太陽光で光発電できるタンデムあるいはヘテロ接合型太陽電池の開発をおこなっている。具体的には、可視から紫外域寄りの光を超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン混相(UNCD/a-C:H)層で[1]、近赤外寄りの光を鉄シリサイド半導体 (β -FeSi₂, 微結晶 FeSi₂) 層で[2]、それぞれ光電変換することで高効率を目指している。鉄シリサイド半導体は、斜方晶の β -FeSi₂ とその微結晶からなる NC-FeSi₂ に厳密には分けられる。これまでの研究で Si とのヘテロ pn 接合を形成して太陽電池としての評価を行っている。電流-電圧特性では低いリーク電流が暗状態でみられ、近赤外光照射下においては室温において光電流が 2 ケタ上昇する特性が見られている[3]。市販の赤外線検出器と同等もしくはそれ以上の特性を得ており理想的な吸収層を形成できる可能性がある。また、UNCD/a-C:H は、極めて滑らかな膜表面、短波長域 (3~6 eV) において大きな光吸収係数 10^6 cm^{-1} を有することから太陽電池短波長吸収層として期待される。

研究対象である UNCD/a-C:H と鉄シリサイド半導体はいずれも材料レベルからの評価を必要とする新しい材料であり、今後、十分な科学的根拠に裏付けされた物性制御を実現する必要がある、上記の複数の材料を組合わせた積層太陽電池の開発にあたり、太陽電池の特性向上にフィードバックをかけるための、素子内部構造の詳細な評価を SAGA-LS にて行ってきた。

昨年度の長期利用の構造評価の測定により、物性を決定付ける構造的要素が分かりつつある。Si とのヘテロ接合ダイオードを作製して[4]、深紫外線照射下で外部量子効率 70%以上を達成した[5]。さらには Si, Ge ドープによりバンドギャップ変調が出来ることを確認し、また N ドープの n 型 UNCD/a-C:H の物性コントロールが可能になりつつありデバイス作製が行える段階にきた[6][7][8]。鉄シリサイドに関しては、画期的にもカーボンドープによりキャリア濃度の低減が出来ることを見いだした。その起源は現在 SAGA-LS で得られた結果で解析中である。いままで問題となっていた大きすぎるキャリア濃度を低減させ、受光層としての量子効率を向上させつつある。昨年度の長期利用で大きく研究が進展したが、まだ道半ばの段階である。今年度は本格的に太陽電池試作と変換効率の向上を追求していくことになる。

タンデム型やヘテロ接合型の太陽電池では、太陽光の吸収層の特性および接合の界面状態が太陽電池特性を主に決定づける。そこで、本研究では、シンクロトロン光を用いた X 線吸収端微細構造解析(NEXAFS)、光電子分光法(XPS)、粉末 X 線回折(XRD)等の方法により、従来、測定が困難であった積層膜の界面や膜内部の構造および化学結合状態の評価を行うことを目的とする。これにより、我々の研究室で別途行っている光および電氣的測定に基づいた太陽光発電特性と本課題で得られる結果とを関連づけて評価し、太陽電池の開発を建設的なステップを踏みながら進めていくことを目指す。以降、各薄膜材料において現時点での状況と解決すべき課題を実験方法と関連付けて説明する。

鉄シリサイド半導体はキャリア濃度が高すぎるために、接合形成時に空乏層が膜中にほとんど広がらないことが問題となる。現段階では C ドープによるキャリア濃度低減の可能性を見出してお

り、シンクロトロン光を使った実験ではキャリア低減メカニズムの根拠に迫ることを狙いとする。EXAFS 測定において Fe 中心原子スペクトルを測定し振動解析することで、ドーピングによる隣接原子間距離の変化、配位数の変化機構を系統的に明らかにしていきたい。また、ドーピングによって化学結合状態が変化する可能性があるため NEXAFS, XPS による評価も並行して行いたい。

UNCD/a-C:H は単体の太陽電池として応用を目指したとき、直接遷移 2.2 eV というバンドギャップは高効率達成のためには大きすぎる値である。そこで、DLC で実績のある Si と Ge を高濃度ドーピングしていくことにより、バンドギャップの変調を試みる。このバンドギャップ変調は昨年度からの継続テーマである。NEXAFS, XPS による化学結合状態の評価、XRD による平均粒径の見積もり、格子定数の算出などを行い、ドーピングによる膜構造変化を明らかにする。

太陽電池短波長吸収窓として大きな可能性を確認している B ドーピング, Al ドーピング p 型 UNCD/a-C:H 膜に関しては、これまでの測定に加えて真空紫外線光電子分光(UPS)を行いたい。この測定により価電子帯近傍の状態密度分布を知ることが可能となる。UNCD 膜では UNCD 結晶粒を取り囲む粒界の物性が際立つのが特徴的である。例えば粒界の作用によりダイヤモンドバンドギャップに新たなエネルギー準位が発現することが理論的に報告されている。UPS の測定によりフェルミ準位とアクセプタ準位とのエネルギー差などの情報が得られればバンド構造が明確となり、理想的な太陽電池構造を決定することができる。

今回の太陽電池の開発ではドーピング材料の膜中での役割が極めて重要である。ドーピング元素の膜内部の化学結合構造を詳細に調べて、学術的証拠に基づいた建設的な研究展開を行っていく。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

【BL15 での実験】

粉末 X 線回折 2θ 法

Diamond-111,-222,311 ピーク

スキャン範囲 : 10°~70°

X 線源として高輝度なシンクロトロン光 (入射エネルギー:12 keV)を用いて、通常の X 線源では観測されない UNCD 結晶からの回折光を観測する。得られたデータから平均粒径の見積もり、格子のひずみ等詳細な結晶情報を得る。試料は粉末化してキャピラリーに入れ、デバイシェラー光学系を用いてイメージングプレートで回折リングを観測する。

【BL11】 1 日

EXAFS undoped FeSi₂, undoped NC FeSi₂, C-doped NC FeSi₂

スキャン範囲 : 7.2 keV~8.5 keV (CEY 法)

半導体β-FeSi₂膜, ナノ微結晶 FeSi₂薄膜に関して上記スキャン範囲で Fe の吸収端および EXAFS 振動スペクトルを得る。膜はすべて、厚さ 260 μm, 電気抵抗率 10 Ω·cm の Si(111)基板上に

堆積させたものである。チャンパー内は He 置換の大気中とし、転換電子収量 (CEY) 法で試料測定を行う。

4. 実験結果と考察

Si ドープさせた超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン混相膜の構造評価を BL15 にて粉末 X 線回折法で行った。アンドープ膜同様に、ダイヤモンドに起因する回折線 (diamond-111, 220, 311) が得られ、膜中に UNCD 結晶が存在することが明らかとなった。シェラーの式で見積もられた平均の結晶粒径は約 20 nm であり、これはアンドープの 5 nm と比べて大きい。Si ドープが UNCD 結晶成長を促進している可能性がある。また、観測されたダイヤモンドピーク位置は、バルク値に比べ僅かにシフトしていることが分かった。格子拡張していることが考えられ、Si 原子は格子内に存在していることが考えられる。

図 1 に BL11 にて測定した β -FeSi₂ 膜および NC-FeSi₂ 薄膜の EXAFS スペクトルを示す。鉄 (Fe) の吸収端約 7.1 keV から高エネルギー側にかけて急峻な立ち上がりとし、振動スペクトルが得られている。また両者のスペクトル形状は振動領域で異なっており、膜構造の違いを反映していることが考えられる。

図 2 に、EXAFS スペクトルから抽出した振動パターンを示す。 β -、NC-FeSi₂ ともに明確な振動パターンを示しており、その周期はほぼ一致している。アモルファス相を含む NC-FeSi₂ 膜では第 2 散乱以降のピークにおいてブロード化がみられている。

図 3 にフーリエ変換した振動スペクトル図 (疑動径分布関数) およびフィッティング曲線を示す。 β -FeSi₂ 膜、NC-FeSi₂ 膜ともに大きな振動ピークが $R = 1.98 \text{ \AA}$ に見られた。理論計算から得られたフィッティング曲線から、このピークは Fe-Si の結合長に対応していることが分かった。同様に $R = 2.75 \text{ \AA}$ にみられたピークは Fe-Fe に対応している。NC-FeSi₂ 膜においては、 $R = 2.75 \text{ \AA}$ の Fe-Fe ピーク強度は β -FeSi₂ 膜と比べて極めて弱く観測されている。これは NC-FeSi₂ に特徴的な多数の結晶粒界やダングリングボンドによる影響であり、単格格子セルの外側に位置する Fe 原子の構造変化を反映している。この特異な結合構造が、光・電気特性に大きく関連していると考えられ、今後詳細な検討を行っていく。

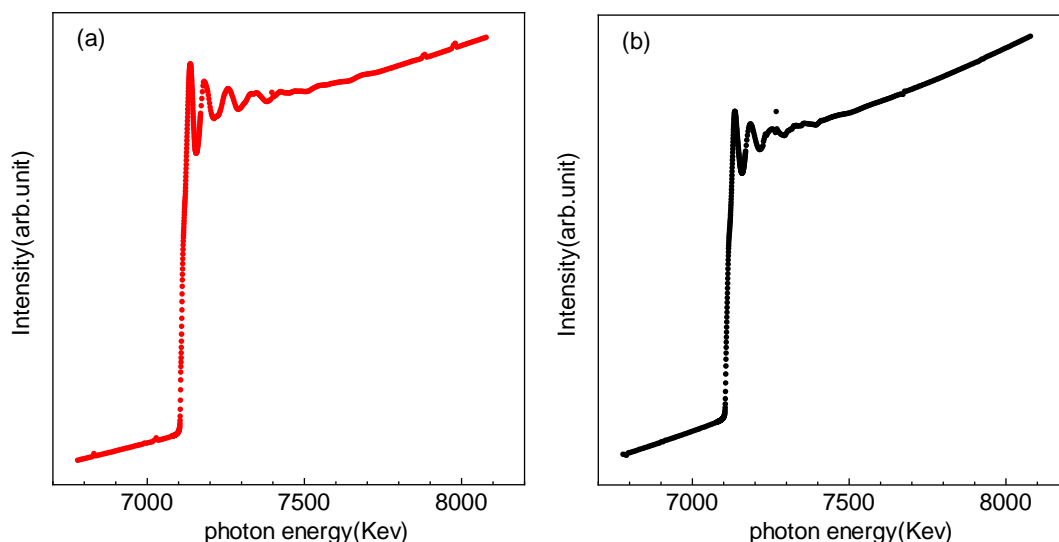


図 1. (a) β -FeSi₂ および (b) NC-FeSi₂ 薄膜の EXAFS スペクトル

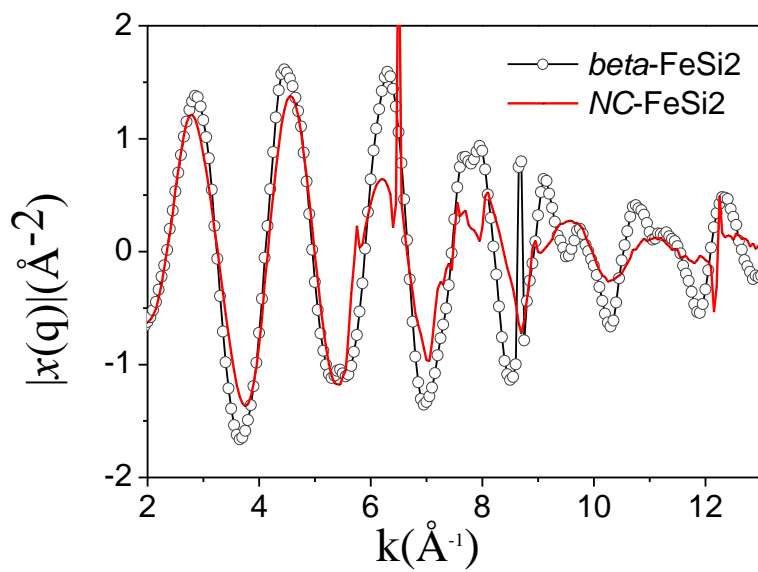


図 2. EXAFS スペクトルから抽出した β -FeSi₂ および NC-FeSi₂ 膜の振動パターン

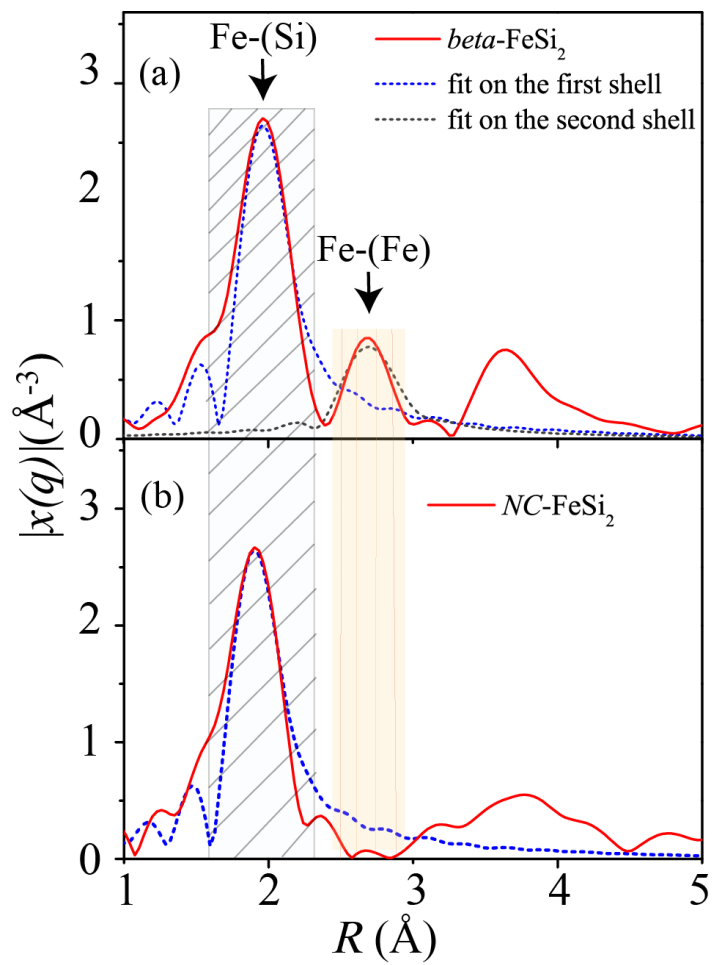


図 3. β 膜, NC-FeSi₂ 膜の振動パターンをフーリエ変換したスペクトル図 (擬動径分布関数) およびフィッティング曲線

5. 今後の課題：

Si ドープ UNCD 膜の構造評価を粉末 XRD で行った。膜中のダイヤモンド結晶の存在が明らかとなった。これまでの結果から Si 原子はダイヤモンド格子内および結晶粒界中に広く分布していることが分かってきた。この知見を基に、ドーピングによる光学バンドギャップシフト機構の詳細を考察していく。また、 β -FeSi₂ と NC-FeSi₂ 薄膜の EXAFS 測定では、Fe-Si, Fe-Fe に起因する振動スペクトルが得られ、膜様式の違いにより結晶表面の状態が異なることが明らかとなった。今後、この結晶表面（ダングリングボンド、粒界）の構造制御と、太陽電池効率の相関を調べていく。

6. 論文発表状況・特許状況

Tsuyoshi Yoshitake, Shinya Ohmagari and Sausan Al-Riyami, Ryota Ohtani, Kazushi Sumitani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, Toshihiro Okajima, and Yasuharu Hirai

Basic study on the application of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon to photodiodes

NanotechJapan Bulletin, Vol.4, No. 4, 2011-08-24 (2011) No. 20.

Variable Optical Band Gap controls of Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films by Silicon- Doping

Hikaru Ichinose, Shinya Ohmagari, Aki Tominaga, and Tsuyoshi Yoshitake

22nd European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2011), September 4-8, 2011 Garmisch-Partenkirchen, Bavaria, Germany

Si 添加超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン混相膜の化学結合構造と機械物性
一ノ瀬光留, 大曲新矢, 富永亜希, 吉武剛

第 5 回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会, 2011 年 7 月 11 日, 九州シンクロトロン光研究センター

7. 参考文献

[1] T. Yoshitake, A. Nagano, S. Ohmagari, M. Itakura, N. Kuwano, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, and K. Nagayama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 48, No. 2 (2009) 020222.

[2] T. Yoshitake, Y. Inokuchi, A. Yuri, and K. Nagayama: *Appl. Phys. Lett.* Vol. 88, (2006) 182104.

[3] M. Shaban, S. Izumi, K. Nomoto, and T. Yoshitake: *Appl. Phys. Lett.* Vol.95 (2009) 162102.

[4] S. Ohmagari, S. Al-Riyami, and T. Yoshitake: *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 50, No. 3 (2011) 03510.

[5] 吉武 剛, 大曲新矢, アリヤミ サウサン, 大谷亮太, 隅谷和嗣, 瀬戸山寛之, 小林英一, 岡島敏浩, 平井康晴: *NanotechJapan Bulletin*, Vol.4, No.1 (2011) フォーカス 26.

[6] S. Al-Riyami, S. Ohmagari, and T. Yoshitake: *Appl. Phys. Express*, Vol. 3, No. 11 (2010) 115102.

[7] S. Al-Riyami, S. Ohmagari, and T. Yoshitake: *Diamond Relat. Mater.* in press

[8] S. Al-Riyami, S. Ohmagari, and T. Yoshitake: *Jpn. J. Appl. Phys.* to be published

8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

・超ナノ微結晶ダイヤモンド

粒径 10nm のダイヤモンド結晶粒がアモルファスカーボン中に内在する構造をとる。プラズマ中もしくは基板表面中で活発に起こる核生成プロセスで膜が形成され、膜面内、面直方向に多数の結晶粒が分布している。また結晶粒界が多く存在することで、物性が結晶よりむしろ粒界支配的となることが知られている。

・ β -FeSi₂

高い光吸収係数と、間接バンドギャップ 0.85 eV を有することから近赤外領域で使用されるオプトエレクトロニクス材料として注目される材料である。通信用光半導体として用いられる既存のセンサーは、人体に有害であり、レアメタルを中心に構成されているが、鉄シリサイドは豊富な資源（鉄

とシリコン) で構成されており, 安価でエコなデバイスが実現可能である.

- ナノ微結晶 FeSi_2

粒径 5 nm 程度のナノ微結晶 FeSi_2 が膜中に無数に分布した構造を持つ半導体材料である. $\beta\text{-FeSi}_2$ と同様の物性を有するが, 現状ではキャリア濃度が高すぎるためにデバイス応用に歯止めがかかっている. この材料にカーボンを微量に添加することでキャリア濃度が大幅に減少することが実験的に分かっており, 今後, 新規オプトエレクトロニクスデバイスとして応用されるであろう興味深い材料である.