

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 3 月 31 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760005

研究課題名（和文） 高効率太陽電池用高品質基板材料の新規作成法

研究課題名（英文） A novel way of preparation of high quality substrate material  
for highly efficient solar cells

研究代表者

ムカンナン アリバナンドハン（MUKANNAN Arivanandhan）

静岡大学・電子工学研究所・助教

研究者番号：50451620

研究成果の概要（和文）：太陽電池の変換効率を向上させるために、(1) Ge の添加が Si 結晶中のボイド欠陥形成と光照射による結晶品質劣化に及ぼす効果と(2) Ga をドープした  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  結晶の欠陥発生機構及び寿命に対する Ge 組成の効果調べた。Ga ドープ濃度を増加させると、少数キャリア寿命が増加し、フローパターン欠陥密度と格子間酸素濃度が減少した。これらの現象は、Ge-空孔の複合体が不均一核形成センターとして働くことで、酸素析出物を形成し、格子間酸素濃度が減少することを示している。

研究成果の概要（英文）：The effect of Ge codoping on the minority carrier lifetime (MCL) in B-doped Czochralski-silicon (CZ-Si) crystals was investigated. The MCL increased from 110 to 176  $\mu\text{s}$  with increasing Ge concentration from 0 to  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Light-induced degradation (LID) of B doped CZ-Si was suppressed by Ge codoping. Moreover, the flow pattern defect (FPD) density related to grown-in micro-defects (GMD) in B/Ge codoped CZ-Si decreased with increasing Ge concentrations. The interstitial oxygen ( $\text{O}_i$ ) concentration was decreased as the Ge concentration increased. The suppressed LID effect in the B & Ge codoped CZ-Si was associated with the low concentration of B-O related defect generation. The mechanism by which the Ge concentration influence on the reduction of FPDs and  $\text{O}_i$  concentration is discussed based on Ge-vacancy defect formation at cooling the ingots. Ga-doped  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloy single crystals with  $x=0-0.06$  were successfully grown by Czochralski method. The results show that the MCL was increased and FPD density was decreased as the Ge composition increases up to  $x=0.03$  and the trend reverses when beyond 0.03. The Ge plays an important role on the GMD formation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、 応用物性・結晶工学

キーワード：太陽電池、シリコン、シリコンゲルマニウム、少数キャリア寿命、結晶欠陥密度

### 1. 研究開始当初の背景

世界人口の増加とエネルギー源の縮小により、新エネルギー源の確保が重要な課題となっている。燃焼エネルギーは  $\text{CO}_2$  のような温室ガスを発生するため、温暖化をもたらす大きな要因ともなっている。太陽光発電はエネルギー問題と環境問題を同時に解決するために有効な手法の一つである。太陽セルの95%以上は Si 単結晶、多結晶で作られている。単接合 Si セルの理論変換効率は約 29% であり、現在、研究室では帯地域溶融法で成長させた高品質の Si ウエハーを用いて、24.7% が達成されている。しかし、産業界では、低価格で大量生産するため、低品質の Si ウエハーを用いており、変換効率は 10 から 15 % である。低価格で高品質の結晶成長技術を開発し、変換効率を向上できれば大きなブレークスルーとなりうる。

B 添加 Si 結晶は光照射のもとで、少数キャリア寿命が短くなるため、光照射による特性劣化が変換効率の減少をもたらす大きな要因となっている。Si 結晶中の B と O の複合欠陥が特性劣化をもたらすことが実験的に示されている。そのため、B 以外の不純物を使用する方法や O 濃度を減少させる方法の開発が重要な課題である。本研究では、Ga 添加 Si 及び  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  結晶が結晶欠陥や少数キャリア寿命に及ぼす効果を明らかにする。

### 2. 研究の目的

本研究では、(1) Ge の添加が Si 結晶中のボイド欠陥形成および光照射による結晶品質劣化に及ぼす効果と(2) ガリウム(Ga)をドープしたシリコンゲルマニウム( $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ )結晶の偏析現象、欠陥発生機構及び寿命に対する Ge 組成の効果を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

Ga 添加  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x = 0, 0.006, 0.03, 0.045, 0.06$ ) 混晶半導体単結晶を回転引き上げ法により成長させた。結晶方位を  $\langle 100 \rangle$  とした。11N 純度の Si を原料とし、20 Torr の高純度アルゴン雰囲気中で成長を行った。Si 融液からの Ga 蒸発を防ぐために、Ga を直接 SiGe 融液に添加した。結晶回転速度 20 rpm、るつぼ回転は種結晶回転と反対方向に 10 rpm とした。Ge 組成比が高い場合、多結晶化しやすいため、結晶引き上げ速度は Ge 組成により変化させた。

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $0 < x < 0.3$ ) 多結晶を  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  バルク結晶を切り出し、ウエハーにした後、機械研磨と HF:  $\text{HNO}_3$  (1:6) を用いた化学エッチング法で鏡面に仕上げた。ウエハーに光照射させることで欠陥を意図的に発生させた。光照射前後のウエハーの寿命特性を微小光容量減

衰法と表面光電圧法により測定した。また、室温で Secco エッチャントを用いてエッチングすることで成長欠陥に対応したエッチピットを形成させ、光学顕微鏡と走査型顕微鏡を用いて、エッチピット密度を測定した。赤外分光測定により格子間酸素濃度を測定した。

### 4. 研究成果

図 1 に少数キャリア寿命の Ge 組成依存性を示す。Ga ドープ濃度を 0 から  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  まで増加させると、少数キャリア寿命は 110 から 176  $\mu\text{s}$  まで増加した。

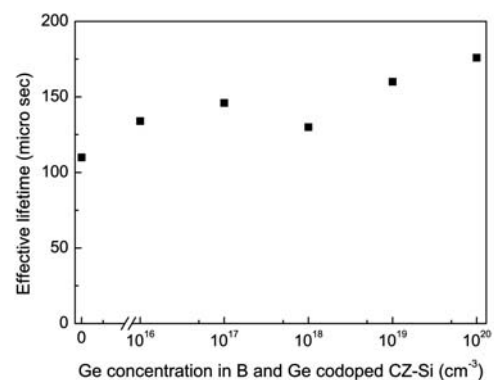


図 1 少数キャリア寿命の Ge 組成依存性

図 2 は少数キャリア寿命の光照射時間依存性である。B 不純物のみを添加した場合と比べ、B と Ge の両不純物添加すると、少数キャリア寿命が長くなった。光照射後 60 分が経過すると、Ge 濃度が  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  を超えた試料では少数キャリア寿命が急激に低下した。

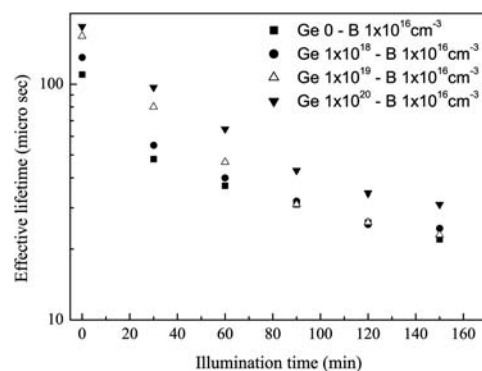


図 2 少数キャリア寿命の光照射時間依存性

図3はSeccoエッチャントを用いてエッチングした欠陥密度のGe組成依存性を示す。Geを添加することで欠陥密度が減少することが明確に示された。

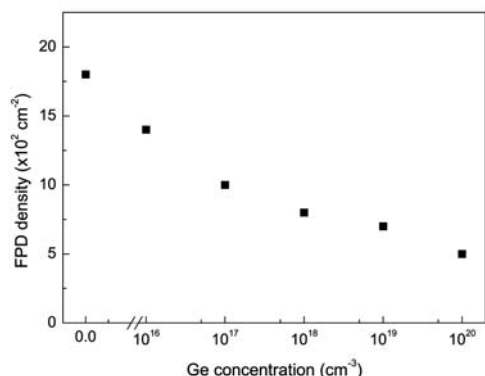


図3 欠陥密度のGe組成依存性

図4に赤外分光法で測定した格子間酸素濃度のGe組成依存性を示す。組成が高くなると、格子間酸素濃度が減少することがわかった。

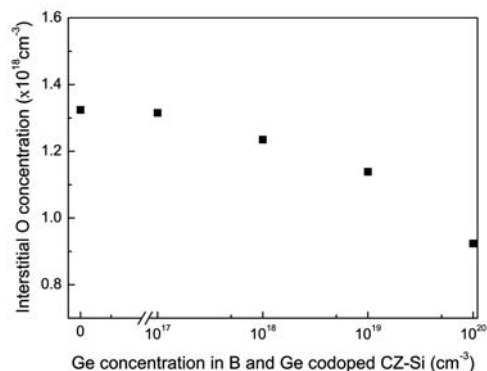


図4 格子間酸素濃度のGe組成依存性

図5に欠陥形成モデルを示す。(a)はSi原子を一部Ge原子で置換した場合、(b)はGe原子の隣に空孔が形成され、Ge原子—空孔対が形成された場合を示す。両者の場合の全エネルギーを計算した結果、Ge原子—空孔対の形成により歪エネルギーが減少することが示された。これらの現象は、Ge—空孔の複合体が不均一核形成センターとして働くことで、酸素析出物を形成し、その結果として格子間酸素濃度が減少することを示している。

図6はGa添加Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (x= 0, 0.006, 0.03, 0.045, 0.06)結晶の少数キャリア寿命のGe組成依存性を示す。結晶欠陥と光電変換特性に対するGe組成が0.03までは少数キャリア寿命が長くなり、0.03より高いと短くなることがわかった。他方、結晶欠陥密度はGe組成が0.06までは急激に減少するが、0.06以上で

は増加した。これらの結果はGe組成が結晶欠陥形成に重要な寄与を及ぼすことを示している。

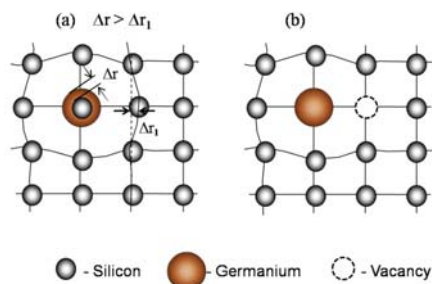


図5 欠陥形成モデル

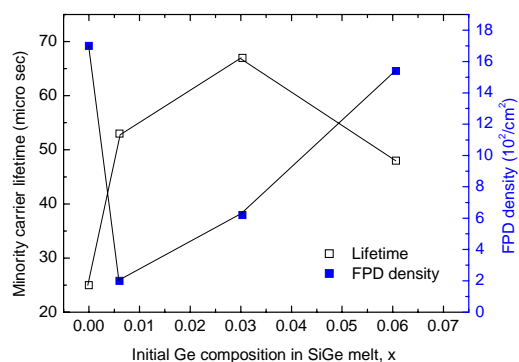


図6 Ga添加Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>結晶の少数キャリア寿命のGe組成依存性

## 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9件)

### A. ジャーナル論文

- “Impact of Ge codoping on the enhancement of minority carrier lifetime in B-doped Czochralski-grown Si” Mukannan Arivanandhan, Raira Gotoh, Tatsuro Watahiki, Kozo Fujiwara, Yashiro Hayakawa, Satoshi Uda, Makoto Konagai, Journal of Applied Physics, 111, 043707 (2012).
- “Bulk growth of InGaSb alloy semiconductor under terrestrial conditions: A preliminary study for microgravity experiment at ISS” M. Arivanandhan, G. Rajesh, A. Tanaka, T. Ozawa, Y. Okano, Y. Inatomi, Y. Hayakawa, Diffusion and

Defect Forum vol.323-325 (2012)  
539-544.

3. "Crystal growth of InGaSb alloy semiconductor at International Space Station: Preliminary experiments" **M. Arivanandhan**, G.Rajesh, T.Koyama, Y.Momose, K. Sankaranarayanan, A.Tanaka, Y.Hayakawa, T.Ozawa, Y. Okano, and Y.Inatomi, J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. 28 (2011) 46-50.
4. Growth of Homogeneous  $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$  Crystals for Thermoelectric Application, Yasuhiro Hayakawa, **Mukannan Arivanandhan**, Yosuke Saito, Tadanobu Koyama, Yoshimi Momose, Hiroya Ikeda, Akira Tanaka, Cuilian Wen, Yoshihiro Kubota, Tamotsu Nakamura, Dinesh Kumar Aswal, Shovit Bhattachary, Yuko Inatomi and Hirokazu Tatsuoka, Thin Solid Films, 519 (2011) 8532-8537.
5. "Effect of solutal convection on the dissolution of GaSb into InSb melt and solute transport mechanism InGaSb solution: Numerical simulation and in-situ observation experiments" G. Rajesh, **M. Arivanandhan**, N. Suzuki, A. Tanaka, H. Morii, T. Aoki, T. Koyama, Y. Momose, T. Ozawa, Y. Inatomi, Y. Takagi, Y. Okano, Y. Hayakawa, Journal of Crystal Growth 324 (2011) 157-162.
6. "The impact of Ge codoping on grown-in O precipitates in Ga doped Czochralski-silicon", **Mukannan Arivanandhan**, Raira Gotoh, Kozo Fujiwara, Tetsuo Ozawa, Yasuhiro Hayakawa, Satoshi Uda, J. Crystal Growth 321 (2011) 24-28.
7. "Growth of highly homogeneous  $Si_{1-x}Ge_x$  bulk crystals for thermoelectric applications", **M. Arivanandhan**, Y. Saito, T. Koyama, Y. Momose, H. Ikeda, A. Tanaka, T.Tatsuoka, D.K. Aswal, Y. Inatomi, Y. Hayakawa, J. Crystal Growth 318, (2010) 324-327.
8. "Ga segregation during Czochralski-Si crystal growth with Ge codoping", Raira Gotoh, **M. Arivanandhan**, Kozo Fujiwara, Satoshi Uda, J. Cryst. Growth 312 (2010) 2865-2870.
9. In-situ Observations of Dissolution Process of GaSb into InSb Melt by X-ray Penetration Method, G. Rajesh, **M. Arivanandhan**, H. Morii, T. Aoki, T. Koyama, Y. Momose, A. Tanaka, Y. Inatomi, Y. Hayakawa, J. of Cryst. Growth, 312 (2010) 2677-2682.

[学会発表] (計 37 件)

B. 国際会議講演

1. "Growth of Ternary Alloy Semiconductors under Microgravity Experiment", Y.Hayakawa, **M.Arivanandhan**, G.Rajesh, M.Omprakash, T.Koyama, Y.Momose, A.Tanaka, T.Ozawa, Y.Okano, K.Sakata and Y.Inatomi, Invited Seminar, Anna University, Feb.23, 2012.
2. "Growth of homogeneous  $Si_{1-x}Ge_x$  and  $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$  for thermoelectric application" Y.Hayakawa, **M.Arivanandhan**, M.Omprakash, T.Koyama, Y.Momose, H.Ikeda, A.Tanaka, H.Tatsuoka, A.Ishida, Y.Inatomi, D.K.Aswal, S.Bhattacharya and S.Moorthy Babu, International Conference on Recent trends in Advanced Materials (ICRAM), VIT University, Vellore, India, Feb., 21, 2012 (*invited*).
3. "Impact of Ge codoping on the photovoltaic characteristics of B-doped CZ-Si", **M.Arivanandhan**, R.Gotoh, T.Watahiki, K.Fujiwara, Y.Hayakawa, S.Uda and M.Konagai, International Conference on Advanced Materials (ICAM), PSG College of Technology, Coimbatore, India, December, 12, 2011 (*invited*).
4. "The influence of germanium codoping on the reduction of interstitial oxygen concentration in boron-doped Czochralski-silicon: a novel approach to suppress light induced degradation" **M. Arivanandhan**, R. Gotoh, T. Watahiki, K. Fujiwara, Y. Hayakawa, M. Konagai, S. Uda, 21<sup>st</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Fukuoka, Japan, Nov. 29, 2011.
5. "Thermoelectric properties of compositionally homogeneous  $Si_{1-x}Ge_x$  and  $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$  bulk crystals" **M.Arivanandhan**, Y.Saito, T.Koyama, Y.Momose, A.Tanaka, H.Ikeda, T.Tatsuoka, A.Ishida, S.Bhattacharya, D.K.Aswal, S. Moorthy Babu, Y.Inatomi, Y.Hayakawa Seminar at Anna University (Chennai, India) (2011.10.10) (*invited seminar*).
6. "Enhancement of Photovoltaic characteristics of CZ grown-Si by Ge codoping" **M.Arivanandhan**, R.Gotoh, T.Watahiki, K.Fujiwara, Y.Hayakawa,

- S.Uda and M.Konagai, Invited Seminar at Department of Physics, Alagappa University (Karaikudi, India) (2011.10.12) (*invited seminar*).
7. "Bulk growth of InGaSb alloy semiconductor under terrestrial conditions: A preliminary study for microgravity experiment at ISS" **M. Arivanandhan**, G. Rajesh, A. Tanaka, T. Ozawa, Y. Okano, Y. Inatomi, Y. Hayakawa, 8<sup>th</sup> International conference on diffusion in materials (DIMAT-2011), Dijon, France, July 5, 2011.
  8. "Crystal growth of InGaSb alloy semiconductor at International Space Station: Preliminary experiments" **M. Arivanandhan**, G.Rajesh, T.Koyama, Y.Momose, K. Sankaranarayanan, A.Tanaka, Y.Hayakawa, T.Ozawa, Y. Okano, and Y.Inatomi, 8<sup>th</sup> Japan-China-Korea workshop on Microgravity Sciences for Asian Microgravity pre-Symposium, September 24, 2010, Akiu, Sendai, Japan.
  9. "Effect of Gravity on dissolution process of GaSb into InSb melt", G.Rajesh, **M.Arivanandhan**, H.Morii, N.Suzuki, T.Aoki, T.Koyama, Y.Momose, A.Tanaka, K.Sankaranarayanan, Y.Okano, T.Ozawa, Y.Inatomi, Y.Hayakawa, 8<sup>th</sup> Japan-China-Korea workshop on Microgravity Sciences for Asian Microgravity pre-Symposium, September 25, 2010, Akiu, Sendai, Japan.
  10. "Semiconductor alloy crystals under microgravity conditions", Yasuhiro Hayakawa, **Mukannan Arivanandhan**, Govindasamy Rajesh, Akira Tanaka, Tetsuo Ozawa, Yasunori Okano, Krishnasamy Sankaranarayanan, Yuko Inatomi, International Conference on Physics of Emerging Functional Materials (PEFM 2010), September 24, 2010, BARC, India (*Invited*).
  11. "Growth of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> bulk crystals with highly homogeneous composition for thermoelectric applications" **M. Arivanandhan**, Y. Saito, T. Koyama, Y. Momose, H. Ikeda, A. Tanaka, T. Tatsuoka, D.K. Aswal, Y. Inatomi, Y. Hayakawa, 16<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth (ICCG 16), Aug. 11 2010, Beijing, China (*oral*).
  12. " Analysis of Ga segregation behavior in CZ-Si crystal growth with Ge codoping R. Gotoh, **M. Arivanandhan**, K. Fujiwara, S. Uda, 16<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth (ICCG 16), Aug.9, 2010, Beijing, China (*oral*).
  13. " Effect of oxygen on defect reaction mechanism in Ga and Ge codoped Czochralski-silicon" **M. Arivanandhan**, R. Gotoh, K. Fujiwara, T. Ozawa, Y. Hayakawa, S. Uda, 16<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth (ICCG 16), Aug. 9, 2010, Beijing, China (*oral*).
  14. " Enhancement of Ga doping in Czochralski-grown Si crystal and improvement of minority carrier lifetime by B- or Ge- codoping for PV application " S. Uda, **M. Arivanandhan**, R. Gotoh, K. Fujiwara, IKZ Seminar, Institute of Crystal Growth, July 9, 2010, Berlin, Germany (*invited*).
  15. Growth of Homogeneous Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> Crystals for Thermoelectric Application, Yasuhiro Hayakawa, **Mukannan Arivanandhan**, Yosuke Saito, Tadanobu Koyama, Yoshimi Momose, Hiroya Ikeda, Akira Tanaka, Cuilian Wen, Yoshihiro Kubota, Tamotsu Nakamura, Dinesh Kumar Aswal, Shovit Bhattachary, Yuko Inatomi and Hirokazu Tatsuoka, Asia-Pacific conference on semiconducting silicides and related to materials Science and Technology towards sustainable optoelectronics (APAC-SILICIDE 2010) July 26, 2010, Tsukuba, Japan (*oral*).
  16. "Microgravity Experiments for the Growth of III-V Ternary Crystals" Y.Hayakawa, **M.Arivanandhan**, G.Rajesh, T.Koyama, Y.Momose, H.Morii, T.Aoki, A.Tanaka, T.Ozawa and Y.Inatomi, Seminar at Periyar University, 23<sup>rd</sup> February, 2010, Salem, India (*Invited*).
- C. 国内会議講演
- 17 "The effect of Ge codoping on the B-O pair formation in B-doped CZ-Si" **M. Arivanandhan**, R.Gotoh, K.Fujiwara,

- S.Uda, Y. Hayakawa, M. Konagai, 59th Spring meeting of Japan Society of Applied Physics, March 17, 2012, Waseda University, Tokyo, Japan.
- 18 “In-situ observation of dissolution process of Si into Ge melt by X-ray penetration Method” M.Omprakash, **M.Arivanandhan**, H.Morii, T.Aoki, T.Koyama, Y.Momose, A.Tanaka, H.Ikeda, H.Tatsuoka, Y.Okano, T.Ozawa, Y.Inatomi, S.Moorthy Babu and Y.Hayakawa, 59th Spring meeting of Japan Society of Applied Physics, March 18, 2012, Waseda University, Tokyo, Japan.
- 19 “Effect of gravity on the solute transport of bulk alloy semiconductor crystal growth” Y. Hayakawa, **M.Arivanandhan**, G.Rajesh, T.Koyama, Y.Momose, H.Morii, T.Aoki, A.Tanaka, Y.Takagi, Y.Okano, T.Ozawa, K. Sakata, Y.Inatomi, 59th Spring meeting of Japan Society of Applied Physics, March 16, 2012, Waseda University, Tokyo, Japan.
- 20 “Grown in micro defects (GMDs) in CZ grown -Si” **M.Arivanandhan**, R.Gotoh, K.Fujiwara, Y.Hayakawa and S.Uda, Seminar under collaborative project, IMR, Tohoku University, Feb. 29, 2012, Japan.
- 21 “Growth of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  alloy crystal using Gradient Heating Furnace under 1G condition” Y.Hayakawa, **M.Arivanandhan**, G.Rajesh, A.Tanaka, T.Ozawa, Y. Okano, K. Sakata and Y.Inatomi, 25<sup>th</sup> Conference of Japan Society of Microgravity and Applications, Nov. 30 2011, Yokohama, Japan,
- 22 “Preparation and thermoelectric properties of compositionally homogeneous  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ” **M. Arivanandhan**, Y. Saito, T. Koyama, Y. Momose, A. Tanaka, H. Ikeda, H. Tatsuoka, A. Ishida, D. K. Aswal, S. Moorthy Babu, Y. Inatomi, Y. Hayakawa, 41<sup>st</sup> National Conference on Crystal Growth, Tsukuba, Japan, Nov. 3, 2011.
- 23 “Improvement of photovoltaic characteristics of B-doped CZ-Si by Ge codoping” **Mukannan Arivanandhan**, Raira Gotoh, Tatsuro Watahiki, Kozo Fujiwara, Satoshi Uda, Yasuhiro Hayakawa, Makoto Konagai, 41<sup>st</sup>

National Conference on Crystal Growth, Tsukuba, Japan, Nov. 5, 2011.

- 24 “Investigation of solute transport mechanism in GaSb/InSb/GaSb sandwich structure under 1G and  $10^{-4}$ G conditions by in-situ X-ray penetration and numerical methods” Govindasamy Rajesh, **Mukannan Arivanandhan**, Natsuki Suzuki, Hisashi Morii, Toru Aoki, Tadanobu Koyama, Yoshimi Momose, Akira Tanaka, Youhei Takagi, Yasunori Okano, Tetsuo Ozawa, Yuko Inatomi, Yasuhiro Hayakawa, 41<sup>st</sup> National Conference on Crystal Growth, Tsukuba, Japan, Nov. 3, 2011.
- 25 “ The effect of gravity on the dissolution process of GaSb into InSb melt: Experiment and Simulations”, G. Rajesh, **M. Arivanandhan**, H.Morii, N. Suzuki, T.Aoki, T.Koyama, Y.Momose, A.Tanaka, Y. Okano, T.Ozawa, Y.Inatomi, Y.Hayakawa, Autumn Meeting of Japan Society of Applied Physics, Aug. 29 2011, Japan.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：シリコン結晶、シリコン結晶の製造方法およびシリコン多結晶インゴットの製造方法

発明者：宇田聡、**M. Arivanandhan**、後藤頼良、藤原航三、早川泰弘

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2011-067402

出願年月日：平成 23 年 3 月 25 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://maruhan.rie.shizuoka.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

ムカンナン アリバナンドハン  
(MUKANNAN Arivanandhan)

静岡大学・電子工学研究所・助教

研究者番号：50451620

(2)研究分担者

( )

研究者番号：

(3)連携研究者

( )

研究者番号：