

氏名	都甲 薫
所属機関	筑波大学 数理物質系 物理工学域・助教
研究題目	豊富な元素から成る多接合型太陽電池の創出に向けた半導体鉄シリサイド薄膜の PN 接合技術の構築

1. 研究の目的

今や世界的な緊急の課題となっている太陽電池の普及には、高い光電変換効率と低い生産コストの両立が必須である。現在最も普及しているバルク結晶 Si 太陽電池の変換効率は理論的限界 (~25%) に差し掛かっており、また資源面では薄膜化が強く望まれている。一方、変換効率の飛躍的向上には、バンドギャップの異なる材料からなる太陽電池を積層した多接合型太陽電池が有望である。しかし、その主流となる InGaP/InGaAs/Ge 系の多接合型太陽電池は材料費が極めて高価である上、人体に有害な物質を含むため、応用は宇宙用に限られている。

太陽電池の普及拡大には、高い変換効率を有する太陽電池を安全で安価な薄膜材料で創製することが鍵となる。そのような中、申請者は半導体鉄シリサイド ($\beta\text{-FeSi}_2$) に注目した。 $\beta\text{-FeSi}_2$ は、資源の豊富な元素で構成される安全かつ安価な材料であることに加え、Ge や InGaAs を 1 桁凌駕する極めて大きな光吸収係数 (10^5 cm^{-1} @ 1.1 eV) を有している。禁制帯幅は 0.78 eV と小さく、多接合型太陽電池のボトム層 (即ち長波長吸収層) に最適である。更に、Si(111)基板上でエピタキシャル成長が可能である。

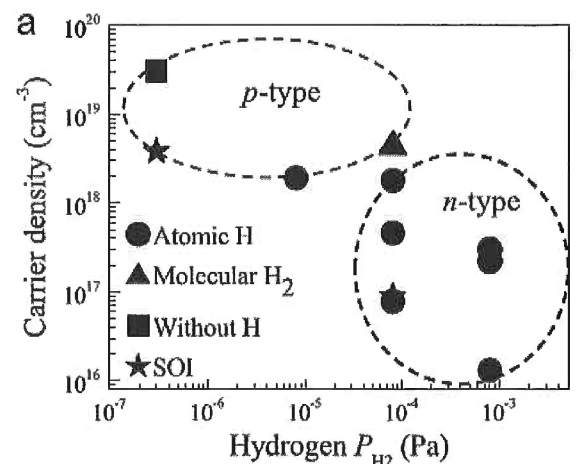
そこで申請者は、Si/ $\beta\text{-FeSi}_2$ 構造から成るガラス基板上的 2 接合型薄膜太陽電池を提案している。理論光電変換効率は 35%を超えており、まさに高効率と低コストの両立が可能である。本研究では、その要素技術として、① $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜の pn 接合技術、及び②ガラス基板上で Si 薄膜を(111)面方位に制御する技術を構築することを目的とする。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

① Si 基板上における $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜の伝導型制御と PN 接合試作

従来法で形成した Si(111)基板上 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜は、膜中の Si 空孔に起因し、高い正孔密度 ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) を有することで知られており、これにより伝導型の制御 (p 型と n 型の作り分け) が困難であった。申請者はこれまで、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜の分子線エピタキシー (MBE) 成長中に原子状水素を導入することで、伝導型が n 型に反転するとの端緒を取得していた。しかし、原子状水素の物理的効果は未解明であり、照射条件も未だ最適化されていなかったため、試料によって伝導型やキャリア密度の値にばらつき ($10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) が生じるとの問題があった。本研究では、まず n 型 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜のキャリア密度の高精度制御を目指し、Fe 及び Si の供給速度や基板温度、及び原子状水素照射量を系統的に調査し、適正化を図った。

具体的には、Si(111)基板上に $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜を MBE 成長する際、クラッキングセルにより水素分子を分解することで原子状水素を生成し、導入した。また、比較のため、クラッキングを行わない分子状水素の導入も検討した。導入量はフローメーターにより制御し、真空度を観測することで水素の圧力をモニタリングした。キャリア密度、伝導型の評価はホール効果測定により行った。この際、十分に高抵抗な Si 基板を用いた場合、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜自体の電気的特性を評価可能であることが、SOI 基板を用いた検証実験により確認された。



2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

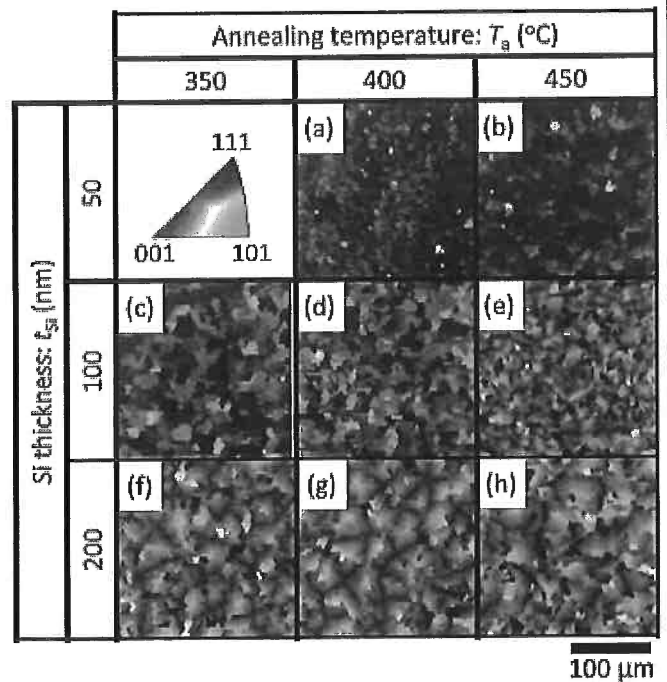
β -FeSi₂ 薄膜成長時における原子状水素照射の効果について、前項の図に纏める。横軸は MBE 成長中の真空度、縦軸はキャリア密度を示している。水素を導入せずに成長した通常の β -FeSi₂ 薄膜では、 10^{19} cm^{-3} を超える高い正孔密度を有していることが判る。一方、真空度が低下、すなわち原子状水素の導入量が上昇するほど正孔密度は低下し、水素圧力が 10^{-4} Pa を超えた領域で n 型に反転することが判明した。一方、クラッキングを行ってない分子状水素を導入した場合、n 型への反転は見られないことが判る。従って、原子状水素が β -FeSi₂ 薄膜中の欠陥 (原子空孔) を補償していることが示唆される。以上、原子状水素を導入することによって、十分に低いキャリア密度 (10^{16} cm^{-3}) の n 型 β -FeSi₂ 薄膜を得ることに成功した。

以上で構築した条件を基に、Si 基板上に p 型 (10^{19} cm^{-3}) と n 型 (10^{16} cm^{-3}) の β -FeSi₂ 薄膜を連続的に MBE 成長することで n/p⁺- β -FeSi₂/Si 構造を作成し、 β -FeSi₂ 薄膜中で pn 接合を形成することを検討した。まず、n 型 β -FeSi₂ 薄膜上にオーミック電極を形成する必要があるため、材料と形成条件の探索を行った。その結果、AuSb を真空蒸着した後、400°C で 8 分間の加熱処理を施すことにより、良好なオーミック特性が得られることを明らかにした。Si 基板の裏面には Al を下部電極として蒸着し、オーミック特性を得た。これらの上下電極を用いて電流電圧特性を評価したところ、整流性が得られない、すなわち pn 接合が形成されていないことが判明した。検証実験により、n 型 β -FeSi₂ 薄膜中の水素原子が、350°C の熱処理により脱離し、p 型へ戻ってしまうことが明らかとなった。すなわち、オーミック電極作製のための加熱処理により n 型 β -FeSi₂ 薄膜中の水素原子が脱離したことが、pn 接合が得られなかった原因と考えられる。現在、水素脱離を抑制するオーミック電極形成条件の確立に向け、研究を推進している。

② ガラス基板上における Si 薄膜の(111)面方位制御

ガラス基板上で Si 薄膜の結晶方位を制御する手法として、金属触媒誘起成長法が知られている。しかし、得られる結晶方位は一般的に(100)面であり、 β -FeSi₂ 薄膜のエピタキシャル成長が可能な(111)面ではない。そこで、本手法の成長パラメータが結晶方位に与える影響を調査し、ガラス上 Si 薄膜の(111)面への方位制御を検討した。

具体的には、ガラス基板上に非晶質 Si と Al を堆積し、熱処理を施すことで Si 層の結晶化を誘起した後、残留 Al 層を除去した。得られた Si 層について、電子線後方散乱回折像 (EBSD) 法を用いることで、結晶方位、粒径の評価を行った。右図に EBSD 像を示す。成長条件 (Si 膜厚、熱処理温度) によって結晶方位が大きく異なることを示している。図から判るように、Si 膜厚を薄く、成長温度を低温とすることによって、99%の面積が(111)面に配向した多結晶 Si 層を得ることに成功した。さらに、結晶粒径は数十 μm と非常に大きく、太陽電池として利用した際に単結晶基板並の性能が期待できる粒径、即ち擬似単結晶サイズであることが判明した。 β -FeSi₂ 薄膜の良好なエピタキシャルテンプレートとしても有望である。



3. 研究の結論、今後の課題

本研究課題の実施により、以下の結論が得られた。

① Si(111)基板上に分子線エピタキシー (MBE) 成長した β -FeSi₂ 薄膜は、膜中の原子空孔に起因して高濃度 ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) の正孔が導入され、p 型の伝導型を示す。しかしながら、MBE 成長時に原子状水素を導入することによって、 β -FeSi₂ 薄膜中の空孔が補償され、伝導型を n 型に反転させることが可能となる。さらに、原子状水素の導入量を制御することによって、低キャリア密度の p 型 ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) / n 型 ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) β -FeSi₂ 薄膜を選択的に形成できる。

② n 型 β -FeSi₂ 薄膜上に対して、AuSb を真空蒸着した後、400°C で 8 分間の加熱処理を施すことにより、良好なオーミック電極が得られる。しかし一方で、n 型 β -FeSi₂ 薄膜中に導入された水素原子は 350°C の熱処理によって脱離し、膜は p 型伝導に戻る。したがって、原子状水素照射をベースとした n⁻/p⁺- β -FeSi₂ 構造で pn 接合を得るには、水素脱離の抑制、即ち電極形成プロセスの改善が必須となる。

③ Al 誘起成長法において、プロセス条件を制御することによって、ガラス上多結晶 Si 薄膜の結晶方位を (100)面と(111)面に選択的に制御することが可能となる。また、結晶粒径は数十 μm と擬似単結晶サイズに達していることから、薄膜太陽電池応用が期待される。Si(111)は β -FeSi₂ 薄膜のエピタキシャル成長が可能な面方位であるため、本技術は β -FeSi₂ 薄膜のガラス基板への展開に有望である。

今後の課題として、以下の検討を行う。

① 原子状水素照射をベースとした n⁻/p⁺- β -FeSi₂ 構造で pn 接合を得るには、n 型 β -FeSi₂ 薄膜中の水素原子が脱離しない条件でオーミック電極を形成する必要がある。そこで、低温形成の可能な電極材料の探索、及び β -FeSi₂ 薄膜のキャッピングによる水素原子閉じ込めを検討する。電極形成プロセスを改善し、pn 接合技術を確立した後、内蔵電位を利用した分光感度の発現を目指し、研究を推進する。その後、多接合化に向け、最適構造の探索を進めていく。

② Al 誘起成長で形成したガラス上大粒径 Si(111)薄膜上に、 β -FeSi₂ 薄膜を MBE 成長する。①で確立した技術を応用し、ガラス上で高い分光感度を持つ β -FeSi₂ 構造を実証する。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

太陽電池の新材料研究が国内外で活発化しており、中でも化合物系半導体材料 (GaAs, CIGS, CdTe 等) の研究開発は盛んに行われている。しかしながら、太陽電池の普及を見据えた長期的視野においては、資源の枯渇や人体への悪影響のない、環境にやさしい材料を選択することが重要である。

本研究により、環境半導体として注目されてきた β -FeSi₂ 薄膜の伝導型制御が実証された。Si/ β -FeSi₂ 構造を有する 2 接合型太陽電池の実現に向けた基盤技術の確立である。高効率と低コストを両立する環境適合型太陽電池の創出に直結し、太陽電池の普及を加速する点に社会的意義がある。

また、 β -FeSi₂ は受光・発光デバイスにも応用可能である。現在、光通信デバイスの主流となっている GaInAs 系の素子を、In, As フリーの環境に配慮した安全・安価な材料に置き換えられる。更に、 β -FeSi₂ 膜は Si 基板上に成長可能であるため、Si-LSI 中への混載が可能であり、高速光配線 LSI 実現の可能性も拓ける。様々な光学分野に対しての波及効果が期待できる。

4. 2. 学術的価値

β -FeSi₂ はこれまで、受光・発光素子材料として盛んに研究されてきた。Si 基板上に β -FeSi₂ 薄膜をエピタキシャル成長した報告は 100 編以上ある。しかし、成長層はキャリア密度の高い ($\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$) p 型伝導の膜となることが知られており、伝導型の制御は困難とされてきた。本研究課題により、MBE 成長中の原子状水素導入量を制御することで、キャリア密度の十分に低い (10^{16}cm^{-3}) n 型の膜を形成することに成功した。pn 接合の実現に弾みをつける顕著な成果である。

今後、 β -FeSi₂ 薄膜の良好な pn 接合特性、デバイス特性を実証できれば、太陽電池材料としての β -FeSi₂ 研究を加速することができる。さらに、不純物ドーピングではなく、水素原子導入量によって原子空孔の補償量を制御し、キャリア密度を形成するとの本手法は、当該分野のみならず、半導体薄膜の材料科学をベースとする他分野への貢献も期待できる。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

[1] Y. Funase, M. Suzuno, **K. Toko**, and T. Suemasu

“Effect of atomic-hydrogen irradiation on reduction of residual carrier concentration in β -FeSi₂ films grown on Si substrates by atomic-hydrogen-assisted molecular beam epitaxy”

Journal of Crystal Growth **378**, 365 (2013).

[2] R. Numata, **K. Toko**, N. Usami, and T. Suemasu

“Large-grained (111)-oriented Si/Al/SiO₂ structures formed by diffusion-controlled Al-induced layer exchange”

Thin Solid Films **557**, 147 (2014).

[3] **K. Toko**, R. Numata, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu

“Selective formation of large-grained, (100)- or (111)-oriented Si on glass by Al-induced layer exchange”

Journal of Applied Physics **115**, 094301 (2014).

[4] **K. Toko**, M. Nakata, A. Okada, M. Sasase, N. Usami, and T. Suemasu

“Influence of substrate on crystal orientation of large-grained Si thin films formed by metal-induced crystallization”

(under review)