

sp³/sp²比によるダイヤモンド様炭素薄膜の光学的特性変化

宮本達弥¹⁾・壹岐俊洋¹⁾・石井翔平²⁾・境健太郎³⁾・福山敦彦⁴⁾・碓哲雄⁵⁾

The optical characteristics change of the DLC thin films by the sp³/sp² ratio

Tatsuya MIYAMOTO, Toshihiro IKI, Shohei ISHII, Kentaro SAKAI,
Atsuhiko FUKUYAMA, and Tetsuo IKARI

Abstract

The optical characteristics change of the diamond-like carbon (DLC) thin films by the sp³/sp² ratio were measured using the surface photovoltage (SPV) and the piezoelectric photothermal (PPT) techniques. Since the present DLC films were deposited on Si substrate by the CVD method, it is extremely difficult to measure the spectrum by using the conventional transmission method. The optical gap was then estimated from the SPV spectrum. Estimated optical gaps changed with the sp³/sp² ratio, where they were consisted with those of the references. From the SPV and PPT spectra, we discussed the intensity ratio of SPV/PPT as the indicator of photovoltaic material. We found that sp³/sp² ratio of 29% was appropriated for high-efficiency solar cells.

Keyword:

Diamond-like carbon, Nonradiative recombination, Surface Photovoltage Spectroscopy, Piezoelectric Photothermal Spectroscopy, Optical properties, Solar cell

1. はじめに

現在、化石燃料の枯渇や環境問題への懸念から、再生可能且つクリーンなエネルギー資源として太陽電池に関する研究開発が盛んである。しかし、既存太陽電池の主な原料であるシリコンは近年の価格高騰によって低コスト化が困難である。また、単結晶シリコンを用いた場合の変換効率の理論限界は26~28%¹⁾と低い

ため、シリコンに変わる代替材料での太陽電池開発が急務である。そこで、シリコンに比べて安価で資源が豊富なダイヤモンド様炭素 (Diamond-Like Carbon: DLC) が注目されている。DLCはダイヤモンド構造 (sp³結合) とグラファイト構造 (sp²結合) を含むアモルファス結晶であり、その結合比によってバンドギャップが変化する^{2,3)}。その特性を生かし、バンドギャップを変化させた DLC 薄膜をタンデム型にすることによって幅広い波長範囲の太陽光を有効活用できるフルスペクトル型太陽電池が期待できる。同一材料によるタンデム型太陽電池の利点として、通常、異種材料接合時に問題となる格子整合が容易になることが挙げられる。また、DLCはシリコンに比べ機械的強度が強く、化学的にも安定であるといった特徴から、シリコン系太陽

1) 応用物理学専攻大学院生

2) 材料物理工学科学部生

3) 産学連携センター助教

4) 材料物理工学科准教授

5) 電気電子工学科教授

電池の設置が困難な場所での利用も期待できる。しかしながら、DLCの用途のほとんどがコーティング材料であったことから、太陽電池材料としての物性評価がほとんど行われていない。中でも、膜中の sp^3/sp^2 比 $[=sp^3/(sp^2+sp^3)]$ による光学的特性に関する報告は極めて少なく、未だ十分な知見が得られていない。

太陽電池材料の光学的特性を評価する上で最も重要なものは、その光吸収スペクトルの測定であり、その一般的な手段は入射光と透過光の比から算出する透過法である。しかし、本研究で用いた試料のように、DLC膜の多くはSi基板上に製膜されており、基板による大きな光吸収のために同手法を適用することが困難である。そこで本研究では光吸収によって形成された光励起キャリアの試料表面への蓄積による表面ポテンシャルの変化を検出する表面光起電力法 (Surface Photovoltage: SPV)⁴⁾と光励起キャリアの非発光再結合遷移を検出する圧電素子光熱変換分光法 (Piezoelectric Photothermal: PPT)⁵⁾を用いた。SPV法は再結合せずに表面へ蓄積したキャリア成分、つまり光起電力として取り出せるキャリア成分を検出し、PPT法は非発光再結合成分、つまり熱エネルギー損失の成分を検出するため、共に非破壊的手法である両測定法の組み合わせは太陽電池材料の光学特性評価手法として有効である。そこで本研究では、DLC薄膜中の sp^3/sp^2 比を変化させた試料のSPVおよびPPTスペクトルを測定し、 sp^3/sp^2 比と光学的特性の相関関係を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

測定に用いた DLC 薄膜はプラズマ化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) により、p 型 Si 基板上に製膜した。膜厚は 300 nm であった。原料ガスは CH_4 と Ar の混合気体を用い、それらの流量比 $[=CH_4/(CH_4+Ar)]$ と基板バイアスをそれぞれ 9~91% と -100~-1000V で変化させることで DLC 薄膜中の sp^3 結合と sp^2 結合の割合を変化させた。膜中の sp^3 比は X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) によって得られたスペクトルに対し、ガウス分布関数をローレンツ分布関数に畳み込みしたフォークト関数によるピークフィッティングを行い、得られた sp^3 と sp^2 それぞれのピーク面積の比をとることで sp^3 比を算出した⁶⁾。その結果、 sp^3 比が 23, 29, 39, 44, 52% の

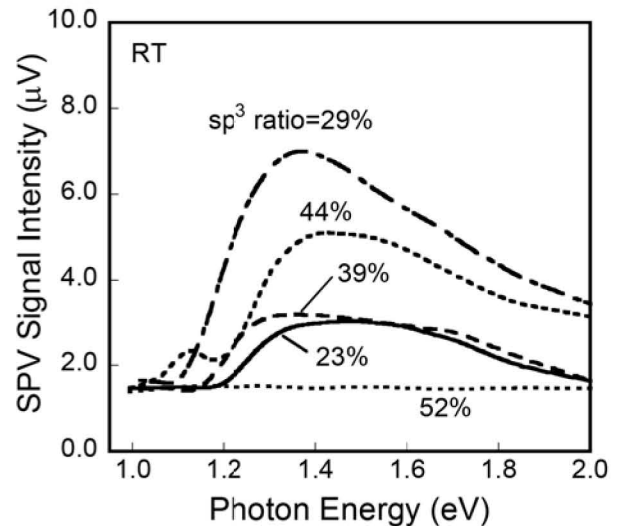


図1 各試料のSPVスペクトル

5種類の試料が得られた。

SPV測定は、試料を背面電極であるコールドフィンガーに取り付け、前面の透明電極として酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide: ITO) を試料との間に 0.5mm 程度の真空層を設けて配置した。ハロゲン光源を任意の単色光に分光した後、チョッパーによって断続光にして DLC 薄膜側表面に照射した。検出光照射によって発生した表面電位変化を、コールドフィンガーと ITO 間の電圧変化として検出した。PPT測定は、圧電素子 (PZT) をシリコン基板裏面に銀ペーストで直接貼り付け、コールドフィンガーに取り付けた。SPVと同様の検出光を DLC 薄膜側表面に照射し、非発光再結合によって発生した熱弾性波を試料裏面の PZT で検出した。検出光は光源や分光器の波長依存性を反映するため、ND フィルターを用いて測定に用いた全波長範囲で一定の光強度になるように調整した検出光を照射し、SPV および PPT スペクトルを得た。

3. 実験結果と考察

3.1 SPV測定

図1に室温で得られたSPVスペクトルを示す。 sp^3 比52%の試料を除く全ての試料において、入射光フォトンエネルギー1.0~1.2eVで信号の立ち上がりが観測された。 sp^3 比52%の試料では測定範囲全領域に渡ってほぼ一定のSPV値であった。光吸収スペクトルに変化が無かったのか、あるいは表面キャリア蓄積に変化が無かったのかは今回は明らかに出来なかった。より詳細な議論を行うために DLC 薄膜の光学ギャップエネ

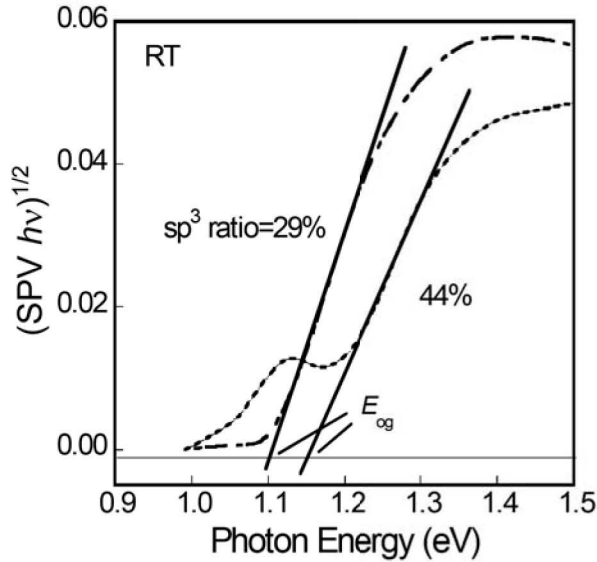


図2 TaucプロットによるE_{og}算出

ルギーE_{og}を以下の手順で見積もった。アモルファス半導体のE_{og}算出で一般的なTaucプロットの式は⁷⁾

$$\alpha \cdot hv = A(hv - E_{og})^2 \quad (1)$$

で表される。ここで、Aは定数、hvはフォトンエネルギー、E_{og}は光学ギャップである。欠陥あるいは不純物によるキャリア捕獲過程に大きな波長依存性が無いとすれば、SPV信号はDLC薄膜の光吸収係数αに比例すると考える事ができる。これにより、以下の式が得られる。

$$(SPV \cdot hv)^{1/2} = A(hv - E_{og}) \quad (2)$$

この式の左辺を縦軸、hvを横軸としてプロットすることで一次関数としてみなすことが出来、接線と横軸の交点からE_{og}を簡易的に見積もることが出来る。図2に、例として2つの試料のTaucプロットを示す。sp³比44%の試料は2つの接線を引くことが可能であるが、低エネルギー側はシリコン基板のバンドギャップによる信号増加によるものであると判断でき、それゆえ、高エネルギー側の接線からE_{og}を算出した。算出した全ての試料のE_{og}を文献値³⁾と比較した結果を図3に示す。図中にプロットした文献値は、様々な製膜法や原料で製膜したDLCのE_{og}であり、sp³比が増加するに従いE_{og}が増加する傾向であることが分かる。図より、算出したE_{og}と文献値はよい一致を示した。ただし、今回の測定に用いた試料はsp³比の変化範囲が小さいため、E_{og}の大きな変化を確認することができなかった。

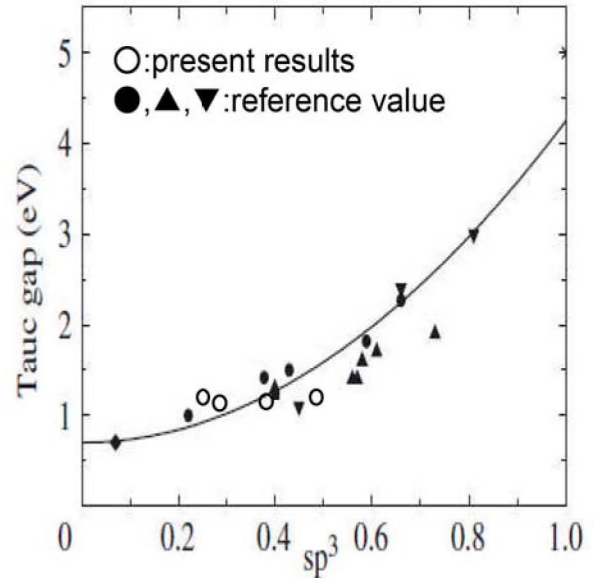


図3 得られたE_{og}の比較。文献値はref.3より。

3. 2 PPT測定

PPT法は光励起キャリアの非発光再結合信号を検出するため、光励起キャリアの蓄積による表面ポテンシヤル変化を測定するSPV法とは相補的な関係にあるといえる。図4に同じ試料に対して室温で得られたPPTスペクトルを示す。sp³比の変化によってピーク位置と信号強度に変化が見られているが、SPV測定と同様、明確な相関関係は見られなかった。図1のSPVスペクトルの場合と異なり、すべての試料で入射フォトンエネルギー1.0eV付近から信号増加した。シリコン基板のバンドギャップが室温で約1.12eVであるため、シリコン基板からのPPT信号である可能性もある。そこで、

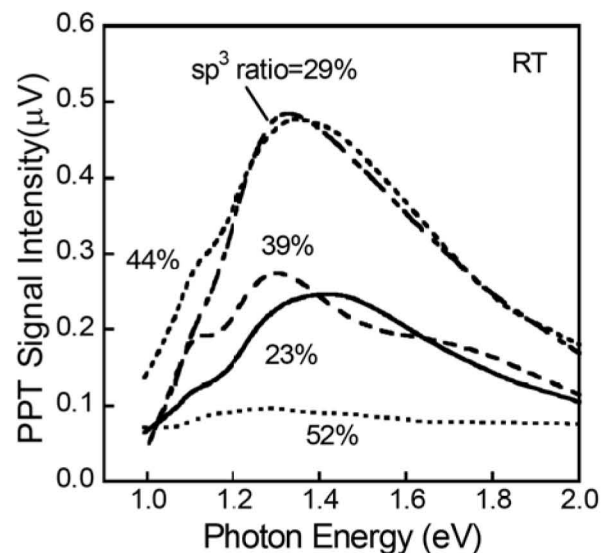


図4 各試料のPPTスペクトル

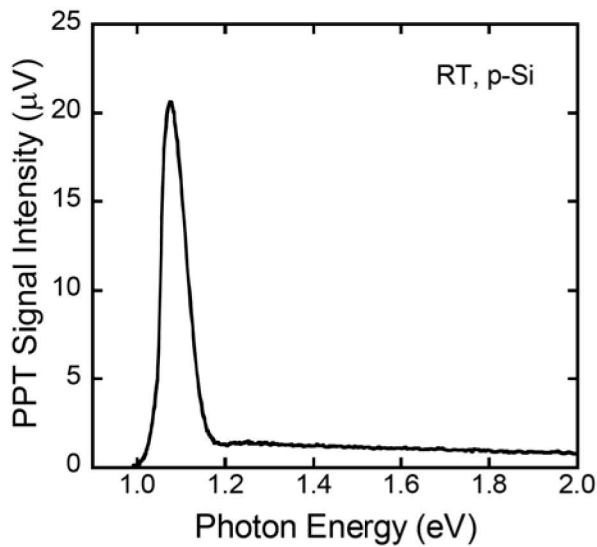
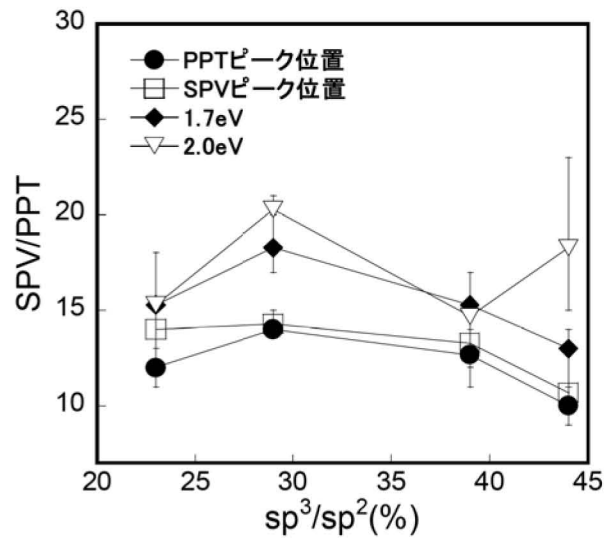


図5 シリコン基板のPPTスペクトル

シリコン基板のみのPPTスペクトルを測定した。結果を図5に示すように、約1.07eVに鋭いピークのみが観測された。スペクトル形状の違いおよび信号強度もシリコン基板よりも一桁程度小さいことから、図4に示したPPTスペクトルの起源はDLC薄膜によると結論付けた。入射光はDLC薄膜で十分に吸収されていると考えられるが、PPT信号は全体的に強度が低く、立ち上がり位置も先に見積もった E_{og} よりも低エネルギー側で信号の立ち上がりがある。このことは、PPT法がDLC膜内の欠陥起因準位やシリコン基板とDLC膜界面の界面準位等を介する光学遷移に非常に敏感であることを意味している。また、全体的に低いPPT信号強度は、DLC薄膜の非発光再結合割合が小さいか、或いは非発光再結合過程で放出する熱の伝播を阻害する熱抵抗が存在している可能性を示唆している。より詳細な議論は今後の課題である。

3. 3 光学的特性と太陽電池材料について

本節では、前節で得られたSPV測定とPPT測定の結果から、DLC膜を太陽電池材料として考慮した場合の光学的特性について考察する。太陽電池としては、光吸収によって形成されたキャリア（電子および正孔）をなるべく損失せずに電力として取り出す方が好ましい。SPVとPPT測定の原理から考えると、光吸収によって励起されたキャリアが、再結合せずに試料表面に蓄積した量をSPVが検出し、一方、再結合によって損失した量をPPTが検出すると考えることが出来る。従って同一光子エネルギーにおけるSPVとPPT信号

図6 SPV/PPT強度比の sp^3 比変化

強度比(=SPV/PPT)を計算することより、光励起キャリアの取り出し割合を簡易的に算出することが出来る。図6にSPV/PPT比の算出結果を示す。試料によってSPVとPPTスペクトルのピークエネルギー位置が異なるため、それぞれの試料において、(i)PPTピーク位置、(ii)SPVピーク位置、(iii)1.7eV、(iv)2.0eVの計4箇所の光子エネルギー位置におけるSPVとPPT信号強度を用いてSPV/PPT比を算出した。図より、 sp^3 比29%の試料のときにSPV/PPT比が4箇所の光子エネルギー全てで大きいことが分かった。SPV/PPT比が大きければ光励起キャリアの取り出し割合が大きいことを意味しており、本研究で用意した試料の中では sp^3 比29%の試料が太陽電池材料として優れた性質を有していると考えられる。しかしながら、今回測定した試料はシリコン基板上に製膜した試料であり、膜と基板界面の界面準位による再結合成分、膜で発生したキャリアが基板へドリフトして再結合する成分、またそれぞれの領域での発光再結合成分を除外できていない。より詳細な解析には界面の影響が比較的少なく、また光吸収領域も全く異なるガラス基板上で製膜されたDLC薄膜の測定を行う必要がある。

4. まとめ

本研究では光励起キャリアによる表面ポテンシャルの変化を検出するSPV法と光励起キャリアの非発光再結合過程を検出するPPT法を用いて、シリコン基板上に製膜したDLC膜中 sp^3 比による光学的特性変化につ

いて考察した。SPV 信号強度が DLC 膜の光吸収係数 α に比例するとして、同スペクトルの Tauc プロットから E_{og} を算出した。算出された E_{og} は文献値と非常に良い一致を示した。膜中 sp³ 比と E_{og} の詳細な相関関係の研究には、より広範囲に sp³ 比を変化させた DLC 薄膜の測定を行う必要がある。太陽電池材料として用いる場合の一つの指標として、表面に蓄積するキャリアの量と再結合過程より損失するキャリア量の比 (=SPV/PPT) を算出した。その結果、sp³ 比 29% の試料が、算出した 4 箇所フォトンエネルギー位置全てで最も大きな数値を示した。このことから、今回測定した試料の中で同試料は太陽電池として一番適していると思われる。今回算出した SPV/PPT 比が太陽電池材料としての指標として有用かどうかの判断は、ガラス基板上に製膜した DLC 膜の測定等による SPV および PPT 信号発生メカニズムの詳細な解析も必要となり、今後の課題である。

参考文献

- 1) 小長井誠 編著: 薄膜太陽電池の基礎と応用 (オーム社, 2001), p. 13.
- 2) 斉藤秀俊 監修: DLC 膜ハンドブック (NTS, 2006).
- 3) A. C. Ferrari and J. Robertson: *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000).
- 4) P. Wang, S. Kurayama, A. Fukuyama, Y. Akashi, and T. Ikari: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 6857 (2007).
- 5) T. Ikari and A. Fukuyama: in *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*, ed. A. Mandelis and P. Hess (SPIE Press, Bellingham, WA, 2000) Vol. IV, Chap. 5, p. 145.
- 6) H. Nakazawa, S. Katoh, Y. Asai, and M. Mashita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 231 (2008).
- 7) 応用物理学会 編: アモルファスシリコン (オーム社, 1993)