シリサイド系半導体材料 BaSi2 を用いた Si ベース ヘテロ接合太陽電池の作製 Fabrication of Si-based heterojunction solar cells with semiconducting silicide BaSi₂ ¹筑波大学院 数理物質科学研究科,²名古屋大学 ^O塚原 大地¹, 武内 大樹¹, Weijie Du¹, 髙部 涼太¹, 都甲 薫¹, 宇佐美 徳隆², 末益 崇¹ Univ. Tsukuba¹, Nagoya Univ.² [°]Daichi Tsukahara¹, Hiroki Takeuchi¹, Weijie Du,¹ Ryota Takabe¹, Kaoru Toko¹, Noritaka Usami², Takashi Suemasu¹ E-mail: bk201011062@s.bk.tsukuba.ac.jp

【背景】BaSi2は1.3 eVの禁制帯幅を持ち、1.5 eVの光子に対し3×10⁴ cm⁻¹と高い光吸収係数(a)を有する ため、高効率薄膜太陽電池材料として注目されている^{1,2}。伝導型制御は不純物添加により達成されており、 Boron (B)を添加することで広範囲で正孔密度を制御でき、最大で約 $p = 10^{20}$ cm⁻³が得られている^{3,4}。しか し、B-doped p-BaSi2における Bの活性化率は数%と低く、多数の B クラスタが膜中に存在する 5。また、こ れまでB-doped p-BaSi2は主にホール測定から評価されており、これを用いたデバイスは報告されていない。 そこで本研究では n-Si(111)基板上に MBE 法を用いて B-doped p-BaSi2 を堆積することで n-Si/p-BaSi2 ヘテロ 接合ダイオードを作製し、太陽電池特性を評価した。

【実験】熱反応堆積法(RDE 法)及び MBE 法を用いて、600 °C に加熱した n-Si(111) (ρ = 0.5 – 0.8 Ω·cm)基板 上に厚さ 50 nm(sample A, B)及び 20 nm(sample C)の B-doped p-BaSi2 膜(p = 7 × 10¹⁷ cm⁻³)を堆積した。結晶性 の評価には反射高速電子線回折、θ-20 X線回折を用い、a軸配向した BaSi2 膜が成長したことを確認した。 Sample B, C については MBE 成長終了後に in situ で p-BaSi2 表面に 4 nm の a-Si をキャップ層として堆積し た。undoped BaSi2においてはこの a-Si が少数キャリア寿命の増大に寄与する 6。試料表面(p-BaSi2側)に厚さ 200 nm, 直径 1 mm の ITO 電極を、裏面(n-Si 側)に Al 電極をスパッタ法により堆積した。電流密度-電圧(J-V)特性は、100 mW/cm²の AM1.5 の太陽光スペクトルを ITO 電極部分のみに照射した状態で評価した。

【結果・考察】Figure1にn-Si/p-BaSi2へテロ接合のバンド構造を示す。Si/BaSi2界面には伝導帯下端及び価 電子帯上端においてそれぞれ ΔEc=0.85 eV, ΔEv=0.65 eV のバンド不連続が存在する。しかし、この接合に おいてバンド不連続は少数キャリア輸送を妨げず、電子正孔対の分離を促進する。

Figure 2 に sample A-C の J-V 特性を、太陽電池特性を Table I に示す。a-Si キャップにより特性が改善さ れ、sample B では sample A よりも大きな短絡電流密度 J_{SC} = 21.4 mA/cm²,開放電圧 V_{OC} = 0.29 V,変換効率 η=2.8%が得られた。これは a-Si キャップを施すことで表面欠陥が抑制され ITO 電極と p-BaSi2 界面におけ る正孔の輸送が促進されたためだと考えている。また、p-BaSi2の膜厚 dp-BaSi2 を 20 nm とすることで特性が 更に改善され、sample C では J_{SC} = 26.7 mA/cm², V_{OC} = 0.38 V, η = 6.2 % が得られた。これは p-BaSi₂の少数キ ャリア拡散長が短く、dp-BaSi2が大きいと光電流に寄与しないフォトンが増加するためだと考えられる。

以上より n-Si/p-BaSi2 ヘテロ接合太陽電池の作製に成功し、a-Si キャップの有無、また p-BaSi2 膜厚が特性 に大きく影響を与えることが分かった。BaSi2を用いた本格的な太陽電池は本研究が初の報告例であり、Jsc = 26.7 mA/cm², V_{oc} = 0.38 V, η = 6.2 %という値はこれまで報告されている FeSi₂等の半導体シリサイドを用 いた太陽電池の中で最も大きな値である 7-9。

1) K. Morita et al., Thin Solid Films 508 (2006) 363. 2) K. Toh et al., Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 068001. 3) M. A. Khan et al., Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 112107. 4) M. A. Khan et al., Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 252104. 5) D. Tsukahara et al., J. Appl. Phys. 116 (2014) 123709. 6) R. Takabe et al., J. Appl. Phys. 115 (2014) 152114. 7) Z. X. Liu et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 276. 8) G. K. Dalapati et al., ACS Appl. Mater. Inter. 5 (2013) 5455. 9) A. Bag et al., J. Renew. Sust. Energ. 6 (2014) 023110.



30 sample C sample B sample A 0.1 0.2 0.3 0.4 Voltage [V]

Table I Solar cell properties for samples A-C.

| sample | Α | В | С |
|---------------------------|------|------------|------|
| a-Si capping | w/o | w / | w/ |
| $d_{p-BaSi2}$ [nm] | 50 | 50 | 20 |
| efficiency [%] | 0.2 | 2.8 | 6.2 |
| Jsc [mA/cm ²] | 14.6 | 21.4 | 26.7 |
| <i>V</i> oc [V] | 0.14 | 0.29 | 0.38 |
| FF | 0.25 | 0.46 | 0.61 |

Fig. 1 Schematic of the n-Si/p-BaSi2 heterojunction. Fig. 2 J-V characteristics of n-Si/p-BaSi2 hetero diodes for samples A-C under AM1.5.