

遷移金属酸化物／結晶シリコン構造太陽電池デバイスの
バンド接続の決定：硬 X 線光電子分光法による化学結合状態評価
**Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Band Alignment in
Transition Metal Oxide/cSi Contact Cell Structures**

神岡 武文^{a,b}, Lee Hyunju^b, 西原 達平^a, 金井 皓輝^a, 原 知彦^b, 脇田 陸^b,
町田 英明^c, 大下 祥雄^b, 小椋 厚志^a

Takefumi Kamioka^{a,b}, Lee Hyunju^b, Tappei Nishihara^a, Hiroki Kanai^a, Tomohiko Hara^b, Riku Wakita^b,
Hideaki Machida^c, Yoshio Ohshita^b, Atsushi Ogura^a

^a 明治大学, ^b 豊田工業大学, ^c 気相成長株式会社

^aMeiji University, ^bToyota Technological Institute, ^cGas-Phase Growth Ltd.

遷移金属酸化物 (TMO) を用いたキャリア選択コンタクト (CSC) 構造を有する次世代結晶 Si 太陽電池デバイスにおいて、埋もれた界面の化学結合状態を硬 X 線光電子分光 (HAXPES) で評価する。本研究では、電子選択コンタクトとして有望視される TiO_x/SiO_x/結晶 Si 構造デバイスを対象とし、その電気伝導特性とバンドアライメントとの関係を議論する。

キーワード： 結晶 Si 太陽電池、チタン酸化物、界面、化学結合状態、バンドアライメント、HAXPES

背景と研究目的：

現在、いわゆる HIT 型太陽電池[1]に続く高効率・低コストのヘテロ接合型結晶 Si 太陽電池として、ドーパアモルファス Si の代わりに遷移金属酸化物 (TMO) を用いたキャリア選択コンタクト (CSC) 型の太陽電池の研究開発が進められている。CSC 材料の選択指標としては、仕事関数、キャリア濃度、バンドギャップなどの単体薄膜としての物性値、また、Si と接触させた構造における適切なバンドオフセットが挙げられる。これら太陽電池デバイスのバンドアライメントを決めるパラメータに加え、Si 表面のパッシベーション能力の有無により、太陽電池デバイス特性が決まる。したがって、これらデバイスパラメータの抽出とそのメカニズムの理解が重要である。

チタン酸化物 (TiO_x) は、電子選択コンタクト材料として有望視[2]されているが、産業応用までには課題が山積している。主な問題は、TiO_x が示す複雑な物性に由来する。ミクロな構造や組成、すなわち、化学結合状態の観点からの理解が必要だが、現在ではもっぱら最終的なデバイス特性の現象論的理解に留まっている。少なくとも下記課題が挙げられる。

- ①パッシベーション性を発現、あるいは、向上させるプロセスの開発とそのメカニズムの解明
- ②電子に対するキャリア輸送特性を支配するバンドアライメントの決定
- ③太陽電池の実動作 (光照射下) で上記パッシベーション性や電気特性が劣化する原因の解明

①は、TiO_x/Si 界面に Ti-O-Si 結合形成がパッシベーション性発現に必要なとの説が有力である。ただし実際には、TiO_x から Si の間に遷移酸化膜層が形成されており、二次隣接原子まで含めた結合分布を考慮して議論する必要がある。

②に関して、我々はこれまで TiO_x/cSi 構造コンタクトデバイスにおけるバンドオフセットを実験室系 XPS で求めた[3]。ただし、Ar イオンスパッタと併用しており、還元作用のほか、後述するようにノックオンやミキシングの影響をまぬかれない。ここに、近年注目される検出深さの大きな硬 X 線光電子分光 (HAXPES) による検討[4]が期待される。

本研究課題では、上記①と②に注目し、TiO_x 型電子コンタクト構造中の埋もれた界面における化学結合状態を明らかにし、バンドアライメントの決定や、太陽電池構造デバイスの電気特性評価結果との相関を明らかにすることを目的とする。

実験：

結晶 Si 表面に n^{++} 拡散層を形成させた $TiO_x/SiO_x/n^{++}Si$ 構造試料を作製した。比較として拡散層のない $TiO_x/SiO_x/Si$ 試料も作製した。基板には n 型 Si(100) を用い、その表面に POCl 拡散によりリン (P) ドープの n^{++} 拡散層形成を形成させた。その後、熱 H_2O_2 溶液浸漬により約 1.2 nm 厚の極薄トンネル酸化膜を形成させた。この表面上に約 3.5 nm 厚の TiO_x 膜を熱原子層堆積 (ALD) 法で堆積させた。 TiO_x 堆積後、フォーミングガス雰囲気中で $350^\circ C$ 、3 min 熱処理した。

これら試料を対象として HAXPES による化学結合状態の測定を SPring-8 のビームライン BL46XU にて行った。励起 X 線はアンジュレータから発生する純白色光をシリコン二結晶分光器 (111) 面とその下流に位置するシリコンチャンネルカット水晶 (444) 面により単色化したものを用いた。X 線エネルギーは 7939 eV であった。励起光の入射角度 (試料表面から測定した角度) は 10° であった。光電子アナライザーには VG-Scienta4000 を用い、パスエネルギーは 200 eV、スリットサイズは cued 0.5 mm であった。光電子脱出角度 (take-off angle ; TOA) を 80° 、 15° とし、Si 1s、O 1s、Ti 3d のコアスペクトルを測定した。中和銃は使用しなかった。

結果および考察：

Si 表面における n^{++} 拡散層の有無により、Si 1s における基板と酸化膜、それぞれを由来とするピークエネルギーの差 (ΔBE) に違いが見られた。図 1 に TOA がそれぞれ (a) 15° 、および、(b) 80° の場合の Si 1s コアスペクトルを示す。TOA に依らず、 n^{++} 拡散層ありの試料における ΔBE が拡散層なしの場合よりも約 0.4 eV 大きい。この ΔBE の増加は、 SiO_2 層の $SiO_2/n^{++}Si$ 界面近傍に P が多量にドープされているか、もしくは、正に帯電しているか、あるいはその両方の効果が現れていることを示唆する。すなわち、バンド図としては、Si 基板側から $SiO_2/n^{++}Si$ 界面に近づくにしたがい、表面バンドが一度上に上がり、その後下がる、という描像が示唆される。このような複雑なバンド構造は、実験室系の軟 XPS での結果[3]では検討できなかったことである。

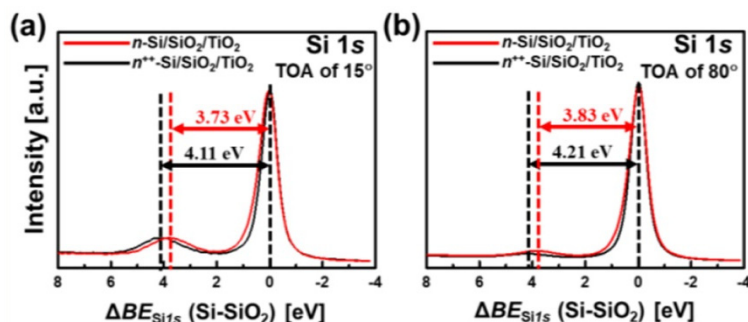


図 1. 表面 n^{++} 拡散層の有無による Si 1s スペクトルの違い。
(a) TOA = 15° , (b) TOA = 80° .

上記のバンドアライメントの描像から、 n^{++} 拡散ありの試料においては、 SiO_2/n^{++} 界面近傍での電子濃度の増加、トンネル障壁幅の減少、あるいはまた、P ドープによる障壁高さの低下、などの効果により、本コンタクト構造が電子輸送をより増進させることが期待される。実際、本構造試料の電流-電圧特性は、拡散層なしと比較してコンダクタンスが大きくなる結果を得ている[3]。

参考文献：

- [1] M. Taguchi, M. Tanaka, T. Matsuyama, T. Matsuoka, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi, and Y. Kuwano, Tech. Dig. of the International PVSEC-5, Kyoto, Japan, pp. 689-692, (1990).
- [2] V. Titova, and J. Schmid, AIP Adv. **8**, 125023 (2018).
- [3] H. Lee, T. Kamioka, N. Usami, and Y. Ohshita, MRS Advances **4**, 769 (2019).
- [4] T. Nishihara, T. Kamioka, H. Kanai, Y. Ohshita, S. Yasuno, I. Hirose, and A. Ogura, ECS J. Solid State Sci. Technol. **8**, Q101 (2019).