

複数の励起光を用いたラマン分光法による 微結晶シリコン薄膜の評価

和田 翔樹¹⁾・前田 幸治²⁾・西岡 賢祐³⁾

Structure of Microcrystalline Silicon Film Determined from Raman Spectra Excited by Some Wavelength Lights

Syoki WADA, Kouji MAEDA and Kensuke NISHIOKA

Abstract

Structural analyses on microcrystalline silicon ($\mu\text{-Si}$) films for thin film silicon solar cell applications prepared by plasma CVD method were studied. The crystallinity of $\mu\text{-Si}$ films were determined by the intensity ratio in the amorphous Si (a-Si) and crystalline Si (c-Si) peak of the Raman spectrum excited from four kinds of wavelength lasers which have the different penetration depth. We could nondestructively detect that the crystallinity of the films were increased as closing upon the front surface. In addition, we tried to calculate the Raman intensity ratio of a-Si and c-Si using a simple structural model of $\mu\text{-Si}$. In the high crystallinity the results of observed crystallinity from Raman spectra are consistent with the calculation from the model, but in the low crystallinity these are not consistent with that from our model yet.

Key Words: $\mu\text{-Si}$, Thin film solar cells, Raman, Crystallinity

1. はじめに

近年の地球温暖化や石油資源枯渇の危機が迫る中、太陽電池の普及、開発は急激に進んでいる。薄膜シリコン型太陽電池は、使用する原料が結晶型に比べて1/1000~1/100程度と少ないため省シリコン化が期待できる。また大面積化が比較的容易であるといったメリットを有するが、発電効率が低く高効率化が改善すべき課題の一つである。作製は大部分がプラズマ CVD 法によるもので、大面積デバイス製造に非常に適しており、すでにメートルサイズの基板上への製膜が行われている。ガラス基板のほかにフィルムを基板として用いることが可能で、曲面への設置など設置形態の自由度が大きく、ロール状にできるため量産性に優れ、輸

送、保管コストが削減できると期待されている。

また薄膜シリコン型太陽電池では、高効率化の手法としてバンドギャップの異なる材料を2層以上積層するタンデム(多接合)型とすることが有効であり、プラズマ CVD を用いて作製できる材料を組み合わせ比較的容易に多接合化することができる。アモルファスシリコン(a-Si)は、0.3 μm 程度の膜厚で発電可能であるが、発電効率が結晶 Si 系太陽電池の~25%¹⁾に比べて11.9%¹⁾と低いという課題がある。a-Si と光劣化の少ない微結晶シリコン($\mu\text{-Si}$)により構成される a-Si / $\mu\text{-Si}$ タンデム型太陽電池は薄膜シリコン型太陽電池において最も高効率期待されている。薄膜微結晶シリコン($\mu\text{-Si}$)はアモルファス状態と微結晶状態を含む複雑な構造をとっており、微結晶シリコンには欠陥と考えられている結晶粒界も含まれる。今後の作製条件の改良、低コスト化などでこの複雑な構造をとる薄膜シリコンの結晶化度や膜厚方向の結晶の状態の分布を把握する

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科准教授

3) 材料物理工学科准教授

ことは重要と考えられる。

我々は、これまでにラマン分光法を用いて太陽電池用 $\mu\text{c-Si}$ の薄膜の構造に関する評価を行ってきた²⁾。今回は励起光 441.6nm~514.5nm の計 4 つの波長を用いて侵入長の違いを利用して膜の厚さ方向の結晶、アモルファスの割合を評価した。また簡単な構造モデルを考え、実験と計算の比較による薄膜中の結晶の分布の評価を試みた。

2. 実験方法

本研究では、ガス流量などを変化させたプラズマ CVD 法によりガラス基板上に作製された、さまざまな微結晶を含む 4 つ (Sample1~4) の Si 薄膜 (膜厚 260, 315, 383, 789 nm) を用いた。

ラマン分光法は、He-Cd レーザー(441.6nm)、Ar⁺ レーザー(457.9nm, 488nm, 514.5nm) を励起光源として用いた。レーザー光は回折格子、絞りを入れて自然放光を極力除去しながらレンズにより集光し、室温において後方散乱配置で試料に照射し、試料からの散乱光をカメラレンズで集光しトリプルモノクロメータに導入した。

得られたラマンスペクトルを、290~310cm⁻¹ のアモルファス LA フォノンによるピーク、370~390cm⁻¹ のアモルファス LO フォノンによるピーク、460~490cm⁻¹ のアモルファス TO フォノンによるピーク、515~520cm⁻¹ の Si 結晶による光学フォノンピーク、および 500cm⁻¹ の Grain Boundary (GB)^{3,4)} からの信号によるピークにガウス関数で分離した。GB は結晶粒間の粒界と呼ばれており、その信号の発生する具体的な構造はまだよくわかっていない。ここでは、一般的によく行われている指標としてピーク面積比を結晶化度とした³⁾。みかけの結晶化度を(1)式より決めた。

$$\frac{(c\text{-Si} + \text{GB})\text{ピーク面積}}{(c\text{-Si} + \text{GB} + a\text{-Si}(\text{TO}))\text{ピーク面積}} \quad (1)$$

ここで、c-Si は結晶シリコン、a-Si はアモルファスシリコン成分である。a-Si の面積として、従来の方法を踏襲して最も強い TO フォノンのみを考慮している。み

かけの結晶化度とは、励起光の波長の違いによりサンプルへの侵入長が異なり、観測する深さが異なり、同じ試料でも結晶化度の値が異なるため”みかけ”と呼ぶことにする。

3. 実験結果・考察

3.1 複数励起波長からのラマンスペクトル

4つの励起波長による膜厚260nmの試料のラマンスペクトルを図1に示す。励起波長が短いほど見かけの結晶化度が高くなるため、膜表面で結晶化していることがわかる。これらの試料から、みかけの結晶化度を求めると、4つのサンプルで、それぞれ37, 36, 23, 10%となった。

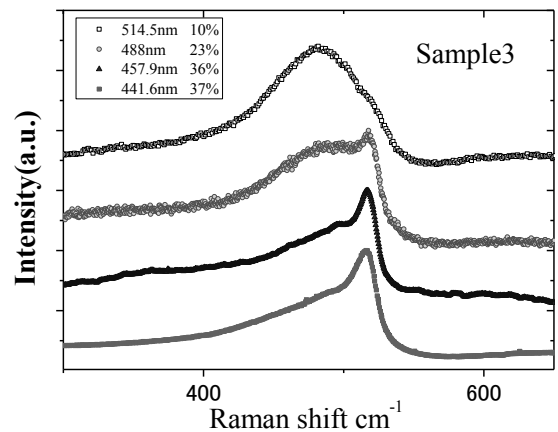


図1 4つの励起波長から得られたラマンスペクトルの変化

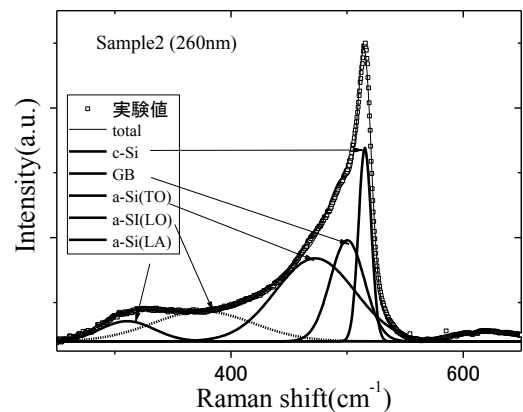


図2 ラマンスペクトルのピーク分離の一例

3.2 みかけの結晶化度

測定結果を5つのガウス関数でフィッティングしたものを図2に示す。結晶化度はこれらの分離したピークの面積を式(1)に代入して決定した。次にフィッティング精度や分離したピークの傾向を調べるためにAr⁺レーザー(488nm)から得られたラマンスペクトルのフィッティング結果の解析を行った。各ピーク位置とピークの半値幅を結晶化度に対してそれぞれ図3と図4に示した。

a-Si成分のピーク位置はみかけの結晶化度が低くなるに従って低くなることがわかった。近藤らの研究⁵⁾では粒径サイズが小さくなるとともにa-Siのピークは低波数側へシフトすると記述されており、この傾向は一致する。GBのピーク位置は文献に従って500cm⁻¹で固定してフィッティングした。

a-Si (TO) 成分のピークの半値幅は結晶化度によらず60~75cm⁻¹になり、c-Siの半値幅は見かけの結晶化度5~20%の時増加し、20%以降は一定の半値幅をもつことが分かった。またGBピークの半値幅は低結晶化度の場合エラーバーの幅が広く、みかけの結晶化度が高まるに従って半値幅も減少した。GBは未だ解明されていないピークではあるがみかけの結晶化度に依存して半値幅が減少することから結晶と関係することが確認された。

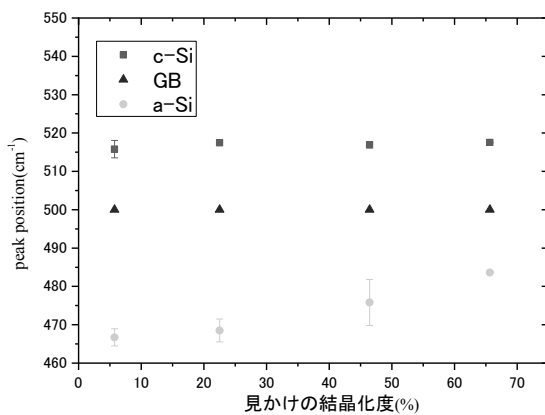


図3 Ar⁺488nm励起のラマン散乱スペクトルのフィッティング結果から求めたみかけの結晶化度と各ピーク位置の関係

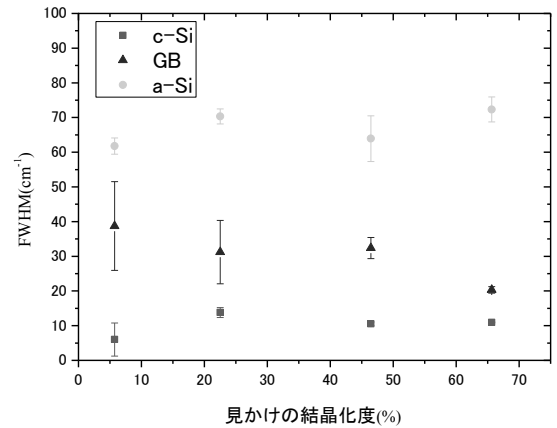


図4 Ar⁺488nm励起のラマン散乱スペクトルのフィッティング結果から求めたみかけの結晶化度と各ピーク半値幅の関係

3.3 モデル計算

まず、ラマン分光測定で用いている励起光が膜のどの程度の深さまで侵入しているかを見積もるため、サンプルの光吸収の測定を行った。励起光、サンプルの透過光および反射光をそれぞれ測定し、(2)式から吸収係数を求めた。

$$I = I_0(1 - R)\exp(-\alpha d) \quad (2)$$

$$I' = I_0 R$$

ここで I₀(励起光)、I(透過光)、I'(反射光)、R(反射率)、α(吸収係数)、d(膜厚)である。この吸収係数は薄膜の内部構造を均一と仮定した時の値となる。そこでこの測定から求めた吸収係数を実測した吸収係数と呼び、これより求めた侵入長 (=1/α) を見かけの侵入長と呼ぶ。

複数の励起波長で得られた見かけの侵入長は、10 ~ 40nm と計算より求めた。ただし、実測した吸収係数は均一と仮定しているため、励起光が弱くなる膜の表面から深い部分と浅い部分の影響が同等に見積もられている。実際の膜では、深い部分は表面より結晶化度が低いと考えられ、結晶とアモルファスでは結晶の吸収係数が1/10程度ということ考えると、ラマン測定の励起光は見かけの侵入長よりかなり深い位置で1/eに減衰していると思われる。言い換えると、ラマン信号は10 ~ 40nmよりさらに深い部分の情報を含んでいると思われる。これらの考察より見かけの侵入長の値

は絶対値としては、任意性が高いと思われる。

μc-Si 膜中では c-Si と a-Si が混在しており、上記の光吸収の実験のみでは単純に励起光の侵入深さを求められない。そのため膜内部の状態を把握するために図 5 のような簡単な構造モデルからラマン散乱強度を見積もり、見かけの結晶化度の計算を試みた。

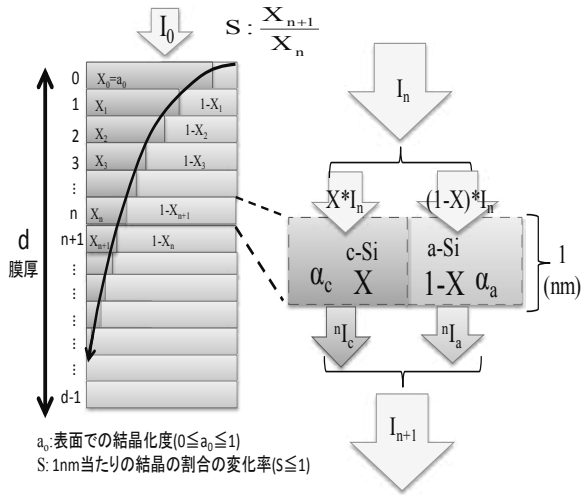


図5 構造モデルとラマン散乱強度計算過程

このモデルでは、膜厚 d nm のサンプルを膜厚 1nm の微小な厚さの層の集合と考える。層の中には結晶とアモルファスがそれぞれ $X:(1-X)$ の割合で存在し、また層ごとに $X:(1-X)$ の割合が変化すると仮定する。各層に表面から $0, 1, 2, 3, \dots, n, n+1, \dots, d-1$ と番号をつけ、結晶化度 X は(3)式を仮定し算出する。

$$n \text{ 番目の層の } X \text{ の値} \quad X_n = a_0 \cdot S^n \quad (3)$$

ここで S は 1nm 当たりの結晶の割合の減少率($S \leq 1$)、 a_0 は表面での結晶化度($0 \leq a_0 \leq 1$)とする。微結晶シリコンは表面ほど結晶成分が多く、膜の下層になるにつれアモルファス成分が多くなるということはこれまでのラマン実験などから知られているため、構造モデルはこのような表面から結晶成分が減少する構造とした。

n 番目の層に入射光 I_n が入射すると、 n 番目の層中での結晶とアモルファス割合が $X:(1-X)$ であるので、入射光 I_n は結晶とアモルファスにそれぞれの割合の分だけ入射すると仮定し、(2) 式より、 I_c (n 番目の層の c-Si 相

の射出量) と I_a (n 番目の層の a-Si 相の射出量) が計算できる。 n 番目の層からの射出量は I_c と I_a の和である I_{n+1} とする。結晶とアモルファスのそれぞれの吸収係数 α_c と α_a は表1に示す文献値⁶⁾を用いる。入射光 I_n が I_0/e となった n を計算上の侵入長 m (nm) とした。ラマン強度は励起光強度に比例するので、 $0 \sim n$ 番目までの結晶とアモルファス成分のそれぞれの入射量の積算値の比から(4)式に従ってラマンスペクトルから求めた見かけの結晶化度が算出できる。各相のラマン散乱断面積は等しいと仮定している。

$$\frac{\sum_{n=0}^m I_c^n}{\sum_{n=0}^m I_c^n + \sum_{n=0}^m I_a^n} \quad (4)$$

光吸収実験で得られたみかけの侵入長は先に述べた理由により任意性は高くなるが、その変化は膜の構造を反映していると思われるため、見かけの結晶化度の相対的な変化に注目する。このモデル計算で用いたパラメータは S と a_0 となる。実測のみかけの結晶化度の傾向と一致させるためにパラメータを変化させた結果を図6に示す。Sample1では S と a_0 の値がそれぞれ 0.9989 と 0.67 の時結晶化度 1% 以内で一致した。このようにして各サンプルのモデル計算の結果と実験から得た見かけの結晶化度とを比較した結果を図7に示す。高い結晶化度では実験値と計算値はほぼ一致するが、低い結晶化度では、傾向は表現できているが一致させるには至らなかった。原因としてこのモデル構造では 1nm 当たりの結晶の割合の減少率を一定の値としているため、急激な傾きの変化を表せないことなどが考えられ、今後の改良が必要である。

表1 結晶SiとアモルファスSiの吸収係数^{*6)}

波長(λ)	吸収係数	
	α _c	α _a
441.6nm	3.0 × 10 ⁴	2.8 × 10 ⁵
457.9nm	2.8 × 10 ⁴	2.5 × 10 ⁵
488nm	1.7 × 10 ⁴	2.0 × 10 ⁵
514nm	1.0 × 10 ⁴	1.4 × 10 ⁵

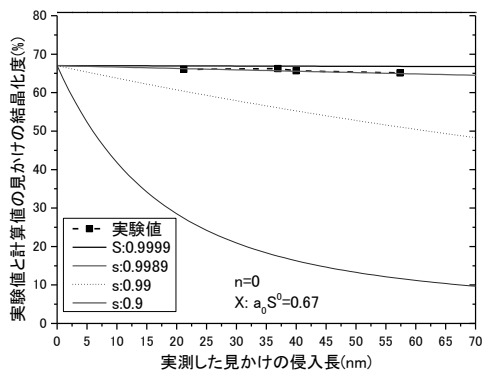


図 6 Sample1 の実験値との一致を目指したモデル計算 ($a_0 \cdot S^0 = 0.67$ と仮定)

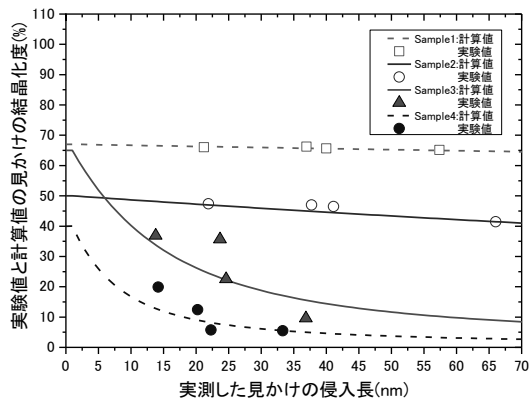


図 7 実験値とモデル計算から求めた各サンプルの見かけの結晶化度

4. 結論

本研究では、薄膜シリコン太陽電池材料の微結晶シリコンの吸収層の内部構造に関する評価を行った。評価は4種の波長の励起光源によるラマン分光法を用いて、膜中の結晶化度の分布に関する情報を非破壊に得ることを目的として行った。

ラマンスペクトルの励起波長依存性より、短波長の方が長波長よりもc-Siのピークが明瞭であることから、膜表面程結晶化していることがわかり、その程度は膜によって大きく異なることを実験的に示すことができた。得られたスペクトルをピーク分離し、みかけの結晶化度を求めた。高結晶化度ではa-Si成分のピーク位置が高波数側へ移動することを見いだした。

また、微結晶シリコンの構造モデルからラマン散乱強度のモデル計算方法を提案した。ラマン散乱実験をモデル計算に組み合わせる手法は膜内部の結晶化度の分布を知るのに有効であることがわかった。今回用いたモデルは今後の改良が必要ではあるが、このような膜の厚さ方向の結晶化度の変化を非破壊で測定評価できたことは $\mu\text{c-Si}$ 膜の作製の制御や効率を考える上で有用である。

参考文献

- 1) Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa and Wilhelm Warta : “Solar cell efficiency tables (version 37)” Prog. Photovolt : Res. Appl., vol.19, p84 , 2011.
- 2) 奥田浩章、片地秀蔵、前田幸治、西岡賢祐 : ラマン分光法及び X 線回折法を用いた太陽電池用シリコン薄膜の結晶性評価, 宮崎大学工学部紀要、第 38 号, p103 , 2009.
- 3) S.Vepek, F.-A. Sarott and Z. Iqubql : “Effect of grain boundaries on the Raman spectra, optical absorption, and elastic light scattering in nanometer - sized crystalline silicon”, Phys. Rev. B, vol.36, p 3344 ,1987.
- 4) D.Han, J. D. Lorentzen, J.W.-Wolf, L.E. McNeil and Q. Wang : “Raman study of thin films of amorphous - to - microcrystalline silicon prepared by hot - wire chemical vapor deposition”, J. Appl. Phys. , vol. 94, p.2930 , 2003.
- 5) 近藤道雄 : 微結晶シリコン太陽電池 製膜プロセス、物性基礎からデバイスへ、アモルファスセミナー、2008.
- 6) F. Siebke, S. Yata, Y. Hishikawa, M. Tanaka : “Correlation between Structure and Optoelectronic Properties of Undoped Microcrystalline Silicon”, J. Appl. Phys. , vol.37, p1730 , 1998.