HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	フォトルミネセンス法によるシリコン表面の表面再結合速度の評価
Author(s)	西本, 陽一郎; 斉藤, 俊也; 長谷川, 英機
Citation	北海道大學工學部研究報告, 164, 31-40
Issue Date	1993-05-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42365
Type	departmental bulletin paper
File Information	164_31-40.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第164号（平成5年）

Bulletin of the Faculty of Engineering
Hokkaido University No. 164 (1993)

フォトルミネセンス法によるシリコン表面の表面再結合速度の評価

西本陽一郎* 斉藤俊也** 長谷川英機*

（平成4年12月25日受理）

Measurement of Surface Recombination Velocity of Si Surface by Photoluminescence Method

Yoichiro NISHIMOTO, Toshiya SAITOH and Hideki HASEGAWA

(Received December 24, 1992)

Abstract

The surface recombination velocity, S, is an extremely important parameter for minority-carrier devices, including solar cells. Particularly, in high efficiency solar cells based on high-quality single crystals, the energy conversion efficency, η, becomes strongly dependent on S. However, no well-established method exists at present to measure the value of S correctly under a sun light illumination.

This paper presents a new measurement method of S based on photoluminescence. It is contactless and non-destructive, and determines the value of S under illumnation. The new method was successfully applied to various passivated Si wafers.

1. はじめに

結晶Si太陽電池は，1954年，米国のベル研究所で初めて試作された。それ以来，1960年代には主として宇宙用太陽電池及び遠隔地などへの応用のための研究開発が行われ，1970年代以降には，地上での中・大規模発電を指向した低コスト太陽電池の研究開発が行なわれてきている。特に我国では，1973年の第1次オイルショックを契機に発足した「サンシャイン計画」においては，太陽電池を「太陽光発電」の重要な手段としてとらえ，研究開発が推進されている。また，ここ数年，地球環境問題がクローズアップされ，クリーンエネルギーとしての太陽光発電に寄せる期待が益々高まっている。しかし，残念ながら太陽電池による発電コストは，いまだ石油などの化石燃料を用いた発電コストよりも高い。そのため太陽電池の応用は，現状では人工衛星の電源，卓上計算機などの携帯用電子機器の電源に限られている。太陽光発電の電力コストを，一般家庭用電力料金である20-30円/kWhまで低減させるには，太陽電池製造コスト換算で現在の650円/Wから100-200円/W程度にまで低減させる必要があり，これがサンシャイン計画の究極の目標とされている。これを実現するために，太陽電池には製造の材料プロセスコストを低減すると同時に，変換効率を大幅に向上することが必要である。

太陽電池は，半導体に光を照射し発生する電子—正孔対を半導体中の内蔵電界により分離し，

* 電気工学科 電気物性工学講座
** 量子界面エレクトロニクス研究センター

エネルギー差をもつキャリアを外部に取り出すことにより動作する。一般に半導体中で発生した電子・正孔対の一部は，電極に到達する前に，バルク中の準位を介した再結合及び，表面・界面(半導体表面，半導体―絶縁体界面，半導体―半導体界面，金属―半導体界面)の準位を介した再結合により消失する。特に太陽電池の表面では，最も多くのキャリアが発生するため，表面再結合によるキャリアの消失は太陽電池の変換効率を低下させる大きな要因となる。さらに，近年，表面のテクスチャ化による光閉じ込め技術を利用することにより太陽電池の薄膜化が進行した結果，表面のもつ相対的重要性が増してきている。このため，表面再結合過程を正しく理解し，これを抑制することが太陽電池の高効率化には必要である。

半導体表面での再結合の度合を示す値として，表面再結合速度Sと呼ばれるパラメータが通常，用いられている。Sの値が小さいほど表面での再結合が少ないことを意味し，太陽電池には好ましいことになる。従って，Sの値を正しく知ることは，太陽電池設計上重要である。表面再結合速度の測定法として，従来いくつかの方法が提案されているが，これらの方法による表面再結合速度の値には，ほぼ同一条件をもつ表面でも数桁の違いがあった。[1)-3)] 我々はこの問題を検討した結果，従来，表面の定数と考えられてきたSの値が測定条件により表面再結合速度が変化してしまうためであることを明らかにした。[4)] 従って太陽電池動作状態のSの値を評価する手法を開発することが重要である。

本報告ではフォトルミネセンス法を利用したSの新しい評価法について検討を行った結果について報告する。バンド端フォトルミネセンス強度は試料の表面状態に敏感であることが知られているが，従来，その定量化はなされていなかった。今回，その定量化に成功すると共に，それを種々のシリコンウェハに適用し，新しい方法の有効性を示した。フォトルミネセンス測定は試料に光を照射している状態で測定が行われることから，得られるSの値は光照射下のSの値となる。また，新しい方法は非破壊，非接触という優れた特徴をもつ。

2. 測定法の原理

バンド端フォトルミネセンス(PL)強度(I_{PL})は半導体中の過剰キャリアのpn積の積分で決まる。この過剰キャリアの密度分布形状を決定する要因として表面再結合，バルク中におけるSRH再結合，発光再結合，オージェ再結合などの再結合過程が関与する。PL強度が試料表面の状態に極めて敏感という経験的事実は，バルク中での再結合よりも，表面でのバンドの曲がりや再結合の大きさが過剰キャリア分布に強く反映されることを示唆している。

ところで，従来，表面再結合速度Sは表面の特性を表す定数であると考えられてきた。これが正しいと仮定すると，PL強度と励起光強度ϕの間には比例関係が成り立

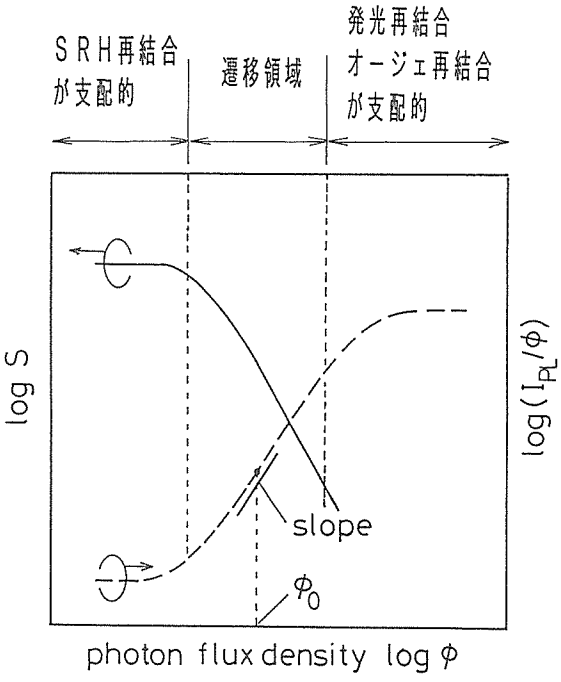

図1 SとPL発光効率

つことになる。すなわち　PL 強度を励起光強度で割った値(I_{PL}/ϕ)である PL 発光効率は励起光強度に関わらず一定であることになる。しかしながら，実際には，後の実験結果が示すように，測定された PL 発光効率は励起光強度に対して増加する。これは励起光強度の増加にともない擬フェルミ準位が分離し，表面のバンドの平坦化が進行し，S の値が減少することに対応すると解釈される。

図 1 に厳密な理論計算で確かめられた PL 発光効率と S の励起光強度依存性の模式図を示す。これによれば，PL 発光効率は弱励起領域，強励起領域，その間の遷移領域の 3 つに分けられる。弱励起領域では，表面のフェルミ準位位置はピンニングされ，そのピンニング位置に対応するキャリア密度に応じた一定の表面再結合，及びバルク内でのバルク再結合が生じており，一般の高品質の単結晶では前者が支配的である。このため PL 発光効率は一定となる。強励起領域においては全ての再結合過程のうち発光再結合，オージェ再結合が支配的になり，PL 発光効率はほぼ一定となる。これらの間の遷移領域では，光強度の増加と共に上述したように表面における少数キャリアが増加し，バンドが平坦化して S の値が減少する。この領域での PL 発光効率の振舞いは，表面再結合速度の振舞いに密接に反映している。従って，PL 発光効率の励起光強度依存性を測定，解析することによって表面再結合速度を決定できる。この様に，PL 発光効率の励起光強度依存性の測定及び解析が S の評価に重要であることから，このプロットを以後，PL 発光効率スペクトルと呼ぶ。

実際のデータ解析の流れを図 2 に示した。これからわかるように，PL 発光効率スペクトルを解析し S を求めることにあたっては，まず，表面再結合の原因となる表面準位の密度(Nss)分布を求めることを行った。というのは，光強度を変化させていくと電子・正孔の擬フェルミ準位ではさまれた表面再結合に寄与する表面準位の数が変化していくため，PL 発光効率スペクトルの形状は Nss 分布形状に強く依存するからである。本測定法はこの性質を利用し，まず，PL 発光効率スペクトルと計算機シミュレーションとのフィッティングを行い Nss 分布を求め，これをもとに太陽光スペクトルを仮定し，太陽光照射下の S を計算する。

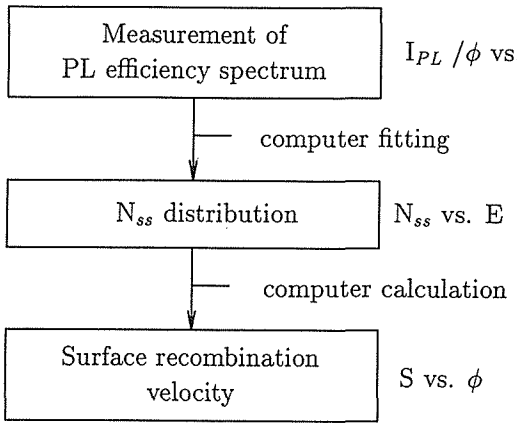

図 2　データ解析の流れ

3. 計算機解析

光照射下の半導体表面の物理的状況を図 3 に示す。これからわかるように，表面及びバルクでの再結合過程，擬フェルミ準位の分離，キャリアの流れ，表面準位電荷の変化など非常に複雑な要素が含まれ解析的には取り扱えない。このような状況を厳密に扱うために，我々のグループは，1 次元の Scharfetter-Gummel の半導体解析手法を用いた計算機プログラムを開発した[5]。本研究ではこのプログラムを用い，図 3 の状況をセルフコンシステントに解析することにより，PL 発光効率スペクトルを計算した。このプログラムでは，バルクの再結合過程として，SRH 再結合，発光再結合，オージェ再結合が考慮されている。

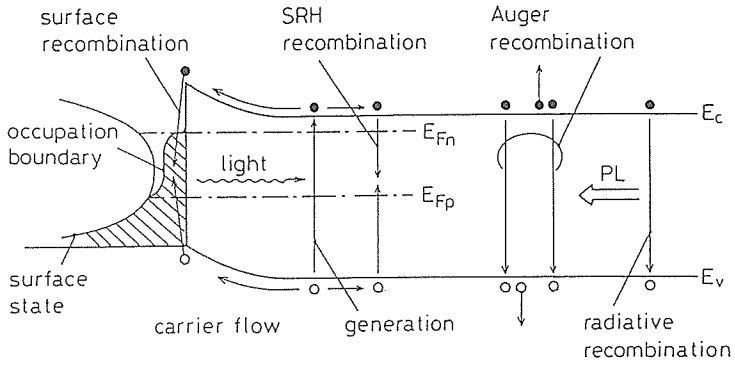

図3 光照射下の半導体

このプログラム中において用いられている解析の基本式を，式(1)～(4)に示した。

$$E_s=-\frac{q}{\varepsilon}\left\{\int_{E_{HO}}^{E_c}N_{ss}(E)\frac{\sigma_{ns}n_s+\sigma_{ps}p_1}{\sigma_{ns}(n_s+n_1)+\sigma_{ps}(p_s+p_1)}dE-\int_{E_v}^{E_{HO}}N_{ss}(E)\left(1-\frac{\sigma_{ns}n_s+\sigma_{ps}p_1}{\sigma_{ns}(n_s+n_1)+\sigma_{ps}(p_s+p_1)}\right)dE\right\}+\frac{Q_{fc}}{\varepsilon} \tag{1}$$

$$U_s=\int_{E_v}^{E_c}\frac{\sigma_n\sigma_p v_{thn}v_{thp}(p_sn_s-n_i^2)N_{ss}(E)}{\sigma_n v_{thn}(n_s+n_1)+\sigma_p v_{thp}(p_s+p_1)}dE \tag{2}$$

$$S=\frac{U_s}{p_d-p_0} \tag{3}$$

$$I_{PL}=const.\int_0^{\infty}\{p(x)n(x)-n_i^2\}exp(-\alpha_e x)dx \tag{4}$$

式(1)からわかるように界面準位電荷，固定電荷 Q_{fc} の存在のもとでの表面電界 E_s の連続性，及び表面における再結合割合 U_s と電子・正孔電流の連続性を境界条件として，通常の現象論的半導体方程式をセルフコンシステントに数値的に解く。ここに単位時間当りの再結合割合 U_s は式(2)のように，仮定した Nss 分布を介して行われる SRH 再結合を価電子帯の頂上から伝導帯の底まで積分したものとして与えた。過剰な電子正孔分布が決定された後，式(3)に示すように，式(2)から求められる U_s の値を空乏層端または蓄積層端の過剰少数キャリア密度で割ったものとして定義される実効表面再結合速度 S を計算する。

また式(4)に示すように，PL 強度は算出された pn 積を表面からバルクまで積分することによって計算される。

図4はn形Siに対して，PL 発光効率スペクトルを計算した例である。励起光として Ar イオンレーザー($\lambda=514.5$ nm)を仮定しており，Nss 分布としては局在分布，均一分布，U 字形分布について計算している。Nss 分布は暗中でのフェルミ準位位置が一致するように設定した。また図中の E_{HO} は表面準位の電荷中性点を示している[6]。図からわかるように弱励起領域ではいずれの分布でも PL 発光効率 I_{PL}/ϕ，及び S は同じ一定値をもつ。しかし励起光が強くなるにつれて PL 発光効率は増加し，S は減少するが，それらの振舞いは Nss 分布形状に強く依存する。

PL 強度は pn 積で決まり，pn 積は擬フェルミ準位の分離の大きさで決まるのであるから，上述の PL 発光効率の Nss 分布形状による振舞いの違いは，擬フェルミ準位の振舞いの違いに関連づけられることになる。図5(a)は，表面での電子の擬フェルミ準位 E_{Fns}，正孔の擬フェルミ準位

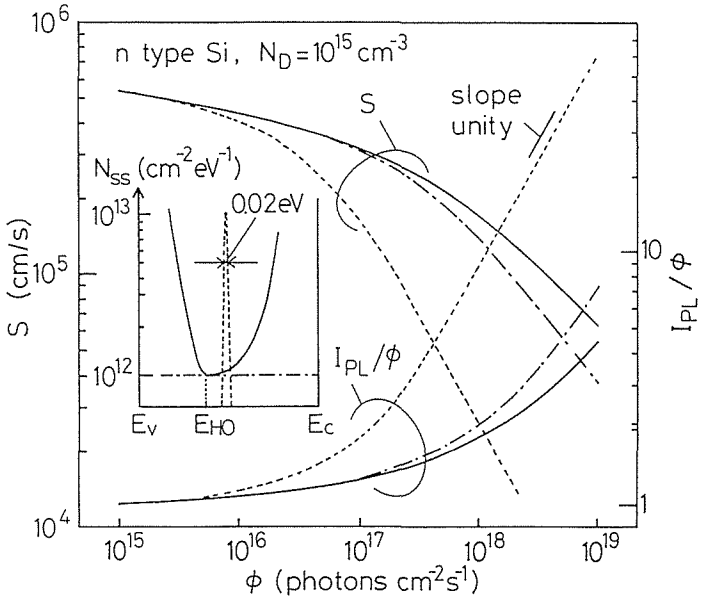

図4 SとPL発光効率の計算例

E_{Fps}の位置の励起光強度依存性の計算結果を示している。励起光が弱い状態では擬フェルミ準位はNss分布形状に関係なく，同じ場所に位置する。しかし，励起光が強くなるに従い，電子と正孔の擬フェルミ準位の差は局在分布で最大となり，U字形分布で最小となる。この原因を図5(b)に示す。局在分布の場合，ある程度以上，擬フェルミ準位が分離すると，それ以上，励起光強度を増加しても，再結合に寄与する準位の数に変化がない。連続分布の場合，擬フェルミ準位が分離するにつれて再結合に寄与する準位が増加する。このため局在分布と連続分布では，後者の方が擬フェルミ準位の分離を起こしにくく，PL発光効率は光強度に対して変化しにくくなる。このように，PL発光効率スペクトルはNss分布形状に強く 依存した振舞いを示す。従って，測定結

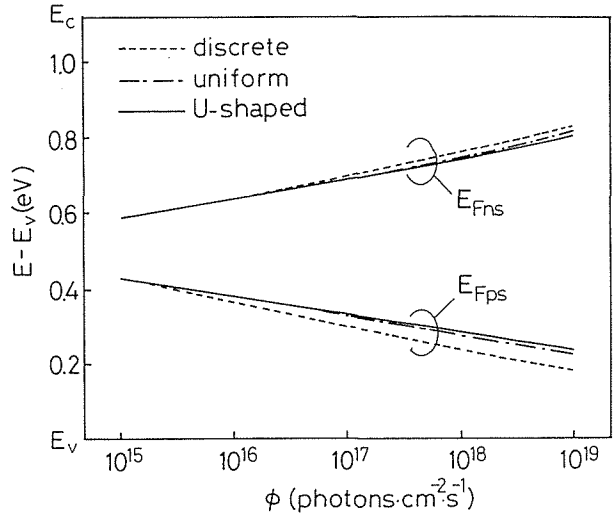

図5(a) 擬フェルミ準位の励起光強度依存性

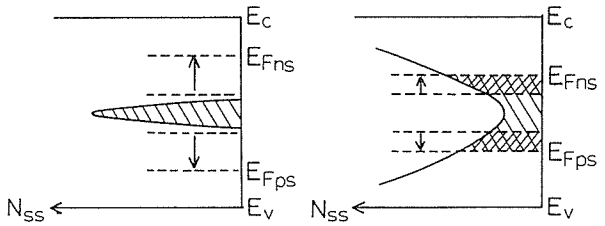

図5 (b) 擬フェルミ準位の分離

果に対して計算された曲線をフィッティングすることにより，Nss 分布が決定され，S が評価できることになる。本研究グループでは，この新しい Nss 分布の決定を PLS[3]法と名付けており，これを化合物半導体の表面，界面にも適用しており，PLS[3]法による Nss 分布と C-V 法による Nss 分布が良く一致することを示している。[7),8)]

4. 実験への適用

図6に模式図を示したように，測定には自動 PL 測定装置を使用し，PL 発光効率の測定は室温で行った。励起光源として Ar イオンレーザー(λ=514.5 nm)を用い，また，光検出には光電子増倍管を用いる。励起光強度の変化には，ND フィルターをコンピュータ制御することによって行っている。

図7は自然酸化膜のついた Si を用い，励起光強度を変化させたときの PL のスペクトル形状である。図7を見てわかるように，光強度を大幅に変化させてもピーク位置のシフトはほとんど見られない。このことから測定中での励起光による試料の加熱は無視できるものと考えられる。

次に，今回の測定法を様々なシリコン表面に適用した結果を示す。図8は1000℃，3時間，Dry 酸化を施した試料をアニール前，水素雰囲気中 400℃で 30 分アニールした後の PL 発光効率スペ

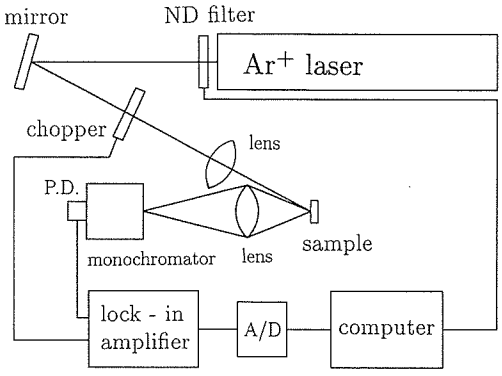

図6 測定系

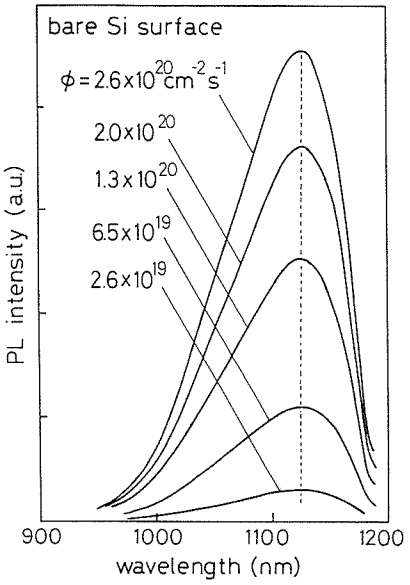

図7 PL のスペクトル形状

クトルの測定結果である。

前述したように，励起光強度が増加するにつれてPL発光効率が増加していることが測定結果よりわかる。挿入図はフィッティングにより求まったNss分布である。この形状はこれまで報告されているSiO_2/Si界面のNss分布形状[9]と類似している。

またアニール後ではアニール前と比べてPL発光効率が増加し，表面準位密度が減少しているという結果が得られた。これは従来，よく知られている事実とよく対応している。

求められたNss分布をもとに表面再結合速度を計算した結果が図9である。表面再結合速度は，AM 1.5，1 sunにおいてアニール前で約10000 cm/s，またアニール後では約8000 cm/sと20%程減少しているという結果を得た。また100倍の集光条件では表面再結合速度は約1桁減少していることがわかる。

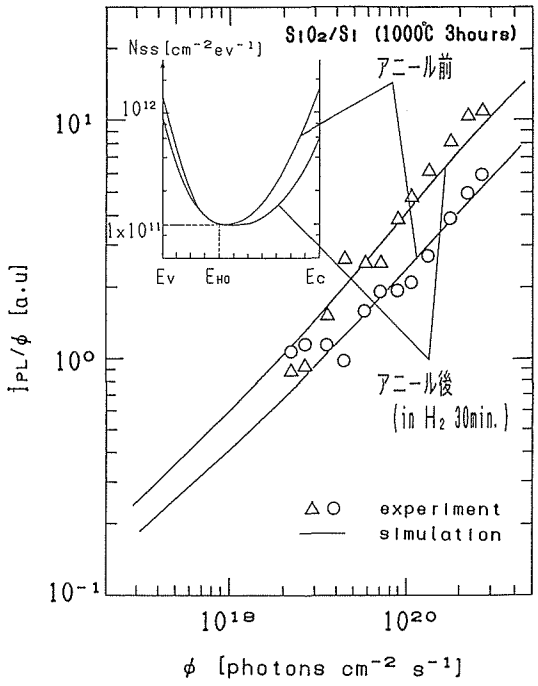

図8　測定結果(1)

図10は様々なパッシベーション膜をつけたシリコン表面における測定結果である。酸化した試料は800℃～1000℃のDry酸化を施した試料であり，窒化膜は室温50 Hzプラズマ CVD[10]によ

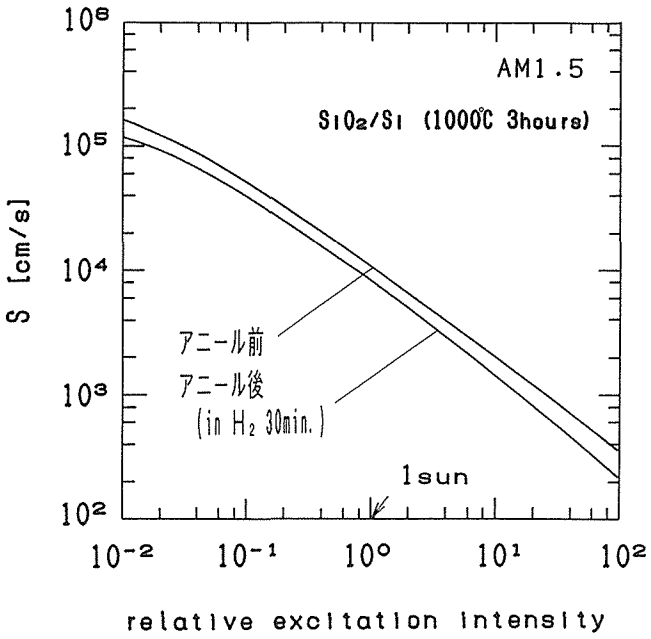

図9　太陽光照射下のSの計算値(1)

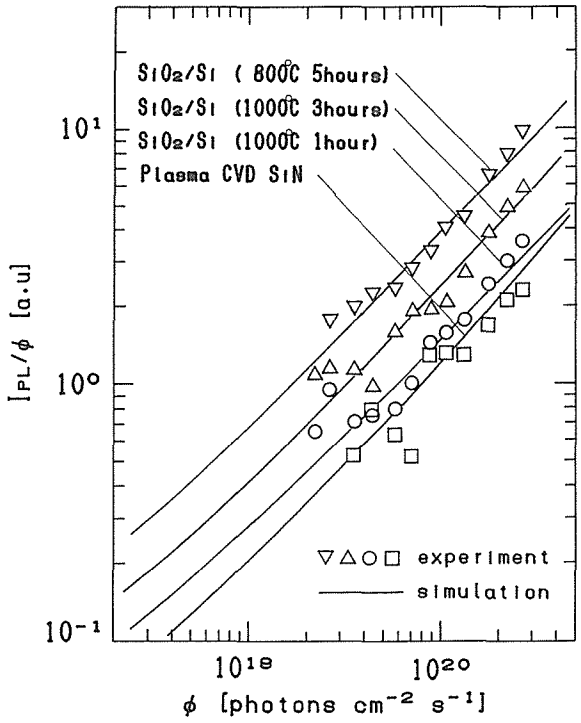

図10 測定結果(2)

り堆積した。図11はフィッティングにより求められたNss分布であり，図12はそれより計算された表面再結合速度である。このように，Sはパッシベーションの方法によって大きく変化し，800℃での熱酸化が最も良い結果を与えた。また，ここでも表面再結合速度は光強度に対して強く

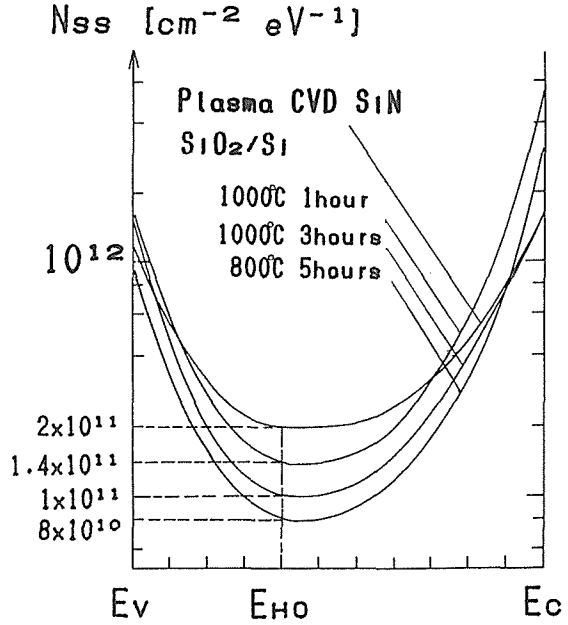

図11 評価されたNss分布

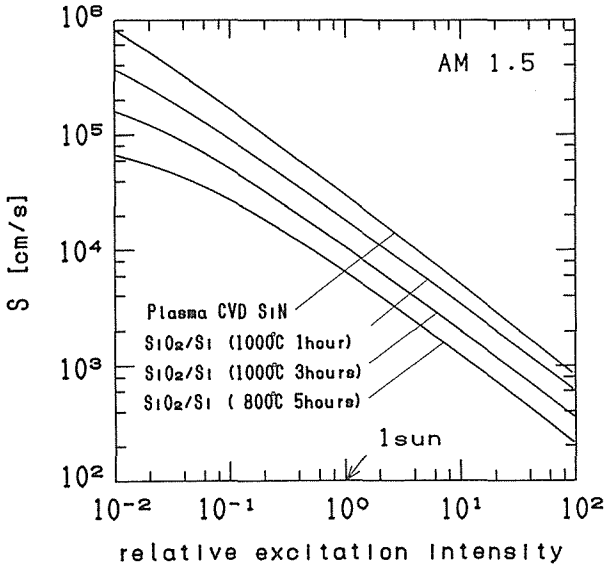

図12 太陽光照射下のSの計算値(2)

依存することが明らかであり，100倍の集光条件ではSが約1桁減少するという結果が得られた。これは集光が太陽電池の高効率化に有効であることを示唆している。

5. まとめ

光照射下のシリコン表面の表面再結合速度の評価する新しい方法としてフォトルミネセンス法を利用し，本方法は次のような特徴を有することを明らかにした。

(1)光照射下での表面再結合速度が決定できる。

(2)非破壊，非接触の測定法である。

(3)試料に電極をつけるといった準備を必要としないため，デバイス作製プロセスの途中でのプロセス評価が可能である。

(4)表面再結合の原因となる表面準位分布が同時に決定される。

(5)測定系も単純であり，通常よく用いられているフォトルミネセンス測定の測定系がそのまま利用できる。

次に，この測定法を種々のパッシベーション条件をもつシリコンウェハに適用し，次の結果を得た。

(1)表面再結合速度は光強度によって変化する変数であり，ことに1 sun付近で大きく変化する。

(2)表面再結合速度，及びNss分布はパッシベーション条件によって大きく変化する。

(3)集光は表面再結合速度を減少させる有効な方法である。

参考文献

1) A. S. Grove and D. J. Fitzgerald: Solid-State Electron., 9 (1966) 783
2) 宇佐美，神立，工藤：応用物理，49 (1980)1192
3) E. Suzuki and H. Hayashi: IEEE Trans. Electron. Devices, **ED**-36 (1989) 1150
4) T. Saitoh and H. Hasegawa: Technical Digest of 5th International Photovoltatic Science

and Engineering Conference, (Kyoto, 1990) 579
5) T. Saitoh and H. Hasegawa : Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) L 2296
6) H. Hasegawa and H. Ohno : J. Vac. Sci. & Technol. **B** 4 (1986) 1130
7) T. Sawada, K. Numata, S. Tohdoh T. Saitoh and H. Hasegawa : Extended Abstracts of the 1992 International Conference on Solid State Devices and Materials (Business Center for Academic Societies Japan,1992) p 539
8) T. Sawada, T. Tohdoh, T. Saitoh, H. Tomozawa and H. Hasegawa : to be presented in Proc. of 1992 Int. Symp. on GaAs and Related Compounds, Karuizawa, 1992
9) 例えばL. Dothanh and P. Balk : Insulating on Semiconductors (Elsevier Science Publishers B. V., North-Holland. 1986) p 177
L. Dothanh and P. Balk : Insulating on Semiconductors (Elsevier Science Publishers B. V., North-Holland. 1983) p 16 など
10) M. Shimozuma, K. Kitamori, H. Ohno, H. Hasegawa and H. Tagashira : J. Electron. Mater., 14 (1985) 573