

平成 21 年 5 月 30 日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18360005

研究課題名 (和文) シリサイド半導体の禁制帯幅拡大と伝導型制御による高効率太陽電池

研究課題名 (英文) High-efficiency solar cells utilizing bandgap expansion and conductivity control in semiconducting silicides

研究代表者

末益 崇 (SUEMASU TAKASHI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授

研究者番号：40282339

研究成果の概要：本研究では、透明な石英基板上に  $\text{BaSi}_2$  を分子線エピタキシー法(MBE 法)にて形成し、Ba サイトの約半数を Sr で置換することで光学吸収端を 1.4eV まで拡大できることを実証した。さらに、デバイス応用に不可欠な伝導型制御にも取り組んだ。MBE 法により、高抵抗 Si(111)基板上に不純物をドーピングした  $\text{BaSi}_2$  膜を形成し、Hall 測定からキャリア密度、移動度を評価した。その結果、III 族不純物である In をドーピングした  $\text{BaSi}_2$  は p 型になり、In のセル温度により正孔密度を  $10^{16}\text{cm}^{-3}$  から  $10^{17}\text{cm}^{-3}$  まで制御できた。Sb ドープ  $\text{BaSi}_2$  は n 型となり、さらに、電子密度は成長時の基板温度により、 $10^{16}\text{cm}^{-3}$  から  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  まで連続的に制御できることが分かった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2007年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	12,000,000	3,600,000	15,600,000

研究分野：デバイス工学、結晶成長工学

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、シリサイド半導体、光吸収係数、不純物ドーピング、禁制帯幅、ホール測定

## 1. 研究開始当初の背景

太陽電池が一般家庭に普及することは、資源の無い日本にとってエネルギー・セキュリティの点から、また、地球温暖化防止のため大変重要である。現在、一般家庭用太陽電池の材料として、単結晶

Si、多結晶 Si など、資源の豊富な Si に最も力が注がれているが、原料コストが高く、また、効率が低いことが問題になっている。前者は、Si の光吸収係数が小さいため、200-300 $\mu\text{m}$  もの膜厚が必要であること、さらに、Si の安定供給が LSI 用

Si の需要に大きく左右されることによる。後者は、Si の禁制帯幅が 1.1eV であり、太陽光スペクトルから決まる太陽電池としての理想禁制帯幅(約 1.5eV)よりも小さいことによる。したがって、Si のみを原料とする太陽電池を今後さらに研究しても、現在よりも格段に高効率で且つ安価な太陽電池を作製することは困難である。この現状を打破するには、太陽電池用の新しい材料を開拓することが不可欠である。

## 2. 研究の目的

このような背景の中、今後開拓すべき太陽電池用半導体に求められる条件は、①資源が豊富な元素からなること、②原材料が少量で済むよう光吸収係数が大きいこと、さらに、③高効率であるよう、禁制帯幅が 1.5eV に近いことである。本研究では、半導体 BaSi<sub>2</sub> をベースとして光吸収係数が大きく、且つ、禁制帯幅が 1.5eV である新しい Si 系の半導体を開拓し、さらに、不純物ドーピングにより伝導型を制御することを目的とする。

## 3. 研究の方法

Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> の禁制帯幅を求めるために、透明な石英基板上に分子線エピタキシー(MBE)法により Sr 量の異なる Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> 多結晶膜を厚さ約 200nm 形成し、光吸収特性により光学吸収端を求めた。また、不純物ドーピング BaSi<sub>2</sub> 膜を高抵抗 FZ-Si(111)基板上に MBE 法により形成し、ホール測定から伝導型およびキャリア密度を求めた。

## 4. 研究成果

(1) Sr 添加による BaSi<sub>2</sub> の禁制帯幅拡大  
表面を多結晶 Si 膜(0.1μm)で覆われた石英基板上に、MBE 法により Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> 膜を堆積した。石英基板を用いるのは、この後の光学吸収端を評価する際に、光の透過を用いるためである。また、表面を Si 膜で覆っているのは、石英基板に含まれる水分が BaSi<sub>2</sub> 薄膜に拡散するのを防ぐためである。堆積した Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> 膜は約 0.2μm であり、Sr のモル分率 x を変化した試料を作成した。成膜した BaSi<sub>2</sub> および Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> の光吸収端を、ダブル

ビーム式の分光高度計(JASCO V570)を用いて、透過法により評価した。光吸収端は、まず、成膜した試料の透過率の波長依存性を測定し、その後、ウェットエッチングにより表面の Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> 膜を取り除き、基板の透過率の波長依存性を測定した。そして、両者から Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> 膜のみの特性を取り出す方法で行った。図 1 に、光のエネルギー  $h\nu$  に対する  $(\alpha d h\nu)^{0.5}$  プロットの直線部分と横軸との交差点から求められる光吸収端の SrSi<sub>2</sub> モル分率依存性を示す。光吸収端は x=0.5 付近までは直線的に増加し、その後、飽和することが分かる。Sr モル分率が増加しても光吸収端が増加しないのは、RBS 法による深さ方向の組成分布および X 線回折パターンから、組成分離を起こすためと考えられる。

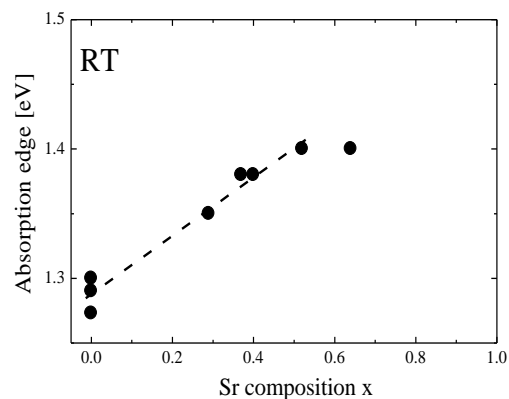


図 1 Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> の光学吸収端の Sr モル分率依存性

## (2) 不純物ドーピングによる伝導型制御

In ドープ BaSi<sub>2</sub> 膜の Hall 測定を行ったところ、ホール測定ではすべて p 型となった。これは In が Si と置換したためと考えられる。図 2 に、室温における試料のキャリア密度と移動度を示す。キャリア密度は In セル温度の上昇、つまり、In のドーピング量増加とともに、なだらかに増加した。このことから In ドープにより BaSi<sub>2</sub> の正孔密度が 10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup> から 10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup> へと 1 桁程度増加することが分かった。したがって、In をドーピングすることで、BaSi<sub>2</sub> 中の正孔密度を制御できる可能性がある。しかし、In ドープ量を増やしすぎると正孔密度が飽和しているため、ドーピングされた In が活性化していないと考えられる。

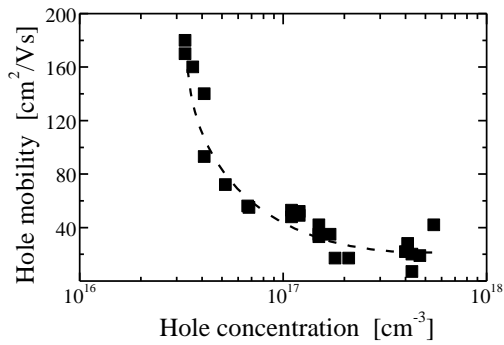


図2 In ドープ BaSi<sub>2</sub> の正孔密度と移動度の関係

Sb ドーピングの場合、BaSi<sub>2</sub> は n 型を示したが、電子密度は Sb セルの基板温度ではなく、成長時の基板温度で制御される。図3に、Sbセル温度を 250°C に固定して、成長時の基板温度を 500°C から 600°C に変化して成長した Sb ドープ BaSi<sub>2</sub> 膜の電子密度と移動度を示す。これより、基板温度を低下するにしたがい電子密度は増加し、10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup> から 10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup> までと広い範囲で制御できることが分かった。

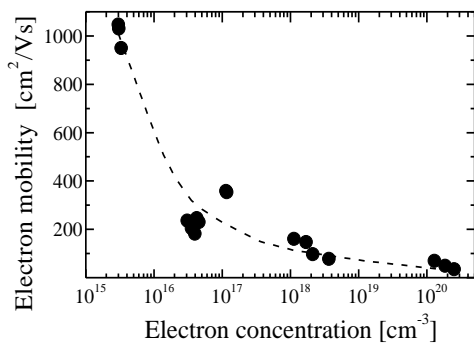


図3 Sb ドープ BaSi<sub>2</sub> の電子密度と移動度の関係

本研究では、資源が豊富な Ba と Si で構成される半導体 BaSi<sub>2</sub> を用いて、高効率薄膜太陽電池を目指した研究を行い、以下の結論を得た。

石英基板上に多結晶 Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> 膜を MBE 法にて形成し、光吸収端を評価した。Sr のモル分率 x が増加するにしたがい、a 軸および c 軸の格子定数が減少した。b 軸の格子定数は、余り変化しなかった。RBS 法により、Sr のモル分率 x が 0.5 よりも大きくなると、成膜中

の Ba, Sr, Si の組成分布が均一でなくなることが分かった、さらに、X 線回折測定より、x=0.77 の試料では、BaSi<sub>2</sub> と Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> に組成分離していると予想された。光吸収端は、Sr の増加とともに線形に増加したが、光吸収端の増加は 1.4eV で飽和した。これは、BaSi<sub>2</sub> 型の SrSi<sub>2</sub> が室温で安定に存在しないためであると考えられる。

デバイス应用到に不可欠な伝導型制御にも取り組んだ。MBE 法により、高抵抗 Si(111) 基板上に不純物をドーピングした BaSi<sub>2</sub> 膜を形成し、Hall 測定からキャリア密度、移動度を評価した。その結果、I 族不純物である Cu をドーピングした BaSi<sub>2</sub> は、p 型になることが分かった。しかし、Cu のセル温度により正孔密度を連続的に制御できなかった。III 族不純物である In をドーピングすると p 型になった。また、In のセル温度により正孔密度を 10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup> から 10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup> まで制御でき、正孔密度の増加とともに正孔移動度が減少する一般的な傾向が確認された。Ga ドープ BaSi<sub>2</sub> は n 型となったが、ホッピング伝導であるため、キャリア密度制御には不適切であることが分かった。続いて、V 族不純物である Sb をドーピングした BaSi<sub>2</sub> を形成した。その結果、Sb ドープ BaSi<sub>2</sub> は n 型となり、さらに、電子密度は成長時の基板温度により、10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup> から 10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup> まで連続的に制御できることが分かった。また、移動度は p 型 BaSi<sub>2</sub> よりも n 型 BaSi<sub>2</sub> の方が大きい実験結果となったが、これは第一原理計算による予測と一致した。

## 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 12 件) (全て査読有)

- (1) D. Tsukada, Y. Matsumoto, R. Sasaki, M. Takeishi, T. Saito, N. Usami and T. Suemasu, "Fabrication of (111)-oriented Si layers on SiO<sub>2</sub> substrates by an aluminum-induced crystallization method and subsequent growth of semiconducting BaSi<sub>2</sub> layers for photovoltaic application," *Journal of Crystal Growth* in press (doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.04.039).

(2) D. Tsukada, Y. Matsumoto, R. Sasaki, M. Takeishi, T. Saito, N. Usami and T. Suemasu, “Photoresponse Properties of Semiconducting BaSi<sub>2</sub> Grown on SiO<sub>2</sub> Substrates Using (111)-Oriented Si Layers by an Aluminum-induced Crystallization Method,” Applied Physics Express **2** (2009) 051601 (3 pages).

(3) Y. Matsumoto, D. Tsukada, R. Sasaki, M. Takeishi and T. Suemasu, “Photoresponse Properties of Semiconducting BaSi<sub>2</sub> Films Epitaxially Grown on Si(111) by Molecular Beam Epitaxy,” Applied Physics Express **2** (2009) 021101 (3 pages).

(4) Y. Ichikawa, M. Kobayashi, M. Sasase and T. Suemasu, “Molecular beam epitaxy of semiconductor (BaSi<sub>2</sub>)/metal(CoSi<sub>2</sub>) hybrid structures on Si(111) substrates for photovoltaic application,” Applied Surface Science **254** (2008) 7963-7967.

(5) M. Kobayashi, Y. Matsumoto, Y. Ichikawa, D. Tsukada, and T. Suemasu, “Control of Electron and Hole Concentrations of Semiconducting Silicide BaSi<sub>2</sub> with Impurities Grown by Molecular Beam Epitaxy,” Applied Physics Express **1** (2008) 051403 (3 pages).

(6) T. Suemasu, M. Sasase, Y. Ichikawa, M. Kobayashi and D. Tsukada, “Semiconductor (BaSi<sub>2</sub>)/metal(CoSi<sub>2</sub>) Schottky- barrier structures epitaxially grown on Si(111) by molecular beam epitaxy,” Journal of Crystal Growth **310** (2008) 1250-1255.

(7) 末益 崇、今井庸二, “多元系シリサイドの新展開 -半導体 BaSi<sub>2</sub> を例に-,” 応用物理第76巻, 第3号 (最近の展望) (2007) 264-268.

(8) K. Morita, M. Kobayashi and T. Suemasu, “Effect of Sr addition on the crystallinity and optical absorption edges in ternary semiconducting silicide Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>,” Thin Solid Films **515** (2007) 8216-8218.

(9) M. Kobayashi, K. Morita and T. Suemasu, “Growth and characterization of group-III impurity-doped semiconducting BaSi<sub>2</sub> films grown by molecular beam epitaxy,” Thin Solid Films **515** (2007) 8242-8245.

(10) K. Morita, M. Kobayashi and T. Suemasu, “Optical Absorption Edge of Ternary Semiconducting Silicide Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>,” Japanese Journal of Applied Physics **45** (2006) L390-L392.

(11) T. Suemasu, K. Morita, M. Kobayashi, M. Saida and M. Sasaki, “Band Diagrams of BaSi<sub>2</sub>/Si Structure by Kelvin Probe and Current-Voltage Characteristics,” Japanese Journal of Applied Physics **45** (2006) L519-L521.

(12) K. Morita, Y. Inomata and T. Suemasu, “Optical and electrical properties of semiconducting BaSi<sub>2</sub> thin films on Si substrates grown by molecular beam epitaxy,” Thin Solid Films **508** (2006) 363-366.

[学会発表] (計 23 件)

(1) 松本雄太, 塚田 大, 武石充智, 佐々木亮, 末益 崇 “MBE 法による Si(111)基板上エピタキシャル BaSi<sub>2</sub> 膜の分光感度特性,” 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2a-ZA-5, 筑波大学, April 2 (2009).

(2) 佐々木亮, 塚田 大, 松本雄太, 武石充智, 齋藤隆允, 末益 崇 “MBE 法で形成した BaSi<sub>2</sub>/S(111)ヘテロ接合の電気特性評価,” 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2a-ZA-4, 筑波大学, April 2 (2009).

(3) 武石充智, 塚田 大, 松本雄太, 佐々木亮, 齋藤隆允, 末益 崇 “MBE 法による Si(111)への Al ドープ p 型 BaSi<sub>2</sub> 膜の成長と電気特性の評価,” 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2a-ZA-3, 筑波大学, April 2 (2009).

(4) 齋藤隆允, 塚田 大, 松本雄太, 武石充智, 佐々木亮, 末益 崇 “MBE 法で形成した BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜のウエットエッチングと XPS による評価,” 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2a-ZA-2, 筑波大学, April 2 (2009).

(5) 塚田 大, 松本雄太, 武石充智, 佐々木亮, 齋藤隆允, 末益 崇 “太陽電池を目指した ALILE 過程による SiO<sub>2</sub> 基板への(111)高配向 Si 膜の形成と評価,” 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2a-ZA-1, 筑波大学, April 2 (2009).

(6) 末益 崇, 塚田 大, 松本雄太, 佐々木亮, 武石充智 “シリサイド半導体のエピタキシャル成長とハンドエンジニアリング,” 日本学術振興会 結晶成長の科学と技術第 161 委員会第 59 回研究会, 東大生産研, December 19 (2008).

(7) 末益 崇, 塚田 大, 松本雄太 “シリサイド半導体のバンドギャップエンジニアリング -アルカリ土類金属シリサイドを例に-,” 第 69 回応用物理学学術講演会結晶工学分科会・シリサイド系半導体と関連物質研

研究会共同企画「シリサイド系材料が開く新しい応用技術ー結晶工学から斬るシリサイド系材料の可能性ー」シンポジウム, 4p-ZB-3, 中部大学, September 4 (2008).

(8) 塚田 大, 松本雄太, 末益 崇  
“薄膜太陽電池を目指した AIC 基板上への BaSi<sub>2</sub> 膜の作製,” 第 69 回応用物理学学術講演会, 4a-ZA-4, 中部大学, September 4 (2008).

(9) 松本雄太, 塚田 大, 末益 崇  
“ショットキー型太陽電池 n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>/BaSi<sub>2</sub>/CoSi<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-Si 構造の MBE 成長,” 第 69 回応用物理学学術講演会, 4a-ZA-3, 中部大学, September 4 (2008).

(10) 塚田大, 市川芳岳, 小林道崇, 松本雄太, 末益 崇  
“BaSi<sub>2</sub> をベースとする薄膜太陽電池を目指した AIC 基板の作製,” 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 29a-C-6, 日本大学, March 29 (2008).

(11) 松本雄太, 末益 崇, 小林道崇  
“MBE 法による Si(111)への Sb ドープ n 型 BaSi<sub>2</sub> 膜の成長と電気特性の評価,” 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 29a-C-5, 日本大学, March 29 (2008).

(12) 市川芳岳, 小林道崇, 塚田 大, 末益 崇, 笹瀬雅人  
“ショットキー型太陽電池に向けた BaSi<sub>2</sub>/CoSi<sub>2</sub>/Si 構造の MBE 成長,” 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 29a-C-4, 日本大学, March 29 (2008).

(13) Y. Ichikawa, M. Kobayashi, D. Tsukada, Y. Matsumoto, M. Sasase and T. Suemasu,  
“Epitaxial growth of semiconducting BaSrSi<sub>2</sub> on Si(111) and hybrid structures with CoSi<sub>2</sub> for photovoltaic application,”  
4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-4), Sendai, May 24, 2008

(14) T. Suemasu, S. Murase, T. Ootsuka, M. Suzuno, K. Morita, “Si-Based Environmentally Friendly Semiconductors for Future Electronic and Photonic Devices,” 3rd International Conference on EcoElectronics, Nanjing, Oct. 25, 2007.

(15) Y. Ichikawa, M. Kobayashi and T. Suemasu,  
“Molecular beam epitaxy of semiconductor (BaSi<sub>2</sub>)/metal(CoSi<sub>2</sub>) hybrid structures on Si(111) substrates for photovoltaic application,”  
9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 13Ap2-2, Tokyo, Nov.13, 2007.

(16) 市川芳岳, 小林道崇, 末益 崇, 笹瀬雅人  
“MBE 法によるショットキー型太陽電

池に向けた BaSi<sub>2</sub>/CoSi<sub>2</sub>/Si 構造のエピタキシャル成長,” 第 68 回応用物理学学術講演会, 4p-Q-11, 北海道工業大学, Sept. 4 (2007).

(17) 小林道崇, 市川芳岳, 末益 崇, 笹瀬雅人  
“MBE 法による不純物ドープ BaSi<sub>2</sub> 膜のエピタキシャル成長と電気特性の評価,” 第 68 回応用物理学学術講演会, 4p-Q-10, 北海道工業大学, Sept.4 (2007).

(18) 森田康介, 末益 崇  
“MBE 法により作製した BaSi<sub>2</sub> 膜の DLTS 法による欠陥評価,” 第 54 回応用物理学関係連合講演会, 29a-P6-26, 青山学院大学, March 25 (2007).

(19) 市川芳岳, 森田康介, 末益 崇  
“MBE 法によるショットキー型太陽電池に向けた BaSi<sub>2</sub>/CoSi<sub>2</sub>/Si 構造の作製と評価,” 第 54 回応用物理学関係連合講演会, 29a-P6-25, 青山学院大学, March 29 (2007).

(20) 小林道崇, 森田康介, 末益 崇  
“MBE 法による Si(111)への In ドープ p 型 BaSi<sub>2</sub> 膜の成長と電気特性の評価,” 第 54 回応用物理学関係連合講演会, 29a-P6-24, 青山学院大学, March 29 (2007).

(21) 末益 崇  
“機能界面への挑戦: ヘテロエピタキシャル成長,” 第 67 回応用物理学学術講演会シリサイド系半導体と関連物質研究会合同企画シンポジウム「シリサイド半導体研究 10 年の進捗, 30p-RD-3, 立命館大学, Aug. 30 (2006).

(22) 市川芳岳, 森田康介, 末益 崇  
“MBE 法による Si(111)基板上への Cu ドープ BaSi<sub>2</sub>,” 第 67 回応用物理学学術講演会, 1a-RD-2, 立命館大学, Sept. 1 (2006).

(23) 小林道崇, 森田康介, 末益 崇  
“MBE 法による III 族不純物ドープ BaSi<sub>2</sub> 膜の成長と評価,” 第 67 回応用物理学学術講演会, 1a-RD-1, 立命館大学, Sept. 1 (2006).

[産業財産権]

○出願状況 (計 6 件)

(1) 特願 2009-115337 (出願日 2009 年 5 月 12 日)  
発明の名称: 「太陽電池およびその製造方法並びに BaSi<sub>2</sub> 層の成膜方法」  
出願人: 国立大学法人筑波大学  
発明人: 末益崇, 宇佐美德隆

(2) (国外) 国際出願 (出願日 2008 年 8 月 27 日) PCT/JP2008/065312  
発明の名称: 「半導体材料、それを用いた太陽電池、およびそれらの製造方法」

出願人：科学技術振興機構  
発明人：末益崇

(3) (国内)特願 2008-218688 (出願日 2008 年 8 月 27 日)

発明の名称：「半導体材料、それを用いた太陽電池、およびそれらの製造方法」

出願人：国立大学法人筑波大学

発明人：末益崇

(4) (国外) 米国出願(2008 年 7 月 25 日)  
12/219654

発明の名称：「シリコンをベースとする高効率薄膜太陽電池およびその製造方法」

出願人：科学技術振興機構

発明人：末益崇

(5) (国内) 特許願 2007-208729 (出願日 2007 年 8 月 10 日)

発明の名称：「シリコンをベースとする高効率薄膜太陽電池およびその製造方法」

出願人：国立大学法人筑波大学

発明人：末益崇

(6) (国内) 特許願 2006-217948 (出願日 2006 年 8 月 10 日)

発明の名称：「n 型半導体 BaSi<sub>2</sub> の製造方法」

出願人：国立大学法人筑波大学

発明人：末益崇

〔その他〕

ホームページ

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~ecology/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

末益 崇 (SUEMASU TAKASHI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授

研究者番号：40282339