

# ナノクリスタル半導体の基礎物性と新機能デバイスの研究開発

## Physics and Technology of Nano-Crystalline Semiconductors

(研究プロジェクト番号：JSPS-RFTF 96R14701)

プロジェクトリーダー

濱川 圭弘 立命館大学理工学部・教授

コアメンバー

岡本 博明 大阪大学大学院基礎工学研究科・教授

広瀬 全孝 広島大学大学院工学研究科・教授

研究協力者

米沢富美子 慶應義塾大学理工学部・教授

仁田 昌二 岐阜大学工学部・教授

高倉 秀行 立命館大学理工学部・教授



### 1. 研究目的

本プロジェクトは、第3の半導体と云われるナノクリスタル半導体の物性制御を含めた製造技術を確認するとともに、この材料の基礎物性を明らかにし、これまで、未知とされてきた“複雑系の物理”の分野の理論的解明に打ってつけの研究試料を提供するものである。さらに、これら新素材の物性を積極的に利用した機能デバイスの最適化設計を行い、実用化をめざした基盤技術を構築することを目的としている。

開発をめざしている新素材の特質を生かした超高効率スタック型太陽電池と多層化薄膜発光デバイスは、21世紀のエネルギーならびに環境問題、さらには情報工学などへの大きな貢献をめざしたものである。

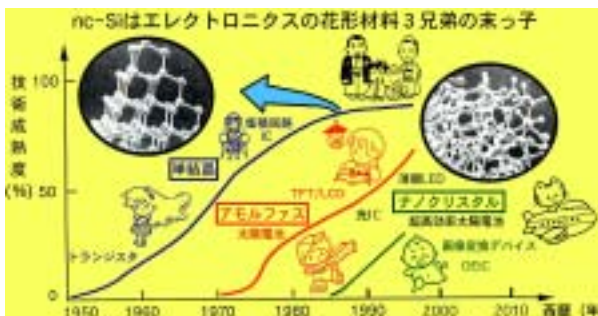


図1 21世紀のハイテク材料“ナノクリスタルシリコン”の位置づけ

### 2. 研究成果概要

上記した研究の流れに沿って、各サブプロジェクトの副題を付して成果の概要を述べる。

#### 2.1 ナノクリスタルシリコンの構造とその発光機構 (広島大学大学院工学研究科)

モノシラン ( $\text{SiH}_4$ ) を用いた減圧 CVD において、堆積初期過程を精密制御することによって、ナノメートル領域で図2に示すような比較的サイズの整った半球状シリコン微結晶 (nc-Si) がシリコン酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) /c-Si 及び石英基板上に高密度 ( $> 10^{11} \text{cm}^{-2}$ ) に自己組織形成させることに成功した。さらに、ナノ結晶サイズをパラメータとして、光吸収スペクトル及び価電子帯スペクトルを測定し、光吸収端及び価電子帯上端に高エネルギーシフトが、量子サイズ効果として定量的に理解できることを明らかにした。また、Si ナノ結晶表面を熱酸化あるいは希 HF 処理により水素終端すると、室温で高効率フォトルミネッセンス

(PL) が観測され、そのピーク波長と結晶サイズの相関を明らかにした。

#### 2.2 ナノクリスタル半導体の電子帯構造と物性 (慶應義塾大学理工学部)

これまでの実験グループによって出された nc-Si の電気伝導度、光伝導度、光吸収スペクトルのデータを参考にしてシリコンナノ構造の電子状態を計算し、実験的に得られている禁止帯幅、複素誘電率および幅射再結合時間などの物性定数を各種パラメータごとに求め、実験結果との比較検討を行った。ナノ結晶特有の対称性のくずれから、実験で得られた赤色発光の可能性やバンド長やバンド角の乱れを考慮することにより、発光色のストークスシフトの説明が出来そうであることが明らかとなった。

#### 2.3 新しいアモルファス・ナノ半導体材料の探索とその物性 (岐阜大学工学部)

プロジェクトで取り組んでいる nc-Si の他に、結晶半導体の物性から類推して、微結晶半導体とすることにより、応用物性上興味深いいくつかの半導体の微結晶化を実験的に試み、その基礎物性を明らかにしその結果、これらの基礎物性から、a-CN<sub>x</sub>、LLa-CN<sub>x</sub> は低誘電率媒体、光検出器、電子写真などへの応用、また冷電子放出用材料ならびに、水素貯蔵用材料等への応用への可能性を明らかにした。

#### 2.4 ナノクリスタル半導体の電子構造と発光デバイスの設計・試作 (大阪大学大学院基礎工学研究科)

プラズマ CVD 法で製膜した p 形 Si および p 形 c-Si を、陽極酸化処理によって nc-Si を製作し、室温で近赤外領域で 1.3eV と 1.6eV の強いフォトルミネッセンス (PL) を観測した。これらの発光の起源を調べるためエレクトロレフレクタンス (ER) 法を用いて詳細な解析を行った。その結果 nc-Si では初めて量子準位に閉じ込められた電子正孔対発光と同定された。これは結晶 Si における 3 次元バンド直接遷移端間の光学遷移に相当する。この理由は nc-Si の電子構造が基本的には c-Si の 3 次元バンドと同様の構造を有することを意味する。nc-Si に見られた強い PL を可視部での実現を目指して、nc-ZnSiMn を発光層とする図3に示す構成の電流注入型発光デバイスを試作し、デバイス特性評価を行った。EL スペクトルは、明るい赤色発光で、特にしきい値電圧  $V_{th}$  が 12V 程度と低く、新種の薄膜 LED としての応用が開けそうである。今後、現在の赤色発光波長を黄色から、さらに緑色へと短波長発光に移す可能性も

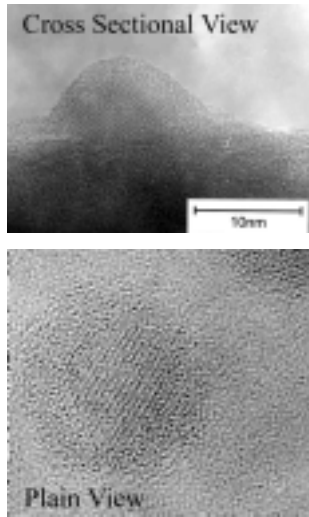


図2 ナノクリスタルの正体見たり (SiH4のPECVD法で $\tau_c=600^\circ\text{C}$ でnc-Siドットが自己組織化形成)

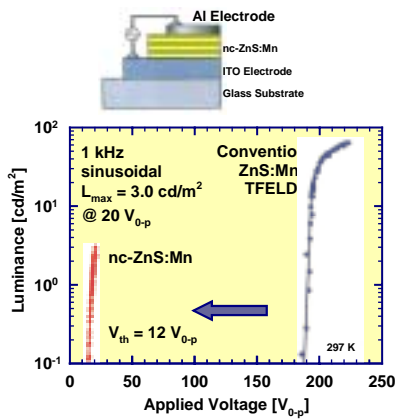


図3 ナノ結晶 ZnS:MnEL 素子の構造模式図、ならびに輝度 電圧特性。従来の多結晶 ZnS:Mn 薄膜 EL 素子と比較し、駆動電圧は約 1/10 で、面状発光デバイスである。

検討中である。

### 2.5 a-Si//nc-Si タンデム型太陽電池の最適設計とその試作 (立命館大学理工学部)

高効率・低コストを目指した次世代型太陽電池として、図4に示す a-Si//nc-Si タンデム構造太陽電池を提案し、これまで未開発な nc-Si を用いたボトムセル太陽電池の有用性について計算機シミュレーションによるモデリングを行うとともに実験的研究を行った。まず、nc-Si の PE-CVD による堆積法について、組織的な研究を実施し、太陽電池用 nc-Si の最適製膜条件を明らかにした。次いで、この新素材を用いて系統的な実験的研究を行い、ボトムセルの研究を実施した。その結果、新構造としてサブストレート構造の ZnO/(p-i-n)nc-Si/ZnO/Ag/SnO<sub>2</sub>/glass を試作し、これまでに、2.5 $\mu\text{m}$  の nc-Si の光電活性層を持つセルで、図5に示すように、9.18%太陽電池の試作に成功した。一方、このセルの最適化設計理論を確立し、得た膜の物性定数を入れた計算機シミュレーションにより、実現可能効率が 16.25、さらに、これをボトムセルとした2端子タンデム型太陽電池については、18.4%となることを明らかにした。本提案のタンデム型太陽電池は、高効率、低コストである上に、資源豊富性、量産性ならび

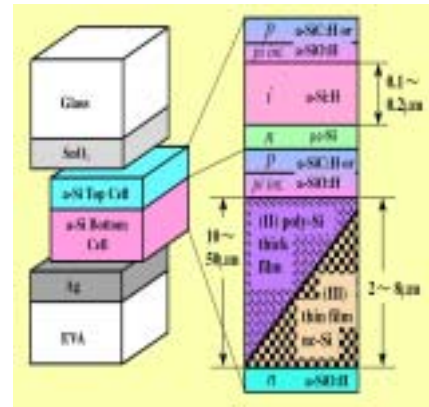


図4 a-Si//nc-Si タンデム型太陽電池の接合構成

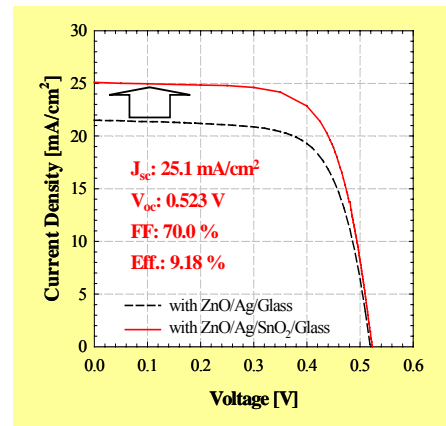


図5  $\mu\text{c-Si}$  太陽電池の出力特性(波線)と裏面テクスチャ構造による改善例(赤線)

にコストパフォーマンスなどの観点から、次世代型太陽電池として実用化可能な太陽電池となることを実証し、その基礎技術を確立した。

### 参考文献

- (1) Y. Hirano, F. Sato, N. Saito, M. Abe, S. Miyazaki, M. Hirose: "Fabrication of nc-Si dot multilayers and photoluminescence properties", Journal of Non-Cryst. Solids **266-269** (2000) pp.1004-1008
- (2) J. Koga, K. Nishio, H. Ohtani, T. Yamaguchi and F. Yonezawa: "Electronic Properties of Low-Dimensional Si Nanostructures" JPS of Japan, **69**, No.7, (July 2000), pp.2188-2191
- (3) T. Gotoh, A. Nonomura, M. Nishio, S. Nitta, M. Kondo and A. Matsuda: "Experimental evidence of photoinduced expansion in a-Si:H using bending detected optical lever method", Applied Physics Letters, **72**, No.23, (8 June 1998)
- (4) T. Toyama, D. Adachi and H. Okamoto: "EL devices with nc-ZnSiMn emission layer operated at 20V" MRS Symp. Proc. **621** (2000), Q441-Q446
- (5) Y. Hamakawa and H. Takakura: "Key Issues for the Efficiency Improvement of Silicon Basis Stacked Solar Cells", IEEE, PVSC Anchorage, U. S. A. (2000) pp.766-771