

プラスチック上におけるゲルマニウム・ナノワイヤの 均一合成と太陽電池応用

所属：筑波大学 数理物質系

助成対象者：都甲薫

概要

高い変換効率と広い汎用性を両立する太陽電池の実現に向け、プラスチック上 Ge ナノワイヤの合成技術およびデバイス応用について研究を行った。ナノワイヤのシード層となる Al 誘起層交換 Ge 層について、Al 層の製膜条件に着眼し、高配向 Ge シード層を再現性良く得る技術を構築した。さらに、Ge ナノワイヤの合成温度の変調により、ナノワイヤ・アレイの形状や密度の制御に成功した。得られたナノワイヤは極めて良好な結晶性を示した。光学特性を評価した結果、表面反射を抑えた効率的な光吸収を実現した。一方、十分な分光感度が得られないとの課題も明らかとなった。今後、ナノワイヤの表面欠陥のパッシベーションに焦点をあて、研究を遂行する。

abstract

To realize advanced solar cells with high efficiency and versatility, we investigated the growth technique and device application of Ge nanowires on a plastic substrate. A highly oriented Ge seed layer was formed by Al-induced layer exchange technique using a proper Al layer. Moreover, we controlled the shape and density of Ge nanowires by modulating the growth temperature. The resulting Ge nanowires were of high crystal quality. The optical properties of the Ge nanowires, however, were insufficient for practical use. Now we are investigating to passivate surface defects of Ge nanowires.

研究内容

(1) 背景

エネルギーをいつでも・どこでも・だれでもが自由に享受できるユビキタス・エネルギー社会の実現には、小面積で大きな発電量が得られ、かつ汎用性の高い新規太陽電池の開発が求められる。研究代表者は、高効率と汎用性の両立に向け、2接合の太陽電池として最適な組み合わせとなる非晶質 Si と結晶 Ge の積層構造を、プラスチック上に構築する研究を行ってきた。

今回、本構造をさらに発展させた「フレキシブル・多接合ナノワイヤ太陽電池」を提案する。ナノワイヤ構造は、薄膜構造に比べて約 100 倍の受光面積を有しており、単位面積当たりの

発電量を飛躍的に向上できる上、入射光を閉じ込めて反射を抑える効果も有する。高効率なナノワイヤ太陽電池の実現には、垂直方向に整列したナノワイヤ・アレイを得る必要がある。

(2) 目的

研究代表者はこれまでに、プラスチック基板上で結晶方位が(111)面に揃った Ge 薄膜を形成する独自技術「Al 誘起層交換」を開発している[1,2]。本 Ge 薄膜をテンプレートとし、気相 - 液相 - 固相 (VLS) 成長法を重畳した結果、垂直に整列した高密度 Ge ナノワイヤ・アレイをプラスチック上に創出した。本研究では、ナノワイヤ・アレイの形状をさらに精緻に制御するとともに、デバイスを試作する。また、本研究の過程で、Al 誘起層交換 Ge 薄膜の結晶性がばらつくといった再現性の問題にも直面した。そこで、次の 2 点を目的として研究を行った。

① Al 誘起層交換 Ge 薄膜の結晶性決定要因の解明

② Ge ナノワイヤ・アレイの形状制御とデバイス実証

上記の研究結果について、以下に報告する。

(3) 結果

① Al 誘起層交換 Ge 薄膜の結晶性決定要因の解明

ナノワイヤ・アレイ合成のテンプレートに用いる高配向 Ge 薄膜は、Al 誘起層交換法によって形成している[1,2]。結晶成長の前駆体に用いる Ge および Al 薄膜は、スパッタリング装置で堆積している。このとき、得られる Al 誘起層交換 Ge 薄膜の結晶性(配向性、結晶粒径)は、堆積装置のコンディション(清浄度等)に大きく左右されることが、本プロジェクトの研究過程で明らかとなってきた。再現性良く高配向 Ge 薄膜を形成し、ナノワイヤ・アレイを合成するためには、Ge 薄膜の結晶性の決定要因を明らかにし、制御する必要がある。

層交換は、Ge 原子が Al の結晶粒界中に拡散する過程で起こる。そこで研究代表者は、Al の結晶粒径に着眼した。その結果、Al の結晶粒径がスパッタリング装置のコンディション(清浄度等)によって変化することを突き止めた。もし、スパッタリング装置のコンディションに寄らず、Al 薄膜の結晶粒径を制御できれば、良好な層交換 Ge 薄膜をコンスタントに得られる可能性が高い。そこで、堆積温度を変調することにより、結晶粒径を制御する手法を検討した。堆積温度を室温から 200℃まで変調した結果、堆積温度の上昇に伴い、Al の結晶粒径が拡大することが判明した(図 1)。

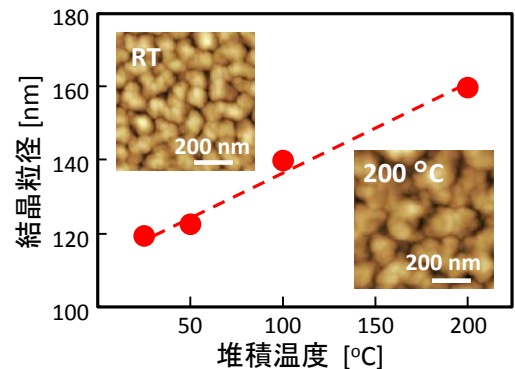


図 1. Al 薄膜の結晶粒径と堆積温度の関係

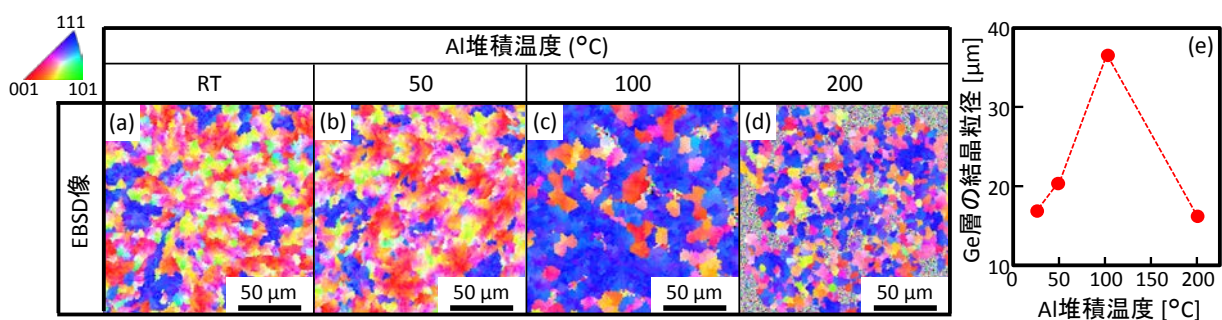


図 2. 層交換 Ge 薄膜の結晶性と Al 薄膜堆積温度の関係

これらの Al 薄膜を用いて結晶成長した Al 誘起層交換 Ge 層の粒径および配向性について、電子後方散乱回折 (EBSD: Electron Backscattering Diffraction) 法を用いて評価した。ここでは、成長速度を高めて効率よく評価するため、Ge と Al の界面に形成する AlO_x 膜を通常より薄めに形成した。実験の結果を図 2 に示す。Al の堆積温度には最適値が存在し、堆積温度 100°C の試料において、最大の結晶粒径および (111) 配向率が得られると判明した。以上の結果は、層交換 Ge 層の結晶性のばらつきの原因が、Al 薄膜の粒径のばらつきに起因していることを示唆している。その後の検討から、100°C で加熱堆積した Al 薄膜を層交換に用いた場合、装置のコンディションに依らず、再現性よく良好な Ge 薄膜が得られることが判明した。層交換成長の研究は各国で活発化しているが、その発展に資する重要な知見である。

② Ge ナノワイヤ・アレイの形状制御とデバイス実証

層交換法で形成した配向 Ge 層をシードとして用いるとともに、Au ナノパーティクルを触媒とし、Ge ナノワイヤ・アレイを合成した。この際、ナノワイヤ・アレイの成長様態と合成温度の相関について評価を行った。比較のため、配向 Ge シードを形成していない試料も作成した。また、本実験ではガラスを基板に用いた。

結果を図 3 に示す。合成温度を 320°C としたときは、層交換 Ge シードの有無に依らず、ナノワイヤがほとんど成長していないことが判明した。合成温度の上昇に伴い、ナノワイヤの密度は向上し、またナノワイヤの径は拡大した。しかし、合成温度が 440°C の場合、ナノワイヤに分岐が生じ、不均一化することが判明した。以上の結果から、合成温度は 400°C が概ね適切であることが判明した。400°C で得られた Ge ナノワイヤを透過型電子顕微鏡で評価した結果、ナノワイヤ中には拡張欠陥が存在しておらず、極めて高品質であることが判明した。

以上で得られた知見を基に、合成温度 400°C で Ge ナノワイヤ・アレイを合成し、光学特性を評価するための簡易なデバイスを試作した。表面の透明電極には ITO を用いた。光吸収測定の結果、Ge ナノワイヤ・アレイによって表面反射が抑えられ、長波長帯の光が効率的に吸収されることが確認された。一方、太陽電池用材料の性能指標となる分光感度を測定した結果、Ge の光吸収に起因した分光感度のシグナルが得られないとの問題が生じた。これは、光吸収によって励起されたキャリアが、ナノワイヤの表面欠陥にトラップされ、再結合消滅した可能性が考えられる。

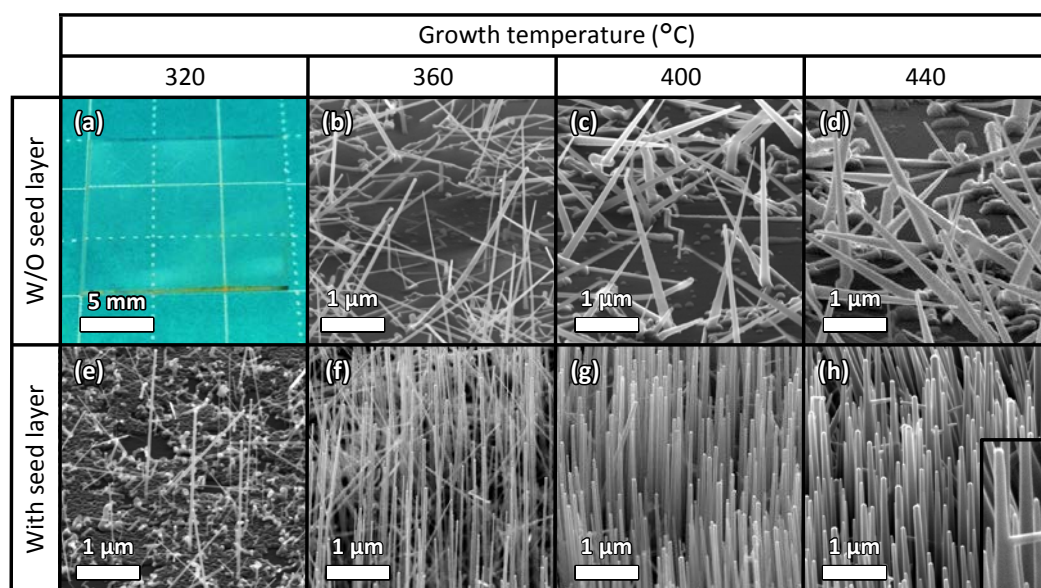


図 3. 配向 Ge シード上 Ge ナノワイヤの成長様態と成長温度の関係

(4) 今後

本研究により、Al 誘起層交換にとって重要な知見が得られ、高品質 Ge 薄膜を再現性良く形成するための技術が確立された。また、Ge ナノワイヤ・アレイの成長様態について、合成温度の依存性が明らかとなり、高品質なナノワイヤの合成が達成された。光学特性を評価した結果、効率的な光吸収は実現した一方、Ge ナノワイヤから分光感度が得られないとの問題が生じた。今後、ナノワイヤ中で発生した光励起キャリアの表面再結合を抑制するため、水素原子や非晶質 Si 膜を用いた Ge ナノワイヤの表面パッシベーション技術を研究する。

本研究の遂行にあたり、貴財団のご支援に厚く御礼申し上げます。

引用文献

- [1] K. Toko, M. Kurosawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, M. Miyao, and T. Suemasu “Highly (111)-oriented Ge thin films on insulators formed by Al-induced crystallization”
Appl. Phys. Lett. 101, 72106 (2012).
- [2] K. Toko, R. Numata, N. Oya, N. Fukata, N. Usami, and T. Suemasu
“Low-temperature (180 °C) formation of large-grained Ge (111) thin film on insulator using accelerated metal-induced crystallization”
Appl. Phys. Lett. 104, 22106 (2014).

本助成に関わる成果

[論文発表]

- [1] Mitsuki Nakata, Kaoru Toko*, and Takashi Suemasu
“Effects of Al quality on metal-induced layer exchange growth of amorphous Ge thin film on glass substrate” (投稿中)

[口頭発表]

- [1](招待講演)都甲 薫、末益 崇
「IV 族半導体薄膜の金属誘起層交換成長 —現象の理解と制御—」
第 8 回半導体材料・デバイスフォーラム, 熊本, Nov. 5 (2016).
- [2] 吉峯 遼太、都甲 薫、末益 崇
「IV 族半導体の金属誘起層交換成長」
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 14p-B7-8, 新潟, September 14 (2016).
- [3] R. Yoshimine, K. Toko, and T. Suemasu,
“Low temperature (250 °C) crystallization of amorphous Ge thin film on insulator through Ag-induced layer exchange”
SSDM2016, D-5-02, Tsukuba, Japan, September 29, 2016.

[ポスター発表]

- [1] 都甲 薫、中田 充紀、大谷 直生、Jevasuwan Wipakorn、深田 直樹、末益 崇
「プラスチック上 Ge 薄膜の結晶方位制御と垂直配向ナノワイヤ合成」
第 63 回応用物理学会春季学術講演会 21p-P7-7, 東京, March 20 (2016).
- [2] M. Nakata, K. Toko, W. Jevasuwan, N. Fukata, and T. Suemasu,
“Highly (111)-oriented Ge on insulators formed by Al-induced crystallization leading to vertically aligned Ge nanowires”
ICCGE-18, ThP-T02-1, Nagoya, Japan, August 11 (2016).