

「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

H24 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

- ・*in-situ*ドーピング技術の開発
- ・大粒径 BaSi<sub>2</sub>膜の形成と粒界性格の評価

### (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

- ・アンドープ BaSi<sub>2</sub>のキャリア寿命の評価
- ・*ex-situ*ドーピング技術の開発

## § 2. 研究実施内容

### 1. 研究のねらい

本研究では、原料の省量化が可能な 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する。

### 2. これまでの研究の概要

4 年目からの pn 接合形成に向け、3 年目までは pn 接合や太陽電池特性に直結する基礎物性の評価に重点を置き研究してきた。具体的には、BaSi<sub>2</sub> への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、光吸収層となるアンドープ BaSi<sub>2</sub> 膜の少数キャリア拡散長および寿命時間の評価、粒界性格の評価である。

### 3. 研究進捗状況および研究成果

#### 3-1 *in-situ* および *ex-situ* ドーピング技術の開発

不純物ドーピングについては、第一原理計算より、13 族および 15 族元素のドーピングにより、それぞれ p 型および n 型になると予想されており、これら不純物元素について体系的に調べることを目的とする。これまでの実験で、15 族の Sb をドーピングすることで n 型になり、電子密度を 10<sup>16</sup> から 10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup> の範囲で制御できていた。一方、13 族の Al および In をドーピングすると p 型にはなるが、ホール密度は 10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup> 前半に制限されていた。昨年度、B の *ex-situ* ドーピングによりホール密度が初めて 10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup> に到達したため、B の *in-situ* ドーピングに注力した。その結果、B ドープ BaSi<sub>2</sub> 膜において、ホール密度を 10<sup>16</sup> から 10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup> まで制御することに初めて成功した<sup>1,2</sup>。また、ホール密度の温度依存性を評価し、アクセプタ準位が価電子帯頂上から約 20meV の位置にあること、さらに、不純物ドープ BaSi<sub>2</sub> 膜の抵抗率の温度依存性から、Ag, In, Al, Cu ドープ BaSi<sub>2</sub> では、キャリアの伝導機構はバンド伝導ではなくホッピング伝導と考えられることが分かった<sup>3</sup>。15 族元素である P についても実験を進め<sup>4</sup>、*in-situ* および *ex-situ* の両方の実験で、n 型伝導であることが分かった。

これら不純物元素の拡散係数についても調べた。実験で得られた Al, B, Sb の不純物プロファイルから、格子拡散係数および粒界拡散係数の 2 つを導出した<sup>5,6</sup>。その結果、B は拡散係数が極めて小さいこと、さらに、ホール密度を広い範囲で制御できるため、p 型不純物として相応しいといえる。

#### 3-2 大粒径 BaSi<sub>2</sub> 膜の形成と粒界性格の評価

BaSi<sub>2</sub> 膜は Si(111) および Si(001) 基板の上に a 軸配向でエピタキシャル成長するが、Si 基板表面の対称性を反映して、それぞれ 3 種類および 2 種類のドメインを含むマルチドメイン・エピタキシャル膜であり、粒界が存在する。半導体の粒界は一般にキャリアに対し欠陥として働くことが多いため、BaSi<sub>2</sub> の粒径拡大を目指した。傾斜基板を使うこと、成長前に基板を加熱すること、成長条件

を調整することで、Si(111)基板上では約 4 $\mu\text{m}$  まで、Si(001)基板上では約 9 $\mu\text{m}$  まで結晶粒径を拡大することに成功した<sup>7-11</sup>。また、Si(111)基板上の BaSi<sub>2</sub>膜(結晶粒径約 0.2 $\mu\text{m}$ )では、電子線誘起電流法で評価した少数キャリア拡散長が約 10 $\mu\text{m}$  と、結晶粒径に比べて格段に大きいことも分かった<sup>12</sup>。今後、基板面方位による分光感度特性の違いや<sup>13-15</sup>、ケルビンプローブ法を用いた粒界ポテンシャルについて詳しく調べる予定である。

### 3-3 アンドープ BaSi<sub>2</sub> のキャリア寿命の評価

余剰キャリア寿命は、太陽電池を始め多くの電子デバイスの特性に影響する、重要な物性値である。また、余剰キャリア寿命の評価により再結合過程の推測が可能であり、それは結晶品質の改善における基礎的知見となる。そこで、マイクロ波光導電減衰法により BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜中の余剰キャリア寿命を評価し、再結合過程や少数キャリア寿命を明らかにすることを目的とした。まず、100 nm 程度の薄膜について、Shockley-Read-Hall 再結合速度の数値解析を用いた検討を行い、BaSi<sub>2</sub>膜内の内部電界による電荷分離を考慮することで余剰キャリア寿命を説明できることが明らかにした<sup>16</sup>。次に、電荷分離が無視できる 1  $\mu\text{m}$  程度以上の膜を用い、余剰キャリア寿命の励起強度依存性から低励起下での少数キャリア寿命を求めた。その結果、BaSi<sub>2</sub> 膜 (800°C アニール後) の少数キャリア寿命は 1-10  $\mu\text{s}$  程度であった。なお、剥離した膜の測定により、基板の影響がないことも確認できた。以上より、BaSi<sub>2</sub> は薄膜太陽電池材料として十分大きな少数キャリア寿命を持つことが明らかとなった。

### 3-4 その他

将来、ガラス上への高品質 BaSi<sub>2</sub> 膜形成を考え、Al 誘起層交換法によりガラス基板上に高配向の多結晶 Si 膜および Ge 膜を形成する実験を行った<sup>17-20</sup>。これまでの実験により、Si(Ge)層の結晶配向性が、AlとSi(Ge)層の膜厚、両者の膜厚比、さらに、基板表面に存在する凹凸に、依存することが分かった。

BaSi<sub>2</sub> 中の Ba(I)サイトを Sr で置換すると禁制帯幅が拡大することが第一原理計算から予想されており、実験でも禁制帯幅拡大が確認されている。しかし、Sr が本当に Ba(I)サイトに入っているか分かっていなかった。BaSrSi<sub>2</sub> 膜について EXAFS 測定を行い、確かに Ba(I)サイトを置換していることを実験で明らかにした<sup>21</sup>。

これまで、BaSi<sub>2</sub> 膜の形成を超高真空チャンバーを用いる分子線エピタキシー法で行ってきたが、より簡単に大面積化に対応できる RF スパッタ法での BaSi<sub>2</sub> 膜形成と評価を行った。多結晶 BaSi<sub>2</sub> ターゲットを用いて、RF プラズマ法でガラス基板上に約 1 $\mu\text{m}$  形成し、BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜と同じく、1.25eV 付近から立ち上がる明瞭な分光感度特性を得た<sup>22</sup>。

## 4. 今後の見通し

基礎物性に関するデータが豊かになったため、H25 年度より、pn 接合形成と評価に重点を移し、電流電圧特性から pn 接合形成を実証する。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ●論文詳細情報

1. 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  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> in semiconducting BaSi<sub>2</sub> thin films for solar cells applications," *Applied Physics Letters* 102 (2013) 112107.  
(DOI: 10.1063/1.4790597)
2. 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* (in press).  
(DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.153)
3. 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.  
(DOI: 10.1016/j.tsf.2012.09.005)
4. Kosuke O. Hara, Yusuke Hoshi, Noritaka Usami, Yasuhiro Shiraki, Kotaro Nakamura, Kaoru Toko, and Takashi Suemasu, "Structural study on phosphorus doping of BaSi<sub>2</sub> epitaxial films by ion implantation," *Thin Solid Films* (in press).  
(DOI: 10.1016/j.tsf.2013.02.014)
5. 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.  
(DOI:10.1063/1.4790597)
6. 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* (in press).  
(DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.051)
7. M. Baba, K. Toh, K. Toko, T. Suemasu, Y. Funase, M. Suzuno, 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* (in press).  
(DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.176)
8. M. Baba, K. Nakamura, W. Du, M. Ajmal Khan, S. Koike, K. Toko, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, "Molecular Beam Epitaxy of BaSi<sub>2</sub> Films with Grain Size over 4 μm on Si(111)," *Japanese Journal of Applied Physics* 51 (2012) 098003.  
(DOI: 10.1143/JJAP.51.098003)
9. 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.  
 (DOI: 10.1143/JJAP.51.095501)
10. Kosuke O. Hara, Noritaka Usami, Katsuaki Toh, Taoru Toko, and Takashi Suemasu, “Realization of Large-Domain Barium Disilicide Epitaxial Thin Film by Introducing of Miscut and a Homoepitaxial Layer to the Si(111) Substrate,”  
 Japanese Journal of Applied Physics 51 (2012) 10NB06.  
 (DOI: 10.1143/JJAP.51.10NB06)
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.  
 (DOI:10.1016/j.jcrysgro.2012.01.049)
12. 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.  
 (DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.03.044)
13. 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 (in press). (DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.052)
14. Weijie Du, M. Suzuno, Muhammad Ajmal Khan, K. Toh, N. Nakamura, M. Baba, 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.  
 (DOI: 10.1063/1.3703585)
15. Weijie Du, T. Saito, Muhammad 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.  
 (DOI:10.1143/JJAP.51.04DP01)
16. Kosuke O. Hara, Noritaka Usami, Katsuaki Toh, Masakazu Baba, Kaoru Toko, and Takashi Suemasu, “Investigation of the Recombination Mechanism of Excess Carriers in Undoped BaSi<sub>2</sub> Films on Silicon,”  
 Journal of Applied Physics 111 (2012) 083108.  
 (DOI: 10.1063/1.4759246)
17. 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.  
 (DOI: 10.1063/1.4744962)
18. 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.  
 (DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.07.023)

19. 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> intermedite layer," *Journal of Crystal Growth* 356 (2012) 65.  
(DOI:10.1016/j.jcrysgro.2012.07.015)

20. 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.  
(DOI:10.1016/j.phpro.2012.01.014)

21. T. Yoneyama, A. Okada, M. Suzuno, T. Shibutam, K. Matsumaru, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Toko, T. Suemasu, "Formation of polycrystalline BaSi<sub>2</sub> films by radio-frequency magnetron sputtering for thin-film solar cell applications," *Thin Solid Films* (in press).  
(DOI: 10.1016/j.tsf.2013.02.003)

### (3-2) 知財出願

- ① H24 年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)