

博士論文

高い曲線因子を有する  
シリコンヘテロ接合太陽電池に関する研究  
(Silicon heterojunction solar cells with high fill factors)

平成 30 年 3 月

小林 英治

山口大学大学院理工学研究科

# 高い曲線因子を有するシリコンヘテロ接合太陽電池に関する研究

山口大学大学院 理工学研究科 物質工学系専攻

小林英治

## 論文要旨

表面パッシベーション処理が施された単結晶シリコン基板は、高効率な太陽電池を実現するために広く利用されている。光電変換層である単結晶シリコンの電氣的な損失は、主にシリコンと金属の接合界面における表面欠陥密度に由来する。高い表面欠陥密度は光生成キャリアの再結合を増大させ、変換効率の低下を招く。シリコンと金属の接合界面にドーピング層を導入することにより、変換効率の低下は軽減される。水素化非晶質シリコン薄膜は、わずか数ナノメートルで優れたパッシベーション性能を有し、且つドーピング制御も容易であることから、太陽電池に好適な材料である。結果として、結晶シリコンと水素化非晶質シリコンのヘテロ接合からなる太陽電池 (silicon heterojunction, SHJ) はシリコン系太陽電池で最も高い光電変換効率である 26.6%をラボレベルで達成しており、理論限界効率である 33.3%に近づきつつある。最高効率を達成しているセルは裏面電極構造であり、電流特性はほぼ限界に達している。一方、太陽電池の電氣的な損失を表す曲線因子 ( $FF$ ) を向上させる余地は残っている。 $FF$  の最大値 (電氣的な損失がゼロの状態) は 1 であり、一般的なシリコン系太陽電池の  $FF$  は 0.78 から 0.8 の範囲に留まっている。 $FF$  を増大させるには、ヘテロ接合界面のパッシベーション性能の改善に加え、透明電極の低抵抗化が鍵をにぎる。しかしながら、水素化非晶質シリコンの薄膜プロセスおよびポストアニール処理は既に最適化されているため、更なるパッシベーション性能の改善を目指すためには革新的な手法が必要である。また、固体プラズマ振動由来の寄生的な光吸収損失により透明電極の透明性と導電性とはトレードオフの関係にあるので、光吸収損失の低減と  $FF$  の向上を両立させるためには高い移動度を有する透明電極の開発が必要である。

そこで本研究では、 $FF$  の向上による SHJ 太陽電池の高効率化を目標に定め、光照射によりパッシベーション性能を高める手法と高移動度を有する透明電極とをそれぞれ開発し、これらの手法で作製された太陽電池の出力特性を評価した。

第一に、SHJ 太陽電池に光を照射すると、 $FF$  および電圧特性が向上し、変換効率が約 0.3%の幅で改善する現象を発見した。この反直観的な振る舞いは、シリコン系太陽電池で通常観測される光劣化と著しく対照的である。この現象はヘテロ接合界面のパッシベーション性能の向上に起因し、光照射あるいは順方向バイアスの印加によるキャリア注入により引き起こされることがわかった。以下の実験事実を確立し、光誘起改善のキネティクスモデルを示した。(1) 性能改善は太陽電池セル構造と同様にモジュール構造においても観測される。(2) この現象は  $n$  あるいは  $p$  型水素化非晶質シリコンが

必要であるが、何れの面から光を入射しても同一の改善が観測される。(3) 水素化非晶質シリコンの吸収波長帯である紫外および青色光だけではなく、近赤外光を照射したときでも光改善は発現する。(4) 光改善効果を支配する物理的メカニズムはポストアニールによるパッシベーション性能向上のメカニズムとは異なる。(5) 性能改善は  $20 \text{ W/m}^2$  (0.02-sun) の光強度においても観測され、その光照射時間に対する振る舞いは  $1 \text{ kW/m}^2$  (1-sun) の光を照射したときとほぼ同一である。

第二に、Ce および H を同時ドーピングした水素化酸化インジウム (ICO:H) 膜を  $200^\circ\text{C}$  でポストアニールすることで固相結晶化させ、輸送特性において解決すべき課題となる粒界散乱の影響を回避し、室温で  $145 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-2} \text{ s}^{-1}$  という高い移動度の実現に成功した。

(1) Ce が In サイトに置換するドーパントとして働くこと、(2) 残留歪を抑えること、(3) 結晶粒界散乱のキャリア輸送への影響を抑えること、これらが高い移動度を有する ICO:H 膜実現の設計原理であることを示した。

高移動度な ICO:H 薄膜を適用し、且つ光照射による欠陥密度の低減を図ることで高効率な SHJ 太陽電池の作製を試み、その出力特性を評価した。従来の水素化酸化インジウムの代わりに ICO:H を導入することで、*FF* および電流特性が向上することを実証した。産業で広く利用されているチョクラスキー法により製造された単結晶シリコンを光電変換層に用いた SHJ 太陽電池セルに ICO:H を適用し、光照射後に  $243.4 \text{ cm}^2$  の実用化サイズとしてはこれまでの報告で最も高い 24.1% の変換効率を達成した。また、エピタキシャル成長法によるカープレスシリコンを光電変換層に用いた SHJ 太陽電池セル ( $243.4 \text{ cm}^2$ ) において、この手法としてはこれまでの報告で最も高い 23.0% の変換効率を達成した。

ここで開発された *FF* の向上技術は太陽電池の製造に適用できる。その例として、本研究の知見に基づいて開発された 19.5% の変換効率を有する高性能 SHJ 太陽電池モジュール (CS-320G31、長州産業株式会社) が 2016 年 8 月に国内で発売された。

# **Silicon heterojunction solar cells with high fill factors**

Division of Materials Science and Engineering,

Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

Eiji Kobayashi

## **Abstract**

Combinations of crystalline silicon (*c*-Si) wafers with excellent electronic properties and layers with high-quality surface passivation are now widely available for the fabrication of solar cells with high conversion efficiency. Carrier recombination at the electrical contacts is the major source of electrical power loss in such solar cells, because direct metal/silicon interfaces feature a high density of localized states. This high surface-state density increases the recombination rate of photogenerated carriers at the interface. Such recombination can be minimized by introducing a high level of surface doping to screen the metal/silicon contacts from the minority carriers. To this end, films made from intrinsic hydrogenated amorphous silicon (*a*-Si:H) with a thickness of a few nanometers are a particularly attractive choice for solar cells, because they are conductive upon doping and simultaneously provide excellent passivation of the *c*-Si surfaces. Consequently, the so-called silicon heterojunction (SHJ) solar cells using doped/intrinsic *a*-Si:H have been reported to exhibit a 26.6% conversion efficiency, which approaches the theoretical efficiency limit of 33.3% for Si-wafer-based solar cells. As the fabricated cell possesses a fully back-contacted layout, the current properties almost reach the limit. However, there is still potential to increase the fill factor (*FF*) by optimizing the electrical properties of the solar cells. To increase the *FF*, high-quality passivation at the hetero-interface is a key factor, as is the use of low-resistivity transparent conducting oxide (TCO) electrodes on the doped *a*-Si:H layers.

However, high-quality passivation has already been established by optimizing the deposition and post-annealing methods for *a*-Si:H. Hence, alternative approaches are necessary to further improve the performance. In addition, because of free carrier absorption due to plasma oscillation, TCO electrodes with low carrier density are suitable for improving the current properties of solar cells. Therefore, high carrier mobility is necessary to improve the *FF*.

In this study, we developed both a light-induced method for increasing the performance of SHJ solar cells and materials with high Hall mobility to serve as the TCO electrodes therein.

Firstly, we demonstrate that the SHJ solar cells exhibited an increased *FF* and operating voltage during light soaking, leading to an absolute increase in the conversion efficiency of up to 0.3%. We found that this performance increase was due to improved



passivation of the  $a$ -Si:H/ $c$ -Si interface and induced by injected charge carriers either by light soaking or applying a forward biasing voltage to the device. We discuss this behavior and establish that (i) the performance increase is observed in solar cells as well as modules; (ii) the phenomenon requires the presence of doped  $a$ -Si:H films, although it is independent of whether the light is incident from the  $a$ -Si:H( $p$ ) or the  $a$ -Si:H( $n$ ) side; (iii) UV and blue photons do not play a role in this effect; (iv) the underlying physical mechanism likely differs from annealing-induced surface passivation; (v) the performance increase can be observed under illumination intensities as low as 20 W/m<sup>2</sup> (0.02 sun) and appears to be almost identical in strength at illumination intensities below 1 kW/m<sup>2</sup> (1 sun).

Secondly, we describe the development of cerium oxide and hydrogen co-doped indium oxide (ICO:H) films with a superior Hall mobility of 145 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. The ICO:H films deposited at 150 °C by dc arc-discharge ion plating were post annealed at 200 °C. We ascertained the following design principles for ICO:H films: (i) the Ce species that replace the In atoms act as donors, and (ii) CeO<sub>2</sub> and H decrease the residual strain and the contribution of grain boundary scattering to carrier transport.

The ICO:H films were next used as TCO electrodes in SHJ solar cells. The incorporation of ICO:H instead of conventional tin-doped indium oxide (ITO) films or hydrogenated indium oxide (IO:H) films simultaneously improved the  $FF$  and current properties. The best ICO:H cell (243.4 cm<sup>2</sup>) based on Czochralski silicon wafers exhibited a conversion efficiency of 24.1%, an open-circuit voltage of 745 mV, a short-circuit current density of 38.8 mA cm<sup>-2</sup>, and an  $FF$  of 83.2% after light soaking as mentioned above, which is the highest value achieved so far for solar cells using the six-inch full-square dimensions widely used in the fabrication of commercial photovoltaic modules. In addition, we also achieved a conversion efficiency of 23.0% in SHJ solar cells based on  $n$ -type epitaxially grown kerfless  $c$ -Si. This result suggests that the combination of the findings in this study and kerfless technology could provide an alternative for the low-cost industrial production of SHJ solar cells.

The technologies developed here for improving  $FF$  can be applied in actual production of SHJ solar modules. For example, a high-performance SHJ solar module (CS-320G31, Choshu Industry, Japan) with 19.5% efficiency (peak power: 320 W) based on the findings in this study was released in the Japanese market in August 2016.

## 目次

第1章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.1.1	太陽電池の理論変換効率	2
1.1.2	SHJ太陽電池の進展	3
1.1.3	SHJ太陽電池の課題	6
1.2	研究の目的	7
1.3	本論文の構成	7
1章	参考文献	8
第2章	太陽電池の開発に関する諸課題	10
2.1	諸言	10
2.2	Siの欠陥	10
2.2.1	光誘起劣化	13
2.2.2	ヘテロ接合界面の準安定状態	13
2.3	太陽電池用透明電極材料の進展	14
2.3.1	透明導電膜の光学特性	14
2.4	カーフレスシリコン技術	16
2章	参考文献	18
第3章	作製と評価方法	21
3.1	諸言	21
3.2	太陽電池の作製	21
3.2.1	WET工程	22
3.2.2	PECVD工程	25
3.2.3	PVD工程	27
3.2.4	印刷工程	28
3.3	太陽電池の評価	28
3.4	透明導電膜の評価	30
3章	参考文献	31
第4章	SHJ太陽電池の光照射による性能改善	32
4.1	諸言	32
4.2	試料構造	32
4.3	キャリア注入下での特性変化	34
4.4	照射光波長依存性	37
4.5	ヘテロ接合界面におけるパッシベーション性能の変化	39
4.6	光照射強度依存性	43

4.7	キャリア再結合レートのシミュレーション.....	47
4.8	光照射による性能改善メカニズムに関する考察.....	50
4.9	結言 .....	51
4 章	参考文献 .....	53
第 5 章	高移動度 ICO:H の電気光学特性.....	55
5.1	諸言 .....	55
5.2	透明導電膜への水素ドーピング .....	55
5.3	化学量論組成 .....	56
5.4	結晶特性 .....	58
5.5	電気および光学的特性 .....	59
5.6	表面モフォロジー .....	64
5.7	ICO:H の電子構造分析.....	67
5.8	結言 .....	75
5 章	参考文献 .....	76
第 6 章	曲線因子の改善による SHJ 太陽電池の高効率化.....	77
6.1	諸言 .....	77
6.2	試料構造 .....	77
6.3	ICO:H を適用した SHJ 太陽電池.....	79
6.4	エピタキシャル SHJ 太陽電池.....	84
6.5	結言 .....	94
6 章	参考文献 .....	95
第 7 章	結論.....	96
7.1	本論文の総括 .....	96
7.2	今後の課題と展望 .....	97
	謝辞.....	99
	研究業績.....	100
付録	ASA SIMULATION INPUT FILE.....	106

# 第 1 章 序論

## 1.1 研究の背景

再生可能エネルギーの重要性が世界中でクローズアップされている。2016 年 11 月に発効した世界的合意（パリ協定）では、「今世紀後半の温室効果ガス排出の実質ゼロ」、「2020 年以降の地球温暖化対策にすべての国の参加」が掲げられ、我が国も 2030 年に温暖化ガスを 2013 年比で 26%削減し、2050 年までには 80%削減する目標を掲げた。この目標を達成するために、再生可能エネルギーの積極的な開発が行われている。

太陽光は成層圏および大気圏において約 4 割が減少するが、軌道付近でなお約 1.4 kW/m<sup>2</sup>のエネルギーを有する。温帯地方における平均的な太陽光のエネルギーは最大約 1 kW/m<sup>2</sup>であり、光照射角度や季節、雲により発電量は変動するものの、平均値は 183 W/m<sup>2</sup>となる [1]。従って、地球の陸地上 (1.49×10<sup>8</sup> km<sup>2</sup>) での発電量は平均して 2.72 PW (2.39×10<sup>5</sup> PWh/年) となる。2013 年における世界の総発電量（再生可能エネルギー、石炭火力、原子力を含む）は 23.4 PWh/年 [2] であり、これは陸地に供給される太陽エネルギーの約 0.01%に過ぎない。この豊富なエネルギー源は生物の生存環境下で事実上枯渇の恐れがない。集熱器により太陽光を熱に変換した太陽熱発電に加え、太陽光による温度差（圧力差）によって生じる風を利用する風力発電および生物を経由したバイオマス発電も太陽光ベースの発電とみなすことができる。

太陽光エネルギーを直接的に電力に変換する太陽光発電は小型装置で分散運用ができ、基本的には設置する地域に制限がないというメリットがある。また、太陽光発電によりエネルギー自給率を向上させることもできる。これは、化石燃料による依存度を下げること、特に化石燃料資源に乏しい我が国において、安全保障上有利になるという効果も期待される。

国内において、固定価格買い取り制度が開始される前の 2011 年の太陽光発電システムの総出荷量が 2.685 GW であったのに対し、2012 年は 4.209 GW、2013 年は 8.625 GW、2014 年は 9.872 GW、2015 年は 8.522 GW、2016 年は 6.235 GW と推移している [3]。固定買い取り価格の低減により、太陽光発電システムの導入量は 2014 年を境に低下傾向にあるものの、ネット・ゼロ・エネルギー・ハウスの普及を目指すという政策目標の達成のために、重点機器である太陽電池は今後も継続した普及が見込まれる。

太陽光発電を世界規模で本格的に普及させるためには、BOS (balance of system) コストの低減が不可欠である。光電変換効率を向上させることで、BOS に含まれるインバータ、架台、設置に関わる人件費および輸送費の単価が低減される。すなわち、太陽光

発電素子の性能向上はコストの低減に直結する。特に、設置スペースに限りのある住宅用途では高い光電変換効率を有する太陽電池が有利である。従って、より低コストかつ効率的な発電が求められる今日においては、発電効率の更なる改良が求められている。

### 1.1.1 太陽電池の理論変換効率

光起電力素子において、太陽光は光起電力効果により DC 電力に直接的に変換される。この現象は 1839 年に Becquerel により見出された [4]。光子が半導体に入射したとき、その光子はバルク材料中で吸収される。この光子吸収は、光子のエネルギーと材料の価電子帯と伝導帯のエネルギー差（バンドギャップ、 $E_g$ ）に依存する。太陽電池製造で一般的に用いられる材料は、Si、Ge、GaAs、CdTe、CdSe、Copper-Indium-Gallium-Selenide (CIGS)、複数の有機材料およびハライド系有機-無機ペロブスカイトである。典型的には  $p$ - $n$  接合により生成される電界効果により、光生成されたキャリアはデバイスから外部回路へ抽出される。太陽電池の光電変換効率 ( $\eta$ ) は次式により表される。

$$\eta = V_{oc} \times J_{sc} \times FF \quad (1-1)$$

ここで、 $V_{oc}$  は開放電圧、 $J_{sc}$  は短絡電流密度、 $FF$  (Fill Factor) は曲線因子を表している。熱的な平衡状態下において自発的な非輻射再結合が太陽電池セル内で起こるため、 $V_{oc}$  は  $E_g$  よりも必ず低い値をとる。さらに  $J \times V$  が最大値となる出力動作点 ( $P_{max}$ ) における電流値 ( $J_{max}$ ) は  $J_{sc}$  よりも低く、同様に電圧値 ( $V_{max}$ ) は  $V_{oc}$  よりも低くなる。 $FF$  は、 $J$ - $V$  特性曲線上の  $(J_{max} \times V_{max}) / (J_{sc} \times V_{oc})$  の面積比で定義される。1961 年に Shockley および Queisser は如何なる半導体材料を用いたとしても太陽光発電素子の  $\eta$  は 33.7% を超えることができないと提唱した [5,6]。この限界値は Shockley-Queisser 限界 (S-Q 限界) と呼ばれる (図 1.1 を参照)。 $E_g$  の低下は  $V_{oc}$  の低下を引き起こし、 $E_g$  の増加は  $J_{sc}$  の低下を引き起こすというトレードオフの関係により、 $E_g$  が 1.34 eV のときに  $\eta$  の最大値となる 33.7% をとる。GaAs および CdTe の  $E_g$  はそれぞれ 1.42 eV および 1.43 eV であり、S-Q 限界の最大値に近いものの、両材料ともに猛毒性を有する As および Cd を使用しているため、居住区から離れた産業用途で主に用いられている。一方、1.12 eV の  $E_g$  を有する  $c$ -Si を光電変換層として用いた太陽電池の S-Q 限界は 33.3% である。高変換効率と高信頼性を両立する太陽電池セルを低コストで供給できることから、多結晶、単結晶、非晶質を含む Si 系太陽電池のシェアは世界で 90% に達する [6]。単結晶 Si 太陽電池は近赤外域の吸収波長帯を有する材料 ( $E_g \cong 1.1$  eV) として最高効率を有するため、有機薄膜太陽電池やペロブスカイト太陽電池と組み合わせたタンデム構造も検討されている [7]。

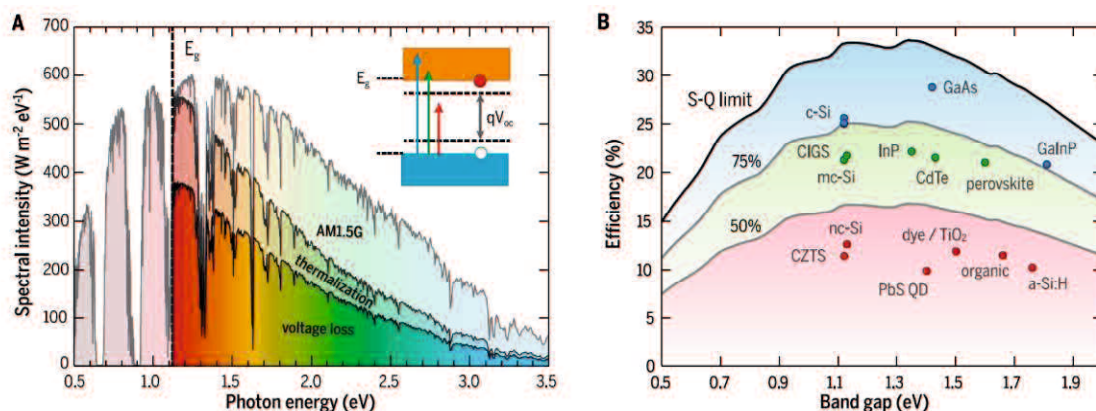


図 1.1 セル変換効率の理論限界。(A) 地球の大気に吸収された AM1.5 の太陽光スペクトル。 $E_g$  未満の光子は吸収されない。また、 $E_g$  を超える光子の一部は熱エネルギーに変換されるため、完全に光電変換できない。セルによって生成される最大出力は  $E_g$  に関する電圧ロスによって制限される。(B)  $E_g$  の関数として示された S-Q 限界。黒線および灰線は S-Q 限界に対してそれぞれ 75% および 50% の領域を示している。異なる太陽電池材料の最高変換効率が  $E_g$  毎にプロットされている。[6]

### 1.1.2 SHJ 太陽電池の進展

Si 系太陽電池の電氣的な損失は主に光電変換層の表面欠陥に由来し、高い表面欠陥密度は光生成キャリアの再結合を増大させ、光電変換効率の低下を招く。このような再結合は少数キャリアを Si/金属接合界面から仕切るドーピング層の導入により軽減される。良好な不働態化（パッシベーション）膜を有する光電変換層の表面再結合速度 ( $S_{eff}$ ) は 100 cm/s を下回る。代表的なパッシベーション膜は SiO<sub>2</sub> [8]、SiN [9]、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10] である。とりわけ、真性な *a*-Si:H 薄膜によるパッシベーション性能は  $S_{eff} < 10$  cm/s に達し [11]、*c*-Si と *a*-Si:H 薄膜層から成るシリコンヘテロ接合 (Silicon Heterojunction, SHJ) 太陽電池は優れた発電性能を有する。SHJ 太陽電池における *a*-Si:H 薄膜層は 3 つの役割を有する。すなわち、(1) パッシベーション層、(2) エミッタ層、(3) 裏面再結合を防止する Back Surface Field (BSF) 層である。これらの薄膜エミッタおよび BSF はいくつかの利点を有する。例えば、これらの薄膜は 200°C 以下のプロセスで作製できる。これは、一般的な *c*-Si を光電変換層に用いた太陽電池のプロセス温度である 800–900°C に比べて低温であり、製造過程の消費電力を削減できる。また、低温プロセスは高温プロセスで想定される基板の反りを回避できるため、Si ウェハの材料費を削減できる。加えて、SHJ 太陽電池は優れた温度係数を有する。すなわち、他の太陽電池に比べて 60–80°C の雰囲気発電したときの出力低減を抑制できる。

最初の SHJ 構造のデバイスは Fuhs 等により、1974 年に報告された [12]。最初の SHJ 太陽電池は Okuda 等により、1983 年に報告された [13]。Okuda 等が作製した太陽電池の変換効率はわずか 9% であった。SHJ 太陽電池のブレークスルーは三洋電機(現パナソニック)によりもたらされた。1992 年に、三洋電機は真性な  $a$ -Si:H をドーピングされた  $a$ -Si:H と  $c$ -Si の間に挟む構造を報告した [14]。後に彼らが HIT (Hetero-junction with Intrinsic Thin-layer) と呼称したこの構造は、 $S_{eff}$  を著しく低減でき、変換効率の大幅な向上をもたらした。この成功を受け、SHJ 太陽電池の研究が世界中で本格的に開始された [15-18]。SHJ 太陽電池の変換効率は 26.6% まで報告されている [19]。この値は、Si 系太陽電池で最も高い変換効率である (図 1.2 を参照)。

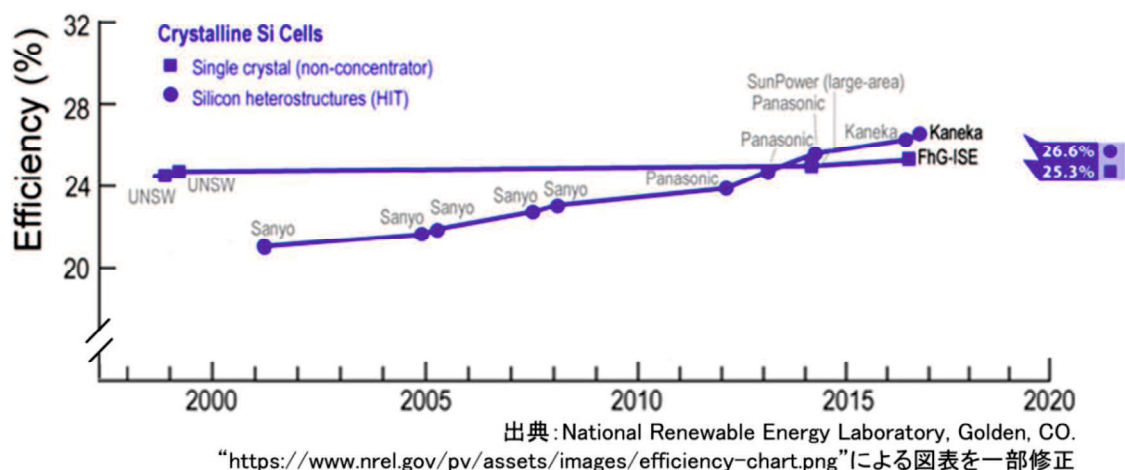


図 1.2 過去 20 年の単結晶 Si 系太陽電池セルにおける最高効率記録の推移

図 1.3 に SHJ 太陽電池の構造を、図 1.4 にバンドオフセットをそれぞれ示す。光電変換層である *c*-Si 表面にウェット (WET) エッチングによる微小な凹凸構造が形成されている。その *c*-Si の前面 (主たる光入射面) にプラズマ化学的気相成長 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 法により成膜された真性な *a*-Si:H パッシベーション層と *p* 型の *a*-Si:H 層を備えている。スパッタなどの物理的気相成長 (physical vapor deposition, PVD) 法により透明導電酸化膜 (透明導電膜あるいは透明電極とも言う、transparent conductive oxide, TCO) が *a*-Si:H 上に成膜される。TCO 膜は、反射防止と横方向のオーミック損失の低減の 2 つの役割を有する。TCO 膜上にスクリーン印刷により形成された銀の集電極で光生成されたキャリアを収集する。裏面には、PECVD 法で成膜された真性な *a*-Si:H パッシベーション膜、*n* 型の *a*-Si:H 膜 (BSF 層)、PVD 法で成膜された TCO 膜および Ag 薄膜が順に積層されている。Ag 薄膜は集電極としての機能に加え、*c*-Si で吸収しきれなかった近赤外域の光子を反射し、*c*-Si に再度入射させて電流特性を改善させる機能も有している。裏面の集電極はスクリーン印刷により形成してもよく、電極に開口部を設けることで両面受光可能な SHJ 太陽電池を作製できる。なお、*n* 型の *a*-Si:H 層を備えている面側を主たる光入射面としてもよい。

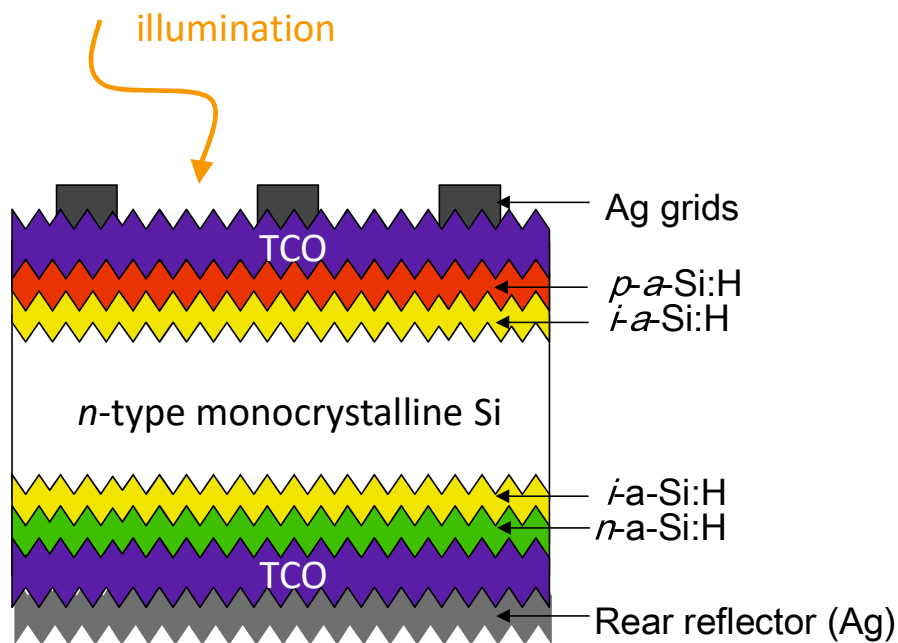


図 1.3 SHJ 太陽電池の構造



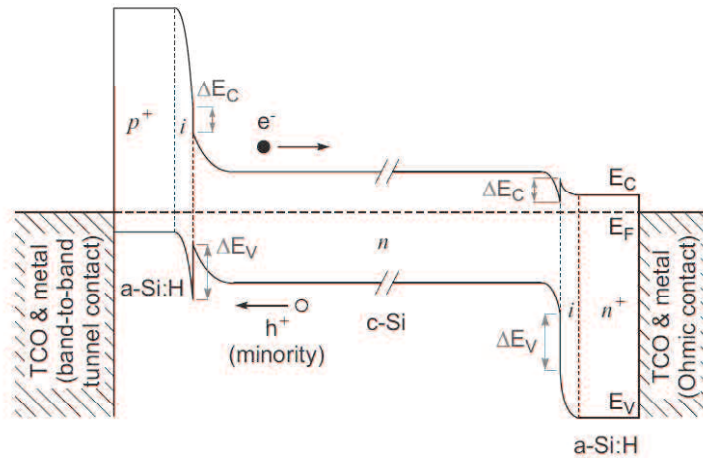


図 1.4 SHJ 太陽電池のバンドオフセット

### 1.1.3 SHJ 太陽電池の課題

近年、以下の 3 つの研究が SHJ 太陽電池において進められてきた。

- ① 櫛型バックコンタクト (Interdigitated Back Contact, IBC) 構造 [15、19]
- ② 光電変換層である *c*-Si のパッシベーション性能の改善 [20-24]
- ③ 100 μm を下回る薄型 Si 基板の適用 [15、16]

IBC 構造は  $J_{sc}$  の向上に寄与し、パッシベーション性能の改善および薄型基板の適用は  $V_{oc}$  の向上に寄与する。しかし、 $J_{sc}$  および  $V_{oc}$  は S-Q 限界に到達しつつあり、大幅な改善は今後見込めない。一方、 $FF$  は改善の余地がある。 $FF$  の最大値は 1 であるが、キャリアの再結合やオーミック損失等の影響により、通常は 0.7–0.8 程度の値となる。オーミック損失を含まない場合の  $FF$  は  $V_{oc}$  の関数として (2) 式のように表すことができる [25]。

$$FF = \frac{V_{oc} - \ln(V_{oc} + 0.72)}{V_{oc} + 1} \quad (1-2)$$

(1-2) 式は  $V_{oc}$  を改善しなければ S-Q 限界に迫る  $FF$  を実現できないことを示している。しかしながら、高い  $V_{oc}$  の値を達成するための界面不活性化プロセス技術を有する企業と研究機関は世界中で限られており、その技術的な敷居の高さから、IBC 構造ではない実用レベルの SHJ 太陽電池において 0.83 を超える  $FF$  の報告はこれまで無かった。SHJ 太陽電池のさらなる高効率化を目指すためには、 $FF$  の本質的な向上は不可欠である。

私は以前の研究で、*a*-Si:H の薄膜プロセスを最適化することにより約 1 cm/s の  $S_{eff}$  を達成し、実用サイズである 243.4 cm<sup>2</sup> の SHJ 太陽電池において 22.3% ( $J_{sc} = 37.2$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc} = 0.733$  V,  $FF = 0.818$ ) の変換効率を達成した [26]。また、*c*-Si の伝導性を最大限利用できるリアエミッタ構造を提案し、 $FF$  が大きく改善されることも実証した [26]。SHJ 太陽電池における横方向のオーミック損失は透明電極の横方向抵抗に比例して増大するため、透明電極の低抵抗化によりさらなる  $FF$  の向上が見込まれる。また、 $S_{eff}$  をさらに低減できれば、再結合による電氣的な損失を低減でき、 $FF$  は改善される。現在達成されている約 1 cm/s の  $S_{eff}$  は成膜プロセスの最適化と約 200°C のポストアニールプロセス [27] の最適化の両輪で達成されているため、 $S_{eff}$  のさらなる低減を目指すためには、新規の界面不活性化プロセスを開発しなければならない。

## 1.2 研究の目的

本研究では、コスト競争力のある実用サイズ (243.4 cm<sup>2</sup>) の SHJ 太陽電池セルにおいて 24% を超える光電変換効率を達成することを目的とした。目的を達成する手段として、 $FF$  の改善に関わる要素技術開発を実施した。具体的には、太陽電池のパッシベーション性能を向上させるための後処理方法の開発と、低抵抗な透明電極材料の開発とをそれぞれ実施することで課題の解決に取り組んだ。

## 1.3 本論文の構成

第 2 章に太陽電池の開発に関する諸課題を示し、第 3 章にサンプルの作製方法および評価方法を示す。SHJ 太陽電池の  $FF$  の改善に関する独立した 2 つの要素技術について報告し、それらの要素技術を組み合わせた高効率 SHJ 太陽電池について報告する。

第一に、SHJ 太陽電池における性能の光安定性を調査している過程で発見した光誘起改善効果について、その原理を調べた。光照射又は順方向バイアスによるキャリア注入下での性能向上および照射光強度依存性の実験結果に加え、メカニズムに関する考察を第 4 章に示す。

第二に、Ce と H を同時ドーピングした In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICO:H) 薄膜を、結晶歪の低減により高移動度を具備する In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系薄膜の実現を目指した材料設計に基づき、独自開発した。ICO:H の薄膜特性と、その設計原理に関する考察を第 5 章に示す。

次いで、第 4 章および第 5 章に示す要素技術を適用した SHJ 太陽電池の特性を第 6 章に示す。

第 7 章では、本研究により得られた結果のまとめおよび今後の検討課題、展望を述べる。

## 1 章 参考文献

- [1] J. Jean, P. R. Brown, R. L. Jaffe, T. Buonassisi, V. Bulovic, *Energy & Environmental Science* **8**, 1200 (2015).
- [2] UN, *Energy Statistics Yearbook 2013*
- [3] 一般社団法人太陽光発電協会 太陽電池の出荷統計 (2016 年度).
- [4] A. E. Becquerel, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences* **9**, 145(1839).
- [5] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
- [6] A. Polman, M. Knight, E. C. Garnett, B. Ehrler, W. C. Sinke, *Science* **352**, aadd4424 (2016).
- [7] C. Battaglia, A. Cuevas, S. De Wolf, *Energy Environ. Sci.* **9**, 1552 (2016).
- [8] J. Schmidt, A. G. Aberle, *J. Appl. Phys.* **85**, 3626 (1999).
- [9] A. G. Aberle, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **65**, 239 (2001).
- [10] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H. F. W. Dekkers, S. De Wolf, G. Beaucarne, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 3438 (2006).
- [11] M. Schaper, J. Schmidt, H. Plagwitz, R. Brendel, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **13**, 381 (2005).
- [12] W. Fuhs, K. Niemann, J. Stuke, TETRAHEDRALLY BONDED AMORPHOUS SEMICONDUCTORS: International Conference. *AIP Conference Proceedings* **20**, 345 (1974).
- [13] K. Okuda, H. Okamoto, Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys* **22**, L605 (1983).
- [14] M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano, H. Hanafusa, Y. Kuwano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3518 (1992).
- [15] K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura, T. Yamaguchi, Y. Ichihashi, T. Mishima, N. Matsubara, T. Yamanishi, T. Takahama, M. Taguchi, E. Maruyama, S. Okamoto, *IEEE J. Photovoltaics* **4**(6), **1433** (2014).
- [16] M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, E. Maruyama, *IEEE J. Photovoltaics* **4**(1), 96 (2014).
- [17] D. Adachi, T. Terashita, T. Uto, J. L. Hernández, K. Yamamoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **163**, 204 (2017).
- [18] S. De Wolf, A. Descoedres, Z. C Holman, C. Ballif, *green* **2**, 7 (2012).
- [19] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakan, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, *Nature Energy* **2**, 17032 (2017).
- [20] H. Fujiwara, M. Kondo, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 013503 (2007).
- [21] S. De Wolf, M. Kondo, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 042111 (2007).
- [22] J. Geissbuehler, S. De Wolf, B. Demarex, J. P. Seif, D. T. L. Alexander, L. Barraud,

- C. Ballif, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 231604 (2013).
- [23] A. Descoedres, L. Barraud, S. De Wolf, B. Strahm, D. Lachenal, C. Guérin Z. C. Holman, F. Zicarelli, B. Demareux, J. Seif, J. Holovsky, C. Ballif, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 123506 (2011).
- [24] S. De Wolf, C. Ballif, M. Kondo, *Phys. Rev. B* **85**, 113302 (2012).
- [25] M. A. Green, *Solid-State Electronics* **24**, 788 (1981).
- [26] E. Kobayashi, N. Nakamura, K. Hashimoto, Y. Watabe, Rear-emitter Silicon Heterojunction Solar Cells with Efficiencies Above 22%, in: *Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: Paris, France, 2013*.
- [27] E. M. El Mhamdi, J. Holovsky, B. Demareux, C. Ballif, S. De Wolf, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 252108 (2014).

## 第 2 章 太陽電池の開発に関する諸課題

### 2.1 諸言

前章に記述したとおり、SHJ 太陽電池の電氣的な損失を低減するための要素技術として、ヘテロ接合界面のパッシベーション性能の向上（少数キャリア寿命の向上）と透明電極の低抵抗化が挙げられる。パッシベーション性能は Si バルク中および Si 表面の欠陥密度に強く依存するため、これらの低減が鍵を握る。また、太陽電池の性能を向上させるためには電氣的損失のみならず光学的損失も低減する必要があり、透明電極の寄生的な吸収損失を低減しなければならない。

本章では、SHJ 太陽電池の効率を低下させる原因となる Si バルク中の欠陥、*a*-Si:H の光誘起劣化、Si 材料、太陽電池用透明電極材料に関する諸課題を示す。

### 2.2 Si の欠陥

本研究で着目している *FF* は、Si バルク中の欠陥および表面欠陥の双方と密接に関係している。活性な再結合サイトに光生成キャリアがトラップされると、少数キャリア寿命は低下し、*FF* と同様に  $V_{oc}$  の低下を招く。光電変換層である *c*-Si における欠陥は、典型的に格子構造の乱れに起因する。この種の欠陥は多岐に分類される。代表的なものを以下に示す。

- (1)酸素あるいは金属不純物
- (2)*p* 型あるいは *n* 型のドーパント元素
- (3)格子内における Si の空孔
- (4)格子内における過剰な Si 元素
- (5)転位

これらの欠陥は禁制帯に任意のエネルギー準位を与えてしまい、活性な再結合中心として働く。Watkins は *c*-Si 中の欠陥による中間準位を特定している [1]。これら再結合中心となる中間準位は太陽電池の性能に多大な影響を及ぼす。

本研究ではチョクラルスキー (Czochralski, Cz) 法により作製された Si 基板 (Cz Si) とエピタキシャル (Epitaxial, Epi) 法により作製された Si 基板 (Epi Si) を用いている。Cz Si はインゴットの引上げ時に混入する酸素不純物が問題となる。Epi Si は成長時の積層欠陥が問題となる。Epi Si における積層欠陥の影響については、第 6 章で議論する。

Si 系太陽電池の性能に深刻な影響を及ぼすものとして、*c*-Si の表面に存在するダングリングボンドが挙げられる [2]。Si 系太陽電池において、ダングリングボンドを不活性化するパッシベーション処理は必須である。パッシベーション処理には、ケミカルパッシベーションと電界効果パッシベーションの 2 種類がある (図 2.1 を参照)。典型的なケミカルパッシベーションは、*c*-Si 基板を HF 薬液に浸透させることによる水素パッシベーションである。電界効果パッシベーションは、パッシベーション膜が有する固定電荷によるバンドベンディングにより、表面再結合確率を低減させるのが目的である。典型的な電界効果パッシベーション膜は  $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiN}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  である。ただし、これらは絶縁性の膜である。一方、*a*-Si:H はドーピング制御が容易であり、導電性のパッシベーション膜が得られる。このようなドーピング層の導入は *FF* の向上に有利である。さらに、*a*-Si:H は多くの H を含有するため、Si 表面のダングリングボンドは H で終端されることにより不活性化できる。結果として、真性の *a*-Si:H で *c*-Si 表面を覆い (ケミカルパッシベーション)、真性の *a*-Si:H 上にドーブされた *a*-Si:H を積層 (電界効果パッシベーション) した構造が一般的に用いられている [3]。少数キャリア寿命をキャリア注入量の関数としてプロットした場合、電界効果パッシベーションは低キャリア注入領域の少数キャリア寿命を顕著に向上させ、ケミカルパッシベーションは広いキャリア注入領域において少数キャリア寿命をほぼ均一に向上させる (図 2.2 参照)。

一方、*a*-Si:H の欠陥の定義は、より複雑である。なぜなら、*a*-Si:H は元来無秩序な構造であり、構造あるいは欠陥を明確に特徴付けるのは簡単ではない。Si は 4 配位の共有結合性の原子であり、*a*-Si:H を構成するそれぞれの Si 原子の多くは、4 つの他の原子と結合している。Si 原子の不規則な結合は、Si 原子同士の結合強度むらを生じさせ、弱い結合の一部が確率的に切れて、3 つ以下の数の原子としか結合していない原子を作り出す。このような結合の欠陥であるダングリングボンドは *a*-Si:H 中の欠陥の正体と考えられている。ダングリングボンドは *a*-Si:H 薄膜中に  $10^{16} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  存在し、電荷をもつキャリアの再結合中心として作用することが知られている [4]。欠陥になりうる状態の集合体とみなした defect pool モデルにより [5-11]、*a*-Si:H の欠陥密度とエネルギー分布に関する挙動をよく記述できることが知られているが、後述する光劣化との関連性についての議論は未だに続いている。

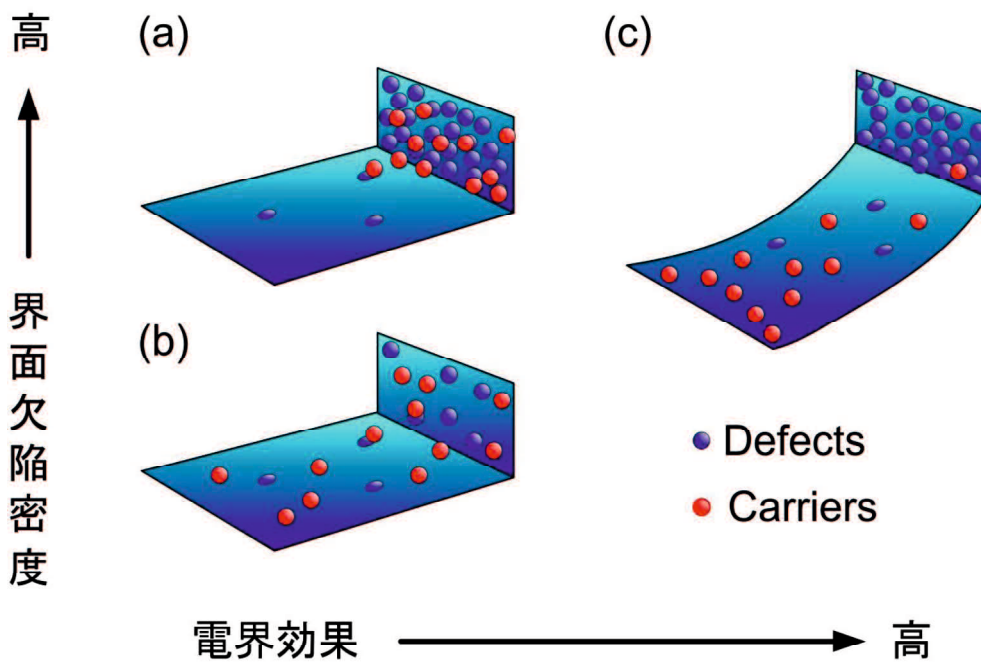


図 2.1 パッシベーション効果の概要。(a) パッシベーション前、(b) ケミカルパッシベーション、(c) 電界効果パッシベーション。

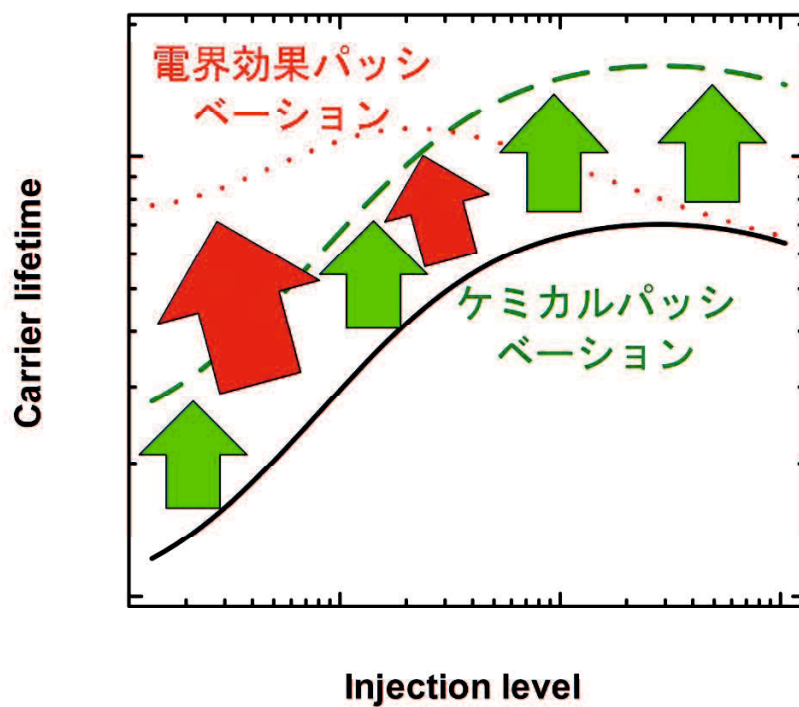


図 2.2 少数キャリア寿命をキャリア密度の関数としてプロットした場合の電界パッシベーション（点線）およびケミカルパッシベーション効果（破線）。図中の矢印は効果の大きさを表している。

## 2.2.1 光誘起劣化

太陽電池には、使用開始直後に比べて発電効率が低下する光誘起劣化現象が存在する [5-8]。典型的なものとして、薄膜 *a*-Si:H 太陽電池における Staebler-Wronski effect (SWE) [12-15] および *p* 型の *c*-Si における B-O 欠陥 [16, 17] が挙げられる。

Melskens 等による最近の研究によると、SWE は単純なべき乗則 ( $\sim t^\beta$ ) で表されないことが分かっており、発見から 40 年経つにもかかわらず SWE の全容は未解明である [20]。また、薄膜 *a*-Si:H をパッシベーション膜として用いる SHJ 太陽電池の光劣化について、相反する結果が得られている。Jordan 等は SHJ モジュールが他の *c*-Si 系モジュールに比べて早く劣化することを報告した (SHJ モジュールの 1%/year に対し、*c*-Si 系モジュールは 0.5 – 0.8%/year) [18]。一方、Sharma 等は 28 か月間に渡る SHJ モジュールのフィールドテストの結果として、 $V_{oc}$  が向上することを報告した [19]。このように、SHJ 太陽電池は既に商用化されているにも関わらず、光誘起劣化に関する議論が続けられている。

## 2.2.2 ヘテロ接合界面の準安定状態

光誘起劣化に関連して、ヘテロ接合界面の準安定状態に関する先行研究をここに示す。SHJ 太陽電池において、*a*-Si:H の膜厚は高々 5-10 nm であるが、その膜質は SHJ 太陽電池の少数キャリア寿命に多大な影響を及ぼす。このような膜質の変化は、光照射およびアニールの両方で起きることが知られている。De Wolf 等は、*i*-*a*-Si:H/*c*-Si/*i*-*a*-Si:H 構造の少数キャリア寿命が光照射中に減少することを報告した [21, 22]。これは、*a*-Si:H のダングリングボンド密度の増加に関係している [23]。また、De Wolf 等は Si (111) では光劣化を示さないが、Si (100) では光劣化を示すことを報告した [22]。このような光照射中に減少した少数キャリア寿命はポストアニールにより回復する [24]。加えて、光照射前の *a*-Si:H に関しても、ポストアニールにより少数キャリア寿命が向上する [21]。このポストアニールによる少数キャリア寿命改善のキネティクス (kinetics) モデルは stretched exponential に従う [24]。一方、ドーピングした *a*-Si:H を導入することで、少数キャリア寿命が光照射中に向上するとの報告もある [25]。この少数キャリア寿命の向上は電界効果パッシベーションが関与しているものと考えられている [25]。



## 2.3 太陽電池用透明電極材料の進展

太陽電池用透明電極材料には、可視光から近赤外までの波長領域における高い透光性と導電性に加え、20年以上の長期信頼性（水分に対する耐候性）が求められる。。Snを添加した $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) 薄膜 [26] は、可視光領域の高い透明性に加え、低抵抗な薄膜を比較的低温で作製できるという特徴を有する。一方、発電素子のさらなる高効率化を目指す上で、近赤外領域の感度を高めることが有効である。従来のITOはSnが活性なドーパントと働くことで $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ に迫る高いキャリア密度を達成できたが、同時に固体プラズマ振動に由来する自由キャリア吸収の結果として引き起こされる寄生的な光吸収損失が課題であった。これを解決するためには、キャリア密度の低減に伴う抵抗増大を移動度の向上で補填しなければならない

これまでに、W [27]、Zr [28]、Mo [29]、Ti [30] 等を添加した酸化インジウムが従来のITOよりも優れた近赤外域の感度と $80 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ を超える移動度を有することが報告されてきた。Koida等はスパッタ法により成膜した水素を添加した $\text{In}_2\text{O}_3$  (IO:H) 薄膜により $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える移動度と優れた近赤外域の感度を有することを報告した [31-34]。Koida等と類似した結果はLibera等により atomic layer deposition で成膜されたIO:H薄膜においても確認された [35]。一方、高濃度に水素を添加したITO薄膜の電気的な抵抗は減少する [36]。水素は浅いドナーとして働くとの報告があり [37、38]、IO:H薄膜のキャリア密度は $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超える。太陽電池の更なる高効率化を目指すために、IO:H薄膜の移動度を超える透明導電膜の開発が求められている。

### 2.3.1 透明導電膜の光学特性

本節では透明導電膜におけるキャリア密度と光吸収損失との関係について議論する。透明導電膜のプラズマ周波数 $\omega_{pe}$ は(2-1)式により表される。

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{nq^2}{\epsilon m^*}} \quad (2-1)$$

ここで、 $n$ ,  $q$ ,  $\epsilon$ ,  $m^*$ はそれぞれキャリア密度、電気素量、誘電率、有効質量を示している。さらに、移動度 $\mu$ は(2-2)式で与えられる。

$$\mu = \frac{q\tau_m}{m^*} = \frac{q}{m^* R_m} \quad (2-2)$$

ここで、 $R_m$ は衝突周波数である。複素波数 $k$ は(2-3)式で表される。

$$k = (k_r - jk_i) = \frac{\omega}{c} \left( 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2 + \omega_{pe}^2} - j \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2 + \omega_{pe}^2} \frac{R_m}{\omega} \right)^{1/2} \quad (2-3)$$

ここで、 $k_i$ および $k_r$ は消衰係数（光学的損失に相当）および位相係数である。図 2.3 は 2 種類の透明電極の  $k_i$  を算出した結果である。図中緑色の実線は裏面に到達するフォトンの確率を 200  $\mu\text{m}$  の厚さを有する Si の吸収係数から算出したものである。透明電極は共に同一の抵抗率  $3.1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  を有するが、移動度およびキャリア密度の値が異なる（図中 i および ii を参照）。キャリア密度が高い試料 (i) は可視光域から近赤外域にかけて吸収損失が大きい。一方、キャリア密度の低い試料 (ii) は Si の吸収波長帯において吸収損失はほぼ無視できる。すなわち、Si 太陽電池の透明電極として、①  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  に近いキャリア密度を有し、かつ②可能な限り高い移動度を有することが望ましい。このようなスペックを満たすことで、電気的特性および光学的特性の両方を向上させることができる。

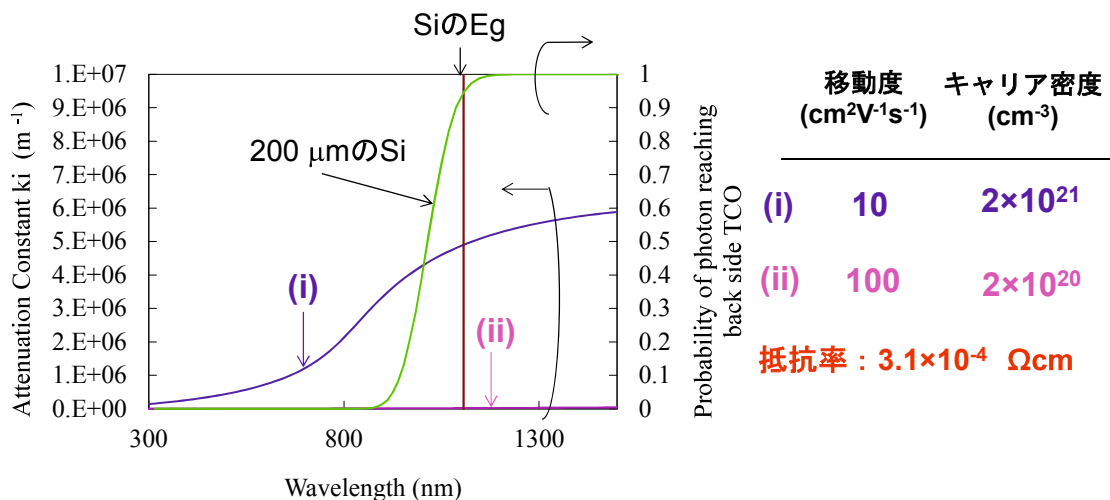


図 2.3 算出された 2 種類の透明電極の消衰係数。緑色の実線は 200  $\mu\text{m}$  の厚さを有する Si を透過して裏面の透明電極に到達するフォトンの確率を示している [39]。

### 2.3.2 透明導電膜の電気特性

$\text{In}_2\text{O}_3$  は 3.75 eV のバンドギャップを有する縮退した半導体である [40、41]。縮退半導体の散乱機構として、5 つの要因が考えられる。すなわち、①イオン化不純物散乱、②中性不純物散乱、③格子振動（音響フォノン、光学フォノン）による散乱、④転位による散乱、⑤結晶粒界による散乱である。低抵抗化のためには、これらの散乱要因を最小にしてキャリア移動度を最大にする必要がある。中性不純物散乱は、格子欠陥にドナーが捕獲される、あるいはキャリアサイトに取り囲んでいる格子の結晶性の低下に起因したバンド構造の乱れによるドーパントの不活性となることで発現する。原子配列の変位による欠陥密度の増大は光学スペクトルの変化も引き起こす。格子振動による散乱は不可避である。従って、結晶性と透光性が良好な場合、イオン化不純物散乱と粒界散乱が低減すべき主要な散乱機構となる。

イオン化不純物散乱機構によってのみ決定される移動度は、BHD 理論 (Brooks-Herring-Dingle theory) で記述される [42、43]。一方、粒界散乱によってのみ決定される移動度は、Seto の理論 [44] で記述される。BHD 理論による移動度はキャリア密度の増加に伴い減少し、Seto の理論による移動度はキャリア密度の増加に伴い増大する。BHD 理論と Seto の理論の両方を考慮した移動度は、 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度のキャリア密度で最大となる。

## 2.4 カープレスシリコン技術

Si ウェハは高効率を有する太陽電池の光電変換層として利用されているが、その製造コストの高さが太陽電池の普及の妨げとなっている。Cz 法は *n* 型単結晶 Si インゴットの製造方法として産業界で広く利用されている。この手法は、ウェハの製造時に無駄になるシリコン材料が多く、電力消費量が大きいという課題がある。主な理由として、高温プロセスであること、機械的に材料を切断していることが挙げられる。Cz 法により引き上げられた Si インゴットは、ワイヤーソーで削り、薄板としてウェハを切り出している。このため、ウェハ厚とほぼ同じ量の Si が大鋸屑状の廃材（カーロス）に変わってしまう。この場合の材料利用率は 5 割程度であり、製造コスト高の主たる原因となっている。カープレス Si と呼ばれる技術では、真空プロセスによりバルク層を所定の厚さに至るまで成長させるため、材料が無駄になりにくい [45-49]。米国の Crystal Solar 社が開発した Direct Gas to Wafer™ technology [50] は、トリクロロシランガスから直接 Epi Si ウェハを製造する手法である。Epi Si ウェハの成長速度は 4  $\mu\text{m}/\text{min}$  を超え、約 30 分で必要な厚さに達する。この手法は、主に以下の 3 つの利点を有する [51、52]。

- (1) Si の原材料を削減できる。薄型 Si ウェハの製造時に特に効果がある。
- (2) Cz 法で問題となる Si ウェハ中の酸素不純物の混入を防ぐことができる。酸素不純物濃度は $<3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり [50]、ドナーキラーアニール [53-55] と呼ばれる酸素不純物の無害化処理工程を削減することができる。
- (3) Si ウェハの比抵抗を精度良く制御することができ、歩留まりを向上させることができる。Cz 法ではインゴットの引上げとともに坩堝内のドーパント濃度が高まるため、一般的に  $0.5 - 3 \Omega \text{ cm}$  の抵抗の勾配が同一のインゴット上に形成される。

1994 年に Yonchara 等は多孔質 Si 上へのエピタキシャル成長とともに、非常に優れた高選択性エッチング手法を開発した [56]。1997 年に Brendel は多孔質 Si 上へのエピタキシャル成長に関して、種基板の再利用について報告した [57]。1998 年に Tayanaka 等はブレークスルーとなる 12.5%のセル変換効率を、Epi Si 基板を光電変換層に用いた太陽電池で達成した [58]。以後、様々なグループにより徐々に変換効率が改善された。Epi Si ウェハの実用化のために、従来の Cz 法による Si ウェハに匹敵する変換効率の達成が求められている。

## 2 章 参考文献

- [1] G. Watkins, Chinese Journal of Physics **15**, 92 (1977).
- [2] G. D. Watkins, Materials Science in Semiconductor Processing **3**, 227 (2000).
- [3] S. De Wolf, A. Descoedres, Z. C. Holman, and C. Ballif, Green **2**, 7 (2012).
- [4] M. Stutzmann, Philosophical Magazine Part B **60**, 531 (1989).
- [5] R. A. Street, J. Kakalios, C. C. Tsai, T. M. Hayes, Phys. Rev. B **35**, 1316 (1987).
- [6] R. A. Street, M. Hack, W. B. Jackson, Phys. Rev. B **37**, 4209 (1988).
- [7] R. A. Street, K. Winer, Phys. Rev. B **40**, 6236 (1989).
- [8] K. Winer, Phys. Rev. Lett. **63**, 1487 (1989).
- [9] M. J. Powell, S. C. Deane, Phys. Rev. B **48**, 10815 (1993).
- [10] M. J. Powell, S. C. Deane, Phys. Rev. B **53**, 10121 (1996).
- [11] G. Schumm, G. H. Bauer, Philos. Mag. B **64**, 515 (1991).
- [12] D. L. Staebler, C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977).
- [13] H. M. Branz, M. Silver, Phys. Rev. B **42**, 7420 (1990).
- [14] D. Redfield, R. H. Bube, Phys. Rev. Lett. **65**, 464 (1990).
- [15] H. Plagwitz, B. Terheiden, R. Brendel, J. Appl. Phys. **103**, 094506 (2008).
- [16] S. W. Glunz, S. Rein, J. Y. Lee, W. Warta, J. Appl. Phys. **90**, 2397 (2001).
- [17] J. Schmidt, K. Bothe, Phys. Rev. B **69**, 024107 (2004).
- [18] D. C. Jordan, S. R. Kurtz, K. VanSant, J. Newmiller, Prog. Photovoltaics **24**, 978 (2016).
- [19] V. Sharma, O. S. Sastry, A. Kumar, B. Bora, S. S. Chandel, Energy **72**, 536 (2014).
- [20] J. Melskens, M. Schouten, A. Mannheim, A. S. Vullers, Y. Mohammadian, S. W. H. Eijt, H. Schut, T. Matsui, M. Zeman, A. H. M. Smets, IEEE J. Photovoltaics **4**(6), 2156 (2014).
- [21] S. De Wolf, S. Olibet, C. Ballif, Appl. Phys. Lett. **93**, 032101 (2008).
- [22] S. De Wolf, B. Demarex, A. Descoedres, C. Ballif, Phys. Rev. B **83**, 233301 (2011).
- [23] S. Olibet, E. Vallat-Sauvain, C. Ballif, Phys. Rev. B **76**, 035326 (2007).
- [24] E. Mahdi, E. Mhamdi, J. Holovsky, C. Ballif, S. D. Wolf, Appl. Phys. Lett. **104**, 252108 (2014).
- [25] P. Mahtani, R. Varache, B. Jovet, C. Longeaud, J.-P. Kleider, N. P. Kherani, J. Appl. Phys. **114**, 124503 (2013).
- [26] N. Mori, J. Appl. Phys. **73**, 1327 (1993).
- [27] P. F. Newhouse, C.-H. Park, D. A. Keszler, J. Tatea, and P. S. Nyholm, Appl. Phys. Lett. **87**, 112108 (2005).

- [28] T. Koida, M. Kondo, *J. Appl. Phys.* **101**, 063705 (2007).
- [29] Y. Meng, X. Yang, H. Chen, J. Shen, Y. Jiang, Z. Zhang, Z. Hua, *Thin Solid Films* **394**, 219 (2001).
- [30] M. F. A. M. van Hest, M. S. Dabney, J. D. Perkins, D. S. Ginley, M. P. Taylor, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 032111 (2005).
- [31] T. Koida, H. Fujiwara, M. Kondo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L685 (2007).
- [32] T. Koida, H. Fujiwara, M. Kondo, *Appl. Phys. Express* **1**, 041501 (2008).
- [33] T. Koida, H. Fujiwara, M. Kondo, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 2805 (2008).
- [34] T. Koida, H. Shibata, M. Kondo, K. Tsutsumi, A. Sakaguchi, M. Suzuki, H. Fujiwara, *J. Appl. Phys.* **101**, 063705 (2007).
- [35] J. A. Libera, J. N. Hryn, J. W. Elam, *chemistry of materials* **23**, 2150 (2011).
- [36] S. Ishibashi, Y. Higuchi, K. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 1399 (1990).
- [37] P. D. C. King, R. L. Lichti, Y. G. Celebi, J. M. Gil, R. C. Vilão, H. V. Alberto, J. Pirotto Duarte, D. J. Payne, R. G. Egdell, I. McKenzie, C. F. McConville, S. F. J. Cox, T. D. Veal, *Phys. Rev. B* **80**, 081201(R) (2009).
- [38] S. Limpijumng, P. Reunchan, A. Janotti, C. G. V. de Walle, *Phys. Rev. B* **80**, 193202 (2009).
- [39] E. Kobayashi, N. Nakamura, Y. Watabe, Reduction of Optical and Electrical Losses in Silicon Heterojunction Solar Cells by Hydrogenated Tungsten-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in: *Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: Frankfurt, Germany* 1619 (2012).
- [40] R. L. Weiher, R. P. Ley, *J. Appl. Phys.* **37**, 299 (1966).
- [41] I. Hamberg, C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **60**, R123 (1986).
- [42] H. Brooks, *Phys. Rev.* **79**, 1013 (1950).
- [43] R. B. Dingle, *Phil. Mag.* **46**, 831 (1955).
- [44] J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.* **46**, 5247 (1975).
- [45] J. H. Petermann, D. Zielke, J. Schmidt, F. Haase, E. G. Rojas, R. Brendel, *Prog. Photovoltaics* **20**, 1 (2012).
- [46] T. F. Ciszek, *J. Crystal Growth* **66**, 655 (1984).
- [47] R. Brendel, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4431 (2001).
- [48] A. Goodrich, P. Hacke, Q. Wang, B. Sopori, R. Margolis, T. L. James, M. Woodhouse, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **114**, 110 (2013).
- [49] D. M. Powell, M. T. Winkler, H. J. Choi, C. B. Simmons, D. B. Needlemana, T. Buonassisi, *Energ. Environ. Sci.* **5**, 5874 (2012).
- [50] R. Hao, TS Ravi, V. Siva, J. Vatus, D. Miller, J. Custodio, K. Moyers, V. W. Chen, A. Upadhyaya, A. Rohatgi, 40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: Denver, CO,

2978, (2014).

- [51] E. Kobayashi, Y. Watabe, R. Hao, TS Ravi, in: Proceedings of the 6th World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion: Kyoto, Japan, 1367 (2014).
- [52] E. Kobayashi, Y. Watabe, R. Hao, TS Ravi, Appl. Phys. Lett. **106**, 223504 (2015).
- [53] W. Kaiser, Phys. Rev. **105**, 1751 (1957).
- [54] W. Kaiser, H. L.Frisch, H. Reiss, Review **112**, 1546 (1958).
- [55] N. Nakamura, K. Hashimoto, E. Kobayashi, Y. Watabe, in: Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: Frankfurt, Germany, 1566 (2012).
- [56] T. Yonehara, K. Sakaguchi, N. Sato, Appl. Phys. Lett. **64**, 2108 (1994).
- [57] R. A. Brendel, in: Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference: Barcelona, Spain, 1354 (1997).
- [58] H. Tayanaka, K. Yamauchi, T. Matsushita, in: Proceedings of 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion: Vienna, Austria, 1272 (1998).

## 第 3 章 作製と評価方法

### 3.1 諸言

本研究で用いた SHJ 太陽電池および透明導電膜の製造方法および評価手法について説明する。

### 3.2 太陽電池の作製

図 3.1 に本研究における SHJ 太陽電池のプロセスフローを示す。各章で試料構造が異なる点は以下の通りである。第 4 章に示す SHJ 太陽電池の光照射試験の試料は、材料の変更による影響を排除するために、一般的に広く用いられている材料に焦点を絞り試料を作製した。すなわち、Cz Si および ITO をそれぞれ光電変換層および透明電極として適用した。一方、第 6 章では変換効率の向上を図るために、本研究で開発した Ce および H を同時ドーピングした  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ICO:H) 薄膜（薄膜特性は第 5 章で議論）を透明電極として適用した。また、コスト競争力のある高効率 SHJ 太陽電池の実現を目指し、Cz Si 基板に加え Epi Si 基板を光電変換層として適用した。その他のプロセスは各章共通である。

一般的な多結晶シリコン太陽電池の製造工程においてクリーンルームを用いる必要はないが、SHJ 太陽電池はクリーンルーム内（ISO 7 あるいは ISO 8、クラス 10,000 あるいはクラス 100,000 にそれぞれ相当）で作製するのが好ましい。なぜなら、SHJ 太陽電池における少数キャリアの拡散長は数 mm を超えるため、僅かなパーティクルの混入であっても  $V_{oc}$  および  $FF$  の低下を引き起こすからである。

SHJ 太陽電池セル工程のプロセス上限温度は約  $200^\circ\text{C}$  である。この上限温度は、パッシベーション膜として用いる  $a\text{-Si:H}$  からの水素の離脱を防ぐために設定されている。一方、この低温プロセスであるという制約は、同時に製造に要するエネルギーの削減や基板の反りを低減出来るというメリットをもたらす。

SHJ 太陽電池の作製プロセスは湿式 (WET) 工程、プラズマ化学気相成長 (PECVD)、物理気相成長 (PVD) および印刷工程 (Print) から構成される (図 3.1 を参照)。各プロセスの詳細を 3.2.1–3.2.4 節に示す。



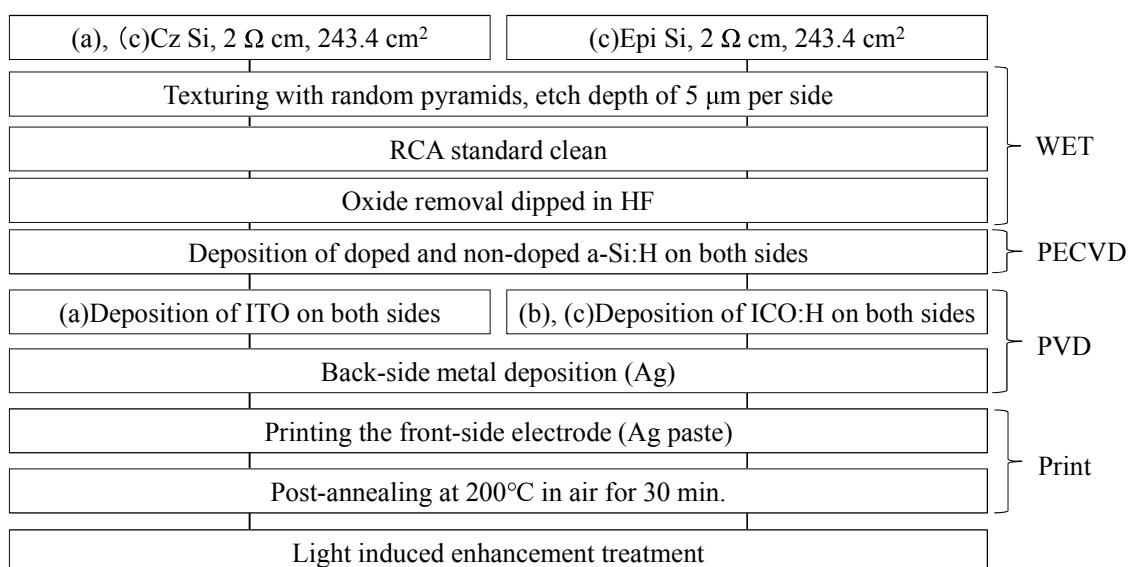


図 3.1 SHJ 太陽電池の作製プロセスフロー。(a) 第 4 章、(b) 第 5 章、(c) 第 6 章にそれぞれ関連している。

### 3.2.1 WET 工程

本研究の WET プロセスは湿式の洗浄とエッチングとを含む。Si 基板の受光面にテクスチャ構造と呼ばれる微小なピラミッド状の凹凸を形成することによって、受光面における入射光の反射を防止する技術が太陽電池に用いられている。テクスチャ形成はドライエッチングによっても可能であるが、製造コスト削減と生産性向上のために WET プロセスが一般的に用いられる。

Si のエッチングには NaOH あるいは KOH が一般的に用いられる。NaOH を用いた場合の化学式を以下に示す。



Si (111) の異方性エッチングにより、テクスチャ構造が得られる。Si (111) のエッチング速度が遅いのは、(100) はダングリングが 2 本あるのに対し (111) 面は 1 本であり、(3-1) 式で述べた水酸化物イオンとの結合が頻繁に起こりやすいからである (図 3.2 を参照)。一方、(110) も 1 本のダングリングボンドを有するが、Si との結合手 3 本のうち 2 本が表面近傍に存在するため、(111) 面に比べると高速エッチングである。

厳密には、異方性のみならず等方性のエッチングも同時に起こる。反応生成物の反応が他の過程に比べて短時間で進行する場合は拡散律速となり、等方性エッチングとなる。

逆に反応生成物の反応過程が他の過程に比べて長時間で進行する場合は反応律速となり、異方性エッチングとなる [1]。

太陽電池の WET 工程では、等方性エッチングと異方性エッチングとを使い分ける。具体的には、Si 表面のダメージ層を除去する場合は等方性エッチングを用い、テクスチャを形成する場合は異方性エッチングを用いる。Si 表面のダメージ層は、基本的に Cz 法で作製された基板に存在し、Epi Si 基板には存在しない。Cz 法で作製されたインゴットはダイヤモンドワイヤーで 200  $\mu\text{m}$  程度に薄くスライスすることで Si ウェハーが製造されるが、スライス時の物理的なダメージにより生じた欠陥が Si 基板表面に残存する。これらの欠陥は少数キャリア寿命を著しく低減させるため、取り除くのが望ましい。等方性エッチングは NaOH 等によるアルカリエッチングあるいは  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  等による酸エッチングを用いることができる。

異方性エッチングで良好なテクスチャ構造を得るためには、NaOH などのアルカリ性溶液に界面活性剤等の添加剤を加える必要がある。例えば、(3-1) 式から反応中に水素が発生することが分かるが、この水素が反応種の拡散と供給を阻害し、均一なテクスチャ構造が得られにくくなる。また、反応生成物を効率よく基板表面から脱離することも重要である。これらの添加剤は自ら調合することもできるが、テクスチャ添加剤として薬品メーカーから購入することができる。本研究では、GP Solar 社の ALKA-TEX.Free を添加剤として用いた。具体的には、0.5–2 wt.% の NaOH 溶液中に 0.01–0.1wt.% の添加剤を加えた。調合した溶液に 10–20 分間浸漬させ、片面あたり 5  $\mu\text{m}$  が異方性エッチングされ、テクスチャ構造が形成された (図 3.3 を参照)。

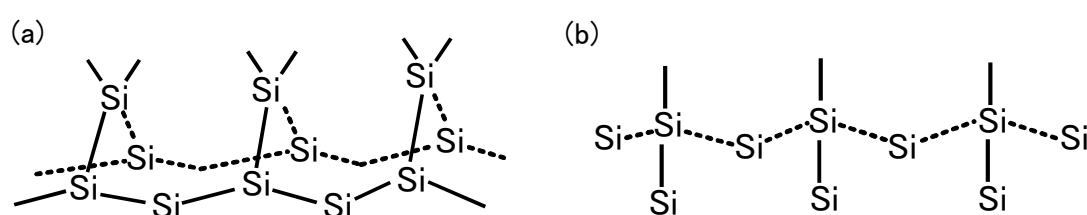


図 3.2 Si の各面方位における最表面での結合状態。(a) Si (100)、(b) Si (111)。図上最表面はダングリングボンドを示している。

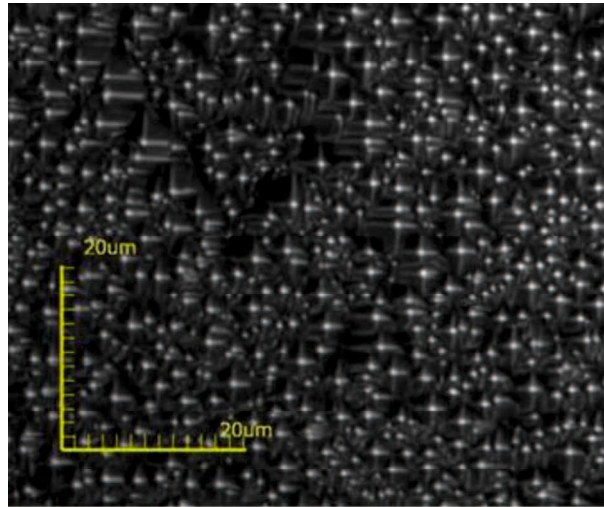


図 3.3 テクスチャ構造のレーザー顕微鏡像。異方性エッチングにより Si (111)が露出している。

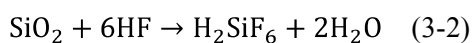
工程間の洗浄は極めて重要である。約 40 年に渡り、米国の RCA 社が開発した過酸化水素をベースにアルカリや酸を加えた薬液を高温で用いる洗浄方法 (RCA 洗浄) [2] が半導体業界で用いられてきた。太陽電池においても、Si 基板の洗浄として RCA 洗浄は有効である。RCA 洗浄は、その改良型も加え、下記の 3 種類が代表的である [3]。本研究では、テクスチャ形成後に SC-2 処理を実施し、PECVD 工程前に SPM 処理を実施した。

SC-1 ( $\text{NH}_4\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ ) : 表面のパーティクルを過酸化水素水で酸化した Si 表面の酸化膜をアンモニアで除去

SC-2 ( $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ ) : 表面に付着した重金属 (Fe、Ni、Cu 等) を溶解して除去

SPM ( $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ ) : ウェハ表面に付着した有機物を強力な酸化力により除去

良好なパッシベーションを得るためには、*a*-Si:H の成膜前に Si 基板表面の酸化膜を除去する必要がある。NH<sub>4</sub>F あるいは HF 溶液に浸漬することで、酸化膜除去が行われる。HF による酸化膜除去の化学式を以下に示す。



HF による酸化膜除去後の Si 表面のダングリングボンドは水素により終端される [4]。ただし、大気に長時間暴露していると基板表面への水分の吸着や自然酸化膜の形成が起り、良好なパッシベーションが得られない。このため、酸化膜除去後は可能な限り早

く  $a\text{-Si:H}$  で表面をパッシベーションするのが好ましい。本研究では、5wt.%の HF に 1 分間浸漬させ、酸化膜を除去した。

### 3.2.2 PECVD 工程

初期の  $a\text{-Si}$  は加熱蒸着法やスパッタリング法によって形成されていた [5]。1969 年に Chittiki 等がグロー放電で原料ガスのシラン ( $\text{SiH}_4$ ) を分解して  $a\text{-Si:H}$  を形成できることを報告した。1975 年に Spear と LeComber が  $a\text{-Si:H}$  で  $pn$  伝導制御に成功した [6]。PECVD による  $a\text{-Si:H}$  は太陽電池 [7] や薄膜トランジスタ [8] などに広く応用されている。

グロー放電法は PECVD の一種である。 $\text{SiH}_4$  (一般的に  $\text{H}_2$  で希釈) をグロー放電中で分解し、約  $200^\circ\text{C}$  に保った基板の上に堆積させることで  $a\text{-Si:H}$  薄膜が得られる [6]。この手法は高い電子温度  $T_e$  に起因して電子を分解するほどの熱エネルギーを必要としないという特徴を有する。グロー放電中に生成されるプラズマは数 eV ないし十数 eV の平均電子エネルギー (電子温度  $T_e = 10^4 - 10^5$  K、電子密度  $n_e = 10^9 - 10^{12}$   $\text{cm}^{-3}$ ) を有し、 $T_e$  とガスの速度論的温度  $T_{gas}$  は非平衡の関係にあり、 $T_e/T_{gas} = 10^2 - 10^3$  である。すなわち、グロー放電は非平衡プラズマ (低温プラズマ) である。これにより、熱分解しやすい分子の反応が可能になったり、電子温度の高さに起因して高圧非平衡相の物質ができたりと、物質の局所構造の制御性が高くなっている [9]。

熱エネルギーにより体積表面の構造緩和が促進されるが、 $a\text{-Si:H}$  からの水素の流失を併せて考慮しなければならない。図 3.4 に示すように、 $200^\circ\text{C}$  を超えると  $p\text{-}a\text{-Si:H}$  からの水素の流出が著しく起こる。従って、上限温度の目安は  $200^\circ\text{C}$  である。

PECVD で作製された  $a\text{-Si:H}$  において、光を連続照射し続けると膜内でダングリングボンドが発生し、再結合中心となって太陽電池の性能を 2 割程度減少させる光誘起劣化 [10] が起こる (詳細は 2.2.1 および 2.2.2 節を参照)。水素は膜中で  $\text{Si-H}$ 、 $\text{Si-H}_2$  あるいはそれぞれがクラスター化した様々な構造をとるが、 $\text{SiH}_2$  結合濃度が少ないほど光劣化に対して安定であることが経験的に知られており、その原因がプラズマ中で生成される高次シランラジカルではないかと考えられている [11]。気相中で最も寿命が長い  $\text{SiH}_3$  が成膜に寄与すると考えられており、高次シランラジカル ( $\text{SiH}_2$  の  $\text{Si-H}$  結合への挿入により生成されるものと推察) を抑制し、ゆっくり成膜するというのが品質のよい膜、すなわちパッシベーション性能を向上させるための指導原理である。一方、太陽電池の製造コストを低減させるためには PECVD の生産性を向上させる必要があり、品質と生産性の両立が課題である。 $\text{SiH}_4$  から  $\text{SiH}_3$  や  $\text{SiH}_2$  が生成される割合は  $T_e$  に依存しており、これらはプラズマ周波数、ガス圧力、投入電力、水素希釈比等の多くのパラメーターによって変わり得る。

本研究では、図 3.5 に示す PECVD システムを用いて  $a$ -Si:H の成膜を実施した。不純物の混入を防ぐために、真性な  $a$ -Si:H、 $n$  型の  $a$ -Si:H および  $p$  型の  $a$ -Si:H それぞれの専用成膜チャンバーを用意した。基板温度は 150–200 °C とし、平行平板型の電極に 13.56 MHz あるいは 40.68 MHz を印加し、成膜種として  $\text{SiH}_4$  および  $\text{H}_2$ 、 $n$  型ドーパントとして  $\text{PH}_3$ 、 $p$  型ドーパントとして  $\text{B}_2\text{H}_6$  あるいは  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{B}$  を用いた。

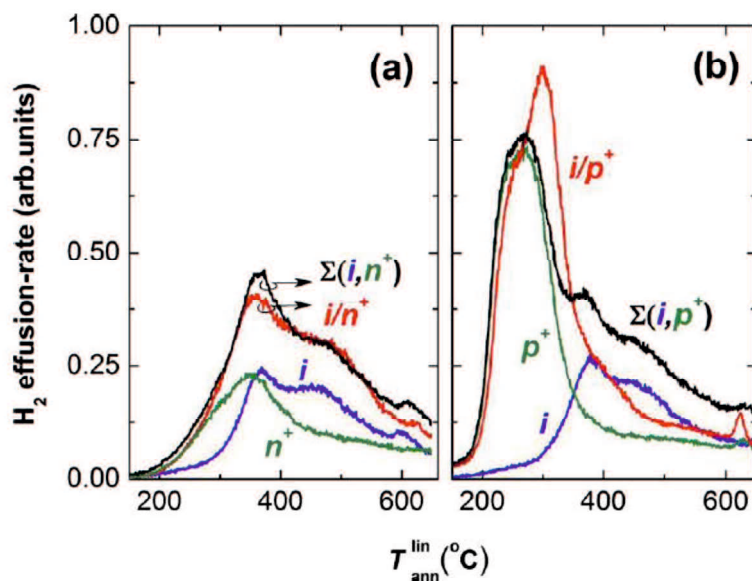


図 3.4 SHJ 構造 ( $a$ -Si:H/ $c$ -Si) における  $\text{H}_2$  の流出率。真性層 (図中  $i$ ) とドーパ層 (図中  $n$  あるいは  $p$ ) の厚さは同じである。(a)  $n$ - $a$ -Si:H、(b)  $p$ - $a$ -Si:H。 [12]

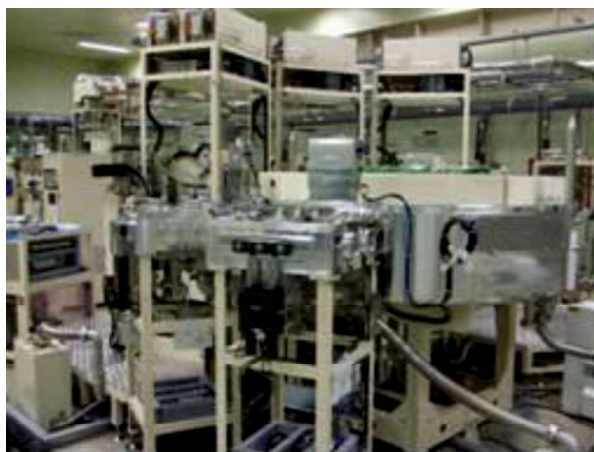


図 3.5 本研究で用いた PECVD システム

### 3.2.3 PVD 工程

薄膜作製法には、蒸発機構をもった真空蒸着法、不活性ガスイオンのターゲットへの衝撃によるスパッタリング法、表面熱反応による CVD 法の三つの基本的な流れがある [12]。代表的な透明電極材料である  $\text{In}_2\text{O}_3$  系および  $\text{ZnO}$  系材料の薄膜成長は、これら 3 つの成膜方法の何れかが採用されることが多い。特に、マグネトロンカソードを備えたスパッタ装置は生産性に優れており、産業界で広く利用されている。多くのスパッタ装置では、真空中でグロー放電を発生させ、陰極をターゲットとしてこれに対向して配置された陽極上に基板を取付けて薄膜作製を実施する。ターゲットおよび基板間の空間には弱電離プラズマが発生し、薄膜形成中に基板は荷電粒子（イオン）衝撃を受ける。SHJ 太陽電池のパッシベーション膜である  $a\text{-Si:H}$  の厚さは高々 20 nm であり、イオン衝撃の影響により少数キャリア寿命が著しく減少する。イオン衝撃を低減可能なプロセス技術として、近年 DC アーク放電を用いた反応性プラズマ蒸着装置（HPE : high-density plasma-enhanced evaporation、dc arc-discharge ion plating あるいは reactive plasma deposition とも呼称される） [13、14] が実用化されている。HPE 法は圧力勾配型プラズマガンとプラズマビームコントローラ（ハース外周部の環状永久磁石と電磁石で構成）を組み合わせた装置で実現できる。HPE で用いられるアーク放電は 100 Pa 程度の高い圧力であるのに対し、スパッタ法で用いられるグロー放電は 1 Pa 程度の低い圧力が用いられる。アーク放電はグロー放電に比べて低い  $T_e$  を有する直流アークプラズマを生成することができる。生成されたプラズマはプラズマビームコントローラにより蒸発材料に導かれる。このとき、蒸発材料上方にカスプ磁場が形成され、プラズマビームは材料直上に集められて垂直に入射する [15]。ビーム加熱により昇華した材料は、高密度プラズマ中でイオン化される。イオン化率は非常に高く、粒子は活性化される。飛来している粒子はガス粒子などとの衝突でエネルギーを減らし、一部は中性粒子となって基板に到達、堆積して成膜される。基板に到達する粒子の平均エネルギーはおよそ 10–30 eV であり、スパッタのように 100 eV を超える高エネルギーの荷電粒子はプロセス中に存在しない。従って、HPE 法は緻密で結晶性に優れた膜を提供できる。

プラズマによる昇華された材料は高密度プラズマ中でイオン化されるため、スパッタ法に比べてドーパントの偏析が本質的に起こりにくいというメリットもある。従って、HPE 法で成膜された薄膜は材料物性評価の試験体として適している。

本研究は住友重機械工業製の HPE 装置を用いて透明電極の成膜を実施した。成膜チャンバー内の到達圧力は  $5 \times 10^{-5}$  Pa であり、成膜圧力は 0.4 Pa である。プロセスガスは Ar、 $\text{O}_2$  および  $\text{H}_2$  である。

成膜源（タブレット型の焼結体）として不純物をドーピングしていない  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、複数の濃度（1wt.%、2wt.% および 3wt.%）の  $\text{CeO}_2$  を含んだ  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、10wt.% の  $\text{SnO}_2$  を含んだ  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、1wt.% の  $\text{WO}_3$  を含んだ  $\text{In}_2\text{O}_3$  を用いた。すべてのタブレットは住友金属鉱山株式会社製

である。タブレットの直径および厚さはそれぞれ 30 mm および 40 mm である。これらのタブレットを HPE 法により昇華させた。電気的特性、光学的特性および結晶特性を評価するために、各種透明導電膜の試験膜はガラス基板上（コーニング、Eagle XG）に成膜された。

裏面側の透明電極上には、Ag ターゲットを用いたスパッタ法により金属薄膜が形成されている。裏面の電極構造は遮光損失を考慮する必要がないため、基板全面を覆う金属薄膜を適用する事ができる。光電変換層で吸収されずに透過した近赤外近傍の光子はこの金属薄膜で反射され、光電変換層に再入射される。

### 3.2.4 印刷工程

太陽電池の集電極形成は、一般的にスクリーン印刷法が用いられる。ポリエステルなどの繊維で織ったスクリーンを用いる。このスクリーンを枠に張って固定させ、その上にレジストを形成し、必要な画線以外の目をふさぐ。スクリーン版の枠内に印刷用ペーストをのせて、スキージでインキを摺動すると、ペーストはレジストのない部分のスクリーンを通過して、太陽電池セルに印刷パターンを転写できる。スクリーン印刷は印圧が低いことから、200  $\mu\text{m}$  程度の薄い Si 基板を用いる太陽電池の製造手法として適している。集電極の抵抗を低減するために、導電性の高い Ag を主材料としたペーストが一般的に用いられる。本研究では、SHJ 太陽電池用の低温焼成型 Ag ペースト（焼成温度は約 200°C）を用いた。焼成時間は 20–40 分とした。

## 3.3 太陽電池の評価

SHJ 太陽電池の電流密度-電圧 ( $J-V$ ) 特性は、約 2 mm 幅のバスバー電極の有無により、2つの測定装置を使い分けた。ただし、何れの評価装置も 1 kW/m<sup>2</sup> (Airmass 1.5G) の疑似太陽光を照射しつつ、電流および電圧の測定を実施した。

バスバー電極を有する SHJ 太陽電池の  $J-V$  特性は、バスバー電極の延在方向に並べた複数のプローブピンを接触させたセルテスター (WACOM ELECTRIC) により測定された。使用したセルテスターの測定精度を調査するために、同一の SHJ 太陽電池セルを電気安全環境研究所 (JET) のセルテスターで測定した結果との比較を実施したところ、光電変換効率の測定誤差は絶対値で  $\pm 0.1\%$  未満であった。

一方、バスバーレスな SHJ 太陽電池の  $J-V$  特性は GridTOUCH システムを有する SpotLIGHT セルテスター (Pasan in Meyer Bruger group) を用いて測定された。GridTOUCH システムは、折り曲げ可能な 35 本のワイヤー上にセルを配置して、セルの表面も 35 本のワイヤーで押さえつけ、太陽電池表面の電極とワイヤーの電氣的な接触を得る測定方

法である。35本のワイヤーの内、5本は電圧測定用であり、残りは電流測定用である。ワイヤーはセル全面をむらなく覆うため、精度良く電流を収集することができる。内臓のソフトウェア上で、35本のワイヤーによるシャドーロスを補償し、太陽電池セル表面の電極によるシャドーロスのみを含んだ電流特性値を評価することができる [16]。この手法は比較的最近実用化されたものであり、第三者機関による結果との比較が困難であった。そこで、GridTOUCH システムによりセルの出力特性を評価し、そのセルを用いて作製されたモジュールの出力特性の測定を認証機関（SUPSI: The University of Applied Sciences and Arts of Southern Switzerland）に依頼した [17]。モジュール作製に使用したセルの変換効率は 22.3%、変換効率の最大値は 22.4%、変換効率の最小値は 22.2%だった（他の特性値に関しては表 3.1 を参照）。これら 60 枚のセルを用いて Smart Wire Connection Technology（SWCT）モジュール [18] が作製された。なお、SWCT モジュールは長州産業株式会社によって商品化されている。図 3.6 に示すように、平均変換効率 22.3%のセル（GridTOUCH により測定）を 60 枚用いて作製された SWCT モジュールは 20%のモジュール変換効率および 327 W の最大出力を有することが実証された。

表 3.1 GridTOUCH システムによる SHJ 太陽電池セルの測定結果。60 枚の SHJ 太陽電池の平均値を示す。

$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$ (%)	$P_{max}$ (W)	$\eta$ (%)
38.7	728	79.2	5.43	22.3

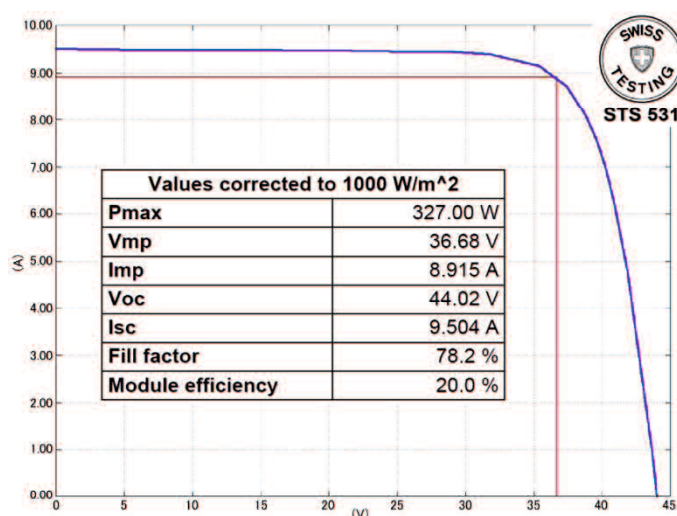


図 3.6 SWCT モジュールの出力特性。表 3.1 に示された SHJ 太陽電池セルを用いて作製。測定は認証機関である SUPSI により実施された。



少数キャリア寿命 ( $\tau_{eff}$ ) に対するキャリア注入レベル依存性の評価は transient モードに設定されたライフタイム測定器 (Sinton、WCT-120) により実施された。SHJ 太陽電池の内部量子効率は分光感度測定装置 (分光計器、CEP-25RR) による外部量子効率測定および積分球による反射率測定の結果より算出された [16]。SHJ 太陽電池内部の結晶欠陥を観察するために、フォトルミネッセンス (PL : Photoluminescence、アイテス、PVX330) 測定が実施された。太陽電池の点欠陥の影響を評価するために、太陽電池分光感度分布測定機 (レーザーテック、SR-MAP) により電流マッピング測定が実施された。

### 3.4 透明導電膜の評価

透明導電膜の組成はスイス連邦工科大学チューリッヒ校 (ETH) が所有するオーダーメイドのラザフォード後方散乱分析 (RBS : Rutherford Backscattering Spectrometry) 装置 [19] および反跳粒子検出 (ERDA : Elastic Recoil Detection Analysis) 装置により評価された。RBS による In および O の測定は 2 MeV の He ビームを用い、Ce の測定は 5 MeV の He ビームを用いた。また、ERDA による H の測定は 2 MeV の He ビームを用いた。結晶構造は特性 X 線 ( $CuK\alpha$ ) を備えた 6 軸型回折計 (PANalytical、X'Pert Pro) [20] を用いて分析された。電気伝導率および Hall 起電力は Hall 移動度測定システム (東陽テクニカ、ResiTest 8300) により測定された。透明導電膜の結晶粒径は電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM : Field Emission Scanning Electron Microscope、日立ハイテック、SU8240) により見積もられた。表面形状は原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic Force Microscope、パークシステムズ、NX20) により評価された。光学バンドギャップおよび近赤外域の吸収スペクトルを評価するために、光学スペクトル測定 (日本分光、V-770) が 250 nm から 2500 nm の波長領域において実施された。ポストアニール前後の ICO:H における Ce 原子の電氣的構造および荷電状態を調べることでキャリア移動度のメカニズムを明らかにすることを目的とし、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES)、X 線吸収分光法 (XAS) および共鳴電子分光法による評価が実施された。共鳴電子分光は Spring-8 に日本原子力研究開発機構が建設したビームライン (BL23SU) を用いて  $3d-4f$  励起の光子エネルギー域で実施された。ICO:H におけるバルク中の電氣的構造および Ce の荷電状態を調べるために HAXPES による測定が実施された。本研究で用いた HAXPES は単色 Cr  $K\alpha$  (5.4 keV) X 線源、広角対物レンズ、アナライザーの 3 要素から構成されている [21]。HXPES のエネルギー分解能は約 0.55 eV である。

### 3 章 参考文献

- [1] 武田光宏、佐藤一雄、田中浩：マイクロ・ナノデバイスのエッチング技術、シーエムシ版、（2009）第1章、第2章
- [2] W. Kern and D. Puotinen, *RCA Rev.*, **31**,187(1970).
- [3] H.-S. Min, Y.-C. Joo and Oh-S. Song, *J. Electron. Packag* **126**(1), 120 (2004).
- [4] V. Bertagna, R. Erre, F. Rouelle, M. Chemla, *J. Solid State Electrochem.*, **4**(1), 42 (1999).
- [5] N. F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Noncrystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979) 2nd ed.
- [6] W. E. Spear, P. G. Le Comber, *Solid State Communications*, **17**, 1193 (1975).
- [7] R. A. Street, *Thin-Film Transistors*, *Adv. Mater.* **21**, 2007 (2009).
- [8] D. L. Staebler, C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292 (1977).
- [9] 第2版 応用物理ハンドブック、丸善、（2002年）第11章.
- [10] D. L. Staebler, C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292 (1977).
- [11] M. Takai, T. Nishimoto, M. Takai, A. Matsuda, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2828 (2000).
- [12] 第2版 応用物理ハンドブック、丸善、（2002年）第6章.
- [13] Y. Shigesato, Y. Hayashi, T. Haranoh, *J. Appl. Phys.*, **71**, 3356 (1992).
- [14] Y. Shigesato, Y. Hayashi, T. Haranoh, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 73 (1992).
- [15] 伊藤秀彦、木下公男：住友重機械技報, **162**, 29 (2006).
- [16] N. Bassi, C. Clerc, Y. Pelet, J. Hiller, V. Fakhfour, C. Droz, M. Despeisse, J. Levrat, A. Faes, D. Bätzner, P. Papet, in: *Proceedings of the 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: Amsterdam, The Netherlands*, 1180 (2014).
- [17] A. Faes, M. Despeisse, J. Levrat, J. Champlaud, N. Badel, M. Kiaee, T. Söderström, Y. Yao, R. Grischke, M. Gragert, J. Ufheil, P. Papet, B. Strahm, G. Cattaneo, J. Cattin, Y. Baumgartner, A. Hessler-Wyser, C. Ballif, *Smartwire solar cell interconnection technology*, in: *Proceedings of the 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: Amsterdam, The Netherlands*, 2555 (2014).
- [18] T. Söderström, P. Papet, J. Ufheil, *Smart wire connection technology*, in: *Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: Paris, France*, 495 (2013).
- [19] W. K. Chu, J. W. Maye, M. A. Nicolet, *Backscattering spectrometry*; Academic Press, NY, 1978.
- [20] C. Kottler, M. Dobeli, F. Glaus, M. Suter, *Nucl. Instr. and Meth. B* **248**, 155 (2006).
- [21] M. Kobata, I. Pis, H. Yamazui, M. Suzui, H. Matsuda, H. Daimon, K. Kobayashi, *Anal. Sci.* **26**, 227 (2010).

## 第4章 SHJ 太陽電池の光照射による性能改善

### 4.1 諸言

太陽電池は 20 年以上の長期信頼性が求められるデバイスであり、光誘起劣化は解決すべき課題である。第 2 章に記載したとおり、 $a$ -Si:H 中の Si-Si 弱結合が光生成キャリアの再結合時に準安定状態の欠陥となり、太陽電池性能を著しく劣化させることが知られている。約 40 年間に渡り  $a$ -Si:H の光劣化メカニズムを究明するために多くの研究が実施されてきたが、未だに劣化メカニズムの全容は解明されていない。SHJ 太陽電池の光誘起劣化について調べていたところ、太陽電池の出力性能が光照射中に改善する現象を発見した。この反直観的な現象は  $a$ -Si:H/ $c$ -Si ヘテロ接合界面のパッシベーション性能の向上に起因していることを本研究で実証した。パッシベーション性能の向上は活性化再結合中心（主にダングリングボンド）の低減に基づくものと考えられ、太陽電池の出力特性を向上させる要素技術として適用できる。

### 4.2 試料構造

本章で用いた試料構造について説明する。図 4.1 に 4 つの SHJ 太陽電池構造 (a-d) と、4 つのプリカーサー構造 (e-h) を示す。SHJ 太陽電池は、光照射あるいは順方向バイアス印加によるキャリア注入下での性能変化を調査するための試験に用いた。図 4.1a および b に示す sample set A および B の太陽電池は 3 本のバスバー電極を有している。Sample set A は  $p$ - $a$ -Si:H が積層されている側から光が照射され、sample set B は  $n$ - $a$ -Si:H が積層されている側から光が照射される。図 4.1c に示す sample set C は、実用サイズである  $243.4 \text{ cm}^2$  を有するシングルセルモジュール作製用の SHJ 太陽電池であり、バスバーレス構造である。図 4.1d に示す sample set D は、光学フィルターにより波長を選択励起するための試験に用いた SHJ 太陽電池であり、 $4 \text{ cm}^2$  の小面積セルである。また、 $a$ -Si:H の積層構造 ( $p$ - $a$ -Si:H/ $i$ - $a$ -Si:H/ $c$ -Si/ $i$ - $a$ -Si:H/ $n$ - $a$ -Si:H, 以下  $i$ - $p$ / $i$ - $n$ )に加え、少数キャリア寿命 ( $\tau_{eff}$ ) の分析のために、対称的な 3 種類の積層構造 ( $i$ - $n$ / $i$ - $n$ ,  $i$ - $p$ / $i$ - $p$  および  $i$ / $i$ ) を用意した。

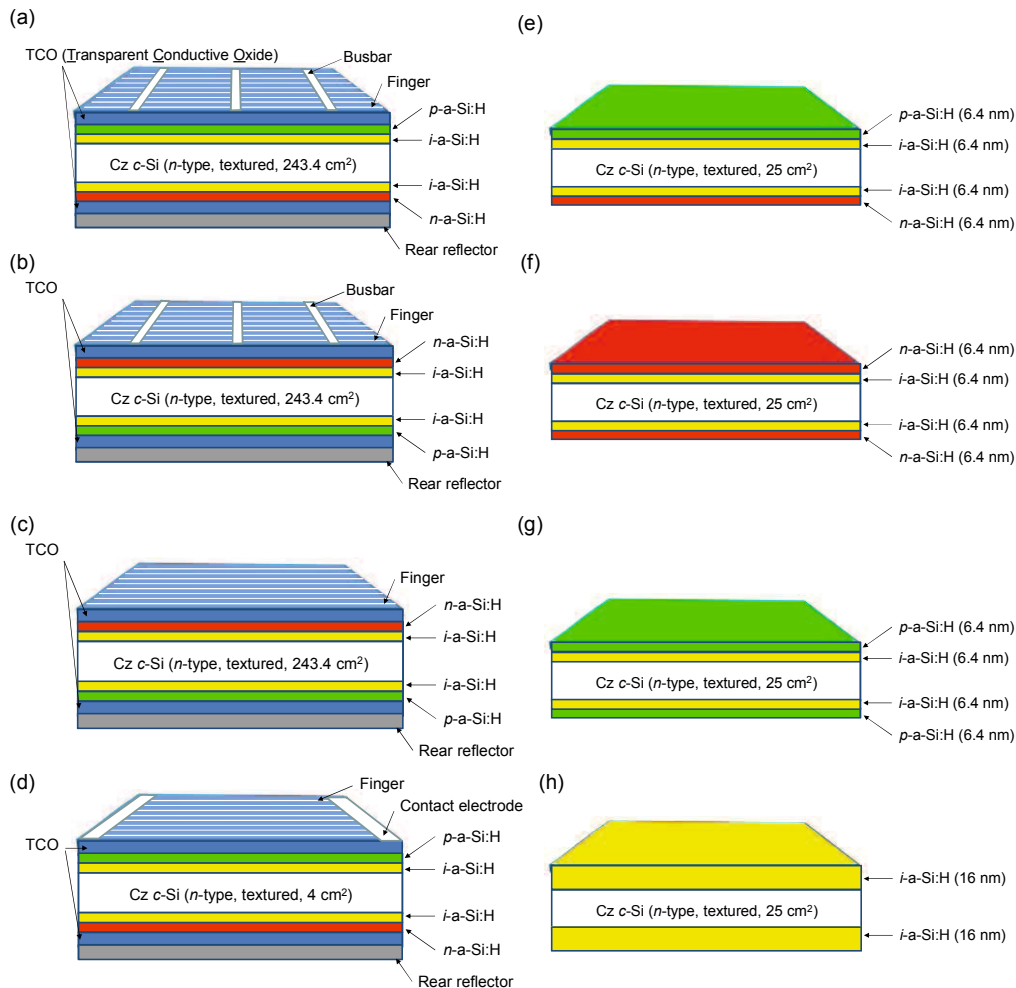


図 4.1 SHJ 太陽電池およびプリカーサーの構造。(a) Sample set A: 3 バスバーを有するフロントエミッタ構造 ( $p$ - $a$ - $Si:H$  から光を入射したときの出力特性の変化を観察)。(b) Sample set B: 3 バスバーを有するリアエミッタ構造 ( $n$ - $a$ - $Si:H$  から光を入射したときの出力特性の変化を観察)。(c) Sample set C: バスバーレスなリアエミッタ構造 (長州産業株式会社にて製品化されている構造、このセルを用いて作製したモジュールに光を照射して出力特性の変化を観察)。(d) Sample set D: バスバーレスなフロントエミッタ構造 (照射光波長を変化させたときの出力特性の変化を観察)。(e) Sample set E: 透明電極および集電極を有さない太陽電池セルのプリカーサー (実際のセル構造、光照射下での少数キャリア寿命の変化を観察)。(f) Sample set F:  $n$ - $a$ - $Si:H$  および  $i$ - $a$ - $Si:H$  を基板両面に積層したプリカーサー ( $n$ - $a$ - $Si:H$  を積層することで発現する影響を評価)。(g) Sample set G:  $p$ - $a$ - $Si:H$  および  $i$ - $a$ - $Si:H$  を基板両面に積層したプリカーサー ( $p$ - $a$ - $Si:H$  を積層することで発現する影響を評価)。(h) Sample set H:  $i$ - $a$ - $Si:H$  を基板両面に積層したプリカーサー ( $i$ - $a$ - $Si:H$  のみの影響を評価)。

### 4.3 キャリア注入下での特性変化

図 4.2 は開放回路状態での 1-sun 光照射下における SHJ 太陽電池セルの変換効率( $\eta$ )の変化を示す。2 つの異なる光入射方向での試験を実施した。すなわち、 $p$ - $a$ -Si:H が形成されている側から光入射する場合 (sample set A) と  $n$ - $a$ -Si:H が形成されている側から光入射する場合 (sample set B) とを比較した。このグラフにおいて、 $t_{1-sun}$  は 1-sun での光照射時間を表している。Sample set A および sample set B における  $\eta$  の平均初期値はそれぞれ 21.8% および 21.9% である。

光照射中に約 0.3% の効率改善が両方の構造において観測された。主に  $V_{oc}$  および  $FF$  の値が光照射中に向上することが明らかになった。UV および青色の光子は SHJ 太陽電池の光照射面近傍で寄生的に吸収されることは良く知られている。しかしながら、これらの現象は正孔あるいは電子を収集する層の何れかを光入射面とする両方の構造で観測されており、ここでの性能改善は光入射面近傍における UV および青色光子の吸収に起因していないことを示唆している。同一の効率改善は暗状態での 2.8 V および  $41 \text{ mA/cm}^2$  の順方向バイアス印加時でも観測された (図 4.2d)。この結果は、SHJ 太陽電池の性能改善はキャリア注入により発現していることを示している。太陽電池において、光生成されたキャリアは電流として取り出されるか、再結合するかのいずれかであると考えられてきた。しかしながら、4.4 節に記載するように、電極と非接触下で測定された少数キャリア寿命は光照射後に向上する。これは、注入されたキャリアの再結合はヘテロ接合界面のパッシベーション性能を改善させることを示唆しており、再結合時の解放エネルギーは界面欠陥準位の低減に寄与しているものと推測される。

次に、一般的に市販されているモジュール構造においても同様の現象が観測されるのかを調べた。シングルセルモジュールは、sample set C の SHJ 太陽電池セルを用いて、SWCT と呼称されるマルチワイヤ技術により作製された (3.3 節を参照)。実験は確認のため 2 つのシングルセルモジュール (C-1 および C-2) について実施した。なお、UV 吸収剤を含む合成樹脂シートで封止されているため、UV は光電変換層に到達しない。表 4.1 に示すように、開放回路状態での 330h (2 週間) の 1-sun 光照射後に、セルとほぼ同じ改善幅である 0.3–0.4% の効率改善がモジュール構造においても観測された。この結果は、SHJ 太陽電池セルから作製されるモジュール (世の中で製品化されているデバイス) は発電中に 0.3–0.4% の効率改善が得られることを示している。効率改善の度合いはセルによってわずかに異なるが、それは主に  $FF$  の上昇幅の違いに起因している。このような  $FF$  の差を生み出している要因として、外因性のダメージに由来した再結合中心 (エレクトロルミネッセンス像で暗点として観測される、図 4.3 を参照) が影響しているものと推測される。外因性のダメージとして、ウェハーのマテリアルハンドリングシステムによるスクラッチや吸着などが挙げられる。図 4.3 に示すように、0.3% の効率改善を有する C-2 の暗領域 (特に基板の端で観測される) は、0.4% の効率改善を有す

る C-1 よりも広い。製造時のマテリアルハンドリングシステムを改良できれば、0.4%の効率改善を安定して得られる可能性がある。

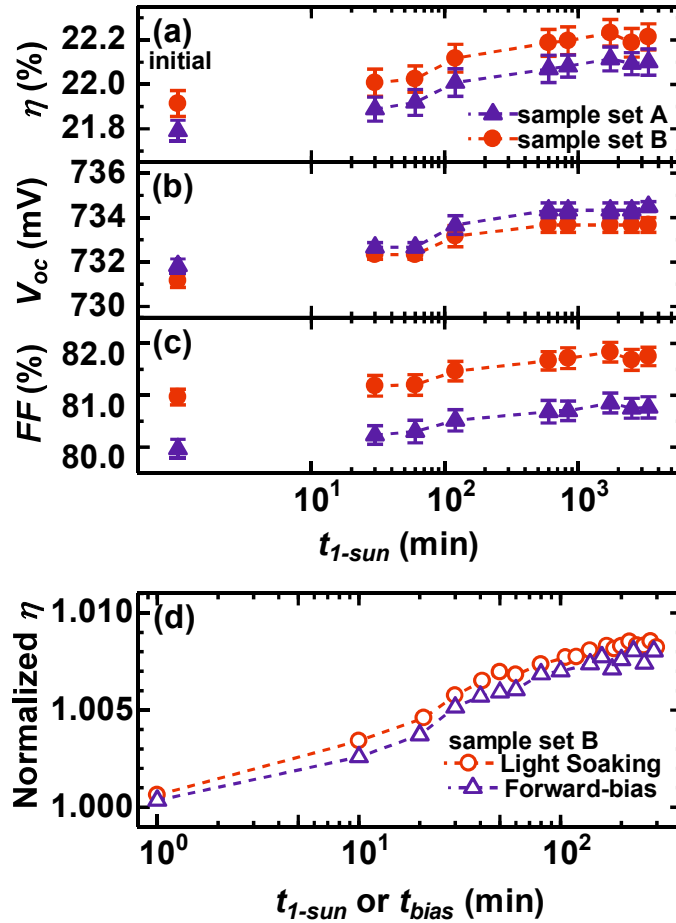
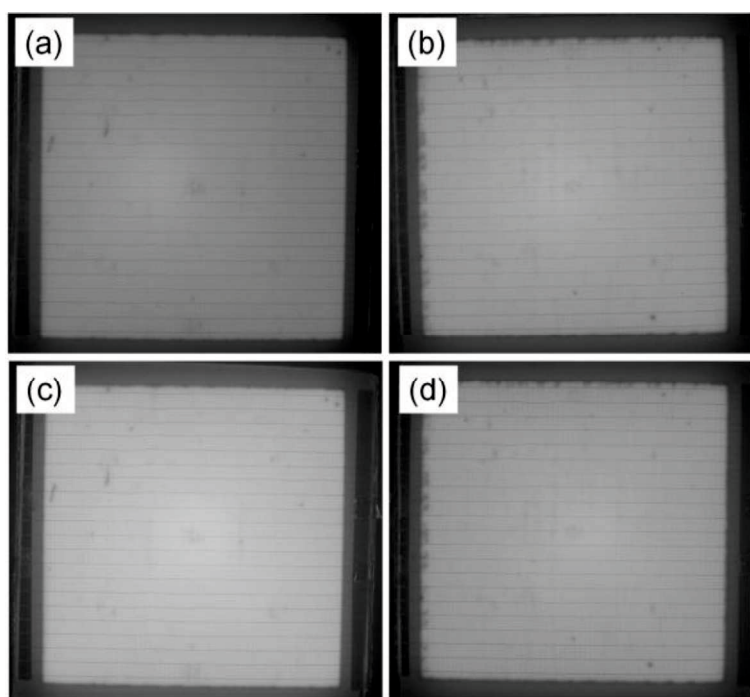


図 4.2 SHJ 太陽電池セルの出力特性。それぞれの値は複数のセルの平均値を示している。(a-c) 1-sun の光照射による性能の変化を照射時間  $t_{1-sun}$  の関数としてプロット。Sample set A について、 $p$ - $a$ -Si:H が形成されている側から光が入射された。Sample set B について、 $n$ - $a$ -Si:H が形成されている側から光が入射された。それぞれの構造におけるセルの枚数は 6 枚である。エラーバーは標準偏差を表している。(d) 1-sun の光照射と暗状態で順方向バイアスを印加した場合の性能の変化を  $t_{1-sun}$  とバイアス印加時間  $t_{bias}$  でプロット。セル数はそれぞれ 3 枚である。

**表 4.1** 光照射前後におけるシングルセルモジュールの出力特性値。短絡電流密度 ( $J_{sc}$ )、開放電圧 ( $V_{oc}$ )、曲線因子 ( $FF$ )、変換効率 ( $\eta$ ) を示す。モジュールはバスバーレスな SHJ 太陽電池セル (sample set C) を用いて Smart Wire Connection Technology と呼称されるマルチワイヤ技術により作製された。両方のシングルセルモジュール (C-1 と C-2) は同一バッチで処理された。

Sample ID	Light Soaking	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
C-1	before	36.5	731	77.8	20.8
	330h	36.5	734	79.2	21.2
C-2	before	36.6	734	77.8	20.9
	330h	36.6	736	78.5	21.2



**図 4.3** シングルセルモジュールのエレクトロルミネッセンス像。サンプル ID (C-1 および C-2) は表 4.1 のモジュールに対応している。(a) C-1 の光照射前、(b) C-2 の光照射前、(c) C-1 の 330h の光照射後、(d) C-2 の 330h の光照射後。

#### 4.4 照射光波長依存性

モジュール構造において UV は封止材によりカットされているため、性能改善に UV は直接関与していないことが示唆された。UV および青色光 ( $a\text{-Si:H}$  の吸収波長帯) の役割をさらに理解するために、ガラス上に作製された 6 種類の光学ロングパスフィルター (GG395, GG495, OG590, OG695, RG830, RG1000, Schott AG) を用いて、エネルギーの異なる光子を選択的に太陽電池セルに照射する実験を実施した。光学フィルターのサイズは  $25\text{ cm}^2$  ( $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ ) である。図 4.4a および b はフィルターを透過した光学スペクトルと SHJ 太陽電池セル (sample set D) の外部量子効率 (EQE) をそれぞれ示している。図 4.4a において、 $\lambda$  および  $\lambda_c$  は波長およびカットオフ波長をそれぞれ表している。図 4.4b において、破線はロングパスフィルターを通さずに測定された EQE である。電流値は EQE スペクトルと AM 1.5 G ( $1\text{ kW/m}^2$ ) のスペクトルとがオーバーラップしている領域から算出される。光学フィルターを含んでいない場合の  $J_{sc}$  は  $40.0\text{ mA/cm}^2$  であり、 $395\text{ nm}$ ,  $495\text{ nm}$ ,  $590\text{ nm}$ ,  $695\text{ nm}$ ,  $830\text{ nm}$ ,  $1000\text{ nm}$  の  $\lambda_c$  を有する場合の  $J_{sc}$  はそれぞれ  $35.1\text{ mA/cm}^2$ ,  $32.0\text{ mA/cm}^2$ ,  $26.7\text{ mA/cm}^2$ ,  $20.1\text{ mA/cm}^2$ ,  $12.1\text{ mA/cm}^2$  および  $4.23\text{ mA/cm}^2$  である

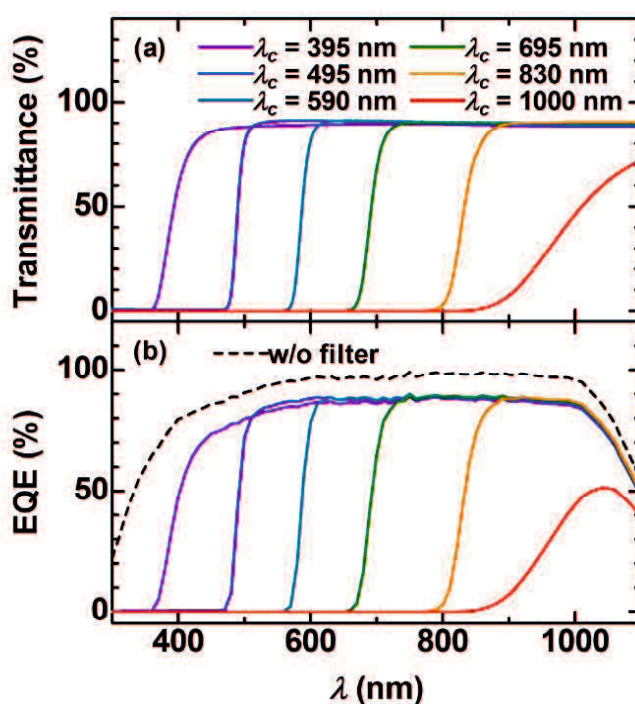


図 4.4 (a) 光学ロングパスフィルターを通過した光の透過率および (b) 光学ロングパスフィルターを通して測定された SHJ 太陽電池 (sample set D) の外部量子効率 (EQE)



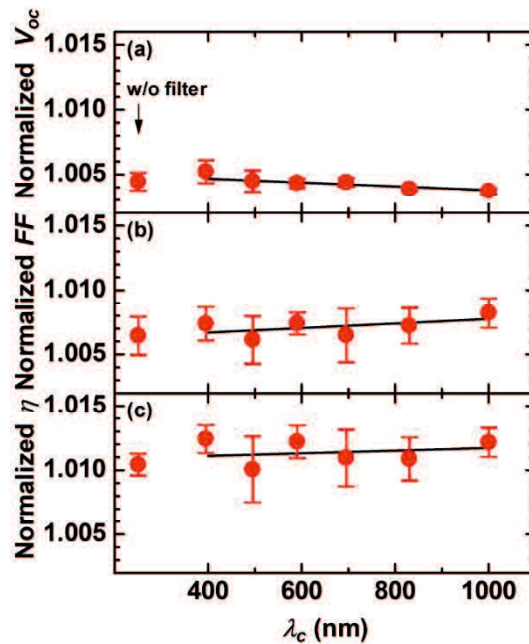


図 4.5 種々の光学ロングパスフィルター（図 4.4 に対応）を通して 14h の光照射を実施された SHJ 太陽電池（sample set D）の出力特性。出力特性は光照射前の特性値で規格化されている。比較のために、光学ロングパスフィルターを通さずに光照射された場合の出力特性もプロットしている。エラーバーは標準偏差を表している。実線は最小二乗法による近似直線である。

図 4.5 は 1-sun 光照射後（14h）における SHJ 太陽電池セル（sample set D）の出力特性（光照射前の特性値で規格化）を示している。この試験を実施するにあたり、 $243.4 \text{ cm}^2$  のウェハー上に透明電極（ITO を使用）の形成領域で区切られた 9 つの SHJ 太陽電池セルを作製した（6 枚のウェハーを使用、計 54 枚のセルを作製、内 42 枚を評価）。光照射時間を 14h に固定したにも関わらず、ほぼ同一の性能改善がどのフォトン照射においても観測された。この結果は、*a*-Si:H 層で吸収される UV および青色フォトンがこの現象に直接的に関与していないことを示している。典型的な *a*-Si:H の光学バンドギャップは 1.7 eV であり、700 nm を超える長波長の光は *a*-Si:H に直接的に吸収されないはずであるが、実際には 1000 nm を超える近赤外域の光照射においても性能改善が観測されている。この結果は、光誘起改善は光電変換層である *c*-Si でのキャリア生成により引き起こされ、注入されたキャリアが関与（おそらくはキャリアの再結合が関与）して *a*-Si:H/*c*-Si 界面の欠陥準位を低減していることを示唆している。さらに、1000 nm の  $\lambda_c$  を有する光学スペクトルの照射強度はわずか 0.1-sun に相当するにも関わらず、1-sun 照射時と同一の性能改善が観測された。この理由については 4.7 節で議論する。

#### 4.5 ヘテロ接合界面におけるパッシベーション性能の変化

次に、ヘテロ接合 (*a*-Si:H/*c*-Si) 界面に焦点を絞り、4種類のプリカーサー (sample set E-H) を用いて  $\tau_{eff}$  の評価を実施した。図 4.6 は *a*-Si:H/*c*-Si 界面のパッシベーション性能が光照射およびポストアニールの繰り返しサイクルの中でどのように変化するかを示している。このグラフにおいて、 $t_{ann}$  はポストアニール時間を示している。比較例である *i/i* 構造 (sample set H) は光照射中に  $\tau_{eff}$  の低下 (光劣化) が観測され、ポストアニール後に  $\tau_{eff}$  は回復している。この現象は先行研究で報告された傾向と一致しており [1, 2]、SWE の枠組みで説明される。ここで *p* 型あるいは *n* 型ドーパ層を有する *a*-Si:H/*c*-Si (すなわち、*i-p/i-n*、*i-p/i-p* および *i-n/i-n* 構造、sample set E-G) の場合について検証する。ドーパ層を有する構造の  $\tau_{eff}$  は光照射中に増加し、約 85h の光照射後に飽和する。これは注目すべき結果である。Sample set E、F および G における光照射後の  $\tau_{eff}$  (飽和値) はそれぞれ初期値に対して 60%、40% および 17% 向上している。これらの  $\tau_{eff}$  の改善は表面再結合速度 [3] の低減に対応しており、それぞれ 0.99 cm/s から 0.39 cm/s (*i-p/i-n*)、1.3 cm/s から 0.73 cm/s (*i-p/i-p*)、0.42 cm/s から 0.27 cm/s (*i-n/i-n*) に改善されている。これらの傾向は Mahtani 等が報告した *i-p/i-p* 構造の結果と類似している [4]。さらに、ポストアニール中に、*i-p/i-n* および *i-p/i-p* の  $\tau_{eff}$  は微減しているのに対し、*i-n/i-n* の  $\tau_{eff}$  は徐々に増加している。この対照的な結果は、ポストアニール中に挿入された欠陥に起因しているものと考えられる [5]。減少した  $\tau_{eff}$  (*i-p/i-n* および *i-p/i-p*) はその後の光照射 (図 4.6c) により回復している。

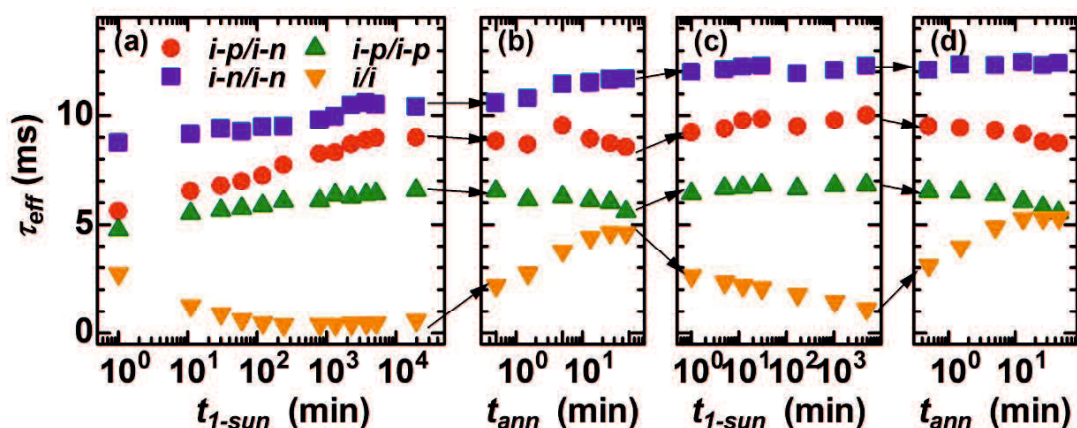


図 4.6 (a, c) 1-sun 光照射と (b, d) 200°C アニールのサイクルを 2 回繰り返した際の少数キャリア寿命の変化 (sample set E-H)。Sample set E について、*p-a*-Si:H が形成されている側から光が入射される。評価は  $\Delta n = \Delta p = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  で実施された。

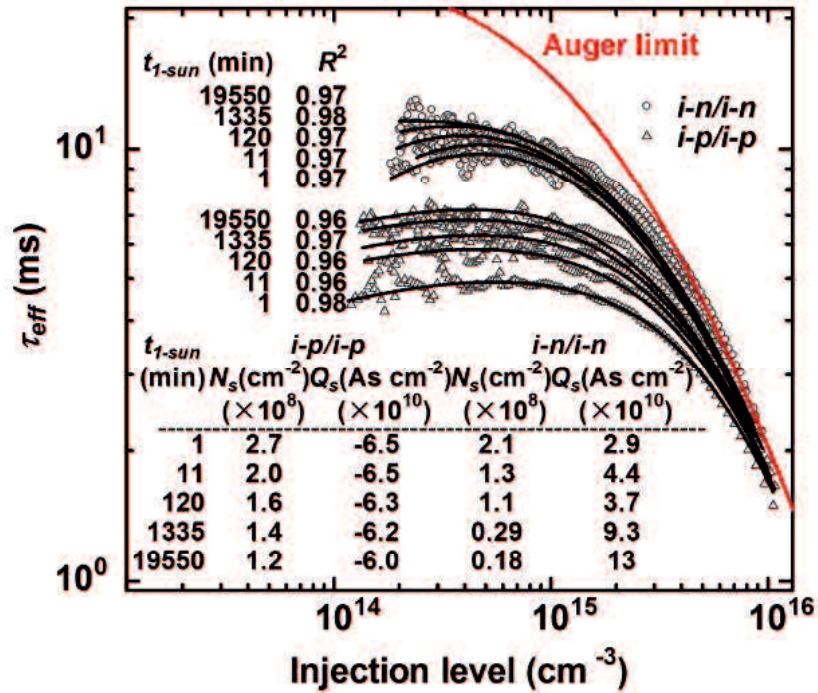


図 4.7 キャリア注入レベルの関数としてプロットされた少数キャリア寿命。図中のシンボルは測定値を示し、実線は再結合モデルにより算出された値を示す。再結合モデルのフィッティングパラメーターは図中の表に記載されている。それぞれのフィッティングの決定係数 ( $R^2$ ) は図中に与えられている。

図 4.7 はキャリア注入レベル ( $\Delta n$ ) の関数としてプロットした  $\tau_{eff}$  の測定値を示している。解析のために、対称構造である *i-p/i-p* および *i-n/i-n* (sample set F および G) に注目した。図 4.7 の実線 (黒色) は *a-Si:H/c-Si* の再結合モデル [6] に基づいて算出された  $\tau_{eff}$  の曲線を示している。この再結合モデルは 2 つのパラメーターを有している。すなわち、界面準位密度 ( $N_s$ ) と界面電荷密度 ( $Q_s$ ) である。 $N_s$  は両極性 ( $\sigma_n^+$  および  $\sigma_p^-$  の荷電状態、 $\sigma_n^0$  および  $\sigma_p^0$  の中性状態) の Si ダングリングボンドを想定している [6]。また、電子および正孔の捕獲断面積は  $\sigma_n^0/\sigma_p^0 = 1/20$  および  $\sigma_n^+/\sigma_n^0 = \sigma_p^-/\sigma_p^0 = 500$  を想定している [6]。図 4.7 に示す再結合モデルにより算出された  $\tau_{eff}$  のフィッティング曲線は測定値と良く一致している。図中上部の実線 (赤色) は Auger 再結合モデル [7] に基づく Si バルク材料における  $\tau_{eff}$  の最大値を表している。フィッティング結果によると、*i-p/i-p* 構造の光照射による  $\tau_{eff}$  の変化は  $N_s$  により決定され、*i-n/i-n* 構造においては  $N_s$  および  $Q_s$  の両方により決定されている。

次に、 $\tau_{eff}$  のキネティクスモデルについて考察した。図 4.8 は  $\tau_{eff}$  の測定値に本研究で考案したキネティクスモデルを適用したフィッティングの結果を示している。光照射による表面パッシベーション性能のは先行研究ですでに議論されている [1, 8]。しかし、

これらの研究は *i-i* 構造にのみ焦点を絞っており、この場合  $\tau_{eff}$  の光誘起劣化が報告されている [1、8]。このような光劣化は  $N_s$  の増加に起因し、そのキネティクスモデルはべき乗則 (Power Law, PL) に従う (すなわち SWE と同様である) ことが示されており [8]、*i-a-Si:H/c-Si* 界面 (すなわち *i/i* 構造) において SWE により活性な再結合中心が生成されるものと考えられている。翻って *i-p/i-p* 構造においては、図 4.7 で導かれたように、 $N_s$  の増加ではなく、減少が示されている。図 4.8b において、以下に示す PL 則 (ただし、ここでは劣化ではなく改善を表しているため文献 [8] の PL 則を修正) に基づき算出された曲線は *i-p/i-p* 構造の  $\tau_{eff}$  の測定値と良く一致している。

$$\tau_{eff}(t_{1-sun}) = \tau_{eff}^{SS} / \left( 1 + \left( \frac{t_{1-sun}}{\tau_0} \right)^{-\beta} \right) \quad (4-1)$$

ここで、 $\tau_{eff}^{SS}$  は  $\tau_{eff}$  の飽和値、 $\beta$  および  $\tau_0$  は分散パラメーター ( $0 < \beta < 1$ ) および有効時定数をそれぞれ示している。

一方、*i-n/i-n* 構造は (4-1) 式で精度よくフィッティングできなかつた (図 4.8c の破線を参照)。しかし、これは想定内の結果である。なぜなら、図 4.7 で示されたように、*i-n/i-n* 構造は  $N_s$  だけではなく  $Q_s$  も変化している (*a-Si:H/c-Si* 界面の  $N_s < 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  に到達した場合)。固定電荷による電界効果 (Field Effect, FE) パッシベーション [9] に着想を得て、(4-1) 式の修正を試みた。 $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  界面における  $\tau_{eff}$  の改善は Liao 等により以下の式に従うことが提案されている [10]。

$$\tau_{eff}(t_{1-sun}) = a_0 + \sum_{i=1}^m a_i \left( 1 - \exp \left( - \frac{t_{1-sun}}{\tau_i} \right) \right) \quad (4-2)$$

ここで、 $a_0$  および  $a_i$  は初期および最終的な  $\tau_{eff}$  に関する定数を示し、 $\tau_i$  は  $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  界面に存在するトラップ準位を有する有効時定数 (少なくとも再結合速度が遅い場合と、早い場合との 2 つの準位) を示している [11、12]。電子の捕獲は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  における負の固定電荷の増加を引き起こす [13]。この数式が *a-Si:H/c-Si* 界面にも適用しうるかを検討するために、ひとつの荷電トラップ準位 (すなわち Si ダングリングボンドを想定) を仮定した。 $N_s$  および  $Q_s$  の変化を考慮した  $\tau_{eff}$  の時間依存性は以下の式で表されるものと考えられる。

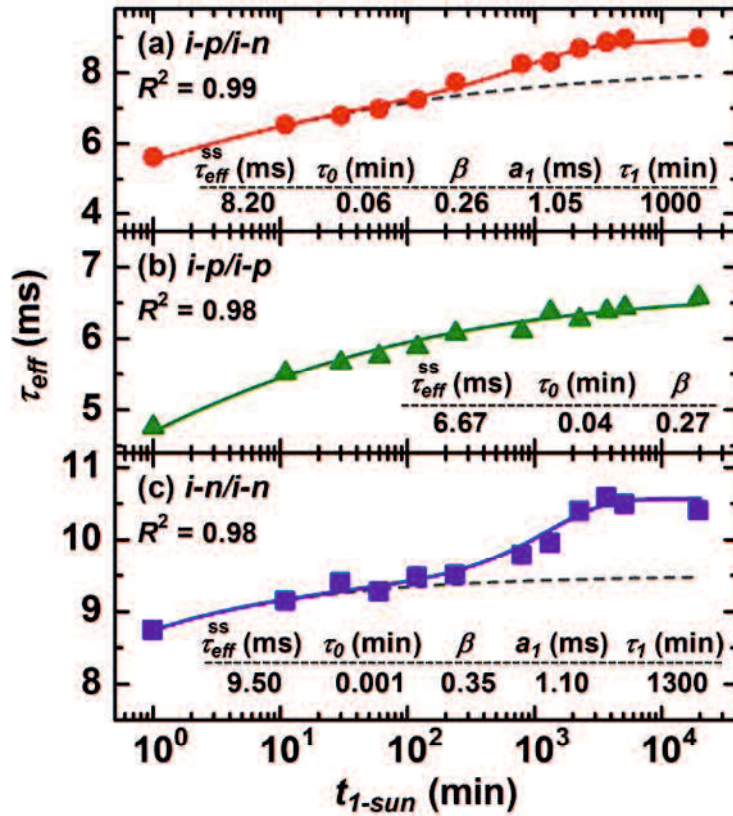


図 4.8 少数キャリア寿命の測定値を  $t_{1-sun}$  の関数としてプロット。評価は  $\Delta n = \Delta p = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  で実施された。図中のシンボルは測定値を示し、実線はそれぞれ (a, c) power law (PL) フィットティングおよび field effect (FE) フィットティングと (b) PL フィットティングを表している。図中 (a, c) の破線は PL フィットティングの部分のみ表している。フィットティングパラメーターは図中の表に記載されている。それぞれのフィットティングの決定係数 ( $R^2$ ) は図中に与えられている。

$$\tau_{eff}(t_{1-sun}) = \tau_{eff}^{SS} / \left( 1 + \left( \frac{t_{1-sun}}{\tau_0} \right)^{-\beta} \right) + a_1 \left( 1 - \exp \left( -\frac{t_{1-sun}}{\tau_1} \right) \right) \quad (4-3)$$

ここで、 $a_1$  は定数であり、 $\tau_1$  は有効時定数である。この式の初項と第 2 項はそれぞれ  $N_s$  および  $Q_s$  の変化に対応する。この式に基づく図 4.8 のフィットティング結果は、測定結果と良く一致している。



## 4.6 光照射強度依存性

次に少数キャリア寿命の光照射強度依存性の評価を実施した。同時に、アニール/光照射の順（上述した図 4.6 の光照射/アニールとは逆のプロセス順）に処理した場合の  $\tau_{eff}$  の変化も調査した。光強度を減少させるために、300 nm よりも長波長を透過する neutral-density (ND) フィルターを用いて（図 4.9 を参照）、光照射強度を調整した。光照射強度は IEC60904-2 を準拠した *c*-Si シングルセルモジュールにより校正された。

図 4.10 はアニール/光照射のサイクルにおけるパッシベーション性能の変化を示している。SHJ 太陽電池のプリカーサーである *i-p/i-n* 構造 (sample set H) を本試験に用いた。図中  $t_{sun}$  および  $t_{ann}$  は光照射時間およびアニール時間をそれぞれ示している。この実験では 6 つのプリカーサーを準備した。3 つはアニールおよび光照射が順に実施され、その他の 3 つは光照射のみが実施された。アニールは暗状態、200°C の条件下で  $\tau_{eff}$  が飽和するまで実施され、その後の光照射は 0.02-sun、0.05-sun および 1-sun の 3 つの光強度条件下で実施された。

古典的な *a*-Si:H の SWE において、光劣化は生成キャリアレートのべき乗則に従うことが知られている [13]。翻って図 4.10 において光照射中に  $\tau_{eff}$  は向上するが、わずか 0.02-sun の光照射強度であっても 1-sun と大差ない改善幅が同一の照射時間上で観測されている。この結果は、図 4.5 に示した 0.1-sun 相当の近赤外光を照射したときの結果と矛盾していない。この理由については 4.7 節で議論する。

一方、アニール処理が実施された試料の  $\tau_{eff}$  は飽和しているものの、光照射を実施することで  $\tau_{eff}$  がさらに向上することも明らかになった。この結果は、アニールと光照射による  $\tau_{eff}$  の改善は本質的に異なる起源を有していることを示唆している。すなわち、光励起改善は単なる発見に留まらず、光照射トリートメントを前提とした成膜プロセスの最適化を行うことで更なる変換効率の向上が得られる可能性を示唆している。

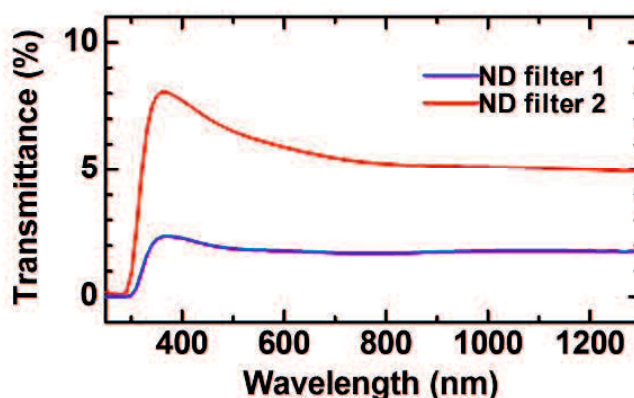


図 4.9 ND フィルターを通した光の透過率スペクトル。ND filter 1 と ND filter 2 はそれぞれ 0.02-sun および 0.05-sun の光照射試験に使用された。

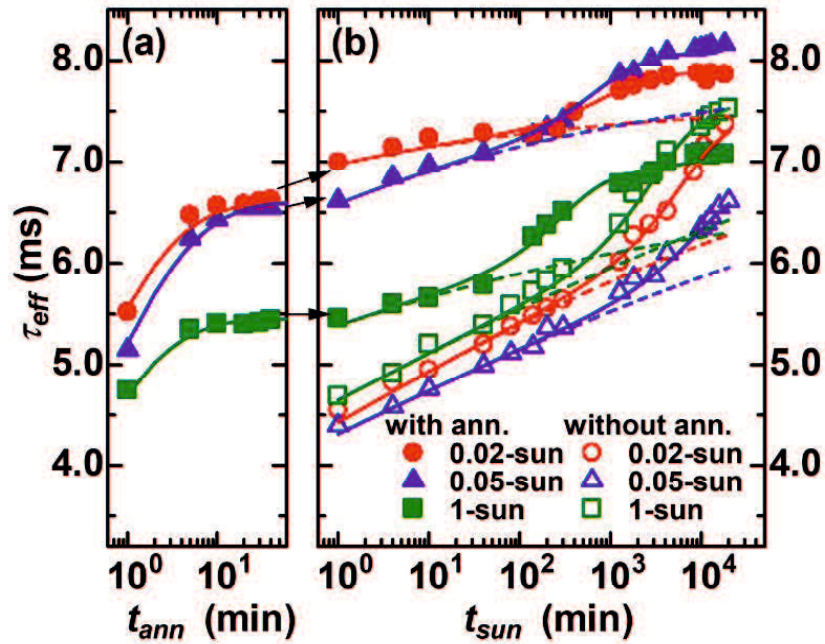


図 4.10 (a) 200°C アニールと (b) 異なる光強度 (0.02-sun、0.05-sun および 1-sun) による光照射を順に実施した際の少数キャリア寿命の変化 (sample set E)。光は  $p$ - $a$ -Si:H が形成されている側から入射された。評価は  $\Delta n = \Delta p = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  で実施された。図中のシンボルは測定値を示す。(a) 実線は stretched exponential (SE) フィットティングを示している。(b) 実線は power law (PL) フィットティングと field effect (FE) フィットティングの合算を示している。破線は PL フィットティングの部分のみ示している。すべてのフィットティングにおける決定係数 ( $R^2$ ) は 0.99 である。フィットティングパラメータは表 4.2 に示されている。

ヘテロ接合界面のパッシベーション性能はアニールにより変化することが知られている [14]。図 4.10a に示される光照射前における  $\tau_{eff}$  のアニール時間依存性の結果は、stretched exponentials (SE) により算出されたフィットティング曲線と良く一致している [8]。一般的に、SE は平衡状態に向かう無秩序な系の緩和が想定される [15, 16]。バルクの  $a$ -Si:H に関して、このような緩和はトラップ準位からの水素の解放により支配されるものと考えられており、その後活性な界面の再結合準位 (例えば Si ダングリングボンド) の密度を減少させ、材料の電気的な特性を向上させる [6]。また、 $i$ - $a$ -Si:H/ $c$ -Si 界面準位におけるパッシベーション性能の変化はマイクロな Si-H の結合状態により決定されることが報告されている [8]。従って、アニールによる少数キャリア寿命の飽和

は  $a\text{-Si:H}$  のマイクロ構造の変化に伴い観測されるものと考えられている [8]。本研究のデバイスでは約 20 min のアニールで少数キャリア寿命の飽和を観測した。図 4.10b に示したように、アニールにより飽和した  $\tau_{eff}$  の値はその後の光照射によってさらに増大している。すなわち、光励起改善のメカニズムは SE に従うアニールのメカニズムと本質的に異なることを示唆している。

図 4.10b に示された結果は SHJ 太陽電池のプリカーサーにより得られた結果である。市販されている SHJ 太陽電池は印刷法により形成された電極のアニールプロセス（通常 200°C 程度）を有しており、図 4.2 の SHJ 太陽電池セルで観測される光励起改善は図 4.10b における  $\tau_{eff}$  の改善に対応しているものと考えられる。図 4.10b の実線は本論文で検証した (4-3) 式によりフィッティングした結果（パラメーターは表 4.2 を参照）であり、測定結果に良く一致している。光照射前にアニールを実施したセルの  $\tau_{eff}$  はアニールを実施していないセルよりも早く飽和することが明らかになった。すなわち、光励起改善が飽和するまでに要する時間は初期の欠陥密度に依存し、光照射強度に強く依存しないという実験事実が得られた。

**表 4.2** 図 4.10a に示す stretched exponential (SE) フィッティングおよび図 4.10b に示す power law (PL) フィッティングのパラメーター。 $\tau_{eff}^{SS}$  は  $\tau_{eff}$  に関する飽和値、 $\tau_0$  および  $\tau_1$  は実効時定数、 $\beta$  は分散パラメーター、 $a_1$  は定数である。

	model	$\tau_{eff}^{SS}$ (ms)	$\tau_0$ (min)	$\beta$	$a_1$ (ms)	$\tau_1$ (min)
Ann, for 0.02-sun	SE	6.60	0.17	0.35		
Ann, for 0.05-sun	SE	6.60	0.28	0.35		
Ann, for 1-sun	SE	5.45	0.14	0.35		
0.02-sun w/o ann	PL	7.70	$8 \times 10^{-2}$	0.12	1.05	6000
0.02-sun w/ ann	PL	7.60	$1 \times 10^{-7}$	0.15	0.45	900
0.05-sun w/o ann	PL	7.70	$9 \times 10^{-2}$	0.10	0.70	9000
0.05-sun w/ ann	PL	7.90	$1 \times 10^{-5}$	0.14	0.60	700
1-sun w/o ann	PL	8.30	$9 \times 10^{-2}$	0.10	1.10	3000
1-sun w/ ann	PL	6.90	$1 \times 10^{-5}$	0.11	0.75	300



次に、パッシベーション性能の向上とセル特性の向上とが定量的に対応しているかを検証した。図 4.11 は照射時（1 min および 9960 min）における図 4.10b に記載の  $\tau_{eff}$  を  $\Delta n$  の関数としてプロットしたものである。図中上部の実線（赤色）は Auger 再結合に基づく  $\tau_{eff}$  の最大値を示している [7]。ほぼすべての  $\Delta n$  の範囲において  $\tau_{eff}$  は照射後に改善している。高キャリア注入領域（約  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ）において  $\tau_{eff}$  の改善は顕著ではないが、これは不可避な Auger 再結合に起因したものと推定される。測定した  $\tau_{eff}$  から implied  $V_{oc}$  および implied  $FF$  が見積もられた。これらの値の算出は開放状態回路で収集された  $\tau_{eff}$  に基づくため、キャリアの輸送および取り出し時の各接合部における直列抵抗の影響を含まず [17]、Suns- $V_{oc}$  の測定 [18] に類似した手法である。図 4.12 は、図 4.10b におけるアニール実施済みの 1-sun 照射時のデータから算出した implied  $V_{oc}$  および implied  $FF$  であり、9960 min の照射後にそれぞれ 2.4 mV および 0.72% 向上していることを明らかにした。これらの値は 0.28% のセル変換効率（それぞれ 0.08% および 0.2% の向上に寄与）の増加に相当し、図 4.2 に示した SHJ 太陽電池の性能改善幅とほぼ一致している。以上の結果から、SHJ 太陽電池における照射中の性能改善は、活性な界面準位密度の低減の結果として発現する implied  $FF$  および improved  $V_{oc}$  の増加に起因していることが明らかになった。

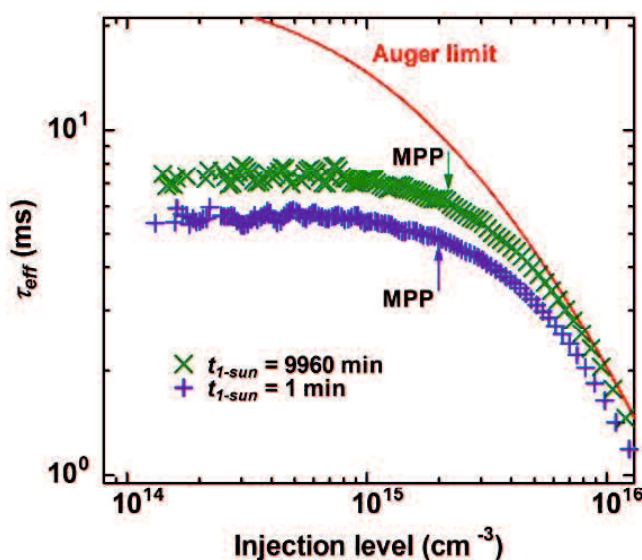


図 4.11 アニール処理が実施されたプリカーサー（sample set E）における少数キャリア寿命の照射による変化。キャリア注入レベルの関数としてプロット。図中のシンボルは測定値を示す。最大出力動作点（MPPs, maximum power points）に対応するキャリア注入レベルは矢印で示されている。

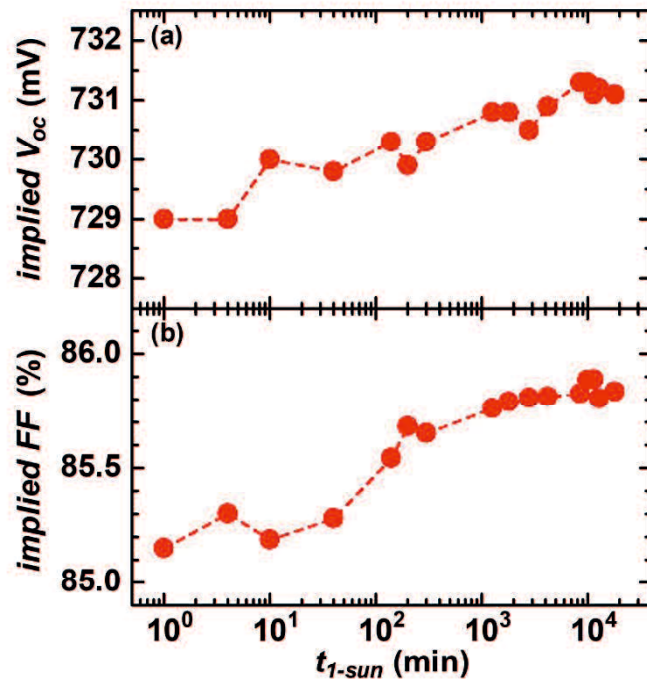


図 4.12 少数キャリア寿命曲線より算出されたアニール処理が施されたプリカーサー（図 4.10b の 1-sun と同一サンプル）の (a) implied  $V_{oc}$  および (b) implied FF の照射時間依存性

#### 4.7 キャリア再結合レートのシミュレーション

$N$  型の Si ウェハ材料は光照射中に性能変化は起こらないため、 $a\text{-Si:H}$  によるパッシベーション性能の変化が光照射中に起こっており、その結果として  $FF$  および  $V_{oc}$  の両方が向上するものと私は結論付けた。一般的に、光照射は電子正孔対の再結合により  $a\text{-Si:H}$  中の光誘起欠陥の生成を引き起す [19]。しかしながら、欠陥生成が飽和するという実験事実は、再結合中に欠陥の低減も起きているという仮定によってのみ説明される [20]。この可能性を評価するために、数値シミュレーションソフトウェアである Advanced Semiconductor Analysis (ASA) (version 5.21) [21] を用いて、光照射中の SHJ 太陽電池セルにおけるキャリア再結合レート ( $R_e$ ) を算出した。太陽電池セルシミュレーションに用いた  $p/i$ -および  $i/n\text{-}a\text{-Si:H}$  のパラメータを表 4.3 に示す (ASA への挿入ファイルは付録を参照)。バンドダイアグラムは図 4.13 に示された  $a\text{-Si:H}$  の状態密度分布を用いて ASA により算出された。図 4.14 は 1-sun 光照射時の SHJ 太陽電池セルにおいて算出されたバンドダイアグラムを示している。なお、このバンドダイアグラムは開放回路状態において算出されたものである。図中の  $E_c$ 、 $E_v$ 、 $E_{F,n}$  および  $E_{F,p}$  は伝導帯エネルギー、価電子帯エネルギー、電子の擬フェルミ準位、正孔の擬フェルミ準位

をそれぞれ表している。図 4.14b は開放回路状態における 0.02-、0.1-および 1-sun 照射時の  $R_e$  を示している。光電変換層である  $c$ -Si 近傍の  $a$ -Si:H/ $c$ -Si ヘテロ界面の  $R_e$  値は  $10^{17} - 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  の範囲にあり、光照射強度に強く依存している。一方、 $c$ -Si と  $p$ - $a$ -Si:H の間に挟まれた  $i$ - $a$ -Si:H における  $R_e$  は光照射強度に強く依存しておらず、 $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  の範囲内でのみ変化している。このシミュレーション結果は、0.02-sun 程度の弱い光照射強度下であったとしても、1-sun 照射時と大差ない  $R_e$  値が  $i$ - $a$ -Si:H パッシベーション層において示されることを意味している。この結果より、光電変換層で光照射時に生成されたキャリアは  $p/i$ - $a$ -Si:H に一部拡散し、その拡散したキャリアが  $i$ - $a$ -Si:H において再結合されるため、 $a$ -Si:H/ $c$ -Si 界面における  $R_e$  値は光照射強度に大きく依存しないことが明らかになった。図 4.5 において  $a$ -Si:H 中で吸収が起きない近赤外照射下 (0.1-sun 相当) であっても 1-sun 照射時と同一の性能改善が観測されたが、 $c$ -Si で生成されたキャリアが  $a$ -Si:H/ $c$ -Si 界面に拡散して再結合した結果、欠陥の低減が引き起こされたものと考えられる。

表 4.3 ASA シミュレーションパラメーター

Parameters	$p/i$ - $a$ -Si		$i/n$ - $a$ -Si		$n$ - $c$ -Si
Thickness (nm)	5	5	5	5	180 $\mu\text{m}$
Dielectric constant	11.9	11.9	11.9	11.9	11.8
Electron affinity (eV)	3.8	3.8	3.8	3.8	4.05
Band gap (eV)	1.75	1.75	1.75	1.75	1.124
Effective CB DOS ( $\text{cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ )	$2 \times 10^{20}$	$2 \times 10^{20}$	$2 \times 10^{20}$	$2 \times 10^{20}$	$2.86 \times 10^{19}$
Effective VB DOS ( $\text{cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ )	$2 \times 10^{20}$	$2 \times 10^{20}$	$2 \times 10^{20}$	$2 \times 10^{20}$	$3.10 \times 10^{19}$
Electron mobility ( $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	10	20	20	10	1300
Hole mobility ( $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	1	5	5	1	400
Activation energy (eV)	0.45	-	-	0.15	-
Donor concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	-	-	-	-	$1 \times 10^{16}$
Band tails and defects					
VB tail slope (meV)	60	45	45	60	-
CB tail slope (meV)	40	30	30	40	-

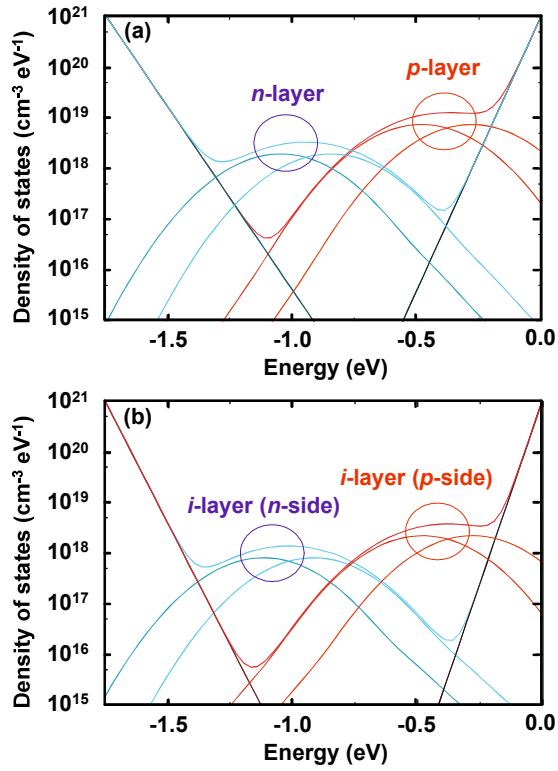


図 4.13 シミュレーションで仮定した (a) doped *a*-Si:H および (b) *i*-*a*-Si:H の欠陥特性

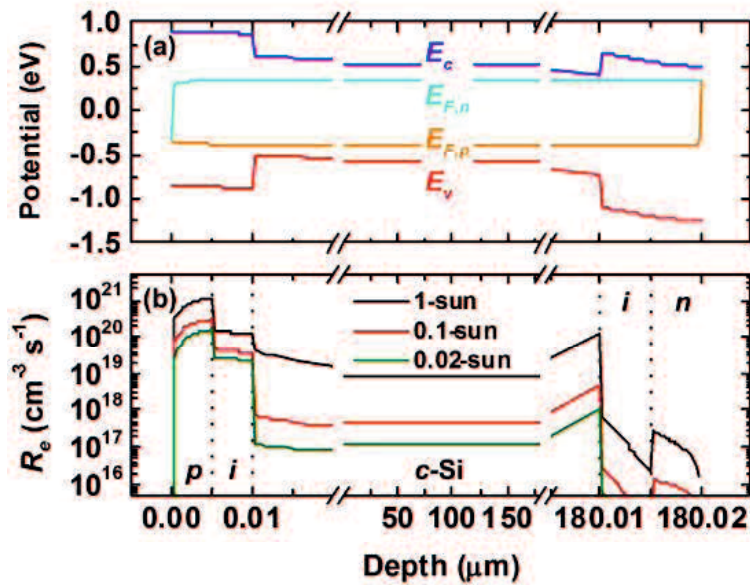


図 4.14 (a) 1-sun の光照射時における SHJ 太陽電池のバンドダイアグラム。(b) 0.02-sun、0.1-sun および 1-sun 光照射時の SHJ 太陽電池におけるキャリア再結合確率( $R_e$ )の分布。光は *p*-*a*-Si:H が形成されている側から照射されることを前提にシミュレーションを行った。

## 4.8 光照射による性能改善メカニズムに関する考察

SHJ 太陽電池において観測される光誘起性能改善の起源について考察する。一般的に、 $a$ -Si:H は SWE による光誘起劣化が観測される。Stutzmann は Si-Si 弱結合の光照射およびアニール下での準安定性による光劣化モデルを示した [19]。Si-Si の結合を切るためのエネルギーは光生成キャリアの再結合により供給される。一方、光照射により切れた接合はアニールにより回復し、欠陥密度は低減される。この場合、定常状態において、深い準位密度 ( $N_0$ ) は弱結合密度 ( $N_{ss}$ ) で記述される平衡状態を形成する。 $N_{ss}$  は Urbach energy ( $E_0$ ) に関係し、材料の不規則性を表している。動力学的に、この再結合プロセスは実験的に観測されるべき乗則により説明される [22]。とりわけ、SWE を扱う殆どの研究は  $N_{ss} > N_0$  が観測される  $i$ - $a$ -Si:H によってのみ評価されてきた。一方、Scuto 等は光照射下で逆バイアスが印加された  $a$ -Si:H 薄膜太陽電池モジュールの性能が改善されたことを最近報告した [23]。これは本研究にとって重要な知見である。なぜなら、 $p$  型あるいは  $n$  型にドーパされた  $a$ -Si:H で覆われる  $i$ - $a$ -Si:H 層のフェルミ準位は一方のバンド端にシフトするからである [5]。本研究において、 $ii$  パッシベーションおよび  $i$ - $p/i$ - $p$  パッシベーションはともに SWE と同じく光照射時間のべき乗則に従うことを明らかにしたが、前者が欠陥準位密度の増加であるのに対して、後者がその減少であるという、真逆の結果をもたらしている。このような違いをもたらす要因として、前述のフェルミレベルシフトが関与している可能性がある。光劣化が観測された  $ii$  パッシベーションのフェルミレベルは禁制帯の中央付近に位置するのに対し (図 4.15a-b を参照)、光改善が観測された  $i$ - $p/i$ - $p$  パッシベーションのフェルミレベルは価電子帯側にシフトする (図 4.15c-d を参照)。このようなフェルミレベルのシフトは光生成された電子正孔対を分離し、ヘテロ接合界面近傍での再結合レートは減少する。再結合レートの減少は、 $i$ - $a$ -Si:H における Si-Si 弱接合の切断を抑制するものと考えられる。ヘテロ接合界面におけるダングリングボンドの生成レートに対し、バルク中から供給される H (バルク中のダングリングボンド形成に伴い分離) のヘテロ接合界面への供給レートが上回れば、光劣化から光改善に転じるだろう。Defect-pool モデル [24-30] により、このようなフェルミ準位のシフトはしばしば議論されている。図 4.14 に示した ASA シミュレーションはフェルミ準位および再結合レートのみを推定するために用いた。SHJ 太陽電池の性能と欠陥準位との関係をシミュレーションにより調査しているが、現時点でその解析は完了していない。これは今後の課題である。

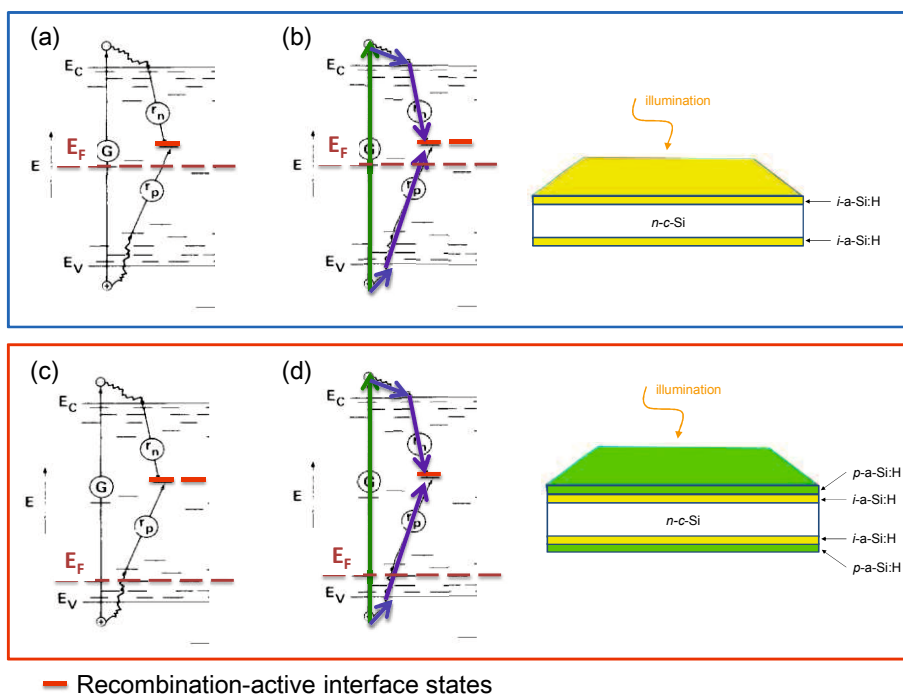


図 4.15 (a-b) 光励起劣化および (c-d) 光励起改善のモデル。(a)  $i\text{-}a\text{-Si:H}/n\text{-}c\text{-Si}$  接合界面のフェルミ準位。(b) 光生成キャリアの再結合時にダングリングボンドを接合界面に形成する。(c)  $p\text{-}a\text{-Si:H}/i\text{-}a\text{-Si:H}/n\text{-}c\text{-Si}$  接合界面のフェルミ準位。(d) 光生成キャリアの再結合時に接合界面のダングリングボンドが消滅する。

## 4.9 結言

SHJ 太陽電池は光照射時に  $FF$  および  $V_{oc}$  が向上し、セル変換効率が 0.3% 上昇することを見出し、以下の実験事実を確立した。

- (1) 光照射のみならず、暗状態での順方向バイアス印加によるキャリア注入でも太陽電池性能の向上は観測される。
- (2) キネティクスモデルは SWE と同じくべき乗則に従う。
- (3) 光改善効果はモジュール構造でも観測される。
- (4) この現象は  $p\text{-}a\text{-Si:H}$  あるいは  $n\text{-}a\text{-Si:H}$  を必要とするが、光照射方向に依存しない。
- (5) UV および青色波長域の光子はこの効果に対し決定的に関わっていない。
- (6) 性能改善は  $20 \text{ W/m}^2$  (0.02-sun) の低照射強度においても観測され、その改善幅と改善までに要する照射時間は  $1 \text{ kW/m}^2$  (1-sun) の照射時とほぼ同じである。

光照射により実用レベルの SHJ 太陽電池セルにおいて 0.3% の変換効率向上が得られることを本研究で示したが、これは産業利用上重要な知見である。20% の変換効率を有

するモジュールは約 320 W の定格出力を有するが、光誘起改善により 324.5 W まで向上できるものと推定される。1 GW の製造ラインにおいて、光誘起改善による性能向上は年間 14 MW の生産向上につながり、これは市場価格において 7-10 億円に相当する。

## 4 章 参考文献

- [1] S. De Wolf, B. Demaurex, A. Descoedres, C. Ballif, *Phys. Rev. B* **83**, 233301 (2011).
- [2] E. M. El Mhamdi, J. Holovsky, B. Demaurex, C. Ballif, S. De Wolf, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 252108 (2014).
- [3] A. B. Sproul, *J. Appl. Phys.* **76**, 2851 (1994).
- [4] P. Mahtani, R. Varache, B. Jovet, C. Longeaud, J.-P. Kleider, N. P. Kherani, *J. Appl. Phys.* **114**, 124503 (2013).
- [5] S. De Wolf, M. Kondo, *J. Appl. Phys.* **105**, 103707 (2009).
- [6] S. Olibet, E. Vallat-Sauvain, C. Ballif, *Phys. Rev. B* **76**, 035326 (2007).
- [7] A. Richter, S. W. Glunz, F. Werner, J. Schmidt, A. Cuevas, *Phys. Rev. B* **86**, 165202 (2012).
- [8] E. M. El Mhamdi, J. Holovsky, B. Demaurex, C. Ballif, S. De Wolf, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 252108 (2014).
- [9] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H.F.W. Dekkers, S. De Wolf, G. Beaucarne, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 3438 (2006).
- [10] B. Liao, R. Stangl, T. Mueller, F. Lin, C. S. Bhatia, B. Hoex, *J. Appl. Phys.* **113**, 024509 (2013).
- [11] J. G. Mihaychuk, J. Bloch, Y. Liu, H. M. Van Driel, *Opt. Lett.* **20**, 2063 (1995).
- [12] D. A. Mehta, *J. Appl. Phys.* **43**, 4631 (1972).
- [13] M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 21 (1985).
- [14] S. De Wolf, S. Olibet, C. Ballif, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 032101 (2008).
- [15] G. Williams, D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).
- [16] R. S. Crandall, *Phys. Rev. B* **43**, 4057 (1991).
- [17] A. Descoedres, Z. C. Holman, L. Barraud, S. Morel, S. De Wolf, C. Ballif, *IEEE J. Photovoltaics* **3**(1), 83 (2013).
- [18] M. J. Kerr, A. Cuevas, R. A. Sinton, *J. Appl. Phys.* **91**, 399 (2002).
- [19] M. Stutzmann, *Philos. Mag. B* **60**, 531 (1989).
- [20] D. Redfield, R. H. Bube, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1037 (1989).
- [21] The software package ASA of Delft University of Technology, <http://pvmd.ewi.tudelft.nl/>.
- [22] M. Stutzmann, W. B. Jackson, C. C. Tsai, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1075 (1984).
- [23] A. Scuto, L. Valenti, S. Pierro, M. Foti, C. Gerardi, A. Battaglia, S. Lombardo, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **141**, 203 (2015).
- [24] R. A. Street, J. Kakalios, C. C. Tsai, T. M. Hayes, *Phys. Rev. B* **35**, 1316 (1987).



- [25] R. A. Street, M. Hack, W. B. Jackson, Phys. Rev. B **37**, 4209 (1988).
- [26] R. A. Street, K. Winer, Phys. Rev. B **40**, 6236 (1989).
- [27] K. Winer, Phys. Rev. Lett. **63**, 1487 (1989).
- [28] M. J. Powell, S. C. Deane, Phys. Rev. B **48**, 10815 (1993).
- [29] M. J. Powell, S. C. Deane, Phys. Rev. B **53**, 10121 (1996).
- [30] G. Schumm, G. H. Bauer, Philos. Mag. B **64**, 515 (1991).

## 第5章 高移動度 ICO:H の電気光学特性

### 5.1 諸言

SHJ 太陽電池の横方向の伝導性は透明電極によって主に決定される。太陽電池の透明電極に求められるスペックは、2.3.1 節に示したとおり、優れた光透過性と導電率の両立である。固体プラズマ振動に起因して光透過性と導電率（キャリア密度）はトレードオフの関係にあるため、移動度の改善のみで透明電極の導電率向上を目指さなくてはならないという技術的な課題が存在する。すなわち、散乱要因を可能な限り排除する革新的な透明電極材料の開発が求められている。私は、残留応力の低減が高移動度化の鍵であると考えた。最適なドーピング材料を検討した結果、6 配位  $\text{Ce}^{4+}$ （キャリア生成のための添加元素）のイオン半径 (0.104 nm) は、6 配位  $\text{In}^{3+}$  のイオン半径に近い (0.094 nm) ことに着目した。ドーピングに関する指導原理を確立するために、Ce および H を同時ドーピングした  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ICO:H) 薄膜における電気光学特性の評価を実施した。

### 5.2 透明導電膜への水素ドーピング

$\text{In}_2\text{O}_3$  系透明導電膜を形成する手段として、組成不均一性を抑制することができる反応性プラズマ蒸着 (HPE、詳細は第3章を参照) 法を採用した。スパッタ法で薄膜中に水素を意図的に添加する場合、水素源とし水蒸気が用いられる。HPE およびスパッタの成膜チャンバー内の残留水分は意図せずして膜を水素化する。水素添加量を制御するために、分析室内圧力（バックグラウンド圧力）を  $10^{-7}$  Pa 以下とする高真空排気ポンプを備える四重極質量分析計 (Prisma Plus QMG220, Pfeiffer Vacuum) システムにより成膜チャンバー内のガス分析を実施した。図 5.1 に  $\text{H}_2$  ガス比 ( $Q_H$ 、全プロセスガス中における水素の比率) の関数とした成膜時の  $\text{H}_2\text{O}$  分圧 ( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) および  $\text{H}_2$  分圧 ( $P_{\text{H}_2}$ ) を示している。 $\text{O}_2$  ガス比は 11% に固定した。 $P_{\text{H}_2\text{O}}$  の値は、Ar の同位体である  $^{36}\text{Ar}^{2+}$  の影響を除去した mass-to-charge ratio (m/z) における 18 のスペクトルピーク値から算出した。 $P_{\text{H}_2}$  は、急峻に増加している  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  とは対照的に、 $Q_H$  の上昇に伴い緩やかに増加している。 $\text{H}_2\text{O}$  はスパッタ法で水素源として用いられているが、この結果は  $\text{H}_2$  もまた HPE 法により成膜される透明導電膜の水素源として利用できることを示している。 $\text{H}_2\text{O}$  の代わりに  $\text{H}_2$  を用いることは、 $\text{H}_2\text{O}$  中に含まれる  $\text{CO}_2$  ガス等の不純物除去の必要がないという利点がある。HPE は約 100 Pa の比較的高圧下のアーク放電を使用する。一方、スパッタは 1 Pa 程度の低圧のグロー放電を利用する。アーク放電はグロー放電に比べて低い電子温度 ( $T_e$ ) を有する DC アークプラズマを生成できる [1]。  $T_e$  の増加は基板へのイ

オン衝撃を増大させる。高い  $T_e$  を有するグロー放電により生成される高エネルギーの水素イオンは透明導電膜のダングリングボンドを増大させ、薄膜中の歪を増大させるものと推測される。結果として、HPE 法において  $H_2$  を用いることは、従来のスパッタ法に比べ、歪を抑制した高品質なが透明導電膜を成膜することができる。

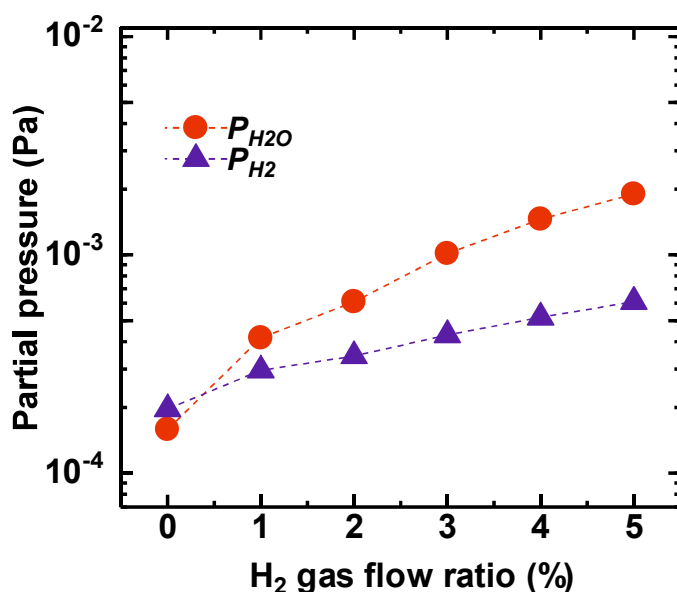


図 5.1 HPE 法におけるアーク放電中の  $H_2$  ガス比 ( $Q_H$ ) の関数としてプロットした  $H_2O$  および  $H_2$  の分圧 ( $P_{H_2O}$  および  $P_{H_2}$ )

### 5.3 化学量論組成

ICO:H 薄膜および Ce のみをドーブした  $In_2O_3$  (ICO) 薄膜の化学量論組成の評価が RBS および ERDA (詳細は第 3 章を参照) により実施された。図 5.2 は ICO:H の H 濃度を  $Q_H$  の関数としてプロットしている。 $Q_H$  に比例して膜中の水素濃度は線形に増大している。表 5.1 に水素化  $In_2O_3$  (IO:H、 $Q_H = 1\%$  および  $2\%$ ) に加え、成膜源である ICO タブレットに含有する  $CeO_2$  濃度が異なる 3 種類 ( $CeO_2 = 1, 2$  および  $3\text{wt.}\%$ ) の ICO 膜 ( $Q_H = 0\%$ ) および ICO:H 膜 ( $Q_H = 1\%$ ) における In、Ce、O の化学量論組成を示す。膜厚はすべて 100 nm であり、酸素ガスの比率 ( $Q_O$ ) は 11% に固定された。すべての薄膜は成膜後に大気中で 200 °C、30 分間のポストアニール処理が実施された。成膜源の  $CeO_2$  濃度に比例して膜中の Ce 含有量は増大しているが、ICO タブレットに含有する

CeO<sub>2</sub>に対して膜中に取り込まれたCeは1/5前後に過ぎない。膜中に取り込まれなかったCeは成膜チャンバー内のシールド等に付着していることが確認された。同一のICOタブレットを用いて成膜を実施した場合、ICOとICO:Hと間のCe含有量に大差はなかった。一方、同一のプロセス条件で成膜された純粋なIO:Hと比較して、ICOおよびICO:Hは酸素リッチな膜であった。すなわち、CeO<sub>2</sub>を取り込むことにより酸素空孔が低減していることを示唆している。この結果は局所的格子歪みの原因となる酸素空孔密度の低減化にCeO<sub>2</sub>が有効であることを示している。

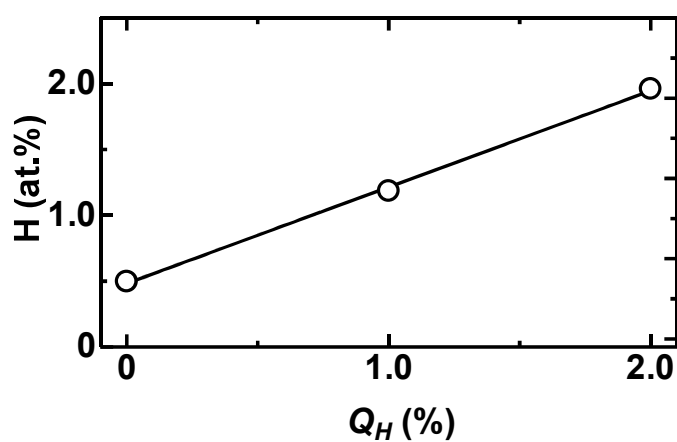


図 5.2 HPE 法におけるアーク放電中の H<sub>2</sub> ガス比 ( $Q_H$ ) の関数としてプロットした ICO:H 膜の H 組成。評価は ERDA により実施。実線は最小二乗法による近似直線を示している。

表 5.1 IO:H、ICO および ICO:H 膜における In、Ce、O の化学量論組成。評価は RBS により実施。HPE の成膜源であるタブレットに含有する CeO<sub>2</sub> 濃度も示されている。

CeO <sub>2</sub> (wt.%)	$Q_H$ (%)	In	O	Ce
0	1	2	3	<0.002
0	2	2	3	<0.002
1	0	2	3	0.008±0.001
2	0	2	3.05	0.021±0.002
3	0	2	3.1	0.037±0.002
1	1	2	3.05	0.0075±0.01
2	1	2	3.05	0.020±0.002
3	1	2	3.05	0.0355±0.002

## 5.4 結晶特性

ポストアニールと H ドープによる結晶構造の変化を調査するために、XRD ピークパターンから格子定数と残留歪の定量評価が実施された。図 5.3 は ICO および水素含有量の異なる 2 種類の ICO:H ( $Q_H = 1\%$ 、 $1.5\%$ ) の XRD パターンを示している。すべての薄膜は 3wt.% の  $\text{CeO}_2$  を含有するタブレットを成膜源として HPE 法によりガラス基板 (Eagle XG) 上に成膜された。膜厚は 100 nm である。また、成膜後に大気中 200 °C で 30 分間のポストアニール処理が実施された。XRD 測定の入射角は 1° に固定された。それぞれのパターンを強調するために、図中の XRD パターンは対数スケールで示されている。ICO:H のアズデポ膜において XRD ピークは観測されなかったため、アニール前はアモルファス構造であることが分かった。ICO:H のアズデポ膜はアニール後に Bixbyte 型多結晶の  $\text{In}_2\text{O}_3$  に変化している。それぞれの回折ピーク角は 6.25% の Sn を含む酸化インジウム (ITO、図中破線) [2] とほぼ一致した。まず、それぞれの膜の全ピークから格子パラメーター ( $l_s$ ) が推定された。その後、 $l_s$  の平均値より格子定数 ( $L$ ) が特定された。加えて、それぞれの膜の残留歪 ( $S$ ) は歪モデルより得られた各ピークデータの歪サイズ分析に基づき算出された。それぞれの膜における  $L$  および  $S$  の値は図中に示されている。ICO 膜における  $L$  および  $S$  の両方の値が H ドープにより減少することが明らかになった。H ドープによりアモルファス構造となったアズデポ膜をポストアニールにより固相結晶化することで膜中の歪が効果的に低減されていることをこの結果は示している。

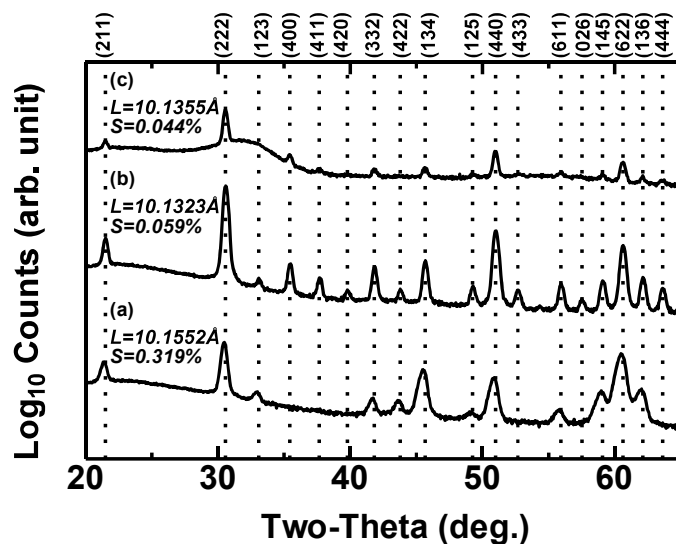


図 5.3 斜入射 XRD プロファイル。(a) ICO、(b) ICO:H ( $Q_H = 1\%$ )、(c) ICO:H ( $Q_H = 1.5\%$ )。すべての薄膜に対して大気中 200 °C、30 分間のポストアニール処理が実施されている。

## 5.5 電気および光学的特性

図 5.4 は  $\text{CeO}_2$  濃度（蒸着源であるタブレットに  $\text{CeO}_2 = 1, 2$  および 3wt.% を含有、膜の化学量論組成は表 5.1 を参照）および H 濃度（ $0 < Q_H < 2\%$ 、膜中の H 濃度は図 5.2 を参照）が異なる ICO および ICO:H 膜の Hall 移動度およびキャリア密度の関係を示している。比較例として、H および  $\text{WO}_3$  がドーパされた  $\text{In}_2\text{O}_3$  (IWO:H) の結果も示されている。すべての薄膜は HPE 法によりガラス基板上に 100 nm の厚さで成膜された。また、成膜後に大気中 200 °C、30 分間のポストアニール処理が実施された。2-3wt.% の  $\text{CeO}_2$  含有タブレットで成膜された ICO:H 膜の移動度は  $130\text{-}145 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  に到達している。この値はこれまでに報告された IO:H の移動度よりも高く、Ce および H の同時ドーパ効果の優位性が実証された。CeO<sub>2</sub> を 1wt.% 含有するタブレットで成膜された ICO:H の移動度は  $100\text{-}120 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であり、膜中に  $\text{In}_2\text{Ce}_{0.0075}\text{O}_{3.05}$  よりも多くの Ce を含有することで  $\mu_H$  の改善が図れることも明らかになった。

主要な散乱機構として、イオン化不純物散乱 ( $\mu_I$ , ionized impurity scattering) および粒界散乱 ( $\mu_G$ , grain boundary scattering) が挙げられる。 $\mu_I$  は伝導帯の縮退と非放物線性 [3] が考慮された Brooks-Herring-Dingle (B-H-D) 理論により算出される [4、5]。 $\mu_G$  は Seto 理論により算出される [6]。キャリア密度が  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  まで上昇するにつれて、 $\mu_I$  は  $\mu_G$  よりも大きくなる。さらにキャリア密度が増加すると、 $\mu_G$  は  $\mu_I$  よりも大きくなる。従って、 $\mu_I$  および  $\mu_G$  に支配されるキャリア移動度 ( $\mu_H$ ) は次式によって表される。

$$\frac{1}{\mu_H} = \frac{1}{\mu_G} + \frac{1}{\mu_I} \quad (5.1)$$

図中において、IWO:H の移動度は算出された  $\mu_H$  に従っている。一方、ICO:H (特に 2-3wt.%  $\text{CeO}_2$ ) は  $\mu_H$  ではなく、 $\mu_I$  のみによって支配されている。すなわち、ポストアニールにより固相結晶化された ICO:H は粒界散乱の影響を顕著に受けていないことを示している。これは注目すべき結果である。IO:H は  $\mu_I$  と  $\mu_G$  との間の値を示しており、部分的に粒界散乱の影響を受けているものと推測される。この結果は、H と Ce の同時ドーパによって歪が抑制された ICO:H は、IO:H よりも効果的に粒界散乱の影響を排除できていることを示している。

キャリアの散乱機構を議論するために、キャリア密度および Hall 移動度の温度特性の調査を実施した。図 5.5 にポストアニールより固相結晶化された ICO、ICO:H および IO:H における比抵抗、Hall 移動度、キャリア密度の温度特性を示す。キャリア密度は温度に依存しておらず、すべての薄膜は縮退していることを示している。ICO:H 膜は 85 K において  $217 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の極めて高い移動度を達成しているとともに、その傾きは

IO:H 膜よりも大きい。この結果は ICO:H のイオン化不純物散乱および粒界散乱が抑制され、格子振動による散乱が可視化されていることを示している。この要因としては、①CeO<sub>2</sub> により酸素起因の歪が抑制されていること、②ポストアニールによる固相結晶化により歪が抑制されていること、③H が残存した歪由来の欠陥を効果的にパッシベーションしていることなどが挙げられる。

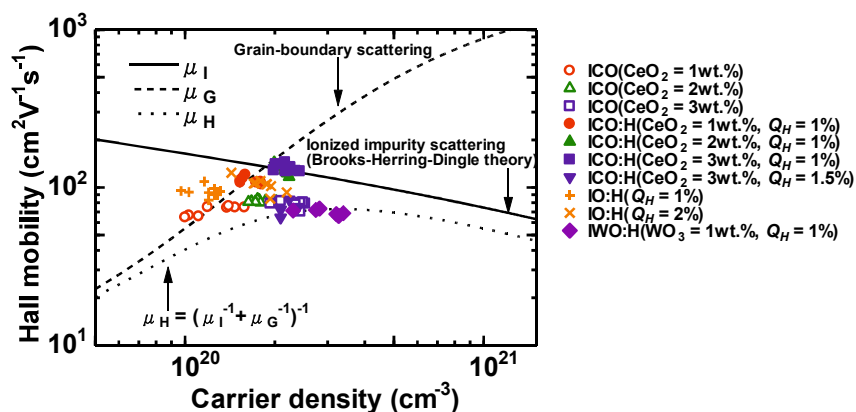


図 5.4 ICO、ICO:H、IO:H および IWO:H の Hall 移動度とキャリア密度の関係。すべての薄膜に対して大気中 200 °C、30 分間のポストアニール処理が実施されている。

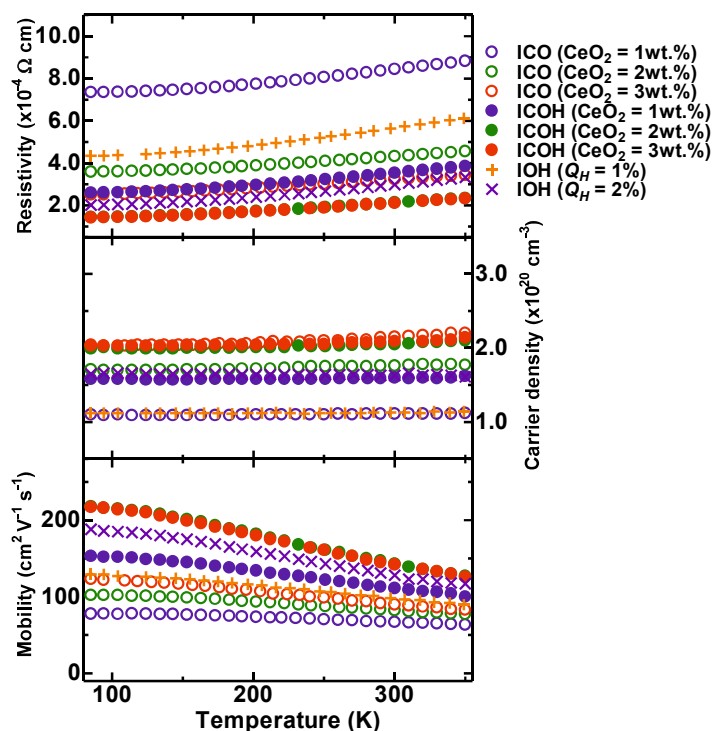


図 5.5 ICO、ICO:H および IO:H における電気的特性の温度依存性。すべての薄膜に対して大気中 200 °C、30 分間のポストアニール処理が実施されている。

図 5.6a は ICO:H および IO:H 膜の透過率および反射率スペクトルを示している。測定値より算出された内部透過率および吸収スペクトルは図 5.6b に示されている。ICO:H の光学特性は IO:H と同様に、SHJ 太陽電池の吸収波長域である 300-1200 nm での光吸収が著しく低減されている。ICO:H 薄膜において、可視光域の透明度を悪化させる要因となる酸素空孔が効果的に低減されていることをこの結果は示している。また、ICO:H 薄膜のキャリア密度は  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度に抑制されているため、近赤外域の固体プラズマ振動に由来する自由キャリア吸収による光吸収損失も著しく低減されている。

開発した ICO:H の位置付けについてここで議論する。本研究で示された ICO:H の導電性はこれまでに報告された多結晶構造の透明電極材料において最も高く、400-700 nm の波長域において最良の光学特性を達成した (図 5.7 を参照)。この優れた導電性および光学特性は、太陽電池のみならず、有機および無機発光ダイオードの透明電極としても有望である [7]。

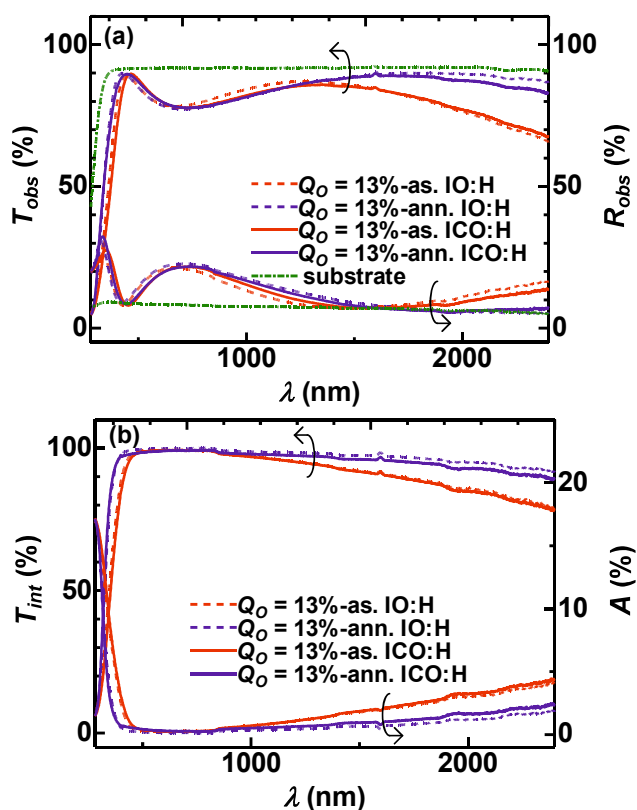


図 5.6 ICO:H および IO:H の光学スペクトル。アズデポ (as) およびポストアニール後 (ann) の結果が示されている。 $Q_0$  の値は 13% に固定された。(a) 透過率 ( $T_{obs}$ ) および反射率 ( $R_{obs}$ ) の測定値。(b) 内部透過率 ( $T_{int}$ ) および吸収率 ( $A$ ) の算出値。 $T_{int}$  は  $T_{int} = T_{obs} / (100 - R_{obs})$  の式より算出された。 $A$  は  $A = 100 - T_{obs} - R_{obs}$  の式より算出された。





ICO:H ( $Q_H = 1\%$ ) における比抵抗の上昇率 ( $t_{DH} = 1000\text{h}$ ) は3%に抑えられており、殆ど劣化していないことが明らかになった。この結果は初期値において高い移動度を有する IO:H ( $Q_H = 2\%$ ) と対照的である。IO:H ( $Q_H = 2\%$ ) における比抵抗の上昇率 ( $t_{DH} = 1000\text{h}$ ) は125%に達しており、劣化が進んでいる。また、 $Q_H$  を1.5%まで上昇させた ICO:H 薄膜における比抵抗の上昇率 ( $t_{DH} = 1000\text{h}$ ) は37%となっており、 $Q_H$  を1%としたときよりも劣化が進んでいる。IO:H の劣化は  $Q_H$  を1%に低減することで抑制されているが、比抵抗の初期値が高く、実用性に乏しい。ダンプヒート中に起こる劣化の要因として、 $\text{H}_2\text{O}$  あるいは  $\text{OH}$  が粒界構造に吸収されていることが挙げられる [8]。H の役割として①粒界に存在する欠陥のパッシベーションおよび②粒界内に存在する欠陥のパッシベーションが挙げられるものの、どちらが支配的であるかは解明に至っていない。過剰な H は膜中の歪を増大させて準安定状態となり、 $\text{H}_2\text{O}$  あるいは  $\text{OH}$  が膜中に取り込まれやすくなるのかもしれない。この起源を解明するためには、更なる研究が必要である。粒界構造については次節で議論する。

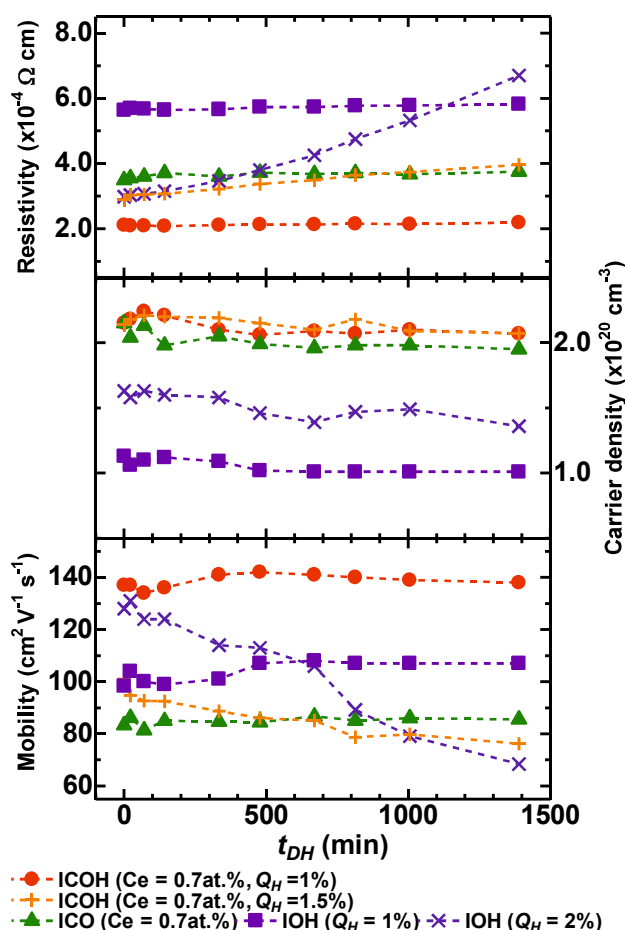


図 5.8 ICO、ICO:H および IO:H における電気的特性のダンプヒート時間 ( $t_{DH}$ ) 依存性。ダンプヒート条件は温度  $85^\circ\text{C}$ 、湿度  $85\%$ 。

## 5.6 表面モフォロジー

図 5.9 は電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) により取得された ICO、ICO:H および IO:H における反射電子 (BSE) 像を示している。すべての薄膜はガラス基板 (Eagle XG) 上に 100 nm の厚さで積層された。成膜に用いたタブレットの  $\text{CeO}_2$  含有量は 3wt.% である。前述の電気光学特性の評価に用いたサンプルを用いて、BSE 像を取得した。200 °C でのポストアニール後における ICO の粒界は 100 nm 以下のサイズで明瞭に観測された (図 5.9a)。ICO:H ( $Q_H = 1\%$ ) のアズデポ膜における粒界構造は観測されておらず、アモルファスであった。これは同一サンプルにおいて XRD パターンが検出されなかった結果と一致している。興味深いことに、ポストアニール後の ICO:H は非常に大きな粒界構造を有することが明らかになった。万華鏡のような特徴的な粒界構造はそれぞれの粒界構造の中心を起点として島状成長していることを示唆しており、ポストアニールによる固相結晶化の過程で結晶が横方向に成長したものと推測される。この要因としては、①Ce と In のイオン半径が類似していること、②Ce が In サイトに置換されていること、③前章で議論した通り歪が低減されていることなどが挙げられる。一方、H を多く含む ICO:H ( $Q_H = 1.5\%$ ) においては、ポストアニール後においてもアモルファス領域が残存していた。200 °C よりも高い温度でポストアニール処理を実施すれば、残存したアモルファス領域の結晶化が進むかもしれない。本研究では SHJ 太陽電池に適用可能な透明電極材料に焦点を絞っており、アニール温度の上限を SHJ 太陽電池と同じ 200 °C に固定した。アニール条件の最適化について改善の余地はあるものの、H が過剰な場合は H 由来の結晶歪が無視できなくなることをこの結果は示している。すなわち、適量の H ( $Q_H = 1\%$ ) は ICO:H にとって良薬となるが、過剰な H ( $Q_H > 1.5\%$ ) は毒に転じる可能性がある。IO:H ( $Q_H = 1\%$ ) の粒界構造は 1  $\mu\text{m}$  を超えるサイズで明瞭に観測された。さらに、H を増加させることで、ICO:H と類似の粒界構造が IO:H ( $Q_H = 2\%$ ) においても観測された。過剰な H は結晶構造 (あるいは粒界構造) の乱れを誘起し、かつ、水素によるイオン衝撃の抑制は歪のさらなる低減にもつながり、これは薄膜性能の安定性にも関係するため (図 5.8 参照)、少量の H で高移動度を実現できる ICO:H の方が IO:H よりも実用性に優れているものと考えられる。

図 5.10 は ICO および ICO:H ( $Q_H = 1\%$ ) の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示している。一軸断面における表面プロファイルが図中に示されている。平均表面粗さ ( $R_a$ ) および二乗平均粗さ ( $R_q$ ) の結果より、ポストアニール後の ICO:H 表面は ICO に比べて平滑であることを示している。高さ 2 nm を超えるシグナルを除去した場合の  $R_a$  はわずか 0.232 nm であった。FE-SEM および AFM の測定結果からは、これらのピークがパーティクルあるいは膜に起因したものかを同定することはできない。2 nm を超える高さのシグナルはすべてのサンプルにおいて同様に観測されたため、これらのピークはパーティクルに由来するものと推定された。一方、ICO:H のアズデポ膜において、1 nm の高

さを有する島構造が観測された。島構造内外の  $R_a$  はそれぞれ 0.257 nm および 0.266 nm である。ポストアニール後の ICO:H において平滑な面が得られていることを考慮すると、これらの島構造を構成する原子がアニール中の固相結晶化プロセス中に膜中へ移動したことにより、島構造がポストアニール後に消失したものと推測される。ポストアニールによる固相結晶化プロセスが高移動度の ICO:H を作製するうえで重要であることをこの結果は示している。

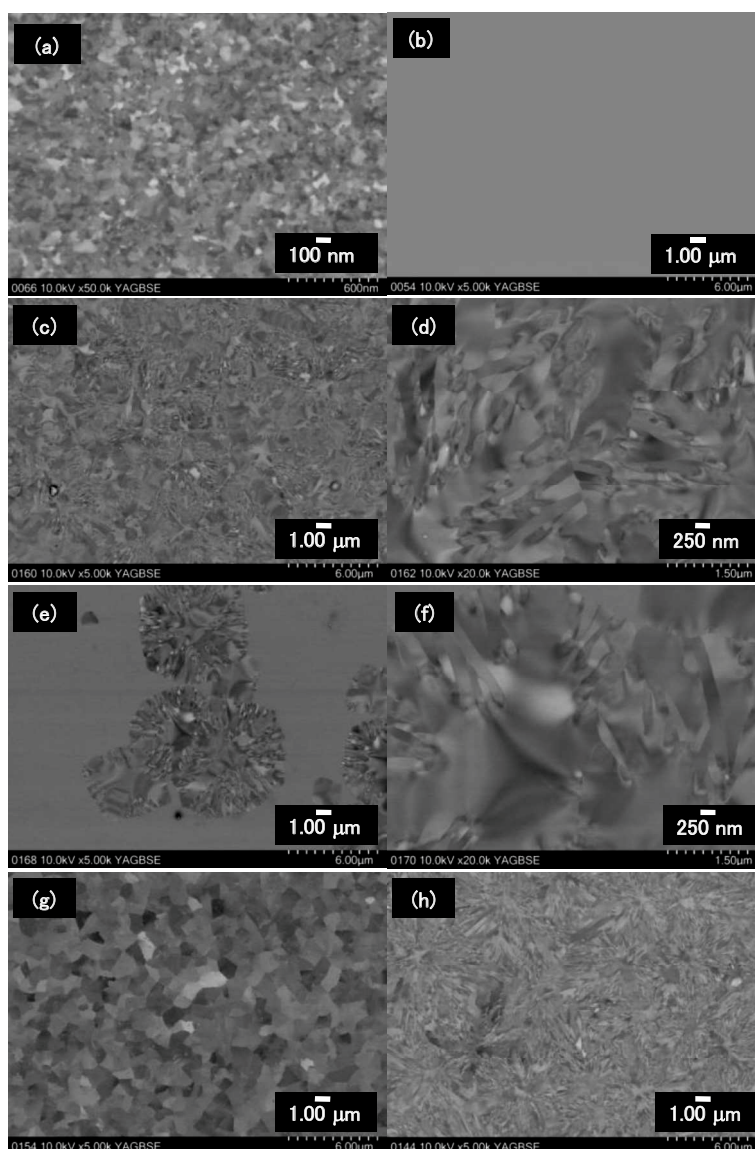


図 5.9 反射電子 (BSE) 像による表面形状。(a) post-annealed ICO、(b) as-deposited ICO:H ( $Q_H = 1\%$ )、(c-d) post-annealed ICO:H ( $Q_H = 1\%$ )、(e-f) post-annealed ICO:H ( $Q_H = 1.5\%$ )、(g) post-annealed IO:H ( $Q_H = 1\%$ )、(h) post-annealed IO:H ( $Q_H = 2\%$ )。

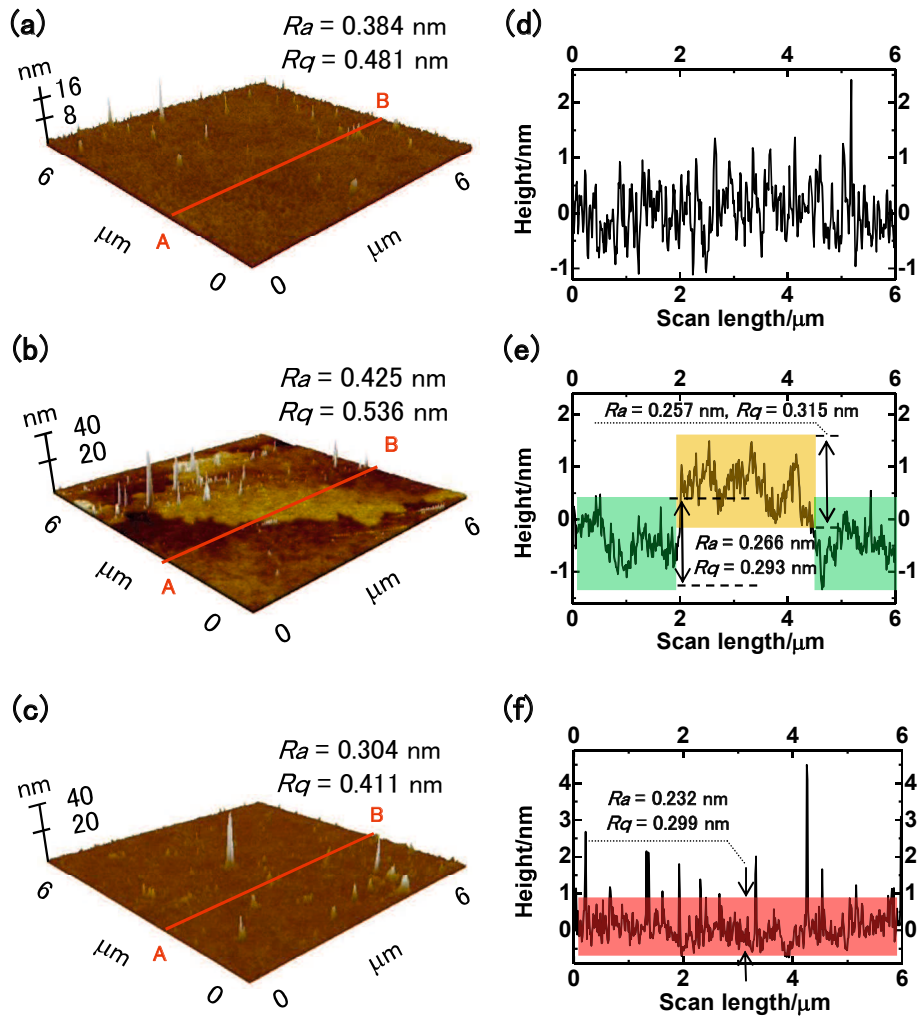


図 5.10 原子間力顕微鏡 (AFM) 像による表面形状。(a) post-annealed ICO、(b) as-deposited ICO:H ( $Q_H=1\%$ )、(c) post-annealed ICO:H ( $Q_H=1\%$ )、(d) - (f) それぞれの AFM 像における A-B 線のプロファイル。

## 5.7 ICO:H の電子構造分析

本節では Ce の電子状態について議論する。Ce は  $Ce^{2+}$ 、 $Ce^{3+}$ 、および  $Ce^{4+}$  の荷電状態を化合物中にとることが知られており、それぞれ 2 ( $f^2$ )、1 ( $f^1$ ) および 0 ( $f^0$ ) の 4f 電子数に対応している。 $Ce^{4+}$  のイオン半径は  $Ce^{3+}$  と  $Ce^{2+}$  に比べて  $In^{3+}$  に近い値をとり、 $Ce^{4+}$  周辺の微小歪を最小化されることを示唆している。直感的に、 $Ce^{4+}$  ドーパントは  $In_2O_3$  にキャリアを与えるために  $In^{3+}$  と置換されるのが好ましいものと推定される。ハイブリダイゼーション効果は基底状態における Ce イオンの価数を乱すかもしれず [9]、いくつかの電子状態は共存している可能性がある。結果として、散乱チャンネルを付加する好ましくない荷電状態が透明導電膜の劣化に関与している可能性がある。このため、ドーパントの荷電状態の制御は太陽電池の透明電極の性能を向上させるために不可欠である。一方、物理的な観点から、Ce は興味深い元素でもある。Ce は 4f 状態の多数の価数に起因して、種々の化合物中で価数の変動を示す。従って、電気的および化学的な強い相関がはっきりと表れる。4f 電子状態の振る舞いは主に共鳴光電子分光により調査されてきた [10]。光電子のシグナルは 3d-4f の吸収域において劇的に強まる。これは  $3d^{10}4f^0-3d^{10}4f^{n-1}\epsilon$  および  $3d^{10}4f^n-3d^94f^{n+1}-3d^{10}4f^{n-1}\epsilon$  チャンネルの共鳴に起因する（ここで  $\epsilon$  は光電子の電子状態を意味する）。光電子シグナルの共鳴は価数状態に起因した 4f 部分殻を特定することができる。しかしながら、この利用はオージェ減衰チャンネルのオーバーラップにより限定される。ほとんどの場合、Ce 3d-4f の共鳴光電子分光スペクトルはオージェの影響を受けない最も低いエネルギー吸収ピークにおける励起により観測されてきた [11]。しかしながら、ICO:H の Ce 濃度は薄く、Ce 原子は互いに隔離されているため、オージェ減衰チャンネルは減少される。そこで、共鳴光電子分光法により ICO:H における Ce の電子状態の解明を試みた。

図 5.11 は (a) 価電子帯全域における硬 X 線光電子分光 (HAXPES) スペクトル、(b) フェルミレベル近傍まで拡大した HAXPES スペクトル、(c) 価電子帯の軟 X 線スペクトル、(d) フェルミレベル近傍まで拡大した軟 X 線スペクトルとの比較をそれぞれ示している。図 5.11b および d において、価電子帯上端-バンドギャップ-伝導帯下端のスペクトルは図中に  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  として示されている。図 5.10a は ICO:H の価電子帯は主に 3–8 eV の O 2p と 9 eV 付近の In 5d から成ることを示している。3–8 eV に分布する O 2p のイオン化断面積は軟 X 線領域における 9 eV 付近の In 5s と比較して大きい。この関係は HAXPES 領域において反転される [12, 13]。これは図 5.11a と c のスペクトル形状の違いに起因する。価電子帯は線形的に減少するバンド端がベースラインと交わる点により決定され、2.95 eV (図 5.11a、バルク情報を含むスペクトルより算出) および 3.18 eV (図 5.11c、表面情報を含むスペクトルより算出) と見積もられた。この値の違いは表面において 0.23 eV 下方にバンドが曲がっているものと解釈される。興味深いことに、ICO:H のアズデポ膜はアモルファス構造で、アニール中に固相結晶化することが XRD



の結果より示されているが、図 5.11 に示された特徴はアズデポ膜とアニール後膜との間で類似している。これは ICO:H の化学結合が指向性の弱いイオン結合であることを示唆している。図 5.11b および d において、占有準位がバンド内に存在することがわかる。フェルミレベルとそれから 1 eV 下方の  $\alpha$  に対応するこぶ状の領域と、 $\gamma$  で示される価電子帯側からバンドギャップ内に裾を引くテール状態と、 $\alpha$  と  $\gamma$  の間の  $\beta$  で示される領域において、スペクトルは区別される。アニール後にこれらの特徴は顕著でなくなる。図 5.11d において、 $\alpha$  と  $\gamma$  領域の特徴は図 5.11b に比べてあまり顕著に表れていない。 $\beta$  領域の特徴は 1.5–2.5 eV のエネルギー領域において支配的である。

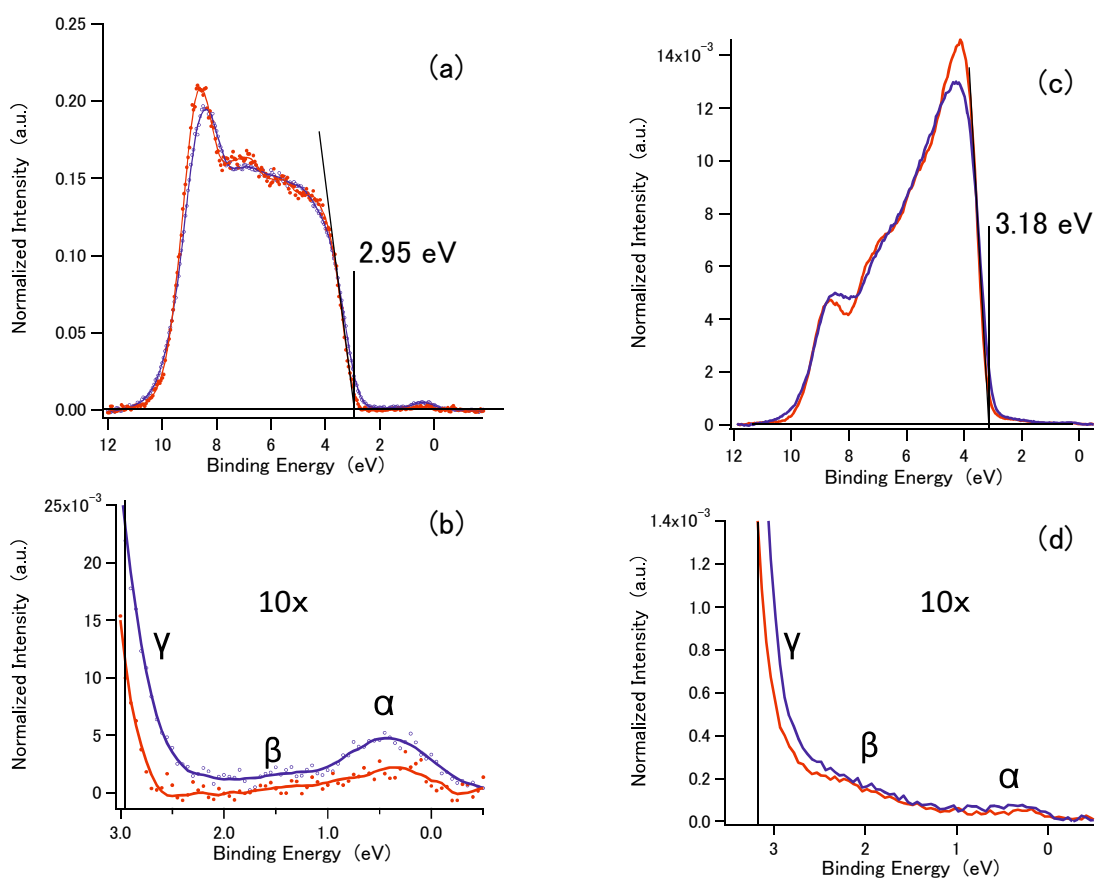


図 5.11 ICO:H におけるアズデポ膜 (図中青色) およびアニール後膜 (図中赤色) の価電子帯スペクトル。(a) 硬 X 線 (5.4 keV) 励起、(c) 軟 X 線 (870 eV) 励起。価電子帯上端および伝導帯下端近傍のスペクトルを (b) 硬 X 線励起および (d) 軟 X 線励起にそれぞれ示す。 $\alpha$ 、 $\beta$  および  $\gamma$  で表記されているように、3 つのバンドギャップ状態が確認される。

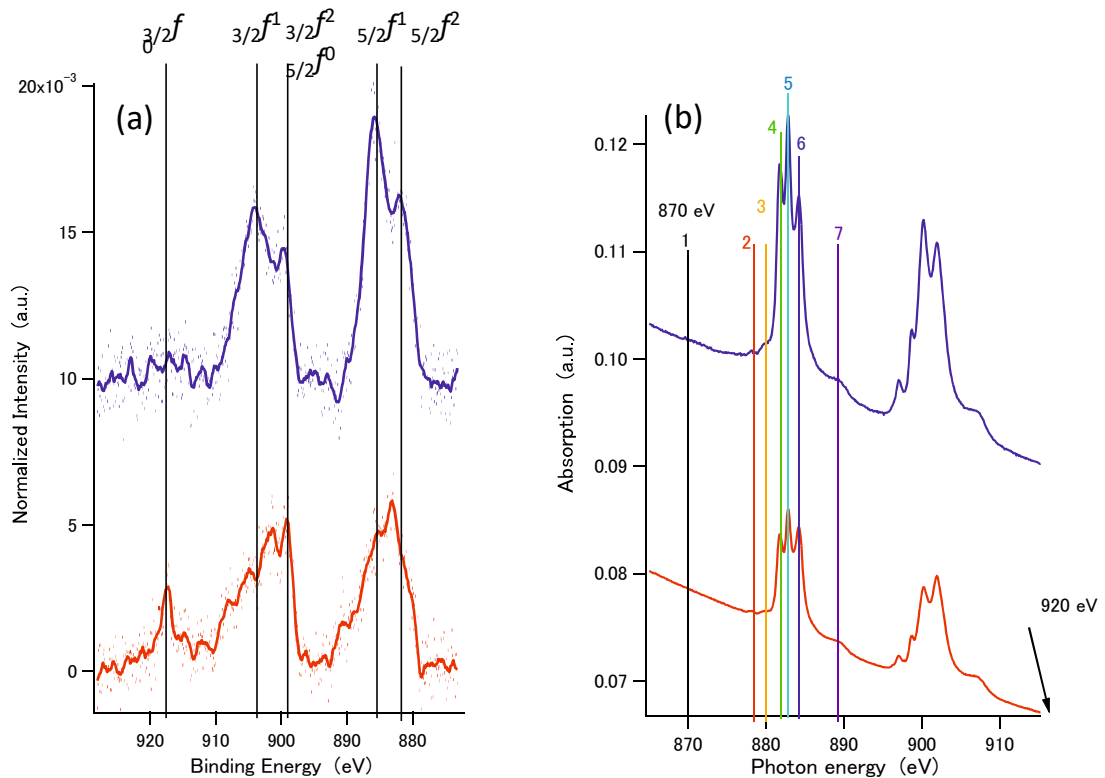
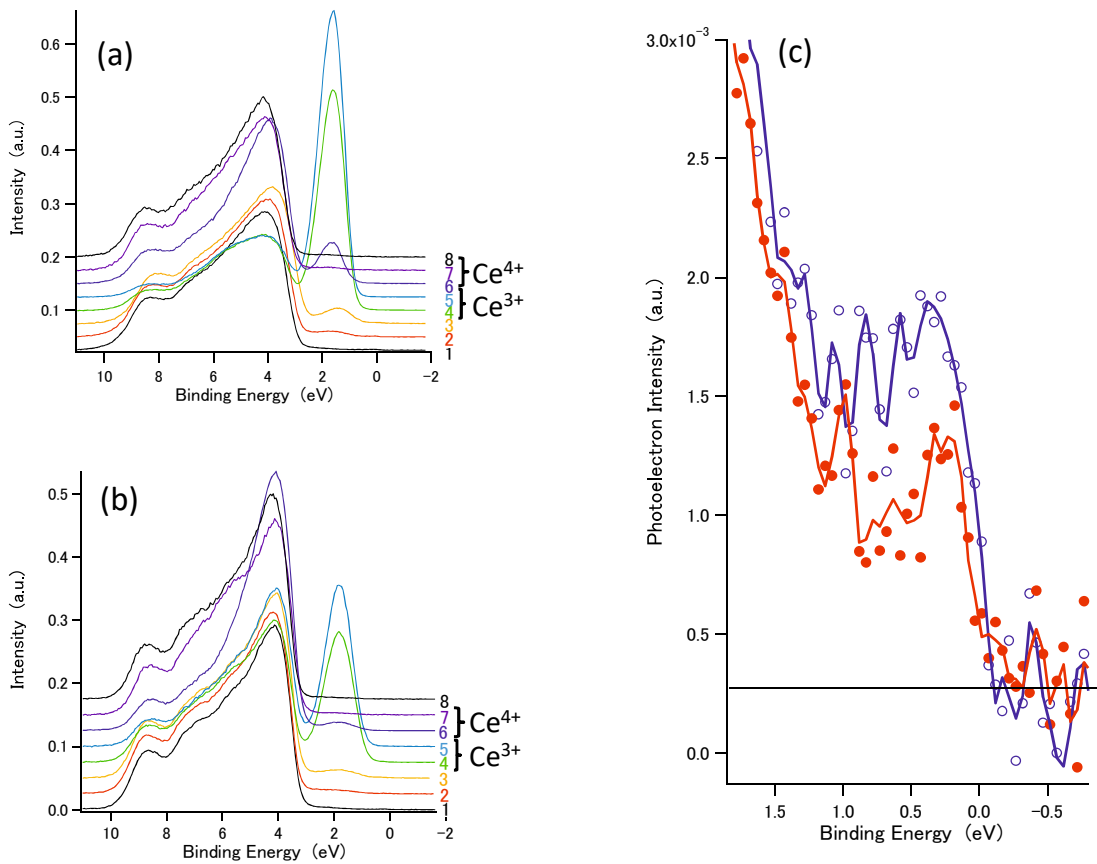


図 5.12 (a) ICO:H におけるアズデポ膜 (図中青色) およびアニール後膜 (図中赤色) の Ce 3d 硬 X 線光電子分光 (HXPES) スペクトル。(b) ICO:H におけるアズデポ膜 (図中青色) およびアニール後膜 (図中赤色) の Ce 3d-4f 吸収スペクトル。

図 5.12 (a) は ICO:H におけるアズデポ膜とアニール後膜の Ce 3d スペクトル (HAXPES) を示している。 $f^0$ 、 $f^1$  および  $f^2$  の成分がスピン軌道分裂成分により重なっている [14, 15]。アズデポ膜では  $f^0$  成分は現れず、アニールによって増加している。また、アズデポ膜では  $f^1$  成分が強いのが特徴的である。終状態のハイブリダイゼーション効果により、初期状態のスペクトル強度は  $3d^{10}4f^0$ 、 $3d^{10}4f^1$  および  $3d^{10}4f^2$  の比に直接的に関与しない。しかし、より低い励起エネルギーで測定された  $\text{CeO}_2$  および  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  の XPS スペクトルの報告 [14] について言及すると、アズデポ膜のスペクトルは弱い  $\text{Ce}^{2+}$  の特徴を有する  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  に類似している。

図 5.12 (b) は ICO:H におけるアズデポ膜とアニール後膜の Ce 3d X 線吸収スペクトル (XAS) を示している。これらのスペクトルは 2 つのピーク構造により構成されている。すなわち、 $3d_{5/2}$  および  $3d_{3/2}$  におけるスピン軌道分裂に対応している [15]。878、880、881.7、883、884 および 889 eV に表れる 6 つのスペクトルピーク/ショルダー (図中 No. 2–7) が確認される。Mitra 等が報告した  $\text{CeO}_2$  および  $\text{CeF}_3$  の XAS スペクトルより [16]、881.7 eV (図中 No. 4) および 883 eV (図中 No. 5) のピークは  $\text{Ce}^{3+}$  に、884 eV (図中 No. 6) および 889 eV (図中 No. 7) は  $\text{Ce}^{4+}$  にそれぞれ帰するものと同定した。





**図 5.13** Ce 3d-4f における光電子分光スペクトル。(a) アズデポ膜、(b) アニール後膜。図中 No. 1–8 は励起エネルギー毎のスペクトルを表しており、(c) アズデポ膜および (d) アニール後膜における Ce 3d-4f X線吸収スペクトル (XAS) の図 5.12b 中に記載されている番号に対応している。(c) アズデポ膜 (図中青色) およびアニール後膜 (図中赤色) のフェルミレベル近傍を拡大した価電子帯スペクトル。

価電子帯の光電子スペクトルは上述の 6 つの光子エネルギーに加え、低エネルギー側の 870 eV (図中 No. 1) の吸収端および上端の 3d 吸収である 920 eV (No. 8) において測定された。図 5.13a および b はアズデポ膜およびアニール後膜の結果をそれぞれ示している。870 eV および 920 eV において得られた非共鳴状態でのスペクトル形状はアズデポ膜およびアニール後膜において本質的に一致している。オージェ構造のオーバーラップの痕跡がないことはこれらのスペクトルから明らかであり、Ce 3d 殻から空の Ce 4f へ励起された電子は他の Ce 4f 電子を放出するために直接的に Ce 3d のホールと再結合するまで自由にはなれず、すなわち Ce 4f のハイブリダイゼーションが弱いことを示している。バンドギャップ内における共鳴増大は Ce<sup>3+</sup> 本来 (初期状態) の価数から励起することに帰する。一方、価電子帯での増大は Ce<sup>4+</sup> 本来 (初期状態) の価数からの励起による。注目すべきことに、Ce<sup>3+</sup> の励起に起因する共鳴はアズデポ膜において支配的

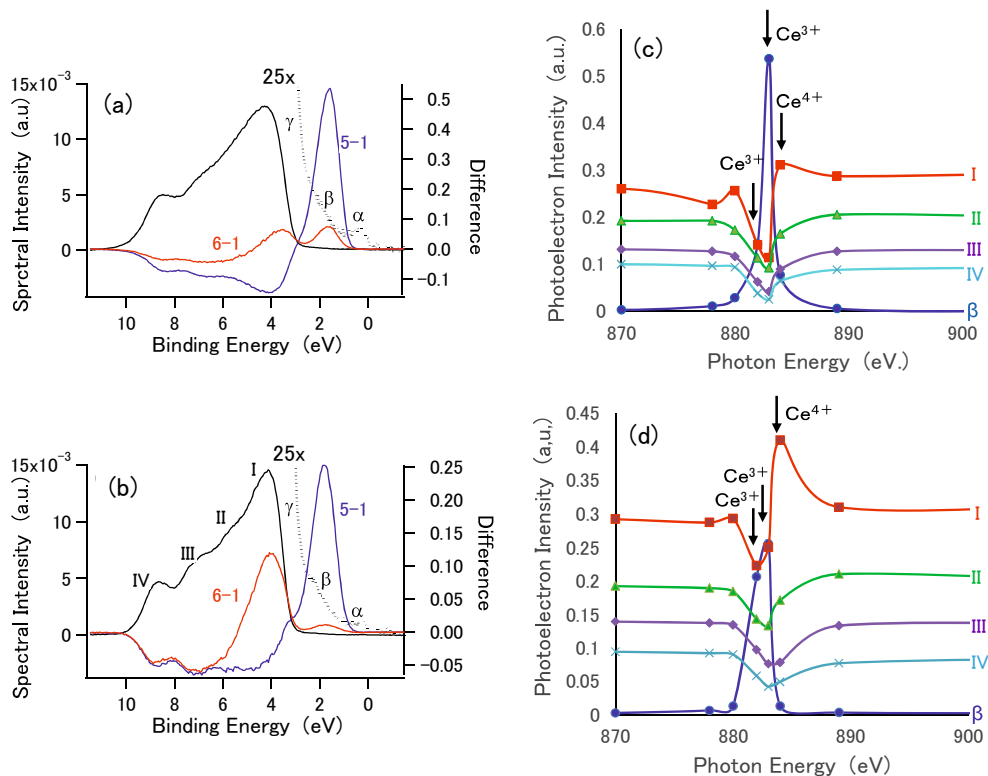


図 5.14 (a) アズデポ膜および (b) アニール後膜における価電子帯域における非共鳴および共鳴増感スペクトルの重ね合わせ。黒色の実線：非共鳴価電子帯スペクトル。黒色の破線：25 倍縦軸方向に拡大された伝導帯下部の価電子帯スペクトル。青色の実線： $\text{Ce}^{3+}$  共鳴励起によるスペクトル。赤色の実線： $\text{Ce}^{4+}$  共鳴励起によるスペクトル。(c) アズデポ膜および (d) アニール後膜における価電子帯の共鳴プロファイル。青色丸印、赤色四角印、緑色三角印、紫色菱形印、水色クロス印はそれぞれ  $\beta$ 、I、II、III、IV バンドを示している。

であり、 $\text{Ce}^{4+}$  の共鳴はアニール後に増大している。図 5.13c はアズデポ膜（青色）およびアニール後膜（赤色）におけるフェルミレベル近傍の非共鳴スペクトルを比較したものである。ポストアニール処理を実施した ICO:H はアズデポ膜に比べて強勢でないフェルミ端構造が示されている。これは、ICO:H のキャリア密度がアニール前後で  $3.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  から  $2.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  に減少している結果と矛盾していない。

図 5.14a および b における黒の実線は非共鳴価電子帯スペクトルである。価電子帯は I、II、III、IV でラベルされた 4 成分で構成されている。バンド I は  $\text{O } 2p$  の状態に関与している。バンド II および III は  $\text{In } 5p$  と  $\text{O } 2p$  とのハイブリダイゼーションに関与している。バンド IV は  $\text{In } 5s$  および  $\text{O } 2p$  の混成軌道に起因している。アズデポ膜に関して、バンド I および IV は明瞭に観測されているが、バンド II および III のピークは

不鮮明である。アニール後膜に関して、バンド I、II、III、IV のピークがアズデポ膜に比べて明瞭に観測されている。ポストアニール処理は In 5s および O 2p の間に加え、In 5p および O 2p の間のハイブリダイゼーションの増強を導くものと考えられる。図 5.13a および b における 883 eV (#5) および 870 eV (#1)、884 eV (#6) および 870 eV (#1) の違いは同図内に重ねられている。前者は  $Ce^{3+}$  の共鳴成分に対応しており、後者は  $Ce^{4+}$  の共鳴成分に対応している。優勢な  $Ce^{3+}$  の共鳴増感は狭い  $\beta$  バンドのエネルギー領域において起こり、Ce 4f と O 2p との間の反結合状態に対応している。非共鳴構造も明瞭に観測されている。 $Ce^{4+}$  励起は  $\beta$  および I バンドのとても弱い共鳴とともに、II および IV バンド間領域における弱い非共鳴を引き起こす。 $Ce^{3+}$  励起における  $\beta$  バンドの共鳴は減少し、一方で  $Ce^{4+}$  励起でのバンド I における共鳴はポストアニール処理により増感される。これは  $Ce^{3+}$  に対する  $Ce^{4+}$  の濃度がポストアニール処理により増大することを示している。

共鳴現象を正しく理解するために、アズデポ膜およびアニール後膜における  $\beta$ 、I、II、III、IV バンドの強度は励起光子エネルギーの関数として図 5.14c および d にそれぞれプロットされている。アズデポ膜について、 $\beta$  バンドは  $Ce^{3+}$  吸収ピークにおける高い  $q$  値を有するほとんど対称な共鳴プロファイルを示している。一方、II、III、IV バンドは 0 に近い  $q$  値を有するほぼ完全な非共鳴プロファイルを示している。バンド I のプロファイルは非対称な弱いピークと沈んだ状態との間にある。この場合の  $q$  値は 0.5 程度と見積もられる。アニール後膜について、 $Ce^{3+}$  ピークでの  $\beta$  共鳴はほぼ対称だが、アズデポ膜と比較して半分となる。一方、バンド I は非対称なプロファイルを示している。この場合の  $q$  値は 0.5 と 1 の間と見積もられ、アズデポ膜よりも若干大きい。II、III、IV バンドはアズデポ膜同様ほぼ完全な非共鳴プロファイルを示している。これらの結果は、共鳴プロファイルの観測が価電子帯における特定の軌道状態を特定できる有力なツールであることを示している。

$\alpha$  によって定義される構造は Ce 3d-4f 励起 (Ce 4f の派生状態に関与しない) において共鳴を示さなかった。 $\beta$  バンドと比較すると、図 5.11b および d に示したように、 $\alpha$  は軟 X 線スペクトルよりも硬 X 線スペクトルによってより区別される。Ce 4f と Ce 5s-5p 副殻の光イオン化断面積の比率が硬 X 線領域において小さくなり、軟 X 線において大きくなるという実験事実を考慮すると、 $\alpha$  バンドは In 5s-5p 状態に由来するものと特定される。アモルファスである ICO:H のアズデポ膜について、 $\alpha$  は同時ドーピングされた H および  $In^{3+}$  イオンに対して 26% 大きい  $Ce^{3+}$  イオン [9] の無秩序な配置に由来し、 $\alpha$  の電子状態は低い移動度 ( $32 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) を伴い局在するだろう。図 5.11 および図 5.13c はポストアニール処理により多結晶構造となった ICO:H 膜における局在および拡張された電子が両立することを示している。 $Ce^{4+}$  濃度がトラップ準位密度を超えたとき、過剰キャリアは  $In_2O_3$  マトリックスの拡張された伝導帯状態へ流入する。 $\gamma$  の裾状態は O 2p に由来するものと考えられる。この割り当ては  $\gamma$  が硬 X 線スペクトルよりも軟 X 線スペクトル

ルにおいて $\alpha$ と比較してより顕著であるという実験事実と矛盾していない。ポストアニール処理は $\gamma$ の裾状態を低減していることは図5.11bより明らかである。

上述の分析に基づき、図 5.15 に ICO:H におけるアズデポ膜およびアニール後膜のバンド構造の模式図をそれぞれ示す。共通の特徴は最近傍 O 原子の  $2p$  状態に弱く混成している  $\text{In}^{3+}$ に置換した  $\text{Ce}^{4+}$ の狭い  $4f$ 状態の存在である。 $\text{Ce}^{4+}$ イオンは  $\text{In}^{3+}$ イオンサイトに置換される。最近傍 O 原子の  $2p$  軌道を伴うこれらのハイブリダイゼーションは比較的強いものと推測される。それらは同時に  $\text{In } 4s$  および  $4p$  軌道状態との弱いハイブリダイゼーションも有する。これは  $\text{Ce } 4f\text{-O } 2p\text{-In } 4s4p$  の混成した状態を引き起こす。ドナー状態の波動関数は伝導帯底近傍の波動関数を構成する。オーバーラップしたドナーの波動関数は不純物バンドを伝導帯バンドへの取り込みをもたらす（図 5.15 における黄緑色の領域）、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度の高いキャリア密度が得られる。 $\text{Ce}$  不純物周囲のポテンシャルの変動はトラップ準位の分布をもたらす、アニール後膜における $\alpha$ バンドに対応する（図 5.15 における黄色の領域）。このバンドは伝導帯直下に位置する。

$\text{Ce}^{3+}$ に関して、 $\text{Ce } 4f$ 軌道のうち半分が O  $2p$  とのハイブリダイゼーションが起こり、O  $2p$  と類似した結合状態が図 5.15 における赤紫色の領域 (bonding) に出現する。O  $2p\text{-Ce } 4f$ と相互作用する  $\text{In } 5s\text{-}5p$  のハイブリダイゼーションも存在する。 $\text{In}^{3+}$ イオン半径との大きなミスマッチに起因して  $\text{Ce}^{3+}$ イオンは  $\text{In}^{3+}$ イオンサイトに適合せず、局所的に深刻な格子歪を生じさせる。従って、 $\text{Ce}^{3+}$ の非結合状態は  $\beta$ に対応する  $\text{Ce } 4f$ の狭いバンドに局在し、図 5.15 における赤紫色の領域 (antibonding) に出現する。 $\text{Ce}^{3+}$ はキャリアを生じさせず、散乱ポテンシャルを挿入するだけである。

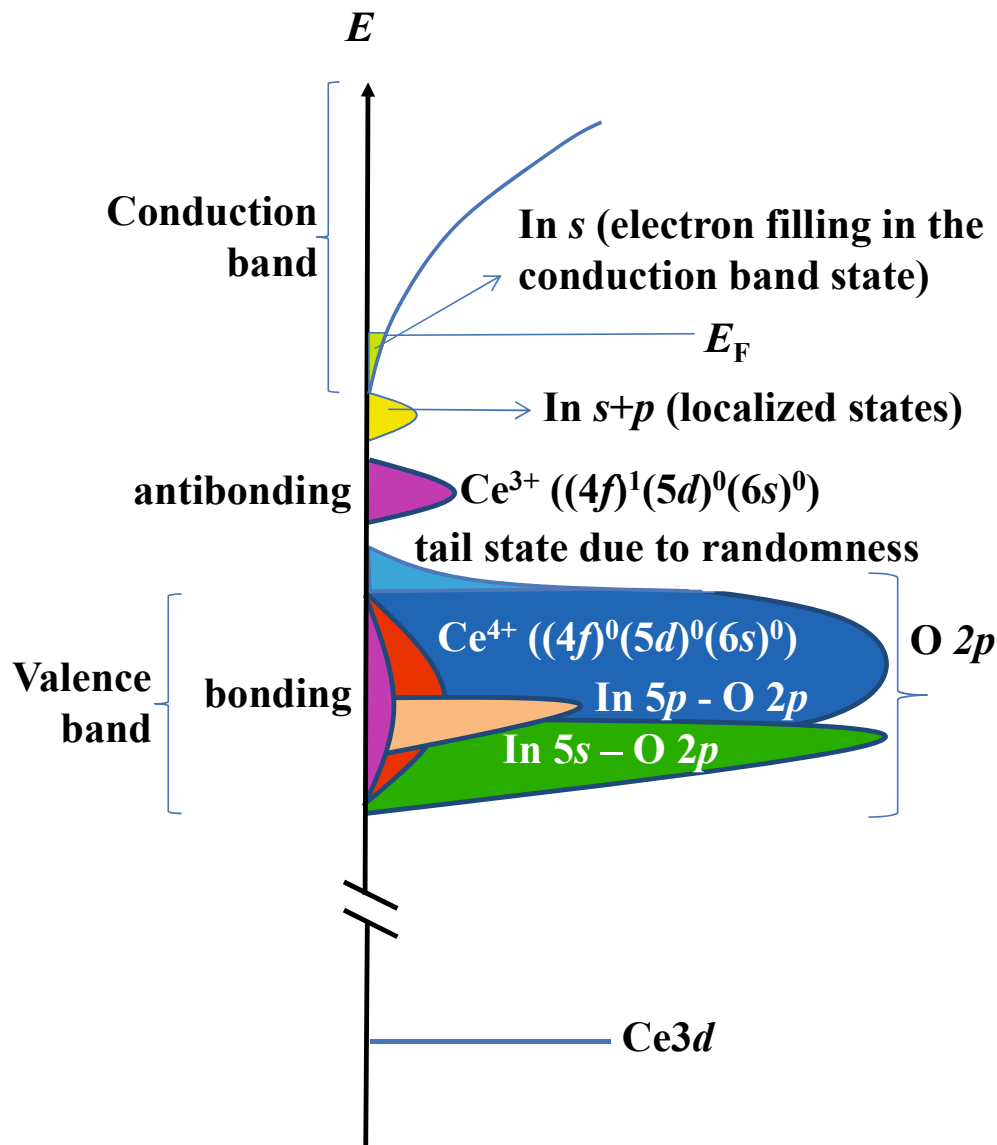


図 5.15 実験結果より推定される ICO:H の電気構造。アズデボ膜およびアニール後膜の共通点は  $\text{Ce}^{3+}$  および  $\text{Ce}^{4+}$  の共存である。 $\text{Ce}^{4+}$  イオンは  $\text{In}^{3+}$  イオンに置換され、 $\text{O } 2p$ 、 $\text{In } 4s$ 、 $\text{O } 2p$  と相互作用する  $4p$  とのハイブリダイゼーションが引き起こされる（図中赤色の状態）。 $\text{Ce}^{3+}$  のイオン半径は  $\text{In}^{3+}$  に比べ大きいため、マトリックス内に格子歪が取り込まれ、 $\text{O } 2p$  とのハイブリダイゼーションは弱まり、バンドギャップ内の  $\text{O } 2p$  結合状態を生じさせる。 $\text{Ce}^{4+}$  に起因する過剰電子の一部は伝導帯下部（図中黄緑色の領域）に遷移し、残りは深い準位（図中黄色の領域）に局在される。

## 5.8 結言

高移動度を有する太陽電池用透明導電膜の実現化を目的とした電子材料である  $\text{In}_2\text{O}_3$  の材料設計を着想し、薄膜成長および薄膜特性の評価を行った。具体的には、有効なドーピング技術に対する研究開発として、3つの下記事項を検討した。(i) In 置換型添加元素であること、(ii) 残留応力を軽減すべく、6配位  $\text{Ce}^{4+}$  (キャリア生成のための添加元素) のイオン半径 (0.104 nm) は、6配位  $\text{In}^{3+}$  のイオン半径に近い (0.094 nm) ことに着眼したこと、かつ (iii) 局所的格子歪みの原因となる酸素空孔密度の低減化を図るべく、In に比べて酸素親和性の大きな元素 Ce ドープが有効である、ことである。上記3つをドーピングに関する指導原理として考案し、その全てを本章で議論した。

Ce の化学結合状態分析の結果として、Ce 4*f* および O 2*p* の間で弱く混成した  $\text{Ce}^{3+}$  および  $\text{Ce}^{4+}$  の両方が存在し、 $\text{Ce}^{4+}$  は  $\text{In}^{3+}$  サイトに置換されることが明らかになった。ポストアニールは  $\text{Ce}^{3+}$  に対する  $\text{Ce}^{4+}$  の相対的な比率を高め、 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + e^-$  で生成される過剰電子は電子間反発効果が十分小さい伝導帯下部を占有した結果、高い移動度が観察される透明導電膜が実現されたと結論した。

## 5 章 参考文献

- [1] E. Pfender, Electric Arcs and Arc Gas Heaters, in: M. N. Hirsh, H. J. Oskam (Eds.), Gaseous Electronics, Vol. 1, Academic, New York, 1978, p. 302.
- [2] N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jove, T. Roisnel, J. Solid State Chem. **135**, 140 (1998).
- [3] T. Pisarkiewicz, K. Zakrzewska, E. Leja, Thin Solid Films **174**, 217 (1989).
- [4] H. Brooks, Phys. Rev. **79**, 1013 (1950).
- [5] R. B. Dingle, Phil. Mag. **46**, 831 (1955).
- [6] J. Y. W. Seto, J. Appl. Phys. **46**, 5247 (1975).
- [7] M. M. Masis, S. De Wolf, R. W. Robinson, J. W. Ager, C. Ballif, Adv. Electron. Mater. **3**(5), 1600529 (2017).
- [8] T. Tohsophon, A. Dabirian, S. De Wolf, M. M. Masis, C. Ballif, Apl Materials **3**(11), 116105 (2015).
- [9] E. Kobayashi, Y. Watabe, T. Yamamoto, Appl. Phys. Express **8**, 015505, (2015).
- [10] A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Ônuki, S. Suga, Nature **403**, 396 (2000).
- [11] E. -J. Cho, R. -J. Jung, B. -H. Choi, S. -J. Oh, T. Iwasawaki, A. Sekiyama, S. Suga, Phys. Rev. B **67**, 155107 (2003).
- [12] J. J. Yeh, I. Lindau, At. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985).
- [13] M. B. Trzhaskovskaya, V. K. Nikulin, V. I. Nefedov, V. G. Yarzhemsky, Atomic Data and Nuclear Data Tables **92**, 245 (2006).
- [14] A. Kotani, H. Ogasawara, J. Electron Spectrosc. **60**, 257 (1992).
- [15] F. Strigari, M. Sundermann, Y. Muro, K. Yutani, T. Takabatake, K.-D. Tsuei, Y. F. Liao, A. Tanaka, P. Thalmeier, M. W. Haverkort, L. H. Tjeng, A. Severing, J. Electron Spectrosc. **199**, 56 (2015).
- [16] C. Mitra, Z. Hu, P. Raychaudhuri, S. Wirth, S. I. Csiszar, H. H. Hsieh, H. -J. Lin, C. T. Chen, L. H. Tjeng, Phys. Rev. B **67**, 092404 (2003).

## 第 6 章 曲線因子の改善による SHJ 太陽電池の高効率化

### 6.1 諸言

第 4 章に示した光照射によるパッシベーション改善処理と、第 5 章で議論した高移動度を有する ICO:H 透明電極とを SHJ 太陽電池に適用し、曲線因子 ( $FF$ ) の改善を図った。移動度およびキャリア密度が異なる種々の透明電極を用いた SHJ 太陽電池を作製し、その出力特性の評価を実施した。

本章では、光電変換層に製造方法の異なる 2 種類の  $c$ -Si を用いた。すなわち、産業界で広く利用されている Cz Si と次世代の低コスト技術として期待されている Epi Si (2.4 節を参照) である。Cz Si と Epi Si との間のバルク品質に由来する太陽電池の性能差を比較し、Epi Si の積層欠陥に由来する課題について議論した。

### 6.2 試料構造

本節では、本章で用いた試料構造について述べる。図 6.1 に 7 つの SHJ 太陽電池構造 (a-g) を示す。これらの試料は光照射によるパッシベーション性能の向上と高移動度の ICO:H を適用した太陽電池の出力特性とを調べるために用いた。図 6.1a に示す sample set A は、実用サイズである  $243.4 \text{ cm}^2$  の Cz Si 基板から構成され、3 本のバスバー電極を有しており、複数の透明電極を適用した SHJ 太陽電池の出力特性を調べるために用いた。Fig 6.1b に示す sample set B は、実用サイズである  $243.4 \text{ cm}^2$  の Cz Si 基板から構成された SHJ 太陽電池であり、バスバーレス構造である。Fig 6.1c に示す sample set C は、実用サイズである  $243.4 \text{ cm}^2$  の Epi Si 基板から構成される SHJ 太陽電池であり、バスバーレス構造である。Fig 6.1d に示す sample set D は、基板の積層欠陥と出力特性との関係を調べるために用いた SHJ 太陽電池であり、Cz Si あるいは Epi Si から構成される  $4 \text{ cm}^2$  の小面積セルである。Fig 6.1e および f に示す太陽電池 ( $243.4 \text{ cm}^2$ ) は、出力特性のマッピングを測定するために用いた SHJ 太陽電池であり、sample set E は  $n$ -a-Si:H 側積層面に積層欠陥 (stacking fault, SF) を有し、sample set F は  $p$ -a-Si:H 側積層面に SF を有する。Fig 6.1g に示す sample set G は、実用サイズである  $243.4 \text{ cm}^2$  の Epi Si 基板から構成された SHJ 太陽電池であり、リアエミッタ構造でかつ、バスバーレス構造である。



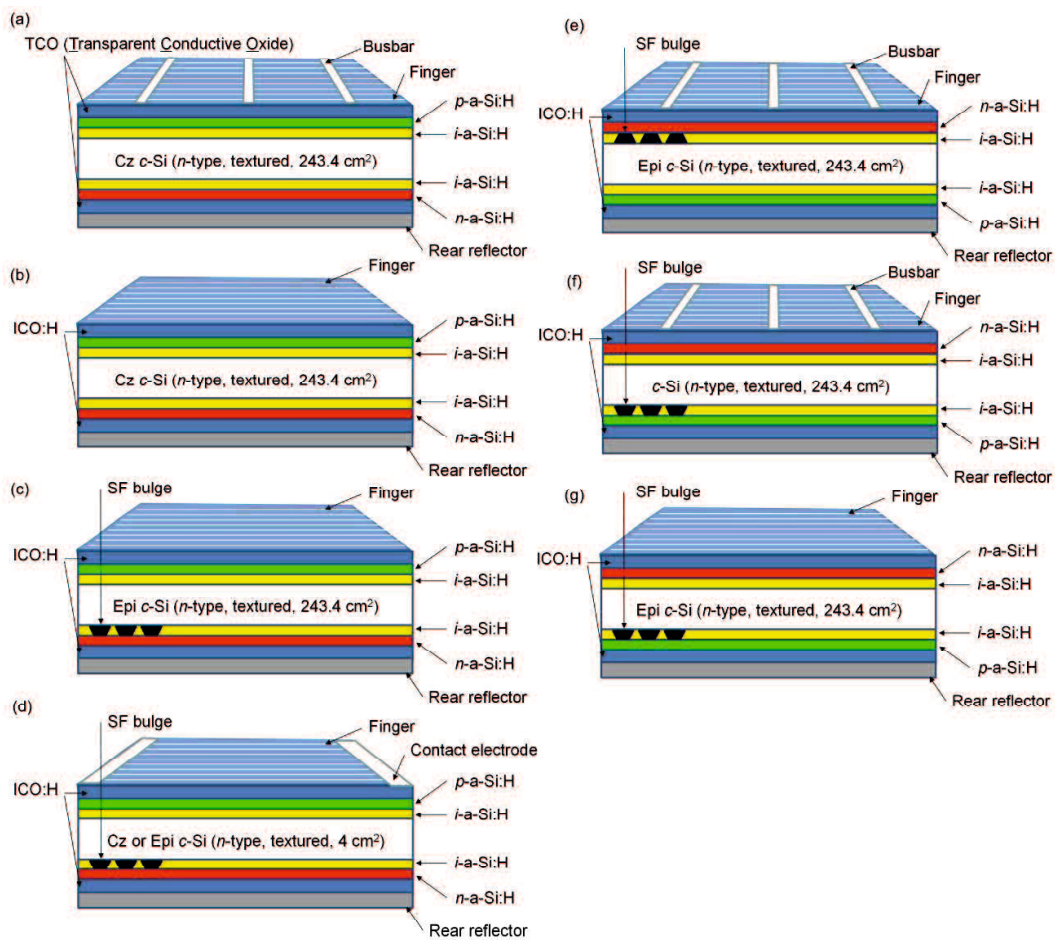


図 6.1 SHJ 太陽電池の構造。(a) Sample set A: 3 バスバーを有する Cz Si を用いたフロントエミッタ構造 (ICO:H を含む種々の TCO 材料を適用した SHJ 太陽電池の出力特性を評価)。(b) Sample set B: バスバーレスな Cz Si を用いたフロントエミッタ構造 (商用化されているマルチワイヤーモジュールに適用可能な構造、最適化された ICO:H を有する SHJ 太陽電池セルの出力特性を評価)。(c) Sample set C: バスバーレスな Epi Si を用いたフロントエミッタ構造 (Epi Si を光電変換層とした SHJ 太陽電池セルの出力特性を評価、構造 b の出力特性と比較、stacking fault:SF は *n-a-Si:H* 側積層面)。(d) Sample set D: バスバーレスな Cz Si および Epi Si を用いた小面積のフロントエミッタ構造 (Epi Si 中の積層欠陥が太陽電池の出力特性に与える影響を調査するために使用、意図的に積層欠陥が多いサンプルも準備、SF は *n-a-Si:H* 側積層面)。(e) Sample set E: 3 バスバーを有する Epi Si を用いたリアエミッタ構造 (バスバー電極は測定器の集電用プローブとの電気的な接触を持たせるために具備、電流マッピング測定に使用、SF は *n-a-Si:H* 側積層面)。(f) Sample set F: 3 バスバーを有する Epi Si を用いたリアエミッタ構造 (電流マッピング測定に使用、SF は *p-a-Si:H* 側積層面)。(g) Sample set G: バスバーレスな Epi Si を用いたリアエミッタ構造 (本研究で最適化された Epi SHJ 太陽電池セル構造、SF は *p-a-Si:H* 側積層面)。

### 6.3 ICO:H を適用した SHJ 太陽電池

SHJ 太陽電池セルの試験に用いた透明電極材料の薄膜特性値を表 6.1 に示す。表中に示されているプラズマ波長 ( $\lambda_{pe}$ ) は以下の式で与えられる。

$$\lambda_{pe} = \frac{1}{\omega_{pe}} = \sqrt{\frac{\varepsilon m^*}{nq^2}}, \quad (6-1)$$

$\omega_{pe}$  はプラズマ周波数、 $\varepsilon$  は誘電率、 $m^*$  は電子の有効質量、 $q$  は電気素量を表している。式 (6-1) を用いて、 $\varepsilon = 4.0 \varepsilon_0$  [1] ( $\varepsilon_0$  は真空誘電率)、 $m^* = 0.3m_0$  [2] ( $m_0$  は自由電子の静止質量) を仮定して  $\lambda_{pe}$  を算出した (表 6.1 参照)。波長の関数である消衰係数はプラズマ振動に起因して  $\lambda_{pe}$  近傍で増加する。この現象はカットオフとして知られている [1]。

**表 6.1** 図 6.2 に記載された透明電極の電気光学的な特性。ICO:H ( $Q_H = 1\%$ )、ICO ( $Q_H = 0\%$ )、ITO ( $Q_H = 0\%$ )、IO:H ( $Q_H = 1\%$ )、IO:H ( $Q_H = 2\%$ ) の特性値を示す。

Material	H <sub>2</sub> gas flow ratio $Q_H$	Resistivity $\rho$ ( $\times 10^{-4}$ $\Omega$ cm)	Carrier density $N$ ( $\times 10^{20}$ $\text{cm}^{-3}$ )	Hall mobility $\mu_H$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	Plasma wavelength $\lambda_{pe}$ ( $\mu\text{m}$ )	Optical band gap $E_{opt}$ (eV)
ICO:H	1.0%	2.21	2.01	141	2.58	3.84
ICO	0%	4.07	1.93	79.3	2.63	3.82
ITO	0%	2.48	9.72	25.9	1.17	4.24
IO:H	1.0%	5.60	1.20	92.8	3.34	3.77
IO:H	2.0%	3.19	1.87	105	2.67	3.81

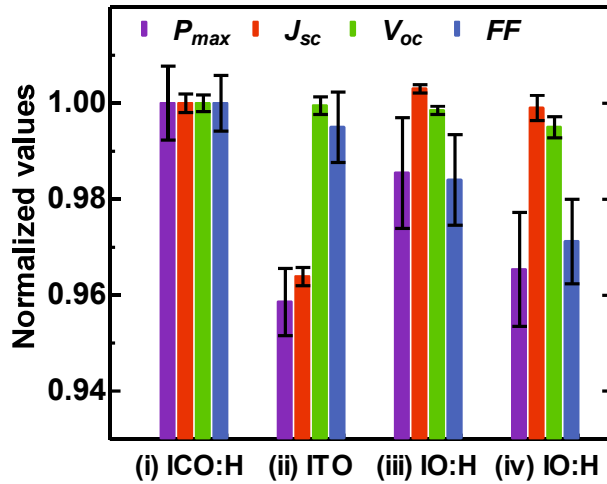


図 6.2 規格化された SHJ 太陽電池 (sample set A) の最大出力 ( $P_{max}$ )、短絡電流密度 ( $J_{sc}$ )、開放電圧 ( $V_{oc}$ ) および曲線因子 ( $FF$ )。 (i) ICO:H ( $Q_H=1\%$ )、(ii) ITO ( $Q_H=0\%$ )、(iii) IO:H ( $Q_H=1\%$ )、(iv) IO:H ( $Q_H=2\%$ )。それぞれの値は ICO:H セルの特性値により規格化されている。エラーバーは標準偏差を示す。

図 6.2 は薄膜特性が異なる透明電極 (ICO:H、ITO、IO:H) により構成される SHJ 太陽電池の最大出力 ( $P_{max}$ )、 $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$  および  $FF$  を示している。それぞれの特性値は ICO:H セルの値で規格化されている。ICO:H を適用した SHJ 太陽電池セルは高い  $FF$  および  $J_{sc}$  を有している。ICO:H ( $Q_H=1\%$ ) セル、ITO ( $Q_H=0$ ) セルおよび IO:H ( $Q_H=1\%$ ) セルの  $FF$  は、透明電極の体積抵抗の減少に伴い増加した。従って、最も低抵抗な ICO:H を有する SHJ 太陽電池において、最も高い  $FF$  が得られた。一方、IO:H ( $Q_H=2\%$ ) セルの  $FF$  は異なる傾向を示した。IO:H ( $Q_H=2\%$ ) 薄膜の抵抗は水素含有量の少ない IO:H ( $Q_H=1\%$ ) よりも低いものの、SHJ 太陽電池に適用した場合の  $FF$  は IO:H ( $Q_H=1\%$ ) の方が高い結果となった。

図 6.3 は  $\lambda_{pe}$  の関数としてプロットされた規格化  $J_{sc}$  である。SHJ 太陽電池の  $J_{sc}$  は  $\lambda_{pe}$  と強い正の相関があることをこの結果は示している。ITO 薄膜は高いキャリア密度に由来する Burstein-Moss shift [3, 4] によって広い光学バンドギャップを有するものの、ITO セルの  $J_{sc}$  は  $\lambda_{pe}$  近傍の ITO 薄膜中における自由キャリア吸収により減少している。この結果は、図 6.4 に示された ICO:H および ITO により構成される SHJ 太陽電池の内部量子効率 (IQE) および反射率スペクトルの結果と矛盾していない。ICO:H は  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度の比較的低いキャリア密度を有するため、固体プラズマ振動に由来した自由キャリア吸収を抑制でき、近赤外域で高い IQE を実現している。一方、ITO セルは ITO 薄膜の高いキャリア密度に由来した自由キャリア吸収により、IQE の低下が観測されている。

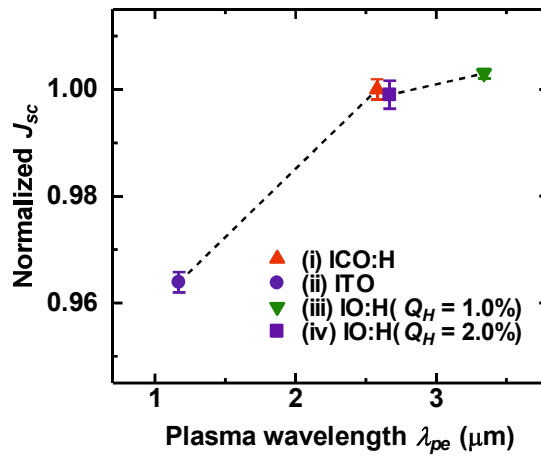


図 6.3 プラズマ波長 ( $\lambda_{pe}$ ) の関数としてプロットされた SHJ 太陽電池 (sample set A) の規格化  $J_{sc}$

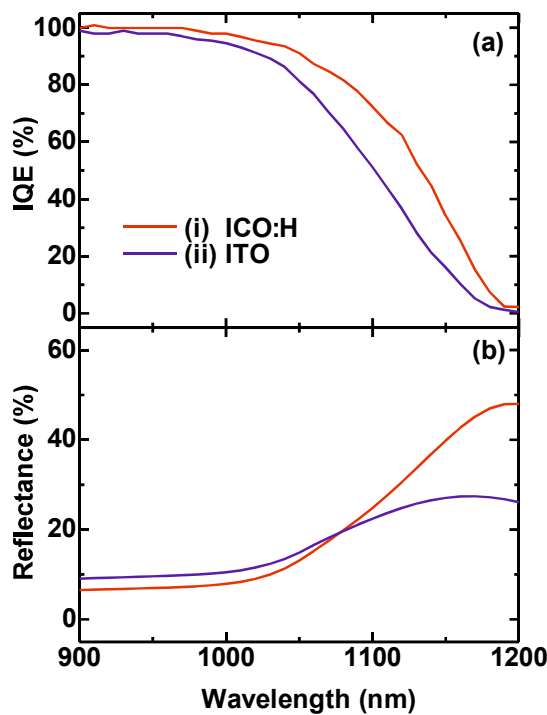


図 6.4 SHJ 太陽電池 (sample set A) の光学特性。(a) 内部量子効率 (IQE)、(b) 反射率スペクトル。(i) ICO:H ( $Q_H = 1\%$ )、(ii) ITO ( $Q_H = 0\%$ )。

前述のとおり、同じ透明電極材料であっても水素含有量の増大に伴い  $FF$  が低下する現象が観測された (図 6.2 参照)。薄膜の抵抗値は水素含有量の増大に伴い減少していたため、薄膜特性以外の原因が存在することは明らかである。この原因を解明するために、 $Q_H$  は異なるが類似の体積抵抗を有する  $\text{WO}_3$  をドープした  $\text{In}_2\text{O}_3$  (IWO) を用いて、

SHJ 太陽電池を作製し、出力特性を評価した。IWO 薄膜は  $Q_H$  を変化させても移動度が大きく変動しないため、体積抵抗は  $0.26 - 0.29 \Omega \text{ cm}$  の範囲で制御された。

図 6.5 は  $Q_H$  の関数としてプロットされた SHJ 太陽電池の規格化  $FF$  である。 $Q_H$  の値が 1% を超えると、 $FF$  の値が減少している。図中すべての SHJ 太陽電池は  $10 \text{ k}\Omega$  を超える並列抵抗を有するため、表裏面の透明電極の接触等による外因的影響は排除される。従って、 $FF$  の劣化は SHJ 太陽電池の直列抵抗の増加に起因している。Barraud 等は、 $0.8 \text{ mPa}$  を超える水分圧中で成膜された IO:H を有する SHJ 太陽電池は銀電極および IO:H 層との間の接触抵抗が増大することにより、 $FF$  の減少が観測されることを報告した [5]。しかしながら、本研究の SHJ 太陽電池において、transmission line method で測定された水分圧の異なる IO:H 薄膜 ( $Q_H = 1\%$  のとき  $P_{H_2O} = 0.42 \text{ mPa}$ 、 $Q_H = 2\%$  のとき  $P_{H_2O} = 0.61 \text{ mPa}$ ) の接触抵抗は何れも  $1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  を下回り、明確な差は観測されなかった。これとは別に、透明電極成膜中の水素ラジカルによる  $n$  型あるいは  $p$  型の  $a\text{-Si:H}$  薄膜へのイオン衝撃が影響しているのかもしれない。このようなイオン衝撃の増大は透明電極および  $a\text{-Si:H}$  間の接触抵抗の増大を引き起こす可能性がある。加えて、水素を意図的にドーピングした IO:H ( $Q_H = 1\%$ ) の成膜レートは水素を意図的にドーピングしていない IO:H ( $Q_H = 0$ ) に比べて 10% 程度増大したことから、プラズマ状態が水素の導入により変化していることが示唆される。アークプラズマの放電電圧は  $Q_H$  により変化しなかったため、 $Q_H$  が 1% 以下の場合には水素ラジカルによるイオン衝撃の影響は実質的に無視でき、透明導電膜の移動度向上のメリットのみを享受できるため、結果として変換効率が上昇したものと推測される。ICO:H は  $Q_H$  が 1% 以下の少ない水素量で  $130\text{-}145 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の高い移動度に達するため、 $Q_H$  の増大に伴う水素ラジカルによるイオン衝撃の増大は抑制されているものと推測される。

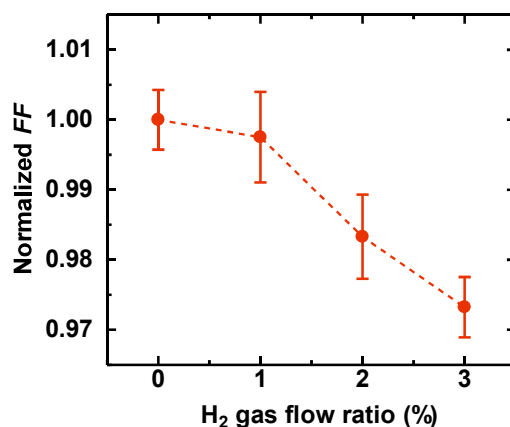


図 6.5  $Q_H$  の関数としてプロットされた  $0.26 - 0.29 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  の体積抵抗抵抗を有する IWO により構成される SHJ 太陽電池 (sample set A) の規格化  $FF$ 。それぞれの値は水素を意図的にドーピングしていない IWO ( $Q_H = 0$ ) を用いた SHJ 太陽電池の特性値により規格化されている。エラーバーは標準偏差を示す。

Cz法により作製された  $n$  型単結晶 Si 基板を用いて、ICO:H により構成される SHJ 太陽電池 (セル面積 =  $243.4 \text{ cm}^2$ ) を作製した。作製した SHJ 太陽電池に対して、1-sun で 14 h の光照射を実施することで、変換効率が 0.3% 向上した (第 4 章参照)。結果として、本研究において最も良い性能を有する SHJ 太陽電池セルの変換効率は 24.1% に達した (図 6.6 を参照)。これは産業上最も利用される  $243.4 \text{ cm}^2$  の面積を有する基本構造 (表裏面に電極を有するバイコンタクト構造) の Si 系太陽電池の変換効率として、これまで報告された中で最も高い値である。このセルの  $V_{oc}$ 、 $FF$ 、 $J_{sc}$  はそれぞれ 745 mV、83.2%、 $38.8 \text{ mA/cm}^2$  であった。

ラボレベルでは、パナソニック株式会社により 24.7% の変換効率が  $101.8 \text{ cm}^2$  の面積を有する SHJ 太陽電池セル (バイコンタクト構造) において達成されている [6]。24.7% の変換効率を有するセルの  $J_{sc}$  は  $39.5 \text{ mA/cm}^2$  に達しており、本研究との変換効率の差はほぼ  $J_{sc}$  の差に相当する。 $J_{sc}$  を向上させる要素技術として、集電極の細線化が挙げられる。電極配線を細くする方法として、エレクトロプレーティングによる銅電極の採用が有望である。

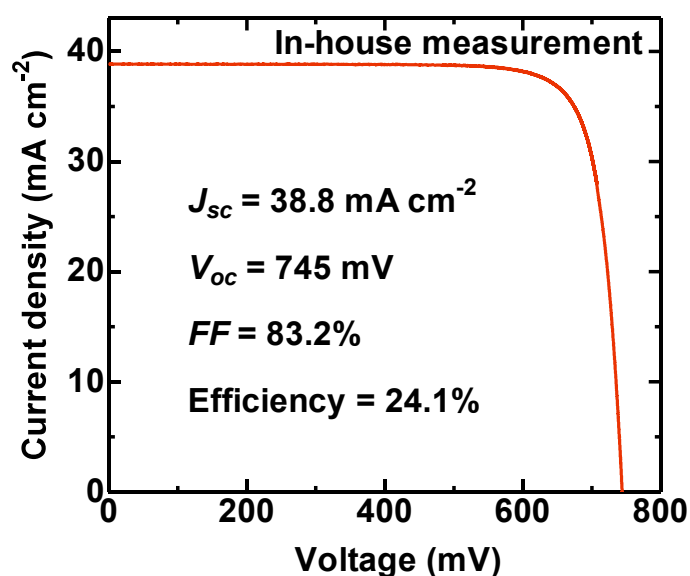


図 6.6 ICO : H により構成される SHJ 太陽電池 (sample set B) の  $J$ - $V$  特性。1-sun で 14 h の光照射を実施。

## 6.4 エピタキシャル SHJ 太陽電池

さらなる変換効率の向上を目指す要素技術として、エピタキシャル成長により作製される Epi Si に着目した。Epi Si は、バルク Si 中の再結合中心となる酸素不純物濃度を  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [7] 未満に抑制でき、Cz Si に比べて高品質なバルク結晶が得られる。また、Epi Si は製造時の材料ロスを Cz Si に比べて削減できるという利点もある [7]。そこで、24.1%の変換効率を有する *n* 型 Cz Si 基板を用いた SHJ 太陽電池 (Cz SHJ) と同一の製造プロセスで *n* 型 Epi Si 基板を用いた SHJ 太陽電池 (Epi SHJ) を作製し、出力特性を比較した。

図 6.7 は Cz SHJ および Epi SHJ 太陽電池の Photoluminescence (PL) 像を示している。Epi SHJ 太陽電池において複数の円形状の暗領域が観測された。Sopori 等はエピタキシャル成長中の積層欠陥である SF が種基板のポーラス Si 層側に形成されることを報告した [8]。PL 像の暗領域部を FE-SEM を用いて表面観察を実施したところ、約 200  $\mu\text{m}$  の幅と約 10  $\mu\text{m}$  の高さを有する異常成長領域が観測された (図 6.8 参照)。これらの特徴は Sopori 等が報告した SF と類似しており、PL 像において観測された暗領域は SF に対応しているものと考えられる。PL 像における暗領域は欠陥サイズよりも広がっていることから、SF は径 1 mm の領域内の生成キャリアを捕獲する再結合中心として働いていることを示している。図 6.8b において SF 表面は異常成長に起因した 1  $\mu\text{m}$  を超えるサイズのステップとテラスが露出しており、*a*-Si:H によるパッシベーションがこの領域において十分に作用していないことを示唆している。

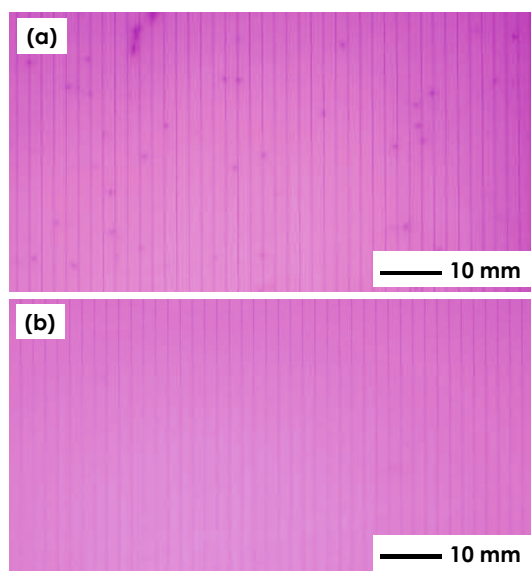


図 6.7 SHJ 太陽電池セルの Photoluminescence (PL) 像。(a) 複数の円形状の暗領域が Epi SHJ において観測された。(b) 均一な PL 強度が Cz SHJ において得られた。



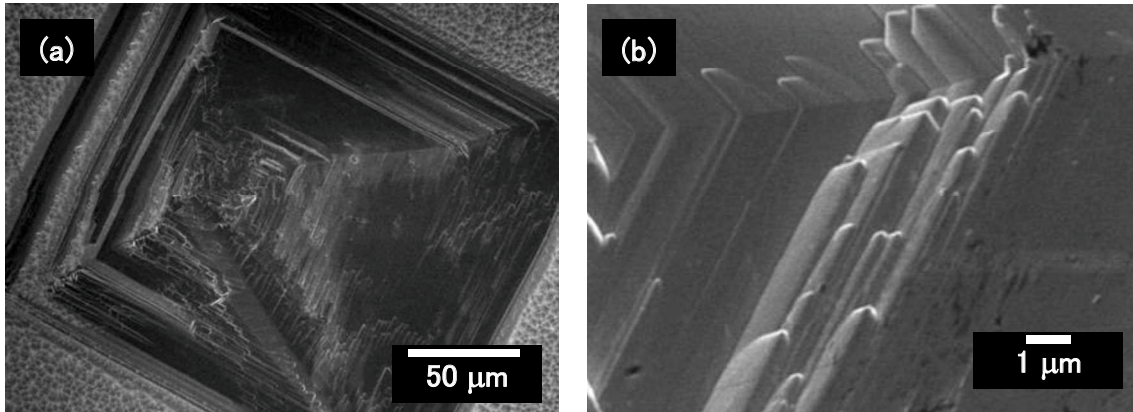


図 6.8 FE-SEM により観測された Epi Si における SF サイトにおける表面形状

図 6.9 は同一のプロセスで作製された Epi SHJ および Cz SHJ における光照射時の  $J$ - $V$  特性と、暗状態での  $J$ - $V$  (dark  $J$ - $V$ ) 特性とをそれぞれ示している。PL 像により観測された Epi SHJ の暗領域密度 (dark spot density, DSD) は  $1 \text{ cm}^{-2}$  以下であった。Epi SHJ において 22.5% の変換効率 ( $V_{oc} = 735 \text{ mV}$ 、 $FF = 0.791$ 、 $J_{sc} = 38.6 \text{ mA/cm}^2$ ) が得られた。同一のバッチにて作製された Cz SHJ の変換効率は 24.1% ( $V_{oc} = 745 \text{ mV}$ 、 $FF = 0.832$ 、 $J_{sc} = 38.8 \text{ mA/cm}^2$ ) であった。光電変換層である Cz および Epi Si 基板の厚さはともに  $130 \text{ μm}$  であったため、 $J_{sc}$  に大差はなかった。一方、 $FF$  および  $V_{oc}$  はそれぞれ  $0.041$  および  $10 \text{ mV}$  の差があり、これらの値は変換効率に換算するとそれぞれ 1.2% および 0.3% の損失 (絶対値) に相当した。観測された  $FF$  の差を考察するために、以下の式で表される two diode model を用いて dark  $J$ - $V$  曲線のフィッティング解析を実施した。

$$J(V) = \frac{V - JR_s}{R_{sh}} + J_{01} \left[ \exp \left\{ \frac{q(V - JR_s)}{kT} \right\} - 1 \right] + J_{02} \left[ \exp \left\{ \frac{q(V - JR_s)}{2kT} \right\} - 1 \right] \quad (6-2)$$

$J_{01}$  は拡散ダイオードにおける飽和逆電流密度、 $J_{02}$  は再結合ダイオードにおける飽和逆電流密度、 $R_s$  は直列抵抗、 $R_{sh}$  は並列抵抗、 $q$  は電気素量、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は  $p$ - $n$  接合温度 (チラーにより制御された  $J$ - $V$  測定ステージの温度) を示している。フィッティング結果は図 6.9b に示されている。JIS C 8913 に従って見積もられた Epi SHJ および Cz SHJ の  $R_s$  は  $1.4 \text{ Ω cm}^2$  および  $1.1 \text{ Ω cm}^2$  であった。フィッティング結果によると、Epi SHJ は  $0.2 \text{ kΩ}$  の  $R_{sh}$ 、 $8.2 \text{ fA/cm}^2$  の  $J_{01}$ 、 $6.2 \text{ nA/cm}^2$  の  $J_{02}$  を有していた。一方、Cz SHJ は  $10 \text{ kΩ}$  の  $R_{sh}$ 、 $8.2 \text{ fA/cm}^2$  の  $J_{01}$ 、 $2.1 \text{ nA/cm}^2$  の  $J_{02}$  を有していた。従って、Epi SHJ の  $R_{sh}$  および  $J_{02}$  は Cz SHJ よりも高いことが分かった。 $R_{sh}$  および  $J_{02}$  の高い値は  $p$ - $n$  接合の空乏層における高い再結合確率を示唆している。



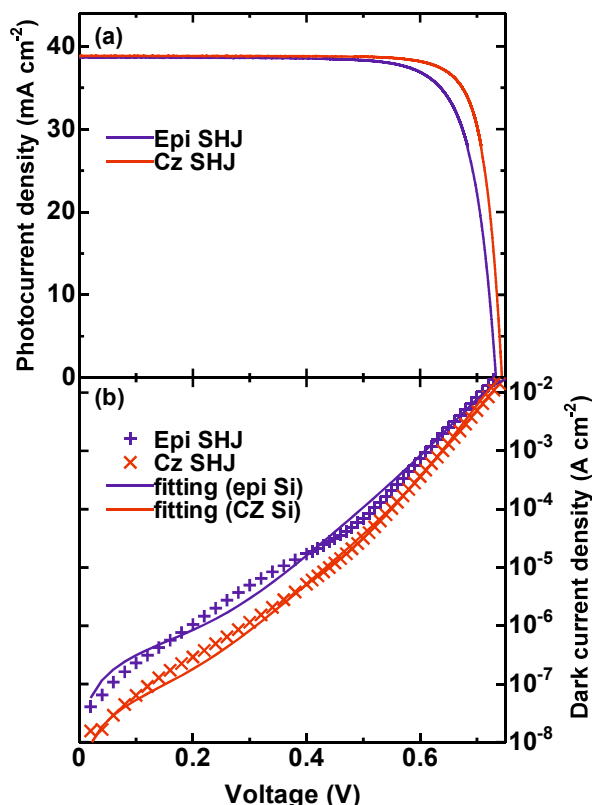


図 6.9 Epi SHJ (sample set C) および Cz SHJ (sample set B) 太陽電池セルの出力特性。  
 (a) 光照射時の  $J$ - $V$  特性、 (b) 暗状態での  $J$ - $V$  特性 (dark  $J$ - $V$ )。

Fujiwara 等は、SiC ダイオードにおける貫通転位密度と逆バイアス下での電流密度との間に正の相関があることを報告した [9]。これらの正の相関は順方向バイアス印加時においても同様に観測されるものと推測される。加えて、Yamamoto 等は  $p$ - $n$  接合におけるリーク特性の劣化は Epi Si 層における Fe 等の金属不純物および貫通転位に起因していることを報告した [10]。金属不純物に関して、Powell 等はゲッタリング後の  $p$  型 Epi Si において  $300 \mu\text{s}$  を超える少数キャリア寿命 ( $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) を報告したが [11]、図 6.10 に示すように  $n$  型 Epi Si においては  $3 \text{ ms}$  を超える少数キャリア寿命が達成された。このライフタイム測定用プリカーサーは図 6.9 の Epi SHJ 太陽電池セルと同一のバッチで作製されたものであり、テクスチャ表裏面上に  $10 \text{ nm}$  厚さの  $i$ - $a$ -Si:H が積層されている。この高い少数キャリア寿命は本研究で用いた Epi Si における金属不純物の寄与は限定的であることを示唆している。Epi SHJ の少数キャリア寿命は Cz SHJ に比べて低い結果が得られたが、これは SF を含むバルク欠陥に起因しているものと推測される。従って、Epi SHJ 太陽電池における  $FF$  の劣化は Epi Si の SF に由来した再結合中心に起因していると結論付けた。この考察の妥当性を評価するために、 $FF$  と SF の関係について調査した。

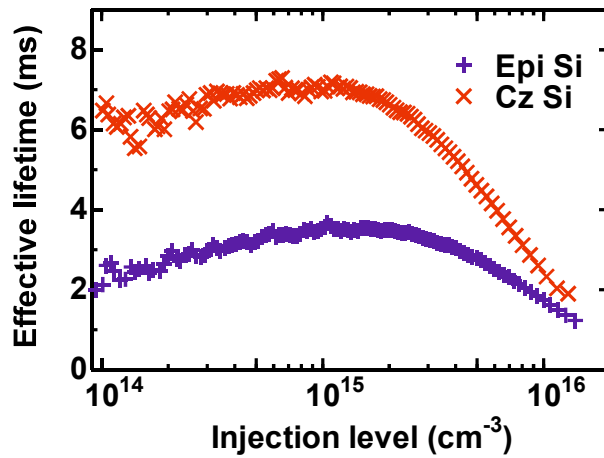


図 6.10 キャリア注入レベルの関数としてプロットされた Epi SHJ および Cz SHJ の少数キャリア寿命

図 6.11 は Epi SHJ および Cz SHJ 太陽電池の規格化された出力特性を示している (sample set D)。243.4 cm<sup>2</sup>の基板内に ICO:H の成膜エリアによって区切られた 9 つのセル領域 (4 cm<sup>2</sup>) を作製した。作製した Epi SHJ は 18 枚、Cz SHJ は 9 枚である。セル領域内の DSD を PL 像から見積もり、DSD の関数として出力特性をプロットした。Epi SHJ において、DSD と  $FF$  との間に強い負の相関が明瞭に観測された。この実験事実は、Epi Si に存在する SF は太陽電池性能 (特に  $FF$ ) を劣化させることを直接的に示している。注目すべきことに、可視される SF が存在しない領域 (DSD = 0) の Epi SHJ の  $FF$  は Cz SHJ に比べて 2%程度低いことが分かった。加えて、 $V_{oc}$  も同様に 1%程度低い結果が得られた。性能低下の要因として、PL 像での判別が難しい微小なバルク欠陥の影響を考慮すべきであるが、Epi Si と  $a$ -Si:H との間のパッシベーション性能が劣化している可能性も否定できない。なぜなら、平滑な (100) の Epi Si 表面にテクスチャを形成するのは Cz Si に比べて難しいからである。 $J_{sc}$  は SF サイトにおいて再結合された生成キャリアの損失により説明される。SF サイトが活性な再結合中心として働くことは、PL 像の暗領域が SF のサイズよりも広いという実験事実から明らかである。 $V_{oc}$  は DSD の上昇に伴い緩やかに減少している。SF は転位の起点となる局所的な歪を生成することから [8]、SF を抑制できれば  $V_{oc}$  の向上も期待される。

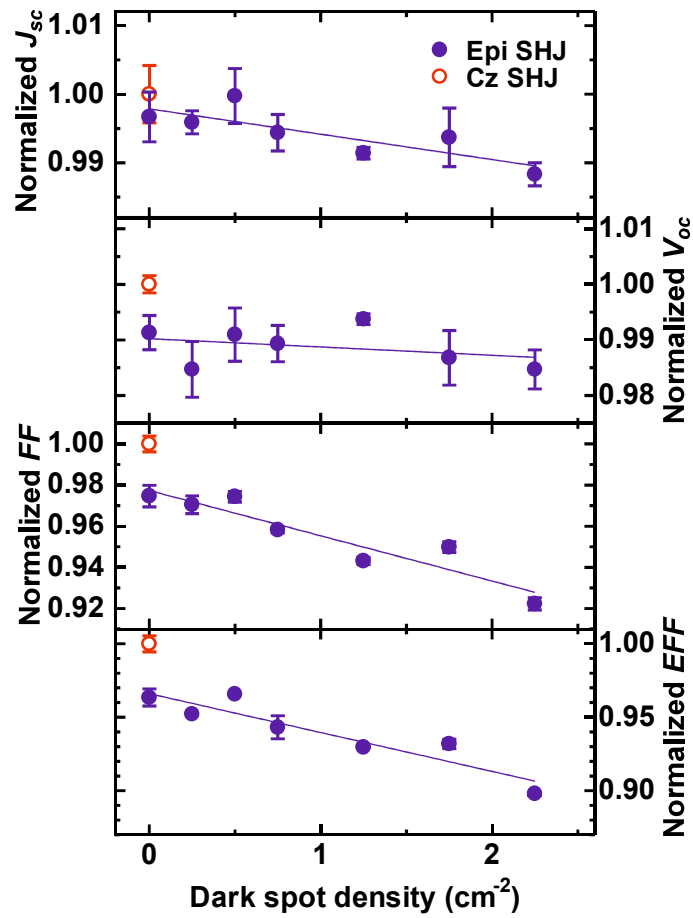


図 6.11 Epi SHJ および Cz SHJ 太陽電池セル (sample set D) の規格化された  $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$ 、 $FF$  および変換効率 (図中  $EFF$ )。PL 像で観測された円形状の暗領域の密度 (DSD) の関数としてプロットされている。それぞれの特性値は Cz SHJ の平均出力値により規格化されている。エラーバーは標準偏差を示している。

SF の影響をより詳しく調べるために、*p-n* 接合部の空間的なリークポイントを特定できる電流マッピング測定を実施した。本研究では、太陽電池分光感度分布 (SR-MAP) 測定装置により、1-sun 光照射時における順方向および逆方向バイアス下での局所的な太陽電池性能を評価した。図 6.12 は Epi SHJ (sample set E および F) における種々の順方向電圧を印加した時の電流マッピング像を示している。SpotLIGHT セルテスター (3.3 節を参照) で測定された出力特性は表 6.2 に与えられている。Sample set E および F における平均的な  $J_{sc}$  の値はそれぞれ  $36.9 \text{ mA/cm}^2$  および  $37.1 \text{ mA/cm}^2$  であった。これらの値はセルテスターで測定された  $J_{sc}$  の値である  $37.2 \text{ mA/cm}^2$  および  $37.5 \text{ mA/cm}^2$  とほぼ一致している。615 mV の順方向バイアス印加時において円形状の電流密度の低い領域が sample set E および F において観測された。暗領域のサイズはおよそ径 1 mm であった。FE-SEM による表面観察により、これらの暗領域の位置に SF が存在することがわかった。これらの電流マッピング像における暗領域の位置は同一サンプルの electroluminescence (EL) 像と一致している (図 6.13 参照)。順方向バイアス下での電流マッピング像は SF サイトでの生成キャリアの再結合に起因した出力損失領域により説明される。PL 像の結果と同様に電流マッピング像および EL 像の暗領域は SF のサイズよりも広く、SF は活性な再結合中心として働いていることを示している。電流密度の減少はエミッタ側に SF が存在する sample set F のみならず、エミッタ側に SF が存在しない sample set E においても観測された。積層欠陥である SF は表面だけでなくバルク中の再結合中心として働いているものと考えられる。前述のとおり SF の密度と *FF* との間には負の相関があり、電流損失の大きい SF は *FF* の低下を引き起こしている。図 6.10 に示したように、Epi SHJ の少数キャリア寿命は 3.5 ms に達しており、キャリアの拡散長は基板厚さよりも長い。SF の影響がおよぶ範囲はパッシベーション性能に優れた SHJ において顕著に表れる。

図 6.14 は Epi SHJ (sample set E および F) における種々の逆方向電圧を印加した時の電流マッピング像を示している。-8 V の逆バイアス印加時の Sample set B においてリークポイントが観測された。一方、-12 V の逆バイアス印加時であっても sample set E においてリークポイントは観測されなかった。これらの結果は、電流リークは主に *p-n* 接合界面で発生していることを示唆している。しかしながら、順方向バイアス下での sample set E および F における電流密度は SF サイトでともに減少したことから、*p-n* 接合界面でのリーク電流は出力特性に大きな影響を及ぼしていないものと考えられる。

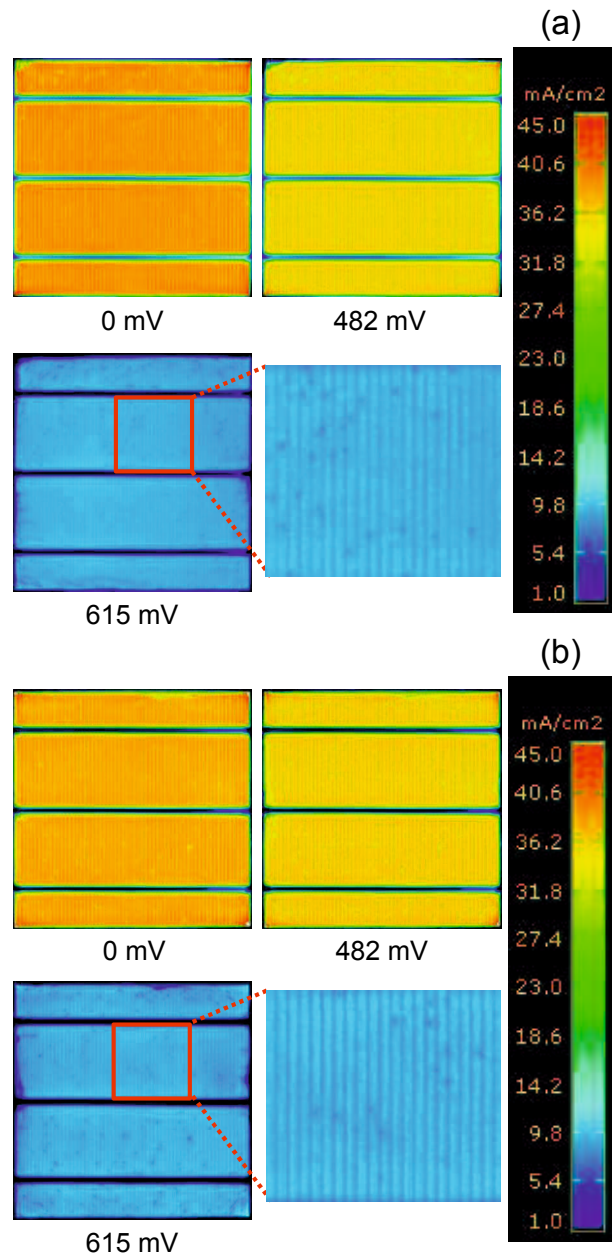


図 6.12 種々の順方向電圧下での電流マッピング像。(a) sample set E、(b) sample set F。赤枠領域を拡大したマッピング像が右下に示されている。

表 6.2 SpotLIGHT セルテスターにより測定された 1-sun 光照射時の 3 バスバーを有する Epi SHJ の出力特性値

Sample ID	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
Sample E	37.2	713	76.5	20.3
Sample F	37.5	725	77.5	21.0

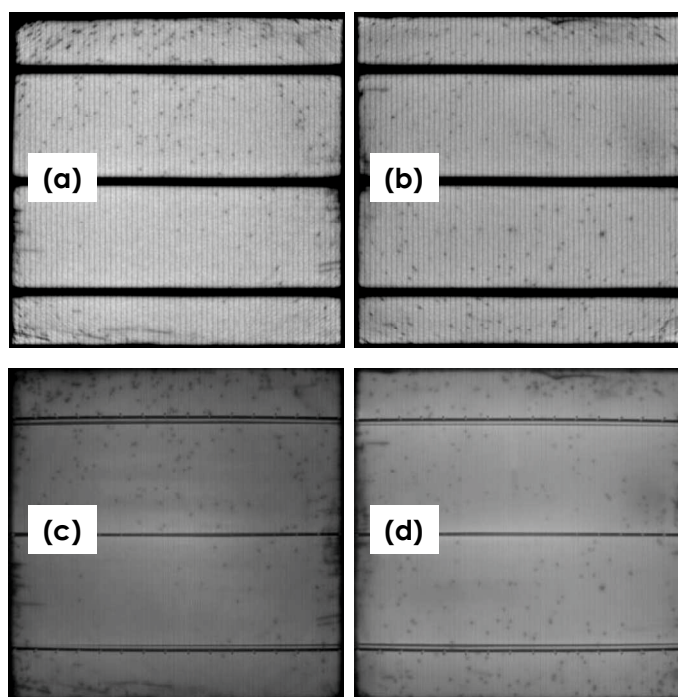


図 6.13 順方向バイアス (615 mV) 印加時の (a、b) 電流マッピング像および (c、d) electroluminescence (EL) 像。(a、c) sample set E、(b、d) sample set F。

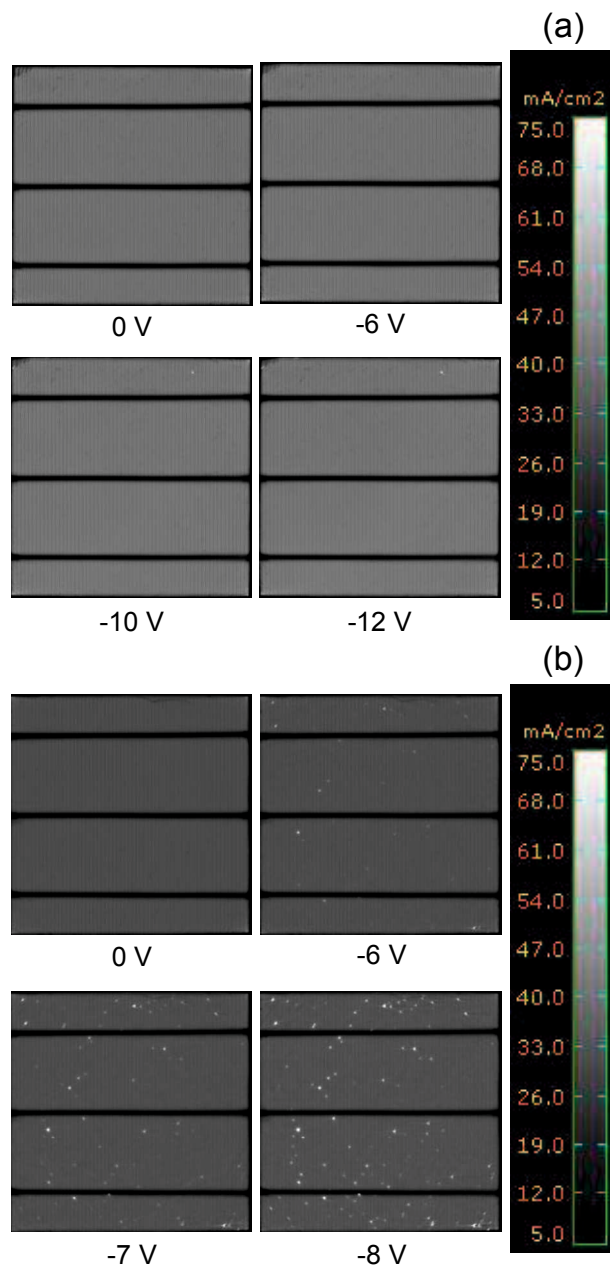


図 6.14 種々の逆方向電圧下での電流マッピング像。(a) sample set E、(b) sample set F。

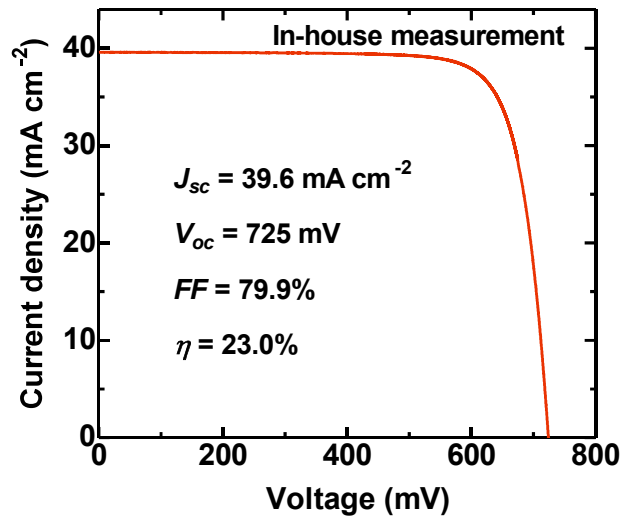


図 6.15 改良された Epi SHJ の  $J$ - $V$  特性

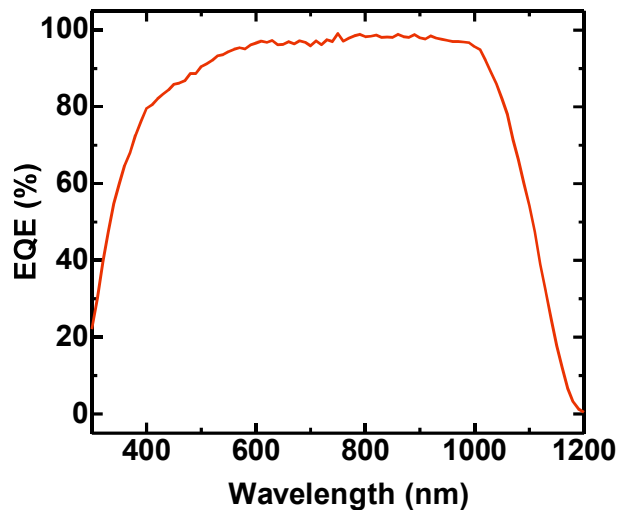


図 6.16 23%の変換効率を有する Epi SHJ の外部量子効率 (EQE) スペクトル

以上の結果より、SF を減少させることで  $FF$  が改善する可能性が示された。SF を低減するために、私は Epi Si を形成するための種基板表面のパーティクルに着目した。何故なら、これらのパーティクルは異常成長の起点になり得るからである。本研究で用いた Epi Si 基板は作製時に人の手でハンドリングする機会が多々あり、パーティクルが付着していた可能性を否定できなかった。そこで、可能な限り清浄な表面が得られるように作業工程を見直したところ、SF 密度は  $1.3 \pm 0.2 \text{ cm}^{-2}$  から  $0.6 \pm 0.1 \text{ cm}^{-2}$  まで減少



した。自動化マテリアルハンドリング装置を導入すればさらに SF 密度を減らせるものと推測される。

Epi SHJ 太陽電池の SF は可視できるサイズであるため、外観を良くするために主たる光照射面とは反対側に SF 形成面を配置するのがよい。また、エミッタ側に SF が存在したとしても、出力特性に与える影響は小さいことが前述のとおり明らかになったため、リアエミッタ構造を Epi Si に適用できることがわかった。SF 密度を減少した効果を検証するために、 $0.6 \pm 0.1 \text{ cm}^{-2}$  の SF 密度を有する Epi Si を用いて、リアエミッタ構造の Epi SHJ を作製し、その出力特性を評価した。図 6.15 および図 6.16 は、本研究において作製した複数のセルの内、最も性能の高い Epi SHJ (sample set G) の  $J$ - $V$  特性および EQE を示している。実用サイズである  $243.4 \text{ cm}^2$  の Epi SHJ において 23.0% の変換効率が観測された。この Epi SHJ は  $39.6 \text{ mA/cm}^2$  の  $J_{sc}$ 、 $725 \text{ mV}$  の  $V_{oc}$ 、 $0.799$  の  $FF$  を有していた。約  $0.8$  の  $FF$  値は主に SF の減少に起因して達成された。本研究において Epi SHJ の変換効率は Cz SHJ の変換効率である 24.1% に及ばなかったものの、Epi Si の成長欠陥を制御することにより、変換効率の向上が図れることを明確に示すことができた。Epi SHJ において 24% 以上の変換効率を達成するためには、前述した Epi Si に好適なテクスチャ処理とパッシベーション膜に加えて、Epi Si のバルク特性の更なる改善も必要である。後者について、図 6.11 で議論したように SF が存在しない領域でも Cz SHJ と比較して性能で劣っていることから、Epi Si 中の SF 以外の結晶欠陥 (転位や点欠陥) が  $FF$  を低下させる要因となっている可能性を否定できない。Epi Si と SHJ 技術を合わせることにより、高効率と低コストを両立する太陽電池の作製が期待される。また、本研究では転位などの微小な結晶欠陥については着目していなかったが、更なる変換効率の向上を目指すうえで Epi Si のバルク品質の向上も図らなければならない。

## 6.5 結言

第 4 章に記載のパッシベーション性能の光誘起改善と第 5 章に記載の高移動度を有する ICO:H 薄膜の両方を SHJ 太陽電池に適用することにより、 $243.4 \text{ cm}^2$  の Cz Si を光電変換層に用いた太陽電池セルにおいて、24.1% の変換効率が達成された。ICO:H 薄膜は従来の IO:H あるいは ITO 薄膜と比べて主に 2 つの利点があることを示した。すなわち、

(i)  $140 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の高い移動度と  $2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の比較的低いキャリア密度とを有する透明電極により構成される SHJ 太陽電池は  $0.83$  を超える高い  $FF$  と  $38.8 \text{ mA/cm}^2$  の高い  $J_{sc}$  を両立できること、(ii) プロセスガス中の水素濃度を IO:H の半分以下にした場合でも高い移動度が達成される ICO:H を用いることで  $FF$  の劣化が抑制できること、である。エピタキシャル成長法で作製された Epi Si を光電変換層として用いた SHJ 太陽電池を作製し、23.0% の変換効率が得られた。Epi SHJ が Cz SHJ と比較して低い変換効率を

有するのは Epi Si の積層欠陥に由来していることを明らかにし、欠陥の起点となりうる種基板上的パーティクルの付着を抑制することで低欠陥密度の Epi Si の実現に成功した。

## 6 章 参考文献

- [1] T. Makabe, Z. Petrovic, Plasma Electronics: Application in Microelectronic Device Fabrication, Taylor & Francis, New York, 2006, p. 283.
- [2] I. Hamberg, C. G. Granqvist, J. Appl. Phys. **60**, R123 (1986).
- [3] E. Burstein, Phys. Rev. **93**, 632 (1954).
- [4] T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. London **B67**, 775 (1954).
- [5] L. Barraud, Z. C. Holman, N. Badel, P. Reiss, A. Descoedres, C. Battaglia, S. De Wolf, C. Ballif, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **115**, 151 (2013).
- [6] M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, E. Maruyama, IEEE J. Photovoltaics **4**(1), 96 (2013).
- [7] R. Hao, T. S. Ravi, V. Siva, J. Vatus, D. Miller, J. Custodio, K. Moyers, C. W. Chen, A. Upadhyaya, A. Rohatgi, in: Proceedings of the 40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Denver, CO, 2014, p.2978.
- [8] B. Sopori, S. Devayajanam, P. Basnyat, H. Moutinho, R. Reedy, K. VanSant, T. S. Ravi, R. Hao, J. Vatus, in: Proceedings of the 24th Workshop on Crystalline Silicon Solar cells & Modules: Materials and Processes, Breckenridge, CO, 2014, p.195.
- [9] H. Fujiwara, H. Naruoka, M. Konishi, K. Hamada, T. Katsuno, T. Ishikawa, Y. Watanabe, T. Endo, Appl. Phys. Lett. **100**, 242102 (2012).
- [10] H. Yamamoto, T. Hashizume, Phys. Status Solidi C **8**, 662 (2011).
- [11] D. M. Powell, J. Hofstetter, D. P. Fenning, R. Hao, T. S. Ravi, T. Buonassisi, Appl. Phys. Lett. **103**, 263902 (2013).

## 第7章 結論

### 7.1 本論文の総括

本研究で得られた知見を総括すると以下の通りになる。

光電変換層とパッシベーション層にそれぞれ *c*-Si と *a*-Si:H を用いた SHJ 太陽電池のセル変換効率が、光照射中に *FF* および  $V_{oc}$  が改善することにより、絶対値で 0.3% 向上することを実証した。観測された光誘起改善は *a*-Si:H 薄膜太陽電池でよく知られている Staebler-Wronski effect (SWE) による光劣化現象と著しく対照的である。この反直感的な現象について考察し、以下の実験事実を確立した。

(1) 光照射のみならず、暗状態での順方向バイアス印加によるキャリア注入でも太陽電池性能の改善効果は観測される。

(2) キネティクスモデルは SWE と同じくべき乗則に従う。

(3) 光誘起改善はモジュール構造でも観測される。

(4) この現象は *p* 型あるいは *n* 型ドーパの *a*-Si:H (*p*-*a*-Si:H あるいは *n*-*a*-Si:H) を必要とするが、*p*-*a*-Si:H あるいは *n*-*a*-Si:H からの光照射方向に依存しない。

(5) UV および青色波長域の光子はこの効果に対し決定的に関わっていない。

(6) 性能改善は  $20 \text{ W/m}^2$  (0.02-sun) の低光照射強度においても観測され、その改善幅と改善までに要する光照射時間は  $1 \text{ kW/m}^2$  (1-sun) の光照射時とほぼ同じである。

これらの結果から、SHJ 太陽電池における変換効率の光誘起改善はパッシベーション性能の向上に起因した implied *FF* および implied  $V_{oc}$  の向上に由来していることを明らかにした。

高移動度を有する SHJ 太陽電池窓層応用への透明導電膜の実現化を目的とし、酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) の材料設計を着想し、薄膜成長および薄膜特性の評価を行った。具体的には、酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) および水素 (H) を同時ドーピングした酸化インジウム (ICO:H) 薄膜を  $200^\circ\text{C}$  の低温アニールで固相結晶化する手法を開発し、3つの下記事項を独自に検討した。

(1) In 置換型添加元素である。

(2) 残留応力を軽減すべく、6 配位  $\text{Ce}^{4+}$  (キャリア生成のための添加元素) のイオン半径 (0.104 nm) は、6 配位  $\text{In}^{3+}$  のイオン半径に近い (0.094 nm)。

(3) 局所的格子歪みの原因となる酸素空孔密度の低減化を図るべく、In に比べて酸素親和性の大きな元素 Ce ドープが有効である。

上記3つをドーピングに関する指導原理として考案し、その妥当性を検証するために硬X線光電子分光、X線吸収分光および共鳴光電子分光の組み合わせで固相結晶化前後におけるCeドナーの電子状態を調べ、Ce<sup>4+</sup>がIn<sup>3+</sup>サイトに置換し、固相結晶化前後でCe<sup>3+</sup>からCe<sup>4+</sup>へ変態していることを明らかにした。すなわち、上記3事項を実現することで、キャリア生成だけではなく、局在Ce 4f電子状態を非局在状態へと変態化させることに成功し、 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア密度において $130\text{-}145 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の高移動度を有する透明導電膜の実現に至った。

上述した光誘起改善とICO:H薄膜の両方をSHJ太陽電池に適用し、その出力特性の評価を実施した。 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の比較的低いキャリア密度と $130\text{-}145 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の高移動度を両立するICO:Hを窓電極として用いることで、窓電極の横方向抵抗に由来したオーミック損失および固体プラズマ振動に起因した近赤外光域の自由キャリア吸収を同時に低減でき、結果としてFFおよび電流特性が改善された。Cz法で作製されたSiからなるSHJ太陽電池にICO:Hを適用し、完成したセルに光照射を実施することで83.2%の高いFFが得られ、 $243.4 \text{ cm}^2$ の実効面積を有する基本構造（表裏面に電極を有するバイコンタクト構造）の太陽電池においてこれまでの報告で最も高い24.1%のセル変換効率が達成された。酸素起因の欠陥が少なく、Cz法に比べ製造コストを低減可能なEpitaxy（Epi）法で作製されたSiを適用し、この手法としては報告された中で最も高い23.0%のセル変換効率を達成した。Epi SiからなるSHJ太陽電池のFFはEpi Siの成長中に形成された積層欠陥に起因して低下することを示し、その改善策として製造過程で種基板上に付着するパーティクルの低減が有効であることを示した。

本研究で得られた成果は実際の太陽電池製造に適用できる。その一例として、本研究で得られた知見をもとに開発されたSHJ太陽電池モジュールの変換効率および定格出力はそれぞれ19.5%および320 Wに達し、長州産業株式会社からCS-320G31の製品名で2016年8月から国内でリリースされた。

## 7.2 今後の課題と展望

本研究で得られた知見をもとに、今後の展望について述べる。

光誘起改善はSWEで言及される準安定状態の欠陥の変異と同じくべき乗則に従うことを本研究は示した。一方、*a*-Si:Hにおける準安定状態の欠陥のメカニズムは40年間に渡り議論されているものの、未だにその全容は解明されていない。パッシベーション性能の光誘起改善は、defect poolとして記述される*a*-Si:Hのテール状の欠陥準位と関係しているのかもしれない。本研究で実施したASAシミュレーションはフェルミ準位および再結合レートのみを想定するために用いているが、欠陥密度とSHJ太陽電池の性

能との間の関係性および想定されるメカニズムの調査は未だ完了していない。これらの側面は今後の研究で議論される。

Ce および H を同時ドーピングした酸化インジウム (ICO:H) 膜を 200°C の低温アニールで固相結晶化させることで、 $130\text{-}145\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  の優れた移動度が得られることを実証したが、水素の役割について議論の余地は残っている。例えば、水素がドナーとして働いているのか、未だ結論には至っていない。また、結晶成長の観点から ICO:H の固相結晶化のメカニズムを解明することで、他材料への応用展開も期待される。

実用サイズである  $243.4\text{ cm}^2$  の面積を有する Cz Si 基板を用いた SHJ 太陽電池において 24.1% の変換効率を達成した。一方、ラボレベルにおいて、パナソニック株式会社が報告した SHJ 太陽電池 ( $101.8\text{ cm}^2$  の面積) は 24.7% の変換効率を達成している。これらの変換効率差は電流密度  $J_{sc}$  の差に相当しており、電流特性の改善が今後の課題である。電流特性を改善させる要素技術として、電極の細線化が挙げられる。具体的には、エレクトロプレーティングによる銅集電極の採用が有望である。

実用サイズである  $243.4\text{ cm}^2$  の面積を有する Epi Si 基板を用いた SHJ 太陽電池において 23.0% の変換効率を達成した。Epi Si は酸素不純物由来の欠陥が Cz Si に比べて著しく低減されており、Epi Si で作製された太陽電池の性能は Cz Si を本質的に上回るものと推測される。Cz Si を超える変換効率を目指すためには、Epi Si における積層欠陥のさらなる低減が鍵を握る。また、平滑な Epi Si に適したウェットエッチングプロセスおよびパッシベーションプロセスの確立も今後の課題である。

S-Q 限界を超えるデバイスを開発するための手段として、複数の光電変換層を積層するタンデム構造が候補として挙げられる。本研究で得られた知見は積層構造にも適用でき、SHJ 太陽電池は可視光-近赤外光域のアブソーバーとして適用することが期待される。タンデム構造の検討も、今後行われるべき課題である。

## 謝辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、丁寧なご指導とご助言を賜り、また素晴らしい研究環境を与えてくださった山口大学大学院創成科学研究科教授 山田陽一先生に謹んで感謝の意を表します。

本論文をご審査頂き、適切なご指導とご鞭撻を賜りました山口大学大学院創成科学研究科教授 山本節夫先生、只友一行先生、浅田裕法先生、山口大学大学院創成科学研究科助教 倉井聡先生に深く御礼申し上げます。

本論文の遂行にあたり、多くのご協力およびご助言を賜り、また素晴らしい研究環境を与えてくださったスイス連邦工科大学ローザンヌ校 (EPFL) PV-LAB 教授 Christophe Ballif 先生に謹んで感謝の意を表します。

本論文の遂行にあたり、多くのご協力およびご助言を賜りました、高知工科大学総合研究所教授 山本哲也先生、小林啓介先生、長州産業株式会社 渡部嘉氏、サウジアラビア・アブドラ王立科学技術大学 (KAUST) 准教授 Stefaan De Wolf 先生、EPFL PV-LAB Monica Morales Masis 先生、Franz-Josef Haug 先生、Mathieu Boccard 先生に謹んで感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、共に研究に励み多くのご協力とご助言を賜りました山口大学大学院創成科学研究科山田研究室および EPFL PV-LAB の研究員諸氏、学生諸氏および卒業生諸氏に心から感謝致します。

本研究の遂行にあたり、試料作製にご協力頂き、また適切なご助言を賜りました、Crystal Solar Inc.および CSEM SA の関係者皆様に心から感謝致します。

社会人学生として本研究の遂行および本論文の作成を進めることができましたのも、長州産業株式会社の関係者皆様の深いご理解とご支援を賜りましたお陰です。ここに深く感謝いたします。

最後に、本研究は家族の支えがあつて遂行できたことを付記し感謝の意を表します。

## 研究業績

### 研究論文（査読付き原著論文）：

1. Eiji Kobayashi, Yoshimi Watabe, and Tetsuya Yamamoto,  
“High-mobility transparent conductive thin films of cerium doped hydrogenated indium oxide”,  
Applied Physics Express, **8**, 015505 (2015).
2. Eiji Kobayashi, Yoshimi Watabe, Ruiying Hao, and T. S. Ravi,  
“High efficiency heterojunction solar cells on n-type kerfless mono crystalline silicon wafers by epitaxial growth”,  
Applied Physics Letters, **106**, 223504 (2015).
3. Eiji Kobayashi, Yoshimi Watabe, Tetsuya Yamamoto, and Yoichi Yamada,  
“Cerium oxide and hydrogen co-doped indium oxide films for high-efficiency silicon heterojunction solar cells”,  
Solar Energy Materials and Solar Cells, **149**, 75 (2016).
4. Eiji Kobayashi, Yoshimi Watabe, Ruiying Hao, and T. S. Ravi,  
“Heterojunction Solar Cells with 23% Efficiency on n-Type Epitaxial Kerfless Silicon Wafers”,  
Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **24**, 1295 (2016).
5. Eiji Kobayashi, Stefaan De Wolf, Jacques Levrat, Gabriel Christmann, Antoine Descoedres, Sylvain Nicolay, Matthieu Despeisse, Yoshimi Watabe, and Christophe Ballif  
“Light-induced performance increase of silicon heterojunction solar cells”,  
Applied Physics Letters, **109**, 153503 (2016).
6. Eiji Kobayashi, Stefaan De Wolf, Jacques Levrat, Antoine Descoedres, Matthieu Despeisse, Franz-Josef Haug, and Christophe Ballif,  
“Increasing the Efficiency of Silicon Heterojunction Solar Cells and Modules by Light Soaking”,  
Solar Energy Materials and Solar Cells, **173**, 43 (2017).

国際会議発表：

1. Eiji Kobayashi, Nobutaka Nakamura, and Yoshimi Watabe,  
“XRD Patterns of Transparent Conductive Oxide Layers in High Efficiency Heterojunction Silicon Solar Cells”,  
The 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21),  
3D-1P-03, Fukuoka, Japan, November 28 - December 2, 2011 (Poster).
2. Nobutaka Nakamura, Kimikazu Hashimoto, Eiji Kobayashi, and Yoshimi Watabe,  
“Dependence of Properties for Silicon Heterojunction Solar Cells on Wafer Position in Ingot”,  
27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (27<sup>th</sup> EU PVSEC),  
2BV.6.29, Frankfurt, Germany, September 24 -28, 2012 (Poster).
3. Eiji Kobayashi, Nobutaka Nakamura, and Yoshimi Watabe,  
“Reduction of Optical and Electrical Losses in Silicon Heterojunction Solar Cells by  
Hydrogenated Tungsten-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”,  
27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (27<sup>th</sup> EU PVSEC),  
2BV.6.47, Frankfurt, Germany, September 24 -28, 2012 (Poster).
4. Kimikazu Hashimoto, Masazumi Ouchi, Eiji Kobayashi, and Yoshimi Watabe,  
“Low Cost Module with Heterojunction Solar Cells Applied Gravure Offset Printing and  
Multi-Wire Technologies”,  
28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (28<sup>th</sup> EU PVSEC),  
2BV.1.12, Paris, France, September 30 - October 28, 2013 (Poster).
5. Eiji Kobayashi, Nobutaka Nakamura, Kimikazu Hashimoto, and Yoshimi Watabe,  
“Rear-emitter Silicon Heterojunction Solar Cells with Efficiencies Above 22%”,  
28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (28<sup>th</sup> EU PVSEC),  
2BP.1.3, Paris, France, September 30 - October 28, 2013 (Plenary).
6. Eiji Kobayashi and Yoshimi Watabe,  
“Rear-emitter Silicon Heterojunction Solar Cells with Cerium Oxide-doped Indium Oxide”,  
29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (29<sup>th</sup> EU PVSEC) ,  
2BO.4.2, Amsterdam, Netherlands, September 22 - 26, 2014 (Oral).



7. Eiji Kobayashi, Yoshimi Watabe, Naoaki Kusunoki, Ruiying Hao, and T. S. Ravi, “Epitaxially Grown Wafer Based Silicon Heterojunction Cells”, 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-6), J1ThO.7.3, Kyoto, Japan, November 23 - 27, 2014 (Oral).
8. Eiji Kobayashi, Yoshimi Watabe, and Tetsuya Yamamoto, “Structural and Electrical Properties of Cerium doped Hydrogenated In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, The 1st E-MRS/MRS-J Bilateral Symposia, XA-O12-006, Yokohama, Japan, December 10-12, 2014 (Oral).
9. Eiji Kobayashi, Yoshimi Watabe, Ruiying Hao, and T. S. Ravi, “Efficient Heterojunction Solar Cells on n-type Epitaxial Kerfless Silicon Wafers”, 31th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (31<sup>th</sup> EU PVSEC) , 2CO.1.1, Hamburg, Germany, September 14 - 18, 2015 (Oral).
10. Fumiharu Ishimura, Wenjun Li, Eiji Kobayashi, Kimikazu Hashimoto, Seiji Sato, Yoshimi Watabe, Evert Bende, and Gianluca Coletti, “Metal Wrap Through Heterojunction Solar Cell with Plated Electrode”, 32th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (32<sup>th</sup> EU PVSEC) , 2AV.3.14, Munich, Germany, June 20 - 24, 2016 (Poster).
11. Eiji Kobayashi, Stefaan De Wolf, Jacques Levrat, Antoine Descoedres, Matthieu Despeisse, Franz-Josef Haug, and Christophe Ballif, “Increasing the Efficiency of Silicon Heterojunction Solar Cells and Modules by Light Soaking ”, The 7th International Conference on Silicon Photovoltaics, Freiburg, Germany, April 3 - 5, 2017 (Oral).
12. Keisuke Kobayashi, Eiji Kobayashi, Junichi Nomoto, Masaaki Kobata, Tetsuo Okane, Hiroshi Yamagami, Hisao Makino, Yoshimi Watabe, and Tetsuya Yamamoto, “Electronic states of Ce dopant in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> studied by hard x-ray photoelectron and soft x-ray resonant photoelectron spectroscopy”, 29th International Conference on Defects in Semiconductors, Matsue, Japan, July 31 – Aug.4, 2017 (Oral).

13. Monica Morales-Masis, Quentin Jeangros, Esteban Rucavado, Federica Landucci, Raphael Monnard, Eiji Kobayashi, Mathieu Boccard, Stefaan De Wolf, Aïcha Hessler-Wyser, and Christophe Ballif,  
“Transparent electrodes for high-efficiency photovoltaics”,  
2017 MRS Fall Meeting and Exhibit, Massachusetts, Boston, November 26 - December 1, 2017 (Oral).
14. J. Geissbühler, A. Lachowicz, A. Faes, N. Badel, J. Horzel, J. Champlaud, L. Curvat, P. Papet, B. Strahm, J. Hermans, E. Kobayashi, C. Ballif, and M. Despeisse,  
“High efficiency silicon heterojunction solar cells with electrodeposited copper contacts: progress in process development for bifacial cells”,  
33rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (33rd EU PVSEC), Amsterdam, Netherlands, September 25 - 29, 2017 (Oral).
15. T. Yamamoto, K. Kobayashi, E. Kobayashi, J. Nomoto, M. Kobata, Y. Saitou, S. Fujimori, T. Okane, H. Yamaguchi, and H. Makino,  
“Control of valence states of Ce atoms to achieve high carrier transport transparent conductive Ce-doped hydrogenated In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films”,  
27th Annual Meeting of MRS-J, Yokohama, Japan, December 5-7, 2017 (Oral).

**国内講演会発表：**

1. 中村宣孝, 橋本公一, 小林英治, 渡部嘉,  
“シリコンヘテロ接合太陽電池の特性におけるインゴット内のウェハ位置依存性”,  
第 73 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 12a-F6-10 (愛媛大学・松山大学 2012 年 9 月).
2. 小林英治, 中村宣孝, 渡部嘉,  
“ヘテロ接合太陽電池におけるタングステンをドーピングした酸化インジウム透明導電膜の X 線回折パターン”,  
第 73 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 12a-F6-9 (愛媛大学・松山大学 2012 年 9 月).

3. 中村宣孝, 小林英治, 渡部嘉,  
“リヤエミッタシリコンヘテロ接合太陽電池の優位性”,  
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集 19a-A4-9 (同志社大学 2013 年 9 月).
4. 小林英治, 渡部嘉,  
“セリウムをドーピングした酸化インジウム膜を備えるヘテロ接合太陽電池の優位性”,  
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集 19a-A25-13 (北海道大学 2014 年 9 月).
5. 小林英治, 渡部嘉, 山本哲也,  
“セリウムをドーピングした酸化インジウム膜におけるセリウム価電子状態および電気特性への水素同時ドーピング効果”,  
第 62 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 12p-C2-2 (東海大学 2015 年 3 月).
6. 佐藤 誠治, 石村 史陽, 橋本 公一, 小林 英治, 渡部 嘉,  
“マルチワイヤ及び Si ヘテロ接合太陽電池周辺技術”,  
第 12 回 「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム (福島県郡山市 2015 年 6 月).
7. 石村史陽, 李文君, 小林英治, 橋本公一, 佐藤誠治, 渡部嘉, Evert Bende, Gianluca Coletti,  
“めっき電極を適用したメタルラップスルー型バックコンタクトヘテロ接合太陽池”,  
第 63 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 21p-KD-9 (東京工業大学 2016 年 3 月).

#### 国内セミナー講師：

1. 小林英治,  
“ヘテロ接合太陽電池の量産化技術と最新の技術動向”,  
第 6 回薄膜太陽電池セミナー2014 (広島大学).

#### 特許公報：

1. 光発電装置 特許第 5755372 号 (特願 2014-527413) 小林英治(100%),
2. 光発電素子 特許第 5869674 号 (特願 2014-528754) 小林英治(100%),
3. 光起電力素子の製造方法 特許第 5945066 号 (特願 2015-506776) 小林英治

- (100%),
4. 光発電素子及びその製造方法 特許第 5987127 号 (特願 2015-560469) 小林英治 (100%),
  5. 光発電素子及びその製造方法 特許第 6000315 号 (特願 2014-210818) 小林英治 (100%),
  6. 透明導電膜、これを用いた装置または太陽電池、及び透明導電膜の製造方法 特許第 6037239 号 (特願 2014-186841) 小林英治(100%),
- 他出願 7 件.

**表彰など：**

1. Key Scientific Article Certificate by Renewable Energy Global Innovations, “High efficiency heterojunction solar cells on n-type kerfless mono crystalline silicon wafers by epitaxial growth”, November 2015.

その説明：カナダの再生可能エネルギーに関する総合科学情報機関の専門家のチームにより、当該研究分野の発展に資する重要な知見を与える論文として高い評価を与えられた論文が招請される。

## 付録 ASA SIMULATION INPUT FILE

options ignore.bounds;

layers front=1 electrical=5 back=2;

grid[f.1] d=70e-9;

grid[1] d=5e-9 spaces=20;

grid[2] d=5e-9 spaces=20;

options ignore.bounds;

layers front=1 electrical=5 back=2;

grid[f.1] d=70e-9;

grid[1] d=5e-9 spaces=20;

grid[2] d=5e-9 spaces=20;

grid[3] d=180e-6 dx.t=0.5e-9 dx.c=20e-6 dx.b=5e-9;

grid[4] d=5e-9 spaces=20;

grid[5] d=5e-9 spaces=20;

grid[b.1] d=100e-9;

grid[b.2] d=200e-9;

optical[f.1] lnk.file=input¥imt\_ito.nk;

optical[1] lnk.file=input¥lj\_n-aSi.nk;

optical[2] lnk.file=input¥imt\_i-aSi.nk;

optical[3] lnk.file=input¥c-Si-Green.nk incoherent;

optical[4] lnk.file=input¥imt\_i-aSi.nk;

optical[5] lnk.file=input¥lj\_n-aSi.nk;

optical[b.1] lnk.file=input¥imt\_ito.nk;

optical[b.1] lnk.file=input¥ag\_johnson.nk;

bands[1]e.mob=1.75 chi=3.8 nc=2.0E+26 nv=2.0E+26 epsilon=11.9;

bands[2]e.mob=1.75 chi=3.8 nc=2.0E+26 nv=2.0E+26 epsilon=11.9;

bands[3]e.mob=1.124 chi=4.05 nc=2.86E+25 nv=3.10E+25 epsilon=11.8;

bands[4]e.mob=1.75 chi=3.8 nc=2.0E+26 nv=2.0E+26 epsilon=11.9;

bands[5]e.mob=1.75 chi=3.8 nc=2.0E+26 nv=2.0E+26 epsilon=11.9;

doping[1] e.act.acc=0.45;

doping[3] n.don=5e21 ;  
doping[5] e.act.don=0.15;

mobility[1] mu.e=10.0e-4 mu.h=1.0e-4;  
mobility[2] mu.e=20.0e-4 mu.h=5.0e-4;  
mobility[3] mu.e=0.13 mu.h=0.04;  
mobility[4] mu.e=20.0e-4 mu.h=5.0e-4;  
mobility[5] mu.e=10.0e-4 mu.h=1.0e-4;

vbtail[1] n.emob=1.1e27 e.char=0.06;  
vbtail[2] n.emob=1.0e27 e.char=0.045;  
vbtail[4] n.emob=1.0e27 e.char=0.045;  
vbtail[5] n.emob=1.1e27 e.char=0.06;

cbtail[1] n.emob=1.0e27 e.char=0.04;  
cbtail[2] n.emob=1.0e27 e.char=0.03;  
cbtail[4] n.emob=1.0e27 e.char=0.03;  
cbtail[5] n.emob=1.0e27 e.char=0.04;

model[1] amorphous defect.pool ;

model[2] amorphous defect.pool ;

recom[3]tau.e=10e-3 tau.h=10e-3 esrh.t=-0.5 esrhd.e=-0.4 esrhd.h=-0.4 nsrh.e=1e21  
nsrh.h=1e21 caug.e=2.2e-43 caug.h=9.9e-43 caug.i=1.66e-42;

model[3] extended srh lifetime auger;

model[4] amorphous defect.pool ;

model[5] amorphous defect.pool ;

dbond[all] levels=40 e.corr=0.2;

dbond[1] n=1e24 e.neut=-0.6 ce.pos=5e-15 ce.neut=1e-15 ch.neg=3e-16  
ch.neut=1e-16;

```

dbond[2]      n=1e23  e.neut=-0.9  ce.pos=5e-15  ce.neut=1e-15  ch.neg=3e-16
ch.neut=1e-16;
dbond[4]      n=1e23  e.neut=-1.1  ce.pos=5e-15  ce.neut=1e-15  ch.neg=3e-16
ch.neut=1e-16;
dbond[5]      n=5e23  e.neut=-1.2  ce.pos=5e-15  ce.neut=1e-15  ch.neg=3e-16
ch.neut=1e-16;

```

```
frontcon ohmic;
```

```
backcon      ohmic;
```

```
frontopt reflect=0.03;
```

```
backopt      reflect=0.2;
```

```

settings temp=300  eps.pois=1e-5  eps.cone=1e-5  eps.conh=1e-5  max.iter=40  damp=4
dv.max=10  gummel.starts=2  max.step.reduc=4  tunn.mass=0.25 ;
settings field.lim=4e6  e0.fdme=1.2e7  t.freeze.in=500  gru.factor=3  gru.steps=10
cap.dv=0.002  Rs=10e-4  Rp=4  D0=10e-9  newton;

```

```
c opticgen      spectrum=input¥am15_350-1200.dat lb mult=1.2;
```

```
c print          opticgen file=output¥gen830.dat;
```

```
  opticgen      gen.file=output¥gen1.dat mult=0.1;
```

```
solve  equil;
```

```
  print  dos.en.complete file=output¥dos-p.ban at.pos=2.5e-9;
```

```
  print  dos.en.complete file=output¥dos-ip.ban at.pos=7.5e-9;
```

```
  print  dos.en.complete file=output¥dos-in.ban at.pos=180.0125e-6;
```

```
  print  dos.en.complete file=output¥dos-n.ban at.pos=180.0175e-6;
```

```
c print  doping file=output¥charge.ban;
```

```
solve  jv v.start=-0.1 v.end=0.75 n.step=67 illum;
```

```
  print  jv file=output/div.dat;
```

```
  print  sol.par;
```

```
  print  bands file=output¥band-fe.ban at.bias=0.73;
```

```
c print hole file=output¥hole.dat at.bias=0.73;
c print rho file=output¥rho.dat at.bias=0.735;
c print q.cb file=output¥qcb.dat at.bias=0.73;
c print q.vb file=output¥qvb.dat at.bias=0.73;
c print q.db file=output¥qdb.dat at.bias=0.735;

print rec file=output¥rec-oc-01.dat at.bias=0.68;

c print solpar file=output¥solpar.par;
c solve equil;
c solve sr wl.start=350e-9 wl.end=1200e-9 wl.step=10e-9;
c Print sr file=output/sr.dat;
c solve rt wl.start=350e-9 wl.end=1100e-9 wl.step=10e-9 illum;
c Print rt file=output/rt.dat;
```