

擬似太陽光照射による単結晶Siのキャリア移動度変化と太陽電池特性への影響

立神 秀弥^{a)}・徳田 直樹^{b)}・高内 健二郎^{a)}・碓 哲雄^{c)}・西岡 賢祐^{d)}・福山 敦彦^{e)}

Effect of Light Irradiation on Carrier Mobility of *n*- and *p*-Type Si Substrates for Solar Cell Application

Shuya TATEGAMI, Naoki TOKUDA, Kenjiro TAKAUCHI, Tetsuo IKARI,
Kensuke NISHIOKA, Atsuhiko FUKUYAMA

Abstract

We carried out the Hall measurements of *p*- and *n*-Si wafers to investigate the dominant scattering mechanism under the concentrating sunlight irradiations. Four samples with different carrier concentration were prepared. In this study, the sample temperature was kept constant during the Hall measurements to avoid the effect of temperature-rising. Obtained Hall mobility decreased linearly with increasing the sunlight concentration up to 4.0 times for all samples. Since the ionization ratios of donor and acceptor levels did not change even at 4.0 times sunlight concentration, carriers were not subjected directly to an ionized impurity scattering. To discuss the reason of mobility decrease by the sunlight irradiation, we considered that the photo-generated electrons (Δn) and holes (Δp) affected the net carrier concentrations of *n*- and *p*-Si samples. Estimated Δn and Δp increased with increasing the sunlight concentration and Δp was found to be twice as large as Δn . We concluded that decreases of mobility by the sunlight irradiation were due to not the phonon scattering with increasing sample temperature and ionized impurity scattering by light irradiation, but the increase of both electron and hole concentration. It was also found that when the initial impurity concentration was high, the effect of sunlight irradiation on the carrier mobility was small.

Keyword: Hall measurement, Si wafer, sunlight irradiation, Mobility, Photo-generated carrier

1. はじめに

近年、化石燃料の枯渇や地球温暖化などが問題視され、クリーンな代替エネルギー源の開発が急がれている。その代替エネルギー源の一つが太陽電池であり、特に高効率な多接合型太陽電池が注目されている¹⁾。これはバンドギャップの異なる半導体 *p-n* 接合を積層した太陽電池であり、従来の単接合型太陽電池に比べて太陽光吸収波長領域が拡張して変換効率が向上する一方、高い製造コストが課題である²⁾。その解決策として、集光技術が注目されている。フレネルレンズや反射鏡などを用いて太陽光を集光してエネルギー密度を増加させることで、1 cm 角の小面積な太陽電池であっても十分な発電量を得ることができる。これにより材料の飛躍的削減が期待されている。

図 1 に多接合型太陽電池の変換効率の積層数依存性を示す。図 1 から明らかなように、現行の集光型太陽電池では変換効率の実測値が理論値を大きく下回っており³⁾、その原因として、集光照射により太陽電池の温度

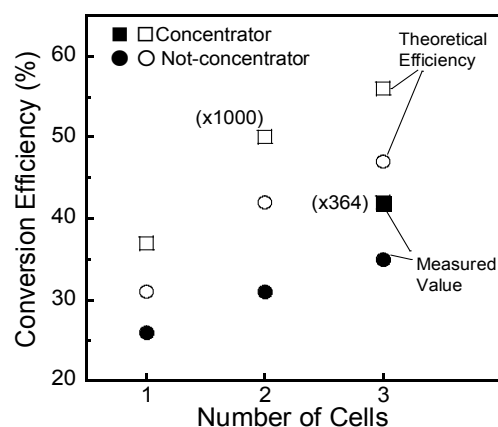


図 1. 多接合型太陽電池の変換効率の積層数依存性³⁾。

が上昇した結果、バンドギャップが減少することに起因する開放端電圧の減少や、格子散乱因子の増加によりキャリア移動度が減少することに起因する短絡電流の減少が考えられている。このうち後者の、キャリア移動度の減少を実験的に解析した報告はこれまでほとんどない。そのため、多接合型太陽電池に擬似太陽光を照射しながら Hall 測定を実施し、その移動度変化から集光動作時に支配的なキャリア散乱機構を明らかにすることは非常に有益である。

本研究では、擬似太陽光照射が可能な Hall 測定シス

- a) 工学専攻エネルギー系コース大学院生
b) 応用物理工学専攻大学院生
c) 電子物理工学科特任教授
d) 環境・エネルギー工学研究センター教授
e) 電子物理工学科教授

ムを構築し、物性値が既知である Si 基板を用いて照射時の移動度や光励起キャリア濃度の変化を測定し、太陽電池構造の動作解明に必要なキャリア散乱機構への影響を議論した。

2. 実験

2.1 試料詳細

本研究で用いた試料は、物理定数が既知の単結晶 Si 基板から 7 mm 角の大きさに切り出したものであり、不純物の濃度がそれぞれ異なる *n*-Si と *p*-Si の計 4 種類を用意した。試料の詳細を表 1 に示す。Hall 測定を行うには電極作製が必要であるため、まずアセトンに 10 分間浸すことで脱脂し、10%に希釈したフッ化水素で 40 秒間エッチングして自然酸化膜を除去した。次に Al を真空蒸着させ、*n*-Si は 300°C⁹で 20 分間、*p*-Si は 600°C⁹で 5 分間、N₂ガスが充満した状態でアニール処理を行った。最後に、電流-電圧 (*I*-*V*) 測定を実施し、各試料ともにオーミック電極が形成されていることを確認した。

表 1. 試料詳細.

Sample	面方位	膜厚 (μm)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{m}$)	不純物濃度 (cm^{-3})
<i>n</i> -Si-1	(100)	634	20.0	2.2×10^{14}
<i>n</i> -Si-2		310	1.1	4.5×10^{15}
<i>p</i> -Si-1	(100)	635	21.2	6.0×10^{14}
<i>p</i> -Si-2		629	3.8	2.8×10^{15}

2.2 測定システムの構築

光照射光源には、連続可変 ND フィルターにて出力を調節することが可能な、高出力キセノンランプを光源としたソーラーシミュレーター(朝日分光株式会社製 HAL-320)を用いた。本研究で採用した Hall 測定装置(東陽テクニカ社製 ResiTest 8310)には電磁石部分に光導入用の穴が設けてあり、その穴に挿入可能な特注光ファイバーを作製して挿入した。ファイバー出射口から試料までの距離を計測したところ、63 mm であった。その距離を基準とし、光量チェッカー(朝日分光株式会社製 CS-20)で照射光量を確認しながら距離と出力を調節したところ、82 mm かつ 32%で 1.0 sun (= 100 mW/cm², air mass 1.5)となった。この条件をもとに 0.0 から 4.0 suns までの照射が可能な距離と出力の条件を確立した。

最後に、光照射による試料温度上昇が考えられるため、光照射時の温度変化を確認した。冷凍機の温度制御機構を動作させない状態で 4.0 suns の光を 1 時間照射した。その結果を図 2 の実線で示す。試料温度(正確にはクライオスタット内の温度)が 4.0 suns で 6.4 K 上昇するこ

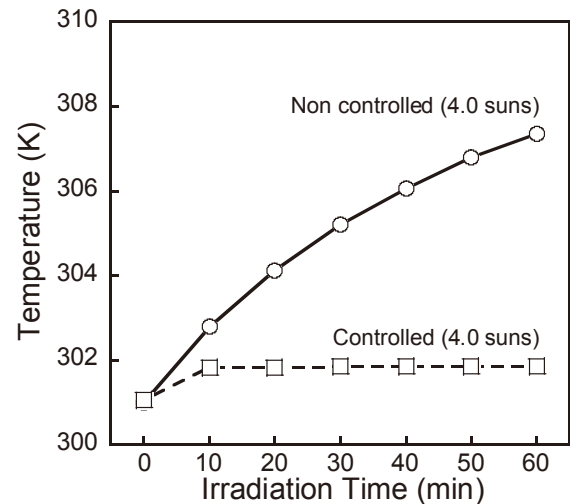


図 2. 光照射時の装置内温度変化.

とが分かった。試料温度が上昇すると格子散乱因子が増加し、測定される移動度は減少するため⁹、温度を一定に保った測定環境が必須となる。そこで、冷凍機の温度制御機構を作動させた状態で同様の光照射実験を行った。その結果を図 2 に破線で示す。4.0 suns の 1 時間照射による温度上昇を 0.8 K に抑えることが出来た。そのため、すべての Hall 測定は温度制御を行った状態で実施した。

2.3 実験方法

本研究では van der Pauw 法を用いて Hall 測定を実施した。前述した手法により、直径 ϕ 1 mm のオーミック電極を試料表面の四隅に作製した。測定は印加電流と印加磁場を別々に正負反転させながら Hall 起電圧を測定した。印加磁場は 0.43 T であった。擬似太陽光を照射しながらの Hall 測定は、0.0 (暗状態) から 4.0 suns まで照射光量を変化させながら行い、その時の多数キャリアの移動度とキャリア濃度を測定した。測定はすべて室温で行った。

3. 実験結果および考察

図 3 に温度を 300 K の一定に制御した状態で擬似太陽光照射 Hall 測定を実施したときに算出された各試料の移動度の照射光量依存性を示す。すべての試料で照射光量の増加に伴い移動度が単調減少した。各試料の 4.0 suns 照射による移動度の減少率は、*n*-Si-1 と-2 でそれぞれ 34.2 と 23.0%、*p*-Si-2 で 21.0%であった。*p*-Si-1 の試料については、4.0 suns 照射時のノイズが大きくなり、移動度の正確な数値が判明しなかったため、減少率の算出が困難であった。移動度が減少する原因を明らかにするために、まずは試料温度による影響を検討する。前節で説明したように、すべての Hall 測定はクライオスタッ

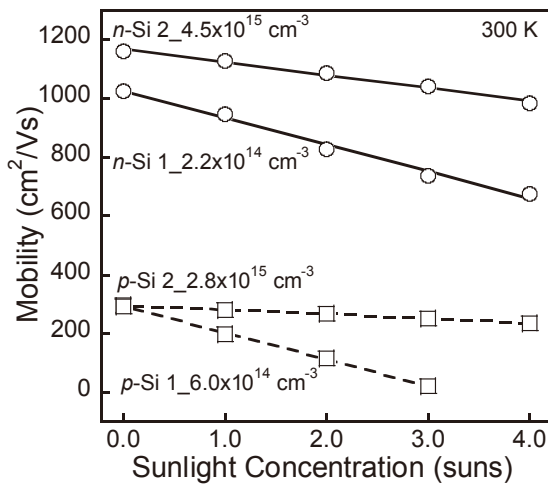


図3. 温度一定での移動度の照射光量依存性.

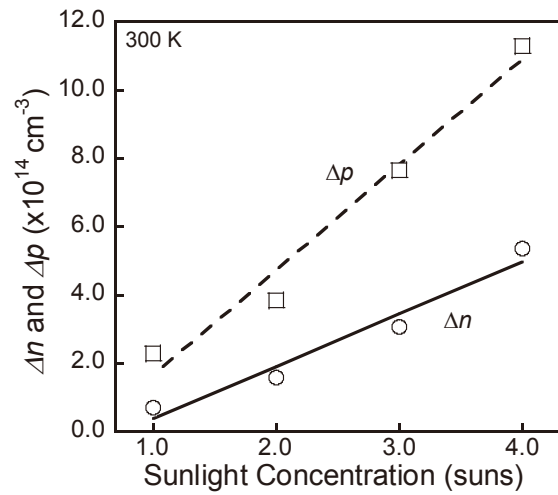


図4. 光励起キャリア濃度の照射光量依存性.

ト内の温度が一定になるように冷凍機の温度制御機能を動作させて行った。しかしながら、その際の温度センサーは試料を設置するコールドフィンガーの裏側に位置しており、試料表面側からの集光照射によって一時的に試料温度が上昇する可能性を否定できない。既に述べたように、図2から試料温度を制御せずに4.0 sunsの光を照射したときの温度上昇は1時間で6.4 Kであった。そこで、測定誤差を考慮して8.0 K上昇させた時の移動度の減少率を以下の式(1)と(2)から算出した。

$$\mu_L(T) = \alpha(m^*)^{-\frac{5}{2}} T^{-\frac{3}{2}} \quad (1)$$

$$\frac{\mu_L(300) - \mu_L(308)}{\mu_L(300)} \times 100 = A \quad (2)$$

ここで、 μ_L は格子散乱因子により変化した移動度、 α は物質に依存する定数、 m^* は有効質量、 T は絶対温度であり、 A が求める減少率である。計算した結果、移動度の減少率は3.8%と算出された。つまり、8.0 K上昇に伴う移動度の減少率よりも、4.0 suns照射に伴う移動度の減少率の方が大きく、温度上昇による格子散乱因子の増加では本実験結果を説明出来ないことがわかった。このことから、更なる減少の原因を考える必要がある。可能性のある原因として光励起キャリアの増加がある。つまり、照射された太陽光エネルギーをSiが吸収することで電子と正孔が同時に生成され、暗状態で支配的な多数キャリア(例えばn-Siでは電子)のHall移動度に影響を及ぼした可能性である。そこで、含まれる不純物濃度が近いn-Si-2 ($4.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)とp-Si-2 ($2.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)について4.0 suns照射時に発生した光励起キャリア濃度(それぞれ Δn 、 Δp)を以下の式(3)により算出した。

$$\Delta n, \Delta p = (\beta \text{ suns 時のキャリア濃度}) - (0 \text{ sun 時のキャリア濃度}) \quad (3)$$

ここで、 β は照射光量であり、1から4の整数とする。算出した結果を図4に示す。照射光量の増加に伴い、両試料の光励起キャリア濃度が増加していることがわかった。ただし、4.0 suns照射下での Δn は $5.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ であるのに対し、 Δp は $1.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と2倍ほど異なる

表2. 暗状態時のイオン化率算出結果.

Sample	不純物濃度 (cm ⁻³)	イオン化率 (%)
n-Si-1	2.2×10^{14}	99.95
n-Si-2	4.5×10^{15}	98.93
p-Si-1	6.0×10^{14}	99.98
p-Si-2	2.8×10^{15}	99.92

値が算出された。電子と正孔の光励起キャリアは、同数生成されるはずである。増加量が大きく異なる原因として、光励起キャリアが再結合によって消失する割合が導電性によって異なる可能性や他の散乱因子、例えばイオン化不純物散乱因子が増加したことが考えられる。つまり、太陽光照射により不純物準位のイオン化率が増加し、それによるイオン化不純物散乱によって移動度が減少する可能性である。この確認のために、ショックレー・チャートを用いて各試料の暗状態での不純物準位(ドナーおよびアクセプター)のイオン化率を算出した。その結果を表2に示す。全試料においてイオン化率はほぼ100%と算出され、光照射によって不純物準位のイオン化率は変化しないことが分かった。つまり Δn と Δp が異なる原因は、イオン化不純物散乱因子の増加ではなく、再結合によってキャリアが消失する割合が異なるためと結論付けることができる。その詳細については、光吸収法や発光、非発光再結合過程を測定して議論する必要があり、今後の研究課題である。

図3より明らかなように、*n*-および*p*-Siともに不純物濃度が高い試料の方が、移動度減少の傾きが小さい。つまり初期の不純物濃度が高いほど、移動度は光照射による影響を受けにくいことが示唆された。これを確認するため、光照射下での *n*-Si における Hall 移動度を不純物濃度毎に算出した。Si では、転位など格子欠陥が多い場合や、極低温の電気伝導の場合を除けば、格子散乱とイオン化不純物散乱因子が支配的である⁹⁾。特に室温では格子散乱が支配的に現れるが、前述したように本研究では温度を一定に制御しているため、移動度減少の要因は格子散乱因子の増加ではない。またイオン化不純物散乱についても、暗状態での各試料の不純物準位のイオン化率はほぼ 100%であったため、イオン化不純物散乱因子の増加はないと判断できる。このような条件に対して以下のモデルを立てた。まず、電子移動度や正孔移動度自体に光照射の影響はほとんどないと考え、式(4)に2種類のキャリアが存在する場合の Hall 移動度算出式を示す⁹⁾。

$$R_H = \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{e(p\mu_h + n\mu_e)^2}, \sigma = e(p\mu_h + n\mu_e)$$

$$R_H\sigma \equiv \mu_H = \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{p\mu_h + n\mu_e} \quad (4)$$

ここで、 R_H は Hall 係数、 e は電子素量、 σ は電気伝導率、 μ_h と μ_e は正孔と電子の移動度、 n と p が電子と正孔のキャリア濃度である。暗状態の場合、*n*-Si では電子のみが存在すると仮定する。光照射時の *n*-Si のキャリア濃度は $n \rightarrow n + \Delta n$ 、 $p \rightarrow \Delta n$ となり、式(4)のホール移動度は式(5)となる。

$$\mu_H^n = \frac{\Delta n\mu_h^2 - (n + \Delta n)\mu_e^2}{\Delta n\mu_h + (n + \Delta n)\mu_e} \quad (5)$$

ここで、 μ_h と μ_e はそれぞれ暗状態での電子と正孔の移動度理論値¹⁰⁾を代入した。式(5)によって算出された *n*-Si の Hall 移動度の計算結果を図5に実線で示す。ただし、0.0 sun 時の値は理論値¹⁰⁾と等しい値である。図からわかるように、不純物濃度が増加すると、太陽光照射による移動度の減少量が小さくなることがわかった。図5にはまた、式(5)より計算した 4.0 suns 照射による移動度の減少率を白丸と黒丸でプロットした。黒丸が本研究で使用した *n*-Si 試料の不純物濃度に相当する値で計算した結果であり、*n*-Si-1 と-2 でそれぞれ 23.0 と 4.0%と算出された。残念ながら実験結果と絶対値は一致しなかったが、不純物濃度が高いほど減少率が小さくなるという同様の傾向が確認できた。以上の結果より、不純物濃度が高い試料ほど光照射の影響を受けにくいことが判明した。

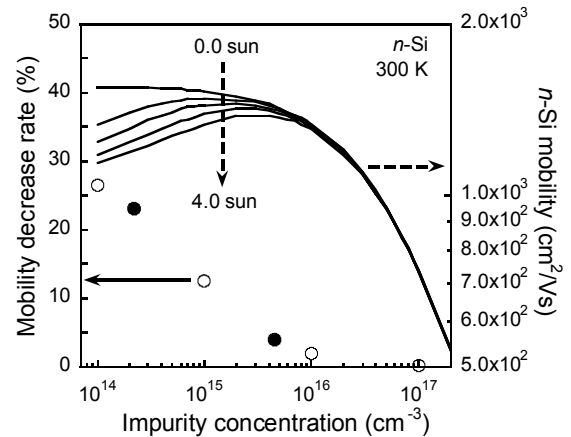


図5. 移動度の不純物濃度依存性の計算結果。

4. 結論

本研究では、擬似太陽光を照射可能な Hall 測定装置を構築し、物性値が既知である Si 基板を用いて Hall 測定を行い、集光時の移動度や光励起キャリア濃度の変化を議論した。

Hall 測定の結果、全試料において照射光量の増加に伴い移動度が単調減少した。この原因として、光照射により増加したキャリア濃度の影響が考えられるため、光励起キャリア濃度を算出した。その結果、光励起キャリアの増加量は *n*-Si と *p*-Si で異なることが分かった。これは光励起キャリアの再結合過程やイオン化不純物散乱などの影響が考えられるが、暗状態で全試料のイオン化率はほぼ 100%であったため、イオン化不純物散乱ではなく、再結合によってキャリアが消失する割合が異なる可能性が高い。また *n*-および *p*-Si ともに、不純物濃度が高いほど、移動度減少の傾きは小さくなり、光照射の影響を受けにくいことが判明した。

今後は、Hall 測定装置内にフレネルレンズを組み込むことで 4.0 suns 以上の光量を照射可能にする環境を構築し、より高い集光条件下での影響を調べる予定である。また、多接合型太陽電池に使用されている GaAs などの化合物半導体に対しても、同様の測定を実施する。それにより、集光動作時における移動度の改善および変換効率向上に寄与する知見が得られると考えられる。

謝辞

本研究の一部は、NEDOからの委託研究および科研費基盤(B)による支援のもとで実施されたものである。

参考文献

- 1) A. Goetzberger, J. Luther, G. Willeke: "Solar Cells: past, present, future", Sol. Energ. Mat. Sol. C., Vol. 74,

- pp. 1-11, 2002.
- 2) K. Nishioka, T. Takamoto, T. Agui, M. Kaneiwa, Y. Uraoka, T. Fuyuki: "Annual output estimation of concentrator photovoltaic systems using high-efficiency InGaP/InGaAs/Ge triple-junction solar cells based on experimental solar cell's characteristics and field-test meteorological data", *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, Vol. 90, pp. 57-67, 2006.
 - 3) 高橋 達也: 化合物太陽電池, 第 100 回シャープ技報, pp.29, 2010.
 - 4) M. Finetti, P. Ostojca, S. Solmi, G. Soncini: "Aluminum silicon ohmic contact on "shallow" n+p junctions", *Solid State Electron.*, Vol. 23, pp. 255, 1980.
 - 5) D. Dascalu, Gh. Brezeanu, P. A. Dan: "Effect of Si dissolution and recrystallization upon ohmic Al/p-Si contacts", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 37, pp. 215, 1980.
 - 6) S. M. Sze: "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, Vol. 2, pp.28. 1981.
 - 7) 高橋清: 半導体工学, 森北出版株式会社, pp. 92, 2012.
 - 8) 小間篤, 白木靖寛, 齋木幸一朗, 飯田厚夫: シリコンの物性と評価法, 丸善株式会社, pp. 48, 1987.
 - 9) 高橋清: 半導体工学, 森北出版株式会社, pp. 243, 2012.
 - 10) S. M. Sze: "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, Vol. 2, pp.29. 1981.