アモルファスシリコン技術と太陽電池

田 中 一 宜*

(昭和53年 9 月 4 日受理)

Amorphous Silicon Technology and Solar Cells

Kazunobu TANAKA

(Electrotechnical Laboratory, Tanashi, Tokyo 188)

(Received September 4, 1978)

1. はじめに

科学技術の発展のながれをタイムスケール上でながめてみると、必らず何らかの“break through”と呼べるものがあり、それらが画期的に物事を進めていく原動力になっていることが多い。それらは、ときに突然姿をあらわしてそれまでの常識を次々にうちこわしていくように見えることもある。しかしながら、現場の研究者としての著者の感想を言えば、そのような新しい「何か」が芽びいてくる裏には、かならず、不断の泥くさい作業と連続的な努力があり、長期的なスケールで事を評価する土壌が存在しているということができるとはのではないだろうか。昨年来、アモルファスシリコンによる太陽電池がクローズアップされ非常に注目されているが、それは、既成技術の部分的改変や改良ではなく、全く新しい技術への“break through”を予感し、かつ期待してのことであるろうと著者は確信している。

以下に、最近の太陽電池開発研究の動向と結びつけて、脚光を浴びることになったアモルファスシリコンの作製法、太陽電池構造等、基礎的な技術と特性を紹介し、将来の問題及び展望に言及してみたい。

2. 太陽電池開発とアモルファスシリコン

太陽エネルギーの効率的な利用方法に関するプロジェクトは、将来のエネルギー計画の一環として先進諸国で精力的に進められている。特に、オイルショック前後に具体的な動きがあらわれ、日本では通産省工業技術院が中心となっているサンシャイン計画（1974年～）、米国では DOE (Department of Energy, ERDA を前身とす

る) 中心の長期計画（1976年～）がナショナルプロジェクトとして編成されている。これらのエネルギー計画の中、太陽光発電に関する研究開発のポイントは、太陽電池の低コスト化にある。日米双方とも上記計画における第一段階として次の二点を開発方針としている¹⁾。

(1) 太陽電池開発は当面シリコン(Si)太陽電池を中心に進める。薄膜太陽電池(Cds, GaAs等)は基礎研究として行ない、結果次第で再検討する。

(2) Si 太陽電池システム全体で 1 Wあたりの価格を化石燃料のそれに近づける(1980年までの 7 年間で 1/100 にする……サンシャイン計画, 1985年までに 50 セント/Wにする……DOE)。

1977年会計年度の米国の太陽電池開発関係の政府予算

Fig. 1 Terrestrial Solar array price goals by ERDA photovoltaic conversion program³⁾.

* 電子技術総合研究所 (188 東京都田無市向台 5-4-1)

は5,900万ドル(約118億円)と云われ³⁾, サンシャイン計画内のそれに比べて1桁多いが, 彼等の計画ではFig. 1に示すように原料の価格, シート状に形成する価格, セル化, アレイ化の価格の総てを大幅に引き下げ, 上記の発電コストを実現しようとしている³⁾. 1981年以降に大きな段差があるのは, 量産効果を考慮に入れているためである. さらに上記の目標以外に検討すべき事項がある. 1960年代の太陽電池開発ブームとは異なり, 現在の開発研究はあくまでもエネルギー計画の一環として組み込まれているから, 将来の発電絶対量も重要な要素として考慮する必要がある. つまり, 将来の需要エネルギーの何%かを供給できる程度の大規模発電用材料として, 資源的な問題が解決されていなければならない. 例えば, リボン結晶技術は, 単結晶ウエーハのスライシング, あるいは機械研磨, 化学研磨等のプロセスを省略していきなりシート状 Si 基板を連続的に製作する方法として研究されているが, この方法によって実現される Si 基板の厚さの下限は100 μm と云われ, これ以下に薄膜化するのは技術的に困難である. この Si リボン結晶による太陽電池を使って数年先のわが国の国内総需要電力の1%でもまかなおうとすると, 従来の Si 多結晶の年間生産量ではとうてい追いつかない数字になる⁴⁾. この意味において1985年以降の長期的展望に立てば, 太陽電池の薄膜化は必要不可欠の技術となろう. 一方, Si 結晶の場合は30 μm 以下の厚さになると太陽光の透過が大きくなるという物性上の制限から, セルとしての変換効率が著しく落ちてくる. また他の化合物半導体による太陽電池は Si 結晶に比較して太陽光に対する吸収係数が大きい等の利点はあるが, 公害問題, あるいは大規模発電用材料としてみた場合の資源的な問題が残されよう.

こうしてみると, 現在のところ, 何が太陽電池の本命なのか絞りきれないということになってくる. 事実, 米国でも DOE 内部, あるいは, DOE とメーカーの間で, 開発重点をどの材料に置くかについての多くの意見, 論争があり, 一年毎の研究開発進捗状況や技術予測結果をにらんで右顧左眄しているのが現状である⁵⁾. ところが, 1976年から1977年にかけて, 日米いずれのナショナルプロジェクトにも含まれていなかった全く新しいタイプの薄膜太陽電池が登場した. これがアモルファス太陽電池である⁶⁾.

従来の太陽電池は総て結晶材料であるが, アモルファスシリコン(以下, a-Si)は, アモルファス(amorphous, 無定形の, 非晶質の, という意)の名前が示す通り非結晶質材料であり, そのため, セルの製作技術を含め際だった特徴を持っている.

(1) 高純度 Si 結晶を必要とせず, SiH_4 (ガス), PH_3

(ガス), B_2H_6 (ガス)等の混合ガス材料から直接に薄膜成長及び pn 接合の作製ができる.

(2) 低温プロセス (250~350°C) である.

(3) 基板材料は結晶である必要はない. ガラス, スチール等が使える, 基板選択条件は比較的ゆい.

(4) 大面積化技術の開発が結晶に比し容易と思われる.

(5) 結晶 Si に比較して, a-Si の光吸収係数は可視部で数倍~10数倍大きく, 太陽電池としての最適膜厚は1 μm 近辺にある. つまり物性上, 薄膜化に適している.

これらの特徴から考えて a-Si 薄膜太陽電池は, 将来有望なシステムと言える. 特に, Fig. 1に示した結晶 Si セルのコストの中, 半分近くを占める単結晶価格, セル構成価格等を一気に省略してしまう可能性があり, 低コスト太陽電池の有力候補と言えそうである. 勿論, この分野の研究は基礎研究を含めて端緒についたばかりであり, また太陽電池開発の複雑多岐な性格を考えあわせて, そう簡単な本命視はできないかも知れない. が, アモルファス材料分野で仕事をしてきた著者の私的でかつ非科学的な印象を云えば, a-Si による太陽電池は, 荒削りながらもどこか大物の風格を備えているような魅力がある. 米国では DOE のエネルギー計画, 企業レベルでも RCA, エクソン, IBM, ゼロックス等が鋭意 a-Si に取りくんでいる. わが国のサンシャイン計画でも急拠本年度から基礎研究を含む本格的な開発研究を開始, 1980年以降の第2段階の長期計画に備えている. ちなみに, 本年に入ってから, DOE の諮問機関である SWG (Solar Working Group) は, 光電変換プロジェクトの重点を Si 単結晶から薄膜セルに移行することを勧告しているが, 具体的には, a-Si と CdS がその候補になっている⁷⁾.

3. a-Si の作製法と不純物制御

アモルファスシリコン (a-Si) は, アモルファス半導体と呼ばれる広汎な材料群の中の1つである⁷⁾. アモルファス半導体という表現は, 結晶半導体に対峙させて使われているが, 学問的な正確な定義はそう容易ではない. 一般的には, 結晶半導体と類似の性質, すなわち, 電氣的にも光学的にもある種のバンドギャップに相当するものを持ち, かつ, 光伝導などの内部光電効果を示す非結晶質固体と考えればよい.

a-Si の原子配置についての構造は, 名前の通り, 結晶のような同期性や対称性を持たない. しかしながら配位数は4であり, かつ短距離秩序についてはかなりの程度結晶に近いものが保たれている⁷⁾. 結合は極めて方向性の強い共有結合性であるから, 僅かな結合角のゆらぎは, 空間的に拮がりを持った不規則構造のネットワーク

を構成する際に局所的に大きな歪みをつくり、ところどころに dangling bonds (共有結合手の切れた状態) を生ぜしめることになる。換言すれば、多量の dangling bonds を含み、かつ、長距離秩序の失なわれた構造ということが出来る⁹⁾。

a-Si は通常、真空蒸着法、スパッター法により容易に作製できる。しかしながら、結晶半導体と同様に微量の不純物を添加して p 型 (正孔により主に電流が運ばれる) や n 型 (電子により主に電流が運ばれる) に制御してやることは不可能とされていた。つまり、アモルファス半導体が結晶半導体と大きく異なる点は、「構造敏感性 (structure sensitive)」ではないということであった。その主な理由としては、(1) バンドギャップ (あるいは易動度ギャップ) 中にきわめて多くの局在準位 (不規則性に基づく局在化したバンドテイル、あるいは dangling bonds による準位) が存在するため、フェルミ準位がギャップ中央付近に釘づけにされていて多少の不純物準位が加えられても動かない (すなわち n 型や p 型に自由に変わってくれない)、(2) 不純物原子を添加しても不規則構造中で原子同志が適当に価電子要求を満たすように配置するためドナーやアクセプターとして働かない、とされていた。このことは、アモルファス半導体が電子素子として使われる可能性を極めて小さなものにしていたと言える。結晶 Si が電子工業を支えるほどに広く利用されているのは、実に、p 型 n 型に自由に制御されトランジスタやダイオードという IC、LSI の基本素子となっているからである。

ところが1975年、Spear らは a-Si の pn 制御に初めて成功、翌年には pn 接合を製作した^{9,10)}。成功の鍵は、グロー放電法という作製法にある。この方法は最初、Chittick らが始め、Spear らが発展させた一種のプラズマ CVD 法であり、この方法で作った a-Si は局在準位密度が少

なく、蒸着法で作ったもののように高密度の局在準位間をホッピングで流れる電流がないため、高抵抗で、かつ電気伝導度 σ は活性化型の温度依存性を示す。

Fig. 2 に、グロー放電法の概念図を示す¹¹⁾。SiH₄ ガスを高周波 (数100 KHz~数10MHz) 中で分解して 250~350°C に加熱した基板上に a-Si 薄膜を形成させる方法である。図に示すようにグロー放電 (プラズマ) をつくる方法には、(a) 誘導結合法 (無電極法) (b) 容量結合法 (ダイオード法) の2つがある。RCA の Carlson らは大面積薄膜を得るには後者が良いとしており、ゼロックスの Knights、シカゴ大学の Fritzsche らも容量結合法で a-Si をつくっている¹²⁾。容量結合法の場合は直流電界下でプラズマを形成することも可能で、事実、Carlson らの a-Si 太陽電池は直流電界によるプラズマで成膜されている¹³⁾。基板材料はガラス、石英、結晶シリコン、鋼板等いずれでもよい。平滑な薄膜が得られる標準的な条件は、ガス圧 $10^{-2} \sim 1$ Torr ($1 \text{ Pa} \sim 10^2 \text{ Pa}$)、高周波電力 1~10W、膜成長速度は 1~10 Å/s 程度である。光電特性のすぐれた薄膜を作成する上において重要なパラメータは基板温度であり、200~350°C の範囲内で光伝導がもっとも良い。グロー放電法で作られた a-Si (以下 GD-a-Si) では、dangling bonds が極めて少なく、ESR の実験から $10^{15} \sim 10^{16}/\text{cm}^3$ と見積られており、結晶 Si よりも高効率のフォトルミネッセンスが観測されている¹⁴⁾ (蒸着法、スパッター法で作られた a-Si には $10^{19} \sim 10^{21}/\text{cm}^3$ の dangling bonds が含まれている¹⁵⁾)。

局在準位密度が減って光電特性がよくなるのは見かけ上 dangling bonds が減ったためと考えられるが、なぜ、GD-a-Si ではこのように低濃度の dangling bonds になるのだろうか？

Brodsky ら、Fritzsche らは GD-a-Si を詳しく分析し薄膜中に 10~30% (原子%) の水素が含まれていることを明らかにした^{12,16)}。すなわち、現在最も有力な説は、この多量の水素の1部が dangling bond と結びついてエネルギー状態を価電子帯以下に引き下げ、ギャップ内の局在準位を減らしているとするものである²⁾。このことは赤外吸収の実験から Si-H 結合モード ($\nu=2,000 \text{ cm}^{-1}$)、SiH₂ あるいは (SiH₂)_n 結合モード ($\nu=2,090 \sim 2,100 \text{ cm}^{-1}$) の存在として確かめられている¹⁶⁾。また Tsai らは、GD-a-Si を真空中で加熱していくと H₂ が薄膜から離脱し (Fig. 3) それにつれて ESR 信号の強度が増えてくること (Fig. 4) を観察し、上の説を支持している¹⁷⁾。

以上のように、H₂ の導入により局在準位の少ない a-Si の作成に成功すると、いきおい、不純物添加によりフェルミ準位 (EF) を動かし pn 制御を行なえる可能性がで

Fig. 2 Diagrams illustrating experimental methods for plasma deposition of amorphous silicon; (a) inductive coupling, (b) capacitive coupling¹¹⁾.

Fig. 3 Hydrogen evolution with temperature increasing at a rate of 150°C/min⁽¹⁷⁾.

Fig. 4 Increase of spin density with annealing⁽¹⁷⁾.

てくる。

Spear らは、 SiH_4 ガスに添加すべき不純物の水素化物ガスを混合し、 $(\text{SiH}_4 + \text{PH}_3)$ 混合ガスから n 型 a-Si、 $(\text{SiH}_4 + \text{B}_2\text{H}_6)$ 混合ガスから p 型 a-Si を、それぞれグロー放電法（誘導結合法）で作ることに成功した。作製システムを Fig. 5 に示す。無添加 a-Si、n 型、p 型、等総てガス系の制御だけで連続的に行なえるようになって⁸⁾。この方法により作られた a-Si の常温の電気伝導度のガス混合率依存性を Fig. 6 に示す⁸⁾。無添加の GD-a-Si は σ が $10^{-8} \sim 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 程度で、特性は図に示されているように構造欠陥に由来するギャップ単位により決められており、n 型である。PH₃ ガスを SiH₄ に対

して体積比で 10^{-2} 混合してやると σ は 6 桁も変化し、約 $10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ にもなる。一方、B₂H₆ を混合した場合には、最初、無添加の GD-a-Si の σ よりも低くなり $10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ まで落ち、その後急激に増加する。熱起電力の測定から、そこは n 型から p 型への、転換点になっていることがわかる。P、B はそれぞれ結晶 Si の場合、置換型のドナー、アクセプターとして働く不純物であるから、Fig. 6 の結果は、見掛け上、a-Si が結晶 Si と同様に置換型の不純物添加によって 10 桁近くも伝導度が制御されたと考えるのが自然である。結晶と異なる点は、当然予想されることながら、不純物の添加効率が悪いことである。Spear らの間接的な方法による評価では、GD-a-Si 中に含まれるイオン化したドナー濃度 N_d は、添加されて薄膜中に含まれる P の濃度 N_a よりもかなり少なく、 $N_d \simeq (1/3) N_p$ 程度となっている⁸⁾。もっとも簡単な解釈は導入された P 原子の 1/3 だけが置換型、すなわち 4 配位に入ってドナーとして働き、残りの 2/3 はエネルギー的に最も安定な 3 配位で入っているとするものである。直接的な証拠としては、Knights らの EXAFS* の実験がある¹⁸⁾。彼等の実験系では P の代わりに As を使っているが、添加量が増加するにつれて As 原子の平均配位数が減り 3 配位で入るものが増えてくることを示唆している。これは、GD-a-Si が非晶質としての性格をその構造内にとどめているからである。Knights らは、光照射下の ESR** の実験から置換型に入っていない 3 配

* EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 連続 X 線吸収微細構造 (新しい構造解析法)

** ESR (Electron Spin Resonance) 電子スピン共鳴

Fig. 5 Preparation of n- and p-type amorphous Si by the glow discharge technique. R, reaction tube; P.T., pressure transducer; C₁, C₂, 1l glass cylinders; F, flow meter⁽⁸⁾.

Fig. 6 Room temperature conductivity of a-Si: H for various concentrations of diborane and phosphine in the silane discharge plasma⁹⁾.

位の不純物 (P や B) が新しい欠陥となって易動度を落していることを示唆している¹⁹⁾.

p 型, n 型に制御された GD-a-Si についてはまだまだ詳しいデータは揃っていない. 無添加 GD-a-Si に比較して, さらに複雑な系であることもあるが, いまは無

添加 GD-a-Si についての作製パラメータと物性の関係をおさえていくことが先決と考えられているからである.

以上は, グロー放電による a-Si の話であるが, 別の方法として反応性スパッター法^{11,20)}がある. これは, 結晶シリコンを (Ar+H₂) 混合ガスを使ってスパッターし, H₂を含む a-Siを作る方法で, 同様にdangling bonds

Fig. 7 Current-voltage characteristics of amorphous Si p-n junction at the temperature indicated. The inset shows the thin-film configuration. T: Al top electrode; S: substrate. The sign of V is that of the top electrode T¹⁹⁾.

の少ない a-Si ができ、また PH_3 , B_2H_6 ガスを ($\text{Ar} + \text{H}_2$) スパッターガスに混合して pn 制御を行うことも可能である^{20,21)}。現段階ではデータが少なく GD-a-Si と比較

検討する時期ではないが、一般に、光伝導の特性は GD-a-Si よりも劣るようである。基板と膜との付着性は極めて良いので素子への応用を考える時には重要な利点となろう。これからの研究成果を待ちたい。

Fig. 8 The optical absorption coefficient as a function of wavelength for GD-a-Si and single-crystal Si. Dashed curve represents data of Loveland et al. Solid line is that of D. E. Carlson et al.⁶⁾

4. a-Si 太陽電池構造と特性

Spear らは a-Si の pn 制御に成功した後、ただちに

Fig. 9 Schematic diagrams of the various a-Si solar cell structures¹³⁾.

Table 1 Photovoltaic characteristics of various a-Si Solar cell structures¹³⁾.

Cell	Configuration	V_{oc} (mV)	J_{sc} (ma/cm ²)	FF	η_{AM1} (%)
HJ	$\text{SnO}_2(\text{Sb})$ Substrate	273	6.0	0.28	0.5
HJ	ITO Substrate	430	10.0	0.28	1.2
HJ	Sputtered ITO on Top	131	0.3	0.24	0.01
p-i-n	ITO Substrate	575	10.5	0.40	2.4
p-i-n	Same, but thick p-layer	790	4.8	0.39	1.5
SB	Pt, Front Illum.	803	12.0	0.58	5.5
SB	Pt, Back Illum.	604	3.8	0.50	1.1
SB	On Pt Film Substrate	396	5.6	0.45	1.0
SB	Pt, Sputtered a-Si(Ar)	10	6×10^{-5}	—	—
SB	Pt, Sputtered a-Si($\sim 20\% \text{H}_2$)	80	10^{-3}	—	—

HJ=heterojunction cell. SB=Schottky barrier cell.

Fig. 11 The illuminated I-V characteristics of a Pt Schottky barrier cell with a ZrO_2 antireflection coating (in sunlight of 65 mW/cm^2)¹³⁾.

pn 接合を製作して結晶 Si の pn 接合と類似の整流特性を得た (Fig. 7). それから半年後、滴を持っていたように Carlson と Wronski は、a-Si の p-i-n 構造による薄膜太陽電池⁶⁾、続いてその他の構造による一連の a-Si 薄膜太陽電池¹³⁾の試験データを発表、ショットキー障壁型のものでは効率 6% を得た。特徴は、ガラス板あるいは銅板のような安価な基板を使用していることと、膜厚 $1 \mu\text{m}$ の GD-a-Si 薄膜による薄膜太陽電池だということである。このように薄い膜で太陽電池として 6% の高効率を得られた理由の 1 つは、GD-a-Si 薄膜の光吸収係数

が可視部で極めて大きく、Fig. 8 に示すように結晶 Si の吸収係数より 10 数倍まざっているためである。

Fig. 9 に、3 つの構造例 (ヘテロ接合型、p-i-n 接合型、ショットキー障壁) による a-Si 薄膜太陽電池を示す。それぞれの光電特性は Table 1 に示されている¹³⁾。

ヘテロ接合セルの作製法は、Sb 添加の SnO_2 をコートしたガラス基板上に無添加の a-Si を成膜する。薄膜成長時の基板温度は $300 \sim 450^\circ\text{C}$ で、直流グロー放電中で SiH_4 を分解して成膜している。薄い P 添加の層 ($\text{n}^+\text{a-Si}$) は ($\text{SiH}_4 + 1\% \text{PH}_3$) 混合ガスを用いて無添加層の上に成膜、この層の存在により蒸着アルミニウム電極とのオーミック接触が得られる。無添加の a-Si は Fig. 6 に示したように僅かに n 型であるから、このセルは n-n ヘテロ接合になり、Table 1 に示されているように、他の構成の a-Si 太陽電池に比較して開放電圧 V_{oc} が低い。AMI 太陽光に対する変換効率は 1.2%、短絡電流 J_{sc} は $5 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ 程度である。

p-i-n 構造では、もっとも良いデータで 2.5% の変換効率が得られているが、欠点としては Fig. 10 に示されているように短波長での collection efficiency (入射波長に対する短絡電流の大きさと考えれば良い) が悪いことである。これは、B 添加による $\text{p}^+\text{a-Si}$ 層 ($\text{SiH}_4 + 1\% \text{B}_2\text{H}_6$ 混合ガスを使用) と P 添加の $\text{n}^+\text{a-Si}$ 層におけるキャリアの寿命が、無添加 a-Si に比しかなり低くなるためである。前節でも記したが、P や B は高濃度に添加すればするほど、ドナーやアクセプターとしては働かないで 3 配位で Si ネットワーク中に組みこまれ、これが新たな欠陥を作っているためと考えると良いだろう。同じ理由により、pn 接合構造によるセルはさらに変換効率が落ち

Fig. 10 The collection efficiency as a function of wavelength for typical heterojunction and p-i-n cells¹³⁾.

る¹³⁾。

現在もっとも高い変換効率を示すのは、ショットキー障壁型のセルである。通常、ステンレス鋼板を基板とし、その上に薄いP添加のa-Si層を成膜し、続いて約1 μm の厚さの無添加のa-Si層(弱いn型)を成膜する。ショットキー障壁を形成させるための薄い金属膜(約50 Å)を蒸着し、反射防止膜(450 Åの ZrO_2)の蒸着で完成させる。5.5~6%の変換効率は、ショットキー障壁金属としてPtを使った $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ の面積のセルで得られたものであり、65 mW/cm²太陽光に対する電流-電圧特性がFig. 11に示されている。変換効率が4.0%以上のショットキー障壁型セルを直流および交流(RF)グロー放電法でいくつか製作した結果、 V_{oc} では865 mW, J_{sc} は12 mA/cm², 曲線因子(Fill factor)は0.61, がそれぞれの最高のデータとして得られている¹³⁾。

セルの安定度についてはまだ系統的な研究はなされていないが、少なくとも1年以上は特性の劣化は見られないで現在にいたっている²²⁾。

以上がRCAで最初に発表されたa-Si薄膜太陽電池の概要である。これらを総合的に判断すれば、低コスト太陽電池として第2節で指摘したような極めて高い可能性を秘めていることがおわかり頂けよう。a-Si太陽電池の研究はまだ端緒についたばかりであり、アモルファス材料そのものがいまだ学問として幼年期にあることを考えれば、その出発点ですでに6%の効率を達成したのは驚くべきことと言わねばならない。予備的な評価では理想効率13~15%と予想されている⁹⁾。

5. 問題点と将来

a-Si薄膜太陽電池は、その研究開発の現状及び将来の方向において他の結晶材料によるものとは本質的に異なる要素を持つ。それは、「pn制御可能なアモルファス半導体を初めてつくり得た」という一種の材料革命に伴なって急激に拓かれた分野だからである。何よりもGD-a-Si,あるいは反応性スパッター法で作られたa-Siの基礎的なcharacterizationが不足している。しかも、それら薄膜の特性と作製パラメータ(基盤温度、ガス圧、RFパワー、その他…)の関係についても、まだ何が本質的に効いているのかが断定的には明らかにされていない。薄膜自体の基礎的な研究をぬきにして、やみくもにセルを製作することに集中すれば、長期的にみた場合大きなエネルギーの浪費に終ることは目に見えている。

現状で指摘できる大きな問題は次の3点である。

- (1) 薄膜構造の安定性(素子としての経時変化)。
- (2) 低抵抗でかつ高光電特性の薄膜(p, n)の実現。
- (3) アモルファス半導体pn接合に関するマクロな理

論の完成(セルの理論設計)。

いずれもアモルファス材料に特有のものである。アモルファス材料は、結晶とは異なり、熱力学的に非平衡状態にあって有限時間内に徐々に構造緩和を起こす物質である。その構造緩和時定数は、通常、温度や不純物に大きく依存するので、セルの動作温度や不純物濃度とのかね合いで(1)の構造安定性が論じられることになる。GD-a-Siは蒸着a-Siなどに比し結晶化温度は高く、少なくとも500°C以上であるが、経時変化についてのデータは皆無と言ってよい。各種雰囲気ガスに対する薄膜特性の安定性も含め、これからの研究課題である。(2),(3)はいずれも、アモルファス半導体中の欠陥が何によって決められているのかという詳しい実験的かつ理論的研究とそれらに関連したマクロな輸送理論の必要性を指摘したもので、さしあたっては総て、薄膜あるいは接合の作製技術に直結している問題である。最近、Knightsは「欠陥が少なくて光電特性の良いGD-a-Siは、なるべく他のガスで希釈していない100% SiH_4 ガスを使い、高流量、低RF電力の条件の時に得られる」としているが、これは無添加a-Siの場合の話である²³⁾。Knights自身も認めているように、添加した場合(pn制御)の光電特性の悪さは、これから解決されるべき大きな技術的課題の1つと言えよう。薄膜大面積化の問題は上記の次のステップに位置するものである。

6. おわりに

著者は、この8月、ECD社(米)のS.R. Ovshinsky, Xerox社(米)のJ.C. Knightsと、個別に歓談する機会を得た。

Ovshinskyは10年前にアモルファス半導体研究のブームに火をつけた男であるが、彼は最近、a-Siのpn制御を本稿で述べた SiH_4 を使うものとは全く別の方法で試みて成功、変換効率13%の太陽電池を製作したと発表している²⁴⁾。彼によれば、 SiH_4 のGD法に比較して局在準位は2桁も低く添加効率は結晶並だと言う²⁴⁾。技術の詳細については口を閉ざしているので事態を静観するより他に方法がないが、ただ今回の発表は、アモルファス材料自体の研究が未だ発展段階にありそのためa-Si太陽電池の開発研究は複雑多岐に亘るということを如実に語ってみせたという意味で大変興味深い。

Knightsは、グロー放電法で作ったa-Si薄膜のcharacterizationについて現在もっとも水準の高い仕事をしている若手研究者であるが、彼はRCAの6%セルについて次のような感想をもらしている。「RCAはGD-a-Siの作製技術について短兵急に結論を出し、直ちにセル製作にかかった。6%効率は、あくまでlocal maximumで

しかない」と。もって銘すべきであろう。

昨年 (1977年) 10月, Mott と Anderson は不規則構造系 (アモルファス構造) の研究でノーベル物理学賞を受賞した。このことは, a-Si 技術が, 体系化されつつある学問に支えられて, 今後着実に発展していくことを約束するものであろう。

[文 献]

- 1) 「日経エレクトロニクス」, 1975年9月22日号, p. 133, 及び1976年3月22日号, p. 39.
- 2) Science, **197** (1977) 445.
- 3) L. M. Magid: Proc. 12th IEEE photovoltaic Specialists Conf. (1976) p. 607.
- 4) 浜川圭弘: 応用物理 **44-7** (1975) 713.
- 5) Science, **200** (1978) 636.
- 6) D. E. Carlson, C. R. Wronski: Appl. Phys. Letters **28** (1976) 671.
- 7) P. G. LeComber and J. Mort: Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors (Academic Press, London and New York, 1973).
- 8) W. E. Spear: Adv. in Phys. **26** (1977) 811.
- 9) W. E. Spear, P. G. LeComber: Solid State Commun. **17** (1975) 1193.
- 10) W. E. Spear, P. G. LeComber, S. Kinmond, M. H. Brodsky: Appl. Phys. Letters **28** (1976) 105.
- 11) 田中一宜: 応用物理 **47-9** (1978) 838.
- 12) H. Fritzsche: Proc. 7th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors (Edinburgh, 1977) p. 3, 339.
- 13) D. E. Carlson: IEEE Trans. Electron Devices, **ED-24** (1977) 449.
- 14) J. J. Pankove, D. E. Carlson: Appl. Phys. Letters **29** (1976) 620.
- 15) M. H. Brodsky, D. M. Kaplan, J. F. Ziegler: Appl. Phys. Letters **28** (1972) 305.
- 16) M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo: Phys. Rev. **B16** (1977) 3550.
- 17) C. C. Tsai, H. Fritzsche: in Ref. (12) p. 339.
- 18) J. C. Knights, T. M. Hayes, J. C. Mikkelsen, Jr.: Phys. Rev. Letters, **39** (1977) 712.
- 19) J. C. Knights: in Ref. (12).
- 20) W. Paul, A. J. Lewis, G. A. N. Connel and T. D. Moustakas: Solid State Commun. **20** (1976) 969.
- 21) T. D. Moustakas: in Ref. (12).
- 22) C. R. Wronski: private communication (1977年, 8月).
- 23) J. C. Knights: private communication (1978年8月).
- 24) S. R. Ovshinsky: 「日経エレクトロニクス」 1978年8月21日号 p. 122, 及び private communication (1978年8月).