

令和元年6月14日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18865

研究課題名(和文)シリサイド半導体への酸素添加によるSiタンデム太陽電池用トップセルの開拓

研究課題名(英文) Formation of oxygen-doped semiconducting silicides for top-cell materials in Si-based 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) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：スパッタ法により炭素(C)または酸素(O)ドーピングBaSi₂膜を形成し、光学吸収端および分光感度特性を調べた。その結果、C濃度が1cc当たり10の21乗台のCドーピングBaSi₂膜の形成に成功した。また、分光感度特性はアンドーピングBaSi₂膜に比べて、著しく向上した。この結果は、BaSi₂膜中のSi空孔をC原子が置換したためと考えている。さらに、Cドーピングによる禁制帯幅拡大を示唆する結果が得られた。一方、Oをドーピングした試料では、禁制帯幅の拡大が見込まれる酸素濃度が1cc当たり10の21乗台で、BaSi₂の結晶が崩れることが判明した。このため、O濃度の高濃度ドーピングは難しいといえる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低炭素社会を実現するには、市場の9割を占める結晶Si太陽電池のエネルギー変換効率の大幅な向上が欠かせない。このためには、結晶Siと組み合わせて、2接合タンデム型太陽電池を形成する必要がある。その場合、最適な半導体の禁制帯幅は1.6～1.7eVであるが、Si基板上に高品質で製膜が可能な、そのような半導体が限られることがボトルネックになっていた。本研究では、炭素ドーピングBaSi₂において、禁制帯幅拡大を示唆する結果が得られたこと、さらに、炭素濃度が1cc当たり10の21乗台においても、分光感度が極端に大きいことを実証した。このため、BaSi₂は、トップセル材料として有力な候補であるといえる。

研究成果の概要(英文)：C or O doped BaSi₂ films were formed by sputtering and their optical absorption edge and photoresponsivity were measured. As for C-doped BaSi₂ films, the C concentration reached as high as 10 to the power 21 per 1cc, and the photoresponsivity increased markedly compared to undoped BaSi₂ films. In addition, the optical absorption edge increased with C composition. However, the crystalline quality of O-doped BaSi₂ films degraded when the O concentration reached a value where the expansion of the band gap might occur. Therefore, it can be stated that the high-level doping of O into BaSi₂ is difficult.

研究分野：電子工学、結晶成長工学

キーワード：タンデム型太陽電池 トップセル 禁制帯幅 スパッタ法 吸収端

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会を実現するには、市場の9割を占める結晶Si太陽電池のエネルギー変換効率の大幅な向上が欠かせない。市場の9割を占める結晶Si太陽電池であるが、エネルギー変換効率が研究室レベルで26.6%が最高であり、この20年間に約1.5%しか向上していない。一方、禁制帯幅(E_g)の異なる半導体を組み合わせたタンデム化(図1)によるエネルギー変換効率の向上は、図2に示す通りGaAs系で既に実証されており、非集光型単接合の27.5%から、2接合タンデムの31.6%、3接合タンデムの37.9%へと、大幅に向上してきた。ただし、GaAs系太陽電池は大変高価なため、人工衛星等の特殊用途に限られる。結晶Si($E_g=1.1\text{eV}$)と組み合わせると、2接合タンデム型太陽電池を形成する場合、最適な半導体の禁制帯幅は1.6~1.7eVである(図3)。しかし、Si基板上に高品質で製膜が可能な、そのような半導体が限られることがボトルネックになっている。本研究では、この問題をSi系新材料で解決し、一般家庭で使う太陽電池で30%を超えるエネルギー変換効率実現に道を拓くものである。

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1.6 eV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、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$)。しかし、結晶Siとの格子不整合率が大きいために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_2 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_2 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_2 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[1]。

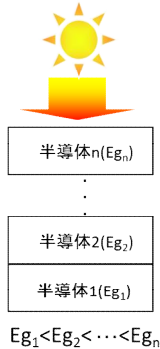


図1. タンデム太陽電池の概念図

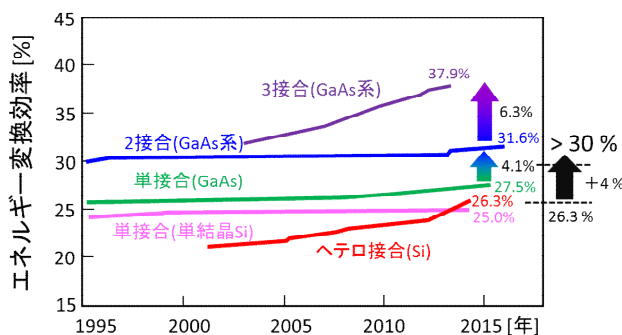


図2. 主要な太陽電池(非集光型)の変換効率の推移(NREL[米国]より抜粋して転載)

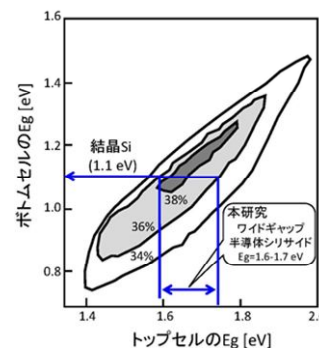


図3. 変換効率(2接合タンデム型太陽電池)のボトムおよびトップセルの禁制帯幅依存性(「太陽電池」濱川圭弘、コロナ社(2004年)より転載)。

2. 研究の目的

本研究では、申請者が2001年より取り組んできた太陽電池用の新材料である半導体 BaSi_2 をベースとして、格子間サイト(4c サイト)に酸素原子を侵入させることで、結晶Si基板上に高品質成長可能な禁制帯幅が1.6~1.7eVの半導体を開拓することを目的とする。

3. 研究の方法

BaSi_2 の禁制帯幅拡大の方法として、第一原理計算では酸素の他に炭素の可能性があると分かっている。 BaSi_2 膜中に炭素または酸素を導入する薄膜堆積方法として、これまで注力してきた分子線エピタキシー法に変えてスパッタ法を選び、 BaSi_2 ターゲットをRFスパッタ法によりスパッタして BaSi_2 膜を形成する際に、前者の場合には、SiCをスパッタすることで炭素を添加し、また、後者の場合には SiO_2 をターゲットとして酸素を添加する方法を選択した。

4. 研究成果

これまで、 BaSi_2 膜のスパッタ法での形成については、過去に、 BaSi_2 ターゲットを室温でスパッタし、その後、真空チャンバー内で600度でアニールすることで、 BaSi_2 膜を形成してきた[2]。しかし、電子密度が 10^{19}cm^{-3} 以上と大変大きく、そのため、分光感度は極めて小さかった。平成29年度は、基板を600度に加熱できるよう成膜装置を整え、また、堆積膜のBaとSiの組成比を精密にコントロールすることで、 BaSi_2 膜の形成に成功した。 BaSi_2 膜の形成は、図4に示すラマン

スペクトルから確認した。BaSi₂中のSi四面体の振動に起因する明瞭なピークが確認できる。電子密度が10¹⁶乗台と3桁も低減し、高品質のBaSi₂膜形成に成功した。図5にそのようなBaSi₂膜の分光感度特性を示す。堆積条件により、分光感度は敏感に変化するが、キャリア密度低下により、分光感度は従来よりも100倍以上も増大した。

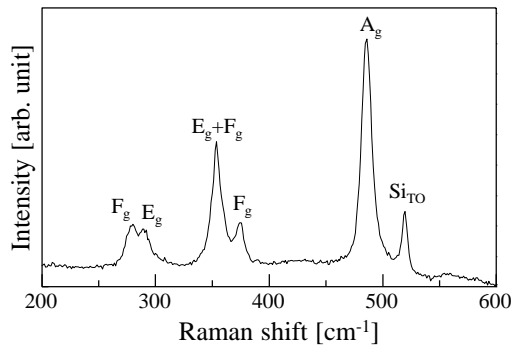


図4. スパッタ法で形成したBaSi₂膜のラマンスペクトル

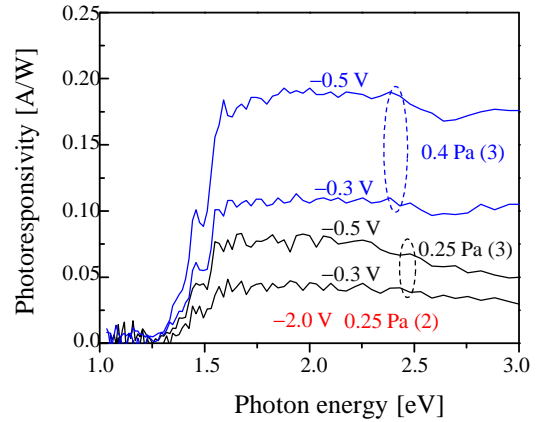


図5. スパッタ法で形成したBaSi₂膜の分光感度特性。堆積時のAr圧力、さらに、BaSi₂ターゲット上のBa片の数により、特性が変化する様子を示す。

次に、BaSi₂中に炭素をドーピングした場合、分光感度が極端に増大する結果が得られたので、そちらを中心に述べる。BaSi₂およびSiCターゲットを同時にスパッタする方法で、炭素ドーピングBaSi₂膜を形成した。図6は、Cドーピング膜のラマンスペクトルである。炭素の密度は、SIMS測定より、図6で堆積レート比がR_{SiC}/R_{BaSi₂}=0.11の試料で、約10²¹cm⁻³であることが分かっている。Raman測定の結果、これだけ多量の炭素がドーピングされても結晶構造が崩れていないといえる。図7に、分光感度特性から得られた光学吸収端の炭素ドーピング依存性を示す。炭素ドーピングの増大により、光学吸収端に増加傾向があるといえるが、まだデータを蓄積する必要があるといえる。

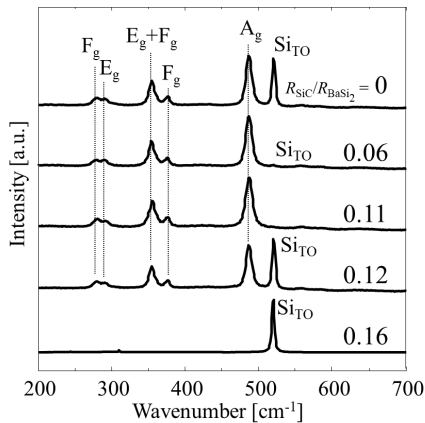


図6. スパッタ法で形成した炭素ドーピングBaSi₂膜のラマンスペクトル。Si_{TO}は、SiのTOフォノンのラマン線を示し、結晶Siが析出していることを示す。

図8に、炭素ドーピングBaSi₂膜の分光感度特性を示す。アンドーピングBaSi₂膜の分光感度特性と比較した。炭素の密度は、10²¹cm⁻³である。この図より、炭素をドーピングすることで、分光感度が増大したといえる。第一原理計算により、炭素原子はSiサイトに入り易いことが分かっている。BaSi₂ではSi空孔が生じやすいため、炭素原子がSi空孔を埋めたことで、分光感度が向上したと考えている。

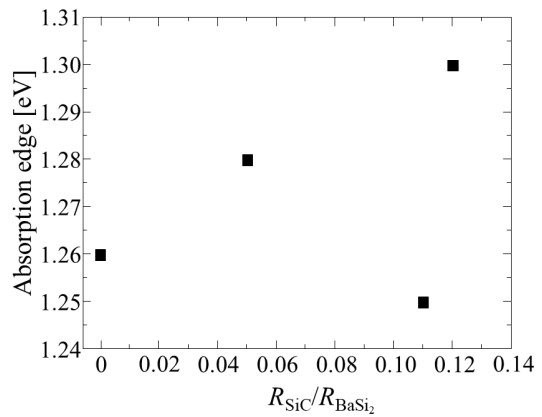


図7. スパッタ法で形成した炭素ドーピングBaSi₂膜の光学吸収端の堆積レート比依存性。

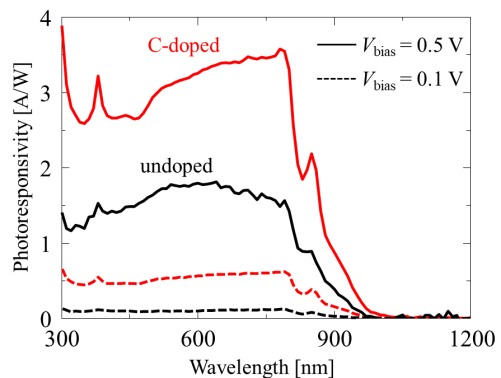


図8.炭素ドーピングBaSi₂膜の分光感度特性。

< 引用文献 >

[1] T. Suemasu and N. Usami, Exploring the Potential of Semiconducting BaSi₂ for Thin-Film Solar Cell Applications, Journal of Physics D: Applied Physics 50, 023001 (2017).

[2] T. Yoneyama, A. Okada, M. Suzuno, T. Shibusata, K. Matsumaru, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Toko, and T. Suemasu, Formation of polycrystalline BaSi₂ films by radio-frequency magnetron sputtering for thin-film solar cell applications, Thin Solid Films 534 (2013) 116.

5 . 主な発表論文等 (全て査読有)

{ 雑誌論文 }(計 11 件)

S. Matsuno, T. Nemoto, M. Mesuda, H. Kuramoto, K. Toko, and T. Suemasu, Impact of deposition pressure and two-step growth technique on the photoresponsivity enhancement of polycrystalline BaSi₂ films formed by sputtering, Appl. Phys. Express 12, 021004 (2019).
(DOI: /10.7567/1882-0786/aafc70) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>

K. Kodama, Y. Yamashita, K. Toko, and T. Suemasu, Operation of BaSi₂ homojunction solar cells on p+-Si(111) substrates and the effect of structure parameters on their performance, Appl. Phys. Express 12, 041005 (2019).
(DOI: /10.7567/1882-0786/ab0c4f) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>

Y. Yamashita, Y. Takahara, T. Sato, K. Toko, A. Uedono, and T. Suemasu, Simple way of finding Ba to Si deposition rate ratios for high photoresponsivity in BaSi₂ films by Raman spectroscopy, Appl. Phys. Express 12, 055506 (2019).
(DOI: /10.7567/1882-0786/ab14b9) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>

Y. Yamashita, T. Sato, Miftahullatif Emha, K. Toko, and T. Suemasu, Investigation of electrically active defects in undoped BaSi₂ light absorber layers using deep-level transient spectroscopy, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 075801 (2018).
(DOI: 10.7567/JJAP.57.075801) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>

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-BaSi₂/B-doped p-BaSi₂ homojunction diodes, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 050310 (2018).
(DOI: 10.7567/JJAP.57.050310) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>

S. Yachi, R. Takabe, T. Deng, K. Toko, and T. Suemasu, Effect of BaSi₂ template growth duration on the generation of defects and performance of p-BaSi₂/n-Si heterojunction solar cell, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 042301 (2018).
(DOI: 10.7567/JJAP.57.042301) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>

K. Kodama, R. Takabe, S. Yachi, K. Toko, and T. Suemasu, Decrease in electrical contact resistance of Sb-doped n⁺-BaSi₂/undoped BaSi₂ structure for solar cells, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 031202 (2018).
(DOI: 10.7567/JJAP.57.031202) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>

Y. Yamashita, S. Yachi, R. Takabe, T. Sato, Miftahullatif 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, 025501 (2018).
(DOI: 10.7567/JJAP.57.025501) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>

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, AIP Adv. 8, 055306 (2018).
(DOI: /10.1063/1.5025021) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>

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(111) with conversion efficiency approaching 10%: comparison with Si(111), Appl. Phys. Express 11, 062301 (2018).
(DOI: 10.7567/APEX.11.062301) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>

T. Sato, H. Hoshida, R. Takabe, K. Toko, Y. Terai, and T. Suemasu, Detection of local vibrational

modes induced by intrinsic defects in undoped BaSi₂ light absorber layers using Raman spectroscopy, J. Appl. Phys. 124, 025301 (2018).
(DOI: 10.1063/1.5029320) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>

H. Hoshida, N. Murakoso, T. Suemasu, and Y. Terai, Identification of Vibrational Modes in BaSi₂ Epitaxial Films by Infrared and Raman Spectroscopy, Defect and Diffusion Forum, 386, 43 (2018).
(DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.386.43) <https://tsukuba.repo.nii.ac.jp/>

[学会発表](計 53件)

Ana B. Montes, Yilei Tian, Daan Schopmeijer, Stephan Eijt, Hendrik Schut, Takashi Suemasu, Noritaka Usami, Joao Serra, Olindo Isabella and Miro Zeman, Annealing Effects on the Layer Structure in BaSi₂ Thin Films Studied by DB-PAS, 2018 MRS Fall Meeting, ET02.03.05, Boston, USA, Nov. 26, 2018.

Takashi Suemasu, Significant impact of Ba to Si deposition rate ratios during molecular beam epitaxy on electrical and optical properties of BaSi₂ absorber layers, The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials, Okayama, Japan, November 21, 2018.

T. Deng, T. Sato, Z. Xu, R. Takabe, S. Yachi, Y. Yamashita, K. Toko and T. Suemasu, Towards BaSi₂ homojunction solar cells on Si(001), 4th International Asian School Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT), III.24.01o, Vladivostok, Russia, Sept. 24, 2018

Satoshi Matsuno, Ryota Takabe, Seiya Yokoyama, Kaoru Toko, Masami Mesuda, Hidehito Kuramochi, Takashi Suemasu, Significant improvement of photoresponsivity of polycrystalline BaSi₂ films directly formed on heated Si(111) substrates by sputtering, 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2018), PS-6-17, Tokyo, Japan, Sept. 13, 2018.

Zhihao Xu, Kazuhiro Gotoh, Tianguo Deng, Kaoru Toko, Noritaka Usami, Takashi Suemasu, "Improvement of photoresponsivity of passivated BaSi₂ thin film layers by hydrogenated amorphous Si using radio-frequency of H₂ plasma, 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2018), PS-6-14, Tokyo, Japan, Sept. 13, 2018.

T. Deng, Z. Xu, Y. Yamashita, K. Kodama, T. Sato, K. Toko and T. Suemasu, Investigation of BaSi₂ homojunction solar cells on a p⁺-BaSi₂/p⁺-Si tunnel junction towards BaSi₂/Si tandem solar cells, 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2018), F-5-03, Tokyo, Japan, Sept. 12, 2018.

Komomo Kodama, Kaoru Toko, and Takashi Suemasu, First demonstration of BaSi₂ pn homojunction solar cell, 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2018), F-5-02, Tokyo, Japan, Sept. 12, 2018.

Yudai Yamashita, Takuma Sato, Kaoru Toko, Takashi Suemasu, Deep level transient spectroscopy characterization of undoped BaSi₂ light absorbers, 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2018), E-4-04, Tokyo, Japan, Sept. 12, 2018.

Y. Yamashita, T. Sato, K. Toko, and T. Suemasu, Formation of low defect density BaSi₂ light absorbers for solar cell applications, 60th Electric Materials Conference, O10, California, USA, June 27 (2018).

K. Kodama, R. Takabe, K. Toko, and T. Suemasu, First operation of BaSi₂ p-n homojunction solar cells, 60th Electric Materials Conference, JJ01, California, USA, June 28 (2018).

[図書](計 0件)

[産業財産権]

出願状況(計 0件)

取得状況（計 0 件）

〔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)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。