

氏名（本籍）	國井稔枝（岐阜県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第 297 号
学位授与日付	平成 18 年 3 月 25 日
専攻	環境エネルギーシステム専攻
学位論文題目	共振型光熱ベンディング分光法の開発と太陽電池用テトラヘドラル系微結晶半導体薄膜の光吸収係数スペクトルによる評価 (Development of resonant photothermal bending spectroscopy and its application to optical absorption coefficient spectra of tetrahedrally-bonded microcrystalline semiconductor films for solar cells)
学位論文審査委員	(主査) 教授 野々村 修 一 (副査) 教授 清水 宏 晏 教授 嶋川 晃 一 助教 吉田 憲 充

論文内容の要旨

本論文は、表面敏感な薄膜半導体を真空中において高感度な光吸収係数スペクトルの測定技術の開発と、その技術を用いてテトラヘドラル系微結晶半導体薄膜の局在準位や光学ギャップの温度係数の知見を得ている。

光熱ベンディング分光法に試料の共鳴振動運動を導入した共振型光熱ベンディング分光法を初めて提案し、高感度化を実現している。さらに、真空中で測定温度が可変である測定システムの開発も行っている。この共振型光熱ベンディング分光法を用いて、新規なテトラヘドラル系微結晶半導体薄膜の光吸収スペクトルの測定を行い、 $h\nu \sim \alpha^{1/2}$ プロットから導出した光学ギャップの温度係数、ナノ結晶シリコン系薄膜の結晶粒界に存在する局在準位に関する有用な知見を与えている。以下に本論文の内容をまとめる。

共振型光熱ベンディング分光法の開発

試料の共鳴振動運動を共振型光熱ベンディング分光法に適用し、従来の光熱ベンディング分光法の信号強度に比べて約 40 倍大きくできる技術開発を可能にしている。さらに真空中にて測定感度 $\alpha d \sim 5 \times 10^{-5}$ を実現した。試料温度の分布を放射温度計で観測し、測定部分の温度勾配が測定に与える影響が検出感度以下であることを示している。

水素化微結晶シリコン薄膜の局在準位評価

共振型光熱ベンディング分光法による水素化微結晶シリコン($\mu\text{c-Si:H}$)薄膜の光吸収スペクトルの評価を行っている。 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の光吸収係数スペクトルから、 $h\nu \sim \alpha^{1/2}$ プロットによる光学ギャップが $\sim 1.14\text{eV}$ となり、光学ギャップの温度係数が $\sim 4.2 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ となる事を示した。フォトンエネルギー $0.7 \sim 1.2\text{eV}$ に $\sim 1.0\text{eV}$ にピーク位置を有して半値幅が

~0.3eV の新しい局在準位による光吸収スペクトル α_{ex} を見出した。 α_{ex} は測定温度の上昇と共に減少し、アレニウスプロットから α_{ex} の活性化エネルギーは~0.1eVである結果を得た。共振型光熱ベンディング分光法で得られた α_{ex} に比べて一定光電流法(CPM)により観測される α_{ex} は約1桁小さくなり、CPMによる α_{ex} は印加電界の増加と共に増加する結果を得ている。これらの情報を基に $\mu\text{C-Si:H}$ 薄膜中の結晶粒界を含むアモルファス構造部分に酸素に関係した局在準位が存在することを提案し、そのエネルギー位置がフェルミエネルギーの下~0.1eVにあることを明らかにした。 α_{ex} の起源となる結晶粒界に存在する局在準位は太陽電池の変換効率にも影響を与える結果を示し、アモルファス窒化シリコンの被覆により解決できる事を見出した。

水素化微結晶シリコンカーバイド薄膜の光吸収スペクトル評価

Hot-Wire CVD法により作製した新規な水素化微結晶シリコンカーバイド($\mu\text{C-3C-SiC:H}$)薄膜の光吸収スペクトルの測定温度依存性を測定した。その結果から、 $h\nu\sim\alpha^{1/2}$ プロットによる光学ギャップが~2.2eVとなり、光学ギャップの温度係数が 2.3×10^{-4} eV/Kである事を示した。フォトンエネルギー0.6~2.2eVの領域の光吸収係数は、3C-SiC結晶粒径の増加と共に大きくなり、この局在準位領域の光吸収スペクトルは1年間の大気暴露や大気中熱アニール処理(200°C, 2時間)によって変化しない事を明らかにした。以上の結果から、 $\mu\text{C-3C-SiC:H}$ 薄膜は水蒸気の吸着や酸化などに対する影響が $\mu\text{C-Si:H}$ 薄膜よりも小さいことを示した。 $\mu\text{C-3C-SiC:H}$ 薄膜のバンド端から局在準位や赤外領域に至る光吸収スペクトルが本研究において初めて示された。

微結晶シリコンゲルマニウム薄膜の光吸収スペクトル評価

RFマグネトロンスパッタリング法より作製した微結晶シリコンゲルマニウム($\mu\text{C-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$) ($x=0.8$)薄膜の光吸収スペクトルの温度依存性より、 $h\nu\sim\alpha^{1/2}$ プロットによる光学ギャップが~0.9eVとなり、光学ギャップの温度係数が~ 2.3×10^{-4} eV/Kとなる事を示した。製膜中の水素 H_2 とアルゴン Ar の流量比(H_2/Ar)により $\mu\text{C-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜の局在準位が光吸収スペクトルより評価できる事を示した。また局在準位による光吸収係数スペクトルは大気暴露時間と共に経時変化する事を示した。以上の結果から、 $\mu\text{C-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜は $\mu\text{C-Si:H}$ 薄膜よりも製膜後に混入する大気中不純物による影響が大きい可能性を示し、太陽電池応用に関する指針を与えた。

上記の内容は新規なナノ結晶薄膜シリコン系太陽電池の開発に関する重要な知見を与えている。

論文審査結果の要旨

本論文は、表面敏感な薄膜半導体を真空中において高感度な光吸収係数スペクトルの測定技術の開発と、その技術を用いてテトラヘドラル系微結晶半導体薄膜の局在準位や光学ギャップの温度係数の知見を得ている。

光熱ベンディング分光法に試料の共鳴振動運動を導入した共振型光熱ベンディング分光法を初めて提案し、高感度化を実現している。さらに、真空中で測定温度が可変である測定システムの開発も行っている。この共振型光熱ベンディング分光法を用いて、新

規なテトラヘドラル系微結晶半導体薄膜の光吸収スペクトルの測定を行い、 $h\nu\sim\alpha^{1/2}$ プロットから導出した光学ギャップの温度係数、ナノ結晶シリコン系薄膜の結晶粒界に存在する局在準位に関する有用な知見を与えている。以下に本論文の内容をまとめる。

共振型光熱ベンディング分光法の開発

試料の共鳴振動運動を共振型光熱ベンディング分光法に適用し、従来の光熱ベンディング分光法の信号強度に比べて約 40 倍大きくできる技術開発を可能にしている。さらに真空中にて測定感度 $\alpha d\sim 5\times 10^{-5}$ を実現した。試料温度の分布を放射温度計で観測し、測定部分の温度勾配が測定に与える影響が検出感度以下であることを示している。

水素化微結晶シリコン薄膜の局在準位評価

共振型光熱ベンディング分光法による水素化微結晶シリコン($\mu\text{c-Si:H}$)薄膜の光吸収スペクトルの評価を行っている。 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の光吸収係数スペクトルから、 $h\nu\sim\alpha^{1/2}$ プロットによる光学ギャップが $\sim 1.14\text{eV}$ となり、光学ギャップの温度係数が $\sim 4.2\times 10^{-4}\text{ eV/K}$ となる事を示した。フォトンエネルギー $0.7\sim 1.2\text{eV}$ に $\sim 1.0\text{eV}$ にピーク位置を有して半値幅が $\sim 0.3\text{eV}$ の新しい局在準位による光吸収スペクトル α_{ex} を見出した。 α_{ex} は測定温度の上昇と共に減少し、アレニウスプロットから α_{ex} の活性化エネルギーは $\sim 0.1\text{eV}$ である結果を得た。共振型光熱ベンディング分光法で得られた α_{ex} に比べて一定光電流法(CPM)により観測される α_{ex} は約 1 桁小さくなり、CPM による α_{ex} は印加電界の増加と共に増加する結果を得ている。これらの情報を基に $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中の結晶粒界を含むアモルファス構造部分に酸素に関係した局在準位が存在することを提案し、そのエネルギー位置がフェルミエネルギーの下 $\sim 0.1\text{eV}$ にあることを明らかにした。 α_{ex} の起源となる結晶粒界に存在する局在準位は太陽電池の変換効率にも影響を与える結果を示し、アモルファス窒化シリコンの被覆により解決できる事を見出した。

水素化微結晶シリコンカーバイド薄膜の光吸収スペクトル評価

Hot-Wire CVD 法により作製した新規な水素化微結晶シリコンカーバイド ($\mu\text{c-3C-SiC:H}$)薄膜の光吸収スペクトルの測定温度依存性を測定した。その結果から、 $h\nu\sim\alpha^{1/2}$ プロットによる光学ギャップが $\sim 2.2\text{eV}$ となり、光学ギャップの温度係数が $2.3\times 10^{-4}\text{ eV/K}$ である事を示した。フォトンエネルギー $0.6\sim 2.2\text{eV}$ の領域の光吸収係数は、3C-SiC 結晶粒径の増加と共に大きくなり、この局在準位領域の光吸収スペクトルは 1 年間の大気暴露や大気中熱アニール処理(200°C , 2 時間)によって変化しない事を明らかにした。以上の結果から、 $\mu\text{c-3C-SiC:H}$ 薄膜は水蒸気の吸着や酸化などに対する影響が $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜よりも小さいことを示した。 $\mu\text{c-3C-SiC:H}$ 薄膜のバンド端から局在準位や赤外領域に至る光吸収スペクトルが本研究において初めて示された。

微結晶シリコンゲルマニウム薄膜の光吸収スペクトル評価

RF マグネトロンスパッタリング法より作製した微結晶シリコンゲルマニウム ($\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$) ($x=0.8$)薄膜の光吸収スペクトルの温度依存性より、 $h\nu\sim\alpha^{1/2}$ プロットによる光学ギャップが $\sim 0.9\text{eV}$ となり、光学ギャップの温度係数が $\sim 2.3\times 10^{-4}\text{ eV/K}$ となる事を示した。製膜中の水素 H_2 とアルゴン Ar の流量比(H_2/Ar)により $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜の局在準位が光吸収スペクトルより評価できる事を示した。また局在準位による光吸収係数スペクトルは

大気暴露時間と共に経時変化する事を示した。以上の結果から、 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜は $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜よりも製膜後に混入する大気中不純物による影響が大きい可能性を示し、太陽電池応用に関する指針を与えた。

上記の内容は新規なナノ結晶薄膜シリコン系太陽電池の開発に関する重要な知見を与えていると考えられるので博士論文として十分な内容であると判断した。

最終試験結果の要旨

(1) 公表論文

この論文の主要な部分は論文として発表済み（審査付きジャーナル誌論文1編、審査付き国際会議論文2編）であり、この論文が学位論文として完成された内容である事を確認した。

(2) 修得単位

指定された単位を修得している事を確認した。

(3) 公聴会

公聴会を開催して審査を行った。学位審査委員会にて審議を行い、最終試験に合格と判断した。