

高感度光吸収係数測定を目的とした一定光電流実験手法の構築

壹岐俊洋¹⁾・田村仁²⁾・境健太郎³⁾・福山敦彦⁴⁾・碓哲雄⁵⁾

Establishment of the Constant Photocurrent Method for high-sensitivity optical absorption coefficient measurements

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

Abstract

Amorphous semiconductors such as amorphous silicon (a-Si) have received much attention as a material for high-efficiency photovoltaic solar cells. Value of the optical absorption coefficient is of a great interest since it determines the optical property of material and the efficiency of the solar cells. In the present study, for high-sensitivity measurement of the optical absorption coefficient, constant photocurrent method (CPM) was established. In the CPM, the inverse of the number of photons, necessary to keep the photocurrent constant is measured as a function of the photon energy. Therefore, complicated system containing a high-sensitivity photodetector is needed. The quartz glass as the beam splitter and InGaAs and Si compound type photodetector were adopted. After that, the p-type silicon was measured as a correcting sample. Obtained CPM spectrum was set up to the absolute scale (optical absorption coefficient [cm^{-1}] scale) by matching the results of the transmission measurement. It was proved that present CPM system could measure the very weak optical absorption coefficient at approximately 10^{-4} cm^{-1} .

Keyword:

Photovoltaic solar cells, constant photocurrent method, optical absorption coefficient, amorphous semiconductor

1. はじめに

現在、化石燃料の枯渇ならびに地球温暖化をはじめとする環境問題への懸念により、化石エネルギーから再生可能且つクリーンな自然エネルギーへの転換が急務となっている。その中でも太陽光は膨大且つ無公害なエネルギーとして期待され、我が国のエネルギー戦

略においても太陽光発電は将来の最も重要なエネルギー源として位置づけられている。現在市販されている太陽電池に用いられる半導体材料は単結晶シリコン (Si) であるが、世界全体での需要拡大の背景から、Si ウエハの価格高騰や材料不足が問題となっている。また、可視光領域での単結晶 Si の光吸収係数 α が 10^3 cm^{-1} 程度と小さいことから、厚さ 200~300 μm の光吸収層が必要となる。 α が大きければ光吸収層を薄く出来ることから、太陽電池の薄膜化等コストダウンにつながる。また、単結晶 Si を用いた太陽電池の変換効率の理論限界が 26~28%と低い¹⁾こともあり、 α の大きな薄膜半導体材料の開発研究が国内外で盛んに行われている。Si 系太陽電池においても、Si をアモルファ

- 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

ス化（非晶質化）することで α を増加させることが出来、これを光吸収層に用いた太陽電池も近年生産が開始されている。

太陽電池材料の特性を評価する上で、大変重要なパラメータが α である。その波長依存性（ α スペクトル）を調べることで、どの波長領域の太陽光を吸収でき、その材料を用いた場合の変換効率がいくつになるかを知ることが可能である。 α スペクトルは一般に、対象試料への入射光と透過光の比から算出される（透過法）。しかしながら、昨今の薄膜材料においては材料自身の薄さに付け加えて、基板材料による強い吸収のため透過法を適用できない。この事は太陽電池材料評価の大きな弊害となる。そこで本研究では、今後次々と開発される次世代太陽電池材料に対しても、非常に微小な α 領域の測定が可能で一定光電流測定手法（Constant Photocurrent Method: CPM）を構築し、評価技術を整備することを目的とする。

2. CPM の測定原理

CPM は、光電流の測定から、バンドギャップより小さなフォトンエネルギー領域（サブバンドギャップ領域）での光吸収スペクトルを決定する手法で Vanecek²⁾らによって初めて報告された。CPM 測定では単色光のエネルギーを変化させた時も試料に発生する光電流が一定になるように単色光の光量を調整する。こうして得られた単色光の光量（正確にはフォトン数スペクトル）の逆数が α スペクトルに対応する³⁻⁵⁾。試料に発生する光電流 I_p は

$$I_p = F(1 - R)\{1 - \exp(-\alpha d)\}q\eta e\mu\tau \quad (1)$$

と表せる。ここで F は入射光強度、 R は試料表面反射率、 η は量子効率、 e は電荷、 μ はキャリア移動度、 τ はキャリア寿命である。式(1)において、アモルファスシリコンの場合、サブバンドギャップ域で R は波長依存性をほとんど示さず、且つ η は極低温を除いてほぼ 1 と考える事ができる。また、サブバンドギャップ領域での α は非常に小さく、 $\alpha d \ll 1$ と仮定できることから、式(1)は最終的に $\alpha \propto 1/F$ と書き改めることができる。この事から、CPM 測定で得られた単色光の光量 F の逆数が α スペクトルに対応することがわかる。ただし、 α の絶対値は、透過法などで測定したバンド端付近の α スペクトルにスケールリングすることで得ら

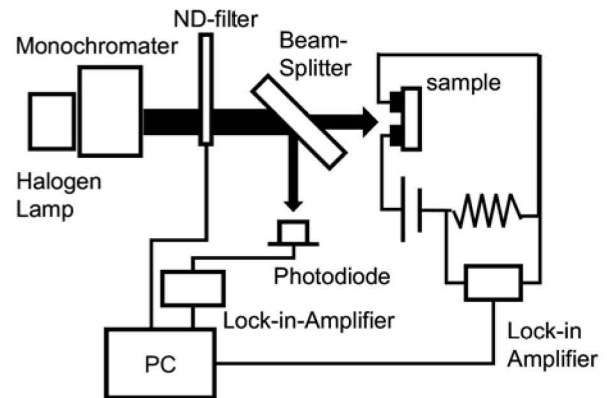


図1 CPM 測定装置概略

れる。ただし、スケールリング可能なのは、 $\alpha d \ll 1$ の仮定が可能な領域である。例えば、試料厚 d が 0.05cm の場合、数 cm^{-1} オーダーの α にスケールリングする必要がある。

3. 実験方法

装置構築後のシステム校正に用いた試料は、p 型 Si (B-dope, $p=3.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 抵抗率 9-11 $\Omega \text{ cm}$, 厚さ 625 μm) である。光電流測定に必要なオーミック電極は以下の手順で試料表面 2 箇所形成した。まず、アセトンで脱脂後にフッ酸処理により自然酸化膜を除去した。検出光照射のために 2 つの電極間隔が 4mm になるようにアルミニウムを蒸着した。その後、600 度で 5 分間熱処理を施した。形成した電極に銀ペーストで信号線を取り付けた。電流-電圧測定によりオーミック電極であることを確認した。

構築した CPM 測定装置概略を図 1 に示す。CPM の測定は以下の順序で行われる。ハロゲンランプ光は分光器によって任意の単色光に分光され、ビームスプリッターによって試料側と検出器側に分けられる。試料には先に形成した電極を通して電圧 (9V) を印加し、発生した光電流を、直列抵抗間の電圧として、検出する。単色光波長を変化させても測定された光電流が一定になるように ND フィルターで調整し、そのときの光量を光検出器で測定する。こうして得られた単色光の光量をフォトンエネルギーの関数として測定し、CPM スペクトルを得る。なお、検出感度を向上させる目的で、単色光をチョッパーによって断続光にして、得られた信号はロックインアンプで増幅した。

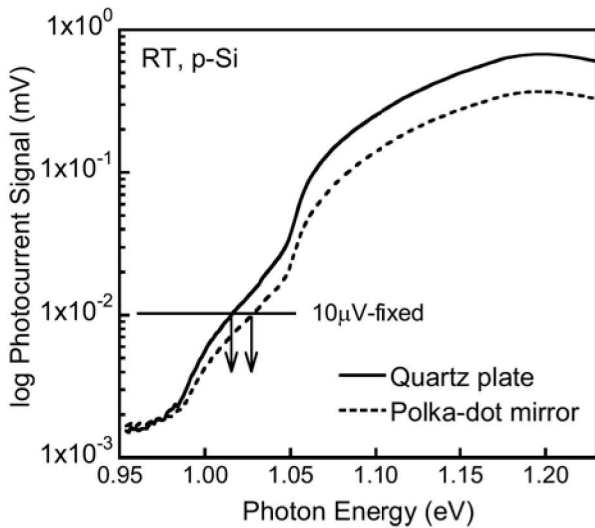


図2 ビームスプリッターによる変化

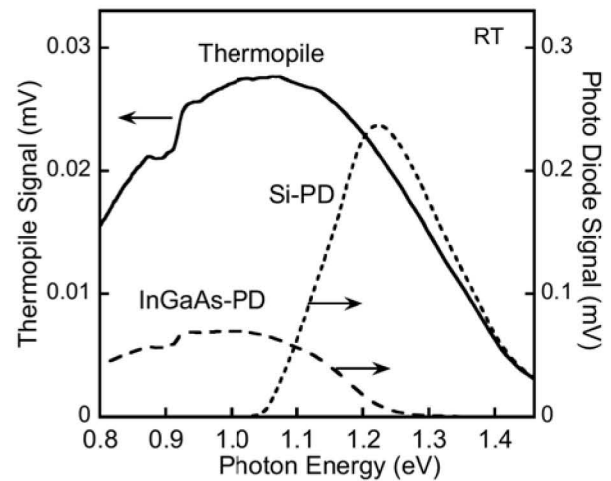


図3 各光検出器による光源分布

4. 装置改善

4. 1 ビームスプリッターの選択

CPM 測定では、光源からの単色光を試料と検出器の二つに分けることが必須となるため、その際のビームスプリッターが重要となる。本研究では、ポルカドットミラーと石英板の二つをビームスプリッターの候補として測定した。ポルカドットミラーとは、水玉模様状にアルミをコーティングした石英板で、紫外から近赤外領域に渡る広範囲で利用できるスプリッターである。本研究で用いたポルカドットミラーは反射率/透過率が 50%/50%のものである。一方の石英板は紫外から近赤外領域で約 90%の透過率を示す。なお、反射率は不明である。図2に両方のビームスプリッターを用いて通常の光電流測定を行って得られたスペクトルを示す。試料側への単色光光量が増加したことにより、石英板を用いた場合の光電流が増加した。得られる光電流は CPM において非常に重要で、例えば光電流を $10\mu\text{V}$ に固定して CPM スペクトルを測定する場合 (図2参照), より低エネルギー側からの CPM スペクトル測定が可能となる。このことから、ビームスプリッターとして石英板を採用した。

4. 2 直列抵抗の選択

前節のように、試料への入射光の光量を増大させることも必要であるが、測定試料につなぐ直列抵抗の選択も重要である。本 CPM では、直列抵抗端子間の電圧を測定し、試料を含む閉回路を流れる光電流を算出す

る。そのため、直列抵抗を小さくすることで得られる光電流値を大きくすることができる。今回は可変抵抗器ではなく、市販されている一般的な抵抗器 ($100\sim 10\text{k}\Omega$) を用いることで簡便化を図った。直列抵抗値を変えながら通常の光電流スペクトル測定を実施したところ、抵抗値が小さくなるにつれて、得られる光電流値は増加したが、 100Ω の直列抵抗を用いた場合のみ、その形状が異なった。そのため今回の測定では 510Ω の直列抵抗器を採用した。

4. 3 光検出器の選択

前節でビームスプリッターとして石英板を用いたことにより、試料への照射光量は格段に増加したが、対照的に光検出器への入射光が激減する。CPM では光電流を一定に保つ際の光量スペクトルを測定することから、高感度な光検出器が必須である。本研究では、サーモパイルとフォトダイオードを用いて確認実験を実施した。それぞれの光検出器を用いて検出光を測定した結果を図3に示す。サーモパイル (TAZMO, MIR-101Q) はその感度に波長依存性を持たないことから、標準的な光検出器として有用であるが、測定感度が不十分である。一方のフォトダイオード (浜ホト, K3413-09, Si フォトダイオードと InGaAs フォトダイオードの複合素子) はサーモパイルよりも一桁程度感度が良いが、それぞれ波長依存性があることが分かる。フォトダイオードの波長依存性の補正が必須であるが、本研究ではフォトダイオードを採用した。

5. p-Siの光吸収係数スペクトル算出

前節で構築した CPM 測定システムを用いて、p-Si 試料の α スペクトルを測定する。図4に、前節で決定したようにビームスプリッターとして石英板、510 Ω の直列抵抗、そして Si/InGaAs 複合素子型フォトダイオードを用いた場合の p-Si 単結晶の光電流スペクトルを示す。Si のバンドギャップ (室温で 1.12eV) よりも低いエネルギー領域まで光吸収による光電流の発生が確認された。この結果より、低エネルギー側領域 0.87~1.03eV は光電流値を 4 μ V に、高エネルギー側領域 1.01~1.06eV は光電流値を 10 μ V に固定して CPM スペクトル (つまり光量スペクトル) の測定を行った。その結果を図5に示す。今回は二つの領域に分けて CPM 測定を実施したが、その数に制限はない。ただし、100 μ V のような大きな光電流を一定値として用いた場合には、大きな α 領域の算出に該当するため、式(1)における $\alpha d \ll 1$ 近似が成立する領域かどうかの確認が必要なことに注意すべきである。

第2節で述べたように、式(1)は最終的に $\alpha \propto 1/F$ と書き改めることができ、CPM 測定で得られた単色光の光量 F の逆数が α スペクトルに対応する。ただし、 α の絶対値は、透過法などで測定したバンド端付近の α スペクトルにスケールリングすることで得られる。図6に、本研究で得られた p-Si の α スペクトルと共に、透過法で得られた様々なキャリア濃度の p-Si の α スペクトルを示す。本研究で用いた p-Si ($p=3.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) と、報告されている低キャリア濃度 ($6.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) の α スペクトル形状は非常によく一致していることが分かる。そこで、互いのスペクトル ($h\nu=1.0 \sim 1.1\text{eV}$)

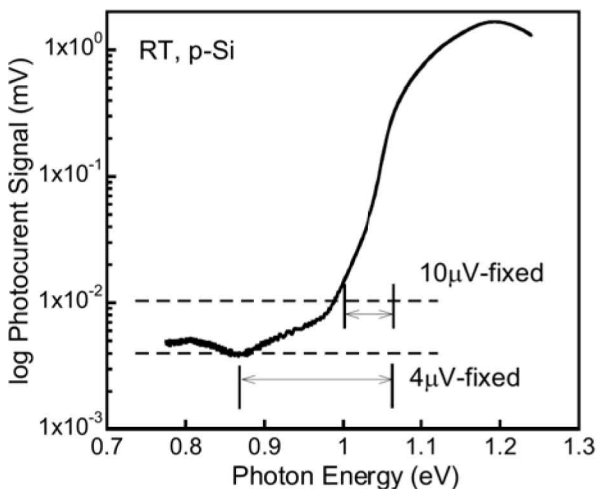


図4 p-Siの光電流スペクトル

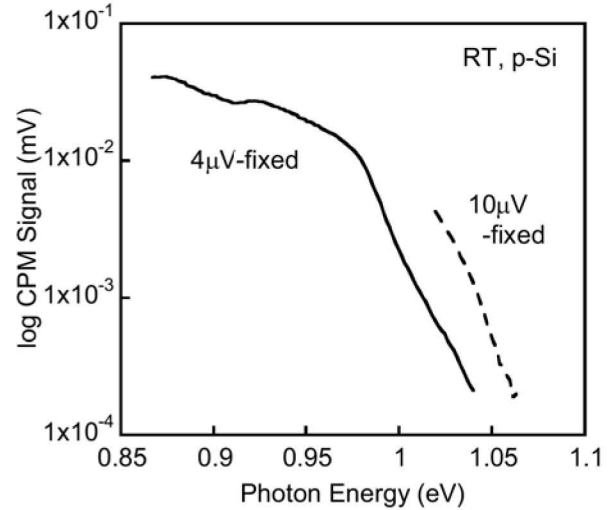


図5 p-SiのCPMスペクトル

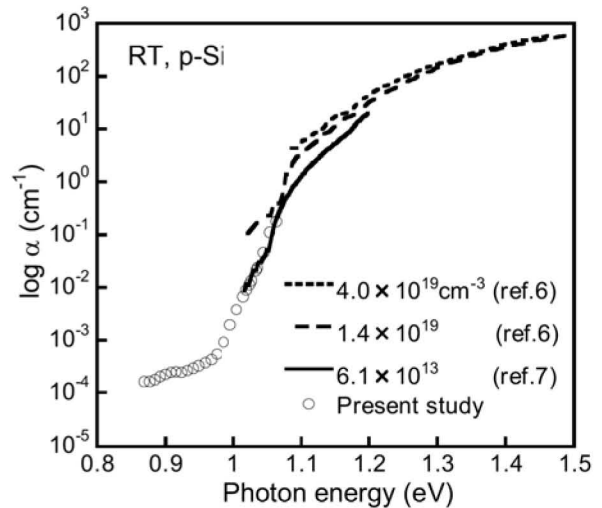


図6 p-Siの光吸収係数スペクトル

が重なるように比例係数を求め、スケールリングを行った。その結果、図6中白丸で示すように、本 CPM 測定システムによって、 $\alpha \sim 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 程度の非常に微小な α を算出可能なことが確認された。

6. まとめ

本研究では、太陽電池材料の α スペクトルの高感度測定を目的とし、CPMの構築を行った。より微小な α 領域の測定を行うために、ビームスプリッターとして石英板、試料の直列抵抗として510 Ω の市販抵抗器、光検出器には Si/InGaAs 複合素子型フォトダイオードを採用した。事前に測定した光電流スペクトルから光電流固定値を決定し、CPM スペクトルを得た。CPM スペクトルの逆数から α スペクトル (任意強度) を算出

し、参照論文から引用した単結晶 Si の α スペクトルに一致するようにスケーリングを行った。その結果、 10^4 cm^{-1} オーダーの微小な α 領域の測定が可能な CPM 測定装置が構築できたことが実証された。試料表面に電極形成を要する破壊的測定という欠点はあるが、通常の透過法では測定困難な、微小な α を持つ試料や薄膜材料、基板上に製膜させた薄膜材料の α スペクトル測定に有益である。

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) M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlik, Z. Kozisek, O. Stika, and A. Triska: *Solar Energy Mater.* **8**, 411 (1983).
- 3) 坂田功 : *Jasco Rep.* **32**, 48 (1990).
- 4) 坂田功 : *Jasco Rep.* **35**, 56 (1993).
- 5) 服部公則 : *応用物理* **63**, 1003 (1994).
- 6) A. A. Wolfson, V. K. Subashiev: *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **1**, 397 (1967) [in Russian].
- 7) G. G. Macfarlane, T. P. Mclean, J. E. Quarrington, and V. Roberts: *J. Phys. Chem. Solids* **8**, 388 (1959).