

3次元アトムプローブを用いた 薄膜微結晶シリコン太陽電池の微結晶分布の視覚化

清水 康雄¹, 瀧 謙司², 橋口 大樹², 片山 博貴², 松本 光弘², 寺川 朗²,
齋 均³, 松井 卓矢³, 井上 耕治⁴, 永井 康介⁴
¹物質・材料研究機構, ²パナソニック株式会社,
³産業技術総合研究所 ゼロエミッション国際共同研究センター, ⁴東北大学金属材料研究所

背景

Siヘテロ接合 (Si Hetero-Junction: SHJ) 太陽電池の素材として微結晶Si (nc-Si:H)に注目
→ 利点: 透明性, 高いドーピング効率(導電性)
→ 課題: nc-Si:Hは複合材料
結晶相と非結晶相の分布は物性を決める重要パラメータ

nc-Si:H太陽電池でa-Si:Hを上回る発電効率11.9%
H. Sai et al., Appl. Phys. Express 11, 022301 (2018).

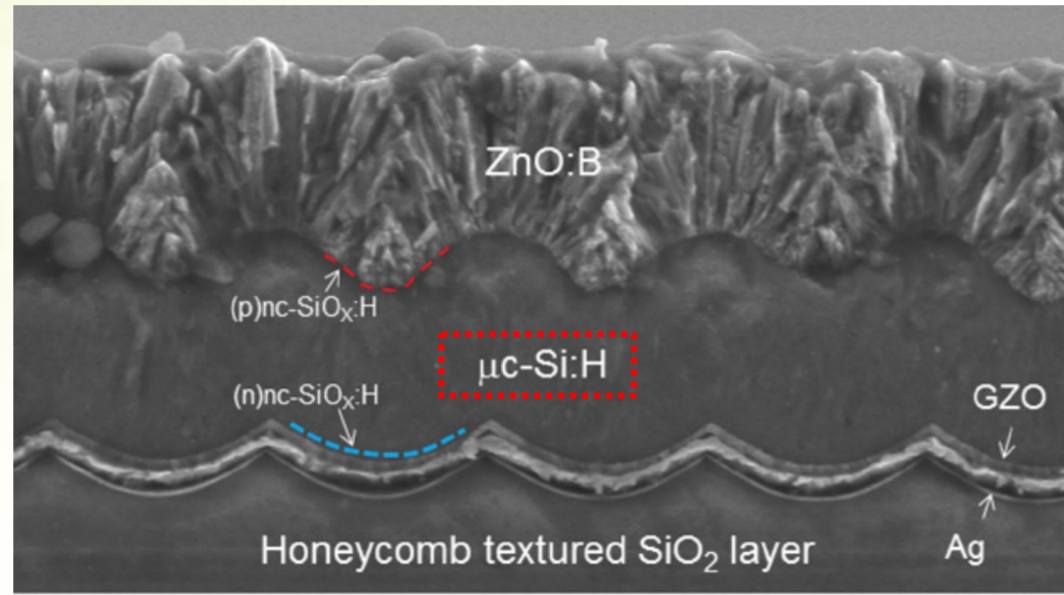
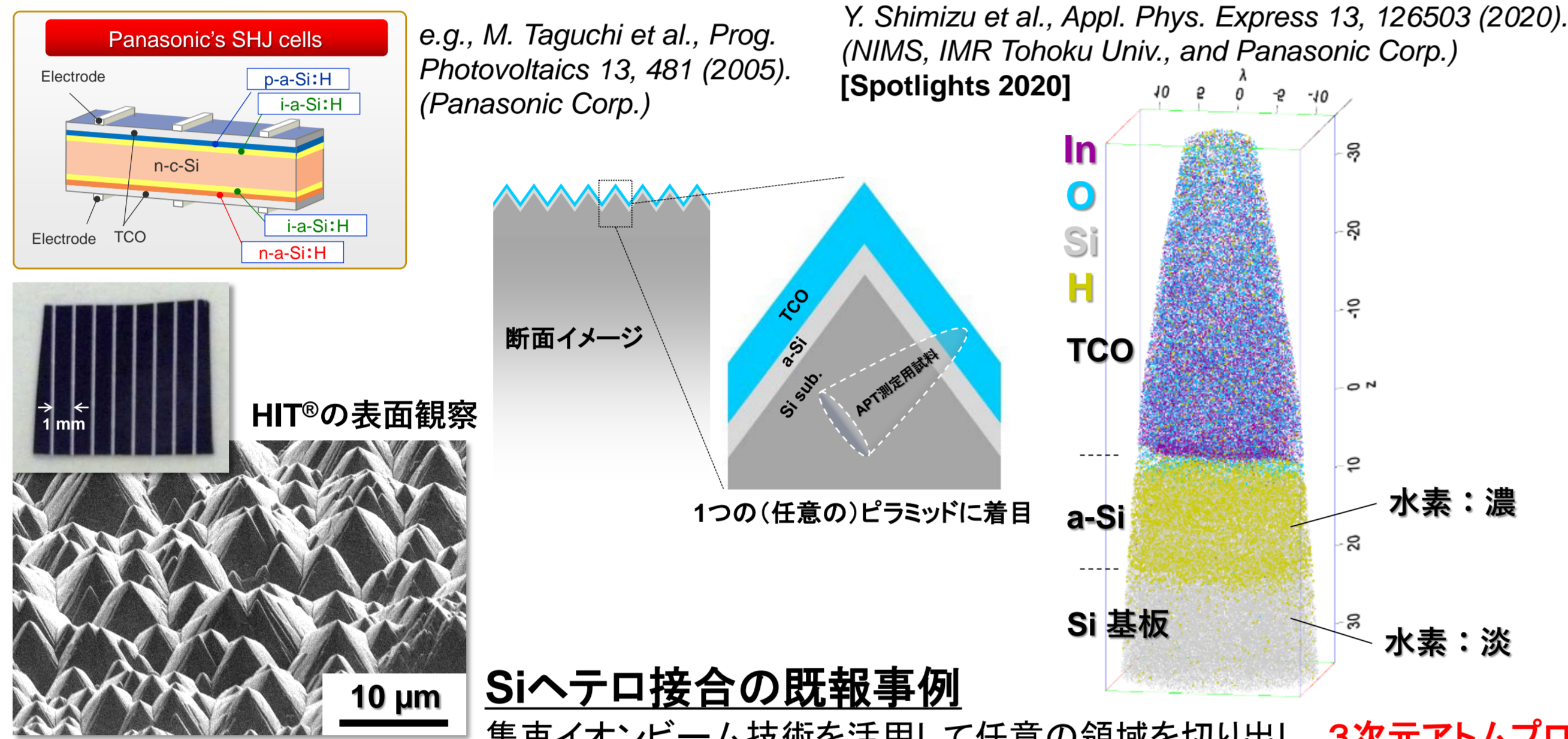


Fig. Cross-sectional SEM image of a typical nc-Si:H (or μc-Si) solar cell.

しかし結晶相の3次元分布は評価されておらず未説明

主な微結晶分析法:
断面方向からの透過電子顕微鏡観察による2次元解析 (結晶・非結晶相の判別)

先行研究: SHJ太陽電池のテクスチャ斜面上の元素分布評価の例



Siヘテロ接合の既報事例

集束イオンビーム技術を活用して任意の領域を切り出し、3次元アトムプローブ (Atom Probe Tomography: APT) 法を適用して、Si太陽電池のテクスチャ斜面上の元素分布の取得に成功 (a-Si/c-Siの識別が可能)
→ Si太陽電池分野においてAPT法による水素分布・定量の先駆け

目的

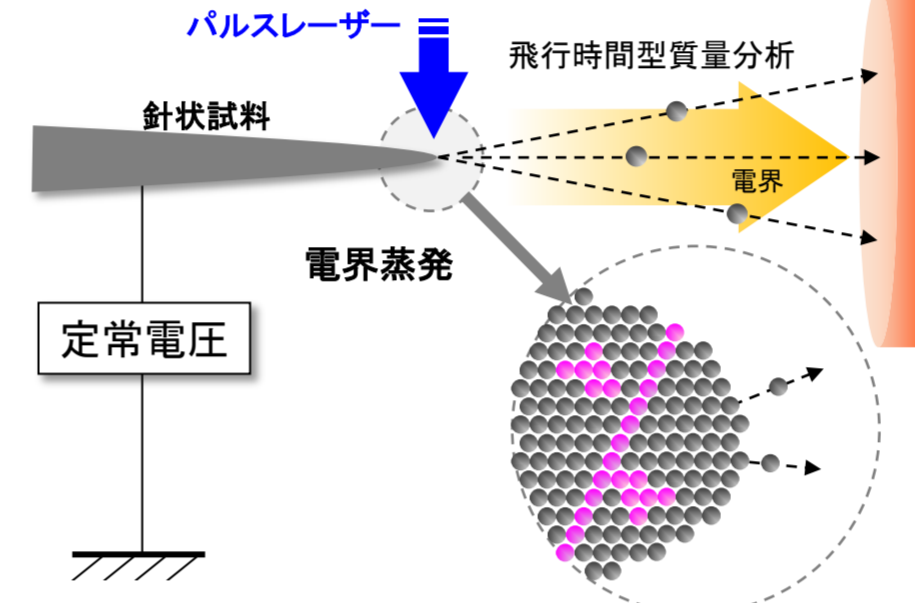
微結晶層のモデル材料として、高性能薄膜nc-Si:H電池の材料を評価し、結晶相の実空間分布の取得へ
水素分布に着目し、3次元アトムプローブ法を活用して微結晶の描画法を確立
→ 最終ターゲットは極薄膜(数十nm)解析へ

実験

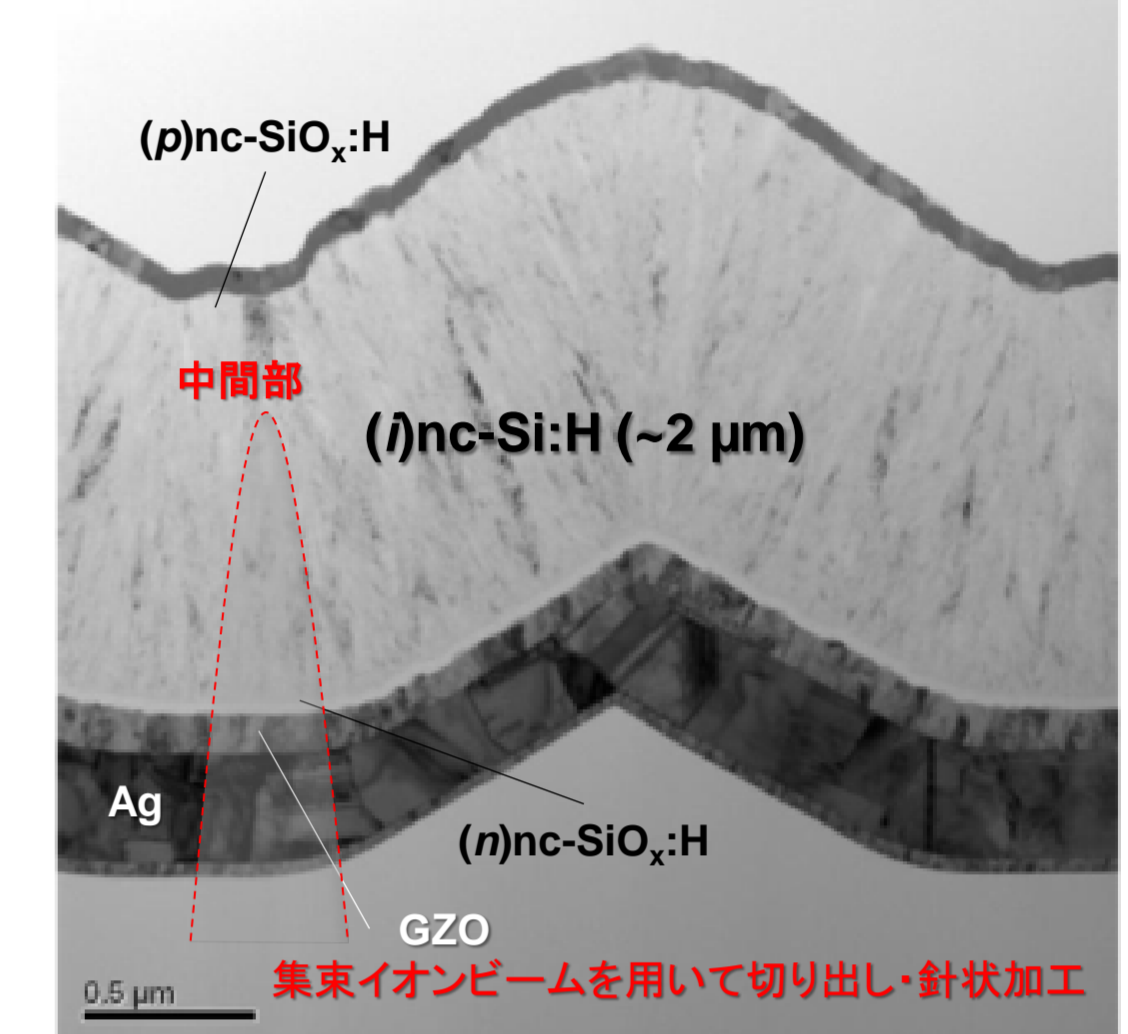
APT法を適用するには...
→ 針状試料の用意, 先端径50 nm以下 (微細加工が必須)

【試料】
効率11.9%を達成したものと同等のハニカム基板を用いたnc-Si:H太陽電池
H. Sai et al., Appl. Phys. Express 11, 022301 (2018).

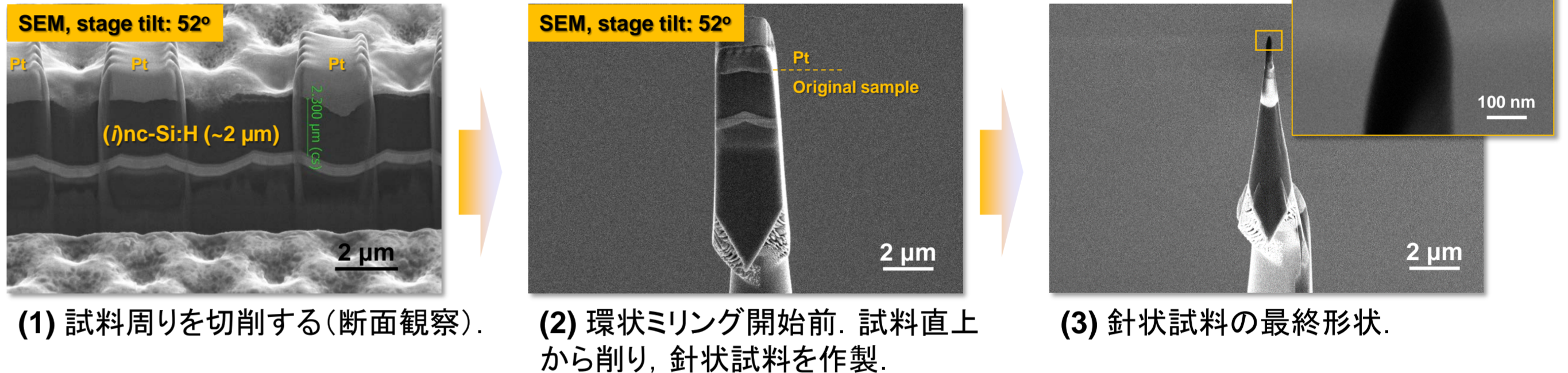
3次元アトムプローブ(APT)法



- 原子レベルで元素の実空間分布を取得
- 元素間の検出効率の差はほとんど無し
APT測定原理 & 応用例 [Review article]
Y. Shimizu et al., J. Vac. Soc. Jpn. 56, 340-347 (2013).
A. D. Giddings, Y. Shimizu et al., Scripta Mater. 148, 82-90 (2018).

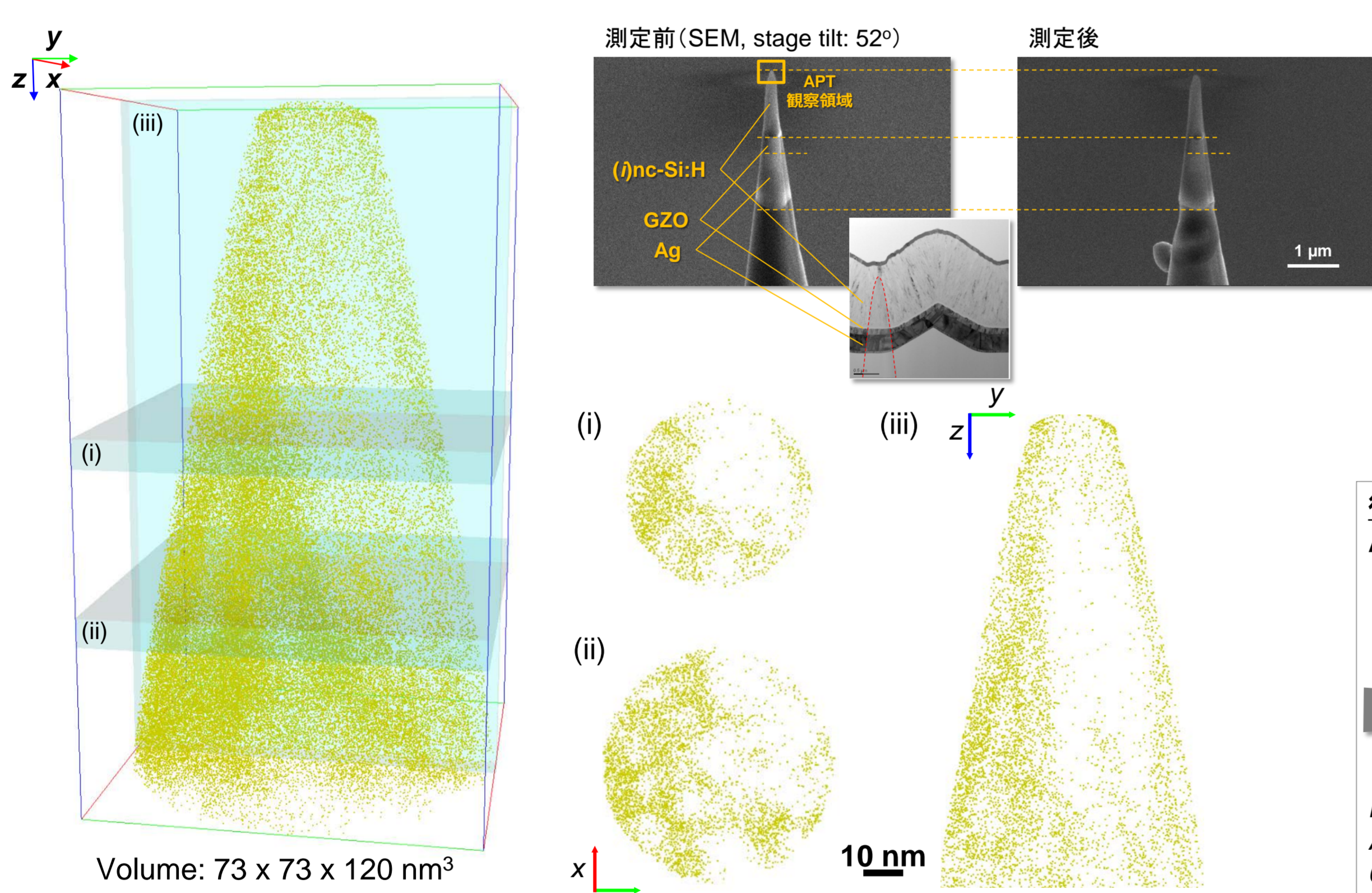


集束イオンビーム (FIB) による加工手順



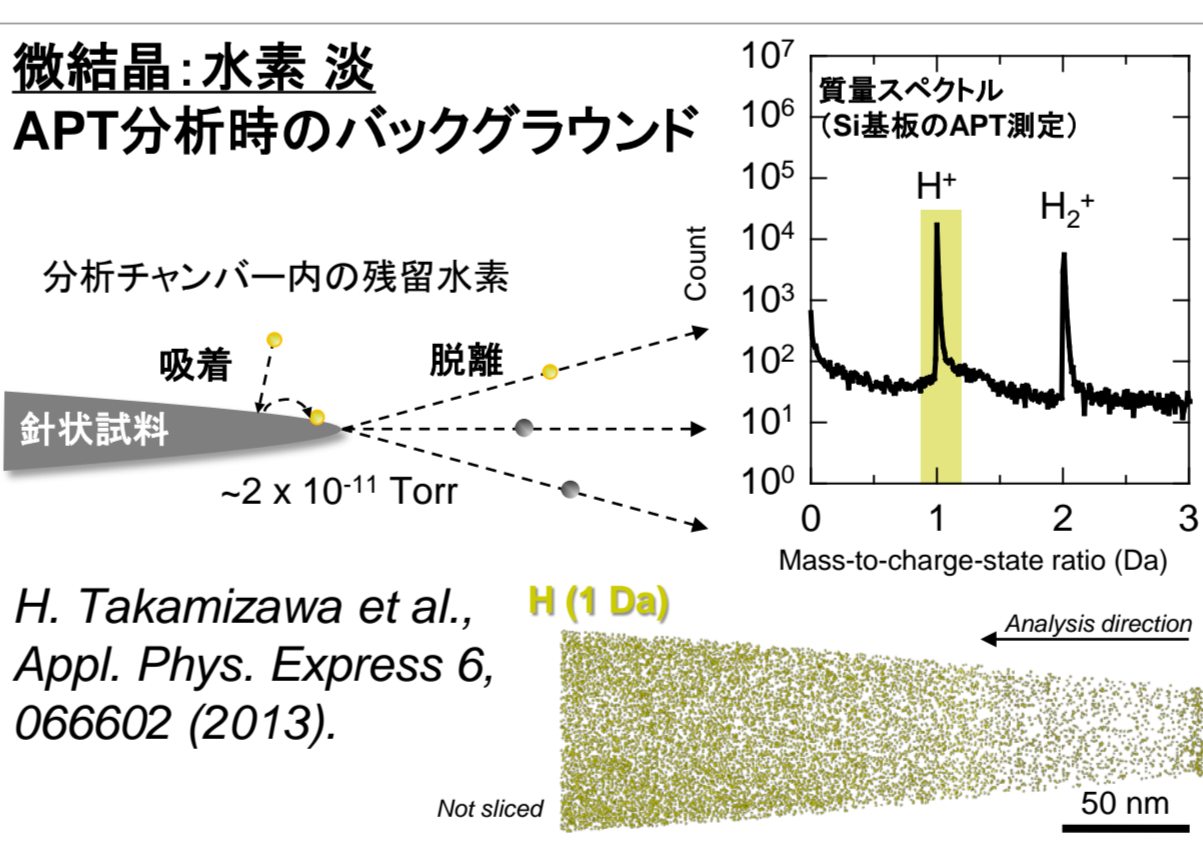
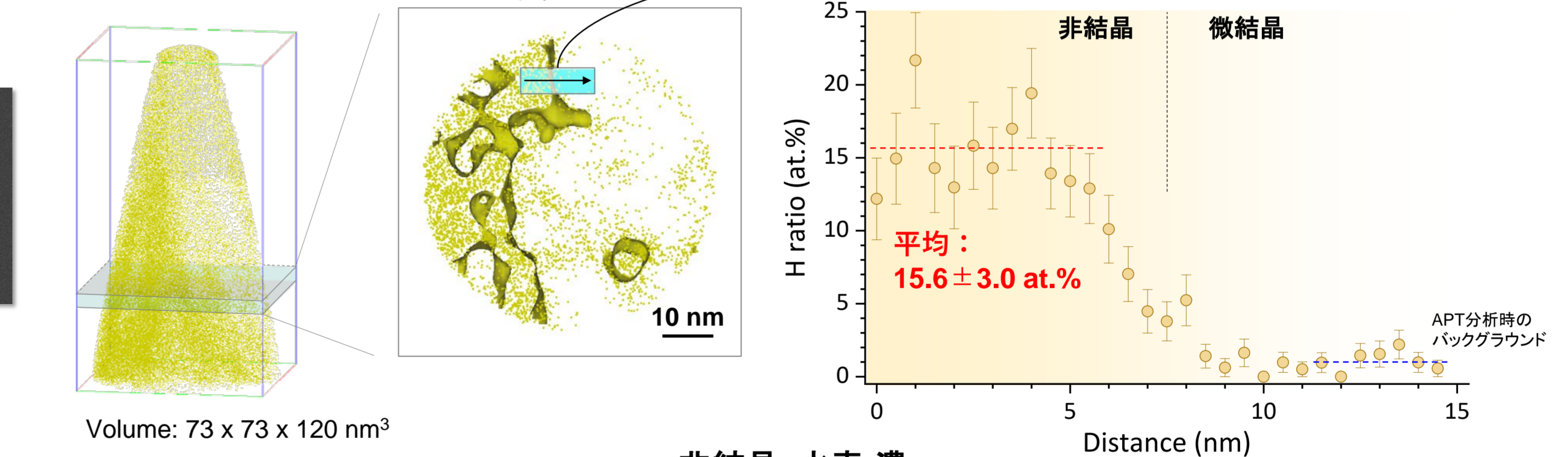
結果・考察

(1) 微結晶層の3次元アトムマップ (水素分布の表示)



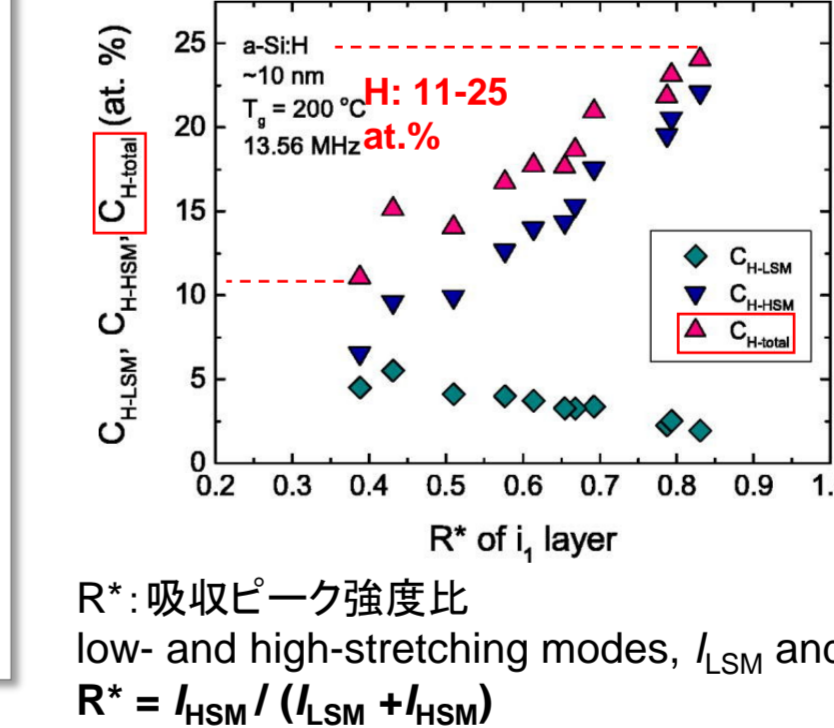
- 微結晶層のAPT測定に成功
- 水素分布の濃淡を観測 → 微結晶分布の3次元直接観察

(2) 水素分布の解釈



非結晶:水素濃

先行研究: FT-IRによる水素量測定
H. Sai et al., J. Appl. Phys. 124, 103102 (2018).



- 微結晶層の非結晶相における水素の平均濃度は15 at.%程度
→ 先行研究におけるFT-IRによる水素濃度の定量範囲とよく一致

微結晶層のAPT分析

水素検出を介して微結晶/非結晶を空間的に判別する有力な方法である。

FIG. H content in a-Si:H films grown with pure SiH₄.

まとめ

3次元アトムプローブ法 (APT) を用いて微結晶Si層中の水素の空間分布を観測した。微結晶層において水素分布の濃淡が見られた。
→ 微結晶粒の3次元描画法の確立へ

今後の展開・課題

Siヘテロ接合太陽電池に適用されたnc-Si:H層へ応用

→ 本手法はピラミッドテクスチャ上の極薄nc-Si:H膜の評価に適用可能

高機能の微結晶Si太陽電池の設計に活用へ

- ✓ 微結晶形成メカニズムの解明 (微結晶層の上層~下層を系統的に調べて比較)
- ✓ 膜物性や発電特性との対応

謝辞

本研究の一部は、2018年度NEDO「エネルギー・環境新技術先導プログラム」の委託により実施された。

成果

【論文】

Y. Shimizu, H. Sai, T. Matsui, K. Taki, T. Hashiguchi, H. Katayama, M. Matsumoto, A. Terakawa, K. Inoue, and Y. Nagai, "Crystallite distribution analysis based on hydrogen content in thin-film nanocrystalline silicon solar cells by atom probe tomography," Appl. Phys. Express, Vol. 14, No. 1, 016501/1-5 (2021).

【口頭発表】

清水康雄, 瀧謙司, 橋口大樹, 片山博貴, 松本光弘, 寺川朗, 齋均, 松井卓矢, 井上耕治, 永井康介, "3次元アトムプローブを用いた薄膜微結晶シリコン太陽電池の微結晶分布の視覚化," 第17回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2020年10月.