

製膜速度による微結晶シリコン薄膜の 圧電素子光熱分光スペクトル変化

王萍¹⁾・多田真樹¹⁾・大田将志²⁾・境健太郎³⁾・福山敦彦⁴⁾・碓哲雄⁵⁾

Change in Piezoelectric Photo-thermal Spectra of microcrystalline silicon by the deposition rate

Ping WANG, Masaki TADA, Masashi OHTA, Kentaro SAKAI, Atsuhiko FUKUYAMA and Tetsuo IKARI

Abstract

The piezoelectric photo-thermal (PPT) signals from hydrogenated microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) films were measured and the effects of the deposition rate on the optical properties were investigated. Increasing the deposition rate resulted in a decrease in optical absorption coefficient and a shift in effective energy gap to the higher photon energy side. These results led to a reduction in the photovoltaic conversion efficiency of the solar cells for high-deposition-rate samples. The usefulness of thin and transparent $\mu\text{c-Si:H}$ films was also demonstrated.

Key words:

Piezoelectric photo-thermal technique, microcrystalline silicon, deposition rate, optical absorption spectrum, photovoltaic conversion efficiency

1. はじめに

水素化微結晶シリコン ($\mu\text{c-Si:H}$) は、現在の主流である水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) や多結晶シリコンに代わる次世代の太陽電池材料として最も有望視されている。その理由として低コストで作成可能であることや、 a-Si:H 太陽電池で問題となっている光劣化現象¹⁾が観測されないことがあげられる。しかしながら $\mu\text{c-Si:H}$ を用いた太陽電池が既存電力と競争しうするためには毎秒約 5nm 以上の製膜速度を必要とするが、製膜速度を上げると変換効率が低下してしまうため、実用化への大きな障害となっている。

$\mu\text{c-Si:H}$ の光学的特性を評価するための重要な実験手法として光吸収スペクトルの測定があるが、その膜厚が数 μm と薄いため、ほとんどの光が透過してしまい、一般的な赤外線領域光吸収測定法 (NIR) では精度良く光吸収スペクトルを測定することが困難である。そこで我々はラマン散乱分光法を用いて $\mu\text{c-Si:H}$ の膜質構造解析を行い、半導体中の電子の非輻射再結合を高感度に測定できる圧電素子光熱分光法 (PPT)^{2, 3)} を用いて $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の光吸収スペクトルの測定を試みた。PPT は光吸収後の非輻射再結合過程を測定する絶対測定であるため透明な材料に対しても感度がよく、また散乱光の影響も除去できる。得られた PPT スペクトルをもとに、製膜速度による $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の光学的特性の変化について評価した。

2. 実験手順

測定に用いた $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜は、透明ガラス (Corning

1) 物質工学専攻大学院生

2) 電気電子工学専攻大学院生

3) フロンティア科学実験センター助手

4) 材料物理工学科助教授

5) 電気電子工学科教授

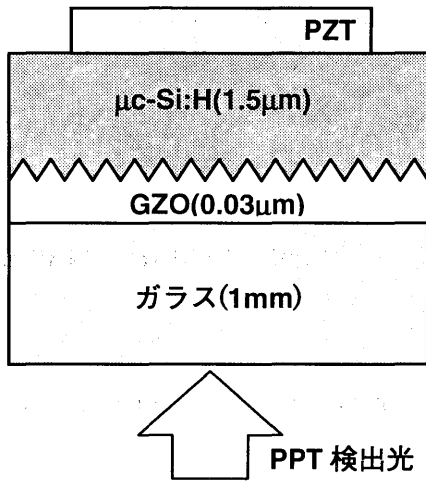


図1 サンプル構造と PPT 信号測定配置

7059)上に透明電極 GZO を形成させた基板上に, 超高周波プラズマ CVD 法で製膜させた。成長基板温度および気圧はそれぞれ 300℃以下および 1Torr で, 製膜された膜厚は 1.5μm であった。GZO は酸化すず(SnO₂)と Ga を添加した酸化亜鉛(ZnO)から成り, 表面に自然形成された凸凹構造(テクスチャー構造)の光閉じ込め効果により, 太陽電池の変換効率向上をもたらす(図1)。本研究では製膜速度がそれぞれ約 5 および 15 Å/s の 2 種類の μc-Si:H 薄膜を用意した。この高速製膜(製膜速度 15 Å/s)の μc-Si:H 薄膜を吸収層にもちいた場合の太陽電池の変換効率は, 低速製膜(製膜速度 5 Å/s)の μc-Si:H 薄膜をもちいた場合の変換効率の約半分になることが分かっている。

ラマン散乱測定は波長 532nm の検出光を μc-Si:H 薄膜成長面から試料に照射し, 室温において波数 300~600cm⁻¹ の範囲で散乱スペクトル測定を行った。

PPT スペクトル測定における試料の測定配置図と装置の概略図をそれぞれ図1と2に示す。検出器であ

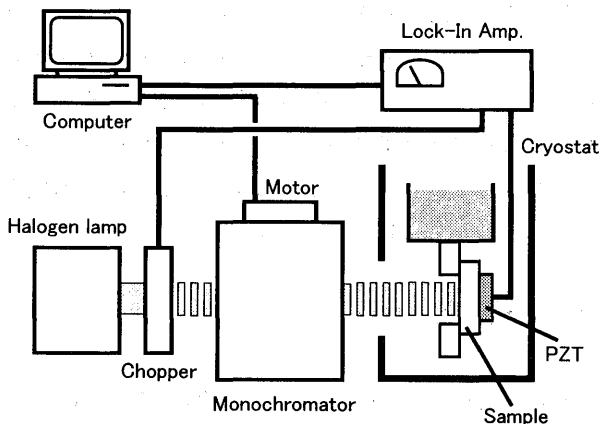


図2 PPT 測定装置図

る圧電素子(PZT)は試料の μc-Si:H 薄膜成長面にシリコングリースで直接接着させ、クライオスタット内に設置した。これは、PPT が検出するのが試料内部で発生した熱および熱弾性波であるからである。その後 400~1400nm の波長範囲で測定光をガラス基板側から試料に照射し, PPT スペクトルを測定した。μc-Si:H 薄膜の光吸収係数は小さく,かつ膜厚が薄いことから, 得られた PPT スペクトルに対して, 検出器への検出光入射による影響の除去を行い最終的な PPT スペクトルを得た。

3. 結果と考察

3. 1 ラマンスペクトル解析

測定で得られた低速製膜試料のラマンスペクトルを図3の実線に示す。波数約 520cm⁻¹をピークに, 低波数側にすそを引いた非対称なスペクトルを示した。ガウス関数によるピーク分離を行ったところ, 400~550cm⁻¹の波数範囲に3つのラマンピークが観測された(図中点線)。波数 480 と 520cm⁻¹のラマンピークはそれぞれ, a-Si:H の TO および結晶 Si(c-Si)の TO フォノンモードである⁴⁾。一方, 510cm⁻¹付近のラマンピークの起因については未だ判っていない。μc-Si:H は数十 nm 径の c-Si 粒とその周囲を取り巻くように a-Si:H 相が存在する構造となっており, この 510cm⁻¹ 付近のラマンピークは結晶粒間の粒界(grain boundary: GB)に起因するとした報告^{5, 6)}があり, 本報告でも GB 起因のラマンピークとして扱う。表1にピーク分離によって得られた3つのラマンピークの

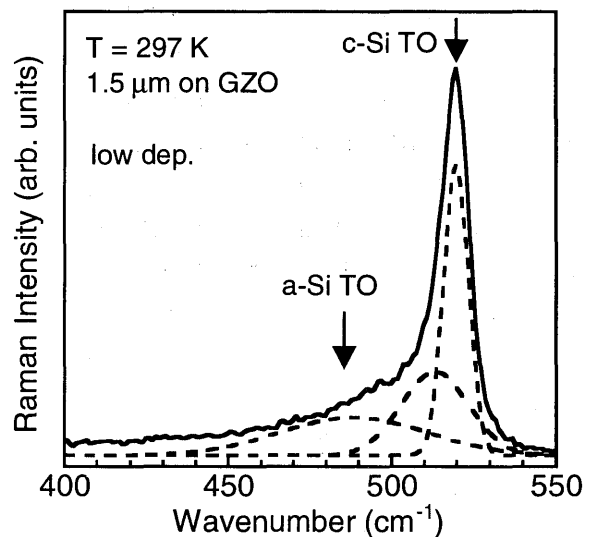


図3 ラマン散乱スペクトルのピーク分離

表1 各ラマンピークのピーク位置と半値幅

| 試料 | 単位は cm^{-1} | | | | | |
|--------|----------------------|-----------|-------|------|-----------|----------|
| | c-Si | | a-Si | | GB | |
| | ピーク | 半値幅 | ピーク | 半値幅 | ピーク | 半値幅 |
| 低速/ガラス | 519.51±0.03 | 7.59±0.07 | 488±2 | 45±3 | 513.1±0.3 | 20.6±0.7 |
| 低速/GZO | 517.40±0.06 | 7.51±0.16 | 482±2 | 52±2 | 510.2±0.6 | 18.1±0.9 |
| 高速/GZO | 516.12±0.03 | 8.40±0.09 | 482±1 | 54±2 | 508.0±0.4 | 20.8±0.6 |

ピーク位置と半値幅を示す。表には、透明電極 GZO を形成させずにガラス上に直接同様の手法で $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜を成長させた試料の解析結果も示している。表から、GZO 基板上試料において c-Si の TO フォノンモードピークが文献値の 520cm^{-1} よりも低波数側へシフトしている事が分かる。これは結晶粒径が小さくなったため⁷⁾で、このピーク位置より各試料の粒径を見積もることが出来る。

製膜速度変化による膜質構造の変化をより明確にするために、薄膜内の c-Si 粒 (X_c) と a-Si:H 相の体積比率 (X_a) を以下の計算式⁶⁾を用いて求めた。

$$X_c = I_c / \{I_c + I_{GB} + y(L)I_a\} \quad (1)$$

$$X_a = I_a / \{I_c + I_{GB} + y(L)I_a\} \quad (2)$$

ここで、 I_c 、 I_{GB} および I_a はそれぞれピーク分離後の各ラマンピークの積分強度である。また、 $y(L)$ は c-Si 粒に対する a-Si:H 相のラマン散乱断面積比の粒径依存性を表す係数であり、

$$y(L) = 0.1 + \exp(-L/25) \quad (3)$$

で与えられ、 L は粒径 (nm) である。得られた体積比率の変化と計算に用いた、c-Si TO ラマンピーク位置のシフト量から見積もった粒径を表2に示す。表より GZO 基板上試料では製膜速度増加によりそれぞれの体積比率が大きく変化、つまり c-Si 粒の体積比率が増加し、a-Si:H 相の体積比率が減少していることがわかる。

3. 2 PPT スペクトル解析

図4に GZO 基板上 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の典型的な PPT ス

表2 各成分の体積比率と粒径

| 試料 | c-Si (%) | a-Si (%) | 粒径(nm) |
|--------|----------|----------|--------|
| 低速/ガラス | 42 | 33 | 12.0 |
| 低速/GZO | 25 | 63 | 6.7 |
| 高速/GZO | 34 | 45 | 5.8 |

ペクトルを示す。我々はガラス基板上に製膜させた $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の PPT スペクトルを既に報告している⁸⁾。ガラス基板上試料の場合には膜内光学干渉が PPT スペクトルに顕著に表れたため、その補正作業の結果、光学ギャップ以下の低エネルギー領域での波長分解能が大きく低下した。一方、GZO 基板上試料では膜内光学干渉の PPT スペクトルへの影響が大変小さく、これにより光学ギャップ以下の低エネルギー領域での PPT 信号をより明確に議論できる。

図4より、低速製膜試料では光子エネルギー 1.2~1.7eV に PPT 信号ピークが観測された。一方、高速製膜では同領域に明確なピークは観測されなかった。また、低速および高速製膜試料共に、測定光の光子エネルギーの更なる増加に従って、約 1.7eV 付近から PPT 信号強度が単調に増加した。更に、測定した全光子エネルギー領域に渡って、低速製膜試料の PPT 信号強度が高速製膜試料の PPT 信号強度よりも大きいことが分かった。今回の $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜のような、光学および熱的に透明な条件下での PPT 信号強度は、試料の光吸収係数 α に比例する²⁾ことが期待されることから、製膜速度増加による PPT 信号強

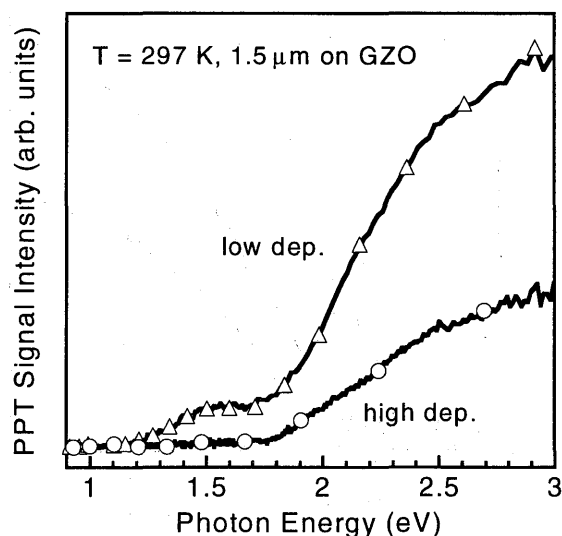


図4 GZO 基板上試料の PPT スペクトル

度減少の原因の一つとして $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の α の減少を考察することができる。Han ら⁹⁾は $\mu\text{c-Si:H}$ 製膜時の水素希釈比 $R(=\text{H}_2/\text{SiH}_4)$ の減少によって一定電流測定法(CPM)から見積もった $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の α が減少することを報告している。同論文にはまた、 R とフーリエ変換赤外分光法(FTR)から算出した薄膜内の含有水素量の関係も示されており、それによると R の減少で含有水素量が増大する。つまり薄膜中の含有水素量増加によって α が減少することを意味している。従って、製膜速度増加によって薄膜中の含有水素量が増加した結果、光吸収係数 α が減少し、これが PPT 信号強度の減少をもたらしたと考えられる。

低速製膜試料の PPT スペクトル(図4の白三角)のスペクトル形状は CPM 測定¹⁰⁾及び変調光電流測定(MPC)¹¹⁾から得た a-Si:H の光吸収係数スペクトルのスペクトル形状に大変よく一致している。前節のラマン散乱スペクトル解析から、GZO 基板上低速製膜試料では膜中の a-Si:H 相の体積比率が非常に大きいことが明らかにされている。このことから、同試料の PPT スペクトル形状は a-Si:H の光吸収係数スペクトル形状を強く反映しているものと思われる。従って、PPT スペクトルにおいて光子エネルギー1.2~1.7eVに観測された PPT ピークは、a-Si:H 相内の未結合手(ダングリングボンド:DB)に起因した信号¹¹⁾と考えることが出来、この DB 起因の PPT 信号ピークは製膜速度増加により減少している。薄膜中の含有水素量増加は、水素による DB の終端作用あるいは水素の混入による構造緩和¹⁾によって DB 密度の減少をもたらす。このことは本測定によって得られた結果と矛盾

しない。ただし、ラマン散乱スペクトル解析から明らかになったように、製膜速度増加によって薄膜中の a-Si:H 相の体積比率が大きく減少していることから、実際に含有水素量増加で DB 密度が減少していると断言することは現時点では困難である。

PPT 信号強度が α に比例する事および GZO 基板上試料では薄膜のほぼ半分が a-Si:H 相であること(表2)から、アモルファス材料の光学特性解析で一般的に用いられる Tauc プロット $[(\text{PPT } h\nu)^{1/2} \text{ vs } h\nu]$ を行った。結果を図5に示す。Tauc プロットでは、得られた直線と横軸との交点から有効エネルギーギャップ(E_{eg} : 図中矢印)を求めることができる。解析の結果、 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の E_{eg} が、製膜速度増加によって高光子エネルギー側へシフトした事が分かった($E_{eg} \sim 1.5\text{eV} \rightarrow 1.6\text{eV}$)。この原因もこれまでと同様に薄膜内の含有水素量の増加で説明できる。Papaconstantopoulos と Economou¹²⁾は、含有水素量の増加によって a-Si:H の価電子帯端が低エネルギー側へ移動した結果、光学ギャップが広がるという理論計算結果を報告している。これは含有水素量増加によって、Si-Si 結合の一部が結合エネルギーのより大きな Si-H 結合に置き換わったためと理解されている。

今回の PPT スペクトル測定によって、製膜速度による $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の光学的特性に以下の3つの変化: (i) 光吸収係数 α の減少、(ii) a-Si:H 相内のダングリングボンド密度の減少、そして(iii) 有効エネルギーギャップ E_{eg} の高光子エネルギー側へのシフトが明らかとなった。太陽電池の吸収層としての $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の光学特性のこれらの変化は太陽電池の変換効率の低下につながる。つまり、製膜速度増加によって薄膜の光吸収係数が減少し、同時に有効エネルギーギャップが高光子エネルギー側へ移動することによって、太陽光吸収によって吸収層内に発生するキャリアが減少する。一方、DB 密度の減少は発生したキャリアを捕獲するトラップ準位の減少を意味し、太陽電池の出力電流の増加をもたらすはずである。しかしながらその初期密度は $10^{15-17} \text{cm}^{-3}$ 程度と小さく、結果として高速製膜の $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜を用いた太陽電池の変換効率が低下したと説明できる。

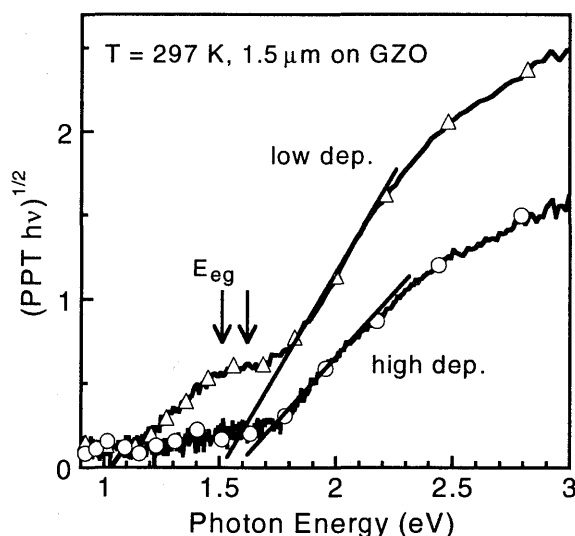


図5 GZO 基板上試料の Tauc プロット

4. まとめ

PPT を用いて透明電極 GZO 基板上に超高周波プラズマ CVD 法で製膜させた $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の光吸収スベ

クトルを測定し,得られた PPT スペクトルをもとに,製膜速度による $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の光学的特性の変化について評価した。PPT の特徴である電子の非輻射再結合測定の観点から,3つの光学的特性の変化が初めて明らかとなった。太陽電池の吸収層としての $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の光学特性のこれらの変化は太陽電池の変換効率の低下につながる。赤外線領域光吸収測定法(NIR)や電子スピン共鳴測定法(ESR)などこれまで $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の評価に用いられていた評価法では,それらの測定感度不足のために,本研究で明らかにした光学特性の変化を明確に出来なかった。結果として,PPT が透明電極 GZO 基板上に形成された薄膜の光学特性評価に有効なことが示された。

参考文献

- 1) 清水立生: 応用物理 68, 1111 (1999).
- 2) T. Ikari, H. Yokoyama, S. Shigetomi and K. Futagami: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 887.
- 3) A. Fukuyama, Y. Morooka, Y. Akashi, K. Yoshino, K. Maeda and T. Ikari: J. Appl. Phys. **81** (1997) 7567.
- 4) T. Sasaki, S. Fujikake, K. Tabuchi, T. Yoshida, T. Hama, H. Sakai and Y. Ichikawa: J. Non-Cryst. Solids **226** (2000) 3776.
- 5) S. Vepék, F.-A. Sarott and Z. Iqbal: 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) Z. Iqbal and S. Vepék: J. Phys. C: Solid State Phys. **15** (1982) 377.
- 8) P. Wang, M. Tada, K. Sakai, A. Fukuyama and T. Ikari: Jpn. J. Appl. Phys. in press.
- 9) D. Han, K. Wang, J. M. Owens, L. Gedvilas, B. Nelson, H. Habuchi and M. Tanaka: J. Appl. Phys. **93** (2003) 3776.
- 10) F. Siebke, S. Yata, Y. Hishikawa and M. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 1730.
- 11) H. Okamoto, H. Kida, T. Kamada and Y. Hamakawa: Philos. Mag. B **52** (1985) 1115.
- 12) D. A. Papaconstantopoulos and E. N. Economou: Phys. Rev. B **24** (1981) 7233.