

電界効果を用いる新型高効率アモルファス太陽電池の開発

研究代表者

鯉沼秀臣(東京工業大学応用セラミックス研究所:日本)

共同研究者

川崎雅司(東京工業大学総合理工学研究科物質科学創造専攻:日本)

Jan Kocka(チェコ物理学研究所:チェコ)

George J. Collins(コロラド大学:アメリカ合衆国)

Cheming Hu(カリフォルニア大学バークレー校:アメリカ合衆国)

藤岡 洋(東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻:日本)

角谷正友(静岡大学工学部電気電子工学科:日本)

研究期間:平成8年4月～平成11年3月

1. 研究概要

アモルファス太陽電池の変換効率を飛躍的に向上させるために、従来のp型窓層の代わりに電界効果で誘起した反転層を用いた電界効果型太陽電池構造を提案し、薄膜成長技術、欠陥評価技術、シミュレーション技術等の関連技術の開発をもとに、電界効果型太陽電池の試作を行った。

2. 研究経緯、目的

これまで日本を中心に開発されてきたアモルファス太陽電池は低コスト化・大面積化できる太陽電池として、長い間世界中から注目を集めてきた。このアモルファス太陽電池は300°C以下という低温で作製できる薄膜太陽電池であり、本質的に低コスト・省エネルギーという利点を持っている。しかしながら、アモルファスシリコンは光吸収係数が高く、p型窓層に吸収されたキャリアが容易に再結合するので、変換効率が大きくならないという問題があった。特に青色光は殆どp型窓層で吸収されるため、青色感度の向上が量産化への大きな課題となっていた。我々はこの問題を解決するために、1996年、電界効果で発生させたp型反転層に、従来p型ドーピング層が行ってきた役目を負わせる図-1(a)に示すような電界効果型太陽電池構造を提案した[1]。比較のため図-1(b)には従来型pin型太陽電池の構造も示す。電界効果型太陽電池構造においては、絶縁体・アモルファスシリコン界面にまで電界が存在するため、反転層に生成したキャリアは電界によってすみやかに空間的に分離される。従って、従来型に比べ大幅に高い量子効率が期待できる。しかしながら、電界効果型太陽電池の構造は従来型の太陽電池とは全く異なる構造をもっており、材料面、プロセス面、設計面等に多くの開発努力が必要となる。特に絶縁膜を通してアモルファスシリコン層に電界をかけて反転層をつくる必要があるため、良質な絶縁膜・アモルファスシリコン界面の実現が必要となる。併せて、絶縁膜は高い透明度と高い抵抗率を持つ必要がある。このような材料面プロセス面に加えて、素子設計においても、シリーズ抵抗軽減のためのマスクパターン最適化、各層膜厚の最適化等多くの課題が存在する。また、アモルファスシリコン膜の高品質化や光照射劣化の低減なども重要な課題である。さらに、関連技術として絶縁膜・アモルファスシリコン界面を評価する新評価手法の開発等も必要になってくる。従って、電界効果型太陽電池の開発には多くの分野にまたがった研究者の緊密な協力が不可欠である。

本研究は、電界効果型太陽電池に適した薄膜成長技術、欠陥評価技術、シミュレーション技術等を統合的に開発し、電界効果型太陽電池の動作を実現させることを目的とした。

3. 研究成果、結果

東大の藤岡らのグループは2次元デバイスシミュレーターの高精度化を行い、このシミュレーター

を用いて東工大の鯉沼・川崎らのデバイス作製の設計面での支援を担当した。静岡大の角谷グループとチェコのコチカのグループはアモルファスシリコン膜の評価方法の開発を通して、また、コロラド州立大のコリンズらは新しいアモルファス薄膜の作製プロセスの開発を通して、デバイス作製グループの支援を担当した。東工大の鯉沼・川崎らのグループは、ガラス板を基板とし、透明導電膜をゲート電極とした構造を用いて、電界効果型太陽電池の作製を担当した。特に、鯉沼らのグループはコンビナトリアルプラズマCVD法という新しい技術を開発し、この技術を用いて、電界効果型太陽電池の開発を効率良く進めることにつとめた。以下に各グループの成果を解説する。

3-1 2次元デバイスシミュレーション

東大およびUCバークレーグループは2次元デバイスシミュレーターを用いて電界効果型太陽電池の動作機構を明らかにするとともに、電極間距離、薄膜膜厚等の設計情報をデバイス作製グループに提示した。この2次元デバイスシミュレーションにおいては、以下のポアソン方程式(1)と電子・ホールに関する電流連続の式(2)(3)を連立させ自己無撞着に解くことによってキャリアの運動に関する情報を得た[1]。

$$\varepsilon \nabla^2 \psi = -q \left(p - n + N_D - N_A + \int_{E_v}^{E_c} N_{tD}(E) f(E) dE - \int_{E_v}^{E_c} N_{tA}(E) f(E) dE \right) \quad (1)$$

n, p : 電子、正孔濃度 ψ : 静電ポテンシャル q : 電子の電荷 ε : a-Si:Hの誘電率

N_D, N_A : イオン化ドナー、アクセプター濃度

$N_{tD}(E), N_{tA}(E)$: donor like, acceptor likeのトラップ濃度

多くの研究グループはイオン化トラップ濃度を決定するために絶対温度零度を仮定しているが、トラップ占有関数 $f(E)$ を求めるために、温度 T を取り入れた正確なShockley Read Hall 表現法を使用した。

$$f(E) = \frac{n \sigma_n v_{th} N_{tD}(E) + \sigma_p v_{th} N_{tD}(E) n_{ie} \exp(-E/kT)}{\sigma_n v_{th} N_{tD}(E) \{1 + n_{ie} \exp(E/kT)\} + \sigma_p v_{th} N_{tD}(E) \{p + n_{ie} \exp(E/kT)\}} \quad (2)$$

σ_n, σ_p : 正孔、電子捕獲断面積 k : ボルツマン定数 v_{th} : キャリヤーの速度

T : 温度 n_{ie} : a-Si:Hのi層内のキャリヤー濃度

電子と正孔の連続方程式は、

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \nabla \cdot \vec{J}_n - U \quad (3)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{q} \nabla \cdot \vec{J}_p - U \quad (4)$$

\rightarrow \rightarrow

J_n, J_p : 電子、正孔電流

この場合の再結合確率は、Shockley Read Hall 表現法を使って計算できる。

$$U = \int_{E_v}^{E_c} \frac{pn - n_{ie}^2}{\frac{n + n_{ie} \exp(E/kT)}{\sigma_p v_{th} N_{tD}(E)} + \frac{p + n_{ie} \exp(E/kT)}{\sigma_n v_{th} N_{tA}(E)}} dE \quad (5)$$

電子および正孔電流は次のように表される。

$$\vec{J}_n = -q \mu_n n \nabla \phi_n \quad (6)$$

$$\vec{J}_p = q \mu_p p \nabla \phi_p \quad (7)$$

μ_n, μ_p : 電子、正孔移動度 ϕ_n, ϕ_p : 電子、正孔の擬フェルミポテンシャル

このシミュレーションに使われたa-Si:Hの物性パラメーターを表-1に、また、このとき仮定したバンドギャップ内の欠陥密度分布を図-2に示す。

表-1 物性パラメータ

energy gap	1.7eV
mobility (electron)	25 cm ² V ⁻¹ sec ⁻¹
mobility (hole)	6 cm ² V ⁻¹ sec ⁻¹
charged capture cross-section	1E-14cm ²
neutral capture cross -section	1E-16cm ²
donor tail energy	46meV
acceptor tail energy	27meV
thickness of p-type / n-type layer	200Å / 200Å
doping concentration in p-type layer	6x10 ¹⁸ /cm ³
doping concentration in n-type layer	6x10 ¹⁸ /cm ³
photon flux	AM-1.5 100mW/cm ²
i-layer thickness	5000Å
gap states density in p-type and n-type layer	6x10 ¹⁸ cm ⁻³ eV ⁻¹
effective density of states at conduction/valence band edge	2x10 ²⁰ cm ⁻³ / 2x10 ²⁰ cm ⁻³

このシミュレーションによって得られた太陽電池の電流-電圧特性(図-3)から短絡電流 I_{sc} が35%程度向上していることがわかる。この特性向上を調べる目的でセルの楕形電極間中間断面(図1の点線)に沿った、誘電体/i層からの深さ(n層)方向のエネルギーバンドダイアグラムを従来型太陽電池と電界効果型で比較した(図-4)。従来のpinセルの場合、TCO/p-type a-Si:H接合によりp層中で逆方向の電界が発生し光生成された多くの電子はTCO電極に到達できず、光電流に寄与しない。一方、電界効果型セルの場合逆方向の電界が存在しないので、電子が容易に電極に到達し、その結果高いキャリアの収集効率を示す。TCO/p-type a-Si:H接合近傍での再結合という問題は窓層近傍で吸収されてしまう高エネルギーの光子に対して特に重要になってくる。

この傾向は図-5に示す光照射下での量子効率の波長依存の計算値からも確かめられる。

この電界効果型太陽電池構造では上部電極の仕事関数を任意に選ぶことが可能であるので、仕事関数の調節によってさらなる変換効率の向上が期待できる。この効果を考慮したシミュレーションにより、トータルで約50%の変換効率の向上が可能となることが判った[2,3]。また、電界効果型太陽電池では従来型pin型太陽電池とは異なり、n型層側から光を入射した方が寧ろ高い変換効率を与える可能性があるという事実を見出し、実際にセル設計に利用した。

シミュレーションの信頼性をチェックすることを目的として、電界効果型を利用したアモルファスシリコンデバイスである薄膜トランジスタに対しても計算を行った。チェコのコチカからのグループは自らが開発したCPM(一定電流法)の改良を行い、この手法が電界効果型太陽電池構造の評価やさらにはアモルファス太陽電池特有の光劣化現象の解明に適用できることを明らかにした[4]。角谷らはTOF-MS法(飛行時間質量分析法)を用いて、アモルファスシリコン膜の分析を行い、この手法が電界効果型太陽電池の評価に有効であることを示した[5]。

3-2 電界効果トランジスタおよび太陽電池の試作-コンビナトリアルプラズマCVDの開発

接合デバイス作製には多くの因子が作用し、その最適化には膨大な実験を必要とする。この過程を効率よく行うため、東工大グループは、コンビナトリアルプラズマCVDと呼ばれる新しい素子構造最適化の手法を開発した[6]。図-6にコンビナトリアルプラズマCVD法の概念図を示す。

また図-7に、コンビナトリアルプラズマCVDによって作製したアモルファスシリコン膜/アモルファス窒化シリコン絶縁膜2層構造のサンプル外観を示す。

以上のように、この手法においては構造や作製条件の異なる複数のサンプルを一枚の基板上に作製できるので、素子開発の効率を著しく向上できることが判った。図-8にコンビナトリアル技術を用いて作製した薄膜トランジスタのしきい電圧のアモルファスシリコン膜厚、アモルファス窒化シリコン絶縁膜厚依存性を示す。

このコンビナトリアル技術を用いて、ガラス板を基板とし、透明導電膜をゲート電極とする図9に示す電界効果型太陽電池を作製した。背面電極-ITO間に正電圧を印加することにより太陽電池特性が僅かではあるが向上し、電界効果型太陽電池の基本動作を確認した。絶縁誘電体層の特性および界面欠陥の制御、楕形電極の材料、各層の膜厚などの最適化による太陽電池特性の向上についてさらに検討中である。

一方、電界効果型太陽電池の研究と並行して、a-Si:H膜そのものの高品質化をめざし、膜質の定量的評価法と高品質膜作製の新しいプロセスに対しても検討した。

3-3 アモルファスシリコン膜質評価法の新しい手法

東工大グループは、レーザー脱離型飛行時間質量分析法(LD TOF-MS)でアモルファスシリコン(a-Si:H)を測定することによって、レーザーアブレーションによる $^{28}\text{Si}^+$ のピーク出現のエネルギー密度(しきい値エネルギー密度)が、初期欠陥密度、光誘起欠陥密度、アニール後の欠陥密度の全てと同一のマスターカーブに関連つけられることを見出した[5]。

図-9に欠陥密度としきい値エネルギー密度の基板温度依存性を示す。欠陥密度としきい値エネルギーの関連が明瞭に現れていることがわかる。

図-10に光照射・熱アニールによって光劣化・回復させた、成膜条件の異なる各膜におけるレーザーエネルギー密度と $^{28}\text{Si}^+$ イオン強度の関係を示す。特に、太陽電池応用において重要な問題である、光照射によるa-Si:Hの劣化・熱回復(Steabler - Wronski効果)が、LD TOF-MSという簡便な方法で定量出来ることを確認したことは非常に有意義であり、光劣化のメカニズムを解明するヒントを与えている。

伝導度測定では観測できないアモルファス窒化シリコン(a-SiN:H)やアモルファスカーボン(a-C:H)などの絶縁性固体の光劣化現象もこの方法により検出された。図-11に光照射・熱アニールくり返しによるa-C:H薄膜のしきい値エネルギー密度の変化を示す。a-Si:HにおけるStea- bler - Wronski効果に類似した劣化・熱回復現象が現れていることがわかる。

アモルファスネットワークの新しい定量分析方法として、LD TOF-MSは大きな可能性を秘めている。

3-4 パルスレーザー堆積法によるアモルファスシリコン(a-Si)膜の作製

現在、微結晶Siやa-Siの作成法として、一般にプラズマCVD法が用いられている。しかし、その膜質向上に対する試みは、近年頭打ち傾向にある。そこで、東工大グループは、プラズマCVD法に代わる高品質a-Si作成手法として、パルスレーザー堆積(PLD)法を検討した[7]。薄膜作成は、レーザーMBEチャンバー内に、単結晶及び多結晶のターゲットをセットし、KrFエキシマレーザー(波長248nm、パルス幅20ns)を用いて、水素雰囲気中で行った。顕微ラマン散乱測定により、膜の構造が平坦部分とドロップレットからなり、平坦部がアモルファス、ドロップレットが結晶であることが判った。赤外吸収測定から水素含有量がほとんどないことも判明した。一般に、水素含有量が少ない膜は膜質が非常に悪いと言われている。ところが、圧力や温度を調整したPLD法を採用することによって、水素含有量がほとんどないのにも関わらず、光感度 10° を有し、かつ光劣化が非常に少ないa-Si薄膜が得られた。現在、表面粗さに関わるドロップレットを減らす方法を検討中である。

4. 考察

本研究によって、電界効果型アモルファス太陽電池が実際に電界効果によって動作し、太陽光発電の高効率化に大変有望であることがはっきりした。本研究で得られた基礎データをもとに、今後、実用化のための開発が、進んでいくと期待される。また、この新型太陽電池開発の開発過程において、薄膜作製(コンビナトリアルプラズマCVD法)、シミュレーション(2次元デバイスシミュレーション、2次元電子ガスシミュレーション等)、評価(CPM法、TOF-MS法等)等の分野で多くの新しい技術の開発にも成功した。これらの新技術は、今後、太陽電池を含む種々のデバイス開発・材料開発に利用できるため、今後の多方面で応用が期待される。今後は、学会活動や論文誌での発表活動を通して開発の気運を高め実用化を目指していく。

[参考文献]

[1] H.Koinuma, H. Fujioka, C. Hu, T. Koida, and M. Kawasaki, *Mat. Res. Soc. Proc.*, **426** (1996), 95

[2] H. Fujioka, M. Oshima, C. Hu, N. Matsuki, K. Miyazaki, and H. Koinuma, *J. Non-Cryst. Solids*, **227-230** (1998), 1287

[3] K. Miyazaki, H. Fujioka, M. Oshima, and H. Koinuma, *Bulletin of Materials Science* **22** No.5 (1999), 869

[4] J. Kocka, A. Fejfar, H. Stuchlikova, J. Stuchlik, E. Sipek, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference Proceeding, Vol. II (1997), 2503

[5] 鯉沼秀臣、角谷正友、*応用物理* 第66巻第10号(1997), 1089

[6] H. Koinuma, *Solid State Ionics*, **108** (1998), 1

[7] *Applied physics*, in press

は ^{13}C -NMR測定から得られる格子パラメータの一部である。Fig.5に原炭中の窒素基準のチャー中に残存する窒素量の測定値と予測値を褐炭および瀝青炭について示す。この熱分解データはドロップチューブ反応器で得たものである。

4. 総括

本プロジェクトでは、石炭のような重質炭素資源の詳細な分析を行い、いくつかの重要な進展があった。研究者間で普遍的なデータを得るために八種類の標準試料炭を選定、配付し、次に要約される知見ならびに改良点を得た。

(1)石炭のNMR測定法の新しい展開

(2)石炭構造の詳細な解析と前処理による石炭構造情報の深化

(3)石炭熱分解時の窒素含有種放出の分析と窒素揮発化モデルの開発

プロジェクト研究の結果、石炭から生成する窒素の測定技術が確立され、石炭熱分解時の窒素揮発の概念がまとめられた。近い将来、これらは石炭の有効かつクリーンな利用のための有力な手段となろう。

本プロジェクトの素晴らしい成果の数々、とくにDNP装置の完成はNEDOの援助ならびに共同研究者の献身的な努力なしには成しえなかったことである。NEDO関係者各位、関係各機関ならびに研究者各位に改めて謝意を表したい。

参考文献

[1] M. S. Solum, R. J. Pugmire, D. M. Grant, S. R. Kelemen, M. L. Gorbaty, and R. A. Wind, *Energy Fuels*, **1997**, *11*, 491.

[2] M. S. Solum, R. J. Pugmire, and D. M. Grant, *Energy Fuels*, **1989**, *3*, 187.

[3] L. M. Stock, and K.-t. Tse, *Fuel*, **1983**, *62*, 974.

[4] T. H. Fletcher, A. R. Kerstein, R. J. Pugmire, and D. M. Grant, *Energy Fuels*, **1992**, *6*, 414

A-B Phase Transition in Silica Aerogel, B.I.Barker, Y. Lee, L. Polukhina, D.D. Osheroff, L.W. Hrubesh and J.P. Poco, *Phys. Rev.Lett.* **85**, 2148 (2000).

• Effect of Magnetic Scattering on the ^3He Superfluid State in Aerogel, D.T. Sprague, T.M.Haard, J.B. Kycia, M.R. Rand, Y. Lee, P.J. Hamot, and W.P. Halperin, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4568 (1996).

• The Pathlength Distribution of Simulated Aerogels, T.M. Haard, G. Gervais, R. Nomura, and W.P. Halperin, *Physica B* (accepted).

• Development of Magnetic Resonance Imaging for Ultra Low temperature, Y. Sasaki, T.Ueno, K. Nishitani, H. Nakai, M. Fujiwara, K. Fukuda and T. Mizusaki, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 921-962 (1998).

• Sound Velocity of Solid ^3He in the nuclear-ordered U2D2 Phase, R. Nomura, A. Uchida, M. Suzuki, M. Yamuguchi, Y. Sasaki and T. Mizusaki, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 763-768 (1998), *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2977 (2000).

• Phase slip memory effects in dissipation-free superflow, K. Schwab, J. Steinhauer and R.E. Packard, *Phys. Rev. B*, **55**, 8094 (1997)

• Detection of the Earth's rotation using s

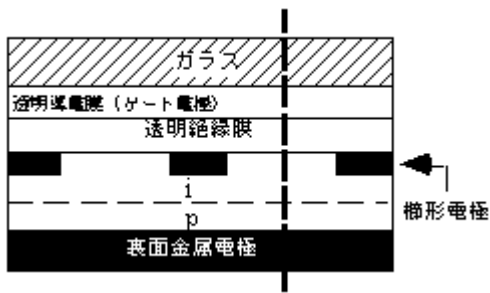


図-1(a) 電界効果型太陽電池



図-1(b) 従来型太陽電池

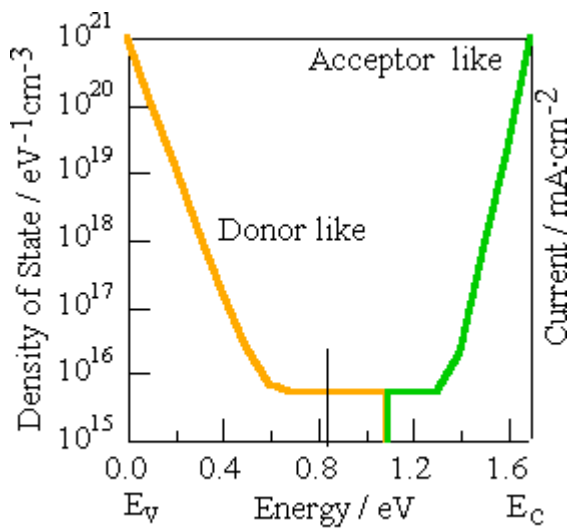


図2 ギャップ内の欠陥密度分布

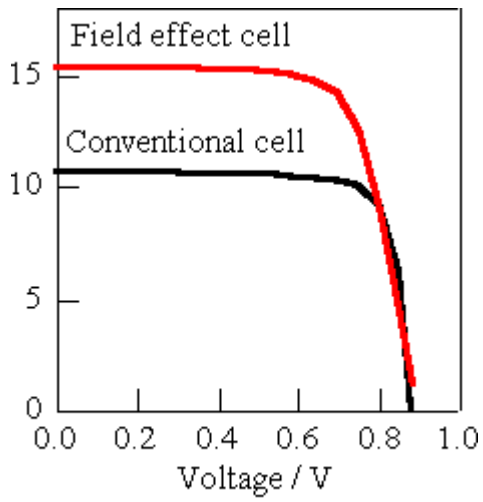


図3 太陽電池の電流-電圧特性

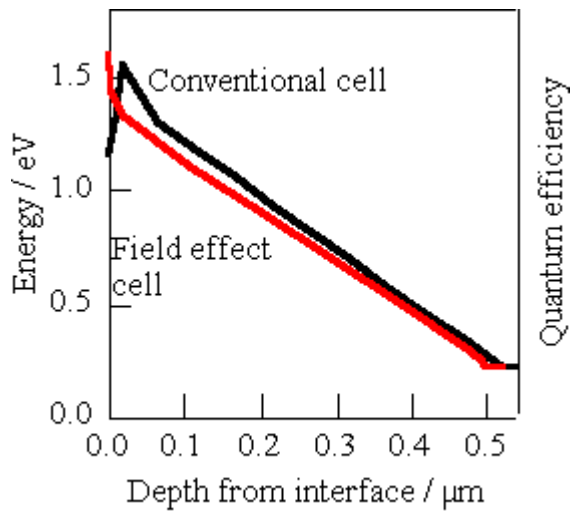


図4 深さ方向のバンドダイアグラム

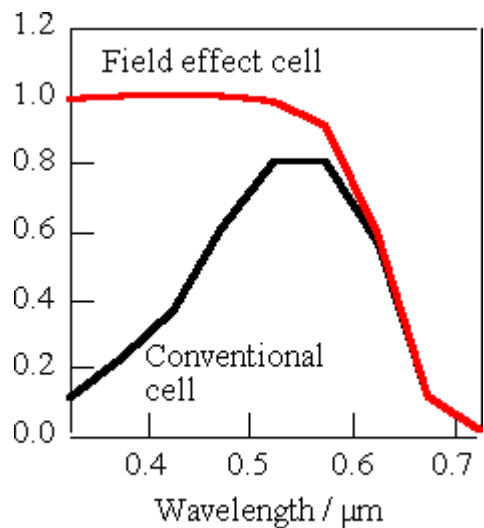


図5 量子効率の波長依存性

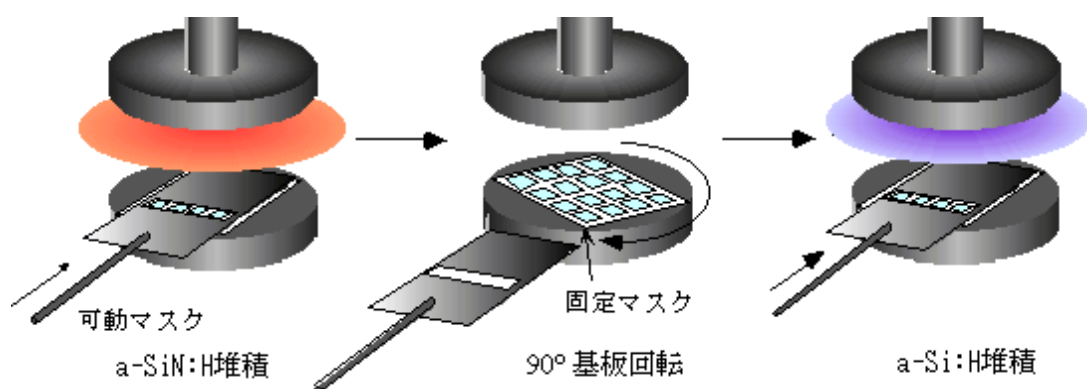


図-6 コンビナトリアルプラズマCVD法の概念図

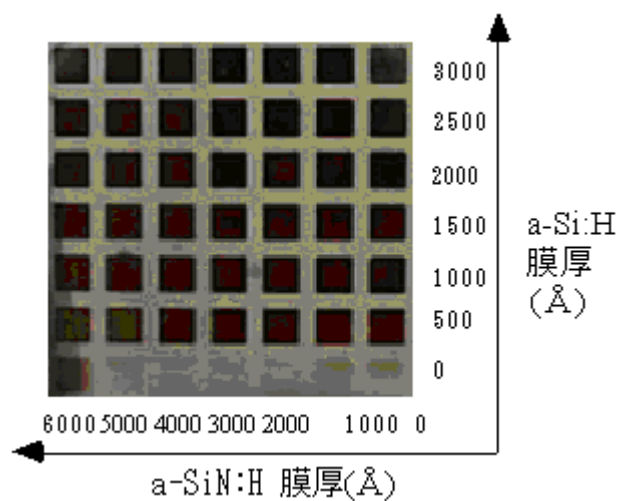


図-7 コンビナトリアルプラズマCVDを用いて成膜を行った
アルファスシリコン膜/アモルファス窒化シリコン絶縁膜2層構造

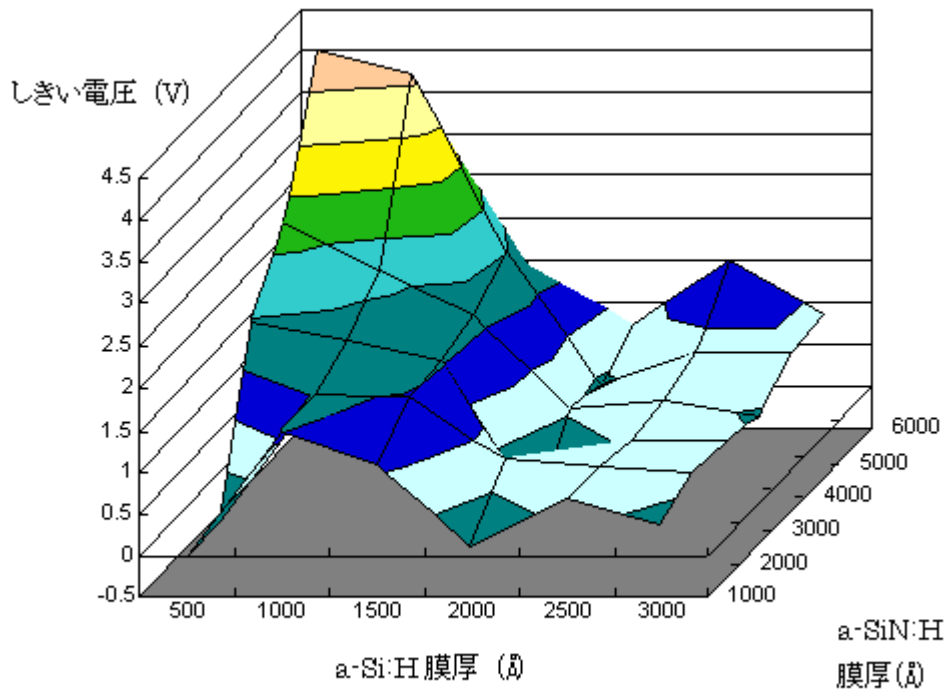


図-8 アモルファスシリコン・アモルファス窒化シリコン絶縁膜厚依存性

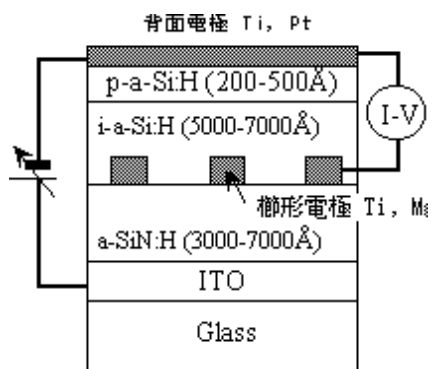


図9 作製した電界効果型太陽電池の構造

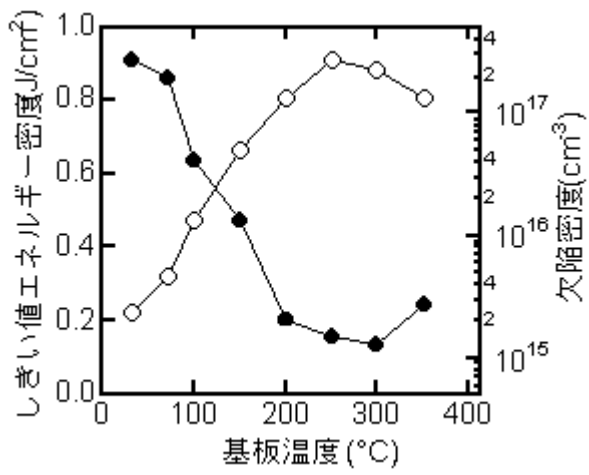


図-9 欠陥密度としきい値エネルギー密度の基板温度依存性

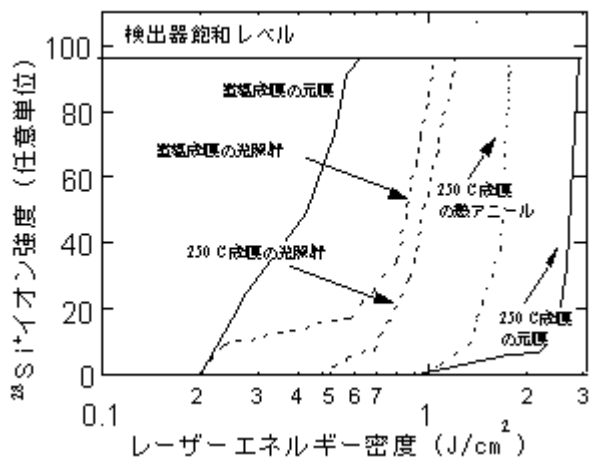


図-10 レーザーエネルギー密度と²⁸Si⁺イオン強度の関係

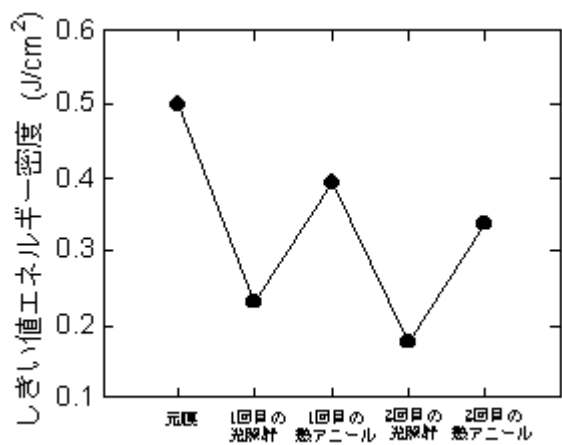


図-11 光照射、熱アニールくり返しによるa-C:H薄膜のしきい値エネルギー密度の変化