

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

H23 年度
実績報告

末益 崇

筑波大学数理物質系・教授

シリサイド半導体 pn 接合による Si ベース薄膜結晶太陽電池

§1. 研究実施体制

(1)「末益」グループ

① 研究代表者: 末益 崇 (筑波大学数理物質系、教授)

② 研究項目

- ・トンネル接合上 BaSi₂ 光吸収層への Sb 拡散の抑制と分光感度特性の評価
- ・*in-situ* ドーピングによる Cu ドープ BaSi₂ の作製と評価
- ・Si(100)基板への大粒径 BaSi₂ の作製と分光感度特性の評価

(2)「宇佐美」グループ

① 主たる共同研究者: 宇佐美 徳隆 (東北大学金属材料研究所、准教授)

② 研究項目

- ・微傾斜 Si(111)基板を用いた大粒径 BaSi₂ の作製
- ・イオン注入法による B の *ex-situ* ドーピング
- ・アンドープ BaSi₂ の余剰キャリア寿命の評価

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

1) トンネル接合上 BaSi₂ 光吸収層への Sb 拡散の抑制と分光感度特性の評価

BaSi₂ は Si(111)および Si(100)面に高配向成長が可能のため、Si 層は BaSi₂ 成長の下地層として重要である。しかし、ヘテロ界面には電子親和力の差に起因する約 0.5eV のエネルギー不連続が存在し、キャリア輸送を阻害する。このため、BaSi₂ pn 接合は、n⁺-BaSi₂(Sb)/p⁺-Si(B)トンネル接合上に形成する予定である。この前段階として、トンネル接合上に BaSi₂ 光吸収層を形成したところ、Sb が拡散し光学特性が劣化する問題があった。この問題を、トンネル接合上に a-Si 層を

室温で堆積し、これを 650°C1 分の加熱で形成した結晶 Si 層を挿入することで解決した。これにより、トンネル接合上の BaSi₂ 光吸収層の Sb 濃度を、SIMS の検出限界以下に下げること成功した¹⁾。この手法を用いてアンドープ BaSi₂ 膜(0.4μm) を形成し、試料表面と裏面の電極間にバイアス電圧を印加して、試料面直方向に電流を流す手法で分光感度を評価したところ、従来よりも 30 倍以上大きな値を得た²⁾。今後は、光吸収層の厚さを 2μm まで拡大し、分光感度を評価する。

Si(111)基板上での BaSi₂ のエピタキシャル成長では、*a* 軸周り 60°の回転に対して等価な 3 つのエピタキシャルバリエーションが生成するため、粒界の性格を検討することは重要である。透過型電子顕微鏡を用いた解析により、粒界は BaSi₂{011}面 で構成されていることが分かった³⁾。今後、この粒界が少数キャリアの欠陥となるか詳しく検討する。

2) *in-situ*ドーピングによる Cu ドープ BaSi₂ の作製と評価

BaSi₂ pn 接合を実現するには、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重要である。これまで p 型については In および Al で p 型になるものの、10¹⁸cm⁻³を超える *in-situ* ドーピングは実現できていない。そこで、1価の陽イオンになる Cu に注目し、Cu ドープ BaSi₂ を作製した。*In-situ* ドーピングで形成した Cu ドープ BaSi₂ は予想に反し n 型を示した⁴⁾。Cu は格子間位置に入りやすく、n 型伝導を示すとの第一原理計算の結果が AIST 今井等から報告された。今後は、*ex-situ* ドーピングで p 型伝導が分かっているボロンを不純物とし、*in-situ* ドーピングを行う。また、禁制帯幅拡大が可能な(Ba,Sr)Si₂ について、EXAFS 測定より、Sr は Ba を置換していることが分かった⁵⁾。

3) Si(100)基板への大粒径 BaSi₂ の作製と分光感度特性の評価

Si(111)基板上での BaSi₂ のエピタキシャル成長では、*a* 軸周り 60°の回転に対して等価な 3 つのエピタキシャルバリエーションが生成する。一般的に、粒界は欠陥としてふるまうことが多く、太陽電池にとって好ましくない。一方、Si(100)基板上では、バリエーション数の減少と粒径の拡大が期待される。このため、Si(100)基板上での BaSi₂ の結晶成長を行った。電子線後方散乱回折測定及び X 線極点図測定の結果、Si(111)基板上の BaSi₂ と同様に *a* 軸配向でエピタキシャル成長し、*a* 軸周り 90°の回転に対して等価な 2 つのエピタキシャルバリエーションが生成することが分かった。また、粒径も 5μm 以上であった⁶⁾。次に、厚さ 350nm の BaSi₂ 膜表面にストライプ電極を形成し、電極間にバイアス電圧を印加して横方向に電流を流す手法で分光感度を評価した。その結果、Si(111)基板上のほぼ同じ膜厚の BaSi₂ 膜と比較して、約 1桁大きな分光感度特性が得られた。今後は、Si(111)面と Si(100)面のどちらが高品質 BaSi₂ 膜の形成に適しているのか、より詳細に検討する。

4) 微傾斜 Si(111)基板を用いた大粒径 BaSi₂ の作製

Si(111)基板上での BaSi₂ のエピタキシャル成長では、エピタキシャルバリエーションの存在のため、エピタキシャル膜は粒径が 10 μm 以下の多数のドメインから構成される。ドメインの選択性を向上させ大粒径 BaSi₂ 膜を作製するために、微傾斜 Si(111)基板上での BaSi₂ の結晶成長について

調査した。電子線後方散乱回折測定及び X 線極点図測定の結果、 $\langle 112 \rangle$ 方向に 2° 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⁷⁾。一方で、 4° 傾斜 Si(111)基板上の BaSi₂のドメイン構造は傾斜無し基板上と同様であった。成長の初期過程を原子間力顕微鏡で観察したところ、 2° 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考えられる。さらに、微傾斜 Si(111)面上での BaSi₂の核生成・成長メカニズムを考察し提案した⁷⁾。

5) イオン注入法によるBの*ex-situ*ドーピング

目標とする太陽電池構造には、高いキャリア濃度を持つ p⁺-BaSi₂層の形成が必要となる。しかし、高キャリア濃度をもたらす p 型ドーパントが見つかっていなかった。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、BF₂イオン注入法とアニールによりドーピングを行い、構造と電気的特性を調査した。

ラマン分光測定の結果、イオン注入により BaSi₂結晶中の不均一歪みが増加することがわかった。ドーパントの活性化と歪みの回復のために、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り BaSi₂が酸化され、酸化バリウムと Si が生成されるという問題が生じた。結晶中の歪みは、 $700-800^\circ\text{C}$ の高速アニール(RTA)を数十秒程度行うことで、成長直後の状態まで回復できることが分かった⁸⁾。また、 800°C で RTA を行った試料について Hall 効果測定を行ったところ、キャリアは正孔でありキャリア濃度は $1-2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。これは、これまで作製された p 型 BaSi₂のうちで最大のキャリア濃度であり、B が p⁺-BaSi₂層のためのドーパントとして有用であることがわかった。今後は、MBE 成長中における *in-situ*ドーピングにより、B ドープ BaSi₂エピタキシャル薄膜を作製し、より厳密な電気的特性評価を行う。

6) アンドープ余剰キャリア寿命の評価

Si 上アンドープ BaSi₂薄膜について、短波長レーザーを用いた μ -PCD 法により余剰キャリア寿命を評価した。生成される余剰キャリアは表面近傍で高濃度であり、オージェ再結合が生じた可能性が高い。一方、ヘテロ界面由来の内蔵電場による電荷分離後はオージェ再結合は起こりにくく、トラップ準位を介した Shockley-Read-Hall(SRH)再結合が支配的となる。この SRH 再結合のライフタイムを数値的に解析することにより、キャリアのトラップ確率を得た。今後は、少数キャリア寿命の評価を行う。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

1. Weijie Du, Takanobu Saito, Muhammad Ajmal Khan, Kaoru Toko, Noritaka Usami, and Takashi Suemasu, “Effect of Solid-Phase-Epitaxy Si Layers on Suppression of Sb Diffusion from Sb-Doped n^+ -BaSi₂/ p^+ -Si Tunnel Junction to Undoped BaSi₂ Overlayers,” accepted for publication in Japanese Journal of Applied Physics.

2. Weijie Du, Mitsushi Suzuno, Muhammad Ajmal Khan, Katsuaki Toh, Masakazu Baba, Kotaro Nakamura, Kaoru Toko, Noritaka Usami, and Takashi Suemasu, “Improved photoresponsivity of semiconducting BaSi₂ epitaxial films grown on a tunnel junction for thin-film solar cells,” accepted for publication in Applied Physics Letters.

3. Masakazu Baba, Katsuaki Toh, Kaoru Toko, Noriyuki Saito, Noriko Yoshizawa, Karolin Jiptner, Takashi Sekiguchi, Kosuke Hara, Noritaka Usami, and Takashi Suemasu, “Investigation of grain boundaries in BaSi₂ epitaxial films on Si(111) substrates using transmission electron microscopy and electron-beam-induced current technique,” Journal of Crystal Growth (in press)
DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2012.03.044

4. M. Ajmal Khan, Takanobu Saito, Michitoshi Takeishi, and Takashi Suemasu, “Molecular Beam Epitaxy of Cu-Doped BaSi₂ 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—143.
DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.326.139

5. Takashi Suemasu, K. Morita, Michitaka Kobayashi, and Y. Ichikawa, “Local structure around Sr in semiconducting BaSrSi₂ studied using extended x-ray absorption fine structures,” Physics Procedia **23** (2012) 53—56.
DOI:10.1016/j.phpro.2012.01.014

6. Katsuaki. Toh, Kosuke Hara, Noritaka Usami, Noriyuki Saito, Noriko Yoshizawa, Kaoru Toko, and Takashi. Suemasu, “Molecular beam epitaxy of BaSi₂ thin films on

Si(001) substrates,” *Journal of Crystal Growth* **345** (2012) 16—21. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.01.049

7. Kosuke O. Hara, Noritaka Usami, Katsuaki Toh, Kaoru Toko, and Takashi Suemasu, “Realization of Large-Domain Barium Disilicide Epitaxial Thin Film by Introduction of Miscut to Si(111) Substrate”, accepted for publication in *Japanese Journal of Applied Physics*.

8. Kosuke O. Hara, Noritaka Usami, Yusuke Hoshi, Yasuhiro Shiraki, Mitsushi Suzuno, Kaoru Toko, and Takashi Suemasu, “Structural Study of BF_2 Ion Implantation and Post Annealing of BaSi_2 Epitaxial Films”, *Japanese Journal of Applied Physics* **50** (2011) 121202—121202-4, 2011. DOI: 10.1143/JJAP.50.121202