研究課題別評価書

1．研究課題名
機能性ヘテロ界面による Si 系高効率薄膜太陽電池

2．氏名
末益　崇

3．研究のねらい
半導体$BaSi_2$は資源の豊富な元素で構成され、Baサイトの半数をSrで置換することで、禁制帯幅を太陽電池に相応しい 1.4eVに制御することが可能である。また、光吸収係数がSiの100 倍と非常に大きく、Si(111)面に格子整合するなど、従来の太陽電池材料には無い特徴をもっている。このため、厚さ 1・mの光吸収層でも変換効率が 20%を超える薄膜結晶太陽電池の作製が原理的に可能である。しかし、$BaSi_2$を太陽電池に応用しようという研究は、これまでに報告されていない。さきがけ研究では、太陽電池作製に必要な要素技術を確立して、太陽電池動作を実証することを目標とする。

4．研究成果
(1) 研究の目的
本研究では、原料の省量化が可能で、資源が豊富で社会的受容性が高い安全な材料だけを利用し、SiO_2基板上でも高品質薄膜結晶成長が可能で、且つ、デバイスの動作原理が明確である太陽電池を実現することを目的とする。そのような材料として$BaSi_2$を選択した。Si、Ba、Srのクラーク数は、それぞれ 2 位、14 位、15 位であり、地殻に豊富に存在する。研究開始前の段階で、$BaSi_2$は禁制帯幅が約 1.3eVの間接遷移型半導体であり、1.5eV帯において大きな光吸収係数($10^5 cm^{-1}$)を持つこと、さらに、Baサイトの一部をSrで置換することにより、禁制帯幅が 1.4eVまで拡大し、Si(111)面に格子整合するとの結果を得ていた。しかし、$BaSi_2$をデバイスに応用する研究は初めてであり、このような特徴を生かして太陽電池を開発するには、接合やドーピングなどの周辺技術を基礎科学に立脚して開発しつつ、太陽電池までもっていく必要がある。目標達成に必要な基盤技術は、(1)不純物ドーピングによる伝導型・キャリア密度の制御、(2)SiO_2基板への<111>配向Si膜の形成、(3)$BaSi_2$膜の分光感度測定、(4) $BaSi_2$/Siトンネル接合の形成、(5)ショットキー接合および*pn*接合形成技術に絞られる。

(2) 研究成果と考察
<u>①不純物ドーピングによる伝導型・キャリア密度の制御</u>
Si(111)基板上にエピタキシャル成長したUndoped $BaSi_2$膜の典型的な電子密度および移動度は、それぞれ $5\times10^{15} cm^{-3}$, $800 cm^2/Vs$である。III族元素およびV族元素として、In,AlおよびSb, Asをそれぞれ選び、これらを不純物とする不純物ドープ$BaSi_2$膜をSi(111)基板上にMBE成長し、Hall測定を行った。その結果、In, Alドープ$BaSi_2$はp型伝導を示し、Sb, Asドープ$BaSi_2$はn型伝導を示した。Fig.1 に示すように、伝導型およびキャリア密度の制御に成功した。$BaSi_2$の価電子帯上部はSiの*s*および*p*軌道で構成されているため、$BaSi_2$への不純物ドーピングは、結晶Siと同様に考えることができる。この結果は、AIST今井等から報告されている第一

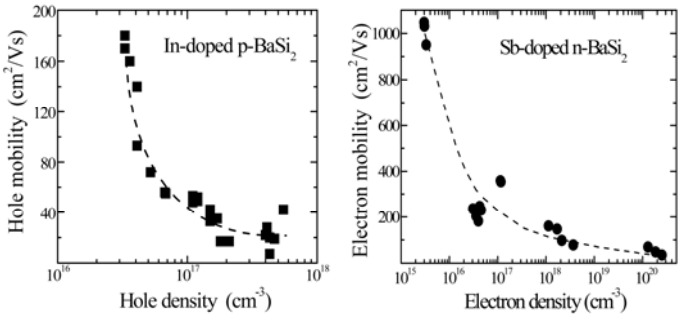

Fig.1 Relationship of measured mobilities vs carrier concentrations for In-doped $BaSi_2$ films and Sb-doped $BaSi_2$ films measured at RT.

原理計算に基づく報告に整合する。

②SiO_2基板への<111>配向Si膜の形成と$BaSi_2$膜の分光感度測定

$BaSi_2$の太陽電池をSiO_2へ展開するには、$BaSi_2$と格子整合する(111)配向したSi層をSiO_2基板上に形成できると非常に有利である。このため、Nast等により開発されたAl誘起層交換法を用いて、SiO_2基板上に膜厚約 0.1・mの(111)配向Si膜を形成した。EBSD測定から、表面積の約 94%が(111)配向し、グレインサイズが数・mであった。この上に、膜厚 0.3・mの多結晶$BaSi_2$膜を堆積し、Fig. 2 に示す1.5mm間隔のAl電極にバイアス電圧を印加し、$BaSi_2$膜面内方向について、分光感度特性を評価した。その結果、1.25eVから急峻に立ち上がり、1.5eVにピークをもつ特性が得られた。外部量子効率はバイアス電圧に比例して増加し、5V印加で約 8%に達した。反射防止膜をつけていないこと、電極間隔が拡散長よりもずっと長い 1.5mmあることから、得られた分光感度は、十分大きいといえる。

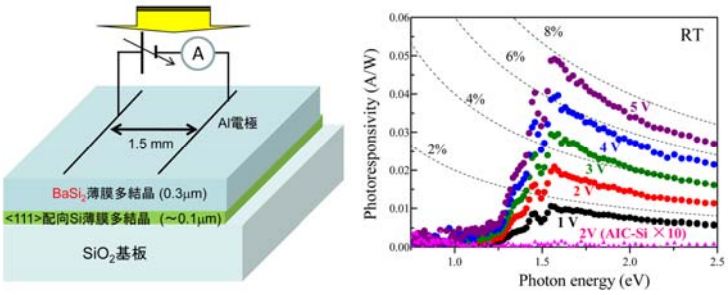

Fig.2 Photoresponse spectra for 0.3μm-thick polycrystalline $BaSi_2$ films on SiO_2 measured at RT.

③$BaSi_2$/Siトンネル接合の形成

$BaSi_2$の電子親和力は約 3.2eVとSiの 4.1eVと比べて小さいため、$BaSi_2$/Siヘテロ界面には、伝導帯および価電子帯のバンド不連続がそれぞれ 0.9eV, 0.7eV存在する。このため、$BaSi_2$で発生した光励起キャリアを$BaSi_2$と格子整合するSi層を介して取り出すには、$BaSi_2$/Siヘテロ界面にトンネル接合を形成する必要がある。しかし、これまで$BaSi_2$を含む半導体シリサイドでトンネル接合が形成された例は無い。Bドープp^+−Si層上に、厚さ 1nmのundoped $BaSi_2$テンプレート層を介し、Sbドープn^+−$BaSi_2$膜を形成する手法で、Fig. 3 に示すように整流性の無い抵抗の小さなトンネル接合の形成に成功した。次に、このトンネル接合の上にundoped $BaSi_2$ (360 nm)を形成し、$BaSi_2$膜表面上の櫛型電極と、p−Si基板裏面の電極間にバイアス電圧を印加し、分光感度測定を行った。

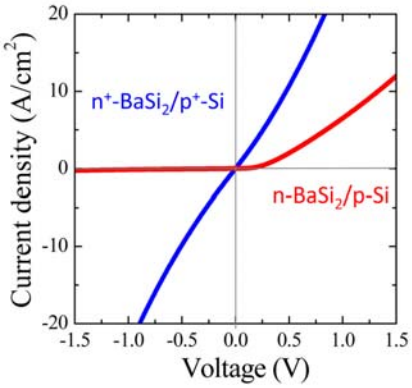

Fig.3 *I-V* characteristics of heavily-doped n^+-$BaSi_2$/p^+-Si junction compared to usual n-$BaSi_2$/p-Si junction at RT.

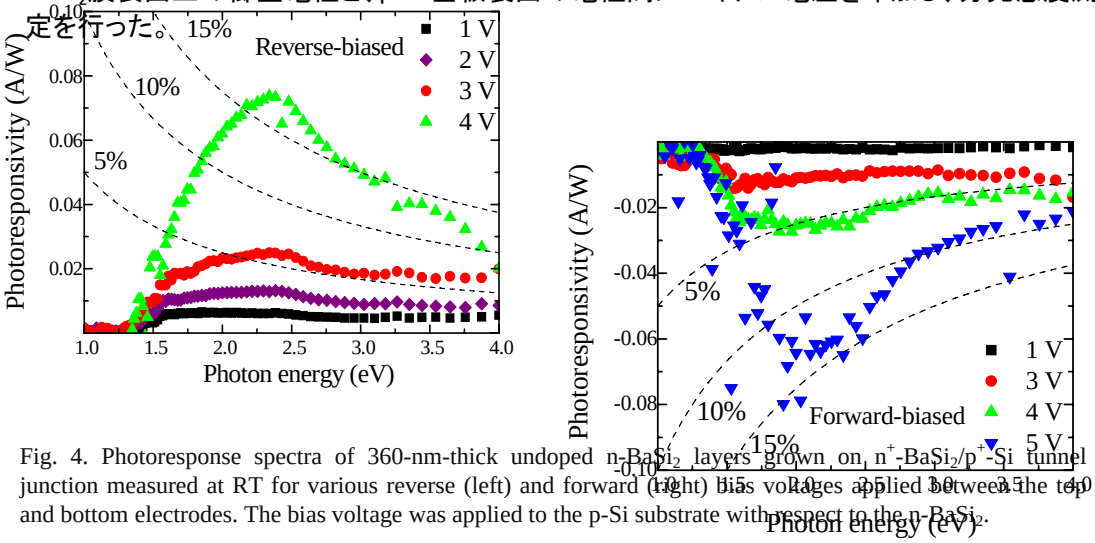

Fig. 4. Photoresponse spectra of 360-nm-thick undoped n-$BaSi_2$ layers grown on n^+-$BaSi_2$/p^+-Si tunnel junction measured at RT for various reverse (left) and forward (right) bias voltages applied between the top and bottom electrodes. The bias voltage was applied to the p-Si substrate with respect to the n-$BaSi_2$.

Fig. 4 に、順方向および逆方向バイアス印加時の分光感度特性を示す。バイアス電圧は、n−$BaSi_2$を基準にp−Si基板に印加した。トンネル接合を反映して、バイアス電圧の極性を変えると電流の向きが反転し、ほぼ対称的な特性が得られた。分光感度は、$BaSi_2$の禁制帯幅に近い 1.25eV付近から急峻に立ち上がり、4V印加時に約 80mA/Wが得られた。この値は、シリサイド半導体で報告されている中で、最も大きな値である。このように、トンネル接合の形成とトンネル接合上への高品質な$BaSi_2$膜の形成に成功した。

④ ショットキー太陽電池の作製と評価

n^+−$BaSi_2$/$BaSi_2$(0.5mm)/$CoSi_2$/p^+−Si(111)構造をエピタキシャル成長した。これは、$BaSi_2$/$CoSi_2$ショットキー接合での内蔵電位を用いた太陽電池構造である。成長後の試料の・−2・ XRDパターンをFig. 5 に、また、断面TEM像と電子線回折パターンをFig. 6 に示す。これらより、$BaSi_2$/$CoSi_2$ヘテロ接合がエピタキシャル成長しているといえる。金属シリサイド($CoSi_2$)と半導体シリサイド($BaSi_2$)の初めてのヘテロ接合のエピタキシャル構造である。AM1.5 光照射時に、典型的な値として、開放電圧が 0.36V、短絡電流密度が 11.3mA/cm^2であり、変換効率として 2.9%が得られた。ショットキー接合型であること、反射防止膜を堆積していないことを考えると、妥当な値であり、今後pn接合にして膜厚を増やすことで、開放電圧および短絡電流密度の格段の向上が期待できる。

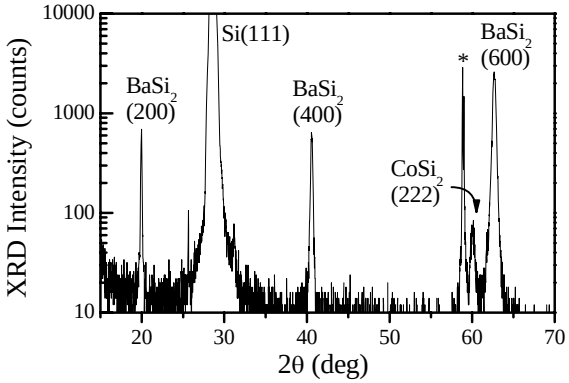

Fig.5 θ-2θ XRD pattern of a $BaSi_2$/$CoSi_2$ Schottky-barrier diode grown on Si(111).

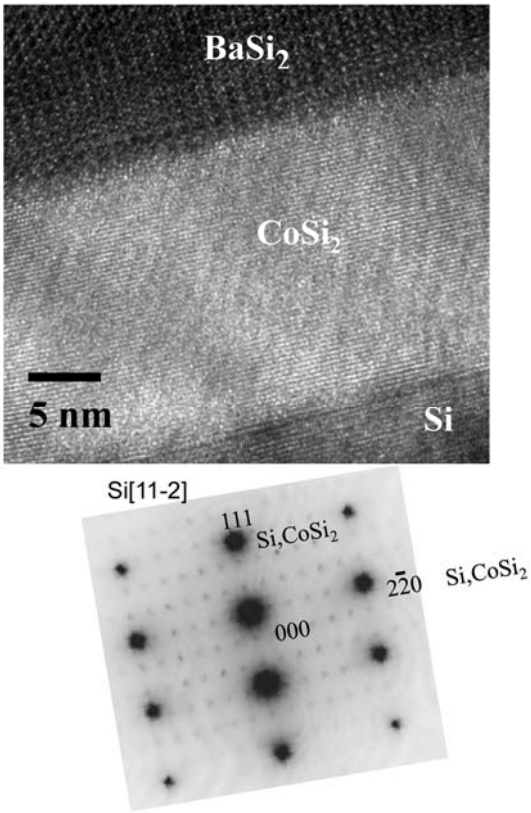

Fig.6 TEM cross section (upper) and electron beam diffraction pattern (lower) observed along Si[11-2] for $BaSi_2$/$CoSi_2$ Schottky-barrier diode grown on Si(111).

5. 自己評価

太陽電池を実現するには、①不純物ドーピングによって半導体の伝導型およびキャリア密度を制御し、②光照射により生成したキャリアを外部回路に取り出すこと、つまり、分光感度特性を得ること、この2点が不可欠であり、これらが達成できて初めて次のステップである、③デバイス構造の形成に進むことができる。さきがけ研究では、上記①②の基礎研究に集中して取り組んで要素技術を確立し、ショットキー接合型の太陽電池動作実証に成功した点は評価できる。また、$BaSi_2$の少数キャリア寿命時間として室温で約 10・sという値が得られた。この値は、CIGS系よりも桁違いに長いことから、$BaSi_2$が太陽電池材料として非常に大きなポテンシャルをもっているといえる。ショットキー接合型よりも大きなエネルギー変換効率が原理的に期待できるpn接合型太陽電池の動作実証は、時間が足らず達成できなかった点は残念である。しかし、今後も引き続き研究を継続するため、1年以内には達成できると考えている。$BaSi_2$が殆ど知られていない材料であることを考えると、デバイス作製に必要な要素技術を確立し、デバイス動作に至ったということは、高効率動作実現に向けて今後デバイス研究に本格的に取り組む上で、大きな成果であると考えている。

6. 研究総括の見解

存在数の大きい元素で、吸収係数の大きな材料としてバリウムシリサイドに注目したところが、第一のユニークな点である。Srで置換して太陽スペクトルにマッチする禁制帯幅を実現すると同時に吸光係数の向上も図れる材料である。不純物ドープによるキャリア制御、実用観点からのSiO_2上での吸光度の高い薄膜の形成、Siとの間でのトンネル接合形成に成功し、太陽電池材料としての開発項目を実現してきた。ショットキー太陽電池を構成し性能を評価できるところまで進めることができたことは、大いに評価したい。実用化に向け、さらなる展開に期待できる。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. T. Saito, Y. Matsumoto, M. Suzuno, M. Takeishi, R. Sasaki, T. Suemasu, and N. Usami "Fabrication of n^+-$BaSi_2$/p^+-Si Tunnel Junction on Si(111) Surface by Molecular Beam Epitaxy for Photovoltaic Applications," Applied Physics Express **3**, 021301 (2010).
2. D. Tsukada, Y. Matsumoto, R. Sasaki, M. Takeishi, T. Saito, N. Usami, and T. Suemasu, "Fabrication of (111)-oriented Si layers on SiO_2 substrates by an aluminum-induced crystallization method and subsequent growth of semiconducting $BaSi_2$ layers for photovoltaic application," Journal of Crystal Growth **311**, 3581 (2009) .
3. D. Tsukada, Y. Matsumoto, R. Sasaki, M. Takeishi, T. Saito, N. Usami, and T. Suemasu, "Photoresponse Properties of Polycrystalline $BaSi_2$ Films Grown on SiO_2 Substrates Using (111)-Oriented Si Layers by an Aluminum-induced Crystallization Method," Applied Physics Express **2**, 051601 (2009).
4. Y. Matsumoto, D. Tsukada, R. Sasaki, M. Takeishi, and T. Suemasu, "Photoresponse Properties of Semiconducting $BaSi_2$ Films Epitaxially Grown on Si(111) by Molecular Beam Epitaxy," Applied Physics Express **2**, 021101 (2009).
5. M. Kobayashi, Y. Matsumoto, Y. Ichikawa, D. Tsukada, and T. Suemasu, "Control of Electron and Hole Concentrations of Semiconducting Silicide $BaSi_2$ with Impurities Grown by Molecular Beam Epitaxy," Applied Physics Express **1**, 051403 (2008).

②特許

研究期間累積件数:5件(国内3件、国外2件)

1.発　明　者: 末益　崇
発明の名称: シリコンをベースとする高効率薄膜太陽電池およびその製造方法
出　願　人: 国立大学法人筑波大学
出願番号(出願日):特願 2007-208729(2007 年 8 月 10 日)
公開番号(公開日):特開 2008-66719(2008 年 3 月 21 日)

2.発　明　者: 末益　崇
発明の名称: シリコンをベースとする高効率薄膜太陽電池およびその製造方法
出　願　人: 科学技術振興機構
米国公開番号(公開日):US2009/0044862(2009 年 2 月 19 日)

3.発　明　者: 末益　崇
発明の名称: 半導体材料、それを用いた太陽電池、およびそれらの製造方法
出　願　人: 国立大学法人筑波大学
出願番号(出願日):特願 2008-218688(2008 年 08 月 27 日)
公開番号(公開日):特開 2009-76895(2009 年 4 月 9 日)

4.発　明　者: 末益　崇
発明の名称: 半導体材料、それを用いた太陽電池、およびそれらの製造方法
出　願　人: 科学技術振興機構
PCT 国際公開番号(公開日):WO2009/028560(2009 年 3 月 5 日)
(現在米国に出願中)

5.出願中

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①受賞

Oral presentation award in the 19th international photovoltaic scientific engineering conference and exhibition, Jeju, Korea (Nov.12, 2009).

(受賞対象論文)

N. Usami, D. Tsukada, Y. Matsumoto, A. Nomura, T. Shishido, and T. Suemasu, "Impact of growth temperature on microstructures in polycrystalline Si thin film grown by Al-induced layer exchange process," NMD6-05, Nov. 12, 2009.