反応性微粒子プラズマプロセスを用いたゲルマニウム結晶ナノ粒子含有膜の堆積と量子ドット太陽電池への応用

Deposition of Germanium Crystalline Nanoparticle Composite Films by Using Reactive Dusty Plasma Process and their Application for Quantum-Dot Solar Cells

内田 儀一郎*・市田 大樹**・徐 鉉雄**・古閑 一憲**・白谷 正治**

Giichiro UCHIDA, Daiki ICHIDA, Hyunwoong SEO, Kazunori KOGA and Masaharu SHIRATANI

Key Words: Germanium, Crystalline Nanoparticle, Dusty Plasma, Low Temperature Plasma Process, Quantum-Dot Solar Cell

1. はじめに

半導体ナノ粒子は、量子効果により粒径でバンドギャップエネルギーが変化し、光の吸収・発光波長を粒径により自由に制御できるため、発光デバイスや量子ドット太陽電池への応用が強く期待されている。また、その実現のために、ナノ粒子をデバイスの所望の位置に精密に配置できる技術が切望されている。このような背景のもと、筆者等は、低温プラズマ中で半導体ナノ粒子を生成、サイズ制御し、その後、基板に精密配置する新規プロセス“反応性微粒子プラズマプロセス”の実現を目指している。¹⁾⁴⁾ Fig.1 にその概要を示す。低温プラズマ中では、電界により大量の高速電子が生成され、その電子が中性ガスと多数回衝突することにより、化学的活性な多種多様のラジカルが大量に生成される。この反応性の高い活性なラジカル群が基板上で反応することにより、プラスチック基板などに加熱することなく低温で成膜可能となる。本研究では、この活性ラジカル群を高密度に生成することで、気相中でナノ粒子を生成し、さらにナノ粒子のプラズマ滞在時間を変化させることにより、サイズ制御する。⁵⁾ 低温プラズマを用いたナノ粒子生成の利点は、サイズ分布の狭いナノ粒子群を生成可能であること、界面活性剤を利用せずナノ粒子群の凝集を防げること、結晶性に加えコアシェル構造などの構造制御が可能であること等があげられる。本研究では、さらにナノ粒子の基板への輸送制御を行う。Fig.1 に示すようにプラズマ・基板間のシース領域には、局所的に強電場が形成される。ナノ粒子はプラズマ中で帯電することが知られおり、局所電場の構造を精密に制御することにより、ナノ粒子の基板への高速かつ精密輸送が可能となる。低温プラズマはメートル級の大面积に均一に生成できるため、ナノ粒子生

Fig.1 Fabrication of nanostructure by using reactive dusty plasma process.

成、輸送プロセスを並列に大面积で行うことができる。このようなナノ粒子生成からナノ構造体形成まで大面积で一貫して行えるプロセスはこれまでに例がなく、本プロセスの実現により、ナノ粒子による高機能性デバイスをブレイクスルーできる。

また本研究では、反応性微粒子プラズマプロセスを用いて作製したナノ粒子膜（量子ドット膜）を、量子ドット太陽電池へと応用展開している。⁶⁾ 量子ドットの多様な物理現象を利用した太陽電池は Fig.2 に示すように第3世代型に分類され、太陽電池の低コスト化と高効率化を両立可能

* 大阪大学接合科学研究所 (〒 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1)

Joining and Welding Research Institute, Osaka University (11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka, 567-0047 Japan)

** 九州大学大学院システム情報科学研究院 (〒 819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744)

Graduate School of Information Science and Electrical Engineering, Kyushu University (744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395 Japan)

Fig.2 Relationship between efficiency of solar cells and their manufacturing cost.

Fig.3 Experimental apparatus of high pressure RF sputtering method.

な次世代型太陽電池として、現在その開発が精力的に進められている。⁷⁾⁹⁾ 通常の単一接合太陽電池の光電変換効率の理論上限値は 32 % である。エネルギー変換時の損失の主要なものは、透過損失と熱損失であり、それぞれ全太陽光エネルギーの 15 ~ 19 % に相当している。この損失の低減策として量子ドットの利用が提案されている。量子ドットはサイズによりバンドギャップエネルギーを制御できること、規則的に配列することで中間バンド構造を形成できること等から、精密なバンドギャップエンジニアリングが可能であり、これにより太陽電池に適した光吸収特性や高い

キャリア取り出し効率を実現できる。例えば、異なる粒径のナノ粒子(量子ドット)を順次積層することにより、全太陽光スペクトルを吸収可能なタンデム型太陽電池へと応用可能である。また、量子ドットのエネルギー準位の離散化を積極的に利用し、1つの高エネルギーフォトンで、複数の電子・正孔ペアを生成する多重励起子生成(MEG)型太陽電池への応用も可能である。¹⁰⁾ この MEG 型太陽電池では、通常は熱として失われる高エネルギーフォトンにより生成された電子・正孔ペアの余剰エネルギーが、新たな電子・正孔ペアの生成に高い確率で寄与できるため、通常よりも大きな光電流を得ることができる。その結果、光電変換効率の理論上限値が約 40 % までに増大する。本研究ではこの MEG 型太陽電池をゲルマニウムナノ粒子を用いて実現することを目指している。ゲルマニウムは、シリコンよりバンドギャップエネルギーが狭く、そのため多重励起子生成に必要な入射フォトンエネルギーしきい値が低い。また、光吸収係数がシリコンより一桁以上大きく、MEG 型太陽電池により適した材料である。

本稿では、反応性微粒子プラズマプロセスの具体例として、ゲルマニウムナノ粒子膜の堆積について示し、次に、そのゲルマニウムナノ粒子膜を用いて作製した量子ドット増感型太陽電池の特性について示す。

2. 実験装置

サイズ制御されたゲルマニウムナノ粒子の生成のために、筆者等は高圧 RF スパッタリング法を開発した。¹¹⁾⁻¹²⁾ Fig.3 に実験装置の概略を示す。ゲルマニウムナノ粒子は、1.5 Torr と比較的高いガス圧力環境下で、13.56 MHz の RF マグネトロンスパッタリング法により生成する。1 インチサイズのスパッタリングターゲットは、純度 99.99 % の多結晶ゲルマニウムを使用した。1.5 Torr の高いガス圧力環境下で局所的に高密度のプラズマを生成する。イオンによるスパッタリングにより、ターゲットから放出されたゲルマニウム原子の平均自由行程はミクロンオーダーと短く、ゲルマニウム原子同士の高頻度の衝突により、プラズマ気相中でゲルマニウムナノ粒子の核が形成される。また、Fig.3 に示すように、アルゴンと水素の混合ガスを、マグネトロンカソード電極から基板の方向に向かって比較的速いガス流速で供給している。ナノ粒子生成の様子を Fig.3 下側に示す。スパッタリングターゲットから放出されたゲルマニウム原子は、アルゴン/水素プラズマ気相中で核形成、成長し、その後、ガス流により下流側に設置した基板へと輸送される。本法の特徴は、カソード前面で局所的に生成した高密度プラズマ領域でナノ粒子を成長させ、その後、サイズを保ったままガス流により基板へと輸送する点にある。本法において、ナノ粒子のサイズは、ナノ粒子のプラズマ滞在時間を決めるガス流速で制御可能である。具体的なナノ粒子膜堆積のためのプロセス条件は、ガス流量 50 ~

Fig.4 Typical optical emission spectra from Ar/H₂ RF discharge plasma with Ge sputtering target.

Fig.5 Optical emission spectroscopy results of Ar/H₂ sputtering plasma as a function of discharge power. H₂ dilution ratio R_H = 20 % and total gas flow rate = 250 sccm.

250 sccm、プラズマ投入電力 10 ~ 50 W、水素希釈率 R_H (H₂/(H₂ + Ar)) 0 ~ 60 %、基板温度 室温 ~ 180 °C となっている。

3. プラズマ発光分光計測

まず最初に、RF スパッタリングプラズマの特性を明らかにするために、スパッタカソード前面で局所的に生成されたプラズマの発光分光計測を行った。典型的な発光スペクトルを Fig.4 に示す。アルゴン原子と水素原子からの発

Fig.6 Optical emission spectroscopy results of Ar/H₂ sputtering plasma as a function of H₂ dilution ratio R_H = H₂/(H₂ + Ar) (%). Total gas flow rate = 133 sccm and discharge power = 50 W.

光に加え、ゲルマニウム原子からの発光が 303 nm にはっきりと観測される。各原子の発光スペクトル強度のプラズマ投入電力依存性と水素希釈率依存性を Fig.5 と Fig.6 にそれぞれ示す。発光スペクトル強度は、プラズマ投入電力に比例して増大し、気相中の各原子の数密度は、プラズマ投入電力に比例して増大する。この結果は、成膜速度をプラズマ投入電力で制御可能であることを示している。一方、発光スペクトル強度は、水素希釈率に対し複雑な依存性を示す。水素原子発光強度は、水素希釈率 30 % 程度までは、水素希釈率に比例して増大し、その後、緩やかに低下する。これは、結晶構造に多大な影響を与える水素原子密度が、水素希釈率 30 ~ 40 % で最大になることを示唆している。一方、ゲルマニウム原子発光スペクトル強度は、水素ガス添加により大きく低下し、その傾向は、アルゴン原子発光スペクトル強度とよく一致する。これは、ゲルマニウムターゲットが、主にアルゴンイオンの衝突によりスパッタリングされていることを示している。

4. ゲルマニウムナノ粒子含有膜の堆積

筆者等が開発した高圧 RF スパッタリング法を用いてゲルマニウムナノ粒子含有膜の堆積を行った。Fig.7(a) と Fig.7(b) に膜表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示す。膜表

Fig.7 AFM images of Ge nanoparticle composite films deposited at RF power = 50 W, gas flow rate = 133 sccm, R_H = (a) 0 and (b) 20 %.

Fig.8 Raman spectra of Ge nanoparticle composite films showing a transition from amorphous to crystalline structure by adding H_2 gas. rf power = 50 W, gas flow rate = 133 sccm, and substrate temperature (T_s) = 180 °C.

面にナノ粒子に起因した凹凸が観測され、ナノ粒子含有膜の堆積に成功した。膜表面の平均粗さは、 R_H = (a) 0 % と (b) 20 % の条件で、それぞれ 0.7 nm と 2.3 nm であった。次にナノ粒子含有膜の構造を同定するために、ラマン分光測定を行った。Fig.8 は、プラズマ投入電力 50 W、ガス流量 133 sccm、基板温度 180 °C に固定し、水素希釈率 R_H をパラメータに成膜を行った膜のラマンスペクトルである。ナノ粒子含有膜の構造は水素ガスを添加することにより、アモルファス構造から結晶構造へと変化した。水素希釈率 20 % と 40 % の条件で成膜された膜において、 229.8 cm^{-1} と 299.7 cm^{-1} にそれぞれ鋭いピークが観測され、これらは結晶ゲルマニウムのピークと良く一致した。また、このスペクトルの半値幅は 5.2 cm^{-1} と狭く、参照の単結晶ゲルマニウムのスペクトル幅 3.2 cm^{-1} と同程度であった。これはゲルマニウムナノ粒子の高い結晶性を示している。

次に水素希釈率 20 %、ガス流量 250 sccm、基板温度を室

Fig.9 Raman spectra of Ge nanoparticle composite films showing crystalline structure. H_2 dilution ratio = 20 %, gas flow rate = 250 sccm, and substrate temperature (T_s) = room one.

温に固定し、プラズマ投入電力をパラメータに成膜を行った。投入電力を 10 W から 50 W に増大させた時、成膜レートは 0.0039 nm/s から 0.042 nm/s へと電力に比例して増大した。この結果は、Fig.5 に示した発光スペクトル強度のプラズマ電力依存性と良く一致する。Fig.9 にナノ粒子含有膜のラマンスペクトルを示す。全ての膜において 300 cm^{-1} 近辺に鋭いピークが観測され、結晶ゲルマニウムの堆積が確認できた。このスペクトルを単結晶ゲルマニウムのスペクトルと比較したところ、ピーク位置の低波数側へのシフトが観測された。このピーク波数シフトから、ナノ粒子の粒径を導出したところ、結晶粒径は $6.3\sim 6.4\text{ nm}$ と見積もられた。ゲルマニウム材料のエキシトンのボーア半径は 24.3 nm であり、これ以下の結晶サイズにおいて電子の閉じ込め効果が顕在化し、量子効果が発現する。これより結晶粒径 6 nm を有する本ゲルマニウム結晶ナノ粒子膜において、多重励起子生成の発現が大いに期待できる。

5. ゲルマニウムナノ粒子を用いた量子ドット増感型太陽電池の作製

最後に、ゲルマニウム結晶ナノ粒子含有膜を用いて量子ドット太陽電池を作製した。Fig.10 にゲルマニウム結晶ナノ粒子含有膜の光吸収係数の波長依存性を示す。長波長の 1200 nm 近辺から光吸収が観測され、 800 nm 以下で吸収係数は急激に上昇し、 550 nm で $3 \times 10^5\text{ cm}^{-1}$ という高い値を示した。比較的狭いバンドギャップ 0.67 eV を有するゲルマニウム材料を用いることで、広いスペクトル範囲での光吸収を実現している。この光吸収特性に優れたゲルマニウム結晶ナノ粒子含有膜を用いて、ナノ粒子増感型太陽電池 (QDSCs) を作製した。ナノ粒子増感型太陽電池は、高効率

Fig.10 Absorption coefficient of Ge crystalline nanoparticle composite film deposited at substrate temperature of room temperature.

Fig.12 Current density-voltage characteristics of Ge QDSCs as a parameter of Ge nanoparticle film thickness.

Fig.11 Schematic of Ge quantum-dot sensitized solar cells.

が狙える量子ドット太陽電池の一種で、色素増感太陽電池の Ru などの有機金属化合物の染料をナノ粒子（量子ドット）に置き換えたものである。この量子ドット太陽電池は、塗布プロセスを用いて超低コストで作製できる点が大きな特徴である。¹³⁾⁻¹⁵⁾ 太陽電池のセル構造を Fig.11 に示す。サイズが 10 ~ 30 nm の TiO₂ 粒子をペースト化し、印刷法で透明導電膜であるフッ素ドーパド酸化スズ (FTO) 膜付のガラスに塗布する。その後 450 °C での焼成により有機溶媒を燃焼除去し、厚さ 7 μm の TiO₂ 多孔質膜を形成する。その TiO₂ 多孔質層上にゲルマニウム結晶ナノ粒子含有膜を高圧 RF スパッタリング法を用いて堆積し、これを発電層とする。対面の FTO ガラスの上には金の電極層を形成する。こ

の 2 枚の FTO ガラスの間に硫化物系の電解液を注入し、貼り合わせて太陽電池セルの完成となる。発電機構の概略は以下の通りである。ゲルマニウム量子ドットが光励起され、その励起電子はゲルマニウム量子ドットと TiO₂ ナノ粒子境界の内部電界により、TiO₂ 多孔質膜の伝導帯へと移動する。さらにその電子は拡散により FTO 電極（マイナス極）へと到達する。さらに外部回路を通してプラス極の FTO 電極に移動した電子は、硫化物電解液などの非水電解質中のマイナスイオンを介して、ゲルマニウム量子ドットに再び還元される。太陽電池セル中に注入された硫化物電解液は、硫化物マイナスイオンとして存在し、2S²⁻ から S₂²⁻ への化学変化の過程で電子 (2e⁻) をゲルマニウムに受け渡す重要な役割を果たしている。このようにゲルマニウム-TiO₂-硫化物間の電子移動を繰り返すことで発電する。

作製したゲルマニウム量子ドット太陽電池の発電電流-電圧特性を Fig.12 に示す。¹⁶⁾ 太陽電池の発電評価は、1 sun (100 mW/cm²) の疑似太陽光を太陽電池セルに照射して行った。発電層となるゲルマニウムナノ粒子含有膜の膜厚が 230 nm と 2000 nm の 2 つの太陽電池セルについて発電特性を評価した。両セルから 0.6 mA/cm² 程度の短絡電流が観測され、発電に成功した。この結果は、光照射によりゲルマニウム粒子中で電子・正孔ペアが生成され、電子と正孔にキャリア分離し、TiO₂ 多孔質膜層を介して外部回路へ取り出されたことを示している。また、膜厚が 230 nm と比較的薄い太陽電池セルで、より高い電流値が得られた。

Fig.13 に外部量子効率 (IPCE) の波長依存性を示す。波長 600 nm 以下から光電流が観測され、量子効率は波長が短くなるにつれて非線形的に増大した。これは、より高いエネルギーのフォトン入射で、量子効率が飛躍的に増大することを意味している。今回、光照射前面 FTO ガラスの 40 % の低い光透過率に関わらず、短波長領域で 35 % の外

Fig.13 Incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) spectra of Ge QDSCs.

部量子効率を達成した。しかしながら1つのフォトンの吸収で2個以上の電子・正孔ペアを生成する多重励起子生成を太陽電池セルで実証するためには、短波長領域で100%以上の量子効率を実現する必要があり、現在この課題に取り組んでいる。

6. まとめ

本稿では、ナノ粒子の生成から基板配置まで一貫して行う新規プロセス“反応性微粒子プラズマプロセス”の開発の一例を示した。具体的には、高圧RFスパッタリング法を開発し、ゲルマニウム結晶ナノ粒子含有膜の堆積に成功した。このゲルマニウム結晶ナノ粒子含有膜のデバイス応用として量子ドット増感型太陽電池を作製し、光電流の観測に成功した。高効率ナノ粒子太陽電池の実現には、ナノ粒子表面層の精密制御が必要不可欠である。本プロセスでは、ナノ粒子輸送中にインフライトでナノ粒子の表面修飾が可能であり、ナノ粒子高効率発電層をシングルステップで堆積可能である。このような高機能性ナノ粒子膜は、Liイオン電池等の他のエネルギーデバイスにも応用可能であ

り¹⁷⁾、本プロセスは、低消費電力社会の実現に大きく貢献できるものと考えている。

引用文献

- 1) M. Shiratani, S. Iwashita, K. Koga, S. Nunomura: Faraday Discussions, **137** (2008) 127-138.
- 2) M. Shiratani, K. Koga, S. Iwashita, G. Uchida, N. Itagaki, K. Kamataki: Journal of Physics D: Applied Physics, **44** (2011) 174038-1-174038-8.
- 3) G. Uchida, K. Yamamoto, Y. Kawashima, M. Sato, K. Nakahara, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Kondo, M. Shiratani: Physica Status Solidi, C **8**, **10** (2011) 3017-3020.
- 4) 白谷正治、古閑一憲：プラズマ・核融合学会誌、**90**-7 (2014) 379-383.
- 5) T. Kakeya, K. Koga, M. Shiratani, Y. Watanabe, M. Kondo: Thin Solid Films, **506-507** (2006) 288-291.
- 6) M. Shiratani, K. Koga, S. Ando, T. Inoue, Y. Watanabe, M. Kondo: Surface and Coating Technology, **201** (2007) 5468-5471.
- 7) M. A. Green: Physica, E **14** (2002) 65-70.
- 8) M. A. Green: Third Generation Photovoltaics: Ultra-High Efficiency at Low Cost, (Springer-Verlag, Berlin, 2003).
- 9) G. Conibeer: Materials Today, **10** (2007) 42-50.
- 10) A. J. Nozik: Physica, E **14** (2002) 115-120.
- 11) D. Ichida, G. Uchida, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani: Journal of Physics: Conference Series, **518** (2014) 012008.
- 12) G. Uchida, D. Ichida, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani: Proceedings of the 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12) (2014) 015082-1-015082-4.
- 13) K. Kawashima, K. Nakahara, H. Sato, G. Uchida, K. Koga, M. Shiratani, M. Kondo: Transaction of Materials Research Society of Japan, **35** (2010) 597-599.
- 14) G. Uchida, M. Sato, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani: Thin Solid Films, **544** (2013) 93-98.
- 15) H. Seo, Y. Wang, G. Uchida, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani: Electrochimica Acta, **87** (2013) 213-217.
- 16) M. Shiratani, G. Uchida, H. Seo, D. Ichida, K. Koga, N. Itagaki, K. Kamataki: Materials Science Forum, **783-786** (2014) 2022-2027.
- 17) M. Shiratani, K. Kamataki, G. Uchida, K. Koga, H. Seo, N. Itagaki, T. Ishihara: MRS Proceedings, **1678** (2014) mrs14-1678-no8-58.