

# 光励起キャリア数を制御した圧電素子光熱変換分光法による半導体 $p-n$ 接合界面の研究

田村 仁<sup>1)</sup>, 壹岐 俊洋<sup>1)</sup>, 境 健太郎<sup>2)</sup>, 福山 敦彦<sup>3)</sup>, 碓 哲雄<sup>4)</sup>

## A Study of the Recombination Process at the $p-n$ Junction Interface by the Photoexcited-Carrier-Concentration Controlled Piezoelectric Photothermal Method

Hitoshi TAMURA, Toshihiro IKI, Kentaro SAKAI, Atsuhiko FUKUYAMA,  
and Tetsuo IKARI

### Abstract

It is important to control the carrier dynamics at  $p-n$  junction interface for high efficiency solar cells. In this study, the signal generation mechanisms of the Surface Photo-Voltage (SPV) and Piezoelectric Photo-Thermal (PPT) signals of Si  $p-n$  junction have investigated by using the photoexcited-carrier-concentration controlled incident light. Since the carrier accumulation (= SPV) and the recombination phenomenon (= PPT) are complementary, SPV and PPT should show a peak and a dip, respectively. However, at  $h\nu = 1.30$  eV, both SPV and PPT showed peaks. This was concluded that the PPT increased by a thermodynamic energy loss with phonon emitting within the conduction and valence bands.

Key Word:

Surface Photo-Voltage (SPV), Piezoelectric Photo-Thermal (PPT),  
Constant Photocurrent measurement (CPM)

### 1. はじめに

半導体  $p-n$  接合は太陽電池の基本構造であり、高効率化のために  $p-n$  接合界面におけるキャリアの発生、拡散、再結合といった振る舞いを制御する重要性が高まってきている。太陽電池の変換効率低下の理由の一つとして、図1に示すように  $E_g$  以上の太陽光を吸収したときのフォノン放出による熱エネルギー損失や、界面準位等を介した再結合損失がある。 $p-n$  接合界面に存在する界面準位を介した電子遷移では、非発光遷移が支配的であるが、これまでこれら非発光遷移に着目

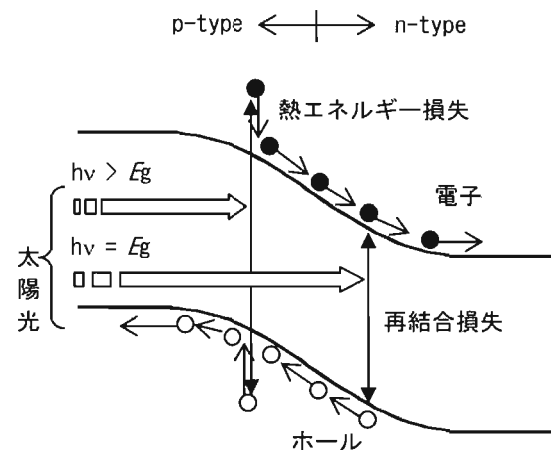


図1  $p-n$  接合界面でのエネルギー損失

- 1) 応用物理学専攻大学院生
- 2) 産学連携センター助教
- 3) 材料物理工学科准教授
- 4) 電気電子工学科教授

した研究は少なく、そのため半導体  $p-n$  接合界面におけるエネルギー損失については、ほとんど明確になっていない。我々は既に試料表面に蓄積された光励起キ

キャリアを検出する表面光起電力 (Surface Photovoltage: SPV) 法とキャリアの非発光再結合を検出する圧電素子光熱分光 (Piezoelectric Photothermal: PPT) 法を組み合わせることにより,  $p-n$  接合界面におけるキャリアの動的振る舞いを高感度に評価できることを示した<sup>1)</sup>。しかしながらこれまでの手法では, 入射するフォトンエネルギーの変化により発生するキャリアの数が変化するためにキャリアの表面蓄積や再結合割合を定量的に議論することが困難であった。そこで, 本研究では光励起キャリアの数を制御することで,  $p-n$  接合界面におけるキャリアの拡散および再結合過程をより定量的に調べることを目的とした。

## 2. 測定原理

測定フォトンエネルギー領域に渡って, 試料内に発生するキャリア数 (電子および正孔の量) を一定にして PPT および SPV 測定を行うためには, 一定量のキャリア数を試料内に発生させることのできる検出光を準備する必要がある。試料内に発生した光励起キャリア数は光電流 (Photocurrent: PC) 法で見積もることが可能であることから, 光電流と試料内に発生した光励起キャリア数が比例関係であることを示せばよい。

半導体基板に  $E_g$  以上のエネルギーを持つ光を照射すると導電率は変化する<sup>2)</sup>。照射前の導電率を

$$\sigma_0 = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (1)$$

とおく。ここで  $e$  は電荷,  $n$  と  $p$  はそれぞれ電子と正孔密度,  $\mu_e$  と  $\mu_h$  はそれぞれ電子と正孔の移動度である。照射時には電子と正孔密度はそれぞれ,  $n + \Delta n, p + \Delta p$  と変化するから

$$\begin{aligned} \Delta\sigma = \sigma - \sigma_0 = & e(\mu_e\Delta n + \mu_h\Delta p) \\ & + e(n\Delta\mu_e + p\Delta\mu_h) \end{aligned} \quad (2)$$

と表せる。次に, 半導体材料内で吸収された一個のフォトンにより生成されたキャリアが電極間を通過する数は, 光電導の感度  $G$  として

$$G = \frac{\Delta q}{e\eta F} \quad (3)$$

と定義される。この時,  $F$  は単位時間あたりに吸収されるフォトン数,  $\eta$  は量子効率,  $\Delta p$  は単位時間を通して電荷数である。 $G$  は次のように定義する事もあ

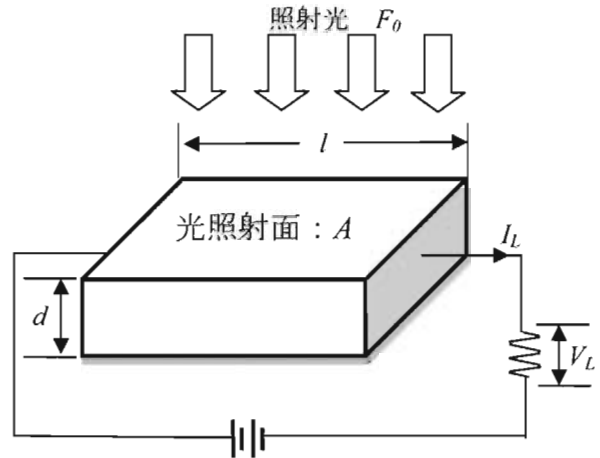


図2 試料内に発生する光電流

る。ただし簡単化のため電子のみを考えると

$$\frac{d\Delta n}{dt} = f - \frac{\Delta n}{\tau_e} \quad (4)$$

である。 $f$  は電子-正孔対の生成割合 ( $f = \eta F$ ),  $\tau_e$  は電子の寿命である。上式の定常状態に対する解として  $\Delta n = f\tau_e$  を得る。これにより試料内を流れる電流は,

$$I_L = (e\mu_e\Delta n) \cdot (V/l) \cdot S \quad (5)$$

となる。ここで,  $V$  は印加電圧,  $l$  は電極間隔,  $S$  は断面積であり, キャリア移動度の変化の項は微小であるため無視する。

図2のような試料内で単位時間に励起される電荷の総数は  $e\eta FS$  であるから,  $G$  を照射によって生じた電流  $I_L$  と光生成キャリアの総電荷の比として表すと

$$G = \frac{I_L}{e\eta FS} = \frac{e\mu_e\Delta nVS/S}{e\eta FS} = \mu_e\tau_e \frac{V}{l^2} \quad (6)$$

となる。キャリアの電荷間走行時間は

$$t_n = l^2 / \mu_e V \quad (7)$$

であるから, 正孔についても同様に

$$G = (\mu_e\tau_e + \mu_p\tau_p) \frac{V}{l^2} = \frac{\tau_e}{t_n} + \frac{\tau_p}{t_p} \quad (8)$$

となり, 寿命と走行時間の比で与えられる。図2のように光照射面積  $A$  からフォトン束密度  $F_0$  の光が入射する時, 吸収係数を  $\alpha$  とすると試料内で光励起されるキャリア数は単位面積当たり

$$f(x) = \eta F_0 \alpha \exp(-\alpha x) \quad (9)$$

となる。これを試料の深さ方向で積分すると

$$\int_0^d f(x)dx = e\eta F_0 \{1 - \exp(-\alpha d)\} \quad (10)$$

となる。結果、光照射によって試料内で発生する全キャリア数は

$$\Delta n = eA\eta F_0 \{1 - \exp(-\alpha d)\} \quad (11)$$

となる。これから光電流  $I_L$  を求めると

$$I_L = eA\eta F_0 G \{1 - \exp(-\alpha d)\} \quad (12)$$

を得る<sup>2)</sup>。つまり、光電流と光励起キャリア数の関係式は、

$$I_L = G \cdot \Delta n \quad (13)$$

となることがわかる。ここで、光導電の感度  $G$  は式 (8) より、定数と考えられるので

$$I_L \propto \Delta n \quad (14)$$

となり、光電流と試料内に発生した光励起キャリア数が比例関係であるといえる。

### 3. 実験方法

試料は CZ 成長  $n$ -Si 基板に  $p$ -Si 膜を気相エピタキシャル成長 (CVD) 法で成長させた接合試料 (以後、 $p/N$  試料) と CZ 成長  $p$ -Si 基板に  $n$ -Si 膜を同法で成長させた接合試料 (以後、 $n/P$  試料) の 2 種類を用意した。両試料ともに膜と基板の厚さはそれぞれ、80 および 600  $\mu\text{m}$  であった。試料構造に関わらず、 $n$ -type 領域はリンドーブ ( $P = 0.9 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ )、 $p$ -type 領域はボロドーブ ( $B = 3.0 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ) であった。

それぞれの試料の電流-電圧特性 (I-V) 測定のためにオーミック電極の作成を行った。まず初めに、アセトンを用いて 10 分間の脱脂を行い、濃度 10% の HF により試料表面の自然酸化膜を除去した。その後  $n$ -Si 面には Al 蒸着にて、 $p$ -Si 面には Al 蒸着後に窒素雰囲気中 600°C、5min の熱処理を行うことでオーミック電極を形成させた。

まず始めに、従来手法による PPT および SPV 測定を行った。実験手法の詳細についてはすでに報告<sup>1)</sup>した通りで、検出光照射は試料構造に関わらず、 $n$ -type 領域側へ照射および  $p$ -type 領域側へ照射という 2 方向の測定配置で行った。

光励起キャリア数を一定にするために以下の手法

を用いた。前節で述べたように、試料内に発生した光励起キャリア数と光電流は比例関係にある。そこで、 $p$ -type Si バルク試料を標準試料として用い、光励起キャリア数が一定となるような検出光の準備を行った。 $p$ -type Si バルク表面 2 箇所、前述したようにアルミ蒸着と窒素雰囲気中 600°C、5min の熱処理を行うことでオーミック電極を形成し、電極間に検出光を照射して発生した光電流を測定した。この時、既存の一定光電流 (Constant Photocurrent measurement: CPM) 法<sup>3)</sup>と同様に、発生した光電流値が測定光子エネルギーに渡って一定となるように入射光強度を回転式 ND フィルターで調整した。なお、光電流測定時に印加する電圧を 9V にすることで、試料表面での再結合損失を無視できる条件下で実施した。こうして得られた各光子エネルギー毎の ND フィルター回転値を使って入射光を調整することで、Si 試料内に発生する光励起キャリアは測定波長全域において一定となる。

### 4. 実験結果と考察

図 3 に従来手法による PPT および SPV スペクトルを示す。破線の SPV スペクトルは約 1.3eV を中心に幅広いピークを示し、これは入射光照射面から  $p$ - $n$  接合界面までの距離と光進入長が一致するエネルギー位置に相当する<sup>1)</sup>。一方の PPT スペクトルは 2 つのピークを示し、高エネルギー側のピークは SPV と同じく  $p$ - $n$  接合界面起因の信号である。光進入長とキャリア拡散長の関係から、低エネルギー側 1.18eV の PPT ピ

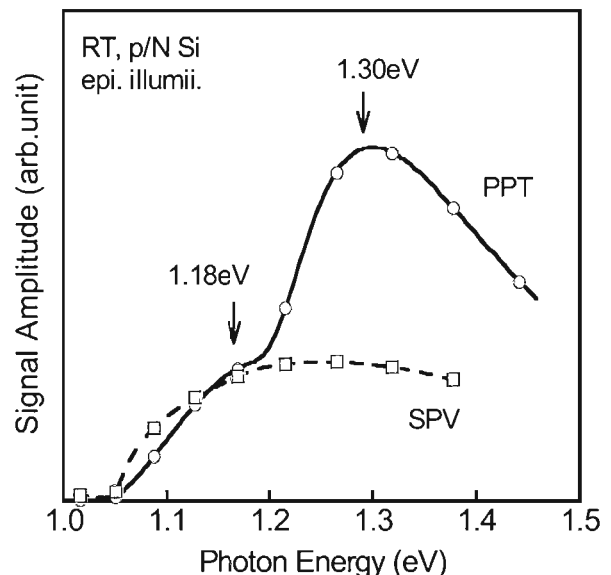


図 3 従来手法による PPT および SPV スペクトル

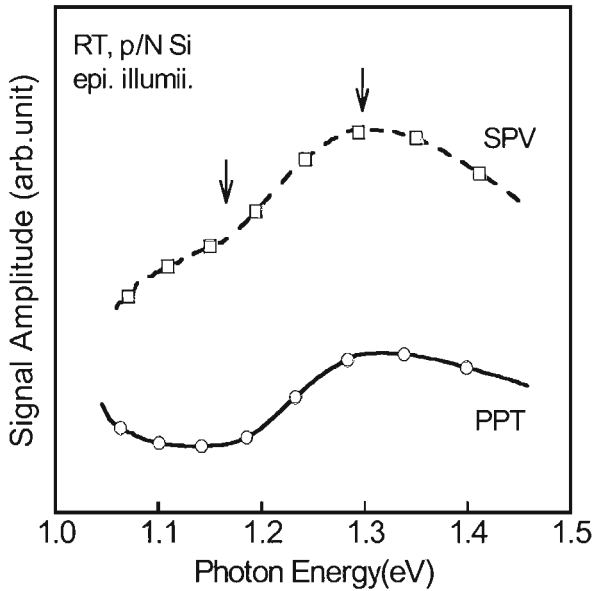


図4 発生キャリア数を一定にした場合の PPT および SPV スペクトル

ークは、発生したキャリアが拡散し未特定の欠陥準位で再結合することによって生じた非発光再結合信号と解釈されたが、詳細な議論には至らなかった。

図4には本研究で新たに導入した光励起キャリア数制御の PPT および SPV スペクトルを示す。1.18eV では、SPV がピークを示す一方、PPT は dip を示した。これは以下のように理解できる。つまり光励起されたキャリア（電子-正孔対）が  $p-n$  接合界面の内部電界によって分離され、ドリフトおよび拡散によって試料表面に到達することで SPV 信号が観測される。キャリアの表面蓄積と再結合は相補的な関係にあることから、ほとんどの電子-正孔対が再結合することなく試料表面まで到達すれば PPT 信号は観測されないことになり、これが 1.18eV において、SPV がピークを示す一方、PPT が dip を示す理由である。これに対し、入射光照射面から  $p-n$  接合界面までの距離と光進入長が一致するエネルギー位置に相当する 1.3eV において

は、SPV と PPT とともにピークを示した。この結果は先の 1.18eV の場合とは異なる。この領域は  $E_g$  よりも大きな光子エネルギーであるため、より高いエネルギー状態に電子-正孔対が形成される。形成された電子-正孔対は  $E_g$  よりも余剰なエネルギーをフォノンとして放出しながらそれぞれのバンド端へ緩和する。このフォノン放出緩和過程は、当然ながら PPT 信号として検出される。バンド端へ緩和した電子-正孔対は、1.18eV の場合と同様、接合界面の内部電界により分離され、ドリフトおよび拡散によって試料表面に到達する。以上のことから、1.30eV の PPT 信号は、太陽電池開発において問題となっている、 $p-n$  接合界面での熱エネルギー損失を直接観測していることが明らかとなった。今後は、電場を印加して内部電界を変化させながらの光励起キャリア数制御 PPT および SPV スペクトルを取得することで、より詳細な議論が可能となる。

最後に、本研究の一部は、財団法人日本証券奨学財団および稲盛財団研究助成金を受けて実施されました。ここに感謝します。

## 参考文献

- 1) Y. Uchibori, H. Chu man, H. Hayashi, S. Sonoda, P. Wang, A. Fukuyama, and T. Ikari: Jpn. J. Appl. Phys. s. **46**, 4636 (2006).
- 2) 浜口智尋, 井上正崇, 谷口研二共著: “半導体デバイス工学”(昭晃堂, 1985), p.66.
- 3) I. Sakata, M. Yamana, and Y. Hayashi: “Defects in plasma-deposited hydrogenated amorphous silicon prepared under visible light illumination”, J. Appl. Phys. **69**, 2561 (1991).