

氏名 (本籍)	カーン ムハマド アジマル (パキスタン)		
学位の種類	博士 (工学)		
学位記番号	博甲第 6403 号		
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	Engineering of impurity doped regions in semiconducting BaSi₂ by MBE for thin film solar cells application (薄膜太陽電池に向けた MBE 法による半導体 BaSi ₂ 不純物ドーピング層の形成)		
主査	筑波大学教授	博士(工学)	末 益 崇
副査	筑波大学教授	理学博士	秋 本 克 洋
副査	筑波大学教授	理学博士	関 口 隆 史
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	丸 本 一 弘
副査	物質・材料研究機構	理学博士	今 井 基 晴

論文の内容の要旨

再生可能エネルギーの1つとして、太陽光発電が注目され世界中で研究が活発に行われている。しかし、無機太陽電池に限れば、研究されている材料は Si, GaAs, CIGS 系の3つに絞られる。Si は太陽電池生産の約 90%を占めるが、結晶 Si は間接遷移型半導体であり、光吸収係数が CIGS 系の 100 分の 1 程度と小さく、通常、50 μm 以上の光吸収層が必要とされる。また、禁制帯幅が 1.1 eV と必ずしも理想的な値ではない。GaAs と CIGS は太陽電池として理想的な禁制帯幅をもち、直接遷移型半導体であるため光吸収係数は大きい。資源の少ない As や In を使っているため、大量生産には不向きである。このような背景の中、本研究では BaSi₂ に注目している。太陽電池に相応しい禁制帯幅 (1.3 eV) をもち、光吸収係数が大きいため、高効率薄膜太陽電池材料として期待できる。このような材料を、資源の豊富な Ba と Si で形成できることが特長である。これまでの研究から、厚さ 400 nm のアンドープ n-BaSi₂ 膜において内部量子効率が 70% を超える分光感度特性を得ている。また、電子線誘起電流法で得たアンドープ n-BaSi₂ 膜の少数キャリア拡散長は約 10 μm であった。この値は、BaSi₂ エピタキシャル膜の結晶粒サイズ (0.2 μm) よりも格段に大きいため、粒界は少数キャリアのトラップとして働いていないと考えられる。このように、薄膜太陽電池材料として相応しい基礎物性が次々に明らかになってきている。一方、太陽電池の基本構造は pn 接合である。このため、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は不可欠である。しかし、BaSi₂ に不純物をドーピングする実験は非常に限られている。これまでの研究により Sb をドーピングすることで、BaSi₂ は n 型伝導を示し、電子密度を室温で 10¹⁶ から 10²⁰ cm⁻³ の間で制御することに成功していた。一方、Al および In をドーピングすることで p 型 BaSi₂ が得られていたが、ホール密度は室温で 3 × 10¹⁷ cm⁻³ に限られていた。本研究では、p 型 BaSi₂ に焦点を絞り、I 族元素の Ag, Cu および III 族元素である B を分子線エピタキシー法でドーピングすることで p-BaSi₂ を形成し、ホール密度を広い範囲で制御することを目的とした。

まず、Ag および Cu ドープ BaSi₂ 膜(厚さ約 300nm)を分子線エピタキシー法により高抵抗 n 型 FZ-Si(111) 基板(抵抗率>1000 Ω・cm)上にエピタキシャル成長した。加熱した Si(111)基板に Ba のみを照射して厚さ 10nm 程度の BaSi₂ テンプレート層を形成し、これを種結晶として Ba と Si と不純物元素を同時に 600°C に加熱した基板上に堆積し、不純物ドープ BaSi₂ 膜を形成した。ドープする Ag および Cu の量は、Kセルのルツボ温度を変えることで制御した。伝導型およびキャリア密度は Hall 測定で評価した。Ag ドープ BaSi₂ 膜は p 型伝導を示した。しかし、Ag の温度を 600~900°C まで上げて Ag のドープ量を増加しても、ホール密度は 3×10¹⁶cm⁻³ までしか上昇しなかった。また、Cu ドープ BaSi₂ 膜は n 型伝導を示した。電子密度は、Cu の温度を 800~1200°C まで上げたところ、10¹⁶cm⁻³ 台から 10²⁰cm⁻³ まで変化したが、10¹⁷ から 10¹⁸cm⁻³ の間を制御することが出来なかった。これら 2 種類の不純物ドープ BaSi₂ 膜の抵抗率の温度変化を調べたところ、ln(ρ)が絶対温度 T について T^{1/2} および T^{1/4} に対して直線的に変化していることが分かった。このことから、Ag および Cu ドープ BaSi₂ 膜では、キャリアはバンド伝導ではなくホッピング伝導しているといえる。次に、B ドープ BaSi₂ 膜を形成し、ホール測定を行った。B ドープ BaSi₂ 膜は p 型伝導を示した。B 温度が 1550°C の試料では、室温で 1×10¹⁹cm⁻³ のホール密度が得られた。また、ホール密度の温度依存性からアクセプタ準位を求めたところ約 23meV であった。また、B ドープ BaSi₂ 膜の抵抗率の温度変化を調べたところ、ln(ρ)が絶対温度 T について T^{1/2} および T^{1/4} に対して直線的に変化していなかった。これらの実験結果から、B ドープ BaSi₂ においては、ホールはホッピング伝導ではなくバンド伝導しているといえる。次に、成長時の基板温度を 600°C から 650°C まで上げ、B を 1350°C で照射した試料では、室温でのホール密度は 6×10¹⁹cm⁻³ まで増加した。2 次イオン質量分析法(SIMS)により B 濃度を評価したところ、この試料については、約 40% の B が活性化してホールを放出しているの見積もることができた。以上の実験結果から、B はホール濃度を 10¹⁶ から 10²⁰cm⁻³ まで幅広い範囲で制御できるため、p 型不純物に相応しいと結論できる。

最後に、Si(111)基板上にアンドープ n-BaSi₂ を 600°C で 250nm 堆積し、その上に 50nm の B ドープ p-BaSi₂ を同じく 600°C で堆積し、pn 接合を形成した。SIMS により B の深さ方向プロファイル調べたところ、アンドープ層への B の拡散は殆どなく、急峻な pn 接合界面が形成できていることが分かった。これにより、pn 接合型太陽電池実現に向けて大きく前進したといえる。

審査の結果の要旨

BaSi₂ は新しい薄膜太陽電池材料として期待されているが、これまでホール密度を広い範囲で制御できる不純物は見つかっていなかった。本研究では、B ドープ BaSi₂ を分子線エピタキシー法により形成し、室温でホール密度を 10¹⁶ から 10²⁰cm⁻³ まで連続的に制御できることを初めて実証した。また、ホール密度の温度依存性からアクセプター準位が約 23meV であることを見出した。このように浅い準位であることが、高いホール密度を実現できた理由と考えられる。以上の結果から、BaSi₂ は、新しい薄膜太陽電池材料として、今後の実用化が大いに期待されるといえる。

平成 25 年 2 月 20 日、数理工学研究所学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。