

n- および p-Si 基板のライフタイムと 光照射時のキャリアタイプの反転による 太陽電池特性への影響

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

Lifetimes of *n*- and *p*-Si substrates and effect of carrier type inversion under light irradiation on solar cell characteristics

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

Abstract

We carried out the Hall measurements of *n*- and *p*-Si wafer under the concentrated sunlight irradiation to discuss the effect of large amount of carrier generation. The Hall mobility decreased linearly with increasing the sunlight concentration, and this decrease in mobility was caused by an increase of simultaneously-formed carriers (electron and hole). In this analysis, two additional points was found; one was that carrier type inversion was occurred only in *p*-Si sample even at low sunlight concentration, and the other was an amount of generated electron was 10 times larger than that of hole. This was explained by the numerical analysis by considering the difference in mobility of electron and hole when a large amount of carrier generated. To investigate the difference in the amount of generated electron and hole, we carried out the lifetime measurement of *n*- and *p*-Si wafer. We found that *n*-Si has extremely longer lifetime than that of *p*-Si. These experimental results will explain the fact that an amount of generated electron was 10 times larger than that of hole.

Keyword: Hall measurement, Lifetime measurement, Si wafer, Photo-generated carrier, inverted

1. はじめに

近年、再生可能エネルギーを利用した電源として高効率な集光多接合型太陽電池が注目されているが¹⁾、集光時の変換効率が理論効率に比べて低いことが課題である²⁾。これは、集光動作時に太陽電池の温度上昇に伴う半導体材料のバンドギャップ減少に起因する開放端電圧の減少が原因と一般的に考えられており、実験的報告もある³⁾。しかしながら、近年の集光多接合型太陽電池のセル温度制御の精度は高く、実際の変換効率が理論効率より低い要因としては十分ではない。これに対して我々は、太陽光吸収によって形成された光励起キャリアに着目し、その後のキャリア回収過程に劣化の原因があるのではと考えている。そこで、これまでに物性値が既知である *n*- および *p*-Si 基板に集光された疑似太陽光を照射しながら Hall 測定を行い、集光照射時の Hall 移動度について議論した。その結果、集光量増加に従い、Hall 移動度が減少することが分かり、この原因を 2 種類の光励起キャリア

の増加によるものと結論付けた⁴⁾。しかしながら、その中で説明出来なかった点が二つ明確になった。一つ目は、不純物濃度が低い試料では集光量を増加させると Hall 測定ができなくなることである。これは太陽電池構造においても低不純物濃度の材料を用いると不具合を生じる可能性があり、太陽電池への応用を考える上で明らかにする必要があると考えられる。二つ目は、算出された光励起キャリア濃度 (Δn と Δp) が *n* 型と *p* 型で異なり、 Δn が Δp よりも約 10 倍大きい値となったことである。一般に、光照射によって形成されるキャリア数は同じであると予想され、導電性の違いによる反射率や光吸収係数に大きな差はない。つまり、光励起キャリアが形成された後の緩和過程、特にキャリア再結合の速さに違いがあることが考えられる。本研究では一つ目の課題の不純物濃度が低い試料は集光量を増加させると測定ができなくなることについても、Hall 移動度を減少させた 2 種類の光励起キャリアが増加することが関係していると考え、集光照射可能な Hall 効果測定システムを *n*- および *p*-Si に適用し、その際のキャリア濃度変化を解析し議論した。また、二つ目の光励起キャリア濃度が *n* 型と *p* 型で異なったことについて、*n*- および *p*-Si のライフタイムを測定し議論を行った。

a) 工学専攻エネルギー系コース大学院生

b) 電子物理工学科特任教授

c) 環境・エネルギー工学研究センター教授

d) 電子物理工学科教授

2. 実験方法

本研究で用いた試料は前回報告⁴⁾と同様に CZ 法で成長させた n 型及び p 型単結晶 Si で、表 1 に示すようにドーピング濃度の異なる計 4 種類の試料を用意した。Hall

表 1 試料詳細.

試料名	比抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	不純物濃度 [cm^{-3}]
n -Si-1	22.6	0.20×10^{15}
n -Si-2	1.1	4.20×10^{15}
p -Si-1	21.2	0.61×10^{15}
p -Si-2	3.8	3.62×10^{15}

効果測定には前述した、集光量を増加すると測定不能となった低不純物濃度試料である n -Si-1 および p -Si-1 を用いた。またライフタイム測定には、光励起キャリア濃度の値が異なって算出された n -Si-2 および p -Si-2 を用いた。Hall 効果測定を行うために必要な電極として真空蒸着法により試料表面の四隅に Al 電極を作製した。光源は光量調節可能なソーラーシミュレーターを使用し、照射光量範囲は 0 から 16 suns とした。光照射による試料の温度上昇を防ぐために、冷凍機を作動させて温度制御を行った。さらに熱の蓄積を防ぐため測定ごとに 15 分間のインターバルを設定した。

ライフタイム測定には μ -PCD (microwave photo conductivity decay) 法を採用した。この方法は試料へのレーザー照射によって生じたキャリアによる導電率の変化をマイクロ波の反射波を用いて検出するもので、その反射強度の時間変化からライフタイムを求めることができる。励起光の波長は 904 nm であり、測定は室温で行った。1つの試料について 2カ所でデータ取得を行い、測定データの妥当性を確認した。

3. 研究結果と考察

3.1 キャリアタイプ反転

図 1 および 2 に n -Si-1 および p -Si-1 の集光照射下でのキャリア濃度測定結果を示す。 p -Si-1 は 4 suns 照射以降に p 型から n 型に導電型が反転する結果が得られた。一方、 n -Si-1 では 9 suns 以上の集光照射下で装置の検出限界により Hall 電圧の取得が出来なかったが、 p -Si-1 で見られたような導電型の反転は起こらなかった。Hall 効果測定の導電型の判定は Hall 係数の符号に起因するため、Hall 係数に着目して議論した。Hall 係数は式(1)に示す 2 種類のキャリアが存在する場合の式に対して、光励起キャリア発生を考慮したものを用いた。

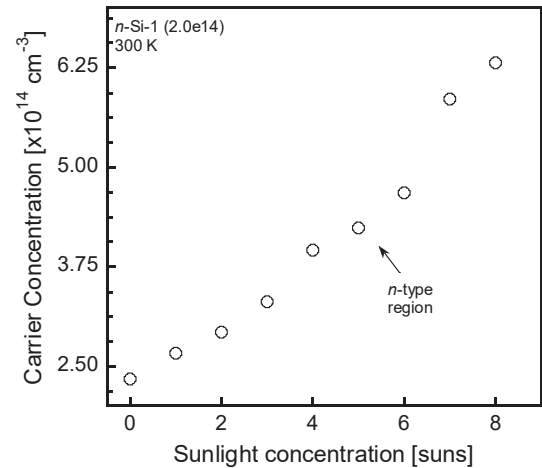


図 1 300 K での n -Si-1 におけるキャリア濃度の照射光量依存性.

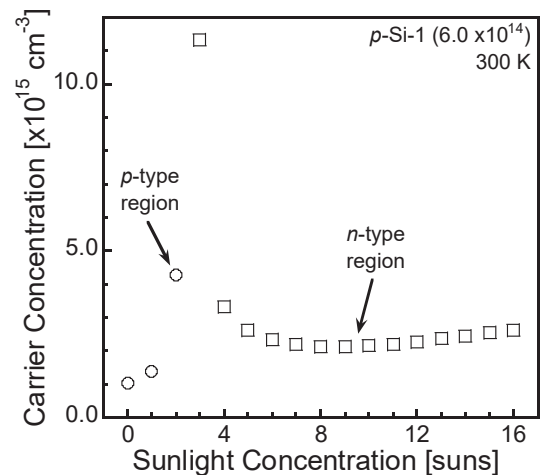


図 2 300 K での p -Si-1 におけるキャリア濃度の照射光量依存性.

$$R_H = \frac{(p_0 + \Delta p)\mu_h^2 - (n_0 + \Delta n)\mu_e^2}{e\{(p_0 + \Delta p)\mu_h + (n_0 + \Delta n)\mu_e\}^2} \quad \dots (1)$$

ここで、 p_0 および n_0 は不純物濃度、 Δp および Δn は光励起キャリア濃度、 μ_h および μ_e はそれぞれ正孔および電子の移動度、 e は電気素量である。この式(1)を用いて、不純物濃度に対して光励起キャリアがどれだけ生成されると反転するかを算出した。まず、 n 型については N を不純物濃度に対する光励起キャリアの生成割合と定義し、

$$\frac{\Delta n}{n_0} = N \quad \dots (2)$$

とする。この式(2)を式(1)に代入し、同一試料内では生成される電子と正孔の濃度は等しく ($\Delta p = \Delta n$)、 n 型において少数キャリアである正孔は非照射時にはほぼ 0 なので、 $p_0 = 0$ とすると、次の関係式を得ることができる。

$$R_H^n = \frac{N\mu_h^2 - (1+N)\mu_e^2}{e\{N\mu_h + (1+N)\mu_e\}^2} \quad \dots (3)$$

p 型も同様に、 P を不純物濃度に対する光励起キャリアの生成割合と定義し、

$$\frac{\Delta p}{p_0} = P \quad \dots (4)$$

とする。この式(4)を式(1)に代入し、 p 型基板において

少数キャリアである電子は非照射時にはほぼ 0 なので、 $n_0 = 0$ とすると、次のように表される。

$$R_H^p = \frac{(1+P)\mu_h^2 - P\mu_e^2}{e\{(1+P)\mu_h + P\mu_e\}^2} \dots (5)$$

式(3)および(5)より、不純物濃度ごとに光励起キャリアの生成割合 N および P を変化させて算出を行った。その算出結果を図 3 および 4 に示す (ただし、 n -Si については対数表示のため絶対値を取った値である)。 n -Si ではどれだけ生成割合を増やしてもキャリアタイプが反転することはなかったが、生成割合が増加すると Hall 係数は小さくなるため、これに伴い Hall 電圧が小さくなる。その結果、 N が非常に大きくなると Hall 電圧値が装置の測定限界以下になり、測定が不可能になることが解析的に示された。また、 p -Si ではすべての不純物濃度で反転することが確認できた。その反転する際の生成割合を表 2 にまとめる。

次に、この p -Si の反転条件を基に集光照射時の太陽電池構造を考える。 p 型領域のキャリア判定が反転することから n 型の特性に近づくことが考えられる。これは、集光照射時に p 型領域のフェルミ準位が上昇することを

示しているため、空乏層の傾きが緩やかになり、内部電界が小さくなることが考えられる。つまり、外部に取り出せるキャリアが減少する可能性があることが示唆された。

表 2 p -Si でキャリアタイプが反転する光励起キャリア生成割合の条件.

不純物濃度 [cm^{-3}]	光励起キャリア生成割合 [%]
1.0×10^{14}	15.1
1.0×10^{15}	14.4
1.0×10^{16}	11.9
1.0×10^{17}	9.2
1.0×10^{18}	15.5
1.0×10^{19}	31.9
1.0×10^{20}	37.0

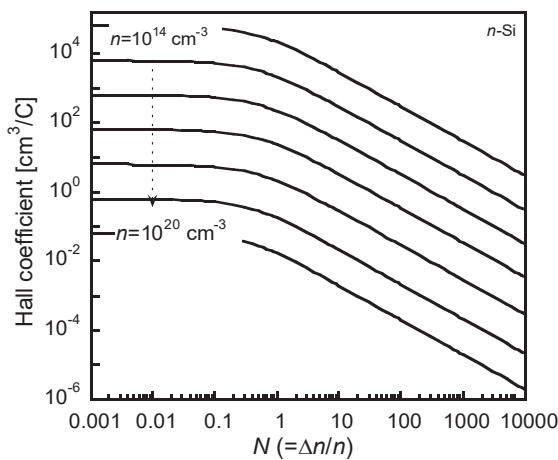


図 3 n -Si における Hall 係数の算出結果.

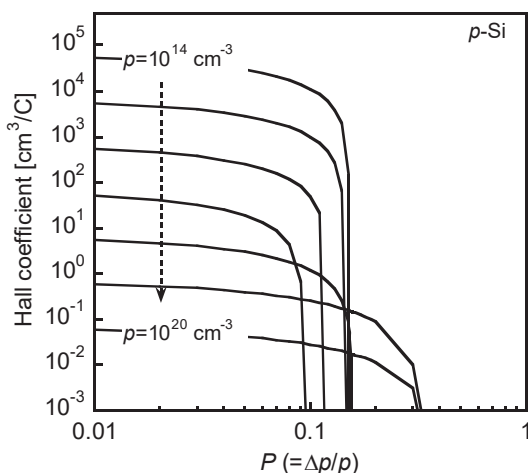


図 4 p -Si における Hall 係数の算出結果.

3.2 ライフタイム測定結果

次に、光励起キャリア濃度 (Δn および Δp) とライフタイムの関係性について議論を行った。 n -Si-2 と p -Si-2 のライフタイム測定を行い、それぞれ Δp と Δn の寿命の大きさを比較することで、光励起によって形成される濃度の違いを説明することを試みた。 n -Si-2 および p -Si-2 の測定結果を図 5 および 6 に白丸で示す。減衰曲線のフィッティングには、1つのキャリアトラップを想定し、キャリアが再結合して消失する際のキャリア数の時間変化を表した SRH (Shockley-Read-Hall) 理論⁵⁾を解析的に解くことで得られる指数関数的減衰の式(6)を用いた。

$$f(t) = A \times \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \dots (6)$$

ここで、 A と τ はそれぞれレーザ照射直後のキャリア密度を反映した値とライフタイムである。ただし、 p 型は一つの指数関数的減衰でフィッティングすることが出来なかった。図 6 から明らかのように、二つの減衰過程が含まれていると予想できることから、次の式(7)を用いてフィッティングを行った⁶⁾。

$$f(t) = B \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) + C \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \dots (7)$$

ここで、第1項は速い減衰過程を表す関数で、第2項の関数は遅い減衰過程を表す関数である。ここで、 B と C はそれぞれレーザ照射直後における速い減衰と遅い減衰のキャリア密度を反映した値であり、 τ_f と τ_s はそれぞれ速い減衰と遅い減衰のライフタイムである。

n -Si-2 では一つの減衰過程でフィッティングできたが、キャリアトラップ形成の要因はシリコンウェハ加工やデバイス作製プロセスにおける鉄汚染が影響しているのではないかと考えられる⁷⁾。 n -Si では、Fe (鉄) がドーパントの P (リン) と結合せず格子間に存在しているため、イオン化せず捕獲準位を形成しない。よって、ライフタイム

はドナー準位における再結合のみに起因するため、一つの減衰曲線で表すことができたと考えられる。

p -Si-2では二つの減衰過程でフィッティングした。一般に、半導体バルク材料では二つの減衰過程が現れることが多く、一つはライフタイムが短い表面再結合損失で、もう一つはライフタイムが長いバルク内部での再結合損失である。ただし、本研究では n 型と p 型試料で測定前の表面処理工程は全く同じであったため、 p 型のみ表面再結合過程が支配的に現れることはない判断できる。従って、 n -Siの場合と同様にプロセス中の鉄汚染の影響であると思われる。 p -SiではドーパントのB(ホウ素)はFe-Bペアとなり、アクセプター準位 ($E_v+0.045$ eV⁸) とFe-B準位 ($E_c-0.29$ eVおよび $E_v+0.1$ eV⁸) が形成されることが報告されている。このことから、三つの減衰過程が予想されるが、アクセプター準位に近いFe-B準位 ($E_v+0.1$ eV) の信号が埋もれてしまうため二つの減衰過程が支配的となり、さらに $E_c-0.29$ eVのFe-B準位(浅い準位)よりも添加したアクセプター準位(深い準位)の不純物密度の方が多いと考えられるため、ライフタイムは速い減衰が支配的になったと考えられる。以上を踏まえると、 n -Siのライフ

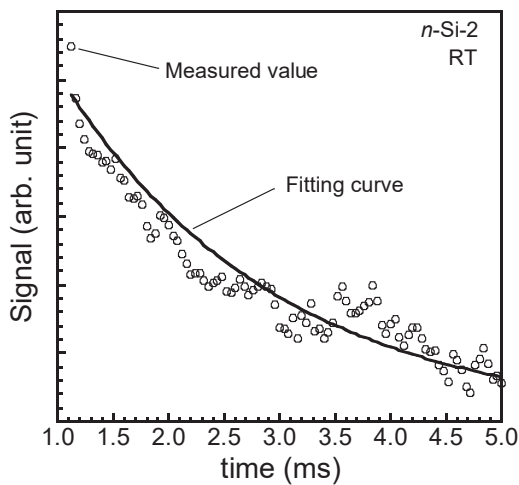


図5 n -Si-2のキャリアライフタイム。

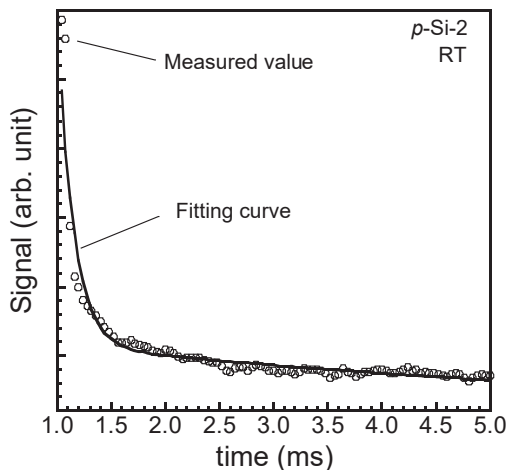


図6 p -Si-2のキャリアライフタイム。

タイムは τ の平均値2.44 ms、 p -Siのライフタイムは τ_f の平均値0.136 msであり、 n -Siのライフタイムは p -Siよりも長いことがわかる。つまり、 n -Siのライフタイムが p -Siよりも大きいため、 Δn が Δp よりも約10倍大きい値となったことに関係する可能性があるとして示唆された。ただし、詳しい関係については今後議論する必要がある。

4. まとめ

低不純物濃度の p -及び n -Siに対して集光照射下でHall効果測定を行った結果、 p -Siでは照射光量の増加によりキャリアタイプが反転した。2種類のキャリアが存在する場合のHall係数の式を用いて、 p -Siではキャリアタイプが反転し、 n -Siでは反転しないことを理論的に説明できた。また、太陽電池構造に適用すると、集光照射量を大きくしすぎた際に内部で発生したキャリアを外に取り出しにくくなる可能性が示唆された。

また、 n -Siは p -Siよりも光励起キャリア濃度が一桁ほど大きい原因についてライフタイム測定を実施し議論した。その結果、 n -Siのライフタイムは p -Siのライフタイムより一桁ほど大きいことがわかったため、このライフタイムの差が光励起キャリア濃度の差に関係していることが示唆された。

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)16H04648による支援のもとで実施された。

参考文献

- 1) A. Goetzberger *et al*: Sol. Energ. Mat. Sol. C., Vol.74, pp.1, 2002.
- 2) M. Yamaguchi: Energy Procedia., Vol.15, pp.265, 2012.
- 3) Kensuke Nishioka: Solar Energy Materials & Solar Cells., Vol.90, pp.57-67, 2006.
- 4) 立神 秀弥: 平成 29 年度修士論文, pp.47, 宮崎大学, 2018.
- 5) 松尾直人: 半導体デバイス-動作原理に基づいて-, コロナ社, Vol.76 2000.
- 6) Y. Nonomura *et al*: Evaluation system for thin-film oxide semiconductor using μ -PCD – Effectiveness of measuring technique., Vol.64, pp.105-109, 2014.
- 7) S. Sumie *et al*: Detection of heavy metal contamination in semiconductor processes using a carrier lifetime measurement system., Vol.52, pp.87-93, 2002.
- 8) S. M. Sze: Semiconductor Devices Physics and Technology 2., pp.38-41, 51, 1985.