太陽電池用球状シリコン結晶の物性解析

東北大·金研 中嶋一雄 宇佐美徳隆 立命館大 峯元高志 林翔太 吉村知紘 屋鋪英範

1. はじめに

太陽電池はクリーンエネルギーの代表格である。現状の主流はバルク結晶 Si を用いた太陽電池であり、高効率と 長期の安定性を併せ持っている。太陽電池の更なる普及には低コスト化が必須であり、新型の結晶 Si 太陽電池とし て、直径 1mm の球状 Si を太陽電池基板とした球状 Si 太陽電池が注目されている。

我々は多結晶体である球状 Si 結晶を用いた球状 Si 太陽電池の研究を行っている。多結晶 Si を用いた太陽電池で は、その結晶粒界における光生成少数キャリアの再結合が短絡電流を低下させたり、注入多数キャリアが結晶粒界 を介して再結合を起こすことによって暗電流が増加し、開放短電圧・曲線因子を低下させる、といった影響が考えられ る。この影響の強さは、結晶粒界性格と密接に関係していると考えられる。今回は、多結晶 Si における結晶粒界性格 と結晶粒界再結合の強さを解析した。

2. 研究経過

SEM-EBSP 法によって多結晶 Si における粒界性格を解析した。さらに、EBIC 装置によって粒界性格ごとの再結合 強さを測定し、結晶粒界が多結晶 Si 太陽電池に及ぼす電気的影響を測定した。今回は Cast 法で作製された多結晶 Si 基板を用いて、主流である多結晶 Si 太陽電池における粒界の影響を明らかにし、球状 Si における挙動の理解へと 繋げた。

3. 研究成果

EBSP 測定の結果、Cast 法で作製された多結晶 Si における粒界性格分布は、23 粒界が約 50%、ランダム粒界が 約 25%を占めていた。23 粒界は隣り合う2 つの結晶粒が特殊な方位関係でダングリングボンドが少ない粒界である。 ー方、ランダム粒界は 2 つの結晶粒の方位関係がバラバラでダングリングボンドが多い粒界である。また EBIC 測定 の結果から、23 粒界はほぼ電気的に不活性であり、太陽電池特性に影響を与えないことがわかった。一方、ランダ ム粒界は非常に電気的に活性であった。さらに227 粒界など2値が大きい粒界は、2値が大きいほど電気的に活性と なることがわかった。その結果、高2値粒界はランダム粒界と同等の活性度を示した。しかし、ランダム粒界でも比較 的活性度が低いランダム粒界も存在した。粒界は鉄などの金属不純物を引き寄せ装飾された結果、強い再結合中 心として働くとされている。よって、ランダム粒界などの整合性の低い粒界でも装飾されなければ影響が少ない。この ことから、結晶粒界性格と金属不純物の存在は深く関わっていることがわかる。23 粒界はほとんど不活性な欠陥とし て観測されていることから、23 粒界が非常に金属不純物に装飾されにくいことを示している。よって、太陽電池に使 用する基板は極力23 粒界などで構成されることが望ましい。



4. まとめ

結晶粒界性格によって、再結合速度が大きく変わることがわかった。再結合速度を小さくするような、対応粒界(とく に Σ 3)から構成されるような多結晶体を成長させるユニークな技術が、太陽電池の高効率化に重要であることがわ かった。これには結晶核制御、過冷却度制御、成長温度最適化が重要であろう。

5. 発表(投稿)論文

準備中

電子スピン共鳴による I-III-VI2 族化合物半導体の欠陥構造の解明

都城高専 赤木洋二 宮崎大 吉野賢二 東北大・金研 大野裕、米永一郎

1. はじめに

近年、太陽電池用材料として、薄膜系で世界最高の効率(19.5%)を誇る I-III-VI, 族化合物半導体である カルコパイライト型半導体が注目されている。しかしながら、太陽電池の変換効率に関しては、ここ数年、 なかなか最高効率が更新されず、20%の壁を超えることができていない。その大きな理由の一つとして、 吸収層に存在する欠陥種の同定や格子欠陥の構造が十分解明されていないことが考えられる。従って、そ れらの解明は、変換効率の向上に大きく貢献すると考える。

本研究では、カルコパイライト型化合物半導体の多結晶バルクおよび薄膜を用いて、電子スピン共鳴 (ESR)により、格子欠陥の同定と構造を明らかにすることを目的とする。さらに、フォトルミネッセンス 法やホール測定などの光学的、電気的特性のデータとも比較・対照し、欠陥種の同定を行う。また、太陽 電池の作製も試み、格子欠陥と変換効率との関係についても調べる。

2. 研究経過

結晶はホットプレス法により育成した。これまでに I/III 比を可変した CuInS₂ バルク(5 種類)と AgInS₂ バルク(5 種類)、鉄族元素を添加した CuInS₂ バルク(6 種類)と AgInS₂ バルク(6 種類)、Mn 添加量を可変し た CuInS₂ バルク(4 種類)と AgInS₂ バルク(4 種類)、さらに Mn 添加量を可変した AgInSe₂ バルク(3 種類)と AgGaSe₂ バルク(3 種類)、真空蒸着法により作製した CuInS₂ 薄膜(3 種類)の合計 39 種類のサンプルについ て ESR 測定を行ってきた。

3. 研究成果

鉄族元素(Ni、Cr、Mn、Fe、Co、Ni)を添加した AgInS₂ バルクでは、そのほとんどのサンプルから ESR 信号が得られ、それより決定した g 値は 2.0 であった。特に、Mn を添加したサンプルからは、最も強い 信号強度が得られた。さらに Mn を添加した AgInS₂ バルクでは、Mn イオンに起因したと考えられる ESR 信号が得られ、その信号強度は、Mn 添加濃度の増加とともに大きくなった(図 1)。また、Mn を添加した AgInSe₂ バルクや AgGaSe₂ バルクからも同様な Mn イオンに起因したと考えられる ESR 信号が得られた。 AgInS₂ バルクの I/III 比をパラメータとして育成したサンプルから得られた ESR 信号からは、複数のピー クが観測されている(図 2)が、その詳細については現在検討中である。



4. 発表(投稿)論文

9月にドイツで開催される 16th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC16)に おいて発表する予定である。

先端シリコン材料の構造解析と機能評価

物質・材料研究機構 深田直樹、関口隆史、陳 君、東北大・金研 伊藤 俊、芦野哲也、我妻和明

1. はじめに

半導体産業を支える基盤材料であるシリコンは、近年の加工技術の発展により、将来の可能性が大きく広がっている。 歪シリコンは、バルクシリコンのキャリア移動度の壁を凌駕し、またSGOI,SSOIといった酸化膜を介した薄膜シリコン系材料は、新しい素子設計を可能にしている。一方、シリコンナノ材料は、2010年以降の新奇電子デバイスとして研究が行われている。これらのシリコン材料の構造と機能の評価は、上記技術の発展には必要不可欠のものであるが、対象がナノサイズになると、適当な評価方法が開発されていない。そこで本研究では、多様なシリコン材料を的確に評価する技術を確立することを目的として、電子顕微鏡による構造解析と、電子線誘起電流による電気的機能評価を組み合わせて、現実の材料を評価する。さらに格子欠陥の発生や増殖を制御するための、材料開発の指針を得る。

2. 研究経過

今年度は、物材機構において、レーザーアブレージョン法を用いてSiナノワイヤを成長させた。Ni, Pを添加したSiターゲットを用いることで、Pドーピングを行った。さらに、物材機構では、電子スピン共鳴法を用いて、Siナノワイヤへのドーピング量を電気的に評価した。金研分析コアでは、透過電子顕微鏡を用いてナノワイヤの構造や格子欠陥の観察を行った。

3. 研究成果

図1にシリコンナノ細線のSTEM および TEM 像を示す。シリコンナノ細線の表面は酸化膜で覆われており、 Ni₂P 含有量が0.5mol%の場合のシリコンナノ細線の全体径は約30nm で結晶コアの径は約8nm であることがわかった。



 \boxtimes 1. Representative (a) STEM and (b) TEM images of the SiNWs synthesized by using a Si_{99.5}(Ni₂P)_{0.5} target.

P原子がSiナノ細線中の結晶コア内にドープされているかどうかについて調べるためにESR測定を 行った。図2に結果を示す。このときのESR スペクトルは、少なくとも3種類のピークに分離するこ とができる。分離されたピークの内、最も高磁場側に観測されているもののg値は約1.998であり,バ ルクSi結晶中のPの伝導電子による値と一致している。Pを含まない0 mol%の場合には、g値1.998 の位置にシグナルが無く、そのシグナルがPに関係することを示している。以上の結果は、g値1.998 に観測されたシグナルはPの伝導電子によるものであり、P原子がSiナノ細線中の結晶コア内のSi置 換位置に、電気的に活性な状態でドープされたことを示している。一方、 図中の点線で表されたシ グナルのg値は2.002~2.005となっており、欠陥(表面酸化膜中およびSi結晶コアとの界面の欠陥) に起因したシグナルといえる。図2(b)には、Pの伝導電子によるESRシグナルの線幅とアブレーショ ンターゲット中のP組成との関係を示す。このESRシグナル線幅の増大は、ドナー濃度増加による不 純物散乱、伝導電子間の散乱の増大による緩和時間の減少に起因しており、ターゲット中のP組成を 制御することで、Siナノワイヤ中にドープされるP濃度を制御できることを表している。ここで、バ ルクSiで得られているESRシグナル線幅のP濃度依存性の結果を用いると、Siナノ細線中にドープ されたP濃度は最大で10¹⁹cm³台の濃度の高いところに達しているを推測される。

図 2(c)に、水素パッシベーション効果を利用した活性な P 濃度制御について調べた結果を示す。-

般に、Pをドープした Si 結晶中に H を導入すると、図 2(c)の挿入図に示すように、H は Si-P 結合の Si 側の反結合(AB:anti-bonding)位置を占有し、P をパッシベーションする。 図 2(c)に示すように、 水素原子処理により伝導電子の ESR シグナル線幅は減少した。この線幅の減少は、水素パッシベーシ ョンによって、Si ナノワイヤ中の活性な P 濃度が減少したことを意味する。 ここで、バルク Si で得 られている ESR シグナル線幅の P 濃度依存性の結果を用いると、120℃の水素原子処理により、約 30% の活性な P がパッシベーションされたと考えられる。



☑ 2. ESR spectra observed for undoped and P-doped SiNWs synthesized by using a Si₉₅(Ni₂P)₅ target.

4. まとめ

レーザーアブレーション法を用いて半導体一次元 Si ナノワイヤの生成および Si ナノワイヤへの不 純物ドーピングに関する実験を行った。透過電子顕微鏡観察の結果、Si ナノワイヤの中心に明瞭な格 子縞を観察することが出来た。また、Si 中でドナーとなる P をドープした Si ナノワイヤにおいては、 電子スピン共鳴測定により P の伝導電子シグナルを検出できた。以上の結果は、ドーパントである P 原子が Si ナノワイヤ中の結晶コア内の Si 置換位置に、電気的に活性な状態でドープできたことを示し ている。さらに、Si ナノワイヤ中に水素を導入した結果では、バルクの場合と同様に、水素を用いて 電気的に活性なキャリアの濃度を制御できることがわかった。

5. 発表(投稿)論文

1. "Phosphorus doping and hydrogen passivation of donors and defects in silicon nanowires synthesized by laser ablation", N. Fukata, J. Chen, T. Sekiguchi, S. Matsushita, T. Oshima, N. Uchida, K. Murakami, T. Tsurui, S. Ito, Appl. Phys. Lett. **90**, 153117 (2007)

2. "Hydrogen passivation of P donors and defects in P-doped silicon nanowires synthesized by laser ablation", N. Fukata, S. Matsushita, T. Tsurui, J. Chen, T. Sekiguchia, N. Uchida and K. Murakami, Physica B: Condensed Matter. **401-402**, 523-526 (2007).