

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

奥田 浩章¹⁾・片地 秀蔵²⁾・前田 幸治³⁾・西岡 賢祐⁴⁾

Crystallinity of $\mu\text{c-Si}$ films for solar cell application studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction methods

Hiroaki OKUDA, Shuzo KATACHI, Kouji MAEDA, and Kensuke NISHIOKA

Abstract

Structural analyses on microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si}$) films for thin-film silicon solar cell applications prepared by plasma CVD method were studied. Raman spectroscopy and X-ray diffraction method (XRD) were used. The crystallinities of $\mu\text{c-Si}$ films were decided by the intensity ratio in the separated peak of the Raman spectra. Grain size of $\langle 111 \rangle$ direction obtained by XRD increased as the crystallinity of the film increased. The crystalline face of $\mu\text{c-Si}$ oriented $\langle 111 \rangle$ direction to the substrate. The distribution of $\mu\text{c-Si}$ in the film was evaluated Raman spectrum excited from the three kind of wavelength lasers which have the different penetration depth. We could show nondestructively that the crystallinity of film is increased as closing upon the front surface.

Key Words:

$\mu\text{c-Si}$, Thin film solar cells, Raman, XRD, Crystallinity, Grain size

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¹⁾。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、発電効率が結晶系太陽電池の12%~18%²⁾に比べて8%²⁾と低いという課題がある。これまでにさまざまな薄膜タンデム型シリコン系太陽電池が開発されてきたが、a-Siと光劣化の少ない微結晶シリコン($\mu\text{c-Si}$)により構成される a-Si / $\mu\text{c-Si}$ タンデム型太陽電池は薄膜シリ

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科学部生

3) 電気電子工学科准教授

4) 材料物理工学科准教授

コン型太陽電池において最も高効率期待されている。微結晶シリコン($\mu\text{c-Si}$)は太陽電池の中ではすでに 2 割程度のシェアを持っており、最も期待されている次世代太陽電池の一つである。しかし $\mu\text{c-Si}$ はまだ変換効率が約 10%程度と低く、高効率化のためには膜の吸収係数を決める結晶化度や粒界の状態を知る必要がある^{3,4)}。

そこで本研究では、この $\mu\text{c-Si}$ に注目して太陽電池用 $\mu\text{c-Si}$ の薄膜の構造に関する評価を行った。評価はラマン分光法と X 線回折を組み合わせて、結晶化度や微結晶の配向などの知見を非破壊に得ることを目的とした。具体的には X 線回折法によって薄膜の配向性と粒径サイズを調べ、ラマン分光法によって $\mu\text{c-Si}$ 膜の結晶化度を決めた。そして結晶化度と配向性の関連などを調べた。また膜中の結晶化度の分布に関する情報を得ることを目的とした。

2. 実験方法

本研究では、ガス流量などを変化させてプラズマ 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 10 種類の膜厚 261~789nm の Si 薄膜を用いた。

ラマン分光法は、 Ar^+ レーザー(457.9nm, 488nm)、He-Ne レーザー(632.8nm)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出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。測定は試料の表と裏について行った。結晶化度は、 Ar^+ レーザー(488nm)を用いて測定し、得られたラマンスペクトルを $515\sim 520\text{cm}^{-1}$ の Si 結晶による光学フォノンピーク、 $470\sim 490\text{cm}^{-1}$ のアモルファスによるピーク、および 500cm^{-1} の Grain Boundary (GB)^{5,6)} からの信号によるピークに分離した。GB は結晶粒間の粒界と呼ばれており、そのピークの発生メカニズムはまだよくわかっていない。ここでは、指標としてピーク面積比を結晶化度とした⁷⁾。すなわち結晶化度は式(1)により求められた。

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

c-Si は結晶シリコン、a-Si はアモルファスシリコンである。

集中光学系による X 線回折法 (XRD) よりサンプルを角度 $10^\circ\sim 130^\circ$ まで測定した。シリコン結晶ピークの半値幅より粒径サイズを、強度比より配向性を調べた⁸⁾。測定条件は、電圧 40kV、電流 100mA とした。粒径サイズは Scherrer の式(2)を用いて求めた。

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} [\text{\AA}] \quad (2)$$

ここで、 D は粒径サイズ、 K は Scherrer 定数、 λ は使用する X 線の波長[\AA]、 β は半値幅[rad]、 θ は回折角 $2\theta/\theta[\text{deg}]$ である。次に強度比は X 線回折法で得られた Si(111)と Si(220)のピークの面積を用いて式(3)より求めた。

$$\text{強度比} = \text{面積比} = \frac{\text{Si(220)ピークの面積}}{\text{Si(111)ピークの面積}} \quad (3)$$

3. 実験結果・考察

まず、ラマン散乱測定の結果より各サンプルの結晶化度を決定した。測定には Ar^+ レーザー(488nm)を用い、得られたラマンスペクトルをガウスフィッティングすることにより $\mu\text{c-Si}$ 膜の結晶化度を求めた。ピークの成分は c-Si (結晶シリコン)、a-Si (アモルファスシリコン)、および GB (Grain Boundary) を考え分離した⁹⁾。測定結果をフィッティングしたものを図 1 に示す。結晶化度はこれらの分離され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フィッティング結果の解析を行った。解析結果として各ピークの半値幅とピーク位置を結晶化度に対してプロットした (図 2, 図 3)。各ピークの半値幅はほぼ一定であったが、低結晶化度において GB

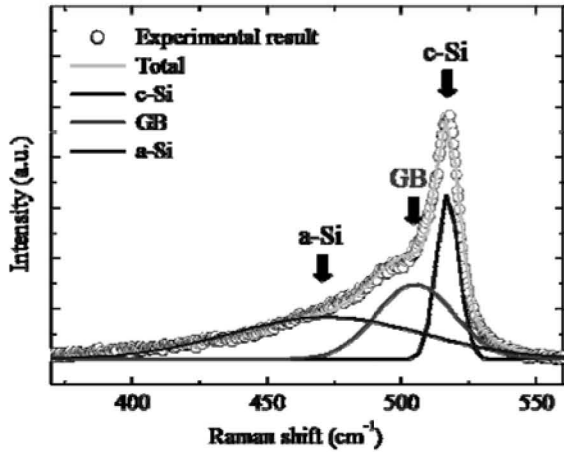


図1 ラマンスペクトルのピーク分離.

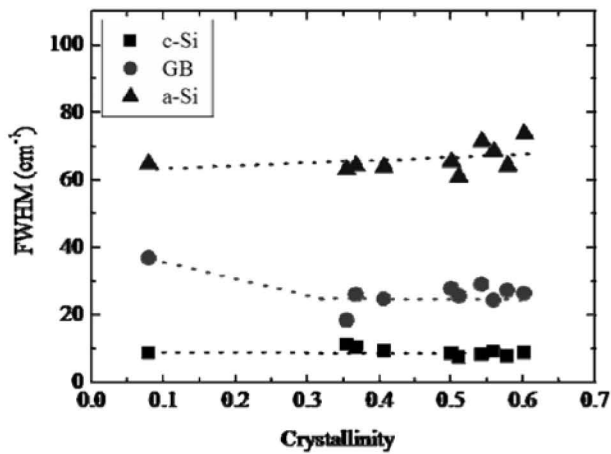


図2 各ピークの半値幅と結晶化度の関係.

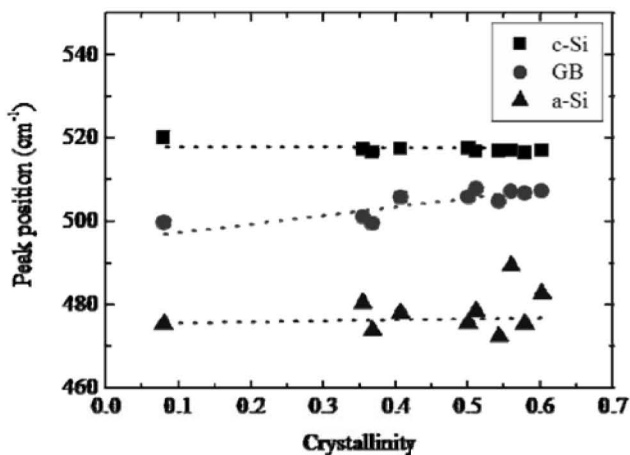


図3 各ピークのピーク位置と結晶化度の関係.

ピーク半値幅が増加していることが分かった (図 2)。各ピーク位置は c-Si と a-Si についてはほぼ一定であった (図 3)。GB ピーク位置は結晶化度が増加するとラマンシフトが増加した。原因として、結晶化度が高く

なると GB 中の結合も結晶に近い結合をした原子が相対的に増加することが考えられるが、具体的な構造などは分からない。

XRD 測定結果より、式(2)の Scherrer の式を用いて計算した粒径サイズの結晶化度依存性を図 4 に示す。Si(220)ピークより求めた<111>方向に成長した粒径サイズは、結晶化度が高くなってもほとんど変化はなく一定の大きさであることが分かる。一方 Si(111)ピークより求めた<111>方向に成長している粒径サイズは結晶化度が高くなるとともに大きくなっていることが分かる。結晶化度の高い微結晶 Si 膜は基板に対して<111>方向に粒が大きいと考えられる。

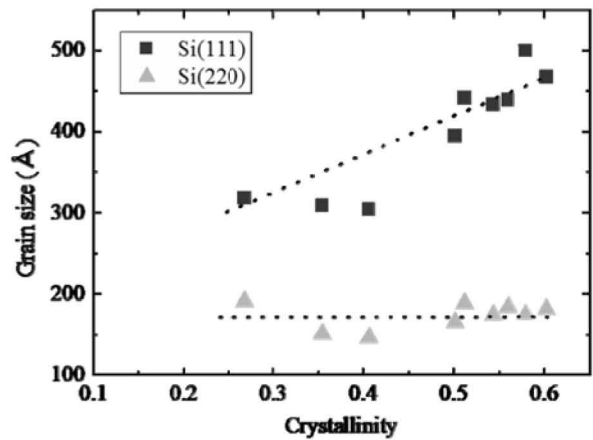


図4 Scherrer の式より求めた粒径サイズの結晶化度依存性.

次に式(3)より求めた Si(111)と Si(220)の強度比を図 5 に示す。図中の点線は粉末 Si の X 線データベースより Si(111)と Si(220)の強度を参照してランダムに配向したときの強度比を求めたものである。実験で求めた強度比はほとんどの結晶化度についてデータベースから求めた強度比より小さな値になった。よって結晶は膜面に対して<111>方向に配向していると考えられる。

次に薄膜の結晶化度の分布を見るためにラマン散乱をサンプルの表側と裏側について測定し、ラマンスペクトルに違いが現れるか調べた。ガラス基板側を裏と

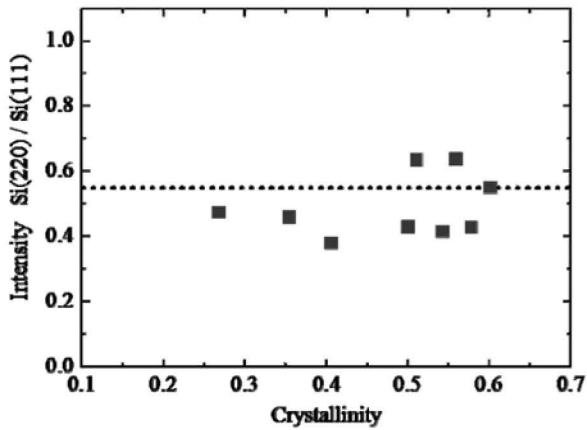


図5 Si(111)とSi(220)の強度比と結晶化度の関係。

し、測定結果の1例を図6に示す。すべてのサンプルにおいて、表側から測定したラマンスペクトルのほうが裏側から測定したラマンスペクトルよりも 520cm^{-1} 付近のc-Siのピークが大きく明瞭になっていることが分かった。これは表側の方が裏側よりも結晶化度が高いことを表している。

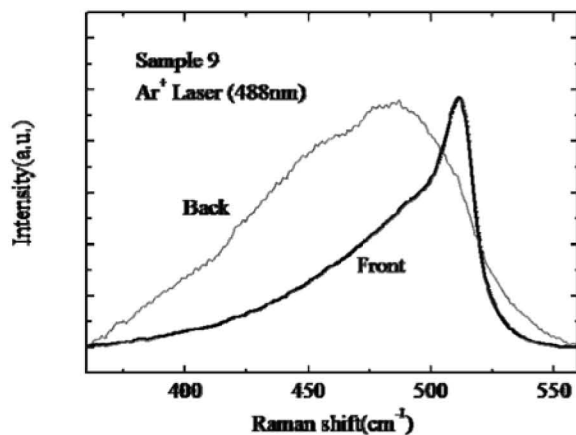


図6 結晶化度0.41のサンプルの表と裏のラマンスペクトルの比較。

さらに膜の厚さ方向の分布を詳しく見るために、異なる3つの波長(457.9nm, 488nm, 632.8nm)でサンプルの表側からラマン散乱を測定し、波長の違いによるラマンスペクトルの変化を調べた。測定結果を図7に示す。 520cm^{-1} 付近のc-Siによるピークは波長が短いほど相対的に大きくなった。この違いは励起波長によってサンプルへの侵入長が異なるためと考えた。吸収係数と侵入長は式(4)で表わされるので、波長が長いと侵入長は長くなる。Ar⁺レーザー(457.9nm, 488nm)、He-Ne

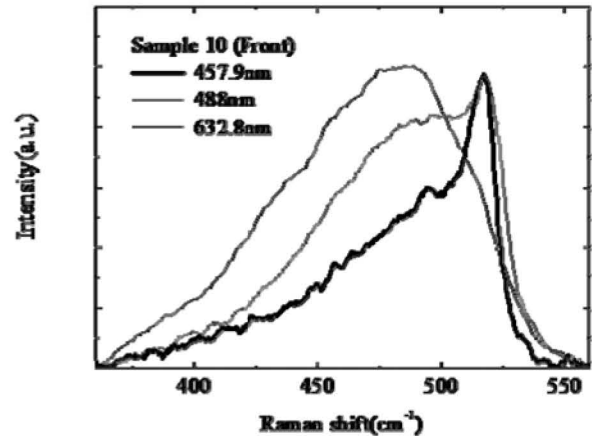


図7 結晶化度0.37のサンプルを3つの異なる波長で測定した時のラマンスペクトルの比較。

レーザー(632.8nm)の侵入長は、 $\mu\text{c-Si}$ の吸収係数の波長依存性¹⁰⁾を用いるとそれぞれ185nm, 210nm, 1430nmとなった。

$$\text{侵入長 } \lambda \text{ (nm)} = \frac{10^{-7}}{\text{吸収係数 } \alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)}} \quad (4)$$

図7に示した結晶化度0.37のサンプルについて、異なる3つの波長を用いて測定したラマンスペクトルをそれぞれピーク分離することで、各侵入長における結晶化度の変化を調べた。求めた各結晶化度の変化を図8にまとめた。先に述べたように、侵入長は波長が短いほど短くなるので、膜の表面での結晶化度が上がっていることが示唆される。これらの数値は膜内の微結晶や粒界の複雑な構造に依存すると思われるので、そのままその侵入長内の構造の割合と言うことはできない。しかし、厚さ方向の概略の構成を示していると思われる。これは膜が成長するとともに結晶化している部分が増加していることを意味している。

XRD測定およびラマン散乱の結果を総合すると、 $\mu\text{c-Si}$ 膜は基板方向に対して<111>方向に優先的に成長し、膜の成長に伴い結晶化する割合が大きくなることがわかった。このことは図9に示すようなプラズマCVD法によって作製した $\mu\text{c-Si}$ 膜の構造モデル¹⁰⁾とよく一致している。それは単純化すると、初期はほとんどa-Siが形成されるが、膜が厚くなるに従ってアモルファス中で生じた結晶の核からカラム状の大きな結晶粒を形

成していき、十分な膜厚では表面はほとんど多結晶シリコンとなるというものである。このような膜の厚さ方向のa-Si、c-Siの割合の変化を非破壊で測定できたことは、 $\mu\text{c-Si}$ 膜の作製の制御や効率の増加を考える上で有用な評価法になると思われる。

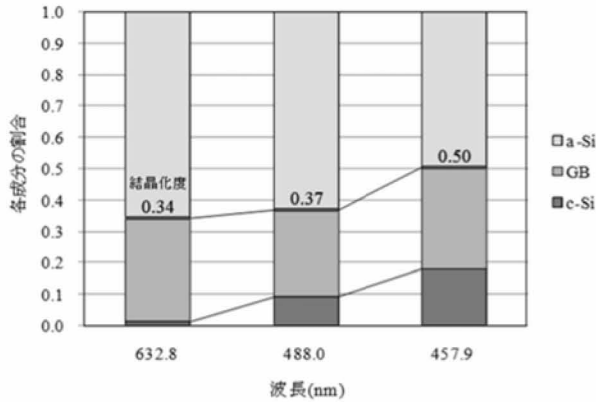


図8 結晶化度0.37のサンプルのピーク分離より得られた各波長による結晶化度.

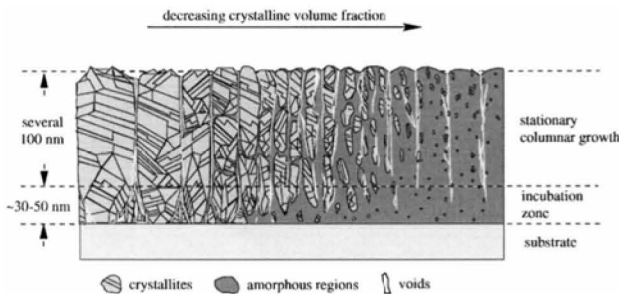


図9 結晶化度の変化による $\mu\text{c-Si}$ の変化の様子¹⁰⁾.

4. 結論

本研究では、薄膜シリコン太陽電池材料の中で $\mu\text{c-Si}$ に注目して評価を行った。評価はX線回折とラマン分光測を組み合わせ、膜の構造に関する結晶化度などの知見を非破壊に得ることを目的として行った。

ラマンスペクトルよりピーク分離により結晶化度を求め、X線回折測定により粒径サイズを求めた。Si(111)ピークより求めた<111>方向の粒径サイズは結晶化度が高くなるにつれて大きくなっていることが分かり、

微結晶は基板に対して<111>方向に多く配向していることが分かった。

次にラマン分光法より表側のほうが裏側よりも結晶化度が高くなることを見出した。また励起波長の依存性より短波長のほうが長波長よりもc-Siのピークが明瞭であることから、表側の方が裏側よりも結晶が多く存在しているとわかった。これは膜が成長するとともに結晶化度が高くなることを意味しており、 $\mu\text{c-Si}$ 膜の成長モデルと合致している。このような膜の厚さ方向の結晶化度を非破壊で測定できたことは $\mu\text{c-Si}$ 膜の作製の制御や効率を考える上で有用な知見となる。

参考文献

- 1) S.Goya, Y.Kobayashi, Y.Nakano, S.Sakai, T.Watanabe, N.Yamashita, Y.Yonakura : Materials Integration Vol.19 No.2 (2006)p26-31.
- 2) 日本セラミック協会 編：太陽電池材料(日刊工業2008).
- 3) W.Shinohara, M.Shima, S.Taira, M.Matsumoto, K.Uchihashi : SANYO Tech.Rev.Vol.36 No.2 (2004)p34-42 .
- 4) 小長井 誠：薄膜太陽電池の基礎と応用(オーム社：2001).
- 5) S.Vepek, F.-A. Sarott and Z. Iqubql : Phys. Rev. B 36 (1987)3344.
- 6) D.Han, J. D. Lorentzen, J.W.-Wolf, L.E. McNeil and Q. Wang : J.Appl. Phys. 94 (2003) 2930.
- 7) 濱口 宏夫・平川 暁子：ラマン分光法 (学会出版センター：1994).
- 8) B.D.CULLITY 著 松村源太郎 訳：X線回折要論(アグネ：1990).
- 9) 近藤 道雄：微結晶シリコン太陽電池, 第35回アモルファスセミナー資料集, p2-16 (2008).
- 10) O.Vetter, F.Finger, R.Carius, P.Hapke, L. Houben, O.Kluth, A.Lambertz, A. Muck, B. Rech, H. Wagner : Solar Energy Materials & Solar Cells, 62 (2000)97-108.