

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02237

研究課題名(和文) 結晶Siタンデム型太陽電池に向けたSi系ワイドギャップ新材料の探索

研究課題名(英文) Exploreing the Si-based wide bandgap materials for crystalline Si tandem solar cells

研究代表者

末益 崇 (SUEMASU, Takashi)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：40282339

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Ba(Si,C)2において、禁制帯幅拡大を実現することを目的とした。プロパンをRFプラズマ状にしてC源に用い、a軸配向CドーブBaSi2膜を成長した。a軸の格子定数を求めたが、全ての試料で約0.892nmであり、RFパワー依存性は得られなかった。全ての試料において、C濃度は1cc当たり10の21乗程度であった。試料によりC濃度に差が無いのは、アンドーブBaSi2膜中に多数の空孔欠陥があるからではないかと考えた。そこで、Ba/Si堆積レート比を1.0から5.1まで変えた試料を成長した。分光感度は堆積レート比に極めて敏感であり、また、キャリア密度は、堆積レート比が2.2で最少となった。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to expand the bandgap of BaSi2 by doping with carbon (C). We used propane as a C source, and formed C-doped BaSi2 films. Regardless of input RF power, the C concentration in the grown films was on the order of 10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup> and the a-axis lattice constant remained the same. We ascribed this result to the presence of vacancies in the BaSi2 lattice. We had set the Ba to Si deposition rate ratio ( ) at 3.0 from the fact that the full width at half maximum of x-ray diffraction peak intensity reached a minimum at =3.0. We varied it from 1.0 to 5.1 and measured the photoresponse spectra and carrier cocentration of the films. It was found that the photoresponsivity was so sensitive to thereby the presence of vacancies. It reached a maximum at = 2.2. The carrier concentration decreased down to 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>. Therefore it is very important to control precisely to decrease the number of vacancies to achieve wide bandgap Ba(Si,C)2 films.

研究分野：半導体電子工学

キーワード：太陽電池 化学量論組成 空孔欠陥 分光感度 キャリア密度

### 1. 研究開始当初の背景

結晶Si太陽電池は、2030年頃には現在の1/10程度までの薄膜化と理論効率限界に近い26-27%程度の高変換効率を同時に達成することで、発電コストの低減を目指している。しかし、結晶Si太陽電池のエネルギー変換効率は飽和傾向にあり、今後、変換効率を5%以上向上するのは容易ではない。一方、GaAsを中心とする化合物半導体において、禁制帯幅の異なる半導体を組み合わせるタンデム化により、変換効率は、非集光型単接合の26.4%から、2接合で31.1%に、3接合で37.9%に達している。このように、タンデム化によるエネルギー変換効率向上は、実証されている。このような背景を踏まえ、本提案では、将来、結晶Si太陽電池との2接合タンデム化に繋がるよう、1.6eVの禁制帯幅をもち、結晶Si上に高品質の薄膜成長が可能な光吸収材料を、半導体BaSi<sub>2</sub>をベースに開発するとの着想を得た。

2接合タンデム太陽電池の場合、禁制帯幅が1.1eVの結晶Siと1.6eVの半導体の組み合わせは、理論変換効率が35%を超える。このため、結晶Si上に高品質の製膜が可能な禁制帯幅が1.6eVの半導体の開発が必要である。禁制帯幅が1.6eVの半導体は、III-V族化合物半導体を中心に多数存在する(例えば、In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N、In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub>)。しかし、結晶Siとの格子不整合率が大きいため高品質の製膜が難しく、また、必ずしも豊富でない元素で構成される場合が多い。一方、BaSi<sub>2</sub>は、資源が豊富な元素で構成される禁制帯幅が1.3eVの半導体であり、格子不整合率0.1%でSi(111)上にエピタキシャル成長が可能である。さらに、BaSi<sub>2</sub>では結晶粒径(約0.2 μm)よりも格段に大きい少数キャリア拡散長(約10 μm)と、CIGS系半導体と同等の大きな光吸収係数が実証されている。このように、BaSi<sub>2</sub>は多結晶薄膜でありながら、光キャリアの生成と収集に特に有利な特徴をもつ。

### 2. 研究の目的

本研究では、半導体 BaSi<sub>2</sub> をベースとして、Si 原子の一部を等電子的な炭素(C)原子で置換した Ba(Si,C)<sub>2</sub> を薄膜成長し、結晶 Si 基板上にエピタキシャル成長可能な禁制帯幅が1.6eVの半導体を作製することを目的とする。2接合タンデム型太陽電池で最適な禁制帯幅の組み合わせは、1.1eV(結晶Si)と1.6eVの半導体である。タンデム化によるエネルギー変換効率の向上はGaAs系で実証されており、非集光型単接合の26.4%から、2接合の31.1%、3接合の37.9%と大幅に向上してきた。一方、Si系のエネルギー変換効率は、ヘテロ接合型で25.6%が最高であり、Si系全体でも0.6%の向上に約20年要した。結晶Si上に高品質成長が可能な禁制帯幅1.6eVの半導体を組み合わせることで、将来、Si系でも大幅なエネルギー変換効率向上が期待できる。

### 3. 研究の方法

Si(111)基板上に Ba(Si,C)<sub>2</sub> 膜をエピタキシャル成長し、それが達成された後、光学吸収端から禁制帯幅拡大を検証するため、透明なSi(111)基板を作製し、その基板上へ Ba(Si,C)<sub>2</sub> 膜を形成する。Ba(Si,C)<sub>2</sub> 膜の形成は、次のように行う。まず、加熱した Si(111)基板に Ba を照射して島状 BaSi<sub>2</sub> を形成し種結晶とする。過去の実験により、この種結晶を挿入することで、その上に成長する BaSi<sub>2</sub> 膜および (Ba,Sr)Si<sub>2</sub> 膜の成長条件が大幅に緩和されることが分かっている。その後、Si を電子銃で、Ba を Kセルで供給し、BaSi<sub>2</sub> 膜がエピタキシャル成長する条件下で C ラジカルを供給し、厚さ 300nm 程度の a 軸配向エピタキシャル膜を形成する。C ラジカルは C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> をプラズマ状に分解して、極少量の供給からスタートする。C ラジカルは CH に起因する 431nm の発光ピークの強度を用いて制御する。C 原子が BaSi<sub>2</sub> 格子中に添加されたことは、XRD 測定で回折ピークが高角度側にシフトしたことで確認する。C 原子の添加量を赤外吸収法により、また、C 原子の置換サイトを EXAFS 測定で評価する。平面 TEM 観察により結晶粒界を構成する結晶面を明らかにして、BaSi<sub>2</sub> と比較する。

### 4. 研究成果

#### (1) Ba(Si,C)<sub>2</sub> 膜の成長

プロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)を RF プラズマ状にしてクランキングして C 源とする計画である。そのため、C 源を制御して供給できるか否か確認した。図1は、RF パワー100W のときのプラズマのスペクトルである。C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> がプラズマ化していることが分かる。また、図2に示す通り、RF パワーの増加とともに、C-H 基に起因する発光波長 431nm の発光強度が線形に増大した。この結果から、プラズマの発光強度は RF 電源の投入パワーで制御できるといえる。

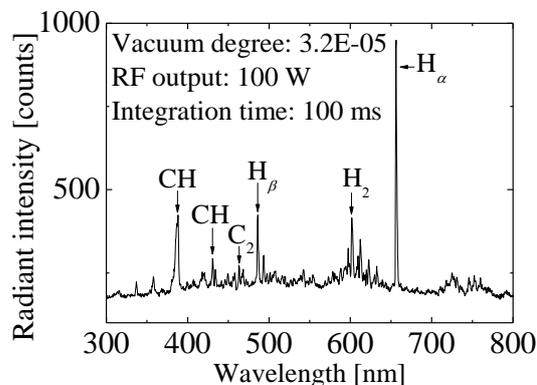


図1 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> プラズマの発光スペクトル (RF パワー100W のとき)

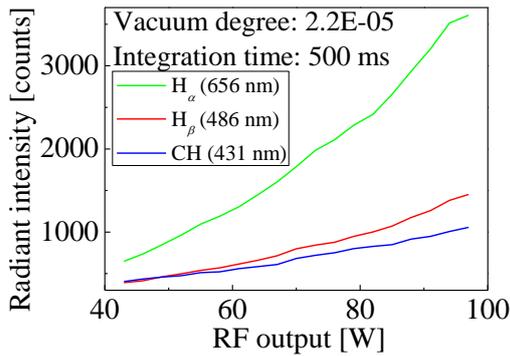


図2 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>プラズマ発光線のRFパワー依存性

また、図3に900度に加熱したSi(111)基板の上にC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>プラズマを100Wで照射した試料のX線回折パターンを示す。この結果から3C-SiCの形成が確認できた。以上の結果から、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>がC源として働くことが確認できた。

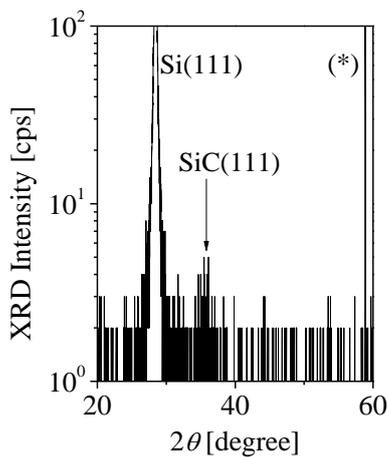


図3 3C-SiCの形成を示す $\theta$ - $2\theta$ X線回折パターン

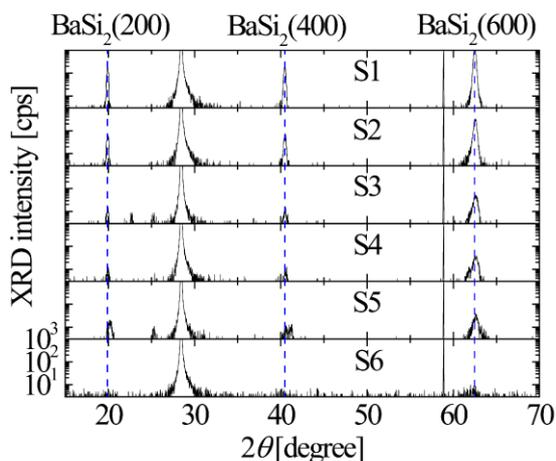


図4 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>プラズマの投入パワーを50W(S1)から100W(S6)まで10Wずつ増やして形成したCドープBaSi<sub>2</sub>膜のX線回折パターン

以上の結果を踏まえ、CドープBaSi<sub>2</sub>膜をSi(111)基板に成長した。実験では、成長チャンパー内の圧力が $3.2 \times 10^{-5}$  Torrになるようにプロパンを供給し、RFパワーを40Wから100Wまで、10Wずつ変えた試料(S1~S4)を作製した。これらの試料のX線回折パターンを図4に示す。X線回折パターンに示す通り、(200), (400), (600)のa軸配向のピークのみが得られた。このことから、a軸配向のCドープBaSi<sub>2</sub>膜が形成できたといえる。この結果からa軸の格子定数を求めたが、S1からS6までの全ての試料で約0.892nmであり、RFパワー依存性は得られなかった。また、SIMS測定により、全ての試料において、C濃度は $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度であることも分かった。このように、試料によりC濃度に差が無いのは、アンドープBaSi<sub>2</sub>膜中に多数の空孔欠陥があるからではないかと考えた。

## (2) Ba/Si 供給比を変えたアンドープ BaSi<sub>2</sub> 膜の形成と特性評価

実験では、成長時のSiの堆積レートを0.9 nm/minに固定し、Baの堆積レートを0.9 nm/minから4.6 nm/minに変えることで、供給レート比を1.0から5.1の間で変えたアンドープBaSi<sub>2</sub>膜を成長した。試料の分光感度を図5に示す。

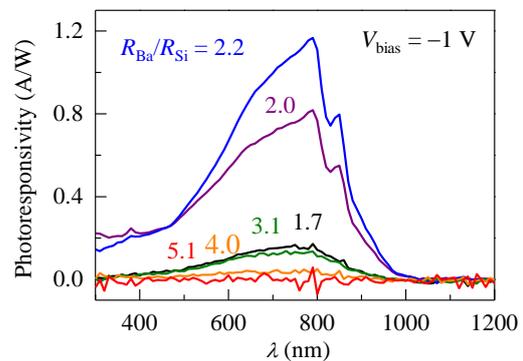


図5 Ba/Si 供給比を変えた成長した試料の分光感度スペクトル

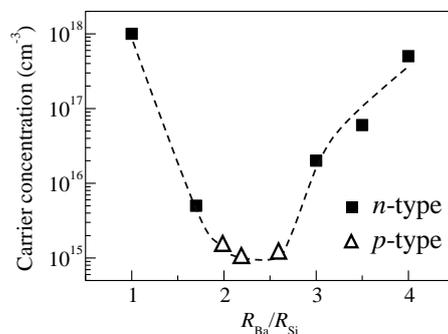


図6 Ba/Si 供給比を変えた成長した試料のキャリアタイプおよびキャリア密度

作製した試料の分光感度特性から、堆積レート比の変化に対して分光感度スペクトルがとも敏感に変化することが明らかになった。次に、各試料のキャリア密度を測定し、分光感度とキャリア密度の関係を検討した。その結果を図6に示す。堆積レート比が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型伝導を示すとを明らかにした。また、堆積レート比が2.2に近づくにつれてキャリア密度が減少し、2.2で最少のホール密度 ( $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) 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、分光感度特性が向上したと考えられる。以上より、高品質なBaSi<sub>2</sub>膜の作製には、BaSi<sub>2</sub>膜形成時の堆積レート比を精密に制御する必要があるとの重要な結果を得た。堆積レートが化学量論組成からズレると電子密度が高くなっている。このことは、NIMSのKumar等の研究により、Si空孔欠陥によることが分かってきた[1]。これまで、BaSi<sub>2</sub>膜の形成は、結晶学的な視点から堆積レート比を3.0としてきた。以上を結果を踏まえ、図6でキャリア密度が最も少ない、つまり、空孔欠陥密度が少ない堆積レート比が2.2の条件でCドープBaSi<sub>2</sub>膜を形成する必要があるといえる。

#### <引用文献>

[1] M. Kumar, N. Umezawa, W. Zou, and M. Imai, *J. Mater. Chem. A* 5, 25293 (2017).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 18 件)

- ① K. Kodama, R. Takabe, T. Deng, K. Toko, and T. Suemasu, Spectroscopic evidence of photogenerated carrier separation by built-in electric field in Sb-doped n-BaSi<sub>2</sub>/B-doped p-BaSi<sub>2</sub> homojunction diodes, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 050301 (2018). (DOI: 10.7567/JJAP.57.050310) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>
- ② S. Yachi, R. Takabe, T. Deng, K. Toko, and T. Suemasu, Effect of BaSi<sub>2</sub> template growth duration on the generation of defects and performance of p-BaSi<sub>2</sub>/n-Si heterojunction solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 042301 (2018). (DOI: 10.7567/JJAP.57.042301) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>
- ③ K. Kodama, R. Takabe, S. Yachi, K. Toko, and T. Suemasu, Decrease in electrical contact resistance of Sb-doped n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub> layers and spectral response of an Sb-doped n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>/undoped BaSi<sub>2</sub> structure for solar cells,

*Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 031202 (2018). (DOI: 10.7567/JJAP.57.031202) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>

- ④ 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 BaSi<sub>2</sub> epitaxial films, *J. Appl. Phys.* 123, 045703 (2018). (DOI: 10.1063/1.4994850) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>
- ⑤ Y. Yamashita, S. Yachi, R. Takabe, T. Sato, M. Ehma Bayu, K. Toko, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 025501 (2018). (DOI: 10.7567/JJAP.57.025501) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>
- ⑥ S. Yachi, R. Takabe, K. Toko, and T. Suemasu, Effect of p-BaSi<sub>2</sub> layer thickness on the solar cell performance of p-BaSi<sub>2</sub>/n-Si heterojunction solar cell, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56, 05DB03 (2017). (DOI: 10.7567/JJAP.56.05DB03) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>
- ⑦ W. Du, R. Takabe, S. Yachi, K. Toko, and T. Suemasu, Enhanced spectral response of semiconducting BaSi<sub>2</sub> films by oxygen incorporation, *Thin Solid Films* 629, 17 (2017). (DOI: 10.1016/j.tsf.2017.03.046) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>
- ⑧ R. Takabe, S. Yachi, D. Tsukahara, K. Toko, and T. Suemasu, Growth of BaSi<sub>2</sub> continuous films on Ge(111) by molecular beam epitaxy and fabrication of p-BaSi<sub>2</sub>/n-Ge heterojunction solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56, 05DB02 (2017). (DOI: 10.7567/JJAP.56.05DB02) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>
- ⑨ M. Emha Bayu, C. T. Trinh, R. Takabe, S. Yachi, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, Minority-carrier lifetime and photoresponse properties of B-doped p-BaSi<sub>2</sub>, a potential light absorber for solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56, 05DB01 (2017). (DOI: 10.7567/JJAP.56.05DB01) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>
- ⑩ T. Suemasu and N. Usami, Exploring the potential of semiconducting BaSi<sub>2</sub> for thin-film solar cell applications, *J. Appl. D* 50, 1 (2017). (DOI: 10.1088/1361-6463/50/2/023001) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>
- ⑪ M. Baba, M. Kohyama, and T. Suemasu, First-principles study of twin grain boundaries in epitaxial BaSi<sub>2</sub> on Si(111), *J. Appl. Phys.* 120, 085311 (2016). (DOI: 10.1063/1.4961603)

<https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>

⑫ S. Yachi, R. Takabe, H. Takeuchi, K. Toko, and T. Suemasu, Effect of amorphous Si capping layer on the hole transport properties of BaSi<sub>2</sub> and improved conversion efficiency approaching 10% in p-BaSi<sub>2</sub>/n-Si solar cell, Appl. Phys. Lett. 109, 072103 (2016).

(DOI: 10.1063/1.4961309)

<https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>

⑬ 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-BaSi<sub>2</sub>/n-Si heterojunction solar cell, AIP Advances 6, 085107 (2016).

(DOI: 10.1063/1.4961063)

<https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>

⑭ K. O. Hara, C. T. Trinh, K. Arimoto, J. Yamanaka, K. Nakagawa, Y. Kurokawa, T. Suemasu, and N. Usami, Effects of deposition rate on the structure and electron density of evaporated BaSi<sub>2</sub> films, J. Appl. Phys. 120, 055103 (2016).

(DOI: 10.1063/1.4959214)

<https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>

[学会発表] (計 69 件)

① 末益崇, BaSi<sub>2</sub> 膜の組成比制御とホモ接合太陽電池への取り組み, 日本学術振興会第 175 委員会 (2017)

② T. Suemasu, Semiconducting BaSi<sub>2</sub> – Si-based new absorber layer material for solar cells, International Conference on Solid State Materials and Devices (2017).

③ K. Kodama, R. Takabe, K. Toko, and T. Suemasu, Effect of Sb-doped n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub> surface layer on the carrier transport properties and spectral response, 27<sup>th</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2017).

④ Y. Yamashita, R. Takabe, K. Toko, and T. Suemasu, Dependence of solar cell characteristics on Si substrate pretreatment, 27<sup>th</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2017).

⑤ 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 BaSi<sub>2</sub> epitaxial films on Si(111), 27<sup>th</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2017).

⑥ Z. Xu, T. Deng, R. Takabe, M. Emha Bayu, K.

Toko, and T. Suemasu, Nitrogen-doped BaSi<sub>2</sub> thin films on n-Si(111) by molecular beam epitaxy and radio-frequency plasma generator, 27<sup>th</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2017).

⑦ T. Deng, K. Gotoh, R. Takabe, Z. Xu, S. Yachi, Y. Yamashita, K. Toko, and T. Suemasu, Investigation on boron-doped p-BaSi<sub>2</sub>/n-Si hetero-junction solar cells on a textured Si(001) substrate, 27<sup>th</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2017).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 1 件)

名称: 金属ケイ化物形成方法

発明者: 関口隆史, 山根久典, 末益崇

権利者: 関口隆史, 山根久典, 末益崇

種類: 特許

番号: 特許第 5979667 号

出願年月日: 2016 年 8 月 5 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~ecology/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

末益 崇 (SUEMASU, Takashi)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号: 40282339