

集光照射による Si および GaAs 基板の Hall 移動度変化 と太陽電池特性への影響

松田 真輝^{a)}・立神 秀弥^{a)}・高内 健二郎^{a)}・碓 哲雄^{b)}・西岡 賢祐^{c)}・福山 敦彦^{d)}

Effect of Concentrated Light Irradiation on Hall Mobility of Si and GaAs Substrates for solar cell application

Naoki MATSUDA, Shuya TATEGAMI, Kenjiro TAKAUCHI, Tetsuo IKARI,
Kensuke NISHIOKA, Atsuhiko FUKUYAMA

Abstract

We carried out the Hall measurement of Si and GaAs samples under the concentrated light irradiation to discuss the effect of large amount of carrier generation. The Hall mobility of all Si samples decreased linearly with increasing the sunlight concentration. It was also found that these decrease could prevent by using a sample with high doping concentration. From the comparison with the numerical calculation, we concluded that the reduction of Hall mobility was due to increase of the two kinds of photo-generated carriers (electron and hole). Calculation of Hall mobility as a function of impurity doping concentration demonstrated that a suitable doping concentration for Si solar cell use was considered to be 10^{16} cm^{-3} in both *n*- and *p*-type Si substrate from viewpoint of Hall mobility under 16-suns concentrated irradiation. On the other hand, the Hall mobility of *n*- and *p*-GaAs did not change even a 16-suns concentration irradiation. It can be explained that the Hall mobility was not affected by large amount of carrier generation due to its high electron mobility of GaAs.

Keyword: Hall measurement, Si, GaAs, Concentrated light irradiation, Hall Mobility

1. はじめに

近年の日本のエネルギー事情は、その安全保障、化石燃料への依存、温室効果ガスの排出増加など様々な課題を抱えている。特に東日本大震災以降のエネルギー自給率は6%程度と非常に低いのが現状である。これらの問題の解決策として再生可能エネルギーの一つである太陽光の利用が挙げられ、特に高効率な多接合型太陽電池が注目されている¹⁾。これは、バンドギャップエネルギーの異なる太陽電池を複数積み重ねることで広範囲の太陽光エネルギーを有効的に吸収できるためである。また、レンズや反射鏡などを用いて太陽光を集光しエネルギー密度を増加させる集光技術の登場で、高コストの問題も解決可能である。しかしながら、集光型多接合太陽電池の変換効率は現状で理論計算値よりも低い。図1に太陽電池の積層数と変換効率の理論値および実測値の関係を示す²⁾。図1から明らかなように、理論的には3接合型太陽電池は集光時に50%を超えると予想されているが、実測値は約40%にとどまっている。この原因について太陽電池動作中の温度上昇によるバンドギャップエネルギー縮小に起因すると一般的に考えられているが、詳細な議

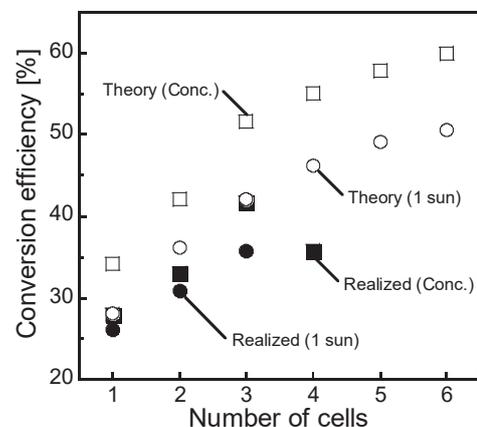


図1. 太陽電池の積層数と変換効率の関係²⁾。

論は未だ行われていない。

これに対して我々は、集光型多接合太陽電池の実測値が理論値よりも低い原因として集光照射によって発生したキャリアが効率よく収集できていない可能性を考慮し、集光照射下での Hall 測定を実施している³⁾。これまでの研究で、疑似太陽光の集光量に比例して Hall 移動度が減少する結果が得られ、これは電子と正孔の2種の光励起キャリアが大量に発生するために見かけ上 Hall 移動度が低下するためであることを明らかにした。しかしながら、前回の報告は1倍集光(1-sun)から4倍集光(4-suns)の範囲で行ったため、一般的な集光多接合太陽電池の集光

a) 工学専攻エネルギー系コース大学院生
b) 電子物理工学科特任教授
c) 環境・エネルギー工学研究センター教授
d) 電子物理工学科教授

条件 (数十から数百 suns) よりも低く、集光型多接合太陽電池の変換効率が低い理由を十分に説明出来なかった。そこで本研究では、光学レンズを追加して集光量を増加させた測定環境を構築し、集光照射による Hall 移動度の変化を測定した。得られた実験結果と数値解析から、Hall 移動度の低下とキャリア濃度の関係性について議論した。更に、多接合型太陽電池の材料としてよく用いられている GaAs 試料に対しても同様の測定を実施し、集光照射下での Hall 移動度の変化について議論した。

2. 実験

2.1 試料詳細

本研究で用いた試料は、物性値が既知である Czochralski (CZ) 成長 Si と多接合型太陽電池材料として用いられている Vertical Gradient Freezing (VGF) 成長 GaAs である。表 1 に各試料の詳細を示すように、Si は 4 種類、GaAs は 2 種類の異なるキャリア濃度をもつ試料を用意した。Hall 測定を行うためのオーミック電極は、試料の四隅に以下のように作製した。まず、アセトンに 10 分間浸すことで脱脂し、Si に関しては脱脂後に 10% に希釈したフッ酸に 40 秒間浸してエッチングすることで試料表面の自然酸化膜を除去した。次に試料にマスクを被せて Si と GaAs 基板に Al と Ag をそれぞれ真空蒸着させ、*n*-Si は 300°C⁴⁾ で 20 分間、*p*-Si は 600°C⁵⁾ で 5 分間の熱処理を実施し、GaAs についても 400°C で 30 分間の熱処理を実施した。

表 1. 試料詳細.

Sample	面方位	膜厚 [μm]	比抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	不純物濃度 [cm^{-3}]
<i>n</i> -Si-1	(100)	634	22.6	0.20×10^{15}
<i>n</i> -Si-2		310	1.1	4.20×10^{15}
<i>p</i> -Si-1		635	21.2	0.61×10^{15}
<i>p</i> -Si-2		629	3.8	3.62×10^{15}
<i>n</i> -GaAs		358	0.0024	0.95×10^{18}
<i>p</i> -GaAs		356	0.0073	8.80×10^{18}

2.2 Hall 測定システムの構築

本研究では、光照射光源として朝日分光株式会社製のソーラーシミュレーター HAL-320 を採用した。同機は高出力キセノンランプを用いており Air Mass (AM) 1.5G のスペクトルを再現できる。また、連続可変 ND フィルターを内蔵しており照射強度を 30 ~ 100% の範囲で連続的に調節することが可能である。本研究で用いた Hall 測定装置 (東陽テクニカ社製 ResiTest 8310) の電磁石部分には光照射用の穴が設けてあり、その穴に挿入可能な特注の光ファイバーを用意し、挿入した。今回は試料上部に平凸レンズを設置して集光することで集光度を上げるこ

とを試みた。光量チェッカー (朝日分光株式会社製 CS-20) で照射光量を確認しながら出力を調整したところ、ファイバー射出口から試料表面までの距離が 61.5 mm かつキセノンランプ出力 57%、透過フィルター 10% の条件で 1.0 sun (= 100 mW/cm², AM1.5G) を実現できた。照射距離、出力および透過フィルターを変化させることで 1 ~ 16 suns までの集光照射が可能な条件を確立した。

集光照射により試料温度が上昇する³⁾ため、16 suns の光を試料に照射した場合の試料温度変化を測定した。その結果、1 時間の集光照射で試料温度が 9.8 K 上昇した。試料は冷凍機のコールドフィンガー上に設置しているため、冷凍機による温度制御が可能である。その状態では試料温度を 0.8 K に抑えることができた。試料温度が上昇すると、それに伴って格子散乱因子も増加し、測定される移動度は減少するため⁶⁾、試料温度を一定に保って測定を行うことは不可欠である。そこで、本研究では冷凍機を作動させて温度制御を行った状態で集光照射による Hall 測定を実施した。また、光を照射し続けると熱が蓄積する恐れがあるため、測定ごとに 15 分間のインターバルを設定した。

2.3 実験方法

本研究では van der Pauw 法^{7,8)}を用いて Hall 測定を行った。試料の端部にオーミック電極を 4 つ形成する必要があるため、前述した手法により、直径 1 mm のオーミック電極を試料の四隅に作製した。測定は印加電流と印加磁場を別々に正負反転させながら行い、Hall 起電圧を測定した。その時の印加磁場は 0.43 T であった。Hall 測定は照射光量を 0 ~ 16 suns まで変化させながら行い、その際の Hall 移動度とキャリア濃度の測定を行った。また、熱の蓄積を防ぐため測定ごとに 15 分間のインターバルを設け、測定はすべて 300 K でおこなった。

3. 実験結果および考察

図 2 に 300 K における各 Si 試料の Hall 移動度の照射光量依存性を示す。すべての Si 試料において照射光量の増加に伴って Hall 移動度が単調に減少した。*n*-Si-1 と *p*-Si-1 に関しては照射光量が増加するにつれて Hall 電圧が減少し、装置のノイズレベルまで低下してしまつたため、16 suns までのデータを取得することができなかった。そのため今回の議論は主に *n*-Si-2 と *p*-Si-2 について議論する。図から、16 suns まで照射可能であった *n*-Si-2 と *p*-Si-2 の 16 suns 照射による Hall 移動度の減少率はそれぞれ 24.6 と 35.7% であった。Si の移動度に影響する主要な散乱は格子散乱とイオン化不純物散乱である⁹⁾。Hall 移動度が減少した原因を明らかにするためにこれらの影響について検討した。まずは試料温度の上昇に伴う格子散乱因子の増加を考える。前述したように本研究では冷凍機

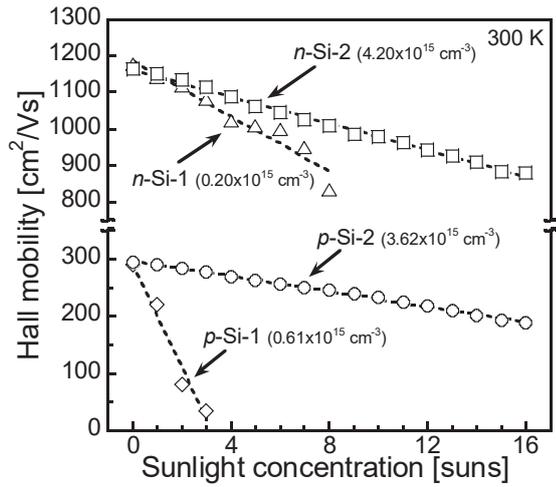


図2. 各 Si 試料の Hall 移動度の照射光量依存性.

を作動させ、温度制御をおこなった状態で Hall 測定を実施した。しかしながら、温度センサーは試料を設置するコールドフィンガーの裏に位置しているため、光が照射される試料側は温度が上昇している可能性がある。前述したように、温度制御を行わずに試料に 16 suns の光を 1 時間照射した際の温度上昇は 9.8 K であった。そこで、測定誤差を考慮して試料温度が 10 K 上昇した際の格子散乱増加による移動度減少率を以下の式(1)^{3,10}と(2)から算出した。

$$\mu_L(T) = \alpha(m^*)^{-\frac{5}{2}} T^{-\frac{3}{2}} \quad (1)$$

$$(\text{減少率}) = \frac{\mu_L(300) - \mu_L(310)}{\mu_L(300)} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 μ_L は格子散乱因子により変化した移動度、 α は物質に依存する定数、 m^* は有効質量、 T は絶対温度である。計算の結果、試料温度が 10 K 上昇したと仮定した場合の移動度減少率は 4.8%と算出された。これに対して *n*-Si-2 と *p*-Si-2 の Hall 移動度の減少率はそれぞれ 24.6 および 35.7%であったため、今回の Hall 移動度の減少は格子散乱の影響増加では説明できないことがわかった。次にイオン化不純物散乱因子の影響増加について考える。この影響を確認するために電荷中性条件⁹から 300 K の暗状態における各 Si 試料中不純物単位のイオン化率を算出した。その結果、すべての Si 試料においてイオン化率がほぼ 100%と算出されたため、光照射を行っても不純物単位のイオン化率はほとんど変化しないことが分かった。つまり、照射光量の変化によるイオン化不純物散乱の影響はほぼ一定であるということである。

以上より、Si の Hall 移動度減少の原因は格子散乱とイオン化不純物散乱のどちらでもないことが分かった。そこで我々は、前回報告と同様に光照射によって 2 種類的光励起キャリアが発生することに注目した³。つまり、光

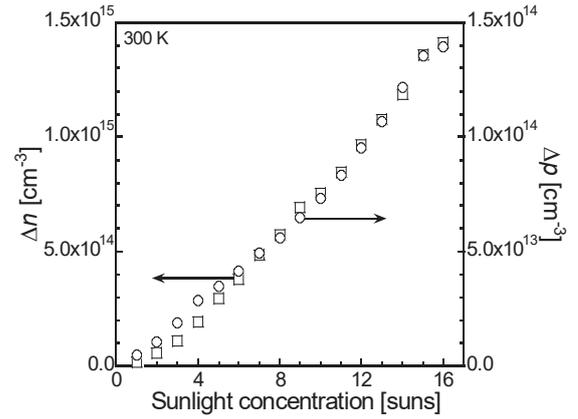


図3. 300 Kにおける光励起キャリア濃度の照射光量依存性.

照射によって電子と正孔が同時に生成され、支配的な多数キャリアの Hall 移動度に影響を及ぼした可能性である。まず、光励起キャリア濃度 (Δn および Δp) を Hall 係数に基づく以下の式(3)から算出した。

$$\Delta n_H, \Delta p_H = \left[\frac{1}{eR_H} \right]_{\text{光照射時}} - \left[\frac{1}{eR_H} \right]_{\text{暗状態時}} \quad (3)$$

ここで、 Δn_H と Δp_H は光照射時と暗状態時の測定値の差から得られる見かけの光励起キャリア濃度である。一方、2種類のキャリアが存在する場合の Hall 係数 R_H は、光励起キャリア濃度増加を考慮して以下の式(4)で与えられる。

$$R_H = \frac{(p_0 + \Delta p)\mu_h^2 - (n_0 + \Delta n)\mu_e^2}{e\{(p_0 + \Delta p)\mu_h + (n_0 + \Delta n)\mu_e\}^2} \quad (4)$$

ただし、 p_0 と n_0 は暗状態時の *p*および *n*型半導体中のキャリア濃度、 μ_h と μ_e は暗状態時の正孔と電子のキャリア移動度、 e は電荷素量をそれぞれ示している。*n*型では暗状態時の正孔濃度 p_0 は $p_0 \approx 0$ となり、*p*型では暗状態時の電子濃度 n_0 は $n_0 \approx 0$ となる。また、光照射によって生成される正孔と電子の濃度は等しいため、*n*および *p*型ともに $\Delta p = \Delta n$ となる。これらの条件を式(4)に適用し、式(3)に代入すると以下の式(5)と式(6)を得る。

$$\Delta n_H = -\frac{\{\Delta n\mu_h + (n_0 + \Delta n)\mu_e\}^2}{\Delta n\mu_h^2 - (n_0 + \Delta n)\mu_e^2} - n_0 \quad (5)$$

$$\Delta p_H = \frac{\{(p_0 + \Delta p)\mu_h + \Delta p\mu_e\}^2}{(p_0 + \Delta p)\mu_h^2 - \Delta p\mu_e^2} - p_0 \quad (6)$$

最終的に式(5)および(6)を Δn および Δp についてそれぞれ解くことで算出をおこなった。算出された結果を、照射光量の関数として図3に示す。算出された Δn と Δp はどちらも照射光量の増加に伴い増加した。しかし、算出された値は Δn が Δp に比べて一桁ほど大きいものとなった。*n*-Si-2 と *p*-Si-2 は不純物濃度が同程度であり、照射光量も同じであるため、算出される光励起キャリア濃度も同等

量であることが期待されたが、異なる値となった。この原因として光励起キャリアが再結合によって消失する割合が異なることが考えられるが、詳細については別途報告する。

次に光励起キャリア濃度と Hall 移動度 μ_H の関係を求めた。光照射下での Hall 移動度は導電率 σ を用いて式(7)のように表される。

$$\sigma = e\{(p_0 + \Delta p)\mu_h + (n_0 + \Delta n)\mu_e\}$$

$$\mu_H = R_H\sigma = \frac{(p_0 + \Delta p)\mu_h^2 - (n_0 + \Delta n)\mu_e^2}{(p_0 + \Delta p)\mu_h + (n_0 + \Delta n)\mu_e} \quad (7)$$

暗状態の場合、 n 型では電子のみが存在し、 p 型では正孔のみが存在するとそれぞれ仮定すると、 n 型では $p_0 \approx 0, \Delta p = \Delta n$ となり、一方の p 型では $n_0 \approx 0, \Delta n = \Delta p$ となるため、結果として式(7)の Hall 移動度は式(8)および(9)となる。

$$\mu_H^n = \frac{\Delta n\mu_h^2 - (n_0 + \Delta n)\mu_e^2}{\Delta n\mu_h + (n_0 + \Delta n)\mu_e} \quad (8)$$

$$\mu_H^p = \frac{(p_0 + \Delta p)\mu_h^2 - \Delta p\mu_e^2}{(p_0 + \Delta p)\mu_h + \Delta p\mu_e} \quad (9)$$

導出した式(8)および(9)より、不純物濃度をどちらも $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ として μ_H^n と μ_H^p をそれぞれ算出した。図4に n -Si の算出結果を示す。これより、光励起キャリア濃度の増加に伴って Hall 移動度が減少することを確認できた。 p -Si についても同様の傾向が確かめられたため、16 suns に至る高集光照射においても Hall 移動度の減少原因は2種類の光励起キャリアの増加によるものと結論付けた。

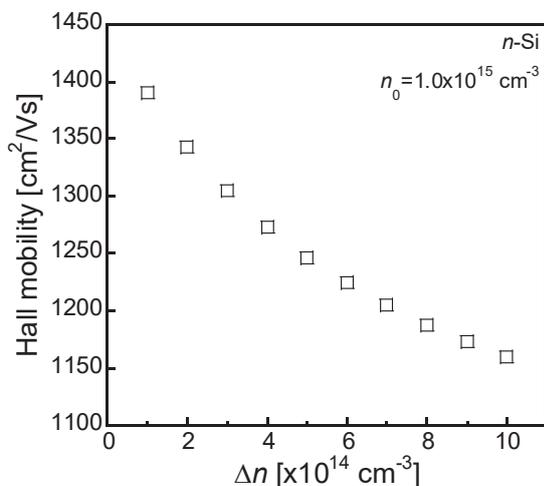


図4. Hall 移動度の光励起キャリア濃度依存性 (n 型).

本研究において見いだされた集光照射による影響のもう一つの点として不純物濃度依存性がある。図2の300

K における各 Si 試料の Hall 移動度の照射光量依存性に注目したところ、不純物濃度の高い試料の方が Hall 移動度減少の傾きが小さいことがわかる。つまり、不純物濃度が高いほど Hall 移動度は光照射の影響を受けにくいことが示唆された。そこで、式(8)および(9)を用いて不純物濃度ごとに集光照射による Hall 移動度への影響を確認した。算出結果を図5に示す。ただし、0 sun における各不純物濃度の Hall 移動度は本研究の実測値ではなく文献値¹¹⁾を用いた。算出の結果、不純物濃度が高いほど集光照射による影響は小さくなることが確認できた。ただし、不純物濃度が高すぎると光を照射しない暗状態での移動度そのものが小さくなることを考慮すると、Si 太陽電池に適した不純物濃度は n および p 型ともに 10^{16} cm^{-3} であると考えられる。

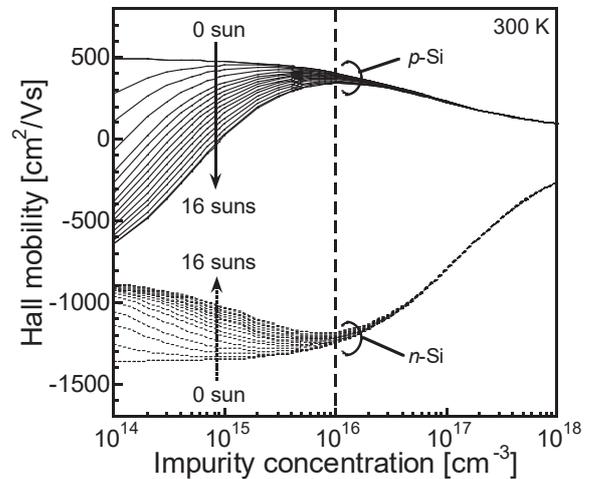


図5. 0~16 suns 照射下での Hall 移動度 (Si) の不純物濃度依存性 (0 sun は文献値¹¹⁾).

最後に集光照射による GaAs の Hall 移動度変化について述べる。図6および7に300 K における n -GaAs および p -GaAs の Hall 移動度の照射光量依存性を示す。Si では Hall 移動度が単調に減少するという結果が得られたが、GaAs 試料に関してはそのような傾向は無く、ほとんど変化しなかった。Si では図5より不純物濃度が 10^{16} cm^{-3} 付近から光照射の影響を受けにくくなることがわかる。このことから、今回本研究で用いた GaAs の不純物濃度が高いため、集光照射の影響を受けにくかったことが考えられる。そこで、Si の結果から算出した光励起キャリア濃度と式(7)を用いて、300 K における GaAs の Hall 移動度減少予想を不純物濃度ごとに算出した。図8にその算出結果を示す。図8から、本研究で用いた GaAs の不純物濃度 ($10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) では集光照射による影響をほとんど受けにくいことが説明できた。特に n -GaAs ではどの不純物濃度においても集光照射の影響が少なく、これは GaAs の電子移動度が正孔移動度の20倍程度大きいために見かけの Hall 移動度が変化しないためであると理解できる。図8から GaAs 太陽電池に適した不純物濃度は n 型では 10^{16} cm^{-3} 、 p 型では 10^{17} cm^{-3} であると示唆される。

が、今後光照射によって変化すると考えられる不純物濃度の低い試料に対して Hall 測定を行い議論する必要がある。

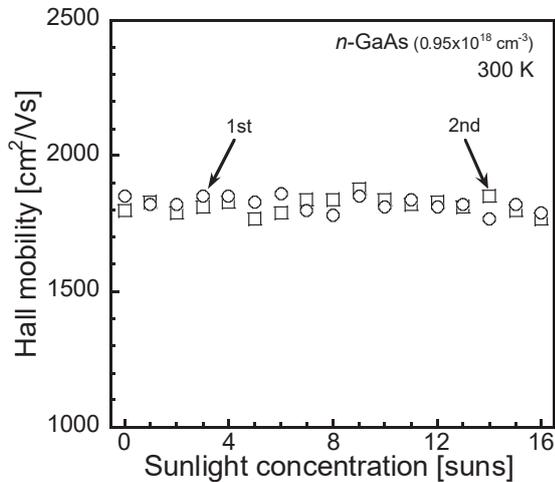


図 6. *n*-GaAs の Hall 移動度の照射光量依存性.

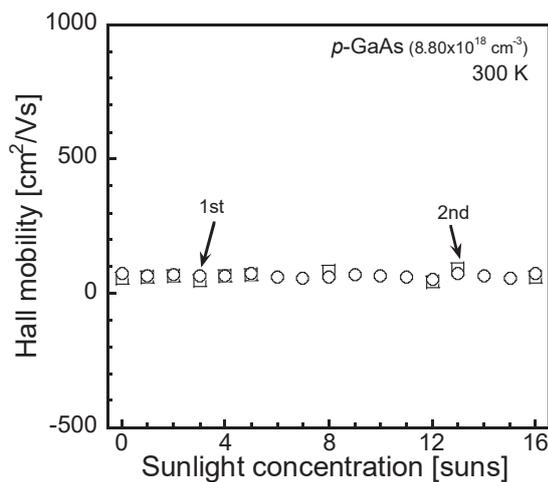


図 7. *p*-GaAs の Hall 移動度の照射光量依存

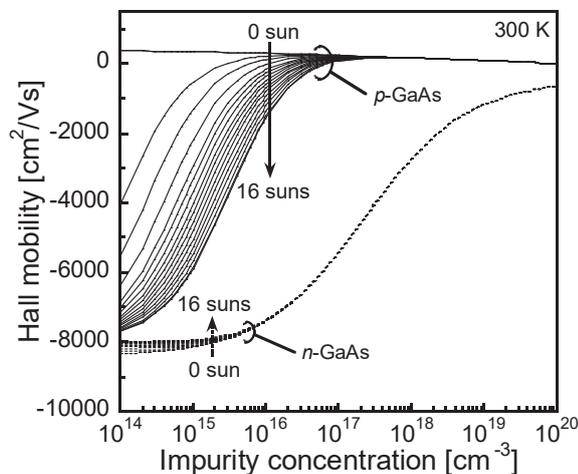


図 8. 0~16 suns 照射下での Hall 移動度 (GaAs) の不純物濃度依存性 (0 sun は文献値¹²⁾).

4. 結論

本研究では、集光度 16 suns までの集光照射が可能な Hall 測定システムを構築し、物性値が既知である Si 基板および多接合型太陽電池の材料としてよく用いられている GaAs 基板に対して Hall 測定を適用し、集光照射下での Hall 移動度の変化について議論した。

Hall 測定の結果、すべての Si 試料で Hall 移動度が単調に減少するという結果が得られ、この減少は格子散乱とイオン化不純物散乱の影響では説明出来なかった。解析の結果、光照射によって発生する 2 種類の光励起キャリアの濃度増加によって Hall 移動度が減少することを確認できた。以上のことから、集光度 16 suns に至る集光照射による Hall 移動度減少の原因は 2 種類の光励起キャリアの増加であると結論づけることができ、前回報告を裏付ける結果となった。また、算出された各照射光量の光励起キャリア濃度を用いて不純物濃度ごとに Hall 移動度を算出したところ、不純物濃度が高いほど集光照射による影響は小さくなることがわかり、Si 太陽電池に適した不純物濃度は *n* および *p* 型ともに 10^{16} cm^{-3} であることが示唆された。

GaAs 試料では集光照射下で Hall 移動度は変化しなかった。Si の結果から算出した光励起キャリア濃度を用いて GaAs の Hall 移動度を不純物濃度ごとに算出した結果、本研究で用いた GaAs 試料は不純物濃度が高いため Hall 移動度が集光照射により変化しないことを説明できた。さらに、GaAs 太陽電池に適した不純物濃度は *n* 型で 10^{16} cm^{-3} 、*p* 型で 10^{17} cm^{-3} であると考えられるが、光照射による変化が得られると考えられるより低不純物濃度の試料に対して Hall 測定を行う必要がある。

謝辞

本研究の一部は、NEDOからの委託研究および科研費基盤(B)による支援のもとで実施されたものである。

参考文献

- 1) A. Goetzberger, J. Luther, G. Willeke: "Solar Cells: past, present, future", Sol. Energ. Mat. Sol. C., Vol. 74, pp. 1-11, 2002.
- 2) M. Yamaguchi: "Japanese R&D activities of high efficiency III-V compound multi-junction and concentrator solar cells", Energy Procedia., Vol. 15, pp. 265-274, 2012.
- 3) 立神秀弥, 徳田直樹, 高内健二郎, 碓砦雄, 西岡賢祐, 福山敦彦: 擬似太陽光照射による単結晶 Si のキャリア移動度変化と太陽電池特性への影響, 宮崎大学工学部紀要, pp. 95-99, 2017.
- 4) M. Finetti, P. Ostojica, S. Solmi, G. Soncini: "Aluminum silicon ohmic contact on "shallow" n+p junctions", Solid State Electron., Vol. 23, pp. 255, 1980.

- 5) D. Dascalu, Gh. Brezeanu, P. A. Dan: "Effect of Si dissolution and recrystallization upon ohmic Al/p-Si contacts", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 37, pp. 215, 1980.
- 6) S. M. Sze: "*Physics of Semiconductor Devices*" (John Wiley & Sons, New York, 1981) 2nd ed., p. 28, 39.
- 7) L. J. van der Pauw: "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of disks of arbitrary shape", *Philips Research Reports.*, Vol. 13, pp. 1-9, 1958.
- 8) L. J. van der Pauw: "A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape", *Philips Technical Review.*, Vol. 20, pp. 220-224, 1958/59.
- 9) 小間篤, 白木靖寛, 齊木幸一朗, 飯田厚夫: シリコンの物性と評価法, 丸善株式会社, pp. 48, 1987.
- 10) 高橋清: 半導体工学 -半導体物性の基礎-, 森北出版株式会社, pp. 109-110, 1992.
- 11) Mark Lundstrom: "Fundamentals of carrier transport 2", Cambridge University Press., pp. 192, 2000.
- 12) S. M. Sze: "*Semiconductor Devices Physics and Technology*", (John Wiley & Sons, New York, 1985) 2nd ed., p. 51.