

研究成果報告書

研究題目		可変光学ギャップアモルファスカーボン半導体の創製と高効率タンデム型太陽電池の開発	実施年度 平成26年度
代表研究者	所属	山口大学・大学院理工学研究科・環境共生系専攻	
	氏名	本多 謙介	印
<p>1. 研究の目的・背景</p> <p>[1] 社会的ニーズ</p> <p>本研究開発は、『変換効率が40%以上』かつ『発電コストが汎用電力料金並み（7円/kWh）』を実現する革新的太陽光発電技術を構築することを目的とした。</p> <p>[2] 学術的背景 第3世代太陽電池～多接合タンデム型太陽電池</p> <p>単接合型太陽電池のエネルギー変換効率の理論最大値は、「Shockley-Queisserモデル」で与えられ、その変換効率は、材料のバンドギャップに依存する。バンドギャップ1.1 eVのシリコン太陽電池は28%となる。この「Shockley-Queisserの変換効率の壁」を打ち破る高効率化手法に、高バンドギャップ材料と低バンドギャップ材料の積層により、透過損失・熱損失を低減させ光電変換効率を向上させる、多接合タンデム化という手法がある。多接合タンデム型太陽電池では、In-GaP、In-GaAs からなるIII-V族系化合物半導体とゲルマニウムを用いた3接合太陽電池が具現化されており、シャープが非集光 AM1.5G 下で効率 35.4%の世界最高値を報告している。このように多接合タンデム化は高効率化に最も有効な手法である。しかし、III-V族系半導体の面積あたりのコストは結晶シリコンより2桁高く、さらに、太陽電池セル間での格子定数の異なる半導体薄膜の接合が困難であるという問題点がある。</p> <p>そこで本研究では、プラズマ CVD 法を用いて、低コストのアモルファスカーボン(a-C)をベースとして、可変バンドギャップ(1~4.0 eV)半導体（理論変換効率 1 eV;28%と 2.5 eV;15%）を創製することを試みる。さらに、格子定数の等しい炭素材料の積層（タンデム化）により、高変換効率（1 eV+2.5 eV で効率 43%）太陽電池を具現化し、『変換効率が40%以上』かつ『発電コストが汎用電力料金並み（7円/kWh）』の太陽光発電システムの実現を目的とする。</p> <p>我々の研究グループは、近年、プラズマ CVD(p-CVD)法に液体原料に、窒素原子を含んだ炭化珪素化合物を用いることにより、窒素に加えシリコンを同時に添加した a-C 半導体の作製に成功した。この a-C は、原料の組成により Si の含有量を容易に変更可能であり、これにより a-C 中の sp^2/sp^3 炭素比と sp^2 クラスターのサイズが変化、光学ギャップを任意の値に制御することが可能であった。ここで、申請者は、CVD の液体原料にさまざまな異原子含む分子を適用することにより、Si のみならず、Al や Ga などさまざまな元素を、容易に a-C に添加することが可能であり、その種類と添加量の制御により、a-C の光学特性（光学ギャップ）と半導体特性（キャリア密度）を同時にコントロール可能であると着想に至った。そこで、本研究課題では、a-C へのさまざまな原子の添加により、光学ギャップ可変かつ高性能な半導体を実現し、光学ギャップ可変機構を解明することが第1の目的である。</p> <p>さらに、a-C 半導体による太陽電池に不可欠な素子化プロセス技術（最適な pin 接合技術）と、多接合タンデム化のための要素技術を確認し、変換効率 40%を上回るタンデム型 a-C 太陽電池(図3)の実現を図ることが第2の目標である。</p>			

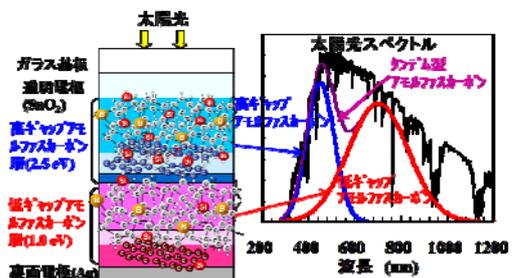


図1 アモルファスカーボン半導体によるタンデム型太陽電池のイメージ図

2. 研究成果及び考察

本研究開発では、高効率太陽電池へ応用可能な、光学ギャップを 1.0~4.0 eV の範囲で制御可能な a-C 半導体を実現することを目指し、電子デバイスへ適用可能なほど高い半導体特性(一般的な半導体と同じレベルの移動度 $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ とキャリア密度、 $10^{13}\sim 10^{21}/\text{cm}^3$)を示す p・i・n 型半導体作製技術の確立を図った。本年度は、光学ギャップ値の限界値である 4.0 eV および 1.0 eV への制御の可能性を検証した。

[1] a-C の光学ギャップ拡大制御方法の確立(目標値:光学ギャップ 4.0 eV)

我々の研究グループは、シリコンと窒素の2原子を同時に添加した a-C 薄膜が、添加する Si 量に応じて a-C 中の sp^2/sp^3 炭素比と sp^2 微粒子サイズが変化し、0.5 eV(黄色)~2.7 eV(青色)の範囲で光学ギャップを任意に変更可能な半導体材料として機能することを見出した。

この半導体は、光学ギャップ $E_g = 3.4 \text{ eV}$ のアモルファスシリコンカーバイド(a-SiC)と a-C の混晶化とその組成比制御により、光学ギャップをコントロール可能なものとしている。a-C ベースの材料で $E_g=4.0 \text{ eV}$ の半導体を実現するには、 E_g が 4.0 eV 以上のアモルファス半導体と混晶化する必要がある。そこで、 $E_g = 5.4 \text{ eV}$ を示す III 族窒化物と a-C の混晶化の可能性を検証した。

① a-C への III 族金属添加手法の確立

プラズマ CVD による a-C 合成時の原料に、III 族金属イソプロポキシドを適用し、III 族金属添加量を最大とする合成条件で a-C の合成を行った。作成した薄膜の組成は、XPS 測定において炭素原子: III 族金属=51:1 の組成を示し、2 atom% 程度の III 族金属添加に成功した。さらに、III 族金属添加 a-C の成膜時に窒素ガスを導入することにより、a-C と III 族金属窒化物との合金化をはかった、窒素ガスを原料ガスの3倍の流量で添加しながら成膜を行うと、組成比は炭素原子: III 族金属: 窒素原子=58:5:6(図 2)となった。III 族金属の添加量を 4 倍に向上させることが可能であった。また、XPS 測定により、a-C 中で III 族金属は窒素との結合した状態で存在することが確認できた。

② III 族金属添加 a-C 薄膜の光学ギャップ

III 族金属添加 a-C へ窒素を加えることで、薄膜の色は赤褐色から黄銅色へと変化し、光学ギャップが 0.4 eV から 1.5 eV へと上昇した(図 3)。したがって、a-C へ III 族金属窒化物を添加し、合金化することで光学ギャップの拡大制御が可能であることが判明した。現在のところ、目標値 4.0 eV には未達であり、不純物導入による半導体性も未確認であることから、達成率は 40%と低い。III 族金属窒化物添加量の向上手法の確立により、目標値到達が可能であると考えられる。

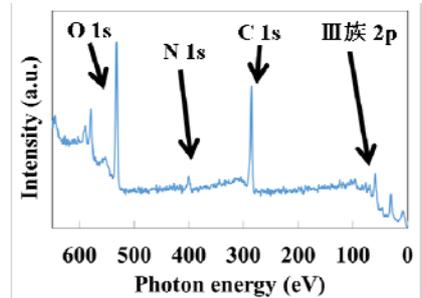


図2.III族添加 a-C の XPS 結果

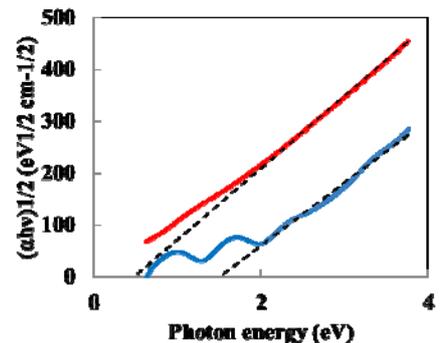


図 3. III 族金属添加 a-C(赤)と III 族窒化物添加 a-C(青)の Tauc plot

[2] a-C の光学ギャップ縮小制御方法の確立(目標値:光学ギャップ 1.0 eV)

シリコンを添加した a-C 薄膜の Si 添加量の制御により、光学ギャップの縮小制御を試みた。成膜条件を変化させることにより、a-C 中の sp^2/sp^3 炭素比と sp^2 微粒子サイズを変化させて作成した Si 添加 a-C の Tauc プロットを示す。CVD 合成時のカップリングタイプを変更することで、Si の添加量を 44.3atom% から 19.9atom% へ低減することが可能であり、これに伴い、光学ギャップを 2.76 eV から 1.25eV と低減方向にコントロールすることが可能であった。

まとめ:

シリコンおよび III 族金属窒化物を添加した a-C 薄膜に関して、添加量の制御により、光学ギャップの最大化および最小化制御を試みた。Si 量を低減し、a-C 中の sp^2/sp^3 炭素比と sp^2 微粒子サイズをコントロールすることで、光学ギャップ 1.25 eV を示す a-C 半導体の作成に成功した。

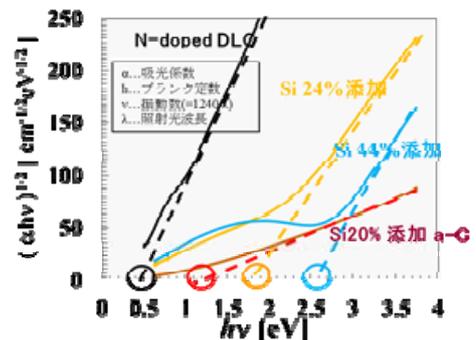


図 4. Si 添加 a-C 半導体の Tauc プロット

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

申請当初は、Ⅲ族金属を含み気化温度の高い液体原料を用いるkとによりⅢ族金属添加 a-C を作製する目的で、CVD 装置への液体原料の加温によるフローシステムの増設を考えていたが、Ⅲ族金属イソプロポキシドをプラズマ中で効率よくイオン化し、高いドーピング密度を達成することを試みるほうが、研究・開発を推進する上で優先されるべきと判断したため、通常の 4 倍の周波数(60MHz)まで対応可能な可変高周波電源をCVD装置に増設した(1,108,080 円)。また、Ⅲ族金属添加用(他材料での合成時にⅢ族金属が不純物とならないように)CVD装置にⅢ族金属添加 a-C 専用の電極を付加した(計 34,517 円)。a-C 半導体成膜後の後処理において使用する真空加熱装置については、既存の装置を転用することで対応したが、新たなアルミナ管(計 210,968 円)を導入し、別の材料を処理した際に放出される不純物による汚染を防止した。

得られた a-C 半導体はホール効果測定と光電気化学実験により、半導体特性および光電変換機能の検証を行った。a-C 半導体作成に必要な試薬等と窒素ガス、さらには、光電気化学測定のための電解液として化学薬品等(計 210,355 円)を購入した。また、異原子添加 a-C 半導体の組成を二次イオン質量分析(SIMS)の依頼測定により行った(計 136,080 円)。

以上、助成金額 1,700,000 円に対し、実績額 1,700,000 円を使用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

a-CにSiやⅢ族金属窒化物を添加することで、光学ギャップを任意に選択することの可能なa-Cを実現可能である。また、a-Cはホウ素や窒素などのp・n型不純物を添加することにより、p・n型半導体として機能させることも可能である。本研究開発では、光学ギャップを1.25eVから2.78 eVまで制御可能なことを示すことができた。したがって、異原子添加による、a-C半導体の光学ギャップ制御の原理をある程度、構築することができたといえる。

しかしながら、具現化したa-C半導体の移動度は $10\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、キャリア密度は $10^{14}/\text{cm}^3$ とまだまだ半導体性能が低い。今後は、この半導体性の向上を最優先に研究開発を行うこととする。具体的には、a-C半導体のCVD成膜時のRF周波数を向上させ、プラズマ実効出力を極端に上昇させて成膜することにより、a-C中の sp^3 炭素成分比の向上を図り、移動度の向上を目指す。また、これと同時にp-i-n型太陽電池セルの試作を行い、セル光電変換効率と半導体組成の相関性を明らかにし、高い光電変換効率の太陽電池を実現するa-C半導体の開発を行う。

本研究で得られたa-C半導体薄膜は、低コストで高効率な太陽電池を具現化可能な半導体材料である。今後は、太陽電池製造メーカーとの連携を深め、実用化に向けた検討を行う。また、太陽電池に限らず、a-C半導体は、さまざまな分野での応用の可能性を秘めた材料である。光電気化学測定において、a-C半導体表面に変化が生じることなく、酸素発生反応を誘起し光電流を生じる。この特性は二酸化チタンと同様であり、微粒子化することにより、光触媒への応用の可能性を示唆するものである。今後も、研究を進めていくことにより、a-C半導体の特性が明らかになり、a-Cを用いた光触媒など新たなデバイスの創製および実用化に大きく貢献できるものと考えている。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

・学会発表(4件)

1. 学会名: ISPlasma2015/IC-PLANTS2015

開催地・期間: Nagoya University, Nagoya, Japan・30th March, 2015

発表論文: Kensuke Honda, Yoshiya Nagata, Masahiro Yamada, Yohsuke Shimai

“Amorphous Carbon Semiconductor Capable of Controlling Its Optical Gap and Conductivity by Incorporating Two Types of Foreign Atoms”

2. 学会名: ISPlasma2015/IC-PLANTS2015

開催地・期間: Nagoya University, Nagoya, Japan・30th March, 2015

発表論文: Yoshiya Nagata, Yohsuke Shimai, Masahiro Yamada, Kensuke Honda

“Fabrication of Wide Gap Si Added a-C Semiconductor with p-Type Conduction by PlasmaEnhanced Chemical Vapor Deposition”

3. 学会名: ISPlasma2015/IC-PLANTS2015

開催地・期間: Nagoya University, Nagoya, Japan・30th March, 2015

発表論文: Masahiro Yamada, Yohsuke Shimai, Yoshiya Nagata, Kensuke Honda

“The Fabrication of Amorphous Wide Gap Semiconductor by Introducing Hetero Atoms”

4. 学会名: 日本化学会第95春季年会

開催地・期間: 日本大学船橋キャンパス 船橋市・2015年3月27日

発表論文: 長谷川翔平・本多謙介・永田祥也・山田昌央

“プラズマCVD 法による長波長応答型n 型a-C 半導体の創製”

・論文誌(1件)

論文誌名: *J. Electrochem. Soc.*, Volume 161, issue 10, B207-B215 (2014).

掲載年度: 2014 年 5月

著者名: Kensuke Honda, Hiroshi Naragino, and Yohsuke Shimai,,

論文題目: “Control of electric conductivity and electrochemical activity of hydrogenated amorphous carbon by incorporating boron atoms”