

**BaSi₂の表面パッシベーションと
高品質 BaSi₂エピタキシャル膜の成長**

高部 涼太

2018年 2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

BaSi₂の表面パッシベーションと
高品質 **BaSi₂** エピタキシャル膜の成長

高部 涼太

ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻

目次

第 1 章	概要	1
第 2 章	背景・目的	
2.1	太陽電池について.....	3
2.1.1	太陽電池市場の現状.....	3
2.1.2	太陽電池材料に求められるパラメータ.....	4
2.1.3	薄膜太陽電池材料の種類.....	9
2.2	薄膜太陽電池の新材料 BaSi ₂	12
2.3	研究目的.....	19
第 3 章	BaSi₂ エピタキシャル膜の表面パッシベーション層	
3.1	硬 X 線光電子分光法による自然酸化膜/BaSi ₂ および a-Si/BaSi ₂ のバンドアライメント評価.....	20
3.1.1	硬 X 線光電子分光による半導体デバイスのバンドアライメント評価.....	20
3.1.2	試料作製および実験方法.....	23
3.1.3	結果・考察.....	26
3.2	a-Si パッシベーション層の膜厚が p-BaSi ₂ /n-Si ヘテロ接合太陽電池性能に与える影響...	32
3.2.1	a-Si 層の膜厚が HIT 型 Si 太陽電池の性能に与える影響.....	32
3.2.2	BaSi ₂ エピタキシャル膜中への酸素導入による分光感度特性の向上.....	33
3.2.3	BaSi ₂ の太陽電池構造.....	35
3.2.4	試料作製および実験方法.....	36
3.2.5	結果・考察.....	37
3.3	まとめ.....	42
第 4 章	Ba/Si 堆積レート比を変えて作製した BaSi₂ エピタキシャル膜の特性評価	
4.1	化合物半導体の結晶成長.....	44
4.2	試料作製および実験方法.....	46
4.3	結果・考察.....	48
4.4	まとめ.....	55
第 5 章	結論	56
	付録.....	59
	参考文献.....	60
	研究業績一覧.....	67
	謝辞.....	73

第1章 概要

我々の便利な生活を持続的に発展させていくためには、環境保全をしながらエネルギーを安定供給する必要がある。現在、エネルギー源の80%程度は石油・石炭・天然ガスによって賄われている。しかし、これらを燃焼する際に、温室効果ガスであるCO₂を排出するため、地球温暖化防止のためにはクリーンな発電方法への切り替えが望まれている。また、これらの化石燃料は可採年数が限られているため、枯渇する前に新たなエネルギー源を確保することが非常に重要である。そのなかで、温室効果ガスを排出せず、安全にエネルギーを作り出すことができる、再生可能エネルギーに注目が集まっている。そのなかでも、無尽蔵に地球上に供給される太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換することのできる太陽光発電に関して、世界各国で様々な研究が行われている。

現在の太陽電池の主流材料は結晶Siであり、市場全体の90%近くは結晶Si系太陽電池が用いられている。しかし、結晶Siは、光吸収係数やバンドギャップによる制約から、低コスト化と高効率化を同時に達成することが難しく、エネルギーのコストパフォーマンスが良くないことが問題となっている。また、これらの問題を解決するために、化合物太陽電池(CIGS, CdTe等)に関する様々な研究がなされている。これらの材料は、光吸収係数が大きいいため、結晶Si太陽電池の光吸収層と比べて数10の1から100分の1程度の膜厚に抑えることが出来る。しかし、化合物半導体の多くは希少金属や毒性のある元素を使用しているため、大量生産が難しいことが課題である。そこで、太陽光発電の普及を更に推し進めていくためには、資源が豊富かつ、変換効率の高い薄膜太陽電池材料の探索が求められている。

そのような背景の中で、本研究では地球上に豊富に存在するSiとBaを用いたBaSi₂というシリサイド半導体に着目した。この材料は、バンドギャップが1.3 eVであり、太陽電池にとって最適な値である1.4~1.6 eVに十分近い値を示しているため、結晶Si太陽電池よりも変換効率を高めることが可能である。加えて、光吸収係数が1.5 eVのフォトンエネルギーに対して $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ と結晶Siの約40倍の値を有していることから、従来と比べて光吸収層の厚さを数10分の1程度に抑えることが出来る。また、少数キャリア拡散長も10 μm で薄膜太陽電池材料として十分長い値を示している。更に、不純物ドーピングによるBaSi₂の伝導型・キャリア密度制御に成功しているため、BaSi₂のみでのpnホモ接合太陽電池の作製が期待できる。よって、BaSi₂は薄膜太陽電池として非常にポテンシャルの高い材料である。

太陽電池を高効率化するためには、半導体中で光生成した電子・正孔対を、それらが再結合する前にスムーズに外部回路に取り出す必要がある。そのため、太陽電池デバイス中での再結合を抑えることが重要である。特に、半導体表面では結晶の連続性が途切れることに起因して、再結合中心となる欠陥が多いため、表面欠陥を不活性化する表面パッシベーションを行うことが必要不可欠である。これまでの研究で、BaSi₂表面に自然酸化膜および非晶質Si(amorphous Si, a-Si)を形成することで、少数キャリア寿命が0.2 μs から8 μs まで再現性良く向上する結果が得られた。しかし、太陽電池デバイスを考えた際には、光生成したキャリアの輸送も考える必要がある。実際に自然酸化膜/n-BaSi₂とa-Si/n-BaSi₂の少数キャリア寿命は同程度であるにもかかわらず、分光感度特性に関してはa-Si/n-BaSi₂の方が格段に大きな値を記録していた。よって、表面パッシベーション層/BaSi₂のキャリア輸送を理解することが非常に重要である。第3章では、それらの構造のバンドアライメントに注目し、硬X線光電子分光法によって、表面パッシベーション層/BaSi₂ヘテロ界面近傍の価電子

2 第1章 概要

帯バンドオフセットを評価することで、少数キャリア輸送の観点からどちらの膜が優れているかを決定する。また、BaSi₂を用いた最もシンプルな太陽電池構造である B-doped p-BaSi₂/n-Si ヘテロ接合太陽電池に a-Si 層を適用し、それらの膜厚、およびデバイス構造作製後の大気暴露時間が太陽電池特性に与える影響について述べる。

また、上記の p-BaSi₂/n-Si ヘテロ接合太陽電池構造において変換効率 9.9%を達成した。しかし、この構造での p-BaSi₂の膜厚が 20 nm であるため、光電流に対する寄与が 18%に留まっている。また、開放電圧も 0.47 V とバンドギャップから予想される値と比べてかなり小さい値である。これは、p-BaSi₂と n-Si のヘテロ接合では内蔵電位が小さいことに起因している。よって、変換効率を大幅に向上させるためには、ヘテロ接合から BaSi₂pn ホモ接合にシフトしていく必要がある。そのためには、BaSi₂光吸収層の高品質化が重要になる。本研究では、化合物半導体の諸特性に大きな影響を与える結晶成長中の Ba と Si の堆積レート比 R_{Ba}/R_{Si} に注目した。第 4 章では R_{Ba}/R_{Si} を変えた undoped n-BaSi₂/Si(111)の結晶性や電気・光学特性の評価について述べる。最後に、第 5 章で本研究の結論を示し、本論文を閉じる。

第2章 背景・目的

2.1 太陽電池について

2.1.1 太陽電池市場の現状

現在の便利な生活を成り立たせるためには、エネルギーの長期的な安定供給が必要不可欠である。Fig. 2.1 の国際エネルギー動向によると、現在のエネルギー源の約 85%は石油・石炭・天然ガスである¹⁾。しかし、これら3つの資源は可採年数が限られており、地球に埋蔵されている資源が枯渇するとエネルギーが創出できなくなるという問題がある。また、これらを燃焼する際、温室効果ガスである二酸化炭素(CO₂)や、大気汚染の原因となりうる硫黄酸化物や窒素酸化物を排出するというデメリットもある。そこで近年、再生可能でクリーンな発電方法である太陽光発電に注目が集まっている。太陽光発電は、無尽蔵に地球に降り注ぐ太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換するものであり、エネルギー源の枯渇を懸念する必要が無い。また、発電時に CO₂ を排出しないため、低炭素化社会に向けて大きな役割を果たすことが出来る。更に、運転時に可動部が存在しないため、メンテナンスが少なく済むというメリットもある。以上の利点から、太陽光発電の需要がますます伸びていくと予想されており、2100年には全体のエネルギー供給源の60%程度が太陽光発電によって賄われると予想されている(Fig. 2.2)²⁾。そのため、近年太陽電池に関する研究が世界各国で盛んに行われている。

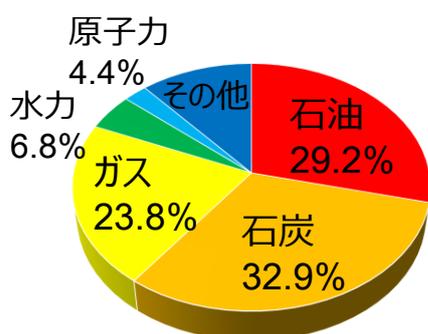


Fig. 2.1 2013年度の国際エネルギー動向¹⁾

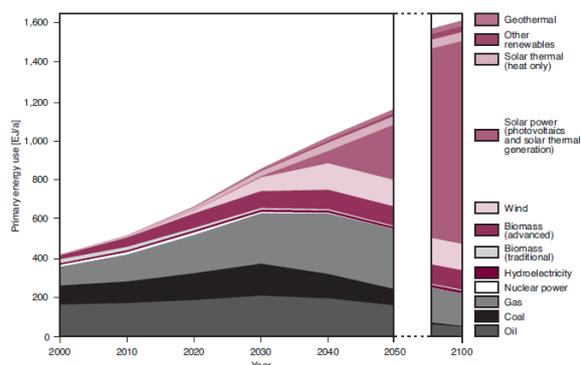


Fig. 2.2 発電方法別のエネルギー供給の長期予測²⁾

太陽電池の現在の主流材料は結晶 Si(crystalline Si, c-Si)太陽電池であり、市場の90%程度はc-Si系の太陽電池である³⁾。実用的なc-Si太陽電池は、1954年にベル研究所で開発され⁴⁾、以降、裏面障壁(Back-surface field ; BSF)^{5,6)}、表面パッシベーション^{7,8)}、テクスチャ構造^{9,10)}、バックコンタクト^{11,12)}等の技術を採用することにより、その変換効率を向上させてきた。また、近年ではp型非晶質Si(amorphous Si, a-Si)とn型c-Siのヘテロ接合界面にi型のa-Si層を挟んだHeterojunction with intrinsic thin-layer (HIT)型太陽電池の研究も進んでおり、同構造で2014年にPanasonic社が変換効率25.6%¹³⁾、2016年にKaneka社が26.33%¹⁴⁾を記録している。しかしながら、c-Siのバンドギャップ E_g は1.1 eVであり、単接合太陽電池の理想 E_g である1.4 eVよりも小さいため、変換効率を大幅に向上させることは難しいと考えられている¹⁵⁾。また、1.5 eVのフォトンに対する光吸収係数 α が $7 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ と比較的小さいため、太陽光を十分に吸収するためには200 μm と非常に分厚い膜厚が必要となる¹⁶⁾。

4 第2章 背景・目的

そのため、高品質な厚膜 c-Si を作製するために製造コストが嵩み、太陽電池が低コスト化できない現状がある。光トラップ技術を用いた薄膜 c-Si 太陽電池に関する研究も進んでいるが、20%程度の高効率を実現することは容易ではない^{10,17-27)}。そこで、c-Si に代わる新たな薄膜太陽電池材料が求められている。

2.1.2 太陽電池材料に求められるパラメータ

pn 接合型太陽電池の光照射時の電流密度-電圧(J - V)特性を求めるために、Fig. 2.3 に示す pn 接合型太陽電池のモデルを考える。この pn 接合は、厚さ d の p 型半導体と、n 型中性領域の厚さが少数キャリア(ホール)拡散長 L_h よりも十分厚い n 型半導体の接合であり、空乏層はそれぞれ W_p, W_n だけ広がっているものとする。この太陽電池に光を照射したとき、n 型中性領域のホール密度分布 $p_n(x)$ には次のような微分方程式が成り立つ。

$$D_n \frac{d^2 p_n(x)}{dx^2} + G(x) - \frac{p_n(x) - p_{n0}}{\tau} = 0 \quad (2.1)$$

D_n : ホール拡散係数, p_{n0} : 熱平衡時のホール密度, τ : 少数キャリア寿命

$G(x)$: 単位時間、単位体積当たりの電子・正孔対生成割合

ここで、この pn 接合型太陽電池表面に単色光の光子が Φ_0 [$1/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$] だけ入射したとすると、n 型中性領域に届く光子数 $\Phi(x)$ は、表面での反射率 R と光吸収係数 α を使って次のように表わせる。

$$\Phi(x) = (1 - R) \Phi_0 e^{-\alpha(x+d)} \quad (2.2)$$

$G(x) = -d\Phi(x)/dx$ が成り立つので、

$$G(x) = \alpha(1 - R) \Phi_0 e^{-\alpha(x+d)} \quad (2.3)$$

式(2.3)の微分方程式に、 $p_n(x \rightarrow \infty) = p_{n0}$, $p_n(x \rightarrow W_n) = p_{n0} \exp(qV/kT)$ の初期条件を与え、 D, τ が場所に依らずに一定であると仮定すると、 $p_n(x)$ は次のように求められる。

$$p_n(x) = p_{n0} + [p_{n0}(e^{qV/kT} - 1) - F e^{-\alpha W_n}] e^{(W_n - x)/L_h} + F e^{-\alpha x} \quad (2.4)$$

ただし、

$$F = \Phi_0(1 - R) \frac{\alpha \tau}{1 - \alpha^2 L_h^2} e^{-\alpha d} \quad (2.5)$$

$$L_h = \sqrt{D_h \tau} \quad (2.6)$$

よって、n 型中性領域に流れるホール電流 J_h は、

$$J_h = qD_h \left. \frac{d\Delta p_n}{dx} \right|_{x=W_n} = q \frac{D_h}{L_h} p_{n0} (e^{qV/kT} - 1) - q\Phi_0(1 - R) e^{-\alpha(W_n+d)} \frac{\alpha L_h}{1 + \alpha L_h} \quad (2.7)$$

この式の第1項目は、光を照射しないときの電流(暗電流)、第2項目は光電流を表している。ここで、光電流の式に含まれている $\frac{\alpha L_h}{1 + \alpha L_h}$ という式に注目すると、

$\alpha L_h \gg 1$ のとき $\frac{\alpha L_h}{1 + \alpha L_h} \sim 1$ 、 $\alpha L_h \ll 1$ のとき $\frac{\alpha L_h}{1 + \alpha L_h} \sim \alpha L_h$ となる。すなわち、pn 接合型太陽電池では、

光吸収係数 α と少数キャリア拡散長 L_h の積が大きいほど大きな光電流を取り出すことが出来る。

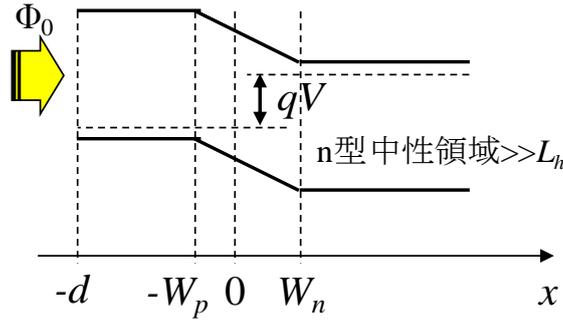


Fig. 2.3 pn 接合型太陽電池のモデル図

ここで、半導体のバンド構造について考える。Si 等のように伝導帯下端と価電子帯頂上の波数ベクトル k の値が一致しない半導体のことを間接遷移型半導体という。この半導体はバンド間でのキャリア遷移のために運動量変化が必要であるため、遷移確率が低く α が小さい。c-Si の光吸収係数が小さいことは、この間接遷移型半導体であることに起因している。一方、キャリア再結合するときにも運動量変化を要するため、再結合に時間がかかる、つまり、 L が長いという特長がある。また、GaAs のように、伝導帯の底と価電子帯の頂上の k が一致している半導体のことを直接遷移型半導体という。この半導体は、キャリアの遷移確率が高く、 α が大きい一方、運動量の変化なしに再結合が出来るため、再結合が簡単に起きやすく、 L が短い。そのため、一般的に α の大きさと L の長さはトレードオフの関係にある。

次に、Fig. 2.4 に示す太陽電池の理想的な等価回路における光照射時の $I-V$ 特性を考える。Fig. 2.4 の回路では、ダイオード D_1 の逆方向に光生成したキャリアによる定電流 I_{ph} が流れ込むため、 $I-V$ 特性の式は(2.8)のようになる。

$$I = I_0 \left\{ \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right\} - I_{ph} \quad (2.8)$$

I_0 : 逆方向飽和電流, q : 素電荷, k_B : ボルツマン定数, T : 絶対温度

このとき、端子を開放した状態で発生する電圧 V_{oc} を開放電圧、端子を短絡した状態で流れる電流密度 J_{sc} を短絡電流密度という。pn ホモ接合の場合、 V_{oc} の大きさは内蔵電位、すなわち p 型半導体と n 型半導体のフェルミ準位差によっておおよそ決定される。すなわち、 V_{oc} は E_g の大きさに比例した値であると考えられるため、(2.9)のように表すことができる。

$$V_{oc} = \frac{E_g}{q} - \Delta E \quad (2.9)$$

従って、一般的に V_{oc} は E_g に対して単調増加する。一方、 J_{sc} は太陽電池に降り注ぐ AM1.5 のフォトンスペクトル $\Phi(E)$ のうち、 E_g よりも大きなエネルギーを持つフォトン数の合計で決定されるため、 J_{sc} の最大値は次のように表すことができる。

$$J_{sc} = q \int_{E_g}^{\infty} \Phi(E) dE \quad (2.10)$$

よって、 J_{sc} は E_g に対して単調減少する。太陽電池の変換効率 η は

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{V_m \times J_m}{P_{in}} = \frac{FF \times V_{oc} \times J_{sc}}{P_{in}} \quad (2.11)$$

P_{in} : 入射エネルギー, P_m : 最適動作点での電力, V_m : 最適動作点での電圧,
 J_m : 最適動作点での電流密度, FF : フィルファクター

と表現出来るため、 η は E_g に対して極大点を取る。一般に、 $E_g = 1.4 \sim 1.6 \text{ eV}$ で η の最大値となるが、結晶の品質等の影響によりシフトする可能性がある。

ここまでは太陽電池の理想的な等価回路を用いた J - V 特性の式を用いてきたが、実際には Fig. 2.5 のように直列抵抗 R_s と並列抵抗 R_{sh} を考える必要がある。更に、再結合電流を考慮に入れるためには理想係数 γ も導入する必要がある。 R_s , R_{sh} , および γ を考慮した J - V 特性の式は(2.12)のようになる。

$$J = J_0 \left\{ \exp\left(\frac{q(V - SJR_s)}{\gamma kT}\right) - 1 \right\} - J_L + \frac{V - SJR_s}{SR_{sh}} \quad (2.12)$$

S : 面積

尚、(2.12)式の $R_s \rightarrow 0$, $R_{sh} \rightarrow \infty$ にすると理想的な場合の(2.8)式になる。Fig. 2.6 に R_s および R_{sh} が J - V 特性に与える影響を示す。光照射下の J - V 特性では、 V_{oc} 付近での傾きが $1/R_s$ 、 I_{sc} 付近での傾きが $1/R_{sh}$ を表している。すなわち、 R_s が大きくなるにつれて V_{oc} 付近の電流の立ち上がりが鈍くなり、 R_{sh} を小さくしていくと、 J_{sc} 付近の電流の立ち上がりが鋭くなる。よって、 R_s と R_{sh} は太陽電池の FF に大きな影響を与えるため、太陽電池の高効率化には R_s の低減と R_{sh} の増大を行うことが重要である。 R_s は①配線・電極金属の抵抗、②金属/半導体の接触抵抗、③p層およびn層の中性領域の抵抗、④pn接合界面の空乏層での抵抗等が含まれ、特に④の影響が大きい²⁸⁻³⁰⁾。また、 R_{sh} は結晶粒界・転位等を電流経路とする漏れ電流や、表面・裏面電極間の回り込み電流等が考えられる。

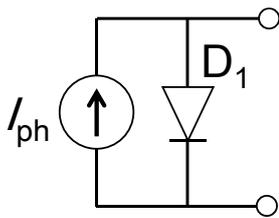


Fig. 2.4 理想的な太陽電池の等価回路

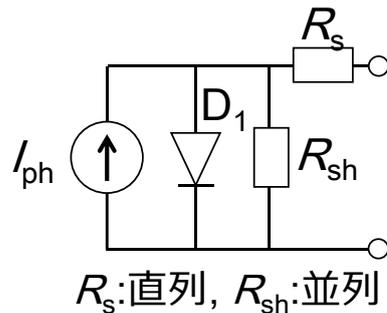


Fig. 2.5 直列・並列抵抗を考慮した太陽電池の等価回路

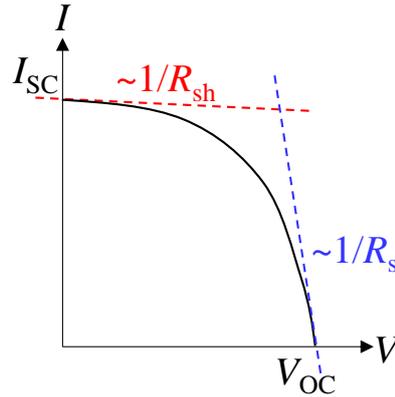


Fig. 2.6 R_s および R_{sh} が太陽電池の I - V 特性に与える影響

太陽電池を動作させるためには、光生成した電子・正孔対を効率的に分離し、再結合する前に外部回路へ取り出す必要がある。そのため、変換効率を向上させるためには、デバイス中での再結合回数を減らすことが重要である。太陽電池の再結合を表す指標として、少数キャリア拡散長 L および少数キャリア寿命 τ が挙げられる。これら 2 つのパラメータは、 J_{sc} , V_{oc} と次のような関係がある。

$$J_{sc} \propto \frac{\alpha L}{1 + \alpha L} = \frac{\alpha \sqrt{D\tau}}{1 + \alpha \sqrt{D\tau}} \quad (2.13)$$

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1\right) \quad (2.14)$$

$$J_0 = q\left(\frac{D_h}{L_h} p_{n0} + \frac{D_e}{L_e} n_{p0}\right) = q\left(\sqrt{\frac{D_h}{\tau_h}} p_{n0} + \sqrt{\frac{D_e}{\tau_e}} n_{p0}\right) \quad (2.15)$$

D_h, D_e : ホール・電子の拡散係数,
 p_{n0} : n 型半導体のホール密度, n_{p0} : p 型半導体の電子密度

そのため、半導体の L, τ の値を大きくすることで太陽電池特性が向上することは明らかである。一般に、半導体表面では結晶の連続性が途切れることに起因して再結合中心となる欠陥(ダングリングボンド)が多いため、表面再結合は太陽電池特性に多大な影響を与える。Fig. 2.7 に結晶 Si 太陽電池特性と表面再結合速度 S_f 、および裏面再結合速度 S_r の関係を示す。この図から明らかな通り、 S_f, S_r の増加に伴い、各パラメータが減少していることが分かる³¹⁾。よって、太陽電池の高効率化のためには表面再結合を抑える、すなわち表面パッシベーションを行うことが必要である。

表面パッシベーション層/半導体界面でのキャリア再結合速度は次のように表すことができる³¹⁾。

$$S = \frac{(n_s p_s - n_i^2) v_{th}}{\Delta n} \times \int_{E_v}^{E_c} \frac{D_{it}(E_t) dE_t}{E_v (n_s + n_1(E_t)) \sigma_p^{-1} + (p_s + p_1(E_t)) \sigma_n^{-1}} \quad (2.16)$$

n_s, p_s : 界面での電子・ホール密度, n_i : 真性キャリア密度, Δn : 少数キャリア注入量,
 v_{th} : キャリアの熱速度, $D_{it}(E_t)$: E_t における面欠陥密度,
 σ_n, σ_p : 電子・ホールの捕獲断面積

(2.16)式より、 S を低減するためには、① $D_{ii}(E_i)$ の値を小さくする、あるいは② n_s, p_s を大きくするという2つの方法が考えられる。①は界面での欠陥密度を減らす方法であり、結晶Si太陽電池ではダングリングボンドの水素終端により達成することができる(Fig. 2.8(a))³²⁾。一方、②は固定電荷で界面近傍に電界を印加し、バンドベンディングを引き起こすことによって達成することができる(Fig. 2.8(b))。②のパッシベーション効果を特に、電界効果パッシベーションと呼ぶ³³⁾。ただし、固定電荷の高密度化により形成した反転層と裏面電極が接触すると、寄生シャントと呼ばれる漏れ電流が流れるため、変換効率が低下することに注意が必要である³⁴⁾。結晶Si太陽電池の場合、パッシベーション膜として熱酸化SiO₂が最も広く使われていたが、900~1000°C以上のプロセス温度によりSiウエハのバルクライフタイムが劣化することが知られている³⁵⁻³⁷⁾。そのため、低温で形成でき、かつパッシベーション効果の高いAl₂O₃^{8,38-40)}, a-Si⁴¹⁻⁴³⁾, SiN^{44,45)}等のパッシベーション膜が主流になりつつある。特に、Al₂O₃/p-Si構造で表面再結合速度 $S = 10$ cm/sと非常に低い値が得られている³⁸⁾。

以上より、太陽電池应用到している材料は、 $E_g = 1.4$ eV付近であること、および光吸収係数 α と少数キャリア拡散長 L の両方が大きいことが求められる。また、太陽電池の高効率化を行うためには、直列抵抗 R_s の低減、並列抵抗 R_{sh} の増大、およびパッシベーション膜による表面再結合の抑制を行う必要がある。

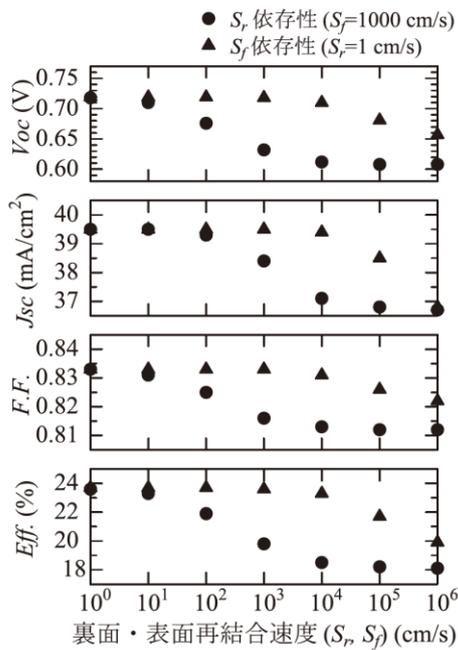


Fig. 2.7 裏面・表面再結合速度がSi太陽電池特性に与える影響³¹⁾。上からVoc, J_{sc}, FF, 変換効率。

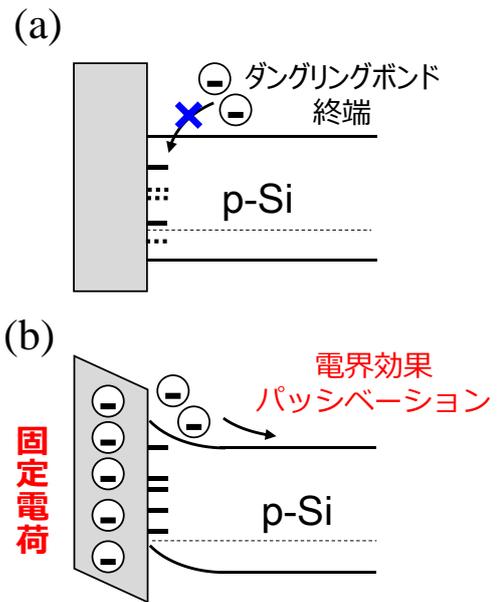


Fig. 2.8 表面パッシベーションの原理 (a) ダングリングボンド終端 (b) 電界効果パッシベーション³¹⁾

2.1.3 太陽電池材料の種類

・Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGS)

CIGS は I-III-VI₂ 族化合物半導体であり、室温でカルコパイライト型の結晶構造をとる。CIGS は CIS(1.54 eV), CIGSe(1.00 eV), CGS(2.43 eV), CGSe(1.68 eV) の混晶であり、それぞれの組成比を変えることで E_g を 1.00~2.43 eV まで変えることができるため、太陽電池として最適な $E_g = 1.4\sim 1.6$ eV に調節することができる(Fig. 2.9)⁴⁶⁾。また、直接遷移型半導体であるため、光吸収係数は $\alpha \sim 10^4$ cm⁻¹ at 1.5 eV と大きく、光吸収層の薄膜化を行うことができる(Fig. 2.10)^{47,48)}。CIGS 太陽電池の最も大きな特徴は、多結晶 CIGS であっても単結晶 CIGS と同等、あるいはそれ以上の変換効率を得られることである⁴⁹⁾。その理由は、結晶粒界の性質の特異性にある。一般に、多結晶半導体の結晶粒界はキャリアの再結合中心として働く。一方、CIGS の結晶粒界において少数キャリアの再結合が強くないことが報告されている^{50,51)}。その原因を調べるために様々な研究がなされた結果、CIGS の結晶粒界では元素の組成比が異なっており、それにより価電子帯にバンドオフセットが生じていることが明らかになった(Fig. 2.11)^{52,53)}。このバンドオフセットは、光生成したキャリアを遠ざけるように作用するため、結晶粒界で再結合が起こりづらいと考えられている。以上の理由により、無数の結晶粒界が存在する多結晶 CIGS 薄膜でも高い変換効率を達成出来るため、高価な単結晶基板上に配向成長しなくて済む。また、Na を添加することで太陽電池物性が向上することも知られているため、安価なソーダライムガラス基板上に作製できることも大きな利点である^{54,55)}。近年では、軽量でモバイル応用可能なフレキシブル CIGS 太陽電池に関する研究も進められている^{56,57)}。2017 年現在、CIGS 太陽電池の最高変換効率は Solar Frontier 社が記録した 21.7% であり、今後更なる変換効率向上が期待されている⁵⁸⁾。しかし、構成元素である In, Ga が希少金属であるため、資源的な制約を受けることが問題視されている。In, Ga を Zn, Sn に置き換えた Cu₂(Zn,Sn)(S,Se)₄(CZTS)太陽電池に関してもある程度研究が進められているが、最高変換効率は 10.0% に留まっている⁵⁹⁻⁶¹⁾。

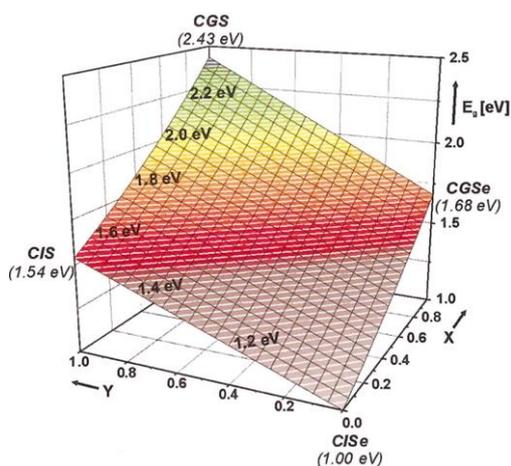


Fig. 2.9 CIGSSe 混晶のバンドギャップ⁴⁶⁾

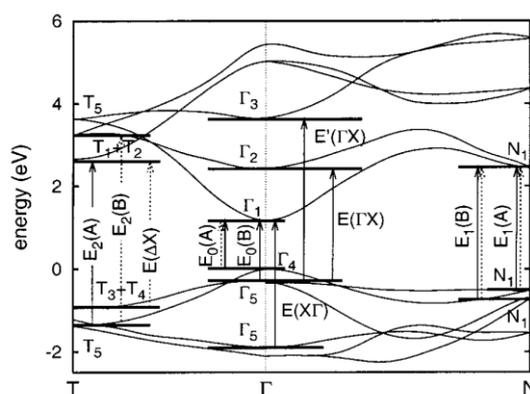


Fig. 2.10 カルコパイライト半導体のバンド構造⁴⁷⁾

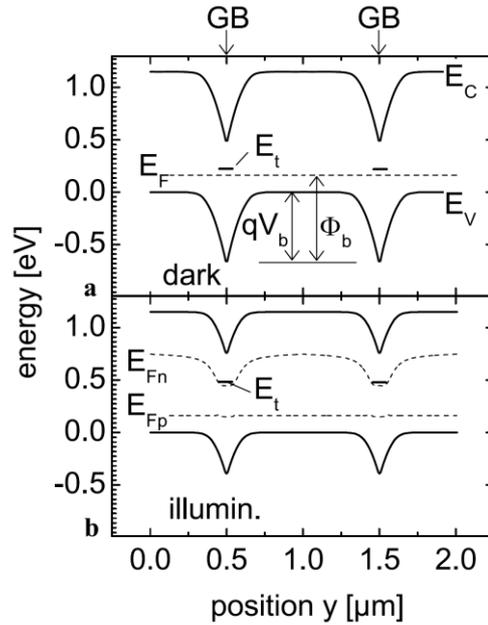


Fig. 2.11 CIGS 多結晶の粒界における光照射が(a)無いときと (b) 有るときのバンド構造⁵³⁾。結晶粒界部分で、欠陥エネルギー E_t (ここでは価電子帯から 0.880 eV の位置)、トラップ密度 $N_{it} = 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の欠陥が存在していると仮定している。(a)の qV_b , Φ_b は結晶粒界の障壁高さ、バンドベンディングエネルギーをそれぞれ示している。また、(b)の E_{Fp} , E_{Fn} はホール、電子の擬フェルミ準位をそれぞれ示している。

・ CdTe

CdTe は閃亜鉛鉱構造の II-VI 族半導体であり、直接遷移型であるため光吸収係数は $\alpha \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ at 1.5 eV と非常に大きい(Fig. 2.12)⁶²⁻⁶⁴⁾。また、 $E_g = 1.5 \text{ eV}$ と太陽電池応用に向けて適した値を有している^{65,66)}。CdTe も CIGS と同様、結晶粒界がポテンシャル障壁を形成して少数キャリアを排除する効果があるため、多結晶太陽電池の方が、変換効率が高いことが知られている^{49,67)}。そのため、真空蒸着法による CdTe 太陽電池の低温形成や、フレキシブル基板上への展開も可能である⁶⁸⁻⁷⁰⁾。2017 年現在の CdTe 太陽電池の最高変換効率は First Solar 社が記録した 21.0% である⁵⁸⁾。しかし、イタイイタイ病の原因となった Cd を原料としているためイメージが悪く、日本国内での製造・販売はされていない。

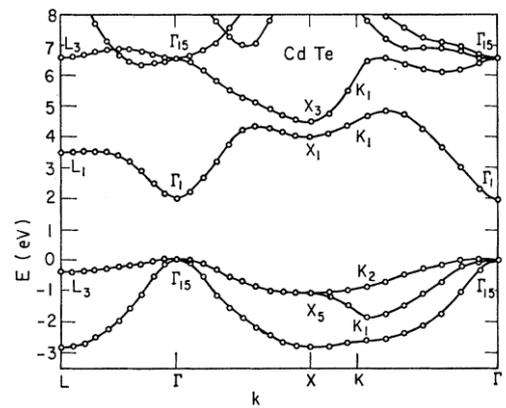


Fig. 2.12 CdTe のバンド構造⁶²⁾

・ GaAs

GaAs は III-V 族半導体を代表する材料であり、 $E_g = 1.42 \text{ eV}$ と太陽電池に適した禁制帯幅を有している。また、直接遷移型半導体であるため、光吸収係数は 10^4 cm^{-1} at 1.5 eV と大きい値を示している(Fig. 2.13)^{71,72)}。単接合セルでは最も大きな変換効率を出すことができ、2017 年現在では、Alta Devices が 28.8% を記録している⁵⁸⁾。また、同じ III-V 族半導体である $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ は、構成元素比を変えることによって $E_g = 0.4 \sim 2.3 \text{ eV}$ の範囲で変更することができる(Fig. 2.14)⁷³⁾。そのため、同系

列の半導体のみでタンデム型太陽電池を作製することが可能である^{74,79)}。現在までに、タンデム構造で世界最高効率を誇っている構造(GaInP/GaAs; GaInAsP/GaInAs)にも GaAs が使われており、その変換効率は 46.0%にまで及ぶ^{58,79)}。しかし、希少元素の Ga や毒性元素の As を使用しているため、製造コストや廃棄処理等の観点で大きな課題が残されている。

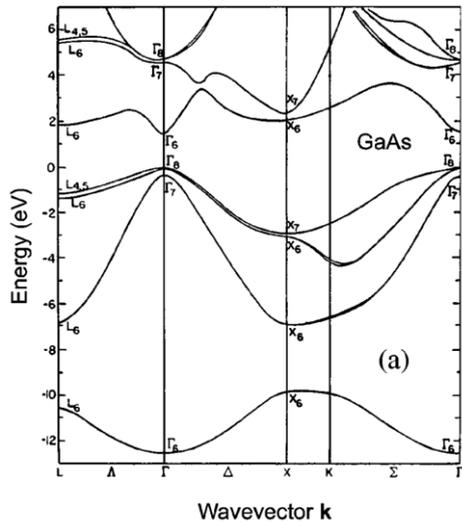


Fig. 2.13 GaAs のバンド構造⁷¹⁾

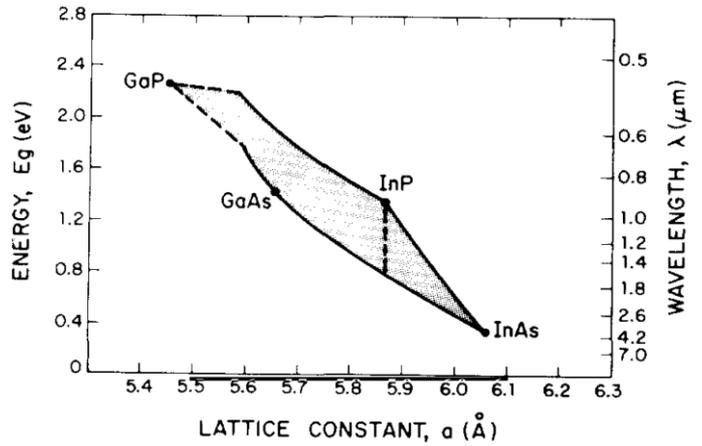


Fig. 2.14 In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y の格子定数とバンドギャップの関係⁷³⁾

2.2 薄膜太陽電池の新材料 BaSi₂

そのような背景の中で、本研究では半導体 BaSi₂ に注目をしている。BaSi₂ は室温 1 気圧下で斜方晶が安定相であり、Zintl 相と呼ばれる共有結合した四面体 Si(陰イオン)と Ba(陽イオン)がイオン性の結合をした構造を取っている⁸⁰⁾。BaSi₂ は地殻中に豊富に存在する Ba と Si から構成されるシリサイド半導体であるため、テラワット級の大量導入を可能にすることができる。BaSi₂ の最も大きな特徴は、その特異なバンド構造にある。Fig. 2.15 に示す通り、BaSi₂ は間接遷移型半導体であるため、大きな少数キャリア拡散長が期待できる。一方で、価電子帯頂上の直上に直接遷移端が存在し、そのエネルギー差が小さい^{81,82)}。また、Fig. 2.16 に示す各原子軌道の状態密度の通り、価電子帯頂上に Si-p 軌道、伝導帯下端に Ba-d 軌道がフラットに分散しているため、光学的に活性である。Fig. 2.17 によると、太陽電池の従来材料である Si, CIGS, CZTS, GaAs 等よりも格段に大きい光吸収スペクトルになると計算されている。そのため、BaSi₂ は大きな光吸収係数 α と少数キャリア拡散長 L の両方を兼ね備えることが期待できる物質といえる。実際に BaSi₂ の光吸収特性を調べるために SOI(Silicon-on-insulator)基板上に BaSi₂ を形成し、光吸収測定が行われた⁸³⁾。Fig. 2.18 に BaSi₂ の光吸収スペクトルを示す。この結果より、1.5 eV の光子に対して $\alpha = 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ であり、結晶 Si の約 40 倍大きな光吸収係数を示すことが明らかになった。また、この光吸収スペクトルから、太陽光を十分(95%以上)吸収するために必要な BaSi₂ 光吸収層の膜厚は 4 μm 程度であると計算された。よって、BaSi₂ は間接遷移型半導体でありながら、大きな α を有していることが証明された。

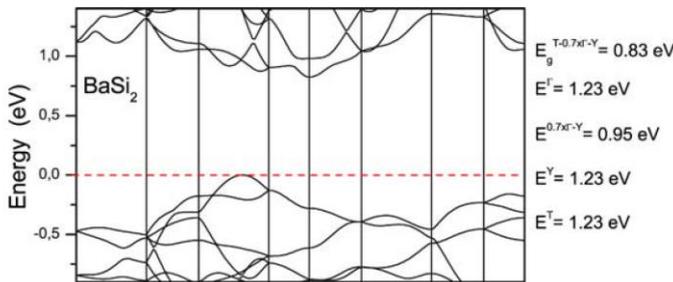


Fig. 2.15 BaSi₂ のバンド構造⁸⁰⁾

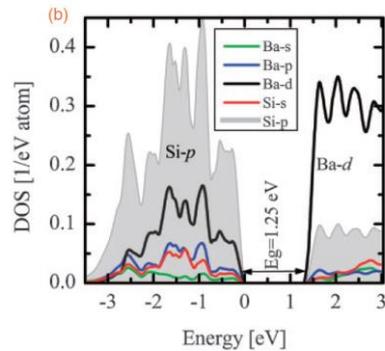


Fig. 2.16 BaSi₂ の各軌道の部分状態密度⁸²⁾

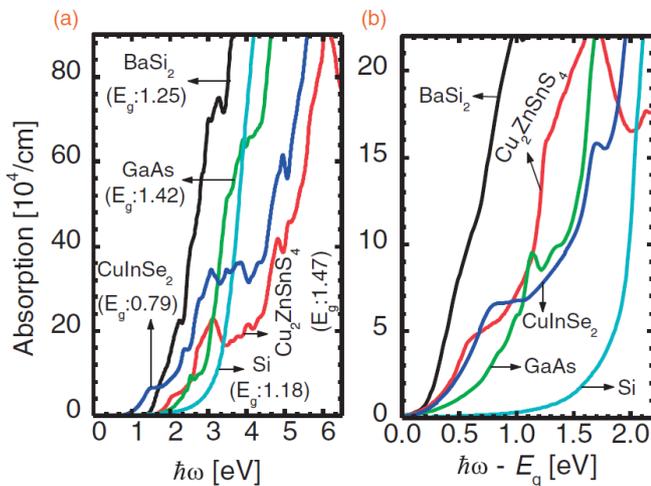


Fig. 2.17 太陽電池材料の光吸収係数⁸²⁾

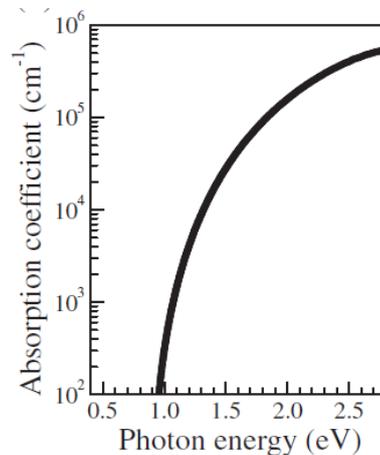


Fig. 2.18 BaSi₂ の光吸収係数の実測値⁸³⁾

BaSi₂の少数キャリア特性を調べるために、これまでに様々な研究がなされてきた。尚、BaSi₂はノンドープでn型伝導を示し、 $n \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度の電子密度であることが知られているため、ここで述べる L および τ は少数ホールに対する値である⁸⁴⁻⁸⁶。まず、電子線誘起電流(EBIC)法によってundoped BaSi₂の L を測定した。EBIC法では、電子線照射で生じた電子・正孔対をAl/n-BaSi₂ショットキー接合が作る電場を用いて取り出し、電極までの距離に応じた取り出し量の変化を測定することで L を求めた(Fig. 2.19)。その結果、undoped BaSi₂の L は10 μm であることが明らかになった⁸⁷。この値は、前述した太陽光を十分に吸収するために必要な膜厚(4 μm)よりも大きな値であるため、BaSi₂光吸収層で生成したホールを再結合する前に取り出せることが分かる。

続いて、マイクロ波光導電減衰(μ -PCD)法を用いてundoped BaSi₂の τ が求められた。 μ -PCD法では、5 nsのパルスレーザーで生じた電子・正孔対の濃度変化を26 GHzのマイクロ波によって検知し、その減衰曲線を分析することで τ を求めた⁸⁸。また、BaSi₂の膜厚 w を890 nmから2180 nmまで変えた試料に対して少数キャリア寿命を求め、 $1/\tau$ vs. $1/w$ プロットの直線近似を用いてバルクライフタイムを求めた(Fig. 2.20)⁸⁹。結果として、BaSi₂のバルク少数キャリア寿命 τ_{bulk} は14 μs であると判明した。この値も薄膜太陽電池材料として十分大きな値である。以上より、BaSi₂は α と L が両方とも大きいユニークな材料であることが証明された。

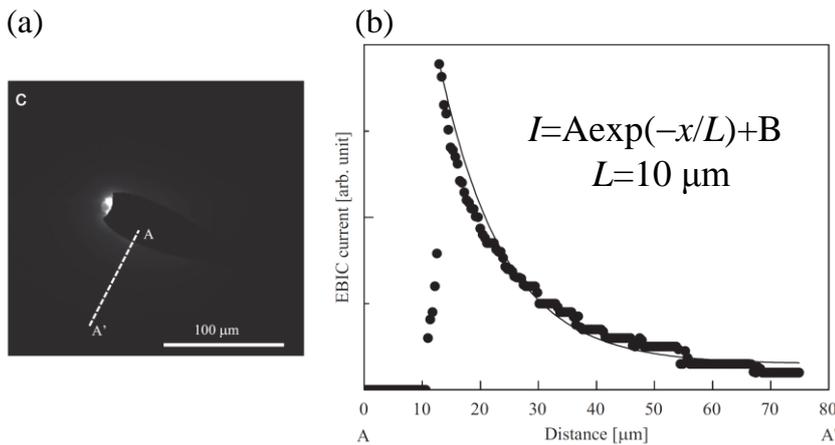


Fig. 2.19 (a) Al/n-BaSi₂ショットキー接合周りのEBIC像, (b) AA'間のEBIC電流プロファイル⁸⁷

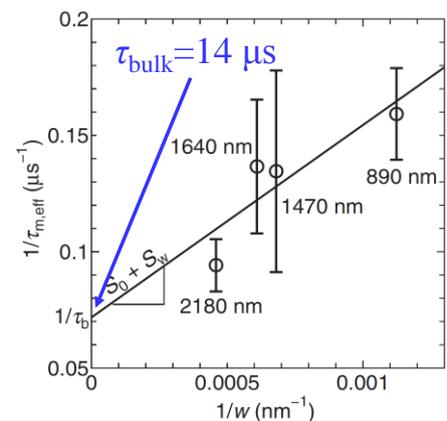
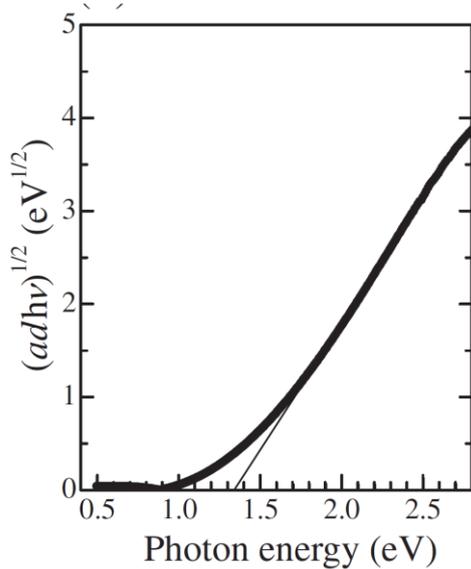
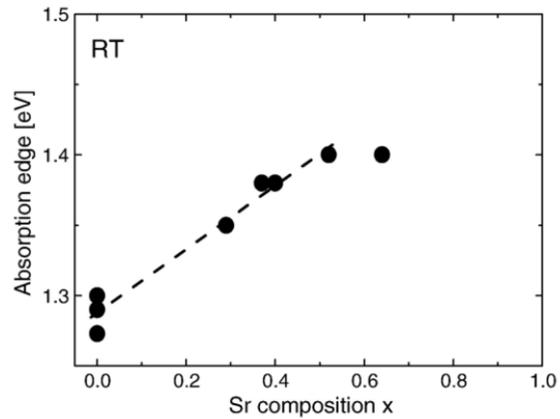


Fig. 2.20 undoped n-BaSi₂の $1/\tau$ vs. $1/w$ プロット⁸⁹

次に、太陽電池にとって重要なパラメータである E_g を測定した。Fig. 2.21に示す $(adh\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ のプロットから、BaSi₂の間接バンドギャップは1.3 eVと求めた⁸³。この値は太陽電池応用に最適な値に十分近い値である。また、BaSi₂の E_g を拡大する目的で、Baサイトの一部をSrに置き換えたBa_{1-x}Sr_xSi₂の作製と評価も行われており、Ba_{0.5}Sr_{0.5}Si₂において $E_g = 1.4 \text{ eV}$ まで拡大することに成功している(Fig. 2.22)⁹⁰。また、Siサイトの一部をCに置き換えたBaSi_{2-x}C_xでは、 E_g が3.0 eVまで拡大できることが予想されている⁹¹。よって、BaSi₂の E_g は、SrあるいはCの添加することで、太陽電池の最適な E_g (1.4~1.6 eV)に調整することが可能である。

Fig. 2.21 BaSi₂ の $(adhv)^{1/2}$ vs. hv プロット⁸³⁾Fig. 2.22 Ba_{1-x}Sr_xSi₂ の光学吸収端⁹⁰⁾

太陽電池の pn ホモ接合を作製するためには、半導体の伝導型およびキャリア密度の制御が必要不可欠である。そこで、BaSi₂の伝導型制御についても様々に検討されてきた。BaSi₂の価電子帯は Si 3s, 3p 軌道を中心に構成されており、また、不純物原子の置換が Ba サイトよりも Si サイトの方が起こりやすいことが理論的に計算されている^{80,92)}。そのため、BaSi₂の伝導型は、Si と同様に III 族元素ドーピングで p 型、V 族元素ドーピングで n 型に制御できると予想される。そこで、これまでに III 族および V 族不純物ドーピングによる BaSi₂の伝導型制御を行ってきた^{84-86, 93-99)}。Table 2-1 に BaSi₂のドーパントの種類と伝導型・キャリア密度の一覧を示す。特に、B-doped BaSi₂は p 型伝導を示し、ホール密度を $p \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で制御することに成功している(Fig. 2.23)⁹³⁾。また、Sb-doped BaSi₂は n 型伝導を示し、電子密度を $n \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で制御することに成功している(Fig. 2.24)⁹⁹⁾。よって、この2つのドーパントを利用することにより、BaSi₂の pn ホモ接合ダイオードを作製することができる。ただし、B-doped p-BaSi₂で高いホール濃度を達成するためには 650 °C の高い温度での成長や、高温ポストアニールが必要となる。そのため、BaSi₂と Si の間の大きな線熱膨張係数の差に起因したクラックが発生しやすい^{100,101)}。また、B 濃度が $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上になると B 活性化率が急激に落ちる(Fig. 2.25)¹⁰²⁾。更に、B-doped p-BaSi₂のホール密度を 10^{16} cm^{-3} から 10^{18} cm^{-3} まで上げると、少数キャリア寿命が 2 μs から 0.07 μs まで劣化するため、B-doped p-BaSi₂を光吸収層として利用する場合は、B のドーピング量に注意する必要がある(Fig. 2.26)¹⁰³⁾。また、Sb-doped BaSi₂では、Sb ドーピング量を供給量(K-cell 温度)ではなく再蒸発量(成長温度)によって制御している⁹⁹⁾。そのため、低温で成長した高濃度の Sb-doped BaSi₂では、結晶性が劣化している可能性がある。また、BaSi₂中の Sb の拡散係数が非常に大きいため、Sb-doped BaSi₂層を含む多層構造を作製する際には、他の層への Sb 拡散を抑制する工夫が必要である^{104,105)}。

Table 2.1 BaSi₂の各種ドーパントと伝導型・キャリア密度

ドーパント	伝導型	キャリア密度(cm ⁻³)	備考	Reference
undoped	n	10 ¹⁶	—	84–86
B	p	10 ¹⁶ –10 ²⁰	p ⁺ 可能, 高温成長が必要	93
Al	p	10 ¹⁶ –10 ¹⁷	p ⁺ 不可	94
Ga	n	10 ¹⁵ , 10 ²⁰	キャリア密度の連続的制御不可 ホッピング伝導	95
In	p	10 ¹⁶ –10 ¹⁷	p ⁺ 不可	95
N	p	10 ¹⁶ –10 ¹⁷	プラズマ源からの供給	96
P	n	10 ¹⁶ –10 ¹⁸	GaP 原料からの供給	97
As	n	~10 ¹⁹	As イオンインプラ	98
Sb	n	10 ¹⁶ –10 ²⁰	n ⁺ 可能 基板温度による制御	99

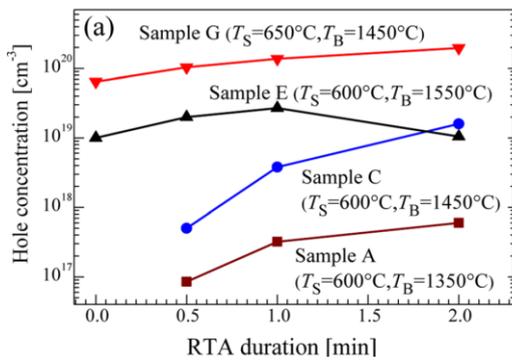


Fig. 2.23 B-doped BaSi₂ のホール密度と RTA 時間の関係⁹³⁾

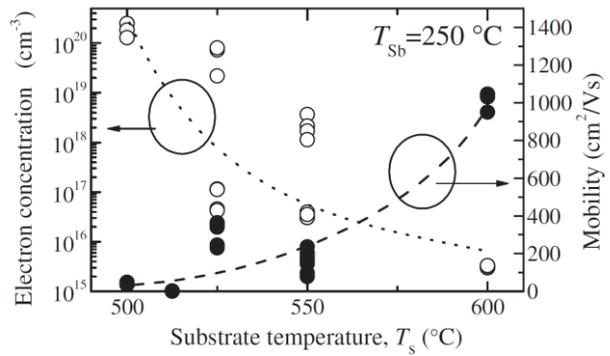


Fig. 2.24 Sb-doped BaSi₂ の電子密度と成長温度の関係⁹⁹⁾

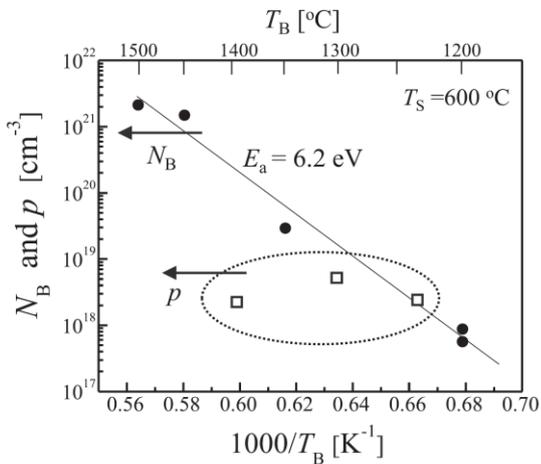


Fig. 2.25 B-doped BaSi₂ 成長中の B K-cell 温度と B 密度・ホール密度の関係¹⁰²⁾

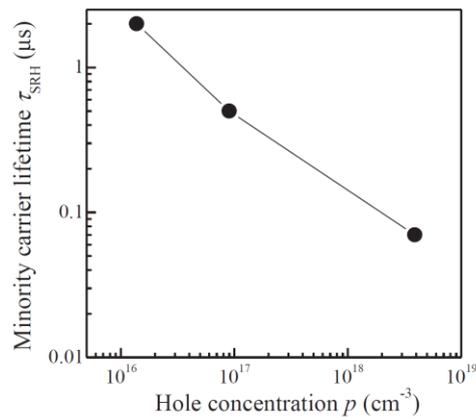


Fig. 2.26 B-doped BaSi₂ の少数キャリア寿命のホール密度依存性¹⁰³⁾

BaSi₂は分子線エピタキシー(Molecular beam epitaxy, MBE)法によって Si(111)および Si(001)基板上へのエピタキシャル成長が可能である¹⁰⁶⁻¹¹¹。特に Si(111)基板上には、厚さ 3 μm を超える高品質 BaSi₂ エピタキシャル膜の作製に成功している¹⁰⁹。Fig. 2.27 に BaSi₂ と Si(111)面および Si(001)面のエピタキシャル関係を示す。Si(111)上の BaSi₂ は 120°に回転した 3 回対称ドメインを、Si(001)上 BaSi₂ は 90°に回転した 2 回対称ドメインを形成する。これらのドメインが Si 基板上にランダムに配置されるため、BaSi₂ は単結晶のような一様な膜ではなく、結晶粒を形成しながらエピタキシャル成長する。したがって、BaSi₂ 膜中には再結合中心となりうる結晶粒界が多数存在する。この結晶粒界の性質をケルビンプローブフォース顕微鏡(KFM)によって評価したところ、Si(111)基板上の undoped n-BaSi₂ では結晶粒界で下に凸のバンドラインナップを示していた(Fig. 2.28(a))¹¹²。そのため、粒界部分で少数ホールを跳ね返すことが予想されるため、結晶粒界が再結合中心として働きづらいことが考えられる。尚、この実験事実は、BaSi₂ の τ が結晶粒面積を変えても変化しなかったことから確認されている^{113,114}。一方、Si(001)基板上の undoped n-BaSi₂ では結晶粒界で上に凸のバンドラインナップを示していた(Fig. 2.28(b))¹¹²。そのため、粒界部分で少数ホールを溜め込みやすく、再結合中心として働きやすいことが考えられる。実際に、EBIC 法で測定した undoped n-BaSi₂/Si(111)の少数ホール拡散長は $L = 10 \mu\text{m}$ であるのに対し、undoped n-BaSi₂/Si(001)では $L = 1.5 \mu\text{m}$ であった(Fig. 2.29)¹¹⁵。したがって、近年の研究では Si(111)基板上 BaSi₂ エピタキシャル膜の評価が中心である。また、近年金属誘起成長(Metal-induced crystallization)法という触媒金属を用いた Si の固相成長法についての研究も行われており、ガラス基板上への高(111)配向した大粒径 Si 薄膜の形成に成功している(Fig. 2.30)¹¹⁶⁻¹¹⁸。よって、将来的にはガラス基板上に BaSi₂ 薄膜太陽電池を展開できる可能性がある。

以上の利点を生かすことで、BaSi₂ 太陽電池は薄膜で大きな変換効率を記録できる可能性を秘めている。Ref. 119 によると、厚さ 2 μm の BaSi₂ pn ホモ接合太陽電池で 25%を達成できると計算している。よって、BaSi₂ の研究を進めることで太陽電池の低コスト化・高効率化および省資源を同時に達成することができ、太陽光発電によるテラワット級のエネルギー供給に向けて大きな柱の一つになると考えられる。

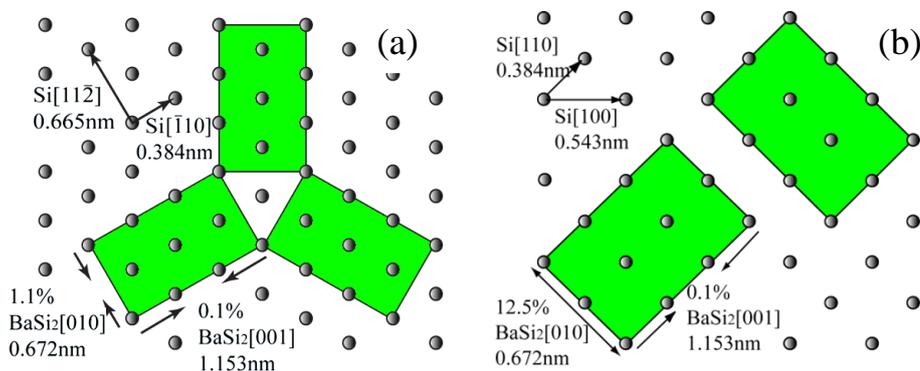


Fig. 2.27 (a) Si(111)、(b) Si(001)と BaSi₂ のエピタキシャル関係¹⁰⁸⁻¹¹⁰

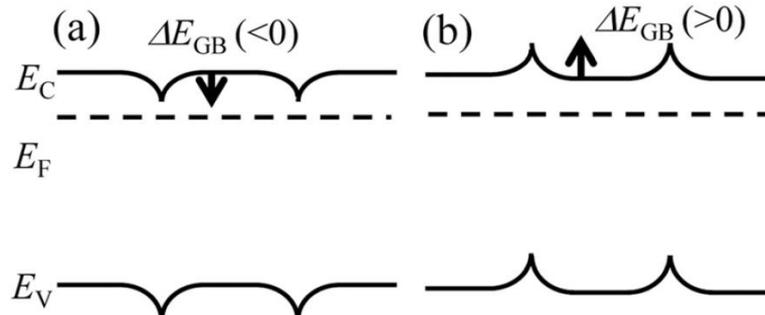


Fig. 2.28 (a)BaSi₂/Si(111)と(b)BaSi₂/Si(001)の結晶粒界周りのバンドアライメント¹¹²⁾

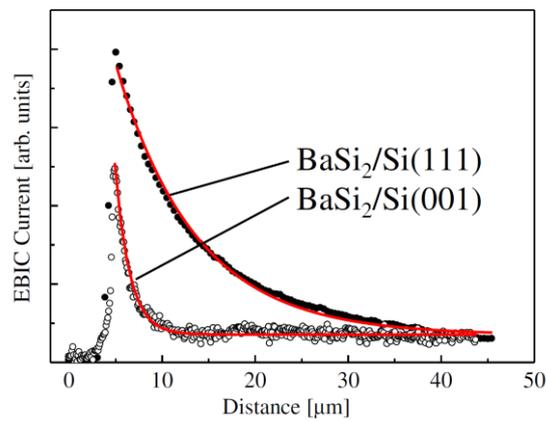


Fig. 2.29 BaSi₂/Si(111)と BaSi₂/Si(001)の EBIC 電流ラインプロファイル¹¹⁵⁾

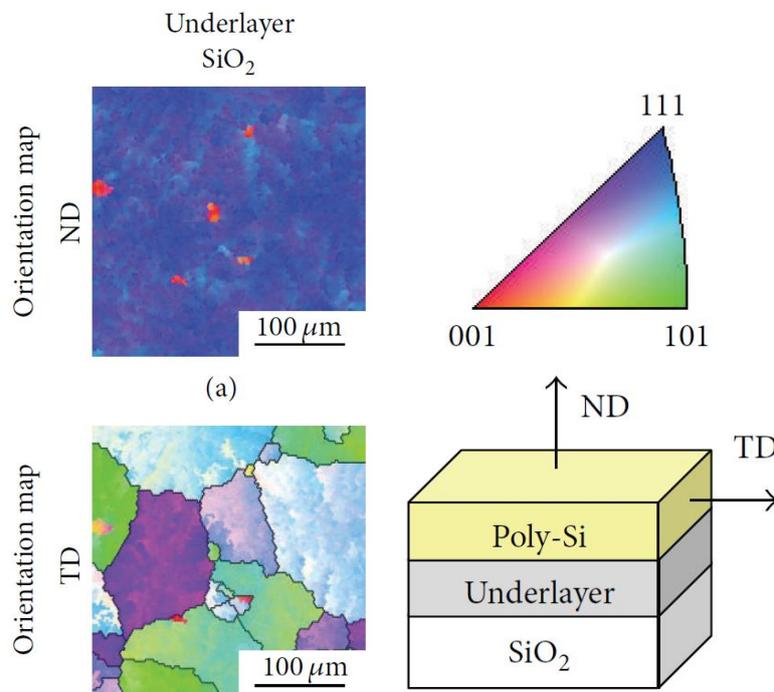


Fig. 2.30 SiO₂上に AIC 成長した多結晶 Si の EBSD 像¹¹⁶⁾

BaSi₂ の表面パッシベーションに関する研究もある程度行われている。これまでに、マイクロ波光導電減衰(Microwave photoconductivity decay, μ -PCD)法を用いた BaSi₂ の少数キャリア寿命 τ を評価した研究で、Fig. 2.31 の結果を得た¹¹³⁾。まず、BaSi₂ 表面の見た目が鏡面であり、自然酸化膜が殆ど形成していない試料では $\tau = 0.2 \mu\text{s}$ と小さい値を示していた。一方、BaSi₂ 表面が白色化しており、自然酸化膜が十分形成している試料では $\tau = 9 \mu\text{s}$ と 2桁程度大きな値を記録した。これは、表面の自然酸化膜が BaSi₂ 表面の欠陥を不活性化したことが要因になったと予想している。また、自然酸化膜/BaSi₂ での再結合速度は 8.3 cm/s であり、Al₂O₃ でパッシベーションされた Si に匹敵する値を示した⁸⁹⁾。しかし、BaSi₂ 表面の白色化は、試料を大気暴露した後にランダムに起こっていたため、安定して高い少数キャリア寿命を持つ BaSi₂ を作製することが難しかった。そこで、表面状態を安定化させるために *in situ* で a-Si を 5 nm 堆積したところ、安定して $\tau = 8 \mu\text{s}$ 前後の大きな BaSi₂ を得ることが出来た。よって、自然酸化膜および a-Si は BaSi₂ のパッシベーション膜として機能することが判明した。ただし、太陽電池応用を考えた際には、BaSi₂ 中で光生成した少数キャリアの輸送も考える必要がある。実際に、厚さ 500 nm の undoped n-BaSi₂ 表面に自然酸化膜および a-Si 層を形成した試料に対して分光感度特性を行った結果、a-Si 層を堆積した試料で格段に分光感度が向上した(Fig. 2.32)¹²⁰⁾。そのため、これらの構造を光生成キャリアの輸送の観点から詳細に考察する必要がある。

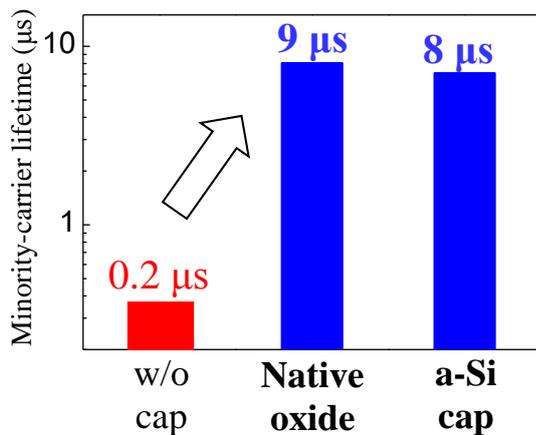


Fig. 2.31 BaSi₂/Si(111)の表面状態が τ に与える影響¹¹³⁾

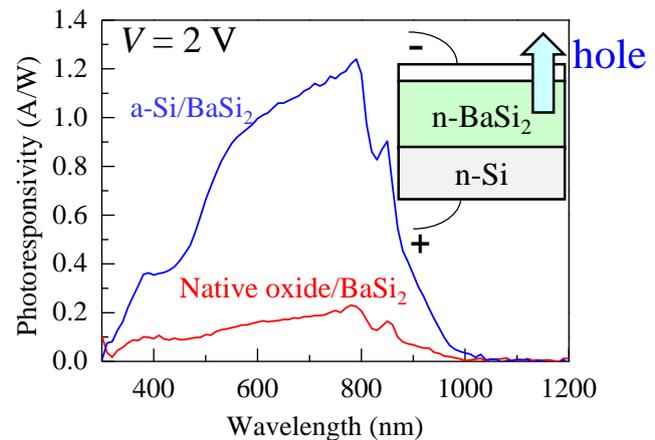


Fig. 2.32 (a)自然酸化膜/n-BaSi₂ (b) a-Si/n-BaSi₂ の分光感度スペクトル¹²⁰⁾。n-BaSi₂ 中の光生成ホールの輸送に注目するため、表面に対して裏面に 2 V のバイアス電圧を印加している。

2.3 研究目的

上記の通り、 BaSi_2 は薄膜太陽電池の新材料として非常にポテンシャルの高い材料であることが言える。これまでの研究で、 BaSi_2 表面に自然酸化膜、あるいは a-Si を形成することで、少数キャリア寿命が $0.2 \mu\text{s}$ から $8 \mu\text{s}$ まで再現性良く向上する結果が得られた。しかし、太陽電池デバイスを考えた際には、光生成したキャリアの輸送も考える必要がある。実際に、分光感度特性に関しては自然酸化膜/n- BaSi_2 よりも a-Si/n- BaSi_2 の方が格段に大きな値を記録した。よって、表面パッシベーション層/ BaSi_2 構造のキャリア輸送を理解することが非常に重要である。そこで、本研究では BaSi_2 の表面パッシベーション層を、バンドアライメントおよび電気・光学特性の観点から評価し、適切なパッシベーション層を探索することを第一の目的とした。

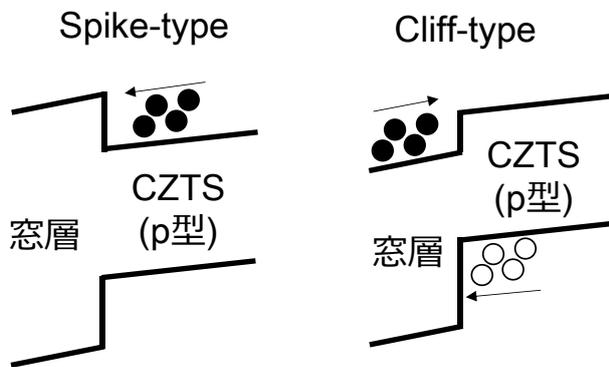
また、後述の通り、パッシベーション層に a-Si を適用することで、p- BaSi_2 /n-Si ヘテロ接合太陽電池構造で変換効率 9.9% を達成した^{102,120)}。しかし、この構造での BaSi_2 光吸収層の厚さは 20 nm であり、光電流に対する寄与は 17% に留まっている。また、 $V_{\text{OC}}=0.47 \text{ V}$ であり、 BaSi_2 のバンドギャップと比較するとかなり小さい値であるため、今後変換効率を大幅に上げるためには、 BaSi_2 ホモ接合太陽電池に移行する必要がある。太陽電池の変換効率向上のためには、発生したキャリアを効率よく外部に取り出すことが必要である。すなわち、 BaSi_2 太陽電池の性能向上のためには、 BaSi_2 の表面およびバルクでの再結合を抑制することが非常に大切である。そこで、 BaSi_2 の MBE 成長条件、特に本研究では MBE 成長中の Ba と Si の堆積レート比 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ に注目し、 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ を変えた undoped $\text{BaSi}_2/\text{Si}(111)$ の結晶性や電気・光学特性を評価することで、 BaSi_2 pn ホモ接合作製に向けた光吸収層の高品質化を目指すことを目的とした。

第3章 BaSi₂エピタキシャル膜の表面パッシベーション

3.1 硬X線光電子分光法による自然酸化膜/BaSi₂およびa-Si/BaSi₂のバンドアライメント評価

3.1.1 硬X線光電子分光法による半導体デバイスのバンドアライメント評価

半導体デバイスのバンドアライメントの評価方法には様々な種類がある。これまでに、X線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)や紫外線光電子分光法(Ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)等を用いた半導体材料の伝導帯・価電子帯の状態密度(Density of states, DOS)測定に関する研究が盛んに行われてきた。ここでは、CdS/CZTS 太陽電池の例を挙げて説明する。CIGS や CZTS 太陽電池では、窓層と光吸収層の伝導帯バンドオフセット(Conduction band offset, CBO)の値が太陽電池の変換効率に大きな影響を与える。Fig. 3.1 に窓層/CZTS のバンドアライメントの種類を示す。まず、p型 CZTS の電子に対して、窓層が”壁”になっている構造を Spike-type と呼ぶ。この構造では、CZTS 中で光生成した少数キャリア(電子)をブロックするようになっているため、 J_{sc} が減少する¹²¹⁾。一方、CZTS の電子に対して、窓層が”崖”になっている構造を Cliff-type と呼ぶ。この構造では、順バイアス印可時に注入されたそれぞれの多数キャリアが界面で溜まりやすいため、界面で再結合が起こりやすくなり、 V_{oc} が低下する¹²¹⁾。よって、窓層/CZTS 構造の CBO と J_{sc} , V_{oc} , FF, 変換効率の関係は Fig. 3.2 のようになると計算で示された¹²²⁾。(Fig. 3.2 は窓層/CIGS の計算例であるが、CZTS でも同様の变化を示すと考えられる。)一般に、理想的な窓層/CZTS のバンドアライメントは Spike-type で、CBO が 0.0 eV から 0.4 eV の範囲が最適であるとされている。



光生成キャリアをブロック = J_{sc} の低下
 順バイアス時に多数キャリアをブロック = V_{oc} の低下

Fig. 3.1 窓層/CZTS の Spike-type と Cliff-type のバンドアライメント¹²¹⁾

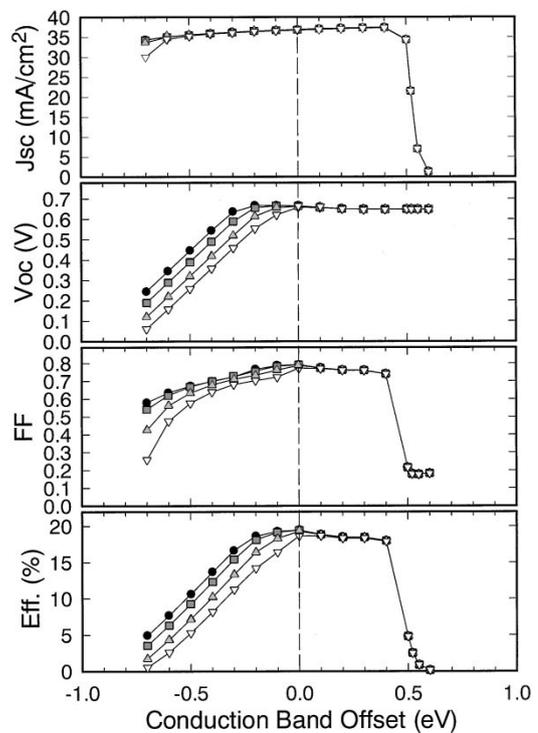


Fig. 3.2 窓層/CIGS 太陽電池の特性と CBO の関係¹²²⁾。上から J_{sc} , V_{oc} , FF, 変換効率。

そこで、最もスタンダードな窓層である CdS と CZTS の間の CBO 評価が様々に行われてきた。従来の XPS による価電子帯の DOS 測定では、質の高いスペクトルを得るために光イオン化断面積の大きい軟 X 線(50–100 eV)を用いることが多かった(Fig. 3.3(a))¹²³⁾。しかし、エネルギーの小さい軟 X 線では非弾性平均自由行程 λ の値が 5 Å 以下と非常に小さく、極めて表面敏感な測定しか行うことが出来ない(Fig. 3.3(b))¹²⁴⁾。そのため、CdS/CZTS 界面のバンドアライメントを評価するためには、それぞれの薄膜を別々に測定するか、Ar イオンを用いてエッチングしながらの測定を行っていた^{125,126)}。しかし、界面での結合状態や電子のやり取りによってバンドベンディングの大きさが変化することが考えられるため、正確な CBO を評価するためには、実際のデバイス構造のまま非破壊で評価することが望ましい。そこで近年、放射光施設を利用した硬 X 線光電子分光法(HAXPES)による価電子帯 DOS の測定が盛んに行われている¹²⁷⁻¹³⁵⁾。硬 X 線(3000–6000 eV)を用いた場合、 λ は 50 Å を超えるため、埋もれた層や界面の DOS 測定が可能になる。よって、バンドアライメントを評価する際に、非破壊でかつデバイス構造のまま測定することが可能になる。また、放射光施設の高輝度 X 線を用いることで、小さくなったイオン化散乱断面積を補うことができ、高エネルギー分解能のスペクトルを得ることが出来る¹³⁶⁾。

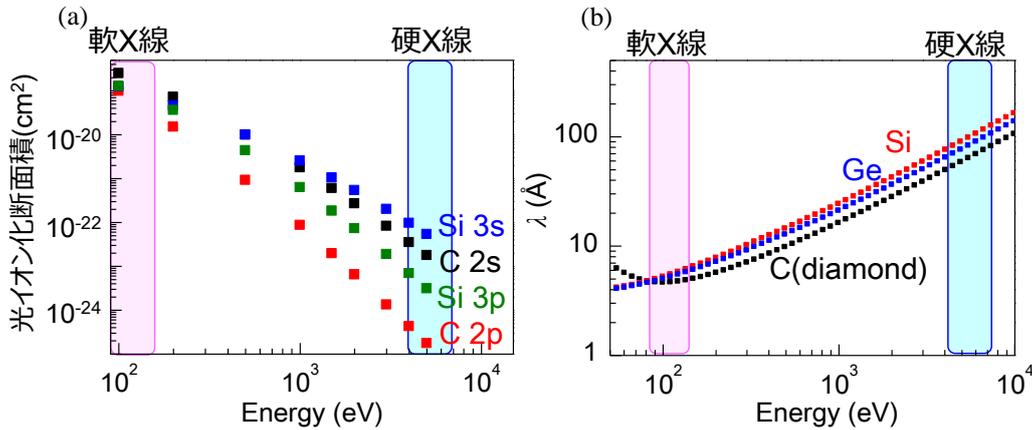


Fig. 3.3 入射 X 線のエネルギーと(a)光イオン化断面積¹²³⁾、(b)非弾性平均自由行程 λ の関係¹²⁵⁾

また、光電子の取り出し角(Take-off angle, TOA)を変えることによって、HAXPES 測定の検出深さを変えることが出来る。HAXPES 信号の強度が試料表面からの深さ x に対して $\exp(-x/\lambda)$ で減衰するため、表面に対して垂直に脱出することが出来る光電子の 95%程度は、深さ 3λ の情報を有している。また、表面に対して傾いて脱出してくる光電子の強度は $3\lambda \times \sin(\text{TOA})$ で表すことが出来る。よって、TOA を変えることで、表面層/バルク層の分離や表面近傍のバンドベンディングを評価することが出来る。ここで、TOA を変えてバンドアライメントを評価した例として、CdS/CZTS 構造に対して行われた HAXPES 測定を紹介する¹²⁷⁾。まず、CZTS(700 nm)(sample A)の内殻スペクトルを、異なる TOA で測定した。このとき、TOA を 80°から 12°まで変えて λ の実効値(分析深さ)を 12 nm から 3 nm に調整し、内殻スペクトルのピークシフトによって深さ方向のバンドベンディングを評価した。Fig. 3.4 に TOA=80°, 12°での各元素の内殻スペクトルを示す。いずれの図においても、TOA を変化させたときに内殻スペクトルのピークを確認することが出来なかった。そのため、CZTS 層の表面から十数 nm のところではバンドベンディングが起こっていないことが明らかになった。次に、CZTS(700 nm)(sample A), CdS(100 nm)/CZTS(700 nm)(sample B), CdS(5 nm)/CZTS(700 nm)(sample

C)の価電子帯スペクトルが測定された。その結果を Fig. 3.5 に示す。sample 1, 2, 3 の価電子帯スペクトル $VB_1(E)$, $VB_2(E)$, $VB_3(E)$ には $VB_3(E) = a \times VB_1(E + b) + c \times VB_1(E + d)$ のような関係がある。ここで、 a, c は規格化するための定数であり、 b, d はバンドベンディングによるシフト量を表している。Fig. 3.4 より、目立ったバンドベンディングが起こっていないことが明らかになっているため、 $b = d = 0$ とすることが出来る。よって、sample C のスペクトルを CdS, CZTS の VB に分離することが可能になり、それぞれのスペクトルの立ち上がり位置から、価電子帯オフセット (Valence band offset, VBO) を求めることが出来る。その後、外部量子効率 (External quantum efficiency, EQE) スペクトル等から E_g を求め、CBO を予想した結果を Fig. 3.6 に示す。その結果、CBO は 0.0 ± 0.1 eV であり、Fig. 3.2 で述べた最適な CBO の範囲に収まることが判明した。このように、HAXPES で価電子帯および内殻スペクトルを測定することにより、半導体デバイス構造のバンドアライメントを非破壊で測定することが可能である。

そこで、本節では自然酸化膜/BaSi₂ 構造と a-Si/BaSi₂ 構造のバンドアライメントを HAXPES によって測定し、キャリア輸送の観点からどちらのパッシベーション膜が優れているかを評価することを目的とした。

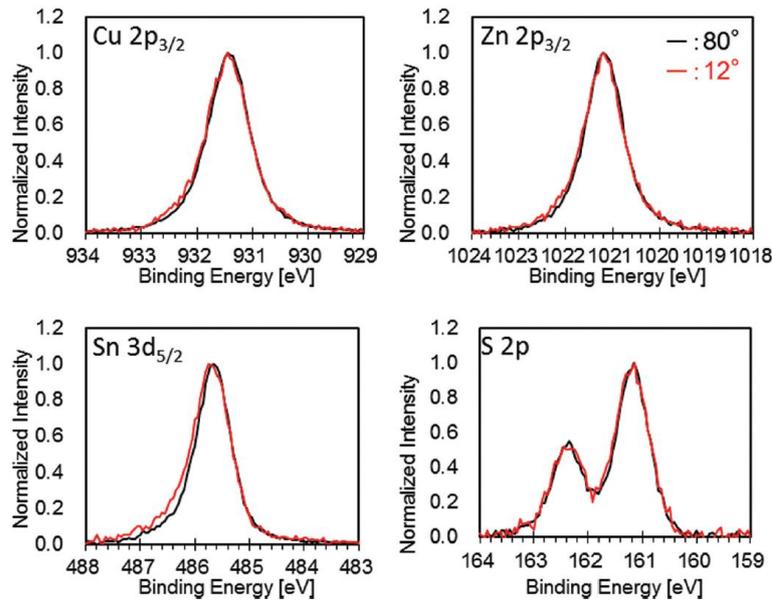


Fig. 3.4 sample A (CZTS 700 nm) の TOA = 80°, 12° での各元素の HAXPES 内殻スペクトル¹²⁷⁾

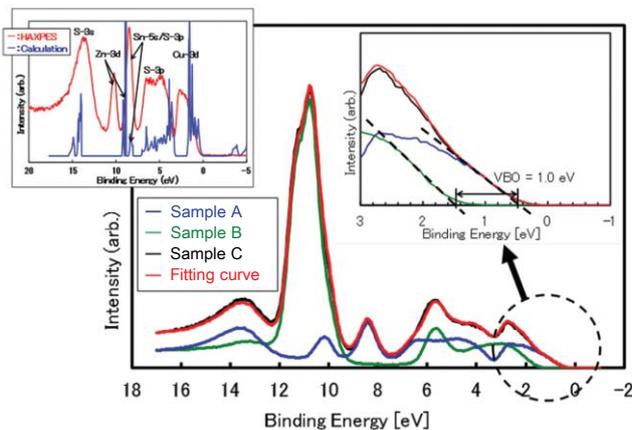


Fig. 3.5 sample A (CZTS 700 nm), sample B (CdS 100 nm/CZTS 700 nm), sample C (CdS 5 nm/CZTS 700 nm) の HAXPES 価電子帯スペクトル¹²⁷⁾

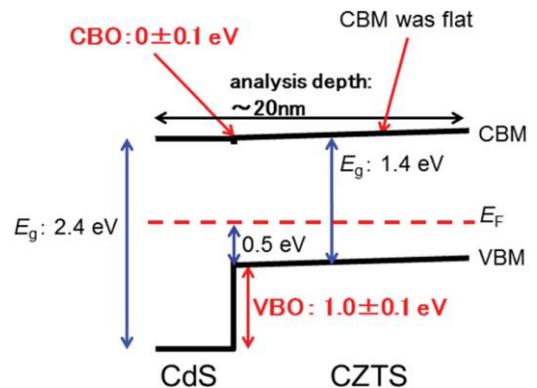


Fig. 3.6 HAXPES により求めた CdS/CZTS のバンドアライメント¹²⁷⁾

3.1.2 試料作製および実験方法

最高到達真空度 10^{-8} Pa 程度の MBE チャンバー(アールデック社製)を用いて、BaSi₂ の結晶成長を行った。この MBE チャンバーには、Ba と B を供給するための Knudsen cell(K-cell)と、Si を供給するための EB ガンが備え付けられている。また、Ba および Si の堆積レート R_{Ba} , R_{Si} は電子衝突放出スペクトロスコーピー(Electron impact emission spectroscopy, EIES)センサーを用いたフィードバックシステムにより制御している。以下で試料の作製手順を説明する。本研究では、BaSi₂ エピタキシャル膜作製のため、Si(111)基板を使用している。その Si 基板の表面には、1 nm 程度の自然酸化膜および有機汚染物質・金属汚染物質・パーティクルが存在している。そのため、BaSi₂ を成長する前には、これらを取り除き、Si の清浄な表面を得る必要がある。本研究では、Table 3-1 に示す基板前処理を施した。まず、Si 表面の有機汚染を取り除くために、アセトン・メタノール・純水による有機洗浄を行った。次に、5% HF 水溶液によって自然酸化膜を除去した。更に、金属汚染除去の目的で HCl 水溶液に 5 min 浸漬した。このとき、Si 表面に保護酸化膜を形成するため、H₂O₂ も同時に滴下した。そして、再度 5% HF 水溶液によって保護酸化膜を除去し、その後 NH₄OH 水溶液に浸漬してパーティクルと有機物を除去した。なお、この NH₄OH 水溶液にも H₂O₂ を滴下し、保護酸化膜の形成を行った。最後に、真空チャンバー内で基板を 900 °C で 30 min 加熱することで保護酸化膜を剥離し、Si の清浄な表面を得た。

Table 3.1 Si 基板の前処理方法

手順	工程	時間	目的
1	アセトン超音波洗浄	10 min	有機物およびパーティクル除去
2	メタノール超音波洗浄	10 min	
3	超純水超音波洗浄	5 min	
4	5% HF	30 s	自然酸化膜の除去
5	HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:4	5 min	金属汚染の除去 保護酸化膜の形成
6	5% HF	30 s	保護酸化膜の除去
7	NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:4	5 min	有機物およびパーティクルの除去 保護酸化膜の形成
8	N ₂ ブロー	-	水分の除去
9	サーマルクリーニング 930 °C	30 min	保護酸化膜の除去

Si 基板の清浄な表面を得た後、500 °C に加熱した Si 基板上に Ba のみを堆積して反応させる反応性エピタキシー(Reactive deposition epitaxy, RDE)法により、3 nm の BaSi₂ テンプレート層を堆積した¹⁰⁷⁾。このテンプレート層は、この上に積層する層の種結晶として働く。次に、580 °C に加熱したテンプレート層上に Ba と Si を同時供給して反応させる MBE 法により、BaSi₂ 層の厚膜化を行った^{108,109)}。このとき、 $R_{Ba}=2.3$ nm/min, $R_{Si}=0.9$ nm/min に設定した。本研究ではまず、BaSi₂ の自然酸化膜の膜厚を確認するために、MBE 成長終了後 3 min(sample 1)、および 24 h(sample 2)大気暴露をし

た後、RF マグネトロンスパッタ法によって室温で ITO を 100 nm 堆積した試料を用意した。次に、HAXPES を用いて価電子帯バンドオフセットを評価するために、MBE 成長後に 26 h 以上大気暴露した試料(sample 3)と、180 °C に加熱した undoped BaSi₂ に *in situ* で厚さ 5 nm の a-Si を堆積した試料(sample 4)を作製した。なお、本実験では a-Si に対して水素化処理を施していない。また、比較のために BaSi₂ に厚さ 2 nm の CaF₂ を堆積し、完全に酸化防止した試料(sample 5)も用意した¹³⁷⁾。Table 3.2 に試料の成長条件を詳細に記載する。

結晶性評価に反射高速電子回折(RHEED)を用いた。また、加速電圧 200 kV の電子を用いた断面透過型電子顕微鏡(TEM)によって sample 1, 2, 4 のキャップ層の厚さを観察した。TEM 観察用の試料作製のために、収束イオンビーム加工を行った。室温での分光感度スペクトルを分光計器(SM-1700A)のキセノンランプ、ロックインアンプ、焦点距離 25 cm の分光器を用いて行った。HAXPES 測定を SPring-8 にあるリボルバー型アンジュレータを用いたビームライン BL15XU で行った^{136,138)}。Figure 3.7 に示す試料台を使い、フォトンエネルギー 5953 eV の硬 X 線を試料表面に対して 2°–11° で入射した。全体のエネルギー分解能は 155 meV であり、蒸着 Au 薄膜のフェルミ準位 E_F の位置を用いて校正した。また、光電子の TOA を 15°, 30°, 90° に変えて分析深さを調節した。Tanuma-Powell-Penn の式によると、6 keV に対する BaSi₂ の λ の値はおよそ 10 nm である¹²⁴⁾。そのため、TOA が 15°, 30°, 90° の時の分析深さ $3\lambda \times \sin(\text{TOA})$ 分析深さはそれぞれ 8, 15, 30 nm 程度である。ここで、TOA を変えて取得する HAXPES スペクトルから、バンドアライメントを評価する手法について Fig. 3.8 で説明する。TOA = 15° のときの分析深さは 8 nm であるため、最表面層の自然酸化膜あるいは a-Si 膜のスペクトルを抽出することが出来る。一方、TOA = 90° のときの分析深さは 30 nm であるため、BaSi₂ の情報が中心のスペクトルを得ることが出来る。よって、それぞれの価電子帯スペクトルの立ち上がりから、 $E_F - E_V$ の値が算出できる。また、各 TOA での内殻スペクトルのピークシフトを見ることで、バンドベンディングを評価することが可能である。他方、バンドベンディングの値が大きいときは、深さ方向のバンドベンディングと光電子検出確率の畳み込みによって内殻ピークの形状が非対称になるため、ピークの対称性からもベンディングを議論することが出来る¹³⁹⁾。以上を踏まえて、パッシベーション層/BaSi₂ の VBO を算出する。また、BaSi₂ のバンドギャップ E_{g,BaSi_2} を 1.3 eV⁸³⁾、a-Si のバンドギャップ $E_{g,\text{a-Si}}$ を 1.7 eV¹⁴⁰⁾ と仮定して、CBO の評価も行う。

Table 3.2 各試料の MBE 成長条件、大気暴露時間、キャップ層

Sample No.	MBE					Air exposure duration	Capping (nm)
	R_{Si} (nm/min)	R_{Ba} (nm/min)	$T_{\text{sub.}}$ (°C)	Time (h)	Thickness (nm)		
1	0.9	2.3	580	8	600	3 min	100 (ITO)
2				8	600	24 h	100 (ITO)
3				8	600	26 h	0
4				7.67	600	0	5 (a-Si)
5				0.5	35	0	2 (CaF ₂)

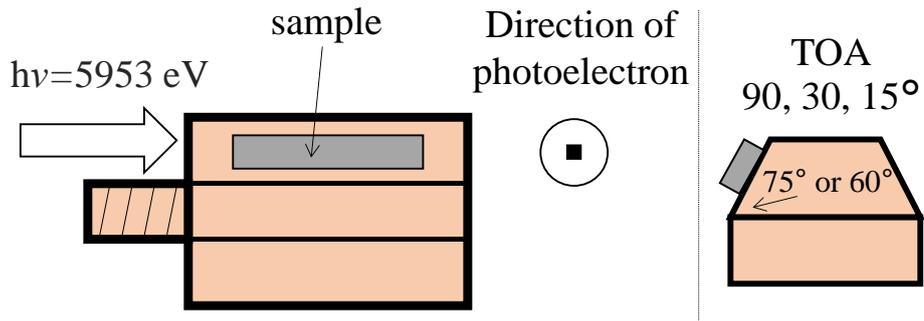


Fig. 3.7 HAXPES で用いた試料台の概略図

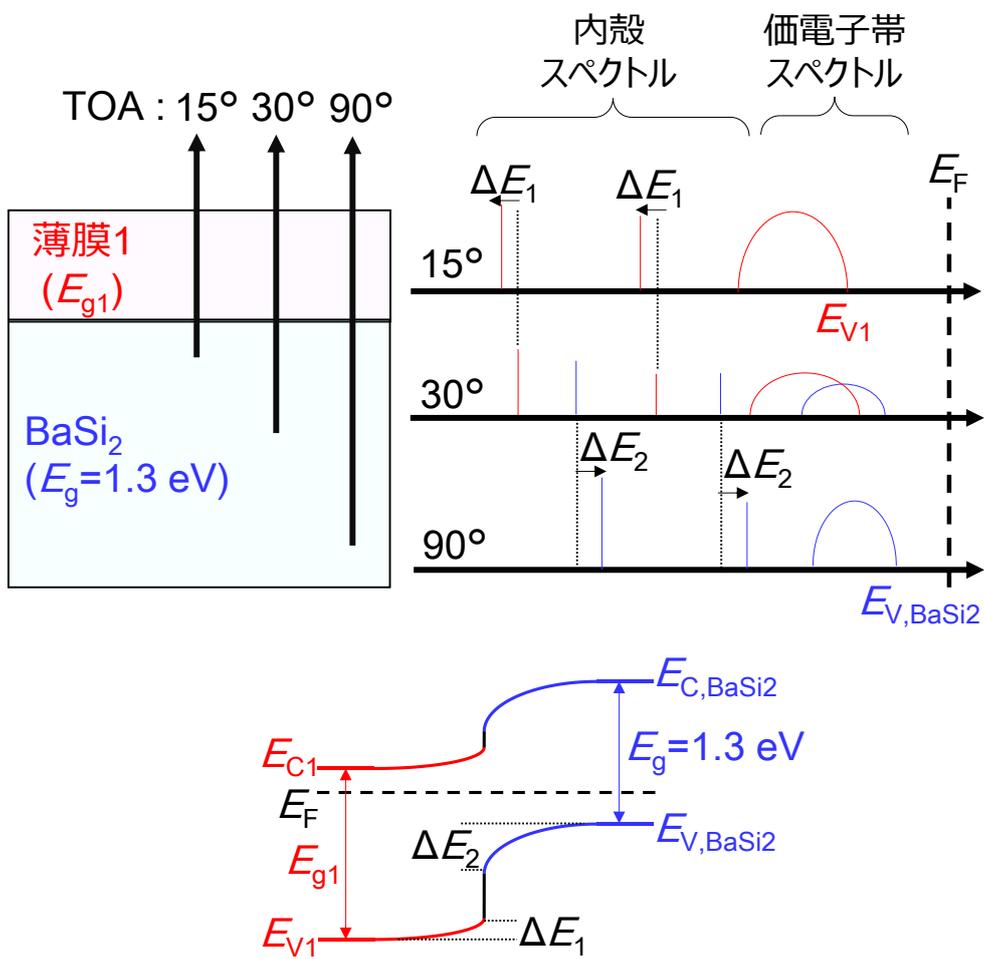


Fig. 3.8 HAXPES 測定によるバンドアライメント取得の概念図

3.1.3 結果・考察

Figure 3.9 に sample 4 の MBE 成長直後の RHEED パターンを示す。この図の通り、BaSi₂ 由来の鋭いストリークパターンを観察した。よって、Si(111)基板上に BaSi₂ がエピタキシャル成長していることが確認できた。このような RHEED パターンは、他のサンプルでも同様に確認できたため、ここでは省略する。

Figure 3.10 (a), 3.10 (b)に sample 1, 2, 4 の明視野断面 TEM 像と制限視野回折(selected area diffraction, SAD)像を示す。SAD 像より、BaSi₂(200), (400), (600)面の回折スポットが表面に対して垂直に並んでいる。よって、いずれの試料も Si(111)基板上に BaSi₂ が *a* 軸配向成長していた。また、sample 1, 2 の自然酸化膜の厚さはそれぞれ約 6 nm, 8 nm である。大気暴露時間が 3 min の sample 1 と、24 h の sample 2 の膜厚差は非常に小さい。すなわち、自然酸化膜は大気暴露後の短い時間で形成しており、24 時間後にはその膜厚がほぼ飽和していることを意味している。よって、キャップ層を形成していない sample 3 の自然酸化膜厚も、およそ 8 nm であることが予想できる。次に、sample 4 の断面 TEM 像に注目すると、厚さ 5 nm の a-Si 層が BaSi₂ 表面に均一に形成しており、シャープな界面を形成していることが分かる。また、この像から観察した膜厚 5 nm は、堆積中の水晶振動子や EIES の値とほとんど一致しているため、酸化は a-Si の表面近傍で止まっていることが伺える。

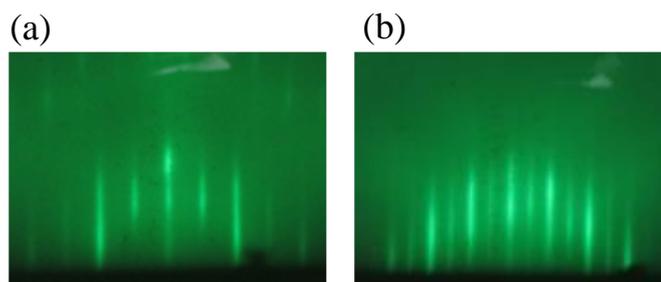


Fig. 3.9 sample 4 の MBE 成長直後の RHEED 像
電子線の入射方向は(a) Si[1-10], (b) Si[11-2]

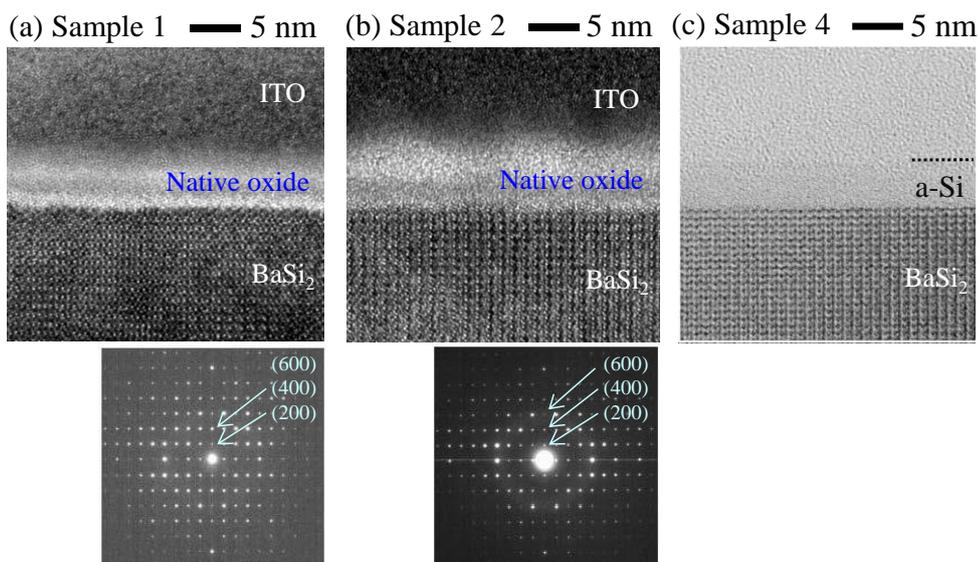


Fig. 3.10 (a) sample 1 (キャップ層なし、大気暴露時間 1 min) (b) sample 2(キャップ層なし、大気暴露時間 24 h) (c) sample 4 (a-Si キャップ 5 nm)の断面 TEM 像と SAD 像

sample 3, 4, 5 の TOA = 90°での広範囲 HAXPES スペクトルを Fig. 3.11 に示す。いずれのスペクトルも Ba と Si のコアレベルの強いピークが観察できる。また、sample 3 と比べ、sample 4 のスペクトルでは Si コアレベルのピークが増加し、O 1s コアレベルのピークが明らかに減少している。これは、a-Si を *in situ* でキャップすることで BaSi₂ の酸化が抑制していることを意味している。また、sample 5 では O 1s のピークが無視できるほど小さいため、BaSi₂ 層はほとんど酸化していないことが明らかである¹³⁷⁾。

価電子帯のバンドオフセットを評価する前に、各 TOA での Ba, Si の内殻スペクトルを比較し、界面付近でのバンドベンディングを調べた。Figure 3.12 (a)に sample 4 の TOA = 90°, 30°, 15°での Ba 3d_{5/2} コアレベルスペクトルを示す。Figure 3.12 (b)は、Fig. 3.12 (a)の-780.6 eV にあるピーク強度で規格化したスペクトルである。Figure 3.12 (b)を見ると、TOA = 90°, 30°のときは-780.6 eV のピークが1つしか確認することが出来ない。よって、-780.6 eV のピークは BaSi₂ 由来である。一方、TOA = 15°のスペクトルは、BaSi₂ 由来のピークの他にもう1つのピークを仮定することで、実験結果を説明することが出来る。このピークは、後で議論する通り、BaSi₂ のわずかな酸化によるものである。次に、sample 3 の TOA = 90°, 30°, 15°での Ba 3d_{5/2} コアレベルスペクトルを Fig. 3.12 (c)に示す。TOA = 90°, 30°のときは、BaSi₂ 由来の-780.6 eV のピークと-781.7 eV のピークの2つのガウシアンピークで実験結果を説明できる。その一方、TOA = 15°のスペクトルでは BaSi₂ 由来のピークが消滅し、-781.7 eV のピークのみが存在している。TOA = 15°の測定は表面敏感であることを考慮すると、-781.7 eV のピークは自然酸化膜由来であるといえる。したがって、a-Si により BaSi₂ 表面の酸化が抑制されたことは明らかである。また、いずれのスペクトルでも、TOA の変化によって BaSi₂ 由来のピークはシフトしていない。更に、いずれのピークもガウシアンピークで良く近似されており、ピーク形状がほぼ左右対称になっている。これは、自然酸化膜/BaSi₂ および a-Si/BaSi₂ 構造において、BaSi₂ 表面から 30 nm の範囲でバンドベンディングが起こっていないか、無視できるほど小さいことを意味している。仮に、BaSi₂ 表面に多数の欠陥が存在すると、フェルミ準位ピニングによりバンドベンディングが起こることが予想される¹⁴¹⁻¹⁴³⁾。すなわち、自然酸化膜/BaSi₂ および a-Si/BaSi₂ 界面の欠陥密度は少ないと考えられる。これは、過去の研究結果と一致している^{113,144)}。

Figure 3.13 (a)に sample 4 の TOA = 90°, 30°, 15°での Si 2s コアレベルスペクトルを示す。また、Fig. 3.13 (b)に Fig. 3.13 (a)の-151 eV 付近のピーク強度で規格化したスペクトルを示す。TOA が小さくなる毎に、-151 eV 付近のピーク強度に対する-155 eV 付近のピーク強度の割合が大きくなっていくことが分かる。そのため、-155 eV 付近のピークは Si 酸化物由来のピークである。ここで注目すべき点は、TOA が 90°から 15°まで小さくなる毎に、-151 eV 付近のピークが 0.2 eV 分低エネルギー側へシフトしている点である。前述した通り、a-Si/BaSi₂ 界面付近ではバンドベンディングが起

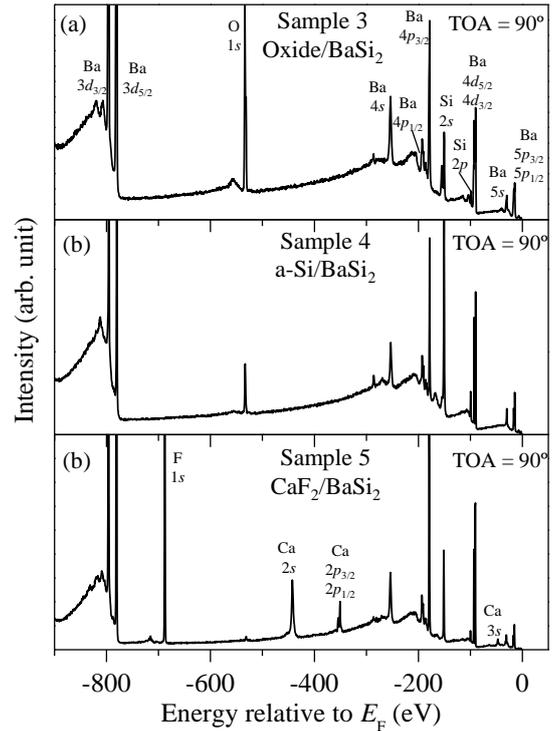


Fig. 3.11 (a) sample 3 (自然酸化膜 8 nm) (b) sample 4(a-Si 5 nm) (c) sample 5 (CaF₂ 2 nm)の広範囲 HAXPES スペクトル

こっていない。そのため、このピークシフトは a-Si 層のバンドベンディングによるものだと考えている。ただし、ピーク幅に対してベンディングの値が小さいため、ピークの対称性からベンディングを議論することは出来ない。このような表面バンドベンディングは oxygenated a-Si:H (a-SiO_x) や microcrystalline Si (μc-Si)でも確認されており、ダングリングボンド等によるフェルミ準位ピンングに起因していると考えられる¹³³⁾。また、Fig. 3.13 (c)の sample 3 の Si 2s コアレベルスペクトルに示す通り、TOA が減少するとともに Si 2s 由来のピークが小さくなっており、TOA=15°ではそのピークが完全に消滅していることが明らかである。

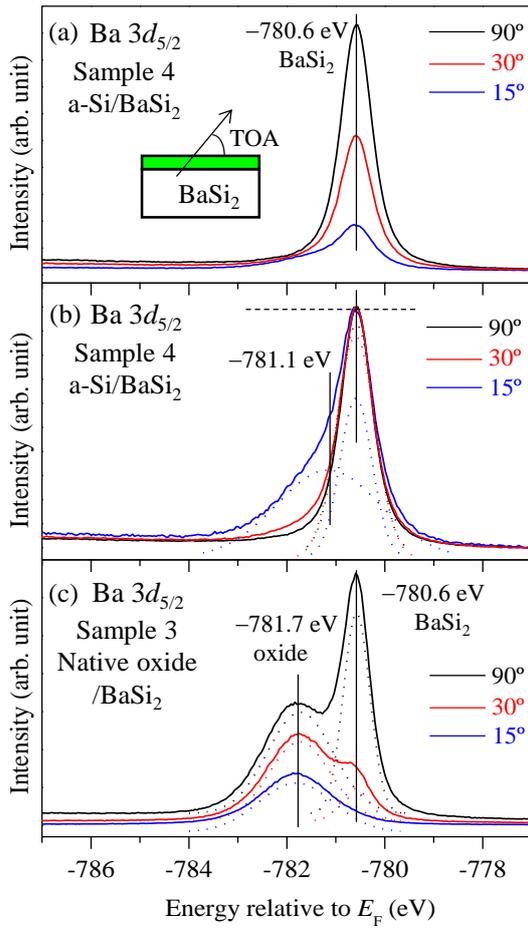


Fig. 3.12 (a) sample 4 (a-Si(5 nm)/BaSi₂) (b) (a)の規格化、(c) sample 3 (自然酸化膜(8 nm)/BaSi₂)の Ba 3d_{5/2} の HAXPES スペクトル

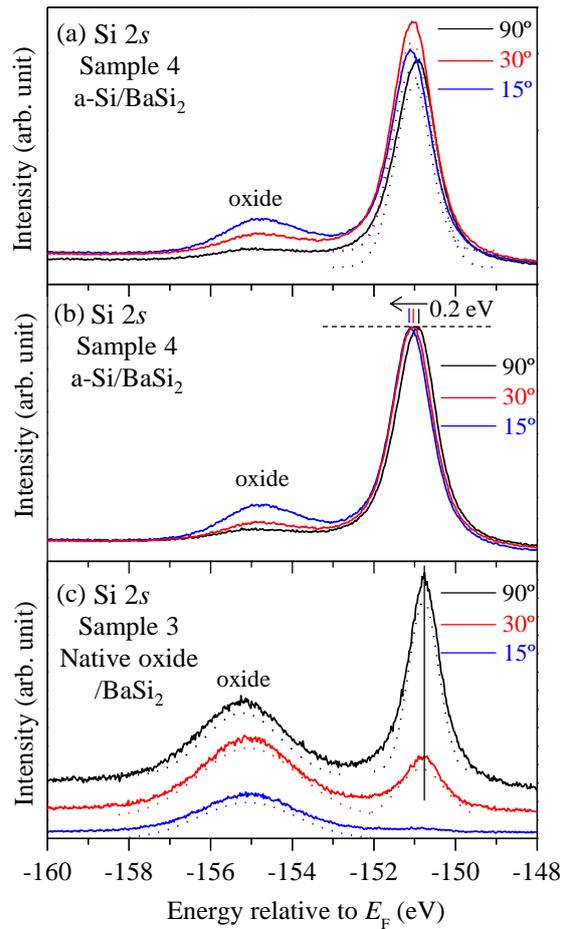


Fig. 3.13 (a) sample 4 (a-Si(5 nm)/BaSi₂) (b) (a)の規格化、(c) sample 3 (自然酸化膜(8 nm)/BaSi₂)の Si 2s の HAXPES スペクトル

次に、VB スペクトルについて議論する。Figure 3.14 (a)に第一原理計算によって得られた Si 3s, Si 3p, Ba 6s の部分状態密度の和と、6 keV の光イオン化断面積を用いて計算された BaSi₂ の VB HAXPES スペクトルを示す。E_Fはバンドギャップ中に存在する。BaSi₂ の価電子帯が-0.5 eV から-4.0 eV までの範囲に広がっている。Figure 3.14 (a)の縦棒で示す特徴的なピーク構造は、sample 5(CaF₂/BaSi₂)の VB HAXPES スペクトルにも見られる。よって、Fig. 3.14 (a)の計算および Fig. 3.14 (b)の HAXPES 測定は妥当な結果である。これらの詳しい結果については、Ref. 137 に詳しく記載している。Figure 3.14 (c)-3.14 (e)に sample 3 の TOA = 90°, 30°, 15°での VB HAXPES スペクトルを示す。尚、より正確にバンドオフセットを評価するために、Shirley 法と呼ばれる方法によってバックグラウンドを差し引いている^{145,146}。Shirley 法とは、「バックグラウンドはピークを形成する電子強度に比例するが、エネルギー依存性はない」という仮定をしており、「ある測定点でのバックグラウンドは、それより大きいエネルギーを持つピークの積分強度に比例する」として計算を行っている。最もバルク敏感な Fig. 3.14 (c)の TOA = 90°での VB スペクトルでは、Fig. 3.14 (b)のスペクトルと似た形状であり、BaSi₂ の VB が-1.0 eV から-4.0 eV までの範囲に広がっていることが分かる。一方、最も表面敏感な Fig. 3.14 (e)の TOA = 15°でのスペクトルでは、上記範囲のスペクトル強度が非常に弱く、-5.0 eV 付近から急激に立ち上がっている。また、Fig. 3.14 (d)の TOA = 30°のスペクトルは、Fig. 3.14 (c)と 3.14 (e)のちょうど中間のスペクトルである。よって、Fig. 3.14 (e)の-5.0 eV から-12.0 eV までのスペクトルは自然酸化膜の VB であるといえる。

Figure 3.15 (b)-3.15 (d)に sample 3 の TOA = 90°, 30°, 15°での VB HAXPES スペクトルを示す。また、Fig. 3.14 (a)に第一原理計算で得た BaSi₂ の VB HAXPES スペクトルを再度示す。ここで、BaSi₂ の特徴的な VB ピークを A-C と名付ける。ピーク A とピーク C は Si 3s と Ba 6s 軌道、ピーク B は Si 3s 軌道で構成されている。まず、最もバルク敏感な Fig. 3.15 (b)のス

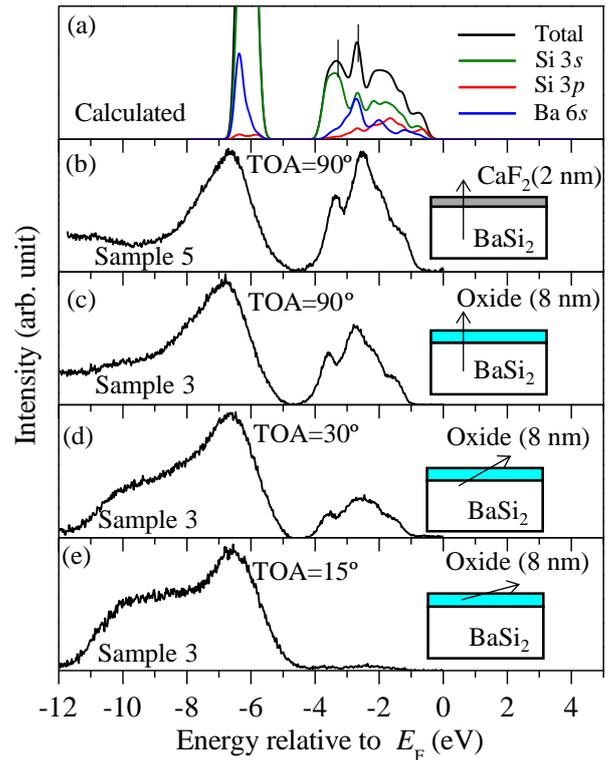


Fig. 3.14 (a) 計算されたスペクトル¹³⁷⁾ (b) sample 5 (CaF₂(2 nm)/BaSi₂)の VB スペクトル。sample 3 (自然酸化膜(8 nm)/BaSi₂)の TOA (c) 90°, (d) 30°, (e) 15°の VB スペクトル

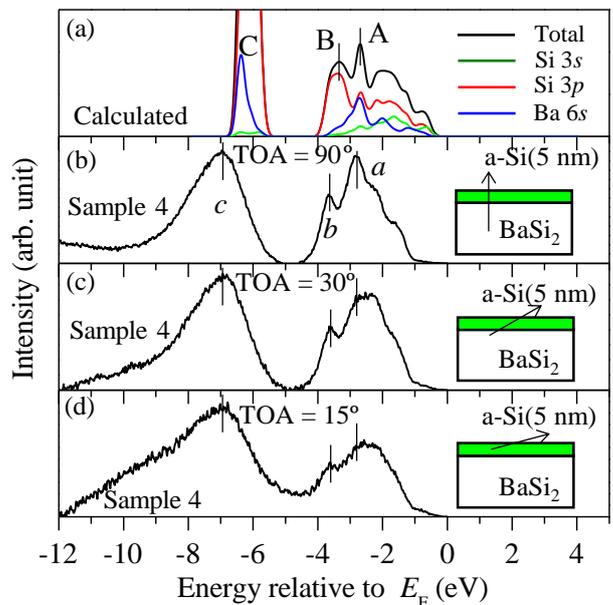


Fig. 3.15 (a) 計算されたスペクトル¹³⁷⁾と sample 4 (a-Si(5 nm)/BaSi₂)の TOA (b) 90°, (c) 30°, (d) 15°の VB スペクトル

ペクトルを見ると、BaSi₂の特徴的なVBピーク *a-c* が観察できる。このうち、ピーク *a* とピーク *c* は、TOA が小さくなる毎に減少している様子が Fig. 3.15 (c)-(d)から見て取れる。この現象は、Ba 6*s* 軌道、つまり BaSi₂の寄与が無くなったために起こったと考えられる。よって、Fig. 3.15 (d)のスペクトルは、BaSi₂ではなく a-Si のVB で構成されていると考えている。

以上を踏まえて、sample 3 の自然酸化膜/BaSi₂構造と sample 4 の a-Si/BaSi₂構造の E_F-E_V の値を、各スペクトルの立ち上がりの直線近似とベースラインの交点から計算した(Fig. 3.16 (a)-(d))。その結果、sample 3 の自然酸化膜 $E_{V,oxide}$ と BaSi₂ $E_{V,BaSi_2}$ はそれぞれ -4.95 eV , -1.04 eV 、sample 4 の a-Si $E_{V,a-si}$ と BaSi₂ $E_{V,BaSi_2}$ はそれぞれ -0.96 eV , -1.06 eV と求めた。なお、本実験で求めた $E_{V,BaSi_2}$ の各値は、電子密度 10^{16} cm^{-3} と仮定した BaSi₂の値とほぼ一致している⁸⁴⁻⁸⁶⁾。また、 $E_{V,a-si}$ は過去の光電子スペクトルから求めた SiO₂基板上極薄 a-Si の値に近い値を示している¹⁴⁷⁾。Figure 3.17 にバンドベンディングも踏まえた(a)自然酸化膜/BaSi₂、(b)a-Si/BaSi₂のバンドアライメントを示す。a-Si のバンドベンディングは膜厚 5 nm に渡って平均的に広がっており、 $E_{V,BaSi_2} = -0.96\text{ eV}$ はその平均値であることを仮定している。自然酸化膜/n-BaSi₂の VBO は 3.91 eV であった。そのため、BaSi₂で光生成したホールをの輸送を阻害する構造になっていることが分かった。一方、a-Si/n-BaSi₂の VBO は -0.2 eV 、CBO は 0.6 eV と計算できた。よって、n-BaSi₂のホール輸送をスムーズに行うことが出来ることが明らかになった。この結果は、Fig. 2.30 の分光感度特性の大小関係を上手く説明できる。反対に、CBO によって電子輸送がブロックされる。そのため、a-Si/BaSi₂構造によって光生成した電子・正孔対を分離することが可能である。また、 $E_{V,a-si}$ が予想よりもフェルミ準位に近いところに位置していた。過去の研究からは、水素化した a-Si の E_V に比べ、水素化していない a-Si の E_V は 0.5 eV 程度高い位置にいる結果が得られている¹⁴⁸⁾。よって、本実験でも a-Si を水素化していないことが影響し、 $E_{V,a-si}$ が上方に位置していたことが考えられる。以上より、BaSi₂上の a-Si キャップ層は、表面の欠陥を埋める表面パッシベーション層としてだけでなく、ホール輸送をスムーズに行うホール輸送層としても機能することが結論付けられる。

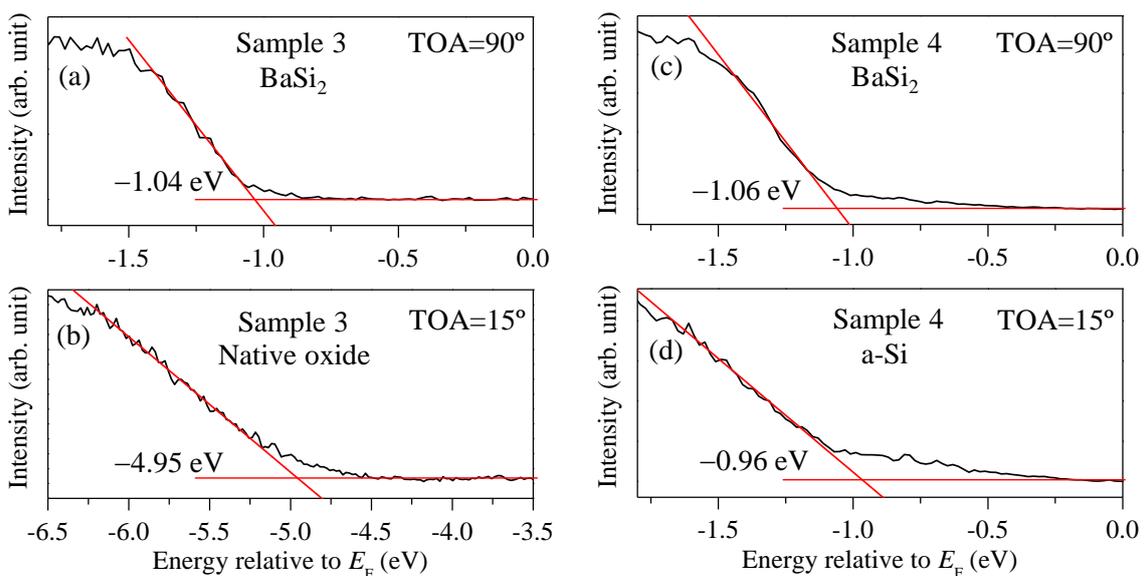


Fig. 3.16 sample 3 の VB スペクトルで(a)TOA= 90°の-1 eV 付近、(b)TOA= 15°の-5 eV 付近の拡大図。sample 4 の VB スペクトルで(c)TOA= 90°の-1 eV 付近、(d)TOA= 15°の-1 eV 付近の拡大図。

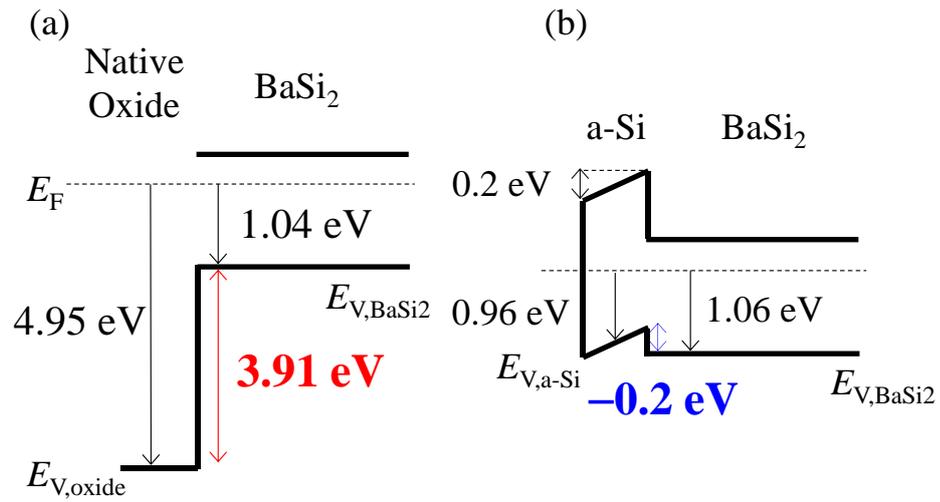


Fig. 3.17 HAXPES 測定によって求めた(a)自然酸化膜/BaSi₂、(b)a-Si/BaSi₂のバンドアライメント

3.2 a-Si キャップ層の膜厚が p-BaSi₂/n-Si ヘテロ接合太陽電池性能に与える影響

3.2.1 a-Si 層の膜厚が HIT 型 Si 太陽電池の性能に与える影響

前節より、表面パッシベーションとホール輸送の観点から、BaSi₂ のパッシベーション層には a-Si が適していることが明らかになった。しかし、この a-Si 層の厚さ d_{a-Si} が界面再結合やキャリア輸送特性に大きな影響を与えていることが考えられる。過去の研究で、BaSi₂ と同様に a-Si 層をパッシベーション層に適用している a-Si:H(p)/a-Si(i)/c-Si(n) HIT 型太陽電池における a-Si(i) 層の厚さと太陽電池性能に、次のような関係があることが判明している (Fig. 3.18)¹⁴⁹⁾。まず、 V_{oc} のグラフに注目すると、 i 層が 0 Å から 40 Å に増加する毎に V_{oc} が増加する傾向にあった。これは、 i 層が薄いときに a-Si:H(p) 層の一部がエピタキシャル成長し、c-Si 表面に結晶粒界が形成するためであると考えられている^{149,150)}。また、 J_{sc} のグラフに注目すると、 i 層が厚くなるにしたがって J_{sc} が減少していた。この原因を特定するために、 $i=0, 50, 100$ Å の試料の EQE スペクトルを比較した (Fig. 3.19)。その結果、 i 層の厚い試料では、 $\lambda < 800$ nm の範囲で顕著に EQE が減少していた。よって、a-Si(i) 層中で光吸収が起こっていたことが予想できる。以上の現象により、変換効率は $i=40$ Å で極大点を取ることが明らかになった。よって、BaSi₂ に a-Si パッシベーション層を応用した時にも、同様の変化が起こることが考えられる。

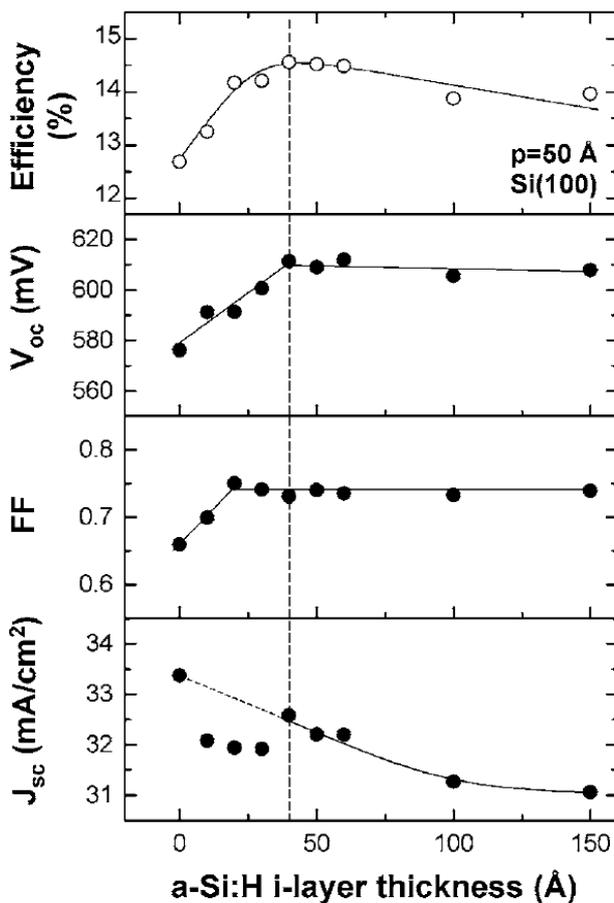


Fig. 3.18 a-Si:H(p)/a-Si(i)/c-Si(n) HIT 型太陽電池の特性と a-Si(i) の厚さの関係¹⁴⁹⁾。上から変換効率、 V_{oc} 、FF、 J_{sc}

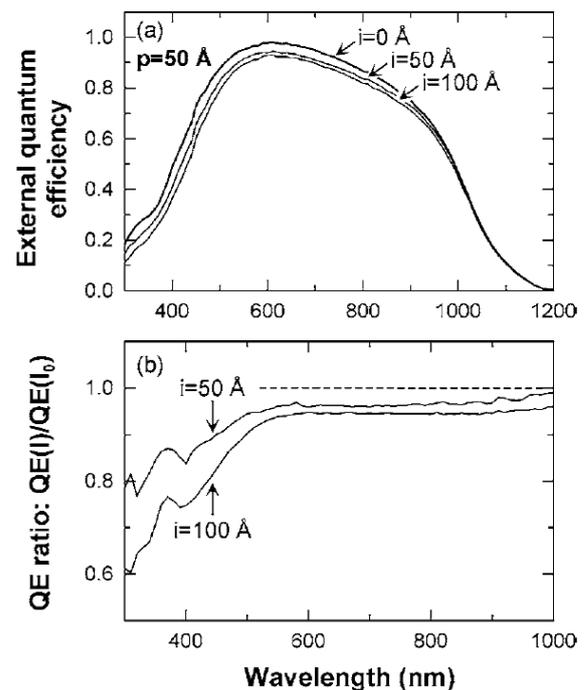


Fig. 3.19 (a) a-Si:H(p)/a-Si(i)/c-Si(n) HIT 型太陽電池の a-Si(i) の厚さ変化による EQE の変化と (b) $i=0$ Å の EQE スペクトルに対する $i=50$ Å、 100 Å のスペクトルの割合¹⁴⁹⁾

3.2.2 BaSi₂ エピタキシャル膜中への酸素導入による分光感度特性の向上

動作中の太陽電池は大気に曝されているため、太陽電池材料の酸化を避けることは難しい。そのため、酸素原子 O が BaSi₂ の特性にどのような影響を与えるかを調べることは非常に重要である。前節で、BaSi₂ 表面の自然酸化膜により τ が向上することは既に述べている¹¹³⁾。一方で、BaSi₂ 膜中の O 原子が分光感度特性に好影響を与えることが知られている¹⁵¹⁾。Figure 3.20 (a) に O 濃度の異なる 5 試料の O 原子二次イオン質量分析 (Secondary ion mass spectrometry, SIMS) プロファイル、Fig. 3.20 (b) にそれぞれの規格化した IQE スペクトルを示す。尚、酸素濃度の調整は、液体窒素シールド使用の有無によって行っている。全ての試料で、濃度 10^{19} cm^{-3} 以上の O 原子が、膜内に一様に分布していた。また、O 濃度の高い試料で IQE が大きくなる傾向があった。よって、BaSi₂ 中に O 原子が程よく存在している方が、光学特性が改善することが明らかになった。

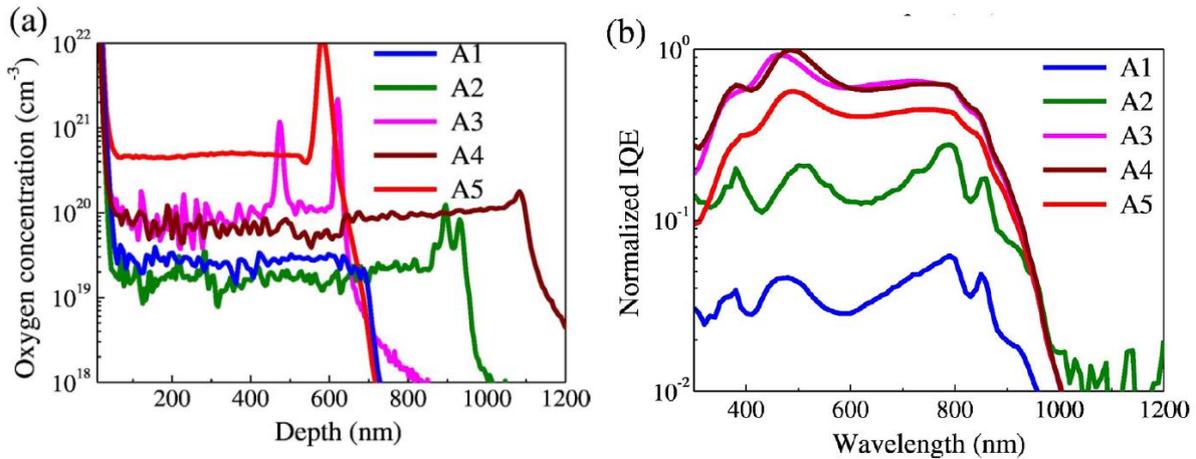


Fig. 3.20 (a) O 濃度の異なる BaSi₂ エピタキシャル膜の O SIMS プロファイルと (b) それぞれの試料の IQE スペクトル¹⁵¹⁾。

次に、BaSi₂ 中の O 原子の位置を調べるために、第一原理計算が行われた。斜方晶 BaSi₂ の結晶構造を Fig. 3.21 に示す。正規組成のユニットセルは Ba₈Si₁₆ で表される。結晶学的に非等価な 2 つの Ba (Ba⁽¹⁾, Ba⁽²⁾) と 3 つの Si (Si⁽³⁾, Si⁽⁴⁾, Si⁽⁵⁾) が存在し、1 つのユニットセルに 4Ba⁽¹⁾, 4Ba⁽²⁾, 4Si⁽³⁾, 4Si⁽⁴⁾, 8Si⁽⁵⁾ が分布している。そのうち、各サイトの 1 つを O で入れ替えた O-doped BaSi₂ のトータルエネルギーが計算された。Table 3.3 に O-doped BaSi₂ の形成エネルギーの一覧を示す。エネルギーの観点から、O 原子は格子間に最も入りやすく、次いで Si サイトに侵入しやすいことが分かった。Fig. 3.22 に (a) Ba₈Si₁₆, (b) Ba₈O⁽⁵⁾Si₁₆, (c) Ba₈Si₁₆O の partial density of states (DOS) を示す。この結果の通り、O を導入したことにより、バンドギャップ中に局在準位を形成しないことが明らかになった。これらの結果から、O 導入により特性が向上した原因は特定できないものの、少なくとも、O 導入により太陽電池特性を悪化させることはないことが明らかになった。また、前述の HIT 型太陽電池でも、太陽電池構造作製後に 6 h 程度大気暴露し、酸素を導入したほうが変換効率、特に V_{oc} が向上することが分かっている¹⁴⁹⁾。そのため、BaSi₂ 太陽電池に関しても大気暴露時間 t_{air} が特性向上に大きく関与している可能性が存在する。

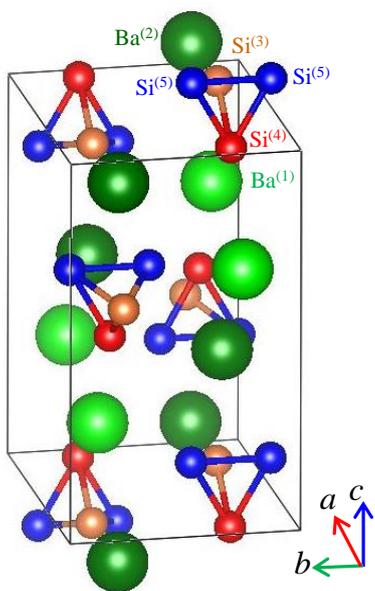


Fig. 3.21 BaSi₂ の結晶構造。斜方晶 BaSi₂ 中に非等価な 2 つの Ba (Ba⁽¹⁾, Ba⁽²⁾) と 3 つの Si (Si⁽³⁾, Si⁽⁴⁾, Si⁽⁵⁾) が存在している。

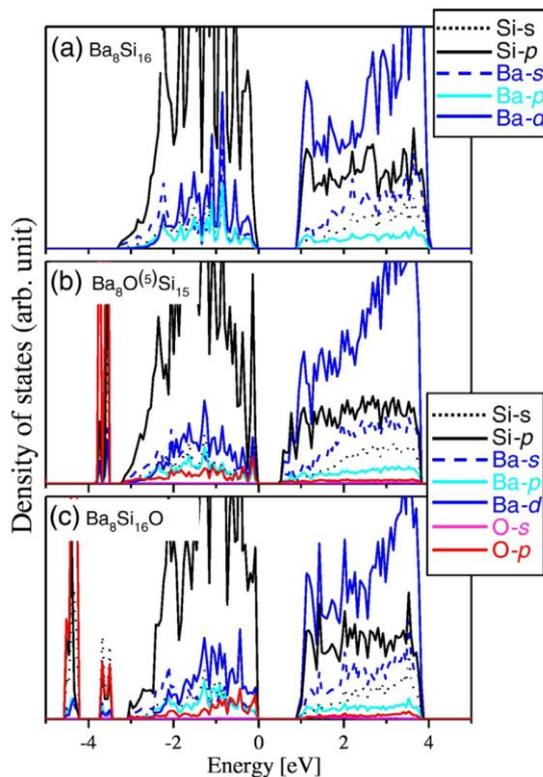


Fig. 3.22 (a) Ba₈Si₁₆, (b) Ba₈O⁽⁵⁾Si₁₆, (c) Ba₈Si₁₆O の E_F 付近の partial DOS¹⁵¹。

Table 3.3 O-doped BaSi₂ の形成エネルギー¹⁵¹

化合物	トータルエネルギー (eV)
Ba ₈ Si ₁₆ + O → Ba ₇ O ⁽¹⁾ Si ₁₆ + Ba	-134.446 (-132.534-1.912)
Ba ₈ Si ₁₆ + O → Ba ₇ O ⁽²⁾ Si ₁₆ + Ba	-133.963 (-132.051-1.912)
Ba ₈ Si ₁₆ + O → Ba ₈ O ⁽³⁾ Si ₁₅ + Si	-141.310 (-135.893-5.417)
Ba ₈ Si ₁₆ + O → Ba ₈ O ⁽⁴⁾ Si ₁₅ + Si	-141.382 (-135.965-5.417)
Ba ₈ Si ₁₆ + O → Ba ₈ O ⁽⁵⁾ Si ₁₅ + Si	-141.398 (-135.981-5.417)
Ba ₈ Si ₁₆ + O → Ba ₈ Si ₁₆ O	-141.494

3.2.3 BaSi₂ の太陽電池構造

BaSi₂を太陽電池に応用するためにBaSi₂のpnホモ接合の作製が行われており、KFM法によってB-doped p-BaSi₂/undoped n-BaSi₂のマイクロなpn接合形成を確認している¹⁵²⁾。しかし、厚膜BaSi₂成長時に、BaSi₂とSiの間の大きな線熱膨張係数差に起因してクラックが生成されるため、太陽電池動作の実証には至っていない^{100,101)}。また、BaSi₂(3.2 eV)¹⁵³⁾とSi(4.05 eV)の電子親和力の差が大きく、BaSi₂/Siで $\Delta E_C = 0.85$ eV, $\Delta E_V = 0.65$ eVの大きなバンドオフセットが生じているため、BaSi₂/Si界面にスムーズに電流を流すためには、Fig. 3.23 (a)のようにトンネル接合を形成する必要がある^{107,154,155)}。そのため、BaSi₂太陽電池の構造が複雑化していることが問題となっていた。そこで、よりシンプルな構造であるp-BaSi₂/n-Siヘテロ接合太陽電池が考案された¹⁰²⁾。Figure 3.23 (b)にp-BaSi₂/n-Siヘテロ接合太陽電池の構造、Fig. 3.23 (c)にp-BaSi₂/n-Siのバンドアライメントを示す。この構造では、n-Si基板上にB-doped p-BaSi₂を作製するだけのシンプルな構造となっている。また、Fig. 3.23 (c)に示す通り、フェルミ準位差による内蔵電場に加えて、前述したBaSi₂/Si界面の大きなバンドオフセットが光生成したキャリアの分離を促進している。よって、p-BaSi₂/n-Siヘテロ接合で太陽電池動作を実証することが出来ると考えた。そこで、本節ではa-Si/B-doped p-BaSi₂/n-Siヘテロ接合太陽電池で d_{a-Si} と t_{air} を様々に変えた試料を作製し、それらのパラメータが太陽電池特性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

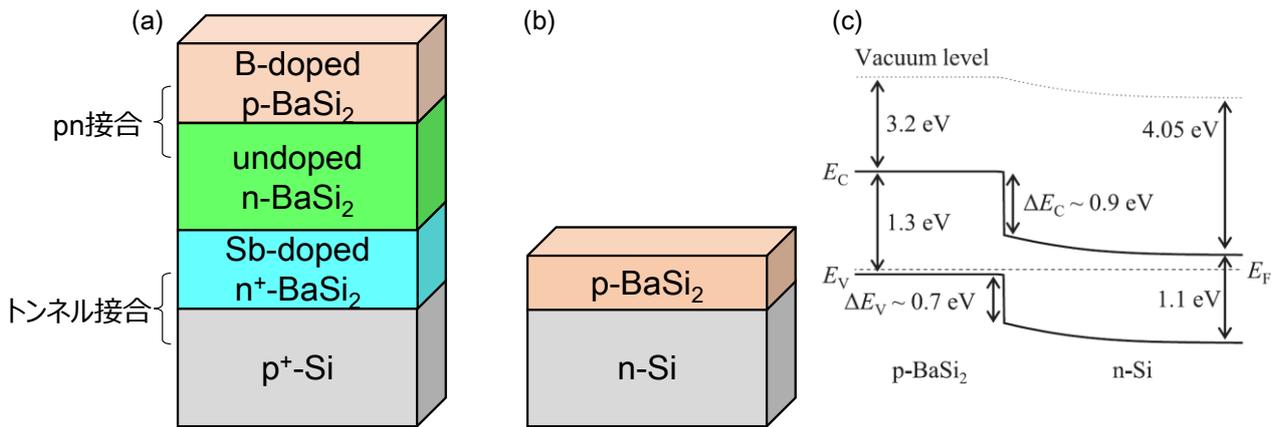


Fig. 3.23 (a)BaSi₂ホモ接合太陽電池、(b)ヘテロ接合太陽電池の構造と(c) p-BaSi₂/n-Siヘテロ接合のバンドアライメント¹⁰²⁾

3.2.4 試料作製および実験方法

前節と同様、CZ-n-Si(111)($\rho = 1-4 \Omega\text{-cm}$)上に RDE 法により 500 °C で 3 nm の BaSi₂ テンプレート層を作製した後、MBE 法によって 600 °C で B-doped p-BaSi₂ を 20 nm 堆積した。この時、B 濃度は $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に設定した¹⁰²⁾。全ての試料のエピタキシャル成長は、RHEED と XRD によって確認している。まず、 $d_{\text{a-Si}} = 2 \text{ nm}$ あるいは 5 nm の a-Si を *in situ* で 180 °C で堆積し、その後大気暴露を $t_{\text{air}} = 12 \text{ h}$, 150h 行い、大気暴露時間が与える影響を調べた(sample 6-9)。のちに議論する通り、 $d_{\text{a-Si}} = 2 \text{ nm}$ の時に変換効率 η が t_{air} 延長により向上したため、 $t_{\text{air}} = 150 \text{ h}$ に固定し、 $d_{\text{a-Si}}$ を 0.7 nm から 5 nm までの範囲で変え、a-Si の膜厚が与える影響を調べた(sample 7,9-11)。 t_{air} の大気暴露後、RF マグネトロンスパッタチャンバーに試料を導入し、表面に直径 1 mm, 厚さ 70 nm の ITO, 裏面に 150 nm の Al を室温で堆積した。RF パワーは 50 W に設定した。最後に、sample 7 を 76 Torr の真空デシケータに最大 210 日間保管し、デバイス構造作製後の保管時間が変換効率に与える影響を評価した。sample 6-11 の作製条件を Table 3.4 に、sample 6-9 の太陽電池特性の一覧を Table 3.5 に示す。

試料表面に直径 1 mm のマスクをし、AM1.5, 100 mW/cm² 照射下、気温 25 °C で電流密度-電圧(J - V)測定を行った。この時、 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ の試料上に堆積した、出来るだけ多くの ITO 電極を使用して測定した。ダイオードのより正確な直列抵抗 R_S , 理想係数 γ , 逆方向飽和電流 J_0 を求めるため、Ref. 156 にあるテクニックを適用した。フォトダイオードの式より、 R_S と γ の関係は次のように書ける。

$$\frac{dV}{dJ} = SR_S + \frac{\gamma k_B T}{q} \left[\frac{1 - (SR_{SH})^{-1} dV/dJ}{J + J_{SC} - (SR_{SH})^{-1} V} \right]. \quad (3.1)$$

T : 温度、 q : 素電荷、 k_B : ボルツマン定数、

S : 電極面積、 R_{SH} : 並列抵抗、 J_{SC} : 光電流密度

この式より、 dV/dJ を(3.1)式の中かっこに対してプロットすることで、傾きから γ 、切片から R_S を求めることが出来る。 EQE 測定をキセノンランプと焦点距離 25 cm のモノクロメーターを用いたロックイン技術を用いて 25 °C で測定した(Bunko Keiki, SM-1700A)。

Table 3.4 sample 6-11 の作製条件

Sample No.	MBE						$d_{\text{a-Si}}$ (nm)	t_{air} (h)
	R_{Si} (nm/min)	R_{Ba} (nm/min)	T_B (°C)	$T_{\text{sub.}}$ (°C)	Time (min)	Thickness (nm)		
6	0.9	2.3	1230	600	12	20	2	12
7							2	150
8							5	12
9							5	150
10							0.7	150
11							3	150

Table 3.5 sample 6-9 の太陽電池パラメータ。それぞれ a-Si の膜厚 $d_{\text{a-Si}}$ 、大気暴露時間 t_{air} 、短絡電流密度 J_{SC} 、開放電圧 V_{OC} 、フィルファクター FF 、変換効率 η 、直列抵抗 R_{S} 、並列抵抗 R_{SH} 、ダイオードの理想係数 γ 、逆方向飽和電流密度 J_0 を表している。

Sample	$d_{\text{a-Si}}$ (nm)	t_{air} (h)	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)	R_{S} (Ω)	R_{SH} (k Ω)	γ	J_0 (mA/cm ²)
6	2	12	30.5	0.34	0.51	5.3	178	36.1	1.58	1.02×10^{-2}
7	2	150	29.5	0.44	0.51	6.6	336	20.4	1.29	2.35×10^{-4}
8	5	12	22.5	0.42	0.50	4.8	125	12.3	1.26	4.14×10^{-5}
9	5	150	28.1	0.40	0.42	4.7	322	11.8	1.44	8.73×10^{-4}

3.2.5 結果・考察

初めに、 t_{air} が太陽電池パラメータに与える影響について述べる。Figure 3.24 (a)に $d_{\text{a-Si}} = 2 \text{ nm}$ (sample 6,7)、3.25 (b)に $d_{\text{a-Si}} = 5 \text{ nm}$ (sample 8,9)の $t_{\text{air}} = 12 \text{ h}$ および 150 h のときの AM1.5 照射下の J - V 特性を示す。Figure 3.24 (a)に示す通り、 $d_{\text{a-Si}} = 2 \text{ nm}$ の試料では t_{air} を延長することによって V_{OC} が格段に向上し、 η が 5.3% から 6.6% まで上昇した。一方で、 $d_{\text{a-Si}} = 5 \text{ nm}$ の試料では t_{air} が延びることによって V_{OC} が低下するが、 J_{SC} は増加したために η は 4.7% 程度でほとんど変化しなかった。Table 4.3 に示す通り、 $d_{\text{a-Si}}$ に関わらず t_{air} を延長することによって R_{S} が増加した。これは、大気暴露により a-Si や BaSi₂ 表面が酸化したためである。過去の研究により、BaSi₂ 表面近傍の酸素濃度が高くなることによって少数キャリア寿命が向上することが判明している¹¹³⁾。そのため、 $d_{\text{a-Si}}$ が薄いときには、大気暴露によって BaSi₂ 表面の酸素濃度が上昇していると予想している。これによって表面再結合が低減し、 J_0 が小さくなったと考えている。実際に、 t_{air} による J_0 の低減は、 $d_{\text{a-Si}} = 2 \text{ nm}$ の試料で顕著である。理想的な場合、 V_{OC} は次のように書くことができる。

$$V_{\text{OC}} = \frac{k_{\text{B}}T}{q} \ln\left(\frac{J_{\text{SC}}}{J_0}\right) \quad (3.2)$$

よって、 t_{air} によって V_{OC} が向上することは妥当である。一方で、 $d_{\text{a-Si}} = 5 \text{ nm}$ の試料では、 t_{air} 増加に伴い J_{SC} が増加したが、 V_{OC} と FF が減少した。これは、 J_0 と R_{S} が大きいためである。のちに議論する通り、 J_{SC} の増加は、a-Si の一部が酸化したことにより a-Si 層中での光吸収が抑制されたためであると考えている。 J_0 が増加した原因は不明であるが、少なくとも a-Si 層の厚さが薄いときに限っては、 t_{air} の延長によって η が改善したと言える。

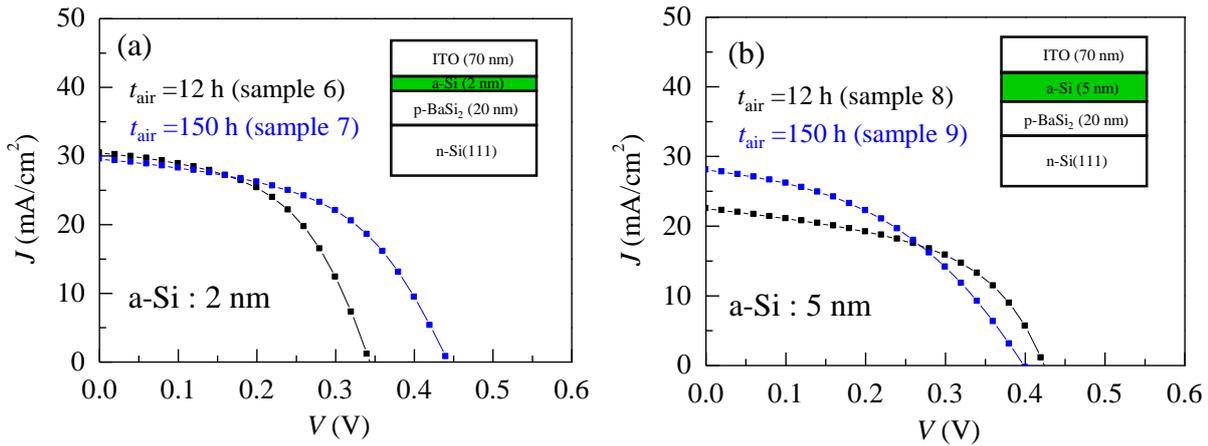


Fig. 3.24 (a) $d_{\text{a-Si}} = 2 \text{ nm}$ (sample 6, 7) (b) 5 nm (sample 8, 9)の試料の AM1.5 照射下の J - V 特性。 t_{air} を 12 h, 150 h に変えている。

次に、 $d_{\text{a-Si}}$ が太陽電池特性に与える影響について議論する。Figure 3.25 に $d_{\text{a-Si}}$ を 0.7, 2, 3, 5 nm に変えた試料の AM1.5 照射下の J - V 特性を示す。この図に示す通り、 $d_{\text{a-Si}}$ が変化する毎に J - V カーブが大きく変化した。特に、 $d_{\text{a-Si}} = 0.7 \text{ nm}$ の試料では、Ref. 102 に示している a-Si キャップ層なしの試料に似た直線的な J - V カーブが観察された。この結果を理解するために、太陽電池特性を $d_{\text{a-Si}}$ に対してプロットした(Fig. 3.26)。 $d_{\text{a-Si}}$ が最も薄い試料では、 R_s の値が比較的大きくなった。この R_s の増加は、a-Si と BaSi₂ 表面が酸化していることを示している。過去の研究によって a-Si の自然酸化膜厚は 2.2 nm 程度であることが明らかにされている¹⁵⁷⁾。よって、 $d_{\text{a-Si}}$ が薄い範囲では、酸素の侵入を a-Si 中でブロックすることが出来ずに BaSi₂ まで達し、表面にエネルギー障壁の高い自然酸化膜が形成したために、 R_s が増加したことが予想される(3.1 参照)。また、 η は $d_{\text{a-Si}} = 3 \text{ nm}$ のところで 9.9% と最も大きくなり、 $d_{\text{a-Si}} = 5 \text{ nm}$ で再度低下した。この傾向は V_{OC} にも見られる。 J_0 , R_s , R_{SH} , γ に関しては、 $d_{\text{a-Si}}$ が 3 nm から 5 nm にかけて下げ止まっているため、 V_{OC} 低下の原因は J_{SC} にあると考えられる。

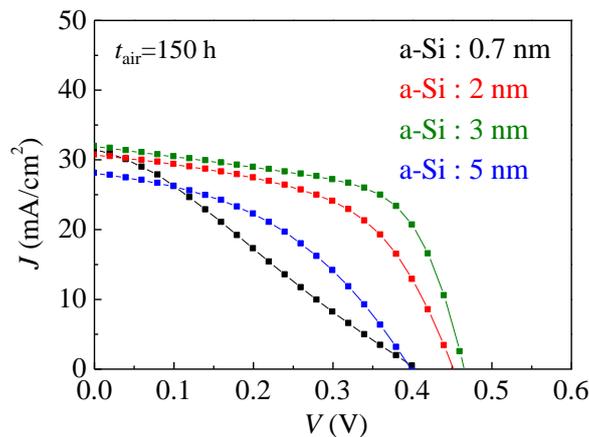


Fig. 3.25 $d_{\text{a-Si}} = 0.7, 2, 3, 5 \text{ nm}$ の試料の AM1.5 照射下の J - V 特性。 $t_{\text{air}} = 150 \text{ h}$ に固定している。

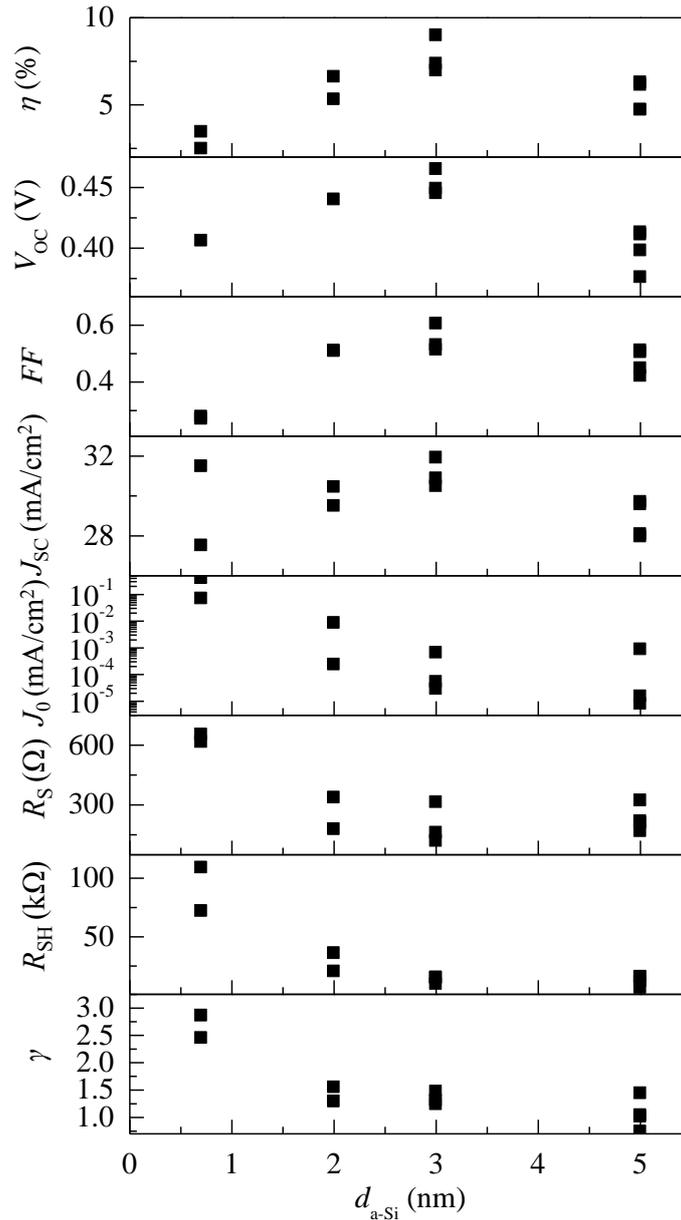


Fig. 3.26 d_{a-Si} と p-BaSi₂/n-Si ヘテロ接合太陽電池の太陽電池パラメータの関係。上から、 η , V_{OC} , FF, J_{SC} , J_0 , R_S , R_{SH} , γ 。

この理由を考察するために、 d_{a-Si} の異なる試料の外部量子効率(EQE)の比較を行った。Figure 3.27 に $d_{a-Si} = 2 \text{ nm}$, 5 nm の試料の EQE スペクトルを示す。また、図中の破線は $d_{a-Si} = 2 \text{ nm}$ に対する $d_{a-Si} = 5 \text{ nm}$ の EQE のスペクトルの割合を示している。 d_{a-Si} が厚くなったとき、波長 $\sim 730 \text{ nm}$ 以下の EQE スペクトルが減少していることが分かる。この波長は、a-Si のバンドギャップである 1.7 eV に対応している。そのため、 J_{SC} の低下は a-Si 層中での光吸収によって起こっていると結論付けられる。この傾向は、Si HIT 型太陽電池でも同様にみられる¹⁴⁹⁾。以上の結果より、 d_{a-Si} の最適値は 3 nm であり、 $d_{a-Si} < 3 \text{ nm}$ の範囲では表面酸化、 $d_{a-Si} > 3 \text{ nm}$ の範囲では a-Si 層による光学的ロスにより変換効率が低下することが明らかになった。

そして、デバイス構造作製後の保管時間が η に与える影響を調べた。Figure 3.28 にその結果を示す。尚、このデータは、変換効率測定のために大気に取り出して測定しており、測定後に再度デシケーターに戻している。このグラフの通り、デバイス作製から 210 日後でも極端な変換効率低下は

見られなかった。そのため、BaSi₂太陽電池は、ペロブスカイト太陽電池のように大気暴露によって即座に劣化しないことが明らかになった¹⁵⁸⁾。よって、このデータはBaSi₂太陽電池の長期的な安定動作に寄与する結果である。

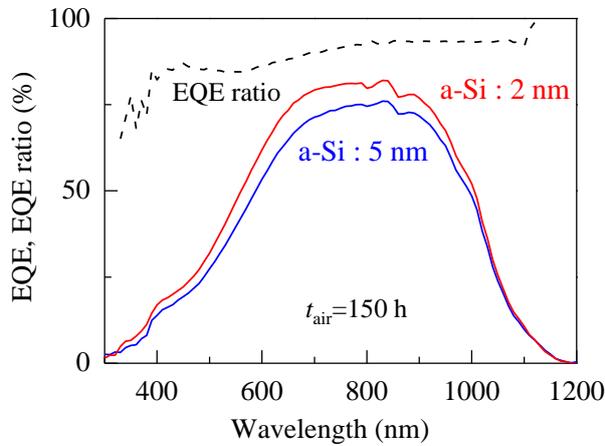


Fig. 3.27 $d_{a-Si} = 2, 5$ nm の試料の EQE スペクトル。 $t_{air} = 150$ h に固定している。図中の破線は、 $d_{a-Si} = 2$ nm の試料に対する $d_{a-Si} = 5$ nm の試料の EQE の比を示している。

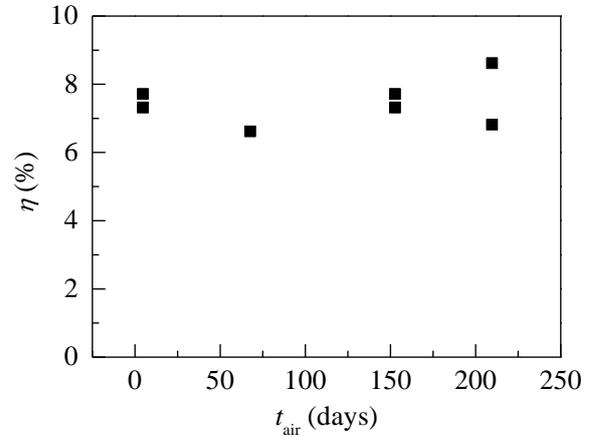


Fig. 3.28 $d_{a-Si} = 2$ nm の試料の η とデバイス構造作製後の保管時間の関係

以上より、 d_{a-Si} の最適な値は 3 nm であり、 t_{air} を延長したほうが高い η を記録できることが明らかになった。本研究で最も変換効率が高かった sample 11 ($d_{a-Si} = 3$ nm, $t_{air} = 150$ h) の AM1.5 照射下の $J-V$ カーブを示す。この試料において、 $\eta = 9.9\%$, $J_{sc} = 35.2$ mA/cm², $V_{oc} = 0.47$ V, $FF = 0.60$ を達成した¹²⁰⁾。この η は、 α -FeSi/Si ($\eta = 5.1\%$)¹⁵⁹⁾ や Al-Nd/BaSi₂ ショットキー接合 ($\eta = 0.1\%$)¹⁶⁰⁾ 等を凌駕しており、シリサイド半導体を用いた太陽電池構造では世界最高記録である。しかし、Fig. 3.29 (b) の EQE スペクトルに示す通り、BaSi₂ の EQE は小さく、光電流に対する寄与は 17% に留まっている。尚、BaSi₂、Si の EQE スペクトルへの寄与は、BaSi₂ の光吸収係数を用いて計算している。よって、本来の BaSi₂ の性能を十分に発揮しているとは言えない。そのため、p-BaSi₂/n-Si ヘテロ接合太陽電池の更なる高効率化に向けて、BaSi₂ 光吸収層の厚膜化と高品質化を行う必要がある。また、 $V_{oc} = 0.47$ V であり、BaSi₂ のバンドギャップ 1.3 eV と比較するとかなり小さな値である。この理由を考察するために、一次元デバイスシミュレーター—Automat for simulation of hetero structures (AFORS-HET) ver. 2.5 を用いてバンドアライメントを描いた¹⁶¹⁾。Fig. 3.30 に (a) $0 < V < V_{bi}$, (b) $V_{bi} < V < V_{oc}$, (c) $V = V_{oc}$ のときの p-BaSi₂ (厚さ 50 nm, $p = 2 \times 10^{18}$ cm⁻³) / n-Si (厚さ 200 nm, $p = 2 \times 10^{15}$ cm⁻³) ヘテロ接合のバンドアライメントを示す。尚、BaSi₂、Si の電子親和力をそれぞれ 3.2 eV¹⁵³⁾、4.0 eV、バンドギャップをそれぞれ 1.3 eV、1.1 eV として計算した。Si の伝導帯実効状態密度 N_c^{Si} を 2.8×10^{19} cm⁻³、BaSi₂ の価電子帯実効状態密度 $N_v^{BaSi_2}$ を 2.0×10^{19} cm⁻³ と仮定すると⁸⁰⁾、内蔵電位 V_{bi} は次のように計算できる。

$$V_{bi} = \left(E_{g,BaSi_2} + q\chi_{BaSi_2} - k_B T \ln \left(\frac{N_v^{BaSi_2}}{p} \right) \right) / q - \left(q\chi_{Si} + k_B T \ln \left(\frac{N_c^{Si}}{n} \right) \right) / q$$

$$= (1.3 + 3.2 - 0.06) - (4.05 + 0.25) = 0.14 \text{ V} \quad (3.3)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数である。p-BaSi₂/n-Si では大きなフェルミ準位差を取れないため、(3.3) 式の通り V_{bi} の値が小さい。よって、この V_{bi} の小ささが本構造で V_{oc} が大きくならない一因となっている。また、BaSi₂ と Si の誘電率をそれぞれ 14,^{80,162)} 11.9 とすると、p 層、n 層の空乏層幅 W_p , W_n は次のように計算できる。

$$W_p = \sqrt{\frac{2\epsilon_0}{q} \times \frac{\epsilon_{BaSi_2} \epsilon_{Si}}{\epsilon_{BaSi_2} N_a + \epsilon_{Si} N_d} \times \frac{N_d}{N_a} \times V_{bi}} = 3 \text{ nm. (3.4)}$$

$$W_n = \sqrt{\frac{2\epsilon_0}{q} \times \frac{\epsilon_{BaSi_2} \epsilon_{Si}}{\epsilon_{BaSi_2} N_a + \epsilon_{Si} N_d} \times \frac{N_a}{N_d} \times V_{bi}} = 110 \text{ nm (3.5)}$$

まず、Fig. 30 (a) の $0 < V < V_{bi}$ のバンドアライメントを見ると、内蔵電位とバンドオフセットによって、光生成した電子・正孔対を分離する構造になっている。しかし、Fig. 30 (b), 30 (c)の通り、 V_{bi} を超える電圧がかかると、少数キャリアに対して”突起”が出来るため、キャリアの分離を阻害するようになる(黒破線部)。また、多数キャリアに対しては”溝”が出来るため、多数キャリアが p-BaSi₂/n-Si 界面に蓄積する(赤破線部)。そのため、本構造では順バイアス印可時に界面再結合が起こりやすくなる。これらの理由により、 V_{oc} が比較的小さな値を示していたと考えられる。よって、大きな V_{oc} を達成するためには、ヘテロ接合から BaSi₂ pn ホモ接合にシフトしていく必要がある。

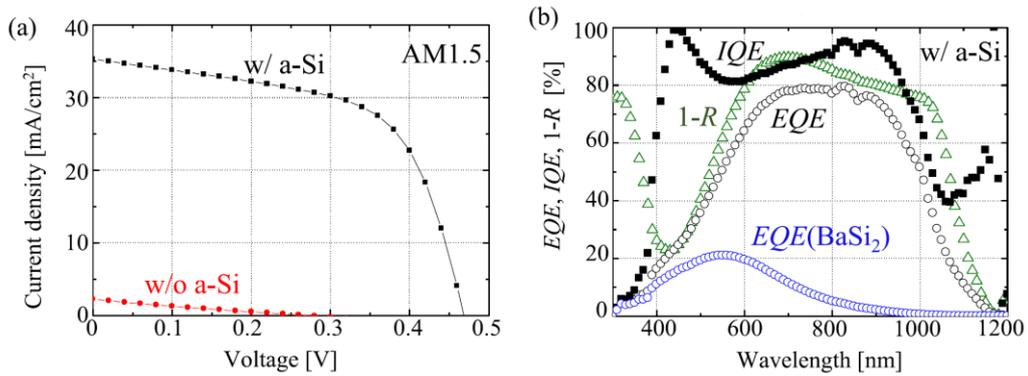


Fig. 3.29 sample 11 ($d_{a-Si} = 3 \text{ nm}$, $t_{air} = 150 \text{ h}$)の(a) J - V 特性と(b) EQE スペクトル¹²⁰⁾。p-BaSi₂層、n-Si層の EQE スペクトルに対する寄与は、BaSi₂の光吸収係数を用いて計算している。

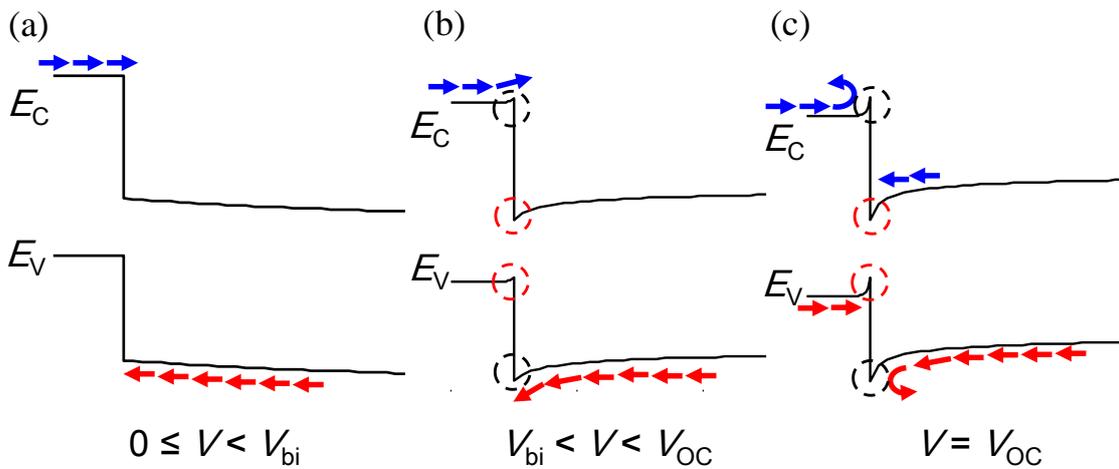


Fig. 3.30 AFORS-HET により計算した(a) $0 < V < V_{bi}$, (b) $V_{bi} < V < V_{oc}$, (c) $V = V_{oc}$ のときの p-BaSi₂(厚さ 50 nm, $p = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) / n-Si(厚さ 200 nm, $p = 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)ヘテロ接合のバンドアライメント

3.3 まとめ

本章ではまず、HAXPES を用いて自然酸化膜/BaSi₂ および a-Si/BaSi₂ ヘテロ界面近傍のバンドアライメントを評価した。

- 断面 TEM 測定により、BaSi₂は真空チャンバーから大気に取り出して 3 min 経過した後、6 nm の自然酸化膜が形成することが分かった。また、大気暴露を 24 h 行った BaSi₂の自然酸化膜は 8 nm 程度であり、膜厚差は少なかった。そのため、BaSi₂は大気暴露後に短時間で表面酸化し、その後はそれほど酸化が進行しないことが明らかになった。
- HAXPES 測定では、光電子の取り出し角 TOA を 90°, 30°, 15°に変えることによって分析深さを変化させた。各 TOA での内殻スペクトルの比較により、自然酸化膜/BaSi₂ および a-Si/BaSi₂の界面近傍の BaSi₂中で、バンドベンディングが起こっていないことを見出した。これは、界面で E_Fピニングが起こっておらず、欠陥密度が少ないことを示している。
- HAXPES の価電子帯スペクトルの立ち上がりから、自然酸化膜、a-Si、BaSi₂の E_F-E_Vの値を求め、BaSi₂中のホールに対する表面層の障壁高さを求めた。その結果、自然酸化膜の障壁高さは 3.9 eV であり、BaSi₂で光生成したホール輸送を阻害する構造であった。一方、a-Siの障壁高さは -0.2 eV であり、ホール輸送をスムーズに行える構造であった。この結果は自然酸化膜/BaSi₂と a-Si/BaSi₂の分光感度スペクトルからも窺い知ることが出来る。よって、a-Si キャップ層は、表面の欠陥を埋める表面パッシベーション層としてだけでなく、ホール輸送をスムーズに行うホール輸送層としても機能することが明らかになった。

次に、 t_{air} や $d_{\text{a-Si}}$ を様々に変えた p-BaSi₂/n-Si ヘテロ接合太陽電池を作製し、それらが太陽電池パラメータに与える影響を調べた。

- $d_{\text{a-Si}}$ が小さいときに限り、 t_{air} を 12 h から 150 h に延ばすことにより、 V_{oc} が大幅に向上し、変換効率が 5.3% から 6.6% まで増加していた。これは、大気暴露で BaSi₂ 表面近傍の酸素濃度が高くなることで、表面再結合が抑制され、 J_0 が小さくなったためであると考えている。ただし、 t_{air} の最適な時間に関しては詳しく調べていないため、今後検討する必要がある。
- 次に、 $t = 150 \text{ h}$ に固定し、 $d_{\text{a-Si}}$ の値を変えた結果、 $d_{\text{a-Si}} = 3 \text{ nm}$ のときに $\eta = 9.9\%$ で最大値を取った。この原因を調べるために、太陽電池パラメータと EQE スペクトルの比較を行った。その結果、 $d_{\text{a-Si}} < 3 \text{ nm}$ では R_s が上昇していたことが判明した。これは、a-Si 層が薄いことにより、酸素の侵入を食い止めることが出来ず、BaSi₂ 表面が酸化したためであると考えている。一方、 $d_{\text{a-Si}} > 3 \text{ nm}$ では、フォトンエネルギー 1.7 eV 以上の範囲での EQE が顕著に減少していた。よって、a-Si 層が厚いときは a-Si 層中での光吸収が起こり、BaSi₂ 層に届くフォトンが減少したために変換効率が低下したことが考えられる。よって、 $d_{\text{a-Si}}$ の最適な値は 3 nm であることが分かった。

・デバイス構造作製後、真空デシケーター内で210日間保管しても、変換効率がほとんど変化しなかった。そのため、BaSi₂太陽電池は、ペロブスカイト太陽電池のように大気暴露によって即座に劣化しないことが明らかになった。すなわち、この結果はBaSi₂太陽電池の長期安定動作に寄与する結果である。

・最終的に、本研究で得られた最も変換効率が高いp-BaSi₂/n-Siヘテロ接合太陽電池の作製条件は $d_{\text{a-Si}} = 3 \text{ nm}$, $t_{\text{air}} = 150 \text{ h}$ であり、その変換効率は9.9%であった。この値は、シリサイド半導体を用いた太陽電池構造の中では世界最高効率である。しかし、BaSi₂のEQEに対する寄与が低いことや、バンドギャップと比べて V_{oc} が小さいこと等、高効率化に向けて多くの課題を残している。

第4章 Ba/Si 堆積レート比を変えて作製した BaSi₂ エピタキシャル膜の特性評価

4.1 化合物半導体の結晶成長

前述の通り、p-BaSi₂/n-Si ヘテロ接合太陽電池において、変換効率 9.9% を達成した。しかし、今後大幅に変換効率を向上させるためには、ヘテロ接合から BaSi₂ pn ホモ接合太陽電池に移行する必要がある。そのためには、BaSi₂ 光吸収層の高品質化が重要であると考えた。

多元素を同時供給する化合物半導体の成長では、それぞれの供給レート比が結晶の諸特性に大きな影響を与えることが知られている。例えば、GaAs の MBE 成長では、As の蒸気圧が高いことを理由に As rich の条件で成長することが一般的である。また、MBE 成長中の As/Ga 比が GaAs の諸特性に影響を与える。Fig. 4.1 の As/Ga 比(Beam Equivalent pressure (BEP) ratio)と格子定数の膨張率 $\Delta d/d$ の関係に示す通り、As/Ga 比を増やすことによって格子定数が膨張する¹⁶³⁾。これは、余剰 As(As_i) によって格子が膨らむためであると考えられる。また、Fig. 4.2 の電子トラップ密度($\Delta E_t = 0.82$ eV)の As/Ga 比依存性によると As/Ga 比が増えるごとに、電子トラップ密度が上昇した¹⁶⁴⁾。これは、V_{Ga}, As_{Ga}, As_i が GaAs 膜中に存在しており、これらが電子トラップとして働いているためであると言われている。

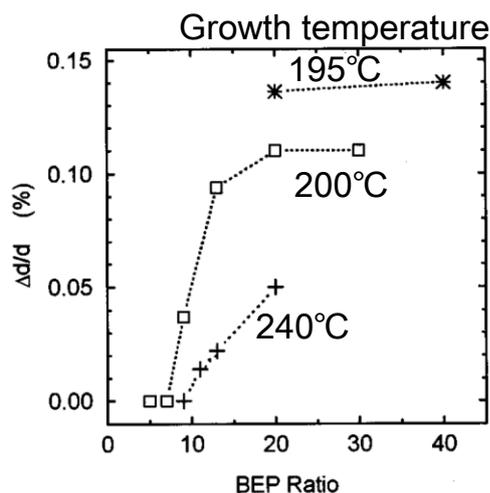


Fig. 4.1 GaAs の MBE 成長中の As/Ga 比が格子定数の膨張率に与える影響¹⁶³⁾

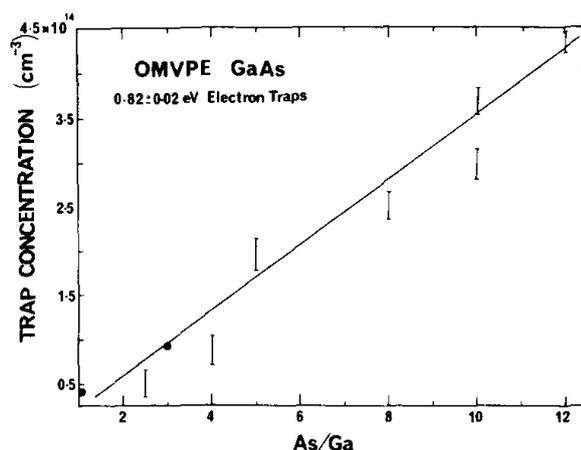


Fig. 4.2 GaAs 中の電子トラップ密度の As/Ga 比依存性¹⁶⁴⁾

次に、CdTe の結晶成長では、Cd-rich の条件で成長すると諸特性が改善することが知られている。Fig. 4.3 に示す CdTe 中の点欠陥生成エネルギーの理論計算結果によると、Te-rich の条件では Te_{cd}, Te_i が比較的生成しやすいことが分かる¹⁶⁵⁾。これらの点欠陥はバンドギャップ中に深い準位を形成するため、キャリアの再結合中心として働くことが考えられる(Fig. 4.4)¹⁶⁶⁾。一方、Cd-rich の条件ではこれらの点欠陥形成エネルギーが高いため、再結合中心として働きうる欠陥密度を低減できると予想される。実際に、時間分解フォトルミネッセンス(Time resolved photoluminescence, TRPL)による少数キャリア寿命評価で、Te-rich CdTe では小さい τ (~3 ns) であるのに対し、Cd-rich CdTe では τ が改善 (~20 ns) する結果を得ている(Fig. 4.5)¹⁶⁵⁾。また、低温堆積では Cd-rich になりやすいことから、CdTe は低温での結晶成長によって τ を改善することが出来る(Fig. 4.6)^{165,167)}。

よって、高品質な化合物薄膜太陽電池を作製するうえで、それぞれの原子比を制御することが重

要である。よって、BaSi₂のMBE成長においても、BaとSiの堆積レート比 R_{Ba}/R_{Si} は、BaSi₂の諸特性に大きな影響を与えることが予想される。Fig. 4.7に示す通り BaSi₂中の点欠陥生成エネルギーが成長条件によって異なると計算されている¹⁶⁸⁾。そこで、 R_{Ba}/R_{Si} を変えた undoped BaSi₂/Si(111)を作製し、結晶性や電気・光学特性を評価することで、BaSi₂ pn ホモ接合作製に向けた光吸収層の高品質化を目指すことを目的とした。

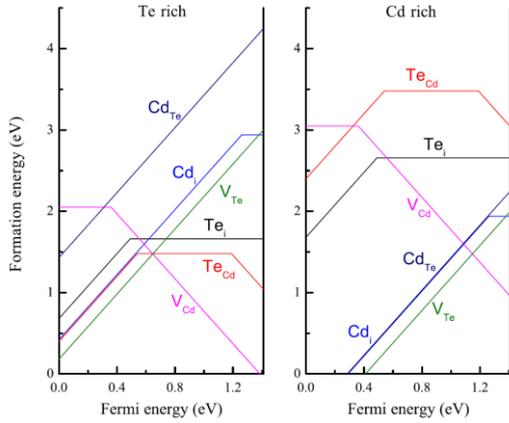


Fig. 4.3 Te-rich および Cd-rich CdTe 中の点欠陥の生成エネルギー¹⁶⁵⁾

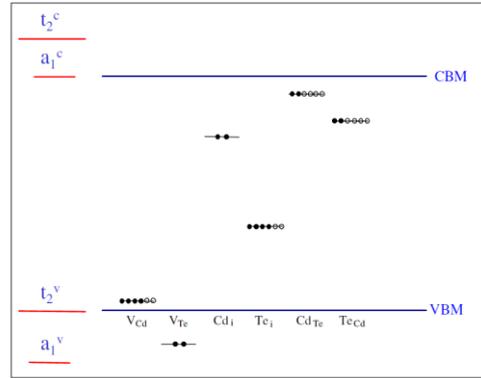


Fig.4.4 CdTe 中の点欠陥が作る不純物準位¹⁶⁶⁾

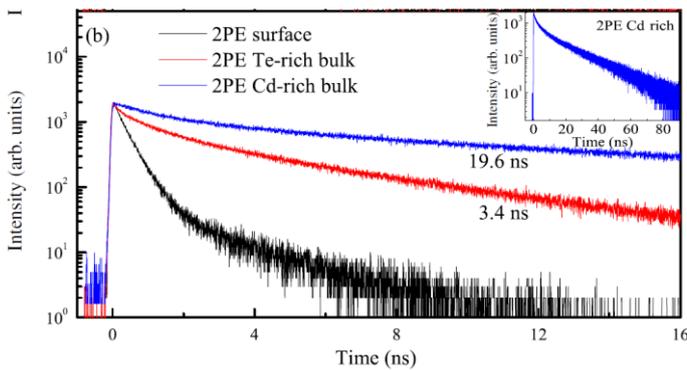


Fig. 4.5 二光子励起時間分解フォトルミネッセンスで測定した Te-rich CdTe および Cd-rich CdTe の少数キャリア寿命¹⁶⁵⁾

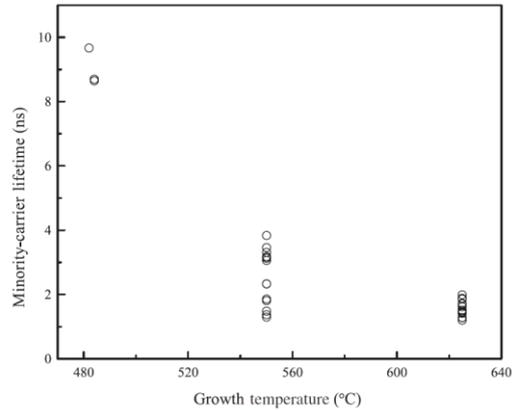


Fig. 4.6 CdTe の成長温度と少数キャリア寿命の関係¹⁶⁵⁾

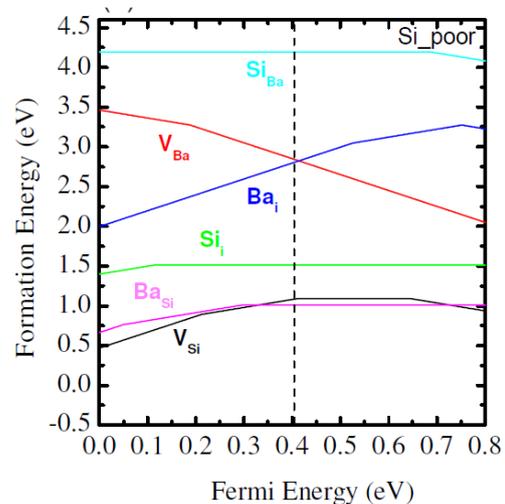
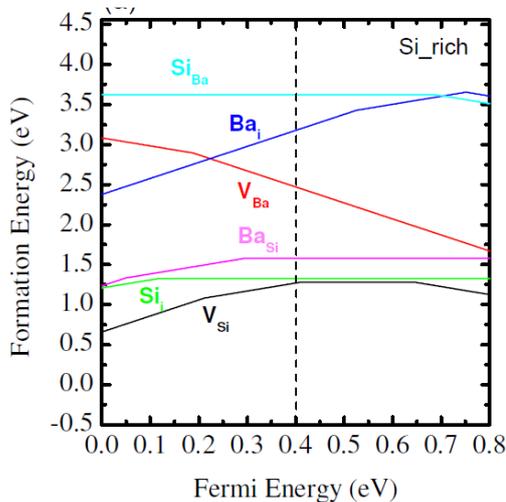


Fig. 4.7 Si-rich および Si-poor BaSi₂ 中の点欠陥の生成エネルギー¹⁶⁸⁾

4.2 試料作製および実験方法

前章までと同様に、RDE 法と MBE 法を用いて BaSi₂ の作製を行った。この時、MBE 成長中の Si の堆積レート $R_{Si} = 0.9$ nm/min に固定し、Ba の堆積レート R_{Ba} を 0.9 nm/min から 4.6 nm/min に変えることで、 $R_{Ba}/R_{Si} = 1.0 - 5.1$ の間で変化させた。分光感度測定に用いる sample 12-20 には低抵抗 n-Si(111)($\rho = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$)、ホール測定に用いる sample 21-24 には高抵抗 p-Si(111) ($\rho = 1000 - 10000 \Omega \cdot \text{cm}$) を用いた。また、BaSi₂ のキャリア密度が低い場合、BaSi₂/Si ヘテロ接合を作製した際に BaSi₂ 側に空乏層が広がるため、ホール測定によるキャリア密度を測定することが難しい。そこで、 $R_{Ba}/R_{Si} = 2.0 - 3.0$ の sample 25 - 28 に関しては中程度の抵抗率を持つ p-Si(111) ($\rho = 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$) を用いて BaSi₂/p-Si ヘテロ接合を作製して容量-電圧(C-V)特性評価を行った。最後に、実際のデバイス構造に近づけるために 1 μm の undoped BaSi₂ を作製し、内部量子効率(Internal quantum efficiency, IQE)スペクトルを調べた(sample 29)。作製した試料には表面に直径 1 mm, 厚さ 80 nm の ITO、裏面に 150 nm の Al 電極をスパッタ堆積した。Table 4.1 に試料の作製条件をまとめる。結晶性評価に RHEED、XRD、ラマン分光法を用いた。XRD 測定では、 a 軸格子定数を求めるために Out-of-plane θ - 2θ 測定、 b , c 軸格子定数を求めるために In-plane φ - $2\theta_x$ 測定、配向性評価に ω スキャンロックアップ測定を行った。ラマン分光測定には Nd:YAG レーザー(532 nm)を用いた。また、実際の Ba と Si の原子比 N_{Ba}/N_{Si} を測定にラザフォード後方散乱分析(RBS)を行った。1.6 MeV で加速した He イオンを用い、150°の方向に後方散乱するイオンを検出して RBS スペクトル測定をした。また、分光感度測定と反射率測定を行い、IQE を算出した。更に、0.8 T の磁場を印加した Van der Pauw 法によるホール測定と C-V 測定を行い、伝導型とキャリア密度を評価した。尚、 a -Ba と a -Si の密度を、 c -Ba, c -Si と同じ 3.59 g/cm^3 ,¹⁶⁹⁾ 2.33 g/cm^3 と仮定すると、Ba/Si 供給原子比 n_{Ba}/n_{Si} と R_{Ba}/R_{Si} の間には $n_{Ba}/n_{Si} = 0.308 \times R_{Ba}/R_{Si}$ の関係がある。すなわち、 $R_{Ba}/R_{Si} = 1.6$ の時に $n_{Ba}/n_{Si} = 0.5$ となり、Ba 原子 1 個に対して Si 原子をちょうど 2 個供給していることになる。

Table 4.1 sample 12-29 の作製条件

Sample No.	Substrate	MBE					
		R_{Si} (nm/min)	R_{Ba} (nm/min)	R_{Ba}/R_{Si}	$T_{\text{sub.}}$ (°C)	Time (h)	Thickness (nm)
12	Cz-n-Si(111) ($\rho = 0.01$ $\Omega \cdot \text{cm}$)	0.9	0.9	1.0	580	5	390
13			1.5	1.7			530
14			1.8	2.0			480
15			2.0	2.2			520
16			2.3	2.6			-
17			2.7	3.0			510
18			2.8	3.1			570
19			3.6	4.0			650
20			4.6	5.1			730

Sample No.	Substrate	MBE					
		R_{Si} (nm/min)	R_{Ba} (nm/min)	R_{Ba}/R_{Si}	$T_{sub.}$ (°C)	Time (h)	Thickness (nm)
21	Cz-p-Si(111) ($\rho = 1000 - 10000 \Omega \cdot \text{cm}$)	0.9	0.9	1.0	580	3	240
22		1.2	2.0	1.7		-	250
23		0.9	1.8	2.0		3	290
24			3.6	4.0		460	
25	1.8		2.0	5		420	
26	2.0		2.2			530	
27	Cz-p-Si(111) ($\rho = 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$)	2.3	2.6	460			
28	Cz-n-Si(111) ($\rho = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$)	2.7	3.0	-		650	
29		1.8	2.0	580	10	1000	

4.3 結果・考察

Figure 4.8 に各 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ の試料の θ - 2θ XRD 測定と MBE 成長直後の RHEED パターンを示す。RHEED は Si[11-2]方向から電子線を入射している。この図の通り、 a 軸配向 BaSi₂ 由来の強い XRD パターンと鋭いストリーク RHEED パターンが観察された。そのため、 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ の値に関わらず Si(111)基板上に BaSi₂ がエピタキシャル成長していることが明らかになった。ここで、Si-rich で成長した BaSi₂ の結晶成長について考察する。本実験で最も Si-rich で成長した試料は sample 12 の $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}} = 1.0$ であり $n_{\text{Ba}}/n_{\text{Si}} = 0.31$ と計算できる。すなわち、Ba 原子 1 個に対して Si 原子 3 個を供給していることになる。これまでは、Ba の蒸気圧が Si の蒸気圧よりも圧倒的に大きく、Ba の方が再蒸発しやすいこと、また、BaSi₂ 成長中に Si 基板から Si 原子が供給されることを予想していたため、Ba-rich の条件でないと BaSi₂ が成長しないと考えていた。しかし、Fig. 4.8 の通り $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}} = 1.0$ でも BaSi₂ がエピタキシャル成長していたことが判明した。そのため、BaSi₂ の結晶成長中に余った Si 原子が膜中のどこかに存在していることが予想できる。過去の Ge(111)基板上の BaSi₂ エピタキシャル成長に関する研究によると、BaSi₂ 結晶成長中に余った Si 原子が BaSi₂/Ge 界面付近に集まり、Si の結晶層が形成することが知られている(Fig. 4.9)。よって、BaSi₂/Si の場合でも同様の現象が起こっていることが予想できる。よって、BaSi₂ の MBE 成長では、①Ba の再蒸発、②Si 基板からの Si 原子拡散に加えて、③余分な Si の界面での結晶化によって Ba/Si 原子比を調整していると考察した。

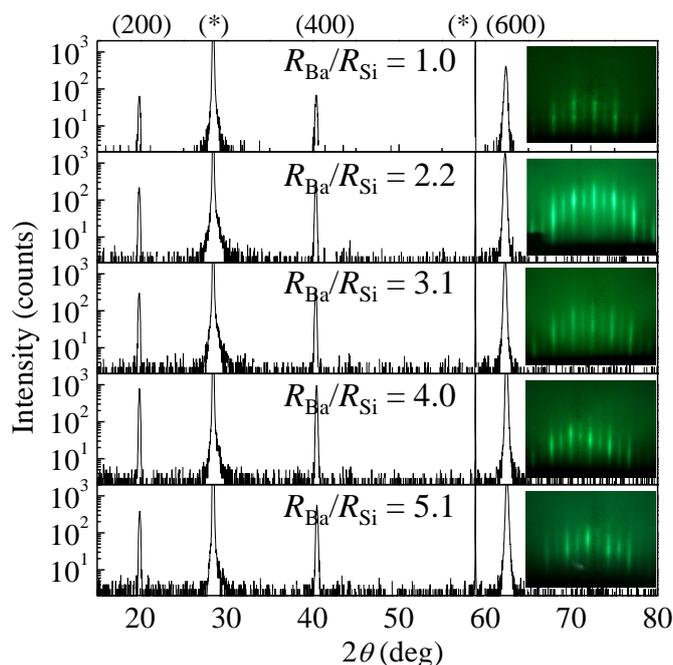


Fig. 4.8 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}} = 1.0 - 5.1$ の BaSi₂ の MBE 成長直後の RHEED 像と θ - 2θ XRD パターン。RHEED 像は Si[11-2]方向から撮影している。

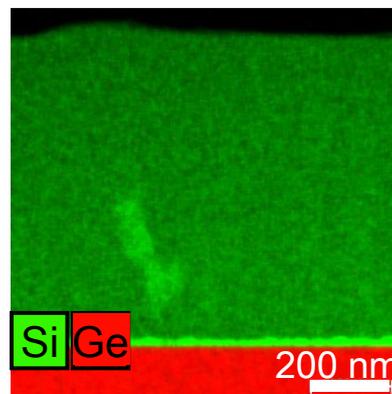


Fig. 4.9 Ge(111)基板上に MBE 成長した BaSi₂ の断面 EDX 像

Figure 4.10 (a)に $R_{Ba}/R_{Si} = 1.0, 2.2, 4.0$ の試料の RBS スペクトルを、Fig. 4.10 (b)にそこから求めた Ba/Si 原子比 N_{Ba}/N_{Si} の深さ方向分布を示す。 $N_{Ba}/N_{Si} > 0.5$ は化学量論組成から Ba 過剰に、 $N_{Ba}/N_{Si} < 0.5$ は化学量論組成から Si 過剰にずれていることを意味している。全体的に、 R_{Ba}/R_{Si} が大きくなる毎に N_{Ba}/N_{Si} も大きくなり、Ba 過剰になっていた。そのため、BaSi₂ 中に生成している点欠陥の種類や密度が異なることが予想される。また、全ての試料において、BaSi₂/Si 界面近傍で N_{Ba}/N_{Si} が減少し、Si の原子密度が増えていた。これは、BaSi₂ の MBE 成長中に Si 基板から Si 原子が拡散していることを示している。

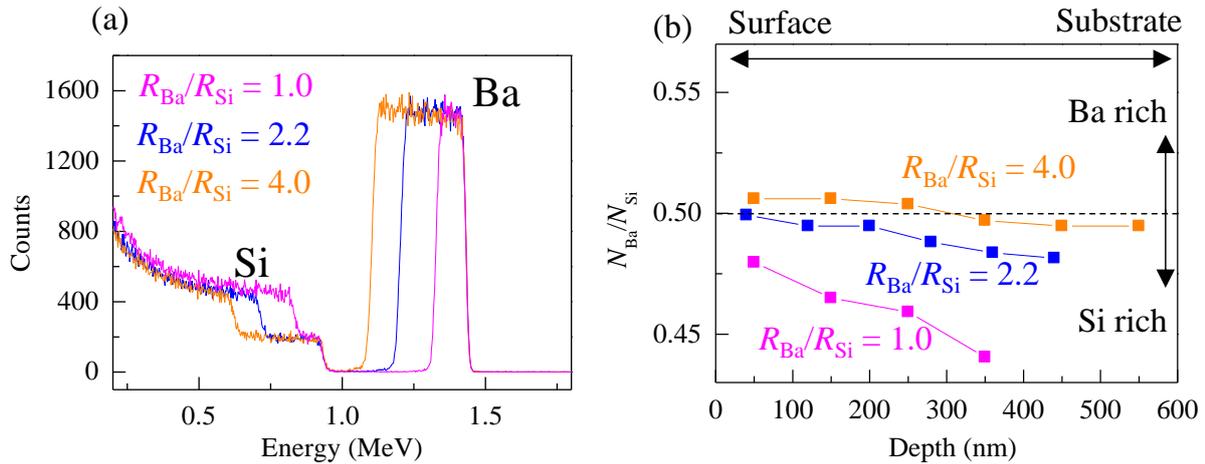


Fig. 4.10 $R_{Ba}/R_{Si} = 1.0, 2.2, 4.0$ で作製した BaSi₂ の(a) RBS スペクトルと (b) N_{Ba}/N_{Si} の深さ方向分布

各試料の分光感度スペクトルを Fig. 4.11 (a)に示す。尚、光生成したホールを BaSi₂ から取り出すために、裏面 Al 電極に対して表面 ITO 電極にバイアス電圧 $V_{bias} = -1$ V を印加した。Figure 4.11 (a) から明らかな通り、 R_{Ba}/R_{Si} の変化に対して分光感度スペクトルが敏感に変化した。これがどれだけ太陽電池特性に影響するかを調べるために、分光感度の値を IQE に変換し、更に(4.1)式を用いて光電流密度 J_L を計算した。

$$J_L = q \int \Phi_{AM1.5G} \times IQE dE \quad (4.1)$$

q : 素電荷, $\Phi_{AM1.5G}$: AM1,5G の光量子束密度

Figure 4.11 (b)の J_L と R_{Ba}/R_{Si} の関係より、 $R_{Ba}/R_{Si} = 2.2$ のところで J_L は最大値を取った。また、 $R_{Ba}/R_{Si} = 2.0$ で作製した厚さ 1 μm の undoped BaSi₂ (sample 29)の IQE スペクトルを Figure 4.11 (c)に示す。なお、Fig. 5.3 (b)で $R_{Ba}/R_{Si} = 2.2$ の試料では表面付近で $N_{Ba}/N_{Si} > 0.5$ を示しており、このまま膜厚を厚くすると表面がより Ba-rich になることが予想できるため、sample 31 では R_{Ba}/R_{Si} の最適値よりやや小さい 2.0 で MBE 成長を行った。 $V_{bias} = 0.5$ V において、幅広い波長域で IQE が 80% を上回った。これは、BaSi₂ ホモ接合太陽電池を作製した際に大きな光電流が取り出せる可能性があることを示している。尚、 J_L に対する R_{Ba}/R_{Si} の最適値が 2.2、すなわち、 n_{Ba}/n_{Si} の最適値が 0.6776 とやや Ba-rich になった理由は、MBE 中の Ba 再蒸発や、Si 基板からの Si 原子供給によるものだと考えている。

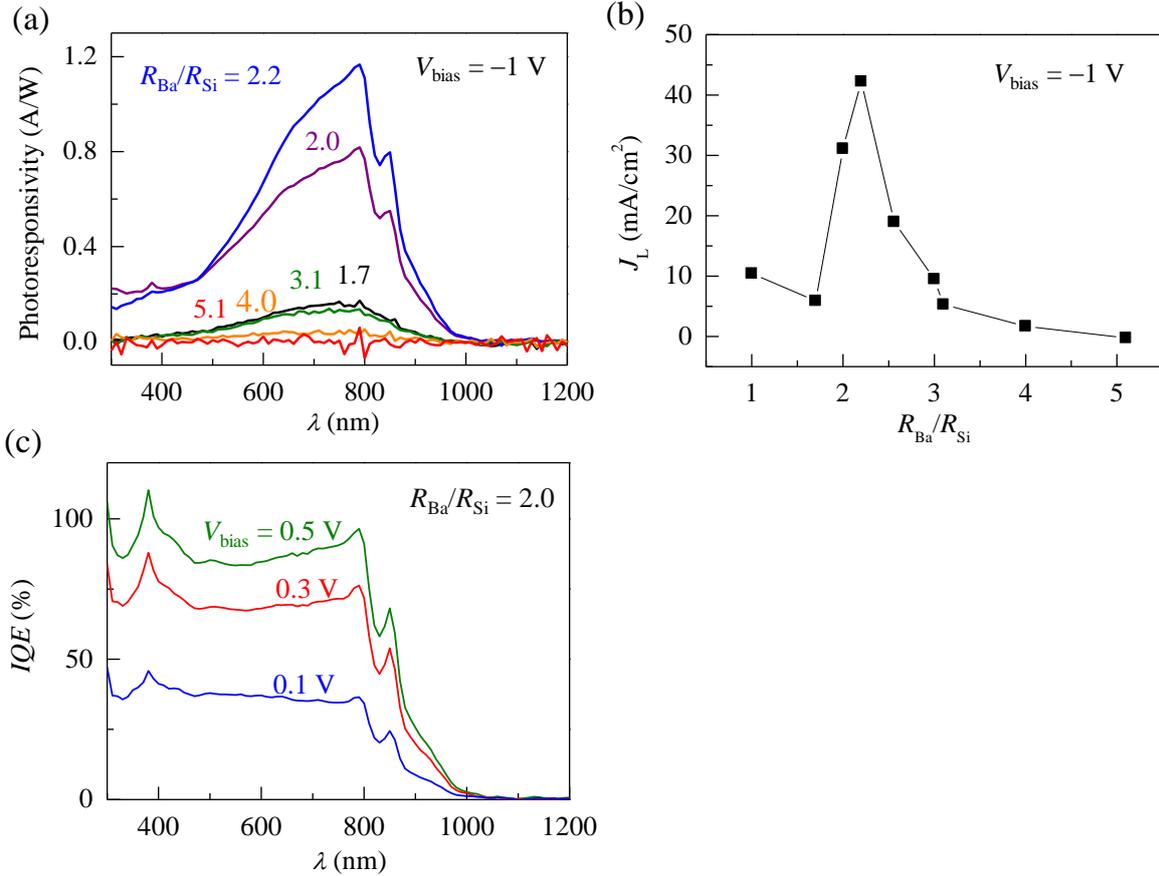


Fig. 4.11 $R_{Ba}/R_{Si} = 1.0 - 5.1$ で作製した厚さ 500 nm の BaSi₂ の印可電圧 $V = -1$ V での分光感度スペクトル、(b)光電流 J_L の R_{Ba}/R_{Si} 依存性および(c) $R_{Ba}/R_{Si} = 2.2$ で作製した厚さ 1 μ m の p-BaSi₂/p-Si(111) ($\rho < 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$) の IQE スペクトル

$R_{Ba}/R_{Si} = 2.2$ で J_L が最大値を取った理由を調べるために様々な調査を行った。Figure 4.12 に BaSi₂ の成長レートと BaSi₂(600) ω スキャンロッキングカーブの FWHM の R_{Ba}/R_{Si} 依存性を示す。BaSi₂ の成長レートは R_{Ba}/R_{Si} に対して単調増加していた。一方、FWHM の値は $R_{Ba}/R_{Si} = 3.0$ 付近で最小値を示しており、結晶軸の配向性の観点からは $R_{Ba}/R_{Si} = 3.0$ が最も良いことが判明した。 J_L と配向性で R_{Ba}/R_{Si} の最適値が異なる理由、また、 $R_{Ba}/R_{Si} < 3.0$ の範囲で BaSi₂ 成長レートが上昇しているにもかかわらず配向性が改善した理由については不明である。いずれにしても、成長レートや配向性よりも、 J_L に対して大きく影響するパラメータが他に存在することが推察できる。

次に、各試料のキャリア密度を調べ、分光感度とキャリア密度の関係を探った。Fig. 4.13 (a) にホール測定および C-V 測定から求めたキャリア密度と R_{Ba}/R_{Si} の関係を示す。 R_{Ba}/R_{Si} が 2.0 から 2.6 までの範囲で p 型伝導を示し、その他の範囲では n 型伝導を示した。また、 $R_{Ba}/R_{Si} = 2.2$ に近づくにつ

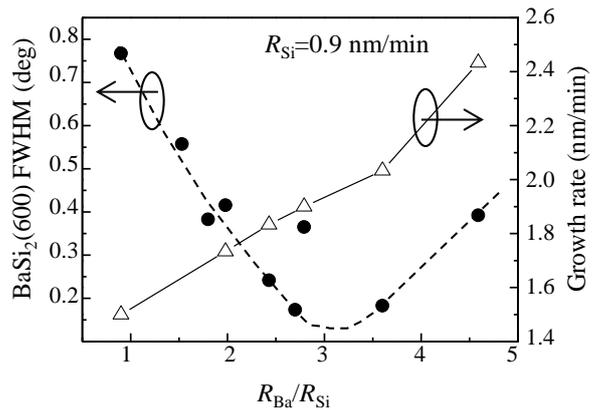


Fig. 4.12 BaSi₂(600) の ω スキャンロッキングカーブの FWHM と BaSi₂ 成長レートの R_{Ba}/R_{Si} 依存性

れてキャリア密度が減少し、 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}=2.2$ で最少のホール密度 $p=1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ を記録した。よって、多数キャリア密度が小さくなることによって光生成したキャリアとの再結合が減少し、少数キャリア寿命が向上したために、 J_L が大きくなったと考えている。尚、 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}=2.0-2.6$ の範囲ではキャリア密度が非常に小さくなっていったため、 $C-V$ 法によってキャリア密度の算出を試みた。Figure 4.13 (b) に $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}=2.2$ の試料の $1/C^2-V$ プロットと $J-V$ 特性の一例を示す。電流密度は、p-Si 基板に対して ITO 表面電極に負のバイアスを印加した時に大きくなった。また、 V 切片より内蔵電位 V_{bi} 、すなわち、BaSi₂ と Si のフェルミ準位差に相当する値が 0.8 V であると求めた。過去の研究で作製した $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}=3.0$ で作製した n-BaSi₂ ($n=2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) と p-Si ($p=2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) のヘテロ接合では $V_{\text{bi}}=1.5 \text{ V}$ であったため^{85,86}、今回作製した試料では半分程度の大きさになっている。ここで、 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}=2.2$ の試料のフェルミ準位の位置 $E_{\text{F}}^{\text{BaSi}_2}$ を評価する。BaSi₂ および Si の電子親和力はそれぞれ $q\chi_{\text{BaSi}_2}=3.2 \text{ eV}$ ¹⁵³、 $q\chi_{\text{Si}}=4.05 \text{ eV}$ であり、バンドギャップは $E_{\text{g}}^{\text{BaSi}_2}=1.3 \text{ eV}$ 、 $E_{\text{g}}^{\text{Si}}=1.1 \text{ eV}$ である。そのため、価電子帯オフセット $\Delta E_{\text{v}}=q\chi_{\text{Si}}+E_{\text{g}}^{\text{Si}}-(q\chi_{\text{BaSi}_2}+E_{\text{g}}^{\text{BaSi}_2})=0.65 \text{ eV}$ と計算できる。Si の価電子帯での実効状態密度を $1.04 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と仮定すると、Si のフェルミ準位 E_{F}^{Si} は価電子帯上端から $k_{\text{B}}T \ln(N_{\text{v}}^{\text{Si}}/p)=0.10 \text{ eV}$ だけ上に位置している。すなわち、 $E_{\text{F}}^{\text{BaSi}_2}$ は価電子帯上端から $0.80+0.10-0.65=0.25 \text{ V}$ 上に位置していることになる。よって、 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}=2.2$ で作製した BaSi₂ のホール密度は、(4.2) 式を用いて $p \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と推定することが出来る。

$$p = N_{\text{v}}^{\text{BaSi}_2} \exp\left(-\frac{E_{\text{F}}^{\text{BaSi}_2} - E_{\text{v}}^{\text{BaSi}_2}}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (4.2)$$

ここで、BaSi₂ の価電子帯の実効状態密度 $N_{\text{v}}^{\text{BaSi}_2}$ は $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と置いている⁸⁰。また、この方法で得られた値は、 $1/C^2-V$ プロットの傾きからも説明することが出来る。Kumar らの研究によると、BaSi₂ 中には V_{Si} 、 Ba_{Si} および Si_{i} の点欠陥が生成されやすいと予想されている¹⁶⁸。よって、MBE 成長中の $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ が最適値から外れたときに上記の点欠陥が生成され、それらがドナー不純物として働いていると考えている。また、 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ が 2.0-2.6 の範囲で BaSi₂ の伝導型が n 型から p 型が変わった理由は、フラックス比を最適値に近づけたときに Si 空孔等の密度が残留ホール密度を下回ったためであると考えている。Si MBE の研究によると、基板の RCA 洗浄やサーマルクリーニングによる保護酸化膜除去をしても、Si 基板表面に B 汚染が残留する。よって、 $p \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の残留ホール密度は、これらの B 汚染が原因となっていると予測している^{170,171}。

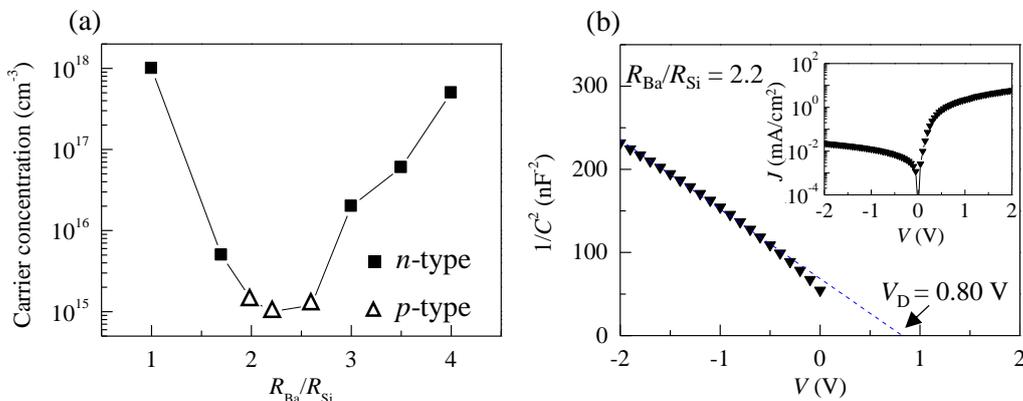


Fig. 4.13 (a) BaSi₂ のキャリア密度と $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ の関係と (b) $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}=2.2$ で作製した BaSi₂/p-Si ヘテロ接合ダイオードの $1/C^2-V$ プロット。 $J-V$ 特性も同様に示す。

次に、BaSi₂ 中に最も生成されやすい点欠陥である V_{Si} を導入した時の状態密度とエネルギーを計算した。Fig. 3.23 にも示した通り、化学量論組成のユニットセルは Ba₈Si₁₆ で表され、結晶学的に非等価な 2 つの Ba (Ba⁽¹⁾, Ba⁽²⁾) と 3 つの Si (Si⁽³⁾, Si⁽⁴⁾, Si⁽⁵⁾) が存在し、1 つのユニットセルに 4Ba⁽¹⁾, 4Ba⁽²⁾, 4Si⁽³⁾, 4Si⁽⁴⁾, 8Si⁽⁵⁾ が分布している。そのうち、Si サイトの 1 つを V_{Si} でそれぞれ入れ替えた Ba₈Si₁₅V_{Si(3)}, Ba₈Si₁₅V_{Si(4)}, Ba₈Si₁₅V_{Si(5)} のトータルエネルギーを計算した。その結果を Table 4.2 に示す。エネルギーの観点からは Ba₈Si₁₅V_{Si(3)} が最も生成されやすく、Si(3) サイトに V_{Si} が存在すると考えられる。ただし、Ba₈Si₁₅V_{Si(4)} と Ba₈Si₁₅V_{Si(5)} もそれほどエネルギー差が無いことに注意が必要である。Figure 4.14 に E_F 付近の (a) Ba₈Si₁₆, (b) Ba₈Si₁₅V_{Si(3)}, (c) Ba₈Si₁₅V_{Si(4)}, (d) Ba₈Si₁₅V_{Si(5)} の total DOS を示す。Figure 4.14 (b)-4.14 (d) の通り、バンドギャップ中に局在準位が存在していた。これは、化学量論組成からのずれが局在準位を介した電子・ホール対の再結合を促進し、IQE の低下につながっていることを示唆している。また、Figure 4.14 (b) では、E_F が伝導帯近傍に位置しており、Ba₈Si₁₅V_{Si(4)} は n 型半導体になることが示されている。この理由により、Fig. 4.13 (a) で R_{Ba}/R_{Si} が 2.2 から離れたときに電子密度が上昇したと予想している。

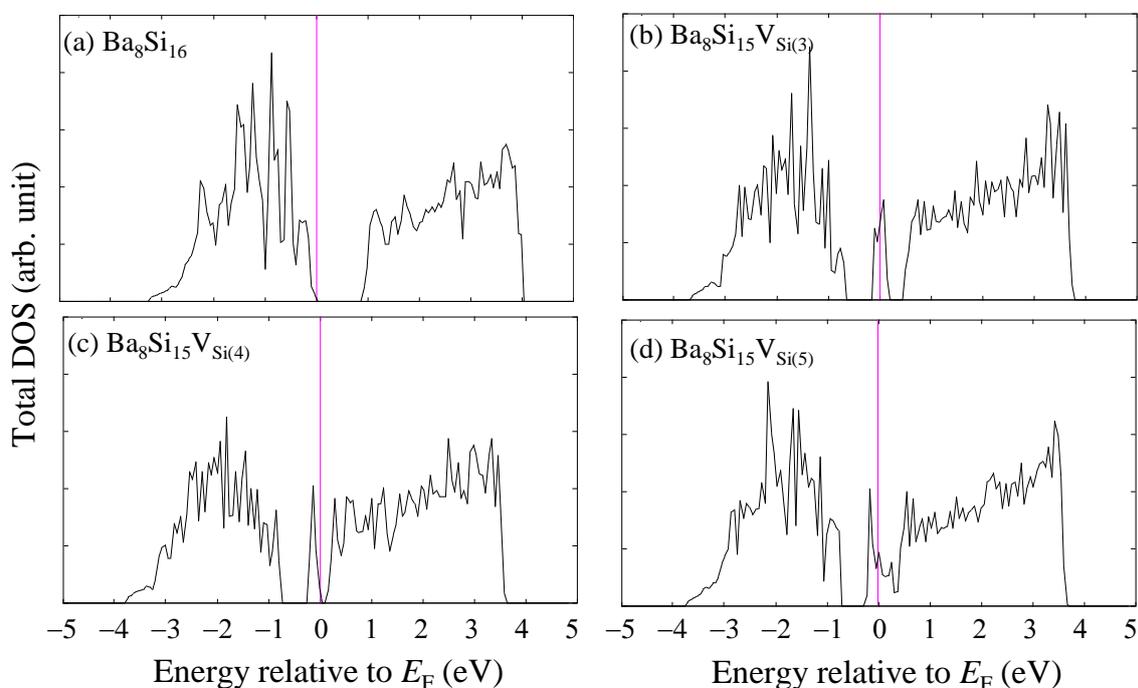


Fig. 4.14 (a) Ba₈Si₁₆, (b) Ba₈Si₁₅V_{Si(3)}, (c) Ba₈Si₁₅V_{Si(4)}, (d) Ba₈Si₁₅V_{Si(5)} の total DOS。ピンク色の線が E_F の位置を示している。

Table 4.2 Ba₈Si₁₆, Ba₈Si₁₅V_{Si(3)}, Ba₈Si₁₅V_{Si(4)}, Ba₈Si₁₅V_{Si(5)} のトータルエネルギー

化合物	トータルエネルギー (eV)
8Ba + 16Si → Ba ₈ Si ₁₆	-133.696
Ba ₈ Si ₁₆ → Ba ₈ Si ₁₅ V _{Si(3)} + Si	-132.591 (-127.174-5.417)
Ba ₈ Si ₁₆ → Ba ₈ Si ₁₅ V _{Si(4)} + Si	-132.519 (-127.102-5.417)
Ba ₈ Si ₁₆ → Ba ₈ Si ₁₅ V _{Si(5)} + Si	-132.455 (-127.038-5.417)

ここで、 $R_{Ba}/R_{Si} = 2.2$ の試料が Si-rich ($N_{Ba}/N_{Si} < 0.5$) (Fig. 4.10 (b)) であったにもかかわらず、 J_L が最大値を取った理由について考察する。Fig. 4.15 に $R_{Ba}/R_{Si} = 2.0$ と Si-rich で作製した試料のラマンスペクトルを示す。BaSi₂ 中の Si 四面体由来のピーク A_g, E_g, F_g に加えて、Si_{TO} フォノン由来のピーク (516.4 cm^{-1}) を確認した¹⁷²⁾。BaSi₂ の光吸収係数が大きく、 $\lambda = 532 \text{ nm}$ のレーザーを表面 100 nm で吸収していることを考えると、このピークは Si 基板ではないことが分かる。Fig. 4.16 に Ba-Si の相図を示すが、この図の通り、BaSi₂ よりも Si-rich な組成で安定した相は存在しない¹⁷³⁾。そのため、Si-rich の条件で微結晶 Si が生成されることは容易に想像できる。よって、Si-rich で作製した BaSi₂ 膜中には Si 微結晶が存在していることが予想できる。このような現象は、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の結晶でも同様に確認されている¹⁷⁴⁾。

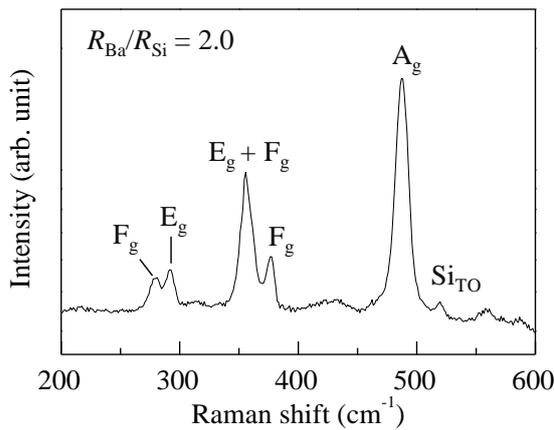


Fig. 4.15 室温で測定した $R_{Ba}/R_{Si} = 2.0$ で作製した BaSi₂ のラマンスペクトル

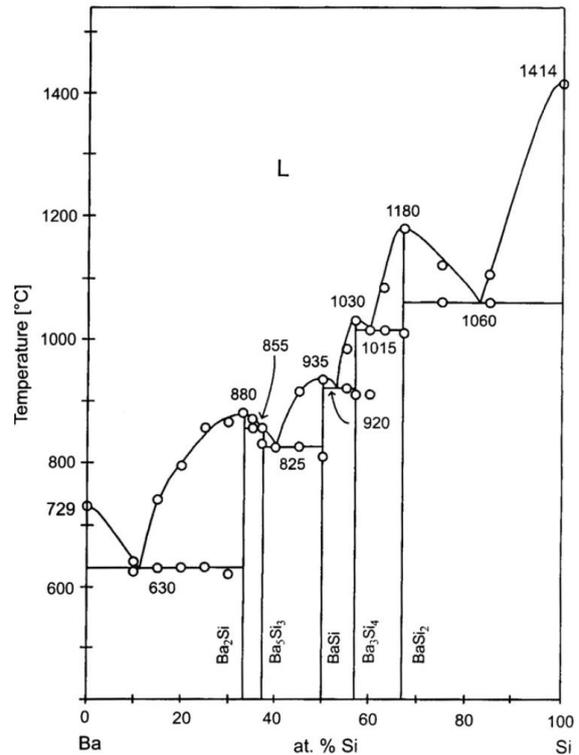


Fig. 4.16 Ba-Si の相図¹⁷⁴⁾

最後に、 R_{Ba}/R_{Si} が影響を与えた特筆すべきパラメータについて述べる。Fig. 4.17 に R_{Ba}/R_{Si} と (a) a 軸格子定数、(b) b 軸格子定数、(c) c 軸格子定数、(d) 体積の関係を示す。 R_{Ba}/R_{Si} に対して、 a 軸は上に凸、 b 軸は単調増加、 c 軸は下に凸の変化を示しており、 R_{Ba}/R_{Si} が大きくなる毎に体積が増加した。また、BaSi₂ の光学吸収端についても議論する。半導体表面から x だけ離れた位置での単位時間、単位体積当たりの電子・ホール生成割合 G は(4.3)式で書くことができる。

$$G \propto \frac{P_{opt}}{\hbar\omega} \exp(-ax) \quad (4.3)$$

ここで、 P_{opt} は単位面積当たりの入射光パワーである。また、光電流は G に比例する値である。ここで、 $[I_p/(P_{opt}/\hbar\omega)]^2$ と $[I_p/(P_{opt}/\hbar\omega)]^{1/2}$ を $\hbar\omega$ でプロットした時、立ち上がり付近で直線的になり、その直線領域と $\hbar\omega$ 軸の交点から直接遷移端、間接遷移端を求めることができる。Figure 4.18 に R_{Ba}/R_{Si} が直接遷移バンドギャップおよび間接遷移バンドギャップに与える影響を示す。Figure 4.18 の通り、

直接遷移バンドギャップには大きな変化がないが、間接遷移バンドギャップは $R_{Ba}/R_{Si} = 2.2$ で $E_g \sim 1.28$ eV で最大になり、 R_{Ba}/R_{Si} がそこから離れるときにバンドギャップが減少した。このようになった原因については不明である。最後に、前章と同様、大気暴露時間が BaSi₂ の分光感度特性に与える影響を調査した。Figure 4.19 に各 R_{Ba}/R_{Si} の試料の J_L と大気暴露時間 t_{air} の関係を示す。 $R_{Ba}/R_{Si} = 2.2$ 以外の試料では、 t_{air} 延長によって J_L が減少したが、 $R_{Ba}/R_{Si} = 2.2$ の試料では J_L が増加した。この理由についても詳しくは明らかになっていないが、BaSi₂ 中の点欠陥と酸素濃度の関連性についてより詳しく調べる必要があると考えている。

以上より、高品質な BaSi₂ pn ホモ接合作製には、MBE 成長中の R_{Ba}/R_{Si} を精密に制御する必要があると結論付けた。

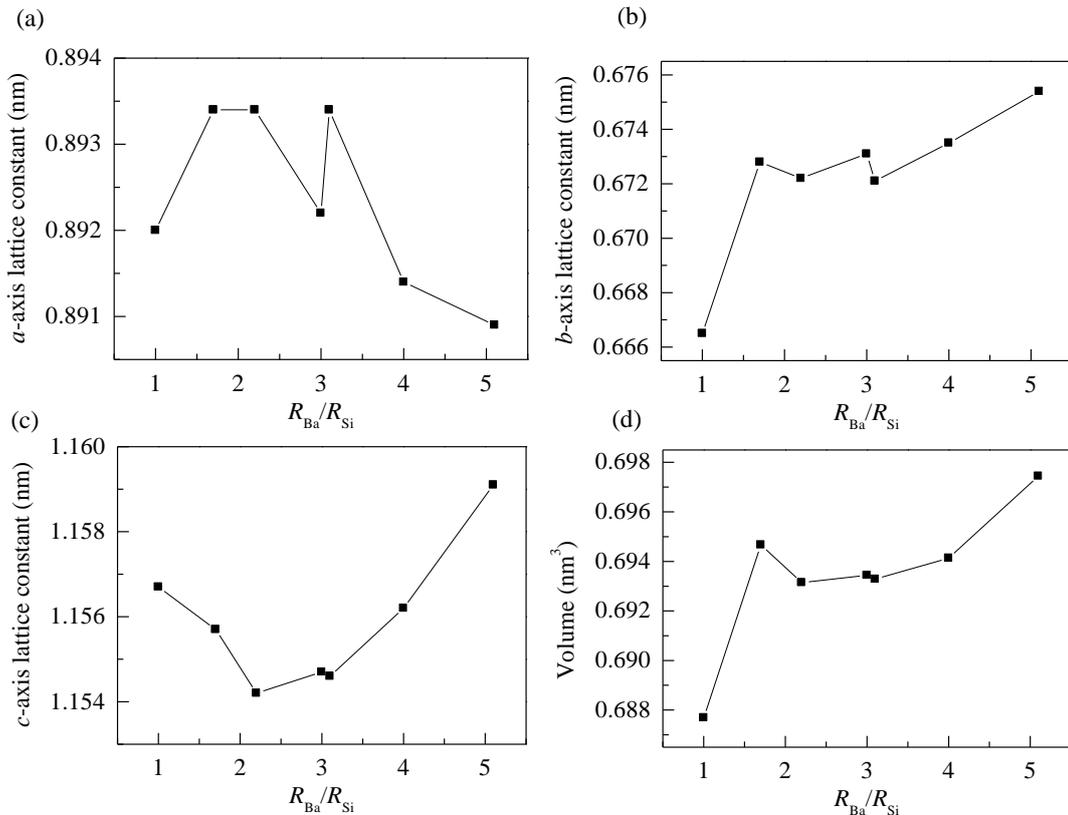


Fig. 4.17 BaSi₂ の(a) a 軸、(b) b 軸、(c) c 軸格子定数および(d)体積と R_{Ba}/R_{Si} の関係

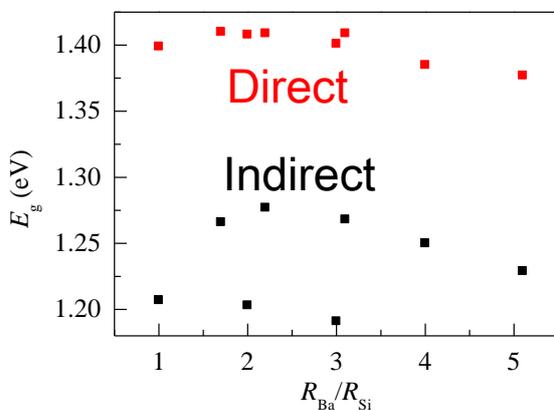


Fig. 4.18 BaSi₂ の直接遷移および間接遷移バンドギャップの R_{Ba}/R_{Si} 依存性

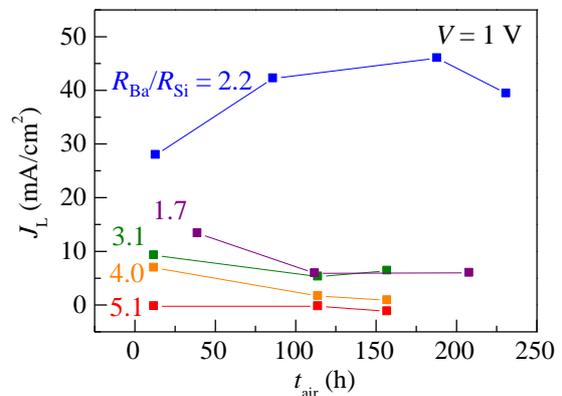


Fig. 4.19 $R_{Ba}/R_{Si} = 1.7 - 5.1$ で作製した BaSi₂ の J_L と大気暴露時間 t_{air} の関係

4.4 まとめ

MBE 成長時の $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ を様々に変えて Si(111) 基板上に厚さ 500 nm の undoped BaSi₂ エピタキシャル膜を作製し、電気・光学特性を評価した。

- $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}} = 1.0 - 5.1$ の範囲で Si(111) 上 BaSi₂ のエピタキシャル成長に成功した。特に、 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}} = 1.0$ では、化学量論よりも Si-rich の条件であるにもかかわらず、BaSi₂ が結晶化した。この事実より、BaSi₂ の MBE 成長では、①Ba の再蒸発、②Si 基板からの Si 原子拡散に加えて、③余分な Si の界面での結晶化によって Ba/Si 原子比を調整していることが予想される。
- RBS 測定により、 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ の値が大きくなるほど、 $N_{\text{Ba}}/N_{\text{Si}}$ の値も全体的に大きくなることが分かった。また、BaSi₂/Si 界面近傍で $N_{\text{Ba}}/N_{\text{Si}}$ の値が減少していることを明らかにした。これは、MBE 成長中に Si 基板から Si 原子が拡散していることを示している。
- 分光感度特性は $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ に対して敏感に変化し、 J_L の値は $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}} = 2.2$ で最大値を取った。特に、 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ の最適値付近で作製した厚さ 1 μm の BaSi₂ では、バイアス電圧 0.5 V において幅広い波長範囲で IQE が 80% を上回った。この値は、BaSi₂ ホモ接合太陽電池に応用するにあたって十分大きな値である。
- ホール測定と C - V 測定の結果より、 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ が最適値に近づくごとに電子密度が減少し、 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}} = 2.0, 2.2, 2.6$ の試料では p 型伝導を示すことが判明した。また、このホール密度は、これまでの研究で最少の $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ を記録した。更に、第一原理計算により、BaSi₂ 中の Si 空孔がバンドギャップ中に局在準位を形成し、ドナーとして働きうることが予測された。よって、MBE 成長中の $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ が最適値から外れたときに Si 空孔が生成され、それらがドナー不純物として働いていると考えられる。また、 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ が 2.0 - 2.6 の範囲で BaSi₂ の伝導型が n 型から p 型に変わった理由は、Si 空孔等の密度が Si 基板に残留していた汚染 B 密度を下回ったために起こったと考えている。

そのため、BaSi₂ 太陽電池の特性改善のためには、 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ を精密にコントロールすることが重要である。

第5章 結論

本論文では、BaSi₂の表面パッシベーション膜と BaSi₂エピタキシャル膜の高品質化に注目して研究を行った。本論文で得られた結論は下記の通りである。

第3章 BaSi₂エピタキシャル膜の表面パッシベーション層

この章では、まず HAXPES 測定によって表面パッシベーション層/BaSi₂のバンドアライメントを評価した。

- *a* 軸配向 BaSi₂エピタキシャル膜は、真空チャンバーから大気に取り出して 3 min 経過した後、6 nm の自然酸化膜が形成することが分かった。また、大気暴露を 24 h 行った BaSi₂の自然酸化膜は 8 nm 程度であり、膜厚差は少なかった。そのため、BaSi₂は大気暴露後に短時間で表面酸化し、その後はそれほど酸化が進行しないことが明らかになった。一方、BaSi₂表面に a-Si 層を 5 nm 堆積することで、表面酸化をほとんど抑制できることが分かった。
- HAXPES 測定では、光電子の取り出し角 TOA を 90°, 30°, 15°に変えることによって分析深さを変化させた。各 TOA での内殻スペクトルの比較により、自然酸化膜/BaSi₂および a-Si/BaSi₂の界面付近の BaSi₂中で、バンドベンディングが起こっていないことを見出した。これは、界面で E_F ピニングが起こっておらず、欠陥密度が少ないことを示している。
- HAXPES の価電子帯スペクトルの立ち上がりから、自然酸化膜、a-Si、BaSi₂の E_F-E_V の値を求め、BaSi₂中のホールに対する表面層の障壁高さを求めた。その結果、自然酸化膜の障壁高さは 3.9 eV であり、BaSi₂で光生成したホール輸送を阻害する構造であった。一方、a-Si の障壁高さは -0.2 eV であり、ホール輸送をスムーズに行える構造であった。この結果は自然酸化膜/BaSi₂と a-Si/BaSi₂の分光感度スペクトルからも窺い知ることが出来る。よって、a-Si キャップ層は、表面の欠陥を埋める表面パッシベーション層としてだけでなく、ホール輸送をスムーズに行うホール輸送層としても機能することが明らかになった。

次に、 t_{air} や $d_{\text{a-Si}}$ を様々に変えた p-BaSi₂/n-Si ヘテロ接合太陽電池を作製し、それらが太陽電池パラメータに与える影響を調べた。

- $d_{\text{a-Si}}$ が小さいときに限り、 t_{air} を 12 h から 150 h に延ばすことにより、 V_{oc} が大幅に向上し、変換効率が 5.3% から 6.6% まで増加していた。これは、大気暴露で BaSi₂表面近傍の酸素濃度が高くなることで、表面再結合が抑制され、 J_0 が小さくなったためであると考えている。ただし、 t_{air} の最適な時間に関しては詳しく調べていないため、今後検討する必要がある。
- 次に、 $t = 150$ h に固定し、 $d_{\text{a-Si}}$ の値を変えた結果、 $d_{\text{a-Si}} = 3$ nm のときに $\eta = 9.9\%$ で最大値を取っ

た。この原因を調べるために、太陽電池パラメータと *EQE* スペクトルの比較を行った。その結果、 $d_{a-Si} < 3 \text{ nm}$ では R_S が上昇していたことが判明した。これは、**a-Si** 層が薄いことにより、酸素の侵入を食い止めることが出来ず、**BaSi₂** 表面が酸化したためであると考えている。一方、 $d_{a-Si} > 3 \text{ nm}$ では、フォトンエネルギー 1.7 eV 以上の範囲での *EQE* が顕著に減少していた。よって、**a-Si** 層が厚いときは **a-Si** 層中での光吸収が起これ、**BaSi₂** 層に届くフォトンが減少したために変換効率が低下したことが考えられる。よって、 d_{a-Si} の最適な値は 3 nm であることが分かった。

- ・デバイス構造作製後、真空デシケータ内で 210 日間保管しても、変換効率がほとんど変化しなかった。そのため、**BaSi₂** 太陽電池は、ペロブスカイト太陽電池のように大気暴露によって即座に劣化しないことが明らかになった。すなわち、この結果は **BaSi₂** 太陽電池の長期安定動作に寄与する結果である。

- ・最終的に、本研究で得られた最も変換効率が高い **p-BaSi₂/n-Si** ヘテロ接合太陽電池の作製条件は $d_{a-Si} = 3 \text{ nm}$, $t_{air} = 150 \text{ h}$ であり、その変換効率は 9.9% であった。この値は、シリサイド半導体を用いた太陽電池構造の中では世界最高効率である。しかし、**BaSi₂** の *EQE* に対する寄与が低いことや、バンドギャップと比べて V_{oc} が小さいこと等、高効率化に向けて多くの課題を残している。

第4章 Ba/Si 堆積レート比を変えて作製した **BaSi₂** エピタキシャル膜の特性評価

この章では、MBE 成長時の R_{Ba}/R_{Si} を様々に変えて **Si(111)** 基板上に厚さ 500 nm の undoped **BaSi₂** エピタキシャル膜を作製し、電気・光学特性を評価した。

- ・ $R_{Ba}/R_{Si} = 1.0 - 5.1$ の範囲で **Si(111)** 上 **BaSi₂** のエピタキシャル成長に成功した。特に、 $R_{Ba}/R_{Si} = 1.0$ では、化学量論よりも **Si-rich** の条件であるにもかかわらず、**BaSi₂** が結晶化した。この事実より、**BaSi₂** の MBE 成長では、① **Ba** の再蒸発、② **Si** 基板からの **Si** 原子拡散に加えて、③ 余分な **Si** の界面での結晶化によって **Ba/Si** 原子比を調整していることが予想される。
- ・ RBS 測定により、 R_{Ba}/R_{Si} の値が大きくなるほど、 N_{Ba}/N_{Si} の値も全体的に大きくなることが分かった。また、**BaSi₂/Si** 界面近傍で N_{Ba}/N_{Si} の値が減少していることを明らかにした。これは、MBE 成長中に **Si** 基板から **Si** 原子が拡散していることを示している。
- ・ 分光感度特性は R_{Ba}/R_{Si} に対して敏感に変化し、 J_L の値は $R_{Ba}/R_{Si} = 2.2$ で最大値を取った。特に、 R_{Ba}/R_{Si} の最適値付近で作製した厚さ $1 \mu\text{m}$ の **BaSi₂** では、バイアス電圧 0.5 V において幅広い波長範囲で *IQE* が 80% を上回った。この値は、**BaSi₂** ホモ接合太陽電池に応用するにあたって十分大きな値である。
- ・ ホール測定と *C-V* 測定の結果より、 R_{Ba}/R_{Si} が最適値に近づくごとに電子密度が減少し、 $R_{Ba}/R_{Si} = 2.0, 2.2, 2.6$ の試料では **p** 型伝導を示すことが判明した。また、このホール密度は、これまでの研

究で最少の $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ を記録した。更に、第一原理計算により、 BaSi_2 中の Si 空孔がバンドギャップ中に局在準位を形成し、ドナーとして働きうることが予測された。よって、MBE 成長中の $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ が最適値から外れたときに Si 空孔が生成され、それらがドナー不純物として働いていると考えられる。また、 $R_{\text{Ba}}/R_{\text{Si}}$ が 2.0 – 2.6 の範囲で BaSi_2 の伝導型が n 型から p 型に変わった理由は、Si 空孔等の密度が Si 基板に残留していた汚染 B 密度を下回ったために起こったと考えている。

付録 論文中の試料番号と実際の試料番号の対応表

第3章

論文中の試料番号	実際の試料番号
Sample 1	T46 (W. Du)
Sample 2	T46 (W. Du)
Sample 3	T 41 (W. Du)
Sample 4	VM15
Sample 5	-- (M. Baba)

論文中の試料番号	実際の試料番号
Sample 6	OJ04
Sample 7	
Sample 8	OJ03
Sample 9	
Sample 10	NP02 (S. Yachi)
Sample 11	NP01 (S. Yachi)

第4章

論文中の試料番号	実際の試料番号
Sample 12	TP-2 (T. Deng)
Sample 13	OJ18
Sample 14	KK22 (K. Kodama)
Sample 15	OJ13
Sample 16	--
Sample 17	YM18 (Y. Yamashita)
Sample 18	OJ14
Sample 19	OJ15
Sample 20	OJ16
Sample 21	OJ20
Sample 22	-- (Ref. 84)
Sample 23	OJ22
Sample 24	OJ21
Sample 25	TS01 (T. Sato)
Sample 26	KK18 (K. Kodama)
Sample 27	TS03 (T. Sato)
Sample 28	Sample A (Ref. 85)

参考文献

- 1) 経済産業省 資源エネルギー庁, 平成 28 年度エネルギーに関する年次報告(エネルギー白書 2017).
- 2) German Advisory Council on Global Change (WBGU) ; World in Transition Towards Sustainable Energy Systems, http://www.wbgu.de/fileadmin/user_upload/wbgu.de/templates/dateien/veroeffentlichungen/hauptgutachten/jg2003/wbgu_jg2003_engl.pdf, p.3.
- 3) M. Raugai and P. Frankl, *Energy* **34** (2009) 392.
- 4) D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25** (1954) 676.
- 5) J. Del Alamo, J. Eguren, and A. Luque, *Solid-state Electronics* **24** (1981) 415.
- 6) A. Kaminskia, B. Vandellea, A. Favea, J.P. Boyeauxa, Le Quan Namb, R. Monnab, D. Sartib, and A. Laugiera, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **72** (2002) 373.
- 7) A. G. Aberle, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **8** (2000) 473.
- 8) J. Schmidt, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden and W. M. M. Kessels, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **16** (2008) 461.
- 9) O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, and H.W. Schock, *Thin Solid Films* **351** (1999) 247.
- 10) J. Müller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek, *Solar Energy* **77** (2004) 917.
- 11) H. Savin, P. Repo, G. von Gastrow, P. Ortega, E. Calle, M. Garín, and Ramon Alcobilla, *NATURE NANOTECHNOLOGY* **10** (2015) 624.
- 12) F. Granek, M. Hermle, D. M. Huljić, O. Schultz-Wittmann, and S. W. Glunz, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **17** (2009) 47.
- 13) K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura, T. Yamaguchi, Y. Ichihashi, T. Mishima, N. Matsubara, T. Yamanishi, T. Takahama, M. Taguchi, E. Maruyama, and S. Okamoto, *IEEE J. Photovoltaics* **4** (2014) 1433.
- 14) K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, and K. Yamamoto, *Nature Energy* **2** (2017) 17302.
- 15) W. Shockley and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 510.
- 16) M. A. Green and M. J. Keevers, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **3** (1995) 189.
- 17) R. G. Gordon, J. Proscia, F. B. Ellis Jr., and A. E. Delahoy, *Sol. Energy Mater.* **18** (1989) 263.
- 18) H. Sasaki, H. Morikawa, Y. Matsuno, M. Deguchi, T. Ishihara, H. Kumabe, T. Murotani, and S. Mitsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) 3389.
- 19) A. Poruba, A. Fejfar, Z. Remes, J. Springer, M. Vanecek, and J. Kocka, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 148.
- 20) M. Berginski, J. Hüpkes, Aad Gordjin, W. Reetz, T. Wätjen, B. Rech, and M. Wuttig, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **92** (2008) 1037.
- 21) P. Bermel, C. Luo, L. Zeng, L. C. Kimerling, and J. D. Joannopoulos, *Optics Express* **15** (2007) 16086.
- 22) D. Zhou and R. Biswas, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 093102.
- 23) A. Hongsingthong, T. Krajangsang, I. A. Yunaz, S. Miyajima, and M. Konagai, *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 051102.
- 24) D. W. Kang, J. Y. Kwon, J. Shim, H. M. Lee, M. K. Han, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell* **105** (2012) 317.

- 25) H. Cui, P. R. Campbell, M. A. Green, *Energy Procedia* **33** (2013) 118.
- 26) H. Tan, P. Babal, M. Zeman, A. H. M. Smets, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **132** (2015) 597.
- 27) H. Sai, T. Matsui, T. Koida, K. Matsubara, M. Kondo, S. Sugiyama, H. Katayama, Y. Takeuchi, and I. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015) 213902.
- 28) K. Chakrabarty and S. N. Singh, *Solid-St. Electron.* **39** (1996) 577.
- 29) Priyanka, M. Lal, S.N. Singh, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **91** (2007) 137.
- 30) P. Singh, S.N. Singh, M. Lal, and M. Husain, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **92** (2008) 1611.
- 31) S. Miyajima, *J. Plasma Fusion Res.* **85** (2009) 820.
- 32) A. G. Aberle, S. W. Glunz, A. W. Stephens and M. A. Green, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2** (1994) 265.
- 33) A. G. Aberle, S. Glunz, and W. Warta, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **29** (1993) 175.
- 34) S. Dauwe, L. Mittelstaedt, A. Metz and R. Hezel, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **10** (2002) 271.
- 35) S. W. Glunz, A. B. Sproul, W. Warta, and W. Wetting, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 1611.
- 36) H. Kobayashi, A. Asano, S. Asada, T. Kubota, Y. Yamashita, K. Yoneda, and Y. Todokoro, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 2098.
- 37) M. Z. Rahman, and S. I. Khan, *Mater. Renew Sustain Energy* **1** (2012) 1.
- 38) S. Miyajima, J. Irikawa, A. Yamada, and M. Konagai, *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 012301.
- 39) B. Hoex, S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 042112.
- 40) B. Hoex, J. J. H. Gielis, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 113703.
- 41) S. D. Wolf, M. Kondo, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 042111.
- 42) A. Descoeur, L. Barraud, S. De Wolf, B. Strahm, D. Lachenal, C. Guérin, Z. C. Holman, F. Zicarelli, B. Demarex, J. Seif, J. Holovsky, and C. Ballif, *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 123506.
- 43) M. Taguchi, A. Terakawa, E. Maruyama, and M. Tanaka, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **13** (2005) 481.
- 44) A. G. Aberle, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **65** (2001) 239.
- 45) J.-F. Lelièvre, E. Fourmond, A. Kaminski, O. Palais, D. Ballutaud, M. Lemiti, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **93** (2009) 1281.
- 46) M. Bär, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, S. Lindner, M. C. Lux-Steiner, Ch.-H. Fischer, T. P. Niesen and F. Karg, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 3857.
- 47) P. D. Paulson, R. W. Birkmire, and W. N. Shafarman, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 879.
- 48) T. Gokmen, O. Gunawan, and D. B. Mitzi, *J. Appl. Phys.* **114** (2013) 114511.
- 49) A. Bosio, N. Romeo, A. Podestà, S. Mazzamuto, and V. Canevari, *Cryst. Res. Technol.* **40** (2005) 1048.
- 50) M. Kawamura, T. Yamada, N. Suyama, A. Yamada, and M. Konagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) 062301.
- 51) S. Oonishi, M. Kawamura, N. Takano, D. Hashimoto, A. Yamada, and M. Konagai, *Thin Solid Films* **519** (2011) 7347.
- 52) D. Abou-Ras, B. Schaffer, M. Schaffer, S. S. Schmidt, R. Caballero, and T. Unold, *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 075502.
- 53) U. Rau, K. Taretto, S. Siebentritt, *Appl. Phys. A* **96** (2009) 221.
- 54) T. Nakada, D. Iga, H. Ohbo, A. Kunioka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 732.
- 55) D. Rudmann, A. F. da Cunha, M. Kaelin, F. Kurdesau, H. Zogg, and A. N. Tiwari, G. Bilger, *Appl. Phys. Lett.* **84**

(2004) 1129.

- 56) V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le, O. I. Asensio, *Thin Solid Films* **431-432** (2003) 53.
- 57) A. Chiril, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y. E. Romanyuk, G. Bilger, and A. N. Tiwari, *Nature Materials* **10** (2011) 857.
- 58) M. A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A. W.Y. Ho-Baillie, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **25** (2017) 668.
- 59) H. Katagiri, K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, *Thin Solid Films* **517** (2009) 2455.
- 60) S. C. Riha, B. A. Parkinson, and A. L. Prieto, *J. AM. CHEM. SOC.* **131** (2009) 12054.
- 61) K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, J. A. Stride, M. Green, and X. Hao, *Adv. Ener. Mater.* (2016) 1600046.
- 62) M. L. Cohen, and T. K. Bergstresser, *Phys. Rev.* **141** (1966) 789.
- 63) R. O. Bell, *Rev. Phys. Appl. (Paris)* **12** (1977) 391.
- 64) A.A. Al-Ghamdi, S. A. Khan, A. Nagat, M. S. Abd El-Sadek, *Optics & Laser Technology* **42** (2010) 1181.
- 65) R. H. Bube, *Phys. Rev.* **98** (1955) 431.
- 66) J. Camassel, D. Auvergne and H. Mathieu, *Solid State Communications*, **13** (1973) 63.
- 67) I. Visoly-Fisher, S. R. Cohen, and David Cahen, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 556.
- 68) T. Takamoto, T. Agui, H. Kurita, M. Ohmori, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, **49** (1997) 219.
- 69) A. N. Tiwari, A. Romeo, D. Baetzner, and H. Zogg, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **9** (2001) 211.
- 70) X. Mathew, J. P. Enriquez, A. Romeo, A. N. Tiwari, *Sol. Ener.* **77** (2004) 831.
- 71) I. Vulgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 5815.
- 72) M. D. Sturge, *Phys. Rev.* **127** (1962) 768.
- 73) A. G. Foyt, *J. Cryst. Growth* **54** (1981) 1.
- 74) J. M. Olson, S. R. Kurtz, A. E. Kibbler, and P. Faine, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 623.
- 75) K. A. Bertness, Sarah R. Kurtz, D. J. Friedman, A. E. Kibbler, C. Kramer, and J. M. Olson, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 989.
- 76) J. F. Geisz, Sarah Kurtz, M. W. Wanlass, J. S. Ward, A. Duda, D. J. Friedman, J. M. Olson, W. E. McMahon, T. E. Moriarty, and J. T. Kiehl, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 023502.
- 77) J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. S. Ward, A. Duda, W. J. Olavarria, T. E. Moriarty, J. T. Kiehl, M. J. Romero, A. G. Norman, and K. M. Jones, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 123505.
- 78) F. Dimroth, M. Grave, P. Beutel, U. Fiedeler, C. Karcher, T. N. D. Tibbits, E. Oliva, G. Siefert, M. Schachtner, A. Wekkeli, A.W. Bett, R. Krause, M. Piccin, N. Blanc, C. Drazek, E. Guiot, B. Ghysselen, T. Salvetat, A. Tauzin, T. Signamarcheix, A. Dobrich, T. Hannappel, and K. Schwarzburg, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **22** (2014) 277.
- 79) Press Release, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, 1 December 2014.
- 80) D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, and V. E. Borisenko, *Phys. stat. sol. (b)* **244** (2007) 2611.
- 81) M. Kumar, N. Umezawa, and M. Imai, *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 203718.
- 82) M. Kumar, N. Umezawa, and M. Imai, *Appl. Phys. Express* **7** (2014) 071203.
- 83) K. Toh, T. Saito, T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 068001.
- 84) K. Morita, Y. Inomata, and T. Suemasu, *Thin Solid Films* **508** (2006) 363.

- 85) H. Takeuchi, W. Du, M. Baba, R. Takabe, K. Toko, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 07JE01.
- 86) W. Du, M. Baba, K. Toko, K. O. Hara, K. Watanabe, T. Sekiguchi, N. Usami, and T. Suemasu, *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 223701.
- 87) M. Baba, K. Toh, K. Toko, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Jiptner, T. Sakiguchi, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, *J. Cryst. Growth* **348** (2012) 75.
- 88) K. O. Hara, N. Usami, K. Toh, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, *J. Appl. Phys.* **112** (2012) 083108.
- 89) K. O. Hara, N. Usami, K. Nakamura, R. Takabe, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Express* **6** (2013) 112302.
- 90) K. Morita, M. Kobayashi, and T. Suemasu, *Thin Solid Films* **515** (2007) 8216.
- 91) Y. Imai, A. Watanabe, *Intermetallics* **18** (2010) 1432.
- 92) Y. Imai, A. Watanabe, *Intermetallics* **15** (2007) 1291.
- 93) M. A. Khan, K. O. Hara, W. Du, M. Baba, K. Nakamura, M. Suzuno, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 112107.
- 94) M. Takeishi, Y. Matsumoto, R. Sasaki, T. Saito, and T. Suemasu, *Physics Procedia* **11** (2011) 27.
- 95) M. Kobayashi, K. Morita, and T. Suemasu, *Thin Solid Films* **515** (2007) 8242.
- 96) Z. Xu, T. Deng, R. Takabe, K. Toko, and T. Suemasu, *J. Cryst. Growth* **471** (2017) 37.
- 97) R. Takabe, M. Baba, K. Nakamura, W. Du, M. A. Khan, S. Koike, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, *Phys. Stat. Solidi C* **10** (2013) 1753.
- 98) K. O. Hara, N. Usami, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, *Thin Solid Films* **567** (2014) 105.
- 99) M. Kobayashi, Y. Matsumoto, Y. Ichikawa, D. Tsukada, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 051403.
- 100) M. Okaji, *Int. J. Thermophys.* **9** (1988) 1101.
- 101) M. Imai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 101801.
- 102) D. Tsukahara, S. Yachi, H. Takeuchi, R. Takabe, W. Du, M. Baba, Y. Li, K. Toko, N. Usami, and Takashi Suemasu, *Appl. Phys. Lett.* **108** (2016) 152101.
- 103) M. Emha Bayu, C. Thi Trinh, R. Takabe, S. Yachi, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 05DB01.
- 104) N. Zhang, K. Nakamura, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 04ER02.
- 105) W. Du, T. Saito, M.A. Khan, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 04DP01.
- 106) R. A. McKee, F. J. Walker, J. R. Conner, and R. Raj, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 2818.
- 107) Y. Inomata, T. Nakamura, T. Suemasu, and F. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 4155.
- 108) Y. Inomata, T. Nakamura, T. Suemasu, and F. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L478.
- 109) R. Takabe, K. Nakamura, M. Baba, W. Du, M. A. Khan, K. Toko, M. Sasase, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 04ER04.
- 110) K. Toh, K. O. Hara, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Toko, and T. Suemasu, *J. Cryst. Growth* **345** (2012) 16
- 111) K. Toh, K. O. Hara, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Toko, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 095501.
- 112) M. Baba, S. Tsurekawa, K. Watanabe, W. Du, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 142113.

- 113) R. Takabe, K. O. Hara, M. Baba, W. Du, N. Shimada, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 193510.
- 114) M. Baba, K. Nakamura, W. Du, M. A. Khan, S. Koike, K. Toko, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 098003.
- 115) M. Baba, K. Watanabe, K. O. Hara, K. Toko, T. Sekiguchi, N. Usami, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 078004.
- 116) R. Numata, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, *Cryst. Growth Des.* **13** (2013) 1767.
- 117) K. Toko, R. Numata, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 094301.
- 118) K. Toko, M. Nakata, A. Okada, M. Sasase, N. Usami, and T. Suemasu, *International Journal of Photoenergy* **2015** (2015) 790242.
- 119) T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 07JA01.
- 120) S. Yachi, R. Takabe, H. Takeuchi, K. Toko, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Lett.* **109** (2016) 072103.
- 121) T. Minemoto, Y. Hashimoto, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura, and Y. Hamakawa, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 8327.
- 122) T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama, M. Kitagawa, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **67** (2001) 83.
- 123) M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov, and V. G. Yarzhemsky, *At. Data Nucl. Data Tables* **77** (2001) 97.
- 124) S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **43** (2011) 689.
- 125) R. Haight, A. Barkhouse, O. Gunawan, B. Shin, M. Copel, M. Hopstaken, and D. B. Milzi, *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 253502.
- 126) M. Bär, B.-A. Schubert, B. Marsen, R. G. Wilks, S. Pookpanratana, M. Blum, S. Krause, T. Unold, W. Yang, L. Weinhardt, and H.-W. Schock, *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 222105.
- 127) S. Tajima, K. Kataoka, N. Takahashi, Y. Kimoto, T. Fukano, M. Hasegawa, and H. Hazama, *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 243906.
- 128) L. Kövér, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **178–179** (2010) 241.
- 129) J. Rubio-Zuazo, and G. R. Castro, *Surf. Interface Anal.* **40** (2008) 1438.
- 130) G. Panaccione, and K. Kobayashi, *Surf. Sci.* **606** (2012) 125.
- 131) M. C. Mugumaoderha, R. Sporcken, J. Ghijsen, and J. A. Dumont, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 20603.
- 132) T. Nagata, S. Oh, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, N. Ikeno, K. Kobayashi, T. Chikyow, and Y. Wakayama, *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 043302.
- 133) D. Gerlach, R. G. Wilks, D. Wippler, M. Wimmer, M. Lozac'h, R. Félix, A. Mück, M. Meier, S. Ueda, H. Yoshikawa, M. Gorgoi, K. Lips, B. Rech, M. Sumiya, J. Hüpkes, K. Kobayashi, and M. Bär, *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 023903.
- 134) N. Ikeno, Y. Yamashita, H. Oji, S. Miki, K. Arafune, H. Yoshida, S. Satoh, I. Hirokawa, T. Chikyow, and A. Ogura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 08KD19.
- 135) C. E. ViolBarbosa, C. Shekhar, B. Yan, S. Ouardi, E. Ikenaga, G. H. Fecher, and C. Felser, *Phys. Rev. B* **88** (2013) 195128.
- 136) S. Ueda, Y. Katsuya, M. Tanaka, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Ishimaru, Y. Matsushita, and K. Kobayashi, *AIP Conf. Proc.* **1234** (2010) 403.

- 137) M. Baba, K. Ito, W. Du, T. Sanai, K. Okamoto, K. Toko, S. Ueda, Y. Imai, A. Kimura, and T. Suemasu, *J. Appl. Phys.* **114** (2013) 123702.
- 138) S. Ueda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom* **190** (2013) 235.
- 139) S. Saito, M. Yoshiki, S. Nunoue, and N. Sano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 021003.
- 140) K. Fukatani, M. Kanbe, W. Futako, B. Kaplan, T. Kamiya, and C. M. Fortmann, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230** (1998) 63.
- 141) F. J. Himpsel, G. Hollinger, and R. A. Pollak, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 7014.
- 142) H. Hasegawa, H. Ishi, T. Sawada, T. Saitoh, S. Konishi, Y. Liu, and H. Ohno, *J. Vac. Technol. B* **6** (1988) 1184.
- 143) I. Mahboob, T. D. Veal, C. F. McConville, H. Lu, and W. J. Schaff, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 036804.
- 144) W. Du, R. Takabe, M. Baba, H. Takeuchi, K. O. Hara, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015) 122014.
- 145) D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 4709.
- 146) M. Repoux, *Surf. Interface Anal.* **18** (1992) 567.
- 147) M. Schmidt, A. Schoepke, O. Milch, Th. Lussky, and W. Fuhs, *MRS Proc.* **762** (2003) A19.11.
- 148) G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 6933.
- 149) H. Fujiwara, and M. Kondo, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 054516.
- 150) H. Fujiwara, and M. Kondo, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 013503.
- 151) W. Du, R. Takabe, S. Yachi, K. Toko, and T. Suemasu, *Thin Solid Films* **629** (2017) 17.
- 152) D. Tsukahara, M. Baba, K. Watanabe, T. Kimura, K. O. Hara, W. Du, N. Usami, K. Toko, T. Sekiguchi, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 030306.
- 153) T. Suemasu, K. Morita, M. Kobayashi, M. Saida, and M. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **45** (2006) L519.
- 154) T. Saito, Y. Matsumoto, M. Suzuno, M. Takeishi, R. Sasaki, T. Suemasu, and N. Usami, *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 021301.
- 155) W. Du, M. Suzuno, M. A. Khan, K. Toh, M. Baba, K. Nakamura, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 152114.
- 156) J. R. Sites and P. H. Mauk, *Solar Cells* **27** (1989) 411.
- 157) J. H. Kim and J. Y. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 2052.
- 158) J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, and S. I. Seok, *Nano Lett.* **13** (2013) 1764.
- 159) G. K. Dalapati, S. Masudy-Panah, A. Kumar, C. C. Tan, H. R. Tan, and D. Chi, *Scientific Report* **5** (2015) 17810.
- 160) A. Sasaki, Y. Kataoka, K. Aoki, S. Saito, K. Kobayashi, T. Ito, K. Kakushima, and H. Iwai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 031202.
- 161) R. Varache, C. Leendertz, M. E. Gueunier-Farret, J. Haschke, D. Muñoz, and L. Korte, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **141** (2015) 14.
- 162) N. A. Latiff, T. Yoneyama, T. Shibutami, K. Matsumaru, K. Toko, and T. Suemasu, *Phys. Status Solidi C* **10** (2013) 1759.
- 163) M. Luysberg, H. Sohn, A. Prasad, P. Specht, Z. Liliental-Weber, E. R. Weber, J. Gebauer and R. Krause-Rehberg, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 561.
- 164) P. K. Bhattacharya, J. W. Ku, and S. J. T. Owen, V. Aebi, C. B. Cooper, III, and R. L. Moon, *Appl. Phys. Lett.*

36 (1980) 304.

165) J. Ma, D. Kuciauskas, D. Albin, R. Bhattacharya, M. Reese, T. Barnes, J. V. Li, T. Gessert, and S.-H. Wei, *Phys. Rev. Lett.* **111** (2013) 067402.

166) S.-H. Wei, *Comput. Mater. Sci.* **30** (2004) 337.

167) J. H. Greenberg, *J. Cryst. Growth* **161** (1996) 1.

168) M. Kumar, N. Umezawa, W. Zhou, M. Imai, *J. Mater. Chem. A.* **5** (2017) 25293.

169) G. Bruzzone, F. Merlo, *J. Less-Common Met.* **39** (1975) 271.

170) A. Casel, E. Kasper, H. Kibbel, and E. Sasse, *J. Vac. Sci & Technol. B* **5** (1987) 1650.

171) K. Miki, K. Sakamoto, T. Sakamoto, *Surface Science* **406** (1998) 312.

172) Y. Terai, H. Yamaguchi, H. Tsukamoto, N. Murakoso, M. Iinuma, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 05DD02.

173) G. Balducci, S. Brutti, A. Ciccioni, G. Trionfetti, A. Palenzona, and M. Pani, *Intermetallics* **16** (2008) 1006.

174) M. Iinuma, H. Tsukamoto, N. Murakoso, H. Yamaguchi, and Y. Terai, *JJAP Conf. Proc.* **5** (2017) 011106.

研究業績一覧

I. 受賞歴

- [1] 2014 年度数理物質科学研究科長表彰(March 25, 2015)
- [2] 2015 5th AASEF Best Poster Award, Tsukuba, Japan (May 12, 2015)
- [3] Young Scientist Awards (Oral Session) in Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials, Fukuoka (July 18, 2016)
- [4] 第 39 回光通信研究会 Best Introduction 賞, 山梨, (August 10, 2016).
- [5] 第 41 回(2016 年秋季)応用物理学会講演奨励賞, 新潟, (September 15, 2016).

II. 学術論文

- [1] **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” *Phys. Status Solidi C* **10** (2013) 1753.
- [2] **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)” *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 04ER04.
- [3] **R. Takabe**, K. O. Hara, M. Baba, W. Du, N. Shimada, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Influence of grain size and surface condition on minority-carrier lifetime in undoped n-BaSi₂ on Si(111)” *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 193510.
- [4] **R. Takabe**, K. O. Hara, M. Baba, W. Du, N. Shimada, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Effect of Grain Areas on Minority-carrier Lifetime in Undoped N-type BaSi₂ on Si(111)” *JJAP conf. proc.* **3** (2015) 011401.
- [5] **R. Takabe**, W. Du, K. Ito, H. Takeuchi, K. Toko, S. Ueda, A. Kimura, and T. Suemasu, “Measurement of valence-band offset at native oxide/BaSi₂ interfaces by hard x-ray photoelectron spectroscopy” *J. Appl. Phys.* **119** (2016) 025306.
- [6] **R. Takabe**, H. Takeuchi, W. Du, K. Ito, K. Toko, S. Ueda, A. Kimura, and T. Suemasu, “Evaluation of band offset at amorphous-Si/BaSi₂ interfaces by hard x-ray photoelectron spectroscopy” *J. Appl. Phys.* **119** (2016) 165304.
- [7] **R. Takabe**, S. Yachi, W. Du, D. Tsukahara, H. Takeuchi, K. Toko, and T. Suemasu, “Influence of air exposure duration and a-Si capping layer thickness on the performance of p-BaSi₂/n-Si heterojunction solar cells” *AIP ADVANCES* **6** (2016) 085107.
- [8] **R. Takabe**, S. Yachi, D. Tsukahara, K. Toko, and T. Suemasu, “Growth of BaSi₂ continuous films on Ge(111) by molecular beam epitaxy and fabrication of p-BaSi₂/n-Ge heterojunction solar cells” *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 05DB02.
- [9] **R. Takabe**, T. Deng, K. Kodama, Y. Yamashita, T. Sato, K. Toko, and T. Suemasu, “Impact of Ba to Si deposition rate ratios during molecular beam epitaxy on carrier concentration and spectral response of BaSi₂ epitaxial films” *J. Appl. Phys.* **123** (2018) 045703.
- [10] **高部 涼太**, 都甲 薫, 沼田 諒平, 原 康祐, 馬場 正和, W. Du, 宇佐美 徳隆, 末益 崇, 「Si(111)

基板上 BaSi₂ エピタキシャル膜の結晶・光学特性評価とガラス基板上への展開」信学技報(IEICE Technical Report), 巻:114, 号:1, 発行年 2014, SDM2014-9.

- [11] 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” *Phys. Stat. Solidi C* **10** (2013) 1677.
- [12] W. Du, M. Baba, **R. Takabe**, N. Zhang, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Investigation of the tunneling properties and surface morphologies of BaSi₂/Si tunnel junctions for BaSi₂ solar cell applications” *Phys. Stat. Solidi C* **10** (2013) 1765.
- [13] K. O. Hara, N. Usami, K. Nakamura, **R. Takabe**, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, “Determination of Bulk Minority-Carrier Lifetime in BaSi₂ Earth-Abundant Absorber Films by Utilizing a Drastic Enhancement of Carrier Lifetime by Post-Growth Annealing” *Appl. Phys. Express* **6** (2013) 112302.
- [14] 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” *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 058007.
- [15] H. Takeuchi, W. Du, M. Baba, **R. Takabe**, K. Toko, and T. Suemasu, “Characterization of defect levels in undoped n-BaSi₂ epitaxial films on Si(111) by deep-level transient spectroscopy” *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 07JE01.
- [16] D. Tsukahara, M. Baba, **R. Takabe**, K. Toko, and T. Suemasu, “Investigation of Surface Potential Distributions of Phosphorus-doped n-BaSi₂Thin-Films by Kelvin Probe Force Microscopy” *JJAP Conf. Proc.* **3** (2015) 011403.
- [17] W. Du, **R. Takabe**, M. Baba, H. Takeuchi, K. O. Hara, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Formation of BaSi₂ heterojunction solar cells using transparent MoO_x hole transport layers” *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015) 082109.
- [18] D. Tsukahara, S. Yachi, H. Takeuchi, **R. Takabe**, W. Du, M. Baba, Y. Li, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “p-BaSi₂/n-Si heterojunction solar cells with conversion efficiency reaching 9.0%” *Appl. Phys. Lett.* **108** (2016) 152101.
- [19] Cham Thi Trinh, Y. Nakagawa, K. O. Hara, **R. Takabe**, T. Suemasu, and N. “Photoresponse properties of BaSi₂ film grown on Si (100) by vacuum evaporation” *Res. Express* **3** (2016) 7.
- [20] S. Yachi, **R. Takabe**, H. Takeuchi, K. Toko, and T. Suemasu, “Effect of amorphous Si capping layer on the hole transport properties of BaSi₂ and improved conversion efficiency approaching 10% in p-BaSi₂/n-Si solar cells” *Appl. Phys. Lett.* **109** (2016) 072103.
- [21] M. Emha Bayu, Cham Thi Trinh, **R. Takabe**, S. Yachi, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Minority-carrier lifetime and photoresponse properties of B-doped p-BaSi₂, a potential light absorber for solar cells” *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 05DB01.
- [22] S. Yachi, **R. Takabe**, K. Toko, and T. Suemasu, “Effect of p-BaSi₂ layer thickness on the solar cell performance of p-BaSi₂/n-Si heterojunction solar cells” *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 05DB03.
- [23] W. Du, **R. Takabe**, S. Yachi, K. Toko, and T. Suemasu, “Enhanced spectral response of semiconducting BaSi₂ films by oxygen incorporation” *Thin Solid Films*, **629** (2017) 17.
- [24] Cham Thi Trinh, Y. Nakagawa, K. O. Hara, Y. Kurokawa, **R. Takabe**, T. Suemasu, and N. Usami, “Growth

of BaSi₂ film on Ge(100) by vacuum evaporation and its photoresponse properties” Jpn. J. Appl. Phys. **56** (2017) 05DB06.

- [25] Z. Xu, T. Deng, **R. Takabe**, K. Toko, and T. Suemasu, “Fabrication and characterizations of nitrogen-doped BaSi₂ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy” J. Cryst. Growth **471** (2017) 37.
- [26] T. Deng, K. Gotoh, **R. Takabe**, Z. Xu, S. Yachi, Y. Yamashita, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Boron-doped p-BaSi₂/n-Si solar cells formed on textured n-Si(001) with a pyramid structure consisting of {111} facets” J. Cryst. Growth **475** (2017) 186.
- [27] Y. Yamashita, S. Yachi, **R. Takabe**, M. Emha bayu, K. Toko, and T. Suemasu, “Reduction in interface defect density in p-BaSi₂/n-Si heterojunction solar cells by a modified pretreatment of the Si substrate” Jpn. J. Appl. Phys. **57** (2018) 025501.
- [28] T. Imajo, K. Toko, **R. Takabe**, N. Saito, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, “Fabrication of SrGe₂ thin films on Ge (100), (110), and (111) substrates, Fabrication of SrGe₂ thin films on Ge (100), (110), and (111) substrates,” Nanoscale Reserce Letters (2018) 13:22.
- [29] K. Kodama, **R. Takabe**, K. Toko, and T. Suemasu, “Decrease in electrical contact resistance of Sb-doped n⁺-BaSi₂ layers and spectral response of an Sb-doped n⁺-BaSi₂/undoped BaSi₂ structure for solar cells” to be published in Jpn. J. Appl. Phys.
- [30] S. Yachi, **R. Takabe**, T. Deng, K. Toko, and T. Suemasu, “Influence of BaSi₂ template growth duration on the generation of defects and performance of p-BaSi₂/n-Si heterojunction solar cells” to be published in Jpn. J. Appl. Phys.
- [31] T. Deng, T. Sato, Z. Xu, **R. Takabe**, S. Yachi, Y. Yamashita, K. Toko, and T. Suemasu, "p-BaSi₂/n-Si heterojunction solar cells on Si(001) with conversion efficiency approaching 10%" submitted.
- [32] Z. Xu, K. Gotoh, T. Deng, T. Sato, **R. Takabe**, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Improving the photoresponse spectra of BaSi₂ layers by capping with hydrogenated amorphous Si layers prepared by radio-frequency hydrogen plasma” submitted.
- [33] T. Deng, Z. Xu, M. Emha, **R. Takabe**, K. Toko, and T. Suemasu, “ Hole transport properties of boron-doped p-BaSi₂ thin films on Si(111) and Si(001) substrates” in preparation.
- [34] S. Matsuno, **R. Takabe**, M. Mesuda, S. Yokoyama, K. Toko, H. Kuramochi, and T. Suemasu, “Enhancement in the photoresponsivity of polycrystalline BaSi₂films formed by helicon-wave-plasma sputtering” in preparation.

III. 国際学会(口頭)

- [1] **R. Takabe**, K. O. Hara, M. Baba, W. Du, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, “Correlation between grain size and minority-carrier lifetime in undoped n-BaSi₂ epitaxial films” 56th Electronic Materials Conference, H10, Santa Barbara, USA, June 25, 2014.
- [2] **R. Takabe**, S. Yachi, D. Tsukahara, K. Toko, and T. Suemasu, “Fabrication of B-doped BaSi₂ on Ge(111) substrates for p-BaSi₂/n-Ge heterojunction solar cells” Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials, 17-PM-V-3, Fukuoka, Japan, July 17, 2016.

IV. 国際学会(ポスター)

- [1] **R. Takabe**, M. Baba, K. Nakamura, W. Du, M. A. Khan, S. Koike, K. Toko, K. Hara, N. Usami, T. Suemasu, “Fabrication and characterizations of phosphorus-doped n-type BaSi₂ epitaxial films grown by molecular beam epitaxy” Asia-Pacific Conference on Green Technology with Silicides and Related Materials 2013, 28-P3, Tsukuba, Japan, July 28, 2013.
- [2] **R. Takabe**, K. Nakamura, M. Baba, W. Du, M. A. Khan, K. Toko, M. Sasase, K. Hara, N. Usami T. Suemasu, “Fabrication and characterization of BaSi₂ epitaxial films over 1.5 μm in thickness on Si(111)” 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials, PS-15-16, Fukuoka, Japan, Sept. 26, 2013.
- [3] **R. Takabe**, K. O. Hara, M. Baba, W. Du, N. Shimada, K. Toko, N. Usami and T. Suemasu, “Effect of grain areas on minority-carrier lifetime in undoped n-BaSi₂ on Si(111)” International conference and summer school on advanced silicide technology 2014, 19-P18, Tokyo, Japan, July 19, 2014.
- [4] **R. Takabe**, K. O. Hara, M. Baba, W. Du, K. Toko, N. Usami and T. Suemasu, “Effects of surface conditions and grain boundaries on minority-carrier lifetime in undoped n-BaSi₂ on Si(111)” The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 3TuPo.5.23, Kyoto, Japan, Nov. 25, 2014,
- [5] **R. Takabe**, M. Baba, W. Du, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami and T. Suemasu, “Epitaxial growth of BaSi₂ films on Ge(111) substrates by molecular beam epitaxy” The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 3TuPo.6.18, Kyoto, Japan, Nov. 25, 2014,
- [6] **R. Takabe**, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, “Crystal growth of BaSi₂ continuous films on Ge(111) substrate” 5th Asia-Africa Sustainable Energy Forum, 12p-PO-3, Tsukuba, Japan, May 12, 2015.
- [7] **R. Takabe**, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, “Fabrication and characterization of BaSi₂ films on Ge(111) substrates by molecular beam epitaxy” 42nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, C1-608, New Orleans, USA, June 17, 2015.
- [8] **R. Takabe**, H. Takeuchi, W. Du, K. Ito, K. Toko, S. Ueda, A. Kimura, and T. Suemasu, “Band alignments at native oxide/BaSi₂ and amorphous-Si/BaSi₂ interfaces measured by hard x-ray photoelectron spectroscopy” 43nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, A45-758, Portland, USA, June 9, 2016
- [9] **R. Takabe**, K. Toko, and T. Suemasu, “Photoresponse measurement of highly oriented BaSi₂ films on Ge(111) using solid phase epitaxy templates” The 43rd International Symposium on Compound Semiconductors, MoP-ISCS-002, Toyama, Japan, June 27, 2016.
- [10] **R. Takabe**, S. Yachi, K. Toko, and T. Suemasu, “Recent progress of B-doped p-BaSi₂/n-Si heterojunction solar cells” AEARU 6th Energy and Environmental Workshop, 2016EEW-07, Yokohama, Japan, August 27, 2016.
- [11] **R. Takabe**, T. Deng, K. Kodama, Y. Yamashita, K. Toko, and T. Suemasu, “Impact of Ba/Si flux ratio during molecular beam epitaxy growth on the characteristics of BaSi₂ epitaxial films on Si(111)” 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2TuPo.83, Shiga, Japan, November 15, 2017.

V. 国内学会(口頭)

- [1] **高部 涼太**, 馬場 正和, 中村 航太郎, M. A. Khan, W. Du, 小池 信太郎, 都甲 薫, 原 康祐, 宇佐美 徳隆, 末益 崇, 「MBE 法による n 型伝導 P-doped BaSi₂ 膜の作製と評価」 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 29p-G7-3, 神奈川, March 29, 2013.
- [2] **高部 涼太**, 中村 航太郎, 馬場 正和, W. Du, M. A. Khan, 都甲 薫, 笹瀬 雅人, 原 康祐, 宇佐美 徳隆, 末益 崇, 「厚さ 1.5 μm を超える BaSi₂ 膜の Si(111)基板上への MBE 成長」 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 20a-D6-7, 京都, Sept. 20, 2013
- [3] **高部 涼太**, 原 康祐, 馬場 正和, W. Du, 都甲 薫, 宇佐美 徳隆, 末益 崇, 「アンドープ n 型 BaSi₂ エピタキシャル膜少数キャリア寿命の結晶粒径依存」 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 20a-D3-6, 神奈川, March 20, 2014.
- [4] **高部 涼太**, 都甲 薫, 沼田 諒平, 原 康祐, 馬場 正和, W. Du, 宇佐美 徳隆, 末益 崇, 「Si(111) 基板上 BaSi₂ エピタキシャル膜の結晶・光学特性評価とガラス基板上への展開」 電子情報通信学会技術研究報告, SDM2014-9, 沖縄, April 10, 2014.
- [5] **高部 涼太**, 馬場 正和, W. Du, 都甲 薫, 原 康祐, 宇佐美 徳隆, 末益 崇, 「MBE 法による Ge(111) 基板上の BaSi₂ エピタキシャル膜の作製と評価」 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-A27-2, 札幌, Sept. 19, 2014.
- [6] **高部 涼太**, 原 康祐, 都甲 薫, 宇佐美 徳隆, 末益 崇, 「固相成長テンプレートを用いた Ge(111)基板上への BaSi₂ 膜作製」 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-A25-2, 神奈川, March 14, 2015.
- [7] **高部 涼太**, 伊藤 啓太, Du Weijie, 都甲 薫, 上田 茂典, 木村 昭夫, 末益 崇, 「硬 X 線光電子分光法による自然酸化膜/BaSi₂ のバンドオフセット測定」 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 15p-2R-15, 名古屋, September 15 (2015).
- [8] **高部 涼太**, 馬場 正和, Du Weijie, 原 康祐, 都甲 薫, 宇佐美 徳隆, 末益 崇, 「Ge(111)基板上 BaSi₂ エピタキシャル膜の分光感度特性」 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 15p-2R-16, 名古屋, September 15 (2015).
- [9] **高部 涼太**, 武内 大樹, Du Weijie, 伊藤 啓太, 都甲 薫, 上田 茂典, 木村 昭夫, 末益 崇, 「硬 X 線光電子分光法による a-Si/BaSi₂ のバンドアライメント測定」 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 21a-S223-3, 東京, March 21 (2016).
- [10] **高部 涼太**, 谷内 卓, 都甲 薫, 末益 崇, 「非晶質 Si キャップ層による BaSi₂ 太陽電池特性の改善」 第 39 回光通信研究会, D-3, 山梨, August 10 (2016).
- [11] **高部 涼太**, 谷内 卓, 都甲 薫, 末益 崇, 「大気暴露時間および a-Si キャップ層の膜厚が p-BaSi₂/n-Si ヘテロ太陽電池性能に与える効果」 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 15p-B3-10, 新潟, September 15 (2016).
- [12] **高部 涼太**, 谷内 卓, M. Emha Bayu, Y. Li, 都甲 薫, 末益 崇, 「p-BaSi₂/n-Si ヘテロ太陽電池作製と今後の展望」 第 28 回シリサイド系半導体と関連物質研究会, 3, 新潟, September 16 (2016).
- [13] **高部 涼太**, 谷内 卓, 都甲 薫, 末益 崇, 「Ba/Si フラックス比を変えて作製した Si(111)基板上 undoped n-BaSi₂ エピタキシャル膜の評価」 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 16p-B5-1, 横浜, March 16 (2017).
- [14] **高部 涼太**, T. Deng, 小玉 小桃, 山下 雄大, 都甲 薫, 末益 崇, 「Ba/Si フラックス比が undoped

BaSi₂ 膜の電気特性に与える効果」 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 8a-C11-2, 福岡, September 8 (2017).

VI. 国内学会(ポスター)

- [1] 高部 涼太, 伊藤 啓太, Du Weijie, 都甲 薫, 上田 茂典, 木村 昭夫, 末益 崇, 「HAXPES を用いた自然酸化膜/BaSi₂ のバンドオフセット評価」 シリサイド系半導体と関連物質研究会 第 16 回夏の学校, P-14, 大分, July 25 (2015)
- [2] 高部 涼太, Tianguo Deng, 小玉 小桃, 山下 雄大, 都甲 薫, 末益 崇, 「MBE 成長中の Ba/Si フラックス比が BaSi₂ エピタキシャル膜に与える影響」 第 14 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, N-6, 名古屋, July 20 (2017).
- [3] 高部 涼太, Tianguo Deng, 小玉 小桃, 山下 雄大, 都甲 薫, 末益 崇, 「Ba/Si フラックス比の異なる undoped BaSi₂/Si(111) の MBE 成長」 第 17 回シリサイド系半導体夏の学校, P5, 浜松, July 29 (2017).

謝辞

本論文を執筆するに当たり、多くの方々のご指導ご鞭撻を賜りましたことを、厚く御礼申し上げます。

末益崇教授におかれましては、学類4年次から6年間の長きにわたり、大変お世話になりました。実験データに関する議論は勿論、論文の執筆や学会発表に関するアドバイス、更には研究者としての姿勢までご教授いただきました。今後も末益教授のような完璧な研究者を目指し、日々精進いたします。

都甲薫准教授におかれましては、研究のアウトプットに関する多くのご助言を頂きました。村田学術財団研究助成金の獲得や学振特別研究員への採用、応用物理学会講演奨励賞の受賞は、都甲准教授のご指導がなければ成し遂げることが出来なかったと考えています。

広島大学の木村昭夫教授、物質・材料研究機構の上田茂典様は、SPring-8でのHAXPES測定の際にお世話になりました。世界に誇れるSPring-8の貴重なマシンタイムを計3日間も使用させていただき、研究者として心に残る経験をすることが出来ました。

斎藤徳之様、吉澤徳子様におかれましては、数多くの試料のTEM観察をしていただきました。我々の要望以上のデータ測定・考察を毎回行ってくださり、大変感銘を受けました。来年度以降は、企業でTEM等を用いた材料解析を行う予定ですので、御二方から戴いた知見を活かして研究に励みたいと思います。

名古屋大学の宇佐美德隆教授、山梨大学の原康祐特任助教には、修士時代に μ -PCD測定をしていただきました。本論文の主軸となった表面パッシベーションに関するアイデアは、御二方のご協力がなければ生まれていませんでした。深く御礼申し上げます。

筑波大学 関場大一郎様と筑波大学 水素量子アトムクス研究室の学生の皆様には、RBS測定で多大なご協力を賜りました。何も分からない自分に対しても懇切丁寧に指導してくださり、大変感謝致します。

馬場正和様におかれましては、学部3年生の専攻実験でTAをされていたときに出会い、以降末益・都甲研究室配属後も大変お世話になりました。研究の仕方や報告書の書き方等、研究者としての礎となる事柄を教えてください、厚く御礼申し上げます。馬場様の存在がなければ博士進学を志さなかったと思います。

BaSi₂グループのM. A. Khan先輩、W. Du先輩、中村航太郎先輩、米山貴裕先輩、小池信太郎先輩、島田直弥先輩、N. Zhangさん、N. A. A. Latiffさん、塚原大地君、武内大樹君、T. Dengさん、Y. Li君、J. Lee君、横山晟也君、佐藤拓磨君、谷内卓君、M. Emha Bayu君、Z. Xuさん、山下雄大君、小玉小桃さん、松野賢司君、杉山稜汰君、杉山周君には、同じ研究グループとして研究にご協力いただきました。また、中沢宏紀君、安富陽子さんは、別グループではありましたが、同期として研究生活を楽しく過ごさせていただきました。

末筆ながら、博士後期課程進学にあたり、多大なる支援を行ってくださった両親に深く感謝申し上げます。