

「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」
平成22年度採択研究代表者

H22 年度 実績報告

末益 崇

筑波大学大学院数理物質科学研究科・教授

シリサイド半導体 pn 接合による Si ベース薄膜結晶太陽電池

§1. 研究実施の概要

本研究は BaSi_2 の pn 接合からなる薄膜結晶太陽電池を、 BaSi_2 とエピタキシャル関係にある Si(111)基板上に作製しようとするものであり、この材料が新しい薄膜結晶太陽電池材料として高い可能性をもつことを示すことを目標とする。そのためには、 BaSi_2 の pn 接合の形成技術だけでなく、全研究期間に渡り重要となる、 BaSi_2 薄膜の結晶品質の評価手法を確立する必要がある。前者については、ドーパント不純物原子の拡散を抑制する結晶成長技術の開発が中心であり、後者については、受光特性に直結する少数キャリア拡散長および少数キャリア寿命時間を薄膜の結晶品質評価の指標として用いる。結晶成長装置を含めた大型装置の購入を次年度に予定しているため、初年度は現在保有している実験装置を利用し、次年度からの研究に不可欠な研究を行った。

具体的には、光が十分透過する程度まで薄く加工した単結晶 Si(111)基板上への BaSi_2 膜のエピタキシャル成長と光吸収特性の評価を行い、 BaSi_2 の光吸収係数と光学吸収端を明確にした。さらに、結晶品質の評価指標として重要な少数キャリア拡散長について、Si(111)基板上にエピタキシャル成長した厚さ約 $0.15\mu\text{m}$ のアンドープ n- BaSi_2 膜を利用し、EBIC 法(電子線誘起電流法)により評価した。また、少数キャリア寿命について、膜厚を系統的に変化させたアンドープ n- BaSi_2 膜を利用し、マイクロ波光伝導減衰法により評価した。

次年度には、3 インチサイズで厚さ $2\mu\text{m}$ 程度の BaSi_2 膜の形成を可能にする結晶成長装置等、主要な設備がほぼ導入される予定であり、目標達成に向けた本格的な研究が推進できるものと期待される。

§ 2. 研究実施体制

(1)「末益」グループ

- ① 研究分担グループ長:末益 崇 (筑波大学数理物質科学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・BaSi₂ エピタキシャル膜の光吸収特性評価
 - ・BaSi₂ エピタキシャル膜の少数キャリア拡散長評価

(2)「宇佐美」グループ

- ① 研究分担グループ長:宇佐美 徳隆 (東北大学金属材料研究所、准教授)
- ② 研究項目
 - ・アンドープ BaSi₂ 膜の少数キャリア寿命時間の評価
 - ・アンドープ BaSi₂ 膜の高温アニールの検討

§3. 研究実施内容

結晶成長装置を含めた大型装置の購入を次年度に予定しているため、初年度は現在保有している実験装置を利用し、透明基板にエピタキシャル成長した BaSi₂ 膜の光吸収特性評価と、薄膜品質の評価指標として重要な少数キャリア拡散長について EBIC 法により評価した。

1) 透明基板へのBaSi₂膜のエピタキシャル成長と光吸収特性の評価

BaSi₂の光吸収特性については、石英基板上の多結晶BaSi₂薄膜について光吸収測定をこれまで行ってきた。しかし、エピタキシャル成長したBaSi₂膜については行われていない。これは、BaSi₂薄膜をエピタキシャル成長するには、格子整合するSi(111)基板を使用する必要があるが、透過率測定を行う際には、バンドギャップがBaSi₂よりも小さく格段に厚いSi基板において、大部分の光が吸収されるためである。そこで、BaSi₂のエピタキシャル成長と光吸収特性の評価が両立できるよう、Si(111)基板を1μm以下の厚さに研磨し、利用することにした。まず、厚さ500μmの石英基板およびSi(111)基板を常温接合し、機械研磨およびCMP処理により、図1に示す、膜厚1μm以下の単結晶Si層を有するSOI基板上を形成した。この基板上に、厚さ0.1μmのBaSi₂をエピタキシャル成長した。RHEEDおよびX線回折パターンから、BaSi₂膜がa軸配向してエピタキシャル成長したことを確認した。光学特性の評価に際して、成長前にSi層の厚さを予めエリプソメトリにより評価し、BaSi₂堆積後、光吸収特性を分光光度計(日本分光, U-best 570)を用いて室温で評価した。図2にBaSi₂の光吸収係数を、図3に光子エネルギーに対する $(\alpha dh\nu)^{1/2}$ プロットを示す。これよりエピタキシャル成長したBaSi₂が1.5eVにおいて約 $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ の吸収係数を持ち、さらに、フォノンエネルギーを含めた間接吸収端が1.34 eVであることが分かった¹⁾。

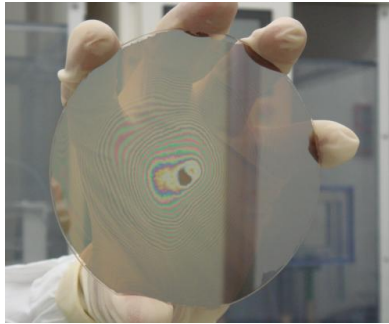


図1. Si(111)単結晶層を有するSOI基板

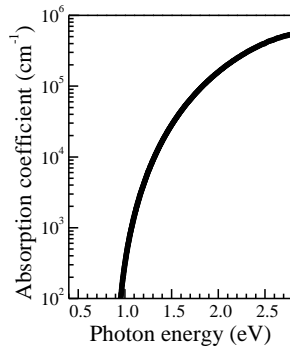


図2. BaSi₂の光吸収係数

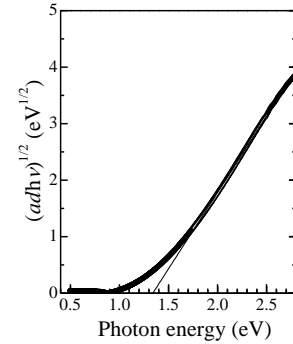


図3. $(\alpha hv)^{1/2}$ vs E 特性

2) BaSi₂膜の少数キャリア拡散長の評価

BaSi₂薄膜の結晶品質の評価は、pn接合の形成技術と同様に重要である。本年度は、受光特性に直結する少数キャリア拡散長を、Si(111)基板上にエピタキシャル成長した厚さ約0.15 μm のアンドープn-BaSi₂膜を利用し、EBIC法により評価した。BaSi₂はSi(111)基板上にエピタキシャル成長可能であるが、ヘテロ界面には0.5eV以上のバンド不連続が存在する。このため、試料表面と裏面間でEBIC測定を行うことは、簡単ではない。そこで、BaSi₂表面にショットキー接合とオーミック接合の両方を形成し、EBIC電流を面内方向に流す方法でEBIC像を得ることができれば、より簡便に測定が可能であり、そこから得られる少数キャリア拡散長をBaSi₂の結晶品質の評価指標の1つとして利用できると考えた。まず、Si(111)基板上に厚さ0.15 μm のアンドープBaSi₂をエピタキシャル成長した。その後、一旦成長チャンバーから取り出してメタルマスクを設置し、部分的にSbドープn⁺-BaSi₂層を再成長した。アンドープBaSi₂へはAlワイヤーでショットキー接合を、n⁺-BaSi₂にはAlを蒸着してオーミック接合を得た。図4に加速電圧5keV時のEBIC像を示す。この図の白線に沿うEBIC電流のラインスキャンを図5に示す。赤線は $\exp(-x/9.4\mu\text{m})$ に相当する。今後、実験データを積み重ねることで、キャリア密度やグレインサイズなど、少数キャリア拡散長に影響を与えるパラメータにより、この手法で求めた拡散長が変化することが分かれば、本手法は、薄膜の結晶品質の評価指標として有効と考えられる。

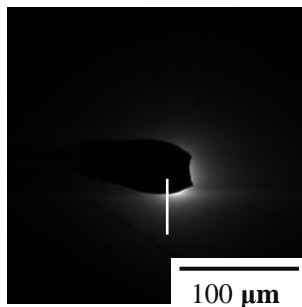


図4. Al/BaSi₂ショットキー接合付近のEBIC像

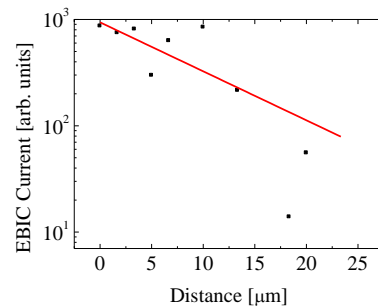


図5. 図4の白線に沿うEBIC電流ラインスキャン

3) アンドープBaSi₂膜の少数キャリア寿命時間の評価

少数キャリア拡散長と同様に受光特性に直結する少数キャリア寿命時間を、Si(111)基板上にエピタキシャル成長した厚さ約 0.03-0.9 μm のアンドープ n-BaSi₂膜を利用し、マイクロ波光電動減衰法により評価した。光励起には、波長 349nm のレーザを利用した。マイクロ波周波数は 26GHz であり、表面近傍での微小なキャリア密度変化を検出するため、レーザの照射領域と非照射領域のマイクロ波の差の時間変化を検出する差動検出により測定を行った。膜厚を変化させることにより、BaSi₂膜と Si 基板に生成される光励起キャリア密度を相対的に変化させ、マイクロ波減衰プロファイルに与える影響を調べた。

図6は、厚さ約 0.15 μm のアンドープ n-BaSi₂膜/Si(111)のマイクロ波減衰プロファイルである。測定は、面内の9箇所において行った。面内にややばらつきがあるものの、いずれのプロファイルも単純な指数関数ではなく、少なくとも二つの時定数で表すことができるような減衰プロファイルを示している。これは、BaSi₂膜中の少数キャリア寿命に加え、Si 基板中の少数キャリア寿命、表面再結合、BaSi₂/Si 界面での再結合が重畳した効果によるものと考えられる。

同様の測定を異なる膜厚の試料に対して行い、減衰プロファイルが二つの指数関数の和で表されると仮定し、フィッティングにより時定数を求めた。各試料における時定数のうち長い成分の平均値の膜厚依存性を図7に示す。膜厚 ∞ に対応する時定数は、図7の切片から約 3.3 μsec と求められた。

今後、少数キャリア拡散長の評価と同様に、キャリア密度やグレインサイズに対する依存性を調べるとともに、励起レーザの波長に対する依存性、表面パッシベーションの検討、より詳細な解析を行い、本手法の結晶品質の評価指標としての有効性を確立する。

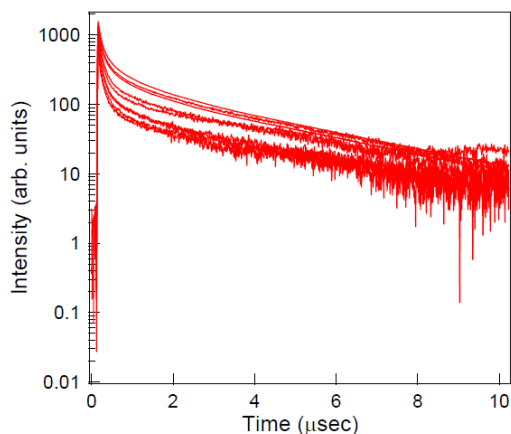


図6. BaSi₂膜/Si(111)のマイクロ波減衰プロファイル

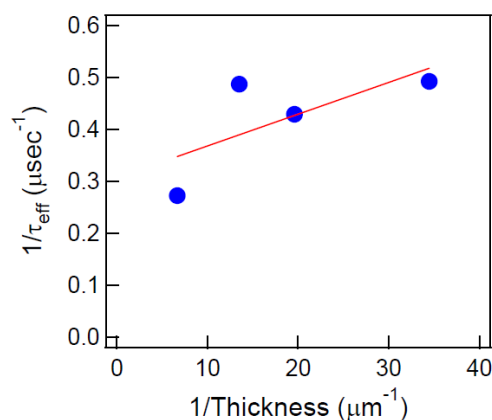


図7. 時定数の長い成分の BaSi₂膜厚依存性

4) アンドープ BaSi₂ 膜の高温アニールの検討

Si 基板上に成長したアンドープ BaSi₂ 薄膜結晶の、*ex-situ* プロセス技術によるドーピング技術開発に向けて設備導入を行った。急速ランプ加熱装置、真空ポンプ、真空部品、流量制御器を調達し、これらを組み合わせることによりドーピング用拡散炉を構築した。次年度には、この設備を活用し、イオン注入と活性化熱処理によるドーピングなど、*ex-situ* プロセス技術によるドーピングに関する研究を推進する。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Katsuaki Toh, Takanobu Saito, and Takashi Suemasu, "Optical Absorption Properties of BaSi₂ Epitaxial Films Grown on a Transparent Silicon-on-insulator Substrate Using Molecular Beam Epitaxy", Japanese Journal of Applied Physics (in press). (DOI: 10.1143/JJAP.50.xxxxxx)
2. M. Jung, A. Okada, T. Saito, T. Suemasu, C.Y. Chung, Y. Kawazoe, and N. Usami, "In situ observation of polycrystalline Si thin films grown using Al-doped ZnO on glass substrate by the Al-induced crystallization", Japanese Journal of Applied Physics (in press). (DOI: 10.1143/JJAP.50.xxxxxx)

(4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 0 件)