

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18040

研究課題名(和文)イオン性BaSi₂半導体による高効率薄膜太陽電池の創製研究課題名(英文) Realization of a high-efficiency thin-film solar cell using ionic BaSi₂ semiconductor

研究代表者

原 康祐 (HARA, Kosuke)

山梨大学・総合研究部・特任助教

研究者番号：40714134

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：資源豊富な元素から成る高効率薄膜太陽電池の基盤構造として、硫化スズ(SnS)/珪化バリウム(BaSi₂)ヘテロ接合を提案し、SnS/BaSi₂ヘテロ接合太陽電池の実現を目指して研究を行った。研究期間内に太陽電池動作は確認できなかったが、その要因の一つがBaSi₂層表面の酸化にあることを明らかにした。そして、BaSi₂成膜後の熱処理時間の最適化とアモルファスSi被覆により、表面酸化を大きく抑制することに成功した。SnS/BaSi₂構造作製への適用により太陽電池動作の観測が期待される。

研究成果の概要(英文)：The heterojunction consisting of tin sulfide (SnS) and barium silicide (BaSi₂) semiconductors was proposed as a new structure of high-efficiency thin-film solar cells consisting of earth-abundant elements. Although the photovoltaic power generation was not observed using the SnS/BaSi₂ stacked structures within the research period, one of the reasons was revealed to be the surface oxidation of the BaSi₂ layer. By optimizing the thermal treatment duration after BaSi₂ deposition and by covering the BaSi₂ surface with amorphous Si, the surface oxidation was found to be significantly suppressed, which suggests the possible improvement of the SnS/BaSi₂ device.

研究分野：材料工学

キーワード：シリサイド半導体 太陽電池 真空蒸着

1. 研究開始当初の背景

太陽電池を基盤電源の一つとし温室効果ガス排出を大きく削減するためには、(1) 資源豊富な材料で (2) 安価かつ (3) 高効率な新規太陽電池を創出することが求められる。珪化バリウム (BaSi₂) 半導体は、太陽電池応用に適当な光学特性 (バンドギャップ 1.3 eV、高い光吸収係数: 3×10⁴ cm⁻¹ @ 1.5 eV) を有するとともに、地殻中存在度が 14 位以上という豊富な元素から構成されるため、資源豊富な薄膜太陽電池材料として有望である。

このような BaSi₂ 半導体の長を完全に引き出すデバイス構造として、本研究では、硫化スズ (SnS) とのヘテロ接合構造 (原ら、特願 2014-179776) を提案した。SnS 半導体は、BaSi₂ と同様に資源豊富な薄膜太陽電池材料として優れた物性を有するとともに、電子親和力 (3.1–3.6 eV) が BaSi₂ (3.3 eV) と同程度である。さらに、アンドープで BaSi₂ が n 型の伝導性を有するのに対し、SnS は p 型である。このため、図 1 に示すように、SnS/BaSi₂ ヘテロ接合により、太陽電池として効果的な pn ホモ接合のバンドアラインメントを実現可能である。さらに、BaSi₂、SnS ともに簡便な真空蒸着法により成膜が可能であるため、産業に容易に移行可能なデバイス作製プロセスを構築できる。

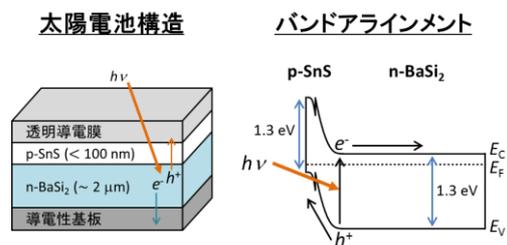


図 1 提案する太陽電池構造とそのバンドアラインメント。

2. 研究の目的

本研究では、産業に容易に移行可能なプロセスを用いて、SnS/BaSi₂ 薄膜太陽電池の実現を目指した。

3. 研究の方法

BaSi₂ 薄膜は、市販の BaSi₂ 塊を原料とする真空蒸着法により作製した。BaSi₂ 原料はタングステンボートの抵抗加熱により融解させ、蒸気を 500–650 °C に加熱した基板の上に堆積させた。基板材料としては、Si ウェーハと金属板を用いた。なお、蒸気組成が Ba 過剰であるため、金属基板を用いる際は、予め基板の上に RF スパッタリング法によりアモルファス Si 膜を形成した。

SnS 薄膜は、市販の SnS 粉末を原料とする真空蒸着法により作製した。BaSi₂ と同様に、タングステンボートの抵抗加熱により SnS を気化させ、BaSi₂ 薄膜上に堆積させた。基板温度は室温から 350 °C の範囲で変化させた。

4. 研究成果

(1) 導電性基板上への BaSi₂ 成膜技術

裏面電極となる導電性基板上への BaSi₂ 薄膜を作製するために、研磨した Ti、Ni、ステンレス鋼基板への BaSi₂ 蒸着について調査を行った。

図 2 に、予め Si を堆積させた Ti、Ni、ステンレス鋼基板と、そのままのステンレス鋼基板へ BaSi₂ 蒸着した試料の X 線回折パターンを示す。Si を堆積させたステンレス鋼基板を用いた場合、ピーク位置は BaSi₂ の理論パターンと一致しており、ステンレス鋼基板上に BaSi₂ 薄膜を作製できたことが分かる。一方、Si を堆積しなかった場合は BaSi₂ のピークが観察されなかった。したがって、金属基板上への BaSi₂ 成膜には Si 補給が必要であることが分かった。同様に、Ti 基板上でも予め Si を堆積すれば、BaSi₂ 薄膜が得られた。しかし、Ni 基板を用いた場合は、ほとんど BaSi₂ のピークが確認できなかった。これは、予め堆積した Si が Ni 基板と反応したために、BaSi₂ 生成に寄与しなかったためと考えられる。

また、ステンレス鋼基板上に成膜した BaSi₂ 薄膜について、表面と基板裏面に電極を形成し電流電圧特性を評価したところ、整流性は確認できなかった。したがって、BaSi₂ とステンレス鋼の接触はオーミック接触と考えられる。以上より、裏面電極として利用可能なステンレス鋼基板上に BaSi₂ 薄膜を作製する技術を確認した。

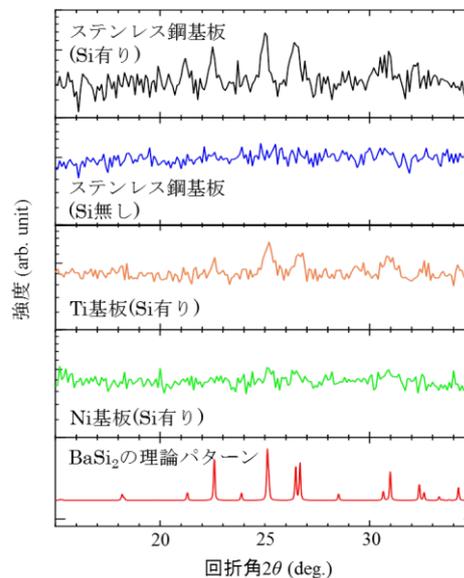


図 2 金属基板上に BaSi₂ の真空蒸着により作製した薄膜の X 線回折パターン。

(2) BaSi₂ 薄膜のキャリア密度制御

太陽電池を作製するためには、構成する半導体の電気特性、特にキャリア密度の制御が不可欠である。研究代表者は本研究課題の開始直前に現所属に異動し、それに伴い使用する蒸着装置も異なる物となった。そのため、キャリア密度は、それまでに作製した BaSi₂

薄膜と異なる可能性があった。そこで、 BaSi_2 薄膜のキャリア密度を調査すると同時に、成膜条件の影響について調査した。その結果、図3に示すように、キャリア（電子）密度が堆積速度の増加に伴い低下することを見出した。また、その要因について詳細な調査を行い、成膜速度の変化に伴い Ba と Si の組成比がわずかに変化するためであることを、 BaSi_2 薄膜形成メカニズムの観点から解明した。これにより、 BaSi_2 薄膜のキャリア密度の制御が可能となった。また、不定比性とキャリア密度の関係は、成膜手法に依らず、 BaSi_2 の物性制御において重要な基礎知見である。

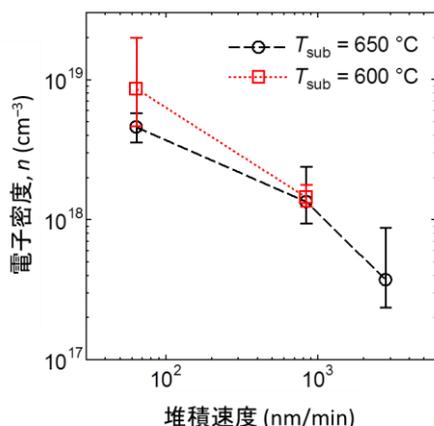


図3 BaSi_2 薄膜中のキャリア（電子）密度と堆積速度の関係。

(3) SnS/ BaSi_2 ヘテロ接合の作製

まず、予備実験として、SnS 成膜条件について調査を行った。これまでに真空蒸着により $300\text{ }^\circ\text{C}$ 程度の基板温度で SnS 薄膜が得られることが報告されていたため、室温– $350\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で調査を行ったところ、報告と同様に SnS 薄膜の形成を確認した。また、その上に RF スパッタリング法により酸化インジウムスズ (ITO) 薄膜の堆積を行い、ITO/SnS 界面の電気的特性を調査した。その結果、オーミック接触であることが分かった。これにより、表面電極として ITO が利用可能であることが分かった。

以上の知見を踏まえて作製した ITO/SnS/ BaSi_2 /ステンレス鋼積層構造の電流電圧特性を図4に示す。電流電圧特性は直線的であり、期待に反して、p-SnS/n- BaSi_2 ヘテロ接合による整流性は確認できなかった。したがって、太陽電池動作も観測できなかった。

そこで、その理由を明らかにするために、SnS/ BaSi_2 積層構造の断面観察を透過型電子顕微鏡により行った。図5に、Si 基板上に形成した SnS/ BaSi_2 積層構造の断面の広角散乱環状暗視野像を示す。なお、SnS の成膜温度は室温である。この図より、 BaSi_2 膜中の SnS との界面近傍に暗いコントラストの層があることが分かる。この暗線は BaSi_2 の表面酸化によるものであり、これにより SnS/ BaSi_2 接合が作製できていないことが分かった。

そこで、これ以降、 BaSi_2 表面の酸化抑制と構造改善について研究を進めた。

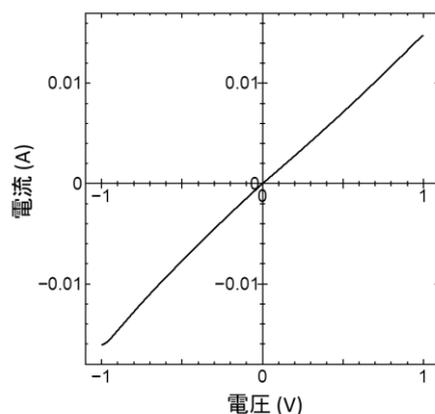


図4 ITO/SnS/ BaSi_2 /ステンレス鋼積層構造の電流電圧特性。

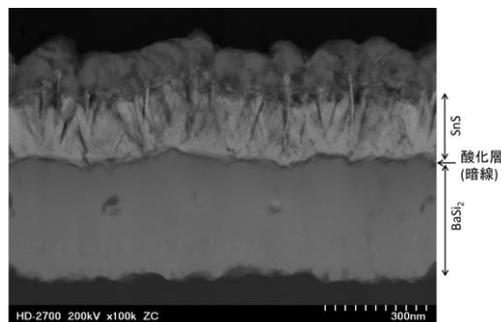


図5 SnS/ BaSi_2 積層構造の断面透過電子顕微鏡像。

(4) ポストアニールによる BaSi_2 薄膜表面構造の改善

BaSi_2 薄膜の表面酸化が進行する一因として、表面近傍の構造が不均一であることが考えられた。そこで、 BaSi_2 堆積後に基板温度を下げずにポストアニールを行うことを検討した。これにより、より熱力学的に安定な、均一な構造の表面が得られると期待できる。

基板温度 $650\text{ }^\circ\text{C}$ で BaSi_2 を堆積した後に、 $0.5\text{--}5\text{ min}$ ポストアニールを行った薄膜の酸素濃度分布を図6に示す。なお、組成の測定は、Ar スパッタリングにより試料表面を所定の時間削った後に X 線光電子分光により行っており、横軸は累積スパッタ時間を示す。この図より、ポストアニール時間が 2 min のときに酸素の試料への侵入深さが最も小さく、酸化抑制ができたことが分かる。

BaSi_2 の真空蒸着においては、蒸気組成が時間変化するために、 BaSi_2 生成のためには膜中での原子拡散が不可欠なプロセスである。ポストアニール時間が短いときは、特に表面近傍で BaSi_2 からずれた組成の層が残存し、大気に曝した際に酸化が起こったと考えられる。したがって、 2 min のポストアニールにより、表面まで均一な薄膜が得られ、酸化が抑制できたと考えられる。一方、さらに 5 min までポストアニール時間を増やすと、再び酸

化が進行した。この要因としては、チャンバー内での残留酸素による酸化が考えられる。以上より、BaSi₂ 薄膜の表面酸化を抑制するための最適なポストアニール時間が存在することが明らかとなった。

また、副次的成果として、BaSi₂ の自然酸化膜が BaCO₃ と珪酸 Ba から成ることを明らかにした。

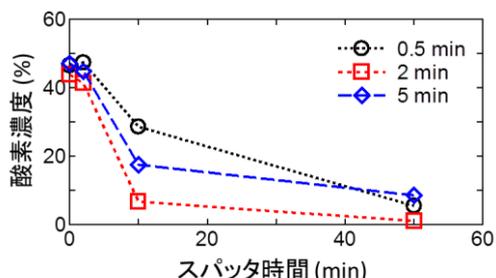


図 6 ポストアニールを行った BaSi₂ 薄膜の深さ方向酸素濃度分布。

(5)アモルファス Si 被覆による BaSi₂ 表面酸化の抑制

さらに BaSi₂ の表面酸化を抑制するために、BaSi₂ 成膜後に大気に曝すことなくアモルファス Si により被覆することについて検討を行った。被覆材料としてアモルファス Si を選択したのは、BaSi₂ 表面でのキャリア再結合の抑制も見込めるためである。そして、アモルファス Si 被覆の方法としては、BaSi₂ 単一原料を用いた二段階蒸着を検討した。これは、BaSi₂ 蒸着後に一部 Si が残留するため、ポート加熱電流を上昇させることで残留 Si を蒸着できる可能性があると考えたためである。

実際に、基板温度 650 °C で BaSi₂ を Si(100) 基板上に堆積した後、基板温度を 200 °C まで下げ、BaSi₂ 蒸着よりも高いポート加熱電流を印加することで、二段階蒸着の効果について検討を行った。ラマン分光で試料表面の評価を行ったところ、アモルファス Si 由来の幅の広いピークを観測した。したがって、簡便な単一原料を用いた二段階蒸着により、BaSi₂ へのアモルファス Si 被覆に成功した。

図 7 は、Ar スパッタリングを併用しながら

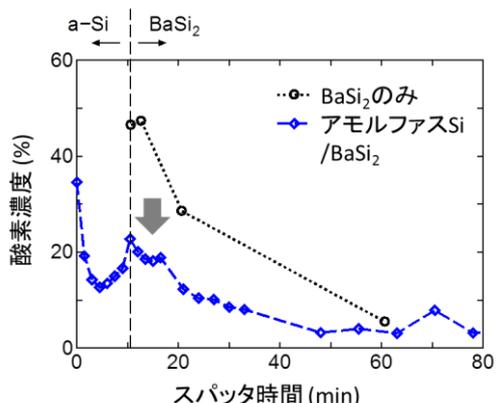


図 7 アモルファス Si 被覆の有無による酸素濃度の深さ方向分布の変化。

X線光電子分光法により測定した酸素濃度の深さ方向分布を示している。この図より、アモルファス Si 被覆により、BaSi₂ 薄膜中の酸素濃度が顕著に低下していることが分かる。したがって、アモルファス Si 被覆による酸化抑制を簡便な二段階蒸着法により実現した。今後、これらの知見を活用することで、界面酸化を抑制し SnS/BaSi₂ ヘテロ接合を形成することができると考えられる。

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 4 件)

① K. O. Hara, C. T. Trinh, Y. Kurokawa, K. Arimoto, J. Yamanaka, K. Nakagawa, and N. Usami, Post-annealing effects on the surface structure and carrier lifetime of evaporated BaSi₂ films, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 04CS07 (2017). (査読有)

doi:10.7567/JJAP.56.04CS07

② 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 BaSi₂ films, J. Appl. Phys. 120, 045103 (2016). (査読有)

doi:10.1063/1.4959214

③ K. O. Hara, Y. Nakagawa, T. Suemasu, and N. Usami, Simple vacuum evaporation route to BaSi₂ thin films for solar cell applications, Procedia Eng. 141, 27–31 (2016). (査読有)

doi:10.1016/j.proeng.2015.08.1103

④ K. O. Hara, W. Du, K. Arimoto, J. Yamanaka, K. Nakagawa, K. Toko, T. Suemasu, and N. Usami, Control of electrical properties of BaSi₂ thin films by alkali-metal doping using alkali-metal fluorides, Thin Solid Films 603, 218–223 (2016). (査読有)

doi:10.1016/j.tsf.2016.02.006

[学会発表] (計 1 3 件)

① 原 康祐、山本 千綾、山中 淳二、有元 圭介、中川 清和、黒川 康良、宇佐美 徳隆、BaSi₂ 蒸着膜中の酸素不純物に関する調査、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14-17 日、パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)。

② Kosuke O. Hara, Cham Thi Trinh, Junji Yamanaka, Keisuke Arimoto, Kiyokazu Nakagawa, Yasuyoshi Kurokawa, Noritaka Usami, Close relationship between electrical properties and microstructure of semiconducting BaSi₂ films, 2016 Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (GREEN 2016), December 22-25, 2016, Taipei, Taiwan.

③ Kosuke O. Hara, Cham Thi Trinh, Yasuyoshi Kurokawa, Keisuke Arimoto, Junji Yamanaka, Kiyokazu Nakagawa, and Noritaka Usami, Fabrication of BaSi₂ thin films passivated by

amorphous Si using a single evaporation source, 26th Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-26), October 24-28, 2016, Singapore.

④ K.O. Hara, C.T. Trinh, Y. Kurokawa, K. Arimoto, J. Yamanaka, K. Nakagawa, N. Usami, Surface Modification of Evaporated BaSi₂ Films by In-situ Post-annealing and Amorphous Silicon Capping, 2016 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2016), September 26-29, 2016, Tsukuba International Congress Center (Tsukuba, Japan).

⑤ 原 康祐、Trinh Cham Thi、黒川 康良、有元 圭介、山中 淳二、中川 清和、宇佐美 徳隆、単一原料の蒸着による a-Si/BaSi₂ 積層構造の作製, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 13-16 日, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市) .

⑥ Kosuke O. Hara, Cham Thi Trinh, Yoshihiko Nakagawa, Yasuyoshi Kurokawa, Keisuke Arimoto, Junji Yamanaka, Kiyokazu Nakagawa, and Noritaka Usami, Preferred Orientation of BaSi₂ Thin Films Fabricated by Thermal Evaporation, Asia-Pacific Conference on Green Technology with Silicides and Related Materials (APAC-SILICIDE 2016), July 16-18, 2016, Kyushu University (Fukuoka, Japan).

⑦ Kosuke O. Hara, Cham T. Trinh, Keisuke Arimoto, Junji Yamanaka, Kiyokazu Nakagawa, Yasuyoshi Kurokawa, Takashi Suemasu, Noritaka Usami, Control of the Electrical Properties of BaSi₂ Evaporated Films for Solar Cell Applications, 43rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC43), June 5-10, 2016, Portland, USA.

⑧ 原 康祐、Trinh Thi Cham、黒川 康良、有元 圭介、山中 淳二、中川 清和、末益 崇、宇佐美 徳隆、高速成膜による BaSi₂ 蒸着膜の構造・特性変化, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 19-22 日, 東京工業大学 (東京都目黒区) .

⑨ K. O. Hara, Y. Nakagawa, T. C. Thi, J. Yamanaka, K. Arimoto, K. Nakagawa, T. Suemasu, and N. Usami, Thin film growth of BaSi₂ photovoltaic material by rapid thermal evaporation, Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG 2015), December 14-17, 2015, Hong Kong, China.

⑩ 原 康祐, 太陽電池応用を目指した BaSi₂ 半導体の薄膜成長, 日本学術振興会第 161 委員会第 93 回研究会, 2015 年 11 月 27 日, 名城大学 (愛知県名古屋市) .

⑪ K. O. Hara, W. Du, K. Arimoto, J. Yamanaka, K. Nakagawa, K. Toko, T. Suemasu, and N. Usami, Modification of the electrical properties of BaSi₂ films by alkali-metal-fluoride treatment, 25th International Photovoltaic Science & Engineering Conference, November 15-20, 2015, Busan, Korea.

⑫ 原 康祐、Du Weijie、有元 圭介、山中 淳

二、中川 清和、都甲 薫、末益 崇、宇佐美 徳隆、アルカリ金属フッ化物処理による BaSi₂ 薄膜の電気特性制御, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 13-16 日, 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市) .

⑬ K. O. Hara, Y. Nakagawa, T. Suemasu, and N. Usami, Simple Vacuum Evaporation Route to BaSi₂ Thin Films for Solar Cell Applications, 8th International Conference on Materials for Advanced Technologies of the Materials Research Society of Singapore, June 28-July 3, 2015, Singapore.

[その他]

ホームページ等

<http://www.inorg.yamanashi.ac.jp/hara-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原 康祐 (HARA, Kosuke)

山梨大学・総合研究部・特任助教

研究者番号：40714134