

1. 氏名	都甲 薫
2. 所属機関	筑波大学 数理物質系
3. 研究題目	高効率多接合太陽電池の超汎用化に向けた革新ボトムセルの開発

4. 研究の目的:

ユビキタス・エネルギー社会の実現には、高い変換効率をもちながらどこにでも設置できる新しい太陽電池の開発が求められる。これまで高効率(>30%)な太陽電池は、バンドギャップの異なる材料を積層した「多接合太陽電池」によって達成されてきた。Ge は、そのボトム層(赤外光吸収層)として最適な物性をもつ数少ない材料である。しかし、単結晶 Ge 基板はコストが高いため、本太陽電池の応用は宇宙用に限られてきた。もし多接合太陽電池をプラスチック上に構築できれば、優れた効率と汎用性をあわせもつ革新的な太陽電池が実現する(図 1)。

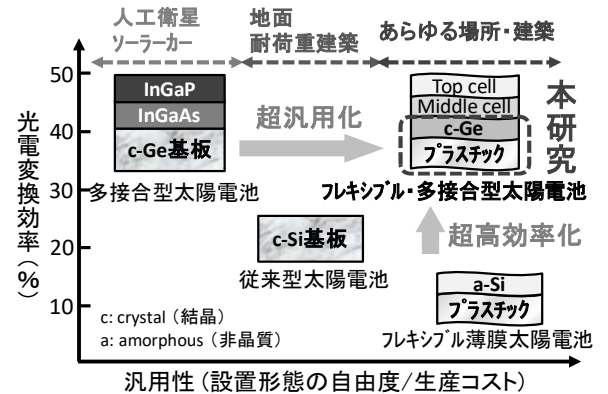


図 1. 本研究の位置づけ

薄膜太陽電池では、膜厚より十分に大きな結晶粒を有する薄膜は、バルク級の変換効率をもつ「モノライク結晶(擬似単結晶)」として働くため、大粒径化が高品質化の指針となる。そのような中、安価なガラスやプラスチックなどの絶縁基板の上に Ge 薄膜を合成する研究が行われてきた。しかし、従来の Ge 薄膜は結晶粒が微小であり、キャリア移動度(少数キャリア拡散長)が小さかった。また、欠陥がアクセプタとして働くため高濃度の p 型半導体となり、優れた n 型 Ge 薄膜を形成することが難しかった。本研究では、報告者の最新 Ge 薄膜技術を太陽電池に応用することを目指し、その基盤技術となる優れた n 型 Ge 薄膜の形成を目指す。

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

報告者はこれまでに、結晶薄膜のシンプルな形成法である「固相成長」を研究してきた。2017 年において、前駆体となる非晶質 Ge 薄膜の密度を変調することで、結晶粒径をモノライクなサイズ(10 μm)に制御することに成功した。本 Ge 薄膜により、ガラス上で 620 cm²/Vs(従来:200 cm²/Vs)、プラスチック上で 500 cm²/Vs(従来:70 cm²/Vs)に及ぶ正孔移動度を達成している(図 2)。また、低欠陥であることに起因し、正孔密度は多結晶 Ge として最低(1×10¹⁷ cm⁻³)である。本 Ge 薄膜の特性から、既に分光感度の取得に足るキャリア拡散長(3 μm)が試算されている。一方、Sb 添加により n 型 Ge 薄膜をすでに実現しているが、不活性 Sb によるキャリア散乱により電子密度および電子移動度は低い値に留まってきた。そこで本研究では、Ge 中の固溶度がより高い As をドーパントとして選択し、非晶質 Ge 薄膜中にあらかじめ As を添加することにより、結晶化後の膜を n 型伝導化することを検討した。

具体的には、As と Ge を同時に分子線蒸着することで、石英ガラス基板上に As 添加非晶質 Ge 膜(厚さ: 200 nm)を成膜した。その後、窒素雰囲気中で成長温度 $T_g = 375\text{ }^\circ\text{C}$ (150 h) または $450\text{ }^\circ\text{C}$ (5 h) の熱処理を施し、固相成長を誘起した。さらに、窒素雰囲気中で $500\text{ }^\circ\text{C}$ (5 h) のポストアニールを施した。また、二次イオン質量分析法により膜内の As 濃度 C_{As} を同定し、 10^{19} - 10^{21} cm^{-3} の範囲で変調した。結晶成長の様子を光学顕微鏡、結晶粒径を電子線後方散乱回折法、電気的特性を温度可変ホール効果測定法で評価した。

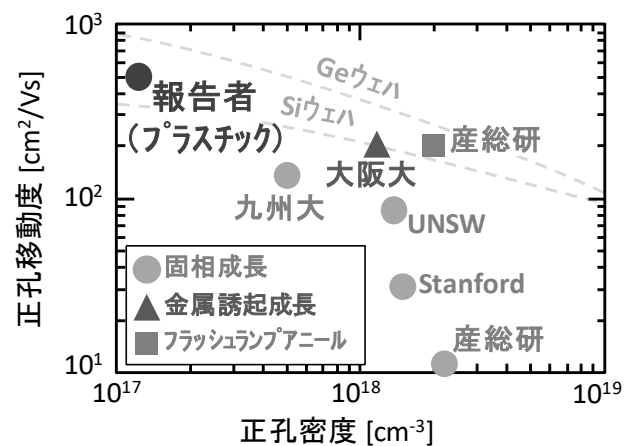


図 2. 多結晶Ge薄膜の電気的特性比較

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

図1および図2は、核発生頻度と横方向成長速度および結晶粒径が C_{As} によって劇的に変化することを示している。特に $C_{As} = 1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ において、固相成長 Ge 膜として最大の結晶粒径(約 $20 \mu\text{m}$) が得られていることが判明した。図3(a)および3(b)より、電子密度 n および電子移動度 μ_n は $C_{As} = 1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ において最大となることが判る。これは、結晶粒径を反映した結果である。未ポストアニールの試料において、成長温度 T_g が高いほど高い n および μ_n を示した。また、ポストアニール後には n が向上し、両 T_g の試料において一致した。これらより、As の活性化率は最高プロセス温度、すなわち材料の固溶度により決定することが示唆される。また、ポストアニール後においては、低 T_g の試料において高い移動度を示した。これは、低い T_g ほど大きな結晶粒を形成することに起因している。電気的特性の温度依存性を測定することにより、粒界の特性を評価した。図3(c)のグラフの傾きから得た粒界障壁 E_B と粒界トラップ密度 Q_t を図3(d)に整理した。粒界障壁は、p型多結晶 Ge 薄膜と比べて高い値を示すことが判明した。 Q_t は C_{As} の増加とともに減少することが判り、As 原子が粒界トラップを補償することが示唆される。 $C_{As} = 1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ において E_B が最小となるのは、 n の向上と Q_t の低減を反映している。以上より、As 添加による大粒径化と粒界障壁低減が高移動度化の要因であると判明した。図4に示す通り、本研究で得られた $\mu_n = 370 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ は、低温多結晶 n 型 Ge 薄膜の中で最高値である。

以上の通り、固相成長という簡便な手法を用いて、世界最高品質の n 型多結晶 Ge 薄膜を形成した。プロセス温度はプラスチックの耐熱温度以下であり、フレキシブルな太陽電池への応用が期待される。今後、本技術をベースとした PN 接合の形成、および高い分光感度の実証に向けて、研究を推進していく。

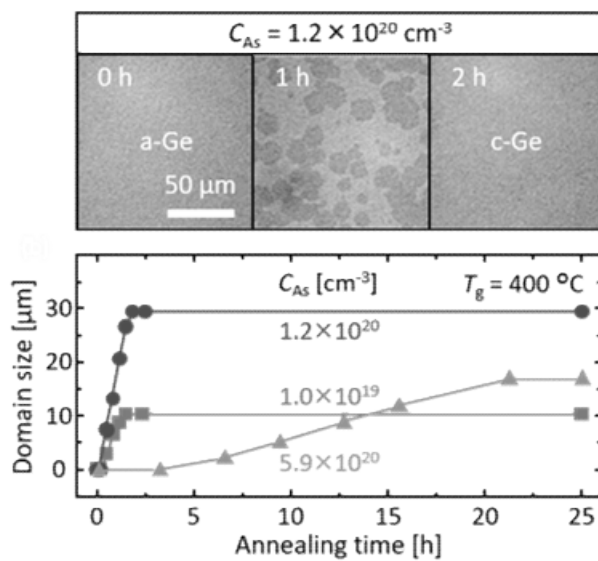


図 3. As 添加 Ge 薄膜の固相成長様態

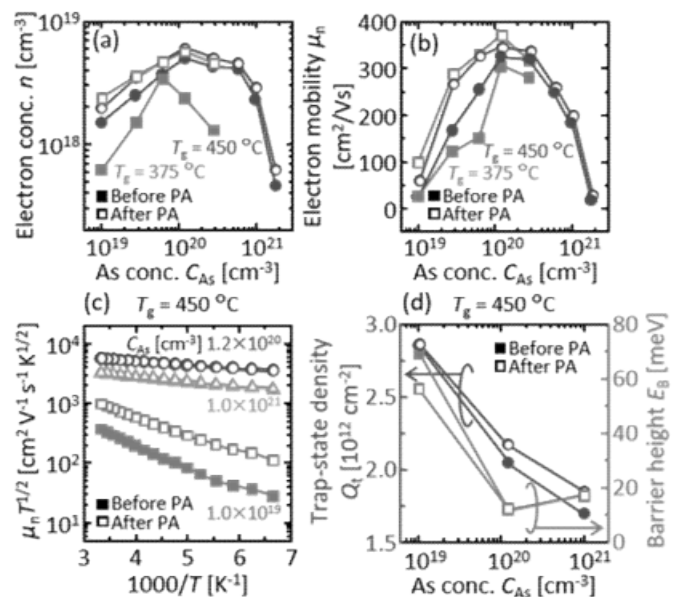


図 5. 電気的特性

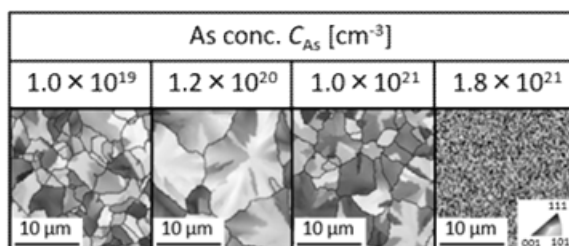


図 4. 各 As 濃度における EBSD 像

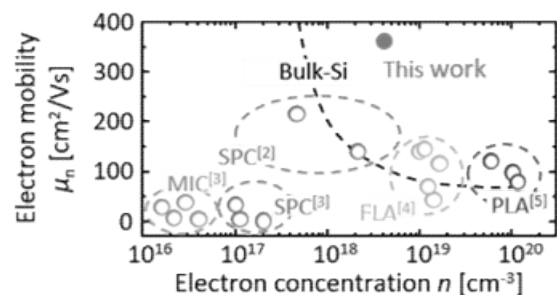


図 6. n 型多結晶 Ge 薄膜の電気的特性比較

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

太陽光発電ロードマップ (PV Challenge) には、2030 年までの技術課題として「多接合太陽電池用の安価な狭バンドギャップ材料基板の製造」と「フレキシブル太陽電池の多接合化」が明記されている。多様な研究開発が進む一方、高効率と低コスト(フレキシブル性)を両立する確かなアプローチは未だない。従来の Ge 薄膜は結晶粒径が小さいこと等から、光励起キャリアの取り出しに成功した例はない。また、高濃度の p 型半導体となるため、フェルミ準位の制御が難しかった。報告者は、「太陽電池応用にはシンプルな手法が必須」との信念の元、「固相成長」を丹念に研究してきた。本研究で形成した n 型 Ge 薄膜は多結晶 Ge 薄膜として最高の電子移動度を持っており、学会、論文等で高い評価を受けている。太陽電池の必須構造となる PN 接合の構築に弾みをつける、学術的に顕著な成果である。

7.2_社会的価値:

バルク Si 太陽電池の効率は理論限界に近づいており、技術革新が急務である。本提案のフレキシブル多接合太陽電池は、薄膜化とフレキシブル・軽量化による生産性向上を考慮すると、Si 太陽電池に匹敵するモジュールコストで生産される(生産規模を同等とし、初期設備コストを除外した場合)。トップ/ミドルセルには多様な材料候補があり、ボトムセルの結晶性を引き継ぐこともできるため、本研究の「プラスチック上ボトムセル」が最重要技術課題となる。「限られた面積で大きな発電量」の必要な機器、建築(家屋)などへの用途に加え、太陽光で充電できる携帯型端末や電気自動車など、新市場の開拓も期待される。太陽光エネルギーの利用率を飛躍的に向上することに加え、新産業を国内から創出する点に社会的・産業的意義がある。

7.3_研究成果:

「研究論文」

○M. Saito, K. Moto, T. Nishida, T. Suemasu, **K. Toko**, “High-electron-mobility (370 cm²/Vs) polycrystalline Ge on an insulator formed by As-doped solid-phase crystallization,” Scientific Reports 9, 16558 (2019).

「国際会議発表」

(Oral) M. Saito, K. Moto, T. Nishida, T. Suemasu, and **K. Toko** “Solid-phase Crystallization of As-doped Amorphous Ge on Insulator Leading to the Highest Electron Mobility” The 5th Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials, Tue-a-O28, Miyazaki, Japan, July 23, 2019.

(Oral) M. Saito, K. Moto, T. Nishida, T. Suemasu, **K. Toko** “Impact of As Doping in Amorphous Ge on Solid-Phase Crystallization” 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2019), G-2-05, Nagoya, Japan, Sept. 3, 2019.

「受賞」

都甲 薫、船井学術賞、船井情報科学振興財団、2019 年度

斎藤 聖也、茂藤 健太、西田 竹志、末益 崇、**都甲 薫**、第 11 回半導体材料・デバイスフォーラム 口頭発表優秀賞、半導体材料・デバイスフォーラム組織委員会、2019 年度