



Title	高効率・高信頼性マルチバンドギャップアモルファス太陽電池の開発に関する研究
Author(s)	丸山, 英治
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3132599">https://doi.org/10.11501/3132599</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

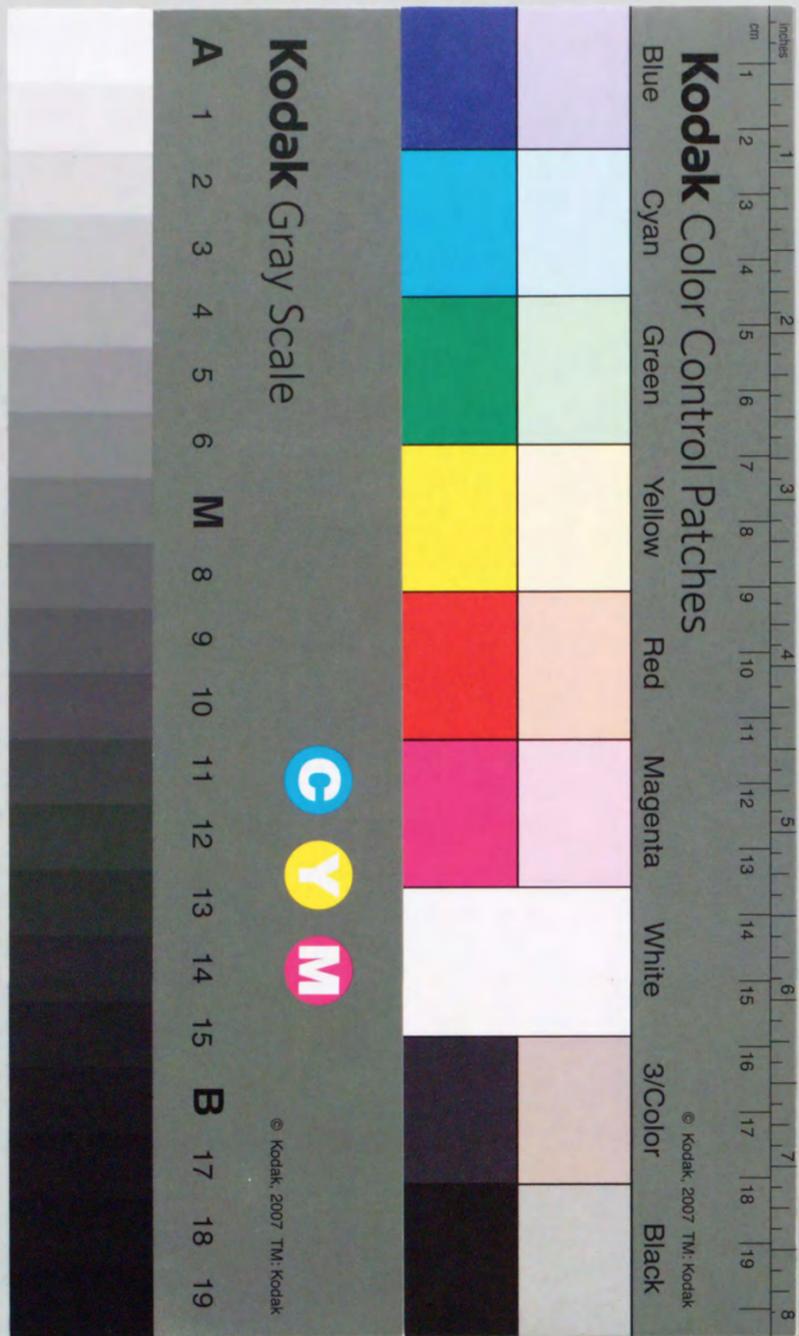
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

高効率・高信頼性マルチバンドギャップ  
アモルファス太陽電池の開発に関する研究

平成9年8月

丸山 英治



高効率・高信頼性マルチバンドギャップ  
アモルファス太陽電池の開発に関する研究

平成9年8月

丸山 英治

高効率・高信頼性マルチバンドギャップアモルファス太陽電池の開発に関する研究

第1章 序 論	1
1-1. アモルファスシリコン太陽電池の研究背景	1
1-2. マルチバンドギャップアモルファス太陽電池	4
1-3. 本研究の目的	11
第2章 フロント太陽電池の高性能化 ～新形成法によるワイドギャップa-Si:Hの特性改善～	16
2-1. 緒言	16
2-2. 希ガスプラズマ処理によるワイドギャップa-Si:Hの特性改善	18
2-2-1. a-Si:H形成法および物性評価手段	18
2-2-2. 希ガスプラズマ処理による膜中水素量の変化	23
2-2-3. 希ガスプラズマ処理法による水素結合様式、導電率の改善	23
2-2-4. 希ガスプラズマ処理法の成膜メカニズムの検討	27
2-2-5. 希ガスプラズマ処理法によるa-Si:Hの光安定性および堆積速度の改善	31
2-3. 太陽電池発電層への希ガスプラズマ処理の適用	39
2-3-1. 太陽電池の形成および太陽電池評価手段	39
2-3-2. 希ガスプラズマ処理法の太陽電池への適用	39
2-3-3. 希ガスプラズマ処理法を用いた太陽電池の光劣化特性、熱アニール回復特性の改善	41
2-4. 結言	48
第3章 ボトム太陽電池の高性能化 ～新デバイス構造、新ナローギャップ材料の検討～	51
3-1. 緒言	51
3-2. ”強内部電界構造”の採用によるa-SiGe太陽電池の高性能化	53
3-2-1. a-SiGe太陽電池の形成法	53
3-2-2. $E_{opt}$ プロファイルの効果	53
3-2-3. ”強内部電界構造”の提案	59
3-2-4. 強内部電界構造と従来構造の初期特性の比較	63
3-2-5. 強内部電界構造と従来構造の光安定性の比較	67
3-3. 固相成長法によるa-Si:H/poly-Ge積層膜の低温形成	74
3-3-1. a-Si:H/poly-Ge:H積層膜の提案および形成法	74
3-3-2. a-Si:H膜、a-Si太陽電池の耐熱性	74
3-3-3. 高品質poly-Ge膜の低温形成	78
3-3-4. a-Si:H/poly-Ge積層膜の形成	85
3-4. 結言	91

第4章 逆接合用 $\mu$ c-Siドープ膜の構造評価	95
～Raman散乱分光法による $\mu$ c-Siドープ膜の構造評価～	
4-1. 緒言	95
4-2. $\mu$ c-SiのRamanスペクトル	96
4-3. $\mu$ c-Siドープ膜における結晶粒径と各種Ramanパラメータとの相関	99
4-3-1. $\mu$ c-Siドープ膜の形成および膜構造評価法	99
4-3-2. $\mu$ c-Siドープ膜の結晶粒径との対応を検討したRamanパラメータ	99
4-3-3. $\mu$ c-Siドープ膜の結晶粒径と各種Ramanパラメータの関係	102
4-3-4. 太陽電池上で $\mu$ c-Siドープ膜の結晶粒径が評価できるRamanパラメータの選択	109
4-4. 太陽電池構造での $\mu$ c-Siドープ膜の $\Delta\omega$ の評価	114
4-5. 結言	121
第5章 光劣化後のマルチバンドギャップアモルファス太陽電池におけるI-V曲線計算法及び構造最適化手法の開発	123
5-1. 緒言	123
5-2. マルチバンドギャップアモルファス太陽電池のI-V曲線の計算法及び構造最適化手法	125
5-2-1. I-V曲線の計算法	125
5-2-2. I-V曲線の光照射スペクトル依存性	125
5-2-3. I-V曲線の光照射強度依存性	132
5-2-4. I-V曲線のシミュレーション手順	132
5-2-5. マルチバンドギャップアモルファス太陽電池における、光劣化後を考えた構造最適化手法	135
5-3. シミュレーションの検証	141
5-3-1. サンプル準備および測定条件	141
5-3-2. I-V曲線シミュレーションの検証	141
5-3-3. 構造最適化シミュレーションの検証	150
5-4. 光劣化後効率の向上指針の検討	156
5-5. 結言	160
第6章 総括	163
本研究に関する公表論文	168
謝辞	171

## 1-1. アモルファスシリコン太陽電池の研究背景

あと数年で21世紀を迎える現在、地球環境およびエネルギー資源の問題という人類の存続を脅かしかねない大きな2つの理由から、化石燃料にかわり、無尽蔵でクリーンなエネルギー源として太陽エネルギーが注目されている。地球に降り注ぐ太陽エネルギーは、約1時間で全世界の1年分のエネルギーを賄えるほど膨大（電力換算で $\sim 174$ 兆kW相当）である。また、太陽の寿命も人類の歴史に比べて桁違いに長く、半永久的なエネルギー源とみなすことができる。

太陽エネルギーの利用には、太陽の光と熱を利用する方法があるが、なかでも注目されているのが、太陽光のエネルギーを半導体の光電効果を利用して電気エネルギーに直接変換する太陽電池である。太陽電池は、太陽エネルギー自身のクリーンである、無尽蔵であるといった特長に加えて、未来のエネルギー資源として他のシステムでは考えられないユニークな下記の特長を有する。

- (1) 直接電気エネルギーが取り出せる。
- (2) 発電の規模の大小によらず一定効率で発電。
- (3) 曇りの日のような拡散光によっても発電する。
- (4) 可動部を持たないため、太陽電池部分は寿命が半永久的である。
- (5) 維持が簡便で、自動化、無人化が容易である。
- (6) モジュール構造のため、量産性に富み、スケールメリットが大きい。

太陽電池は用いる材料により、シリコン、化合物半導体、有機半導体、また材料の結晶形態により、単結晶、多結晶、アモルファス等に分類される。材料の中でも、シリコンは、地球上で2番目に多い元素であるため、資源面でも非常に有利であり、かつ安全性の高い材料として注目されている。

シリコンを主材料とした太陽電池のなかで、最初に開発が進んだのが単結晶シリコン太陽電池である<sup>1)</sup>。変換効率も現在では、小面積で20%以上の高いものが得られている<sup>2)</sup>。しかし、製造工程が複雑でコストが高いという欠点がある。また、今後、太陽電池の需

要が急速に増加していくと、半導体のオフグレードシリコンを原料としている結晶系シリコンでは、材料面での不足という大きな問題に直面することは否めない。これに対して、太陽電池の形成コストを大幅に低減でき、使用原材料が少ない為に原材料不足の問題をも解決できる太陽電池として注目を浴びているのが、水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)を主構成材料として用いたアモルファスシリコン(a-Si)太陽電池である。

a-Si太陽電池の歴史は、1970年代初めにシランガス( $\text{SiH}_4$ )からのプラズマCVD(plasma assisted chemical vapor deposition)により作られたa-Si薄膜が、可視光に対して優れた光伝導特性を伴う大きな吸収係数を持つことが発見されたことに始まる。そして、1975年に英国ダンディー大学のSpear等が初めて価電子制御(pn制御)に成功<sup>3)</sup>して以来、急速に研究開発が進み、翌1976年にa-Si太陽電池第1号(変換効率2.4~5.5%)が米国RCA社のCarlson等から報告されることになる<sup>4)</sup>。

a-Si太陽電池は、結晶系の太陽電池と比較して、

- (1) 製造工程が簡単
- (2) 製造エネルギーが少ない(300°C以下のプロセス)
- (3) 使用材料が少ない(厚さ1 $\mu\text{m}$ 以下、結晶系シリコンでは約300 $\mu\text{m}$ )
- (4) 大面積化が容易(ガス反応を利用)
- (5) 一枚の基板から実用的な高い電圧が取り出せる(アモルファスシリコン太陽電池独特の集積型構造を用いる)

などの、優れた工業的特徴を持っている。オイルショック(1973年)以降、太陽電池の技術開発は、米国では米国エネルギー省(DOE)、日本では通産省工業技術院のニューサンシャイン計画(旧サンシャイン計画)のもとに積極的に推進されてきた。筆者のグループも、早くから積極的に研究開発に取り組み、1980年にa-Si太陽電池の工業化に世界に先駆けて成功を収めた<sup>5)</sup>。以来、世界のスタンダードとなる要素技術として、一枚の基板から高電圧が取り出せる集積型構造<sup>6)</sup>、太陽電池各層のドーパントの相互拡散を防止した高品質a-Si太陽電池の大量生産を可能にした連続分離形成法等の開発<sup>7)</sup>に始まり、様々な要素技術の開発を通じてこの分野を牽引してきた。

1994年度から、国の太陽光発電システムへの助成制度である個人住宅用太陽光発電システムモニター事業がスタートし、1996年度までに3000戸を超える住宅に適用された。

さらに、1994年末に閣議決定された新エネルギー導入大綱により、2000年に標準的な家庭用太陽光発電システムにして約13万件分に相当する累計40万kW、2010年にはその約10倍の累計460万kWの太陽光発電の普及導入目標が掲げられ、今後急速な需要の増加が見込まれる。このような背景のもと、a-Si太陽電池は2000年以降に本格的に電力用途への適用が期待されており、より安価でより高品質なa-Si太陽電池の開発を目指した研究が行われている。

低コストかつ高品質なa-Si太陽電池の開発の為に、主として量産要素技術の開発とエネルギー変換効率の改善が検討されている。量産要素技術としては、太陽電池製造工程の高スループット化を目的とした大面積基板への半導体層および電極層の高速形成、高速レーザーパターニング技術、モジュール構造の簡素化などが研究されている。また、エネルギー変換効率の改善の為に、非晶質半導体の新形成法および新材料の開発による特性改善、膜物性の新評価法による各種物理現象の解明、新型太陽電池構造の開発などが進められている。本研究においては、次節で詳述するが、エネルギー変換効率の改善に主眼をおいて新型太陽電池構造であるマルチバンドギャップアモルファス太陽電池の高性能化の検討を行った。

## 1-2. マルチバンドギャップアモルファス太陽電池

低コスト太陽電池として注目されているa-Si太陽電池の最大の課題は、変換効率が結晶系太陽電池に比べて低いという点である。a-Si太陽電池の高効率化を図るには、入射光の有効利用が最大のポイントとなる。単接合構造（シングル太陽電池）の場合、a-Siを光電変換層としたp-i-n接合構造を基本としており、できるだけ多くの入射光子をi（ノンドープ）層に導いて有効利用するために、光閉じ込めを目的としたテクスチャー構造の検討<sup>8)</sup>、ドープ層のワイドギャップ化による低吸収化の検討<sup>9) 10)</sup>を始めとして様々な工夫がなされてきた。図1-1は、著者のグループによるシングル太陽電池の初期変換効率向上の経過を示しており、これまでに、10 cm角で12%の世界最高の初期変換効率を達成している<sup>11)</sup>。しかし、シングル太陽電池のi層の光吸収端エネルギー（光学ギャップ： $E_{opt}$ ）は1.7~1.8eV程度であり、これでは太陽光エネルギーの700nmより長波長光成分は利用できず、理論変換効率は14~15%に留まっている<sup>12)</sup>。

このような性能限界を打破するために、 $E_{opt}$ の異なる材料からなる太陽電池を複数個積層して広い範囲に渡る太陽光スペクトルの有効利用を目的として開発されたのが、マルチバンドギャップ太陽電池である。各波長領域毎に光エネルギーを最も有効に利用できる様に設計された $E_{opt}$ を持つユニット太陽電池を、複数個積層したマルチバンドギャップ構造は、1955年にE. D. Jacksonにより提案され<sup>13)</sup>、GaAs等の結晶系の太陽電池でまず研究が始められた。アモルファス材料を用いたマルチバンドギャップ太陽電池の最初の理論的検討は、1979年にフランスのY. Marfaingによって行われ、20%を超える理論変換効率が示された<sup>14)</sup>。その後、著者のグループでも、より現実に近い物性パラメータを用いた計算を行い、18~24%の高い理論変換効率が得られている。以下にマルチバンドギャップ太陽電池における変換効率を各層の $E_{opt}$ と膜厚を入射光スペクトル（計算例は、AM-1太陽光スペクトル用いた例である）に対応させて、その理論変換効率を計算した例を簡単に示す<sup>15)</sup>。

各層において発生する光電流 ( $i_{ph}$ ) は次式で表わされる。

$$i_{ph} = e \int N_{in}(\lambda) [1 - R(\lambda)] I_g(\lambda) d\lambda \quad (1-1)$$

ここで、 $e$ および  $R(\lambda)$  は電子の電荷およびマルチバンドギャップ太陽電池の表面反射率

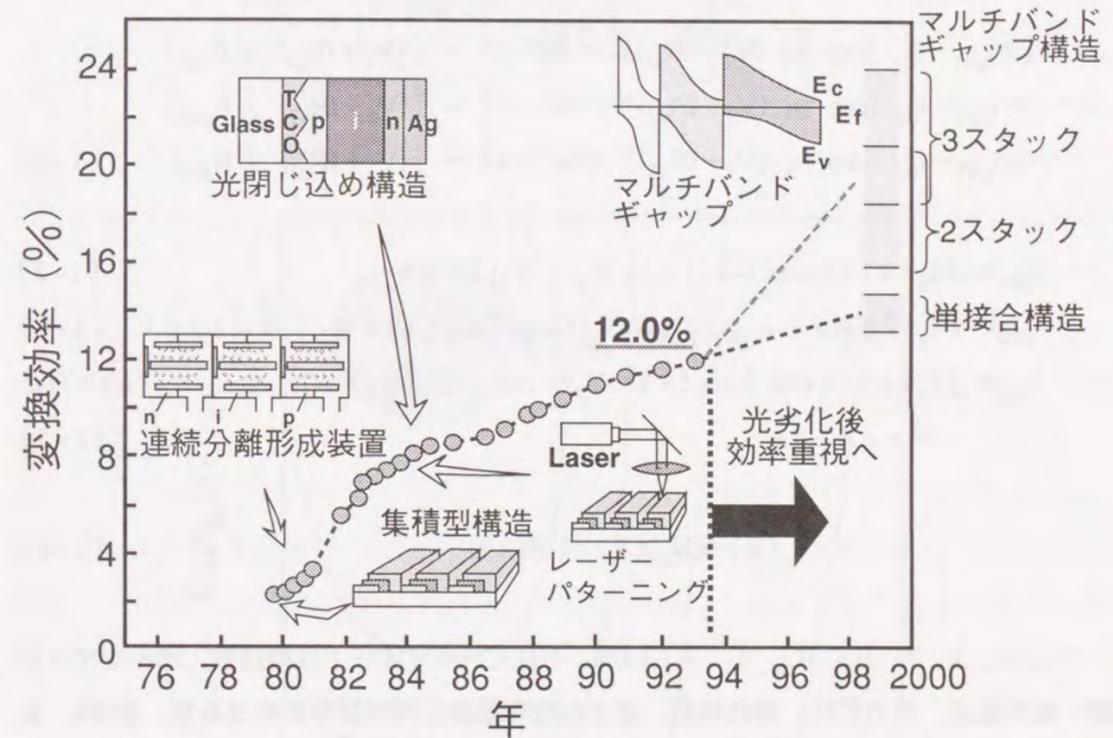


図1-1 筆者のグループにおける10cm角a-Si太陽電池の初期変換効率の改善

をそれぞれ示す。また、 $i$ 層で吸収された光が電流に変換される効率  $I_g(\lambda)$  は空乏層幅  $W$ 、拡散距離  $L_p$ 、吸収係数  $\alpha(\lambda)$ 、膜厚  $l$  の関数である。 $N_{in}(\lambda)$  として、大気圏通過空気量 (AM: 各地に到達する光が通過する空気層厚を、天頂から垂直に入射する光が通過する空気層厚を1として規格化した値。例えば、赤道直下ではAM-1、日本ではAM-1.5となる。) がAM-1、 $100 \text{ mW/cm}^2$ の太陽光を考えて  $i_{ph}$  を計算している。3層マルチバンドギャップ太陽電池の場合、各ユニット太陽電池は直列接続となるため、各ユニット太陽電池の動作電流  $I$  が式 (1-2) の如く等しくなるという方程式が成立する。

$$\begin{aligned} I &= i_{ph1} - I_{01} \{ \exp [q (V_1 + IR_{s1}) / nkT - 1] - [(V_1 + IR_{s1}) / R_{sh1}] \} \\ &= i_{ph2} - I_{02} \{ \exp [q (V_2 + IR_{s2}) / nkT - 1] - [(V_2 + IR_{s2}) / R_{sh2}] \} \\ &= i_{ph3} - I_{03} \{ \exp [q (V_3 + IR_{s3}) / nkT - 1] - [(V_3 + IR_{s3}) / R_{sh3}] \} \end{aligned} \quad (1-2)$$

$$i_{ph1} = \int I_a(\lambda) \{ 1 - \exp [-\alpha_1(\lambda) \times W_1] \} \eta_1(\lambda) d\lambda \quad (1-3)$$

$$i_{ph2} = \int I_a(\lambda) \exp [-\alpha_1(\lambda) \times W_1] \{ 1 - \exp [-\alpha_2(\lambda) \times W_2] \} \eta_2(\lambda) d\lambda \quad (1-4)$$

$$i_{ph2} = \int I_a(\lambda) \{ 1 - \exp [-\alpha_3(\lambda) \times W_3] \} \exp [-\alpha_1(\lambda) \times W_1] \exp [-\alpha_2(\lambda) \times W_2] \times \eta_3(\lambda) d\lambda \quad (1-5)$$

$$I_a(\lambda) = eN_{in}(\lambda) [1 - R(\lambda)] \quad (1-6)$$

ここで  $n$ 、 $k$ 、 $T$ 、 $R_s$ 、 $R_{sh}$ 、 $I_0$ 、 $\eta(\lambda)$  は、それぞれダイオード性能指数、ボルツマン定数、絶対温度、直列抵抗、漏れ抵抗、逆方向飽和電流、内部量子効率であり、添字1、2、3はそれぞれ、各ユニット太陽電池に対するパラメータであることを表わす。この式で、 $I$  をパラメータとすれば、対応する各ユニット太陽電池の動作電圧  $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$  が決まり、逆接合の電圧効果を仮に  $\sim 3\%$  程度と仮定して出力電圧を求め、 $I$ - $V$  曲線の最大出力点から理論効率を求めた結果が図 1-2 である。ここでは、 $E_{opt}$  として、式 (1-7) により決定される値を用いている。

$$\alpha = [B(h\nu - E_{opt})]^2 / nh\nu \quad (1-7)$$

ここで、 $B$  は構造の乱れを反映した定数、 $n$  は屈折率である。

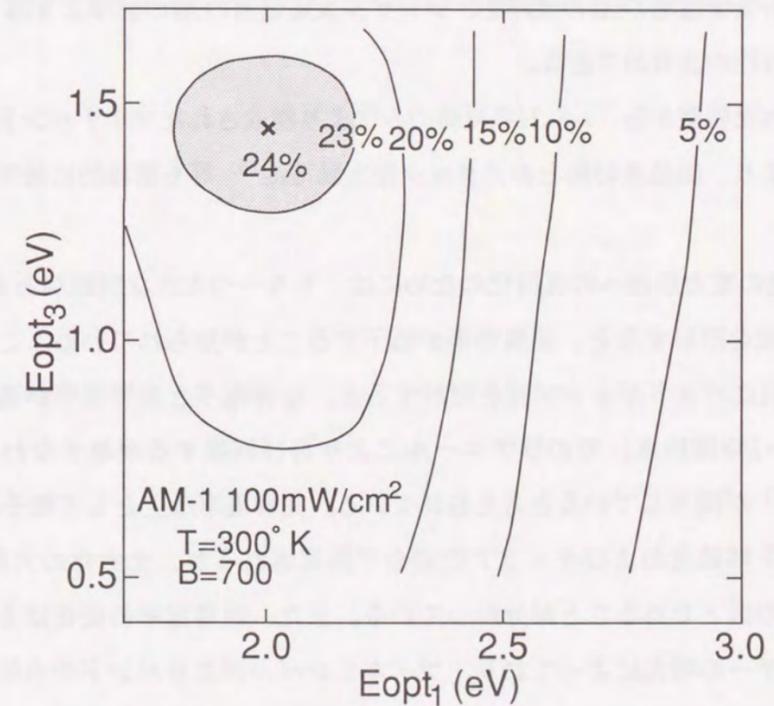
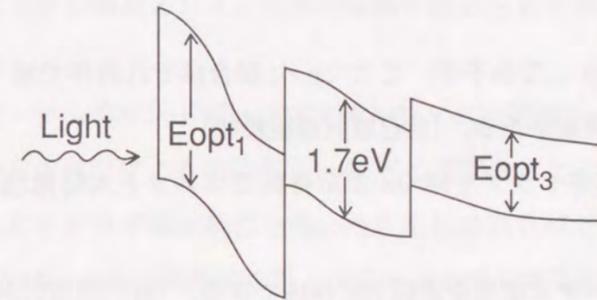


図 1-2 マルチバンドギャップ太陽電池の理論変換効率

3層マルチバンドギャップ太陽電池では、ミドルi層の $E_{opt}$ を1.7 eVに固定し、フロントi層、ボトムi層の $E_{opt}$ すなわち $E_{opt1}$ 、 $E_{opt3}$ を変化させて、変換効率マップを計算した結果、 $E_{opt1}=2.0$  eV、 $E_{opt3}=1.45$  eVで24%の最大理論変換効率を得られており、現在も様々な研究機関で理論効率に少しでも近づけるべく研究開発が推進されている。

a-Si系マルチバンドギャップ太陽電池には、以下のように結晶系にはない優れた特徴がある。

- (1) 基本構造はpin/pin/pin.....であるが、ここでn/p接合はそれ自体で隣り合う要素太陽電池を電氣的に接続する機能がある。(自己直列接続機能)
- (2) 連続的に、広範囲のギャップを持つa-Si系材料でユニット太陽電池を形成できる。(広い材料設計範囲)
- (3) さまざまな、多層膜ヘテロ構造を連続的に作成できる。(高い構造設計自由度)
- (4) 各ユニット太陽電池のi層の膜厚を、シングル太陽電池のi層の膜厚より薄く設計でき、キャリア輸送特性の改善ができる。

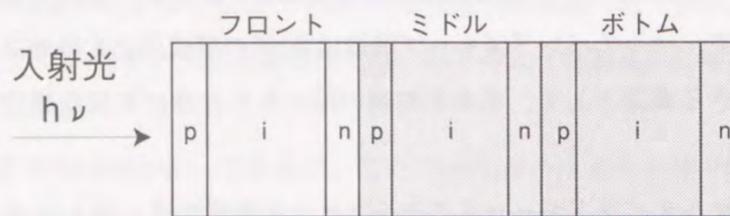
これらの優れた特徴から、a-Si:H系材料のみにより構成されたマルチバンドギャップ太陽電池はもとより、結晶系材料とのスタック型太陽電池<sup>16)</sup>等も積極的に研究開発がなされている。

a-Si太陽電池の電力用途への実用化のためには、もう一つ大きな問題がある。a-Si太陽電池は、強い光を照射すると、変換効率が低下することが知られている。この光劣化現象には、a-Si:Hにバンドギャップ光を照射すると、暗導電率と光導電率が低下し、高温(～150°Cで1～2時間程度)での熱アニールにより再び回復する現象すなわちStaebler-Wronski効果<sup>17)</sup>が関与していると考えられている。光導電率は主として電子-正孔対生成効率、ドリフト移動度およびキャリアの寿命で決定されるが、光劣化の大きな因子は、キャリア寿命の低下であることが分かっている。また、暗導電率の変化は主として、熱活性化エネルギーの増大によっており、フェルミレベルがよりバンド中央にシフトしたことを示唆している。現在までに、欠陥密度の測定から、膜中のシリコンの未結合手(ダングリングボンド)が増加することで起こる欠陥生成と光劣化現象に強い相関があることが明らかになっているが、ダングリングボンドの起源については、膜中に存在する弱いシリコン結合が光のエネルギーによって切断されるという説<sup>18, 19)</sup>、ダングリングボンドの荷電状態の変化によるという説<sup>20)</sup>がある。いずれも、バンド端付近の準位がバンド中央付近の欠陥準位に変化するという現象を考えている点では一致するが、その正否

については未だに明らかになっていない。

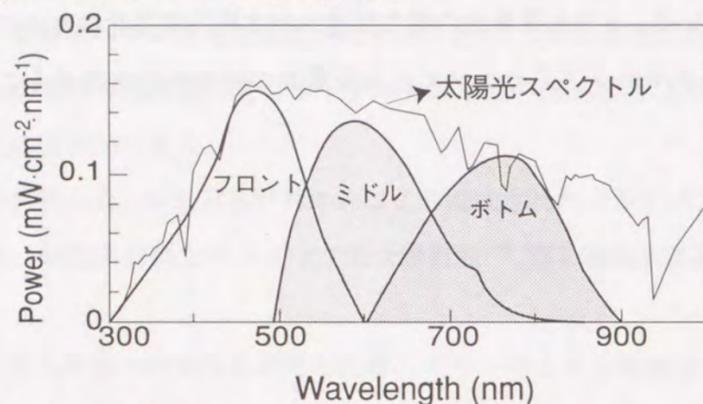
太陽電池においては、発電層であるi層の膜厚を薄くすると、強い内部電界強度による優れたキャリア輸送特性と低光劣化率を両立できることが分かっている。しかし、シングル太陽電池構造では、i層膜厚の薄膜化は電流密度の低下を招き、変換効率の低下に繋がる。これに対して、マルチバンドギャップ構造は各i層の薄膜化と太陽光スペクトルの有効利用が両立できる構造として、光劣化抑制の面からも非常に有望な構造であると言える。

以上のように、マルチバンドギャップアモルファス太陽電池は、図1-3の如く、太陽光スペクトルの有効利用による高効率化、各i層の薄膜化により実現可能な強い内部電界強度による優れたキャリア輸送特性と高い光安定性の両立ができ得る構造として、大きな注目を浴びている。a-Si太陽電池の電力用途への本格的実用化のために、早急に、高品質なマルチバンドギャップアモルファス太陽電池の研究開発を進めることが望まれている。



### 1. 高い変換効率

#### ■ 太陽光スペクトルの有効利用



### 2. 高い光安定性

#### ■ 各発電層 (i層) の薄膜化による高い内部電界強度

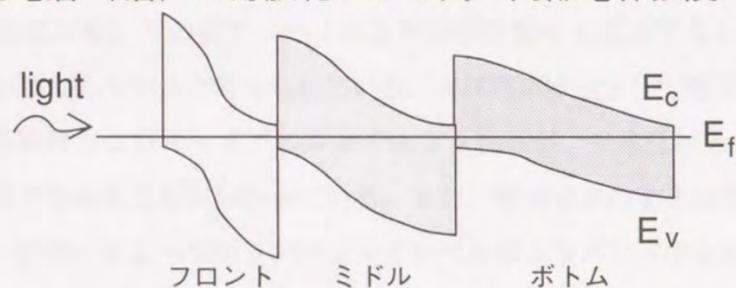


図 1-3 マルチバンドギャップアモルファス太陽電池の特徴

### 1-3. 本研究の目的

マルチバンドギャップ太陽電池は、高効率と高信頼性を両立できる可能性があるが、シングル太陽電池に比べて構造が複雑であるために、開発要素が多く、技術開発にも多くの時間を要する。本研究においては、図 1-4 に示すように、a-Si:H の新形成法の開発、新発電層材料の開発、新デバイス構造の開発、新材料の構造評価手法の確立、デバイス構造設計手法の確立により、従来より高い光劣化後のエネルギー変換効率を有するマルチバンドギャップアモルファス太陽電池を開発することを目的とする。

以下、第 2 章では、本研究で新たに開発した a-Si:H の形成法である”希ガスプラズマ処理法”を用いた、フロント太陽電池用 (最も光入射側に近いユニット太陽電池) のワイドギャップ a-Si:H の水素結合様式の改善による光導電率の向上、欠陥密度の低減に関して述べる。さらに、a-Si:H で最大の課題である光劣化特性に対する希ガスプラズマ処理法の効果を、膜特性 (光導電率、欠陥密度等) のみならず太陽電池特性 (変換効率等) においても詳細に述べる。

第 3 章では、ナローギャップ材料である a-SiGe:H を発電層に用いたボトム太陽電池 (最も光入射側から遠いユニット太陽電池) の高性能化のために、著者が新たに開発したデバイス構造である”強内部電界構造”について述べる。新デバイス構造と従来から他研究機関で標準的に用いられている構造 (ダブルプロファイリング構造) との比較を通じて、光劣化前後での太陽電池特性 (変換効率、収集効率等) の大幅な改善効果について述べる。

更に、a-SiGe:H に代わる次世代ナローギャップ材料として、a-Si:H/poly-Ge 積層膜を新たに提案し、その高品質化のために必要な形成条件を詳細に検討する。a-Si:H/poly-Ge 積層膜は、a-Si:H/a-Ge:H 多層膜における a-Si:H と a-Ge:H の熱アニールによる結晶化温度 (固相成長温度) の差を利用して、選択的に a-Ge:H 層のみを結晶化するという独自の手法により形成し、特に a-Ge:H 層の形成条件と固相成長条件による結晶性の変化に注目して考察した結果について述べる。

第 4 章では、マルチバンドギャップ太陽電池のユニット太陽電池間の接合部材料とし

マルチバンドギャップアモルファス太陽電池

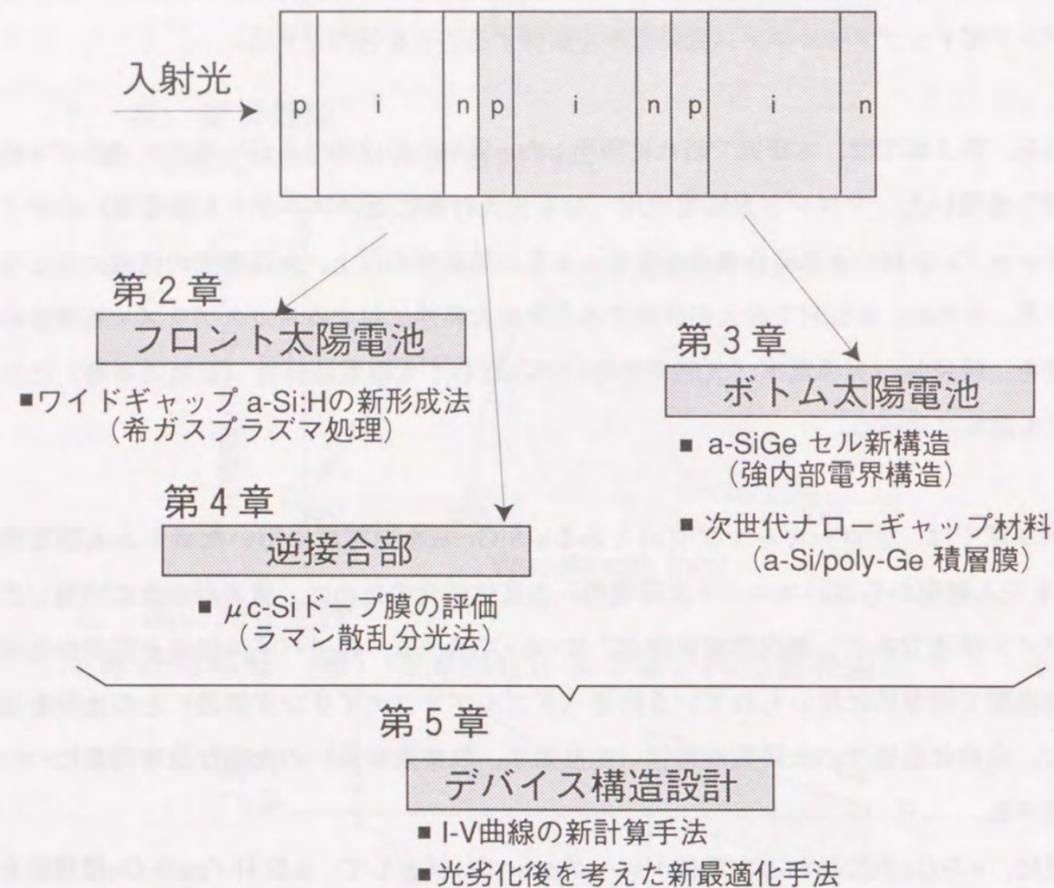


図1-4 本論文の構成

て電気的特性、光学的特性面から非常に有望である $\sim 500 \text{ \AA}$ 以下の微結晶Si ( $\mu$ c-Si) 薄膜の膜構造評価結果について述べる。従来困難であったデバイス上での $\mu$ c-Si薄膜の膜構造とデバイス特性の関係を詳細に検討するために、非破壊かつ高感度に膜構造評価が可能なRaman散乱測定をとりあげ、Ramanパラメータと $\mu$ c-Si薄膜の微結晶粒径の関係を系統的に考察した結果について述べる。

第5章では、マルチバンドギャップアモルファス太陽電池の光劣化後を考えた最適構造設計手法に関して述べる。そのために、積層状態での各ユニット太陽電池の電流電圧特性 (I-V特性) を光劣化前後において精度良く計算できる実用的なシミュレーション手法を開発し、実際のマルチバンドギャップ太陽電池に対して適用することにより、その高いI-V特性の計算精度を確認した結果について述べる。さらに、そのI-V特性と各ユニット太陽電池のi層における発電電流の近似計算とを組み合わせ、光劣化後を考えた構造 (変換効率を最大にする各ユニット太陽電池のi層の $E_{\text{opt}}$ と膜厚の組み合わせ) 最適化手法に拡張し、マルチバンドギャップ太陽電池の光劣化後の変換効率を最大にする設計手法を確立する。また、将来的により高効率な太陽電池を得るための材料開発指針を明らかにする。

第6章では、本研究を総括し、今後の課題について述べる。

[参考文献]

- 1) D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson: J. Appl. Phys. 25 (1954) 676.
- 2) M. A. Green: Proc. 10th European PVSC (1991) 250.
- 3) W.E. Spear and P.G. LeComber: Solid State Commun., 17 (1975) 1998.
- 4) D.E. Carlson and C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett., 28 (1976) 671.
- 5) Y. Kuwano and M. Ohnishi, Proc. 9th Int. Conf. Amorphous & Liquid Semicond., Grenoble (1981) C4-1155.
- 6) Y. Kuwano, T. Imai, M. Ohnishi and S. Nakano, Proc. 14th IEEE Photovol. Spec. Conf., San Diego (1980) 1408.
- 7) Y. Kuwano, M. Ohnishi, S. Tsuda, Y. Nakashima and N. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., 21 (1982) 413.
- 8) H. Deckman, C. Wronski, H. Witzke and E. Yablonovitch: Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., San Diego (1982) p. 1338.
- 9) K. S. Lim, M. Konagai and K. Takahashi, J. Appl. Phys., 56 (1984) 538.
- 10) Y. Hattori, D. Kruangam, T. Toyama, H. Okamoto and Y. Hamakawa, Tech. Digest 3rd Int. PVSEC, Tokyo (1987) 171.
- 11) Y. Hishikawa, M. Sasaki, S. Tsuge, S. Okamoto, S. Tsuda: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 297 (1993) 779.
- 12) H. Tasaki, W. Y. Kim, M. Hallerdt, M. Konagai and K. Takahashi: J. Appl. Phys. 63 (1988) 550.
- 13) E. D. Jackson: Transactions of the Conference on the Use of Solar Energy, Tucson, Arizona (1955) 122.
- 14) Y. Marfaing: 2nd Photovoltaic Solar Energy Conf. Rec. (1979) 287.
- 15) S. Tsuda, N. Nakamura, Y. Nakashima, H. Tarui, H. Nishiwaki, M. Ohnishi and Y. Kuwano: Jpn. J. Appl. Phys., 21 (1982) Supplement 21-2, 251.
- 16) J. Meier, S. Dubaill, R. Fluckiger, D. Fischer, H. Keppner and A. Shah: Proc. 1st WCPEC (1994) 409.
- 17) D. L. Staebler and C. R. Wronski: Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 292.
- 18) M. Stutzmann, W. B. Jackson C. C. Tsai: Phys. Rev. B 32 (1985) 23.

19) K. Morigaki: J. Non-Cryst. Solids 141 (1992) 166.

20) D. Adler: Solar Cells 9 (1983) 133.

## 2-1. 緒言

マルチバンドギャップアモルファス太陽電池の変換効率向上のためには、フロント太陽電池i層として用いるための高品質かつ高信頼性を有するワイドギャップ材料の開発が重要である。従来、a-Si:Hのワイドギャップ化のために炭素原子(C)や酸素原子(O)と合金化した材料、すなわちa-SiC:Hやa-SiO:Hが積極的に検討されてきた<sup>1, 2)</sup>。しかし、そのような合金材料は、太陽電池用の光入射側ドープ層として、光吸収ロスの低減によるデバイス特性改善には大きく貢献したものの、異種原子混入に伴う欠陥生成等により、発電層として使用するためには十分な特性が得られていないのが現状である。

これに対して、a-Si:H中の水素量の増加が $E_{opt}$ の増加に非常に有効であることが知られている<sup>3)</sup>。しかしながら、高品質a-Si:Hの形成に一般的に用いられているRFプラズマCVDで形成した場合においても、100%SiH<sub>4</sub>を原料ガスに用いた場合、膜中水素量の増加に伴い、赤外吸収法(Infrared absorption method: 以下IRと呼ぶ)により測定したSiH<sub>2</sub>/SiH (a-Si:HのIRスペクトルに観測されるSiH結合に起因した中心波数 $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ のピークとSiH<sub>2</sub>結合に起因した $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ 付近の2つのピークの積分吸収係数の比)が急激に増加し、光導電率等の電気的特性が大幅に低下することが知られている。IRによるa-Si:H膜中のSiH<sub>2</sub>/SiHは、2-2節で詳述するが、膜中の微視的構造を反映するパラメータとして広く用いられており<sup>4)</sup>、その増加は、光劣化の増大と良い相関があることが知られている<sup>5, 6)</sup>。従って、IRで測定したa-Si:H膜中のSiH<sub>2</sub>/SiHの低減は、a-Si:Hの光劣化前後での光導電率の向上、欠陥密度の低減といった膜特性改善に反映される可能性がある。また、太陽電池への応用を考えると、下地層への熱ダメージが低減できる基板温度200°C以下のa-Si:H層の形成が望ましいが、100%SiH<sub>4</sub>を用いた場合は、a-Si:H膜中のSiH<sub>2</sub>/SiHの低減のためには、比較的高温( $\sim 250^\circ\text{C}$ 以上)が必要であるのが現状である<sup>3)</sup>。

これに対して、最近、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガスを原料ガスに用いた水素希釈法、a-Si:H薄膜の堆積とH<sub>2</sub>プラズマ処理を交互に繰り返す水素プラズマ処理法により、低いSiH<sub>2</sub>/SiHを維持したまま水素量を増加( $E_{opt}$ を増加)することができ、光劣化前後のa-Si:H膜特性が大きく改善されることが報告されている<sup>7)</sup>。現状では、そのメカニズムは明らかではな

いが、おそらく水素原子の膜中への打ち込みと水素ラジカル(プラズマ中の成膜種をラジカルと呼ぶ)による成膜表面への化学/運動エネルギーの付与によるものであると考えられる。一方、Ar希釈<sup>8)</sup>、Xe希釈<sup>9)</sup>の如く希ガスの励起種のa-Si:H膜の成長表面や気相(プラズマ)中へのエネルギーの付与の効果を利用したa-Si:H膜特性の改善も報告されている。しかしながら、希ガス希釈法は、a-Si:H膜の成長表面における反応(ラジカルの拡散や構成原子の再配列等)と気相中のラジカルの反応を独立に制御できないため、表面反応の促進を図ろうと考えた反応の際に、しばしば気相中でのラジカルの重合が原因と思われる欠陥密度の増加が観測されている<sup>10)</sup>。このように、現段階では、希ガス希釈法では、100%SiH<sub>4</sub>を用いて形成したa-Si:Hより優れた高品質ワイドギャップ材料の開発には至っていない。

a-Si:H成膜表面の反応を気相反応と独立に制御して、高品質a-Si:Hを形成できる可能性のある有望な手法として、化学アニーリングが提案されている<sup>11)</sup>。この手法は、100Å以下のa-Si:Hの堆積とマイクロ波を用いた水素プラズマ処理とを交互に繰り返すことにより、a-Si:Hの構造緩和(a-Si:Hの構成原子の再配列による膜構造の改善)が促進されることが知られている。希ガスを用いた化学アニールの場合、280°C以上の高温ではあるが、a-Si:Hの光安定性の改善が報告されている<sup>12)</sup>。これらの結果は、膜成長表面へのイオン衝撃等のエネルギー付与を制御することで、a-Si:H膜特性の改善、さらには高光安定性材料の低温形成が可能であることを示唆するものである。

本章では、a-Si:Hのワイドギャップ領域すなわち高水素含有領域における膜特性の改善を目的として新たに著者が開発したa-Si:H成膜法である希ガスプラズマ処理法に関して述べる。希ガスプラズマ処理法とは、RFプラズマCVDを用いて150Å以下のa-Si:H薄膜の堆積と希ガスによるプラズマ処理とを交互に繰り返す新形成法であり、a-Si:H成膜表面の反応を気相反応と独立に制御することが可能である。本手法は、RFプラズマCVDを用いているために、従来のマイクロ波を用いた化学アニーリングと比べて、低密度、低エネルギープラズマである故に、太陽電池に応用した際に下地層へのプラズマダメージの低減が可能であることおよび大面積化が容易である等の長を有する。この新形成法による初期、光劣化後のワイドギャップa-Si:H膜特性の改善、成膜メカニズムの検討さらには太陽電池への応用を含めた詳細な検討を行い、今後のマルチバンドギャップアモルファス太陽電池の特性改善にとって極めて重要な数多くの知見を得たので、以下に論述する。

## 2-2. 希ガスプラズマ処理によるワイドギャップa-Si:Hの特性改善

### 2-2-1. a-Si:H形成法および物性評価手段

a-Si:Hを容量結合型RFプラズマCVD (13.56 MHz) を用いて、コーニング7059ガラスもしくはc-Si基板上に約 $\sim 5000 \text{ \AA}$ 形成した。また、酸素(O)、炭素(C)、窒素(N)等の不純物は、a-Si:Hの膜特性に大きな影響を与えることから、本論文では高真空 ( $10^{-8}$  Torr以下) を実現するために著者のグループが開発したスーパーチャンバ (超高真空反応室、超高真空排気系、超高真空ガス供給系を備えたCVD装置) を用いており、a-Si:H膜中不純物は  $O < \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $C < \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $N < \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  と高度に低不純物化が図られている<sup>13)</sup>。以後断わりのない限り、本論文で取り扱う半導体層は全て、このスーパーチャンバ方式による低不純物形成により得られたものである。

希ガスプラズマ処理とは、RFプラズマCVDを用いて150 Å以下のa-Si:H薄膜の堆積と希ガスによるプラズマ処理とを交互に繰り返す手法である。実験的には、図2-1に示すように、希ガスの流量を一定に保ったまま、 $\text{SiH}_4$ ガスを間欠供給することで成膜を行ない、堆積時間は、1~85秒で変化させ、処理時間を120秒一定とした。a-Si:Hの形成条件を表2-1に示す。基板温度、RFパワーは、デバイスへの応用を考えて、それぞれ200 °C、10 mW/cm<sup>2</sup>と下地層へのダメージが軽減できる条件に設定した。

a-Si:H膜の物性評価手段に関して以下に簡単に整理する。以後断わりのない限り、本論文では下記的手法を用いて各種物性評価を行った。

#### (1) 水素量および水素結合

a-Si:H膜中の水素量 ( $C_H$ ) は二次イオン質量分析法 (SIMS) を用いて、内部標準サンプルとの積層膜すなわち標準a-Si:H/被測定a-Si:H/標準a-Si:H/ガラス基板を用いて高精度測定を行った。ここで、標準a-Si:Hの水素量は、15 atomic%である。また、a-Si:Hの微視的構造の指標となる $\text{SiH}_2/\text{SiH}$ を、c-Si基板上に堆積したa-Si:H膜に対してIR法を用いて測定した。 $\text{SiH}_2/\text{SiH}$ とは、a-Si:HのIRスペクトルに観測される中心波数 $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ と $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ 付近の2つのピークの積分吸収係数の比であり、(中心波数 $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ のピーク積分吸収係数) / (中心波数 $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ のピーク積分吸収係数) により求めた<sup>14)</sup>。IR吸収係数は、従来のc-Si/a-Si:Hによる光干渉を考慮しないIR透過スペクトルのフィッティングの際に問題となっていた誤差<sup>15)</sup> を除去するために、a-Si:Hの屈折率と膜厚を用い

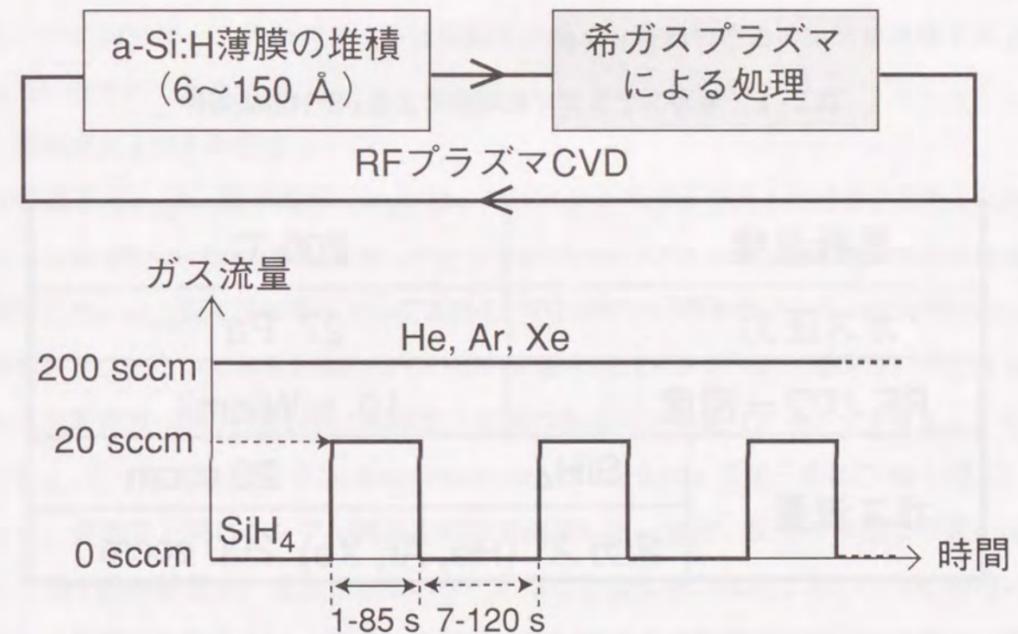


図2-1 希ガスプラズマ処理のシーケンス

表 2-1 希ガスプラズマ処理法によるa-Si:H形成条件

基板温度	200 °C	
ガス圧力	27 Pa	
RF パワー密度	10 mW/cm <sup>2</sup>	
ガス流量	SiH <sub>4</sub>	20 sccm
	希ガス (He, Ar, Xe)	200 sccm

て光干渉の効果を考慮した正確な計算式を用いて導出した。

(2) 光吸収係数および光学ギャップ

a-Si:Hの光吸収係数 ( $\alpha$ ) は、コーニング7059ガラス上に形成されたa-Si:H膜の透過率 (T) および反射率 (R) スペクトルから、 $T/(1-R)$ により光干渉の効果を除去して正確に導出した<sup>16)</sup>。また、 $E_{opt}$ は、 $(\alpha h\nu)^{1/3}$  vs  $h\nu$ プロットによる3乗根フィッティング<sup>16)</sup>を用いて精度良く計算した。これは、一般的に $E_{opt}$ の評価に用いられているタウツプロット ( $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$ プロット) は、直線性が悪く、 $E_{opt}$ 導出のフィッティングの際の誤差が大きいのに対して、3乗根プロットは直線性が良く、各種物性との相関を考察する上で優れているためである。

(3) 導電率および欠陥密度

光導電率 ( $\sigma_{ph}$ )、暗導電率 ( $\sigma_d$ ) は、コーニング7059ガラス上に形成されたa-Si:H膜上に十分に厚いco-planar型Al電極 (ギャップは10 mm×0.2 mm) を蒸着して直流法により測定した。 $\sigma_{ph}$ 測定用の光源としてAM-1、100 mW/cm<sup>2</sup>のキセノンランプを用いた。a-Si:Hネットワーク中で水素と結合していない未結合手 (ダングリングボンド) の分布を反映した欠陥密度 ( $N_d$ )および膜の緻密性と相関のあるバンド裾 (アーバックテイル) の傾き ( $E_{ch}$ ) を一定光電流法 (Constant Photocurrent Method : 以後、単にCPMと呼ぶ) を用いて、導電率と同じサンプル構造を用いて測定した。また、従来の手法で問題になっていた光干渉の影響を、透過光をモニターすることにより、前述した $T/(1-R)$ を用いて除去し、高精度の測定を行った<sup>17)</sup>。以下に、CPMによる欠陥密度の評価法を簡単に説明する。

CPMは、光導電率の光子エネルギー依存性を測定することによって、subband-gap光に対する微弱な吸収係数  $\alpha$  を求める測定法である。光導電率  $\sigma_{ph}$  は、多重反射効果を見無視すると次式で与えられる。

$$\sigma_{ph} = (e/d) \eta \mu \tau F (1-R) \{1 - \exp(-\alpha d)\} \quad (2-1)$$

ここで、 $e$ 、 $d$ 、 $\eta$ 、 $\mu$ 、 $\tau$ 、 $F$ 、 $R$ はそれぞれ電子の電荷の絶対値、試料の膜厚、量子効率、移動度、寿命、単位面積当たりの入射光子数、反射率である。 $R$ は光子エネルギーに対して小さな依存性しか持たないので、一定として取り扱う。また、光電流一定の条件では、ギャップ中の準位の荷電状態がほぼ等しい、すなわち、擬フェルミ準位一定と考

えられ、 $\tau$ もほぼ一定とみなせる。これらから、 $\eta \mu \tau$ をsubband-gap光に対して一定であると仮定すると、 $\sigma_{ph}$ はFに比例する。異なる光子エネルギーをもつ光に対する $\sigma_{ph}$ 依存性を考え、 $\sigma_{ph}$ を一定にするような $F_1$ 、 $F_2$ を求めると、次式が導かれる。

$$F_1\{1-\exp(-a_1d)\}=F_2\{1-\exp(-a_2d)\} \quad (2-2)$$

この式より $a_1$ 、 $a_2$ の相対的な大きさが決定される。 $a$ の絶対値は、 $a$ の大きな光子エネルギーに対する光学測定データとつなぐことによって決定する。

この方法は、 $\sigma_{ph}$ の大きな試料に対しては高感度かつ簡便であるという利点を有する。また、試料の中で欠陥密度が大きく $\sigma_{ph}$ が小さい領域の吸収が観測されにくいため、電子スピン共鳴法 (ESR)、光熱偏向分光法 (PDS) や光音響分光法 (PAS) といった同種のsubband-gap光に対する微弱な吸収係数 $a$ を求める測定法と比べて、欠陥密度の高い界面部分や表面近傍の欠陥による吸収が観測されにくいといった優れた特徴を有する<sup>18, 19)</sup>。本研究では、吸収係数スペクトルより欠陥密度を見積もる手法として、Vanecek等<sup>20)</sup>により提案された手法を用いた。吸収係数スペクトルを価電子帯の裾から伝導帯への遷移とダングリングボンドから伝導帯への遷移の組み合わせと考える。価電子帯の裾状態として、指数関数型の分布を考え、その広がり具合を表わすパラメータ $E_{ch}$ を用いると、価電子帯の裾から伝導帯への遷移に関与した吸収 $N_t(E)$ は次式で表わされる。

$$N_t(E) \propto \exp(E/E_{ch}) \quad (2-3)$$

また、ダングリングボンドの分布をガウス型と仮定すると、ダングリングボンドから伝導帯への遷移に関与した吸収 $N(E)$ は次式で表わされる。

$$N(E) = N(E_1) \exp\{-(E-E_0)^2/2w^2\} \quad (2-4)$$

さらに、伝導帯と価電子帯の状態密度を自由電子に対するもので近似する。 $h\nu=2.5$  eVでの吸収係数として $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ を用い、各状態間の電子励起の遷移確率をすべて一定として、フィッティングを行うことにより、欠陥密度 $N_d = \sqrt{2} \sqrt{\pi} W N(E_1)$ を求め、ESRとの補正係数 (CPMにより得られた低エネルギーの吸収係数を欠陥密度に換算するため

に、一般的に用いられている)を $1.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}$ として計算し、相対的な評価を行った。この場合の欠陥密度とは、中性欠陥、負に荷電したダングリングボンドを表わす。

#### (d) 光安定性

光安定性は、日本品質保証協会 (JQA) の定める太陽電池の初年度劣化条件 (125 mW/cm<sup>2</sup>, 48°C, 310時間) をほぼ再現する加速劣化条件 (500 mW/cm<sup>2</sup>, 25°C, 160分) をa-Siシングル太陽電池の光劣化試験より決定し、膜の光安定性の評価にも用いた。

#### 2-2-2. 希ガスプラズマ処理による膜中水素量の変化

図2-2は、Arプラズマ処理の有無によるa-Si:H膜中水素量の変化を示しており、処理膜を処理無し膜で挟んだ構造を用いてSIMSにより測定した結果である。ここで、Arプラズマ処理膜は、ガス流量比Ar/SiH<sub>4</sub>=10の条件で形成した約30 Åの薄膜a-Si:Hの堆積と、120秒のArプラズマ処理を交互に50回繰り返すことにより形成された。図2-2より、Arプラズマ処理により水素量が約5 atomic%も増加していることが分かった。この結果は、Arプラズマ処理が水素フリーのプロセスであることを考えれば、非常に興味深い。

図2-3は、希ガスプラズマ処理によるa-Si:Hの単位堆積膜厚 (1サイクルあたりの堆積膜厚) と膜中水素量の関係を示しており、He、Ar、Xeプラズマ処理に対してそれぞれ検討した結果である。Heプラズマ処理の場合には、単位堆積膜厚の減少に伴ってC<sub>H</sub>が単調増加するのに対して、Ar、Xeの場合には、ある単位処理膜厚 (Arプラズマ処理の場合: ~50 Å, Xeプラズマ処理の場合: ~15 Å) まで単位堆積膜厚の減少に伴ってC<sub>H</sub>が増加し、その後減少する傾向が観察された。この結果は、希ガスプラズマ処理による水素量変化を決定する要因が、少なくとも2つ以上存在することを示唆するものである。

以上の様に、著者が新たに開発した希ガスプラズマ処理法を用いることにより、基板温度一定の条件でも、単位堆積膜厚、希ガス種を変化することにより、水素量の変化を約18 atomic%から35 atomic%もの広い範囲で制御できることが初めて明らかとなった。

#### 2-2-3. 希ガスプラズマ処理法による水素結合様式、導電率の改善

図2-4に、希ガスプラズマ処理により形成されたa-Si:Hにおける、水素量とSiH<sub>2</sub>/SiHの関係を示す。図中の100%SiH<sub>4</sub>を用いて形成した場合<sup>3)</sup>には、水素量の増加に伴い、急激なSiH<sub>2</sub>/SiHの増加が見られる。一方、希ガスプラズマ処理を用いた場合は、高水素含有領域でも低いSiH<sub>2</sub>/SiH (水素量約30 atom.%で、SiH<sub>2</sub>/SiH~0.1) を維持できること

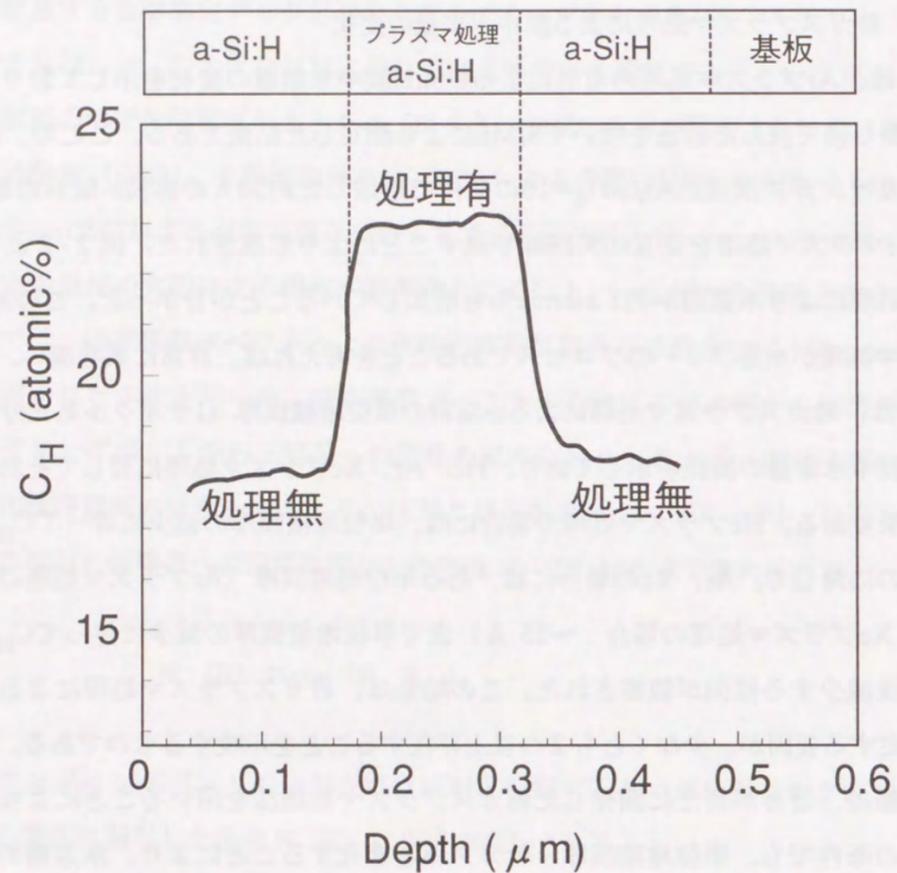


図 2-2 希ガスプラズマ処理の有無によるa-Si:H膜中水素量の変化 (SIMSによる)

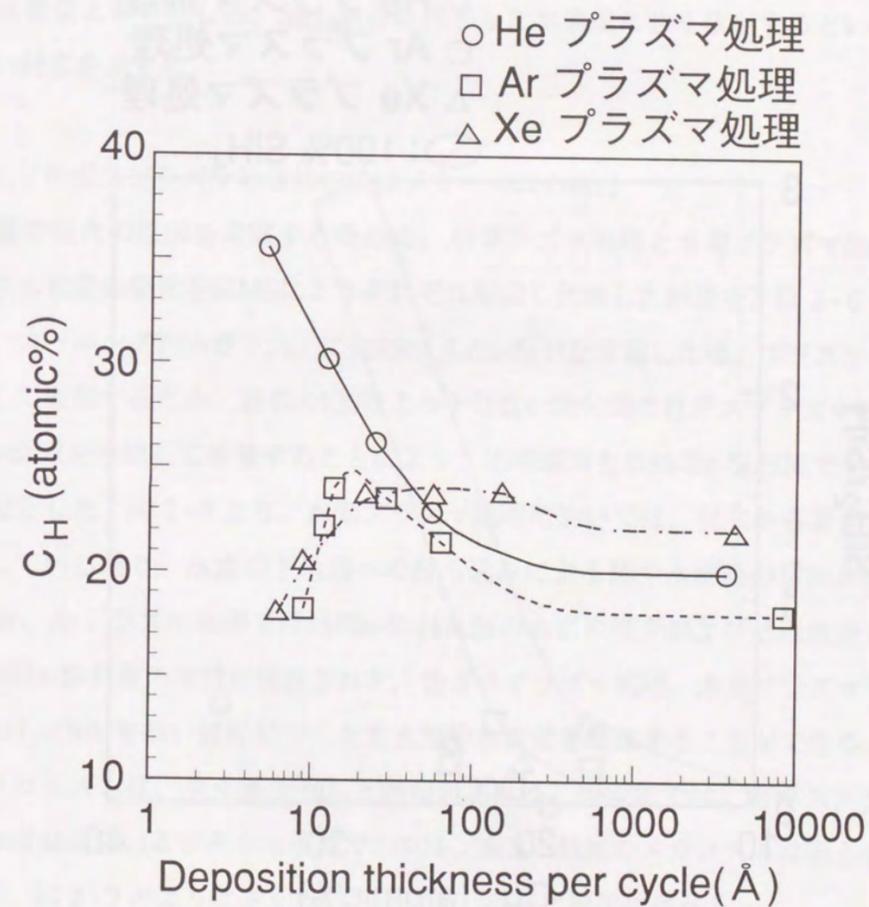


図 2-3 単位堆積膜厚と膜中水素量の関係 (単位処理時間は120秒一定)

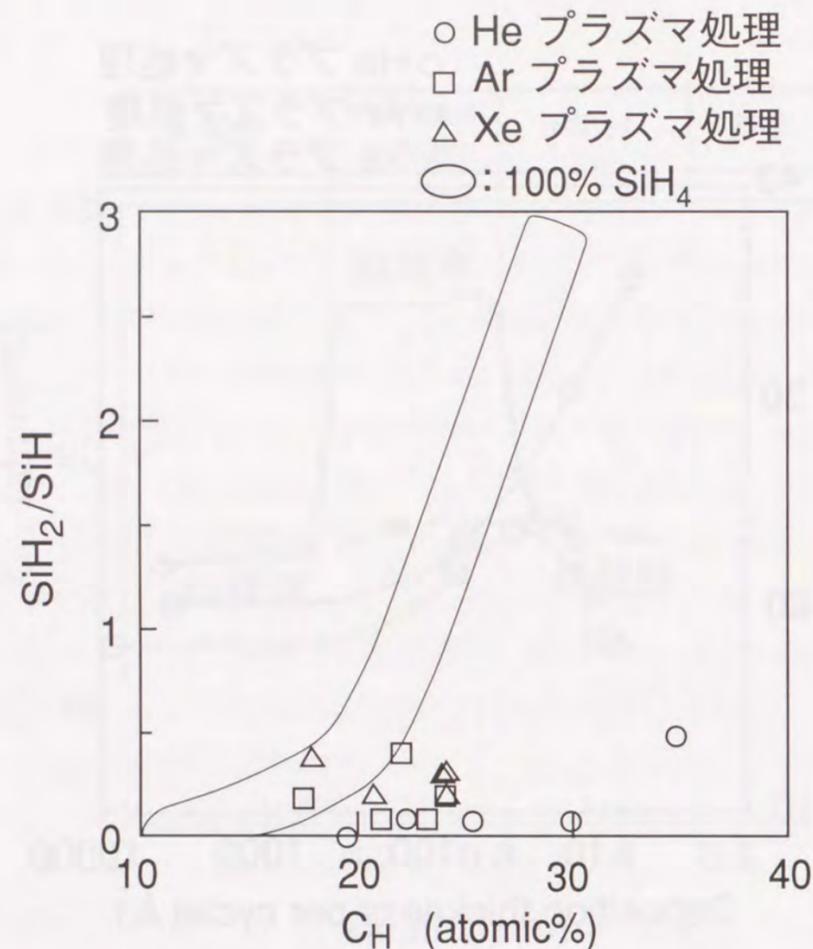


図2-4 膜中水素量とIRにより求めたSiH<sub>2</sub>/SiHの関係

が分かった。

さらに、図2-5に、希ガスプラズマ処理により形成されたa-Si:Hの水素量と導電率の関係を示す。100%SiH<sub>4</sub>のみを反応ガスとして用いたプラズマCVDにより形成したa-Si:H膜の場合には、光導電率が大きく低下するような高水素領域でも、希ガスプラズマ処理を用いた場合は、 $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以上の高い光導電率を示すことが確認された。この結果は、著者のグループが従来から報告している、a-Si:Hの導電率等の電気的特性がa-Si:Hの全膜中水素量よりもむしろ、SiH<sub>2</sub>結合に参与した水素量に強く依存するという傾向と非常に良い対応を示す<sup>7)</sup>。

#### 2-2-4. 希ガスプラズマ処理法の成膜メカニズムの検討

水素量の変化の原因を考察するために、Arプラズマ処理と水素プラズマ処理によるa-Si:H膜中水素量の変化をSIMSによりそれぞれ測定し比較した結果を、図2-6に示す。ここでは、コーニング7059ガラス上に約1500 Åのa-Si:Hを堆積した後、プラズマ処理の効果を強調して観察するため、通常の120秒より十分長い30分間の希ガスプラズマ処理を行い、さらにa-Si:Hを連続して堆積することにより、処理領域を未処理a-Si:H膜でサンドイッチした構造とした。図2-6より、水素プラズマ処理においては、従来から著者のグループが報告している通り、水素の下地層への打ち込みによる膜中水素量の増加が観察された<sup>21)</sup>。一方、Arプラズマ処理では処理a-Si:H表面の水素の減少および処理表面上への水素リッチ薄膜a-Si:H層の堆積が確認された。希ガスプラズマ処理、水素プラズマ処理のいずれも、SiH<sub>2</sub>/SiHを低い値に維持したまま膜中水素量を増加することができるが、水素量変化のメカニズムは、全く異なることが予想される。現段階では、希ガスプラズマ処理による水素量変化および高水素領域でのSiH<sub>2</sub>/SiHの低減のメカニズムは明らかになっていないが、図2-7のように考えることができ、以下に簡単に述べる。

(a) プラズマ処理により、a-Si:Hの成長表面近傍のSiに結合した水素が叩き出される。

(効果A)

(b) その結果、a-Si:Hの成長表面(希ガスプラズマによる処理表面)へのプラズマ中のラジカルの付着確率が増し、次のa-Si:H膜堆積の初期に成長表面でのラジカルの十分な表面拡散が妨げられ、水素を多く含んだa-Si:Hが堆積する。(効果B)

(c) 次のプラズマ処理の際に、希ガスの励起種によるエネルギー付与により、Siネットワ

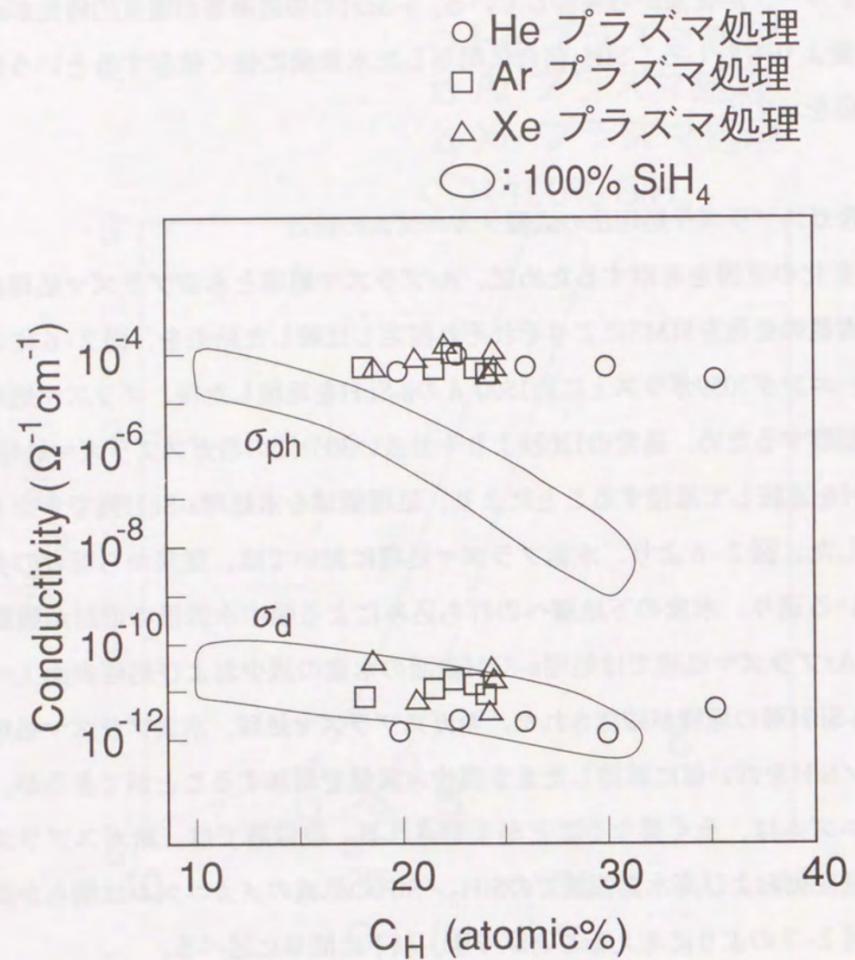


図2-5 膜中水素量と導電率の関係

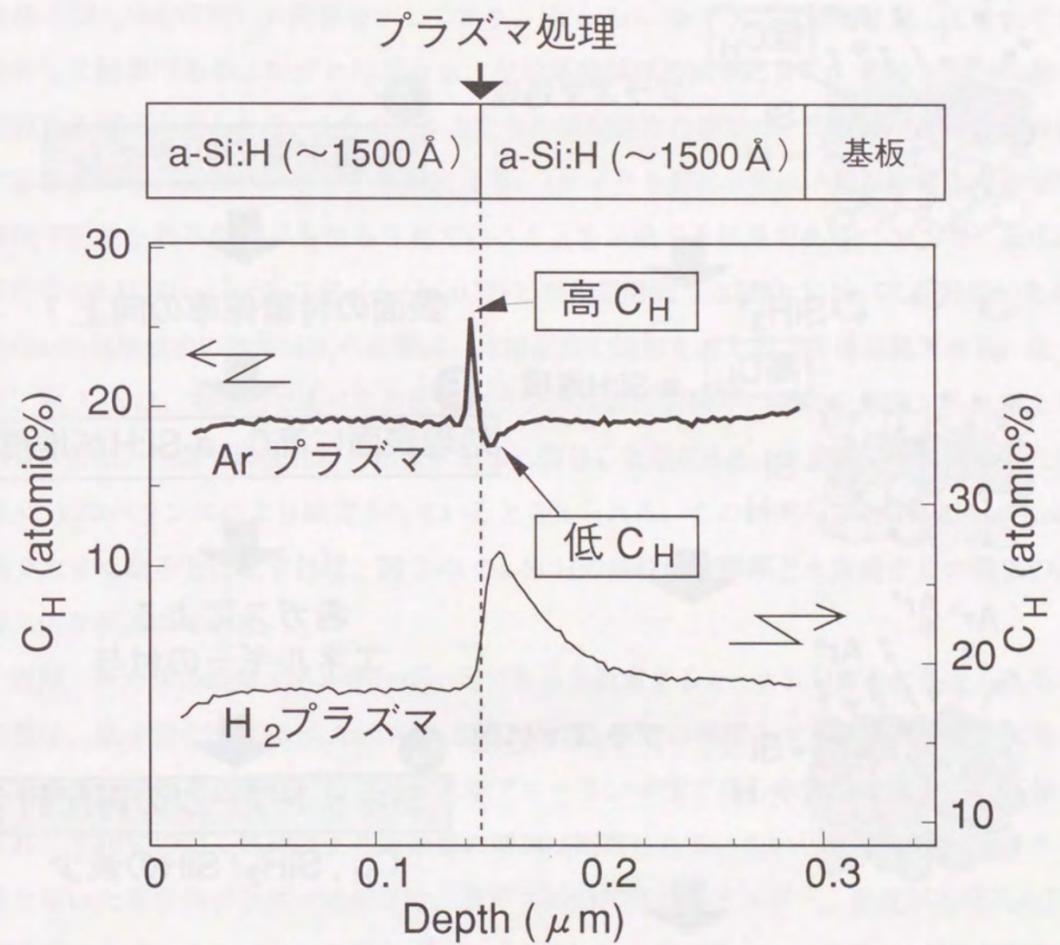


図2-6 希ガスプラズマ処理と水素プラズマ処理による a-Si:H膜中水素量の変化 (SIMSによる)

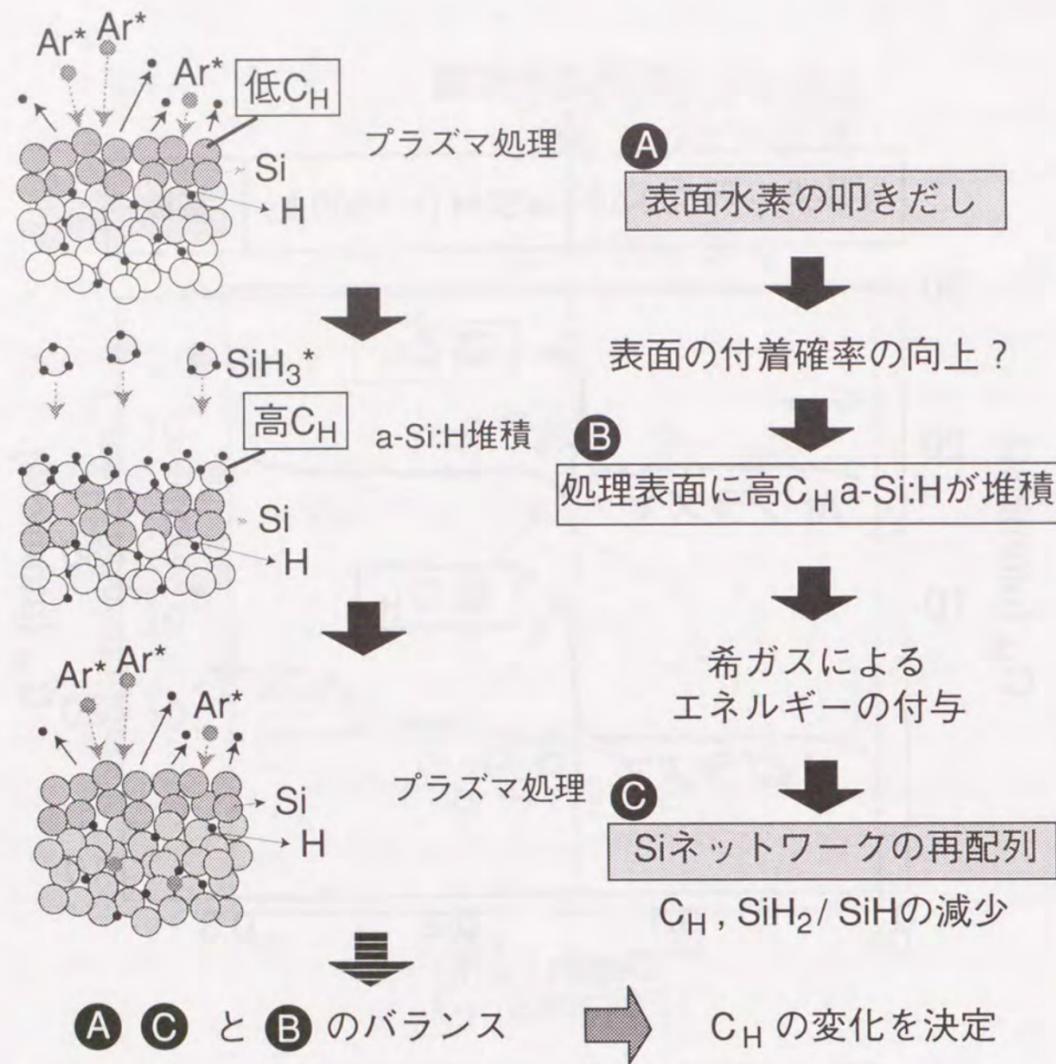


図2-7 希ガスプラズマ処理のメカニズム

ークの再配列が起こり、a-Si:H膜中のIRで測定された $\text{SiH}_2/\text{SiH}$ に参与したSiとHの結合、膜中水素量の減少が起こる。(効果C)

上記の効果A→B→Cが繰り返されながら、高品質a-Si:H膜が堆積されていると考える。

図2-8は、希ガスプラズマ処理によるa-Si:Hの単位堆積膜厚と堆積速度： $R_d$  (a-Si:H膜厚/ $\text{SiH}_4$ 供給時間) の関係を示しており、He、Ar、Xeプラズマ処理に対してそれぞれ検討した結果である。いずれの場合も、単位堆積膜厚の減少に伴い、堆積速度が急激に増加する傾向が見られた。1サイクル当たりの堆積速度の増加は、Si数原子層にほぼ対応することから、希ガスプラズマ処理により、1サイクル毎にSi数原子層が非常に早い堆積速度で形成される効果がもたらされていることを示唆する結果である。ここで、反応装置内での $\text{SiH}_4$ のレジデンスタイム (<0.3秒) が堆積時間 ( $\geq 2$ 秒) に比べて十分短いため、単位a-Si:H堆積後の残留 $\text{SiH}_4$ の影響は、堆積速度の増加を考える上では無視できる。従って、図2-8は、効果Bで述べた表面へのラジカルの付着確率の増加を示唆すると考えられる。また、水素量の変化は、水素量増加に参与した効果Bと、水素量減少に参与した効果A、Cのバランスにより決定されていると考えられる。この効果A、Cが $\text{He} < \text{Ar} < \text{Xe}$ の順で大きくなると仮定すれば、図2-3のa-Si:Hの単位体積膜厚と水素量変化の関係の希ガス依存性が説明できる。

実際、希ガスの運動エネルギーが一定であると仮定すると、a-Si:H表面に与えられる運動量は、原子量の順に $\text{He} < \text{Ar} < \text{Xe}$ となる。薄膜a-Si:Hの堆積とマイクロ波を用いた希ガスプラズマ処理とを交互に繰り返す化学アニーリング法では、水素量の減少のみが報告され、本研究の如く処理による水素量の増加は観察されていない<sup>12)</sup>。これは、マイクロ波を用いた希ガスプラズマ処理では、希ガスの励起種のエネルギー、密度が本研究のRFプラズマを用いた低パワー処理に比べてけた違いに大きいため、効果A、Cが支配的となり、水素量の減少のみが観察されたと解釈すれば説明がつく。

#### 2-2-5. 希ガスプラズマ処理法によるa-Si:Hの光安定性および堆積速度の改善

希ガスプラズマ処理により形成したa-Si:Hの導電率の光劣化を、 $E_{\text{opt}}$ 一定の条件で、100% $\text{SiH}_4$ 、さらには従来の高品質ワイドギャップa-Si:H形成法の代表として水素希釈を用いて形成したa-Si:Hと比較した結果を図2-9に示す。 $E_{\text{opt}}$ は1.64 eVと、マルチバンドギャップアモルファス太陽電池のフロント太陽電池用i層として有用な領域を選択した。

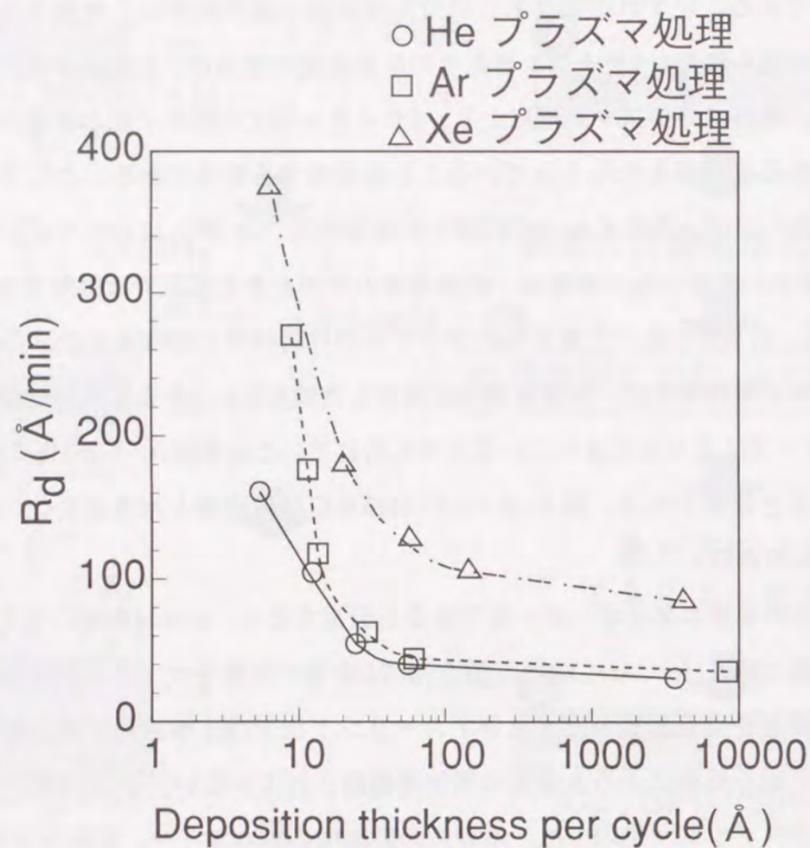


図2-8 単位堆積膜厚と堆積速度（全膜厚/全堆積時間）の関係  
（単位処理時間は120秒一定）

光劣化は、AM-1.5、500 mW/cm<sup>2</sup>、25 °C、160 分と約1年相当の加速劣化試験後の $\sigma_{ph}$ により評価した。図2-9より、希ガスプラズマ処理を用いることにより、光劣化前後で従来標準である100%SiH<sub>4</sub>のみを反応用ガスとして使用した場合に比べて、約1桁高い $\sigma_{ph}$ が得られることが分かった。

さらに、これらのサンプルに対してCPMにより測定した光劣化前後の吸収係数スペクトルを、図2-10、図2-11に各々示す。図より、欠陥密度と相関のあるショルダー部分（ $\sim 0.8 \leq h\nu \leq \sim 1.5$ ）に山をもつ吸収は、光劣化前後でAr<He、H<sub>2</sub>希釈<Xe<100% SiH<sub>4</sub>の順で大きくなることが分かった。図2-12に、光劣化前後の欠陥密度を100%SiH<sub>4</sub>により形成されたa-Si:Hの光劣化前後の欠陥密度でそれぞれ規格化された規格化欠陥密度を示す。この図より、希ガスプラズマ処理により、100%SiH<sub>4</sub>用いた場合に比べて光劣化前後で大幅な欠陥密度低減が可能であることが分かる。特に、Arプラズマ処理により形成されたa-Si:Hは、他の希ガスを用いた場合に比べて欠陥密度が最も低く、初期の $N_d \sim 8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、 $E_{ch} \sim 44 \text{ meV}$ 、劣化後の $N_d \sim 9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $E_{ch} \sim 49 \text{ meV}$ とH<sub>2</sub>希釈により形成されたa-Si:Hと比較しても、光劣化前で約1桁、光劣化後で約2割も欠陥の少ない高品質ワイドギャップa-Si:Hであることが明らかとなった。この欠陥密度は、水素量 $\sim 18\%$ 程度の最も高品質とされているa-Si:H膜<sup>17)</sup>と比較しても遜色のない極めて優れた膜特性を表わす。

従来から、Ar等の希ガスの存在は、a-Si:H膜内のポイドライクな欠陥の起源となり、高品質化のためには極力低減することが望ましいとされてきた。しかし、ここで評価したArプラズマ処理膜には $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を超える欠陥密度よりも4桁以上も多くのArが含まれていることがSIMSによる測定より明らかとなっており、Ar等の希ガスの存在が必ずしも直接的に欠陥生成に寄与する訳ではないことを示唆する結果である。a-Si:H膜中の希ガスは、Si原子とは結合しないが、Siネットワークの構造緩和の役割を果たしている可能性がある。

また、実際の工業化の際に重要となってくる、各製法のトータルプロセス時間（希ガスプラズマ処理の場合、堆積時間+処理時間）に対する堆積速度を表2-2に示す。表2-2より、希ガスプラズマ処理を用いることにより、水素希釈に比べて、高堆積速度で、高品質a-Si:Hが得られることが分かった。以上より、希ガスプラズマ処理を用いることにより、ワイドギャップa-Si太陽電池の劣化後効率および生産性の向上が期待できる。

次節では、この希ガスプラズマ処理を太陽電池のi層に適用した例を示し、今後のマルチバンドギャップアモルファス太陽電池の効率向上の可能性を探る。

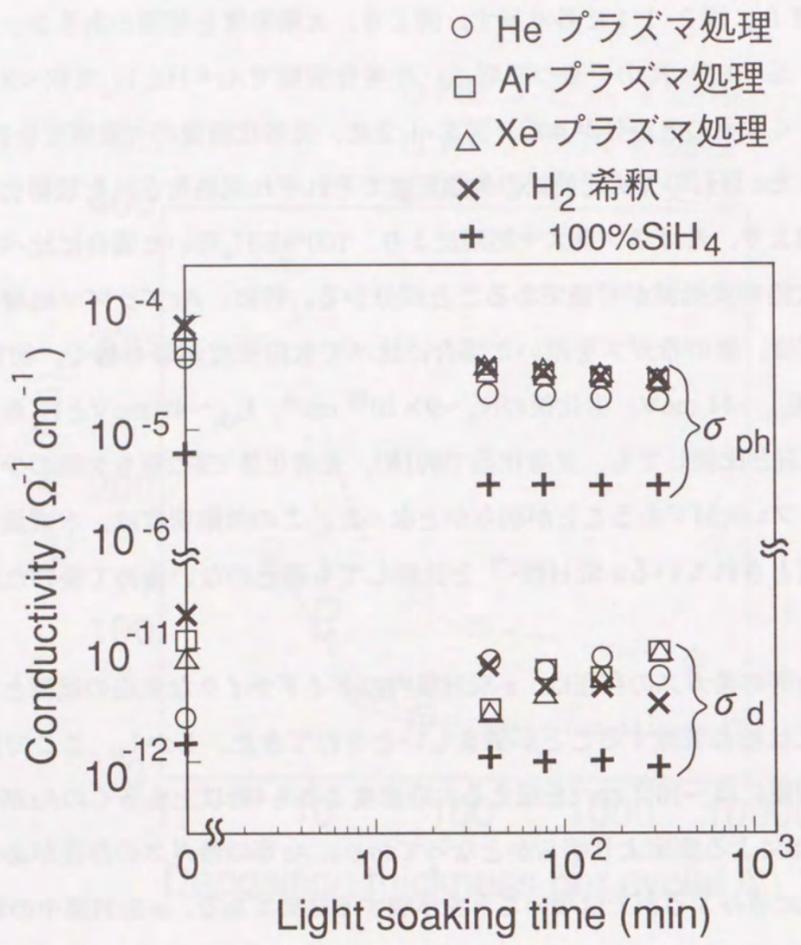


図 2-9 各種製法で形成したa-Si:Hの導電率の光照射時間依存性による光劣化の比較  
 ( $E_{opt}$ : 1.64 eV、光照射条件: 500 mW/cm<sup>2</sup>、25°C)

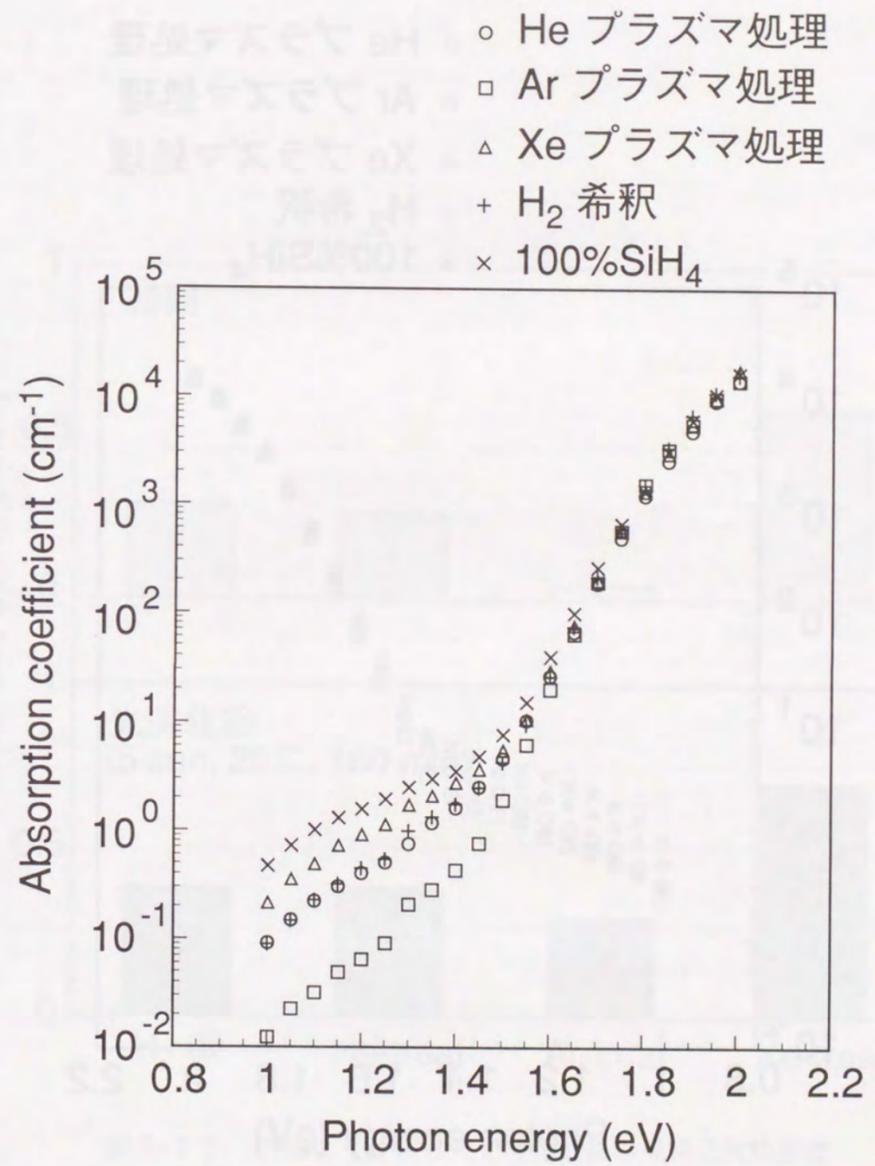


図 2-10 各種製法で形成したa-Si:Hの初期のCPMスペクトル比較 ( $E_{opt}$ : 1.64 eV)

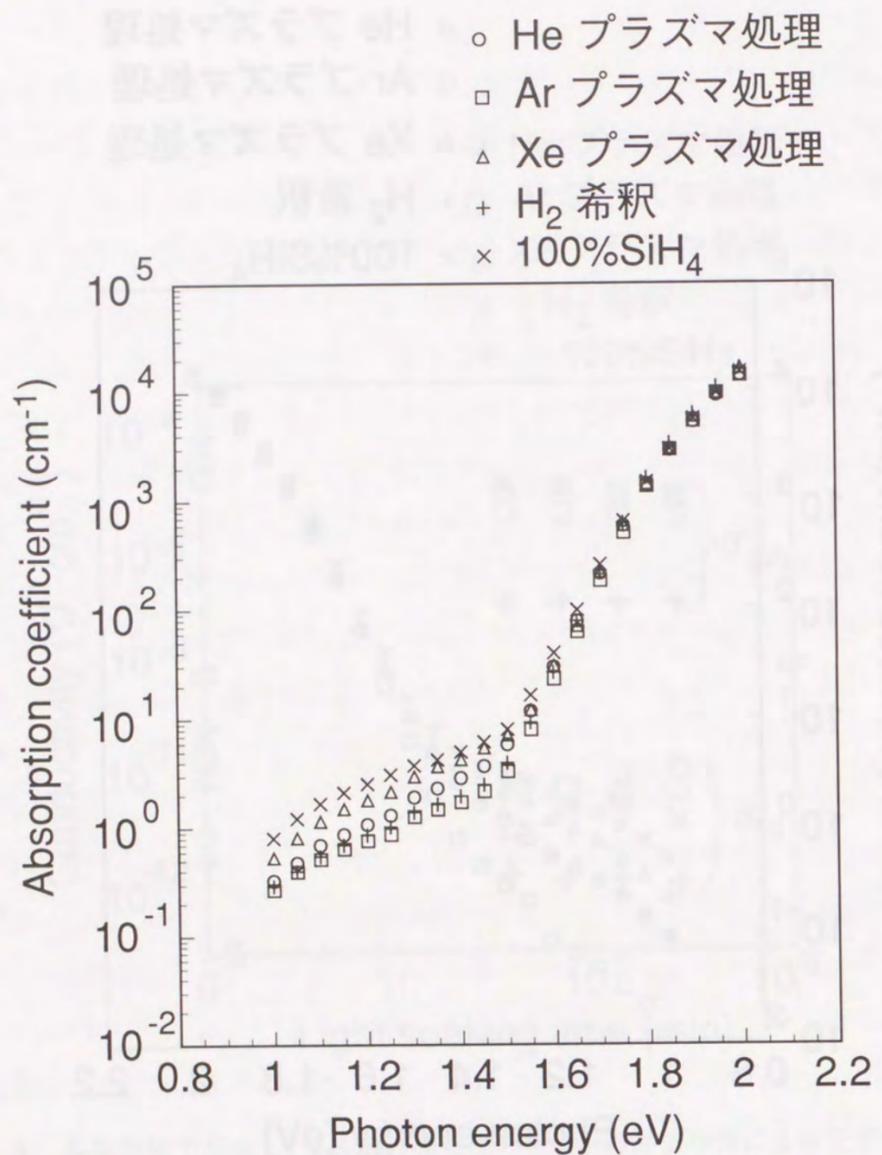


図 2-1-1 各種製法で形成したa-Si:Hの劣化後のCPMスペクトル比較  
 (E<sub>opt</sub>: 1.64 eV、光照射条件: 500 mW/cm<sup>2</sup>、25 °C、160分)

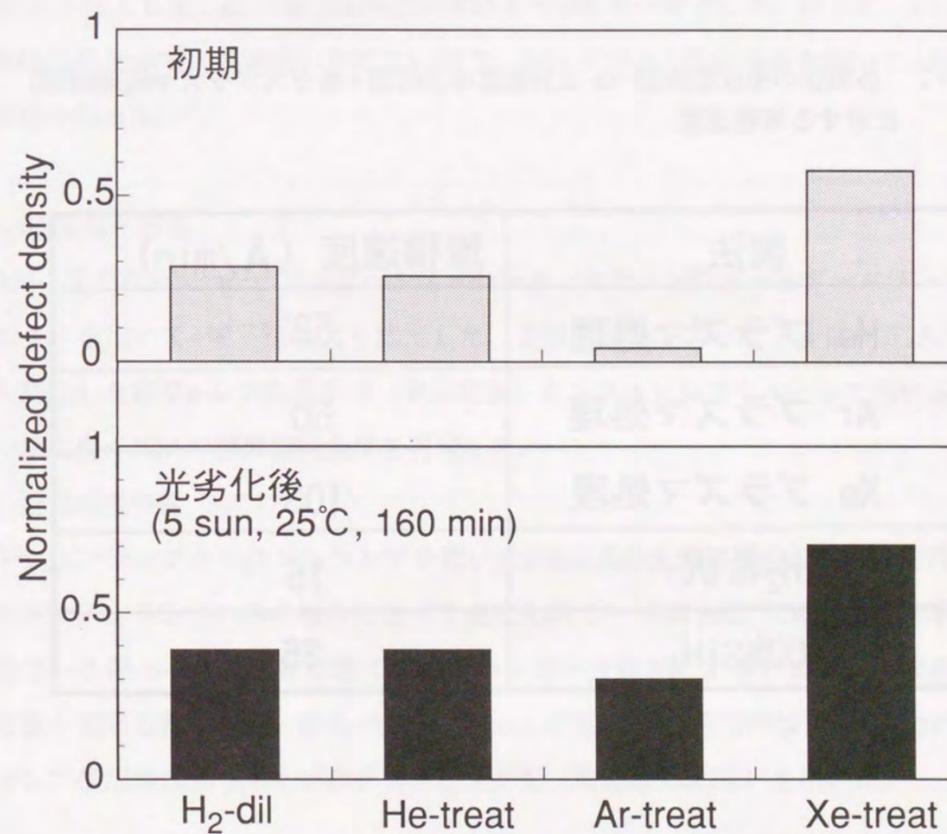


図 2-1-2 CPMより評価した光劣化前後の規格化欠陥密度  
 (100%SiH<sub>4</sub>を用いた場合の欠陥密度により規格化)

表 2-2 各製法の全反応時間 (a-Si:H薄膜堆積時間+希ガスプラズマ処理時間) に対する堆積速度

製法	堆積速度 (Å/min)
He プラズマ処理	52
Ar プラズマ処理	50
Xe プラズマ処理	103
H <sub>2</sub> 希釈	15
100%SiH <sub>4</sub>	35

## 2-3. 太陽電池発電層への希ガスプラズマ処理の適用

### 2-3-1. 太陽電池の形成および太陽電池評価手段

ガラス基板上に約 $\sim 2000$  Åの大きさのテクスチャ状凹凸を有する透明導電膜SnO<sub>2</sub> (Transparent Conductive Oxide) を形成した基板 (以後、単にTCO基板と呼ぶ) 上にa-Si シングル太陽電池を、RFプラズマCVDを用いて形成した。構造は、TCO基板/p-a-SiC:H/i-a-Si:H/n-a-Si:H/裏面電極であり、i層は前節で評価したE<sub>opt</sub>  $\sim 1.64$  eV、膜厚 $\sim 1500$  Å一定とした。p、n層の膜厚はいずれも $\sim 100$  Å一定とした。以下に、a-Si太陽電池の評価手段を示す。以後断わりのない限り、本論文では下記の手法を用いてa-Si太陽電池の評価を行った。

#### (1) 電流-電圧特性

AM-1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>のソーラーシミュレータ (キセノンショートアークランプ+AMフィルタ) を用いて4端子法により測定した。光照射強度、スペクトルは、JQAにてI-V特性を測定した標準a-Si:H太陽電池 (光安定後) をリファレンスセルとして用いることにより、精度良くJQAの標準測定条件を再現した。

#### (2) 分光感度特性

キセノンランプとハロゲンランプを用いた2光源式分光感度特性測定装置を用いて、従来のキセノンランプのみの場合に比べて長波長側 ( $> \sim 800$  nm) での輝線の影響を除去した上で、各種バイアス電圧状態での定エネルギー照射による分光感度の波長依存性を精度良く測定した。また、白色バイアス光としてXeランプ使用時は100 mW/cm<sup>2</sup>、ハロゲンランプ使用時は50 mW/cm<sup>2</sup>のチョッピング光 (周波数88MHz) を用いた。

### 2-3-2. 希ガスプラズマ処理法の太陽電池への適用

表 2-3 は、I-V特性における各種パラメータを、100%SiH<sub>4</sub>用いてi層を形成した場合のパラメータで規格化した値を各々示す。表 2-3 中で、V<sub>oc</sub>、I<sub>sc</sub>、F.F.、E<sub>ff</sub>はそれぞれ、開放電圧 (太陽電池の正負両極間に何も接続しない状態での電圧)、短絡電流 (太陽電池の正負両極を導線で接続し、短絡した状態での電流)、形状因子 (最適動作点での電流と電圧の積を開放電圧と短絡電流の積で割った値)、変換効率を示す。いずれの場合も、100%SiH<sub>4</sub>用いてi層を形成した場合に比べて、欠陥密度と良い相関があるF.F.の約3割以

表 2-3 各製法により形成されたi層 (E<sub>opt</sub>~1.64 eV) を有する太陽電池の規格化I-Vパラメータ (100%SiH<sub>4</sub>を用いた場合により規格化)

	V <sub>oc</sub>	I <sub>sc</sub>	F.F.	Eff
Heプラズマ処理	0.93	0.98	1.28	1.18
Arプラズマ処理	0.94	0.98	1.36	1.27
Xeプラズマ処理	0.95	0.98	1.36	1.27
H <sub>2</sub> 希釈	0.96	0.97	1.35	1.26

上の改善が確認され、変換効率も大幅に改善されることが分かった。すなわち、希ガスプラズマ処理の適用により、膜特性同様デバイス特性も100%SiH<sub>4</sub>用いてi層を形成した場合に比べて大幅に改善されることが初めて明らかとなった。

しかしながら、膜特性で確認されたArプラズマ処理の優位性は観察することができず、Xeプラズマ処理、水素希釈の場合とほぼ同等の特性しか得られていない。この原因を考察するため、順バイアス状態での収集効率 ( $\eta$  (0.73 V)) を逆バイアス状態での収集効率 ( $\eta$  (-0.5 V)) で規格化した値  $\eta$  (0.73 V) /  $\eta$  (-0.5 V) の波長依存性を調べた。  $\eta$  (0.73 V) /  $\eta$  (-0.5 V) は、発電層内で吸収された光子に対して、太陽電池の動作状態で電気エネルギーとして利用できる割合と良い相関がある。また、短波長光ほど光入射側に近い領域で吸収されることより、短波長側の値は、p層とi層の界面付近の特性を反映していると考えられる。さて、図 2-1 3 より、水素希釈、希ガスプラズマ処理のいずれの場合も、膜特性がそれらよりも大幅に劣る100%SiH<sub>4</sub>の場合に比べて、波長400 nm以下の短波長領域で、規格化収集効率が大幅に低下していることが分かる。また、表 2-3 でもV<sub>oc</sub>の低下が確認されていることから、高温や高パワー密度で発電層を形成した際に観測されるのと同様に、p層へのダメージが原因となったp/i 界面付近での膜特性の低下 (p型ドーパントであるBの発電層への拡散等による膜特性の低下) を示唆する結果であると考えられる。

また、水素希釈、希ガスプラズマ処理内で比較すると、規格化収集効率の波長依存性は、Xe<水素希釈<Ar、Heの順で大きくなり、この順で、下地層へのダメージが大きい可能性がある。水素原子のvan der Waals半径は~1.2 Åとa-Si:HのSi-Si結合距離 (~2.35 Å) よりも十分に小さく、最も拡散しやすい原子である。しかしながら、運動量が最も小さいこと、下地のドーパ層の構成元素であること等により、比較的下地層へのプラズマダメージが軽減されている可能性がある。これに対して、He、Ar、Xeのvan der Waals半径は~1.5 Å、1.9 Å、2.2 ÅとHe、Arの場合はSi-Si結合距離よりも十分に小さく、水素原子同様、下地層への拡散が容易であり、水素原子に比べて相対的に大きな運動量が、各種結合の切断やドーパントの拡散を促している可能性がある。Xeの場合は最も大きな運動量で入射するが、Si-Si結合距離とほぼ同程度の半径であるために相対的に拡散しにくいことが、下地層への低ダメージにつながっていると考えられる。

### 2-3-3. 希ガスプラズマ処理法を用いた太陽電池の光劣化特性、熱アニール回復特性の改善

前節で評価に用いた発電層の $E_{opt}$  (1.64 eV)、膜厚 ( $\sim 1500 \text{ \AA}$ ) を一定に固定したa-Si太陽電池の加速劣化試験結果を図2-14、図2-15に示す。ここでは、JQAの初年度加速劣化条件を再現する条件 ( $500 \text{ mW/cm}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 160分) よりも十分に長い時間 (5120分) の加速劣化試験を行い、その光安定性を評価した。図2-14、図2-15より、160分後 (初年度劣化条件) では、 $100\% \text{ SiH}_4 < \text{He} < \text{Xe}, \text{Ar}$ 、水素希釈の順で高い光劣化後のF.F.、変換効率を示し、Xe、Arプラズマ処理の場合は変換効率における初年度劣化率 $\sim 8\%$ と非常に優れた光安定性を示すことが明らかとなった。また、5120分後 (実使用では実現されない程度の厳しい劣化条件) でも、特にArプラズマ処理は極めて優れた光安定性を示し、優れた光劣化前後の膜特性を反映した結果である。以上より、希ガスプラズマを用いることにより、 $100\% \text{ SiH}_4$ の場合に比べて光安定性を大幅に改善できることが初めて明らかとなった。

次に、a-Si太陽電池の光劣化の速度、さらには熱アニールによる回復過程を考察するため、膜特性と最も相関の強いI-V特性パラメータであるF.F.の光劣化、アニールによる変化を詳細に検討した。ここでは、F.F.の時間変化を比較検討するために、初期のF.F.を1、5120分後のF.F.を0として、各時間におけるF.F.を規格化した値を用いた。図2-16より、 $100\% \text{ SiH}_4$ の場合は、初期の短い時間に7割程度の劣化を示すのに対して、希ガスプラズマ処理の場合は、水素希釈同様ゆっくりと劣化していくことが分かった。この結果は、a-Si:Hの光誘起欠陥には、短い時定数で生成される欠陥と長い時定数で生成される欠陥があり<sup>22, 23)</sup>、 $E_{opt}$ 一定の系において、希ガスプラズマ処理、水素希釈ともに、短い時定数で生成される欠陥を抑制できることを示唆するものである。次に、大気中で $150^\circ\text{C}$ の熱アニールによるF.F.の規格値の回復過程を図2-17に示す。希ガスプラズマ処理の場合は、2時間の熱アニールで8割程度という急速なF.F.の回復を示すのに対して、 $100\% \text{ SiH}_4$ の場合は、2時間後で5割程度とゆっくりとした回復傾向を示すことが明らかとなった。すなわち、 $100\% \text{ SiH}_4$ を用いた場合の光劣化にみられた短い時定数の変化は、この熱アニールされにくい欠陥の生成と関連があることが示された。

以上のように希ガスプラズマ処理は、熱アニールされにくい光誘起欠陥の生成を、水素希釈同様、大幅に抑制できることが明らかとなった。今後、膜の光劣化の詳細な検討と組み合わせて、熱アニールされにくい光誘起欠陥の起源やその生成メカニズム等を明らかにしていく必要がある。

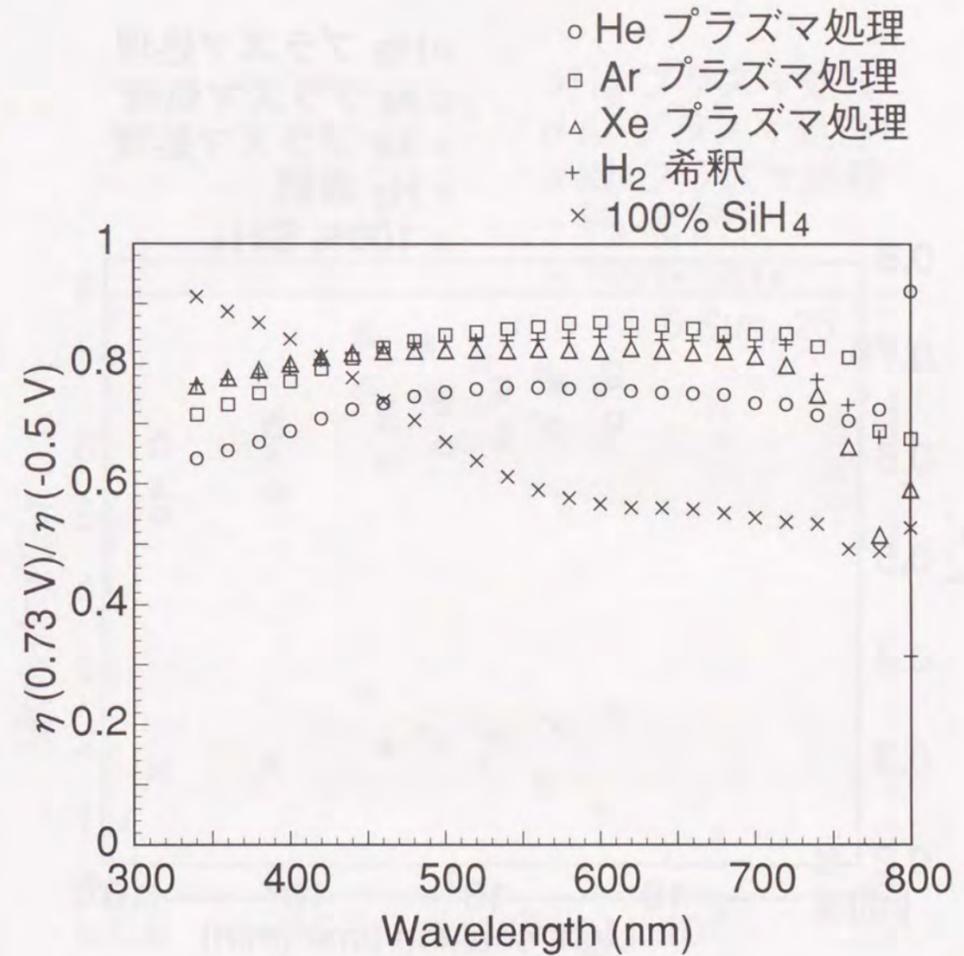


図2-13 各種製法により形成した発電層を有するa-Siシングル太陽電池の規格化収集効率 (i層:  $E_{opt} \sim 1.64 \text{ eV}$ 、膜厚 $\sim 1500 \text{ \AA}$ )

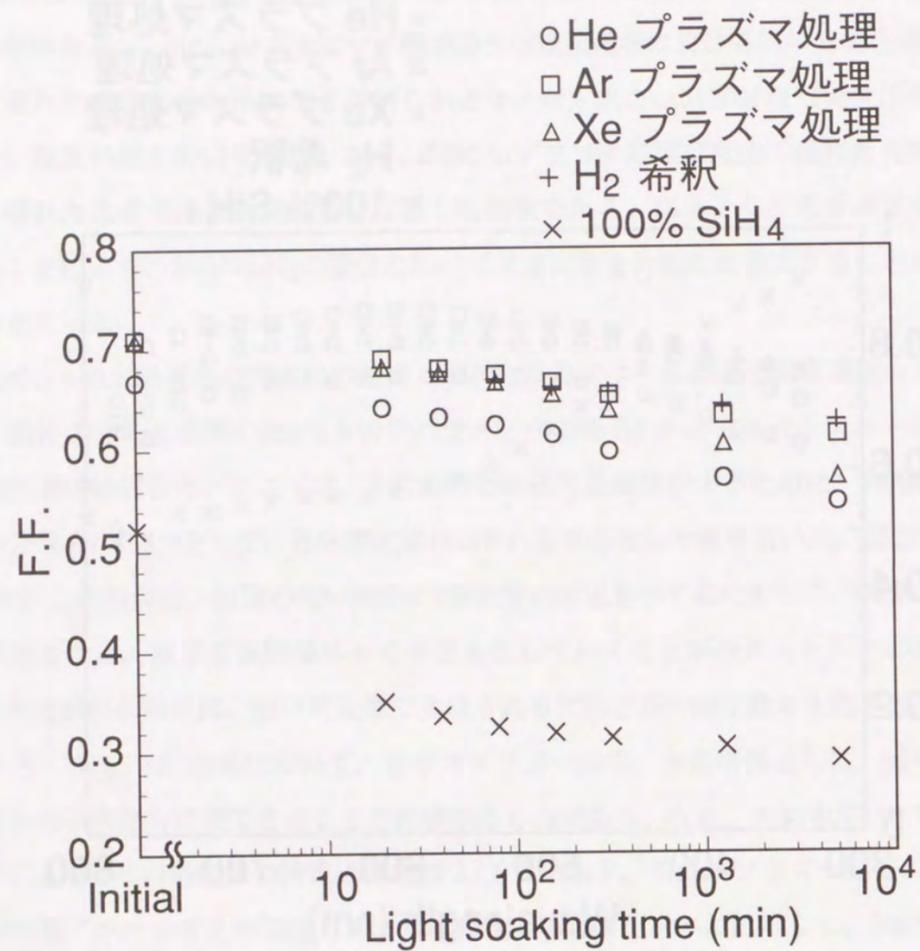


図 2-14 各種製法により形成した発電層を有するa-Siシングル太陽電池の F.F.の光劣化 (i層:  $E_{opt} \sim 1.64$  eV、膜厚 $\sim 1500$  Å)

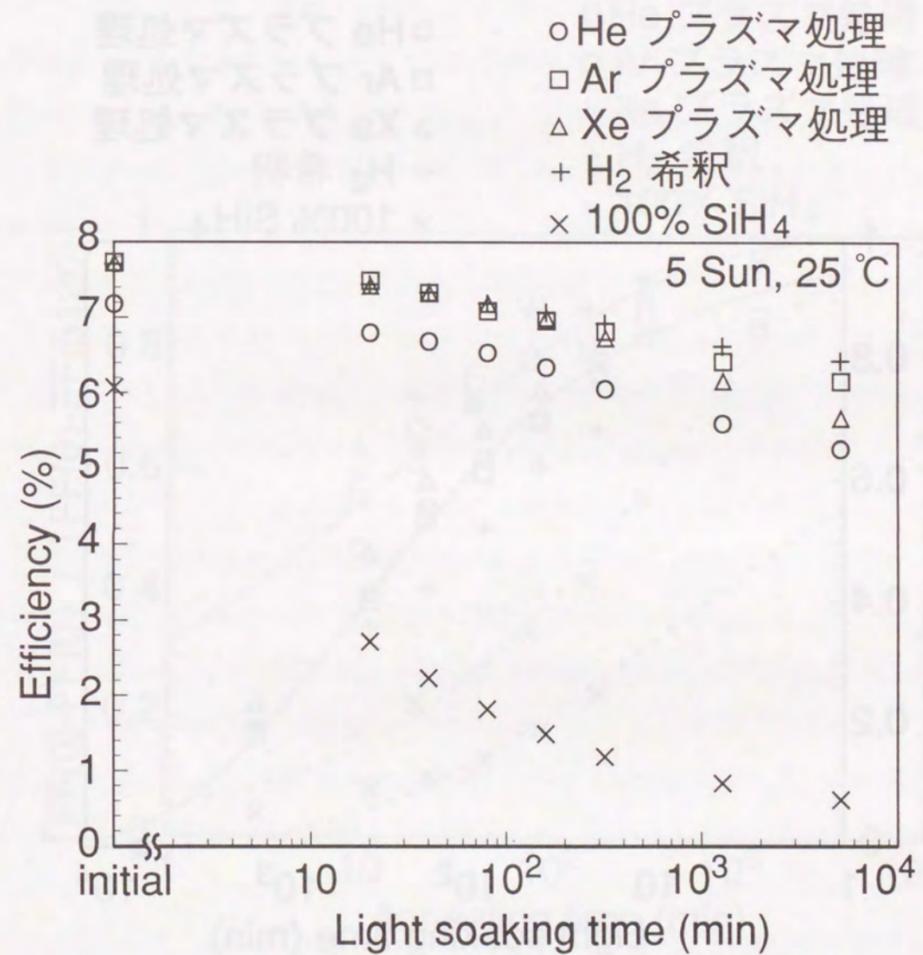


図 2-15 各種製法により形成した発電層を有するa-Siシングル太陽電池の変換効率の光劣化 (i層:  $E_{opt} \sim 1.64$  eV、膜厚 $\sim 1500$  Å)

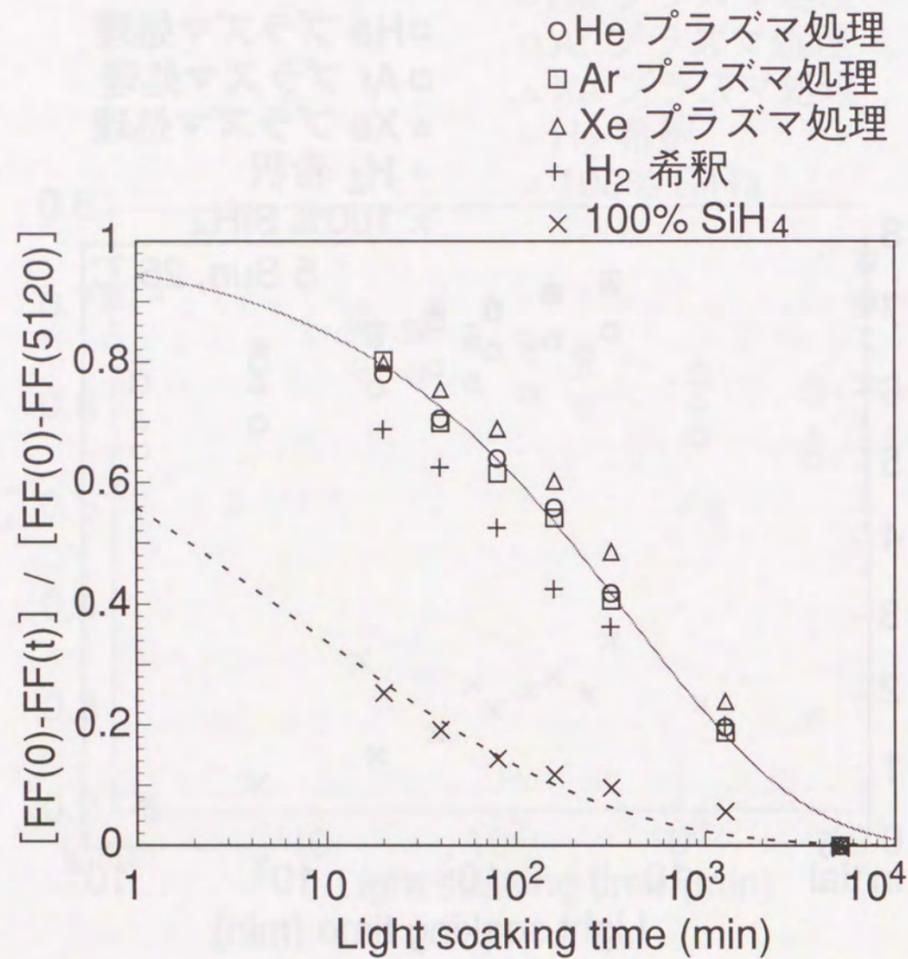


図2-16 各種製法により形成した発電層を有するa-Siシングル太陽電池の規格化F.F.の光劣化（初期のF.F.を1、5120分照射後のF.F.を0として規格化）

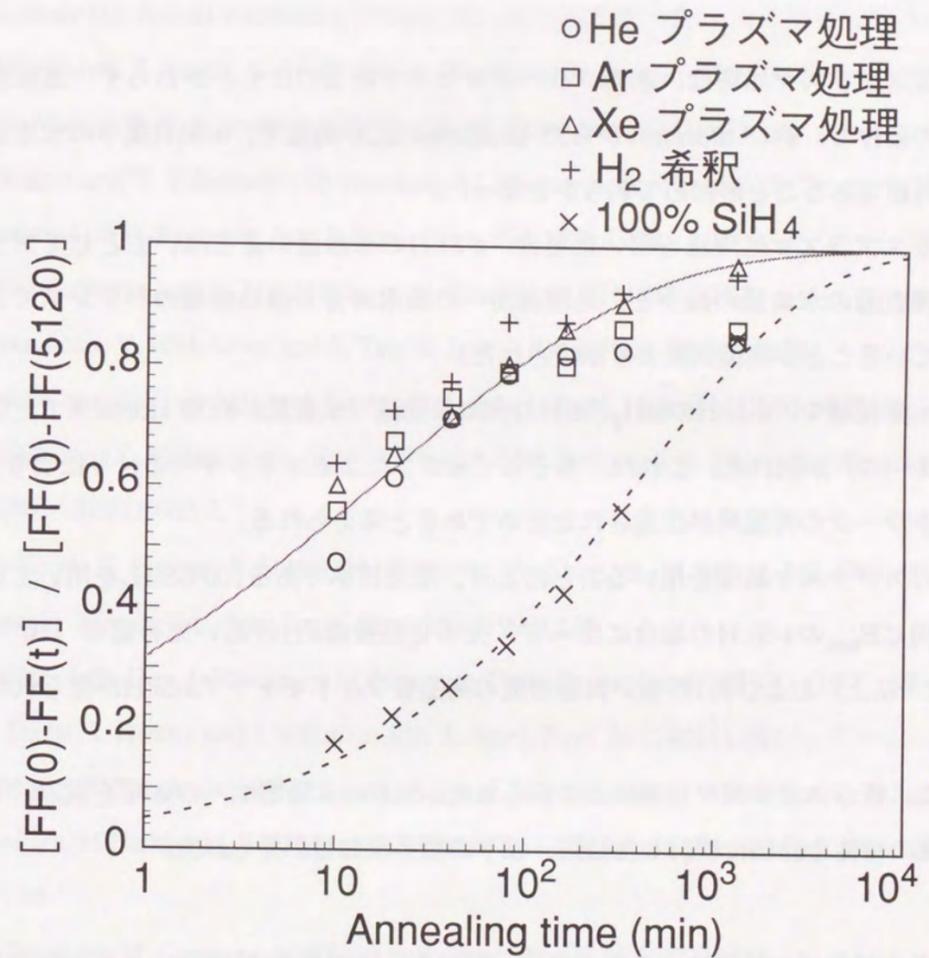


図2-17 各種製法により形成した発電層を有するa-Siシングル太陽電池の規格化F.F.の熱アニールによる回復（初期のF.F.を1、5120分照射後のF.F.を0として規格化）

## 2-4. 結言

本研究で開発したa-Si:Hの新形成法である希ガスプラズマ処理法により得られたワイドギャップa-Si:H膜の膜特性、成膜メカニズムを詳細に検討した結果、下記の重要な知見が得られた。

- (1) 希ガスプラズマ処理は、水素フリープロセスであるにもかかわらず、基板温度一定の条件で、約18 atomic%から35 atomic%の広い範囲で、a-Si:H膜中の水素量を制御可能であることが初めて明らかとなった。
- (2) 希ガスプラズマ処理法を用いた場合、a-Si:Hの水素量の変化は、主としてプラズマ処理表面の水素量の減少と、処理表面への高水素含有層の堆積のバランスで決定されていることが実験結果より示唆された。
- (3) 高水素領域で、a-Si:Hの $\text{SiH}_2/\text{SiH}$ の大幅な低減（水素量が約30 atomic%で、 $\text{SiH}_2/\text{SiH}\sim 0.1$ ）が図れた。これは、おそらく希ガスによるエネルギーの付与により、Siネットワークの再配列が促進されたためであると考えられる。
- (4) 希ガスプラズマ処理を用いることにより、従来標準である100% $\text{SiH}_4$ を用いて形成した同じ $E_{\text{opt}}$ のa-Si:Hの場合に比べて、光劣化前後に約1桁高い光導電率（ $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以上）および約1桁低い欠陥密度の高品質ワイドギャップa-Si:Hが得られた。

さらに、希ガスプラズマ処理により得られたa-Si:Hの太陽電池への応用を試み、その光劣化前後の特性を詳細に検討した結果、以下の重要な知見が得られた。

- (5) 希ガスプラズマ処理により得られたa-Si:Hを太陽電池のi層に用いることにより、膜特性同様、100% $\text{SiH}_4$ を用いて形成した同じ $E_{\text{opt}}$ のa-Si:Hをi層に用いた場合に比べて、光劣化前後の太陽電池特性の大幅な改善が達成された。
- (6) 希ガスプラズマ処理により、アニールされにくい光誘起欠陥の生成に関係があると考えられる短い時定数の光劣化を、水素希釈同様大幅に低減できることが初めて明らかとなった。

## [参考文献]

- 1) Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto and Y. Hamakawa: J. Appl. Phys. 53 (1982) 5273.
- 2) E. Holzenkampfer, J. Stuke and R. Fischer: Proc. 4th EC Photovoltaic Solar Energy Conf., Stresa, Italy (D. Reidel Publishing, Dordrecht, 1982) p. 778.
- 3) Y. Hishikawa, S. Tsuda, K. Wakisaka and Y. Kuwano: J. Appl. Phys. 73 (1993) 4227.
- 4) A. H. Mahan, P. Roboisson and R. Tsu: Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 335.
- 5) N. Nakamura, T. Takahama, M. Isomura, M. Nishiwaki, K. Yoshida, S. Tsuda, S. Nakano, M. Ohnishi and Y. Kuwano: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 1762.
- 6) E. Bhattacharya and A. H. Mahan: Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 1587.
- 7) S. Okamoto, Y. Hishikawa and S. Tsuda: Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 26.
- 8) Partha Chaudhuri and Ujjiwal Kumar Das: Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 3467.
- 9) S. Mashima, K. Hasezaki, A. Suzuki, Peter J. McElheny and A. Matsuda: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 219 (1991) 3.
- 10) U. Kroll, F. Finger, J. Dutta, H. Keppner, A. Shah, A. Howling, J.-L. Dorier and Ch. Hollenstein: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 258 (1992) 135.
- 11) H. Shirai, D. Das, J. Hanna and I. Shimizu: Tech. Digest Int. PVSEC-5 (1990) 59.
- 12) H. Shirai, J. Hanna and I. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L881.
- 13) S. Tsuda, T. Takahama, M. Isomura, H. Tarui, Y. Nakashima, Y. Hishikawa, N. Nakamura, T. Matsuoka, H. Nishiwaki, S. Nakano, M. Ohnishi and Y. Kuwano: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) 33.
- 14) M. Brodsky, M. Cardona, and J. Cuomo: Phys. Rev. B 16 (1977) 3556.
- 15) N. Maley and I. Szafrank: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 192 (1986) 663.
- 16) Y. Hishikawa, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi and Y. Kuwano: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 1008.
- 17) M. Sasaki, S. Okamoto, Y. Hishikawa, S. Tsuda and S. Nakano: Sol. Energy Mat. & Sol. Cells 34 (1994) 541.
- 18) T. Shimizu, H. Kidoh, A. Morimoto and M. Kumeda: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 586.
- 19) T. Shimizu, X. Xu, H. Kidoh, A. Morimoto, M. Kumeda: J. Appl. Phys. 64 (1988) 5045.

20) M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlik, Z. Kozisek, O. Stika and A. Triska: Solar Energy Materials 8 (1983) 411.

21) S. Okamoto, Y. Hishikawa, S. Tsuge, M. Sasaki, K. Ninomiya, M. Nishikuni and S. Tsuda: Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 1773.

22) L. Yang and L. Chen: Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 400.

23) L. Yang and L. Chen: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 297 (1993) 619.

### 第3章 ボトム太陽電池の高性能化

#### ～新デバイス構造、新ナローギャップ材料の検討～

##### 3-1. 緒言

マルチバンドギャップアモルファス太陽電池の変換効率向上の大きな課題の一つに、長波長光の有効利用が挙げられる。そのためには、ナローギャップ材料を用いたボトム太陽電池の特性向上が非常に重要である。a-Si:Hのナローギャップ化のためにゲルマニウム原子 (Ge) やすず原子 (Sn) と合金化した材料、すなわちa-SiGe:Hやa-SiSn:Hがこれまでに検討されてきた。中でもa-SiGe:Hは、SiH<sub>4</sub>とGeH<sub>4</sub>という半導体プロセスでは一般的に良く用いられている反応ガスを用いて容易に形成され、GeH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>ガス比を変化させることにより、連続的にE<sub>opt</sub>のナローギャップ領域での制御が可能であり、従来から積極的に研究開発が行われている。著者のグループでも、不純物制御による膜構造の緻密化<sup>1)</sup>、バンドギャップを決定する水素量とGe量の光劣化前後の最適組成制御<sup>2)</sup>等により、a-SiGe:H膜特性の改善を図ってきた。しかし、異種元素混入による構造乱れに起因した欠陥生成、水素原子のSi原子への選択的結合<sup>3)</sup>等により、未だにa-Si:Hに匹敵する膜特性が得られていないのが現状である<sup>4-10)</sup>。

これに対して、デバイス設計面から、a-SiGe:H膜の不十分な膜特性をカバーする試みとして、光学ギャップをキャリア輸送特性が改善されるように膜厚方向に変化させる技術であるE<sub>opt</sub>プロファイルがa-SiGe:H膜<sup>11, 12)</sup>、a-SiGe太陽電池の発電層<sup>13-18)</sup>に対して盛んに研究されてきた。通常、a-Si:Hを用いたpin構造の太陽電池の特性は少数キャリアである正孔の特性により決まっており、正孔はlimitting carrierと呼ばれる。a-SiGe:H膜では、a-Si:Hに比べてさらに正孔の移動度が小さいため、a-SiGe太陽電池の発電層に対して、電子の輸送特性を若干犠牲にしても正孔の輸送特性を向上できる構造が主流となっている<sup>13-17)</sup>。しかしながら、従来の構造で電流を稼ぐためには、比較的厚い発電層膜厚が必要となり、光劣化特性を含めて多くの課題がある。

一方材料開発の面からも、a-SiGe:Hに代わる次世代のナローギャップ材料として、a-Si:H/a-Ge:H積層膜の研究が古くから行われている<sup>18-20)</sup>。しかしながら、a-Ge:H層の膜質が、Ge関連ラジカルのsticking係数が大きい<sup>21)</sup>、Ge-H結合が弱い<sup>22)</sup>などの理由により、太陽電池に適用可能な膜質に至っていない<sup>23-28)</sup>。

本章の前半では、太陽電池の実用上最も重要な光劣化後効率の向上を目的として本研究で新たに開発したa-SiGe太陽電池構造である”強内部電界構造”に関して述べる。さらに、強内部電界構造の採用による、a-SiGe太陽電池の初期および光劣化後効率の向上に関して議論し、今後の太陽電池特性改善指針を得る。

本章の後半では、新次世代ナローギャップ材料として大きな可能性を秘めているa-Si:H/poly-Ge積層膜の低温形成に関して述べる。a-Si:H/a-Ge:H積層膜における固相成長 (solid phase crystallization : アモルファス材料を、熱アニールにより結晶化する手法であり、以後、単にSPCと呼ぶ)<sup>29, 30)</sup> 温度の差を利用したa-Ge:H層のみの選択的結晶化という独自の形成法を提案し、太陽電池への応用が十分可能な低い形成温度でのa-Si:H/poly-Ge積層膜の作製の検討、特にpoly-Ge層の高品質化について論じる。

### 3-2. ”強内部電界構造”の採用によるa-SiGe太陽電池の高性能化

#### 3-2-1. a-SiGe太陽電池の形成法

TCO基板上にa-SiGeシングル太陽電池を、RFプラズマCVDを用いて形成した。構造は、pin構造のp/i界面にキャリアの界面再結合低減効果のあるノンドープバッファ層 ( $p_b$ ) を挿入した構造すなわちTCO基板/p-a-SiC:H/ $p_b$ -a-SiC:H/i-a-SiGe:H/n-a-Si:H/裏面電極であり、p、n層の膜厚はいずれも $\sim 100$  Å一定とした。今回発電層に用いたa-SiGe:Hの形成条件を表3-1に示す。 $E_{opt}$ は $GeH_4/SiH_4$ 流量比を変化することにより制御し、水素希釈法<sup>4)</sup>により高品質a-SiGe:Hを形成した。

#### 3-2-2. $E_{opt}$ プロファイルの効果

a-SiGe:Hの $E_{opt}$ は、膜中の水素量とGe量により制御できる。水素量は、主として基板温度で制御し、Ge量は反応ガスの $GeH_4$ と $SiH_4$ の流量比で制御する。図3-1は、基板温度一定の条件 (230 °C) すなわち膜中水素量がほぼ一定の条件で、 $GeH_4/SiH_4$ を変化させた際の、膜中Ge量と $E_{opt}$ および光感度 (光導電率/暗導電率) の関係を示す。図より、膜中Ge量と $E_{opt}$ に非常に良い相関があり、また、Ge量の増加に伴い急激に光感度が低下することが分かる。現状では、 $E_{opt} < 1.3$  eVのナローギャップ領域で太陽電池に適用可能な膜質のa-SiGe:Hは得られておらず、限られた $E_{opt}$ 領域で、より高品質なデバイス特性を得ようとする試みが主流となっている。従来、図3-2に示すバンド図を有するダブルプロファイリング構造が主流であった。この構造が特性改善をもたらす原因としては、主として下記の4つが考えられる。

##### (1) i層内の内部電界の制御

p層側に向かって $E_{opt}$ が小さくなると、正孔に対する内部電界が増し、正孔の輸送特性が向上する。

##### (2) 移動度・寿命積の分布の制御

相対的に内部電界が弱いと考えられるn層側に、移動度・寿命積が高い $E_{opt}$ の大きい材料を用いることにより、n層側で発生する正孔の輸送特性が向上する。

##### (3) キャリア発生密度の分布制御

p層側に $E_{opt}$ の小さい材料を用いると、入射光のp層近傍での吸収割合が増加する。p層近傍で発生した正孔は、走行距離が短いために効果的に収集されることとなり、正孔の

表 3-1 a-SiGe:H発電層の形成条件

基板温度	120~350 °C	
ガス圧力	~20 Pa	
RF パワー密度	10-100 mW/cm <sup>2</sup>	
ガス流量	SiH <sub>4</sub>	30 sccm
	GeH <sub>4</sub>	2~5.2 Sccm
	H <sub>2</sub>	75 sccm

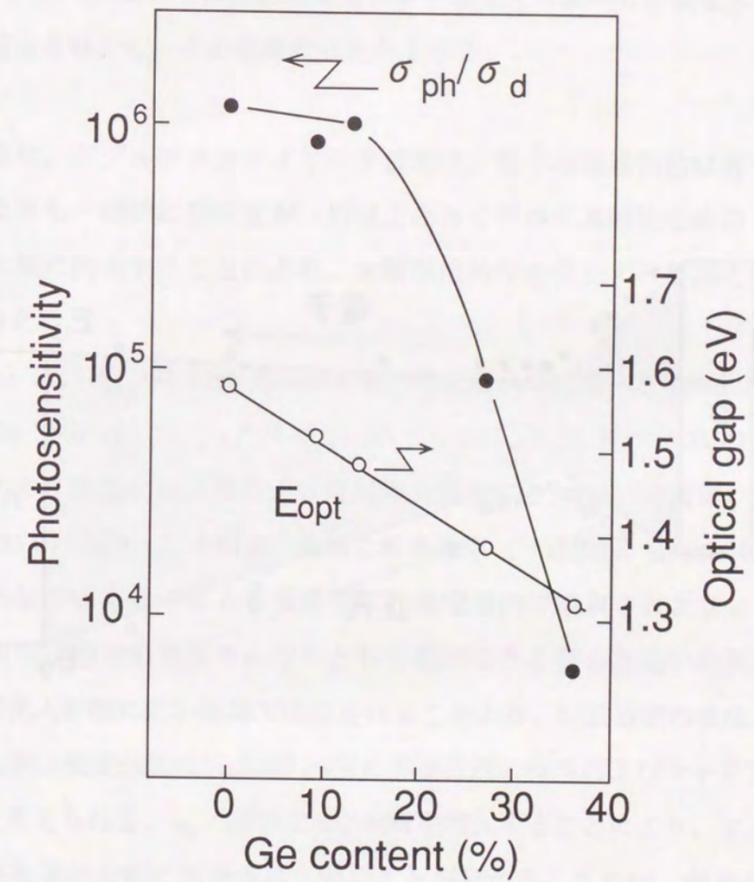


図 3-1 a-SiGe:Hにおける膜中Ge量と光感度、光学ギャップの関係  
(基板温度230°C一定)

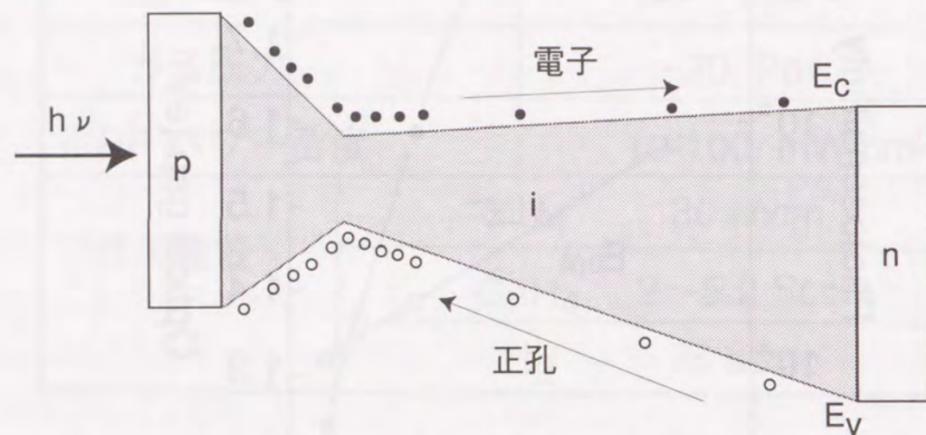


図3-2 ダブルプロファイリング構造のバンド図

収集効率が向上する。

(4) バンドオフセットの低減

a-Si:Hの標準的な $E_{opt}$ は $\sim 1.57$  eV程度であり、a-SiGe:Hのデバイスグレードで最も窄い $E_{opt} \sim 1.32$  eVと比べると、 $\sim 0.25$  eV程度の $E_{opt}$ の差がある。p層、n層にa-Si:Hを用い、i層にa-SiGe:Hを用いると、p/i、n/i界面でのこの急激なバンドの変化が原因で、キャリアの再結合準位が増加し、太陽電池特性の低下に繋がる。ダブルプロファイリング構造は、p/i、n/i界面いずれにおいてもバンド構造をスムーズに変化させ、界面でのキャリアの再結合を減少し、その収集効率を向上する。

以上のように、ダブルプロファイリング構造は、電子の輸送特性は若干犠牲にするものの、電子よりも一般的に移動度が一桁以上小さくデバイス特性を律速している正孔の輸送特性を大幅に向上することにより、太陽電池特性を向上するために考え出された構造であると言える。

図3-3 (a) は、 $E_{opt} \sim 1.32$  eVのa-SiGe:Hを発電層全体に用いた標準的な構造 (i層膜厚 $\sim 1500$  Å) のa-SiGe:Hシングル太陽電池の各バイアス電圧における-2Vの逆バイアス状態の収集効率により規格化した規格化収集効率 (破線) と、 $p_b/i$ 界面にa-Si:H層 ( $E_{opt} \sim 1.57$  eV、 $\sim 200$  Å) を挿入した構造の規格化収集効率 (一点鎖線) を比較したものである。逆バイアス状態の収集効率による規格化は、発電層内で吸収された光子に対して、太陽電池の動作状態で電気エネルギーとして利用できる割合と良い相関がある。また、短波長光ほど光入射側に近い領域で吸収されることより、短波長側の値は、p層とi層の界面付近の特性を、長波長側の値はn層とi層の界面付近の特性およびキャリア輸送特性を反映していると考えられる。 $p_b/i$ 界面にa-Si:H層を挿入することにより、主として短波長側の規格化収集効率が大幅に改善されていることが分かる。これは、前述したダブルプロファイリング構造の効果 (4) すなわち、 $E_{opt} \sim 1.7$  eVの $p_b$ 層と $E_{opt} \sim 1.32$  eVのi-a-SiGe:H層間でのバンドオフセットが原因で起こる界面近傍でのキャリアの再結合の低減によるものと考えられる。さらに、図3-3 (b) に、前述した $p_b/i$ 界面にa-Si:H層 ( $E_{opt} \sim 1.57$  eV、 $\sim 200$  Å) を挿入した構造とさらにその構造に対してi/n界面へもa-Si:H層 ( $E_{opt} \sim 1.57$  eV、 $\sim 1000$  Å) を挿入した構造 (実線) を採用した際の規格化収集効率の比較結果を示す。i/n界面へのa-Si:H層の挿入により、長波長領域での規格化収集効率が改善されることが明らかとなった。n層には、 $E_{opt} \sim 1.57$  eVとi/n界面に挿入したa-Si:H層とほぼ

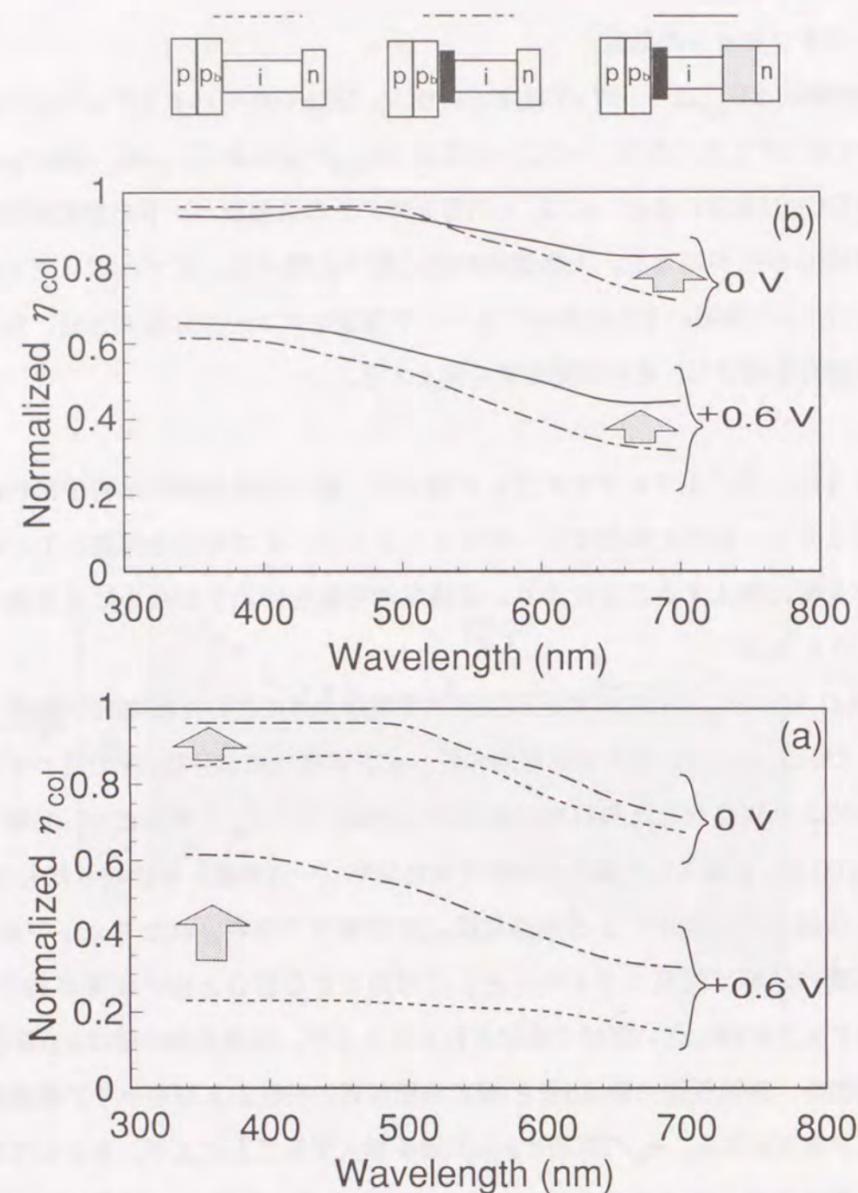


図3-3 a-SiGe太陽電池における発電層のバンド構造と規格化収集効率 (-2Vにおける収集効率により規格化) の関係 ((a)  $E_{opt} \sim 1.32\text{eV}$  の a-SiGe:H を i 層全体に用いた標準的な構造 (i 層膜厚  $\sim 1500\text{\AA}$ ) の a-SiGe:H シングル太陽電池の規格化収集効率 (破線) と、 $p_b/i$  界面に a-Si:H 層 ( $E_{opt} \sim 1.57\text{eV}$ ,  $\sim 200\text{\AA}$ ) を挿入した構造の規格化収集効率 (一点鎖線) の比較。(b)  $p_b/i$  界面に a-Si:H 層 ( $E_{opt} \sim 1.57\text{eV}$ ,  $\sim 200\text{\AA}$ ) を挿入した構造の規格化収集効率 (一点鎖線) とさらにその構造に対して  $i/n$  界面へも a-Si:H 層 ( $E_{opt} \sim 1.57\text{eV}$ ,  $\sim 1000\text{\AA}$ ) を挿入した構造の規格化収集効率 (実線) の比較)

同程度の  $E_{opt}$  の a-Si:H を用いているため、バンドオフセットの低減ではなく前述した前述したダブルプロファイリング構造の効果 (2) すなわち相対的に内部電界が弱いと考えられる n 層側に、移動度・寿命積が高い高品質 a-Si:H を用いることにより、n 層側で発生する正孔の効率的収集が実現できたと考える。勿論、 $i/n$  界面での n 層ドーパントであるリン (P) の、a-Si:H よりも相対的に不純物に敏感であるとされている a-SiGe:H 発電層への混入を低減できた効果も存在すると考える。

次に、 $E_{opt}$  プロファイルの効果を検討するため、図 3-4 に示す如く、図 3-3 で最も優れた収集効率を示した  $p_b/i$  界面、 $i/n$  界面の両方に a-Si:H 層を挿入した構造において、細線で示した a-SiGe:H 領域を  $E_{opt} \sim 1.32\text{eV}$  で一定とした構造 (膜厚  $\sim 1500\text{\AA}$ ) と、太線で示した  $p_b$  側から  $E_{opt}$  を  $1.32\text{eV} \rightarrow 1.57\text{eV}$  と連続的に変化させた構造 (膜厚  $\sim 2000\text{\AA}$ ) における規格化収集効率を比較した結果を示す。 $E_{opt}$  プロファイル構造の採用により、長波長感度が劇的に改善されていることが明らかとなった。これは、 $E_{opt}$  プロファイルにより正孔に対する内部電界が増し、正孔の輸送特性が向上した結果であると考えられる。すなわち、前述したダブルプロファイリング構造の効果 (1) による太陽電池特性改善である。著者は、Ge 量 0~36% ( $E_{opt} 1.57 \sim 1.32\text{eV}$ ) の a-SiGe:H を i 層に用いたダブルプロファイリング構造太陽電池の構造最適化、さらには不純物の低減により、マルチバンドギャップ太陽電池のボトム太陽電池への入射太陽光スペクトルをほぼ再現できる 650nm 以上の光を透過する赤色フィルタ下 (R65 フィルタ) で 3.4% (1cm 角) と世界最高レベルの初期変換効率を達成した。(図 3-5) さらに、その高品質 a-SiGe 太陽電池をボトム太陽電池として用いた a-Si/a-Si/a-SiGe 3 層マルチバンドギャップ太陽電池で世界最高レベルの初期変換効率 12.1% (1cm 角) を達成した。(図 3-6)

### 3-2-3. "強内部電界構造" の提案

a-SiGe 太陽電池を実用化するために特に重要となるのが光安定性である。前述した a-SiGe:H i 層のダブルプロファイリング構造は初期特性の改善には極めて有効である。しかしながら、デバイスグレードの膜質が得られている a-SiGe:H の  $E_{opt}$  領域に、現状では制限があることより、最ナローギャップ領域 ( $E_{opt}$  プロファイルで、最も  $E_{opt}$  の小さい領域) のみの  $E_{opt}$  プロファイル無しの構造 (i 層の  $E_{opt}$  一定) と同程度の光吸収量を実現するためには、ダブルプロファイリング構造を採用した場合は i 層のトータル膜厚を厚くすることが必要になってくる。光吸収量は太陽電池特性の短絡電流に大きく影響し、長波長領域

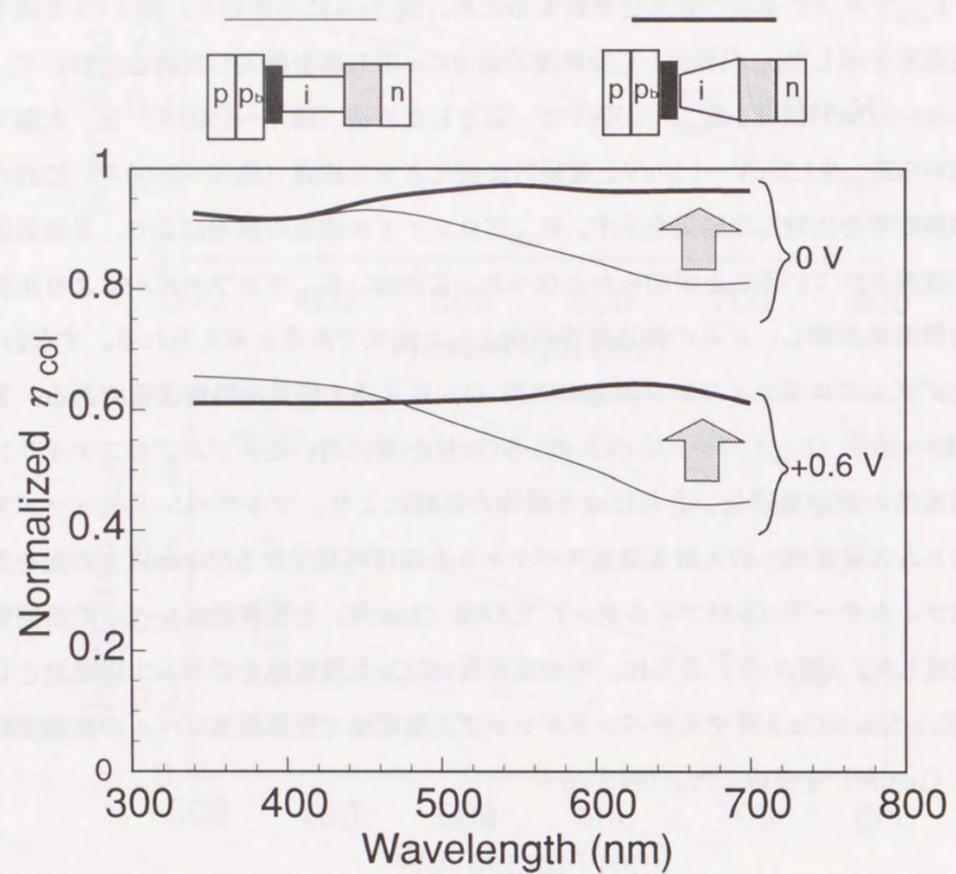


図3-4 a-SiGe太陽電池におけるi層の $E_{opt}$ プロファイル構造の有無による規格化収集効率 (-2Vにおける収集効率により規格化) の変化

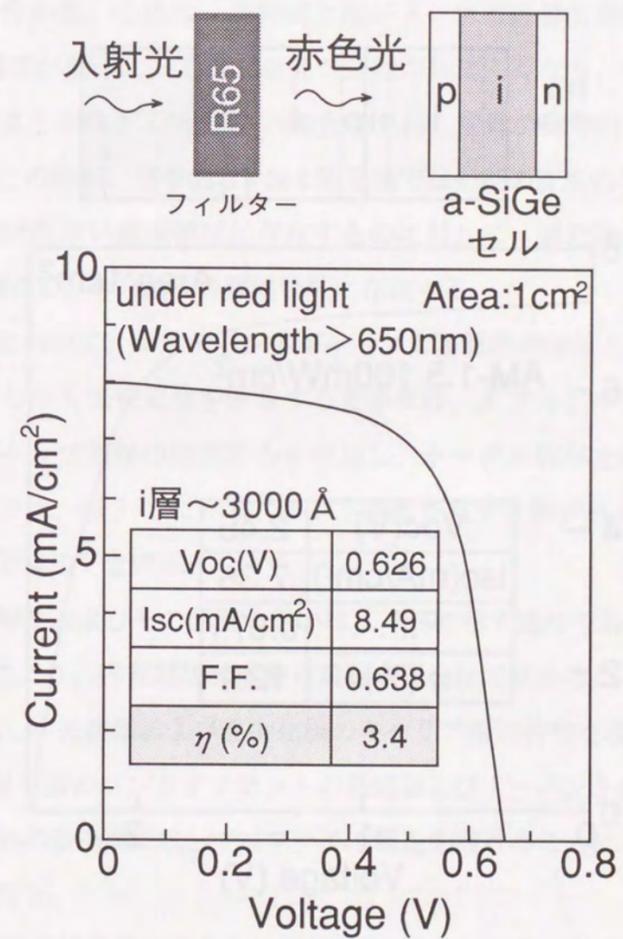


図3-5 ダブルプロファイリング構造を有するa-SiGe太陽電池の赤色フィルター下における初期I-V特性

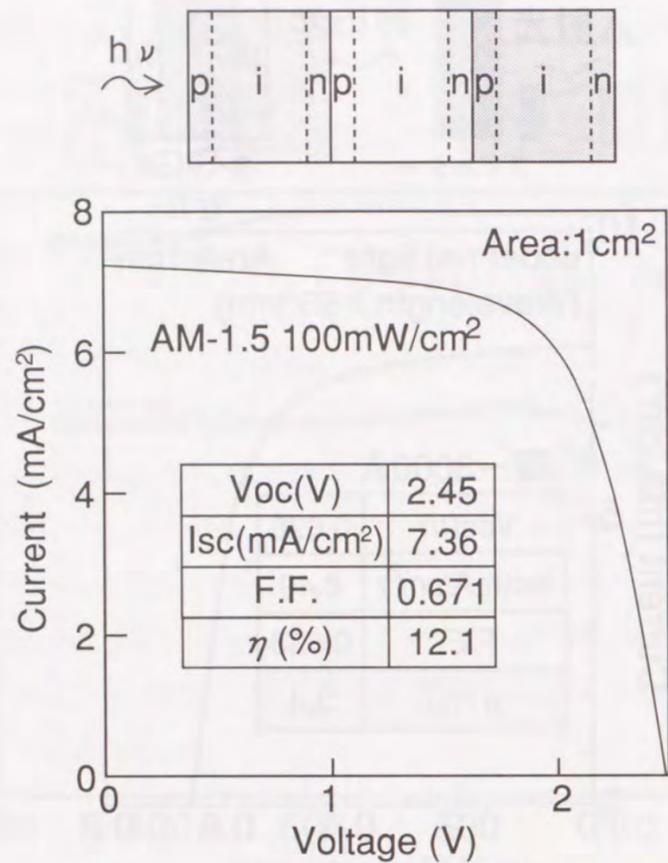


図3-6 ダブルプロファイリング構造を有するa-SiGe太陽電池をボトム太陽電池として用いたa-Si/a-Si/a-SiGe 3層マルチバンドギャップ太陽電池の初期I-V特性

の光の有効利用により高い変換効率を実現できるマルチバンドギャップ太陽電池においては、非常に重要なパラメータである。しかしながら、i層の膜厚増加は光安定性の低下に繋がること知られている。図3-7は、標準的なa-Si太陽電池 (i層 $E_{opt} \sim 1.58\text{eV}$ ) における、i層膜厚と光劣化率の関係を示す。光照射条件は、 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、160分の約1年相当の加速劣化条件である。図より、i層の膜厚増加に伴い、ほぼリニアに光劣化率が増加することが分かる。これは、光誘起欠陥がドーパ層近傍に空間電荷を形成することでi層中央部の電界が低下し、電子と正孔が分離されにくくなり、欠陥を介した再結合により消滅してしまう割合が、i層が厚い場合すなわち電界が相対的に弱い場合に顕著になるためである。この結果、標準的なa-Si太陽電池では初期の変換効率を最高にするi層膜厚は $>4000\text{\AA}$ と比較的厚い膜厚領域に存在するのに対して、劣化後の変換効率を最高にするi層膜厚は $\sim 2000\text{\AA}$ と半分以下の薄膜領域に存在する。

a-SiGe太陽電池において、マルチバンドギャップ太陽電池の設計上重要な光吸収量を低下することなく、しかも光安定性を改善するためには、ダブルプロファイリング構造における最ナローギャップ領域の膜厚割合を増加し、トータル膜厚を薄膜化することが効果的であり、本研究では、図3-8に示す、バンド構造を有する新デバイス構造を提案した。これを”強内部電界構造”と呼ぶ。

強内部電界構造の特徴およびその開発の狙いは、下記に示す通りである。

- (1) i層の薄膜化により、内部電界強度を発電層内部全体で強めることにより、キャリアの再結合を低減し、光初期および光劣化後のキャリア輸送特性を改善する。
- (2) ドーパ層/i層界面のバンドオフセットの低減およびドーパントのa-SiGe:H層への拡散を防止するための最小限の $E_{opt}$ プロファイル構造を設けることにより、光生成キャリアの有効利用を図る。
- (3)  $E_{opt}$ により最適形成条件が異なることが予想されるa-SiGe:Hに対して、i層として主に寄与する $E_{opt}$ を限定することで、光劣化を含めたa-SiGe:H膜の最適化をしやすいとする。

#### 3-2-4. 強内部電界構造と従来構造の初期特性の比較

i層膜厚 $\sim 3000\text{\AA}$ で $E_{opt}$ を $1.57\sim 1.32\text{eV}$ の間で変化させたダブルプロファイリング構造を有するa-SiGe:H太陽電池と、 $E_{opt} : 1.32\text{eV}$ のa-SiGe:Hをi層の大部分に用いたi層膜厚 $\sim 1500\text{\AA}$ の強内部電界構造を有するa-SiGe:H太陽電池の特性を詳細に比較した。図3-9は、零バイアス状態でのa-SiGe:H太陽電池の収集効率を、従来構造であるダブルプロファイ

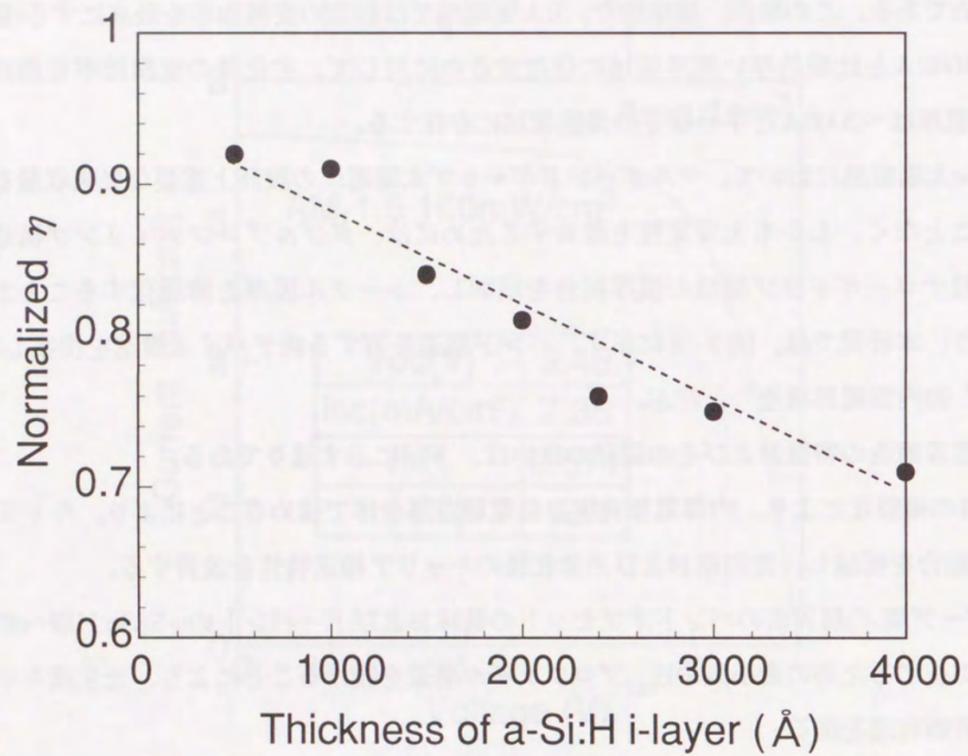


図3-7 標準的構造を有するa-Si太陽電池 ( $i$ 層 $E_{opt}$ : 1.58eV) の光劣化後規格化効率 (光劣化後効率/初期効率) の $i$ 層膜厚依存 (光照射: 500mW/cm<sup>2</sup>、25℃、160分)

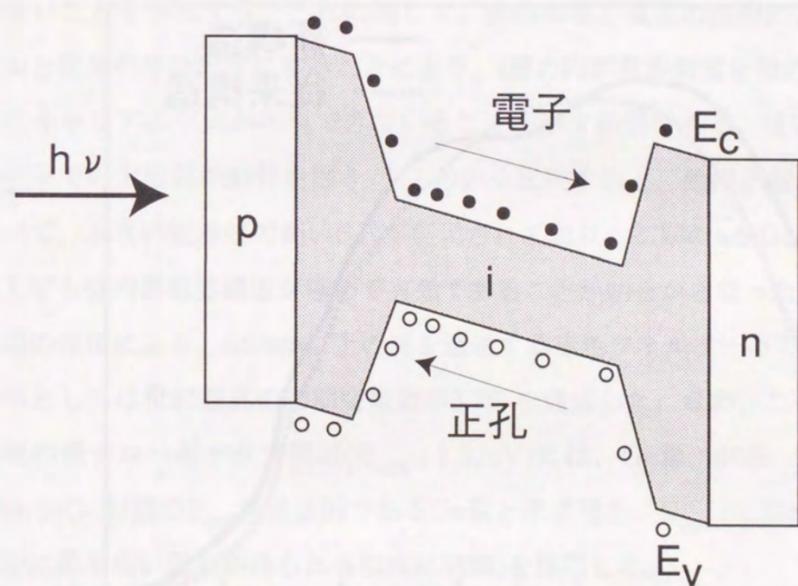


図3-8 本研究で新たに提案した強内部電界構造を有するa-SiGe太陽電池のバンド図

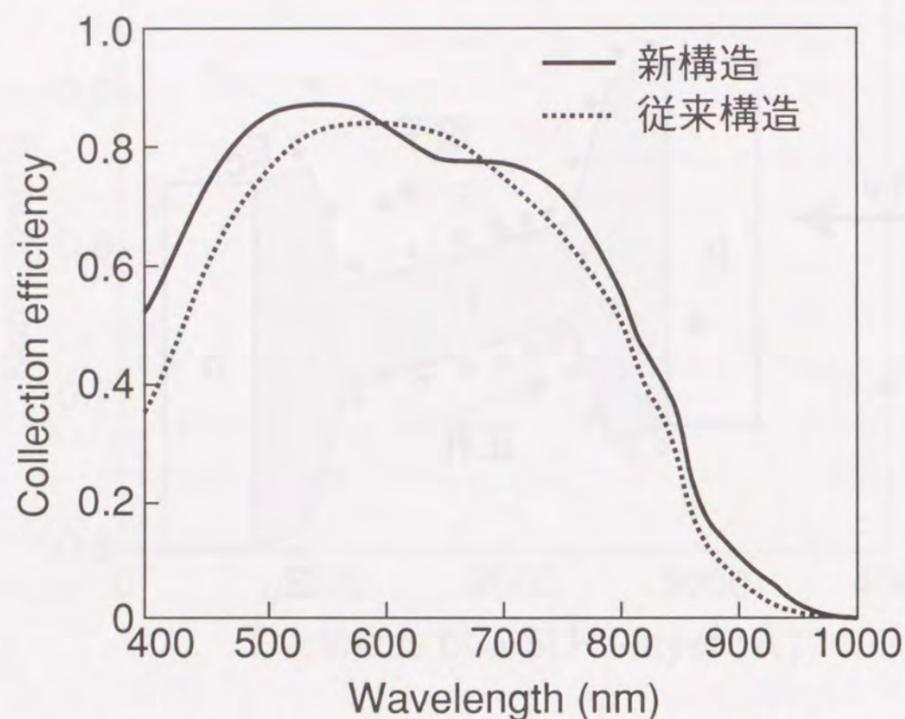


図3-9 強内部電界構造（新構造）及びダブルプロファイリング構造（従来構造）を有するa-SiGe太陽電池の収集効率比較

リング構造と本研究で新たに開発した強内部電界構造を用いた場合についてそれぞれ測定し、比較した結果である。図より、短波長感度、長波長感度共に強内部電界構造が優れていることが分かる。優れた短波長感度は、発電層の内部電界が強まったことによるp/i界面近傍でのキャリアの再結合低減効果を示唆する。

長波長側に関しては、トータル吸収量に違いがあることが予想されるため、収集効率のみからは議論できない。したがって、図3-10に、太陽電池内部で吸収された光に対する収集効率（収集効率/1-セル反射率）すなわち内部量子効率を比較した。図より、強内部電界構造を採用することにより、700nm以上の長波長全領域での内部量子効率の改善が確認された。この結果は、ダブルプロファイリング構造でも、i層膜厚が~3000Å程度ではi層のうちn層側に相対的に内部電界が弱い領域が生じ、キャリアを効果的に収集できていないことを示唆する。これに対して、強内部電界構造の採用により発電層膜厚を~1500Åと従来の半分程度にすることにより、i層の内部電界強度を強めてn層側でもより効果的にキャリアの収集が実現できていることを示す結果である。また、両者の赤色フィルター下での太陽電池特性を図3-11の如く比較すると、強内部電界構造では従来構造に比べて、大きい電流値で高いF.F.が実現されており、初期のa-SiGe太陽電池特性を改善する上でも強内部電界構造が極めて有効であることが明らかとなった。

本構造の採用により、650nm以上の光を透過する赤色フィルター下での1cm角のa-SiGe太陽電池としては世界最高の初期変換効率3.7%を達成した。なお、この強内部電界構造太陽電池の最ナローギャップ領域( $E_{opt}$ : 1.32eV)には、Ge量: 40%、水素量: 9%のa-SiGe:H(a-SiGe:H膜の $E_{opt}$ 決定要因であるGe量と水素量を、 $E_{opt}$ : 1.32eVのa-SiGe:Hに対して初期に最も高い効率が得られる組成に制御)を採用した。

### 3-2-5. 強内部電界構造と従来構造の光安定性の比較

強内部電界構造と従来構造であるダブルプロファイリング構造を有するa-SiGe太陽電池の光安定性を比較した結果を図3-12に示す。光照射は加速劣化条件（AM1.5、500mW/cm<sup>2</sup>の入射光のR65フィルター透過光、48°C、5時間）を採用し、I-V特性はR65フィルター下で測定した。図より、従来構造は、i層膜厚が~3000Åと厚いために、5時間後の劣化率は~13%と比較的大きかったのに対して、強内部電界構造はi層膜厚が~1500Åと薄いために、劣化率を半分以下の~6%に抑えることができた。以上の結果より、強内部電界構造は、a-SiGe太陽電池の初期特性のみならず光劣化後の特性を大幅に改善でき

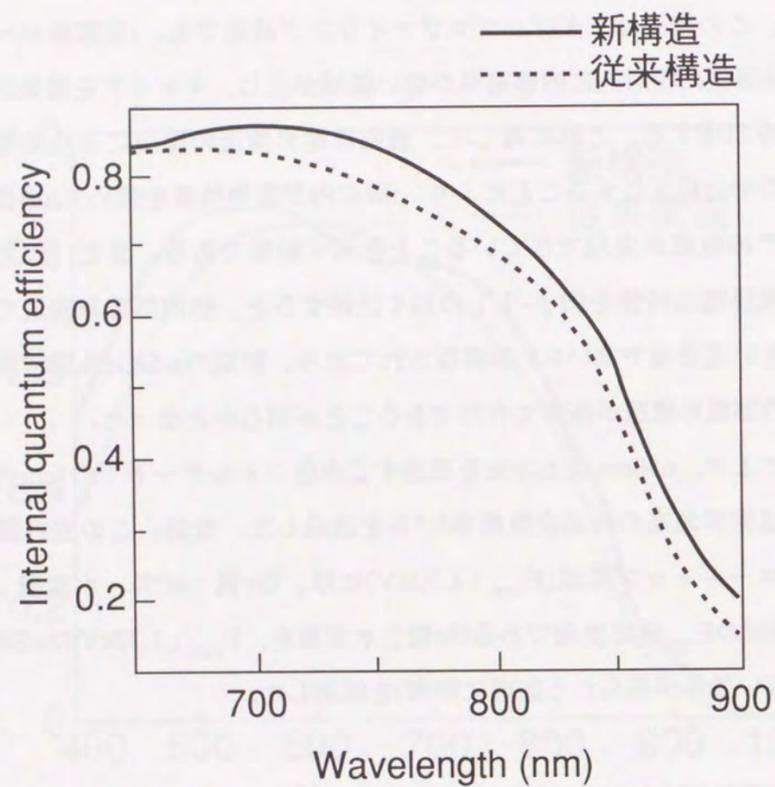


図3-10 強内部電界構造（新構造）及びダブルプロファイリング構造（従来構造）を有するa-SiGe太陽電池の内部量子効率（収集効率/1-セル反射率）比較

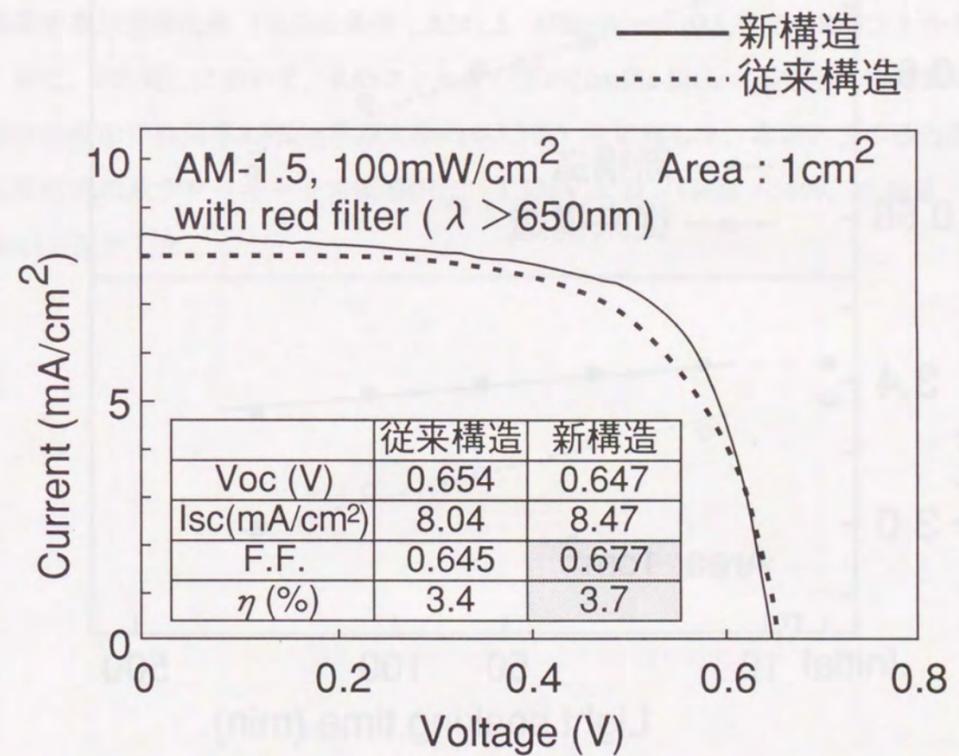


図3-11 強内部電界構造（新構造）及びダブルプロファイリング構造（従来構造）を有するa-SiGe太陽電池の初期I-V特性比較

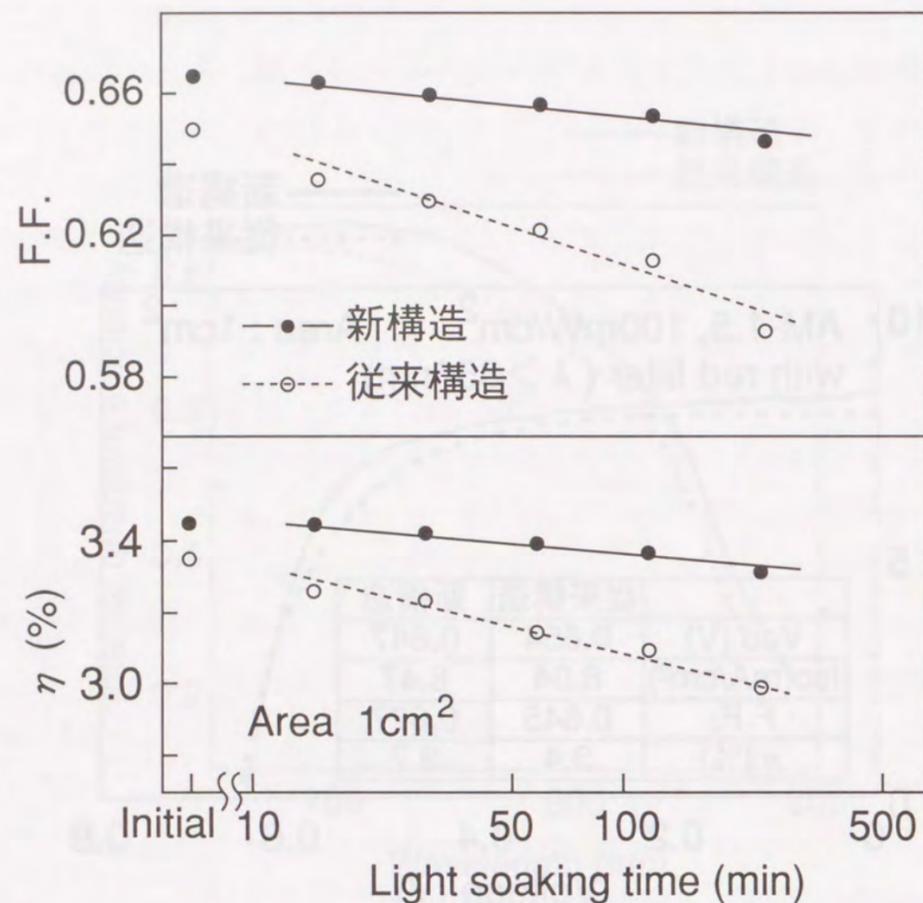


図3-1 2 強内部電界構造（新構造）及びダブルプロファイリング構造（従来構造）を有するa-SiGe太陽電池の光劣化（測定条件：AM-1.5、100 mW/cm<sup>2</sup>+R65フィルター下、25℃、劣化条件：500 mW/cm<sup>2</sup>+R65フィルター下、48℃、開放状態）

る構造であることが明らかとなった。さらに、図3-1 3に、強内部電界構造を有するa-SiGe太陽電池（i層の最ナローギャップ領域の $E_{opt} : 1.32\text{eV}$ ）のi層膜厚（グレーデッド領域の膜厚は一定）と光劣化後規格化効率（光劣化後効率/初期効率）の関係を示す。図より、a-Si太陽電池同様、i層の膜厚の増加に伴う光劣化率の急激な増加が確認された。この結果は、強内部電界構造a-SiGe太陽電池の更なる劣化後効率向上のためには、現状よりもさらにナローギャップ領域でのa-SiGe:Hの高品質化によるi層の薄膜化が、電流を低下させることなく劣化率を低減する意味でも非常に重要であることを示唆する。現状の、i層の最ナローギャップ領域の $E_{opt} : 1.32\text{eV}$ において、a-SiGe:H膜の光劣化後の最適組成技術と強内部電界構造の最適化により、図3-1 4の如く約1年相当の屋外暴露条件を再現する加速劣化後（光照射条件：AM1.5、500mW/cm<sup>2</sup>の入射光のR65フィルター透過光、48℃、6時間）において、R65フィルター下の1cm角a-SiGe太陽電池の変換効率としては世界最高の変換効率3.3%（初期変換効率3.7%）を達成した。なお、この強内部電界構造太陽電池の最ナローギャップ領域( $E_{opt} : 1.32\text{eV}$ )には、Ge量：36%、水素量：7%のa-SiGe:Hを採用した。

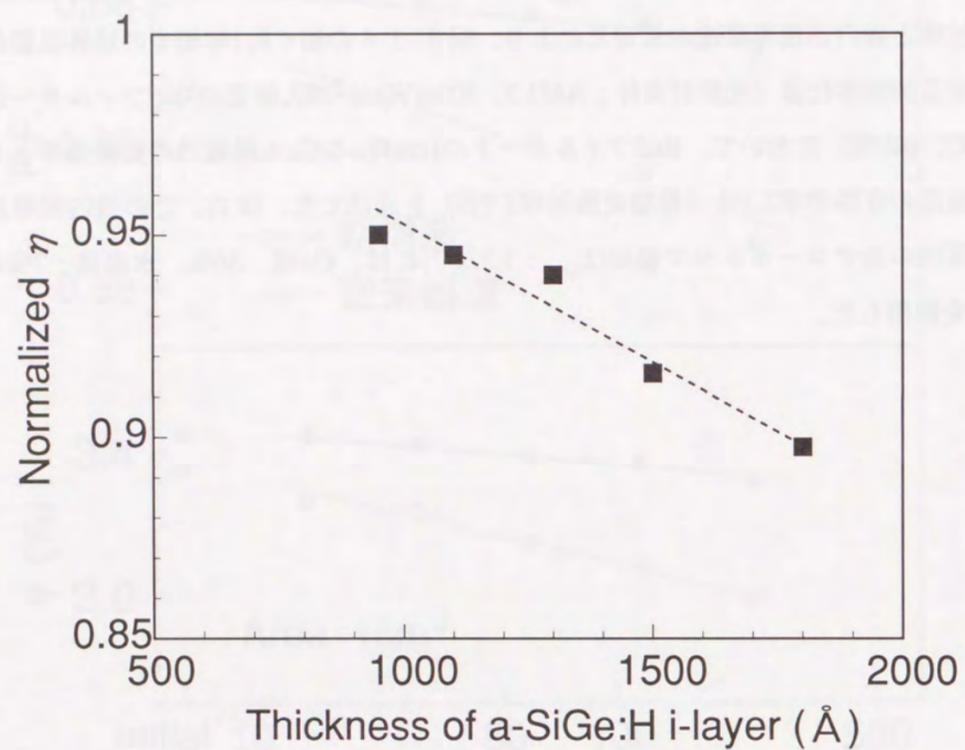


図3-13 強内部電界構造を有するa-SiGe太陽電池の光劣化後規格化効率（光劣化後の効率/初期の効率）のi層膜厚依存（測定条件：AM-1.5、100 mW/cm<sup>2</sup>+R65フィルター下、25℃、劣化条件：500 mW/cm<sup>2</sup>+R65フィルター下、48℃、6時間、開放状態）

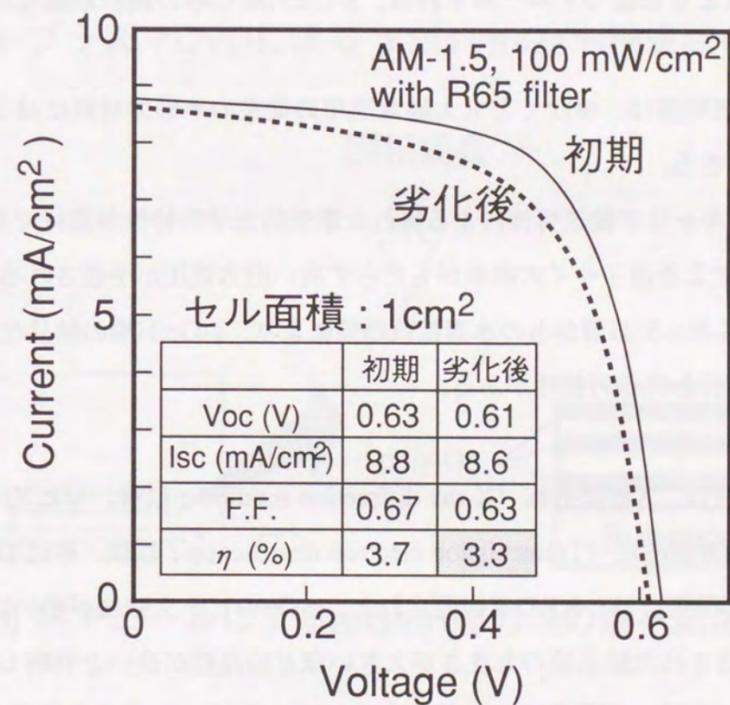


図3-14 強内部電界構造を有するa-SiGe太陽電池の光劣化前後のI-V特性（測定条件：AM-1.5、100 mW/cm<sup>2</sup>+R65フィルター、25℃、劣化条件：500 mW/cm<sup>2</sup>+R65フィルター下、48℃、6時間、開放状態）

### 3-3. 固相成長法によるa-Si:H/poly-Ge積層膜の低温形成

#### 3-3-1. a-Si:H/poly-Ge積層膜の提案および形成法

本研究でa-Si:H/poly-Geの形成に用いた固相成長法は、図3-15に示す如く2つのプロセスで構成される。まず最初に、RFプラズマCVDにより、石英基板上に交互にa-Si:H層とa-Ge:H層を形成する。a-Si:H、a-Ge:Hの各層の形成条件は表3-2に示す通りであり、膜特性の評価に用いた膜も同一の形成条件である。次に、赤外線ゴールドイメージ炉により、窒素雰囲気中で2時間アニールすることにより、結晶化を行う。ここで、a-Si:Hの固相成長温度は $\sim 600^{\circ}\text{C}$ <sup>29, 30)</sup>とa-Ge:Hのそれ( $< \sim 450^{\circ}\text{C}$ )と比べて十分高いため、a-Si:Hの固相成長温度より低温でアニールすれば、a-Ge:H層のみの選択結晶化が可能となる。

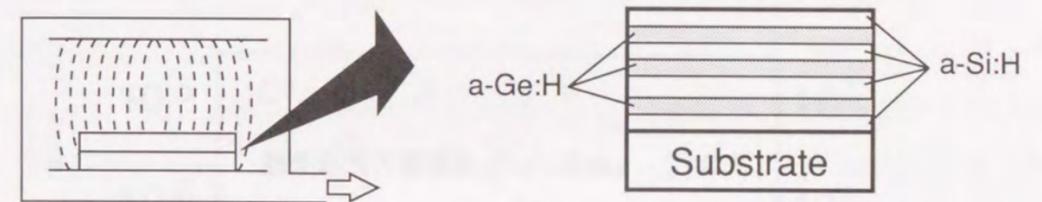
a-Si:H/poly-Ge積層膜は、少なくとも太陽電池用の従来の半導体材料にはない以下の3つの特性が期待できる。

- 1) poly-Geの良好なキャリア輸送特性による優れた電氣的・光学的特性が期待できる。
- 2) 薄膜超格子構造による量子サイズ効果がもたらす高い出力電圧が予想される<sup>31)</sup>。
- 3) 水素量を多く含んだa-Si:H層からの水素拡散効果により、a-Ge:H層の結晶化と同時に結晶粒界の終端が行われる可能性がある。

poly-Ge膜の結晶性は、X線回折法(X-ray diffraction method: 以後、単にXRDと呼ぶ)および透過型電子顕微鏡測定(Transmission electron microscopy: 以後、単にTEMと呼ぶ)により評価した。本研究では、XRDで観測された、c-Geのピーク強度が強いほど、あるいは、TEM像で確認された結晶粒の大きさが大きいほど結晶性が良いと判断した。また、poly-Ge膜のキャリア密度、移動度は、磁界強度5000 G、温度300 Kの条件下でのホール効果測定により決定した。

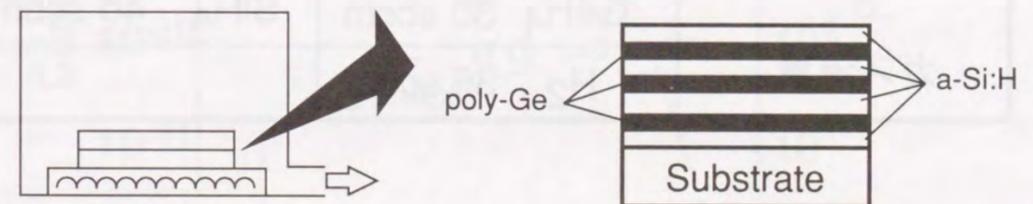
#### 3-3-2. a-Si:H膜、a-Si太陽電池の耐熱性

a-Si:H/poly-Ge積層膜を太陽電池用の新ナローギャップ材料として使用するためには、下地のa-Si:Hドーパ膜及び積層膜の構成単位であるa-Si:H層への熱ダメージをできる限り小さくできるa-Ge:Hの結晶化温度の選択が非常に重要となってくる。従って、a-Si:H膜およびa-Siシングル太陽電池への熱アニール温度( $T_a$ )の影響を考察した。図3-16は、



(a) プラズマCVDによる a-Si:H/a-Ge:H積層膜の堆積

固相成長



(b) 熱アニールによる a-Ge:H層のみの選択結晶化

図3-15 固相成長法のブロック図

表 3 - 2 a-Si:H/a-Ge:H各層の形成条件

	(a) a-Ge:H	(b) a-Si:H
基板温度	250~350 °C	180~400 °C
ガス圧力	~20 Pa	~27 Pa
RF パワー密度	~30 mW/cm <sup>2</sup>	~30 mW/cm <sup>2</sup>
ガス流量	GeH <sub>4</sub> 30 sccm	SiH <sub>4</sub> 40 sccm
	H <sub>2</sub> 36 sccm	

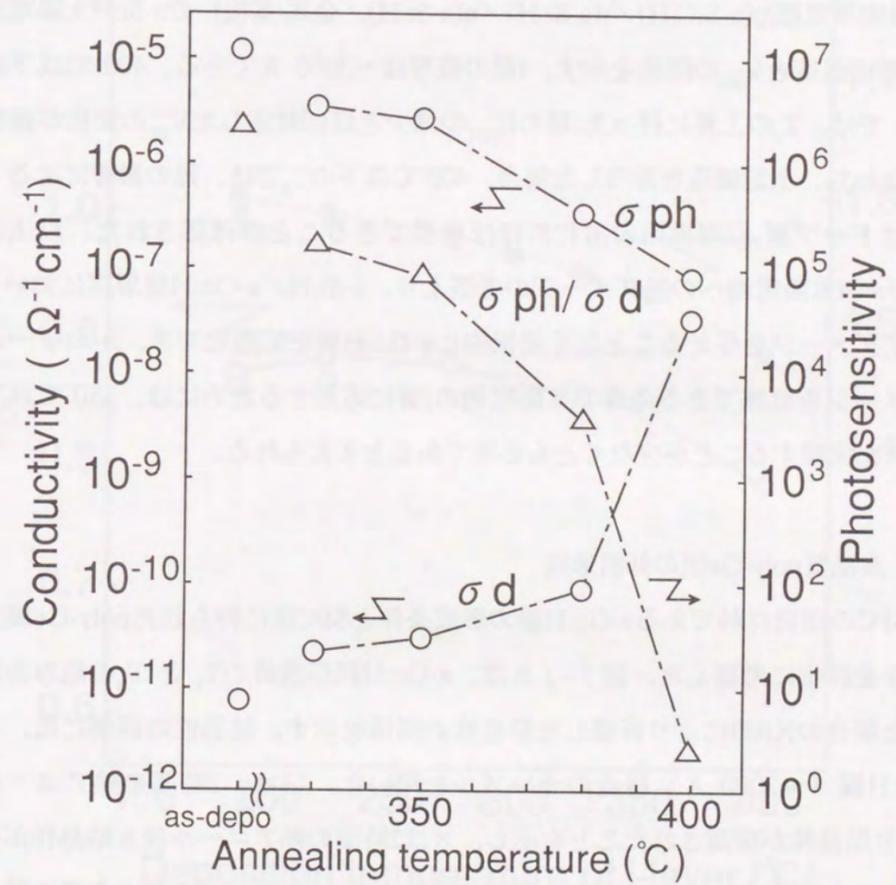


図 3 - 1 6 a-Si:H膜の熱アニールによる導電率 (○)、光感度 (△) の変化  
(アニール時間: 2時間一定)

基板温度250 °Cで形成された膜厚~3000 Åのa-Si:Hにおける $\sigma_{ph}$ 、 $\sigma_d$ 及び光感度 ( $\sigma_{ph}/\sigma_d$ ) のアニール温度による変化を示す。アニールは、a-Si:H/Al電極間の相互拡散の影響を除去するためにAl電極蒸着前に窒素雰囲気中で2時間行った。 $T_a$  が350°C以上では、Siへの結合水素の脱離<sup>32)</sup> や水素原子拡散の際のSi-Si結合切断が原因と思われる熱欠陥の生成に伴う急激な光感度の低下が観測された。

次に、a-Si太陽電池の $V_{oc}$ に対する $T_s$ の影響を評価した。図3-17は、サブストレートタイプ (透明導電膜/p(a-SiC:H)/i(a-Si:H)/n(a-Si:H)/金属/基板) のa-Si:H太陽電池におけるi層の形成温度と $V_{oc}$ の関係を示す。i層の膜厚は~3000 Åである。400 °C以下の基板温度 ( $T_s$ ) では、 $T_s$ の上昇に伴ったi層の $E_{opt}$ の減少とほぼ対応した $V_{oc}$ の変化が観察された<sup>33)</sup>。すなわち、上記構造を採用した場合、400 °C以下の $T_s$ では、熱の影響によるドーブ層もしくはドーブ層/i層界面の劣化がほぼ無視できることが確認された。以上の、a-Si:H膜及びa-Si太陽電池への熱ダメージの考察より、a-Si:H/a-Ge:H積層膜において、a-Si:H層に熱ダメージを与えることなく選択的にa-Ge:H層を結晶化でき、かつドーブ層等への熱ダメージを低減できる条件で太陽電池のi層に応用するためには、350 °C以下の低温プロセスを実現することが少なくとも必要であると考えられる。

### 3-3-3. 高品質poly-Ge膜の低温形成

次に、SPCの出発材料であるa-Ge:H膜の形成条件とSPC後に得られたpoly-Ge膜の結晶性との関係を詳細に考察した。図3-18は、a-Ge:H膜形成時の $T_s$ と $T_a$ の組み合わせを変化させた場合のXRDにより評価した結晶性の関係を示す。結晶性の評価には、石英基板/a-Ge:H膜 (~3000 Å) 構造のサンプルを用いた。○は、2時間の熱アニール後にXRDにより結晶性が確認されたことを示し、×は2時間の熱アニール後も結晶性が確認されなかったことを示す。また、△は、膜形成時すなわち熱アニール前にすでに結晶性が確認された条件を示す。図3-18より、基板温度290 °C~330 °Cで形成されたa-Ge:H膜は、350 °C、2時間の熱アニールで結晶化していることが明らかとなった。この結晶化温度は、従来報告されているa-Ge:H膜の結晶化温度の中で最も低い値である<sup>33)</sup>。しかしながら、基板温度250 °C以下で形成されたa-Ge:H膜は、350 °Cの熱アニール後でさえも、結晶性を示さなかった。さらに、350°C以上の高温で形成したGe:H膜は、熱アニール前にすでに結晶性が確認されたため、SPCにより初めて結晶性を確認できたpoly-Ge膜と区別するために、ここでは微結晶Ge ( $\mu c$ -Ge)と呼ぶ。GeH<sub>4</sub>ガスの熱分解温度が~350°C程度で

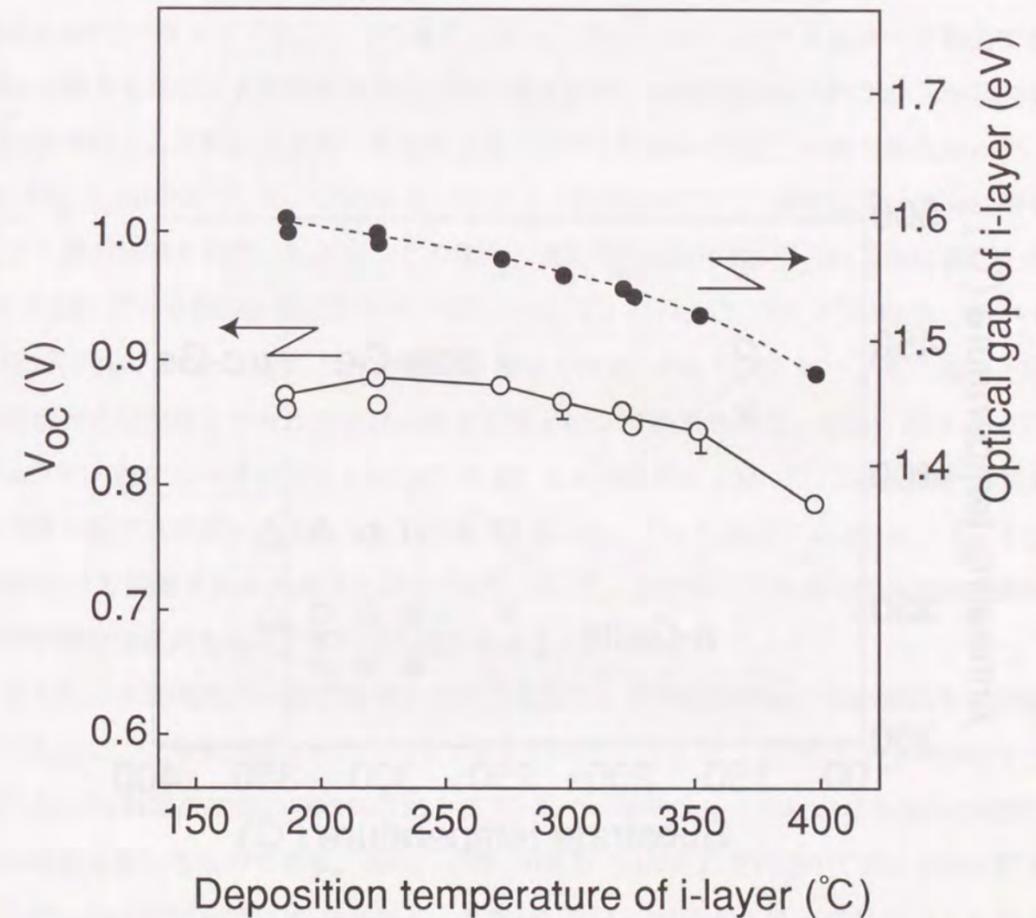


図3-17 a-Si太陽電池のi層の形成温度と開放電圧 (○) の関係及びa-Si:H膜の形成温度とi層の $E_{opt}$  (●) の関係の比較

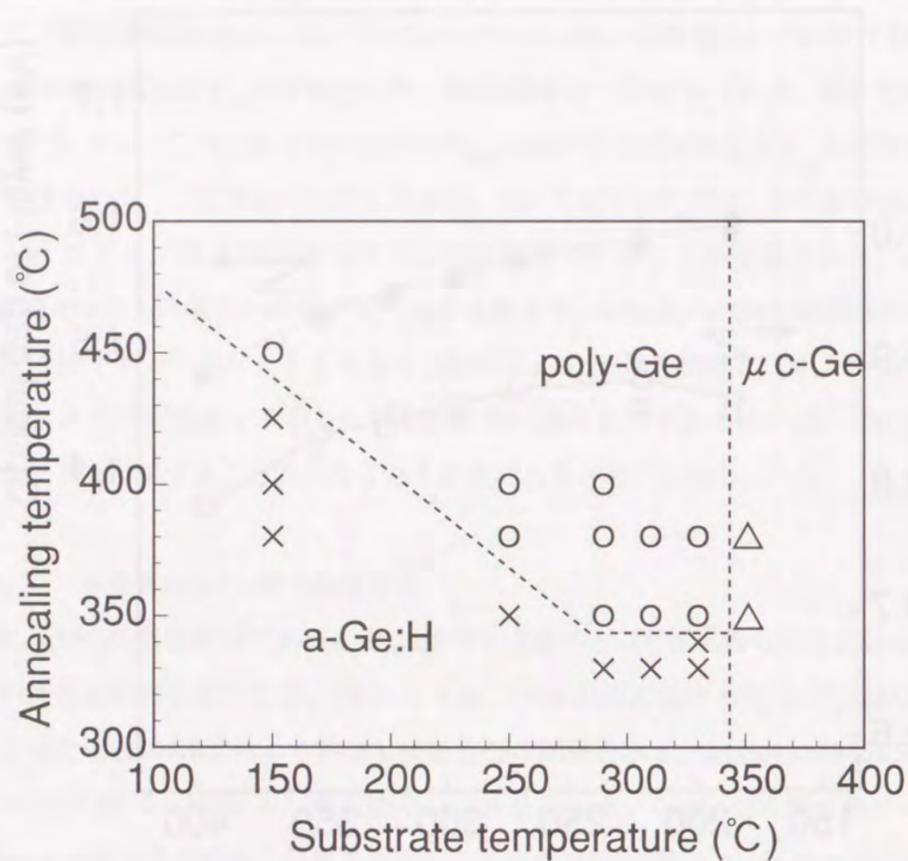


図3-18 a-Ge:Hの成膜温度と熱アニールによる構造変化の関係  
 (×: アニール後もXRDによる結晶性ピークが観察されない条件  
 ○: アニール後にXRDによる結晶性ピークが観察された条件  
 △: アニール前から既にXRDによる結晶性ピークが観察された条件)

あることから、350°C以上の高温では、成膜時のプラズマ中に結晶核を形成しやすいラジカル(Geイオン)が多く存在している、もしくは気相中でGe微粒子が生成されている等の理由が考えられるが、詳細は明らかになっていない。

a-Ge:H膜形成時の $T_s$ と結晶性の関係をさらに詳細に検討するため、基板温度とアニール温度の組合わせ( $T_s, T_a$ )が(290°C, 350°C), (330°C, 350°C)および(350°C, 350°C)の場合について、XRDのパターンの比較を行った。図3-19(a)は( $T_s, T_a$ )が(290°C, 350°C)の場合のXRDパターンである。この場合、裏面の基板からのシグナルに比べて極めて弱いc-Geに關与したピークが観察された。言い換えれば、290°Cで形成されたa-Ge:H膜をSPCの出発材料として用いた場合、非常に結晶性に乏しいpoly-Ge膜しか得られなかった。一方、( $T_s, T_a$ )が(330°C, 350°C)の場合、図3-19(b)に示す如く、非常に強いc-Geに關与したピークが観察された。しかも、この場合、大粒径のpoly-Geが得られるのに適した強いGe(111)ピーク配向が観察された。また、( $T_s, T_a$ )が(350°C, 350°C)の場合、図3-19(c)に示す如く、Ge(220)ピーク配向が観察された。Ge(220)ピーク配向は、一般的に数百Åの結晶粒とアモルファスが混在するμc-Geで観察される。実際、図3-20に示すように、熱アニール前後におけるSEMによる表面観察およびXRDより、200~300Å程度の微小粒が高密度に含まれた構造であり、しかも、350°Cの熱アニールにより、SEM、XRDにより観察される結晶性には変化が見られず、おそらく結晶核密度が極めて高いことが結晶粒径拡大を阻止しているためであると考えられる。

さらに、太陽電池への応用を考えた場合重要な、光学的な特性からの結晶性の評価を行うために、光吸収係数スペクトルも比較を行った。図3-21は290°Cおよび330°Cで形成したa-Ge:H膜の初期の吸収係数および350°Cでの熱アニール後におけるpoly-Ge膜の吸収係数を比較したものである。図中、点線(a)及び(b)はそれぞれ290°Cおよび330°Cで形成したa-Ge:H膜の初期の吸収係数を、実線(c)及び(d)はそれらを出発材料として用いたSPCにより得られたpoly-Ge膜の吸収係数を示す。図より、( $T_s, T_a$ )が(330°C, 350°C)のpoly-Ge膜は、従来報告されているc-Ge<sup>34)</sup>の吸収係数スペクトルとほぼ完全に一致することが確認された。この結果は、c-Geとほぼ同じ光学的バンド間遷移が( $T_s, T_a$ )が(330°C, 350°C)のpoly-Ge膜において支配的であることを示し、図3-19(b)で確認されたXRDでの優れた結晶性と良い相関がある。しかしながら、( $T_s, T_a$ )が(290°C, 350°C)のpoly-Ge膜は、高エネルギー側(>1eV)でa-Ge:Hと同等の吸収係数を示し、低エネルギー側ではc-Geとほぼ同じ吸収係数を示すというアモルファスと結晶の光学的特性を併せ

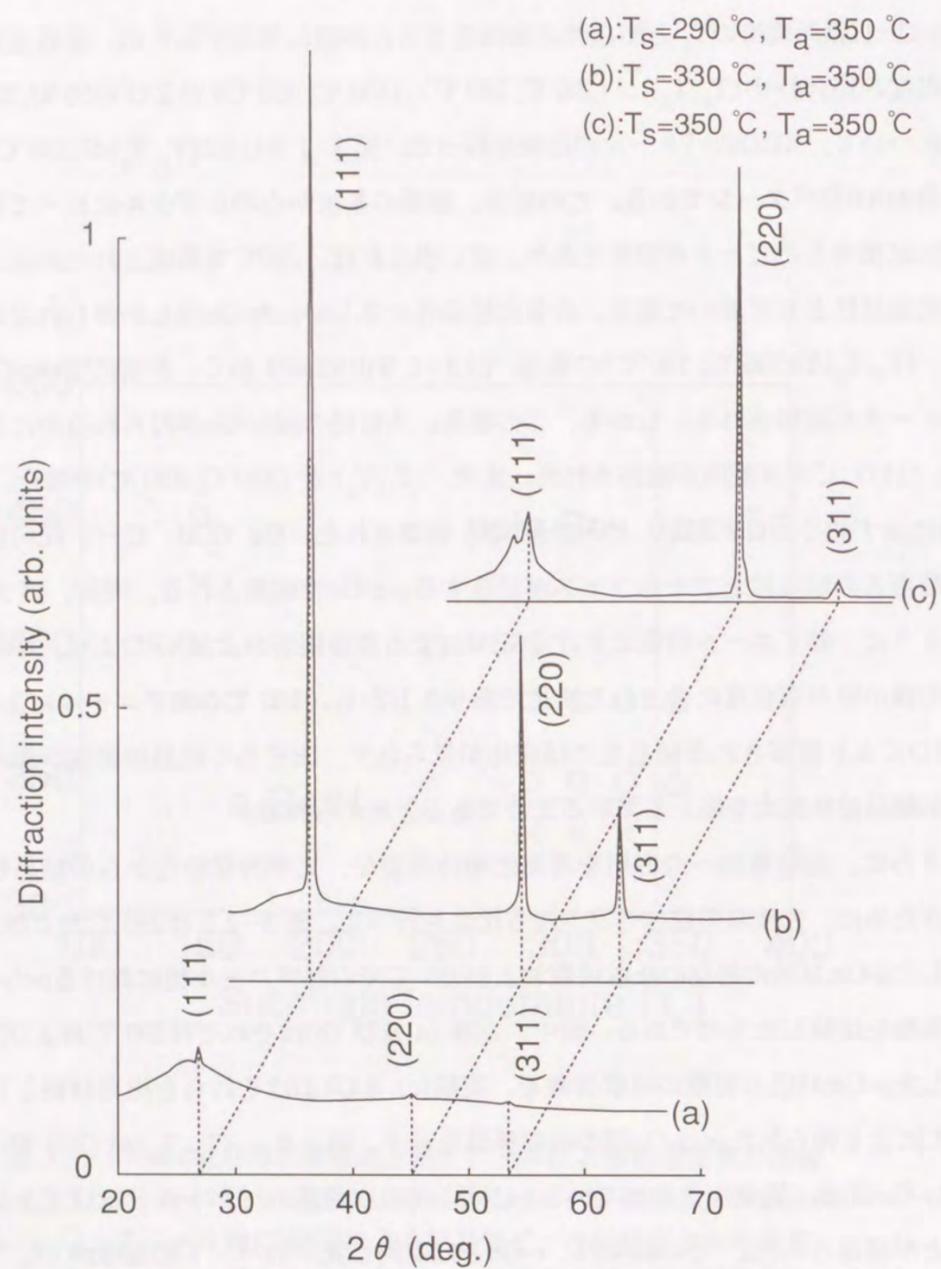


図 3-1 9 異なる基板温度で成膜されたa-Ge:Hの熱アニール (350°C、2時間) 後のX線回折スペクトルの比較

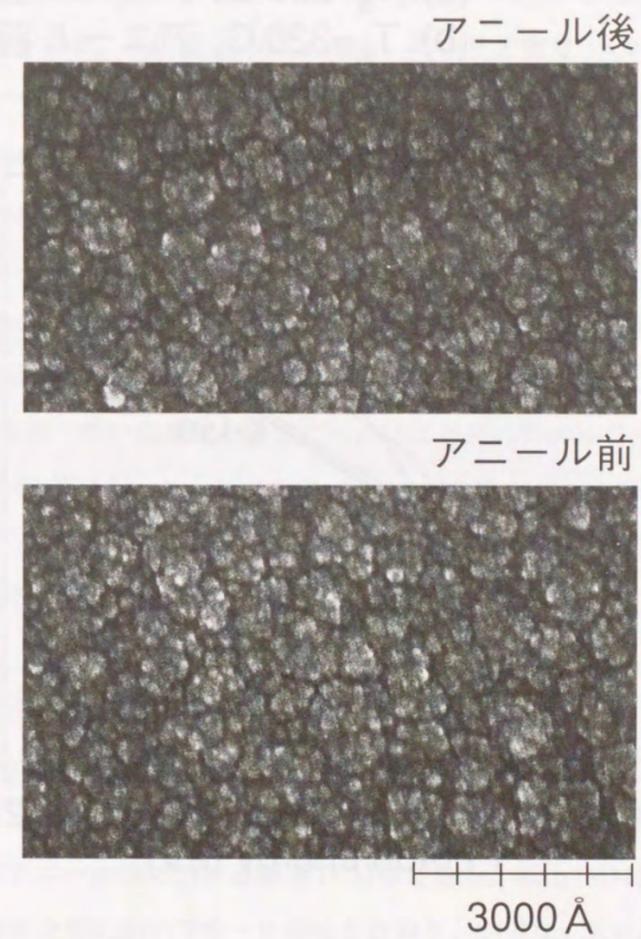


図 3-2 0 基板温度350°Cで形成した微結晶Ge膜のアニール前後 (350°C、2時間) のSEM像

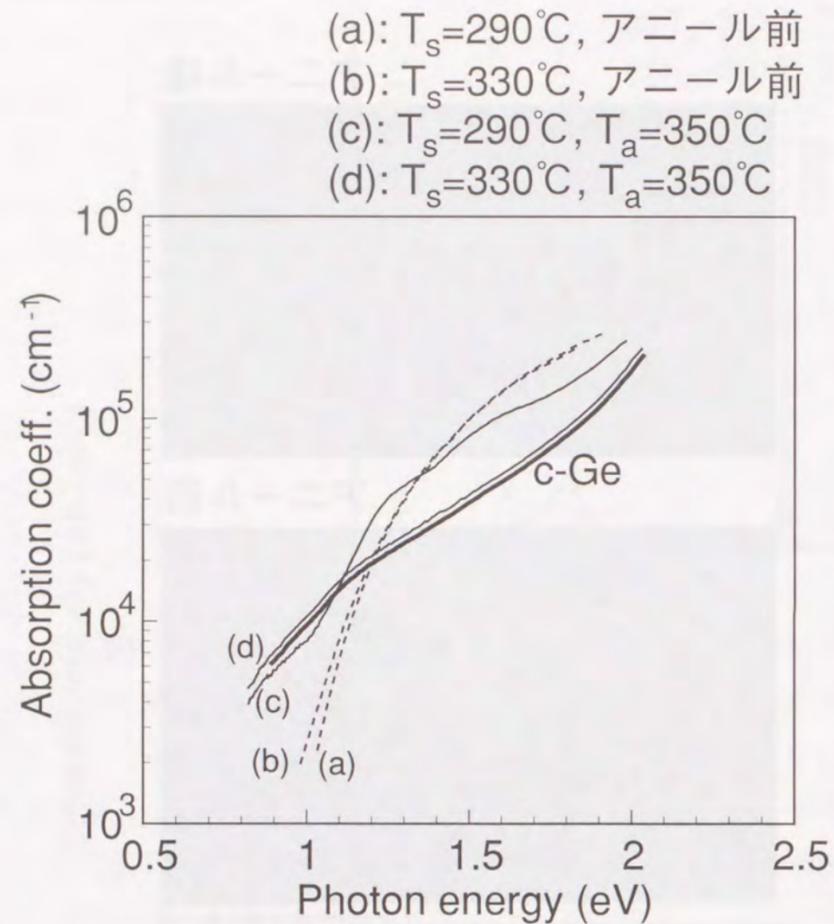


図3-21 異なる基板温度で成膜されたa-Ge:Hの熱アニール(350°C、2時間)による光吸収係数の変化

持つことが確認された。これは、図3-19(a)のXRD観察結果とも対応しており、SPCにより十分に結晶化されていないa-Ge:Hが非常に多く含まれていることを示唆する結果である。このように、出発材料の形成温度が40°C程度変化しただけで、構造的、光学的な結晶性が劇的に変化することが初めて明らかとなった。図3-22は、SPCの出発材料であるa-Ge:H膜の成膜時の $T_s$ と、SPC後(350°C、2時間)のpoly-Ge膜のホール移動度、キャリア密度の関係を示す。基板温度330°Cの場合、キャリア密度： $4.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ でホール移動度： $70 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ と今回の実験の範囲では最高の特性が得られた。しかし、このホール移動度はc-Geのそれと比べると、1桁以上も低い値である。優れた構造的、光学的な結晶性にもかかわらず、十分な電気的特性が得られない原因としては、poly-Geの結晶粒界でのキャリアトラップが考えられる。今後、水素パッシベーション等の技術により、大幅な電気的特性の改善が期待される。以上のように、a-Ge:H膜堆積時に微結晶化する直前の基板温度である330°Cで形成したa-Ge:H膜をSPCの出発材料として用いることにより、350°Cという極めて低い温度での熱アニールによる高品質poly-Ge膜の形成に初めて成功した。このpoly-Ge膜に対して、優れたGe<111>配向性、c-Geとほぼ同等の光学的吸収係数を確認した。今後、水素パッシベーション等の結晶粒界の高品質化技術の検討により、大幅な電気的特性改善が期待される。

#### 3-3-4. a-Si:H/poly-Ge:H積層膜の形成

前節で高品質poly-Ge膜が得られたSPCの出発材料形成温度330°Cで、a-Ge:H/a-Si:H積層膜を形成し、a-Ge:H層のみの選択的結晶化を初めて試みた。図3-23は、a-Ge:H/a-Si:H積層膜の熱アニール前における断面TEM像である。断面TEM像より、a-Ge:H、a-Si:H各層が、積層膜全体において均一に形成されており、明確なa-Si:H/a-Ge:H界面の存在が確認できる。また、各層の膜厚は、a-Ge:H層 $\sim 1000 \text{ \AA}$ 、a-Si:H層 $\sim 50 \text{ \AA}$ と、ほぼ実験誤差範囲で設計通りの膜厚が実現できていることが確認できた。

積層構造におけるa-Ge:H層のSPC温度は、積層する他方の材料、各層の膜厚設計により、大きく異なることが知られている<sup>35, 36)</sup>。図3-24は、350°C、2時間で、a-Ge:H/a-Si:H積層膜を熱アニールした後の、断面TEM像である。また、図3-25に、積層膜の界面部分を詳細に観察するための、高倍率な断面TEMを示す。図3-24、25より、前節のa-Ge:H単膜のSPCと同じ条件での低温SPCにより、狙い通りa-Ge:H層のみの選択的結晶化が実現できていることが明らかとなった。しかも、poly-Ge/a-Si:H積層界面は、

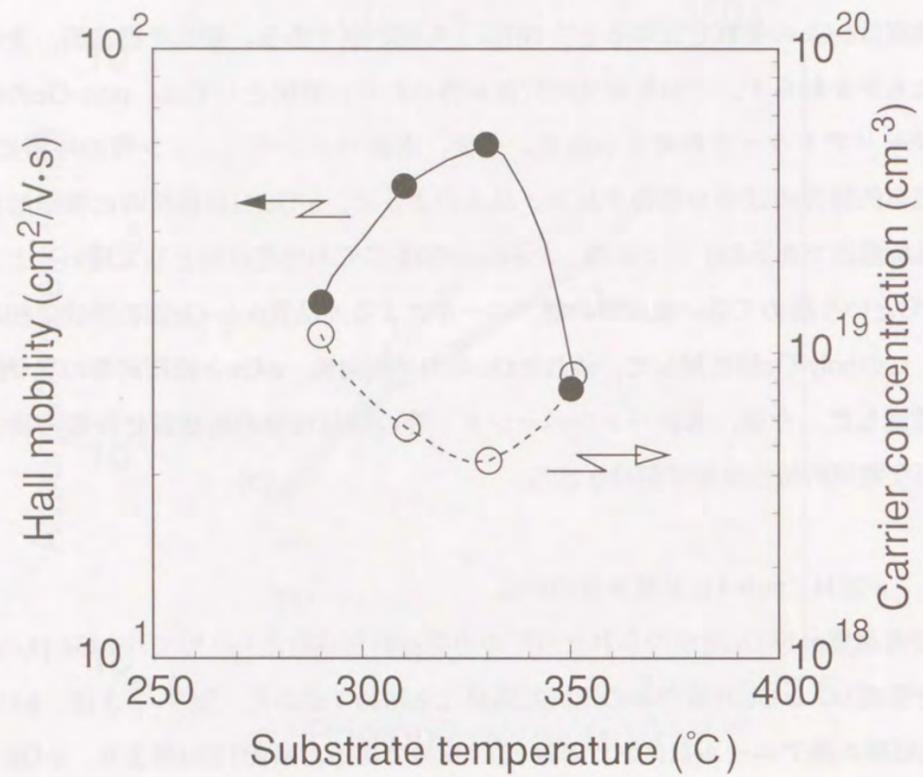


図 3-2 2 異なる基板温度で成膜されたa-Ge:Hの熱アニール (350°C、2時間) 後におけるホール移動度、キャリア密度の関係 (●:ホール移動度、○:キャリア密度)

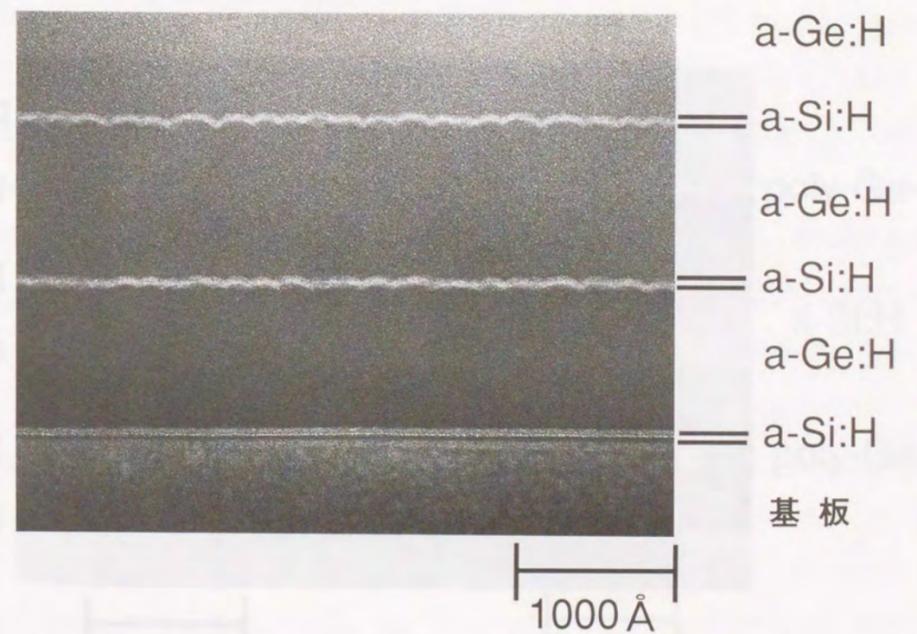


図 3-2 3 a-Si:H/a-Ge:H積層膜の固相成長前の断面TEM像

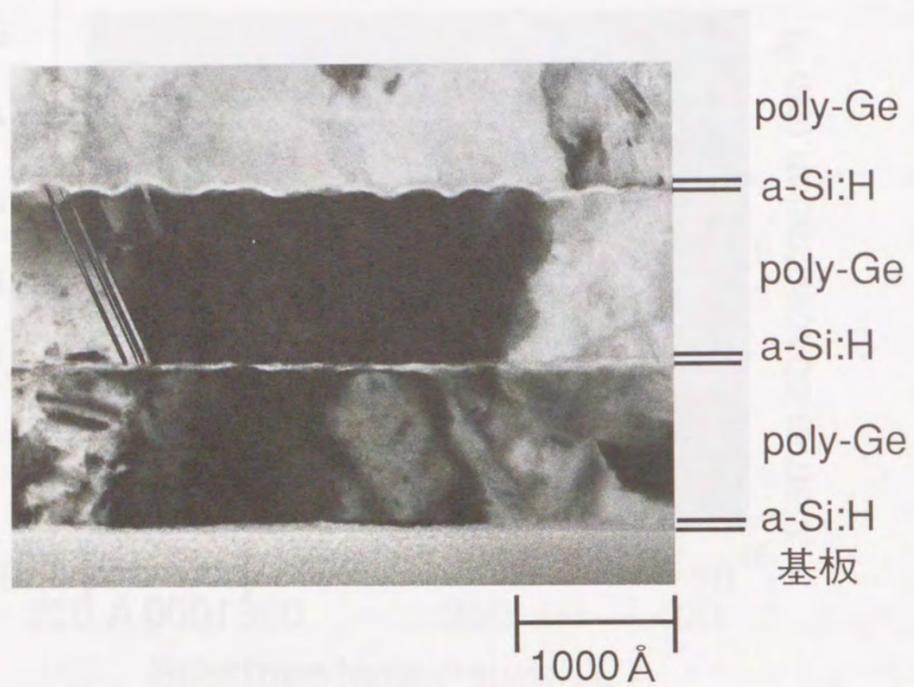


図 3-2 4 固相成長により得られたa-Si:H/poly-Ge積層膜の断面TEM像

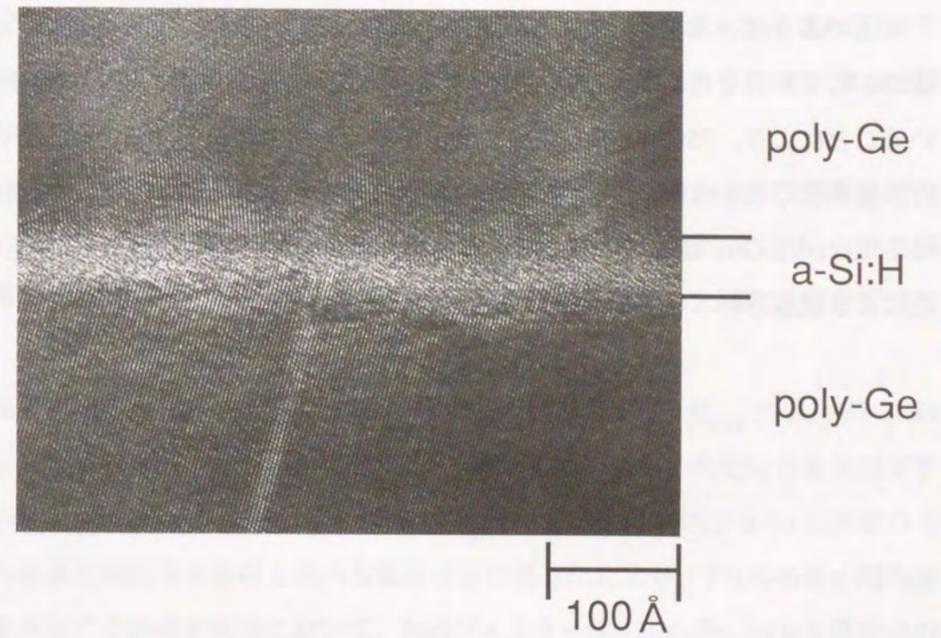


図 3-2 5 固相成長により得られたa-Si:H/poly-Ge積層膜界面部分の断面TEM像

非常に平坦かつ明瞭である。おそらく、 $350^{\circ}\text{C}$ という極めて低いSPC温度が、結晶化の過程でのpoly-Ge/a-Si:H積層界面での構成原子の相互拡散を抑制したのではないかと考える。さらに、poly-Ge層は、その単位膜厚の3倍以上の結晶粒径( $\sim 3000\text{ \AA}$ )を有し、図3-25においても明瞭な結晶格子像が観察でき、極めて優れた構造的結晶性を示すことが明らかとなった。一般的に、積層構造における結晶化の際には、各単位層間の界面自由エネルギーが減少する方向への構造的変化すなわち構成元素の相互拡散が観察される<sup>12)</sup>。しかしながら、本実験における低温SPCにより得られたa-Si:H/poly-Ge積層膜は、その出発材料の形成条件を含めた詳細な検討により、結晶化に伴う界面自由エネルギーの変化を極めて小さく抑制できた可能性がある。

以上のように、本研究では、a-Ge:H層が膜堆積時に微結晶化する直前の基板温度である $330^{\circ}\text{C}$ で形成したa-Ge:H膜を用いたa-Si:H/a-Ge:H積層膜を、SPCの出発材料として用いることにより、 $350^{\circ}\text{C}$ という極めて低い温度での熱アニールによりa-Ge:H層のみを選択的に結晶化したa-Si:H/poly-Ge積層膜の形成に初めて成功した。この積層膜は、明瞭かつ平坦なpoly-Ge/a-Si:H積層界面を有し、poly-Ge層は、単位膜厚の3倍もの大きな結晶粒により構成されていることが明らかとなった。

### 3-4. 結言

a-SiGe太陽電池のi層における $E_{\text{opt}}$ プロファイルの効果を検討し、光劣化後効率の向上を目的とした”強内部電界構造”を新たに開発し、光劣化前後の太陽電池特性の詳細な検討を行い、以下の重要な結果を得た。

- (1) Ge量0~36%のa-SiGe:Hをi層に用いたダブルプロファイリング構造太陽電池の各 $E_{\text{opt}}$ プロファイル領域の効果を明らかにし構造最適化を図った結果、R65フィルターを用いた光照射下で3.4% (1cm角)と世界最高レベルの変換効率を達成した。さらに、その高品質a-SiGe太陽電池をボトム太陽電池として用いたa-Si/a-Si/a-SiGe 3層マルチバンドギャップ太陽電池で世界最高レベルの初期変換高率12.1% (1cm角)を達成した。
- (2)  $E_{\text{opt}}: 1.32\text{eV}$ のa-SiGe:Hをi層の大部分に用いたi層膜厚 $\sim 1500\text{ \AA}$ の強内部電界構造(ダブルプロファイリング構造の場合最適膜厚は $\sim 3000\text{ \AA}$ )の採用により、i層内部の内部電界強度を制御し、特に長波長領域での内部量子効率に大幅な改善を実現した。
- (3) 強内部電界構造の採用により、a-SiGe太陽電池(i層の最ナロー $E_{\text{opt}}: 1.32\text{eV}$ )において、従来(劣化率は $\sim 13\%$ )の半分以下の $\sim 6\%$ と極めて高い光安定性を実現できた。さらに、i層の最ナローギャップ領域の $E_{\text{opt}}: 1.32\text{eV}$ において、a-SiGe:H膜の光劣化後の最適組成技術の適用と強内部電界構造の最適化により、約1年相当の屋外暴露条件を再現する加速劣化後において、R65フィルター下の1cm角a-SiGe太陽電池の世界最高の劣化後変換効率3.3% (初期変換効率3.7%)を達成した。

次世代ナローギャップ材料として低温SPCによるa-Si:H/poly-Ge積層膜を新たに提案し、その出発材料のa-Si:H/a-Ge:H積層膜の形成条件とSPC条件、さらにはSPC後のpoly-Geの結晶性の系統的な検討を行い、以下の重要な知見を得た。

- (4) a-Ge:H膜堆積時に微結晶化する直前の基板温度である $330^{\circ}\text{C}$ で形成したa-Ge:H膜をSPCの出発材料として用いることにより、 $350^{\circ}\text{C}$ という極めて低い温度での熱アニールによるpoly-Ge膜の形成に初めて成功した。さらに、このpoly-Ge膜に対して、優

れたGe<111>配向性、c-Geとほぼ同等の光学的吸収係数を確認した。

- (5) 上記a-Ge:H膜を用いたa-Si:H/a-Ge:H積層膜を、SPCの出発材料として用いることにより、350°Cという極めて低い温度での熱アニールによりa-Ge:H層のみを選択的に結晶化したa-Si:H/poly-Ge積層膜の形成に初めて成功した。この積層膜は、明瞭かつ平坦なa-Si:H/poly-Ge積層界面を有し、poly-Ge層は、単位膜厚の3倍もの大きな結晶粒により構成されていることが明らかとなった。

[参考文献]

- 1) H. Haku, K. Sayama, E. Maruyama, H. Dohjoh, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi and Y. Kuwano: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 2700.
- 2) A. Terakawa, M. Shima, K. Sayama, H. Tarui, H. Nishiwaki and S. Tsuda: Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 1741.
- 3) A. Morimoto, T. Miura, M. Kumeda, T. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L833.
- 4) A. Matsuda and K. Tanaka: J. Non-Cryst. Solids 97&98 (1987) 1367.
- 5) K. Nozawa, Y. Yamaguchi, J. Hanna and I. Shimizu: J. Non-Cryst. Solids 59&60 (1983) 533.
- 6) M. Stutzmann, R. A. Street, C. C. Tsai, J. B. Boyce and S. E. Ready: J. Appl. Phys. 66 (1989) 569.
- 7) R. A. Street, C. C. Tsai, M. Stutzmann and J. Kakalios: Philos. Mag. B56 (1987) 289.
- 8) F. Karg, W. Kruhler, M. Moller and K. V. Klitzing: J. Appl. Phys. 60 (1986) 2016.
- 9) T. Watanabe, M. Tanaka, K. Azuma, M. Nakatani, T. Sonobo and T. Shimada: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L288.
- 10) S. Wagner, V. Chu, D. S. Shen, J. P. Conde, S. Aljishi and Z. E. Smith: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 118 (1988) 623.
- 11) H. Shirai, S. Oda, T. Nakamura and I. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L169.
- 12) J. P. Conde, D. S. Shen, V. Chu and S. Wagner: Tech. Digest 4th PVSEC Sydney (1989) 205.
- 13) S. Guha, J. Yang, A. Pawlikiewicz, T. Glatfelter, R. Ross and S.R. Ovshinsky: Proc. 20th IEEE photovoltaic Specialists Conf. (1988) p.79.
- 14) A. H. Pawlikiewicz and S. Guha: Proc. 20th IEEE photovoltaic Specialists Conf. (1988) p.251.
- 15) J. Yang, R. Ross, T. Glatfelter, R. Mohr and S. Guha: Tech. Digest 4th PVSEC Sydney (1989) 409.
- 16) Y. Nakata, H. Snnomiya, S. Moriuchi, A. Yokota, Y. Inoue, M. Itoh and H. Itoh: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 192 (1990) 15.
- 17) R. R. Arya, M. S. Bennett, K. Rajan and A. Catalano: Proc. 9th E. C. PVSEC (1989) 251.

- 18) C. M. Fortmann: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 192 (1990) 27.
- 19) B. Abels and T. Tiedje: Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 2003.
- 20) C. R. Wronski, P. D. Persans and B. Abeles: Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 1378.
- 21) C. R. Wronski: Proc. 19th IEEE Photovolt. Specialists Conf., Louisiana (1987) p. 321.
- 22) A. Matsuda, K. Yagii, M. Koyama, M. Toyama, Y. Imanishi, N. Ikuchi and K. Tanaka: Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 1061.
- 23) H. Haku, K. Sayama, Y. Nakashima, T. Takahama, M. Isomura, H. Tarui, Y. Hishikawa, S. Tsuda, S. Nakano, M. Ohnishi and Y. Kuwano: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) 1987.
- 24) D. K. Paul, B. Von Roedern, S. Oguz, J. Blake and W. Paul: J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) Supp. A, p. 1261.
- 25) T. Aoki, S. Kato, M. Hirose and Y. Nishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 849.
- 26) D. Martin, B. Schroeder, M. Leider and H. Oechsner: J. Non-Cryst. Solids 114 (1989) 537.
- 27) W. A. Turner, S. J. Jones, D. Pang, B. F. Batteman, J. H. Chen, Y. M. Li, F. C. Marques, A. E. Wetsel, P. Wickboldt and W. Paul: J. Appl. Phys. 67 (1990) 7430.
- 28) W. A. Paul: J. Non-Cryst. Solids 137&138 (1991) 803.
- 29) T. Matsuyama, M. Tanaka, S. Tsuda, S. Nakano and Y. Kuwano: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1987) 3720.
- 30) T. Matsuyama, K. Wakisaka, M. Kameda, M. Tanaka, T. Matsuoka, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi and Y. Kuwano: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2327.
- 31) T. Tiedje, B. Abeles and B. G. Brooks: Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 2545.
- 32) W. Beyer and H. Wagner: J. Non-Cryst. Solids 59&60 (1983) 161.
- 33) T. Takahama, S. Okamoto, K. Ninomiya, M. Nishiwaki, N. Nakamura, S. Tsuda, M. Ohnishi, S. Nakano, Y. Kishi and Y. Kuwano: Tech. Dig. 5th Int. PVSEC, Kyoto (1990) p. 375.
- 34) A. Barna, P. B. Barna and J. F. Pocza: J. Non-Cryst. Solids 8-10 (1972) 36.
- 35) W. C. Dash and R. Newman: Phys. Rev. 99 (1955) 1151.
- 36) I. Honma, H. Komiyama and K. Tanaka: J. Appl. Phys. 66 (1989) 1170.
- 37) H. Honma, I. K. Schuller, W. Sevenhans and Y. Bruynseraede: Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 594.

#### 第4章 逆接合用 $\mu$ c-Si ドープ膜の構造評価 ～Raman 散乱分光法による $\mu$ c-Si ドープ膜の構造評価～

##### 4-1. 緒言

太陽電池の高性能化のためには、高品質i層の開発と並んで高品質ドープ層 (p層、n層) の開発が非常に重要である。ドープ層はi層中にキャリアドリフトを促進する内蔵電位を作りだし、光生成キャリアを収集する電極層としての役割を果たす。従って、光吸収ロス低減のための小さい光吸収係数、直列抵抗成分低減のための高い導電率、さらには小さい活性化エネルギーが要求される。一般的には、p層にはホウ素 (B) をドープしたa-Si:H、n層にはリンをドープしたa-Si:Hが用いられている。これまでに、低吸収化の実現を目的としたa-SiCのp層への適用<sup>1)</sup>、高い電気的特性を実現するためのドーピングガスの検討<sup>2) 3)</sup> 等が行われてきたが、光学的特性、電気的特性ともに十分なアモルファスドープ層は得られていない。これに対して、アモルファス相と数十から数百Åの粒径の結晶粒とが混在した微結晶Si ( $\mu$ c-Si) は、小さい吸収係数と高い導電率を両立できるドープ層材料として注目されている<sup>4) 5)</sup>。マルチバンドギャップにおいては、シングル太陽電池に比べてドープ層の数が2～3倍多く、ドープ層の改善はシングル太陽電池に比べてさらに重要となる。また、ユニット太陽電池の接続部にはマルチバンドギャップ太陽電池特有の逆接合部 (pinpin...のアンダーライン部) が存在し、良好な接合特性を得るために、 $\mu$ c-Si ドープ層の適用が有効であることが報告されている<sup>6) 7)</sup>。しかし、 $\mu$ c-Si ドープ層を太陽電池に適用するためには、導電率や吸収係数等の物性を評価する場合に用いている通常の膜の1/10以下の膜厚 (<500Å) での結晶性を評価する必要がある。さらに、よりデバイス構造に近い状態での $\mu$ c-Si ドープ層の結晶性とデバイス特性の相関を検討する必要があるが、これまでに系統的な実験結果の報告がない。

本章では、 $\mu$ c-Si ドープ層のデバイス構造に近い状態での結晶性とデバイス特性の相関を検討するために、Raman分光法を用いて $\mu$ c-Si ドープ層の評価、解析を行った。Raman分光法は大気中で容易に薄膜の構造評価ができ、サンプルを破壊せず様々な基板上で高感度な測定が可能である。ここでは、特に、 $\mu$ c-Si ドープ層の光学的、電気的特性に大きな影響を与えることが予想される、 $\mu$ c-Si ドープ層の結晶粒径の評価に目的を絞り、結晶粒径とRaman分光法の各種パラメータとの相関に関する基礎的なデータの収集及び解析を行った。

4-2.  $\mu$ c-SiのRamanスペクトル

良く知られているように、バルク結晶のフォノンによるRaman散乱強度は次式で与えられる。

$$I \propto \omega_S^4 \cdot V \cdot |R_{\alpha\beta}|^2 \cdot \delta(\omega_S - \omega_L \pm \omega_V) \cdot \delta(\mathbf{k}_S - \mathbf{k}_L \pm \mathbf{q}) \quad (4-1)$$

ここで、 $(\omega_L, \mathbf{k}_L)$ と $(\omega_S, \mathbf{k}_S)$ は、入射レーザー光と散乱光の周波数と波数ベクトル、 $(\omega_V, \mathbf{q})$ は散乱に寄与するフォノンの周波数と波数ベクトルである。Vは散乱に寄与する体積、 $R_{\alpha\beta}$ はRamanテンソルである。式(4-1)の二つの $\delta$ 関数は、光散乱過程において、エネルギー保存則、

$$h\omega_S = h\omega_L \pm h\omega_V \quad (4-2)$$

および運動量保存則、

$$h\mathbf{k}_S = h\mathbf{k}_L \pm h\mathbf{q} \quad (4-3)$$

が成立することに対応している。通常、入射光と散乱光の波数ベクトルの大きさは、 $\mathbf{k}_S \cong \mathbf{k}_L = (2\pi/\lambda_L) = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 程度である。第一Brillouin zoneの中心から端までの距離が $10^8 \text{ cm}^{-1}$ 程度であるので、式(4-3)を満たす波数ベクトル $\mathbf{q}$ は、ほとんどBrillouin zoneの中心 $\mathbf{q}=0$ 付近に位置することになる。従って、バルク結晶のRaman散乱では、 $\mathbf{q}=0$ 付近のフォノンしか観測されず、これを波数ベクトル選択則と呼ぶ。

次に、 $\mu$ c-SiのRaman散乱について考える。バルク結晶に対する式(4-1)の右辺第二番目の $\delta$ 関数は、Raman活性な全てのフォノンの散乱が寄与するため、

$$F(\mathbf{k} - \mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} \exp [i(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}] \quad (4-4)$$

の型の積分を無限大の体積にわたって積分して出てきたものである。但し、 $\mathbf{k} = \mathbf{k}_S - \mathbf{k}_L$ である。ところが、 $\mu$ c-Siでは、積分を微結晶表面で止めなければならない。例えば、一

辺Lの立方体微粒子を考え積分すると、式(4-5)を得る。

$$F(\mathbf{k} - \mathbf{q}) = \prod_{i=x,y,z} 2\sin(\Delta k_i L/2) / \Delta k_i \quad (4-5)$$

ここで、 $\Delta k_i = q_i - k_i$ 、 $i=x, y, z$ である。 $\mu$ c-SiのRaman散乱強度は、 $\delta$ 関数の代わりに $|F(\mathbf{k} - \mathbf{q})|^2$ に比例することになる<sup>8)</sup>。式(4-5)が最初に0になるのは、 $\Delta k_i = q_i - k_i = \pm(2\pi/L)$ の点であり、Brillouin zoneの

$$k_i - (2\pi/L) \leq q_i \leq k_i + (2\pi/L) \quad (4-6)$$

に含まれるフォノンのRaman散乱は有限な値を示すことになる。 $k_i \cong 0$ であるから、Brillouin zoneの中心から $\pm(2\pi/L)$ までの距離に存在するフォノンがRaman散乱に寄与する。これを、 $q=0$ 選択則の崩れという。この結果、波数の増加と共に周波数が下がる光学フォノン分枝を有するSiのRaman散乱では、粒子サイズの減少に伴い、ピーク波数が低周波数側にシフトし、半値幅が広がることが予想される。

上述のような、微粒子における波数選択則は、Ramanスペクトルに影響を及ぼす。選択則の崩れを、フォノンの微粒子内への閉じ込めという考え方を基にして、次のようなスペクトルプロファイル $I(\omega)$ が導かれている<sup>9) 10)</sup>。

$$I(\omega)^2 = \int d\mathbf{q} |C(0, \mathbf{q})|^2 / [(\omega - \omega(\mathbf{q}))^2 + \Gamma_0/2]^2 \quad (4-7)$$

$$|C(0, \mathbf{q})|^2 = \exp(-q^2 L^2/4) \quad (4-8)$$

ここで、 $\omega(\mathbf{q})$ はフォノンの分散関係、 $\Gamma_0$ はフォノンの自然幅、 $C(0, \mathbf{q})$ はフォノン閉じ込め関数のFourier係数である。この場合、微結晶のRaman散乱はある範囲内のフォノンの散乱強度を足し合わせたものになる。また、 $C(0, \mathbf{q})$ は、サイズの減少に伴い大きい $q$ まで値を持つ関数であり、先程と同様に $\mu$ c-SiのRaman散乱では、粒子サイズの減少に伴い、ピーク波数が低周波数側にシフトし、半値幅が広がることが予想される。ただし、式(4-7)はバルク結晶の分散関係を仮定しており、そもそもフォノンの固有モードのサイ

ズ依存性を考慮していない点には注意を要する。

このように、 $\mu$ c-SiのRaman散乱では、粒子サイズの減少に伴い、ピーク波数が低周波数側にシフトし、半値幅が広がり、かつバンド形状が非対称になるという傾向が理論的に示唆される。以下に、 $\mu$ c-Siドーブ膜に対して、結晶粒径とRaman分光法の各種パラメータとの相関を系統的に考察する。

#### 4-3. $\mu$ c-Siドーブ膜における結晶粒径と各種Ramanパラメータとの相関

##### 4-3-1. $\mu$ c-Siドーブ膜の形成および膜構造評価法

水素希釈法<sup>11)</sup>を用いることにより、約2000Å厚の $\mu$ c-Siドーブ膜を、RFプラズマCVDによりガラス基板（コーニング7059ガラス）上に形成した。実際の太陽電池で使用する $\mu$ c-Siドーブ膜の膜厚は数百Å以下と非常に薄いですが、本研究では後述する如く、X線回折(XRD)による結晶粒径とRamanパラメータの相関を考察することが第一の目的であるため、XRDにより比較的高精度に結晶粒径が見積もれる膜厚領域でかつできる限りデバイスで使用する膜厚領域に近い薄膜という条件から、サンプル膜厚 $\sim$ 2000Åとした。標準的な $\mu$ c-Siドーブ膜の形成条件を表4-1に示す。基板温度、RFパワー密度はそれぞれ $\sim$ 180°C、 $\sim$ 200 mW/cm<sup>2</sup>と一定に保ち、水素希釈率(H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>)、ドーピング量(PH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/SiH<sub>4</sub>)により、膜構造を変化させた。

Raman散乱測定は、分光器としてJASCO NR1800型分光光度計（ゼロ分散ダブルモノクロメーター+シングルモノクロメーター）、検出器としてイメージインテンシファイア付きフォトダイオードアレイを用いて行い、励起光としてArイオンレーザー（波長488nm）を用いて行った。波数は、Arレーザーの自然放射線を用いて校正することにより、精度良く測定を行った。Ramanスペクトルのピーク位置の決定は、コンピュータを用いたGaussianフィッティングにより決定し、 $\pm 0.5$  cm<sup>-1</sup>の精度で評価を行った。また、レーザーパワーは、長時間の連続照射においても $\mu$ c-Siドーブ膜のシグナルが変化しない程度の十分低いパワー密度 $\sim$ 60 W/cm<sup>2</sup>以下に固定して行った。結晶粒径は、X線回折(XRD)により、Siの(111)ピークの半値幅を用いて、Scherrerの公式により計算した。今回用いたサンプルの膜厚から、 $\pm 10$ Å程度の精度で結晶粒径が見積もられていると考える。また、XRDによる結晶粒径評価の妥当性を評価するために、電子顕微鏡(SEM)写真、透過電子顕微鏡(TEM)写真を用いた結晶粒径評価による確認も合わせて行った。

##### 4-3-2. $\mu$ c-Siドーブ膜の結晶粒径との対応を検討したRamanパラメータ

本研究において、XRDにより評価した $\mu$ c-Siドーブ膜の結晶粒径との相関を検討したRamanパラメータを図4-1に示し、その詳細を以下に示す。

(評価に用いたRamanパラメータ)

表 4-1 微結晶Si膜の形成条件

基板温度	~180 °C	
ガス圧力	~30 Pa	
RF パワー密度	~200 mW/cm <sup>2</sup>	
ガス流量	SiH <sub>4</sub>	20 sccm
	H <sub>2</sub> /SiH <sub>4</sub>	20~100
	PH <sub>3</sub> /SiH <sub>4</sub>	<0.02
	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub>	

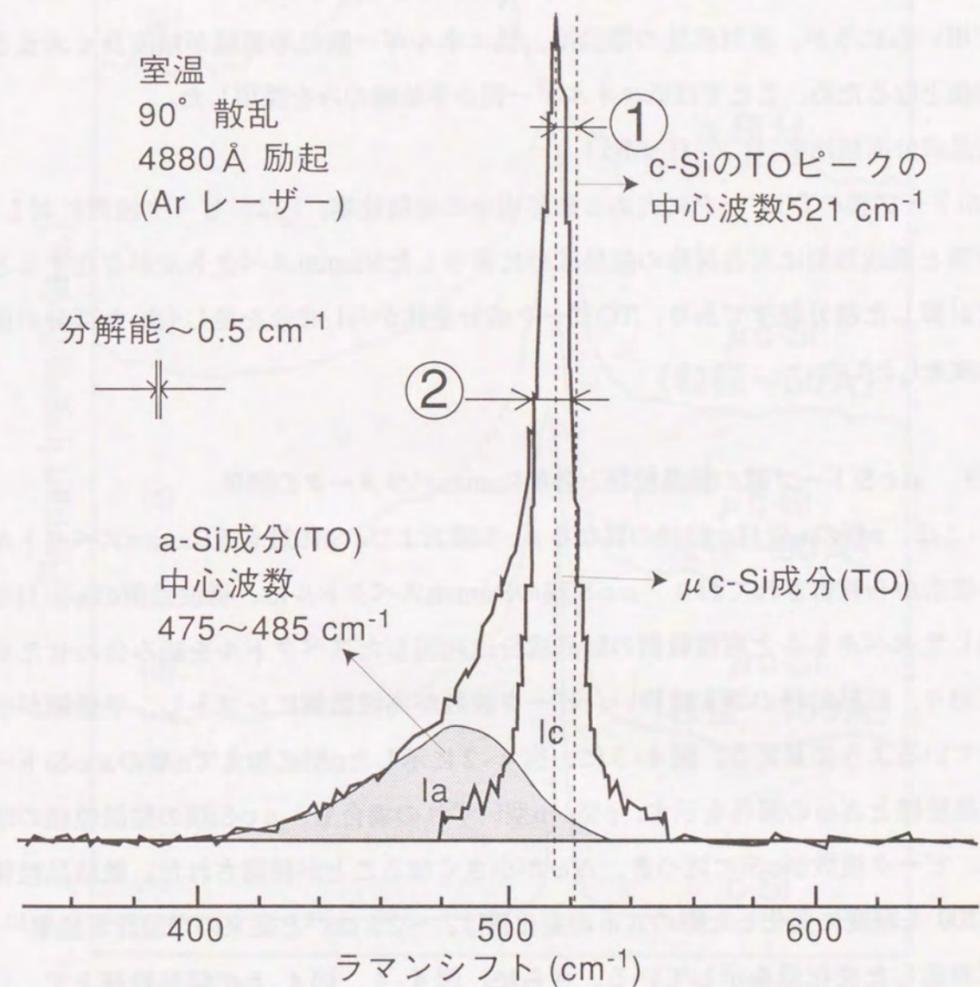


図 4-1 本研究で  $\mu c$ -Si の評価に用いた Raman 散乱パラメータ

(1) ピーク波数シフト ( $\Delta\omega$ )

$\mu$ c-Siドープ膜のTOピークとc-SiのTOピーク (波数520  $\text{cm}^{-1}$ ) との波数差を示す。

(2) ピーク半値幅 ( $\Gamma$ )

$\mu$ c-Siドープ膜のTOピークの低エネルギー側の半値幅を示す。微粒子のサイズの評価の際には、低エネルギー側と高エネルギー側の半値幅の非対称性<sup>8, 9, 12, 13</sup>がパラメータとして用いられるが、非対称性の議論は、低エネルギー側の半値幅が精度良く求まることが前提となるため、ここでは低エネルギー側の半値幅のみを採用した。

(3) 結晶成分面積比率 ( $I_c / (I_c + I_a)$ )

$\mu$ c-Siドープ膜のTOピークに占める結晶成分の面積比率。 $I_c$ は、ピーク波数に対して、高波数側と低波数側に左右対称の結晶成分に寄与したRamanスペクトルが存在すると仮定して計算した積分強度であり、TOピーク成分全体から $I_c$ 成分を差し引いた部分の面積積分強度を $I_a$ とした。

#### 4-3-3. $\mu$ c-Siドープ膜の結晶粒径と各種Ramanパラメータの関係

図4-2は、p型のa-Si:H、粒径の異なる $\mu$ c-Si膜およびc-Siに対するRamanスペクトルを示す。従来から報告されており、 $\mu$ c-Si膜のRamanスペクトルは、低波数側のa-Si:H成分に起因したスペクトルと高波数側の結晶成分に起因したスペクトルを組み合わせた形状をしており、結晶粒径の増大に伴い、ピーク波数が高波数側にシフトし、半値幅が小さくなっているように見える。図4-3に、図4-2に示したp型に加えてn型の $\mu$ c-Siドープ膜の結晶粒径と $\Delta\omega$ の関係を示す。p型、n型いずれの場合も、 $\mu$ c-Si膜の結晶粒径の増加に伴い、ピーク波数がc-Siに近づき、 $\Delta\omega$ が小さくなることが確認された。微結晶粒径が約50→200 Å程度に変化した際の $\Delta\omega$ の変化量は、 $\sim 2.5 \text{ cm}^{-1}$ と従来の理論計算結果<sup>10, 14</sup>とほぼ対応した変化量を示している。さらに、図4-4、図4-5に結晶粒径と $\Gamma$ 、 $I_c / (I_c + I_a)$ の関係をそれぞれ示す。結晶粒径の増大に伴い、 $\Gamma$ は小さくなり、 $I_c / (I_c + I_a)$ は大きくなる。 $\Gamma$ 、 $I_c / (I_c + I_a)$ いずれも変化の傾向は、従来の実験結果や理論計算の結果と同じであるが、微結晶粒径が約50→200 Å程度に変化した際の $\Gamma$ の変化量は、 $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ と従来の理論計算結果<sup>10, 14</sup>とほぼ良い対応を示しているものの、p型、n型でその変化量の傾きに比較的大きな差が観察された。しかし、 $I_c / (I_c + I_a)$ は微結晶粒径の変化に対する変化量が、本研究で利用したサンプルに対しては極めて小さいという結果が得られた。次に、XRDによる微結晶粒径の評価の妥当性を評価するために、XRDにより微

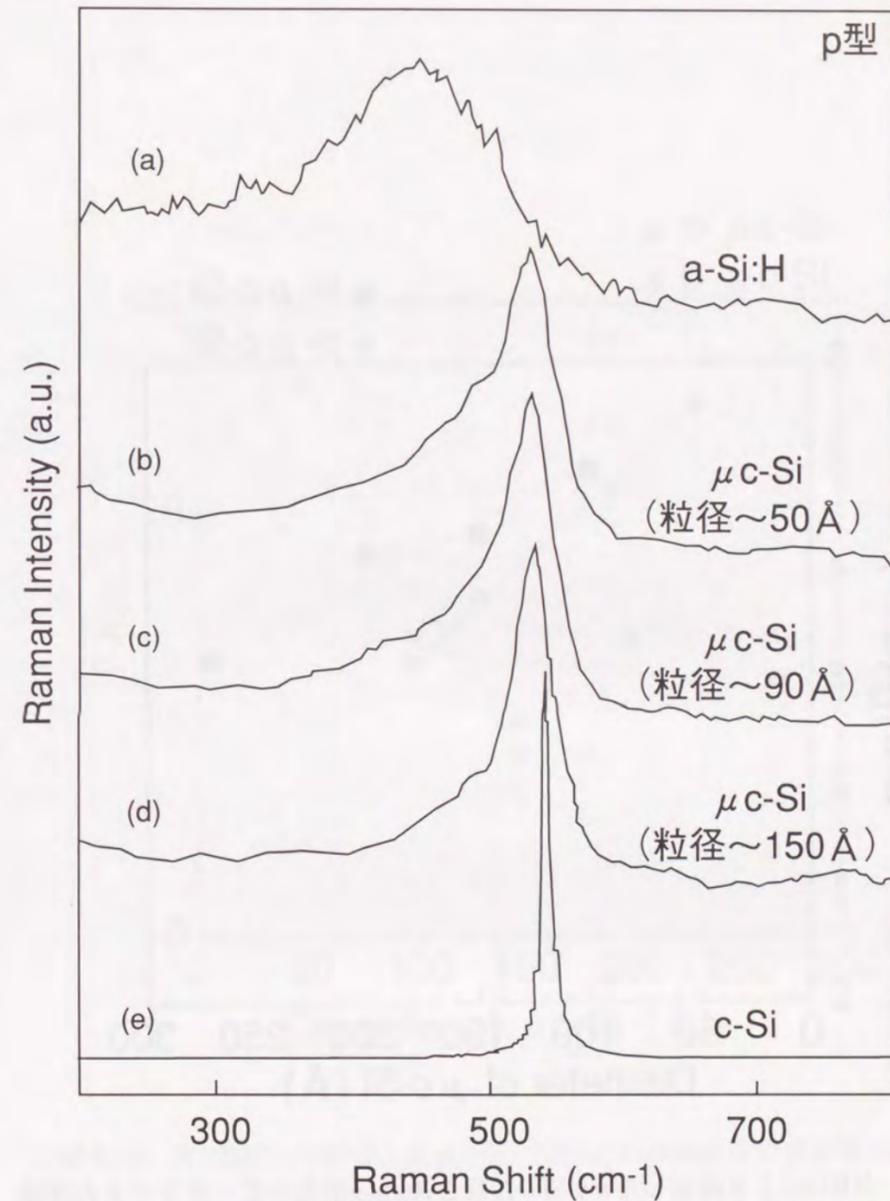


図4-2 a-Si:H→ $\mu$ c-Si→c-Siと構造が変化した際のRaman散乱スペクトルの変化

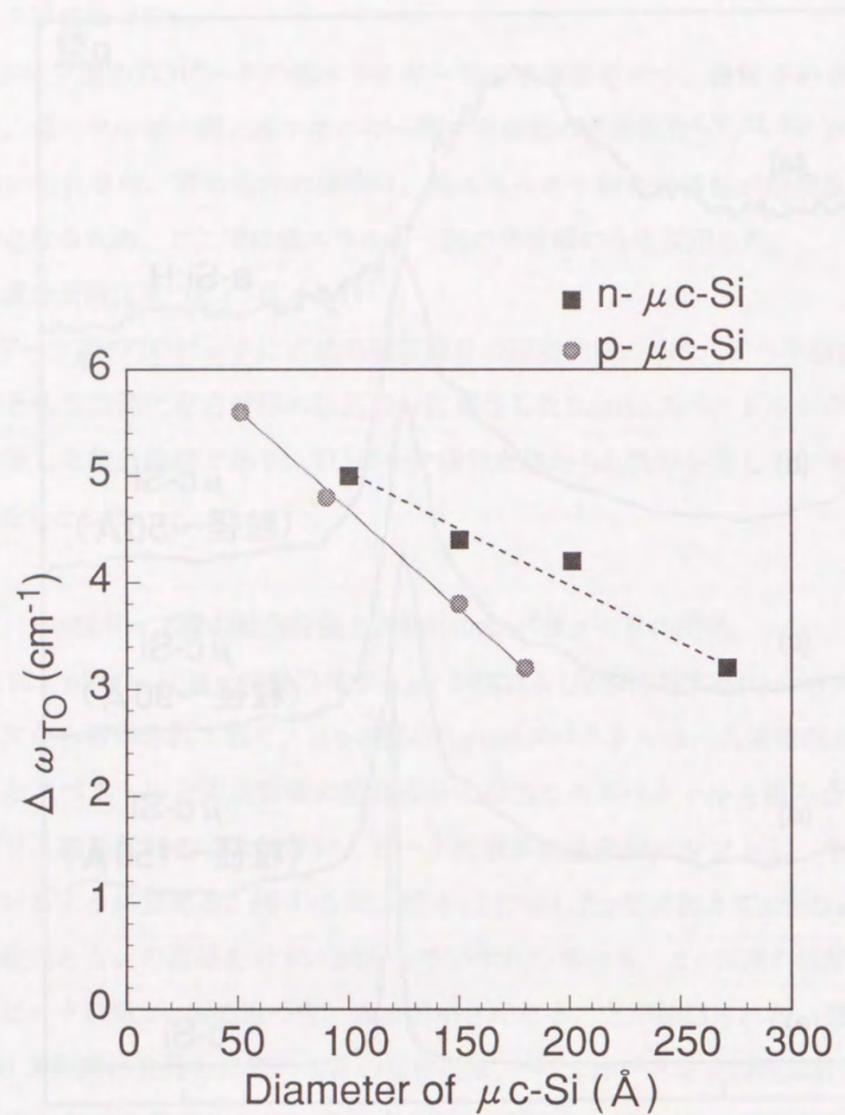


図 4-3 XRDにより評価した $\mu c\text{-Si}$ の粒径とRaman散乱のピークシフトの関係

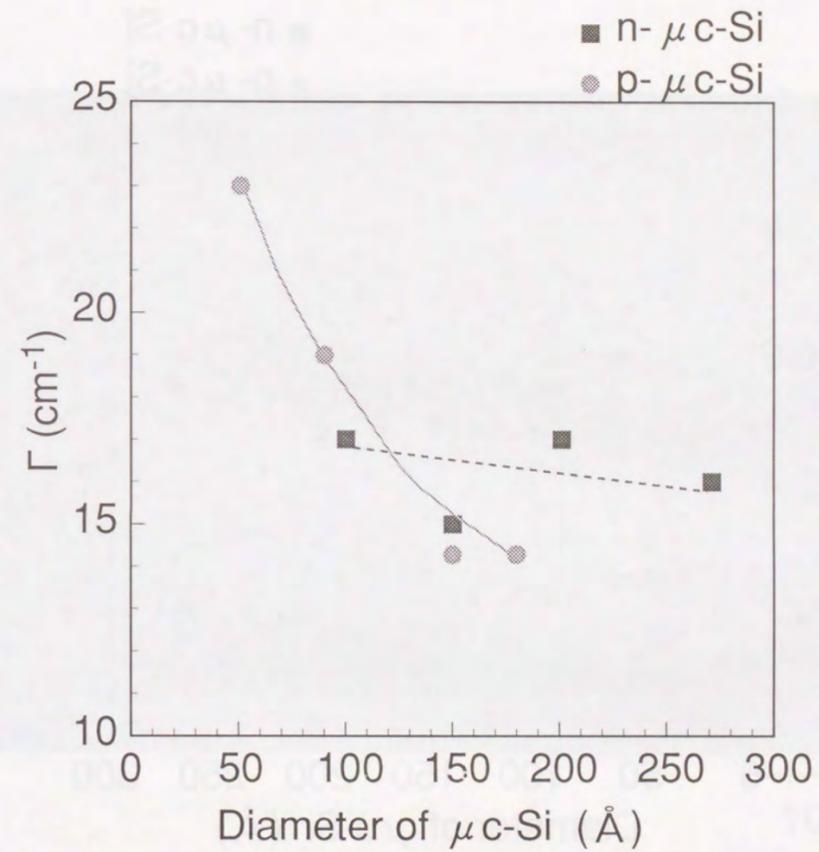


図 4-4 XRDにより評価した $\mu c\text{-Si}$ の粒径とRaman散乱の半値幅の関係

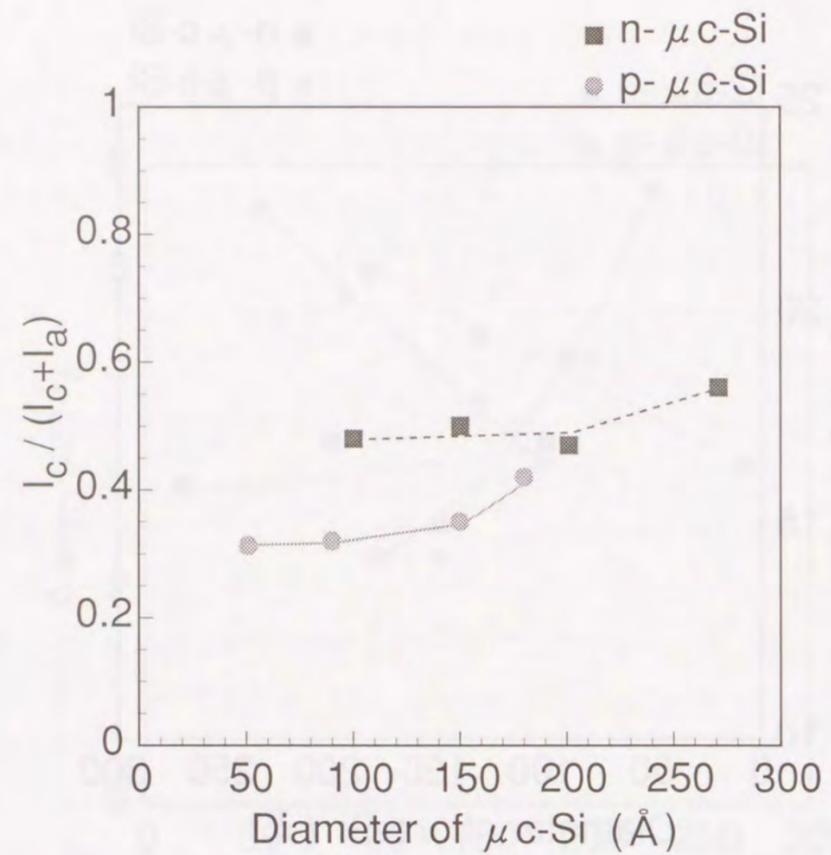


図 4-5 XRDにより評価した $\mu\text{c-Si}$ の粒径とRaman散乱の結晶成分面積比率の関係

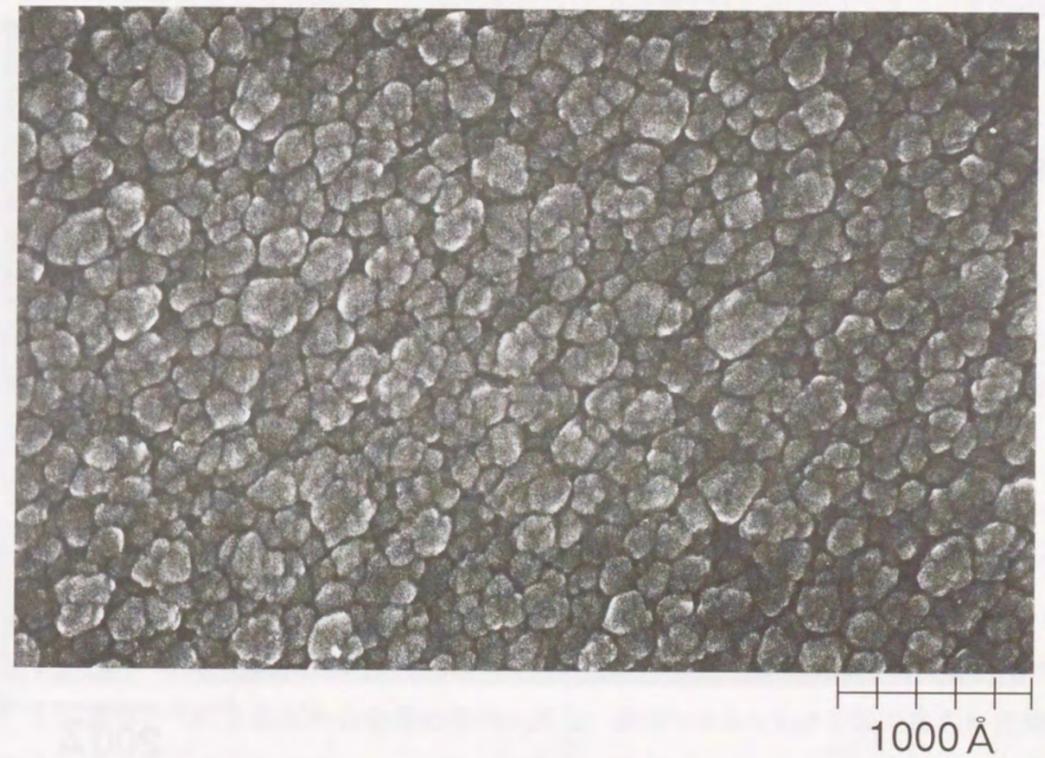


図 4-6 n型 $\mu\text{c-Si}$  (XRDにより結晶粒径 $\sim 200 \text{\AA}$ と評価された膜)の表面SEM像

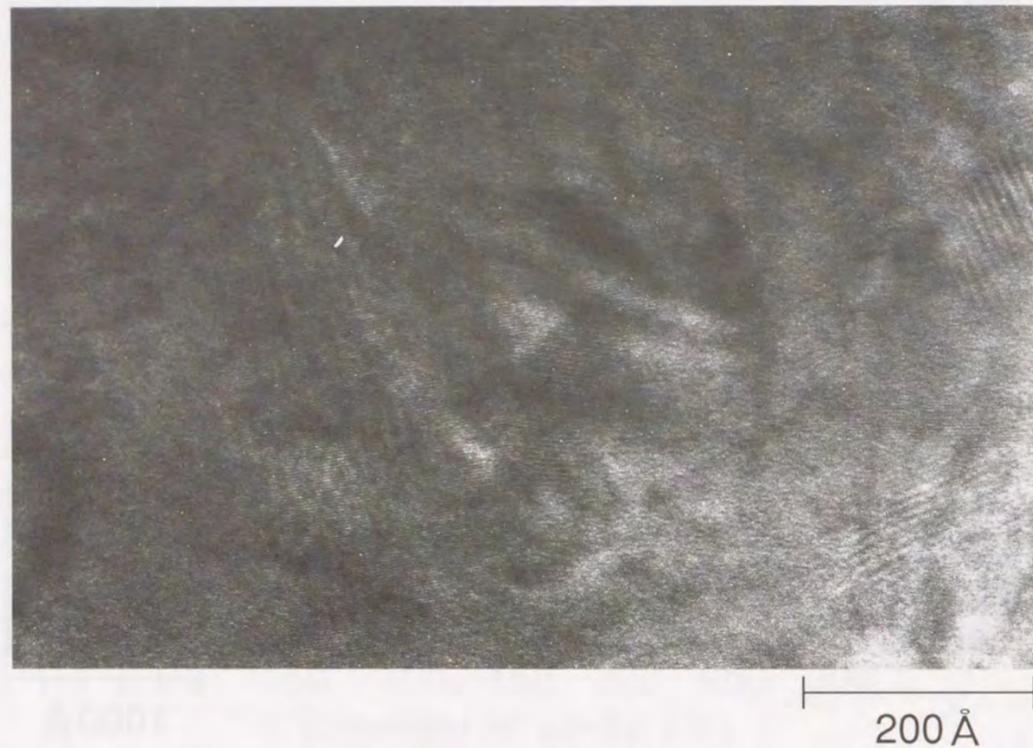


図 4-7 n型  $\mu$ c-Si (XRDにより結晶粒径 $\sim$ 200 Åと評価された膜) の断面TEM像

結晶粒径 $\sim$ 200 Åと評価されたn型 $\mu$ c-Si膜に対して、表面SEM像および断面TEM像の観察を行った結果を図4-6、図4-7に示す。図4-6の表面SEM像より、大きさに若干の分布はあるものの、このn型の $\mu$ c-Si膜は約 $\sim$ 200 Åの直径を有する小さな微結晶粒が密集した構造であることが確認された。さらに、図4-7の断面TEM像においても、直径約 $\sim$ 200 Åの結晶格子像が複数観察されたことより、XRDによる微結晶粒径評価の妥当性が確認された。

4-3-4. 太陽電池上で $\mu$ c-Siドープ膜の結晶粒径が評価できるRamanパラメータの選択  
上記のRaman散乱パラメータの評価は、XRDでの微結晶粒径の評価の精度を上げるために、ガラス基板上に膜厚約2000 Åの $\mu$ c-Siドープ膜をサンプルとして測定した結果である。しかし、実際の太陽電池に $\mu$ c-Siドープ膜を用いる場合は、発電に寄与しない非発電層であるため、光吸収ロスの低減を目的として $\sim$ 500 Å以下の薄膜で用いられる。従って、太陽電池特性と $\mu$ c-Siドープ薄膜の結晶粒径の相関を詳細に検討するためには、 $\sim$ 500 Å以下の薄膜で評価が可能であり、かつ下地層の影響（太陽電池に用いる際は、a-Si:H上もしくは透明導電膜上に形成された状態での評価が重要）によらず高い精度での評価ができる必要がある。

前節で約2000 Å厚の $\mu$ c-Siドープ膜に対して、微結晶粒径と特に良い相関を示したRamanパラメータである $\Delta\omega$ 、 $\Gamma$ に対して、ガラス基板上に膜厚約300 $\sim$ 3000 Åで $\mu$ c-Siドープ膜の膜厚を変化させた際の変化を観察した結果を図4-8、図4-9に示す。図4-8に示す $\Delta\omega$ は、膜厚約300 $\sim$ 3000 Åの広い領域でほぼ同じ値 $3\text{ cm}^{-1}$ を示した。これに対して、 $\Gamma$ は膜厚 $\sim$ 700 Å程度から急激に値が上昇し、膜厚 $\sim$ 300 Åでは厚膜で得られた値の3倍もの値を示した。これは、 $\mu$ c-Siドープ膜の初期堆積領域の結晶密度の極めて小さな $\mu$ c-Si膜（今回の条件では $\sim$ 100 Åまで、結晶密度の極めて小さな領域が断面TEMにより確認されている）の影響も含まれているが、それだけでは説明ができず、下地のガラス基板によるRaman散乱信号が、 $\mu$ c-Siドープ膜の $\Gamma$ に關与するRaman散乱信号に大きく含まれていることが、ガラス基板のRaman散乱測定結果との比較により確認された。一方、図4-8の結果は下地のガラス基板によるRaman散乱信号が $\mu$ c-Siドープ膜のRaman散乱信号に含まれている場合でも $\Delta\omega$ は正確に測定でき、薄膜 $\mu$ c-Siドープ膜の微結晶粒径を極めて高精度に評価できることを示唆する。以上のように、太陽電池上で現状程度のレーザー光に対する吸収係数を有する $\mu$ c-Siドープ膜の $\sim$ 500 Å以下の薄膜での評価を

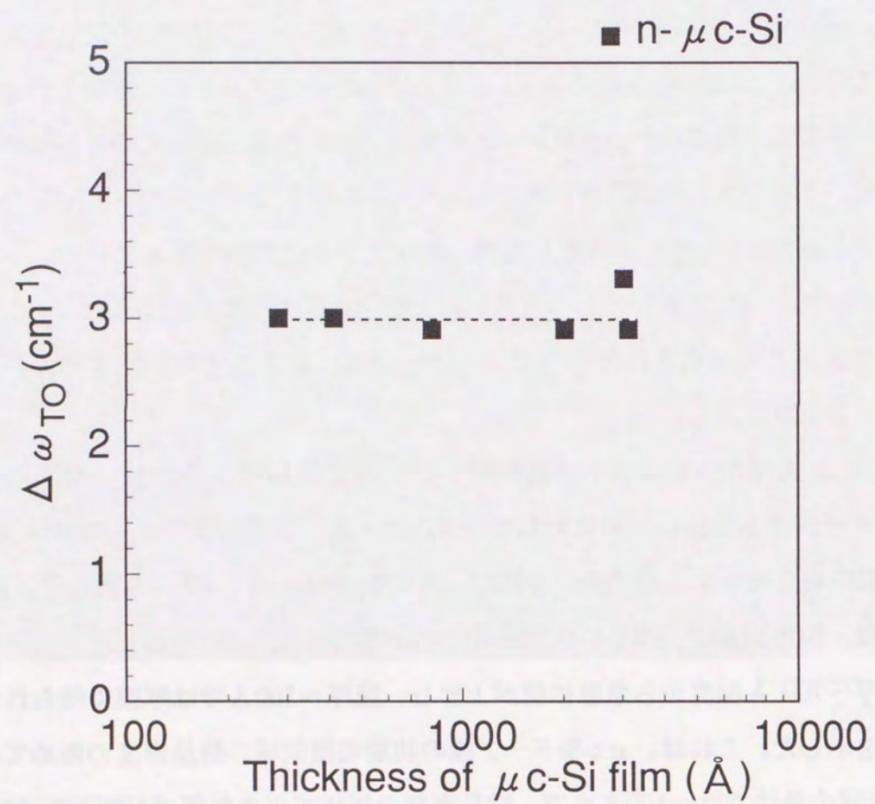


図 4-8 Raman 散乱ピークシフトの  $\mu\text{c-Si}$  膜の膜厚による変化

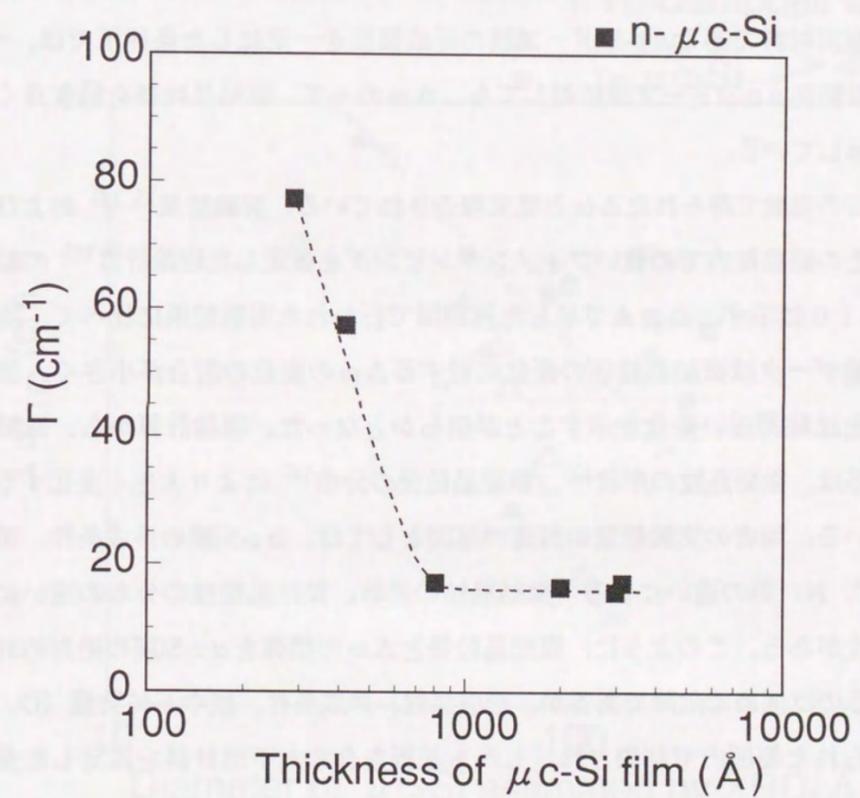


図 4-9 Raman 散乱半値幅の  $\mu\text{c-Si}$  膜の膜厚による変化

考えた場合、 $\mu$ c-Siドープ膜の下地に存在するa-Si:H膜からのRaman散乱信号が含まれるために、 $\Gamma$ による微結晶粒径の精度の良い評価は不可能であることが明らかとなった。 $\Delta\omega$ は基板と被測定材料との熱膨張係数の差による膜内部の歪の影響を強く受けるため、微粒子の粒径の評価には、TOピークの低エネルギー側と高エネルギー側の半値幅の非対称性と $\Delta\omega$ を組み合わせた評価が望まれるが、前述した通り、 $\sim 500$  Å以下の薄膜微結晶 $\mu$ c-Siドープ膜に対しは、 $\Gamma$ が精度良く評価できないため、 $\Gamma$ を用いたTOピークの低エネルギー側と高エネルギー側の半値幅の非対称性の議論は困難となる。しかし、今回、著者が示した図4-3の如き $\Delta\omega$ と微結晶粒径の相関は、歪の原因となる基板を含めた下地材料、被測定材料である $\mu$ c-Siドープ膜の形成温度を一定にした条件下では、 $\sim 500$  Å以下の薄膜微結晶 $\mu$ c-Siドープ膜に対しても、 $\Delta\omega$ のみで、微結晶粒径を精度良く評価できることを示している。

次に、今回の実験で得られた $\Delta\omega$ と従来報告されている、実験結果<sup>15, 16)</sup> および球状の微結晶粒とその結晶粒内での強いフォノンダンピングを仮定した理論計算<sup>10)</sup>の結果との比較を図4-10に示す。 $\Delta$ 、 $\blacktriangle$ で示した他機関で行われた実験結果に比べて、本研究で得られた実験データは微結晶粒径の変化に対する $\Delta\omega$ の変化の割合が小さく、波線で示す理論計算と比較的近い変化を示すことが明らかとなった。理論計算から、微結晶粒径と $\Delta\omega$ の関係は、微結晶粒の形状<sup>10)</sup>、微結晶粒径の分布<sup>14)</sup>により大きく変化することが示唆されている。両者の実験結果の相違の原因としては、 $\mu$ c-Si膜の形成条件、膜中不純物量(O, C, N)等の違いによる、微結晶粒の形状、微結晶粒径の分布の違いに起因している可能性がある。このように、微結晶粒径と $\Delta\omega$ の関係を $\mu$ c-Si膜の絶対的評価法として使用するのは極めて危険であるが、形成装置、形成条件、膜中不純物量(O, C, N)等がある限られた範囲内で制限され、しかも基板を含めた下地材料を固定した条件下では、太陽電池上での $\mu$ c-Si薄膜の微結晶粒径の相対的な評価法としてRaman散乱パラメータの $\Delta\omega$ を用いることが、極めて有効であることを本研究の実験結果は示唆していると考えられる。

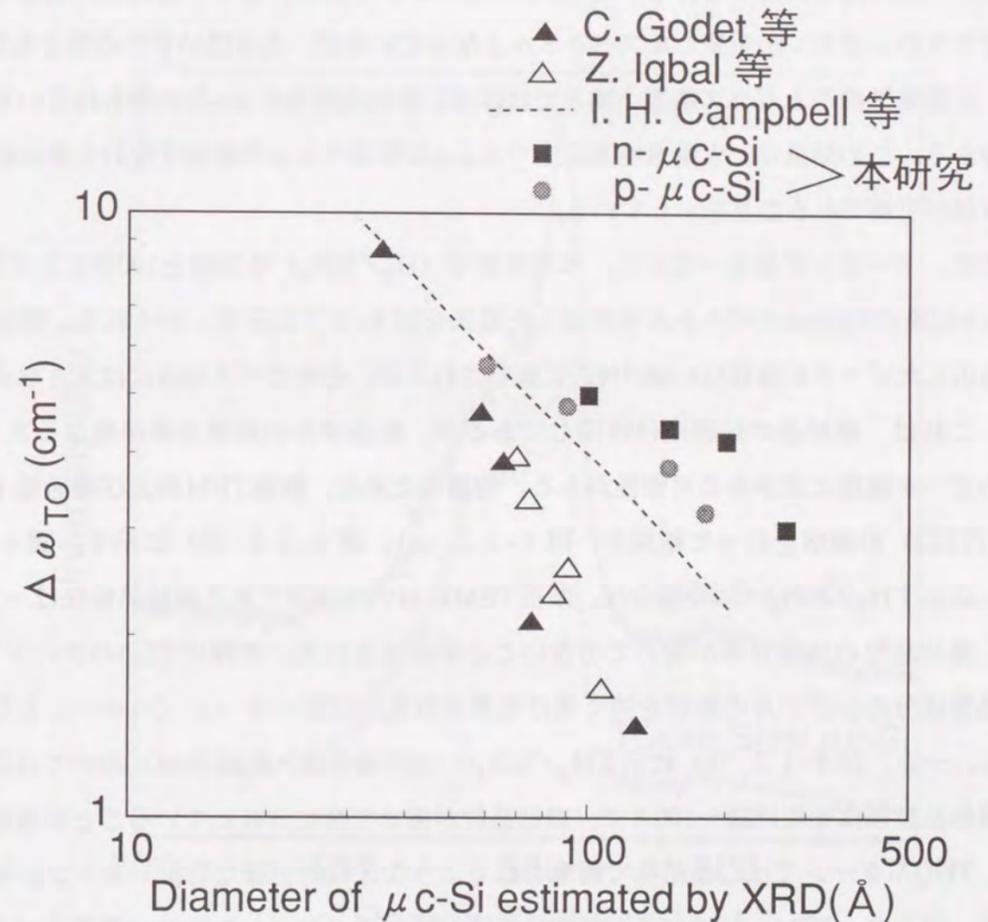


図4-10 XRDにより評価した $\mu$ c-Siの粒径とRaman散乱のピークシフトの関係における本研究と従来報告との比較

#### 4-4. 太陽電池構造での $\mu$ c-Siドープ膜の $\Delta\omega$ の評価

図4-11に、TCO基板上にp層とi層（トータル膜厚 $\sim 1000$ Å）のa-Si:Hを積層した後、 $\sim 500$ Åのn型微結晶層を形成した構造すなわち実際の太陽電池構造におけるn型 $\mu$ c-Si膜と同時にガラス基板上に形成したn型 $\mu$ c-Si膜のRamanスペクトルを比較した結果を示す。図より、太陽電池構造の場合は下地のa-Si:H層のシグナルが、ガラス基板の場合は下地のガラスのシグナルが重畳したスペクトルとなっているが、 $\Delta\omega$ はいずれの場合も $5\text{ cm}^{-1}$ と、太陽電池構造とガラス基板上膜とではほぼ同じ微結晶粒径の $\mu$ c-Siが得られていることが分かる。この結果は、太陽電池構造上での $\mu$ c-Si薄膜の $\Delta\omega$ の評価すなわち微結晶粒径の評価が可能であることを示している。

次に、ドーピング量を一定にし、水素希釈率 ( $\text{H}_2/\text{SiH}_4$ ) を50倍と100倍にした際のn型 $\mu$ c-Si膜のRamanスペクトルを比較した結果を図4-12に示す。いずれも、結晶成分に起因したピークが波数 $516\text{ cm}^{-1}$ 付近に観察されるが、そのピーク強度には大きな差がある。これは、微結晶の粒径はほぼ同じであるが、結晶成分の体積分率が異なるために、そのピーク強度に差がある可能性がある。確認のために、断面TEMおよび透過電子線回折 (TED) の観察を行った結果を、図4-13 (a)、図4-13 (b) に示す。図4-13 (a) に示す $\text{H}_2/\text{SiH}_4=50$ の場合は、断面TEMにおいて確認できる微結晶粒径は $\sim 100$ Åで、微結晶粒の体積分率が極めて小さいことが確認された。同様にTEDパターンでは、非晶質成分のシグナルの影響を強く受けた散漫散乱の回折パターン (ハロー) となっている。一方、図4-13 (b) に示す $\text{H}_2/\text{SiH}_4=100$ の場合は、断面TEMにおいて確認できる微結晶粒径は先程同様 $\sim 100$ Åで、微結晶粒が極めて密に分布していることが確認された。TEDパターンでは、多結晶で観察されるような比較的明確な回折パターンが確認された。以上の、TEM、TEDによる観察結果は、図4-12に示したRaman散乱スペクトルでの $\Delta\omega$ の評価結果と非常に良い相関があり、膜厚がほぼ等しい $\mu$ c-Si層に対しては、Raman散乱スペクトルでの $\Delta\omega$ の評価とそのピーク強度の評価を組み合わせることにより、微結晶粒径と密度の相対的評価が可能であることを示唆する重要な結果である。

最後に、両n型 $\mu$ c-Si層の上に、同時にa-Siシングル太陽電池をさらに堆積した (i層膜厚 $\sim 3000$ Å) 2層マルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線を図4-14に示す。波線で示した水素希釈率50倍のn型 $\mu$ c-Si層を用いた場合は、I-V曲線の開放電圧付近に凹みが観察され、逆接合層として十分にキャリアが再結合できるような構造にはなっていないこと

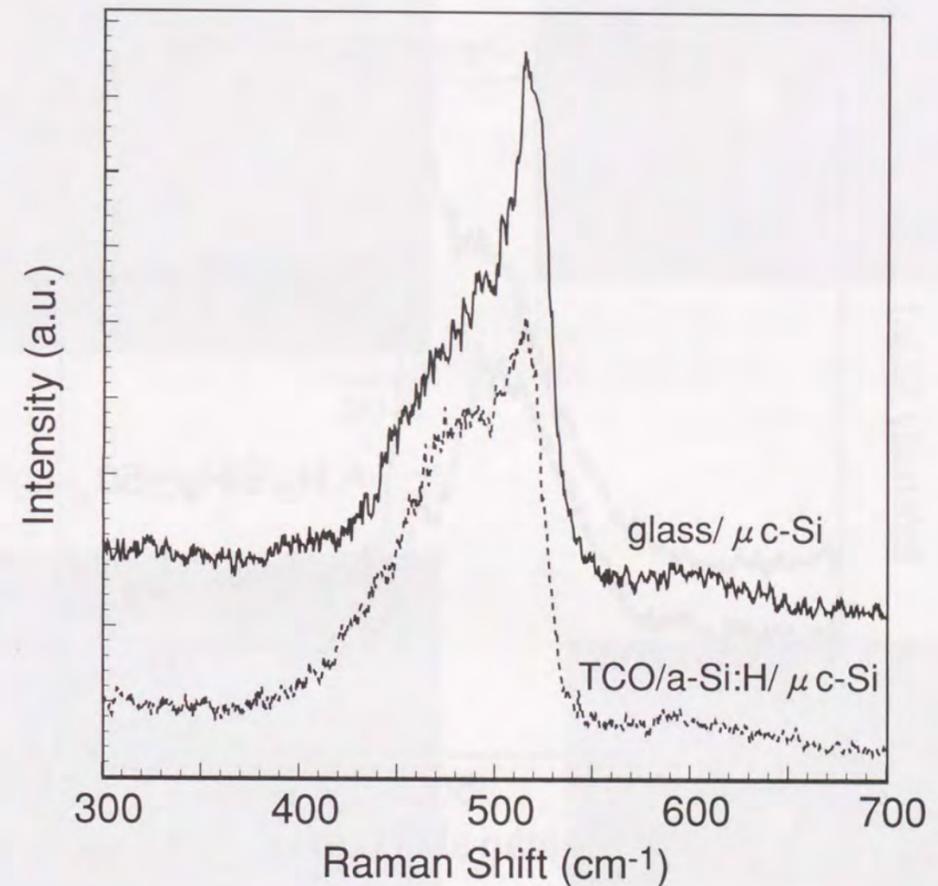


図4-11 太陽電池上と膜評価に用いたガラス基板上の $\mu$ c-SiのRaman散乱スペクトルの比較

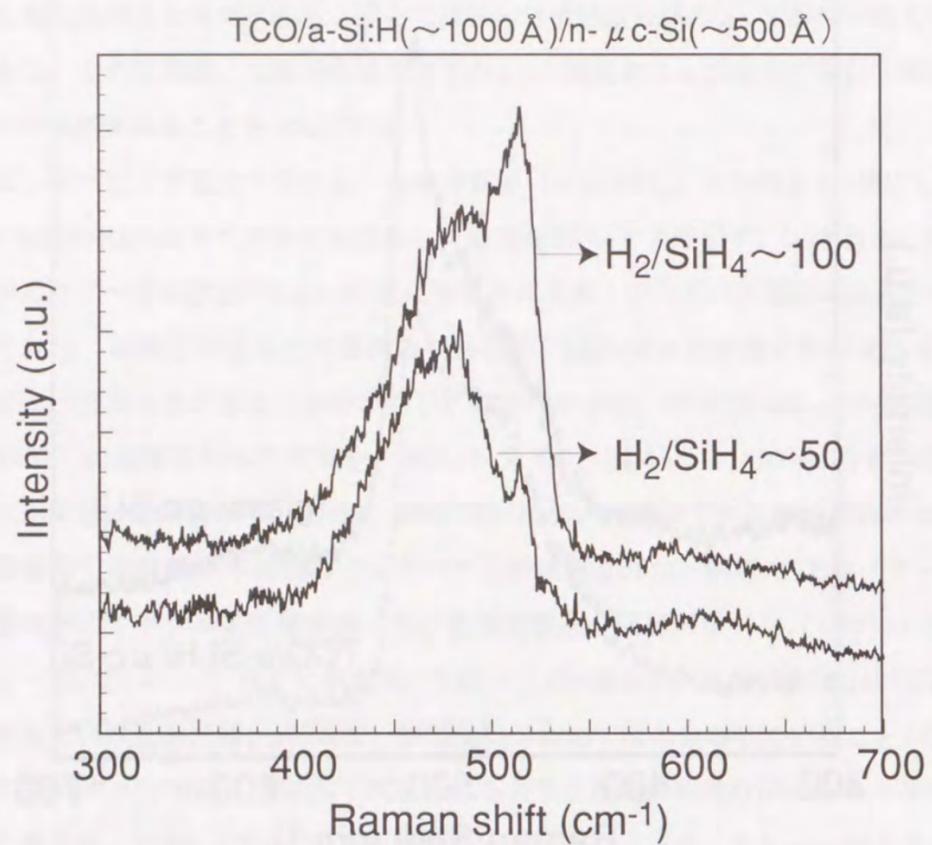
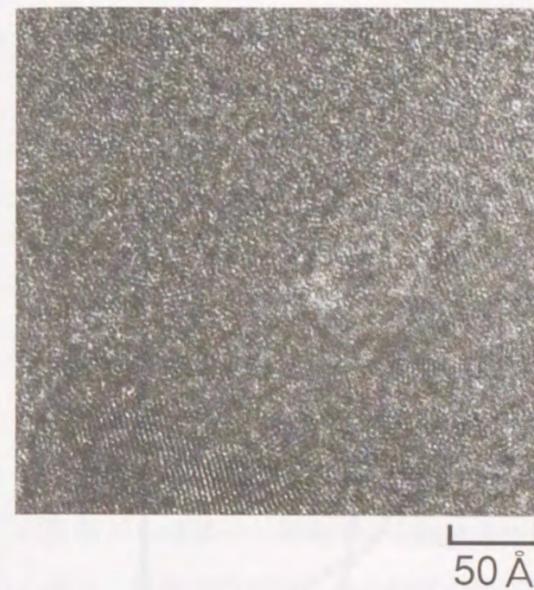


図4-12 異なる水素希釈率で太陽電池上に形成したn型 $\mu$ c-SiのRaman散乱スペクトルの比較

(a)  $\text{H}_2/\text{SiH}_4 \sim 50$



(b)  $\text{H}_2/\text{SiH}_4 \sim 100$

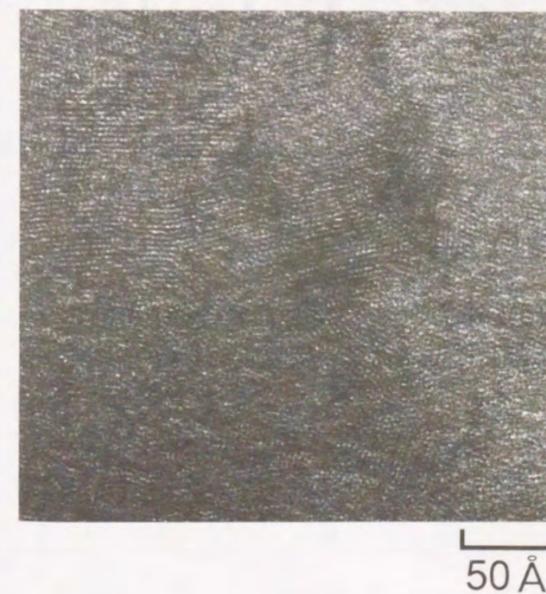


図4-13 水素希釈率の異なる条件で形成したn- $\mu$ c-Siの断面TEM像及びTEDパターン

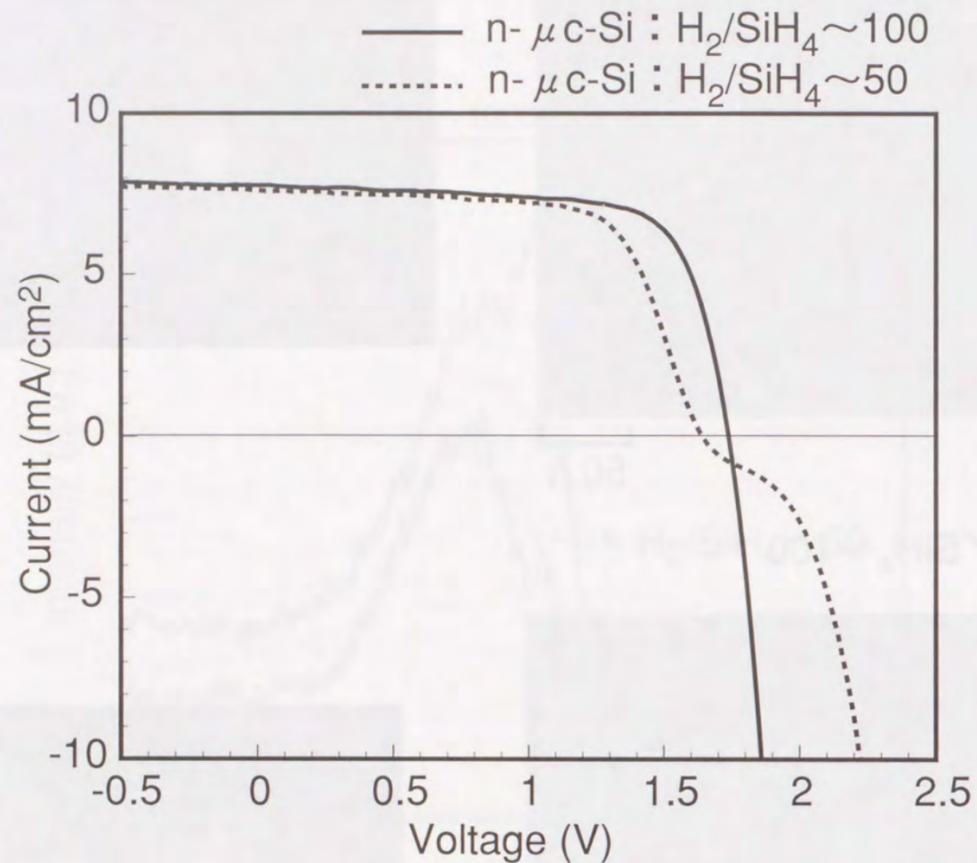


図4-14 異なる水素希釈率で太陽電池上に形成したn型 $\mu$ c-Siを逆接合部に用いたa-Si/a-Si 2層マルチバンドギャップアモルファス太陽電池のI-V曲線の比較

が予想される。一方、実線で示した水素希釈率100倍のn型 $\mu$ c-Si層を用いた場合は、I-V曲線の開放電圧付近の凹みが完全に改善され、極めて良好な逆接合層として機能している。

以上の結果から、マルチバンドギャップ太陽電池の逆接合部用の $\mu$ c-Siドーパ層としては、結晶粒径に加えてその密度も重要となり、Ramanパラメータの $\Delta\omega$ とそのピーク強度の評価を組み合わせることにより、太陽電池構造上での最適な構造の検討が可能となると考える。今回評価に用いた $\mu$ c-Siドーパ膜は、図4-15の如く、その膜中ドーパント濃度と微結晶粒径に非常に良い相関が見られた。図4-15より、少量のドーパントの混入は微結晶粒径の拡大に有効であり、膜中ドーパント濃度の増加に伴い結晶粒径が小さくなる傾向が観察された。今回の実験条件の範囲では、微結晶粒径はドーパント濃度と非常に強い相関があり、両者を独立に制御できず、ドーパント濃度が同じで微結晶粒径の異なる $\mu$ c-Siドーパ層を比較、太陽電池特性にとってどちらがより優れた特性を与えるのかと言った議論ができない。しかし、Raman散乱パラメータの $\Delta\omega$ による微結晶粒径の評価とそのピーク強度による微結晶体積分率の相対的評価の組み合わせを、ドーパント濃度と微結晶粒径の組み合わせの異なるサンプルに対して適用することにより、両者の効果を分離した評価が本研究を通じて可能となった。今後、この評価法を用いてアモルファスマルチバンドギャップ太陽電池用の $\mu$ c-Siドーパ層として最適な微結晶ドーパ膜を明らかにしていく。

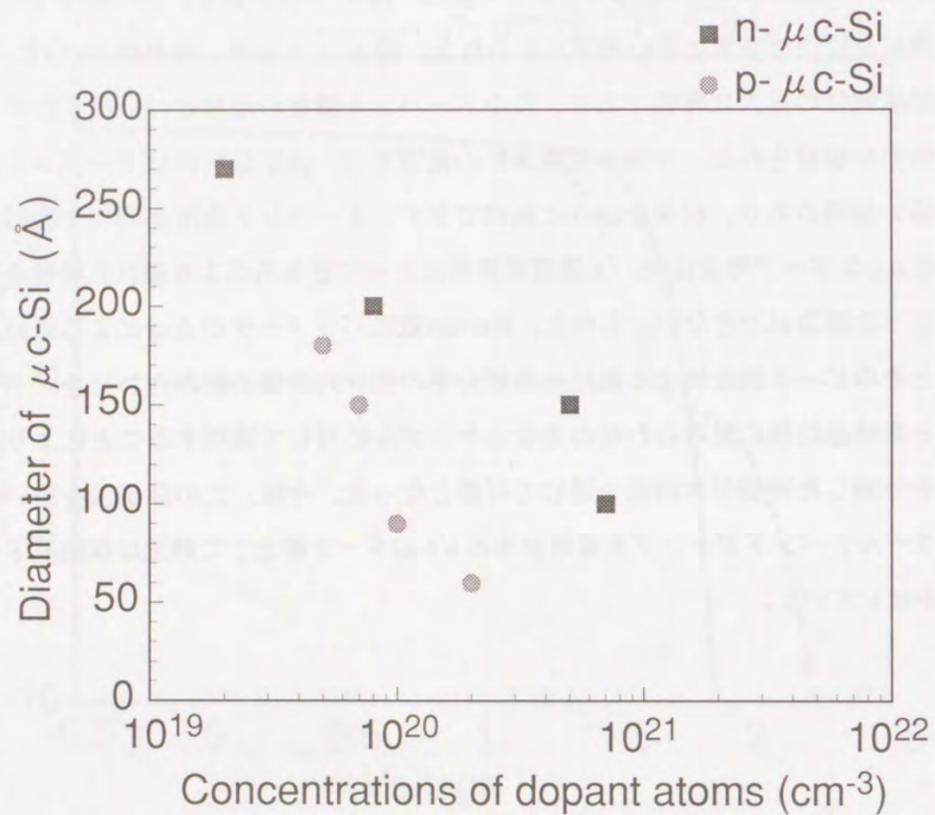


図4-15 膜中ドーパント濃度と $\mu$ c-Si膜のXRDにより評価した結晶粒径の関係

#### 4-5. 結言

マルチバンドギャップ太陽電池の逆接合部用材料として有望な $\mu$ c-Siドーブ層の構造評価法として、実際の太陽電池に用いられている薄膜状態で評価できるRaman分光法を採用し、Raman散乱パラメータと微結晶粒径との相関に関する基礎的なデータの収集及び解析を行い、以下の知見を得た。

- (1)  $\mu$ c-Siドーブ膜のTOピークとc-SiのTOピークとの波数差であるピーク波数シフト( $\Delta\omega$ )が、太陽電池で用いられる $\sim 500$ Å以下の薄膜 $\mu$ c-Siドーブ膜の微結晶粒径を評価する手段として非常に有効であることを明らかにした。
- (2) Raman散乱パラメータ $\Delta\omega$ と微結晶粒径の関係が、従来の理論計算結果と比較的良好一致を示すことを確認した。ただし、本研究で得られた微結晶粒径と $\Delta\omega$ の関係が、他機関で得られた実験結果と異なる傾きを有することが明らかとなった。この差は、微結晶粒の形状、微結晶粒径の分布の違いに起因しているものと考えられる。
- (3) 異なる条件で形成した実際の太陽電池構造の $\mu$ c-Siドーブ膜の $\Delta\omega$ を評価し、太陽電池上での $\mu$ c-Siドーブ膜の構造評価法として有用であることを確認した。 $\Delta\omega$ による微結晶粒径の評価とそのピーク強度による微結晶体積分率の相対的評価の組み合わせで、より高品質な $\mu$ c-Siドーブ膜の検討が可能であることを示唆した。
- (4)  $\mu$ c-Siドーブ膜内に含まれる少量のドーパントが、微結晶粒径拡大に寄与することを見い出した。

[参考文献]

- 1) T. Tawada, M. Kondo, H. Okamoto and Y. Hamakawa: Solar Energy Materials 6 (1982) 299.
- 2) H. Tarui, T. Matsuyama, S. Okamoto, Y. Hishikawa, H. Dohjo, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano, M. Ohnishi and Y. Kuwano: in Technical Digest of 3rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Tokyo, 1987) 41.
- 3) T. Yoshida, T. Hokaya, Y. Ichikawa and H. Sakai: in Technical Digest of 5th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Kyoto, 1990) 537.
- 4) S. Guha, J. Yang, P. Nath and M. Hack: Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 218.
- 5) Y. Uchida, T. Ichimura, M. Ueno and H. Haruki: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L586.
- 6) L. Yang, L. Chen, S. Wiedeman and A. Catalano: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 283 (1993) 463.
- 7) A. Banerjee, J. Yang, T. Glatfelter, K. Hoffman, and S. Guha: Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1517.
- 8) R. J. Nemanich, S. A. Solin and R. M. Martin: Phys. Rev. B23 (1981) 6348.
- 9) H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley: Solid State Commun. 39 (1981) 625.
- 10) I. H. Campbell and P. M. Fauchet: Solid State Commun. 58 (1986) 739.
- 11) A. Matsuda: J. Non-cryst Solids 59&60 (1983) 767.
- 12) R. Tsu, S. S. Chao, M. Izu, S. R. Ovshinsky, G. J. Jan and F. H. Pollak: J. Phys. Colloq. C4 42 (1981) 269.
- 13) J. G. Hernandez, G. H. Azarbayejani, R. Tsu and F. H. Pollak: Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 1350.
- 14) N. Ohtani and K. Kawamura: Solid State Commun. 75 (1990) 711.
- 15) C. Godet, B. Marchon and M. P. Schmidt: Thin Solid Films 155 (1987) 227.
- 16) Z. Iqbal and S. Veprek: J. Phys. C. 15 (1982) 377.

第5章 光劣化後のマルチバンドギャップアモルファス太陽電池における  
I-V曲線計算法及び構造最適化手法の開発

5-1. 緒言

マルチバンドギャップアモルファス太陽電池は、初期（光照射前）および光劣化後においても高い変換効率を実現できるデバイス構造として注目を浴びている。しかし、マルチバンドギャップアモルファス太陽電池の構成単位である各ユニット太陽電池のI-V曲線の形状は、i層の材料、膜質 ( $E_{opt}$ 、キャリア輸送特性など) および膜厚により大きく異なる。さらに、光劣化特性も、i層の材料、膜質および膜厚により大きく異なる。従って、その直列接続であるマルチバンドギャップ太陽電池では、電流律速（動作状態での各ユニット太陽電池の電流が等しくなるという制限がある）であるために、各ユニット太陽電池の電流バランスによりI-V特性が大きく変化するため、初期特性を評価するだけでも最適設計には数多くのサンプルを作製する必要がある。光劣化後においては、動作点の電流が光劣化前後において大きく変化するので、光劣化後のI-V特性を光劣化前のI-V特性から予想することが困難であり、その最適設計は困難を極める。従って、従来からシミュレーション手法が積極的に研究されているが<sup>1-9)</sup>、その大部分はPoisson方程式と電子、正孔に対する電流連続の式を用いた解析が主流であった<sup>1-7)</sup>。しかしながら、これらの手法は多くの物理的パラメータを仮定せねばならず、実験データとの良い相関がなかなか得られていないのが現状である。

これに対して、より実用的なシミュレーション法を開発しようとする試みも報告されている。例えば、実際に形成したマルチバンドギャップアモルファス太陽電池における、各ユニット太陽電池の積層状態での光感度スペクトルのバイアス電圧依存性を $I_{sc}$ 付近だけ測定し、i層内部での均一電界を仮定したI-V曲線の理論式を用いて、積層状態でのユニット太陽電池I-V曲線を再現しようとする報告があった<sup>8)</sup>。しかし、a-Si太陽電池では、i層内部での電界は不均一であること、劣化後にはさらに不均一性が増すことにより、特に最も重要な動作点付近のI-V曲線が精度良く得られない。

その他、マルチバンドギャップ太陽電池の劣化率を各ユニット太陽電池の劣化率の加算平均から求めるという報告<sup>9)</sup>もあるが、この手法は、マルチバンドギャップ太陽電池の劣化率がユニット太陽電池の電流バランス（各ユニット太陽電池の積層状態での短絡

電流の組み合わせ)に強く依存するという実験事実を説明できない。このような背景から、より実用性が高く精度の高いI-V曲線の計算手法の開発が望まれている。

本章では、著者が本研究で新たに開発した、マルチバンドギャップアモルファス太陽電池の各ユニット太陽電池のI-V特性を光劣化前後において精度良く計算できる実用的なシミュレーション手法について述べる。さらに、そのI-V特性評価法を著者が開発した各ユニット太陽電池のi層における発電電流の近似計算手法と組み合わせることにより、光劣化後のマルチバンドギャップアモルファス太陽電池の構造最適化手法に拡張し、マルチバンドギャップ太陽電池の光劣化後の変換効率の大幅な向上のために必要な構造設計指針を得る。本手法の開発により、若干のサンプルの作製が必要になるものの、従来に比べて高精度かつ短時間でマルチバンドギャップアモルファス太陽電池の光劣化前後の最適設計が可能になった。最後に、将来の光劣化後の効率改善に必要な新しい材料開発指針を明らかにする。

## 5-2. マルチバンドギャップアモルファス太陽電池のI-V曲線の計算法及び構造最適化手法

### 5-2-1. I-V曲線の計算手法

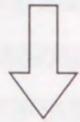
本研究で提案する手法の概要を図5-1に示す。まず最初に、マルチバンドギャップ太陽電池の各ユニット太陽電池に用いているシングル太陽電池に対して、光吸収スペクトルがマルチバンドギャップ太陽電池に近い状態を再現してphoto(光照射下の)I-V、dark(暗状態の)I-V特性を測定する。次に、光劣化試験を、光強度、光吸収スペクトルがマルチバンドギャップ太陽電池に近い状態を再現して行い、光劣化後のphoto I-V、dark I-V特性を測定する。最後に、著者のグループが開発した照度依存性の式<sup>10)</sup>によりマルチバンドギャップ太陽電池上での各ユニット太陽電池の電流バランスを、精度良く決定した積層状態の収集効率スペクトルから決定した電流値に一致するように変化させ、積層状態におけるユニット太陽電池の光劣化後のI-V特性を精度良くシミュレーションする。逆接合部における光学的、電気的ロス、収集効率スペクトル、ユニット太陽電池およびマルチバンドギャップ太陽電池のI-V特性から見積もる。

図5-2は、光劣化後のa-Siシングル太陽電池に対して、i層内部での均一電界を仮定して計算したphoto-I-V特性と実測したdark I-V特性を用いて計算したI-V曲線<sup>8)</sup>と本研究で用いる3層マルチバンドギャップ太陽電池のミドル太陽電池状態を光学的に再現する光学フィルター(LB-A13とIRA20の組み合わせ:東芝ガラス製)を用いて測定したI-V特性とを比較した結果である。i層の $E_{opt}$ は1.57 eV、膜厚は約4000 Åである。図から明らかのように、両者のI-V曲線に対し、特に動作点付近に大きな差が見られる。これは、序論でも述べたとおり、i層内部での均一電界の仮定が、a-Si太陽電池のI-V特性を計算する上で、大きな誤差要因となりうることを示唆する結果である。それ故、i層内部での不均一な電界分布を有するユニット太陽電池のI-V曲線を精度良く計算するために、本研究では、ユニット太陽電池のI-V曲線における光強度依存性、光吸収スペクトル依存性に着目し、I-V曲線シミュレーション法を開発した。

### 5-2-2. I-V曲線の光照射スペクトル依存性

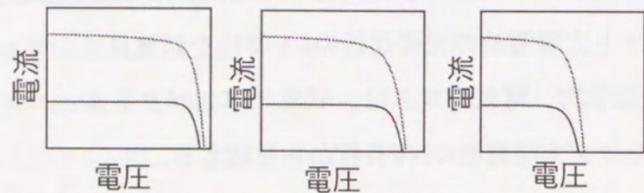
a-Si:Hがc-Siに比べて、光吸収係数の波長依存性が大きいこと、および、キャリアの輸送特性が悪いこと等の理由により、a-Si太陽電池のI-V特性は、強い入射光スペクトル依

ユニットシングル太陽電池および  
マルチバンドギャップ太陽電池の作成



ユニットシングル太陽電池に対して  
スペクトル依存性を考慮したphoto/dark I-V測定

フロント(Eg1.d1) ミドル(Eg2.d2) ボトム(Eg3.d3)



照射光強度依存性の式  
による電流バランス変化

マルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線の計算

図 5-1 マルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線のシミュレーション手法のフロー図

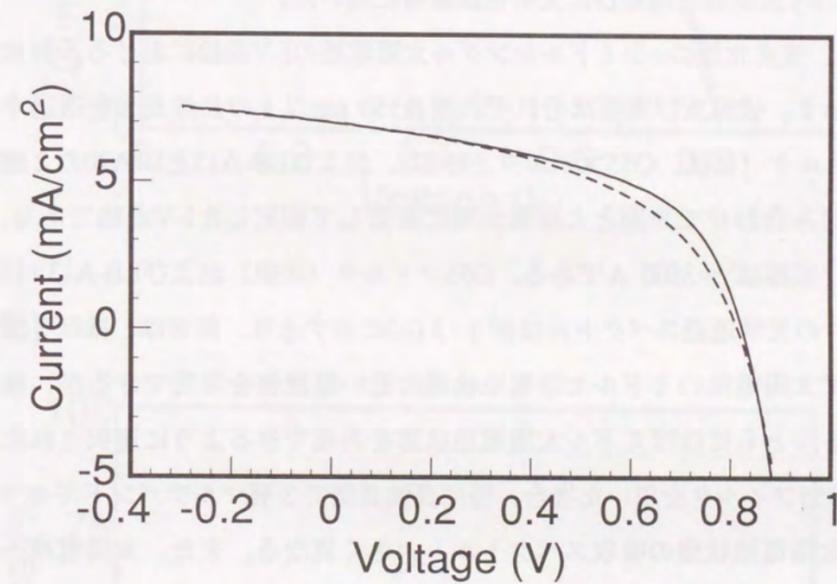


図 5-2 a-Si太陽電池において、発電層内部の電界を均一と仮定してクラドールの式により計算したI-V曲線（実線）と実測したI-V曲線（破線）の比較

存性を示すことが知られている。さらに、光劣化後においては、光誘起欠陥の生成が膜厚方向に分布を有するため、初期以上に大きな入射光スペクトル依存性を示すことが予想される。しかしながら、a-Si太陽電池内でのテクスチャ構造に由来した光散乱効果や不均一な電界分布のため、I-V特性における入射光スペクトル依存性を理論的に計算するのは容易ではない。また、光劣化特性も、光の照射強度、照射スペクトルに強く依存することが実験的に確かめられている。従って、本研究では、積層状態でのユニット太陽電池のI-V曲線を光劣化前後で精度良く計算するために、光学的に積層状態での光の照射強度、照射スペクトルをほぼ再現できるフィルターの組み合わせを検討し、ユニットシングル太陽電池のI-V曲線測定時並びに光劣化試験時に用いた。

図5-3(a)は、光劣化後のa-Siミドルシングル太陽電池のI-V曲線における入射光スペクトル依存性を示す。破線及び実線はそれぞれ波長550 nm以上の長波長光を透過するシャープカットフィルタ（以後、O55フィルタと呼ぶ）、およびLB-A13とIRA20の2種類の光学フィルタを組み合わせる光源と太陽電池間に配置して測定したI-V曲線である。i層の $E_{opt}$ は1.57 eV、膜厚は $\sim 3500 \text{ \AA}$ である。O55フィルタ（実線）およびLB-A13+IRA20フィルタ（破線）の光学透過スペクトルは図5-3(b)に示す通り、前者は、ほぼ3層マルチバンドギャップ太陽電池のミドル太陽電池状態に近い電流値を実現できるが、後者は電流値、スペクトルともにほぼミドル太陽電池状態を再現できるように選択された組み合わせである。O55フィルタを用いた場合、特に長波長側で3層マルチバンドギャップ太陽電池のミドル太陽電池状態の吸収スペクトルと大きく異なる。また、太陽電池への入射光強度の微妙な調整は、ND (neutral density) フィルターを用いて行った。

図5-3(a)に示す如く、a-Siシングル太陽電池のI-V曲線でさえも、強い入射光スペクトル依存性を示し、その差は特に動作点付近に現われる。この結果は、マルチバンドギャップアモルファス太陽電池のI-V曲線を特に動作点付近で精度良く計算するためには、適切な光学フィルターの選択が非常に重要であることを示唆する結果である。それ故、本研究では、図5-4に示す光学透過スペクトルを有するフィルターの組み合わせを各ユニット太陽電池に対して選択した。図中、実線、破線および一点鎖線はそれぞれ3層マルチバンドギャップ太陽電池の、フロント太陽電池、ミドル太陽電池およびボトム太陽電池に対して本研究で用いた光学フィルターの光学透過スペクトルをそれぞれ示す。各フィルターの光学透過スペクトルは、図5-5に示す3層マルチバンドギャップ太陽電池（各層の $E_{opt}$ は、1.64 eV、1.57 eV および 1.32 eVで膜厚は800  $\text{ \AA}$ 、5000  $\text{ \AA}$ および900  $\text{ \AA}$ であ

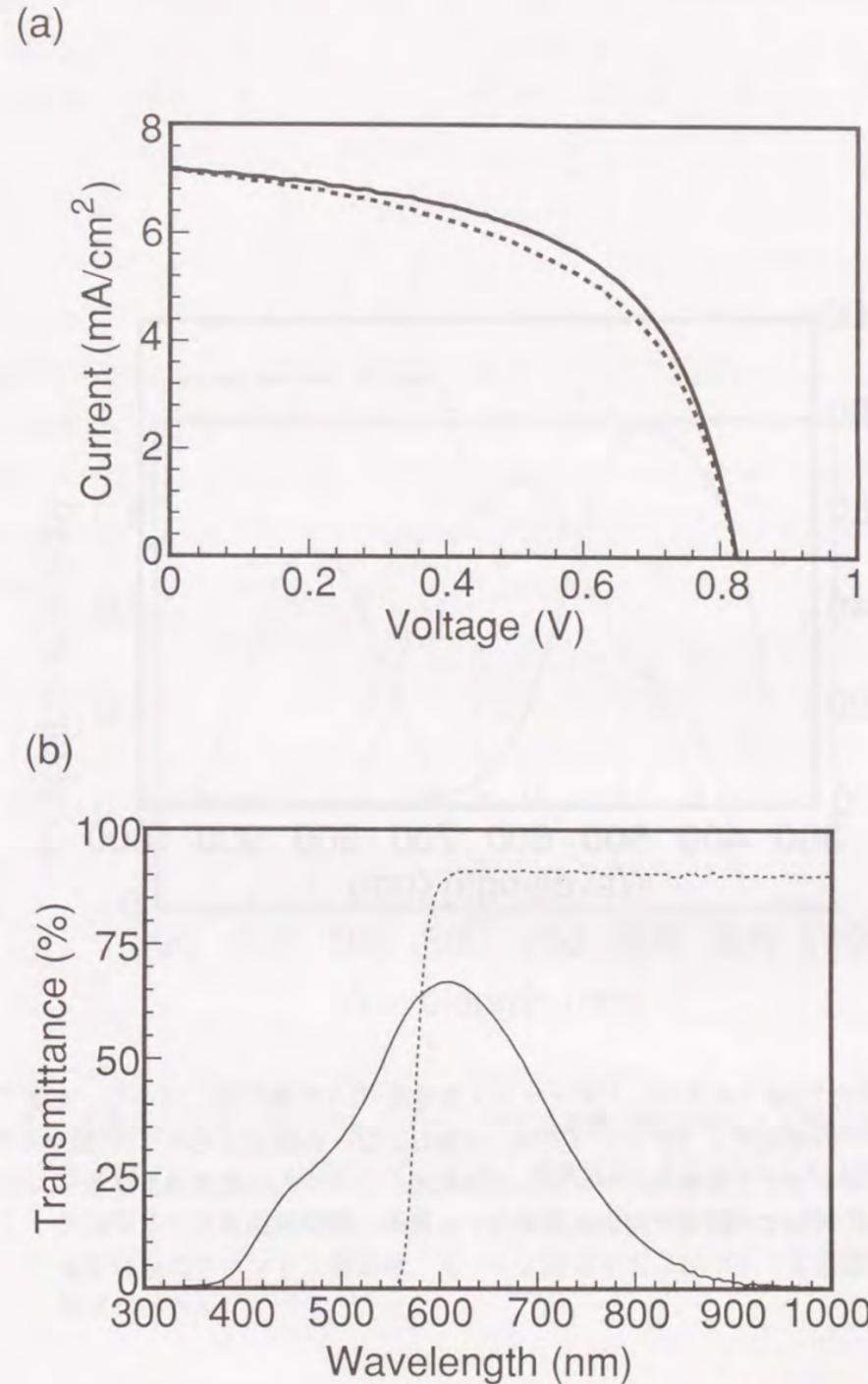


図5-3 光学フィルターにより再現された2種類の透過光スペクトルに対するa-Si太陽電池 (i層の $E_{opt} \sim 1.57 \text{ eV}$ 、膜厚 $\sim 3500 \text{ \AA}$ ) のI-V曲線の比較 ((a) 破線: O55フィルタ下のI-V曲線、実線: LBA13+IRA20下のI-V曲線 (b) O55フィルタ (実線) およびLB-A13+IRA20フィルタ (破線) の光学透過スペクトル)

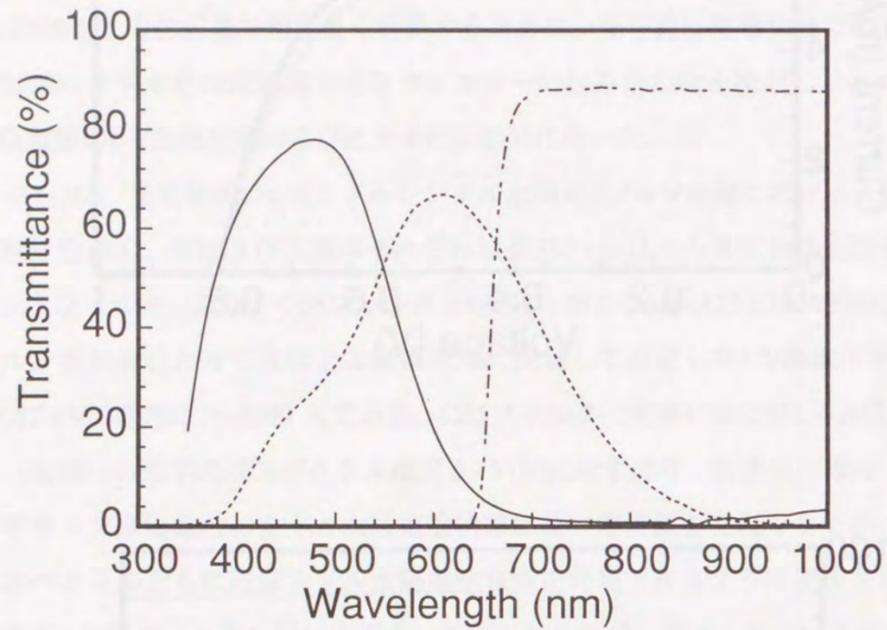


図5-4 本研究で3層マルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線評価に用いた、光学フィルターの透過光スペクトル（実線、破線および一点鎖線はそれぞれ3層マルチバンドギャップ太陽電池のフロント太陽電池、ミドル太陽電池およびボトム太陽電池に対して本研究で用いた光学フィルターの光学透過スペクトル）

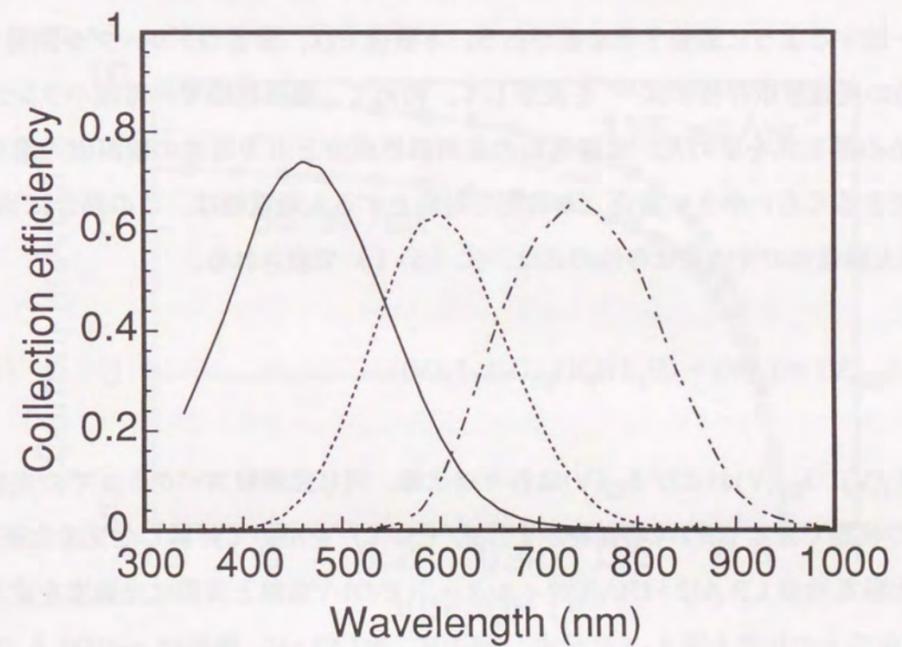


図5-5 標準的な3層マルチバンドギャップ太陽電池（各ユニット太陽電池のi層の $E_{opt}$ は、1.64 eV、1.57 eVおよび1.32 eV、膜厚は800 Å、5000 Åおよび900 Å）の収集効率スペクトル（実線、破線、一点鎖線はそれぞれ3層マルチバンドギャップ太陽電池のフロント太陽電池、ミドル太陽電池およびボトム太陽電池の収集効率スペクトル）

る。)の典型的な収集効率スペクトルと非常に良い一致を示す。これらの光学フィルターを用いることにより、シングル太陽電池とマルチバンドギャップ太陽電池の裏面からの光散乱効果の違いは無視できるほど小さくなるのが、構造（各ユニット太陽電池の*i*層の膜厚、 $E_{opt}$ の組み合わせ）が異なる複数のサンプルに対して確認されている。

### 5-2-3. I-V曲線の光照射強度依存性

ユニット太陽電池のI-V曲線を用いてマルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線を計算するためには、ユニット太陽電池のシングル状態で測定したI-V曲線を積層状態での電流バランスと一致するように調整する必要がある。本研究では、著者のグループが開発したa-Si太陽電池の光強度依存性の式<sup>10)</sup>を変形して、初めて、積層状態での電流バランスを再現するための補正式を求めた。太陽電池の直列抵抗成分と出力電流の積が出力電流に比べて無視できるくらい小さい場合（本研究で対象とする太陽電池は、この場合に当たる）には、a-Si太陽電池の光強度依存性の式は、式（5-1）で表される。

$$I_{E2}(V) = I_d(V) + (E_2/E_1)(I_{E1}(V) - I_d(V)). \quad (5-1)$$

ここで、 $I_d(V)$ 、 $I_{E1}(V)$ および $I_{E2}(V)$ は各々暗状態、同じ光照射スペクトルでの光強度 $E_1$ および $E_2$ の状態での測定したI-V特性を示す。式（5-1）を用いて計算した光劣化後のa-Siシングル太陽電池のLB-A13+IRA20フィルター下でのI-V曲線と実際に光強度を変えて測定したI-V曲線との比較を図5-6に示す。*i*層の $E_{opt}$ は1.57 eV、膜厚は $\sim 4000 \text{ \AA}$ である。図より、光強度依存性の式は、初期のみならず光劣化後においても異なる強度のI-V曲線を非常に精度良く再現できることが明らかとなった。すなわち、式（5-1）は、F.F.の変化が無視できるくらい小さい領域では、異なる電流値のI-V曲線を計算する上で非常に有用であることが明らかとなった。

### 5-2-4. I-V曲線のシミュレーション手順

一組のユニットシングル太陽電池とそれらにより構成された、マルチバンドギャップ太陽電池を用意する。まず最初に、光劣化前の各ユニットシングル太陽電池に対して適切な光学フィルター（積層状態の光入射スペクトル、光強度をほぼ再現できるフィルター）下で測定したユニットシングル太陽電池のI-V曲線に対して、光強度依存性の式を基

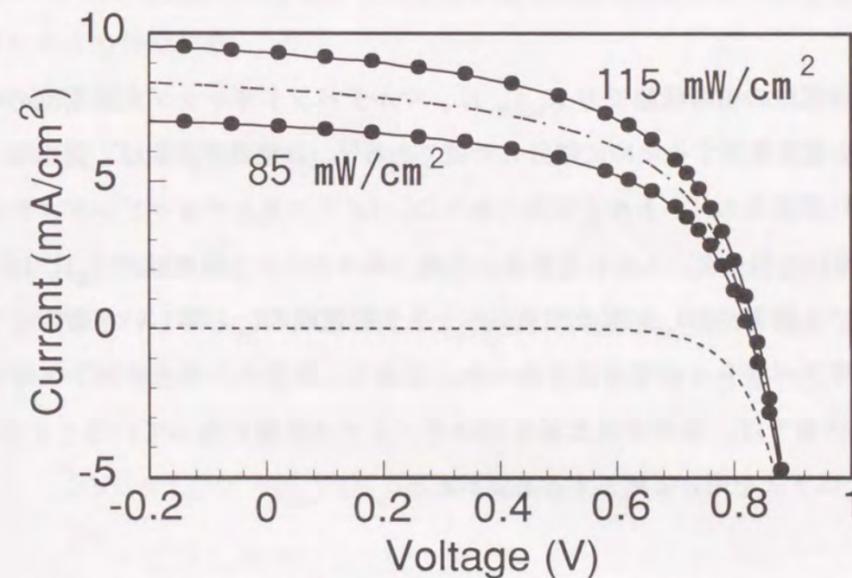


図5-6 光劣化後のa-Si太陽電池における、I-V曲線の光強度依存の実測値（実線）と計算値（●）の比較（破線、一点鎖線はそれぞれI-V曲線計算時に用いた、光強度0 mW/cm<sup>2</sup>、100 mW/cm<sup>2</sup>の実測I-V曲線）

にした計算式である式(5-2)を用いて積層状態でのユニット太陽電池のI-V曲線を計算する。

$$I(V) = I_d(V) + (I_{sc})_{\eta} / (I_{sc})_f \times (I(V)_f - I_d(V)) \quad (5-2)$$

$(I_{sc})_{\eta}$  : マルチバンドギャップ太陽電池の短絡電流 :  $I_{sc}$  が電流律速ユニット太陽電池の  $I_{sc}$  と等しいと仮定して計算した、収集効率スペクトルの積分値

$(I_{sc})_f$  : ユニットシングル太陽電池の光学フィルター下での測定  $I_{sc}$

$I(V)_f$  : ユニットシングル太陽電池の光学フィルター下でのI-V特性

各ユニット太陽電池の積層状態での  $(I_{sc})_{\eta}$  は、マルチバンドギャップ太陽電池の収集効率スペクトルを電流換算するために積分した値である<sup>8)</sup>。収集効率測定は、適当な光学フィルターにより透過光スペクトルを制御されたDCバイアス光とチョッピングされた単色プローブ光を用いて行った。しかしながら、従来、各ユニット太陽電池の  $(I_{sc})_{\eta}$  はマルチバンドギャップ太陽電池の  $I_{sc}$  が電流律速ユニット太陽電池の  $I_{sc}$  と等しいと仮定して計算した、収集効率スペクトルの積分値であった。しかし、実際は、マルチバンドギャップ太陽電池の  $I_{sc}$  状態では、電流律速太陽電池は逆バイアス状態になっていることが多い。それ故、 $(I_{sc})_{\eta}$  は下式を用いて補正する必要がある。

$$(I_{sc})_r = (I_{sc})_m / (I_{sc})_c \times (I_{sc})_{\eta} \quad (5-3)$$

ここで  $(I_{sc})_r$ 、 $(I_{sc})_m$  および  $(I_{sc})_c$  は、それぞれ各ユニット太陽電池の補正後の  $I_{sc}$ 、実測  $I_{sc}$  および式(5-2)を用いて計算した各ユニット太陽電池のI-V曲線を計算し、同じ電流値での電圧を足し合わせて計算したマルチバンドギャップ太陽電池の  $I_{sc}$  である。この結果、積層状態での各ユニット太陽電池の正確な電流バランスが式(5-3)により得られることになる。

マルチバンドギャップ太陽電池の光劣化後の収集効率は、各ユニット太陽電池の  $I_{sc}$  付近のI-V曲線の傾きが、光誘起欠陥の生成により初期に比べてはるかに大きくなるために、その測定誤差が大きくなることが知られている。この収集効率測定の誤差は、マルチバンドギャップ太陽電池の収集効率を基に光劣化後のI-V曲線を計算する手法の計算誤差を

さらに大きくすることが予想される<sup>8, 11)</sup>。従って、本研究では、光劣化後の電流バランスを、光劣化前のマルチバンドギャップ太陽電池の収集効率と光劣化前後の各ユニットシングル太陽電池のphoto I-V、dark I-V特性の変化から計算して、光劣化後のマルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線を精度良く評価している。光劣化後の各ユニットシングル太陽電池のI-V曲線評価の際は、I-V曲線測定時に用いた光学フィルターの組み合わせを用いて光劣化実験を行い、積層状態の光誘起欠陥の膜厚方向での不均一な分布をほぼ再現している。さらに、同フィルター下での光劣化前後のphoto I-V、dark I-V特性における各電圧での電流の変化を計算し、ユニットシングル太陽電池の積層状態での光劣化後のI-V曲線を計算する。すなわち、まず光劣化後の積層状態での各ユニット太陽電池の  $I_{sc}$  を式(5-4)により決定する。

$$(I_{sc})^* = ((I_{sc})_f)^* / (I_{sc})_f \times (I_{sc})_{\eta} \quad (5-4)$$

ここで、 $(I_{sc})^*$  および  $((I_{sc})_f)^*$  はそれぞれ、光劣化後のユニット太陽電池の積層状態での  $I_{sc}$  および光学フィルター下での実測した  $I_{sc}$  である。その後、式(5-5)の光強度依存性の式を用いて光劣化後のユニット太陽電池のI-V曲線を精度良く計算する。

$$I(V)^* = I_d(V)^* + (I_{sc})^* / ((I_{sc})_f)^* \times [(I(V)_f)^* - I_d(V)^*] \quad (5-5)$$

$I(V)^*$  : 光劣化後のユニット太陽電池の積層状態でのI-V曲線

$I_d(V)^*$  : 光劣化後のユニット太陽電池のdark I-V曲線

$(I(V)_f)^*$  : 光劣化後のユニットシングル太陽電池の光学フィルターでのI-V曲線

以上の計算手順により、光劣化後のマルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線がユニット太陽電池の積層状態でのI-V曲線の足し合わせにより求まる。

#### 5-2-5. マルチバンドギャップアモルファス太陽電池における、光劣化後を考えた構造最適化手法

マルチバンドギャップ太陽電池における、光劣化後を考えた構造(i層の  $E_{opt}$  と膜厚の組み合わせ)最適化手法の計算フローを図5-7に示す。

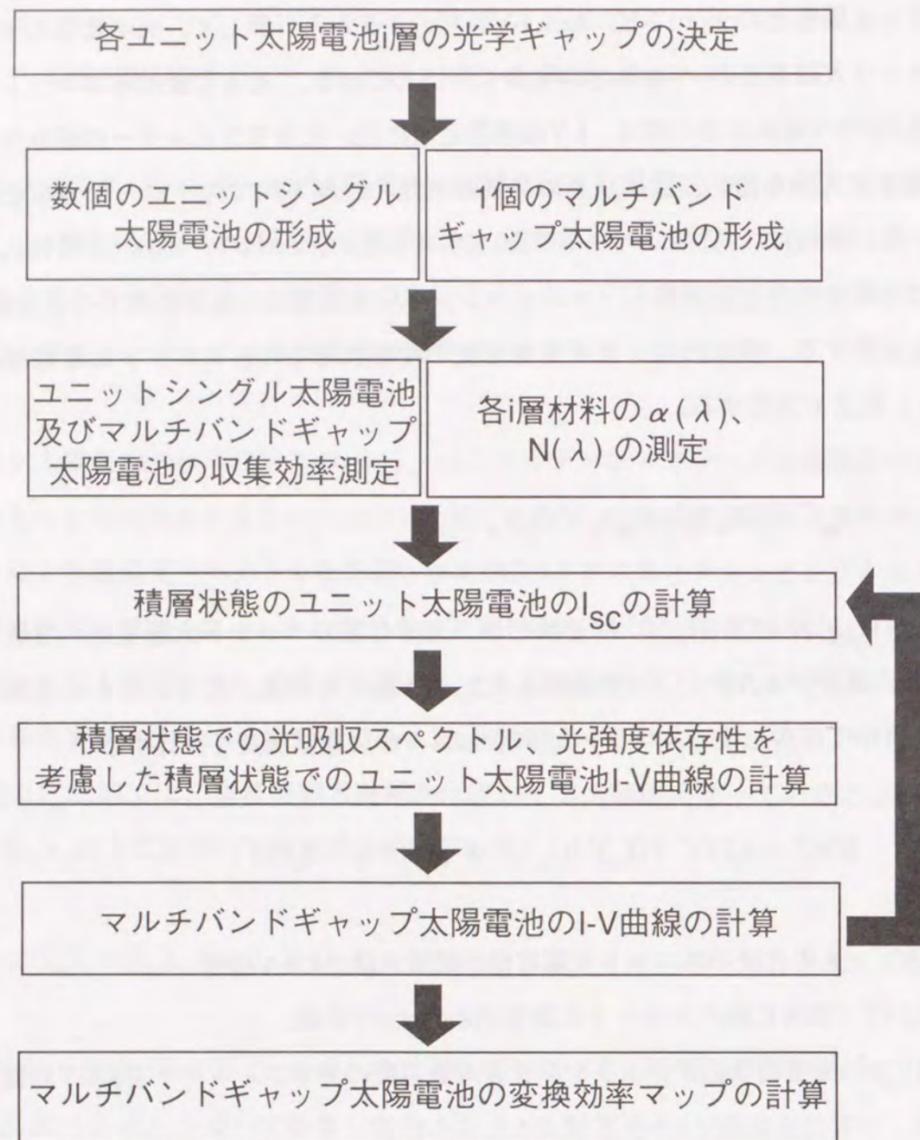


図5-7 マルチバンドギャップアモルファス太陽電池の最適化手法の計算フロー図

最初に、 $i$ 層の $E_{opt}$ の組み合わせを決定する。次に、光劣化前後のユニット太陽電池のI-V曲線の変化における $i$ 層膜厚依存性を評価するため、初期のFFおよび光劣化率の $i$ 層膜厚依存性が無視できない場合は、異なる $i$ 層膜厚を有する数個のユニットシングル太陽電池を準備する。さらに、実際に形成したユニットシングル太陽電池を組み合わせたマルチバンドギャップ太陽電池を一つ準備する。積層状態での、各ユニット太陽電池の $I_{sc}$ は、マルチバンドギャップ太陽電池の収集効率スペクトルおよび実測した屈折率、吸収係数の波長依存性のデータを用いて光学計算により近似計算を行って求めた。

積層状態での、各ユニット太陽電池の $I_{sc}$ の計算手法を以下に簡単に示す。最初に、各ユニット太陽電池 $i$ 層の屈折率、吸収係数 $(\alpha)$ の波長依存性を透過率 $(T)$ 、反射率 $(R)$ を基に $T/(1-R)$ により干渉の効果を除去して高精度に計算する。次に、ボトム太陽電池の $i$ 層 $E_{opt}$ 、膜厚を固定した際のマルチバンドギャップ太陽電池状態でのユニット太陽電池の全電流を積層状態の収集効率スペクトルから計算し、固定する。ボトム太陽電池においては、光散乱(3次元のランダムな波長オーダーの凹凸形状に対する光散乱)の効果が大きくしかも複雑であるために、現状のシミュレーション技術では、精度の良い計算結果が得られない。そこで、本研究では、ボトム太陽電池の $i$ 層 $E_{opt}$ 、膜厚を固定した場合の計算のみを行った。

次に、フロント太陽電池の $I_{sc}$  ( $I_{sc1}$ ) およびミドル太陽電池の $I_{sc}$  ( $I_{sc2}$ ) は、式(5-6)および式(5-7)を用いて近似計算する。

$$I_{sc1} = \int I_a(\lambda) \{1 - \exp[-\alpha_1(\lambda) \times D_1]\} \eta_1(\lambda) d\lambda \quad (5-6)$$

$$I_{sc2} = \int I_a(\lambda) \exp[-\alpha_1(\lambda) \times D_1] \{1 - \exp[-\alpha_2(\lambda) \times D_2]\} \eta_2(\lambda) d\lambda \\ + \int I_a(\lambda) \exp[-\alpha_1(\lambda) \times D_1] \exp[-\alpha_2(\lambda) \times D_2] \{1 - \exp[-\alpha_2(\lambda) \times S(\lambda) \times D_2]\} \\ \times \eta_2(\lambda) d\lambda \quad (5-7)$$

ただし、 $I_a(\lambda) = qN_{in}(\lambda) [1 - R(\lambda)]$  である。

ここで $\alpha_1(\lambda)$ および $\alpha_2(\lambda)$ はフロント太陽電池およびミドル太陽電池の各波長での吸収係数、 $\eta_1(\lambda)$ および $\eta_2(\lambda)$ はフロント太陽電池およびミドル太陽電池の各波長での内部量子効率を表す。 $D_1$ および $D_2$ はフロント太陽電池およびミドル太陽電池の $i$ 層膜厚である。 $q$ 、 $N_{in}(\lambda)$ および $R(\lambda)$ は電荷、入射光子密度(AM-1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>)および

びマルチバンドギャップ太陽電池の表面反射率をそれぞれ示す。式(5-7)の第2項は、裏面からの光散乱の効果による実効的な光路長の増加に伴う $I_{sc}$ の増加分を近似するために導入した。各波長においてミドル太陽電池を一度透過した後、ボトム太陽電池での吸収を経て再びミドル太陽電池に入射する光成分による電流増加効果がある。これを、ミドル太陽電池を一度透過した光に対して、裏面で反射されて再びミドル太陽電池を透過することで、実測した収集効率と同じスペクトル感度を得るための実効的な光路長を $S(\lambda) \times D_2$ と近似できるように、散乱による実効的な光路長増加係数を $S(\lambda)$ を各波長毎に決定した。ボトム太陽電池i層の $E_{opt}$ 、膜厚一定の条件では、 $S(\lambda)$ を固定して計算した。

フロントi層膜厚と $E_{opt}$ で決定される $I_{sc}$ の計算例を図5-8に示す。本研究で用いた3層マルチバンドギャップ太陽電池のフロント太陽電池の場合は、裏面からの散乱光の影響は無視できることが、実験値と計算値の比較から明らかとなった。これは、裏面からの散乱光は、ほぼ完全にミドル太陽電池およびボトム太陽電池にて吸収されているためであると考えられる。それ故、3層マルチバンドギャップ太陽電池のフロント太陽電池の電流を計算する際には、式(5-6)を用いた。しかしながら、3層マルチバンドギャップ太陽電池のミドル太陽電池および2層マルチバンドギャップ太陽電池のフロント太陽電池の電流には、裏面からの散乱光の影響による電流値の増加が見られた。従って、これらの場合には、式(5-7)を用いて積層状態での電流を計算し、誤差3%以内で実測の $I_{sc}$ を計算できることが確認された。

次に、異なるi層膜厚を有するユニットシングル太陽電池の光劣化前の積層状態でのI-V曲線を、前節で示した手法により計算する。光劣化前後の $I_{sc}$ の変化は、前節同様、光学フィルター下で測定した光劣化前後でのユニットシングル太陽電池のI-V曲線の変化を基に計算する。次に、積層状態でのユニット太陽電池の電流バランスは、F.F.のi層膜厚依存性が無視できる領域では単に光強度依存性の式を用いて変化させ、F.F.のi層膜厚依存性が無視できない領域では、ユニットシングル太陽電池に対して実測したF.F.のi層膜厚依存性を用いて補間計算を行った。この結果、 $E_{opt}$ の組み合わせを固定した場合の、様々なユニット太陽電池i層膜厚の組み合わせに対する、光劣化後のマルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線を近似計算することができる。また、逆接合部における光学的、電気的ロス、先程同様、収集効率スペクトル、ユニット太陽電池およびマルチバンドギャップ太陽電池のI-V特性から見積もる。以上の手法により、マルチバンドギャップ太陽電池の光劣化後の最適設計に必要な情報として、変換効率のマップを得ることができる。

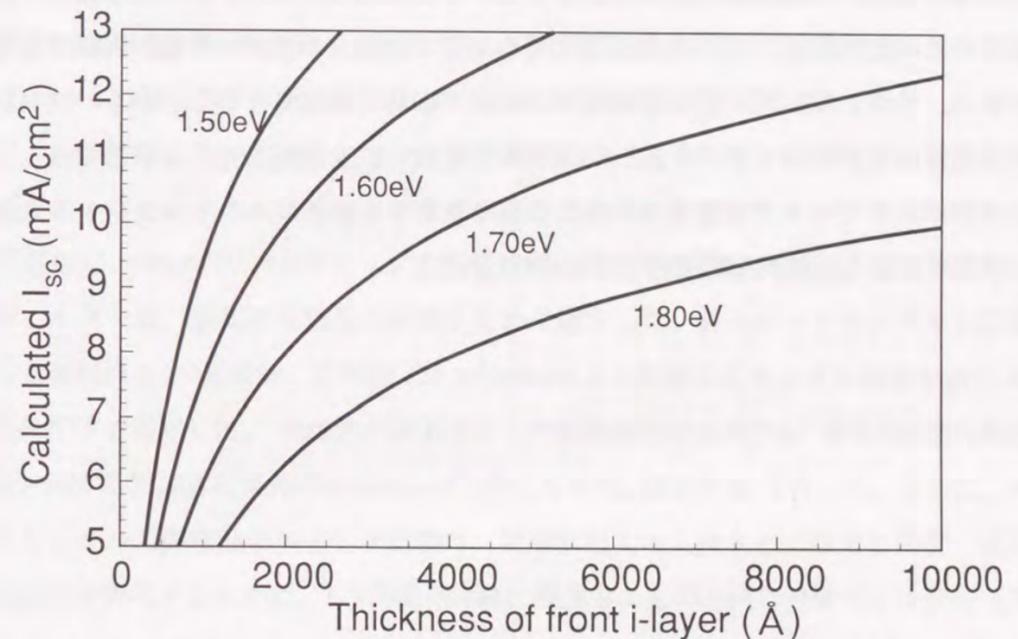


図5-8 本研究の手法により計算した3層マルチバンドギャップ太陽電池のフロント太陽電池におけるi層膜厚と短絡電流の関係の $E_{opt}$ 依存性

2層マルチバンドギャップ太陽電池の場合には、ボトム太陽電池i層膜厚とフロント太陽電池で発電される初期の $I_{sc}$ に対する、変換効率の分布に関する情報が、初期および劣化後において高い精度で得られる。同様に、3層マルチバンドギャップ太陽電池の場合には、ミドル太陽電池およびボトム太陽電池i層膜厚とフロント太陽電池で発電される初期の $I_{sc}$ に対する、変換効率の分布に関する情報が、初期および劣化後において高精度に得られる。フロント太陽電池の最適化のパラメータとして $I_{sc}$ を用いているのは、フロント太陽電池の最適化に用いられるi層の膜厚領域がせいぜい1500 Å以下と薄膜であること及びその薄い領域でも電流値の膜厚による変化がミドル太陽電池、ボトム太陽電池に比べてはるかに大きいため、i層の堆積速度のばらつきで最適点の膜厚の再現が困難であるためである。これに対して、 $I_{sc}$ は収集効率の測定で容易に確認できることから、フロント太陽電池の最適化のパラメータとしてi層膜厚ではなく $I_{sc}$ を選択した。本手法では、一つのマルチバンドギャップ太陽電池と異なる膜厚を有する数個のユニットシングル太陽電池の作製で最適化に必要な実用的な情報が得られる。

### 5-3. シミュレーションの検証

#### 5-3-1. サンプル準備および測定条件

本研究で評価に用いたマルチバンドギャップアモルファス太陽電池および各ユニットシングル太陽電池の半導体層は、RFプラズマCVD法により形成した。セル面積は、 $1\text{ cm}^2$ であり、各ユニット太陽電池のi層の $E_{opt}$ 、膜厚は表5-1、5-2に示す通りである。a-Si/a-Si/a-SiGe 3層マルチバンドギャップ太陽電池、a-Si/a-SiGe 2層マルチバンドギャップ太陽電池は、それぞれ、TCO基板/p(a-SiC:H)/i(a-Si:H)/n( $\mu$ c-Si:H)/p(a-SiC:H)/i(a-Si:H)/n( $\mu$ c-Si:H)/p(a-SiC:H)/i(a-SiGe:H)/n(a-Si:H)/裏面金属、TCO基板/p(a-SiC:H)/i(a-Si:H)/n( $\mu$ c-Si:H)/p(a-SiC:H)/i(a-SiGe:H)/n(a-Si:H)/裏面金属で構成されており、シミュレーションの検証に用いた。各ユニット太陽電池間の逆接合部は、接続による電圧ロスが無視できるくらい小さくなるように最適化されている。ユニットシングル太陽電池用のTCO基板は、マルチバンドギャップ太陽電池用と全く同じ基板を使用し、I-V測定用の光学フィルターは、裏面の光散乱の影響も含めて選択した。各ユニットシングル太陽電池の光劣化前後のI-V曲線は、空気流 ( $24\text{ m}^3/\text{min}$ )により精度良くサンプル温度を $25^\circ\text{C}$ に保った条件下で測定した。マルチバンドギャップ太陽電池の光劣化は、約1年の屋外暴露にほぼ対応する加速劣化条件( $500\text{ mW}/\text{cm}^2$ ,  $48^\circ\text{C}$ , 6時間, 開放状態)で行った。さらに、ユニットシングル太陽電池の加速劣化試験は、積層状態での入射光とほぼ同じ密度、深さ方向の分布を再現するために、I-V曲線測定時に使用したのと同じ光学フィルター下で行った。

#### 5-3-2. I-V曲線シミュレーションの検証

本手法を、a-Si/a-Si/a-SiGe 3層マルチバンドギャップ太陽電池に適用した。まず、式(5-2)、式(5-3)を用いて、各ユニットシングル太陽電池のa-Si/a-Si/a-SiGe 3層マルチバンドギャップ太陽電池状態のI-V曲線を計算した。その結果を図5-9に示す。ここで、実線、破線および一点鎖線はそれぞれフロント、ミドルおよびボトムユニット太陽電池の初期の積層状態でのI-V曲線を示す。各ユニット太陽電池のi層の $E_{opt}$ はそれぞれ1.64 eV、1.57 eV、1.32 eV、膜厚は800、5000および900 Åである。計算結果を足し合わせて求めたマルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線および実測されたI-V曲線を図5-10に示す。計算により求めたマルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線(点)は、実測さ

表5-1 検証に用いた3層マルチバンドギャップ太陽電池の各ユニット太陽電池のi層材料、 $E_{opt}$ 、膜厚の組み合わせ

	材料	$E_{opt}$ (eV)	i層膜厚 (Å)
トップ太陽電池	a-Si:H	1.64	800
ミドル太陽電池	a-Si:H	1.57	3600-6500
ボトム太陽電池	a-SiGe:H	1.32	900

表5-2 検証に用いた2層マルチバンドギャップ太陽電池の各ユニット太陽電池のi層材料、 $E_{opt}$ 、膜厚の組み合わせ

	材料	$E_{opt}$ (eV)	i層膜厚 (Å)
トップ太陽電池	a-Si:H	1.55	800
ボトム太陽電池	a-SiGe:H	1.32	400~1400

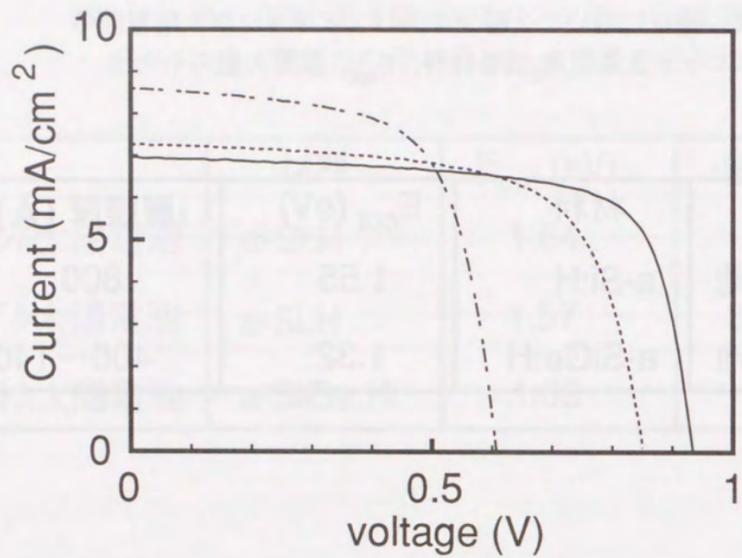


図5-9 光劣化前のa-Si/a-Si/a-SiGe 3層マルチバンドギャップ太陽電池における各ユニット太陽電池のI-V曲線 (計算値) (実線、破線、一点鎖線はそれぞれ3層マルチバンドギャップ太陽電池のフロント太陽電池、ミドル太陽電池およびボトム太陽電池のI-V曲線)

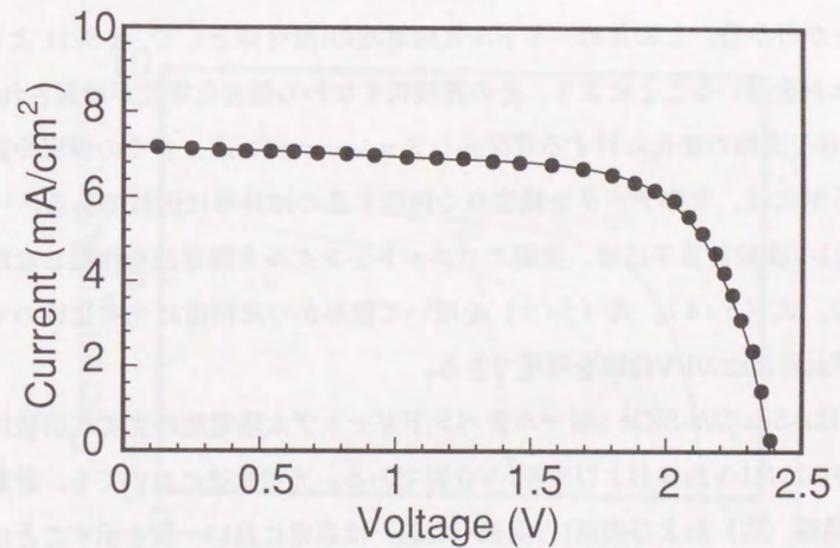


図5-10 本研究の手法により計算した光劣化前のa-Si/a-Si/a-SiGe 3層マルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線 (●) と実測したI-V曲線 (実線) の比較

れたI-V曲線 (実線)と極めて良い一致を示す。

次に、光劣化後のユニット太陽電池I-V曲線を式(5-4)、式(5-5)に従って計算した。計算結果を図5-11に示す。ここで、実線、破線および一点鎖線はそれぞれトップ、ミドルおよびボトムユニット太陽電池の光劣化後の積層状態でのI-V曲線を示す。図5-9と図5-11の比較から、各ユニット太陽電池毎にI-V曲線の形状、光劣化による変化は、i層に用いている材料および膜厚により大きく異なることが分かる。各ユニット太陽電池の積層状態での劣化率は、フロント太陽電池が10%、ミドル太陽電池が24%そしてボトム太陽電池が8%となっており、a-Si/a-Si/a-SiGe 3層マルチバンドギャップ太陽電池の光安定性を改善するためには、最もi層の膜厚が厚いミドル太陽電池の劣化率低減が非常に重要であることが分かる。このため、ミドル太陽電池のi層材料として、a-Si:Hよりも $E_{opt}$ の狭いa-SiGe:Hを用いることにより、その薄膜化すなわち低劣化率が検討されている。光劣化前後のI-V曲線の変化に対する理論的シミュレーションは、多くの仮定や計算手順を必要とする割には、実測データを精度良く再現するのは非常に困難である。一方、著者の開発したI-V曲線計算手法は、実際のユニットシングル太陽電池を作製しなければいけないものの、式(5-4)、式(5-5)を用いて簡単かつ高精度に光劣化後のマルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線を再現できる。

図5-12はa-Si/a-Si/a-SiGe 3層マルチバンドギャップ太陽電池の光劣化前後における計算により得られたI-V曲線および実測I-V曲線である。光劣化後においても、計算により得られたI-V曲線(点)および実測I-V曲線(実線)は非常に良い一致を示すことが明らかとなった。この結果は、著者の提案した手法が、光劣化後においてさえも、マルチバンドギャップ太陽電池状態でのユニット太陽電池のI-V曲線、電流バランスを精度良く計算できることを示唆する。

本手法をa-Si/a-SiGe2層マルチバンドギャップ太陽電池にも適用した。各ユニット太陽電池のi層の $E_{opt}$ はそれぞれ1.55 eV、1.32 eV、膜厚は1500および1000 Åである。計算により求めたマルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線(点)は実測されたI-V曲線(実線)は、図5-13に示すように非常に良い一致を示した。また、計算により求めた変換効率10.7%であったのに対して、実測値は10.6%であった。この値は、1cm<sup>2</sup>のマルチバンドギャップアモルファス太陽電池の光劣化後効率としては、世界最高の変換効率である。

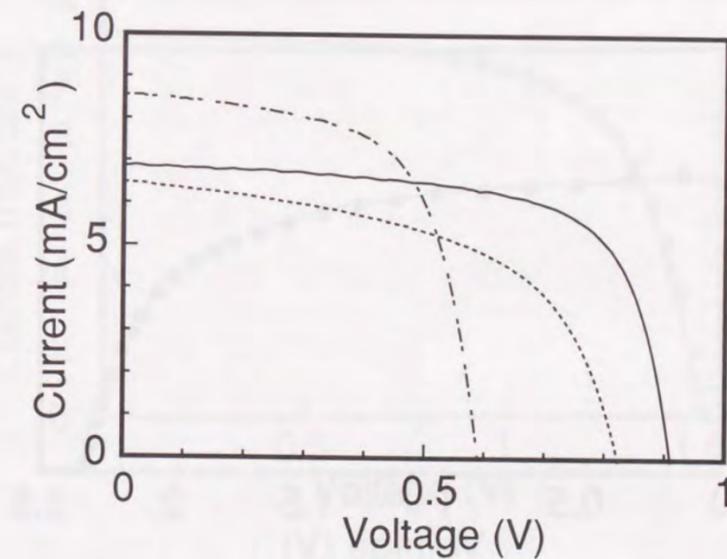


図5-11 光劣化後のa-Si/a-Si/a-SiGe 3層マルチバンドギャップ太陽電池における各ユニット太陽電池のI-V曲線(計算値)(実線、破線、一点鎖線はそれぞれ3層マルチバンドギャップ太陽電池のフロント太陽電池、ミドル太陽電池およびボトム太陽電池のI-V曲線)

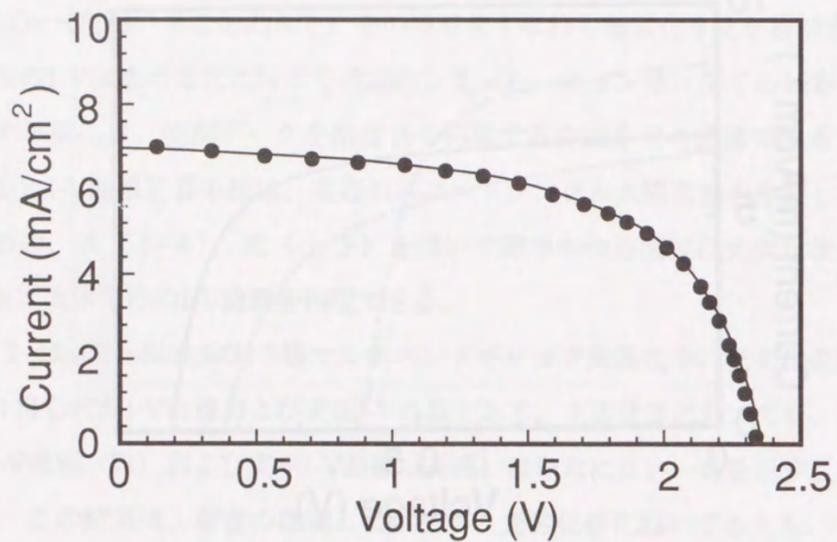


図5-12 本研究の手法により計算した光劣化後のa-Si/a-Si/a-SiGe 3層マルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線 (●) と実測したI-V曲線 (実線) の比較

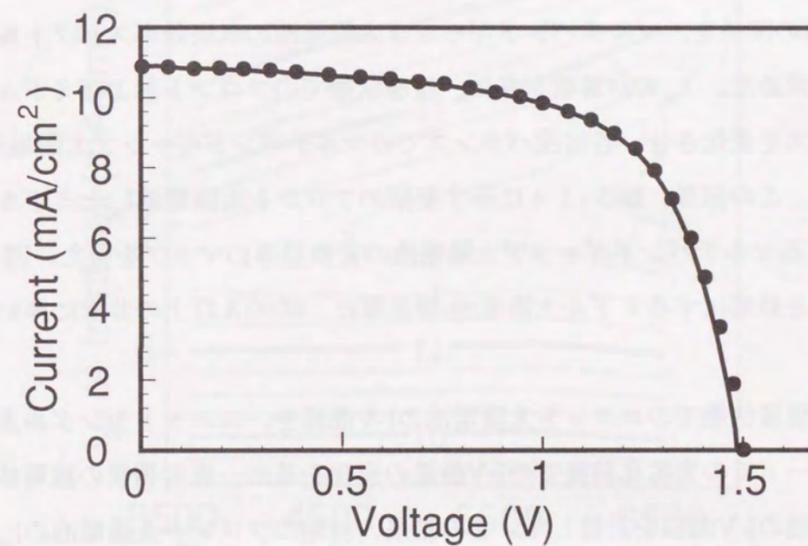


図5-13 本研究の手法により計算した光劣化後のa-Si/a-SiGe 2層マルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線 (●) と実測したI-V曲線 (実線) の比較

### 5-3-3. 構造最適化シミュレーションの検証

第5-3-1節の構造最適化手法をa-Si/a-Si/a-SiGe 3層マルチバンドギャップ太陽電池に適用した。各ユニットシングル太陽電池の $E_{opt}$ はそれぞれ1.64 eV、1.57 eVおよび1.32 eVに固定した。まず最初に、各ユニット太陽電池のi層膜厚800 Å、4500 Åおよび900 Åの3層マルチバンドギャップ太陽電池を形成し、さらに同i層膜厚のユニットシングル太陽電池を各1個ずつ作製した。ミドル太陽電池のF.F.および光劣化特性のi層膜厚依存性が大きいために、i層膜厚3600 Å、5500 Åおよび6500 Åのミドルユニット太陽電池を、I-V曲線の補間計算のために作製した。

次に、式(5-6)、式(5-7)を用いて、積層状態でのフロントおよびミドル太陽電池の $I_{sc}$ とi層膜厚の関係を、マルチバンドギャップ太陽電池の収集効率スペクトルを基に近似計算により求めた。 $I_{sc}$ の計算値を基に、積層状態でのフロントおよびミドル太陽電池の電流バランスを変化させ、各電流バランスでのマルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線を計算した。この結果、図5-14に示す初期のフロント太陽電池 $I_{sc}$ とミドル太陽電池i層膜厚に対するマルチバンドギャップ太陽電池の変換効率のマップを得た。図5-14より、初期効率を最高にするミドル太陽電池i層膜厚は、6000 Å以上の非常に厚い領域に存在する。

次に、初期の積層状態でのユニット太陽電池のI-V曲線を、ユニットシングル太陽電池の光学フィルター下での光劣化前後でのI-V曲線の変化を基に、光劣化後の積層状態でのユニット太陽電池のI-V曲線を計算した。この結果、初期のフロント太陽電池の $I_{sc}$ とミドル太陽電池i層膜厚に対する、光劣化後のマルチバンドギャップ太陽電池の変換効率のマップを、図5-15に示すように得た。この変換効率マップより、ミドル太陽電池i層膜厚が4250 Å～5250 Å、初期のフロント太陽電池の $I_{sc}$ が6.3 mA/cm<sup>2</sup>～7.0 mA/cm<sup>2</sup>の条件で、光劣化後効率10%を超える3層マルチバンドギャップ太陽電池が得られることが予想される。初期に比べて劣化後では、フロント太陽電池の $I_{sc}$ が小さい領域、ミドル太陽電池i層が薄い領域に最適点が存在するのは、i層膜厚が増加するに伴い、急激に光劣化率が増大することに由来する。このように、i層 $E_{opt}$ 一定の系でも、初期と光劣化前後で最適点が大きく異なることが分かる。

実験的に、本最適化手法の妥当性を確認するため、初期のフロント太陽電池の $I_{sc}$ が6.58 mA/cm<sup>2</sup>、ミドル太陽電池i層膜厚が5000 Åの3層マルチバンドギャップ太陽電池を作製し、光劣化前後のI-V曲線を測定した。その結果、初期変換効率11.5%、光劣化後10%と

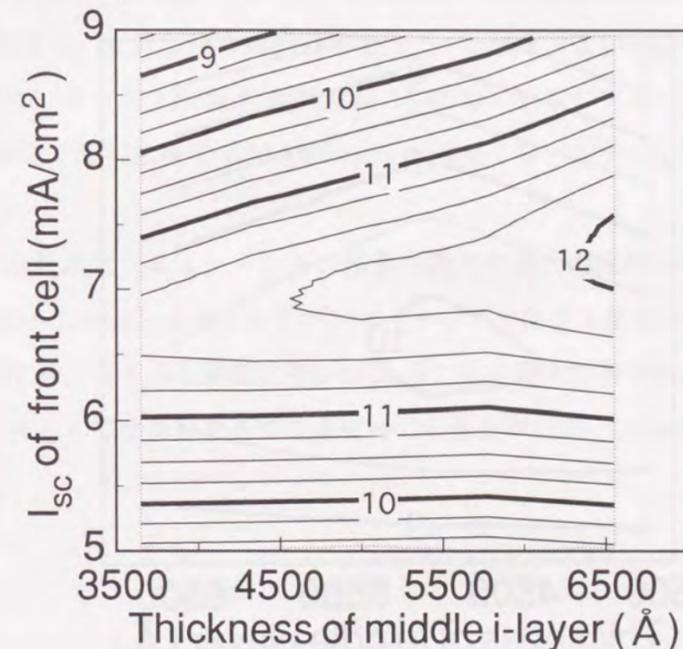


図5-14 本研究の手法により計算したa-Si/a-Si/a-SiGe 3層マルチバンドギャップ太陽電池のミドル太陽電池i層膜厚、フロント太陽電池の初期の $I_{sc}$ と初期変換効率の関係

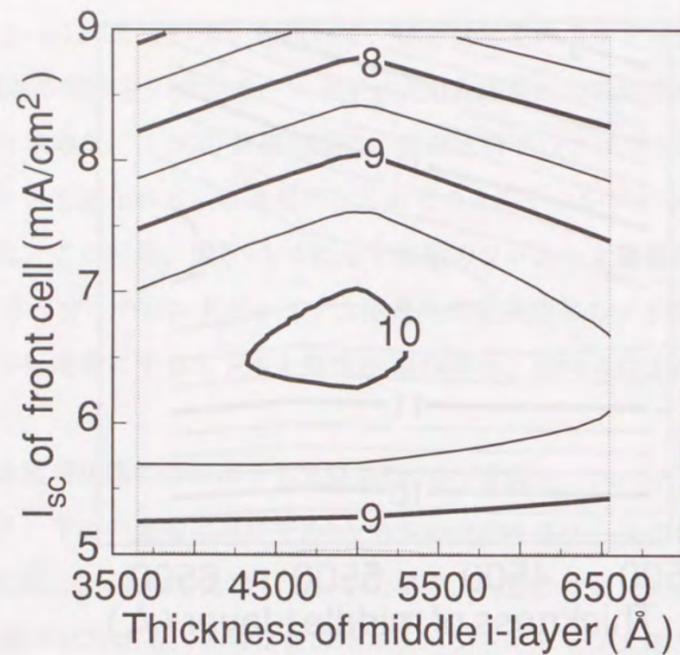


図 5-15 本研究の手法により計算したa-Si/a-Si/a-SiGe 3層マルチバンドギャップ太陽電池のミドル太陽電池i層膜厚、フロント太陽電池の初期の $I_{sc}$ と光劣化後の変換効率の関係

変換効率マップと非常に対応した値が得られ、本最適化手法の妥当性が検証された。さらに、a-Si/a-SiGe 2層マルチバンドギャップ太陽電池の光劣化後の最適設計を検討した。各ユニットシングル太陽電池の $E_{opt}$ をそれぞれ1.55 eV、1.32 eVに固定した。各ユニット太陽電池のi層膜厚 1500 Å、1000 Åの2層マルチバンドギャップ太陽電池を形成し、さらに同i層膜厚のユニットシングル太陽電池を各1個ずつ作製した。ボトム太陽電池のF.F.および光劣化特性のi層膜厚依存性が大きいために、i層膜厚400 Å、700 Åおよび1400 Åのミドルユニット太陽電池を、I-V曲線の補間計算のために作製した。図5-16は、ボトム太陽電池i層膜厚が900 Å~1400 Å、初期のフロント太陽電池の $I_{sc}$ が11.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ~12.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ の構造で、光劣化後の最高効率として、10.5%以上が可能であることを示している。実験的に、ボトム太陽電池i層膜厚が1100 Å、初期のフロント太陽電池の $I_{sc}$ が11.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ の構造で光劣化後効率10.6%のa-Si/a-SiGe 2層マルチバンドギャップ太陽電池が形成された。

以上の構造最適化シミュレーション技術を電力用途への実用レベルのサイズである30 cm×40 cmのa-Si/a-SiGe 2層マルチバンドギャップ大面積太陽電池の設計に適用し、大面積均一形成技術、ボトム太陽電池用a-SiGe:Hの高品質化技術と組み合わせることにより<sup>12)</sup>、同サイズとしては世界最高の光劣化後の変換効率9.5% (JQA測定) を図5-17の如く達成した。

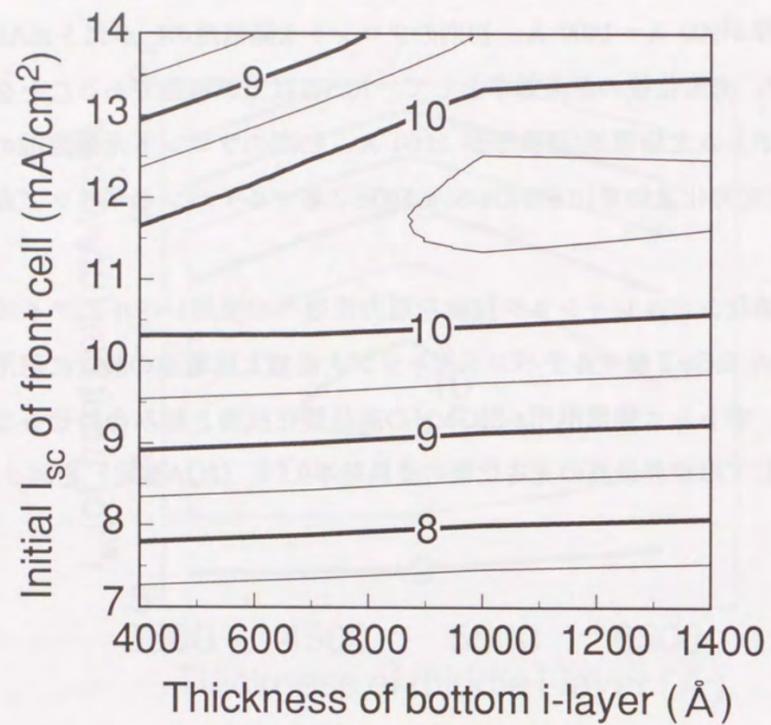


図5-16 本研究の手法により計算したa-Si/a-SiGe 2層マルチバンドギャップ太陽電池のミドル太陽電池i層膜厚、フロント太陽電池の初期の $I_{sc}$ と光劣化後の変換効率の関係

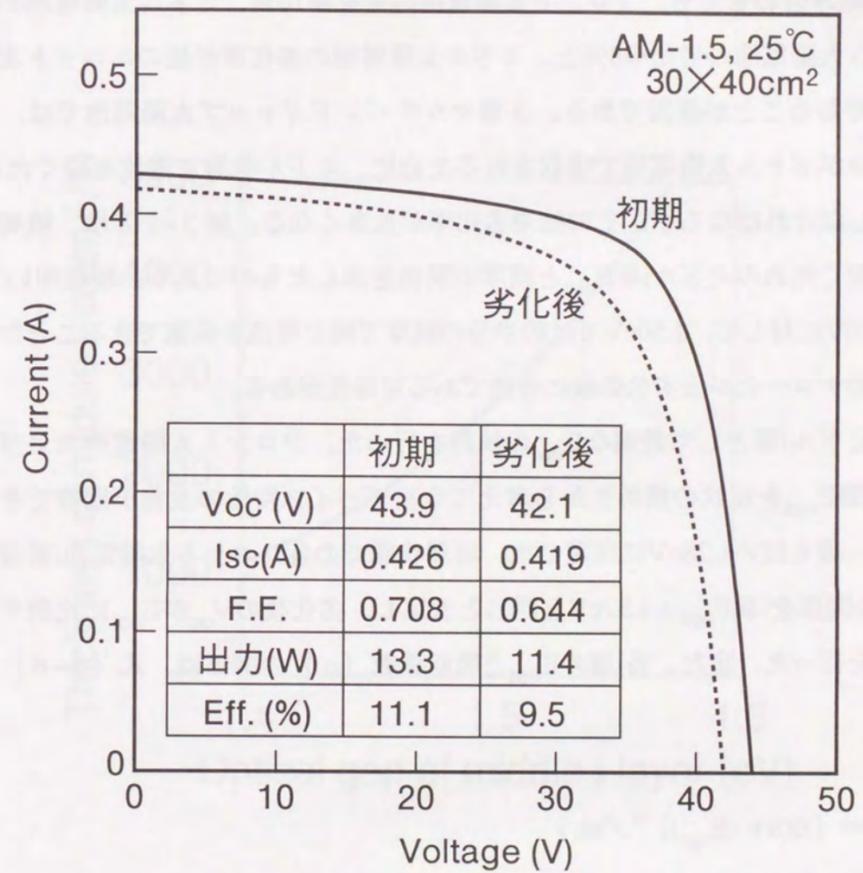


図5-17 大面積a-Si/a-SiGe 2層マルチバンドギャップ太陽電池の初期および光劣化後のI-V特性 (劣化条件: AM1.5、125 mW/cm<sup>2</sup>、48℃、310時間)

#### 5-4. 光劣化後効率の向上指針の検討

現状では、a-Si/a-Si/a-SiGe 3層マルチバンドギャップ太陽電池の光劣化後効率がa-Si/a-SiGeタンデムセルに比べて低くなっている。劣化後効率10.0%を達成したユニット太陽電池i層膜厚の組み合わせでも、フロント太陽電池の劣化率10%、ミドル太陽電池の劣化率24%、ボトム太陽電池の劣化率8%と、ミドル太陽電池の劣化率が他のユニット太陽電池の2倍以上であることが原因である。3層マルチバンドギャップ太陽電池では、裏面反射光の大部分がボトム太陽電池で吸収されるために、ミドル状態で電流を稼ぐためにi層膜厚を厚くしなければならず、その結果劣化率が大きくなる。図5-18は、積層状態で同じ電流を稼ぐためのミドルi層 $E_{opt}$ と膜厚の関係を示したものであり、現在用いているi層 $E_{opt}$ : 1.57eVに対して、1.50eVでは約半分の膜厚で同じ電流を発電できることから、ミドルi層 $E_{opt}$ のナロー化が光劣化低減に有効である可能性がある。

ここで、ミドルi層として最適な $E_{opt}$ の検討を行った。フロント太陽電池およびボトム太陽電池のi層 $E_{opt}$ を現状の膜特性から考えて今後デバイス特性の改善が期待できる最も広い1.75eV、最も狭い1.28eVに固定した。積層状態での各ユニット太陽電池i層膜厚と劣化後のF.F.の関係をi層 $E_{opt}$ : 1.57eVと同じと仮定し、劣化後の $V_{oc}$ が $E_{opt}$ に比例すると仮定して計算を行った。また、各i層の $E_{opt}$ と吸収係数( $\alpha$ )の関係は、式(5-8)を用いて計算した。

$$\alpha = [B(h\nu - E_{opt})]^3 / nh\nu \quad (5-8)$$

ここで、B値は高品質a-Si:Hと同等の $83 \text{ (cm}^{-1} \cdot \text{eV)}^{1/3}$ に固定した。図5-19はミドルi層 $E_{opt}$ と規格化光劣化後効率(ミドルi層 $E_{opt}$ : 1.57eVの効率で規格化)の関係を示す。図5-19より、ミドルi層 $E_{opt}$ を現状の1.57eVから1.46~1.48eVへとナローギャップ化することで、光劣化後効率が4%以上も改善できることがわかる。

さらに、1.75eV、1.46eV、1.28eVの $E_{opt}$ の組み合わせで、劣化後の $V_{oc}$ が $E_{opt}$ に比例すると仮定し各ユニット太陽電池の光劣化後のF.F.のi層膜厚依存性が1.64eV、1.57eV、1.32eVの $E_{opt}$ の組み合わせの場合とそれぞれ同じであると仮定して最適構造を計算した結果を図5-20に示す。図より、フロント太陽電池の $I_{sc} \sim 8.04 \text{ mA/cm}^2$ 、ミドル太陽電池i層膜厚 $\sim 2500 \text{ \AA}$ で光劣化後12%を超える高い効率が達成可能であることが分かった。

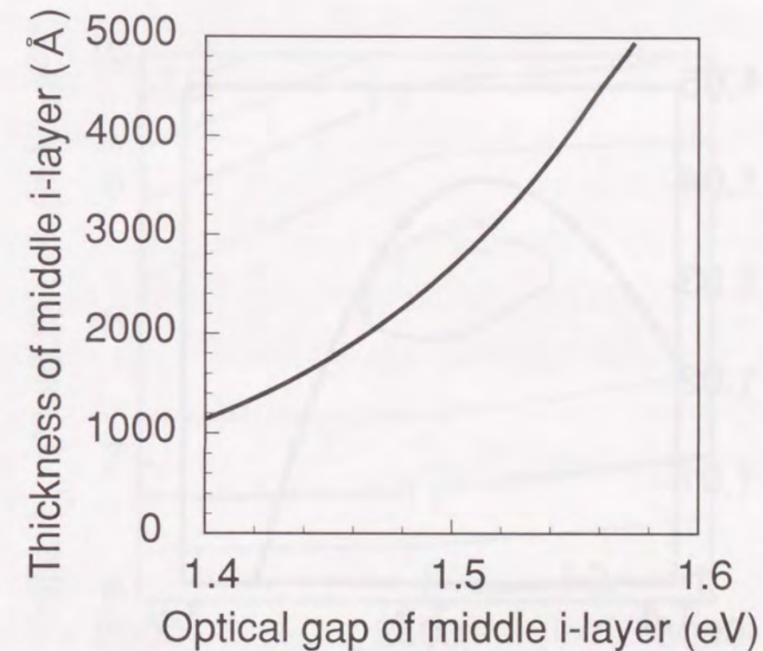


図5-18 マルチバンドギャップアモルファス太陽電池のミドルセル状態で同じ電流を稼ぐために必要なi層の $E_{opt}$ と膜厚の関係

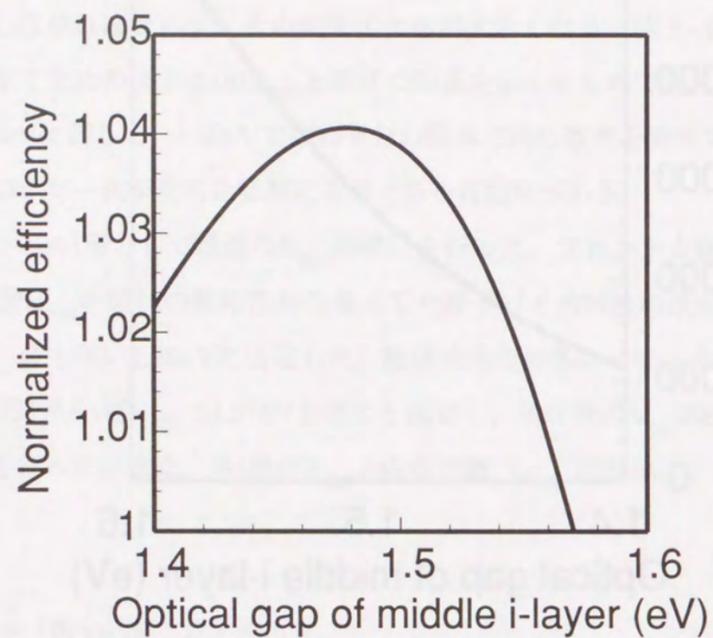


図5-19 ミドル太陽電池のi層 $E_{opt}$ と規格化劣化後変換効率 ( $E_{opt}$ : 1.57 eVのミドル太陽電池の劣化後効率により規格化) のi層 $E_{opt}$ 依存性 ( $V_{oc}$ はi層 $E_{opt}$ に比例し、F.F.、劣化率のi層膜厚依存性は、1.57 eVの場合と同じと仮定)

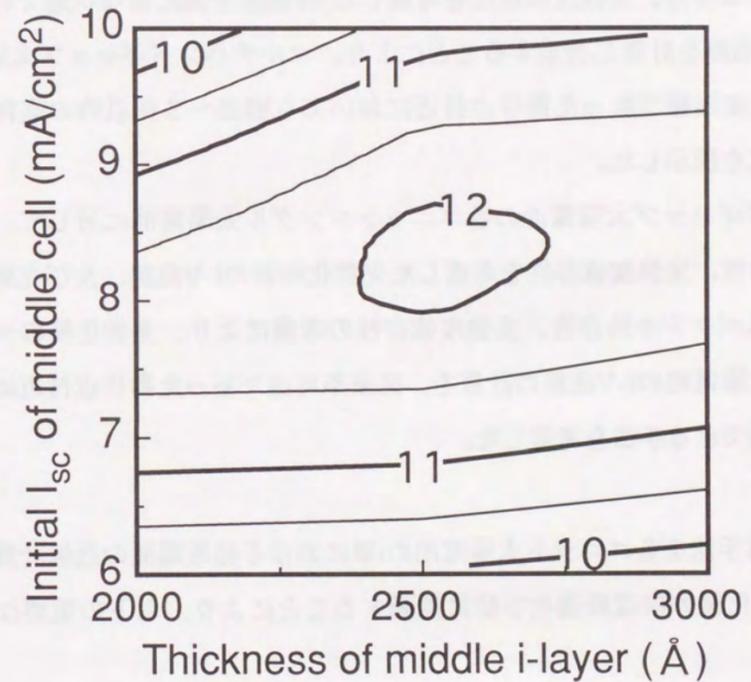


図5-20 将来的に最も高い劣化後効率が期待できる発電層の $E_{opt}$ の組み合わせにより、実現可能なa-Si/a-SiGe/a-SiGe 3層マルチバンドギャップ太陽電池のミドル太陽電池i層膜厚、フロント太陽電池の初期の $I_{sc}$ と光劣化後の変換効率の関係

## 5-5. 結言

マルチバンドギャップアモルファス太陽電池の積層状態での各構成太陽電池のI-V特性を光劣化前後において精度良く計算する実用的なシミュレーション手法を検討し、以下の結果を得た。

- (1) マルチバンドギャップ太陽電池の各ユニットシングル太陽電池に対して、その照射スペクトル依存性、光強度依存性を考慮したI-V曲線を基に積層状態での各構成太陽電池のI-V曲線を計算し合成することにより、マルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線を、従来困難であった動作点付近においても誤差 $\sim 3\%$ 以内の高精度で計算できる計算式を提示した。
- (2) マルチバンドギャップ太陽電池の各ユニットシングル太陽電池に対して、照射スペクトル依存性、光強度依存性を考慮した光劣化前後のI-V曲線、及び照射時における照射スペクトル依存性、光強度依存性の考慮により、光劣化後のマルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線の計算を、従来不可能であった動作点付近においても高精度で実現できる手法を考案した。

上記I-V曲線計算手法を各ユニット太陽電池のi層における発電電流の近似計算手法と組み合わせて、光劣化後の構造最適化手法に拡張することにより、以下の重要な結果を得た。

- (3) 2層および3層マルチバンドギャップ太陽電池いずれの場合も、数個のユニットシングル太陽電池と1個のマルチバンドギャップ太陽電池を用いて計算した変換効率マップが、実際の太陽電池特性の分布と非常に良い一致を示し、構造最適化に非常に有用であることを確認した。
- (4) a-Si/a-SiGe 2層マルチバンドギャップ太陽電池において、シミュレーションにより求めた変換効率が10.5%以上であった構造において、実験的に変換効率10.6%が得られた。この値は、 $1\text{cm}^2$ のマルチバンドギャップアモルファス太陽電池の光劣化後効率としては、世界最高の値である。
- (5) 構造最適化シミュレーション技術を $30\text{cm} \times 40\text{cm}$ のa-Si/a-SiGe 2層マルチバンドギ

ャップ大面積太陽電池の設計に適用し、大面積均一形成技術、ボトム太陽電池用a-SiGe:Hの高品質化技術と組み合わせることにより、同サイズとしては世界最高の劣化後変換効率9.5%を達成した。

- (6) 3層マルチバンドギャップ太陽電池において、光劣化後に12%以上の高い変換効率を達成するために必要な各ユニット太陽電池のi層の $E_{\text{opt}}$ の組み合わせとして1.75eV、1.46eV、1.28eVを導き出した。今後フロント、ボトムに対して、現状のミドル太陽電池に用いているi層並みで上記 $E_{\text{opt}}$ を有するa-Si:H材料開発が重要である。

[参考文献]

- 1) K. Asaoka, M. Yamaguchi, H. Yamagishi, W. A. Nevin, H. Nishio, T. Endoh, K. Tsuge and Y. Tawada: J. Non-Cryst. Solids 115 (1989) 24.
- 2) G. Conte, D. D. Sala, F. Galluzzi, G. Grillo and C. Reita: Proc. 8th EC Photovoltaic Solar Energy Conf., Florence (1988) p. 781.
- 3) M. Block, D. Bonnet and F. Zetzsche: J. Non-Cryst. Solids 137&138 (1991) 1197.
- 4) J. Hou, V. Suntharalingam, S. Bae and S. J. Fonash: Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., (1993) p. 1021.
- 5) C. Gramaccioni, G. Grillo, F. Galluzzi and G. Conte: Proc. 10th EC Photovolt. Solar Energy Conf., Lisbon (1991) 132.
- 6) S. Bae and S. J. Fonash: Proc. First WCPEC., Hawaii (1994) 484.
- 7) R. E. Rocheleau and M. Vierthaler: Proc. First WCPEC., Hawaii (1994) 567.
- 8) M. Kaneiwa, K. Nomoto, M. Ito, Y. Yamamoto, Y. Nakata and T. Inoguchi: Tech. Digest 4th Int. PVSEC, Sydney (1989) p. 673.
- 9) M. Bennett and K. Rajan: Proc. 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Las Vegas (1988)p. 67.
- 10) Y. Hishikawa and S. Okamoto: Sol. Energy Mater. & Sol. Cells 33 (1994) 157.
- 11) J. Burdick and T. Glatfelter: Sol. Cells 18 (1986) 301.
- 12) K. Wakisaka, M. Tanaka, M. Isomura, H. Haku, S. Kiyama and S. Tsuda: Tech. Digest 9th Int. PVSEC, Miyazaki (1996) p. 583.

第6章 総括

マルチバンドギャップアモルファス太陽電池は、太陽光スペクトルの有効利用による高効率化、各ユニット太陽電池のi層の薄膜化により得られる強い内部電界強度による光安定性の向上との両立ができ得る可能性がある。しかし、従来のシングル構造太陽電池に比べて、構造が複雑であるために、開発要素が多く、技術開発にも多くの時間を要する。本研究においては、a-Si:Hの新形成法の開発、新発電層材料の開発、新デバイス構造の開発、新材料の構造評価手法の確立、デバイス構造設計手法の確立により、従来より高い光劣化後のエネルギー変換効率を有するマルチバンドギャップアモルファス太陽電池を開発することを目的として下記の取り組みを行い、以下の如く数多くの有用な知見を得た。

第2章では、著者が新たに開発したa-Si:Hの形成法である”希ガスプラズマ処理法”を用いた、フロント太陽電池用のワイドギャップa-Si:Hの膜特性改善を検討し、太陽電池に応用した際の初期、光劣化後効率の改善の可能性を検討し、以下の知見を得た。

- (1) 希ガスプラズマ処理は、水素フリープロセスであるにもかかわらず、基板温度一定の条件で、約~20 atomic%もの広い範囲でのa-Si:Hの水素量制御が可能である事を初めて見出した。
- (2) 実験結果より、希ガスプラズマ処理を用いた際のa-Si:Hの水素量の変化は、主として処理表面の水素量の減少と、処理表面への高水素含有層の堆積のバランスで決定されているという成膜モデルを提案した。
- (3) 水素量が約~30 atomic%の高水素領域で、低 $\text{SiH}_2/\text{SiH}$  (~0.1) を実現した。これは、おそらく希ガスによるエネルギーの付与により、Siネットワークの再配列が促進された為であると考えられる。
- (4) 希ガスプラズマ処理を用いることにより、従来標準である100% $\text{SiH}_4$ を用いて形成した同じ $E_{\text{opt}}$ のa-Si:Hの場合に比べて、光劣化前後で約1桁高い光導電率および約1桁低い欠陥密度の高品質ワイドギャップa-Si:Hを得た。

さらに、希ガスプラズマ処理により得られたa-Si:Hの太陽電池への応用を試み、その光

劣化前後の特性を詳細に検討し、以下の知見を得た。

- (5) 希ガスプラズマ処理により得られたa-Si:Hを太陽電池の発電層に用いることにより、膜特性同様100%SiH<sub>4</sub>を用いて形成した同じE<sub>opt</sub>のa-Si:Hの場合に比べて光劣化前後の太陽電池特性の大幅な改善を実現した。
- (6) 希ガスプラズマ処理により、アニールされにくい光誘起欠陥の生成に関係があると考えられる短い時定数の光劣化を、水素希釈同様大幅に低減できることを初めて明らかにした。

第3章の前半では、ナローギャップ材料であるa-SiGe:Hを発電層に用いたボトム太陽電池の高性能化のために、著者が新たに開発したデバイス構造である”強内部電界構造”の検討を行なった。E<sub>opt</sub>プロファイリングの効果を詳細に検討し、新デバイス構造と従来から他研究機関で標準的に用いられている構造との比較を通じて、光劣化前後でのa-SiGe太陽電池特性の改善を検討し、以下の知見を得た。

- (1) a-SiGe:H発電層におけるE<sub>opt</sub>プロファイリングの効果を詳細に検討し、Ge量0~36%のa-SiGe:Hをi層に用いたダブルプロファイリング構造太陽電池において、R65フィルターを用いた光照射下で初期変換効率3.4% (1cm角)、その高性能a-SiGe太陽電池をボトム太陽電池として用いたa-Si/a-Si/a-SiGe 3層マルチバンドギャップ太陽電池で世界最高レベルの初期変換効率12.1% (1cm角) を達成した。
- (2) 著者が新たに開発した薄膜グレーデッド領域とi層の大部分を占める最ナローギャップa-SiGe:H領域 (E<sub>opt</sub>: 1.32eV) により構成された強内部電界構造の採用により、i層内部の内部電界強度を制御し、従来構造の半分以下のi層膜厚にもかかわらず、長波長領域での高い収集効率、内部量子効率を実現した。
- (3) 強内部電界構造の採用により、a-SiGe太陽電池 (i層の最ナローギャップ領域のE<sub>opt</sub>: 1.32eV) において、従来 (劣化率は~13%) の半分以下の~6%と極めて低い光劣化率を実現できた。さらに、約1年相当の屋外暴露条件を再現する加速劣化後において、R65フィルターを用いた光照射下の1cm角a-SiGe太陽電池の変換効率としては世界最高の劣化後変換効率3.3% (初期変換効率3.7%) を達成した。

次世代ナローギャップ材料としてSPCによるa-Si:H/poly-Ge積層膜を新たに提案し、その出発材料のa-Si:H/a-Ge:H積層膜の形成条件とSPC条件、さらにはSPC後のpoly-Geの結晶性の系統的な検討を行い、以下の知見を得た。

- (4) a-Ge:H膜堆積時に微結晶化する直前の基板温度である330℃で形成したa-Ge:H膜をSPCの出発材料として用いることにより、350℃という太陽電池に適用可能な低温での熱アニールによるpoly-Ge膜の形成に初めて成功した。さらに、このpoly-Ge膜に対して、優れたGe<111>配向性、c-Geとほぼ同等の光学的吸収係数を確認した。
- (5) 上記a-Ge:H膜を用いたa-Si:H/a-Ge:H積層膜を、SPCの出発材料として用いることにより、350℃という低温での熱アニールによりa-Ge:H層のみを選択的に結晶化したa-Si:H/poly-Ge積層膜の形成に初めて成功した。この積層膜は、明瞭かつ平坦なpoly-Ge/a-Si:H積層界面を有し、poly-Ge層は、単位膜厚の3倍もの大きな結晶粒により構成されていることが明らかとなった。

第4章では、マルチバンドギャップ太陽電池のユニット太陽電池間の接合部材料として電気的特性、光学的特性面から非常に有望である~500Å以下のμc-Si薄膜の膜構造評価手法として、Raman散乱分光法に注目し、従来困難であったデバイス上でのμc-Si薄膜の膜構造とデバイス特性の関係を詳細に検討するために、Ramanパラメータとμc-Si薄膜の結晶粒径の関係を詳細に考察し、以下の知見を得た。

- (1) μc-Siドープ膜のTOピークとc-SiのTOピークとの波数差であるピーク波数シフト(Δω)が、太陽電池で用いられる~500Å以下の薄膜μc-Siドープ膜において微結晶粒径を評価する手段として非常に有効であることを明らかにした。
- (2) 本研究におけるΔωと微結晶粒径の関係が、従来の解析結果と比較的良好一致を示すことを確認した。
- (3) 実際の太陽電池構造において異なる条件で形成したμc-Siドープ膜のΔωを評価し、太陽電池上でのμc-Siドープ膜の構造評価法として有用であることを確認した。今後、結晶成分のTOピークにおける、Δωによる微結晶粒径の評価とピーク強度による微結晶分率の相対的評価の組み合わせで、より高品質なμc-Siドープ膜の検討が可能であることを示した。

- (4)  $\mu$ c-Siドープ膜において、少量のドーパントが微結晶粒径拡大に寄与することを見出した。

第5章では、マルチバンドギャップアモルファス太陽電池の光劣化後における最適構造設計手法の検討を行った。まず、積層状態での各ユニット太陽電池のI-V特性を光劣化前後において精度良く計算できる実用的なシミュレーション手法を検討した。さらに、そのI-V特性と各ユニット太陽電池のi層における発電電流の近似計算手法とを組み合わせ、光劣化後の構造最適化手法に拡張し、マルチバンドギャップ太陽電池の光劣化後の変換効率の改善を検討し、以下の知見を得た。

- (1) マルチバンドギャップ太陽電池の各ユニットシングル太陽電池に対して、その光照射スペクトル依存性、光強度依存性を考慮したI-V曲線を基に積層状態での各ユニット太陽電池のI-V曲線を計算し合成することにより、マルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線の計算を、従来不可能であった動作点付近においても、誤差 $\sim 3\%$ 以内の高精度で計算できるようになった。
- (2) マルチバンドギャップ太陽電池の各ユニットシングル太陽電池に対して、光照射スペクトル依存性、光強度依存性を考慮した光劣化前後のI-V曲線、及び光照射時における光照射スペクトル依存性、光強度依存性の考慮により、光劣化後のマルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線の計算を、従来不可能であった動作点付近においても高精度で実現できるようになった。

上記I-V曲線計算手法を各ユニット太陽電池のi層における発電電流の近似計算手法と組み合わせて、光劣化後の構造最適化手法に拡張することにより、以下の結果を得た。

- (3) 2層および3層マルチバンドギャップ太陽電池いずれの場合も、数個のユニットシングル太陽電池と1個のマルチバンドギャップ太陽電池のI-V曲線シミュレーション、発電電流の近似計算手法を用いて導出した変換効率マップが、実際の太陽電池特性の分布と非常に良い一致を示し、構造最適化に非常に有用であることを確認した。
- (4) a-Si/a-SiGe 2層マルチバンドギャップ太陽電池において、シミュレーションにより求めた変換効率が10.5%以上であった構造では、実験的に変換効率10.6%が得られた。

この値は、 $1\text{cm}^2$ のマルチバンドギャップアモルファス太陽電池の光劣化後効率としては、世界最高の値である。

- (5) 構造最適化シミュレーション技術を $30\text{cm}\times 40\text{cm}$ のa-Si/a-SiGe 2層マルチバンドギャップ大面積太陽電池の設計に適用し、大面積均一形成技術、ボトム太陽電池用のa-SiGe:H高品質化技術と組み合わせることにより、同サイズとしては世界最高の劣化後変換効率9.5%を達成した。
- (6) 3層マルチバンドギャップ太陽電池において、光劣化後に12%以上の高い変換効率を達成するために必要な材料開発指針（ユニット太陽電池のi層に用いる $E_{\text{opt}}$ の組み合わせ）を明らかにした。

今後に残された特に重要な課題は下記に示す通りであり、その解決がアモルファス太陽電池の電力用途への本格的実用化を飛躍的に促すものとする。

1. a-Si:H系材料の光劣化メカニズムの解明と抑制。
2.  $E_{\text{opt}}$ の広い領域（ $\sim 1.75\text{eV}$ ）、狭い領域（ $\sim 1.28\text{eV}$ ）でのa-Si:H系材料の膜質の改善（光劣化後の欠陥密度 $\sim 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 程度）。
3. 新材料（a-Si:H/poly-Ge積層膜）の太陽電池への適用。
4. 低コスト化に向けて、より大きな面積（ $\sim 1\text{m}^2$ ）の太陽電池でのより高い変換効率（光劣化後効率 $\sim 10\%$ ）の実現。

最後に、本研究により得られた高効率、高信頼性マルチバンドギャップアモルファス太陽電池開発に重要な数多くの成果が、アモルファス太陽電池の電力用途への急速な普及に貢献し、地球環境保全、エネルギー問題解決に役立つことを強く念願し、努力していきたい。

本研究に関する公表論文

- (1) E. Maruyama, S. Tsuda and S. Nakano: "Industrialization of amorphous silicon solar cells and their future applications", *Solid State Phenomena* 44-46 (1995) 863-880. (第1章)
- (2) E. Maruyama, Y. Hishikawa, M. Tanaka, S. Kiyama and S. Tsuda: "Improvement in a-Si:H properties by inert gas plasma treatment", *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 33-37. (第2章)
- (3) E. Maruyama, H. Haku, M. Tanaka, S. Kiyama and S. Tsuda: "Preparation of poly-Ge considering its application to a-Si/poly-Ge Multilayer Structures by a Low-temperature Solid Phase Crystallization (SPC) Method", *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 262-266. (第3章)
- (4) E. Maruyama, S. Kuroda, S. Okamoto, H. Tarui, M. Tanaka and S. Tsuda: "Practical simulation of the I-V curve for amorphous-silicon-based multi-junction solar cells after light soaking", *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) 5274-5279. (第5章)
- (5) E. Maruyama, S. Okamoto, S. Kuroda, H. Tarui, M. Tanaka, S. Kiyama and S. Tsuda: "Development of a technique for optimizing the structure of amorphous silicon based multi-junction solar cells after light soaking", submitted to *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells*. (第5章)
- (6) E. Maruyama, Y. Hishikawa, M. Tanaka, S. Kiyama and S. Tsuda: "Development of Stable a-Si Solar Cells with Wide-Gap a-Si:H i-layers Deposited by an Inert Gas Plasma Treatment Method", submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.* (第2章)
- (7) H. Haku, K. Sayama, E. Maruyama, H. Dohjoh, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi and Y. Kuwano: "High-performance a-SiGe Solar Cells Using a Super Chamber Method", *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 2700-2704. (第3章)
- (8) K. Sayama, A. Terakawa, M. Shima, E. Maruyama, K. Ninomiya, H. Tarui, S. Tsuda and

S. Nakano: "Control of a-SiGe:H Film Quality with Regard of Their Composition", *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells* 34 (1994) 423-429. (第3章)

(9) Y. Hishikawa, K. Ninomiya, E. Maruyama, S. Kuroda, A. Terakawa, K. Sayama, H. Tarui, M. Sasaki, S. Tsuda and S. Nakano: "Approaches for stable multi-junction a-Si Solar Cells", *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells* 41/42 (1996) 441-452. (第5章)

本研究に関する国際学会発表論文

- (1) E. Maruyama, Y. Hishikawa, M. Tanaka, S. Kiyama and S. Tsuda: "Improvement in a-Si:H properties by inert gas plasma treatment", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 420 (1996) 329-334. (第1章)
- (2) E. Maruyama, Y. Yoshimine, A. Terakawa, K. Sayama, K. Ninomiya, Y. Hishikawa, H. Tarui, S. Tsuda, S. Nakano and Y. Kuwano: "Improvement in performance of a-SiGe:H solar cells for multi-junction cells", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 297 (1993) 821-826. (第3章)
- (3) E. Maruyama, A. Terakawa, K. Sayama, K. Ninomiya, Y. Hishikawa, H. Tarui, S. Tsuda, S. Nakano and Y. Kuwano: "Improvement for High-efficiency, stable multi-junction cells", *Proc. 23th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Louisville* (1993) 827-832. (第3章)
- (4) K. Sayama, A. Terakawa, M. Shima, E. Maruyama, K. Ninomiya, H. Tarui, S. Tsuda and S. Nakano: "Control of a-SiGe:H Film Quality with Regard of Their Composition", *Tech. Dig. Int. Photovolt. Science and Engineering Conf.-7, Kyoto* (1993) 273-274. (第3章)
- (5) Y. Hishikawa, K. Ninomiya, E. Maruyama, S. Kuroda, A. Terakawa, K. Sayama, H. Tarui, M. Sasaki, S. Tsuda and S. Nakano: "Approaches for stable multi-junction a-Si Solar Cells", *Proc. 1st IEEE WCPEC, Hawaii* (1994) p. 386-393. (第5章)

その他の発表論文

(1) Y. Hishikawa, E. Maruyama, S. Yata, M. Tanaka, S. Kiyama and S. Tsuda: "Optical Confinement in High-Efficiency a-Si Solar Cells with Textured Surfaces", Tech. Dig. Int. Photovolt. Science and Engineering Conf.-9, Miyazaki (1996) 639-640.

(2) S. C. De, H. Tarui, A. Terakawa, E. Maruyama, K. Sayama, K. Ninomiya, S. Tsuda and S. Nakano: "Low-Hydrogen-Content, Stable Amorphous Silicon Thin Films Prepared by Ion-Assisted Method", Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 5652-5656.

謝辞

最後に、本学位論文の作成に当り、ご指導ご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科応用物理専攻教授 中島信一先生に厚く御礼申し上げます。また、本論文をまとめるに当たり、有益な御教唆を賜りました同大学大学院工学研究科物質・生命工学専攻教授 一岡芳樹先生、産業科学研究所教授 岩崎裕先生、超伝導エレクトロニクス研究センター教授 萩行正憲先生に厚く御礼を申し上げます。

本研究は三洋電機株式会社で実施されたものであり、本研究の実施に当たり、御指導、御支援を頂きました研究開発本部本部長 桑野幸徳氏、研究開発本部ニューマテリアル研究所所長 中野昭一氏に心から謝意を表すと同時に、本論文をまとめるに当たり適切な助言を頂きました、同研究所電子デバイス研究部部長 津田信哉氏、電子材料研究部部長 木山精一氏、同研究部薄膜材料研究室室長 田中誠氏に深く感謝致します。

本研究の遂行に対して、日頃から暖かい御指導、御協力、御助言を頂きましたニューマテリアル研究所電子材料研究部薄膜材料研究室 菱川善博氏、同研究部薄膜デバイス研究室 白玖久雄氏、佐山勝信氏に心より感謝の意を表すと同時に、活発なディスカッションを通じて本研究を支えて頂いた薄膜材料研究室、薄膜デバイス研究室の諸氏に厚く感謝致します。

