

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「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」  
研究課題「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」

## 研究終了報告書

研究期間 平成22年10月～平成28年3月

研究代表者：末益 崇  
(筑波大学 数理物質系、教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究では、Si 系新材料である半導体 BaSi<sub>2</sub> を用いて pn 接合を形成し、Si 系薄膜結晶太陽電池を実現することを目標として、筑波大学・末益グループ(末益 G)と名古屋大学・宇佐美グループ(宇佐美 G; 共同研究者の宇佐美氏は H26 度より東北大学から名古屋大に異動)の 2 グループで研究を実施した。

最初に研究実施内容について、次に、得られた研究成果を簡潔に説明する。研究を次のように実施した。まず、pn 接合を形成する際に不可欠な不純物ドーピングによる伝導型およびキャリア密度制御の実験を、MBE 法で BaSi<sub>2</sub> 膜を形成する際に同時に不純物をドーピングする方法(末益 G)と、MBE 法で形成した BaSi<sub>2</sub> 膜にイオン注入法で不純物をドーピングする方法(宇佐美 G)の 2 つを初年度から実施した。また、不純物ドーピングの実験と並行して、アンドープ BaSi<sub>2</sub> 膜を使って光吸収係数および少数キャリア特性(少数キャリア拡散長および寿命)を評価した。光吸収係数および少数キャリア拡散長の測定を末益 G で、少数キャリア寿命の測定を宇佐美 G で行った。電子線誘起電流(EBIC)法で得られた少数キャリア拡散長が、BaSi<sub>2</sub> 結晶粒サイズよりも 1 桁以上大きいことが分かり、この原因を明らかにするため、結晶粒界でのポテンシャル分布をケルビンプローブ(KFM)法により評価した。2013 年の中間評価以降は、太陽電池実現に向けて徐々にデバイスへと研究の重点をシフトした。これまでアンドープ BaSi<sub>2</sub> に限定していた少数キャリア特性の評価を不純物ドープ BaSi<sub>2</sub> にも広げ、さらに、BaSi<sub>2</sub> pn 接合太陽電池に取り組んだ。また、結晶粒界について、第一原理計算により BaSi<sub>2</sub> 結晶粒界の原子配列を考察した。薄膜形成方法について、MBE 法よりも簡便で高速堆積が可能な製膜方法として、スパッタ法(末益 G)および真空蒸着法(宇佐美 G)の 2 つを実施した。

次に、得られた研究成果を簡潔に記す。不純物ドーピングの研究では、13 族および 15 族のドーピングを中心に行い、13 族元素(B, Al, In)で p 型に、15 族元素(P, As, Sb)で n 型になることを実証し、また、不純物の拡散係数も評価した。蒸気圧が極端に小さい B については、宇佐美 G のイオン注入法での実験が先行し、BaSi<sub>2</sub> で初めてホール密度が室温で 10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>を超えた。この成果により、末益 G で B 用の高温 K セルを導入し、B ドープ p-BaSi<sub>2</sub> で 10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>までの広い範囲でホール密度が制御可能になった。また、MBE 法での取り扱いが難しい P と As のドーピングについては、宇佐美 G でイオン注入法による実験を行い、P では電子密度を 10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>まで制御可能であることが分かった。このように、2 つの研究 G が協力することで、N を除く不純物元素について実験を行うことができた。さらに、第一原理計算からも不純物による伝導型制御の実験結果を裏付けることができた。

少数キャリア拡散長については、末益 G が EBIC 法から約 10μm の値を得た。この値は、BaSi<sub>2</sub> 結晶粒サイズ(約 0.2μm)に比べて格段に大きい。少数キャリア寿命時間については、膜厚が 1.5μm では約 8μs、バルク試料では約 14μs が得られた。また、BaSi<sub>2</sub> 表面を自然酸化膜または厚さ 3-5nm の a-Si 膜で覆うことで、少数キャリア寿命時間が再現性よく約 10μs に達することが分かり、これらが表面不活性化に寄与していると考えられる。

少数キャリア拡散長が長いのは、KFM 法での測定から、結晶粒界で少数キャリアを排斥するポテンシャルが存在するためであると考えている。また、第一原理計算により、Ba と Si 四面体を含む結晶面(例えば、(0-11)面)が安定な結晶粒界を構成することが分かり、この結果は、TEM 観察の結果と合致した。

AM1.5 照射下において、BaSi<sub>2</sub> pn 接合でエネルギー変換効率約 5%を、p-BaSi<sub>2</sub>/n-Si 接合で 9.9%を達成した。今後、B ドープ p-BaSi<sub>2</sub> 層内の B の活性化率を向上することで内蔵電位が増加し、開放電圧および変換効率の向上につながると期待できる。

## (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

### 1. BaSi<sub>2</sub>の光吸収係数および少数キャリア拡散長の評価

概要: BaSi<sub>2</sub>膜の光吸収係数が CIGS 並に大きいことを実証した(JJAP **50** (2011) 068001)。また、少数キャリア拡散長を EBIC 法で(JCG **38** (2012) 75)、少数キャリア寿命時間をμ-PCD 法で評価し(APEX **6** (2013) 112302)、薄膜太陽電池材料として十分大きな値を持つことを示した。光吸収係数と少数キャリア寿命の両方が大きい特性は、薄膜太陽電池において光生成キャリアの取出しに有利に働く。資源の豊富な元素で構成される半導体でこの性質を実証した意義は大きい。

### 2. BaSi<sub>2</sub>の結晶粒界周囲のポテンシャル分布評価、第一原理計算による考察

概要: 結晶粒界は一般に少数キャリアの捕獲サイトになる可能性があるが、BaSi<sub>2</sub>では結晶粒サイズ(約0.2μm)よりも少数キャリア拡散長(約10μm)が格段に大きい。KFM法により、少数キャリア拡散長が大きいアンドープ n-BaSi<sub>2</sub>膜( $n=5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ )では、粒界近傍で少数キャリア(ホール)に対して平均して約30meVの障壁があり(APL **100** (2012) 152114)、少数キャリアを結晶粒界から遠ざけるバンド構造になっていることが、拡散長が大きい原因と考えられる。また、第一原理計算によりエネルギー的に安定な結晶粒界が(0-11)面等のBaとSi四面体を含む結晶面で構成されていることも分かった。

### 3. 不純物ドーピングによる伝導型およびキャリア密度の制御

概要: 一般的な不純物である13族元素(B, Al, In)および15族元素(P, As, Sb)を、MBE成長時または成長後にイオン注入法でドーピングすることで、伝導型およびキャリア密度の制御を実証した(APL **102** (2013) 112107, TSF **522** (2012) 95, TSF **534** (2013) 470, TSF **559** (2013) 90他)。さらに、不純物の拡散係数も SIMS による不純物分布から決定した(JAP **113** (2013) 053511, JJAP **53** (2014) 04ER02)。BaSi<sub>2</sub>でデバイスを作製するには、不純物ドーピングによる伝導型およびキャリア密度の制御が欠かせない。このため、ドーピングが実証できた意義は大きい。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

### 1. BaSi<sub>2</sub>-pn接合の形成と太陽電池の動作実証

概要: p-Si(111)基板の上にアンドープ n-BaSi<sub>2</sub>(1.7μm)、Bドーピング p-BaSi<sub>2</sub>(0.7μm)をMBE法で堆積し、試料を劈開して断面のポテンシャル分布を KFM 法により評価した。成長方向のポテンシャル分布と電場分布から、BaSi<sub>2</sub> pn接合の形成を確認した。さらに、n-Si(111)基板の上に BaSi<sub>2</sub> pn接合を形成し、AM1.5 照射下で、約5%のエネルギー変換効率を実現した。今後、クラックの発生を抑え、且つ、Bドーピング p-BaSi<sub>2</sub>層内のBの活性化率を向上することで内蔵電位が増加し、開放電圧ならびに変換効率の向上が期待できる。

### 2. BaSi<sub>2</sub>/Si-pn接合の形成と太陽電池の動作実証

概要: n-Si(111)基板の上にBドーピング p-BaSi<sub>2</sub>(20nm)をMBE法で堆積し、表面を3nmのアモルファス Si(a-Si)層でキャップして、ヘテロ接合型 pn ダイオードを形成した。AM1.5 照射下で、9.9%のエネルギー変換効率を実証した。今後、Bドーピング p-BaSi<sub>2</sub>層のホール密度を抑え、且つ膜厚を大きくして光吸収層とすることで、格段の変換効率向上が期待できる。

### 3. スパッタ法および真空蒸着法による BaSi<sub>2</sub>膜の形成

概要: BaSi<sub>2</sub>膜の形成は、堆積速度の遅いMBE法を中心に行ってきたが、BaSi<sub>2</sub>で太陽電池を製造するには、より簡便で堆積速度の大きい成長方法の開発が不可欠である。本研究では、BaSi<sub>2</sub>バルク多結晶をソースとして、RF マグネトロンスパッタ法および真空蒸着法により、MBE法に比べて10倍以上の堆積速度でもガラス基板の上に BaSi<sub>2</sub>膜が形成できることを実証した。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ①「筑波大学」グループ

##### 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
末益 崇	筑波大学数理物質系	教授	H22.10～H28.3
都甲 薫	同上	助教	H22.10～H28.3
関口 隆史	物質・材料研究機構	研究員	H22.10～H28.3
渡辺 健太郎	筑波大学数理物質系	CREST 研究員	H24.4～H27.5
Du Weijie	同上	CREST 研究員	H25.9～H28.3
Du Weijie	筑波大学大学院 数理物質科学研究科	大学院生	H22.10～H25.8
馬場 正和	同上	同上	H23.4～H28.3
高部 涼太	同上	同上	H25.4～H28.3
大谷 直生	同上	同上	H26.4～H28.3
武内 大樹	同上	同上	H26.4～H28.3
塚原 大地	同上	同上	H26.4～H28.3
中田 充紀	同上	同上	H27.4～H28.3
横山 晟也	同上	同上	H27.4～H28.3
Li Yunpeng	同上	同上	H27.4～H28.3
今井 庸二	筑波大学数理物質系	非常勤研究員	H24.4～H28.3
陳 君	物質・材料研究機構	研究員	H22.10～H27.3
熊谷 和博	同上	同上	H23.4～H25.3
Karokin Jiptner	筑波大学大学院 数理物質科学研究科	大学院生	H23.4～H25.3
齋藤 隆允	同上	同上	H22.10～H23.3
岡田 淳史	同上	同上	H22.10～H24.3
藤 克昭	同上	同上	H22.10～H24.3
Ajmal Khan	同上	同上	H22.10～H25.3
中村 航太郎	同上	同上	H23.4～H25.3
米山 貴裕	同上	同上	H23.4～H25.3
小池 信太郎	同上	同上	H24.4～H26.3
沼田 諒平	同上	同上	H24.4～H26.3
島田 直弥	同上	同上	H24.4～H26.3
中沢 宏紀	同上	同上	H25.4～H27.3
Nurul Latiff	同上	同上	H25.4～H27.3
章 寧	同上	同上	H25.4～H27.3

##### 研究項目

- ・ BaSi<sub>2</sub> の *in-situ* ドーピングと *pn* 接合の形成

②「名古屋大学」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
宇佐美 徳隆	名古屋大学大学院 工学研究科	教授	H26.4~H28.3
宇佐美 徳隆	東北大学 金属材料研究所	准教授	H22.10~H26.3
原 康祐	山梨大学大学院 総合研究部附属クリスタル 科学研究センター	特任助教	H26.11~H28.3
原 康祐	名古屋大学大学院 工学研究科	特任助教	H25.4~H26.10
原 康祐	東北大学 金属材料研究所	CREST 研究員	H23.4~H25.3
Trinh, Cham Thi	名古屋大学大学院 工学研究科	CREST 研究員	H27.4~H28.3
中川 慶彦	同上	大学院生	H26.4~H28.3
須原 貴道	同上	同上	H26.4~H28.3
筋原 康博	同上	同上	H27.4~H28.3
Jefferson Adrian Wibowo	同上	同上	H27.4~H28.3
鄭 美娜	東北大学 金属材料研究所	研究員	H22.10~H23.3

研究項目

- ・ BaSi<sub>2</sub> の *ex-situ* ドーピングと光学および結晶学的評価

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

- ・ 透過型顕微鏡による微細構造評価: AIST (つくば) 吉澤徳子
- ・ 結晶粒界の評価  
ケルビンプローブ法: 連川貞弘 (熊本大学)  
第一原理計算(VASP): 香山正憲 (AIST 関西)  
結晶粒界の性質についての議論: J. H. Werner (シュツットガルト大学)
- ・ 光電子分光法による BaSi<sub>2</sub> 価電子帯の評価(SPring-8)  
硬 X 線を用いた光電子分光: 木村昭夫 (広島大学)、植田茂典 (NIMS)
- ・ 光学特性の評価  
光吸収係数の精密測定: O. Isabella (デルフト工科大学)
- ・ 産業界との連携 (二社)

### § 3 研究実施内容及び成果

#### 3.1 BaSi<sub>2</sub> の *in-situ* ドーピングと pn 接合の形成(筑波大学 末益グループ)

##### (1) 透明基板への BaSi<sub>2</sub> 膜のエピタキシャル成長と光吸収係数の評価

光吸収係数は太陽電池の光吸収層の膜厚を決める重要なパラメータである。BaSi<sub>2</sub>膜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、透明なSi(111)基板を用意した。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0.7μm以下の単結晶Si(111)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BaSi<sub>2</sub>をエピタキシャル成長した。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ーにより評価し、BaSi<sub>2</sub>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BaSi<sub>2</sub>の光吸収係数を、図3に光子エネルギーに対する $(\alpha h\nu)^{1/2}$ プロットを示す。これよりエピタキシャル成長したBaSi<sub>2</sub>が1.5eVにおいて約 $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ の吸収係数を持ち、間接吸収端が室温で1.34 eVであることが分かった(JJAP 50 (2011) 068001)。

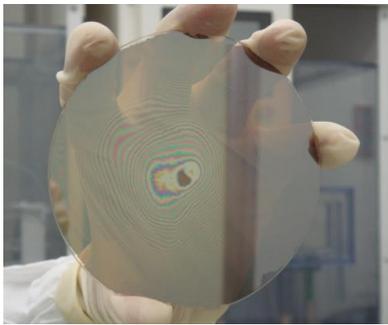


図 1. Si(111)面を有する SOI 基板

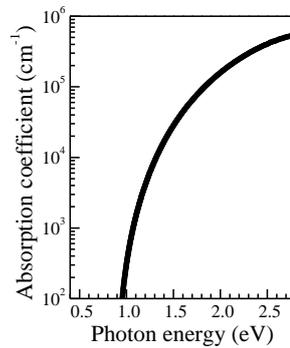


図 2. BaSi<sub>2</sub> の光吸収係数

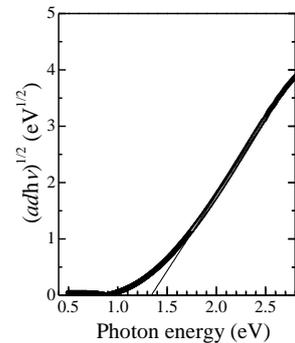


図 3.  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $E$  特性

##### (2) アンドープ n-BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜の少数キャリア拡散長の評価

BaSi<sub>2</sub>膜はSi(111)およびSi(001)基板上的の両方にa軸配向でエピタキシャル成長が可能である。どちらの面方位上に形成したBaSi<sub>2</sub>膜で少数キャリア拡散長が長いのか、EBIC法で評価した。エピタキシャル成長した厚さ約0.3μmのa軸配向アンドープn-BaSi<sub>2</sub>膜を利用し、表面にAl線またはW針を接触してショットキー接合を形成した。Si基板裏面にはAlでオーミック接合を形成した。図4に金属線近傍のSEM像(a,c)およびEBIC像(b,d)を示す。図4(b,d)のAA'およびBB'に沿うEBIC強度プロファイルを図4(e)に示す。

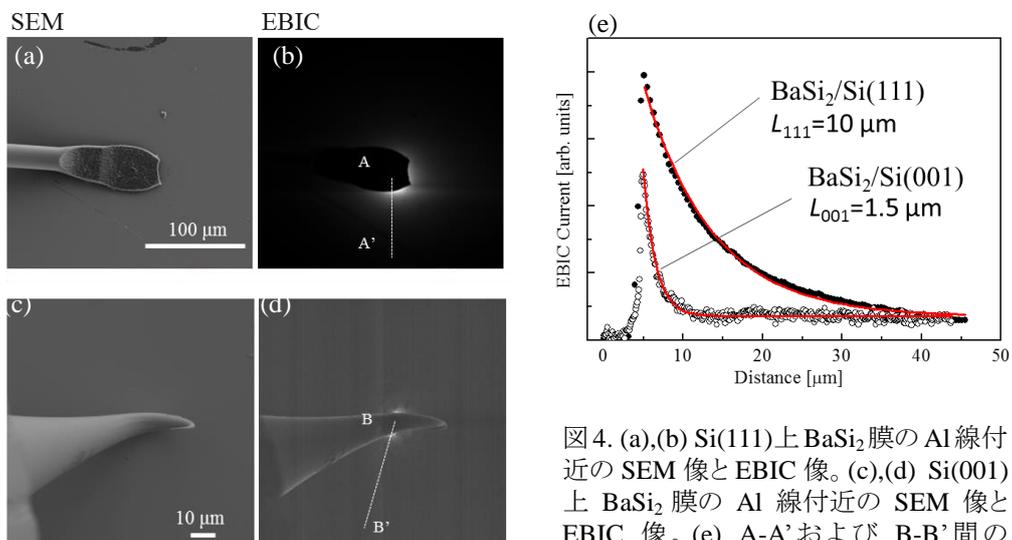


図 4. (a),(b) Si(111)上 BaSi<sub>2</sub>膜の Al 線付近の SEM 像と EBIC 像。(c),(d) Si(001)上 BaSi<sub>2</sub>膜の Al 線付近の SEM 像と EBIC 像。(e) A-A' および B-B' 間の EBIC 強度プロファイル。

EBIC 強度のプロファイルは、 $\exp(-x/L)$ でフィッティングでき、これより少数キャリア拡散長  $L$  が Si(111)上で約  $10\mu\text{m}$  と(JCG 348 (2012) 75)、また、Si(001)上で約  $1.5\mu\text{m}$  と導出された(JJAP 53 (2014) 078004)。このように、少数キャリア拡散長が両方で 1桁近く異なる結果が得られた。XRD 測定から、 $a$  軸配向 BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜は、図 5(a,c)に示すように、Si(111)上ではドメインが 3 つ、Si(001)上では 2 つあることが分かっている。一般に、結晶粒界は少数キャリアのトラップになる可能性がある。このため、平面 TEM 観察を行い、結晶粒径を調べた。

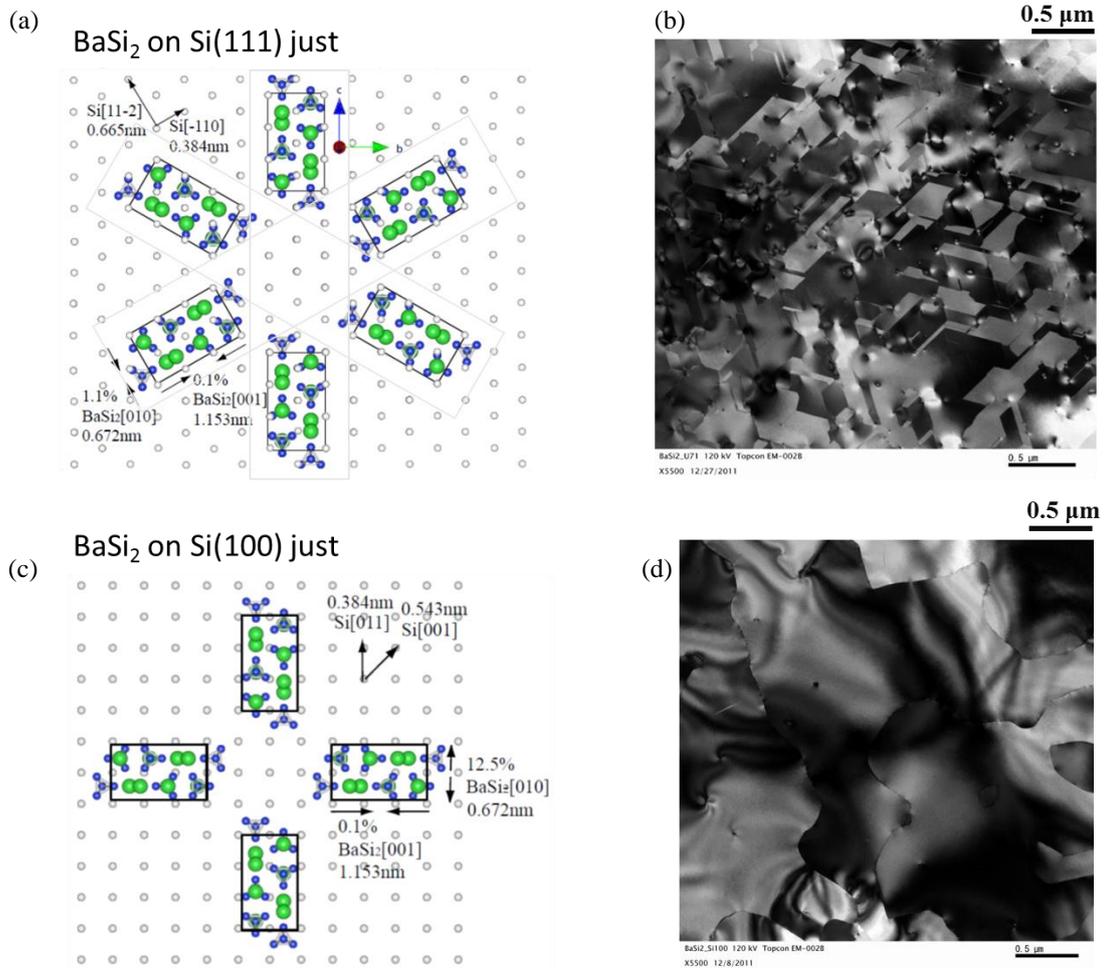


図 5. (a),(b) Si(111)上 BaSi<sub>2</sub> 膜のエピタキシャル・モデルと平面 TEM 像。(c),(d) Si(001)上 BaSi<sub>2</sub> 膜のエピタキシャル・モデルと平面 TEM 像。

図 5(b)と(d)を比較すると、Si(111)上 BaSi<sub>2</sub> では、結晶粒サイズは約  $0.2\mu\text{m}$  であり、粒界は直線的である。図 4 から求めた少数キャリア拡散長は、この結晶粒サイズよりも桁違いに大きい。このため、結晶粒界は少数キャリアの捕獲サイトになっていないと予想される。一方、Si(001)上 BaSi<sub>2</sub> では、結晶粒サイズは約  $1\mu\text{m}$  であり、粒界は丸みを帯びていることが分かる。また、少数キャリア拡散長は、ほぼ、結晶粒サイズと同じであった。このことから、結晶粒界が少数キャリアの捕獲サイトになっていると予想される。このように、Si(111)上 BaSi<sub>2</sub> 膜の方が、少数キャリア拡散長の点で Si(001)上 BaSi<sub>2</sub> 膜よりも格段に特性が良いといえる。このため、以下の実験では、基板に Si(111)を選んだ。

図 5(b)の Si(111)上 BaSi<sub>2</sub> 膜の結晶粒界について、粒界を構成する結晶面を明らかにするため平面 TEM 像を詳細に検討した。BaSi<sub>2</sub> の 3 つのドメインは、120 度回転対称となっており、

また、(002)面と(011)面の面間隔が近いため、両者を区別するために、(004)面の回折電子がブラッグ条件を満足している結晶粒のみが暗視野像において明るいコントラストを示すように  $g=[004]$  として二波回折条件で暗視野像を得た。図 6 では、3 つのドメインの内の 1 つが明るく見えている。図 6 に示す通り、各ドメインは、2 組の平行な粒界を持っていて、(011)面および(0-11)面に平行な面で構成されていることが分かった(JCG 348 (2012) 75)。

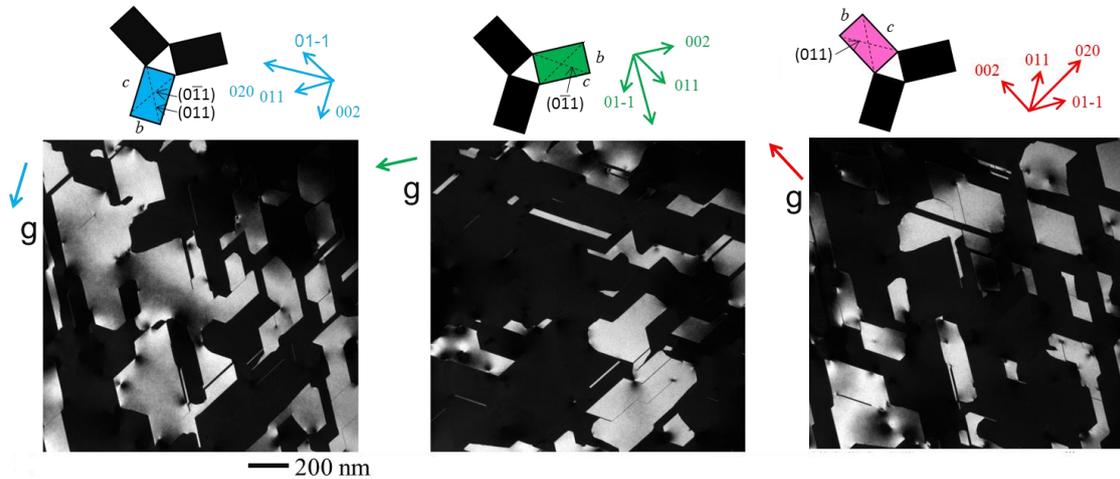


図 6. Si(111)上の  $a$  軸配向  $BaSi_2$  エピタキシャル膜について、 $g=[004]$  の二波回折条件で観察した暗視野像。(004)面の回折電子がブラッグ条件を満たす結晶粒が明るく見える。

次に、Si(111)上の  $BaSi_2$  膜について、不純物をドーピングした場合、少数キャリア拡散長がどのように変化するか調べた。B ドープ  $p$ - $BaSi_2$  で、ホール密度が(a)  $10^{17} \text{cm}^{-3}$  と(b)  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  の場合、アンドープ  $n$ - $BaSi_2$  膜の  $10 \mu\text{m}$  から減少し、それぞれ  $1.4 \mu\text{m}$  および  $0.45 \mu\text{m}$  となった。このように B をドーピングすることで、少数キャリア拡散長が減少した。

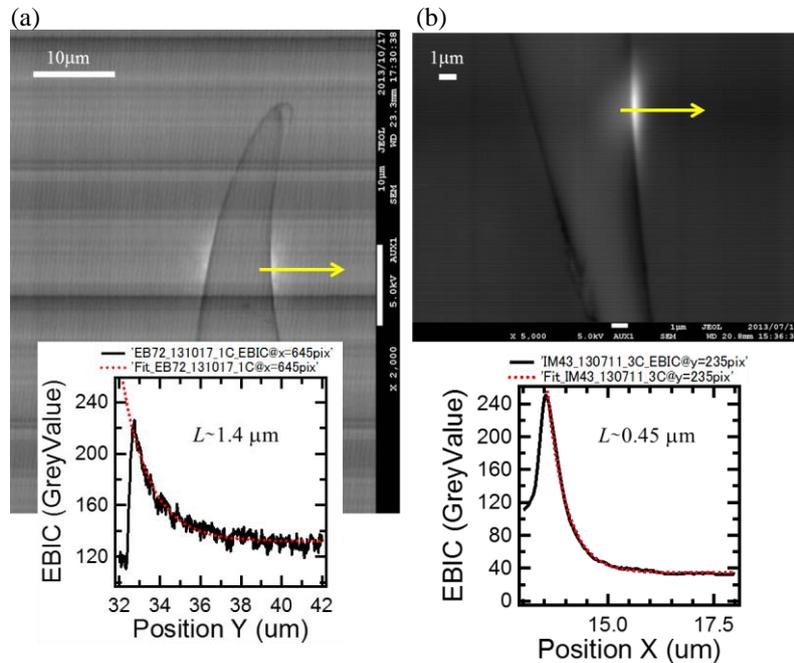


図 7. B ドープ  $p$ - $BaSi_2$  膜の EBIC 像と矢印に沿う EBIC 強度プロファイル。ホール密度が(a)  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ , (b)  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  の試料。

### (3) KFM 法によるアンドープ n-BaSi<sub>2</sub> 結晶粒界のポテンシャル評価

KFM 法を用いて、表面における粒界近傍の静電ポテンシャルを評価した。図 8 に、Si(111)面上の BaSi<sub>2</sub> 膜について、同じ場所の AFM 像と KFM 像を示す(5×5 μm<sup>2</sup>)。また、白線に沿う断面構造で、カラー線の位置が結晶粒界である。KFM 像より、粒界では結晶粒内に比べてポテンシャルが高く正に帯電していることが分かる。障壁の高さは、平均して約 30meV であった。このため、少数キャリアのホールは粒界から遠ざかると考えられる。一方、Si(001)面上の BaSi<sub>2</sub> については、Si[110] 方向に結晶粒が伸びている。このため、Si[110] 方向と Si[1-10] の 2 方向について、図 9 に示すように評価した。Si(001)上では、粒界は結晶粒内に比べて静電ポテンシャルが低く、負に帯電している。このため、少数キャリアであるホールを粒界に引き込む形になっている。このように、粒界を跨ぐポテンシャルの差が、Si 基板面方位により確認された(APL 103 (2013) 142113)。KFM 法で評価した障壁の高さは、表面酸化等により過小評価されていると考えられる。アンドープ n-BaSi<sub>2</sub> では、 $n=5\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$  のとき、フェルミ準位  $E_F$  は伝導帯下端  $E_C$  から約 0.2eV 下に存在する。次に、不純物をドーピングして電子密度またはホール密度を高めたとき、粒界でのポテンシャル分布がどのように変化するか調べた。

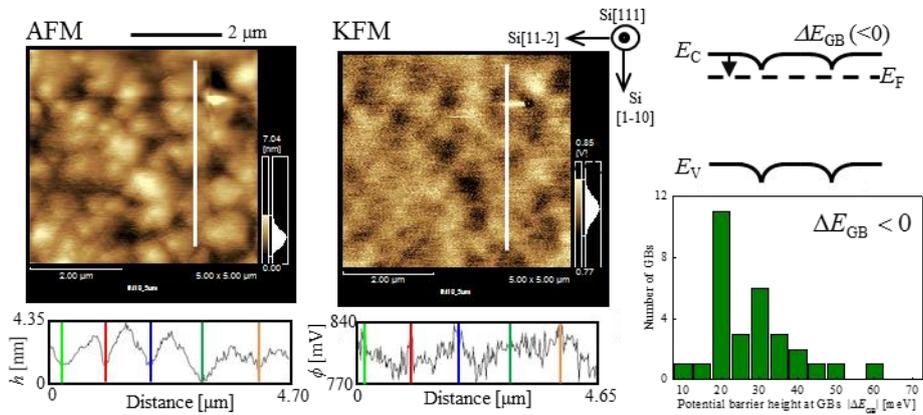


図 8. Si(111)面上アンドープ n-BaSi<sub>2</sub> 膜の AFM 像、KFM 像、障壁高さのヒストグラム

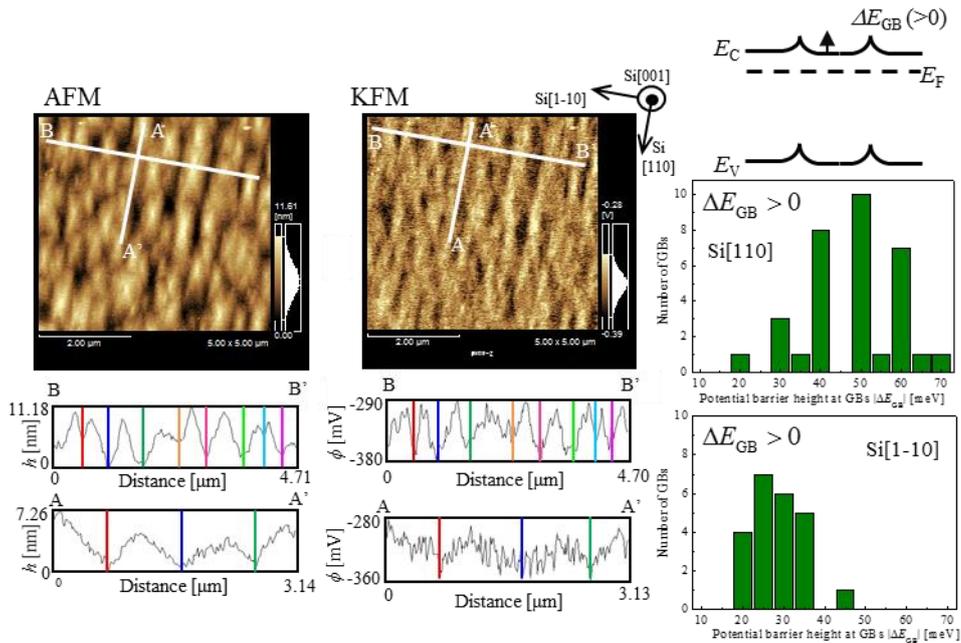


図 9. Si(001)面上アンドープ n-BaSi<sub>2</sub> 膜の AFM 像、KFM 像、障壁高さのヒストグラム

図10は、電子密度が(a)  $n=1.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , (b)  $n=3.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , (c)  $n=1.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , ホール密度が(d)  $p=2.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , (e)  $p=4.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  の  $a$  軸配向エピタキシャル膜の AFM 像、KFM 像、障壁高さのヒストグラムである。電子密度が  $10^{17} \text{cm}^{-3}$  前半のときは、粒界でのバンドベンディングはアンドープ  $n$  型  $\text{BaSi}_2$  と同じであるが、ホールに対する障壁は減少している。さらに電子密度が増加して  $1.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  に達すると、ホールを粒界に引き込むように粒界でのバンドベンディングの方向が変わった。これは、粒界よりも結晶粒内部の  $E_f$  が電子密度の増加にしたがい  $E_c$  に近づいたと考えることで説明できる。 $p\text{-BaSi}_2$  でも、結晶粒内部の  $E_f$  がホール密度の増大と共に、 $E_v$  に近づくことで、粒界でのポテンシャルの変化を説明できる(JAP **116** (2014) 123709)。

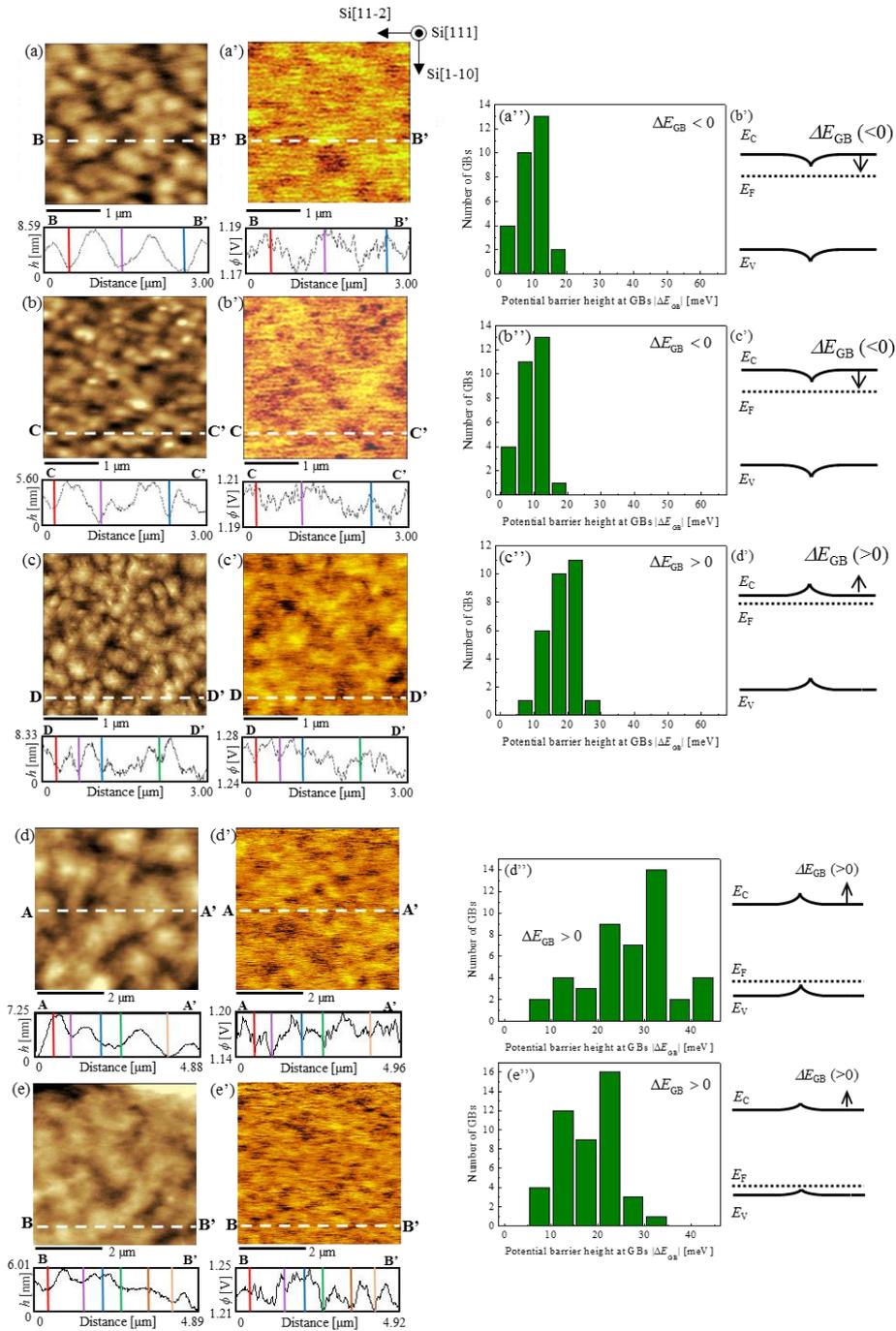


図10. Si(111)面に形成した不純物ドーパエピタキシャル膜の AFM, KFM 像、障壁高さのヒストグラム。試料のキャリア密度は、(a)  $n=1.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , (b)  $n=3.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , (c)  $n=1.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , (d)  $p=2.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , (e)  $p=4.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$

(4) 第一原理計算による結晶粒界の考察

図 6 に示した TEM 像より、BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜の粒界は、(011)面および(0-11)面に平行な面で構成されていることが分かった。BaSi<sub>2</sub> の結晶構造を詳しく見てみると、図 11(a)に示すように、ユニットセルは Ba 原子 8 個、Si 原子 16 個で構成され、Ba(I)<sub>4</sub>Ba(II)<sub>4</sub>Si(I)<sub>4</sub>Si(II)<sub>4</sub>Si(III)<sub>8</sub>と表現できる。a 軸方向から見ると、b 軸に平行な 2 個の Si(III)原子と 1 個の Si(II)原子からなる 2 等辺三角形 Si(II)Si(III)<sub>2</sub>を底面として a 軸方向に位置する Si(I)原子が加わり、4 個の Si 原子で四面体を構成している。ユニットセルには 4 個の Si 四面体があるが、図 11(b)に示すように、Si(I)原子がこの 2 等辺三角形の底面に対して、a 軸の正方向に位置する B1、B2、負方向に位置する A1、A2 と 2 つに分けられる。Ba(I)は、Si(I)と b,c 軸の座標が同じで Si 四面体の頂点の方向に位置する。図 11(c)は、ユニットセルを b,c 軸方向に拡張したモデル図である。平面 TEM で観察された BaSi<sub>2</sub> の(011)面と(0-11)面に平行な面は、どちらも、Ba(I)のみで構成される面((011),(0-22)面)、または、Ba(II)と Si 四面体で構成される面((022),(0-11)面)のいずれかで構成されている。そこで、VASP を用いた第一原理計算により、どちらがエネルギー的により安定な界面を構成するか考察した。

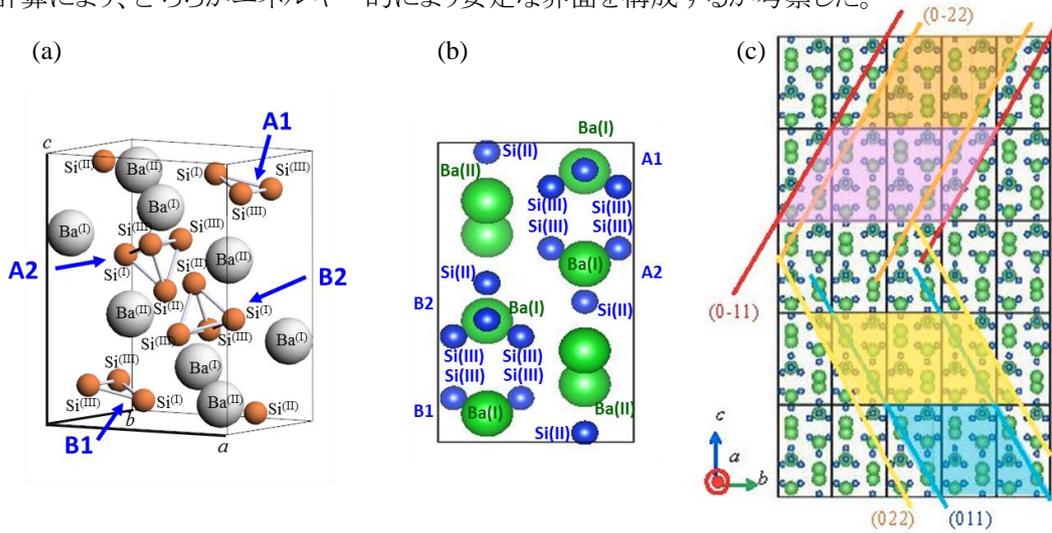


図 11. (a) BaSi<sub>2</sub> ユニットセル。Si(II)Si(III)<sub>2</sub>の 2 等辺三角形底面に対して、Si(I)原子が a 軸正方向にある四面体(B1, B2)と負方向にある四面体(A1, A2)に分類できる。(b) a 軸正方向から見たユニットセル。(c) (011),(0-22)面は Ba(I)原子のみを含み、(0-11),(022)面は、Ba(I)と Si 四面体を含む。

図 11(c)に示す 2 種類の平行六面体を表面スラブとする。例えば、(011)面を例にとると、図 12 に示すように、ユニットセルを回転することで、平行六面体の上下に(011)面が位置するように表面スラブモデルを構築する。これを縦に鏡映関係に組み合わせることで粒界を含むスラブモデルを形成した。さらに、最も安定な粒界構造を探索するために、片方の表面を動かす併進操作によって界面の構成を変化させていき、それぞれの界面構成における粒界エネルギーを比較した。

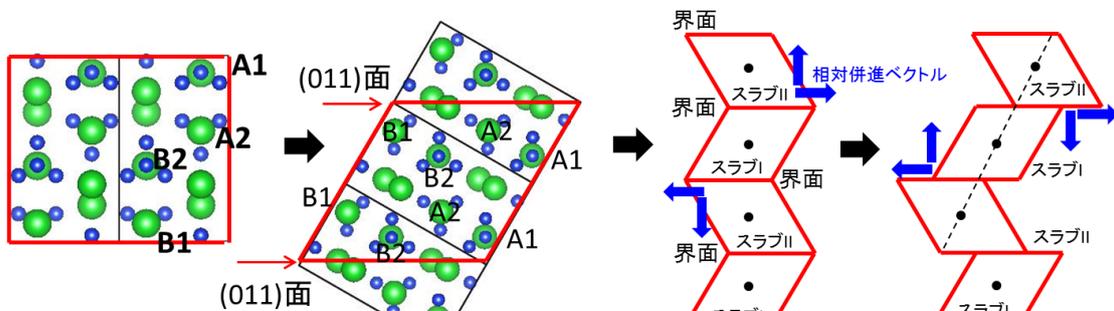


図 12. (011)面を上下表面にもつ表面スラブの形成方法と、これを縦に鏡映関係に組み立てることで粒界を含むスラブモデルを形成する。スラブ I に対して、スラブ II を併進移動した際の粒界エネルギーを計算して、エネルギーが安定する併進操作を見出す。

計算では、まず、併進操作で粒界エネルギーが最も小さくなる条件を見出し、その後、全原子、格子緩和を行い、粒界のエネルギーを計算した。その結果、Ba(I)原子のみを含む面で構成される場合(Type A)、粒界エネルギーは最小で  $233\text{mJ/m}^2$  であり、一方、Ba(II)と Si 四面体を含む面(Type B)では、 $95\text{mJ/m}^2$  であった。両者では粒界エネルギーに大きな差があり、BaSi<sub>2</sub> の粒界は後者で構成されていると考えることができる。これらの結果から、図 6 の平面 TEM 像で見られるドメインの 2 組の平行な結晶面は、(0-11)面および(022)面であるといえる。

次に、Ba(II)と Si 四面体を含む面は、なぜ粒界エネルギーが小さくなるのか考察する。まず、格子緩和の前後で、粒界付近の原子配置がどのように変化するか調べた。図 13(a)は、格子緩和前後における粒界付近の Si 四面体分布である。格子緩和前の粒界位置が $\Omega_1$ である。バルク内では、A1-A2 ペアおよび B1-B2 ペアが考えられる。格子緩和の結果、粒界位置が $\Omega_1$ から $\Omega_2$ に移動する考えると、図 13(b)のように、粒界 $\Omega_2$ を挟んで A1-A2 ペアおよび B1-B2 ペアが可能となり、バルクと同じペアが成立していることになる。このような考え方が妥当かどうか、格子緩和前後での隣接 Si-Si 原子間距離の変化を調べた。図 13(c),(d)は、格子緩和前後における  $4.005\text{\AA}$  以下のボンド長の分布を表した画像である。格子緩和前のバルクに注目すると、図 13(a)で示すように、斜めの A1-A2 ペアおよび B1-B2 ペアが成立している。格子緩和後は、図 13(d)の赤線で示すように、粒界 $\Omega_2$ を挟んで同様の A1-A2 ペアおよび B1-B2 ペアが存在していることから、粒界が $\Omega_1$ から $\Omega_2$ に移動したと考えることができる。このとき、粒界 $\Omega_2$ に存在する Ba(I)を挟んで、120 度回転した 2 つのバルク結晶が存在しているため、粒界 $\Omega_2$ は双晶粒界といえる。また、粒界 $\Omega_2$ を挟んで A1-B1 ペアおよび A2-B2 ペアが垂直に並んでいる様子もバルクと同じである。

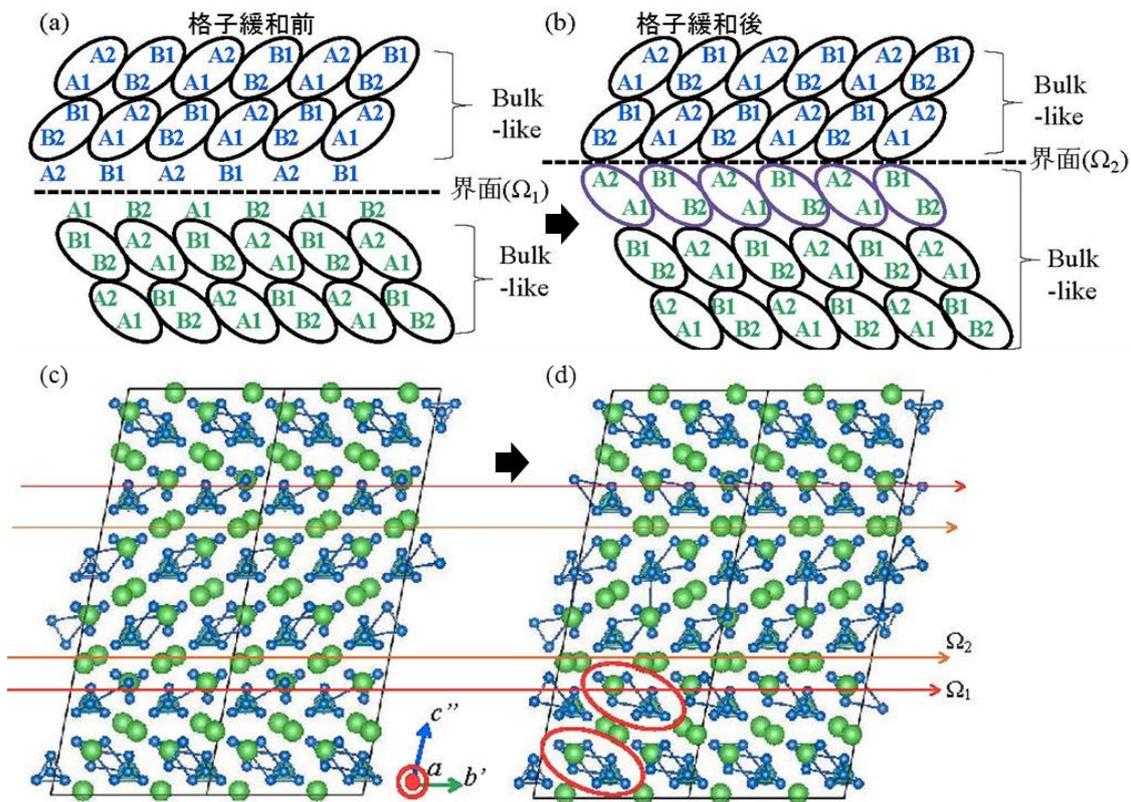


図 13. TypeB 構造の格子緩和前(a)と格子緩和後(b)の粒界付近の Si 四面体ペア。格子緩和後に粒界が $\Omega_1$ から $\Omega_2$ に移動したと考えることができる。格子緩和前(c)と格子緩和後(d)の界面付近の原子分布。格子緩和前後における  $4.005\text{\AA}$  以下のボンド長の分布を表す。格子緩和の前後で、粒界 $\Omega_1$ の Ba(I)原子の並びが変化している。(d)で粒界が $\Omega_1$ から $\Omega_2$ に移動したとすると、Ba(I)で構成される粒界 $\Omega_1$ を挟んで、120 度回転したバルク結晶が接していると考えられる。粒界 $\Omega_2$ は Ba(I)で構成される。

同様の議論を、Ba(I)原子のみを含む Type A の粒界について行う。図 14 は、格子緩和後の原子配置と粒界付近の Si 四面体のペアを示す。Type B と同様に、粒界は Ba(I)で構成され、A1-A2 および B1-B2 がペアとなっていることが分かる。しかし、粒界を挟んで垂直方向を見ると、Si 四面体は A1-A2 および B1-B2 が並んでおり、この並びはバルクとは異なっている。

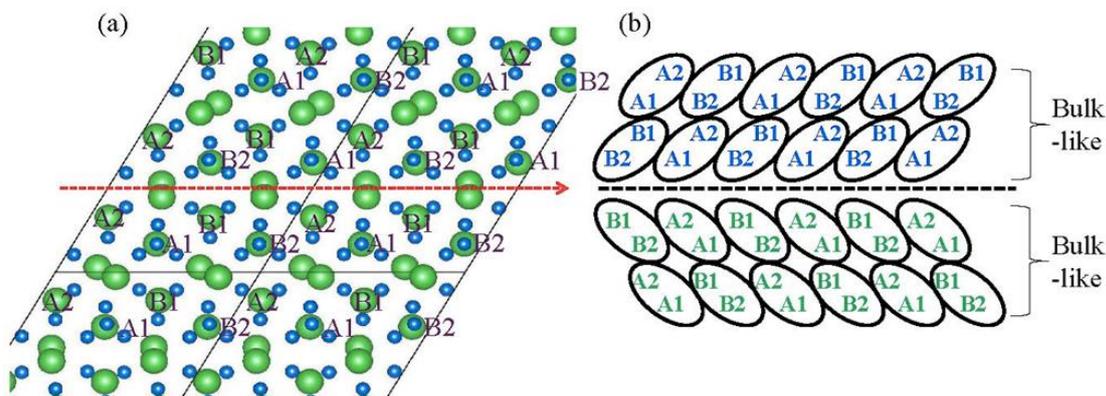


図 14. Type A 構造の格子緩和後の原子配置と、(b)粒界付近の Si 四面体ペア。Ba(I)原子で構成される粒界を挟むドメイン内で、Type B と同様に、A1-A2 ペアおよび B1-B2 ペアが存在する。一方、粒界に垂直方向には、バルク内には無い A1-A2 ペアおよび B1-B2 ペアが向き合っている。

このように、Type A と Type B は、どちらも粒界は Ba(I)原子で構成されていることが分かった。格子緩和による Ba(I)-Si のボンド長変化は、粒界近傍で Type A で-5.6~17%、Type B で-4.8~20%であり、構造緩和による Ba(I)-Si ボンド長変化は、どちらの粒界構造でも同等であった。このため、粒界における Ba(I)原子の変位は粒界エネルギーに寄与していないといえる。一方、Ba(II)-Si のボンド長変化は、Type A で-5.9~10%であり、Type B では-5.5~6.1%と異なっていた。このため、構造緩和による Ba(II)-Si ボンド長変化は、Type A の方が大きいといえる。これが Type A の方が粒界エネルギーが大きくなった原因と考えられる。

次に Type B 構造のバルクおよび粒界付近の DOS を図 15 に示す。これより、バルクおよび粒界近傍において、禁制帯幅および DOS に顕著な差は無いといえる。この結果は、電子論的には、Type B の粒界はバルクと同等であり、結晶粒界は少数キャリア特性に影響しないと考えられる。

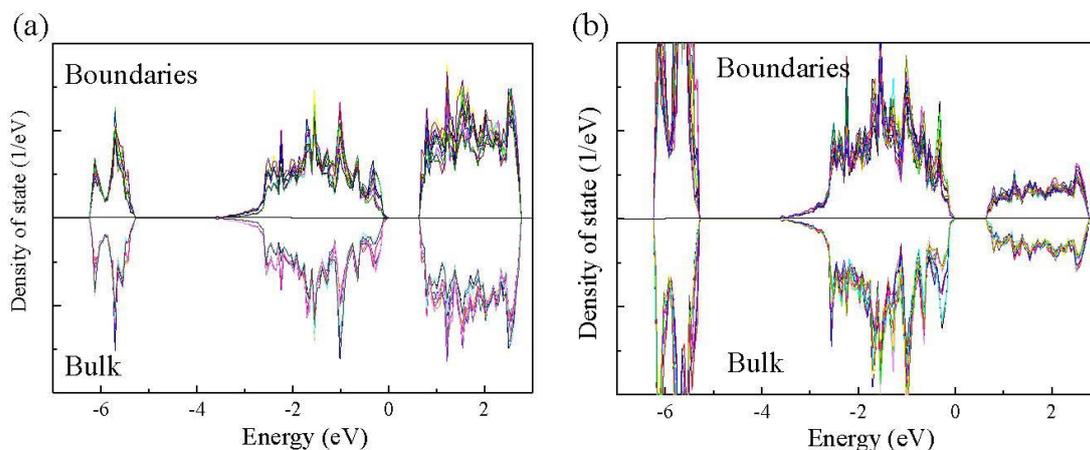


図 15. Type B 構造の(a) Ba 原子、(b) Si 原子によるバルクおよび粒界近傍の DOS。0 eV は、価電子帯の頂上を表す。

(5) 自然酸化膜による表面不活性化と自然酸化膜/BaSi<sub>2</sub>ヘテロ界面のバンドラインアップ

図4に示したように、アンドープ n-BaSi<sub>2</sub>は少数キャリア拡散長が大きいこと、太陽電池の光吸収層として期待できる。少数キャリア拡散長が大きいことは、少数キャリア寿命時間が長いことを意味する。少数キャリア寿命時間の詳細は、4.2(3)に記述する。ここでは、BaSi<sub>2</sub>膜を自然酸化膜または a-Si 等のキャップ層で覆うことで、少数キャリア寿命時間が再現性良く約 10 $\mu$ s になることを示す。図16は、 $\mu$ -PCD法で測定した厚さ約 500nm の BaSi<sub>2</sub>膜の少数キャリア寿命時間である。Si(111)基板上に MBE 成長時の成長条件を変えて平均粒面積を 3~25 $\mu$ m<sup>2</sup>まで変えた(JJAP 51 (2012) 098003)。この図から、平均粒面積を変えても少数キャリア寿命時間は約 10 $\mu$ s であり、粒界は少数キャリア特性に悪い影響を与えないといえる。しかし、MBE チャンバーから試料を取り出すときの室内の雰囲気の影響を受け、自然酸化膜が形成されて表面が白濁する場合と、鏡面が維持される場合で、キャリア寿命時間が大きく異なる結果となった。表面が白濁した試料では、XPS 測定から酸素の割合が多いこと、さらに、少数キャリア寿命が約 10 $\mu$ s であった。一方、鏡面の試料では C の割合が多く、図16に示すように少数キャリア寿命が 0.4 $\mu$ s と、白濁した試料にくらべて極端に小さくなった。薄膜太陽電池の場合、少数キャリア寿命として 10 $\mu$ s は、薄膜太陽電池へ応用するには十分な大きさである。問題は、表面がどちらになるかをコントロールできないことであったが、図16に示すように、BaSi<sub>2</sub>膜を成長した後、in-situ で厚さ 3-5nm a-Si または a-Ba を堆積することで、少数キャリア寿命は格段に向上した(JAP 115 (2014) 193510)。

そこで、自然酸化膜を例にとり、どのような機構により BaSi<sub>2</sub>表面が不活性化するのか検討した。図16(b)(c)は、BaSi<sub>2</sub>堆積後に試料表面を大気暴露して、酸化膜を形成し、その後、ITO膜をスパッタ法で堆積した試料の断面 TEM 像である。

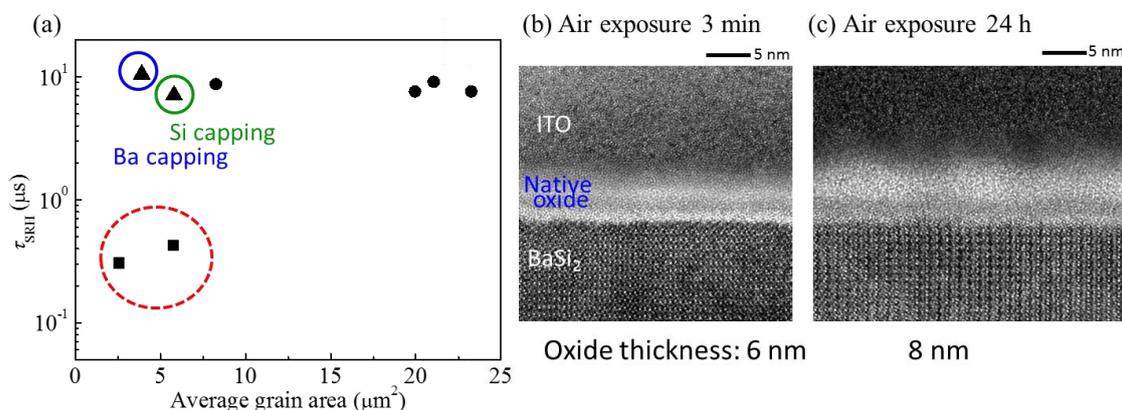


図16.  $\mu$ -PCD法で評価した BaSi<sub>2</sub>膜の少数キャリア寿命時間。MBE 成長時の成長条件により、平均粒面積を 3~25 $\mu$ m<sup>2</sup>まで変えた。赤線は、試料表面が鏡面の場合の結果である。(b)(c) ITO/自然酸化膜/BaSi<sub>2</sub>膜の断面 TEM 像。(b)は BaSi<sub>2</sub>成長後の大気暴露時間が3分、(c)は24時間。

図16(b)(c)より、自然酸化膜の厚さは大気暴露時間が3分で約 6nm、24時間で約 8nmであった。この結果から、BaSi<sub>2</sub>表面の自然酸化膜は短時間に形成されるといえる。結晶 Si 太陽電池では、酸化膜等の表面不活性化膜には、表面そのものの欠陥密度を減らす働きと、表面付近の半導体のバンドを曲げて、少数キャリアを欠陥の多い表面から遠ざける働きがある。自然酸化膜/BaSi<sub>2</sub>では、どちらの考えが適用できるのか調べるために、XPSよりも検出深度が大きい硬 X線光電子分光(HAXPES)測定を SPring-8(BL15XU)で行った。HAXPESでは、約 6keVの X線を試料に入射し、出てくる光電子を角度分解して測定することで、測定時の検出深度を変えることができ、自然酸化膜に埋もれた BaSi<sub>2</sub>膜の価電子帯の情報を得ることができる。

図 17(a)に、DOS と軌道の光電子散乱面積から予想される HAXPES スペクトルを、(b)に自然酸化膜の無い  $\text{CaF}_2$  膜でキャップした試料の HAXPES スペクトルを、(c)-(e)は自然酸化膜でキャップした試料の HAXPES スペクトルを示す。0eV はフェルミ準位を示す。図 17(b)(c)は試料表面から垂直方向に出てくる光電子を、(d)は試料表面に 30 度の方向、(e)は 15 度の方向に飛び出す光電子を測定した。図 17(b)(c)の  $-4\text{eV} \sim -1\text{eV}$  は、 $\text{BaSi}_2$  の価電子帯からの信号である。これらは、図 17(a)の理論で予想される価電子帯(VB)の構造と似ている。図 17(b)(c)に示すように、キャップ層の種類にかかわらず HAXPES スペクトルがほぼ同じであるのは、 $\text{CaF}_2$  の禁制帯幅が大きいので、 $\text{BaSi}_2$  の VB 付近に  $\text{CaF}_2$  の信号が無いこと、さらに、表面から 90 度で飛び出す光電子を測定するため、表面敏感な測定であり(検出深度約 25nm)、 $\text{BaSi}_2$  バルクの情報が増加するためである。図 17(c)では約  $-1.0\text{eV}$  から VB の信号が得られた。図 17(c)→(d)→(e)に従い、表面敏感な測定になる。特に、図 17(e)では、図 17(d)で見られる  $\text{BaSi}_2$  の VB が無くなり、立ち上がりが約  $4.9\text{eV}$  であった。図 17(d)は、図 17(c)と(e)の中間的なスペクトルとなった。このことから、図 17(e)の約  $-4.9\text{eV}$  の立ち上がりは、自然酸化膜の VB を反映しているといえる。自然酸化膜/ $\text{BaSi}_2$  界面付近の  $\text{BaSi}_2$  にバンドベンディングが無ければ、n- $\text{BaSi}_2$  のホールには、界面に  $3.9\text{eV}(-1.0\text{eV} + 4.9\text{eV})$  の障壁が存在するといえる(JAP **119** (2016) 025306)。バンドベンディングの有無を確認するために、図 17(f)にコアレベル( $\text{Ba } 3d_{3/2}$ )の HAXPES スペクトルの検出角度依存性を示す。実験で得たスペクトルは、 $-797.1\text{eV}$  と  $-796.0\text{eV}$  にピークをもつ 2 つのガウス型カーブで再現でき、検出角度が 15, 30, 90 度と変化しても、ピーク位置は殆ど変化しなかった。このことから、 $\text{BaSi}_2$  にはバンドベンディングが無いといえる。自然酸化膜/n- $\text{BaSi}_2$  構造では、 $\text{BaSi}_2$  膜を大気暴露することで、界面にトラップされるキャリアが減ることが C-V 測定からも分かっている(APL **106** (2015) 122104)。このため、自然酸化膜により  $\text{BaSi}_2$  の少数キャリア寿命時間が向上するのは、表面の欠陥密度が減少するためと考えられる。

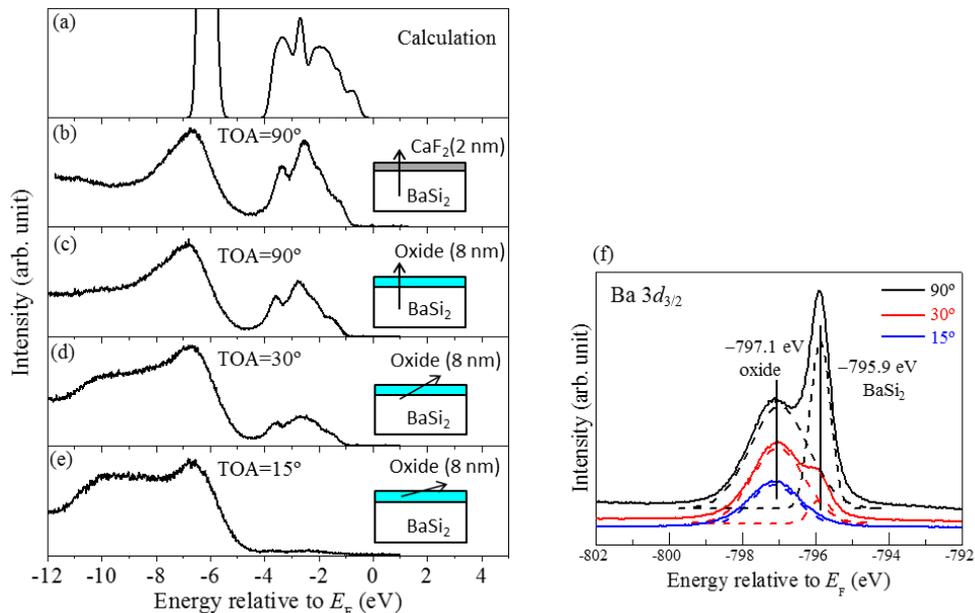


図 17. (a) 計算した HAXPES スペクトル、(b)自然酸化膜の無い  $\text{CaF}_2$  膜でキャップした試料の HAXPES スペクトル、(c)-(e)は自然酸化膜でキャップした HAXPES スペクトルを示す。0eV はフェルミ準位を示す。(b)(c)は試料表面から垂直方向に出てくる光電子を、(d)は試料表面に 30 度の方向、(e)は 15 度の方向に飛び出す光電子を測定した。(f) コアレベル ( $\text{Ba } 3d_{3/2}$ )の検出角度依存性。

(6) a-Si/BaSi<sub>2</sub> ヘテロ界面のバンドラインアップ

前述のように、自然酸化膜により BaSi<sub>2</sub> の少数キャリア特性は改善されるが、HAXPES 測定から、BaSi<sub>2</sub> のホール輸送には自然酸化膜が大きな障壁になることが分かった。このことは、MoO<sub>x</sub>/n-BaSi<sub>2</sub> ヘテロ接合太陽電池において、BaSi<sub>2</sub> の大気暴露時間が長くなると電流密度が極端に小さくなることと整合している(APL **106** (2015) 122104)。このため、もう 1 つの候補である a-Si/BaSi<sub>2</sub> のバンドラインアップを HAXPES により調べた。図 18(a)(b)に ITO/a-Si/BaSi<sub>2</sub> および自然酸化膜/BaSi<sub>2</sub> の断面 TEM 像を示す。図 18(a)に示すとおり、a-Si 層でキャップした試料は、界面が極めて平坦であり、図 18(b)の自然酸化膜で覆われた試料と比較して、BaSi<sub>2</sub> 層の原子配列が整然としている。

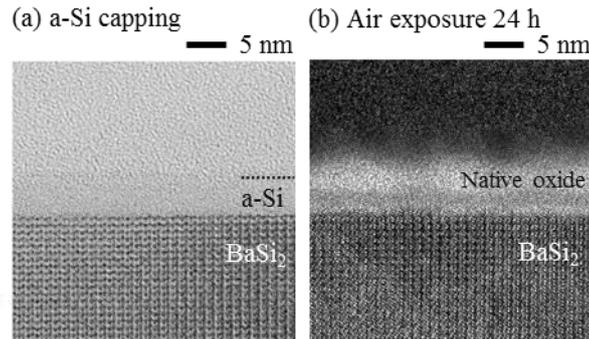


図 18. (a) a-Si/BaSi<sub>2</sub> および(b) ITO/自然酸化膜/BaSi<sub>2</sub> 膜の断面 TEM 像。

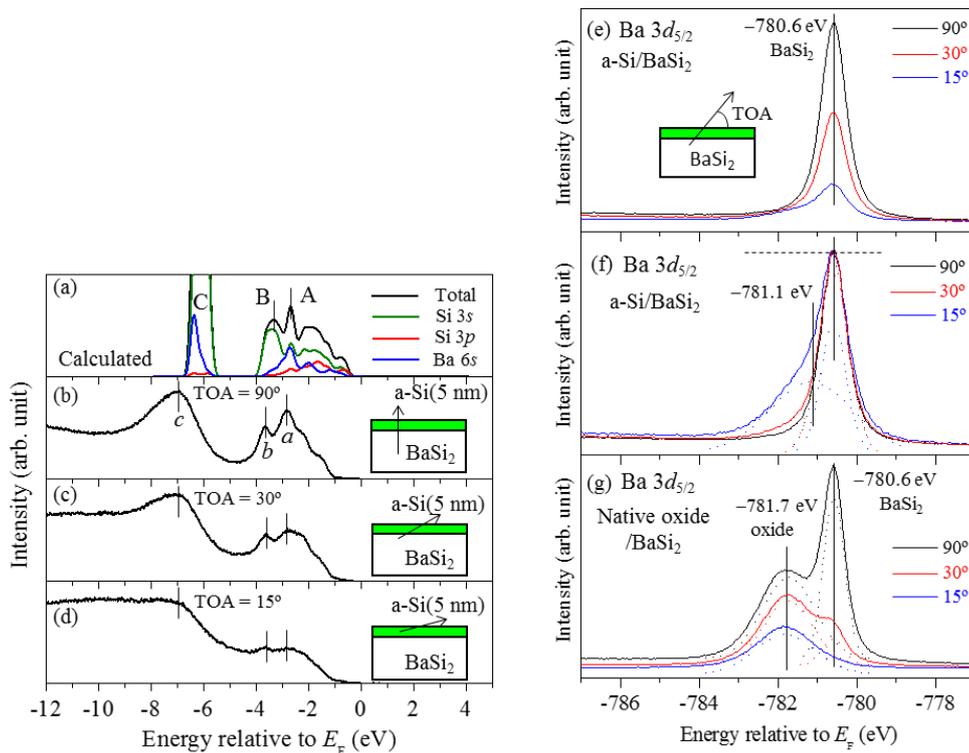


図 19. (a) 計算した HAXPES スペクトル、(b)は試料表面から垂直方向に出てくる光電子を、(c)は試料表面に 30 度の方向、(d)は 15 度の方向に飛び出す光電子を測定した。(e) a-Si/BaSi<sub>2</sub> 試料のコアレベル(Ba 3d<sub>5/2</sub>)の検出角度依存性、(f) ピークエネルギーの変化を調べるため(e)を規格化して示したスペクトル、(g) 自然酸化膜/BaSi<sub>2</sub> 試料のコアレベル(Ba 3d<sub>5/2</sub>)の検出角度依存性。

図 19(a)に DOS と軌道の光電子散乱面積から予想される HAXPES スペクトルを、(b)-(d) は a-Si 層でキャップした試料の HAXPES スペクトルを示す。0eV はフェルミ準位を示す。図 19(b)は試料表面から垂直方向に出てくる光電子を、(c)は試料表面に 30 度の方向、(d)は 15 度の方向に飛び出す光電子を測定した。図 19(b)(c)の $-4\text{eV}\sim-1\text{eV}$  は、図 19(a)で見られる特徴的なピーク構造 a, b, c が現れていることから、BaSi<sub>2</sub>の価電子帯からの信号である。図 19(b)-->(c)-->(d)に従い、表面敏感な測定になる。特に、図 19(d)では、図 19(a)-(c)で見られたピーク構造が無くなったことから、BaSi<sub>2</sub>ではなく a-Si の VB を見ているといえる。図 19(b) と(d)のスペクトルの立ち上がりのエネルギーを比較することで、BaSi<sub>2</sub>のホールにとり、a-Si の VB の障壁は $-0.2\text{eV}$ であることが分かった(JAP 119 (2016) 165304)。このように、自然酸化膜/BaSi<sub>2</sub>構造に比べて、a-Si/BaSi<sub>2</sub>構造は、BaSi<sub>2</sub>のホール輸送にとり障壁にならないといえる。

次に、a-Si/BaSi<sub>2</sub>構造と自然酸化膜/BaSi<sub>2</sub>構造の酸化の度合いを比較する。図 19(e)はコアレベル(Ba 3d<sub>5/2</sub>)の HAXPES スペクトルの検出角度依存性を示す。実験で得たスペクトルは、ほぼ $-780.6\text{eV}$ のピークで再現できるが、光電子の検出角度が 15 度のときは、 $-781.7\text{eV}$ 付近に酸化に起因するブロードなピークがある。一方、自然酸化膜/BaSi<sub>2</sub>構造では、 $-781.7\text{eV}$ の酸化に起因するピークが支配的であり、光電子の検出角度が浅くなるにしたがって、より顕著になった。このことから、a-Si/BaSi<sub>2</sub>構造では、a-Siにより BaSi<sub>2</sub>の酸化が抑制されていることが分かった。

最後に、HAXPES で得られたように、a-Si/BaSi<sub>2</sub>構造が BaSi<sub>2</sub>のホールに対して界面を横切る際に障壁が無いことを確かめるため、アンドープ n-BaSi<sub>2</sub>(500nm)を MBE 法で形成し、BaSi<sub>2</sub>表面を一方は自然酸化膜で、他方は a-Si(5nm)でキャップして、ITO 電極をスパッタ法で形成して分光感度を比較した。図 20(a),(b)に、これら 2つの試料について試料表面と裏面にバイアス電圧を印加して測定した分光感度特性を示す。バイアス電圧は、BaSi<sub>2</sub>で発生したホールが自然酸化膜/BaSi<sub>2</sub>界面、または、a-Si/BaSi<sub>2</sub>界面を通過して表面電極に達する方向に印加した。いずれの試料についても、BaSi<sub>2</sub>の禁制帯幅付近で分光感度が立ち上がり、また、バイアス電圧の増加にともない、分光感度も増加している。図 20(a),(b)を比較すると、a-Si 膜で BaSi<sub>2</sub>表面をキャップした試料の方が、分光感度が 5 倍程度向上していることが分かる。このことから、a-Si/BaSi<sub>2</sub>構造の方が、ホールの取り出しに適しているといえ、図 19 で示す HAXPES の測定結果と整合している。

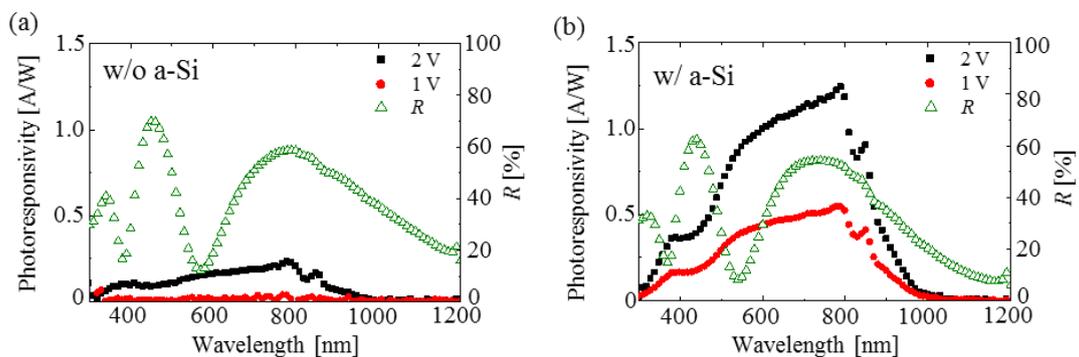


図 20. BaSi<sub>2</sub>膜(500nm)の分光感度特性。(a) は BaSi<sub>2</sub>表面を自然酸化膜で覆った場合、(b) は a-Si 層(5nm)で覆った場合。バイアス電圧を試料表面と裏面に、BaSi<sub>2</sub>膜で生じたホールが自然酸化膜/BaSi<sub>2</sub>界面、または、a-Si/BaSi<sub>2</sub>界面を通過する方向に印加した。

### (7) 不純物ドーピング

不純物をドーピングして、伝導型およびキャリア密度を制御することは、デバイス作製に不可欠である。BaSi<sub>2</sub>は、価電子帯頂上が Si(3s および 3p)軌道で構成されていることが、AIST 今井らにより理論計算から予想され、また、HAXPES 測定で我々が確認した(JAP **114** (2013) 123702)。AIST 今井によると、In を BaSi<sub>2</sub> にドーピングする場合、Ba サイトを置換するよりも Si サイトを置換する方がエネルギー的に安定であること、その際、図 11(a)に示す 3 種類の Si サイト(Si(I), Si(II), Si(III))間では形成エネルギーに殆ど差が無いことが報告されている(Imai 他, TSF **515** (2007) 8219)。不純物ドーピング BaSi<sub>2</sub> 膜の形成と並行して、VASP を用いた第一原理計算により、13 族および 15 族元素で 4 つの Si(I)サイトの 1 つを置換した場合の DOS を求め、E<sub>f</sub> の位置から伝導型を予想した。結果を図 21 に示す。図に示す通り、13 族元素で Si(I)サイトを置換すると、E<sub>f</sub> が価電子帯に入り p 型に、15 族元素で置換すると E<sub>f</sub> が伝導帯に入り n 型になることが分かった。また、Ba(I)サイトよりも Si(I)サイトを置換する方が形成エネルギーが小さいことも確認した。

表 1 に、MBE 法で形成した不純物ドーピング BaSi<sub>2</sub> 膜の伝導型およびキャリア密度を纏めた。不純物元素は、MBE 成長時に Ba と Si と同時に蒸着してドーピングした。後述するイオン注入法と合わせて、13 族元素で p 型に、15 族元素で n 型になるといえる。この中で、p-BaSi<sub>2</sub> では、B によりホール密度を広い範囲で制御できた。n-BaSi<sub>2</sub> では Sb と P で電子密度を広い範囲で制御できた。また、キャリア密度の温度依存性より求めた不純物準位は、B と Sb で、それぞれ約 30meV, 50meV であった。ただし、不純物元素の活性化率は十分ではない。今後、ポストアニール等を行うことで、さらに、キャリア密度の向上が期待される。なお、Cu および Ga については、連続的にキャリア密度を制御するには至らなかった。

不純物ドーピングの実験では、キャリア密度を制御すると同時に急峻な pn 接合を実現するために、不純物の拡散係数も重要なパラメータである。BaSi<sub>2</sub> 膜表面に不純物を堆積して、ポストアニールにより BaSi<sub>2</sub> 膜中に拡散し、SIMS 測定により BaSi<sub>2</sub> 膜中の不純物プロファイルを得た。例として、図 22 に BaSi<sub>2</sub> 膜上に B を堆積し、800°C で 1 時間のポストアニールを行った後の B のプロファイルを示す。BaSi<sub>2</sub> 膜には多数の結晶粒界が存在する。このため、実験で得られた不純物分布を、格子拡散については式(1)を、粒界拡散については式(2)を用いて、実験結果をフィッティングした。

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc}(x / 2\sqrt{D_l t}) \quad (1),$$

$$s\delta D_{GB} = 1.32\lambda (D_l / t)^{1/2} \left( -\partial \ln C(x,t) / \partial x^{6/5} \right)^{5/3} \quad (2),$$

ここで、C<sub>0</sub> は、BaSi<sub>2</sub> 表面の不純物密度、D<sub>l</sub> は格子拡散係数、t はアニール時間、δは境界幅(0.5nm と想定)である。図 22 に示す通り、格子拡散と粒界拡散の 2 つの機構を用いることで、実験で得られた B のプロファイルを説明することができた。表面側は格子拡散で、また、表面から深い領域は粒界拡散で説明できる。ポストアニールの温度と時間を変えた試料を用意して、図 23 に示す結果を得た。これより、B の格子拡散および粒界拡散の活性化エネルギーは、それぞれ

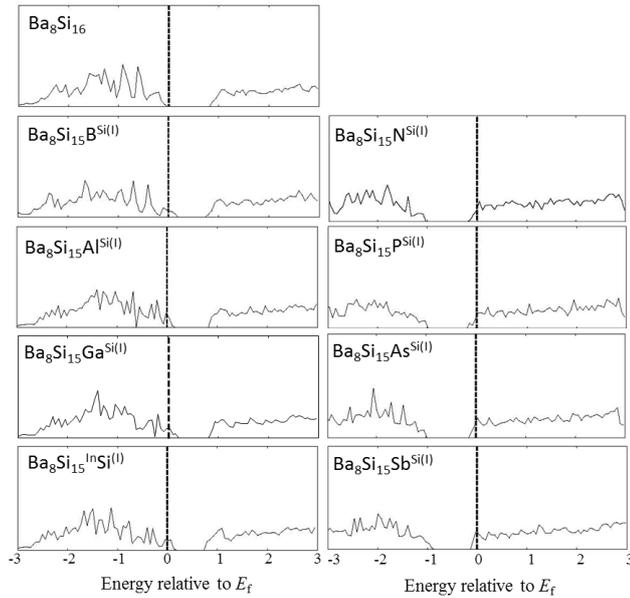


図 21. VASP を用いて計算した、BaSi<sub>2</sub> ユニットセル内の 4 個の Si(I)サイトの 1 つを 13 族または 15 族元素で置換した不純物ドーピング BaSi<sub>2</sub> の DOS。0eV は、E<sub>f</sub> の位置を示す。

4.6eV および 4.4eV となった。同様の実験を、Al, As, Sb で行った。金属シリサイドおよび結晶 Si 中の不純物拡散係数の幾つかを、比較のために示した。他の不純物元素に比べて B の拡散係数は極端に小さかった。一方、Al, Sb, As は拡散係数が大きく、また、活性化エネルギーは小さいかった(JAP **113** (2013) 053511, JJAP **53** (2014) 04ER02)。急峻な pn 接合を形成するには、拡散係数が小さく、且つ、キャリア密度を広範囲に制御できる不純物が好ましいといえる。この点で、p 型不純物には B が好ましい。一方、n 型不純物は P または Sb で広範囲に制御できる。しかし、いずれも拡散係数が大きいため、不純物拡散を抑制する必要がある。これまでのところ、Si の固相成長法を取り入れる独自の方法で、Sb の拡散抑制にも成功した(JJAP **51** (2012) 04DP01)。

表 1 MBE 法による不純物ドーピング BaSi<sub>2</sub> 膜の伝導型およびキャリア密度

11 族	伝導型・キャリア密度	13 族	伝導型・キャリア密度	15 族	伝導型・キャリア密度
		B	$p \leq 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , APL <b>102</b> , 112107 (2013) APL <b>104</b> , 252104 (2014)	N	
		Al	$p \leq 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , Physics Procedia <b>I</b> (2011)27.	As	
Cu	$n$ TSF <b>522</b> (2012) 95	Ga	$n$ TSF <b>522</b> (2012) 95	P	$n \leq 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pss(c) <b>10</b> , 1762 (2013)
Ag	$p \leq 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , TSF <b>522</b> (2012) 95.	In	$p \leq 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ APEX <b>1</b> , 051403 (2008)	Sb	$n \leq 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ APEX <b>1</b> , 51403 (2008)

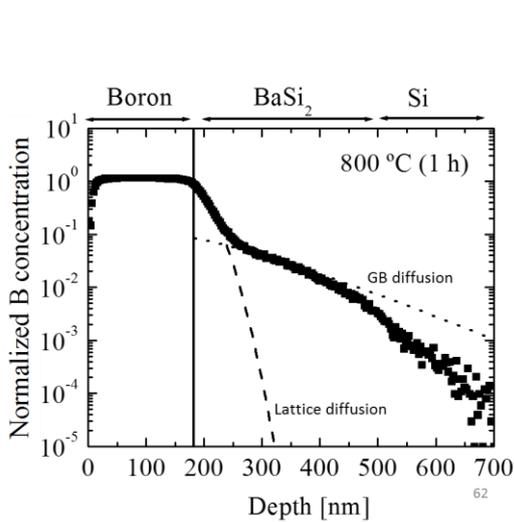


図 22. B/BaSi<sub>2</sub> 構造を 800°C で 1 時間アニールした後の B の深さ方向分布。表面側は格子拡散で説明でき、表面から深い領域は粒界拡散で説明できる。

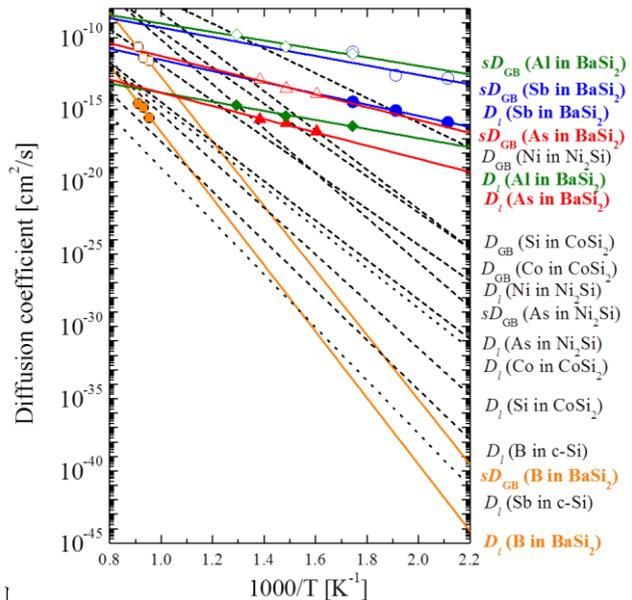


図 23. BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜中における不純物元素(B, Al, As, Sb)の格子拡散および粒界拡散係数。シリサイド膜および結晶 Si 中の不純物拡散係数も比較のため載せた。

(8) BaSi<sub>2</sub> pn 接合の形成と太陽電池動作の実証

太陽電池作製には pn 接合の形成が不可欠である。太陽電池特性を評価する前段階として、BaSi<sub>2</sub>-pn 接合の形成を確認する実験を行った。p-Si(111)基板上に pn 接合を 2 つ含む、B ドープ p-BaSi<sub>2</sub>(0.7 μm)/アンドープ n-BaSi<sub>2</sub> 膜(1.7 μm)/ p-Si(111)構造を MBE 法により成長した。成長後、試料を劈開し、断面を平坦に研磨して、KFM 法により成長方向のポテンシャル分布を評価した。図 24(b)に示すように、Tip が表面から 1 μm よりも深くなるとポテンシャルは上昇し、表面から 2.7 μm を超えるとポテンシャルは減少した。ポテンシャル分布を微分して、図 24(c)の電場分布を得た。B-doped p-BaSi<sub>2</sub>/アンドープ n-BaSi<sub>2</sub> と、アンドープ n-BaSi<sub>2</sub>/p-Si で電場の符号 (つまり電場方向) が異なっており、この結果から BaSi<sub>2</sub>-pn 接合の形成が確認できた。図 24(b)では、BaSi<sub>2</sub>-pn 接合の内蔵電位は 0.3V である。p-Si/n-BaSi<sub>2</sub> の内蔵電位は C-V 法から 1.6V であることが分かっている(JAP 115 (2014) 223701)が、KFM 法では 0.7V であった。このため、BaSi<sub>2</sub>-pn 接合における実際の内蔵電位は約 0.7V(=0.3×1.6/0.7 V)と予想される。N<sub>c</sub>=2.6×10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup> および N<sub>v</sub>=2.0×10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup> から、ホール密度は約 10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup> と推定される。このようにホール密度が小さいのは、Si と BaSi<sub>2</sub> の熱膨張係数差によるクラック発生を避けるため、B ドープ層の成長温度を活性化に必要な 650°C から下げて 600°C としているためである。今後、レーザアニール等の極短時間での活性化が必要である。図 25 に、n-Si(111)基板上に形成した ITO/a-Si/p-BaSi<sub>2</sub>(50nm)/n-BaSi<sub>2</sub>(700nm)構造の電流電圧特性の一例を示す。ITO 電極は直径 1mm である。AM1.5 照射下で明瞭な太陽電池動作が得られた。エネルギー変換効率は 5% 弱である。現状では、図 26 の IQE スペクトルに示す通り、p-BaSi<sub>2</sub> 層の膜厚を 90nm から 50nm に小さくすることで、IQE の向上が見られる。このため、p-BaSi<sub>2</sub> 膜中で発生した光生成キャリアが取り出せていないことが分かる。今後、変換効率を格段に向上するには、Si と BaSi<sub>2</sub> の熱膨張係数差に起因するクラックの発生を防ぎつつ、p-BaSi<sub>2</sub> 層内の B を活性化して B のドーピング濃度を格段に下げることが必要である。

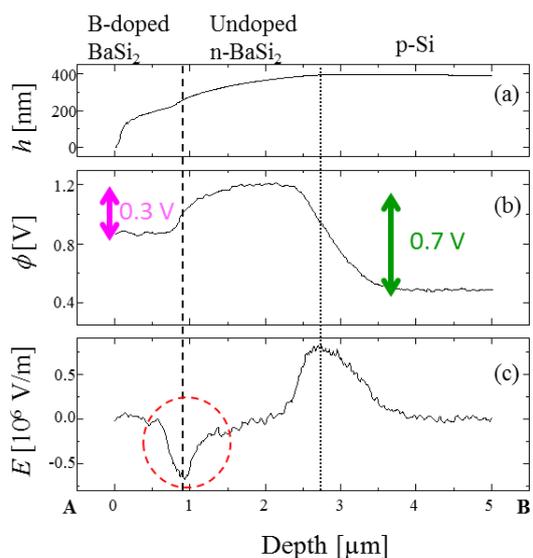


図 24. B ドープ p-BaSi<sub>2</sub>(0.7 μm)/アンドープ n-BaSi<sub>2</sub> 膜(1.7 μm)/p-Si(111)構造の断面を用いて測定した、(a)トポ像、(b)ポテンシャル分布、(c) 電場分布。

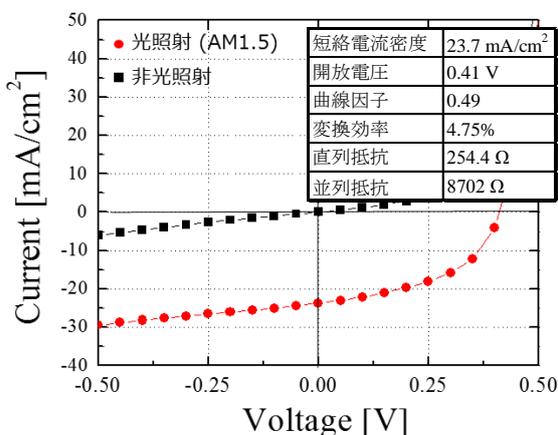


図 25. BaSi<sub>2</sub>-pn 接合ダイオードの電流電圧特性の例。

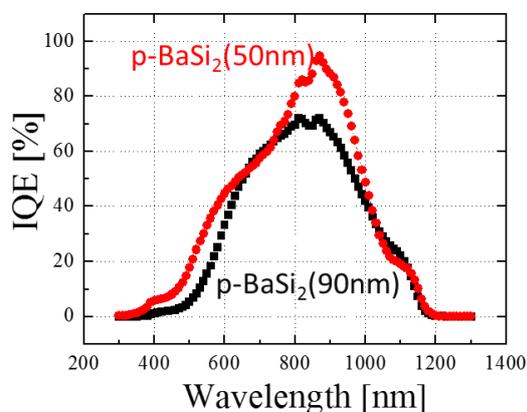


図 26. BaSi<sub>2</sub>-pn 接合ダイオードの IQE スペクトル。p-BaSi<sub>2</sub> の膜厚が大きいとき、IQE の低下が顕著である。

(9) p-BaSi<sub>2</sub>/n-Si ヘテロ接合の形成と太陽電池動作の実証

前節で述べたように、BaSi<sub>2</sub> ホモ pn 接合の形成にはクラックを避けることなど、課題が多い。そこで、BaSi<sub>2</sub> を使った最も簡単な太陽電池構造として、p-BaSi<sub>2</sub>/n-Si ヘテロ接合ダイオードに注目した。n-Si 基板の電子密度は  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、p-BaSi<sub>2</sub> 層のホール密度は  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  で膜厚を 20 nm とした。p-BaSi<sub>2</sub> 表面を厚さ 4 nm の a-Si 層で覆い、ITO 透明電極を堆積した。電極サイズは直径 1 mm である。図 27 に予想されるバンド構造を、また、図 28 に断面 TEM 像を示す。Si/BaSi<sub>2</sub> 界面には伝導帯下端及び価電子帯上端においてそれぞれ  $\Delta E_C = 0.85 \text{ eV}$ 、 $\Delta E_V = 0.65 \text{ eV}$  のバンド不連続が存在する。この接合において、ヘテロ界面でのバンド不連続は少数キャリア輸送を妨げず、p-BaSi<sub>2</sub> および n-Si で生じた電子正孔対の分離を促進する構造になっている。

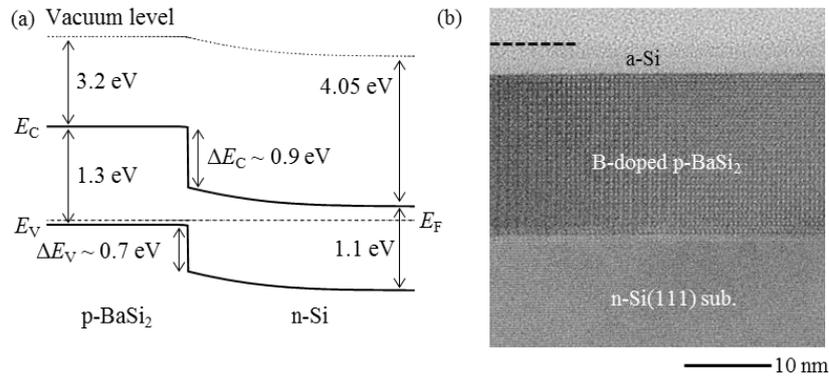


図 27. (a) p-BaSi<sub>2</sub>/n-Si ヘテロ接合ダイオードのバンド構造、  
(b) a-Si/p-BaSi<sub>2</sub>(20nm)/n-Si ダイオードの断面 TEM 像。

図 28(a)に示すように、AM1.5 照射下で太陽電池動作が得られた。短絡電流密度  $J_{SC} = 35.1 \text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧  $V_{OC} = 0.47 \text{ V}$ 、フィルファクター  $FF=0.60$ 、変換効率  $\eta=9.9\%$  が得られた (APL **108** (2016) 152101)。この値は、これまでに報告されている FeSi<sub>2</sub> 等の半導体シリサイドを用いた太陽電池の中で最も大きな値である。図 28(b)に、外部量子効率、内部量子効率、反射率のスペクトルを示す。光電流に占める BaSi<sub>2</sub> 膜の寄与は約 18%と見積もれる。今後、p-BaSi<sub>2</sub> 膜のドーピング濃度を減らして厚さを 1 $\mu\text{m}$  まで大きくすることで、BaSi<sub>2</sub> の禁制帯幅よりも高エネルギーの光エネルギーをほぼ吸収できるようになる。今後、太陽電池動作が得られた p-BaSi<sub>2</sub>/n-Si 構造をベースとして、基板を低抵抗 n<sup>+</sup>-Si に替え、さらに p-BaSi<sub>2</sub> 層上に低温成長が可能な n-BaSi<sub>2</sub> 層を堆積することでクラックの形成を避け、高品質な BaSi<sub>2</sub> ホモ接合太陽電池の形成へと展開する予定である。

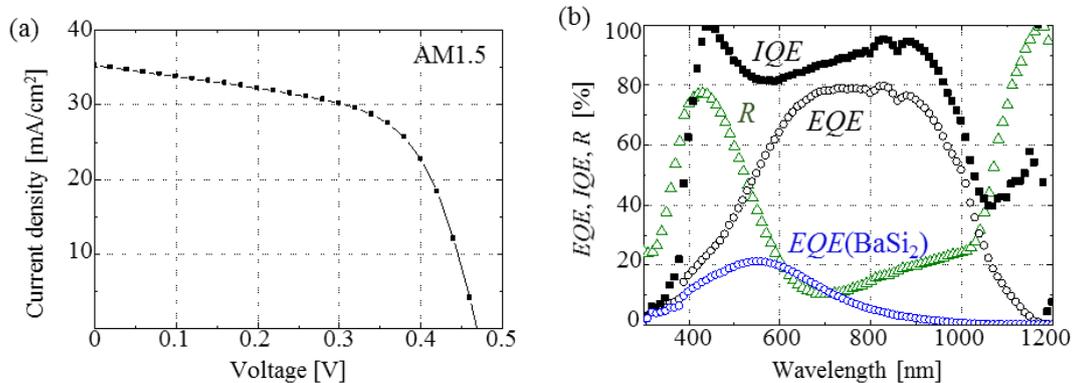


図 28. (a) p-BaSi<sub>2</sub>/n-Si ヘテロ接合ダイオードの AM1.5 照射下での電流密度-電圧特性。(b) 外部量子効率、内部量子効率、反射率スペクトル。

### 3. 2 BaSi<sub>2</sub> の *ex-situ* ドーピングと光学的および結晶学的評価(名古屋大学 宇佐美グループ)

#### (1) BaSi<sub>2</sub> の *ex-situ* ドーピング

##### Bドーピング

BaSi<sub>2</sub> の pn 接合に基づき高効率太陽電池を実現するためには、高いキャリア密度を持つ p<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub> 層の形成が必要となる。しかし、これまで、BaSi<sub>2</sub> の正孔密度は 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> 以下に留まっていた。そこで、既存の p 型ドーパントである Al, In と同族の B に注目し、BF<sub>2</sub> イオン注入とアニールによる B ドーピングについて調査を行った。

まず、イオン注入により生じる構造変化について調査した。ラマン分光測定の結果、イオン注入により生じる BaSi<sub>2</sub> 薄膜への照射ダメージは、図 29 に示すように 700–800 °C で 30 秒の高速アニール(RTA)により成長直後の状態まで除去できることが分かった(JJAP 50 (2011) 121202)。一方、10 分程度の比較的長時間のアニールを 600 °C 以上で行うと、不活性フローガス中の微量不純物による BaSi<sub>2</sub> の酸化が問題となった。そこで、800 °C での RTA により照射ダメージを回復した試料について Hall 測定を行ったところ、キャリアは正孔でありキャリア密度は 1–2×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> であった。これは、この時点までに作製された p 型 BaSi<sub>2</sub> のうちで最大のキャリア密度であり、B が p<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub> 層のためのドーパントとして有用であることが分かった。この結果は、筑波大学グループによる B の *in-situ* ドーピングを用いた高濃度 p<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub> の実現につながった。

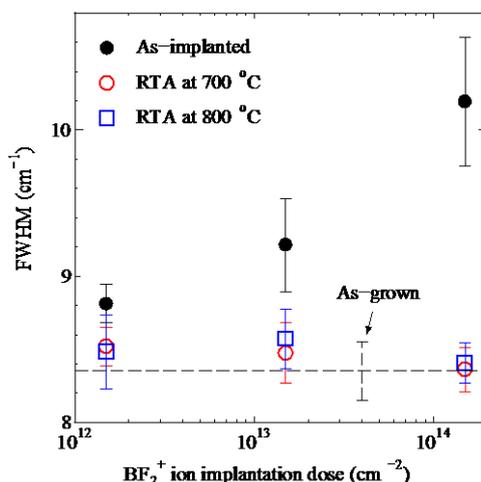


図 29. BF<sub>2</sub> イオン注入と RTA によるラマン最強ピークの半値幅(FWHM)の変化。

##### Pドーピング

BaSi<sub>2</sub> への 13, 15 族元素のドーピングを体系化することを目的として、B に引き続き、P と As のドーピングについて研究を行った。P ドーピングは、BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜への P イオン注入とアニールによって行った。まず、B ドーピングと同様に、ラマン分光測定により、イオン照射ダメージの回復条件について調べた。その結果、500 °C 以上の RTA によりラマンピークの半値幅はイオン注入前の状態まで低下し、ダメージ除去が可能であることが分かった。また、大きな照射ダメージを与えた膜に対して 800 °C で 30 s の RTA を行うと金属伝導を示す準安定三方晶相が生成することを見出した(TSF 534 (2013) 470)。これにより、高温での RTA は避けるべきであることが明確になった。

次に、二次イオン質量分析(SIMS)測定により、ドーパントプロファイルを調査した。その結果、P は表面・界面に偏析する傾向があることが分かった(図 30)。P ドーパントを用いたデバイス設計においては、偏析抑制に注意する必要があると言える。また、アニール温度と時間を変数とした解析に

より、拡散の活性化エネルギーは 2 eV と決定できた(TSF 534(2013) 470)。

最後に、ドーピングを行った試料のホール測定により、P は n 型ドーパントであることが分かった。このことは、15 族元素は Si を置換しやすいという予測と一致している。図 31 に示すように、偏析を抑制するために比較的低温(500°C)でアニールを行った試料において、最大で  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  に達するキャリア密度を実現した(TSF 557 (2014) 90)。

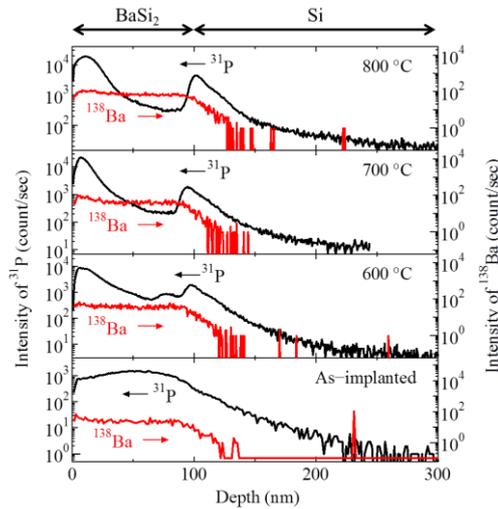


図 30. P 注入 BaSi<sub>2</sub> 薄膜における <sup>31</sup>P と <sup>138</sup>Ba の SIMS プロファイルの RTA による変化。

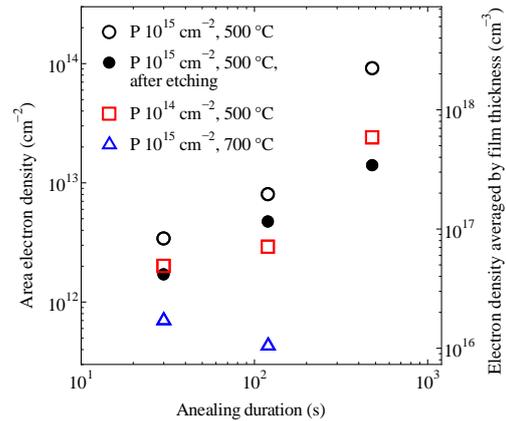


図 31. P ドープ BaSi<sub>2</sub> 薄膜における電子密度の活性化アニールによる変化。

### As ドーピング

As ドーピングも As イオン注入とアニールにより行ったが、P の場合とは全く異なるキャリア発生メカニズムを見出した。これまでの B と P ドーピングの知見を踏まえ、活性化アニールは 500 °C で行った。その結果、高 As ドーズ( $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )のときに変質層が生成することが分かった(TSF 567 (2014) 105)。図 32 に、高ドーズで As イオン注入の後に 1920 s のアニールを行った試料の断面走査電子顕微鏡(SEM)画像を示す。表面に、100 nm の結晶組織の異なる変質層が存在することが分かる。これは、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  以下のドーズでは観察されなかった。また、ラマン分光によっても変質層由来のラマン散乱光を確認した。SIMS による組成分析の結果、変質層は As と O を含有する化合物から成ることが分かった。

この変質層は電気的特性に大きな影響を与えた。As ドープ薄膜を Hall 測定により評価したところ、全ての試料においてキャリアタイプは電子であった。ただし、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  以下の低 As ドーズ試料では、基板伝導が支配的となりキャリア密度の正確な評価が困難であった。一方、高 As ドーズ( $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )試料は、図 33 に示すように、最大で  $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  という高いキャリア密度を示した。これは、As 注入量を超えており、As による Si の置換では説明できない。以上より、As ドーピングによるキャリア生成は、変質層の生成が主要因であることを明らかにした(TSF 567 (2014) 105)。

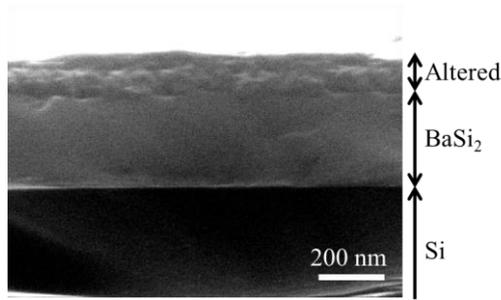


図 32. 高濃度 As 注入( $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )後のアニール( $500 \text{ }^\circ\text{C}$  1920 s)により変質層が生じた BaSi<sub>2</sub> 薄膜の SEM 像。

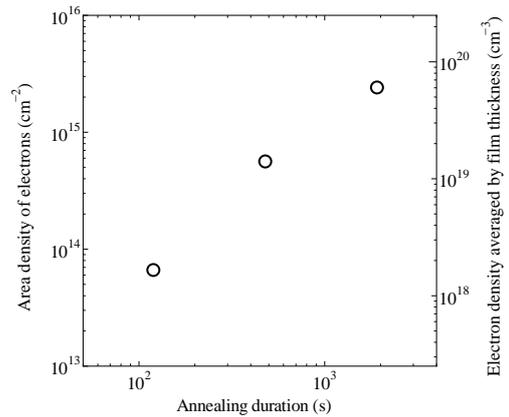


図 33. As ドープ BaSi<sub>2</sub> 薄膜における電子密度の活性化アニールによる変化。

### アルカリ金属ドーピング

B よりも低温でドーピング可能なアクセプタ不純物の探索を目的として、2 価の Ba を置換する可能性がある 1 価のアルカリ金属に注目し、ドーピングについて調査した。近年 CuInSe<sub>2</sub> 系太陽電池において見出されたフッ化物を用いるアルカリ金属ドーピングを参考に、BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜にアルカリ金属フッ化物(LiF, NaF, KF)を蒸着しアニールすることでアルカリ金属のドーピングを試みた。その結果、予想に反して、いずれの試料も n 型の伝導性を示した。特に、Li ドーピングは電子生成に効果的であり、図 34 に示すように、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$  で 1 min の RTA によりキャリア密度は  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  まで上昇した(submitted to TSF)。Li は Cu と同程度のイオン半径を持つことから、Cu と同様に侵入型固溶に基づくドーピングメカニズムを提案した。

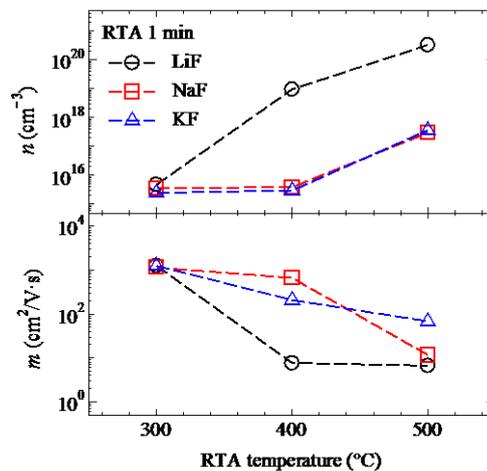


図 34. アルカリ金属フッ化物処理した BaSi<sub>2</sub> 薄膜の電子密度と移動度。

### (2) 微傾斜基板を利用した BaSi<sub>2</sub> 薄膜の大粒径化

Si(111)基板上での BaSi<sub>2</sub> のエピタキシャル薄膜は、方位が  $60^\circ$  ずつ異なる 3 種類の結晶ドメインから構成される。したがって、多数の結晶粒から成り、その粒界がキャリア輸送に悪影響を及ぼすことが懸念された。そこで、ドメインの選択性を向上させ大粒径 BaSi<sub>2</sub> 膜を作製することを目指し、微傾斜 Si(111)基板上での BaSi<sub>2</sub> の結晶成長について調査を行った。電子線後方散乱回折(EBSD)

測定及び X 線極点図測定の結果、 $\langle 112 \rangle$ 方向に  $2^\circ$ の傾斜角を持つ微傾斜面を用いることで、一つのドメインを選択的に拡大できることが分かった(図 35(b))。一方で、 $4^\circ$ 傾斜 Si(111)基板上的 BaSi<sub>2</sub> のドメイン構造は傾斜無し基板上と同様であった(図 35(c))。成長の初期過程を原子間力顕微鏡で観察したところ、 $2^\circ$ 傾斜基板上では結晶粒がステップ端に沿って形成されており、ステップ端との格子整合が結晶方位選択性向上の要因と分かった。これらの結果をもとに、微傾斜 Si(111)面上での BaSi<sub>2</sub> の核生成・成長メカニズムを考察し提案した(JJAP 51 (2012) 10NB06)。

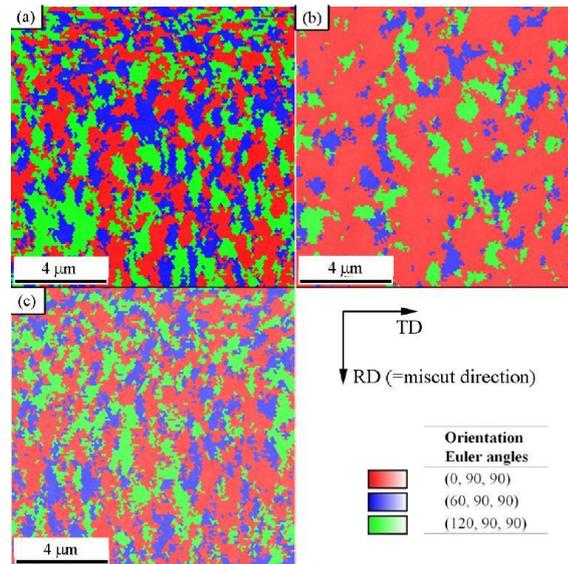


図 35. 微傾斜 Si(111)基板上 BaSi<sub>2</sub> 薄膜の EBSD 方位マップ。傾斜角: (a)  $0^\circ$ 、(b)  $2^\circ$ 、(c)  $4^\circ$ 。

### (3) BaSi<sub>2</sub> のキャリア寿命評価

#### 余剰キャリア再結合機構の解析

キャリア再結合機構に関する知見は、太陽電池応用を目指して結晶品質を改善する上で極めて重要である。そこで、マイクロ波光導電減衰( $\mu$ -PCD)法により余剰キャリア再結合挙動を調査した。まず、薄い BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜(50–130 nm)について、 $\mu$ -PCD 評価を行ったところ、キャリア再結合挙動は三段階の時定数で表すことができることが分かった(図 36)。これらの過程は、余剰キャリア注入レベルに依存したキャリア再結合挙動の変化より、オージェ再結合、Shockley-Read-Hall(SRH)再結合、キャリアトラップ効果のある SRH 再結合の 3 つで説明できることを見出した(JAP 112 (2012) 083108)。特に、SRH 再結合について余剰キャリア密度とキャリア寿命の関係を数値的に解析し、トラップでのキャリアの捕獲確率( $C_{np}$ )を導いた。そして、 $C_{np}$  と X 線回折ロックアップカーブの半値幅(FWHM)に相関があることを見出し(図 37)、転位が再結合中心である可能性を示した(JAP 112 (2012) 083108)。これは、結晶品質改善の指針となり得る成果である。

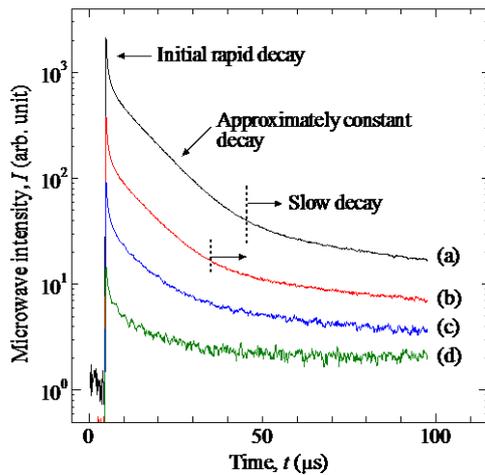


図 36. 異なる励起レーザー強度で評価した 130 nm の BaSi<sub>2</sub> 薄膜におけるキャリア減衰挙動。(a)  $1.3 \times 10^5$ 、(b)  $1.3 \times 10^4$ 、(c)  $1.1 \times 10^3$ 、(d)  $1.1 \times 10^2$  W/cm<sup>2</sup>。

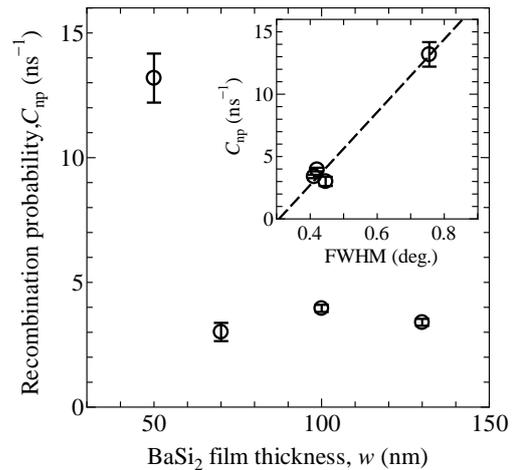


図 37. キャリア捕獲確率( $C_{np}$ )と膜厚( $w$ )、 $C_{np}$ と X 線回折の半値幅(FWHM)の関係。

#### 少数キャリア寿命の解明

次に、BaSi<sub>2</sub> の太陽電池材料としてのポテンシャルを明らかにするため、少数キャリア寿命の決定を試みた。このとき、薄い膜では余剰キャリア密度が高く少数キャリア寿命が決定できないため、最大で 3 μm までの厚膜について評価を行った。しかし、膜厚が増大すると内部電界による電荷分離効果の減少によりキャリア寿命が低下し、少数キャリア寿命の決定が極めて困難であることが分かった。よって、少数キャリア寿命の定量評価には、新たな手法の構築が必要となった。

キャリア寿命を増大させる手段について検討を行ったところ、800 °C で 30 s の RTA によりキャリア寿命が数倍～数十倍に増大するという現象を発見した(図 38)。X 線回折による格子歪みの評価より、RTA による歪み緩和がキャリア寿命増大の要因であることが分かった(APEX 6 (2013) 112302)。

このキャリア寿命の増大効果の発見により、厚膜でも余剰キャリア注入レベルを広範囲に変化させてキャリア寿命測定を行うことが可能となった。その結果、注入レベルの低下とともにキャリア寿命が増大し、ある注入レベル以下では一定値となるという現象を観測することができた。したがって、一定値となった値を実効少数キャリア寿命として決定できた。

さらに、実効少数キャリア寿命の膜厚による変化より、膜厚が無窮大における極限である、バルク少数キャリア寿命を初めて定量評価することに成功した(図 39)。その値は 14 μs と、薄膜太陽電池用材料として十分に長く、BaSi<sub>2</sub> 薄膜が太陽電池用材料として有望であることを実証することができた (APEX 6 (2013) 112302)。

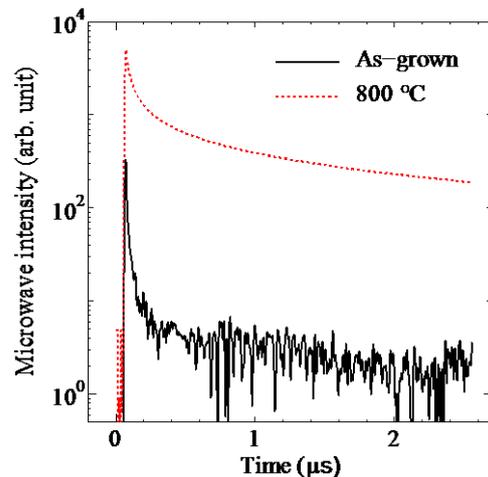


図 38. 800 °C で 30 s のアニールによる余剰キャリア減衰速度の変化。試料膜厚: 3050 nm。

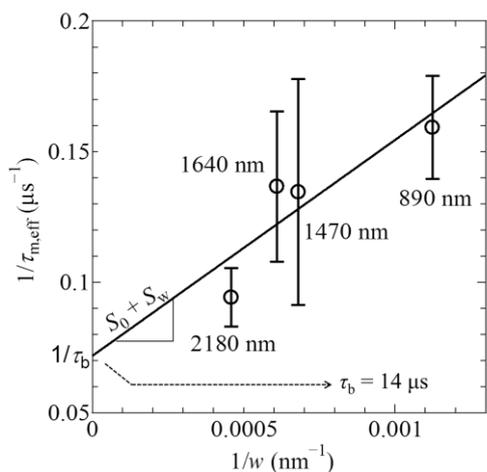


図 39. 膜厚( $w$ )の逆数と実効少数キャリア寿命( $\tau_{m,eff}$ )の逆数の関係を利用したバルク少数キャリア寿命の決定。

さらに、歪み緩和した  $\text{BaSi}_2$  エピタキシャル薄膜は、粘着テープにより容易に剥離できることを見出した。図 41 の挿入図に剥離した薄膜の写真を示す。この自立薄膜を用いることで、基板の影響を排除しキャリア減衰挙動を測定することが可能となった。図 41 の  $\mu\text{-PCD}$  曲線は、剥離前後のキャリア減衰挙動の比較である。曲線はほとんど一致しており、したがって、 $\text{Si}$  基板上で測定した場合でも基板の影響はほとんど無いことが裏付けられた(PSSC 10 (2013) 1677)。

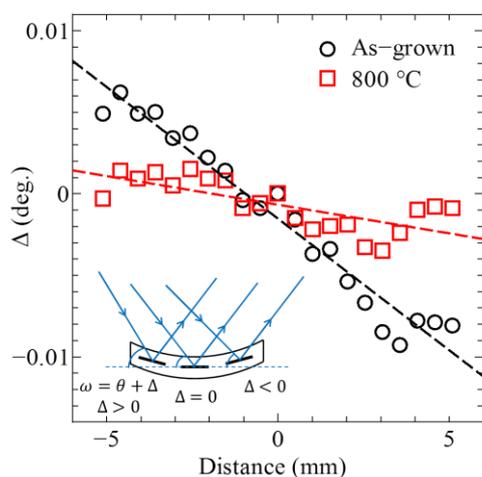


図 40. X 線回折ロックンングカーブ測定による  $\text{BaSi}_2$  エピタキシャル薄膜を有する基板の湾曲評価。

#### 歪み緩和機構の解明と薄膜剥離への応用

余剰キャリア寿命の大きな増大をもたらすことが分かった歪み緩和についてさらに研究を進め、 $\text{BaSi}_2$  エピタキシャル薄膜における歪みの蓄積と緩和の機構を明らかにした。図 40 は、X 線回折ロックンングカーブのピーク位置の空間分布から、基板湾曲を定量評価した結果である。この結果より、 $\text{BaSi}_2$  エピタキシャル薄膜には面内に引張歪みが生じていることが明確となった。この歪みの要因は、 $\text{Si}$  基板と  $\text{BaSi}_2$  の線膨張係数の違いと考えられる。また、 $800\text{ }^\circ\text{C}$  の RTA により基板湾曲が減少し、歪みが緩和されていることが分かる。光学顕微鏡観察により、歪み緩和した試料にはクラックが認められた。また、歪み緩和は、厚い膜において高い温度でアニールした場合に生じた。以上より、歪み緩和は歪みエネルギーが臨界値を超過した際にクラックを生成することで起こるというメカニズムを提案した(PSSC 10 (2013) 1677)。

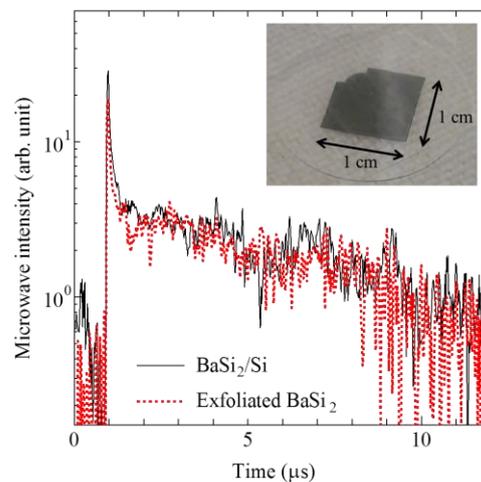


図 41.  $800\text{ }^\circ\text{C}$  での RTA により歪み緩和した  $\text{BaSi}_2$  薄膜の  $\mu\text{-PCD}$  曲線の、 $\text{Si}$  基板上で測定した場合と剥離して測定した場合の比較。

#### (4) 真空蒸着法による BaSi<sub>2</sub> 成膜法の開発

BaSi<sub>2</sub> の将来的な産業応用を見据え、産業との整合性が高い真空蒸着による成膜法について検討を行い、BaSi<sub>2</sub> 薄膜の作製に成功するとともにその形成機構を明らかにした。図 42 に示す X 線回折パターンから分かるように、基板温度が 500 °C 以上のときに BaSi<sub>2</sub> 薄膜が作製できることを見出した。また、挿入図の SEM 画像から分かるように、薄膜は緻密であった。エネルギー分散型 X 線分光分析による組成評価の結果、蒸気組成は Ba 過剰であって、高い基板温度は過剰 Ba と基板との反応の進行のために必要であることを明らかにした(JJAP 54 (2015) 07JE02, 08KC03)。この知見を元に、Si 補給層を用いることで CaF<sub>2</sub>(TSF 595 (2015) 68)、ステンレス鋼(第 62 回応物 14a-A25-9)、Ge(PVSEC-25, SiF-O-08)を始めとする様々な基板に BaSi<sub>2</sub> 薄膜を作製できることを示している。

また、BaSi<sub>2</sub> 蒸着膜の光学特性を調査し、図 43 に示すように、薄膜太陽電池応用に適したバンドギャップと高い光吸収係数を有することを確認した(JJAP 54 (2015) 07JE02)。さらに、最大で 0.25 μs という、薄膜太陽電池材料としては長い余剰キャリア寿命を有することを明らかにした。これらは簡便な蒸着膜でも高効率な太陽電池が作製できる可能性を示唆する結果である。

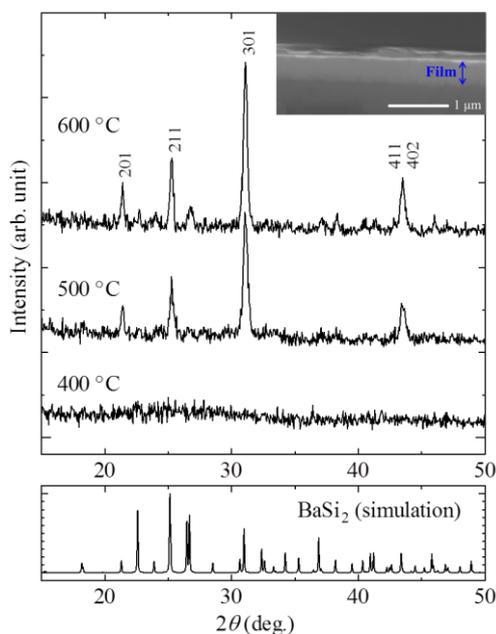


図 42. 異なる基板温度で作製した BaSi<sub>2</sub> 蒸着膜の斜入射 X 線回折パターン。

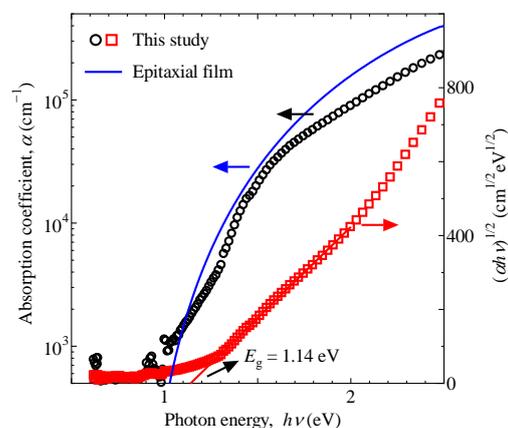


図 43. ガラス基板上 BaSi<sub>2</sub> 蒸着膜の光吸収係数と間接遷移吸収端。

## § 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 85件)

1. K. Toh, T. Saito, and T. Suemasu, "Optical absorption properties of BaSi<sub>2</sub> epitaxial films on a transparent silicon-on-insulator substrate using molecular beam epitaxy," Japanese Journal of Applied Physics **50** (2011) 068001.
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 **50** (2011) 04DP02.
3. M. Jung, A. Okada, T. Saito, T. Suemasu, and N. Usami, "The effect of the presence of an Al-doped ZnO layer on the preferential crystal orientation of polycrystalline silicon thin films grown by an Al-induced layer exchange method," Journal of Ceramic Processing Research **12**, Special 3 (2011) s187.
4. K. O. Hara, N. Usami, Y. Hoshi, Y. Shiraki, M. Suzuno, K. Toko, and T. Suemasu, "Structural Study of BF<sub>2</sub> Ion Implantation and Post Annealing of BaSi<sub>2</sub> Epitaxial Films", Japanese Journal of Applied Physics **50** (2011) 121202.
5. M. Ajmal Khan, T. Saito, M. Takeishi, and T. Suemasu, "Molecular Beam Epitaxy of Cu-Doped BaSi<sub>2</sub> Films on Si(111) Substrate and Evaluation & Qualification of Depth Profiles of Cu Atoms for the Formation of Efficient Solar Cells," Advanced Materials Research (Advanced Materials for Applied Science and Technology) **326** (2011) 139.
6. 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," Applied Physics Letters **101** (2012) 072106.
7. W. Du, T. Saito, M. Ajmal Khan, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Effect of Solid-Phase-Epitaxy Si Layers on Suppression of Sb Diffusion from Sb-Doped n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-Si Tunnel Junction to Undoped BaSi<sub>2</sub> Overlayers," Japanese Journal of Applied Physics **51** (2012) 04DP01.
8. W. Du, M. Suzuno, M. Ajmal Khan, K. Toh, M. Baba, K. Nakamura, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Improved photoresponsivity of semiconducting BaSi<sub>2</sub> epitaxial films grown on a tunnel junction for thin-film solar cells," Applied Physics Letters **100** (2012) 152114.
9. M. Baba, K. Toh, K. Toko, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Jiptner, T. Sekiguchi, K. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, "Investigation of grain boundaries in BaSi<sub>2</sub> epitaxial films on Si(111) substrates using transmission electron microscopy and electron-beam-induced current technique," Journal of Crystal Growth **348** (2012) 75.
10. T. Suemasu, K. Morita, M. Kobayashi, and Y. Ichikawa, "Local structure around Sr in semiconducting BaSrSi<sub>2</sub> studied using extended x-ray absorption fine structures," Physics Procedia **23** (2012) 53.
11. K. Toh, K. Hara, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Toko, and T. Suemasu, "Molecular beam epitaxy of BaSi<sub>2</sub> thin films on Si(001) substrates," Journal of Crystal Growth **345** (2012) 16.
12. K. O. Hara, N. Usami, K. Toh, K. Toko, and T. Suemasu, "Realization of Large-Domain Barium Disilicide Epitaxial Thin Film by Introduction of Miscut to Si(111) Substrate", Japanese Journal of Applied Physics **51** (2012) 10NB06.

13. A. Okada, K. Toko, K.O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, "Control of crystal orientation in Al-induced crystallized poly Si layers by SiO<sub>2</sub> intermediate layer," *Journal of Crystal Growth* **356** (2012) 65.
14. M. Ajmal Khan, T. Saito, K. Nakamura, M. Baba, W. Du, K. Toh, K. Toko, and T. Suemasu, "Electrical characterization and conduction mechanism of impurity-doped BaSi<sub>2</sub> films grown on Si(111) by molecular beam epitaxy," *Thin Solid Films* **522** (2012) 95.
15. K. Toh, K. Hara, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Toko, and T. Suemasu, "Epitaxy of Orthorhombic BaSi<sub>2</sub> with Preferential in-Plane Crystal Orientation on Si(001): Effects of Vicinal Substrate and Annealing Temperature," *Japanese Journal of Applied Physics* **51** (2012) 095501.
16. N. Usami, N. Jung, and T. Suemasu, "On the growth mechanism of polycrystalline silicon thin film by Al-induced layer exchange process," *Journal of Crystal Growth* **362** (2012) 16.
17. K. O. Hara, N. Usami, K. Toh, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, "Investigation of the Recombination Mechanism of Excess Carriers in Undoped BaSi<sub>2</sub> Films on Silicon," *Journal of Applied Physics* **112** (2012) 083108.
18. M. Baba, K. Toh, K. Toko, and T. Suemasu, "Formation of large-grain-sized BaSi<sub>2</sub> epitaxial layers on Si(111) grown by molecular beam epitaxy," *Journal of Crystal Growth* **378** (2013) 193.
19. M. A. Khan, K. O. Hara, K. Nakamura, M. Baba, K. Toh, M. Suzuno, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Molecular beam epitaxy of boron doped p-type BaSi<sub>2</sub> epitaxial films on Si(111) substrates for thin-film solar cells," *Journal of Crystal Growth* **378** (2013) 201.
20. S. Koike, K. Toh, M. Baba, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, "Large photoresponsivity in semiconducting BaSi<sub>2</sub> epitaxial films grown on Si(001) substrates by molecular beam epitaxy," *Journal of Crystal Growth* **378** (2013) 198.
21. K. Nakamura, K. Toh, M. Baba, K. M. Ajmal, W. Du, K. Toko, and T. Suemasu, "Lattice and grain-boundary diffusions of impurity atoms in BaSi<sub>2</sub> epitaxial layers grown by molecular beam epitaxy," *Journal of Crystal Growth* **378** (2013) 189.
22. T. Yoneyama, A. Okada, M. Suzuno, T. Shibutani, K. Matsumaru, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Toko, and T. Suemasu, "Formation of polycrystalline BaSi<sub>2</sub> films by radio-frequency magnetron sputtering for thin-film solar cell applications," *Thin Solid Films* **534** (2013) 116.
23. K. Nakamura, M. Baba, K. M. Ajmal, W. Du, K. Toko, and T. Suemasu, "Lattice and grain-boundary diffusions of boron atoms in BaSi<sub>2</sub> epitaxial films on Si(111)," *Journal of Applied Physics* **113** (2013) 05311.
24. R. Numata, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, "Orientation control of large-grained Si films on insulators by thickness-modulated Al-induced crystallization," *Crystal Growth & Design* **13** (2013) 1767.
25. M. Ajmal Khan, K. O. Hara, W. Du, M. Baba, K. Nakamura, M. Suzuno, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "In-situ heavily p-type doping of over 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> in semiconducting BaSi<sub>2</sub> thin films for solar cells applications," *Applied Physics Letters* **102** (2013) 112107.
26. K. Toko, N. Fukata, K. Nakazawa, M. Kurosawa, N. Usami, M. Miyao, and T. Suemasu, "Temperature dependent Al-induced crystallization of amorphous Ge thin films on SiO<sub>2</sub> substrates," *Journal of Crystal Growth* **372** (2013) 189.

27. K. Toko, K. Nakazawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, "Double-layered Ge thin films on insulators formed by an Al-induced layer exchange process," *Crystal Growth & Design* **13** (2013) 3908.
28. K. Nakazawa, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, "Large-grained polycrystalline (111) Ge films on insulators by thickness-controlled Al-induced crystallization," *ECS journal of solid state science and technology* **2** (2013) Q195.
29. R. Numata, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Fabrication of BaSi<sub>2</sub> films on Si(111)-oriented Si layers formed by inverted Al-induced crystallization method on glass structure," *Physica Status Solid (c)* **10** (2013) 1769.
30. W. Du, M. Baba, R. Takabe, N. Zhang, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Investigation on the tunneling properties and surface morphologies of BaSi<sub>2</sub>/Si tunnel junctions for BaSi<sub>2</sub> solar cell applications," *Physica Status Solid (c)* **10** (2013) 1765.
31. M. Baba, K. O. Hara, N. Saito, N. Yoshizawa, N. Usami, K. Toko, and T. Suemasu, "Epitaxial growth of BaSi<sub>2</sub> films with large grains using vicinal Si(111) substrates," *Physica Status Solid (c)* **10** (2013) 1756.
32. S. Koike, M. Baba, K. Nakamura, K. M. Ajmal, W. Du, K. Toko, and T. Suemasu, "Fabrication of n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-Si tunnel junction on Si(001) surface for characterization of photoresponse properties of BaSi<sub>2</sub> epitaxial films," *Physica Status Solid (c)* **10** (2013) 1773.
33. R. Takabe, M. Baba, K. Nakamura, W. Du, M. A. Khan, S. Koike, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, "Fabrication and characterizations of phosphorus-doped n-type BaSi<sub>2</sub> epitaxial films grown by molecular beam epitaxy," *Physica Status Solid (c)* **10** (2013) 1753.
34. Nurul Amal Abdul Latiff, T. Yoneyama, T. Shibusami, K. Matsumaru, K. Toko, and T. Suemasu, "Fabrication and characterization of polycrystalline BaSi<sub>2</sub> by RF sputtering," *Physica Status Solid (c)* **10** (2013) 1759.
35. N. Zhang, K. Nakamura, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, "Evaluation of diffusion coefficients of n-type impurities in MBE-grown BaSi<sub>2</sub> epitaxially layers," *Physica Status Solid (c)* **10** (2013) 1762.
36. K. O. Hara, N. Usami, K. Nakamura, R. Takabe, M. Baba, K. Toko, and T. Sueamasu, "Mechanism of strain relaxation in BaSi<sub>2</sub> epitaxial films on Si(111) substrates during post-growth annealing and application for film exfoliation," *Physica Status Solid (c)* **10** (2013) 1677.
37. M. Baba, K. Ito, W. Du, T. Sanai, K. Okamoto, K. Toko, S. Ueda, Y. Imai, A. Kimura, and T. Suemasu, "Hard X-ray photoelectron spectroscopy study on valence band structure of semiconducting BaSi<sub>2</sub>," *Journal of Applied Physics* **114** (2013) 123702.
38. M. Baba, S. Tsurekawa, K. Watanabe, W. Du, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, "Evaluation of potential variations around grain boundaries in BaSi<sub>2</sub> epitaxial films by Kelvin probe force microscopy," *Applied Physics Letters* **103** (2013) 142113.
39. K. O. Hara, N. Usami, K. Nakamura, R. Takabe, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, "Determination of bulk minority-carrier lifetime in BaSi<sub>2</sub> films by utilizing a drastic enhancement of carrier lifetime by post-growth annealing," *Applied Physics Express* **6** (2013) 112302.

40. K. O. Hara, Y. Hoshi, N. Usami, Y. Shiraki, K. Nakamura, K. Toko, and T. Suemasu, "Structural Study on Phosphorus Doping of BaSi<sub>2</sub> Epitaxial Films by Ion Implantation," *Thin Solid Films* **534** (2013) 470.
41. K. O. Hara, Y. Hoshi, N. Usami, Y. Shiraki, K. Nakamura, K. Toko, T. Suemasu, "N-Type Doping of BaSi<sub>2</sub> Epitaxial Films by Phosphorus Ion Implantation and Thermal Annealing," *Thin Solid Films* **567** (2014) 105.
42. R. Numata, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Large-grained (111)-oriented Si/Al/SiO<sub>2</sub> structures formed by diffusion-controlled Al-induced layer exchange," *Thin Solid Films* **557** (2014) 147.
43. R. Numata, K. Toko, K. Nakazawa, N. Usami, and T. Suemasu, "Growth promotion of Al-induced crystallized Ge films on insulators by insertion of a Ge membrane below the Al layer," *Thin Solid Films* **557** (2014) 143.
44. N. Oya, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, "Direct synthesis of highly textured Ge on flexible polyimide films by metal-induced crystallization," *Applied Physics Letters* **104** (2014) 262107.
45. M. Ajmal Khan, K. Nakamura, W. Du, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Precipitation control and activation enhancement in boron-doped p<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub> films grown by molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters* **104** (2014) 252104.
46. 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," *Applied Physics Letters* **104** (2014) 022106.
47. M. Baba, K. O. Hara, D. Tsukahara, K. Toko, N. Usami, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, "Potential variation around grain boundaries in BaSi<sub>2</sub> films grown on multicrystalline silicon evaluated by Kelvin probe force microscopy," *Journal of Applied Physics* **116** (2014) 235301.
48. D. Tsukahara, M. Baba, S. Honda, Y. Imai, K. O. Hara, N. Usami, K. Toko, J. H. Werner, and T. Sueamsu, "Potential variations around grain boundaries in impurity-doped BaSi<sub>2</sub> epitaxial films evaluated by Kelvin probe force microscopy," *Journal of Applied Physics* **116** (2014) 123709.
49. W. Du, M. Baba, K. Toko, K. O. Hara, K. Watanabe, T. Sekiguchi, N. Usami, and T. Suemasu, "Analysis of the electrical properties of Cr/n-BaSi<sub>2</sub> Schottky junction and n-BaSi<sub>2</sub>/p-Si heterojunction diodes for solar cell applications," *Journal of Applied Physics* **115** (2014) 223701.
50. R. Takabe, K. O. Hara, M. Baba, W. Du, N. Shimada, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Influence of grain size and surface condition on minority-carrier lifetime in undoped n-BaSi<sub>2</sub> on Si(111)," *Journal of Applied Physics* **115** (2014) 193510.
51. K. Toko, R. Numata, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, "Selective formation of large-grained, (100)- or (111)-oriented Si on glass by Al-induced layer exchange," *Journal of Applied Physics* **115** (2014) 094301.
52. Y. Imai, M. Sohma, and T. Suemasu, "Energetic Stability and Magnetic moment of Tri-, Tetra-, and Octa-Ferromagnetic Element nitrides Predicted by First-Principle Calculations," *Journal of Alloys and Compounds* **611** (2014) 440.
53. K. Toko, K. Nakazawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, "Self-orgnaization of Ge(111)/Al/glass structures through layer exchange in metal-induced crystallization,"

CrystEngComm **16** (2014) 9590.

54. K. Toko, K. Nakazawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, "Orientation control of Ge thin films by underlayer-selected Al-induced crystallization," *CrystEngComm* **16** (2014) 2578.
55. K. O. Hara, Y. Hoshi, N. Usami, Y. Shiraki, K. Nakamura, K. Toko, and T. Suemasu, "N-Type Doping of BaSi<sub>2</sub> Epitaxial Films by Phosphorus Ion Implantation and Thermal Annealing," *Thin Solid Films* **557** (2014) 90.
56. M. Baba, K. Watanabe, K. O. Hara, K. Toko, T. Sekiguchi, N. Usami, and T. Suemasu, "Evaluation of minority carrier diffusion length of undoped n-BaSi<sub>2</sub> epitaxial thin films on Si(001) substrates by electron-beam-induced-current technique," *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2014) 078004.
57. S. Koike, M. Baba, R. Takabe, N. Zhang, W. Du, K. Toko, and T. Suemasu, "Photoresponse properties of undoped BaSi<sub>2</sub> epitaxial layers on n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-Si (001) by molecular beam epitaxy," *Japanese Journal of Applied Physics* **53**, 058007 (2014).
58. K. Nakazawa, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Al-induced crystallization of amorphous Ge thin films on conducting layer coated glass substrates," *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2014) 04EH01.
59. R. Numata, K. Toko, N. Oya, N. Usami, and T. Suemasu, "Structural characterization of polycrystalline Ge thin films on insulators formed by diffusion-enhanced Al-induced layer exchange," *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2014) 04EH03.
60. R. Takabe, K. Nakamura, M. Baba, W. Du, M. A. Khan, K. Toko, M. Sasase, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, "Fabrication and characterization of BaSi<sub>2</sub> epitaxial films over 1 μm in thickness on Si(111)," *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2014) 04ER04.
61. N. Zhang, K. Nakamura, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, "Diffusion coefficients of impurity atoms in BaSi<sub>2</sub> epitaxial films grown by molecular beam epitaxy," *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2014) 04ER02.
62. K. O. Hara, J. Yamanaka, K. Arimoto, K. Nakagawa, T. Suemasu, N. Usami, "Structural and electrical characterization of crack-free BaSi<sub>2</sub> thin films fabricated by thermal evaporation," To be published in *Thin Solid Films*.
63. M. Nakata, K. Toko, W. Jevasuwan, N. Fukata, N. Saitoh, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, "Transfer-free synthesis of highly ordered Ge nanowire arrays on glass substrate," *Applied Physics Letters* **107** (2015) 133102.
64. K. Toko, M. Nakata, W. Jevasuwan, N. Fukata, and T. Suemasu, "Vertically Aligned Ge Nanowires on Flexible Plastic Films Synthesized by (111)-Oriented Ge Seeded Vapor-Liquid-Solid Growth," *ACS Applied Materials & Interfaces* **7** (2015) 18120.
65. W. Du, R. Takabe, M. Baba, H. Takeuchi, K. O. Hara, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Formation of BaSi<sub>2</sub> heterojunction solar cells using transparent MoO<sub>x</sub> hole transport layers," *Applied Physics Letters* **106** (2015) 122104.
66. K. Toko, N. Oya, N. Saitoh, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, "70°C synthesis of high-Sn content (25%) GeSn on insulator by Sn-induced crystallization of amorphous Ge," *Applied Physics Letters* **106** (2015) 082109.

67. K. Toko, M. Nakata, A. Okada, M. Sasase, N. Usami, and T. Suemasu, "Influence of Substrate on Crystal Orientation of Large-Grained Si Thin Films Formed by Metal-Induced Crystallization," *International Journal of Photoenergy* **2015** (2015) 790242.
68. K. Toko, K. Nakazawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, "Improved surface quality of the metal-induced crystallized Ge seed layer and its influence on subsequent epitaxy," *Crystal Growth & Design* **15** (2015) 1535.
69. Y. Nakagawa, K. O. Hara, T. Suemasu, and N. Usami, "Fabrication of single-phase polycrystalline BaSi<sub>2</sub> thin films on silicon substrates by vacuum evaporation for solar cell applications," *Japanese Journal of Applied Physics* **54** (2015) 08KC03.
70. D. Tsukahara, M. Baba, K. Watanabe, T. Kimura, K. O. Hara, W. Du, N. Usami, K. Toko, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, "Cross-sectional potential profiles across a BaSi<sub>2</sub> pn junction by Kelvin probe force microscopy," *Japanese Journal of Applied Physics* **54** (2015) 030306.
71. Yoji Imai, Mitsugu Sohma, and Takashi Suemasu, "Energetic evaluation of the possibility of interstitial compound formation of BaSi<sub>2</sub> with 2p-, 3s-, and 3d- elements by first-principle calculations," *Japanese Journal of Applied Physics* **54** (2015) 07JE03.
72. K. O. Hara, Y. Nakagawa, T. Suemasu, and N. Usami, "Realization of single-phase BaSi<sub>2</sub> films by vacuum evaporation with suitable optical properties for solar cell applications," *Japanese Journal of Applied Physics* **54** (2015) 07JE02.
73. K. Nakazawa, K. Toko, and T. Suemasu, "Effect of diffusion control layer on reverse Al-induced layer exchange process for high-quality Ge/Al/glass structure," *Journal of Electronic Materials* **44** (2015) 1377.
74. N. Oya, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, "Effects of flexible substrate thickness on Al-induced crystallization of amorphous Ge thin films," *Thin Solid Films* **583** (2015) 221.
75. H. Takeuchi, W. Du, M. Baba, R. Takabe, K. Toko, and T. Suemasu, "Characterization of defect levels in undoped n-BaSi<sub>2</sub> epitaxial films on Si(111) by deep-level transient spectroscopy," *Japanese Journal of Applied Physics* **54** (2015) 07JE01.
76. R. Takabe, K. O. Hara, M. Baba, W. Du, N. Shimada, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Effect of grain areas on minority-carrier lifetime in undoped n-BaSi<sub>2</sub> on Si(111)," *Japanese Journal of Applied Physics Conf. Proc.* **3** (2015) 011401.
77. K. Nakazawa, K. Toko, and T. Suemasu, "Removal of Ge Islands in Al-induced layer-exchanged Ge thin films on glass substrates by selective etching technique," *Japanese Journal of Applied Physics Conf. Proc.* **3** (2015) 011402.
78. D. Tsukahara, M. Baba, R. Takabe, K. Toko, and T. Suemasu, "Investigation of surface potential distributions of phosphorus-doped n-BaSi thin-films by kelvin probe force microscopy," *Japanese Journal of Applied Physics Conf. Proc.* **3** (2015) 011403.
79. K. O. Hara, J. Yamanaka, K. Arimoto, K. Nakagawa, K. Toko, T. Suemasu, and N. Usami, "Structural and electrical characterization of crack-free BaSi<sub>2</sub> thin films fabricated by thermal evaporation," *Thin Solid Films* **595** (2015) 68.
80. R. Takabe, W. Du, K. Ito, H. Takeuchi, K. Toko, S. Ueda, A. Kimura, and T. Sueamsu, "Measurement of valence-band offset at native oxide/BaSi<sub>2</sub> interfaces by hard x-ray photoelectron spectroscopy," *Journal of Applied Physics* **119** (2016) 025306.

81. R. Takabe, H. Takeuchi, W. Du, K. Ito, K. Toko, S. Ueda, A. Kimura, and T. Sueamasu, "Evaluation of band offset at amorphous-Si/BaSi<sub>2</sub> interfaces by hard x-ray photoelectron spectroscopy," *Journal of Applied Physics* **119** (2016) 165304.
82. K. O. Hara, W. Du, K. Arimoto, J. Yamanaka, K. Nakagawa, K. Toko, T. Suemasu, and N. Usami, "Control of electrical properties of BaSi<sub>2</sub> thin films by alkali-metal doping using alkali-metal fluorides," *Thin Solid Films* **603** (2016) 218.
83. K. O. Hara, Y. Nakagawa, T. Suemasu, and N. Usami, "Simple vacuum evaporation route to BaSi<sub>2</sub> thin films for solar cell applications," *Procedia Engineering* **141** (2016) 27.
84. Y. Nakagawa, K. O. Hara, T. Suemasu, and N. Usami, "On the mechanism of BaSi<sub>2</sub> thin film formation on Si substrate by vacuum evaporation," *Procedia Engineering* **141** (2016) 23.
85. D. Tsukahara, S. Yachi, H. Takeuchi, R. Takabe, W. Du, M. Baba, Y. Li, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "p-BaSi<sub>2</sub>/n-Si heterojunction solar cells with conversion efficiency reaching 9.0%," *Applied Physics Letters* **108** (2016) 152101.

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 末益 崇, "シリサイド系半導体の科学と技術 — 資源・環境時代の新しい半導体と関連物質," 前田佳均 編著, 裳華房, 2014年9月21日, ISBN 9784785329204.
2. T. Suemasu, "Toward Si-based high-efficiency thin-film solar cells using semiconducting BaSi<sub>2</sub>," *Materials Science and Engineering* **54** (2014) 012009.
3. T. Suemasu, "Exploring the possibility of semiconducting BaSi<sub>2</sub> for thin-film solar cell applications," *Japanese Journal of Applied Physics* **54** (2015) 07JA01.
4. T. Suemasu, "Possibility of Si-based new material for thin-film solar cell applications," *Journal of Physics: Conference Series* **596** (2015) 012005.
5. 末益 崇, "半導体シリサイドの太陽電池応用に向けて," *応用物理*第84巻, 第3号 (最近の展望) (2015) 235-239.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 11 件、国際会議 16 件)

1. 発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日

〈国内〉

1. 宇佐美德隆、“ナノ構造体・結晶シリコン融合太陽電池” 応用物理学会「半導体 B 分科内招待講演」, 早稲田大学, Mar. 16 (2011)
2. 末益 崇、“Si ベース新材料 BaSi<sub>2</sub>を用いた薄膜結晶太陽電池を目指して” 日本学術振興会第 131 委員会, 京都, Feb. 3 (2011)
3. 末益 崇、“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に向けて” 日本学術振興会第 145 委員会, Dec. 20 (2011)
4. 宇佐美 徳隆、“太陽電池用シリコン系結晶の新展開” 第 11 回インテリジェント・ナノプロセス研究会, 東北大学流体科学研究所, Dec. 16 (2011)
5. 宇佐美 徳隆、“次世代太陽電池用シリコン系材料の新展開” 低炭素社会基盤材料融合研究センター第2回ワークショップ, 東北大学金属材料研究所, Dec. 9 (2011)
6. 末益 崇、“BaSi<sub>2</sub> pn 接合による薄膜結晶太陽電池を目指して” JST さきがけ「界面の構造と制御」領域研究会, 岡山, June 4 (2011)
7. 末益 崇、宇佐美德隆、関口隆史、“新しい太陽電池材料 BaSi<sub>2</sub>の可能性,” 第 4 回薄膜太陽電池セミナー, 京都, Oct. 19 (2012)
8. 末益 崇、“薄膜太陽電池新材料バリウムシリサイド” 金属学会セミナー, 東京, Oct. 12 (2012)
9. 都甲 薫、“金属誘起層交換成長による非晶質基板上 Ge 薄膜の結晶方位制御,” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 17p-A19-7, 札幌, Sept.17 (2014)
10. 都甲 薫、“非晶質絶縁体上における大粒径 Ge(111)薄膜の Al 誘起低温成長,” シリコン材料・デバイス研究会(SDM) (6), 沖縄, April 10 (2014)
11. 馬場 正和、香山 正憲、都甲 薫、末益 崇、“Si(111)基板上 BaSi<sub>2</sub>エピタキシャル膜の双晶粒界に対する第一原理計算,” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 21a-S223-1, 東京, March 21 (2016)

〈国際〉

1. T. Suemasu, M. Ajmal Khan, T. Saito, K. Toh, A. Okada, M. Baba, K. Nakamura, Du Weijie T. Sekiguchi, and N. Usami, “Operation principles of solar cells - solar radiation, material requirements, photocurrent, photoresponse, and device configuration using semiconducting silicide BaSi<sub>2</sub>,” Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, August 24, 2011, Vladivostok, Russia.
2. N. Usami, “On the growth mechanism of polycrystalline silicon thin film by Al-induced layer exchange process,” International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2011), Suntec, Singapore, June 26–July 1, 2011.
3. W. Du, “Large internal quantum efficiency exceeding 70% in semiconducting BaSi<sub>2</sub> for thin-film solar cell applications,” 22th Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC), Hangzhou, China, Nov. 6, 2012.
4. T. Suemasu, “Toward semiconducting BaSi<sub>2</sub> pn junction solar cells,” Japan-Germany JST International Symposium, Berlin, Germany, Jan.11, 2013.

5. T. Suemasu, "Towards high-efficiency thin-film solar cells using Si-based new material," 3rd Aisa-Arab Sustainable Energy Forum jointly with 5th Int. Workshop on Sahara Solar Breeder, Aomori, May 7, 2013.
6. T. Suemasu, "Present status for Si-based high-efficiency thin-film solar cells using semiconducting silicide BaSi<sub>2</sub>: formation of a pn junction," 2nd Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, PS.22.03i, Vladivostok, Russia, Aug. 22, 2013.
7. T. Suemasu, "Si-based new materials for high-efficiency thin-film solar cells," 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-12), Tsukuba, Nov. 3-7, 2013.
8. T. Suemasu, "Si-based new material BaSi<sub>2</sub> for high-efficiency thin-film solar cells," International Symposium on Energy Materials and Nanotechnology (ISEMN 2014), Wuhan, China, April 19, 2014.
9. Weijie Du, "Si-based new material for high-efficiency thin-film solar cells, 21st International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices -TFT Technologies and FPD Materials- (AM-FPD 14), S3-3, Kyoto, July 3, 2014.
10. T. Suemasu, "Possibility of Si-based new materials for thin-film solar cell applications," Tunisia-Japan Symposium (TJS 2014), Tunis, Nov. 30, 2014.
11. T. Suemasu, "Exploration of the possibility of semiconducting BaSi<sub>2</sub> nanofilms for solar cell applications," Nanomeeting 2015, I-18, Minsk, Belarus, May 29, 2015.
12. T. Suemasu, "Recent development towards BaSi<sub>2</sub> thin film solar cells," 5th Asia-Africa Sustainable Energy Forum, 13a-S9-3, Tsukuba, Japan, May 13, 2015.
13. T. Suemasu, "Present status towards BaSi<sub>2</sub> thin-film solar cells," ASCO-NANOMAT 2015, PS.25.01i, Vladivostok, Russia, August 24, 2015.
14. T. Suemasu, "Exploration the Potential of Semiconducting BaSi<sub>2</sub> for Thin-film Solar Cell Applications," Symposium of B: Earth Abundant Materials for Solar Energy Harvesting, ICMAT, Singapore, July 1, 2015.
15. N. Usami, "Challenges in Photovoltaics", Twelfth International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Oct.27, 2015.
16. T. Suemasu, "Potential of Semiconducting BaSi<sub>2</sub> for Thin-Film Solar Cell Applications," MRS Spring Meeting, EP4.1.02, Phoenix, USA, March 29, 2016.

② 口頭発表 (国内会議 98 件、国際会議 35 件)

1. 発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日

〈国内〉

1. 中村航太郎, 藤 克昭, Khan M.ajmal, Weijie Du, 岡田淳史, 馬場正和, 都甲 薫, 末益 崇, “MBE 法によりエピタキシャル成長した BaSi<sub>2</sub> 膜中の Al の拡散係数評価” 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形, Sep. 2 (2011)
2. 馬場正和, Weijie Du, M. Ajmal Khan, 藤 克昭, 岡田淳史, 中村航太郎, 末益 崇, Karolin Jiptner, 関口隆史, “EBIC 法による BaSi<sub>2</sub> 薄膜の少数キャリア拡散長評価” 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形, Sep. 2 (2011)
3. 岡田 淳史, 都甲 薫, 宇佐美 徳隆, 原 康祐, 末益 崇, “拡散抑制層が導電膜上の Al 誘起結晶化 Si の配向面に与える影響” 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形, Sep. 2 (2011)
4. 原 康祐, 宇佐美 徳隆, 星 裕介, 白木 靖寛, 鈴野 光史, 都甲 薫, 末益 崇, “BF<sub>2</sub> イオン照射した BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の高温アニール” 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形, Sep. 2 (2011)
5. 鄭 美娜, 宇佐美 徳隆, 末益 崇, “Al 誘起層交換成長によるアモルファス Si の結晶化における界面異種元素の影響” 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形, Sep. 2 (2011)
6. 原 康祐, 宇佐美 徳隆, 藤 克昭, 馬場 正和, 都甲 薫, 末益 崇, “BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の余剰キャリア寿命” 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 東京, Mar. 16 (2012)
7. Ajmal Khan, T. Saito, K. Nakamura, M. Baba, K. Toh, W. Du, K. Toko, N. Usami, T. Suemasu, “Temperature dependent I-V characteristics of Sb doped n-BaSi<sub>2</sub> films on Si(111) grown by MBE and investigation of ohmic contacts” 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 東京, Mar. 16 (2012)
8. 岡田淳史, 都甲 薫, 宇佐美徳隆, 原 康祐, 末益 崇, “下地導電膜の選択による Al 誘起結晶化 Si 薄膜の(100),(111)方位制御” 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 東京, Mar. 16 (2012)
9. 中村航太郎, 藤 克昭, 馬場正和, K.M. Ajmal, W. Du, 都甲 薫, 末益 崇, “MBE 法によりエピタキシャル成長した BaSi<sub>2</sub> 膜中の不純物原子の格子・粒界拡散の評価” 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 東京, Mar. 16 (2012)
10. 杜 偉傑, 鈴野光史, 藤 克昭, 馬場正和, 中村航太郎, Khan Muhammad Ajmal, 都甲 薫, 宇佐美徳隆, 末益 崇, “A new growth method for undoped BaSi<sub>2</sub> on n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-Si tunnel junction with high photoresponsivity towards high-efficiency thin-film solar cells” 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 東京, Mar. 16 (2012)
11. 馬場正和, Karolin Jiptner, 藤 克昭, 都甲 薫, 関口隆史, 末益 崇, “環境半導体 BaSi<sub>2</sub> の結晶性・電気特性評価” 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 東京, Mar. 16 (2012)
12. 末益崇, W.Du, M.A. Khan, 馬場正和, 中村航太郎, 小池信太郎, 都甲薫, 原康祐, 宇佐美徳隆, 関口隆史 “高効率薄膜太陽電池に向けたシリサイド半導体 BaSi<sub>2</sub>” 第 31 回電子材料シンポジウム, Fr1-18, 伊豆, July. 12 (2012)
13. 都甲薫, 岡田淳史, 原康祐, 宇佐美徳隆, 末益 崇, “Al 誘起成長法を用いた導電膜上における Si 層の結晶方位制御” 第 31 回電子材料シンポジウム, Th5-10, 伊豆, July. 12 (2012)
14. 原 康祐, 宇佐美 徳隆, 末益 崇, “太陽電池への応用を目指した BaSi<sub>2</sub> 研究の進展,” 太陽電池材料開発の現在と未来 —第 5 回半導体若手ワークショップ—, 仙台, 2012 年 7 月 30 日, 31 日

15. 都甲 薫, 黒澤昌志, 深田直樹, 齋藤徳之, 吉澤徳子, 宇佐美徳隆, 宮尾正信, 末益 崇, “Al 誘起成長法による Ge 薄膜/ガラスの(111)面方位制御” 第 72 回応用物理学会学術講演会, 13p-J-5, 松山, Sept. 13 (2012)
16. K. M. Ajmal, K. Nakamura, M. Baba, W. Du, K. Toko, S. Koike, K. O. Hara, N. Usami, T. Suemasu, “Growth & electrical characterizations of B-doped p-BaSi<sub>2</sub> layers on Si(111) by molecular beam epitaxy” 第 72 回応用物理学会学術講演会, 14a-F2-1, 松山, Sept. 14 (2012)
17. 沼田諒平, 馬場正和, 都甲 薫, 宇佐美徳隆, 原 康祐, 末益 崇, “ガラス上 BaSi<sub>2</sub> 膜の高配向成長に向けた Al 誘起成長 Si 層の平坦化” 第 72 回応用物理学会学術講演会, 14a-F2-7, 松山, Sept. 14 (2012)
18. 米山貴裕, 渋谷見哲夫, 松丸慶太郎, 都甲 薫, 末益 崇, “スパッタリング法による石英基板  
上への BaSi<sub>2</sub> 膜の形成” 第 72 回応用物理学会学術講演会, 14a-F2-6, 松山, Sept. 14 (2012)
19. 小池信太郎, 馬場正和, 中村航太郎, Ajmal Khan M, Weijie Du, 都甲 薫, 末益 崇, Si(001)基板上 BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜の分光感度特性評価” 第 72 回応用物理学会学術講演会, 14a-F2-5, 松山, Sept. 14 (2012)
20. 原 康祐, 星 裕介, 宇佐美徳隆, 白木靖寛, 中村航太郎, 都甲 薫, 末益 崇, “BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜への PH<sub>3</sub> 注入及び高温アニール” 第 72 回応用物理学会学術講演会, 14a-F2-4, 松山, Sept. 14 (2012)
21. 中村航太郎, 馬場正和, Khan M. Ajmal, Weijie Du, 宇佐美徳隆, 原 康祐, 都甲 薫, 末益 崇, “BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜中の p 型不純物原子 Al と B の格子拡散および粒界拡散の評価” 第 72 回応用物理学会学術講演会, 14a-F2-3, 松山, Sept. 14 (2012)
22. 馬場正和, 中村航太郎, Du Weijie, Khan Muhammad Ajmal, 小池信太郎, 都甲 薫, 齋藤徳之, 吉澤徳子, 宇佐美徳隆, 末益 崇, “MBE 法による Si(111)上への大粒径 BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の作製” 第 72 回応用物理学会学術講演会, 12a-F2-2, 松山, Sept. 12 (2012)
23. 馬場正和, 中村航太郎, Weijie Du, Khan M. Ajmal, 都甲薫, 連川貞弘, 原康介, 宇佐美徳隆, 末益崇, “BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の粒界性格の評価” 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 29p-G7-5, 神奈川, March 29, 2013
24. 高部涼太, 馬場正和, 中村航太郎, Ajmal Khan, Weilie Du, 小池信太郎, 都甲薫, 原康祐, 宇佐美徳隆, 末益崇, “MBE 法による n 型伝導 P-doped BaSi<sub>2</sub> 膜の作製と評価” 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 29p-G7-3, 神奈川, March 29, 2013
25. 章寧, 中村航太郎, 馬場正和, M. Ajmal Khan, Weijie Du, 小池信太郎, 高部涼太, 都甲薫, 末益崇, “BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜における V 族元素拡散係数の評価” 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 29p-G7-2, 神奈川, March 29, 2013
26. 中村航太郎, 馬場正和, Khan M. Ajmal, Weijie Du, 宇佐美徳隆, 原康祐, 都甲薫, 末益崇, “BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜における不純物拡散係数の評価” 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 29p-G7-1, 神奈川, March 29, 2013
27. 今井庸二, 相馬貢, 末益崇, “BaSi<sub>2</sub> への軽元素侵入型化合物の物性予測” 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 29p-G7-4, 神奈川, March 29, 2013
28. 原康祐, 宇佐美徳隆, 中村航太郎, 高部涼太, 馬場正和, 都甲薫, 末益崇, “アニールした BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の余剰キャリア寿命” 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 29p-G7-6, 神奈川, March 29, 2013

29. 小池信太郎, 馬場正和, 中村航太郎, K.M. Ajamal, Weijie Du, 都甲薫, 末益崇, “Si(001) 基板上 BaSi<sub>2</sub>によるトンネル接合の形成と分光感度特性の評価” 第60回応用物理学会春季学術講演会 29p-G7-7, 神奈川, March 29, 2013
30. 島田直弥, 馬場正和, 米山貴裕, 中村航太郎, 小池信太郎, 都甲薫, 末益崇, “BaSi<sub>2</sub>/Si(111)への AZO 反射防止膜の形成と光学特性の評価” 第60回応用物理学会春季学術講演会 29p-G7-8, 神奈川, March 29, 2013
31. ヌルル アブドゥルラティフ, 米山貴裕, 渋谷見哲夫, 松丸慶太郎, 都甲薫, 末益崇, “RFスパッタ法を用いた加熱基板上への多結晶 BaSi<sub>2</sub>膜の形成” 第60回応用物理学会春季学術講演会 29p-G7-9, 神奈川, March 29, 2013
32. ヌルル アブドゥルラティフ, 米山貴裕, 渋谷見哲夫, 松丸慶太郎, 都甲薫, 末益崇, “RFスパッタリングによる加熱ガラス基板上への BaSi<sub>2</sub>膜の形成と評価” 第73回応用物理学会学術講演会, 20a-D6-9, 京都, Sept. 20 (2013)
33. 章寧, 中村航太郎, 馬場正和, Weijie Du, 小池信太郎, 高部涼太, 都甲薫, 末益崇, “BaSi<sub>2</sub>エピタキシャル膜における V 族不純物(Sb, As)の拡散係数評価” 第73回応用物理学会学術講演会, 20a-D6-8, 京都, Sept. 20 (2013)
34. 高部涼太, 中村航太郎, 馬場正和, Weijie Du, Muhammad Ajmal Khan, 都甲薫, 笹瀬雅人, 原康祐, 宇佐美徳隆, 末益崇, “厚さ 1.5 $\mu$ m を超える BaSi<sub>2</sub>膜の Si(111)基板上への MBE 成長” 第73回応用物理学会学術講演会, 20a-D6-7, 京都, Sept. 20 (2013)
35. 沼田諒平, 都甲薫, 宇佐美徳隆, 末益崇, “Al 誘起成長 Si 層の結晶方位・粒径に与える成長温度効果” 第73回応用物理学会学術講演会, 18a-B4-3, 京都, Sept. 18 (2013)
36. 沼田諒平, 都甲薫, 大谷直生, 宇佐美徳隆, 末益崇, “絶縁基板上における大粒径 Ge(111)薄膜の極低温(200°C)Al 誘起成長” 第73回応用物理学会学術講演会, 18a-B4-2, 京都, Sept. 18 (2013)
37. 中沢宏紀, 都甲薫, 宇佐美徳隆, 末益崇, “導電膜/ガラス上における非晶質 Ge 薄膜の Al 誘起成長” 第73回応用物理学会学術講演会, 18a-B4-1, 京都, Sept. 18 (2013)
38. 中川慶彦, 原康祐, 宇佐美徳隆, 末益崇, “真空蒸着法による Si 基板上への BaSi<sub>2</sub>薄膜の作製” 第61回応用物理学会春季学術講演会, 20a-D3-10, 神奈川, March 20 (2014)
39. 武内大樹, Weijie Du, 馬場正和, 高部涼太, 都甲薫, 末益崇, “DLTS 法によるアンドープ n-BaSi<sub>2</sub>エピタキシャル膜中の欠陥準位評価” 第61回応用物理学会春季学術講演会, 20a-D3-8, 神奈川, March 20 (2014)
40. 杜偉杰, 馬場正和, 高部涼太, 章寧, 小池信太郎, 都甲薫, 宇佐美徳隆, 末益崇, “I-V and C-V characteristics of the metal/undoped-BaSi<sub>2</sub> Schottky diodes” 第61回応用物理学会春季学術講演会, 20a-D3-7, 神奈川, March 20 (2014)
41. 高部涼太, 原康祐, 馬場正和, Weijie Du, 都甲薫, 宇佐美徳隆, 末益崇, “アンドープ n型 BaSi<sub>2</sub>エピタキシャル膜少数キャリア寿命の結晶粒径依存” 第61回応用物理学会春季学術講演会, 20a-D3-5, 神奈川, March 20 (2014)
42. 塚原大地, 馬場正和, 高部涼太, 都甲薫, 渡辺健太郎, 原康介, 宇佐美徳隆, 末益崇, “KFM 法による Sb-doped BaSi<sub>2</sub>薄膜表面の粒界ポテンシャル評価” 第61回応用物理学会春季学術講演会, 20a-D3-5, 神奈川, March 20 (2014)

43. 馬場正和, 塚原大地, Weijie Du, 都甲薫, 渡辺健太郎, 原康介, 宇佐美徳隆, 末益崇, “KFM法による B 添加 p 型 BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜表面のポテンシャル分布” 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 20a-D3-4, 神奈川, March 20 (2014)
44. 章寧, 馬場正和, Weijie Du, 小池信太郎, 高部涼太, 都甲薫, 末益崇, “BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜における P の拡散係数評価” 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 20a-D3-3, 神奈川, March 20 (2014)
45. 原康祐, 宇佐美徳隆, 馬場正和, 都甲薫, 末益崇, “BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜への As イオン注入と高温アニール” 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 20a-D3-2, 神奈川, March 20 (2014)
46. Nurul Amal Abdul latiff, 米山貴裕, 召田雅実, 倉持豪人, 都甲薫, 末益崇, “Formation of B-doped BaSi<sub>2</sub> films by RF sputtering on a heated glass substrate” 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 20a-D3-1, 神奈川, March 20 (2014)
47. 中沢宏紀, 都甲薫, 宇佐美徳隆, 末益崇, “逆 AIC 法を用いた多結晶 Ge/Al/ガラス構造の形成と拡散制御層効果” 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-F6-3, 神奈川, March 18 (2014)
48. 大谷直生, 都甲薫, 沼田諒平, 中沢宏紀, 宇佐美徳隆, 末益崇, “プラスチック基板上における非晶質 Ge 薄膜の Al 誘起成長法” 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-F6-2, 神奈川, March 18 (2014)
49. 沼田諒平, 都甲薫, 大谷直生, 宇佐美徳隆, 末益崇, “Al 誘起層交換成長法による Ge 結晶薄膜/絶縁基板の極低温形成” 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-F6-1, 神奈川, March 18 (2014)
50. 沼田諒平, 都甲薫, 大谷直生, 宇佐美徳隆, 末益崇, “大粒径 Ge(111)/プラスチックの創出に向けた極低温(180°C)金属触媒誘起成長” 第 2 回結晶工学未来塾, 学習院大学, Nov. 7 (2014)
51. 中沢宏紀, 都甲薫, 宇佐美徳隆, 末益崇, “金属を触媒とした Ge 薄膜/ガラスの(111)配向成長 : Ge 膜厚効果” 第 2 回結晶工学未来塾, 学習院大学, Nov. 7 (2014)
52. 大谷直生, 都甲薫, 末益崇, “Al 非晶質 Ge/ガラスの Sn 誘起低温成長(70 °C)による高 Sn 濃度・多結晶 GeSn 薄膜の形成” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-A16-9, 札幌, Sept.19 (2014)
53. 中沢宏紀, 都甲薫, 末益崇, “Al 誘起成長 Ge 層の選択的アイランド除去と光学特性評価”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-A16-8, 札幌, Sept.19 (2014)
54. 今井庸二, 相馬貢, 末益崇, “BaSi<sub>2</sub> への侵入型ドーピングの可能性について” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-A27-8, 札幌, Sept.19 (2014)
55. 中川慶彦, 原康祐, 末益崇, 宇佐美徳隆, “真空蒸着法で作製した BaSi<sub>2</sub> 薄膜のキャリアライフタイムの評価” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-A27-7, 札幌, Sept.19 (2014)

56. 原 康祐, 中川慶彦, 末益 崇, 宇佐美徳隆, “シリコン補給層を利用したガラス基板上 BaSi<sub>2</sub> 単相蒸着膜の厚膜化” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-A27-6, 札幌, Sept.19 (2014)
57. Nurul Amal Abdullatiff, Seiya Yokoyama, Masami Mesuda, Hideto Kuramochi, Kaoru Toko, Takashi Suemasu, “Fabrication of BaSi<sub>2</sub> films by RF sputtering on a heated glass substrate with pre-deposition Si layer” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-A27-5, 札幌, Sept.19 (2014)
58. 章 寧, 武内大樹, Weijie Du, 高部涼太, 馬場正和, 塚原大地, 都甲 薫, 末益 崇, “ドーピング p 型 BaSi<sub>2</sub> の活性化率向上及び電気的特性評価” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-A27-4, 札幌, Sept.19 (2014)
59. 武内大樹, Weijie Du, 高部涼太, 都甲 薫, 末益 崇, “n-BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜表面におけるパッシベーションと欠陥準位の関係” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-A27-3, 札幌, Sept.19 (2014)
60. 塚原大地, 馬場正和, 都甲 薫, 木村 隆, 渡辺健太郎, 関口隆史, 末益 崇, “KFM 法による Si(111) 基板上 BaSi<sub>2</sub> PN 接合の観察” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-A27-2, 札幌, Sept.19 (2014)
61. 高部涼太, 馬場正和, Weijie Du, 都甲 薫, 原 康祐, 宇佐美徳隆, 末益 崇, “MBE 法による Ge(111) 基板上の BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜の作製と評価” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-A27-1, 札幌, Sept.19 (2014)
62. 大谷直生, 都甲 薫, 沼田諒平, 中沢宏紀, 宇佐美徳隆, 末益 崇, “絶縁膜上の Al 誘起成長 Ge 層に与える基板効果とフレキシブル基板応用” シリコン材料・デバイス研究会 (SDM) (7), 沖縄, April 10 (2014)
63. 中沢宏紀, 都甲 薫, 宇佐美徳隆, 末益 崇, “Al 誘起成長法による大粒径 Ge/導電膜/ガラス構造の形成” シリコン材料・デバイス研究会(SDM) (8), 沖縄, April 10 (2014)
64. 高部涼太, 都甲 薫, 沼田諒平, 原 康祐, 馬場正和, Weijie Du, 宇佐美徳隆, 末益 崇, “Si(111)基板上 BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜の結晶・光学特性評価とガラス基板上への展開” シリコン材料・デバイス研究会(SDM) (9), 沖縄, April 10 (2014).
65. JAEJUN LEE, HIROKI TAKEUCHI, RYOTA TAKABE, KAORU TOKO, and TAKASHI SUEMASU, “Fabrication of Ba(Si,C)<sub>2</sub> films on Si(111) by plasma-assisted molecular beam epitaxy” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 14p-A25-3, 神奈川, March 14 (2015)
66. Weijie Du, Masakazu Baba, Ryota Takabe, Hiroki Takeuchi, Daichi Tsukahara, Kaoru Toko, Noritaka Usami, Takashi Suemasu, “Formation of MoO<sub>3</sub>/n-BaSi<sub>2</sub> heterojunctions for solar cell applications” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 14a-A25-1, 神奈川, March 14 (2015)
67. Joko Suwardy, Wipakorn Jevasuwan, Kaoru Toko, Takashi Suemasu, Naoki Fukata, “Formation of polycrystalline Silicon Layer on Quartz substrate by Aluminium-induced Crystallization” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 12p-A18-1, 神奈川, March 12 (2015)
68. 高部 涼太, 原 康祐, 都甲 薫, 宇佐美 徳隆, 末益 崇, “固相成長テンプレートを用いた Ge(111)基板上への BaSi<sub>2</sub> 膜作製” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 14p-A25-2, 神奈川, March 14 (2015)

69. 関口 隆史、山根 久典、陳 君、渡辺 健太郎、末益 崇, “アンモニアプロセスを用いた BaSi<sub>2</sub> 薄膜の合成と評価” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 14p-A25-1, 神奈川, March 14 (2015)
70. 鈴木 慎太郎、須原 貴道、原 康祐、末益 崇、宇佐美 徳隆, “SnS/BaSi<sub>2</sub> ヘテロ接合太陽電池に向けた真空蒸着法による SnS 薄膜作製” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 14a-A25-11, 神奈川, March 14 (2015)
71. 中川 慶彦、原 康祐、末益 崇、宇佐美 徳隆, “真空蒸着法により作製した BaSi<sub>2</sub> 薄膜の膜厚による影響” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 14a-A25-10, 神奈川, March 14 (2015)
72. 須原 貴道、原 康祐、末益 崇、宇佐美 徳隆, “真空蒸着法による導電性基板上への BaSi<sub>2</sub> 薄膜の作製” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 14a-A25-9, 神奈川, March 14 (2015)
73. 原 康祐、末益 崇、宇佐美 徳隆, “希少元素フリー SnS/BaSi<sub>2</sub> 太陽電池の提案と数値シミュレーション” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 14a-A25-8, 神奈川, March 14 (2015)
74. 横山 晟也、Nurul A. A. Latiff、馬場 正和、李 云鵬、召田 雅実、倉持 豪人、都甲 薫、末益 崇, “RF スパッタ法により作製した BaSi<sub>2</sub> 薄膜表面の粒界ポテンシャル評価” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 14a-A25-6, 神奈川, March 14 (2015)
75. 塚原 大地、馬場 正和、都甲 薫、渡辺 健太郎、関口 隆史、末益 崇, “KFM 法によるバイアス印加時 Si(111)基板上 BaSi<sub>2</sub> pn 接合におけるポテンシャル観察” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 14a-A25-5, 神奈川, March 14 (2015)
76. 李 云鵬、馬場 正和、沼田 涼平、都甲 薫、宇佐美 徳隆、関口 隆史、末益 崇, “多結晶 Si 上に成長した BaSi<sub>2</sub> 薄膜表面の KFM 法によるポテンシャル分布評価” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 14a-A25-4, 神奈川, March 14 (2015)
77. 馬場 正和、香山 正徳、都甲 薫、末益 崇, “BaSi<sub>2</sub> domain boundary の最安定構造及び界面特性についての考察” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 14a-A25-3, 神奈川, March 14 (2015)
78. 武内 大樹、Du Weijie、高部 涼太、都甲 薫、原 康祐、宇佐美 徳隆、末益 崇, “MBE 法で形成した BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜/酸化膜界面の欠陥準位評価” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 14a-A25-2, 神奈川, March 14 (2015)
79. 中田 充紀、都甲 薫、Jevasuwan Wipakorn、深田 直樹、末益 崇, “Ge(111)薄膜を利用したガラス上 Ge ナノワイヤの均一合成” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 11p-D7-12, 神奈川, March 11 (2015)
80. 大谷 直生、都甲 薫、中田 充紀、末益 崇, “ガラス上多結晶 Ge 薄膜における Sn パッシベーション効果” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 13a-2W-7, 名古屋, September 13 (2015)
81. 中田 充紀、都甲 薫、末益 崇, “Al 誘起成長法による大粒径 Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>(111)/ 絶縁体の形成” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 13a-2W-4, 名古屋, September 13 (2015)

82. 塚本 裕明, 山口 陽己, 山崎 一輝, 末益 崇, 寺井 慶和, “BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜の光変調ラマンスペクトル” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 15p-2R-21, 名古屋, September 15 (2015)
83. 山口 陽己, 尾方 済人, 塚本 裕明, 末益 崇, 寺井 慶和, “BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜における偏光ラマンスペクトル解析” 第76回応用物理学会秋季学術講演会 15p-2R-20, 名古屋, September 15 (2015)
84. 中川 慶彦, 原 康祐, 黒川 康良, 末益 崇, 宇佐美 徳隆, “真空蒸着法で作製した BaSi<sub>2</sub> 膜の面方位の形成メカニズムの検討” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 15p-2R-18, 名古屋, September 15 (2015)
85. 原 康祐, Du Weijie, 有元 圭介, 山中 淳二, 中川 清和, 都甲 薫, 末益 崇, 宇佐美 徳隆, “アルカリ金属フッ化物処理による BaSi<sub>2</sub> 薄膜の電気特性制御” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 15p-2R-17, 名古屋, September 15 (2015)
86. 高部 涼太, 馬場 正和, Du Weijie, 原 康祐, 都甲 薫, 宇佐美 徳隆, 末益 崇, “Ge(111) 基板上 BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜の分光感度特性” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 15p-2R-16, 名古屋, September 15 (2015)
87. 高部 涼太, 伊藤 啓太, Du Weijie, 都甲 薫, 上田 茂典, 木村 昭夫, 末益 崇, “硬 X 線光電子分光法による自然酸化膜/BaSi<sub>2</sub> のバンドオフセット測定” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 15p-2R-15, 名古屋, September 15 (2015)
88. 武内 大樹, Du Weijie, 高部 涼太, 都甲 薫, 原康祐, 宇佐美 徳隆, 末益 崇, “DLTS 法による boron doped p-BaSi<sub>2</sub> 膜中の欠陥準位評価” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 15p-2R-14, 名古屋, September 15 (2015)
89. 武内 大樹, Du Weijie, 高部 涼太, 都甲 薫, 原康祐, 宇佐美 徳隆, 末益 崇, “In-situ MoO<sub>x</sub> キャップを施した BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜の電気/ 光学特性評価” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 15p-2R-13, 名古屋, September 15 (2015)
90. 馬場 正和, 香山 正憲, 都甲 薫, 都甲 薫, 末益 崇, “第一原理計算による BaSi<sub>2</sub>(011)/(011) 双晶粒界・界面構造についての考察” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 15p-2R-12, 名古屋, September 15 (2015)
91. 谷内 卓, 武内 大樹, 高部 涼太, 都甲 薫, 末益 崇, “a-Si 層挿入による表面電極/BaSi<sub>2</sub> 間の接触抵抗低減” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 21a-S223-4, 東京, March 21 (2016)
92. LI YUNPENG, Trinh Cham Thi, Takabe Ryota, Toko Kaoru, Sekiguchi Takashi, Usami Noritaka, Suemasu Takashi, “Minority-carrier lifetime of BaSi<sub>2</sub> formed on various multicrystalline Si substrates” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 21p-S223-7, 東京, March 21 (2016)
93. 山口 陽己, 村社 尚紀, 山崎 一輝, 尾方 済人, 塚本 裕明, 末益 崇, 寺井 慶和, “偏光ラマンスペクトル測定による BaSi<sub>2</sub> の分子振動モード解析” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 21p-S223-8, 東京, March 21 (2016)

94. 高部 涼太, 武内 大樹, Du Weijie, 伊藤 啓太, 都甲 薫, 上田 茂典, 木村 昭夫, 末益 崇, “硬 X 線光電子分光法による a-Si/BaSi<sub>2</sub> のバンドアライメント測定” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 21a-S223-3, 東京, March 21 (2016)
95. Trinh Cham Thi, Nakagawa Yoshihiko, Hara Kosuke, Takabe Ryota, Suemasu Takashi, Usami Noritaka, “Photoresponse property of BaSi<sub>2</sub> film grown on Si substrate by vacuum evaporation” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 21p-S223-6, 東京, March 21 (2016)
96. Miftahullatif Emha Bayu, Urai H, Tsukahara Daichi, Toko Kaoru, Makimura Tetsuya, and Suemasu Takashi, “Effects of pulse laser annealing on the crystallinity and electrical properties of B-doped BaSi<sub>2</sub> epitaxial thin films” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 21p-S223-10, 東京, March 21 (2016)
97. 原 康祐, Trinh Thi Cham, 黒川 康良, 有元 圭介, 山中 淳二, 中川 清和, 末益 崇, 宇佐美 徳隆, “高速成膜による BaSi<sub>2</sub> 蒸着膜の構造・特性変化” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 21p-S223-3, 東京, March 21 (2016)
98. 須原 貴道, 村田 晃一, Navabi Aryan, Che Xiaoyu, 中川 慶彦, 原 康祐, 黒川 康良, 末益 崇, Wang Kang L, 宇佐美 徳隆, “アンドープ BaSi<sub>2</sub> 蒸着膜へのポストアニール効果” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 21p-S223-2, 東京, March 21 (2016).

〈国際〉

1. Okada, N. Usami, and T. Suemasu, “Formation and orientation control of Al-induced crystallized Si thin films on conducting layers,” Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, II.22.09o, August 22, 2011, Vladivostok, Russia.
2. M. Ajmal Khan, T. Saito<sup>1</sup>, K. Toh, M. Baba, K. Nakamura, Du Weijie, and T. Suemasu, “Optimization and control of electron and hole concentrations in Cu- and Ag-doped BaSi<sub>2</sub> grown by molecular beam epitaxy for the formation of efficient solar cells,” Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, X.25.01o, August 25, Vladivostok, Russia.
3. W. Du, T. Saito, M. Ajmal Khan, K. Nakamura, M. Baba, K. Toh, N. Usami, and T. Suemasu, “High quality undoped BaSi<sub>2</sub> grown on n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-Si tunnel junction with reduced Sb diffusion,” Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, III.26.02o, August 26, 2011, Vladivostok, Russia.
4. W. Du, T. Saito, M. Ajmal Khan, K. Nakamura, M. Baba, K. Toh, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Effect of Solid-Phase-Epitaxy Si Layers on Suppression of Sb Diffusion from Sb-Doped n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-Si Tunnel Junction to Undoped BaSi<sub>2</sub> Overlayers,” 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, L-3-3, Nagoya, Sept. 29, 2011.
5. K. O. Hara, N. Usami, Y. Hoshi, Y. Shiraki, M. Suzuno, K. Toko, and T. Suemasu, “Annealing of the BaSi<sub>2</sub> Epitaxial Films Implanted with BF<sub>2</sub> Ions” 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, L-3-4, Nagoya, Sept. 29, 2011.
6. A. Okada, K. Toko, K. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, “Orientation control of Al-induced crystallized silicon by diffusion barrier layers,” 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, M-8-4, Nagoya, Sept. 30, 2011.
7. K. Jiptner, H. Kawakami, J. Chen, T. Suemasu, and T. Sekiguchi, “Characterization of epitaxial β-FeSi<sub>2</sub> thin films on Si substrate by SEM, EBIC and EBSD imaging,” 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC), 5C-5O-06, Fukuoka, Japan, Dec. 2, 2011

8. K. Toko, M. Kurosawa, N. Fukata, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, M. Miyao, and T. Suemasu, "Temperature dependent Al-induced crystallization of amorphous Ge thin films on glass substrates," 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials, H-I-2-3, Kyoto, Japan, Sept. 25, 2012.
9. M. Ajmal Khan, K. O. Hara, K. Nakamura, M. Baba, K. Toh, M. Suzuno, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Molecular beam epitaxy of boron doped p-type BaSi<sub>2</sub> epitaxial films on Si(111) substrates for thin-film solar cells," International Conference of Molecular Beam Epitaxy, WeA-1-2, Nara, Japan, Sept.26, 2012.
10. S. Koike, K. Toh, M. Baba, K. Toko, K. Hara, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, "Large photoresponsivity in semiconducting BaSi<sub>2</sub> epitaxial films grown on Si(001) substrates by molecular beam epitaxy," International Conference of Molecular Beam Epitaxy, WeA-1-1, Nara, Japan, Sept.26, 2012.
11. W. Du, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Improved Photoresponsivity of BaSi<sub>2</sub> Epitaxial Films Grown on a Tunnel Junction for Photovoltaic Applications," International Union of Materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials 2012, B-9, Yokohama, Japan, Sept.23, 2012.
12. M. Baba, K. Toh, K. Toko, K. Jiptner, T. Sekiguchi, N. Saito, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, "Large minority-carrier diffusion length in n-type BaSi<sub>2</sub> epitaxial films on Si(111) by electron-beam-induced current technique," Electronic Materials Conference, Pennsylvania State University, USA, June 21, 2012.
13. K. O. Hara, Y. Hoshi, N. Usami, Y. Shiraki, K. Nakamura, K. Toko, and T. Suemasu, "Phosphorus doping of BaSi<sub>2</sub> by ion implantation", The 22nd Photovoltaic Science and Engineering Conference, Hanzhou, China, Nov. 6, 2012.
14. K. Toko, R. Numata, K. Nakazawa, N. Usami, and T. Suemasu, "Growth Promotion of Al-Induced Crystallized Ge Thin-Films on Insulators by Enhancing Ge-Supply into Al Layers," The 6th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-VI), B2-2, Fukuoka, JAPAN, June 6, 2013.
15. K. O. Hara, N. Usami, K. Nakamura, R. Takabe, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, "Mechanism of Strain Relaxation in BaSi<sub>2</sub> Epitaxial Films on Si(111) Substrates during Post-Growth Annealing and Application for Film Exfoliation," APAC Silicide 2013, 28-AM-IV-2, Tsukuba, Japan, July 28, 2013.
16. K. Toko, K. Nakazawa, R. Numata, N. Usami, T. Suemasu, "Al-induced crystallized Si and Ge thin films on insulators as epitaxial seeds for silicide materials," APAC Silicide 2013, 28-AM-III-3, Tsukuba, Japan, July 28, 2013.
17. W. Du, K. Nakamura, M. Baba, M. Ajmal Khan, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Investigation on the tunneling properties of heavily doped BaSi<sub>2</sub> layers grown on low-resistivity Si substrates," 2nd Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, XI.26.04o, Vladivostok, Russia, Aug. 26, 2013.
18. M. Baba, S. Tsurekawa, K. Nakamura, W. Du, S. koike, K. Toko, and T. Suemasu, "Evaluation of BaSi<sub>2</sub> epitaxial films grain boundary character by Kelvin probe force microscopy," 2nd Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, IV.26.02o, Vladivostok, Russia, Aug. 26, 2013.
19. R. Numata, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, "Formation of

- Si/Al/SiO<sub>2</sub> structures for Si-based solar cells by inverted Al-induced layer exchange process,” 2nd Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, XI.24.01o, Vladivostok, Russia, Aug. 24, 2013.
20. K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, “Al-induced crystallized Ge thin films on SiO<sub>2</sub> as epitaxial template for advanced materials,” 2nd Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, II.22.05o, Vladivostok, Russia, Aug. 22, 2013.
  21. M. Baba, S. Tsurekawa, W. Du, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, “Potential barrier height at grain boundaries in BaSi<sub>2</sub> epitaxial thin films studied by Kelvin probe force microscopy,” 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Symposium 5, 16p-M2-4, Kyoto, Japan, Sept. 16, 2013.
  22. W. Du, M. Baba, R. Takabe, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Tunneling Properties of Heavily Doped BaSi<sub>2</sub>/Si Hetero-junctions in Different Structures for BaSi<sub>2</sub> Solar Cells on Si Surfaces,” 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Symposium 5, 18p-M2-10, Kyoto, Japan, Sept. 18, 2013.
  23. K. O. Hara, N. Usami, K. Nakamura, R. Takabe, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, “On the Origin of Drastic Enhancement of Excess-Carrier Lifetime by Annealing BaSi<sub>2</sub> Epitaxial Films,” 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Symposium 5, 18p-M2-11, Kyoto, Japan, Sept. 18, 2013.
  24. K. Toko, K. Nakazawa, R. Numata, N. Usami, and T. Suemasu, “Large-grained Al-induced crystallized Ge thin films for developing tandem solar cells on glass substrates,” 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Symposium 5, 18p-M2-12, Kyoto, Japan, Sept. 18, 2013.
  25. R. Numata, K. Toko, N. Oya, N. Usami, and T. Suemasu, “Structural Characterization of Polycrystalline Ge Thin Films on Insulators Formed by Diffusion-enhanced Al-induced Layer Exchange,” 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials, P-2-5, Fukuoka, Japan, Sept. 25, 2013.
  26. N. Zhang, K. Nakamura, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, “Diffusion Coefficients of Impurity Atoms in BaSi<sub>2</sub> Epitaxial Films Grown by Molecular Beam Epitaxy,” 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials, N-8-5, Fukuoka, Japan, Sept. 27, 2013.
  27. M. Baba, S. Tsurekawa, K. O. Hara, N. Usami, K. Toko, and T. Suemasu, “Investigation about Grain Boundary Character in Semiconducting BaSi<sub>2</sub> by Kelvin Probe Force Microscopy,” 2013 23rd Photovoltaic Science and Engineering Conference, A3-3-o-9, Taiwan, Oct. 30, 2013.
  28. K. Nakazawa, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Effect of diffusion control layer on reverse Al-induced layer exchange process for high-quality Ge/Al/glass structure,” 56th Electronic Materials Conference, H10, Santa Barbara, USA, June 25, 2014.
  29. R. Takabe, K. O. Hara, M. Baba, W. Du, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Correlation between grain size and minority-carrier lifetime in undoped n-BaSi<sub>2</sub> epitaxial films,” 56th Electronic Materials Conference, H4, Santa Barbara, USA, June 25, 2014.
  30. K. O. Hara, Y. Nakagawa, T. Suemasu, and N. Usami, “Realization of single-phase BaSi<sub>2</sub> films by vacuum evaporation with appropriate optical properties for solar cell applications,” ICSS Silicide 2014, 19-PM-I-6, Tokyo, July 19, 2014 .
  31. N. Oya, K. Toko, and T. Suemasu, “Metal-Induced Crystallization of Amorphous Ge on

Insulators: Comparative Study of Catalytic Effects between Al and Sn,” 2014 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2014), C-4-3, Tsukuba, Sept. 10, 2014.

32. N. Oya, K. Toko, and T. Suemasu, “Sn-doped Al-induced Layer Exchange for Large-grained GeSn Thin Films on Insulators,” 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2015), G-4-2, Sapporo, Sept. 29, 2015.
33. M. Nakata, K. Toko, W. Jevasuwan, N. Fukata, and T. Suemasu, “Fabrication of Vertical Ge Nanowires on Amorphous Substrates by Combining Au-seeded Chemical-Vapor Deposition with Al-induced Crystallization,” 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2015), D-7-2, Sapporo, Sept. 30, 2015.
34. C.T. Trinh, Y. Nakagawa, K.O. Hara, T. Suemasu, and N. Usami, “Growth of High Quality BaSi<sub>2</sub> Film on Ge Substrate by Vacuum Evaporation Method,” 25th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-25), SiF-O-08, Busan, Nov. 16, 2015.

③ ポスター発表 (国内会議 20 件、国際会議 59 件)

1. 発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日

〈国内〉

1. 藤 克昭, 岡田淳史, 馬場正和, 中村航太郎, 都甲 薫, 末益 崇, 原 康祐, 宇佐美徳隆, “BaSi<sub>2</sub>膜の Si(100)基板上への MBE 成長” 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形, Sep. 2 (2011)
2. 米山貴裕, 岡田敦史, 鈴野光史, 渋谷見哲夫, 松丸慶太郎, 都甲 薫, 末益 崇, “スパッタ法による BaSi<sub>2</sub> 薄膜の形成と評価” 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 東京, Mar. 16 (2012)
3. M. Jung, N. Usami, and T. Suemasu, “Drastic Impact of Ge Adlayer on Crystallization Process of Amorphous-Si by Al-Induced Layer Exchange Process” 第 121 回金属材料研究所講演会, 仙台, May 24–25 (2011)
4. 原 康祐, 宇佐美 徳隆, “薄膜太陽電池用新材料 BaSi<sub>2</sub> の不純物ドーピング” 第 4 回東北大学光科学技術フォーラム, 仙台, Nov. 16 (2011)
5. 原 康祐, 宇佐美 徳隆, 星 裕介, 白木 靖寛, 鈴野 光史, 都甲 薫, 末益 崇, “BF<sub>2</sub> イオン注入及びアニールによる BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の構造変化” 第 122 回金属材料研究所講演会, 仙台, Nov. 24–25 (2011)
6. 原 康祐, 宇佐美徳隆, 藤 克昭, 馬場正和, 都甲 薫, 末益 崇, “新規太陽電池材料 BaSi<sub>2</sub> 薄膜における余剰キャリア再結合機構” 東北大学研究所連携プロジェクト第 4 期平成 24 年度成果報告会, 仙台, Feb. 5 (2013)
7. 渡辺健太郎, 馬場正和, 関口隆史, 山根久典, 末益崇, “Probe-EBIC 法による Si(111)基板上 BaSi<sub>2</sub> 薄膜の接合・結晶粒評価” 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 28p-PB2-5, 神奈川, March 28 (2013)
8. 沼田諒平, 都甲薫, 宇佐美徳隆, 末益崇, “Si(111)/Al/ガラス構造上における BaSi<sub>2</sub> 層の結晶成長と分光感度評価” 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 28p-PB2-6, 神奈川, March 28 (2013)
9. 原 康祐, 宇佐美 徳隆, 藤 克昭, 都甲 薫, 末益 崇, “微傾斜 Si(111)基板を用いた巨大ドメイン BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の作製” 金属材料研究所第 123 回講演会, 仙台, May 23 (2012)

10. 原康祐, 宇佐美 徳隆, 藤 克昭, 馬場 正和, 都甲 薫, 末益 崇, “アンドープ BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の余剰キャリア寿命” 第 9 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 京都, May 31 (2012)
11. 原康祐, 宇佐美徳隆, 中村航太郎, 高部涼太, 馬場正和, 都甲薫, 末益崇, “BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の成長後アニールによる余剰キャリア寿命の増大” 第 10 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 宮崎, May 23 (2013)
12. 島田直弥, 馬場正和, 小池信太郎, 都甲薫, 末益崇, “AZO 透明導電膜と n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub> 膜の接触抵抗評価” 第 73 回応用物理学会学術講演会, 19p-P8-4, 京都, Sept. 19 (2013).
13. 小池信太郎, 馬場正和, 杜偉傑, 高部涼太, 章寧, 都甲薫, 末益崇, “Si(001)基板上に形成したトンネル接合上 BaSi<sub>2</sub> 膜のエピタキシャル成長と分光感度特性の評価” 第 73 回応用物理学会学術講演会, 19p-P8-3, 京都, Sept. 19 (2013)
14. 渡辺健太郎, 馬場正和, 野久尾毅, 関口隆史, 末益崇, “Si(111)基板上 BaSi<sub>2</sub> 薄膜の接合・結晶粒の電気特性” 第 73 回応用物理学会学術講演会, 19p-P8-2, 京都, Sept. 19 (2013)
15. 中川慶彦, 原康祐, 末益崇, 宇佐美徳隆, “原料分解反応を制御した真空蒸着法による Si 基板上 BaSi<sub>2</sub> 膜の高品質化” 第 12 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 郡山, May 29 (2015)
16. 須原貴道, 鈴木慎太郎, 原康祐, 末益崇, 宇佐美徳隆, “pn 接合実現に向けた真空蒸着法による BaSi<sub>2</sub> 薄膜および SnS 薄膜の作製” 第 12 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 郡山, May 29 (2015)
17. 横山 晟也, 召田 雅実, 倉持 豪人, 都甲薫, 末益 崇, “ヘリコン波プラズマスパッタ法による BaSi<sub>2</sub> 薄膜の作製” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 15a-PB3-2, 名古屋, September 15 (2015)
18. 塚原 大地, 馬場 正和, 都甲 薫, 末益 崇, “MBE 法でエピタキシャル成長した BaSi<sub>2</sub> 膜粒径の成長膜厚依存性” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 15a-PB3-1, 名古屋, September 15 (2015)
19. 横山 晟也, 召田 雅実, 倉持 豪人, 都甲 薫, 末益 崇, “RF スパッタリング法による多結晶 BaSi<sub>2</sub> 薄膜の形成” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 21p-P13-11, 東京, March 20 (2016)
20. 塚原 大地, 武内 大樹, Weijie Du, 高部 涼太, 都甲 薫, 宇佐美 徳隆, 末益 崇, “シリサイド系半導体材料 BaSi<sub>2</sub> を用いた Si ベースヘテロ接合太陽電池の作製” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 20p-P13-10, 東京, March 20 (2016)

〈国際〉

1. W. Du, T. Saito, M. Ajmal Khan, K. Nakamura, M. Baba, K. Toh, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Improved photoresponsivity of undoped BaSi<sub>2</sub> layers grown on tunnel junction with reduced Sb diffusion,” 2011 International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC), 3D-2p-11, Fukuoka, Japan, Nov.30, 2011.
2. M. Ajmal Khan, T. Saito, K. Nakamura, M. Baba, K. Toh, W. Du, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Electrical characterization of Cu, Ag doped BaSi<sub>2</sub> layers on Si(111) grown by molecular beam epitaxy for thin film solar cells,” 2011 International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC), 4D-2p-15, Fukuoka, Japan, Dec. 1, 2011.

3. A. Okada, K. Toko, K. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, "Impact of diffusion barrier layer thickness on preferential orientation of Al-induced crystallized Si layers for BaSi<sub>2</sub> solar cell," 2011 International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC), 4D-2p-12, Fukuoka, Japan, Dec. 1, 2011.
4. K. Nakamura, K. Toh, M. Baba, M. Ajmal Khan, W. Du, K. Toko, and T. Suemasu, "Investigation of lattice and grain-boundary diffusions of impurity atoms in BaSi<sub>2</sub> epitaxial layers grown by molecular beam epitaxy," 8th International Nanotechnology Conference, Tsukuba, Japan, May 8, 2012.
5. M. Baba, K. Toh, K. Toko, K. Jiptner, T. Sekiguchi, N. Saito, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, "Investigation of grain boundaries in BaSi<sub>2</sub> epitaxial films on Si(111) substrates," 8th International Nanotechnology Conference, Tsukuba, Japan, May 8, 2012.
6. W. Du, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Excellent photoresponse properties of BaSi<sub>2</sub> thin films grown by molecular beam epitaxy for photovoltaic application," 8th International Nanotechnology Conference, Tsukuba, Japan, May 8, 2012.
7. W. Du, M. Suzuno, M. Ajmal Khan, K. Toh, M. Baba, K. Nakamura, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Improved internal quantum efficiency in high-quality BaSi<sub>2</sub> films grown by molecular beam epitaxy," 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, O-10, Austin, USA, June 5, 2012.
8. K.O. Hara, N. Usami, K. Toh, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, "Investigation of the Carrier Recombination Process in Undoped Barium Disilicide Epitaxial Films", 38th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, O-12, Austin, USA, June 5, 2012.
9. K. Nakamura, K. Toh, M. Baba, K. M. Ajmal, W. Du, K. Toko, and T. Suemasu, "Lattice and grain-boundary diffusions of impurity atoms in BaSi<sub>2</sub> epitaxial layers grown by molecular beam epitaxy," International Conference of Molecular Beam Epitaxy, ThP-36, Nara, Japan, Sept.27, 2012.
10. M. Baba, K. Toh, K. Toko, Kosuke O. Hara, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, "Formation of large-grain-sized BaSi<sub>2</sub> epitaxial layers on Si(111) grown by molecular beam epitaxy," International Conference of Molecular Beam Epitaxy, ThP-31, Nara, Japan, Sept.27, 2012.
11. K.O. Hara, Y. Hoshi, N. Usami, Y. Shiraki, K. Nakamura, K. Toko, and T. Suemasu, "Phosphorus ion implantation into BaSi<sub>2</sub> epitaxial films for n-type doping", Summit of Materials Science (SMS2012), P-13, Sendai, Japan, Nov. 29, 2012.
12. K. O. Hara, N. Usami, K. Nakamura, R. Takabe, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, "Improvement of Excess-Carrier Lifetime in BaSi<sub>2</sub> Epitaxial Films by Post-Growth Annealing," 39th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, I24, Tampla, USA, June 18, 2013.
13. M. Ajmal Khan, K. O. Hara, W. Du, M. Baba, K. Nakamura, M. Suzuno, K. Toko, N. Usami, T. Suemasu, "Enhanced p-type conductivity and band gap narrowing in heavily B-doped p-BaSi<sub>2</sub> films grown by molecular beam epitaxy," 39th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, I35, Tampla, USA, June 18, 2013.
14. M. Baba, S. Tsurekawa, K. Nakamura, Du Weijie, S. Koike, K. Toko, K. O Hara, N. Usami, and T. Suemasu, "Characterization of grain boundary properties in BaSi<sub>2</sub> epitaxial films on Si(111) and Si(001) by Kelvin probe force microscopy," 39th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, I16, Tampla, USA, June 18, 2013.

15. R. Numata, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, "Large-Grained Oriented Polycrystalline Si/Al/SiO<sub>2</sub> Structures Formed by Al-Induced Layer Exchange Process," The 6th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, P1-14, Fukuoka, JAPAN, June 3, 2013.
16. K. O. Hara, Y. Hoshi, N. Usami, Y. Shiraki, K. Nakamura, K. Toko, and T. Suemasu, "N-type Doping of BaSi<sub>2</sub> Epitaxial Films by Phosphorus Ion Implantation," The 8th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI-8), P1-17, Fukuoka, Japan, June 3, 2013.
17. K. Nakazawa, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, "Effect of Ge/Al thickness on Al-induced crystallization of amorphous Ge layers on glass substrates," APAC Silicide 2013, 28-P18, Tsukuba, Japan, July 28, 2013.
18. N. Shimada, M. Baba, K. Nakamura, K. Toko, and T. Suemasu, "Investigation of electrical conductivities and anti-reflection properties of AZO formed by RF sputtering for BaSi<sub>2</sub> solar cells," APAC Silicide 2013, 28-P8, Tsukuba, Japan, July 28, 2013.
19. S. Koike, M. Baba, K. Nakamura, K. M. Ajmal, W. Du, K. Toko, and T. Suemasu, "Fabrication of n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-Si Tunnel Junction on Si(001) Surface for characterization of photoresponse properties of BaSi<sub>2</sub> epitaxial films," APAC Silicide 2013, 28-P7, Tsukuba, Japan, July 28, 2013.
20. W. Du, M. Baba, R. Takarabe, N. Zhang, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Investigation on the Surface Morphologies and Tunneling Properties of BaSi<sub>2</sub>/Si hetero-junction for BaSi<sub>2</sub> solar cell applications," APAC Silicide 2013, 28-P6, Tsukuba, Japan, July 28, 2013.
21. N. Zhang, K. Nakamura, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, "Evaluation of diffusion coefficients of n-type impurities in MBE-grown BaSi<sub>2</sub> epitaxially layers," APAC Silicide 2013, 28-P5, Tsukuba, Japan, July 28, 2013.
22. R. Numata, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Fabrication of BaSi<sub>2</sub> films on (111)-oriented Si layers formed by inverted Al-induced crystallization method on glass structures," APAC Silicide 2013, 28-P4, Tsukuba, Japan, July 28, 2013.
23. R. Takabe, M. Baba, K. Nakamura, W. Du, M. A. Khan, S. Koike, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, "Fabrication and characterizations of phosphorous-doped n-type BaSi<sub>2</sub> epitaxial films grown by molecular beam epitaxy," APAC Silicide 2013, 28-P3, Tsukuba, Japan, July 28, 2013.
24. N. A. A. Latiff, T. Yoneyama, T. Shibutami, K. Matsumaru, K. Toko, and T. Suemasu, "Formation and characterizations of BaSi<sub>2</sub> films on glass substrates by RF sputtering," APAC Silicide 2013, 28-P2, Tsukuba, Japan, July 28, 2013.
25. M. Baba, K. O. Hara, N. Saito, N. Yoshizawa, N. Usami, K. Toko, and T. Suemasu, "Epitaxial growth of BaSi<sub>2</sub> films with large grains using vicinal Si(111) substrates," APAC Silicide 2013, 29-P1, Tsukuba, Japan, July 28, 2013.
26. N.A.A. Latiff, T. Yoneyama, T. Shibutami, K. Matsumaru, K. Toko, and T. Suemasu, "Direct Formation of Polycrystalline BaSi<sub>2</sub> Films on Glass Substrate by RF Sputtering," 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials, PS-15-17, Fukuoka, Japan, Sept. 26, 2013.
27. R. Takabe, K. Nakamura, M. Baba, W. Du, M. A. Khan, K. Toko, M. Sasase, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, "Fabrication and Characterization of BaSi<sub>2</sub> Epitaxial Films over 1.5μm

- on Si(111),” 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials, PS-15-16, Fukuoka, Japan, Sept. 26, 2013.
28. W. Du, M. Baba, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Fabrication of the BaSi<sub>2</sub> p-n junction diode on a p<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-Si tunnel junction towards solar cell applications,” 2013 23rd Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2-P-20, Taiwan, Oct. 30, 2013.
  29. M. Baba, K. O. Hara, K. Watanabe, W. Du, D. Tsukahara, K. Toko, K. Jiptner, T. Sekiguchi, N. Usami, and T. Suemasu, “Grain boundaries characterization of semiconducting BaSi<sub>2</sub> thin films on a polycrystalline Si substrate,” 40th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, A7-87, Denver, USA, June 10, 2014.
  30. W. Du, M. Baba, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Electrical and optical characterizations of an n-BaSi<sub>2</sub>/p-Si heterojunction for solar cell applications,” 40th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, A10-88, Denver, USA, June 10, 2014.
  31. Yoji Imai, Mitsugu Sohma, and Takashi Suemasu, “Energetic evaluation of the possibility of interstitial compound formation of BaSi<sub>2</sub> with 2p-, 3s-, and 3d- elements by first-principle calculations,” ICSS Silicide 2014, 20-P25, Tokyo, July 20, 2014.
  32. T. Suemasu, “Exploring the possibility of semiconducting BaSi<sub>2</sub> for thin-film solar cell applications,” ICSS Silicide 2014, 20-P24, Tokyo, July 20, 2014.
  33. N. A. A. Latiff, T. Yoneyama, M. Mesuda, H. Kuramochi, K. Toko, and T. Suemasu, “Fabrication and evaluation of B-doped p-BaSi<sub>2</sub> films by RF sputtering on glass substrate,” ICSS Silicide 2014, 20-P8, Tokyo, July 20, 2014.
  34. N. Oya, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Effect of substrate thickness on Al-induced-crystallized Ge thin films on flexible polyimide substrates,” ICSS Silicide 2014, 19-P29, Tokyo, July 19, 2014.
  35. K. Nakazawa, K. Toko, and T. Suemasu, “Removal of Ge islands in Al-induced crystallized Ge thin films on glass substrates by selective etching technique,” ICSS Silicide 2014, 19-P28, Tokyo, July 19, 2014.
  36. M. Baba, K. O. Hara, D. Tsukahara, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Crystal growth of undoped and impurity doped BaSi<sub>2</sub> films on poly-crystalline Si,” ICSS Silicide 2014, 19-P20, Tokyo, July 19, 2014.
  37. D. Tsukahara, M. Baba, R. Takabe, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, K. Watanabe, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, “Investigation of surface potential distributions of impurity-doped n-BaSi<sub>2</sub> thin-films by Kelvin probe force microscopy,” ICSS Silicide 2014, 19-P19, Tokyo, July 19, 2014.
  38. R. Takabe, K. O. Hara, M. Baba, W. Du, N. Shimada, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Effect of grain areas on minority-carrier lifetime in undoped n-BaSi<sub>2</sub> on Si(111),” ICSS Silicide 2014, 19-P18, Tokyo, July 19, 2014.
  39. H. Takeuchi, W. Du, M. Baba, R. Takabe, K. Toko, and T. Suemasu, “Characterization of defect levels in BaSi<sub>2</sub> epitaxial films on Si(111) by deep level transient spectroscopy,” ICSS Silicide 2014, 19-P17, Tokyo, July 19, 2014.
  40. W. Du, M. Baba, R. Takabe, N. Zhang, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Investigation on the J-V characteristics of BaSi<sub>2</sub> Schottky junctions with different metal electrodes,” ICSS Silicide 2014, 19-P16, Tokyo, July 19, 2014.

41. W. Du, K. Toko, M. Baba, R. Takabe, N. Usami, and T. Suemasu, "Si-based New Material for High Efficiency Thin Film Solar Cell Applications," 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 3WePo.5.22, Kyoto, Nov. 26, 2014 .
42. Y. Nakagawa, K. O. Hara, T. Suemasu, and N. Usami, "Fabrication of Single-phase BaSi<sub>2</sub> Thin Films on Silicon Substrates by Vacuum Evaporation for Solar Cell Applications," 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 3WePo.5.21, Kyoto, Nov. 26, 2014.
43. H. Takeuchi, W. Du, M. Baba, R. Takabe, K. Toko, and T. Suemasu, "Defect Levels in n-BaSi<sub>2</sub> Epitaxial Films Measured on Metal/n-BaSi<sub>2</sub> Schottky-junction and n-BaSi<sub>2</sub>/p-Si Heterojunction Diodes by Deep Level Transient Spectroscopy," 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 3WePo.5.20, Kyoto, Nov. 26, 2014.
44. K. Nakazawa, K. Toko, and T. Suemasu, "Growth and Photoresponse Properties of Polycrystalline Ge Films Formed on Al-induced Crystallization Seed Layer," 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 3TuPo.6.22, Kyoto, Nov. 25, 2014.
45. R. Takabe, M. Baba, W. Du, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, "Epitaxial Growth of BaSi<sub>2</sub> Films on Ge(111) Substrates by Molecular Beam Epitaxy," 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 3TuPo.6.18, Kyoto, Nov. 25, 2014.
46. R. Takabe, K. O. Hara, M. Baba, W. Du, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Effects of Surface Conditions and Grain Boundaries on Minority-carrier Lifetime in Undoped n-BaSi<sub>2</sub> on Si(111)," 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 3TuPo.5.23, Kyoto, Nov. 25, 2014.
47. N. Zhang, K. Nakamura, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, "Evaluation of Diffusion Coefficients of n-type and p-type Impurities in BaSi<sub>2</sub> Epitaxial Films Grown by Molecular Beam Epitaxy," 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 3TuPo.5.21, Kyoto, Nov. 25, 2014.
48. D. Tsukahara, M. Baba, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, K. Watanabe, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, "Evaluation of Surface Potential Distributions Around Grain Boundaries and Minority-carrier Diffusion Lengths in Impurity Doped n- and p- type BaSi<sub>2</sub> Epitaxial Films," 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 3TuPo.5.20, Kyoto, Nov. 25, 2014.
49. K. Toko, K. Nakazawa, N. Oya, N. Usami, and T. Suemasu, " Large-grained Ge Thin Films on Glass Formed by Al-induced Crystallization for Inexpensive Tandem Solar Cells," 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2TuPo.3.37, Kyoto, Nov. 25, 2014.
50. Y. Li, M. Baba, R. Numata, K. Toko, N. Usami, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, "Surface potential distribution of BaSi<sub>2</sub> thin film on multicrystalline Si by Kelvin probe force microscopy," 5th Asia-Africa Sustainable Energy Forum, 12p-PO-9, Tsukuba, Japan, May 12, 2015.
51. M. Baba, K. Watanabe, T. Sekiguchi, N. Saito, N. Yoshizawa, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, "Grain boundary analysis of semiconducting BaSi<sub>2</sub> for solar cell applications," 5th Asia-Africa Sustainable Energy Forum, 12p-PO-7, Tsukuba, Japan, May 12, 2015.
52. D. Tsukahara, M. Baba, K. Toko, K. Watanabe, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, "Investigation of a BaSi<sub>2</sub> pn junction on Si(111) by Kelvin probe force microscopy," 5th Asia-Africa Sustainable Energy Forum, 12p-PO-6, Tsukuba, Japan, May 12, 2015.
53. W. Du, R. Takabe, M. Baba, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Formation of BaSi<sub>2</sub>

heterojunction solar cells by transparent MoO<sub>x</sub> hole contacts,” 5th Asia-Africa Sustainable Energy Forum, 12p-PO-5, Tsukuba, Japan, May 12, 2015.

54. H. Takeuchi, W. Du, R. Takabe, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, “Characterization of oxides/BaSi<sub>2</sub> interface states using high-low capacitance method,” 5th Asia-Africa Sustainable Energy Forum, 12p-PO-4, Tsukuba, Japan, May 12, 2015.
55. R. Takabe, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, “Crystal growth of BaSi<sub>2</sub> continuous films on Ge(111) substrate,” 5th Asia-Africa Sustainable Energy Forum, 12p-PO-3, Tsukuba, Japan, May 12, 2015.
56. M. Baba, K. Watanabe, K. O. Hara, T. Sekiguchi, W. Du, R. Takabe, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Cross-sectional electric field distributions in BaSi<sub>2</sub> homo and BaSi<sub>2</sub>/Si hetero pn junctions,” 42nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, A11-591, New Orleans, USA, June 17, 2015.
57. R. Takabe, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, “Fabrication and Characterization of BaSi<sub>2</sub> Films on Ge(111) Substrates by Molecular Beam Epitaxy,” 42nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, C1-608, New Orleans, USA, June 17, 2015.
58. K. O. Hara, W. Du, K. Arimoto, J. Yamanaka, K. Nakagawa, K. Toko, T. Suemasu, and N. Usami, “Modification of the electrical properties of BaSi<sub>2</sub> films by alkali-metal-fluoride treatment,” 25th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-25), NMD-P-19, Busan, Nov. 18, 2015.
59. Y. Li, M. Baba, Trinh Cham Thi, K. Toko, T. Sekiguchi, N. Usami, and T. Suemasu, “Study on surface potential distribution and minority-carrier lifetime mapping of BaSi<sub>2</sub> formed on multicrystalline Si substrates,” 25th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-25), A-P-26, Busan, Nov. 17, 2015.

#### (4)知財出願

##### ①国内出願 (6件)

1. 半導体装置およびその製造方法  
発明者 都甲薫、末益崇  
出願人 国立大学法人筑波大学  
出願日 H23年12月28日
2. 金属ケイ化物形成方法  
発明者 関口隆史、山根久典、末益崇  
出願人 独立行政法人物質・材料研究機構、国立大学法人東北大学  
出願日 H24年9月19日
3. 発明の名称 エピタキシャル膜の分離方法  
発明者 原康祐、宇佐美德隆、末益崇、都甲薫  
出願人 国立大学法人名古屋大学、国立大学法人筑波大学  
出願日 H25年7月19日、特願2013-150884、平成27年2月2日、  
特開2015-023185

②海外出願 (0 件)

③その他の知的財産権

BaSi<sub>2</sub>に関して、下記の特許を取得した。(JST さきがけ研究時に出願したもの)

1. United States Patent No. 7999178  
T.Suemasu, "Solar cell and method of producing the same," Aug. 16, 2011
2. 特許第 4998923 号  
末益崇, "シリコンベースの高効率太陽電池およびその製造方法," May. 25, 2012
3. 特許第 5110593 号  
末益崇, "半導体材料、それをを用いた太陽電池、およびそれらの製造方法," Oct. 19, 2012
4. Taiwan 特許第 99114960 号  
末益崇, "半導体装置およびその製造方法並びに太陽電池," Aug. 2, 2013
5. United States Patent No. 8502191 B2  
T. Suemasu, N. Usami, "Semiconductor Device, manufacturing method therefore, and solar cell," Aug. 6, 2013
6. China Patent No. 201080020824.5  
T. Suemasu, N. Usami, "Semiconductor Device, manufacturing method therefore, and solar cell," July 9, 2014.
7. 特許第 5110593 号  
末益崇, 宇佐美徳隆, "半導体装置およびその製造方法並びに太陽電池," May 30, 2014
8. United States Patent No. 8728854 B2  
T. Suemasu, "Semiconductor material, solar cell using the semiconductor material, and methods for producing the semiconductor material and the solar cell," May 20, 2014

(5)受賞・報道等

①受賞

- 1) 2012 年秋季応用物理学会講演奨励賞  
中村航太郎、馬場正和、M. Ajmal Khan、Weijie Du、宇佐美徳隆、原康祐、都甲薫、末益崇  
"BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜中の p 型不純物原子 Al と B の格子拡散および粒界拡散の評価"  
14a-F2-3, Sep. 14 (2012).
- 2) 若手研究者賞 (Young Investigator Award)  
原 康祐, 宇佐美徳隆, 藤 克昭, 馬場正和, 都甲 薫, 末益 崇  
"新規太陽電池材料 BaSi<sub>2</sub> 薄膜における余剰キャリア再結合機構"  
東北大学研究所連携プロジェクト第 4 期平成 24 年度成果報告会, 仙台, 2013 年 2 月 5 日。
- 3) 2013 年 Best Poster Award in the 39th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, I16, Tampa, USA (June 18, 2013)

M. Baba, S. Tsunekawa, K. Nakamura, W. Du, S. Koike, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, "Characterization of grain boundary properties in BaSi<sub>2</sub> epitaxial films on Si(111) and Si(001) by Kelvin probe force microscopy"

4) 2013 年秋季応用物理学会講演奨励賞

沼田諒平, 都甲薫, 大谷直生, 宇佐美徳隆, 末益崇

“絶縁基板上における大粒径 Ge(111)薄膜の極低温(200 度)Al 誘起成長” 18a-B4-2, Sept. 18 (2013).

5) 2015 年 Best Poster Award in the 42nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, A11-591, New Orleans, USA

M. Baba, K. Watanabe, K. O. Hara, T. Sekiguchi, W. Du, R. Takabe, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Cross-sectional electric field distributions in BaSi<sub>2</sub>/Si hetero pn junctions", June 17, 2015

6) 2015 年秋季応用物理学会講演奨励賞

馬場 正和, 香山 正憲, 都甲 薫, 都甲薫, 末益 崇,

“第一原理計算による BaSi<sub>2</sub>(011)/(011) 双晶粒界・界面構造についての考察,” 15p-2R-12, Sept. 15 (2015)

②マスコミ(新聞・TV等)

日刊工業新聞 2012 年 7 月 25 日  $p^+$ -BaSi<sub>2</sub> 膜の形成に成功したとの記事。

日刊工業新聞 2014 年 7 月 10 日プラスチック上に結晶方位の揃った Ge 結晶薄膜の形成に成功したとの記事。

③その他

特になし

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

特になし

②社会還元的な展開活動

(1) 本研究成果をインターネット(URL; <http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~ecology/>)で公開し、一般に情報提供している。

(2) 筑波大学が行う一般向けの公開講座として、研究成果を分かりやすく公開した。  
10 月 3 日(1 回目, 48 名参加), 10 日(2 回目)に実施。

(3) 名古屋大学オープンキャンパス(平成 27 年 8 月 7 日)において研究成果を高校生向けにパネル展示により公開した(参加者 163 名)。

(4) 真空蒸着による BaSi<sub>2</sub>成膜に関する成果について、平成 27 年度やまなし産学官連携研究交流事業 研究成果発表会・地域連携フォーラム(平成 27 年 9 月 4 日開催)に出展し、山梨県内の企業に対し研究成果を公開した。

## § 5 研究期間中の活動

### 5. 1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

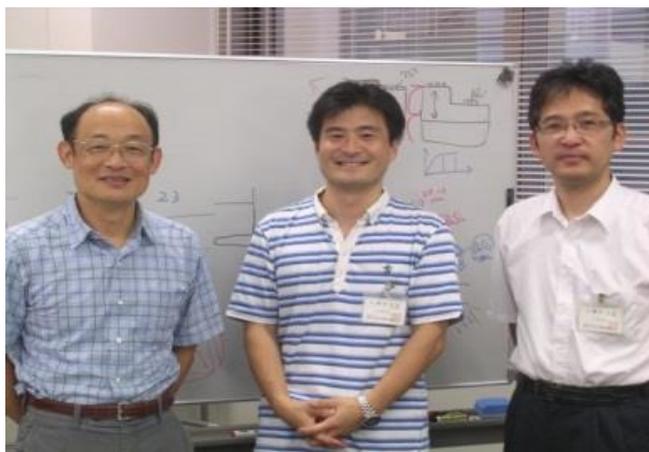
年月日	名称	場所	参加人数	概要
25年10月3日	筑波大学公開講座	筑波大学	48名	研究成果の一般公開
25年10月10日	筑波大学公開講座	筑波大学	46名	研究成果の一般公開

## § 6 最後に

本研究では、 $\text{BaSi}_2$  が薄膜太陽電池としてポテンシャルをもつ新材料であるか否かを明確にすることを最大の目標としてスタートしました。CREST 期間中に得られたエネルギー変換効率は、Si とのヘテロ接合で約 10% であり、現在も効率は徐々に向上していて、今後の展開が楽しみです。変換効率は小さいながらも太陽電池動作を実証し、さらに、 $\text{BaSi}_2$  の優れた少数キャリア特性が  $\text{BaSi}_2$  膜中の特徴的な結晶粒界に起因することを示せたことで、当初の目標は十分に達成できたと考えています。

$\text{BaSi}_2$  は、ありふれた元素で構成される半導体というだけでなく、CIGS に匹敵する大きな光吸収係数を持ち、さらに、少数キャリア拡散長が大きい点が、これまでの太陽電池材料には無い新しい特長といえます。そのような新材料の可能性を明らかにし、さらに、太陽電池動作を実証したことは、大きな意義があると考えています。

JST-CREST の研究テーマとして、非常にマイナーな材料を選んでいただきましたので、それに応えるためにも、説得力のある成果を多く出すよう、今後も全力で取り組むつもりです。 $\text{BaSi}_2$  は光吸収層としてのポテンシャルは十分にありますが、ホモ接合だけではなく、ヘテロ接合の可能性も排除せず、現在共同研究を行っている国内外の研究機関、企業とのつながりを一層緊密にして、エネルギー変換効率を着実に向上し、将来、太陽電池の一翼を担う材料になることが目標です。



研究参加者  
物質・材料研究機構  
関口グループリーダー

研究代表者  
筑波大学  
末益教授

主たる共同研究者  
名古屋大学  
宇佐見教授