ISSN 2186-5647

変調アドミタンス法による
非晶質シリコン/結晶シリコン界面の評価

日大生産工(院)　○大江和顕　岩崎真宝
日大生産工　清水耕作

1 はじめに

現在低コスト、高効率な太陽電池[1]としてヘテロ接合型太陽電池に注目が集まっている。我々の研究室では従来のCVD法に比べ低コストでシランガス（SiH_4）を使用しない原子状水素供給スパッタ法によって非晶質シリコンの成膜についての研究を行ってきた。今回ヘテロ接合型太陽電池の作製を目的とし、太陽電池の効率低下の原因の一つである結晶/非晶質界面に注目し、堆積・熱処理条件依存性、また基板ウエハのドープ濃度依存性について変調アドミタンス法による評価及び、改善方法の検討を行った。

2 実験方法

2.1　素子作製

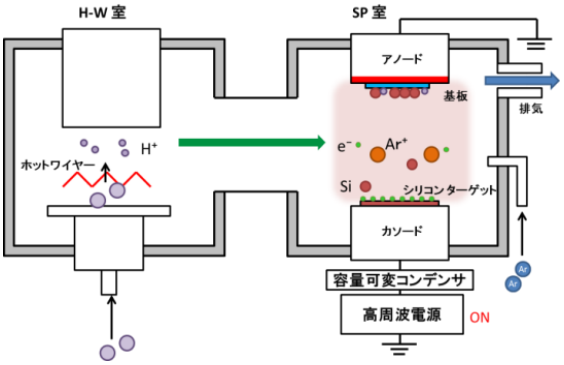


図 1 原子状水素供給スパッタ法概念図

図 1 に原子状水素スパッタ法の概念図を示す。水素をタングステンワイヤの熱により原子状水素に分解し、スパッタ雰囲気中に供給することで未結合手を終端させつつ成膜を行うことが可能である。これにより高性能な非晶質シリコン薄膜を得ることができる。今回の成膜条件・性能を表 1 に示す。

今回測定に用いたサンプルの構造を図 2 に示す。基板は CZ 法により作製されたシリコンウエハを使用し抵抗率は低ドープでは p 型

表 1　成膜条件・性能

		a-Si:H
Gas flow[sccm]	H_2	0.50
	Ar	15.0
Power [W]		150
成膜圧力 [Pa]		12.0
H-W温度 [°C]		1100
基板温度 [°C]		250
バンドギャップ [eV]		1.93
導電率 [S/cm]		3.48×10^{-11}

(ボロンドープ)2.44～3.19Ω cm、n 型(リンドープ)3.86～4.85Ω cm で結晶面(100)を使用し、高ドープでは p 型(ボロンドープ)0.022～0.025Ω cm、n 型(アンチモンドープ)0.013～0.017Ω cm で結晶面(100)を使用した。

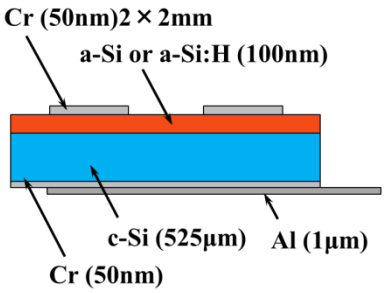


図 2 素子構造

2.2　変調アドミタンス法

変調アドミタンス法は MOS 構造に対して交流電圧を印加し、界面付近のフェルミ準位を上下させることで界面準位での電子の励起吸収を発生させ、この時の信号を測定することで伝導帯、価電子帯付近の界面準位の評価を行う。今回は非晶質シリコンが酸化膜部分、結晶シリコンが半導体部分に相当する。MOS 構造を等価回路で図 3 のようにあらわすことが出来る。ただし R_S 界面抵抗、C_S 界面容量、また C_D は、空乏層容量である。

Evaluation of amorphous Silicon/crystal Silicon interface states by Modulated Admittance Method

Nihon Univ. Kazutaka OOE , Masataka IWASAKI and Kousaku SHIMIZU

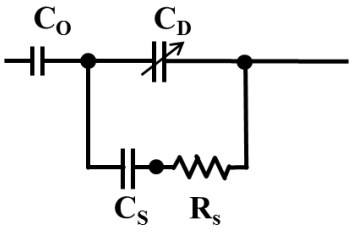


図 3 等価回路

更にこれを R-C 並列回路に置き換える。ここで Gp 合成コンダクタンス、C_p 合成容量である。

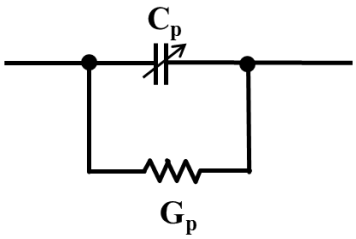


図 4 等価回路

ここで図 4 における合成アドミタンスは次の(1)式で表すことが出来る。

$$Y_{SS} = G_P + j\omega C_P \ldots(1)$$

さらに界面準位での電子の励起吸収の理論式は(2)式のように表すことが出来る。ただし N_{SS} 界面準位密度、q 電荷素量である。

$$Y_{SS} = \frac{qN_{SS}}{2\tau}\ln(1+\omega^2\tau^2) + j\frac{qN_{SS}}{2\tau}\arctan(\omega\tau) \ldots(2)$$

この回路での共振発生時、(1)、(2)式での虚数成分は 0 であるのでコンダクタンスは(3)式のようになる。

$$\frac{G_P}{\omega} = \frac{qN_{SS}}{2\omega\tau}\ln(1+\omega^2\tau^2) \ldots(3)$$

(3)式より N_{ss} からの形に式を変形し界面準位密度を算出できる。

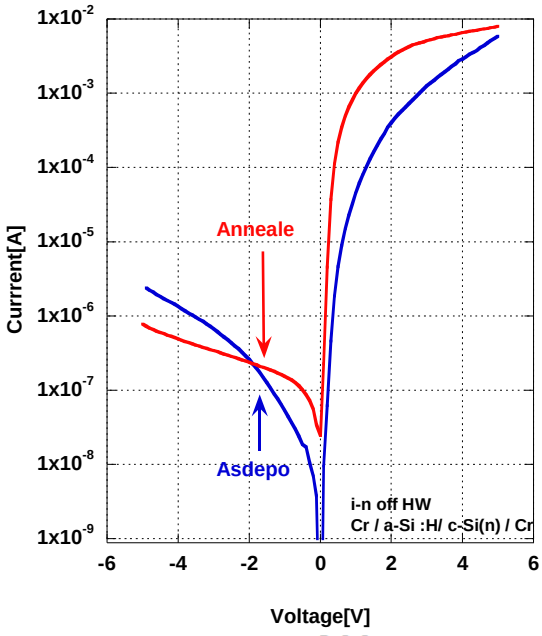
続いて界面準位深さは界面準位における電子の熱放出の理論式から(4)式が導ける。ただし k:ボルツマン定数、σ_N:キャリア捕獲断面積、A*:リチャードソン定数とする。

$$\ln\left(\frac{e_n}{T^2}\right) = \frac{E_c - E_t}{k}\frac{1}{T} + \ln\left(A^* \cdot \frac{2}{q}\cdot\sigma_n\right) \ldots(4)$$

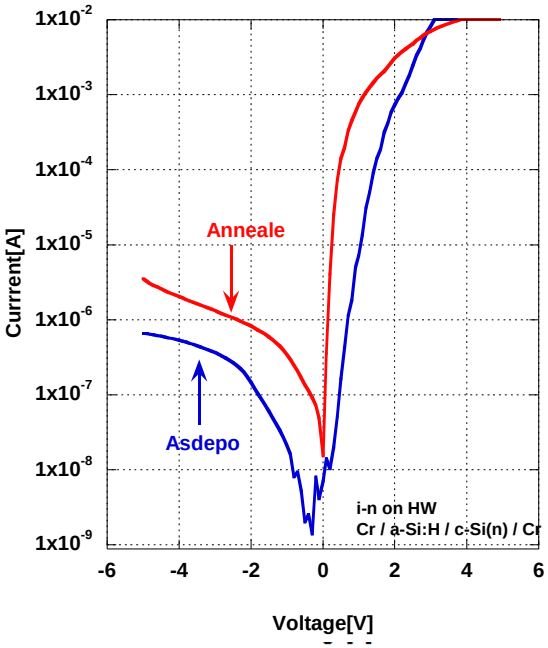
(4)式により温度についてのアレニウスプロットを行うことで、そのグラフの傾きから界面準位深さを求めることができる。今回は成膜時の原子状水素供給の有無、成膜後のアニールの有無、基板のドープ濃度変化により界面に与える影響を評価した。

4 実験結果

4.1 I-V測定



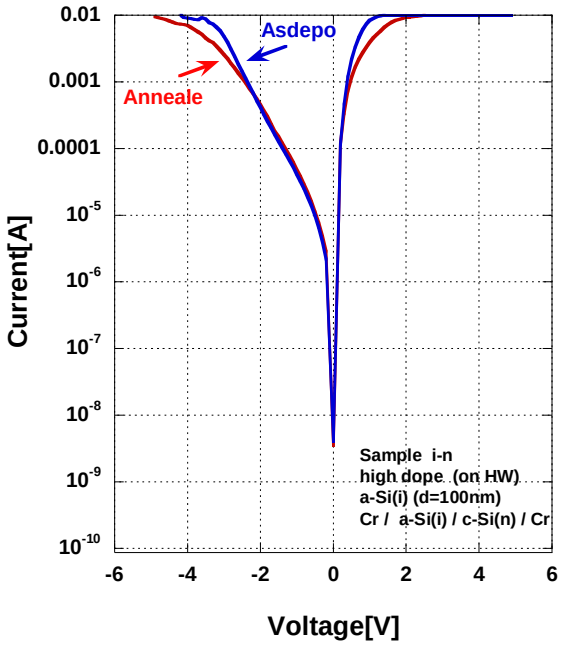
(a)原子状水素なし



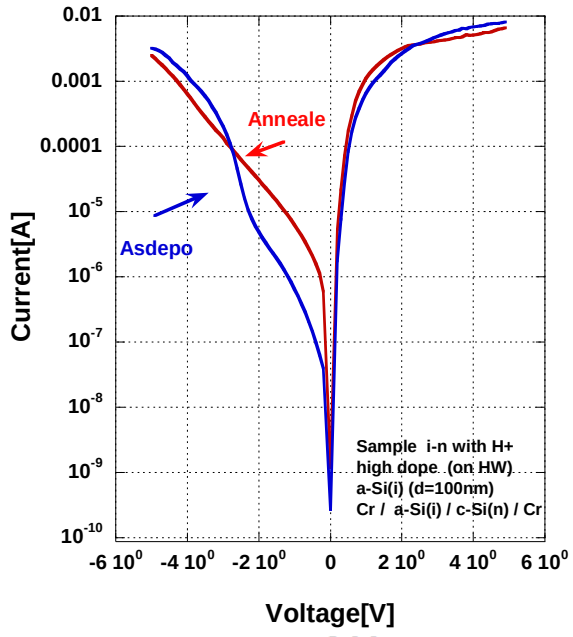
(b)原子状水素あり

図 5 p-i low dorp 素子 IV 測定結果

整流性を確認するために電流電圧特性を評価した。



(a)原子状水素なし



(b)原子状水素あり

図 6 p-i low dorp 素子 IV 測定結果

i-n 低ドープにおける各条件での結果を図5に示した。すべての条件において整流性を確認できアニールを行う事で整流性が改善する傾向が得られた。これはi-n高ドープにおける結果の図6でも同じ傾向がみられる。さらにドープ濃度が高くなることで漏れ電流が増大することがわかった。

4.2 変調アドミタンス法

各作製条件における界面状態評価のため変調アドミタンスによる測定を行った。

図7はアドミタンスシグナルを、図8にはアレニウスプロットを示す。図7から温度上昇によるアドミタンスシグナルの変化が確認できる。常温時のピーク値が界面準位密度を示す。図8では温度変化によるピーク位置変動から電子の熱放出式によるアレニウスプロットを行いこの傾きから界面準位深さを評価した。

表2、表3に各条件で測定した界面準位密度及び深さの結果をまとめたものを示す。

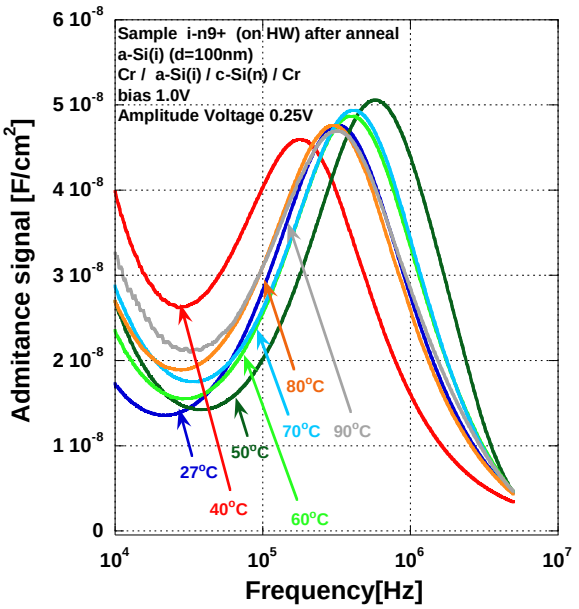


図 7 アドミタンスシグナル

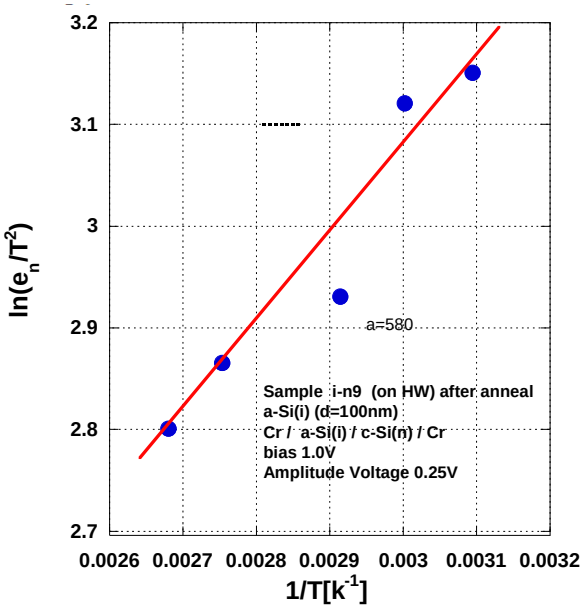


図 8 アレニウスプロット

原子状水素供給の有無に注目すると供給を行うことによりp-i/i-n界面ともに界面準位密度の低下が確認できる。またi-n界面では吸収端の傾きの急峻化が確認できる。原子状水素によるダンブリングボンドの終端で未結合手が減少したため界面部分での欠陥が減少、さらに結合角の乱れがすくなることでバンド吸収端の傾きが増大し、見掛け上の界面準位深さが増大したと考察した。

アニールによる変化を観測した。すべての条件において界面密度の低下、吸収端の急峻化が確認できる。アニールの効果として原子配列の整列化があり、これによりボンド長や結合角のずれが解消されたことで界面準位の低下、バンド吸収端の傾きの増大する効果が得られたと考えられる。

さらに基板のドープ濃度による変化を見ると基板のドープ濃度上昇に伴い界面密度が一ケタ近く上昇し、また界面準位深さも浅い位置にシフトしている。これは基板のドープ率上昇により基板側では当然ドーパントの数が増える。これが界面付近でのボンド長の乱れ、結合角のずれを誘発しているのだと考えている。

5 まとめ

原子状水素供給スパッタ法により作製した、非晶質―結晶界面をI-V測定で整流性、変調アドミタンス法により各条件での界面準位の評価を行った。

今回は全条件で整流性が確認され、ヘテロ接合が確認でき、アニールを行うことで整流性が向上することが分かった。

変調アドミタンス法で以下のことが理解できた。原子状水素が界面欠陥準位密度を減少させ、i-n界面は吸収端の急峻化、アニールは両界面ともに界面準位密度の減少、吸収端の急峻化という結果が得られた。高ドープ基板でも同じ傾向が得られたが、n型はp型に比べドープ濃度による界面準位密度の変化が大きいが、n型の高ドープ基板はドナー原子が異なるために起こった変化であると考えている。

低ドープ基板で原子状水素を供給した素子をアニールすることで、界面準位密度を大きく減少させ、吸収端の傾きを最も急峻化することができ今回の条件の中で最も良好な界面が得られた。

今後はアニール温度、時間が界面準位に与える影響を検討し、高品質なヘテロ接合型太陽電池の作製、評価につなげたい。

参考文献

[1]Luca Serenelli 1, Massimo Izzi 1, Alberto Mittiga 1, Mario Tucci 1.Luca Martini 2, Rita Asquini 2, Domenico Caputo 2, Giampiero de Cesare 2. (PVSC), 2014 IEEE 40th. pp 1248 – 1252. (2014) 14683759

表 2 各 p-i 界面 評価結果

p-i low dope	界面準位密度 [$eV^{-1}cm^{-2}$]	界面準位深さ [meV]	アニール界面準位密度 [$eV^{-1}cm^{-2}$]	アニール界面準位深さ [meV]
原子状水素なし	8.83E+11	80.2	3.17E+11	86.2
原子状水素あり	5.84E+11	81.3	1.54E+11	104.7
p-i high dope	**界面準位密度 [$eV^{-1}cm^{-2}$]**	**界面準位深さ [meV]**	**アニール界面準位密度 [$eV^{-1}cm^{-2}$]**	**アニール界面準位深さ [meV]**
原子状水素なし	8.76E+11	36.8	7.71E+11	62.5
原子状水素あり	5.57E+11	47.2	4.70E+11	65.8

表 3 各 p-i 界面 評価結果

i-n low dope	界面準位密度 [$eV^{-1}cm^{-2}$]	界面準位深さ [meV]	アニール界面準位密度 [$eV^{-1}cm^{-2}$]	アニール界面準位深さ [meV]
原子状水素なし	5.46E+11	74.85	1.32E+11	85.69
原子状水素あり	3.48E+11	108.5	9.29E+10	121.1
i-n high dope	**界面準位密度 [$eV^{-1}cm^{-2}$]**	**界面準位深さ [meV]**	**アニール界面準位密度 [$eV^{-1}cm^{-2}$]**	**アニール界面準位深さ [meV]**
原子状水素なし	2.12E+12	42.5	1.49E+12	56.3
原子状水素あり	9.70E+11	48.9	7.18E+11	67.5