

P2-E-32**圧電素子光熱分光法による微結晶シリコン薄膜の
光吸収スペクトル****Piezoelectric photo-thermal study of the optical absorption spectra of
microcrystalline silicon**

○王萍、多田真樹、大田将志、境健太郎、福山敦彦、碓哲雄（宮崎大・工）

Wang Ping, Masaki Tada, Masasi Ohta, Kentaro Sakai, Atsuhiko Fukuyama and Tetsuo Ikari (Miyazaki Univ.)

1. 背景

微結晶シリコン($\mu\text{c-Si}$)は現在の主流であるアモルファスシリコン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、アモルファスシリコン太陽電池で問題となっている光劣化現象が観測されないことがあげられる。しかしながら $\mu\text{c-Si}$ を用いた太陽電池が既存電力と競争しうるためには毎秒約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。 $\mu\text{c-Si}$ 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、膜が薄いため、ほとんどの光が透過してしまい、精度良くスペクトルを測定することが困難である。そこで我々は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(PPT)法^{1,2)}を用いて $\mu\text{c-Si}$ の光吸収スペクトルの測定を試みた。PPT法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高く、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 $\mu\text{c-Si}$ の光学的特性の変化について評価した。

2. 測定方法

ガラス基板上にプラズマCVD法で製膜させた、製膜速度が3倍程度異なる $\mu\text{c-Si}$ 薄膜(厚さそれぞれ0.5、1.0、1.5 μm 、基板温度200 $^{\circ}\text{C}$)の6種類を試料として用いた。ラマン測定により評価した $\mu\text{c-Si}$ 薄膜の結晶化率には異なる製膜速度の試料

間で大きな違いはみられなかったが、同薄膜を用いて作製した太陽電池では、製膜速度増加で変換効率が約半分に低下することが分かっている。

PPTスペクトル測定装置の概略図をFig.1に示す。測定は以下の手順で行った。まず試料の $\mu\text{c-Si}$ 薄膜成長面に検出器である圧電素子(PZT)をシリコングリースで接着させ、クライオスタット内に設置した。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。 $\mu\text{c-Si}$ の吸収係数が小さく膜厚が薄いことから、得られたPPTスペクトルに対し、検出器への測定光入射による影響の除去と $\mu\text{c-Si}$ 薄膜内での測定光の膜内干渉の補正を行って、最終的なPPTスペクトルを得た。

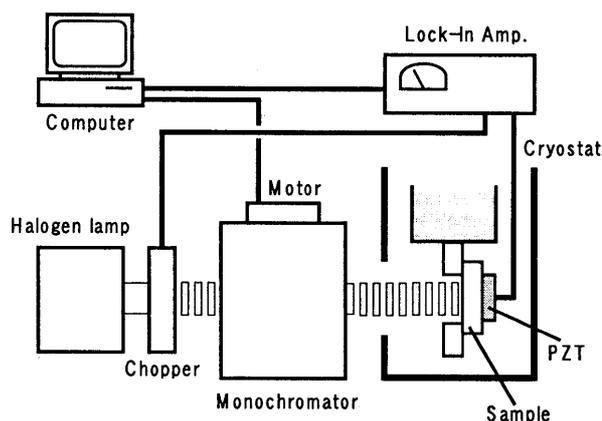


Fig.1 Schematic diagram of PPT spectroscopy

3. 結果・考察

低速製膜試料では測定光の光子エネルギーの増加に従って、約1.2eV付近からPPT信号強度が単調に増加するスペクトルが得られた。一方、高速製膜試料では、同様に約1.2eV付近から

の PPT 信号強度増加を示すが、約 2.3eV 以上の領域では信号強度が減少した。また、測定したフォトン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。これらの結果は他の膜厚試料(0.5 および 1.5 μm)においても同じであった。今回のような、光学的に透明な条件下での PPT 信号強度は材料の光吸収係数 α に比例する¹⁾ことから、製膜速度増加による PPT 信号強度減少の原因の一つとして $\mu\text{c-Si}$ 薄膜の α の減少を考察することができる。

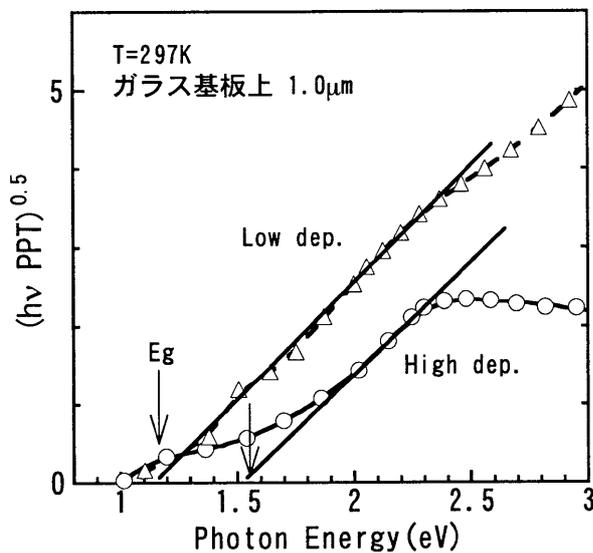


Fig.2 The $(hv \text{ PPT})^{0.5}$ vs $h\nu$ plots of the low and high deposition rate samples.

PPT 信号強度が α に比例するので、 $\mu\text{c-Si}$ の光学遷移が間接バンド間遷移であると想定して $(hv \text{ PPT})^{0.5}$ vs $h\nu$ プロットを行ったのが Fig. 2 である。プロット解析の結果、以下の二つのことが分かった。一つは、 $\mu\text{c-Si}$ の光学バンドギャップ (E_g 、図中矢印) が製膜速度増加によって高エネルギー側へシフトする事、もう一つは、製膜速度増加によって低エネルギー側にバンドテイルが顕著に現れることである。前者の、 E_g が高エネルギー側へシフトした原因として、薄膜内のアモ

ルファス成分の増加あるいは水素含有量の増加³⁾が考えられる。ただし、同一試料のラマン測定から製膜速度による $\mu\text{c-Si}$ 薄膜の結晶化率に大きな違いが見られなかったことから、水素含有量の増加が E_g シフトの大きな原因と推測される。一方、バンドテイルの出現は構造乱れによりギャップ内に局在準位が形成されたものと考えられることが出来る。

今回の PPT スペクトル測定から得られた、製膜速度による $\mu\text{c-Si}$ の光学的特性変化はすべて太陽電池の変換効率低下につながる。つまり、製膜速度増加によって光学バンドギャップが高エネルギー側へ移動し、同時に膜の光吸収係数が減少することにより、太陽光吸収で発生するキャリアが減少する。また、発生した局在準位がキャリアトラップとして働くために出力電流が低下し、結果として高速製膜 $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池における変換効率が低下したと説明できる。

4. まとめ

PPT 法を用いて、 $\mu\text{c-Si}$ の光吸収スペクトルを測定し、製膜速度変化の影響について評価した。その結果、製膜速度増加による光学バンドギャップの高エネルギー側へのシフト、光吸収係数の低下、ギャップ内局在準位形成に起因するバンドテイルの出現が明らかとなった。これらは $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池の変換効率の低下につながる。今回の結果によって、PPT 法が透明基板上に形成された薄膜評価に有効なことが示された。

参考文献

- 1) T. Ikari, H. Yokoyama, S. Shigetomi, and K. Futagami, Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 887.
- 2) S. Tada, S. Sato, A. Ito, A. Fukuyama, and T. Ikari, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 3358.
- 3) D. A. Papaconstantopoulos and E. N. Economou, Phys. Rev. B **24** (1981) 7233.