

ミクロ分散的組成分布を持った多元系結晶の成長と物性

Growth and Properties of Multicomponent Crystals with Microscopic Compositional Distribution

(応用物理学会推薦)

代表研究者	東北大学	中 嶋 一 雄	Tohoku University	Kazuo NAKAJIMA
協同研究者	東北大学	宇佐美 徳 隆	Tohoku University	Noritaka USAMI
	東北大学	藤 原 航 三	Tohoku University	Kozo FUJIWARA
	東北大学	宇治原 徹	Tohoku University	Toru UJIHARA
	東北大学	佐 崎 元	Tohoku University	Gen SAZAKI

The growth technique and physical properties of SiGe multicrystals with microscopic compositional distribution are demonstrated for new high-efficiency solar cells in which the wavelength dependence of the absorption coefficient can be freely designed by controlling the compositional distribution in the SiGe multicrystals. This growth technique is suitable for the practical casting method, and it is made up of melt growth of SiGe multicrystals with wide and microscopic distribution of the composition from Si to Ge all over the crystals. It is studied how much widely the microscopic compositional distribution in SiGe multicrystals grown from binary Si-Ge melts can be controlled by the melt composition and the cooling process. The range of the microscopic compositional distribution becomes wider as the starting Si concentration in the growth melt becomes larger. SiGe multicrystals with various microscopic compositional distribution can be freely controlled by optimizing the melt composition and the cooling process. The wavelength dependence of the absorption coefficient of such SiGe multicrystals can be also freely designed. These results show that SiGe multicrystals with microscopic compositional distribution are hopeful for new high-efficiency solar cell applications by using the practical casting method.

研究目的

種々の機能・物性を持った結晶を作製し、その利用範囲を拡げるために、多元素系の結晶が用いられている。これらの結晶を作製する際には、特定の優れた物性を得るためにその組成をできるだけ均一にする努力が払われてきた。本研究は、これとは逆の発想で、結晶内で結晶を構成する異種元素を空間的に不均一に分布させる、いわゆるミクロ分散的な組成分布を持った結晶を作製し、新しい物性を見出し・応用するものである。このように空間的にミクロ分散的な組成分布を持った結晶は、特定組成の結晶が持つ単一物性とは異なり、その組成分布を制御することにより広範な物性分

布を自在に制御して得ることができる。

本研究では、このようなミクロ分散的な組成分布を持った結晶の成長方法、組成分布と成長パラメータの相関、物性の評価を基礎的に研究し、新しい研究領域を切り開くことを目指す。特に、対象材料を全率固溶型状態図を有し組成分布を制御することが可能なSiGe2元系とし、融液成長法を用いて、SiからGeまでの広範なミクロ分散的組成分布を持った多結晶を成長し、結晶学的、光学的、電気的性質を調べた。これは、SiGe多結晶が、現在主流のSi多結晶を用いた太陽電池よりも高効率化が可能な、新しい太陽電池用結晶となる可能性を有するためである。

研究経過

太陽電池用結晶は、主にキャスト法と呼ばれる一方向凝固を基本にした成長法により作製されている。この実用技術をベースに用い、さらに高効率太陽電池の可能性を追求するために、ミクロ分散的組成分布を有するSiGe多結晶の基礎的・応用的研究を以下のように進めた。

・Si/SiGeヘテロ構造太陽電池のSi多結晶優位性発現に対する必要条件

組成分布を有するSiGe多結晶を太陽電池に用いた場合、従来のSi太陽電池に対して効率的に優位になる条件を整理した。構造はSiGe多結晶上により良質なSi薄膜をエピタキシャル成長させたSi/SiGeヘテロ構造とした。

Si/SiGeヘテロ構造太陽電池の変換効率は、SiGe多結晶の物性値(吸収係数・真性キャリア密度)がマクロには均一であり、バルクSiGeの物性値に各組成の分布確率を乗じた値の和によって決定されるとし、一次元の連続の式から見積もりを行っている。この計算結果によれば、光吸収の増加による利得が、電圧低下分を上回り効率の改善が発現する組成は、平均Ge組成が0.3%以下のSiに近い領域に現れる。ただし、用いたパラメータはSiGe多結晶の実測値から得られたもので無いため、実際にはこの組成領域の絶対値は多少変化する。そのためSiGe多結晶に対する必要条件は、

(1)局所的にGe-richな領域が存在し、長波長域で

の吸収が生じる、

(2)SiGeの伝導帯構造は、組成によらずSi-likeな構造(△点が底)となる、

(3)SiGeの結晶性は良好でありSi多結晶と比較した少数キャリア寿命の低減が30%以内に抑制できる、

(4)SiGe結晶内でのポテンシャルが実効的に平坦と見なすことができる、

である。(4)については、実際には、粒界や、組成・歪み・不純物の分布などがあり、これらはキャリアの拡散障壁やトラップとなるため、実効的な拡散長を低下させる効果がある。一方で、歪みによる長波長での吸収係数増大、Ge-rich領域への選択的高濃度ドーピングによる平衡少数キャリア密度の低下など、さらに効率を上昇させる効果がある。このため、太陽電池を試作し、3次元的な構造による定量的な特性評価が必要である。

・ミクロ分散的SiGe多結晶の組織と組成分布

図1、2に、融液成長したSiGe多結晶の組織と組成分布を示す。組成分布は、横軸の結晶中のSi組成に対する縦軸の出現頻度で表す。図1は、冷却速度を10℃/minと一定にした場合に融液中のSi組成を0.28から0.70まで変化させた場合の結果である。結晶組織はSi-richな針状結晶領域とGe-richなマトリックス領域からなり、Si組成が大きくなるほど針状結晶は大きくなる。組成分布はSi組成が大きくなるほど、Si-rich側の出現頻度が増し、ピー

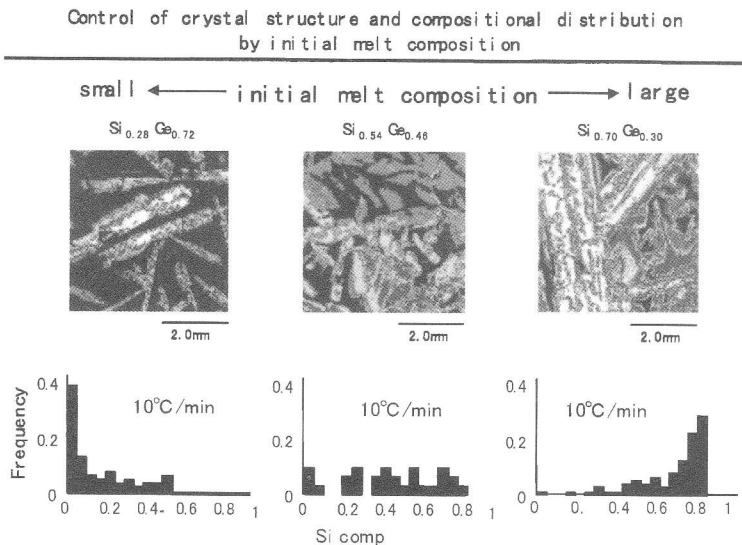


Fig. 1 X-ray image of the 5 mm x 5 mm cross sections of SiGe crystals and compositional distribution in the same SiGe crystals, which were grown from Si-Ge melts with different compositions.

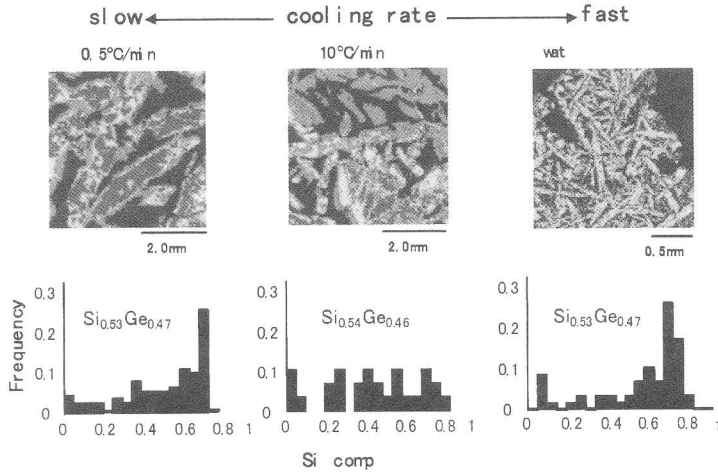


Fig. 2 X-ray image of the 5 mm x 5 mm cross sections of SiGe crystals and compositional distribution in the same SiGe crystals, which were grown from Si-Ge melts by different cooling rates.

クが現れる。図 2 は、融液中のSi組成を約 0.5 と一定にし、冷却速度を 0.5 °C/min から水中への急冷まで変化させた場合の結果である。結晶組織は冷却速度を早くするほど微細になる。組成分布は、冷却速度が遅い時は状態図に従った変化を示し、早くなるとSi-rich側とGe-rich側にそれぞれピークを持つ。このように、成長法パラメータを調整することにより、組成分布を自在に制御できる。

・バンドギャップの組成分布依存性

組成分布に対するエネルギーギャップの変化を調べるために、分光エリプソメトリー法を用いてこれらのSiGe多結晶の消衰係数(extinction coefficient)の光エネルギー(photon energy)依存性を調べた。図 3 がその結果で、Si-rich領域とGe-rich領域に焦点を合わせて測定した結果と、焦点をぼかして両領域から得られた結果とを示してある。Ge-rich領域は当然Si-rich領域よりも長波長側の吸収係数は大きくなっている。しかし、マクロにみれば組成分布を有するSiGe多結晶は、一つの物性として機能することが判る。組成分布を種々変化させると、吸収係数の波長依存性に直接反映される。

・局所的にGe-richな領域を有するSiGe多結晶の作製

キャスト法により原料の平均Ge組成を 0~0.20 と少量にし、結晶の引き下げ速度を変化させてSiGe柱状多結晶の成長を行った。引き下げ速度を 30 mm/min と速くすると、結晶中の組成が 0.60 以上

のGe-rich領域が観測されており、引き下げ速度の増加が、局所的にGe-richな領域を作製するのに有効であることがわかる。この局所領域の吸収係数も大きく長波長側に広がっている。

・歪みを考慮したSiGeの伝導帯構造とバンドギャップ

多結晶SiGe内には、SiとGeの 4.2 %の格子定数差に起因した歪みが存在するため、この歪みがバ

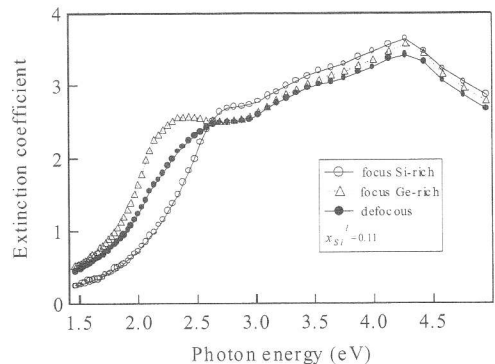


Fig. 3 Extinction coefficient of a SiGe multicrystal with average Si composition of 0.11 for Si-rich region (open circles), Ge-rich region (open triangles), and the average of the large area for evaluation of macroscopic property (solid circles). The sample was grown at cooling rate of 10 °C/min.

ンド構造やバンドギャップにどのような影響を与えるかを検討した。Eshelby による連続体モデルにより、Siマトリックス中に回転楕円体状のSiGe介在物が存在する場合の応力分布・歪みエネルギーを、回転楕円体のアスペクト比、主軸の方位、SiGeの組成を変化させた場合について求めた。その結果、回転楕円体が平板状となり、主軸方位が[001]方向の場合に歪みエネルギーが小さくなることがわかった。この時、歪みを内包するSiGeのバンド構造は、組成によらずSi-likeな構造であり、またバンドギャップは、無歪みの場合に比較して狭くなることがわかった。この結果は、歪みを利用することにより、結晶の伝導帯構造に対する必要条件は実現でき、且つより少量のGe導入によって、長波長での感度が発現可能であることを示唆している。また、顕微ラマン分光法とEDXを併用することにより、実際に、SiGe多結晶内に局所的な歪みが存在していることが実験的にも明らかとなった。

・ SiGe多結晶の少数キャリア寿命

成長した結晶の少数キャリア寿命は、マイクロ波減衰法により反射強度がピーク値の $1/e$ に減衰する時間を実効少数キャリア寿命として評価した。本評価法で評価した市販の太陽電池用多結晶ウエハ(旧 Bayer 社製)の実効少数キャリア寿命は、約 $5 \mu\text{sec}$ であり、自作したSi多結晶インゴットは、試料内に分布はあるものの、試料中心部の寿命が長い部分では $4.3 \mu\text{sec}$ と同等の値が観測されている。SiGe多結晶においては、平均Ge組成が 0.05、成長速度 30 mm/min の試料で $2.1 \mu\text{sec}$ であった。

・ 試作したSiGe太陽電池の特性評価

SiGe多結晶を用いて太陽電池を作製し、初期特性を調べた。プロセスには、反射防止膜や、表面テクスチャの形成は含めていない。SiGe多結晶(平均Ge組成 0.07、成長速度 0.3 mm/min) 太陽電池では、 V_{oc} 0.3 V、 J_{sc} 13 mA/cm^2 、変換効率 1.3 %で、まだ結晶品質の改良が必要である。

・ Si/SiGeヘテロ構造太陽電池

図 4 に示すような、SiGe多結晶上にSi薄膜を成長したSi/SiGeヘテロ構造太陽電池を目指している。このためには、良質なSi薄膜のエピタキシャル成長法、ヘテロ構造の作製、歪み分布、ミスフィット転位のような欠陥形成と制御などの課題を解決していく必要がある。

まとめ

マイクロ分散的組成分布を有する多元系結晶としてSiGe多結晶を対象とし、主に太陽電池の高効率化という視点で研究を進めた。この結果、従来のSi多結晶や均一組成のSiGe単結晶では現れなかった種々の知見が得られた。組成分布により吸収係数の波長依存性を制御できること、Si多結晶の極少量のGe元素を添加すると成長の優先方位が変わること、歪み分布の制御によりバンドギャップが調整できることなどである。さらに、3 次元的にGe-rich領域を有するSiGe多結晶において、Ge-rich領域で吸収された光により発生した少数キャリアが、他のGe-rich領域にたまった正孔による電荷により、トラップされないでpn接合まで到達できるかといった研究など、マイクロ分散的組成分布を有する多元系多結晶に特有の物理的課題が生じ、新

Strategy for improvement of internal quantum efficiency

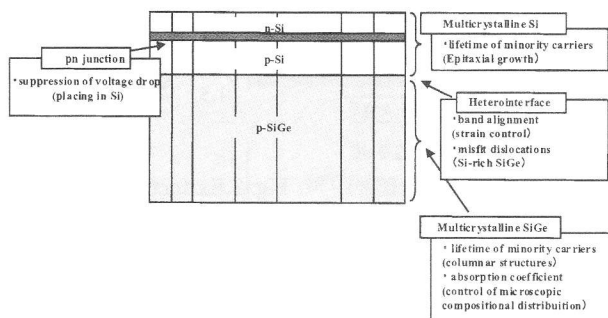


Fig. 4 Si/SiGe solar cell structure with p-n junction in the Si thin film and with columnar structure of the SiGe multicrystal.

しい多元系半導体の世界が生まれる可能性を指摘した。

研究発表

国際会議発表

- (1) K. Nakajima, N. Usami, K. Fujiwara, Y. Murakami, T. Ujihara, G. Sazaki, and T. Shishido, "Melt growth of multicrystalline SiGe with large compositional distribution for new solar cell applications", in European Materials Research Society 2001 Spring Meeting, Strasbourg, France, June 5-8 (2001).
- (2) K. Nakajima, N. Usami, K. Fujiwara, T. Takahashi, T. Ujihara, G. Sazaki, and T. Shishido, "Growth and optical properties of SiGe multicrystals with microscopic compositional distribution for new Si/SiGe heterostructural solar cells", in PV in Europe from PV Technology to Energy Solutions Conference and Exhibition, Palazzo dei Congressi, Rome, Italy, October 7-11(2002).
- (3) N. Usami, T. Takahashi, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, Y. Murakami, and K. Nakajima, "Si/multicrystalline-SiGe heterostructure as a candidate for solar cells with high conversion efficiency", in 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, Louisiana, USA, May 20-24(2002).
- (4) N. Usami, T. Takahashi, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, and K. Nakajima, "Built-in strain modulation in multicrystalline SiGe with microscopic compositional distribution", in 26th International Conference on Physics of Semiconductors, Edinburgh, UK, July 29-August 2(2002).
- Murakami, T. Ujihara, G. Sazaki and T. Shishido, "Growth and properties of SiGe multicrystals with microscopic compositional distribution for high-efficiency solar cells", J. Solar Energy Materials & Solar Cells, 73, 305-320(2002).
- (3) N. Usami, T. Takahashi, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, Y. Murakami, and K. Nakajima, "Strain distribution of Si thin film grown on multicrystalline-SiGe with microscopic compositional distribution", J. Appl. Phys., 92, 7098-7101(2002).
- (4) N. Usami, T. Takahashi, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, Y. Murakami, and K. Nakajima, "Evidence for the presence of built-in strain in multicrystalline SiGe with large compositional distribution", Jpn. J. Appl. Phys., 41, 4462-4465(2002).
- (5) N. Usami, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, H. Yaguchi, Y. Murakami, and K. Nakajima, "Control of macroscopic absorption coefficient of multicrystalline SiGe by microscopic compositional distribution", Jpn. J. Appl. Phys. 41, L37-L39(2002).

論文発表

- (1) K. Nakajima, N. Usami, K. Fujiwara, Y. Murakami, T. Ujihara, G. Sazaki, and T. Shishido, "Melt growth of multicrystalline SiGe with large compositional distribution for new solar cell applications", J. Solar Energy Materials and Solar Cells, 72, 93-100 (2002).
- (2) K. Nakajima, N. Usami, K. Fujiwara, Y.