

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K14657

研究課題名(和文) 高速熱蒸着法で形成したBaSi₂/Siヘテロ接合の電気特性評価研究課題名(英文) Electrical characterization of the BaSi₂/Si heterojunction fabricated by rapid thermal evaporation

研究代表者

原 康祐 (HARA, Kosuke)

山梨大学・大学院総合研究部・助教

研究者番号：40714134

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高速熱蒸着法によるBaSi₂成膜において、基板界面近傍に酸素不純物が混入する現象を見出した。プロセスを改善し酸素を低減することで、n-BaSi₂/p+-Siダイオードの整流性向上に成功した。また、薄膜を熱平衡に近づけることで組成ずれが減少しキャリア密度が低減することが分かった。これは、電気特性制御の指針となる。n-BaSi₂/p+-Siダイオードは太陽電池として動作しなかったが、p-SnS/n-BaSi₂接合による発電に成功した。さらに、高速熱蒸着法を超える成膜法として近接蒸着法を新たに開発し、大きな単一結晶方位ドメインをもつ高結晶性薄膜の作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

BaSi₂は太陽電池に適した物性を有しており、現在よりも安価で高効率な太陽電池を実現するポテンシャルを持っている。これを実現するためには、高品質な薄膜を高い生産性で作製できる手法が不可欠である。高速熱蒸着法は高速かつ簡便な手法であるが、薄膜の品質に課題があった。本研究により、界面近傍酸化や組成ずれなどの課題を特定し、改善する方法を解明することができた。そして、効率は低いものの太陽電池による発電も確認した。さらに高速熱蒸着法を発展させた新手法の開発にも成功した。これらの成果は、BaSi₂による安価で高効率な太陽電池を実現する上で重要な進展である。

研究成果の概要(英文)：We revealed that oxygen impurity is incorporated around the film/substrate interface in the BaSi₂ films fabricated by rapid thermal evaporation. Process improvement to reduce oxygen concentration improved the rectification behavior of the n-BaSi₂/p+-Si diodes. Another finding is that carrier density in the BaSi₂ evaporated films decreases by reducing composition deviation under thermal equilibrium. This is a useful guide to controlling electrical properties. We also investigated solar cell characteristics of the n-BaSi₂/p+-Si diodes, which did not show power generation, whereas the p-SnS/n-BaSi₂ heterojunction worked as a solar cell for the first time. In addition, the close-spaced evaporation method was developed, which is scalable to large area deposition. Highly crystalline films with large single-orientation areas were obtained.

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 真空蒸着 太陽電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

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、資源豊富な材料で安価かつ高効率な新規太陽電池を創出することが不可欠である。BaSi₂は、優れた光学特性、極めて長い少数キャリア寿命・拡散長を有し、また、不純物ドーピングによる伝導型・キャリア密度の制御が可能である。さらに、p-BaSi₂/n-Si ヘテロ接合により効率9%の太陽電池が実現されているため、有望な候補材料である。

これまでに、簡便・高速・高品質という特長を有する高速熱蒸着による新たなBaSi₂成膜法を開発し、3 μm/min という高速成膜が可能で、かつ、長いキャリア寿命(5 μs)の薄膜が形成できることを明らかにしてきた。しかし、太陽電池応用へ向けてはBaSi₂蒸着膜のさらなる品質向上が必要である。実際に、5 μs の長いキャリア寿命を有するn-BaSi₂薄膜を用いてp⁺-Si基板とのヘテロ接合を形成しても、pn接合による整流性は確認できなかった。これでは、pn接合ダイオードを作製して太陽電池として利用することはできない。一方で、キャリア寿命は長くないものの、整流性が確認できた試料もあった。ただし、逆方向電流は飽和しておらず、大きな改善の余地があった。

2. 研究の目的

本研究では、n-BaSi₂/p⁺-Siヘテロ接合ダイオードの電気特性評価を通して、デバイス応用の観点からBaSi₂蒸着膜の品質を向上させることを目的とした。n-BaSi₂/p⁺-Siヘテロ接合構造の電気的特性評価を行うことで、BaSi₂蒸着膜の品質における課題を明らかにし、改善することで品質を向上させることを目指した。なお、Siを高正孔濃度のp⁺-Siとするのは、空乏層拡がりを主にBaSi₂側とするためである。

3. 研究の方法

高速熱蒸着により、成膜温度や成膜速度、膜厚などを変化させてBaSi₂薄膜を作製し、構造と電気特性を評価した。薄膜堆積の前に原料を融かして保持する処理(事前溶融)や基板温度を上昇させてから蒸着を開始するまでの時間も重要なパラメータであることが分かったため、変化させて影響を調べた。

4. 研究成果

(1)界面近傍酸化

結晶欠陥と電気特性との関係の調査において、どのような結晶欠陥が膜中に存在するかを明らかにする目的でBaSi₂薄膜の透過型電子顕微鏡観察を行ったところ、Si基板との界面近傍に酸素濃度の高い領域があることが分かった。これは、BaSi₂/Si接合の空乏層形成領域に存在しており、ダイオードの特性に大きな影響を与えると考えられる。そこで、この界面近傍酸化現象に着目し、その原因解明と低減に取り組んだ。

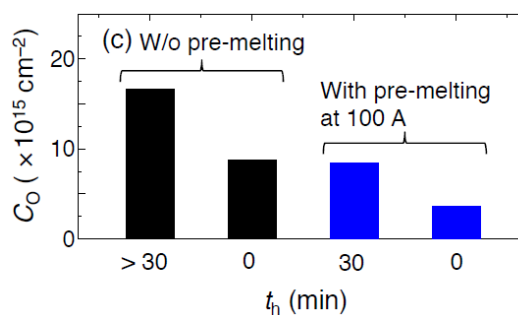


図1 界面近傍酸化領域における酸素密度(C_O)と事前溶融の有無、蒸着前の基板高温保持時間(t_h)の関係。[K. O. Hara, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 04FS01 (2018)]

図 1 に示すように、原料の事前溶融を 100 A の原料加熱電流で行うと、顕著に酸素混入量が減少することが分かった。BaSi₂ 蒸着において堆積物組成は Ba 過剰から Si 過剰へと時間変化するため、事前溶融には初期の Ba 堆積を抑制する効果がある。したがって、初期堆積 Ba と真空残留ガス中の酸素原子との反応が界面近傍酸化の一因であることが分かった。また、図 1 から分かるように、蒸着前の基板高温保持時間 (t_h) によっても酸素量が大きく変化する。これは、高温で残留ガスによる Si 基板の酸化が進行することを意味している。

以上の知見を踏まえ、事前溶融条件を最適化し基板の高温保持時間を最小化することで、界面近傍酸化を検出限界以下に低減することに成功した。この条件で作製した n-BaSi₂/p⁺-Si ダイオードの整流性は、図 2 から分かるように、大きく改善した。

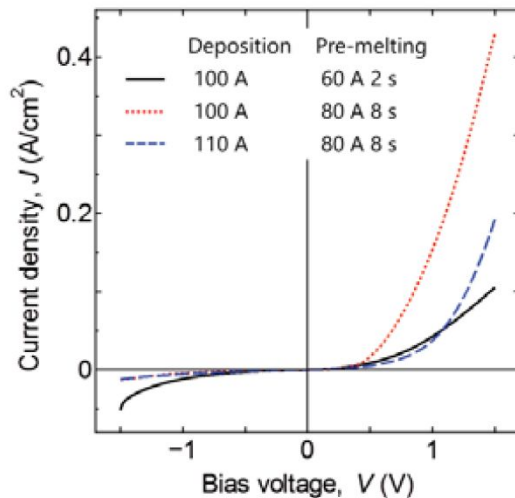


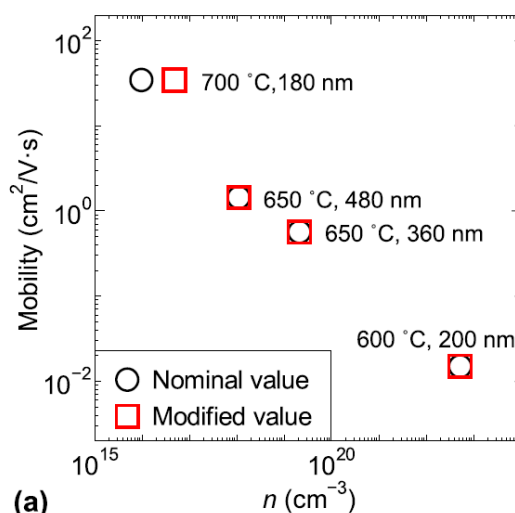
図 2 界面近傍酸化がある事前溶融条件(60 A 2 s)とない条件(80 A 8 s)で作製した n-BaSi₂/p⁺-Si ダイオードの特性の比較。[K. O. Hara, *et al.*, *MRS Adv.* **3**, 1387 (2018)]

(2) 組成ずれ

表面粗さを変化させた試料の作製を目的として膜厚の異なる試料を作製したところ、表面の組成ずれや酸化が生じた。表面組成ずれはキャリア密度の増大をもたらし、ダイオード特性に大きな影響を与える。そこで、BaSi₂ 薄膜の最終組成プロファイルが決定されるメカニズムについて調査を行った。

組成ずれが生じる最大の要因は、BaSi₂ 原料から発生する蒸気の組成が時間変化するためである。実際に初期はほとんど Ba であり徐々に Si の割合が増えることを、室温の基板上へ堆積した薄膜の組成を解析することで明らかにした。また、Ba-Si 系融体と Ba、Si 蒸気の平衡を熱力学的に解析することで、蒸気組成変化を理論的に説明した。

堆積組成は時間変化するものの、十分な高温で原子を拡散させることで、薄膜組成は BaSi₂ に近づく。これが高速熱蒸着法による BaSi₂ 成膜の基本原則である。膜厚に応じて基板温度を十分高くし熱平衡に近づけることで、図 3 に示すように、キャリア密度は 10¹⁶ cm⁻³ 程度まで低下することが分かった。同時に、キャリア移動度は 30 cm²/Vs まで上昇した。これは、BaSi₂ 蒸着膜の電気特性制御につながる重要な知見である。また、組成プロファイルの解析により、650 °C 以上では SiO 蒸発による表面 Si 組成の減少が表面組成に大きな影響を及ぼすことも分かった。



(a) 異なる膜厚・基板温度で作製した BaSi₂ 薄膜の電気特性。[K. O. Hara, *et al.*, *J. Mater. Res.* **33**, 2297 (2018)]

(3)太陽電池特性の評価

n-BaSi₂/p⁺-Si ダイオードの太陽電池特性を調べるために、まずは、太陽電池として最適な BaSi₂ 膜厚をデバイスシミュレーションにより調査した。その結果、800 nm のときに高い効率が期待できることが分かった。そこで、p⁺-Si 基板の上に BaSi₂ を 800 nm 堆積し、電気特性・太陽電池特性を調べた。その結果、表面に厚い Si 層が形成される場合と成膜速度が高すぎる場合は、ダイオードの整流性が確認できなかった。前者については、Ba 空孔のために BaSi₂ が p 型となったためと示唆された。後者については、界面にカーケンドールボイドが形成したためと考えられた。これらの課題を抑制することでダイオードの整流性は確認できたが、発電は確認できなかった。今後、さらに表面 Si 層の厚さを低減する必要がある。

同時に、p-SnS/n-BaSi₂ 構造についても太陽電池評価を行った。低温 (150 °C) での連続蒸着とポストアニールにより、世界で初めて SnS/BaSi₂ ヘテロ接合の形成と太陽電池動作の実証に成功した (図 4)。しかし、発電効率は極めて低く、改善が必要である。特に、SnS/BaSi₂ 界面での化学反応が本構造の本質的な課題であることが分かった。

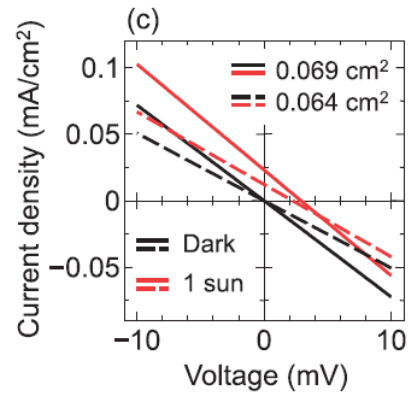


図 4 SnS/BaSi₂ヘテロ接合の太陽電池特性。[K. O. Hara, *et al.*, *Thin Solid Films* **706**, 138064 (2020)]

(4)近接蒸着

高速熱蒸着法を超える成膜法についても検討を行い、近接蒸着法と名付けた新たな成膜法の開発に成功した。この方法では、平面状に敷き詰めた原料に近接させて基板を配置し、真空中で同時に加熱することで成膜を行う。汎用的なランプ加熱装置で成膜ができるため、高い生産性と大面積へのスケラビリティが期待できる。BaAl₄-Ni 混合物を原料として用いることで、Si 基板上に BaSi₂ 薄膜を形成することに成功した。また、得られた薄膜は(001)優先配向しており、単一結晶方位の領域は分子線エピタキシー法で作製されたエピタキシャル薄膜よりも大きいことが分かった。したがって、高い結晶性の薄膜作製に利用できると期待できる。当初はクラックが課題であったが、原料に対するメカノケミカル処理により成膜温度を下げることでクラック解消にも成功しており、今後さらなる品質向上が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Daisuke Yazawa, Kosuke O. Hara, Junji Yamanaka, and Keisuke Arimoto	4. 巻 39
2. 論文標題 Investigations on Ba diffusion and SiO evaporation during BaSi ₂ film formation on Si substrates by thermal evaporation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Vacuum Science & Technology A	6. 最初と最後の頁 43410
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1116/6.0001081	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., Arimoto Keisuke, Yamanaka Junji, Nakagawa Kiyokazu	4. 巻 706
2. 論文標題 Interface reaction of the SnS/BaSi ₂ heterojunction fabricated for solar cell applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 138064 - 138064
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2020.138064	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., Arimoto Keisuke, Yamanaka Junji, Nakagawa Kiyokazu	4. 巻 59
2. 論文標題 Thermodynamic analyses of thermal evaporation of BaSi ₂	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SFFA02
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/AB5B64	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., Takizawa Shuhei, Yamanaka Junji, Usami Noritaka, Arimoto Keisuke	4. 巻 113
2. 論文標題 Reactive deposition growth of highly (001)-oriented BaSi ₂ films by close-spaced evaporation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Science in Semiconductor Processing	6. 最初と最後の頁 105044 - 105044
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/J.MSSP.2020.105044	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., Arimoto Keisuke, Yamanaka Junji, Nakagawa Kiyokazu	4. 巻 58
2. 論文標題 Fabrication of SnS/BaSi2 heterojunction by thermal evaporation for solar cell applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SBBF01 ~ SBBF01
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/aaf69a	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., Arimoto Keisuke, Yamanaka Junji, Nakagawa Kiyokazu	4. 巻 33
2. 論文標題 Diffusion process in BaSi2 film formation by thermal evaporation and its relation to electrical properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Research	6. 最初と最後の頁 2297 ~ 2305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/jmr.2018.181	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., Yamamoto Chiaya, Yamanaka Junji, Arimoto Keisuke, Nakagawa Kiyokazu, Usami Noritaka	4. 巻 57
2. 論文標題 BaSi2 formation mechanism in thermally evaporated films and its application to reducing oxygen impurity concentration	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 04FS01 ~ 04FS01
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.57.04FS01	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., Arimoto Keisuke, Yamanaka Junji, Nakagawa Kiyokazu, Usami Noritaka	4. 巻 3
2. 論文標題 Suppression of Near-interface Oxidation in Thermally-evaporated BaSi2 Films and Its Effects on Preferred Orientation and the Rectification Behavior of n-BaSi2/p+-Si Diodes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 MRS Advances	6. 最初と最後の頁 1387 ~ 1392
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/adv.2018.31	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., Yamamoto Chiaya, Yamanaka Junji, Arimoto Keisuke, Nakagawa Kiyokazu, Usami Noritaka	4. 巻 72
2. 論文標題 Investigation on the origin of preferred a-axis orientation of BaSi ₂ films deposited on Si(100) by thermal evaporation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Materials Science in Semiconductor Processing	6. 最初と最後の頁 93~98
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mssp.2017.09.020	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20件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 原 康祐、山本 千綾、山中 淳二、有元 圭介
2. 発表標題 メカノケミカル効果を活用した近接蒸着法によるBaSi ₂ 成膜
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原 康祐、山中 淳二、有元 圭介
2. 発表標題 BaSi ₂ 融液から発生する蒸気組成の理論解析
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 矢澤 大典、原 康祐、山中 淳二、有元 圭介
2. 発表標題 真空蒸着でのBaSi ₂ 成膜における基板加熱条件の影響
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kosuke O. Hara, Keisuke Arimoto, Junji Yamanaka, and Kiyokazu Nakagawa
2. 発表標題 Elucidating the SnS/BaSi ₂ Interface Reaction for SnS/BaSi ₂ Heterojunction Solar Cells
3. 学会等名 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kosuke O. Hara, Keisuke Arimoto, Junji Yamanaka, and Kiyokazu Nakagawa
2. 発表標題 Physicochemical study of BaSi ₂ evaporation for composition-controlled film deposition
3. 学会等名 The 5th Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials 2019 (APAC-Silicide 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kosuke O. Hara, Shuhei Takizawa, Noritaka Usami, Junji Yamanaka, Keisuke Arimoto
2. 発表標題 Close-spaced Evaporation: Scalable Technique for BaSi ₂ Film Deposition
3. 学会等名 29th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-29) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kosuke O. Hara, Shuhei Takizawa, Noritaka Usami, Junji Yamanaka, Keisuke Arimoto
2. 発表標題 Practical Growth Processes of Silicide and Germanide Thin Films for Photovoltaic and Electronic Applications
3. 学会等名 8th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hara, K. O., Arimoto, K., Yamanaka, J., and Nakagawa, K.
2. 発表標題 Composition control of semiconducting BaSi ₂ films fabricated by thermal evaporation
3. 学会等名 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hara, K. O., Arimoto, K., Yamanaka, J., and Nakagawa, K.
2. 発表標題 Formation of SnS/BaSi ₂ Heterojunction by Sequential Thermal Evaporation toward Solar Cell Applications
3. 学会等名 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原 康祐, 瀧澤 周平, 有元 圭介, 山中 淳二, 中川 清和
2. 発表標題 近接蒸着によるBaSi ₂ 薄膜作製
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原 康祐, 有元 圭介, 山中 淳二, 中川 清和
2. 発表標題 連続蒸着とポストアニールによるSnS/BaSi ₂ ヘテロ接合の作製
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原 康祐、有元 圭介、山中 淳二、中川 清和
2. 発表標題 BaSi ₂ 蒸着における蒸気組成と成膜過程解析
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kosuke O. Hara, Chiaya Yamamoto, Junji Yamanaka, Keisuke Arimoto, Kiyokazu Nakagawa, Noritaka Usami
2. 発表標題 Simple Thermal Evaporation Route to Single-Phase and Highly-Oriented BaSi ₂ Thin Films
3. 学会等名 2017 MRS Fall Meetings & Exhibit (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kosuke O. Hara, Chiaya Yamamoto, Junji Yamanaka, Keisuke Arimoto, Kiyokazu Nakagawa, and Noritaka Usami
2. 発表標題 Development of preferred orientation in evaporated BaSi ₂ films on Si(100) by controlling the near-interface structure
3. 学会等名 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-27) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. O. Hara, C. Yamamoto, J. Yamanaka, K. Arimoto, K. Nakagawa, N. Usami
2. 発表標題 Microstructural Characteristics of BaSi ₂ Epitaxial Films Fabricated by Thermal Evaporation
3. 学会等名 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 原 康祐、山中 淳二、有元 圭介、中川 清和、宇佐美 徳隆
2. 発表標題 BaSi ₂ 蒸着膜中の酸素濃度低減と結晶配向への影響
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017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

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
---------	---------