

光照射下における n 型シリコン中の鉄不純物 Iron impurities in n-type silicon wafer under light irradiation

市野 将弘*, 吉田 豊**

Masahiro ICHINO and Yutaka YOSHIDA

ABSTRACT: ^{57}Fe deposited n-type silicon is investigated by Mössbauer spectroscopy at room temperature with and without light irradiation. After the annealing at 1273 K for one week, the spectrum in the dark state consists of substitutional (Fe_s) and interstitial (Fe_i^0) components. When Mössbauer spectrum is measured typically for 3 days under light irradiation either by a solar-simulator or by an ultra-violet source, about one fourth of the absorption area of the neutral interstitial component (Fe_i^0) changes to another charge state of Fe_i^+ , although the substitutional component does not change at all. Finally, the spectrum in the dark state returns to the same shape as before the irradiations.

1. はじめに

太陽電池シリコン材料中に含まれる鉄不純物は、バンドギャップ内の深い位置にエネルギー準位を有するため、キャリアを捕獲し発電効率低下の大きな原因となっている。一般的にシリコン中の鉄不純物は格子間に極微量固溶し、大部分は鉄シリサイドとして析出すると考えられている¹⁾。しかし、これまで本研究室で行われたメスバウア分光による実験結果から、格子間だけではなく、置換格子位置にも存在することを報告した²⁾。また、最近の理論計算から置換格子鉄原子はアクセプタとしてシリコン中に安定に存在することが明らかになってきた³⁾。ところで、シリコン太陽電池は光照射下で用いられ、鉄不純物の状態も光照射下で変化すると考えられる。しかし、これまでに光照射下におけるシリコン結晶中の鉄不純物を直接観察した研究はない。本研究は光照射下のシリコン中の ^{57}Fe 不純物をメスバウア分光により”その場”観察し、その格子位置や荷電状態を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

単結晶 n 型 $\text{Si}(\text{Sb}:6 \times 10^{18}/\text{cm}^3)$ ウェハを $20 \times 20 \times 0.53 \text{ mm}$ にカットし、26%フッ酸にて化学研磨し自然酸化膜を除去した。次に ^{57}Fe を3.5nm真空蒸着し、1273Kで一週間熱処理し、鉄を内部に拡散させた。図1に今回の実験で使用した光照射メスバウア分光装置の写真を示す：(a)の部分にトランスデューサおよびその先端に ^{57}Co 線源が固定され、14.4keV γ 線は(b)部の真空チェンバー内に固定されたアクリル製フォルダ内試料を透過し、(c)のガス比例計数管によりメスバウアスペクトルを測定する。光照射はキセノン光源から光ファイバ(d)により真空容器内に導入される。光源には朝日分光製MAX-302HAL及びMAX-302を使用した。測定は

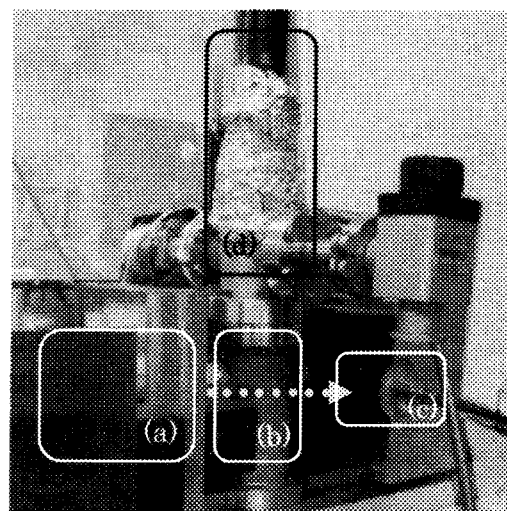


図1 光照射メスバウア分光装置：(a)線源とトランスデューサ、(b)試料挿入部、(c) γ 線検出器、(d)光導入部、矢印は γ 線経路を表す。

装置内をあらかじめロータリポンプで真空状態($\sim 10^{-4}$ mbar)にし、測定中は振動除去のためにポンプは停止した。

3. 実験結果

3.1. ソーラーシミュレータ照射

図2にソーラーシミュレータ(SS)を光源として用いた測定結果を示す。SSの波長分布は1.5~3.5eVで侵入長は1~9 μm 。光照射前、すなわちダーク状態のメスバウアスペクトルは置換格子鉄(Fe_s)成分と格子間鉄(Fe_i^0)成分で解析できる。スペクトル成分の吸収位置(アイソマーシフト)はそれぞれ $\delta_s = -0.11(1)\text{mms}^{-1}$ 、 $\delta_i = 0.48(1)\text{mms}^{-1}$ で、これ

2010年3月18日受理

* 理工学研究科 材料科学専攻

** 理工学部 物質生命科学科

までの報告値[4]と近い値をとることから同定される。次に光照射中のスペクトルは Fe_i^0 成分の右側が広がり, Fe_i 成分が 25%減少し, Fe_i^+ 成分が現れると考えると解析できる。この時 $\delta_{Fe^+} = 0.66(7) \text{ mms}^{-1}$ 。最後に再びダーク状態のスペクトルは光照射前のものに戻る。鉄シリサイドの成分は検出範囲内では存在しない。

3.2. 紫外光照射

図 3 に紫外光光源を用いた測定結果を示す。装置には MAX-302 を使用し, ミラーモジュールで 3.5~5.5eV の紫外線波長帯を取り出している。試料

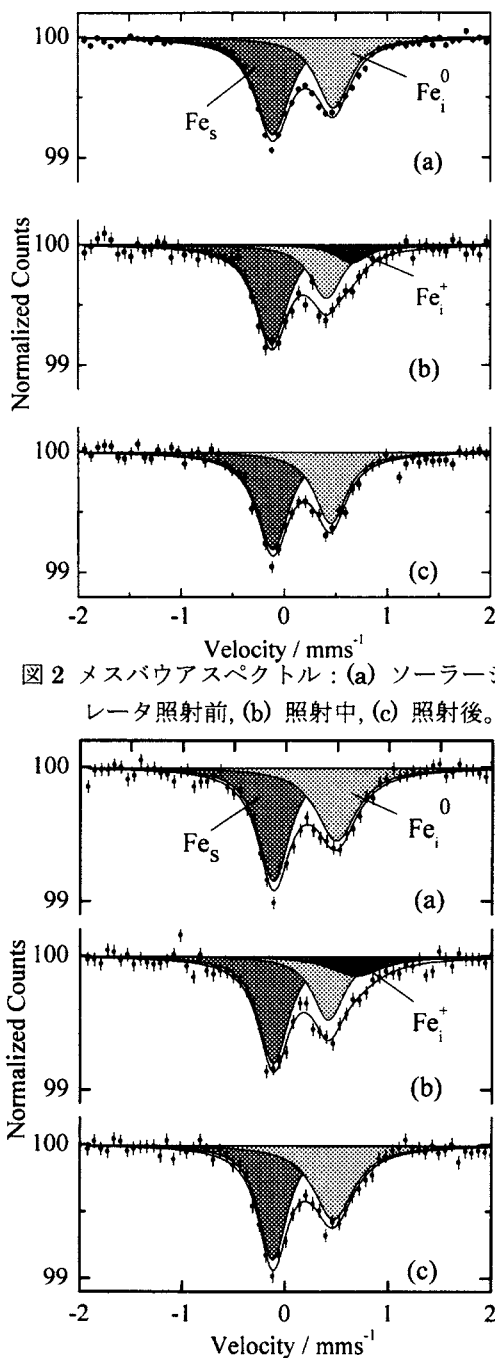


図 2 メスバウアスペクトル: (a) ソーラーシミュレータ照射前, (b) 照射中, (c) 照射後。

図 3 メスバウアスペクトル: (a) 紫外光照射前, (b) 照射中, (c) 照射後。

は SS 照射測定と同じものだが, 2 ヶ月経過している為, 濃度分布は同じではない。侵入長は $1\mu\text{m}$ 以下である。SS の測定と同様に, 照射前後のスペクトルはほぼ変わらずに光照射中のみ Fe_i^+ 成分が出現する。図 2 と比較して, 異なるのは半値幅が大きいと Fe_i^+ 成分となる割合が SS の測定よりも多く, Fe_i^0 成分が約 35%減少していることである。

4. 考察とまとめ

^{57}Fe をドーブした n 型シリコンのメスバウア・吸収スペクトルを光照射下で室温測定した。ダーク状態でスペクトルは置換格子 Fe_s^0 および格子間 Fe_i^0 成分で記述できる。一方, 光照射下では置換格子 Fe_s^0 成分には変化がなく, 格子間 Fe_i^0 成分が部分的に Fe_i^+ に変化した。

照射光子数は SS, 紫外光照射共同 10^{18}s^{-1} 程度であるが, 照射中の格子間 Fe_i^+ 成分の吸収面積 (個数に比例) は, 紫外光照射中の方が面積比で 1.8 倍も大きい。これは光の波長と侵入長, および鉄成分の深さ分布が大きく影響していると考えられる。 Fe_i^+ スペクトル成分の半値幅が紫外線照射では大きいが, これは Fe_i^0 と Fe_i^+ 成分との間に動的ゆらぎが存在し, その寿命時間が 100ns 以下と考えると説明できる。今回の実験では侵入長の短い紫外光がより多くの格子間 Fe_i^0 を Fe_i^+ へと変化させた。今後, Schockley, Read, Hall⁴⁾ による理論に鉄原子の深さ分布を考慮し, 実験結果の解析を行う予定である。

一方, 格子間鉄 Fe_i^0 よりも桁違いに拡散係数の低い Fe_s は, 高濃度で表面近傍に分布していると考えられる。これは Estreicher ら³⁾ による置換格子鉄がアクセタ準位を有するという理論予測を考慮すると, Fe_s 成分が存在する深さ領域で, Sb^+ が同濃度存在することで Fe_s^- が補償され結果, アクセタ準位が占有された Fe_s^- の状態ではなく中性の Fe_s^0 として存在しているのではないかと考えられる。

謝辞

本研究の一部は JST「先端計測分析技術・機器開発事業」の援助を受けて実施された。測定装置の作製にあたり手助けして下さった工作センターの方々に深く感謝します。

参考文献

- 1) E. R. Weber, Appl. Phys., **A30** (1983) 1.
- 2) Y. Yoshida, Y. Kobayashi, et al., Physica B, **376-377** (2006) 69.
- 3) S. K. Estreicher, M. Santa and N. Gonzalez Szwacki, Phys. Rev. B, **77** (2008) 125214.
- 4) W. Schockley, W. T. Read, Phys. Rev., **87** (1952) 835; R. N. Hall, Phys. Rev., **83** (1951) 228.