

〈一般研究課題〉 光電極の高効率化に向けたビニルシランを用いた
積層a-SiCのエネルギーバンドアライメント設計
助成研究者 愛知工業大学 竹内 和歌奈



光電極の高効率化に向けたビニルシランを用いた 積層a-SiCのエネルギーバンドアライメント設計

竹内 和歌奈
(愛知工業大学)

Energy band alignment design of stacked a-SiC with vinylsilane for high efficiency photoelectrodes

Wakana Takeuchi
(Aichi Institute of Technology)

Abstract :

For photoelectrode applications, amorphous silicon carbide (a-SiC) using inexpensive vinyl silane was formed and evaluated by a thermochemical vapor deposition method. Some samples were prepared by adding diphenylphosphine (DPP) containing group V element phosphorus (P) and trimethylaluminum (TMA) containing group III element aluminum (Al) to the SiC films. The FT-IR results showed that only Si-C bonds were observed in the undoped sample formed only with vinylsilane. On the other hand, the introduction of TMA in to vinylsilane increased the Al-C bonding in the SiC thin films. In the DPP introduction, the ligand of DPP was introduced into the SiC thin film. The energy bandgap of the undoped sample is estimated to be 2.5-3.3 eV based on visible UV spectrophotometer measurements. On the other hand, the energy band gap values of the TMA- or DPP-introduced samples were narrowed to 2-3 eV. While the results of the four-point probe method could not be measured for the undoped samples, the introduction of TMA or DPP decreased the resistivity. In addition, undoped a-SiC was formed on p-type Si substrate, Al electrode was formed, and capacitance-voltage (C-V) measurement was demonstrated. The C-V characteristic shows the metal-insulator-semiconductor characteristics. This means that the undoped a-SiC has good insulator property and sufficient offset to p-type Si and valence band side. Therefore, based on these results, the a-SiC photoelectrodes with vinylsilane are expected to be

highly efficient by forming a p-i-n structure with an undoped a-SiC i-layer, a TMA-incorporated p-layer, and a DPP-incorporated n-layer.

1. はじめに

水素社会の推進により、水素エネルギーの需要が高まる中、二酸化炭素を排出しない再生可能エネルギーの活用可能な水素生成方法として水電解が注目されている。水電解の方式の中でも光照射で水素を生成する電極を光電極といい、一般的に金属酸化物や半導体電極が用いられる。しかしながら、金属酸化物などはエネルギーバンドギャップ (E_g) が大きく、光の吸収効率が良くない。その中で、半導体である炭化ケイ素 (SiC) は 1. 化学的に安定であり、2. 可視光を吸収できる E_g を持ち、3. 水の分解のエネルギーより E_g が大きく、3. 酸化還元電位が E_g 中に存在し、光電極として期待できる材料である[1]。

これまで、光電極として複数の多型の (3C、4H、6H) SiC 単結晶基板で評価され、多型によって異なる効率であることが報告されてきた[2]。しかしながら、SiC 単結晶基板は結晶性が良く、高効率であるが、基板のコストが高価となる。そこで、低コスト化に向けてプラズマ化学気層成長 (PECVD) 法を用いて形成したアモルファス SiC 膜を用いた光電極形成の報告もされている[3]。

一方で、これまで我々はプラズマを使わず熱化学気層成長 (CVD) 法で、安価に SiC を形成可能なビニルシラン原料を用いて様々な基板 (金属、半導体、絶縁体) 上にアモルファス SiC (a-SiC) 薄膜や Si 基板上に 3C-SiC 結晶の形成を可能としてきた[4-6]。本研究では、ビニルシラン原料で形成可能な a-SiC を用いた光電極の高効率化に向けた積層 a-SiC 電極の形成のために、4 族半導体に対して、5 族元素および 3 族元素のドーパントガスを同時供給し、様々な条件で形成した a-SiC のエネルギーバンドギャップなどの物性評価し、積層構造の検討を行うことを目的とする。

2. 試料および実験方法

SiC は熱化学気相成長 (CVD) 法を用いて Si 基板上または石英基板上に成長させた。原料ガスはビニルシランとドーパントガスとして、5 族元素のリン (P) を含むジフェニルフォスフィン (DPP) と 3 族元素のアルミニウム (Al) を含むトリメチルアルミニウム (TMA) を一部の試料では添加した。図 1 にガスの構造式を示す。ビニルシラン原料は 2 sccm、DPP はバブリングで供給を行い、供給量はボトル温度とキャリアガスで制御し、換算流量は 1×10^{-6} から 1×10^{-3} sccm である。TMA の流量はマスフローコントローラーまたはニードルバルブで制御し 0~10 sccm である。DPP を同時供給した試料は P、TMA を導入した試料は Al が SiC 膜中に入っていることを高電子分光法および二次イ

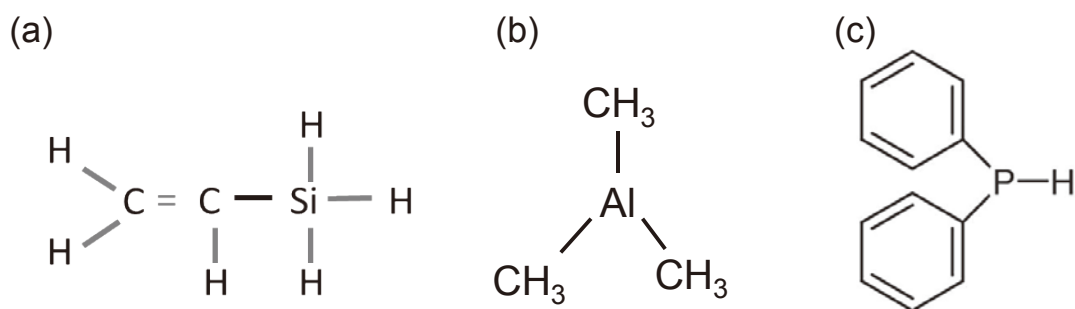


図1 (a) ビニルシラン、(b) TMA、(c) DPPの構造式。

オン質量分光(SIMS)法で確認した。成長温度は800℃から1000℃で、成長圧力は 1 torrである。一部の試料は縦方向の電氣的な測定を行うため、p型Si基板上に成長させたSiC薄膜上にAl電極を形成した。評価方法として、膜厚は走査型電子顕微鏡(SEM)、膜の結合状態はフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)、バンドギャップ評価は可視紫外分光光度計、電気特性として、4短針測定、容量電圧(C-V)測定を用いた。

3. 実験結果

図1 (a)-(c)は成長温度800℃でTMA流量が0、3.2、9.8 sccm導入して成長させたSiC薄膜試料の断面SEM像である。それぞれ約113 nm、156 nm、2 μmとTMAの流量の増加で膜厚が増加していることがわかる。TMAのみでもAl-C膜が形成可能であることから、9.8 sccmの試料の膜厚の増加はTMAによる膜厚の増加であると考えられる。また、図1(d)は1000℃でTMA流量3.2 sccmの試料である。800℃から1000℃に成長温度を増加させることで、成長レートが8倍に増加した。

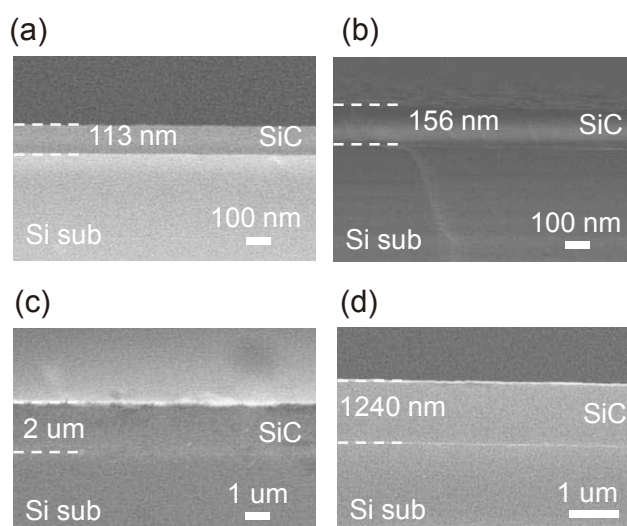


図1 800℃成長TMA (a) 0 sccm, (b) 3.4 sccm, (c) 9.8 sccm, (d) 1000℃成長3.4 sccm。

図2 (a)および(b)にそれぞれ成長温度800度でTMAおよびDPP導入して成長させたSi基板上的SiC薄膜のFT-IRを示す。どちらもビニルシランのみで成長させたSiCはSi-C結合に由来する790 cm⁻¹をピークにもつシングルスペクトルを示す。TMAを導入すると、低波数側にピークがブロードになり、1300 cm⁻¹付近のカーボン由来のブロードなピークも観測される。更にTMA原料のみで薄膜を成長させたものも同時に載せている。TMAのみで流したときに観測される715 cm⁻¹付近のブロードなピークはAl-Cに由来すると考えられる。従って、TMA導入の場合は気相中でTMAが分解されAlやCがそのまま堆積またはSiC膜中に導入していることが考えられる。図2(b)にDPPを導入の結果を示す。DPPを導入すると高波数側にSi-CH₃に関するピークが増加し、Si-Cのピークがブロードになる傾向を示す。また、1300 cm⁻¹付近のカーボン由来のブロードなピークはTMAのリガンドのメチル基由来と考えられる。これらのFT-IRのスペクトルの変化から、同時に供給したDPPやTMAはリガンドの一部も混入されていると考えられる。

石英上にSiC薄膜を形成し、可視紫外分光光度計によりバンドギャップの測定を行った結果を図

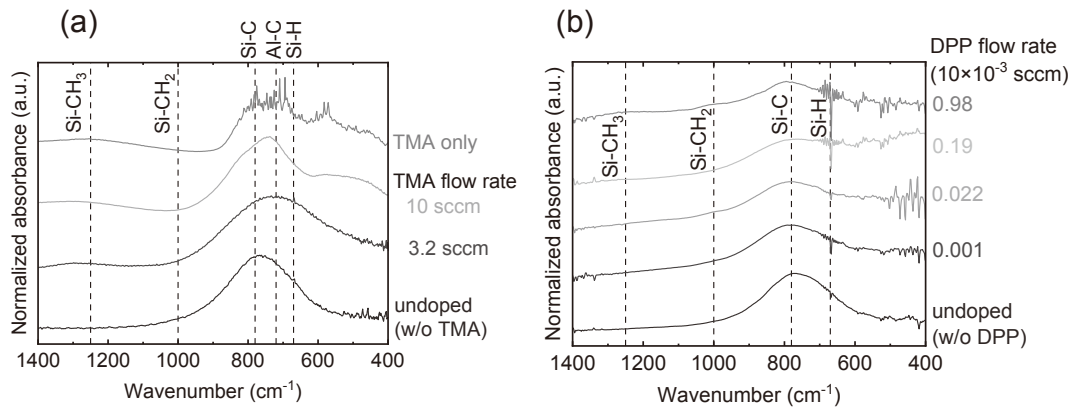


図2 FT-IRスペクトル(a)TMA、(b)DPP流量変化。

3に示す。図3(a)の横軸はDPPおよびTMAの流量に対して T_{auc} プロットから得られたバンドギャップを算出した値をまとめたグラフである。ビニルシランのみで成長させたノンドープの試料は約2.5～3.3 eVであり、DPPやTAMを導入すると約2.0～3.0 eVで小さくなる傾向が得られた。TMAは導入量が多くなることでバンドギャップの減少傾向化が見られた。一方で、DPPの導入量の依存性はなく、少量でもバンドギャップが小さくなった。DPP導入では少量でもエネルギーバンドギャップに影響を与えることがわかる。図3(b)はTMA 3.4 sccm導入した試料の成長温度に対するエネルギーバンドギャップの変化を示している。成長温度が増加すると、エネルギーバンドギャップが狭小化することが分かった。水の電気分解の理論値は1.23 eVであるため、エネルギーロスを考えると、エネルギーバンドギャップは2 eV程度が良い。従って、TMAやDPPの微量導入、成長温度の増加は効果的と考えられる。

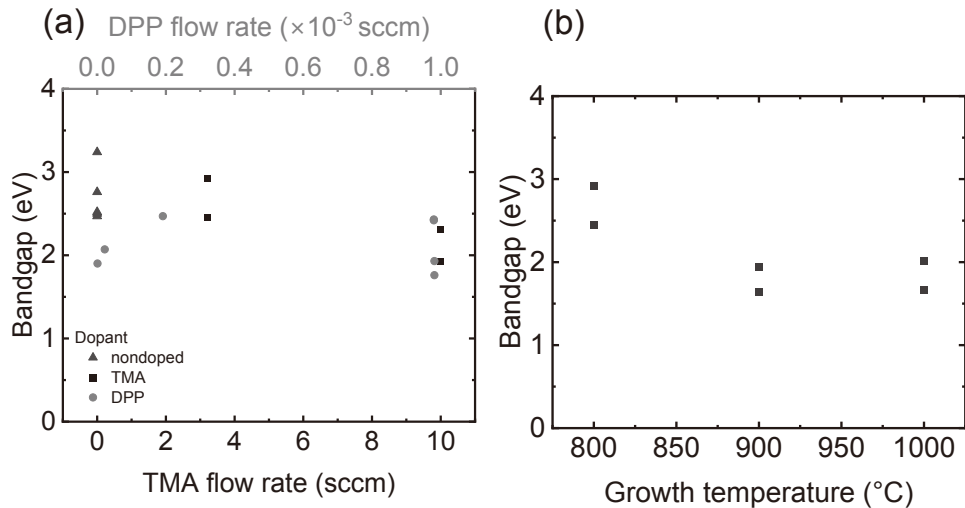


図3 可視紫外分光光度計結果から得られたエネルギーバンドギャップ(a)TMAとDPP流量変化(b)TMA 3.4 sccm導入した試料の成長温度依存性

図4に四短針法を用いた抵抗率の結果を示す。図4(a)はTMAの流量依存性である。TMAなしでは抵抗が高く抵抗率が測定できなかったが、800℃成長ではTMAの増加により抵抗率の減少が確認できる。1000℃に成長温度を増加することで、抵抗率の減少がみられた。これは、800℃成長ではこれまでの結果からアモルファス構造であることが分かっている。したがって、成長温度を増加し

結晶化を促進した結果、抵抗率が下がったと考えられる。また、DPPは 2×10^{-5} sccm供給した試料では $1.3 \text{ K} \Omega \text{ cm}$ の抵抗率となり、微量の添加にも関わらず 1000°C 3.4sccm試料と同等な値を示した。TMAおよびDPPの導入はいずれも導電性の向上に効果があることがわかる。

図5にp型Si基板の上にSiCを形成し、その上にAl電極を形成しC-V測定を行った結果である。TMAなしの試料では負電圧側で蓄積、正電圧側で空乏状態のMIS構造の特性が観測できる。この特性が得られたことから、SiCとSiの価電子帯側にオフセットが存在し、かつSiC膜中が絶縁であることがわかる。一方でTMAを導入して形成されたSiC膜は1.6 sccmの少量でも蓄積層の容量が下がった。これは、SiC膜の絶縁性が失われていることを示している。更に、TMA導入によりバンドギャップが小さくなり、SiとSiCのオフセットが小さくなっている可能性もある。

これらの結果から、ビニルシランを用いて形成したSiCはTMAおよびDPPの導入でバンドギャップの狭小化および導電性の向上がみられた。また、p型Siとundoped a-SiCの接合の結果から、価電子帯側にオフセットがあることが分かった。従って、太陽電池のようにp-i-n構造を作る場合は、i層はundoped層で形成し、TMAやDPPを導入しpまたはn層を形成し、i層を挟むことで高効率化が見込めると考えられる。

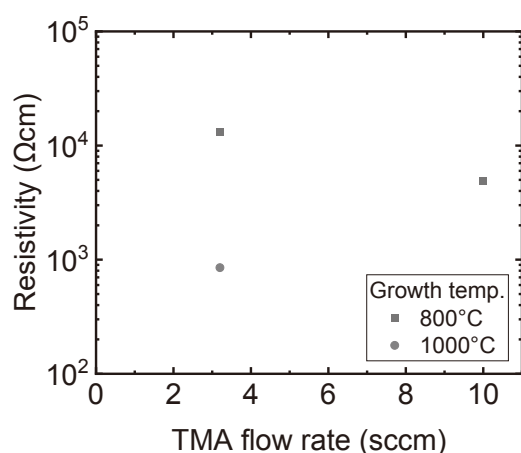


図4 四短針法を用いた抵抗率のTMA依存性

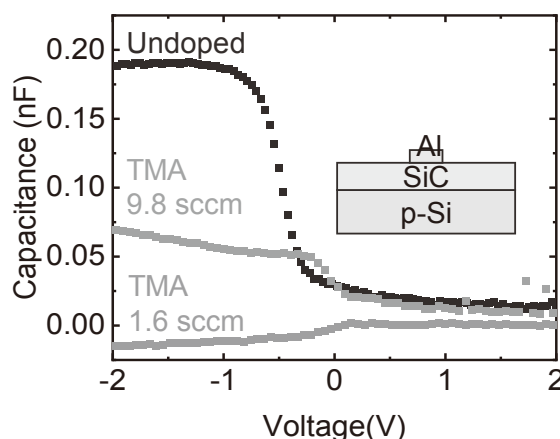


図5 Al/a-SiC/p-Si構造のC-V測定結果

参考文献

- [1] J. Jian and J. Sun, Sol. RRL 2020, 4, 2000111 (2020).
- [2] M. Kato, T. Yasuda, K. Miyake, M. Ichimura, T. Hatayama, Int J Hydrogen Energy, **39** 4845 (2014).
- [3] I. A. Digdaya, L. Han, T. W. F. Buijs, M. Zeman, B. Dam, A. H. M. Smets and Wilson A. Smith, Energy Environ. Sci., **8** 1585 (2015).
- [4] T. Doi, W. Takeuchi, Y. Jin, H. Kokubun, S. Yasuhara, O. Nakatsuka, and S. Zaima, Jpn. J. Appl. Phys., **57**, 01AE08 (2018).
- [5] K. Ono, T. Koide, K. Ishikawa, H. Tanaka, H. Kondo, A. S.-Narutaki, Y. Jin, S. Yasuhara, M. Hori and W. Takeuchi, Jpn. J. Appl. Phys., **62**, SA1017 (2023).
- [6] T. Doi, K. Hashimoto, W. Takeuchi and O. Nakatsuka, ECS Trans., **98**, 169 (2020).