

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

H25 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
 - ・BaSi₂の *in-situ*ドーピングと *pn* 接合の形成

(2)「宇佐美」グループ

- ① 主たる共同研究者:宇佐美 徳隆 (名古屋大学工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・BaSi₂の *ex-situ*ドーピングと光学のおよび結晶学的評価

§ 2. 研究実施の概要

本研究では、資源の豊富な Si と Ba で構成される BaSi₂ 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。この材料を用いると、3μm 程度の厚さでエネルギー変換効率が 25% を超える太陽電池の形成が原理的に可能になる。今年度は、太陽電池としての潜在力を評価する上で重要なバルク少数キャリア寿命の定量評価をマイクロ波光伝導減衰法 (μ-PCD 法) で、さらに、光電流の大きさを左右し少数キャリア拡散長に影響する結晶粒界でのポテンシャル分布を、ケルビンプローブ法 (KFM 法) で評価した。デバイス作製においては、Si(111) 基板上に BaSi₂ pn 接合を形成し、電流・電圧特性に明瞭な整流性を得た。

少数キャリア寿命を決定するには、十分小さな余剰キャリア注入レベルで測定を行う必要がある。パルスレーザ (波長 349nm) の強度が高い場合、マルチキャリア再結合が生じるためである。パルスレーザの励起強度低下とともにキャリア寿命が増大し、余剰キャリア密度が約 10¹⁶cm⁻³ 程度で、キャリア寿命が一定となった。このときの余剰キャリア密度は、BaSi₂ 中の多数キャリア密度とほぼ等しい。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した。さらに、BaSi₂ 膜の厚さを約 1μm から 3μm まで変えた試料を作製し、実効少数キャリア寿命の膜厚依存性を評価した。そして、膜厚が無限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。その値は 14 μs と、薄膜太陽電池用材料として十分に長く、BaSi₂ 薄膜が太陽電池用材料として極めて有望であることを実証することができたといえる。

次に、BaSi₂ 膜表面より、結晶粒界付近のポテンシャル分布を評価した。Si(111) 面上のアンドープ n-BaSi₂ エピタキシャル膜は、大きさ約 0.2μm の結晶粒からなり、(011) および (0-11) 面で構成される膜面直方向の結晶粒界が多数存在する。しかし、少数キャリア拡散長が 10μm と結晶粒径に比べて極端に大きいことが分かっていた。KFM 法で評価した結果、結晶粒界は正に帯電し、結晶粒界での電子に対する障壁高さは、平均して約 30meV であった。このため、少数キャリアであるホールに対しては、粒界は欠陥として働き難いと予想される。BaSi₂ の結晶粒界は、(011) および (0-11) 面であり、結晶面には Ba 原子のみが存在する。BaSi₂ では Ba 原子は正に帯電しているため、2 つのドメインの境界では Ba が過剰となり、これが、結晶粒界が正に帯電している理由と予想される。今後、第一原理計算を取り入れて、より深く検討する予定である。一方、Si(001) 面上の BaSi₂ については、Si[110] 方向に結晶粒が伸びており、粒界は結晶粒内に比べてポテンシャルが低く、負に帯電していた。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。アンドープ n-BaSi₂ 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。今後、結晶粒界における欠陥準位と E_f の位置関係を調べることで、粒界が欠陥として働くか否か検討する予定である。

BaSi₂ は Si 基板上にエピタキシャル成長が可能であるが、電子親和力の差に起因して、バンド不連続が生じ、キャリアの輸送を阻害する。この問題を解決するために、B ドープ p⁺-BaSi₂/ p⁺-Si(111) トンネル接合を形成し、この上に、厚さ 1.5μm のアンドープ n-BaSi₂ を、最後に、Sb ドープ n⁺-BaSi₂ を形成した。表面と裏面にオーミック電極を蒸着し、電流・電圧特性を評価し、明瞭な整流性を得た。今後、成長条件を最適化して pn 接合を作製し、光照射による太陽電池動作の実証を目指す。

§ 3. 成果発表等

論文詳細情報(国際)

1. 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 BaSi₂ epitaxial films over 1 μm in thickness on Si(111)," *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2014) 04ER04. (DOI: 10.7567/JJAP.53.04ER04)
2. K. O. Hara, N. Usami, K. Nakamura, R. Takabe, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, "Determination of bulk minority-carrier lifetime in BaSi₂ films by utilizing a drastic enhancement of carrier lifetime by post-growth annealing," *Applied Physics Express* **6** (2013) 112302. (DOI: 10.7567/APEX.6.112302)
3. K. O. Hara, N. Usami, K. Nakamura, R. Takabe, M. Baba, K. Toko, and T. Sueamasu, "Mechanism of strain relaxation in BaSi₂ epitaxial films on Si(111) substrates during post-growth annealing and application for film exfoliation," *Physica Status Solid (c)* **10** (2013) 1677. (DOI: 10.1002/pssc.201300318)
4. 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 BaSi₂ epitaxial films by Kelvin probe force microscopy," *Applied Physics Letters* **103** (2013) 142113. (DOI: 10.1063/1.4824335)
5. M. Baba, K. Toh, K. Toko, and T. Suemasu, "Formation of large-grain-sized BaSi₂ epitaxial layers on Si(111) grown by molecular beam epitaxy," *Journal of Crystal Growth* **378** (2013) 193.(DOI:10.1016/j.jcrysgro.2012.12.176)
6. M. Baba, K. O. Hara, N. Saito, N. Yoshizawa, N. Usami, K. Toko, and T. Suemasu, "Epitaxial growth of BaSi₂ films with large grains using vicinal Si(111) substrates," *Physica Status Solid (c)* **10** (2013) 1756. (DOI: 10.1002/pssc.201300327)
7. 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 BaSi₂," *Journal of Applied Physics* **114** (2013) 123702. (DOI: 10.1063/1.4823784)
8. 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 BaSi₂ epitaxial

films on Si(111) substrates for thin-film solar cells,” *Journal of Crystal Growth* **378** (2013) 201. (DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.153)

9. 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⁻³ in semiconducting BaSi₂ thin films for solar cells applications,” *Applied Physics Letters* **102** (2013) 112107. (DOI: 10.1063/1.4796142)

10. K. O. Hara, Y. Hoshi, N. Usami, Y. Shiraki, K. Nakamura, K. Toko, and T. Suemasu, “Structural Study on Phosphorus Doping of BaSi₂ Epitaxial Films by Ion Implantation,” *Thin Solid Films* **534** (2013) 470. (DOI: 10.1016/j.tsf.2013.02.014)

11. Kosuke O. Hara, Yusuke Hoshi, Noritaka Usami, Yasuhiro Shiraki, Kotaro Nakamura, Kaoru Toko, Takashi Suemasu, "N-Type Doping of BaSi₂ Epitaxial Films by Phosphorus Ion Implantation and Thermal Annealing," *Thin Solid Films*. (in press).

12. 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 BaSi₂ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy,” *Physica Status Solid (c)* **10** (2013) 1753. (DOI: 10.1002/pssc.201300326)

13. 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 BaSi₂ epitaxial layers grown by molecular beam epitaxy,” *Journal of Crystal Growth* **378** (2013) 189. (DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.051)

14. K. Nakamura, M. Baba, K. M. Ajmal, W. Du, K. Toko, and T. Suemasu, “Lattice and grain-boundary diffusions of boron atoms in BaSi₂ epitaxial films on Si(111),” *Journal of Applied Physics* **113** (2013) 05311. (DOI: 10.1063/1.4790597)

15. N. Zhang, K. Nakamura, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, “Evaluation of diffusion coefficients of n-type impurities in MBE-grown BaSi₂ epitaxially layers,” *Physica Status Solid (c)* **10** (2013) 1762. (DOI: 10.1002/pssc.201300334)

16. N. Zhang, K. Nakamura, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, "Diffusion coefficients of impurity atoms in BaSi₂ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy," *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2014) 04ER02 (DOI: 10.7567/JJAP.53.04ER02)

17. W. Du, M. Baba, R. Takabe, N. Zhang, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Investigation on the tunneling properties and surface morphologies of BaSi₂/Si tunnel junctions for BaSi₂ solar cell applications," *Physica Status Solid (c)* **10** (2013) 1765. (DOI: 10.1002/pssc.201300335)
18. S. Koike, K. Toh, M. Baba, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, "Large photoresponsivity in semiconducting BaSi₂ epitaxial films grown on Si(001) substrates by molecular beam epitaxy," *Journal of Crystal Growth* **378** (2013) 198. (DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.052)
19. S. Koike, M. Baba, K. Nakamura, K. M. Ajmal, W. Du, K. Toko, and T. Suemasu, "Fabrication of n⁺-BaSi₂/p⁺-Si tunnel junction on Si(001) surface for characterization of photoresponse properties of BaSi₂ epitaxial films," *Physica Status Solid (c)* **10** (2013) 1773. (DOI: 10.1002/pssc.201300337)
20. S. Koike, M. Baba, R. Takabe, N. Zhang, W. Du, K. Toko, and T. Suemasu, "Photoresponse properties of undoped BaSi₂ epitaxial layers on n⁺-BaSi₂/p⁺-Si (001) by molecular beam epitaxy," *Japanese Journal of Applied Physics*. (in press)
21. T. Yoneyama, A. Okada, M. Suzuno, T. Shibutani, K. Matsumaru, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Toko, and T. Suemasu, "Formation of polycrystalline BaSi₂ films by radio-frequency magnetron sputtering for thin-film solar cell applications," *Thin Solid Films* **534** (2013) 116. (DOI: 10.1016/j.tsf.2013.02.003)
22. Nurul Amal Abdul Latiff, T. Yoneyama, T. Shibutani, K. Matsumaru, K. Toko, and T. Suemasu, "Fabrication and characterization of polycrystalline BaSi₂ by RF sputtering," *Physica Status Solid (c)* **10** (2013) 1759. (DOI: 10.1002/pssc.201300333)
23. 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. (DOI: 10.1039/c3ce42057d)
24. 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 SiO₂ substrates," *Journal of Crystal Growth* **372** (2013) 189. (DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.03.031)
25. 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.(DOI: 10.1021/cg4005533)

26. 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. (DOI: 10.1149/2.007311jss)

27. R. Numata, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Fabrication of BaSi₂ films on Si(111)-oriented Si layers formed by inverted Al-induced crystallization method on glass structure,” *Physica Status Solid (c)* **10** (2013) 1769. (DOI : 10.1002/pssc.201300336)

28. 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. (DOI: 10.1063/1.4867218)

29. 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. (DOI: 10.1063/1.4861890)

30. 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. (DOI: 10.7567/JJAP.53.04EH01)

31. 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. (DOI: 10.1021/cg4000878)

32. 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. (DOI: 10.7567/JJAP.53.04EH03)

33. 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*. (in press)

34. R. Numata, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, "Large-grained (111)-oriented Si/Al/SiO₂ structures formed by diffusion-controlled Al-induced layer exchange," Thin Solid Films (in press)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 25 年度特許出願件数 (国内4件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内6件)