

研究課題別評価

1 研究課題名:環境調和型ハイブリッド光エネルギー変換材料

2 研究者氏名:伊原 学

研究員:Fanxiao Shi (研究期間 平成 15 年 9 月~平成 16 年 4 月)

研究員:田中優実 (研究期間 平成 16 年 9 月~平成 18 年 3 月)

3 研究のねらい:

光エネルギー変換材料を用いたデバイスである太陽電池は、排ガスの生成が全くなくクリーンな発電システムとして知られている。また、太陽電池作成時のエネルギー使用を考慮しても単位発電量あたりに放出する全二酸化炭素放出量は十分に少なく、地球温暖化抑制技術として大きな役割を果たすことが期待できる。しかし、現在までに太陽電池が住宅などの分散型発電システムとしてあまり普及していない最大の原因の一つに高い製造コストが挙げられる。低コストプロセスの導入や特に変換効率の高効率化による発電量あたりの低コスト化などが必要である。現在までに様々な種類の材料における研究が行われてきたが、従来からの作製手法を用いた単一の材料では目的とする物性を有する材料開発は困難な状況となっている。そこで、新たな作製手法の提案および新たな発想に基づく材料設計が求められている。また、光エネルギー変換材料の本格的な普及を考慮すると十分な資源量があり、毒性がなく、たとえ流出しても環境への影響が少ない環境調和型の材料で構成されている必要がある。

太陽電池の効率は主に光吸収過程の効率とその過程により生成した電子とホール移動率によって決定される。光エネルギー変換材料に求められる物性としては、①適切な領域に光吸収領域を持つ、②光吸収係数が十分に高い、③電子やホールの移動度が高い、④欠陥が少なく電子とホールの再結合速度が低い、ことが挙げられる。①、②が光吸収過程の効率に関連し、③、④が生成した電子とホールの移動効率に関係する。

本研究では、環境調和型の材料を用いて上記 4 つの条件を満たす材料を開発するために新しい作製手法と新しい材料設計との観点から大きく 2 つのアプローチを行った。

アプローチ 1.

これまでに研究者らが低コストな太陽電池用 Si 薄膜の欠陥低減手法として新しく開発した ZMC 法(図 1 に概略図を示す。)を用いて、さらに Si の低欠陥化を実現する。また、①、②に特徴的な材料を薄膜にし、結晶欠陥を劇的に減少させることで④を向上させ、③の欠点を補う。具体的には以下のような課題に取り組んだ。アプローチ 1 の概要を図 2 に示す。

I. ZMC (Zone Melting Crystallization)法による Si 薄膜の欠陥密度のより一層の低減

II. ZMC 法による低コストなムライト基板上への低欠陥 Si 薄膜の作製

III. ZMC 法による超低欠陥 β -FeSi₂ 薄膜の作製

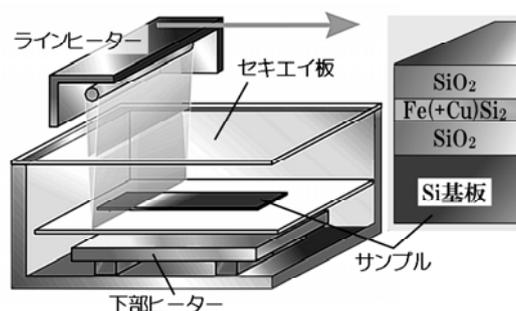


図 1 ZMC 装置の概略図

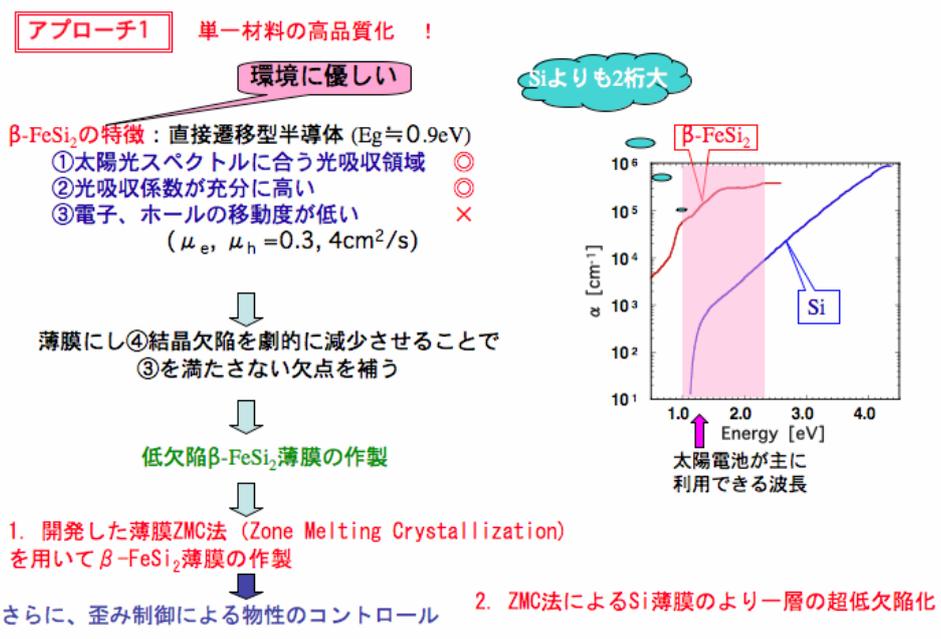


図2 アプローチ1の概要

アプローチ2

光吸収過程に必要とされる物性である①、②と電子、ホールの移動過程に必要とされる物性である③とを異種材料で分担することができるハイブリッド材料を検討した。ハイブリッド材料における光吸収物質の光吸収過程を局所電場増強効果という物理効果を使って向上させ、光電流の向上による高効率化を目的とした。色素増感太陽電池では光吸収層に可視光を吸収する物質として色素を、電荷を移動する物質としてTiO₂を使ったハイブリッド材料が使われている。そこで、下記のような課題に取り組んだ。アプローチ2の概要を図3に示す。

Ⅲ. 金属ナノ粒子による局所電場増強効果を用いた色素増感太陽電池

局所電場増強効果により光電流を増大させることができることが明らかになれば、異種の半導体のハイブリッド材料への応用も期待できるようになる。

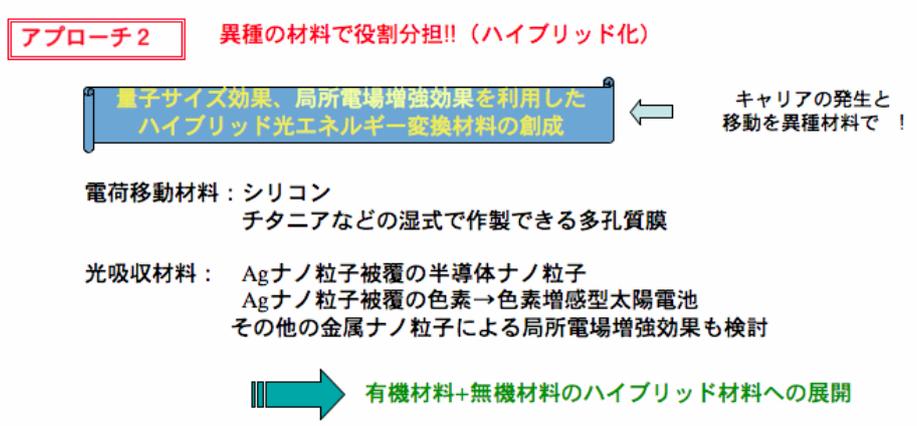


図2 アプローチ2の概要

4 研究成果

本プロジェクトでの成果を上記「研究のねらい」で述べたアプローチ 1、2 それぞれに分け、項目の目的と具体的成果項目を下記に示す。

アプローチ 1

- ZMC (Zone Melting Crystallization)法による Si 薄膜の欠陥密度のより一層の低減
目的: 高効率低コスト Si 薄膜太陽電池、次世代 SOI(silicon on insulator)基板
 1. 界面の安定性を利用した単結晶 Si 薄膜の作製
 2. ZMC における Si 結晶配向メカニズムの解明
 3. 種結晶を与えたエピタキシャル Si-ZMC 単結晶膜の作製
 4. ZMC-Si 薄膜を使った薄膜 Si 太陽電池の試作 (フランス INSA de Lyon との共同研究)

- ZMC 法による低コストなムライト基板上への低欠陥 Si 薄膜の作製
目的: Si 薄膜太陽電池の低コスト化と高効率化
 5. 熱膨張率を調整したムライト基板上での高配向 Si 薄膜の作製
 6. ムライト基板を使った低コスト高効率薄膜 Si 太陽電池の設計
(フランス INSA de Lyon との共同研究)

- ZMC 法による低欠陥 β -FeSi₂ 薄膜の作製
目的: 新しい高効率薄膜太陽電池用材料の開発
 7. ZMC 法による高配向 α -FeSi₂ 膜の作製
 8. ZMC 薄膜における Cu の相転移促進効果の検討
 9. 高配向 α -FeSi₂ 膜の相転移による β -FeSi₂ 薄膜の作製

アプローチ2

- 金属ナノ粒子による局所電場増強効果を用いた色素増感太陽電池
目的: 色素増感太陽電池の高効率化
 10. Pt ナノ粒子による Ru 色素の吸光度の増大
 11. 順バイアス印可インピーダンス法による色素増感太陽電池評価手法の提案と解析
 12. Pt ナノ粒子担時色素増感太陽電池の作製と評価
 13. 色素増感太陽電池チタニア多孔質膜中での Ag ナノ粒子の局所電場増強効果による吸光度の増大
 14. Ag ナノ粒子による色素増感太陽電池の光電流の増大

ここでは、主な成果となるアプローチ 1 の「1. 界面の安定性を利用した単結晶 Si 薄膜の作製」、「ZMC における Si 結晶配向メカニズムの解明」に関する概要および「7. ZMC 法による高配向 α -FeSi₂/Fe₃Si₂ 複合膜の作製 (金属/強磁性体-複合膜)」、「9. 高配向 α -FeSi₂/Fe₃Si₂ 複合膜の相転移による β -FeSi₂ 薄膜の作製」に関する概要を説明する。またアプローチ 2 の成果として「13. 色素増感太陽電池チタニア多孔質膜中での Ag ナノ粒子の局所電場増強効果による吸光度の増大」に関する概要について述べる。

(1) 「界面の安定性を利用した単結晶 Si 薄膜の作製」と「ZMC における Si 結晶配向メカニズムの解明」

図 3 に OIM による逆極点図方位マップの色と試料面に対する方向の関係を示す。それぞれの色がそれぞれの結晶面方位に対応する。図 4 に ZMC のランプヒーターの走査を 2mm/s で行った ZMC 膜 (SiO₂ 膜/a-Si 膜/SiO₂ 膜) の OIM による逆極点図方位マップを示す。これらの図から 2mm/s で走査したサンプルの ND 方向では (001) に強く配向していることが分かる。また、TD 方向では別の方位が現われても途中で方位が均一化し (101) に配向させることができた。

図 5 に ZMC のランプヒーターの走査を行わず、ライン状に熔融させ固化させたサンプルの逆極点図方位マップを示す。これらのサンプルでも ND 方向では走査させたものと同様に (001) に

強く配向した。一方、TD 方向では結晶面方位は一様ではなかった。また、AFM により条件の異なる ZMC 前の Si 薄膜の表面荒さを測定し、ESR によって測定した ZMC 膜の欠陥密度と比較した。

これらのことから ND 方向の結晶面方位は SiO₂ との界面の安定性に起因していて、TD 方向は ZMC によって走査することで、特定の配向を示すことがわかった。つまり、Si と SiO₂ の界面の安定性を使って配向を制御できることになる。

さらに検討した結果、ある条件下で広い面積で粒界のない単結晶シリコン薄膜が形成できることがわかった。この薄膜のさらなる高結晶化を行い高効率シリコン薄膜太陽電池の作製を行うことができれば、低コスト高効率シリコン太陽電池として実用化が大いに期待できる。これは界面の安定性を利用した新しい成長機構によって単結晶化が可能であることを示したもので他の材料への波及効果も期待できる。

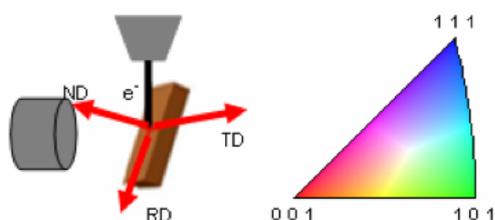


図 3 OIM による逆極点図方位マップの色と試料面に対する方向の関係：
(a)ND 方向 (b)TD 方向

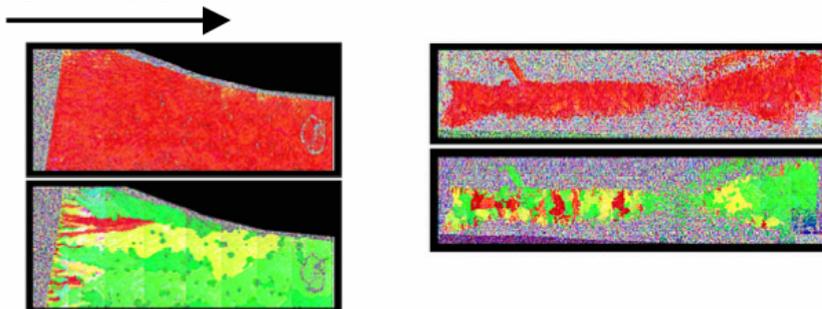


図 4 走査速度を 2mm/s で作製した ZMC 膜の OIM 像:(上)ND 方向、(下)TD 方向

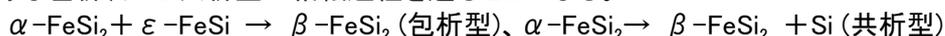
図 5 ZMC のランプヒーターの走査を行わずに線状に熔融後、固化させた薄膜の OIM 像：
(上)ND 方向、(下)TD 方向

(2) 「ZMC 法による高配向 α -FeSi₂ 膜の作製」と「高配向 α -FeSi₂ 膜の相転移による β -FeSi₂ 薄膜の作製」

Fe:Si=1:2 の仕込み比率で作成したスパッタ膜 (ICP により見積もった組成は Fe:Si=1:1.98、以下 FeSi_{1.98} と表記) と、ZMC 炉中で 10 分間の予備加熱のみ行った FeSi_{1.98} 膜 (ZMC 処理直前の膜)、および ZMC 処理後の膜の XRD パターンを比較したところ、ZMC 直前には α -FeSi₂ と ϵ -FeSi の無配向な多結晶体を微小に含んだ状態であったものが、ZMC 処理によって、極めて強い c 軸配向を有する α -FeSi₂ から成る膜へと変化したことがわかった。XRD パターンから結晶の一次粒子径を見積もったところ、ZMC 膜中の α -FeSi₂ は、膜厚の 60% 程度まで c 軸方向に成長した状態となっていることが示唆された。 α -FeSi₂ の構造を c 軸に垂直な方向から眺めてみた場合、Fe のみから成る層と Si のみから成る層が c 軸に対して規則的に積層した層状構造とみなすことが出来る。従って ZMC 膜中では、上下 SiO₂ 層との界面に Fe 層か Si 層のいずれかが形成されていることになり、ZMC 膜での非常に強い配向性は、このどちらかの層と SiO₂ との界面が非常に安定であることに起因しているのではないかと考えられた。一方、ZMC 膜の XRD パターンを拡大すると、 ϵ -FeSi 由来のピークが ZMC 直前とほぼ同じ強度で特に配向せず存在していることが確認できた。 ϵ -FeSi の融点は FeSi₂ と比較して 200 度近く高い。ZMC 膜

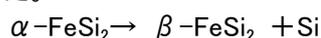
中に混在する ε -FeSi は基本的に予備加熱過程で生成し、ZMC 時に溶解せずに残った可能性が高いものと考えられる。 ε -FeSi の最大ピーク強度は ZMC 後に生成した高配向 α -FeSi₂ の最大ピーク強度と比較して 0.2% 程度であった。

この高配向 ZMC 膜を β 相へと転移させるため、800°C で 20 時間と、930°C で 20 時間、また 930°C で 20 時間のあとに 800°C で 20 時間という 3 種類の条件でアニール処理を行ったが、どの条件でも構造は全く変化しなかった。 α -FeSi₂ は非化学量論化合物であり、常に Si 過剰組成で安定化している。この為、融液から α 相を経て化学量論化合物である β 相が生じる際には次のような包析、又は共析型の相転過程を通ることになる。



これまでのバルク系での研究において、少量の銅の添加によって転移速度が劇的に促進されることが報告されている。そこで、本研究で得られた高配向膜に対してもこの効果が有効に働くことを期待し、銅を添加したアモルファス薄膜 ($\text{Fe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}$)Si_{2.2} を製膜してノドープと同様の条件で ZMC 処理を行い、次いでアニール処理を行った。 $(\text{Fe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3})\text{Si}_{2.2}$ に対して ZMC 処理を行った膜 (30at%Cu-ZMC 膜) はその後のアニール処理を行わない場合には、 ε -FeSi が存在しないということ以外、ノドープ膜とほぼ同様の構造を有していた。

次にこの 30at%Cu-ZMC 膜へのアニール処理に伴う XRD パターンの変化を調べたところ、ノドープ膜と異なり、アニールによって α -FeSi₂ が劇的に減少したことが確認できた。また、さらに 930°C と 800°C での計 40 時間のアニール後を行うと α -FeSi₂ 相は全て消え、 β -FeSi₂ と微量の Si に由来するピークのみによって構成される XRD パターンが得られた。このことから、ZMC 処理で得られた高配向 α -FeSi₂ 膜は、銅による転移促進効果により以下の共析反応を経て β -FeSi₂ へと転移したのと考えられた。



一方、FeSi_{1.98}、及び、Fe に対して 2at% の Cu を加えた ($\text{Fe}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}$)Si_{1.98} の 2 種のアモルファス膜に対して、ZMC 処理を行わずに直接 800°C で 20 時間のアニールを行い、両者の構造を比較したところ、ノドープ膜は ε -FeSi と β -FeSi₂ の混合相となっていたのに対し、Cu ドープ膜では β -FeSi₂ の単一相が得られ、かつ β -FeSi₂ の最大ピーク強度がノドープ膜の約 3 倍となる結果が得られた。これにより、Cu ドープは既に報告のある α - β 転移促進効果に加えて、アモルファスからの β -FeSi₂ 形成促進効果もあることが新たに示された。従って 30at%Cu-ZMC 膜中に ε -FeSi が存在していなかったのは、予備加熱下でのアモルファスからの相形成過程の違いに起因するのではないかと考えられた。

アモルファス状態の ($\text{Fe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}$)Si_{2.2} 膜に直接 930°C と 800°C、計 40 時間のアニールを行って得た膜と、ZMC 処理を行ってから同様のアニールを行って得た膜の断面方向における断面を SEM によって観察した。その結果、アニールのみ膜では数百ナノ程度の粒子の凝集体構造を有しているのに対し、ZMC を経た膜は均一な連続膜となっていることが分かった。ZMC 処理を経由することによって、 β とほぼ同程度の密度を有する α -FeSi₂ の連続膜が形成され、かつこの α -FeSi₂ 層が上下 SiO₂ 層との間で非常に安定な界面を有していたことで、アニール時の島状構造化が抑制されたものと考えられる。

以上の結果により、銅による α - β 転移促進効果と組み合わせることで、ZMC 法の利用が β -FeSi₂ 薄膜製膜における新たな手法の 1 つとして有効であることが示された。

(3) 「色素増感太陽電池チタニア多孔質膜中での Ag ナノ粒子の局所電場増強効果による吸光度の増大」

シリコン太陽電池を代表とする半導体を用いた太陽電池と比較して、色素増感太陽電池はチタニアの多孔質膜に担持された色素によって光を吸収しているため、電池として利用できる光の波長範囲は比較的狭く、また光吸収層の吸収係数もそれほど高くない。したがって、色素増感太陽電池では、光吸収過程の向上が変換効率の向上に結びつきやすい。著者らは、これまでに銀(Ag)ナノ粒子の表面プラズモンによる局所電場増強効果を使い、色素増感太陽電池に用いられている Ru 色素の吸収係数を最大で 149 倍に増加したことを報告している。しかし、これらは石英基板上に真空蒸着によって作製した Ag ナノ粒子によるもので、実際に効率向上を

達成するためには色素増感太陽電池に用いられているチタニア多孔質内のナノ空間において Ag ナノ粒子と色素を相互作用させ光吸収係数を増加させなければならない。

溶媒に分散した Ag ナノ粒子をチタニアナノ多孔質内に担持し、色素増感太陽電池の光吸収層の吸収係数を増大させることに成功した。図 6 に各 Ag/TiO₂ 膜(A,B,C) 及び TiO₂ 膜上に Ru 色素溶液を滴下したときの滴下前後の光吸収特性の差スペクトルを示す。Ag/TiO₂ 膜(A,B,C)上では色素の 540nm の吸収が増強されたことに起因する吸収ピークが 513nm 付近にみられ、513nm 付近の吸光度を、最大で約 14 倍に増加させることに成功した。

さらに得られたハイブリッド膜を使って色素増感太陽電池を作製して光電流を増大させることに成功した。

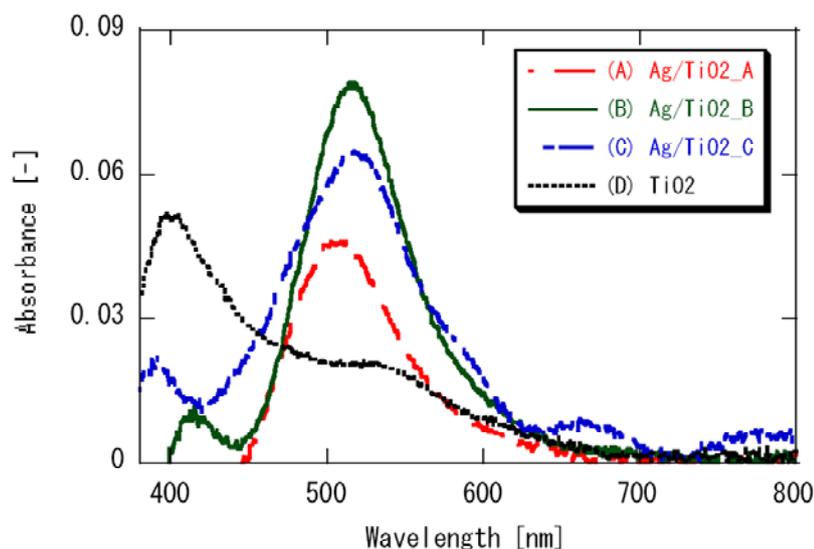


図 6 Ru 色素/Ag ナノ粒子/TiO₂ 複合膜および Ru 色素/TiO₂ 複合膜における Ru 色素溶液滴下前後の光吸収特性の差スペクトル(Ru 表面濃度; 8×10^{-10} mol/cm²)

5 自己評価:

本研究プロジェクトでは、環境調和型光エネルギー変換材料を開発するため、アプローチ1とアプローチ2との異なる方向から研究開発を行った。アプローチ1では Zone Melting Crystallization(ZMC)を用いた高品質な Si と β -FeSi₂ を作製しようとするものであり、アプローチ2では光吸収とキャリアの移動を別の材料で行うハイブリッド材料の開発を目指し、金属ナノ粒子の局所電場増強効果を利用して光電流を増加させようとするものであった。下記にそれぞれの成果の位置づけを述べる。

アプローチ1では、一端 ZMC によって単結晶に近い α -FeSi₂ 薄膜を形成し、その後銅のドーピングによって β -FeSi₂ への相転移を促進させることで、目標とした ZMC による β -FeSi₂ 薄膜を形成することに成功した。また、そのなかでほぼ単結晶に近い α -FeSi₂ 薄膜の中に、まだ確定していないがおそらく長周期構造を有する強磁性体相である Fe₃Si の高配向結晶が含まれる非常に興味深い複合膜が形成された可能性を見いだしている。また、ZMC による界面の安定性を使った新しい薄膜形成法によってほぼ単結晶なシリコン薄膜を作製できた点は顕著な成果と言える。この膜は低コスト高効率シリコン薄膜太陽電池の材料として実用化が期待できる。これらの成果は実用化や新たな材料の発見といった今後の大きな展開を予感させる結果であり、当初の目的は十分に達成し、それ以上の結果が得られたものと考えている。

アプローチ2では、そもそも色素とチタニアのハイブリッド材料を使っている色素増感太陽電池の金属ナノ粒子による局所電場増強効果を使った効率の向上に焦点を絞って研究を行った。このプロジェクトは研究開始前に我々が色素の吸光度を銀ナノ粒子によって増大させることに成

功した後から始まるが、その後色素増感太陽電池に使われる数十ナノメートルオーダーのチタニア多孔質膜の中で同様な色素の吸光度の増加を実現し、さらにそのハイブリッド膜を使った太陽電池を作り、光電流を増加させることに成功した。これらの経緯を考えると、いくつかのブレークスルーによって着実に段階を踏んで光電流の増加に成功した感がある。ただ、当初の計画では異種半導体の組み合わせによるハイブリッド材料や半導体と金属ナノ粒子との相互作用によって新たな光エネルギー変換材料を作り出すことも想定していたことを考えると、研究に着手できなかったテーマもあり、今後これらの材料の開発にチャレンジしていきたい。

また、光エネルギー変換材料ではないが、本プロジェクト期間中に本機構より基本的な特許を出願している固体炭素を燃料とする携帯型燃料電池（"リチャージャブル・ダイレクトカーボン燃料電池"と呼ぶことにした。）の開発は顕著な成果である。これまでの気体燃料や液体燃料にくらべて高エネルギー密度が期待でき、燃料タンクや燃料ポンプが不要なため、システムの小型化が期待できる。今後、実用化に向けた研究を行っていきたい。

以上述べたように、エネルギー変換という観点から当初予定した成果、あるいはそれ以上の成果を上げることができたと考えている。しかし、東北大から東工大への異動、研究室の立ち上げ等があったが若干、論文発表件数が不足している。これはメインの成果はプロジェクト終了直前の成果であったため、この点については今後まとまった数の論文発表を行う予定である。

6 研究総括の見解:

本テーマは広いスコープを設定しており、それぞれに意欲的な目標をかかげている。アプローチ1ではゾーンメルティング結晶化法(ZMC)で薄膜の欠陥低減法を実現し、SiやFeSi₂などに適用して太陽電池の効率向上と低コスト化を目指しており、相当程度の成功をおさめている。ただし、ZMC法は非常に多くのパラメータがあり、実用技術として完成させるには温度分布の時間を含めた制御、下地材料など多くのプロセス上の検討が必要となるであろう。有効な方法と考えられるので更に新しいプロジェクトとして提案されることを期待したい。異種材料のハイブリット化での効率向上を目指すアプローチ2ではナノ粒子の局所電場増強効果を利用して効率の向上を図っている。現象自体は大変興味あるもので、向上効果も大きいですが、現象の制御は容易ではないと予想される。ナノ粒子の生成・分散にかかわる諸条件の中広い検討を期待したい。なお、エネルギー変換としてこのグループでの研究途上で着想提案されているリチャージャブル・ダイレクトカーボン燃料電池は大変興味深いものである。従来の燃料電池の多くが燃料中の水素を取り出し、カーボンは捨てていたため、CO₂の削減という点では不完全であったが、カーボンを利用することが可能となれば、原理的には燃料中のエネルギーを大部分電気に転換できることとなり、その意義は大きい。本プログラムの範囲をこえて、将来のテーマとして展開することを期待する。

7 主な論文等:

論文（国際4件+投稿中2件、国内3件）

- (1) S. Yokoyama, M. Ihara, K. Izumi, H. Komiyama, C. Yokoyama, Fabrication of SOI films with high crystal uniformity by high-speed zone-melting crystallization, Journal of The Electrochemical Society, **150**, A594 (2003).
- (2) M. Ihara, K. Matsuda, H. Sato, C. Yokoyama, Solid state fuel storage and utilization through reversible carbon deposition on an SOFC anode, Solid State Ionics, **175**, 51(2004).
- (3) Y. Tanaka, M. Ihara, Fabrication of FeSi₂ films for solar cells using thin film zone melting crystallization, Proceedings of 15th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-15), **1**, 499 (2005).
- (4) M. Ihara, K. Ito, S. Yokoyama C. Yokoyama, Evaluation of the charge transfer processes in dye sensitized solar cell by using applied voltage impedance spectroscopy, submitted.
- (5) M. Ihara S. Hasegawa, Quickly rechargeable direct carbon solid oxide fuel cell, submitted.

口頭発表

国際 2 件
国内 28 件

その他(著作(国内 4 件))

- (1) 伊原, 燃料電池は今、自動車用固体酸化物型燃料電池の開発 —なぜ、燃料電池自動車なのか?、月刊化学(化学同人), p. 18, 第 58 巻第 8 号 (2003).
- (2) 伊原, 固体酸化物燃料電池の開発ロードマップ, 分担執筆, 「骨太のエネルギーロードマップ」化学工学会エネルギー部会編, (株)化学工業社, 2005.11.
- (3) 伊原, 「熱分解固体炭素を燃料とする携帯型リチャージャブル SOFC」、次世代電源事情(仮称)、株式会社エヌ・ティー・エス、2005.12 発刊予定
- (4) 伊原、金属ナノ粒子の局所電場増強効果利用色素増感太陽電池、「ナノパーティクルテクノロジーハンドブック」、日刊工業新聞社、2006.3 発刊予定

新聞掲載

- (1) 固体炭素で繰り返し発電—ポータブル燃料電池開発—、日刊工業新聞、2005 年 11 月 30 日
- (2) 携帯機器向け燃料電池技術、フジサンケイビジネスアイ、2005 年 11 月 29 日
- (3) 固体炭素を直接燃料に携帯用燃料電池を開発—急速充電も可能—、科学新聞、2005 年 12 月 9 日

特許

- (1) 特願 2003-297780 固体酸化物型燃料電池及び固体酸化物型燃料電池の運転方法、出願人(科学技術振興事業団)、発明者(伊原学, 横山千昭)2003 年 8 月 21 日.
- (2) ZMC による太陽電池用 Si 薄膜製造技術に関する特許申請予定
- (3) 金属ナノ粒子を使った色素増感太陽電池に関する特許申請予定