

太陽電池用発電層における光電変換効率分布の ナノスケール可視化

Visualization of nanometer-scale efficiency distribution of active layers for solar cells

代表研究者 大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻 助手
有馬 健太

Department of Precision Science and Technology, Graduate School of Engineering,
Osaka University

Assistant Professor, Kenta Arima

和文アブストラクト

本研究の目的は、太陽電池の心臓部として用いられる発電層用半導体薄膜の変換効率の分布をナノスケールで可視化する計測技術を確立することである。これを実現するために、プローブ顕微鏡により、薄膜表面の物理的な凹凸像に加えて、外部光入射時および遮断時の検出電流量をマッピングする。外部光入射時および遮断時の各場所での検出電流量を比較することによって、変換効率の微視的分布が明らかとなる。さらに、この変換効率分布図と物理的な凹凸像とを比較することによって、微結晶、非晶質などの膜構造と変換効率との関係が解明できる。また、本方法を適用することによって、非晶質系の太陽電池に固有の問題である光劣化現象の微視的機構の解明に寄与することが期待される。これらより、ナノスケールでの知見に基づく最適な太陽電池用薄膜の形成プロセスの構築に大きく貢献できる。

英文アブストラクト

The purpose of this study is to develop a novel evaluation method in order to visualize the local efficiency distribution of active layers for solar cells. First, scanning probe microscopy observations are performed on the surface of active layers. We obtain not only topographic images, but also current images between the probe and the sample both at dark and under external light irradiation. By comparing the detecting current at each surface site under irradiation with that at dark, an efficiency distribution is revealed on the nanometer scale. Furthermore, the correlation between the efficiency distribution and the topographic image clarifies the influence of local film structures such as crystallinity and growth mechanism on the efficiency. This method is also applicable for the atomic-scale clarification of the mechanism of photodegradation. It is expected that the proposed method contributes to the realization of an optimal process to form active layers for solar cells.

1. 研究目的

石油燃料に頼らない、低環境負荷車社会を実現するためには、車の駆動源を電気に求める必要があることはよく知られており、その中でも太陽光を利用した発電はその有力な候補の一つである。これまでに、発電層に非晶質や微結晶を用いた太陽電池がすでに考案されており、家電分野においては商品化も進められている。しかし、高性能太陽電池の実現に不可欠な、膜内全域において均一でかつ高い光電変換効率を有する発電層の形成技術が確立しているとは言い難い。発電層として用いる半導体薄膜の組成や物性を制御する実験パラメータとしては、基板温度や基板表面処理、ガス組成など様々なものがあるが、今日の成膜技術はその最適条件の組み合わせを経験的な手法に頼っている。すなわち、個々の実験パラメータを細かく掃引して、そのそれぞれにおいて作製した太陽電池における変換効率を実測し、最も良い性能を示した成膜条件を用いて製品化へと進めている。しかし、このような闇雲な実験条件の掃引では、成膜プロセスの開発に時間がかかり、なおかつ得られた半導体薄膜の品質が到達しうる物理的な限界まで達しているのかが把握できない。これを避けるためには、ある実験条件によって得られる膜の微視的な構造（結晶性・膜密度・混入不純物等）とそれによって決まるナノレベルでの光電変換効率の理解から薄膜全体の膜質を評価する、物理的な根拠を基にした成膜プロセスを構築する必要がある。本研究の目的は、太陽電池のさらなる高性能化を目指すために、発電層として用いられる半導体薄膜の光電変換効率分布をナノスケールで可視化する

計測技術を打ち立てることである。これを実現するために、湿式処理により表面準位を消去した発電層用半導体薄膜の上で走査型プローブ顕微鏡観察を行い、形状像と光起電力像の二つを同時に取得する手法を提案した。光起電力分布は本来、表面準位密度を可視化する手法として知られている。ここで、不動態化処理により表面準位を消去した場合に得られる光起電力分布は、光照射に伴い探針直下に集まるキャリアの量、すなわち微視的な光電変換効率分布を表すのではないかと考え、本研究を開始した。

2. 研究経過

試料には、デバイスグレードのノンドーパ非晶質シリコン薄膜 (i 型 a-Si:H) を用いた。B ドープした p 型 Si(001)基板を HF 処理により清浄化後、大気圧型プラズマ CVD 法を用いて先述した非晶質シリコン薄膜を堆積させた。得られたシリコン薄膜の光学ギャップは、1.6~1.7 eV であった。得られた試料を硫酸・過酸化水素水洗浄、さらに希 HF 洗浄することにより、有機汚染や自然酸化膜が除去されて、表面の未結合種（ダングリングボンド）が H 原子により終端化されていることを X 線光電子分光測定により確認した。この試料を湿式処理後 15 分以内に超高真空チャンバ内に導入し、サンプルバイアス+2.3V の条件で走査型プローブ顕微鏡観察を行い、形状像を取得した。また走査した表面の各点において、探針高さを決定した後にフィードバックループを切断し、サンプルバイアスを+2.5 V⇒-2.5 V へと掃引し、I-V 特性を取得した。この一連の計測を光照射前（暗状態）と光照射時（明状態）にて行い、それぞれにおいて形状像

と I-V 特性群を取得した。光照射としては、500W のキセノンランプの出射光をモノクロメータにより単色化し、得られた波長 630 nm (1.96 eV) の出力光を真空チャンバ内の a-Si:H 薄膜表面に導入した。試料表面を照射している単色光の強度は $60\mu\text{W}/\text{cm}^2$ であり、これは光劣化を誘起するには至らない十分小さな光量である。

3. 研究成果

図 1 は、a-Si:H 表面のある同じ場所における、暗および明状態での I-V 特性の測定結果である。まず、暗状態ではサンプルバイアス正を順バイアスとするような、特徴的な整流特性が現れていることが分かった。次に光照射を行うと、暗状態での逆バイアス (サンプルバイアス負) 側のみで大きな電流増加が見出された。図 1 で示された暗および明状態での特異な I-V 特性は、基板を含めた試料における少数キャリアの挙動により説明することが可能である。

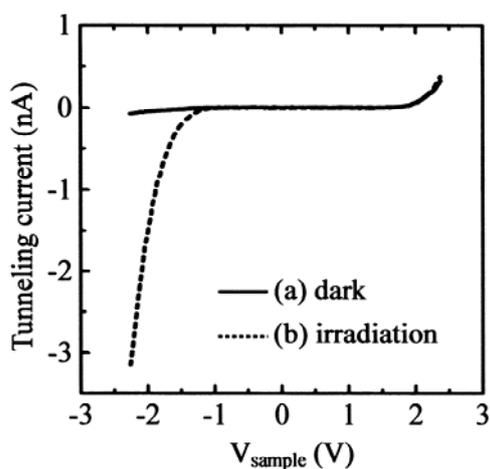


図 1 p 型 Si 基板上に形成した a-Si:H 薄膜上で測定した I-V 特性。(a),(b)はそれぞれ暗および明状態で測定。

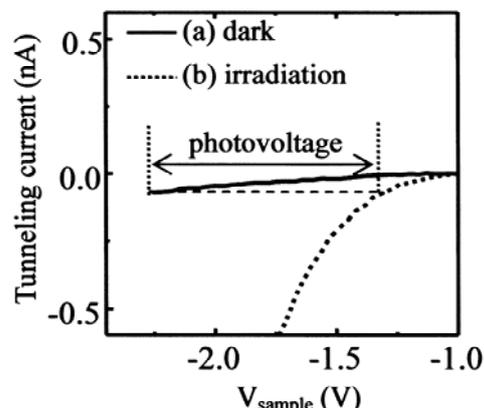


図 2 (a)暗状態、および(b)明状態における I-V カーブの拡大図。光起電力の定義が図中に記されている。

次に図 2 は、光起電力の定義を表している。光起電力の定義自体は、他者の文献 (M. McEllistrem et al. Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 2471 他) で既に報告されている。具体的には光起電力は、暗状態の逆バイアスにおける最大電流値が明状態のどのバイアスで達成されたかを元に算出された。

これらの手法を用いて得られた不動態化 a-Si:H 表面での形状/光起電力分布測定結果を以下に示す。まず図 3(a),(b)はそれぞれ、同じ領域 ($31\times 31\text{ nm}^2$) での暗および明状態での形状観察結果である。これらの像は、順バイアス側 (サンプルバイアス : +2.3V) にて得られた。図 3(a),(b)はお互い極めて似通っており、光照射が表面形状に影響を与えていないことが分かる。次に、この形状像観察の際に同時に取得した各点における I-V 特性を図 2 に示した手法に基づいて解析し、光起電力像を作製した。その結果を図 4 に示す。図 4 は、図 3 に示した形状像とは大きく異なっている。例えば、図 4 中で A や B と記されている箇所は、光起電力

の値が小さくなっているが、図 3 においては丘状の形状を呈している。この解釈としては、丘状構造の直下の a-Si:H 膜内にダングリングボンド等の構造欠陥が存在し、これにより探針直下に集められる励起電子の量が少なくなった結果、図 4 に示す A や B の箇所では小さな光起電力が検出されたと考えられる。一般的に光電変換効率は、光照射時に電極に集められる光励起キャリアの量として定義される。したがって、図 4 に示した光起電力分布図は、局所的な光電変換効率の分布を表していると考えられる。

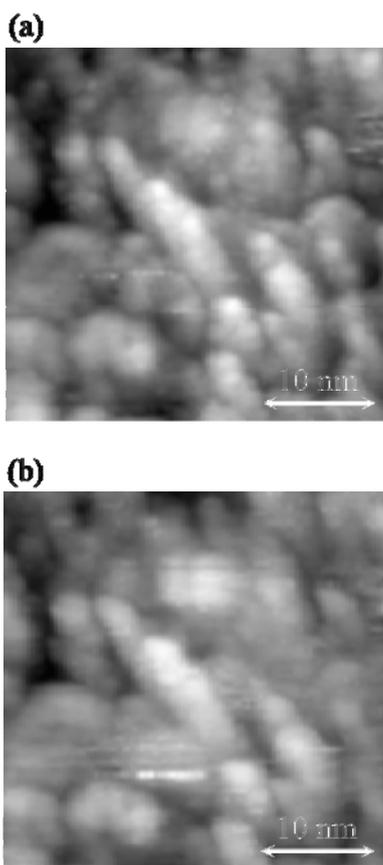


図 3 (a)暗状態、および(b)明状態における a-Si:H 薄膜表面の STM 像。走査範囲は $31 \times 31 \text{ nm}^2$ であり、各点において I-V 特性が計測されている。サンプルバイアスは +2.3V。

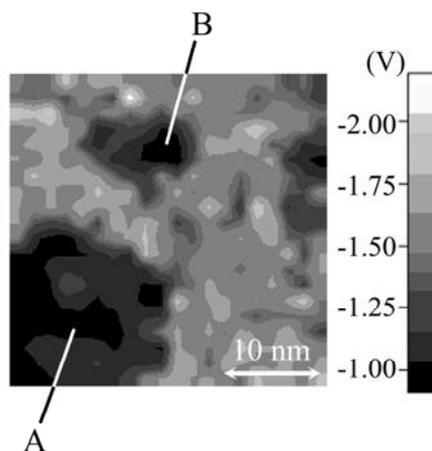


図 4 図 3 で示した領域における光起電力像。A や B で記されている領域では、検出された光起電力が小さいことを表す。

4. 研究遂行上の問題点

本研究の本来の目的である、発電層用半導体薄膜の変換効率分布ナノスケール可視化に関しては、上記に述べた手法を用いて、その礎を築くことができたと考えている。今後の課題としては、実際の薄膜形成プロセスに適用可能な高速測定の実現が挙げられる。

5. 発表論文リスト

1. "Surface photovoltage measurements of amorphous Si films on Si wafers by STM/STS"
K. Arima, T. Shigetoshi, H. Kakiuchi and M. Morita
The 23rd International Conference on Defects in Semiconductors, Awaji, pp. 379 (2005).
2. "Surface photovoltage measurements of intrinsic hydrogenated amorphous Si films on Si wafers on the nanometer scale"
Kenta Arima, Takushi Shigetoshi, Hiroaki Kakiuchi, Mizuho Morita
Physica B, vol. 376-377, pp. 893-896 (2006).