

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04136

研究課題名（和文）近接蒸着法による巨大ドメインBaSi₂薄膜の結晶成長メカニズム研究課題名（英文）Crystal growth mechanism of large-domain BaSi₂ films by close-spaced evaporation

研究代表者

原 康祐（HARA, Kosuke）

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：40714134

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：近接蒸着法は、大面積拡張性を持つ太陽電池材料BaSi₂の成膜法である。本研究は、近接蒸着法によるBaSi₂薄膜の結晶成長メカニズムを解明し、得られる指針を元に単結晶BaSi₂薄膜を作製し、その物性データを得ることである。まず、原料の機械的活性化により300℃の成膜温度の低下に成功した。この技術を用い、成膜温度の結晶ドメイン構造への影響を調べた。その結果、基板温度を高く、膜厚を大きくすることで、ドメインが拡大することが分かった。この知見と傾斜Si(100)を用いることで、初めて単結晶BaSi₂薄膜の形成に成功した。物性測定により、キャリア寿命へのドメイン境界の影響は小さいことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で実施した近接蒸着法への機械的活性化の利用は、おそらく初めて真空成膜プロセスにメカノケミカル効果を活用した成果である。これによって、薄膜結晶成長の分野に新たな手法を加えることができた。また、単結晶薄膜の作製と物性測定の成果は、結晶粒界の影響を排除した物性評価を可能とする成果である。これはより正確な物性の解明につながり、より高効率なBaSi₂太陽電池の設計を可能とする。さらに、結晶ドメイン境界がキャリア寿命に大きな悪影響を及ぼさないことは、BaSi₂の太陽電池応用において、結晶ドメインサイズに強い制約がないことを意味している。

研究成果の概要（英文）：The close-spaced evaporation (CSE) method is a deposition method for solar cell material BaSi₂ with large-area scalability. This study aimed to elucidate the crystal growth mechanism of BaSi₂ thin film by CSE, to fabricate single crystal BaSi₂ thin film based on the obtained guidelines, and to reveal its physical properties. First, we succeeded in lowering the deposition temperature by 300 °C by mechanical activation of the raw material. By employing this technique, we investigated the impact of deposition temperature on the crystal domain structure. The results indicated that the domains expanded with an increase in substrate temperature and film thickness. Based on this knowledge, we successfully fabricated a single-crystal BaSi₂ thin film on a vicinal Si(100) substrate for the first time. Physical properties measurements revealed that the influence of domain boundaries on carrier lifetime is not large.

研究分野：電気電子材料工学

キーワード：シリサイド半導体 近接蒸着 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

安価で高効率な太陽電池の開発は、電力の脱炭素化のために重要である。BaSi₂は、Siより高い理論限界効率(32%、K. O. Hara, *Sol. Energy* 245, 136 (2022))と、Siより数十倍高い光吸収係数を持つため、バルクSiよりも低コストな薄膜により高効率太陽電池を実現できるポテンシャルを持つ。申請者は、高速熱蒸着によるBaSi₂成膜法の開発と、その太陽電池応用を進めてきた。その結果、低キャリア密度(10¹⁶ cm⁻³台)のBaSi₂薄膜を安定して成膜する技術を確立し、明瞭なダイオード特性を得ることに成功した(K. O. Hara, et al., *J. Mater. Res.* 33, 2297 (2018) (Invited Feature Paper) など)。

同時に、新たなBaSi₂成膜法として近接蒸着法を考案し、大面積成膜への拡張を容易にした。この手法では、互いに近接させた基板と原料を同時に高速熱処理装置で加熱することで成膜できるため、大面積への拡張性に優れている。また、この方法のポイントは、原料として用いるBaAl₄+Ni混合物である。これが高温でBaガスを発生し、BaガスがSi基板と反応することで、BaSi₂が成膜する。このように、通常気相成長とは大きく異なる結晶成長条件のためか、本手法により巨大なBaSi₂単一結晶ドメインの生成に成功した(ドメインサイズ68 μm以上、K. O. Hara, et al., *Mater. Sci. Semicond. Process.* 113, 105044 (2020))。これは、分子線エピタキシー(MBE)による(100)配向薄膜(最大ドメインサイズ9 μm、K. Toh, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 095501 (2012))よりずっと大きい。また、近接蒸着では、(001)配向が支配的になることも他の気相成長法とは異なる。これは、Baガスを狭い領域に閉じ込め基板と化学反応させる特異な成膜プロセスに由来すると考えられる。

一方、BaSi₂の単結晶薄膜は実現されていなかったため、これまでに報告されているBaSi₂薄膜の物性データは、結晶ドメイン境界・粒界の影響を含んでいる。結晶ドメイン境界・粒界を排除し、BaSi₂本来の物性値を解明できれば、太陽電池デバイスの最適設計に大いに役立つ。

2. 研究の目的

本研究の目的は、近接蒸着によるBaSi₂成膜における結晶成長メカニズムを解明し、得られる指針をもとに巨大ドメインBaSi₂薄膜を作製し、結晶欠陥の少ないBaSi₂薄膜の物性データを得ることである。

3. 研究の方法

(1)メカノケミカル効果による成膜温度コントロール

これまで、近接蒸着の成膜温度は、Baガス発生温度により決まり、1000 °Cに限られていた。本研究では、機械的活性化により化学反応を容易にするメカノケミカル効果を活用することで、Baガス発生温度を低下させられると着想した。原料の機械的活性化にはボールミリングを用いた。まず、どれだけ低い温度で成膜が可能か、ボールミリング条件を変化させて調べた。また、低い成膜温度で作製したBaSi₂薄膜の物性も調査した。

(2)結晶ドメイン構造の調査

成膜温度とSi基板の面方位が結晶ドメイン構造に与える影響を調査し、結晶成長メカニズムを検討した。以前の近接蒸着法の研究では、Si(100)基板しか調べられていなかったが、本研究では、Si(111)基板も利用し、Si(100)基板の結果と比較した。さらに、傾斜基板上での結晶成長についても調べた。さらに、ガラス基板上のアモルファスSi(a-Si)薄膜を用い、a-Si上での結晶成長についても調査した。

(3)物性評価

結晶成長メカニズムの知見をもとに巨大ドメインBaSi₂薄膜を作製し、ドメイン境界の影響が無いBaSi₂の物性を調査した。暗所と照射下でのホール効果測定により、多数キャリアの種類と密度、そしてキャリア寿命を決定した。

4. 研究成果

(1)メカノケミカル処理の影響 (K. O. Hara, et al., *Mater. Adv.* 2, 6713 (2021))

まず、BaAl₄+Ni原料にボールミリングを行い、ボールミリング時間と近接蒸着膜の堆積量の関係を調査した。その結果、堆積量が最大となる最適ミリング時間があることが分かった。これは、短時間のボールミリングでは、機械的活性化によりBaAl₄+Ni原料の反応性が向上する一方、長時間のボールミリングでは、NiがBaAl₄に固溶するためであることが、ミリング後原料の電子顕微鏡観察により分かった。最適ミリング条件で準備した原料を用いて近接蒸着を行ったところ、700 °Cまで成膜温度を下げて成膜できた。これにより近接蒸着法による成膜温度を300 °C低温化することに成功した。これは、近接蒸着法のプロセス条件をコントロールする新たな手法を見出した成果である。また、私の知る限り、初めて真空成膜プロセスにメカノケミカル効果を活用した成果でもある。これによって、薄膜結晶成長の分野に新たな手法を加えることができた。

(2)低温で作製した BaSi₂ 薄膜の物性 (K. O. Hara, et al., Mater. Adv. 2, 6713 (2021))

成膜温度 700 °C で異なる成膜時間の薄膜を作製し、物性を調査した。膜厚は成膜時間に伴い上昇し、成膜時間で膜厚をコントロールできることが分かった。一方、膜厚時間が極端に長くなると、膜表面に窪みが増えたため、膜の再蒸発が表面平坦性を悪化させることが分かった。作製した薄膜の電気特性をホール効果測定で調査したところ、キャリア(電子)密度と移動度は、どちらも成膜時間に伴い低下した。この結果、150 nm 以上の BaSi₂ 薄膜は、10¹⁷ cm⁻³ 以下の低いキャリア密度を示した。また、キャリア移動度は低くても 150 cm²/Vs 以上であった。また、光照射下での電流電圧特性の測定により、BaSi₂ 薄膜は明瞭な光伝導性を示すことを確認した (図 1)。これらの結果より、BaSi₂ 近接蒸着膜が太陽電池应用到した物性を持つことを明らかにできた。

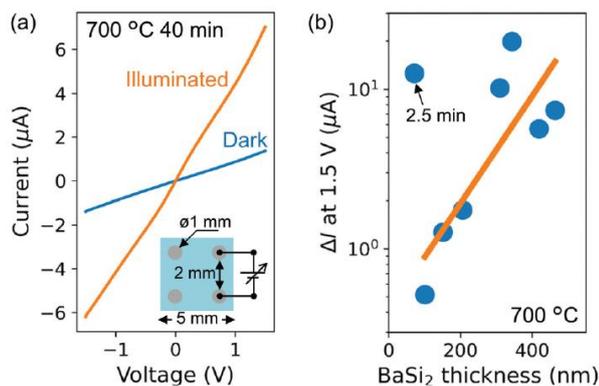


図 1 (a)成膜温度 700 °C、成膜時間 40 min で作製した薄膜の表面 Al 電極間の電流・電圧特性の光照射による変化。(b)1.5 V での光照射による電流増分と BaSi₂ 膜厚の関係。2.5 min 以外の連続膜では、正の相関があった。Reproduced from K. O. Hara, et al., Mater. Adv. 2, 6713 (2021) under the CC BY-NC 3.0 licence.

(3)結晶ドメイン構造に影響を与える要因

もともと、乳鉢で混合した BaAl₄+Ni 原料を用いた近接蒸着では、(001)配向の巨大な単一結晶方位のドメインが形成していた。しかし、本研究においてボールミリングを行った原料を用いた場合は、BaSi₂ 薄膜は常に(100)配向となった。MBE で作製された薄膜と同様に、Si(100) 基板には面内方位の異なる 2 種類の結晶ドメインから成る (100)配向 BaSi₂ 薄膜が形成し、Si(111)基板には面内方位の異なる 3 種類の結晶ドメインから成る (100)配向 BaSi₂ 薄膜が形成した。これより、原料の調製方法が薄膜の結晶配向に影響を与える可能性が示唆されたが、そのメカニズムの解明には至らなかった。

次に、異なる成膜温度、原料量、基板面方位で BaSi₂ 薄膜を作製し、結晶成長メカニズムを調査した(K. O. Hara, et al., J.

Alloys Compd. 966, 171588 (2023))。図 2 に、電子線後方散乱回折法で解析した結晶ドメイン境界の密度を BaSi₂ 薄膜の膜厚に対してプロットした図を示す。結晶ドメイン境界密度と膜厚の間に負の相関があることが分かる。また、Si(100)基板の薄膜の方が、Si(111)基板上よりドメイン境界密度が大きい。さらに、成膜温度が高い方がドメイン境界密度が小さい傾向があることも確認できる。この結果より、Si(100)基板上に高い成膜温度で厚い膜を形成することで、大きな結晶ドメインを形成できることが分かった。この成膜温度と膜厚の影響は、活発な原子拡散がドメイン拡大に寄与することを示唆している。これは、成膜温度と成膜速度が高い特徴を持つ近接蒸着法が、大きな結晶ドメインから成る薄膜の作製に適していることを示している。

結晶ドメインサイズの拡大を目指して、傾斜 Si(100)基板上に近接蒸着法で薄膜を作製した(原ら、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、東京、2024 年 3 月 22-25 日)。その結果、4° または 15° 傾斜 Si(100)基板上への成膜により、単一結晶方位 BaSi₂ 薄膜が形成することを確認した。膜が厚いときはクラックが生じていたが、薄い膜ではクラックが無く、単結晶薄膜が形成した。これは、初めて BaSi₂ 単結晶薄膜を実現した成果である。

さらに、光学特性を調べるために、透明な石英ガラス基板上への成膜についても検討した。まず、石英ガラス基板上に MgO 拡散障壁層をスパッタリング法で成膜し、その上に a-Si 薄膜をスパッタリング法で形成した。これを近接蒸着法の基板として用い、BaSi₂ 薄膜を形成した。BaSi₂ 薄膜の形成には成功したが、a-Si 層であった部分が多孔質になる問題があることが分かった。このため、正確な光学特性の測定はできなかった。a-Si ではなく結晶 Si 層を形成する工夫を取り入れることが不可欠である。

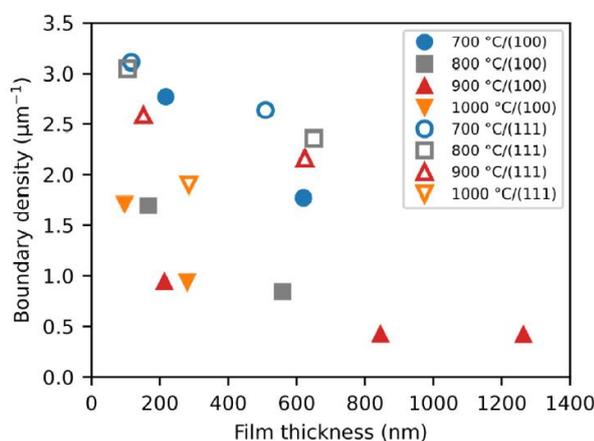


図 2 結晶ドメイン境界密度と膜厚、成膜温度、基板面方位の関係。Reprinted from K. O. Hara, et al., J. Alloys Compd. 966, 171588 (2023) with permission from Elsevier.

(4)結晶ドメイン構造と物性の関係

図 2 にまとめた BaSi₂ 薄膜の電気特性とキャリア寿命を測定し、結晶ドメイン構造との関係を調査した(K. O. Hara, et al., J. Alloys Compd. 966, 171588 (2023))。キャリア密度は膜厚と負の相関があることが分かった。これは、おそらく、活発な原子拡散を経て形成された厚膜では、欠陥密度が低いためである。また、キャリア移動度とドメイン境界密度には明確な関係は見られなかった。これは、結晶境界がキャリアの輸送を妨げない BaSi₂ の興味深い特徴を表している。さらに、キャリア寿命はドメイン境界密度と弱い負の相関があることが分かった。すなわち、結晶ドメイン境界はキャリア再結合の要因となるものの、その影響は大きくない。これは、太陽電池応用において、結晶ドメインサイズに強い制約が無いことを意味している。

傾斜 Si(100)基板上に形成した BaSi₂ 単結晶薄膜についても、電気特性とキャリア寿命を測定した(原ら、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、東京、2024 年 3 月 22-25 日)。移動度とキャリア密度は、結晶ドメイン境界密度との関係を境界密度=0 に外挿した値と近く、矛盾しない結果となった。単結晶薄膜を用いれば、結晶粒界の影響を排除した物性を調べることができる。本研究の結果は、その第一歩となる成果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Kosuke O. Hara, Chiaya Yamamoto, Junji Yamanaka, and Keisuke Arimoto	4. 巻 10
2. 論文標題 Semiconducting BaSi2 film synthesis by close-spaced evaporation benefiting from mechanical activation of source powder by ball milling	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JJAP Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 11101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.56646/jjapcp.10.0_011101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 T. Suemasu, K. O. Hara, H. Uono, and M. Imai	4. 巻 131
2. 論文標題 Silicon meets group-III metals in energy and electronic applications---How to handle reactive sources for high-quality films and bulk crystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 191101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0092080	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Hara Kosuke O., Yamamoto Chiaya, Yamanaka Junji, Arimoto Keisuke	4. 巻 2
2. 論文標題 Low temperature synthesis of photoconductive BaSi2 films via mechanochemically assisted close-spaced evaporation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 6713 ~ 6721
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ma00687h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 原 康祐、山中 淳二、有元 圭介	4. 巻 66
2. 論文標題 新規太陽電池材料BaSi2の近接蒸着による成膜技術開発	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 表面と真空	6. 最初と最後の頁 388 ~ 392
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.66.388	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hara Kosuke O., Takagaki Ryota, Arimoto Keisuke, Usami Noritaka	4. 巻 966
2. 論文標題 Microstructural, electrical, and optoelectronic properties of BaSi2 epitaxial films grown on Si substrates by close-spaced evaporation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 171588 ~ 171588
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2023.171588	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 原 康祐、有元 圭介、宇佐美 徳隆
2. 発表標題 BaSi2薄膜の結晶粒界とキャリア寿命の関係
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kosuke O. Hara
2. 発表標題 Heterojunction Design Using Computational Material Screening for Solar Cells: Application to BaSi2 Absorber
3. 学会等名 2nd Indo-Japan Joint Workshop on Photovoltaics (IJWP-2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kosuke O. Hara
2. 発表標題 Computational material screening for charge transport layers of BaSi2 solar cells
3. 学会等名 The 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-33) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kosuke O. Hara, Chiaya Yamamoto, Junji Yamanaka, Keisuke Arimoto
2. 発表標題 Synthesis of photoconductive BaSi ₂ films by close-spaced evaporation
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kosuke O. Hara, Chiaya Yamamoto, Junji Yamanaka, and Keisuke Arimoto
2. 発表標題 Mechanochemically Assisted Close-Spaced Evaporation of BaSi ₂ Films
3. 学会等名 The 6th Asia-Pacific Conference on Green Technology with Silicides and Related Materials, 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 原 康祐、高垣 僚太、有元 圭介、宇佐美 徳隆
2. 発表標題 Si基板上BaSi ₂ 近接蒸着膜の実効キャリア寿命
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kosuke O. Hara
2. 発表標題 Heterojunction design by computational material screening for solar cells with BaSi ₂ absorber
3. 学会等名 11th International Conference on Materials for Advanced Technologies (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kosuke O. Hara, Ryota Takagaki, Keisuke Arimoto, and Noritaka Usami
2. 発表標題 Growth of Epitaxial BaSi2 Films with Carrier Lifetime over 2 μ s by Close-Spaced Evaporation
3. 学会等名 2023 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kosuke O. Hara, Ryota Takagaki, Keisuke Arimoto, and Noritaka Usami
2. 発表標題 Small Negative Effect of Domain Boundary on Carrier Lifetime of BaSi2 Absorber Films
3. 学会等名 The 34th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-34) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 原 康祐、牧 祐孝、類家 哉子、山中 淳二、有元 圭介
2. 発表標題 近接蒸着法による傾斜Si基板上への単一結晶方位BaSi2薄膜の形成
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

原研究室ホームページ http://www.inorg.yamanashi.ac.jp/hara-lab/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	有元 圭介 (Arimoto Keisuke)		
研究協力者	宇佐美 徳隆 (Usami Noritaka)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関