



# Formation of High-Quality BaSi<sub>2</sub> Thin-films with Large Photoresponsivity and the Structure Design for BaSi<sub>2</sub> Solar Cells

著者	杜 偉傑
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2013
報告番号	12102甲第6673号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/120186">http://hdl.handle.net/2241/120186</a>

氏名（本籍地）	Du Weijie（China）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第6673号
学位授与年月日	平成25年7月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Formation of High-Quality BaSi <sub>2</sub> Thin-films with Large Photoresponsivity and the Structure Design for BaSi <sub>2</sub> Solar Cells

主査	筑波大学教授	博士(工学)	末益 崇
副査	筑波大学教授	理学博士	秋本 克洋
副査	筑波大学教授	理学博士	関口 隆史
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	丸本 一弘
副査	物質・材料研究機構	理学博士	今井 基晴

## 論 文 の 要 旨

再生可能エネルギーの1つとして、太陽光発電が注目され世界中で研究が活発に行われている。しかし、無機太陽電池に限れば、研究されている材料は Si, GaAs, CIGS 系の3つに絞られる。Si は太陽電池生産の約80%を占めるが、結晶 Si は間接遷移型半導体であり、光吸収係数が薄膜太陽電池の代表格である CIGS 系の約100分の1と小さく、通常、50 $\mu$ m 以上の光吸収層が必要とされる。また、禁制帯幅が1.1eV と必ずしも理想的な値ではない。GaAs と CIGS は太陽電池として理想的な禁制帯幅をもち、直接遷移型半導体であるため光吸収係数は大きい。資源の少ない As や In を使っているため、大量生産には不向きである。このような背景の中、本研究では BaSi<sub>2</sub> に注目している。太陽電池に相応しい禁制帯幅(1.3eV)をもち、光吸収係数が大きいため、高効率薄膜太陽電池材料として期待できる。このような材料を、資源の豊富な Ba と Si で形成できることが特長である。これまでの研究から、Si(111)基板上にエピタキシャル成長したアンドープ n-BaSi<sub>2</sub> 膜において、表面と裏面に電極を形成し、バイアス電圧印加下で分光感度特性を評価したところ、内部量子効率が10%程度と小さかった。BaSi<sub>2</sub> と Si のヘテロ界面におけるバンド不連続の影響を排除して、光生成キャリアを取り出すために、ヘテロ界面には n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-Si トンネル接合が必要であるが、n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub> を形成する際に使う不純物原子の Sb が、その上のアンドープ n-BaSi<sub>2</sub> 光吸収層に拡散して、少数キャリア寿命時間を下げていると考えられる。本研究では、アンドープ BaSi<sub>2</sub>/トンネル接合構造において、Sb の上層への拡散を抑える成長手法を開拓し、実用に迫る分光感度特性を得ることを目的とした。

まず、アンドープ BaSi<sub>2</sub>/トンネル接合構造において、アンドープ BaSi<sub>2</sub> 成長時の成長温度を600 $^{\circ}$ Cから500 $^{\circ}$ Cまで下げたときに、Sb 濃度がどのように変化するのか、二次イオン質量分析法(SIMS 法)により評価した。その結果、成長温度を下げることで Sb 濃度が少しは下がるが、依然として10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>以上の高い値をもっていることが分かった。また、成長温度を下げることで、X 線回折強度が低下した。このため、単純に成長温度を下げる方法では、Sb 拡散抑制には有効で無いことが分かった。そこで、過去に行われた Si 分子線エピタキシー法(MBE 法)で Sb の拡散を抑制する研究成果を参考にして、Si の固相成長を用いる次の成長方法に変更した。n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub> 膜形成後、基板の温度を室温まで下げ、a-Si 層を10nm 堆積する。これを、650 $^{\circ}$ Cで1分間加熱することで結晶化し、この上に Ba を蒸着して熱反応堆積法により BaSi<sub>2</sub> 膜を形成して種結晶として用いる方法である。この上に、基板温度を500 $^{\circ}$ Cとしてアンドープ BaSi<sub>2</sub> 膜を MBE 成長したところ、SIMS 法により、Sb の濃度が検出限界(5 $\times$ 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>)以下に低下した。この方法を用いて、ト

ンネル接合上に厚さ  $0.4\mu\text{m}$  のアンドープ  $\text{BaSi}_2$  膜をエピタキシャル成長し、基板面直方向の分光感度特性を評価したところ、 $1.6\text{eV}$  において、バイアス電圧  $2\text{V}$  印加時に内部量子効率  $70\%$  に達した。アンドープ  $\text{BaSi}_2$  膜の厚さを更に厚くして  $1.2\mu\text{m}$  にした試料では、バイアス電圧  $0.4\text{V}$  印加時に内部量子効率は  $90\%$  に達した。このように、従来と比べて格段に内部量子効率を向上することに成功した。これらの実験結果から、 $\text{BaSi}_2$  は、薄膜太陽電池材料としてのポテンシャルを持っていることが示された。

次に、トンネル接合の構造について詳しく検討した。具体的には、これまで、トンネル接合に  $\text{n}^+\text{-BaSi}_2/\text{p}^+\text{-Si}$  を使ってきたが、Bドープ  $\text{BaSi}_2$  が  $\text{p}^+$  を示したため、 $\text{p}^+\text{-BaSi}_2/\text{p}^+\text{-Si}$  および  $\text{n}^+\text{-BaSi}_2/\text{n}^+\text{-Si}$  もトンネル接合として使える可能性があり、これら3種類のトンネル接合を形成し、実験によりどの構造がトンネル接合に最も優れているのか調べた。基板には、 $\text{n}^+\text{-Si}(111)$  および  $\text{p}^+\text{-Si}(111)$  (比抵抗率  $<0.01\Omega\text{-cm}$ ) を用い、この上に厚さ  $50\text{nm}$  の Bドープ  $\text{p}^+\text{-BaSi}_2$  または Sbドープ  $\text{n}^+\text{-BaSi}_2$  層を形成し、直径  $500\text{nm}$  の Au 電極を蒸着して、電流電圧特性を調べた。また、原子間力顕微鏡により表面の荒れについても調べた。その結果、 $\text{p}^+\text{-BaSi}_2/\text{p}^+\text{-Si}$  接合がトンネル電流が最も大きく、また、表面平坦性にも優れていた。これらの結果から、トンネル接合としては、 $\text{n}^+\text{-BaSi}_2/\text{p}^+\text{-Si}$  接合よりも  $\text{p}^+\text{-BaSi}_2/\text{p}^+\text{-Si}$  接合が優れていると分かった。

最後に、 $\text{p}^+\text{-BaSi}_2/\text{p}^+\text{-Si}$  トンネル接合上に、厚さ  $1.5\mu\text{m}$  のアンドープ  $\text{BaSi}_2$  膜を形成し、シミュレーションにより変換効率を求めたところ、 $19\%$  を超える値が得られた。今後、アンドープ  $\text{BaSi}_2$  膜上に Sbドープ  $\text{n}^+\text{-BaSi}_2$  膜を形成することで、 $\text{BaSi}_2$  pn 接合が形成できるといえる。以上より、pn 接合型太陽電池実現に向けて大きく前進したといえる。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

$\text{BaSi}_2$  は新しい薄膜太陽電池材料として期待されているが、分光感度特性で内部量子効率が  $10\%$  を超える特性は得られていなかった。本研究では、Sbドープ  $\text{n}^+\text{-BaSi}_2$  層をトンネル接合に使う際に、Sbの拡散を抑える方法を見出し、トンネル接合上に分子線エピタキシー法により形成したアンドープ  $\text{BaSi}_2$  膜において、 $80\%$  を超える内部量子効率を初めて実証した。また、太陽電池構造のシミュレーションを行い、太陽電池の変換効率に与えるデバイス構造について議論した。以上の結果から、 $\text{BaSi}_2$  は、新しい薄膜太陽電池材料として、今後の実用化が大いに期待されるといえる。

[最終試験結果]

平成25年6月26日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

[結論]

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。