

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560020

研究課題名(和文)シリコンへの過飽和ドーピングによる巨大な赤外光吸収帯の出現と中間バンドの形成

研究課題名(英文)Formation of infrared optical absorption band and intermediate band by hyperdoping of silicon

研究代表者

梅津 郁朗(UMEZU, IKUROU)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：30203582

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：シリコンに深い順位を持つ不純物の過飽和ドーピングすることができれば中間バンドを形成し太陽電池効率を向上させる可能性がある。本研究ではパルスレーザーを用いて結晶性を保ちながら不純物の偏析を抑制する試料作製法の指針を提示した。不純物として硫黄を用い電気的・光学的測定を行った結果、これまでに議論されていたように金属的振る舞いと中赤外光吸収の原因が共に中間バンドによるものであると考えたとすると矛盾が生じることを明らかにした。そこで実験結果をもとに、それらの原因の新たな可能性を指摘した。

研究成果の概要(英文)：Hyperdoping of silicon with deep impurities is one of the candidates to improve efficiency of solar cells. We suggested appropriate conditions to prepare samples with less segregation keeping single crystal structure by pulsed laser processes. The results of optical absorption and electric conductivity are inconsistent, if we assume, as discussed previously, that both the metallic conductivity and large mid-infrared absorption are due to the formation of intermediate band. We proposed new candidates of the origin of these characters based on the experimental results.

研究分野：半導体レーザープロセッシング

キーワード：レーザープロセッシング 中間バンド 過飽和ドーピング 半導体 太陽電池 深い準位

### 1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーデバイスの効率向上には新材料の創成が欠かせない。非平衡材料プロセスは準安定な新物質の創成を可能とするが、非平衡ゆえに制御性良く準安定物質を創成するのは困難である。この分野を発展させるためには非平衡材料プロセスの素過程の解明から準安定物質の構造と物性の解明まで一貫した研究が望まれる。パルスレーザーメルティング (Pulsed laser melting; 以下 P L M と表記) 法はパルスレーザーによる単結晶の急速溶融を行い、それに続く急速冷却によって溶融部分を再び単結晶化させる技術である。図 1 に示すように表面層に不純物を高濃度にイオン打ち込みしておけば、数百ナノ秒程度の高速な再結晶化プロセスのために過飽和な不純物ドーピングを実現する。基板に単結晶を用いれば、再結晶層は単結晶でありながら過飽和ドーピングが実現することが知られている。

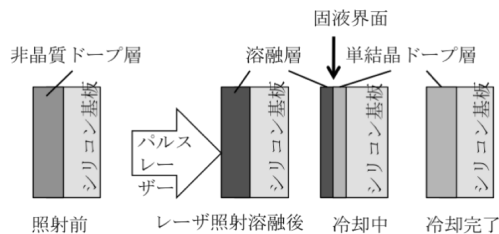


図1 非晶質ドーピング層にパルスレーザーを照射すると非晶質ドーピング層は溶融し、その後冷却される。冷却過程で固液界面は高速で試料表面にむかって進行する。再結晶化後は単結晶過飽和ドーピング層が形成する。

これまでに米国ハーバード大グループによってシリコンへのカルコゲン不純物の過飽和ドーピングによって、サブギャップの赤外領域にきわめてブロードで強い光吸収帯が出現することが報告されている。米国MITおよびハーバード大グループは、この光吸収帯は、硫黄の深い不純物準位がバンドとなり、中間バンドを形成したことが原因である可能性を指摘している。またスペインのマドリッド大グループを中心としてチタン等の不純物バンドの形成と再結合の抑制が指摘されている。これらのように深い不純物バンドの形成によるショックレー・クワイサー限界を超える高効率太陽電池材料の可能性が期待されている。

### 2. 研究の目的

上記のように過飽和ドーピングによって深い不純物バンドが形成され、中間バンド型太陽電池材料となりうることが指摘されている。しかし、現状では過飽和ドーピング過程と過飽和ドーピングがもたらす構造の変化、構造の変化がもたらす新物性の発現の関連性が明確ではない。これらを明確にすることは基礎物性論的にも、材料設計の観点からも重要である。最適化の指針を与えるためにはまず構造を決定する非平衡過飽和ドーピング過程を明らかにしていくことが特に重要である。また、過

飽和状態での不純物の配置および準安定構造と赤外光吸収の相関も不明である。

そこで本研究では、深い準位を持つ不純物の過飽和ドーピングプロセスおよび過飽和状態がもたらす特徴的な構造の変化と光吸収帯の相関を明らかにし、中間バンド型太陽電池材料としての可能性を検討する。

### 3. 研究の方法

非平衡プロセスでは動的な冷却過程が準安定状態を決定する。深い不純物として硫黄、チタン、マンガンを用い、イオン打ち込み条件、P L M条件等を変化させ、試料の構造を二次イオン質量分析法 (S I M S)、ラザフォード後方散乱分光法 (R B S)、ラマン散乱、断面透過型電子顕微鏡 (断面 T E M) 等を用いて調べる。また、本研究ではより詳細な議論が可能となるように、イオン打ち込み以外に単結晶シリコン上に非晶質高濃度ドーピング層を堆積し、Y A Gレーザーを照射させて単結晶過飽和層を形成する新たな試料作成法を試みる。

P L Mの動的冷却過程の解析には熱伝導シミュレーションが有用であり、本研究ではハーバード大グループで開発されたシミュレーションプログラムを用いる。また冷却速度と不純物濃度の関係をシミュレーションと比較することによって不純物の拡散過程を議論する。

### 4. 研究成果

深い不純物として硫黄を用いた場合には P L M後に表面析出が比較的少なく 80%程度の硫黄は表面から 20nm よりも深い位置に残存している。S I M S測定の結果、硫黄の深さ分布はレーザーフルエンスに依存した。P L Mによる溶融深さを一次元シミュレーションで見積もった結果、硫黄の深さ分布はレーザーフルエンスに依存しほぼ溶融深さまで分布していることがわかった。

それに対してチタンやマンガンは非平衡過程下においても表面析出が激しい。100-200nm程度の深さまでイオン打ち込みした場合でも表面から数十 nmの深さまで析出する。面積当たりのレーザー照射回数を密にした試料は、結晶性が良くチタン濃度がモット転移を超えている領域が 40nm程度であった。面積当たりのレーザー照射回数を粗にするとモット転移を超える層を 140nm程度得ることができた。しかし、この試料は結晶性が良好ではなく、両者のトレードオフから最適化条件を得るのは難しい。

マンガンの過飽和に関しても、同様な傾向を得た。この試料に関しては断面 T E Mを通してより詳細な構造を観察した。この場合も重複照射回数を減少させることでマンガンの表面への偏析を抑えることができた。しかし断面 T E M画像を詳細に観察するとセルラブレークダウンと呼ばれる横方向の偏析が確認され、横方向のナノサイズの不均一

性があらわれることが分かった。イオン打ち込みのドーズ量を変化させたところセルラブレークダウンは少なくとも濃度が  $1 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$  以上で起きると考えられる。そこでイオン打ち込み濃度が低い  $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$  のドーズ量で 100nm 程度の深さに試料に対し PLM を行ったところセルラブレークダウンは示さず、深さ 20nm の領域で濃度  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  以上のマンガン過飽和ドーピングシリコン結晶が得られた。厚さ、濃度とも実用には十分ではないが高濃度でセルラブレークダウンの少ない試料の作製法の指針を与えた。

硫黄を過飽和したシリコンはチタンやマンガンをドーピングしたものに比較して高い均一性が得られたため光学的、電気的特性は硫黄を過飽和した試料を中心に測定を行った。背景で述べたように硫黄を過飽和したシリコンには中赤外域にブロードで強い光吸収が報告されており、これが中間バンド形成によるものであることが期待されている。また、過飽和ドーピングによる半導体-金属転移が報告されている。本研究においても作製手法は若干異なるものの同等な特性がえられた。

本研究では断面 TEM 観察により、ハーバード大グループの先行研究より詳細に試料作製条件と試料構造の相関を調べた。レーザーフルエンスを上昇させるにつれて結晶性は良くなり  $0.9 \text{J}/\text{cm}^2$  程度で単結晶となった。しかしイオン打ち込み層と単結晶基板の間には界面が残存している。フルエンスを  $1.1 \text{J}/\text{cm}^2$  程度にすると界面も消失し、基板から連続的な単結晶層が形成された。これは  $0.9 \text{J}/\text{cm}^2$  程度では溶融深さがイオン打ち込み層の厚さと大きく変わらないのに対して、それ以上では単結晶層まで溶融するという熱伝導シミュレーションの結果、および SIMS による硫黄濃度の分布の結果と矛盾しない。さらにフルエンスを上昇させると  $1.4 \text{J}/\text{cm}^2$  程度以上で硫黄の析出と見られるナノサイズの構造が観測された。

フルエンスの上昇とともに中赤外域の光吸収は増加するが  $0.9 \text{J}/\text{cm}^2$  程度をピークとし減少する。電気伝導度も同様な傾向を示した。結晶性は  $0.9 \text{J}/\text{cm}^2$  程度まで向上し硫黄のドーズ量は  $0.9 \text{J}/\text{cm}^2$  程度以上で減少するため、光吸収と電気伝導度はこの二つに依存していると考えられる。

過飽和ドーピングされた試料は非平衡状態にある。非平衡状態には多様な準安定状態が存在するために、準安定状態で発現する物性の測定は重要である。本研究では PLM 後の試料に対して熱アニーリングを施すことによって準安定状態を変化させた。図 2 に示すようにハーバード大グループの結果と同様に熱アニーリングによって中赤外光吸収は減少した。また、硫黄ドーズ量の増加と共に電気伝導度の活性化エネルギーが減少した。MIT・ハーバード大グループの研究によれば、これはドーズ量の増加と共にモット転移がおき、金属的な振る舞いとなるためであるこ

とが示唆されている。観測されている中赤外光吸収の原因が中間バンドによるものであるとすれば熱アニーリングと共に金属的な振る舞いが抑制されるはずである。そこで本研究では熱アニーリング温度を変化させた試料に対して、電気伝導度の温度依存性を測定した。その結果を図 3 に示す。電気伝導の温度依存性はこれまで低温域の報告しかなかったが、低温及び高温領域の二つの活性化エネルギーが存在することを明らかにした。活性化エネルギーはドーズ量の増加に伴って減少し、不純物濃度  $3.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  の試料では、高温及び低温でそれぞれ 36meV と 2meV であった。高温域での活性化エネルギーは硫黄に関する複合欠陥中心の活性化エネルギーに近いと、これに起因するものと考えられる。一方、低温域では、これまでに報告されているモット可変領域ホッピング伝導と矛盾しない結果を得た。アニーリング温度の上昇とともに活性化エネルギーはさらに減少し、750 °C の熱アニーリングによって金属的伝導が観測された。 $3.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  の不純物濃度は硫黄の原子間距離に直すと約 1.5nm であり、モットの金属絶縁体転移、すなわち中間バンド形成に必要な条件に近い。不純物濃度が過飽和状態にあるため、熱アニーリングによって局所的に硫黄濃度が高くなり、高濃度領域をパーコレーション的に電流が流れると考えれば熱アニーリングによる金属的伝導の説明がつく。

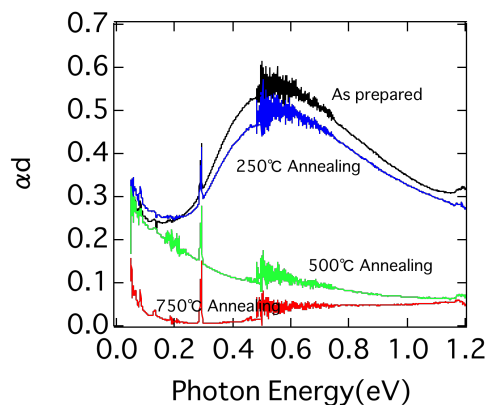


図 2 中赤外光吸収の熱アニール効果

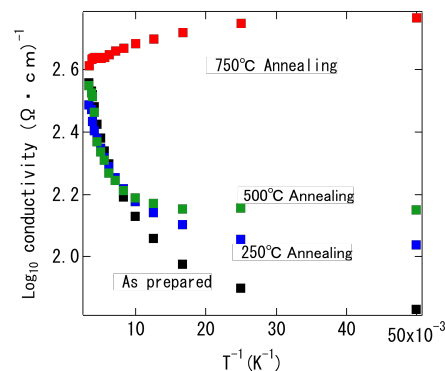


図 3 電気伝導度の温度依存性の熱アニール効果

これまでにMIT・ハーバード大グループによって示唆されているように金属的な振る舞いと中赤外の光吸収バンドが共に中間バンドの形成によるものであるとすると、熱アニリングと共に金属的な振る舞いが強くなり、中赤外域の光吸収強度は減少する現象は説明がつかない。また、中赤外光吸収に対応する光電気伝導は見られない。従って、本研究の結果によって金属的な振る舞いと、中赤外域の光吸収の原因は中間バンドの形成ではない可能性があることが初めて指摘された。

本研究ではこれらの結果をもとにして以下の可能性を指摘した。高温域での活性化エネルギーは硫黄の複合欠陥のエネルギーに近い。これは複合欠陥がキャリアの供給源となり、過飽和ドーピング領域では縮退半導体になっていることが金属絶縁体転移の原因である可能性が高いことを示す。中赤外域の光吸収バンドの原因は光電気伝導特性との対応が見られないことから、この光吸収はバンド間ではなくバンド内吸収である可能性がある。例えば高濃度ドーピングがシリコンのX点での伝導体の縮退をとくとき、ここでの光吸収が中赤外域の光吸収である可能性がある。

本研究の結果から深い順位を持つ不純物の過飽和ドーピングに関して、過飽和ドーピングプロセス中の不純物の動的な振る舞いが明らかになってきた。特にフルエンス、照射回数、イオン打ち込み深さが濃度分布に与える影響の解明が進み、試料作製条件に対して示唆を与えることが可能となった。硫黄の過飽和ドーピングに関しては中間バンドの形成による太陽電池材料としての有望性は特に見られなかった。しかし、これは決してネガティブの結果ではなく深い不純物が過飽和ドーピングされたシリコンに対してこれまでにMIT・ハーバード大グループから報告されてきた結果を慎重に検討する必要があることを示す重要な結果であり、この新物質に対する物性の解明という観点から大きな前進である。チタン、およびマンガンの過飽和ドーピングに関しては試料の一様性が高くなく詳細な議論が難しいものの一部の試料に対してバンドギャップ以下のエネルギーでの励起に対して光伝導性が見いだされている。従って中間バンドの形成による赤外光キャリア励起の可能性は否定されたわけではなく、今後も継続的に新物質として過飽和ドーピングされたシリコンの基礎物性に関する研究を進める必要がある。

以上のように本研究は、これまで混沌としていた過飽和ドーピングプロセスと過飽和ドーピングされたシリコンの物性解明の観点から新たな知見を与えるものである。

## 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 9 件)

1) I. Umezu, K. Nagao, T. Nakai, M. Naito, M. Inada, T. Saitoh, T. Aoki, and A. Sugimura, “Correlation between crystallinity and mid-infrared optical absorption spectra of silicon supersaturated with sulfur,” MRS Proceedings, vol. 1738, pp. mrsf14-1738-v14-05, Mar. 2015. DOI: 10.1557/opl.2015.278

2) I. Umezu, M. Naito, D. Kawabe, Y. Koshiba, K. Nagao, A. Sugimura, T. Aoki, M. Inada, T. Saitoh, and A. Kohno, “Hyperdoping of silicon with deep-level impurities by pulsed YAG laser melting,” Appl. Phys. A, vol. 117, no. 1, pp. 155–159, Feb. 2014. DOI 10.1007/s00339-014-8313-7

3) I. Umezu, J. M. Warrender, S. Charnvanichborikarn, A. Kohno, J. S. Williams, M. Tabbal, D. G. Papazoglou, X.-C. Zhang, and M. J. Aziz, “Emergence of very broad infrared absorption band by hyperdoping of silicon with chalcogens,” J. Appl. Phys, vol. 113, no. 21, p. 213501, 2013. doi: 10.1063/1.4804935

## 〔学会発表〕(計 35 件)

1) I. Umezu, K. Nagao, T. Nakai, M. Naito, M. Inada, T. Saitoh, T. Aoki, A. Sugimura, “Correlation Between Crystallinity and Mid-Infrared Optical Absorption Spectra of Silicon Supersaturated with Sulfur” 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, Nov. 30 – Dec. 5, 2014, Boston, Massachusetts

2) M. Naito, R. Yamada, N. Machida, Yusuke Koshiba, A. Sugimura, T. Aoki, and I. Umezu, “Pulsed laser irradiation-induced microstructures in the Mn ion implanted Si” 19th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, Leuven, Belgium, Sep. 14-19, 2014.

3) I. Umezu, M. Naito, D. Kawabe, Y. Koshiba, K. Nagao, A. Sugimura, T. Aoki, M. Inada, T. Saitoh, and A. Kohno, “Hyperdoping of Silicon with Deep Level Impurities by Pulsed YAG Laser Melting” The 12th International Conference on Laser Ablation (COLA 2013), Ischia (Italy) – Oct. 6-11, 2013

4) I. Umezu, K. Nagao, D. Kawabe, Y. Koshiba, A. Sugimura, M. Inada, T. Saitoh and A. Kohno, “Possibility to Form Intermediate Band by Hyperdoping of Silicon with Deep Level Impurities” 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto, Japan,

Sep. 16-20, 2013.

5) D. Kawabe, Y. Matsuda, A. Sugimura and I. Umezu.

“Formation of Silicon Supersaturated with deep Impurities by Pulsed Laser Melting Method”

MNC 2012, 25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Oct. 30-Nov. 2, 2012, Kobe, Japan

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等：

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

梅津 郁朗 (Ikurou Umezu)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：30203582

### (2) 研究分担者

吉田 岳人 (Takehito Yoshida)

阿南工業高等専門学校・創造技術工学科・教授

研究者番号：20370033

### (2) 研究分担者

稲田 貢 (Mitsuru Inadada)

関西大学・システム理工学部・准教授

研究者番号：00330407

### (2) 研究分担者

香野 淳 (Atsushi Kohno)

福岡大学・理学部・教授

研究者番号：30284160